

KOPPELINGSVERSCHIJNSELEN BIJ TRANSPORTPROCESSEN IN DE BODEM

PROEFSCHRIFT

ter verkrijging van de graad van
doctor in de landbouwwetenschappen
op gezag van de Rector Magnificus, dr. ir. F. Hellinga,
hoogleraar in de cultuurtechniek,
te verdedigen tegen bedenkingen van een commissie uit
de senaat der landbouwhogeschool te Wageningen
op vrijdag 21 november 1969 te 16.00 uur

door

P. H. GROENEVELT

**BIBLIOTHEEK
DER
LANDBOUWHOGESCHOOL
WAGENINGEN.**

Koppelingsverschijnselen bij transportprocessen
in de bodem

CENTRALE LANDBOUWCATALOGUS



0000 0092 3579

Dit proefschrift met stellingen van PIETER HENDRIK GROENEVELT, landbouwkundig ingenieur, geboren te Klaten (Indonesië), 8 augustus 1937, is goedgekeurd door de promotor, dr. ir. G. H. BOLT, hoogleraar in de bodemscheikunde en de bodemnatuurkunde.

De Rector Magnificus van de Landbouwhogeschool,
F. HELLINGA

Wageningen, 17 oktober 1969

Stellingen

I

Het is onmogelijk vanuit de thermodynamica de wet van Darcy of enige andere lineaire transportwet af te leiden.

R. G. MOKADAM, Transactions of the ASME (1961): 208.

S. A. TAYLOR & J. W. CARY, Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 28 (1964): 167.

II

De door Raats en Klute gevolgde weg om tot de wet van Darcy te komen, draagt niet bij tot het inzicht in de achtergronden van deze lineaire vergelijking.

P. A. C. RAATS & A. KLUTE, UNESCO-Symposium, Wageningen, 1966.

P. H. GROENEVELT, IAHR-Symposium, Haifa, 1969, p. I-32.

III

Bij de behandeling van transportprocessen in een poreus medium is het raadzaam het Curie-principe te negeren.

H. J. M. HANLEY, J. of Chem. Education, 44 (1967): 717.

P. H. GROENEVELT & G. H. BOLT, J. of Hydrology, 7 (1969): 358.

IV

De bewering, dat de kracht per eenheid van massa, waardoor de component k wordt voortgedreven, gegeven is door de gradient van de thermodynamische potentiaal van die component, $\bar{\mu}_k$, is in zijn algemeenheid onjuist.

A. T. COREY & W. D. KEMPER, Soil Sci. 91 (1961): 299; 92 (1961): 281.

P. F. LOW, Soil Sci. 91 (1961): 303; 92 (1961): 282.

V

Het is niet uitgesloten dat het onlangs in een aantal publikaties gerapporteerde 'niet-Darcy gedrag' van het bodem-water systeem toe te schrijven is aan het optreden van koppelingsverschijnselen.

D. SWARTZENDRUBER, Int. Soil-Water Symp., Praag (1967).

M. KUTILEK, IAHR-Symposium, Haifa (1969) p. V-30.

G. H. BOLT & P. H. GROENEVELT, Bull. of the Int. Ass. of Sci. Hydrology XIV (1969): 17.

VI

Het praktische nut van de infiltratievergelijkingen van Fok en Hansen is gering gezien de fysische beperkingen van het model en de rekentechnische inspanning die nodig is om de infiltratieparameters uit metingen te berekenen.

Y. S. FOK & V. E. HANSEN, J. of Irr. and Dr. (1966): 35.

Y. S. FOK, J. of Irr. & Dr. (1967): 125.

VII

Het gebruik van een 'buffer' bij infiltratiemetingen in het veld (de zgn. dubbelring-infiltrometer) lost het probleem van de zijdelingse stroming niet op.

D. SWARTZENDRUBER & T. C. OLSEN, Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 25 (1961): 5.

VIII

De in de simulatietechniek gevolgde werkwijze, zoals vorm gegeven in CSMP, zal waarschijnlijk de voorkeur verdienen voor het numerisch oplossen van stromingsvergelijkingen waarbij rekening gehouden is met de invloed van niet-geconjugeerde krachten op de fluxen.

IX

Het is opmerkelijk dat bij het vergelijken van de spectra van een niet- en een wel-'afgezwakte' bundel gammastralen, afkomstig van Am-241, geen aanwijzingen te vinden zijn voor het optreden van Compton-verstrooiing.

P. H. GROENEVELT, J. G. DE SWART & J. CISLER, Bull. of the Int. Ass. of Sci Hydrology XIV (1969): 67.

X

Vochtgehaltebepaling in het veld met behulp van een neutronensonde levert in het algemeen betrouwbaarder resultaten op dan gewichts-vochtbepaling aan monsters van beperkte omvang.

XI

Degenen, die het roken bestrijden, hebben tot op heden de grootte van de koppelingscoëfficiënt tussen de rookflux en de sociale stuwkracht onderschat, dit in tegenstelling tot degenen, die het roken bevorderen.

Reklames voor sigarettenmerken.

XII

Ten behoeve van het onderwijs in de bodemfysica verdient het aanbeveling de praktisch bruikbare eenheid 10^3 erg/grammassa een naam te geven, bijv. 'Sco'.

R. K. SCHOFIELD, Trans. 3rd Int. Conf. Soil Sci. 2 (1935): 37.

XIII

De ruime belangstelling voor de voetbalsport is waarschijnlijk het gevolg van een in het dagelijks leven onvoldoend bevredigde behoefte om ergens tegen aan te schoppen. Waarnemingen wijzen uit dat de aanwezigheid van een bal van secundair belang is.

Voorwoord

Aan een ieder, die meegewerkt heeft aan het tot stand komen van dit proefschrift betuig ik in deze eerste regels mijn dank.

Nu er een eind komt, Hooggeleerde Bolt, aan onze plezierige, soms verbeterde samenwerking, is dit het moment mijn dankbaarheid te uiten voor de mogelijkheden, die u mij geboden hebt en het inzicht dat ik onder uw leiding heb verworven.

Kijkend naar de regelmatige bewegingen van het gamma-stralen-apparaat dat door jou, Johan de Swart, en het technisch personeel werd gebouwd, voel ik bewondering en erkentelijkheid voor de hulp die ik van de kant van het Instituut voor Toepassing van Atoomenergie in de Landbouw heb gekregen.

Ik wil verder bedanken degenen die hebben getekend, gerekend, getypt en nog eens getypt, gemeten, gestoft, gesleuteld, grasgemaaid, geadmineistreerd en geadviseerd en degenen, die de vijfhonderd liter koffie hebben gezet waarin dit proefschrift is gedrenkt.

En tenslotte, formeel aan het eind gekomen van mijn opleiding, bedank ik mijn lieve moeder en vader voor alle inspanning, die zij daarbij op zich hebben genomen.

Zetten, 1 oktober 1969.

Inhoudsopgave	pagina
I. Inleiding	2
II. Thermodynamica	4
II.1 Inleiding	4
II.2 Thermostatica van het bodem-water systeem	5
II.3 De thermodynamische potentiaal van de componenten	7
II.4 Thermodynamica van het bodem-water systeem	9
Appendices 1 t/m 8	15
III. De koppelingscoëfficiënten	33
III.1 Oorzaken van koppeling en interpretatie van de koppelingscoëfficiënten	33
III.2 Implicaties van het optreden van koppelingsverschijnselen	45
III.3 Modelberekeningen	53
Appendices 9 en 10	59
IV. Vochtgehaltebepaling met behulp van gammastralen	61
IV.1 Inleiding	61
IV.2 Het apparaat	63
IV.3 De afzwakkingscoëfficiënt van water voor 60 keV gammastralen	68
V. Waarnemingsresultaten	71
V.1 Uniformiteit en reproduceerbaarheid van de systemen en nauwkeurigheid van de metingen	73
V.2 Infiltratieproeven	76
V.3 Herdistributie van water in aanwezigheid van een kleilaag	84
Samenvatting	90
Literatuur	91

I. Inleiding

De in de bodem optredende transportprocessen zijn van velerlei aard. Naast transportverschijnselen die samenhangen met het biologische leven in de bodem (wroetende dieren en groeiende plantenwortels), treden fysische en fysisch-chemische transportprocessen op, zoals stroming van warmte, vloeistof en gas, diffusie en omwisseling van ionen en het zwellen en krimpen van de vaste fase. In zekere mate volgen deze bewegingen hun eigen onafhankelijke wetten; daarnaast zijn zij in meerdere of mindere mate aan elkaar gekoppeld. Ook deze koppelingen zijn van verschillende aard.

In dit proefschrift is een onderzoek ingesteld naar de koppeling tussen stromingsprocessen die optreden in de vloeistoffase van een poreus systeem met een stabiele vaste fase. Eén van de vragen, die tot deze studie hebben geleid, was die over het al of niet aanvaardbaar zijn van oplossingen voor stromingsprocessen in niet-homogene systemen (b.v. gelaagde profielen) zonder daarbij rekening te houden met de mogelijkheid van het optreden van koppelingsverschijnselen. Een tweede vraag betrof de juistheid van de interpretatie van de gevonden niet-lineariteit bij één van de transportprocessen. Hierbij bestond tevens de behoefte aan een overzichtelijk schema, waarin alle, eventueel voorkomende koppelingsverschijnselen zijn opgenomen.

Met behulp van de "thermodynamica van irreversibele processen" is het mogelijk op logische wijze een algemeen stelsel van transportvergelijkingen op te stellen, waarbij men van meet af aan alle eventueel optredende stromingen in rekening kan brengen. Voor een homogeen subsysteem, gelegen in de vloeistoffase, zijn de benodigde vergelijkingen af te leiden uit de formuleringen gegeven in de standaardboeken over deze tak van wetenschap. Er moeten echter wel enkele omrekeningen en herschikkingen worden uitgevoerd, teneinde te komen tot een vergelijking, die geschikt is voor integratie over een subsysteem, dat representatief is voor het gehele meer-fasige macro-systeem. Hierbij is gezocht naar een bruikbare uitdrukking voor de energiedissipatie in een dergelijk representatief subsysteem. Deze uitdrukking wordt gevonden als de som van een aantal, i.c. vier, produkten van een macroscopische flux en een macroscopische kracht. Op grond van die uitdrukking worden dan een viertal vergelijkingen opgesteld, waarbij iedere flux geacht wordt een homogene, lineaire functie van elke kracht te zijn. Hiermee is dan het schema gegeven, waarin alle, eventueel voorkomende koppelingsverschijnselen zijn opgenomen.

Daarna is een theoretisch onderzoek ingesteld naar de relevantie van deze koppelingsverschijnselen bij stromingsprocessen in de bodem. Het blijkt mogelijk met behulp van een modelbeschouwing de grootte van de koppelingscoëfficiënten te berekenen. Hieruit blijkt dat het optreden van koppelingsverschijnselen in een verzadigd medium sterk afhankelijk is van de dikte van de waterfilms. De uitkomsten wijzen uit, dat het optreden van koppelingsverschijnselen in de bodem zeer wel mogelijk is.

De juistheid van de theoretische beschouwingen is vervolgens door middel van stromingsexperimenten nagegaan. Uit de meetresultaten blijkt, dat op grond van de dikte van de waterfilms kan worden voorspeld hoe groot het effect van koppeling zal zijn. Het blijkt dat bij geringe dikte van de waterfilms, voorkomend in systemen met een hoog klei gehalte, dit effect groot en zelfs dominerend kan zijn.

Op de gestelde vragen is hiermee een antwoord verkregen. Bij stromingsprocessen in verzadigde grofkorrelige media zullen koppelingsverschijnselen niet meetbaar zijn. Dit is een geruststelling ten aanzien van de interpretatie van reeds verzamelde gegevens, waarbij de mogelijkheid van het optreden van koppeling niet is overwogen. Bij klei-systemen dient men zich echter zeer wel bewust te zijn van het optreden van deze koppelingsverschijnselen.

Sommige gedeelten van de ontwikkelde theorie en meetmethodiek werden reeds gepubliceerd. Naar de betreffende artikelen wordt regelmatig verwezen.

II. Thermodynamica

II.1 Inleiding

De tak van wetenschap die de naam thermodynamica draagt, houdt zich bezig met het samenspel van warmte ($\theta\epsilon\rho\mu\sigma$) en krachten ($\delta\upsilon\nu\alpha\mu\sigma$). Hierbij neemt de evenwichtstoestand een uitzonderingspositie in om twee redenen. De eerste reden is de feitelijke onwaarschijnlijkheid van zulk een toestand en de tweede is de onevenredige en langdurige aandacht van mensen van wetenschap voor zulk een toestand. Aangezien de meer generale "niet-evenwichtsthermodynamica" gebouwd is op de evenwichtsthermodynamica (dit is een historische ontwikkeling) zal ook in dit proefschrift allereerst de nodige aandacht geschonken worden aan de evenwichtssituatie.

In navolging van Kohnstamm (1927) en Truesdell & Toupin (1960) zal de naam "evenwichtsthermodynamica" vervangen worden door "thermostatica" en de naam "niet-evenwichtsthermodynamica" (ook wel: "irreversibele thermodynamica") door "thermodynamica". De thermostatica is nu een onderdeel van de thermodynamica. Dit mag een tegemoetkoming zijn aan de bezwaren die Wei (ref. 37 p.55) aanvoert tegen het woord "thermostatica"; het gehele vakgebied heet immers thermodynamica. Het is minder van belang de gevoelens van de "founding fathers" te respecteren dan duidelijkheid te scheppen in deze tak van wetenschap. Aangezien het woord thermostatica duidelijk de statische (evenwichts-) toestand van de warmte aangeeft en evenals het woord thermodynamica goed "potjesgrieks" is wordt hier de voorkeur gegeven aan deze nieuwe benamingen. Moderne theoretici als Truesdell, Coleman en Noll zijn inmiddels bezig de thermodynamica opnieuw uit algemene axioma's op te bouwen en te ontdoen van de frustraties die meegekomen zijn uit de thermostatica.

De in dit proefschrift behandelde theorie betreft poreuze media met een star skelet (matrix). Voor systemen waarin het skelet niet star is (zwellen, krimpen, migratie van deeltjes) zullen de uitkomsten van de continuummechanica, gecombineerd met die van de thermodynamica, stellig nieuwe perspectieven openen.

Voor systemen met een star skelet is het wenselijk de verschillende fasen (vast, vloeistof en gas) apart te behandelen, hetgeen in dit proefschrift dan ook zal gebeuren.

II.2 Thermostatica van het bodem-water systeem

Het bodem-water systeem wordt beschouwd als een drie-fasig systeem, d.w.z. er wordt een eigen plaats toegekend aan elk van de drie mogelijke fasen, te weten de vaste-, de vloeistof- en de gas-fase. De aandacht zal hierbij voornamelijk gericht worden op de vloeistoffase. De behandeling van deze fase geschiedt volgens de z.g. "micro-approach" (cf. Bolt & Frissel), d.w.z. de toestand en het gedrag van een subsysteem van deze fase wordt beschreven.

Het subsysteem wordt zo klein gekozen dat de intensieve parameters geacht kunnen worden binnen het systeem een constante waarde te hebben. Daarentegen wordt het subsysteem zo groot gekozen (een voldoende groot aantal moleculen!) dat inderdaad van een bepaalde waarde van de intensieve parameters (temperatuur, druk, concentraties, e.a.) gesproken kan worden.

Wanneer het subsysteem in zichzelf in evenwicht is, geldt voor het subsysteem een "uitgebreide Gibbs vergelijking" van het type

$$dE = TdS + \sum_{k=1}^n \bar{\mu}_k dm_k + \sum_j X_j dx_j \quad (1)$$

waarin E de totale statische energie voorstelt, d.w.z. E is de som van de z.g. "interne energie", U, en de energie die het subsysteem heeft ten gevolge van zijn aanwezigheid in externe krachtvelden. Anders gezegd, E is de totale energie van het subsysteem, verminderd met de kinetische energie van het subsysteem, $\frac{1}{2}mv^2$, en eventueel ook nog met de kinetische energie van diffusie,

$$\sum_{k=1}^n \frac{1}{2}m_k(v_k - v)^2 \quad (\text{cf. Groot \& Mazur, ref. 18, p.28})$$

Uit deze vgl. volgt de definitie van de thermodynamische potentiaal van component k als

$$\bar{\mu}_k \equiv \left(\frac{\partial E}{\partial m_k} \right)_{S, m^k, x_j} \quad (2)$$

(het subscript m^k betekent: alle massa's worden constant gehouden behalve die van component k). Het is gebruikelijk $\bar{\mu}_k$ te splitsen in een chemische component μ_k en de potentiële energie componenten in de krachtvelden i, ψ_{ki} , volgens:

$$\bar{\mu}_k = \mu_k + \sum_i \psi_{ki} \quad (3)$$

De derde en vierde term van vgl.(1) zijn respectievelijk de arbeidstermen, die wel en die niet met de massa-verandering van het systeem samenhangen. De laatste soort termen betreft hier

$$\sum_j dx_j = - PdV + \gamma dO + fdl + \sum_{ik} m_k d\psi_{ki} \quad (4)$$

De eerste drie termen van de rechterzijde van vgl.(4) geven de veranderingen van E aan ten gevolge van uitbreidingen van het subsysteem in de verschillende "spanningsvelden" van het subsysteem, respectievelijk de druk (P) de oppervlaktespanning (γ) en b.v. een één-dimensionale trekspanning (f) in vezels (cf. Katchalsky & Curran p.20 (3-3)), waarbij V = volume, O = oppervlakte, l = lengte. De derde term is voornamelijk voor het bestudeerde systeem niet relevant. De laatste term van vgl.(4) geeft de verandering van E aan ten gevolge van veranderingen van de potentiaal van externe krachtvelden, waarbij voor de bodemoplossing vooral de werking van het zwaartekrachtveld en van elektrostatistische velden van belang is, zodat

$$d\psi_{ki} = gdh + z_k d\phi \quad (5)$$

waarin g = versnelling van de zwaartekracht

h = hoogte in het zwaartekrachtveld

z_k = lading per grammasa van komponent k

ϕ = potentiaal in het elektrostatistische veld.

Combinatie van vgl.(1), (3) en (4) geeft als alternatieve vorm:

$$dE = TdS + \sum_{k=1}^n \mu_k dm_k - PdV + \gamma dO + fdl + \sum_{ik} d(m_k \psi_{ki}) \quad (6)$$

Deze vergelijking kan worden geïntegreerd bij constante waarde van de intensieve systeem parameters T, P, γ , μ_k en f tot:

$$E = TS + \sum_{k=1}^n \mu_k m_k - PV + \gamma O + fl + \sum_{ik} m_k \psi_{ki}$$

of (met weglaten van de term fl)

$$E = TS + \sum_{k=1}^n \bar{\mu}_k m_k - PV + \gamma O \quad (7)$$

Voor het te behandelen bodem - water systeem wordt vgl.(6), met (5) en (3) en weglaten van de term fdl, nu:

$$dE = TdS + \sum_{k=1}^n \bar{\mu}_k dm_k - PdV + \gamma dO + mgdh + \sum_{k=1}^n m_k z_k d\phi \quad (8)$$

waarin $m = \sum_{k=1}^n m_k$ en waardoor vgl.(2) wordt

$$\bar{\mu}_k = \left(\frac{\partial E}{\partial m_k} \right)_{S, m^k, V, O, h, \phi} \quad (9)$$

Vergelijking (8) zal als basis gebruikt worden voor de verdere ontwikkeling van de thermodynamica van het bodem - water systeem (hoofdstuk II.4).

Met het oog op de verbinding tussen de verschillende teksten en een eventuele ontwikkeling van de theorie voor een drie-fasig poreus systeem zijn een aantal aantekeningen en toevoegingen betreffende de bovenstaande tekst opgenomen in de appendices 1 t/m 4.

II.3 De thermodynamische potentiaal van de componenten

Invoering van de Gibbs vrije energie van het subsysteem, volgens

$G \equiv E + PV - TS - \gamma O$, leidt tot een alternatieve definitie van de thermodynamische potentiaal als de partiele specifieke Gibbs vrije energie (vgl.A1.2)

$$\bar{\mu}_k = \bar{G}_k = \left(\frac{\partial G}{\partial m_k} \right)_{T, m^k, P, \gamma, h, \phi} \quad (10)$$

Voor elk subsysteem kan nu de afhankelijkheid van $\bar{\mu}_k$ van de relevante systeemparameters formeel worden gespecificeerd met behulp van vgl.A1.2 als

$$d\bar{\mu}_k = \left(\frac{\partial \bar{\mu}_k}{\partial T} \right)_{P, m_j, h, \phi, \gamma} dT + \left(\frac{\partial \bar{\mu}_k}{\partial P} \right)_{T, m_j, h, \phi, \gamma} dP +$$

$$\begin{aligned}
 & + \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial \tilde{\mu}_k}{\partial m_j} \right)_{T,P,m^j,h,\phi,\gamma} dm_j + \left(\frac{\partial \tilde{\mu}_k}{\partial h} \right)_{T,P,m_j,\phi,\gamma} dh + \\
 & + \left(\frac{\partial \tilde{\mu}_k}{\partial \phi} \right)_{T,P,m_j,h,\gamma} d\phi + \left(\frac{\partial \tilde{\mu}_k}{\partial \gamma} \right)_{T,P,m_j,h,\phi} d\gamma \quad (11)
 \end{aligned}$$

Het aantal massa-afhankelijke termen van de intensieve grootheid $\tilde{\mu}_k$ is hierbij één minder dan dat van E of G, omdat de thermodynamische potentiaal slechts afhangt van de verhouding van de massa's van de aanwezige componenten, en niet van de totale massa. Dit komt tot uitdrukking door omwerking van vgl. (11) met behulp van de in appendix 3 afgeleide, algemene betrekking (A3.1)

$$\sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial \tilde{\mu}_k}{\partial m_j} \right) m_j^j dm_j = \sum_{j=1}^{n-1} \left(\frac{\partial \tilde{\mu}_k}{\partial w_j} \right) w_j^{j,n,m} dw_j + \left(\frac{\partial \tilde{\mu}_k}{\partial m} \right)_{w_j} dm \quad (12)$$

waarin $w_j = m_j/m$, en

$$\left(\frac{\partial \tilde{\mu}_k}{\partial m} \right)_{w_j, (T,P,h,\phi,\gamma)} = 0 \quad (13)$$

Hiermee wordt vgl.(11):

$$\begin{aligned}
 d\tilde{\mu}_k & = \left(\frac{\partial \tilde{\mu}_k}{\partial T} \right)_{P,w_j,m,h,\phi,\gamma} dT + \left(\frac{\partial \tilde{\mu}_k}{\partial P} \right)_{T,w_j,m,h,\phi,\gamma} dP + \\
 & + \sum_{j=1}^{n-1} \left(\frac{\partial \tilde{\mu}_k}{\partial w_j} \right)_{T,P,w_j^{j,n,m,h,\phi,\gamma}} dw_j + \left(\frac{\partial \tilde{\mu}_k}{\partial h} \right)_{T,P,w_j,m,\phi,\gamma} dh + \\
 & + \left(\frac{\partial \tilde{\mu}_k}{\partial \phi} \right)_{T,P,w_j,m,h,\gamma} d\phi + \left(\frac{\partial \tilde{\mu}_k}{\partial \gamma} \right)_{T,P,w_j,m,h,\phi} d\gamma \quad (14)
 \end{aligned}$$

Voor de toepassing van vgl.(14) zal men zich in de praktijk richten op een subsysteem waarvan de relevante parameters voor meting toegankelijk zijn. Aangezien nu $\tilde{\mu}_k$ bij evenwicht dezelfde waarde heeft in de verschillende fasen (cf. appendix 1), kiest men dan meestal een subsysteem in de (bulk) vloeistoffase, waarmee de laatste term van vgl.(14) verdwijnt.

Deze vergelijking kan worden omgewerkt tot (cf. appendix 5):

$$d\bar{\mu}_k = - \bar{S}_k dT + \bar{V}_k dP + \sum_{j=1}^{n-1} \left(\frac{\partial \bar{\mu}_k}{\partial w_j} \right)_{T,P,w^j,n,\Omega,h,\phi,\gamma} dw_j +$$

$$+ gdh + z_k d\phi + \left\{ - \left(\frac{\partial \theta}{\partial m_k} \right)_{T,P,\Omega^k,h,\phi,\gamma} d\gamma \right\} \quad (15)$$

waarin: \bar{S}_k = partiele specifieke entropie
 \bar{V}_k = partiele specifieke volume

Voor de behandeling van enige methoden om $\Delta\bar{\mu}_w$, het verschil tussen de onderhavige totale potentiaal van water en een standaard-potentiaal van water, te meten, wordt verwezen naar een artikel van Bolt & Groenevelt (ref. 4).

II.4 Thermodynamica van het bodem - water systeem

De ontwikkeling van de theorie, die in dit hoofdstuk voorkomt, is analoog aan de ontwikkeling van de "niet-evenwichtsthermodynamica" zoals die in de handboeken (de Groot & Mazur, Katchalsky & Curran, e.a.) wordt behandeld.

Uitgangspunt is de "evenwichtsformule" van Gibbs voor een massaelement. Aangenomen wordt dan dat deze formule "remains valid for a mass element followed along its centre of gravity motion. This hypothesis of "local" equilibrium can, from a macroscopic point of view, only be justified by virtue of the validity of the conclusions derived from it. For special microscopic models it can indeed be shown that the relation is valid for deviations from equilibrium which are not "too large"." (de Groot & Mazur p.23). In het onderstaande zal worden aangetoond dat deze aanname identiek is met de aanname dat de formule geldig blijft wanneer de locale (i.e. absolute) tijd afgeleiden genomen worden van de betreffende extensieve variabelen uitgedrukt per volume-eenheid.

Vervolgens wordt op elk van de termen (tijdafgeleiden van specifieke extensieve variabelen of van dichtheden) van deze formule de behoudswet toegepast. Daardoor ontstaat een formule voor de entropieproduktie of, meer bruikbaar, voor de energiedissipatie. Deze formule blijkt dan (voor veruit het belangrijkste gedeelte) te bestaan uit de som van een aantal

produkten van een "flux" en een "kracht". De bruikbaarheid van dit resultaat ligt in de aanname dat iedere flux een homogene lineaire functie is van elke kracht, waarbij de fluxen onderling en de krachten onderling onafhankelijk moeten zijn en in het feit dat dan de matrix van coëfficiënten, volgens het Onsager reciprociteits-principe, symmetrisch is. Vervolgens blijkt het mogelijk herrangschikking uit te voeren, waardoor produkten van andere fluxen en krachten ontstaan, terwijl dan opnieuw de matrix van coëfficiënten symmetrisch is. Voorwaarde voor deze herrangschikking is uiteraard dat de waarde voor de totale energiedissipatie niet verandert en weer voldaan is aan de eis van onafhankelijkheid van de fluxen onderling en de krachten onderling, terwijl voor sommige gevallen speciale transformatie-voorwaarden worden gesteld (de Groot & Mazur p. 79, Fitts p. 37 - 39). Op deze gang van zaken wordt fundamentele kritiek uitgeoefend door Truesdell. Hierop wordt nader ingegaan in appendix 6.

De gezochte herformulering van vgl.(8) in termen van specifieke grootheden of dichtheden wordt verkregen door vgl.(8) respektievelijk te delen door m en V en vgl.(7) in te vullen, zodat dan geldt voor elk subsysteem:

$$de = Tds - Pdv + \sum_{k=1}^n \tilde{u}_k dw_k + \gamma do + gdh + \sum_{k=1}^n w_k z_k d\phi \quad (16)$$

en

$$dpe = Tdps + \sum_{k=1}^n \tilde{u}_k dp_k + \gamma dpo + \rho gdh + \sum_{k=1}^n \rho_k z_k d\phi \quad (17)$$

waarin:

$$\nu^{-1} = \rho = m/V = \sum_{k=1}^n \rho_k, \quad \rho_e = E/V = \sum_{k=1}^n \rho_k \bar{E}_k,$$

$$\rho_s = S/V = \sum_{k=1}^n \rho_k \bar{S}_k, \quad \rho_o = O/V.$$

Schrijft men nu vgl.(16) uit in barycentrische tijd-afgeleiden (i.e. "following the mean motion") en vgl.(17) in locale tijd-afgeleiden, dan ontstaan twee identieke vergelijkingen, hetgeen blijkt door gebruik te maken van de vgl.n.(7) en (A4.5) en van

$$\rho \frac{da}{dt} = \frac{\partial a \rho}{\partial t} + \nabla \cdot a \rho v \quad (18)$$

waarin a een willekeurige scalar is en van

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \quad (19)$$

Als uitgangsvergelijking wordt nu gekozen (gebruik makend van de eigenschap van conservatieve krachtvelden, d.w.z. $\partial\psi/\partial t = 0$):

$$\frac{\partial \rho e}{\partial t} = T \frac{\partial \rho s}{\partial t} + \sum_{k=1}^n \tilde{\mu}_k \frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \gamma \frac{\partial \rho o}{\partial t} \quad (20)$$

waaruit de laatste term verdwijnt indien voor het gekozen volume de grootte van de grensvlakken tussen de fasen met de tijd niet verandert (dit is o.a. het geval bij stationaire, verzadigde en onverzadigde stroming).

Vgl.(20), zonder de laatste term, kan na invullen van de conserveringsvergelijking voor elk van de termen en na enig rangschikken geschreven worden als (cf. Groenevelt & Bolt, ref. 15, vgl.(10) en Meixner & Reik p. 423 vgl. (5.6)):

$$T\sigma = - j_q \cdot \frac{\nabla T}{T} - \sum_{k=1}^n j_k \cdot (\nabla \tilde{\mu}_k)_T - \nabla \cdot \tau \cdot \mathbf{v} - \mathbf{v} \cdot \mathbf{A} \quad (21)$$

waarin:

$T\sigma$ = energiedissipatie per cm^3 per seconde

j_q = calorische warmte-flux

j_k = flux van komponent k

$(\nabla \tilde{\mu}_k)_T = \nabla \tilde{\mu}_k$ zonder het temperatuur-afhankelijke deel

τ = viskeuze spannings-tensor

\mathbf{v} = barycentrische snelheid

\mathbf{A} = versnellingskracht per cm^3 volgens

$$\mathbf{A} \equiv \rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = - \nabla P - \nabla \cdot \tau - \sum_k \rho_k \nabla \psi_k \quad (22)$$

In vgl.(21) is de "kinetische energie van diffusie" buiten beschouwing gelaten. De betekenis hiervan wordt nader toegelicht in appendix 7.

De energiedissipatie, die met een proces gepaard gaat, is een zelfstandige grootheid, terwijl de uitdrukking die daarvoor wordt opgesteld afhankelijk is van de gekozen constitutieve vergelijkingen (cf. Truesdell, ref. 33). Het vóórkomen in die uitdrukking van een term, die geen produkt is van een flux en een kracht, b.v. $\nabla \cdot \tau \cdot \mathbf{v}$, is dan ook geen structurele merkwaardigheid.

Het is van belang hier op te merken dat vgl.(21) één der vele vormen is waarin de energie-dissipatie kan worden uitgedrukt; de gezochte gebruiksmogelijkheid bepaalt hierbij welke combinaties van fluxen en bijbehorende krachten het meest convenient is, uiteraard binnen het raam van de gestelde eis van onafhankelijkheid van de fluxen onderling en de krachten onderling. In feite komt dit neer op de eis dat alle processen welke tot energie-dissipatie aanleiding geven volledig en zonder overlapping opgenomen zijn in de vergelijking voor de energiedissipatie. Zoals hieronder zal worden aangetoond is de hier gekozen vorm van vgl.(21) convenient met het oog op de alsnog uit te voeren integratie-procedure, waarbij de hier beschreven locale ("punt")fluxen worden omgezet in macroscopische (d.w.z. meetbare) fluxen.

Voorzover men zich een voorstelling wenst te maken van de aard van de locale dissipatieve processen is in feite vgl.(21) niet de meest aantrekkelijke vorm. Zo kan men direct aantonen dat voor isotherm transport van een éénkomponentige vloeistoffase door een poreus medium onder invloed van een drukgradient (horizontaal watertransport in de bodem) de dan resterende termen:

$$T\sigma = - j_w \cdot (\nabla \bar{\mu}_w)_T - v \cdot A - \nabla \cdot \tau \cdot v$$

met behulp van de Navier-Stokes vergelijking (22) en vgl.(15) kunnen worden omgezet in:

$$T\sigma = - v \cdot \nabla P + v \cdot \nabla P + v \cdot \nabla \cdot \tau - \nabla \cdot \tau \cdot v = - \tau : \nabla v \quad (23)$$

Zoals te verwachten viel blijkt dat in dit geval de entropieproduktie alleen wordt veroorzaakt door de energiedissipatie van de viskeuze stroming. Op dezelfde wijze kan men aantonen dat voor een meercomponenten systeem deze term blijft gehandhaafd, maar dan dient te worden aangevuld met de energie-dissipatie tengevolge van diffusieverschijnselen. De vergelijking voor de energie-dissipatie, die dan ontstaat (cf. Groenevelt en Bolt, ref. 15, vgl.(11))lijkt aantrekkelijk in verband met een mogelijke toepassing van het z.g. Curie-principe, maar ten gevolge van de integratie, die onvermijdelijk is om te komen tot macroscopische fluxen, verliezen alle termen van de vergelijking voor de "punt"-energiedissipatie hun tensoriële karakter, waardoor het Curie-principe geen toepassingsmogelijkheden(meer)biedt bij een geïntegreerde uitdrukking voor de energiedissipatie.

Het effect van integratie op de termen van vgl.(23) is in appendix 8 gedemonstreerd aan de hand van twee "modelstromingen". Hierbij blijkt de term $\nabla \cdot \tau \cdot v$ door integratie te verdwijnen, dan wel verwaarloosbaar klein te worden. Hierdoor wordt de geïntegreerde waarde van $-\tau : \nabla v$ gelijk aan de geïntegreerde waarde van $v \cdot \nabla \cdot \tau$ en bij mechanisch evenwicht ($A = 0$) aan de geïntegreerde waarde van $-v \cdot \nabla P$.

De bruikbaarheid van de gekozen vorm van de uitdrukking voor de energiedissipatie (vgl.(21)) is nu gelegen in het feit dat ook voor systemen van gecompliceerde geometrie de integralen van $v \cdot A$ en $\nabla \cdot \tau \cdot v$ wel te schatten zijn en daarbij meestal ongeveer gelijk aan nul blijken te zijn. Zo kan men aantonen (cf. Groenevelt en Bolt, ref. 15) op statistische gronden, dat voor stationaire stroming in een homogeen poreus medium met een constant vochtgehalte de beide termen door integratie gelijk worden aan nul. Elders (cf. Groenevelt, ref. 14) werd de grootte van deze geïntegreerde termen geschat voor stroming in een niet-homogeen medium. Hieruit kon worden geconcludeerd dat deze termen voor alle praktische bodem-fysische gevallen van stationaire stroming, te verwaarlozen zijn ; d.w.z. dat voor stationaire stroming praktisch steeds macroscopisch mechanisch evenwicht heerst en dat de netto uitstroming van viskeuze spanningsenergie verwaarloosbaar is.

Uit het bovenstaande en uit hetgeen in appendix 8 is opgenomen kan iets worden gezegd over de achtergronden van de vergelijkingen van Darcy en Poiseuille: pas wanneer voor een systeem geldt dat er geen macroscopische barycentrische versnelling en geen netto uitstroming van viskeuze spanningsenergie optreedt, bestaat er mogelijkwerwijs een lineair verband tussen de macroscopische flux en de macroscopische drukgradient. Op zichzelf geeft de Navier-Stokes vergelijking geen aanleiding tot de veronderstelling van een dergelijk lineair verband.

In het artikel van Groenevelt en Bolt (ref. 15) is voorts de integratie van de andere termen van vgl.(21) uitgevoerd. Het resultaat daarvan luidt:

$$T\sigma = - \frac{j'_q}{T} \Delta T / \Delta x - \sum_{k=1}^n j'_k (\Delta \bar{u}_k)_T / \Delta x \quad (24)$$

waarin j'_q = calorische warmteflux, uitgedrukt per cm^2 van het poreuze medium

j'_k = filterflux van component k

ΔT = het verschil over de afstand Δx van T, de gemiddelde temperatuur op het vlak $\Delta y \Delta z$, dat loodrecht op de macroscopische stroomrichting ligt.

$(\Delta \bar{\mu}_k)_T$ = het verschil over de afstand Δx van $\bar{\mu}_k$, de gemiddelde totale potentiaal op het vlak $\Delta y \Delta z$, uitgezonderd het gedeelte van het verschil, dat een gevolg is van het temperatuurverschil.

Δx = lengte van het volume waarover geïntegreerd is, waarbij x samenvalt met de macroscopische stroomrichting.

Ter vermijding van misverstand wordt er hier uitdrukkelijk op gewezen dat vanaf vgl.(24) de symbolen j en T "macroscopische" grootheden voorstellen, d.w.z. dat een middelingsprocedure over een oppervlak dan wel over een volume is toegepast (cf. Groenevelt & Bolt, ref. 15).

De volgende stap is het omrekenen en herrangschikken van de fluxen en krachten tot een zodanige vorm, dat zij zo goed mogelijk meetbaar en herkenbaar worden. Hierbij moet de entropieproduktie uiteraard weer "compleet" blijven en niet "overcompleet" worden. Bij deze omrekening worden dan tegelijk de in het uiteindelijk resultaat voorkomende fluxen en krachten gedefinieerd. Zo blijkt dat in het speciale geval waarbij slechts één zout aanwezig is in het systeem, de fluxen van water en de beide ionen kunnen worden gehergroepeerd in de drie convenient meetbare fluxen, de flux van de oplossing, de diffusieflux van het zout ten opzichte van het oplosmiddel plus een ladingsflux. Een dergelijke omrekening is uitgeschreven in hoofdstuk 4 van het artikel van Groenevelt & Bolt (ref. 15) met als uiteindelijk resultaat:

$$T\sigma\Delta x = - \frac{j_q}{T} \Delta T - j^V \Delta P^\dagger - j^D_{\Phi_w} \Delta \pi - I \Delta E \quad (25)$$

waarin

$\Delta P^\dagger = \Delta P + \rho \Delta \psi$, het verschil in waarde van de "hydraulische" druk op het uittreevlak en het intreevlak van het volume waarover geïntegreerd is, beide loodrecht op de macroscopische stroomrichting.

$\Delta \pi = - \Delta \mu_w^c / \bar{V}_w$, het verschil in waarde van de osmotische druk op het uittreevlak en het intreevlak.

$\Delta E = - M^+ (\Delta \bar{\mu}^+)_{\text{T}} / F$, het verschil in elektrische potentiaal op het uittree- en het intreevlak, gemeten met elektroden, die reversibel zijn voor de kationen van het systeem

$j^V = j_w \bar{V}_w + j_s \bar{V}_s$, de volumeflux uitgedrukt als een lineaire snelheid.

$j^D = j_s / \rho_s - j_w / \rho_w$, de diffusieflux uitgedrukt als een lineaire snelheid.

$I = F (z^+ j^+ / M^+ - z^- j^- / M^-)$, de elektrische stroom.

$\phi = \rho_w \bar{V}_w \approx 1$, de volumefractie van water.

M^+ = het molecuulgewicht van de kationen.

F = Faraday constante.

z = waardigheid

Werd vgl.(25) opgesteld voor een oplossing van één zout in water, waarbij de kationen van het zout van dezelfde soort zijn als de tegenionen van de dubbel- laag, voor multiple ionen systemen is deze eenvoudige weergave uiteraard niet mogelijk. In dat geval dient minstens $\Delta \pi$ te worden uiteengelegd in de gradienten van de chemische potentialen van de aanwezige zouten.

Vgl.(25) is zeer geschikt voor bodemfysisch gebruik. De entropieproductie blijkt veroorzaakt te worden door vier typen van irreversibele processen:

1. warmteflux onder invloed van een temperatuurgradient
2. een volumeflux onder invloed van een drukgradient
3. een diffusieflux onder invloed van een osmotische drukgradient
4. een ladingsflux onder invloed van een elektrische potentiaal gradient.

In het volgende hoofdstuk zullen de verbanden tussen de fluxen en de verschillende krachten, die in vgl.(25) voorkomen, worden besproken.

Appendices

Appendix 1: Het constant zijn van $\bar{\mu}_k$ bij evenwicht.

Door invoeren van G , de Gibbs vrije energie volgens

$$G \equiv E - TS + PV - \gamma O \tag{A1.1}$$

gaat vgl.(8) over in

$$dG = - SdT + \sum_{k=1}^n \bar{\mu}_k dm_k + VdP - Od\gamma + mgdh + \sum_{k=1}^n m_k z_k d\phi \quad (A1.2)$$

Voor wat de term $- Od\gamma$ betreft is deze vergelijking in overeenstemming met Guggenheim p. 49 (1.54.10), maar niet met Babcock p. 447 (1-203) en Bolt & Frissel p. 64 (4.1), hetgeen veroorzaakt wordt door een verschil in keuze van G .

Met behulp van vgl. (A1.2) is het mogelijk iets naders te zeggen over de evenwichtstoestand van een "gesloten" macrosysteem. Wanneer het macrosysteem in evenwicht is, en zich dus op een vaststaande plaats in de conservatieve krachtvelden bevindt, geldt voor het macrosysteem:

$$dG_{P,T,\gamma} = 0.$$

Men denkt zich het macrosysteem opgebouwd uit een groot aantal subsystemen, zoals die in het voorgaande zijn gedefinieerd. Wanneer nu voor alle subsystemen T, P, h, ϕ en γ gefixeerd zijn is

$$\bar{\Sigma} \sum_{k=1}^n \bar{\mu}_k dm_k = 0$$

waarin $\bar{\Sigma}$ = sommatie over alle subsystemen.

Aangezien voorts $\bar{\Sigma} dm_k = 0$ en verder alle dm_k 's onafhankelijk van elkaar zijn, kan worden geconcludeerd dat voorzover transport van een bepaalde komponent k tussen subsystemen mogelijk is, de waarde van $\bar{\mu}_k$ voor al deze subsystemen gelijk is. Wanneer een komponent (j) zich niet van het éne subsysteem (α) naar het andere (β) kan verplaatsen, b.v. door de aanwezigheid van een semi-permeabele wand, zal in het algemeen gelden

$\bar{\mu}_j^\alpha = \bar{\mu}_j^\beta$. De gelijkheid $\bar{\mu}_i^\alpha = \bar{\mu}_i^\beta$ (bij evenwicht) wordt dan slechts bereikt wanneer $P^\alpha \neq P^\beta$ (cf. Guggenheim p. 41 (1.46.2)).

Zoals uit het voorgaande blijkt is het voor evenwicht noodzakelijk, dat de $\bar{\mu}$ -waarde van de componenten, welke zich door het gehele systeem kunnen verplaatsen, in alle subsystemen gelijk is. Daarnaast geldt voor evenwicht dan nog de voorwaarde dat de temperatuur gelijk is in alle subsystemen, zulks in tegenstelling tot b.v. de druk en de potentiaal in externe krachtvelden, die wel onafhankelijk zijn van de positie binnen het subsysteem, doch niet gelijk behoeven te zijn voor de verschillende subsystemen. In dit verband wordt nog met nadruk op het feit gewezen dat de bovenstaande stelling, i.e. "gelijkheid van de $\bar{\mu}_k$ -waarde van verplaatsbare componenten bij evenwicht" niet omkeerbaar is. Zoals in hoofdstuk III zal worden aangetoond kan bij gelijke waarden van $\bar{\mu}_k$ in twee "verbonden" systemen wel degelijk transport van k tussen deze systemen optreden.

Appendix 2: Over vergelijking (8)

De laatste drie termen van vgl.(8) ontbreken in het artikel van Groenevelt & Bolt (ref. 15 p. 360 (vgl.1)). Dit had de volgende redenen: zowel het zwaartekrachtsveld als het elektrostatische veld worden conservatief geacht te zijn, d.w.z. $\partial\psi/\partial t = 0$ (cf. Groot & Mazur p. 15 vgl.20). Hierdoor zouden de laatste twee termen van vgl.(8) in het genoemde artikel p. 360 (vgl.3) toch verdwenen zijn.

Het opnemen van de twee laatste termen in vgl.(8) leidt onomwonden tot de juiste uitspraak over $d\bar{\mu}_k$ (zie appendix 4).

Het subsysteem is in het genoemde artikel zodanig gekozen, dat het geheel in de vloeistoffase ligt (geen van de begrenzingen van het subsysteem vormt een faseovergang), waardoor $\gamma = 0$ dus $\gamma d0 = 0$. De ter plaatste heersende druk is dus steeds de "bulk" druk, de druk in het inwendige van de vloeistoffase ter plaatse van het subsysteem. Ligt het subsysteem evenwel in de grenslaag, die de overgang tussen twee fasen vormt, dan dient de term $\gamma d0$ te worden toegevoegd (cf. Guggenheim p. 48 (1.52.2) en p. 53 (1.57.4)).

Appendix 3: Verband tussen de "massa"- en de "concentratie"-afhankelijke uitdrukking voor een thermodynamische grootheid

In het algemeen kan bewezen worden dat voor een thermodynamische grootheid B geldt:

$$\sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial B}{\partial m_k} \right) \frac{dm_k}{m^k} = \sum_{k=1}^{n-1} \left(\frac{\partial B}{\partial w_k} \right) w_k^{k,n,m} dw_k + \left(\frac{\partial B}{\partial m} \right) dm \quad (A3.1)$$

Bewijs: Tussen de twee n-tallen m_1, \dots, m_n en w_1, \dots, w_{n-1}, m bestaan de volgende relaties:

$$m_i = m w_i, \quad i = 1(1)n-1$$

$$m_n = m \left(1 - \sum_{k=1}^{n-1} w_k \right)$$

Voor de differentiaalën geldt dus $dm_i = m dw_i + w_i dm$, $i = 1(1)n-1$

$$dm_n = dm - m \sum_{k=1}^{n-1} dw_k - \left(\sum_{k=1}^{n-1} w_k \right) dm$$

Verder zij $B(m_1, \dots, m_n) = B^\dagger(w_1, \dots, w_{n-1}, m)$

dan is

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial B^\dagger}{\partial w_i} \right) w_i^{i,n,m} &= \left(\sum_{k=1}^n \frac{\partial B}{\partial m_k} \frac{\partial m_k}{\partial w_i} \right) w_i^{i,n,m} = \\ &= \sum_{k=1}^{n-1} \left(\frac{\partial B}{\partial m_k} \right) m \cdot \delta_{ik} - \frac{\partial B}{\partial m_n} m = \\ &= m \left(\frac{\partial B}{\partial m_i} - \frac{\partial B}{\partial m_n} \right), \quad i = 1(1)n-1 \end{aligned}$$

waarin δ_{ik} = de Kronecker delta

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial B^\dagger}{\partial m} \right) &= \sum_{k=1}^n \frac{\partial B}{\partial m_k} \cdot \frac{\partial m_k}{\partial m} = \\ &= \sum_{k=1}^{n-1} \frac{\partial B}{\partial m_k} w_k + \frac{\partial B}{\partial m_n} \left(1 - \sum_{k=1}^{n-1} w_k \right) \end{aligned}$$

Hieruit volgt:

$$\begin{aligned}
 dB^{\dagger} &= \sum_{i=1}^{n-1} \frac{\partial B^{\dagger}}{\partial w_i} dw_i + \frac{\partial B}{\partial m} dm = \\
 &= \sum_{i=1}^{n-1} \frac{\partial B}{\partial m_i} m dw_i - m \frac{\partial B}{\partial m_n} \sum_{i=1}^{n-1} dw_i + \sum_{i=1}^{n-1} \frac{\partial B}{\partial m_i} w_i dm + \frac{\partial B}{\partial m_n} (1 - \sum_{i=1}^{n-1} w_i) dm = \\
 &= \sum_{i=1}^{n-1} \frac{\partial B}{\partial m_i} dm_i + \frac{\partial B}{\partial m_n} dm_n = dB, \text{ q.e.d.}
 \end{aligned}$$

Appendix 4. Enkele thermostatische relaties

Combinatie van vgl.(7) en vgl.(A1.1) levert

$$G = \sum_{k=1}^n \bar{\mu}_k m_k \quad (\text{A4.1})$$

waaruit volgt

$$dG = \sum_{k=1}^n \bar{\mu}_k dm_k + \sum_{k=1}^n m_k d\bar{\mu}_k \quad (\text{A4.2})$$

Combinatie van vgl.(A4.2) en (A1.2) levert de Gibbs-Duhem relatie:

$$\sum_{k=1}^n m_k d\bar{\mu}_k = -SdT + VdP + mgdh + \sum_{k=1}^n m_k z_k d\phi - Ody \quad (\text{A4.3})$$

Deze vergelijking is van toepassing op een homogeen subsysteem, waarbij uiteraard de laatste term niet aanwezig is voor een subsysteem gelegen in een bulkfase.

Enkele andere vormen van de Gibbs-Duhem relatie ontstaan door:

a. vgl.(A4.3) te delen door m:

$$\sum_{k=1}^n w_k d\bar{\mu}_k = -sdT + vdP + gdh + \sum_{k=1}^n w_k z_k d\phi + - ody \quad (\text{A4.4})$$

waarin $s = S/m$, $v = V/m$ en $o = O/m$

b. vgl.(A4.3) te delen door V:

$$\sum_{k=1}^n \rho_k d\bar{\mu}_k = -\rho s dT + dP + \rho g dh + \sum_{k=1}^n \rho_k z_k d\phi - \rho \delta y \quad (\text{A4.5})$$

waarin $\rho_k \equiv m_k/V$

c. invullen van $d\bar{\mu}_k = d\mu_k + gdh + z_k d\phi$ (A4.6)

in vgl.(A4.3)

$$\sum_{k=1}^n m_k d\mu_k = -SdT + VdP - Ody \quad (\text{A4.7})$$

d. invullen van vgl.(A4.6) in vgl.(A4.4)

$$\sum_{k=1}^n w_k d\mu_k = -s dT + v dP - o dy \quad (\text{A4.8})$$

e. invullen van vgl.(A4.6) in vgl.(A4.5)

$$\sum_{k=1}^n \rho_k d\mu_k = -\rho s dT + dP - \rho \delta y \quad (\text{A4.9})$$

Definieert men de specifieke Gibbs vrije energie volgens:

$$g \equiv G/m = \sum_{k=1}^n \bar{\mu}_k w_k \quad (\text{A4.10})$$

dan vindt men met behulp van vgl.(A4.4)

$$dg = -s dT + v dP + \sum_{k=1}^n \bar{\mu}_k dw_k + gdh + \sum_{k=1}^n w_k z_k d\phi - o dy \quad (\text{A4.11})$$

Met behulp van

$$\sum_{k=1}^n dw_k = 0 \quad (\text{A4.12})$$

kan (niet noodzakelijk!) vgl.(A4.11) ook geschreven worden als:

$$dg = -s dT + v dP + \sum_{k=1}^{n-1} (\bar{\mu}_k - \bar{\mu}_n) dw_k + gdh + \sum_{k=1}^n w_k z_k d\phi - o dy \quad (\text{A4.13})$$

Deze vergelijking geeft aanleiding tot het definiëren van het verschil van de thermodynamische potentiaal van de componenten k en n:

$$\bar{u}_k - \bar{u}_n \equiv \left(\frac{\partial g}{\partial w_k} \right)_{T,P,w^{k,n},h,\phi,\gamma} \quad (\text{A4.14})$$

(cf. Groot & Mazur p. 458 (15)).

Vgl.(A4.11) geeft geen aanleiding tot het definiëren van \bar{u}_k , aangezien

$$\left(\frac{\partial g}{\partial w_k} \right)_{\dots, w^k, \dots}$$

een onmogelijkheid is.

Een dergelijke definitie wordt genoemd door Truesdell & Toupin p. 636 (255.2). Een zodanig gedefinieerde potentiaal wordt echter niet gebruikt door de Groot & Mazur, noch door de schrijver. De door Truesdell en Toupin genoemde procedure om (n-1) concentratie-afhankelijke termen te krijgen werd gevolgd om te komen tot de definitie in vgl.(A4.14). De bovengenoemde onmogelijkheid doet zich ook voor bij Truesdell & Toupin p. 648 (260.10). Door de Groot & Mazur en door de schrijver worden de potentialen gedefinieerd naar de idee van Gibbs, zoals weergegeven in Truesdell & Toupin p. 649 (260.11). Desondanks is de waarde van de serie concentratie-afhankelijke termen, zoals die voorkomt in vgl. (A4.11), correct, hetgeen duidelijk blijkt uit Truesdell en Toupin p. 649 (260.16).

De vergelijkingen voor de Gibbs vrije energie dichtheid:

$$\rho g \equiv G/V = \sum_{k=1}^n \bar{u}_k \rho_k \quad (\text{A4.15})$$

luiden:

$$d\rho g = -\rho s dT + dP + \sum_{k=1}^n \bar{u}_k d\rho_k + \rho g dh + \sum_{k=1}^n \rho_k z_k d\phi - \rho dy \quad (\text{A4.16})$$

waaruit volgt:

$$\left(\frac{\partial \rho g}{\partial \rho_k} \right)_{T,P,\rho^k,h,\phi,\gamma} = \bar{u}_k \quad (\text{A4.17})$$

en, met behulp van

$$\sum_{k=1}^n d\rho_k = d\rho \quad (\text{A4.18})$$

$$d\rho g = -\rho s dT + dP + \sum_{k=1}^{n-1} (\bar{\mu}_k - \bar{\mu}_n) d\rho_k + \bar{\mu}_n d\rho + \rho g dh + \sum_{k=1}^n \rho_k z_k d\phi - \rho dy \quad (A4.19)$$

waaruit volgen:

$$\bar{\mu}_k - \bar{\mu}_n = \left(\frac{\partial \rho g}{\partial \rho_k} \right)_{T, P, \rho, \rho^k, n, h, \phi, \gamma} \quad (A4.20)$$

en

$$\bar{\mu}_n = \left(\frac{\partial \rho g}{\partial \rho} \right)_{T, P, \rho^n, h, \phi, \gamma} \quad (A4.21)$$

Appendix 5: Enkele bruikbare uitdrukkingen voor $d\bar{\mu}_k$

De vgl.n. (14) en (15) bevatten naast de T, P, h, ϕ en γ -termen, (n-1) concentratie-afhankelijke termen (cf. de Groot & Mazur p. 274 vgl. (211)); ten onrechte schrijft Voronin, p. 1743 vgl. (12), in navolging van Bolt & Frissel (p. 61) dat differentiatie moet worden uitgevoerd naar alle (n) componenten).

In analogie met vgl. (10) worden de partiële specifieke entropie en het partiële specifieke volume van component k in een subsysteem gedefinieerd als:

$$\bar{S}_k \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial m_k} \right)_{T, P, m^k, h, \phi, \gamma} \quad (A5.1)$$

$$\bar{V}_k \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial m_k} \right)_{T, P, m^k, h, \phi, \gamma} \quad (A5.2)$$

Met behulp van vgl. (10) en vgl. (A1.2) kunnen nu de volgende omzettingen worden uitgevoerd (cf. de Cauchy-regel voor totale differentiaal):

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \bar{\mu}_k}{\partial T} \right)_{P, w_j, h, \phi, \gamma, m} &= \left(\frac{\partial \bar{\mu}_k}{\partial T} \right)_{P, m_k, h, \phi, \gamma} = \\ &= \left(\frac{\partial (\partial G / \partial m_k)}{\partial T} \right)_{P, T, m^k, h, \phi, \gamma} = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \left(\frac{\partial \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, m^k, h, \phi, \gamma}}{\partial m_k} \right)_{P, T, m^k, h, \phi, \gamma} = \\
 &= - \left(\frac{\partial S}{\partial m_k} \right)_{P, T, m^k, h, \phi, \gamma} = - \bar{S}_k \quad (A5.3)
 \end{aligned}$$

evenzo:

$$\left(\frac{\partial \bar{\mu}_k}{\partial P} \right)_{T, w_j, h, \phi, \gamma, m} = \bar{V}_k \quad (A5.4)$$

$$\left(\frac{\partial \bar{\mu}_k}{\partial h} \right)_{T, P, w_j, \phi, \gamma, m} = g \quad (A5.5)$$

$$\left(\frac{\partial \bar{\mu}_k}{\partial \phi} \right)_{T, P, w_j, h, \gamma, m} = z_k \quad (A5.6)$$

$$\left(\frac{\partial \bar{\mu}_k}{\partial \gamma} \right)_{T, P, w_j, h, \phi, m} = - \left(\frac{\partial O}{\partial m_k} \right)_{P, T, m^k, h, \phi, \gamma} \equiv - \bar{O}_k \quad (A5.7)$$

Invullen van vgl.(A5.3) t/m (A5.7) in vgl.(14) levert vgl.(15).

Soms is het wenselijk het massa-afhankelijke stuk van $d\bar{\mu}_k$ uit te drukken als funktie van de dichtheden ρ_k of als een gecombineerde funktie van dichtheden en concentraties:

$$(d\bar{\mu}_k)_{T, P, h, \phi, \gamma} = \sum_{j=1}^{n-1} \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial \rho_j} \right)_{T, P, \rho^j, n, h, \phi, \gamma} d\rho_j \quad (A5.8)$$

(cf. Fitts, ref. 9 , p.79 vgl.(8-2)).

of:

$$(d\bar{\mu}_k)_{T, P, h, \phi, \gamma} = \sum_{j=1}^{n-1} \left(\rho \frac{\partial \mu_k}{\partial \rho_j} + \rho (\bar{V}_n - \bar{V}_j) \sum_{r=1}^{n-1} \rho_r \frac{\partial \mu_k}{\partial \rho_r} \right) dw_j \quad (A5.9)$$

(gebruik Fitts p.86 vgl.(8-39) of p.89 vgl.(8-56)).

Appendix 6: Truesdell's kritiek op de irreversibele thermodynamica

Truesdell (ref. 32) heeft fundamentele kritiek op de handelwijze in de irreversibele thermodynamica. Hij gaat direkt uit van de dissipatie ongelijkheid (ref. 32, vgl.8). Wanneer dan de "zeer bijzondere constitutieve vergelijking" gekozen wordt, waarbij de

"work storage is thought of as being purely mechanical and also linear and "homogeneous in the velocities \dot{Y}_a

" $W = - \sum \tilde{\omega}_a \dot{Y}_a$ (zijn vgl.12) " ,

$$\text{b.v. } W = - P \frac{dV}{dt} + \sum \tilde{\mu}_k \frac{dm_k}{dt} ,$$

dan zijn er, zo stelt hij, geen irreversibele processen (cf. ref. 32 p. 381 & p. 382).

Wanneer vervolgens de bovengenoemde constitutieve vergelijking enigszins wordt gegeneraliseerd, zodat

"we include the effect of "linear friction" ", waardoor "the work storage W "is taken as a quadratic instead of a linear function of the parameter rates " \dot{Y}_a :

$$"W = - \sum_{a=1}^k \tilde{\omega}_a \dot{Y}_a - \sum_{a,b=1}^k \tilde{\omega}_{ab} \dot{Y}_a \dot{Y}_b" \quad (\text{zijn vgl.16}),$$

dan moet de energiedissipatie gegeven zijn door

$$T\sigma = - \sum_{a,b=1}^k \tilde{\omega}_{ab} \dot{Y}_a \dot{Y}_b \quad (\text{zijn vgl.24})$$

De vorm van deze uitdrukking voor de energiedissipatie is dus

$$T\sigma = \tilde{\omega}_{11} F_1^2 + \tilde{\omega}_{12} F_1 F_2 + \tilde{\omega}_{21} F_2 F_1 + \tilde{\omega}_{22} F_2^2 \quad (\text{A6.1})$$

Zo komt de Rayleigh dissipatie tevoorschijn als

$$T\sigma = 2\eta(\text{Grad } v)^S : (\text{Grad } v)^S + \eta_v(\text{div } v)^2$$

en niet in de vorm

$T\sigma = - \tau : \text{Grad } v$, terwijl dit bij de Groot & Mazur in omgekeerde volgorde het geval is.

Truesdell heeft er weinig behoefte aan de coefficient $\bar{\omega}$ ($= \bar{\omega}_{12} + \bar{\omega}_{21}$) voor de term $F_1 F_2$ op te splitsen in twee gelijke delen: "We might as well set $\bar{\omega}_{12} = \bar{\omega}_{21}$, although if we do not wish to, we do not have to. That symmetry or lack of symmetry of the coefficients $\bar{\omega}_{ab}$ is empty in terms of energy and entropy calculations has been remarked many times" (p.385). Bij simultane transportprocessen is het evenwel van groot belang dat de kruiscoefficienten gelijk zijn. Dit levert een verificatiemogelijkheid bij de metingen of een beperking van het aantal noodzakelijke metingen. Komt de energiedissipatievergelijking dus te voorschijn in de vorm

$$T\sigma = \sum_{i=1}^n j_i F_i$$

en doet men de aanname (zie hoofdstuk III):

$$j_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} F_k, \text{ waarbij dan uit additionele beschouwingen volgt}$$

$$L_{ik} = L_{ki} \text{ (zie hoofdstuk III),}$$

dan ontstaat langs deze weg een uitdrukking voor $T\sigma$, die identiek is met vgl.(A6.1) waarin de coefficient $\bar{\omega}$ bestaat uit twee gelijke delen L_{ik} en L_{ki} .

Na transformatie gelden voor de nieuwe coefficienten $\bar{\omega}_{ab}^{\dagger}$ (ref. 32 p.385) soortgelijke beschouwingen.

Appendix 7: De "kinetische energie van diffusie"

Bij de ontwikkeling van vgl.(21) is gebruik gemaakt van

$$\frac{\partial \rho e}{\partial t} = - \nabla \cdot j_e - v \cdot A \quad (A7.1)$$

waarin j_e de totale statische energie flux is. In een meer verfijnde vorm ziet deze vergelijking er voor een mengsel uit als:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho e}{\partial t} &= - \nabla \cdot j_e - \sum_{k=1}^n \frac{d \frac{1}{2} \rho_k v_k^2}{dt} = \\ &= - \nabla \cdot j_e - v \cdot A - \sum_{k=1}^n \frac{d \frac{1}{2} \rho_k (v_k - v)^2}{dt} \end{aligned} \quad (A7.2)$$

waarin de laatste term de verandering van de kinetische energie van diffusie per volumeeenheid per tijdseenheid voorstelt.

Wanneer men deze verfijning in vgl.(21) in rekening brengt ontstaat:

$$T\sigma = - j_q \cdot \frac{\nabla T}{T} - \sum_{k=1}^n j_k \cdot (\nabla \pi_k) - \nabla \cdot T \cdot v - v \cdot A - \sum_{k=1}^n \frac{d \frac{1}{2} \rho_k (v_k - v)^2}{dt} \quad (A7.3)$$

Voor een éénfasig mengsel is de laatste term van vgl.(A7.3) zeker verwaarloosbaar.

Dit mag de plaats zijn voor het maken van enige opmerkingen over een artikel van Raats (ref. 30): "Development of equations describing transport of mass, momentum and energy in soils". Raats gaat hierbij uit van de continuum mechanica. Hij behandelt een driefasig systeem, waarbij iedere fase één komponent bevat. Evenals in dit proefschrift gebeurd is, splitst Raats de totale energie op in kinetische energie en "internal energy (p.11)", zodat de potentiële energie ook bij hem in de "internal energy" begrepen moet zijn. Na zijn vgl.(27) wordt de potentiële energie echter niet meer expliciet vermeld, zodat bij het vergelijken van de resultaten deze "soort" energie buiten beschouwing gelaten zal worden. Vanuit de mechanica komt Raats met een vergelijking voor de/dt (zijn vgl.31), die, na omzetting in de hier gebruikte notatie, luidt:

$$\rho \frac{de}{dt} + \sum_{n=1}^3 \frac{d \frac{1}{2} \rho_n (v_n - v)^2}{dt} = - \nabla \cdot J_q - P(\nabla \cdot v) - \tau : \nabla v$$

(cf. de Groot & Mazur, ref. 18 , p.18(36)),

waarin e = de energie per gram van een driefasig mengsel, uitgezonderd de kinetische energie, alsmede de "kinetische energie van diffusie".

J_q = barycentrische totale warmte flux.

Vanuit de thermodynamica komt Raats tot de uitdrukking voor de/dt (zijn vgl. 42), eveneens in vertaling:

$$\rho \frac{de}{dt} = \rho T \frac{ds}{dt} - \rho P \frac{dv}{dt} + \rho \sum_{n=1}^3 \mu_n \frac{dw_n}{dt} + \rho \gamma \frac{do}{dt}$$

Deze vergelijking is in overeenstemming met vgl.(16), behalve dat bij Raats in de laatste drie termen een ρ ontbreekt (cf. Truesdell & Toupin p.638 (255.15)).

Combinatie van deze vergelijkingen levert na enige omrekening (gebruik de Groot & Mazur p.13 (vgl.9 en 13), p.14(vgl.14) en p.18 (vgl.35 en 37)):

$$\rho \frac{ds}{dt} = - \nabla \cdot \left(\frac{J_q - \sum_{n=1}^n \mu_n J_n}{T} \right) - \frac{1}{T^2} J_q \cdot \nabla T - \frac{1}{T} \tau : \nabla v +$$

$$- \frac{1}{T} \sum_{n=1}^n J_n \left(T \nabla \cdot \frac{\mu_n}{T} + \frac{d(v_n - v)}{dt} \right) - \frac{\rho \gamma}{T} \frac{do}{dt}$$

waarin $J_n = \rho_n (v_n - v)$.

Hiermee bereikt Raats in feite een resultaat, dat, voorzover het de termen van belang betreft, identiek is met de vergelijking van de Groot & Mazur p.29 (vgl.39), zodat dus zijn eerste "observation", betreffende het verwaarlozen van de "kinetische energie van diffusie" door de irreversibele thermodynamica, onterecht is. De verwaarlozing van deze term door de Groot & Mazur en door de schrijver voor de behandeling van een éénfasig systeem is weloverwogen en geen fundamentele onvolkomenheid van de irreversibele thermodynamica.

Wat betreft de tweede en derde "observation" kan gezegd worden dat Raats niet de enige is die kritiek heeft op de afleidingen van Taylor & Cary. Zijn vierde en laatste opmerking betreft de "inhoud" van de entropieproduktie, σ . Hierover bestaat inderdaad verschil van mening tussen Raats (zijn vgl. 44) en de Groot & Mazur (p.22 vgl.(12)). Dit verschil wordt veroorzaakt door het feit dat Raats ten onrechte de barycentrische entropieflux gelijk stelt aan de barycentrische totale warmte flux gedeeld door de temperatuur (cf. de Groot & Mazur p.24 vgl.(20)).

De vier opmerkingen van Raats zijn niet voldoende om te doen geloven dat "the foundations of thermodynamics of irreversible processes appear not to be as evident and sound as one is often led to believe (p.16)".

Appendix 8: Integratie van de termen van vgl.(23)

In de figuren 1 en 2 is voor viskeuze stroming tussen twee evenwijdige platen, als functie van y , in de x -richting uitgezet:

v_x , de snelheid in de x -richting ,

$\tau \cdot v = (\theta, -\eta v_x \frac{dv_x}{dy}, \theta)$, de flux van viskeuze spanningsenergie,

$+ \nabla \cdot \tau \cdot v = - \frac{d}{dy} \eta v_x \frac{dv_x}{dy}$, de arbeid die per tijdseenheid ten gevolge van

viskeuze krachten door het volume-element op de omgeving wordt verricht,

$- \tau : \nabla v = + \eta \left(\frac{dv_x}{dy} \right)^2$, de irreversibele energie-omzetting per tijdseenheid,

$+ v \cdot \nabla \cdot \tau = - v_x \frac{d}{dy} \left(\eta \frac{dv_x}{dy} \right)$, het produkt van de snelheid en het impulsverlies

per tijdseenheid per volume-eenheid ten gevolge van viskeuze overdracht.

(cf. Bird, Stewart & Lightfoot, ref. 2 , p.8; (3.3-2)).

Voor een willekeurig punt tussen de platen geldt dus zeker niet $- \tau : \nabla v = v \cdot \nabla \cdot \tau$. Bij integratie over het oppervlak van $y = 0$ tot $y = b$ en met de eenheid van lengte in de z -richting, evenwel, geldt:

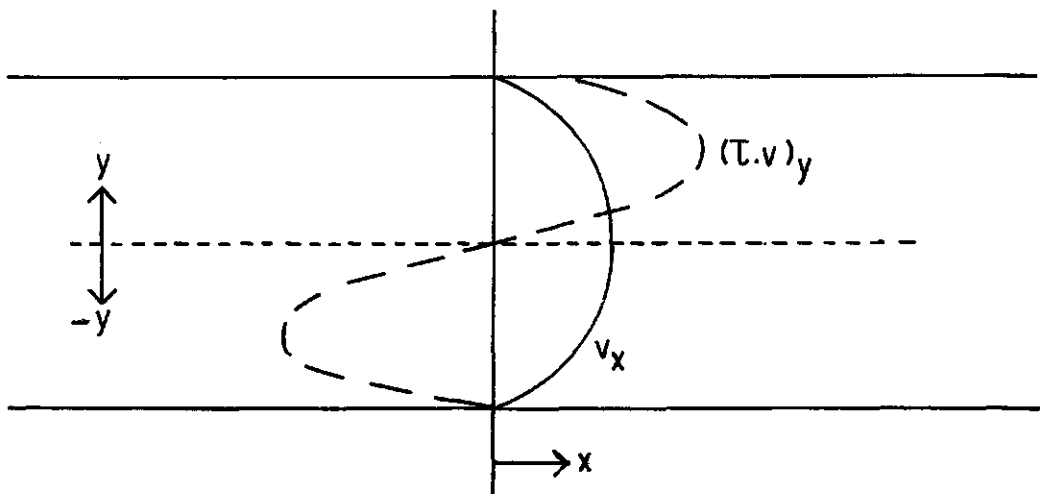


fig.1

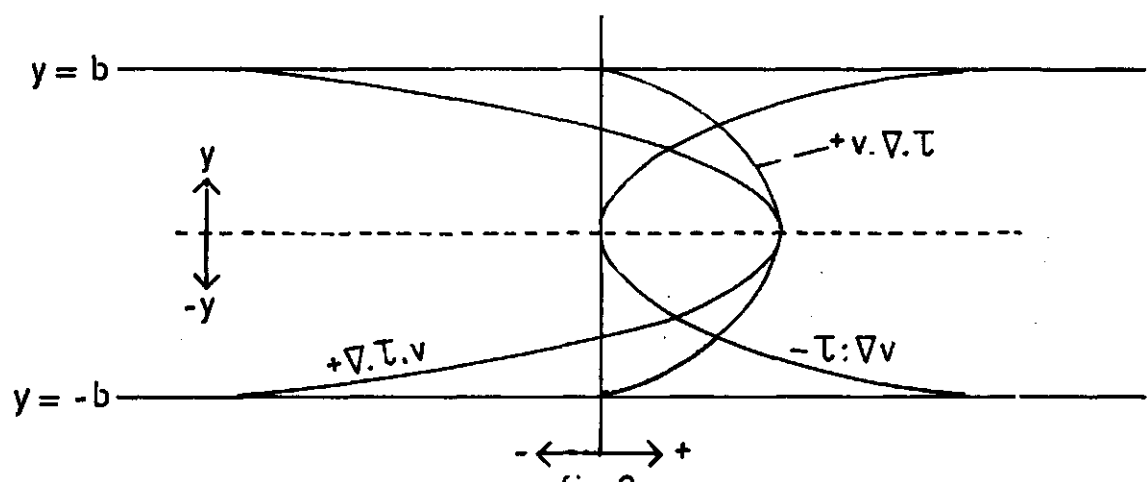


fig.2

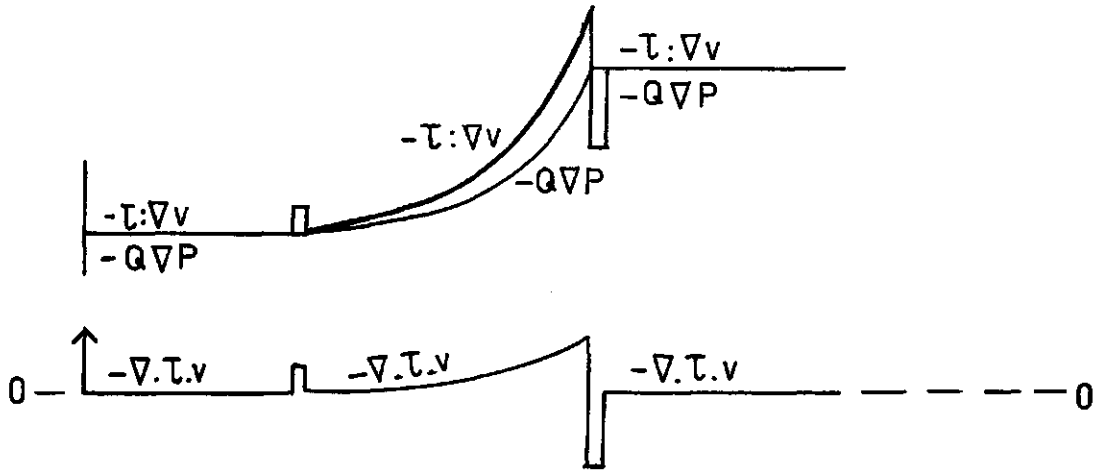
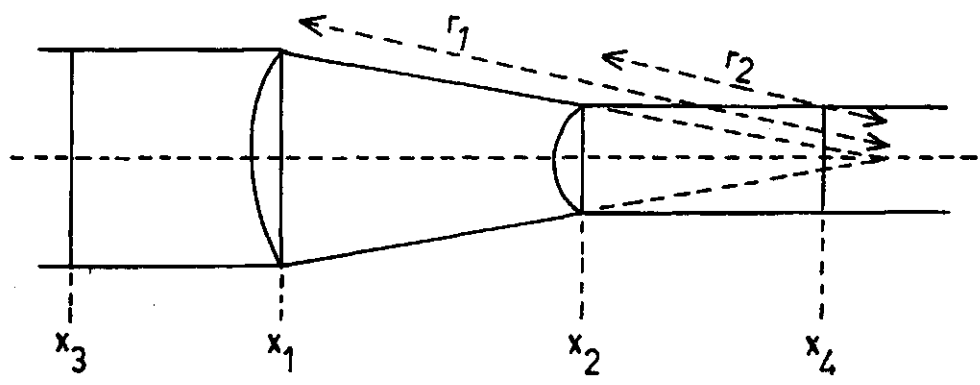


fig.3

(de maten zijn evenredig)

$$\int_0^b -\nabla \cdot \tau \cdot v \, dy = 0$$

zodat

$$\int_0^b -\tau : \nabla v \, dy = \int_0^b v \cdot \nabla \cdot \tau \, dy$$

Bij afwezigheid van inertie (mechanisch evenwicht : $dv/dt = 0$) is dan:

$$\int_0^b T\sigma \, dy = -b \langle v \rangle \nabla P^+$$

waarin $\langle v \rangle = \int_0^b v \, dy / \int_0^b dy$, de gemiddelde stroomsnelheid.

Bij integratie over een volume, dat zich uitstrekt van $y = 0$ tot $y = b$ en een eenheid van lengte heeft in de x - en z -richting, verdwijnt de term $-\nabla \cdot \tau \cdot v$ zonder moeite, aangezien

$$\int \nabla \cdot \tau \cdot v \, dV = \int (\tau \cdot v)_n \, dS \text{ en } (\tau \cdot v)_n$$

aan het oppervlak (S) van het gekozen volume steeds nul is.

Het bovenstaande leidt tot de volgende twee opmerkingen:

1. In de strook aan weerszijden van het symmetrievlak wordt ter plaatse minder energie gedissipeerd dan dat er werk, dat door de druk van de omgeving op een volume element gedaan wordt, op irreversibele wijze in interne energie wordt omgezet, terwijl in de stroken langs de platen het omgekeerde het geval is.
2. Terwijl op microscopische schaal de entropieproductie gegeven wordt door het produkt van twee tweede orde tensoren, wordt op macroscopische schaal deze produktie beschreven door het produkt van twee gedegenereerde vectoren.

Een dergelijke "verplaatsing" van de dissipatie doet zich voor bij visceuze stroming tussen twee platen, die over enige afstand parallel lopen, vervolgens convergeren en daarna weer parallel lopen (figuur 3).

Bekijkt men de totale energiedissipatie per tijdseenheid in het volume (V_{tot}) dat begrensd wordt door de platen en de vlakken x_3 en x_4 , en een eenheid van lengte in de z -richting heeft, dan is:

$$\int \text{Tot} dV_{\text{tot}} = - Q \Delta P - \int \mathbf{v} \cdot \text{Ad}V_{\text{tot}}$$

waarin Q = het debiet (cm^3/sec)

$$\Delta P = P(x_4) - P(x_3)$$

Bekijkt men evenwel de energiedissipatie per tijdseenheid "plaksgewijze", dan geldt voor de "parallele" delen van het model

$$- \int \nabla \cdot \tau \cdot \mathbf{v} dV_{\text{plak}} = 0$$

waarin V_{plak} = een volume begrensd door de twee parallele platen en met een eenheid van lengte in de x - en z - richting,

en dus

$$\int T \sigma dV_{\text{plak}} = - QVP$$

Voor het convergerende gedeelte van het model geldt echter:

$$- \int \nabla \cdot \tau \cdot \mathbf{v} dV_{\text{schijf}} = \frac{12\eta Q^2}{5r^3 \alpha}$$

waarin V_{schijf} = het volume, begrensd door de twee convergerende platen, lopend van $r = r$ tot $r = r + \Delta r$, en met eenheid van lengte in de z -richting.

(cf. Groenevelt, ref. 14 , p.4 vgl.(11)).

zodat

$$\int \text{Tot} dV_{\text{schijf}} = - QVP + \frac{12\eta Q^2}{5r^3 \alpha} - \int \mathbf{v} \cdot \text{Ad}V_{\text{schijf}}$$

Er wordt dus, afgezien van de versnellingsterm, meer energie gedissipeerd dan aangegeven wordt door $- QVP$. Over de gehele lengte van het convergerende deel is deze "meerdere" dissipatie

$$\int_{r_2}^{r_1} \frac{12\eta Q^2}{5r^3 \alpha} dr = \frac{6\eta Q^2}{5\alpha} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right)$$

Bij de overgangsvlakken (respektievelijk ter plaatse x_1 en x_2), waar een plotselinge overgang van het snelheidsprofiel verondersteld wordt vindt men tenslotte

$$- \int \nabla \cdot \tau \cdot v \, dV_{\text{plak}}(x_1) = - 0 + \frac{6nQ^2}{5r_1^2 \alpha}$$

en

$$- \int \nabla \cdot \tau \cdot v \, dV_{\text{plak}}(x_2) = - \frac{6nQ^2}{5r_2^2 \alpha} + 0$$

(cf. Groenevelt, ref. 14 p.4 vgl.(10)).

In het overgangsvlak ter plaatse x_1 vindt dus meer energiedissipatie plaats dan aangegeven door $-QVP$, terwijl in het overgangsvlak ter plaatse x_2 minder dissipatie plaats vindt dan aangegeven door $-QVP$, zodanig dat deze mindere dissipatie juist gelijk is aan de meerdere dissipatie in het vlak x_1 plus de meerdere dissipatie in het convergerende gedeelte.

Evenals dit het geval was bij de beschouwing van de dissipatie in een vlak loodrecht op de stroomrichting voor het model van fig. 1, vindt men ook hier weer een "translocatie" van de dissipatie, d.w.z. het lokaal verrichte werk $-v \cdot \nabla P$ wordt ten dele elders gedissipeerd.

III. De koppelingscoëfficiënten.

III.1 Oorzaken van koppeling en interpretatie van de koppelingscoëfficiënten

De verbanden tussen de in de vergelijking voor de energie-dissipatie (vgl.25) voorkomende fluxen en hun bijbehorende (geconjugeerde) kracht staan bekend als respectievelijk de wetten van Fourier, Darcy, Fick en Ohm.

Deze wetten stellen dat de verbanden lineair en homogeen zijn. Hoewel het mogelijk is dusdanige krachten aan te wenden dat het flux-kracht verband niet meer homogeen lineair is, blijken de in de bodemfysica beschouwde transportprocessen in het algemeen goed te beschrijven met behulp van de genoemde wetten.

Een aangewende kracht moet ook in staat geacht worden een niet-geconjugeerde flux te veroorzaken. Voor een dergelijk koppelingsverschijnsel zal eveneens een homogeen lineair verband verondersteld worden. De hierbij optredende evenredigheidscoëfficiënt wordt de koppelingscoëfficiënt genoemd. Voor de genoemde veronderstelling geldt weer dat de praktijk bepalend is voor de geldigheid ervan. Hier en bij de bovengenoemde wetten manifesteert zich de vroeger gestelde eis dat het systeem "niet te ver uit zijn evenwicht" mag zijn. Voorzover een lineair verband voor de "hoofdverschijnselen" voldoet, lijkt het verantwoord ook voor de koppelingsverschijnselen een lineair verband als adequaat te aanvaarden.

Om alle mogelijke koppelingen in een schema op te nemen wordt elke flux, voorkomend in vgl.(25), geschreven als funktie van iedere kracht uit die vergelijking. Dit levert het volgende stelsel van vergelijkingen op:

$$j_q^I = L_{T^I} F_T + L_{TV^I} F_V + L_{TD^I} F_D + L_{TE^I} F_E$$

$$j_v^V = L_{VT^V} F_T + L_{V^V} F_V + L_{VD^V} F_D + L_{VE^V} F_E$$

$$\phi_w^{j^D} = L_{DT^D} F_T + L_{DV^D} F_V + L_{D^D} F_D + L_{DE^D} F_E \quad (26)$$

$$I = L_{ET^E} F_T + L_{EV^E} F_V + L_{ED^E} F_D + L_{E^E} F_E$$

waarin $F_T = (-\Delta T)/T\Delta x$; $F_V = (-\Delta P^\dagger)/\Delta x$

$$F_D = (-\Delta\pi)/\Delta x ; F_E = (-\Delta\mathcal{E})/\Delta x$$

Er zijn drie condities waaraan de coëfficiënten van vgl.(26) voldoen. De eerste is gebaseerd op de microscopische eigenschap dat de processen "invariant zijn voor de richting waarin de tijd verloopt" (cf. de Groot & Mazur, ref. 18 , p.35), d.w.z. dat, wanneer alle snelheden worden omgekeerd, de deeltjes in omgekeerde richting de door hen gevolgde weg afleggen. De andere twee condities zijn gebaseerd op het feit dat de entropieproduktie altijd positief (of nul) is (tweede hoofdwet uit de thermostatica).

De eerste conditie :

$$L_{ik} = L_{ki} \tag{27}$$

werd afgeleid door Onsager en staat bekend als de "Onsager wederzijdse betrekkingen". Uit het niet-negatief zijn van de energie-dissipatie volgen voorts:

$$L_{ii} \geq 0 \tag{28}$$

en

$$L_{ik}^2 \leq L_{ii}L_{kk} \tag{29}$$

hetgeen kan worden geverifieerd door respektievelijk alle krachten op één na en alle krachten op twee na gelijk aan nul te stellen (in het laatste geval moet de discriminant van de vergelijking die ontstaat door invullen van vgl. (26) in vgl.(25) niet-positief zijn).

De conditie (29) kan van belang zijn met betrekking tot de beschrijving van transportverschijnselen, aangezien hiermee de grootte van de kruiscoëfficiënt af te perken is als zijnde in absolute waarde kleiner dan het geometrisch gemiddelde van de bijbehorende hoofdcoëfficiënten. Dit is een waardevolle controle op de resultaten van metingen of modelberekeningen. Ook de eerste conditie levert een dergelijke controlemogelijkheid. Tevens beperkt deze conditie het aantal onafhankelijke metingen, noodzakelijk voor een volledige beschrijving van alle mogelijke stromingen, tot $n(n+1)/2$ (i.c.10), waarin n het aantal onafhankelijke krachten is (i.c.4).

De twaalf koppelingscoëfficiënten, die gedefinieerd zijn als een flux-kracht verhouding bij afwezigheid van de andere drie krachten, zullen nu achtereen-

volgens worden besproken. In het algemeen kan hierbij worden opgemerkt dat koppeling optreedt als gevolg van een selectieve eigenschap van het medium waardoor het transport plaats vindt. Afhankelijk van de aard van deze selectiviteit kunnen alle koppelingscoëfficiënten zowel positief als negatief zijn.

L_{DV} , de zout-zeef coëfficiënt, ook wel de ultra- of hyperfiltratie coëfficiënt genoemd

Bij aanwezigheid van een drukgradient kan een diffusieflux ontstaan. Dit verschijnsel treedt op wanneer de éne komponent van de vloeistoffase zich gemakkelijker kan verplaatsen dan de andere. Dit verschil in "beweegbaarheid" kan veroorzaakt worden door het feit dat de éne komponent meer weerstand ondervindt in het systeem dan de andere of door het feit dat het systeem, waardoor het transport plaats vindt, "minder toegankelijk" is voor de éne komponent dan voor de andere, of door een combinatie van beide.

Het verband tussen de gemiddelde lineaire snelheid van de moleculen en het drukverschil, dat die snelheid veroorzaakt, kan worden weergegeven met behulp van frictiecoëfficiënten volgens:

$$\mathbf{v}_s = \left(\frac{f_{sw} \bar{V}_w + (f_{ws} + f_{wm}) \bar{V}_s}{f_{sw} f_{wm} + f_{sm} f_{ws} + f_{sm} f_{wm}} \right) \nabla(-P) \quad (30)$$

en

$$\mathbf{v}_w = \left(\frac{f_{ws} \bar{V}_s + (f_{sw} + f_{sm}) \bar{V}_w}{f_{sw} f_{wm} + f_{sm} f_{ws} + f_{sm} f_{wm}} \right) \nabla(-P) \quad (31)$$

waarin $\mathbf{v}_s = \mathbf{j}_s / \rho_s$ en $\mathbf{v}_w = \mathbf{j}_w / \rho_w$

f_{ik} = de coëfficiënt van frictie tussen i en k;

s = opgeloste stof, w = water en

m = vaste stof

Voor een afleiding van de vgl'n(30) en (31) wordt verwezen naar appendix 9 en Katchalsky & Curran, ref. 21.

Indien nu $f_{wm} / \bar{V}_w = f_{sm} / \bar{V}_s$, d.w.z. als de wrijvingscoëfficiënten van water en zout, t.o.v. de matrix, beide uitgedrukt per cm^3 van de komponent, gelijk zijn, dan zijn de gemiddelde lineaire snelheden van de componenten gelijk en is de diffusieflux

$$j^D = v_s - v_w = \left(\frac{f_{wm} \bar{v}_s - f_{sm} \bar{v}_w}{f_{sw} f_{wm} + f_{sm} f_{ws} + f_{sm} f_{wm}} \right) \nabla P$$

gelijk nul.

Wanneer de frictiecoëfficiënt voor het zout groter is dan voor het water, $f_{sm} / \bar{v}_s > f_{wm} / \bar{v}_w$ en dus $v_w > v_s$, dan heeft de diffusieflux een negatieve waarde en is de koppelingscoëfficiënt,

$$L_{DV} = (f_{wm} \bar{v}_s - f_{sm} \bar{v}_w) / (f_{sw} f_{wm} + f_{sm} f_{ws} + f_{sm} f_{wm}),$$

negatief.

Voor de later te behandelen modelbeschouwingen worden de frictiecoëfficiënten per cm^3 van opgeloste stof en oplosmiddel gelijk verondersteld. Daarentegen wordt nu de selectiviteit veroorzaakt door verschillen in toegankelijkheid van het medium voor de componenten.

Diverse oorzaken kunnen hier worden genoemd: verschillen in grootte van de moleculen van de componenten bij nauwe capillairen (cf. Ginzburg & Katchalsky, ref. 11, die het zoutzeven met behulp van ongeladen membranen behandelen), elektrische uitstoting van zouten aangeladen wanden (negatieve adsorptie) of, bij vloeistof - damp systemen, de relatief geringe neiging van één der componenten om in de gasfase over te gaan. Door een geringere toegankelijkheid voor één van de componenten wordt de concentratie van die component in het transport-medium lager dan in het aanvoercompartiment. De diffusieflux wordt nu gedefinieerd op basis van de concentraties in het aanvoercompartiment (ρ_{wo} en ρ_{so}), of wel de evenwichtsconcentraties op het intreevlak:

$$j^D \equiv j_s / \rho_{so} - j_w / \rho_{wo} \quad (32)$$

Indien de toegankelijkheid voor het zout geringer is dan voor het water, zodat $\rho_s / \rho_{so} < 1$ en $\rho_w / \rho_{wo} \geq 1$ dan zal de diffusieflux, hoewel nu de lineaire snelheden in het medium gelijk verondersteld zijn, weer een negatieve waarde hebben, aangezien nu

$$j^D = (\rho_s / \rho_{so} - \rho_w / \rho_{wo}) v_s = (\rho_s / \rho_{so} - \rho_w / \rho_{wo}) v_w.$$

Hierdoor zal opnieuw de koppelingscoëfficiënt L_{DV} negatief zijn.

L_{VD} , de coefficient van capillair osmose.

Ten gevolge van hetzelfde "selectie-mechanisme", dat aan de "tweelingcoefficient" L_{DV} een eindige waarde geeft, kan een gradient van de osmotische druk een volumeflux veroorzaken. Immers, bij constante P & T, is de (diffusie) kracht op de moleculen van de opgeloste stof, aanwezig in 1 cm³ oplossing, gelijk aan $\rho_s \nabla(-\mu_s^c) =$
 $= \frac{\rho^s}{\rho_{so}} \rho_{so} \nabla(-\mu_s^c)$

Evenzo is de (tegengesteld gerichte) diffusiekracht op de moleculen van het oplosmiddel dan

$$\frac{\rho_w}{\rho_{wo}} \rho_{wo} \nabla(-\mu_w^c).$$

Aangezien volgens de Gibbs-Duhem vergelijking

$$\rho_{wo} \nabla(-\mu_w^c) + \rho_{so} \nabla(-\mu_s^c) = 0, \text{ vindt men voor}$$

de netto kracht op 1 cm³ oplossing

$$(\rho_s/\rho_{so} - \rho_w/\rho_{wo}) \rho_{so} \nabla(-\mu_s^c) = (\rho_s/\rho_{so} - \rho_w/\rho_{wo}) \phi_{wo} \nabla(-\pi).$$

Deze kracht veroorzaakt een volume flux j^V in de richting van stijgende osmotische druk, zodat L_{VD} weer negatief is. Uiteraard kan ook worden aangetoond dat bij "ongewijzigde concentraties" in het poreuze systeem (d.w.z. in het geval dat het verband tussen ρ_s en μ_s binnen het systeem identiek is met dat buiten het systeem, i.e. in aan- en afvoercompartimenten), terwijl echter weer $f_{sm}/\bar{V}_s > f_{wm}/\bar{V}_w$, compensatie van de diffusiekrachten slechts kan optreden wanneer j^V ongelijk is aan nul. Overwegende echter de aard van het bodemsysteem waar relatief lage ionenconcentraties gepaard gaan met relatief wijde poriën is dit geval hier niet uitgewerkt.

Voor beide coefficienten geldt, voor een perfect werkend selectie-mechanisme (o.a. een semi-permeabel membraan), dat

$$L_V = -L_{DV} = -L_{VD} = L_D \tag{33}$$

In dit geval is namelijk $\rho_s = 0$ en $j_s = 0$, zodat bij de aanwezigheid van een drukverschil (bij constante zoutconcentratie):

$$j^V (= -L_V \Delta P) = j_w \bar{V}_w$$

terwijl

$$\phi_{wo} j^D (= -L_{DV} \Delta P) = -\frac{\phi_{wo}}{\rho_{wo}} j_w = -j_w \bar{V}_w$$

waaruit volgt dat $L_V = - L_{DV}$.

Bij aanwezigheid van een verschil in osmotische druk en bij afwezigheid van een drukverschil volgt op dezelfde manier $L_D = - L_{VD}$.

Met behulp van vgl.(27) volgt dan vgl.(33).

Wanneer het selectie-mechanisme niet perfect is (lek membraan) kan het volgende koppelingsproces optreden. Een aangelegde kracht (b.v. een verschil in osmotische druk) veroorzaakt een volumeflux en een diffusieflux. Deze volumeflux kan eventueel een drukverschil veroorzaken (b.v. bij een osmometer opstelling), waardoor de volumeflux zichzelf afremt en tenslotte tot nul wordt gereduceerd. Wanneer het aangelegde verschil in osmotische druk niet in stand gehouden wordt, zal dit verschil kleiner worden ten gevolge van de diffusieflux. Hierdoor kan dan weer een volumeflux in tegengestelde richting ontstaan, waardoor het drukverschil weer kleiner wordt. Beide verschillen zullen vervolgens steeds kleiner worden totdat ze verdwenen zijn. (vgl.fig.21 van ref. 21).

L_{EV} , de coefficient van "electrofiltratie" (ladingsverplaatsing o.i.v. een drukgradient)

Wanneer de oplossing een netto volumelading heeft zal een drukgradient een elektrische stroom veroorzaken, aangenomen dat een terugweg voor de elektronen mogelijk gemaakt is (via een externe stroomgeleider). Bij een positieve volumelading zal de coefficient L_{EV} een positieve waarde hebben. Indien er geen terugweg is voor de lading, zal een stromingspotentiaal ontstaan zodanig dat

$$L_{EV}\Delta P + L_E\Delta E = 0$$

L_{VE} , de coefficient van elektro-osmose

Een aangelegd electricch potentiaalverschil doet de tegenlading in beweging komen, waardoor de vloeistof wordt meegesleept.

Bij een positieve volumelading zal ook deze coefficient positief zijn, het water beweegt zich naar de negatieve pool. Dit verschijnsel wordt in de praktijk wel gebruikt om in "slappe" kleien op bepaalde plaatsen een negatieve hydrostatische druk op te wekken (grote "zuigspanning"), hetgeen weer aanleiding is tot vergroting van de korrelspanning (elektro-osmotische stabilisatie van een talud).

L_{ED} , de coefficient van de "diffusiestroom"

Een concentratiegradient zal, bij afwezigheid van de andere krachten, een elektrische stroom veroorzaken. Ten gevolge van de gekozen definitie van ΔE - i.e. het verschil in elektrische potentiaal tussen twee reversibele elektroden - moeten, om ΔE op nul te houden bij aanwezigheid van een concentratieverschil, het aan- en afvoercompartiment met reversibele elektroden worden kortgesloten of moet met behulp van irreversibele elektroden een "tegenpotentiaal" worden aangelegd. Hierdoor wordt het ion, waarvoor de elektroden reversibel zijn, geïmmobiliseerd in het medium, terwijl het andere ion met dubbele snelheid zal gaan bewegen en er dus een diffusieflux zal optreden. De aanwezigheid van een wandlading zal deze diffusieflux verkleinen of vergroten al naar gelang de zoutflux gedefinieerd is als de flux van de co-ionen of van de contra-ionen. Indien de zoutflux aan de anionen gekoppeld is, zal de coefficient L_{ED} negatief zijn.

L_{DE} , de coefficient van electro-diffusie

De aanwezigheid van een elektrisch potentiaal-verschil zal diffusie van zout veroorzaken. Eén van de redenen is weer de gekozen definitie van j_s . Zo zal b.v. een elektrisch potentiaal verschil aangelegd over twee elektroden die reversibel zijn ten opzichte van het kation, het anion naar de kathode doen bewegen en daarmee een diffusieflux veroorzaken. Hierdoor kan een concentratieverschil worden opgebouwd, dat j^D verkleint totdat j^D tot nul gereduceerd is, zodat dan $L_D \Delta \pi + L_{DE} \Delta E = 0$. De coefficient L_{DE} zal weer een negatieve waarde hebben.

Het moge duidelijk zijn dat de gekozen definities van fluxen en krachten, de "inhoud" van de coefficienten bepaalt. Door de keus dat ΔE bepaald wordt met elektroden, die reversibel zijn t.o.v. de kationen, waardoor j_s gekoppeld is aan de anionen, terwijl j^D gedefinieerd is als het verschil in lineaire snelheid tussen de anionen en het water, bevat de coefficient L_{DE} naast het stuk dat de beweging van de anionen t.g.v. het potentiaal verschil aangeeft ook nog het stuk dat aangeeft dat een zouttekort wordt meegesleept door de j^V die t.g.v. het potentiaal verschil ontstaat.

Op een dergelijke wijze geldt voor enkele andere van de tot nog toe behandelde coefficienten dat een "neven-koppelingsverschijnsel" mede de grootte van

de te behandelen coefficient bepaalt. Bij de behandeling van de coefficienten naar aanleiding van een modelbeschouwing (hoofdstuk III.3) zullen deze "wisselwerkingen" duidelijk zichtbaar worden.

L_{TV} , de coefficient van "thermofiltratie"

Uit het voorkomen van een "bevochtigingswarmte" voor bodemmaterialen valt af te leiden dat de warmte-inhoud van de moleculen dicht bij het oppervlak van de vaste fase kleiner is dan die van de moleculen op grotere afstand van dit oppervlak. Wanneer een verzadigd poreus systeem thermisch in evenwicht is met een aanvoer- en een afvoercompartment zal de gemiddelde warmte-inhoud van de moleculen "ver" van het oppervlak van de vaste fase gelijk zijn aan de gemiddelde warmte-inhoud van de moleculen in de beide compartimenten, terwijl de gemiddelde warmte-inhoud van alle moleculen van de vloeistoffase in het poreuze medium lager zal zijn dan die in de beide compartimenten. Bij het aanleggen van een drukverschil zal er dus in principe een ensemble van moleculen met gemiddeld een te lage warmte-inhoud worden afgeleverd. Wat dit betreft is de coefficient L_{TV} dus vergelijkbaar met L_{DV} . De warmte wordt aan de ingangszijde "uitgezeefd". Voorts wordt de calorische warmteflux gedefinieerd als het verschil tussen de totale warmte-flux (hier $j_k \bar{H}_k$, bij afwezigheid van een temperatuur-gradient) en de "genormaliseerde" warmteflux op basis van de gemiddelde warmte inhoud in het ingangscompartment (dus $j_k \bar{H}_{ko}$). Men vindt dan:

$$j_q' \equiv \bar{H}_k j_k - \bar{H}_{ko} j_k, \quad (34)$$

waarin $\bar{H}_k = \bar{u}_k + T\bar{S}_k$, de specifieke enthalpie van component k, zodat de coefficient L_{TV} ten gevolge van dit selectie-mechanisme een negatieve waarde zal hebben. Met andere woorden men vindt een "effectieve calorische warmte-flux" in de richting van de hoogste druk. Bij relatief wijde capillairen zal dit effect waarschijnlijk nauwelijks waarneembaar zijn.

Men zou ook nog kunnen denken aan het "Knudsen-effect", waardoor bij een drukverschil de "warmste" moleculen (i.e. moleculen met hoge kinetische energie) een grotere kans hebben door een zeer nauwe capillair geperst te worden dan de "koudste". Gezien echter de relatief kleine vrije weglengte van de moleculen in de vloeistoffase, zal de koppelingscoefficient, die ten gevolge van dit selectie-mechanisme positief zou moeten zijn, praktisch steeds nul zijn.

L_{VT} , de coefficient van thermo-osmose

Het verschijnsel thermo-osmose is in zekere mate analoog aan het verschijnsel capillair osmose. Wanneer de warmte-inhoud, \bar{H}_k , van de moleculen aan het oppervlak van de vaste fase lager is dan die van de moleculen "ver" van dat oppervlak, zal hetzelfde gelden voor de specifieke entropie \bar{S}_k , aangezien \bar{u}_k en T in de richting loodrecht op de wand constant geacht worden (deze richting wordt gedacht samen te vallen met de richting loodrecht op de stroomrichting). Voor een één-komponentige vloeistoffase (water), bij constante P , is er een kracht per cm^3 , in de richting van de hoogste temperatuur, gelijk aan $\rho_w \nabla \mu_w$ en een kracht per cm^3 in de richting van de laagste temperatuur gelijk aan $\rho_w \bar{S}_w \nabla T$.

Aangezien volgens de Gibbs-Duhem vergelijking (cf. vgl.(A4.9) of vgl.(15)):

$$\nabla \mu_w = - \bar{S}_w \nabla T$$

vindt men voor de netto kracht op 1 cm^3 vloeistof $(\bar{S}_w - \bar{S}_{w0}) \rho_w \nabla T$. Deze kracht veroorzaakt een volume flux j^V in de richting van stijgende temperatuur, zodat L_{VT} weer negatief is. Waarschijnlijk zal dit effect nauwelijks waarneembaar zijn, hoewel Derjaguin en Melnikova (ref. 8) vermelden, dat zij in glascapillairen een volumeflux in de richting van de hoogste temperatuur hebben waargenomen.

De conditie, vermeld in vgl.(29), laat de mogelijkheid van het optreden van thermo-osmose geheel open. Schat men de coefficienten L_V en L_T volgens

$$L_V = \frac{\alpha d^2}{\eta} \quad \text{waarin } d = \text{de "dikte" van de waterfilms}$$

$\alpha = \text{een factor, die de waarde } \frac{1}{3} \text{ heeft bij platte waterfilms}$
en $\frac{1}{8}$ bij gevulde capillairen

$\eta = \text{de viscositeit van water}$

zodat (voor $\alpha = \frac{1}{5}$) $L_V = 20 d^2 \text{ cm}^5/\text{erg.sec.}$ en

$$L_T = \lambda T \quad \text{waarin } \lambda = \text{het warmtegeleidingsvermogen van het systeem}$$

$$\approx 10^5 \text{ erg/cm.sec.}^\circ\text{K}$$

zodat (voor $T = 300$) $L_T = 3 \times 10^7 \text{ erg/cm.sec.}$

dan blijkt uit vgl.(29):

$$|L_{VT}| \leq 2,5 \times 10^4 d \text{ cm}^2/\text{sec.}$$

Vergelijkt men nu de maximaal mogelijke volume-flux ten gevolge van thermo-osmose met de volume-flux bij Poiseuille stroming, waarbij voor de krachten waarden worden gekozen die praktisch van belang zijn (b.v. 1°C/cm en 1 mbar/cm),

zodat

$$- L_{VT} \frac{\nabla T}{T} = 80 d \text{ cm/sec}$$

en

$$- L_V \nabla P = - 2 \cdot 10^4 d^2 \text{ cm/sec,}$$

dan blijkt dat zelfs bij relatief dikke waterfilma het effect van thermo-osmose in principe goed waarneembaar zou kunnen zijn.

Bij een onverzadigd poreus medium komt voor beide verschijnselen, thermofiltratie en thermo-osmose, een geheel ander selectie-mechanisme aan de orde. Bij de overgang van de vloeistof naar de dampfase zullen namelijk de "warmste" moleculen worden uitgeselecteerd. Een temperatuurverschil zal een verschil in partiële dampdruk veroorzaken en daardoor mogelijkwijs een volumeflux in de dampfase teweeg brengen. De koppelingscoëfficiënt ten gevolge van dit selectie-mechanisme is positief. Voor het extreme geval, waarin geen stroming in de vloeistoffase optreedt (geïsoleerde waterpaketten) wordt de verhouding L_{VT}/L_V numerisch gelijk aan de "latente verdampingswarmte" (cf. Spanner, ref. 31):

$$L_{VT}/L_V \approx 2 \times 10^{10} \text{ erg/cm}^3$$

Dit betekent b.v. dat bij stationaire toestand ($j^V = 0$) een temperatuurverschil van $0,01^{\circ}\text{C}$ (bij $T = 300^{\circ}\text{K}$) een drukverschil van $- 2/3$ atmosfeer met zich mee zal brengen. In hoeverre het mogelijk is een onverzadigd medium te behandelen als een continuum en daarvoor een stelsel vergelijkingen te gebruiken zoals voorkomend in vgl.(26), dient nader onderzocht te worden. Een andere mogelijkheid is het gescheiden behandelen van dampstroming en vloeistofstroming (cf. Philip & de Vries, ref. 29; Philip, ref. 28; de Vries, ref. 35). Hierbij levert de onbekende geometrie van een onverzadigd poreus medium de voornaamste moeilijkheid bij modelberekeningen.

L_{TD} & L_{DT} , de coëfficiënten van "diffusiepyrose"

(\sim Dufoureeffect) en van thermodiffusie (\sim Soret-effect)

Op grond van de redenering, gevolgd bij de vorige twee coëfficiënten zal een calorische warmte flux ten gevolge van de beweging van zoutmoleculen of een

zoutflux ten gevolge van een temperatuurverschil nauwelijks optreden. Het zout wordt immers juist geweerd uit de vloeistoflaag dicht bij de vaste fase, zodat het percentage zoutmoleculen met een verlaagde warmteinhoud zeer klein zal zijn. Tengevolge van de wisselwerking tussen de verschillende koppelingsverschijnselen zou mogelijkerwijs een verschil in osmotische druk een volumeflux en daarmee een calorische warmte-flux en evenzo een temperatuurverschil een volumeflux en daarmee een diffusieflux kunnen veroorzaken.

Bij een onverzadigd poreus medium komt weer het selectie-mechanisme van de fase overgang aan de orde. Een verschil in osmotische druk zal een volumeflux in de dampfase en daarmee een calorische warmteflux en evenzo zal een temperatuurverschil een volumeflux in de dampfase en daarmee een diffusieflux veroorzaken. Voor het extreme geval waarbij geen stroming in de vloeistoffase optreedt is

$$j^D = - j^V \text{ waardoor } L_{DT} = - L_{VT}$$

en dus

$$L_{TD} = L_{DT} = - L_{VT} = - L_{TV}.$$

L_{TB} & L_{ET} , de coefficienten van electropyrose (\sim Peltiereffect) en van "thermo-stroom" (\sim Seebeckeffect)

Aangezien de volume-lading juist in de vloeistoflaag dicht bij de vaste fase gesitueerd is zal de verlaging van de warmte-inhoud van de lading voerende deeltjes aanmerkelijk zijn. Het "warmtetekort" echter, dat meegesleept wordt met de zich bewegende lading zal waarschijnlijk nauwelijks meetbaar zijn. Daarentegen zal de stroom (of bij afwezigheid van externe kortsluiting het potentiaal-verschil), veroorzaakt door een temperatuurverschil, waarschijnlijk wel waarneembaar zijn.

In de nu volgende hoofdstukken zullen slechts (op een enkele modelberekening na) isotherme transportprocessen bestudeerd worden. Hierdoor vervalt in vgl. (26) de eerste kolom van termen achter de gelijktekens.

Tevens zal geen aandacht meer besteed worden aan de eerste rij van termen van vgl. (26). Ook al zou een calorische warmte-flux ontstaan ten gevolge van de niet-geconjugeerde krachten, dan zal dit toch geen invloed hebben op de "inhoud" van de resterende negen coefficienten, aangezien temperatuurverschillen niet zullen worden toegelaten en de genoemde calorische warmte-flux alleen via een door zichzelf opgewekt temperatuurverschil de grootte van de

nog te bespreken fluxen kan beïnvloeden. In het vervolg zal dus, voor wat de koppelingscoëfficiënten betreft, de aandacht voornamelijk gericht worden op L_{VD} , L_{DV} , L_{VE} , L_{EV} , L_{DE} en L_{ED} .

III.2 Implicaties van het optreden van koppelingsverschijnselen

In vergelijking tot "enkelvoudige" transport-processen, zoals b.v. het isotherm transport van zuiver water door een fysisch chemisch inert poreus medium, kunnen gekoppelde transportprocessen ogenschijnlijk gecompliceerde verschijnselen oproepen. Een voorbeeld hiervan is het in hoofdstuk III.1 aangehaalde geval van het "heen en weer" stromen van een oplossing bij een osmometer opstelling met een "lek" membraan. Voorzover het bodemsysteem nu in principe de karakteristiek heeft van zulk een "lek" membraan kunnen dergelijke complicaties inderdaad worden verwacht. In het navolgende zullen een aantal te verwachten situaties worden beschouwd.

A. Stationaire systemen

Van oudsher worden stationaire stromingsprocessen gebruikt voor de bepaling van de "hoofd-transport-coëfficiënten" van het bodemsysteem. Een in de praktijk zeer veel gebruikt systeem is de opstelling ter bepaling van de "hydraulische doorlatendheid", K_h , van een met water (c.q. bodemoplossing) verzadigde grondkolom door meting van de verhouding van de flux, i.c. de volumeflux, tot de aangelegde kracht, i.c. de gradient van P^\dagger . Zoals in vgl.(26) voorgesteld, is de volumeflux, j^V , echter een functie van $\Delta(-P^\dagger)/\Delta x$ en van $\Delta(-T)/T\Delta x$, $\Delta(-\pi)/\Delta x$ en $\Delta(-E)/\Delta x$. Hoewel genoemde bepalingen meestal wel in isotherme systemen worden uitgevoerd, is men zich dikwijls niet bewust, dat voor de bepaling van L_V het tevens noodzakelijk is $\Delta(-\pi)/\Delta x$ en $\Delta(-E)/\Delta x$ op nul te houden. Voorzover nu de koppelingscoëfficiënten L_{DV} en L_{EV} een "beduidende" grootte hebben, zal een aangelegde gradient van P^\dagger aanleiding zijn tot het ontstaan van respectievelijk een diffusieflux en een elektrische stroom. Afhankelijk van de gekozen experimentele condities zullen deze fluxen "secundaire" krachten, i.c. respectievelijk gradienten van π en E kunnen opwekken, waardoor de gemeten verhouding $j^V/\{\Delta(-P^\dagger)/\Delta x\}$ niet meer de "hoofdcoëfficiënt" L_V zal opleveren.

Voor het geval de secundaire kracht zelf een lineaire functie is van de primaire kracht, blijft het verband tussen de primaire flux, j^V , en de primaire kracht, $\Delta(-P^\dagger)/\Delta x$, lineair. Een voorbeeld hiervan is de stroming van "zoutvrij" water door een systeem met wandlading, waarbij de gevonden flux-kracht verhouding kleiner is dan L_V tengevolge van "tegen"-elektroosmose. Uiteraard kan in dit geval de flux worden vergroot door kortgesloten elektroden (reversibel t.o.v. het tegenion van het poreuze medium) in het systeem aan te bren-

gen, waardoor $\Delta(-E)/\Delta x$ op nul wordt gebracht.

Veel gecompliceerder wordt de situatie wanneer een zoutoplossing door het medium wordt geperst. Het nu optredende "zoutzeef"-effect (bij beduidende grootte van L_{DV}) zal een gradient van de osmotische druk opwekken, waarvan de grootte afhangt van de gekozen experimentele condities. In dit geval zal meestal geen lineair verband tussen $\Delta(-P^\dagger)$ en $\Delta(-\pi)$ bestaan, met als gevolg dat j^V niet meer een lineaire functie is van de aangelegde gradient van P^\dagger . Een voorbeeld van een dergelijke situatie - welke één der oorzaken zou kunnen zijn van het recent door een aantal onderzoekers vermelde "non-Darcy" gedrag van het bodem - water systeem - werd elders uitgewerkt (cf. ref. 5). Hierbij werd uitgegaan van een systeem waarbij een zoutoplossing van konstante molaire zoutconcentratie, c_{s1} , door een kleiplug wordt geperst, terwijl de uitstroming "vrij" plaatsvindt. Hierbij stelt zich aan de uitstromingszijde een concentratie in, gelijk aan $c_{s2} < c_{s1}$. Bij een isothermeopstelling en bij aanwezigheid van twee kortgesloten reversibele elektroden, wordt het transport van de oplossing en van het zout beschreven door de volgende twee vergelijkingen:

$$j^V = L_V \nabla(-P^\dagger) + L_{VD} \nabla(-\pi) \quad (35)$$

$$j^D = L_{DV} \nabla(-P^\dagger) + L_D \nabla(-\pi) \quad (36)$$

Bij aanwezigheid van zowel $\nabla(-P^\dagger)$ als $\nabla(-\pi)$ wordt de diffusieflux gedefinieerd volgens

$$j^D \equiv \frac{j_s}{\rho_{s0}} - \frac{j_w}{\rho_{w0}} = \left(\frac{j_s}{\rho_{s0}} - j^V \right) / \phi_{w0} \quad (37)$$

waarin nu ρ_{s0} en ρ_{w0} de lokale evenwichtsconcentraties zijn (de subscripten 1 en 2 zullen gebruikt worden voor respectievelijk het aanvoer- en het afvoercompartiment).

Om nu te komen tot een uitdrukking voor het verband tussen de effectieve volumeflux, j^V , die het gevolg is van een aangelegd drukverschil, $\Delta(-P^\dagger)$, is het allereerst nodig een uitdrukking te vinden voor $\Delta(-\pi)$ en die vervolgens te substitueren in de geïntegreerde vergelijking (35). Een uitdrukking voor $\Delta(-\pi)$ kan als volgt gevonden worden.

Combinatie van de vgl.(35) en (36) levert:

$$j^D = -\sigma j^V + \frac{\omega}{c_{s0}} \nabla(-\pi) \quad (38)$$

waarin $\sigma \equiv -L_{DV}/L_V$, de reflectiecoëfficiënt,

$\omega \equiv c_{s0}(L_D - L_{DV}^2/L_V)$, de coëfficiënt
van osmotische permeabiliteit,

c_{s0} = de lokale molaire evenwichtsconcentratie.

Door vgl.(37) in te vullen in vgl.(38) en gebruik te maken van de grensvoorwaarde

$$j_s = \rho_{s2} j^V \quad (39)$$

vindt men, voor een volledig in twee ionen gedissocieerd zout,

$$(1-\sigma)c_{s0} = c_{s2} + \frac{2RT\omega}{j^V} \nabla c_{s0} \quad (40)$$

Nadat met behulp van deze vergelijking het concentratieverloop in het systeem is gevonden, levert integratie van vgl.(40) een uitdrukking op voor $\Delta(-\pi)$ als functie van j^V . Voor ongeladen membranen zijn ω en $(1-\sigma)$ geen functie van de lokale evenwichtsconcentratie, zodat voor vgl.(40), met de grensvoorwaarde $c_{s0} = c_{s1}$ voor $x = 0$, als oplossing gevonden wordt:

$$c_{s0} = c_{s2}/(1-\sigma) + \{c_{s1} - c_{s2}/(1-\sigma)\}e^{(1-\sigma)j^V x/2\omega RT} \quad (41)$$

Voor geladen membranen zijn zowel ω als σ afhankelijk van c_{s0} . Zoals blijkt uit de modelberekeningen uitgewerkt in III.3 is σ ongeveer evenredig met $1/c_{s0}$, terwijl ω voor niet te kleine waarden van $kb(\omega/c_{s0})$ slechts weinig afhankelijk is van c_{s0} . Voor het bodem - water systeem lijkt dit de meest aantrekkelijke benadering, waarbij kb doorgaans voldoende groot zal zijn om ω als constant te mogen beschouwen. Uitgaande van $\sigma c_{s0} = \text{constant}$ en $\omega = \text{constant}$ vindt men als oplossing voor vgl.(40), opnieuw met de grensvoorwaarde $c_{s0} = c_{s1}$ voor $x = 0$,

$$c_{s0} = c_{s2} + (c_{s0}\sigma) + \{c_{s1} - c_{s2} - (c_{s0}\sigma)\}e^{j^V x/2\omega RT} \quad (42)$$

Hieruit volgt door integratie de gemiddelde concentratie in het systeem, namelijk

$$\bar{c} \equiv \int_0^{\Delta x} c_{s0} dx / \Delta x = (c_{s1} + c_{s2})/2 + \alpha(c_{s1} - c_{s2})/2 \quad (43)$$

waarin Δx = de afstand tussen intree- en uittreevlak

α = een faktor welke wordt begrensd door de uitdrukking $0 < \alpha < 1$ (zie appendix 10).

Een uitdrukking voor $\Delta(-\pi)$ wordt nu gevonden door integratie van vgl.(40) met $(c_{s0}\sigma)$, ω en j^V als constanten en met gebruikmaking van vgl.(43) als

$$\Delta(-\pi)/\Delta x = \frac{2RT(c_{s1}\sigma_1)j^V}{2RT\omega + j^V \Delta x(1+\alpha)/2} \quad (44)$$

waarbij voor $(c_{s0}\sigma)$ gekozen is de waarde ter plaatse van het intreevlak, $(c_{s1}\sigma_1)$.

Vgl.(44) moet nu ingevuld worden in de geïntegreerde vgl.(35). Integratie van vgl.(35), waarin L_V , $c_{s0}L_{VD}$ en j^V invariant zijn geeft:

$$j^V \Delta x = L_V \Delta(-P^\dagger) - 2RT(c_{s0}L_{VD}) \ln(c_{s2}/c_{s1}) \quad (45)$$

Het gezochte verband tussen $\Delta(-P^\dagger)/\Delta x$ en j^V/L_V volgt tenslotte uit de vgln. (44) en (45) als

$$\Delta(-P^\dagger)/\Delta x = \frac{j^V}{L_V} \left(1 + \frac{2RTL_V(c_{s1}\sigma_1)^2}{\bar{c}(2\omega RT + j^V \Delta x(1+\alpha)/2)} \right) \quad (46)$$

waarbij $\ln(c_{s2}/c_{s1})$ benaderd werd met $(c_{s2} - c_{s1})/\bar{c}$ (cf. Katchalsky en Curran, ref. 21).

Vergelijking (46) laat zien dat het optreden van een koppelingsverschijnsel er de oorzaak van kan zijn dat het flux - kracht verband schijnbaar niet - lineair wordt. De curve, die door vgl.(46) wordt beschreven is in figuur 4 geschetst. Voor $\sigma = 0$ vindt men "ideaal Darcy-gedrag" (lijn 1, waarvan de hellingshoek = $\arctan L_V$). Voor $\sigma = 1$ (en dus $\omega = 0$, $\alpha = 1$, $\bar{c} = c_{s1}$, cf. appendix 10 en vgl.(43)) is het systeem "semipermeabel" (lijn 2, waarvan de hellingshoek = $\arctan L_V$ en die met $2RTc_{s1}/\Delta x$ eenheden op de abscis verschoven is t.o.v. lijn 1). De gezochte curve (lijn 3) ligt tussen deze twee lijnen in. Voor $j^V \rightarrow \infty$ (en dus $\alpha \rightarrow 1$, $\bar{c} \rightarrow c_{s1}$, cf. appendix 10 en vgl.(43)), nadert lijn 3 asymptotisch tot lijn 2a (hellingshoek = $\arctan L_V$; met $2RTc_{s1}\sigma_1^2/\Delta x$ eenheden op de abscis verschoven t.o.v. lijn 1). Voor $j^V \rightarrow 0$,

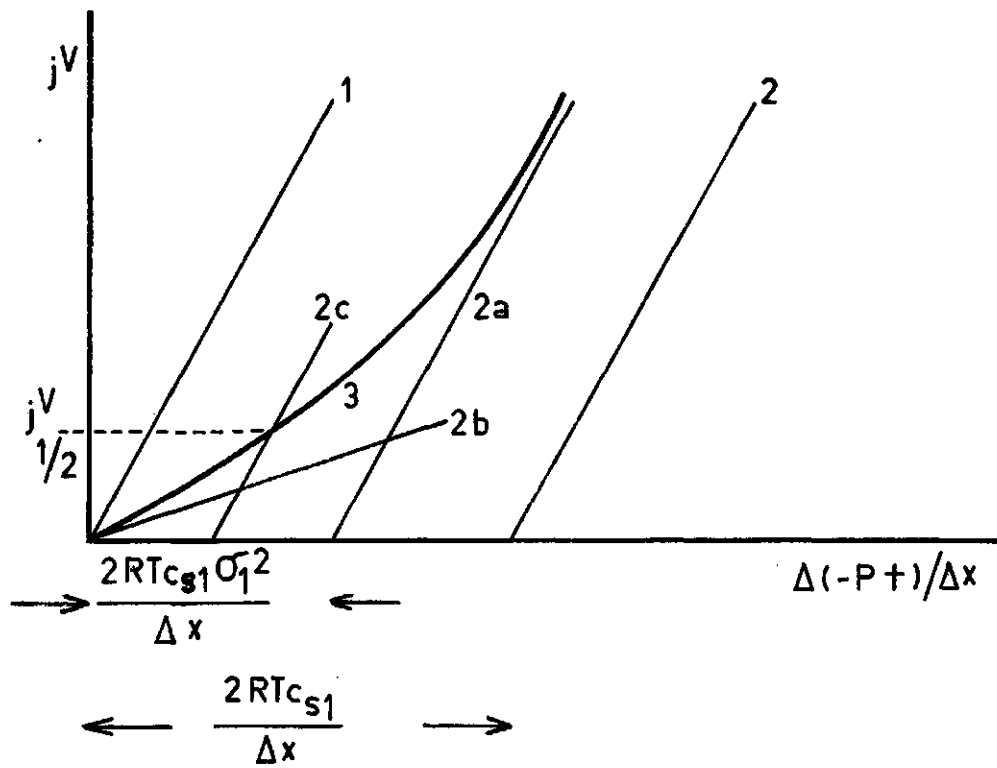


Fig. 4

nadert de hellingshoek van lijn 3 tot die van lijn 2b (hellingshoek = $\arctan \frac{\omega \bar{L}_V}{\{\omega \bar{c} + L_V (c_{s1} \sigma_1)^2\}}$ en door de oorsprong).

De lijnen 3 en 2c (hellingshoek = $\arctan L_V$;

met $RTc_{s1} \sigma_1^2 / \Delta x$ eenheden verschoven t.o.v. lijn 1) snijden elkaar

bij

$$j_{\frac{1}{2}}^V = 2\omega RT / \{2c_{s1} \Delta x / \bar{c} - \Delta x(1 + \alpha) / 2\}$$

Tenslotte zij erop gewezen dat deze schijnbare niet-lineariteit los staat van een eventuele werkelijke niet-lineariteit.

Elders (cf. ref. 16) werd een uiteenzetting gegeven over het directe gevolg van zoutzeven, namelijk de concentratieverlaging van een oplossing die door een kleiplug wordt geperst.

De fractionele concentratieverlaging

$$f_S \equiv -(j_1^D / j^V) = \frac{c_{s1} - c_{s2}}{c_{s1}} = \frac{\Delta(-\pi)}{2RTc_{s1}} \quad (47)$$

werd aldaar berekend als functie van het aangelegde drukverschil bij de conditie $I = 0$.

Met behulp van vgl.(44) volgt nu direkt f_S als functie van j^V bij de conditie $\Delta E = 0$, namelijk

$$f_S(\Delta E = 0) = \frac{\sigma_1 j^V \Delta x}{2\omega RT + j^V \Delta x(1 + \alpha) / 2} \quad (48)$$

Deze functie geeft aan welke j^V men bij doorpersen van een vloeistof door een bepaald membraan moet bereiken, teneinde een gewenste fractionele zoutconcentratieverlaging te verkrijgen. Naarmate men j^V steeds verder opvoert ($j^V \rightarrow \infty$, d.w.z. $\alpha \rightarrow 1$, cf. appendix 10), zal de fractionele zoutconcentratieverlaging steeds dichterbij tot de maximale waarde, σ_1 , naderen. Bij $j^V = 0$, daarentegen, is $f_S = 0$, hetgeen dus betekent dat de uitgangskoncentratie gelijk is aan de ingangskoncentratie. Voor een membraan met $\sigma = 1$ (d.w.z. $\omega = 0$ en $\alpha = 1$) wordt $f_S = \sigma = 1$, hetgeen betekent dat de uitgangskoncentratie gelijk is aan nul. Voor een membraan met $\sigma = 0$ daarentegen is $f_S = 0$, zodat de uitgangskoncentratie gelijk zal zijn aan de ingangskoncentratie. Het verloop van de curve zoals beschreven door vgl.(48) is analoog aan dat van de curve van fig.3 in ref. 16).

B. Niet-stationaire systemen

Voorzover de koppelingcoëfficiënten een "beduidende" grootte hebben, wordt de mathematische uitwerking van niet-stationaire stromingsprocessen zeer gecompliceerd. Schematisch kan deze situatie als volgt worden weergegeven. Voorzover het transport van een komponent "a" is gekoppeld met het transport van een komponent "b", vindt men op grond van het voorgaande

$$j_a = L_{aa} \nabla(-Pot_a) + L_{ab} \nabla(-Pot_b)$$

$$j_b = L_{ba} \nabla(-Pot_a) + L_{bb} \nabla(-Pot_b)$$

waarin Pot staat voor potentiaal.

Invoering van de conserveringsvergelijkingen geeft dan

$$\frac{\partial A}{\partial t} = \nabla \cdot (L_{aa} \nabla Pot_a) + \nabla \cdot (L_{ab} \nabla Pot_b)$$

$$\frac{\partial B}{\partial t} = \nabla \cdot (L_{ba} \nabla Pot_a) + \nabla \cdot (L_{bb} \nabla Pot_b)$$

waarin A resp. B = de hoeveelheid per cm^3 van het medium voor de componenten a resp. b. Voorbeelden van dergelijke differentiaalvergelijkingen vindt men o.a. bij de Groot & Mazur (ref. 18 , vgl. 235 en 236), by Philip (ref. 28 , p.158) en bij de Vries (ref. 35 , vgl. 33). Voert men nu de differentiële capaciteit van het medium voor de componenten a en b in als

$$C(A) = \frac{dA}{dPot_a} \text{ en } C(B) = \frac{dB}{dPot_b}, \text{ waarbij } C \text{ doorgaans een functie van de bij-}$$

behorende concentratie en eventueel van de beide concentraties is, dan geeft dit

$$\frac{\partial A}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\frac{L_{aa}}{C(A)} \nabla A \right) + \nabla \cdot \left(\frac{L_{ab}}{C(B)} \nabla B \right)$$

$$\frac{\partial B}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\frac{L_{ab}}{C(A)} \nabla A \right) + \nabla \cdot \left(\frac{L_{bb}}{C(B)} \nabla B \right)$$

In deze vergelijkingen zal voorts de koppelingcoëfficiënt L_{ab} meestal een functie zijn van A en B. Deze differentiaalvergelijkingen dienen nu simultaan te worden opgelost voor een gegeven stelsel van grensvoorwaarden. Hierbij moeten de coëfficiënten en de capaciteiten (beide als functie van A en B!) bekend zijn. In principe lenen deze differentiaalvergelijkingen zich tot omzetting in differentievergelijkingen, waarna gepoogd kan worden het stelsel van vergelijkingen numerisch op te lossen. Overwegende de gecompliceerdheid

hiervan is het vooralsnog aanbevelenswaardig hiervoor een expliciete methode te kiezen. Het gebruik van CSMP lijkt hierbij veelbelovend. Alvorens de uitvoering van dergelijke omvangrijke berekeningen te overwegen is het gewenst een schatting te verkrijgen van de grootte van een aantal koppelingscoëfficiënten. In hoofdstuk III.3 zal een poging worden gedaan deze grootte af te schatten met behulp van een modelberekening. In hoofdstuk V wordt naar aanleiding van experimentele gegevens een indruk gegeven van te verwachten waarden van de koppelingscoëfficiënten.

III.3 Modelberekeningen

Op grond van een model van een verzadigd poreus systeem zijn elders (cf. Groenevelt & Bolt, ref. 15) de coëfficiënten L_V , L_{VD} , L_{VE} , L_D , L_{DV} , L_{DE} , L_E , L_{EV} en L_{ED} berekend. De vaste fase werd aldaar gedacht te zijn opgebouwd uit negatief geladen kleiplaatjes, evenwijdig gelegen aan de stroomrichting op onderlinge afstand van $2b$ cm. Aangenomen wordt dat in de platte water-films laminaire stroming plaatsvindt, zodat bij stationaire stroming de bewegingsvergelijking luidt

$$\frac{d}{d\xi} \left(\eta \frac{dv_1}{d\xi} \right) = F_1, \quad (49)$$

waarin ξ = de afstand tot het dichtstbijzijnde vaste oppervlak, η = de viscositeit van de vloeistof, v_1 = de locale snelheid van de vloeistof en F_1 = de kracht op 1 cm^3 van de vloeistoffase. De vloeistoffase bevat een opgelost zout met een overschot aan kationen, als tegenlading van de wandlading. Bij een beweging van de vloeistof zullen de ionen worden meegesleept. Daarenboven zullen zij zich kunnen bewegen ten opzichte van de vloeistof ten gevolge van respektievelijk een gradient van de zoutconcentratie en/of een gradient van de elektrische potentiaal met een snelheid gelijk aan, respektievelijk:

$$v_i' = \pm \Lambda_i \frac{\Delta E}{\Delta x} \quad (50)$$

$$v_s' = - \frac{D_o}{2RT/M_s} \frac{\Delta \mu_s}{\Delta x} \quad (51)$$

De macroscopische fluxen kunnen worden uitgedrukt in termen van integralen van het produkt van de locale snelheid en de locale concentratie, volgens

$$j = \frac{\theta}{\lambda} \frac{1}{b} \int_0^b v(\xi) \cdot c(\xi) d\xi \quad (52)$$

waarin θ = het volumetrische vochtgehalte en λ = een kronkeligheidsfactor. Indien de bedoelde flux wordt uitgedrukt in termen van een lineaire snelheid, dient j in vgl.(52) nog door de locale evenwichtsconcentratie te worden gedeeld.

De bovenstaande vergelijkingen worden nu toegepast ter berekening van de coëfficiënten behorend bij een systeem, dat slechts één mono-monovalent zout

bevat met een overschot aan kationen en waarin de concentraties van de ionen gegeven zijn door

$$c^+(\xi) = c_{s0} u(\xi) \quad (53a)$$

$$c^-(\xi) = c_{s0}/u(\xi), \quad (53b)$$

waarin $u =$ de Boltzmannfactor voor de kationen, welke een functie is van de positiecoördinaat ξ .

Verondersteld wordt, dat de elektrische potentiaalgradient gemeten wordt met elektroden, die reversibel zijn ten opzichte van de kationen en voorts wordt ter vereenvoudiging van de notatie aangenomen dat de elektrische beweeglijkheid van kationen en anionen gelijk is. De drie krachten, welke een volumeflux opwekken, zijn voor dit systeem respectievelijk:

$$\Delta(-P^{\dagger})/\Delta x, \quad -(1-1/u)\Delta(-\pi)/\Delta x \quad \text{en} \quad Fc_{s0}(u-1/u)\Delta(-E)/\Delta x.$$

Door deze krachten in te vullen in vgl.(49) en de daaruit berekende locale snelheid in vgl.(52), vindt men met $c(\xi) = 1$ (één cm^3 vloeistof per cm^3 vloeistof)

$$L_V \equiv \left\{ \frac{j^V}{\Delta(-P^{\dagger})/\Delta x} \right\}_{\pi, E} = \frac{\theta}{\lambda b} \int_0^b d\xi \int_0^{\xi} \frac{d\xi}{n} \int_{\xi}^b d\xi \quad \{M^{-1}L^3t\} \quad (54a)$$

$$L_{VD} \equiv \left\{ \frac{j^V}{\Delta(-\pi)/\Delta x} \right\}_{P^{\dagger}, E} = \frac{-\theta}{\lambda b} \int_0^b d\xi \int_0^{\xi} \frac{d\xi}{n} \int_{\xi}^b (1-1/u)d\xi \quad \{M^{-1}L^3t\} \quad (54b)$$

$$L_{VE} \equiv \left\{ \frac{j^V}{\Delta(-E)/\Delta x} \right\}_{P^{\dagger}, \pi} = \frac{\theta}{\lambda b} \cdot Fc_{s0} \int_0^b d\xi \int_0^{\xi} \frac{d\xi}{n} \int_{\xi}^b (u-1/u)d\xi \quad \{L^2t^{-1}\text{Volt}^{-1}\} \quad (54c)$$

Door meesleping veroorzaken deze krachten tevens een zoutflux, waarbij de locale concentratie (anionen) de factor $1/u$ oplevert, terwijl de definitie van j^D ,

$$j^D \equiv \left(\frac{j_s}{\rho_{s0}} - j^V \right) / \phi_{w0}$$

de vermenigvuldigingsterm bij de derde integratie (vgl.52) maakt tot $(1/u-1)$. Daarnaast treedt nog de "eigen beweging" (ten opzichte van de vloeistof) van zout en tegenlading op onder invloed van een gradient van μ_s en van E . Met

behulp van de vgl.(49) t/m (52) vindt men dan

$$L_{DV} \equiv \left\{ \frac{j^D}{\Delta(-P^\dagger)/\Delta x} \right\}_{\pi, E} = - \frac{\theta}{\lambda b} \int_0^b d\xi (1-1/u) \int_0^\xi \frac{d\xi}{n} \int_0^b d\xi \{M^{-1}L^3t\} \quad (54d)$$

$$\begin{aligned} L_D &\equiv \left\{ \frac{j^D}{\Delta(-\pi)/\Delta x} \right\}_{P^\dagger, E} = \\ &= \frac{\theta}{\lambda b} \left\{ \int_0^b d\xi (1-1/u) \int_0^\xi \frac{d\xi}{n} \int_0^b (1-1/u) d\xi + \frac{1}{2RTc_{so}} \int_0^b D/ud\xi \right\} \{M^{-1}L^3t\} \quad (54e) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} L_{DE} &\equiv \left\{ \frac{j^D}{\Delta(-E)/\Delta x} \right\}_{P^\dagger, \pi} = \\ &= - \frac{\theta}{\lambda b} \{Fc_{so} \int_0^b d\xi (1-1/u) \int_0^\xi \frac{d\xi}{n} \int_0^b (u-1/u) d\xi + \int_0^b \Lambda/ud\xi\} \{L^2t^{-1}Volt^{-1}\} \quad (54f) \end{aligned}$$

Door meesleping veroorzaken de bovengenoemde drie krachten ook een elektrische stroom. Met de lokale concentratie in vgl.(52) wordt nu het lokale ladingsoverschot $Fc_{so} (u-1/u)$ bedoeld. Daarnaast treedt ook hierbij "eigen beweging" van de lading op onder invloed van een gradient van μ_s en/of een gradient van E . Met behulp van de vgl.(49) t/m (52) vindt men nu:

$$L_{EV} \equiv \left\{ \frac{1}{\Delta(-P^\dagger)/\Delta x} \right\}_{\pi, E} = \frac{\theta}{\lambda b} \cdot Fc_{so} \int_0^b d\xi (u-1/u) \int_0^\xi \frac{d\xi}{n} \int_0^b d\xi \{L^2t^{-1}Volt^{-1}\} \quad (54g)$$

$$\begin{aligned} L_{ED} &\equiv \left\{ \frac{1}{\Delta(-\pi)/\Delta x} \right\}_{P^\dagger, E} = \\ &= - \frac{\theta}{\lambda b} \{Fc_{so} \int_0^b d\xi (u-1/u) \int_0^\xi \frac{d\xi}{n} \int_0^b (1-1/u) d\xi + \frac{F}{RT} \int_0^b D/ud\xi\} \{L^2t^{-1}Volt^{-1}\} \quad (54h) \end{aligned}$$

$$L_E \equiv \left\{ \frac{i}{\Delta(-E)/\Delta x} \right\}_{P^\dagger, \pi} =$$

$$= \frac{\theta}{\lambda b} \cdot F c_{so} \{ F c_{so} \int_0^b d\xi (u-1/u) \int_0^\xi \frac{d\xi}{\eta} \int_\xi^b (u-1/u) d\xi + \int_0^b \Lambda (u+1/c) d\xi \} \quad (54i)$$

{Coulomb $L^{-1} t^{-1} Volt^{-1}$ }

De dimensie van de coëfficiënten L_{VE} , L_{EV} , L_{DE} en L_{ED} kan ook geschreven worden als Ampère $M^{-1} t^2$ en die van L_E als Ampère² $M^{-1} L^{-3} t^3$.

Voor het gekozen model blijken de tweelingcoëfficiënten gelijk te zijn. Voor het geval $\eta = \text{constant}$ wordt dit duidelijk aan de hand van de volgende vergelijkingen:

$\Lambda = DF/RT$, de Nernst-Einstein relatie,

en

$$\int_0^b d\xi f(\xi) \int_0^\xi d\xi \int_\xi^b g(\xi) d\xi =$$

$$= b \cdot i f(b) \cdot i g(b) - i^2 g(b) \cdot i f(b) - i^2 f(b) \cdot i g(b) +$$

$$+ i g(b) \cdot i^2 f(0) + i^2 g(0) \cdot i f(b) + \int_0^b i f \cdot i g d\xi =$$

$$= \int_0^b d\xi g(\xi) \int_0^\xi d\xi \int_\xi^b f(\xi) d\xi ,$$

waarin f en g willekeurige functies van ξ zijn en $i^n f$ de functie is, die ontstaat na n maal integreren van f .

Voor de uitwerking van vgl.(54) is het nodig u , η en Λ (c.q. D) als functie van ξ te kennen. De gelijkheid van Λ^- en Λ^+ is geen essentieel onderdeel van het voorgestelde model. Als eerste benadering worden nu Λ en η onafhankelijk van ξ verondersteld en wordt aangenomen dat de verdeling van kationen en anionen de Gouy-Chapman theorie voor een vlakke dubbellaag volgt, zodat,

$$\kappa \xi = \ln \frac{(\sqrt{u+1})(\sqrt{u_s-1})}{(\sqrt{u-1})(\sqrt{u_s+1})} \quad (55)$$

waarin $\kappa = \sqrt{(\beta c_{so})}$ met $\beta = 1,06 \times 10^{15} \text{ cm}^3/\text{mmol}$ en c_{so} is uitgedrukt in mmol/cm^3

en voorts $\sqrt{u_s} = \exp(-F\psi_s/2RT)$ met $\psi_s =$ de elektrische potentiaal ter plaatse $\xi = 0$.

Voor de gekozen conditie $u \rightarrow 1$ voor $\xi \rightarrow b$ vindt men nu de volgende uitdrukkingen voor de coëfficiënten

$$L_V = \frac{\theta b^2}{3\lambda\eta} \quad (56a)$$

$$L_{VD} = L_{DV} = \frac{-4\theta}{\lambda\eta b \kappa^3} \left\{ \kappa b \ln \frac{2\sqrt{u_s}}{\sqrt{u_s}+1} + \right. \\ \left. - \left(\frac{\sqrt{u_s}-1}{\sqrt{u_s}+1} \right) + \left(\frac{\sqrt{u_s}-1}{\sqrt{u_s}+1} \right)^2 / 4 - \left(\frac{\sqrt{u_s}-1}{\sqrt{u_s}+1} \right)^3 / 9 + \dots \right\} \quad (56b)$$

$$L_{VE} = L_{EV} = \frac{4\theta F c_{so}}{\lambda\eta b \kappa^3} \left\{ \kappa b \ln \sqrt{u_s} - 2 \left(\frac{\sqrt{u_s}-1}{\sqrt{u_s}+1} \right) + \right. \\ \left. - 2 \left(\frac{\sqrt{u_s}-1}{\sqrt{u_s}+1} \right)^3 / 9 - 2 \left(\frac{\sqrt{u_s}-1}{\sqrt{u_s}+1} \right)^5 / 25 - \dots \right\} \quad (56c)$$

$$L_D = \frac{8\theta}{\lambda\eta b \kappa^3} \left\{ 2 \ln 2 - 2 \ln(1+1/\sqrt{u_s}) + (1/\sqrt{u_s}-1) \right\} + \\ + \frac{\theta \Lambda}{2\lambda F c_{so} \kappa b} (\kappa b - 2 + 2/\sqrt{u_s}) \quad (56d)$$

$$L_{DE} = L_{ED} = \frac{-8\theta F c_{so}}{\lambda\eta b \kappa^3} (-1 + \ln \sqrt{u_s} + 1/\sqrt{u_s}) - \frac{\theta \Lambda}{\lambda \kappa b} (-2 + 2/\sqrt{u_s} + \kappa b) \quad (56e)$$

$$L_E = \frac{8\theta (F c_{so})^2}{\lambda\eta b \kappa^3} (\sqrt{u_s} - 2 + 1/\sqrt{u_s}) + \frac{2\theta F c_{so} \Lambda}{\lambda b \kappa} (\sqrt{u_s} + 1/\sqrt{u_s} - 2 + \kappa b) \quad (56f)$$

Teneinde een indruk te krijgen van de grootte van de verschillende coëfficiënten, zullen deze worden berekend voor de volgende waarden voor de systeem parameters

$$\eta = 10^{-2} \text{ g cm}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

$$c_{so} = 10^{-3} \text{ me cm}^{-3}$$

$$\Lambda = 0,17 \text{ cm sec}^{-1} / \text{e.s.e. cm}^{-1}$$

$$\sqrt{u_s} = 70,3$$

$$F c_{so} = 2,91 \times 10^8 \text{ e.s.e./cm}^3$$

$$\kappa b = 5, \text{ d.w.z. } 2b \approx 1000 \text{ \AA}$$

Met deze gegevens vindt men voor de coëfficiënten de volgende waarden, opgegeven in c.g.s.-eenheden

$$\frac{\lambda}{\theta} L_V = 7,8 \times 10^{-10}$$

$$\frac{\lambda}{\theta} L_{VD} = -1,9 \times 10^{-10}$$

$$\frac{\lambda}{\theta} L_{VE} = 4,2 \times 10^{-1}$$

$$\frac{\lambda}{\theta} L_D = 2,3 \times 10^{-10}$$

$$\frac{\lambda}{\theta} L_{DE} = -2,5 \times 10^{-1}$$

$$\frac{\lambda}{\theta} L_E = 2,3 \times 10^9$$

Met behulp van deze numerische waarden voor de coëfficiënten kan, voor opgegeven waarden van de krachten, de bijdrage die iedere kracht tot elke flux levert, worden berekend. Kiest men voor de krachten de volgende praktische waarden

$$\Delta(-P^\dagger)/\Delta x = 10^3 \text{ dyne/cm}^3 = 1 \text{ mbar/cm}$$

$$\Delta(-\pi)/\Delta x = 5 \times 10^3 \text{ dyne/cm}^3 (\sim 10^{-4} \text{ mol/cm})$$

$$\Delta(-E)/\Delta x = 3 \times 10^{-5} \text{ e.s.e./cm} \approx 10^{-2} \text{ Volt/cm}$$

dan zijn deze bijdragen

	$\Delta(-P^\dagger)/\Delta x$	$\Delta(-\pi)/\Delta x$	$\Delta(-E)/\Delta x$
$\frac{\theta}{\lambda} j^V$	8×10^{-7}	-10^{-6}	10^{-5}
$\frac{\theta}{\lambda} j^D$	-2×10^{-7}	10^{-6}	-8×10^{-6}
$\frac{\theta}{\lambda} I$	400	-10^3	7×10^4

Uit deze getallen blijkt dat in dit systeem, bij de gekozen waarden voor de krachten, de grootte en de richting van de volumeflux en de diffusieflex voornamelijk bepaald wordt door niet-geconjugeerde krachten.

Tenslotte blijkt het ook mogelijk voor de coëfficiënt van thermo-osmose een modelberekening te maken. Met behulp van een gegeven waarde voor de bevochtigingswarmte kan deze coëfficiënt in een getalswaarde worden uitgedrukt.

Appendix 9 Het verband tussen de gemiddelde lineaire snelheid en het bijbehorende drukverschil, gebruik makend van frictiecoëfficiënten

De kracht die een drukgradient op één gram watermoleculen uitoefent is $-\bar{V}_w \nabla P$. Deze kracht wordt in de stationaire toestand gebalanceerd door de wrijvingskracht tussen de watermoleculen en de vaste fase $f_{w\Omega} (v_w - v_\Omega)$ en de wrijvingskracht tussen de watermoleculen en de zoutmoleculen $f_{ws} (v_w - v_s)$, zodat, voor het geval $v_\Omega = 0$,

$$\bar{V}_w \nabla(-P) = (f_{w\Omega} + f_{ws})v_w - f_{ws}v_s \quad (A9.1)$$

Evenzo vindt men voor de zoutmoleculen

$$\bar{V}_s \nabla(-P) = (f_{sw} + f_{sm})v_s - f_{sw}v_w \quad (A9.2)$$

(cf. Katchalsky & Curran, vgl.(10-40) en (10-41)). Hier is de frictiecoëfficiënt, f , steeds per gram bedoeld. Door nu uit de vgln.(A9.1) en (A9.2) v_s en v_w op te lossen vindt men respectievelijk de vgln.(30) en (31).

Appendix 10 De coëfficiënt α uit vgl.(43)

De vergelijking (42)

$$c_{s0} = c_{s2} + (c_{s0}\sigma) + \{c_{s1} - c_{s2} - (c_{s0}\sigma)\}e^{j^V x/2\omega RT}$$

moet voldoen aan $c_{s0} = c_{s2}$ voor $x = \Delta x$.

Dit betekent

$$c_{s2} = c_{s1} + (c_{s0}\sigma)(e^{-B}-1) \quad (A10.1)$$

$$\text{waarin } B = \frac{j^V \Delta x}{2\omega RT}$$

Substitutie van vgl.(A10.1) in vgl.(42) resulteert in

$$c_{s0} = c_{s1} + (c_{s0}\sigma)e^{-B}(1 - e^{j^V x/2\omega RT}) \quad (A10.2)$$

Door integratie van deze vergelijking vindt men de gemiddelde concentratie in het systeem, als

$$\bar{c} = \int_0^{\Delta x} c_{s0} dx/\Delta x = c_{s1} + (c_{s0}\sigma)e^{-B}\{1-(e^B-1)/B\} \quad (A10.3)$$

Door deling wordt uit vgl.(A10.3) en (A10.1) gevonden

$$\frac{\bar{c}-c_1}{c_2-c_1} = \frac{1}{B} + \frac{1}{1-e^B} \quad (\text{A10.4})$$

terwijl volgens vgl.(43):

$$\frac{\bar{c}-c_1}{c_2-c_1} = \frac{1-\alpha}{2} \quad (\text{A10.5})$$

Hieruit volgt dan

$$\alpha = 1 - \frac{2}{B} + \frac{2}{e^B-1} \quad (\text{A10.6})$$

Hierbij zijn de grensgevallen

$$\begin{aligned} j^V \rightarrow \infty, B \rightarrow \infty, \alpha \rightarrow 1 \\ j^V = 0, B = 0, \alpha = 0 \end{aligned} \quad (\text{A10.7})$$

en voorts aangezien voor

$$\begin{aligned} \sigma = 1 \text{ ook } \omega = 0 \\ \sigma = 1, \alpha = 1 \end{aligned} \quad (\text{A10.8})$$

IV. Vochtgehaltebepaling met behulp van gammastralen

IV.1 Inleiding

Er zijn verschillende methoden om het vochtgehalte in een poreus medium, i.c. een grondmonster, te meten. Eén van die methoden is gebaseerd op het gebruik van gammastralen.

Op een bepaalde afstand van een gamma-stralingsbron is de intensiteit van de straling afhankelijk van de hoeveelheid massa, die tussen bron en meetpunt is geplaatst. Noemt men de intensiteit, welke wordt gemeten nadat de stralenbundel een droog medium heeft doorlopen over een afstand van D cm, I_{Do} , en de intensiteit, welke wordt gevonden na toevoeging van ρ_w g/cm³ water aan het medium (bij dezelfde meetopstelling), $I_{D\rho_w}$, dan geldt volgens de afzwakkingswet van Beer:

$$I_{D\rho_w} = I_{Do} \exp(-\mu_w \rho_w D) \quad (57)$$

waarin μ_w = de massa-afzwakkingscoëfficiënt van water (cm²/g).

Soms wordt het product $\mu_w \rho_w$ aangeduid als de lineaire afzwakkingscoëfficiënt μ_w^1 (cm⁻¹). De waarde van μ_w^1 is hiermee afhankelijk van de "pakkingsdichtheid" van het water in het medium. Voor $\rho_w = 1$ (zuiver water bij 4°C) is μ_w numeriek gelijk aan μ_w^1 . Bij toepassing van het bovenstaande op de bepaling van het vochtgehalte wordt uiteraard aangenomen dat de pakkingsdichtheid van de vaste stof niet verandert.

Eén van de voordelen van het gebruik van gammastralen ter bepaling van het vochtgehalte is het feit dat het stromingsproces niet beïnvloed wordt door de meting. Een ander voordeel is de mogelijkheid om met deze methode het vochtgehalte te meten in een schijf van geringe dikte (één tot enkele mm's).

Als bron voor de gammastralen werd gekozen Americium-241. Deze langlevende isotoop van Americium - de halfwaarde tijd is 258 jaar - zendt, behalve α -deeltjes, gammastralen uit, die voor het overgrote deel een energie hebben van 60 keV (golflengte 0,2 Å). Het gebruik van deze "zachte" gammastralen heeft het voordeel dat met relatief geringe kolom-diameters kan worden gewerkt. Daarnaast impliceert het gebruik van "zachte" gammastralen een "klein" gewicht aan afschermingsmateriaal rondom de bron.

Gardner en Calissendorff (cf. ref. 10) leidden de volgende formule af voor de optimale schijfdiameter - alsook de kolomdiameter -, i.c. de diameter waarbij de standaardafwijking van het uit de metingen afgeleide vochtgehalte minimaal is:

$$D_{opt} = 2 / (\mu_m \rho_m + \mu_w \rho_w) \quad (58)$$

waarin het subscript m = vaste fase.

Het verband tussen I_{D0} en I_{00} , de telling voor het geval de kolom geheel leeg is, luidt:

$$I_{D0} = I_{00} \exp(-\mu_m \rho_m D). \quad (59)$$

Combinatie van de vgl (57) en (59) geeft:

$$I_{D\rho_w} = I_{00} \exp \{ - (\mu_m \rho_m + \mu_w \rho_w) D \}, \quad (60)$$

zodat, indien D de optimale waarde heeft

$$I_{D_{opt}} = I_{00} e^{-2} \quad (61)$$

d.w.z. dat de telling bij optimale schijfdiameter ongeveer 14% is van de telling bij afwezigheid van het grondmonster. De optimale schijfdiameter is een functie van de afzwakkingscoëfficiënten van de matrix en van water die beide weer afhankelijk zijn van de energie van de gebruikte gammastralen. Voor 60 keV-gammastralen werd gemeten $\mu_w = 0,196 \text{ cm}^2/\text{gram}$ en μ_m (voor Blokzijlzand) = $0,260 \text{ cm}^2/\text{gram}$. Bij $\rho_m = 1,55 \text{ gram/cm}^3$ is dan de optimale schijfdiameter (i.c. kolomdiameter) 5,0 cm voor $\rho_w = 0 \text{ gram/cm}^3$ en 4,2 cm voor $\rho_w = 0,40 \text{ gram/cm}^3$. Voor het ontwikkelde apparaat werden buizen van plexiglas gekozen met een binnendiameter van 46 mm (en een buitendiameter van 50 mm).

De afscherming van de bron (i.c. 231 mCi) is voldoende bij het gebruik van een loodlaag van 2 mm dikte of b.v. van een messinglaag van 5 mm dikte. De genoemde laagdikten zijn gelijk aan 10x de half-waarde-dikte, zodat de stralingsintensiteit tot 1^o/oo wordt gereduceerd. Ten gevolge van de relatief geringe hoeveelheid materiaal die nodig is ter afscherming, is het gewicht van de bronhouder klein b.v. in vergelijking tot het gewicht van de bronhouder, die nodig is bij het gebruik van Cesium-137 (cf. ref. 7). Bij het gebruik van Cs-137 kiest men vaak, gezien het gewicht van de bronhouder, een

vaste opstelling van bron en opnemer en stelt men de kolom verplaatsbaar op, ook al heeft het verplaatsen van de kolom bezwaren. Bij het gebruik van Am-241, daarentegen, zal de keus vallen op het verplaatsbaar opstellen van bron en opnemer, aangezien het gewicht van de bronhouder technisch geen enkele moeilijkheid levert.

IV.2 Het apparaat

Bij het ontwerp van de "kolom-aftaster" (column-scanner) werd gestreefd naar een automatisch bestuurd apparaat, dat voldeed aan de volgende voorwaarden:

1. Een meetnauwkeurigheid van ρ_w (gebaseerd op éénmaal de standaardafwijking) van $0,01 \text{ g/cm}^3$ bij een teltijd van 6 sec.
2. Meting van het vochtgehalte in een schijf van 1 mm dikte.
3. Localisatie van de schijf op 1 mm nauwkeurig.
4. Een totale "aftastbare" kolomlengte van 2 meter.
5. Vrije keuze van de kolom-orientatie t.o.v. het zwaartekrachtsveld.
6. Rotatie van de kolom om zijn lengte-as (uitschakeling van het zwaartekrachtsveld bij horizontale stroming).
7. Mogelijkheid van water in- en afvoer aan beide kolomuiteinden.

Met betrekking tot de automatische besturing werden de volgende eisen gesteld:

8. Stapsgewijze meting van het vochtgehalte in de kolom met instelbare tijdsduur van de telling per positie en een instelbare selectie van de locaties waar het vochtgehalte wordt bepaald.
9. Instelbaarheid van het meettraject en tijdsduur van de meetcyclus.

Het geconstrueerde apparaat blijkt aan de gestelde eisen te voldoen met uitzondering van het onder 1. genoemde. Een meetduur van ongeveer 12 sec. is nodig omdat de gestelde nauwkeurigheid een uitspraak te kunnen doen. Deze vergroting van de minimaal vereiste meetduur werd voornamelijk veroorzaakt door de onverwachte collimatatie-voorzieningen, die nodig bleken te zijn in verband met de in de praktijk optredende verstrooiingsverschijnselen bij laag-energetische gammastralen (zie hfdst. IV.3).

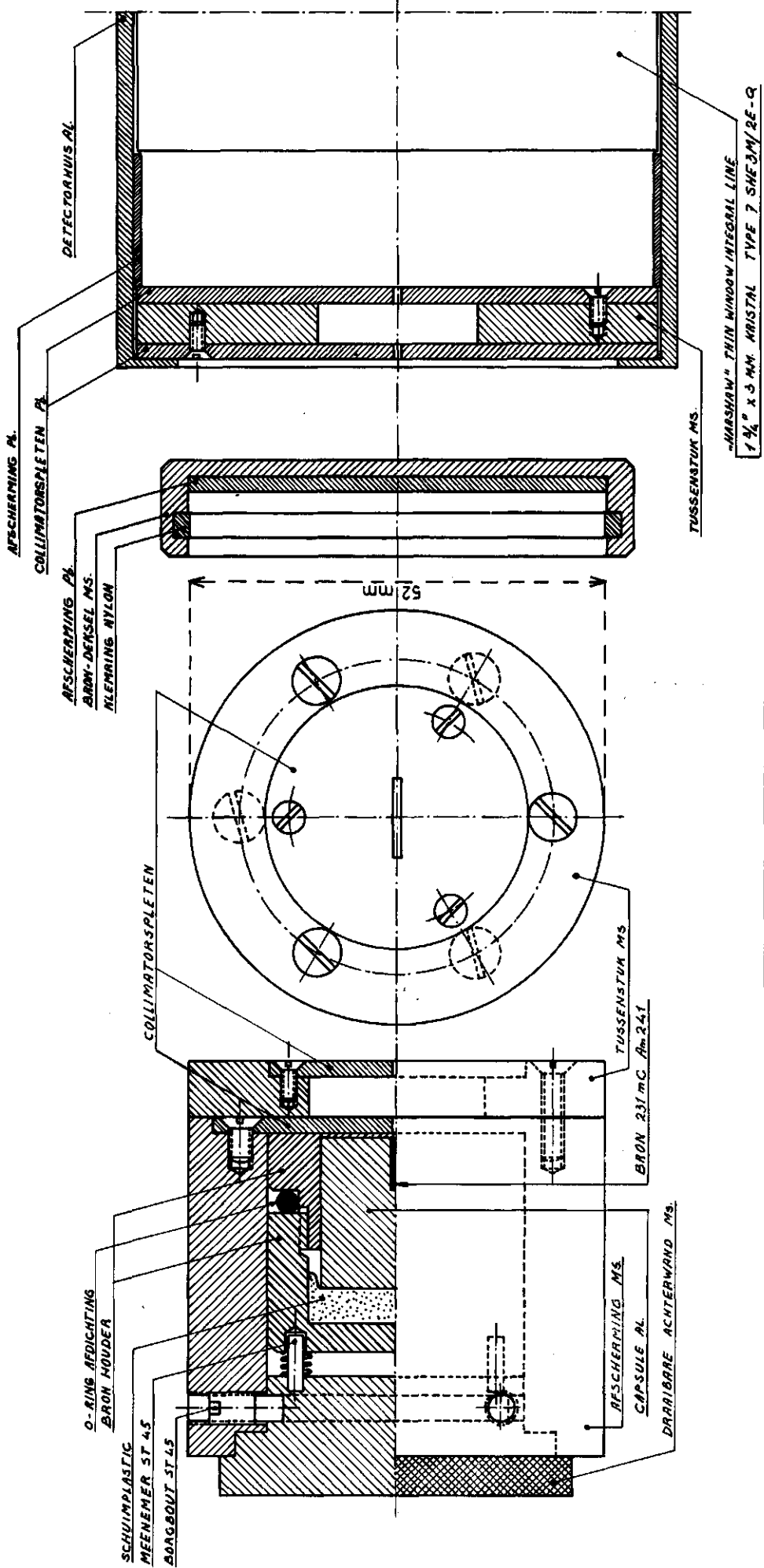
Het apparaat bestaat uit de volgende hoofd-onderdelen: bron, opnemer, brug, registratieapparatuur en besturingsapparatuur.

Bron en opnemer zijn weergegeven in fig. 5. De 231 mCi Am zijn gepakt in een spleet met een frontoppervlak van 1 bij 10 mm. Een collimatiesysteem, bestaande uit twee loodplaatjes van 2 mm dikte met een tussenruimte van 5 mm, is zodanig opgesteld dat de in de loodplaatjes voorkomende spleten, eveneens 1 bij 10 mm, juist voor het frontoppervlak van de bron liggen.

De opnemer bestaat uit een Na I (Th)-kristal van 3 mm-dikte en een EMI - "photo multiplier". Bron en opnemer zijn onwrikbaar verbonden d.m.v. een hulpstuk, dat via een ketting langs de brug kan worden bewogen. De onwrikbare opstelling van bron en opnemer ten opzichte van elkaar is nodig om de spleten van het collimatie-systeem dat zich vóór de opnemer bevindt "in lijn" te houden met de spleten van het collimatiesysteem, dat zich voor de bron bevindt.

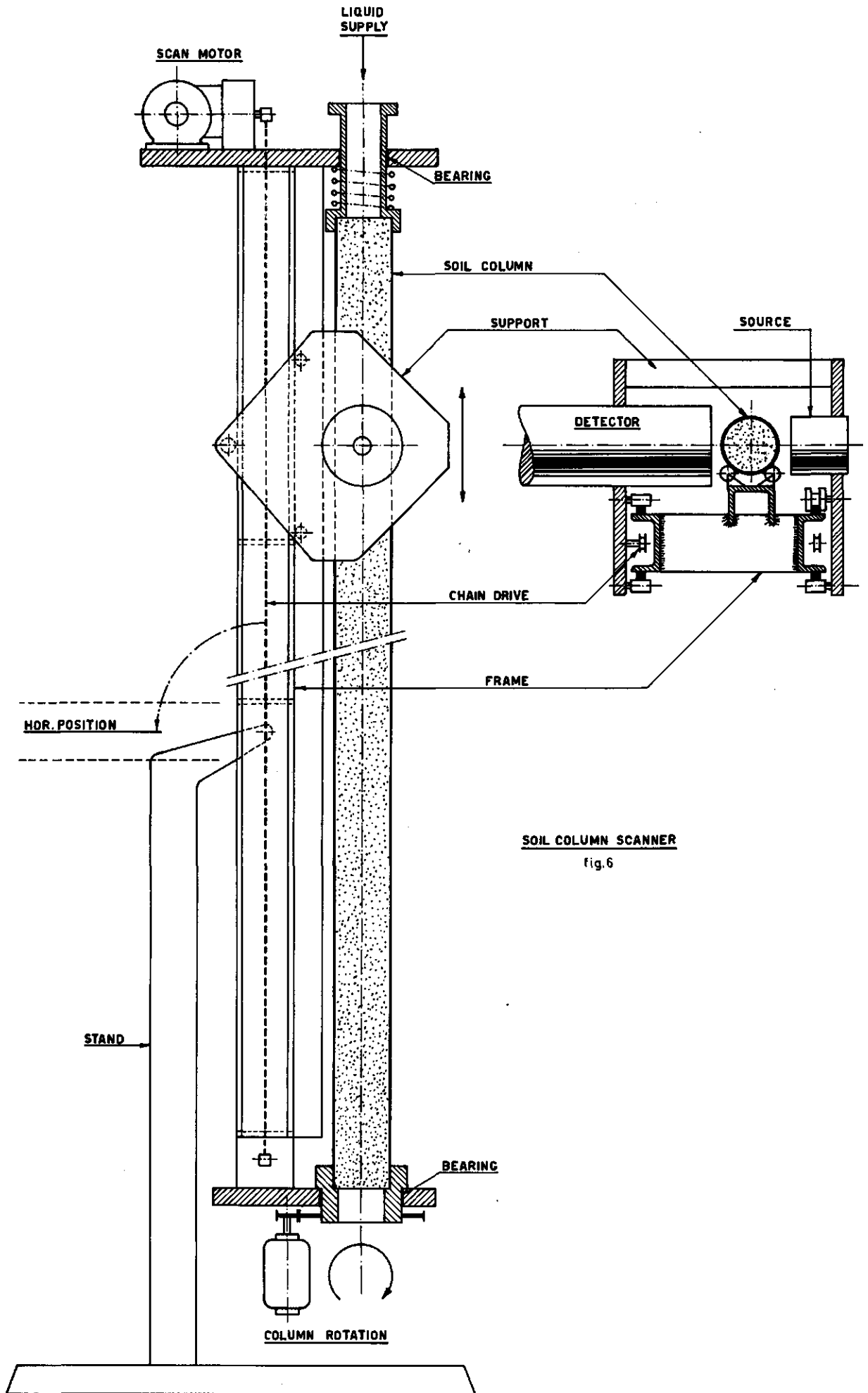
De brug (zie fig. 6) is een staalconstructie van ruim twee meter lengte, welke dient ter ondersteuning van de kolom. Aan het éne einde van de brug bevindt zich de motor, die de ketting aandrijft, via welke de stralenbundel wordt verplaatst, terwijl aan het andere uiteinde de kolom-rotatie-motor is aangebracht. Langs de brug is een staaldraad gespannen, verbonden aan een relais. Op de staaldraad bevinden zich twee verplaatsbare klemmen, waarmee het meettraject kan worden ingesteld.

De registratieapparatuur bestaat uit een hoogspannings-voedingsapparaat, een spanningsstabilisator, een één-kanaalgamma spectrometer en een telsnelheidsmeter met schrijver. De gamma spectrometer is nodig om een "raam" te kunnen instellen, zodanig dat alleen de binnenvallende gammastralen met een energie van 60 keV worden geregistreerd. Tengevolge van de in de praktijk optredende "piekbreedte", moeten de "onder-" en "bovendrempel" op enige afstand van het 60 keV-punt worden ingesteld. Wanneer deze instelling eenmaal is geschiedt, dient men er zorg voor te dragen, dat de piekpositie niet meer verandert. Deze piek stabiliteit is afhankelijk van de kwaliteiten van de hoogspanningsstabilisatie en van de "photo multiplier". Bij het onderhavige apparaat werden wat dit punt betreft geen moeilijkheden ondervonden, dit in tegenstelling tot elders opgedane ervaringen (cf. ref.23). De piek-



BRON 1 DETECTOR SYSTEEM

fig.5



SOIL COLUMN SCANNER
 fig. 6

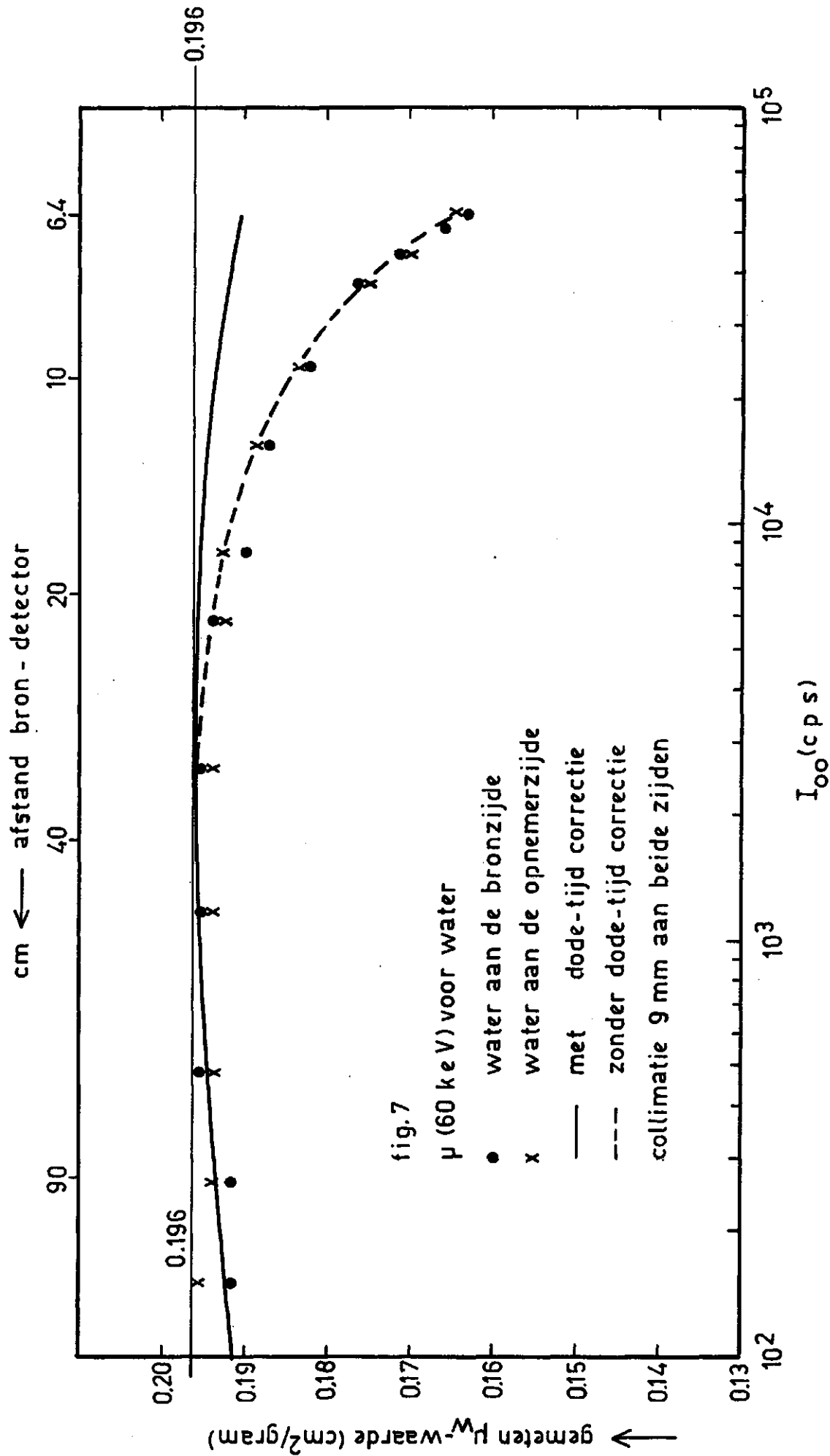
stabiliteit is ook afhankelijk van de optredende temperatuurvariatie. Bij het hier beschreven apparaat veroorzaakt een verschil van 1°C een piekverschuiving van 2% van de gebruikte kanaalbreedte.

De besturingsapparatuur omvat drie vóórinstelbare klokken, waarvan de eerste de tijdsduur regelt waarin de bron en opnemer op dezelfde positie blijven staan. De tweede klok regelt het aantal mm's tussen de verschillende meetposities. De derde klok regelt de tijdsduur van een meetcyclus. Onder een meetcyclus wordt verstaan het éénmaal in stappen langs de kolom lopen van bron en opnemer, het vervolgens met continue snelheid terugkeren naar de uitgangspositie en het blijven staan in deze positie tot het einde van de cyclustijd.

IV.3 De afzwakkingscoëfficiënt van water voor 60 keV gammastralen

Op theoretische gronden (cf. ref.13) heeft men de afzwakkingscoëfficiënten van verschillende elementen en verbindingen berekend als functie van de golflengte van de gammastralen. De uitkomsten zijn getabelleerd (ref.13) of in grafieken weergegeven (ref.20). Indien men de coherente verstrooiing buiten beschouwing laat, wordt voor water de waarde $0,196 \text{ cm}^2/\text{gram}$ gevonden met betrekking tot 60 keV-straling. Onder coherente verstrooiing, ook wel Rayleigh verstrooiing genoemd, wordt verstaan de interactie met de materie waarbij geen energie-overdracht optreedt. De berekeningen zijn gebaseerd op "nauwe-bundelgeometrie" d.w.z. dat aan de voorzijde van het "afzwakkende" medium een smalle bundel evenwijdige gammastralen wordt uitgezonden en dat aan de achterzijde een smalle evenwijdige bundel wordt opgevangen. In de praktijk wordt deze "ideale" meetopstelling "nooit" bereikt. Hierdoor zal een aantal gammastralen dat door interactie met het "afzwakkende" medium de "evenwijdige" bundel heeft verlaten, toch nog tot deze "evenwijdige" bundel gerekend worden. Tengevolge hiervan zal de uit de meting berekende waarde voor de afzwakkingscoëfficiënt lager zijn dan de theoretisch berekende waarde. Naarmate de collimatie "slechter" is, zal de gemeten μ -waarde lager zijn (cf. ref.17). Zo werd b.v. bij een collimatie-spleetdiepte van 2 mm aan weerszijden van het "afzwakkende" medium een μ -waarde van ongeveer $0,16 \text{ cm}^2/\text{gram}$ gevonden (cf. ref.17, fig. 5). Naast de mogelijkheid dat straling, die een geringe richtingsverandering heeft ondergaan ten gevolge van interactie met materie, toch nog tot de bundel wordt gerekend, bestaat ook de mogelijkheid dat een photon na herhaalde botsing weer in de "evenwijdige" bundel terecht komt. In het algemeen heeft een dergelijk photon tengevolge van de botsingen zoveel energie verloren, dat het mogelijk is door elektronische discriminatie dit photon te scheiden van de ongestoord doorgekomen straling. Bij het gebruik van 60 keV-straling is echter gebleken, dat de energieverliezen te gering zijn om een dergelijke scheiding effectief uit te voeren (cf. ref. 17, fig. 3). Er blijft dus slechts de mogelijkheid over de collimatie te verbeteren, teneinde de theoretisch berekende μ -waarde in de praktijk dichter te benaderen.

Op basis van uitvoerige metingen met de ontworpen apparatuur werd besloten collimatiespleten van 9 mm diepte aan beide zijden aan te brengen. De meetresultaten die met een dergelijk collimatie-systeem werden bereikt, zijn



weergegeven in fig. 7. De hierbij gevonden μ_w -waarde van $0,195 \text{ cm}^2/\text{gram}$ ligt zeer dicht bij de theoretisch berekende waarde. Tevens blijkt dat het geen verschil maakt of men het afzwakkende medium (i.c. een laag water) dichtbij bron of opnemer plaatst, hetgeen uiteraard van groot belang is bij vochtmetingen in kolommen. Bij "slechtere" collimatie maakt dit wel verschil (ref.17 fig. 5 en 6).

Bij hoge stralingsintensiteit dient men voorts rekening te houden met de dode tijd van de electronische apparatuur en de sommatieverschijnselen, die in het kristal optreden. De niet onderkende, bij "slechte" collimatie optredende, verlaging van de μ_w -waarde t.o.v. de in tabellen opgegeven waarde is er waarschijnlijk de oorzaak van dat sommige onderzoekers (cf. ref.23) een slechte overeenstemming vonden tussen de resultaten uit metingen m.b.v. Am-241 en de resultaten uit anderssoortige metingen.

De hierboven besproken voorzieningen maken het mogelijk om met de ontworpen apparatuur vochtbepalingen met goede reproduceerbaarheid en grote nauwkeurigheid uit te voeren, zulks in tegenstelling tot de soms gehoorde pessimistische geluiden ten aanzien van het gebruik van Am-241.

V. Waarnemingsresultaten

Gedurende de laatste jaren wordt in de bodemfysische literatuur in toenemende mate aandacht besteed aan het optreden van koppelingsverschijnselen. Hierbij, nemen capillair-osmose (ref. 22,25), thermo-osmose (ref. 24,29) en electro-osmose (ref. 12,27) een voornamelijk plaats in. In dit hoofdstuk gaat het voornamelijk om het vloeistoftransport ten gevolge van een niet-geconjugeerde kracht (i.c. een verschil in osmotische druk).

Een van de doelstellingen van deze studie was vast te stellen onder welke omstandigheden en in welke mate de infiltratie van water in de bodem beïnvloed wordt door de aanwezigheid van zouten in de bodem en/of in het infiltrerende water. Daartoe werden een aantal metingen verricht met behulp van het in hoofdstuk IV beschreven apparaat.

Ten einde de limieten van de waarnemingsnauwkeurigheid bij dergelijke metingen te bepalen, werden een aantal gegevens verzameld over de uniformiteit en de reproduceerbaarheid van pakking van de gebruikte materialen in kolommen. Deze gegevens worden eerst besproken. Vervolgens zullen de proefnemingen aan de orde komen, waarbij in de eerste plaats aandacht besteed wordt aan infiltratie en daarna aan redistributie van water in de gepakte kolommen.

De resultaten zullen in sommige gevallen worden weergegeven zoals zij op het recorderpapier werden geregistreerd. Daarbij is dan aangegeven hoe de instelling van de apparatuur is geweest, zodat berekeningen kunnen worden nagegaan aan de hand van de figuren. De gebruikte notatie is als volgt.

Voor de recorder:

- ZS = nulpuntsonderdrukking weergegeven in procenten van de volle schaal.
- MF = vermenigvuldigingsfactor, tot stand gebracht door de recorder.
- PS = papiersnelheid opgegeven in mm's per minuut of uur.

Bij de besturing:

- TC = tijdconstante, opgegeven in seconden.
- SS = stand van de stappen-kiezer, aangevend om de hoeveelste mm de stralenbundel stil blijft staan gedurende de door
- ST aangegeven tijd, in eenheden van 0,1 min., alvorens naar de volgende positie verplaatst te worden.
- R = aflezing bij volle schaaluitslag van de "ratemeter", opgegeven in tellingen per sec.

Voorts zijn bij alle in dit hoofdstuk beschreven proeven de volgende instellingen aangehouden:

HV = hoogspanning = 755 Volt

Att = afzwakking van het spectrum = 9.10×2^3

l.l.= onderdrempel = 350 °/oo

window = raam = 220 °/oo

afstand bron - detector = 6,1 cm

temperatuur = 20 °C

Op de horizontale as van de bedoelde figuren is een schaalindeling in procenten gegeven. Het traject van de uitslag, 0-100, komt, zoals uit het bovenstaande berekend kan worden, bijv. bij fig. 8 overeen met telsnelheden van 0 - 10.000 tellingen per seconde en bij fig. 10 met 4.000 - 9.000 tellingen per seconde.

V.1 Uniformiteit en reproduceerbaarheid van de systemen en nauwkeurigheid van de metingen

De kolommen werden gevuld door het materiaal in droge toestand regelmatig te storten en onderwijl een trilapparaat aan de buitenkant tegen de kolom op en neer te bewegen. Naarmate het storten sneller gebeurt, wordt de pakking in het algemeen minder dicht.

In fig. 8 is de "dry scan" van twee met Blokzijlzand gepakte kolommen (14 en 16) weergegeven. De dichtheidsverschillen, die blijkens de uitlezing bestaan binnen één kolom, gemeten in laagjes van 1 mm, zijn minder dan 2%. Ook tussen de kolommen onderling zijn de dichtheidsverschillen terug te brengen tot minder dan 2%. Uit de aflezing op de recorder kan de "bulk"dichtheid in de kolom, ter hoogte van de stralenbundel, overeenkomend met die aflezing, worden berekend. Hiervoor is het nodig de afzwakkingscoëfficiënt van Blokzijlzand, de telsnelheid voor de lege buis en de binnendiameter van de kolom te kennen. Metingen hieromtrent leverden op:

$$\mu \text{ (Blokzijlzand)} = 0,260 \text{ cm}^2/\text{gram},$$

$$I_{00} = 45.700 \text{ t.p.s. en } D = 4,6 \text{ cm.}$$

Een aflezing van 6.250 t.p.s. (in fig. 8 aangegeven met nr. 1 aan de droge kant) representeert nu een "bulk"dichtheid, ρ (zand), van $0,166 \text{ g/cm}^3$ (gebruik vgl. 59). Bij een materiaaldichtheid van $2,65 \text{ g/cm}^3$ komt deze ρ -waarde overeen met een porositeit van $0,374 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$.

Evenzo vindt men:

$$\text{afl. nr. 2(droog): } 6.500 \text{ t.p.s., } \rho_z = 0,163 \text{ g/cm}^3, p = 0,3855$$

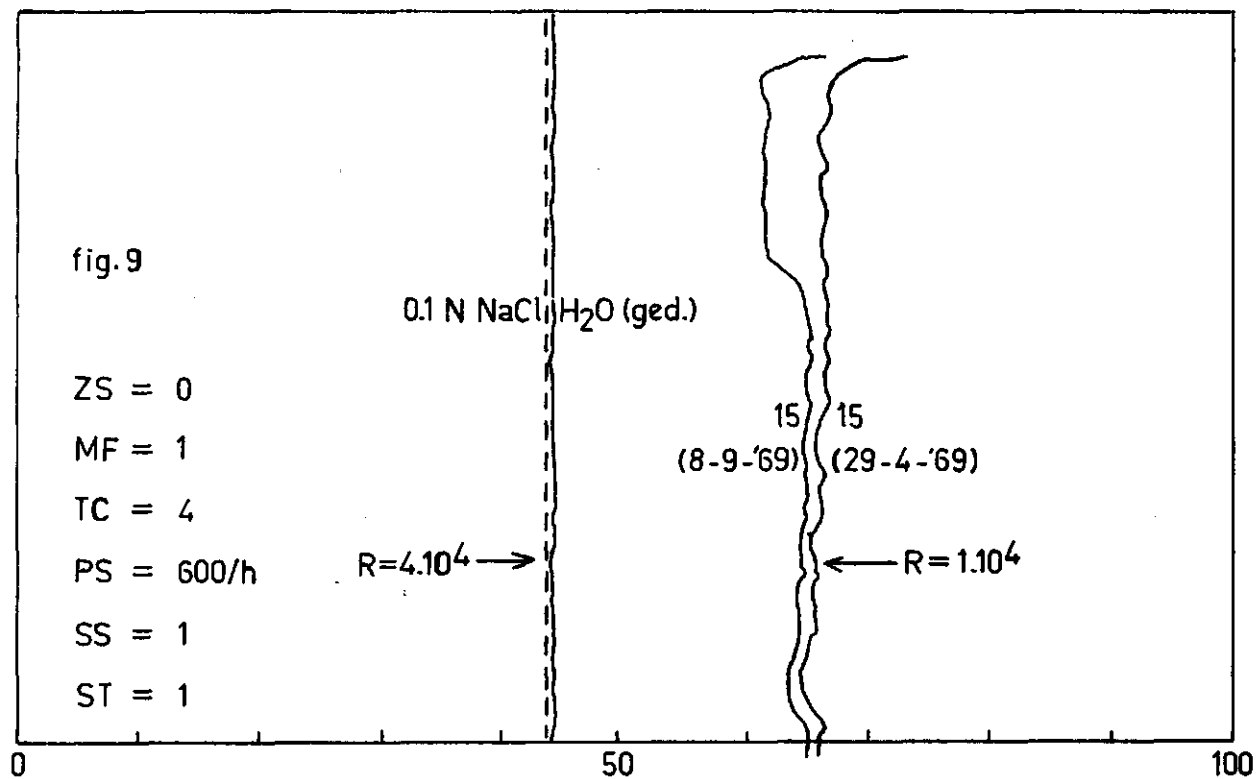
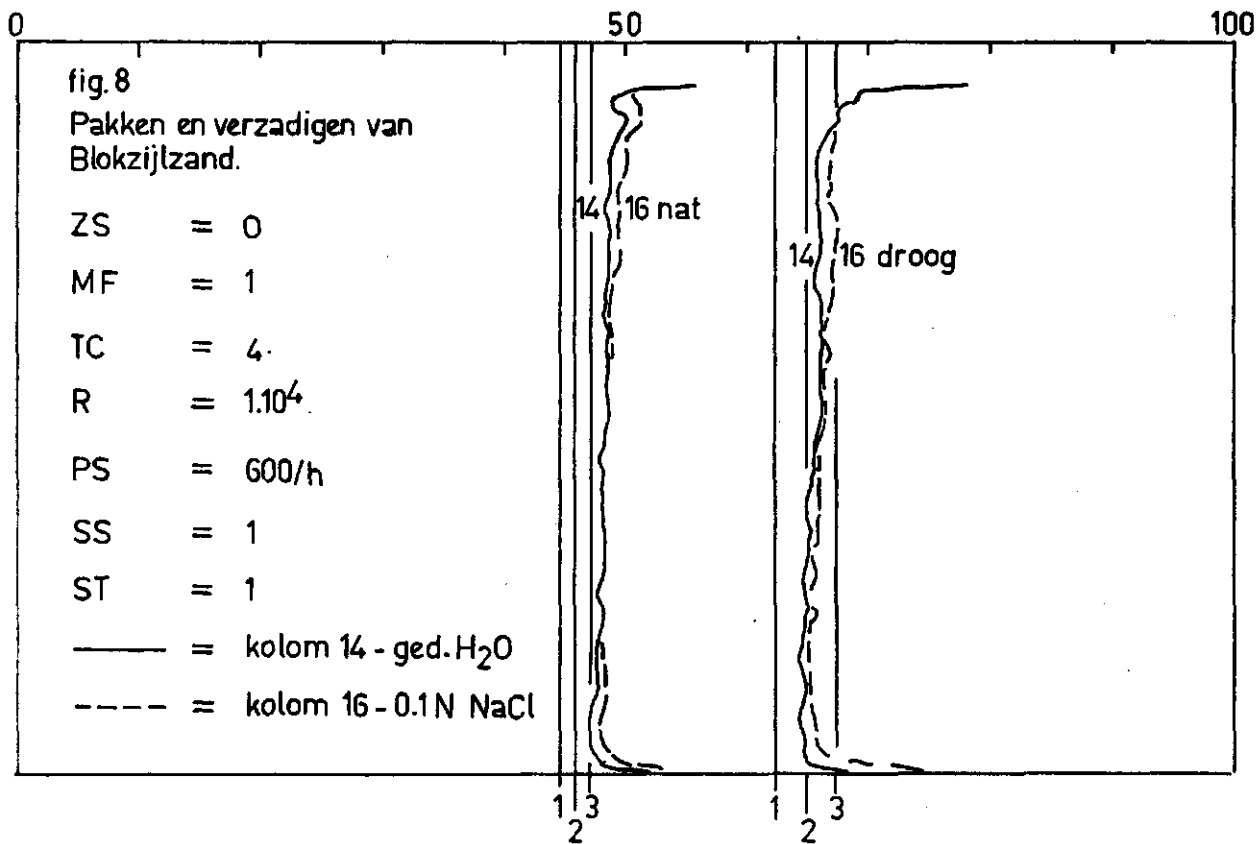
$$\text{afl. nr. 3(droog): } 6.750 \text{ t.p.s., } \rho_z = 0,160 \text{ g/cm}^3, p = 0,397$$

Na het bepalen van de "dry scan" werden de kolommen (14 en 16) "verzadigd" met water door van onder af aan water onder overdruk toe te laten. In het geval dat de porienvolume geheel met water gevuld is, kan worden berekend waar de "wet scan" curve terecht zal komen voor een bepaalde waarde van μ_w . Voor $\mu_w = 0,196 \text{ cm}^2/\text{g}$ komt de "droge"aflezing 6.250 t.p.s. overeen met een "natte" telling van 4.460 t.p.s. (gebruik vgl. 57). Dus bij volledige verzadiging en $\mu_w = 0,196$ vindt men:

$$\text{afl. nr. 1(droog): } 6.250 \text{ t.p.s. } \sim \text{ afl. nr. 1(nat): } 4.460 \text{ t.p.s.}$$

$$\text{afl. nr. 2(droog): } 6.500 \text{ t.p.s. } \sim \text{ afl. nr. 2(nat): } 4.590 \text{ t.p.s.}$$

$$\text{afl. nr. 3(droog): } 6.750 \text{ t.p.s. } \sim \text{ afl. nr. 3(nat): } 4.720 \text{ t.p.s.}$$



De eerder aanwezige verschillen tussen de genummerde aflezingen zijn dus verkleind door de compensatie t.g.v. het opvullen van de holtes. Zoals blijkt uit fig. 8 is er nog een verschil tussen de voorspelde ligging en de experimenteel gevonden ligging van de "wet scan". Hiervoor kunnen twee oorzaken aangevoerd worden: de kolommen zijn niet geheel verzadigd geweest en de werkelijke waarde voor μ_w was lager dan $0,196 \text{ cm}^2/\text{g}$. De sterke overeenkomst tussen de beide curven doet veronderstellen dat het genoemde verschil niet alleen kan liggen aan luchtinsluiting. Inderdaad werd uit afzonderlijke metingen gevonden, dat de voor zuiver water, dat in een platte laag tussen bron en opnemer is aangebracht (cf. ref. 17), gevonden μ_w -waarde van $0,196 \text{ cm}^2/\text{g}$ voor andere omstandigheden lager ligt. Zo werd voor zuiver water in een kolom gevonden $\mu_w = 0,193$. Bij afwisselende platte lagen water en droog zand werd gevonden $\mu_w = 0,188 \text{ cm}^2/\text{g}$. Tenslotte werd voor een verzadigde kolom gevonden $\mu_w = 0,183 \text{ cm}^2/\text{g}$. De ligging van de experimenteel gevonden "natte" curve zal dan ook ginterpretreed worden als corresponderend met $\mu_w = 0,183 \text{ cm}^2/\text{g}$ en een luchtinsluiting van 2,5 procent van het totaal volume. Ter aanduiding van de grootte van de "statistische afwijkingen" nog het volgende: de afstand tussen aflezing nr. 2 (droog) en de aflezingen nr. 1 en 3 (droog) representeert 3 maal de standaardafwijking van de aflezing nr. 2. Bij de "natte" aflezing zijn deze afstanden 2 maal de standaardafwijking.

In figuur 9 wordt een indruk gegeven van de reproduceerbaarheid in de tijd. De telling van kolom 15, ruim 4 maanden na het pakken, werd, enige mm's verschoven, getekend naast de oorspronkelijke "droge" telling. De beelden van het onderste gedeelte van de kolom zijn vrijwel identiek. De verandering in het bovenste gedeelte is het gevolg van het binnendringen van water (zie hoofdstuk V.3). Uit de goede reproduceerbaarheid in de tijd mag worden geconcludeerd dat de nauwkeurigheid van de bepaling van het vochtgehalte, indien per positie (d.w.z. per laagje van 1 mm) uitgevoerd, afhangt van de statistische nauwkeurigheid van de telling (teltijd) en de nauwkeurigheid waarmee de afzwakkingscoefficient van water en de binnendiameter van de buis bekend zijn.

Voorts zijn in fig. 9 weergegeven de telling van een kolom met water en de telling van een kolom gevuld met 0,1 N NaCl-oplossing. Hierbij zijn geen trendmatige verschillen waar te nemen, die het gevolg zouden zijn van een eventuele uitbolling van de kolom. De variaties zijn te verklaren met behulp van de toevallige verschillen, die het gevolg zijn van de statistisch verdeelde uitzending van gamma-stralen door de bron.

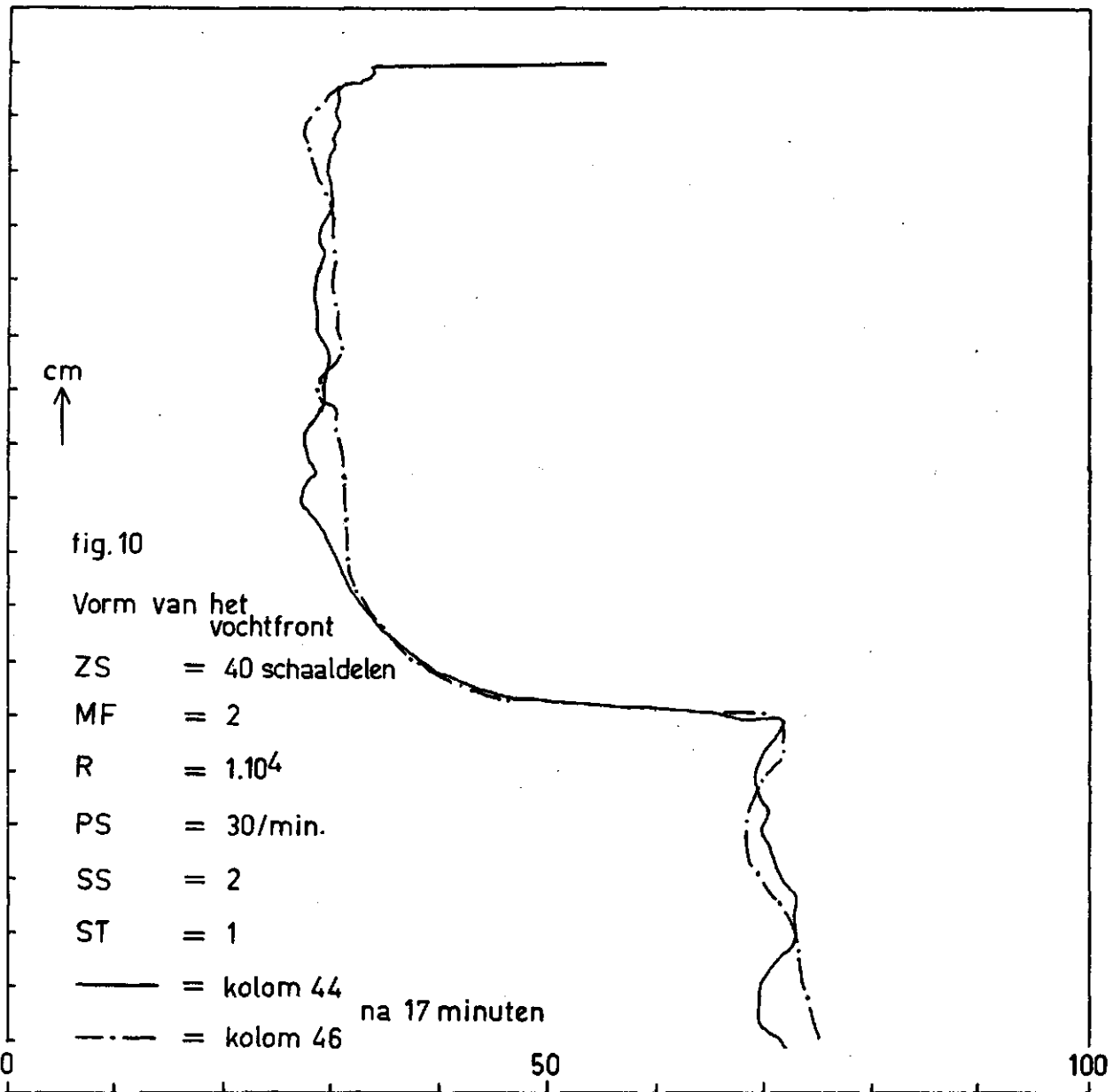
V.2 Infiltratieproeven

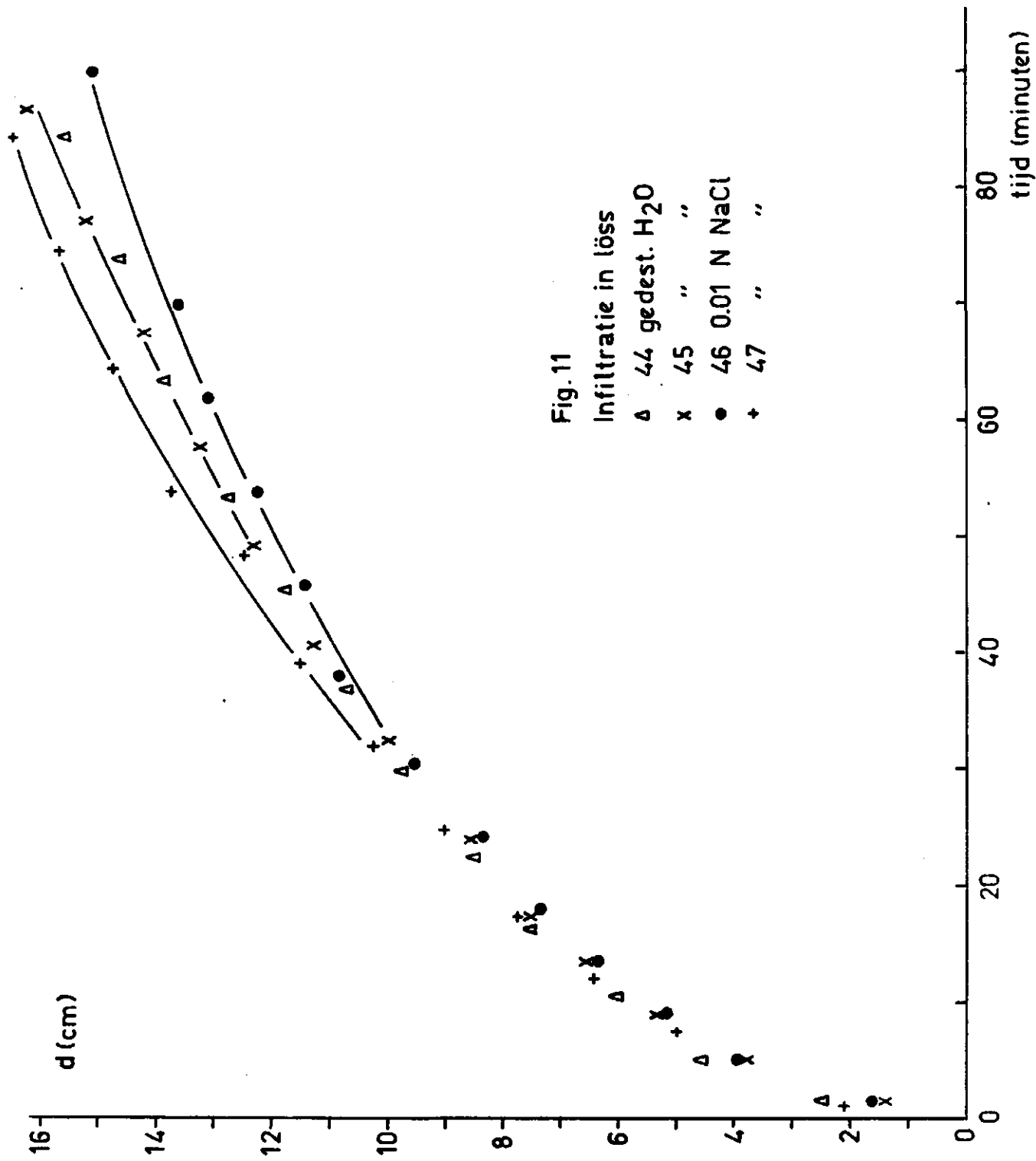
In eerste instantie werd nagegaan in hoeverre in grof-korrelige media de verwaarlozing van de koppeling tussen de vloeistofstroom en een verschil in osmotische druk, dat is aangelegd of is ontstaan door zoutzeven, verantwoord is. Daartoe werden voor een eerste serie metingen vier kolommen van 50cm lengte gevuld met löss. Water en een zoutoplossing van 0,01 N NaCl werden in deze kolommen geïnfiltrerd (in duplo), door een vloeistoflaag van 3 cm hoogte aan de bovenzijde aan te brengen. De distributie van het vochtgehalte in de kolommen werd op een aantal tijdstippen bepaald met het gammastralen-apparaat. Hierbij bleken geen systematische verschillen op te treden in de gevonden infiltratiepatronen voor de onderscheiden kolommen (vgl. fig. 10). In fig. 11 is de infiltratiediepte, zoals die werd verkregen door grafische middeling over het vochtfront, uitgezet als functie van de tijd. Ook hier blijkt dat niet van een systematisch verschil tussen zout en zoet kan worden gesproken.

De twee kolommen waaraan gedestilleerd water is toegevoegd (44 en 45) vertonen nauwelijks verschillende curven. Bij het infiltreren met 0,01 N NaCl-oplossing blijkt dat op een gegeven tijdstip de infiltratiediepte in het éne geval (kolom 46) iets kleiner en in het andere geval (kolom 47) iets groter is dan de diepte, die op dat tijdstip gevonden werd in de kolommen 44 en 45. Bij een poging tot verklaring van de waargenomen geringe verschillen tussen de kolommen 46 en 47 kon nog worden vastgesteld dat na 10 cm diepte bij deze kolommen geringe afwijkingen in de gemiddelde pakkingsdichtheid ρ_1 voorkwamen. Voor de kolommen 44 en 45 en de eerste 10 cm van 46 en 47 blijkt uit de "droge" metingen dat $\mu_1 \rho_1 = 0,3873 \pm 0,0036$ (cm^{-1}), terwijl bij kolom 46 tussen 10 en 16 cm gevonden wordt $\mu_1 \rho_1 = 0,3798 \pm 0,0036$, en bij kolom 47 tussen 10 en 16 cm $\mu_1 \rho_1 = 0,3944 \pm 0,0037$.

Voor zover dit verschil de bergingscapaciteit van de kolom meer zou beïnvloeden dan de transportcoëfficiënt, zou de iets vergrote infiltratiediepte bij een iets lagere dichtheid logisch te verklaren zijn. Uiteraard is dit vooralsnog speculatief.

Hiermee kon worden vastgesteld dat inderdaad de invloed van de electrolietconcentratie bij infiltratie van water in "grofkorrelige" media te verwaarlozen is. Dit is in overeenstemming met de in hoofdstuk III besproken model-



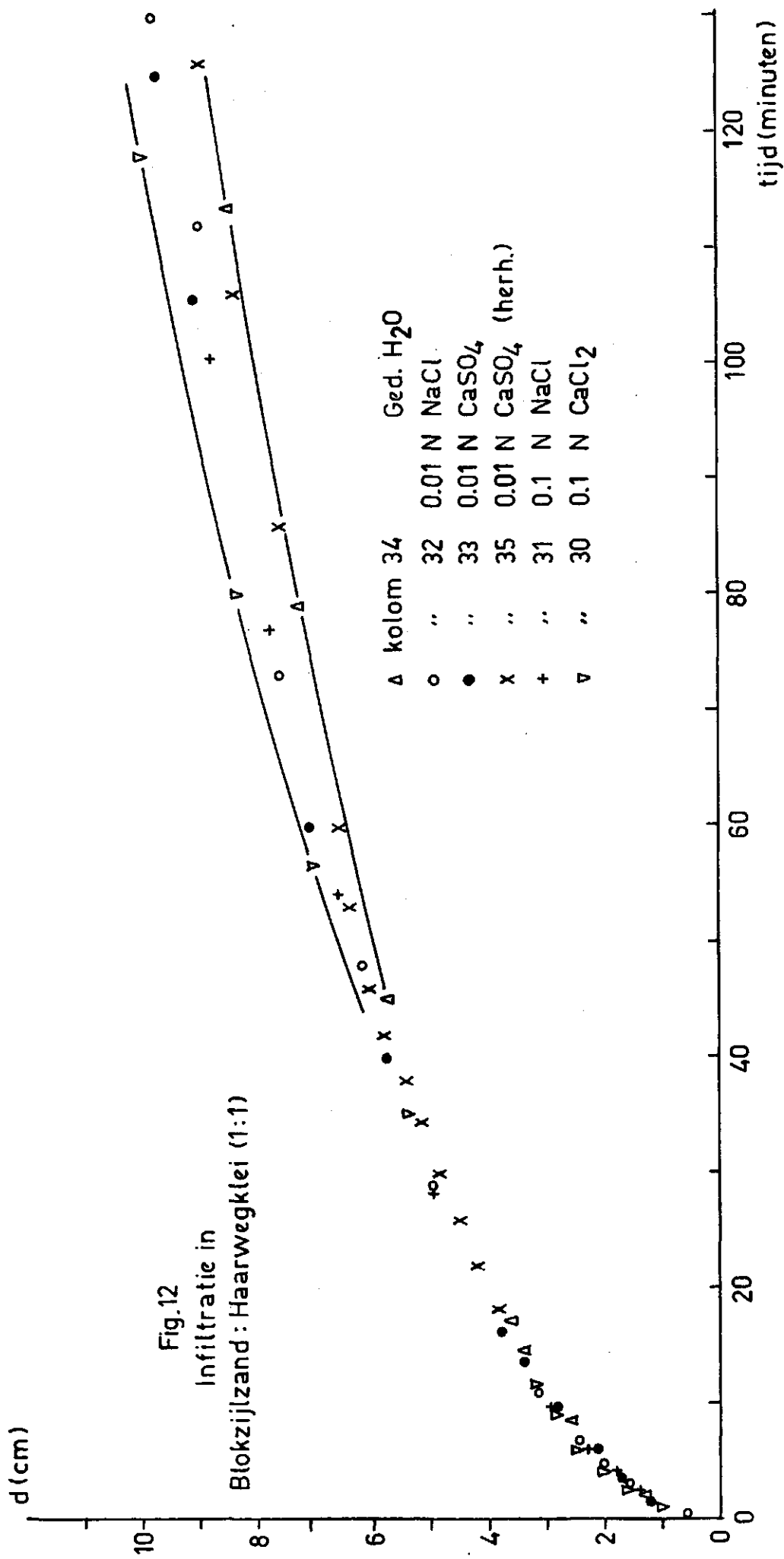


beschouwingen aangezien uit het soortelijk oppervlak van löss ($\approx 10 \text{ m}^2/100 \text{ gram}$), het vochtgehalte na het passeren van het infiltratiefront ($\theta \approx 0,35 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$) en de dichtheid ($\rho_1 \approx 1,5 \text{ gram/cm}^3$) valt af te leiden dat de film-dikte van de waterlagen in de orde van grootte van 10^4 \AA moet liggen en dus dat κb groter moet zijn dan 100. De koppelingscoëfficiënt, L_{VD} , zal voor het onderhavige systeem, een praktisch verwaarloosbare grootte hebben.

De tweede serie metingen betreft de infiltratie van water met verschillend electrolietgehalte in een zand-klei mengsel. Zes kolommen van 50 cm lengte werden gevuld met een mengsel van Blokzijlzand en Haarwegklei (1:1 gewichts-delen). Weer werd met behulp van het gamma-apparaat het vochtprofiel als functie van de tijd gemeten. In fig. 12 is de "teen-diepte" uitgezet tegen de tijd, voor infiltratie met respectievelijk gedestilleerd water (kolom 34), 0,01 N NaCl (32), 0,01 N CaSO₄ (33 en 35), 0,1 N NaCl (31) en 0,1 N CaCl₂ (30). Uit de resultaten blijkt dat de "teen" van het infiltratiefront op een zeker tijdstip het verst gekomen is indien 0,1 CaCl₂, en het minst ver indien gedestilleerd water gebruikt werd. De verschillen bij de resultaten zijn niet te verklaren door middel van het optreden van koppelingsverschijnselen zoals die in de voorgaande hoofdstukken werden behandeld. De dikte van de waterfilms is ook hier wellicht zo groot dat de koppelingscoëfficiënten een verwaarloosbare grootte hebben. Voor het bestuderen van infiltratie in deze en dergelijke gronden is het verheugend dat geen rekening behoeft te worden gehouden met de zoutconcentratie van het water.

De beschreven, geringe verschillen zijn waarschijnlijk het gevolg van het optreden van zwellings en van geringe dichtheidsverschillen. Naarmate de zwellings groter is, zal het vochtfront minder ver komen. De verschillen bij de herhaling (kolommen 33 en 35) zijn misschien het gevolg van een klein verschil in pakkingsdichtheid. Uit de "droge" metingen blijkt dat tussen 6 en 7 cm diepte de pakkingsdichtheid bij kolom 35 gemiddeld 1% lager is dan bij kolom 33.

Tenslotte werd een serie metingen verricht teneinde na te gaan of een in de grond aanwezige hoeveelheid zout invloed heeft op de verplaatsingssnelheid van het vochtfront bij infiltratie. Daartoe werden vier kolommen gevuld met een mengsel van Blokzijlzand en Haarwegklei (2:1 gewichts-delen). Aan twee van de kolommen (20 en 21) werd 1 gram NaCl per 264 gram mengsel toegevoegd en gemengd. Vervolgens werd met een 0,01 N CaSO₄-oplossing geïnfiltrerd in de kolommen 18 en 20 en met een 0,1 N NaCl-oplossing in de kolom-



men 19 en 21. Voor deze vier kolommen werd in fig. 13 de gevonden "teen-diepte" uitgezet tegen de tijd. Hierbij zijn weer geen systematische verschillen waar te nemen. Wat dit betreft kan worden opgemerkt dat infiltratieprocessen in sterke mate beheerst worden door de waarde van de transportcoëfficiënten (in het bijzonder de "vloeistof-diffusiecoëfficiënt") aan het "natte" eind van de kolom. Effecten van eventueel initieel optredende koppelingsverschijnselen in de dunne waterlagen aan de "teen" zullen dan ook bij het voortdringen van het vochtfront weer snel worden uitgewist.

Bij opvoeren van het kleigehalte in de kolommen zal de dikte van de waterfilms afnemen en zal de mogelijkheid van het optreden van koppelingsverschijnselen toenemen. De moeilijkheden bij het meten zullen tengevolge van optredende zwel of krimp echter ook toenemen.

Naast de "verzadigde-infiltratie" proeven werden nu een aantal proeven genomen met herdistributie van water tussen twee lagen van verschillend vochtgehalte. Hierbij speelt een belangrijk gedeelte van het transportproces zich af in de onverzadigde zone, in het algemeen dus in dunnere waterlagen dan bij de hierboven beschreven proeven. Allereerst werd geverifieerd^d dat bij "grofkorrelige" media (i.c. löss) geen zoutzeven en capillair-osmose optreden bij herdistributie van water. Daartoe werden vier kolommen (36 t/m 39) van 11,2 cm effectieve lengte gepakt met löss. Eén daarvan (kolom 37) werd van onderaf verzadigd met gedestilleerd water en een andere (kolom 36) met 0,01 N NaCl-oplossing. De kolommen 37 en 39 en de kolommen 36 en 38 werden vervolgens met de open uiteinden tegen elkaar gedrukt en geplakt, waarbij zorg werd gedragen voor een zo goed mogelijk contact tussen de twee grondmonsters. Op een aantal tijdstippen werd de vochtgehalteverdeling gemeten. De resultaten daarvan zijn weergegeven in fig. 14. In deze fig. 14 is te zien hoe het water met een duidelijk front de droge grond binnendringt en hoe in het natte gedeelte het vochtgehalte gelijkmatig afneemt. Er treden geen significante verschillen op tussen het zout-water en het zoet-water systeem. De geringe verschillen zijn niet te verklaren door middel van de in deze studie besproken koppelingsverschijnselen. De conclusie is ook hier dat löss geen selectieve werking uitoefent op de zout- en watermoleculen van de oplossing.

De geringe verschillen zijn waarschijnlijk een gevolg van het optreden van zwellings. Gedestilleerd water zal meer zwellings veroorzaken dan 0,01 N NaCl-oplossing. Derhalve zal het vochtfront bij het ged. H₂O-systeem op een zeker tijdstip minder ver gekomen zijn dan bij het zoutwater-systeem.

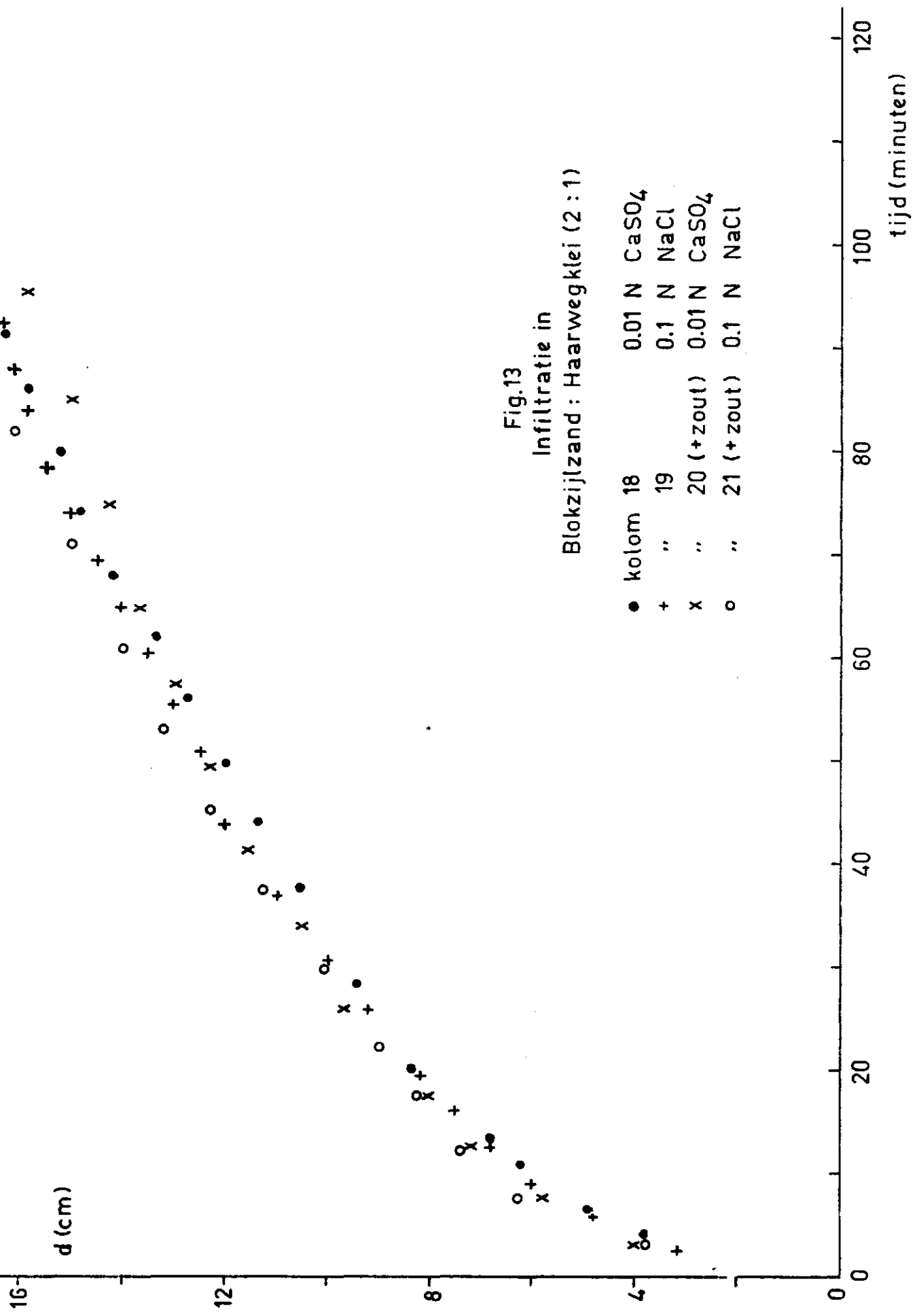
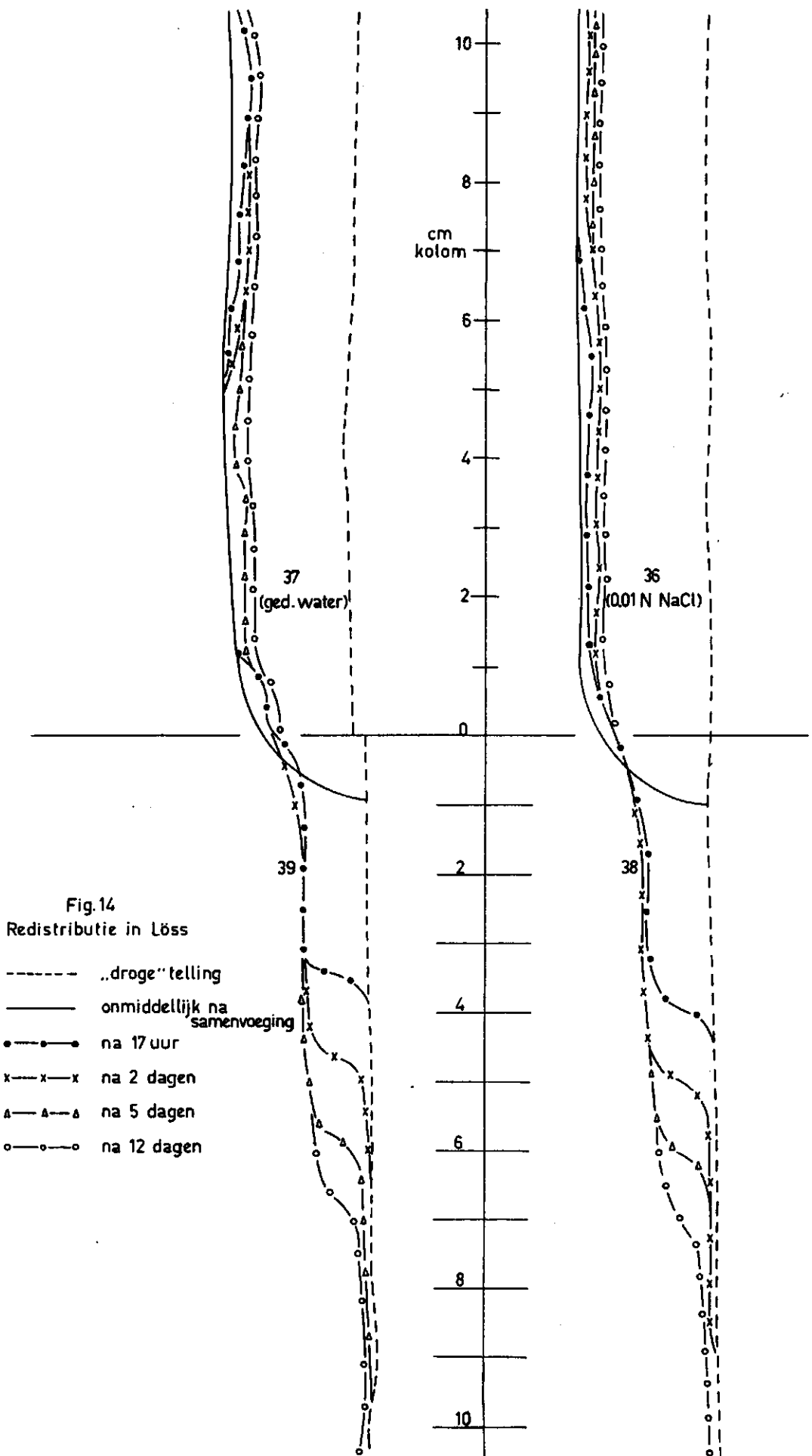


Fig.13
Infiltratie in
Blokzijlzand : Haarweg klei (2 : 1)

●	kolom 18	0.01 N	CaSO ₄
+	"	0.1 N	NaCl
×	"	0.01 N	CaSO ₄
○	"	0.1 N	NaCl



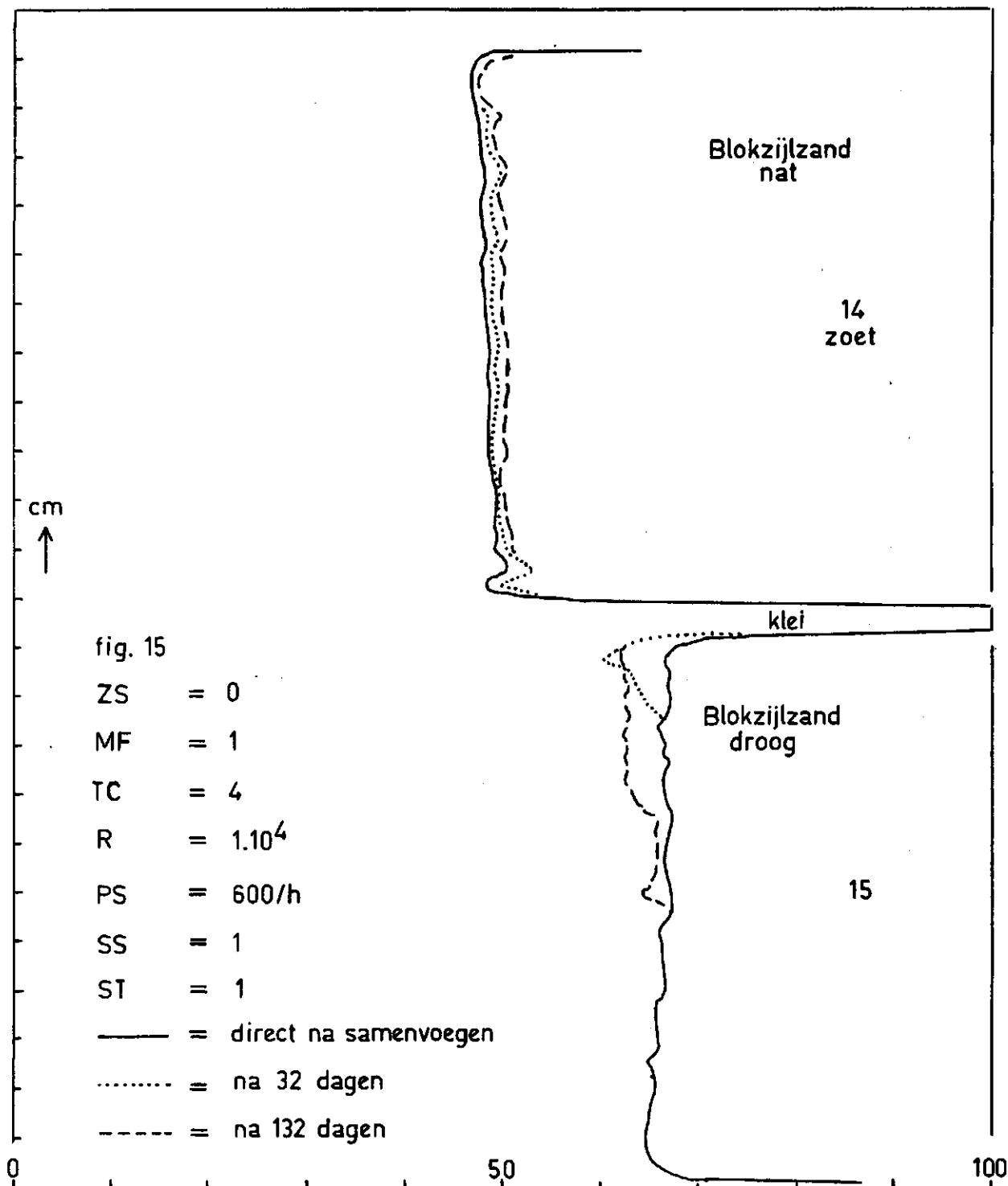
V.3 Herdistributie van water in aanwezigheid van een kleilaag

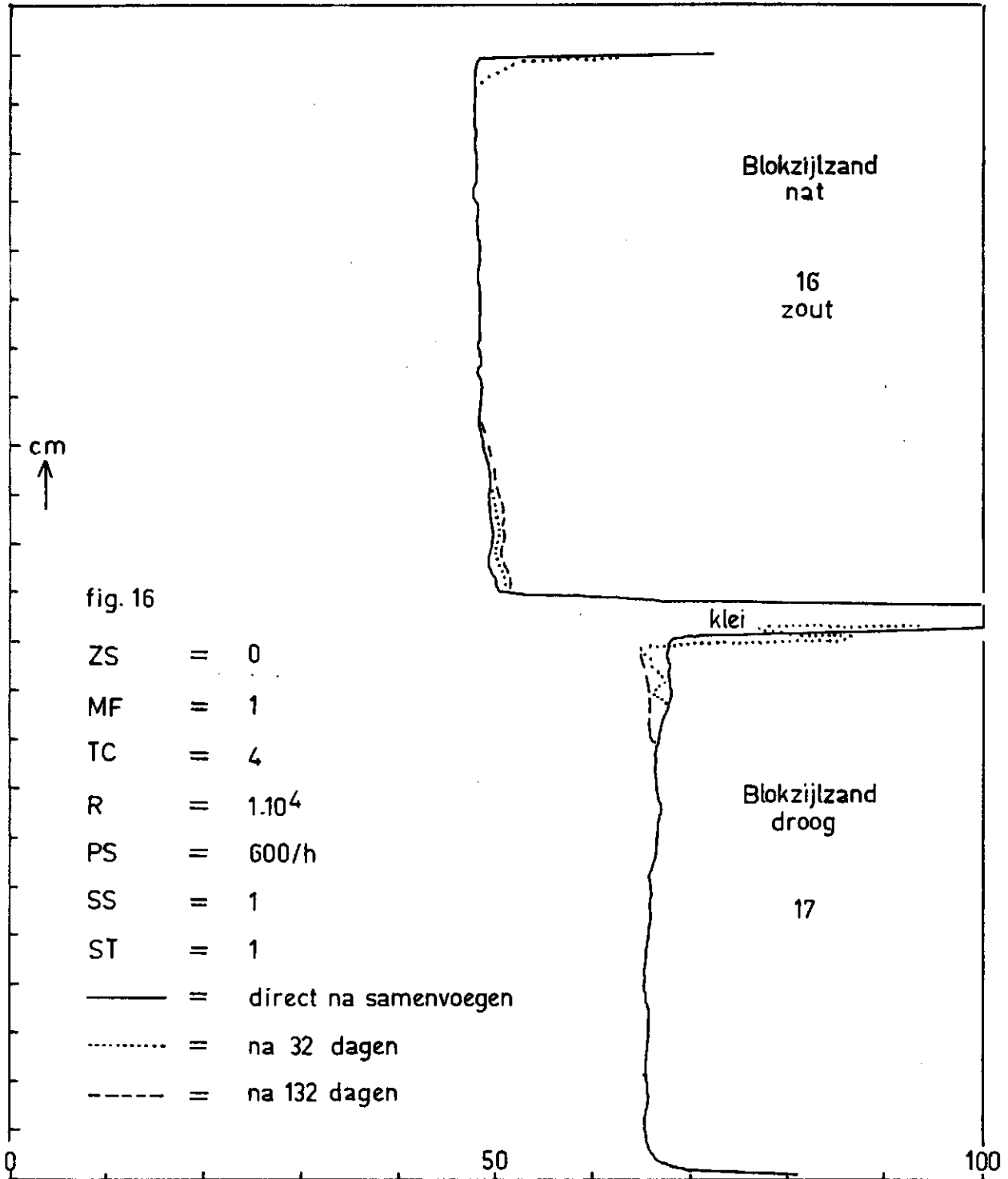
Werd bij de voorgaande processen in eerste instantie gevonden dat voor grofkorrelige media het effect van electrolietconcentratieverschillen op infiltratie- en herdistributiepatronen van zeer geringe invloed zal zijn, daarnaast is getracht enkele waarnemingen te doen aan systemen, waarin maximale effecten verwacht kunnen worden. Bij de in het voorgaande besproken systemen kon door berekening worden aangetoond dat de waterfilmdikte, en dus K_b , aanzienlijke waarden aanneemt. Wil men dus tot kleine waarden voor K_b komen dan moet het systeem een hoog soortelijk oppervlak, en dus een hoog kleigehalte, hebben. Reeds werd erop gewezen dat een dergelijk systeem door zijn sterke neiging tot zwellen zich in het algemeen weinig leent tot de boven beschreven gamma-stralen-metmethode. Om toch enige indruk te krijgen werd dan ook gekozen voor een opstelling waarin het water, al of niet voorzien van zout, via een laag met zeer hoog kleigehalte, en dus dunne waterlagen, werd gevoerd. Enerzijds vindt het transport dus plaats door dunne waterfilms, terwijl anderzijds het infiltratiepatroon gevrijwaard is van hinderlijke zwellingsverschijnselen.

Vier kolommen (14 t/m 17) werden gepakt met Blokzijlzand. Kolom 14 werd verzadigd met gedestilleerd water en kolom 16 met een 0,1 N NaCl-oplossing. Daarnaast werden twee 5 mm-hoge ringen gepakt met een pasta van zoutarme Na-bentoniet klei (100 gewichtsdelen klei tegen 140 gewichtsdelen water). De kolommen 14 en 15 met daartussenin een kleiring werden vervolgens tot één systeem samengevoegd. Ook de kolommen 16 en 17, gescheiden door een kleiring, werden tot één systeem gemaakt. Op een aantal tijdstippen, ongeveer om de maand, werden de vochtprofielen gemeten. Enkele resultaten zijn weergegeven in de figuren 15 en 16.

In tegenstelling tot de vorige proeven blijkt hier een zeer dominant effect op te treden. Bij het "zout-water"-systeem is de volumestroom slechts een derde van die bij het zoutvrije systeem, hetgeen betekent dat de aanwezigheid van zout boven de permiselectieve kleilaag een sterke afremming van de volumestroom heeft veroorzaakt.

Men zou kunnen denken dat zwellingsverschijnselen hierbij toch nog doorslaggevend geweest zijn. Het volume van de totale laag evenwel, is, zoals uit de metingen blijkt, gefixeerd geweest. Hoewel in de praktijk swelling van een grond aanleiding geeft tot verstopping,





dient men zich te realiseren dat in een inhomogeen medium (geaggregeerde grond) in feite het transport in de grotere poriën, tussen de aggregaten, plaats vindt. Zwelling betekent dat het dichtdrukken van deze poriën door uitzetting van de aggregaten, waardoor de transportcoëfficiënt zeer sterk afneemt. De aandacht wordt erop gevestigd, dat, zo dit hier het geval geweest mocht zijn, de gevolgen hiervan tegengesteld aan de waargenomen resultaten hadden moeten zijn, zodat de waargenomen remming van de vloeistofstroming in het "zoutwater"-systeem nog een onderschatting van het te bestuderen koppelingseffect zou zijn. Niettemin kan worden verwacht dat door zorgvuldige preparatie van de kleiplug (langdurig kneden) reeds een zodanige graad van homogeniteit van de structuur was verkregen dat dit effect geen rol heeft gespeeld.

Hoewel de hier beschreven metingen betrekking hebben op een niet-stationair systeem is het belangwekkend om aan de hand van gemiddelde waarden van de opgetreden fluxen enige schattingen te maken van relevante koppelingsparameters.

Uit het gemeten vochtprofiel blijkt dat de hoeveelheid vloeistof, verplaatst door de kleilaag in 130 dagen, gelijk is aan $0,1 \text{ cm}^3$ per cm^2 oppervlak van het poreuze medium. Tevens werden de zoutconcentraties in het zand ter weerszijden van de kleilaag na afloop van de proef bepaald. Hiervoor werd gevonden $0,105 \text{ N}$ aan de bovenzijde en $0,086 \text{ N}$ aan de onderzijde van de laag. Op het eerste gezicht zou men dus de waarde van de reflectiecoëfficiënt schatten op $0,2$. Berekeningen met behulp van de uitdrukkingen, die in hoofdstuk III.3 zijn opgesteld, met $\sqrt{u_s} = 7$ en $c_{s0} = 0,1$, tonen aan dat de reflectiecoëfficiënt bij $I = 0$ (cf. ref. 16):

$$\sigma^1 \equiv - (L_{DV} - L_{DE} L_{EV} / L_E) / (L_V - L_{VE}^2 / L_E) \quad (62)$$

bij $kb = 4$ juist de waarde $0,2$ heeft. Dit zou betekenen dat de waterfilms ongeveer 40 \AA dik en de spleetopening ongeveer 80 \AA geweest moet zijn. Bij deze dikte van de waterfilms zou men echter een waarde van j^V verwachten gelijk aan minstens $3 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \text{ sec.}$ (bij een ΔP van 100 mbar , welk drukverschil minimaal aanwezig moet zijn geweest tijdens de infiltratieproef). De gevonden waarde van j^V in het zoutvrije systeem is nog een factor 10 kleiner dan deze minimum waarde, hetgeen erop wijst dat de filmdikte veel geringer was dan 40 \AA . De lange duur van het experiment doet nu vermoeden dat de zoutstroom in belangrijke mate mede bepaald werd door diffusie, zodat de

waargenomen, relatief geringe, verlaging van de zoutconcentratie aan de onderzijde van de kleilaag niet meer als maatgevend voor σ kan worden beschouwd.

In het algemeen bestaat de zoutstroom j_s/ρ_s uit twee gedeelten (cf. ref. 5): het "meesleep" - en het "diffusie"-gedeelte:

$$j_s/\rho_s = (1-\sigma) j^V + \frac{\omega}{c} \frac{\Delta(-\pi)}{\Delta x} \quad (63)$$

Uit de experimentele gegevens is alleen de som van beide delen bekend, nl.

$$j_s/\rho_s = 8 \times 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \text{ sec.}$$

Voor het schatten van de relatieve bijdrage van beide delen van de zoutstroom zijn de volgende overwegingen van belang. Bij een gegeven waarde van ΔP is j^V ruwweg evenredig met $(kb)^2$, terwijl $(1-\sigma)$ evenredig is met kb tot een positieve macht variërend van zeer groot tot bijna nul over het traject van $kb = 0$ tot $kb = 10$. Anderzijds is ω/c ruwweg evenredig met $(1-\sigma)$ (vgl. ref. 5), zodat de eerste term van vgl. 63 sterker afhankelijk is van kb dan de tweede term. In het algemeen kan dan ook worden verwacht dat bij gegeven waarden van ΔP en de concentratie aan de ingangszijde van het permiselectieve medium, de eerste term dominant wordt bij grote waarden van kb , terwijl de tweede term dominant wordt bij zeer kleine waarden. In het onderhavige geval (filmdikte $< 40 \text{ \AA}$; $kb < 4$) is het dan ook waarschijnlijk dat juist de tweede term van doorslaggevende betekenis was. Voor deze situatie kan dan ω/c worden geschat uit de waargenomen waarden van $\Delta\pi$ en j_s . Wat betreft $\Delta\pi$ kan worden gesteld dat deze maximaal gelijk was aan 5 bar en minimaal gelijk aan $0,2 \times 5 \text{ bar} = 1 \text{ bar}$. Bij $j_s/\rho_s = 8 \times 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \text{ sec}$ geeft dit

$$\omega/c \leq 4 \times 10^{-15} (\text{cm sec}^{-1})/(\text{dyne cm}^{-3}).$$

Nu is ω een "effectieve" diffusiecoëfficiënt van het poreuze medium volgens de betrekking (cf. ref. 5)

$$\omega = \frac{\theta}{\lambda} \cdot \frac{D_0}{2 RT} \cdot f \quad (64)$$

waarin:

D_0 = de diffusiecoëfficiënt van het zout in water $\sim 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$

θ = het volumetrisch vochtgehalte in de kleilaag = 0,8

λ = een kronkeligheidsfactor ~ 2

$0 < f < 1$ = de graad van semi-permeabiliteit van het medium, welke ongeveer gelijk is aan $(1-\sigma)$. (cf. ref. 5)

Vult men de gegeven waarden in vgl.(64) in, dan vindt men $f \leq 0,005$. Hiermee is de beschrijving van het systeem sluitend geworden: bij $f \approx 0,005$ moet σ groter zijn dan 0,9. Dit betekent nu dat kb ongeveer 1 zal zijn (filmdikte van ruwweg 10 \AA), hetgeen klopt met de gevonden lage waarden voor j^V , en waarbij inderdaad de eerste term van vgl.(63) verwaarloosbaar is ten opzichte van de tweede term.

Uit het bovenstaande mag duidelijk zijn dat kleibandjes in een bodemprofiel grote invloed kunnen hebben op de stromingsprocessen. Uitvoeriger metingen zijn nodig om tot kwantitatieve uitspraken te komen. Hiervoor dienen allereerst metingen aan stationaire systemen te worden verricht. Kemper c.s. (cf. 22 & 25) hebben hiermee al een begin gemaakt. Deze onderzoekers hebben σ -waarden gevonden voor klei-systemen over het gehele traject van 0 tot 1.

Tenslotte zij opgemerkt dat , alvorens op de klassieke weg van het numerisch oplossen van stromingsvergelijkingen voort te gaan, teneinde stroming in ge-laagde profielen te bestuderen, het inbouwen van koppelingsverschijnselen zal moeten worden overwogen.

Samenvatting

In het kader van de "niet-evenwichts-thermodynamica" wordt een algemene vergelijking afgeleid voor de energiedissipatie in een klein, maar representatief onderdeel van een poreus medium, bijv. de bodem of een membraan. In deze vergelijking komen vier producten van een flux en een kracht voor, te weten de warmteflux maal de temperatuurgradient, de volumeflux maal de drukgradient, de diffusieflux maal de gradient van de osmotische druk en de elektrische stroom maal de elektrische potentiaalgradient. Iedere flux wordt vervolgens geschreven als een homogene lineaire functie van elke thermodynamische kracht. In dit schema van vergelijkingen komen alle mogelijke koppelingsverschijnselen voor:

zout-zeven en capillair osmose, "stromings-stroom" en electro-osmose, "diffusie-stroom" en electrophorese, thermofiltratie en thermo-osmose, "thermo-diffusie" en thermo-electrische verschijnselen.

Op grond van een model worden voor een isotherm systeem de negen transport-coëfficiënten berekend. De uitkomsten zijn in overeenstemming met het principe van de wederzijdse betrekkingen volgens Onsager. Vervolgens worden enkele stromingsprocessen theoretisch geanalyseerd. Aangetoond wordt hoe verontachtzaming van het optreden van koppelingsverschijnselen kan leiden tot de conclusie dat het systeem zich niet-homogeen-lineair ("niet-Darcy") gedraagt.

Ten einde de mogelijkheid te openen om aan experimentele stromingsprocessen de juistheid van de theoretische beschouwingen na te kunnen gaan, wordt een niet-destructieve methode ter bepaling van het vochtgehalte in gepakte kolommen, gebaseerd op gamma-stralen-afzwakking, uitgewerkt en de technische realisering ervan wordt beschreven. Hierbij is gebruik gemaakt van zeer "zachte" gammastralen (60 keV).

Met de eerder beschreven meetmethode worden een aantal stromingsprocessen bestudeerd. Hierbij wordt nagegaan onder welke omstandigheden zoutzeven en/of capillair osmose optreden. Gebleken is dat bij grofkorrelige systemen deze koppelingsverschijnselen niet waarneembaar plaatsvinden. Bij systemen met een hoog klei-gehalte daarentegen is het mogelijk dat de koppelingsverschijnselen een dominante rol spelen. Dit laatste wordt aan de hand van meetresultaten aangetoond.

Literatuur

1. Babcock, K.L.
Theory of the chemical properties of soil colloidal systems
at equilibrium, Hilgardia 34(1963)
2. Bird, R.B. & W.E. Stewart & E.N. Lightfoot
Transport phenomena.
John Wiley, New York, (1965)
3. Bolt, G.H. & M.J.Frissel
Thermodynamics of soil moisture.
Neth.J.of Agric.Sc. 8(1960):57-78
4. Bolt, G.H. & P.H.Groenevelt
Thermostatics and thermodynamics of soil water. Symposium of
soil water, ICID.
Praag (1967): 71-97
5. Bolt, G.H. & P.H.Groenevelt
Coupling phenomena as a possible cause of "non-darcian" behaviour
of water in soil.
Bull.of the Int.Ass.of Sc.Hydrology, XIV 2(1969)6:17-28
6. Cary, J.W.
Onsager's relation and the nonisothermal diffusion of water
vapor.
J.Phys.Chem. 67(1963): 126-129
7. Davidson, J.M., J.W. Biggar & D.R. Nielsen
Gamma-radiation attenuation for measuring bulk density and
transient water flow in porous materials.
J.of Geophys.Res. 68(1963):4777-4783
8. Derjaguin, B.V. & N.K. Melnikova
Mechanism of moisture equilibrium and migration in soils.
Highway Res.Board Sp.Rep. 40(1958): 43-54

9. Fitts, D.D.
Nonequilibrium thermodynamics.
Mc Graw-Hill Book Co, New York (1962)
10. Gardner, W.H. & C. Calissendorff
Gamma ray and neutron attenuation in the measurement of soil
bulk density and water content.
Int.Pub.Wash.State University, Washington (1966)
11. Ginzburg, B.Z. & A.Katchalsky
The frictional coefficients of the flows of non-electrolytes
through artificial membranes.
J.Gen.Physiol. 47(1963): 403
12. Gray, D.H.
Prevention of moisture rise in capillary systems by electrical
short circuiting.
Nature 223 (1969) 5204: 371-374
13. Grodstein, G.W.
X-ray attenuation coefficients from 10 keV to 100 MeV.
NBS circular 583 (1957)
14. Groenevelt, P.H.
The significance of the net transfer of viscous stress energy
and the local production of kinetic energy in stationary soil
water flow.
IAHR-Symposium on transport phenomena, Haifa (1969): I-32-36
15. Groenevelt, P.H. & G.H.Bolt
Non-equilibrium thermodynamics of the soil-water system.
J.of Hydrology 7(1969) 358-388
16. Groenevelt, P.H. & G.H.Bolt
Permselective properties of porous materials as calculated from
diffuse double layer theory.
IAHR-Symposium on the fundamentals of transport phenomena in
porous media, Haifa (1969): III-83-95

17. Groenevelt, P.H. & J.G. de Swart & J.Cisler
Water content measurement with 60 keV gamma ray attenuation.
Bull. of the Int.Ass. of Sc.Hydrology XIV 2(1969)6: 67-78
18. Groot, S.R. de & P.Mazur
Non-equilibrium thermodynamics.
North-Holland Publ. Co. Amsterdam (1962)
19. Guggenheim, E.A.
Thermodynamics.
North-Holland Publ. Co. Amsterdam (1957), 3^o ed.
20. Handbook of Chemistry and Physics.
44^o ed.(1963): 2765
21. Katchalsky, A. & P.F. Curran
Non-equilibrium thermodynamics in biophysics.
Harvard Univ.Press (1965)
22. Kemper, W.D. & J.B. Rollins
Osmotic efficiency coefficients across compacted clays.
Soil Sci.Soc.Amer.Proc. 30(1966): 529-534
23. King, L.G.
Gamma-ray attenuation for soil-water-content measurements using
Am-241.
Proc.Conf.Int.At.En.Ag.Vienna, Istanbul (1966): 17-29
24. Kuzmak, J.M. & P.J.Sereda
On the mechanism by which water moves through porous material
subjected to a temperature gradient.
Highway Res. Board, Sp.Report 40(1958): 134-146
25. Letey, J. & W.D.Kemper & L.Noonan
The effect of osmotic pressure gradients on water movement in
unsaturated soil.
Soil Sci.Soc.Amer.Proc. 33(1969): 15-18

26. Meixner, J. & H.G. Reik
Thermodynamik der irreversiblen Prozesse.
Encyclopedia of Physics III/2, Springer-Verlag, Berlin (1959)
27. Olsen, H.W.
Simultaneous fluxes of liquid and charge in saturated kaolinite.
Soil Sci.Soc.Amer.Proc. 33(1969): 338-344
28. Philip, J.R.
Physics of water movement in porous solids.
Highway Res.Board, Sp.Report 40(1958): 147-163
29. Philip, J.R. & D.A. de Vries
Moisture movement in porous materials under temperature gradients.
Trans.Amer.Geophys.Union 38(1957): 222-232
30. Raats, P.A.C. & A. Klute
Development of equations describing transport of mass, momentum
and energy in soils.
UNESCO-Symposium on water in the unsaturated zone, Wageningen (1966)
31. Spanner, D.C.
Active transport and secretion.
Symp.Soc.Exptl.Biol. 8(1954): 76-93
32. Truesdell, C.
Thermodynamics for beginners.
Parkus, H. & Sedov, L.I. eds.
Irreversible aspects of continuum mechanics and transfer of
physical characteristics in moving fluids.
Springer (1968):373-389
33. Truesdell, C. & R.A. Toupin
The classical field theories.
Encyclopedia of physics III/1, Springer-Verlag, Berlin (1960)

34. Voronin, A.D.
The soil moisture potential.
Soviet Soil Sci. (1967)3:119-128
SSSA translation (1968):1740-1747

35. Vries, D.A. de
Een mathematisch-fysische behandeling van het transport van warmte
en vocht in poreuze media.
De Ingenieur, nr. 28 (1962):045-53

36. Waals, J.D. van der & Ph. Kohnstamm
Lehrbuch der Thermostatik, Leipzig (1927)

37. Wei, J.
Irreversible thermodynamics in engineering.
Industr. and Eng. Chemistry 58(1966):55-60