

Глава 10

СВОЙСТВА ВОДЫ И УГЛЕВОДОРОДОВ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА “ВОДА – УГЛЕВОДОРОД”, НАХОДЯЩИХСЯ В ПОРАХ И В ПРИСУТСТВИИ ВНЕШНИХ ВОЗ- МУЩЕНИЙ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ¹

Результаты экспериментальных исследований сложных моделей остаточной нефти методами диэлектрической спектроскопии и спинового зонда свидетельствуют о том, что в процессе вытеснения нефти из горной породы водой и водными растворами реагентов ФХ-методов вытесняющий агент и остаточная нефть сближаются по своим структурно-механическим свойствам со связанной водой. Отмечается заметное влияние на эффективность этого процесса при применении реагентов ФХ-методов различных видов связанной воды на поверхностях горной породы и пластовой нефти и их доминирующее значение при вытеснении нефти из области межскважинного пространства пласта большими оторочками водных растворов названных реагентов. Влиянием этих видов связанной воды и определяется низкая эффективность от применения данного метода увеличения нефтеотдачи пластов, сравнимая по этому параметру с обычным заводнением.

Проблема роли воды и гидрофобных взаимодействий в организации и функционировании нефтяных месторождений давно привлекает внимание исследователей. Уникальная роль воды заключается в том, что ее много в природе и она всегда присутствует и влияет на формирование и стабилизацию месторождений на границе контура вода – нефть. Поэтому имеется постоянный интерес к ней. Известно, что на эти процессы влияет слабое электромагнитное поле (ЭМП). Явление совместного сосуществования воды и нефти в одной поре – удобная модель для исследования границы раздела вода – нефть, а

¹ Глава составлена совместно с доктором физ.-мат. наук О.А. Пономаревым.

также гидрофобных взаимодействий и структурно-функциональных особенностей месторождений.

Известно, например, что под влиянием импульсного магнитного поля частотой 8 Гц и индукцией 5 мкТл изменяется динамическое равновесие в системе “бензол – вода – углеводороды” в сторону вытеснения бензола из клатратных полостей воды в углеводородную часть чистого бензола или в углеводороды, т.е. растворимость бензола в воде уменьшается под влиянием поля. Такие воздействия легко можно создать непосредственно или переменным внешним давлением.

Взаимодействие нефти с пористыми средами осуществляется посредством гидрофобных взаимодействий и их изменение является ключевым механизмом регулирования активности вытеснения нефти. Незначительные, но синхронные изменения констант равновесия в сторону диссоциации – ассоциации могут одновременно отразиться как на активности множества процессов взаимодействия в пласте, так и на их ритмике. Факт синхронизации под действием ЭМП установлен для ряда случаев.

Есть еще одно обстоятельство. Процесс растворения газов в водных средах имеет сходный с углеводородами механизм. Он также сопровождается структурированием воды и образованием клатратных полостей, в которых заключены молекулы газов. Можно ожидать, что воздействие ЭМП будет приводить к снижению растворимости газов в водных средах. Это дает возможность создания новых технологий газо-водоизоляции обводненных пластов и совершенствования существующих технологий.

Движение атомов водорода в системах с водородными связями играет важную роль в процессах переноса, вызывая ряд тонких нелинейных и квантовых эффектов. Они особенно важны в микроволновом диапазоне энергий и при фазовых и конформационных переходах в системе, которые часто встречаются в системах с сорбцией и десорбцией.

Мы предполагаем, что структуру жидкой воды можно приближенно рассматривать как скрученную ленту, составленную из пар молекул воды, соединенных водородными связями. Края лент на различных участках связываются между собой оставшимися незадействованными Н-связями, что создает трехмерную сетку специальной структуры. Этими же свойствами обладают и некоторые линейные полимеры, например ДНК, и водосодержащие сегнетоэлектрики типа триглицинсульфата и сегнетовой соли. Для этих систем электрические и магнитные поля и ЭМП влияют на положение точек фазового перехода, сдвигая температуру перехода и размывая сам переход. Уже

поля напряженностью 10^{+6} – 10^{+7} В/м меняют свойства указанных веществ, являясь критическими коэрцетивными полями для сегнетоэлектриков и внутренними полями для пор. Заряженные ионы в воде из-за наличия у них внутренних электрических и (или) магнитных полей искажают сетку водородных связей в воде. Это ведет к образованию стенок между компактами из воды или появлению кластеров (доменов). Деформационная полоса ИК поглощения ОН-группы водных растворов солей изменяется на величину $6\text{--}7\text{ см}^{-1}$ (200 ГГц) для ионов Fe^{+3} и Be^{+2} . Известна роль Н-связи как “спускового механизма”, индуцирующего изменение спонтанной поляризации и переполяризации при фазовых переходах сегнетоэлектриков. Системы сорбции и десорбции жидкостей на стенках пор имеют ряд общих функциональных черт. Существенную роль в этих процессах играет электрохимический потенциал иона водорода, способный к превращению в другие формы энергии при перемещении протонов с места на место. Перенос протона, по нашему мнению, осуществляется по солитонному механизму по цепочке Н-связей в жидкой воде. Используемая нами модель ленты допускает движения трех типов дефектов (стенок): положительно и отрицательно заряженных стенок (с избытком или недостатком протона), либо В-дефектов Бьеррума (отсутствие протонов между атомами кислорода – L-дефект и наличие двух протонов – D-дефект). В настоящей работе предложен солитонный механизм переноса. Мы не учитываем вклад оптических и акустических колебаний цепочки, считая, что более важную роль играют вращения цепочки вокруг оси. Мы опускаем в первом приближении и изгибные (серпен-тинные) колебания ленты.

Обычно пора имеет размеры 5–6 нм, а длина ленты до сшивки около 20 звеньев из двух молекул воды. Изучая спектры диэлектрической релаксации в среде, можно получить важные сведения о ее динамических свойствах. Однако наиболее прямыми и эффективными методами исследования межмолекулярного взаимодействия, подвижности и поляризационных свойств молекул в свободном растворе являются метод комбинационного рассеяния и люминесценция дозированного числа люминесцентных меток.

Цель проведенного исследования – получить связь между различными формами воды и нефти в порах, выявить связь их с параметрами среды и внешними воздействиями.

Поставленная задача решалась методами теории поля и квантовой статистики на основе современных моделей структуры свободной воды [66].

При проведении исследований была использована информация, представленная в работах [13, 22, 24, 34, 47, 50, 113, 121, 142, 145, 148].

10.1. СВОЙСТВА ПЛАСТОВЫХ ФЛЮИДОВ

По предложенному методу рассчитаны статистическая сумма (статсумма) и свободная энергия цепочек из молекул воды, свернутых в клубок или глобулу. Рассчитана конфигурационная сумма для воды в различных условиях. Результат свелся к решению нелинейного уравнения Шредингера. Исследованы свойства клубка. Клубковое состояние воды более подвижно и менее плотно. Глобулярное состояние предполагает наличие взаимодействия между лентами. Исследовано строение воды в порах. Установлено наличие “атмосферы” на границах неоднородностей и вычислена величина скачка свободной энергии при переходе “жидкость – жидкость”.

Исследованы двухфазные жидкие смеси из частиц А и В (например, вода и нефть). Для них получены выражения для свободной энергии и модифицирован способ расчета статсуммы в случае смесей. Он свелся к решению системы уравнений НУШ (нелинейных уравнений Шредингера) для двух компонент А и В. Исследовано влияние на свободную энергию и на распределение вещества А и вещества В по поре и каналу от величины и знака взаимодействия со стенкой и между подсистемами А и В. Подход позволяет исследовать множество частных случаев и покрывает большинство встречающихся на практике вариантов подсистем.

10.1.1. Конфигурационная статистическая сумма для воды

Рассмотрим модель воды как линейную полимерную систему в виде бусинок со стрелкой, расположенных на нити. “Нить” аппроксимирует Н-связи, преимущественно образующиеся между молекулами воды. Эти связи не рвутся и формируют цепь из подвижных звеньев. Помимо этих связей существуют более редкие связи между цепочками, сблизившимися в результате изгиба. Эти связи тоже водородные и приводят к фазовым переходам.

Гамильтониан этой системы имеет вид

$$H = H_1 + H_0 + \sum u(x_j) + \sum E(\varphi_j) + \sum u(j, j+1) + (c/2) \sum (\varphi_j - \varphi_{j+1})^2, \quad (10.1)$$

где H_0 – гамильтониан свободных звеньев, $u(j, j+1)$ – взаимодействие вдоль ленты (нити), приводящее к межзвенным корреляциям g_j (эту часть взаимодействия считаем независимой от φ_j); $H_1 = \sum A(r_i - r_j) \sin \varphi_i \sin \varphi_j$ – объемное взаимодействие между цепями, которое достаточно хорошо аппроксимирует Н-связь и кристаллическое поле. Величина g_j имеет смысл условной вероятности того, что $j+1$ звено находится в точке r_{j+1} при условии, что j – звено находится в точке r_j . Для системы из одинаковых звеньев

$$g(r_{j+1} - r_j) = g(y).$$

Поскольку g есть вероятность, то

$$\int g(y) d^3 y = 1.$$

Очень важно среднеквадратичное расстояние между двумя последовательными звеньями

$$a^2 = \int y^2 g(y) d^3 y.$$

Функцию g можно взять в виде

$$g(y) = \left(\frac{3}{2\pi a^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{3y^2}{2a^2} \right),$$

но для нас явный вид функции g пока несущественен.

Последовательность звеньев вдоль цепи описывается корреляциями g_j между соседними звеньями. Это структурная память воды. Она достаточно прочна. Обычно выполняется условие стабильности $N_2 \exp(-E_0/kT) \ll 1$, $E_0 = 41,9$ кДж/моль. Последовательные связи вдоль цепи практически не накладывают ограничений на перемещение межцепных Н-связей. Если число бусинок между боковыми связями велико, то динамика боковых взаимодействий такая же как если бы не было продольных связей.

Подсчитаем конфигурационную часть статсуммы для этой системы, которая равна

$$Z_N = \int e^{-\beta(H-H_0)} d\Gamma d\Omega$$

или

$$Z_N = \int \exp(-\beta(H_1 + \sum u(r_j) + \sum E(\varphi_j))) \prod g_j \Phi_j d\Gamma d\Omega, \quad (10.2)$$

где $u(r_j)$ – внешнее поле, действующее на плотность бусинок; $E(\varphi_j)$ – внешнее поле, действующее на их ориентацию; $\beta = 1/(kT)$ – обратная температура; $d\Gamma d\Omega$ – фазовое пространство координат и углов.

Схлопывание цепи в плотную глобулу может быть обусловлено действием внешнего сжимающего поля (вода в порах) или силами межцепного взаимодействия, которое может быть обусловлено Н-связями, ван-дер-ваальсовскими и другими взаимодействиями.

Введем величины

$$Z_1^{(x'\varphi' \quad x\varphi)} = \int \exp(-\beta(H_1 + \sum u(x_j) + \sum E(\varphi_j))) \delta(x_1 - x') \delta(\varphi_1 - \varphi') \delta(x_N - x) \delta(\varphi_N - \varphi) \Pi g_j \Phi_j d\Gamma d\Omega \quad (10.3)$$

вероятность расположения начала и конца цепи в точках x' и x с ориентацией φ' и φ , а также величину с тремя закрепленными точками

$$Z_1^{(x' \quad x''\varphi'' \quad x\varphi)} = \int \exp(-\beta(H_1 + \sum u(x_j) + \sum E(\varphi_j))) \delta(x_1 - x') \delta(\varphi_1 - \varphi') \sum_{k=1}^N \delta(x_k - x'') \delta(\varphi_k - \varphi'') \delta(x_N - x) \delta(\varphi_N - \varphi) \Pi g_j \Phi_j d\Gamma d\Omega. \quad (10.4)$$

Взаимодействие H_1 приводит к эффективному полю $u(x, \varphi)$, которое определяется как

$$\begin{aligned} e^{-\beta u(x, \varphi)} Z_1^{(x'\varphi' \quad x\varphi)} &= \\ &= \int e^{-\beta A(x-x'') \sin\varphi \sin\varphi''} Z_1^{(x'\varphi' \quad x''\varphi'')} Z_1^{(x''\varphi'' \quad x\varphi)} g \times \\ &\times (x-x'') \Phi(\varphi-\varphi'') d^3 x d\varphi''. \end{aligned} \quad (10.5)$$

Ядро $\Phi(\varphi)$, описывающее поворот по углу φ , можно аппроксимировать δ – функцией, так как средний квадратичный угол поворота цепочки (угол скручивания сегмента относительно соседнего) мал. Тогда

$$\begin{aligned} e^{-\beta u(x, \varphi)} Z_1^{(x'\varphi' \quad x\varphi)} &= \\ &= \int e^{-\beta A(x-x'') \sin^2\varphi} Z_1^{(x'\varphi' \quad x''\varphi'')} Z_1^{(x''\varphi'' \quad x\varphi)} g(x-x'') d^3 x. \end{aligned} \quad (10.6)$$

С учетом симметрии начала и конца цепочки ищем Z в виде разложения

$$Z_1^{(x'\varphi' \quad x\varphi)} = \sum e^{-\lambda_k L^N} \psi_k(x, \varphi) \psi_k(x', \varphi'). \quad (10.7)$$

Так как $N \rightarrow \infty$, то главный вклад из всех членов суммы определяется членом с минимальным собственным значением $\min \lambda_k = \lambda$. Тогда

$$Z_1^{(x'\varphi' \quad x\varphi)} = e^{\lambda N} \psi(x, \varphi) \psi(x', \varphi'). \quad (10.8)$$

Для определения $\psi_k(x)$ имеем уравнение

$$Z_1^{(x'\varphi' \quad x\varphi)} = e^{-\beta(u(x, \varphi) + u(x) + E(\varphi))} \int g(x - x'') Z_1^{(x'\varphi' \quad x''\varphi)} d^3 x. \quad (10.9)$$

С учетом (10.1.8) имеем

$$e^{-\lambda} \psi(x, \varphi) = e^{-\beta(u(x, \varphi) + u(x) + E(\varphi))} \int g(x - x'') \psi(x'', \varphi) d^3 x. \quad (10.10)$$

Кроме того из (10.6) с учетом (10.8) имеем

$$e^{-\beta u(x, \varphi)} = \int e^{-\beta A(x - x'') \sin^2 \varphi} g(x - x'') \psi^2(x'', \varphi) d^3 x. \quad (10.11)$$

Введем функцию Майера и аппроксимируем ее дельта-функцией

$$f(x - x') = \exp(-\beta A(x - x') \sin^2 \varphi) - 1 \approx -2B(\varphi) \delta(x - x'), \quad (10.12)$$

где $B(\varphi) \approx B_2 \sin^2 \varphi$, B_2 – второй вириальный коэффициент для молекул воды. Тогда

$$e^{-\beta u(x, \varphi)} = \int d^3 x g(x - x'') \psi^2(x'', \varphi) - 2B(\varphi) \psi^2(x, \varphi). \quad (10.13)$$

При отсутствии взаимодействия

$$\psi^2(x'', \varphi) = 1 \quad \text{и} \quad \int d^3 x'' g(x - x'') \psi^2(x'', \varphi) = 1. \quad (10.14)$$

Разлагая экспоненту в ряд и используя (10.14), легко получаем

$$u(x, \varphi) \approx 2kTB(\varphi) \psi^2(x, \varphi). \quad (10.15)$$

Из (10.10) имеем

$$e^{-\lambda} \psi(x, \varphi) e^{\beta(u(x, \varphi) + u(x) + E(\varphi))} = \int g(x - x'') \psi(x'', \varphi) d^3 x$$

или при малом показателе экспоненты

$$1 - \lambda + \beta(u(x, \varphi) + u(x) + E(\varphi)) \psi(x, \varphi) \approx \int g(y) e^{-y \frac{\partial}{\partial x}} \psi(x, \varphi).$$

Если разложить экспоненту в правой части в ряд и ограни-

читься двумя членами, то получим дифференциальное уравнение для определения φ , которое похоже на нелинейное уравнение Шредингера

$$(-\lambda + 2B(\varphi)\psi^2 + \beta u(x) + \beta E(\varphi))\psi = \frac{1}{2} \langle y^2 \rangle \Delta\psi, \quad (10.16)$$

$$\text{где } \langle y^2 \rangle = \int y^2 g(y) d^3y = 2a^2.$$

10.1.2. Вода в капилляре

Рассмотрим случай, когда нет полей, действующих на углы, т.е. $E(\varphi)$ равно нулю, внешнее поле является цилиндрически симметричным и сжимающим, причем сжатие является более сильным, чем от объемного взаимодействия (только такой случай и представляет интерес). Поэтому кубичным членом (10.16) можно пренебречь. Запишем (10.16) для капилляра в виде

$$-a^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} - \frac{m^2}{\rho^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi + \frac{u(\rho)}{kT} \psi = \lambda \psi, \quad (10.17)$$

где ρ – радиус в сечении капилляра; $0 < z < L$, L – длина капилляра. Это уравнение допускает разделение переменных $\psi = \psi(\rho) \sin kz$. Так как $\psi(z=0) = \psi(z=L) = 0$, то $\sin kL = 0$ определяет наименьший уровень при $k = \pi/L$.

Для функции $\psi(\rho)$ имеем уравнение

$$-a^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} - \frac{m^2}{\rho^2} \right) \psi + \frac{u(\rho)}{kT} \psi = (\lambda - a^2 k^2) \psi. \quad (10.18)$$

Если потенциал взаимодействия выбрать в виде

$$u(\rho) = -u_0, \quad \rho < D; \quad u(\rho) = 0, \quad \rho \geq D,$$

D – радиус капилляра, то решение уравнения (10.18) имеет вид

$$\psi(\rho) = C_1 J_{|m|} \left(\frac{\rho}{a} \sqrt{\frac{u_0}{kT} - |\lambda - a^2 k^2|} \right), \quad \rho < D;$$

$$\psi(\rho) = C_2 K_{|m|} \left(\frac{\rho}{a} \sqrt{|\lambda - a^2 k^2|} \right), \quad \rho < D,$$

где J – функция Бесселя; K – функция Макдональда. Условие непрерывности собственной функции и ее производной в точке $\rho = D$ приводит к соотношению

$$\begin{aligned}
& \sqrt{|\lambda - k^2 a^2|} J_{|m|} \left(\frac{D}{a} \sqrt{\frac{u_0}{kT} |\lambda - a^2 k^2|} \right) K'_m \left(\frac{D}{a} \sqrt{|\lambda - k^2 a^2|} \right) = \\
& = \sqrt{\frac{u_0}{kT} |\lambda - k^2 a^2|} J'_{|m|} \left(\frac{D}{a} \sqrt{\frac{u_0}{kT} |\lambda - a^2 k^2|} \right) K_{|m|} \left(\frac{D}{a} \sqrt{|\lambda - k^2 a^2|} \right). \quad (10.19)
\end{aligned}$$

Вблизи фазового перехода клубок – глобула величина $\frac{D^2 u_0}{2a^2 kT} \ll 1$.

Поэтому аргументы цилиндрических функций малы. Нас интересует минимальное собственное значение. Поэтому положим $m = 0$. Тогда $J_0(x) \approx 1$; $J'_0(x) \approx x/2$; $K_0(x) \approx 1n(D/x)$; $K'_0(x) \approx -1/x$ и вместо (10.19) имеем

$$\frac{1}{2} \left(\frac{u_0}{kT} |\lambda - k^2 a^2| \right) \frac{D^2}{a^2} \ln \sqrt{\frac{4a^2}{D^2 |\lambda - k^2 a^2|}} = 1. \quad (10.20)$$

Отсюда для минимального уровня энергии системы в капилляре получаем

$$\lambda = k^2 a^2 - \frac{4a^2}{D^2} \exp \left(-\frac{4kT a^2}{D^2 u_0} \right). \quad (10.21)$$

Отметим неаналитическую зависимость уровня от радиуса капилляра. Если минимальный уровень меньше нуля, то он является дискретным и система находится в глобулярном состоянии. В частности при бесконечной длине капилляра всегда есть дискретный уровень независимо от радиуса капилляра. Если длина капилляра конечна, то при уменьшении его радиуса можно добиться, чтобы минимальный уровень из отрицательного сделался положительным. Это означает, что при уменьшении радиуса капилляра вода из глобулярной (обычной) формы переходит в клубковую, которая более подвижна и имеет меньшую плотность.

10.1.3. Свойства воды в капилляре

Свободная энергия глобулы равна

$$F_g = F_k + NT\lambda = F_k + \frac{\pi^2 a^2}{L^2} - \frac{4a^2}{D^2} \exp \left(-\frac{4kT a^2}{D^2 u_0} \right), \quad (10.22)$$

где свободная энергия клубка равна

$$F_k = F_0 - NT \ln \varphi(f\beta) - faN,$$

а свободная энергия идеального газа

$$F_0 = -\frac{NT}{2} \ln \left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2} \right) + NT \ln N.$$

Здесь

$$\varphi(f\beta) = \int_0^\infty e^{-f\beta x - \beta U(x)} dx, \quad U(x) = u(r_j - r_{j+1}).$$

Добавочное давление внутри жидкости в капилляре равно

$$\Delta p = -\frac{\partial(F_g - F_k)}{\partial V} = \frac{NT}{V} \left[\frac{2\pi^2 a^2}{L^2} + e^{-\frac{4kTa^2}{D^2 u_0}} \left(-\frac{4a^2}{D^2} + \frac{kT}{u_0} \left(\frac{4a^2}{D^2} \right)^2 \right) \right].$$

Поэтому уравнение состояния жидкости в капилляре имеет вид

$$\frac{\Delta p V}{T} = \left(\frac{2\pi^2 a^2}{L^2} + \exp \left(-\frac{4kTa^2}{D^2 u_0} \right) \left(\frac{4kTa^2}{D^2 u_0} - 1 \right) \frac{4a^2}{D^2} \right).$$

Полученные результаты пригодны не только для воды, но и для других линейных полимеров со сшивками между цепями (например, для нефти), но это требует специального исследования в каждом конкретном случае, так как результаты сильно зависят от состава образца.

10.1.4. Свободная капля воды

В сферически симметричном случае имеем одномерное уравнение

$$\frac{1}{2} a^2 \nabla_r^2 \psi - 2B_2 \psi^3(r) - \beta u(r) \psi(r) + \lambda \psi(r) = 0, \quad (10.23)$$

где λ – минимальное собственное значение; a – размер изгибного сегмента ленты без учета объемного взаимодействия. В отсутствии внешних полей

$$\frac{1}{2} a^2 \nabla_r^2 \psi - 2B_2 \psi^3(r) + \lambda \psi(r) = 0. \quad (10.24)$$

Можно показать (смотри ниже), что

$$\psi^2 = n(r)(1 - 2B_2\psi^2)$$

или

$$\psi^2 = \frac{n(r)}{1 + 2B_2n(r)},$$

где $n(r)$ – плотность объемно взаимодействующих сегментов ленты. Вводя новую функцию $\Phi = r\psi$ перепишем (10.24) в виде

$$\frac{a^2}{2} \frac{d^2}{dr^2} \Phi - \frac{2B_2}{r^2} \Phi^3 + \lambda \Phi = 0. \quad (10.25)$$

Введем безразмерную переменную $x = \sqrt{2r}/a$. Тогда имеем

$$\frac{d^2}{dx^2} \Phi - \frac{4B_2}{a^2 x^2} \Phi^3 + \lambda \Phi = 0. \quad (10.26)$$

Пусть

$$\frac{4B_2}{a^2 x^2} \Phi^2(x) = -\frac{u_0}{ch^2 x}, \quad 0 < x < \infty. \quad (10.27)$$

Эта задача решена Ландау и ответ известен

$$\lambda = -\frac{1}{4} \left[-(1 - 2n) + \sqrt{1 + 4u_0} \right]^2; \quad (10.28)$$

$$\Phi_n = (1 - \xi)^{\varepsilon/2} F\left(\varepsilon - s, \varepsilon + s + 1, \varepsilon + 1, \frac{1 - \xi}{2}\right); \quad (10.29)$$

$$\varepsilon = \sqrt{-\lambda}; \quad u_0 = (s + 1)s; \quad \varepsilon - s = -n; \quad \xi = th x; \quad n = 1, 3, 5 \dots$$

Наименьшее собственное значение равно

$$\lambda = -\frac{1}{4} \left[-3 + \sqrt{1 + 4u_0} \right]^2, \quad (10.30)$$

а соответствующая собственная функция имеет вид

$$\Phi = \sqrt{2} \frac{th x}{ch x}. \quad (10.31)$$

Подставляя эту величину в (10.27), имеем

$$u_0 = -\frac{8DB_2 th^2 x}{x^2} \approx \frac{8B_2}{a^2} \dots$$

Состояние дискретного спектра будет иметь место при

$$-3 + \sqrt{1 + 4u_0} > 0$$

или

$$-\frac{B_2}{a^2} > \frac{1}{4}, \quad B_2 < 0.$$

Это соотношение всегда выполняется при отсутствии внешнего взаимодействия и обычная (глобулярная) вода всегда образуется. Это означает, что сетка Н-связей занимает все пространство, хотя и является редкой. На поверхности клубка воды образуются дополнительные водородные связи по сравнению с состоянием внутри объема клубка. Клубков много в объемной воде, они имеют размеры порядка микрона и вода в состоянии клубка и глобулы имеет, видимо, доменную структуру с очень подвижными доменами, меняющими форму, но сохраняющими объем. Размеры домена определяются конкуренцией энтропийного члена (свободной энергии объема клубка) и изменением энергии за счет образования поверхности, что дает дополнительный сжимающий потенциал. Модель мыльного пузыря (пены) очень хорошо описывает воду в клубковом состоянии. Форма пузырей не сферическая и внутреннее содержание его деформируется очень легко под влиянием стенок, соседних пузырей и внешних полей. Клубковое состояние воды отличается от глобулярного (обычное состояние воды) тем, что не имеет определенной термодинамически достоверной пространственной структуры, так как флуктуации локальных концентраций сравнимы с самой концентрацией, а радиус корреляции флуктуаций сравним с размерами клубка.

Если считать, что теория набухания Флори применима к клубковой структуре воды, то для коэффициента набухания α имеем

$$\alpha^5 - \alpha^3 = \frac{4}{3}z,$$

где

$$\alpha^5 = \frac{1}{\langle Na^2 \rangle} \frac{\int R^2 Z \left(\frac{0R}{0N} \right) d^3 R}{\int Z \left(\frac{0R}{0N} \right) d^3 R}; \quad z = 2 \left(\frac{3}{2\pi a^2} \right)^{3/2} N^{1/2} B_2.$$

Если принять для клубка $\langle R_0^2 \rangle = Na^2$, а для глобулы $\langle R^2 \rangle = N^{2/3} a^2$, то $\alpha^2 = N^{-1/3}$.

10.1.5. Вода в порах

Вода в глобулярном состоянии имеет квадрат радиуса капли $R_g^2 = N^{2/3} a^2$, а в клубковом $-R_b^2 = Na^2$. Пусть пора имеет сферическую форму и радиус D . При $D < R_b$ вода под действием поры из клубкового состояния может перейти в состояние глобулы. Пусть внешнее поле имеет вид $u(r) = -u_0 \exp(-r/D)$. В этом случае межленточное взаимодействие можно считать малым по сравнению с сильным внешним воздействием и в первом приближении им можно пренебречь. Тогда после замены $x = \exp(-r/2d)$ имеем для низшего состояния

$$\frac{d^3}{dx^2} \Phi + \frac{1}{x} \frac{d}{dx} \Phi + \left(\varepsilon^2 - \frac{p^2}{x^2} \right) \Phi = 0, \quad (10.32)$$

где

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{u_0 D^2 \beta}{a^2}}; \quad p = \sqrt{\frac{4\lambda D^2}{a^2}} > 0; \quad \lambda < 0.$$

Решение (10.32) имеет вид

$$\Phi = c_1 J_p(\varepsilon x) + c_2 J_{-p}(\varepsilon x). \quad (10.33)$$

Так как при $r \rightarrow \infty$ ($x \rightarrow 0$) ψ должно обращаться в нуль, то $c_2 = 0$. Ограниченность Φ при $r = 0$ ($x = 1$) требует, чтобы $J_p(\varepsilon) = 0$, что и определяет спектр энергий и низшее состояние среди них. Нас интересуют поэтому малые ε . Тогда

$$J_p(\varepsilon) \approx \frac{\varepsilon^p}{2^p \Gamma(p+1)} \left(1 - \frac{\varepsilon^2}{4(p+1)} \right) = 0, \quad (10.34)$$

откуда $p+1 = \varepsilon^2/4$ или $p = \varepsilon^2/4 - 1 > 0$ — условие появления дискретного уровня и образования глобулы. Наименьший уровень будет при

$$-\lambda = 0 \quad (10.35)$$

или так как $-\lambda = \frac{a^2}{4D^2} \left(\frac{\varepsilon^2}{4} - 1 \right)^2$ при $\varepsilon^2 \geq 4$ или

$$\frac{u_0 D^2 \beta}{a^2} \geq 4. \quad (10.36)$$

При уменьшении радиуса поры или повышении температуры условие $-\lambda \geq 0$ может нарушиться и глобулярное состояние

воды вновь перейдет в высокоподвижное клубковое состояние, но с большим давлением, которое может разрушить пору и водяная лента выйдет из нее в клубковом запутанном состоянии, которое требует длительного времени релаксации для перехода в глобулу, так как не имеет зародышей глобулярной фазы. В этом случае изменение свободной энергии равно

$$\Delta F = F_g - F_b = -\frac{NT}{4} \left(\frac{u_0 D}{kT} - \frac{a}{D} \right)^2, \quad (10.37)$$

и появляется дополнительное давление

$$p = -\frac{\partial \Delta F}{\partial V} = -NT \left(\frac{\partial \lambda}{\partial D} \right) \frac{dD}{dV} = \frac{1}{6} \frac{NT}{V} \left[\left(\frac{u_0 D}{kT} \right)^2 - \frac{a^2}{D^2} \right].$$

Если вода попала в пору в глобулярном состоянии, то уравнение, описывающее поведение, имеет вид

$$\frac{d^2}{dx^2} \Phi - \beta u (ax/\sqrt{2}) \Phi - \frac{4B_2}{a^2 x^2} \Phi^3 + \lambda \Phi = 0. \quad (10.38)$$

Однако $\frac{4B_2}{a^2 x^2} \Phi^2 \approx \frac{u}{ch^2 x}$. Если замоделировать потенциал со стороны стенок поры на воду в ней в виде $u(x) = \frac{u}{ch^2 x}$, то имеем вместо (10.38) уравнение

$$\frac{d^2}{dx^2} \Phi + \frac{u_0 - \beta u}{ch^2 x} \Phi + \lambda \Phi = 0. \quad (10.39)$$

Поэтому, если заменить в (10.26) и последующих выражениях предыдущего параграфа u_0 на $(u_0 - \beta u)$, то результаты сохранятся. Состояние дискретного спектра будет иметь место при

$$-2 + \sqrt{1 + 4u_0 - 4\beta u} > 0$$

или

$$\frac{8|B_2|}{a^2} - 2 > \beta u, \quad B_2 < 0. \quad (10.40)$$

Последнее выражение является условием появления дискретного уровня или сохранения глобулы. Условие нарушается при низких температурах и сильном взаимодействии. При этом глобула распухает и превращается в клубок с большой подвиж-

ностью и низкой вязкостью вещества. Если глобулярную воду сжимать внешним полем ($D < R_b$), то она переходит в сжатый клубок и в этом случае.

10.1.6. Двухфазные смеси. Смесь воды и нефти в порах

Изучение смесей, одной из компонент которых является вода, имеет важное научное и практическое значение для решения проблем нефтеотдачи. Очень интересны фазовые переходы типа жидкость – жидкость в водных растворах. Для них существенна перестройка сетки водородных связей, особенно для смеси воды и лиофильной жидкости (например, нефти или масла). При малых концентрациях нефти образуются клатратные соединения, при повышении концентрации происходит расслаивание. При этом меняется структура как воды, так и нефти. Большое влияние оказывают стенки пор и каналов нефтеносной породы.

Чтобы исследовать структуру жидкостей, теоретически рассматриваем конфигурационную часть статсуммы

$$\begin{aligned}
 Z(\beta) = & \int d\Gamma_a \, d\Gamma_b - \exp\left(-\beta \sum_{j>j_1}^{N_a} u_{AA}(x_{Aj} - x_{Aj_1})\right) g_A(j) \times \\
 & \times \exp\left(-\beta \sum_{j>j_1}^{N_b} u_{BB}(x_{Bj} - x_{Bj_1})\right) g_B(j_1) \times \\
 & \times \exp\left(-\beta \sum_j \sum_{j_1} u_{AB}(x_{Aj} - x_{Bj_1})\right), \quad (10.41)
 \end{aligned}$$

где Γ_a, Γ_b – фазовое пространство компонент; u_{AA}, u_{BB} – потенциал взаимодействия частиц сорта A и B ; u_{AB} – потенциал взаимодействия частиц A и B друг с другом. Для вычисления (10.41) удобно ввести величины

$$\begin{aligned}
 Z_{AA}^{(x'x)} = & \frac{1}{N_a^2} \int d\Gamma_a \, d\Gamma_b - \exp \times \\
 & \times (-\beta(u_{AA} + u_{AB} + u_{BB})) g_A(j) g_B(j_1) \sum_j \delta(x_{j_1} - x) \sum_{j_1} \delta(x_{Aj_1} - x), \quad (10.42)
 \end{aligned}$$

где $u_{AA} = \sum_{j>j_1} u_{AA}(x_{Aj} - x_{Aj_1})$; $u_{BB} = \sum_{j>j_1} u_{BB}(x_{Bj} - x_{Bj_1})$; $u_{AB} =$

$$= \sum_{j, j_1} u_{AB}(x_{Aj} - x_{Bj_1}).$$

Тогда

$$Z(\beta) = \int dx dx' Z_{AA}^{(x'x)}. \quad (10.43)$$

Аналогично вводим величины

$$Z_{AA}^{(x'x)} = \frac{1}{N_a^2} \int d\Gamma_a d\Gamma_b - \exp \times \\ \times (-\beta(u_{AA} + u_{AB} + u_{BB})) g_A(j) g_B(j_1) \sum_j \delta(x_{Bj_1} - x) \sum_{j_1} \delta(x_{Bj_1} - x'); \quad (10.44)$$

$$Z_{BA}^{(x'x)} = \frac{1}{N_a N_b} \int d\Gamma_a d\Gamma_b - \exp(-\beta(u_{AA} + u_{AB} + u_{BB})) \times \\ \times g_A(j) g_B(j_1) \sum_j \delta(x_{Aj} - x) \sum_{j_1} \delta(x_{Bj_1} - x'). \quad (10.45)$$

Предположим сначала, что $u_{AB} = 0$, т.е. фазы не взаимодействуют и не чувствуют друг друга. Тогда подсистемы A и B разделяются и мы имеем уравнения для определения $Z_{AA}^{(x'x)}$, $Z_{BB}^{(x'x)}$

$$Z_{AA}^{(x'x)}_{N_{a+1}} = e^{-\beta u_A(x)} \int d^3 x'' Z_{AA}^{(x'x'')} g_A(x - x''); \\ Z_{BB}^{(x'x)}_{N_{b+1}} = e^{-\beta u_B(x)} \int d^3 x'' Z_{BB}^{(x'x'')} g_B(x - x''). \quad (10.46)$$

Здесь $u_A(x)$, $u_B(x)$ – эффективные поля, определяемые формулами

$$e^{-\beta u_A(x)} Z_{AA}^{(x'x)} = \\ = \int d^3 x'' e^{-\beta u_{AA}(x-x'')} Z_{AA}^{(x'x'')}_{N_{1a}} g_A(x - x'') Z_{AA}^{(x''x)}_{N_a - N_{1a}}; \quad (10.47) \\ e^{-\beta u_B(x)} Z_{BB}^{(x'x)} = \\ = \int d^3 x'' e^{-\beta u_{BB}(x-x'')} Z_{BB}^{(x'x'')}_{N_{1b}} g_B(x - x'') Z_{BB}^{(x''x)}_{N_b - N_{1b}}.$$

Поля $u_A(x)$, $u_B(x)$ характеризуют среднее воздействие на частицу сорта A или B от всех остальных частиц сорта A или B соответственно. Аналогично определим потенциал воздействия на частицу сорта A со стороны всех частиц сорта B

$$e^{-\beta u_A(B, x)} Z_{(BA)}^{(x'x)} = \int d^3 x'' e^{-\beta u_{AB}(x-x'')} Z_{(BB)}^{(x'x'')} N_b g_B(x-x'') Z_{(BA)}^{(x''x)} N_a - N_b. \quad (10.48)$$

и на частицу сорта B со стороны частиц сорта A

$$e^{-\beta u_A(A, x)} Z_{(AB)}^{(x'x)} = \int d^3 x'' e^{-\beta u_{AB}(x-x'')} Z_{(AA)}^{(x'x'')} g_A(x-x'') Z_{(AB)}^{(x''x)}.$$

Необходимо учесть также условие неразрывности жидкости

$$n_A(x) + n_B(x) = n_0 = \text{const},$$

где $n_{A, B}(x)$ – плотность частиц сорта A и B в точке x .

Ищем решения уравнений (10.46) в виде разложений

$$Z_{(AA)}^{(x'x)} = \sum_k e^{-\lambda_a k N_a} \psi_{Ak}(x) \psi_{Ak}(x');$$

$$Z_{(BB)}^{(x'x)} = \sum_k e^{-\lambda_b k N_b} \psi_{Bk}(x) \psi_{Bk}(x');$$

$$Z_{(BA)}^{(x'x)} = \sum_k e^{-\lambda_a k N_a - \lambda_b k} \psi_{Ak}(x) \psi_{Bk}(x')$$

и считаем, что $N_a \rightarrow \infty$, $N_b \rightarrow \infty$. Тогда из всей суммы в разложениях останется один член с наименьшими λ_a и λ_b и мы имеем

$$Z_{(AA)}^{(x'x)} = e^{-\lambda_a N_a} \psi_A(x) \psi_A(x');$$

$$Z_{(BB)}^{(x'x)} = e^{-\lambda_b N_b} \psi_b(x) \psi_b(x'); \quad (10.49)$$

$$Z_{(BA)}^{(x'x)} = e^{-\lambda_a N_a - \lambda_b} \psi_A(x) \psi_B(x').$$

Уравнение для определения ψ_A получается после подстановки (10.49) в (10.46)

$$e^{-\lambda_a + \beta u_A(x)} \psi_A(x) = \int g_A(x-x'') \psi_A(x'') d^3 x''. \quad (10.50)$$

Из (10.47) имеем

$$e^{-\beta u_A(x)} \int e^{-\beta u_{AA}(x-x'')} \psi_A^2(x'') g_A(x-x'') d^3 x'' . \quad (10.51)$$

К потенциалу $u_A(x)$ надо добавить еще потенциал $u_A(B, x)$, который определяется по (10.47) и имеет вид

$$e^{-\beta u_A(B, x)} \int e^{-\beta u_{AB}(x-x'')} \psi_B^2(x'') g_B(x-x'') d^3 x'' . \quad (10.52)$$

При отсутствии взаимодействия из (10.51) и (10.52)

$$1 = \int \psi_A^2(x'') g_A(x-x'') d^3 x'' ;$$

$$1 = \int \psi_B^2(x'') g_B(x-x'') d^3 x'' . \quad (10.53)$$

Вычитая (10.53) из (10.51) и (10.52), имеем

$$e^{-\beta u_A(x)} - 1 = \int (e^{-\beta u_{AA}(x-x'')} - 1) \psi_A^2(x'') g_A(x-x'') d^3 x'' ;$$

$$e^{-\beta u_A(B, x)} - 1 = \int (e^{-\beta u_{AB}(x-x'')} - 1) \psi_B^2(x'') g_B(x-x'') d^3 x'' . \quad (10.54)$$

Введем функции Майера и аппроксимируем их дельта-функцией

$$e^{-\beta u_{AA}(x-x')} - 1 = A \delta(x-x') ;$$

$$e^{-\beta u_{AB}(x-x')} - 1 = A_1 \delta(x-x') ,$$

где $(-A/2)$ – есть второй вириальный коэффициент для A подсистемы, а $(-A_1/2)$ – перекрестный второй вириальный коэффициент для взаимодействия A подсистемы с B подсистемой. Теперь имеем

$$e^{-\beta u_A(x)} - 1 = A \psi_A^2(x) g_A(0) ;$$

$$e^{-\beta u_A(B, x)} - 1 = A \psi_B^2(x) g_B(0) . \quad (10.55)$$

В этом же приближении из условия неразрывности жидкости следует

$$\psi_A^2(x) + \psi_B^2(x) = n_0 = \text{const} ,$$

n_0 – объемная плотность смеси. Из (10.55) имеем при высоких температурах и с учетом условия неразрывности

$$\beta u_A(x) = -A \psi_A^2(x) g_A(0) ;$$

$$\beta u_A(B, x) = -A_1 \psi_B^2(x) g_B(0) = -A_1 g_B(0) (n_0 - \psi_A^2(x)) . \quad (10.56)$$

Полный эффективный потенциал, действующий на частицы сорта A , теперь равен

$$\beta(u_A(x) + u_A(B, x)) = (A_1 g_B(0) - A g_A(0)) \psi_A^2(x) - A_1 g_B(0) n_0,$$

и уравнение (10.50) для ψ_A примет вид

$$\begin{aligned} & (\exp(-\lambda_a + (A_1 g_B(0) - A g_A(0)) \psi_A^2(x) - A_1 g_B(0) n_0) - 1) \psi_A(x) = \\ & = \int g_A(y) (e^{-\beta/\partial x} - 1) \psi_A(x) d^3 y \approx \frac{1}{2} a_A^2 \Delta \psi_A(x), \end{aligned} \quad (10.57)$$

где

$$\int g_A(y) d^3 y = 1;$$

$$\int g_A(y) y d^3 y = 0;$$

$$\int g_A(y) y^2 d^3 y = a_A^2.$$

Если добавочно учесть внешнее поле $u(A, x)$, действующее на частицы сорта A и малость показателя экспоненты, считая температуры достаточно высокими, то имеем

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} a_A^2 \Delta \psi_A(x) + (\lambda_a + A_1 g_B(0) n_0) \psi_A(x) - \\ & - (A_1 g_B(0) - A g_A(0)) \psi_A^3(x) - \beta u(A, x) \psi_A(x) = 0, \end{aligned} \quad (10.58)$$

где

$$u(A, x) = \begin{cases} 0, & 0 < x < D; \\ u_\infty & x > B. \end{cases}$$

Вид решения (10.58) существенно зависит от величины

$$\begin{aligned} \beta u_0 & = -A_1 g_B(0) + A g_A(0) = \\ & = (e^{-\beta u_{AA}(0)} - 1) g_A(0) - (e^{-\beta u_{AB}(0)} - 1) g_B(0). \end{aligned}$$

В случае притяжения частиц A $u_{AA}(0) < 0$ и поэтому $A > 0$. Если частицы A и B отталкиваются, то $u_{AB} > 0$ и $A_1 < 0$. Если притягиваются, то $u_{AB} < 0$, $A_1 > 0$. Если $u_0 > 0$, то при определенных условиях возникает дискретный уровень с отрицательным значением энергии, свидетельствующий о фазовом переходе в глобулярное (обычное) состояние воды. Появление

внешнего потенциала (поры) может приводить к тому, что дискретный уровень из отрицательного делается положительным. Это происходит, если пора притягивает подсистему A . Изменение знака уровня резко меняет свойства системы A , переводя ее в другую, клубковую фазу, сжатую порой или каналом. Похожее влияние оказывают и внешние электромагнитные поля, магнитные и звуковые поля и поля напряжений. Кроме того, подсистема A может быть и газом. Тогда могут образоваться газогидраты.

Рассмотрим решение уравнения (10.58). Введем новую переменную $r = \sqrt{2} x/a_A$ и новую функцию $\Phi_A = r\psi_A$. Тогда вместо (10.58) имеем для сферически симметричного случая (пора)

$$\frac{d^3}{dr^2} \Phi_A(r) + E\Phi_A(r) + \frac{\beta u_0}{r^2} \Phi_A^3(r) - \beta u(a, ra_A/\sqrt{2})\Phi_A(r) = 0. \quad (10.59)$$

Предположим, что

$$\frac{1}{r^2} \Phi_A^2(r) = \frac{1}{ch^2(r)}.$$

Это соотношение потом будет получено самосогласованным способом. Теперь уравнение (10.59) имеет вид

$$\frac{d^2}{dr^2} \Phi_A(r) + \left(E + \frac{\beta u_0}{ch^2 r} \right) \Phi_A(r) = 0, \quad 0 < r < D \frac{\sqrt{2}}{a_A};$$

$$\frac{d^2}{dr^2} \Phi_A(r) + (E - \beta u_\infty) \Phi_A(r) = 0, \quad r > D \frac{\sqrt{2}}{a_A}.$$

Сделаем замену переменных $th r = 1 - 2u$ и введем обозначения $\varepsilon = \sqrt{-E}$, $\beta u_0 = s(s + 1)$, или $s = \frac{1}{2}(-1 + \sqrt{1 + 4\beta u_0})$, $k = (p^2 + \varepsilon^2)^{1/2}$, $p = \sqrt{\beta u_\infty}$ и сделаем подстановку

$$\Phi_A = (4u(1 - u))^{\varepsilon/2} \omega(u).$$

Теперь

$$u(1 - u) \frac{d^3}{du^2} \omega + (\varepsilon + 1)(1 - 2u) \frac{d}{du} \omega - (\varepsilon - s)(\varepsilon + s + 1)\omega = 0; \quad (10.60)$$

$$1/2 > u > u_D,$$

$$\text{где } u_D = (1 - \text{th } D)/2; u = (1 - \text{th } r)/2.$$

Решением этого уравнения будет сумма гипергеометрических функций, которые мы пометим индексами 1 и 2, чтобы различать их, не используя для этого параметры

$$\begin{aligned} \Phi_A = & (4u(1-u))^{\varepsilon/2} (C_1 F_1(\varepsilon-s, \varepsilon+s+1, \varepsilon+1; u) + \\ & + C_2 u^{-\varepsilon} F_2(-s, s+1, 1-\varepsilon; u)). \end{aligned} \quad (10.61)$$

В области $\text{th } r > \text{th } D$ полагаем

$$\Phi_A = (4u(1-u))^{k/2} V$$

и получаем уравнение

$$u(1-u) \frac{d^2}{du^2} V + (k+1)(1-2u) \frac{d}{du} V - k(k+1) = 0. \quad (10.62)$$

Решение этого уравнения, конечное при $\text{th } r = 1$ есть гипергеометрическая функция F_3 (индекс у функции, как и ранее, относится к номеру функции). Тогда

$$\Phi_A = C_3 (4u(1-u))^{k/2} F_3(k, k+1, k+1; u), \quad u < u_D. \quad (10.63)$$

При $u = u_D$ имеем из условия непрерывности функций и их производных

$$(4u(1-u))^{\varepsilon/2} (C_1 F_1 + C_2 u^{-\varepsilon} F_2) = C_3 (4u(1-u))^{k/2} F_3;$$

$$\begin{aligned} C_1 (u_D(1-u_D))^{\varepsilon/2} \left[\frac{1-2u_D}{u_D(1-u_D)} F_1 + F_1' \right] - C_2 u_2^{-\varepsilon/2} (1-u_D)^{\varepsilon/2} \times \\ \times \left[\frac{\varepsilon}{2u_D(1-u_D)} F_2 + F_2' \right] = C_3 4^{\frac{k-\varepsilon}{2}} (u_D(1-u_D))^{k/2} \times \\ \times \left[\frac{1-2u_D}{u_D(1-u_D)} F_3 + F_3' \right], \end{aligned} \quad (10.64)$$

где $F_i' = \frac{d}{du} F_i$. Из этих двух уравнений определим отношения C_2/C_1 и C_3/C_1 . Хорошим приближением в случае отрицательного значения корня является $u_D \ll 1$. Тогда

$$u_D^{\varepsilon} F_1 + \frac{C_2}{C_1} F_2 = \frac{C_3}{C_1} 4^{\frac{k-\varepsilon}{2}} u_D^{\frac{k+\varepsilon}{2}} F_3; \quad (10.65)$$

$$u_D^\varepsilon \left[\frac{\varepsilon F_1}{2u_D} + F_1' \right] + \frac{C_2}{C_1} \left[-\frac{\varepsilon F_2}{2u_D} + F_2' \right] = \frac{C_3}{C_1} 4^{\frac{k-\varepsilon}{2}} u_D^{\frac{k+\varepsilon}{2}} \left[\frac{k}{2u_D} F_3 + F_3' \right]. \quad (10.66)$$

Исключая C_3/C_1 , имеем из (10.65) и (10.66)

$$\frac{C_2}{C_1} = \frac{u_D^\varepsilon \frac{F_1}{F_2} \left(\frac{\varepsilon-k}{2} + u_D \frac{F_1'}{F_1} - u_D \frac{F_3'}{F_3} \right)}{\left(\frac{\varepsilon+k}{2} - u_D \frac{F_2'}{F_2} + u_D \frac{F_3'}{F_3} \right)}. \quad (10.67)$$

Используя явный вид гипергеометрических функций и малость u_D , получим

$$\frac{C_2}{C_1} = u_D^\varepsilon \frac{\varepsilon - k}{\varepsilon + k}.$$

Определим собственные значения из условия, что при $u = 1/2$ функция ограничена. Нас интересует положение нижнего уровня. Если бы не было поры, то собственные значения определялись бы из уравнения

$$\varepsilon - s = -n, \quad n = 1, 3, \dots$$

Наличие поры деформирует уровни и дает добавку к n . Пусть $\varepsilon = s - n + \Delta_n$. Тогда получим энергии из условия

$$\begin{aligned} \text{const}_n &= 1 + \frac{(-n+\Delta_n)(-n+\Delta_n+2s+1)}{s-n+\Delta_n+1} \frac{1}{2} + \\ &+ \frac{1}{8} \frac{(-n+\Delta_n)(-n+\Delta_n+1)(-n+\Delta_n+2s+1)\dots}{(-n+\Delta_n+s+1)(-n+\Delta_n+s+2)} + \\ &+ 2^{s-n+\Delta_n} u_D^{s-n+\Delta_n} \frac{s-n+\Delta_n - \sqrt{p^2 + (s-n+\Delta_n)^2}}{s-n+\Delta_n \sqrt{p^2 + (s-n+\Delta_n)^2}} (1 + \dots). \end{aligned} \quad (10.68)$$

При $n = 0$ $\text{const } t_0 = 1$, а при $n = 1$ $\text{const } t_1 = 0$. Поэтому поправка равна

$$\Delta_1 = -\frac{2^{s+1}(s+1)}{2s+1} u_D^{s-1} \frac{\sqrt{p^2 + (s-1)^2} - s+1}{\sqrt{p^2 + (s-1)^2} + s-1} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{s(s+1)}{s-2} + \dots \right) \quad (10.69)$$

и стабилизирует уровень в области отрицательных значений, опуская его ниже (углубляя). Для $n = 0$ имеем

$$\Delta_0 = \frac{2^s u_D^s}{2s+1} \frac{\sqrt{p^2+s^2-s}}{\sqrt{p^2+s+s}} 2 + \frac{s(s+1)}{s-1} - \frac{1}{4} \frac{s(s+1)(s+2)}{2-s} + \dots, \quad (10.70)$$

т.е. этот уровень порой дестабилизируется.

При положительных значениях минимальной энергии $0 < E < u_\infty$, при решении соответствующего уравнения Шредингера в яме можно пренебречь самосогласованным полем в нулевом приближении, а потом учесть его по теории возмущений. В этом случае уравнение (10.59) превращается в

$$\frac{d^2}{dr^2} \Phi_A + k^2 \Phi_A = 0, \quad k = \sqrt{E}. \quad (10.71)$$

Решением, конечным при $r = 0$, будет функция

$$\Phi_A = A \sin kr. \quad (10.72)$$

При $r = D$ имеем уравнение

$$\frac{d^2}{dr^2} \Phi_A - k^2 \Phi_A = 0, \quad k = \sqrt{\beta u_\infty - E}. \quad (10.73)$$

Решением, обращаясь в нуль на бесконечности, будет

$$\Phi_A = A_1 e^{-kr}.$$

Условие непрерывности логарифмической производной при $r = D$ дает

$$k \operatorname{cth} kD = -\kappa.$$

Или

$$\sin kD = \pm \sqrt{\frac{1}{\beta u_\infty}} kD. \quad (10.74)$$

При высоких температурах и малой глубине ямы в ней не оказывается ни одного уровня и тогда все энергии E оказываются выше βu_∞ . Минимальная глубина ямы, когда появляется один уровень, равна

$$\beta u_\infty = \frac{\pi^2}{4D^2},$$

т.е. радиус ямы должен быть не слишком мал. Положение первого уровня в момент его появления равно $E_1 = \beta u_\infty$. Потом он понижается и определяется из выражения

$$kD = \pi/2,$$

т.е.

$$E_1 = k^2 = \frac{\pi^2}{4D^2}.$$

Остальные уровни определяются из (10.74).

10.2. АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТА ДЛЯ СМЕСИ ВОДЫ И НЕФТИ В ПОРАХ

Изменение подвижности жидкостей в пористой среде связано с появлением гидратов. Роль именно физических (а не химических) процессов в перестройке воды и нефти следует из того, что в систему входят химически относительно инертные вещества. На молекулярном уровне поведение системы описывается водородными связями и взаимодействием воды и нефти с окружающей их породой. Из (10.61) следует, что при $n = 1$ величина $\Phi_A = A \operatorname{th} r / \operatorname{ch}^\varepsilon r$, $0 < r < D$. Отсюда имеем для плотности распределения вещества A в больших порах

$$n_a(r) = A^2 \frac{\operatorname{th}^2 r}{r^2 \operatorname{ch}^{2\varepsilon} r}. \quad (10.75)$$

Коэффициент A определяется из условия нормировки

$$\int n_A(r) d^3r = N_a.$$

Соответственно распределение второго вещества имеет вид

$$n_B(r) = n_0 - A^2 \frac{\operatorname{th}^2 r}{r^2 \operatorname{ch}^{2\varepsilon} r}. \quad (10.76)$$

Распределение частиц сорта A в пространстве поры неоднородно, частицы одного сорта собираются в центре поры, а другого – оттесняются на периферию. Граница между сортами частиц размыта, но достаточно резкая. С углублением уровня минимальной энергии граница сужается. Так как жидкости не смешиваются, то переходная граница существует за счет флуктуаций плотности подсистем. Величины $n_A(r)$ и $n_B(r)$ являются средними плотностями, а их мгновенные значения сильно от них отличаются. Смесь воды и нефти ведет себя как сложная система. Если нефти больше, чем воды, то вода в смеси похожа на амебу в жидкости. Если воды больше, чем нефти, то капли нефти ведут себя как амебы, т.е. имеют выро-

сты (ножки), динамически изменяющиеся во времени. В водном растворе перестройка порядка, описываемого функциями Ψ_A (Ψ_B), в расположении молекул может приводить к появлению расслоения в среднем для несмешивающихся компонент. При этом мелкодисперсная смесь при определенных условиях, определяемых по положению наименьшего собственного значения соответствующего уравнения Шредингера, как бы сама собой распадается на относительно чистые компоненты.

Взаимодействие с водой приводит к заметному изменению конфигураций, эффективных размеров и весов частиц, участвующих в процессах переноса. При этом свойства могут существенно модифицироваться за счет налипания воды на частицы. Это относится к ионам, всегда имеющимся в смесях, размерам каналов и пор в пористых средах, где могут образовываться гидратные комплексы. Их структура меняется при расслоении в среднем. Примером могут служить газогидраты, когда компонентом B является газ. Этот случай здесь не рассматривался, но результаты легко обобщаются и на этот случай. Подсистема B может состоять из смеси газов и определенный подбор смеси вызывает расслоение “газ – вода”. Причем газ оказывается в полости из воды, и эта структура является равновесной. Аналогично образуется структура “нефть – вода”, рассмотренная здесь, где нефть оказывается в полости воды в равновесном состоянии. Могут существовать также структуры “нефть с капельками воды”, или “газ с капельками воды”.

Гидратные образования, например “вода с капельками нефти”, не являются макрообъектами, так как их размеры молекулярны. И это не кристаллы, так как дальний порядок в них отсутствует. Это аморфные системы с сильно перестроенной сеткой водородных связей. Для слаборастворимых в воде веществ характерна аномальная растворимость их при изменении температуры. При повышении температуры, как это следует из выражения для минимальной энергии (10.69), растворенное вещество выделяется в виде капель и происходит расслоение раствора. При некоторой концентрации растворенного вещества температура расслоения может достигать наименьшего значения (нижняя критическая температура расслоения). Фазовый переход расслоения – это переход “жидкость – жидкость”, когда принципиально меняется лишь ближний порядок. Заметим, что при плавлении нарушается дальний порядок. При расслоении очень важным оказывается либо наличие третьего компонента, либо внешнего поля, либо границ каналов и пор, которые критически меняют условия протекания. Известно, что вблизи фазового перехода (у нас смена знака энергии)

диффузия частиц замедляется в десятки раз, что отражается на ряде кинетических процессов. Например, меняется вязкость смеси и отдельных компонентов смеси вблизи расслоения. Если создать градиент концентрации, то время релаксации сильно возрастает по мере приближения к критической точке фазового перехода. Это означает, что возникает некоторое самосогласованное поле притяжения (смотри вид решения (10.75), которое не дает рассасываться неоднородной компоненте в растворителе (см. формулу (10.61)). Это также говорит, что по мере приближения к критической точке в процессе релаксации начинают участвовать рои молекул (капельки, кластеры), соразмерные с радиусом корреляции. Эти рои появляются и на границах раздела веществ A и B . Например, на границе раздела “вода – газ” это проявляется в увеличении рассеяния света и характерной голубизной границы “вода – воздух”, которая легко наблюдается в колбе с водой.

Рассмотрим физику расслоения системы “вода – нефть” при малой концентрации нефти, когда нефть можно считать растворенной в воде. В однородной фазе вокруг молекулы растворенного органического вещества образуется сетка (типа “авоськи”) из молекул воды, соединенных водородными связями. Устойчивость таких сеток ограничена. При нагревании, под влиянием магнитного поля или других воздействий “авоська” рвется и появляется структура воды, унаследованная ото льда. В итоге кажущееся “притяжение” органической молекулы и воды сменяется отталкиванием и последующим расслоением на воду и органическую жидкость. Весь этот механизм более детально отражается в нашем гамильтониане с объемным взаимодействием и выше математически исследован подробно. Причиной расслоения является не изменение характера притяжения молекул друг к другу, а разрушение водных “авосек”, что отражается в эффективном потенциале взаимодействия

$$u(x) = (A_1 g_B(0) - A g_A(0)) \psi_A^2(x), \quad (10.77)$$

принимая положительное (отталкивание) или отрицательное (притяжение) значения.

В “авоськах” из молекул воды, связанных водородными связями, находятся молекулы воды в глобулярном состоянии, ионы примесей и органические соединения. Сами “авоськи” образованы пятичленными и шестичленными кольцами с ориентированными дипольными моментами, направленными наружу в случае, если в сетке находится органическое соединение, или

внутри, если в “авоське” вода. В последнем случае образуются льдоподобные структуры. Электрическое поле внутри “авоськи”, если в ней есть ионы, может быть значительным. Оно способно менять свойства заключенного в “авоську” вещества в сторону увеличения дипольного момента. “Авоськи” разрушаются при расслоении, и органика выбрасывается из водяного окружения в свою фазу. Если примесная молекула способна взаимодействовать с ионами поверхностно-активных веществ (ПАВ), то можно изменять свойства смеси путем изменения концентрации ПАВ вплоть до восстановления однородного раствора. Это ясно видно из (10.77), если предположить существование третьей компоненты. Причем ПАВ играет роль катализатора и переводит вещество из фазы в фазу, само не перемещаясь. Это свойство присуще только водным растворам.

Когда гидрофобная молекула заключается в n -гранную клетку из молекул воды (“авоську”), три водородные связи молекул направлены вдоль полиэдра, а четвертая – наружу. Радиус клетки порядка 10–40 Å. “Авоськи” большей частью неправильные, но среди них есть и наиболее устойчивые. Экспериментально видели полиэдр с 60 гранями (48 пятиугольников, 10 шестиугольников, 2 ромбических). Гидрофобная гостевая молекула в воде стабилизирует “авоську” за счет вандер-ваальсовских взаимодействий. При этом на одну молекулу приходится максимальное число связанных молекул воды. Если гостевые молекулы связываются между собой например водородными связями, то могут образоваться крупные микрокапли внутри “авосек” большого размера. Если гостевая молекула взаимодействует с водой посредством донорных или акцепторных водородных связей, то число связанных молекул воды на гостевую молекулу уменьшается. Еще меньше количество воды связывается в случае водорастворимых веществ, где клатрация отсутствует, а имеет место гидратация.

Для положительных энергий, меньших потенциального барьера поры, имеет место другое распределение частиц A , что при отрицательных энергиях. В этом случае “авоськи” порваны и не удерживают внутри себя никаких образований. Для них

$$\psi_A = \frac{B}{r} \sin kr. \quad (10.78)$$

Из условия нормировки

$$N_a = \int \psi_A^2 d^3r = 4\pi B^2 \int \sin^2 kr dr = 2\pi B^2 D$$

определяем B . Теперь имеем

$$n_A(r) = B^2 \frac{1}{r^2} \sin^2 kr, \quad k = \frac{\pi}{2D}, \quad (10.79)$$

где D – радиус поры.

Проверку теории можно провести на цеолитах. В цеолитах имеется много разнообразных каналов и пор. В них имеют место различные типы гидратации и переход от клатратии к гидратации в одном и том же цеолите за счет изменения внешних условий. Для исследования переходов можно использовать метод ЯМР H^1 . В воде имеет место поглощение радиочастоты в области 10^4 – 10^5 Гц, связанное с переходом между орто и пара состояниями. Прямые измерения на такой частоте трудны, но с помощью ЯМР спектроскопии это можно сделать косвенно.

Вода в пористых средах ведет себя по разному. Это было установлено по ЯМР H^1 спектроскопии. В гипсе на частоте 42,57 МГц имеется узкий пик (100 Гц) от свободной воды (глобулярная вода), есть также полоса более широкая (90 кГц) от неподвижных молекул (как во льду). Дегидратация этой части происходит при 573 К. В глинах вода остается свободной и слабо связана со стенкой пор. Там нет широкой полосы. То же имеет место и в цементах. Но в них вода по-видимому имеет клубковое состояние (то есть без “авосек”), так как вода в них имеет большую подвижность. В гипсе такой подвижности нет, то есть там находится обычная вода в глобулярном состоянии (с “авоськами”).

На скорость диффузии воды влияет энергетика окружения и энтропия, связанная со строением воды в глобулярной или клубковой фазах, а также наличие стенок, других компонент и т.п. В цеолитах вода содержится в порах и каналах размером 3–12 Å, причем поверхность пор устлана атомами кислорода. В воде имеются ионы щелочных и щелочноземельных металлов. При удалении воды нагреванием или вакуумированием структура цеолитов не меняется. Вода в них удерживается водородными связями с кислородом поверхности и ионами. В крупных порах диаметром 12–20 Å образуются и клатраты. Характерным свойством цеолитов является то, что в них имеются различные неупорядоченные структуры воды типа протонно неупорядоченных льдов. В них имеется глобулярная и клубковая вода. ИК спектры воды в крупнопористых цеолитах указывают на наличие достаточно длинных цепочек из молекул воды, сцепленных друг с другом, т.е. это глобулярное состояние.

ЯМР спектры в цеолитах до 200–300 К указывает на фик-

сированную воду, т.е. имеют достаточно широкие полосы ЯМР H^1 линий. При температурах выше 250–300 К спектры ЯМР в широкопористых цеолитах резко (в сотни раз) сужаются и приобретают структуру, характерную для свободной воды в кристаллах. В цеолитах вода двухфазная. Часть связана с поверхностью каналов, а часть является свободной. Жестко связанная вода блокирует цеолитный канал. Жестко связанную воду мы здесь не рассматривали.

В слюдоподобных кристаллах, где тонкие слои слабо связаны между собой и бесконечны в двух измерениях, в межслоевое пространство проникают один или два слоя воды. При этом расстояние между слоями увеличивается на 2,1 Å и 4,74 Å. Заметим, что диаметр молекулы воды равен 2,8 Å. Для межслоевой воды превалирует взаимодействие молекулы воды с атомами силикатных слоев, а взаимодействие молекул друг с другом играет второстепенную роль. Заметим, что для жидкой водяной пленки на поверхности твердого тела главную роль играет взаимодействие вода – вода, а взаимодействие с поверхностью силиката играет второстепенную роль. Межслоевая вода изотропна и удерживается за счет гидратации поверхностных центров.

Рассматриваемая проблема является одной из труднейших. Теория расслоения растворов непосредственно связана с извлечением нефти. Поведение воды в растворах имеет исключительное значение для построения фундамента физико-химических процессов в нефтяных пластах. Все рассмотренное является почти невозможным, но уже есть некоторые результаты в исследовании свойств воды. Гибкость поведения растворов и смесей и их чувствительность к внешним воздействиям дает основание для более детального исследования фазовых переходов “жидкость – жидкость” в условиях пористых сред. Эти исследования существенны для наук о нефти.

Свойства воды можно теоретически изучать на моделях, но нужны и серьезные экспериментальные исследования, которых пока недостаточно. Поведение воды, особенно в присутствии нефти, сложное и зависит от множества факторов. Важным моментом является условие объемного протекания, когда формируется непрерывная структура (односвязная) из молекул сорта А (например, нефти), а вода оказывается в многосвязной каплевидной форме или наоборот. Интересен сам переход от одного случая к другому, который надо исследовать, как критерий для протекания. Все это требует кроме теоретических еще и широких инструментальных исследований, особенно кинети-

ческих процессов, которые следует обработать и теоретически. Эти явления трудно исследуются, но тем не менее представленной теорией достаточно надежно установлено:

вода может существовать в двух жидких фазах – глобулярная вода, когда межленточное взаимодействие существенно, и клубковая вода, когда это взаимодействие несущественно; свойства этих фаз различны;

точка перехода от одной фазы к другой определяется по положению нижнего уровня энергии нелинейного уравнения Шредингера, которая зависит от окружения;

смеси более сложны для исследования, но и там двухфазная жидкая вода проявляет свои свойства, образуя клатраты (водяные “авоськи” с разным содержимым) или гидраты (льдоподобные структуры без “авосек”);

специальный подход к исследованию статсуммы и полученные выражения для свободной энергии позволяют исследовать термодинамические свойства, даже в окрестностях фазового перехода для воды, водных растворов и смесей.

Поскольку в рамках изложенной теории не рассматриваются жестко связанные с поверхностью поры горной породы вода и нефть, то при объяснении механизма влияния различных видов связанной воды на эффективность вытеснения нефти из межскважинного пространства пласта большими оторочками водных растворов реагентов ФХ-методов в сферу действия этой теории попадают свободная вода в поровом пространстве и подвижные составляющие связанной воды и пластовой нефти, представленные фазами коллоидных частиц типа соответственно НКМА и ФПС.

Определенное экспериментально-заметное увеличение подвижности спиновых зондов в остаточной нефти и связанной воде модели пластов $D_{1,2}$ Югомаш-Максимовского месторождения (порода КМ) хорошо согласуется с показанным теоретически фазовым переходом “глобула – клубок”.

Методом диэлектрической спектроскопии подтвержден предсказываемой теорией фазовый переход расслоения “жидкость – жидкость” вблизи пластовой температуры для фаз связанной воды и пластовой нефти, составленных из частиц типа НКМА и ФПС. Как уже отмечалось, вблизи фазового перехода диффузия частиц замедляется в десятки раз. С учетом того, что пластовая температура для фаз флюидов, насыщающих продуктивный коллектор, отражает критическую точку растворения (вывод ранее получен экспериментальным путем), в подвижной составляющей связанной воды для наиболее высокомолекулярных фракций реагентов ФХ-методов

типа водорастворимых ПАВ и полимеров будет наблюдаться при пластовой температуре их еще более замедленная диффузия по сравнению с показанной теоретически. В имеющих структуру, близкую к конденсационно-кристаллизационным структурам, неподвижных, тонких прослойках воды на границах с поверхностями пор и пластовой нефти происходит окончательное замедление диффузионных процессов этих реагентов.

На примере иона ПАВ, рассмотренного в теории, показан наиболее вероятный механизм необратимого поглощения подвижной составляющей связанной воды реагентов ФХ-методов.

Приведенная теория позволяет объяснить с физической точки зрения ряд важных явлений, происходящих в пласте при вытеснении из него нефти большими оторочками водных растворов реагентов ФХ-методов.