

УДК 608.3  
ББК 31.252

## ПОЛЕЗНАЯ РАБОТА ЗА СЧЕТ ТЕПЛОТЫ СРЕДЫ

*Рассмотрен механизм использования потенциала Доннана и внутренней контактной разности потенциалов для производства полезной работы за счет теплоты среды на примере анализа работы электрохимического элемента специальной конструкции.*

**Игорь Витальевич Бузмаков**, инженер  
*i.buzmakov@bk.ru*

### Содержание:

Часть 1. Некоторые термины и определения .....	1
Часть 2. Использование теплоты среды в электролизе воды .....	2
Э.д.с. от эффекта Доннана .....	3
Э.д.с. от внутренней КРП .....	3
Электролиз воды без внешнего источника .....	4
Эксперименты .....	5
Заключение.....	6
Часть 3. Приложения .....	6
Потенциал Доннана (Приложение №1) .....	6
КРП и теплота Пельтье (Приложение №2) .....	8
Список литературы .....	10

### Часть 1. Некоторые термины и определения.

*Электродвижущая сила* (э.д.с.) это интеграл напряженности поля сторонних сил по участку, содержащему источник тока... Сторонние силы в гальванических элементах действуют на границах между электролитами и электродами. Они действуют также на границе соприкосновения двух разнородных металлов и обуславливают контактную разность потенциалов между ними [5, с. 193, 191]. Сумма скачков потенциалов на всех поверхностях раздела цепи равна разности потенциалов между проводниками, находящимися на концах цепи, и называется электродвижущей силой цепи проводников... Э.д.с. цепи, состоящей только из проводников первого рода, равна скачку потенциала между первым и последним проводниками при непосредственном их соприкосновении (закон Вольта)... Если цепь правильно разомкнута, то э.д.с. этой цепи равна нулю. К правильно разомкнутой цепи проводников, в состав которой входит хотя бы один электролит, закон Вольта неприменим... Очевидно, что только цепи проводников, включающие хотя бы один проводник второго рода, являются электрохимическими элементами (или электрохимическими цепями элементов) [1, с. 490 – 491].

*Полиэлектролиты* это полимеры, способные диссоциировать в растворе на ионы, при этом в одной макромолекуле возникает большое число периодически повторяющихся зарядов... Сшитые полиэлектролиты (иониты, ионообменные смолы) не растворяются, а только набухают, сохраняя при этом способность к диссоциации [6, с. 320 – 321]. Полиэлектролиты, диссоциирующие на отрицательно заряженные макроионы и ионы  $H^+$  называются поликислотами, а диссоциирующие на положительно заряженные макроионы и ионы  $OH^-$  называются полиоснованиями.

*Потенциал Доннана* это равновесная разность потенциалов, возникающая на фазовой границе между двумя электролитами в случае, если эта граница проницаема не для всех ионов. Непроницаемость границы для некоторых ионов может быть обусловлена, например, наличием мембраны с очень узкими порами, которые непроходимы для частиц превышающих определенный размер. Избирательная проницаемость межфазной границы

возникает и в случае, если какие-то ионы настолько прочно связаны в одной из фаз, что покинуть ее вообще не могут. Именно так ведут себя в ионообменных смолах ионогенные, или ионообменные группы, зафиксированные гомеоплярными связями в молекулярной решетке, или матрице. Раствор, находящийся внутри такой матрицы, образует вместе с ней одну фазу; раствор, находящийся вне ее, - вторую [7, с. 77].

*Двойной электрический слой* (ДЭС) это возникающая на границе раздела фаз совокупность двух противоположно заряженных слоев, расположенных на некотором расстоянии друг от друга [7, с. 96].

*Пельтье эффект* это выделение или поглощение тепла на контакте двух разнородных проводников в зависимости от направления электрического тока, текущего через контакт [2, с. 552].

## Часть 2. Использование теплоты среды в электролизе воды.

Рассмотрим механизм возникновения в цепи электрохимического элемента (далее Элемент), схематически изображенного на рис. 1, дополнительной э.д.с., обусловленной внутренней контактной разностью потенциалов (КРП) и эффектом Доннана (краткое описание сути эффекта Доннана, внутренней КРП и связанной с ней теплоты Пельтье приводится в третьей части статьи).

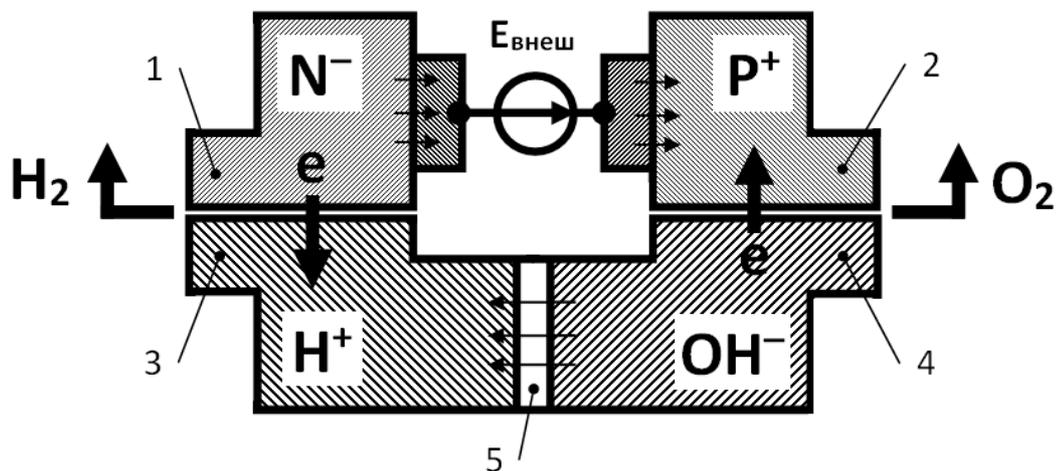


Рис. 1. Схематически представленный электрохимический элемент: 1 – катод, контактирует с раствором 3, на его поверхности протекают электрохимические реакции восстановления катионов электролита, выполнен из химически инертного сильно легированного n-полупроводника. Часть катода, соединяющая его с внешним источником напряжения, металлизирована; 2 – анод, контактирует с раствором 4, на его поверхности протекают электрохимические реакции окисления анионов электролита, выполнен из химически инертного сильно легированного p-полупроводника. Часть анода, соединяющая его с внешним источником напряжения, металлизирована; 3 – катодное пространство, раствор полиэлектролита, диссоциирующего в воде на отрицательно заряженные макроионы  $R^-$  и положительно заряженные малые противоионы  $K^+$  (в рассматриваемом примере это ионы водорода  $H^+$ ); 4 – анодное пространство, раствор полиэлектролита, диссоциирующего в воде на положительно заряженные макроионы  $R^+$  и отрицательно заряженные малые противоионы  $A^-$  (в рассматриваемом примере это гидроксид-ионы  $OH^-$ ); 5 – мембрана (диафрагма), непроницаемая для макромолекул (макроионов) полиэлектролитов, но полностью проницаемая для малых противоионов  $K^+$ ,  $A^-$  и молекул воды, разделяет пространства 3 и 4;  $E_{внеш}$  – внешний источник напряжения.

### Э.д.с. от эффекта Доннана

Для наглядности, электролитом катодного пространства (3, рис. 1) выбран водный раствор поликислоты ( $\mathbf{R}^-\mathbf{H}^+$ ), а электролитом анодного пространства (4, рис. 1) – водный раствор полиоснования ( $\mathbf{R}^+\mathbf{OH}^-$ ). В результате диссоциации поликислоты, в катодном пространстве, вблизи поверхности катода (1, рис. 1), возникает повышенная концентрация  $\mathbf{H}^+$  ионов. Положительный заряд, возникающий в непосредственной близости от поверхности катода, не скомпенсирован отрицательно заряженными макроионами  $\mathbf{R}^-$ , т.к. они не могут подойти близко к поверхности катода в силу своих размеров и наличие положительно заряженной ионной атмосферы (подробнее см. описание эффекта Доннана в приложении №1 третьей части статьи). Таким образом, граничный слой раствора, непосредственно соприкасающийся с поверхностью катода, имеет положительный заряд. В результате электростатической индукции, на поверхности катода, граничащей с раствором, возникает отрицательный заряд из электронов проводимости. Т.е. на границе раздела между поверхностью катода и раствором возникает ДЭС. Поле этого ДЭС толкает электроны из катода - в раствор.

Аналогично на аноде (2, рис. 1), граничный слой раствора в анодном пространстве (4, рис. 1), непосредственно соприкасающийся с поверхностью анода, имеет отрицательный заряд, а на поверхности анода, граничащей с раствором, возникает положительный заряд. Т.е. на границе раздела между поверхностью анода и раствором также возникает ДЭС. Поле этого ДЭС толкает электроны из раствора - в анод.

Таким образом, поля ДЭС на границах раздела катода и анода с раствором, поддерживаемые тепловой диффузией ионов раствора, представляют собой два внутренних источника э.д.с., действующих согласованно с внешним источником, т.е. толкающих отрицательные заряды в контуре против часовой стрелки.

Диссоциация поликислоты и полиоснования вызывает также тепловую диффузию через мембрану (5, рис. 1) ионов  $\mathbf{H}^+$  из катодного пространства - в анодное, и ионов  $\mathbf{OH}^-$  из анодного пространства - в катодное. Макроионы  $\mathbf{R}^+$  и  $\mathbf{R}^-$  полиэлектролитов не могут перемещаться через мембрану, поэтому на ней, со стороны катодного пространства, появляется избыточный отрицательный заряд, а со стороны анодного пространства – избыточный положительный заряд, т.е. появляется еще один ДЭС, обусловленный эффектом Доннана. Таким образом, на мембране тоже возникает внутренняя э.д.с., действующая согласованно с внешним источником и поддерживаемая тепловой диффузией ионов раствора.

В нашем примере напряжение на мембране может достигать 0,83 Вольта, т.к. это соответствует изменению потенциала стандартного водородного электрода от - 0,83 до 0 Вольт при переходе из щелочной среды анодного пространства в кислую среду катодного пространства. Подробнее см. в Приложении №1 третьей части статьи.

### Э.д.с. от внутренней КРП

В Элементе э.д.с. возникает, в том числе, в месте контакта полупроводников анода и катода с их металлическими частями, служащими для подключения внешнего источника напряжения. Эта э.д.с. обусловлена внутренней КРП. Внутренняя КРП не создает, в отличие от внешней, поле в пространстве вокруг контактирующих проводников, т.е. не влияет на движение заряженных частиц вне проводников. Конструкция п-полупроводник/металл/р-полупроводник достаточно известна и используется, например, в термоэлектрических модулях Пельтье. Величина э.д.с. такой конструкции при комнатной температуре может достигать величин порядка 0,4 – 0,6 Вольт (см. приложение №2 третьей части статьи). Поля в контактах направлены таким образом, что толкают электроны против часовой стрелки в контуре, т.е. действуют согласованно с внешним

источником. При этом электроны повышают свой энергетический уровень, поглощая из среды теплоту Пельтье.

Внутренняя КРП, возникающая за счет диффузии электронов в местах контакта *электродов и раствора*, напротив, толкает электроны *по* часовой стрелке в контуре. Т.е. при движении электронов в Элементе *против* часовой стрелки, в этих контактах должна *выделяться* теплота Пельтье. Но т.к. переход электронов из катода в раствор и из раствора в анод обязательно сопровождается эндотермической реакцией образования водорода и кислорода, то Теплота Пельтье не выделяется в среду, а идет на уменьшение эндотермического эффекта, т.е. как бы «консервируется» в энтальпии образования водорода и кислорода. Подробнее см. в приложении №2 третьей части статьи.

*Носители тока (электроны и ионы) движутся в контуре Элемента не по замкнутым траекториям. Каждый электрон, полученный анодом из раствора и пройдя по внешней цепи до катода, улетучивается вместе с молекулами водорода. Точно также ионы  $H^+$  и  $OH^-$  движутся не по замкнутому контуру, а только до соответствующего электрода, и потом улетучиваются в виде молекул водорода и кислорода. В Элементе, и ионы, и электроны, движутся каждый в своей среде в ускоряющих полях ДЭС, а в конце пути, на поверхности электродов, объединяются в молекулы, преобразуя всю запасенную энергию - в энергию химической связи, и выходят из контура !*

*Все рассмотренные внутренние источники э.д.с. Элемента, снижают затраты внешнего источника на электролиз воды. Таким образом, теплота внешней среды, поглощаемая Элементом в процессе своей работы для поддержания диффузионных ДЭС, идет на уменьшение затрат внешнего источника, т.е. увеличивает КПД электролиза.*

### Электролиз воды без внешнего источника.

При рассмотрении процессов, происходящих в Элементе, изображенном на рис. 1, параметры внешнего источника не учитывались. Пусть его внутреннее сопротивление равно  $R_H$ , а напряжение  $E_{внеш} = 0$ . Т.е. электроды Элемента замкнуты на пассивную нагрузку (рис. 5). При этом направления и величины полей ДЭС, возникающих на границах раздела фаз в Элементе, останутся прежними.

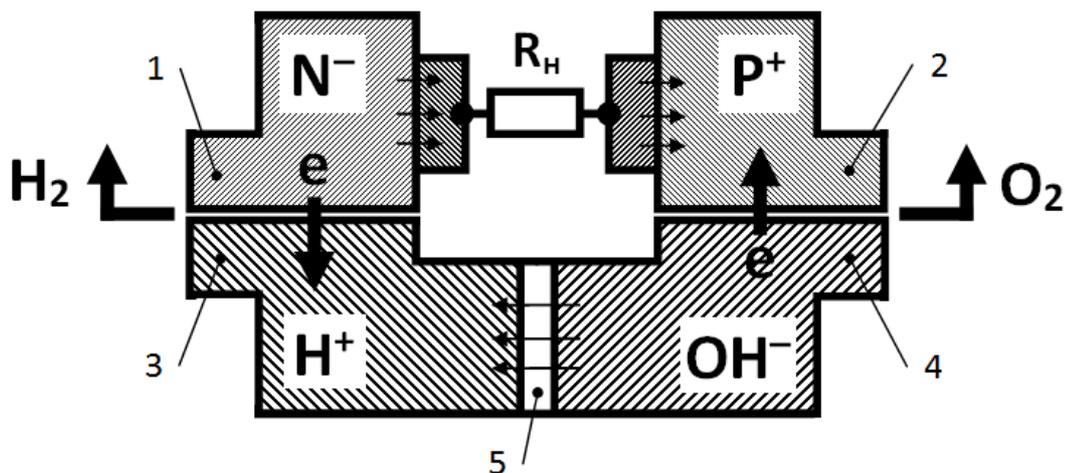


Рис. 5. Вместо  $E_{внеш}$  (рис. 1) включена пассивная нагрузка  $R_H$ .

Определим условия *самопроизвольного* протекания тока в таком Элементе. Изменение потенциала Гиббса, в соответствии с формулой (1) Приложения №2 третьей части статьи:

$$\Delta G_{обр} = (\Delta H_{обр} - Q_{П}) + Q_{обр}$$

$$\text{Если } Q_{П} > \Delta H_{обр} + Q_{обр} = 284,5 - 47,2 = 237,3 \text{ (кДж/моль)} = 1,23 \text{ (эВ/молекула),}$$

то  $\Delta G_{обр} < 0$  и самопроизвольный процесс возможен.

Учтем далее, что в Элементе, реакция образования водорода происходит в кислой среде (электродный потенциал 0 Вольт), а кислорода в щелочной (электродный потенциал 0,4 Вольта). Такие электродные потенциалы обеспечивает мембрана (5, рис. 5), напряжение на которой при этом должно быть 0,83 Вольта. Т.е. энергия, необходимая для образования водорода и кислорода, уменьшится на 0,83 (эВ/молекулу). Тогда условием возможности самопроизвольного процесса будет:

$$Q_{\Pi} > 1,23 - 0,83 = 0,4 \text{ (эВ/молекулу)} = 77,2 \text{ (кДж/моль)}$$

Получаем, что энергетический барьер образования молекул водорода и кислорода преодолим и без использования внешнего источника напряжения. Т.е. уже при  $Q_{\Pi} = 0,4$  (эВ/молекулу), т.е. при внутренней КРП электродов 0,4 Вольта, Элемент будет находиться в состоянии динамического равновесия, и любое (даже малое) изменение условий этого равновесия будет вызывать в цепи ток.

Еще одно препятствие на пути протекания реакций на электродах это энергия активации, но оно устраняется туннельным эффектом, возникающим в силу малости зазора между электродами и раствором [7, с. 147-149].

Таким образом, исходя из энергетических соображений, получаем, что самопроизвольный ток в Элементе, изображенном на рис. 5, возможен. Но какие *физические* причины могут вызывать этот ток? Эти причины перечислены ниже:

1. вероятность перехода электронов из катода в раствор выше вероятности их перехода из анода в раствор, т.к. n-полупроводник катода имеет много свободных электронов с высоким энергетическим уровнем, а p-полупроводник анода - только «дырки», причем, эти «дырки» находятся на энергетическом уровне ниже уровня электронов катода;

2. мембрана поддерживает в катодном пространстве кислую среду, а в анодном – щелочную. В случае инертных электродов это приводит к тому, что катод приобретает больший электродный потенциал, чем у анод. Следовательно, электроны должны двигаться по внешней цепи от анода к катоду;

3. поверхностный заряд растворов полиэлектролитов, возникающий за счет эффекта Доннана, создает на границах электрод/раствор поля, такие, что поле на катоде способствует *выходу* электронов из катода в раствор, а поле на аноде - *входу* электронов из раствора в анод;

4. равновесие прямых и обратных реакций на электродах (обменных токов) смещено в сторону прямых реакций восстановления ионов  $H^+$  на катоде и окисления ионов  $OH^-$  на аноде, т.к. они сопровождаются образованием газов ( $H_2$  и  $O_2$ ), способных легко покинуть зоны реакций (принцип Ле-Шателье).

### Эксперименты.

Для количественной оценки напряжения на нагрузке от эффекта Доннана проведен эксперимент, в котором катод Элемента состоял из активированного угля с внешним графитовым электродом, а анод - из смеси активированного угля и анионита АВ-17-8 с внешним графитовым электродом. Электролит - водный раствор NaOH, анодное и катодное пространства разделены синтетическим войлоком. На разомкнутых внешних электродах этого Элемента было напряжение около 50 мВ. При подключении к Элементу внешней нагрузки 10 Ом фиксировался ток около 500 мкА. При повышении температуры окружающей среды от 20 до 30 °С напряжение на внешних электродах возрастало до 54 мВ. Увеличение напряжения при повышении температуры окружающей среды подтверждает то, что источником э.д.с. является диффузия, т.е. тепловое движение частиц.

Для количественной оценки напряжения на нагрузке от внутренней КРП металл/полупроводник проведен эксперимент, в котором катод Элемента состоял из порошка синтетического графита с внешним графитовым электродом, а анод – из порошка

карбида бора ( $B_4C$ , p-полупроводник) с внешним графитовым электродом. Электролит - водный раствора  $NaOH$ , анодное и катодное пространства разделены синтетическим войлоком. На разомкнутых внешних электродах этого Элемента было напряжение около 150 мВ. При подключении к Элементу внешней нагрузки 50 кОм напряжение падало до 35 мВ., такое сильное падение напряжения обусловлено низкой собственной проводимостью карбида бора и, как следствие, высоким внутренним сопротивлением Элемента. Исследование зависимости напряжения от температуры для Элемента такой конструкции не проводилось. Это связано с тем, что, для полупроводника, в зависимости от его химического состава, степени легирования и других свойств, изменение температуры по разному может влиять на его уровень Ферми. Т.е. влияние температуры на э.д.с. Элемента (увеличение или уменьшение), в этом случае, зависит от используемых материалов, поэтому такой эксперимент не показателен.

На данный момент продолжается еще один эксперимент, в котором катод Элемента выполнен из смеси порошка активированного угля и катионита КУ-2-8 с внешним электродом из нержавеющей стали, а анод из смеси порошка активированного угля и анионита АВ-17-8 с внешним электродом из нержавеющей стали. Электролит - водный раствор  $NaCl$ , анодное и катодное пространства разделены синтетическим войлоком. Внешние электроды этого Элемента с октября 2011 г. находятся в состоянии короткого замыкания на пассивный амперметр. Ток, который показывает амперметр, примерно за сутки после включения, уменьшился от 1 mA - до 100  $\mu$ kA (что, видимо, связано с поляризацией электродов), и с тех пор уже более года не меняется.

В практических экспериментах, описанных выше, в связи с недоступностью более эффективных материалов, полученные результаты существенно ниже теоретически возможных. Кроме того необходимо учитывать, что часть суммарной внутренней э.д.с. Элемента всегда расходуется на поддержание электродных реакций (производство водорода и кислорода) и не может быть измерено во внешней цепи.

### **Заключение.**

Подводя итог изложенному, можно сделать вывод, что природа разрешает нам преобразовать тепловую энергию в полезную энергию или работу, при этом используя в качестве «нагревателя» окружающую среду и не имея «холодильника». Так эффект Доннана и внутренняя КРП превращают тепловую энергию движения заряженных частиц в энергию электрического поля ДЭС, а эндотермические реакции превращают тепловую энергию в химическую.

Рассмотренный нами Элемент потребляет из среды тепло и воду, а выделяет электроэнергию, водород и кислород! Причем, процесс потребления электроэнергии, и использования водорода как топлива, возвращает воду и тепло обратно в среду!

### **Часть 3. Приложение.**

#### **Потенциал Доннана (Приложение №1)**

Рассмотрим механизм возникновения потенциала Доннана для полиэлектролита. После диссоциации полиэлектролита, его малые противоионы начинают, под действием диффузии, покидать объем, занятый макромолекулой. Направленная диффузия малых противоионов из объема макромолекулы полиэлектролита в растворитель происходит вследствие повышенной их концентрации в объеме макромолекулы по сравнению с остальным раствором. Далее, если, например, малые противоионы заряжены отрицательно, то это приводит к тому, что внутренние части макромолекулы приобретают положительный заряд, а раствор, непосредственно примыкающий к объему макромолекулы – отрицательный. Т.е. вокруг положительно заряженного объема макроиона, возникает как бы «ионная атмосфера» из малых противоионов – заряженная

отрицательно. Прекращение роста заряда ионной атмосферы происходит, когда электростатическое поле между ионной атмосферой и объемом макроиона уравнивает тепловую диффузию малых противоионов. Образовавшаяся в результате равновесная разность потенциалов между ионной атмосферой и макроионом и есть потенциал Доннана. Потенциал Доннана также называют мембранным потенциалом, т.к. аналогичная ситуация возникает на полупроницаемой мембране, например, когда она отделяет раствор электролита, в котором есть ионы двух сортов – способные и не способные проходить через нее, от чистого растворителя.

Потенциал Доннана можно рассматривать как предельный случай диффузионного потенциала, когда подвижность одного из ионов (в нашем случае макроионов) равна нулю. Тогда, согласно [1, с. 535], принимая заряд противоионов равным единице:

$$E_d = (RT/F)\ln(a_1/a_2), \text{ где}$$

$E_d$  – потенциал Доннана;

$R$  – Универсальная газовая постоянная;

$T$  – Термодинамическая температура;

$F$  – Постоянная Фарадея;

$a_1, a_2$  – активности противоионов в контактирующих фазах.

В нашем Элементе, где мембрана разделяет растворы полиоснования ( $pH = Lga_1 = 14$ ) и поликислоты ( $pH = Lga_2 = 0$ ), потенциал Доннана на мембране при комнатной температуре ( $T = 300 \text{ }^\circ\text{K}$ ) будет:

$$E_d = (RT/F)(Lga_1 - Lga_2)\ln(10) = (8,3*300/96500)*(14 - 0)*\ln(10) = 0,83 \text{ Вольта}$$

Потенциал Доннана увеличивается прямо пропорционально росту температуры. Для диффузионного гальванического элемента теплота Пельтье является единственным источником для производства полезной работы, поэтому неудивительно, что для таких элементов э.д.с. растет с увеличением температуры. В диффузионных элементах, для производства работы, теплота Пельтье всегда забирается из среды. При протекании тока через ДЭС, сформированный эффектом Доннана, в направлении, совпадающем с положительным направлением поля ДЭС (т.е. когда поле ДЭС совершает положительную работу), из среды поглощается тепло для производства этой работы.

Но в диффузионном элементе происходит непрерывное и однонаправленное изменение концентраций ионов, что в конечном итоге приводит к выравниванию концентраций и остановке направленной диффузии, в отличие от равновесия Доннана, при котором, в случае протекания квазистатических токов, концентрация ионов, однажды достигнув определенного значения, остается неизменной.

На рис. 2 представлена диаграмма изменения окислительно-восстановительных потенциалов реакций образования водорода и кислорода при изменении кислотности раствора. Диаграмма наглядно показывает, что электродный потенциал реакции образования кислорода при отсутствии ионов  $\text{OH}^-$  (1,23 Вольта в кислой среде) отличается от такого же потенциала при их высокой концентрации (0,4 Вольта в щелочной среде) на 0,83 Вольта. Аналогично, электродный потенциал реакции образования водорода при отсутствии ионов  $\text{H}^+$  (-0,83 Вольта в щелочной среде) отличается от такого же потенциала при их высокой концентрации (0 Вольт в кислой среде), также на 0,83 Вольта [4, с. 66-67]. Т.е. очевидно, что 0,83 Вольта требуется для того, чтобы получить в воде высокую концентрацию соответствующих ионов. Это означает, что 0,83 Вольта требуется для массовой диссоциации нейтральных молекул воды на  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  ионы. Таким образом, если мембрана нашего Элемента поддерживает в катодном пространстве кислую среду, а в анодном щелочную, то напряжение ее ДЭС может достигать 0,83 Вольта, что хорошо согласуется с теоретическим расчетом приведенным ранее. Такое напряжение обеспечивает высокую проводимость пространства ДЭС мембраны за счет диссоциации воды внутри нее на ионы.

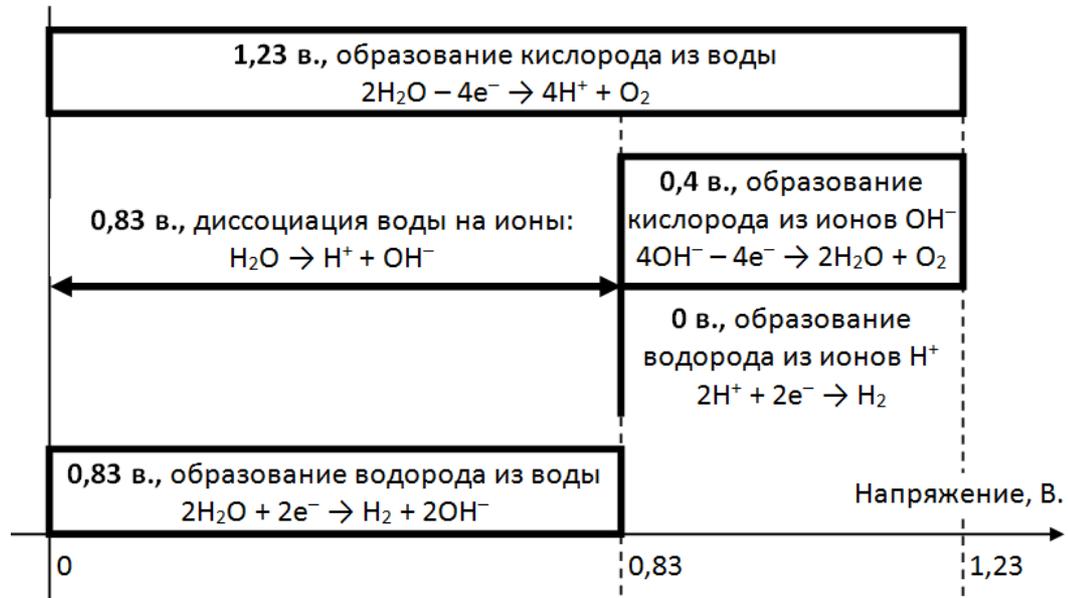


Рис. 2. Диаграмма окислительно-восстановительных потенциалов реакции разложения воды, а также ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  на водород и кислород.

### КРП и теплота Пельтье (Приложение №2)

«Причина возникновения Пельтье эффекта заключается в том, что средняя энергия носителей заряда (для определенности электронов), участвующих в электропроводности, в различных проводниках различна ... При переходе из одного проводника в другой электроны либо передают избыточную энергию решётке, либо пополняют недостаток энергии за её счёт (в зависимости от направления тока).

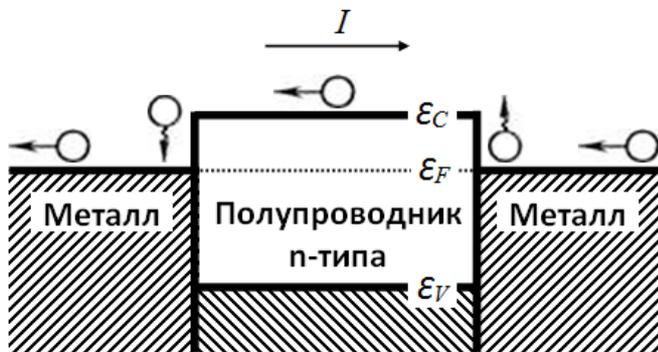


Рис. 3. Эффект Пельтье на контакте металла и n-полупроводника:  $\epsilon_F$  - уровень Ферми;  $\epsilon_C$  - дно зоны проводимости полупроводника;  $\epsilon_V$  - потолок валентной зоны;  $I$  – положительное направление тока; кружками со стрелками условно показаны электроны.

В первом случае вблизи контакта выделяется, а во втором - поглощается т. н. теплота Пельтье. Например, на контакте полупроводник - металл (Рис.3) энергия электронов, переходящих из полупроводника n-типа в металл (левый контакт), значительно превышает энергию Ферми  $\epsilon_F$ . Поэтому они нарушают тепловое равновесие в металле. Равновесие восстанавливается в результате столкновений, при которых электроны термализуются, отдавая избыточную энергию кристаллич. решётке. В полупроводник из металла (правый контакт) могут перейти только самые энергичные электроны, вследствие этого электронный газ в металле охлаждается. На восстановление равновесного распределения расходуется энергия колебаний решётки» [2, с. 552].

Для контакта металл/p-полупроводник ситуация аналогичная. Т.к. проводимость p-полупроводника обеспечивают дырки его валентной зоны, находящейся ниже уровня Ферми, то охлаждаться будет контакт, в котором электроны движутся из p-полупроводника в металл. Теплота Пельтье, выделяемая или поглощаемая контактом двух проводников, обусловлена производством отрицательной или положительной работы

внутренней КРП. Оценим величину внутренней КРП  $U_{\text{КРП}}$ . Согласно [2, с. 552] удельная мощность теплового эффекта Пельтье:

$$Q_{\text{П}} = j(\Pi_1 - \Pi_2), \text{ где}$$

$j$  – плотность тока;

$\Pi_1$  и  $\Pi_2$  – коэффициенты Пельтье контактирующих проводников.

Т.к. теплота Пельтье это работа внутренней КРП, то  $Q_{\text{П}} = jU_{\text{КРП}}$ , т.е. коэффициент Пельтье  $\Pi$  и внутренняя КРП  $U_{\text{КРП}}$  суть одно и то же. Согласно [2, с. 552]:

$$\Pi = \alpha T, \text{ где}$$

$\alpha$  – коэффициент термоэлектродвижущей силы;

$T$  – термодинамическая температура.

Получаем, при комнатной температуре  $T = 300 \text{ }^{\circ}\text{K}$ , для полупроводников с  $\alpha_1 = 1200$  (мкВ/К) и  $\alpha_2 = -800$  (мкВ/К) [5, с. 459]:

$$U_{\text{КРП}} = \Pi = 300 * (1200 + 800) * 10^{-6} = 0,6 \text{ Вольта}$$

Включим в разрыв левого контакта (Рис. 3), на котором происходит выделение теплоты Пельтье, электролитическую ячейку, например, водный раствор NaOH (Рис.4), а металл и n-полупроводник пусть будут химически инертными.

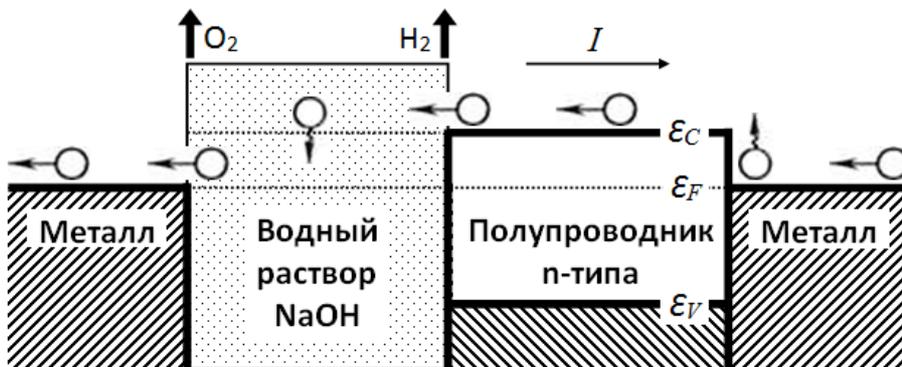


Рис. 4. Левый контакт n-полупроводника и металла разомкнут, и в этот разрыв помещен раствор электролита. Обозначения такие же, как на рис. 3.

Т.к., при протекании тока « $I$ », из n-полупроводника в раствор поступают электроны с большей энергией, чем выходят из раствора в металл, то эта избыточная энергия (теплота Пельтье) должна выделиться в ячейке.

Ток через ячейку может идти только в случае протекания в ней электрохимических реакций. Если реакции в ячейке *экзотермические*, то теплота Пельтье выделяется в ячейке, т.к. больше ей деваться некуда. Если же реакции в ячейке – *эндотермические*, то теплота Пельтье идет целиком или частично на компенсацию эндотермического эффекта, т.е. на образование продуктов реакций. В нашем примере, суммарная реакция ячейки:  $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2\uparrow + \text{O}_2\uparrow$  – эндотермическая, поэтому теплота (энергия) Пельтье, идет на создание молекул  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$ , образующихся на электродах. Таким образом, получаем, что теплота Пельтье, отобранная у среды в правом контакте n-полупроводник/металл, не выделяется обратно в среду, а сохраняется в виде химической энергии молекул водорода и кислорода. Очевидно, что работа внешнего источника напряжения, затрачиваемая на электролиз воды, в этом случае будет меньше, чем в случае применения одинаковых электродов, не вызывающих возникновения эффекта Пельтье..

Независимо от свойств электродов электролитическая ячейка сама может поглощать или выделять тепло Пельтье при прохождении через нее тока. В квазистатических условиях изменение потенциала Гиббса ячейки [4, с. 60]:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \text{ где}$$

$\Delta H$  – изменение энтальпии ячейки;

$T$  – Термодинамическая температура;

$\Delta S$  – изменение энтропии ячейки;

$Q = -T\Delta S$  – теплота Пельтье ячейки.

Для водород-кислородного гальванического элемента при  $T = 298$  (К) изменение энтальпии  $\Delta H_{\text{пр}} = -284,5$  (кДж/моль) [8, с. 120], изменение потенциала Гиббса [4. с. 60]:

$$\Delta G_{\text{пр}} = -zFE = 2 \cdot 96485 \cdot 1,23 = -237,3 \text{ (кДж/моль)}, \text{ где}$$

$z$  – количество электронов на одну молекулу;

$F$  – постоянная Фарадея;

$E$  – э.д.с. гальванического элемента.

Следовательно

$$Q_{\text{пр}} = -T\Delta S_{\text{пр}} = \Delta G_{\text{пр}} - \Delta H_{\text{пр}} = -237,3 + 284,5 = 47,2 \text{ (кДж/моль)} > 0,$$

т.е. водород-кислородный гальванический элемент выделяет тепло Пельтье в среду, повышая при этом ее энтропию и понижая свою. Тогда в обратном процессе, при электролизе воды, что и происходит в нашем примере, теплота Пельтье  $Q_{\text{обр}} = -Q_{\text{пр}} = -47,3$  (кДж/моль) будет поглощаться электролитом из внешней среды.

Если  $Q_{\text{П}} > 0$  – теплота Пельтье, отобранная у среды в правом контакте  $n$ -полупроводник/металл, то она должна выделиться в ячейке, но т.к. реакция разложения воды в ячейке эндотермическая ( $\Delta H > 0$ ), то теплота Пельтье  $Q_{\text{П}}$  идет на компенсацию эндотермического эффекта реакции:

$$\Delta G_{\text{обр}} = (\Delta H_{\text{обр}} - Q_{\text{П}}) + Q_{\text{обр}} \quad (1)$$

$Q_{\text{обр}}$  зависит только от состава электролита, т.к. является характеристикой электролитической ячейки с инертными электродами, а  $Q_{\text{П}}$  зависит только от материалов электродов.

Уравнение (1) показывает, что теплота Пельтье  $Q_{\text{П}}$ , а также теплота Пельтье  $Q_{\text{обр}}$ , идут на производство полезной работы. Т.е. теплота Пельтье отобранная у среды уменьшает затраты внешнего источника электроэнергии, необходимые для электролиза. Ситуация, когда теплота среды является источником энергии для производства полезной работы, является характерной для всех диффузионных, а также для многих электрохимических элементов, примеры таких элементов приведены в [3, с. 248 – 249].

### Список литературы

1. Герасимов Я. И. Курс физической химии. Учебное пособие: Для вузов. В 2 т. Т. II. – 2-е изд., испр. – М.: ХИМИЯ Москва, 1973. – 624 с.
2. Дашевский З. М. Пельтье эффект. //Физическая энциклопедия. В 5 т. Т. III. Магнитоплазменный – Пойнтинга теорема. /Гл. ред. А. М. Прохоров. Ред. кол. Д. М. Алексеев, А. М. Балдин, А. М. Бонч-Бруевич, А. С. Боровик-Романов и др. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1992. – 672 с. – ISBN 5-85270-019-3 (т. 3); ISBN 5-85270-034-7.
3. Краснов К. С. Физическая химия. В 2 кн. Кн. 1. Строение вещества. Термодинамика: Учеб. для вузов; К. С. Краснов, Н. К. Воробьев, И. Н. Годнев и др. – 3-е изд., испр. – М.: Высш. шк., 2001. – 512 с. – ISBN 5-06-004025-9.
4. Краснов К. С. Физическая химия. В 2 кн. Кн. 2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ: Учеб. для вузов; К. С. Краснов, Н. К. Воробьев, И. Н. Годнев и др. – 3-е изд., испр. – М.: Высш. шк., 2001. – 319 с. – ISBN 5-06-004026-7.
5. Сивухин Д. В. Общий курс физики. Учебное пособие: Для вузов. В 5 т. Т. III. Электричество. – 4-е изд., стереот. – М.: ФИЗМАТЛИТ; Изд-во МФТИ, 2004. – 656 с. – ISBN 5-9221-0227-3 (т. 3); 5-89155-086-5.
6. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. – М.: ХИМИЯ Москва, 1968. – 536 с.
7. Феттер К. Электрохимическая кинетика, перевод с немецкого языка с дополнениями автора для русского издания под редакцией чл.-кор. АН СССР проф. Колотыркина Я.М. – М.: ХИМИЯ Москва, 1967. – 856 с.
8. Эткинс П. Физическая химия. В 2 т. Т. I., перевод с английского языка доктора химических наук Бутина К.П. – М.: МИР Москва, 1980. – 580 с.