

III. Физические свойства термоэлектриков

28

ТЕРМОЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ, ЭКСПЕРИМЕНТ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ

Грабов В.М.¹, Зайцев А.А.², Кузнецов Д.В.², Сидоров А.В.².

¹РГПУ им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия,

²ЕГУ им. И.А. Бунина, Елец, Россия

vmgrabov@yandex.ru

Ранее был предсказан [1] и экспериментально исследован [2, 3] новый класс явлений переноса, которые формируются в вязкой электропроводящей среде при действии трех термодинамических сил. Такие явления были названы термоэлектродинамическими [1-3]. Наиболее детально исследовано явление формирования термоэлектродинамической ЭДС в аналоге термоэлемента, рис. 1, при наличии градиента температуры и кинетической неоднородности среды, водных растворов ионных соединений, обусловленной протеканием растворов параллельно и антипараллельно градиенту температуры [2-6].

Термоэлектродинамическая ЭДС экспериментально исследована в условиях разомкнутой цепи, когда $J_q = 0$, а также при равенстве температур на входе и выходе потока раствора электролита из U-образной трубки, рис. 1, прибора [3-6].

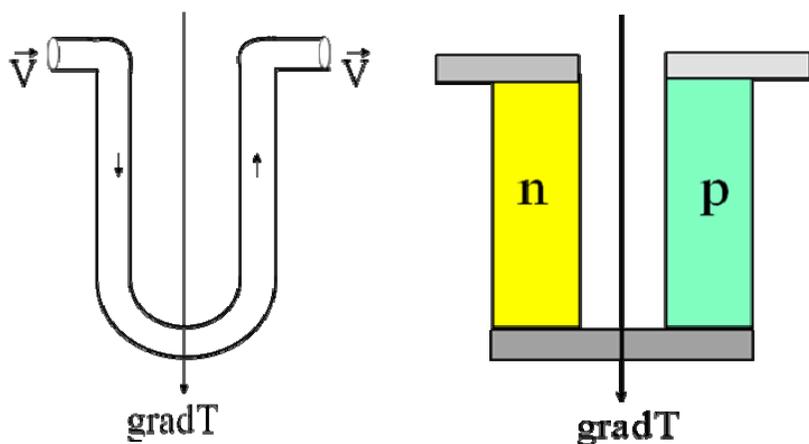
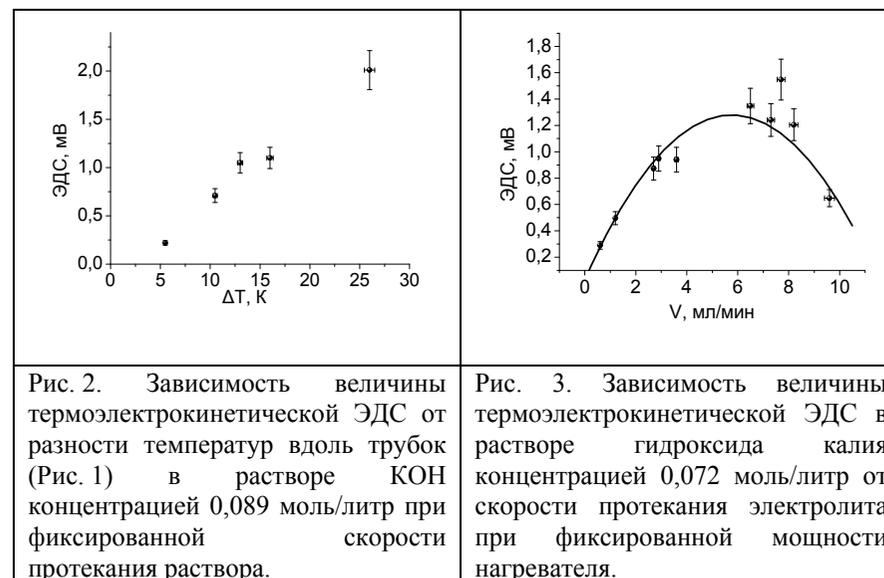


Рис. 1. Открытая проточная система – аналог

термоэлемента.

Результаты экспериментального исследования термоэлектродинамической ЭДС в водном растворе гидроксида калия представлены на рис. 2-3 [3-6]. Водный раствор гидроксида калия (KOH) при 25°C характеризуется подвижностями ионов K^+ ($7,6 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$), OH^- ($20,5 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$) и коэффициентом термоэдс $\alpha = -0,6 \text{ мВ/К}$. [5].

Экспериментально установлена прямая пропорциональная зависимость термоэлектродинамической ЭДС от перепада температуры (рис. 2), концентрации раствора, величине коэффициента термоэдс и скорости протекания электролита, во всяком случае, на начальном участке графика (рис. 3) [4-6]. При увеличении скорости протекания электролита термоэлектродинамическая ЭДС проходит через максимум и затем уменьшается (рис. 3), потому что при большой скорости течения электролит не успевает прогреваться и эффективный перепад температуры уменьшается. Формирование термоэлектродинамической ЭДС непосредственно подтверждается различием концентрации ионов калия в U – образной трубке на её входе и выходе [6].



Как следует из результатов эксперимента, величина напряженности поля термоэлектродинамического эффекта в данной среде

пропорциональна величине напряженности поля термоэлектрического эффекта и плотности потока электролита (потока частиц) [6]

$$E_{ТЭК} = \beta(\alpha gradT \cdot nv) \quad (1)$$

а величина термоэлектрокинетической ЭДС определяется интегралом термоэлектрокинетического поля по длине трубки между электродами

$$\mathcal{E}_{ТЭК} = \int \beta(\alpha gradT \cdot nv) dl \quad (2)$$

В выражениях (1, 2) знак коэффициента β изменяется на противоположный при переходе взаимной ориентации векторов напряженности термоэлектрического поля и плотности потока частиц от параллельной к антипараллельной.

Так как плотность потока массы (частиц) пропорциональна градиенту давления, то напряженность термоэлектрокинетического поля и термоэлектрокинетическая ЭДС будут пропорциональны произведению двух термодинамических сил, определяющихся градиентами температуры и давления:

$$E_{ТЭК} = \beta(\alpha gradT \cdot gradP). \quad (3)$$

Пропорциональность термоэлектрокинетической ЭДС произведению двух термодинамических сил (3) дает основание отнести термоэлектрокинетический эффект к классу перекрестных квадратичных эффектов, протекающих за пределами линейной термодинамики и физической кинетики. Но в отличие от квадратичных сопряженных эффектов, являющихся принципиально нелинейными, перекрестный термоэлектрокинетический эффект можно рассматривать в области линейности сопряженных эффектов, как линейный при фиксированной величине одной из входящих в произведение (3) термодинамических сил. При фиксированной скорости протекания электролита, близкой к условиям максимума ЭДС, рис. 3, напряженность термоэлектрокинетического поля пропорциональна градиенту температуры (4) с коэффициентом $\gamma \approx 0,1$ мВ/К [4- 6]

$$E = \beta(\alpha gradT)(nv) = \gamma gradT \quad (4)$$

Представляет интерес анализ термоэлектрокинетического эффекта на основе закономерностей физической кинетики, применяемых для описания электрических и термоэлектрических явлений в растворах

электролитов [7]. Плотности потоков ионов в системе отсчета, в которой электролит является неподвижным, определяются уравнениями

$$\begin{aligned} J_+ &= a_{++} \left(-z_+ F \cdot grad(\varphi) - RT \cdot grad(x_+) - \frac{Q_+}{T} grad(T) \right) \\ J_- &= a_{--} \left(-z_- F \cdot grad(\varphi) - RT \cdot grad(x_-) - \frac{Q_-}{T} grad(T) \right) \end{aligned} \quad (5)$$

В уравнениях (5) Z – зарядовые числа ионов, F – постоянная Фарадея, φ – электрический потенциал, x – мольные доли ионов, Q – теплоты переноса, a – феноменологические коэффициенты [7]. Для разбавленных растворов можно пренебречь коэффициентом a_{\pm} , а сопряженные коэффициенты

вычислять по формуле $u = F \frac{za}{c}$, в которой u – подвижность, c –

объемная концентрация ионов данного типа. Уравнения (5) следует дополнить простейшим уравнением теплопроводности при наличии течения жидкости $\frac{\partial T}{\partial t} + v \frac{\partial T}{\partial x} = \delta \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \omega$, в котором v – скорость потока, δ – коэффициент температуропроводности, ω – мощность источников тепла, и уравнениями неразрывности для потоков компонентов вещества $\frac{\partial c}{\partial t} = -divJ - div(cv)$

Разность потенциалов между электродами, погруженными в протекающий раствор электролита на входе и выходе U – образной трубки, рис. 1, рассчитывалась с использованием приведенных выше уравнений при условии равенства нулю электрического тока

$$grad\varphi = 1/F \frac{z_+ a_{++} \left(-RT \cdot grad(\ln(x_+)) - \frac{Q_+}{T} grad(T) \right) + z_- a_{--} \left(-RT \cdot grad(\ln(x_-)) - \frac{Q_-}{T} grad(T) \right)}{z_+^2 a_{++} + z_-^2 a_{--}} \quad (6)$$

Расчет произведен для раствора HCl, для которого в литературе можно найти численные значения необходимых для расчета величин, входящих в уравнения 1-5. Результаты расчета термоэлектрокинетической ЭДС в условиях опыта по уравнению (6) представлены на рис. 4. Как видно из рис. 2 – 4, наблюдается согласие по порядку величины экспериментальных и расчетных результатов.

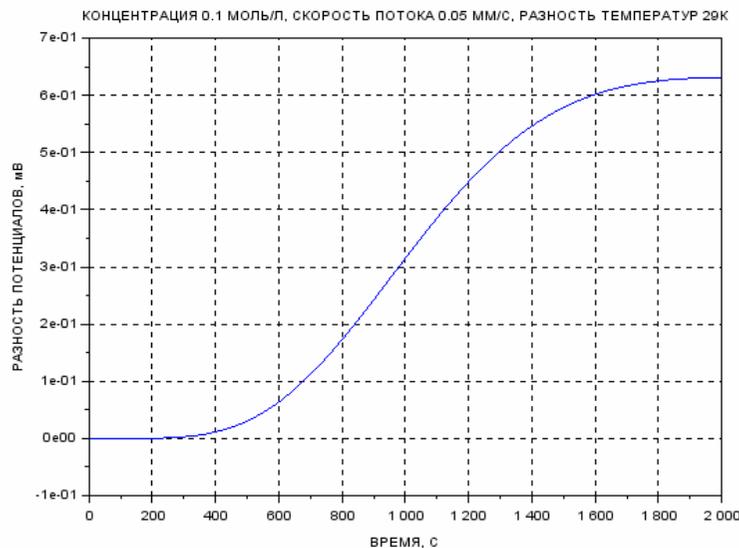


Рис. 4. Результаты расчета установления стационарного значения термоэлектродинамической ЭДС в растворе HCl при одновременном включении создающего перепад температуры нагревателя и протекания раствора.

Если применить к конвективному вихревому потоку плазмы в конвективной зоне Солнца модель замкнутого термоэлемента с кинетической неоднородностью в форме тороида [1, 8] с величиной внешнего диаметра порядка 10^4 км, и диаметром сечения тороида около $3 \cdot 10^3$ км, для электропроводности плазмы принять значение $\sigma = 3 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ [9], для градиента температуры принять среднее значение $\text{grad}T = 10^{-2} \text{ К/м}$, а для коэффициента напряженности термоэлектродинамического поля принять оптимальное значение, полученное в опыте с электролитами $\gamma \approx 0,1 \text{ мВ/К}$ [4 - 6], то для величины вектора магнитной индукции в центре тороида получим значение $B \approx 0,1 \text{ Тл}$ [8], что по порядку величины близко к экспериментально наблюдаемому в области солнечных пятен [9].

Выводы

Предсказанные и экспериментально детально исследованные термоэлектродинамические явления в вязких электропроводящих средах

могут быть описаны в рамках термодинамики необратимых процессов как перекрестные, квадратичные по отношению к термодинамическим силам, как квазилинейные при фиксированном значении одной из них в области линейности сопряженных явлений переноса.

Количественное описание термоэлектродинамической ЭДС в рамках физической кинетики подтверждает адекватность представлений о ее физической природе, как обусловленной термодиффузией носителей заряда с различающимися подвижностями при наличии кинетической неоднородности системы вследствие течения вязкой среды со скоростью, параллельной и антипараллельной градиенту температуры.

Формирование термоэлектродинамической ЭДС в конвективных вихрях плазмы Солнца может быть вероятной причиной наблюдаемых электромагнитных процессов в конвективной зоне плазмы Солнца.

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки РФ, проект «1107 Исследование нового класса перекрестных эффектов, формирующихся при наличии трех термодинамических сил в разбавленных водных растворах многозарядных ионных соединений».

ЛИТЕРАТУРА

1. Грабов В.М. Термоэлектричество. – 2003. - № 3 - С. 5-13.
2. Грабов В.М., Комаров В.А., Климантов М.М. Термоэлектрики и их применения. - СПб.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, - 2004. - С. 110 -113.
3. Грабов В.М., Зайцев А.А., Кузнецов Д.В., Мартынов И.А. Термоэлектрики и их применения. СПб.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 2007.- С. 102-107.
4. Грабов В. М., Зайцев А. А., Кузнецов Д. В., Сидоров А.В., Новиков И.В. Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Сер. «Естественные науки». - 2008. № 3, С. 112-122.
5. Грабов В.М., Зайцев А.А., Кузнецов Д.В. Термоэлектричество. – 2010. - № 1. - С. 43-52.
6. Грабов В.М., Зайцев А.А., Кузнецов Д.В., Пронин Р.Е. Термоэлектрики и их применения. Санкт-Петербург, ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Изд. ФГБУ «ПИАФ» - 2013. - С.117-122.
7. Хаазе. Р. Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1967.- 544 с.
8. Грабов В.М., Зайцев А.А., Кузнецов Д.В. Труды Всероссийской ежегодной конференции по физике Солнца. – РАН, Главная (Пулковская) астрономическая обсерватория. – СПб – 2012. - С. 44 – 45.
9. Краузе Ф., Рэдлер К.-Х. Магнитная гидродинамика средних полей и теория динамо. М.: Мир, 1984 – 320 с.