

THERMODIFFUSION

B. S. BOKSTEIN

The thermodiffusional effect is discussed: experimental results, a description using Onsager's Theory, the physical sense of heat transition and several applications.

Рассмотрен термодиффузионный эффект: экспериментальные результаты, описание с помощью теории Онсагера, физический смысл тепла переноса, некоторые применения.

ТЕРМОДИФФУЗИЯ

Б. С. БОКШТЕЙН

Московский институт стали и сплавов

ВВЕДЕНИЕ

Термодиффузионный эффект был открыт Л. Дюфуrom в 1873 году. Он открыл обратный, диффузионный термоэффект: при взаимной диффузии водорода и воздуха, а также воздуха и диоксида углерода через пористую перегородку возникала разность температур. Прямой термодиффузионный эффект (для газов) заключается в том, что при наличии постоянной разницы температур по обе стороны перегородки, разделяющей один и тот же газ, возникает, растет и становится постоянной разницей давлений, даже если вначале ее не было. Таким образом, разность (градиент) температур приводит к разнице (градиенту) концентраций. Это и есть термодиффузия.

Позднее термодиффузионный эффект был обнаружен и измерен для конденсированных систем — жидких (эффект Сорé) и твердых. Примером может служить образец сплава железа с углеродом, содержащий вначале 0,01% С по всей длине (рис. 1, а). Если поместить его в температурное поле, так что на левом конце образца поддерживается постоянная температура 710°C, а на правом — 670°C (рис. 1, б), то концентрация углерода на левом, более горячем конце начнет расти, а на правом, более холодном — уменьшаться, пока не установится стационарное состояние, изображенное на рис. 1, в [1].

В указанном интервале температур образец однофазен и представляет собой твердый раствор углерода в железе, имеющий объемно-центрированную кубическую (ОЦК) решетку α -Fe. Это значит, что весь металлический образец состоит из повторяющихся кубиков (ячеек), в которых атомы железа расположены в вершинах и центре каждого куба, а атомы углерода — между ними, в так называемых междоузлиях (подробнее см. [2]). Длина ребра такого куба (период решетки) для чистого α -Fe составляет 0,286 нм. Углерод (0,01%) практически не меняет решетки.

Если нагреть образец выше 910°C, то решетка меняется: α -Fe превращается в γ -Fe. Теперь атомы железа расположены в вершинах куба и центрах каждой грани. Такая решетка называется ГЦК (гранцентрированная кубическая). Ее период равен 0,365 нм. Если изучать термодиффузию углерода в γ -Fe, то его концентрация в температурном поле не меняется, термодиффузионного эффекта нет.

Эти экспериментальные результаты непонятны и, по крайней мере на первый взгляд, противоречат законам переноса вещества или диффузии. Согласно первому закону Фика [3], диффузионный поток

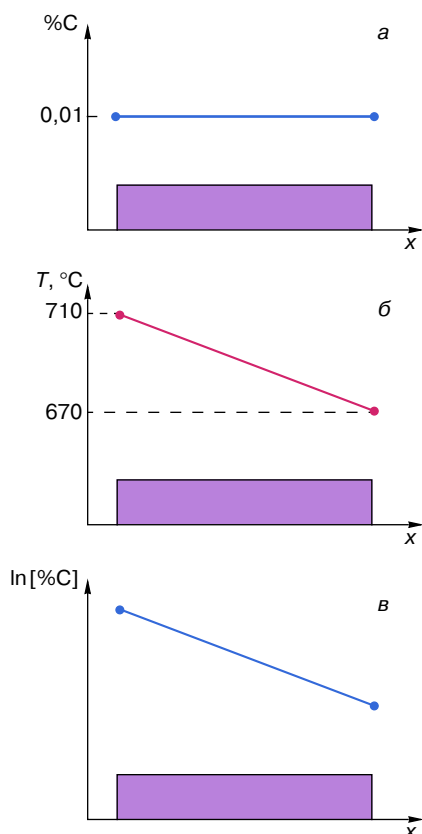


Рис. 1. Термодиффузия углерода в α -железе: а – начальное распределение концентрации углерода по длине образца ($\nabla T = 0$); б – распределение температуры по длине образца ($\nabla T = \text{const}$); в – стационарное распределение концентрации углерода по длине образца

пропорционален градиенту концентрации, то есть вещество перемещается из области, где его больше, в область, где его меньше. Однако в описанных экспериментах давление газа было одинаково по обе стороны перегородки, равно как была одинакова концентрация углерода по длине железного образца. Тем не менее после “включения” температурного поля вещество (газ, углерод) начинало перемещаться, хотя диффузионный поток не должен, казалось бы, зависеть от разницы (градиента) температур. Также непонятно, почему небольшое (опять, казалось бы) изменение решетки железа так кардинально меняет результат: был поток и нет его. В чем же дело?

ПЕРЕКРЕСТНЫЕ ЭФФЕКТЫ

В первоначальной формулировке законов переноса потоки того или иного свойства пропорциональны градиенту этого свойства. Так, поток электрического заряда (электрический ток) про-

порционален градиенту электрического потенциала (напряженности электрического поля) – закон Ома; поток тепла – градиенту температуры – закон Фурье; поток вещества – градиенту концентрации – закон Фика.

Однако обнаружено множество перекрестных эффектов, когда градиент одного свойства вызывает градиент и, следовательно, поток другого свойства. Наиболее известными среди них являются термоэлектрические эффекты: эффект Пельтье – появление разницы температур при протекании электрического тока через систему, состоящую из разнородных проводников, и термо-ЭДС – возникновение электродвижущей силы в системе из разнородных металлов, находящихся при разных температурах.

В 1968 году Ларсу Онсагеру была присуждена Нобелевская премия по химии за “формулировку соотношений взаимности... имеющих важное значение для термодинамики необратимых процессов”. Термодинамика необратимых процессов справедлива при описании процессов в открытых системах (то есть в системах, обменивающихся теплом, работой и веществом с окружающей средой) при не слишком больших отклонениях от термодинамического равновесия [4] и при неизменных внешних условиях. В таких системах в конце концов устанавливается стационарное состояние – свойства системы перестают зависеть от времени [5].

В основе теории Онсагера лежат следующие положения.

1. Поток i -го свойства (j_i) линейно зависит от всех термодинамических сил, действующих в системе

$$j_i = \sum_k L_{ik} X_k, \quad (1)$$

где X_k – термодинамические силы, то есть градиенты свойств, а L_{ik} – кинетические коэффициенты или коэффициенты Онсагера.

Кинетические коэффициенты могут быть диагональными L_{ii} , отражающими влияние “своей” силы на “свой” поток (именно они содержались в законах Ома, Фурье и Фика), и перекрестными L_{ik} ($i \neq k$), отражающими влияние “чужой” силы на “свой” поток. Уравнения (1) иногда называют термодинамическими уравнениями движения, они являются обобщением опыта, который привел к законам Ома, Фурье и др.

2. Правило выбора термодинамических сил. Оно позволяет рассчитать термодинамические силы, действующие в системе. В случае векторных потоков эти силы всегда оказываются связанными с градиентами свойств: тепловая сила $X_T = -\frac{1}{T} \nabla T$, где ∇T – градиент температуры; диффузионная (для диффузии i -го компонента в разбавленном растворе) $X_i = -RT \nabla \ln C_i$, где ∇C_i – градиент концентрации диффундирующего вещества, а R – газовая

постоянная; электрическая $X_e = -e\nabla\phi$, где e – заряд иона и $\nabla\phi$ – градиент электрического потенциала (напряженность электрического поля $E = -\nabla\phi$) и т.д.

3. Соотношения взаимности или правило симметрии кинетических коэффициентов:

$$L_{ik} = L_{ki}. \quad (2)$$

Оно показывает, что k -я термодинамическая сила влияет на поток i -го свойства так же, как i -я сила на поток k -го свойства. В отличие от первых двух положений, являющихся постулатами, обобщением опыта, третье может быть выведено из принципов статистической механики, так называемого принципа микроскопической обратимости.

ОПИСАНИЕ ТЕРМОДИФфуЗИОННОГО ЭФФЕКТА

Теория Онсагера позволяет получить уравнение, описывающее термодиффузионный эффект, по крайней мере формально. Чтобы воспользоваться формулой (1), нужно ответить на вопрос, какие потоки возникают в нашей системе. Ответ представляется более или менее очевидным: поток вещества (углерода) j_1 и поток тепла j_2 . В соответствии с формулой (1)

$$j_1 = L_{11}X_1 + L_{12}X_2, \quad (3)$$

$$j_2 = L_{21}X_1 + L_{22}X_2. \quad (4)$$

Подставляя в уравнения (3) и (4) выражения для термодинамических движущих сил и учитывая уравнение (2), то есть $L_{12} = L_{21}$, получим

$$j_1 = -L_{11}RT\nabla\ln C - \frac{L_{12}}{T}\nabla T, \quad (5)$$

$$j_2 = -L_{12}RT\nabla\ln C - \frac{L_{22}}{T}\nabla T. \quad (6)$$

В уравнении (6) мы учли, что $L_{12} = L_{21}$.

Из уравнения (5) следует, что поток вещества (углерода) состоит как бы из двух частей: $j_1 = j_{1C} + j_{1T}$, где $j_{1C} = -L_{11}RT\nabla\ln C$ – концентрационная часть, зависящая только от ∇C , а $j_{1T} = -\frac{L_{12}}{T}\nabla T$ – тепловая часть, зависящая только от ∇T .

Поскольку мы берем образец (рис. 1, а), в котором углерод распределен равномерно по длине и $\nabla\ln C = \frac{\nabla C}{C} = 0$, то вначале возникает только тепловая часть потока углерода j_{1T} . Мы не знаем знак L_{12} и не знаем заранее, в какую сторону направлен поток j_{1T} . Поскольку мы знаем ответ, то предположим, что поток j_{1T} направлен к более горячему концу.

Итак, под действием тепловой части потока j_{1T} концентрация углерода на более горячем конце образца возрастает и становится больше, чем на более холодном. Следовательно, возникает градиент концентрации. Теперь $\nabla C \neq 0$ и соответственно $j_{1C} \neq 0$.

Очевидно, что эта (концентрационная) часть потока направлена в обратную сторону, от горячего конца, где углерода больше, к холодному. Если $|j_{1C}| < |j_{1T}|$, то концентрация углерода на горячем конце продолжает расти. Соответственно растет поток j_{1C} до тех пор, пока не сравняется с j_{1T} . Вспомним, что потоки j_{1C} и j_{1T} направлены в разные стороны. Поэтому если они сравнялись по величине, то суммарный поток углерода $j_1 = 0$. Установилось стационарное состояние, концентрация углерода во всех точках перестает зависеть от времени.

Из уравнения (5) и условия $j_1 = 0$ следует, что в стационарном состоянии

$$\frac{\nabla\ln C}{\nabla T} = \frac{d\ln C}{dT} = -\frac{L_{12}}{L_{11}RT^2}. \quad (7)$$

Из сравнения размерностей левой и правой частей уравнения (7) становится ясным, что отношение L_{12}/L_{11} имеет размерность энергии. Легко понять формальный смысл этой энергии, если разделить уравнение (6) на уравнение (5), приняв, что $\nabla T = 0$. Тогда

$$\left(\frac{j_2}{j_1}\right)_{\nabla T=0} = \frac{L_{12}}{L_{11}}, \quad (8)$$

то есть это отношение имеет смысл энергии, переносимой движущейся частицей (атомом углерода, молекулой газа) в направлении своего движения, но в изотермических условиях, когда $\nabla T = 0$ и $T = \text{const}$. Эту величину принято называть теплом переноса Q^* . Таким образом, в стационарном состоянии

$$\frac{d\ln C}{dT} = -\frac{Q^*}{RT^2}. \quad (9)$$

Из результатов эксперимента с термодиффузией в α -Fe ясно, что $Q^* < 0$, а зная численные результаты, можно рассчитать по прямой на рис. 1, в, что $Q^* = -96$ кДж/моль.

Теплоты переноса разных примесей различаются и по величине, и по знаку даже для одного растворителя, тем более для разных. Экспериментальные значения колеблются от -121 кДж/моль (сурьма в серебре) до $+84$ кДж/моль (кислород в β -цирконии).

ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ ЧИСЛА ПЕРЕНОСА

Уравнение (9) позволяет предсказать, как перераспределяется вещество в температурном поле, если известны знак и величина тепла переноса. Но как их узнать? Для этого нужны физические модели. Рассмотрим несколько примеров.

В простой модели, описывающей термодиффузионный перенос атомов в твердом теле (углерода в железе), предполагается, что, переходя из одного узла (или междоузлия) в решетке в соседнее, атом затрачивает энергию в трех местах: уходя из узла (H_1), на середине пути ($H_{1/2}$) и занимая новое положение

(H_2). Сравнение формулы (9) с результатом, полученным в этой модели [5], показывает, что $Q^* = H_1 - H_2$. Очевидно, что при обычной изотермической диффузии [3] энергия активации процесса составила бы $E = H_1 + H_{1/2} + H_2$. Для диффузии C в α -Fe $E \approx 100$ кДж/моль. Сравняя $Q^* = -96$ кДж/моль и $E \approx 100$ кДж/моль, естественно предположить, что $H_2 \gg H_1$ и $H_2 \gg H_{1/2}$, то есть основную энергию атом затрачивает в “месте приземления”.

Напротив, для термодиффузии в γ -Fe мы получили $Q^* \approx 0$, а для диффузии C в γ -Fe энергия активации $E \approx 135$ кДж/моль. Естественно предположить, что либо $H_1 \approx H_2$, либо $H_{1/2} \gg H_1$ и $H_{1/2} \gg H_2$, то есть основную энергию при движении в более плотной ГЦК-решетке γ -Fe-атом затрачивает посередине пути, расчищая себе дорогу и расталкивая соседей. О других попытках связать тепло переноса со свойствами системы можно прочесть в [5].

Для упомянутого выше переноса газа через пористую перегородку можно предположить, что молекулы растворяются в перегородке с одной стороны (при этом выделяется теплота растворения) и выделяются с другой (теплота поглощается). Таким образом, тепло переноса равно теплоте растворения газа в перегородке. Если в перегородке имеются узкие каналы (поры, капилляры), диаметр которых существенно меньше длины свободного пробега молекул, то при движении в перегородке молекулы не сталкиваются друг с другом, а только со стенками канала. В результате молекула как бы теряет одну поступательную степень свободы и связанную с ней энергию $RT/2$ (в расчете на один моль), входя в перегородку, и приобретает ее, выходя. Таким образом, $Q^* = -RT/2$. Подставляя это значение в формулу (9) и заменяя в ней концентрацию C на давление пара p , получим после интегрирования:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{1}{2} \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad \frac{p_2}{p_1} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}.$$

Таким образом, отношение давлений газа в стационарном состоянии по обе стороны перегородки равно корню квадратному из отношения температур. Этот результат хорошо известен из опыта.

Рассмотрим перенос через перегородку, пропускающую пар и не пропускающую жидкость. Такая перегородка может быть сделана из пористого не-

смачиваемого жидкостью материала. Погрузим в жидкость трубку, на дне которой находится такая перегородка. Тогда жидкость, чтобы попасть в трубку, должна испаряться по одну сторону перегородки и конденсироваться по другую. Поэтому теплота переноса равна теплоте испарения жидкости. Если температура жидкости больше температуры пара в трубке, начнется термодиффузионный перенос жидкости через перегородку, то есть будет создан своеобразный тепловой насос. Расчет показывает, что в случае воды при разнице температур в 200°C процесс подъема прекратится, когда высота жидкости в трубке составит несколько километров. На такую высоту тепловой насос способен поднимать жидкость.

Необходимо еще раз отметить роль перекрестных эффектов. Термодиффузия – пример того, как разница температур приводит к переносу вещества. Есть много примеров практического применения термодиффузионного эффекта. Выше был описан тепловой насос. С помощью термодиффузии можно разделять вещества: различные вещества имеют разные теплоты переноса. Например, при разработке атомной бомбы было необходимо разделить изотопы урана – эта проблема была решена с помощью термодиффузии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шьюмон П. Диффузия в твердых телах. М.: Металлургия, 1966.
2. Шаскольская М.И. Кристаллография. М.: Высш. шк., 1982.
3. Бокштейн Б.С. Почему и как движутся атомы в металлах // Соросовский Образовательный Журнал. 1995. № 1.
4. Маневич Л.И. Феноменология необратимости // Там же. 1997. № 11.
5. Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах. М.: Металлургия, 1978.

* * *

Борис Самуилович Бокштейн, доктор физико-математических наук, профессор, зав. кафедрой физической химии Московского государственного института стали и сплавов. Область научных интересов – физика и химия диффузии и дефектов в материалах. Автор около 200 статей и семи книг.