

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ПРОЦЕСИ В ХІМІЧНИХ ДЖЕРЕЛАХ СТРУМУ

Постановка науково-технічної задачі. Електричне коло хімічного джерела струму складається з послідовно з'єднаних провідників, що створені навантаженням, електродами та електролітом.

Під час струмоутворюючих реакцій на електродах хімічних джерел струму має місце перетворення хімічної енергії в електричну. Для з'ясування закономірностей, що відбуваються при перетворення енергії, потрібно встановити зв'язок між вхідними X_n та вихідними Y_k параметрами термодинамічних процесів, що протікають в хімічних джерелах струму, а саме встановити залежність електрорушійної сили хімічного джерела струму від температури, ентальпії та концентрації речовин в електрохімічних перетвореннях.

Аналіз літератури. При визначенні взаємозв'язку виду $Y_k=f(X_n)$ в [1–3] пропонується встановлювати цей зв'язок на підставі теоретичного аналізу термодинамічних процесів або експериментальним шляхом визначити реакцію хімічного джерела струму на зовнішнє збурення, при якому вхідні параметри змінюються відповідно до певного, заздалегідь заданого закону. Визначення цього закону залежить від мети, яку ставить дослідник, й являє собою достатньо складну самостійну задачу.

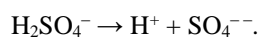
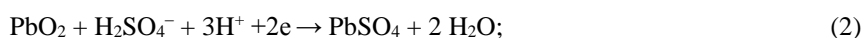
Мета дійсної статті – визначення впливу параметрів термодинамічних процесів, що відбуваються при електрохімічних перетвореннях в хімічному джерелі струму, на значення електрорушійної сили та щільності струму цього джерела.

Основний матеріал. Для протікання струму при вмиканні навантаження, тобто при вмиканні зовнішнього кола хімічного джерела струму між його електродами та електролітом повинна відбуватися заміна носіїв електричного розряду. Це має місце тоді, коли в хімічному джерелі струму протікають електричні процеси, які можуть бути представлені наступним співвідношенням

$$\sum_{i=1}^k \nu_{A_i} A_i \pm n e \sum_{j=1}^m \nu_{B_j} B_j = 0, \tag{1}$$

де A_i ; B_j – речовини, які приймають участь у реакції; ν_{A_i} ; ν_{B_j} – стехіометричні коефіцієнти реагуючих речовин; n – кількість електронів, що взаємодіють в електрохімічній реакції; $i = 1 \dots k$ – кількість речовин, що вступають в електрохімічну реакцію; $j = 1 \dots m$ – кількість речовин, що утворюються в процесі електрохімічних перетворень.

Відповідно до (1) на позитивному електроді свинцево-кислотного акумулятора протікають наступні реакції



На негативному електроді цього акумулятора процес, що відбувається, описується наступною реакцією



Протікання зазначених реакцій (2) та (3) супроводжується перетворенням хімічної енергії в електричну. Якщо в процесі протікання хімічної реакції кількість активних речовин, що накопичені на електродах, зменшується, то вільна енергія електрохімічної системи зменшується й хімічна енергія перетворюється в електричну. Якщо в електричному полі крім хімічного джерела струму (в даному випадку акумулятора) є й інше джерело постійного струму, електрорушійна сила якого більша електрорушійної сили акумулятора, то хімічна реакція протікає в протилежному напрямі й на електродах акумулятора накопичуються активні речовини (здійснюється зарядження акумулятора).

Для зсування закономірностей, що властиві процесам перетворення енергії, використаємо поняття термодинамічного потенціалу Φ . Згідно з [4] під термодинамічним потенціалом Φ , який визначається як функція стану системи, будемо використовувати наступне співвідношення

$$\Phi = U - TS + pV, \quad (4)$$

де U – внутрішня енергія електрохімічної системи; S – ентропія; T – абсолютна температура; p – тиск; V – об'єм.

Виходячи з закону збереження енергії, зміна термодинамічного потенціалу дорівнює максимальній корисній енергії хімічного джерела струму, тобто має місце наступне співвідношення

$$\Delta\Phi = n \text{ Fe } E, \quad (5)$$

де $\Delta\Phi$ – різниця між термодинамічними потенціалами продуктів електрохімічних реакцій і вихідних речовин (фактично $\Delta\Phi$ дорівнює зміні термодинамічного потенціалу); n – кількість електронів, що приймають участь у електрохімічній реакції; Fe – число Фарадея, яке дорівнює $96490 \frac{\text{Кл}}{\text{г-екв}}$; E – величина електрорушійної сили хімічного джерела струму.

Для визначення електрорушійної сили E знаходимо повний диференціал $d\Phi$ з співвідношення (4). Маємо, що

$$d\Phi = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp. \quad (6)$$

Використовуючи основне рівняння термодинаміки, яке об'єднує перший та другий закони, маємо

$$TdS = dU + pdV. \quad (7)$$

Враховуючи (7), перетворимо (6) до вигляду

$$d\Phi = -SdT + Vdp. \quad (8)$$

Для ізобарного процесу, що має місце в свинцево-кислотних акумуляторах, отримуємо, що

$$d\Phi = -SdT. \quad (9)$$

Використовуючи поняття ентальпії H , яка дорівнює

$$H = U + pV, \quad (10)$$

представимо термодинамічний потенціал Φ таким чином

$$\Phi = H - TS. \quad (11)$$

Використовуючи співвідношення (9) та (11), отримуємо

$$\Phi = H + T \frac{d\Phi}{dT}. \quad (12)$$

Враховуючи рівняння (5), отримуємо, що величина електрорушійної сили E визначається наступним диференціальним рівнянням першого порядку

$$T \frac{dE}{dT} - E = - \frac{\Delta H}{n \text{ Fe}}. \quad (13)$$

Таким чином, величина електрорушійної сили хімічного джерела струму залежить від зміни ентальпії в електрохімічній реакції та від абсолютної температури і її зміни. Для з'ясування закономірностей зміни температури в електрохімічній реакції складемо рівняння теплового балансу. При цьому будемо

виходити з наступного. Будемо вважати, що з трьох можливих механізмів переносу тепла слід враховувати лише теплопровідність, оскільки передача конвекцією й випромінюванням значно менші передачі тепла теплопровідністю. З врахуванням вказаного зауваження кількість тепла q_T , що проходить за одиницю часу dt через одиницю об'єму dV від більш нагрітої ділянки до менш нагрітої визначається таким чином

$$d^2 q_T = -\lambda \operatorname{grad} T \, dV \, dt, \quad (14)$$

де λ – коефіцієнт теплопровідності.

Вважаючи, що коефіцієнт теплопровідності λ лишається постійним в процесі переносу тепла, та використовуючи основні співвідношення, які прийняті в векторному аналізі, а саме співвідношення $q_T = \operatorname{div}(\operatorname{grad} T) = \bar{V}^2 T$, де \bar{V} – оператор набла, представимо (14) в декартовій системі координат

$$q_T = -\lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right). \quad (15)$$

Кількість тепла q_n , що йде на нагрівання одиниці об'єму в одиницю часу dt , дорівнює

$$q_n = \gamma \rho \frac{\partial T}{\partial t}, \quad (16)$$

де γ – питома теплоємність; ρ – щільність.

Вводячи поняття кількості тепла $q_{\text{вп}}$, яке супроводжує електрохімічну реакцію, отримуємо

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\gamma \rho} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \frac{q_{\text{вп}}}{\gamma \rho}. \quad (17)$$

Кількість тепла $q_{\text{вп}}$ визначимо з наступних міркувань. Будемо вважати, що нормальна складова щільності струму рівномірно розподілені по поверхні електрода, а струмовідвід здійснюється зі всієї його верхньої грані.

Окремо визначимо тепло, яке виділяється на електродах та в електроліті. Струм в кожному електроді є лінійною функцією координати y , тобто

$$I(y, t) = \frac{I(t) \cdot y}{n}, \quad (18)$$

де n – висота електрода.

З врахуванням (18) тепло, що виділяється на електродах,

$$q_{\text{ен}_1} = \frac{I^2(t) y^2}{n^2} R_{\text{елт}} V, \quad (19)$$

де V – об'єм електрода; $R_{\text{ел}}$ – активний опір електрода.

Частка тепла $q_{\text{ен}_2}$, що виділяється в електроліті, дорівнює

$$q_{\text{ен}_2} = \frac{I^2(t)}{V_{\text{елт}}} R_{\text{елт}}, \quad (20)$$

де $V_{\text{елт}}$ – об'єм електроліту; $R_{\text{елт}}$ – активний опір електроліту.

Для свинцево-кислотних акумуляторів в [1] пропонується при щільності електроліту, що дорівнює $1,26 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$, наступна експериментальна залежність

$$R_{\text{елт}} = 0,45 \left(1 + e^{-0,05T}\right) \frac{l}{bh}, \quad (21)$$

де l – відстань між електродами; b – ширина електродів.

Кількість тепла $q_{\text{ен}_3}$, яке виділяється в процесі електрохімічних перетворень, можливо визначити, враховуючи, що кількість молей M компонентів, які брали участь в реакції, дорівнює

$$M = \frac{\int_0^t I(t) dt}{nFe}. \quad (22)$$

Відповідно до (22) $q_{\text{ен}_3}$ дорівнює

$$q_{\text{ен}_3} = \frac{TdS \int_0^t I(t) dt}{nFe}. \quad (23)$$

Співвідношення (23) отримано, виходячи з припущення, що в свинцево-кислотному акумуляторі тиск під час електричної реакції не змінюється. Експериментальні дослідження свинцево-кислотних акумуляторів [2] дозволяють стверджувати, що температурне поле в них є однорідним. Це припущення спрощує розглядаємо задачу і дозволяє записати наступне рівняння теплового балансу

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \cdot \frac{1}{\rho\gamma} + \frac{1}{\rho\gamma} (q_{\text{ен}_1} + q_{\text{ен}_2} + q_{\text{ен}_3}). \quad (24)$$

Початкові та граничні умови для рівняння (24) мають такий вигляд

$$\begin{aligned} T(x, 0) &= T_{nc}(0); \\ \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{x=0} &= -\frac{\gamma\rho}{\lambda} [T_{nc}(t) - T(0, t)]; \\ \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{x=l} &= \frac{\gamma\rho}{\lambda} [T_{nc}(t) - T(l, t)], \end{aligned} \quad (25)$$

де $T_{nc}(0)$ – початкове значення температури навколишнього середовища.

Зміна ентропії в (24) для хімічної реакції $\text{PbO}_2 + \text{Pb} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ визначається таким чином

$$dS = 2S_{\text{PbSO}_4}^0 + 2S_{\text{H}_2\text{O}}^0 - S_{\text{PbO}_2}^0 - S_{\text{Pb}}^0 - 2S_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0. \quad (26)$$

Розв'язання задачі визначення абсолютної температури і її зміни ускладнюється в зв'язку з тим, що значення λ , γ та ρ не лишаються незмінними й залежать від температури T . Частіше за все, теплофізичні параметри λ , γ та ρ знаходять шляхом обробки результатів експериментів, в ході проведення яких вирішується не пряма, а зворотна задача для знайденого температурного поля.

Після визначення електрорушійної сили E можливо знайти електричні потенціали ϕ електродів і щільність струму I , використовуючи для цього наступні співвідношення

$$\begin{aligned} E &= \text{grad}\phi; \\ I &= \delta E, \end{aligned} \quad (27)$$

де δ – питома електропровідність.

Потенціали електродів можливо знайти, використовуючи для цього рівняння Нернста

$$\begin{aligned}\phi^- &= \phi_0^- + \frac{RT}{2Fe} \ln \frac{a_H^+}{a_{H_2O}^-}; \\ \phi^+ &= \phi_0^+ + \frac{RT}{2Fe} \ln \frac{a_{H_2O}^3 \cdot a_{H_2O}^-}{a_{H_2O}^2},\end{aligned}\tag{28}$$

де R – універсальна газова константа; ϕ_0^-, ϕ_0^+ – стандартні потенціали негативного та позитивного електродів, $a_H^+, a_{H_2O}^-, a_{H_2O}$ – відповідні активності потенціаловизначаючих іонів у поверхні електродів, пов’язані з відповідними концентраціями.

Висновки

1. До узагальнених параметрів, за допомогою яких можливо визначити електродні реакції і відповідні фізико-хімічні перетворення, слід віднести потенціали електродів, концентрації речовин, що реагують, щільність струму та температуру.

2. Узагальнені співвідношення, що встановлюють зв’язок між вхідними та вихідними параметрами хімічних джерел струму враховують вплив концентраційного, електричного та теплового поля на електрохімічні реакції.

3. Складний взаємозв’язок процесів переносу заряджених частинок, переносу тепла і масопереносу приводять до задачі, яку практично не можливо вирішити, особливо в випадку її представлення в розглянутій загальній постановці.

4. Для розв’язання практичних завдань, пов’язаних, наприклад, з оцінюванням стану хімічного джерела струму шляхом визначення його залишкової ємності, слід спростити узагальнені співвідношення, враховуючи при цьому лише ті чинники, що безпосередньо впливають на процеси зарядження і розрядження.

Література

1. Системы автономного электроснабжения. Учебник. Б.Ф. Самойленко, Б.Т. Кононов, Ю.А. Скворцов, Н.И. Григоров, В.Г. Михайловский. МО СССР, 1990. – 317 с.
2. Романов В.В., Хашев Ю.М. Химические источники тока. – М.: Сов. радио, 1978. – 328 с.
3. Дасоян М.А., Агур И.А. Современная теория свинцового аккумулятора.– Л.: Энергия, 1975.– 297 с.
4. Термодинамика. Энрико Ферми, Издательство Харьковского университета, 1973. – 136 с.

Bibliography (transliterated)

1. Sistemyi avtonomnogo elektrosnabzheniya. Uchebnyk. B.F. Samoilenko, B.T. Kononov, Yu.A. Skvortsov, N.I. Grigorov, V.G. Mihaylovskiy. MO SSSR, 1990. – 317 p.
2. Romanov V.V., Hashev Yu.M. Himicheskie istochniki toka. – M.: Sov. radio, 1978. – 328 p.
3. Dasoyan M.A., Agur I.A. Sovremennaya teoriya svintsovogo akkumulyatora.– L.: Energiya, 1975.– 297 p.
4. Termodinamika. Enriko Fermi, Izdatelstvo Harkovskogo universiteta, 1973. – 136 p.

УДК 541.135

Кононов Б.Т.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКАХ ТОКА

В статье предлагается рассматривать электрохимические реакции в химических источниках тока, учитывая при этом термодинамические процессы, процессы переноса тепла и заряженных частиц.

Kononov B.T.

THERMODYNAMIC PROCESSES IN CHEMICAL POWER SOURCES

The article deals with the electrochemical reaction in chemical power sources, taking into account the thermodynamic processes, heat and transport processes of charged particles.