Лекция 16

ТЕРМОДИФФУЗИОННЫЕ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

Простейшие понятия о перекрестных эффектах – Л7

Явление теплового расширения
Эффект термического увеличения давления

$$g = g(T,p) \qquad \boxed{\begin{cases} ds = \dfrac{c_p}{T}dT - \underset{\sim\sim\sim}{\gamma\alpha_p}\, dp \\ d\gamma = \underset{\sim\sim\sim}{\gamma\alpha_p}\, dT - \underline{\underline{\gamma\beta_T}}\, dp \end{cases}} \quad \text{(III)}$$

$$\left(\frac{\partial\gamma}{\partial T}\right)_p = \gamma\alpha_p$$

$$\xi = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\gamma = \rho K_T\gamma\alpha_p = K_T\alpha_p$$

$$\left(\frac{\partial\gamma}{\partial p}\right)_T = -\gamma\beta_T = -\frac{1}{\rho K_T},$$

ТНП позволяет описать и объяснить большое число перекрестных явлений

Неизотермическая диффузия

Переопределение потока тепла

$$\rho\frac{ds}{dt} = -\nabla\cdot\mathbf{J}_s + \sigma_s$$

$$\mathbf{J}_s = -\sum_{k=1}^{n}\left(\mathbf{J}_k\frac{g_k}{T}\right); \quad \sigma_s = -\frac{1}{T}\sum_{k=1}^{n}\left(\mathbf{J}_k\cdot T\nabla\left(\frac{g_k}{T}\right)\right)$$

$$\mathbf{J}_s = \frac{\mathbf{J}_T}{T}; \quad \sigma_s = -\mathbf{J}_T\frac{\nabla T}{T^2} \equiv \mathbf{J}_T\nabla\frac{1}{T}$$

Если в термодинамической системе совместно протекают диффузия и теплопроводность (но система не совершает работы расширения), для различных приложений поток тепла и поток энтропии можно переопределить, но так, что производство энтропии при этом не изменяется (т.е. остается инвариантным)

Действительно: Производство энтропии, связанное процессами теплопроводности, **диффузии, протекающими совместно** :

$$\text{(1)} \quad \sigma_s = -\frac{1}{T}\left[\mathbf{J}_T\cdot\frac{\nabla T}{T} + \sum_{k=1}^{n}\left(\mathbf{J}_k\cdot T\nabla\left(\frac{g_k}{T}\right)\right)\right]$$

Отдельно для диффузии подробно все выведем позже

Поток энтропии

$$\text{(2)} \quad \mathbf{J}_s = \left[\mathbf{J}_T - \sum_{k=1}^{n} g_k\mathbf{J}_k\right]\frac{1}{T}$$

Введем новое определение для потока тепла

$$\underline{\mathbf{J}_q = \mathbf{J}_T - \sum_{k=1}^{n} h_k\mathbf{J}_k}; \quad h_k = g_k + Ts_k \quad (3)$$

Тождественные преобразования: $\nabla h_k = \nabla g_k + T\nabla s_k + s_k\nabla T \Rightarrow$

$$\nabla g_k = \nabla h_k - T\nabla s_k - s_k\nabla T \Rightarrow (\nabla g_k)_T = \nabla h_k - T\nabla s_k$$

Сумма во втором слагаемом в σ_s

$$\mathbf{J}_k\cdot T\nabla\left(\frac{g_k}{T}\right) = \mathbf{J}_k\left[\nabla g_k - \frac{g_k}{T}\nabla T\right] = \mathbf{J}_k\left[\nabla h_k - T\nabla s_k - s_k\nabla T - \frac{g_k}{T}\nabla T\right]$$

$$\Rightarrow \mathbf{J}_k\cdot\left[(\nabla g_k)_T - s_k\nabla T - \frac{1}{T}(h_k - Ts_k)\nabla T\right] = \mathbf{J}_k\cdot\left[(\nabla g_k)_T - h_k\frac{\nabla T}{T}\right] \quad (4)$$

$$\Rightarrow \sigma_s = -\frac{1}{T}\left[\mathbf{J}_T\cdot\frac{\nabla T}{T} + \sum_{k=1}^{n}\left(\mathbf{J}_k\cdot\left[(\nabla g_k)_T - h_k\frac{\nabla T}{T}\right]\right)\right] = -\frac{1}{T}\left[\left(\underline{\mathbf{J}_T - \sum_{k=1}^{n} h_k\mathbf{J}_k}\right)\cdot\frac{\nabla T}{T} + \sum_{k=1}^{n}\left(\mathbf{J}_k\cdot(\nabla g_k)_T\right)\right]$$

Производство энтропии не изменилось!

Тогда найдем «новое» определение потока энтропии

$$\mathbf{J}_s = \frac{\mathbf{J}_T - \sum_{k=1}^{n}(h_k - Ts_k)\mathbf{J}_k}{T} \equiv \frac{\mathbf{J}_q}{T} + \sum_{k=1}^{n} s_k\mathbf{J}_k = \mathbf{J}_s'$$

Термодиффузия и диффузионная теплопроводность

Итак, для системы, в которой есть явления теплопроводности и диффузии, но которая не совершает работы расширения:.

$$\mathbf{J}_q = \mathbf{J}_T - \sum_{k=1}^{n} h_k\mathbf{J}_k \qquad h_k = g_k + Ts_k$$

Производство энтропии : ,

$$\sigma_s = -\frac{1}{T}\left[\mathbf{J}_q\cdot\frac{\nabla T}{T} + \sum_{k=1}^{n}\mathbf{J}_k\cdot(\nabla g_k)_{p,T}\right]$$

В замкнутой системе $\mathbf{J}_q = 0$ при постоянном объеме изменение энтальпии из-за изменения состава равно «обмену теплоты с внешней средой»:

$$\mathbf{J}_T = \sum_{k=1}^{n}\mathbf{J}_k h_k \quad (1)$$

В открытой системе при фиксированном объеме обмен теплотой определяется разностью между изменением энергии вследствие теплопроводности и изменением энтальпии, обусловленными потоком вещества

$$\mathbf{J}_q = \mathbf{J}_T - \sum_{k=1}^{n} h_k\mathbf{J}_k \quad (2)$$

Взаимодействие между потоками тепла и вещества описывают два эффекта – **эффект Соре** и **эффект Дюфура**.

В эффекте Соре поток тепла порождает поток вещества

В эффекте Дюфура при смешении веществ выделяется теплота

Двухкомпонентная система

$p = const \qquad dg = -sdT + g_1 dC_1 + g_2 dC_2$ (3)

или

$$(dg)_T = g_1 dC_1 + g_2 dC_2$$

1) Так как $dg = d(g_1 C_1 + g_2 C_2)$, то

Уравнение Гиббса-Дюгема
$$\begin{cases} C_1(\nabla g_1)_{T,p} + C_2(\nabla g_2)_{T,p} = 0 \\ \mathbf{J}_2 + \mathbf{J}_1 = 0 \end{cases} \qquad (4)$$

2)

$$\Rightarrow \quad \sigma_s = \mathbf{J}_q \cdot \nabla\frac{1}{T} - \left[\mathbf{J}_1 \frac{(\nabla g_1)_{p,T}}{T} + \mathbf{J}_2 \frac{(\nabla g_2)_{p,T}}{T}\right] =$$

$$= \mathbf{J}_q \cdot \nabla\frac{1}{T} - \left[\mathbf{J}_1 \frac{(\nabla g_1)_{p,T}}{T} - \frac{\mathbf{J}_1}{T}\left(-\frac{C_1}{C_2}(\nabla g_1)_{p,T}\right)\right] = \mathbf{J}_q \cdot \nabla\underline{\frac{1}{T}} - \mathbf{J}_1 \cdot \underline{\frac{1}{T}\left(1+\frac{C_1}{C_2}\right)(\nabla g_1)_{p,T}} \qquad (5)$$

Из (5) «следуют» феноменологические соотношения для потоков:

$$\begin{cases} \mathbf{J}_q = -\dfrac{L_{qq}}{T^2}\nabla T - L_{q1}\dfrac{1}{T}\left(1+\dfrac{C_1}{C_2}\right)\dfrac{\partial g_1}{\partial C_1}\nabla C_1 \\ \mathbf{J}_1 = -\dfrac{L_{1q}}{T^2}\nabla T - L_{11}\dfrac{1}{T}\left(1+\dfrac{C_1}{C_2}\right)\dfrac{\partial g_1}{\partial C_1}\nabla C_1 \end{cases} \qquad (6)$$

Теперь можем определить коэффициенты диффузии и теплопроводности:

$$D_1 = \frac{L_{11}}{T\rho}\left(1+\frac{C_1}{C_2}\right)\frac{\partial g_1}{\partial C_1} \qquad (7)$$

$$\lambda_T = \frac{L_{qq}}{T^2} \qquad (8)$$

Соотношение взаимности: $L_{q1} = L_{1q}$ (9)

Перекрестный поток $-\left(L_{1q}/T^2\right)\nabla T$ обычно представляют в виде

$$-\left(L_{1q}/T^2\right)\nabla T = -C_1 D_T \rho \nabla T \qquad (10)$$

D_T - коэффициент термодиффузии

$\Rightarrow$ Поток вещества пропорционален концентрации

Коэффициент Соре: $s_T = \dfrac{D_T}{D_1} = \dfrac{L_{1q}}{D_1 T^2 C_1 \rho}$ (11)

В закрытой системе из-за потока теплоты устанавливается градиент концентрации. Полагая, что $\mathbf{J}_1 = 0$, найдем стационарное распределение C_1

(появление плотности связано с тем, что рассматриваем массовые потоки)

Полагая $\mathbf{J}_1 = -\dfrac{L_{1q}}{T^2}\nabla T - D_1\rho\nabla C_1 = 0,$ найдем стационарное распределение концентрации

Используя (9), (11), найдем $\boxed{L_{q1} = L_{1q} \quad (9)}$ $\boxed{s_T = \dfrac{D_T}{D_1} = \dfrac{L_{1q}}{D_1 T^2 C_1 \rho} \quad (11)}$

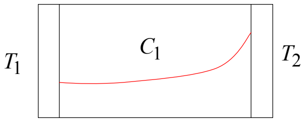
$$\frac{\nabla C_1}{\nabla T} = -\frac{C_1 D_T}{D_1} = -C_1 s_T = 0 \qquad (12)$$

Коэффициент Соре имеет размерность T^{-1}

Для электролитов, неэлектролитов и газов: $s_T \sim 10^{-2} - 10^{-3}$

Для полимеров – много больше

Явление термодиффузии используется при разделении изотопов



В молекулярной теории газов и жидкостей коэффициент термодиффузии имеет ту же размерность, что и к-т концентрационной диффузии, тогда

$k_T = \dfrac{D_T}{D}$ -безразмерная величина, сложная функция концентраций

Поток теплоты, вызванный потоком вещества, определяется ***коэффициентом Дюфура***: D_d

Так как теплота сопровождает поток вещества и пропорциональна концентрации, коэффициент Дюфура определяют так:

$$C_1 D_d = L_{q_1}\frac{1}{T}\left(1+\frac{C_1}{C_2}\right)\frac{\partial g_1}{\partial C_1} \qquad (13)$$

С помощью (11) и (13):

$$\frac{D_d}{D_T} = T\rho\left(1+\frac{C_1}{C_2}\right)\left(\frac{\partial g_1}{\partial C_1}\right)_{T,p} \qquad (14)$$

Это соотношение было подтверждено экспериментально

В результате имеем систему уравнений для потоков:
$$\begin{cases} \mathbf{J}_q = -\lambda_T \nabla T - C_1 D_d \nabla C_1 \\ \mathbf{J}_1 = -C_1 D_T \rho \nabla T - D_1 \rho \nabla C_1 \end{cases} \qquad (15)$$

<u>В приближении идеального газа:</u>

$$dg_1 = \frac{RT}{m_1} d\ln C_1 \qquad (16) \quad \Rightarrow$$

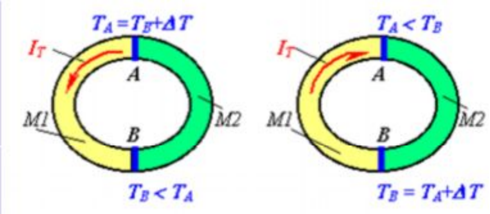
$$\frac{D_d}{D_T} = \frac{RT}{m_1 C_1}\rho\left(1+\frac{C_1}{C_2}\right) \qquad (17)$$

Термоэлектрические явления

Одним из важнейших применений термодинамики необратимых процессов является построение теории термоэлектрических явлений, которые всегда связаны с необратимым переносом теплоты. Экспериментально известны три термоэлектрических явления в твердых телах.

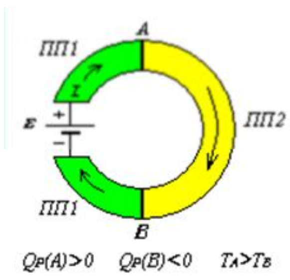
Эффекты Зеебека, Пельтье, Томсона

Эффект Зеебека состоит в том, что в электрической цепи, составленной из разных проводников, возникает термо-э.д.с., если места контактов поддерживаются при разных температурах. Если цепь замкнута, то в ней течет электрический ток (так называемый термоток), причем изменение знака у разности температур спаев сопровождается изменением направления термотока. Но в цепи, состоящей из двух сверхпроводящих материалов, спаи которых поддерживаются при разных температурах, термо-э.д.с. не возникает. Эффект открыт в 1821 г. Т.И. Зеебеком.

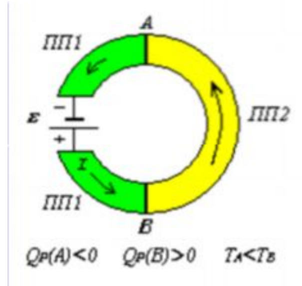


Эффект Пельтье - термоэлектрическое явление, обратное эффекту Зеебека: при пропускании электрического тока через контакт (спай) двух различных веществ (проводников или полупроводников) на контакте, помимо джоулева тепла, происходит выделение дополнительного тепла Пельтье при одном направлении тока и его поглощение при обратном направлении. Явление Пельтье было открыто Ж. Пельтье (J. Peltier) в 1834 г.

Выделение тепла Пельтье



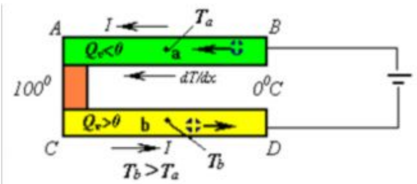
Поглощение тепла Пельтье



Эффект Томсона также относится к термоэлектрическим эффектам и заключается в следующем: при пропускании электрического тока через полупроводник (или проводник), вдоль которого существует градиент температуры, в нем, помимо джоулева тепла, в зависимости от направления тока будет выделяться или поглощаться дополнительное количество тепла (теплота Томсона).

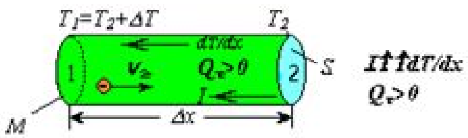
Неравномерное нагревание первоначально однородного образца меняет его свойства, делая вещество неоднородным. Поэтому явление Томсона это, в сущности, своеобразное явление Пельтье с той разницей, что неоднородность вызвана не различием химического состава образца, а изменением температуры с координатой.

Схема опыта по наблюдению эффекта Томсона



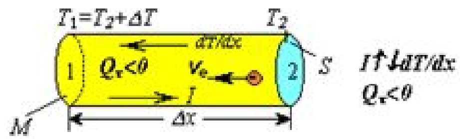
Выделение тепла Томсона при параллельности тока и градиента температуры в образце

Рис.1,а



Поглощение тепла Томсона при антипараллельности тока и градиента температуры в образце

Рис.1,б



Для термодинамического описания этих явлений требуется найти производство или скорость возникновения энтропии в неоднородном проводнике при прохождении по нему тока и одновременном наличии в нем градиента температуры

Базаров И.П. Термодинамика, М: Высшая школа, 1971 г.
(есть более поздние издания)