

Определение стоящей здесь частной производной по температуре зависит от того, в каких условиях происходит процесс; так, если прохождение тока совершается при постоянном давлении (как это обычно и имеет место), то дифференцирование производится при постоянном давлении.

§ 25. Электрокапиллярность

Наличие зарядов на границе между двумя проводящими средами влияет на поверхностное натяжение на ней; это явление называют *электрокапиллярностью*. Фактически речь идет при этом о двух жидких средах — обычно о границе между жидким металлом (ртуть) и раствором электролита.

Обозначим посредством φ_1 и φ_2 потенциалы обоих проводников, а посредством e_1 и e_2 — заряды, расположенные у их поверхности соприкосновения. Последние равны по величине и противоположны по знаку, образуя, таким образом, вдоль этой поверхности так называемый *двойной слой*.

Для дифференциала потенциала $\tilde{\mathcal{P}}$ системы двух проводников, с учетом их поверхности раздела, при заданных давлении и температуре, имеем

$$d\tilde{\mathcal{P}} = \alpha dS - e_1 d\varphi_1 - e_2 d\varphi_2. \quad (25,1)$$

Член αdS представляет собой работу обратимого изменения площади S поверхности раздела (α — коэффициент поверхностного натяжения; см. V § 154).

Вместо термодинамического потенциала $\tilde{\mathcal{P}}$ в (25,1) можно писать только его поверхностную часть $\tilde{\mathcal{P}}_s$, так как объемная часть при заданных давлении и температуре все равно постоянна и не интересует нас здесь. Обозначив $e_1 = -e_2 \equiv e$ и вводя разность потенциалов $\varphi = \varphi_1 - \varphi_2$, перепишем (25,1) в виде

$$d\tilde{\mathcal{P}}_s = \alpha dS - e d\varphi. \quad (25,2)$$

Отсюда следует, что

$$\left(\frac{\partial \tilde{\mathcal{P}}_s}{\partial S} \right)_{\varphi} = \alpha, \quad (25,3)$$

причем α выражено в функции от φ . Интегрируя это соотношение, найдем, что $\tilde{\mathcal{P}}_s = \alpha S$. Подставив это обратно в (25,2), получим $d(\alpha S) = \alpha dS - e d\varphi$ или $S d\alpha = -e d\varphi$, откуда

$$\sigma = - \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \varphi} \right)_{P, T}, \quad (25,4)$$

где $\sigma = e/S$ — заряд, приходящийся на 1 см² поверхности. Соотношение (25,4) (*G. Lippmann, J. W. Gibbs*) является основной формулой теории электрокапиллярных явлений.

В состоянии равновесия термодинамический потенциал $\tilde{\mathcal{G}}$ должен быть минимален при заданных значениях электрических потенциалов проводников. Рассматривая его как функцию поверхностных зарядов e , напомним необходимые условия минимума:

$$\frac{\partial \tilde{\mathcal{G}}_s}{\partial e} = 0, \quad \frac{\partial^2 \tilde{\mathcal{G}}_s}{\partial e^2} > 0, \quad (25,5)$$

где производные подразумеваются взятыми при постоянной площади S . Для вычисления производных выразим $\tilde{\mathcal{G}}_s$ через термодинамический потенциал $\mathcal{G}_s = \mathcal{G}_s(e)$ согласно

$$\tilde{\mathcal{G}}_s = \mathcal{G}_s(e) - e_1 \varphi_1 - e_2 \varphi_2 = \mathcal{G}_s(e) - e\varphi. \quad (25,6)$$

Условие равенства нулю первой производной дает

$$\frac{\partial \tilde{\mathcal{G}}_s}{\partial e} = \frac{\partial \mathcal{G}_s}{\partial e} - \varphi = 0,$$

после чего условие положительности второй производной принимает вид

$$\frac{\partial^2 \tilde{\mathcal{G}}_s}{\partial e^2} = \frac{\partial^2 \mathcal{G}_s}{\partial e^2} = \frac{\partial \varphi}{\partial e} = \frac{1}{S} \frac{\partial \varphi}{\partial \sigma} > 0,$$

или

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi} > 0. \quad (25,7)$$

Это условие естественно было ожидать, если рассматривать двойной слой у поверхности как «конденсатор» с емкостью $\partial e / \partial \varphi$.

Продифференцировав равенство (25,4) по φ и используя (25,7), мы находим, что

$$\frac{\partial^2 \alpha}{\partial \varphi^2} < 0. \quad (25,8)$$

Это значит, что в точке, в которой $\partial \alpha / \partial \varphi = -\sigma = 0$, кривая зависимости α от φ имеет максимум.

§ 26. Термоэлектрические явления

Условие отсутствия тока в металле заключается в наличии термодинамического равновесия по отношению к электронам проводимости. Оно требует, как известно, наряду с постоянством (вдоль тела) температуры также и постоянства суммы $e\varphi + \zeta_0$, где ζ_0 — химический потенциал электронов проводимости в металле (при $\varphi = 0$)¹⁾. Если мы имеем дело с металлом, не однородным

¹⁾ См. V § 25; мы понимаем здесь под ζ химический потенциал, отнесенный обычным образом к одной частице (электрону).

по своему составу, то ζ_0 меняется вдоль него даже при постоянной температуре. Поэтому постоянство электрического потенциала φ в этом случае отнюдь не приводит к отсутствию тока в металле, хотя напряженность $\mathbf{E} = -\text{grad } \varphi$ и равна нулю. Это обстоятельство делает неудобным обычное определение φ (как результата усреднения истинного потенциала), если мы хотим включить в рассмотрение также и неоднородные проводники.

Естественно принять в качестве нового определения потенциала сумму $\varphi + \zeta_0/e$, которую мы и будем обозначать ниже просто как φ ¹⁾. В однородном металле такое изменение сводится к добавлению к потенциалу несущественной постоянной. Соответственно «напряженность» $\mathbf{E} = -\text{grad } \varphi$ (которой мы и будем пользоваться) совпадает с истинной средней напряженностью лишь в однородном металле, а в общем случае отличается от нее градиентом некоторой функции состояния²⁾.

При таком определении ток обращается в нуль вместе с напряженностью в термодинамически равновесном (по отношению к электронам проводимости) состоянии, и связь между $\mathbf{j}$ и $\mathbf{E}$ будет даваться формулой $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$ (или $j_i = \sigma_{ik} E_k$) даже в неоднородном по своему составу металле.

Рассмотрим теперь неравномерно нагретый металл, в котором, во всяком случае, нет (электронного) термодинамического равновесия. Тогда напряженность $\mathbf{E}$ отлична от нуля даже и в отсутствие тока. В общем случае, когда отлична от нуля как плотность тока $\mathbf{j}$, так и градиент температуры ∇T , связь между этими величинами и напряженностью поля может быть написана в виде

$$\mathbf{E} = \frac{1}{\sigma} \mathbf{j} + \alpha \nabla T. \quad (26,1)$$

Здесь σ — обычная проводимость, а α — еще одна величина, характеризующая электрические свойства металла. Мы предполагаем здесь для простоты, что вещество изотропно (или обладает кубической симметрией), в связи с чем пишем коэффициенты пропорциональности в виде скалярных величин. Линейная зависимость $\mathbf{E}$ от ∇T представляет собой, разумеется, лишь первый член разложения, достаточный ввиду малости градиента температуры (фактически всегда имеющей место).

Та же формула (26,1), написанная в виде

$$\mathbf{j} = \sigma (\mathbf{E} - \alpha \nabla T), \quad (26,2)$$

¹⁾ Это определение можно сформулировать и иначе: новое значение $e\varphi$ есть изменение свободной энергии при введении (изотермическом) в металл одного электрона; другими словами, $\varphi = \partial F / \partial \rho$, где F — свободная энергия металла, а ρ — заряд электронов проводимости, отнесенные к единичному объему.

²⁾ Подчеркнем, что при этом произведение $e\mathbf{E}$ уже не будет силой, действующей на заряд e . Это обстоятельство может сделать такое определение $\mathbf{E}$ (целесообразное в феноменологической теории) неудобным в микроскопической теории, при вычислении кинетических коэффициентов (ср. X, § 44).

показывает, что в неравномерно нагретом металле может течь ток и при равной нулю напряженности $\mathbf{E}$.

Наряду с плотностью электрического тока $\mathbf{j}$ рассмотрим также и плотность потока энергии, которую обозначим посредством $\mathbf{q}$. Прежде всего, из этого потока следует выделить величину $\Phi \mathbf{j}$, связанную просто с тем, что каждая заряженная частица (электрон) переносит с собой энергию $e\Phi$. Разность $\mathbf{q} - \Phi \mathbf{j}$, однако, уже не зависит от самого потенциала и может быть представлена, в общем случае, в виде линейной функции градиентов $\nabla \Phi = -\mathbf{E}$ и ∇T , аналогично формуле (26,2) для плотности тока. Напишем пока эту формулу в виде

$$\mathbf{q} - \Phi \mathbf{j} = \beta \mathbf{E} - \gamma \nabla T.$$

Принцип симметрии кинетических коэффициентов позволяет связать коэффициент β с коэффициентом α в выражении (26,2).

Для этого вычислим скорость изменения полной энтропии проводника. Количество тепла, выделяющееся в единицу времени в единице объема тела, есть $-\operatorname{div} \mathbf{q}$. Поэтому можно написать

$$\frac{d\mathcal{S}}{dt} = - \int \frac{\operatorname{div} \mathbf{q}}{T} dV.$$

Далее, пишем, используя уравнение $\operatorname{div} \mathbf{j} = 0$,

$$\frac{1}{T} \operatorname{div} \mathbf{q} = \frac{1}{T} \{ \operatorname{div} (\mathbf{q} - \Phi \mathbf{j}) + \operatorname{div} \Phi \mathbf{j} \} = \frac{1}{T} \operatorname{div} (\mathbf{q} - \Phi \mathbf{j}) - \frac{\mathbf{E} \mathbf{j}}{T}.$$

Интеграл от первого члена преобразуем по частям и в результате получаем

$$\frac{d\mathcal{S}}{dt} = \int \frac{\mathbf{E} \mathbf{j}}{T} dV - \int \frac{(\mathbf{q} - \Phi \mathbf{j}) \nabla T}{T^2} dV. \quad (26,3)$$

Эта формула показывает, что, если выбрать в качестве величин $\partial x_a / \partial t$ (см. § 21) компоненты векторов $\mathbf{j}$ и $\mathbf{q} - \Phi \mathbf{j}$, то соответствующими величинами X_a будут компоненты векторов $-\mathbf{E}/T$ и $\nabla T/T^2$. Соответственно этому, в соотношениях

$$\begin{aligned} \mathbf{j} &= \sigma T \frac{\mathbf{E}}{T} - \sigma \alpha T^2 \frac{\nabla T}{T^2}, \\ \mathbf{q} - \Phi \mathbf{j} &= \beta T \frac{\mathbf{E}}{T} - \gamma T^2 \frac{\nabla T}{T^2} \end{aligned}$$

должны быть равными коэффициенты $\sigma \alpha T^2$ и βT .

Таким образом, $\beta = \sigma \alpha T$, и мы имеем

$$\mathbf{q} - \Phi \mathbf{j} = \sigma \alpha T \mathbf{E} - \gamma \nabla T.$$

Наконец, выразив здесь $\mathbf{E}$ через $\mathbf{j}$ и ∇T согласно (26,1), получим окончательно следующее выражение:

$$\mathbf{q} = (\varphi + \alpha T) \mathbf{j} - \kappa \nabla T, \quad (26,4)$$

где введено обозначение $\kappa = \gamma - T\alpha^2\sigma$. Величина κ является не чем иным, как обычным коэффициентом теплопроводности, определяющим поток тепла в отсутствие электрического тока.

Следует указать, что условие положительности производной $d\mathcal{S}/dt$ не накладывает каких-либо новых ограничений на термоэлектрические коэффициенты. При подстановке (26,1) и (26,4) в (26,3) получается

$$\frac{d\mathcal{S}}{dt} = \int \left(\frac{\mathbf{j}^2}{\sigma T} + \frac{\kappa (\nabla T)^2}{T^2} \right) dV > 0, \quad (26,5)$$

откуда следуют лишь условия положительности коэффициентов тепло- и электропроводности.

В написанных выше формулах молчаливо подразумевалось, что неоднородность давления (или плотности) при постоянной температуре не может привести к возникновению поля (или тока) в проводнике; на этом основании в (26,2) и (26,4) не были написаны члены, пропорциональные ∇p . В действительности наличие таких членов противоречило бы закону возрастания энтропии: в подынтегральном выражении в (26,5) появились бы члены со знакопеременными произведениями $\mathbf{j} \nabla p$ и $\nabla T \nabla p$, в результате чего интеграл не смог бы быть существенно положительным.

Соотношения (26,1) и (26,4) содержат в себе различные термоэлектрические эффекты. Рассмотрим тепло $-\operatorname{div} \mathbf{q}$, выделяющееся ежесекундно в единице объема проводника. Дифференцируя выражение (26,4), найдем

$$Q = -\operatorname{div} \mathbf{q} = \operatorname{div} (\kappa \nabla T) + \mathbf{E} \mathbf{j} - \mathbf{j} \nabla (\alpha T),$$

или, подставив сюда (26,1),

$$Q = \operatorname{div} (\kappa \nabla T) + \frac{j^2}{\sigma} - T \mathbf{j} \nabla \alpha. \quad (26,6)$$

Первый член в этой сумме связан с чистой теплопроводностью, а второй член, пропорциональный квадрату тока, можно назвать джоулевым теплом. Нас интересует здесь третий член, содержащий специфические термоэлектрические эффекты.

Предположим, что проводник однороден по составу. Тогда изменение величины α связано только с градиентом температуры, и можно написать $\nabla \alpha = (d\alpha/dT) \nabla T$; если, как это обычно имеет место, вдоль тела давление постоянно, то под $d\alpha/dT$ надо понимать производную $(\partial\alpha/\partial T)_p$. Таким образом, интересующее нас выделение тепла (*эффект Томсона*) равно

$$\rho \mathbf{j} \nabla T, \quad \text{где } \rho = -T \frac{d\alpha}{dT}. \quad (26,7)$$

Величину ρ называют *коэффициентом Томсона*. Отметим, что этот эффект пропорционален первой степени тока, а не его квадрату, как джоулево тепло. Поэтому он меняет знак при изменении направления тока на обратное. Коэффициент ρ может быть как положительным, так и отрицательным. Если $\rho > 0$, то томсоновское тепло положительно (тепло выделяется) при течении тока в направлении возрастания температуры, а при течении тока в противоположном направлении — тепло поглощается; при $\rho < 0$ соотношения обратны.

Другой тепловой эффект (*эффект Пельтье*) возникает при прохождении тока через контакт (спай) двух различных металлов. На поверхности контакта непрерывны температура, потенциал, а также нормальные компоненты векторов плотности тока и плотности потока энергии. Отмечая индексами 1 и 2 значения величин, относящиеся к двум металлам, и приравнявая значения нормальных компонент $\mathbf{q}$ (26,4) по обеим сторонам контакта, получим ввиду непрерывности φ , T , j_x :

$$\left(-\kappa \frac{\partial T}{\partial x} \right) \Big|_1^2 = -j_x T (\alpha_2 - \alpha_1);$$

ось x направлена по нормали к поверхности. Если положительное направление оси x есть направление от металла 1 к металлу 2, то выражение, стоящее в левой части равенства, есть количество тепла, отводимое в 1 с с 1 см² поверхности контакта путем теплопроводности. Этот отвод компенсирует выделяющееся в контакте тепло, представляемое выражением в правой части равенства. Таким образом, на единице площади контакта выделяется (в 1 с) тепло, равное

$$P_{12}j, \text{ где } P_{12} = -T(\alpha_2 - \alpha_1). \quad (26,8)$$

Величину P_{12} называют *коэффициентом Пельтье*. Как и эффект Томсона, этот эффект пропорционален первой степени тока и меняет знак при изменении направления тока на обратное. Отметим, что коэффициент Пельтье обладает свойством аддитивности, выражающимся равенством $P_{13} = P_{12} + P_{23}$, где индексы 1, 2, 3 относятся к трем различным металлам.

Сравнение формул (26,7) и (26,8) показывает, что коэффициенты Томсона и Пельтье связаны соотношением

$$\rho_2 - \rho_1 = T \frac{d}{dT} \frac{P_{12}}{T}. \quad (26,9)$$

Далее, рассмотрим разомкнутую цепь с двумя контактами, причем два крайних проводника представляют собой одинаковые металлы (металл 1, рис. 17). Предположим, что спаи (точки b и c) находятся при различных температурах T_1 и T_2 , а температуры обоих концов цепи (точки a и d) одинаковы. Тогда между этими концами существует разность потенциалов, называемая *термо-*

электродвижущей силой; обозначим ее $\mathcal{E}_T$. Для вычисления этой силы полагаем в (26,1) $j=0$ и интегрируем напряженность $E=\alpha\nabla T$ вдоль всей длины цепи (ось x):

$$\mathcal{E}_T = \int_a^d \alpha \frac{dT}{dx} dx = \int_a^d \alpha dT.$$

Интегрирование от c до d и от a до b означает интегрирование по температуре от T_2 до T_1 в первом металле, а интегрирование от b до c есть интегрирование по dT в пределах от T_1 до T_2

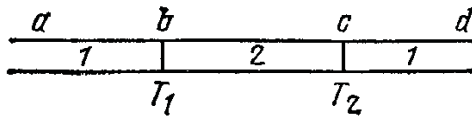


Рис. 17.

во втором металле. Поэтому находим

$$\mathcal{E}_T = \int_{T_1}^{T_2} (\alpha_2 - \alpha_1) dT. \quad (26,10)$$

Сравнивая с (26,8), мы видим, что термоэлектродвижущая сила связана с коэффициентом Пельтье следующим соотношением:

$$\mathcal{E}_T = - \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Pi_{12}}{T} dT. \quad (26,11)$$

Формулы (26,9) и (26,11) называют соотношениями Томсона (*W. Thomson*, 1854).

В заключение этого параграфа выпишем формулы для тока и потока тепла в анизотропном проводнике. Эти формулы выводятся с помощью принципа симметрии кинетических коэффициентов аналогично выводу формул (26,1), (26,4) и гласят:

$$\begin{aligned} E_i &= \sigma_{ik}^{-1} j_k + \alpha_{ik} \frac{\partial T}{\partial x_k}, \\ q_i - \varphi j_i &= T \alpha_{ki} j_k - \kappa_{ik} \frac{\partial T}{\partial x_k}. \end{aligned} \quad (26,12)$$

Здесь σ_{ik}^{-1} — тензор, обратный тензору проводимости σ_{ik} ; тензоры σ_{ik} и κ_{ik} симметричны. Термоэлектрический же тензор α_{ik} в общем случае несимметричен.

§ 27. Термогальваномагнитные явления

Еще более разнообразны явления, возникающие при протекании тока при одновременном наличии электрического и магнитного полей и градиента температуры.

Исследование этих явлений вполне аналогично произведенному в предыдущем параграфе для термоэлектрических явлений. Будем производить его сразу в тензорном виде, применим и к анизотропным проводникам. Пишем плотность электрического тока

$\mathbf{j}$ и потока тепла $\mathbf{q}$ в виде

$$\begin{aligned} j_i &= a_{ik} \frac{E_k}{T} + b_{ik} \frac{\partial}{\partial x_k} \frac{1}{T}, \\ q_i - \varphi j_i &= c_{ik} \frac{E_k}{T} + d_{ik} \frac{\partial}{\partial x_k} \frac{1}{T}, \end{aligned} \quad (27,1)$$

где все коэффициенты являются функциями магнитного поля. Согласно принципу симметрии кинетических коэффициентов имеем

$$a_{ik}(\mathbf{H}) = a_{ki}(-\mathbf{H}), \quad d_{ik}(\mathbf{H}) = d_{ki}(-\mathbf{H}), \quad b_{ik}(\mathbf{H}) = c_{ki}(-\mathbf{H}). \quad (27,2)$$

Выразив из (27,1) $\mathbf{E}$ и $\mathbf{q} - \varphi \mathbf{j}$ через $\mathbf{j}$ и ∇T , получим

$$\begin{aligned} E_i &= \sigma_{ik}^{-1} j_k + \alpha_{ik} \frac{\partial T}{\partial x_k}, \\ q_i - \varphi j_i &= \beta_{ik} j_k - \kappa_{ik} \frac{\partial T}{\partial x_k}, \end{aligned} \quad (27,3)$$

где тензоры σ^{-1} , α , β , κ определенным образом выражаются через тензоры a , b , c , d и обладают следующими свойствами симметрии, возникающими в силу соотношений (27,2):

$$\begin{aligned} \sigma_{ik}^{-1}(\mathbf{H}) &= \sigma_{ki}^{-1}(-\mathbf{H}), \quad \kappa_{ik}(\mathbf{H}) = \kappa_{ki}(-\mathbf{H}), \\ \beta_{ik}(\mathbf{H}) &= T \alpha_{ki}(-\mathbf{H}). \end{aligned} \quad (27,4)$$

Это и есть искомые соотношения в наиболее общем виде. Они обобщают связи, найденные в § 26 для случая отсутствия магнитного поля и в § 22 для случая отсутствия градиента температуры. Подчеркнем, что тензоры α_{ik} и β_{ik} в анизотропном проводнике, вообще говоря, не симметричны и в отсутствие магнитного поля.

Тензоры σ^{-1} , κ , α можно разложить на симметричную и антисимметричную части, подобно тому, как это было сделано в § 22. В слабом магнитном поле симметричные части можно считать постоянными, не зависящими от $\mathbf{H}$ величинами, а антисимметричные линейны по $\mathbf{H}$. Для изотропного проводника получим с этой точностью следующие выражения:

$$\mathbf{E} = \frac{\mathbf{j}}{\sigma} + \alpha \nabla T + R [\mathbf{H} \mathbf{j}] + N [\mathbf{H} \nabla T], \quad (27,5)$$

$$\mathbf{q} - \varphi \mathbf{j} = \alpha T \mathbf{j} - \kappa \nabla T + N T [\mathbf{H} \mathbf{j}] + L [\mathbf{H} \nabla T]. \quad (27,6)$$

Здесь σ , κ — обычные коэффициенты электро- и теплопроводности, α — термоэлектрический коэффициент, фигурировавший в (26,1), R — коэффициент Холла, а N , L — новые коэффициенты. Член $N [\mathbf{H} \nabla T]$ можно рассматривать как влияние магнитного поля на термоэлектродвижущую силу (*эффект Нернста*), а член $L [\mathbf{H} \nabla T]$ — как влияние магнитного поля на теплопроводность (*эффект Ледюка — Риги*).

На границе двух сред непрерывны нормальные составляющие векторов $\mathbf{j}$ и $\mathbf{q}$, а потому и вектора

$$-\kappa \nabla T + \alpha T \mathbf{j} + NT [\mathbf{Hj}] + L [\mathbf{H} \nabla T].$$

Член $NT [\mathbf{Hj}]$ описывает влияние магнитного поля на эффект Пельтье (*эффект Эттингсхаузена*).

Количество тепла, выделяющееся в 1 с в единице объема проводника, есть $Q = -\operatorname{div} \mathbf{q}$. Сюда надо подставить $\mathbf{q}$ из (27,6), после чего заменить $-\nabla \varphi = \mathbf{E}$ выражением из (27,5). Если проводник однороден по своему составу, то величины α , N , $L, \dots$ являются функциями только температуры, так что их градиенты пропорциональны ∇T . При вычислении пренебрегаем всеми членами второго порядка по $\mathbf{H}$; в этом приближении можно считать, что $\operatorname{rot} (\mathbf{j}/\sigma) \approx \operatorname{rot} \mathbf{E} = 0$. Кроме того, замечаем, что для внешнего поля $\mathbf{H}$ (источники которого находятся вне рассматриваемого проводника) имеем $\operatorname{rot} \mathbf{H} = 0$ ¹⁾. Наконец, как всегда для постоянного тока, $\operatorname{div} \mathbf{j} = 0$. Имея все это в виду, получим после вычисления

$$Q = \frac{j^2}{\sigma} + \operatorname{div} (\kappa \nabla T) - T \mathbf{j} \nabla \alpha + \frac{1}{\sigma T} \frac{d}{dT} (\sigma N T^2) [\mathbf{jH}] \nabla T.$$

Третий член в этом выражении описывает эффект Томсона (26,7), а последний член дает изменение этого эффекта благодаря наличию магнитного поля.

§ 28. Диффузионно-электрические явления

Наличие диффузии приводит к возникновению в растворах электролитов специфических явлений, не наблюдающихся в твердых проводниках.

Будем предполагать для упрощения, что температура постоянна вдоль всего раствора. Тем самым мы ограничиваемся рассмотрением чисто диффузионно-электрических явлений, не усложненных термоэлектрическими эффектами.

Вместо давления P и концентрации c раствора удобнее пользоваться в качестве независимых переменных давлением и химическим потенциалом ζ . Последний мы определяем здесь как производную от термодинамического потенциала единицы массы раствора по его концентрации c (при постоянных P и T); при этом под концентрацией мы будем понимать отношение массы

¹⁾ Тем самым мы пренебрегаем слабым эффектом — влиянием на выделение тепла собственного магнитного поля рассматриваемых токов.

электролита к полной массе жидкости в данном элементе объема¹⁾. Напомним, что постоянство химического потенциала является (наряду с постоянством давления и температуры) одним из условий термодинамического равновесия.

Определение потенциала электрического поля, данное в § 26, должно быть несколько видоизменено в данном случае, поскольку носителями тока являются теперь не электроны проводимости, а ионы растворенного электролита. Именно, рациональное определение (ср. примечание на стр. 144) дается формулой $\varphi = (\partial\Phi/\partial\rho)_c$, где Φ — термодинамический потенциал, а ρ — сумма зарядов ионов в единице объема раствора (после дифференцирования надо, разумеется, положить $\rho = 0$ ввиду электронейтральности раствора). Производная берется при постоянной массовой концентрации, т. е. при заданной сумме масс ионов обоих знаков в единице объема²⁾.

При наличии градиента химического потенциала в выражении для плотности тока появляется пропорциональный ему дополнительный член:

$$\mathbf{j} = \sigma (\mathbf{E} - \beta \nabla \zeta), \quad (28,1)$$

аналогичный дополнительному члену в (26,2). Ниже мы убедимся в том, что при заданном градиенте химического потенциала (и температуры) $\mathbf{j}$ не может зависеть от градиента давления, и потому члена с ∇P в выражении (28,1) нет³⁾.

Наряду с электрическим током необходимо рассматривать также и одновременно происходящий перенос массы электролита. При этом надо иметь в виду, что прохождение тока через раствор может сопровождаться макроскопическим движением жидкости. Плотность потока массы электролита, переносимого этим движением вместе со всей жидкостью, равна $\rho \mathbf{c} \mathbf{v}$ ($\mathbf{v}$ — скорость, ρ — плот-

¹⁾ Обычные химические потенциалы определяются как $\zeta_1 = \partial\Phi/\partial n_1$, $\zeta_2 = \partial\Phi/\partial n_2$, где Φ — термодинамический потенциал некоторого произвольного количества раствора, а n_1 , n_2 — числа частиц растворенного вещества и растворителя в нем. Если теперь отнести Φ к 1 г раствора, то n_1 и n_2 будут связаны соотношением $n_1 m_1 + n_2 m_2 = 1$ (m_1 , m_2 — массы частиц обоего рода), а концентрация $c = n_1 m_1$. Поэтому имеем для введенного здесь химического потенциала:

$$\zeta = \frac{\partial\Phi}{\partial c} = \frac{\partial\Phi}{\partial n_1} \frac{\partial n_1}{\partial c} + \frac{\partial\Phi}{\partial n_2} \frac{\partial n_2}{\partial c} = \frac{\zeta_1}{m_1} - \frac{\zeta_2}{m_2}.$$

²⁾ В сильном электролите растворенное вещество целиком диссоциировано, так что массовая концентрация может быть представлена в виде $c = m_+ n_+ + m_- n_-$, где m_+ , m_- — массы катионов и анионов, а n_+ , n_- — плотности их числа. При указанном определении потенциала равенство $\varphi = 0$ отвечает соотношению $\zeta_+/m_+ = \zeta_-/m_-$ между химическими потенциалами катионов и анионов; потенциалы ζ_+ и ζ_- связаны с ζ_1 равенством $\zeta_+ + \zeta_- = \zeta_1$.

³⁾ Подчеркнем, однако, что при заданном градиенте концентрации $\mathbf{j}$ зависит от градиента давления:

$$\nabla \zeta = \left(\frac{\partial \zeta}{\partial c} \right)_{P, T} \nabla c + \left(\frac{\partial \zeta}{\partial P} \right)_{c, T} \nabla P.$$

ность раствора). Кроме того, электролит переносится молекулярным, диффузионным путем. Плотность этого диффузионного потока обозначим посредством $\mathbf{i}$, так что полная плотность потока есть $\rho\mathbf{cv} + \mathbf{i}$. Необратимые процессы диффузии тоже приводят к возрастанию энтропии; скорость изменения полной энтропии определяется формулой¹⁾

$$\frac{d\mathcal{S}}{dt} = \int \frac{\mathbf{E}\mathbf{j}}{T} dV - \int \frac{\mathbf{i}\nabla\zeta}{T} dV. \quad (28,2)$$

Как и плотность электрического тока, диффузионный поток может быть написан в виде линейной комбинации $\mathbf{E}$ и $\nabla\zeta$ или, что то же, $\mathbf{j}$ и $\nabla\zeta$. С помощью симметрии кинетических коэффициентов один из коэффициентов в этом выражении может быть связан с коэффициентом β в формуле (28,1), вполне аналогично тому, как это было сделано в предыдущем параграфе для $\mathbf{j}$ и $\mathbf{q} - \phi\mathbf{j}$. В результате получается:

$$\mathbf{i} = - \frac{\rho D}{\left(\frac{\partial\zeta}{\partial c}\right)_{P, T}} \nabla\zeta + \beta\mathbf{j}. \quad (28,3)$$

Коэффициент при $\nabla\zeta$ выражен через обычный коэффициент диффузии (ρ здесь — плотность вещества). При $\mathbf{j} = 0$ и при постоянном давлении (и температуре) имеем обычный диффузионный поток $\mathbf{i} = -\rho D \nabla c$.

Невозможность существования в выражениях (28,1) и (28,3) членов, пропорциональных градиенту давления, снова (как и в § 26) следует из закона возрастания энтропии: такие члены сделали бы производную полной энтропии (28,2) не существенно положительной величиной.

Формулы (28,1) и (28,3) содержат в себе все диффузионно-электрические явления; на более подробном их рассмотрении мы не будем здесь останавливаться.

Задача

Две параллельные плоские пластинки (из одинакового металла A) погружены в раствор электролита $AХ$. Найти зависимость плотности тока от приложенной к пластинкам разности потенциалов.

Решение. При прохождении тока металл растворяется с одного электрода и высаживается на другом. При этом растворитель (вода) покоится, а через раствор проходит поток массы металла с плотностью $\rho v = jm/e$ (j — плотность электрического тока, m и e — масса и заряд ионов A^+)²⁾. С другой

¹⁾ Вывод второго члена в этой формуле см. в VI § 57.

²⁾ Напомним, что определение гидродинамической скорости $\mathbf{v}$ в растворе заключается в том, что $\rho\mathbf{v}$ есть импульс единицы объема жидкости (см. VI § 57). Поэтому тот факт, что в данном случае движется (относительно электродов) только растворенный металл, несуществен при вычислении $\rho\mathbf{v}$.

стороны, этот поток дается выражением $i + \rho v c$ с i из (28,3); предполагая давление постоянным вдоль жидкости¹⁾, получим уравнение

$$\rho D \frac{dc}{dx} = \left[\beta - \frac{m}{e} (1 - c) \right] j \quad (1)$$

(x — координата в направлении между электродами). Поскольку $j = \text{const}$ вдоль раствора, то имеем отсюда

$$j l = \int_{c_1}^{c_2} \frac{\rho D dc}{\beta - \frac{m}{e} (1 - c)}, \quad (2)$$

где c_1, c_2 — концентрации у поверхности пластинок, а l — расстояние между ними.

Разность потенциалов $\mathcal{E}$ между пластинками проще всего определить по полной диссипации энергии Q (в 1 с), которая должна быть равна (будучи отнесена к 1 см² поверхности пластинок) $j \mathcal{E}$. Согласно (28,1), (28,2) имеем

$$Q = T \frac{d\mathcal{S}}{dt} = \int \left\{ \frac{j^2}{\sigma} + \rho D \frac{\partial \xi}{\partial c} \left(\frac{dc}{dx} \right)^2 \right\} dx = j \mathcal{E}$$

и, воспользовавшись (1), получим

$$\mathcal{E} = \int_{c_1}^{c_2} \frac{\rho D dc}{\sigma \left[\beta - \frac{m}{e} (1 - c) \right]} + \int_{c_1}^{c_2} \frac{\partial \xi}{\partial c} \left[\beta - \frac{m}{e} (1 - c) \right] dc. \quad (3)$$

Формулы (2) и (3) решают (в неявном виде) поставленную задачу.

Если ток j мал, то мала также и разность концентраций $c_2 - c_1$. Заменив интегралы произведениями подынтегральных выражений на $c_2 - c_1$, получим для эффективного удельного сопротивления раствора

$$\frac{\mathcal{E}}{lj} = \frac{1}{\sigma} + \frac{1}{\rho D} \frac{\partial \xi}{\partial c} \left[\beta - \frac{m}{e} (1 - c) \right]^2.$$

Первый член в (3) дает падение потенциала $\left(\int j \frac{dx}{\sigma} \right)$, связанное с прохождением тока. Второй же член есть электродвижущая сила, обязанная разности концентраций в растворе (в известном смысле аналогичная термо-э.д.с.). Это последнее выражение не связано даже с условиями данной конкретной одномерной задачи и представляет собой общее выражение для э.д.с. «концентрационного элемента».

¹⁾ Учет изменения давления, вызванного движением жидкости, привел бы к малым величинам высшего порядка.