

## ГРАДУИРОВКА ТЕРМОПАРЫ.

В цепи, составленной из двух или больше разнородных металлов или полупроводников, градиенты температур вызывают появление электродвижущих сил. Эти электродвижущие силы возникают благодаря тепловому движению свободных электронов (или дырок) в месте контактов разнородных проводников, а также в самих проводниках.

Количественная теория термоэлектрических явлений может быть построена только на основе квантовой механики; в рамках классической физики можно наметить только грубо качественную картину, позволяющую наглядно представить причины возникновения термоэдс, но не дающую согласия с опытом даже по порядку величины.

На границе двух проводников А и В вследствие теплового движения возникают встречные потоки электронов. Если число электронов в единице объема каждого проводника неодинаково, скажем,  $n_A > n_B$ , то поток из А в В будет более интенсивным и число электронов в В начнет возрастать. Это приведет к понижению потенциала проводника В, и возникшая разность потенциалов выровняет электронные потоки. Найдем разность потенциалов  $\mathcal{U}_A - \mathcal{U}_B$ , которая установится, когда будет достигнуто равновесие. Потенциальная энергия электронов в проводниках А и В равна, соответственно,  $-e\mathcal{U}_A$  и  $-e\mathcal{U}_B$ , где  $-e$  - заряд электрона. Контактный слой между А и В можно рассматривать как потенциальный барьер - потенциальная энергия электронов в этом слое  $\mathcal{W}_{\text{конт.}}$  выше, чем внутри обоих проводников. Электрон, движущийся из А в В может преодолеть барьер, если его кинетическая энергия будет больше, чем разность потенциальных энергий  $\mathcal{W} + e\mathcal{U}_A$  между металлом А и контактными слоями; концентрация таких электронов, и, следовательно, число электронов, пересекающих границу раздела в единицу времени, по закону Максвелла-Больцмана, пропорциональны  $n_A e^{-(\mathcal{W}+e\mathcal{U}_A)/kT}$ , ( $k$  - постоянная Больцмана,  $T$  - температура). Аналогично поток электронов из В в А пропорционален  $n_B e^{-(\mathcal{W}+e\mathcal{U}_B)/kT}$ . Условие равенства потоков дает

$$n_A e^{-(\mathcal{W}+e\mathcal{U}_A)/kT} = n_B e^{-(\mathcal{W}+e\mathcal{U}_B)/kT} \quad (1)$$

или

$$\mathcal{U}_A - \mathcal{U}_B = \frac{kT}{e} \ln \frac{n_A}{n_B}. \quad (2)$$

Если из проводников А и В составлена замкнутая цепь, оба контакта которой находятся при одинаковой температуре, то скачки потенциала на контактах одинаковы по абсолютной величине, эдс в цепи равна нулю<sup>1</sup>. Если же температуры контактов  $T_1$  и  $T_2$  неодинаковы, то в цепи возникает эдс

$$\mathcal{E}_{\text{конт.}} = (\mathcal{U}_A - \mathcal{U}_B)_1 + (\mathcal{U}_B - \mathcal{U}_A)_2 = \frac{k}{e} (T_1 - T_2) \ln \frac{n_A}{n_B}. \quad (3)$$

Направление термоэдс ( $\mathcal{E}_{\text{конт.}} > 0$ , когда  $n_A > n_B$ ) легко установить, учитывая, что диффузия гонит электроны из металла, более богатого электронами, в более бедный, причем этот поток сильнее в горячем спае.

Вторая составляющая термоэдс связана с наличием градиента температуры в каждом из проводников А и В. Давление электронного газа в каждой точке проводника А, например, равно  $p = n_A kT$ , и градиент температуры  $dT/dx$  приводит к градиенту давления  $\frac{dp}{dx} = n_A k \frac{dT}{dx}$ , где координата  $x$  отсчитывается вдоль проводника. На цилиндр с площадью основания  $S$  и высотой  $dx$  действует сила, пропорциональная разности давлений на его основании

$$dF_A = -\frac{dp}{dx} S dx = -n_A k \frac{dT}{dx} S dx. \quad (4)$$

На каждый электрон действует, таким образом, "сторонняя" (не электрическая) сила  $f_A = dF_A/n_A S dx = -k \frac{dT}{dx}$ . Такая же сила могла бы быть создана электростатическим полем напряженности

$$E_{\text{стор.}} = \frac{f_A}{-e} = \frac{k}{e} \frac{dT}{dx}. \quad (5)$$

Это так называемая напряженность сторонних сил. Отнесенная к единице заряда работа сторонних сил по перемещению электронов вдоль всего проводника А называется электродвижущей силой, действующей в этом проводнике

$$\mathcal{E}_A = \int_{x_1}^{x_2} E_{\text{стор.}} dx = \frac{k}{e} \int_{T_1}^{T_2} dT = \frac{k}{e} (T_2 - T_1) \quad (6)$$

( $x_1$  и  $x_2$  - координаты концов проводника). Аналогично в проводнике В

$$\mathcal{E}_B = \frac{k}{e} (T_1 - T_2) \quad (7)$$

<sup>1</sup>Этот результат не зависит от конкретной формулы для  $\mathcal{U}_A - \mathcal{U}_B$ , а является следствием второго начала термодинамики: если бы в цепи из проводников первого рода (не испытывающих химических изменений при прохождении тока), все части которой имеют одинаковую температуру, существовала отличная от нуля эдс, эта цепь была бы вечным двигателем второго рода.

(обходя цепь по замкнутому контуру, мы идем от точки 1 к точке 2 в проводнике А и от 2 к 1 в проводнике В). Полная эдс в цепи

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{конт.}} + \mathcal{E}_A + \mathcal{E}_B \quad (8)$$

Согласно (6) и (7)  $\mathcal{E}_A + \mathcal{E}_B = 0$ , так что полная эдс выражается формулой (3). Однако это - результат применения классической теории и модели идеального электронного газа. При строгом описании движения электронов в проводниках величины  $\mathcal{E}_A$  и  $\mathcal{E}_B$  зависят от рода металлов или полупроводника и, как правило, полностью не компенсируются, так что в формуле (8) следует учитывать все слагаемые.

Формула (3) дает удовлетворительную оценку термоэдс для полупроводников, в которых концентрация свободных носителей заряда мала, так что к ним применимо классическое распределение Максвелла-Больцмана. В сильно вырожденных металлах классическое приближение совершенно непригодно. В квантовой теории  $\mathcal{E}_{\text{конт.}}$  находится из условия, что при контакте проводников в них должны выравняться уровни Ферми. Для сильно вырожденного электронного газа энергия Ферми может быть записана в виде (см. Киттель "Введение в физику твердого тела"):

$$\mathcal{W}_F \approx -e\mathcal{U} + \mathcal{W}_{\text{пот.}} + \mathcal{W}_{FO} \left[ 1 - \frac{\pi}{12} \left( \frac{kT}{\mathcal{W}_{FO}} \right)^2 \right], \quad (9)$$

где  $\mathcal{U}$  - потенциал у поверхности проводника,  $\mathcal{W}_{\text{пот.}}$  - средняя потенциальная энергия электрона внутри металла при  $\mathcal{U} = 0$ ,

$$\mathcal{W}_{FO} = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{3}{\pi} n \right)^{2/3}. \quad (10)$$

$\mathcal{W}_{FO}$  - кинетическая часть энергии Ферми при  $T = 0K$ ,  $m$  - масса электрона,  $h$  - постоянная Планка. Выравнивание уровней Ферми приведет к появлению контактной разности потенциалов

$$\mathcal{U}_A - \mathcal{U}_B = \frac{\mathcal{W}_{\text{пот.}A} - \mathcal{W}_{\text{пот.}B}}{e} + \frac{\mathcal{W}_{FO.A} - \mathcal{W}_{FO.B}}{e} - \frac{\pi^2 (kT)^2}{12 e} \left( \frac{1}{\mathcal{W}_{FO.A}} - \frac{1}{\mathcal{W}_{FO.B}} \right) \quad (11)$$

При неравенстве температур двух контактов,  $T_1 \neq T_2$ , возникает термоэдс

$$\mathcal{E}_{\text{конт.}} = (\mathcal{U}_A - \mathcal{U}_B)_1 + (\mathcal{U}_B - \mathcal{U}_A)_2 \approx \frac{\pi^2 k}{6 e} \left( \frac{kT_{\text{ср.}}}{\mathcal{W}_{FO.B}} - \frac{kT_{\text{ср.}}}{\mathcal{W}_{FO.A}} \right) (T_1 - T_2), \quad (12)$$

где  $T_{\text{ср.}} = \frac{T_1 + T_2}{2}$ . Сравнение формул (3) и (12) показывает, что классическая теория правильно предсказывает знак термоэдс ( $\mathcal{E}_{\text{конт.}} > 0$ , когда  $n_A > n_B$ ), но преувеличивает порядок величины: если  $n_A$  и  $n_B$  сравнимы, то  $\ln \frac{n_A}{n_B} \approx 1$ , а величины  $kT/\mathcal{W}_{FO}$  в обычных металлах не превышают  $10^{-2}$ . Кроме того, в классической теории  $\mathcal{E}_{\text{конт.}} \sim T_1 - T_2$ , а в квантовой коэффициент пропорциональности сам пропорционален  $T_{\text{ср.}}$ .

Объемные слагаемые термоэдс ( $\mathcal{E}_A$  и  $\mathcal{E}_B$ ) в квантовой теории зависят не только от равновесных свойств электронного газа (энергии Ферми), но и от подвижности электронов; именно поэтому  $\mathcal{E}_A + \mathcal{E}_B \neq 0$ . Величина  $\mathcal{E}_A + \mathcal{E}_B$  может быть как меньше, так и больше  $\mathcal{E}_{\text{конт.}}$ , но обычно сравнима с  $\mathcal{E}_{\text{конт.}}$  по порядку величины. Знак  $\mathcal{E}_A + \mathcal{E}_B$  может совпадать со знаком  $\mathcal{E}_{\text{конт.}}$ . Поскольку разные слагаемые в формуле (8) могут иметь неодинаковую температурную зависимость, то температурный ход  $\mathcal{E}$  бывает очень сложным. Чаще всего он приблизительно соответствует формуле (12): при  $T_2 = \text{const}$  зависимость  $\mathcal{E}$  от  $T_1$  изображается параболой, наклон которой растет с ростом  $T_1$ . Однако встречаются и такие пары металлов, для которых  $d\mathcal{E}/dT_1$  убывает с ростом  $T_1$  и даже меняет знак (так называемая инверсия).

Система из двух разнородных проводников, спаянных концами и дающих заметную термоэдс, когда спаи имеют разные температуры, называется термопарой или термоэлементом. Первое название обычно применяют, когда такая система применяется к термоэлектрическим источникам энергии. Величины термоэдс для большинства металлов измеряются микровольтами на градус, как и предсказывает формула (12). Такие эдс слишком малы для сколько-нибудь практических источников энергии, но ими очень удобно пользоваться для измерений температуры. Термопары в особенности полезны для измерения температуры в труднодоступных для обычных термометров местах или в очень малых объемах; кроме того, термопары из очень тонких проволочек мало инерционны и позволяют следить за сравнительно быстрыми изменениями температуры. Для полупроводников, к которым можно приближенно применять формулу (3), достижимы эдс порядка милливольт на градус, и полупроводниковые термоэлементы находят применение как источники электроэнергии для маломощных установок.

Для изготовления измерительных термопар выбираются пары металлов или сплавов, дающие достаточно большие, стабильные и воспроизводимые термоэдс. Для наиболее точных измерений, а также для работы при очень высоких температурах (до  $1700^\circ C$ ) применяются не очень чувствительные, но высокостабильные термопары из платины и сплава платины с родием. Большой термоэдс и хорошей стойкостью к высоким температурам (до  $1400^\circ C$ ) обладают термопары хромель-алюмель (сплавы никеля с хромом и алюминия). При более низких

температурах (до  $400^{\circ}\text{C}$ ) хорошо работает термопара медь-константан (60%  $\text{Cu}$ , 40%  $\text{Ni}$ ), особенно удобная тем, что она изготавливается из хорошо распространенных электротехнических материалов.

Термоэдс сильно зависит от состава проводников, а также от деталей кристаллической структуры, в частности - от наличия механических напряжений. Для изготовления термопар отбирают хорошо отожженную однородную по составу и структуре проволоку (однородность проверяют, подключая проволоку к чувствительному гальванометру и нагревая отдельные ее участки пламенем горелки). Поскольку мелкие отличия в составе металла проволок приводят к заметным вариациям термоэдс, термопары требуют индивидуальной градуировки. Для облегчения градуировки пользуются справочными таблицами, составленными по усредненным данным для большого числа термопар данного типа. При наличии такой таблицы градуировка термопары сводится к определению индивидуальных поправок к ним при нескольких температурах. Поправки  $\Delta\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{измер.}} - \mathcal{E}_{\text{табл.}}$  достаточно малы, а график  $\Delta\mathcal{E} = f(\mathcal{E}_{\text{измер.}})$  обычно близок к прямой линии. Поэтому достаточно определить  $\Delta\mathcal{E}$  в небольшом числе точек (3-5), построить указанный график и по нему отсчитывать поправки для любых значений  $\mathcal{E}_{\text{измер.}}$ .

В данной работе предлагается:

1. Изготовить термопару медь-константан;
2. Измерить эдс термопары в нескольких постоянных температурных точках; определить поправки к справочной таблице и построить исправленную градуировочную таблицу. Справочная таблица приложена к описанию (для термопары медь-константан).

### Изготовление термопары.

Для хорошей работы термопары необходимо обеспечить надежный контакт между ее проволочками - концы их должны спаиваться или свариваться. Для сварки можно пользоваться угольной дугой или аппаратом точечной электросварки. Достаточно хорошее соединение можно получить также, разогревая проволочки термопары с помощью дугового разряда, зажигаемого между ними и крепким водным раствором поваренной соли. Именно этот простой, не требующий специальных приспособлений метод используется в нашей лаборатории.

Получите у лаборанта куски медной и константановой проволоки длиной 70-75см и тщательно зачистите их концы. Надев на константановую проволоку полихлорвиниловую изолирующую трубку, соедините скруткой концы проволок. Длина скученных участков должна быть большой (5-10см), но самые концы должны плотно прилегать друг к другу (воспользуйтесь плоскогубцами). Соберите схему, показанную на рис.1.

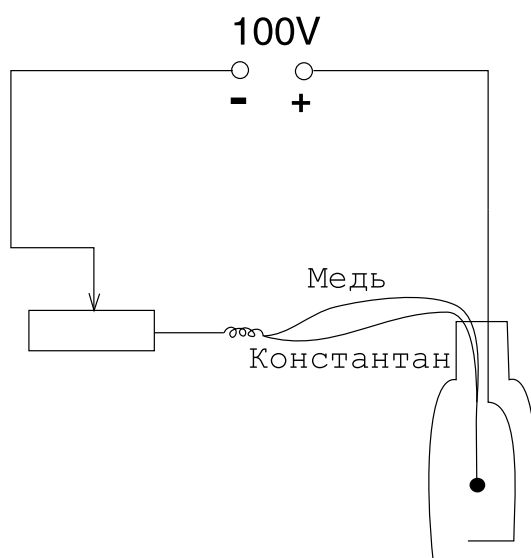


Рис. 1:

Держа термопару плоскогубцами или щипцами с изолированными ручками (или просто рукой, надев на обе проволочки изолирующую трубку), коснитесь поверхности раствора скрученными концами проволок; возникающая дуга расплавляет и сваривает металл. В месте спая должен образоваться шарик диаметром 1-1,5мм. Таким же образом сваривается второй спай. Промойте оба спая водопроводной водой, разрежьте медную проволоку в середине и зачистите ее концы. Раскрутите участки проволоки, которые были скручены, так, чтобы спай оставались единственными контактами между проволоками (осторожно - проволоки при сварке окисляются и

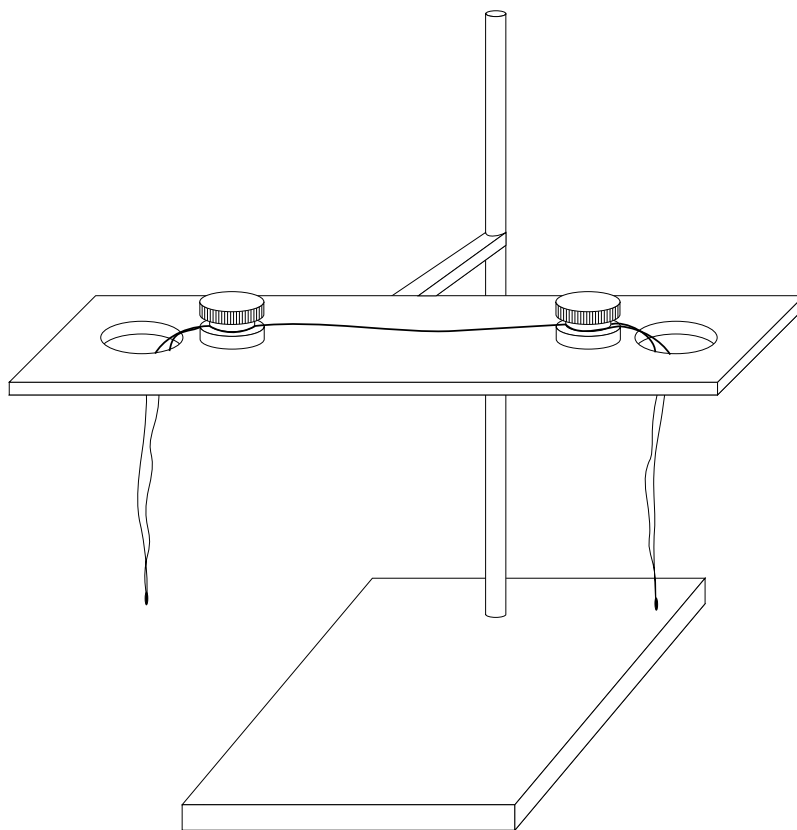


Рис. 2:

становятся очень хрупкими). Аккуратно изогнув термопару, закрепите ее в держателе как показано на рис.2 и подключите медные концы к укрепленным на нем клеммам.

### Градуировка термопары.

Один из спаев термопары, называемый опорным, следует поддерживать при температуре  $0^{\circ}\text{C}$ , погружая его в тающий снег или толченый лед. Температуру второго, рабочего спая задают, используя так называемые постоянные температурные точки - фазовые переходы с хорошо известной температурой. В данной работе используются следующие точки.

1. Температура кипения жидкого азота

$$T = -195,80 + 0,0109 \cdot (p - 760 \text{ мм рт. ст.})$$

$T$  - температура в  $^{\circ}\text{C}$ ,  $p$  - давление в мм ртутного столба.

2. Температура кипения воды

$$T = 100,000 + 0,0367 \cdot (p - 760) - 0,000023 \cdot (p - 760)^2.$$

3. Температура кристаллизации жидкого олова

$$T = 231,85$$

Четвертой точкой является температура спая ( $0^{\circ}\text{C}$ ).

Для измерения эдс термопары используется метод компенсации, который описан в книге: В.А. Соловьев, В.Е.Яхонтова "Основы измерительной техники", §5.4. В этом описании рекомендован ряд схем и методов измерения, вам следует выбрать схему, пригодную для измерения малых эдс (не более  $10^{-2}$  в). Для обеспечения достаточной чувствительности в качестве индикатора компенсации используйте зеркальный гальванометр.

Для каждой постоянной точки следует подбирать такой рабочий ток гальванометра, который обеспечивает максимальную точность (компенсацию почти на полной длине реохорда). Соответствующие значения рабочего тока и необходимые значения сопротивления магазина можно приблизительно оценить заранее, пользуясь справочной таблицей термоэдс и известным сопротивлением реохорда (указано на его основании).

Полярность термопары при включении в схему определяйте из классической теории термоэдс, считая, что медь богаче электронами, чем константан.

Снег для опорного спая следует насыпать в стеклянный стаканчик, который вставляется для теплоизоляции в пенопластовую чашку, и пропитать небольшим количеством воды. При отсутствии снега используется лед (приготавливается в холодильнике, комната 215), который следует мелко натолочь.

Жидкий азот из большого металлического сосуда Дьюара наливается в дьюаровский стакан или стакан из пенопласта. Рабочий спай термопары погружается в азот и дьюар закрывается плотной крышкой так, чтобы

жидкий азот находился в равновесии с собственным паром при атмосферном давлении.

Вода кипятится в колбочке; спай термопары помещается в парах кипящей воды вблизи от ее поверхности.

Олово расплавляется в фарфоровом тигельке на электроплитке<sup>1</sup>. Расплавив олово и погрузив в него спай термопары, следует приблизительно скомпенсировать термоэдс; затем включить плитку и следить за гальванометром компенсационной схемы, время от времени восстанавливая компенсацию по мере снижения температуры. В момент начала кристаллизации температура перестает понижаться и остается постоянной, пока не закристаллизуется все олово. За это время следует окончательно скомпенсировать схему, и если показания гальванометра не будут меняться еще в течение некоторого времени, можно считать найденное значение термоэдс относящимся к точке кристаллизации. Это измерение надо повторить несколько раз, вновь расплавляя и кристаллизуя олово. Если кристаллизация происходит слишком быстро и вы не успеваете скомпенсировать схему, следует записывать показание гальванометра в точке кристаллизации при каком-то произвольном, но по возможности близком к точке компенсации при температуре  $T = T_{\text{крист.}}$  положении движка реохорда, а затем ввести поправку, определив чувствительность гальванометра к малым изменениям измеряемой эдс. (Для этого задается постоянная температура рабочего спаия термопары, например,  $100^{\circ}\text{C}$ , и отсчитываются показания гальванометра при небольших смещениях движка реохорда от точки компенсации).

По измеренным значениям термоэдс  $\mathcal{E}_{\text{измер.}}$  и известным температурам вычислите поправки  $\Delta\mathcal{E}$  к табличным значениям, которые находятся интерполяцией по справочной таблице. Постройте график зависимости  $\Delta\mathcal{E}$  от  $\mathcal{E}_{\text{измер.}}$ . Определите поправки в равноотстоящих точках (через 500мкв), вычислите соответствующие значения  $\mathcal{E}_{\text{табл.}}$  и  $T$  (интерполяцией по справочной таблице). Постройте исправленную таблицу и график градуировки  $T = f(\mathcal{E}_{\text{измер.}})$ .

## Определение сопротивления реохорда.

Данное на реохорде значение сопротивления может служить только для ориентировки - оно найдено слишком грубо для точных вычислений. Существенно также, что в него включается сопротивление контакта на начальном конце реохорда, которое не остается постоянным. Поэтому точное значение сопротивления реохорда должно быть найдено непосредственно во время работы. Для этой цели используется низкоомный потенциометр Р306, выпускаемый промышленностью специально для работы с термопарами. Он несколько отличается по своей схеме от высокоомного потенциометра Рапса Р-307 (см. описания №110 и №33-а), но очень похож на него по внешнему оформлению и порядку работы с ним.

К потенциометру подключают, в соответствии с обозначениями на его клеммах, питательную батарею, нормальный элемент, гальванометр и измеряемое напряжение (к клеммам " $X_1$ " или " $X_2$ "). Поставив переключатель компенсирующего напряжения в положение "Н.Э.", регулируют соответствующими ручками рабочий ток, начиная с левой ручки "грубо" и кончая правой ручкой "точно" и следя за компенсацией по гальванометру. При этом в начале регулировки кнопки защитных сопротивлений гальванометра не нажимают, а затем, по мере приближения к компенсации, нажимают последовательно кнопки (см. прибор и описание к нему) и кнопку на нормальном элементе. Далее ставят переключатель компенсируемого напряжения в положение " $X_1$ " или " $X_2$ " и в том же порядке добиваются компенсации ручками "микровольты".

Не разбирая схемы измерения термоэдс<sup>2</sup>, подключите рабочий участок реохорда (между нулем и движком) к входу " $X_1$ " или " $X_2$ " потенциометра Р-306. Установите в реохорде рабочий ток, обеспечивающий падение напряжения на нем порядка 10-20мв и измерьте падение напряжения на нем при нескольких положениях движка. Вычислив соответствующие значения сопротивления реохорда  $r$ , определите методом наименьших квадратов<sup>3</sup> коэффициенты в уравнении  $r = a + bl$  ( $l$  - длина рабочей части реохорда) и в дальнейшем пользуйтесь значениями, рассчитанными по этой формуле.

<sup>1</sup> Плитка должна быть включена на максимальную мощность - 800вт. Переключатель мощности находится в штепсельной вилке.

<sup>2</sup> Замените только гальванометр на настольный; зеркальный гальванометр следует использовать в схеме моста Р-306.

<sup>3</sup> Пока соответствующий раздел не пройден на лекциях по методам обработки наблюдений, можно ограничиться двумя значениями  $r_1$  и  $r_2$  при  $l \approx 0$  и  $l \approx 1000\text{мм}$  и найти коэффициенты прямым расчетом по формулам:

$$a = (r_2 l_2 - r_1 l_1)(l_2 - l_1); \quad b = (r_2 - r_1)(l_2 - l_1)$$

