



ОБРОБКА РЕЗУЛЬТАТІВ ФІЗИЧНИХ ЕКСПЕРИМЕНТІВ

УДК 621.355

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ

Б.Т. Кононов, С.В. Ольховиков
(Харьковский университет Воздушных Сил им. И. Кожедуба)

Изложены дифференциальные уравнения, описывающие взаимосвязи концентрационного, электрического и теплового полей химического источника тока.

концентрационное, электрическое и тепловое поля химического источника тока

Введение. Физическое поле можно представить в виде непрерывного множества взаимодействующих частиц. При этом на данную частицу поля может оказывать наибольшее влияние состояние как соседних, так и весьма удаленных частиц. Принято считать, что в первом случае матрица вход-выход составлена по принципу ближнего действия, а во втором случае эта матрица составлена по принципу дальнего действия. Собственно принцип дальнего действия не является признанием действия на расстоянии, т.е. без физической связи двух частиц. Материальная связь удаленной и данной частицы существует в физическом поле всегда. Поле может быть трехмерным или плоским, двухмерным или линейным, т.е. одномерным. Задача моделирование физических полей состоит в получении уравнения (системы уравнений), достаточно точно описывающего состояние каждой частицы поля. Физическую модель поля получают, исходя из априорной информации о законах взаимодействия частиц. Взаимодействие вне элементов поля устанавливается человеком – автором модели.

Анализ литературы. В соответствии с принятыми представлениями [1 – 3] модели могут быть точечными, линейными или пространственными.

Точечная модель, как правило, не учитывает пространственное взаимодействие и составлена, исходя из предположения о том, будто все данные собраны в одной точке пространства. Физическая модель поля

содержит информацию о размещении взаимодействующих частиц и в случае учета только одного аргумента является одномерной, а в случае учета нескольких аргументов – многомерной.

Цель настоящей статьи заключается в систематизации уравнений, описывающих физическое поле в химическом источнике тока.

Основной материал. Будем считать, что процессы, происходящие при функционировании электрических систем, происходят в условиях взаимодействия концентрационного, электрического и теплового поля. Рассмотрим основные дифференциальные уравнения, используемые при описании процессов массопереноса. Установившееся поле диффузии вещества в однородной среде описывается следующими уравнениями:

$$\text{одномерное поле } \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = 0; \quad (1)$$

$$\text{двухмерное поле } \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} = 0; \quad (2)$$

$$\text{трехмерное поле } \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} = 0. \quad (3)$$

Динамический процесс установления поля будем описывать уравнениями, подобными уравнениям (1) – (3), отличающимися от них учетом изменения концентрации c во времени, т.е. уравнениями вида:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + D_X \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = 0; \quad \frac{\partial c}{\partial t} + D_X \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + D_Y \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} = 0; \quad (4)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} + D_X \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + D_Y \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + D_Z \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} = 0,$$

где D_X, D_Y, D_Z – коэффициенты диффузии.

В случае, когда необходимо учесть скорость движения частиц V_X, V_Y, V_Z соответствующее уравнение для трехмерного поля будет иметь вид:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + D_X \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + D_Y \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + D_Z \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + V_X \frac{\partial c}{\partial x} + V_Y \frac{\partial c}{\partial y} + V_Z \frac{\partial c}{\partial z} = 0. \quad (5)$$

Для неконсервативной системы, в которой имеет место изменение свойств электролита со скоростью v , одномерное поле описывается таким уравнением:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + D_X \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + V_X \frac{\partial c}{\partial x} + v c = 0. \quad (6)$$

В случае необходимости учета конечной скорости изменения концентрации в левую часть уравнения (6) следует добавить вторую произ-

водную по времени $\frac{\partial^2 c}{\partial t^2}$, а в правой части этого уравнения учесть интенсивность изменения концентрации, представляемую в виде функции двух переменных t и x , т.е. записать уравнение (6) в виде

$$\frac{\partial^2 c}{\partial t^2} + \frac{\partial c}{\partial t} + D_X \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + V_X \frac{\partial c}{\partial x} + v c = f(t, x). \quad (7)$$

Уравнение (7) относится к классу так называемых гиперболических уравнений, выводимому только для одномерного случая. Уравнение (6), так называемое параболическое уравнение, можно получить и для трехмерного поля.

При описании электрического поля химического источника тока будем считать, что его электрическое поле существует в системе электроды – электролит. Будем в качестве исходной использовать систему уравнений Максвелла, введя понятия вектора напряженности электрического поля E , который представим в виде

$$E = -\text{grad } \varphi, \quad (8)$$

где φ – электрический потенциал.

Принимая допущение о том, что электрическое поле в электродах и электролите является потенциальным и квазистационарным, представим связь между вектором плотности тока \mathfrak{J} и вектором напряженности электрического поля E в виде

$$\mathfrak{J} = \delta E, \quad (9)$$

где δ – удельная электропроводность среды.

Из (8) и (9) следует, что

$$\text{rot } E = 0, \text{ а } \text{div } \mathfrak{J} = 0, \quad (10)$$

т.е., что

$$\text{div } (\delta \text{grad } \varphi) = 0. \quad (11)$$

В прямоугольной системе координат уравнение (11) запишем следующим образом:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\delta \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\delta \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\delta \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right) = 0. \quad (12)$$

Для случая, когда можно считать удельную электропроводность δ постоянной величиной, уравнение (12) упрощается и записывается как

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = 0. \quad (13)$$

Для определения плотности тока, вызываемого концентрационным полем, будем исходить из того, что через некоторое время после начала прохождения тока, в аккумуляторе устанавливается стационарное состо-

яние, при котором градиент концентрации во всем объеме электролита имеет одинаковое значение, т.е. $\frac{\partial c}{\partial x} = \text{const}$.

В этом случае плотность тока определим из соотношения

$$\mathfrak{I} = nFD \frac{C_0 - C_\ell}{\ell}, \quad (14)$$

где n – число валентных электронов; F – число Фарадея; D – коэффициент диффузии; C_0, C_ℓ – исходная концентрация электролита до прохождения тока и концентрация электролита, устанавливающаяся на расстоянии ℓ от поверхности электрода при прохождении тока.

С увеличением плотности тока концентрация C_ℓ у поверхности электрода уменьшается, и при достижении предельного значения плотности тока $\mathfrak{I}_{\text{пр}}$ падает практически до нуля. При этом предельная плотность тока $\mathfrak{I}_{\text{пр}}$ равна

$$\mathfrak{I}_{\text{пр}} = nFD C_0 / \ell. \quad (15)$$

Из соотношения (15) возможно установить связь между плотностью тока, предельной плотностью тока и концентрацией:

$$\mathfrak{I} = \mathfrak{I}_{\text{пр}} \left(1 - \frac{C_\ell}{C_0} \right), \quad (16)$$

а также найти зависимость между концентрацией и плотностью тока:

$$C_\ell = C_0 \left(1 - \frac{\mathfrak{I}}{\mathfrak{I}_{\text{пр}}} \right). \quad (17)$$

Соотношения (16) и (17) позволяют ввести понятие концентрационной поляризации электрического поля, под которой будем понимать изменение потенциала электрода при прохождении тока. Потенциал электродов определяется в соответствии с уравнением Нернста

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln C_\ell, \quad (18)$$

где φ_0 – стандартный потенциал электрода; R – универсальная постоянная; T – температура в градусах Кельвина.

Соотношение (18) с учетом равенства (17) преобразуем к виду

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln C_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{\mathfrak{I}}{\mathfrak{I}_{\text{пр}}} \right). \quad (19)$$

Обозначив через $\Delta\varphi$ величину поляризации электрода, установим связь между этой величиной и плотностью тока, а так же связь между $\Delta\varphi$ и концентрацией электролита:

$$\Delta\varphi = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{\mathfrak{I}}{\mathfrak{I}_{\text{пр}}} \right) = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\ell}}{C_0}. \quad (20)$$

Из (20) следует, что при плотности тока, близкой к нулю, величина концентрационной поляризации также близка к нулю и при отключении нагрузки поляризации электродов нет.

При определении поляризации с использованием соотношения (20) следует иметь в виду, что по мере роста плотности тока, поляризация возрастает. Однако величина плотности тока не может достичь значения $\mathfrak{I}_{\text{пр}}$, поскольку по мере роста плотности тока и приближения концентрации электролита к нулевому значению изменение потенциала тормозится, так как при концентрации, равной нулю, число ионов, участвующих в токообразующих процессах, также равно нулю, а значит, отбор тока прекращается.

Тепловое поле в химическом источнике тока возникает в процессе переноса тепла. Из трех возможных способов передачи тепла в химическом источнике тока следует учитывать только передачу тепла теплопроводностью. Поскольку передачей тепла конвекцией и излучением в виду их малой доли в процессе передачи тепла можно пренебречь то, с учетом принятого допущения количество тепла q_T , переданное единице объема электролита за единицу времени dt от более нагретого участка к менее нагретому, определится следующим образом:

$$q_T = -\text{div}(\lambda \text{grad } T), \quad (21)$$

где λ – коэффициент теплопроводности.

Знак минус в (21) отражает тот факт, что передача тепла идет от более нагретого объема к менее нагретому.

Полагая, что коэффициент теплопроводности в процессе передачи тепла остается постоянным и учитывая, что $\text{div}(\text{grad } T) = \nabla^2 T$, где ∇ – оператор набла, запишем (21) в декартовой системе координат

$$q_T = -\lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right). \quad (22)$$

Количество тепла q_H , идущего на нагрев единицы объема в единицу времени dt , будет равно

$$q_H = \gamma \rho \frac{\partial T}{\partial t}, \quad (23)$$

где γ – удельная теплоемкость; ρ – плотность.

Введя понятие количества тепла $q_{\text{вн}}$, оставляемого единице объема в единицу времени внутренними источниками тепла, и исходя из понятия теплового баланса, запишем уравнение температурного поля в виде

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\gamma \rho} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \frac{q_{\text{вн}}}{\gamma \rho}. \quad (24)$$

В аккумуляторе к внутренним источникам тока следует отнести тепло, выделяющееся при прохождении тока в омических сопротивлениях электрода и электролита, и тепло, которое выделяется или поглощается в процессе химической реакции, в ходе которой изменяется энтропия. При определении количества тепла, выделяющегося при прохождении тока в электродах, будем исходить из того, что нормальная составляющая вектора плотности тока равномерно распределена на поверхности электрода, а токоотвод осуществляется по всей его верхней грани. Таким образом, ток в каждом электроде является линейной функцией координаты y , т.е. справедливо, что

$$I(y, t) = \frac{I(t)y}{h}, \quad (25)$$

где h – высота электродов.

С учетом (25) выделение тепла в единице объема V за счет потерь на электродах будет равно

$$q_{\text{вн1}} = \frac{1}{V} \frac{I^2(t)y^2}{h^2} R_{\text{эл}}, \quad (26)$$

где $R_{\text{эл}}$ – сопротивление электродов.

Выделение тепла $q_{\text{вн2}}$ в единице объема за счет потерь в электролите найдем из соотношения

$$q_{\text{вн2}} = \frac{1}{V} I^2(t) R_{\text{ЭЛТ}}, \quad (27)$$

где $R_{\text{ЭЛТ}}$ – сопротивление электролита.

Для свинцово-кислотных аккумуляторов при плотности электролита, равной $1,26 \text{ г/см}^3$, для определения сопротивления электролита используют экспериментальную зависимость

$$R_{\text{ЭЛТ}} = 0,045 (1 + \ell^{-0,05T}) \frac{\ell}{Bh}, \quad (28)$$

где ℓ – расстояние между электродами; B – ширина электродов.

Количество тепла $q_{\text{вн3}}$, выделяющегося в единице объема в процессе электрохимических превращений, определим из соотношения

$$q_{\text{вн3}} = MTdS, \quad (29)$$

где M – число молей прореагировавших компонентов, равное

$$\int_0^t I(t) dt / nF; dS – \text{изменение энтропии электрохимической реакции.}$$

При принятии допущения о том, что температурное поле в химическом источнике тока является однородным, уравнение теплового поля приводится к виду

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\gamma \rho} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{\gamma \rho} \left\{ \frac{1}{V} I^2(t) \left[\frac{y^2}{h^2} R_{эл} + 0,045(1 + \ell^{-0,05T}) \frac{\ell}{Bh} \right] \right\} + \frac{TdS}{\gamma \rho V n F} \int_0^t I(t) dt. \quad (30)$$

Начальное условие для уравнения (30) будет иметь вид:

$$T(x, 0) = T_{oc}(0), \quad (31)$$

где $T_{oc}(0)$ – начальное значение температуры окружающей среды.

Граничные условия для уравнения (30) представим следующими соотношениями:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x=0} = -\frac{\gamma \rho}{\lambda} [T_{oc}(t) - T(0, t)]; \quad \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x=\ell} = \frac{\gamma \rho}{\lambda} [T_{oc}(t) - T(\ell, t)]. \quad (32)$$

Решение уравнения (30) в общем виде получить весьма трудно в связи с тем, что теплофизические параметры λ , γ , ρ являются величинами, значения которых зависят от температуры T .

Выводы.

1. К обобщенным параметрам, с помощью которых можно охарактеризовать физическое поле химического источника тока, следует отнести концентрацию электролита, потенциалы электродов, плотность тока и температуру.

2. Математические соотношения, описывающие концентрационное, электрическое и тепловое поля, учитывают сложную взаимосвязь процессов массопереноса, переноса заряженных частиц и процессов переноса тепла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Френкс Р. Математическое моделирование в химической технологии. – М.: Химия, 1971. – 87 с.
2. Досоян М.А. Химические источники тока. – М.: Энергия, 1969. – 587 с.
3. Электрическое сопротивление электродов свинцовых аккумуляторов / К.И. Бирюк, В.Г. Васильев, В.С. Янченко и др. // Электрохимическая промышленность. – 1975. – Вып. 6 (42). – С. 9-13.

Поступила 11.04.2006

Рецензент: доктор технических наук, профессор Б.Ф. Самойленко,
Харьковский университет Воздушных Сил им. И. Кожедуба.