

Thermodynamique irréversible et Thermoélectricité.

Christophe Goupil

CRISMAT UMR 6508

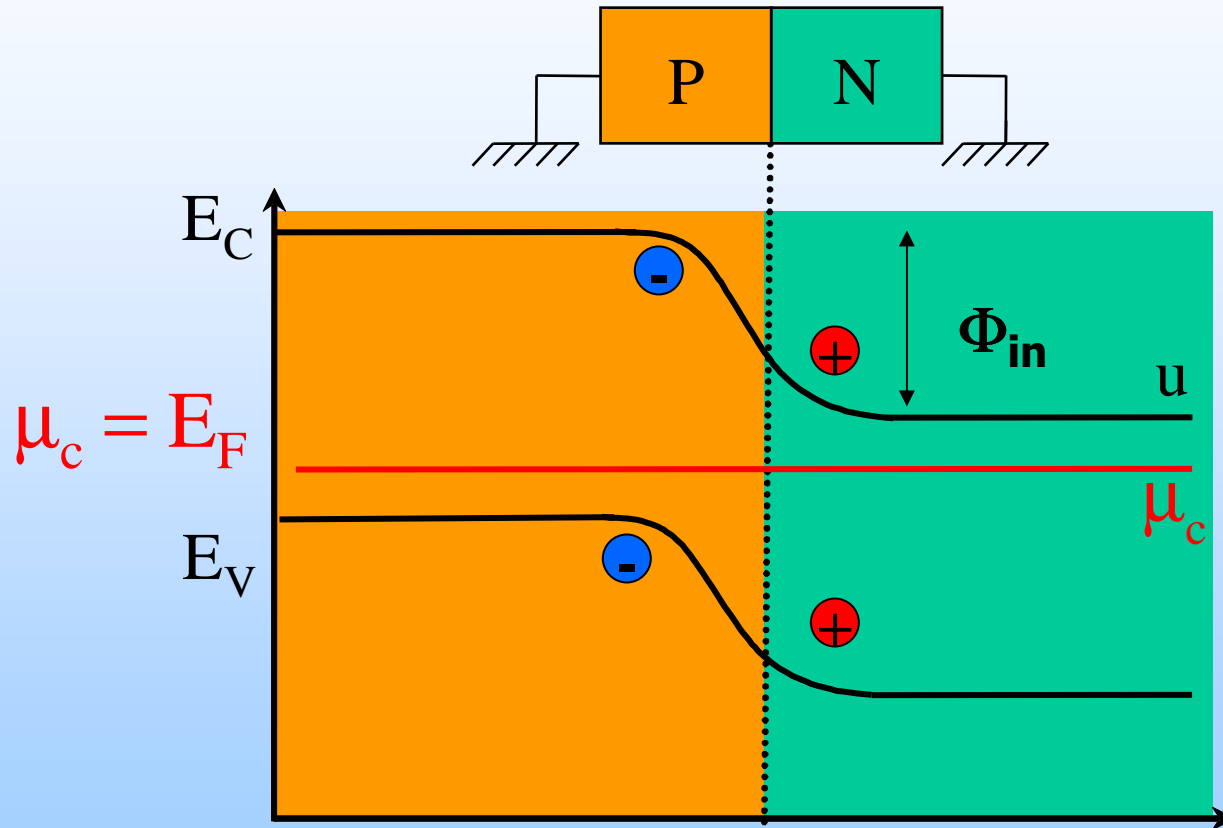
Ecole GDR Thermoélectricité 5-9 mai 2008.

Plan

- Potentiel chimique et électrochimique.
- Générateur thermoélectrique.
- Comportement hors équilibre.
- Thermodynamique hors équilibre.
- Force et Flux: effets thermoélectriques.
- Bilan thermoélectrique.

Potentiel chimique et électrochimique 1/2.

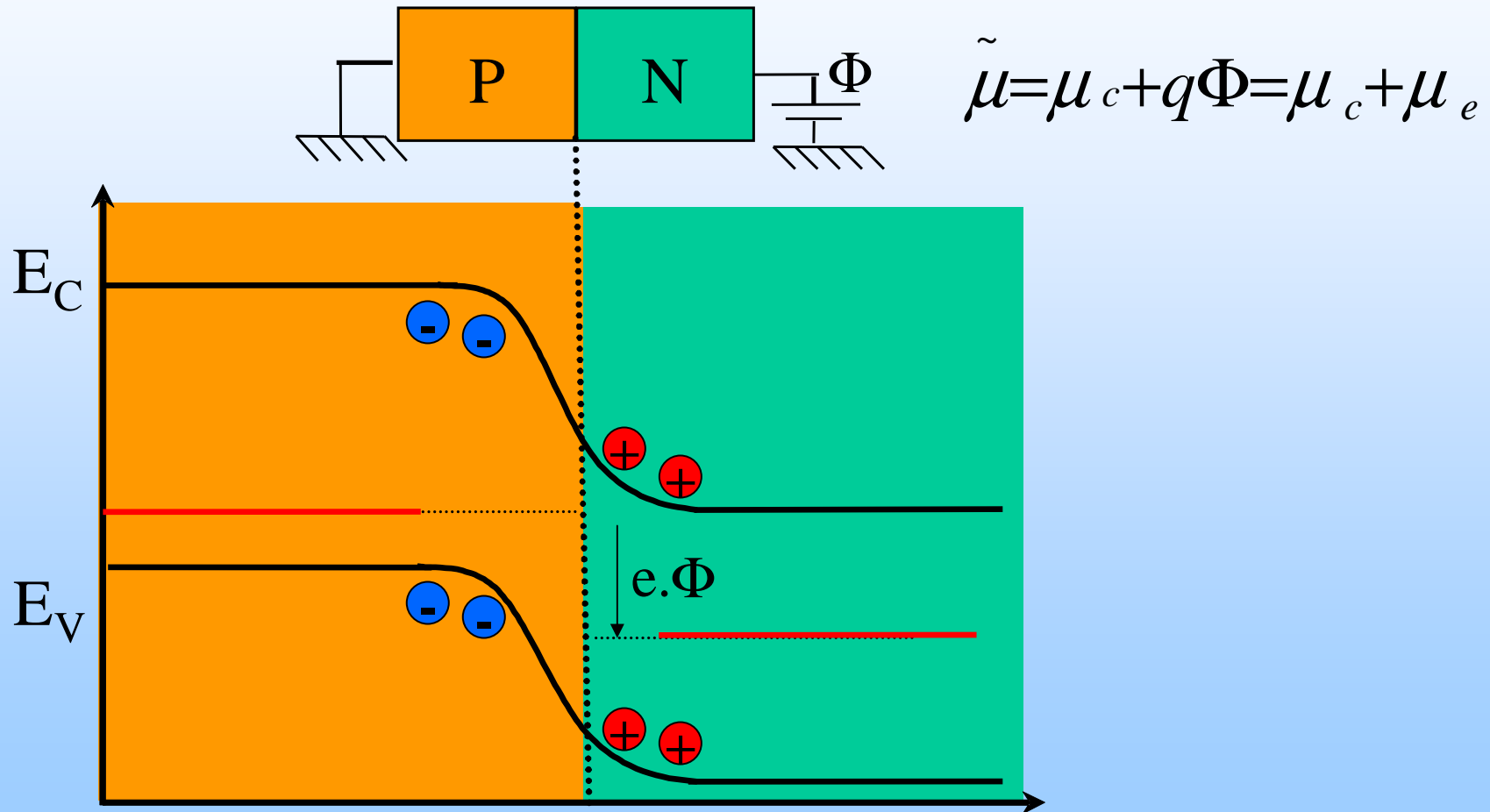
- Exemple: jonction PN à l'équilibre:



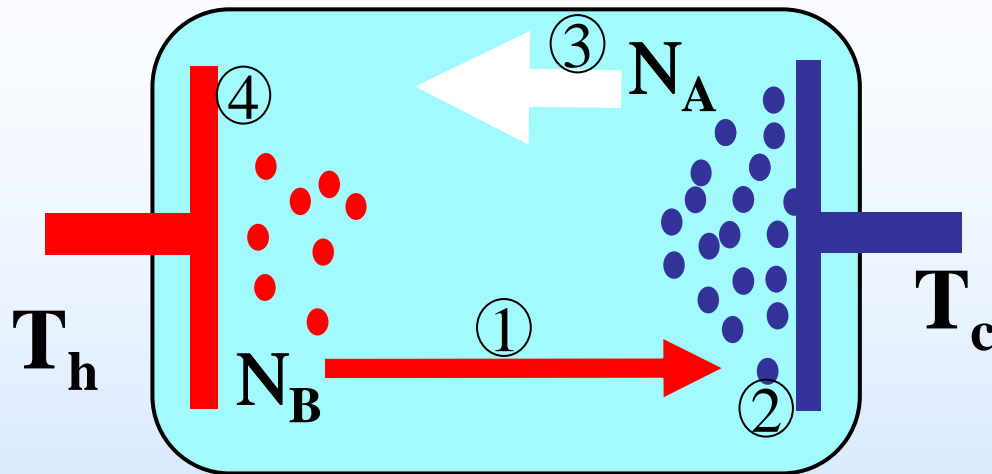
Mesurer l'énergie interne (Φ_{in}) avec un voltmètre ?

Potentiel chimique et électrochimique 2/2.

- Exemple: jonction PN polarisée:



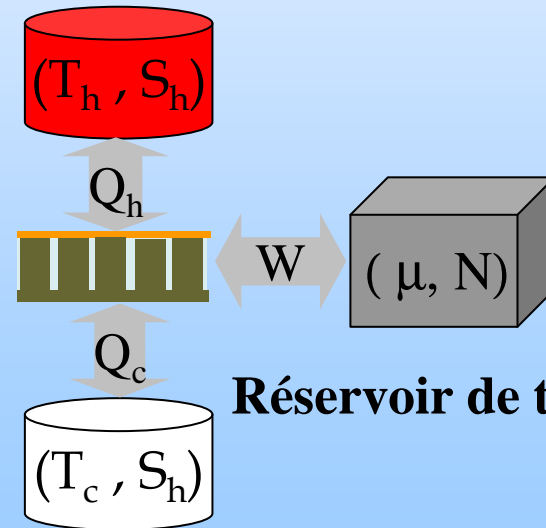
Générateur thermoélectrique élémentaire.



- 1: Conduction de chaleur (gradient thermique).
- 2: transfert "isotherme" (T_c).
- 3: Diffusion de porteurs (gradient électrochimique).
- 4: transfert "isotherme" (T_h).

- Températures: $T_h > T_c$
- $N_A = N_B$
- $\Delta V = S \cdot \Delta T$
- Cycle "à la CARNOT".
- Cas idéal: $\rho \approx 0$ et $\kappa \approx 0$.

Réservoir de chaleur

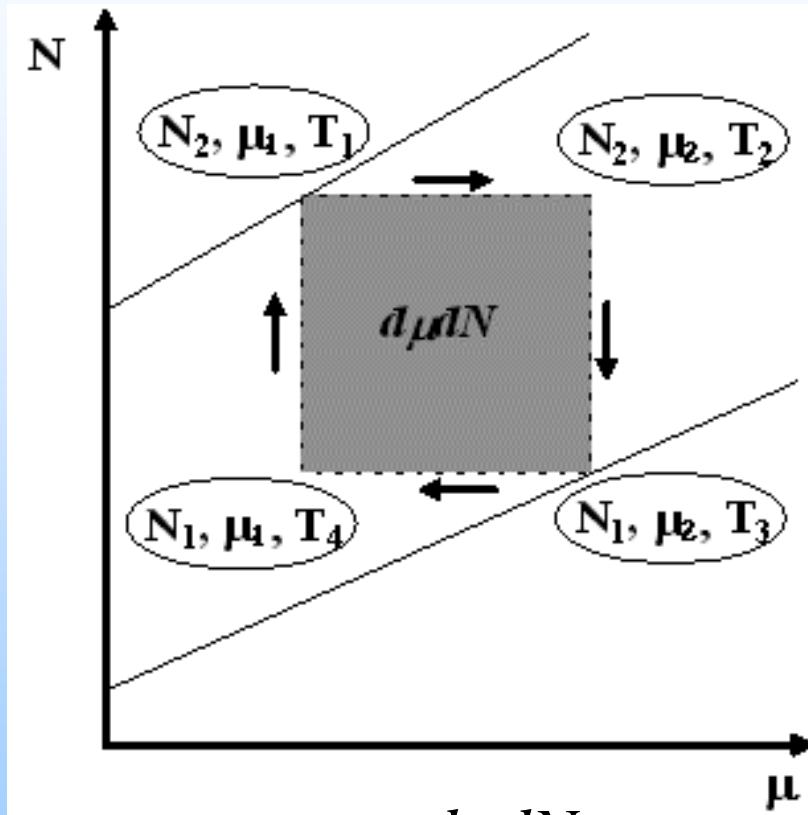


Réservoir de travail

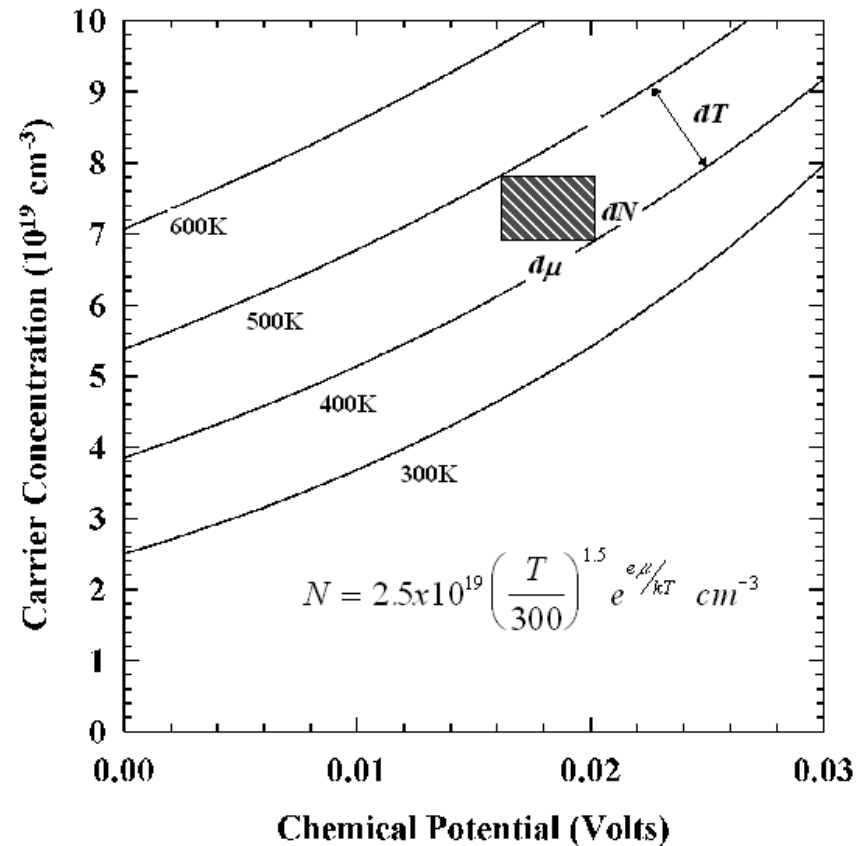
Réservoir de chaleur

Générateur thermoélectrique « simple » 2/2.

Fonctionnement élémentaire « entre isothermes ».



$$\eta = \frac{-d\mu dN}{dSdT}$$



Ref: Cronin Vinning : « The_Thermoelectric_Process »

Nécessité d'une thermodynamique hors équilibre.

Thermodynamique à l'équilibre.



Potentiels thermodynamiques (T, P, μ) définis et constants.

Comportement transitoire.

Comportement transitoire.

Pas de potentiel défini !



Comportement lors équilibre.

Comportement stationnaire.

Potentiels définis.



Réponse linéaire...comment traiter l'entropie?

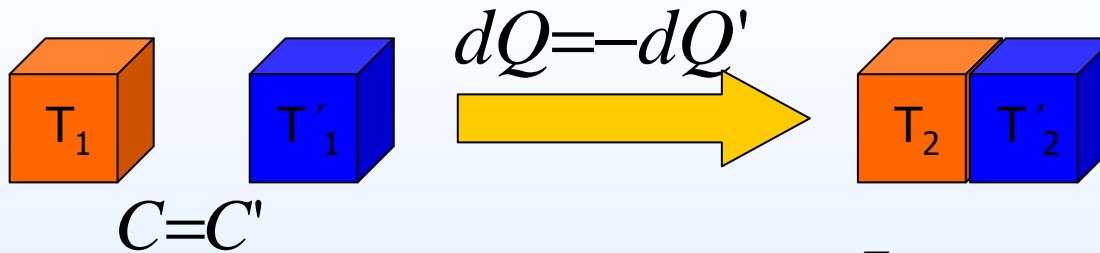
Approche de Onsager.

- Variables du système : α_i , écart à l'équilibre $\delta\alpha_i$
- au 1^{er} ordre: $dS = \sum_i \gamma_i \delta\alpha_i$
- force généralisée: $\gamma_i = \frac{\delta S}{\delta\alpha_i}$
- $\frac{\delta\alpha_i}{\delta t} = \sum_i L_{ij} \cdot \gamma_j$: interférence entre processus.
- L_{ij} : mesure des interférences entre processus (i, j)

$$\frac{dS}{dt} = \sum_i \gamma_i \frac{\delta\alpha_i}{\delta t}$$

Une illustration...

Exemple: conduction thermique.



- Bilan Energie:
$$\int_{T_1}^{T_2} C dT + \int_{T'_1}^{T'_2} C' dT = 0$$

- Bilan Entropie:
$$\Delta S_{irr} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C}{T} dT + \int_{T'_1}^{T'_2} \frac{C'}{T} dT$$

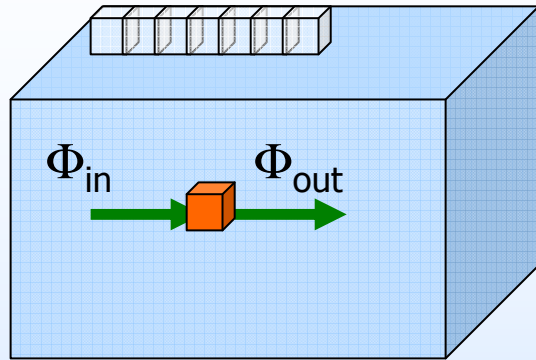
$$dS_{irr} = \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T} \right) dQ$$

$$\frac{dS_{irr}}{dt} = \frac{dQ}{dt} \nabla \left(\frac{1}{T} \right)$$



- Force : $\nabla \left(\frac{1}{T} \right)$
- Flux : $\frac{dQ}{dt}$

Effets Thermoélectriques : présentation.



$$|\vec{J}| = \frac{dN}{dt}$$

$$|\vec{W}| = \frac{dU}{dt}$$

$$|\vec{S}| = \frac{dS}{dt}$$

$$|\vec{Q}| = T \frac{dS}{dt}$$

Deux termes de production d'entropie.

$$dQ = TdS = dU - \mu dN$$

$$\vec{Q} = T\vec{S} = \vec{W} - \mu\vec{J}$$

$$\nabla \vec{S} = \nabla \frac{1}{T} \vec{W} - \nabla \frac{\mu}{T} \vec{J}$$

Force : $\nabla \frac{1}{T}, \nabla \frac{\mu}{T}$

Flux : \vec{W}, \vec{J}

$$\nabla \vec{S} = \nabla \frac{1}{T} \vec{Q} - \frac{1}{T} \nabla \mu \vec{J}$$

Force : $\nabla \frac{1}{T}, \frac{1}{T} \nabla \mu$

Flux : \vec{Q}, \vec{J}

$$\nabla \vec{J} = 0 \quad (\text{Source} = 0)$$

$$\nabla \vec{W} = 0 \quad (\text{Source} = 0)$$

$$\nabla \vec{S} = \vec{0}$$

$$\nabla \vec{Q} = \nabla (T\vec{S})$$

$$\nabla \vec{Q} = \cancel{\nabla \vec{W}} - \nabla \mu \vec{J}$$

Equations de Onsager.

$$\begin{cases} -\vec{J} = L_{11} \frac{1}{T} \vec{\nabla} \mu + L_{12} \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) \\ \vec{Q} = L_{21} \frac{1}{T} \vec{\nabla} \mu + L_{22} \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) \end{cases}$$

Microréversibilité $\Rightarrow L_{21} = L_{12}$

Conductivité thermique.

$$\left[\vec{Q} \right]_{J=0} = -\kappa \vec{\nabla} T$$

$$\kappa = \frac{L_{11} L_{22} - L_{12}^2}{T^2 L_{11}} = \frac{D}{T^2 L_{11}}$$

Conductivité Electrique.

$$\left[e\vec{J} \right]_{\nabla T=0} = e L_{11} \frac{1}{T} \vec{\nabla} \mu$$

$$\vec{E} = -\vec{\nabla} \left(\frac{\mu}{e} \right) = \frac{e}{\sigma} \vec{J}$$

$$\sigma = \frac{e^2 L_{11}}{T}$$

Quelques remarques.

- Le coefficient qui donne le flux de chaleur causé par un gradient de concentration sera le même que celui qui donne le flux de masse causé par un gradient de température: $L_{12} = L_{21}$.
- Les effets irréversibles sont précisément couplés de manière à assurer une stabilité généralisée: dans un thermogénérateur une augmentation dT crée une fem dV . dV induit un courant I ... qui va tendre à diminuer la perturbation dT .
- Les produits flux-forces forment des termes additifs de la source d'entropie correspondante.

Entropie générée par transport.

$$\vec{S} = \frac{\vec{Q}}{T} = L_{21} \frac{\vec{\nabla} \mu_e}{T^2} + \frac{1}{T} L_{22} \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) \quad \text{Or,} \quad \vec{\nabla} \mu_e = -e^2 \frac{\vec{J}}{\sigma} = -\frac{T}{L_{11}} \vec{J}$$

$$\Rightarrow \vec{S} = -\frac{L_{21}}{TL_{11}} \vec{J} + \frac{L_{22}}{T} \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right)$$

Deux termes pour le flux d'entropie:

- Transport de chaleur: $\frac{L_{22}}{T} \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right)$
- Transport de matière: $-\frac{L_{21}}{TL_{11}} \vec{J}$

$$\Rightarrow \text{Entropie par particule: } S_J = -\frac{L_{21}}{TL_{11}}$$

Explicitation des L_{ij}

$$\left\{ \begin{array}{l} -\vec{J} = \left(\frac{T}{e^2} \sigma \right) \frac{1}{T} \vec{\nabla} \mu + \left(-\frac{T^2}{e^2} \sigma S_J \right) \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) \\ \vec{Q} = \left(-\frac{T^2}{e^2} \sigma S_J \right) \frac{1}{T} \vec{\nabla} \mu + \left(\frac{T^3}{e^2} \sigma S_J^2 + T^2 \kappa \right) \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) \end{array} \right.$$

Effet Peltier 1/2

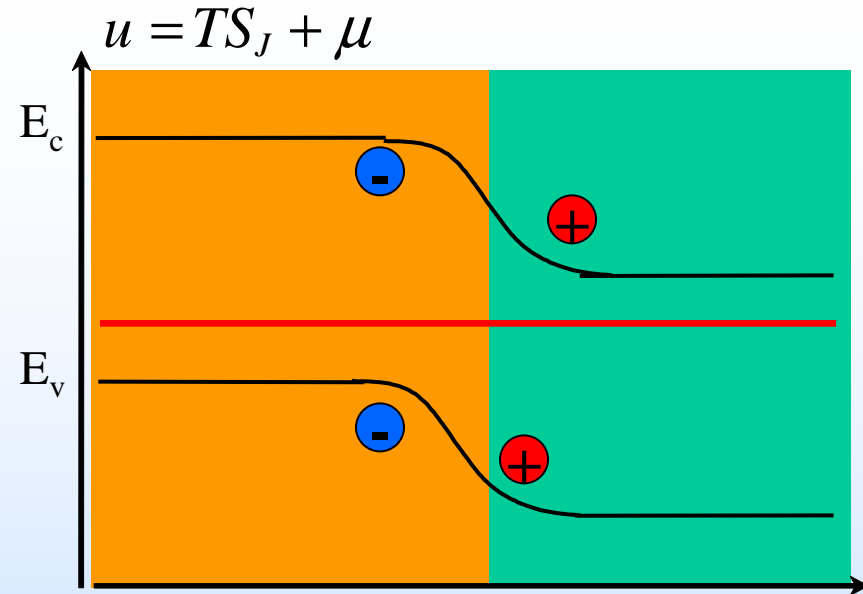
- Jonction isotherme.

$$du = TdS + d\mu$$

$$u_B - u_A = T(S_J^B - S_J^A)$$

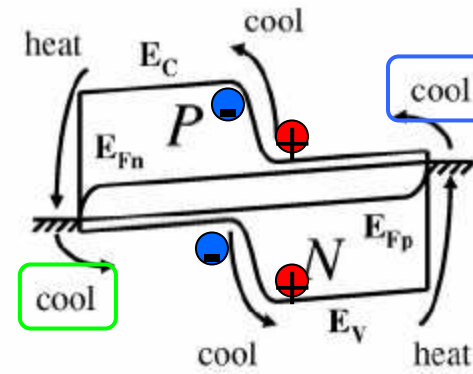
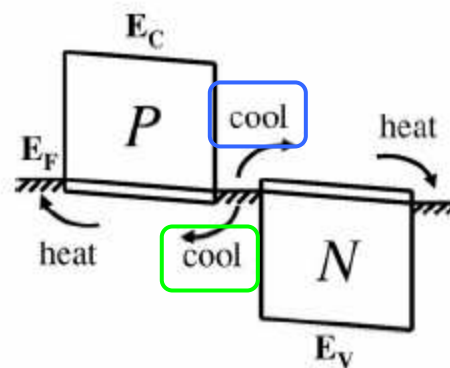
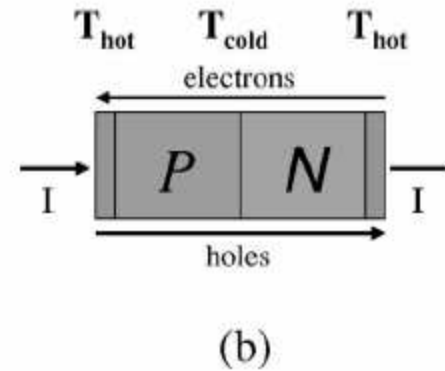
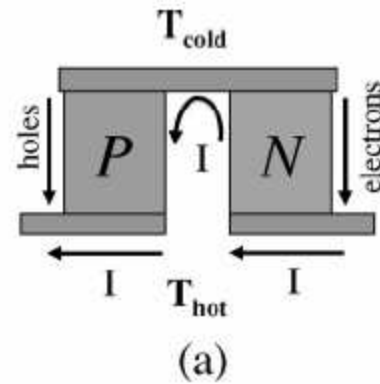
$$\vec{Q}_{T=cte}^{AB} = T(S_J^B - S_J^A) \vec{J}$$

$$\Rightarrow \Pi_{AB} = \frac{T}{e} (S_J^B - S_J^A) \quad : \text{force électromotrice}$$



Le flux de chaleur Peltier contrebalance la discontinuité de S_J .

Effet Peltier 2/2.



$Q_{\text{Peltier}} = \text{Energie de franchissement de la barrière de potentiel.}$

Effet Thomson:

- Matériau homogène soumis à ΔT ET ΔV .

$$\nabla \vec{W} = \nabla (\vec{Q} + \mu \vec{J}) = \nabla \vec{Q} + \nabla \mu \cdot \vec{J}$$

$$\nabla \vec{W} + \frac{d\rho}{dt} + \text{source} = 0$$

$$+$$

$$\begin{cases} \vec{Q} = T \vec{S} = \vec{W} - \mu \vec{J} \\ \vec{S} = -\frac{L_{21}}{TL_{11}} \vec{J} + \frac{L_{22}}{T} \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) \end{cases}$$

$$\rightarrow \nabla \vec{W} = \underbrace{-\vec{\nabla} \left(\frac{L_{12}}{L_{11}} \right) \vec{J} - \nabla \left(\frac{D}{L_{11}} \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \right)}_{-\frac{d\rho}{dt}} - \underbrace{\frac{T}{L_{11}} J^2 - \frac{TL_{12}}{L_{11}} \vec{J} \cdot \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right)}_{-\text{source}}$$

$$\text{source} = \frac{T}{L_{11}} J^2 - T \vec{\nabla} (S_J) \cdot \vec{J}$$

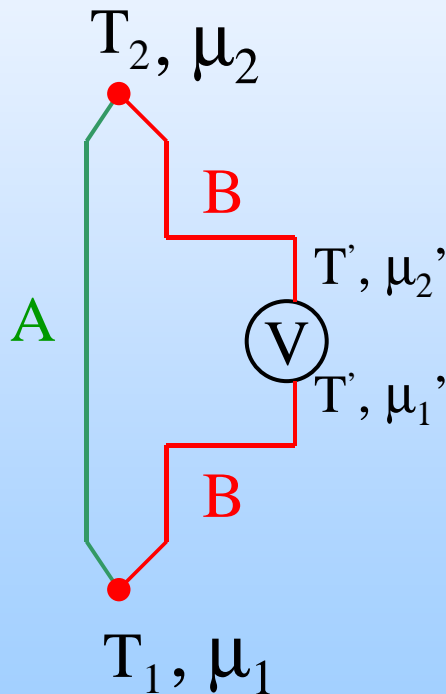
Joule Thomson

$$\tau \equiv \frac{\text{Dissipation Thomson}}{e \cdot \vec{\nabla} T \cdot \vec{J}} = \frac{T}{e} \frac{dS_J}{dT}$$

Effet Seebeck: J=0

$$-\vec{J} = \left(\frac{T}{e^2} \sigma \right) \frac{1}{T} \vec{\nabla} \mu + \left(-\frac{T^2}{e^2} \sigma S_J \right) \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) = 0 \quad \longrightarrow \quad \vec{\nabla} \mu = -S_J \vec{\nabla}(T)$$

$$\mu_i - \mu_j = - \int_{T_j}^{T_i} S_J^{A,B} \cdot dT$$



$$\mu_2 - \mu_1 = \int_{T_1}^{T_2} (S_J^B - S_J^A) dT = e \cdot V$$

$$\alpha_{A,B} \equiv \frac{\partial V}{\partial T_2} = \frac{1}{e} (S_J^B(T_2) - S_J^A(T_2))$$

$$\alpha \equiv \frac{S_J(T)}{e}$$

Relations de Kelvin

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha_{AB} = \frac{1}{e} (S_J^B - S_J^A) \\ \Pi_{AB} = \frac{T}{e} (S_J^B - S_J^A) \end{array} \right. \quad \longrightarrow \quad \Pi_{AB} = T \alpha_{AB}$$

$$\tau = \frac{T}{e} \frac{dS_J}{dT} \quad \longrightarrow \quad \tau_B - \tau_A = T \frac{d\alpha_{AB}}{dT}$$

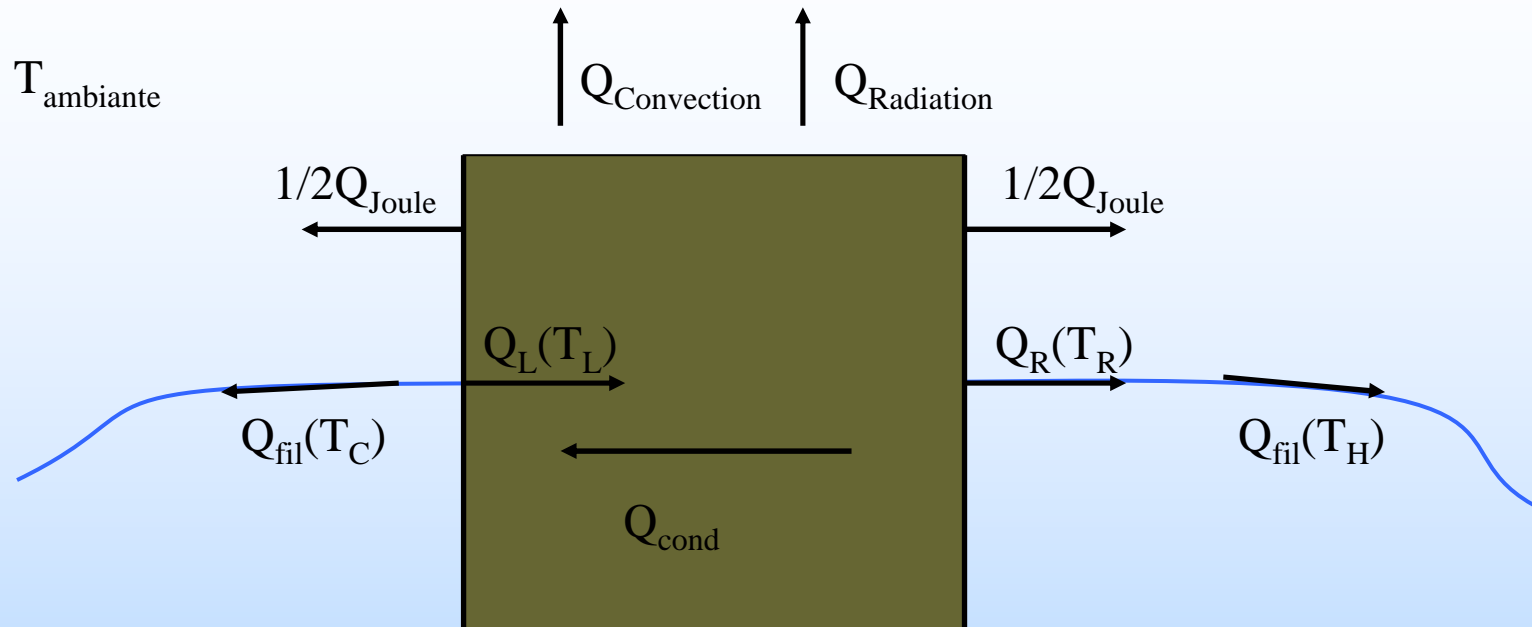
Semiconducteur simple:

$$g = \mu = u - Ts \quad \longrightarrow \quad s = \frac{u - \mu}{T} = S_J \quad \longrightarrow \quad S_J = k \left[\frac{5}{2} - \frac{\mu - E_c}{kT} \right]$$

$$+ \quad n(E) \approx N_C \exp\left(\frac{\mu - E_c}{kT}\right) \quad \longrightarrow \quad S_J = k \left[\frac{5}{2} - \ln\left(\frac{n}{N_C}\right) \right]$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha_{AB} = \frac{1}{e} (S_J^B - S_J^A) = \frac{k}{e} \left[\frac{5}{2} - \frac{E_{CB} - E_{CA}}{kT} \right] \\ \Pi_{AB} = \frac{T}{e} (S_J^B - S_J^A) = \frac{kT}{e} \left[\frac{5}{2} - \frac{E_{CB} - E_{CA}}{kT} \right] \end{array} \right.$$

Bilan thermoélectrique.



$Q_L(T_L) = \alpha T_L I$: flux Peltier absorbé à la jonction froide

$Q_R(T_R) = \alpha T_R I$: flux Peltier généré à la jonction chaude

$Q_J = R_{in} I^2$: flux Joule matériau.

$Q_{JS} = \alpha I \Delta T$: puissance associée à la ddp Seebeck .

$Q_{\text{cond}}(\Delta T) = \kappa \frac{A}{L} \Delta T$: conduction dans l'échantillon.

$Q_{\text{fil}}(T_i) = \kappa_{\text{fil}} \frac{S_{\text{fil}}}{l_{\text{fil}}} (T_{\text{amb}} - T_i)$: fuite par les fils.

$\Delta T = T_h - T_c.$

Refroidissement thermoélectrique.

$$\begin{aligned} COP &= \frac{Q_{cooling}}{P_{received}} = \frac{\alpha T_c I - \frac{1}{2} R_{in} I^2 - \kappa \frac{A}{L} \Delta T}{\alpha \Delta T I + R_{in} I^2} \\ &= \frac{\alpha T_c - \frac{1}{2} V - \frac{1}{V} \kappa \frac{A}{L} \Delta T R_{in}}{\alpha \Delta T + V} \text{ avec } V = R_{in} I \end{aligned}$$

COP maximum

$$\begin{aligned} V_{opt} &= \frac{\alpha \Delta T}{M - 1} \text{ avec } M = \sqrt{1 + Z\bar{T}} \\ \bar{T} &= \frac{T_h + T_c}{2} \\ COP_{max} &= \frac{T_c}{\Delta T} \frac{M - \frac{T_h}{T_c}}{M + 1} \end{aligned}$$

$\Delta T_{maximum}$ (COP=0)

$$\begin{aligned} M &= \frac{T_h}{T_c} \\ \Delta T_{max} &= \frac{1}{2} Z T_c^2 \\ V_{opt} &= \alpha T_c \\ P_{received} &= \frac{\alpha^2 T_c^2}{R_{in}} = \kappa \frac{A}{L} Z T_c^2 \end{aligned}$$

Chauffage thermoélectrique.

$$COP = \frac{Q_{war \min g}}{P_{received}} = \frac{\alpha T_h I + \frac{1}{2} R_{in} I^2 - \kappa \frac{A}{L} \Delta T}{\alpha \Delta T I + R_{in} I^2}$$

$$= \frac{\alpha T_c + \frac{1}{2} V - \frac{1}{V} \kappa \frac{A}{L} \Delta T R_{in}}{\alpha \Delta T + V} \text{ avec } V = R_{in} I$$

COP maximum

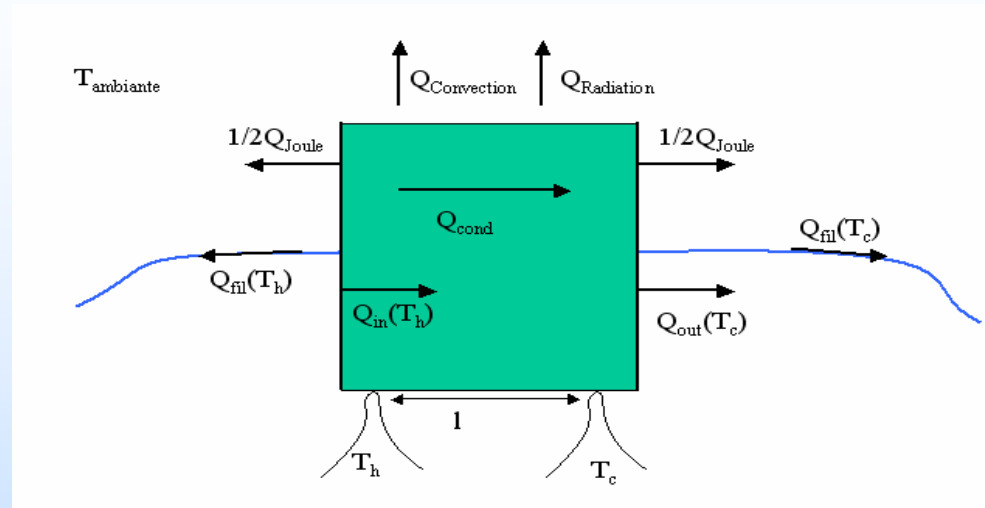
$$V_{opt} = \frac{\alpha (T_c - T_h)}{M - 1} \text{ avec } M = \sqrt{1 + ZT}$$

$$COP_{max} = \frac{T_c}{(T_c - T_h)} \left(1 - 2 \frac{M - 1}{Z T_c} \right)$$

Exemples:

	TEC	TEH
α (VK^{-1})	200×10^{-6}	200×10^{-6}
Z (K^{-1})	3×10^{-3}	3×10^{-3}
T_h (K)	310	298
T_c (K)	298	310
COP_{Carnot}	28.9	25.8
M	1.38	1.38
COP_{Max}	3.57	4.42
V_{opt} par jambe (V)	0.0063	0.0063

Générateur thermoélectrique.



- Chaleur par conduction: $Q_{cond} = \kappa \frac{A}{L} \Delta T$.
- Chaleur Peltier reçue coté chaud: $Q_h = \alpha_h I T_h$
- Chaleur Peltier ressortant coté froid: $Q_c = -\alpha_c I T_c$
- Chaleur Thomson générée dans le barreau: $Q_{Th} = \pm \int_{T_c}^{T_h} T \frac{d\alpha}{dT} I dT$
- Chaleur Joule générée dans la barreau: $Q_J = R_{in} I^2$ dont on répartira moitié sur chaque jonction.
- Puissance produite par le TEG: $W = R_{load} I^2$ On pose $m = \frac{R_{load}}{R_{in}}$
- Courant dans le TEG: $I = \frac{\alpha \Delta T}{R_{in} + R_{load}}$

Efficacité, Puissance produite.

$$\eta = \frac{W}{Q_{\text{entrant coté chaud}}} = \frac{W}{Q_h + Q_{\text{cond}} - \frac{1}{2}I^2 R_{in}}$$
$$\eta = \frac{\Delta T}{T_h} \frac{\frac{m}{m+1}}{1 + \frac{\kappa \frac{A}{L} R_{in}}{\alpha^2} \frac{m+1}{T_h} - \frac{1}{2} \frac{\Delta T}{T_h} \frac{1}{m+1}} = \frac{\Delta T}{T_h} \frac{m}{m+1 + \frac{(m+1)^2}{Z T_h} - \frac{1}{2} \frac{\Delta T}{T_h}}$$

Puissance Maximale: Elle est obtenue quand $m = 1$.

$$\eta_{\text{max power}} = \frac{1}{2} \frac{\Delta T}{T_h + \frac{2}{Z} - \frac{\Delta T}{4}}$$

Efficacité maximale: On peut estimer l'efficacité maximale en cherchant $\frac{\partial \eta}{\partial m} = 0$. On trouve $m_{\text{opt}} = \sqrt{1 + \frac{1}{2} Z (T_h + T_c)} = \sqrt{1 + \frac{1}{2} Z \bar{T}}$. D'où,

$$\eta_{\text{max efficiency}} = \frac{\Delta T}{T_h} \times \frac{m_{\text{opt}} - 1}{m_{\text{opt}} + \frac{T_c}{T_h}}$$

merci.