Transzportfolyamatok

3. (a)

Kereszteffektusok –
II. főtétel -
termoelektromosság

Utolsó módosítás: 2019. március. 12.

Dr. Márkus Ferenc
BME Fizika Tanszék

Entrópia mérleg (1)

A belső energia mérleg forrásmentes esetben:

$$\rho \frac{du}{dt} + \operatorname{div} \boldsymbol{J}_q = 0$$

ahol

$$J_q = -\lambda \operatorname{grad} T$$

A Gibbs-reláció értelmében: $du = T ds$

Így:

$$\frac{du}{dt} = T \frac{ds}{dt}$$

Továbbá:

$$\boldsymbol{J}_q = T \boldsymbol{J}_s$$

Entrópia mérleg (2)

Behelyettesítés után:

$$\rho \frac{ds}{dt} + \frac{1}{T} \operatorname{div} (T\boldsymbol{J}_s) = 0$$

Átalakítva:

$$\rho \frac{ds}{dt} + \operatorname{div} \boldsymbol{J}_s + \boldsymbol{J}_s \frac{\operatorname{grad} T}{T} = 0$$

Végül az entrópia mérlegegyenlete

$$\rho \frac{ds}{dt} + \operatorname{div} \boldsymbol{J}_s = \lambda T^2 \left(\operatorname{grad} \frac{1}{\mathrm{T}} \right)^2 \geq 0$$

Ahol az entrópiaprodukció pozitív definit:

$$\sigma_s = \lambda T^2 \left(\operatorname{grad} \frac{1}{\mathrm{T}} \right)^2 \geq 0$$

Kereszteffektusok (1)

$grad\ \varphi$	$grad\ T$	Peltier-effektus
$grad\ T$	$grad\ \varphi$	Seebeck-effektus
$grad\ T$	$grad\ \mu$	Soret-effektus
$grad\ \mu$	$grad\ T$	Dufour-effektus
$grad\ \mu$	$grad\ \varphi$	diffúziós potenciál
$grad\ \varphi$	$grad\ \mu$	elektromos diffúzió
$grad\ T$	$grad\ p$	termo-mechanikai effektus
$grad\ p$	$grad\ T$	mechano-kalorikus effektus

Dr. Márkus Ferenc
BME Fizika Tanszék

Kereszteffektusok (2)

Onsager (1931)

Termodinamikai erők – az intenzív mennyiségek gradiensei:

$$\boldsymbol{X}_i = \mathrm{grad(intenzív\_mennyiség)}$$

Termodinamikai áramok:

$$\boldsymbol{J}_i = L_{ik}\boldsymbol{X}_k$$

A vezetési együtthatókra fenn áll:

$$L_{ik} = L_{ki}$$

Az entrópiaprodukció – teljesítve a termodinamika II. főtétele elvárásait:

$$\sigma = \boldsymbol{J}_i\boldsymbol{X}_i \geq 0$$

Dr. Márkus Ferenc
BME Fizika Tanszék

Elektromos transzport (1)

Jelölje z a fajlagos töltéssűrűséget. Ezzel a töltésmérleg:

$$\rho \frac{dz}{dt} + div\, \boldsymbol{J}_e = 0$$

A fejlődő Joule-hő miatt a belsőenergia mérleg (a termikus effektusok elhagyása mellett):

$$\rho \frac{du}{dt} = \boldsymbol{J}_e \boldsymbol{E}$$

Az elektron tömegére vonatkoztatott töltés: z_e
Az elektronok tömegtörtje: c_e

Ezekkel:

$$z = c_e z_e$$

Elektromos transzport (2)

A Gibbs-reláció:

$$du = Tds + \mu_e dc_e$$

ahol μ_e elektronok kémiai potenciálja. Behelyettesítve és átrendezve:

$$T\frac{ds}{dt} = \frac{du}{dt} - \frac{\mu_e}{z_e}\frac{dz}{dt}$$

Az entrópiamérleg:

$$\rho\frac{ds}{dt} = div\left(\frac{\mu_e}{Tz_e}\boldsymbol{J}_e\right) + \frac{1}{T}\left(\boldsymbol{E} - grad\frac{\mu_e}{z_e}\right)\boldsymbol{J}_e$$

Elektromos transzport (3)

Az entrópiaáram-sűrűség:

$$\boldsymbol{J}_s = -\frac{\mu_e}{T z_e}\boldsymbol{J}_e$$

Az entrópia-produkció:

$$T\sigma_s = \left(\boldsymbol{E} - grad\frac{\mu_e}{z_e}\right)\boldsymbol{J}_e \geq 0$$

Az „áram-erő” kapcsolat: $\boldsymbol{E} - grad\frac{\mu_e}{z_e} = \frac{1}{\sigma}\boldsymbol{J}_e$

A második tag elhanyagolásával az Ohm-törvény áll elő: $\boldsymbol{E} = \frac{1}{\sigma}\boldsymbol{J}_e$ vagy $\boldsymbol{E} = r\boldsymbol{J}_e$

Az entrópia-produkció: $\sigma_s = \frac{1}{T}r\boldsymbol{J}_e^2$

Elektromos transzport (4)

Külső $\boldsymbol{H}$ mágneses tér jelenléte esetén az r ellenállás másodrendű tenzor lesz a tér által okozott anizotrópia miatt. Az Onsager-Casimir reciprocitás reláció (axiál-vektorokra érvényes, antiszimmetrikus vezetési mátrix):

$$r_{ij}(\boldsymbol{H}) = r_{ji}(-\boldsymbol{H})$$

Ha az áramok és gradiensek az x-y síkban vannak, a mágneses tér z irányú, ekkor az ellenállás tenzor:

$$\hat{r} = \begin{pmatrix} r_{11}(H) & r_{12}(H) & 0 \\ -r_{12}(H) & r_{22}(H) & 0 \\ 0 & 0 & r_{33}(H) \end{pmatrix}$$

$\rightarrow$ Izoterm Hall-effektus, kvantum Hall-effektus

Termoelektromosság (1)

A belső energia mérlege:

$$\rho \frac{du}{dt} + \mathrm{div}\, \boldsymbol{J}_q = \boldsymbol{J}_e \boldsymbol{E}$$

Korábbról:

$$du = Tds + \mu_e dc_e \qquad\qquad z = c_e z_e$$

$$T\frac{ds}{dt} = \frac{du}{dt} - \frac{\mu_e}{z_e}\frac{dz}{dt}$$

Behelyettesítés után:

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\frac{1}{T} div \boldsymbol{J}_q + \frac{1}{T}\boldsymbol{J}_e \boldsymbol{E} + \frac{\mu_e}{T z_e} div \boldsymbol{J}_e$$

Termoelektromosság (2)

Entrópiaáram-sűrűség:

$$\boldsymbol{J}_s = \frac{\boldsymbol{J}_q}{T} - \frac{\mu_e}{T z_e} \boldsymbol{J}_e$$

Az entrópia produkció:

$$T\sigma_s = -\boldsymbol{J}_s \,\mathrm{grad} T + \left(\boldsymbol{E} - \mathrm{grad}\frac{\mu_e}{z_e}\right)\boldsymbol{J}_e$$

Az entrópia- és elektromos áramok kifejezései:

$$\boldsymbol{J}_s = -L_{11}\mathrm{grad} T + L_{12}\left(\boldsymbol{E} - \mathrm{grad}\frac{\mu_e}{z_e}\right)$$

$$\boldsymbol{J}_e = -L_{21}\mathrm{grad} T + L_{22}\left(\boldsymbol{E} - \mathrm{grad}\frac{\mu_e}{z_e}\right)$$

$$L_{12} = L_{21}$$

Termoelektromosság (3)

Vezetési együtthatók

Hővezetési együttható: $$\lambda = T\left(L_{11} - \frac{L_{12}L_{21}}{L_{22}}\right)$$

Peltier-együttható: $$\pi = T\frac{L_{12}}{L_{22}}$$

Seebeck-együttható: $$\varepsilon = \frac{L_{21}}{L_{22}}$$

Elektromos vezetőképesség: $$\sigma = L_{22}$$

fajlagos ellenállás: $$r = \frac{1}{L_{22}}$$

Dr. Márkus Ferenc
BME Fizika Tanszék

Termoelektromosság (4)

Így:

$$\boldsymbol{J}_q = -\lambda \mathrm{grad} T + \left(\pi + \frac{\mu_e}{z_e}\right)\boldsymbol{J}_e$$

$$\boldsymbol{E} - \mathrm{grad}\frac{\mu_e}{z_e} = \varepsilon \mathrm{grad} T + \frac{1}{\sigma}\boldsymbol{J}_e$$

$\pi = \varepsilon T$ (második Kelvin-reláció)

Peltier-effektus: a kezdeti $\mathrm{grad} T = 0$ mellett $\boldsymbol{J}_e \neq 0$ áram hatására hőáram indul meg.

Seebeck-effektus: $\boldsymbol{J}_e = 0$ mellett a hőmérsékletkülönbség potenciálkülönbséget hoz létre. $\left(\frac{\mu_e}{z_e} = 0\right)$

$$\Delta\Phi = \int_{T_1}^{T_2} (\varepsilon_A - \varepsilon_B) dT = (\varepsilon_A - \varepsilon_B)\Delta T$$

Termoelektromosság (5)

Thomson-hő (Seebeck- és Peltier-effektusok együttes jelenléte): a

$$\rho \frac{du}{dt} + \operatorname{div} \boldsymbol{J}_q = \boldsymbol{J}_e \boldsymbol{E}$$

belső energia mérleg egyenletébe

$$\boldsymbol{J}_q = -\lambda \operatorname{grad} T + \left(\pi + \frac{\mu_e}{z_e}\right) \boldsymbol{J}_e$$

$$\boldsymbol{E} - \operatorname{grad} \frac{\mu_e}{z_e} = \varepsilon \operatorname{grad} T + \frac{1}{\sigma} \boldsymbol{J}_e$$

történő helyettesítéssel, figyelembe véve, hogy $\operatorname{div} \boldsymbol{J}_e = 0$

$$\rho \frac{du}{dt} = \operatorname{div}(\lambda \operatorname{grad} T) + r \boldsymbol{J}_e^2 - \boldsymbol{J}_e (\operatorname{grad} \pi)_T$$

$$+ \left(\frac{\pi}{T} - \frac{\partial \pi}{\partial T}\right) \boldsymbol{J}_e \operatorname{grad} T$$

Termoelektromosság (6)

Állandó hőmérséklet esetén csak

a Joule-hő rJ_e^2

és a Peltier-effektus $J_e(\mathrm{grad}\pi)_T$

járul hozzá a disszipációhoz. Hőmérséklet különbség esetén egy további tag, a Thomson-hő

$$J_e \, \mathrm{grad}T$$

is megjelenik.

Thomson-együttható: $\sigma_{Th} = \left(\frac{\pi}{T} - \frac{\partial \pi}{\partial T}\right)$ (első Kelvin-reláció),

amely a $\pi = \varepsilon T$ -vel

$$\sigma_{Th} = -T\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}$$

Dr. Márkus Ferenc
BME Fizika Tanszék

Termoelektromosság (7)

Termo-elektromos generátorok hatásfoka

Az *l* hosszúságú vezető y=0 pontjában T_c , az y=*l* pontjában T_h hőmérséklet van. A $\operatorname{grad}\frac{\mu_e}{z_e}$ elhanyagolásával: $\boldsymbol{E} = \varepsilon \operatorname{grad} T + r\boldsymbol{J}_e$

A Seebeck-effektus és a Joule-hő figyelembe vételével a hasznos felületi (keresztmetszeten átáramló) elektromos teljesítmény-sűrűség:

$$P_{el} = \int_0^l J_e E\, dy$$

$$= J_e \int_0^l \varepsilon(T)\frac{dT}{dy} dy - J_e^2 \int_0^l r(T) dy$$

Termoelektromosság (8)

A teljes energiaáram-sűrűség a belső energia áramával és a második Kelvin reláció figyelembe vételéve:

$$\dot{Q} = \lambda \frac{T_h - T_c}{l} + \varepsilon J_e T_h$$

A hatásfok:

$$\eta \equiv \frac{P_{el}}{\dot{Q}} = \frac{\varepsilon J_e (T_h - T_c) - r J_e^2 l}{\lambda \frac{T_h - T_c}{l} + \varepsilon J_e T_h}$$

Termoelektromosság (9)

A Carnot-körfolyamat hatásfoka: $\eta_{Carnot} = \frac{T_h - T_c}{T_h}$

Ezzel:

$$\eta = \frac{T_h - T_c}{T_h} \frac{\varepsilon J_e - \frac{r J_e^2 l}{T_h - T_c}}{\lambda \frac{T_h - T_c}{l T_h} + \varepsilon J_e} \qquad \eta = \eta_{Carnot} \eta_r$$

Bevezetve a $x = \frac{J_e l}{\lambda (T_h - T_c)}$ jelölést:

$$\eta_r = \frac{\varepsilon x - \lambda r x^2}{T_h^{-1} + \varepsilon x} = \frac{\varepsilon x \left[1 - \frac{\varepsilon x}{Z}\right]}{T_h^{-1} + \varepsilon x} \qquad Z = \frac{\varepsilon^2}{r\lambda}$$

Termoelektromosság (10)

Az η_r maximuma: $$\frac{\mathrm{d}\eta_r(x)}{\mathrm{d}x} = 0$$

$$x_{opt} = \frac{\sqrt{1+ZT}-1}{\varepsilon T}$$

Így a maximális hatásfok:

$$\eta_{max} = \frac{T_h - T_c}{T_h} \frac{2 + ZT - 2\sqrt{1+ZT}}{ZT}$$