BIULETYN INFORMACYJNY
INSTYTUTU TECHNIKI CIEPLNEJ
POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ

WARSZAWA TEL. 21007 w. 1232 i 1248 NOWOWIEJSKA 25

Nr 14/K.T.M.C.12 luty 1968

Prof.dr Bogumił Staniszewski
Katedra Teorii Maszyn Cieplnych

ANALIZA ZJAWISK TERMOELEKTRYCZNYCH PRZY ZASTOSOWANIU RÓŻNYCH PRZEPŁYWÓW TERMODYNAMICZNYCH

Wykaz oznaczeń

c_{p1} - ciepło właściwe elektronów
e - energia wewnętrzna
e_{i_x} - parcjalna energia wewnętrzna
F'_i - przepływ termodynamiczny
i_i - parcjalna entalpia
i'_1 - entalpia parcjalna elektronów
J_q, J'_q, J_E, J''_q, J_u - przepływy energii
J_i - przepływ substancji
J_1 - przepływ elektronów
J_s - przepływ entropii
L_{00}^q, L_{01}^q, L_{10}^q, L_{11}^q, L_{00}^E, L_{01}^E, L_{10}^E, L_{11}^E, L''_{00}, L''_{01}, L''_{10}, L''_{11}, L^u_{00}, L^u_{01}, L^u_{10}, L^u_{11} - współczynniki fenomenologiczne
p - ciśnienie
Q_1^q, Q_1^E, Q_1'', Q_1^u - ciepło przenoszenia elektronów
Q_p - ciepło Peltiera
S_i - entropia parcjalna
S_1 - entropia parcjalna elektronów

S_{1A}, S_{1B} - entropia parcjalna elektronów dla przewodników A i B
S_1^q, S_1^E, $S_1^{''}$, S_1^u - entropia przenoszenia elektronów
t - czas
T - temperatura
v_i - parcjalna objętość właściwa
X_i' - bodziec termodynamiczny
ε_A, ε_B - współczynnik efektu Seebecka dla przewodników A i B
ε_{AB} - współczynnik efektu Seebecka dla zespołu przewodników A i B
λ - przewodność cieplna
μ, μ_1 - potencjał chemiczny
μ', μ'_1 - potencjał elektrochemiczny
Π_A, Π_B - współczynnik efektu Peltiera dla przewodników A i B
Π_{AB} - współczynnik efektu Peltiera dla zespołu przewodników A i B
ϱ - gęstość
σ - przewodność elektryczna
σ - wydajność źródła entropii
τ - współczynnik efektu Thomsona
φ - potencjał elektryczny
ϕ - funkcja wydajności źródła entropii

1. Wstęp

Termodynamika procesów nieodwracalnych stanowi dziedzinę, która ostatnio bardzo szybko rozwija się i staje się w coraz większym stopniu narzędziem pracy inżyniera.

Powoduje to konieczność stworzenia opracowań o charakterze technicznym, nadających się do zastosowań inżynierskich.

Praca niniejsza ma na celu przedstawienie analizy zjawisk termoelektrycznych, przy zastosowaniu różnych rodzajów przepływów termodynamicznych, wprowadzanych w termodynamice procesów nieodwracalnych. Należy przy tym zaznaczyć, że w niektórych publikacjach można spotkać nieścisłości, a nawet błędy wynikające z różnorodności pojęć wprowadzanych w termodynamice procesów nieodwracalnych.

Przyczynami tej różnorodności pojęć są:

a) trudności jednoznacznego zdefiniowania przepływów energii związanych z wymianą ciepła i dyfuzją i ich rozdzielenia,

b) różne sposoby definiowania prędkości i strumieni dyfuzji.

W przypadku analizowania zjawisk termoelektrycznych najdogodniej jest stosować prędkość i strumień dyfuzji, odniesiony do siatki krystalicznej ciała stałego. Przepływ prądu stanowi wówczas przepływ strumienia substancji, tzn. elektronów. Ten sposób opisu zjawiska dyfuzji został zastosowany w niniejszej pracy. Pozostaje więc jeszcze możliwość użycia różnych rodzajów przepływów energii. W dalszym ciągu zostaną przedstawione podstawowe zależności opisujące wymianę ciepła, przepływ prądu oraz efekty termoelektryczne przy zastosowaniu częściej spotykanych w różnych publikacjach przepływów energii.

2. Bodźce i przepływy stosowane w termodynamice procesów nieodwracalnych

Punktem wyjścia do określenia bodźców i przepływów jest wyrażenie opisujące wydajność źródła entropii

$$\sigma = \sum_i F_i' X_i', \tag{1}$$

co można także zapisać w postaci równoważnej

$$T\sigma = \phi = \sum_k J_k X_k > 0, \tag{2}$$

wygodniejszej do zastosowania w zagadnieniach technicznych.

Przepływy J_k mogą być różne nawet przy analizowaniu tych samych zjawisk, co wynika z trudności, jakie się spotyka przy określaniu "strumienia ciepła" w układzie otwartym.

W pracach z dziedziny termodynamiki procesów nieodwracalnych [2], [3], [4] najczęściej są spotykane 3 przepływy charakteryzujące strumienie ciepła w układzie otwartym, które będą oznaczane symbolami J_E, J_q' oraz J_q i które są definiowane następująco:

a. Przepływ J_E zawiera strumień energii spowodowany dyfuzją oraz przepływem ciepła. Przepływ ten otrzymuje się, rozważając bilans energii dla wydzielonego elementu ośrodka ciągłego.

b. Przepływ J_q' stanowiący czysty przepływ ciepła bez dyfuzji, tzn. nie związany z przepływem substancji. Wielkość tę otrzymuje się, analizując bilans energetyczny ośrodka ciągłego przy wykorzystaniu postulatu lokalnej równowagi, który pozwala na oddzielenie czystego przepływu ciepła oraz dyfuzji, jakkolwiek należy zwrócić uwagę na fakt, że podział taki nigdy nie jest jednoznaczny.

c. Przepływ J_q nazywany także strumieniem wynikającym z II zasady termodynamiki. Ze względu na niemożność jednoznacznego rozdziału strumienia energii związanego z "czystą" dyfuzją i "czystym" przewodzeniem ciepła, w przypadku układu otwartego zachodzi pewna dowolność podziału.

Wprowadzone wielkości są ze sobą związane następującymi zależnościami:

$$J_E = J_q' + \sum_i J_i e_i, \tag{3}$$

$$J_q = J_q' - \sum_i J_i \, p \, v_i, \tag{4}$$

oraz

$$J_E = J_q + \sum_i J_i \, i_i. \tag{5}$$

Równanie energii przy pominięciu lepkości i reakcji chemicznych oraz przy zastosowaniu wprowadzonych poprzednio bodźców może być napisane w jednej z trzech następujących postaci:

$$\varrho \frac{de}{dt} = \sum_i J_i X_i - \operatorname{div} J_E, \tag{6}$$

$$\varrho \frac{de}{dt} = \sum_i J_i X_i - \operatorname{div} J_q' - \operatorname{div} \left(\sum_i e_i . J_i\right) =$$

$$= \sum_i J_i X_i - \operatorname{div} J_q' - \sum_i e_i \operatorname{div} J_i - \sum_i J_i \operatorname{grad} e_i \tag{7}$$

$$\varrho \frac{de}{dt} = \sum_i J_i X_i - \operatorname{div} J_q - \operatorname{div} \left(\sum_i i_i J_i\right) =$$

$$= \sum_i J_i X_i - \operatorname{div} J_q - \sum_i i_i \operatorname{div} J_i - \sum_i J_i \operatorname{grad} i. \tag{8}$$

Bodźce J_E, J_q' oraz J_q mogą być także wprowadzone do wyrażenia na strumień entropii, co prowadzi do wzorów:

$$J_s = \frac{1}{T} \left(J_E - \sum_i \mu_i J_i\right) \tag{9}$$

$$J_s = \frac{1}{T}\left[J_q' - \sum_i (\mu_i - e_i)\, J_i\right], \tag{10}$$

$$J_s = \frac{1}{T} J_q + \sum_i J_i\, S_i . \tag{11}$$

Odpowiednie zależności opisujące wydajność źródła entropii przedstawiają się następująco:

$$\phi = -J_E \operatorname{grad}(\ln T) - \sum_i J_i \left[T \operatorname{grad}\left(\frac{\mu_i}{T}\right) - X_i\right], \tag{12}$$

$$\phi = -J_q' \operatorname{grad}(\ln T) - \sum_i J_i \left[T \operatorname{grad}\left(\frac{\mu_i}{T}\right) - X_i + \frac{e_i}{T} \operatorname{grad} T\right], \tag{13}$$

$$\phi = -J_q \operatorname{grad}(\ln T) - \sum_i J_i \left[(\operatorname{grad} \mu_i)_T - X_i\right] =$$

$$= -J_q \operatorname{grad}(\ln T) - \sum_i J_i (\operatorname{grad}_T \mu_i'), \tag{14}$$

gdzie $(\operatorname{grad} \mu_i)_T = \operatorname{grad} \mu_i + S_i \operatorname{grad} T.$ (15)

Wyrażenie, w którym występuje J_q' jest niewygodne w zastosowaniach, gdyż bodziec sprzężony ze strumieniem J_i ma wówczas niedogodną postać. Najczęściej wykorzystywane są więc równania zawierające bodźce J_E oraz J_q.

Odpowiednio wielkościami sprzężonymi są więc:

J_E i grad $(\ln T)$ oraz J_i i $T \operatorname{grad}\left(\frac{\mu_i}{T}\right) - X_i$

lub J_q i grad $(\ln T)$ oraz J_i i $(\operatorname{grad} \mu_i)_T - X_i$

lub J_i i grad μ_i'.

Poza wymienionymi bywają również stosowane inne przepływy.

Ponadto w niektórych publikacjach [1], [5] są stosowane jeszcze inne rodzaje przepływów, a mianowicie przepływ zdefiniowany zależnością

$$J''_q = TJ_s \tag{16}$$

oraz przepływ J_u związany z przepływem J''_q równaniem

$$J''_q = J_u - \sum_i \mu'_i J_i . \tag{17}$$

Wydajność źródła entropii opisana jest wówczas wzorami

$$\phi = -J''_q \text{ grad } (\ln T) - \sum_i J_i \ (\text{grad } \mu_i - X_i) \tag{18}$$

z odpowiednimi wielkościami sprzężonymi

$$J''_q \text{ i grad } (\ln T) \text{ oraz } J_i \text{ i grad } \mu_i - X_i$$

lub

$$\phi = -J_u \text{ grad } (\ln T) - \sum_i J_i \ T \text{ grad } \frac{\mu'_i}{T}$$

z wielkościami sprzężonymi

$$J_u \text{ i grad } (\ln T) \text{ oraz } J_i \text{ i } T \text{ grad } \frac{\mu'_i}{T} .$$

Wielkości J''_q, J_u, J_E i J_q są związane ze sobą w sposób następujący

$$J''_q = J_E - \sum_i \mu_i J_i , \tag{19}$$

$$J''_q = J_q + \sum_i J_i TS_i , \tag{20}$$

$$J_u = J_E + \sum_i (\mu'_i - \mu_i) \ J_i , \tag{21}$$

$$J_u = J_q + \sum_i J_i \left[i_i + (\mu'_i - \mu_i) \right] . \tag{22}$$

Te przepływy są szczególnie dogodne np. przy analizowaniu zjawisk termoelektrycznych.

Równanie energii przy zastosowaniu powyższych przepływów będzie miało odpowiednio jedną z podanych postaci

$$\varrho \frac{de}{dt} = \sum_i J_i X_i - \operatorname{div} J''_q - \operatorname{div} \left(\sum_i \mu_i J_i\right) = \sum_i J_i X_i - \operatorname{div} J''_q -$$

$$- \sum_i \mu_i \operatorname{div} J_i - \sum_i J_i \operatorname{grad} \mu_i , \tag{23}$$

$$\varrho \frac{de}{dt} = \sum_i J_i X_i - \operatorname{div} J_u + \operatorname{div} \sum_i (\mu'_i - \mu_i) J_i = \sum_i J_i X_i -$$

$$- \operatorname{div} J_u + \sum_i (\mu'_i - \mu_i) \operatorname{div} J_i + \sum_i J_i \operatorname{grad} (\mu'_i - \mu_i). \tag{24}$$

Warto również zwrócić uwagę na fakt, że w przypadku "czystego" przewodzenia ciepła bez dyfuzji, wartości wszystkich zdefiniowanych poprzednio przepływów są takie same.

Różnica między nimi polega więc na wpływie dyfuzji i różnym sposobie jej uwzględniania.

3. Zastosowanie przepływów J_q oraz J_i do analizy zjawisk termoelektrycznych

W dalszym ciągu rozważany będzie przypadek jednowymiarowego przepływu ciepła i prądu w przewodniku prądu elektrycznego.

Przepływy J_q oraz J_i pozwalają opisać zjawiska termoelektryczne w sposób najdogodniejszy, jakkolwiek nie ma podstaw, aby uważać je w tym przypadku za uprzywilejowane w porównaniu z innymi bodźcami.

Równanie energii ma postać następującą

$$(8) \qquad \varrho \frac{de}{dt} = \sum_i J_i X_i - \operatorname{div} J_q - \sum_i i_i \operatorname{div} J_i - \sum_i J_i \operatorname{grad} i_i .$$

Równania fenomenologiczne opisujące wymianę ciepła oraz dyfuzję, którą stanowi przepływ prądu wyrażają się następująco:

$$-J_q = L^q_{00} \operatorname{grad} (\ln T) + L^q_{01} \operatorname{grad}_T \mu'_1 , \tag{25}$$

$$-J_1 = L^q_{10} \operatorname{grad} (\ln T) + L_{11}^q \operatorname{grad}_T \mu'_1 , \tag{26}$$

przy czym, zgodnie z zasadą Onsagera zachodzi równość

$$L^q_{01} = L^q_{10} \,. \tag{27}$$

Poszczególne efekty termoelektryczne, elektryczne i cieplne można otrzymać z analizy podanych równań wprowadzając ich pewne modyfikacje.

a. Przewodzenie ciepła

Jeśli nie ma przepływu prądu $J_1 = 0$, to

$$-J_q = \frac{L^q_{00} L^q_{11} - (L^q_{01})^2}{T L^q_{11}} \operatorname{grad} T \,, \tag{28}$$

przy czym wykorzystano tu zasadę Onsagera.

Współczynnik

$$\frac{L^q_{00} L^q_{11} - (L^q_{01})^2}{T L_{11}{}^q} = \lambda_\infty \tag{29}$$

jest przewodnością cieplną, przy czym należy dodać, że przewodzenie ciepła zachodzi w obecności gradientu potencjału $\operatorname{grad}_T \mu'_1$ wywierającego dodatkowy wpływ na zjawisko przewodzenia. W przypadku ciała będącego przewodnikiem prądu elektrycznego gradient ten wystąpi zawsze i jest powodowany przez gradient temperatury, który warunkuje możliwość przewodzenia ciepła przez ciało.

Równanie przepływu ciepła bez przepływu prądu może więc być zapisane następująco

$$(-J_q)_{J_1=0} = \lambda_\infty \operatorname{grad} T \,. \tag{30}$$

b. Przewodzenie prądu

"Czyste" przewodzenie prądu zachodzić będzie wówczas, gdy w przewodniku nie ma gradientu temperatury, czyli

$$\operatorname{grad} T = 0,$$

wówczas

$$-J_1 = L^q_{11} \text{ grad }_T \mu'_1 \qquad (31)$$

i następnie

$$\sigma = - \frac{J_1}{\text{grad}_T \mu'_1} = L_{11}{}^q \qquad (32)$$

oznacza przewodność elektryczną.

c. Efekt Thomsona

Najpierw wprowadzona zostanie wielkość

$$Q^q{}_1 = \left(\frac{J_q}{J_1}\right)_{\text{grad } T=0} = \frac{L^q{}_{01}}{L^q{}_{11}} \qquad (33)$$

zwana ciepłem przenoszenia.

Następnie można zdefiniować entropię przenoszenia $S_1{}^q$

$$S_1{}^q = \frac{Q_1{}^q}{T} + S_1 . \qquad (34)$$

Wielkości te pozwalają na przekształcenie równań opisujących przepływy J_q oraz J_1, a mianowicie

$$J_q = - \lambda_\infty \text{ grad } T + Q_1{}^q J_1 , \qquad (35)$$

$$-J_1 = Q_1{}^q \frac{\sigma}{T} \text{grad } T + \sigma \text{ grad}_T \mu'_1 , \qquad (36)$$

przy czym wykorzystano zależności (29), (32) i (33).

Równanie energii (8) dla rozważanego przypadku jednowymiarowego przepływu ciepła i prądu, upraszcza się do postaci

$$\varrho \frac{de}{dt} = J_1 \text{ grad } \varphi - \text{div } J_q - J_1 \text{ grad } i_1 , \qquad (37)$$

gdyż dla przewodnika prądu $\text{div } J_1 = 0$.

Gradient entalpii parcjalnej elektronów i_1 można zapisać następująco (przy pominięciu pochodnej cząstkowej entalpii względem ciśnienia, gdyż w układzie ciśnienie jest stałe):

$$\text{grad } i_1 = C_{p1} \text{ grad } T + (\text{grad } i_1)_{T,P} , \tag{38}$$

gdzie $(\text{grad } i_1)_{T,p}$ oznacza składowy grad i_1 przy stałych p i T. To ostatnie wyrażenie, w przewodniku jednorodnym, jest równe zeru i przejawia się na granicy różnych przewodników. W związku z tym, po uwzględnieniu równań (37) oraz (38), równanie energii dla przewodnika jednorodnego przyjmuje następującą postać

$$\varrho \frac{de}{dt} = J_1 \text{ grad } \varphi - \text{div } J_q - J_1 c_{p1} \text{ grad } T. \tag{39}$$

Z równania (36) wynika, że w rozważanym przypadku

$$\text{grad}_T \mu'_1 = -\frac{J_1}{\sigma} - \frac{Q_1^q}{T} \text{grad } T = -\text{grad } \varphi , \tag{40}$$

co wynika z definicji potencjału elektrycznego przewodnika.

Korzystając ponadto z wyrażeń (35) i (36) można przekształcić równanie (39) do postaci następującej

$$\varrho \frac{de}{dt} = \text{div } (\lambda_\infty \text{ grad } T) - \text{div } (Q_1^q J_1) + \frac{J_1^2}{\sigma} + J_1 \frac{Q_1^q}{T} \text{gradT} +$$

$$-J_1 C_{p1} \text{ grad } T. \tag{41}$$

Ponieważ $\text{div } (Q_1^q J_1) = J_1 \text{ grad } Q_1^q + Q_1^q \text{ div } J_1 =$ $= J_1 \text{ grad } Q_1^q$ wobec

$$\text{div } J_1 = 0 ,$$

oraz

$$-J_1 \text{ grad } Q_1^q + J_1 \frac{Q_1^q}{T} \text{ grad } T = -J_1 T \cdot$$

$$\cdot \frac{Q_1^q \text{ grad } T - T \text{ grad } Q_1^q}{T^2} = -J_1 T \text{ grad} \frac{Q_1^q}{T} ,$$

ostatecznie

$$\varrho \frac{de}{dt} = \operatorname{div}(\lambda_\infty \operatorname{grad} T) + \frac{J_1{}^q}{\sigma} - J_1(T \operatorname{grad} \frac{Q_1{}^q}{T} + C_{p1} \operatorname{grad} T) . \quad (42)$$

Z równania (38) wynika, że zmiana temperatury elementu nieizotermicznego przewodnika spowodowana jest trzema przyczynami:

1) przewodnością cieplną (λ_∞),

2) przewodnictwem elektrycznym (σ),

3) dodatkowym efektem, wyrażającym się trzecim wyrazem po prawej stronie równania (42), zwanym ciepłem Thomsona.

Ponieważ

$$T(\frac{\partial S_1}{\partial T})_p = C_{p1} \quad \text{oraz} \quad \frac{Q_1{}^q}{T} = S_1{}^q - S_1 ,$$

więc po wprowadzeniu oznaczenia

$$\tau = - T (\frac{\partial S_1{}^q}{\partial T})p \quad (43)$$

otrzymuje się

$$T \operatorname{grad} \frac{Q_1{}^q}{T} + C_{p1} \operatorname{grad} T = - \tau \operatorname{grad} T,$$

co pozwala na zmodyfikowanie równania energii

$$\varrho \frac{de}{dt} = \operatorname{div} (\lambda_\infty \operatorname{grad} T) + \frac{J_1{}^2}{\sigma} + \tau J_1 \operatorname{grad} T. \quad (44)$$

W równaniu (44) ostatnie wyrażenie po prawej stronie stanowi ciepło Thomsona, wyrażone w zależności od współczynnika τ.

d. Efekt Seebecka

Z równania (40) wynika, że w przypadku, gdy nie ma przepływu prądu, zachodzi zależność

$$\operatorname{grad}_T \mu'_1 = - \frac{Q_1{}^q}{T} \operatorname{grad} T \doteq -(S_1{}^q - S_1) \operatorname{grad} T, \quad (45)$$

co oznacza, że w przewodniku nieizotermicznym powstaje różnica potencjałów elektrycznych, związana z ciepłem przenoszenia elektronów.

Wielkość ta nosi nazwę potencjału termoelektrycznego, który w praktyce jest na ogół wykorzystywany w obwodzie złożonym z 2 różnych przewodników A i B. Współczynnik efektu Seebecka, opisujący potencjał termoelektryczny dla przewodnika definiuje się następująco

$$\varepsilon_A = \lim \left(\frac{\Delta\varphi}{\Delta T}\right)_{J_1=0} = -\lim \left(\frac{\Delta\mu'}{\Delta T}\right)_{J_1=0} . \tag{46}$$

Korzystając z zależności (15) (34) oraz (36) można otrzymać następujące wyrażenie

$$-\operatorname{grad} \mu'_1 = (S_1{}^q - S_1) \operatorname{grad} T + S_1 \operatorname{grad} T = S_1{}^q \operatorname{grad} T$$

i następnie

$$\varepsilon_A = -\frac{\operatorname{grad} \mu'_A}{\operatorname{grad} T} = \frac{S_{1A}{}^q \operatorname{grad} T}{\operatorname{grad} T} = S_{1A}{}^q . \tag{47}$$
$$\Delta T \to 0 \quad J_1=0$$

Tak określony współczynnik ε_A uwzględnia wpływ zmiany koncentracji elektronów, scharakteryzowanej potencjałem elektrochemicznym μ'. Efekt ten staje się istotny dopiero wówczas, gdy obwód złożony jest z różnych przewodników.

Współczynnik efektu Seebecka dla układu 2 przewodników A, B jest równy

$$\varepsilon_{AB} = \varepsilon_A - \varepsilon_B = S_{1A}{}^q - S_{1B}{}^q , \tag{48}$$

co wynika z addytywności potencjałów.

Korzystając z równań (39) i (43) otrzymuje się

$$\tau = -T\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_p . \tag{49}$$

e. Efekt Peltiera

Efekt Peltiera polega na zjawisku pochłaniania lub wydzielania się ciepła w miejscu połączenia dwóch różnych przewodników, przy czym połączenie to ma stałą temperaturę, a więc zachodzi w nim warunek grad T = 0. Ponadto na połączeniu zachowane są dodatkowe warunki, a mianowicie J_1 = const (w obu przewodnikach) oraz $\mu'_{1A} = \mu'_{1B}$.

Istotą efektu Peltiera jest różnica przepływów energii w obu przewodnikach. Z bilansu energetycznego elementu zawierającego miejsce połączenia przewodników wynika, że należy brać różnicę przepływów J''_q lub J_u, gdyż przepływy te zawierają wielkość J_E, która stanowi strumień energii przenoszonej przez wymianę ciepła i dyfuzję oraz strumień energii związany z przepływem prądu przy pokonaniu kontaktowej różnicy potencjałów w miejscu zetknięcia się obu przewodników. Ciepło Peltiera jest więc równe

$$Q_p = (J''_{qA} - J''_{qB})_{\text{grad } T = 0} \; . \tag{50}$$

Z definicji pojęcia ciepła przenoszenie wynika, że

$$(J''_{qA})_{\text{grad } T=0} = J_1 Q''_{1A} \; , \tag{51}$$

$$(J''_{qB})_{\text{grad } T=0} = J_1 Q''_{1B} \; . \tag{52}$$

Z równania (20) oraz (34) otrzymuje się

$$Q''_{1A} = Q_{1A}{}^q + TS_{1A} = TS_{1A}{}^q \; , \tag{53}$$

$$Q''_{1B} = Q_{1B}{}^q + TS_{1B} = TS^q{}_{1B} \; , \tag{54}$$

a więc

$$Q_p = J_1 T(S_{1A}{}^q - S_{1B}{}^q) \; . \tag{55}$$

Wielkość

$$\Pi_{AB} = T(S_{1A}{}^q - S_{1B}{}^q) \tag{56}$$

nosi nazwę współczynnika efektu Peltiera i ciepło Peltiera może być wyrażone następująco

$$Q_p = \Pi_{AB} J_1 \ . \tag{57}$$

Współczynnik Π bywa również określany dla pojedynczego przewodnika, a jego definicja jest następująca

$$\Pi_A = TS_{1A}{}^q \ , \tag{58}$$

$$\Pi_B = TS_{1B}{}^q \ . \tag{59}$$

Ze wzoru (48) wynika ponadto zależność między współczynnikami Π_{AB} oraz ε_{AB}

$$\Pi_{AB} = T \varepsilon_{AB} \ . \tag{60}$$

4. Zastosowanie przepływów J_E oraz J_i do analizy zjawisk termoelektrycznych

Podobnie jak poprzednio w dalszym ciągu zostaną przeanalizowane zjawiska termoelektryczne przy użyciu przepływów J_e oraz J_i.

Równanie energii ma postać następującą

$$\varrho \frac{de}{dt} = \sum_i J_i X_i - \operatorname{div} J_E \ , \tag{6}$$

zaś równania fenomenologiczne

$$-J_E = L^E_{00} \operatorname{grad} (\ln T) + L_{01}{}^E \left[T \operatorname{grad}\left(\frac{\mu_1}{T}\right) - X_1 \right] , \tag{61}$$

$$-J_1 = L_{10}{}^E \operatorname{grad} (\ln T) + L_{11}{}^E \left[T \operatorname{grad}\left(\frac{\mu_1}{T}\right) - X_1 \right] , \tag{62}$$

przy czym zgodnie z zasadą Onsagera

$$L_{01}{}^E = L_{10}{}^E \ . \tag{63}$$

a. Przewodzenie ciepła

W przypadku, gdy $J_1 = 0$, zachodzi zależność

$$-J_E = \frac{L_{00}{}^E L_{11}{}^E - (L_{01}{}^E)^2}{TL_{11}{}^E} \text{grad } T ,$$

przy czym wówczas $J_E = J_q$, a więc

$$\frac{L_{00}{}^E L_{11}{}^E - (L_{01}{}^E)^2}{TL_{11}{}^E} = \lambda_\infty \tag{64}$$

i następnie

$$(-J_E)_{J_1=0} = \lambda_\infty \text{ grad } T . \tag{65}$$

b. Przewodzenie prądu

Warunkiem "czystego" przewodzenia prądu jest grad T = 0, a wówczas

$$-J_1 = L_{11}{}^E (\text{grad } \mu_1 - X_1) . \tag{66}$$

Przewodność elektryczna

$$\sigma = -\left(\frac{J_1}{\text{grad}_T \mu_1 - X_1}\right) \text{grad } T=0 ,$$

czyli

$$\sigma = L_{11}{}^E . \tag{67}$$

c. Efekt Thomsona

Ciepło przenoszenia jest obecnie równe

$$Q_1{}^E = \left(\frac{J_E}{J_1}\right)_{\text{grad } T=0} = \frac{L_{01}{}^E}{L_{11}{}^E} \tag{68}$$

zaś entropia przenoszenia

$$S_1^E = \frac{Q_1^E}{T} + S_1 \ . \qquad (69)$$

Wielkości Q_1^q oraz Q_1^E są związane ze sobą następującą zależnością

$$Q_1^E = \left(\frac{J_E}{J_1}\right)_{\text{grad } T=0} = \left(\frac{J_q+J_1 i_1}{J_1}\right)_{\text{grad } T=0} = \left(\frac{J_q}{J_1} + i_1\right)_{\text{grad } T=0} \ ,$$

a więc

$$Q_1^E = Q_1^q + i_1 \ , \qquad (70)$$

oraz

$$S_1^E = S_1^q + \frac{i_1}{T} \ . \qquad (71)$$

Korzystając z wyrażeń na σ oraz Q_1^E, można, podobnie jak poprzednio, przedstawić zależności opisujące J_E oraz J_1 w formie następującej:

$$J_E = - \lambda_\infty \ \text{grad } T + Q_1^E J_1 \ , \qquad (72)$$

$$-J_1 = (Q_1^E - i_1)\frac{\sigma}{T} \text{grad } T + \sigma \, \text{grad}_T \, \mu'_1 \ , \qquad (73)$$

lub

$$-J_1 = (Q_1^E - \mu_1)\frac{\sigma}{T} \text{grad } T + \sigma \, \text{grad } \mu'_1 \ . \qquad (74)$$

Równanie (6) dla rozważanego jednowymiarowego zagadnienia upraszcza się do postaci

$$\rho \frac{de}{dt} = J_1 X_1 - \text{div } J_E$$

lub

$$\rho \frac{de}{dt} = J_1 \text{ grad } \varphi - \text{div } J_E \ . \qquad (75)$$

Korzystając z równania (72) można wyeliminować J_E i następnie podstawić z (73) wartość

$$-\mathrm{grad}\,\varphi = -\frac{J_1}{\sigma} - \frac{Q_1^E - i_1}{T}\,\mathrm{grad}\,T = \mathrm{grad}_T\,\mu'_1 ,$$

co prowadzi do nowej postaci równania energii

$$\varrho\frac{de}{dt} = \mathrm{div}\,(\lambda_\infty\,\mathrm{grad}\,T) + \frac{J_1^2}{\sigma} + \frac{J_1(Q_1^E - i_1)}{T}\,\mathrm{grad}\,T -$$

$$- \mathrm{div}\,(Q_1^F J_1) ,$$

ponieważ

$$\mathrm{div}\,(Q_1^E J_1) = J_1\,\mathrm{grad}\,Q_1^E + Q_1^E\,\mathrm{div}\,J_1 = J_1\,\mathrm{grad}\,Q_1^E ,$$

więc po przekształceniach analogicznych do poprzedzających wzór (42) otrzymuje się

$$\varrho\frac{de}{dt} = \mathrm{div}\,(\lambda_\infty\,\mathrm{grad}\,T) + \frac{J_1^2}{\sigma} - J_1(T\,\mathrm{grad}\frac{Q_1^E}{T} + \mathrm{grad}\,i_1), \quad (76)$$

albo po uwzględnieniu zależności (38) wzór (42).

Równanie to, po wprowadzeniu współczynnika τ zdefiniowanego wzorem (43), prowadzi do zależności (44), wyprowadzonej już poprzednio.

Współczynnik τ można też wyrazić w funkcji ciepła przenoszenia Q_1^E, a mianowicie

$$-\tau\,\mathrm{grad}\,T = T\,\mathrm{grad}\frac{Q_1^E - i_1}{T} + c_{p1}\,\mathrm{grad}\,T \quad (77)$$

lub, korzystając ze wzorów (43) oraz (71)

$$\tau = -T\left(\frac{\partial S_1^E}{\partial T}\right)_p - \frac{i_1}{T} . \quad (78)$$

d. Efekt Seebecka

Współczynnik efektu Seebecka, zgodnie z równaniem (47), jest równy

$$\varepsilon_A = - \frac{\operatorname{grad} \mu'_A}{\operatorname{grad} T} \, .$$
$$\Delta T \to 0 \quad J_1 = 0$$

Korzystając z zależności (74) otrzymuje się następnie

$$\varepsilon_A = \frac{Q_{1A}^{E} - \mu_1}{T} = S_{1A}^{E} - S_{1A} - \frac{\mu_{1A}}{T} \, , \tag{79}$$

albo

$$\varepsilon_A = S_{1A}^{E} - \frac{i_{1A}}{T} \, . \tag{80}$$

Współczynnik efektu Seebecka dla układu 2 przewodników A, B wynosi, zgodnie z równaniem (48)

$$\varepsilon_{AB} = \varepsilon_A - \varepsilon_B = (S_{1A}^{E} - S_{1B}^{E}) - \frac{i_{1A} - i_{1B}}{T} \, . \tag{81}$$

Warto zauważyć, że podobnie jak poprzednio, słuszna jest zależność (49) wiążąca współczynniki efektów Thomsona i Seebecka

$$\tau = - T \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_p \, .$$

e. Efekt Peltiera

Korzystając z zależności (58), (59) i (60) oraz (71), otrzymuje się następujące wyrażenia, wiążące współczynnik efektu Peltiera z entropią przenoszenia S_1^{E}

$$\Pi_A = T S_{1A}^{E} - i_{1A} \, , \tag{82}$$

$$\Pi_B = T S_{1B}^{E} - i_{1B} , \tag{83}$$

$$\Pi_{AB} = T(S_{1A}^{E} - S_{1B}^{E}) - (i_{1A} - i_{1B}) \, . \tag{84}$$

Oczywiście spełniona jest również zależność (60)

$$\Pi_{AB} = T\,\varepsilon_{AB}\,.$$

5. Zastosowanie przepływów J''_q oraz J_i do analizy zjawisk termoelektrycznych

Równanie energii ma postać

$$(23)\quad \rho\frac{de}{dt} = \sum_i J_i X_i - \operatorname{div} J''_q - \sum_i \mu_i \operatorname{div} J_i - \sum_i J_i \operatorname{grad} \mu_i\,,$$

a wobec $\operatorname{div} J_i = 0$ i rozpatrywania tylko jednego strumienia J_1 może być ono przedstawione następująco

$$\rho\frac{de}{dt} = J_1 X_1 - \operatorname{div} J''_q - J_1 \operatorname{grad} \mu_1\,.$$

Równania fenomenologiczne przedstawiają wyrażenia:

$$-J''_q = L''_{00} \operatorname{grad} (\ln T) + L_{01}'' (\operatorname{grad} \mu_1 - X_1), \qquad (85)$$

$$-J_1 = L''_{10} \operatorname{grad} (\ln T) + L_{11}'' (\operatorname{grad} \mu_1 - X_1) \qquad (86)$$

i zgodnie z zależnością Onsagera

$$L_{01}'' = L''_{10}\,. \qquad (87)$$

a. Przewodzenie ciepła

W przypadku $J_1 = 0$ zachodzi zależność

$$-J''_q = \frac{L_{00}''\,L_{11}'' - (L_{01}'')^2}{T L_{11}''}\operatorname{grad} T\,, \qquad (88)$$

przy czym wówczas $J''_q = J_q = J_E$, a więc

$$\frac{L''_{00}\,L''_{11} - (L''_{01})^2}{TL''_{11}} = \lambda_\infty \qquad (89)$$

i następnie

$$(-J''_q)_{J_1=0} = \lambda_\infty \text{ grad } T \ . \tag{90}$$

b. Przewodzenie prądu

Warunkiem "czystego" przewodzenia prądu jest grad T = 0, a wówczas

$$- J_1 = L_{11}'' \ (\text{grad } \mu_1 - X_1) \tag{91}$$

i przewodność elektryczna

$$\sigma = - \left(\frac{J_1}{\text{grad } \mu_1 - X_1}\right)_{\text{grad } T=0} \doteq L_{11}'' \ . \tag{92}$$

c. Efekt Thomsona

Ciepło przenoszenia jest równe

$$Q_1'' = \left(\frac{J''_q}{J_1}\right)_{\text{grad } T=0} = \frac{L_{01}''}{L_{11}''} , \tag{93}$$

zaś entropia przenoszenia

$$S_1'' = \frac{Q_1''}{T} + S_1 \ . \tag{94}$$

Wielkości Q_1^q oraz Q_1'' są związane ze sobą następującą zależnością

$$Q_1'' = \left(\frac{J''_q}{J_1}\right)_{\text{grad } T=0} = \left(\frac{J_q + TJ_1S_1}{J_1}\right)_{\text{grad } T=0} =$$

$$= \left(\frac{J_q}{J_1} + TS_1\right)_{\text{grad } T=0} ,$$

a więc

$$Q_1'' = Q_1^q + TS_1 \tag{95}$$

oraz

$$S_1'' = S_1^q + S_1 \ . \tag{96}$$

Korzystając z wyrażeń na σ oraz Q_1'' można przedstawić zależności opisujące J''_q oraz J_1 w formie następującej

$$J_q'' = -\lambda_\infty \text{ grad } T + Q_1'' J_1 , \tag{97}$$

$$-J_1 = Q_1'' \frac{\sigma}{T} \text{grad } T + \sigma \text{ grad } \mu'_1 . \tag{98}$$

Równanie energii można przekształcić w dalszym ciągu

$$\varrho \frac{de}{dt} = J_1 \text{ grad } \varphi - \text{div } J''_q - J_1 \text{ grad } \mu_1 . \tag{99}$$

Podstawiając do tego równania wartość J''_q z wyrażenia (97) oraz z (98) wartość

$$- \text{grad } \varphi = \text{grad}_T \mu'_1 = \text{grad } \mu'_1 + S_1 \text{ grad } T =$$

$$= -\frac{J_1}{\sigma} - \frac{Q_1''}{T} \text{ grad } T + S_1 \text{ grad } T$$

otrzymuje się

$$\varrho \frac{de}{dt} = \text{div } (\lambda_\infty \text{ grad } T) + \frac{J_1^2}{\sigma} = \frac{J_1(Q_1'' - TS_1)}{T} \text{ grad } T -$$

$$- \text{div}(Q_1'' J_1) - J_1 \text{ grad } \mu_1 ,$$

następnie

$$\text{div } (Q_1'' J_1) = J_1 \text{ grad } Q_1'' + Q_1'' \text{ div } J_1 = J_1 \text{ grad } Q_1''$$

i ostatecznie

$$\varrho \frac{de}{dt} = \text{div } (\lambda_\infty \text{ grad } T) + \frac{J_1^2}{\sigma} - J_1(T \text{ grad } \frac{Q_1''}{T} + S_1 \text{ grad } T +$$

$$+ \text{ grad } \mu_1) , \tag{100}$$

zaś po uwzględnieniu definicji współczynnika τ otrzymuje się zależność (44).

Współczynnik τ w funkcji ciepła przenoszenia Q_1'' przedstawia się następująco

$$- \tau \text{ grad } T = T \text{ grad } \frac{Q_1''}{T} , \tag{101}$$

lub

$$\tau = -T \left[\left(\frac{\partial S_1''}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial S_1}{\partial T} \right)_p \right] . \tag{102}$$

d. Efekt Seebecka

Współczynnik efektu Seebecka jest równy

$$\varepsilon_A = - \frac{\text{grad } \mu'_A}{\text{grad } T} \underset{\Delta T \to 0 \quad J_1 = 0}{} . \tag{103}$$

Korzystając z zależności (98), otrzymuje się następnie

$$\varepsilon_A = \frac{Q_{1A}''}{T} = S_{1A}'' - S_{1A} .$$

Współczynnik efektu Seebecka dla układu z przewodników A, B wynosi

$$\varepsilon_{AB} = \varepsilon_A - \varepsilon_B = (S_{1A}'' - S_{1B}'') - (S_{1A} - S_{1B}) . \tag{104}$$

Podobnie jak poprzednio spełniona jest zależność

$$\tau = - T \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_p .$$

e. Efekt Peltiera

Z zależności (58), (59) i (60) oraz (96) wynikają następujące wyrażenia opisujące zależność współczynników efektu Peltiera od entropii przenoszenia S_1'':

$$\Pi_A = T(S_{1A}'' - S_{1A}) , \tag{105}$$

$$\Pi_B = T(S_{1B}'' - S_{1B}) , \tag{106}$$

$$\Pi_{AB} = T(S_{1A}'' - S_{1B}'') - T(S_{1A} - S_{1B}) . \tag{107}$$

Podobnie jak poprzednio słuszna jest zależność

$$\Pi_{AB} = T\,\varepsilon_{AB}\ .$$

6. Zastosowanie przepływów J_u oraz J_i do analizy zjawisk termoelektrycznych

Równanie energii ma postać następującą

$$\varrho \frac{de}{dt} = \sum_i J_i X_i - \operatorname{div} J_u + \sum_i (\mu'_i - \mu_i) \operatorname{div} J_i +$$

$$+ \sum_i J_i \operatorname{grad} (\mu'_i - \mu_i)\ ,$$

co można uprościć, podobnie jak poprzednio, do postaci

$$\varrho \frac{de}{dt} = J_1 X_1 - \operatorname{div} J_u + J_1 \operatorname{grad} (\mu'_1 - \mu_1)\ .$$

Równania fenomenologiczne przedstawiają wyrażenia

$$- J_u = L_{00}{}^u \operatorname{grad} (\ln T) + L_{01}{}^u\, T \operatorname{grad} \frac{\mu'_1}{T}\ , \qquad (108)$$

$$- J_1 = L_{10}{}^u \operatorname{grad} (\ln T) + L_{11}{}^u\, T \operatorname{grad} \frac{\mu'_1}{T}\ . \qquad (109)$$

Zależność Onsagera

$$L_{01}{}^u = L_{10}{}^u\ . \qquad (110)$$

a. Przewodzenie ciepła

Gdy $J_1=0$, zachodzi związek

$$-J_u = \frac{L_{00}{}^u L_{11}{}^u - (L_{01}{}^u)^2}{T L_{11}{}^u} \operatorname{grad} T \qquad (111)$$

i następnie

$$\frac{L_{00}{}^{u}\,L_{11}{}^{u} - (L_{01}{}^{u})^{2}}{TL_{11}{}^{u}} = \lambda_{\infty} \tag{112}$$

oraz

$$(-J_u)_{J_{1}=0} = \lambda_{\infty} \text{ grad } T \; . \tag{113}$$

b. Przewodzenie prądu

W warunkach "czystego" przewodzenia prądu grad T=0 i z zależności (109) otrzymuje się

$$-J_u = L_{11}{}^{u}\, T \text{ grad } \frac{\mu'_1}{T} \; ,$$

zaś przewodność elektryczna

$$\sigma = -\left(\frac{J_1}{\text{grad } \mu'_1}\right)_{\text{grad } T=0} = L_{11}{}^{u} \; . \tag{114}$$

c. Efekt Thomsona

Ciepło przenoszenia jest równe

$$Q_1{}^{u} = \left(\frac{J_u}{J_1}\right)_{\text{grad } T=0} = \frac{L_{01}{}^{u}}{L_{11}{}^{u}} \; , \tag{115}$$

zaś entropia przenoszenia

$$S_1{}^{u} = \frac{Q_1{}^{u}}{T} + S_1 \; . \tag{116}$$

Wielkości $Q_1{}^{q}$ oraz $Q_1{}^{u}$ są związane zależnością

$$Q_1{}^{u} = \left(\frac{J_u}{J_1}\right)_{\text{grad } T=0} = \left[\frac{J_q + J_1 i_1 + J_1(\mu_1 - \mu_1)}{J_1}\right]_{\text{grad } T=0} \; ,$$

$$Q_1{}^{u} = Q_1{}^{q} + i_1 - \varphi = Q_1{}^{q} + TS_1 + \mu'_1 \; , \tag{117}$$

zaś entropia przenoszenia

$$S_1^u = S_1^q + \frac{i_1}{T} - \frac{\varphi}{T} = S_1^q + S_1 + \frac{\mu'_1}{T} . \qquad (118)$$

Korzystając z wyrażeń na σ oraz Q_1^u, można przedstawić zależności opisujące J_u oraz J_1 w formie następującej:

$$J_u = - \lambda_\infty \ \text{grad}\ T + Q_1^u J_1 , \qquad (119)$$

$$-J_1 = (Q_1^u - \mu'_1) \frac{\sigma}{T} \text{grad}\ T + \sigma\ \text{grad}\ \mu'_1 . \qquad (120)$$

Równanie energii może być przekształcone do postaci

$$\varrho \frac{de}{dt} = J_1 \ \text{grad}\ \varphi - \text{div}\ J_u - J_1 \ \text{grad}\ \varphi = -\text{div}\ J_u ,$$

wobec (119) zachodzi związek

$$\varrho \frac{de}{dt} = \text{div}\ (\lambda_\infty \ \text{grad}\ T) - \text{div}\ (Q_1^u J_1) ,$$

i następnie

$$\text{div}\ (Q_1^u J_1) = J_1 \ \text{grad}\ Q_1^u + Q_1^u \ \text{div}\ J_1 = J_1 \ \text{grad}\ Q_1^u .$$

Ostatecznie więc

$$\varrho \frac{de}{dt} = \text{div}\ (\lambda_\infty \ \text{grad}\ T) - J_1 \ \text{grad}\ Q_1^u .$$

Współczynnik τ można przedstawić następująco

$$- \tau \ \text{grad}\ T = \text{grad}\ Q_1^u + \frac{J_1}{\sigma},$$

czyli

$$\tau = - \frac{\text{grad}\ Q_1^u}{\text{grad}\ T} - \frac{J_1}{\sigma \ \text{grad}\ T} ,$$

co po uwzględnieniu wzoru (120) prowadzi do wyniku

$$\tau = -T\left[\left(\frac{\partial S_1{}^u}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial S_1}{\partial T}\right)_p\right] + T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu'_1}{T}\right) . \qquad (121)$$

d. Efekt Seebecka

Współczynnik efektu Seebecka jest równy

$$\varepsilon_A = \frac{\operatorname{grad} \mu'_{1A}}{\operatorname{grad} T} .$$
$$\Delta T \to 0 \quad J_1 = 0$$

Korzystając z zależności (120) otrzymuje się

$$\varepsilon_A = \frac{Q_{1A}{}^u - \mu'_{1A}}{T} = S_{1A}{}^u - S_1{}^A - \frac{\mu'_{1A}}{T} . \qquad (122)$$

Współczynnik efektu Seebecka dla układu 2 przewodników

$$\varepsilon_{AB} = \varepsilon_A - \varepsilon_B = (S_{1A}{}^u - S_{1B}{}^u) - (S_{1A} - S_{1B}) , \qquad (123)$$

gdyż wówczas $\mu'_{1A} = \mu'_{1B}$.

Słuszna jest także zależność

$$\tau = - T \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_p .$$

d. Efekt Peltiera

Z zależności (58), (59) i (60) oraz (118) wynikają następujące wzory:

$$\Pi_A = T \left(S_{1A}{}^u - S_{1A} - \frac{\mu'_{1A}}{T}\right) , \qquad (124)$$

$$\Pi_B = T \left(S_{1B}{}^u - S_{1B} - \frac{\mu'_{1B}}{T}\right) , \qquad (125)$$

$$\Pi_{AB} = T(S_{1A}{}^u - S_{1B}{}^u) - T(S_{1A} - S_{1B}) , \qquad (126)$$

gdyż $\mu'_{1A} = \mu'_{1B}$.

Podobnie jak poprzednio słuszna jest zależność

$$\Pi_{AB} = T\, \varepsilon_{AB} .$$

Bibliografia

1. Callen H.B.: Thermodynamics. J.Wiley, New York, 1960.
2. Fitts D.O.: Nonequilibrium Thermodynamics. Mc Grav Hill, New York, 1962.
3. De Groot S.R., Mazur P.: Nonequilibrium Thermodynamics, North-Holland Publishing Company, 1962.
4. Haase R.: Thermodynamik der irreversiblen Prozesse, Steinkopf Verlag, Darmstadt, 1963.
5. Hatsopoulos G.N., Keenan J.H.: Principles of General Thermodynamics, J.Wiley, New York, 1965.

Wyk. ZG PW. z.394, n.100+20