УДК 538.93, 536.12, 51.73

DOI: 10.18384/2310-7251-2018-1-38-46

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ОДНОЗАРЯДНЫХ ИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ В НЕСТАЦИОНАРНЫХ УСЛОВИЯХ

Сидоров А.В., Зайцев А.А., Кузнецов Д.В., Нарциссов Д.А.

Елецкий государственный университет имени И.А. Бунина

399770, Липецкая область, г. Елец, улица Коммунаров, д. 28, Российская Федерация

Аннотация. В работе рассматриваются термоэлектрические процессы в водных растворах однозарядных ионных соединений в условиях нестационарного теплопереноса и молекулярного массопереноса. В рамках термодинамики необратимых процессов формулируется математическая модель явления. Сравнение результатов расчёта с экспериментом для водного раствора хлорида калия показывает хорошее количественное и качественное согласие. Определённые таким образом теплоты переноса ионов при бесконечном разбавлении совпадают с известными из литературы с точностью до 6%.

Ключевые слова: термоэлектричество, термодиффузия, моделирование неравновесных процессов, перекрёстные явления.

EXPERIMENTAL AND NUMERICAL INVESTIGATION OF THE THERMOELECTRIC EFFECT IN AQUEOUS SOLUTIONS OF SINGLY CHARGED IONIC COMPOUNDS UNDER NONSTATIONARY CONDITIONS

A. Sidorov, A. Zaitsev, D. Kuznetsov, D. Narcissov

Yelets State Ivan Bunin University

ul. Kommunarov 28, 399770 Yelets, Lipetsk region, Russian Federation

Abstract. The paper examined thermoelectric processes in aqueous solutions of singly charged ionic compounds under conditions of nonstationary heat transfer and molecular mass transfer. The mathematical model of the phenomenon is based on the thermodynamics of irreversible processes. Comparison of calculation results with experiment for an aqueous solution of potassium chloride demonstrates quantitative and qualitative agreement. The heats of ion transport determined for infinite dilution coincide with those known from the literature to within 6%.

Key words: thermoelectricity, thermal diffusion, simulation of non-equilibrium processes, cross-kinetic phenomena

В работе В.М. Грабова [1] было предсказано существование в вязких электропроводящих жидкостях особого класса неравновесных явлений, обусловленных действием трёх термодинамических сил, названных впоследствии термоэлектрокINETическими. В статье «Термоэлектрический эффект в слабых водных раство-

рах электролитов» [2] впервые были экспериментально исследованы термоэлектрокинетические явления в водных растворах сильных электролитов, в которых величина термоэлектрокинетической ЭДС достигает значений порядка десятых долей и даже единиц милливольт. Наш коллектив авторов ранее описал математическую модель формирования термоэлектрокинетической ЭДС на основе дифференциальных уравнений баланса массы, энергии и электрического заряда, записанных для непрерывной электропроводящей среды [3]. Вычисления на основе построенной модели позволили адекватно описать результаты натурных экспериментов. Однако для детального количественного согласия результатов вычислительного и натурального экспериментов необходимо иметь подробные данные по величинам теплоты переноса ионов и их подвижностей в широком интервале температур и концентраций. Значения теплоты переноса ионов играют важную роль в формировании величины термоэлектрической ЭДС в водных растворах электролитов. С другой стороны, жидкие электролиты на основе водных или органических растворителей, вследствие высокого значения коэффициента термоэлектродвижущей силы, могут служить перспективными материалами для термоэлектрического преобразования энергии [4]. Поэтому экспериментальные и теоретические исследования термоэлектрических явлений в жидких растворах электролитов актуальны и имеют большую практическую и научную значимость.

В данной работе на основе вычислений, базирующихся на математической модели [3], и сравнения результатов расчёта с результатами эксперимента проводится исследование процесса формирования термоэлектрической ЭДС в водных растворах электролитов в случае их сильного разбавления.

Величина термоэлектрической ЭДС измеряется с помощью экспериментальной установки (рис. 1), представляющей U-образную трубку, одно из колен которой нагревается электронагревателем, расположенным в верхней части колена. Благодаря такому расположению нагревателя процесс распространения тепла осуществляется в основном путём теплопроводности без значительного вклада конвективных процессов, что облегчает теоретическое описание процесса. Величина термоэлектрической ЭДС измеряется как разность электрических потенциалов хлорсеребряных электродов, помещённых в различные колена трубки 1 и 2 (рис. 1). В случае неизотермической цепи итоговая разность потенциалов, регистрируемая электродами, равна сумме падения потенциалов на различных её участках. Для установки, представленной на рис. 1, она складывается из термодиффузионной разности потенциалов в неизотермическом растворе электролита, которая формируется термодиффузионными потоками ионов противоположного знака, и разности электрохимических потенциалов между электродами, находящимися при различных температурах. Однако последней разностью в условиях эксперимента можно пренебречь, поскольку, как показывают измерения, за время эксперимента поверхности электродов и прилегающий к ним буферный раствор насыщенного хлористого калия не успевают заметно нагреться.

Термодиффузионная разность потенциалов, возникающая в неизотермической среде водного электролита, распадающегося на два вида ионов разного зна-

ка, может быть рассчитана из условия отсутствия электрического тока в разомкнутой цепи:

$$\sum_i z_i J_i = 0. \quad (1)$$

Здесь z_i – заряд ионов i -типа в единицах заряда электрона, J_i – их плотности потоков. Из уравнения (1) для случая бинарного электролита, распадающегося на два вида ионов, в пределе сильного разбавления с учётом соотношений для плотностей потоков ионов [5] можно выразить величину градиента электрического потенциала в виде:

$$\begin{aligned} \nabla \varphi = & \frac{1}{F(z_+^2 a_{++} + z_-^2 a_{--})} \times \\ & \times \left(z_+ a_{++} \left(-RT \cdot \nabla(\ln(c_+)) - \frac{Q_+}{T} \nabla(T) \right) + \right. \\ & \left. + z_- a_{--} \left(-RT \cdot \nabla(\ln(c_-)) - \frac{Q_-}{T} \nabla(T) \right) \right). \end{aligned} \quad (2)$$

В выражении (2) F – постоянная Фарадея, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, $c_{\pm}$ – объёмные концентрации ионов соответствующих знаков, $Q_{\pm}$ – величины их теплоты переноса при бесконечном разбавлении. Феноменологические коэффициенты ионов a_+ , a_- могут быть выражены через величины их подвижностей $u_{\pm}$:

$$a_{\pm} = \frac{c_{\pm} u_{\pm}}{F z_{\pm}}. \quad (3)$$

Таким образом, для расчёта разности электрических потенциалов в случае эксперимента (рис. 1), проходящего в нестационарных условиях, необходимо определить зависимость от времени пространственного распределения температуры и концентрации ионов электролита. Поскольку диаметр трубки существенно превышает толщину приграничного слоя жидкости, то в расчёте можно пренебречь краевыми условиями и рассматривать задачу как одномерную. Тогда эволюцию пространственного профиля температуры в жидкости можно считать на основе одномерного уравнения теплопроводности:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \chi \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \omega - \omega', \quad (4)$$

где ω – мощность источников тепла, ω' – мощность отрицательных источников тепла, обуславливающих отдачу теплоты стенками трубки окружающей среде, χ – коэффициент температуропроводности. Распределение концентраций ионов в электролите рассчитаем на основе уравнения диффузионного массопереноса с учётом вкладов, обусловленных градиентами электрического потенциала, концентрации и температуры:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\operatorname{div} \left[\frac{c_i u_i}{F z_i} \left(z_i F \nabla \varphi + \frac{RT}{c_i} \nabla c_i + Q_i \frac{1}{T} \nabla T \right) \right]. \quad (5)$$

Модель дополняется начальными условиями: температура электролита равна температуре окружающей среды, а его концентрация – начальной концентрации. Граничные условия: температура на границе расчётной области равна температуре окружающей среды, а концентрация электролита – его начальной концентрации, что соответствует граничным условиям типа Дирихле и результатам экспериментальных измерений.

Расчёт по уравнениям модели производится на основе метода конечных разностей согласно четырёхточечной разностной схеме [6].

Представленная экспериментальная установка позволяет измерить в режиме реального времени разность электрических потенциалов между коленами U-образной трубки в процессе нестационарного нагрева одного из них. На рис. 2 представлен график зависимости разности потенциалов между коленами трубки от разности температур для раствора KCl концентрацией 0,015 моль/л.

Рис. 1. Схема экспериментальной установки по измерению термоэлектродвижущей силы в водных растворах электролитов.

Полученная линейная зависимость позволила определить коэффициент термоэлектродвижущей силы исследуемого раствора, равный 40,4 мкВ/К. Указанное значение соизмеримо с соответствующими коэффициентами твердотельных термоэлектрических преобразователей.

Воспользуемся математической моделью (2), (4), (5) и проведём вычислительный эксперимент на её основе. Из уравнения (4) определим распределение температуры вдоль U-образной трубки.

В качестве теплофизических параметров модели выберем коэффициенты для чистой воды. Тогда основным подгоночным параметром будет мощность тепловых источников ω в месте расположения электрического нагревателя и мощность отрицательных источников теплоты, обуславливающих отдачу тепла стенками трубки окружающей среде.

Рис. 2. Зависимость разности электрических потенциалов между коленами трубки от величины перепада температур между коленами в растворе KCl ($c = 0,015$ моль/л).

На рис. 3 представлено сравнение результатов вычислительного и натурального эксперимента по определению зависимости температуры нагреваемого колена от времени. Как следует из сравнения, результаты расчёта хорошо согласуются с экспериментом.

Определённая в расчёте мощность тепловых источников была использована в итоговом расчёте временной эволюции разности электрических потенциалов между коленами нагреваемой трубки (рис. 4).

Рис. 3. Экспериментальная и расчётная зависимости температуры от времени в нагреваемом колене трубки для раствора KCl 0,015 моль/л

В расчёте были использованы имеющиеся в литературе данные для подвижностей ионов в растворе KCl ($u_K = 7,6 \cdot 10^{-8}$, $\text{м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $u_{Cl} = 7,9 \cdot 10^{-8}$, $\text{м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) [7], полученные в результате многочисленных независимых экспериментов.

Подгоночными параметрами были значения теплоты переноса ионов, сведений о которых в литературе крайне мало. Известно, что в пределе бесконечного разбавления их значения в различных растворах постоянны и не зависят от природы ионов противоположного знака [8]. Абсолютные значения теплоты переноса измерить

невозможно. Однако термодиффузионные явления в электролитах определяются, прежде всего, разностью их величин. Поэтому для ионов любого вида их можно положить равными нулю и получить тогда определённые численные значения для теплоты переноса других ионов, сумма которых определяет величину коэффициента Соре раствора электролита, поддающуюся экспериментальному измерению. В соответствии с исследованием Пейтона и Тёрнера [9] величину теплоты переноса ионов хлора мы положили равной нулю, и в результате измерения коэффициента Соре в водных растворах KCl в пределе бесконечного разбавления для теплоты переноса ионов калия было получено значение 2890 Дж/моль.

Рис. 4. Экспериментальная и расчётная зависимости разности потенциалов между коленами трубки от времени для раствора KCl 0,015 моль/л

Так же как и в работе Пейтона и Тёрнера [9], в нашем расчёте теплота переноса ионов хлора была положена равной нулю. В результате процедуры согласования расчётных и экспериментальных данных было получено следующее значение для теплоты переноса ионов калия: $Q_K = 2390$ Дж/моль, что на 15% отличается от значений у Пейтона и Тёрнера [9]. Указанное рассогласование может быть обусловлено тем, что значения теплоты переноса ионов довольно сильно зависят от концентрации электролита. Поэтому значение коэффициента термоэлектродвижущей силы для бесконечного разбавления было рассчитано путём линейной аппроксимации экспериментальной концентрационной зависимости на область нулевых концентраций (рис. 5).

Аппроксимация экспериментальной зависимости на область нулевых концентраций даёт значение для коэффициента термоэлектродвижущей силы в пределе бесконечного разбавления, равное 43,4 мкВ/К. С помощью процедуры согласования для определённого выше значения коэффициента термоэдс было получено значение теплоты переноса ионов калия, равное 2710 Дж/моль, что согласуется с данными у Пейтона и Тёрнера [9] в пределах 6%.

Таким образом, на основании полученных результатов можно заключить, что:

- построенная в рамках феноменологической теории неравновесных процессов математическая модель формирования термоэлектродвижущей разно-

сти потенциалов в водных растворах однозарядных бинарных электролитов в пределе их разбавления показывает хорошее качественное и количественное согласие с экспериментом (рис. 3, 4);

Рис. 5. Экспериментальная зависимость коэффициента термоэлектродвижущей силы в водном растворе KCl и её линейная аппроксимация.

– созданная методика согласования результатов расчёта с экспериментальными результатами измерения коэффициента термоэлектродвижущей силы позволяет определить разность значений теплоты переноса ионов в разбавленных растворах электролитов с точностью не хуже, чем 6% в сравнении с имеющимися литературными данными, полученными на основе независимых измерений коэффициента S_{ore} ;

– применение разработанной методики позволит определить значения теплоты переноса ионов в водных растворах электролитов для широкой области их концентраций и температур, необходимые для адекватного количественного описания термоэлектрокинетического эффекта в вязких электропроводящих средах.

БЛАГОДАРНОСТИ / ACKNOWLEDGMENTS

Исследование выполнено в рамках гранта РФФИ № 17-42-480248 и при поддержке администрации Липецкой области.

The work was supported by RFBR grant No. 17-42-480248 and the administration of the Lipetsk region.

Статья поступила в редакцию 08.12.2017 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Грабов В.М. Термоэлектрические явления в условиях, далёких от термодинамического равновесия // Доклады VIII Межгосударственного семинара Термоэлектрики и их применения. СПб.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 2002. С. 42–47.
2. Грабов В.М. Термоэлектрокинетический эффект в слабых водных растворах электролитов / Грабов В.М., Зайцев А.А., Кузнецов Д.В., Сидоров А.В., Новиков И.В. // Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Серия: Естественные науки. 2008. № 3. С. 112–123.

3. Сидоров А.В. Моделирование процессов формирования термоэлектродвижущей ЭДС в условиях нестационарного теплопереноса в конденсированных средах / Сидоров А.В., Грабов В.М., Зайцев А.А., Кузнецов Д.В., Нарциссов Д.А. // Вестник Воронежского государственного технического университета. 2017. Т. 13. № 5. С. 113–121.
4. Abraham T.J. High Seebeck coefficient redox ionic liquid electrolytes for thermal energy harvesting. / Abraham T.J., MacFarlane D.R., Pringle J.M. // *Energy & Environmental Science*. 2013. Vol. 6. Iss. 9. P. 2639–2645.
5. Хаазе. Р. Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1967. 544 с.
6. Калиткин Н.Н. Численные методы. М.: Наука, 1978. 512 с.
7. Справочник по электрохимии. Под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1981. 488 с.
8. Agar J.N., Turner J.C.R. Thermal diffusion in solutions of electrolytes // *Proceedings of The Royal Society*. 1960. April. Vol. 255. Iss. 1282. P. 307–330.
9. Payton A.D., Turner J.C.R. Paper Soret coefficients and heats of transport of some salts of alkaline earth metals in water at 25°C. // *Transactions of the Faraday Society*. 1962. Vol. 58. P. 55–59.

REFERENCES

1. Grabov V.M. Termoelektricheskie yavleniya v usloviyakh, dalekikh ot termodinamicheskogo равновесия [Thermoelectric phenomena in conditions far from thermodynamic equilibrium]. In: *Doklady VIII Mezhgosudarstvennogo seminar Termoelektriki i ikh primeneniya* [The reports of the VIII Interstate workshop Thermoelectrics and their applications]. St. Petersburg, Ioffe Institute RAS, 2002. pp. 42–47.
2. Grabov V.M., Zaitsev A.A., Kuznetsov D.V., Sidorov A.V., Novikov I.V. Termoelektrokineticheskii effekt v slabykh vodnykh rastvorakh elektrolitov [Thermoelectrokinetic effect in weak water solutions of electrolytes] In: *Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. N.E. Bauman. Seriya: Estestvennye nauki* [Herald of the Bauman Moscow State Technical University. Series Natural Sciences], 2008, no. 3, pp. 112–123.
3. Sidorov A.V., Zaitsev A.A., Kuznetsov D.V., Narcissov D.A. Modelirovanie protsessov formirovaniya termoelektrokineticheskoi EDS v usloviyakh nestatsionarnogo teplomassopереноса в конденсированных средах [Modeling of processes of formation thermoelectrokinetic EMF under conditions of nonstationary heat and mass transfer in condensed matter]. In: *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* [Bulletin of Voronezh State Technical University], 2017, vol. 13, no. 5, pp. 113–121.
4. Abraham T.J., MacFarlane D.R., Pringle J.M. High Seebeck coefficient redox ionic liquid electrolytes for thermal energy harvesting. In: *Energy & Environmental Science*, 2013, vol. 6, iss. 9, pp. 2639–2645.
5. Haase R. Thermodynamics of irreversible processes. New York, Dover Pubns, 1990. 513 p.
6. Kalitkin N.N. *Chislennyye metody* [Numerical method]. Moscow, Nauka Publ., 1978. 512 p.
7. Sukhotin A.M., ed. *Spravochnik po elektrokhimii* [Handbook of electrochemistry]. Leningrad, Khimiya Publ., 1981. 488 p.
8. Agar J.N., Turner J.C.R. Thermal diffusion in solutions of electrolytes. In: *Proceedings of The Royal Society*, 1960, April, vol. 255, iss. 1282, pp. 307–330.
9. Payton A.D., Turner J.C.R. Paper Soret coefficients and heats of transport of some salts of alkaline earth metals in water at 25°C. In: *Transactions of the Faraday Society*, 1962, vol. 58, pp. 55–59.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Сидоров Александр Валентинович – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики и методики её преподавания Елецкого государственного университета им. И.А. Бунина;
e-mail: dirnusr@mail.ru

Зайцев Андрей Анатольевич – кандидат физико-математических наук, доцент, директор агропромышленного института Елецкого государственного университета им. И.А. Бунина;
e-mail: zaitsev@elsu.ru;

Кузнецов Денис Владимирович – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики и методики её преподавания Елецкого государственного университета им. И.А. Бунина;
e-mail: kuznetcovdv007@mail.ru;

Нарциссов Дмитрий Алексеевич – аспирант кафедры физики и методики её преподавания Елецкого государственного университета им. И.А. Бунина;
e-mail: nartsissovd@mail.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Alexander V. Sidorov – PhD in Physical and mathematical sciences, associate professor at the Department of Physics and Methods of Teaching, Yelets State Ivan Bunin University;
e-mail: dirnusr@mail.ru;

Andrey A. Zaitsev – PhD in Physical and mathematical sciences, associate professor, Director of the Agro-Industrial Institute of Yelets State Ivan Bunin University;
e-mail: zaitsev@elsu.ru;

Denis V. Kuznetsov – PhD in Physical and mathematical sciences, associate professor at the Department of Physics and Methods of Teaching, Yelets State Ivan Bunin University;
e-mail: kuznetcovdv007@mail.ru;

Dmitry A. Narcissov – postgraduate student at the Department of Physics and Methods of Teaching, Yelets State Ivan Bunin University;
e-mail: nartsissovd@mail.ru

ПРАВИЛЬНАЯ ССЫЛКА НА СТАТЬЮ

Сидоров А.В., Зайцев А.А., Кузнецов Д.В., Нарциссов Д.А.. Экспериментальное и численное исследование термоэлектрического эффекта в водных растворах однозарядных ионных соединений в нестационарных условиях // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Физика-математика. 2018. № 1. С. 38–46.
DOI: 10.18384/2310-7251-2018-1-38-46.

FOR CITATION

Sidorov A.V., Zaitsev A.A., Kuznetsov D.V., Narcissov D.A. Experimental and numerical investigation of the thermoelectric effect in aqueous solutions of singly charged ionic compounds under nonstationary conditions. In: *Bulletin of the Moscow Region State University. Series: Physics and Mathematics*, 2018, no. 1, pp. 38–46.
DOI: 10.18384/2310-7251-2018-1-36-46.