

# BIULETYN INFORMACYJNY INSTYTUTU TECHNIKI CIEPLNEJ POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ

WARSZAWA

TEL. 215021 w. 32 i 48

NOWOWIEJSKA 25

Nr.1/K.T.M.C.1

czerwiec 1965

Doc.dr Bogumił Staniszewski  
Katedra Teorii Maszyn Ciepłych

## PODSTAWY TERMODYNAMICZNE TEORII SILNIKÓW I CHŁODZIAREK TERMOELEKTRYCZNYCH

### 1. Wstęp

Zagadnienie bezpośredniej zamiany ciepła w energię elektryczną staje się w ostatnim czasie coraz bardziej aktualne dzięki nowym możliwościom stworzonym przez rozwój termodynamiki, hydrodynamiki, fizyki ciała stałego i innych nauk oraz postępy w dziedzinie otrzymywania nowych materiałów, a szczególnie materiałów odpornych na działanie wysokich temperatur.

Jedną z możliwości bezpośredniej zamiany ciepła w energię elektryczną stanowi wykorzystanie zjawisk termoelektrycznych, a mianowicie efektów Seebecka i Peltiera. Zjawiska te, choć znane już od dawna, zaczęły znajdować praktyczne zastosowanie dopiero w ostatnim okresie, przede wszystkim dzięki nowym możliwościom materiałowym, a w szczególności postępu w dziedzinie półprzewodników. Efekt Seebecka polega na powstawaniu prądu elektrycznego w obwodzie złożonym z dwu różnych przewodników przy stworzeniu różnicy temperatur w miejscach zetknięcia się tych przewodników, efekt Peltiera zaś stanowi zjawisko pochłaniania lub wydzielania się ciepła w miejscach styku

dwoch różnych przewodników, jeśli przez nie płynie prąd elektryczny. Tak więc zjawiska te stwarzają możliwości zbudowania nie tylko silnika cieplnego, ale i chłodziarki lub pompy ciepłej.

Podstawy teoretyczne działania urządzeń opartych na zjawiskach termoelektrycznych wykraczają poza zakres termodynamiki klasycznej, rozpatrującej przemiany zachodzące w stanach równowagi i związane są z nowoczesną gałęzią nauki - termodynamiką procesów nieodwracalnych.

## 2. Podstawowe pojęcia termodynamiki procesów nieodwracalnych

Termodynamika klasyczna oparta jest na pojęciu równowagi, które jest podstawą definicji temperatury, energii, entropii, ciepła itd. i zasadniczo jest stosowana do analizy przemian złożonych ze stanów równowagi. Metody termodynamiki klasycznej mogą być także stosowane, bez dodatkowych założeń, do analizy przemian zawierających stany, w których czynnik nie jest w równowadze, pod warunkiem, że stan początkowy i końcowy przemiany są stanami równowagi.

Mimo to jednak często korzysta się z metod termodynamiki przy rozpatrywaniu przemian zachodzących w układach, w których nie jest zachowany stan równowagi, czego przykładem może być zagadnienie wyrównywania się temperatur w ciele o nierównomiernym początkowym rozkładzie temperatur. Wówczas robi się założenie, że rozpatrywany układ można podzielić na odpowiednio małe części, przy czym w każdej z nich wartość temperatury jest stała a wartość energii i entropii odpowiadająca tej temperaturze jest taka sama, jak w stanie równowagi termodynamicznej. W rozumowaniu takim kryje się więc dodatkowy warunek w odniesieniu do gradientów temperatur, które w układzie nie będącym w stanie równowagi nie mogą być zbyt duże. Założenie takie umożliwia określenie stałej wartości temperatury w bardzo małych elementach otrzymanych z podziału ciała. Cechą charakterystyczną przemian odwracalnych zachodzących w układach izolowanych jest warunek stałości entropii układu

$$dS = 0,$$

natomiast w przemianach nieodwracalnych entropia takiego układu rośnie, to znaczy

$$dS > 0,$$

przy czym szybkość wzrostu entropii odgrywa bardzo ważną rolę w termodynamice procesów nieodwracalnych.

Przyrost entropii w przemianie przechodzącej przez stany równowagi opisany jest równaniem Gibbsa

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \sum_l \frac{\mu_l}{T} dn_l, \quad (1)$$

gdzie  $\mu_l$  - oznacza potencjał elektrochemiczny,

$dn_l$  - zmiany ilości moli poszczególnych składników tworzących rozpatrywany układ.

Równanie (1) może być symbolicznie zapisane w postaci

$$dS = \sum_l F_l dX_l, \quad (2)$$

gdzie  $F_l$  stanowią tzw. entropowe parametry intensywne (są nimi

$$\frac{1}{T}, \frac{P}{T}, \frac{\mu_l}{T}),$$

$X_l$  są parametrami ekstensywnymi układu.

Odpowiadające sobie wartości  $F$  oraz  $X$  noszą nazwę parame-trów sprzężonych.

Zgodnie z przyjętym założeniem wartości parametrów intensywnych mogą być także określane w układach, których stany nie odbiegają znacznie od stanów równowagi. Wymaga to podziału układu na małe części, w których określa się średnie wartości parametrów intensywnych i zakłada się, że odpowiadające im wartości entropii i energii są takie same, jak w odpowiednich stanach równowagi. Założenie to pozwala stosować równanie Gibbsa do analizy układów nie będących w stanie równowagi i spełniających podane wyżej warunki.

W tym celu można wyobrazić sobie, że układ zamknięty nie będący w stanie równowagi, składa się z 2 części, przy czym parametry ekstensywne w tych częściach mają wartości  $X_l$  oraz  $X'_l$ , przy czym musi być spełniony warunek

$$X_1 + X'_1 = X_{01} = \text{const.}$$

Jeśli wielkości  $X_1$  oraz  $X'_1$  mogą się zmieniać (nie ma nałożonych ograniczeń, nie pozwalających na ich zmianę), to w stanie równowagi termodynamicznej musi być spełniony warunek

$$\bar{F}_1 = F_1 - F'_1 = \frac{\partial S}{\partial X_1} - \frac{\partial S'}{\partial X_1} = 0.$$

Jeśli układ nie znajduje się w stanie równowagi, to wartość  $\bar{F}_1$  jest różna od zera i układ dąży do równowagi, podlegając przemianom nieodwracalnym.

Przykładem takiej przemiany może być wymiana ciepła między dwoma obszarami o temperaturach  $T$  oraz  $T'$ , przedzielonych ścianką diatermiczną.

Parametr  $X_1$  jest wówczas równy energii wewnętrznej  $U$  i wielkość  $\bar{F}_1$ , która przyjmuje wartość

$$\bar{F}_1 = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, n_1, \dots} - \left( \frac{\partial S'}{\partial U'} \right)_{V', n'_1, \dots} = \frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \quad (3)$$

ma charakter "siły napędowej" powodującej przebieg procesu wymiany ciepła.

Równanie (3) można napisać w postaci ogólnej

$$\bar{F}_1 = \left( \frac{\partial S_0}{\partial X_1} \right)_{X_k} = \left[ \frac{\partial (S + S')}{\partial X_1} \right]_{X_k} = \frac{\partial S}{\partial X_1} - \frac{\partial S'}{\partial X_1} = F_1 - F'_1 \quad (4)$$

Wielkości  $\bar{F}_1$  bywają nazywane w termodynamice procesów nieodwracalnych siłami uogólnionymi (affinities).

Każdej sile uogólnionej  $\bar{F}_1$  odpowiada parametr intensywny  $X_1$ , którego zmiany dążą do zera w miarę zbliżania się do stanu równowagi. Zmiany te mogą być scharakteryzowane za pomocą wyrażenia

$$J_1 = \frac{dX_1}{dt} \quad (5)$$

zwanego strumieniem wielkości  $X_1$ .

Zgodnie z podanym rozumowaniem każdej sile uogólnionej odpowiada sprzężony z nią strumień.

Analogicznie można określić też strumień entropii  $J_s$ , opierając się na zależności (2) oraz (5), a mianowicie

$$J_s = \sum_i F_i J_i \quad (6)$$

przy czym  $J_s$  stanowi entropię przenoszoną w jednostce czasu przez jednostkę powierzchni.

Ważnym i użytecznym pojęciem jest pojęcie szybkości produkcji entropii, definiowane zależnością

$$\frac{dS_0}{dt} = \sum \frac{\partial S_0}{\partial X_i} \frac{dX_i}{dt} = \dot{S},$$

co korzystając z równania (4) daje się przedstawić w postaci

$$\dot{S} = \sum \bar{F}_i \cdot J_i \quad (7)$$

A więc szybkość produkcji entropii jest równa sumie iloczynów uogólnionych sił oraz odpowiadających im strumieni.

Równanie (7) jest słuszne zarówno dla układów ciągłych, w których zmiana parametrów intensywnych od punktu do punktu przebiega w sposób ciągły, jak i dla układów nieciągłych, gdzie zmiany parametrów intensywnych mogą zachodzić w sposób nieciągły (tak jak np. w podanym przykładzie wymiany ciepła między obu częściami układu o temperaturach  $T$  i  $T'$ ). W przypadku układu ciągłego siła uogólniona w równaniu produkcji entropii (7) wyraża się gradientem wielkości  $F_i$  i równanie (7) można napisać następująco

$$\dot{S} = \sum \text{grad } F_i J_i, \quad (8)$$

gdyż wówczas  $\bar{F}_i = \text{grad } F_i$ .

Bardzo istotne z punktu widzenia możliwości dalszego wykorzystania postulatów teorii procesów nieodwracalnych jest zależność między siłami uogólnionymi  $\bar{F}_i$  oraz strumieniami  $J_i$ . W wielu przypadkach o znaczeniu praktycznym, takich jak wymiana ciepła, dyfuzja itp. można przyjąć, że zależności te mają charakter liniowy.

Z drugiej strony poszczególne strumienie  $J_i$  mogą zależeć nie tylko od odpowiadających im sił uogólnionych, lecz i od

pozostałych sił również. Tak więc w najogólniejszym przypadku można przyjąć, że

$$J_k = J_k (\bar{F}_1, \bar{F}_2 \dots F_1, F_2 \dots), \quad (9)$$

w przypadku gdy wartości  $\bar{F}_1 = 0$ , strumień  $J_k = 0$ , czyli

$$J_k (0, 0 \dots, F_1, F_2) = 0.$$

Rozwijając funkcję  $J_k$  na szereg i pozostawiając tylko pierwsze wyrazy tego rozwinięcia (zgodnie z założeniem liniowej zależności strumieni i sił) otrzymuje się

$$J_k = \left( \frac{\partial J_k}{\partial F_1} \right)_{\bar{F}_j=0} \bar{F}_1 + \left( \frac{\partial J_k}{\partial F_2} \right)_{\bar{F}_j=0} \bar{F}_2 + \dots \quad (10)$$

gdzie symbolem  $\left( \frac{\partial J_k}{\partial F_i} \right)_{\bar{F}_j=0}$  oznaczono pochodną  $J_k$  względem  $F_i$ , gdy wartości wszystkich pozostałych sił  $F_j$  poza  $F_i$  są równe zeru. Wyrażenie  $\left( \frac{\partial J_k}{\partial F_i} \right)_{\bar{F}_j=0}$  są funkcjami lokalnych parametrów intensywnych i są zwykle oznaczane symbolami

$$L_{ki} = \left( \frac{\partial J_k}{\partial F_i} \right)_{\bar{F}_j=0} = 0. \quad (11)$$

Równanie (10) może być więc przedstawione w postaci

$$J_k = L_{k1} \bar{F}_1 + L_{k2} \bar{F}_2 + \dots = \sum_i L_{ki} \bar{F}_i. \quad (12)$$

Współczynniki  $L_{ki}$  bywają nazywane współczynnikami kinetycznymi i zgodnie z teorematem Onsagera, uzasadnionym na podstawie mechaniki statystycznej, zachodzi również

$$L_{ki} = L_{ik}. \quad (13)$$

W przypadku zjawisk zachodzących w polu magnetycznym zależność Onsagera przyjmuje postać

$$L_{ki}(H) = -L_{ik}(H), \quad (14)$$

to znaczy wartość współczynnika kinetycznego  $L_{ki}$  mierzonego w zewnętrznym polu magnetycznym  $H$ , jest równa wartości współczynnika  $L_{ik}$  mierzonego w przeciwnym polu magnetycznym  $-H$ .

### 3. Podstawy termodynamiczne zjawisk termoelektrycznych

Poprzednio otrzymane równania mogą być zastosowane do analizy zjawisk termoelektrycznych, które polegają na równoczesnym przepływie ciepła oraz prądu elektrycznego. Wydzielając myślowo mały element przewodnika prądu można napisać równanie Gibbsa, które ze względu na stałą objętość układu oraz brak reakcji chemicznych, będzie miało następującą postać

$$dS = \frac{1}{T} dU - \frac{\mu}{T} dN, \quad (15)$$

gdzie  $\mu$  oznacza potencjał elektrochemiczny przepływających elektronów,

$N$  koncentrację elektronów w przewodniku.

Potencjał elektrochemiczny  $\mu$  składa się z 2 części

$$\mu = \mu_c + \mu_e, \quad (16)$$

z których  $\mu_c$  stanowi część chemiczną, zaś  $\mu_e$  część elektryczną równą  $\phi$ , jeśli  $\phi$  oznacza potencjał elektrostatyczny.

W wydzielonym elemencie może występować spadek temperatury, spadek potencjału elektrostatycznego, a także może on wymieniać ciepło z otoczeniem.

Strumień entropii, zgodnie z równaniem (6) wyrazi się teraz następująco

$$J_s = \frac{1}{T} J_u - \frac{\mu}{T} J_N, \quad (17)$$

gdzie  $J_u$  oraz  $J_N$  oznaczają odpowiednio: strumienie energii wewnętrznej oraz prądu elektrycznego wywołanego przepływem elektronów.

Szybkość produkcji entropii według równania (7) określa wyrażenie

$$\dot{S} = \sum_l \text{grad } F_l \quad J_l = \sum_i \nabla F_i \quad J_i, \quad (18)$$

$$\dot{S} = \nabla \frac{1}{T} J_u - \nabla \frac{\mu}{T} J_N,$$

czyli traktując  $J_u$  i  $J_N$  jako strumienie, wielkości  $\nabla \frac{1}{T}$  i  $\nabla \frac{\mu}{T}$  stają się uogólnionymi siłami.

Ograniczając rozważania do jednowymiarowego przepływu prądu i strumienia energii wewnętrznej można napisać następujące równanie zawierające współczynniki kinetyczne

$$-J_N = L'_{11} \nabla \frac{\mu}{T} + L'_{12} \nabla \frac{1}{T}, \quad (19)$$

$$J_u = L'_{21} \nabla \frac{\mu}{T} + L'_{22} \nabla \frac{1}{T}. \quad (20)$$

Wyrażenia te mogą być przekształcone do bardziej dogodnej postaci przez wprowadzenie nowego strumienia

$$J_Q = J_u - \mu J_N \quad (21)$$

i zastąpienie nim strumienia  $J_u$ .

Równanie szybkości produkcji entropii zmieni się teraz na

$$\dot{S} = \nabla \frac{1}{T} J_Q - \frac{1}{T} \nabla \mu J_N. \quad (22)$$

Odpowiednio równania (19) i (20) przyjmą postać

$$-J_N = L_{11} \frac{1}{T} \nabla \mu + L_{12} \nabla \frac{1}{T}, \quad (23)$$

$$J_Q = L_{21} \frac{1}{T} \nabla \mu + L_{22} \nabla \frac{1}{T} \quad (24)$$

i zgodnie z teorematem Onsagera  $L_{12} = L_{21}$  (25)

Przewodność elektryczna  $\sigma$  określana jest jako stosunek natężenia prądu elektrycznego do różnicy potencjału elektrostatycznego w przewodniku izotermicznym, to znaczy

$$\sigma = - \frac{J_N}{\nabla \mu} \quad \text{przy} \quad \nabla T = 0$$



i ostatecznie z równania (23)

$$\sigma = \frac{L_{11}}{T\mu} . \quad (25)$$

Przewodność cieplna  $\lambda$  jest równa

$$\lambda = - \frac{J_Q}{\nabla T} \quad \text{gd}y \quad J_N = 0 ,$$

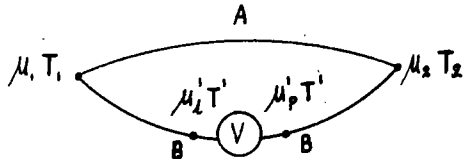
co po rozwiązaniu równań (23) i (24) prowadzi do wyniku

$$\lambda = \frac{L_{11}L_{22} - L_{12}^2}{L_{11}T^2} . \quad (26)$$

a. Efekt Seebecka

Efekt Seebecka stanowi powstawanie siły termoelektrycznej w termoelemencie w przypadku zerowego prądu elektrycznego.

Rozpatrując termoelement, którego obie spoiny znajdują się w różnych temperaturach, zakłada się, że woltomierz  $V$  nie pozwala na przepływ prądu elektrycznego, lecz nie stanowi oporu dla przepływu ciepła.



Rys.1

Ponieważ  $J_N = 0$ , więc z (23) wynika

$$\nabla \mu = \frac{L_{12}}{T L_{11}} \nabla T ,$$

następnie

$$\mu_2 - \mu_1 = \int_1^2 \frac{L_{A12}}{T L_{A11}} dT ,$$

$$\mu_2 - \mu'_p = \int_1^2 \frac{L_{B12}}{T L_{B11}} dT ,$$

$$\mu'_l - \mu_1 = \int_1^2 \frac{L_{B12}}{T L_{B11}} dT .$$

Z równań powyższych można wyznaczyć

$$\mu'_p - \mu'_l = \int_1^2 \left( \frac{L_{A12}}{T L_{A11}} - \frac{L_{B12}}{T L_{B11}} \right) dT .$$

Różnica potencjałów  $\mu'_p - \mu'_l$  jest po prostu wielkością, która może być odczytana na woltomierzu

$$(\mu'_p - \mu'_l)_{J_{N=0}} = V,$$

$$V = \int_1^2 \left( \frac{L_{A12}}{T L_{A11}} - \frac{L_{B12}}{T L_{B11}} \right) dT.$$

Współczynnik siły termoelektrycznej  $\epsilon_{AB}$  termoelementu jest definiowany jako zmiana siły elektromotorycznej, przypadająca na jednostkową zmianę temperatury

$$\epsilon_{AB} = \frac{\partial V}{\partial T_2} = \left( \frac{-L_{B12}}{T L_{B11}} \right) - \left( \frac{-L_{A12}}{T L_{A11}} \right). \quad (27)$$

Absolutny współczynnik siły termoelektrycznej dla danego materiału może być zdefiniowany następująco

$$\epsilon_A = - \frac{L_{A12}}{T L_{A11}}. \quad (28)$$

Między  $\epsilon_A$ ,  $\epsilon_B$  oraz  $\epsilon_{AB}$  zachodzi następująca zależność

$$\epsilon_{AB} = \epsilon_B - \epsilon_A. \quad (29)$$

Traktując  $\sigma$ ,  $\lambda$  oraz  $\epsilon$  jako parametry fizyczne charakteryzujące dane ciało, można zastąpić nimi współczynniki kinetyczne i otrzymać równania (23) i (24) w postaci następującej

$$-J_N = \sigma \nabla \mu - T^2 \sigma \epsilon \nabla \frac{1}{T}, \quad (30)$$

$$J_Q = -T \epsilon \sigma \nabla \mu + (T^3 \sigma \epsilon^2 + T^2 \lambda) \nabla \frac{1}{T}. \quad (31)$$

#### b. Efekt Peltiera

Efekt Peltiera polega na pochłanianiu lub wydzielaniu się ciepła w miejscu połączenia 2 przewodników przy przepływie prądu elektrycznego.

Ponieważ  $J_u = J_Q + \mu J_N$ , zaś  $J_N$  oraz  $\mu$  są funkcjami ciągłymi przy przejściu przez miejsce połączenia przewodników A i B, więc efekt Peltiera wywołany jest nieciągłością strumienia energii  $J_u$  równą nieciągłości strumienia  $J_Q$

A		B	
$J_N$	$J_{AV}$	$J_N$	$J_{BV}$

Rys.2

$$J_{AU} - J_{BU} = J_{AQ} - J_{BQ}.$$

Ponieważ zakłada się, że w miejscu połączenia temperatura obu metali jest jednakowa, więc z równań (30) oraz (31) wynika, że

$$J_Q = -T \epsilon \sigma \nabla \mu = T \epsilon J_N$$

oraz

$$J_{BQ} - J_{AQ} = T (\epsilon_B - \epsilon_A) J_N.$$

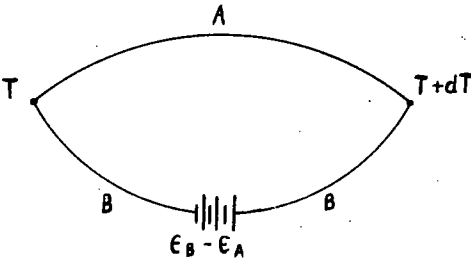
Współczynnik Peltiera  $\pi_{AB}$  jest to wielkość równa

$$\pi_{AB} = \frac{J_{BQ} - J_{AQ}}{J_N}. \quad (32)$$

Równanie (32) nosi nazwę drugiego równania Kelvina.

### c. Efekt Thomsona

Efekt Thomsona polega na wydzielaniu się lub pochłanianiu ciepła przez przewodnik, w którym płynie prąd elektryczny. Celem omówienia tego efektu najdogodniej jest rozpatrzeć obwód termoelektryczny przedstawiony na rysunku 3. Spoiny obwodu znajdują się w temperaturach  $T$  oraz  $T + dT$ . W obwodzie włączona jest bateria kompensująca siłę elektromotoryczną spowodowaną efektem Seebecka.



Rys.3

Rozpatrując przesunięcie ładunku w obwodzie, można wyodrębnić następujące przemiany energetyczne:

a) przy przejściu przez połączenie o temperaturze T zostaje pochłonięte ciepło Peltiera  $\pi_{BA}(T)$ ,

b) podczas przepływu prądu przez przewód A ciepło Thomsona  $\tau_A dT$  zostaje pochłonięte z otoczenia,

c) przy przejściu przez połączenie o temperaturze  $T + dT$  wydziela się ciepło  $\pi_{AB}(T + dT) = \pi_{AB} + \frac{d\pi_{AB} \cdot dT}{dT}$ ,

d) podczas przepływu przez przewód B wydziela się ciepło Thomsona  $\tau_B dT$ ,

e) przy przejściu przez baterię musi być wykonana praca

$$(\epsilon_B - \epsilon_A) dT.$$

Bilans energetyczny więc będzie postać

$$-\pi_{AB}(T) + T_A dT + \pi_{AB}(T) + \frac{d\pi_{AB} dT}{dT} - \tau_B dT = (\epsilon_B - \epsilon_A) dT,$$

co po uproszczeniach daje wynik

$$\frac{d\pi_{AB}}{dT} + \tau_A - \tau_B = \epsilon_B - \epsilon_A. \quad (33)$$

Jest to tzw. pierwsze równanie Kelvina.

Wielkość  $\tau$  nosi nazwę współczynnika Thomsona i może być zdefiniowana następująco

$$\tau = \frac{\text{ciepło Thomsona}}{\nabla T \quad J_N}, \quad (34)$$

a więc jest to stosunek ciepła Thomsona do gradientu temperatury oraz prądu elektrycznego.

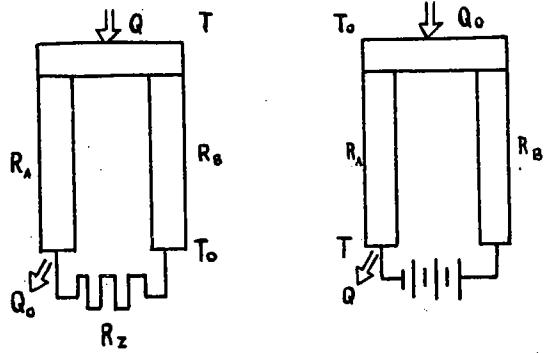
Można udowodnić, że między  $\tau$  oraz  $\epsilon$  zachodzi następująca zależność

$$\tau = T \frac{d\epsilon}{dT}. \quad (35)$$

#### 4. Sprawność silnika termoelektrycznego

Na rysunku 4 przedstawiono schematycznie układy silnika termoelektrycznego oraz chłodziarki termoelektrycznej.

Zakładając, że energia w postaci ciepła jest dostarczana do gorącej spoiny o temperaturze  $T$ , zaś odprowadzana ze spoiny zimnej o temperaturze  $T_0$ , a pozostałe elementy urządzenia nie wymieniają ciepła z otoczeniem, bilans cieplny silnika ma postać następującą



Rys. 4

$$P = Q - Q_0,$$

gdzie  $P$  stanowi energię użyteczną odbieraną w postaci pracy prądu elektrycznego.

Ciepło  $Q$  oraz  $Q_0$  składa się z efektu Peltiera  $Q_p$ , ciepła Joule'a  $Q_j$  oraz ciepła  $Q_\lambda$  przewodzonego przez materiał przewodów A i B wskutek różnicy temperatur  $T - T_0$ .

Można udowodnić, że ciepło Joule'a dopływa po połowie do spoiny gorącej i zimnej, zaś ciepło przewodzone dopływa do spoiny zimnej. Ostatecznie więc  $Q$  oraz  $Q_0$  wyrażają się zależnościami

$$\left. \begin{aligned} Q &= Q_p + Q_\lambda - \frac{1}{2} Q_j \\ Q_0 &= Q_{p0} + Q_\lambda + \frac{1}{2} Q_j \end{aligned} \right\} \quad (36)$$

Energia użyteczna jest równa

$$P = Q - Q_0 = Q_p - Q_{p0} - Q_j. \quad (37)$$

Sprawność zaś urządzenia definiuje się jako

$$\eta = \frac{P}{Q} = \frac{(Q_p - Q_{po}) - Q_j}{Q_p + Q_\lambda - \frac{1}{2} Q_j} \quad (38)$$

Zależność opisująca sprawność może być dalej przekształcona.

W tym celu należy uzależnić wielkości wchodzące do wzoru (38) od parametrów charakteryzujących zastosowane materiały.

Ciepło Peltiera, zgodnie z równaniem (32) jest równe

$$Q_p = \pi J = T (\epsilon_B - \epsilon_A) \quad (39)$$

oraz

$$Q_{po} = \pi_o J = T_o (\epsilon_B - \epsilon_A) \quad (40)$$

gdzie  $J$  oznacza natężenie prądu.

Ciepło Joule'a obliczyć można ze wzoru

$$Q_j = J^2 (R_A + R_B) = J U_{AB}$$

gdzie  $U_{AB}$  oznacza spadek napięcia na przewodach A i B.

Ponieważ  $R = \frac{\rho}{F} l$ , gdzie  $\rho$  oznacza oporność właściwą, zaś  $l$  - długość przewodnika, więc

$$Q_j = \left( \frac{\rho_A}{F_A} + \frac{\rho_B}{F_B} \right) l J^2 \quad (41)$$

Ciepło przewodzone, przy pominięciu ciepła Thomsona, wyniesie

$$Q_\lambda = (\lambda_A F_A + \lambda_B F_B) \frac{T - T_o}{l} \quad (42)$$

Wstawiając zależności (39) do (42) do wzoru (38) otrzymuje się

$$\eta = \frac{(\epsilon_B - \epsilon_A) (T - T_o) J - \left( \frac{\rho_A}{F_A} + \frac{\rho_B}{F_B} \right) l J^2}{(\epsilon_B - \epsilon_A) T J - \frac{1}{2} \left( \frac{\rho_A}{F_A} + \frac{\rho_B}{F_B} \right) l J^2 + (\lambda_A F_A + \lambda_B F_B) \frac{T - T_o}{l}} \quad (43)$$

Warto nadmienić, że licznik tego wyrażenia, który jest równy  $P$  można również przedstawić w postaci

$$P = J^2 R_Z = J U_Z ,$$

gdzie  $U_Z$  stanowi spadek napięcia na oporze zewnętrznym.

Równanie (43) jest słuszne w tym przypadku, gdy parametry materiałowe  $\epsilon_B$ ,  $\epsilon_A$ ,  $\varphi_A$ ,  $\varphi_B$ ,  $\lambda_A$  i  $\lambda_B$  nie zależą od temperatury. Jeśli założenie takie nie jest słuszne, to należy uwzględnić zależność tych parametrów od temperatury i wówczas postać równania wyrażającego sprawność komplikuje się bardzo znacznie. Warto przy tym dodać, że jeśli  $\epsilon_B - \epsilon_A$  nie zależy od temperatury, to ciepło Thomsona jest równe zeru, co wyraźnie wynika ze wzoru (35).

W odniesieniu do silnika termoelektrycznego można rozróżnić 2 zasadnicze przypadki warunkujące jego konstrukcję, a mianowicie:

- a) uzyskanie maksimum mocy (pracy)
- b) uzyskanie maksimum sprawności.

Maksimum pracy w danych warunkach można uzyskać, jeśli stosunek elektrycznej oporności zewnętrznej  $R_Z$  do oporności termoelementów  $R_A + R_B$  jest równy

$$r = \frac{R_Z}{R_A + R_B} = 1 . \quad (44)$$

Praca silnika spełniającego warunek (44) wynosi

$$P = \frac{(\epsilon_B - \epsilon_A)^2 (T - T_0)^2}{4 R_Z} = \frac{\epsilon_{AB}^2 \Delta T^2}{4 R_Z} .$$

Warunek (44) może być spełniony przy różnych wymiarach geometrycznych termoelementów, co odpowiada różnym sprawnościom silnika. Najwyższą wartość sprawności zapewnia warunek (przy założeniu, że długości obu termoelementów są takie same):

$$\frac{F_A}{F_B} = \left( \frac{\varphi_A \lambda_B}{\varphi_B \lambda_A} \right) \frac{1}{2} . \quad (45)$$

Tak więc równoczesne spełnienie warunków (44) oraz (45) zapewnia uzyskanie maksimum pracy przy założonych wartościach temperatur  $T$  i  $T_0$  i parametrów materiałowych i jednocześnie najwyższej wartości sprawności.

Wartość tej sprawności określa wzór

$$\eta = \frac{\Delta T}{2 T - \frac{1}{2} \Delta T + \frac{4}{Z}}, \quad (46)$$

gdzie parametr  $Z$  jest równy

$$Z = \frac{\epsilon_{AB}^2}{[(\lambda_A \rho_A)^{\frac{1}{2}} + (\lambda_B \rho_B)^{\frac{1}{2}}]^2}. \quad (47)$$

Jest to parametr materiałowy, który bywa nazywany współczynnikiem dobroci zespołu termoelektrycznego (figure of merit). Jeśli  $\lambda$ ,  $\rho$  i  $\epsilon$  nie zależą od temperatury, to i  $Z$  również jest stałe. W rzeczywistości  $Z$  zależy od temperatury, gdyż wszystkie parametry wchodzące w skład tego współczynnika są także funkcjami temperatury.

W przypadku, gdy silnik termoelektryczny jest obliczany na maksimum sprawności, najkorzystniejszy stosunek oporów  $r$  wynosi

$$r = \sqrt{1 + \frac{Z}{2} (T + T_0)} = \sqrt{1 + Z T_{sr}}, \quad (48)$$

optymalne wymiary zaś są scharakteryzowane zależnością

$$\frac{F_A}{F_B} = \left( \frac{\rho_A \lambda_B}{\rho_B \lambda_A} \right)^{\frac{1}{2}},$$

a więc tą samą co poprzednio podaną pod nr (45)

Przy równoczesnym spełnieniu warunków wyrażonych równaniami (45) oraz (48) silnik będzie miał maksymalną w danych warunkach sprawność, która wyraża się równaniem

$$\eta = \frac{\Delta T}{T} \frac{\sqrt{1 + Z T_{sr}} - 1}{\sqrt{1 + Z T_{sr}} + \frac{T_0}{T}} = \frac{\Delta T}{T} \frac{\sqrt{1 + Z T_{sr}} - 1}{\sqrt{1 + Z T_{sr}} + 1 - \frac{\Delta T}{T}}. \quad (49)$$



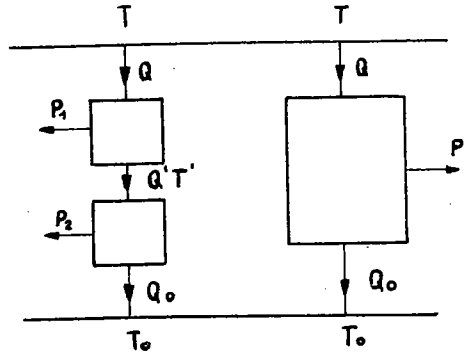
Sprawność ta może być wyrażona jako iloczyn sprawności obiegu Carnota  $\eta_c = \frac{\Delta T}{T}$  przez współczynnik  $\alpha$  równy

$$\alpha = \frac{\sqrt{1+Z \frac{T_{sr}}{T}} - 1}{\sqrt{1+Z \frac{T_{sr}}{T}} + \frac{T_0}{T}} = \frac{\sqrt{1 + \frac{Z}{2} (T+T_0)} - 1}{\sqrt{1 + \frac{Z}{2} (T+T_0)} + \frac{T_0}{T}}, \quad (50)$$

czyli

$$\eta = \eta_c \alpha. \quad (51)$$

Współczynnik  $\alpha$  zwany często sprawnością termoelementu jest więc miarą strat powstałych wskutek nieodwracalności przemian termodynamicznych zachodzących w silniku. Łatwo przy tym zauważyć, że im większe  $Z$ , tym wartość  $\alpha$  bliższa 1, a sprawność silnika bliższa sprawności obiegu Carnota. Możliwość zwiększenia sprawności silnika stwarza stosowanie stopniowania temperatur, jak to pokazano na rysunku 5, gdzie spadek temperatur podzielono na 2 części.



Rys.5

Ciepło oddawane przez pierwszy stopień jest odbierane w stopniu drugim, który oddaje na zewnątrz ciepło  $Q$ . Sprawność tego urządzenia można wyliczyć w sposób następujący.

Sprawność stopnia I

$$\eta_1 = \frac{P_1}{Q}.$$

Sprawność stopnia II

$$\eta_2 = \frac{P_2}{Q'} \quad \text{przy czym } Q' = Q - P_1.$$

Sprawność układu

$$\eta_0 = \frac{P_1 + P_2}{Q} = \frac{P_1}{Q} + \frac{P_2}{Q} .$$

Ponieważ

$$\frac{P_1}{Q} = \frac{P_2}{Q - P_1} = \eta_2 , \text{ więc } P_2 = \eta_2 Q - P_1 \eta_2$$

oraz

$$\frac{P_2}{Q} = \eta_2 - \frac{P_1}{Q} \eta_2 .$$

Wstawiając tę zależność do wyrażenia na  $\eta_0$  otrzymuje się

$$\eta_0 = \eta_1 + \eta_2 (1 - \eta_1) = 1 - (1 - \eta_1)(1 - \eta_2) .$$

Wynik ten można uogólnić na większą ilość stopni, przy czym otrzymuje się wówczas wzór

$$\eta_0 = 1 - \prod_1 (1 - \eta_1) . \quad (52)$$

Jeśli sprawność każdego ze stopni zostanie zoptymizowana indywidualnie, to sprawność urządzenia stopniowego jest większa, niż sprawność urządzenia jednostopniowego pracującego przy pełnym spadku temperatur.

W skrajnym przypadku ilość stopni może być zwiększona teoretycznie do nieskończoności. Jeśli każdy z tych stopni zostanie zoptymizowany w sensie uzyskania maksymalnej sprawności, to jego sprawność wyniesie

$$\eta_{st} = \frac{dT}{T} \alpha_0 ,$$

gdzie  $\alpha_0 = \frac{\sqrt{1+Z T} - 1}{\sqrt{1+Z T} + 1}$  stanowi graniczną wartość liczby  $\alpha$

przy  $\Delta T \rightarrow 0$  .

Urządzenie takie pozwala otrzymać maksymalną sprawność w danych warunkach, którą można wyliczyć następująco

$$\eta_{st} = \frac{P}{Q} = \frac{dQ}{Q} = \alpha_0 \frac{dT}{T}, \quad \text{gdyż } P = dQ.$$

Całkowanie tego równania daje wynik

$$\ln \frac{Q_0}{Q} = \int_T^{T_0} \alpha_0 \frac{dT}{T}; \quad \frac{Q_0}{Q} = e^{\int_T^{T_0} \alpha_0 \frac{dT}{T}};$$

$$\text{i } \eta = 1 - \frac{Q_0}{Q} = 1 - e^{-\int_{T_0}^T \alpha_0 \frac{dT}{T}}$$

Zastępując  $\int_{T_0}^T \alpha_0 \frac{dT}{T} = \bar{\alpha} \ln \frac{T}{T_0}$ ,

gdzie  $\bar{\alpha}$  oznacza średnią wartość  $\alpha$  w przedziale  $(T, T_0)$  wyrażenie na sprawność można wyrazić następująco

$$\eta = 1 - \left(\frac{T_0}{T}\right)^{\bar{\alpha}}, \quad (53)$$

gdyż

$$\frac{Q_0}{Q} = \left(\frac{T_0}{T}\right)^{\bar{\alpha}}.$$

Sprawność stopnia

$$\eta_{st} = \frac{dT}{T} \alpha_0$$

jest iloczynem sprawności małego obiegu Carnota  $\frac{dT}{T}$  oraz sprawności  $\alpha_0$  termoelementu o bardzo małym spadku temperatur  $\Delta T$ . Jak wynika ze wzoru definiującego  $\alpha$ , przy zachowaniu stałej wartości współczynnika  $Z$  oraz temperatury  $T$  wartość  $\alpha$  rośnie ze wzrostem  $\Delta T$ . Fakt ten wskazuje na pewną analogię współczynnika  $\alpha$  oraz sprawności wewnętrznej turbiny wielostopniowej. Traktując  $\alpha_0$  jako wielkość analogiczną do sprawności stopnia o małym spadku ciśnień można stwierdzić, że  $\alpha$  jest wielkością analogiczną do sprawności wewnętrznej, która także rośnie ze wzrostem spadku ciśnienia, o ile przemiana rozprężania

może być scharakteryzowana równaniem  $pv^n = \text{const}$ , gdzie  $n$  jest stałe i  $n < k$ .

### 5. Współczynnik wydajności chłodziarki termoelektrycznej

Bilans cieplny chłodziarki termoelektrycznej (rys.4) ma postać następującą

$$P + Q_0 = Q,$$

gdzie  $P$  stanowi pracę prądu elektrycznego doprowadzanego do chłodziarki,

$Q_0$  zaś skutek chłodzenia odbierany przez zimną spoinę.

Wielkości  $Q$  oraz  $Q_0$  składają się, podobnie jak poprzednio z efektu Peltiera, ciepła Joule'a oraz ciepła przewodzonego przez materiał termoelementów z tym, że należy uwzględnić inny kierunek przepływu ciepła. Wartości  $Q$  i  $Q_0$  w chłodziarce wyrażają się następującymi zależnościami

$$Q = Q_p + \frac{1}{2} Q_j - Q_\lambda \quad (54)$$

oraz

$$Q_0 = Q_{po} - \frac{1}{2} Q_j - Q_\lambda \quad (55)$$

Energia włożona zaś jest równa

$$P = Q_p - Q_{po} + Q_j, \quad (56)$$

z drugiej strony zaś  $P = J \cdot U_Z$ , gdzie  $U_Z$  oznacza różnicę potencjałów doprowadzoną do chłodziarki.

Wielkości  $Q_p$ ,  $Q_{po}$ ,  $Q_j$  i  $Q_\lambda$  są określone równaniami (39), (40), (41) i (42).

Stosunek skutku chłodzenia  $Q_0$  do energii włożonej  $P$  nosi nazwę współczynnika wydajności chłodniczej i jest równy

$$\varepsilon = \frac{Q_0}{P} = \frac{Q_{po} - \frac{1}{2} Q_j - Q_\lambda}{(Q_p - Q_{po}) + Q_j} \quad (57)$$

albo podstawiając wartości  $Q_p$ ,  $Q_{po}$ ,  $Q_j$  i  $Q_\lambda$

$$\varepsilon = \frac{(\epsilon_B - \epsilon_A) J T_o - \frac{1}{2} \left( \frac{\varphi_A}{F_A} + \frac{\varphi_B}{F_B} \right) 1 J^2 - (\lambda_A F_A + \lambda_B F_B) \frac{T - T_o}{1}}{(\epsilon_B - \epsilon_A) J (T - T_o) + \left( \frac{\varphi_A}{F_A} + \frac{\varphi_B}{F_B} \right) 1 J^2} \cdot (58)$$

Podobnie jak w silniku termoelektrycznym w chłodziarce można również rozróżnić 2 przypadki, a mianowicie:

- a) uzyskanie maksimum skutku chłodzenia,
- b) uzyskanie maksimum współczynnika wydajności chłodzenia.

Warunkiem uzyskania maksimum skutku chłodzenia jest wartość natężenia prądu

$$J = \frac{(\epsilon_B - \epsilon_A) T_o}{\left( \frac{\varphi_A}{F_A} + \frac{\varphi_B}{F_B} \right) 1} \quad (59)$$

oraz wymiary geometryczne wg zależności (45)

$$\frac{F_A}{F_B} = \left( \frac{\lambda_B \varphi_A}{\lambda_A \varphi_B} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

Ten ostatni warunek jest identyczny z otrzymanym przy rozpatrywaniu silnika.

Wzory (59) oraz (45) wynikają z poszukiwania maksimum licznika wyrażenia (58).

Podstawiając do wzoru (55) wartości  $Q_{po}$ ,  $Q_j$ ,  $Q_\lambda$  oraz uwzględniając warunki (59) i (45) znajduje się wielkość  $Q_o$

$$Q_o = \frac{(\epsilon_B - \epsilon_A)^2 T_o^2}{2 \left( \frac{\varphi_A}{F_A} + \frac{\varphi_B}{F_B} \right) 1} - \frac{\left[ (\lambda_A \varphi_A)^{\frac{1}{2}} + (\lambda_B \varphi_B)^{\frac{1}{2}} \right]^2}{\left( \frac{\varphi_A}{F_A} + \frac{\varphi_B}{F_B} \right) 1} (T - T_o).$$

Maksymalną różnicę temperatur można uzyskać wówczas, gdy  $Q_o = 0$ , czemu odpowiada

$$(T - T_o)_{\max} = \Delta T_{\max} = \frac{(\epsilon_B - \epsilon_A)^2 T_o^2}{2 \left[ (\varphi_A \lambda_A)^{\frac{1}{2}} + (\varphi_B \lambda_B)^{\frac{1}{2}} \right]^2},$$

a po wprowadzeniu parametru  $Z$  zdefiniowanego równaniem (47), daje wynik

$$\Delta T_{\max} = \frac{Z T_0^2}{2} \quad (60)$$

czemu odpowiada  $\varepsilon = 0$ .

Warunkiem uzyskania maksimum współczynnika wydajności chłodniczej jest

$$J = \frac{(\varepsilon_B - \varepsilon_A) (T - T_0)}{\left(\frac{\rho_A}{F_A} + \frac{\rho_B}{F_B}\right) \cdot \sqrt{1 + \frac{Z}{2} (T + T_0)} - 1},$$

przy czym maksymalna wartość współczynnika  $\varepsilon$  wynosi

$$\varepsilon = \frac{T_0}{T - T_0} \frac{\sqrt{1 + \frac{1}{2} Z (T + T_0)} - \frac{T}{T_0}}{\sqrt{1 + \frac{1}{2} Z (T + T_0)} + 1} \quad (61)$$

Podobnie więc, jak poprzednio, można wyrazić jako iloczyn wydajności chłodniczej odwrotnego obiegu Carnota

$$\varepsilon_c = \frac{T_0}{T - T_0}$$

oraz współczynnika

$$\alpha_{ch} = \frac{\sqrt{1 + \frac{1}{2} Z (T + T_0)} - \frac{T}{T_0}}{\sqrt{1 + \frac{1}{2} Z (T + T_0)} + 1} = \frac{\sqrt{1 + Z T_{sr}} - \frac{T}{T_0}}{\sqrt{1 + Z T_{sr}} + 1}, \quad (62)$$

czyli

$$\varepsilon = \varepsilon_c \alpha_{ch} \quad (63)$$

Współczynnik  $\alpha_{ch}$  jest także miarą strat nieodwracalności obiegu chłodziarki, jego wartość jest mniejsza od 1 i rośnie ze wzrostem  $Z$ .

Warto zauważyć, że wartość współczynników  $\alpha_{ch}$  oraz  $\alpha$  zbliżają się do siebie, gdy  $T \rightarrow T_0$  (oczywiście przy zachowaniu tej samej wartości  $Z T_{sr}$ ), czyli

$$\alpha_{cho} = \alpha_0$$

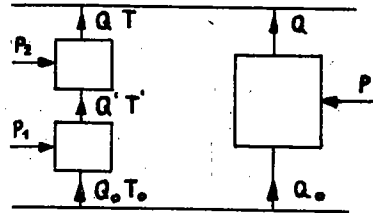
Natomiast wartość  $\alpha_{ch}$  maleje ze wzrostem  $\Delta T$ , w czym można się dopatrywać analogii między współczynnikiem  $\alpha_{ch}$  oraz sprawnością wewnętrzną sprężarki wirnikowej. Sprawność ta bo-

wiem maleje ze wzrostem stosunku ciśnień w sprężarce, o ile przemiana sprężania może być opisana równaniem  $p v^n = \text{const}$  przy zachowaniu stałej wartości  $n$ .

Podobnie jak silnik termoelektryczny, chłodziarka może być również wykonana w układzie wielostopniowym. Jest to zwłaszcza niezbędne wówczas, gdy trzeba opanować znaczne różnice temperatur, gdyż wartości

$\Delta T_{\text{max}}$ , określonej wzorem (60) nie można w jednym stopniu przekroczyć.

Dla przykładu rozpatrzona zostanie chłodziarka dwustopniowa (rys. 6). W chłodziarce takiej współczynnik  $\epsilon$  dla pierwszego stopnia wynosi



Rys.6

$$\epsilon_1 = \frac{Q_0}{P_1},$$

a dla stopnia drugiego

$$\epsilon_2 = \frac{Q'}{P_2}.$$

Wydajność chłodzenia całego układu

$$\epsilon_0 = \frac{Q_0}{P_1 + P_2} = \frac{1}{\frac{P_1}{Q_0} + \frac{P_2}{Q_0}}. \quad (64)$$

Następnie

$$\frac{P_2}{Q'} = \frac{P_2}{Q_0 + P_1} = \frac{1}{\epsilon_2}$$

więc  $P_2 = \frac{1}{\epsilon_2} (Q_0 + P_1)$  oraz  $\frac{P_2}{Q_0} = \frac{1}{\epsilon_2} \left(1 + \frac{P_1}{Q_0}\right) = \frac{1}{\epsilon_2} \left(1 + \frac{1}{\epsilon_1}\right)$ .

Wstawiając te zależności do wyrażenia na  $\epsilon_0$  (64) otrzymuje się

$$\epsilon_0 = \frac{1}{\frac{1}{\epsilon_1} + \frac{1}{\epsilon_2} \left(1 + \frac{1}{\epsilon_1}\right)} = \frac{1}{\left(1 + \frac{1}{\epsilon_1}\right) \left(1 + \frac{1}{\epsilon_2}\right) - 1}. \quad (65)$$

Wynik ten można uogólnić na większą ilość stopni

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{\prod_i \left(1 + \frac{1}{\varepsilon_i}\right) - 1}$$

W przypadku układu o nieskończenie wielu stopniach optymalizowanych indywidualnie wydajność małego stopnia wynosi

$$\varepsilon_{st} = \frac{T}{dT} \frac{\sqrt{1 + Z T} - 1}{\sqrt{1 + Z T} + 1} = \frac{Q'}{dQ'} = \frac{T}{dT} \alpha_0,$$

czyli

$$\frac{dQ'}{Q'} = \frac{1}{\alpha_0} \frac{dT}{T}$$

Całkowanie tego wyrażenia daje wynik

$$\ln \frac{Q_0}{Q} = \int_T^{T_0} \frac{1}{\alpha_0} \frac{dT}{T}$$

i wydajność urządzenia wielostopniowego

$$\varepsilon = \frac{1}{e^{\int_T^{T_0} \frac{1}{\alpha_0} \frac{dT}{T}} - 1} \quad (67)$$

Zastępując, podobnie jak poprzednio, wartość całki przez wartość średnią współczynnika  $\alpha_0$

$$\int_T^{T_0} \frac{1}{\alpha_0} \frac{dT}{T} = \frac{1}{\bar{\alpha}_{ch}} \ln \frac{T_0}{T}$$

można napisać

$$\frac{Q_0}{T} = \left( \frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{\bar{\alpha}_{ch}}}$$

i wyrażenie na współczynnik wydajności chłodniczej układu wielostopniowego przyjmuje następującą postać

$$\varepsilon = \frac{Q_0}{Q - Q_0} = \frac{1}{\frac{Q}{Q_0} - 1} = \frac{1}{\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{1}{\bar{\alpha}_{ch}}} - 1} \quad (68)$$