КОЭФФИЦИЕНТ ЗЕЕБЕКА СМЕСИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ-ЙОДИДА КАЛИЯ

А.В. Сидоров, *канд. физ.-мат. наук, доцент*
Д.В. Кузнецов, *канд. физ.-мат. наук, доцент*
А.А. Зайцев, *канд. физ.-мат. наук, доцент*
Елецкий государственный университет им. И.А. Бунина
(Россия, г. Елец)

DOI: 10.24411/2500-1000-2020-11378

Аннотация. *В работе проводится экспериментальное исследование термоэлектрической ЭДС водной смеси электролитов гидроксида натрия и йодида калия. Проведено серийное измерение указанной величины для фиксированной концентрации гидроксида натрия и различных концентраций йодида калия. Полученные результаты свидетельствуют о том, что определяющий вклад в величину термоЭДС исследуемой смеси вносит электролит, имеющий большее значение коэффициента Зеебека.*

Ключевые слова: *явление Зеебека, термоэлектричество, растворы электролитов, теплота переноса.*

Возникновение термоэлектрической ЭДС в растворах водных электролитов было открыто достаточно давно. Микроскопический механизм возникновения разности электрических потенциалов в растворе электролита, находящегося в неоднородном температурном поле, может быть объяснен в рамках термодинамики необратимых процессов.

Ключевую роль в данном явлении играет термодиффузия. Под действием градиента температуры в жидкой смеси электролита возникают потоки заряженных частиц, катионов и анионов, направленные против градиента температуры. Вследствие неравноценности данных потоков внутри электролита практически сразу же возникает электрическое поле при создании градиента температуры. В дальнейшем в электролите формируется градиент концентрации, который приводит к дополнительному вкладу в величину термоэлектрической разности потенциалов. Применение законов термодинамики необратимых процессов к данному явлению позволяет получить выражение для итоговой величины термоэлектрической разности потенциалов [1].

$$Fgrad(\varphi)=\sum_{k=2}^{N}\tau_k\left[-\left(grad\mu_k\right)_{T,P}-\frac{Q_k}{T}gradT\right], \quad (1)$$

справедливое в случае электрически разомкнутой цепи (отсутствия электрического тока). В данном выражении F – постоянная Фарадея, φ – электрический потенциал, N – количество заряженных частиц в системе, τ_k – приведенное число переноса частиц вида k, μ_k – их электрохимический потенциал, T, P – температура и давление соответственно, Q_k – величины, называемые теплотой переноса k-х ионов. Особенно простое выражение для градиента термоэлектрической разности потенциалов получается в случае единственного электролита, распадающегося на два вида противоположно заряженных частиц

$$grad(\varphi)=\frac{1}{F\left(z_+^2a_++z_-^2a_-\right)}\left[z_+a_+\left(-RTgrad\left(ln\left(x_+\right)\right)-\frac{Q_+}{T}grad(T)\right)\right]+$$

$$+\left[z_- a_-\left(-RTgrad\left(ln\left(x_-\right)\right)-\frac{Q_-}{T}grad\left(T\right)\right)\right]. \quad (2)$$

Здесь градиенты электрохимического потенциала заменены на градиенты молярности x ионов, R – универсальная газовая постоянная, феноменологические коэффициенты $a_\pm$ - выражаются через объемные концентрации и подвижности ионов u

$$a_+ = \frac{c_+ u_+}{F z_+}, \qquad a_- = \frac{c_- u_-}{F z_-}. \quad (3)$$

Первые слагаемые в квадратных скобках обусловлены формирующимися в электролите, на который наложена температурная неоднородность, градиентами концентрации заряженных частиц, вторые слагаемые пропорциональны градиентам температуры. Вследствие того что коэффициенты диффузии в водных растворах электролитов на несколько порядков ниже коэффициентов теплопроводности [1], стационарное неоднородное распределение концентраций в электролите формируется значительно позже формирования стационарного распределения температуры. Поэтому для так называемого начального состояния, справедливого для начальных моментов времени первыми слагаемыми в формулах (1), (2) можно пренебречь. Тогда коэффициент термоэлектрической ЭДС $\alpha = \frac{\Delta\varphi}{\Delta T}$ для простого бинарного электролита

$$\alpha = \frac{1}{F\left(z_+^2 a_+ + z_-^2 a_-\right)}\left(-z_+ a_+ \frac{Q_+}{T} - z_- a_- \frac{Q_-}{T}\right). \quad (4)$$

Как видно из последнего выражения знак и величина коэффициента Зеебека такого электролита определяется соотношением между теплотой переноса Q и подвижностью u анионов и катионов.

Ранее были проведены многочисленные исследования явления Зеебека в таких простых системах [2]. Данные эксперименты совместно с экспериментами по измерению коэффициента термодиффузии в частности позволили определить величины теплоты переноса различных ионов. С другой стороны большинство распространенных в окружающей природе жидких электролитов являются смесями различных веществ. Например, биологические жидкости живых организмов: кровь, лимфа и т.д. Жидкие смесив в таких системах, находятся, как правило, в неравновесных условиях, в них существуют градиенты температуры. Поэтому в таких системах будут формироваться термоэлектрические разности потенциалов, которые могут играть важную роль. Так в работе [3] было показано, что медицинский раствор Рингера, моделирующий ионную составляющую человеческой крови, обладает необычными термоэлектрическими свойствами, которые могут отвечать за включение механизмов терморегуляции живых организмов. Раствор Рингера, как раз, представляет собой смесь неорганических солей в воде. Поэтому исследование термоэлектрических свойств таких жидких смесей представляет собой актуальную задачу.

В нашей работе исследуются термоэлектрические свойства водной смеси NaOH+KI. Величина термоэлектрической ЭДС растворов электролитов измеряется с помощью экспериментальной установки описанной в работе [4]. Концентрация гидроксида натрия в смеси была фиксированной и равной 0.9 г/л.

На рисунке 1 представлена зависимость разности термоэлектрических потенциалов в водном растворе NaOH указанной концентрации. Коэффициент термоэлектрической ЭДС данного раствора может быть определен из линейной аппроксимации экспериментальных данных. Он составляет α = -618 мкВ/К. Отрицательный знак коэффициента обусловлен тем, что подвижность анионов OH^- значительно выше катионов Na^+[5]. Теплота переноса гидроксид ионов также превышает аналогичную для ионов натрия. Кроме того экспериментальная линейная зависимость для разности электрических потенциалов качественно согласуется с теоретической формулой (5) справедливой для начального состояния.

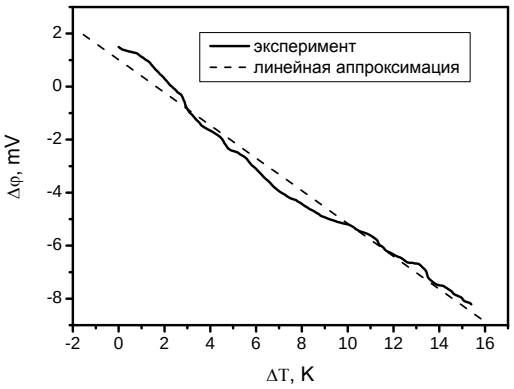

Рис. 1. Зависимость термоэлектрической разности потенциалов Δφ, от разности температур ΔT в водном растворе NaOH концентрацией 0.9 г/кг

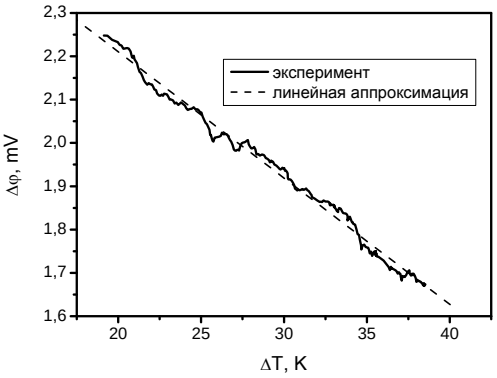

Рис. 2. Зависимость термоэлектрической разности потенциалов Δφ, от разности температур ΔT в водном растворе KI концентрацией 0.1 г/кг

Рядом на рис. 2 представлена аналогичная зависимость для раствора KI концентрацией 0.1 г/л. Коэффициент термоЭДС данного раствора составляет -29 мкВ/К, что на порядок ниже, чем для NaOH. Данный результат обусловлен малым различием в величинах подвижностей ионов K^+, $u_+ = 7{,}6 \cdot 10^{-8}$ м^2/В·с и Г, $u_- = 8{,}0 \cdot 10^{-8}$, данные приведены для бесконечного разбавления [5].

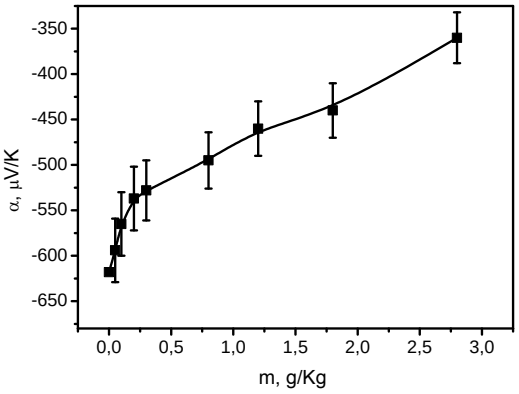

Рис. 3. Зависимость коэффициента термоЭДС раствора, содержащего 0,9 г/кг NaOH от содержания KI.

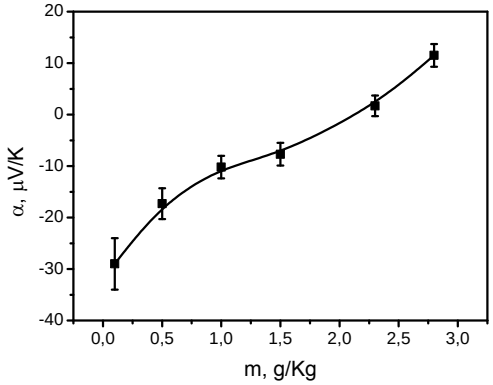

Рис. 4/ Зависимость коэффициента термоЭДС, беспримесного раствора KI, от содержания KI.

На рисунках 3, 4 представлены уже концентрационные зависимости коэффициента термоЭДС для смеси с фиксированной концентрацией гидроксида натрия

и переменном значении концентрации йодистого калия и для беспримесного раствора йодистого калия. В случае смеси двух веществ коэффициент термоэлектрической ЭДС уменьшается по абсолютной величине до -355 мкВ/К для смеси NaOH (m = 0,9 г/кг) и KI (m = 2,8 г/кг). Данное уменьшение качественно согласуется с уменьшением термоэлектрической ЭДС беспримесного раствора KI. При этом если в области низких концентраций коэффициент термоЭДС данного раствора отрицателен по знаку, в области же высоких концентраций m > 2,3 г/кг он меняет знак. Также на основе результатов можно сделать вывод, что коэффициент термоЭДС исследуемой смеси в основном определяется вкладом вещества, имеющего большее значение коэффициента термоЭДС т.е, NaOH. Данный вывод согласуется с соотношением (1). При этом следует отметить, что масштабы изменения коэффициента термоЭДС существенно отличаются для исследуемых растворов. Если в смеси двух веществ коэффициент термоЭДС при изменении концентрации KI изменяется на 300 мкВ/К, то в беспримесном йодистом калии при аналогичном изменении концентрации KI коэффициент меняется на 40 мкВ/К.

Библиографический список

1. Хаазе. Р.Термодинамика необратимых процессов. – М.: Мир, 1967. – 544 с.
2. Рахмилевич Я.Д., Супрун М.М., Львов С.Н., Дибров И.А. Термоэлектрические исследования систем, состоящих из ХСЭ и водных растворов хлоридов рубидия, цезия и водорода // Журн. физ. химии. – 1987. – Т. 61, №2. – С. 554-556.
3. Сидоров А.В., Грабов В.М., Зайцев А.А., Кузнецов Д.В. Термоэлектрические и термоэлектрокинетические явления в коллоидных системах, модельных биологическим жидкостям живых организмов // Журнал технической физики. – 2020. – Т. 90, Вып. 10. – С. 1650-1655.
4. Сидоров А.В., Кузнецов Д.В. Коэффициент термоэлектрической ЭДС коллоидного раствора канифоли // Международный журнал гуманитарных и естественных наук. – 2020. – №3-1 (42). – С. 233-236.
5. Сухотин А.М. Справочник по электрохимии. – Л.: Химия, 1981. – 488 с.

SEEBECK COEFFICIENT OF ELECTROLYTE MIXTURE OF SODIUM HYDROXIDE-POTASSIUM IODIDE

A.V. Sidorov, *Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor*
D.V. Kuznetsov, *Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor*
A.A. Zaitsev, *Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor*
Yelets State University named after I.A. Bunina
(Russia, Yelets)

Abstract. *An experimental study of the thermoelectric EMF of an aqueous mixture of electrolytes of sodium hydroxide and potassium iodide is carried out. A serial measurement of the indicated value was carried out for a fixed concentration of sodium hydroxide and various concentrations of potassium iodide. The results obtained indicate that the decisive contribution to the thermoEMF value of the mixture under study is made by the electrolyte, which has a greater Seebeck coefficient.*

Keywords: *Seebeck phenomenon, thermoelectricity, electrolyte solutions, heat of transfer.*