Термоэлектрические явления (эффекты Зеебека, Пельтье и Томсона, Джоуля-Ленца)

Основные уравнения.

Плотность электрического тока:

$$j = \sigma E - \sigma S \frac{dT}{dx} = \sigma E - \sigma S \frac{dT}{dl} \qquad (1)$$

Плотность потока тепла:

$$j_W = \sigma \Pi E - k' \frac{dT}{dx} = \sigma \Pi E - k' \frac{dT}{dl} \qquad (2)$$

S- коэффициент Зеебека, П - коэффициент Пельтье.

Теплопроводность обычно измеряется при j=0 (незамкнутая цепь).
Для этого случая из (1) следует:

$$E = S \frac{dT}{dl} \qquad (3)$$

Подставив (3) в (2), получаем для случая j=0 :

$$j_W = \sigma \Pi E - k' \frac{dT}{dl} = -k \frac{dT}{dl} \qquad (4)$$

где

$$k = k' - \sigma \Pi S \qquad (5)$$

Если $j \neq 0$,

$$j_W = \Pi j - k \frac{dT}{dx} = \Pi j - k \frac{dT}{dl} \qquad (6)$$

Пусть два провода одинакового сечения (площади A), но из различных материалов ("a" и "b"), образуют замкнутую линейную цепь так, что один их контакт поддерживается при температуре T_1, а другой при температуре $T_2 > T_1$. Пусть в цепи течет ток силой *I*.

Будем считать, что $T_2 – T_1 << T_1$, чтобы коэффициенты Зеебека и Пельтье можно было считать постоянными вдоль контура. Будем также считать, что $S_b > S_a$.

Температура вдоль проводников изменяется, достигая максимального значения T_2 в "горячем" стыке и минимального T_1 в "холодном". Производная dT/dl в точках стыков обращается в ноль.

Из (1) следует

$$\frac{j}{\sigma} + S \frac{dT}{dx} = E \qquad (7)$$

Используем свойство электростатического поля

$$\oint E dl = 0 \qquad (8),$$

проинтегрировав (7):

$$I\left(\frac{l_a}{\sigma_a A} + \frac{l_b}{\sigma_b A}\right) + S_a (T_2 - T_1) + S_b (T_1 - T_2) = 0 \qquad (9)$$

Из (9) следует закон Ома для полной цепи:

$$I = \frac{ЭДС}{R} \qquad (10)$$

где

$$R = \frac{l_a}{\sigma_a A} + \frac{l_b}{\sigma_b A} = R_a + R_b \qquad (11)$$

$$ЭДС = (S_b - S_a)(T_2 - T_1) \qquad (12)$$

Формулы (10)-(12) описывают **эффект Зеебека** - возникновение электрического тока в цепи, составленной из неоднородных проводников, при поддержании разных температур в местах контактов. Интересно, что протекание тока в цепи с термо-эдс подобно тепловой машине - есть нагреватель, от которого система получает тепло, и холодильник, которому система тепло отдаёт. Кроме того, стоит отметить, что термо-эдс зависит от коэффициентов Зеебека, характеризующих объёмные свойства проводников, а не определяется скачком электрического потенциала в месте контакта проводников, как иногда наивно предполагают. То есть эффект Зеебека не относится к так называемым "контактным явлениям".

Из уравнения (9), выражающего закон Ома, можно получить закон сохранения энергии (теплового баланса):

$$I^2R = I\{(S_b - S_a)T_2 - (S_b - S_a)T_1\} \qquad (13)$$

Уравнение (13) можно интерпретировать так: для поддержания температуры мест контакта проводников ("стыков") к ним за время dt должно подводиться тепло (в "горячем" стыке при T_2)

$$\frac{\delta Q_2}{dt} = I\{(S_b - S_a)T_2 \qquad (14)$$

или отводиться (от "холодного" стыка при T_1)

$$\frac{\delta Q_1}{dt} = -I\{(S_b - S_a)T_1 \qquad (15)$$

Можно также рассмотреть тепловой баланс в точке "горячего стыка", используя уравнение (6), и учитывая, что в этих точках dT/dx=0:

$$\delta Q_1 + \Pi_a jAdt - \Pi_b jAdt = 0$$

$$\delta Q_1 = Idt\{\Pi_b - \Pi_a) \qquad (16)$$

Сравнивая (16) и (14), получаем

$$\Pi_a = T_2S_a \qquad (17)$$

$$\Pi_b = T_2S_b \qquad (18)$$

Проведя аналогичные выкладки для холодного стыка , получаем

$$\delta Q_2 = Idt\{\Pi_a - \Pi_b) \qquad (19)$$

$$\Pi_a = T_1S_a \qquad (20)$$

$$\Pi_b = T_1S_b \qquad (21)$$

Так как температуры T_2 и T_1 были выбраны произвольно, делаем вывод, что

$$\Pi = TS \qquad (22)$$

Уравнения (16) и (19) описывают **эффект Пельтье** - выделение (поглощение) тепла в месте контакта двух неодинаковых проводников, при прохождении через контакт электрического тока. Отметим, что при рассмотрении условия теплового баланса для вывода формул (16), (19) для эффекта Пельтье мы не учитывали эффект Джоуля-Ленца, так как он даёт количество теплоты пропорциональное объёму участка проводника,

$$\delta Q = I^2Rdt = IUdt = (jA)(Edl)dt = jEVdt$$

а "стык" объёма не имеет (d*l*=0).

Эффект Пельтье линеен по току, что приводит к смене знака эффекта (знака количества теплоты) при смене направления тока через контакт. Это же свойство характерно для эффекта Томсона. Оно отличает эффекты Пельтье и Томсона от эффекта Джоуля-Ленца, в котором выделяемая теплота не зависит от направления тока.

Получим теперь формулу для эффекта Томсона. Для произвольного участка d*l*=dx в рассматриваемой цепи выделяемое за время dt количество тепла равно:

$$\delta Q = jEVdt + dj_W Adt \qquad (23)$$

где $dj_W = j_W(x) - j_W(x+dx) = -(dj_W/dx)dx$ - разность плотностей потока тепла на входе и выходе участка. Разделив левую и правую часть (23) на объем и промежуток времени, получаем

$$\frac{\delta Q}{Adtdx} = jE - \frac{dj_W}{dx} \qquad (24)$$

Использовав (6), (7) и (22), из (24) получаем

$$\frac{\delta Q}{Adtdx} = \frac{j^2}{\sigma} + jS\frac{dT}{dx} + \frac{d(k\frac{dT}{dx})}{dx} - j\frac{d\Pi}{dx} = \frac{j^2}{\sigma} + jS\frac{dT}{dx} + \frac{d(k\frac{dT}{dx})}{dx} - j\frac{d(TS)}{dx} =$$
$$= \frac{j^2}{\sigma} + jS\frac{dT}{dx} + \frac{d(k\frac{dT}{dx})}{dx} - jT\frac{dS}{dT}\frac{dT}{dx} - jS\frac{dT}{dx} = \frac{j^2}{\sigma} + \frac{d(k\frac{dT}{dx})}{dx} - j\mu\frac{dT}{dx} \qquad (25)$$

где $\mu = T\dfrac{dS}{dT}$ (26)

- коэффициент Томсона.

Первое слагаемое в правой финальной части (25) описывает закон Джоуля-Ленца, второе - возможное изменение "обычной" теплопроводности, а третье - **эффект Томсона** - выделение тепла, пропорционального произведению градиента температуры и плотности электрического тока.

Заметим, что эффект Томсона проявляется в любом проводнике, в котором протекает постоянный ток и, одновременно, существует градиент температуры. Кроме того, эффект Томсона зависит от свойств одного материала, а не двух, в отличие от эффектов Зеебека и Пельтье. Экспериментальное измерение коэффициента Томсона (26) позволяет найти коэффициент Зеебека:

$$S(T) = \int_0^T \frac{\mu}{T} dT \qquad (27)$$

В формуле (27) учтено, что коэффициент Зеебека стремится к нулю при T→0, т.е. S(0)=0. Это следствие третьего начала термодинамики.

На рисунке из работы [R.G.Chambers "Thermoelectric effects and contact potentials (for teachers) Physics Education 12 (1977) 374-380"] показаны экспериментальные температурные зависимости коэффициента Зеебека для некоторых простых (состоящих из одного химического элемента) веществ.