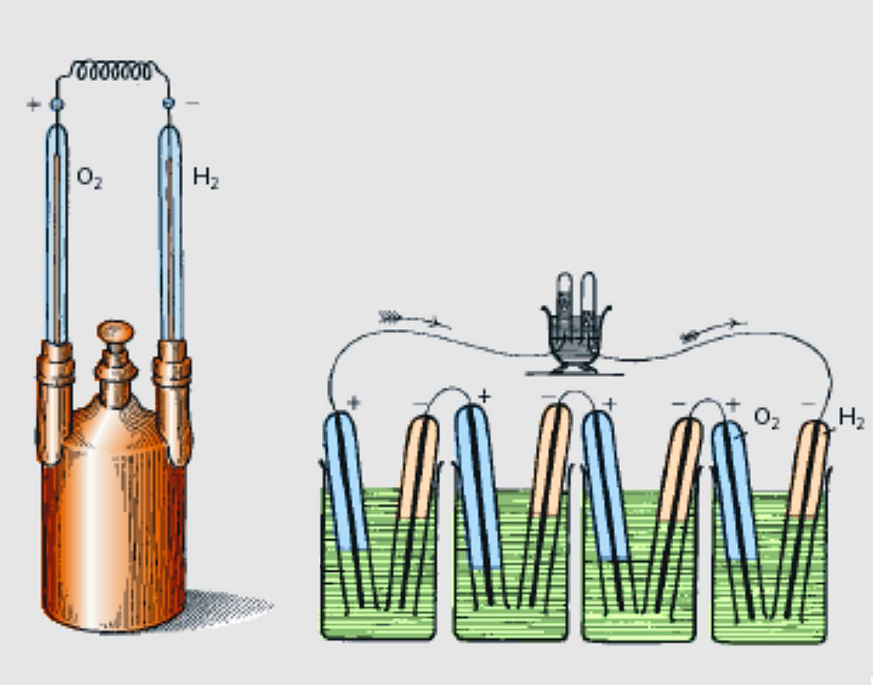
Piotr Grygiel i Henryk Sodolski

Laboratorium Konwersji Energii

(na prawach rękopisu)



Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej
Politechnika Gdańska
2014

Spis treści

Ćwiczenie 1. Badanie silnika Stirlinga 5
1.1. Cel ćwiczenia 5
1.2. Zasada działania 5
1.2.1. Silnik Stirlinga a silniki cieplne 5
1.2.2. Historia i nazewnictwo 6
1.2.3. Przemiany i obiegi termodynamiczne 7
1.2.4. Pierwsza zasada termodynamiki 8
1.2.5. Obieg Stirlinga 9
1.2.6. Budowa i cechy silnika Stirlinga 11
1.2.7. Obieg rzeczywisty 13
1.3. Aparatura 14
1.4. Pomiary 15
1.4.1. Uruchomienie miernika $pVnT$ 15
1.4.2. Kalibracja czujnika ciśnienia i objętości 16
1.4.3. Określenie mocy cieplnej palnika 18
1.4.4. Sporządzenie wykresu p-V 18
1.4.5. Wyznaczenie mocy elektrycznej generatora 20
1.4.6. Obliczenie mocy mechanicznej silnika 21
1.5. Obliczenie sprawności 21
1.6. Zadania 23
Ćwiczenie 2. Badanie baterii słonecznej 25
2.1. Cel ćwiczenia 25
2.2. Zasada działania 25
2.2.1. Półprzewodniki typu p i typu n 25
2.2.2. Złącze p-n 27
2.2.3. Zjawisko fotowoltaiczne 30
2.2.4. Ogniwo słoneczne 32
2.2.5. Sprawność ogniwa słonecznego 34
2.3. Energetyczne i wizualne jednostki fotometryczne 35
2.4. Aparatura i pomiary 39
2.5. Zadania 40
Ćwiczenie 3. Badanie zdolności emisyjnej ciał o różnych powierzchniach w funkcji temperatury 43
3.1. Cel ćwiczenia 43
3.2. Wzór Plancka 43
3.3. Pozostałe prawa promieniowania termicznego 48
3.4. Aparatura 49
3.5. Pomiary 51
3.6. Zadania 52
Ćwiczenie 4. Badanie termogeneratora półprzewodnikowego 53
4.1. Cel ćwiczenia 53
4.2. Zasada działania 53
4.3. Sprawność elektryczna i efektywność konwersji energii 55
4.4. Aparatura i pomiary 57
4.5. Zadania 59
Ćwiczenie 5. Badanie zjawisk termoelektrycznych w metalach . . . 61

5.1. Cel ćwiczenia . . . 61
5.2. Zasada działania . . . 61
5.2.1. Zjawiska termoelektryczne . . . 61
5.2.2. Model elektronów swobodnych . . . 61
5.2.3. Napięcie kontaktowe na złączu metali . . . 63
5.2.4. Zjawisko Seebecka. Termopary . . . 65
5.2.5. Zjawiska Peltiera i Thomsona . . . 68
5.3. Aparatura . . . 70
5.4. Pomiary . . . 71
5.4.1. Badanie efektu Peltiera . . . 71
5.4.2. Wyznaczanie charakterystyki termopary . . . 72
5.5. Zadania . . . 73

Ćwiczenie 6. Badanie kolektora słonecznego . . . 75

6.1. Cel ćwiczenia . . . 75
6.2. Zasada działania . . . 75
6.3. Efektywność . . . 76
6.4. Aparatura . . . 77
6.5. Pomiary . . . 77
6.5.1. $T_i \approx 5°C$, brak oświetlenia lampą . . . 78
6.5.2. $T_i \approx 20°C$, oświetlenie lampą . . . 79
6.5.3. $T_i \approx 40°C$, oświetlenie lampą . . . 80
6.5.4. $T_i \approx 40°C$, oświetlenie lampą, symulacja wiatru owiewającego szybę kolektora. . . . 80
6.6. Zadania . . . 81

Ćwiczenie 7. Badania porównawcze absorberów kolektorów słonecznych . . . 83

7.1. Cel ćwiczenia . . . 83
7.2. Absorber promieniowania. Rodzaje strat . . . 83
7.3. Charakterystyka dynamiczna absorbera . . . 84
7.4. Aparatura i pomiary . . . 86
7.5. Zadania . . . 87

Ćwiczenie 8. Badanie pompy ciepła . . . 89

8.1. Cel ćwiczenia . . . 89
8.2. Zasada działania . . . 89
8.2.1. Pompa w układzie woda - woda . . . 92
8.2.2. Pompa w układzie powietrze - woda . . . 92
8.2.3. Efektywność pompy ciepła i sprężarki . . . 92
8.3. Aparatura . . . 93
8.3.1. Pompa ciepła . . . 94
8.3.2. Miernik mocy, czasu i energii elektrycznej . . . 95
8.3.3. Miernik temperatury . . . 96
8.4. Pomiary . . . 97
8.4.1. Pompa w układzie woda - woda . . . 97
8.4.2. Pompa w układzie powietrze - woda . . . 98
8.5. Zadania . . . 99
8.5.1. Pompa w układzie woda - woda . . . 99
8.5.2. Pompa w układzie powietrze - woda . . . 100

Ćwiczenie 9. Badanie zespołu kolektor słoneczny - pompa ciepła . . . 103

9.1. Cel ćwiczenia . . . 103
9.2. Zasada działania . . . 103
9.2.1. Bilans ciepła . . . 103
9.2.2. Pompa ciepła . . . 105
9.2.3. Kolektor słoneczny . . . 105
9.3. Aparatura . . . 105
9.3.1. Pompa ciepła . . . 106
9.3.2. Miernik temperatury . . . 108

9.4. Pomiary . . . 109
9.4.1. Wyznaczanie sprawności pompy ciepła . . . 109
9.4.2. Badanie zespołu kolektor - pompa . . . 109
9.5. Zadania . . . 111
9.5.1. Wyznaczanie sprawności pompy ciepła . . . 111
9.5.2. Badanie zespołu kolektor - pompa . . . 111
Ćwiczenie 10. Badanie systemów ogniw paliwowych z membraną protonową . . . 113
10.1. Cel ćwiczenia . . . 113
10.2. Typy ogniw paliwowych . . . 113
10.3. Elektrolizer i ogniwo paliwowe typu PEM . . . 115
10.3.1. Elementy budowy . . . 115
10.3.2. Zasada działania . . . 118
10.3.3. Sprawność energetyczna i elektrolityczna . . . 121
10.4. Ogniwo paliwowe typu DMFC . . . 124
10.5. Obsługa aparatury . . . 125
10.6. Badanie zestawu elektrolizer - ogniwo zasilane czystym tlenem . . . 126
10.6.1. Wyznaczanie charakterystyki prądowo - napięciowej elektrolizera . . . 127
10.6.2. Wyznaczanie charakterystyki prądowo - napięciowej ogniwa . 128
10.7. Badanie zestawu bateria słoneczna - elektrolizer - ogniwo zasilane tlenem atmosferycznym . . . 129
10.7.1. Badanie baterii słonecznej . . . 129
10.7.2. Wyznaczanie charakterystyki prądowo - napięciowej elektrolizera . . . 130
10.7.3. Wyznaczanie sprawności elektrolizera . . . 131
10.7.4. Wyznaczanie charakterystyki prądowo - napięciowej ogniwa . 132
10.7.5. Wyznaczanie sprawności ogniwa . . . 133
10.8. Charakterystyka prądowo - napięciowa ogniwa zasilanego metanolem 134
10.9. Opracowanie wyników: badanie elektrolizera i ogniwa zasilanego czystym tlenem . . . 136
10.9.1. Charakterystyka prądowo - napięciowa elektrolizera . . . 136
10.9.2. Charakterystyka prądowo - napięciowa ogniwa . . . 136
10.10. Opracowanie wyników: zestaw bateria słoneczna - elektrolizer - ogniwo zasilane tlenem atmosferycznym . . . 137
10.10.1. Badanie baterii słonecznej . . . 137
10.10.2. Charakterystyka prądowo - napięciowa elektrolizera . . . 139
10.10.3. Wyznaczanie sprawności elektrolizera . . . 139
10.10.4. Charakterystyka prądowo - napięciowa ogniwa . . . 139
10.10.5. Wyznaczanie sprawności ogniwa . . . 139
10.11. Opracowanie wyników: charakterystyka prądowo - napięciowa ogniwa zasilanego metanolem . . . 140
Ćwiczenie 12. Badanie pompy ciepła Peltiera . . . 141
12.1. Cel ćwiczenia . . . 141
12.2. Zasada działania . . . 141
12.2.1. Efekty: Peltiera, Seebecka, Thomsona i Joule'a. Przewodzenie ciepła przez konwekcję . . . 141
12.2.2. Półprzewodnikowe moduły Peltiera . . . 142
12.2.3. Układy kaskadowe modułów Peltiera . . . 146
12.2.4. Charakterystyka materiałów używanych do konstrukcji termoelementów . . . 147
12.3. Aparatura . . . 148
12.4. Pomiary . . . 149
12.4.1. Badanie mocy chłodniczej . . . 149
12.4.2. Wyznaczanie mocy grzewczej . . . 150
12.5. Zadania . . . 151
Ćwiczenie 13. Badanie przemian gazu doskonałego . . . 153

13.1. Cel ćwiczenia 153
13.2. Wstęp teoretyczny 153
13.2.1. Stan termodynamiczny oraz przemiany termodynamiczne . . 153
13.2.2. Równanie stanu gazu doskonałego 155
13.2.3. Kinetyczna teoria gazu doskonałego 156
13.2.4. Wyznaczenie wartości uniwersalnej stałej gazowej R 158
13.3. Aparatura i pomiary 159
13.3.1. Budowa aparatury pomiarowej 159
13.3.2. Przygotowania do pomiarów 161
13.3.3. Pomiar zależności pomiędzy ciśnieniem a objętością przy stałej temperaturze 161
13.3.4. Pomiar zależności pomiędzy temperaturą a objętością przy stałym ciśnieniu oraz zależności pomiędzy ciśnieniem a temperaturą przy stałej objętości 162
13.3.5. Zakończenie pracy z stanowiskiem pomiarowym 162
13.4. Zadania 162
Bibliografia 163

Ćwiczenie 1

Badanie silnika Stirlinga

(opracował w ramach projektu inżynierskiego Bartłomiej Marian Frass)

1.1. Cel ćwiczenia

— Zapoznanie się z podstawami termodynamiki dotyczącymi silników cieplnych.
— Badanie działania silnika Stirlinga napędzanego palnikiem spirytusowym, tj.:
  — obliczenie sprawności,
  — zmierzenie mocy mechanicznej,
  — oszacowanie ilości energii zamienianej na pracę w czasie jednego cyklu pracy.
— Wyznaczenie mocy cieplnej palnika zasilającego.
— Oszacowanie maksymalnej mocy elektrycznej generatora napędzanego silnikiem.

1.2. Zasada działania

1.2.1. Silnik Stirlinga a silniki cieplne

Silnik cieplny to maszyna, która przetwarza energię cieplną w energię mechaniczną[1]. Energia cieplna wyzwalana jest zazwyczaj przez spalanie paliwa, zaś energia mechaniczna zostaje odprowadzona przez obracający się wał. Część energii cieplnej doprowadzanej do silnika jest tracona - wynika to z ograniczeń wynikających z drugiej zasady termodynamiki[2], strat powodowanych przez tarcie oraz oporów przy przepływie czynnika roboczego. Zamiana energii cieplnej na pracę mechaniczną ma miejsce w przestrzeni roboczej, której objętość zmienia się cyklicznie między V_{max} i V_{min}. Jedną taką zmianę objętości (od V_{max} do V_{min} lub odwrotnie) nazywamy suwem. Cykl pracy silnika może się odbyć w czasie parzystej liczby suwów — w praktyce wykorzystuje się silniki dwu- i czterosuwowe. Silniki cieplne dzielimy na silniki o spalaniu wewnętrznym (— gaźnikowe, — Diesla) i silniki o spalaniu zewnętrzym (— parowe, — Stirlinga). Pod względem sposobu generowania mocy silniki cieplne dzielimy na objętościowe (tłokowe) oraz przepływowe (turbinowe). Silnik Stirlinga jest silnikiem tłokowym. W silnikach spalinowych i parowych masa czynnika roboczego jest wymieniana w każdym cyklu

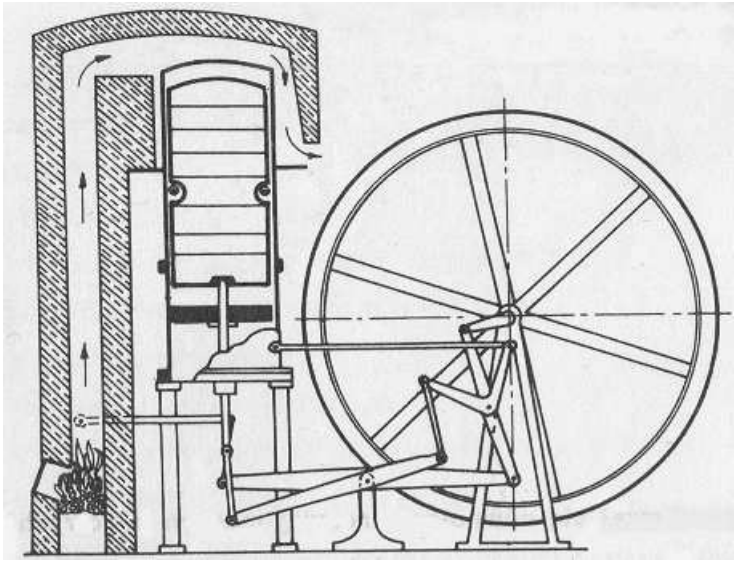
[1] W polskiej literaturze spotyka się również następującą definicję: „silnik cieplny to maszyna, która część dostarczonego ciepła zamienia na pracę mechaniczną i może to czynić bez przerwy".

[2] Najprostsze sformułowanie II zas. term. brzmi: „Nie jest możliwy proces, którego jedynym skutkiem byłoby pobranie pewnej ilości ciepła ze zbiornika i zamiana go w równoważną ilość pracy".

pracy, silnik Stirlinga zaś może pracować w układzie otwartym lub zamkniętym — ta sama masa czynnika roboczego uczestniczy w kolejnych cyklach jego pracy. Układ zamknięty silnika Stirlinga jest konkurencyjny pod względem termodynamicznym w stosunku do klasycznych silników spalinowych, dlatego nad tym typem silnika prowadzone są badania rozwojowe.

1.2.2. Historia i nazewnictwo

Robert Stirling, angielski wynalazca, opatentował swój silnik, w którym gazem roboczym było powietrze, w 1816 roku. W kolejnych latach pojawiały się silniki wzorowane na wynalazku Stirlinga, zawierające jednak inne rozwiązania konstrukcyjne lub wykorzystujące inne gazy robocze (np. hel, wodór). Nazywane były one od nazwisk swoich konstruktorów (np. silnik Béniera, Wenhama), jednak obecnie, dla ułatwienia, nazwa silniki Stirlinga odnosi się do wszystkich silników o spalaniu zewnętrznym, o zamkniętej przestrzeni roboczej i regeneracji ciepła przy stałej objętości — bez względu na wykorzystywany gaz roboczy czy zastosowane rozwiązania konstrukcyjne.



Rysunek 1.1. Rysunek silnika Stirlinga z pierwszego patentu (1816 r.)

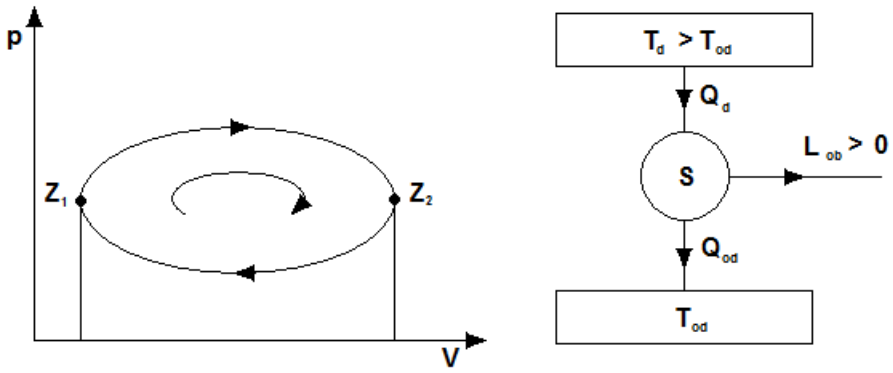
Wynalazek Stirlinga nie zdobył popularności w erze maszyn parowych — na przeszkodzie stanęły względy materiałowe i technologiczne — żeliwo z którego były wykonane części silnika ma stosunkową małą wytrzymałość i znaczny opór cieplny, co decydowało o jego niskiej sprawności. W latach 30-tych XX wieku powróciło zainteresowanie silnikami tego typu. Korzystano z nich by generować prąd dla przenośnych urządzeń elektrycznych. W późniejszych latach po silniki Stirlinga sięgały między innymi firmy Siemens, Philips, Ford czy General Motors, a także NASA i inne instytucje badawcze[3]. Jako źródło ciepła wykorzystywane były nawet małe reaktory atomowe (silniki do okrętów podwodnych i zastosowań w misjach kosmicznych). Jednak silniki Stirlinga nie weszły do powszechnego użytku.

[3] Jednym z ciekawszych pomysłów zastosowania silnika Stirlinga było wykorzystanie go w budowie sztucznego serca — zasilany ciepłem z rozpadu małej ilości izotopu promieniotwórczego silnik miał być źródłem napędu dla pompy wspomagającej obieg krwi.

Idea budowy nowoczesnych silników Stirlinga wraca w kontekście wykorzystania ich w energetyce, gdyż jako źródło ciepła można wykorzystać energię słoneczną (piece słoneczne) lub ciepło odpadowe z elektrowni (tzw. układy kogeneracyjne). Obecnie w Stanach Zjednoczonych, Japonii, Niemczech, Holandii, Szwecji, znajduje się wiele firm i ośrodków naukowych zajmujących się projektowaniem, budową i badaniami silników Stirlinga. Do seryjnej produkcji są wprowadzane wysokowydajne i niezawodne generatory prądu elektrycznego zasilane silnikami Stirlinga, w których czynnikiem roboczym jest hel lub wodór pod wysokim ciśnieniem. Są one konkurencją dla tłokowych silników Otta i Diesla.

1.2.3. Przemiany i obiegi termodynamiczne

Przemianą termodynamiczną nazywamy zjawisko zmiany stanu układu, czyli zmiany co najmniej jednego parametru opisującego układ. Do określenia stanu równowagi układu konieczna jest znajomość dwóch parametrów stanu[4]. Jeżeli założymy, że jeden z parametrów jest stały oraz wprowadzimy zależność między dwoma parametrami lub odpowiednio dobierzemy ograniczenia między otoczeniem a układem, możemy określić rodzaj zmiany stanu. Do najczęściej spotykanych rodzajów przemian należą przemiany: izochoryczna (przy stałej objętości), izotermiczna (przy stałej temperaturze), izobaryczna (przy stałym ciśnieniu), izentropowa (przy stałej entropii), adiabatyczna (przy braku wymiany ciepła między układem a otoczeniem).



Rysunek 1.2. Obieg silnika cieplnego

Obiegiem termodynamicznym nazywamy zespół kolejnych przemian, po wykonaniu których czynnik w układzie zamkniętym powraca do stanu wyjściowego. Wykresem obiegu, składającego się z przemian równowagowych[5] w układzie współrzędnych będących parametrami stanu jest linia zamknięta. Na skutek realizacji obiegu nie zmienia się entalpia[6] oraz energia wewnętrzna[7] czynnika roboczego. Całkowitą pracę obiegu równowagowego przedstawiamy na wykresie p-V (rys. 1.1). Izochory styczne do obiegu wyznacza-

[4] Są to: temperatura, objętość, ciśnienie, stężenie, czyli wielkości opisujące stan układu termodynamicznego. Nie zależą one od ilości substancji w układzie.

[5] Równowagowa przemiana termodynamiczna jest zbiorem kolejnych stanów równowagi trwałej układu o jednej niezależnej zmiennej.

[6] Entalpia H jest funkcją stanu o wymiarze energii, którą - gdy praca układu jest ograniczona do zmiany jego objętości - definiujemy związkiem $H = U + pV$.

[7] Energia wewnętrzna U jest sumą energii oddziaływań międzycząsteczkowych i wewnątrzcząsteczkowych układu, energii ruchu cieplnego cząsteczek oraz wszystkich innych rodzajów energii występujących w układzie.

ją punkty zwrotne (Z_1 i Z_2), które odpowiadają zwrotom tłoka w silniku. Punkty te oddzielają przemiany realizowane podczas ekspansji ($\mathrm{d}V > 0$ — wówczas praca jest dodatnia), oraz podczas kompresji ($\mathrm{d}V < 0$ — praca jest ujemna). Praca obiegu, przedstawiona przez pole ograniczone liniami tworzącymi obieg, jest równa różnicy pracy ekspansji i bezwzględnej wartości pracy kompresji:

$$L_{ob} = Q_d - \mid Q_{od} \mid . \tag{1.1}$$

Praca ekspansji obiegu prawobieżnego (wykonywanego zgodnie z ruchem wskazówek zegara) na wykresie parametrów p-V jest większa od bezwzględnej wartości pracy kompresji, zatem praca obiegu jest dodatnia ($L_{ob} > 0$), a obieg taki nazywamy obiegiem silnika cieplnego.

Obszar, w którym panuje temperatura T_d nazywany jest górnym źródłem ciepła, a obszar w którym panuje temperatura T_{od} dolnym źródłem (por. rys. 1.2).

Sprawność w termodynamice definiujemy, podobnie jak w mechanice, jako stosunek uzyskanego efektu działania do środków zużytych w celu jego uzyskania. W silniku cieplnym praca zewnętrzna jest otrzymywana tylko kosztem doprowadzonego ciepła. Sprawność takiego urządzenia nazywamy sprawnością termiczną i definiujemy ją jako stosunek pracy zewnętrznej obiegu do ciepła doprowadzonego z zewnątrz do układu w celu wykonania tej pracy:

$$\eta_t = \frac{L_{ob}}{Q_D} = \frac{Q_d - |Q_{od}|}{Q_d} = 1 - \frac{|Q_{od}|}{Q_d} > 0. \tag{1.2}$$

1.2.4. Pierwsza zasada termodynamiki

Punktem wyjścia do rozważań termodynamicznych jest równanie stanu gazu doskonałego[8]:

$$pV = nRT, \tag{1.3}$$

gdzie p jest ciśnieniem, V objętością, n liczbą moli gazu, T temperaturą bezwzględną, a R uniwersalną stałą gazową. Pierwsza zasada termodynamiki orzeka, że ciepło Q doprowadzone z zewnątrz do nieruchomego układu zamkniętego jest zużywane na zwiększenie jego energii wewnętrznej U oraz wykonanie pracy zewnętrznej L. Treść tą możemy zapisać w postaci różniczkowej:

$$\mathrm{d}Q = \mathrm{d}L + \mathrm{d}U; \tag{1.4}$$

gdy praca jest ograniczona do zmiany objętości (V) mamy

$$\mathrm{d}Q = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V. \tag{1.5}$$

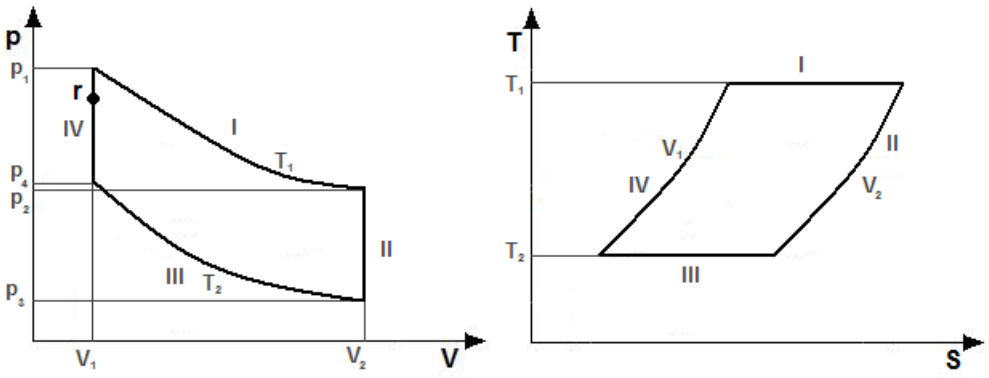
W przypadku przemiany izotermicznej energia wewnętrzna czynnika nie ulega zmianie, zatem $\mathrm{d}U = 0$ i ze wzoru (1.5) otrzymujemy

$$\mathrm{d}Q = p\mathrm{d}V. \tag{1.6}$$

Podstawiając do wzoru (1.6) przekształcone równanie stanu gazu doskonałego

$$p(V) = \frac{nRT}{V}, \tag{1.7}$$

[8] W rzeczywistości gazy doskonałe nie istnieją, jednak stosowanie równań stanu gazów rzeczywistych jest bardzo kłopotliwe pod względem matematycznym, dlatego zakładamy, że gaz będący czynnikiem roboczym jest gazem doskonałym.



Rysunek 1.3. Obieg teoretyczny Stirlinga w układzie p-V oraz T-S

i wykonując całkowanie go w granicach od V_{min} do V_{max}, otrzymujemy wzór na ciepło przemiany izotermicznej:

$$Q = nRT \ln \frac{V_{max}}{V_{min}}. \tag{1.8}$$

W przypadku przemiany izochorycznej czynnik nie zmienia swej objętości, więc $\mathrm{d}\,V = 0$, a wzór (1.5) przybiera postać:

$$\mathrm{d}Q = \mathrm{d}U = c_v \mathrm{d}T, \tag{1.9}$$

gdzie c_v jest ciepłem właściwym czynnika przy stałej objętości[9]. Po scałkowaniu równania (1.9) w granicach od T_{min} do T_{max} otrzymujemy wzór na ciepło przemiany izochorycznej:

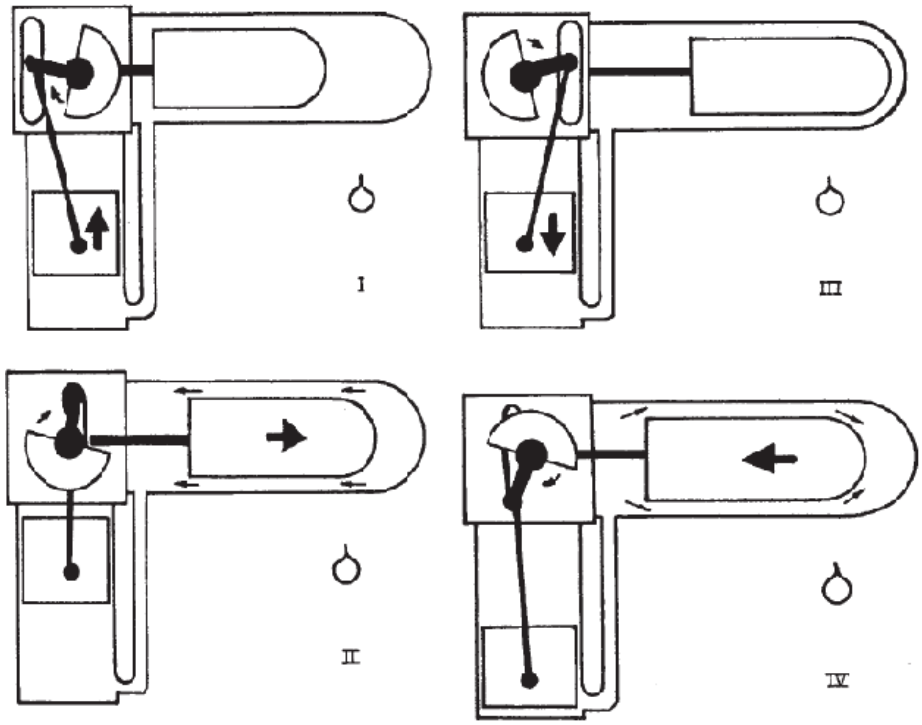
$$Q = c_v(T_{max} - T_{min}). \tag{1.10}$$

Omówione przemiany — izotermiczna i izochoryczna — składają się na obieg Stirlinga (rys. 1.3).

1.2.5. Obieg Stirlinga

Obieg Stirlinga, podobnie jak obieg Carnota, jest obiegiem, którego realizacja jest praktycznie niemożliwa. Podczas trwania teoretycznego obiegu Stirlinga czynnik roboczy podlega kolejno czterem przemianom (rys. 1.4). W czasie przemiany I następuje izotermiczna ekspansja czynnika w temperaturze T_1 odpowiadającej temperaturze górnego źródła ciepła. Przemiana II to izochoryczne schładzanie gazu do temperatury dolnego źródła T_2, które zachodzi przy maksymalnej objętości gazu. Przemiana III jest izotermicznym sprężaniem do uzyskania minimalnej objętości gazu. Obieg zamyka przemiana IV, podczas której zachodzi izochoryczne ogrzewanie gazu od temperatury dolnego źródła do temperatury górnego źródła. Podczas każdej przemiany ma miejsce przepływ ciepła między źródłem zewnętrznym a czynnikiem roboczym. Dla przemian izotermicznych możemy zapisać (por. wzór (1.8)):

[9] Ciepło właściwe jest wielkością określającą ilość energii potrzebną do podniesienia temperatury ciała o jednostkowej masie o jednostkę temperatury. Ze względu na ściśliwość gazów mają one inne ciepło właściwe gdy przemiana zachodzi w stałym ciśnieniu (oznaczane symbolem c_p) i inne gdy przemiana zachodzi w stałej objętości (oznaczane symbolem c_v). Współczynnikiem opisującym zależność między obiema wielkościami jest $\kappa = c_p/c_v$. Dla powietrza κ wynosi 1,4.



Rysunek 1.4. Poszczególne przemiany obiegu Stirlinga a praca badanego silnika

$$Q_I = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \tag{1.11}$$

oraz

$$Q_{III} = nRT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}, \tag{1.12}$$

gdzie Q_I jest ciepłem doprowadzonym w przemianie I, a Q_{III} — ciepłem odprowadzonym w przemianie III. Podobnie dla przemian izochorycznych można zapisać (por. wzór (1.10)):

$$Q_{II} = c_v(T_1 - T_2) \tag{1.13}$$

oraz

$$Q_{IV} = c_v(T_1 - T_2). \tag{1.14}$$

W powyższym wzorze Q_{II} jest ciepłem odprowadzonym w przemianie II, a Q_{IV} — ciepłem doprowadzonym w przemianie IV. Zatem całkowite ciepło doprowadzone z zewnątrz wynosi

$$Q_d = Q_I + Q_{IV} = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + c_v(T_1 - T_2), \tag{1.15}$$

a całkowite ciepło odprowadzone

$$Q_{od} = Q_{III} + Q_{II} = nRT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} + c_v(T_1 - T_2). \tag{1.16}$$

Rozważając definicję sprawności termicznej — wzór (1.2) oraz wprowadzając zależność

$$R = c_p - c_v \tag{1.17}$$

a także dodatkowe współczynniki (odpowiednio stopień sprężania i współczynnik temperatur):

$$\varepsilon = \frac{V_2}{V_1}, \tag{1.18}$$

$$\tau = \frac{T_2}{T_1}, \tag{1.19}$$

możemy po prostych przekształceniach otrzymać wyrażenie:

$$\eta_t = \frac{(\kappa - 1)(1 - \tau)\ln\varepsilon}{(\kappa - 1)\ln\varepsilon + (1 - \tau)}. \tag{1.20}$$

Otrzymany wzór określa zależność sprawności termicznej silnika Stirlinga od rodzaju gazu będącego czynnikiem roboczym (parametr κ), wartości objętości roboczych (parametr ε) oraz temperatur roboczych (parametr τ).

Zauważamy obecnie, że ciepła Q_{II} i Q_{IV} są takie same (wzory (1.13) i (1.14)). Teoretycznie możliwe jest więc naprzemienne doprowadzanie do czynnika roboczego i odprowadzania od niego takiej samej ilości ciepła w przemianach II i IV, bez używania zewnętrznych źródeł ciepła. Podzespołem silnika Stirlinga spełniającym opisaną funkcją jest tzw. regenerator. W czasie przemiany II odbiera on ciepło i akumuluje je, aby w czasie przemiany IV oddać tą samą ilość ciepła z powrotem do gazu. Wówczas w czasie obiegu Stirlinga wymiana ciepła ze źródłami zewnętrznymi odbywa się podczas przemian I i III; wzór na sprawność termiczną (1.2) przybiera zatem postać

$$\eta_t = 1 - \frac{Q_{III}}{Q_I} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \tag{1.21}$$

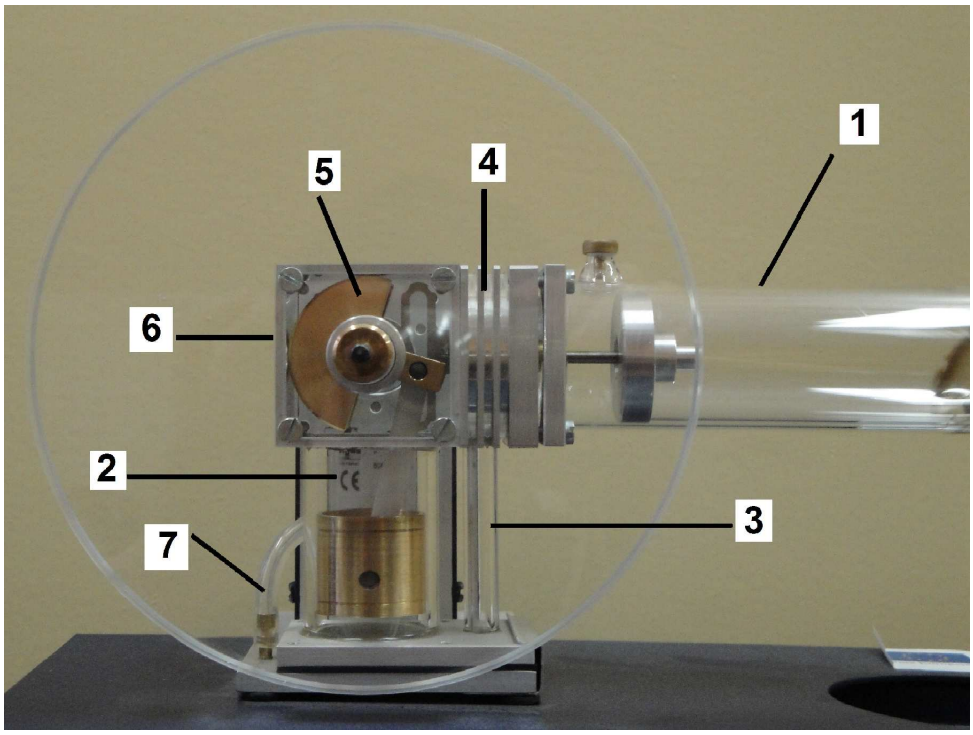
Powyższa zależność jest identyczna z wyrażeniem opisującym sprawność termiczną obiegu Carnota.

Realizacja kolejnych przemian obiegu Stirlinga przebiega w badanym silniku następująco (por. rys. 1.4):

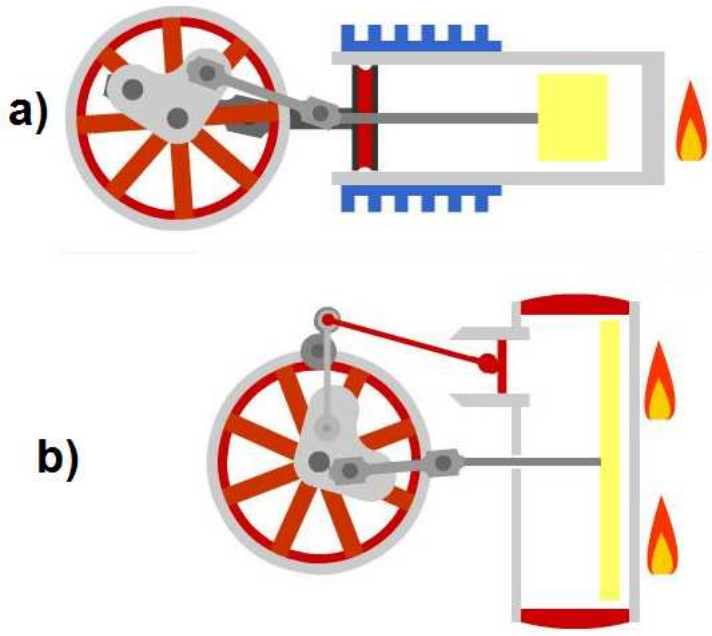
— I — gaz w poziomym cylindrze zostaje ogrzany i dzięki nieszczelności tłoka, przechodzi do pionowego cylindra, w którym przesuwa szczelny tłok — następuje zwiększanie objętości w warunkach zbliżonych do izotermicznych;
— II — czynnik roboczy, który wypełnia prawie całą objętość pionowego cylindra zaczyna się schładzać, co powoduje obniżanie ciśnienia, w tym czasie szczelny tłok pozostaje prawie nieruchomy — zapewnia to warunki zbliżone do izochorycznych;
— III — ochładzany czynnik roboczy zmniejsza objętość, zatem szczelny tłok wędruje w dół, w tym czasie tłok ciepły jest wychylony maksymalnie w kierunku palnika — minimalizuje to dopływ ciepła, schłodzony czynnik roboczy jest wpychany do poziomego tłoka, gdzie następuje jego mieszanie z ogrzanym gazem roboczym, nadmiar ciepła odprowadza radiator, objętość się zmniejsza w warunkach zbliżonych do izotermicznych;
— IV — tłok w pionowym cylindrze zatrzymuje się w swoim najniższym położeniu, tymczasem ciepły tłok przesuwa się w lewo i sprężа czynnik roboczy — ponownie warunki są zbliżone do izochorycznych.

1.2.6. Budowa i cechy silnika Stirlinga

Ze względu na konstrukcję silniki Stirlinga zostały podzielone na 3 grupy oznaczane literami α, β oraz γ. W silniku typu α (rys. 1.5), najbardziej



Rysunek 1.5. Silnik Stirlinga dostępny na stanowisku pomiarowym



Rysunek 1.6. Schematy silników Stirlinga typu β — rys. *a*) oraz typu γ — rys. *b*)

skomplikowanym, występują dwa cylindry połączone przewodem, którym przepływa gaz. Z silnikiem tego typu mamy do czynienia w laboratorium. W silniku typu β (rys. 1.6 *a*)) znajdują się dwa tłoki pracujące w jednym cylindrze. Tłok ciepły jest w tym przypadku mniejszy i przepuszcza pewną ilość gazu. Silnik typu γ (rys. 1.6 *b*)) ma najprostszą konstrukcję. Podobnie

jak typ β posiada on jeden cylinder i dwa tłoki, jednak w typie γ oś, wzdłuż której przesuwają się tłoki nie pokrywa się.

W badanym silniku (rys. 1.5) poziomy cylinder (1) jest podgrzewany palnikiem spirytusowym, a pionowy cylinder (2) jest chłodzony powietrzem atmosferycznym. Oba cylindry są połączone w taki sposób, aby gaz mógł przepływać pomiędzy nimi przewodem (3). Radiator (4) oraz otwory, którymi przepływa powietrze chłodzące (6), wspomagają oddawanie ciepła do otoczenia. Tłok w cylindrze ciepłym jest nieszczelny, zaś tłok w cylindrze zimnym — szczelny. Połączone są one mechanizmem korbowym (5) tak, by ruch poziomego tłoka wyprzedzał ruch tłoka pionowego o kąt 90°. Badany silnik nie posiada specjalnego regeneratora.

Silniki Stirlinga, rozpatrywane jako możliwe źródła energii do powszechnego stosowania, stawiane są w opozycji do silników spalinowych. W porównaniu z nimi posiadają kilka zalet:
— są bardziej ekologiczne — następuje pełne spalanie paliwa na zewnątrz silnika, emisja szkodliwych dla środowiska spalin jest znacznie niższa;
— uruchamianie silnika jest bardzo łatwe — wystarczy rozpalić płomień i chwilę odczekać (chyba że mamy do czynienia z zasilaniem z niekonwencjonalnego źródła — wówczas uruchomienie może być bardziej kłopotliwe);
— dobrze zmontowany silnik Stirlinga nie emituje hałasu;
— konstrukcja silnika jest bardzo prosta, np. nie posiada on żadnych zaworów i układu zapłonowego;
— możliwe jest wykorzystanie silnika Stirlinga jako urządzenia chłodniczego;
— nie jest konieczne częste serwisowanie;
— nie jest potrzebny żaden osprzęt elektryczny i elektroniczny.

Obok zalet, silniki Stirlinga posiadają również kilka wad:
— w stosunku do uzyskiwanych mocy są dość ciężkie;
— cena silnika jest wysoka, gdy — chcąc uzyskać wysoką sprawność — podnosimy ciśnienie czynnika roboczego — trzeba wówczas użyć bardziej wytrzymałych materiałów, które są droższe;
— aby uzyskać konkurencyjną sprawność czynnik roboczy musi być intensywnie schładzany;
— silnik nie rusza od razu po uruchomieniu źródła ciepła — trzeba odczekać pewien czas;
— praktycznie niemożliwa jest płynna zmiana prędkości obrotowej.

1.2.7. Obieg rzeczywisty

Idealny obieg Stirlinga biegnie wzdłuż dwu izoterm i dwu izochor (rys. 1.3). Z kilku powodów rzeczywisty proces odbiega od teoretycznego (rys. 1.10):
— regenerator nie jest w stanie pracować ze 100% sprawnością — ciepło akumulowane w przemianie II nie jest w pełni oddawane w przemianie IV — dolne źródło ciepła osiąga wyższą, a górne niższą temperaturę w porównaniu do procesu idealnego;
— oba tłoki są w ciągłym ruchu — nie ma momentu zatrzymania, co powoduje że wykres p-V nie może mieć ostrych załamań;
— istnieją znaczne straty ciśnienia w przypadku gdy tłoki nie są szczelne;
— w idealnym procesie cała objętość gazu roboczego wędruje z obszaru regeneracji do obszaru nagrzewania, podczas gdy w rzeczywistości istnieją

objętości z których czynnik roboczy nie jest odprowadzony - np. objętość regeneratora;
— prędkość przemieszczającego się gazu jest zbyt duża aby mogła zajść przemiana izotermiczna;
— występują straty energii wskutek oporów przepływu oraz z powodu tarcia ruchomych elemntów silnika o części nieruchome;
— występują również straty z powodu zjawiska przenikania ciepła do otoczenia.

Z powyższego opisu wynika, że sprawność rzeczywistego silnika będzie znacznie mniejsza od sprawności teoretycznej.

Rozpatrzmy obecnie sprawność silnika Stirlinga wyposażonego w niedoskonały regenerator. Ilość ciepła pobrana przez regenerator od gazu roboczego jest bowiem zawsze mniejsza od ilości ciepła przekazanego gazowi, q_r ¡ q_{r2}, przy czym

$$q_r = c_v(T_r - T_2) \tag{1.22}$$

oraz

$$q_{r1} = q_{r2} = c_v(T_1 - T_2). \tag{1.23}$$

Ze względu na powyższe przemiana IV cyklu przebiego do punktu r (T_r, p_r) — por. rys. 1.3. Aby osiągnąć temperaturę T_1 i ciśnienie p_1 należy więc doprowadzić dodatkową ilość ciepła ze źródła górnego. Sprawność regeneratora określa więc wzór

$$\eta_r = \frac{q_r}{q_{r2}}. \tag{1.24}$$

Na podstawie wzoru (1.2), sprawność obiegu Stirlinga z niedoskonałą regeneracją dana będzie wzorem

$$\eta_t = 1 - \frac{Q_{od} - q_r}{Q_d - Q_r} = 1 - \frac{Q_{III} + q_{r2} - q_r}{Q_I + q_{r1} - q_r}. \tag{1.25}$$

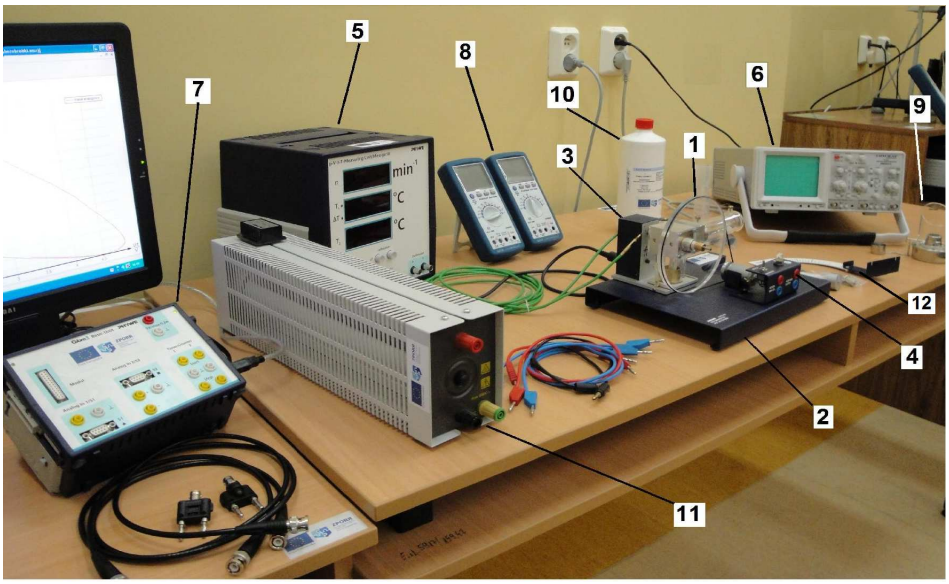
Wzór ten można przekształcić wykorzystując zależności (1.17) — (1.19). Otrzymamy wówczas wyrażenie

$$\eta_t = \frac{(\kappa - 1)(1 - \tau)\ln\varepsilon}{(\kappa - 1)\ln\varepsilon + (1 - \tau)(1 - \eta_r)}, \tag{1.26}$$

które opisuje sprawność termiczną silnika Stirlinga znacznie bliższą rzeczywistości niż wzór (1.2) czy (1.25).

1.3. Aparatura

Aparaturę używaną w doświadczeniu przedstawia rysunek 1.7. Silnik Stirlinga (1) jest przymocowany do płytki montażowej (2), do której przytwierdzone są również na stałe czujnik pVn (3) oraz generator prądu elektrycznego (4). Przy generatorze powinny znajdować się gumowy pasek napędowy oraz żarówka. Do rejestracji temperatury, ciśnienia, prędkości obrotowej oraz objętości tłoka silnika służy miernik $pVnT$ (5). Wyposażony jest on w dwie termopary (NiCr-Ni), przewód łączący go z czujnikiem pVn oraz dwa przewody do połączenia miernika z oscyloskopem (6) lub jednostką Cobra 3 (7). Cykl silnika Stirlinga może być obserwowany bądź na ekranie oscyloskopu połączonego z czujnikiem $pVnT$, bądź też — za pośrednictwem jednostki Cobra 3 — na ekranie komputera. Do analizy mierzonych wielkości przy pomocy komputera służy program Phywe Measure 4.



Rysunek 1.7. Aparatura znajdująca się na stanowisku pomiarowym

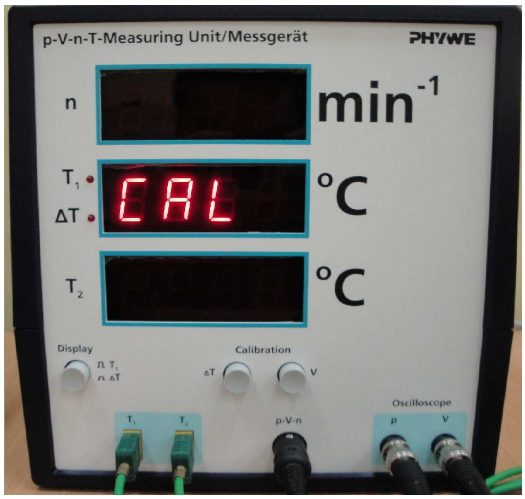
Mierniki uniwersalne (8) służą do pomiaru mocy elektrycznej w obwodzie prądnicy. Źródłem ciepła dla silnika jest palnik alkoholowy (9), wyposażony w szklany komin. Na stanowisku znajdują się również pojemnik z alkoholem o objętości 1000 ml (10), dwie strzykawki, stoper, cylinder miarowy, zapałki, rezystor nastawny (11), dwie złączki adaptacyjne do przewodów łączących miernik $pVnT$ z jednostką Cobra 3 oraz przewody do łączenia mierników uniwersalnych z generatorem i rezystorem. Zamiast generatora prądu elektrycznego do płytki montażowej można przymocować miernik momentu obrotowego (12).

1.4. Pomiary

1.4.1. Uruchomienie miernika $pVnT$

Przed włączeniem miernika $pVnT$ należy upewnić się czy jest on połączony z czujnikiem pVn odpowiednim przewodem. Miernik włącza się przyciskiem położonym z tyłu obudowy. Po włączeniu miernik powinien pokazywać komunikat „Cal". W tym momencie obie termopary powinny znajdować się w tej samej temperaturze. Tłok silnika powinien być ustawiony w górnym martwym punkcie, tzn. tak by cylinder miał minimalną objętość.

W celu poprawnego pomiaru różnicy temperatur T_1 i T_2 miernik powinien zostać skalibrowany. W tym celu należy wcisnąć przycisk „Calibration ΔT". Gdy górny wyświetlacz pokaże „ot", należy przesunąć tłok silnika tak by znalazł się w dolnym martwym punkcie - miejscu odpowiadającym maksymalnej objętości cylindra. W tym celu przekręcamy osią silnika. Następnie wciskamy przycisk „Calibration V". Po kalibracji górny wyświetlacz powinien pokazywać 0 obr/min, a dolne wyświetlacze temperatury rzeczywiste T_1 i T_2.



Rysunek 1.8. Panel przedni miernika $pVnT$

1.4.2. Kalibracja czujnika ciśnienia i objętości

Kalibracja czujnika ciśnienia i objętości umożliwia ilościową analizę wykresu p-V.

W tym celu należy wyjąć z gniazda na płytce montażowej giętki przewód (rurka łącząca cylinder silnika z czujnikiem pVn — por. 7 na rys. 1.5); wskazanie miernika odpowiada wówczas ciśnieniu atmosferycznemu. Ćwiczenie przeprowadzane z oscyloskopem:

1. Za pomocą przewodów połączyć oscyloskop z miernikiem $pVnT$ — gniazdo „p” do kanału 1, gniazdo „V” do kanału 2.
2. Uruchomić oscyloskop — musi on pracować w trybie X-Y.
3. Ustalić poziom napięcia odpowiadający ciśnieniu atmosferycznemu.
4. Tłok strzykawki wyciągąć tak, by w środku znajdowało się 20 ml powietrza. Następnie połączyć strzykawkę przy pomocy wcześniej wyjętego giętkiego przewodu z czujnikiem pVn.
5. Zmniejszyć objętość gazu w strzykawce o 1 ml i obserwować zmianę wskazania napięcia na ekranie oscyloskopu. Wielkość tej zmiany można odczytać znając czułość wejść oscyloskopu. Należy uzyskać możliwie najdokładniejszy wynik, dlatego zalecane jest ustawienie czułości pierwszego kanału oscyloskopu na zakres 0,2 V/działkę.
6. Powyższą czynność powtarzać, zmniejszając z każdym kolejnym pomiarem objętość gazu o 1 ml aż do uzyskania 15 ml powietrza w strzykawce.
7. Strzykawkę odłączyć od czujnika, tłok ustawić w pozycji w której objętość gazu w strzykawce wynosi 15 ml i połączyć ponownie strzykawkę z czujnikiem.
8. Zwiększyć objętość powietrza w strzykawce o 1 ml. Zapisać zmianę napięcia. Czynność powtórzyć kilkakrotnie do uzyskania 20 ml gazu w strzykawce.
9. Po zakończeniu kalibracji giętki przewód połączyć z cylindrem silnika.
10. Korzystając z zależności $pV = const$; znając ciśnienie atmosferyczne, które należy odczytać z barometru znajdującego się w laboratorium, sporządzić wykres $U = f(p)$ i wyznaczyć stosunek zmiany napięcia do zmiany ciśnienia:

$$\frac{\Delta U}{\Delta p}\frac{\mathrm{V}}{\mathrm{hPa}}. \tag{1.27}$$

Dokładność czujnika ciśnienia może ulegać pewnym wahaniom, jednak zależność $U\,(p)$ zawsze powinna być liniowa. Objętość rurki łączącej strzykawkę z czujnikiem (około 0,2 ml) należy uznać za pomijalnie małą.

11. Aby skalibrować czujnik objętości, przesunać koło zamachowe silnika od minimalnej objętości cylindra do maksymalnej i obserwować wskazania oscyloskopu. Najmniejszej objętości powinno odpowiadać wskazanie 0 woltów, największej około 5 woltów.
12. Wiedząc, że minimalna objętość to 32 cm^3 a maksymalna to 44 cm^3 można obliczyć stosunek zmiany napięcia do zmiany objętości:

$$\frac{\Delta U}{\Delta V}\frac{\mathrm{V}}{\mathrm{cm}^3}. \tag{1.28}$$

Ćwiczenie wykonywane z komputerem:

1. Połączyć jednostkę pomiarową Cobra3 z miernikiem $pVnT$: gniazdo „p" do wejścia analogowego 1, gniazdo „V" do wejścia analogowego 2. Użyć złączek adaptacyjnych, zwrócić przy tym uwagę, aby masy wejść były połączone z masami złączek.
2. Uruchomić program Phywe Measure 4. Upewnić się czy w menu „Miernik" jest ustawiona opcja „Cobra3 Rejestrator Uniwersalny".
3. Strzykawkę przygotować jak w punkcie 3 dla pomiarów z oscyloskopem.
4. Aby rozpocząć pomiar należy:
   — wybrać z menu „Plik" — „Nowy pomiar" — „Pomiar normalny",
   — w ustawieniach wybrać opcję „Wyświetlać", w której trzeba zaznaczyć „Wyświetlacz cyfrowy z ustawionym kanałem analogowym 2",
   — w opcji „Kanały pomiarowe" wybrać „Kanał analogowy 2",
   — kliknać „Dalej".
5. Sprawdzić wartość napięcia dla ciśnienia atmosferycznego.
6. Zmniejszyć objętość gazu w strzykawce o 1 ml i sprawdzić napięcie wskazywane przez wyświetlacz na ekranie monitora. Zanotować wynik.
7. Kolejne czynności wykonać analogicznie do opisanych w punktach 5-8 dla pomiarów z oscyloskopem. Po zakończeniu pomiaru kliknąć anuluj.
8. Aby skalibrować czujnik objętości, postąpić jak w punkcie 4:
   — w opcji „Wyświetlać" wybrać „Wyświetlacz cyfrowy z ustawionym kanałem analogowym 1",
   — w opcji „Kanały pomiarowe" wybrać „Kanał analogowy 1".
9. Przesunąć koło zamachowe silnika od minimalnej objętości cylindra do maksymalnej i obserwować wskazanie na monitorze. Najmniejszej objętości powinno odpowiadać wskazanie 0 woltów, największej około 5 woltów.
10. Obliczenia wykonać tak jak w punkcie 11 dla kalibracji z oscyloskopem.

V(ml)	p (hPa)	Δp (hPa)	U (V)	V(ml)	p (hPa)	Δp (hPa)	U (V)
20		0		15		0	
19				16			
...				...			

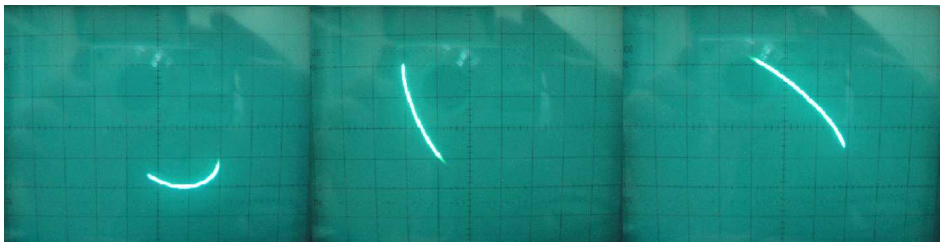
Tabela 1.1. Kalibracja czujnika ciśnienia

1.4.3. Określenie mocy cieplnej palnika

Przed rozpoczęciem ćwiczenia w palniku powinno znajdować się co najmniej 30 cm^3 alkoholu (należy użyć strzykawki i cylindra miarowego). Moc cieplną palnika określamy obliczając objętość alkoholu zużytego w czasie trwania eksperymentu, mierzonego stoperem od chwili zapalenia do zgaszenia płomienia.

UWAGA !!! Palnik nagrzewa się do wysokiej temperatury, dlatego po jego zgaszeniu należy odczekać kilka minut przed odkręceniem go i wylaniem pozostałego alkoholu. Podobnie przed napełnieniem palnika należy sprawdzić jego temperaturę. **Wlewanie alkoholu do gorącego palnika grozi jego zapłonem!**

1.4.4. Sporządzenie wykresu *p*-*V*

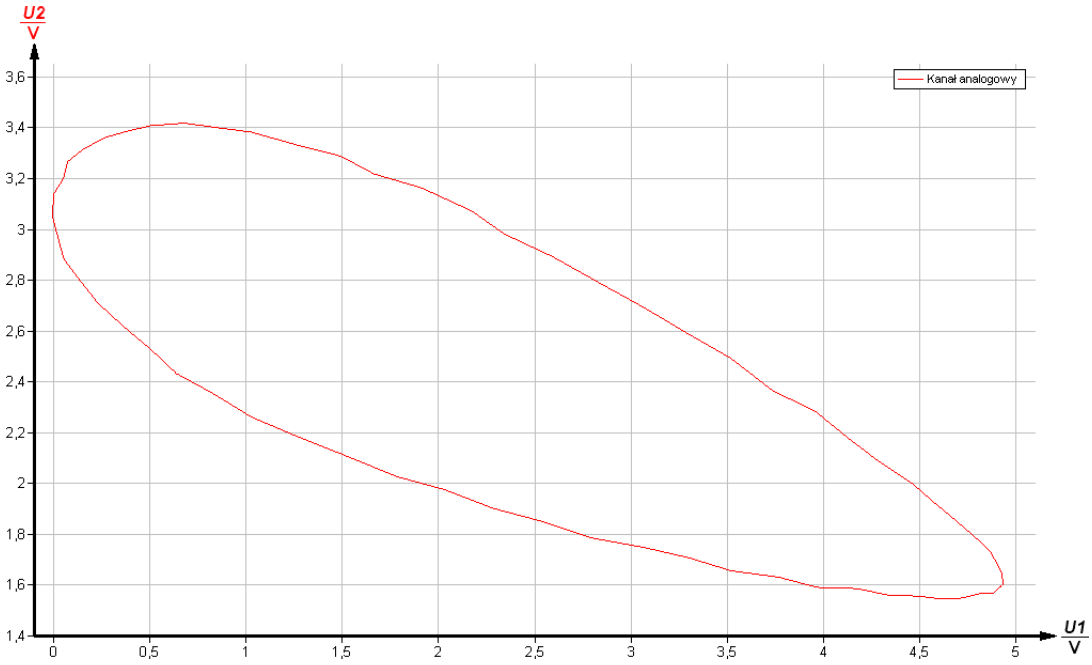


Rysunek 1.9. Fragmenty wykresu widoczne na ekranie oscyloskopu

Oscyloskop lub jednostkę pomiarową Cobra3 należy połączyć z miernikiem $pVnT$ tak jak podczas kalibracji. Następnie zapalić palnik napełniony spirytusem, założyć komin i postawić palnik pod cylindrem. Obserwować wartości temperatury. Gdy ich różnica osiągnie 80 stopni (można użyć przycisku „Display ΔT", wówczas na jednym z wyświetlaczy będzie widoczna nie temperatura górnego źródła a różnica temperatur między źródłami), należy delikatnie poruszyć w prawo koło zamachowe, wówczas silnik powinien rozpocząć pracę. Po krótkim czasie liczba obrotów na minutę powinna osiągnąć wartość około 900. Przed rozpoczęciem pomiarów należy odczekać aż temperatury T_1 i T_2 oraz częstotliwość obrotów będą stałe. Niższa temperatura powinna wówczas wynosić około 70 °C.
Aby sporządzić wykres należy:

— w przypadku ćwiczenia przeprowadzanego z oscyloskopem użyć papieru półprzezroczystego, przyłożyć go do ekranu i przerysować wykres oznaczając wartości napięć odpowiadające ekstremom, następnie przenieść ten wykres na zwykły papier, narysować osie i odpowiednio je przeskalować, korzystając z wartości współczynników (1.27) i (1.28).

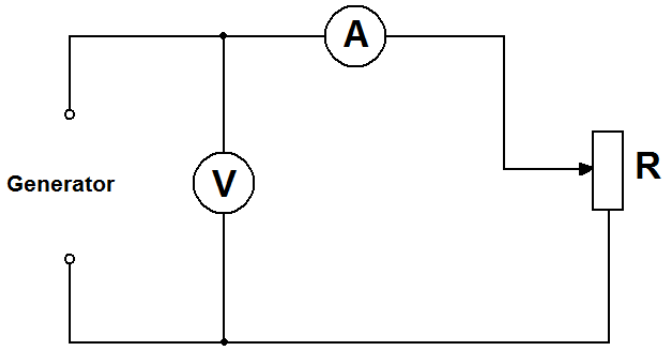
— dla ćwiczenia przeprowadzanego z komputerem:
  — uruchomić program Phywe Measure 4, upewnić się czy w menu „Miernik" jest ustawiona opcja „Cobra3 Rejestrator Uniwersalny";
  — w menu wybrać „Plik" — „Nowy pomiar" — „Pomiar normalny", kolejne opcje ustawić następująco:
    — „Dokonaj pomiaru.. — „automatycznie 2 ms",



Rysunek 1.10. Wykres p-V uzyskany w programie Phywe Measure 4 (przed przeskalowaniem osi)

  - „Koniec pomiaru” — po 40 wartościach pomiarowych[10],
  - „Kanały pomiar” — „Kanał analogowy 2”,
  - „Rekord X” — „Kanał analogowy 1”, okienko „Sortuj” odznaczone,
  - „Zakresy pomiarowe” — oba kanały „±10 V”,
  - „Start pomiaru” — „po wciśnięciu przycisku”,
  - „Wyświetlać” — „Wyświetlacz cyfrowy 2” oraz „Wykres 1 z ustawionym kanałem analogowym 2”,
  - wybrać przycisk „Dalej”,
  - klinąć „Start pomiaru”;
- zanotować wartości temperatur T_1 i T_2 oraz prędkości obrotowej n dla których został przeprowadzony pomiar;
- po wykonaniu 40 pomiarów program automatycznie wyświetli wykres, który następnie trzeba zmodyfikować:
  - z menu programu należy wybrać „Pomiar” — „Tabela wartości pomiarowych”, wyniki te trzeba skorygować tak aby otrzymać jako wykres zamkniętą krzywą (kilka z nich wymaga usunięcia, a jeden zmiany wartości);
  - następnie należy przeskalować osie; służy do tego funkcja „Analiza pomiaru” — „Przekształcenie kanału”, w tym celu należy ustawić kolejno opcje:
    - „Kanał źródłowy” — „Kanał analogowy 1”,
    - Operacja —

[10] Liczba 40 jest podana przykładowo. Optymalną wartość, którą należy wstawić, można obliczyć znając prędkość obrotową koła zamachowego i interwał czasowy między pomiarami (0,002 ms) — trzeba obliczyć czas trwania jednego cyklu i ilość pomiarów, które zostaną wykonane w tym czasie, następnie dodać 5 tak by uzyskać o kilka wyników więcej — umożliwi to późniejsze „zamknięcie” wykresu p-V. Liczba 40 jest optymalna dla prędkości obrotowej 900 obr/min.



Rysunek 1.11. Schemat połączenia generatora z miernikami i rezystorem nastawnym

$$f := U1/W1 + V_{min}, \tag{1.29}$$

gdzie W1 = (1.28), a $V_{min} = 32\ cm^3$ (minimalna objętość silnika),

- „Kanał docelowy” — „Nadpisz” — „Kanał analogowy 1”,
- „Wielkość mierzona” — wpisać „V”,
- „Jednostka” — wpisać cm^3,
- kliknąć „Oblicz”;

— następnie ponownie „Analiza pomiaru” — „Przekształcenie kanału” i kolejno:

- „Kanał źródłowy” — „Kanał analogowy 2”,
- „Operacja” —

$$f := (U2 - U_0)/W2 + p_{atm}, \tag{1.30}$$

gdzie W2 = (1.27), a U_0 to napięcie odpowiadające ciśnieniu atmosferycznemu p_{atm},

- „Kanał docelowy” — „Nadpisz” — „Kanał analogowy 2”,
- „Opis” — wpisać „1 cykl silnika”,
- „Wielkość mierzona” — wpisać „p”,
- „Jednostka” — wpisać „hPa”;
- kliknąć „Oblicz”;

— następnie można przeskalować osie wykresu przy pomocy funkcji „Pomiar” — „Opcje wyświetlania” — „Wyświetlany zakres”;

— za pomocą funkcji „Analiza pomiaru” — „Pokaż całkę” należy wyświetlić wartość która opisuje wielkość pola pod zamkniętą krzywą, zapisać ją i zamknąć okienko dialogowe;

— za pomocą funkcji „Analiza pomiaru” — „Pokaż ekstrema” należy wyświetlić wartości opisujące współrzędne ekstremów wykresu, zapisać je i zamknąć okienko dialogowe;

— tak przygotowany wykres można wydrukować.

1.4.5. Wyznaczenie mocy elektrycznej generatora

Przed rozpoczęciem pomiarów można uruchomić generator (zmieniając położenie przełącznika z „0” na „GENERATOR”) i zaobserwować świecenie

zasilanej przez nią małej żarówki[11] oraz wpływ zwiększonego obciążenia na pracę silnika — prędkość obrotowa powinna znacznie zmaleć.

W celu wykonania pomiarów trzeba połączyć generator (powinien być wyłączony, korzystać z gniazd OUTPUT), amperomierz nastawiony na zakres mA, woltomierz i regulowany opornik tak jak na schemacie 1.11. Żarówka powinna zostać wykręcona. Pasek napędowy powinien być założony na koło zamachowe silnika oraz małe lub duże koło napędowe generatora. Na rezystorze nastawnym należy ustawić maksymalny opór (przesunięcie suwaka najdalej od gniazdek, w które włączyliśmy przewody)[12]. **Przed rozpoczęciem pomiarów poprosić prowadzącego zajęcia o sprawdzenie prawidłowości połączeń.** Uruchomić generator. Następnie stopniowo zmniejszając rezystancję należy zapisywać w tabeli wartości wskazywane przez mierniki, a także temperatury i prędkość obrotową. Moc obliczyć jako iloczyn prądu i napięcia; $P = U \cdot I$.
Pomiary można powtórzyć dla drugiego koła napędowego generatora.

1.4.6. Obliczenie mocy mechanicznej silnika

Przed rozpoczęciem pomiarów należy zastąpić generator prądu elektrycznego, miernikiem momentu obrotowego. Skalę przykręcić w miejsce silnika, wskaźnik zamontować na kole zamachowym. Uruchomić silnik jak w punkcie 1.4.4., następnie zwiększać obciążenie silnika, poprzez dokręcanie śrubki wskaźnika. Czynność tę należy wykonywać bardzo ostrożnie aby zapobiec ruchom oscylacyjnym wskazówki miernika. Koło zamachowe doznaje coraz większych oporów, a wskaźnik wychyla się pokazując wartość momentu siły hamującej. Wyniki pomiarów a także temperatury i prędkości obrotowe, należy zapisać w tabeli. Częstotliwość wyznaczyć na podstawie wartości prędkości obrotowej. Pracę W_m oraz moc mechaniczną P_m obliczyć korzystając z wzorów:

$$W_m = 2 \cdot \pi \cdot M, \tag{1.31}$$

$$P_m = W_m \cdot f, \tag{1.32}$$

gdzie M jest momentem siły.

1.5. Obliczenie sprawności

Sprawność idealnego obiegu Stirlinga należy obliczyć na podstawie wzoru (1.21). Za temperatury podstawić temperatury zanotowane podczas tworzenia wykresu p-V.

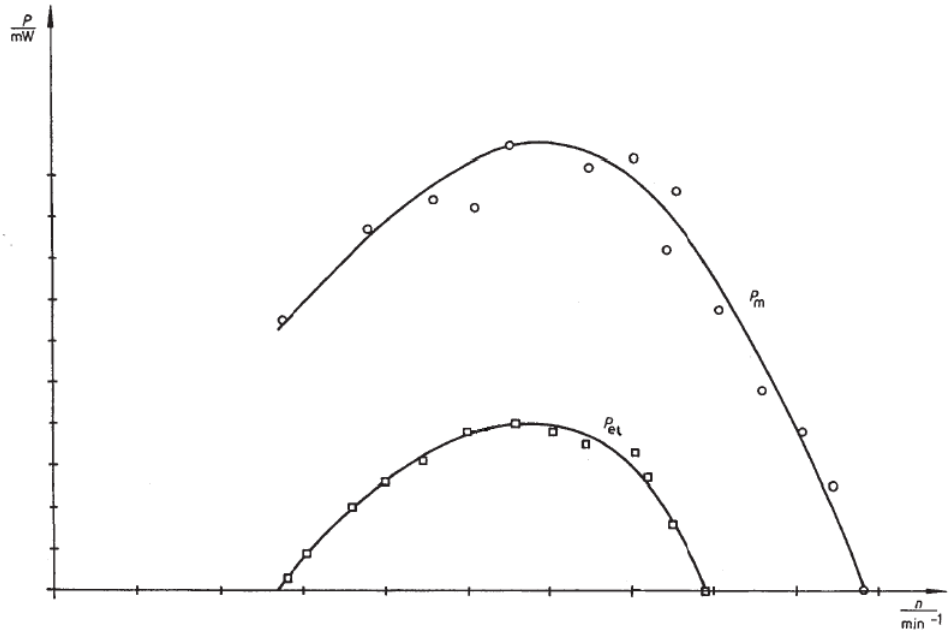
Energia cieplna dostarczana w czasie jednego cyklu pracy silnika przez palnik, dana jest wzorem

$$W_H = \frac{P_H}{f}, \tag{1.33}$$

w którym P_H jest wyznaczoną średnią mocą cieplną palnika, f=v_n/60 — częstotliwość obrotów silnika obliczaną na podstawie prędkości obrotowej silnika podczas tworzenia wykresu p-V.

[11] Jeśli żarówka nie świeci należy sprawdzić czy jest wkręcona.

[12] W przypadku pomyłkowego ustawieniu minimalnego oporu (przesunięcie suwaka maksymalnie w kierunku podłączonych przewodów) i uruchomieniu generatora silnik może się zatrzymać. Należy wówczas przesunać suwak w prawidłowe ustawienie lub wyłączyć generator i uruchomić ponownie silnik popychając koło zamachowe w prawo.



Rysunek 1.12. Przykładowy wykres pokazujący zależność mocy elektrycznej i mechanicznej od prędkości obrotowej

Przed obliczeniem sprawności ogrzewania, należy oszacować liczbę moli gazu roboczego biorącego udział w przemianach. W tym celu należy przekształcić wzór (1.3), tak by obliczyć n. Za ciśnienie, objętość i temperaturę wstawić należy wartości ekstremów wykresu p-V (stała gazowa wynosi 8,31 J/(mol·K)), temperatury wyznaczyć z zależności

$$\frac{pV}{T} = const. \tag{1.34}$$

Z otrzymanych w ten sposób dwóch wielkości liczby moli obliczyć średnią n_{sr}.

Sprawność ogrzewania jest zdefiniowana jako stosunek energii dostarczanej podczas izotermicznego sprężania (przemiana III) do całkowitej energii dostarczanej przez palnik:

$$\eta_H = \frac{Q_{III}}{W_H} = \frac{n_{sr} R T_1 \ln(V_2/V_1)}{W_H}. \tag{1.35}$$

Sprawność wewnętrzną definiujemy jako stosunek pracy przekazanej przez czynnik na wał silnika (W_{pV}) do energii doprowadzonej w celu wykonania tej pracy W_t:

$$\eta_i = \frac{W_{pV}}{W_t}. \tag{1.36}$$

Praca wewnętrzna W_{pV} jest wartością całki opisującej pole zamknięte wykresem p-V. W przypadku gdy ćwiczenie jest przeprowadzane z użyciem oscyloskopu, wielkość tą należy samodzielnie oszacować na podstawie narysowanego wykresu. Gdy w doświadczeniu używamy komputera, wartość całki podawana jest przez program podczas tworzenia wykresu p-V.
Jako ciepło doprowadzone w celu wykonania pracy wewnętrznej W_t należy podstawić różnicę ciepła doprowadzonego (1.15) i odprowadzonego (1.16):

$$W_t = Q_d - Q_{od} = nR(T_1 - T_2)ln(V_2/V_1) \tag{1.37}$$

Wartości T_1 i T_2 przyjąć jak przy obliczaniu sprawności obiegu idealnego. Za n wstawić n_{sr}.

Sprawnością mechaniczną nazywamy stosunek pracy mechanicznej W_m odebranej od wału silnika do pracy wewnętrznej:

$$\eta_m = \frac{W_m}{W_{pV}}. \tag{1.38}$$

Za W_m należy podstawić w tym wzorze wartość obliczoną podczas pomiarów momentu obrotowego, uzyskaną dla parametrów (T_1, T_2, v_n) zbliżonych do tych, dla których uzyskano wartość W_{pV}.

Pracą tarcia nazywamy różnicę między pracą wewnętrzną a pracą mechaniczną silnika:

$$W_{fr} = W_{pV} - W_m. \tag{1.39}$$

Określa ona straty spowodowane przez tarcie ruchomych elementów silnika.

Sprawność ogólna silnika to iloczyn sprawności wewnętrznej i mechanicznej:

$$\eta = \frac{L_e}{Q_D} = \eta_i \cdot \eta_m < 1. \tag{1.40}$$

Pracą elektryczną jest praca konieczna do wytworzenia mocy elektrycznej. Jest ona równa stosunkowi mocy elektrycznej do częstotliwości pracy silnika:

$$W_{el} = \frac{P_{el}}{f}. \tag{1.41}$$

Analogicznie do sprawności mechanicznej możemy zdefiniować sprawność elektryczną:

$$\eta_{el} = \frac{W_{el}}{W_{pV}}. \tag{1.42}$$

Sprawność całkowita stanowi porównanie całkowitej energii włożonej na początku procesu (ogrzewanie cylindra silnika) do energii odebranej od silnika w postaci pracy mechanicznej lub pracy elektrycznej.

Sprawność całkowitą mechaniczną obliczamy jako stosunek pracy mechanicznej do energii cieplnej dostarczonej przez palnik:

$$\eta_{cm} = \frac{W_m}{W_H}. \tag{1.43}$$

Podobnie sprawność całkowitą elektryczną policzyć jako stosunek pracy elektrycznej do energii cieplnej dostarczonej przez palnik:

$$\eta_{ce} = \frac{W_{el}}{W_H}. \tag{1.44}$$

1.6. Zadania

1. Wypełnić tabelę kalibracyjną dla czujnika ciśnienia. Wartość ciśnienia atmosferycznego sprawdzić na barometrze, ciśnienia w danych objętościach wyliczyć z zależności $pV = const$, wielkość $U(p)$ wyznaczyć zakładając, że:

   $$\frac{\Delta U}{\Delta p} = 0,0049 \frac{\mathrm{V}}{\mathrm{hPa}}, \tag{1.45}$$

   oraz że ciśnieniu 1016 hPa odpowiada napięcie 2,35 V.

2. Obliczyć stosunek zmiany napięcia do zmiany objętości: $\Delta U/\Delta V$, zakładając, że ΔU wynosi 4,93 V.
3. Wyznaczyć moc cieplną palnika spirytusowego używanego w ćwiczeniu. Gęstość alkoholu użytego w doświadczeniu $\rho = 0,83$ g/ml, zaś jego wartość opałowa $h = 25$ kJ/g. Czas trwania eksperymentu oraz objętość zużytego alkoholu należy zmierzyć.
4. Sporządzić wykres p-V.
5. Wykonać około 15 pomiarów natężenia i napięcia prądu wytwarzanego przez generator napędzany silnikiem Stirlinga, zmieniając przy tym rezystancję obciążenia. Zwrócić szczególną uwagę na zakres od 400 obr/min do 550 obr/min, w którym powinno znajdować się maksimum mocy. Pomiar przeprowadzić dla dużego koła napędowego generatora. Wyniki zapisać w tabeli.
6. Obliczyć moce generatora i sporządzić wykres mocy w zależności od prędkości obrotowej.
7. Przeprowadzić pomiar mocy mechanicznej silnika. Wykonać około 10 pomiarów dla różnych obciążeń silnika. Wyniki zapisać w tabeli.
8. Sporządzić wykresy zależności pracy mechanicznej od prędkości obrotowej oraz mocy mechanicznej od prędkości obrotowej.
9. Sporządzić wykres porównujący zależności mocy mechanicznej i mocy elektrycznej od prędkości obrotowej.
10. Obliczyć pracę wewnętrzną, pracę tarcia oraz sprawności: Carnota, ogrzewania, wewnętrzną, mechaniczną, elektryczną, ogólną, całkowitą mechaniczną i całkowitą elektryczną.

Ćwiczenie 2

Badanie baterii słonecznej

2.1. Cel ćwiczenia

Wyznaczenie charakterystyk prądowo - napięciowych w warunkach zmiennego natężenia oświetlenia oraz określenie sprawności baterii słonecznej składającej się z ogniw, wykonanych z polikrystalicznego krzemu.
Zapoznanie się z jednostkami fotometrii energetycznej i wizualnej.

2.2. Zasada działania

2.2.1. Półprzewodniki typu p i typu n

W ogniwach słonecznych wykorzystuje się tzw. *zjawisko fotowoltaiczne*, polegające na bezpośredniej przemianie energii fotonów promieniowania w energię elektryczną. Materiałami, z których wykonuje się ogniwa słoneczne są półprzewodniki krystaliczne, polikrystaliczne lub amorficzne. Często stosuje się krzem Si.

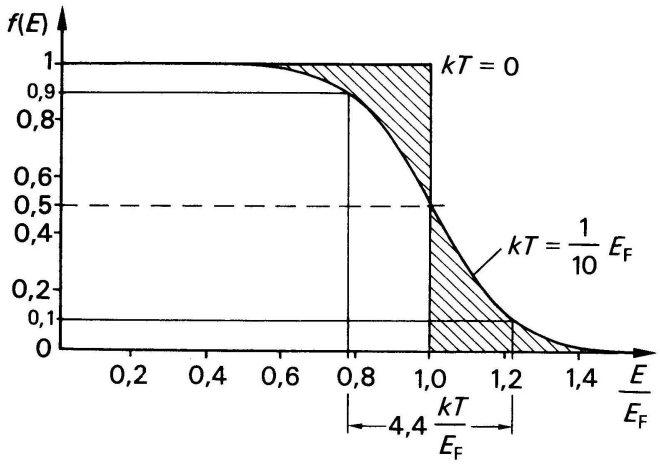
Dzięki regularnej lub quasi-regularnej budowie sieci krystalicznej (półprzewodniki krystaliczne i polikrystaliczne), mamy do czynienia z pasmową strukturą energetyczną. Z punktu widzenia własności fotoelektrycznych, spośród dozwolonych pasm energii elektronu istotną rolę odgrywają pasma walencyjne i przewodnictwa, oddzielone przerwą energetyczną o szerokości E_g. W przypadku krzemu $E_g = 1{,}12\,\mathrm{eV}$. Rozmieszczenie elektronów na poszczególnych poziomach energetycznych określone jest przez funkcję Fermiego - Diraca:

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left[(E - E_F)/kT\right] + 1}. \tag{2.1}$$

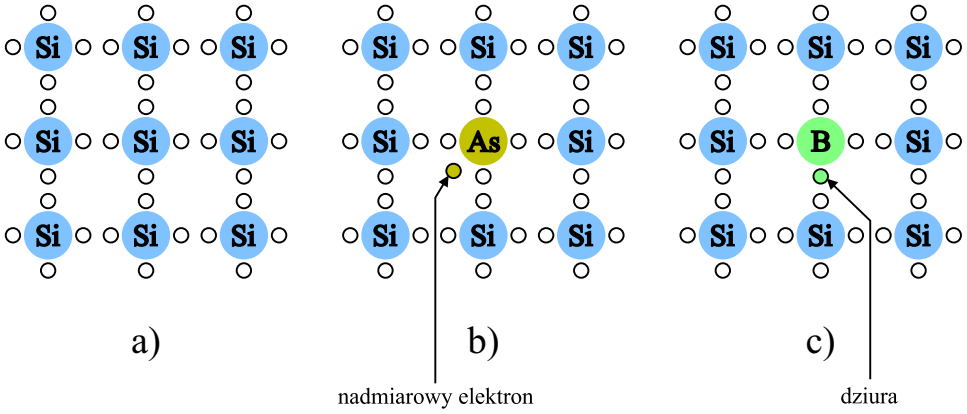
gdzie $f(E)$ jest prawdopodobieństwem obsadzenia stanu o energii E, T — temperaturą bezwzględną, k — stałą Boltzmanna. Poziom E_F jest tzw. *poziomem Fermiego*, dla którego $f(E_F) = 1/2$.
W temperaturze $T = 0$ wszystkie stany energetyczne pasma walencyjnego o energii $E < E_F$ są zajęte; dla wszystkich stanów wyższych niż E_F otrzymamy $f = 0$, a więc wszystkie stany pasma przewodnictwa są wolne. W temperaturze pokojowej $kT \approx 0{,}025\,\mathrm{eV}$ co oznacza, że istnieje niezerowe prawdopodobieństwo zajęcia przez elektrony poziomów energetycznych w pasmie przewodnictwa — por. rys. 2.1.

Ponieważ energie w pasmie przewodnictwa spełniają zależność $E - E_F >> kT$, rozkład (2.1) redukuje się do postaci

$$f(E) \approx \exp\left(-\frac{E - E_F}{kT}\right), \tag{2.2}$$



Rysunek 2.1. Funkcja rozkładu Fermiego - Diraca dla temperatury $T = 0\,\mathrm{K}$ i temperatury $T > 0\,\mathrm{K}$. Zakreskowano przedział energii, w którym prawdopodobieństwo obsadzenia stanów obniża się z 0.9 do 0.1

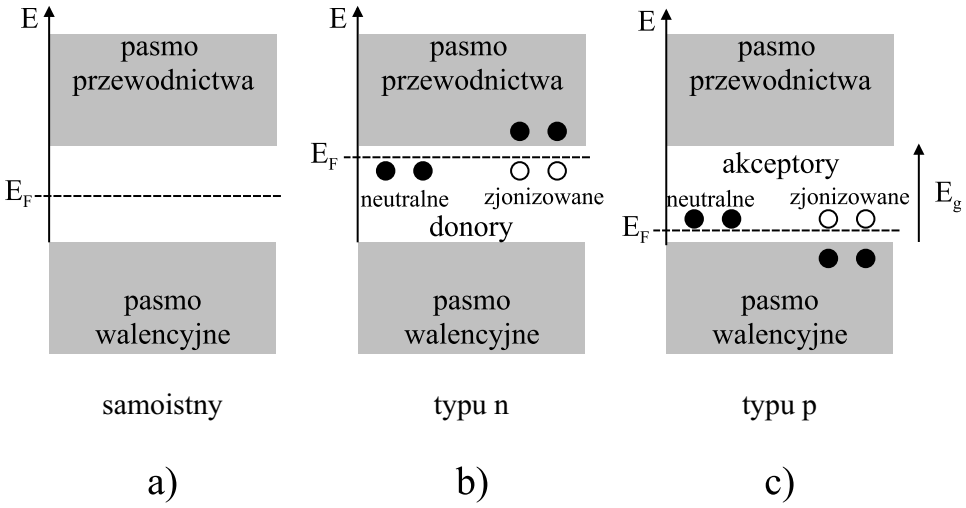


Rysunek 2.2. Dwuwymiarowa struktura kryształu krzemu: (a) bez domieszek, (b) z atomem donorowym, (c) z atomem akceptorowym

analogicznej do rozkładu Boltzmanna[1]. Wskutek ruchów termicznych niektóre elektrony zyskują energię wystarczającą do pokonania przerwy energetycznej i stają się swobodne. Każdy ze swobodnych elektronów pozostawia po sobie w pasmie walencyjnym *dziurę*, która może zostać zajęta przez inny elektron walencyjny, a jego miejsce — jeszcze inny. Dziura porusza się więc swobodnie, zachowując się jak elektron o ładunku dodatnim. Mamy zatem do czynienia z *parami* elektron - dziura, przy czym ich koncentracja jest rzędu 10^{12} razy mniejsza niż elektronów walencyjnych — jest więc bardzo mała.

W widocznym na rysunku 2.2(a) szkicu fragmentu kryształu Si (zwanego półprzewodnikiem *samoistnym*) widzimy cztery elektrony walencyjne każdego atomu, tworzącymi kowalencyjne wiązania z pozostałymi atomami (w trzech wymiarach kryształ ma strukturę tetraedryczną — każdy atom znajduje się w tej samej odległości od atomów sąsiednich). Na rysunku 2.2(b) zamiast jednego atomu Si w strukturze umieszczony jest atom o pięciu elektronach walencyjnych (np. antymon Sb, fosfor P czy arsen As). W rezultacie powstał jeden nadmiarowy elektron. Jeżeli atom krzemu zastąpić

[1] Z tego powodu funkcję (2.2) nazywa się często *ogonem Boltzmanna*.



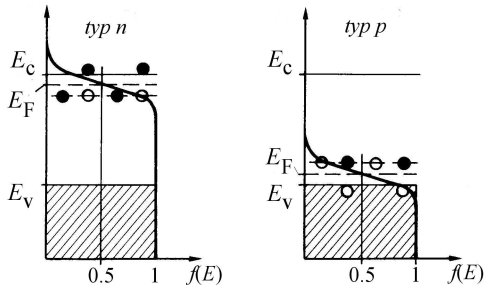
Rysunek 2.3. Rozmieszczenie poziomów Fermiego w różnych typach półprzewodników. Energia mierzona jest od wierzchołka pasma walencyjnego

atomem z trzema elektronami walencyjnymi (np. boru B, glinu Al, galu Ga), powstanie struktura z niedoborem jednego elektronu — rys. 2.2(c). Nadmiarowy elektron jest bardzo słabo związany (jego energia wiązania wynosi ok. 0,05 eV), więc może poruszać się prawie swobodnie w objętości kryształu — atom z pięcioma elektronami walencyjnymi nazywa się *donorem*. Z kolei dziurę może wypełnić dowolny elektron walencyjny, co prowadzi do pozornego, swobodnego jej ruchu (atom z trzema elektronami walencyjnymi nazywa się *akceptorem*). Krzem można domieszkować donorem bądź akceptorem, uzyskując półprzewodnik *typu n* lub półprzewodnik *typu p*. Przewodnictwo w półprzewodniku typu n jest więc elektronowe, w półprzewodniku typu p — dziurowe (dominujące nośniki ładunku nazywamy nośnikami *większościowymi*). Wskutek wzbudzenia termicznego w półprzewodnikach obu typów występują również małe koncentracje nośniki o przeciwnych znakach, zwanych *mniejszościowymi*.

W rezultacie domieszkowania następują przesunięcia poziomu Fermiego. W półprzewodniku samoistnym leży on w środku przerwy energetycznej. W półprzewodniku typu n poziom Fermiego znajduje się poniżej poziomu donorowego, w półprzewodniku typu p — powyżej poziomu akceptorowego (rys. 2.3(a) - (c)). W półprzewodnikach domieszkowanych w temperaturze zera bezwzględnego wszystkie donory oraz akceptory są neutralne. Opór właściwy półprzewodników — podobnie jak półprzewodnika samoistnego — jest wówczas nieskończenie wielki. Wraz ze wzrostem temperatury następuje ich jonizacja, co powoduje gwałtowny wzrost gęstości nośników przewodnictwa. Gęstości te są — jak w przypadku półprzewodnika samoistnego — opisane funkcją rozkładu Fermiego - Diraca (rys. 2.4).

2.2.2. Złącze p-n

W bateriach słonecznych wykorzystuje się szczególne właściwości tzw. *złącza p-n*. Na rysunku 2.5 przedstawiono diagramy, opisujące przypadek złącza niesymetrycznego, powstałego przez bezpośrednie połączenie warstw krzemu Si o koncentracjach nośników akceptorowych $n_A = 1 \times 10^{16}$ cm^{-3} oraz donorowych $n_D = 2 \times 10^{16}$ cm^{-3} (wykres (b)). Dostatecznie daleko od miejsca styku warstw gęstości nośników większościowych są równe gęsto-



Rysunek 2.4. Rozkłady Fermiego - Diraca w półprzewodnikach typu n i p w niskich temperaturach

ściom donorów bądź akceptorów. W pobliżu złącza, na skutek dużych różnic koncentracji, elektrony (nośniki większościowe) z obszaru n dyfundują do obszaru p, powiększając gęstość nośników mniejszościowych. Podobnie zachowują się dziury, wędrując z obszaru p do n. Proces ten powoduje spadek koncentracji swobodnych nośników w strefie przyzłączowej, tj. powstanie *strefy zubożonej* (wykres (c)).

Odpływ dziur z obszaru typu p powoduje jonizację znajdujących się w pobliżu złącza akceptorów[2], co prowadzi do powstania ujemnego ładunku przestrzennego. W podobny sposób po stronie półprzewodnika n wytwarza się przestrzenny ładunek dodatni (wykres (c)). Rejon złącza podobny jest więc do płaskiego, równoległego kondensatora, pomiędzy okładkami którego powstaje pole elektryczne, hamujące dyfuzję nośników. Pole to jest bardzo silne, gdyż powstaje w bardzo cienkiej warstwie ładunku o grubości d — rys. (d)[3] . Rysunek (e) przedstawia, odpowiadający zmianom pola, przebieg potencjału. Różnica potencjału pomiędzy obszarem n i p nosi nazwę *napięcia dyfuzyjnego* U_d[4]. Zmiany natężenia pola elektrycznego w złączu przedstawia wykres (f).

Na diagramach energetycznych w obszarze szerokości złącza następuje zakrzywienie granic pasm walencyjnego i przewodnictwa — rys. 2.6. Dzieje się tak, ponieważ w warunkach równowagi termodynamicznej następuje zrównanie obu poziomów Fermiego.

Rozpatrzmy teraz zjawiska w złączu w stanie równowagi termodynamicznej przy braku zewnętrznego napięcia. Widoczny na rysunku 2.6 prąd $I_{pn} = I_{n0}$ tworzą elektrony przepływające z półprzewodnika typu p do półprzewodnika typu n. Prąd I_{n0} nazywa się *prądem nasycenia* lub prądem generowanym termicznie, ponieważ tworzą go elektrony przeniesione do pasma przewodnictwa półprzewodnika typu p wskutek wzbudzenia termicznego. Prąd I_{n0}, proporcjonalny do koncentracji elektronów, jest więc dany wzorem (por. równanie (2.2)):

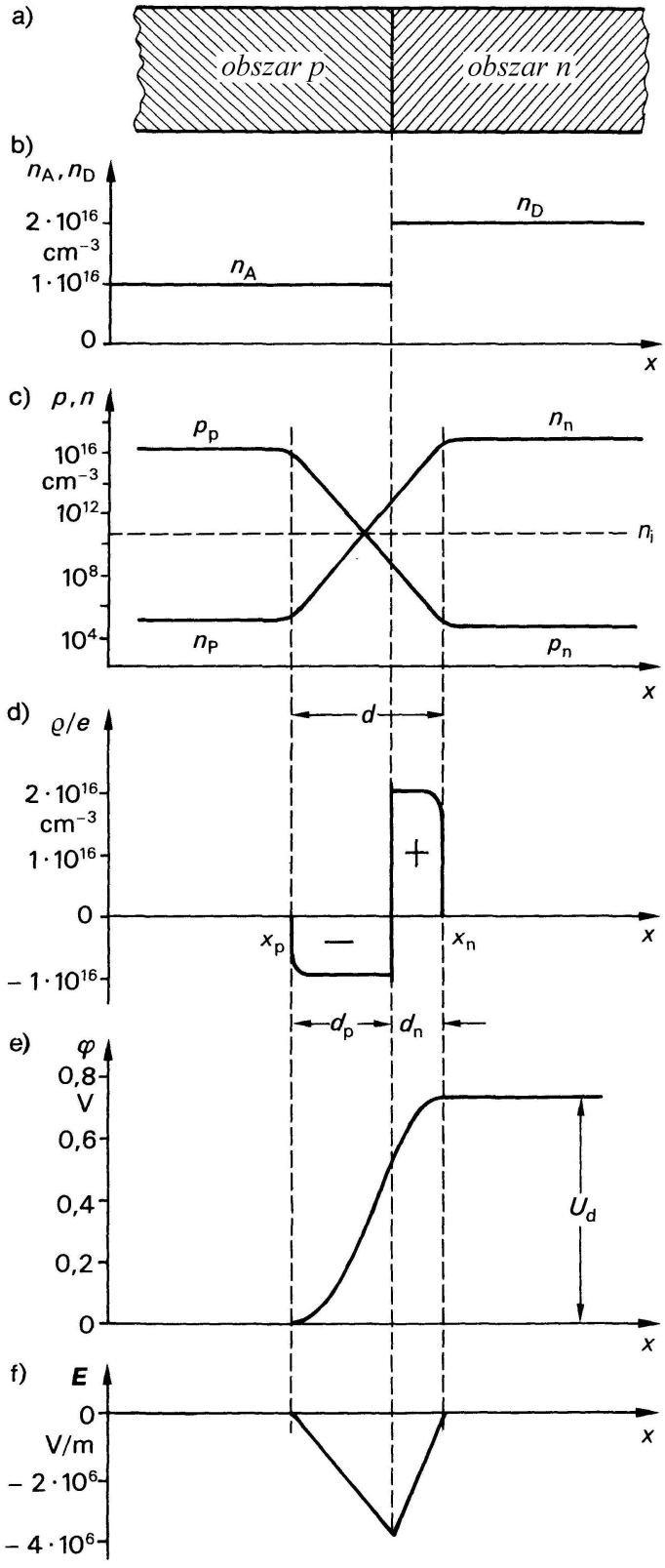
$$I_{n0} \propto \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right), \tag{2.3}$$

w którym $E_1 = E_g - E_F$. Natężenie prądu I_{n0} zależy ponadto od prędkości dyfuzji elektronów w pasmie przewodnictwa, nie zależy natomiast od skoku potencjału między półprzewodnikami obu typów. Ponieważ koncen-

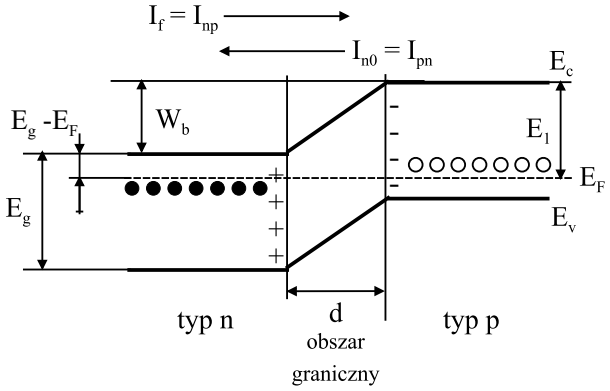
[2] Ładunek akceptorów przestaje być kompensowany przez odpowiednią liczbę dziur.

[3] Można wykazać, że grubość warstwy ładunku przestrzennego (tj. *grubość złącza*) wynosi $d = d_p + d_n = 0{,}37\mu$m.

[4] W złączu krzemowym $U_d = 0{,}71$ V.



Rysunek 2.5. Niesymetryczne złącze p-n: (a) — połączenie półprzewodników typu p i n, (b) — koncentracje akceptorów n_A i donorów n_D, (c) — koncentracje swobodnych nośników ładunku, (d) — gęstość ładunku przestrzennego, (e) — przebieg potencjału (U_d — napięcie dyfuzyjne), (f) — przebieg natężenia pola elektrycznego



Rysunek 2.6. Powstawanie złącza p-n. Energia elektronów mierzona jest od wierzchołka pasma walencyjnego E_v (E_c — granica pasma przewodnictwa)

tracja elektronów w półprzewodniku typu p jest niewielka (są one nośnikami mniejszościowymi), prąd nasycenia I_{n0} jest również bardzo mały.

Jak już wspomniano, ze względu na znaczną różnicę koncentracji elektronów przewodnictwa w półprzewodniku typu n i półprzewodniku typu p, nastąpi ich dyfuzyjny przepływ w kierunku obszaru p. Prąd $I_{np} = I_f$, proporcjonalny do koncentracji elektronów, jest więc dany wzorem

$$I_f \propto \exp\left(-\frac{W_b}{kT}\right) \exp\left[-\frac{(E_g - E_F)}{kT}\right]. \tag{2.4}$$

Pierwszy czynnik powyższego iloczynu określa ułamek koncentracji elektronów, które pokonują barierę potencjału W_b. Drugi czynnik jest koncentracją elektronów w pasmie przewodnictwa półprzewodnika typu n. Ponieważ $E_1 = W_b + E_g - E_F$ (rys. 2.6), ze wzoru (2.4) otrzymujemy

$$I_f \propto \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right). \tag{2.5}$$

Ze wzorów (2.3) i (2.5) wynika, że

$$I_f = I_{n0}. \tag{2.6}$$

Obydwa prądy są bardzo małe; wypadkowy ruch elektronów równa się zeru. Z analogicznych rozważań wynika, że wypadkowy prąd dziur w złączu p-n jest również równy zeru.

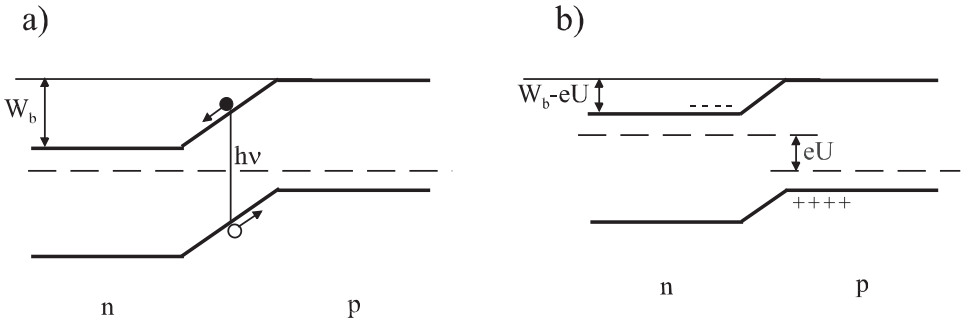
Przyłóżmy teraz do złącza napięcie V tak, że biegun dodatni jest połączony z półprzewodnikiem typu p. Powoduje to zmniejszenie o V potencjału przeciwdziałającego. Wówczas I_f jest zwiększone o wartość $\exp(eV/kT)$ w stosunku do prądu w stanie równowagi termicznej. Jak już wspomnieliśmy, zmiana potencjału nie wpływa na wartość I_{n0}. Oznacza to, że — po uwzględnieniu prądu elektronowego i dziurowego — prąd I złącza p-n opisany będzie zależnością

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1\right], \tag{2.7}$$

w której I_0 jest sumarycznym prądem nasycenia elektronów i dziur. Równanie to nazywamy *równaniem diody.*

2.2.3. Zjawisko fotowoltaiczne

Oświetlmy złącze p-n fotonami o energii większej od szerokości przerwy energetycznej (rys. 2.7(a)). Absorpcja fotonu powoduje powstanie pary



Rysunek 2.7. Powstawanie napięcia fotoelektrycznego U na złączu p-n

elektron-dziura. Pole złącza przemieszcza każdy z nośników w przeciwnym kierunku — elektron do obszaru typu n, dziurę do półprzewodnika typu p (nośniki stają się nadmiarowe). Rozdzielenie pary ładunków powoduje powstanie różnicy potencjałów U (rys. 2.7(b)), która *polaryzuje złącze w kierunku przewodzenia*. Oznacza to, że niektóre nośniki, pokonując obniżoną barierę potencjału $W_b - eU$, przedostają się do sąsiedniego obszaru (stając się mniejszościowymi) i rekombinują. Zamykając zewnętrzny obwód elektryczny można zmierzyć *napięcie fotoelektryczne* U lub, jeśli opór obciążenia jest bardzo mały, prąd fotoelektryczny złącza, działającego jako bateria. Charakterystyka prądowo - napięciowa złącza dana jest równaniem diody (2.7), w którym V należy zastąpić przez U. Wynika stąd, że prąd I jest prądem, który płynąłby przez złącze pod wpływem napięcia U polaryzującego je w kierunku przewodzenia.

Jeśli oświetlone złącze jest zwarte, prąd w zewnętrznym obwodzie nie pochodzi wyłącznie od nośników mniejszościowych, powstałych z par generowanych światłem na samym złączu. Nośniki te powstają również z par z obszaru zawierającego pole złącza i znajdujących się w odległości nie przekraczającej długości drogi dyfuzji. Oznacza to, że złącze „wyciąga" nośniki mniejszościowe, wzbudzone optycznie w granicach drogi dyfuzji. W efekcie prąd zwarcia dany jest równaniem

$$I_s = Ae\,(\mathcal{L}_e + \mathcal{L}_h)\,G, \tag{2.8}$$

w którym $\mathcal{L}_e$ i $\mathcal{L}_h$ są długościami drogi dyfuzji elektronów i dziur, A — powierzchnią złącza, G — szybkością generacji par elektron-dziura, proporcjonalną do natężenia światła.

Jeśli oświetlone złącze obciążymy skończonym oporem, umożliwiającym wzrost napięcia do pewnej wartości U, prąd płynący przez obciążenie będzie mniejszy niż prąd zwarcia o płynący w przeciwną stronę prąd (2.7):

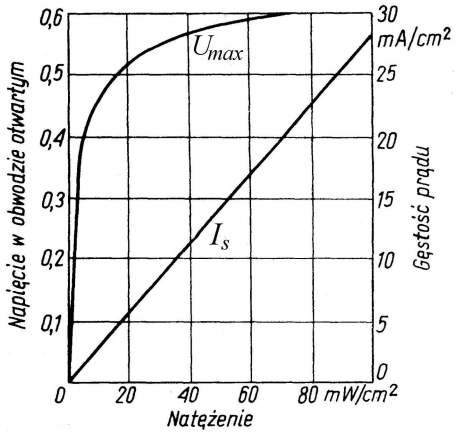
$$I_{cc} = I_s - I_0 \left[\exp\left(\frac{eU}{kT}\right) - 1\right]. \tag{2.9}$$

Z powyższego wzoru, przyjmując $I_{cc} = 0$, można wyznaczyć napięcie fotoelektryczne w obwodzie otwartym U_{oc}:

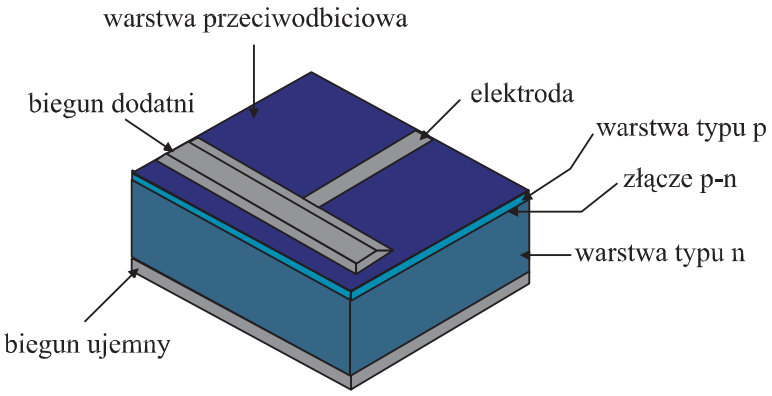
$$U_{oc} = \frac{kT}{e} \ln\left(\frac{I_s}{I_0} + 1\right). \tag{2.10}$$

Jak wynika z zależności (2.8), prąd I_s wzrasta liniowo z natężeniem światła. Oznacza to logarytmiczny wzrost U_{oc} (rys. 2.8)[5]. Jeśli natężenie światła

[5] Na wykresie przedstawiono gęstość prądu zwarcia, tj. natężenie odniesione do $1\,\mathrm{cm}^2$ powierzchni złącza.



Rysunek 2.8. Prąd zwarcia I_s i napięcie fotoelektryczne w obwodzie otwartym U_{oc} w funkcji natężenia światła



Rysunek 2.9. Budowa ogniwa słonecznego

wzrasta, napięcie fotoelektryczne wzrasta dopóki bariera $W_b - eU$ nie zniknie. Wysokość bariery odpowiada więc maksymalnemu napięciu fotoelektrycznemu.

2.2.4. Ogniwo słoneczne

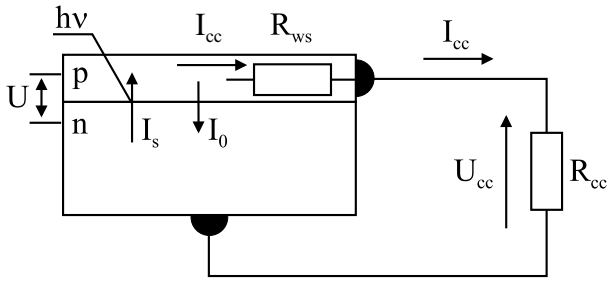
Aby otrzymać ogniwo słoneczne, należy utworzyć złącze p-n w miejscu styku cienkiej warstwy (o grubości l rzędu $1\,\mu$m) typu p i grubej (o grubości rzędu $100\,\mu$m) warstwy typu n[6]. Złącze jest więc wytwarzane bardzo blisko powierzchni ogniwa — nie dalej niż długość dyfuzji elektronów

$$\mathcal{L}_e >> l. \tag{2.11}$$

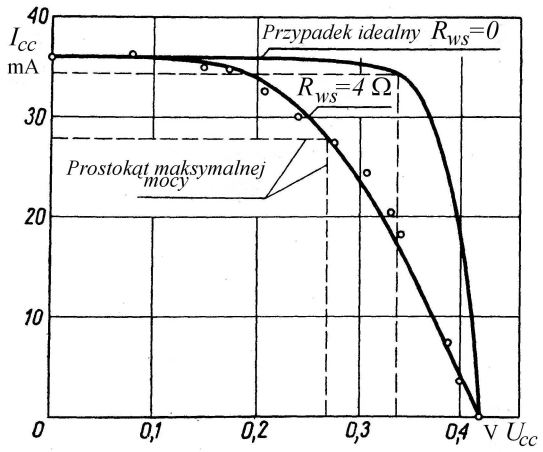
Tak wytworzone ogniwo zaopatrzone jest w kontakty odprowadzające generowany ładunek (rys. 2.9).

Schemat zastępczy ogniwa słonecznego przedstawia rys. 2.10, na którym R_{cc} jest oporem obciążenia, R_{ws} — szeregowym oporem wewnętrznym diody p-n. Kwanty promieniowania $h\nu$, absorbowane w zasięgu drogi dyfuzji od złącza, generują prąd zwarcia I_s. Prąd ten rozdziela się na dwie składowe: część I_{cc}, płynącą przez obciążenie i część I_0, płynącą bezpośrednio przez

[6] Przy tej samej geometrii można również utworzyć złącze n-p.



Rysunek 2.10. Schemat zastępczy ogniwa słonecznego



Rysunek 2.11. Przykładowe charakterystyki prądowo - napięciowe krzemowej baterii słonecznej o powierzchni 1.7 cm^2. Punkty oznaczają dane eksperymentalne, linie ciągłe otrzymano z równania (2.12)

złącze. Napięcie U_{cc} odkładające się na rezystancji obciążenia R_{cc} jest więc niższe niż napięcie fotoelektryczne U generowane na złączu:

$$U_{cc} = U - I_{cc}R_{cc}. \tag{2.12}$$

Porównując powyższe równanie z równaniem (2.9), otrzymamy związek

$$U_{cc} = \frac{kT}{e} \ln\left(1 + \frac{I_s - I_{cc}}{I_0}\right) - I_{cc}R_{cc}. \tag{2.13}$$

Nie ulega wątpliwości, że opór wewnętrzny ogniwa wpływa na jego pracę. Rysunek 2.11 przedstawia charakterystyki prądowo - napięciowe krzemowego ogniwa słonecznego w przypadku idealnym ($R_{ws} = 0$) i rzeczywistym ($R_{ws} > 0$). Na wykresie przedstawiono także tzw. prostokąt maksymalnej mocy, rozpięty pomiędzy osiami układu współrzędnych a punktem, odpowiadającym maksymalnej mocy wyjściowej MPP[7]. Ze względu na istnienie oporu wewnętrznego ogniwa, MPP leży na zakrzywieniu krzywej — straty na oporze R_{cc} obniżają maksymalną moc wyjściową i całkowitą sprawność ogniwa[8].

[7] MPP — *Maximum Power Point.*

[8] Problem bilansu mocy, oddawanej przez źródło napięcia do jego obciążenia dyskutowany jest w instrukcji do ćwiczenia nr 4 „Badanie termogeneratora półprzewodnikowego".

2.2.5. Sprawność ogniwa słonecznego

Sprawność ogniwa słonecznego jest stosunkiem maksymalnej mocy elektrycznej P_{el}, wydzielonej na obciążeniu, do padającej mocy promieniowania P_{rad}:

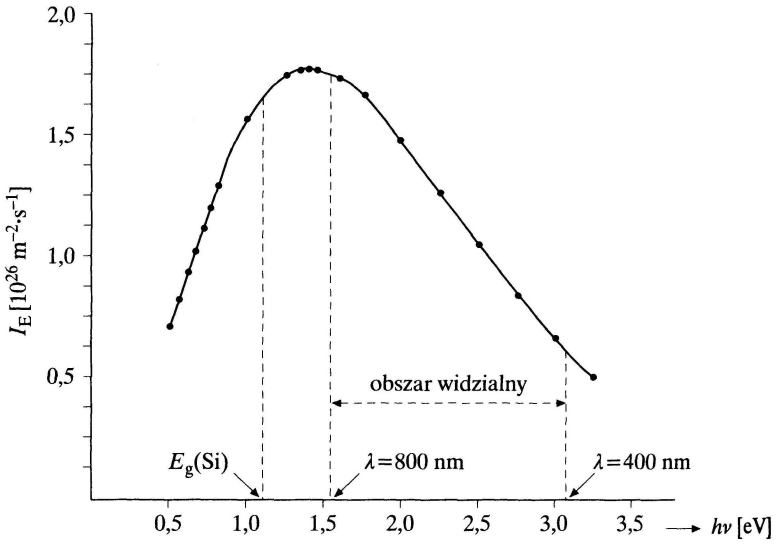
$$\eta = \frac{P_{el}}{P_{rad}}. \tag{2.14}$$

Z powyższego równania wynika, że dla uzyskania maksymalnej sprawności zasadnicze znaczenie ma osiągnięcie maksymalnej mocy elektrycznej w danych warunkach oświetleniowych, co wymaga rozwiązania szeregu problemów.

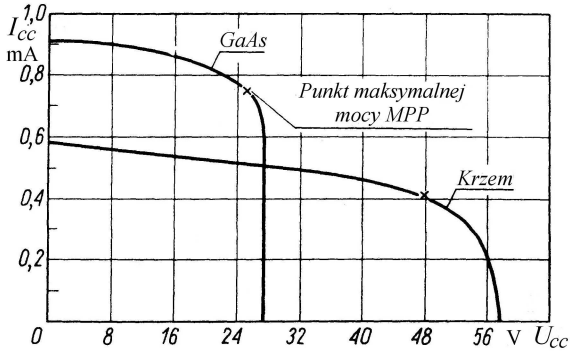
Na rysunku 2.12 przedstawiono rozkład widmowy promieniowania Słońca ($T = 5800$ K). Jak łatwo się przekonać, górnej granicy przerwy energetycznej w krzemie $E_g = 1{,}12$ eV odpowiada długość fali $\lambda_g = 1100$ nm. Zatem wszystkie fotony widma słonecznego o energii $E < E_g$ mają zbyt małą energię aby wykreować w złączu parę elektron-dziura. Oznacza to, że ok. 23% energii fotonów widma *nie ma wpływu* na sprawność η. Należy podkreślić, że w przypadku materiałów o szerszej przerwie energetycznej E_g sytuacja jest jeszcze mniej korzystna.

Jak już wspomniano, jedynie fotony o energii $E > E_g$ produkują pary elektron - dziura o energii E. Nadwyżka enrgii $E - E_g$ tracona jest w półprzewodniku na ciepło co oznacza, ze jedynie energia E_g zamieniana jest na energię elektryczną. Obydwa efekty prowadzą do wykorzystania jedynie 44% energii fotonów widma, co jest górną, „teoretyczną" granicą sprawności (2.14).

Na rysunku 2.13 porównano charakterystyki prądowo - napięciowe ogniw, wykonanych z arsenku galu GaAs ($E_g = 1{,}41$ eV) oraz krzemu, badanych w tych samych warunkach. Jak wynika z rysunku, materiał o szerszej przerwie energetycznej wytwarza niższe napięcie w obwodzie otwartym U_{oc} (większy jest prąd zwarcia I_s). Materiał o mniejszej E_g (absorbujący większą część padającego widma — por. rys. 2.12) wytwarza wyższe U_{oc} (mniejszy



Rysunek 2.12. Widmo emisyjne Słońca (przybliżone krzywą promieniowania ciała doskonale czarnego) w funkcji energii fotonów z zaznaczoną wartością przerwy energetycznej Si



Rysunek 2.13. Porównaie charakterystyk ogniw słonecznych wykonanych z arsenku galu GaAs i krzemu Si

prąd I_s). Ponieważ droga dyfuzji nośników w krzemie jest większa niż w arsenku galu, w krzemie zbiera się więcej generowanych światłem nośników. Analizując położenie MPP można wykazać, że bardziej „prostokątny" przebieg charakterystyki oznacza większą sprawność ogniwa. Widmo słoneczne ogranicza zatem grupę materiałów możliwych do zastosowania w ogniwach. Przy projektowaniu ogniw słonecznych konieczna jest optymalizacja czułości widmowej materiału. Z kolei, aby wychwycić nośniki generowane na oświetlonej powierzchni przez fotony nie wnikające w głąb materiału ($h\nu >> E_g$), warstwa wierzchnia ogniwa musi być — jak wspomniano na wstępie — bardzo cienka. Im cieńsza jest warstwa, przez którą dyfundują nośniki, tym większy jest opór wewnętrzny ogniwa. Konieczny jest więc rozważny kompromis pomiędzy wysoką sprawnością wychwytywania a małym oporem wewnętrznym.

Straty promieniowania wskutek odbić są zazwyczaj ograniczone poprzez zastosowanie powłok antyodbiciowych.

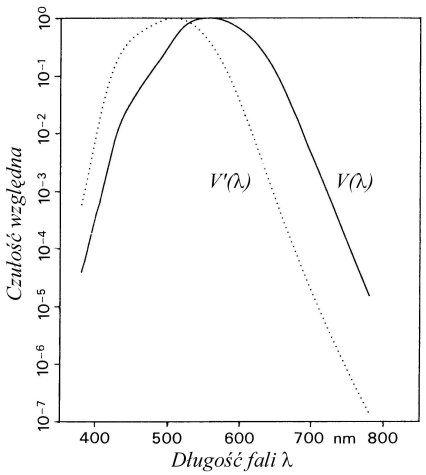
Z powyższych względów przykładowe, realne sprawności ogniw słonecznych osiągają następujące wartości:
— krzem monokrystaliczny: ok. 14 - 16%;
— krzem polikrystaliczny: ok. 13 - 15%;
— krzem amorficzny: ok. 5 - 7%;
— monokrystaliczny arsenek galu: ok. 11%.

2.3. Energetyczne i wizualne jednostki fotometryczne

W praktyce fotometrycznej[9] zasadniczo stosuje się dwa rodzaje pomiarów. Pomiary *energetyczne*, wykonywane przy pomocy *obiektywnych* metod i przy użyciu odpowiednio wyskalowanych detektorów, mają na celu określenie mocy promieniowania w watach[10]. Pomiary *wizualne* (świetlne lub porównawcze) mają na celu określenie parametrów oświetlenia z uwzględnieniem właściwości detekcyjnych ludzkiego oka. Używane w nich jednostki są więc *subiektywne* i nieprzydatne do badania promieniowania niewidzialnego.

[9] Fotometria jest działem metrologii, zajmującym się mierzeniem wielkości dotyczących promieniowania w zakresie widzialnym, w nadfiolecie i w podczerwieni.

[10] Przykładem pomiaru energetycznego jest określenie gęstości mocy promieniowania padającego na powierzchnię baterii słonecznej na podstawie pomiarów prądu zwarcia (por. rozdział 2.5) oraz określenie gęstości mocy emitowanej przez powierzchnię rozgrzanego ciała przy pomocy termostosu — jak w ćwiczeniu nr 3 „Badanie zdolności emisyjnej ciał o różnych powierzchniach w funkcji tempeartury".



Rysunek 2.14. Krzywe względnej czułości widmowej oka standardowego obserwatora wg CIE: linia przerywana — widzenie nocne, linia ciągła — widzenie dzienne

O specyficznej charakterystyce czułości oka łatwo się przekonać, obserwując dwa źródła światła o tej samej mocy promieniowania (np. diody elektroluminescencyjne), emitujące światło o różnych barwach: czerwonej ($\lambda = 660$ nm) oraz żółtej ($\lambda = 560$ nm). Stwierdzimy wówczas, że jasność diody żółtej będzie w przybliżeniu 16 razy większa niż diody czerwonej. Czułość oka zależy więc od długości fali świetlnej. Ponieważ charakterystyka oka jest w pewnych granicach indywidualną cechą każdego człowieka, w celu określenia zależności „uniwersalnej", stosowne badania przeprowadzono na wielkiej liczbie osób. Powstały w ten sposób tzw. *krzywe względnej czułości widmowej oka standardowego obserwatora*[11], oddzielne dla widzenia nocnego $V'(\lambda)$ i dziennego $V(\lambda)$ — rys. 2.14. Obie krzywe są unormowane, tzn. maksymalna czułość oka wynosi jeden. Wrażenie jasności zależy więc od mocy promieniowania P, wpadającego do oka oraz od jego czułości.

W fotometrii wizualnej używane są następujące wielkości:

— *Światłość* (podstawowa jednostka w układzie SI), wyrażana w kandelach (cd). Kandela jest światłością takiego źródła[12], które wysyła w określonym kierunku promieniowanie o częstotliwości 540×10^{12} Hz i którego natężenie w tym kierunku wynosi 683^{-1} W $\cdot$ sr^{-1}.

— *Strumień świetlny*, wyrażony w lumenach (lm). Strumień świetlny ma wartość jednego lumena, jeżeli punktowe źródło o natężeniu 1 kandeli emituje światło w kąt bryłowy jednego steradiana.

Przypomnijmy, że kąt bryłowy Ω jest równy stosunkowi powierzchni S, którą ten kąt wycina z powierzchni kuli o promieniu r, do kwadratu promienia tej kuli (rys. 2.15):

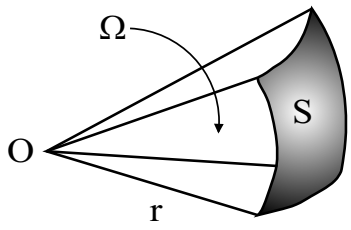
$$\Omega = \frac{S}{r^2}. \tag{2.15}$$

Steradian (oznaczany często symbolem Ω_0) jest kątem bryłowym, obejmującym 1 m^2 powierzchni kuli o promieniu 1 m i o środku w wierzchołku kąta.

— *Natężenie oświetlenia*, wyrażone w luksach (lx). Natężenie oświetlenia ma wartość jednego luksa, jeżeli strumień jednego lumena pada prostopadle na powierzchnię jednego metra kwadratowego. Luks jest podstawo-

[11] Tzw. krzywe CIE (*Comission International d'Eclairage*).

[12] Można przyjąć, że żarówka o mocy 100 W ma w przybliżeniu światłość 100 kandeli.



Rysunek 2.15. Kąt bryłowy

wą jednostką używaną do scharakteryzowania warunków oświetleniowych środowiska człowieka.

Tabela 2.1 przedstawia wartości strumienia świetlnego przykładowych źródeł światła. Przykładowe wartości oraz niektóre wartości graniczne natężenia oświetlenia przedstawia tabela 2.2.

Jak wynika z krzywych czułości oka, wrażenie jasności zależy od mocy promieniowania P, dostającego się do oka oraz od wartości funkcji $V(\lambda)$. Miarą wrażenia jasności jest opisany powyżej strumień świetlny. W przypadku źródła światła *monochromatycznego*, przy widzeniu dziennym, możemy zapisać

$$\Phi_v = K_m P V(\lambda), \tag{2.16}$$

Tabela 2.1. Przykładowe wartości strumienia świetlnego

Źródło światła	Strumień świetlny lm
Dioda świecąca o słabej emisji	10^{-2}
Żarówka 230 V/60 W	730
Żarówka 230 V/100 W	1380
Świetlówka 230 V/40 W	2300
Lampa rtęciowa 230 V/125 W	5400
Lampa rtęciowa 230 V/2000 W	125000

Tabela 2.2. Przykładowe wartości natężenia oświetlenia

Źródło światła	Natężenie oświetlenia lx
Słońce w lecie	70000
Słońce w zimie	5500
Światło dzienne przy zachmurzonym niebie	1000 - 2000
Księżyc w pełni	0.25
Gwiazdy w bezksiężycową noc przy czystym niebie	10^{-3}
Granica rozpoznawania barw	3
Oświetlenie miejsca pracy precyzyjnej	1000
Oświetlenie pokoju mieszkalnego	120
Oświetlenie uliczne	1 - 16

gdzie Φ_v jest strumieniem świetlnym, $K_m = 683\,\mathrm{lm}\cdot\mathrm{W}^{-1}$ — współczynnikiem przeliczeniowym. W przypadku widzenia nocnego mamy odpowiednio

$$\Phi'_v = K'_m P V'(\lambda), \tag{2.17}$$

przy czym $K'_m = 1699\,\mathrm{lm}\cdot\mathrm{W}^{-1}$.
Jeżeli promieniowanie *nie jest monochromatyczne*, należy przeprowadzić całkowanie po wszystkich długościach fal z zakresu widzialnego. Mamy wówczas

$$\Phi_v = K_m \int_{380nm}^{780nm} P(\lambda)\, V(\lambda)\, \mathrm{d}\lambda. \tag{2.18}$$

Powyższe wyrażenia dotyczą także innych wielkości, spotykanych w fotometrii energetycznej i wizualnej. W ogólnym przypadku możemy bowiem zapisać, że

$$X_v = K_m \int_{380nm}^{780nm} X_e(\lambda)\, V(\lambda)\, \mathrm{d}\lambda, \tag{2.19}$$

gdzie X_v jest wielkością wizualną (subiektywną), X_e — wielkością energetyczną (obiektywną).
Jak wynika z rysunku 2.14, maksymalna czułość oka przy widzeniu dziennym występuje przy częstotliwości 540×10^{12} Hz. Wartość funkcji $V(\lambda)$ wynosi w tym przypadku jeden. Oznaczmy przez I_v światłość źródła, przez I_e — natężenie emitowanego przez nie promieniowania. Korzystając z definicji kandeli otrzymujemy wówczas

$$I_v = 1\,\mathrm{cd} = K_m I_e = K_m\, 683^{-1}\,\mathrm{W}\cdot\mathrm{sr}^{-1}. \tag{2.20}$$

Z powyższego wyrażenia wynika wartość współczynnika przeliczeniowego K_m (por. równanie (2.16)):

$$K_m = 683\,\mathrm{cd}\cdot\mathrm{sr}\cdot\mathrm{W}^{-1} = 683\,\mathrm{lm}\cdot\mathrm{W}^{-1}. \tag{2.21}$$

Powyższe rozważania warto zilustrować prostymi przykładami.

1. Czerwona dioda elektroluminescencyjna emituje światło o długości fali $\lambda = 660$ nm. Promieniowana moc wynosi $P = 46\,\mu$W. Obliczyć wartość strumienia świetlnego Φ_v.

   Rozwiązanie:

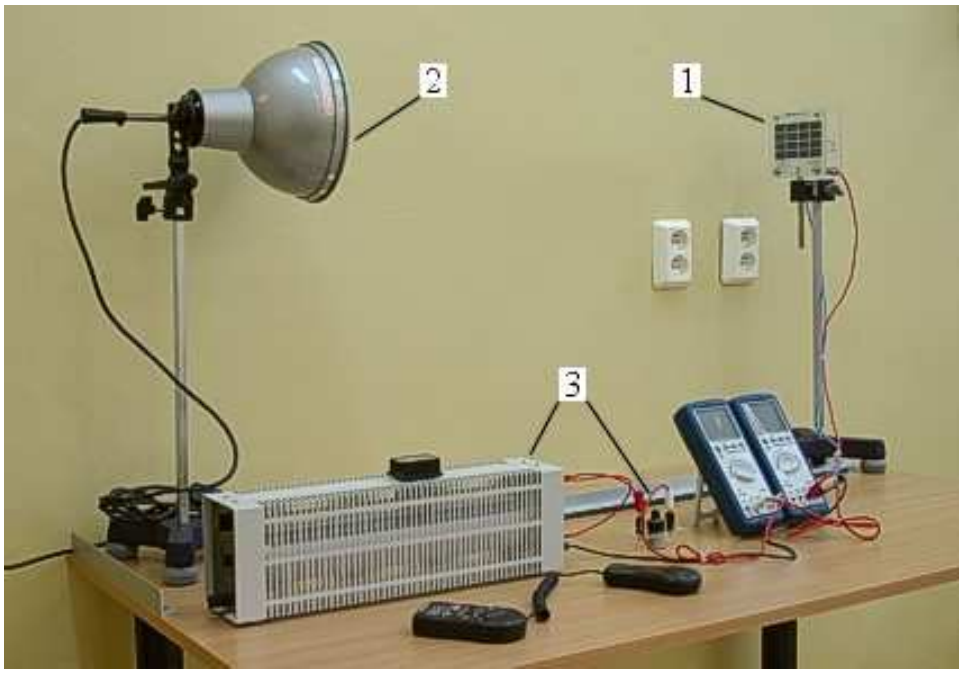
   Przy $\lambda = 660$ nm względna czułość oka wynosi $V(\lambda) = 6{,}1 \times 10^{-2}$. Na mocy równania (2.17) otrzymujemy

   $$\begin{aligned} \Phi_v &= 683\,\mathrm{lm}\cdot\mathrm{W}^{-1}\cdot 46\times 10^{-6}\,\mathrm{W}\cdot 6{,}1\times 10^{-2} \\ &= 1{,}9\times 10^{-3}\,\mathrm{lm}. \end{aligned} \tag{2.22}$$

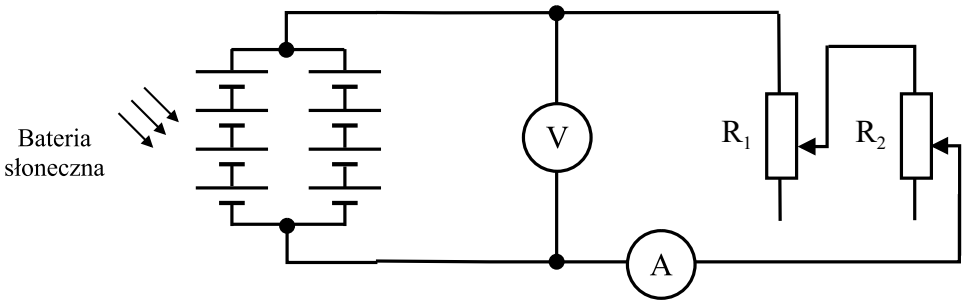
2. Jaką światłość I_v musi posiadać źródło, aby na płaszczyźnie odległej o $r = 1{,}5$ m przy prostopadłym oświetleniu jego natężenie wynosiło $E_v = 500$ lx?

   Rozwiązanie:

   $$I_v = \frac{E_v r^2}{\Omega_0} = \frac{500\,\mathrm{lx}\cdot 2{,}25\,\mathrm{m}^2}{1\,\mathrm{sr}} = 1125\,\mathrm{cd}. \tag{2.23}$$



Rysunek 2.16. Aparatura do badania baterii słonecznej



Rysunek 2.17. Schemat układu pomiarowego do badania baterii słonecznej

2.4. Aparatura i pomiary

Aparaturę używaną w doświadczeniu przedstawia rys. 2.16. Bateria słoneczna (1), składająca się z ośmiu jednakowych ogniw połączonych szeregowo - równolegle, oświetlana jest lampą żarową (2). Szeregowo połączone rezystory nastawne (3): suwakowy oraz precyzyjny, wieloobrotowy stanowią regulowane obciążenie baterii. Pomiar natężenia i napięcia odbywa się za pomocą cyfrowych multimetrów z automatyczną zmianą zakresów.

Uwaga:
Multimetry wyposażone są w funkcję automatycznej zmiany zakresów oraz w funkcję „auto power off", tzn. wyłączają się automatycznie po pewnym czasie — gdy nie następuje zmiana ich funkcji lub zmiana zakresu. Należy wówczas nacisnąć przycisk wyłącznika „01".

Schemat układu pomiarowego przedstawia rys. 2.17.
Kolejność czynności:

1. Nastawić maksymalny opór rezystora suwakowego oraz opór rezystora wieloobrotowego, odpowiadający wskazaniu „1" licznika.
2. Umieścić baterię w linii prostej w odległości ok. 40 cm od bańki żarówki.

Uwaga:
Odległość pomiędzy żarówką a powierzchnią baterii nie powinna być mniejsza niż 40 cm (żarówka zwierciadlana 120 W), ze względu na możliwość jej przegrzania. Baterii (szczególnie jej czoła!) nie wolno dotykać ze względu na możliwość uszkodzenia warstwy fotoczułej i połączeń międzyogniwowych.

Po włączeniu oświetlenia odczekać ok. 3 minut w celu ustalenia się temperatury baterii.

3. Przeprowadzić serię pomiarów zmniejszając stopniowo opór rezystora nastawnego do zera (tj. zwiększając obciążenie ogniwa), notując każdorazowo wskazania woltomierza i amperomierza. Przed dokonaniem odczytu mierników, należy każdorazowo odczekać ok. 20 sekund. Wskazane jest uzyskanie ok. 20 punktów pomiarowych.
4. Zmierzyć natężenie oświetlenia przeznaczonym do tego celu miernikiem. Po zdjęciu osłony sondę miernika należy umieścić w płaszczyźnie baterii słonecznej. Dobierając odpowiedni zakres pomiarowy odczytać wynik w luksach, odpowiadający aktualnej odległości od źródła światła.

   Uwaga:
   — W czasie pomiarów należy zachować szczególną ostrożność i nie dotykać sondą powierzchni baterii.
   — Przy odczytywaniu wartości wskazywanej przez luksomierz należy zwrócić uwagę na mnożniki, obowiązujące dla niektórych jego zakresów.

Opisane czynności powtórzyć dla systematycznie zwiększającej się odległości żarówka - bateria (np. co 10 cm do 100 cm włącznie).

Uwaga:
W niektórych przypadkach (przy małej odległości od żarówki), regulacja prądu, odpowiadającego stromej części charakterystyki przy użyciu tylko rezystora suwakowego może okazać się mało precyzyjna. Należy wówczas nastawić jego wartość na zero i regulować natężenie prądu przy pomocy potencjometru wieloobrotowego.

2.5. Zadania

1. We wspólnym układzie współrzędnych sporządzić wykresy funkcji $I(U)$ dla różnych odległości żarówka - bateria. Określić położenia MPP, kreśląc prostokąty odpowiadające maksymalnej mocy w obwodzie obciążenia.
2. Sporządzić wykresy funkcji $P(U)$ i zaznaczyć położenia MPP.
3. Wyznaczyć opory wewnętrzne baterii.
4. Wyznaczyć gęstości mocy P_{rad} padającego promieniowania, odpowiadające każdej z odległości żarówka - bateria. Można ją wyznaczyć, wykorzystując natężenie prądu zwarcia I_s baterii w danych warunkach oświetleniowych:

$$P_{rad} = \alpha S I_s. \tag{2.24}$$

W powyższym wyrażeniu α jest współczynnikiem, zdefiniowanym wzorem

$$\alpha = \frac{P_s}{I_{cs}}, \tag{2.25}$$

gdzie I_{cs} jest — podanym przez producenta — prądem zwarcia pojedynczego ogniwa przy standardowym oświetleniu[13] o gęstości mocy $P_s = 1000\ \mathrm{W \cdot m^{-2}}$ ($I_{cs} = 160\ \mathrm{mA}$), S — jego powierzchnią fotoczułą (ogniwo o wymiarach $12{,}5\ \mathrm{mm} \times 50\ \mathrm{mm}$)[14].

5. Wykonać wykres funkcji $P_{rad}(l)$, gdzie l jest odległością żarówka - bateria (punkty pomiarowe należy aproksymować odpowiednią prostą).
6. We wspólnym układzie współrzędnych wykonać wykresy funkcji $U_{oc}(P_{rad})$ oraz $I_s(P_{rad})$. Otrzymane wyniki przybliżyć odpowiednimi krzywymi.

   Uwaga:
   - Można z wystarczającym przybliżeniem przyjąć, że napięcie obwodu otwartego odpowiada napięciu, mierzonemu przy maksymalnym oporze rezystora suwakowego.
   - Zakładamy, że w warunkach doświadczenia otrzymane wyniki dostatecznie słabo zależą od temperatury baterii.
   - Tłumienie mocy padającego promieniowania wywołane obecnością osłony powierzchni czynnej baterii wynosi 11%.
7. Korzystając ze wzoru (2.14), wyznaczyć sprawność baterii w poszczególnych warunkach oświetlenia. Skomentować otrzymane rezultaty.
8. Korzystając ze zmierzonych wartości natężenia oświetlenia dla poszczególnych odległości, obliczyć światłość żarówki (por. przykład 2 w rozdziale 2.3).

[13] Odpowiada ono gęstości mocy promieniowania słonecznego w letnie południe.

[14] Należy pamiętać, że badana bateria składa się ośmiu ogniw połączonych szeregowo - równolegle — patrz rys. 2.17.

Ćwiczenie 3

Badanie zdolności emisyjnej ciał o różnych powierzchniach w funkcji temperatury

3.1. Cel ćwiczenia

Wyznaczenie zależności temperaturowej natężenia promieniowania cieplnego ciał wykonanych z balchy mosiężnej o różnym stanie powierzchni:
— powierzchnia „naturalna" zmatowiona;
— powierzchnia błyszcząca, pokryta białą emalią;
— powierzchnia matowa, pokryta czarną emalią;
— powierzchnia błyszcząca koloru srebrnego.
Na podstawie otrzymanych wyników — wyznaczenie całkowitych zdolności emisyjnych badanych ciał względem zdolności ciała doskonale czarnego.

3.2. Wzór Plancka

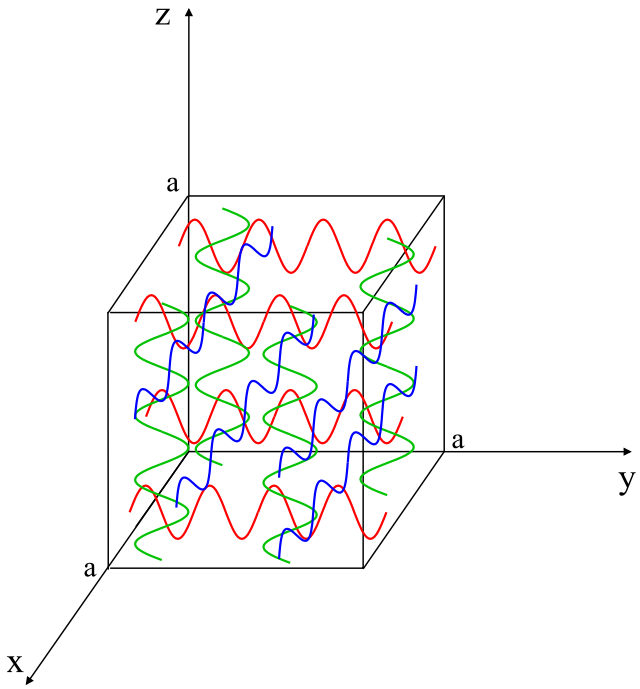
Promieniowanie termiczne jest promieniowaniem elektromagnetycznym, emitowanym przez ciało kosztem jego energii cieplnej. Każde ciało o temperaturze wyższej niż 0 K wysyła fale elektromagnetyczne o różnych długościach.

W teorii promieniowania wprowadza się pojęcie *ciała doskonale czarnego*, tj. ciała, które całkowicie pochłania padające na nie promieniowanie elektromagnetyczne. Spektralna zdolność emisyjna takiego ciała jest jedynie funkcją jego temperatury. Rolę ciała doskonale czarnego może pełnić np. niewielki otwór w ściance zamkniętej, pustej wnęki. Promieniowanie dostające się do jej wnętrza będzie wielokrotnie odbijane od ścianek, przy czym każdemu aktowi odbicia będzie towarzyszyło jego częściowe pochłanianie.

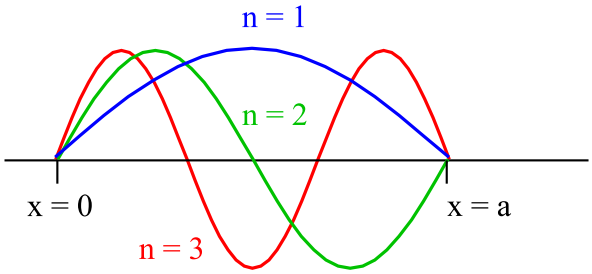
Promieniowanie wpadające do wnętrza wnęki (dla uproszczenia przyjmijmy, że jest ona metalowym sześcianem o boku a) — doznając wielokrotnych odbić od jej ścianek — tworzy układ fal stojących z węzłami na każdej ściance. Można je przedstawić w postaci trzech składowych, równoległych do trzech wzajemnie prostopadłych kierunków, wyznaczonych przez krawędzie sześcianu[1] (rys. 3.1). Sprowadzając problem do jednego wymiaru (np. rozpatrując jedynie składową x) widzimy, że — podobnie jak w przypadku drgającej struny zamocowanej „sztywno" na obydwu końcach — we wnętrzu komory powstają fale stojące o różnych częstotliwościach drgań (rys. 3.2) Amplituda każdej z fal zmienia się w przestrzeni sinusoidalnie. Fala ta — podobnie jak oscylator harmoniczny — oscyluje także w czasie z częstotliwością ν:

$$E(x,t) = E_0 \sin(2\pi x/\lambda) \sin(2\pi\nu t), \tag{3.1}$$

[1] Mowa tu o składowej elektrycznej promieniowania, której wektor natężenia pola E jest prostopadły do kierunku rozchodzenia się fali, tzn. równoległy do wybranej ścianki.



Rysunek 3.1. Wnęka w kształcie sześcianu o metalowych ściankach, wypełniona promieniowaniem elektromagnetycznym



Rysunek 3.2. Pierwsze trzy częstotliwości fal stojących w jednowymiarowej wnęce o boku a

gdzie λ jest długością fali, E_0 — maksymalną amplitudą drgań, t — czasem. Częstotliwości dragń mogą przyjmować jedynie wartości

$$\nu = \frac{c}{2a}n, \quad n = 1,\ 2\,,3\,,4,\ldots \tag{3.2}$$

gdzie c jest prędkością światła.

Jak można wykazać, w jednostce objętości wnęki w przedziale długości fal $(\lambda,\ \lambda + \mathrm{d}\lambda)$ znajduje się

$$\mathrm{d}N_\lambda = \frac{8\pi}{\lambda^4}\mathrm{d}\lambda \tag{3.3}$$

dozwolonych wartości częstotliwości, tj. fal stojących (wynik ten nie zależy od przyjętego kształtu wnęki).

Wnęka wypełniona promieniowaniem stanowi zbiór wielkiej liczby obiektów fizycznych tego samego rodzaju, które w temperaturze T jej ścianek są ze sobą w równowadze cieplnej. Stan równowagi wynika stąd, że ścianki wnęki będą zawsze absorbowały pewną ilość promieniowania i powtórnie emitowały w różnych kierunkach promieniowanie o różnych częstotliwościach. W ten sposób różne fale stojące mogą stopniowo wymieniać energię.

W opisanym przypadku możliwe jest ścisłe określenie wartości średniej energii fal stojących (oscylatorów). Określa ją, znane z klasycznej teorii kinetycznej, *prawo ekwipartycji energii*. Głosi ono, że w temperaturze T średnia energia kinetyczna cząstek na jeden stopień swobody wynosi $kT/2$, gdzie $k = 1{,}38 \times 10^{23}\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$ jest stałą Boltzmanna. Prawo to stosuje się w istocie do dowolnego układu klasycznego, zawierającego dużą liczbę obiektów fizycznych tego samego rodzaju, będących ze sobą w równowadze. Rozpatrywane fale stojące mają jeden stopień swobody, tj. amplitudę pola elektrycznego. Oznacza to, że średnia energia kinetyczna każdej z fal stojących ma tę samą wartość równą $kT/2$. Należy jednak pamiętać, że energia całkowita każdej sinusoidalnej fali stojącej jest dwukrotnie większa od jej średniej energii kinetycznej. Zgodnie z klasycznym prawem ekwipartycji energii, każda fala we wnęce ma więc średnią energię całkowitą

$$\overline{E} = kT. \tag{3.4}$$

Z klasycznej teorii kinetycznej przywołajmy obecnie wzór, opisujący prawdopodobieństwo znalezienia w naszym układzie fizycznym obiektu o energii E (zakładamy, że liczba stanów energetycznych dostępnych dla tego obiektu nie zależy od E):

$$P(E) = \frac{1}{kT} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \tag{3.5}$$

będący szczególną postacią *rozkładu Boltzmanna*. Funkcja rozkładu Boltzmanna pozwala obliczyć m.in. średnią wartość energii całkowitej:

$$\overline{E} = \frac{\int\limits_0^\infty EP(E)\,\mathrm{d}E}{\int\limits_0^\infty P(E)\,\mathrm{d}E}, \tag{3.6}$$

gdzie $P(E)$ jest dane wzorem (3.5). Obliczając obie całki otrzymamy wartość (3.4).

Przeanalizujmy teraz rozumowanie, które doprowadziło Maxa Plancka do sformułowania wzoru, który po raz pierwszy w historii fizyki opisywał poprawnie widmowy rozkład natężeń promieniowania ciała doskonale czarnego. Fundamentalne okazało się w nim założenie, że energia E może przyjmować tylko pewne *dyskretne* wartości, rosnące równomiernie:

$$E = 0,\ \Delta E,\ 2\Delta E,\ 3\Delta E,\ 3\Delta E, \ldots, \tag{3.7}$$

przy czym

$$\Delta E \propto \nu \tag{3.8}$$

lub, w postaci równości,

$$\Delta E = h\nu \tag{3.9}$$

gdzie h jest stałą proporcjonalności. Metodą poszukiwania takiej wartości stałej, która dawałaby najlepsze dopasowanie teorii do wyników doświadczalnych Planck określił jej wartość[2]

$$h = 6{,}63 \times 10^{-34}\ \mathrm{J \cdot s}. \tag{3.10}$$

[2] Stała nosi obecnie nazwę *stałej Plancka*.

Obliczmy teraz średnią energię $\overline{E}$ promieniowania, korzystając ze wzoru

$$\overline{E} = \frac{\sum\limits_{n=0}^{\infty} EP(E)}{\sum\limits_{n=0}^{\infty} P(E)}, \tag{3.11}$$

analogicznego do wyrażenia (3.6), w którym całki zastąpiono sumami ze względu na dyskretne wartości energii

$$E = nh\nu, \quad n = 1,\ 2\,,3\,,4,\ldots\ . \tag{3.12}$$

Podstawiając do powyższego wzoru wyrażenie (3.5), otrzymujemy

$$\overline{E} = kT\frac{\sum\limits_{n=0}^{\infty} n\alpha\exp(-n\alpha)}{\sum\limits_{n=0}^{\infty}\exp(-n\alpha)}, \tag{3.13}$$

gdzie $\alpha = h\nu/kT$. Wyrażenie to można obliczyć zauważywszy, że

$$-\alpha\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\alpha}\ln\sum_{n=0}^{\infty}\exp(-n\alpha) = \frac{\sum\limits_{n=0}^{\infty} n\alpha\exp(-n\alpha)}{\sum\limits_{n=0}^{\infty}\exp(-n\alpha)}. \tag{3.14}$$

Otrzymujemy więc

$$\overline{E} = kT\left(-\alpha\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\alpha}\ln\sum_{n=0}^{\infty}\exp(-n\alpha)\right) = -h\nu\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\alpha}\ln\sum_{n=0}^{\infty}\exp(-n\alpha)\,. \tag{3.15}$$

Ponieważ

$$\begin{aligned}\sum_{n=0}^{\infty}\exp(-n\alpha) &= 1+\exp(-\alpha)+\exp(-2\alpha)+\exp(-3\alpha)+\ldots\\ &= 1+X+X^2+X^3+\ldots\ ,\end{aligned} \tag{3.16}$$

gdzie $X = \exp(-\alpha)$ oraz

$$(1-X)^{-1} = 1+X+X^2+X^3+\ldots\ , \tag{3.17}$$

ze wzoru (3.15) otrzymujemy ostatecznie

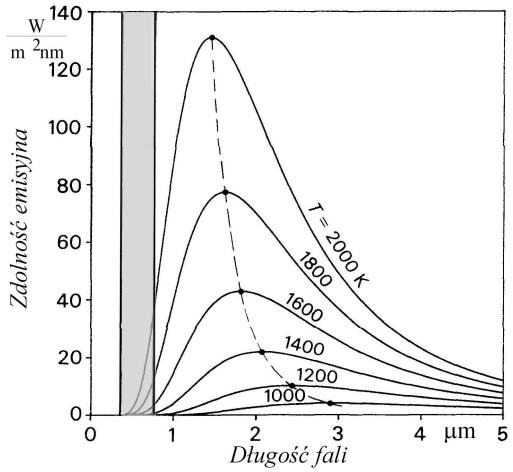
$$\begin{aligned}\overline{E} &= -h\nu\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\alpha}\ln\left[1-\exp(-\alpha)\right]^{-1}\\ &= \frac{h\nu}{\exp(-\alpha)-1}\\ &= \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right)-1}.\end{aligned} \tag{3.18}$$

Wzór (3.18) określa średnią energię stojącej fali elektromagnetycznej o częstotliwości ν. Energia promieniowania w jednostce objętości, przypadająca na przedział długości fal $(\lambda,\ \lambda+\mathrm{d}\lambda)$ jest równa iloczynowi $\overline{E}$ i liczby fal danej wzorem (3.3):

$$\overline{E}\mathrm{d}N_\lambda = \overline{E}\frac{8\pi}{\lambda^4}\mathrm{d}\lambda. \tag{3.19}$$

Na podstawie (3.18) i powyższego wzoru otrzymujemy więc

$$\overline{E}\mathrm{d}N_\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5}\frac{\mathrm{d}\lambda}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right)-1} = u_\lambda\mathrm{d}\lambda. \tag{3.20}$$



Rysunek 3.3. Zależność zdolności emisyjnej ciała doskonale czarnego od długości fali, obliczona dla kilku temperatur. Obszar zacieniowany oznacza zakres fal widzialnych

Wielkość

$$u_\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) - 1} \tag{3.21}$$

jest *widmowym rozkładem gęstości energii promieniowania*, wypełniającego rozpatrywaną sześcienną wnękę — zwanym *rozkładem Plancka*.

Częściej spotykaną postacią rozkładu Plancka jest formuła opisująca zależność *zdolności emisyjnej*[3] ciała doskonale czarnego:

$$R_\lambda = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \left[\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) - 1\right]^{-1}. \tag{3.22}$$

Z porównania wzorów (3.21) i (3.22) wynika, że obie wielkości różnią się jedynie stałym czynnikiem;

$$R_\lambda = \frac{c}{4} u_\lambda. \tag{3.23}$$

Na rysunku 3.3 przedstawiono wykresy funkcji (3.22), uzyskane dla kilku temperatur T ciała doskonale czarnego. Jak wynika z wykresów, w każdej temperaturze istnieje wyraźna granica krótkofalowa emitowanego promieniowana. Każda z krzywych posiada również maksimum. Wraz ze wzrostem temperatury granica krótkofalowa i maksimum przesuwają się w stronę fal krótkich. Oznacza to, że ze wzrostem temperatury coraz większy udział w wysyłanym widmie mają fale z zakresu widzialnego (obszar zacieniowany na rysunku). Fale dłuższe od widzialnych są falami cieplnymi, zwanymi *promieniowaniem podczerwonym*.

[3] Zdolność emisyjna określa moc promieniowania, emitowaną z jednostki powierzchni, przypadającą na jednostkowy przedział częstotliwości lub długości fali.

3.3. Pozostałe prawa promieniowania termicznego

Całkując funkcję (3.22) po wszystkich długościach fal otrzymujemy wyrażenie opisujące całkowitą zdolność emisyjną ciała doskonale czarnego

$$R = \int_0^\infty R\lambda \mathrm{d}\lambda = \frac{2\pi^5 k^4}{15h^3c^2}T^4, \tag{3.24}$$

zapisywane również w postaci

$$R = \sigma T^4, \tag{3.25}$$

gdzie $\sigma = 5{,}67 \times 10^{-8}\,\mathrm{W}\cdot\mathrm{m}^{-2}\cdot K^{-4}$ jest *stałą Stefana - Boltzmanna*. Powyższe wyrażenie jest matematycznym zapisem *prawa Stefana - Boltzmanna*. Wyrażenie

$$W = \sigma S T^4, \tag{3.26}$$

określa całkowitą moc emitowanego promieniowania (S jest powierzchnią ciała).

Widmowa zdolność emisyjna osiąga maksimum dla pewnej długości fali λ_{max}, którą można wyznaczyć z warunku określającego ekstremum funkcji R_λ (por. wzór 3.22), tj. z warunku

$$\frac{\mathrm{d}R_\lambda}{\mathrm{d}\lambda} = 0. \tag{3.27}$$

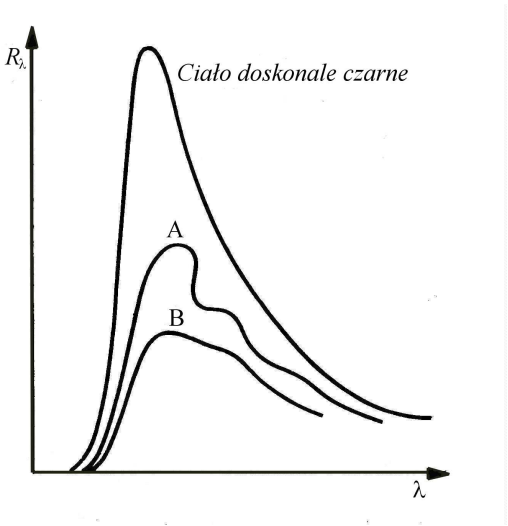
Wynika stąd, że

$$\lambda_{max} = \frac{b}{T}, \tag{3.28}$$

gdzie $b = 2898 \times 10^{-6}\mathrm{m}\cdot\mathrm{K}$. Powyższy wzór nazywany jest *prawem przesunięć Wiena*.

Ciała rzeczywiste, w odróżnieniu od ciała doskonale czarnego, charakteryzują się mniejszą emisją promieniowania (rys. 3.4). Ich zdolność emisyjną określa *prawo Kirchhoffa*:

$$\frac{r(\lambda, T)}{a(\lambda, T)} = R_\lambda, \tag{3.29}$$



Rysunek 3.4. Widma promieniowanai ciał rzeczywistych (A i B) i ciała doskonale czarnego

gdzie $r(\lambda, T)$ jest zdolnością emisyjną, $a(\lambda, T)$ — zdolnością absorpcyjną promieniowania o długości fali λ przez ciało nieprzezroczyste o temperaturze T, R_λ — zdolnością emisyjną ciała doskonale czarnego w tej samej temperaturze i w tym samym zakresie długości fal.

Z prawa Kirchhoffa wynika, że całkowita zdolność emisyjna ciała równa jest iloczynowi jego zdolności absorpcyjnej i zdolności emisyjnej ciała doskonale czarnego.

Całkowitą moc promieniowania emitowanego przez ciało rzeczywiste opisuje w przybliżeniu wzór analogiczny do wyrażenia (3.26):

$$W_r = \alpha \sigma S T^4, \tag{3.30}$$

w którym α jest stosunkiem całkowitych zdolności emisyjnych danego ciała i ciała doskonale czarnego. Wartość współczynnika α jest funkcją temperatury,

$$\alpha = \alpha(T) \tag{3.31}$$

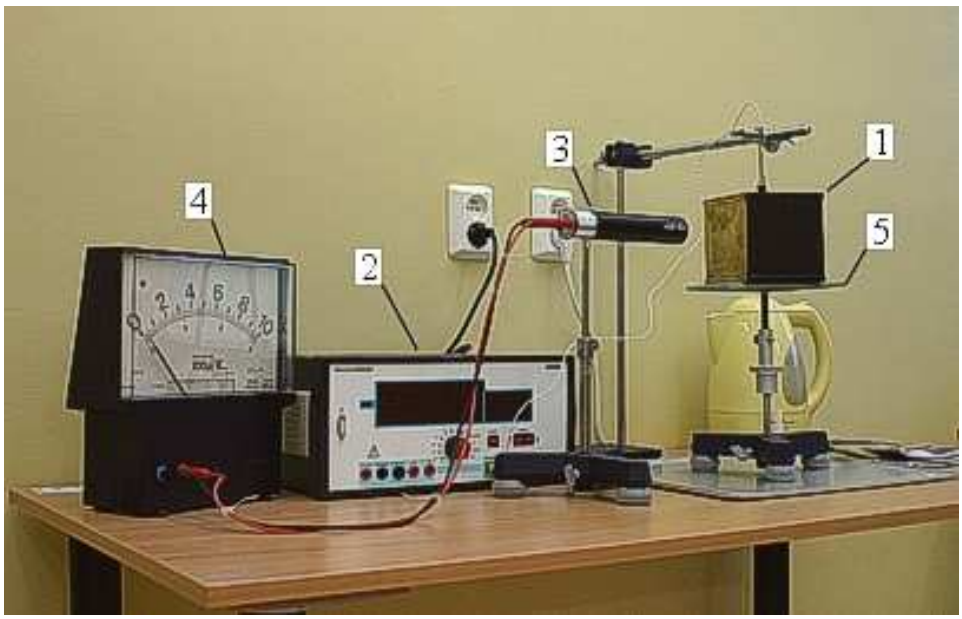
oraz *stanu jego powierzchni*. Wielkość

$$T_r = T\left[\alpha(T)\right]^{\frac{1}{4}} \tag{3.32}$$

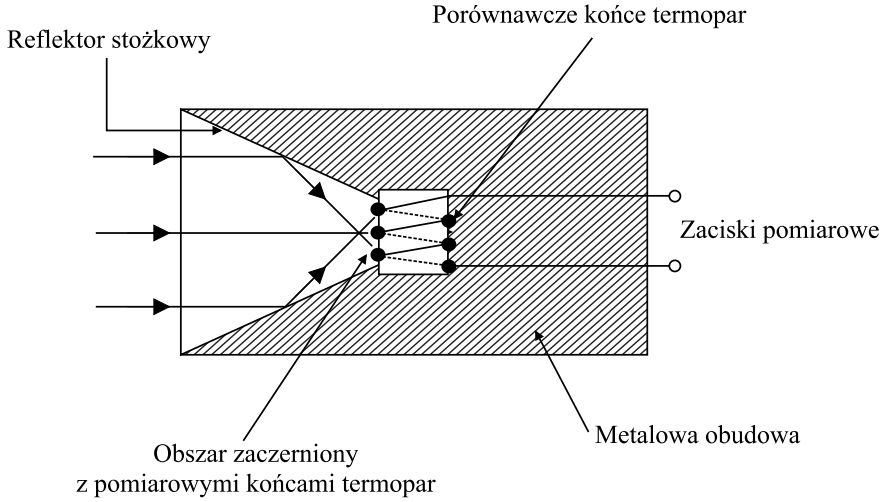
nazywamy *temperaturą promieniowania* (*temperaturą radiacyjną*) ciała o temperaturze T.

3.4. Aparatura

Aparaturę używaną w doświadczeniu przedstawia rys. 3.5. Badane powierzchnie tworzą ścianki kostki sześciennej o boku 12 cm, tzw. radiacyjnej kostki Lesliego (1), różniące się sposobem wykończenia. Kostka wypełniona jest wodą, której temperaturę mierzy multimetr, wyposażony w czujnik termoelektryczny (2). Kostka zaopatrzona jest również w mieszadło służące



Rysunek 3.5. Aparatura do badania zdolności emisyjnej ciał o różnych powierzchniach



Rysunek 3.6. Budowa termoparowego detektora promieniowania

do wyrównywania rozkładu temperatury wody w jej objętości. Moc promieniowania emitowanego przez poszczególne ścianki kostki mierzona jest czujnikiem (3). Sygnał z czujnika mierzony jest woltomierzem o dużym oporze wewnętrznym (4). W celu łatwej i szybkiej zmiany badanej powierzchni, kostka umieszczona jest na obrotowym stoliku (5).

Zastosowany w ćwiczeniu detektor promieniowania należy do klasy detektorów termicznych, w których wykorzystuje się zjawisko wzrostu temperatury ciał pod wpływem absorbowanego promieniowania elektromagnetycznego. Budowę detektora ilustruje rys. 3.6.

Właściwym czujnikiem promieniowania jest zestaw 16 termopar połączonych szeregowo. Tzw. „gorące" — pomiarowe — końce termopar zamontowane są na poczernionej płytce, umieszczonej w ognisku stożkowego reflektora, zwiększającego powierzchnię czynną detektora. Tzw. „zimne" końce termopar (końce odniesienia) połączone są termicznie z masywną obudową metalową urządzenia. Powstająca siła termoelektryczna wyprowadzona jest do pary gniazd pomiarowych. Celem ograniczenia kąta widzenia i eliminacji niepożądanego promieniowania (np. ciepła ciała osoby wykonującej pomiary), czujnik zaopatrzony jest w poczernioną osłonę rurową.

Opisany detektor nadaje się do pomiaru mocy promieniowania w zakresie od ultrafioletu do głębokiej podczerwieni. Jego czułość jest *stała* w zakresie długości fal od 150 nm do 15 μm i wynosi 0,16 mV $\cdot$ W^{-1}.

Dzięki swej konstrukcji, stos termopar jest wysokoczułym detektorem promieniowania. Do powstania mierzalnej wartości siły termoelektrycznej wystarczy kilkustopniowa różnica temperatury pomiędzy badanym obiektem (jego powierzchnia musi być zwrócona w kierunku otworu pomiarowego) a obudową czujnika[4].

Uwaga:
Przed rozpoczęciem pomiarów **temperatura obudowy termostosu musi być równa temperaturze otoczenia**. Jakakolwiek różnica temperatur (np. wskutek ogrzania obudowy przez dotknięcie ręką) spowoduje powstanie znacznych błędów. W razie potrzeby czujnik należy przemieszczać chwytając za stopki statywu.

[4] Siła termoelektryczna zmienia znak na przeciwny jeżeli temperatura obiektu jest niższa od temperatury obudowy czujnika.



Rysunek 3.7. Widok tylnej ścianki woltomierza: (1) pokrętło zerujące, (2) — przełącznik zakresów

3.5. Pomiary

Kolejność czynności:

1. Poprosić prowadzącego ćwiczenie o sprawdzenie i ewentualną korekcję wyzerowania woltomierza (pokrętło (1) przy otwartym obwodzie pomiarowym — rys 3.7). Miernik powinien być włączony przynajmniej 3 minuty wcześniej. Po wyzerowaniu, obracając pokrętłem (2), woltomierz należy nastawić na maksymalny zakres pomiarowy (10 mV).
2. Ostrożnie wyjąć czujnik temperatury z otworu kostki i zdjąć ją ze stolika. Przy pomocy lejka całkowicie napełnić kostkę wrzącą wodą (ok. 1.7 litra).
   Uwaga:
   — **Należy używać rękawic ochronnych!**.
   — W celu uniknięcia osadzania się kamienia, do badań **należy używać wyłącznie wody destylowanej** (woda znajduje się w czajniku). Ewentualnych ubytków nie należy uzupełniać wodą wodociągową.
3. Ustawić kostkę na stoliku tak, aby możliwe było osiowe wprowadzenie czujnika temperatury. Umieścić czujnik w otworze kostki i kilkakrotnie nacisnąć ramię mieszadła.
4. Obracając stolikiem, zorientować czarną ściankę kostki możliwie prostopadle do podłużnej osi detektora.
5. Przełącznikiem (2) dobrać taki zakres pomiarowy woltomierza, aby uzyskać największe wychylenie wskazówki.
6. Po ustabilizowaniu się wskazań miernika (czas niezbędny do osiągnięcia równowagi termicznej termopar wynosi minimum 5 s) odczytać jego wskazania i wskazania termometru. Obracając kostkę, przeprowadzić kolejno pomiar ścianki białej, srebrnej i „naturalnej" mosiężnej.
7. Powrócić do badania ścianki czarnej. Opisane pomiary należy przeprowadzać sukcesywnie co ok. 2 stopnie w miarę stygnięcia kostki, do temperatury ok. 50 °C. Wskazane jest uzyskanie ok. 20 punktów pomiarowych.
   Uwaga:
   Należy możliwie często wyrównywać temperaturę wody w objętości kostki, kilkakrotnie naciskając dźwignię mieszadła. W czasie pomiarów nie należy zmieniać wzajemnej odległości kostki i detektora.
8. Ostrożnie wyjąć czujnik temperatury i ujmując kostkę poprzez rękawice

zlać wodę z powrotem do czajnika. Przełączyć woltomierz na najwyższy zakres.

3.6. Zadania

1. Korzystając ze znanej czułości detektora ($0{,}16\,\mathrm{mV}\cdot\mathrm{mW}^{-1}$), wyznaczyć wartości mocy W_r emitowanych przez każdą z powierzchni.
2. Sporządzić wykresy funkcji mocy $W_r(T)$ oraz $W_r(T^4)$. Metodą najmniejszych kwadratów wyznaczyć parametry prostych aproksymujących wyniki na wykresach $W_r(T^4)$.
3. Korzystając ze wzoru (3.26), dla każdej z temperatur obliczyć teoretyczne wartości mocy W, jakie byłyby emitowane przez ciało doskonale czarne.
4. Korzystając ze zmierzonych mocy W_r i wzoru (3.30), wyznaczyć wartości $\alpha(T)$. Sporządzić wykresy funkcji $\alpha(T)$.
5. Korzystając ze wzoru (3.32), obliczyć temperatury radiacyjne badanych powierzchni. Wyniki przedstawić na wykresach funkcji $T_r(T)$.

Ćwiczenie 4

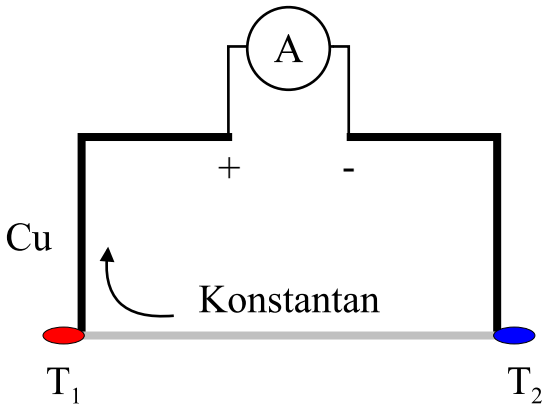
Badanie termogeneratora półprzewodnikowego

4.1. Cel ćwiczenia

— Wyznaczenie zależności napięcia obwodu otwartego, prądu zwarcia i wytwarzanej mocy elektrycznej w funkcji różnicy temperatur strony zimnej i ciepłej generatora.
— Określenie współczynnika Seebecka półprzewodników tworzących złącza termogeneratora.
— Wyznaczenie charakterystyki prądowo - napięciowej przy stałej różnicy temperatur.
— Określenie sprawności elektrycznej zespołu termogenerator - zmienna rezystancja obciążenia.
— Określenie sprawności procesu konwersji energii cieplnej na elektryczną.

4.2. Zasada działania

Termogenerator jest urządzeniem służącym do zamiany energii strumienia ciepła, przepływającego pomiędzy ciepłą i zimną stroną urządzenia, na energię elektryczną. W termogeneratorze wykorzystuje się tzw. *zjawisko Seebecka*. Zjawisko to polega na powstawaniu siły elektromotorycznej (zwanej siłą termoelektryczną) w obwodzie, zestawionym z elementów wykonanych z materiałów (np. metali) o różnych przewodnościach, połączonych szeregowo, których spojenia utrzymywane są w różnych temperaturach[1] (rys. 4.1). Zastosowanie termoelementów metalowych w charakterze generatora termo-



Rysunek 4.1. Obwód wykonany z przewodników metalowych o różnych przewodnościach, w którym występuje zjawisko Seebecka ($T_1 > T_2$)

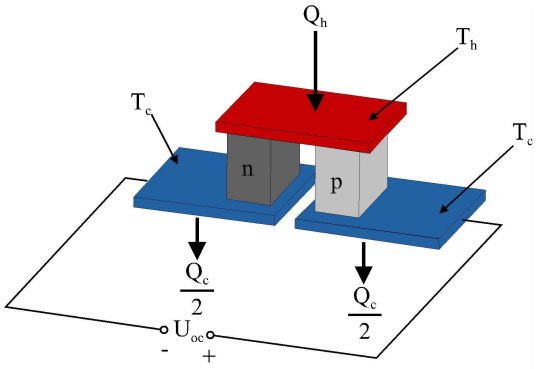
[1] Podstawowe informacje dotyczące zjawiska Seebecka zawiera instrukcja do ćwiczenia nr 5 „Badanie zjawisk termoelektrycznych w metalach".

elektrycznego jest jednak nieopłacalne — koncentracja nośników prądu i ich energia zależą słabo od temperatury. Celem zwiększenia wydajności procesu konwersji, w konstrukcjach termogeneratorów stosuje się złącza, wykonane z półprzewodników typu n i p, których koncentracja elektronów bądź dziur wzrasta gwałtownie z temperaturą (przy jednoczesnym powiększaniu się ich energii). Oznacza to, że jeśli w półprzewodniku typu n powstanie różnica temperatur, to w cieplejszym regionie wystąpi wzrost koncentracji elektronów i wzrośnie prędkość ich ruchu — elektrony przemieszczą się w chłodniejsze obszary półprzewodnika. Wskutek separacji ładunku, gorący koniec półprzewodnika naładuje się dodatnio, zimny — ujemnie; między końcami półprzewodnika powstanie różnica potencjałów. W półprzewodniku typu p różnica temperatur wywoła efekt odwrotny: region gorący naładuje się ujemnie, region zimny — dodatnio. Jeżeli półprzewodnik jest odizolowany, spowodowany różnicą temperatur wzrost napięcia zaindukuje w jego wnętrzu pole elektryczne, przeciwdziałające ruchowi ładunków pomiędzy naładowanymi obszarami. Na skutek łącznego oddziaływania pola i gradientu temperatur ustali się równowaga, odpowiadająca określonej różnicy potencjałów pomiędzy obszarem zimnym i nagrzanym. Napięcie to jest dziesiątki lub setki razy większa niż w metalach. Ponieważ wypadkowa siła termoelektryczna nie zmieni się, gdy w obwód włączony zostanie dodatkowy przewodnik (pod warunkiem, że miejsca jego połączeń mają tę samą temperaturę), złącza termogeneratorów mają najczęściej konstrukcję, przdstawioną na rysunku 4.2. Rozwiązanie takie ułatwia przepływ ciepła pomiędzy stroną ciepłą i zimną złącza. Uzyskanie użytecznej wartości siły termoelektrycznej wymaga szeregowego połączenia elektrycznego wielu (rzędu stu i więcej) identycznych złącz. Baterię złącz konstruuje się tak, aby otrzymać ich równoległe połączenie pod względem termicznym, tj. tak, aby spoiny gorące znajdowały się z jednej strony, spoiny zimne — z drugiej strony baterii. Złącza połączone są zworami cieplnymi, wykonanymi z elektrycznego izolatora dobrze przewodzącego ciepło.

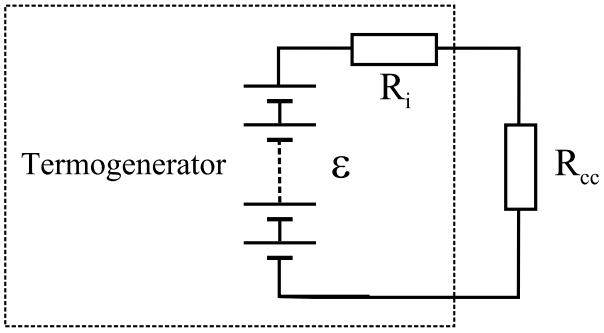
Jak uczy doświadczenie, siła termoelektryczna złącza (napięcie obwodu otwartego) — w zakresie różnic temperatur rzędu kilkudziesięciu stopni — jest niemal dokładnie proporcjonalna do różnicy temperatur obu spojeń:

$$U_{oc} = \alpha_{1,2}\,(T_h - T_c) = \alpha_{1,2}\Delta T, \tag{4.1}$$

gdzie $\alpha_{1,2} = \alpha_1 - \alpha_2$ jest różnicą *współczynników Seebecka* półprzewodników użytych do konstrukcji złącza, T_h i T_c oznaczają odpowiednio temperatu-



Rysunek 4.2. Konstrukcja pojedynczego złącza termogeneratora (Q_h, Q_c — ciepło po stronie ciepłej i zimnej)



Rysunek 4.3. Obwód złożony z termogeneratora o oporze wewnętrznym R_i, obciążonego zewnętrzną rezystancją R_{cc}

ry jego ciepłej i zimnej strony. Jak wynika z powyższego równania, w celu efektywnej przemiany energii, do konstrukcji złącza konieczne jest zastosowanie materiałów, charakteryzujących się możliwie dużą różnicą wartości współczynników Seebecka. Wskazana jest ponadto wysoka ruchliwość nośników przy optymalnej ich koncentracji oraz możliwie niskie przewodnictwo cieplne złącza.

4.3. Sprawność elektryczna i efektywność konwersji energii

Pewnej uwagi wymaga problem bilansu mocy elektrycznej termogeneratora[2]. Na rysunku 4.3 przedstawiono termogenerator o oporze wewnętrznym R_i i sile elektromotorycznej $\mathcal{E}$, do którego przyłączono odbiornik prądu o oporze R_{cc}. Prawo Ohma dla tego obwodu ma postać

$$\mathcal{E} = IR_i + IR_{cc} \tag{4.2}$$

lub, po obustronnym pomnożeniu przez natężenie prądu I,

$$\mathcal{E}I = I^2R_i + I^2R_{cc} \tag{4.3}$$

Powyższe równanie przedstawia bilans mocy elektrycznej. Moc $\mathcal{E}I$ dostarczana przez termogenerator jest równa sumie mocy wydzielanej na oporze wewnętrznym i zewnętrznym. Obliczmy teraz moc wydzielaną w obwodzie zewnętrznym. Podstawiając

$$I = \frac{\mathcal{E}}{R_i + R_{cc}}, \tag{4.4}$$

z wyrażenia (4.3) otrzymamy

$$P_{cc} = I^2R_{cc} = \frac{\mathcal{E}^2R_{cc}}{(R_{cc} + R_i)^2}. \tag{4.5}$$

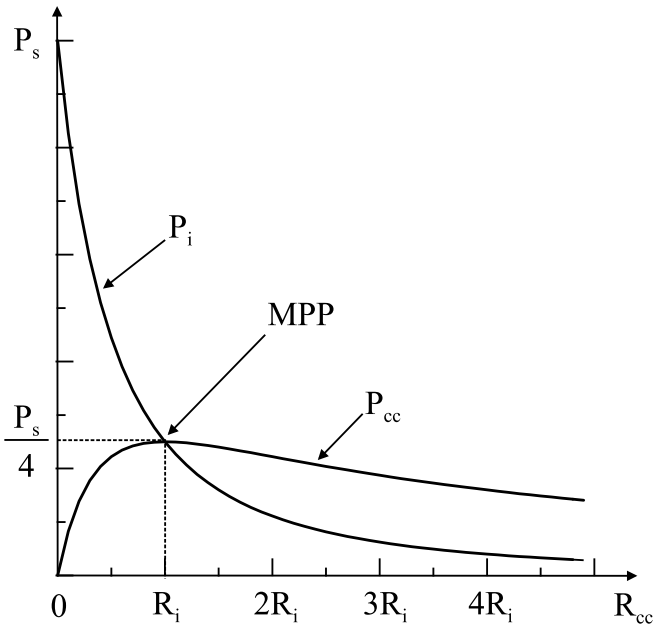
Różniczkując powyższe wyrażenie względem R_{cc} i przyrównując do zera,

$$\frac{\mathrm{d}P_{cc}}{\mathrm{d}R_{cc}} = \frac{R_i - R_{cc}}{(R_{cc} + R_i)^3}\mathcal{E}^2 = 0, \tag{4.6}$$

otrzymamy warunek maksymalnej mocy w obwodzie zewnętrznym, P_{max}:

$$R_{cc} = R_i. \tag{4.7}$$

[2] Problem dotyczy również innych rodzajów źródeł prądu stałego, np. ogniw galwanicznych i paliwowych, baterii słonecznych, itp.



Rysunek 4.4. Użyteczna moc P_{cc} i moc wydzielana na rezystancji wewnętrznej $P_i = R_i\mathcal{E}^2/\left(R_{cc}+R_i\right)^2$ w funkcji rezystancji zewnętrznej

Z powyższych rozważań wynika, że użyteczna moc P_{cc} wydzielana na oporze zewnętrznym jest największa, gdy równy jest on oporowi wewnętrznemu. Na wykresach punkt odpowiadający maksymalnej mocy oznaczany jest często symbolem MPP[3]. Z kolei moc P_i wydzielana wewnątrz źrodła maleje ze wzrostem oporu R_{cc}. Jeżeli $R_{cc} = 0$, w źródle wydzieli się moc zwarcia P_s (rys. 4.4).

Sprawność elektryczną rozpatrywanego obwodu określa stosunek mocy użytecznej do mocy dostarczanej przez źródło:

$$\eta_e = \frac{I^2 R_{cc}}{\mathcal{E} I} = \frac{I R_{cc}}{\mathcal{E}} = 1 - \frac{I R_i}{\mathcal{E}} \tag{4.8}$$

Sprawność ta jest tym większa, im mniejszy jest opór wewnętrzny źródła, przy czym dla $R_i = 0$ mamy $\eta_e = 1$. W przypadku gdy $R_i = R_{cc}$ (maksimum mocy wydzielanej na oporze zewnętrznym), sprawność elektryczna obwodu wynosi 0,5 (rys. 4.5).

Z powyższych rozważań wynika, że określenie wartości oporu wewnętrznego termogeneratora ma istotne znaczenie dla efektywnego wykorzystania dostarczanej przezeń mocy elektrycznej. Można tego dokonać wyznaczając charakterystykę prądowo - napięciową generatora przy ustalonej różnicy temperatur strony ciepłej i zimnej.

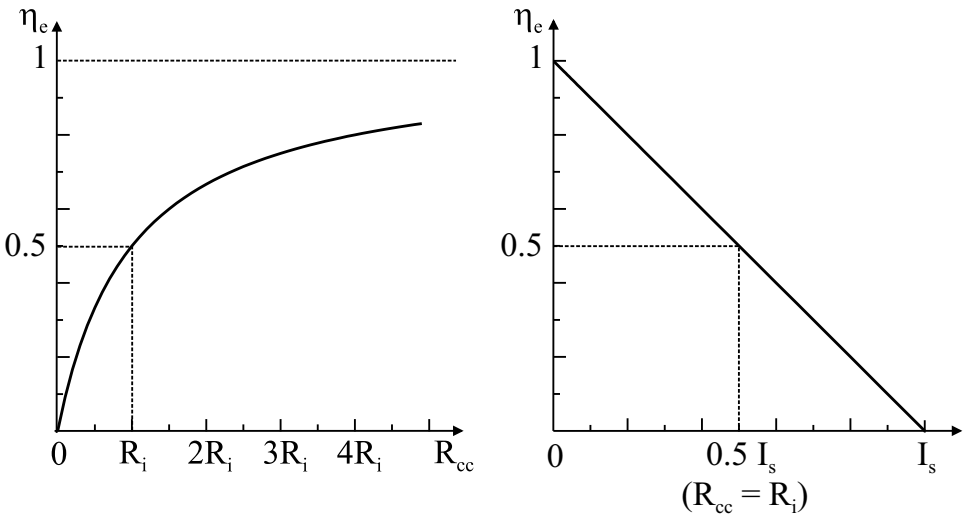
Równie istotne jest określenie zależności oporu wewnętrznego od wielkości różnicy temperatur ΔT. Można tego dokonać badając zależność prądu zwarcia termogeneratora $I_s\left(\Delta T\right)$.

Efektywność procesu konwersji energii cieplnej na elektryczną określona jest ilorazem

$$\eta = \frac{P_{el}}{P_Q}, \tag{4.9}$$

w którym P_{el} jest mocą elektryczną wytwarzaną przez termogenerator, P_Q — zużytą do wytworzenia P_{el} mocą cieplną.

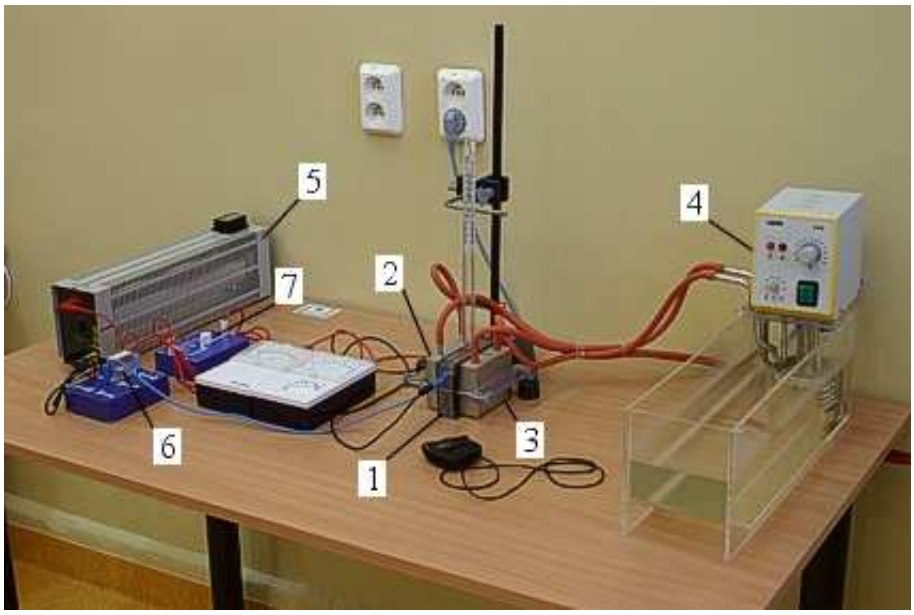
[3] MPP — *Maximum Power Point.*



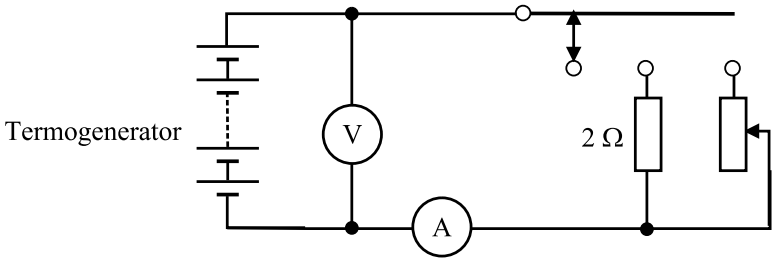
Rysunek 4.5. Sprawność obwodu źródło napięcia - obciążenie: (a) w funkcji oporu zewnętrznego R_{cc}, (b) — w funkcji natężenia pobieranego prądu

4.4. Aparatura i pomiary

Aparaturę używaną w doświadczeniu przedstawia rys. 4.6. Właściwy termogenerator (1), składający się ze 142 złącz krzemowych, elektrycznie połączonych szeregowo (pod względem termicznym złącza połaczone są równolegle), umieszczony jest między dwiema niklowanymi płytkami miedzianymi, zaopatrzonymi w przepływowe wymienniki ciepła. Wymiennik strony zimnej (2) jest chłodzony wodą wodociągową, podczas gdy wymiennik strony ciepłej (3) utrzymywany jest w żądanej temperaturze za pomocą termostatu wodnego (4). Rezystor nastawny (5) stanowi regulowane obciążenie urządzenia. Generator może być również obciążony stałym rezystorem (6). Przełączenia obciążenia dokonuje się przełącznikiem (7). Pomiar natężenia i napięcia od-



Rysunek 4.6. Aparatura do badania termogeneratora półprzewodnikowego



Rysunek 4.7. Schemat układu pomiarowego do badania termogeneratora półprzewodnikowego



Rysunek 4.8. Elementy regulacyjne termostatu

bywa się za pomocą mierników wychyłowych, pomiar temperatury po stronie ciepłej i zimnej — termometrami cieczowymi.
Schemat układu pomiarowego przedstawia rys. 4.7.
Kolejność czynności:

1. Rezystor nastawny nastawić na maksymalny opór.
2. Otworzyć do ok. 1/3 zawór zasilający w wodę zimną stronę generatora (zawór znajduje się przy kranie nad umywalką). Odczekać ok. 2 minut na ustablilizowanie się temperatury.
3. Pokrętłem (1) — rys. 4.8 — nastawić termostat na temperaturę zdecydowanie niższą od temperatury otoczenia (np. 10°C).
   Uwaga: Pokrętło tregulatora temperatury maksymalnej (2) jest nastawione na maksimum, tj. 100°C. Ustawienia pokrętła nie należy zmieniać.
4. Włączyć urządzenie przyciskiem (3). Pomarańczowa kontrolka grzałki powinna pozostać ciemna — w przeciwnym przypadku ponownie zmniejszyć temperaturę termostatu. Ciepła strona termogeneratora będzie miała wówczas temperaturę otoczenia.
   Uwaga: Świecenie czerwonej kontrolki oznacza nieprawidłową pracę termostatu i powinno być zgłoszone prowadzącemu ćwiczenie.
5. Przełącznikiem (7) włączyć do obwodu generatora rezystor stały 2 Ω.
6. Odczytać wskazania termometrów.
7. Zewrzeć rezystor 2 Ω poprzez włączenie wtyczek przygotowanego przewodu do odpowiednich gniazdek płytki. Amperomierz pokaże wówczas prąd zwarcia I_s.
8. Otworzyć obwód obciążenia, np. wyjmując wtyczkę przewodu doprowadzającego prąd do przełącznika. Woltomierz pokaże wówczas napięcie obwodu otwartego U_{oc}. Po odczytaniu napięcia zamknąć obwód.

9. Obciążyć generator rezystorem stałym o oporze $2\,\Omega$[4] — odłączając przewód zwierający. Odczytać wskazania mierników.
10. Pokrętłem (1) nastawić temperaturę 30°C. Powinno to spowodować zapalenie się pomarańczowej kontrolki grzałki, która zgaśnie gdy woda w termostacie osiągnie żądaną temperaturę.
11. Wykonać pomiary wg punktów 6 - 9.
12. Pokrętłem (1) nastawić temperaturę 40°C. Po zgaśnięciu kontrolki grzałki wykonać pomiary wg punktów 6 - 9.
13. Obciążyć generator rezystorem nastawnym, przełączając przełącznik (7) (rezystor powinien być nastawiony na maksymalny opór). Zmniejszając stopniowo opór rezystora (zwiększając obciążenie termogeneratora), odczytać wskazania woltomierza U i amperomierza I. Zaleca się uzyskanie ok. 20 punktów pomiarowych. Po zakończeniu pomiarów ponownie nastawić na maksimum rezystor zmienny i włączyć do obwodu generatora rezystor stały.
14. Nastawić termostat na 50°C. Po wyłączeniu się grzałki, wykonać pomiary wg punktów 6 - 9. Czynności powtórzyć dla kolejnych temperatur rosnących o 10°C aż do temperatury wrzenia wody w termostacie.
15. Odczytać wskazania termometrów, woltomierza i amperomierza a następnie wyłączyć termostat, uruchamiając jednocześnie stoper.

    Uwaga: W tej części ćwiczenia generator musi być obciążony rezystorem stałym $2\,\Omega$.

    W czasie stygnięcia strony gorącej, co ok. 1 minuty odczytywać wskazania termometrów i mierników. Pomiary zakończyć po ok. 25 minutach.
16. Zamknąć zawór wodny zasilający stronę zimną generatora.

4.5. Zadania

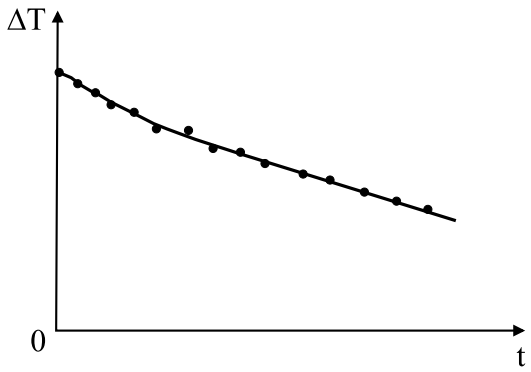
Uwaga: W rachunkach pomijamy wpływ oporu wewnętrznego mierników.

1. Sporządzić wykres funkcji $U_{oc}\,(\Delta T)$. Metodą najmniejszych kwadratów wyznaczyć wartość stałej Seebecka $\alpha_{1,2}$ pojedynczego złącza. Określić błąd wyznaczanej wielkości.
2. Sporządzić wykres funkcji $I_s\,(\Delta T)$. Otrzymane wyniki przybliżyć prostą (korzystając z metody najmniejszych kwadratów). Skomentować otrzymany wynik.
3. Sporządzić wykres funkcji $U\,(I)$ przy $\Delta T = const$. Metodą regresji liniowej określić opór wewnętrzny termogeneratora, napięcie obwodu otwartego oraz prąd zwarcia. Określić błędy wyznaczanych wielkości.
4. Sporządzić wykres funkcji $P_{cc}\,(R_{cc})$ przy $\Delta T = const$[5]. Otrzymane wyniki przybliżyć odpowiednią funkcją (por. rys. 4.4). Z przebiegu funkcji wyznaczyć położenie punktu maksymalnej mocy MPP oraz odpowiadający mu opór wewnętrzny generatora. Skomentować otrzymany wynik.
5. Sporządzić wykresy funkcji $\eta_e\,(R_{cc})$ oraz funkcji $\eta_e\,(I)$ przy $\Delta T = const$. Skomentować otrzymane wyniki.
6. Sporządzić wykres funkcji $\Delta T\,(t)$ dla $R_{cc} = 2\Omega$ (t — czas stygnięcia strony ciepłej) — rys. 4.9.

---

[4] Rezystancja ta jest w przybliżeniu równa oporowi wewnętrznemu termogeneratora.

[5] Wartości R_{cc} można obliczyć, korzystając z podstawowych praw obwodów elektrycznych prądu stałego — por. rozdział 4.3.



Rysunek 4.9. Szkic czasowej zależności różnicy temperatur strony ciepłej i zimnej termogeneratora

7. Sporządzić wykres $P_{cc}(\Delta T)$ dla $R_{cc} = 2\Omega$. Otrzymane wyniki przybliżyć odpowiednią funkcją.
8. Korzystając ze wzoru (4.9), dla przynajmniej jednej wartości różnicy temperatur ΔT obliczyć efektywność konwersji energii cieplnej na elektryczną η_e oraz określić jej błąd[6]. Skomentować otrzymany wynik.
   Moc cieplna P_Q (ilość ciepła, przepływająca przez generator w jednostce czasu) dana jest wyrażeniem

$$P_Q = \frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t} = C\frac{\mathrm{d}\Delta T}{\mathrm{d}t}. \tag{4.10}$$

   W powyższym wzorze wielkość $\frac{\mathrm{d}\Delta T}{\mathrm{d}t}$ określona jest na podstawie nachylenia prostoliniowego odcinka wykresu funkcji $\Delta T(t)$ dla $R_{cc} = 2\Omega$ (por. rys. 4.9). Współczynnik C określony jest zależnością

$$C = m_w c_w, \tag{4.11}$$

   w której $m_w = 0{,}194\mathrm{kg}$ jest masą wody wypełniającą wymiennik ciepła[7], $c_w = 4182\,\mathrm{J}\cdot\mathrm{kg}^{-1}\cdot\mathrm{K}^{-1}$ — ciepłem właściwym wody.
   Moc P_{el} należy określić na podstawie przebiegu funkcji $P_{cc}(\Delta T)$ dla $R_{cc} = 2\Omega$, otrzymanego w punkcie 7.

[6] Wskazane jest obliczenie efektywności dla kilku wartości ΔT.

[7] Ponieważ podczas wykonywania pomiarów tej części ćwiczenia woda nie przepływa przez ciepły wymiennik, w obliczeniach zaniedbujemy masę wody pozostającej w wężach.

Ćwiczenie 5

Badanie zjawisk termoelektrycznych w metalach

5.1. Cel ćwiczenia

Wzorcowanie termopary żelazo-konstantan i jakościowe zbadanie efektu Peltiera dla tego układu.

5.2. Zasada działania

5.2.1. Zjawiska termoelektryczne

Zjawiska termoelektryczne występują przy jednoczesnym przepływie ciepła i prądu elektrycznego w ciałach stałych — metalach i półprzewodnikach. Zaliczamy do nich:

— *Zjawisko Seebecka* (odkryte w 1822 r.), które polega na powstawaniu siły elektromotorycznej (SEM) w obwodzie złożonym z kilku przewodników przy różnych temperaturach złącz między nimi.

— *Zjawisko Peltiera* (odkryte w 1834 r.), polegające na odwracalnym wydzielaniu lub pochłanianiu ciepła na złączach przewodników podczas przepływu przez nie prądu elektrycznego.

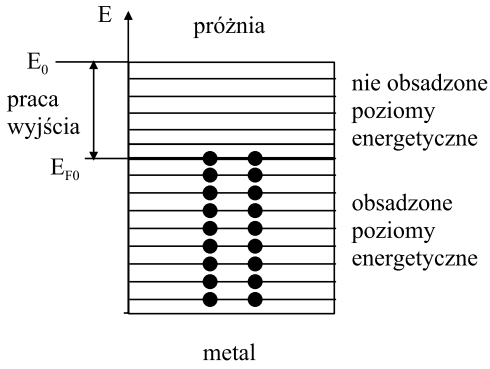
— *Zjawisko Thomsona* (odkryte w 1856 r.), które polega na odwracalnym wydzielaniu lub pochłanianiu ciepła przy przepływie prądu elektrycznego w jednorodnym przewodniku, w którym istnieje gradient temperatury.

— *Odwrotne zjawisko Thomsona*, polegające na powstawaniu SEM w jednorodnym przewodniku pod wpływem gradientu temperatury.

Zgodnie z tematem ćwiczenia, w niniejszym opisie będziemy rozpatrywali wyłącznie zjawiska termoelektryczne w metalach, zwracając głównie uwagę na zjawisko Seebecka i Peltiera.

5.2.2. Model elektronów swobodnych

W metalach zewnętrzne elektrony atomów (tzw. elektrony walencyjne) nie są z nimi związane i mogą się przemieszczać w obrębie całego ciała stałego. Metale są więc złożone z dodatnich jonów tworzących sieć krystaliczną, oraz z niemal swobodnych elektronów poruszających się pomiędzy jonami. W pierwszym przybliżeniu elektrony wewnątrz metalu możemy traktować podobnie jak cząsteczki gazu zamkniętego w naczyniu. Do opisu gazu elektronowego trzeba jednak stosować, zamiast mechaniki klasycznej, mechanikę kwantową ze względu na znacznie mniejszą (co najmniej kilka tysięcy razy) masę elektronów od mas cząsteczek gazów. Korzystając z mechaniki kwantowej możemy stwierdzić, że znajdujące się w metalu elektrony mogą zajmować tylko pewne poziomy energetyczne, o nieciągłych wartościach



Rysunek 5.1. Energetyczny rozkład swobodnych elektronów w metalu; E_0 — poziom próżni, tj. energia elektronu, spoczywającego na zewnątrz metalu

energii, rozłożone z dużą gęstością (rys. 5.1). Zgodnie z tzw. zakazem Pauliego, na każdym poziomie energetycznym mogą znajdować się co najwyżej dwa elektrony, mające przeciwnie skierowane spiny.

Rozważymy najpierw rozkład energii swobodnych elektronów w metalu w temperaturze zera bezwzględnego, $T = 0$ K. Elektrony zajmują wówczas poziomy energetyczne o możliwie najniższych wartościach energii. Ponieważ ilość elektronów jest skończona, każdy z poziomów o energii mniejszej od pewnej energii granicznej E_{F0} będzie obsadzony przez dwa elektrony, zaś poziomy o większej energii będą puste. Energia E_{F0} nazywa się *energią* (*poziomem*) *Fermiego*. Jest ona związana z koncentracją n_0 walencyjnych elektronów (liczbą elektronów w jednostkowej objętości) zależnością:

$$E_{F0} = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{3n_0}{\pi}\right)^{2/3}, \tag{5.1}$$

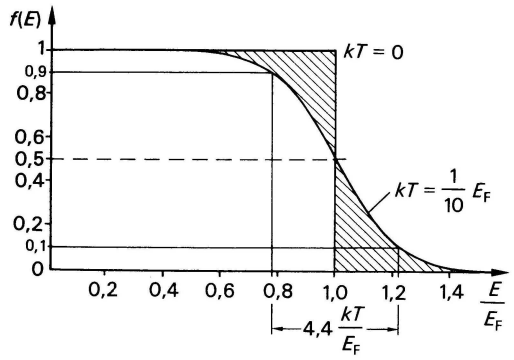
gdzie h jest stałą Plancka a m — masą elektronu. Dla typowej wartości $n_0 = 10^{22}$ cm^{-3} otrzymujemy $E_{F0} \approx 1{,}7$ eV. Ogólnie w metalach jednowartościowych wartość energii Fermiego jest rzędu kilku elektronowoltów.

Należy zdawać sobie sprawę, że omówione własności gazu elektronowego w metalach drastycznie różnią się od własności zwykłych gazów. Zgodnie z fizyką klasyczną, w temperaturze zera bezwzględnego ruch cząsteczek gazu w ogóle ustaje i ich energia kinetyczna jest równa zeru. Tymczasem, również w temperaturze $T = 0$ K, większość elektronów w metalu ma stosunkowo duże energie i porusza się ze znacznymi prędkościami. Przykładowo, obliczając prędkość v_F elektronów o energii równej energii Fermiego na podstawie związku

$$E_{F0} = \frac{mv_F^2}{2} \tag{5.2}$$

i przyjmując $E_{F0} = 1,7$ eV otrzymujemy wartość $v_F \approx 8 \times 10^5$ m $\cdot$ s^{-1}!

Wpływ wzrostu temperatury na rozkład energii swobodnych elektronów w metalu jest stosunkowo niewielki. Wynika to z faktu, że dodatkowa energia termiczna $E_{th} \approx kT$ (k — stała Boltzmanna), jaką może uzyskać elektron, jest znacznie mniejsza od energii Fermiego. Np. dla temperatury pokojowej $T = 300$ K mamy $E_{th} \approx 0{,}025$ eV. Ponieważ termiczne wzbudzanie elektronów zachodzi z poziomów obsadzonych do poziomów nieobsadzonych, zmiana rozkładu energetycznego elektronów zachodzi jedynie w otoczeniu energii Fermiego, w obszarze o szerokości kilku kT. W tym obszarze prawdopodo-



Rysunek 5.2. Funkcja rozkładu Fermiego-Diraca dla temperatury $T = 0$ K i temperatury $T > 0$ K. Zaznaczono przedział energii, w którym prawdopodobieństwo obsadzenia stanów obniża się z 0,9 do 0,1

bieństwo obsadzenia danego poziomu przez elektron ze wzrostem energii stopniowo maleje od jedności do zera .

Prawdopodobieństwo obsadzenia przez elektron poziomu o energii E jest określone *funkcją* (*rozkładem*) *Fermiego-Diraca*:

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left[(E - E_F)/kT\right] + 1}. \tag{5.3}$$

Wykresy tej funkcji dla $T = 0$ K i $T > 0$ K przedstawia rys. 5.2. Zgodnie z podanym wzorem, energia Fermiego E_F dla $T > 0$ K zdefiniowana jest jako energia poziomu, prawdopodobieństwo obsadzenia którego wynosi 1/2. Korzystając z rozkładu Fermiego-Diraca można wyprowadzić przybliżony wzór:

$$E_F \approx E_{F0}\left[1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{E_{F0}}\right)^2\right]. \tag{5.4}$$

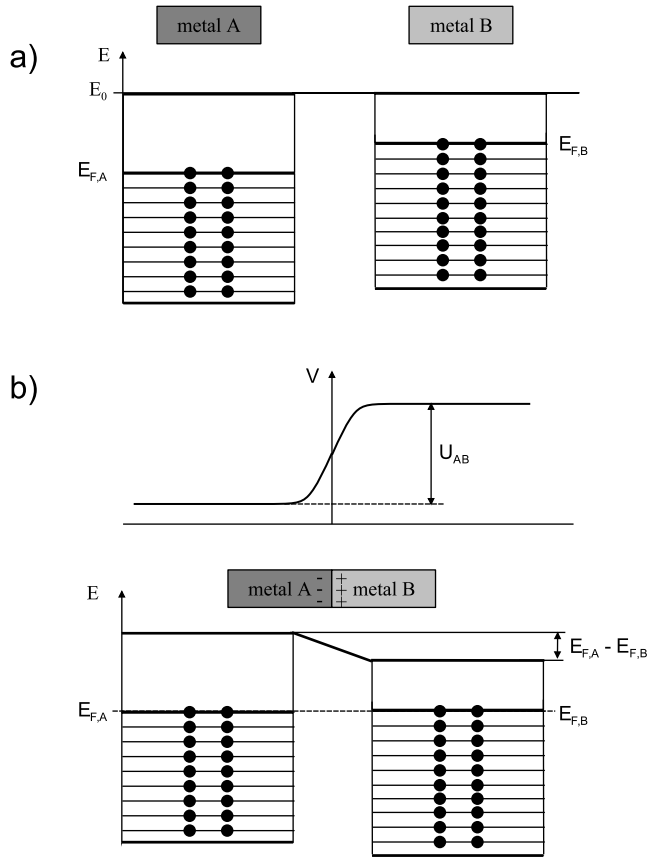
Wynika z niego, że energia Fermiego nieznacznie maleje ze wzrostem temperatury[1].

5.2.3. Napięcie kontaktowe na złączu metali

Weźmy pod uwagę dwa metale, różniące się położeniem poziomów Fermiego (rys. 5.3 (a)). Po złączeniu ich powierzchni, metal o wyższej energii Fermiego $E_{F,B}$ oddaje część elektronów metalowi o niższej energii Fermiego $E_{F,A}$. Płynący wówczas *dyfuzyjny prąd* elektronów powoduje powstanie różnicy potencjałów — *napięcia kontaktowego* U_{AB} na złączu metali. Napięcie to, zwane również *napięciem Galvaniego*[2], skierowane jest tak, że wytworzone na złączu pole elektryczne powoduje przepływ *prądu unoszenia* elektronów w kierunku przeciwnym do prądu dyfuzyjnego. W końcu obie składowe prądu — dyfuzyjna i unoszenia równoważą się i gaz elektronowy w stykających się metalach osiąga stan równowagi termodynamicznej. W tym

[1] Wzrost temperatury powoduje ponadto niewielkie zmniejszenie koncentracji n_0 elektronów na skutek rozszerzalności cieplnej metalu, co również wpływa na obniżenie poziomu Fermiego (patrz wzór (5.1)).

[2] Należy je odróżniać od tzw. *napięcia Volty*, powstającego wówczas, gdy kontakt między metalami jest słaby (lub nie występuje w w ogóle), tj. gdy przepływ elektronów wymaga pokonania przez nie pracy wyjścia z metalu. Sytuacja taka występuje np. w lampach próżniowych.



Rysunek 5.3. Powstawanie napięcia kontaktowego na złączu metali

momencie następuje zrównanie się poziomów Fermiego w obu metalach[3] (rys. 5.3 (b)).

Wytworzone napięcie kontaktowe jest związane z energiami Fermiego obu metali przed ich zetknięciem:

$$eU_{AB} = E_{F,A} - E_{F,B}, \tag{5.5}$$

gdzie e jest ładunkiem elementarnym, eU_{AB} — energią jaką musi uzyskać elektron aby pokonać skok potencjału. Wartość tej energii jest równa przemieszczeniu poziomów Fermiego, $E_{F,A} - E_{F,B}$. Napięcie kontaktowe wyraża się więc wzorem

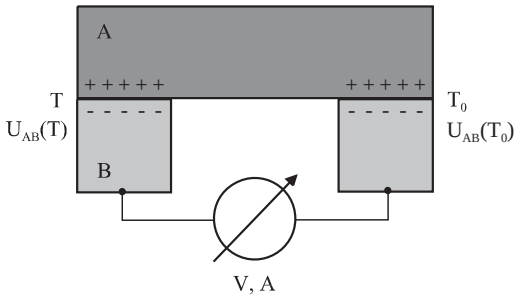
$$U_{AB} = \frac{E_{F,A} - E_{F,B}}{e}. \tag{5.6}$$

Korzystając z równań (5.4) i (5.6) możemy obliczyć jego przybliżoną wartość:

$$U_{AB} = \frac{E_{F0,A} - E_{F0,B}}{e} - \frac{\pi^2 k^2 T^2}{12e}\left(\frac{1}{E_{F0,A}} - \frac{1}{E_{F0,B}}\right). \tag{5.7}$$

Jak wynika z powyższego wzoru, napięcie kontaktowe zależy od energii Fermiego stykających się metali — zależnych od ich rodzaju, oraz temperatury.

[3] Energia Fermiego ma sens energii swobodnej gazu elektronowego, przypadającej na jeden elektron. W stanie równowagi termodynamicznej energia swobodna podukładów — elektronów zawartych w obu metalach musi być jednakowa.



Rysunek 5.4. Obwód, w którym występuje efekt Seebecka. Jeżeli $T \neq T_0$ to, w zależności od przyrządu, zarejestrujemy siłę termoelektryczną bądź prąd termoelektryczny

5.2.4. Zjawisko Seebecka. Termopary

Zestawmy obwód elektryczny, złożony z połączonych końcami przewodników, wykonanych z dwóch rodzajów metali A i B oraz woltomierza lub amperomierza[4] — rys. 5.4.

Jeżeli temperatury obu złącz będą takie same, napięcie kontaktowe powstające na jednym złączu będzie kompensowane przez równe co do bezwzględnej wartości i przeciwnie skierowane napięcie kontaktowe na drugim złączu. W rezultacie w obwodzie nie nastąpi przepływ prądu. Jeżeli jednak temperatury T i T_0 złącz będą różne, w obwodzie pojawi się wypadkowa SEM, zwana *siłą termoelektryczną*,

$$U_{AB}(T, T_0) = U_{AB}(T) - U_{AB}(T_0), \tag{5.8}$$

która spowoduje przepływ *prądu termoelektrycznego*. Zjawisko to nazywamy, jak już wspomnieliśmy, *zjawiskiem Seebecka*.

Wyprowadzimy obecnie przybliżone wyrażenie, opisujące siłę termoelektryczną. Korzystając ze wzorów (5.7) i (5.8) możemy napisać, że

$$U_{AB}(T, T_0) = \frac{\pi^2 k^2}{12e}\left(T^2 - T_0^2\right)\left(\frac{1}{E_{F0,A}} - \frac{1}{E_{F0,B}}\right). \tag{5.9}$$

Zapiszmy teraz różnicę kwadratów temperatur w nieco innej postaci. Wprowadzając oznaczenie

$$\Delta T = T - T_0, \tag{5.10}$$

możemy zauważyć, że

$$T^2 = (T_0 + \Delta T)^2 = T_0^2 + 2T_0\Delta T + (\Delta T)^2. \tag{5.11}$$

Wobec tego

$$T^2 - T_0^2 = 2T_0\Delta T + (\Delta T)^2 \tag{5.12}$$

Podstawiając (5.12) do wzoru (5.9) otrzymujemy ostatecznie

$$U_{AB}(T, T_0) = \alpha\Delta T + \beta(\Delta T)^2, \tag{5.13}$$

gdzie

$$\alpha = \frac{\pi^2 k^2 T_0}{6e}\left(\frac{1}{E_{F0,A}} - \frac{1}{E_{F0,B}}\right) \tag{5.14}$$

[4] Opór wewnętrzny woltomierza powinien być jak najwyższy, amperomierza — jak najniższy.

oraz

$$\beta = \frac{\pi^2 k^2}{12e}\left(\frac{1}{E_{F0,A}} - \frac{1}{E_{F0,B}}\right). \tag{5.15}$$

W powyższym rozumowaniu pominęliśmy siły elektromotoryczne, powstające na skutek istnienia gradientu temperatury wzdłuż każdego z przewodników[5]. Ich uwzględnienie prowadzi również do wzoru (5.13), jednak z nieco innymi wartościami współczynników α i β.

Dwa różne metale spojone ze sobą tworzą tzw. *termoparę*. Siła termoelektryczna termopary zależy nie tylko od rodzaju zastosowanych metali. Istotny wpływ na jej wartość ma m.in. obecność w metalach zanieczyszczeń i domieszek oraz rodzaj obróbki, stosowanej przy wytwarzaniu termopary. Z powyższych względów wyrażenie opisujące siłę termoelektryczną jest zwykle bardziej skomplikowane niż wzór (5.13) i ma postać szeregu potęgowego:

$$U_{AB}(T, T_0) = \alpha\Delta T + \beta(\Delta T)^2 + \gamma(\Delta T)^3 + \dots\ , \tag{5.16}$$

przy czym $\alpha \gg \beta T_0 \gg \gamma T_0^2$. W praktyce, wartości kilku pierwszych współczynników szeregu znajduje się doświadczalnie dla danej pary materiałów, przeprowadzając tzw. *wzorcowanie* (*skalowanie*) *termopary*. Łatwo stwierdzić, że współczynnik α, występujący we wzorach (5.13) i (5.16), może być wyrażony jako

$$\alpha(T_0) = \left.\frac{\mathrm{d}U_{AB}(T, T_0)}{\mathrm{d}T}\right|_{T=T_0}. \tag{5.17}$$

Jest on więc równy przyrostowi siły termoelektrycznej w temperaturze T_0, wywołanemu jednostkowym wzrostem temperatury. Nazywa się go *siłą termopary*.

Bardzo ważne znaczenie dla praktycznych zastosowań efektu Seebecka ma tzw. *prawo trzeciego metalu*. Stwierdza ono, że jeżeli w obwód termopary włączymy inne przewodniki tak, aby temperatury dodatkowych spojeń były jednakowe, to jej siła termoelektryczna *pozostanie nie zmieniona*[6]. Wobec tego przewody łączące miernik z termoparą (por. rys. 5.4) oraz połączenia wewnątrz samego miernika mogą być wykonane z różnych materiałów. Ponadto, przewodniki tworzące termoparę mogą być połączone przy pomocy lutowania — rodzaj metalu użytego do lutowania nie wpływa na wartość siły termoelektrycznej.

Zjawisko Seebecka znajduje obecnie szerokie zastosowanie. Po pierwsze, termopara służy do wygodnego[7], elektrycznego pomiaru temperatur w bardzo szerokim zakresie. Warunkiem jest stała i znana temperatura jednego ze spojeń oraz uprzednie wyskalowanie termopary. Widoczny na rysunku 5.4 miernik można wówczas wyskalować bezpośrednio w jednostkach temperatury. Ponieważ pojemność cieplna termopary może być bardzo mała, niewielki dopływ ciepła może wywołać duże zmiany temperatury złącza pomiarowego, co oznacza wysoką czułość takiego termometru.

Poszczególne typy termopar, przeznaczone do zastosowań laboratoryjnych i technicznych (np. w automatyce przemysłowej), produkowane są obec-

[5] Gradient temperatury powoduje zmianę koncentracji elektronów wzdłuż przewodników, pojawienie się w nich dodatkowego pola elektrycznego i — w konsekwencji — dodatkowej siły elektromotorycznej. Jest to odwrotne zjawisko Thomsona.

[6] Wynika to z faktu, że napięcia kontaktowe na dodatkowych spojeniach wzajemnie się kompensują.

[7] Siłę termoelektryczną termopary można łatwo przetwarzać w elektronicznych przyrządach pomiarowych i wykorzystywać np. w systemach sterowania i automatyki.

Tabela 5.1. Materiały do wytwarzania termopar i ich właściwości według normy DIN IEC 584/1

Termopara	NiCr-Ni	Żelazo -konstantan	Miedź -konstantan	Platyna/rod -platyna
Materiał		100Fe -45Ni55Cu	100Cu -45Ni55Cu	90Pt10Rh -100Pt
Opór właściwy przy 20°C $\Omega \cdot \mathrm{mm}^2 \cdot \mathrm{m}^{-1}$	0,72 - 0,27	0,49 - 0,11	0,49 - 0,017	0,062 - 0,034
		Siła termoelektryczna mV		
-200	-5,89	-8,15	-5,70	
-100	-3,55	-4,75	-3,40	
0	0	0	0	0
100	4,10	5,37	4,25	0,645
200	8,14	10,95	9,20	1,44
300	12,21	16,56	14,90	2,32
400	16,40	22,16	21,00	3,26
500	20,64	27,85	27,41	4,23
600	24,90	33,67	34,31	5,24
700	29,13	39,72		6,27
800	33,28	46,22		7,35
900	37,33	53,14		8,45
1000	41,27			9,59
1100	45,11			10,75
1200	48,83			11,95
1300	52,40			13,16
1400				14,37
1500				15,58
1600				16,77
1700				17,94
Temperatura °C	NiCr - Ni	Żelazo - konstantan	Miedź - konstantan	Platyna/rod - platyna

nie przez wielu producentów. W celu zapewnienia pełnej wymienialności, parametry termopar muszą spełniać szczegółowe wymagania, określone w międzynarodowych normach branżowych. Tabela 5.1 zawiera wykaz materiałów do wytwarzania termopar, wartości i tolerancje oporu właściwego oraz wartości siły termoelektrycznej, tworzące tzw. *termoelektryczny szereg napięciowy*. Pierwszy z każdej pary metali wyszczególnionej w kolumnach jest *dodatni termoelektrycznie* względem metalu drugiego, tzn. uzyskuje dodatni ładunek po połączeniu z drugim metalem. Wykaz został sporządzony wg. normy DIN IEC 584/1. Jak wynika z tabeli, siły termopar są stosunkowo niewielkie, rzędu $\alpha \approx 10^{-5}\ \mathrm{V} \cdot \mathrm{K}^{-1}$.

Celem zwiększenia siły termoelektrycznej, termopary można łączyć elektrycznie w szereg, tworząc tzw. *termostos*. Z tego względu termostosy stosuje się często do pomiaru natężeń w widmie promieniowania: energia promieniowania, pochłaniana przez punkty spojeń rozłożone na jednej płaszczyźnie, zostaje zamieniona na ciepło, powodując podniesienie ich temperatury[8].

Zyskującym na znaczeniu zastosowaniem termoelementów jest wytwarzanie tzw. *generatorów termoelektrycznych*. Generator taki przetwarza część ciepła, doprowadzanego do gorącej spoiny termopary na energię elektryczną. Używanie termoelementów metalowych do wytwarzania prądu jest wysoce

[8] Tego rodzaju termostos używany jest w ćwiczeniu nr 3 „Badanie zdolności emisyjnej ciał o różnych powierzchniach w funkcji temperatury".

nieopłacalne ze względu na małe wartości ich siły. W termogeneratorach stosuje się więc wydajniejsze termoelementy półprzewodnikowe[9], charakteryzujące się siłą rzędu $\alpha \approx 10^{-3}\ \mathrm{V \cdot K^{-1}}$. Celem zwiększenia efektywności konwersji energii cieplnej na elektryczną, generatory termoelektryczne składają się z dużej liczby termoelementów, elektrycznie połączonych szeregowo, termicznie zaś — równolegle[10].

5.2.5. Zjawiska Peltiera i Thomsona

Z przedstawionej w poprzednim podrozdziale zasady działania termopary wynika, że prąd termoelektryczny płynie pod działaniem ciepła, doprowadzanego do złącza o wyższej temperaturze. Część tego ciepła jest odprowadzana do złącza o niższej temperaturze, a pozostała część jest, zgodnie z prawem Joule'a-Lenza, wydzielana przez prąd termoelektryczny na oporze omowym przewodników. Oznacza to, że termopara działa jak *silnik cieplny*, pobierający ciepło ze źródła (złącza) o wyższej temperaturze, i oddający jego nie wykorzystaną część zbiornikowi (złączu) o temperaturze niższej.

Z powyższego opisu wynika, że jeśli odwrócimy dotychczasową sytuację, tj. gdy obwód termopary *zasilimy* prądem z zewnętrznego źródła, przepływowi prądu towarzyszyć będzie *wydzielanie się* ciepła w jednym ze spojeń i *pochłanianie* w drugim[11]. Między końcami termopary powstanie więc *różnica temperatur*. Zmiana kierunku przepływu prądu spowoduje, że złącza podgrzewane i chłodzone zamienią się miejscami. Omawiane zjawisko nosi nazwę *zjawiska Peltiera*, wydzielane i pochłaniane ciepło — *ciepła Peltiera*. Zjawisko Peltiera jest więc ściśle związane ze zjawiskiem Seebecka.

Rozpatrzmy złącze znajdujące się w temperaturze T, przez które z metalu A do metalu B przepływa prąd I. Wytwarzane lub pochłaniane w nim ciepło Peltiera jest proporcjonalne do ładunku przepływającego przez złącze i dane jest wzorem

$$\mathrm{d}Q_{\pi AB} = \pi_{AB}(T)\, I \mathrm{d}t, \tag{5.18}$$

w którym $\mathrm{d}t$ oznacza czas, $\pi_{AB}(T)$ — tzw. współczynnik Peltiera, zależący od rodzaju stykających się metali. Wartość $\pi_{AB}(T)$ może być dodatnia (wydzielanie ciepła) bądź ujemna (pochłanianie ciepła) i zmienia znak przy zmianie kierunku przepływu prądu.

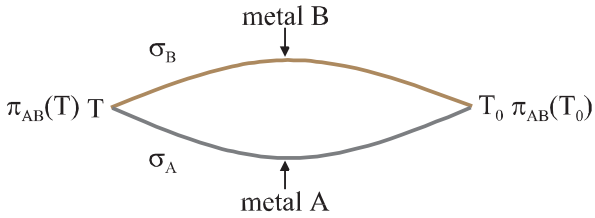
Jak wspomniano w poprzednim podrozdziale, obecność gradientu temperatury wzdłuż przewodnika powoduje powstanie — zależnej od jego wielkości — siły elektromotorycznej. Gdy w przewodniku, wzdłuż którego istnieje gradient temperatury, przepływać będzie prąd, oprócz wydzielającego się ciepła Joule'a-Lenza wydzieli się lub zostanie pochłonięte dodatkowe ciepło zwane *ciepłem Thomsona*. To, czy ciepło będzie wydzielane czy pochłaniane, zależy od kierunku przepływu prądu i kierunku gradientu temperatury. Opisane zjawisko nosi nazwę *efektu Thomsona*.

Rozważmy element metalowego przewodnika o długości $\mathrm{d}l$, wzdłuż którego istnieje gradient temperatury $\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}l}$. Jeżeli przez przewodnik będzie płynął prąd I, wydzielone lub pochłonięte w elemencie ciepło Thomsona będzie pro-

[9] Większe wartości ich siły termoelektrycznej wynikają ze znacznie silniejszej zależności koncentracji nośników ładunku w półprzewodnikach od temperatury.

[10] Badania termogeneratora półprzewodnikowego są przedmiotem ćwiczenia nr 4.

[11] Zależnie od tego, czy prąd przepływa w kierunku spadku czy wzrostu napięcia kontaktowego.



Rysunek 5.5. Obwód termoelektryczny złożony z metali A i B, o spoinach w temperaturach $T > T_0$

porcjonalne do przepływającego ładunku i do różnicy temperatur na końcach elementu,

$$\mathrm{d}Q_\sigma = \sigma\left(T\right) I \mathrm{d}t \mathrm{d}T. \tag{5.19}$$

Współczynnik $\sigma\left(T\right)$, zwany *współczynnikiem Thomsona* metalu może być dodatni lub ujemny.

Weźmy teraz pod uwagę obwód termoelektryczny, którego końce mają temperatury T_0 i T $(T > T_0)$ — rys. 5.5. Do obwodu zastosujemy obecnie I i II zasadę termodynamiki. Praca prądu o natężeniu I, zamieniana w obwodzie na ciepło Joule'a-Lenza, dana jest wzorem

$$\mathrm{d}Q_{JL} = U_{AB}\left(T, T_0\right) I \mathrm{d}t, \tag{5.20}$$

gdzie $U_{AB}\left(T, T_0\right)$ jest siłą termoelektryczną. Zgodnie z I zasadą termodynamiki (zasadą zachowania energii), ciepło to musi być równe różnicy pochłanianych i wydzielanych ciepeł Peltiera i Thomsona. Na podstawie wzorów (5.18)-(5.20) otrzymamy:

$$U_{AB}\left(T, T_0\right) = \pi_{AB}\left(T\right) - \pi_{AB}\left(T_0\right) + \int_{T_0}^{T} \sigma_A\left(T\right) \mathrm{d}T - \int_{T_0}^{T} \sigma_B\left(T\right) \mathrm{d}T. \tag{5.21}$$

Gdy temperatury złącz wynoszą odpowiednio $T_0 = T - \mathrm{d}T$ oraz T, wyrażenie (5.21) można zapisać w postaci różniczkowej

$$\mathrm{d}U_{AB} = \mathrm{d}\pi_{AB}\left(T\right) + \left[\sigma_A\left(T\right) - \sigma_B\left(T\right)\right] \mathrm{d}T \tag{5.22}$$

lub

$$\frac{\mathrm{d}U_{AB}}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}\pi_{AB}\left(T\right)}{\mathrm{d}T} + \left[\sigma_A\left(T\right) - \sigma_B\left(T\right)\right]. \tag{5.23}$$

W celu zastosowania II zasady termodynamiki załóżmy, że natężenie prądu jest dostatecznie małe. Oznacza to pominięcie nieodwracalnego procesu rozgrzewania się przewodów. Załóżmy ponadto, że przewodzenie ciepła przez przewody z „gorącego" do „zimnego" końca termopary jest również pomijalnie małe. Rozpatrywany układ można wówczas uważać za silnik Carnota, będący silnikiem odwracalnym.

Jak wynika z równania (5.18), ciepło pochłaniane w złączu przy przepływie jednostkowego ładunku w temperaturze T jest równe współczynnikowi Peltiera $\pi_{AB}\left(T\right)$. Z kolei ciepło Joule'a-Lenza, wydzielane podczas przepływu jednostkowego ładunku, równe jest sile termoelektrycznej opisanej wyrażeniem (5.22). Zatem, korzystając z definicji sprawności

$$\eta = \frac{\mathrm{d}Q_{JL}}{\mathrm{d}Q_{\pi AB}} \tag{5.24}$$

oraz ze wzoru na sprawność silnika Carnota[12], możemy zapisać proporcję

$$\frac{\mathrm{d}\pi_{AB}(T) + [\sigma_A(T) - \sigma_B(T)]\,\mathrm{d}T}{\pi_{AB}(T)} = \frac{\mathrm{d}T}{T}. \tag{5.25}$$

Przekształcając powyższe równanie dostajemy

$$\sigma_A(T) - \sigma_B(T) = \frac{\pi_{AB}(T)}{T} - \frac{\mathrm{d}\pi_{AB}(T)}{\mathrm{d}T} = -T\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left[\frac{\pi_{AB}(T)}{T}\right]. \tag{5.26}$$

Korzystając z wyprowadzonych zależności, możemy teraz przekształcić równanie (5.23), otrzymując

$$\frac{\mathrm{d}U_{AB}}{\mathrm{d}T} = \frac{\pi_{AB}(T)}{T} \tag{5.27}$$

oraz

$$\frac{\mathrm{d}^2U_{AB}}{\mathrm{d}T^2} = \frac{\sigma_B(T) - \sigma_A(T)}{T}. \tag{5.28}$$

Wielkość $\frac{\mathrm{d}U_{AB}}{\mathrm{d}T}$ jest wspomnianą już siłą α termopary (wzór (5.17)). Równanie (5.27) nosi nazwę pierwszego, równanie (5.28) — drugiego wzoru Thomsona.

Załóżmy teraz, że „gorące" złącze termopary ma zmienną temperaturę T, natomiast „zimne" — stałą temperaturę T_0. Jak wykazaliśmy w poprzednim podrozdziale, SEM termopary może być przedstawiona szeregiem potęgowym zmiennej $\Delta T = T - T_0$ (wzór (5.16)). Obliczając pierwszą i drugą pochodną wyrażenia (5.16) oraz korzystając z równań Thomsona (5.27) i (5.28) otrzymamy dla $T \to T_0$:

$$\pi_{AB}(T_0) = \alpha T_0, \tag{5.29}$$

$$\sigma_A(T_0) - \sigma_B(T_0) = -2\beta T_0. \tag{5.30}$$

Z powyższych wzorów wynika, że doświadczalne określenie wartości współczynników α oraz β (skalowanie termopary) umożliwia obliczenie wartości współczynnika Peltiera oraz różnicy[13] współczynników Thomsona materiałów dla temperatury T_0.

5.3. Aparatura

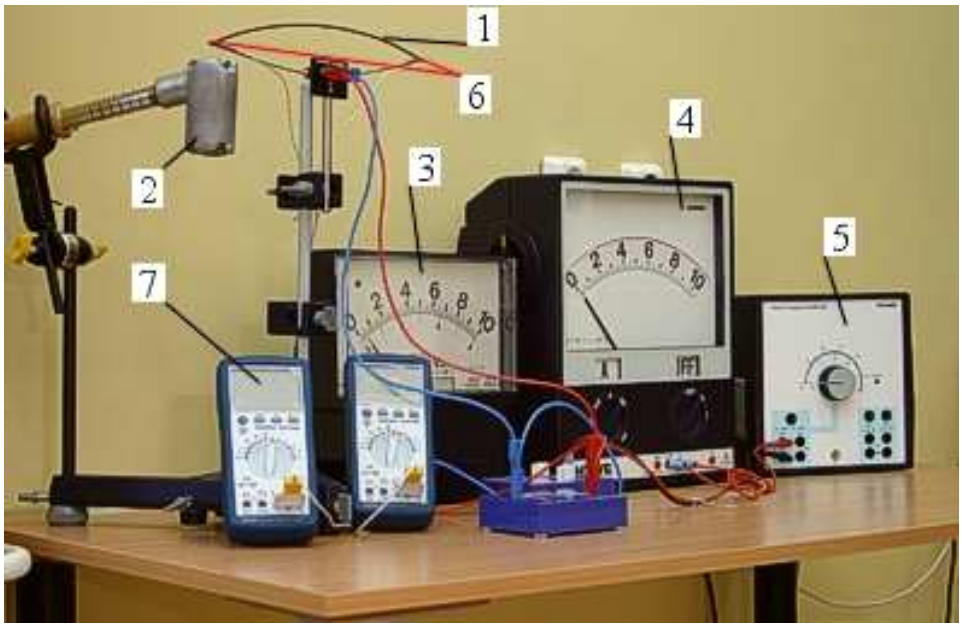
Aparaturę używaną w doświadczeniu przedstawia rys. 5.6. Zestaw składa się z termopary żelazo-konstantan[14] (1), grzałki elektrycznej (2) zasilanej z sieci poprzez autotransformator, miliwoltomierza elektronicznego (3) oraz amperomierza (4). Źródło prądu o wysokim natężeniu stanowi zasilacz regulowany (5). Temperatury złącz termopary mierzone są za pomocą dodatkowych termopar (6), wspólpracujących z multimetrami cyfrowymi (7).

Uwaga:
Multimetry oraz amperomierz wyposażone są w funkcję „auto power off", tzn. wyłączają się automatycznie po pewnym czasie. Wówczas, w przypadku multimetrów należy nacisnąć przycisk wyłącznika „01". W przypadku amperomierza — przekręcić manetkę przełącznika rodzaju

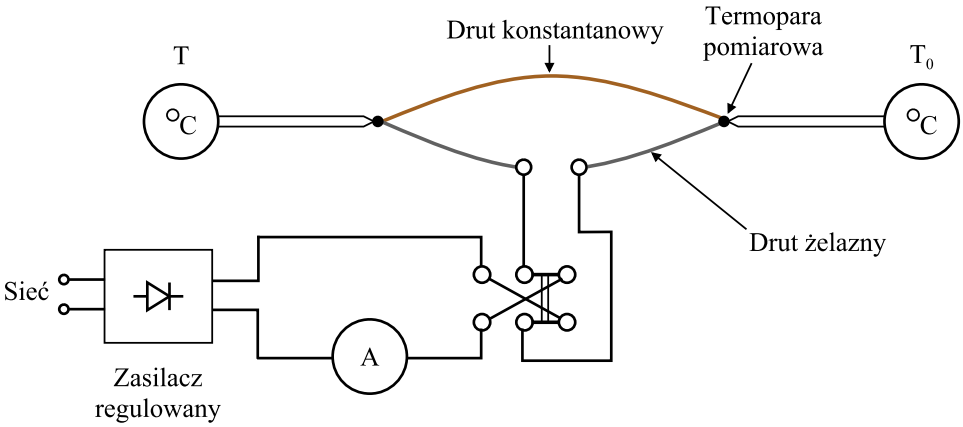
[12] Wyraża się ona wzorem $\eta = \frac{T-T_0}{T}$, w którym T jest temperaturą zbiornika gorącego, T_0 — temperaturą zimnego zbiornika (chłodnicy).

[13] Wartości współczynników Thomsona σ_A i σ_B mogą być wyznaczone oddzielnie jedynie poprzez odniesienie do standardowych metali, np. ołowiu, dla którego $\sigma = 0$.

[14] Konstantan jest stopem 40% Ni i 60% Cu.



Rysunek 5.6. Aparatura do badania zjawisk termoelektrycznych w metalach



Rysunek 5.7. Schemat ideowy aparatury do badania efektu Peltiera

prądu („OFF = ≈”) w pozycję „OFF”, a następnie ponownie w pozycję „=”.

5.4. Pomiary

Pomiary przebiegają w dwóch niezależnych etapach, różniących się zestawem wykorzystywanych przyrządów.

5.4.1. Badanie efektu Peltiera

Schemat ideowy aparatury do badania efektu Peltiera jest pokazany na rys. 5.7. W tej części ćwiczenia termopara zasilana jest prądem o regulowanym natężeniu, dostarczanym przez wysokoprądowy zasilacz sieciowy. Kierunek przepływu prądu przełączany jest przełącznikiem.
Kolejność czynności:

1. Sprawdzić, czy wtyczka sieciowa grzałki (2) jest wyjęta z gniazda, znajdującego się na obudowie autotransformatora.

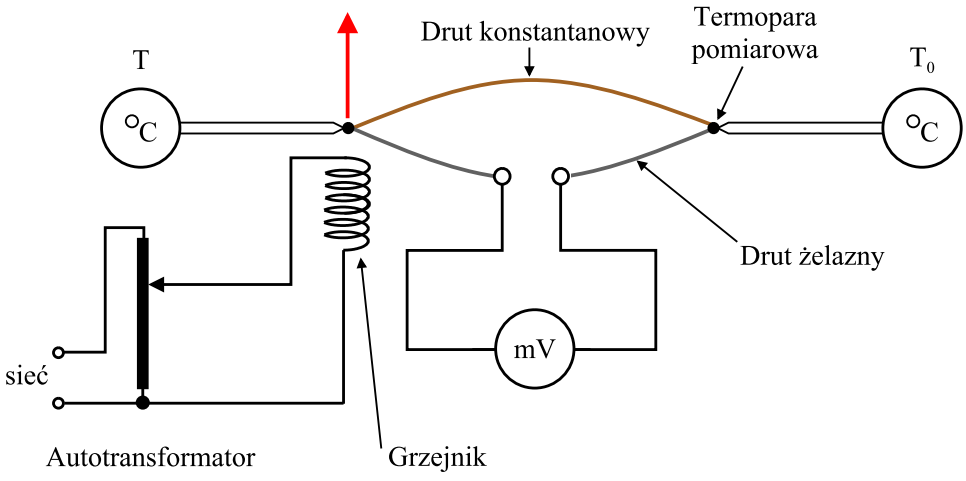
2. Zestawić układ pomiarowy według schematu.
   Uwaga:
   — Przed włączeniem zasilania, pokrętło regulacji napięcia wyjściowego zasilacza musi być nastawione na zero!
   — Zasilacz jest połączony z siecią za pośrednictwem autotransformatora. Rozwiązanie to ma na celu zwiększenie precyzji regulacji natężenia prądu. Ustawienia autotransformatora (czerwony suwak) nie należy zmieniać.
3. Odczytać wskazania mierników temperatury końców termpoary.
4. Zwiększając natężenie prądu co 1 A w zakresie 1 A - 10 A, notować wskazania mierników temperatury. Pomiarów temperatury należy dokonywać po upływie kilku minut, gdy wskazania mierników ustalą się. Po zakończeniu serii pomiarów nastawić pokrętło zasilacza na zero.
5. Po osiągnięciu przez termoparę temperatury początkowej, przy pomocy przełącznika zmienić kierunek prądu w obwodzie.
   Uwaga:
   Styków przełącznika nie wolno przełączać przy przepływającym prądzie, gdyż powoduje to ich przedwczesne zużycie wskutek silnego iskrzenia.
6. Wykonać drugą serię pomiarów w sposób opisany w punkcie 4.

5.4.2. Wyznaczanie charakterystyki termopary

Schemat ideowy aparatury do wyznaczania charakterystyki termopary przedstawia rys. 5.8. Lewe złącze termopary podgrzewane jest strumieniem ciepłego powietrza, dostarczanym przez konwekcyjny grzejnik o mocy 500 W. Moc grzejnika, a więc i temperatura złącza termopary, regulowana jest przy pomocy autotransformatora. Prawe złącze termopary stanowi jej „zimny" koniec i ma temperaturę zbliżoną do temperatury otoczenia. Powstająca siła termoelektryczna mierzona jest miliwoltomierzem elektronicznym o wysokim oporze wewnętrznym.

Uwaga:
Pomiary należy rozpoczynać po całkowitym ostygnięciu termopary.

Kolejność czynności:



Rysunek 5.8. Schemat ideowy aparatury do wyznaczania charakterystyki termopary



Rysunek 5.9. Widok tylnej ścianki woltomierza: (1) pokrętło zerujące, (2) — przełacznik zakresów

1. Wtyczkę sieciową grzałki (2) umieścić w gnieździe, znajdującym się na obudowie autotransformatora.
2. Poprosić prowadzącego ćwiczenie o sprawdzenie i ewentualną korekcję wyzerowania woltomierza (pokrętło (1) przy otwartym obwodzie pomiarowym, rys 5.9) — miernik powinien być włączony przynajmniej 3 minuty wcześniej. Po wyzerowaniu, obracając pokrętłem (2), woltomierz należy nastawić na maksymalny zakres pomiarowy (10 mV).
3. Zanotować wskazania mierników temperatury.
4. Dobierając odpowiedni zakres pomiarowy odczytać wskazania woltomierza.
5. Zwiększając stopniowo przy pomocy autotransformatora moc grzejnika (przesuwając w prawo górny czarny suwak) rozgrzewać „gorące" złącze termopary, obserwując wskazania woltomierza i wskazania mierników temperatury. Wartości napięcia i temperatur notować po ustabilizowaniu się wskazań przyrządów. Pomiary należy przeprowadzać w zakresie temperatur „gorącego" złącza od pokojowej do temperatury, odpowiadającej sile elektromotorycznej ok. 9 mV (ok. 260°C). Wskazane jest każdorazowe zwiększanie różnicy temperatur spoin o stałą wartość, np. 5°C.

   Uwaga:
   Podczas regulacji mocy grzejnika wskazana jest pewna ostrożność, gdyż reakcja przyrządów na jej zmianę jest nieco opóźniona. Należy zatem unikać gwałtownego przesuwania suwaka autotransformatora.
   Należy zachować ostrożność ze względu na wysoką temperaturę obudowy grzałki — dotykanie grozi poparzeniem!
6. Po zakończeniu serii pomiarów wyłączyć zasilanie grzejnika, przesuwając maksymalnie w lewo suwak autotransformatora.

5.5. Zadania

1. We wspólnym układzie współrzędnych nanieść punkty pomiarowe, reprezentujące zależności temperatur „zimnego" i „gorącego" końca termopary od natężenia prądu. Doświadczalne zależności $T(I)$ przybliżyć odpowiednimi wielomianami. Należy wykonać dwa wykresy, odpowiada-

jące obu kierunkom przepływu prądu. Skomentować otrzymane wyniki. Należy zwrócić szczególną uwagę na wartość natężenia prądu i osiągane różnice temperatur.

2. Sporządzić wykres siły termoelektrycznej w funkcji różnicy temperatur, $\Delta T = T - T_0$, między spojeniami termopary.
3. Aproksymując otrzymaną zależność odpowiednim wielomianem, wyznaczyć wartości współczynników termoelektrycznych (por. równania (5.13) i (5.16)).
4. Korzystając ze wzorów (5.29)-(5.30) wyznaczyć wartości współczynnika Peltiera oraz różnicy współczynników Thomsona materiałów termopary w temperaturze T_0. Określić błędy wyznaczanych wielkości. Skomentować otrzymany wynik.

Ćwiczenie 6

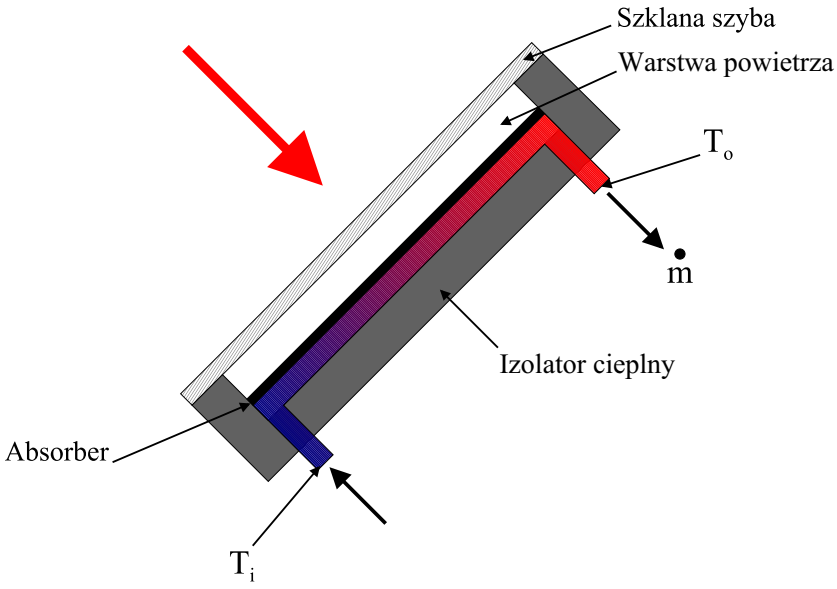
Badanie kolektora słonecznego

6.1. Cel ćwiczenia

Wyznaczenie sprawności wodnego kolektora słonecznego z obiegiem wymuszanym pompą cyrkulacyjną, w różnych warunkch pracy.

6.2. Zasada działania

Zadaniem kolektora jest możliwie efektywne odebranie energii promieniowania słonecznego i — z możliwie małymi stratami — przekazanie pozyskanego ciepła krążącej w nim wodzie. Najprostszą konstrukcję takiego kolektora ilustruje rys. 6.1. Widoczny na nim zaczerniony absorber, o współczynniku absorpcji bliskim jedności, odbiera energię docierającego doń promieniowania, którą następnie *w procesie przewodzenia* przekazuje wodzie. Pozostałe współistniejące procesy: promieniowania, przewodzenia w kierunku innym niż przewody z odbierającą ciepło wodą oraz konwekcji — są źródłem strat, zmniejszających ilość użytecznej energii. Powinny być one zminimalizowane poprzez odpowiednią konstrukcję kolektora (zastosowanie izolacji cieplnej absorbera, przezroczystej pokrywy wierzchniej, itd.[1]).



Rysunek 6.1. Schemat kolektora słonecznego

[1] Problemu wielkości strat dotyczy ćwiczenie nr 7 „Badania porównawcze absorberów kolektorów słonecznych”

6.3. Efektywność

Jednym z podstawowych kryteriów oceny celowości stosowania kolektora jest jego *efektywność*, definiowana stosunkiem użytecznej gęstości mocy (wyrażonej w $\mathrm{W} \cdot \mathrm{m}^{-2}$) dostarczanej do odbiorników ciepła do gęstosci mocy docierającego promieniowania:

$$\eta = \frac{P_u}{P_i}. \tag{6.1}$$

Jak wspomniano powyżej, tylko część energii, dostępnej w postaci padającego na kolektor promieniowania może być przezeń przechwycona i przekazana do wykorzystania. Oznacza to, że użyteczna gęstość mocy oddawana przez kolektor dana jest równaniem

$$P_u = P_c - P_l - P_s, \tag{6.2}$$

w którym P_c jest gęstością mocy przejętej przez absorber, P_l — gęstością mocy traconej, P_s — gęstością mocy magazynowanej w elementach konstrukcyjnych kolektora (absorberze, przewodach wodnych, itd.)[2].

Zakładając, że absorber kolektora przykryty jest szklaną płytą, gęstość mocy przejętej przez absorber można opisać zależnością

$$P_c = \alpha\tau P_i, \tag{6.3}$$

gdzie α jest współczynnikiem absorpcji absorbera, τ — współczynnikiem przepuszczania promieniowania przez płytę, P_i — gęstością mocy promieniowania, docierającego do kolektora.

Występująca w równaniu (6.2) gęstość mocy traconej P_l jest tym większa, im większa jest różnica pomiędzy temperaturą absorbera T_a a temperaturą otoczenia T_{amb}:

$$P_l = k\,(T_a - T_{amb}) \tag{6.4}$$

(k jest współczynnikiem transmisji ciepła).

Ostatecznie, na podstawie równań (6.2) - (6.4), użyteczna gęstość mocy oddawanej przez kolektor dana jest wyrażeniem

$$P_u = \alpha\tau P_i - k\,(T_a - T_{amb}) - P_s. \tag{6.5}$$

Występująca powyżej temperatura absorbera T_a może być trudna do wyznaczenia. Z tego względu, w praktyce pomiarowej zastępuje się ją tzw. średnią temperaturą wody, obliczaną ze wzoru

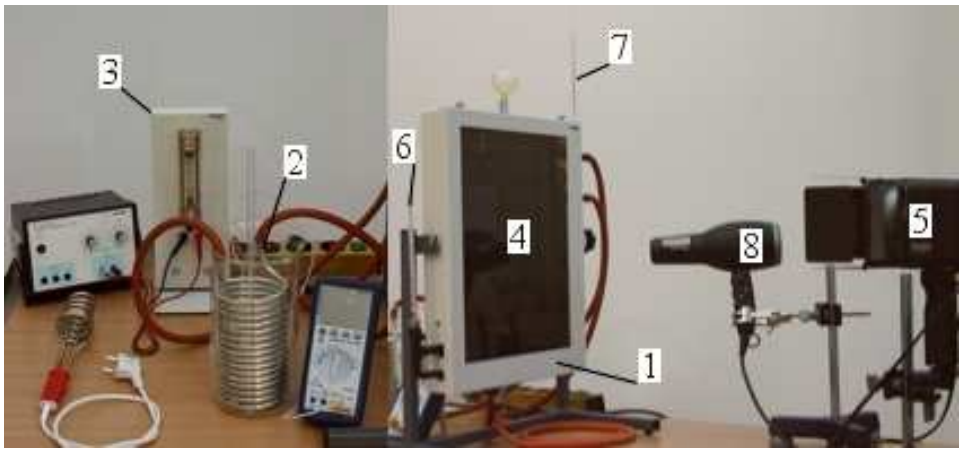
$$T_{av} = \frac{T_i + T_o}{2}, \tag{6.6}$$

w którym T_i jest temperaturą wody na wejściu kolektora, T_o — temperaturą wody na jego wyjściu.

Badania efektywności kolektora przeprowadza się w stanie ustalonym jego pracy, tj. gdy — w danych warunkach oświetleniowych — temperatura wody na jego wejściu i wyjściu jest stała. Wówczas można przyjąć, że $P_s = 0$. Wprowadzając ponadto współczynnik efektywności absorbera f, charakteryzujący proces przenoszenia ciepła do ogrzewanej wody, na podstawie (6.1), otrzymamy

$$\eta = f\left[\alpha\tau - \frac{k\,(T_{av} - T_{amb})}{P_i}\right]. \tag{6.7}$$

[2] Jest to moc zużywana na ich ciągłe podgrzewanie do temperatury równowagi w danych warunkach pracy kolektora.



Rysunek 6.2. Aparatura do badania kolektora słonecznego

Powyższe równanie charakteryzuje bilans energii w stacjonarnym stanie kolektora. W praktyce użyteczną moc, oddawaną przez kolektor do odbiornika ciepła można łatwo wyznaczyć z zależności

$$P = \dot{m} c_w \left(T_o - T_i\right), \tag{6.8}$$

gdzie $\dot{m}$ jest natężeniem przepływu masy wody (wyrażonym w $\mathrm{kg} \cdot \mathrm{s}^{-1}$), c_w — jej ciepłem właściwym. Wówczas

$$\eta = \frac{P}{S P_i}, \tag{6.9}$$

gdzie S jest jest powierzchnią czynną absorbera.

6.4. Aparatura

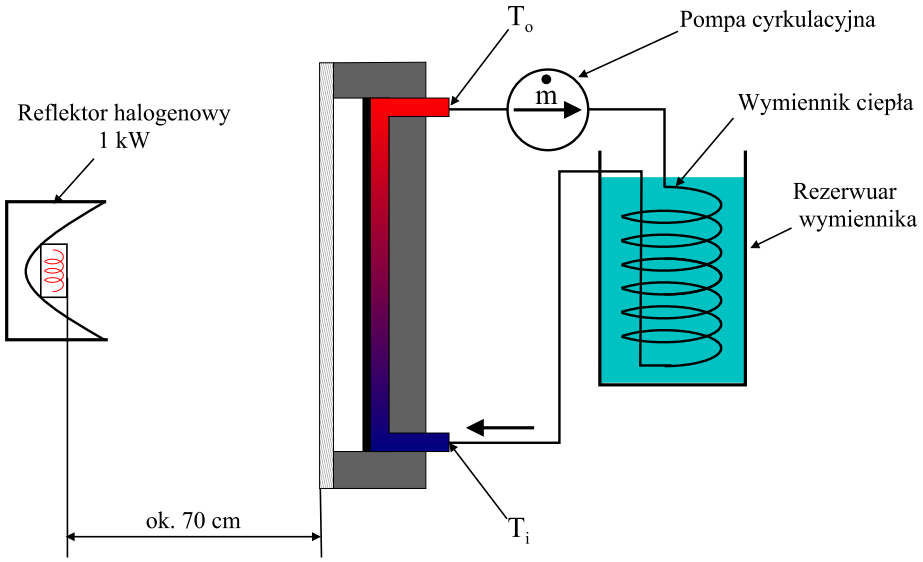
Aparaturę używaną w doświadczeniu przedstawia rys. 6.2. Kolektor słoneczny (1) zasila spiralny wymiennik ciepła, umieszczony w rezerwuarze z wodą (2). Obieg wody wymuszany jest elektryczną pompą cyrkulacyjną (3), wyposażoną w zawór do regulacji szybkości przepływu. Absorber (4) kolektora oświetlany jest prostopadle lampą halogenową (5) o mocy 1 kW[3]. Termometr (6) mierzy temperaturę wody T_i na wejściu kolektora, termometr (7) — temperaturę T_o na jego wyjściu. Temperatura zawartości rezerwuaru wymiennika ciepła mierzona jest termoparą, współpracującą z multimetrem cyfrowym. Uzupełnienie zestawu stanowi suszarka (8), symulująca obecność wiatru chłodzącego kolektor. Schemat blokowy aparatury zawiera rys. 6.3.

Uwaga:
Multimetr wyposażony jest w funkcję „auto power off", tzn. wyłącza się automatycznie po pewnym czasie. Należy wówczas nacisnąć przycisk wyłącznika „01".

6.5. Pomiary

Pomiary odbywają się w różnych warunkach pracy kolektora:

[3] Lampa umieszczona w odległości ok. 70 cm od płaszczyzny kolektora stanowi tzw. standardowe źródło światła o gęstości mocy $P_i = 1000\,\mathrm{W} \cdot \mathrm{m}^{-2}$, odpowiadającej oświetleniu światłem słonecznym w letnie południe.



Rysunek 6.3. Schemat blokowy zestawu pomiarowego

— temperatura wody na wejściu kolektora $T_i \approx 5°C$, brak oświetlenia lampą;
— temperatura wody na wejściu kolektora $T_i \approx 20°C$, oświetlenie lampą;
— temperatura wody na wejściu kolektora $T_i \approx 40°C$, oświetlenie lampą;
— temperatura wody na wejściu kolektora $T_i \approx 40°C$, oświetlenie lampą, symulacja wiatru owiewającego szybę kolektora.

Uwaga:
Warunkiem prawidłowego przeprowadzenia pomiarów jest utrzymywanie w trakcie ich trwania możliwie stałej (± 2K) temperatury wody na wejściu kolektora!

6.5.1. $T_i \approx 5°C$, brak oświetlenia lampą

Kolejność czynności:

1. Włączyć zasilacz pompy cyrkulacyjnej (pokrętło regulacji napięcia w pozycji 3 V, pokrętło regulacji ogranicznika prądu w pozycji 1 A). Obracając w lewo, całkowicie otworzyć zawór regulacji przepływu (1) — rys. 9.7. Wskaźnik przepływu (2) powinien unieść się całkowicie poza skalę i oprzeć o sprężynkę widoczną na końcu rurki pomiarowej.
2. Obniżyć i ustabilizować temperaturę wody na wejściu kolektora. W tym celu rezerwuar (zlewka o pojemności 2 dm^3) z umieszczonym wymiennikiem ciepła należy całkowicie wypełnić kostkami lodu, a następnie wypełnić wodą, schłodzoną uprzednio w lodówce. Powstałą kąpiel należy starannie wymieszać. Temperatura kąpieli powinna wynosić ok. 5°C (pomiar multimetrem cyfrowym z sondą termoelektryczną) i musi być utrzymywana poprzez ewentualne dokładanie kostek lodu (nadmiar wody należy usuwać gruszką gumową).

   Uwaga:
   Należy regularnie (co ok. 2 min.) mieszać zawartość rezerwuaru.

   Schładzanie należy przeprowadzać, dopóki temperatura T_o na wyjściu kolektora ustabilizuje się na poziomie ok. 9°C[4].

[4] Ponieważ proces schładzania jest czasochłonny (zajmuje ok. 40 min.), powinien być przeprowadzony odpowiednio wcześniej przez prowadzącego ćwiczenie.



Rysunek 6.4. Widok pompy cyrkulacyjnej

3. Zanotować wskazania termometrów na wejściu i wyjściu kolektora.
4. Zanotować, czy na sąsiednim stanowisku pomiarowym jest włączona lampa halogenowa.
5. Obracając w prawo, przymknąć zawór pompy cyrkulacyjnej tak, aby wskaźnik przepływu obniżył się do poziomu $100\,\mathrm{cm}^3 \cdot \mathrm{min.}^{-1}$, po czym niezwłocznie uruchomić stoper.
6. Regularnie, w odstępach minutowych, odczytywać i notować wskazania termometrów. Po osiągnięciu stanu stacjonarnego, co zajmuje około 10 minut, należy uzyskać dalsze 5 - 6 punktów pomiarowych.

   Uwaga:
   - Po przeprowadzeniu każdego pomiaru należy starannie wymieszać zawartość rezerwuaru.
   - W razie wzrostu temperatury kąpieli powyżej 6°C, konieczne jest dodanie kilku kostek lodu.
   - Należy regularnie kontrolować szybkość przepływu wody w obiegu kolektora. Przy pomocy zaworu pompy skorygować ewentualne odstępstwa do wymaganej wartości $100\,\mathrm{cm}^3 \cdot \mathrm{min.}^{-1}$.

6.5.2. $T_i \approx 20°\mathrm{C}$, oświetlenie lampą

1. Wyjąć spiralę wymiennika z rezerwuaru. Używany dotychczas zbiornik zastąpić zlewką o pojemności $5\,\mathrm{dm}^3$ i umieścić w niej wymiennik.
2. Przy pomocy wiaderka napełnić rezerwuar $5\,\mathrm{dm}^3$ wody wodociągowej.
3. Maksymalnie otworzyć zawór pompy cyrkulacyjnej.
4. Umieścić w rezerwuarze grzałkę. Przy pomocy wyłącznika listwy z gniazdami sieciowymi włączyć jej zasilanie (zaświeci się zielona kontrolka). Intensywnie mieszając, podgrzać wodę do temperatury ok. 20°C, po czym wyłączyć zasilanie grzałki.

   Uwaga:
   Czas podgrzewania jest stosunkowo krótki. Należy bacznie obserwować wskazania multimetru, aby nie dopuścić do zbytniego podgrzania wody w rezerwuarze.
5. Podgrzewanie kontynuować do ustabilizowania się temperatury wody na wejściu kolektora na poziomie ok. 20°C. W trakcie podgrzewania regular-

nie mieszać wodę w rezerwuarze i kontrolować jej temperaturę. W razie potrzeby należy ponownie użyć grzałki.
6. Zanotować wskazania termometrów na wejściu i wyjściu kolektora.
7. Obracając w prawo, przymknąć zawór pompy cyrkulacyjnej tak, aby wskaźnik przepływu obniżył się do poziomu $100\,\mathrm{cm}^3 \cdot \mathrm{min.}^{-1}$.
8. Włączyć lampę (wyłącznik znajduje się z tyłu obudowy), uruchamiając jednocześnie stoper.

   Uwaga:
   Obudowa lampy silnie się nagrzewa! Niedopuszczalne jest dotykanie jej mokrymi rękami oraz zasłanianie otworów wentylacyjnych. Lampa wyposażona jest w czujnik temperatury, wyłączający zasilanie w razie przegrzania.
9. Regularnie, w odstępach minutowych, odczytywać i notować wskazania termometrów. Po osiągnięciu stanu stacjonarnego, co zajmuje około 10 minut, należy uzyskać dalsze 5 - 6 punktów pomiarowych.

   Uwaga:
   — Po przeprowadzeniu każdego pomiaru należy starannie wymieszać zawartość rezerwuaru.
   — W miarę upływu czasu temperatura wody w rezerwuarze podnosi się. W celu jej schłodzenia do wymaganego poziomu ok. 20°C należy włożyć do zlewki kostkę lodu. Po jej rozpuszczeniu czynność tę należy powtórzyć.
   — Należy regularnie kontrolować szybkość przepływu wody w obiegu kolektora. Przy pomocy zaworu pompy skorygować ewentualne odstępstwa do wymaganej wartości $100\,\mathrm{cm}^3 \cdot \mathrm{min.}^{-1}$.
10. Po dokonaniu ostatniego odczytu wyłączyć lampę.

6.5.3. $T_i \approx 40°\mathrm{C}$, oświetlenie lampą

Pomiary w tej części ćwiczenia przebiegają zgodnie z punktami 3 - 10 poprzedniego podrozdziału, w temperaturze wody w rezerwuarze wymiennika utrzymywanej na poziomie ok. 40°C. W czasie pomiarów temperatura ta jest dosyć stabilna; może być konieczne krótkotrwałe podgrzanie wody przy pomocy grzałki.

6.5.4. $T_i \approx 40°\mathrm{C}$, oświetlenie lampą, symulacja wiatru owiewającego szybę kolektora.

1. Sprawdzić ustawienie przełączników suszarki symulującej obecność chłodnego wiatru. Jej grzałka musi być wyłączona (przełącznik w pozycji oznaczonej niebieskim punktem), przełącznik obrotów silnika ustawiony w pozycji oznaczonej dwiema białymi kropkami. Wylot suszarki powinien znajdować się w odległości ok. 30 cm od szyby kolektora. Strumień powietrza powinien padać na płaszczyznę kolektora pod kątem ok. 30°.
2. Przeprowadzić serię pomiarów — jak w podrozdziale 6.5.3. Wraz z włączeniem lampy należy uruchomić suszarkę.
3. Wyłączyć lampę oraz suszarkę.
4. Wyłączyć pompę cyrkulacyjną skręcając do minimum pokrętło regulacji napięcia zasilacza sieciowego.

6.6. Zadania

1. We wspólnym układzie współrzędnych nanieść wartości T_i oraz T_o w funkcji czasu. W zakresie stacjonarnej pracy kolektora otrzymane punkty pomiarowe aproksymować prostą.
2. Na podstawie parametrów prostej wyznaczyć temperatury na wyjściu i wejściu kolektora oraz określić ich błędy.
3. Korzystając ze wzoru (6.9) obliczyć sprawność kolektora przyjmując $S = 0{,}12\mathrm{m}^2$, $\dot{m}$ odpowiadającą przepływowi o natężeniu $100\,\mathrm{cm}^3 \cdot \mathrm{min.}^{-1}$ oraz $c_w = 4182\,\mathrm{J} \cdot \mathrm{kg}^{-1} \cdot \mathrm{K}^{-1}$.
   W przypadku kolektora pracującego bez oświetlenia lampą, w obliczeniach przyjąć następujące wartości gęstości mocy padającego promieniowania:
   — jeżeli w czasie pomiarów lampa halogenowa na sąsiednim stanowisku była wyłączona, $P_i = 1\,\mathrm{W} \cdot \mathrm{m}^{-2}$;
   — w przeciwnym przypadku $P_i = 3\,\mathrm{W} \cdot \mathrm{m}^{-2}$.
   W przypadku kolektora oświetlonego przyjąć $P_i = 1000\,\mathrm{W} \cdot \mathrm{m}^{-2}$.
4. Określić błędy wyznaczonych sprawności. Otrzymane efektywności kolektora zebrać w tabeli.
5. Określić warunki, w których sprawność kolektora jest największa.

Ćwiczenie 7

Badania porównawcze absorberów kolektorów słonecznych

7.1. Cel ćwiczenia

Badania dynamiki wzrostu temperatury oraz wyznaczanie wielkości strat ciepła absorberów kolektora słonecznego w następujących warunkach:
— nieizolowany termicznie absorber w kolorze białym;
— nieizolowany termicznie absorber w kolorze czarnym;
— absorber w kolorze czarnym, zaopatrzony w tylną i boczne warstwy izolatora termicznego;
— izolowany absorber w kolorze czarnym, dodatkowo przykryty taflą szklaną.

7.2. Absorber promieniowania. Rodzaje strat

Zasadniczym elementem kolektora słonecznego jest absorber promieniowania. Promieniowanie słoneczne o gęstości mocy P_i (wyrażonej w $\mathrm{W} \cdot \mathrm{m}^{-2}$), padając na jego powierzchnię ulega częściowej absorpcji i częściowemu odbiciu. Jednak tylko część energii zaabsorbowanej jest przekazywana czynnikowi odprowadzającemu ciepło z kolektora, np. cyrkulującej w kontakcie z absorberem wodzie. Pewien ułamek mocy tracony jest na skutek odbicia promieniowania, zjawisk konwekcyjnych i przewodzenia ciepła. Korzystając ze wzoru na całkowitą emisję ciała doskonale czarnego[1], stratę energii absorbera na promieniowanie określić można jako

$$q_r = \sigma T_a^4, \tag{7.1}$$

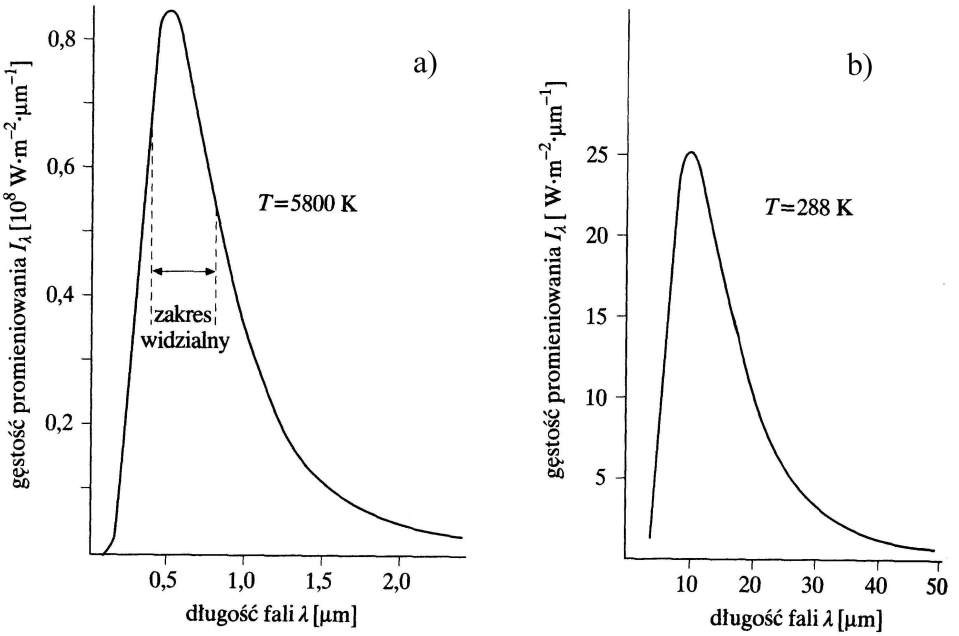
gdzie $\sigma = 5{,}67 \times 10^{-8}\,\mathrm{W} \cdot \mathrm{m}^{-2} \cdot \mathrm{K}^{-4}$ jest stałą Stefana - Boltzmanna, T_a — temperaturą absorbera. Podstawiając do wyrażenia $T_a = 353\,\mathrm{K}$ (tj. $80^\circ\mathrm{C}$)[2], otrzymamy $q_r = 880\,\mathrm{W} \cdot \mathrm{m}^{-2}$. Jest to niedużo mniej od wartości standardowego nasłonecznienia, wynoszącego ok. $1000\,\mathrm{W} \cdot \mathrm{m}^{-2}$. Wynika stąd, że bez podjęcia pewnych zabiegów technicznych nie jest możliwy istotny zysk energii!

Straty wywołane promieniowaniem absorbera można znacznie zredukować poczerniając jego powierzchnię, o czym świadczą krzywe na rysunku 7.1. Przedstawiono na nim widma emisyjne ciała doskonale czarnego o temperaturze $T = 5800\,\mathrm{K}$ (co odpowiada temperaturze widmowej Słońca) oraz o temperaturze $T = 288\,\mathrm{K}$, tj. rzędu temperatury powierzchni Ziemi[3]. Krzy-

[1] Zagadnienie promieniowania ciała doskonale czarnego omówiono we wstępie do ćwiczenia 3 „Badanie zdolności emisyjnej ciał o różnych powierzchniach w funkcji temperatury".

[2] Jest to temperatura absorbera osiągana w przeciętnym, dobrze zaprojektowanym i wykonanym kolektorze słonecznym.

[3] Temperatura absorbera $T = 353\,\mathrm{K}$ jest równie mała w porównaniu do temperatury powierzchni Słońca.



Rysunek 7.1. Widma emisyjne ciała doskonale czarnego: (a) — o temperaturze 5800 K, odpowiadającej temperaturze Słońca, (b) — o temperaturze powierzchni Ziemi, $T = 288$ K. Uwaga: należy zauważyć różnice skal na obu wykresach

wa emisji Słońca (rys. 7.1(a)) reprezentuje gęstość mocy, docierającej do powierzchni absorbera — rzędu $10^8\,\mathrm{W}\cdot\mathrm{m}^{-1}\cdot\mu\mathrm{m}^{-1}$. Krzywa emisji ciała doskonale czarnego o temperaturze $T = 353\,\mathrm{K}$ (por. rys. 7.1(b)) reprezentuje straty mocy na skutek promieniowania poczernionego absorbera — rzędu $\mathrm{W}\cdot\mathrm{m}^{-1}\cdot\mu\mathrm{m}^{-1}$. Olbrzymia różnica emitowanych mocy oraz położenie maksimów widm w różnych zakresach długości fal decydują o małych stratach w procesie absorpcji promieniowania słonecznego w rozważanym układzie.

Straty przez przewodzenie zmniejsza się, stosując odpowiednie warstwy izolacyjne.

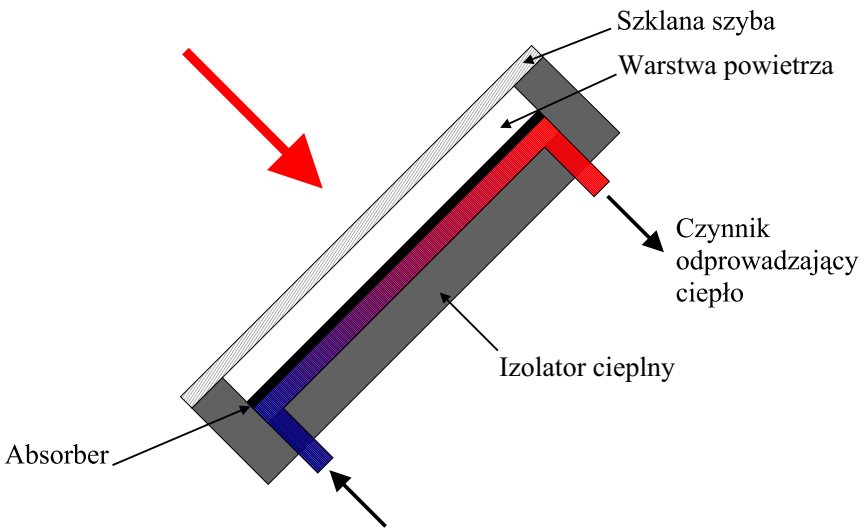
Straty wywołane konwekcją zmniejsza się, przykrywając górną część kolektora szybą wykonaną ze szkła lub tworzyw sztucznych. Utworzona w ten sposób warstwa powietrza spełnia rolę izolatora. Temperatura powierzchni osłony jest więc znacznie niższa niż temperatura absorbera co oznacza także znacznie mniejszy konwekcyjny strumień strat ciepła. Rozwiązanie takie warto stosować pomimo strat, wywołanych odbiciem promieniowania od osłony. Przekrój najprostszego kolektora przedstawia rys. 7.2.

7.3. Charakterystyka dynamiczna absorbera

Rozważmy absorber znajdujący się początkowo w równowadze termicznej z otoczeniem. Z chwilą „włączenia" promieniowania jego temperatura zacznie wzrastać aż do momentu ustalenia się równowagi cieplnej. Stanowi równowagi odpowiadać będzie temperatura równowagi T_b, wynikająca z prawa Stefana - Boltzmanna

$$T_b^4 = \frac{\xi}{\sigma} P_i \tag{7.2}$$

(P_i jest, wyrażoną w watach na metr kwadratowy, gęstością mocy padającego promieniowania, ξ jest współczynnikiem emisyjności całkowitej). Tem-



Rysunek 7.2. Konstrukcja najprostszego kolektora słonecznego

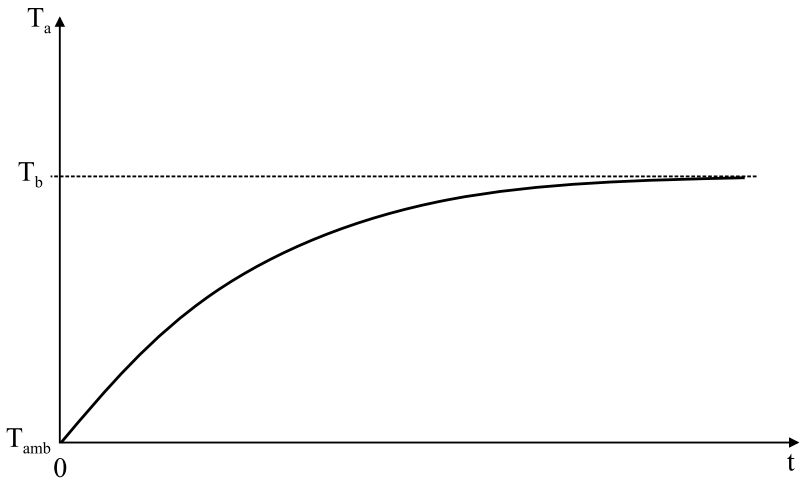
peratura równowagi będzie tym wyższa, im większy będzie współczynnik emisyjności absorbera i im mniejsze będą straty ciepła.

Temperatura absorbera podlegającego działaniu promieniowania nie wzrasta z jednakową szybkością. Początkowo, przy temperaturze niewiele większej od temperatury otoczenia, wzrost jest najszybszy. Ponieważ moc P_d przekazywana otoczeniu jest rosnącą funkcją różnicy temperatur $T_a - T_{amb}$ (T_{amb} — temperatura otoczenia), temperatura absorbera zmierza coraz wolniej do wartości T_b, przy której moc dostarczana poprzez promieniowanie równa jest maksymalnej mocy traconej. Szkic zależności temperatury absorbera od czasu przedstawia rys. 7.3.

Napiszmy obecnie równanie, stanowiące bilans energetyczny rozpatrywanego zagadnienia:

$$K_c \Delta T_a + P_d \Delta t = S P_i \Delta t. \tag{7.3}$$

W powyższym wzorze Δt oznacza przyrost czasu, S — powierzchnię absorbera, ΔT_a — odpowiadający mu przyrost temperatury absorbera, K_c —



Rysunek 7.3. Zależność temperatury oświetlanego absorbera od czasu



Rysunek 7.4. Aparatura do badań porównawczych absorberów kolektorów słonecznych

pojemność cieplną absorbera, P_d — moc przekazywana otoczeniu. Przyjmując $\Delta t \to 0$ otrzymujemy

$$P_d = SP_i - K_c \frac{\mathrm{d}T_a}{\mathrm{d}t}. \tag{7.4}$$

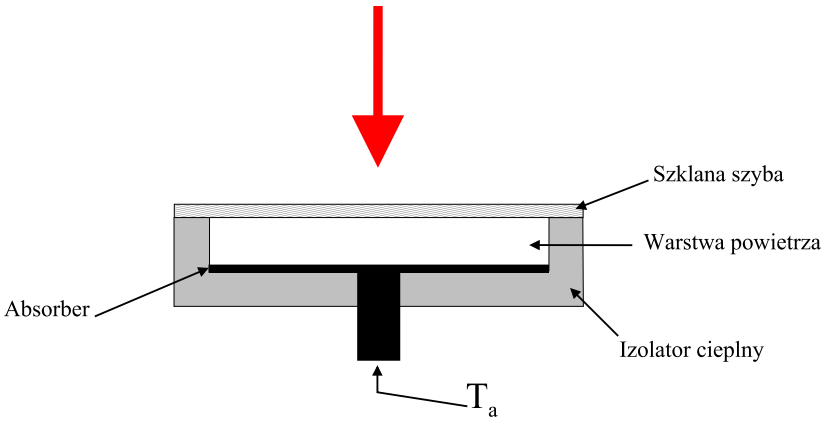
Nieznaną pojemność cieplną absorbera można wyznaczyć następująco. W chwili początkowej, gdy $T_a = T_{amb}$, moc przekazywana otoczeniu $P_d = 0$. Na mocy (7.4) możemy zatem zapisć, że

$$K_c = SP_i \left[\left(\frac{\mathrm{d}T_a}{\mathrm{d}t} \right) \Big|_{t=0} \right]^{-1}. \tag{7.5}$$

7.4. Aparatura i pomiary

Aparaturę używaną w doświadczeniu przedstawia rys. 7.4. Umieszczone na wspólnym statywie:
— nieizolowany termicznie absorber w kolorze białym;
— nieizolowany termicznie absorber w kolorze czarnym;
— absorber w kolorze czarnym, zaopatrzony w tylną i boczne warstwy izolatora termicznego;
— izolowany absorber w kolorze czarnym, dodatkowo przykryty taflą szklaną
oświetlane są prostopadle lampą halogenową o mocy 1 kW, umieszczoną w odległości ok. 70 cm[4]. Absorbery wykonane są z blachy miedzianej. Przyjęte rozwiązanie zapewnia zbliżone warunki ich pracy. Każdy z absorberów zaopatrzony jest w termometr, mierzący temperaturę w jego geometrycznym środku. Przekrój najbardziej rozbudowanego zespołu przedstawia rys. 7.5. Przebieg pomiarów:

[4] Lampa stanowi standardowe źródło światła o gęstości mocy $P_i = 1000\ \mathrm{W \cdot m^{-2}}$, odpowiadającej oświetleniu światłem słonecznym w letnie południe.



Rysunek 7.5. Przekrój najbardziej rozbudowanego zespołu absorbera

Przed włączeniem oświetlenia należy zanotować wskazania termometrów. Po włączeniu zasilania lampy (wyłącznik sieciowy znajduje się z tyłu obudowy) i jednoczesnym uruchomieniu stopera, należy co 2 minuty notować wskazania każdego z termometrów. Po ustaleniu się temperatur *wszystkich* absorberów pomiary należy kontynuować tak długo, aby pozioma część charakterystyki każdego z nich składała się przynajmniej z 10 punktów. Łączny czas pomiaru wynosi ok. 100 min.

Uwaga:
Obudowa lampy silnie się nagrzewa! Niedopuszczalne jest dotykanie jej mokrymi rękami oraz zasłanianie otworów wentylacyjnych. Lampa wyposażona jest w czujnik temperatury, wyłączający zasilanie w razie przegrzania.

7.5. Zadania

1. We wspólnym układzie współrzędnych sporządzić wykresy temperatury każdego z absorberów w funkcji czasu. Punkty pomiarowe tworzące narastającą część każdego z wykresów należy aproksymować odpowiednim wielomianem, część prostoliniową — prostą o odpowiednim równaniu.
2. Na podstawie otrzymanych funkcji określić temperaturę równowagi T_b każdego z absorberów oraz określić błąd jej wyznaczenia.
3. W każdym z przypadków obliczyć pochodne $\frac{\mathrm{d}T_a}{\mathrm{d}t}$. Wyznaczyć wartość $\frac{\mathrm{d}T_a}{\mathrm{d}t}$ dla $t = 0$ min.
4. Korzystając ze wzoru (7.5) obliczyć pojemność cieplną K_c każdego z absorberów oraz określić błąd jej wyznaczenia.
5. W każdym z przypadków obliczyć moc traconą P_d (wzór (7.4)). Obliczyć maksymalną moc traconą $P_d\,(max)$. Określić błędy wyznaczanych wielkości. Przyjąć $P_i = 1000\ \mathrm{W} \cdot \mathrm{m}^{-2}$. Wymiary każdego z absorberów: 100 mm × 100 mm.
6. We wspólnym układzie współrzędnych sporządzić wykresy P_d w funkcji różnicy temperatury każdego z absorberów i temperatury otoczenia, $T_a - T_{amb}$. Skomentować otrzymane wyniki.
7. Korzystając ze wzoru (7.2) obliczyć temperatury równowagi każdego z czarnych absorberów. Wyniki porównać z rezultatami z punktu 2. Skomentować otrzymane wyniki.

8. Korzystając z wyników badań absorberów: białego i czarnego bez izolacji termicznej, ze wzoru (7.2) znaleźć wartość współczynnika emisyjności całkowitej ξ absorbera białego. Przyjąć ξ absorbera czarnego równe jedności. Skomentować otrzymany wynik.

Ćwiczenie 8

Badanie pompy ciepła

8.1. Cel ćwiczenia

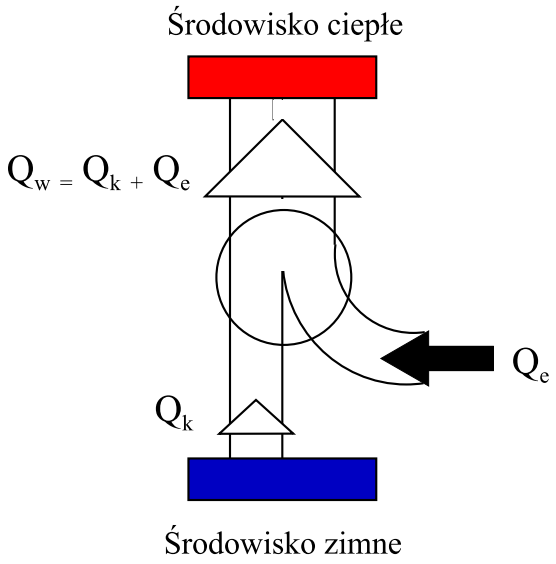
Badanie pompy ciepła w następujących warunkach pracy:
— woda - woda, tj. parownik (dolne źródło ciepła) oraz skraplacz (górne źródło ciepła) zanurzone w wodzie;
— powietrze - woda, tj. parownik otoczony powietrzem atmosferycznym (strumień powietrza chłodnego, strumień powietrza ciepłego, bez strumienia), skraplacz zanurzony w wodzie.

Na podstawie parametrów kąpieli w układzie woda - woda — obliczenie ilości pobranej i oddanej energii.
Na podstawie pomiarów w układzie powietrze - woda — wyznaczenie współczynnika efektywności przy różnych temperaturach parownika.

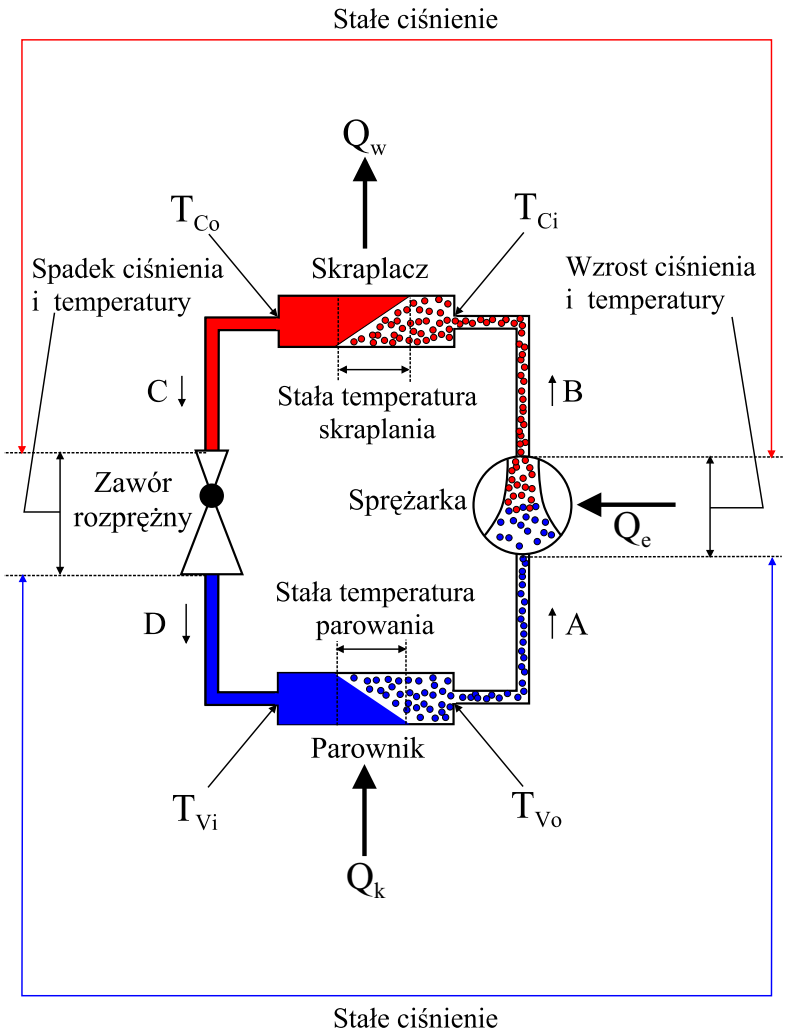
8.2. Zasada działania

Zadaniem pompy ciepła jest pobieranie energii cieplnej ze środowiska o niskiej temperaturze i przekazywanie jej do środowiska o temperaturze wyższej. Dzięki dużej pojemności cieplnej środowiska niskotemperaturowego (np. otoczenia budynku: wody, gruntu, powietrza), praktycznie nie następuje jego wychłodzenie. Pojemność cieplna środowiska wysokotemperaturowego (np. budynku lub pomieszczenia) jest relatywnie mała, w związku z czym przekazana energia wystarcza do jego ogrzania[1]. Jak wynika z II zasady termodynamiki, operacja ta wymaga wykonania pewnej pracy. W przypadku pompy użytej w ćwiczeniu, pracę tę wykonuje elektryczna sprężarka (rys. 8.1). Działanie sprężarkowej pompy ciepła ilustruje rysunek 8.2. Jednoskładnikowa para czynnika roboczego zostaje sprężona za pomocą sprężarki i w stanie (B) trafia do skraplacza, gdzie ulega skropleniu przy stałym ciśnieniu i temperaturze. W trakcie kondensacji w skraplaczu wydziela się ciepło, dostarczane do tzw. górnego źródła ciepła. Po opuszczeniu skraplacza, czynnik w stanie (C) trafia do zaopatrzonego w termostat zaworu rozprężnego, w którym zostaje rozprężony od ciśnienia skraplania do ciśnienia parowania, osiągając stan (D). Znajdująca się w stanie (D) mieszanina para - ciecz trafia do parownika, gdzie następuje jej odparownie. W trakcie odparowania, w warunkach izobaryczno - izotermicznych, czynnik pobiera ciepło ze źródła niskotemperaturowego (tzw. dolnego źródła ciepła). Po opuszczeniu parownika, w postaci pary o stanie (A), czynnik trafia ponownie do sprężarki.

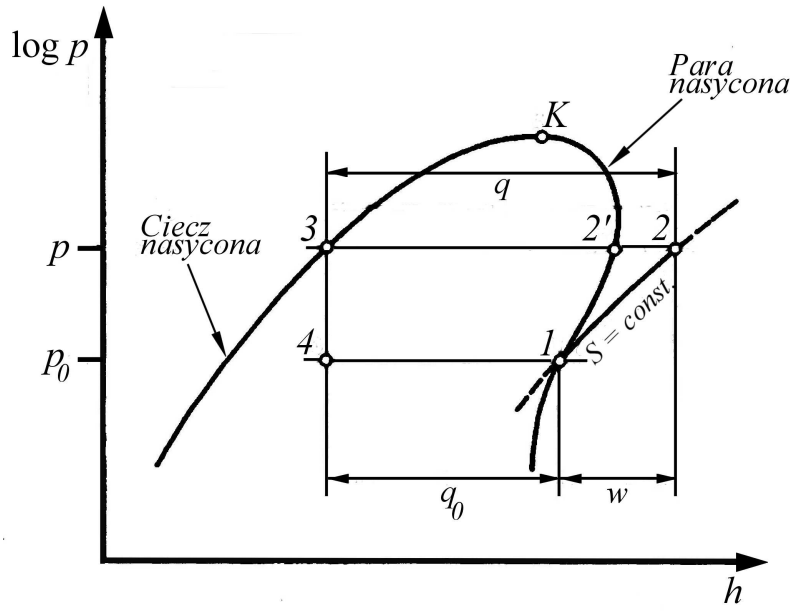
[1] Funkcjonownie pompy ciepła jest więc analogiczne do działania lodówki; różnica polega na tym, że pojemność cieplna dolnego źródła, tj. schładzanej komory lodówki, jest niewielka. Sprzyja to jej wychłodzeniu. Z kolei pomieszczenie, w którym znajduje się lodówka, ze względu na dużą pojemność cieplną, ogrzewa się nieznacznie.



Rysunek 8.1. Praca sprężarkowej pompy ciepła: Q_k — ciepło pobrane ze środowiska zimnego, Q_w — ciepło dostarczone do środowiska ciepłego, Q_e — praca sprężarki



Rysunek 8.2. Schemat ideowy sprężarkowej pompy ciepła



Rysunek 8.3. Idealny wykres Molliera obiegu pracy sprężarkowej pompy ciepła

Mamy zatem do czynienia z zamkniętym, lewobieżnym obiegiem termodynamicznym czynnika roboczego.

Opisany obieg termodynamiczny można przedstawić w układzie współrzędnych (h, $\log p$), gdzie p jest ciśnieniem, h — entalpią właściwą czynnika roboczego (tzw. wykres Molliera). Na rysunku 8.3 przedstawiono teoretyczny[2] przykład takiego obiegu.

Obszar zawarty we wnętrzu łuku krzywej, biegnącej przez punkt krytyczny K, otacza strefę mokrej pary czynnika roboczego, w której współistnieje on pod postacią cieczy i pary. We wnętrzu tej strefy izotermy biegną równolegle do osi h. Pomiędzy punktami 1-2 następuje sprężanie czynnika roboczego (w przypadku idealnym bez wymiany ciepła z otoczeniem, tj. izentropowo — przy stałej entropii, $S = const$). Pomiędzy punktami 3 i 4 następuje kondensacja substancji roboczej, połączona z oddaniem ciepła oraz przepływ czynnika przez zawór rozprężny (w przypadku idealnym, podczas rozprężania entalpia nie zmienia się). Z kolei, pomiędzy punktami 4 i 1 czynnik roboczy pobiera energię i paruje. Należy zaznaczyć, że położenie punktu 2 poza obszarem pary mokrej świadczy o przegrzaniu par czynnika roboczego przed osiągnięciem skraplacza. Z kolei, dzięki działaniu termostatu zaworu rozprężnego, pary czynnika roboczego są przegrzane również po stronie parownika. Zapobiega to dostaniu się cieczy do sprężarki i powoduje, że punkt 1 leży również poza obszarem pary mokrej. Położenie punktu 3 świadczy z kolei o przechłodzeniu czynnika roboczego.

Opisany wykres umożliwia wyznaczenie ilości energii q_0 pobranej przez czynnik roboczy, enegii q przezeń oddanej oraz, koniecznej do przeprowadzenia procesu, pracy sprężarki w:

$$q_o = h_1 - h_3, \tag{8.1}$$

$$q = h_2 - h_3, \tag{8.2}$$

[2] W obiegu teoretycznym pomija się straty ciepła i straty hydrauliczne. W przypadku rzeczywistym należy uwzględnić spadki ciśnienia podczas przepływu czynnika, nieizentropowość sprężania jego par, nieizentalpowość przejścia przez zawór rozprężny oraz ciepło tracone do otoczenia.

$$w = h_2 - h_1 \tag{8.3}$$

(powyższe wielkości odnoszą się do 1kg masy czynnika). Energie (8.1) - (8.3) na rysunku reprezentowane są odcinkami prostych. W celu ułatwienia praktycznych obliczeń, parametry substancji roboczej przedstawiane są zwykle w postaci tabeli.

8.2.1. Pompa w układzie woda - woda

W przypadku pracy pompy ciepła w układzie woda - woda, zarówno parownik (dolne źródło) jak i skraplacz (górne źródło) znajdują się w kąpielach wodnych. Temperatura czynnika roboczego pozostaje stała w procesach parowania i kondensacji.

Wyznaczając szybkość zmian temperatury wody po obu stronach pompy, można określić natężenie przepływu ciepła po stronie parownika i skraplacza:

$$\dot{Q} = c\, m_w \frac{\Delta T}{\Delta t}. \tag{8.4}$$

W powyższym wzorze c jest ciepłem właściwym chłodzonej bądź ogrzewanej wody, m_w — jej masą. Czynnik $\frac{\Delta T}{\Delta t}$ jest zmianą temperatury w jednostce czasu.

8.2.2. Pompa w układzie powietrze - woda

W przypadku pracy pompy ciepła w układzie powietrze - woda, dolne źródło ciepła stanowi powietrze atmosferyczne, źródło górne umieszczone jest w kąpieli wodnej. Z zasady działania pompy wiadomo, że natężenie przepływu ciepła przez skraplacz Q_w zależy od temperatury parownika. Temperatura parownika zależy z kolei od warunków jego pracy. Przykładowo, jeżeli parownik omywany jest silnym strumieniem powietrza, jego temperatura ustala się po pewnym czasie (urządzenie wytwarzające przepływ można uważać za nieskończenie pojemne źródło powietrza o stałej temperaturze). W przypadku braku strumienia powietrza, parownik pokrywa się lodem pochodzącym z pary wodnej zawartej w atmosferze — jego temperatura pozostaje w przybliżeniu stała. Powyższe rozumowanie prowadzi do wniosku, że warunki pracy parownika mają istotny wpływ na wielkość tzw. współczynnika efektywności pompy, omówionego poniżej.

8.2.3. Efektywność pompy ciepła i sprężarki

Podstawowym parametrem charakteryzującym pracę pompy jest jej *współczynnik efektywności* ε, definiowany jako stosunek ilości ciepła wydzielonego w górnym źródle do nakładu pracy, doprowadzonej do sprężarki. Można zatem zapisać, że

$$\varepsilon = \frac{\dot{Q}_w}{P}, \tag{8.5}$$

gdzie $\dot{Q}_w$ jest natężeniem przepływu ciepła oddawanego przez skraplacz (por. wzór (8.4)), P — mocą elektryczną pobieraną przez silnik sprężarki.

Celem scharakteryzowania pracy sprężarki wprowadza się pojęcie jej *efektywności objętościowej* λ, definiowane ilorazem

$$\lambda = \frac{\dot{V}}{\dot{V}_g}. \tag{8.6}$$

W powyższym wyrażeniu $\dot{V}$ oznacza rzeczywiste natężenie przepływu czynnika roboczego przez sprężarkę, które — przy założeniu idealnego cyklu pracy pompy — dane jest równaniem

$$\dot{V} = \nu \frac{\dot{Q}_k}{h_1 - h_3}, \tag{8.7}$$

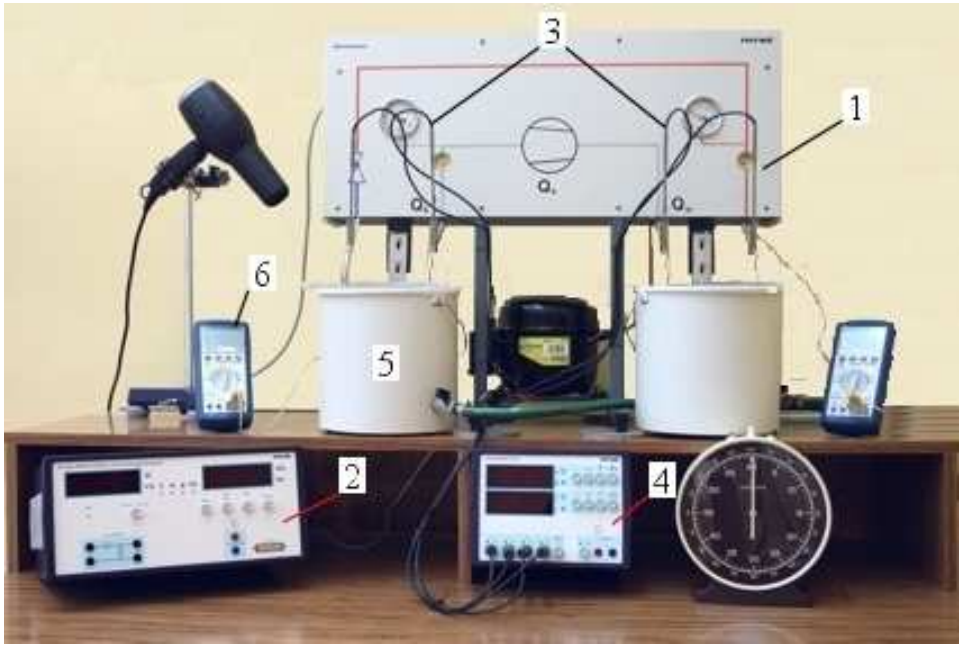
w którym $\dot{Q}_k$ jest natężeniem przepływu ciepła pobieranego przez parownik, ν — objętością właściwą par czynnika roboczego, h_1 — entalpią właściwą par czynnika, h_3 — entalpią właściwą czynnika w stanie ciekłym (por. rys. 8.3). Z kolei wielkość $\dot{V}_g$ jest tzw. geometrycznym natężeniem przepływu, określonym zależnością

$$\dot{V}_g = V_g f, \tag{8.8}$$

gdzie V_g jest pojemnością skokową sprężarki, f — liczbą obrotów tłoka sprężarki na minutę.

8.3. Aparatura

Schemat ideowy aparatury pomiarowej odpowiada schematowi z rys. 8.2. W zależności od wariantu pomiarów, dolnym źródłem ciepła jest woda lub powietrze atmosferyczne. Źródłem górnym jest zawsze woda. Widok aparatury używanej w doświadczeniu przedstawia rys. 8.4. Pompa ciepła (1) zasilana jest poprzez miernik pobieranej mocy oraz energii elektrycznej (2). Temperatury na wejściach i wyjściach parownika i skraplacza mierzone są za pomocą czterech sond z czujnikiem platynowym typu Pt100 (3), sprzężonych z mikroprocesorowym miernikiem temperatury (4). Parownik i skraplacz mają postać spiral, umieszczonych w pojemnikach (5) o izolowanych termicznie bocznych ściankach, zaopatrzonych w krany spustowe. Temperatury wody w obu pojemnikach mierzone są czujnikami termoparowymi, sprzężonymi z cyfrowymi multimetrami (6).



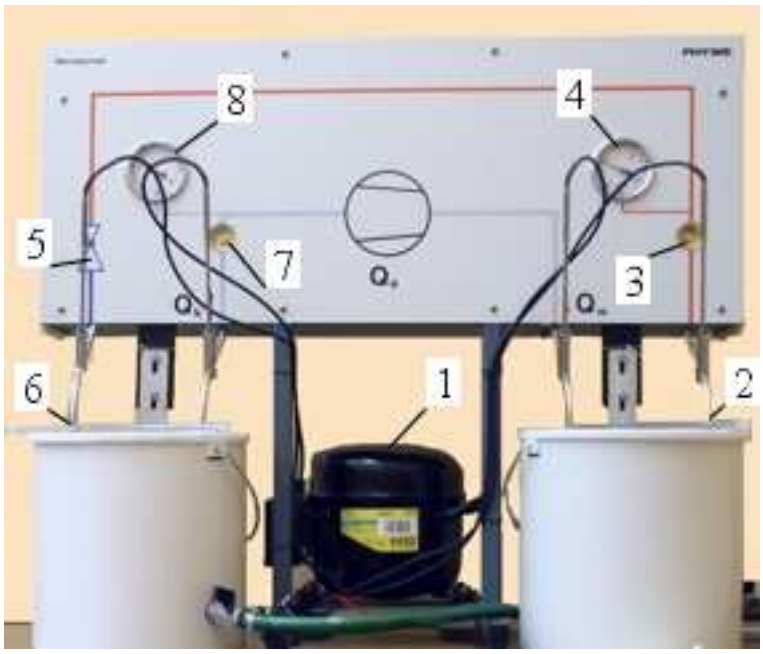
Rysunek 8.4. Aparatura do badania pompy ciepła

Uwaga:
Multimetry wyposażone są w funkcję automatycznej zmiany zakresów oraz w funkcję „auto power off", tzn. wyłączają się automatycznie po pewnym czasie — gdy nie następuje zmiana ich funkcji lub zmiana zakresu. Należy wówczas nacisnąć przycisk wyłącznika „01".

8.3.1. Pompa ciepła

Badana pompa jest symetryczną pompą kompresorową. Zastosowano w niej czynnik roboczy typu R134a (czterofluoroetan CH_2FCF_3). Konstrukcja pompy umożliwia wygodną obserwację zachodzących w niej procesów. W tym celu niektóre podzespoły pompy umieszczono na przedniej ściance obudowy, zaopatrzonej w schemat ideowy, którego fragmenty oznaczono różnymi kolorami. Na rysunku 8.5 przedstwiono widok pompy wraz z zaznaczonymi poszczególnymi podzespołami.

1. Jak wspomniano we wstępie, kompresor (1), sprężając czynnik roboczy kosztem energii elektrycznej Q_e, powoduje — oprócz wzrostu ciśnienia — również wzrost jego temperatury. Z tego względu linia prowadząca do sprężarki oznaczona jest kropkami w kolorze niebieskim (chłodny gaz), podczas gdy linia wychodząca ze sprężarki — kropkami w kolorze czerwonym (ciepły gaz).
2. W skraplaczu (2) czynnik roboczy przekazuje energię cieplną Q_w do górnego źródła pompy. W czasie tego procesu dominująca część energii Q_w wydziela się poprzez skroplenie czynnika roboczego (jedynie niewielka jej część wydziela się poprzez chłodzenie czynnika). Z tego względu linia wychodząca ze skraplacza oznaczona jest jednolitym kolorem czerwonym (ciepła ciecz). Na wejściu C_{in} i wyjściu C_{out} skraplacza umieszczone są gniazda, umożliwiające wygodny pomiar temperatury czynnika.
3. Wziernik (3) umożliwia obserwację stanu czynnika roboczego po opusz-



Rysunek 8.5. Widok pompy ciepła

czeniu skraplacza. W czasie pracy pompy widoczna jest ciecz z nielicznymi pęcherzykami gazu.

4. Manometr (4) mierzy nadciśnienie czynnika roboczego.

   Uwaga: W celu skorzystania z tabeli parametrów czynnika roboczego, do wskazań manometru należy dodać wartość ciśnienia atmosferycznego równą 1 barowi (1 bar = 10^5 Pa).

5. Zawór rozprężny (5), poprzez obniżenie ciśnienia czynnika, powoduje również spadek jego temperatury. Linia opuszczająca zawór jest więc oznaczona jednolitym kolorem niebieskim (chłodna ciecz).
6. W parowniku (6) czynnik roboczy pobiera energię Q_k z dolnego źródła pompy. Dominująca część tej energii zostaje zużyta na odparowanie czynnika (jedynie niewielka część ciepła podgrzewa czynnik). Na wejściu parownika znajduje się czujnik temperatury sprzężony z zaworem rozprężnym. Zadaniem czujnika jest takie sterowanie pracą zaworu, aby do sprężarki trafiały wyłącznie pary czynnika roboczego (por. rozdz. 8.2). Na wejściu V_{in} i wyjściu V_{out} parownika umieszczone są gniazda, umożliwiające wygodny pomiar temperatury czynnika.
7. Wziernik (7) umożliwia obserwację stanu czynnika roboczego po opuszczeniu parownika. W czasie pracy pompy widoczne są nieliczne pęcherzyki odparowującego czynnika (są zanurzone w dominującej objętości par czynnika)[3].
8. Manometr (8) mierzy nadciśnienie czynnika roboczego po opuszczeniu parownika (patrz uwaga w punkcie 4).

W skład zespołu pompy wchodzą również (niewidoczne z zewnątrz) następujące podzespoły:

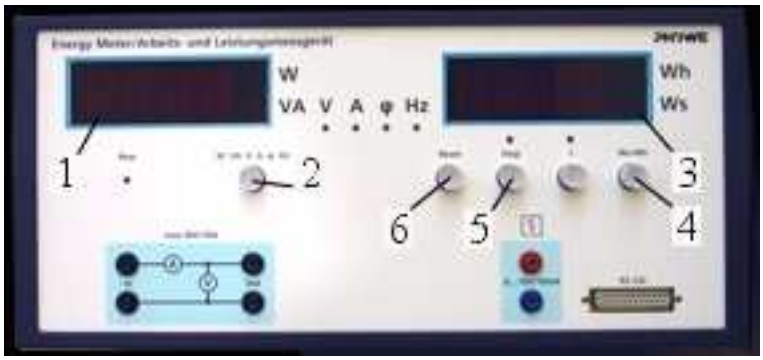
— zbiorniczek wyrównawczy, zawierający zapas czynnika roboczego w celu uzupełniania ewentualnych strat;
— osuszacz czynnika roboczego, eliminujący ewentualne resztki pary wodnej;
— czujnik nadmiernego i niedostatecznego ciśnienia czynnika roboczego, zabezpieczający przed jego nadmiernym przegrzaniem bądź przechłodzeniem.

   Uwaga: Czujnik ciśnienia może powodować okresowe wyłączenia sprężarki. Jego zadziałanie nie świadczy o nienormalnej pracy pompy.

8.3.2. Miernik mocy, czasu i energii elektrycznej

Zastosowany miernik jest mikroprocesorowym przyrządem, umożliwiającym jednoczesny pomiar mocy elektrycznej pobieranej przez silnik pompy oraz zużytej energii elektrycznej. Widok przedniej ścianki urządzenia przedstawia rys. 8.6. Wyświetlacz (1) wskazuje wartość mocy, wyrażonej w watach. Ma to miejsce, gdy świeci się wskaźnik umieszczony obok symbolu „W" (wybór funkcji watomierza następuje poprzez naciskanie przycisku (2)). Wyświetlacz (3) wskazuje bieżącą ilość zużytej przez pompę energii elektrycznej. Przycisk (4) umożliwia sekwencyjny wybór pomiędzy odczytem energii w watosekundach (Ws) lub watogodzinach (Wh), co jest sygnalizowa-

[3] Na skutek działania termostatu czujnika temperatury, sterującego zaworem rozprężnym, obraz we wziernikach może ulegać okresowym zmianom. Spowodowane jest to zmienną ilością czynnika roboczego, przepuszczanego przez zawór.



Rysunek 8.6. Widok miernika mocy, czasu i energii elektrycznej

ne świeceniem się odpowiedniej kontrolki[4]. Przycisk „STOP" (5) zatrzymuje pomiar, przycisk „RESET"(6) kasuje wskazania miernika energii.

Uwaga:
— Ponowne naciśnięcie przycisku (5) uruchamia zatrzymany pomiar. Urządzenie zlicza zużytą energię *dodając ją* do wartości wskazywanej w momencie zatrzymania pomiaru.
— W czasie pomiaru energii nie należy korzystać z funkcji pomiaru czasu (przycisk (7), świecenie się kontrolki z oznaczeniem „t"). Użycie tej funkcji w charakterze stopera, wymagające naciskania przycisku „STOP" (i ewentualnie „RESET"), spowoduje zatrzymanie pomiaru energii (i skasowanie licznika).

8.3.3. Miernik temperatury

Mikroprocesorowy miernik umożliwia jednoczesny pomiar temperatury w czterech punktach. Czujniki temperatury stanowią standardowe sondy platynowe typu Pt100. Widok przedniej ścianki urządzenia przedstawia rys. 8.7.
Wskaźniki i przyciski:
1. Zespół wyświetlaczy (1), wskazujący temperaturę mierzoną przez wybrane sondy.
2. Zespół wskaźników (2) wyboru sond pomiarowych. Świecenie wskaźnika w kolorze czerwonym oznacza, że temperatura mierzona przez daną sondę wyświetlana jest na wyświetlaczu górnym, wskaźnika zielonego — na wyświetlaczu dolnym.
3. Przyciski wyboru sondy (3) — oddzielne dla wyświetlacza górnego i dolnego. Wybór sond następuje poprzez sekwencyjne naciskanie przycisków (w kolejności: sonda nr 1, nr 2, nr 3, nr 4).
4. Przyciski zmiany skali temperatury (4) — oddzielne dla wyświetlacza górnego i dolnego. Naciskanie przycisków powoduje przełączanie pomiędzy skalą Celsjusza a skalą Kelwina. Aktualna skala wskazywana jest przy pomocy kontrolek (5).

[4] Po przepełnieniu się zakresu watosekundowego (Ws) możliwy jest jedynie odczyt energii w watogodzinach (Wh).



Rysunek 8.7. Widok miernika temperatury

8.4. Pomiary

8.4.1. Pompa w układzie woda - woda

Kolejność czynności:

1. Przy pomocy konewki napełnić obydwa zbiorniki pompy jednakową ilością wody wodociągowej — do poziomu określonego znakami na ściankach zbiorników.

   Uwaga:

   — spirale wymienników ciepła muszą być całkowicie zanurzone w wodzie;

   — woda w zbiorniku skraplacza (zbiornik prawy) nie może być chłodniejsza niż woda w zbiorniku parownika.
2. Starannie wymieszać wodę w zbiornikach.
3. Dokonać pomiaru następujących wielkości:
   — ciśnienia za skraplaczem p_1 (manometr (4)) oraz ciśnienia za parownikiem p_2 (manometr (8));
   — za pomocą multimetrów cyfrowych — temperatury wody w zbiorniku skraplacza T_1 oraz temperatury wody w zbiorniku parownika T_2;
   — elektronicznym miernikiem temperatury — temperatury czynnika chłodzącego na wejściu parownika T_{Vi} (sonda nr 1) oraz na wyjściu parownika T_{Vo} (sonda nr 2), temperatury czynnika chłodzącego na wejściu skraplacza T_{Ci} (sonda nr 3) oraz na wyjściu skraplacza T_{Co} (sonda nr 4).
4. Włączyć zasilanie pompy (wyłącznik sieciowy znajduje się na lewej ściance urządzenia). Włączenie silnika pompy uruchomi automatycznie miernik mocy elektrycznej pobieranej przez pompę oraz miernik zużytej energii elektrycznej. Pomiar energii następuje w watosekundach (Ws) lub watogodzinach (Wh) — miernik przestawi się automatycznie, w zależności od ilości zużytej energii.

5. Co 1 - 2 minuty mierzyć p_1, p_2, T_1, T_2, T_{Vi}, T_{Vo}, T_{Ci}, T_{Co} oraz obserwować wskazania miernika mocy[5]. Odczyt temperatury wody musi być poprzedzony jej dokładnym wymieszaniem.
6. Po upływie 30 minut zakończyć pomiary wyłączając pompę. Wraz z wyłaczeniem pompy zatrzyma się licznik energii elektrycznej. Należy zanotować jego wskazania, po czym skasować miernik (przycisk „RESET").
7. Otwierając krany spustowe opróżnić zbiorniki wody do oddzielnych konewek. Wodę zimną należy następnie wlać do zbiornika skraplacza, wodę ciepłą — do rezerwuaru parownika. Mieszając wodę w obydwu zbiornikach schłodzić skraplacz i podgrzać parownik (temperatura obu części powinna osiągnąć ok. 20°C). Na zakończenie opróżnić zbiornik parownika.

   Uwaga: Zbiornik nie opróżnia się całkowicie. Pozostająca ilość wody (ok. 300 cm^3) nie ma jednak istotnego wpływu na wyniki pomiarów w układzie powietrze - woda (zanurzenie spirali parownika jest bardzo małe) .

8.4.2. Pompa w układzie powietrze - woda

Kolejność czynności:

1. Sprawdzić ustawienie suszarki. Odległość jej wylotu od spirali parownika powinna wynosić ok. 30 cm. Wylot powinien być skierowany tak, aby strumień powietrza trafiał w środek objętości zbiornika.
2. Sprawdzić ustawienie przełączników suszarki. Jej grzałka musi być wyłączona (przełącznik w pozycji oznaczonej niebieskim punktem), przełącznik obrotów silnika ustawiony w pozycji oznaczonej dwiema białymi kropkami.
3. Zmierzyć i zanotować temperaturę wody w zbiorniku.
4. Włączyć suszarkę. Po chwili włączyć zasilanie pompy, co powinno spowodować automatyczne uruchomienie pomiaru mocy i zużywanej energii elektrycznej.
5. Co 1 - 2 minuty mierzyć temperaturę T_{Vo} (sonda nr 2) na wyjściu parownika, temperaturę wody T_1 w zbiorniku skraplacza oraz obserwować wskazania miernika mocy. Pomiar temperatury wody musi być poprzedzony jej dokładnym wymieszaniem. Wraz z upływem czasu powinna się ustabilizować temperatura T_{Vo}.
6. Gdy temperatura wody przekroczy 30°C (przy $T_{Vo} \approx const.$) — tj. po upływie ok. 20 minut — zakończyć pomiary wyłączając pompę. Wraz z wyłaczeniem pompy zatrzyma się licznik energii elektrycznej. Należy zanotować jego wskazania, po czym skasować miernik (przycisk „RESET"). Wyłaczyć suszarkę.
7. Wypuścić niewielką ilość wody ze zbiornika skraplacza i przy pomocy konewki dolać świeżej wody wodociągowej (**uwaga na znak określający właściwy poziom!**). Po wymieszaniu zmierzyć temperaturę wody. Czynność powtarzać do momentu uzyskania temperatury ok. 20°C.
8. Włączyć grzałkę suszarki (przełącznik w pozycji oznaczonej czerwoną gwiazdką) i nastawić ją na maksymalną moc — przełącznik ustawiony w pozycji oznaczonej dwiema czerwonymi kropkami); obroty silnika ustawione na maksimum (przełącznik w pozycji oznaczonen dwiema białymi kropkami).

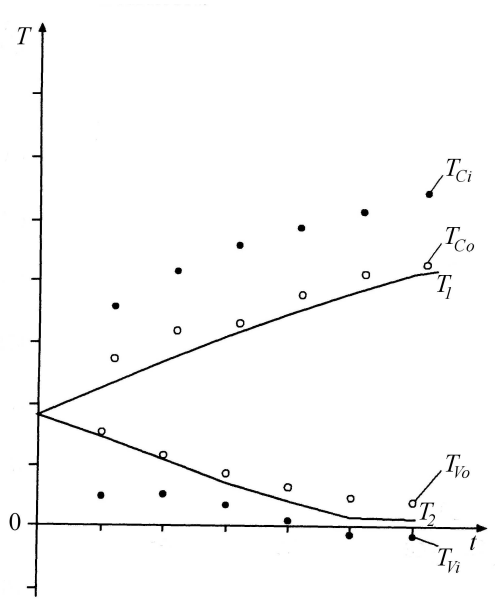
[5] Moc pobierana przez pompę ulega pewnym fluktuacjom, co jest zjawiskiem normalnym.

9. Powtórzyć czynności z punktów 3 - 7.
10. Powtórzyć czynności z punktów 3 - 6, jednak bez obecności strumienia powietrza (wyłączona suszarka).
11. Opróżnić zbiornik.

8.5. Zadania

8.5.1. Pompa w układzie woda - woda

1. We wspólnym układzie współrzędnych sporządzić wykres temperatur w funkcji czasu — rys. 8.8
2. Przyjmując podaną przez producenta wartość mocy elektrycznej pobieranej przez silnik sprężarki równą 120 W, obliczyć maksymalną wartość współczynnika efektywności pompy ε (wzory (8.4) i (8.5)). Maksymalną wielkość $\frac{\Delta T_1}{\Delta t}$ wyznaczyć z przebiegu funkcji $T_1(t)$ metodą przybliżenia wyników doświadczalnych odpowiednim wielomianem. Określić błąd wyznaczonej wielkości.
3. Wyznaczyć ε na podstawie wskazań miernika energii elektrycznej zużytej przez silnik.
4. Zależność $T_2(t)$ przybliżyć odpowiednim wielomianem i obliczyć jego pochodną $\frac{\mathrm{d}T_2(t)}{\mathrm{d}t}$. Wyznaczyć wartość $\frac{\mathrm{d}T_2(t)}{\mathrm{d}t}$ dla $t = 10\,\mathrm{min}$.
5. Korzystając ze wzoru (8.4) wyznaczyć natężenie $\dot{Q}_k$ przepływu ciepła przez parownik.
6. Z wyników pomiarów dla czasu $t = 10\,\mathrm{min}$ odczytać wartości ciśnień czynnika roboczego: p_1 (za skraplaczem) i p_2 (za parownikiem).
7. Z zamieszczonej na końcu rozdziału tabeli 8.5.2 odczytać:
   — odpowiadającą ciśnieniu p_2 wartość właściwej entalpii pary czynnika roboczego h_1 oraz wartość objętości właściwej pary ν;
   — odpowiadającą ciśnieniu p_1 wartość właściwej entalpii czynnika roboczego w stanie ciekłym h_3.



Rysunek 8.8. Szkic zależności temperatur w układzie woda - woda w funkcji czasu

8. Ze wzoru (8.7) obliczyć wartość $\dot{V}$.
9. Ze wzoru (8.8) obliczyć wartość $\dot{V}_g$, przyjmując $V_g = 5{,}08\,\mathrm{cm}^3$ oraz $f = 1450\,\mathrm{min}^{-1}$.
10. Ze wzoru (8.6) wyznaczyć efektywność objętościową sprężarki.

8.5.2. Pompa w układzie powietrze - woda

1. Sporządzić wykresy temperatury $T_1\,(t)$, oddzielnie dla każdego z rodzajów dolnego źródła ciepła, tj. dla przypadków:
   — strumienia ciepłego powietrza;
   — strumienia zimnego powietrza;
   — powietrza atmosferycznego bez wymuszonego przepływu.
2. Zależności $T_1\,(t)$ przybliżyć wielomianem i obliczyć jego pochodną $\frac{\mathrm{d}T_1(t)}{\mathrm{d}t}$ dla czasu odpowiadającego temperaturze $T_1\,(t) = 30^{\circ}\mathrm{C}$.
3. Dla każdego z przypadków:
   — ze wzoru (8.4) wyznaczyć natężenie przepływu ciepła $\dot{Q}_w$, oddawanego przez skraplacz;
   — ze wzoru (8.5) wyznaczyć wartość współczynnika efektywności ε i określić jego błąd;
   — obliczyć wartości średnie T_{Vo}.
4. Otrzymane wyniki zamieścić w tabeli i określić warunki najefektywniejszej pracy pompy.

Tabela 8.1. Parametry czynnika roboczego pompy: T — temperatura, p — ciśnienie (wartość bezwzględna), ν — objętość właściwa pary, h_3 — entalpia właściwa cieczy, h_1 — entalpia właściwa pary

T °C	p MPa	ν m^3/kg	h_3 kJ/kg	h_1 kJ/kg
-30	0,08436	0,22596	161,10	380,45
-20	0,13268	0,14744	173,82	386,66
-10	0,20052	0,09963	186,78	392,75
-8	0,21684	0,09246	189,40	393,95
-6	0,23418	0,08591	192,03	395,15
-4	0,25257	0,07991	194,68	396,33
-2	0,27206	0,07440	197,33	397,51
0	0,29269	0,06935	200,00	398,68
2	0,31450	0,06470	202,68	399,84
4	0,33755	0,06042	205,37	401,00
6	0,36186	0,05648	208,08	402,14
8	0,38749	0,05238	210,80	403,27
10	0,41449	0,04948	213,53	404,40
12	0,44289	0,04636	216,27	405,51
14	0,47276	0,04348	219,03	406,61
16	0,50413	0,04081	221,80	407,70
18	0,53706	0,03833	224,59	408,78
20	0,57159	0,03603	227,40	409,84
22	0,60777	0,03388	230,21	410,89
24	0,64566	0,03189	233,05	411,93
26	0,68531	0,03003	235,90	412,95
28	0,72676	0,02829	238,77	413,95
30	0,77008	0,02667	241,65	414,94
32	0,81530	0,02516	244,55	415,90
34	0,86250	0,02374	247,47	416,85
36	0,91172	0,02241	250,41	417,78
38	0,96301	0,02116	253,37	418,69
40	1,0165	0,01999	256,35	419,58
42	1,0721	0,01890	259,35	420,44
44	1,1300	0,01786	262,38	421,28
46	1,1901	0,01689	265,42	422,09
48	1,2527	0,01598	268,49	422,88
50	1,3177	0,01511	271,59	423,63
60	1,6815	0,01146	287,49	426,86
70	2,1165	0,00867	304,29	428,89

Ćwiczenie 9

Badanie zespołu kolektor słoneczny - pompa ciepła

9.1. Cel ćwiczenia

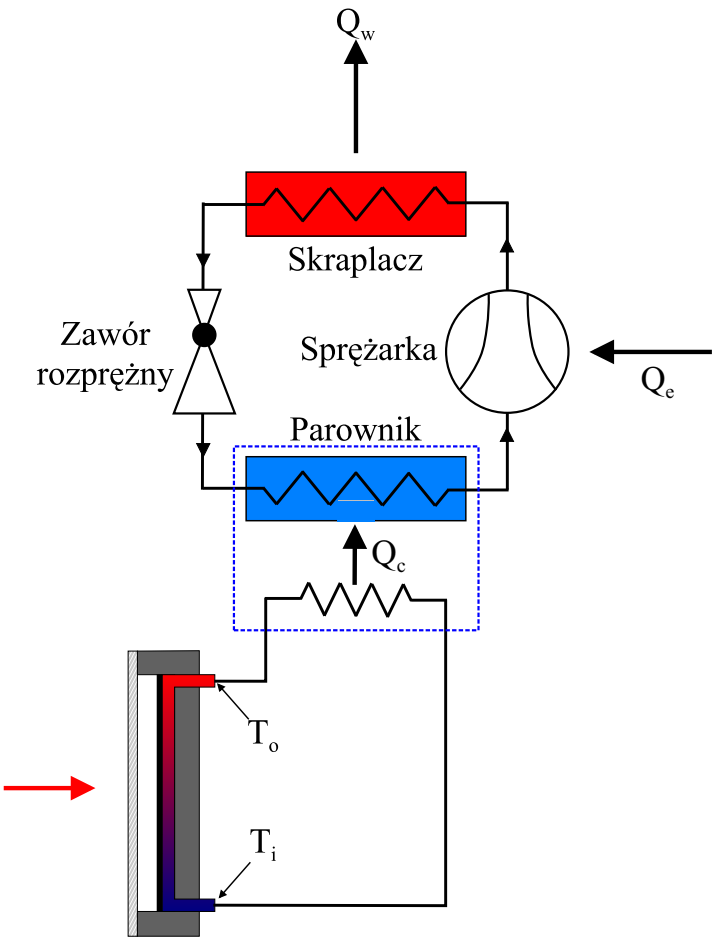
Badanie efektywności kolektora słonecznego i współpracującej pompy ciepła, chłodzącej jego absorber i przekazującej pozyskaną energię do dalszego wykorzystania:
— wyznaczenie sprawności pompy ciepła;
— określenie sprawności kolektora;
— sporządzenie bilansu energii przepływającej w układzie;
— określenie całkowitej efektywności układu.
Badania przeprowadza się w różnych warunkach oświetleniowych.

9.2. Zasada działania

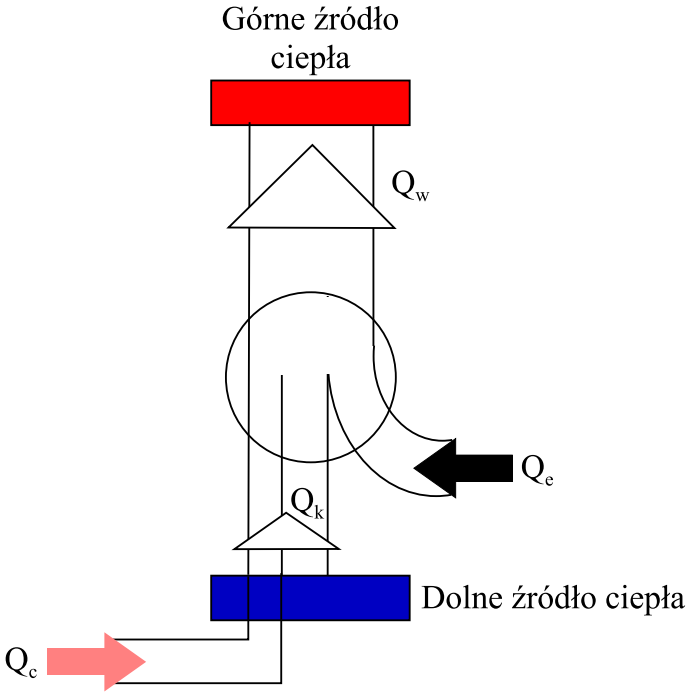
9.2.1. Bilans ciepła

Zadaniem zespołu kolektor słoneczny - pompa ciepła jest możliwie efektywne odebranie energii promieniowania padającego na absorber kolektora i przekazanie powstającego ciepła do urządzeń odbiorczych. Rozwiązanie takie jest szeroko stosowane np. w konstrukcji tzw. dachów słonecznych, tj. urządzeń wykorzystujących energię promieniowania słonecznego do podgrzewania wody użytkowej. Schemat ideowy przykładowego zespołu przedstawia rys. 9.1. W zespole kolektor - pompa możemy wyróżnić dwa obiegi, w których odbywa się transport ciepła. Widoczny na rysunku obieg kolektora jest obiegiem zamkniętym, w którym krąży woda odbierająca ciepło z absorbera, oświetlanego promieniowaniem. Ciepło to (na schemacie oznaczone przez Q_c), za pośrednictwem wymiennika, kierowane jest następnie do rezerwuaru, stanowiącego jednocześnie tzw. dolne źródło współpracującej pompy ciepła. Pompa, za pośrednictwem czynnika roboczego, krążącego w drugim z obiegów zespołu, przekazuje ciepło (na schemacie oznaczone przez Q_w) do tzw. źródła górnego. Źródło to stanowi jednocześnie rezerwuar ciepła użytkowego. Bilans ciepła zespołu ilustruje rys. 9.2. Jak wynika z diagramu, do „wejścia" pompy dociera ciepło Q_c, dostarczane przez kolektor słoneczny oraz ciepło Q_k, zgromadzone w rezerwuarze dolnego źródła. „Wyjście" pompy przekazuje oba ciepła do rezerwuaru górnego źródła. Zgodnie z II zasadą termodynamiki, operacja ta wymaga pewnego nakładu pracy Q_e, którą w tym przypadku wykonuje sprężarka pompy. Bilans ciepła w układzie możemy zatem przedstawić za pomocą następującego wyrażenia:

$$Q_w = Q_e + Q_k + Q_c. \tag{9.1}$$



Rysunek 9.1. Schemat ideowy układu kolektor słoneczny - pompa ciepła



Rysunek 9.2. Bilans ciepła zespołu kolektor słoneczny - pompa ciepła

9.2.2. Pompa ciepła

Zastosowana w urządzeniu pompa ciepła pracuje w układzie woda - woda. Oznacza to, że zarówno parownik (dolne źródło) jak i skraplacz (górne źródło) znajdują się w kąpielach wodnych[1]. Natężenie przepływu ciepła po stronie parownika i skraplacza dane jest więc wyrażeniem

$$\dot{Q} = cm_w \frac{\Delta T}{\Delta t}, \tag{9.2}$$

w którym c jest ciepłem właściwym chłodzonej lub ogrzewanej wody, m_w — jej masą. Czynnik $\frac{\Delta T}{\Delta t}$ oznacza zmianę temperatury wody w jednostce czasu.

Podstawową wielkością charakteryzującą pracę pompy jest *współczynnik efektywności* ε, określany jako stosunek ilości ciepła, wydzielonego w górnym źródle do pracy, wykonanej przez silnik sprężarki:

$$\varepsilon = \frac{\dot{Q}_w}{P}. \tag{9.3}$$

W powyższym wzorze $\dot{Q}_w$ jest natężeniem przepływu ciepła, przekazywanego przez skraplacz (por. wzór (9.2)), P — elektryczną mocą sprężarki.

9.2.3. Kolektor słoneczny

Z zamieszczonego powyżej opisu wynika, że kolektor słoneczny pełni funkcję transformatora, przekształcającego energię padającego na absorber promieniowania na energię cieplną, odbieraną przez cyrkulującą w jego obiegu wodę[2]. Efektywność procesu transformacji określona jest wyrażeniem

$$\eta = \frac{P_u}{SP_i}, \tag{9.4}$$

w którym P_u jest użyteczną mocą, oddawaną przez kolektor, P_i — gęstością mocy promieniowania (wyrażoną w $\mathrm{W} \cdot \mathrm{m}^{-2}$), padającego na absorber, S — jego powierzchnią czynną. Moc P_u, oddawana przez kolektor dana jest zależnością

$$P_u = \dot{m} c_w \left(T_o - T_i\right), \tag{9.5}$$

w której $\dot{m}$ jest natężeniem przepływu masy wody (wyrażonym w $\mathrm{kg} \cdot \mathrm{s}^{-1}$), c_w — jej ciepłem właściwym, T_i — temperaturą wody na wejściu, T_o — temperaturą wody na wyjściu kolektora.

Z zależności (9.4) i (9.5) wynika, że — przy określonej gęstości mocy P_i oraz ustalonym natężeniem przepływu $\dot{m}$ — efektywność kolektora będzie tym większa, im większa będzie różnica temperatur wody na jego wyjściu i wejściu. Wynika stąd fundamentalne znaczenie pompy ciepła w omawianym układzie: oprócz wymuszenia przepływu ciepła do górnego źródła, jej obecność ma na celu utrzymanie temperatury T_i na możliwie niskim poziomie, gwarantującym *najkorzystniejsze* warunki pracy kolektora[3].

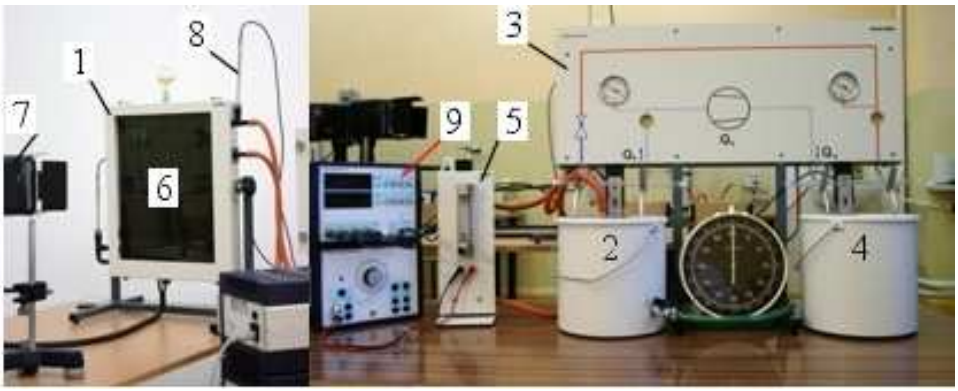
9.3. Aparatura

Aparaturę używaną w doświadczeniu przedstawia rys. 9.3. Kolektor sło-

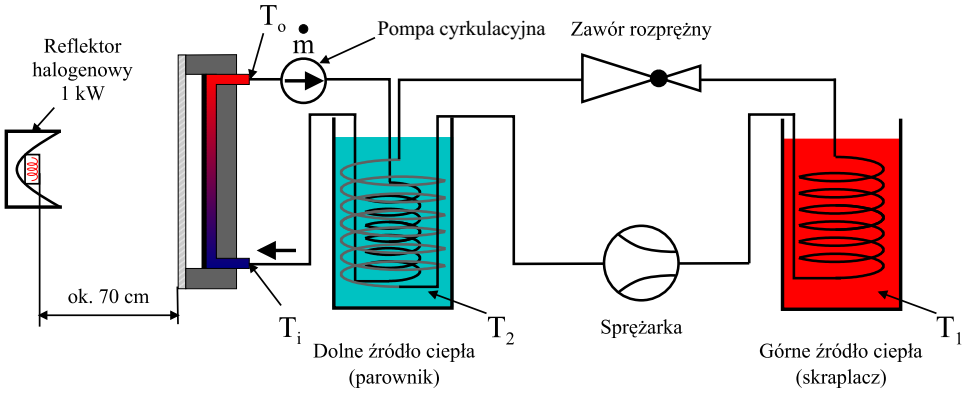
[1] Zasada działania pompy ciepła opisana jest bardziej szczegółowo w instrukcji do ćwiczenia nr 8 „Badanie pompy ciepła".

[2] Działanie kolektora słonecznego opisane jest w instrukcji do ćwiczenia nr 6 „Badanie kolektora słonecznego".

[3] Z oczywistych względów, przy projektowaniu tego typu zespołów konieczne jest wzajemne dopasowanie parametrów cieplnych oraz dynamicznych pompy i kolektora.



Rysunek 9.3. Aparatura do badania zespołu kolektor słoneczny - pompa ciepła



Rysunek 9.4. Schemat ideowy zespołu kolektor słoneczny - pompa ciepła

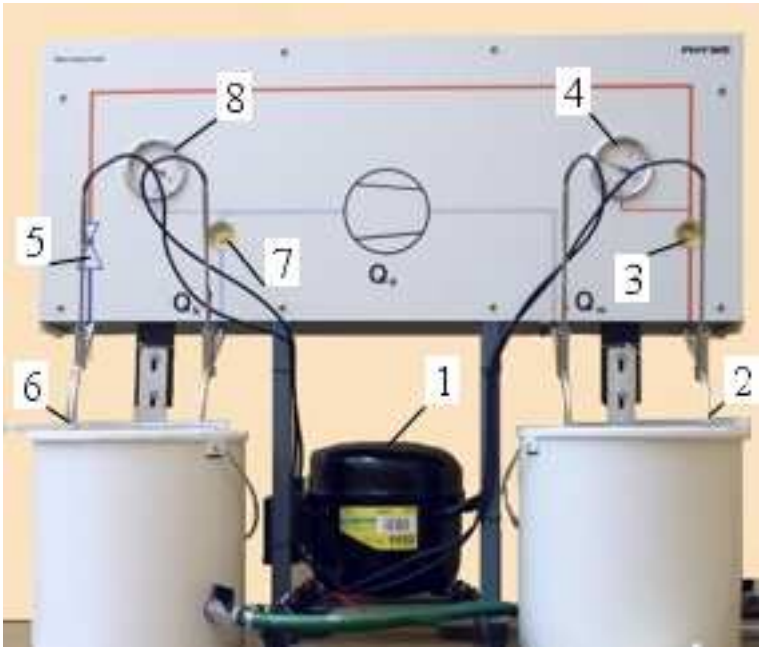
neczny (1) zasila spiralny wymiennik ciepła, umieszczony w rezerwuarze z wodą (2), stanowiącym dolne źródło ciepła pompy (3) (w rezerwuarze znajduje się również spiralny parownik pompy). Spiralny skraplacz znajduje się w zbiorniku (4), stanowiącym górne źródło ciepła. Oba izolowane termicznie zbiorniki zaopatrzone są w krany spustowe. Obieg wody w kolektorze wymuszany jest elektryczną pompą cyrkulacyjną (5), wyposażoną w zawór do regulacji szybkości przepływu. Absorber (6) kolektora oświetlany jest prostopadle lampą halogenową (7) o mocy 1 kW[4]. Temperatura wody na wejściu i wyjściu kolektora oraz temperatury wody w rezerwuarach parownika i skraplacza mierzone są za pomocą czterech sond z czujnikiem platynowym typu Pt100 (8), sprzężonych z mikroprocesorowym miernikiem temperatury (9).

Schemat ideowy zespołu przedstawia rys. 9.4.

9.3.1. Pompa ciepła

Badana pompa jest symetryczną pompą kompresorową. Zastosowano w niej czynnik roboczy typu R134a (czterofluoroetan CH_2FCF_3). Konstrukcja pompy umożliwia wygodną obserwację zachodzących w niej procesów. W tym celu niektóre podzespoły pompy umieszczono na przedniej ściance obudowy, zaopatrzonej w schemat ideowy, którego fragmenty oznaczono różnymi kolorami. Na rysunku 9.5 przedstwiono widok pompy wraz z zaznaczonymi

[4] Lampa umieszczona w odległości ok. 70 cm od płaszczyzny kolektora stanowi tzw. standardowe źródło światła o gęstości mocy $P_i = 1000\,\mathrm{W}\cdot\mathrm{m}^{-2}$, odpowiadającej oświetleniu światłem słonecznym w letnie południe.



Rysunek 9.5. Widok pompy ciepła

poszczególnymi podzespołami.

1. Kompresor (1), sprężając czynnik roboczy kosztem energii elektrycznej Q_e, powoduje — oprócz wzrostu ciśnienia — również wzrost jego temperatury. Z tego względu linia prowadząca do sprężarki oznaczona jest kropkami w kolorze niebieskim (chłodny gaz), podczas gdy linia wychodząca ze sprężarki — kropkami w kolorze czerwonym (ciepły gaz).
2. W skraplaczu (2) czynnik roboczy przekazuje energię cieplną Q_w do górnego źródła pompy. W czasie tego procesu dominująca część energii Q_w wydziela się poprzez skroplenie czynnika roboczego (jedynie niewielka jej część wydziela się poprzez chłodzenie czynnika). Z tego względu linia wychodząca ze skraplacza oznaczona jest jednolitym kolorem czerwonym (ciepła ciecz).
3. Wziernik (3) umożliwia obserwację stanu czynnika roboczego po opuszczeniu skraplacza. W czasie pracy pompy widoczna jest ciecz z nielicznymi pęcherzykami gazu.
4. Manometr (4) mierzy nadciśnienie czynnika roboczego po opuszczeniu skraplacza.

   Uwaga: Do wskazań manometru należy dodać wartość ciśnienia atmosferycznego równą 1 barowi (1 bar = 10^5 Pa).
5. Zawór rozprężny (5), poprzez obniżenie ciśnienia czynnika, powoduje również spadek jego temperatury. Linia opuszczająca zawór jest więc oznaczona jednolitym kolorem niebieskim (chłodna ciecz).
6. W parowniku (6) czynnik roboczy pobiera energię Q_k z dolnego źródła pompy. Dominująca część tej energii zostaje zużyta na odparowanie czynnika (jedynie niewielka część ciepła podgrzewa czynnik). Na wejściu parownika znajduje się czujnik temperatury sprzężony z zaworem rozprężnym. Zadaniem czujnika jest takie sterowanie pracą zaworu, aby do sprężarki trafiały wyłacznie pary czynnika roboczego.
7. Wziernik (7) umożliwia obserwację stanu czynnika roboczego po opuszczeniu parownika. W czasie pracy pompy widoczne są nieliczne pęche-



Rysunek 9.6. Widok miernika temperatury

rzyki odparowującego czynnika (są zanurzone w dominującej objętości par czynnika)[5].

8. Manometr (8) mierzy nadciśnienie czynnika roboczego po opuszczeniu parownika (patrz uwaga w punkcie 4).

W skład zespołu pompy wchodzą również (niewidoczne z zewnątrz) następujące podzespoły:

— zbiorniczek wyrównawczy, zawierający zapas czynnika roboczego w celu uzupełniania ewentualnych strat;
— osuszacz czynnika roboczego, eliminujący ewentualne reszki pary wodnej;
— czujnik nadmiernego i niedostatecznego ciśnienia czynnika roboczego, zabezpieczający przed jego nadmiernym przegrzaniem bądź przechłodzeniem.

Uwaga: Czujnik ciśnienia może powodować okresowe wyłączenia sprężarki. Jego zadziałanie nie świadczy o nienormalnej pracy pompy.

9.3.2. Miernik temperatury

Mikroprocesorowy miernik umożliwia jednoczesny pomiar temperatury w czterech punktach. Czujniki temperatury stanowią standardowe sondy platynowe typu Pt100. Widok przedniej ścianki urządzenia przedstawia rys. 9.6.

Wskaźniki i przyciski:

1. Zespół wyświetlaczy (1), wskazujący temperaturę mierzoną przez wybrane sondy.
2. Zespół wskaźników (2) wyboru sond pomiarowych. Świecenie wskaźnika w kolorze czerwonym oznacza, że temperatura mierzona przez daną sondę wyświetlana jest na wyświetlaczu górnym, wskaźnika zielonego — na wyświetlaczu dolnym.

[5] Na skutek działania termostatu czujnika temperatury, sterującego zaworem rozprężnym, obraz we wziernikach może ulegać okresowym zmianom. Spowodowane jest to zmienną ilością czynnika roboczego, przepuszczanego przez zawór.

3. Przyciski wyboru sondy (3) — oddzielne dla wyświetlacza górnego i dolnego. Wybór sond następuje poprzez sekwencyjne naciskanie przycisków (w kolejności: sonda nr 1, nr 2, nr 3, nr 4).
4. Przyciski zmiany skali temperatury (4) — oddzielne dla wyświetlacza górnego i dolnego. Naciskanie przycisków powoduje przełączanie pomiędzy skalą Celsjusza a skalą Kelwina. Aktualna skala wskazywana jest kontrolkami (5).

9.4. Pomiary

9.4.1. Wyznaczanie sprawności pompy ciepła

Pomiary w tej części ćwiczenia należy wykonywać przy wyłączonym obiegu wody w obwodzie kolektora.
Kolejność czynności:

1. Przy pomocy konewki napełnić obydwa zbiorniki pompy jednakową ilością zimnej wody wodociągowej — do poziomu określonego znakami na ściankach zbiorników.
   Uwaga:
   — temperatura wody powinna wynosić ok. 10°C;
   — spirale wymienników ciepła muszą być całkowicie zanurzone w wodzie;
   — woda w zbiorniku skraplacza (zbiornik prawy) nie może być chłodniejsza niż woda w zbiorniku parownika.
2. Starannie wymieszać wodę w zbiornikach.
3. Odczytać i zanotować temperaturę T_2 wody w rezerwuarze dolnego źródła (sonda nr 3) oraz temperaturę T_1 wody w rezerwuarze górnego źródła pompy (sonda nr 4) — por. rys. 9.4.
4. Włączyć zasilanie sprężarki (wyłącznik sieciowy znajduje się na lewej ściance obudowy pompy) i jednocześnie rozpocząć pomiar czasu.
5. Co 1 minutę odczytywać i notować temperatury T_2 oraz T_1.
   Uwaga:
   Warunkiem uzyskania wiarygodnych wyników jest ciągłe mieszanie wody w obu rezerwuarach!
   Pomiary należy zakończyć, gdy temperatura wody dolnego źródła pompy osiągnie 0°C. Należy wówczas wyłączyć pompę.
6. Przy pomocy kranów spustowych opróżnić oba zbiorniki wody.

9.4.2. Badanie zespołu kolektor - pompa

Pomiary przeprowadza się w dwojakich warunkach oświetleniowych.

Kolektor bez oświetlenia lampą

Kolejność czynności:

1. Włączyć zasilacz pompy cyrkulacyjnej i nastawić pokrętło regulacji napięcia w pozycji 4 V.
2. Przygotować pompę ciepła — patrz punkty 1 i 2 poprzedniego podrozdziału. Temperatura wody powinna wynosić ok. 10°C.
3. Obracając w lewo, całkowicie otworzyć zawór regulacji przepływu (1) — rys. 9.7. Wskaźnik przepływu (2) powinien unieść się całkowicie poza skalę i oprzeć o sprężynkę widoczną na końcu rurki pomiarowej.



Rysunek 9.7. Widok pompy cyrkulacyjnej

4. Miernik temperatury przełączyć na pomiar na wejściu kolektora (T_i, sonda nr 1) oraz na jego wyjściu (T_o, sonda nr 2). Obserwując wskazania miernika odczekać, aż obie temperatury ustabilizują się i będą w przybliżeniu równe (w granicach $\pm 2°\mathrm{C}$).
5. Zanotować, czy na sąsiednim stanowisku pomiarowym jest włączona lampa halogenowa.
6. Obracając w prawo, przymknąć zawór pompy cyrkulacyjnej tak, aby wskaźnik przepływu obniżył się do poziomu $100\,\mathrm{cm}^3 \cdot \mathrm{min.}^{-1}$.
7. Włączyć zasilanie sprężarki i jednocześnie rozpocząć pomiar czasu.
8. Co 1 minutę odczytywać i notować temperatury T_i, T_o, T_2 oraz T_1 (należy pamiętać o ciągłym mieszaniu wody!).

   Uwaga:
   Należy regularnie kontrolować szybkość przepływu wody w obiegu kolektora. Przy pomocy zaworu pompy skorygować ewentualne odstępstwa do wymaganej wartości $100\,\mathrm{cm}^3 \cdot \mathrm{min.}^{-1}$.

   Pomiary należy zakończyć, gdy temperatura wody dolnego źródła pompy osiągnie 0°C. Należy wówczas wyłączyć pompę.
9. Przy pomocy kranów spustowych opróżnić oba zbiorniki wody.

Kolektor oświetlony lampą

Pomiary w tej części ćwiczenia przebiegają zgodnie z punktami 2 - 9 poprzedniego podrozdziału. Lampę należy włączyć równocześnie z pompą i stoperem.

Uwaga:
Obudowa lampy silnie się nagrzewa! Niedopuszczalne jest dotykanie jej mokrymi rękami oraz zasłanianie otworów wentylacyjnych. Lampa wyposażona jest w czujnik temperatury, wyłączający zasilanie w razie przegrzania.

Po zakończeniu pomiarów należy wyłączyć lampę oraz ustawić na minimum regulator napięcia zasilacza pompy cyrkulacyjnej.

9.5. Zadania

9.5.1. Wyznaczanie sprawności pompy ciepła

1. We wspólnym układzie współrzędnych sporządzić wykres temperatur T_2 i T_1 w funkcji czasu.
2. Przyjmując podaną przez producenta wartość mocy elektrycznej pobieranej przez silnik sprężarki równą 120 W, obliczyć wartość współczynnika efektywności pompy ε (wzory (9.2) i (9.3)) w chwilach, w których odczytywano temperatury. Objętość wody w każdym ze zbiorników wynosi 3,9 dm^3, ciepło właściwe wody $c_w = 4182\ \mathrm{J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}}$. Wielkość $\frac{\Delta T_1}{\Delta t}$ wyznaczyć z przebiegu funkcji $T_1(t)$ metodą przybliżenia wyników doświadczalnych odpowiednim wielomianem. Wyniki obliczeń przedstawić na wykresie, pamiętając o aproksymowaniu punktów odpowiednią funkcją. Określić błąd wyznaczonej wielkości. Skomentować otrzymane wyniki.
3. Dla każdej z chwil sporządzić bilans energetyczny pompy (wzór 9.1). Wielkość $\frac{\Delta T_2}{\Delta t}$ wyznaczyć z przebiegu funkcji $T_2(t)$ metodą przybliżenia wyników doświadczalnych odpowiednim wielomianem. Skomentować otrzymane wyniki.

9.5.2. Badanie zespołu kolektor - pompa

1. We wspólnym układzie współrzędnych nanieść wartości T_i i T_o w funkcji czasu.
2. Korzystając ze wzorów (9.4) i (9.5) obliczyć sprawność kolektora w chwilach, w których odczytywano temperatury. W przypadku kolektora pracującego bez oświetlenia lampą, w obliczeniach przyjąć następujące wartości gęstości mocy padającego promieniowania:
   — jeżeli w czasie pomiarów lampa halogenowa na sąsiednim stanowisku była wyłączona, $P_i = 0{,}5\ \mathrm{W \cdot m^{-2}}$;
   — w przeciwnym przypadku $P_i = 2\ \mathrm{W \cdot m^{-2}}$.
   W przypadku kolektora oświetlonego przyjąć $P_i = 1000\ \mathrm{W \cdot m^{-2}}$, $S = 0{,}12\ \mathrm{m}^2$, $\dot{m}$ odpowiadające przepływowi o natężeniu $100\ \mathrm{cm^3 \cdot min.^{-1}}$. Wyniki obliczeń przedstawić na wykresie, aproksymując punkty odpowiednią funkcją. Określić błąd wyznaczonej wielkości. Skomentować wyniki.
3. Wyznaczyć wartość współczynnika efektywności pompy ε — patrz punkty 1 i 2 poprzedniego podrozdziału.
4. Dla każdej z chwil sporządzić bilans energetyczny układu (wzór 9.1). Skomentować otrzymane wyniki.

Ćwiczenie 10

Badanie systemów ogniw paliwowych z membraną protonową

10.1. Cel ćwiczenia

Wyznaczenie charakterystyk prądowo - napięciowych, określenie sprawności podzespołów oraz całkowitej sprawności następujących systemów ogniw paliwowych z membraną przewodzącą protony:

— elektrolizer typu PEM[1]- ogniwo paliwowe typu PEMFC[2] zasilane czystym wodorem i czystym tlenem;
— bateria słoneczna[3] - elektrolizer typu PEM - ogniwo paliwowe typu PEMFC zasilane czystym wodorem i tlenem z powietrza atmosferycznego;
— ogniwo paliwowe typu DMFC[4] zasilane wodnym roztworem metanolu.

10.2. Typy ogniw paliwowych

Ogniwa paliwowe składają się zasadniczo z dwóch *elektrod* (anody i katody), przedzielonych warstwą *elektrolitu*. Ze względu na rodzaj zastosowanego elektrolitu, wprowadza się podział ogniw, przedstawiony w tabeli 10.1.

Jak wynika z tabeli, poszczególne typy ogniw różnią się zasadniczo temperaturą pracy oraz uzyskiwaną sprawnością energetyczną[5]. Poniżej przedstawimy pokrótce ich podstawowe właściwości i możliwe zastosowania.

— **Ogniwo alkaliczne** (AFC[6]). Ogniwo niskotemperaturowe, pracujące już w temperaturze pokojowej i dostarczające najwyższych napięć (przy porównywalnej gęstości prądu) spośród wszystkich typów ogniw. Zaletą jest wysoka sprawność oraz zastosowanie niedrogich materiałów konstrukcyjnych (węgiel, plastiki) oraz katalizatorów reakcji elektrodowych. Charakteryzują się długą żywotnością (do 15000 godzin). Wymagają szeregu urządzeń wspomagających (pompy wymuszające obieg elektrolitu oraz gazów, pompy chłodzące). Istotną wadą jest duża wrażliwość na obecność dwutlenku węgla (CO_2) w dostarczanych gazach, powodującego rozkład KOH w reakcji do nierozpuszczalnego węglanu. Wynika stąd konieczność stosowania H_2 i O_2 o najwyższej czystości, co eliminuje np. możliwość użycia powietrza atmosferycznego jako źródła tlenu. Zastosowanie: technika wojskowa, zasilanie pojazdów kosmicznych (Apollo, wahadłowce). Zachodzące reakcje:

$$\text{Anoda} : 2H_2 + 4OH^- \quad \rightarrow \quad 4H_2O + 4e^-,$$

[1] PEM — *Proton Exchange Membrane.*
[2] PEM — *Proton Exchange Membrane Fuel Cell.*
[3] Podstawowe informacje dotyczące budowy i funkcjonowania baterii słonecznej zawiera instrukcja do ćwiczenia nr 2 „Badanie baterii słonecznej".
[4] DMFC — *Direct Methanol Fuel Cell.*
[5] Poszczególne dane różnią się nieco w zależności od ich źródła.
[6] AFC — *Aklali Fuel Cell.*

Tabela 10.1. Typy i podstawowe cechy ogniw paliwowych

Typ ogniwa	**Elektrolit**	**Temperatura pracy**	**Sprawność**	**Stosowane gazy**
Alkaliczne	Ług potasowy KOH	od pokojowej do 90°C	60 - 70%	H_2 O_2
Z membraną protonową	Polimer przewodzący protony	od pokojowej do 80°C	40 - 60%	H_2, O_2 powietrze
Z membraną protonową, zasilane metanolem	Polimer przewodzący protony	od pokojowej do 130°C	20 - 30%	CH_3OH, O_2 powietrze
Z kwasem fosforowym	Kwas fosforowy H_3PO_4	160 - 220°C	55%	Gaz ziemny, biogaz H_2, O_2 powietrze
Ze stopionym węglanem	Węglany alkaliczne $(Na_2, K)_2CO_3$	620 - 660°C	65%	Gaz ziemny, węglowy biogaz, H_2, O_2 powietrze
Ze stałym tlenkiem	Stabilizowany itrem tlenek cyrkonu $(Zr, Y)O_{2-\delta}$	800 - 1000°C	60 - 65%	Gaz ziemny, węglowy biogaz, H_2, O_2 powietrze

$$\begin{aligned} \text{Katoda} : O_2 + 2H_2O + 4e^- &\rightarrow 4OH^-, \\ \text{Reakcja sumaryczna} : 2H_2 + O_2 &\rightarrow 2H_2O. \end{aligned} \tag{10.1}$$

— **Ogniwo z kwasem fosforowym** (PAFC[7]). Pierwszy typ ogniwa produkowany w ilościach komercyjnych, obecnie szeroko stosowany w Stanach Zjednoczonych, Europie i Japonii. Dobrą szybkość reakcji uzyskuje się stosując porowate elektrody, katalizatory platynowe i stosunkowo wysoką temperaturę pracy. Wodór otrzymywany z gazów kopalnych drogą reformacji. Będący elektrolitem kwas fosforowy ma postać żelu, umieszczonego w porowatej przegrodzie między elektrodami. Zaletą jest względnie prosta konstrukcja, nie wymagająca wyrafinowanych materiałów (węgiel, tworzywa sztuczne). Ogniwo długowieczne (do 40000 godzin pracy), nie wymagające podczas pracy szczególnego nadzoru i obsługi. Zastosowanie: kombinowane systemy dostarczające energii elektrycznej i ciepła (np. dla gospodarstw domowych) o mocy rzędu 50 - 1000 kW, systemy energetyczne o mocy rzędu 5 - 20 MW. Zachodzące reakcje:

$$\begin{aligned} \text{Anoda} : 2H_2 &\rightarrow 4H^+ + 4e^-, \\ \text{Katoda} : O_2 + 4H^+ + 4e^- &\rightarrow 2H_2O, \\ \text{Reakcja sumaryczna} : 2H_2 + O_2 &\rightarrow 2H_2O. \end{aligned} \tag{10.2}$$

— **Ogniwo ze stopionym węglanem** (MCFC[8]). Ogniwo wybitnie wysokotemperaturowe, wymagające do pracy dwutlenku węgla zawartego w powietrzu. Dzięki wysokiej temperaturze, dobrą szybkość reakcji uzyskuje się z zastosowaniem względnie taniego katalizatora — niklu. Zasilanie: możliwe bezpośrednie użycie gazów — bez konieczności stosowania zewnętrznego reformera. Wadę stanowi natura elektrolitu, będącego gorącą i wywołującą silną korozję mieszaniną litu, potasu i węglanów sodu. Zastosowanie: średnie i duże systemy energetyczne (w tym kombinowane), o mocy rzędu MW. Zachodzące reakcje:

$$\begin{aligned} \text{Anoda} : 2H_2 + 2CO_3^{2-} &\rightarrow 2H_2O + 2CO_2 + 4e^-, \\ \text{Katoda} : O_2 + 2CO_2 + 4e^- &\rightarrow 2CO_3^{2-}, \end{aligned} \tag{10.3}$$

[7] PAFC — *Phosphoric Acid Fuel Cell.*
[8] MCFC — *Molten Carbonate Fuel Cell.*

$$\text{Reakcja sumaryczna}: 2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O.$$

— **Ogniwo ze stałym tlenkiem** (SOFC[9]). Ogniwo wybitnie wysokotemperaturowe, nie wymagające stosowania drogich katalizatorów. Zasilanie: bezpośrednio gazami kopalnymi, bez pośrednictwa zewnętrznego reformera. Ogniwo wykonane z drogich i trudnych w obróbce materiałów ceramicznych. Wymaga licznych i skomplikowanych systemów wspomagających pracę (podgrzewacze powietrza i paliwa, urządzenia chłodzące). Skomplikowana procedura rozruchowa. Zastosowanie: duże systemy energetyczne (w tym kombinowane) o mocy od kW do wielu MW. Zachodzące reakcje:

$$\begin{aligned} \text{Anoda}: 2H_2 + 2O^{2-} &\rightarrow 2H_2O + 4e^-, \\ \text{Katoda}: O_2 + 4e^- &\rightarrow 2O^{2-}, \\ \text{Reakcja sumaryczna}: 2H_2 + O_2 &\rightarrow 2H_2O. \end{aligned} \tag{10.4}$$

Z równań (10.1) - (10.4) wynika, że — niezależnie od typu ogniwa — jednym z produktów reakcji anodowej są swobodne elektrony. W celu uzyskania ciągłości reakcji, elektrony te muszą być stale dostarczane do katody. Konieczny jest również swobodny przepływ jonów pomiędzy elektrodami. W ogniwach paliwowych elektrony docierają do katody *z pominięciem elektrolitu*, poprzez zewnętrzny obwód elektryczny. Płynące w nim elektrony mogą wykonać pracę — ogniwo staje się źródłem siły elektromotorycznej. Z kolei jony wędrują pomiędzy elektrodami poprzez oddzielającą je warstwę elektrolitu. Elektrolit musi być więc dobrym przewodnikiem jonów i jednocześnie jak najsłabszym przewodnikiem elektronów — w przeciwnym razie elektrony płynęłyby przezeń z pominięciem zewnętrznego obwodu i ogniwo nie mogłoby funkcjonować.

10.3. Elektrolizer i ogniwo paliwowe typu PEM

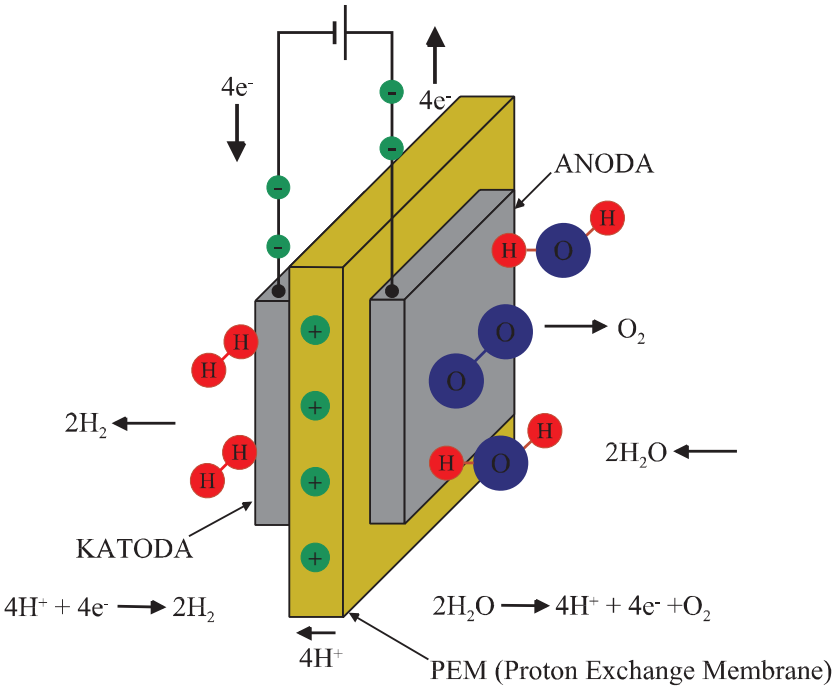
10.3.1. Elementy budowy

Zasadniczą częścią elektrolizera oraz ogniwa paliwowego jest zespół dwóch elektrod (anody i katody), wykonanych z materiałów o własnościach katalitycznych, przedzielonych cienką (o grubości rzędu 50 μm) polimerową membraną przewodzącą protony, tj. jony H^+ — pełniącą funkcję elektrolitu (rys.10.1 i 10.2).

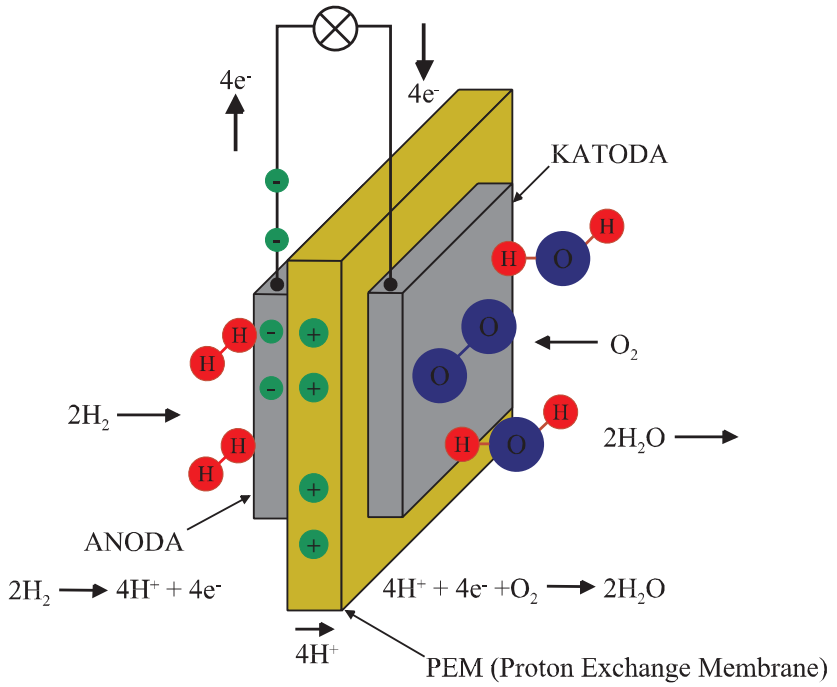
Dzięki zastosowaniu elektrolitu w postaci ciała stałego, elekrolizery i ogniwa typu PEM charakteryzują się prostą i zwartą budową. Wyeliminowanie ciekłego elektrolitu pozwoliło ponadto znacznie uprościć ich ekspolatację. Ze względu na pracę w niskich temperaturach (np. w temperaturze pokojowej), wymagają stosowania katalizatora reakcji (np. platyny); postęp w technologii produkcji sprawił, że koszt katalizatora stanowi obecnie ułamek kosztów wytworzenia ogniwa. Ogniwo typu PEM musi być zasilane wodorem o stosunkowo wysokim stopniu czystości. Wadę stanowi stosunkowo nieduża moc. Nadają się do współpracy z urządzeniami pobierającymi prąd o względnie stałej wartości w długim okresie czasu. Zastosowanie: zasilanie przenośnych urządzeń elektronicznych, pojazdów, małe kombinowane systemy energetyczne.

Stanowiąca elektrolit cienka folia przewodząca protony wytwarzana jest obecnie przez różnych producentów, stosujących często własne, unikalne

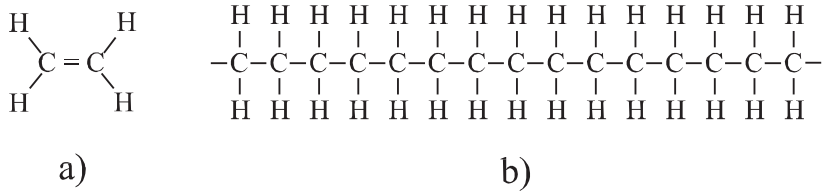
[9] SOFC — *Solid Oxide Fuel Cell.*



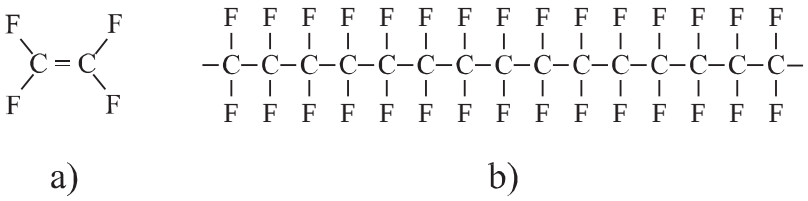
Rysunek 10.1. Budowa i działanie elektrolizera typu PEM



Rysunek 10.2. Budowa i działanie ogniwa paliwowego typu PEM



Rysunek 10.3. Struktura etylenu (a) i polietylenu (b)



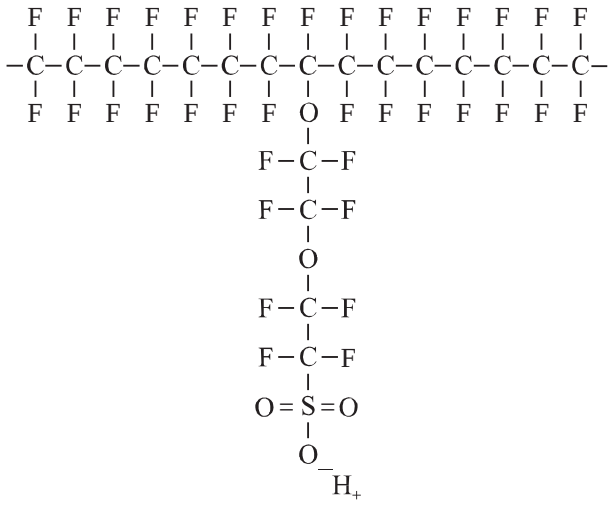
Rysunek 10.4. Struktura czterofluoroetylenu (a) i policzterofluoroetylenu (b)

(i chronione) rozwiązania. Ich wspólną cechą jest użycie sulfonowanych fluoropolimerów, zwykle fluoroetylenu. Najbardziej znanym materiałem jest obecnie Nafion (nazwa zastrzeżona przez firmę Dupont), wytwarzany i udoskonalany od lat sześćdziesiątych ubiegłego stulecia[10]. Surowcem wyjściowym w produkcji PEM jest polietylen (rys.10.3). Polimer ten jest następnie modyfikowany poprzez zastąpienie wodoru fluorem (rys.10.4), co prowadzi do powstania policzterofluoroetylenu (PTFE[11]) — znanego pod handlową nazwą Teflon (znak towarowy firmy ICI). Ze względu na silne wiązania pomiędzy fluorem a węglem, materiał jest wytrzymały mechanicznie i odporny na działanie agresywnych związków chemicznych. Teflon jest silnie hydrofobowy i z tego względu używany w konstrukcji elektrod do odprowadzania powstającej w czasie pracy ogniwa wody.

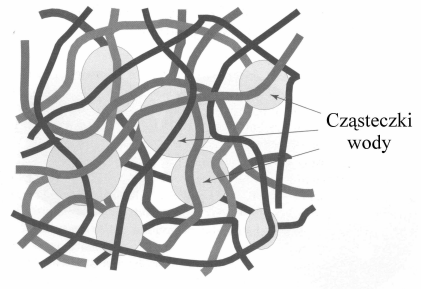
W celu otrzymania elektrolitu konieczna jest dalsza modyfikacja PTFE, zwana sulfonowaniem. Polega ona na dołączeniu bocznego łańcucha, zakończonego kwasem sulfonowym HSO_3 (jedną z możliwych struktur Nafionu przedstawia rys.10.5). Dodana grupa HSO_3 jest związana jonowo; zakończeniem bocznego łańcucha jest jon SO_3^- (powstała struktura nosi nazwę *jonomeru*). Wynikiem obecności jonów SO_3^- i H^+ jest silne przyciąganie się jonów dodatnich i ujemnych każdej z molekuł. W rezultacie cząsteczki łańcuchów bocznych dążą do tworzenia klasterów wewnątrz struktury materiału.

Kluczową właściwością cząsteczek kwasu sulfonowego jest ich wysoka hydrofilowość. Oznacza to, że Nafion jest materiałem hydrofobowym z lokalnymi obszarami hydrofilowymi wokół klasterów sulfonowanych łańcuchów bocznych. Regiony hydrofilowe charakteryzują się silną absorpcją wody[12] (rys. 10.6). Wewnątrz nawodnionych regionów, jony H^+ są stosunkowo słabo związane z jonami SO_3^- i możliwy jest ich ruch — jak w przypadku wodnego roztworu kwasu. W rezultacie możemy mówić o kwaśnych obszarach w silnie hydrofobowej strukturze membrany. Pomimo pewnego odseparowania sąsiednich obszarów nawodnionych, możliwy jest efektywny ruch jonów H^+ wzdłuż długiej struktury molekuły. Z oczywistych względów obszary

[10] Pozostałe spotykane na rynku elektrolity działają na podobnej zasadzie.
[11] PTFE — *Polytetrafluoroethylene*.
[12] Możliwy jest nawet 50% wzrost wagi w stosunku do materiału suchego.



Rysunek 10.5. Przykładowa struktura sulfonowanego PTFE



Rysunek 10.6. Struktura materiału typu Nafion: długie łańcuchy molekuł z uwodnionymi obszarami wokół sulfonowanych bocznych łańcuchów

nawodnione w strukturze membrany powinny być możliwie duże. W dobrze nawodnionej membranie elektrolitu na każdy boczny łańcuch z jonem SO_3^- przypada ok. 20 cząsteczek wody. Typowa wartość przewodności osiąga wówczas poziom ok. $0{,}1\,\mathrm{S}\cdot\mathrm{cm}^{-1}$.

Podstawowe właściwości materiałów typu Nafion — surowców do wytwarzania membran elektrolitycznych są więc następujące:
— znaczna odporność na działanie agresywnych związków chemicznych;
— znaczna wytrzymałość mechaniczna, umożliwiająca wytwarzanie bardzo cienkich błon — o grubości rzędu 50 μm;
— kwaśny odczyn;
— zdolność do absorpcji znacznych ilości wody;
— dostatecznie nawodnione uzyskują dobre przewodnictwo protonowe.

10.3.2. Zasada działania

Elektroliza wody jest jednym ze sposobów pozyskiwania wodoru (w niektórych przypadkach również tlenu), stosowanego później do zasilania ogniw paliwowych (rys.10.1). Po przyłożeniu zewnętrznego napięcia stałego, na *anodzie* elektrolizera następuje utlenianie cząsteczek wody do cząsteczek tlenu i protonów, czemu towarzyszy uwolnienie elektronów, zgodnie z równaniem

$$2\mathrm{H_2O} \rightarrow 4\mathrm{H^+} + 4\mathrm{e^-} + \mathrm{O_2}. \tag{10.5}$$

Powstałe protony (jony H^+) wędrują przez polimerową membranę w kierunku *katody*, na której łączą się z dostarczanymi przez źródło zasilania elektronami, tworząc cząsteczki wodoru:

$$4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2. \tag{10.6}$$

Na anodzie elektrolizera powstaje więc gazowy tlen, na katodzie — gazowy wodór:

$$2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2. \tag{10.7}$$

Wytwarzane gazy są odprowadzane z elektrolizera i magazynowane w odpowiedni sposób.

Podczas pracy ogniwa paliwowego zachodzą procesy odwrotne do opisanych powyżej (rys.10.2). O ile w czasie elektrolizy wody zachodzi konwersja energii elektrycznej w energię chemiczną, „magazynowaną" następnie w postaci tlenu i wodoru, w ogniwie paliwowym energia chemiczna *bez pośrednictwa procesu spalania* zamieniana jest w energię elektryczną i ciepło.

Dostarczony do anody gazowy wodór rozpada się pod działaniem katalizatora, tworząc protony i elektrony, zgodnie z reakcją

$$2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-. \tag{10.8}$$

Protony przemieszczają się poprzez membranę do katody, do której — przez zewnętrzny obwód — dopływają także swobodne elektrony, zbierane z anody. Na katodzie zachodzi reakcja neutralizowania jonów:

$$4H^+ + 4e^+ + O_2 \rightarrow 2H_2O; \tag{10.9}$$

W wyniku utlenienia wodoru powstaje woda

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O. \tag{10.10}$$

Pomiędzy elektrodami elektrolizera i ogniwa paliwowego powstaje różnica potencjałów[13]. Jej wartość można wyznaczyć rozpatrując reakcję (10.10). Zgodnie z zasadami termodynamiki, uwolniona w powyższej reakcji energia równa jest różnicy pomiędzy molową swobodną energią Gibbsa produktu i swobodną energią Gibbsa reagentów:

$$\Delta\overline{g}_f = (\overline{g}_f)_{H_2O} - (\overline{g}_f)_{H_2} - \frac{1}{2}(\overline{g}_f)_{O_2}. \tag{10.11}$$

Różnica swobodnych energii Gibbsa $\Delta\overline{g}_f$ *nie jest stała* i zależy od temperatury oraz stanu skupienia wody, co ilustruje tabela 10.3.2. Wartości $\Delta\overline{g}_f$ są ujemne co oznacza, że w omawianej reakcji istotnie zachodzi uwalnianie energii. Zakładając odwracalność (tj. bezstratność) procesów zachodzących w ogniwie przyjmujemy, że cała energia Gibbsa[14] (10.11) przetwarzana jest w energię elektryczną. Jak wynika z równań reakcji elektrodowych (10.8) i (10.9), na każdą cząsteczkę zużytego wodoru i każdą cząsteczkę wytworzonej wody przypadają dwa elektrony płynące w zewnętrznym obwodzie obciążającym ogniwo. Tak więc zużycie *jednego mola* wodoru powoduje przepływ $2N$ elektronów (N jest liczbą Avogadro), tj. przepływ ładunku o wartości

$$-2Ne = -2F \tag{10.12}$$

[13] W przypadku ogniwa mówimy o jego sile elektromotorycznej.

[14] W rzeczywistości część owej energii wydziela się w postaci ciepła.

Tabela 10.2. Wartości $\Delta\overline{g}_f$ reakcji $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$ w różnych temperaturach

Stan skupienia powstającej wody	Temperatura °C	$\Delta\overline{g}_f$ KJ mol^{-1}
Ciecz	25	-237,2
Ciecz	80	-228,2
Gaz	80	-226,1
Gaz	100	-225,2
Gaz	200	-220,4
Gaz	400	-210,3
Gaz	600	-199,6
Gaz	800	-188,6
Gaz	1000	-177,4

kulombów ($-e$ jest ładunkiem elementarnym, F — stałą Faradaya, tj. ładunkiem jednego mola elektronów). Praca wykonana przez SEM ogniwa o wartości E na przemieszczenie ładunku dana jest więc wzorem

$$\Delta W_E = -2FE. \tag{10.13}$$

Ponieważ praca ogniwa przebiega bez strat,

$$\Delta W_E = -2FE = \Delta\overline{g}_f, \tag{10.14}$$

różnica potencjałów między elektrodami ogniwa dana jest wzorem

$$E = \frac{-\Delta\overline{g}_f}{2F}. \tag{10.15}$$

Przykładowo, w temperaturze 25°C mamy $\Delta\overline{g}_f \approx -237\,\mathrm{kJ}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$. Wówczas

$$E = \frac{2{,}37\cdot 10^5\ \mathrm{J}\cdot\mathrm{mol}^{-1}}{2\cdot 96485\ \mathrm{A}\cdot\mathrm{s}\cdot\mathrm{mol}^{-1}} = 1{,}23\ \mathrm{V}. \tag{10.16}$$

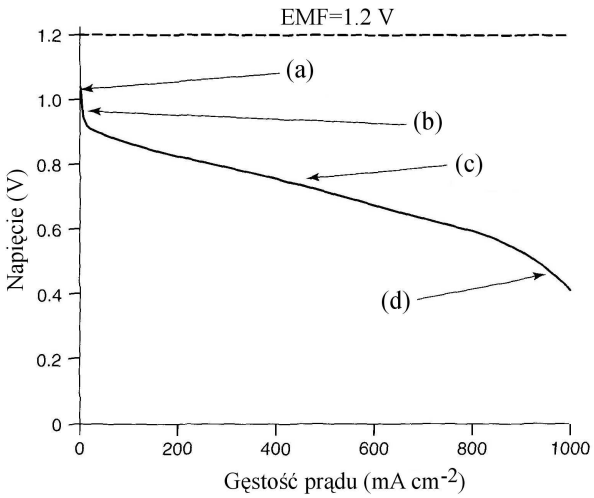
Z powyższych rozważań wynika, że warunkiem przepływu prądu przez elektrolizer (a zatem przeprowadzenia elektrolizy wody) jest przyłożenie do jego elektrod napięcia o minimalnej wartości (10.16). W przypadku ogniwa paliwowego, wyrażenie to określa jego siłę elektromotoryczną. W celu podniesienia wydajności procesu elektrolizy oraz zwiększenia wartości wytwarzanego napięcia i prądu, elektrolizery i ogniwa łączy się w zestawy, zwane *stosami*[15].

Na elektrodach elektrolizera i ogniwa paliwowego występują również inne, dodatkowe potencjały. W stanie równowagi elektrochemicznej mamy do czynienia z potencjałami na granicy elektrod i membrany elektrolitycznej. Między elektrodą a membraną ma miejsce stały, dwukierunkowy przepływ ładunku, zwanego *prądem wymiany*. Oznacza to, że w przypadku elektrody tlenowej (równanie (10.9)) możemy zapisać

$$4H^+ + 4e^+ + O_2 \leftrightarrow 2H_2O. \tag{10.17}$$

Opisany stan równowagi zostaje zaburzony w przypadku przepływu prądu. Na skutek zachodzących reakcji elektrodowych ich potencjał ulega zmianie, zależnej od gęstości prądu — elektrody zostają spolaryzowane. Procesy te wpływają na przebieg charakterystyk prądowo - napięciowych elektrolizera i ogniwa, które są prawie liniowe jedynie dla wyższych wartości prądu, przy

[15] Stosy są tworzone poprzez połączenia szeregowo - równoległe wymaganej ilości poledynczych komórek.



Rysunek 10.7. Napięcie w funkcji gęstości pobieranego prądu na zaciskach typowego ogniwa paliwowego pracującego w temperaturze 70°C: (a) — napięcie obwodu otwartego, niższe niż teoretyczna wartość siły elektromotorycznej EMF, (b) — gwałtowny spadek napięcia przy niskich gęstościach prądu, (c) — prawie liniowy, wolniejszy spadek napięcia, (d) — szybszy spadek napięcia przy wyższych gęstościach prądu

przepływie których decydującą rolę odgrywa ruch jonów w membranie. Mają one również wpływ na rzeczywistą wartość napięcia (10.16). Napięcie, przy którym zaczyna się elektroliza jest zawsze nieco wyższe, napięcie na zaciskach nieobciążonego ogniwa — nieco niższe. Przyczyną różnic są również straty omowe na elementach konstrukcji elektrolizera i ogniwa oraz zjawisko dyfuzji gazów przez membranę elektrolityczną. Obydwa napięcia zależą m.in. od rodzaju i zachowania się materiału, z którego wykonano elektrody i elektrolit, oraz od temperatury. Rzeczywistą charakterystykę prądowo - napięciową paliwowego ogniwa niskotemperaturowego przedstawia rys. 10.7. Na rysunku zaznaczono również teoretyczną wartość siły elektromotorycznej EMF[16].

10.3.3. Sprawność energetyczna i elektrolityczna

Ilość moli n substancji wydzielonej na elektrodzie w procesie elektrochemicznym, wyznaczona z praw Faradaya, wynosi

$$n = \frac{It}{zF}, \tag{10.18}$$

gdzie I oznacza natężenie prądu, t — czas trwania procesu, z — wartościowość substancji[17], F — stałą Faradaya równą $96485\ \mathrm{C} \cdot \mathrm{mol}^{-1}$.
Objętość wydzielonych n moli gazów można wyznaczyć korzystając z równania stanu

$$V = \frac{nRT}{p}, \tag{10.19}$$

w którym T jest temperaturą w skali bezwzględnej, p — ciśnieniem, R — uniwersalną stałą gazową równą $8{,}314\ \mathrm{J} \cdot \mathrm{mol}^{-1} \cdot \mathrm{K}^{-1}$.

[16] EMF — *ElectroMotive Force.*

[17] Wartościowość równa jest liczbie elektronów, oddanych lub pobranych z elektrody, niezbędnej do zobojętnienia jednego jonu substancji podczas elektrolizy.

Ze wzorów (10.18) i (10.19) wynika, że przy przepływie prądu I w elektrolizerze w jednostce czasu wydzieli się objętość gazu:

$$\frac{V}{t} = \frac{IRT}{zpF}. \tag{10.20}$$

W przypadku ogniwa paliwowego wzór ten opisuje ilość gazu, którą należy dostarczyć w jednostce czasu aby móc czerpać z niego prąd o natężeniu I.

W celu określenia sprawności elektrolizera i ogniwa, należy wyznaczyć wartość energii elektrycznej W_{el} oraz wartość energii W_{H_2} wytwarzanego bądź zużywanego wodoru:

$$W_{el} = UIt, \tag{10.21}$$

$$W_{H_2} = n\Delta\overline{h}_f, \tag{10.22}$$

gdzie $\Delta\overline{h}_f$ jest molową entalpią reakcji (wartością kaloryczną) dla wodoru. W praktyce rozróżnia się dwie wartości $\Delta\overline{h}_f$, wynoszące

$$\Delta\overline{h}_{fu} = 241.83\,\mathrm{KJ}\cdot\mathrm{mol}^{-1} \tag{10.23}$$

oraz

$$\Delta\overline{h}_{fo} = 285.84\,\mathrm{KJ}\cdot\mathrm{mol}^{-1} \tag{10.24}$$

(w powyższych wzorach pominięto znak „−" oznaczający wydzielanie się energii).
Entalpia $\Delta\overline{h}_{fu}$, zwana *niższą*, określa ilość energii wydzielaną podczas spalania (tj. utleniania) wodoru, gdy powstająca woda ma postać pary, z kolei $\Delta\overline{h}_{fo}$, zwana *wyższą* —- ilośc enrgii wydzieloną, gdy powstająca woda kondensuje do postaci ciekłej. Różnica obydwu wartości jest molową entalpią parowania wody:

$$q = \Delta\overline{h}_{fo} - \Delta\overline{h}_{fu} = 44.01\,\mathrm{KJ}\cdot\mathrm{mol}^{-1} \tag{10.25}$$

Tzw. sprawność energetyczna elektrolizera określana jest stosunkiem energii odprowadzanej (tj. magazynowanej w wytwarzanym wodorze) do energii elektrycznej, dostarczanej w celu przeprowadzenia elektrolizy. Na podstawie wzorów (10.21) i (10.22) otrzymujemy więc

$$\eta_e = \frac{W_{H_2}}{W_{el}} = \frac{n\Delta\overline{h}_{fo}}{UIt} \tag{10.26}$$

lub, po uwzględnieniu równania (10.19), wyrażenie

$$\eta_e = \frac{pV\Delta\overline{h}_{fo}}{RTUIt}. \tag{10.27}$$

Z kolei tzw. sprawność elektrolityczną wyznaczymy porównując objętość wodoru faktycznie odebranego z elektrolizera V_{H_2} w czasie t do jego objętości teoretycznej V_{H_2t}:

$$\eta_f = \frac{V_{H_2}}{V_{H_2t}}, \tag{10.28}$$

przy czym V_{H_2t} wynika ze wzoru (10.20):

$$V_{H_2t} = \frac{IRTt}{zpF}. \tag{10.29}$$

Różnica pomiędzy obydwiema wartościami jest niewielka. Oznacza to, że prawie cały ładunek dostarczany do elektrolizera zużywany jest w procesie rozkładu wody. Istnienie różnicy świadczy m. in. o stratach dyfuzyjnych

w elektrolicie. Bardzo mała część objętości powstających gazów wędruje bowiem poprzez membranę, reagując następnie na katalizatorze elektrod tworząc powtórnie cząsteczki wody.

Sprawność energetyczna ogniwa paliwowego określana jest stosunkiem użytecznej energii elektrycznej do energii dostarczonej przez wodór, zgodnie ze wzorem

$$\eta_e = \frac{W_{el}}{W_{H_2}} = \frac{UIt}{n\Delta\overline{h}_f} \tag{10.30}$$

lub

$$\eta_e = \frac{RTUIt}{pV\Delta\overline{h}_f}. \tag{10.31}$$

Z uwagi na reakcję zachodzącą w badanym ogniwie, z formalnego punktu widzenia do obliczeń sprawności należy używać wartości wyższej entalpii (wzór (10.24)). W praktyce przemysłowej do obliczeń używa się zwykle wartości niższej (wzór (10.23)) przyjmując, że ciepło kondensacji pary wodnej ogrzewa jedynie system i nie może być zamienione na energię elektryczną.

Podczas pracy ogniwa paliwowego wydziela się pewna ilość ciepła, którą — przy braku wykorzystania — należy uważać za energię straconą, co obniża jego sprawność. Warto w tym miejscu oszacować maksymalną (zwaną również termodynamiczną) sprawność ogniwa, definiowaną stosunkiem energii elektrycznej otrzymanej z jednego mola paliwa do ciepła, otrzymywanego przy spalaniu jednego mola tego samego paliwa. Ponieważ reakcja utleniania (10.10) wyzwala energię $-\Delta\overline{h}_f$ a maksymalna dostępna ilość energii elektrycznej równa jest swobodnej energii Gibbsa $-\Delta\overline{g}_f$(por. wzór (10.14)), możemy zapisać, że

$$\eta_{max} = \frac{\Delta\overline{g}_f}{\Delta\overline{h}_f}. \tag{10.32}$$

Jak poprzednio, do obliczeń można użyć wartości wyższej bądź niższej entalpii $-\Delta\overline{h}_f$.

Tabela 10.3.3 przedstawia wartości sprawności termodynamicznej ogniwa w zależności od temperatury reakcji i stanu skupienia powstającej wody oraz wartości SEM, wyznaczone na podstawie wyrażenia (10.15). Obliczenia przeprowadzono względem $\Delta\overline{h}_{fo}$.

Tabela 10.3. Wartości $\Delta\overline{g}_f$ reakcji $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$ w różnych temperaturach, odpowiadające im wartości siły elektromotorycznej oraz wartości sprawności termodynamicznej ogniwa, obliczone względem $\Delta\overline{h}_{fo}$ (wzór 10.24)

Stan skupienia powstającej wody	Temperatura °C	$\Delta\overline{g}_f$ KJ mol^{-1}	SEM V	Maks. sprawność %
Ciecz	25	-237,2	1,23	83
Ciecz	80	-228,2	1,18	80
Gaz	100	-225,2	1,17	79
Gaz	200	-220,4	1,14	77
Gaz	400	-210,3	1,09	74
Gaz	600	-199,6	1,04	70
Gaz	800	-188,6	0,98	66
Gaz	1000	-177,4	0,92	62

Przykładowo, w temperaturze 23°C mamy

$$\eta_{max} = 83\%. \tag{10.33}$$

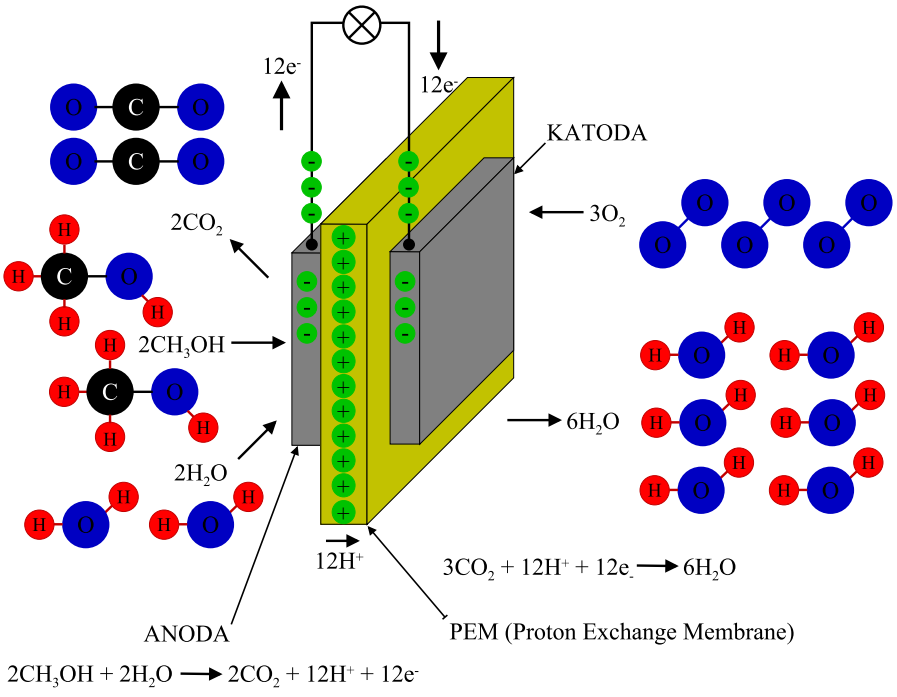
Sprawność elektrolityczną ogniwa wyznaczymy porównując teoretyczną objętość wodoru, niezbędnego do prawidłowego działania ogniwa w czasie t z objętością faktycznie zużytą przez ogniwo:

$$\eta_f = \frac{V_{H_2t}}{V_{H_2}}, \tag{10.34}$$

przy czym V_{H_2t} określona jest równaniem (10.29). Faktycznie zużyta objętość wodoru jest zawsze nieco większa niż objętość teoretyczna, co jest skutkiem strat dyfuzyjnych — podobnych do strat, występujących w elektrolizerze. Straty te są większe niż w analogicznym elektrolizerze — sprawność elektrolityczna ogniwa jest więc niższa. Przyczyną jest mniejsza wartość prądu, możliwa do czerpania z ogniwa. Oznacza to, że powstanie w ogniwie określonej ilości cząsteczek wody wymaga więcej czasu niż jej rozłożenie w elektrolizerze. W dłuższym okresie czasu przez membranę ogniwa przedyfunduje więc odpowiednio więcej wodoru, który — reagując bezpośrednio na elektrodzie — nie będzie mógł być zużyty do wytwarzania prądu.

10.4. Ogniwo paliwowe typu DMFC

Ogniwo paliwowe zasilane metanolem jest szczególnym przypadkiem ogniwa z membraną protonową. Jego budowa jest podobna do budowy „klasycznego" ogniwa typu PEM — rys.10.8. Paliwem jest tutaj metanol (CH_3OH), będący cieczą w stosunkowo szerokim zakresie temperatur (-97°C - 64°C przy ciśnieniu atmosferycznym 1013 hPa), co jest jego bezsprzeczną zaletą. Paliwo metanolowe można łatwo przechowywać, magazynować i transportować — podobnie jak benzyny czy oleje napędowego lub opałowe. Pewną



Rysunek 10.8. Budowa i działanie ogniwa paliwowego typu DMFC

wadą jest jego bardzo wysoka toksyczność i zdolność do wywoływania korozji. Dodatkowo, sprawność elektryczna takiego ogniwa jest zdecydowanie niższa niż innych typów ogniw (w tym „klasycznych" ogniw typu PEM). Zastosowanie: zasilanie różnego rodzaju urządzeń elektrycznych i przenośnych urządzeń elektronicznych — w postaci elementów zastępujących „tradycyjne" akumulatory i baterie.

Zasadę działania ogniwa ilustruje rysunek 10.8. Do *anody* dostarczana jest mieszanina metanolu i wody. Wskutek dzialania katalizatora, zostaje z niej wydzielony wodór, który ulega rozkładowi na swobodne elektrony i protony. Protony wędrują z kolei przez membranę elektrolityczną w kierunku katody. Do katody — przez zewnętrzny obwód elektryczny — podążają również elektrony. Na anodzie atomy tlenu i węgla pochodzące z cząsteczek metanolu reagują z atomami tlenu z cząsteczek wody, tworząc dwutlenek węgla CO_2. Z kolei na *katodzie* protony i elektrony reagują z dostarczanymi z zewnątrz atomami tlenu, tworząc wodę. Opisane reakcje przedstawiają poniższe równania:

$$\begin{aligned} \text{Anoda}: &\quad 2CH_3OH + 2H_2O \rightarrow 2CO_2 + 12H^+ + 12e^-, \\ \text{Katoda}: &\quad 3O_2 + 12H^+ + 12e^- \rightarrow 6H_2O, \\ \text{Reakcja sumaryczna}: &\quad 2CH_3OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 4H_2O. \end{aligned} \tag{10.35}$$

Jak wynika z powyższych równań, z udziału w reakcji jednej cząsteczki metanolu uzyskuje się sześć swobodnych elektronów. Powtarzając rozumowanie prowadzące do wyprowadzenia wzoru (10.15) i podstawiając wartość swobodnej energii Gibbsa sumarycznej reakcji $\Delta\overline{g}_f \approx -698{,}2\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$ (w temperaturze pokojowej), otrzymujemy wartośc siły elektromotorycznej ogniwa

$$E = \frac{698{,}2\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}}{6 \cdot 96485\ \mathrm{A \cdot s \cdot mol^{-1}}} = 1{,}21\ \mathrm{V}. \tag{10.36}$$

Należy podkreślić, że napięcia i prądy dostarczane przez tego typu ogniwo są wyraźnie niższe niż np. przez „klasyczne" ogniwa typu PEM o tych samych szczegółach konstrukcyjnych (powierzchnia elektrod, itd).

10.5. Obsługa aparatury

Przed przystąpieniem do wykonania ćwiczeń należy zapoznać się z następującymi uwagami:

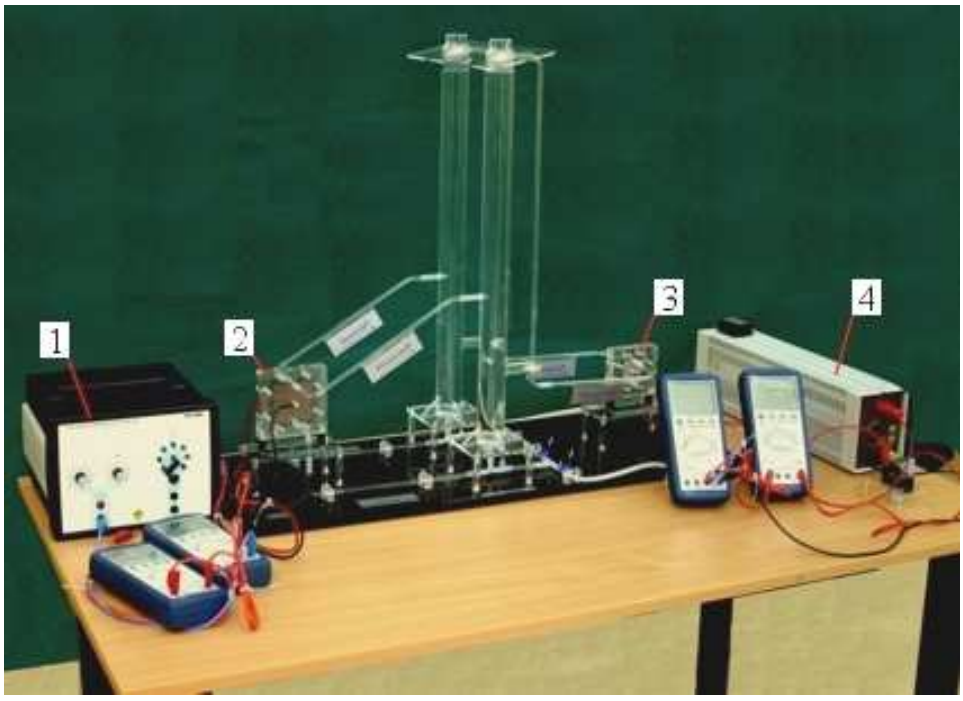
1. Nie wolno uruchamiać aparatury pozbawionej wody.
   Uwaga: Do napełniania aparatury używać wyłącznie wody destylowanej!
2. Przed włączeniem zasilacza należy upewnić się, czy zaciski wyjściowe ogniwa paliwowego nie są zwarte oraz nastawić maksymalny opór rezystora nastawnego (jego suwak powinien być maksymalnie oddalony od zacisków, do których przyłączone są przewody). Regulatory napięcia wyjściowego (symbol „V") oraz ogranicznika prądu wyjściowego (symbol „A") należy ustawić na minimum (lewe skrajne położenie).
3. Nie wolno zamieniać biegunowości przewodów doprowadzających prąd do elektrolizera. **Grozi to jego natychmiastowym i nieodwracalnym zniszczeniem!**.
4. Do zacisków ogniwa paliwowego nie wolno podłączać żadnych źródeł napięcia. **Grozi to jego natychmiastowym i nieodwracalnym zniszczeniem, stwarzając jednocześnie niebezpieczeństwo wybuchu!**

5. W czasie pracy aparatury do atmosfery przedostają się niewielkie ilości tlenu i wodoru — należy zachować ostrożność i nie zbliżać się ze źródłem otwartego ognia bądź żaru oraz wywoływać przeskoków iskier elektrycznych.
6. Używane do pomiarów napięć i prądów multimetry wyposażone są w funkcję automatycznej zmiany zakresów oraz w funkcję „auto power off", tzn. wyłączają się automatycznie po pewnym czasie — gdy nie następuje zmiana ich funkcji lub zmiana zakresu. Należy wówczas nacisnąć przycisk wyłącznika „01".
7. W czasie wykonywania ćwiczenia należy obowiązkowo nosić okulary ochronne.
8. Należy bardzo skrupulatnie wypełniać polecenia zawarte w dalszym ciągu instrukcji.

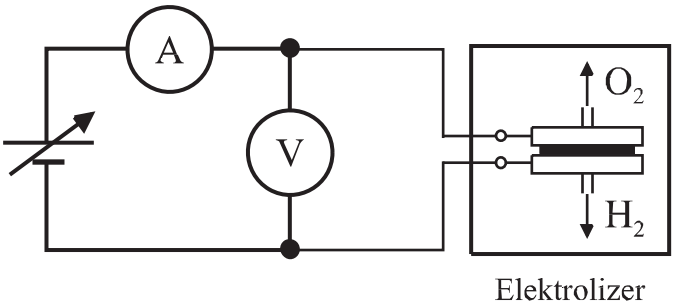
10.6. Badanie zestawu elektrolizer - ogniwo zasilane czystym tlenem

Aparaturę używaną w doświadczeniu przedstawia rys. 10.9. Składa się ona z regulowanego, stabilizowanego zasilacza sieciowego (1), elektrolizera (2), ogniwa paliwowego (3). Szeregowo połączone rezystory nastawne (4): suwakowy oraz precyzyjny, wieloobrotowy, stanowią regulowane obciążenie ogniwa.

Zastosowane w aparaturze ogniwo paliwowe zasilane jest tlenem i wodorem, wytwarzanymi w procesie elektrolizy. Powstające gazy gromadzą się w górnej części kolumnowych zbiorniczków na wodę (zasilających elektrolizer), skąd przewodami kierowane są do odpowiednich wlotów ogniwa. Powstające



Rysunek 10.9. Aparatura do badnia elektrolizera i ogniwa zasilanego czystym wodorem i czystym tlenem



Rysunek 10.10. Schemat ideowy obwodu do wyznaczania charakterystyki prądowo - napięciowej elektrolizera. Zakres amperomierza: 20 A

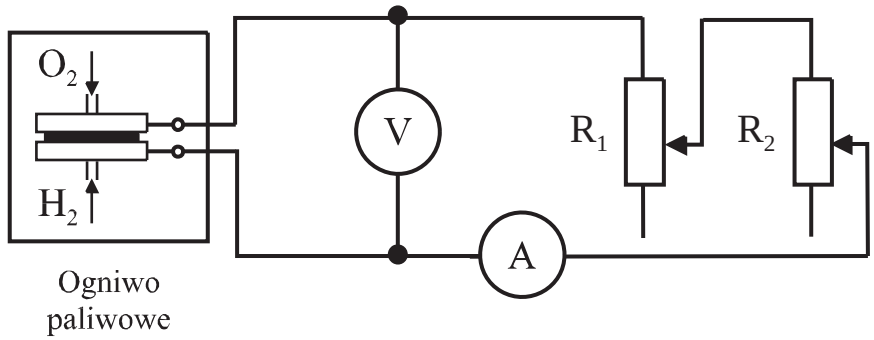
w czasie pracy ogniwa para wodna oraz niewielkie ilości nieprzereagowanych gazów kierowane są do atmosfery.

10.6.1. Wyznaczanie charakterystyki prądowo - napięciowej elektrolizera

Wyznaczanie charakterystyki elektrolizera odbywa się w obwodzie, przedstawionym na rys. 10.10. Uwaga: amperomierz powinien być nastawiony na zakres 20 A, gdyż jego opór wewnętrzny jest wówczas najmniejszy.
Kolejność czynności:

1. Zapoznać się z uwagami zamieszczonymi na początku niniejszego rozdziału.
2. Ustawić opór rezystora suwakowego na maksimum oraz opór rezystora wieloobrotowego odpowiadający wskazaniu „1" licznika.
3. Poprosić prowadzącego ćwiczenie o włączenie zasilacza.
   Uwaga:
   Przed włączeniem zasilacza należy upewnić się czy regulatory napięcia „V" i prądu wyjściowego „A" ustawione są na zero.
4. Regulator napięcia wyjściowego zasilacza nastawić na wartość ok. 2 V.
5. Obracając powoli w prawo pokrętłem regulatora ogranicznika prądowego zasilacza „A" zwiększać prąd w obwodzie elektrolizera do wartości ok. 4 A. (uwaga: świecenie czerwonej kontrolki jest zjawiskiem normalnym i świadczy o funkcjonowaniu ogranicznika prądu). W początkowym okresie napięcie i prąd w obwodzie mogą ulegać wahaniom, które powinny zaniknąć po ok. 1 minucie. Należy w tym czasie bacznie obserwować wskazania amperomierza i nie dopuszczać do wzrostu prądu ponad 4 A.
   Uwaga:
   — Maksymalne dopuszczalne napięcie zasilające elektrolizer wynosi 2 V.
   — Maksymalne douszczalne natężenie prądu: 5 A.

   Po ustabilizowaniu się wskazań mierników, odczytać wartości prądu i napięcia.
   Po upływie kilku minut elektrolizer wytworzy ilość gazu dostateczną do funkcjonowania ogniwa, które powinno zacząć wytwarzać prąd. W celu uniknięcia gromadzenia się nadmiernej ilości gazów w zbiorniczkach aparatury, należy obciążyć ogniwo prądem ok. 300 mA.
6. Przeprowadzić serię pomiarów. W tym celu należy obracać w lewo pokrę-



Rysunek 10.11. Schemat ideowy obwodu do wyznaczania charakterystyki prądowo - napięciowej ogniwa paliwowego: R_1 — rezystor suwakowy, R_2 — rezystor wielo-obrotowy. Zakres amperomierza: 20 A

tło ogranicznika prądu zasilacza[18] „A", zmniejszając za każdym razem napięcie na zaciskach elektrolizera o ok. 0,025 V. Wskazania mierników należy odczytywać po upływie ok. 1 minuty.

Gdy pokrętło ogranicznika prądu znajdzie się w lewym skrajnym położeniu, dalsze zmniejszenie napięcia uzyskuje się obracając w lewo pokrętło regulatora napięcia „V".

Należy zanotować wartość prądu i napięcia, przy których z przewodów wyjściowych elektrolizera przestaną wydobywać się gazy.

Pomiary należy zakończyć gdy napięcie na zaciskach elektrolizera będzie możliwie bliskie zeru. Wskazane jest uzyskanie ok. 20 punktów pomiarowych.

10.6.2. Wyznaczanie charakterystyki prądowo - napięciowej ogniwa

Przed rozpoczęciem pomiarów należy zasilić elektrolizer napięciem ok. 1,8 V . Wyznaczanie charakterystyki ogniwa odbywa się w obwodzie, przedstawionym na rys. 10.11. Uwaga: amperomierz powinien być nastawiony na zakres 20 A, gdyż jego opór wewnętrzny jest wówczas najmniejszy.

Parametry ogniwa paliwowego zależą od natężenia przepływu gazów oraz wilgotności membrany elektrolitycznej. W celu osiągnięcia stabilnych warunków wewnątrz ogniwa, przed rozpoczęciem pomiarów powinno ono pracować pod małym obciążeniem (maksymalny opór rezystora suwakowego) przez ok. 5 min.

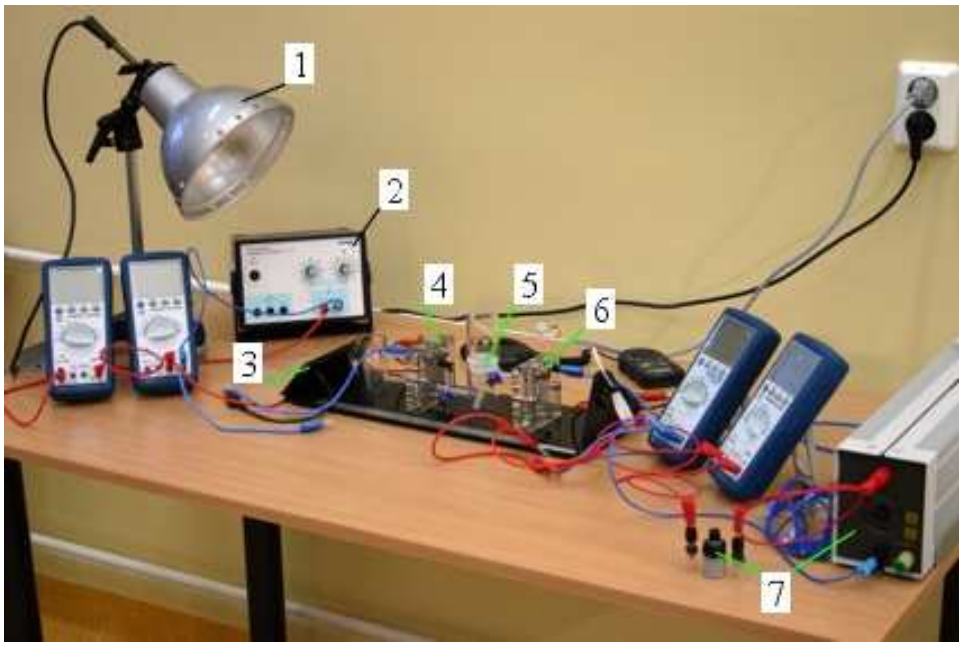
Przeprowadzić serię pomiarów zmniejszając stopniowo opór rezystora nastawnego (tj. zwiększając obciążenie ogniwa), notując każdorazowo wskazania woltomierza i amperomierza. Przed dokonaniem odczytu mierników należy każdorazowo odczekać ok. 30 sekund. Wskazane jest uzyskanie ok. 20 punktów pomiarowych.

Uwaga:

— Regulacja prądu, odpowiadającego końcowej części charakterystyki przy użyciu tylko rezystora suwakowego może okazać się mało precyzyjna. Należy wówczas nastawić jego wartość na zero i regulować natężenie prądu przy pomocy potencjometru wielo-obrotowego.

— Nie przekraczać prądu 1,5 A!

[18] Postępując w ten sposób zasilamy elektrolizer prądem o stabilizowanym elektronicznie natężeniu, dzięki czemu pracuje on stabilniej.



Rysunek 10.12. Aparatura do badnia elektrolizera i ogniwa zasilanego czystym wodorem i tlenem z powietrza atmosferycznego

Po zakończeniu pomiarów należy nastawić maksymalny opór rezystora suwakowego, przywrócić początkowe nastawienie rezystora wieloobrotowego („1" na skali licznika).

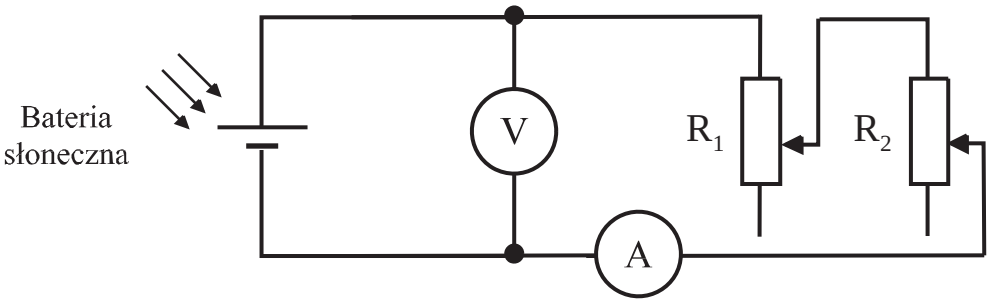
10.7. Badanie zestawu bateria słoneczna - elektrolizer - ogniwo zasilane tlenem atmosferycznym

Aparaturę używaną w doświadczeniu przedstawia rys. 10.12. Słada się ona z lampy oświetlającej baterię słoneczną (1), regulowanego, stabilizowanego zasilacza sieciowego (2), baterii słonecznej (3), elektrolizera (4), kalibrowanego zbiorniczka na wodór (5) oraz ogniwa paliwowego (6). Szeregowo połączone rezystory nastawne (7): suwakowy oraz precyzyjny, wieloobrotowy stanowią regulowane obciążenie ogniwa.

Zastosowane w aparaturze ogniwo paliwowe zasilane jest wodorem pochodzącym z elektrolizy wody oraz tlenem z powietrza atmosferycznego (powstający w procesie elektrolizy tlen uwalniany jest do atmosfery). Wytwarzany wodór gromadzi się w zbiorniczku gazometrycznym, wyposażonym w podziałkę wycechowaną w cm^3. Gaz utrzymywany jest w objętości zbiorniczka za pomocą ruchomego słupa wody, wypieranej z jego dolnej części. Powstające w czasie pracy ogniwa para wodna oraz niewielkie ilości nieprzereagowanych gazów kierowane są do atmosfery.

10.7.1. Badanie baterii słonecznej

Wyznaczanie charakterystyki prądowo - napieciowej baterii słonecznej odbywa się w obwodzie, przedstawionym na rys. 10.13. Uwaga: amperomierz powinien być nastawiony na zakres 20 A, gdyż jego opór wewnętrzny jest wówczas najmniejszy.
Kolejność czynności:



Rysunek 10.13. Schemat ideowy obwodu do wyznaczania charakterystyki prądowo - napięciowej baterii słonecznej: R_1 — rezystor suwakowy, R_2 — rezystor wieloobrotowy. Zakres amperomierza: 20 A

1. Zapoznać się z uwagami zamieszczonymi na początku niniejszego rozdziału.
2. Zestawić układ pomiarowy wg. schematu.
3. Ustawić opór rezystora suwakowego na maksimum oraz opór rezystora wieloobrotowego odpowiadający wskazaniu „1" licznika.
4. Oświetlić baterię słoneczną przy pomocy lampy.

   Uwaga:
   Odległość pomiędzy żarówką a powierzchnią baterii nie powinna być mniejsza niż 50 cm (żarówka zwierciadlana 75 W), ze względu na możliwość jej przegrzania.

   Po włączeniu oświetlenia odczekać ok. 3 minut w celu ustalenia się temperatury baterii.
5. Przeprowadzić serię pomiarów zmniejszając stopniowo opór rezystora nastawnego do zera (tj. zwiększając obciążenie ogniwa), notując każdorazowo wskazania woltomierza i amperomierza. Przed dokonaniem odczytu mierników, należy każdorazowo odczekać ok. 20 sekund. Wskazane jest uzyskanie ok. 20 punktów pomiarowych.

   Uwaga:
   Regulacja prądu, odpowiadającego stromej części charakterystyki przy użyciu tylko rezystora suwakowego może okazać się mało precyzyjna. Należy wówczas nastawić jego wartość na zero i regulować natężenie prądu przy pomocy potencjometru wieloobrotowego.

10.7.2. Wyznaczanie charakterystyki prądowo - napięciowej elektrolizera

Schemat ideowy układu pomiarowego przedstawia rys. 10.10.
Kolejność czynności:

1. Zestawić układ pomiarowy według schematu.
2. Odkręcić górną część zbiorniczka (5) tak, aby umożliwić ucieczkę powstającego wodoru do atmosfery.
3. Poprosić prowadzącego ćwiczenie o włączenie zasilacza sieciowego.

   Uwaga:
   Przed włączeniem zasilacza należy upewnić się czy regulatory napięcia „V" i prądu wyjściowego „A" ustawione są na zero.
4. Regulator napięcia wyjściowego zasilacza „V" ustawić na wartość ok. 2 V.

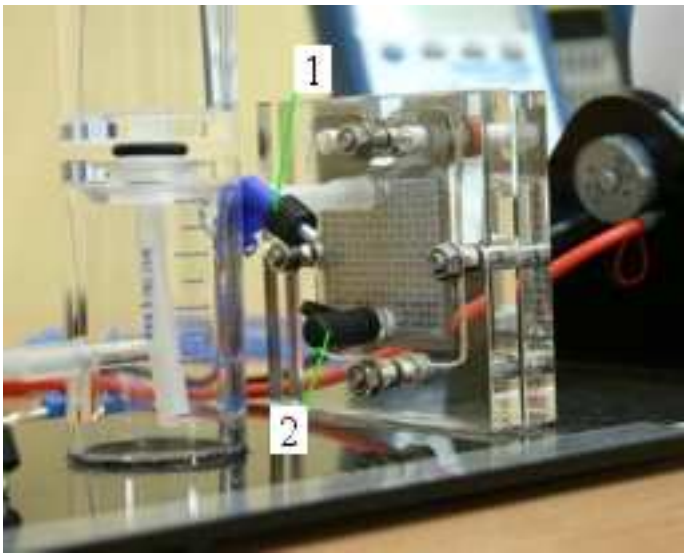
5. Obracając powoli w prawo pokrętłem regulatora ogranicznika prądowego zasilacza „A" zwiększać natężenie prądu w obwodzie elektrolizera do wartości ok. 1,9 A (uwaga: świecenie czerwonej kontrolki jest zjawiskiem normalnym i świadczy o funkcjonowaniu ogranicznika prądu).
   W początkowym okresie napięcie i prąd w obwodzie mogą ulegać wahaniom, które powinny zaniknąć po ok. 1 minucie. Należy w tym czasie bacznie obserwować wskazania amperomierza i nie dopuszczać do wzrostu natężenia prądu ponad 1,9 A.
   Uwaga:
   — Maksymalne dopuszczalne napięcie zasilające elektrolizer wynosi 2 V.
   — Maksymalne douszczalne natężenie prądu: 2 A.
   Po ustabilizowaniu się wskazań mierników, odczytać wartości prądu i napięcia.
6. Przeprowadzić serię pomiarów. W tym celu należy obracać w lewo pokrętło ogranicznika prądu zasilacza[19] „A", zmniejszając za każdym razem napięcie na zaciskach elektrolizera o ok. 0,025 V. Wskazania mierników należy odczytywać po upływie ok. 1 minuty.
   Gdy pokrętło ogranicznika prądu znajdzie się w lewym skrajnym położeniu, dalsze zmniejszenie napięcia uzyskuje się obracając w lewo pokrętło regulatora napięcia „V".
   Należy zanotować wartość prądu i napięcia, przy których z przewodów wyjściowych elektrolizera przestaną wydobywać się gazy.
   Pomiary należy zakończyć, gdy napięcie na zaciskach elektrolizera będzie możliwie bliskie zeru. Wskazane jest uzyskanie ok. 20 punktów pomiarowych.
   Po zakończeniu pomiarów upewnić się, czy regulatory zasilacza sieciowego nastawione są na zero.

10.7.3. Wyznaczanie sprawności elektrolizera

Pomiary przebiegają w układzie z poprzedniego podpunktu (rys. 10.10). Kolejność czynności:

1. Dokręcić delikatnie górną części zbiorniczka na wodór.
   Uwaga:
   Dokręcać zbiorniczek „do pierwszego oporu" — **użycie zbyt dużej siły może spowodować zgniecenie uszczelki bądź zerwanie gwintu!**
2. Zaciskając (delikatnie!!) zacisk (1) — por. rys. 10.14 — zamknąć przewód łączący zbiorniczek z ogniwem paliwowym.
3. Regulator napięcia wyjściowego zasilacza „V" ustawić na wartość ok. 2 V.
4. Obracając w prawo regulator ogranicznika prądowego „A" ustawić prąd w obwodzie elektrolizera na wartość ok. 1,9 A.
5. Przed rozpoczęciem pomiarów elektrolizer powinien pracować w opisanych powyżej warunkach przez kilka minut — do wytworzenia 35 cm^3 wodoru (uwaga: należy w tym czasie bacznie obserwować wskazania amperomierza i nie dopuszczać do wzrostu natężenia prądu ponad 1,9 A).

[19] Postępując w ten sposób zasilamy elektrolizer prądem o stabilizowanym elektronicznie natężeniu, dzięki czemu pracuje on stabilniej.



Rysunek 10.14. Widok ogniwa paliwowego zestawu

6. Odłączyć zasilanie elektrolizera, rozłączając wtyczki czerwonych przewodów prowadzących do zasilacza (uwaga: **nie należy wyjmować wtyczek z gniazd znajdujących się na obudowie elektrolizera!**).
7. Odkręcając delikatnie górną część zbiorniczka gazometrycznego, wypuścić powstały wodór do atmosfery. Poziom wody w dolnej części naczynia powinien znajdować się na wysokości znacznika 0 cm^3
8. Po ponownym zamknięciu zbiorniczka, ponownie połączyć zasilacz z elektrolizerem. Jednocześnie należy rozpocząć odmierzanie czasu. Notować czas, po którym w zbiorniczku zgromadzi się łatwa do dokładnego pomiaru objętość wodoru (np. 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 cm^3) oraz aktualne wartości prądu i napięcia w obwodzie. (**uwaga: nie przekraczać objętości 35 cm^3!**).

   Opisane pomiary można powtórzyć przy niższej wartości prądu zasilającego elektrolizer, np. 1 A, 0,5 A. W tym celu należy uwolnić wytworzony wodór odkręcając górną część zbiorniczka i powtórzyć czynności z punktów 1 - 8.

Po zakończeniu pomiarów, obracając w lewo pokrętłem regulatora ogranicznika prądu „A" zasilacza zredukować prąd zasilania elektrolizera do wartości 0,5 A a następnie odłączyć zasilacz. Należy również odczytać wskazania termometru mierzącego temperaturę otoczenia.

10.7.4. Wyznaczanie charakterystyki prądowo - napięciowej ogniwa

Schemat ideowy układu pomiarowego przedstawia rys. 10.11.
Kolejność czynności:

1. Zestawić układ pomiarowy wg schematu.
2. Sprawdzić, czy rezystor suwakowy ustawiony jest na maksymalną oporność, natomiast rezystor wieloobrotowy na oporność, odpowiadajacą wskazaniu „1" licznika.
3. Poprosić prowadzącego ćwiczenie o przygotowanie ogniwa. W tym celu należy delikatnie zsunąć gumowa zaślepkę (2) (rys. 10.14). Następnie, zwalniając zacisk (1), połączyć ogniwo paliwowe ze zbiorniczkiem gazo-

metrycznym i przepłukać je wodorem wytworzonym w poprzedniej części ćwiczenia. Czynność ta ma na celu usunięcie wody i gazów z ogniwa, mogących zakłócać jego pracę. Po przepłukaniu ogniwa należy delikatnie nasunąć zaślepkę.

4. Połączyć zasilacz z elektrolizerem. Przeprowadzać elektrolizę (prąd 0,5 A) aż w zbiorniczku zbierze się 15 cm^3 wodoru. Przeprowadzić serię pomiarów zmniejszając stopniowo opór rezystora nastawnego (tj. zwiększając obciążenie ogniwa), notując każdorazowo wskazania woltomierza i amperomierza. Przed dokonaniem odczytu mierników, należy każdorazowo odczekać ok. 30 sekund. Wskazane jest uzyskanie ok. 20 punktów pomiarowych.

   Uwaga:
   - Regulacja prądu, odpowiadającego końcowej części charakterystyki przy użyciu tylko rezystora suwakowego może okazać się mało precyzyjna. Należy wówczas nastawić jego wartość na zero i regulować natężenie prądu przy pomocy potencjometru wieloobrotowego.
   - Nie przekraczać prądu 1,5 A!

   Po zakończeniu pomiarów należy nastawić rezystorami nastawnymi prąd ok. 0,8 A i odłączyć obciążenie ogniwa poprzez wyjęcie wtyczki z górnego gniazda rezystora suwakowego (uwaga: **Uwaga: nie należy wyjmować wtyczek z gniazd znajdujących się na obudowie ogniwa!**). Odczytać również wskazania termometru mierzącego temperaturę otoczenia.

10.7.5. Wyznaczanie sprawności ogniwa

Pomiary przebiegają w układzie z poprzedniego punktu (rys. 10.11). Kolejność czynności:

1. Prowadząc elektrolizę przy prądzie 1 A wytworzyć nieco ponad 35 cm^3 wodoru.
2. Odłączyć zasilanie elektrolizera, rozłączając wtyczki czerwonych przewodów prowadzących do zasilacza (uwaga: **nie należy wyjmować wtyczek z gniazd znajdujących się na obudowie elektrolizera!**).
3. Zamykając obwód rezystorów włączyć obciążenie ogniwa. Gdy poziom wody w naczyniu gazometrycznym wskaże 35 cm^3, rozpocząć pomiar czasu. Zanotować wskazania woltomierza i amperomierza.
4. Nie zmieniając oporu rezystorów, notować wskazania stopera po czasie potrzebnym na zużycie kolejnych 5 cm^3 wodoru oraz aktualne wartości prądu i napięcia.

   Uwaga:
   - Pomiary należy zakończyć, gdy w zbiorniczku pozostanie 5 cm^3 gazu. Niestosowanie się do powyższej wskazówki może spowodować zassanie wody przez ogniwo, zalanie jego elektrod i — w konsekwencji — niemożność przeprowadzenia dalszych pomiarów.
   - W czasie pomiarów prąd i napięcie w obwodzie ogniwa powinny pozostawać w przybliżeniu stałe. W przeciwnym przypadku powtórzyć opisane czynności przy mniejszym prądzie obciążenia (większym oporze rezystora nastawnego). Gdyby problem się powtarzał, należy poprosić prowadzącego ćwiczenie o przepłukanie ogniwa wodorem.

5. Opisane pomiary należy powtórzyć przy coraz mniejszych wartościach prądu czerpanego z ogniwa (np. 0,4 A, 0,2 A). W tym celu powtórzyć czynności z punktów 1 - 4.

Po zakończeniu pomiarów należy nastawić maksymalny opór rezystora suwakowego, przywrócić początkowe nastawienie rezystora wieloobrotowego („1" na skali licznika), odczytać wskazania barometru oraz termometru mierzącego temperaturę otoczenia.

10.8. Charakterystyka prądowo - napięciowa ogniwa zasilanego metanolem

Uwaga:
W ćwiczeniu stosuje się 3% wodny roztwór alkoholu metylowego. **Metanol jest silnie trujący!**
Środki ostrożności:
— W czasie pracy z roztworem należy obowiązkowo — oprócz okularów — nosić lateksowe rękawice ochronne.
— W ćwiczeniu wolno używać wyłącznie roztworu o podanym stężeniu — inne stężenia są niedopuszczalne!
— Unikać kontaktu roztworu ze skórą i oczami.
— Unikać połknięcia roztworu i wdychania oparów metanolu.
— Do napełniania ogniwa używać wyłącznie plastikowej buteleczki z zakrzywioną rurką (tzw. tryskawki) — czynność tę wykonuje prowadzący ćwiczenie. Opróżnienie ogniwa z roztworu również pozostawić prowadzącemu ćwiczenie.

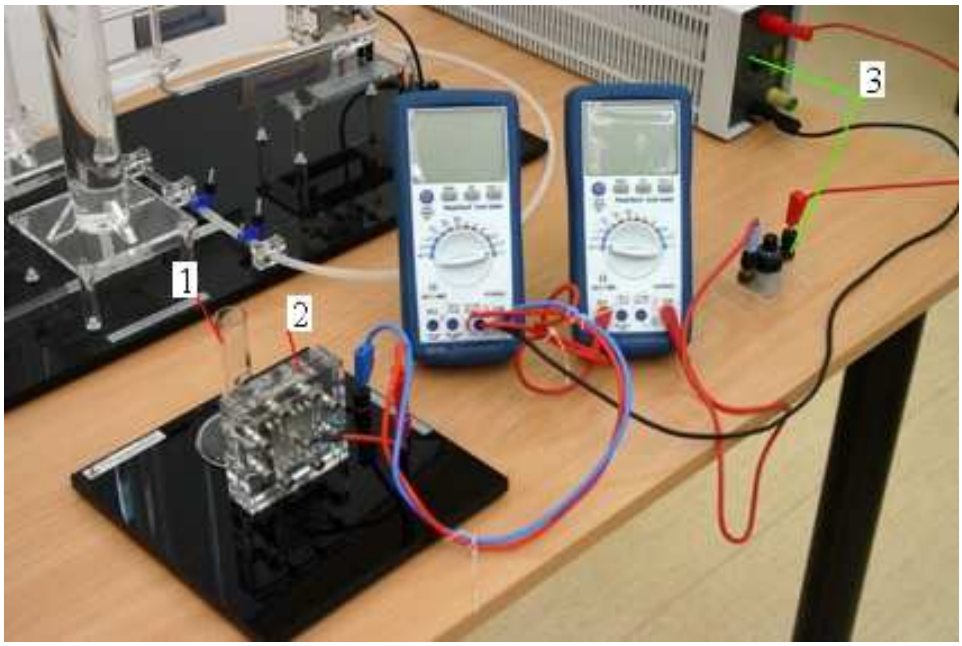
O zajściu jakiegokolwiek niebezpiecznego zdarzenia należy natychmiast powiadomić prowadzącego ćwiczenie.
Pierwsza pomoc:
— Miejsca kontaktu metanolu ze skórą należy natychmiast przemyć dużą ilością bieżącej wody.
— W przypadku kontaktu z oczami, natychmiast przemyć dużą ilością bieżącej wody.
— W przypadku wchłonięcia oparów zapewnić dostęp świeżego powietrza.
— W przypadku połknięcia roztworu pić duże ilości wody.

Zaistnienie któregokolwiek z powyższych wypadków lub wystąpienie złego samopoczucia wymaga natychmiastowej konsultacji lekarskiej.

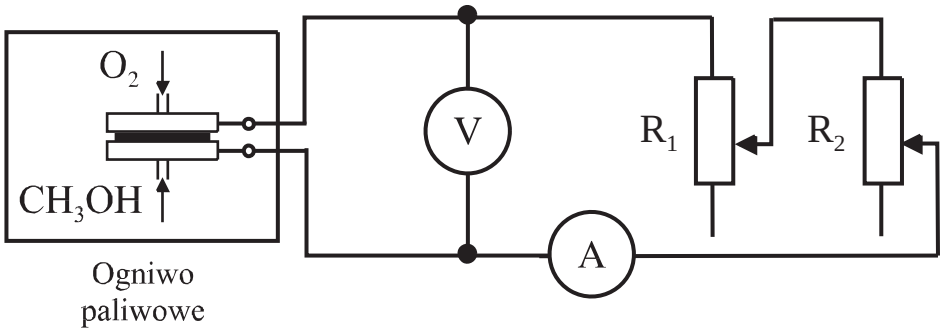
Widok ogniwa używanego w ćwiczeniu przedstawia rys. 10.15. Roztwór metanolu ze zbiorniczka (1) doprowadzany jest do ogniwa (2) za pomocą pary rurek. Ogniwo pobiera tlen z powietrza atmosferycznego. Powstające w czasie pracy ogniwa para wodna oraz niewielkie ilości nieprzereagowanych gazów kierowane są do atmosfery. Do zacisków podłączone są rezystor suwakowy i potencjometr wieloobrotowy (3), stanowiące jego regulowane obciążenie — por. rys. 10.12. Schemat układu pomiarowego przedstawia rys. 10.16. Uwaga: amperomierz powinien być nastawiony na zakres 20 A, gdyż jego opór wewnętrzny jest wówczas najmniejszy. Przed rozpoczęciem pomiarów należy zapoznać się z uwagami zamieszczonymi na początku niniejszego rozdziału.

Kolejność czynności:

1. Zestawić układ pomiarowy, podłączając do zacisków ogniwa zespół mierników i rezystorów regulowanych, używanych w zestawie z rozdziału 10.6.



Rysunek 10.15. Zestaw do badania ogniwa paliwowego zasilanego metanolem

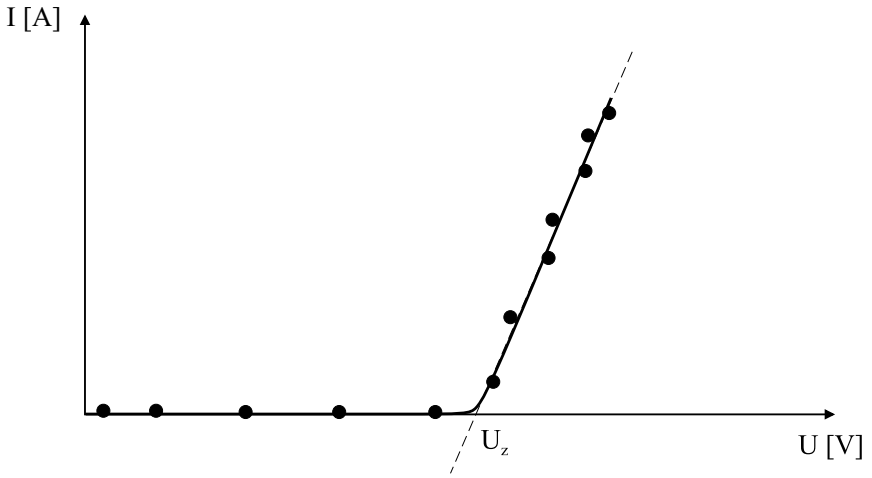


Rysunek 10.16. Schemat ideowy obwodu do wyznaczania charakterystyki prądowo - napięciowej ogniwa paliwowego zasilanego metanolem: R_1 — rezystor suwakowy, R_2 — rezystor wieloobrotowy. Zakres amperomierza: 20 A

2. Nastawić maksymalną wartość rezystora suwakowego, rezystor wieloobrotowy na oporność odpowiadającą wskazaniu „1" licznika.
3. Napełnić zbiornik ogniwa roztworem metanolu — poziom cieczy musi sięgać powyżej wylotu górnej rurki prowadzącej do ogniwa. Czynność tę wykonuje prowadzący ćwiczenie. Ogniwo powinno być gotowe do pracy po upływie ok. 5 minut, dostarczając napięcia ok. $0{,}5 - 0{,}6$ V (przy otwartym obwodzie obciążenia).
4. Przeprowadzić serię pomiarów zmniejszając stopniowo opór rezystora nastawnego (tj. zwiększając obciążenie ogniwa), notując każdorazowo wskazania woltomierza i amperomierza. Przed dokonaniem odczytu mierników, należy każdorazowo odczekać ok. 30 sekund. Wskazane jest uzyskanie ok. 20 punktów pomiarowych.

   Uwaga:

   — Regulacja prądu, odpowiadającego końcowej części charakterystyki przy użyciu tylko rezystora suwakowego może okazać się mało precyzyjna. Należy wówczas nastawić jego wartość na



Rysunek 10.17. Szkic charakterystyki prądowo - napięciowej elektrolizera

zero i regulować natężenie prądu przy pomocy potencjometru wieloobrotowego.

— Nie przekraczać prądu 0,5 A!

Po zakończeniu pomiarów należy nastawić maksymalny opór rezystora suwakowego, przywrócić początkowe nastawienie rezystora wieloobrotowego („1" na skali licznika).

Uwaga:
Opróżnienia ogniwa z roztworu i odłączenia obwodu obciążenia dokonuje prowadzący ćwiczenie.

10.9. Opracowanie wyników: badanie elektrolizera i ogniwa zasilanego czystym tlenem

10.9.1. Charakterystyka prądowo - napięciowa elektrolizera

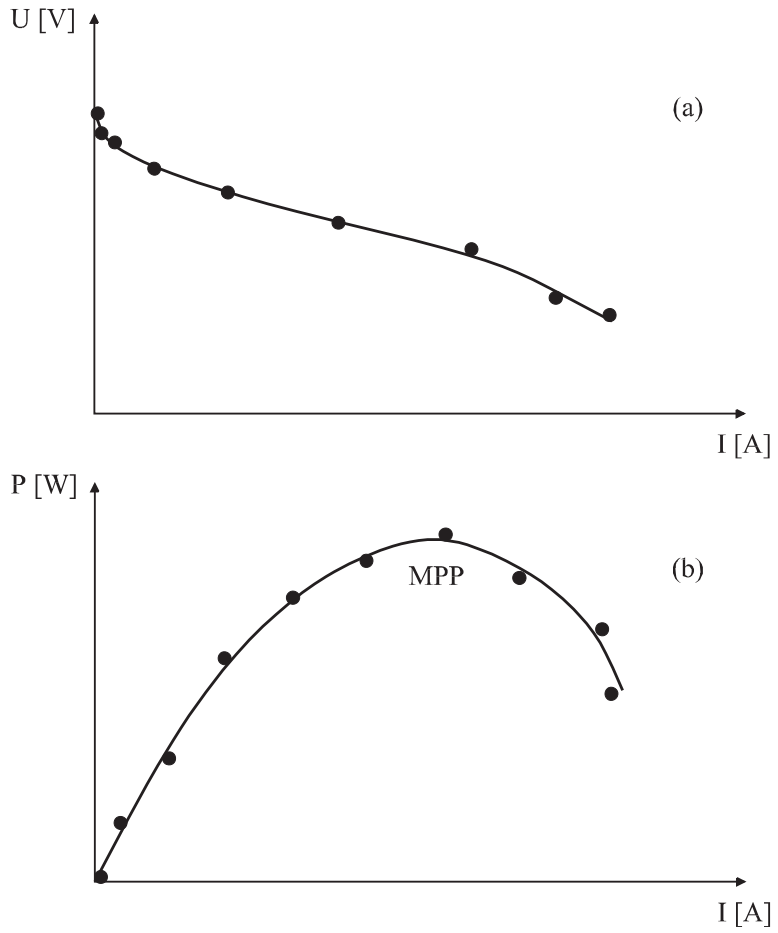
1. Sporządzić wykres funkcji $I(U)$ — rys. 10.17
2. Metodą regresji liniowej znaleźć wartość napięcia U_z, przy której zaczyna się elektroliza. Określić błąd wyznaczanego napięcia.
3. Porównać wyznaczoną wartość U_z z wartością określoną w czasie wykonywania pomiarów i z wartością teoretyczną (por. równanie (10.16)). Wyjaśnić przyczyny różnic.

10.9.2. Charakterystyka prądowo - napięciowa ogniwa

1. Sporządzić wykres funkcji $U(I)$ — rys. 10.18 (a) i wyjaśnić jej przebieg.
2. Sporządzić wykres funkcji $P(I)$ (P — moc w obwodzie obciążenia) — rys. 10.18 (b). Otrzymane wyniki przybliżyć odpowiednim wielomianem.
3. Z przebiegu krzywej określić położenie maksimum oddawanej przez ogniwo mocy MPP[20]. Określić opór wewnętrzny ogniwa[21]. Określić błędy wyznaczanych wielkości.

[20] MPP — *Maximum Power Point.*

[21] Problem bilansu mocy, oddawanej przez źródło napięcia do jego obciążenia dyskutowany jest w instrukcji do ćwiczenia nr 4 „Badanie termogeneratora półprzewodnikowego".



Rysunek 10.18. Szkice: (a) — charakterystyki prądowo - napięciowej elektrolizera, (b) — krzywej mocy w obwodzie obciążenia

4. Sporządzić bilans mocy pobieranej przez elektrolizer i mocy oddawanej przez ogniwo. Skomentować otrzymany wynik.

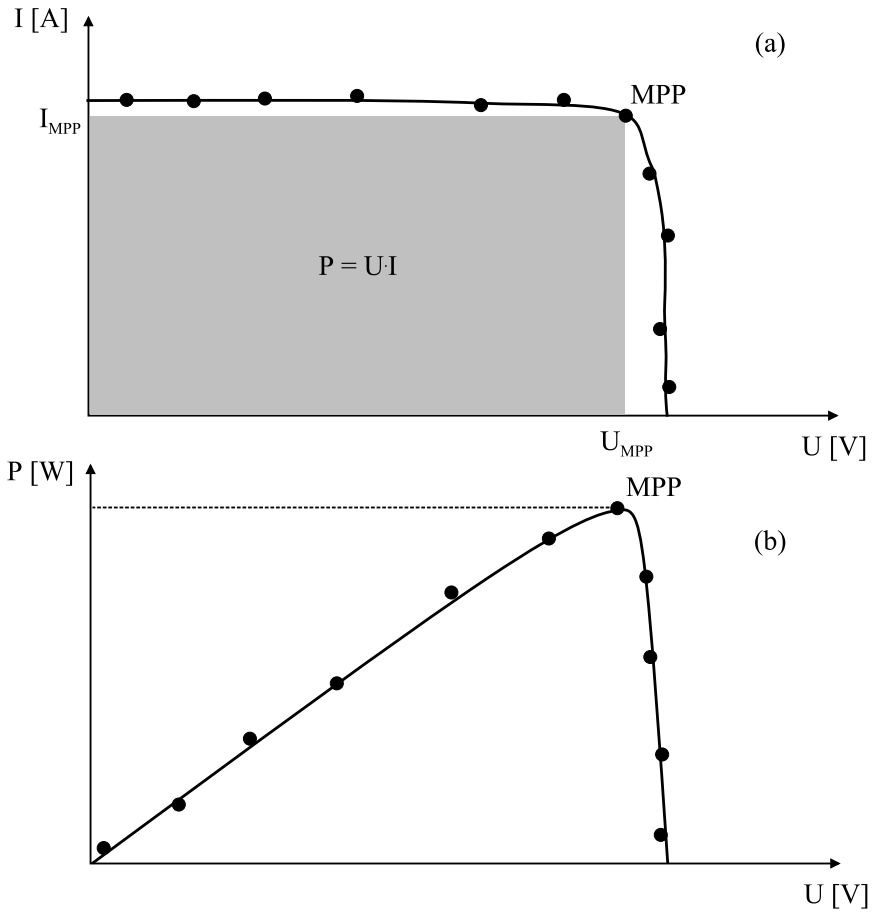
10.10. Opracowanie wyników: zestaw bateria słoneczna - elektrolizer - ogniwo zasilane tlenem atmosferycznym

10.10.1. Badanie baterii słonecznej

1. Sporządzić wykres funkcji $I(U)$ — rys. 10.19 (a) i wyjaśnić jego przebieg. Określić położenie MPP, kreśląc prostokąt odpowiadający maksymalnej mocy w obwodzie obciążenia.
2. Sporządzić wykres funkcji $P(U)$ (P — moc w obwodzie obciążenia) — rys. 10.19 (b). Otrzymane wyniki przybliżyć odpowiednim wielomianem.
3. Z przebiegu krzywej określić położenie MPP. Określić opór wewnętrzny baterii[22].
4. Wyznaczyć sprawność baterii[23] oraz skomentować otrzymany wynik.

[22] Problem bilansu mocy, oddawanej przez źródło napięcia do jego obciążenia dyskutowany jest w instrukcji do ćwiczenia nr 4 „Badanie termogeneratora półprzewodnikowego".

[23] Podstawowe informacje dotyczące budowy i funkcjonowania baterii słonecznej zawiera instrukcja do ćwiczenia nr 2 „Badanie baterii słonecznej".



Rysunek 10.19. Szkice: (a) — charakterystyki prądowo - napięciowej baterii słonecznej, (b) — krzywej mocy w obwodzie obciążenia

Sprawność baterii słonecznej jest stosunkiem maksymalnej mocy elektrycznej dostarczanej do obciążenia P_{el} do mocy padającego promieniowania P_{rad}:

$$\eta = \frac{P_{el}}{P_{rad}}. \tag{10.37}$$

Wartość P_{rad} można wyznaczyć, wykorzystując natężenie prądu zwarcia I_s baterii w danych warunkach oświetleniowych:

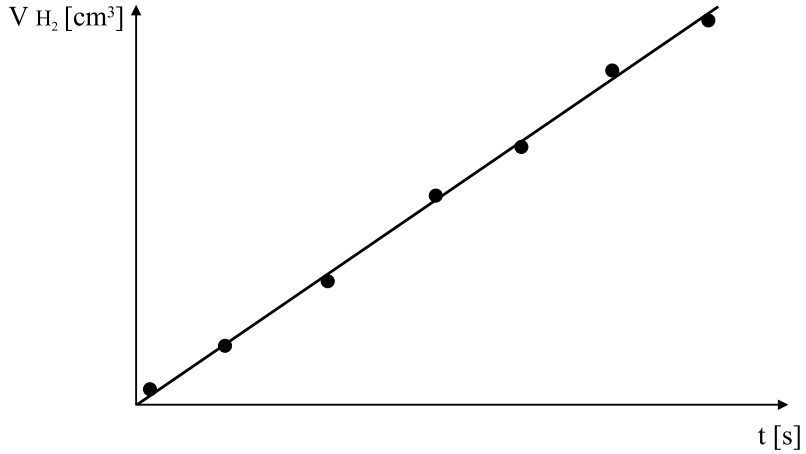
$$P_{rad} = \alpha S I_s. \tag{10.38}$$

W powyższym wyrażeniu α jest współczynnikiem, zdefiniowanym wzorem

$$\alpha = \frac{P_s}{I_{cs}}, \tag{10.39}$$

gdzie I_{cs} jest — podanym przez producenta — prądem zwarcia baterii przy standardowym oświetleniu[24] o gęstości mocy $P_s = 1000\ \mathrm{W \cdot m^{-2}}$ ($I_{cs} = 350\,\mathrm{mA}$), S — powierzchnią fotoczułą baterii, równą $5 \times 10^{-3}\,\mathrm{m^2}$ (4 ogniwa o wymiarach $25\,\mathrm{mm} \times 50\,\mathrm{mm}$).

[24] Odpowiada ono gęstości mocy promieniowania słonecznego w słoneczne letnie południe.



Rysunek 10.20. Szkic zależności objętości wytwarzanego przez elektrolizer wodoru od czasu

10.10.2. Charakterystyka prądowo - napięciowa elektrolizera

Charakterystykę prądowo - napięciową elektrolizera należy sporządzić zgodnie ze wskazówkami, podanymi w rozdziale 10.9.1.

10.10.3. Wyznaczanie sprawności elektrolizera

1. Sporządzić wykres funkcji $V_{H_2}(t)$ — rys. 10.20 (w jednym układzie współrzędnych należy umieścić wyniki pomiarów dla wszystkich natężeń prądu).
2. Metodą regresji liniowej określić objętości wodoru, wytwarzane w jednostce czasu. Określić błąd. Porównać wyniki z przewidywaniami teoretycznymi (por. wzór (10.29)). Wyjaśnić przyczyny różnic.
3. Wyznaczyć sprawności energetyczne (por. wzór (10.27)) i sprawności elektrolityczne (por. wzór (10.28)) elektrolizera. Określić błędy. Skomentować otrzymane wyniki.

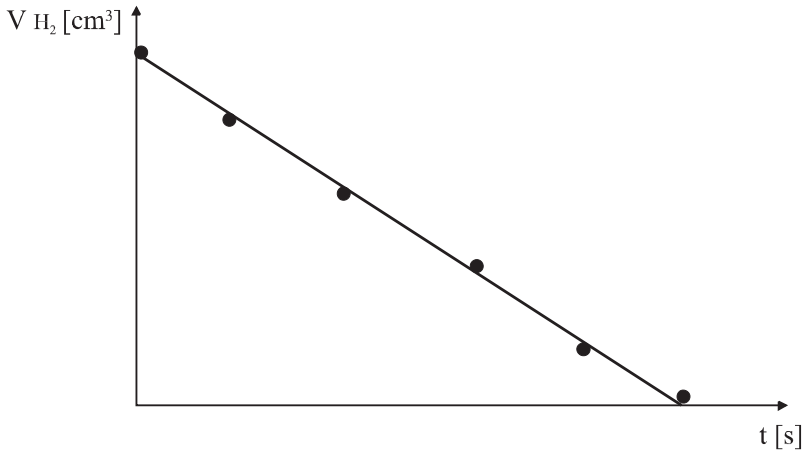
Uwaga:
Z formalnego punktu widzenia, do wartości ciśnienia atmosferycznego należy dodać ciśnienie słupa wody w naczyniu gazometrycznym, o średniej wartości 20 hPa. Z kolei wytwarzany wodór jest przesycony parą wodną o ciśnieniu parcjalnym 23 hPa. Ponieważ obydwa ciśnienia w przybliżeniu kompensują się, w obliczeniach sprawności można pominąć ich wpływ na ciśnienie wodoru w naczyniu.

10.10.4. Charakterystyka prądowo - napięciowa ogniwa

Charakterystykę prądowo - napięciową ogniwa należy sporządzić zgodnie ze wskazówkami, podanymi w podrozdziale 10.9.2. Jeśli to możliwe, otrzymane wyniki należy porównać z z charakterystykami innych typów ogniw. Skomentować dostrzeżone różnice.

10.10.5. Wyznaczanie sprawności ogniwa

1. Sporządzić wykres funkcji $V_{H_2}(t)$ — rys. 10.21 (w jednym układzie współrzędnych należy umieścić wyniki pomiarów dla wszystkich natężeń prądu).



Rysunek 10.21. Szkic zależności objętości zużywanego przez ogniwo wodoru od czasu

2. Metodą regresji liniowej określić objętości wodoru, zużywane w jednostce czasu. Określić błąd. Porównać wyniki z przewidywaniami teoretycznymi (wzór (10.29)). Wyjaśnić przyczyny różnic.
3. Wyznaczyć sprawności energetyczne i sprawności elektrolityczne ogniwa (wzory (10.31) i (10.34)). Określić błędy wyznaczanych wielkości. Skomentować otrzymane wyniki.

Na zakończenie należy porównać sprawności poszczególnych elementów zestawu. Wyznaczyć sprawność całego zestawu. Skomentować otrzymany wynik.

10.11. Opracowanie wyników: charakterystyka prądowo - napięciowa ogniwa zasilanego metanolem

Charakterystykę prądowo - napięciową ogniwa należy sporządzić zgodnie ze wskazówkami, podanymi w podrozdziale 10.9.2. Jeśli to możliwe, otrzymane wyniki należy porównać z charakterystykami innych typów ogniw. Skomentować dostrzeżone różnice.

Ćwiczenie 12

Badanie pompy ciepła Peltiera

(opracował w ramach projektu inżynierskiego Dawid Oberda)

12.1. Cel ćwiczenia

Określenie mocy chłodniczej pompy ciepła, z elementami Peltiera w zależności od natężenia prądu zasilającego oraz wyznaczenie współczynnika efektywności chłodniczej dla maksymalnej mocy.

Wyznaczenie mocy grzewczej urządzenia oraz współczynnika efektywności grzewczej — przy stałym prądzie i stałej temperaturze strony zimnej urządzenia.

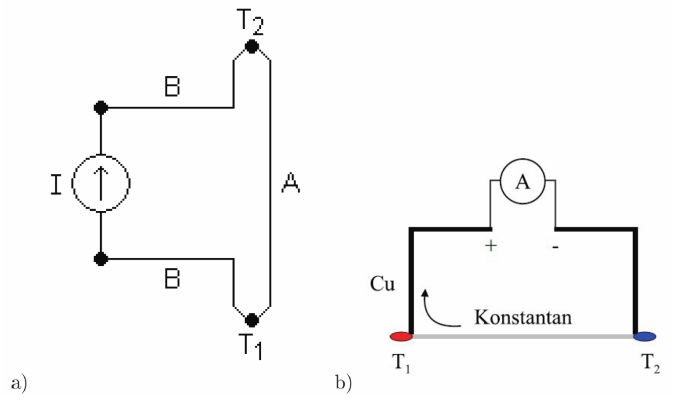
12.2. Zasada działania

Poniżej zostały opisane efekty, decydujące o działaniu pompy ciepła lub wpływające na jej wydajność.

12.2.1. Efekty: Peltiera, Seebecka, Thomsona i Joule'a. Przewodzenie ciepła przez konwekcję

Efekt Peltiera

Kiedy prąd płynie w obwodzie składającym się z dwóch różnych metali, na jednym ze styków ciepło będzie pochłaniane, a na drugim oddawane (rys. 12.1a). Efekt ten w roku 1834 zaobserwował Jean C.A. Peltier. Zauważył on również, że ilość pochłanianego i wydzielanego ciepła zależy od użytych metali.



Rysunek 12.1. a) Obwód w którym powstaje efekt Peltiera, b) obwód w którym powstaje efekt Seebecka

Zależność ta jest opisana wzorem:

$$\frac{\mathrm{d}Q_p}{\mathrm{d}T} = \Pi I, \tag{12.1}$$

gdzie Π jest tzw. współczynnikiem Peltiera (charakterystycznym dla użytych metali), a I — wartością natężenia prądu.

Efekt Seebecka

Efekt odwrotny do zjawiska Peltiera zaobserwował Th. J. Seebeck: jeżeli styki dwóch różnych metali będą utrzymywane w różnych temperaturach, to w utworzonym przez nie obwodzie powstanie siła termoelektryczna (rys. 12.1b). Wartość tej siły jest określana wyrażeniem wielomianowym, jednak w tych rozważaniach wystarczy pierwsze przybliżenie, określone wzorem:

$$V = \alpha \Delta T \tag{12.2}$$

gdzie $\alpha_{1,2}$ jest różnicą współczynników Seebecka użytych metali, natomiast ΔT — różnicą temperatur złącz.

Efekt Thomsona

Efekt ten został odkryty w 1856 roku przez Williama Thomsona. Polega on na wydzielaniu lub pochłanianiu ciepła w jednorodnym przewodniku przez który płynie prąd elektryczny, jeżeli na jego długości występuje gradient temperatury. Ilość ciepła pochłoniętego lub wydzielonego opisana jest wzorem:

$$\mathrm{d}Q_T = \tau_t I \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}, \tag{12.3}$$

w którym τ — współczynnik Thomsona materiału, I — natężenie prądu płynącego przez przewodnik, $\mathrm{d}T/\mathrm{d}x$ — gradient temperatury na długości przewodnika.

Efekt Joule'a

Polega na wydzielaniu się ciepła w przewodniku, przez który płynie prąd elektryczny. Ilość ciepła wydzielonego opisuje wzór:

$$Q_j = RI^2 t, \tag{12.4}$$

w którym R jest oporem elektrycznym, I — natężeniem prądu, t — czasem.

Przewodzenie ciepła przez konwekcję

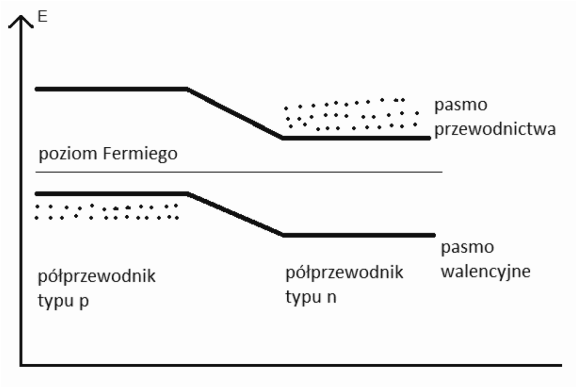
Jest to proces przewodzenia ciepła z ciała cieplejszego do ciała zimniejszego. W przypadku pompy ciepła — z jej części ciepłej do zimnej. Ilość ciepła przekazanego na skutek przewodzenia opisuje wzór:

$$Q_t = \frac{LA}{d} \Delta T \cdot t, \tag{12.5}$$

gdzie L określa przewodność cieplną ze strony ciepłej na zimną pompy ciepła, ΔT jest różnicą temperatur, A — polem przekroju poprzecznego materiału, d - jego grubością.

12.2.2. Półprzewodnikowe moduły Peltiera

Opisany w poprzednim punkcie efekt Peltiera dla metali jest stosunkowo słaby, czyli ilość pompowanego ciepła jest niewielka. Jest on znacznie silniejszy w przypadku złącz półprzewodników typu p i typu n (rys. 12.2). Efekt

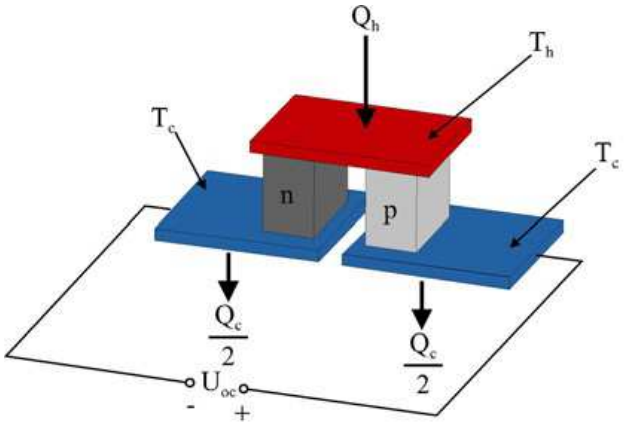


Rysunek 12.2. Model pasmowy złącza w module Peltiera

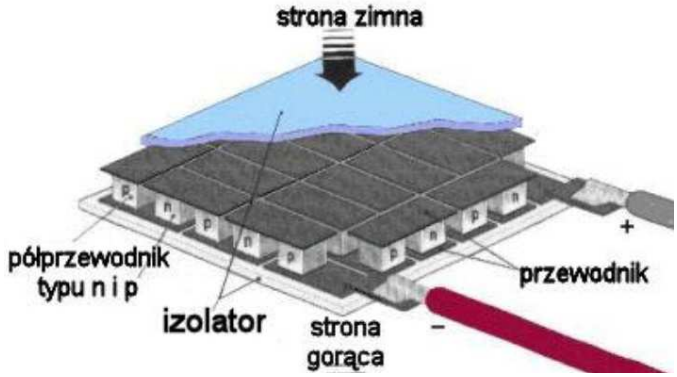
Peltiera zachodzący w półprzewodnikach jest podstawą działania modułów termoelektrycznych (rys. 12.3), z których składa się pompa ciepła Peltiera.

W praktyce jako pompy ciepła stosuje się tzw. moduły Peltiera, będące układem wielu złącz *p-n*, odpowiednio ze sobą połączonych. Pod wpływem zewnętrznego źródła prądu elektrony o niższych energiach z półprzewodnika typu *p* przechodzą na wyższe poziomy energetyczne w warstwie *n* (rys. 12.2). Aby proces był możliwy, nośniki te muszą pobrać energię cieplną z otoczenia. W tym przypadku energię w postaci ciepła. Tak więc okolica złącza *p-n* ochładza się. Podobnie dzieje się w przypadku, gdy elektrony o wyższych energiach z półprzewodnika typu *n* przechodzą do poziomów niższych w warstwie *p*, muszą one energię oddać do otoczenia, w związku z tym w okolicy złącza *n-p* temperatura wzrasta. Po której stronie ciepło jest wydzielane, a po której absorbowane, zależy od kierunku ruchu elektronów, a więc od kierunku przepływu prądu przez złącza. W przypadku zmiany kierunku przepływu prądu role pomiędzy poszczególnymi złączami się zmieniają i strona która wcześniej się grzała teraz będzie się ochładzać i odwrotnie. Tak więc w pompie ciepła Peltiera ciepło jest transportowane z jednej strony modułu na drugą pod wpływem zewnętrznego źródła prądu.

Mimo używania nowoczesnych materiałów ilość ciepła jakie otrzymujemy przy użyciu jednej pary złącz jest znikoma. W praktyce pojedyńcze ogniwa łączy się w moduły. Pojedyńcze złącza *p-n* łączy się ze sobą od góry i dołu płytkami miedzianymi, przez które płynie prąd elektryczny, tworząc połą-



Rysunek 12.3. Konstrukcja pojedynczego ogniwa Peltiera



Rysunek 12.4. Konstrukcja modułu Peltiera

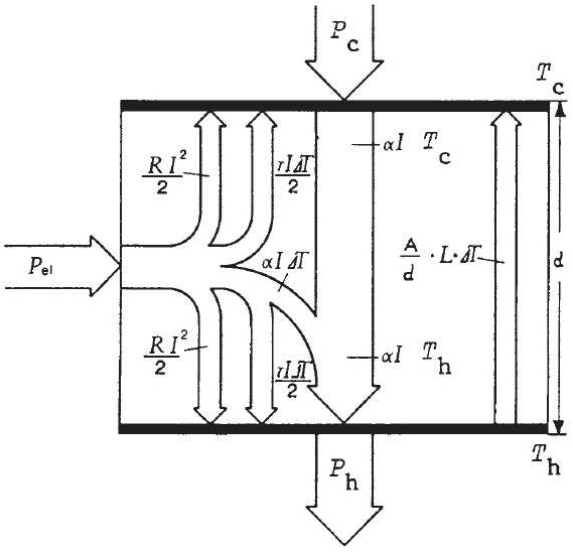
czenie szeregowe. Całość z dwóch stron zamyka się płytkami ceramicznymi, które nie przewodzą prądu elektrycznego i dobrze przewodzą ciepło. Tworzy się w ten sposób konstrukcję modułową, przedstawioną na rys. 12.4.

W sytuacji idealnej ciepło pochłonięte po stronie zimnej pompy było by równe ciepłu oddanemu po stronie gorącej. Dodatkowo ilość tego ciepła zależałaby liniowo od natężenia prądu elektrycznego. Okazuje się jednak, że napotyka się pewne ograniczenia wynikające z występowania efektów pasożytniczych, tzn. efektów Seebecka, Thomsona, Joule'a oraz przewodzenia ciepła przez konwekcję, co ilustruje rys. 12.5.

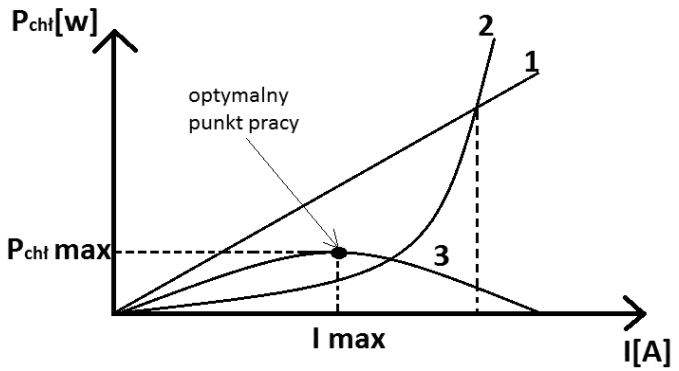
Korzystając z rys. 12.5 oraz wzorów (12.1) - (12.4) oraz (12.6) możemy wyznaczyć rzeczywistą moc grzewczą urządzenia. W tym celu zapiszmy wzór (12.1) w postaci:

$$\frac{Q}{T} = P_p = \Pi I = \alpha T I \tag{12.6}$$

Jak wynika z rys. 12.5, ciepło Joule'a będzie powiększać całkowitą moc grzewczą urządzenia. Moc ta będzie obniżana wskutek konwekcji ciepła ze



Rysunek 12.5. Rozkład ciepła w module Peltiera. Oznaczenia: $RI^2/2$ — ciepło Joule'a, $\tau I \Delta T/2$ — ciepło Thomsona, $AL\Delta T/d$ — ciepło przenoszone konwekcyjnie, $\alpha I \Delta T$ — ciepło Peltiera



Rysunek 12.6. Porównanie mocy chłodniczych

strony ciepłej na zimną pompy. Ostatecznie, uwzględniając wyrażenie (12.6), moc grzewczą można więc określić wzorem

$$P_h = \alpha I T_h \pm \frac{\tau I \Delta T}{2d} + \frac{RI^2}{2} - \frac{LA\Delta T}{d}. \tag{12.7}$$

Analogicznie obliczenia możemy również przeprowadzić w przypadku mocy chłodniczej urządzenia. Tutaj ciepło Joule'a będzie osłabiało efekt. Gdyby w urządzeniu występował jedynie efekt Peltiera, zdolność transportowania ciepła, a tym samym wydajność chłodnicza, zależałaby liniowo od natężenia płynącego prądu (krzywa 1, rys. 12.6). Jednak im większy prąd tym większa ilość ciepła Joule'a (proporcjonalnego do I^2) którą należy przetransportować na stronę gorącą (krzywa 2, rys. 12.6). Tak więc przy zwiększaniu natężenia prądu niepożądane ciepło Joule'a będzie rosnąć szybciej niż ilość ciepła pompowanego w wyniku samego zjawiska Peltiera i ostatecznie osiągnie się stan, w którym moduł zacznie transportować wyłącznie ciepło Joule'a; strona zimna pompy nie będzie wówczas pobierać ciepła z otoczenia. Tak więc zwiększanie wartości prądu ma sens tylko do pewnej wartości I_{max} dla której wypadkowa moc chłodnicza P_{chlmax} będzie największa (krzywa 3, rys. 12.6). Wypadkową moc chłodniczą w przypadku rzeczywistym określa wzór

$$P_c = \alpha I T_c \pm \frac{\tau I \Delta T}{2d} - \frac{RI^2}{2} - \frac{LA\Delta T}{d}. \tag{12.8}$$

Wartość natężenia prądu, przy którym moc chłodnicza modułu będzie maksymalna, można obliczyć wyznaczając maksimum funkcji $P_c = f(I)$ (wzór (12.8)). Natężenie to określa wzór

$$I = \frac{\alpha T_c}{R} \pm \frac{\tau \Delta T}{2dR}. \tag{12.9}$$

Z kolei moc elektryczna zasilająca moduł dana jest wzorem:

$$P_{el} = \alpha I \Delta T + RI^2 + \frac{\tau I \Delta T}{2d} = U_p I_p, \tag{12.10}$$

w którym U_p i I_p jest napięciem i prądem zasilającym moduł Peltiera.

Efektywność procesu grzania lub chłodzenia określa się jako stosunek mocy grzewczej lub chłodniczej do mocy elektrycznej zasilającej urządzenie:

$$\eta = \frac{P}{P_{el}}. \tag{12.11}$$

Część zasilającej mocy elektrycznej zużywana jest do przeciwdziałania sile termoelektrycznej,

$$P_p = \alpha I \Delta T, \tag{12.12}$$

a część pochłaniana jest w postaci ciepła Joule'a,

$$P_j = RI^2. \tag{12.13}$$

Stąd moc elektryczna:

$$P_{el} = \alpha I \Delta T + RI^2. \tag{12.14}$$

Ostatecznie otrzymuje się następujące wyrażenia na współczynniki wydajności pompy:
— cieplnej:

$$\eta_h = \frac{\alpha I T_h + RI^2/2 - LA\Delta T/d}{\alpha I \Delta T + RI^2}, \tag{12.15}$$

— chłodniczej:

$$\eta_c = \frac{\alpha I T_c - RI^2/2 - LA\Delta T/d}{\alpha I \Delta T + RI^2}. \tag{12.16}$$

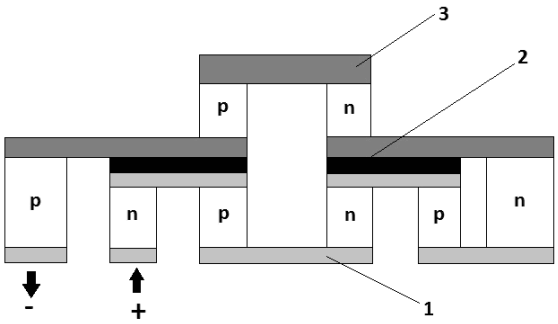
W powyższych rozważaniach pominięto czynnik opisujący ciepło Thomsona, ponieważ jego wpływ na sprawność pompy jest niewielki.

12.2.3. Układy kaskadowe modułów Peltiera

W celu uzyskania większej różnicy temperatur pomiędzy częścią gorącą i zimną pompy stosuje się układy kaskadowe, jedno- i wielostopniowe, w których każdy następny stopień odprowadza ciepło wydzielające się na stronie gorącej stopnia poprzedniego. Poszczególne stopnie kaskad mogą być zasilane elektrycznie szeregowo lub równolegle. Schemat dwustopniowej kaskady zasilanej szeregowo przedstawia rys. 12.7. Zwiększenie liczby stopni przy danej różnicy temperatur powoduje wzrost wartości współczynnika wydajności chłodniczej i cieplnej, a tym samym wzrost efektywności procesu pompowania ciepła. Jednocześnie wraz ze wzrostem liczby stopni znacząco rośnie koszt układu kaskadowego. W praktyce przyjmuje się jako uzasadnioną ekonomicznie maksymalną liczbę stopni nie większą niż 10.

Współczynnik wydajności cieplnej kaskady o n stopniach wyznacza się z zależności:

$$\eta_h^{(n)} = \frac{1}{\prod_{i=1}^{n}(1 + 1/\eta_{hi}) - 1}, \tag{12.17}$$



Rysunek 12.7. Schemat kaskady 2 stopniowej. 1 — pierwszy stopień, 2 — izolacja elektryczna, 3 — drugi stopień

natomiast współczynnik wydajności chłodniczej z zależności:

$$\eta_c^{(n)} = \frac{1}{\prod_{i=1}^{n}(1+1/\eta_{ci})-1}. \tag{12.18}$$

W powyższych wzorach η_{hi} jest współczynnikiem wydajności cieplnej i-tego stopnia, η_{ci} — współczynnikiem wydajności chłodniczej i-tego stopnia.

12.2.4. Charakterystyka materiałów używanych do konstrukcji termoelementów

Dobór materiałów do konstrukcji ogniw termoelektrycznych jest uzależniony od wielu czynników. Jedną z wielkości pomocnych w doborze materiału jest współczynnik z jego efektywności. Parametr ten można określić zależnością:

$$z = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)^2}{R\Lambda}, \tag{12.19}$$

w której α_p jest współczynnikiem Seebecka półprzewodnika typu p, α_n — współczynnikiem Seebecka półprzewodnika typu n. Parametr Λ określa wzór:

$$\Lambda = \frac{1}{l}\left(\lambda_p f_p + \lambda_n f_n\right), \tag{12.20}$$

gdzie l jest długością jednej gałęzi termoelementu, f_p, f_n — polami przekroju poprzecznego gałęzi termoelementu, natomiast λ_p, λ_n — współczynnikami przewodzenia ciepła jednej jego gałęzi.

Zakładając, że obie części termoelementu wykonane są z materiałów o takich samych właściwościach fizycznych, czyli: $\lambda_p = \lambda_n = \lambda$, $\sigma_p = \sigma_n = \sigma$, $\alpha_p = |\alpha_n| = \alpha$, $f_p = f_n$, zależność (12.19) można zapisać w postaci:

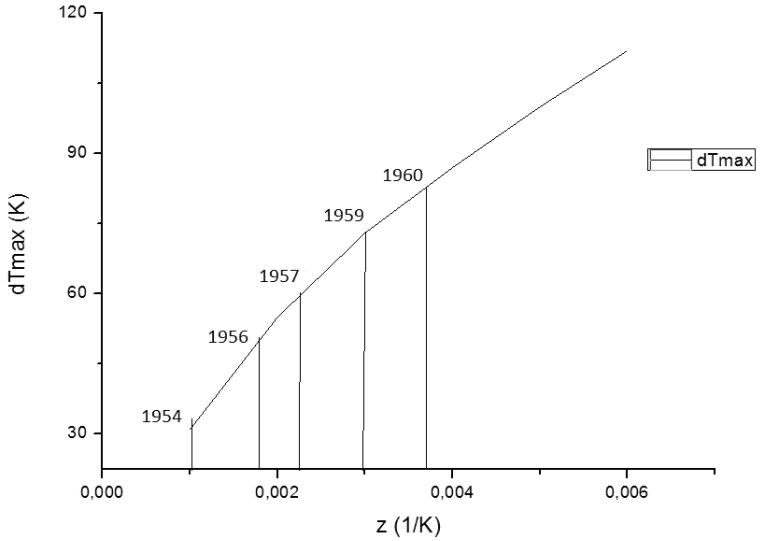
$$z = \frac{\alpha^2\sigma}{\lambda}. \tag{12.21}$$

Za pomocą parametru z można opisać maksymalną różnicę temperatur między stroną gorącą a zimną:

$$\Delta T_{max} = \frac{1}{2} z T_{cmin}^2. \tag{12.22}$$

We wzorze tym T_{cmin} jest temperaturą strony zimnej w przypadku, gdy termoelement działa bez jej obciążenia cieplnego, czyli gdy $P_c = 0$. Parametr z określa więc właściwości fizyczne termoelementu oraz jego przydatność do konstrukcji ogniw termoelektrycznych.

Materiały używane do konstrukcji modułów termoelektrycznych powinny charakteryzować się możliwie dużymi wartościami współczynnika α oraz dużą wartością ilorazu σ/λ. Z materiałów półprzewodnikowych, wykazujących duże wartości współczynnika z w temperaturze pokojowej, najbardziej odpowiednimi okazały się monokryształy siarczków, selenków oraz tellurków bizmutu i antymonu. Obecnie w skali przemysłowej produkowane są termoelementy, dla których parametr z osiąga wartości od 2,25 do $3{,}5{\cdot}10^{-3}$ [1/K]. Na rysunku 12.8 przedstawiono zależność maksymalnej różnicy temperatur od współczynnika z dla ustalonej temperatury strony ciepłej $T_h = 300$ K. Dla zobrazowania postępu technologicznego w doborze materiałów na wykresie zaznaczono lata uzyskiwania materiałów o różnych wartościach parametru z.

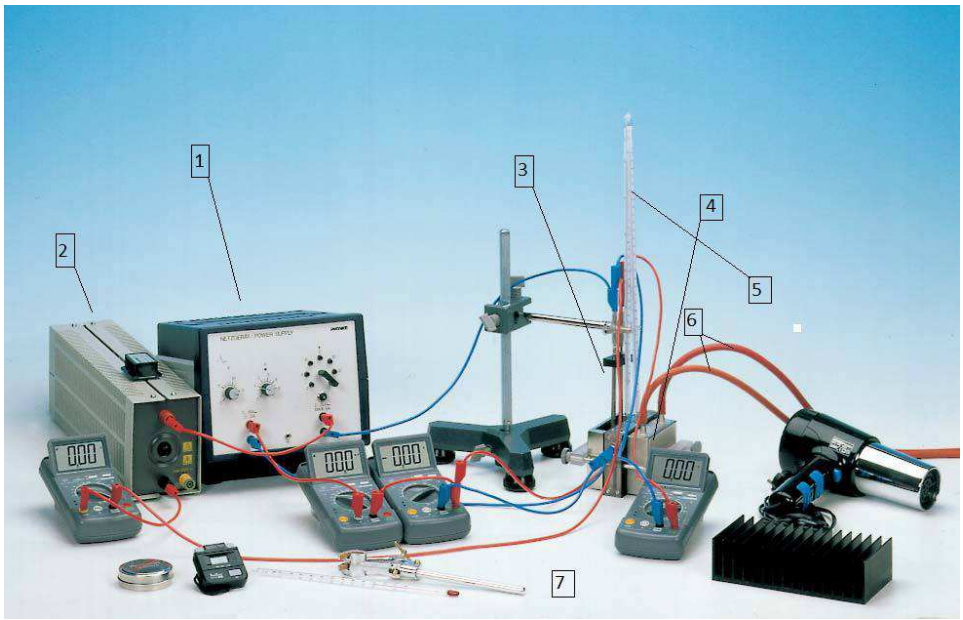


Rysunek 12.8. Zależność maksymalnej różnicy temperatur od parametru z

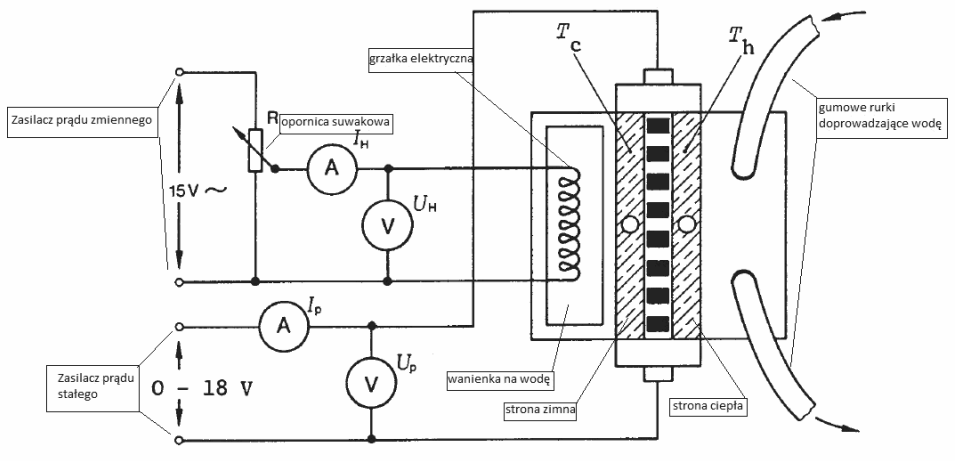
12.3. Aparatura

Aparaturę używaną w doświadczeniu przedstawia rys. 12.9. Zasilacz (1) poprzez rezystor nastawny (2) zasila prądem zmiennym grzałkę (3). Część stałoprądowa zasilacza zasila moduł Peltiera (4). Termometry (5) mierzą temperatury wody w zbiorniku po stronie ciepłej i zimnej modułu. Strona ciepła pompy chłodzona jest wodą wodociągową. Do pomiaru napięć i natężeń prądu służą multimetry cyfrowe (7). Schemat ideowy aparatury przedstawia rys. 12.10.

Uwaga: multimetry wyposażone są w funkcję „auto power off". Po wyłączeniu się multimetrów wycisnąć przycisk „power" i wcisnąć go z powrotem.



Rysunek 12.9. Aparatura do badania właściwości pompy ciepła Peltiera



Rysunek 12.10. Schemat ideowy aparatury. I_p — natężenie prądu zasilającego pompę ciepła, U_p — napięcie zasilające pompę ciepła, I_h — natężenie prądu zasilającego grzałkę, U_h — napięcie zasilające grzałkę

12.4. Pomiary

Ćwiczenie składa się z dwóch niezależnych części: badania mocy chłodniczej modułu przy różnych wartościach prądu zasilającego oraz badania mocy grzewczej pompy ciepła.

12.4.1. Badanie mocy chłodniczej

Schemat połączeń układu do wyznaczenia mocy chłodniczej znajduje się na rys. 12.10. W tej części ćwiczenia grzałka zasilana jest prądem zmiennym i ogrzewa wodę w wanience. Pompa ciepła podłączona jest do zasilacza prądu stałego i przekazuje ciepło z wody w wanience strony ciepłej, chłodzonej wodą wodociągową.

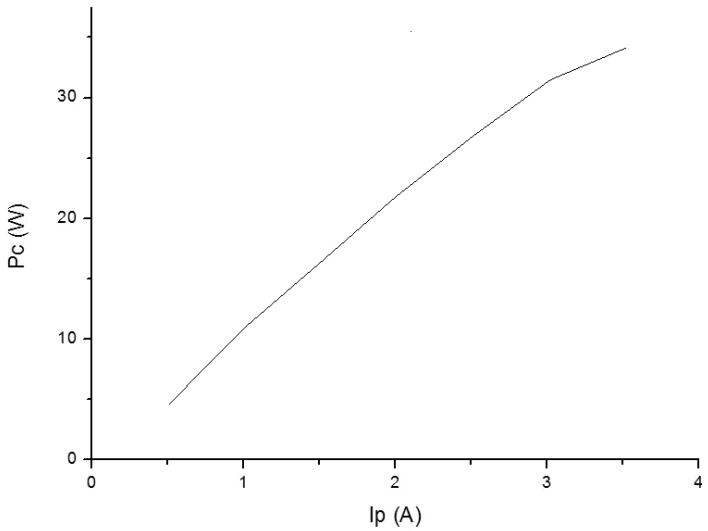
Kolejność czynności:

1. Należy zwrócić uwagę na zgodność biegunowości podłączenia gniazd modułu Peltiera z zasilaczem prądu stałego. Czerwone gniazdo pompy ciepła powinno być połączone z czerwonym przewodem zasilającym, gniazdo niebieskie z przewodem niebieskim. Rezystor nastawny w obwodzie grzałki nastawić na maksymalny opór.
2. Sprawdzić i ewentualnie uzupełnić poziom wody w wanience po stronie zimnej pompy. Wanienka powinna być całkowicie wypełniona.
3. Zanurzyć grzałkę elektryczną w wodzie w wanience.
4. Otworzyć zawór doprowadzający wodę do chłodnicy strony ciepłej pompy — powinien on być otwarty mniej więcej w połowie.
5. Po niedługim czasie ustawić prąd zasilający pompę na 0,5 A i poczekać, aż temperatura wody po stronie zimnej będzie niższa niż temperatura wody po stronie ciepłej pompy. (Opornica powinna być ustawiona na maksymalny opór, tak aby przez grzałkę umieszczoną w wanience nie płynął prąd).
6. Za pomocą opornicy suwakowej stopniowo zwiększać prąd płynący przez grzałkę aż do momentu, gdy temperatury strony zimnej i ciepłej pompy ustabilizują się i będą te same ($T_h = T_c$). Będzie to znaczyło, że moc grzewcza grzałki elektrycznej jest równa mocy chłodniczej pompy ciepła. Zanotować wartości I_p i U_p (natężenie i napięcie pompy ciepła), tempe-

ratury strony zimnej i ciepłej oraz I_h i U_h (prąd i napięcie zasilające grzałkę) — rys. 12.10.

7. Po dokonanym pomiarze zwiększać prąd zasilający pompę co 0,5 A aż do wartości 3,5A. Dla każdej wartości prądu I_p wyznaczyć wielkości wymienione powyżej.
8. Rezystor nastawny ustawić na maksymalny opór.

Uwaga: Ustalenie się warunków początkowych, w których możliwe jest rozpoczęcie doświadczenia zajmuje kilkanaście minut. Przy szukaniu mocy grzewczej grzałki odpowiadającej mocy chłodniczej pompy ciepła należy ostrożnie zmniejszać opór rezystora nastawnego, ponieważ w przypadku przegrzania wody w wanience odpompowanie ciepła trwa długo. Po dokonaniu pomiaru dla danego prądu I_p zwiększyć jego wartość o 0,5 A i poczekać, aż temperatura strony ciepłej podniesie się o około stopień, w stosunku do temperatury strony zimnej. Dopiero wtedy zwiększać moc zasilającą grzałkę. W odnalezieniu odpowiednich mocy grzałki dla danych prądów I_p może pomóc wykres z rysunku 11.



Rysunek 12.11. Zależność mocy chłodniczej od prądu zasilającego pompę ciepła Peltiera.

12.4.2. Wyznaczanie mocy grzewczej

W tej części ćwiczenia pompa ciepła ogrzewa wodę w wanience. Aparatura pracuje przy stałym natężeniu prądu zasilającego pompę i przy stałej temperaturze strony zimnej pompy. Wyznaczenie szukanej wielkości następuje przez pomiary zmian temperatury wody w czasie.

Kolejność czynności:

1. Wyjąć grzałkę z wanienki z wodą.
2. Pokrętła regulatora napięcia i ogranicznika prądowego zasilacza pompy ciepła ustawić na minimum.
3. Odwrócić biegunowość zasilania pompy ciepła: gniazdo niebieskie połączyć z przewodem czerwonym, czerwone — z niebieskim.

4. Pokrętło ogranicznika prądowego zasilacza ustawić na wartość 2,5 A. Pokrętło regulatora napięcia powoli okręcać, aż do zapalenia się czerwonej diody sygnalizującej osiągnięcie żądanego natężenia prądu.
5. Zanotować wartości I_p, U_p oraz temperatury strony zimnej i ciepłej w chwili $t = 0$ s.
6. W ciągu 20 minut co 1 minutę odczytywać temperatury po obu stronach pompy.
7. Po zakończeniu pomiarów ustawić na minimum pokrętła zasilacza pompy. Przywrócić biegunowość zasilania modułu Peltiera z punktu 12.4.1.

12.5. Zadania

1. Wykonać wykres $P_c\,(Ip)$. Krzywą aproksymować odpowiednim wielomianem. Porównać kształt krzywej z rys. 12.11.
2. Wyznaczyć sprawność chłodniczą dla każdego z prądów zasilających. Skomentować otrzymane wyniki.
3. Wykonać wykres $T_h\,(t)$. Wyznaczyć $\Delta T_h/\Delta t$ w punkcie, w którym krzywa przechodzi w prostą.
4. Wyliczyć całkowite ciepło właściwe ze wzoru:
$$C_{tot} = m_w c_w + m_{br} c_{br} + m_{cu} c_{cu}. \tag{12.23}$$
W obliczeniach przyjąć następujące wartości: ciepło właściwe wody $c_w = 4182$ [J/kg·K], ciepło właściwe mosiądzu, z którego wykonana jest wanienka, $c_{br} = 381$ [J/kg·K], ciepło właściwe miedzi $c_{cu} = 383$ [J/kg·K]. Wymiary płytki miedzianej: 10 mm × 94 mm × 82 mm. Wymiary mosiężnej wanienki: 74mm × 28mm × 94mm × 10mm. Niepewności określenia wymiarów wanienki wynoszą 0,1 mm. Gęstość wody, miedzi i mosiądzu wynoszą odpowiednio: $\rho_w = 1058$ kg/m^3, $\rho_{cu} = 9235$ kg/m^3, $\rho_{br} = 8548$ kg/m^3.
5. Korzystając z punktu 3 i 4 i zależności
$$P_h = \frac{C_{tot}\Delta T_h}{\Delta t} \tag{12.24}$$
wyznaczyć moc grzewczą pompy ciepła.
6. Wyznaczyć niepewności wszystkich wielkości.

Ćwiczenie 13

Badanie przemian gazu doskonałego

(opracował w ramach projektu inżynierskiego Ryszard Pantoł)

13.1. Cel ćwiczenia

Przy stałej ilości gazu (powietrza atmosferycznego) zbadanie zależności pomiędzy:

- ciśnieniem i objętością przy stałej temperaturze (prawo Boyle'a–Mariotte'a),
- objętością i temperaturą przy stałym ciśnieniu (prawo Gay-Lussaca),
- temperaturą i ciśnieniem przy stałej objętości (prawo Charles'a).

Na podstawie uzyskanych związków obliczenie wartości uniwersalnej stałej gazowej oraz współczynników rozszerzalności cieplnej, prężności cieplnej oraz prężności badanego gazu.

13.2. Wstęp teoretyczny

13.2.1. Stan termodynamiczny oraz przemiany termodynamiczne

Stan termodynamiczny układu jest opisany poprzez wartości parametrów (parametrów stanu), potrzebnych do scharakteryzowania jego makroskopowych właściwości. W przypadku przemian gazowych badanych w niniejszym doświadczeniu stan układu jest opisany poprzez ciśnienie p, objętość V, temperaturę T oraz ilość moli gazu n, która pozostaje stała. Układ znajduje się w równowadze termodynamicznej, jeżeli temperatura oraz ciśnienie są jednakowe we wszystkich jego punktach. Proces, w którym stan układu termodynamicznego ulega zmianie od stanu początkowego do innego stanu końcowego nazywamy przemianą termodynamiczną. Przy założeniu $n = const$, parametry stanu są ze sobą powiązane poprzez równanie stanu

$$f(p, V, T) = 0, \tag{13.1}$$

które zostanie omówione w dalszej części instrukcji.

W trakcie doświadczenia zostaną zbadane trzy z podstawowych przemian termodynamicznych[1].

Przemiana izotermiczna

Przemiana izotermiczna zachodzi przy stałej temperaturze gazu. Opisuje ją prawo Boyle'a-Mariotte'a:

$$V \sim \frac{1}{p} \tag{13.2}$$

[1] Warto wspomnieć, że formuły je opisujące są empiryczne.

lub

$$pV = const. \tag{13.3}$$

Jak wynika z równań, w stałej temperaturze dla określonej ilości gazu jego objętość jest odwrotnie proporcjonalna do ciśnienia bezwzględnego.

Przemiana izobaryczna

Przemiana izobaryczna zachodzi przy stałym ciśnieniu gazu. Zależności pomiędzy pozostałymi parametrami stanu opisuje prawo Gay-Lussaca:

$$\frac{V}{T} = const \tag{13.4}$$

lub

$$V \sim T; \tag{13.5}$$

dla określonej ilości gazu, przy stałym ciśnieniu, stosunek objętości do temperatury bezwzględnej jest stały.

Przemiana izochoryczna

Przemiana izochoryczna, która zachodzi przy stałej objętości jest opisana prawem Charles'a:

$$\frac{p}{T} = const \tag{13.6}$$

lub

$$p \sim T. \tag{13.7}$$

Dla określonej ilości gazu o stałej objętości stosunek ciśnienia bezwzględnego do temperatury bezwzględnej jest stały.

Aby scharakteryzować układ termodynamiczny można wykorzystać pewne parametry, takie jak współczynniki prężności, rozszerzalności cieplnej oraz prężności cieplnej.

Współczynnik prężności χ_0 informuje o zmianie objętości układu w zależności od zmiany ciśnienia:

$$\chi_0 = -\frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,n}. \tag{13.8}$$

We wzorze występuje znak „−" ponieważ wzrost objętości układu jest odwrotnie proporcjonalny do wzrostu ciśnienia w nim panującego.

Współczynnik rozszerzalności cieplnej przedstawia zmianę objętości układu wraz ze zmianą jego temperatury,

$$\gamma_0 = \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n}. \tag{13.9}$$

Z kolei współczynnik prężności cieplnej opisuje zmianę ciśnienia panującego w układzie wraz ze zmianą jego temperatury,

$$\beta_0 = \frac{1}{p_0}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,n}. \tag{13.10}$$

Możliwe jest powiązanie ze sobą wymienionych współczynników. W tym celu należy zapisać różniczkę zupełną ciśnienia:

$$\mathrm{d}p = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,n}\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,n}\mathrm{d}V. \tag{13.11}$$

Jeżeli przyjmiemy że d$p = 0$, różniczki zupełne można zastąpić różniczkami przy stałym ciśnieniu:

$$0 = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,n} \partial_{p,n} T + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,n} \partial_{p,n} V. \tag{13.12}$$

Po uporządkowaniu równanie (13.12) przyjmie postać

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{V,n} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,n} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n} = -1. \tag{13.13}$$

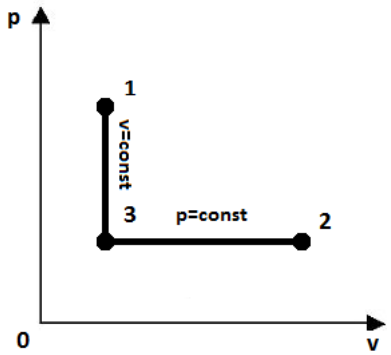
Poszukiwaną zależność otrzymamy podstawiając do równania (13.13) związki (13.10), (13.9) oraz (13.8). Otrzymujemy wówczas wyrażenie

$$\gamma_0 = \chi_0 \beta_0 p_0. \tag{13.14}$$

13.2.2. Równanie stanu gazu doskonałego

Równanie stanu gazu doskonałego (równanie Clapeyrona) jest zależnością miedzy parametrami opisującymi stan układu termodynamicznego w równowadze trwałej a funkcjami stanu. Równanie stanu gazu doskonałego wiąże ze sobą ciśnienie, objętość, temperaturę oraz ilość substancji. Wynika z empirycznych praw Boyle'a-Mariotte'a, Gay-Lussaca oraz Charlesa przedstawionych powyżej.

Równanie stanu gazu doskonałego można wyprowadzić wykorzystując dowolne dwa z wyżej wymienionych praw gazowych. W tym celu należy wybrać dwa dowolne punkty w układzie $p - v$ (tj. w układzie ciśnienie-objętość właściwa), odpowiadające stanom 1 oraz 2. Konieczne jest wykorzystanie punktu pomocniczego 3. Jego współrzędne są określone wyborem praw gazowych, które zostaną użyte w wyprowadzeniu. Przy wykorzystaniu praw Gay-Lussaca oraz prawa Charlesa punkt 3 znajdzie się na przecięciu linii stałej objętości przechodzącej przez punkt 1 oraz linii stałego ciśnienia, przechodzącej przez punkt 2 (rys. 13.1).



Rysunek 13.1. Pomocniczy wykres $p - v$ do wyprowadzenia równania stanu gazu doskonałego

Z prawa Charles'a dla stanów 1 i 3, przy $p_2 = p_3$, otrzymujemy

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_3}{T_3} = \frac{p_2}{T_3}. \tag{13.15}$$

Z prawa Gaya-Lussaca dla stanów 2 i 3, przy $v_1 = v_3$, wynika

$$\frac{v_1}{T_3} = \frac{v_3}{T_3} = \frac{v_2}{T_2}, \tag{13.16}$$

$$v_1 = v_3 = \frac{v_2 T_3}{T_2}. \tag{13.17}$$

Po pomnożeniu stronami równań (13.15) oraz (13.17) otrzymuje się wyrażenie

$$\frac{p_1 v_1}{T_1} = \frac{p_2 v_2}{T_2} = \frac{pv}{T} = r = const, \tag{13.18}$$

które jest równaniem stanu dla 1 kilograma gazu doskonałego. Można je zapisać w postaci

$$pv = rT. \tag{13.19}$$

W wyprowadzonym równaniu r jest indywidualną stałą gazową wyrażoną w $\mathrm{J} \cdot \mathrm{kg}^{-1} \cdot \mathrm{K}^{-1}$, natomiast p wartością ciśnienia bezwzględnego, v objętością właściwą[2] oraz T - temperaturą bezwzględną rozpatrywanego gazu w stanie równowagi. Korzystając z zależności $v = V/m$, $m = nM$ oraz $r = R/M$, ze wzoru (13.19) otrzymujemy

$$pV = mrT \tag{13.20}$$

oraz

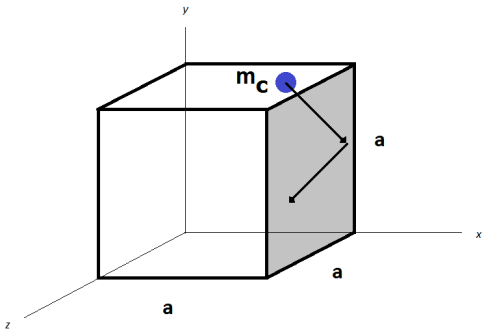
$$pV = nRT, \tag{13.21}$$

gdzie m jest masą w kilogramach, n liczbą moli gazu, M masą molową gazu oraz R uniwersalną stałą gazową[3] o wartości:

$$R = 8,314472(15)\ \left[\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol} \cdot \mathrm{K}}\right]. \tag{13.22}$$

13.2.3. Kinetyczna teoria gazu doskonałego

Załóżmy, że gaz doskonały jest zbiorem cząstek o zaniedbywalnie małych wymiarach - punktów materialnych. Cząstki znajdują się w ciągłym, chaotycznym ruchu. Wszystkie zderzenia, w których biorą one udział są doskonale sprężyste - energia kinetyczna cząstek nie ulega zmianie.



Rysunek 13.2. Ruch cząstki gazu doskonałego w rozpatrywanym sześcianie

Rozpatrzmy ruch cząsteczek znajdujących się w sześciennym naczyniu o krawędzi a. Objętość sześcianu wynosi $V = a^3$. Układ znajduje się w równowadze termodynamicznej. Przyjmijmy dodatkowe założenie, że cząstki zderzają się jedynie ze ścianami naczynia. Założenie to nie wpływa na uzyskane zależności, jednak upraszcza tok rozumowania. Rozważmy ruch cząstek wzdłuż osi x kartezjańskiego układu współrzędnych (rys. 13.2). Cząstka

[2] Objętość właściwa v jest objętością 1kg gazu.
[3] Uniwersalna stała gazowa jest wartością wyznaczoną empirycznie

o prędkości $\overrightarrow{w} = (w_x, w_y, w_z)$ zderza się ze ścianą prostopadłą do kierunku x. Po zderzeniu składowa $\overrightarrow{w_x}$ zmieni zwrot, wektor prędkości przyjmie postać $\overrightarrow{w} = (-w_x, w_y, w_z)$. Pęd przekazany ścianie przez cząstkę o masie m_c wyniesie

$$P = 2w_x m_c. \tag{13.23}$$

W przedziale czasu dt do ściany sześcianu mogą dotrzeć cząstki znajdujące się w odległości nie większej niż w_xdt. Jeżeli przez N oznaczymy całkowitą liczbę cząstek w sześcianie, wówczas w odległości w_xdt od ścianki znajdzie się

$$N' = \frac{NAw_x}{V}\mathrm{d}t \tag{13.24}$$

cząstek. Będą one posiadały różne prędkości, więc konieczne jest wykorzystanie wartości średniej $\overline{w_x}$. Należy pamiętać, że do ściany dotrze jedynie połowa z cząsteczek znajdujących w rozpatrywanej odległości - taka sama ich ilość przemieszcza się w kierunku ścianki jak i w przeciwnym. Pęd przekazany ścianie w czasie dt wyniesie zatem

$$P = \frac{N'}{2} \cdot 2\overline{w_x} m_c = \frac{NA\overline{w_x^2} m_c}{V}\mathrm{d}t. \tag{13.25}$$

Siła działająca na ściankę (równa szybkości przekazywania pędu) wyniesie wówczas

$$F = \frac{P}{dt} = \frac{NAm_c\overline{w_x^2}}{V}, \tag{13.26}$$

a ciśnienie wywierane na powierzchnię ścianki będzie równe

$$p = \frac{F}{A} = \frac{Nm_c\overline{w_x^2}}{V}. \tag{13.27}$$

Należy uwzględnić fakt, iż cząstki poruszają się we wszystkich kierunkach z takimi samymi prędkościami, tj. takimi samymi średnimi energiami kinetycznymi:

$$\overline{w_x^2} = \overline{w_y^2} = \overline{w_z^2}, \tag{13.28}$$

$$\overline{w_x^2} = \frac{1}{3}(\overline{w_x^2} + \overline{w_y{}^2} + \overline{w_z{}^2}) = \frac{1}{3}\overline{w^2}. \tag{13.29}$$

Ciśnienie wywierane na ścianki naczynia przez wszystkie cząsteczki w nim się znajdujące będzie zatem równe

$$p = \frac{Nm_c\overline{w^2}}{3V} = \frac{\rho\overline{w^2}}{3}. \tag{13.30}$$

Korzystając z zależności

$$E_{kc} = \frac{1}{2}m_c\overline{w^2} \tag{13.31}$$

oraz (13.30) możemy zapisać równanie

$$p = \frac{2NE_{kc}}{3V} \tag{13.32}$$

lub

$$pV = \frac{2}{3}NE_{kc}. \tag{13.33}$$

Otrzymaną zależność można porównać z empirycznym równaniem stanu gazu doskonałego (13.21):

$$pV = nRT = NkT. \tag{13.34}$$

Pozwoli nam to związać energię kinetyczną cząstki z temperaturą gazu:

$$\frac{2}{3}NE_{kc} = NkT, \tag{13.35}$$

skąd wynika, że

$$E_{kc} = \frac{3}{2}kT. \tag{13.36}$$

Oznacza to, że temperatura jest miarą średniej energii kinetycznej cząstek gazu. Energia kinetyczna cząstek gazu doskonałego jest wprost proporcjonalna do jego temperatury. Na każdy stopień swobody cząstki przypada jednakowa część energii kinetycznej równa $0,5kT$. W rozważanym przypadku cząsteczki posiadają jedynie 3 stopnie swobody ruchu postępowego. Należy wspomnieć, że cząsteczki dwuatomowe posiadają 5 stopni swobody, cząsteczki wieloatomowe o nieliniowej symetrii 7 stopni swobody; dodatkowe stopnie swobody są stopniami swobody ruchu obrotowego cząstek. Zależność energii kinetycznej ruchu postępowego oraz obrotowego od temperatury dla cząstek dwuatomowych ma postać

$$E_k = \frac{5}{2}kT \tag{13.37}$$

oraz

$$E_k = \frac{7}{2}kT \tag{13.38}$$

dla cząsteczek wieloatomowych o nieliniowej symetrii. Cząsteczki wieloatomowe o symetrii liniowej posiadają tyle samo stopni swobody co cząsteczki dwuatomowe.

Łącząc oraz przekształcając równania (13.31) oraz (13.36) otrzymamy równanie

$$(\overline{w^2})^{\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m_c}}, \tag{13.39}$$

które uzależnia średnią kwadratową prędkość cząstek od ich masy oraz temperatury. Z zależności tej wynika, że cząsteczki gazu o tej samej temperaturze, ale różnych masach będą poruszały się z różnymi prędkościami.

13.2.4. Wyznaczenie wartości uniwersalnej stałej gazowej R

Znając ilość badanego gazu, na podstawie zależności pomiędzy jego ciśnieniem, objętością oraz temperaturą uzyskanymi podczas badania przemian izotermicznej, izobarycznej oraz izochorycznej można obliczyć wartość stałej gazowej R.

W trakcie przemiany izobarycznej jedynymi zmieniającymi się parametrami są temperatura oraz objętość gazu. Przekształcając równanie (13.21) uzyskamy zależność

$$V = \frac{nRT}{p}. \tag{13.40}$$

Różniczkując je po czasie otrzymujemy równanie

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n} = \frac{nR}{p}, \tag{13.41}$$

które po przekształceniu przyjmuje postać

$$R = \frac{p}{n}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n}. \tag{13.42}$$

Pochodna cząstkowa $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n}$ jest nachyleniem stycznej do wykresu $V(T)$ będącego graficzną reprezentacją wykonanych pomiarów.

Analogicznie uzyskuje się wartość stałej gazowej na podstawie danych uzyskanych z pomiarów wykonanych w trakcie przemian izochorycznej

$$R = \frac{V}{n}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,n}, \tag{13.43}$$

oraz izotermicznej

$$R = \frac{1}{nT}\left(\frac{\partial V}{\partial p^{-1}}\right)_{T,n}. \tag{13.44}$$

13.3. Aparatura i pomiary

13.3.1. Budowa aparatury pomiarowej

Na rysunku 13.4 znajduje się schemat aparatury pomiarowej. Aparatura pomiarowa składa się z podstawy (1), na której jest osadzony statyw (2) ze skalą (2.1). Do statywu jest przymocowane naczynie pomiarowe (3), zbiornik z rtęcią (4) oraz plastikowy przewód (5).

Naczynie pomiarowe, utrzymywane w zadanej temperaturze, składa się z rurki pomiarowej (3.1) o wewnętrznej średnicy 11,4mm, szklanej otoczki (3.2), wewnątrz której przepływa woda. Rurka pomiarowa wraz z szklaną otoczką są ze sobą stopione w dolnej części. Końcówka rurki pomiarowej (3.1.1) jest połączona poprzez przewód (5) z manometrem rtęciowym (4). Szklana otoczka posiada dwie złączki (3.2.1) oraz (3.2.2), które umożliwiają połączenie jej z termostatem przepływowym. Szklana otoczka zaopatrzona jest u góry w otwartą szyjkę (3.2.3) z zatyczką umożliwiającą umieszczenie termometru. Średnica wewnętrzna rurki pomiarowej wynosi 11,4 mm. Zaznaczony kolorem górny koniec rurki pomiarowej posiada objętość 1.01cm^3

Zbiornik na rtęć (4) jest zamocowany na samoblokującej prowadnicy. Można go przesuwać wzdłuż stojaka w celu zmiany ciśnienia w rurce pomiarowej (3.1). Kiedy aparatura nie jest używana, zbiornik na rtęć zostaje zamknięty zatyczką (4.2), aby opary rtęci nie mogły się ulatniać. Poprzez złączkę (4.3) oraz przewód (5) jest połączony z rurką pomiarową. Plastikowy przewód (5) jest przymocowany do stojaka za pomocą elementów mocujących (5.1) oraz (5.2).

Gazem badanym w czasie eksperymentu jest powietrze atmosferyczne. W warunkach opisywanego doświadczenia z dobrym przybliżeniem można je uznać za gaz doskonały. Wartość ciśnienia p panującego wewnątrz rurki pomiarowej można obliczyć korzystając ze wzoru

$$p = p_a + p' = p_a + h \cdot 0.1333\ \mathrm{kPa} \cdot \mathrm{mm}^{-1}, \tag{13.45}$$

gdzie h jest różnicą poziomów rtęci w rurce pomiarowej oraz w zbiorniku, wyrażoną w milimetrach. Gdy poziom rtęci w zbiorniku jest wyższy niż w rurce pomiarowej, h przyjmuje wartość dodatnią, w sytuacji odwrotnej - ujemną.



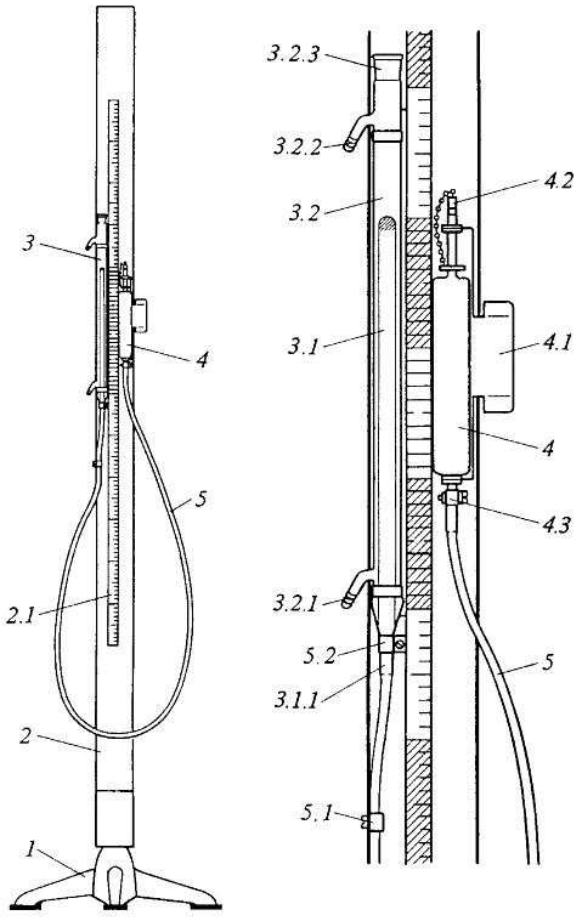
Rysunek 13.3. Widok aparatury pomiarowej wraz z termostatem przepływowym

Objętość badanego gazu V można obliczyć na podstawie wzoru

$$V = V_1 + V_2 = \pi \left(\frac{d}{2}\right)^2 \cdot l + V_2, \tag{13.46}$$

w którym d jest wewnętrzną średnicą rurki pomiarowej, $V_2 = 1,01\text{cm}^3$ objętością górnego końca rurki pomiarowej oraz l - odległością pomiędzy poziomem rtęci a oznaczonym kolorem górnym fragmentem rurki pomiarowej, wyrażoną w centymetrach.

Temperatura jest odczytywana bezpośrednio z termometru umieszczonego w szyjce 3.2.3.



Rysunek 13.4. Budowa aparatury pomiarowej

13.3.2. Przygotowania do pomiarów

1. Sprawdzić połączenia termostatu z aparaturą.
2. Upewnić się, że zatyczka 3.2.3 wraz z termometrem jest właściwie osadzona.
3. Upewnić się, że poziom wody w naczyniu termostatu jest wystarczający. Poziom wody powinien wynosić minimum 9 cm.
4. Korzystając z barometru dostępnego w laboratorium odczytać i zanotować wartość ciśnienia atmosferycznego p_a.
5. Usunąć zatyczkę 4.2.

13.3.3. Pomiar zależności pomiędzy ciśnieniem a objętością przy stałej temperaturze

W trakcie pomiarów temperatura w rurce pomiarowej musi być utrzymywana na stałym poziomie.

1. Korzystając z pokrętła termostatu ustawić temperaturę $T = 25°\mathrm{C}$ oraz włączyć urządzenie. Odczekać aż temperatura się ustabilizuje, zanotować wartość temperatury T_0 wskazywaną przez termometr umieszczony wewnątrz naczynia pomiarowego.
2. Przesunąć zbiornik z rtęcią tak, aby poziom rtęci w rurce pomiarowej znalazł się w dolnej części skali - aby możliwy był jego odczyt.
3. Dokonać pomiaru wysokości słupa powietrza l wewnątrz rurki pomiarowej oraz różnicy poziomów rtęci h; wartości zanotować.

4. Przesunąć zbiornik z rtęcią o około 6 cm w górę.
5. Powtarzać czynności zawarte w pkt 3 i 4 aż do wykorzystania całej skali.
6. Przejść do następnego pomiaru.

13.3.4. Pomiar zależności pomiędzy temperaturą a objętością przy stałym ciśnieniu oraz zależności pomiędzy ciśnieniem a temperaturą przy stałej objętości

1. Korzystając z pokrętła termostatu ustawić temperaturę $T = 25°\mathrm{C}$ oraz włączyć urządzenie. Odczekać aż temperatura ustabilizuje się (kontrolka termostatu zacznie zapalać się i gasnąć), zanotować wartość temperatury T_0 wskazywaną przez termometr umieszczony wewnątrz naczynia pomiarowego.
2. Ustawić ciśnienie w rurce pomiarowej $p_0 = p_a$ - rtęć w obu zbiornikach powinna znaleźć się na jednakowym poziomie.
3. Oznaczyć markerem poziom rtęci w rurce pomiarowej, zmierzyć wysokość słupa powierza l_0.
4. Podnieść temperaturę o 5°C, odczekać aż temperatura się ustabilizuje.
5. Zmierzyć temperaturę T.
6. Ustawić ciśnienie w rurce pomiarowej $p_0 = p_a$, zmierzyć wysokości słupa powietrza l wewnątrz rurki pomiarowej.
7. Przesuwając zbiornik z rtęcią przywrócić początkową objętość powietrza w rurce pomiarowej, zmierzyć różnicę poziomów rtęci h.
8. Czynności opisane w punktach 4-7 powtarzać aż do uzyskania $T = 85°\mathrm{C}$.
9. Ustawić temperaturę w termostacie na minimum, następnie, z zachowaniem szczególnej ostrożności, częściowo (na około 1/3 przepustowości) odkręcić zawór doprowadzający wodę służącą do schłodzenia instalacji. Schłodzenie instalacji do temperatury 20°C zajmuje około 20 minut. Po uzyskaniu pożądanej temperatury zakręcić zawór.

13.3.5. Zakończenie pracy z stanowiskiem pomiarowym

1. Wyłączyć termostat.
2. Umieścić zatyczkę 4.2 w szyjce zbiornika z rtęcią.
3. Sprawdzić, czy zawór doprowadzający wodę chłodzącą jest zamknięty.

13.4. Zadania

1. Korzystając z równania Clapeyrona (13.21) oraz przyjmując, że 1 mol gazu w warunkach normalnych[4] zajmuje objętość $V = 0,022414m^3$, wyznaczyć liczbę moli gazu w rurce pomiarowej.
2. Sporządzić wykresy $V(p)$ i $V(p^{-1})$ dla $T = const$, $V(T)$ dla $p = const$ oraz $p(T)$ dla $V = const$.
3. Wyznaczyć współczynniki rozszerzalności cieplnej, prężności cieplnej i prężności korzystając z równań (13.9), (13.10) oraz (13.14) lub (13.8).
4. Korzystając z równań (13.42), (13.43) oraz (13.44) obliczyć wartości stałej gazowej oraz porównać z wartością (13.22).
5. Wyznaczyć niepewności otrzymanych wielkości.

[4] Warunki normalne - ciśnienie 101,325 kPa oraz temperatura $T = 273,15$ K.

Bibliografia

[1] J.I. Pankove, *Zjawiska optyczne w półprzewodnikach*, Wydawnictwa Naukowo - Techniczne, Warszawa, 1974.

[2] E. Boeker i R. van Grondelle, *Fizyka środowiska*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2002.

[3] J. Godlewski, *Generacja i detekcja promieniowania optycznego*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1997.

[4] R. Eisberg i R. Resnick, *Fizyka kwantowa*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1983.

[5] S. Szczeniowski, *Fizyka doświadczalna część III*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1955.

[6] W.M. Lewandowski, *Proekologiczne źródła energii odnawialnej*, Wydawnictwa Naukowo - Techniczne, Warszawa, 2002.

[7] H.Kaiser, *Wykorzystanie energii słonecznej*, Wydawnictwa AGH, Kraków, 1995.

[8] E.Hering, R.Martin, M. Stohrer, *Physik für Ingenieure*, VDI- Verlag GmbH, Düsseldorf, 1988.

[9] J. Larminie i A.Dicks, *Fuel cell systems explained*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2003.

[10] C. Voigt, S. Höller, U. Küter, *Brennstoffzellen im Unterricht*, Wasserstoff - Energie - Systeme GmbH, Lübeck, 2005.

[11] Materiały firmy PHYWE Systeme GmbH & Co. KG.