

BIULETYN INFORMACYJNY

INSTYTUTU TECHNIKI CIEPLNEJ

POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ

WARSZAWA

TEL. 215021 w. 32 i 48

NOWOWIEJSKA 25

Nr 7/K.T.M.C. 7

listopad 1966

Mgr inż. Bogusław Abramowski
Katedra Teorii Maszyn Ciepłych

PRÓBA ZASTOSOWANIA METODY STANU UPORZĄDKOWANEGO
DO POMIARU WSPÓŁCZYNNIKA PRZEJMOWANIA CIEPŁA DLA NISKICH
ŻEBER W WARUNKACH KONWEKCYJ WYMUSZONEJ

1. Wstęp

W Katedrze Teorii Maszyn Ciepłych prowadzone są od kilku lat badania nad intensyfikacją wymiany ciepła na powierzchniach płaskich uźebrowanych poprzecznie do kierunku przepływu powietrza. Powierzchnie tego typu - o żeberkach okrągłych - zastosowano w elektrowni atomowej w Calder Hall. Celem badań jest uzyskanie jak najwięcej informacji, pozwalających określić optymalne wymiary żeber o przekroju prostokątnym. Przeszkodą w szybkiej realizacji badań jest duża pracochłonność metod stacjonarnych, wg których realizowany jest program pomiarów cieplnych. Stąd też poszukiwania autora artykułu w kierunku zastosowania innych metod umożliwiających szybszy pomiar współczynnika przejmowania ciepła.

2. Porównanie metody stacjonarnego i niestacjonarnego wyznaczania współczynnika przejmowania ciepła

Metoda stacjonarnego wyznaczania współczynnika przejmowania ciepła uwarunkowana jest stałością pola temperatur w czasie, zarówno w badanym grzejniku żebrowanym, jak również w powietrzu przepływającym przez kanał. W większości przypadków w pomiarach laboratoryjnych korzysta się z prądu elektrycznego sieci miejskiej zarówno do zasilania wentylatora, jak i grzejnika elektrycznego. Stąd też wahania napięcia w sieci w sposób zasadniczy wpływają na dokładność pomiarów, a jednocześnie wydłużają czas pomiarów. Są sposoby, które w znacznym stopniu mogą ograniczać wpływ wahań napięcia, ale nie eliminują ich zupełnie.

Metoda niestacjonarna pomiaru współczynnika przejmowania ciepła w stanie uporządkowanym jest kilka lub czasem kilkunastokrotnie szybsza. W założeniach swych opiera się na zjawisku stygnięcia lub ogrzewania ciała o określonej pojemności cieplnej. Jest więc prawie niezależna od mocy grzejnika elektrycznego. Dokładność pomiarów i powtarzalność wyników jest znacznie większa niż w metodach stacjonarnych.

Należy jednak zaznaczyć, że metoda stanu uporządkowanego jest metodą stosunkowo nową. Znalazła szerokie zastosowanie w pomiarach cieplnych, szczególnie dla takich ciał prostych jak: kula, walec, płyta płaska. W odniesieniu do ciał o kształtach znacznie odbiegających od wymienionych, a za takie należy uznać płaskie żeberka prostokątne, brak jest danych w literaturze. Braki te skłoniły autora do zajęcia się tym zagadnieniem.

3. Wyznaczanie wartości współczynnika przejmowania ciepła metodą stanu uporządkowanego

Zależność między tempem chłodzenia a średnim na powierzchni ciała współczynnikiem przejmowania ciepła określa się wg Kondratiewa [3] zależnością

$$m = \alpha \psi \frac{F}{C},$$

gdzie tempo chłodzenia m jest reakcją ciała na działanie ośrodka i może być określone przez pomiar czasu τ_1 i τ_2 , w którym zachodzi zmiana temperatury ośrodka od $\nu_1 = T_{w1} - T_0$ do temperatury $\nu_2 = T_{w2} - T_0$ i wtedy

$$m = \frac{\ln \nu_1 - \ln \nu_2}{\tau_2 - \tau_1}.$$

Wielkość ta powinna być mierzona poza okresem początkowym, w stanie określanym jako stan uporządkowany. Według Kondratiewa [3] stan uporządkowany występuje wtedy, gdy zmienność temperatury w czasie określa się zależnością wykładniczą.

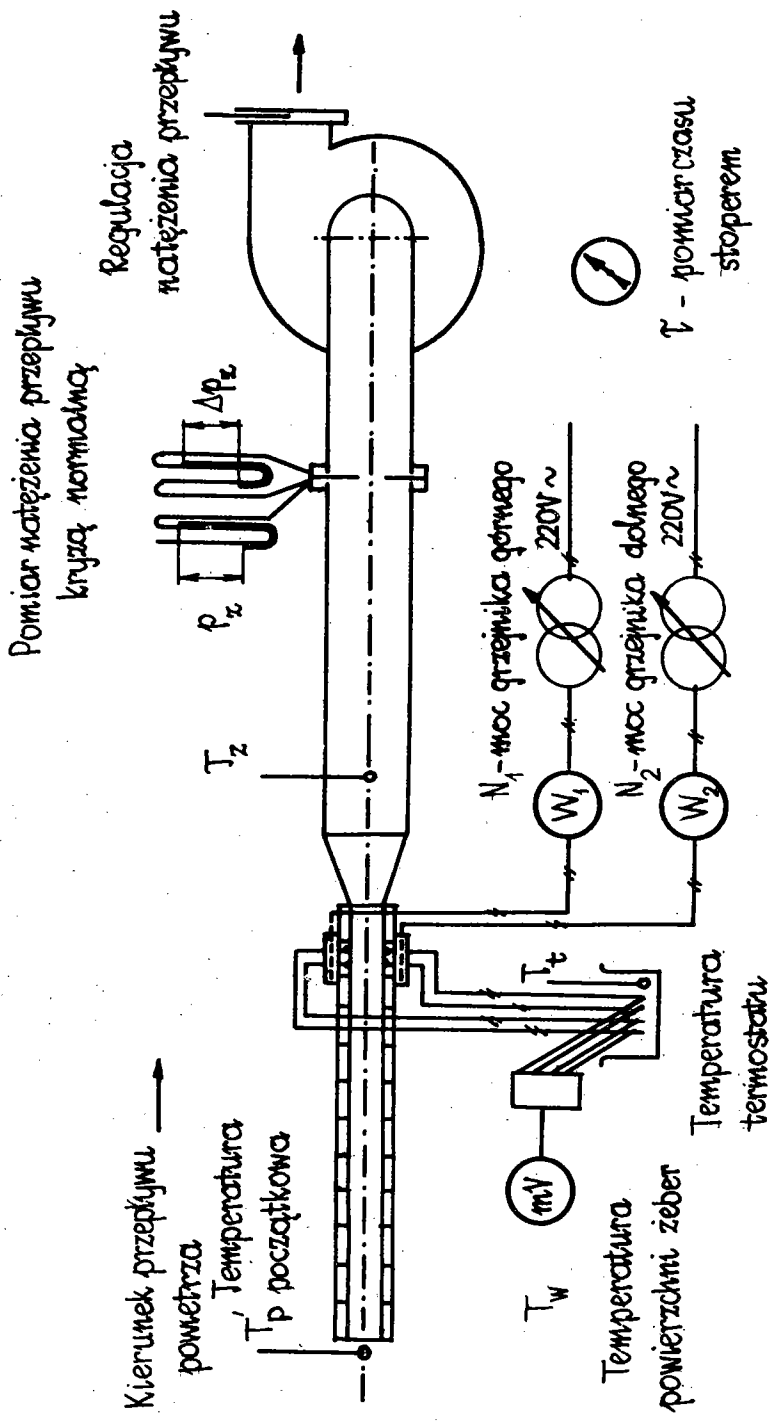
Tretiaczenko [4] pojęcie stanu uporządkowanego uściśla do okresu, w którym tempa chłodzenia we wszystkich punktach ciała mają taką samą wartość, a temperatura ciała ma we wszystkich punktach ten sam znak.

Liczba podobieństwa ψ charakteryzuje nierównomierność pola temperatury i określa stosunek średniej temperatury powierzchni ciała do średniej temperatury ciała

$$\psi = \frac{\iint_F \nu_F dF}{\iiint_V \nu dV} \frac{V}{F}.$$

Wartości liczby podobieństwa ψ zawierają się w przedziale $(0 \div 1)$. W przypadku gdy $\psi = 1$ zależność wiążąca tempo chłodzenia ze współczynnikiem przejmowania ciepła upraszcza się znacznie. Dla rozpatrywanego grzejnika żebrowanego G.P.Ż.-A wykonanego z miedzi o dużej przewodności cieplnej, przy niewielkich natężeniach strumienia ciepła, wartość ψ powinna być bliska jedności.

Celem pomiarów jest określenie zmienności liczby podobieństwa $\psi = f(\alpha)$ i stwierdzenie, czy uzyskane wyniki nie różnią się w sposób zasadniczy od charakteru krzywych uzyskanych dla ciał prostych.



Rys.2. Schemat stanowiska pomiarowego

10) objętość izolacji elektrycznej grzejnika

grzejnika

$$V_2 = 26,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3;$$

materiał płytki izolacyjnej - mika, o parametrach fizycznych

$$\rho_2 = 3000 \text{ kg/m}^3, \quad c_2 = 0,879 \text{ kJ/kg}^\circ\text{K}, \quad \lambda_2 = 0,50 \text{ W/m}^\circ\text{K}.$$

Dla uniknięcia strat cieplnych powierzchnia grzejnika na zewnątrz kanału została zaizolowana płytą z korka ekspandowanego o grubości $g = 10 \text{ mm}$. Ilość ciepła traconego przez izolację, jako pomijalnie mała, nie została uwzględniona w obliczeniach i weszła w błąd metody pomiarowej.

Usytuowanie badanych grzejników w kanale prostokątnym przedstawiono na rys.2.

5. Obliczenia

5.1. Obliczenie średniej prędkości przepływu

Kolejność obliczeń:

1) dla zmierzonego spiętrzenia na kryzie $\Delta P_z (\text{N/m}^2)$ odczytywano z wykresu $V^* = f(\Delta P_z; \rho)$ natężenie objętościowe przepływu $V^* (\text{m}^3/\text{sec})$,

2) prędkość przepływu w prostokątnym kanale pomiarowym o wysokości $H = 11 \text{ mm}$ i szerokości $l = 196 \text{ mm}$ wynosiła

$$W = \frac{V^*}{F} = \frac{V^*}{H \cdot l} \quad (\text{m/sec}).$$

5.2. Obliczenie współczynnika przejmowania ciepła w stanie stacjonarnym

Kolejność obliczeń:

1) temperatura początkowa powietrza $T'_f (^\circ\text{K})$ odczytywana na termometrze rtęciowym,

2) temperatura końcowa powietrza

$$T''_f = T'_f + \delta T = T'_f + \frac{Q}{V^* \rho c_p} \quad (^\circ\text{K}),$$

gdzie $Q(\text{W})$ - moc grzejnika cieplnego,
 $\rho(\text{kg/m}^3)$ - gęstość powietrza,
 $c_p(\text{kJ/kg}^\circ\text{K})$ - ciepło właściwe powietrza pod stałym ciśnieniem,

3) średnia temperatura powietrza

$$T_f = 0,5(T_f' + T_f'') = T_f' + 0,5 \cdot \Delta T \quad (^\circ\text{K}),$$

4) różnica temperatur

$$\Delta T = T_w - T_f \quad (^\circ\text{K}),$$

5) współczynnik przejmowania ciepła w odniesieniu do całkowitej powierzchni rozwiniętej żeber

$$\alpha = \frac{Q}{F \Delta T} \quad (\text{W/m}^2 \text{ } ^\circ\text{K}).$$

5.3. Określenie tempa chłodzenia grzejnika

Kolejność pomiarów i obliczeń:

Po ustaleniu się wskazań wszystkich mierników wyłączano grzejnik elektryczny i w odstępach 5-sekundowych mierzono galwanometrem

T_w - ($^\circ\text{K}$) - temperaturę grzejnika,

T_o - ($^\circ\text{K}$) - temperaturę przepływającego powietrza.

Tempo chłodzenia określone jest zależnością

$$m = \frac{\ln(T_{w1} - T_o) - \ln(T_{w2} - T_o)}{t_2 - t_1} = \text{tg } \beta.$$

Zmierzone wartości naniesiono na wykres w skali półlogarytmicznej.

5.4. Obliczenie liczby podobieństwa ψ

Pojemność cieplna grzejnika żebrowanego wykonanego z miedzi

$$C_1 = V_1 \rho_1 c_1 = 65,8 \cdot 10^{-6} \cdot 8930 \cdot 0,381 = 0,224 (\text{kJ}/^\circ\text{K}) = 224 (\text{J}/^\circ\text{K}),$$

pojemność cieplna osłony spirali elektrycznej wykonanej z miki

$$C_2 = V_2 \rho_2 c_2 = 28,5 \cdot 10^{-6} \cdot 3000 \cdot 0,879 = 0,0751 (\text{kJ}/^\circ\text{K}) = 75,1 (\text{J}/^\circ\text{K}),$$

pojemność całkowita.

Przedstawiona zależność odnosi się zarówno do pojedynczego ciała, jak i do układu ciał stykających się ze sobą. Z pewnymi ograniczeniami może być stosowana do ciał dwuskładnikowych o różnych własnościach cieplnych np. dla przewodnika

i izolatora. Przypadek taki opisany jest w pracy W.Gogóła [2]. Wymienione w tej pracy ograniczenia nie są dokładnie spełnione w odniesieniu do G.P.Ż.-A, gdyż pojemność cieplna miki C_2 nie jest mała w porównaniu z pojemnością cieplną miedzi C_1 .

Tego rodzaju uproszczenie ma niewątpliwie wpływ na dokładność pomiarów. Sprawa odpowiedniego doboru pojemności cieplnych poruszona jest w części końcowej artykułu w "Uwagach i wnioskach"

$$C = C_1 + C_2 = 224 + 75,1 = 299,1 \text{ J/}^\circ\text{K},$$

liczba podobieństwa

$$\begin{aligned} \psi &= \frac{C}{F} \frac{m}{\alpha} = \frac{299,1(\text{J/}^\circ\text{K})}{25,9 \cdot 10^{-3}(\text{m}^2)} \frac{m(1/\text{sec})}{\alpha(\text{J}/\text{sec m}^2 \text{ }^\circ\text{K})} = \\ &= 1,153 \cdot 10^4 (\text{J}/\text{m}^2 \text{ }^\circ\text{K}) \frac{m(1/\text{sec})}{\alpha(\text{J}/\text{sec m}^2 \text{ }^\circ\text{K})}. \end{aligned}$$

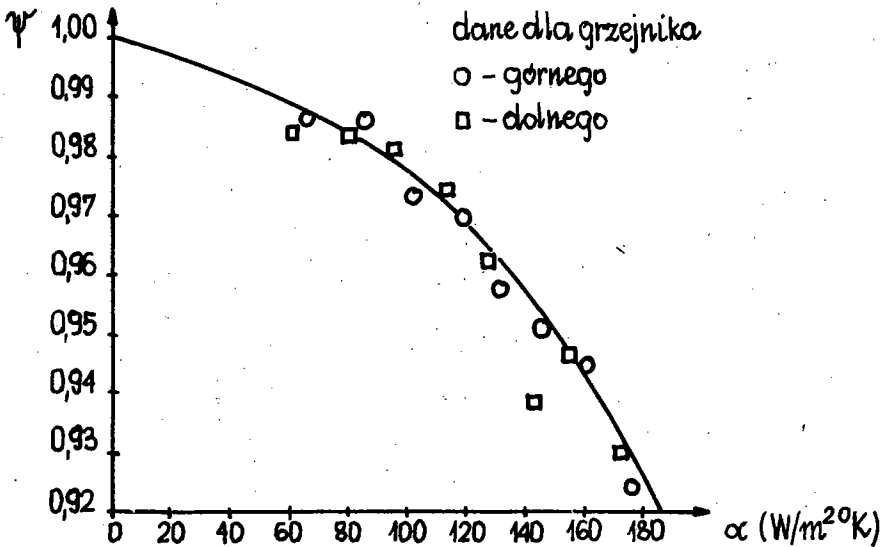
Wyniki obliczeń przedstawiono w tabelicy 1.

Tablica 1

Zależność liczby podobieństwa $\psi = f(m, \alpha)$
dla grzejnika płaskiego żebrowanego G.P.Ż.-A-H11- górnego (1)
i dolnego (2)

Lp.	w	α_1	$m_1 \cdot 10^2$	$(m_1/\alpha_1) 10^4$	ψ_1	α_2	$m_2 \cdot 10^2$	$(m_2/\alpha_2) 10^4$	ψ_2
	m/sec	W/m ² °K	1/sec	m ² °K/J	-	W/m ² °K	1/sec	m ² °K/J	-
1	60,3	173	1,387	0,800	0,923	172	1,387	0,806	0,930
2	52,6	158	1,292	0,818	0,944	157	1,290	0,820	0,946
3	47,4	144	1,186	0,824	0,950	141	1,147	0,813	0,938
4	40,6	130	1,080	0,830	0,957	126	1,050	0,834	0,962
5	34,1	118	0,992	0,840	0,969	112	0,946	0,844	0,974
6	28,0	100,2	0,857	0,843	0,973	95,5	0,812	0,850	0,981
7	22,0	84,8	0,725	0,855	0,986	80,2	0,685	0,853	0,984
8	15,7	66,6	0,572	0,858	0,986	61,1	0,531	0,853	0,984

Na podstawie wyników naniesiono na rys.3 wykres zależności $\psi = f(\alpha)$



Rys.3. Zależność liczby podobieństwa ψ od współczynnika przejmowania ciepła α dla grzejnika żebrowanego

6. Uwagi i wnioski

Uzyskane wyniki pomiaru liczby podobieństwa $\psi = f(m, \alpha)$ potwierdziły przewidywania, że wartość jej powinna być bliska jedności. Przedstawione wyniki na wykresie (rys.3) sugerują, że charakter krzywej ma przebieg prawidłowy. Stwierdzenie tej prawidłowości ma znaczenie zasadnicze, gdyż metoda stanu uporządkowanego odnosi się głównie do ciał prostych i zwartych, a w stosunku do ciał o kształtach złożonych zalecana jest duża ostrożność.

Ze względu na wstępny charakter eksperymentu nie przeprowadzono dyskusji błędów.

W zasadzie grzejnik płaski żebrowany G.P.Ż.-A-H11 w przedstawionej na rysunku postaci był przewidziany do pomiarów stacjonarnych. W przypadku kontynuowania pomiarów współczynnika przejmowania ciepła α metodą stanu uporządkowanego należałoby wprowadzić następujące zmiany:

a) pogrubić podstawę żeberek tak, aby pojemność cieplna miedzi wzrosła około 3-krotnie,

b) zmniejszyć pojemność cieplną miki osłaniającej spirale elektryczną tak, aby była zanedbywalnie mała w stosunku do pojemności cieplnej miedzi,

c) zwiększyć ilość punktów pomiaru temperatury w różnych punktach grzejnika - na wierzchołku żebra, wewnątrz żebra, u podstawy żebra, jak również w płytce,

d) zmienić sposób mocowania termoelementów z zaciskowego na lutowany.

Wprowadzenie zmian ma wpływ na zwiększenie dokładności pomiarów.

Bibliografia

- [1] Gogół W.: Uogólniona metoda wyznaczania własności ciał stałych na podstawie teorii stanu uporządkowanego. Arch. Bud. Maszyn PAN. Warszawa 1961, z.2.
- [2] Gogół W.: Teoria stanu uporządkowanego i możliwości jej zastosowania. Mechanika Teoretyczna i Stosowana. PWN Warszawa 1966, z.1.
- [3] Kondratiew G.M.: Regularnyj tieplowoj režim. G.I.T.T.L. Moskwa 1954.
- [4] Tretiaczenko G.N.: Krawczuk L.W.: O regularnom tieplowom režimie tieł słożnoj formy, Inż.-Fiz.Žurn. I.A.N.B.S.S.R. Mińsk, 1961, z.8.

Mgr inż. Piotr Gajewski, dr inż. Tomasz Wartanowicz
Katedra Teorii Maszyn Ciepłych

ANALIZA TERMODYNAMICZNA STANU STACJONARNEGO
PRZETWORNIKA TERMEOELEKTROCHEMICZNEGO ZE STAŁYM ELEKTROLITEM

Praca niniejsza omawia przykład zastosowania kryształu jonowego AgJ do przetworników termoelektrochemicznych. Jako jeden z problemów występujących w przetworniku rozważono, w oparciu o termodynamikę procesów nieodwracalnych, zmiany przewodności cieplnej elektrolitu w warunkach przepływu prądu elektrycznego przez elektrolit.

W y k a z o z n a c z e ń :

- A - powinowactwo chemiczne reakcji
A_c - całkowite powinowactwo chemiczne reakcji elektrodowych
C_i - koncentracja składnika i
D_i - współczynnik dyfuzji dla składnika i
 $D_{ci} = \frac{D_i C_i}{T}$
F = 96500 Cmol⁻¹ = 23055 cal mol⁻¹V⁻¹ - stała Faradaya
F_k - siła uogólniona działająca na składnik k
J_k - przepływ składnika k
L_{ik} - współczynnik fenomenologiczny
Q_i^{*} - ciepło przenoszenia składnika i
R - stała gazowa
S - entropia
T - temperatura bezwzględna
z - wartościowość
α - współczynnik Seebecka
δ - poprawka dla przewodności cieplnej w warunkach przepływu prądu elektrycznego przez ogniwo
κ - przewodność cieplna stałego elektrolitu
μ_k - potencjał chemiczny składnika k

- ν - współczynnik stechiometryczny reakcji
- ρ - oporność elektryczna stałego elektrolitu
- σ - produkcja źródła entropii
- σ_0 - przewodność elektryczna stałego elektrolitu
- φ - potencjał elektrostatyczny.

1. Wstęp

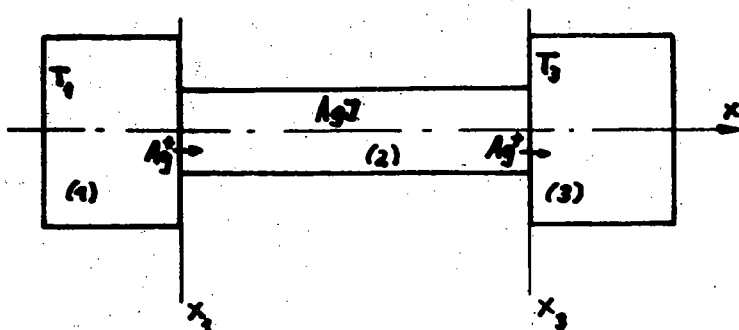
Przetwornik termoelektrochemiczny ze stałym elektrolitem jest jednym z przykładów możliwości bezpośredniej zamiany energii cieplnej w elektryczną. Pewne wady, a więc niewielki współczynnik Seebecka, zależność współczynnika dobroci od temperatury i trudna technologia wytwarzania półprzewodników dotychczas stosowanych w przetwornikach termoelektrycznych skłoniły do poszukiwań innego rodzaju materiałów. Przeprowadzone badania [1, 2, 3, 4] wskazują na możliwości zastosowania w przetwornikach stopionych soli [1, 2, 3] lub kryształów jonowych [4] jako elektrolitów.

Wśród problemów występujących w przetwornikach termoelektrochemicznych istnieje problem związany z analizą energetyczną przetwornika, a mianowicie zmiana przewodności cieplnej elektrolitu podczas przepływu prądu przez elektrolit. Niniejsza praca omawia właśnie ten problem. Zagadnienie zmian przewodności cieplnej elektrolitu w przetworniku termoelektrochemicznym było już rozpatrywane dla przypadku soli stopionych w pracy [1]. W podobny sposób można to zagadnienie rozpatrzeć dla elektrolitu, którym jest kryształ jonowy.

2. Zasada działania termoelektrochemicznego ogniwa

Rozpatrywany jest schemat działania ogniwa termoelektrochemicznego, którego ogólny schemat przedstawiony jest na rys.1. Między dwoma termostatami (1) i (3), będącymi jednocześnie elektrodami o temperaturach T_1 i T_3 ($T_1 > T_3$) umieszczony jest kryształ jonowy (2) przy czym zakłada się, że cały ten układ jest odizolowany cieplnie od otoczenia.

Rozpatrywany będzie teraz przypadek, w którym elektrolitem jest kryształ jonowy jodku srebra AgJ a elektrody wykonane są ze srebra. Reakcje elektrodowe zachodzące na granicy fazowej między elektrodami (Ag) i elektrolitem (AgJ) są traktowane jako zachodzące w samych termostatach.

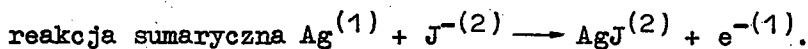
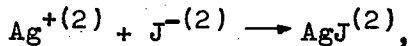
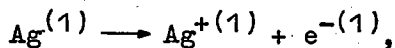


Rys.1. Schemat ideowy termooigniwa

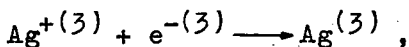
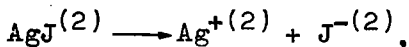
W termostacie (1) - będącym katodą zachodzi reakcja, której wynikiem jest przechodzenie jonu srebra Ag^+ z (1) do (2)



Rozbijając tę reakcję na dwie zachodzące w (1) i (2) otrzymuje się



W termostacie (3) będącym anodą zachodzi reakcja odwrotna przechodzenia jonu Ag^+ z (2) do (3)



Szybkość reakcji chemicznych w podsystemach (1), (2) i (3) jest bardzo duża w porównaniu z procesem przechodzenia jonu, można zatem przyjąć, że w (1), (2) i (3) panuje równowaga chemiczna. Wskutek tego muszą być spełnione ogólne równania

$$\begin{aligned} A^{(1)} &= \sum_{k=1}^n \mu_k^{(1)} \nu_k^{(1)} = 0, \\ A^{(2)} &= \sum_{k=1}^n \mu_k^{(2)} \nu_k^{(2)} = 0, \\ A^{(3)} &= \sum_{k=1}^n \mu_k^{(3)} \nu_k^{(3)} = 0, \end{aligned} \quad (1)$$

gdzie A - powinowactwo chemiczne reakcji,
 μ - potencjał chemiczny,
 ν - współczynnik stechiometryczny reakcji.

Z układu równań (1) łatwo można wyznaczyć potencjały chemiczne jonu w podsystemach (1), (2) i (3)

$$\begin{aligned} \mu_{Ag^+}^{(1)} &= \mu_{Ag}^{(1)} - \mu_e^{(1)}, \\ \mu_{Ag^+}^{(2)} &= \mu_{AgJ}^{(2)} - \mu_{J^-}^{(2)}, \\ \mu_{Ag^+}^{(3)} &= \mu_{Ag}^{(3)} - \mu_e^{(3)}. \end{aligned} \quad (2)$$

Powinowactwa reakcji elektrodowych zatem odpowiednio wynoszą

$$\begin{aligned} A_k &= \mu_{Ag^+}^{(1)} - \mu_{Ag^+}^{(2)} \quad (\text{katoda}), \\ A_a &= \mu_{Ag^+}^{(2)} - \mu_{Ag^+}^{(3)} \quad (\text{anoda}). \end{aligned} \quad (3)$$

Jeżeli między podsystemami istnieje pewna różnica potencjałów elektrostatycznych $\Delta\psi_r$ to całkowite powinowactwo chemiczne dla reakcji elektrodowych wynosi

$$A_c = A + z \Delta\psi_r,$$

gdzie z - jest wartościowością jonu przechodzącego z jednego podsystemu do drugiego.

Rozpatrywany w dalszym ciągu schemat działania termoogniwa, przedstawia się następująco. Otóż na skutek wytworzenia różnicy temperatur $\Delta T = T_1 - T_3$ i dzięki występowaniu w kryształach jodku srebra defektów Frenkla możliwa jest dyfuzja jonów międzywęzłowych srebra, której towarzyszy dyfuzja luk po jonach Ag^+ . Decydującą rolę w tym mechanizmie przewodnictwa odgrywają jony międzywęzłowe srebra ze względu na ich znacznie większą ruchliwość w stosunku do luk. W związku z możliwością dyfuzji jonów srebra, w ogniwie następuje przepływ jonów Ag^+ od elektrody gorącej (katoda) do zimnej (anoda) połączony z ubytkiem materiału katody i jednoczesnym osadzeniem się srebra na anodzie.

3. Analiza przewodzenia ciepła w stanie stacjonarnym termoogniwa

Rozważono teraz produkcję entropii \mathcal{G} w układzie termoogniwa, w oparciu o termodynamikę procesów nieodwracalnych. Zgodnie z założeniami de Groota ogólny wzór na produkcję entropii uwzględniający niezależne reakcje elektrodowe a pomijający wpływ lepkości ośrodka ma postać

$$T\mathcal{G} = -\frac{1}{T} J_{qz} \text{grad } T - \sum_k J_k \left\{ (\text{grad } \mu_k)_T - F_k \right\} + J_{chk} \frac{A_{ck}}{T_1} + J_{cha} \frac{A_{ca}}{T_3},$$

gdzie $J_{qz} = J_q - \sum_k h_k J_k$ - jest zredukowanym strumieniem ciepła,

h_k - parcjalna entalpia właściwa składnika k ,

J_q - całkowity strumień energii,

$(\text{grad } -\mu_k)_T$ - oznacza gradient przy $T = \text{const}$.

Rozważono teraz układ dwuskładnikowy: jon międzywęzłowy - luka, w którym pierwszy składnik jest jednowartościowy dodatni a luka po jonie srebra jest traktowana jako jednowartościowy ładunek ujemny.

Pisząc równanie fenomenologiczne, w którym w dalszym ciągu indeksami "1" oznaczać będziemy wielkości odnoszące się

do jonów międzywęzłowych i odpowiednio indeksami "2" do luk otrzymuje się

$$\begin{aligned} J_{qz} &= -L_{qq} \frac{\text{grad } T}{T} + L_{q1} [F_1 - (\text{grad } \mu_1)_T] + L_{q2} [F_2 - (\text{grad } \mu_2)_T], \\ J_1 &= -L_{1q} \frac{\text{grad } T}{T} + L_{11} [F_1 - (\text{grad } \mu_1)_T] + L_{12} [F_2 - (\text{grad } \mu_2)_T], \\ J_2 &= -L_{2q} \frac{\text{grad } T}{T} + L_{21} [F_1 - (\text{grad } \mu_1)_T] + L_{22} [F_2 - (\text{grad } \mu_2)_T]. \end{aligned} \quad (4)$$

Ponieważ w termostacie (1) i (3) zachodzą te same reakcje różniące się tylko kierunkiem, współczynniki chemiczne reakcji są sobie równe

$$\begin{aligned} J_{ch k} &= L_{ch} \frac{A_{ck}}{T_1}, \\ J_{ch a} &= L_{ch} \frac{A_{ca}}{T_3}. \end{aligned} \quad (5)$$

Ponieważ dla potencjału chemicznego słuszne jest wyrażenie

$$\mu_k = \mu_k^0 + RT \ln \frac{C_k}{C_0},$$

gdzie C_k, C_0 - koncentracje w danym punkcie, w danej chwili i w stanie odniesienia. W każdym przekroju poprzecznym, do którego odnosi się przepływy J można przyjąć, że spełniony jest warunek elektroobojętności, tzn.

$$C_1 = C_2 = C,$$

zatem

$$(\text{grad } \mu_k)_T = \frac{RT}{C} \text{grad } C.$$

Siły uogólnione w rozważanym przypadku można napisać odnosząc wszystko do przepływu jednego mola ładunku w postaci

$$F_k = -z_k F \text{grad } \psi,$$

gdzie F - stała Faradaya,

ψ - potencjał elektrostatyczny.

Uwzględniając jeszcze, że $z_1 = -z_2 = 1$ otrzymuje się

$$\begin{aligned} J_{qz} &= -L_{qq} \frac{\text{grad } T}{T} - \frac{RT}{C} (L_{q1} + L_{q2}) \text{grad } C - (L_{q1} - L_{q2}) F \text{ grad } \varphi, \\ J_1 &= -L_{q1} \frac{\text{grad } T}{T} - \frac{RT}{C} (L_{11} + L_{12}) \text{grad } C - (L_{11} - L_{12}) F \text{ grad } \varphi, \quad (6) \\ J_2 &= -L_{q2} \frac{\text{grad } T}{T} - \frac{RT}{C} (L_{12} + L_{22}) \text{grad } C - (L_{12} - L_{22}) F \text{ grad } \varphi, \end{aligned}$$

$$J_{\text{ch } k} = L_{\text{ch}} \frac{A_{ck}}{T_1},$$

$$J_{\text{ch } a} = L_{\text{ch}} \frac{A_{ca}}{T_3}.$$

Zgodnie z prawem Fouriera

$$J_{qz} = -\kappa \text{ grad } T$$

i prawem Ficka

$$J = -D \text{ grad } C,$$

$$\kappa = \frac{L_{qq}}{T} \quad \text{lub} \quad L_{qq} = \kappa T,$$

$$D_1 = \frac{RT}{C} (L_{11} + L_{12}), \quad (7)$$

$$D_2 = \frac{RT}{C} (L_{12} + L_{22}).$$

Zgodnie z definicją ciepła przenoszenia Q^*

$$L_{q1} = L_{11} Q_1^* + L_{12} Q_2^*, \quad (8)$$

$$L_{q2} = L_{21} Q_1^* + L_{22} Q_2^*.$$

Uwzględniając wzory (7), (8) i odnosząc równania fenomenologiczne do dwóch przekrojów początkowego x_1 i końcowego x_3 , czyli całkując w granicach od x_3 do x_1 otrzymuje się

$$\begin{aligned}
 & \cdot \delta \nabla (z z_{\tau} - z_{\tau} z_{\tau})_x - x p \frac{x \rho}{\partial \rho} (z z_{\tau} + z_{\tau} z_{\tau}) \frac{\partial}{\partial x} \int_x^{\epsilon x} - \frac{\xi_{\tau}}{L_{\tau}} \text{ni} (z_{\tau} z z_{\tau} + l_{\tau} z_{\tau} z_{\tau}) - = z_{\tau} \\
 (6) \quad & \cdot \delta \nabla (z_{\tau} z_{\tau} - l_{\tau} z_{\tau})_x - x p \frac{x \rho}{\partial \rho} (z_{\tau} z_{\tau} + l_{\tau} z_{\tau}) \frac{\partial}{\partial x} \int_x^{\epsilon x} - \frac{\xi_{\tau}}{L_{\tau}} \text{ni} (z_{\tau} z_{\tau} + l_{\tau} z_{\tau} z_{\tau}) - = l_{\tau} \\
 & \cdot \delta \nabla [(z_{\tau} z_{\tau} z z_{\tau}) z_{\tau} - (z_{\tau} z_{\tau} - l_{\tau} z_{\tau}) l_{\tau}]_x - x p \frac{x \rho}{\partial \rho} [(z z_{\tau} + z_{\tau} z_{\tau}) z_{\tau} + (z_{\tau} z_{\tau} + l_{\tau} z_{\tau}) l_{\tau}] \frac{\partial}{\partial x} \int_x^{\epsilon x} - x p \kappa \int_x^{\epsilon x} - = z_{\tau} l_{\tau}
 \end{aligned}$$

Oznaczając $\bar{H} = \frac{1}{\Delta T} \int_3^T \kappa dT$ i ponieważ $C = C [T(x)]$, w dalszym ciągu można napisać

$$\begin{aligned}
 J'_{qz} &= -\bar{H} \Delta T \cdot R \left[\varrho_1^* (L_{11} + L_{21}) + \varrho_2^* (L_{12} + L_{22}) \right] \int_3^T \frac{T}{C} \frac{\partial C}{\partial T} dT - F \left[\varrho_1^* (L_{11} - L_{12}) - \varrho_2^* (L_{22} - L_{12}) \right] \Delta \psi, \\
 J'_1 &= - (L_{11} \varrho_1^* + L_{12} \varrho_2^*) \ln \frac{T_1}{T_3} - R(L_{11} + L_{12}) \int_3^T \frac{T}{C} \frac{\partial C}{\partial T} dT - F(L_{11} - L_{12}) \Delta \psi, \quad (9a) \\
 J'_2 &= - (L_{21} \varrho_1^* + L_{22} \varrho_2^*) \ln \frac{T_1}{T_3} - R(L_{12} + L_{22}) \int_3^T \frac{T}{C} \frac{\partial C}{\partial T} dT - F(L_{12} - L_{22}) \Delta \psi.
 \end{aligned}$$

Współczynniki fenomenologiczne z ostatnich równań można wyznaczyć posługując się relacją Onsagera, wzorami (7), wyrażeniem na całkowity prąd przepływający przez ogniwo w postaci

$$I = F(J'_1 - J'_2) = - \sigma_0 \Delta \psi \quad (10)$$

oraz założeniem, że w stanie stacjonarnym spełnione jest prawo Faradaya, czyli

$$J_{ch k} = J_{ch a} = J'_1.$$

Oznaczając we wzorach (7) $\frac{DC}{T} = D_c$, która to wielkość ze względu na stałość współczynników fenomenologicznych powinna też być stała, otrzymuje się

$$\frac{\psi \Delta \sigma_0}{\bar{H}} - \psi \Delta (s_0 a + r_0 a) \frac{\bar{H}}{R} + T_3 \frac{\partial \theta}{\partial T} \frac{T}{\sigma} \left((s_0 a - r_0 a) + [s_0 a s_{\theta}^* + r_0 a r_{\theta}^*] \frac{r_{\theta}^T}{\xi^T} \text{ni} \frac{r}{\bar{H}} \right) = H = s_{\theta} a$$

$$\left[\psi \Delta T S + \frac{1}{\xi^T} \text{ni} (s_{\theta}^* + r_{\theta}^*) \right] S$$

$$L_{11} = \frac{D_{c1}}{R} - H,$$

$$L_{22} = \frac{D_{c2}}{R} - H,$$

$$L_{ch} = \frac{T_1}{A_{ck}} \cdot J'_1.$$

Różnice potencjałów $\Delta\psi_r$ występujących w wyrażeniu na całkowite powinowactwo chemiczne można wyznaczyć przy założeniu

$$J_{chk} = J_{cha}$$

z następujących równań

$$\Delta\psi_{rk} + \Delta\psi_{ra} = \Delta\psi_r,$$

$$\frac{\Delta\psi_k + \Delta\psi_{rk}}{T_1} = \frac{\Delta\psi_a + \Delta\psi_{ra}}{T_3},$$

gdzie $\Delta\psi_r = \frac{-\Delta S \Delta T}{F}$ - jest różnicą potencjałów reakcji elektrodowych, przy czym ΔS jest zmianą entropii reakcji elektrodowej podczas przepływu ładunku jednego Faraday'a przez ogniwo. Aby znaleźć ostateczne wyrażenie na przewodność cieplną w ogniwie oznaczono

$$\Lambda = \left(\frac{T}{C} \frac{\partial c}{\partial T} \right) = \frac{1}{\Delta T} \int_{T_3}^{T_1} \frac{T}{C} \frac{\partial c}{\partial T} dT.$$

Otrzymuje się wtedy

$$J'_{qz} = -\bar{\kappa} \Delta T + [q_1^* D_{c1} + D_{c2}] \Lambda \Delta T - F \left[q_1^* \left(\frac{D_{c1}}{R} - 2H \right) - q_2^* \left(\frac{D_{c2}}{R} - 2H \right) \right] \Delta\psi, \quad (11)$$

$$J'_{qz} = -\bar{\kappa} \Delta T + [q_1^* D_{c1} + q_2^* D_{c2}] \Lambda \Delta T - \frac{\alpha F}{R} [q_1^* D_{c1} - q_2^* D_{c2} - 2HR(q_1^* - q_2^*)] \Delta T, \quad (12)$$

i jeżeli wprowadzony będzie współczynnik Seebecka $\alpha = \frac{\Delta\psi}{\Delta T}$, to

czyli można napisać, że

$$\tilde{J}'_q = \kappa_o \cdot \Delta T,$$

gdzie $\kappa_o = \bar{\kappa} (1 + \delta)$.

Natomiast poprawka δ dana jest wzorem

$$\delta = [q_1^* D_{c1} + q_2^* D_{c2}] \frac{\lambda}{\bar{\kappa}} - \frac{F\alpha}{R\bar{\kappa}} [q_1^* D_{c1} - q_2^* D_{c2} - 2HR(q_1^* - q_2^*)]. \quad (13)$$

Korzystając ze wzoru (13) oszacowano wielkość δ przyjmując następujące założenia

$$T_1 = 723 \text{ } ^\circ\text{K}; \quad T_3 = 423 \text{ } ^\circ\text{K}; \quad T = \bar{T} = \frac{T_1 + T_3}{2} = 573 \text{ } ^\circ\text{K};$$

$$\rho = \frac{1}{\sigma_0} = 0,4 \text{ } \Omega \text{ cm} \quad (\text{dane z pracy [4] });$$

$$\alpha = -0,56 \frac{\text{mV}}{\text{grad}} \quad (\text{wielkość teoretyczna obliczona na podstawie danych z pracy [6] });$$

$$\bar{\kappa} = 0,004 \frac{\text{W}}{\text{cm grad}} \quad (\text{dane z pracy [4] }).$$

Energie aktywacji potrzebne do obliczenia stałych dyfuzji jonów międzywęzłowych i luk wyznaczono drogą eksperymentalną, a dane szacunkowe dotyczące ciepła przenoszenia wzięto z pracy [5].

Przy tych założeniach otrzymano

$$\delta = +0,092.$$

4. Wnioski

Wielkość poprawki δ dla przewodności cieplnej w warunkach przepływu prądu elektrycznego przez elektrolit w przetworniku termoelektrochemicznym obliczono na podstawie danych z różnych źródeł, przy czym część danych jest wyliczona w sposób teoretyczny a część znaleziono doświadczalnie. Ze względu na taką niejednorodność danych, wartość obliczonej poprawki należy traktować jedynie jako jej przybliżone oszacowanie, mimo to należy się spodziewać kilkuprocentowych zmian przewodności cieplnej w warunkach przepływu prądu elektrycznego, co przy dokładniejszych obliczeniach powinno być brane pod uwagę.

Bibliografia

- [1] Wartanowicz T.: Analysis of performance of a molten salt thermogenerator. Archiwum Budowy Maszyn, Warszawa 1965, nr 2, str. 179.
- [2] Wartanowicz T.: The theoretical analysis of a molten salt thermocell as a thermoelectric generator. Advanced Energy Conversion, (International Journal) 1964, nr 3, str. 149.
- [3] Sundheim B.R. i Rosenstreich Y.: Molten salt thermocell. J.Phys.Chem. U.S.A. 1959, nr 3, str. 419.
- [4] Weininger J.L.: Thermogalvanic cells with silver iodide as a solid electrolite. J.Electrochem. Soc., U.S.A. 1964, nr 7.
- [5] Cadoff T.B. i Miller E.: Thermoelectric materials and devices. Reinhold Publ.Corp., Nowy York 1960.
- [6] Pitzer K.S.: Thermodynamics of thermocells with fused or solid electrolytes. J.Phys.Chem., U.S.A. 1961, nr 1, str. 147.
- [7] Gajewski P.: Analiza pracy termoelektrochemicznego przetwornika energii ze stałym elektrolitem. Warszawa 1966. Praca magisterska.
- [8] Zito R.Jr.: Thermogalvanic energy conversion. A.J.A.A. Journal, U.S.A. 1963, nr 9, str. 2133.