

TERMODINAMICA FENOMENELOR ELECTROCINETICE

drd. Violeta Vasilache
 Universitatea „Ștefan cel Mare” Suceava
 Prof. Traian Vasilache
 Liceul „Samoil Isopescu” Suceava

Rezumat

În acest articol se tratează câteva aspecte teoretice legate de fenomenele care au loc la trecerea curentului electric printr-un mediu oarecare ce conține mai mulți componenți. Se particularizează ecuațiile care descriu fenomenele de transport de sarcină și masă, producția de entropie și relațiile dintre fluxurile termodinamice și forțele termodinamice, cu precizarea relațiilor de reciprocitate ale lui Onsager.

Abstract

This article is treating some theoretical aspects about the phenomena which appear during the passing of electrical current through a medium which contains more components. It is about the equations which describe the transport phenomena, charge and mass transport, also the product of entropy and the relations between the thermodynamics flows and the thermodynamics forces, with considering of Onsager's reciprocity equations.

Introducere

Fenomenele care se petrec în celulele galvanice precum și în celulele de electroliză sunt fenomene complexe, pentru a căror studiere din punct de vedere termodinamic trebuie aplicate legile generale ale termodinamicii de neechilibru, adică a termodinamicii fenomenelor ireversibile. Termodinamica clasică nu este suficientă în acest demers deoarece aceste fenomene se petrec cu transport de masă și sarcină electrică, cu difuzie de componenți și de căldură și cu modificarea continuă a concentrației componentilor. De asemenea nu trebuie omis faptul că au loc

și reacții chimice care nu pot fi studiate cu termodinamica de echilibru.

Ecuțiile de bază ale elementelor galvanice

Pentru studiul teoretic al fenomenelor electrocinetice se consideră un sistem format din doua vase (recipiente) care comunică printr-un perete poros sau un tub capilar. Cele două vase conțin n componenți purtători de sarcină electrică, temperatura este presupusă uniformă în cele două subsisteme iar concentrațiile componentilor au aceeași valoare.

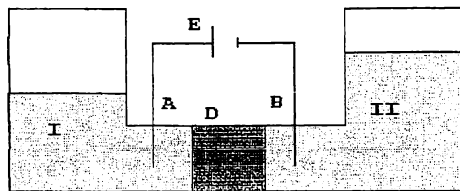


Fig.1 Celula pentru studiul fenomenelor electrocinetice

În cele două regiuni se aplică prin intermediul a două sonde A și B o tensiune electromotoare E și prin urmare acestea vor avea potențiale electrocinetice diferite. Dacă lichidul constituit din cei n componenți are nivele diferite în cele două vase (așa cum se observă pe figură), aceasta se datorează faptului că de o parte și de alta a diafragmei D (peretele poros sau tubul capilar) vom avea presiuni diferite, p_1 și respectiv p_2 .

Tensiunea electromotoare E dă naștere unui flux ireversibil de curent electric datorat particulelor de fluid încărcate cu sarcină electrică. De asemenea apare și un curent de fluid J datorat unui transport de masă de la un subsistem la celălalt. Atunci când fluxul de fluid $J=0$, diferența de presiune care apare în regim final este $\Delta p=p_2-p_1$ și este proporțională cu tensiunea electromotoare. Notăm cu φ_1 respectiv φ_2 potențialele electrice de o parte și de alta a diafragmei și definim mărimea care poartă numele de *presiune osmotică* prin relația

$$\left(\frac{\Delta p}{\Delta \varphi}\right)_{J=0}$$

Presiunea osmotică are semnificația presiunii atunci când diferența de potențial $\Delta \varphi=\varphi^I-\varphi^{II}$ este egală cu unitatea.

Pentru producția de entropie se găsește

$$P = \frac{d_i S}{dt} = -\frac{1}{T} \sum_{s=1}^n A_s \frac{dn_s}{dt}$$

$$A_s = \mu_s^I - \mu_s^{II} + z_s F(\varphi^I - \varphi^{II}).$$

În ultima relație μ_s și z_s reprezintă potențialul chimic și respectiv valența componentului s , iar F este constanta (numărul) lui Faraday. Indicii superiori se referă la cele două subsisteme. Pentru variația potențialului chimic se găsește în condițiile date

$$\Delta \mu_s = \mu_s^I - \mu_s^{II} = v_s \Delta p$$

unde v_s este volumul molar specific componentului s .

Vom putea scrie deci pentru producția de entropie

$$P = \frac{d_i S}{dt} = -\frac{1}{T} \sum_{s=1}^n \Delta \mu_s \frac{dn_s}{dt} - \frac{1}{T} F \Delta \varphi \sum_{s=1}^n z_s \frac{dn_s}{dt}$$

Deoarece sarcina transportată este dată de

$$q = \sum_{s=1}^n F z_s n_s$$

atunci curentul electric care apare în sistem va fi

$$I = -\frac{dq}{dt} = -\sum_{s=1}^n F z_s \frac{dn_s}{dt}$$

Pentru primul termen din producția de entropie găsim

$$\sum_{s=1}^n \Delta \mu_s \frac{dn_s}{dt} = \Delta p \sum_{s=1}^n v_s \frac{dn_s}{dt}$$

Fluxul de fluid transportat în unitatea de timp este dat de

$$J = -\sum_{s=1}^n v_s \frac{dn_s}{dt}$$

Cu toate aceste notații, relația pentru producția de entropie devine

$$P = \frac{d_i S}{dt} = \frac{J}{T} \Delta p + \frac{I}{T} \Delta \varphi$$

Între fluxurile I și J și forțele termodinamice

$$X_I = \frac{\Delta \varphi}{T}; X_J = \frac{\Delta p}{T}$$

se pot scrie următoarele relații

$$I = L_{11} \Delta \varphi + L_{12} \Delta p$$

$$J = L_{21} \Delta \varphi + L_{22} \Delta p$$

cu îndeplinirea relațiilor de reciprocitate a lui Onsager $L_{12}=L_{21}$.

În cazul în care curentul electric este nul, $I=0$, se poate defini potrivit ultimelor relații *potențialul de curgere* ca fiind egal cu diferența de potențial care apare atunci când diferența de presiune este egală cu unitatea

$$\left(\frac{\Delta \varphi}{\Delta p}\right)_{I=0} = -\frac{L_{12}}{L_{11}}$$

Pentru situația în care $\Delta p=0$ și $\Delta \varphi \neq 0$ vom găsi efectul numit *electroosmoză*, care constă în apariția unui flux de masă ca urmare a deplasării purtătorilor de sarcină și de masă, după cum rezultă din relația

$$\left(\frac{J}{I}\right)_{\Delta p=0} = \frac{L_{21}}{L_{11}}$$

de unde, ținând cont de relațiile de reciprocitate ale lui Onsager, găsim *relația lui Saxen*, care se verifică foarte bine experimental

$$\left(\frac{J}{I}\right)_{\Delta p=0} = -\left(\frac{\Delta \varphi}{\Delta p}\right)_{I=0}$$

Și raționamentul invers este valabil, adică din verificarea experimentală a *relației lui Saxen* rezultă că relațiile de reciprocitate ale lui Onsager sunt valabile.

Dacă vom considera acum că fluxul de masă este nul, adică $J=0$, vom putea defini *presiunea electroosmotică* potrivit relației

$$\left(\frac{\Delta p}{\Delta \varphi}\right)_{J=0} = -\frac{L_{21}}{L_{22}}$$

iar *curentul de curgere* ca fiind

$$\left(\frac{I}{J}\right)_{\Delta \varphi=0} = \frac{L_{12}}{L_{22}}$$

În situația concretă a unei diafragme constituită dintr-un singur tub capilar se definește *potențialul de electroosmoză* ζ prin relația

$$\zeta = -\frac{4\eta l (J/\Delta \varphi)_{\Delta p=0}}{\varepsilon r^2},$$

unde: η este viscozitatea fluidului, ε – constanta dielectrică, l și r lungimea și respectiv raza tubului capilar care constituie diafragma.

De asemenea se definește un *potențial de curgere* prin

$$\zeta_c = \frac{4\eta l (\Delta \varphi/\Delta p)_{I=0}}{R\varepsilon r^2}$$

unde $R=1/L_{22}$. Cu ajutorul celor două potențiale se verifică experimental simetria coeficienților cinetici.

Concluzii

Legile generale ale termodinamicii proceselor ireversibile constituie un valoros instrument de studiu a fenomenelor electrocinetice, dar și reciproca acestei afirmații este valabilă, în sensul că experimentele din electrocinetică pot să ajute la verificarea experimentală a legilor teoretice ale termodinamicii de neechilibru. Datorită faptului că acele fenomene în care intervine și curentul electric permit măsurarea și controlul automat, fenomenele electrocinetice sunt frecvent utilizate în cele mai moderne laboratoare de cercetare pentru verificarea legilor cu o mai mare viteză și acuratețe. În fine, cunoașterea acestor fenomene în cele mai intime detalii poate conduce la îmbunătățirea calității produselor, fie că este vorba de pile galvanice sau de aplicații ale electrolizei, cum ar fi acoperirile galvanice pentru protecția împotriva coroziunii.

BIBLIOGRAFIE

1. De Groot, S.R., Mazur, P. Non-equilibrium thermodynamics, Dover Publications inc., New York 1962
2. Rumer, Y.B., Ryvkin, M.S., Thermodynamics, Statistical Physics, and Kinetics, Mir Publishers, Moscow 1980
3. Vilcu, R., Dobrescu, A., Termodinamica proceselor ireversibile, Editura Tehnică, București 1982