

по одной проволочке из разных металлов, например к одному проводу припаявают константановую проволочку, к другому — железную. Эти проволочки сплетены накрест (одна пропущена в петлю другой) и в месте сплетения спаяны или сварены. Свободные концы этих проволочек подключены к чувствительному милливольтметру.

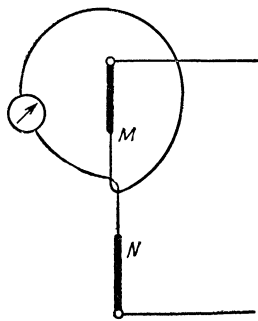


Рис. 109. Схема термоэлектрического креста.

Ток, подводимый по проводам N и M , проходя через припаянные к этим проводам проволочки, нагревает место их спая, тогда как другие их концы, подключенные к гальванометру, остаются холодными. Таким образом, величина тока измеряется термоэлектрическим эффектом. На шкале милливольтметра наносят деления, прямо показывающие величину измеряемого тока.

Энергия термоэлектрического тока возникает за счет энергии источника тепла. За счет затраты тепла происходит ускорение теплового движения электронного газа, которое и проявляется в виде термоэлектрического тока. С этой точки зрения термopара представляет собой прибор, превращающий теплоту в электрическую энергию. Попытки создания технического прибора, основанного на этом принципе и специально предназначенного для превращения тепла в электроэнергию, делались неоднократно; однако такие приборы — *термобатареи* — мало применяются, так как термобатарея отдает в виде электрической энергии всего несколько процентов затраченной теплоты.

§ 33. Зависимость термоэлектродвижущей силы от температуры спаев. Явление Пельтье

Большое число исследований было посвящено выяснению зависимости термоэлектродвижущей силы от температуры спаев. Раньше чем говорить о результатах экспериментального исследования этого вопроса, подойдем к нему с точки зрения теории электронного газа в металлах. Естественно предположить, что в различных металлах плотность электронного газа неодинакова и неодинаковы средние энергетические уровни электронов. Тогда мы вправе ожидать некоторого, однако *неполного, выравнивания концентраций электронов* на границе соприкосновения металлов, т. е. перехода электронов из одного металла в другой. При этом тот металл, в котором число электронов уменьшается, будет заряжаться положительно, другой — отрицательно. *Равновесие осуществится при достижении равенства термодинамических потенциалов электронов*, в то время как их концентрации в соприкасающихся телах могут оставаться неоди-

наковыми (подобно тому как не одинаковы концентрации на насыщенного раствора в двух соприкасающихся разнородных растворителях).

Перемещение некоторого числа электронов из одного металла в другой создает между этими металлами *контактную разность потенциалов*, возникающую как бы вследствие диффузии электронного газа.

По классической электронной теории Друде и Лорентца давление электронного газа в металле пропорционально абсолютной температуре и числу свободных электронов в единице объема (это число свободных электронов зависит от свойств металла): $p = knT$.

Поэтому *разность давлений электронного газа на грани соприкосновения металлов зависит от свойств соприкасающихся металлов и пропорциональна абсолютной температуре*. То же можно сказать и об *уравновешивающей эту разность давлений контактной разности потенциалов*.

В кольцевом проводнике, спаянном из двух разнородных металлов, в местах спаев образуются контактные разности потенциалов, которые противоположны друг другу и при одинаковой температуре спаев взаимно компенсируются. Но если один из спаев нагреть, то для этого спаев *контактная разность потенциалов возрастет пропорционально абсолютной температуре*. Компенсация этой разности потенциалов противоположной разностью потенциалов другого спаев, оставленного холодным, нарушится, и в цепи обнаружится *термоэлектродвижущая сила, пропорциональная разности температур спаев*:

$$\mathcal{E} = a(T_2 - T_1). \quad (5)$$

Из теории электронного газа в металлах нетрудно получить и более развернутую формулу термоэлектродвижущей силы. Пользуясь формулами, приведенными в т. I, §§ 102 и 105, и вводя вместо давления концентрацию частиц n , термодинамический потенциал $\Phi = U - TS + pv$ можно написать для газа так:

$$\varphi = A - kT \ln n + f(T).$$

Здесь φ — термодинамический потенциал, отнесенный к одной частице: $\varphi = \frac{\Phi}{N_{Av}}$, k — постоянная Больцмана, A — энергия частицы и $f(T)$ — член, зависящий от температуры.

Если это выражение применить для электронного газа в металле, то величина A будет иметь смысл средней энергии «свободного» электрона в металле по отношению к состоянию электрона вне металла. Поэтому эту величину называют *работой выхода электрона*.

Пусть для ненаэлектризованного металла работа выхода будет A^0 . Для того же металла, заряженного до потенциала V , она будет:

$$A = A^0 + V \cdot e,$$

где e — заряд электрона. Заметим, что и для электрически нейтрального металла работу выхода часто выражают значением потенциала V^0 , подобранного так, чтобы произведение его на заряд электрона было равно работе выхода (подробнее о работах выхода сказано в § 50).

Считают, что в вышеприведенном выражении для термодинамического потенциала электронов функция $f(T)$ является универсальной, т. е. имеет одинаковое значение при равных температурах для электронного газа в разных металлах. Поэтому для контакта двух разнородных металлов при равновесии, когда возникшая контактная разность потенциалов $V_2 - V_1$ приводит к выравниванию термодинамических потенциалов электронов ($\varphi_2 = \varphi_1$), получается:

$$A_2^0 + V_2 e - kT \ln n_2 = A_1^0 + V_1 e - kT \ln n_1,$$

откуда

$$\Delta V = V_2 - V_1 = \frac{A_1^0 - A_2^0}{e} + \frac{kT}{e} \ln \frac{n_2}{n_1}. \quad (6)$$

Мы видим, таким образом, что контактная разность потенциалов складывается из величины, которая зависит от *разности работ выхода электронов*, и величины, которая определяет *изотермическую работу изменения концентрации электронов*, отнесенную к одному электрону. Первая величина — разность работ выхода — значительно больше второй и обычно имеет порядок нескольких вольт или десятых долей вольта. Но работа выхода мало зависит от температуры, и поэтому для холодного и горячего спаев разности работ выхода в алгебраической сумме (при обходе цепи в одном направлении) сокращаются.

Оценим порядок второго концентрационного члена в выражении контактной разности потенциалов для комнатной температуры (290°K); при этом допустим, что концентрации электронов различаются не более чем в два-три раза, например в 2,7 раза, так что $\ln \frac{n_2}{n_1} \approx 1$, и учтем, что 1 абс. эл.-ст. ед. потенциала составляет 300 в:

$$\frac{kT}{e} \ln \frac{n_2}{n_1} = \frac{1,4 \cdot 10^{-16} \cdot 290}{4,8 \cdot 10^{-10}} \cdot 1 \cdot 300 \approx 0,025 \text{ в.}$$

Вероятно, отношение концентраций электронов в большинстве случаев оказывается не таким большим, как было принято нами в приведенном расчете. Поэтому концентрационный член в выражении контактной разности потенциалов имеет порядок нескольких милливольт.

Поскольку второй (концентрационный) член в уравнении (6) пропорционален абсолютной температуре, то для горячего спаивания он больше, чем для холодного, и поэтому в термоэлектрической цепи

обнаруживается электродвижущая сила, равная

$$\mathcal{E} = (T_2 - T_1) \cdot \frac{k}{e} \ln \frac{n_2}{n_1}. \quad (7)$$

Эта формула дает правильный порядок величины термоэлектродвижущей силы — милливольты при разности температур спаев в сто или несколько сотен градусов. Но формула (7) не точна: при выводе ее было принято приближенное, далеко не точное, выражение для термодинамического потенциала электронов; далее, была игнорирована возможная зависимость работы выхода от температуры, не учитывалось возможное различие температурного члена $f(T)$ для электронного газа в разных металлах и, наконец, весь вывод формул (6) и (7) был основан на классической теории электронного газа в металлах, а эта теория, как пояснено в § 30, не точна.

По формуле (7) термоэлектродвижущая сила должна быть пропорциональна разности температур спаев. Экспериментальные данные показывают, что в большинстве случаев зависимость термоэлектродвижущей силы от температур спаев более сложна. Имеются, однако, и некоторые такие сочетания металлов, для которых термоэлектродвижущая сила в довольно широких пределах пропорциональна разности температур спаев. Таковы термоэлектрические цепи, построенные из меди и серебра, платины и железа, висмута и меди и т. д.

Для одного и того же металла в сочетании его последовательно с рядом других металлов зависимость термоэлектродвижущей силы от температуры спаев в большинстве случаев оказывается неодинаковой. Так, например, как показывает рис. 110, для термоэлектрических цепей, построенных из железа и никеля, железа и иридия, железа и золота, железа и нейзильбера, электродвижущая сила приблизительно пропорциональна разности температур спаев, причем для железа—нейзильбера эта прямолинейная зависимость оправдывается точнее, чем для других упомянутых сочетаний. Но на том же рисунке мы видим, что для термоэлектрической цепи железо—медь, а также железо—молибден зависимость электродвижущей силы от температуры имеет совершенно иной характер: при некоторой разности температур спаев электродвижущая сила достигает максимума, потом убывает и даже меняет знак.

Довольно общий и более или менее точный закон зависимости термоэлектродвижущих сил от температур спаев был установлен еще в 1863 г. М. П. Авенариусом:

$$\mathcal{E} = \alpha (t_2 - t_1) \cdot \left[t_m - \frac{1}{2} (t_2 + t_1) \right] \quad (8)$$

Проверкой формулы Авенариуса и определением констант в ней занимались многие ученые в разных странах мира. В итоге было установлено, что закон

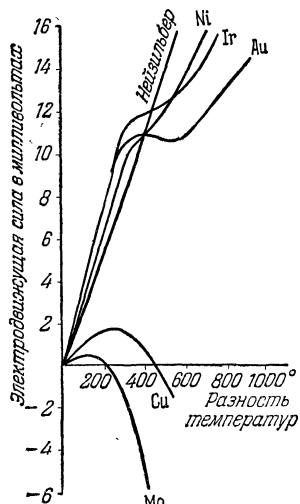


Рис. 110. Зависимость термоэлектродвижущей силы от разности температур спаев (при контакте железа с другими металлами)

Авенариуса справедлив для большинства термоэлектрических цепей в области нормальных и высоких температур. Но этот закон становится неточным при низких температурах и совершенно неприменим при температурах жидкого воздуха.

Закон Авенариуса выражает параболическое изменение термоэлектродвижущей силы и может быть представлен графически так, как это показано на рис. 111 и пояснено подписью под этим рисунком.

При любой температуре холодного спая t_1 (не превышающей, однако, величины t_m) термоэлектродвижущая сила достигает максимума, когда температура нагретого спая становится равной t_m . Эту температуру t_m называют *нейтральной точкой*.

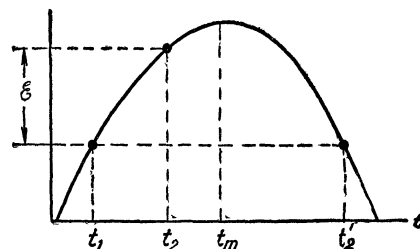


Рис. 111. График закона Авенариуса. Термоэлектродвижущая сила определяется разностью ординат, которые соответствуют температурам нагретого и холодного спаев t_1 и t_2 .

Когда разность температур спаев в два раза превышает ту разность температур, при которой термоэлектродвижущая сила имеет максимум, то термоэлектродвижущая сила делается равной нулю (t_2' на рис. 111) и при дальнейшем повышении температуры нагретого спая направление тока меняется на обратное.

Температуру нагретого спая, при которой термоэлектродвижущая сила делается равной нулю, когда холодный спай имеет температуру 0°C , называют *инверсионной температурой*.

По закону Авенариуса, инверсионная температура равна удвоенной температуре нейтральной точки: $t_{\text{инв}} = 2t_m$. Из формулы Авенариуса следует также, что когда температура холодного спаев

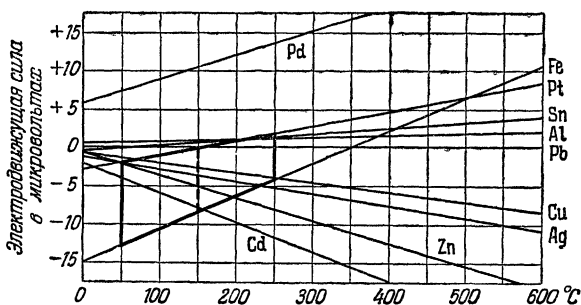


Рис. 112. Диаграмма Тэта. Чтобы найти термоэлектродвижущую силу некоторой пары металлов (например, Fe и Pt) при температурах t_1 и t_2 двух спаев (например, 50 и 250°), нужно вычислить площадь трапеции; на рисунке трапеция изображена утолщенными линиями. Высотой трапеции служит разность температур $t_2 - t_1$, а полусумма оснований есть заключенная между линиями (Fe и Pt) часть той ординаты, которая соответствует средней арифметической температуре спаев. Для взятого примера $\frac{1}{2}(t_1 + t_2) = 150^\circ$ и средняя линия трапеции соответствует примерно 9 микровольтам; стало быть, электродвижущая сила $\mathcal{E} \approx 9(t_2 - t_1) \text{ мкв} = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ в}$.

отличается от 0°C и равна t_1 , то исчезновение термоэлектродвижущей силы будет наблюдаться при той температуре нагретого спая t_2 , которая в сумме

с температурой t_1 холодного спая равна инверсионной температуре ($t_1 + t_2 = 2t_m = t_{\text{инв}}$).

Итоги многочисленных измерений термоэлектродвижущих сил часто представляют в виде диаграмм, позволяющих быстро определять термоэлектродвижущую силу для любой пары металлов при любой температуре спаев. Такие диаграммы, построенные в соответствии с законом Авенариуса, уточненным экспериментальными поправками, были впервые предложены Тэтом (1874 г.). Подпись под рис. 112 поясняет применение диаграммы Тэта.

Термоэлектрические явления обратимы. Это установил еще в 1834 г. Пельтье. Если пропускать электрический ток через кольцо, спаянное из двух разнородных металлов, то, как показывает опыт, места спаев приобретают определенную разность температур; эта разность температур меняет знак при изменении направления тока.

По теории электронного газа явление Пельтье объясняется следующим образом. Для одного из спаев движение электронов, порождаемое внешней электродвижущей силой, совпадает с тем, которое порождается разностью давлений электронного газа, в другом спае они противоположны. Таким образом, разность давлений электронного газа в первом спае содействует движению электронов как носителей тока, ускоряя их движение. Энергия, затрачиваемая на это ускорение, получается за счет внутренней энергии места спая; в связи с этим температура спая понижается. Во втором спае разность давлений электронного газа противодействует движению электронов как носителей тока; в этом спае внешний источник электроэнергии затрачивает дополнительную работу, направленную на преодоление указанной разности давлений, вследствие чего температура спая повышается. В итоге спай, имевшие одинаковую температуру, приобретают под действием тока температуры тем более различающиеся, чем больше величина тока; причем когда ток совпадает по направлению с тем током, который возник бы при нагревании данного спая, то этот спай охлаждается. Количество тепла, поглощаемое вследствие явления Пельтье, определяется соотношением

$$Q = I \cdot T \frac{d\mathcal{E}}{dT} \cdot t, \quad (9)$$

где I —величина тока, \mathcal{E} —термоэлектродвижущая сила, создаваемая разностью температур спаев, T —абсолютная температура и t —время, в течение которого проходит ток I .

Долгое время явление Пельтье не было практически использовано. Только в последние годы применение полупроводников позволило использовать охлаждение, вызываемое явлением Пельтье (стр. 176).