

Termodinamički opis termoelektriciteta

Arbunić, Anamarija

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Science / Sveučilište u Splitu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:166:518068>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-22**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Science](#)



Sveučilište u Splitu
Prirodoslovno-matematički fakultet

Termodinamički opis termoelektriciteta

Završni rad

Anamarija Arbunić

Split, rujan, 2023.

Temeljna dokumentacijska kartica

Sveučilište u Splitu
Prirodoslovno–matematički fakultet
Odjel za fiziku
Ruđera Boškovića 33, 21000 Split, Hrvatska

Završni rad

Termodinamički opis termoelektriciteta

Anamarija Arbunić

Sveučilišni prijediplomski studij Fizika

Sažetak:

U ovom se radu istražuje termodinamički aspekt termoelektriciteta, fizičkog fenomena koji opisuje pretvorbu toplinske energije u električnu, i obrnuto, kroz dva komplementarna mehanizma poznata kao Seebeckov i Peltierov efekt. Kombinacijom difuzijskog i driftnog doprinosa transportu naboja i topline te jednostavnim matematičkim manipulacijama dolazimo do izraza iz kojih analiziramo što uzrokuje električni i toplinski tok, čime se definiraju temeljni koeficijenti prijenosa. Električni tok povezan je koeficijentom električne vodljivosti s gradijentom elektrokemijskog potencijala, a Seebeckovim koeficijentom s gradijentom temperature. Toplinski tok povezan je s gradijentom temperature koeficijentom toplinske vodljivosti (kondukcija), a Peltierovim koeficijentom s tokom naboja (konvekcija). Naglasit ćemo važnost termodinamičkog pristupa, koji pruža teorijsku podlogu za razumijevanje procesa prijenosa i interakcije između električnog i toplinskog transporta čime doprinosi razvoju efikasnih i održivih termoelektričnih sustava i pronalaženju novih energetskih rješenja.

Ključne riječi: termodinamika, difuzijska jednadžba, termoelektricitet, koeficijenti prijenosa

Rad sadrži: 25 stranica, 3 slike, 0 tablica, 15 literaturnih navoda. Izvornik je na hrvatskom jeziku.

Mentor: prof. dr. sc. Ante Bilušić

Ocjenjivači: prof. dr. sc. Ante Bilušić,
izv. prof. dr. sc. Larisa Zoranić,
Tamara Rom, mag. phys.

Rad prihvaćen: 26. rujna 2023.

Rad je pohranjen u Knjižnici Prirodoslovno–matematičkog fakulteta, Sveučilišta u Splitu.

| |
|---------------------------------|
| Basic documentation card |
|---------------------------------|

University of Split
Faculty of Science
Department of Physics
Ruđera Boškovića 33, 21000 Split, Croatia

Bachelor thesis

Thermodynamics of thermoelectricity

Anamarija Arbunić

University undergraduate study Physics

Abstract:

This thesis is based on the thermodynamic aspect of thermoelectricity, a physical phenomenon that describes the conversion of heat into electricity and vice versa through two related mechanisms, the Seebeck effect and the Peltier effect. By combining the diffusion and drift contribution to charge and heat transport and through simple mathematical manipulations, we derive expressions that elucidate the causes of electric and heat flow, defining fundamental transport coefficients. The electric flow is related to the gradient of the electrochemical potential by the electric conductivity coefficient, and to the temperature gradient by the Seebeck coefficient. The heat flow is associated to the temperature gradient by the thermal conductivity coefficient (conduction), while the Peltier coefficient connects it to the charge flow (convection). We emphasize the importance of the thermodynamic approach, which provides a theoretical basis for understanding the transport processes and interactions between electrical and thermal transport, thus contributing to the development of efficient and sustainable thermoelectric systems and finding new energy solutions.

Keywords: thermodynamics, diffusion equation, thermoelectricity, transport coefficients

Thesis consists of: 25 pages, 3 figures, 0 tables, 15 references. Original language: Croatian.

Supervisor: Prof. Dr. Ante Bilušić

Reviewers: Prof. Dr. Ante Bilušić,
Assoc. Prof. Dr. Larisa Zoranić,
Tamara Rom, MSc. Phys.

Thesis accepted: September 26, 2023

Thesis is deposited in the library of the Faculty of Science, University of Split.

Sadržaj

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Uvod | 1 |
| 2 | Termodinamika | 2 |
| 2.1 | Transport fizičkih veličina | 2 |
| 2.2 | Termodinamički potencijali | 3 |
| 2.3 | Lokalna formulacija termodinamike | 8 |
| 2.4 | Elektrokemijski potencijal | 9 |
| 3 | Difuzijska jednažba i termoelektricitet | 11 |
| 3.1 | Koncept izmjenjivih veličina i njihova uloga u transportu | 11 |
| 3.2 | Analiza struje energije kroz tanki element volumena | 12 |
| 3.3 | Opis termodinamičke neravnoteže | 14 |
| 3.4 | Izvod difuzijske jednažbe - model kocke | 16 |
| 3.5 | Električni tok - prijenos energije preko naboja | 18 |
| 3.6 | Seebeckov efekt | 19 |
| 3.7 | Toplinski tok - prijenos energije preko entropije | 20 |
| 3.8 | Prednosti i nedostaci modela | 23 |
| 4 | Zaključak | 24 |

1 Uvod

U današnjem vremenu ubrzanog tehnološkog napretka i povećane potrebe za energetsom učinkovitošću, istraživanje i razumijevanje termoelektričnih pojava važni su elementi u razvoju održivih energetskih rješenja. Termoelektricitet predstavlja iznimno zanimljiv i sveprisutan fenomen te ima brojne praktične primjene, uključujući termo-generatore, hlađenje na osnovi Peltierovog efekta, senzore temperature. U ovom radu, istražujemo termodinamički opis termoelektriciteta, pružajući dublju analizu ovog fenomena i njegovih temeljnih aspekata. Razumijevanje fundamentalnih koncepata i fenomena igra ključnu ulogu u razvoju novih materijala i tehnologija, što može doprinijeti rješavanju izazova u području energetike i očuvanja okoliša.

Drugo poglavlje rada posvećeno je termodinamici, temeljnoj grani fizike koja se bavi proučavanjem toplinskih i energetskih procesa u prirodi. U ovom ćemo poglavlju postaviti temelje za daljnje razmatranje termodinamike termoelektriciteta, stvarajući okvir za razumijevanje transporta na makroskopskoj razini. Zakoni i koncepti termodinamike pomažu nam razumjeti ponašanje materijala te pravilno kvantificirati promjene u sustavima i kako se energija i čestice prenose kroz materijale. Istaknut ćemo ključne aspekte transporta entropije i energije, te ćemo razmotriti njihovu povezanost. Nadalje, detaljno ćemo se baviti termodinamičkim potencijalima koji su nam korisni za razumijevanje uspostave ravnotežnih stanja sustava. Također ćemo razmotriti Eulerovu relaciju homogenosti koja povezuje ekstenzivne i intenzivne termodinamičke varijable. Homogenost termodinamičkih potencijala ključna je za razumijevanje ponašanja sustava tijekom promjena stanja. Lokalna formulacija termodinamike koristi gustoće energije, entropije i broja čestica kako bi opisala sustav u prostorno nehomogenim situacijama. Uvest ćemo i elektrokemijski potencijal kao ključnu veličinu u analizi transporta te opisu energetskih promjena u sustavima s nabijenim česticama.

Termodinamički procesi s izmjenom energije između dvaju sustava nužno uključuju tok drugih veličina koje se mogu izmjenjivati između dvaju sustava. U trećem poglavlju, na takve ćemo veličine primijeniti jednadžbu kontinuiteta što će nam biti od koristi za praćenje njihovih promjena i širenje kroz sustav. Nakon što smo uspostavili temelje u termodinamici, analizirat ćemo spomenute tokove kroz tanki element volumena kako bi se objasnila ravnoteža između promjene entropije, toka energije i toka čestica kroz taj sloj volumena. Zatim ćemo koristiti difuzijsku jednadžbu kao osnovni model za opis transportnih procesa u materijalima. Proučit ćemo kako se električni naboj i entropija prenose kroz materijale, uzimajući u obzir difuzijski i posmični doprinos. Proučavat ćemo termoelektricitet i poznate efekte kao što su Seebeckov i Peltierov efekt u kontekstu difuzijske jednadžbe. Također ćemo istražiti kako su termički i električni tokovi međusobno povezani u materijalima kroz Kelvin-Onsagerovu relaciju.

2 Termodinamika

Termodinamika je grana fizike koja se bavi vezom između topline i rada razmijenjenih s nekim sustavom te zakonitostima prijenosa energije. Pri objašnjavanju termodinamičkih pojava polazi se od predodžbe da su atomi, odnosno molekule, osnovni elementi od kojih je izgrađena materija. Dakle, ne ulazi se u njihovu unutrašnju strukturu. Da bi se proučile zakonitosti N broja čestica, termodinamički pristup se bitno razlikuje od metoda poznatih iz klasične mehanike. Umjesto istraživanja individualnog stanja svake pojedine čestice, gdje se problem svodio na određivanje položaja i brzina čestica u danom trenutku (račun $6N$ varijabli), problem promatramo na makroskopskoj razini. Upravo statistička mehanika predstavlja vezu između opisa transporta na razini čestica i makroskopskoj razini te vodi do razumijevanja fundamentalnih termodinamičkih zakona. [1, 2]

2.1 Transport fizičkih veličina

U ovom radu istražujemo transport fizičkih veličina poput energije E , količine gibanja \vec{P} , kutne količine gibanja \vec{L} , električnog naboja $Q...$ te kako se ti procesi povezuju s termodinamikom. Posebna pažnja posvećena je entropiji kao ključnom konceptu za razumijevanje termodinamičkih pojava. Odgovorit ćemo na pitanje kako se različite fizičke veličine prenose kroz materijale i kako se entropija povezuje s tim procesima. Transport fizičkih veličina može se opisati kao protok čestica, s time da čestice prenose druge fizičke veličine, u smislu da svakoj čestici odgovara određena energija, količina gibanja, kutna količina gibanja ili naboj koje se prenose zajedno s česticama. Prednost takvog opisa je što ga je jednostavno vizualizirati.

Spomenuti intuitivni pogled na transport putem kretanja čestica, narušava se u kontekstu prijenosa topline. Toplina nije parametar koji može imati određenu vrijednost u određenom stanju sustava. Danas se zna da je toplina oblik energije koji se može izmjeriti samo prema efektu koji stvara. Dakle, ne može se povezati s elementom volumena ili određenim brojem čestica. Stoga se tradicionalni koncept topline razdvaja na entropiju i energiju. U modernoj se fizici i dalje koristi izraz „toplina” karakterističan za procese, a predstavlja količinu energije koja se prenese iz jednog sustava u drugi zajedno s određenom količinom entropije. Toplina se ne može smatrati veličinom koja može biti u ravnoteži kao što su energija i entropija, a zanimljivo je da je, bez obzira na to, popularnija i češće u upotrebi od puno moćnijeg koncepta entropije. Entropija se, pak, može lako obraditi na makroskopskoj razini jer se ponaša analogno električnom naboju (izuzev zakona očuvanja): pojam entropije uzimamo kao polazište termodinamike. Analogno, pojam električnog naboja uzimamo kao polazište elektriciteta. U ovom nas radu ne zanima što zapravo jesu entropija ili naboj, prihvaćamo ih kao temeljne koncepte korisne za kvantitativni opis električnih i toplinskih svojstava. Kako bismo izbjegli konceptualne teškoće pojma topline, često, umjesto „prijenosa topline”,

koristimo izraz „prijenos energije”. No, javlja se problem što time zanemarujemo druge doprinose prijenosu energije (npr. električna energija, kemijska energija, rad...) koji su u termodinamici također jako bitni. Prihvatljivije bi bilo koristiti sintagmu „prijenos topline” kojoj pripisujemo istovremeni protok energije i entropije. [3]

2.2 Termodinamički potencijali

Prvi zakon termodinamike govori da je promjena unutarnje energije sustava jednaka zbroju promjena unutarnje energije u procesu rada i u procesu topline:

$$dE = dQ - dW \quad (2.1)$$

gdje je Q zbroj ukupnog prijenosa topline bilo da se ona dovodi sustavu iz okoline ($dQ > 0$) ili je sustav predaje ($dQ < 0$), a W zbroj ukupnog rada koji je sustav obavio ($dW > 0$) ili je obavljen nad sustavom ($dW < 0$).

Drugi zakon termodinamike obuhvaća koncept entropije. Definiramo je kao termodinamičku veličinu stanja i ekstenzivnu veličinu čiji je diferencijal za slučaj zatvorenog i reverzibilnog procesa definiran kao [4]:

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (2.2)$$

Termodinamika se temelji na postulatu da se stacionarna svojstva svakog fizičkog sustava s r nezavisnih varijabli mogu sažeti u određene funkcije tih varijabli koje nazivamo termodinamičkim potencijalima. [3] „Potencijal” se fizički određuje kao veličina koja je u ravnotežnom stanju ekstremna. Dakle, svaka varijabla stanja, koja u zadanim uvjetima poprima ekstremnu vrijednost, može se smatrati termodinamičkim potencijalom. Uvjeti se mogu zadati na različite načine, pa neće iste varijable stanja biti ekstremne pod različitim uvjetima. [5] Dakle, takve funkcije koriste se za proučavanje uvjeta potrebnih da sustav postigne termodinamičku ravnotežu u različitim situacijama. Ako je termodinamički sustav u stanju minimalnog termodinamičkog potencijala, tada se nalazi u stabilnom ravnotežnom stanju i stanje tog sustava neće se mijenjati tijekom vremena. Ako termodinamički sustav nije u stanju minimalnog termodinamičkog potencijala, tada taj sustav nije stabilan i njegovo stanje će se mijenjati tijekom vremena; prolazit će kroz ireverzibilne procese i ravnotežno stanje će biti postignuto tek kada sustav postigne stanje s minimalnim termodinamičkim potencijalom. [4] Kao termodinamičke potencijale definiramo unutarnju energiju E , Helmholtzovu slobodnu energiju F , Gibbsovu energiju G i entalpiju H .

Unutarnja energija

Za sustave koji izmjenjuju čestice, prvi zakon termodinamike (2.1) glasi:

$$dE = dQ - pdV + \mu dN \quad (2.3)$$

gdje je W prikazan kao zbroj mehaničkog ($-\int pdV$) i kemijskog ($\int \mu dN$) rada. Kombiniranjem matematičke formulacije prvog zakona termodinamike (2.3) i izraza za drugi zakon termodinamike (2.2) koji se odnosi na koncept entropije, dobiva se temeljna jednadžba termodinamike koja povezuje ta dva zakona, a poznata je i kao Gibbsova fundamentalna forma:

$$dE = TdS - pdV + \mu dN \quad (2.4)$$

Njome smo odredili unutarnju energiju kao termodinamički potencijal. Unutarnja energija je ukupna energija potrebna da se izgradi termodinamički sustav bez promjene temperature i volumena. Vidimo da je unutarnja energija funkcija nezavisnih ekstenzivnih varijabli sustava, tj. ovisi o entropiji, volumenu i broju čestica $E(S, V, N)$. Parcijalne derivacije od $E(S, V, N)$ po entropiji, volumenu i broju čestica daju intenzivne veličine - temperaturu T , negativni tlak p , odnosno kemijski potencijal μ :

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{N,V}, \quad p = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V} \quad (2.5)$$

Vrijedi sljedeće:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} \Rightarrow \frac{\partial T}{\partial V} = - \frac{\partial p}{\partial S} \quad (2.6)$$

Relacije tipa (2.5) spadaju u tzv. Maxwellove relacije. One izražavaju činjenicu da derivacija potencijala po njemu 'prirodnim' varijablama daje pripadne 'konjugirane' varijable. Ako imamo:

$$df = a(x, y)dx + b(x, y)dy \quad (2.7)$$

onda je očito da je:

$$a = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y, \quad b = \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x \quad (2.8)$$

Jednakost miješanih derivacija onda znači [3, 4, 5, 6]:

$$\left(\frac{\partial a}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial b}{\partial x} \right)_y \quad (2.9)$$

Legendreova transformacija

Često zna biti praktično koristiti metodu Legendreove transformacije kako bismo zamijenili bilo koju od ekstenzivnih varijabli $\{S, V, N\}$ s njenom odgovarajućom intenzivnom veličinom $\{T, p, \mu\}$.

Neka imamo funkciju dvije varijable, $\phi(x, y)$. Njen totalni diferencijal je:

$$d\phi(x, y) = \left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\right) dx + \left(\frac{\partial\phi}{\partial y}\right) dy = Pdx + Qdy \quad (2.10)$$

gdje su P i Q oznake za odgovarajuće parcijalne derivacije funkcije $\phi(x, y)$. U slučaju da nam je potrebna funkcijska ovisnost drugih varijabli (npr. y i P , a ne x i y), tada bismo je mogli odrediti pomoću Legendreove transformacije oblikovanjem funkcije:

$$\psi(y, P) = \phi(x, y) - xP. \quad (2.11)$$

Za njen totalni diferencijal dobije se [6]:

$$d\psi(y, P) = d(\phi(x, y) - xP) = d\phi(x, y) - Pdx - x dP = Pdx + Qdy - Pdx - x dP = Qdy - x dP \quad (2.12)$$

Helmholtzova slobodna energija

Recimo da kao skup nezavisnih varijabli izaberemo npr. $\{T, V, N\}$, primjenom jednadžbe (2.11) i zamjenom $\phi(x, y) \rightarrow E(S, V, N)$ te $\psi(y, P) \rightarrow F(T, V, N)$ imamo:

$$F(T, V, N) = E(S, V, N) - T \cdot S \quad (2.13)$$

a korištenjem (2.12):

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN \quad (2.14)$$

Dobiveni odgovarajući termodinamički potencijal je Helmholtzova slobodna energija F koja je jednaka razlici unutarnje energije i topline koju sustav može primiti od okoline. Ona predstavlja raspoloživi rad koji se može dobiti iz termodinamičkog sustava uz konstantan volumen, temperaturu i broj čestica. Ovisi o temperaturi, volumenu i broju čestica. Parcijalne derivacije od $F(T, V, N)$ daju sljedeće Maxwellove relacije [3, 6]:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{N,V}, \quad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} \quad (2.15)$$

Entalpija

Entalpija se definira kao zbroj unutarnje energije i potencijalne energije izvora vanjskog tlaka:

$$H = E + pV \quad (2.16)$$

$$dH = TdS + Vdp + \mu dN \quad (2.17)$$

Entalpija je termodinamički potencijal koji ovisi o entropiji, tlaku i broju čestica. Promjena entalpije jednaka je oslobođenoj, odnosno vezanoj toplini tijekom procesa pri konstantnom tlaku i broju čestica. Fizičko značenje entalpije proizlazi iz relacije (2.16). Za unutarnju smo energiju rekli da predstavlja energiju potrebnu za stvaranje sustava. Drugi član pV jednak je radu potrebnom da bi stvoreni sustav potisnuo okolinu i pri danom tlaku p zauzeo volumen V . Drugim riječima, entalpija je energija potrebna da bi se sustav stvorio i da bi se pri danom tlaku u okolini oslobodio prostor koji će taj sustav zauzeti. Temperatura, volumen i kemijski potencijal izraze se kao parcijalne derivacije ovog potencijala po entropiji, tlaku, odnosno broju čestica [6]:

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{N,p}, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S,N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial H}{\partial N} \right)_{S,p} \quad (2.18)$$

Gibbsova slobodna energija

Gibbsova slobodna energija definira se kao unutarnja energija sustava uvećana za rad i umanjena za toplinu koju sustav prima od okoline:

$$G = E - TS + pV = F + pV = H - TS \quad (2.19)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN \quad (2.20)$$

Gibbsova slobodna energija G je termodinamički potencijal koji ovisi o temperaturi, tlaku i broju čestica. Ona predstavlja raspoloživi rad koji se može dobiti iz termodinamičkog sustava uz konstantan tlak, temperaturu i broj čestica u reverzibilnom procesu. Entropija, volumen i kemijski potencijal dobiju se kao parcijalne derivacije ovog potencijala po temperaturi, tlaku, odnosno broju čestica [6]:

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{N,p}, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,p} \quad (2.21)$$

Homogenost termodinamičkih potencijala

Eulerov teorem o homogenim funkcijama kaže da je funkcija $f(x, y)$ homogena u varijabli x ako vrijedi:

$$f(\lambda x) = \lambda^n f(x) \quad (2.22)$$

gdje je λ funkcija skaliranja, a n je stupanj homogenosti. Intenzivne funkcije su homogene funkcije nultog, a ekstenzivne prvog reda. [7]

Ukoliko povežemo svojstva ekstenzivnih (E, S, V, N) i intenzivnih (T, p, μ) termodinamičkih varijabli s teorijom homogenosti, možemo izvesti neke korisne veze između njih. Homogenost termodinamičkih potencijala ključan je koncept u termodinamici. Odnosi se na način na koji se ovi potencijali mijenjaju s promjenom ekstenzivnih varijabli dok se ostali uvjeti sustava održavaju konstantnima. Promotrimo unutarnju energiju E :

$$E(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda E(S, V, N) \quad (2.23)$$

Ako uzmemo proizvoljan $\lambda = \frac{1}{V}$, slijedi:

$$E\left(\frac{S}{V}, 1, \frac{N}{V}\right) = \frac{1}{V} E(S, V, N) \quad (2.24)$$

Sada definirajmo gustoću energije, entropije i čestica, redom:

$$e = \frac{E}{V}, \quad s = \frac{S}{V} \quad \text{i} \quad n = \frac{N}{V} \quad (2.25)$$

Koristeći (2.25) i $E(s, 1, n) = e(s, n)$, dobijemo:

$$E(S, V, N) = V \cdot e(s, n) \quad (2.26)$$

Fizičko značenje ove relacije je da se unutarnja energija može ekstenzivno skalirati s volumenom i ne ovisi o točnoj „veličini” i geometriji sustava ili raspodjeli čestica unutar tog volumena.

Diferencirajmo (2.23) po λ čime dobijemo:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial(\lambda S)}\right)_{V,N} \frac{\partial(\lambda S)}{\partial \lambda} + \left(\frac{\partial E}{\partial(\lambda V)}\right)_{S,N} \frac{\partial(\lambda V)}{\partial \lambda} + \left(\frac{\partial E}{\partial(\lambda N)}\right)_{S,V} \frac{\partial(\lambda N)}{\partial \lambda} = E(S, V, N) \quad (2.27)$$

što se lako pojednostavni u:

$$E(S, V, N) = \left(\frac{\partial E}{\partial(\lambda S)}\right)_{V,N} S + \left(\frac{\partial E}{\partial(\lambda V)}\right)_{S,N} V + \left(\frac{\partial E}{\partial(\lambda N)}\right)_{S,V} N \quad (2.28)$$

Proizvoljno odaberemo $\lambda = 1$ pa slijedi:

$$E(S, V, N) = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V, N} S + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S, N} V + \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S, V} N \quad (2.29)$$

Prepoznajemo parcijalne derivacije definirane ranije izrazom (2.5), pa konačno dobijemo relaciju:

$$E = TS - pV + \mu N \quad (2.30)$$

koju nazivamo Eulerovom relacijom homogenosti. S nekoliko jednostavnih matematičkih manipulacija, dobili smo jednadžbu koja predstavlja fundamentalnu vezu između čak sedam termodinamičkih veličina.

Homogenost je ključan element jer pomaže razumjeti kako se termodinamički sustavi ponašaju pri promjenama stanja i kako se energetske i toplinske promjene odvijaju.

Važno je napomenuti da homogenost u termodinamici nije isto što i prostorna homogenost i moramo ih jasno razlikovati. Homogenost termodinamičkih potencijala definirana relacijom homogenosti odnosi se na sustave u termodinamičkoj ravnoteži i promjene ekstenzivnih varijabli unutar tog sustava, dok se prostorna homogenost odnosi na prostorne koordinate i implicira da su svojstva sustava homogena u cijelom prostoru. [3, 7]

2.3 Lokalna formulacija termodinamike

Kao zaključak prethodnog poglavlja slijedi da se sva svojstva sustava mogu izraziti preko odnosa između lokalnih gustoća e, s, n i intenzivnih veličina T, p, μ . Funkcija $e(s, n)$ predstavlja reducirani termodinamički potencijal koji i dalje sadrži sve termodinamičke informacije o sustavu, osim volumena, i čini lokalnu formulaciju termodinamike pogodnu za opis prostorno nehomogenih situacija u kojima mogu nastati transportni fenomeni. Reducirana Gibbsova fundamentalna forma koja odgovara $e(s, n)$ glasi:

$$de = Tds + \mu dn \quad (2.31)$$

Ako odaberemo $e(s, n)$ kao temeljni termodinamički potencijal za opis sustava, i dalje možemo primijeniti prethodno opisani formalizam Legendreove transformacije kako bismo zamijenili nezavisne varijable $s \rightarrow T$ i $n \rightarrow \mu$. Dakle, primjenom Legendreove transformacije na (2.31) i usporedbom s jednadžbom (2.30) podijeljenom s V dobijemo:

$$-p(T, \mu) = e(s, n) - T \cdot s(T, \mu) - \mu \cdot n(T, \mu) \quad (2.32)$$

Potražimo li diferencijal prethodne jednadžbe i uvrstivši (2.31), dobije se reducirana Gibbsova fundamentalna forma od $p(T, \mu)$:

$$-dp = Tds + \mu dn - Tds - sdT - \mu dn - nd\mu = -sdT - nd\mu \quad (2.33)$$

poznata kao Gibbs-Duhemova relacija:

$$sdT - dp + nd\mu = 0 \quad (2.34)$$

s dvije jednadžbe stanja:

$$s(T, \mu) = \frac{\partial p(T, \mu)}{\partial T} \quad \text{i} \quad n(T, \mu) = \frac{\partial p(T, \mu)}{\partial \mu}. \quad (2.35)$$

Gibbs-Duhemova relacija nam govori da tri intenzivne varijable T, p, μ nisu nezavisne. Ako su nam dvije od njih poznate, vrijednost treće može se odrediti ovom jednadžbom.

Ako je tlak $p(T, \mu)$ dvostruko derivabilna i glatka funkcija, vrijedi [3, 7]:

$$\frac{\partial s(T, \mu)}{\partial \mu} = \frac{\partial^2 p(T, \mu)}{\partial \mu \partial T} = \frac{\partial^2 p(T, \mu)}{\partial T \partial \mu} = \frac{\partial n(T, \mu)}{\partial T} \quad (2.36)$$

2.4 Elektrokemijski potencijal

Zanimljivo je da se čak i polja konzervativnih sila (npr. gravitacijsko ili elektrostatsko polje) mogu uključiti u lokalnu termodinamiku. U sustavu s električno nabijenim česticama, imamo još jednu ekstenzivnu varijablu, a to je električni naboj Q . Dakle u Gibbsovoj fundamentalnoj formi (2.4) imamo još jedan član:

$$dE = TdS - pdV + \mu dN + \phi dQ \quad (2.37)$$

Intenzivna veličina koja predstavlja termodinamički konjugiranu varijablu za Q je elektrostatski potencijal ϕ . On određuje elektrostatski doprinos energiji potreban za lokalno povećanje gustoće naboja.

U mnogim primjerima naboj Q i broj čestica N povezani su karakterističnom konstantom sustava \hat{q} - nabojem po čestici. Naboj i broj čestica nisu neovisni, nego proporcionalni:

$$Q = \hat{q}N \quad (2.38)$$

pa slijedi:

$$dQ = \hat{q}dN \quad (2.39)$$

Kombinirajući jednačbe (2.37) i (2.38) imamo:

$$dE = TdS - pdV + \mu dN + \phi \hat{q} dN = TdS - pdV + (\mu + \phi \hat{q}) dN \quad (2.40)$$

Uvođenjem elektrokemijskog potencijala:

$$\bar{\mu} := \mu + \hat{q}\phi \quad (2.41)$$

(2.37) postaje:

$$dE = TdS - pdV + \bar{\mu} dN \quad (2.42)$$

Dakle u sustavima s nabijenim česticama, $\bar{\mu}$ (umjesto μ) ulazi u sve termodinamičke odnose te nam govori koliko je energije potrebno za dodati ili ukloniti česticu. [3]

3 Difuzijska jednadžba i termoelektricitet

3.1 Koncept izmjenjivih veličina i njihova uloga u transportu

Važno je naglasiti da se samo određene fizičke veličine mogu izmjenjivati između dvaju sustava. Da bi se neka veličina smatrala izmijenjenom, mora se moći izvrjedniti količina te veličine koja je napustila određeni volumen V_1 u prostoru u nekom trenutku t_1 i koja količina je stigla u drugi element volumena V_2 u trenutku t_2 . Takve fizičke veličine možemo nazvati izmjenjivim. Karakteristike takvih veličina koje se mogu distribuirati i protjecati kroz prostor posebno je lako vizualizirati. To su ekstenzivne fizičke veličine kojima se može dodijeliti gustoća, primjerice masa, naboj, količina tvari (broj čestica), entropija, energija... Ako je veličina izmjenjiva, ima smisla reći koja količina te veličine se nalazi unutar određenog prostora i povezati promjenu te veličine s njenim protokom u ili iz razmatranog područja. Drugim riječima, ove veličine mogu se pratiti i kvantificirati kako bi se razumjelo kako se mijenjaju u prostoru i vremenu.

Izmjenjive veličine i njihova veza sa zakonima očuvanja

„Očuvana veličina” i „izmjenjiva veličina” nisu identični koncepti. „Izmjenjiva” ima opsežnije značenje. Ako veličina nije izmjenjiva (npr. temperatura, električno polje, brzina), neprimjereno je govoriti o njenoj očuvanosti. Dakle, sve očuvane veličine, nužno su i izmjenjive. Međutim, sve izmjenjive veličine nisu nužno očuvane. To znači da te veličine ne moraju ostati nepromijenjene tijekom vremena. Primjeri takvih veličina su entropija, broj čestica ili spin. Dok je ukupni kutni moment očuvan u sustavu, spin čestica koje se kreću može biti prenesen na druge sustave putem procesa raspršenja koji ovise o spinu. Entropija može biti generirana u sustavu bez izdvajanja iz drugog sustava. Ovo znači da entropija može rasti s vremenom bez da se smanjuje u nekom drugom dijelu sustava. Također, čestice poput fotona ili fonona mogu se stvoriti ili nestati u sustavu, uz uvjet da se poštuju osnovni zakoni očuvanja energije, električnog naboja, momenta i ukupnog kutnog momenta. Dakle, iako nisu nužno očuvane, praćenje izmjenjivih veličina je izuzetno važno. [3, 8]

Jednadžba kontinuiteta za izmjenjive veličine

Želimo li objasniti kako se izmjenjive veličine mijenjaju u prostoru i vremenu, potrebno je primijeniti jednadžbu kontinuiteta. Ona opisuje kako se brzina promjene neke veličine u određenom dijelu prostora podudara s tokom te veličine kroz površinu koja zatvara taj volumen. Ova jednadžba omogućuje praćenje promjena u izmjenjivim veličinama i kako se te promjene prenose kroz sustav. Dakle, izmjenjiva veličina X mora zadovoljavati jednadžbu kontinuiteta:

$$\frac{\partial x(t, \vec{r})}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{j}_X(t, \vec{r}) = \Sigma_X(t, \vec{r}) \quad (3.1)$$

gdje je x lokalna gustoća veličine X , \vec{j}_X gustoća struje veličine X i Σ_X stopa nastanka ($\Sigma_X > 0$) ili gubitka ($\Sigma_X < 0$) veličine X po jediničnom volumenu. Za očuvane veličine vrijedi $\Sigma_X = 0$.

Koristeći reduciranu Gibbsovu fundamentalnu formu (2.31), gdje za nabijene čestice zamijenimo $\mu \rightarrow \bar{\mu}$, dobijemo vremensku derivaciju gustoće energije:

$$\frac{\partial e}{\partial t} = T \frac{\partial s}{\partial t} + \bar{\mu} \frac{\partial n}{\partial t} \quad (3.2)$$

Znamo da je energija E očuvana veličina, dok s druge strane entropija S nije. Ukoliko pretpostavimo da je i broj čestica N očuvan, koristeći jednadžbu kontinuiteta (3.1), vremenske derivacije gustoća tih triju veličina su:

$$\frac{\partial e}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{j}_E, \quad \frac{\partial n}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{j}_N, \quad \frac{\partial s}{\partial t} = \Sigma_S - \nabla \cdot \vec{j}_S \quad (3.3)$$

Uvrstivši ove izraze u jednadžbu (3.2) i množeći s (-1) dobijemo [3]:

$$\nabla \cdot \vec{j}_E = T(\nabla \cdot \vec{j}_S - \Sigma_S) + \bar{\mu} \nabla \cdot \vec{j}_N \quad (3.4)$$

3.2 Analiza struje energije kroz tanki element volumena

Jednadžbu (3.4) integrirajmo po volumenu:

$$\int (\nabla \cdot \vec{j}_E) dV = T \int (\nabla \cdot \vec{j}_S) dV - T \Sigma_S \int dV + \bar{\mu} \int (\nabla \cdot \vec{j}_N) dV \quad (3.5)$$

Gaussov teorem o divergenciji opisuje kako tok vektorskog polja kroz zatvorenu površinu odgovara divergenciji tog polja po volumenu koji zatvara ta površina pa slijedi:

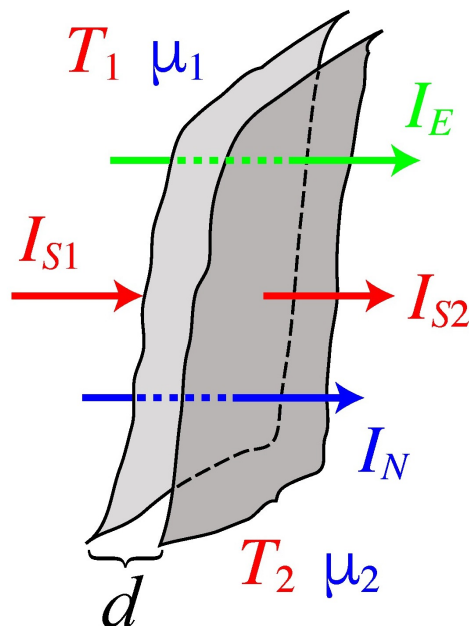
$$\oint \vec{j}_E da = T \oint \vec{j}_S da - T \Sigma_S V + \bar{\mu} \oint \vec{j}_N da \quad (3.6)$$

Vrijedi:

$$\oint \vec{j}_E da = I_E; \quad \oint \vec{j}_S da = I_S; \quad \oint \vec{j}_N da = I_N \quad (3.7)$$

gdje su I_E , I_S i I_N struje unutarnje energije, entropije i čestica.

Primijenimo jednadžbe (3.6) i (3.7) na tanki element volumena ΔV debljine d prikazan na slici 1. Cilj nam je pronaći promjenu entropije kroz taj sloj i struju entropije kroz površine koje ga omeđuju. S obzirom da imamo dva izotermalna elementa površine različitih temperatura T_1 i T_2 , imamo gradijent temperature zbog kojeg dolazi do promjene entropije ΔS unutar tankog sloja volumena. Struja entropije nije konstantna već se uslijed generiranja ili gubitka entropije



Slika 1: Protjecanje struje $I_E = \text{const.}$, nošene strujama entropije $I_S \neq \text{const.}$ i broja čestica $I_N = \text{const.}$, kroz dva elementa površine različitih temperatura T_1 i $T_2 \lesssim T_1$ i različitih elektrokemijskih potencijala $\bar{\mu}_1$ i $\bar{\mu}_2 \lesssim \bar{\mu}_1$ [3]

povećava, odnosno smanjuje unutar sloja (od jedne do druge površine) za iznos $\Sigma_S \cdot \Delta V$. S obzirom da se sve odvija na tankom sloju, gradijent temperature može se uzeti kao konstanta unutar sloja. Uzimamo srednju vrijednost temperature između dviju strana sloja $\frac{T_1+T_2}{2}$.

Zatim analiziramo struju entropije kroz obje površine sloja. S obzirom da imamo dvije površine na različitim temperaturama, razlikuju se i struje entropije kroz njih. Označimo sa I_{S1} i I_{S2} komponente struje entropije kroz površinu 1 i površinu 2. Ako se razlikuju struje entropije, onda je struja energije uzrokovana time jednaka $T_1 I_{S1}$ kroz površinu 1, odnosno $T_2 I_{S2}$ kroz površinu 2. Konačno, struja energije zbog razlike u entropiji između površine 1 i površine 2 je:

$$T I_S = T_1 I_{S1} - T_2 I_{S2} \quad (3.8)$$

Ovaj izraz je posebno važan u analizi transporta topline jer nam govori kako se promjena temperature u materijalu odražava na struje entropije i promjenu entropije.

Dalje razmatramo struju energije I_E i struju čestica I_N . I_E je ukupna struja energije koja predstavlja koliko se energije prenosi kroz površinu materijala. To uključuje sve „oblike” energije koji prolaze kroz tu površinu. $\Delta\bar{\mu}$ predstavlja razliku elektrokemijskih potencijala dvaju elemenata površine.

Uzevši u obzir prethodnu analizu, iz jednadžbe (3.6) slijedi:

$$I_E - \Delta\bar{\mu} \cdot I_N = T_1 I_{S1} - T_2 I_{S2} - \frac{T_1 + T_2}{2} \cdot \Sigma_S \cdot \Delta V \quad (3.9)$$

Ova formula izražava ravnotežu između promjene entropije i struje entropije, struje energije i struje čestica kroz tanki sloj volumena. Ako sloj volumena smatramo beskonačno tankim (tj. $d \rightarrow 0$, $\Delta V \rightarrow 0$, a time i razlike $T_1 - T_2 \rightarrow 0$, $\bar{\mu}_1 - \bar{\mu}_2 \rightarrow 0$), izraz $\Sigma_S \cdot \Delta V$, odnosno stopa produkcije entropije između dvije površine postaje zanemariva u usporedbi s prosječnom strujom entropije $I_S = (I_{S_1} + I_{S_2})/2$.

Na površini materijala konstantne temperature T i konstantnog kemijskog potencijala $\bar{\mu}$, ukupna struja energije I_E može se izraziti kao kombinacija dviju komponenti – struje entropije I_S i struje broja čestica I_N :

$$I_E = T I_S + \bar{\mu} I_N \quad (3.10)$$

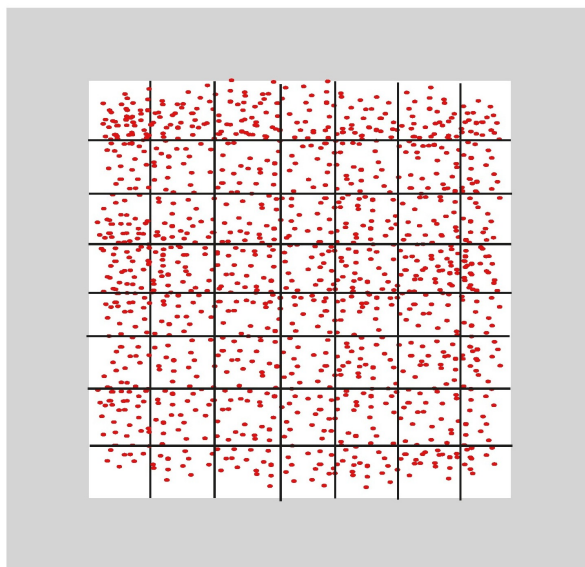
Ova jednadžba pokazuje da energija uvijek teče istovremeno s protokom barem još jedne izmjenjive veličine. Kažemo da izmjenjiva veličina (u ovom slučaju S i N), koja protječe dok protječe energija, „prenosi” energiju. A odgovarajuće intenzivne veličine (u ovom slučaju T i $\bar{\mu}$) predstavljaju mjeru koliko energije nositelj energije nosi. Energija se prenosi s jednog nositelja na drugi. To pokazuje da se treba usredotočiti na izmjenjive veličine koje prenose struju energije ako želimo dobiti prikladan opis prijenosa energije. [8] U našem primjeru, ukupna energija prenosi se putem struje entropije i struje čestica. Izraz $T I_S$ često se naziva „toplinskim tokom”. Drugi član $\bar{\mu} I_N$ predstavlja energiju nošenu strujom čestica. [3]

3.3 Opis termodinamičke neravnoteže

Na slici 2 prikazan je neravnotežni sustav koji se može podijeliti na niz potprostora (elementarnih volumena) dovoljno velikih da bi se mogle zanemariti mikroskopske fluktuacije, odnosno da bi se mogle tretirati kao termodinamički podsustavi, a ipak dovoljno malih da se svaki potprostor može smatrati u ravnoteži. Već smo razmatrali termodinamičke parametre (fizičke veličine koje karakteriziraju sustav s mnogo čestica) u kontekstu lokalne ravnoteže u potpoglavlju 2.3. Vrijednosti ovih parametara ovise i o vremenu i o položaju odabranog volumena. Dakle, u neravnotežni sustav uvode se (prostorno promjenjive) termodinamičke veličine koje su definirane lokalno, odnosno karakteriziraju elementarni volumen makroskopskog sustava s dovoljnim brojem molekula da bi se mogla primijeniti načela termodinamike, a podložne su promjenama u vremenu i prostoru. Za intenzivne veličine, ovisnost o prostornim i vremenskim koordinatama prikazuje se kao $T = T(\vec{r}, t)$, $p = p(\vec{r}, t)$, $\mu = \mu(\vec{r}, t)$. Ekstenzivne veličine u određenom području definirane su pomoću lokalnih gustoća koji se dobiju izražavanjem ekstenzivne veličine po jediničnom volumenu kao što je već prikazano jednadžbom (2.25). Dakle, sa stajališta makroskopske termodinamike, neravnotežni sustav opisujemo prostorno promjenjivim termodinamičkim varijablama, tj. lokalnim vrijednostima gustoća i intenzivnim varijablama. [4]

Dolazimo do ključnog dijela, a to je pitanje granice ispod koje koncepti lokalne temperature i lokalnog kemijskog potencijala više nisu primjenjivi, odnosno ne može se uspostaviti lokalna ravnoteža.

Tu granicu možemo povezati sa srednjim slobodnim putem Λ koji definiramo kao prostorni interval koji čestica u prosjeku prođe između dvaju sudara koji su odgovorni za uspostavljanje lokalne ravnoteže.



Slika 2: Spremnik s plinom čestica može se podijeliti na manje potprostore proizvoljnih veličina od kojih svaki predstavlja drugu reprezentaciju stanja sustava. Svaki potprostor neprestano razmjenjuje energiju, entropiju i čestice sa susjednima. U prisutnosti gradijenta T ili μ , potprostor se može smatrati u lokalnoj ravnoteži, pod uvjetom da je njegova veličina približno Λ^3 [3]

U najjednostavnijem slučaju, pri aproksimaciji čestica tvrdim kuglicama, prosječni slobodni put dan je s:

$$\Lambda = \frac{1}{n\sigma_c} \quad (3.11)$$

gdje je $n = N/V$ brojčana gustoća čestica, a σ_c površinu udarnog presjeka (koju ako čestica pogodi, onda dolazi do sudara). Veće molekule imaju veći udarni presjek, pa će imati manji slobodni put. Isto tako što je veća gustoća čestica, sudari su češći, što opet rezultira manjim slobodnim putem. Ako se pokretne čestice u sustavu kreću prosječnom brzinom $\langle |\vec{v}| \rangle$, srednji slobodni put Λ može se povezati sa srednjim vremenom između dvaju sudara τ na način [3]:

$$\Lambda = \langle |\vec{v}| \rangle \cdot \tau \quad (3.12)$$

3.4 Izvod difuzijske jednadžbe - model kocke

Za izvod difuzijske konstante u tri dimenzije, koristimo model kocke u kojem se promatraju doprinosi komponenti gustoće struje j_{X_z} ukupnoj struji difuzije neke veličine X kroz gornju i donju površinu kocke dimenzija Λ . Ovaj se postupak provodi uz pretpostavku da je smjer z paralelan s gradijentom gustoće varijable X $\nabla x(t, \vec{r})$. To znači da promatramo difuziju u smjeru u kojem se gustoća varijable X mijenja. Ovdje X predstavlja bilo koju veličinu koja difundira. Izrazimo spomenute komponente gustoće struje j_{X_z} veličine X koja se širi u smjeru z na način:

$$j_{X_z} = \pm \frac{1}{6} x(z) \cdot \langle |\vec{v}| \rangle \quad (3.13)$$

gdje je $x(z)$ lokalna gustoća veličine X u smjeru z -osi i mijenja se s položajem z . Faktor $\frac{1}{6}$ proizlazi iz kretanja čestica u tri prostorne dimenzije x, y, z , pa uzimamo u obzir svih 6 mogućih smjerova kretanja čestice u 3D prostoru. Analogno tome, za difuzijski proces u 2D koristi se faktor $\frac{1}{4}$, dok u 1D imamo faktor $\frac{1}{2}$. Kako se broj dimenzija u kojima se čestice kreću smanjuje, izraz skaliramo odgovarajućim faktorom kako bi se pravilno modelirao difuzijski proces te se time osiguralo da isti ispravno opisuje stvarne fizikalne procese u različitim dimenzijama. Znak \pm sugerira da postoje dvije moguće orijentacije difuzijskog toka u pozitivnom, odnosno negativnom smjeru z -osi. Pri prijenosu veličine X u smjeru z , ukupna struja difuzije ima četiri doprinosa kako je prikazano na slici 3:

$$j_{X_z}^{(+)}(z_0) = +\frac{1}{6} x(z_0) \cdot \langle |\vec{v}| \rangle \quad (3.14)$$

$$j_{X_z}^{(-)}(z_0) = -\frac{1}{6} x(z_0) \cdot \langle |\vec{v}| \rangle \quad (3.15)$$

$$j_{X_z}^{(+)}(z_0 - \Lambda) = +\frac{1}{6} x(z_0 - \Lambda) \cdot \langle |\vec{v}| \rangle \stackrel{\text{T.R.}}{\simeq} \frac{1}{6} \left[x(z_0) - \left. \frac{\partial x}{\partial z} \right|_{z_0} \Lambda \right] \langle |\vec{v}| \rangle \quad (3.16)$$

$$j_{X_z}^{(-)}(z_0 + \Lambda) = -\frac{1}{6} x(z_0 + \Lambda) \cdot \langle |\vec{v}| \rangle \stackrel{\text{T.R.}}{\simeq} -\frac{1}{6} \left[x(z_0) + \left. \frac{\partial x}{\partial z} \right|_{z_0} \Lambda \right] \langle |\vec{v}| \rangle \quad (3.17)$$

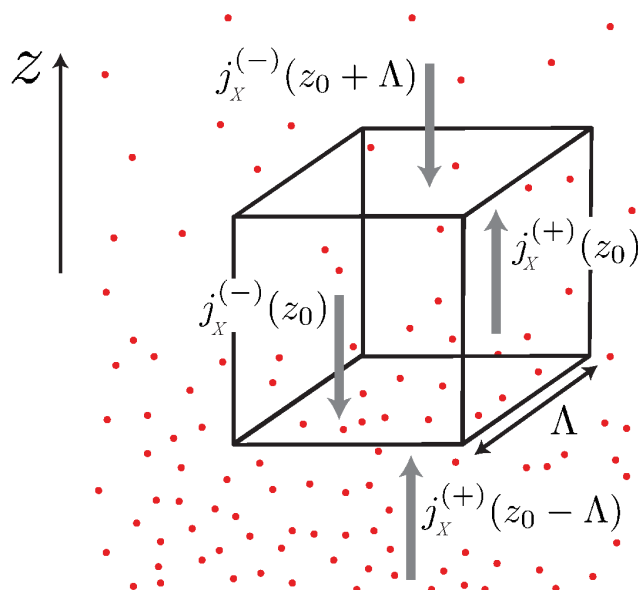
Doprinosi susjednih kocaka raspisali smo u linearnoj aproksimaciji. To znači da ne analiziramo nelinearne efekte koji bi mogli utjecati na j_{X_z} , već se uzima u obzir samo prvi član u Taylorovom razvoju¹ funkcije pri analizi tog problema. Ova aproksimacija olakšava analizu i dovodi do jednadžbe koja je matematički jednostavnija za rješavanje.

Konačno, zbrojimo li sva četiri doprinosa (3.14), (3.15), (3.16), (3.17), dobijemo izraz:

$$j_{X_z}(z) = -\frac{1}{3} \frac{\partial x}{\partial z} \Lambda \langle |\vec{v}| \rangle \quad (3.18)$$

Analogno možemo izvesti i gustoće struje veličine X u x -smjeru $j_{X_x}(x)$ i u y -smjeru $j_{X_y}(y)$.

¹Taylorov razvoj funkcije f oko točke x_0 glasi: $f(x) = f(x_0) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{f^{(n)}(x_0)}{n!} (x - x_0)^n$



Slika 3: Doprinosi ukupnoj struji difuzije veličine X koja se širi u z -smjeru [3]

Dakle, ukupna gustoća struje izmjenjive veličine X u 3D \vec{j}_X može se zapisati u linearnoj aproksimaciji kao:

$$\vec{j}_X = -D \cdot \nabla x(t, \vec{r}) \quad (3.19)$$

gdje je

$$D = \frac{1}{3} \langle |\vec{v}| \rangle \Lambda \quad (3.20)$$

a predznak minus govori da čestice prelaze s mjesta veće koncentracije prema mjestu manje koncentracije. Ovu jednadžbu nazivamo difuzijskom jednadžbom, D difuzijskom konstantom, a \vec{j}_X difuzijskom strujom. *Difuzija* se, dakle, odnosi na spontano gibanje čestica u materijalu. Ovaj dio modela koristi statističku mehaniku kako bi se opisalo kako se čestice šire iz područja veće koncentracije u područje manje koncentracije dok se ne postigne ravnoteža. [9]

Ovaj izvod ukazuje na to kako se može doći do difuzijske konstante za difuziju veličine X kroz model kocke. Dakle, ključnu ulogu u izračunu difuzijske konstante igraju doprinosi gustoće struje čestica kroz površinu kocke i njihova srednja brzina. Iako je izvod temeljen na klasičnoj fizici, uočimo da je jedini uvjet za korištenje ove jednadžbe da je veličina X izmjenjiva, odnosno da je moguće odrediti koliko se veličine X transportira u smjeru gradijenta $\nabla x(t, \vec{r})$ gustoće veličine X . Upravo iz tog razloga, ovaj model vrijedi kako za klasičnu, tako i za kvantnu fiziku. Daljnji opis termodinamike temelji se samo na dvije statističke veličine: prosječnoj brzini transporta $\langle |\vec{v}| \rangle$ i srednjem slobodnom putu Λ između dvaju sudara.

Primijenimo dobivenu jednadžbu na transport čestica. Kada se bavimo strujom čestica, odnosno odabrana izmjenjiva veličina je $X = N$, iz jednadžbe (3.19) slijedi izraz poznat kao

prvi Fickov zakon (Fickov zakon difuzije):

$$\vec{j}_N = -D \cdot \nabla n(t, \vec{r}) \quad (3.21)$$

koji povezuje tok količine tvari s gradijentom koncentracije čestica, odnosno opisuje širenje čestica kroz materijal. [3]

3.5 Električni tok - prijenos energije preko naboja

Razmotrimo sada električni transport, odnosno protjecanje energije zajedno s nabojem kao nositeljem energije. Kako bismo analizirali kako se električki nabijene čestice kreću u materijalu, moramo nadopuniti Fickov zakon (3.21). Difuzijski doprinos gustoći električne struje \vec{j}_Q iznosi:

$$(\vec{j}_Q)_{\text{dif}} = \hat{q} \vec{j}_N \quad (3.22)$$

Ako nema gradijenta u gustoći nabijenih čestica, tj. $\nabla n(t, \vec{r}) = 0$, difuzijska struja iščezava. No, bez obzira na to, i dalje može postojati tzv. driftna ili posmična struja. *Drift* predstavlja kretanje (zanošenje) čestica pod utjecajem vanjskog polja (npr. električno polje, temperaturni gradijent...). U slučaju električne struje, naboji se gibaju pod utjecajem električnog polja, odnosno driftni doprinos električnoj struji prema Ohmovom zakonu iznosi:

$$(\vec{j}_Q)_d = \sigma \cdot \vec{E} = -\sigma \nabla \phi \quad (3.23)$$

gdje je σ električna vodljivost, a \vec{E} električno polje, odnosno negativni gradijent električnog potencijala ϕ .

Dakle, u stvarnim materijalima, često se javljaju procesi drifta i difuzije istovremeno, pa se ova dva procesa kombiniraju kako bi se opisali transportni fenomeni. Zbrajamo driftnu struju (3.23) s difuzijskom strujom ((3.21) i (3.22)):

$$\vec{j}_Q = -\hat{q} D \cdot \nabla n(t, \vec{r}) - \sigma \nabla \phi(t, \vec{r}) \quad (3.24)$$

pri čemu za analizu biramo T i μ kao nezavisne varijable i raspisujemo:

$$\nabla n(T, \mu) = \frac{\partial n(T, \mu)}{\partial \mu} \nabla \mu + \frac{\partial n(T, \mu)}{\partial T} \nabla T \quad (3.25)$$

kako bismo dobili konačan izraz za ukupnu struju električnog naboja \vec{j}_Q :

$$\vec{j}_Q = -\hat{q} D \frac{\partial n(T, \mu)}{\partial \mu} \nabla \mu - \hat{q} D \frac{\partial n(T, \mu)}{\partial T} \nabla T - \sigma \nabla \phi \quad (3.26)$$

Ovime smo razložili \vec{j}_Q na doprinose koji proizlaze iz promjene kemijskog potencijala ($\nabla \mu$)

i promjene temperature (∇T) u struji difuzije, kao i doprinos koji proizlazi iz promjene elektrostatskog potencijala ($\nabla \phi$) u struji drifta.

Konačno, razmotrimo što se događa u globalnoj ravnoteži. U globalnoj ravnoteži, nema strujanja naboja, odnosno ukupna struja naboja \vec{j}_Q (zbroy driftne i difuzijske struje) mora biti nula. Također, temperatura T i elektrokemijski potencijal $\bar{\mu} = \mu + \hat{q}\phi$ su prostorne konstante, odnosno $\nabla T = 0$ i $\nabla \bar{\mu} = 0$. Međutim, primijetimo da μ i ϕ zasebno nisu konstante, odnosno njihovi gradijenti ne nestaju, nego vrijedi:

$$\nabla \bar{\mu} = \nabla \mu + \hat{q} \nabla \phi = 0 \quad (3.27)$$

iz čega slijedi:

$$\frac{\nabla \mu}{\nabla \phi} = -\hat{q} \quad (3.28)$$

Iz jednadžbe (3.26), uvrstimo li sve uvjete ravnoteže, slijedi:

$$0 = -\hat{q}D \frac{\partial n(T, \mu)}{\partial \mu} \nabla \mu - \sigma \nabla \phi \quad (3.29)$$

Kombinacijom prethodne dvije jednadžbe lako se dobije:

$$\sigma = -\hat{q}D \frac{\partial n(T, \mu)}{\partial \mu} \frac{\nabla \mu}{\nabla \phi} = \hat{q}^2 \frac{\partial n(T, \mu)}{\partial \mu} \cdot D. \quad (3.30)$$

Ova jednadžba zove se Einsteinova relacija. Stavivši fokus na električni transport u kontekstu difuzije i drifta, dobili smo relaciju koja povezuje električnu vodljivost σ i difuzijsku konstantu D , s obzirom na promjene koncentracije čestica u materijalu. [3]

3.6 Seebeckov efekt

Pomoću dobivene Einsteinove relacije (3.30), jednadžbu (3.26) možemo zapisati u kompaktnijem obliku:

$$\vec{j}_Q = -\frac{\sigma}{\hat{q}} \nabla \mu - \sigma \nabla \phi - \hat{q}D \frac{\partial n(T, \mu)}{\partial T} \nabla T = -\frac{\sigma}{\hat{q}} (\nabla \mu + \hat{q} \nabla \phi) - \hat{q}D \frac{\partial n(T, \mu)}{\partial T} \nabla T \quad (3.31)$$

gdje izraz u zagradama prepoznamo kao gradijent elektrokemijskog potencijala $\bar{\mu}$:

$$\vec{j}_Q = -\frac{\sigma}{\hat{q}} \cdot \nabla \bar{\mu}(t, \vec{r}) - \hat{q}D \frac{\partial n(T, \mu)}{\partial T} \nabla T \quad (3.32)$$

Iz ovakvog oblika jednadžbe, jasno vidimo da struja naboja može biti potaknuta, ne samo gradijentom elektrokemijskog potencijala, već i gradijentom temperature. Upravo u drugom članu jednadžbe (3.32) na vidjelo izlazi pojava poznata kao **termoelektricitet**.

Termoelektrični efekt odnosi se na izravnu i termodinamički reverzibilnu pretvorbu toplinske energije (nositelj - entropija) u električnu energiju (nositelj - naboj) i obratno. Jedna od manifestacija termoelektriciteta je Seebeckov efekt. Odnosi se na uspostavu električnog napona na krajevima jednog ili na spojištu dvaju različitih metala, metalnih slitina ili poluvodiča kada se na njih narine temperaturna razlika. Omogućava izravno pretvaranje razlike temperatura u električni napon. [10, 11]

Da bismo identificirali koeficijent ispred ∇T , koristimo Maxwellovu relaciju (2.36) iz čega slijedi:

$$\frac{\partial n}{\partial T} = \frac{\partial s}{\partial \mu} = \frac{\partial s}{\partial n} \cdot \frac{\partial n}{\partial \mu} \quad (3.33)$$

Uvrstivši ovaj izraz u jednadžbu (3.32), dobije se:

$$\vec{j}_Q = -\frac{\sigma}{\hat{q}} \cdot \nabla \bar{\mu}(t, \vec{r}) - \hat{q} D \frac{\partial n(T, \mu)}{\partial \mu} \cdot \frac{\partial s(T, n)}{\partial n} \nabla T \quad (3.34)$$

Sada koristeći Einsteinovu relaciju (3.30) drugi član možemo sažeti pa slijedi:

$$\vec{j}_Q = -\frac{\sigma}{\hat{q}} \cdot \nabla \bar{\mu}(t, \vec{r}) - \frac{\sigma}{\hat{q}} \cdot \frac{\partial s(T, n)}{\partial n} \nabla T \quad (3.35)$$

Uvodeći novu oznaku:

$$\mathbf{S} = \frac{1}{\hat{q}} \cdot \frac{\partial s(T, n)}{\partial n} \quad (3.36)$$

koju nazivamo Seebeckov koeficijent ili termostruja, konačna jednadžba ima oblik [3]:

$$\vec{j}_Q = -\sigma \left(\frac{\nabla \bar{\mu}(t, \vec{r})}{\hat{q}} + \mathbf{S} \cdot \nabla T \right) \quad (3.37)$$

3.7 Toplinski tok - prijenos energije preko entropije

Nakon što smo razmotrili prijenos naboja (električni tok) i čime je uzrokovan, sada razmotrimo prijenos topline. Ako je odabrana izmjenjiva veličina $X = S$, primjenom (3.19) na entropiju dobijemo gustoću struje entropije \vec{j}_S . Već smo spomenuli da je termički doprinos ukupnoj struji energije $T \cdot I_S$ nazvan toplinskim tokom. Relacija (2.2) između promjena topline i entropije može se proširiti na izraz oblika toka, pa $T \cdot \vec{j}_S$ možemo nazvati gustoćom toplinskog toka. Ponovno uključujemo kretanje nositelja naboja pod utjecajem električnog polja, a to je upravo doprinos drifta toku topline koji proizlazi iz same činjenice da se naboj giba. Dakle, gustoću toplinskog toka također dobijemo kao zbroj difuzijskog i driftnog člana:

$$T \cdot \vec{j}_S = -T \cdot D \nabla s(T, n) - \Pi \sigma \nabla \phi \quad (3.38)$$

gdje je Π proizvoljan koeficijent koji povezuje tok topline s tokom naboja. Za analizu biramo T i n kao nezavisne varijable i raspisujemo:

$$\nabla s(T, n) = \frac{\partial s(T, n)}{\partial T} \nabla T + \frac{\partial s(T, n)}{\partial n} \nabla n \quad (3.39)$$

$$T \cdot \vec{j}_S = -T \cdot D \left\{ \frac{\partial s(T, n)}{\partial T} \nabla T + \frac{\partial s(T, n)}{\partial n} \nabla n \right\} - \Pi \sigma \nabla \phi \quad (3.40)$$

Sada iskoristimo definiciju volumnog toplinskog kapaciteta $c_V = \frac{\partial e(T, n)}{\partial T} = T \frac{\partial s(T, n)}{\partial T}$, te prethodno izvedenu Einsteinovu relaciju za električnu vodljivost (3.30) pa dobijemo:

$$T \cdot \vec{j}_S = -D c_V \nabla T - T D \frac{\partial s(T, n)}{\partial n} \nabla n - \Pi \left(-\hat{q} D \frac{\partial n(T, \mu)}{\partial \mu} \nabla \mu \right) \quad (3.41)$$

gdje je drugi član tok entropije, a treći tok naboja. Uzimamo da je:

$$\frac{\partial n(T, \mu)}{\partial \mu} \nabla \mu = \nabla n \quad (3.42)$$

pa se izraz pojednostavni izlučivanjem $D \nabla n$:

$$T \cdot \vec{j}_S = -D c_V \nabla T - D \nabla n \left(T \frac{\partial s(T, n)}{\partial n} - \Pi \hat{q} \right) \quad (3.43)$$

Iskoristimo jednadžbu (3.21), kako bi dobili konačan oblik gustoće toplinskog toka:

$$T \cdot \vec{j}_S = -D c_V \nabla T + \left(T \frac{\partial s(T, n)}{\partial n} - \hat{q} \Pi \right) \vec{j}_N \quad (3.44)$$

Jednadžba (3.44) opisuje gustoću toplinskog toka koja se sastoji od dvaju doprinosa prijenosu topline, kondukcije (vođenja) i konvekcije (strujanja). Konvekcija je način prijenosa topline koji se odvija strujanjem fluida, dok je kondukcija prijenos topline s toplijeg tijela na hladnije pri čemu molekule koje se gibaju brže (veća brzina, veća kinetička energija, veća temperatura) predaju energiju sporijim molekulama.[12, 13]

Prvi član u jednadžbi (3.44) predstavlja provođenje topline kondukcijom, što je osnovni princip Fourierova zakona toplinske vodljivosti koji glasi da je gustoća toplinskog toka q razmjerna negativnom temperaturnom gradijentu ∇T :

$$q = -\lambda \nabla T \quad (3.45)$$

gdje koeficijent proporcionalnosti λ definira toplinsku vodljivost materijala [3, 14]:

$$\lambda = D_{c_V} = \frac{1}{3} n c_V \langle |\vec{v}| \rangle^2 \tau \quad (3.46)$$

Drugi član u jednadžbi (3.44) predstavlja provođenje topline konvekcijom, odnosno strujanjem fluida. Drugim riječima, to je doprinos drifta Peltierovom efektu, koji je u biti komplementaran prethodno spomenutom Seebeckovom efektu, to jest predstavlja uspostavu različite temperature na spojištima ako kroz njih protječe električna struja. Taj se efekt odnosi na pojavu koja se javlja kada se električna struja prenosi preko spoja dvaju različitih materijala, a to rezultira oslobađanjem topline na spoju te uspostavom temperaturnog gradijenta [15]. Dakle, ovaj član nam govori da i električna struja može rezultirati toplinskim tokom.

Pri konstantnoj temperaturi T , zbog $\nabla T = 0$ iščezava Fourierov član u jednadžbi (3.44) i ostaje samo doprinos konvekcije toplinskom toku. Peltierov koeficijent kvantificira koliko se topline apsorbira ili oslobađa pri prijelazu električne struje preko spoja dvaju različitih materijala. Peltierov koeficijent Π povezuje konvektivni dio gustoće toplinskog toka $T \vec{j}_S$ s ukupnom gustoćom električne struje $\vec{j}_Q = \hat{q} \vec{j}_N$:

$$T \vec{j}_S = \left(T \frac{\partial s(T, n)}{\partial n} - \hat{q} \Pi \right) \vec{j}_N \quad (3.47)$$

Vidimo da struja naboja nosi i toplinu, a da bi to bilo tako, pribrojnici u zagradama moraju dimenzijski odgovarati jedan drugome, odnosno vrijedi da su ekvivalentni:

$$\hat{q} \Pi \doteq T \frac{\partial s(T, n)}{\partial n} \quad (3.48)$$

pa za Peltierov koeficijent Π vrijedi:

$$\Pi \doteq \frac{T}{\hat{q}} \frac{\partial s(T, n)}{\partial n} \quad (3.49)$$

Ovaj izraz povezuje promjenu entropije s temperaturom i električnim nabojem. Usporedbom izraza (3.36) i (3.47), vidimo da Peltierov koeficijent Π i Seebeckov koeficijent S zadovoljavaju Kelvin-Onsagerovu relaciju [3]:

$$\Pi = T \cdot S \quad (3.50)$$

3.8 Prednosti i nedostatci modela

Razumijevanje ograničenja ovog modela ključno je za njegovu primjenu u različitim uvjetima i materijalima.

Prednosti:

- izuzetna jednostavnost i univerzalnost (općenitost)
- ne ovisi o prirodi difundirajućih čestica, jednako dobro funkcionira za klasične čestice, fermione i bozone
- neovisan o disperzijskoj vezi čestica koje proučavamo (npr. elektroni, fononi, fotoni) - To znači da se može koristiti gotovo za sve pojave povezane s difuzivnim transportom čestica u fizici kondenzirane tvari
- uvođenjem samo jednog fenomenološkog parametra (konstante difuzije D), ovaj model povezuje sve koeficijente transporta s određenim termodinamičkim susceptibilnostima

Nedostatci:

- parametar D nije konstantan, obično ovisi o energiji difundirajućih čestica

Uočimo da je parametar D ujedno i najveća prednost, ali i glavni nedostatak. Taj nedostatak može se vrlo lako ispraviti ako čestice s različitim kinetičkim energijama ε , tj. čestice na različitim energetskim razinama, povežemo s različitim podsustavima plina, svaki sa svojom energetski ovisnom konstantom difuzije $D(\varepsilon)$.

Zaključimo da difuzijska jednadžba vrlo dobro funkcionira za kvalitativno razmatranje električnih, toplinskih i termoelektričnih fenomena transporta. Ovaj model je, dakle, iznimno svestran i može se primijeniti na različite složene scenarije prijenosa u kondenziranoj materiji.[3]

4 Zaključak

Cilj ovog rada bio je prikazati sveobuhvatan pregled termoelektričnih pojava iz perspektive termodinamike, istražujući teoretske osnove i praktične primjere. To nam je omogućilo bolje razumijevanje međuodnosa topline, entropije i energije, odnosno električnog i toplinskog transporta u materijalima, a koristili smo difuzijsku jednadžbu kao temeljni model. Difuzijska jednadžba ima široku primjenu u mnogim područjima, uključujući elektroniku (poluvodiči), fiziku čvrstog stanja, kemiju, kvantnu fiziku... U poluvodičkim materijalima, ovaj se model koristi za opis električne vodljivosti i transporta nositelja naboja (elektrona i šupljina). S obzirom da se model lako proširi na dva tipa čestica različitih svojstava, osim elektrona i šupljina, može se primijeniti i na npr. transport elektrona s različito usmjerenim spinovima što je važno u kontekstu spintronike i spin-kaloritronike.[3] Univerzalnost primjene i jednostavnost vizualizacije čine difuzijsku jednadžbu snažnim alatom za razmatranje prijenosa energije, čestica, entropije i naboja u različitim uvjetima i materijalima, a potencijalne korekcije mogu povećati njezinu preciznost. Ovaj model može biti koristan u različitim znanstvenim i inženjerskim područjima te se može primijeniti na proučavanje gustoće energije u materijalima. Napredak u istraživanju termoelektriciteta važan je za razvoj energetski učinkovitih tehnologija i materijala, a bolje razumijevanje termodinamičkih aspekata pomaže nam u projektiranju efikasnijih tehničkih uređaja, uključujući hladnjake, senzore temperature ili termoelektrične generatore koji mogu pretvoriti otpadnu toplinsku energiju natrag u električnu energiju. Uzimajući u obzir sve navedeno, važno je nastaviti istraživanje u ovom području kako bismo ostvarili napredak u razvoju održivih energetskih rješenja i unaprijedili našu sposobnost iskorištavanja termoelektričnih pojava u praktičnim primjenama. U budućnosti, očekuje se da će interdisciplinarni pristup koji uključuje termodinamiku, tehnološku znanost i inženjering doprinijeti stvaranju inovativnih rješenja koja će promicati energetske učinkovitost.

5 Literatura

- [1] Godinić, A.: *Termodinamika*, diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, 2007.
- [2] Kjelstrup, S., Bedeaux, D.: *Non-Equilibrium Thermodynamics of Heterogeneous Systems*, Series on Advances in Statistical Mechanics (Vol. 16), World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, Singapore, 2008.
- [3] Strunk, C.: *Quantum Transport of Particles and Entropy*, Entropy 2021, 23, 1573.
URL: <https://doi.org/10.3390/e23121573> (2. 9. 2023.)
- [4] Hršak, P.: *Neravnotežna termodinamika u kemijskim procesima*, završni rad, Sveučilište u Zagrebu, 2020.
- [5] D.K.Sunko: *Statistička fizika i termodinamika*, PMF, Zagreb, 2011.
- [6] M.Dželalija, Opća fizika IV, prezentacija
- [7] Stephen R. Addison: *The Euler Equation and the Gibbs-Duhem Equation*, 2003.
URL: <https://faculty.uca.edu/saddison/Thermal2003/EulerGibbsDuhem.pdf> (6. 9. 2023.)
- [8] Falk, G.; Herrmann, F.; Schmid, G.B. *Energy forms or energy carriers?*, American Journal of Physics, 1983, 51, 1074-1077.
- [9] *Struna - Hrvatsko strukovno nazivlje*, Institut za hrvatski jezik i jezikoslovlje, terminološka baza hrvatskoga strukovnog nazivlja.
URL: <http://struna.ihjj.hr/naziv/difuzija/8156/#naziv> (6. 9. 2023.)
- [10] URL: <https://www.vedantu.com/physics/thermoelectricity> (6. 9. 2023.)
- [11] *Struna - Hrvatsko strukovno nazivlje*, Institut za hrvatski jezik i jezikoslovlje, terminološka baza hrvatskoga strukovnog nazivlja.
URL: <http://struna.ihjj.hr/naziv/seebeckov-efekt/20236/#naziv> (6. 9. 2023.)
- [12] *Struna - Hrvatsko strukovno nazivlje*, Institut za hrvatski jezik i jezikoslovlje, terminološka baza hrvatskoga strukovnog nazivlja.
URL: <http://struna.ihjj.hr/naziv/kondukcija/8150/#naziv> (9. 9. 2023.)
- [13] *Struna - Hrvatsko strukovno nazivlje*, Institut za hrvatski jezik i jezikoslovlje, terminološka baza hrvatskoga strukovnog nazivlja.
URL: <http://struna.ihjj.hr/naziv/konvekcija/8151/#naziv> (9. 9. 2023.)
- [14] URL: <https://www.vedantu.com/physics/fouriers-law> (6. 9. 2023.)

- [15] *Struna - Hrvatsko strukovno nazivlje*, Institut za hrvatski jezik i jezikoslovlje, terminološka baza hrvatskoga strukovnog nazivlja.
URL: <http://struna.ihjj.hr/naziv/peltierov-ucinak/20103/#naziv> (6. 9. 2023.)