



М. А. Коржуев

ФОРМАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ОПЫТОВ ГАЛЬВАНИ И ВОЛЬТА, ИМЕЮЩИХ ОТНОШЕНИЕ К ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСТВУ

М. А. Коржуев, И. В. Катин
(Институт металлургии и
материаловедения им. А. А. Байкова
ИМЕТ (РАН), Москва, Россия)



И. В. Катин

- Дан формальный анализ опытов Гальвани и Вольта (G&V), имеющих отношение к термоэлектричеству. Известный эффект Вольта с неоднородно нагретой железной проволокой, имеющий сложную природу, классифицирован в работе как по преимуществу гальванотермический эффект (ГТЭ), связанный с зависимостью электродных потенциалов ячейки Fe/H₂O/Fe от температуры.

Опыты итальянских исследователей – врача Гальвани и физика Вольта (G&V) (рис. 1), основные результаты исследований которых были опубликованы в 1791–1795 гг. [1], до нашего времени привлекают повышенное внимание исследователей, работающих в различных областях науки, в том числе и в теории эвристики, изучающей творческое, продуктивное мышление [2]. Для эвристики особо привлекательным является сочетание относительной простоты опытов G&V и того огромного значения, которое имели полученные авторами результаты для последующего развития физики, химии, биологии и других наук.

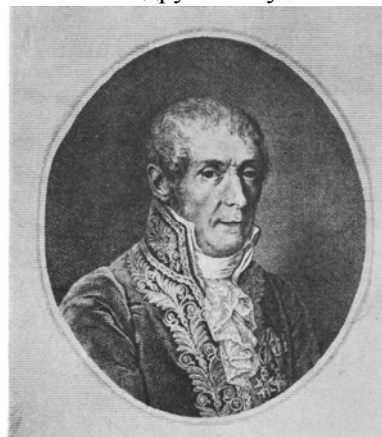


Рис. 1. Луиджи (Алоизий) Гальвани (1737-1798) (слева) и Алессандро Вольта (1745-1827) [1].

G&V в своих опытах (рис. 2, 3а) использовали «гибридные» ячейки, состоящие из проводников с электронной (I рода по Вольта, металлы) и ионной проводимостью (II рода, жидкие электролиты на основе воды), причем составной частью последних, а одновременно и сенсорами («животными электрометрами» по Вольта [1, стр.207]), являлись части препарированных лягушек, имевших повышенную чувствительность нервных окончаний в предсмертный период [1].

Ряд опытов G&V имеют отношение к термоэлектричеству (ГЭ) [3–5]. В 1794 г. Вольта произвел свой известный опыт с неоднородно нагретой железной проволокой (рис. 3а), где наблюдал электровозбуждение мышц лягушки при нескольких последовательных погружениях проволоки в воду (до 4 раз). Указанный опыт, по мнению [3–5], указывает на приоритет Вольта в области обнаружения ГЭ.

Целью настоящей работы был формальный анализ и классификация эффектов G&V на основе современной теории эвристики [2]. Для выяснения отдельных деталей опыта Вольты с железной проволокой этот опыт был заново воспроизведен в работе.

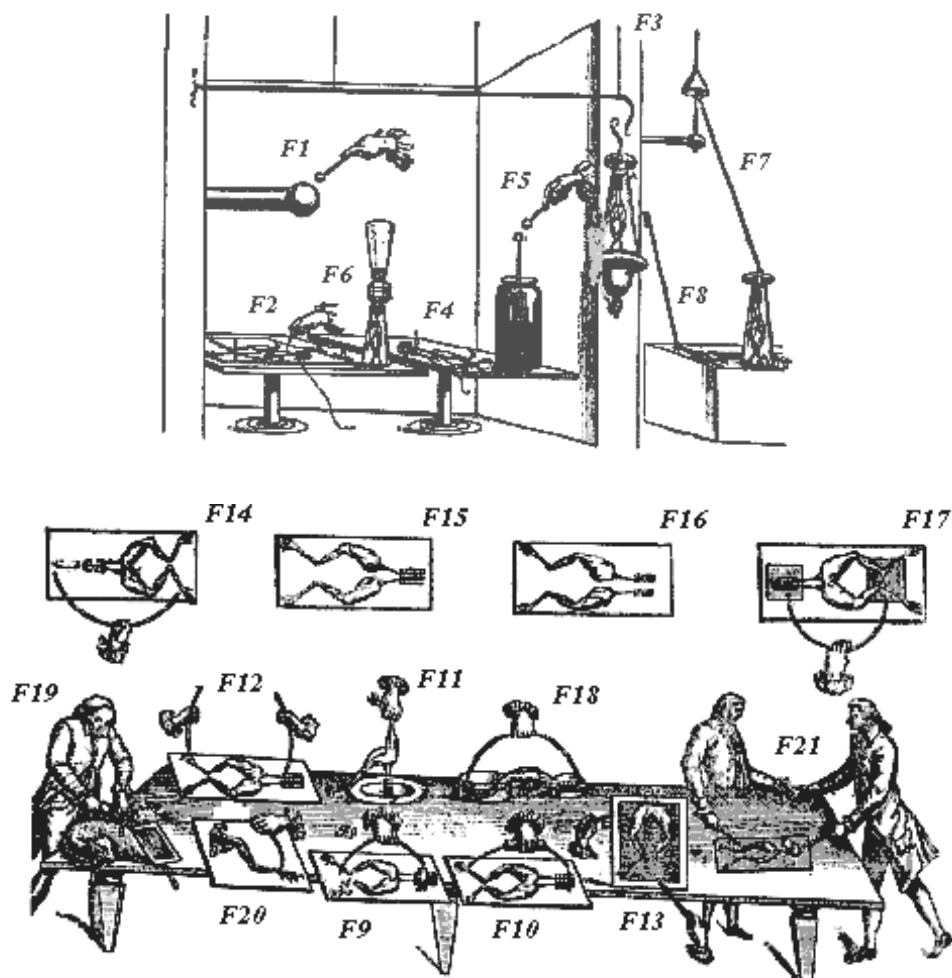


Рис. 2. Опыты Гальвани (1791 г.) по наблюдению «животного» электричества [1].

Формальный анализ эффектов G&V

В настоящей работе эффекты G&V, имеющие отношение к термоэлектричеству [1], были записаны в специальной форме, допускающей их последующий анализ и математическую обработку (табл. 1) [2].

Таблица 1

Примеры обозначений объектов и параметров, разработанных для решения эвристических задач в [2]

Название	Обозначение	Название	Обозначение	Название	Обозначение
Диэлектрик	D	Металл	X_6	Температура	T
Жидкость	Y	Полупроводник	Z_1	Ток	J
Твердое тело	X	Электролит	Y_3	Напряжение	K

Согласно [2], гальванический эффект (ГЭ), состоящий в появлении напряжения (К) при контакте (\oplus) двух различных металлических проводников (X_6 и X_6') с электролитом (Y_3) (опыты Гальвани - F9-F12, рис.2), выражается соотношением

$$X_6 \oplus Y_3 \oplus X_6' \rightarrow K \quad (X_6 \neq X_6'), \quad (1)$$

при этом в случае использования одинаковых металлов ($X_6 = X_6'$) ГЭ отсутствует:

$$X_6 \oplus Y_3 \oplus X_6 \rightarrow 0 \quad (K, J = 0). \quad (2)$$

Вольта повторил опыты Гальвани (1–2) и обнаружил (1784 г.) пьезо- и термоэлектрические эффекты в ГЭ – появление напряжения в ячейке (2) в случае, если одинаковые по химическому составу электроды физически неоднородны. Использовалась «наклепанная» или неоднородно нагретая (1Т) с одного конца железная проволока ($X_6 \neq X_6'$), последний опыт (рис. 3а) описывается соотношением

$$(X_6 \oplus 1TX_6) \oplus Y_3 \oplus X_6 \rightarrow K, \quad (3)$$

получаемым из (2) заменой $X_6 \leftrightarrow (X_6 \oplus 1TX_6)$.

Из соотношения (3) видно, что эффект Вольта с железной проволокой является сложным и может быть представлен как суперпозиция 2-х эффектов:

1) гальванотермического эффекта (ГТЭ), связанного с появлением ЭДС гальванического элемента (K') из-за зависимости электродных потенциалов от температуры:

$$1TX_6 \oplus Y_3 \oplus X_6 \rightarrow K'; \quad (4)$$

2) «объемного» эффекта Зеебека (ЭЗ) в железной проволоке:

$$1TX_6 \oplus X_6 \rightarrow K'', \quad (5)$$

так что результирующее напряжение в ячейке $K = K' + K''$.

Опыт Вольта (3) был воспроизведен ранее в [6], где для имитации тела лягушки был использован металлический проводник (схема опыта $1TX_6 \oplus Y_3 \oplus X_6 \oplus Y_3 \oplus X_6 \rightarrow K$). Для определения относительного вклада составляющих (4) и (5) в эффект (3) мы воспроизвели опыт Вольта заново.

Воспроизведение опыта Вольта

Поскольку ткани лягушки представляют собой органический композит, пронизанный электролитом на основе воды, а передача импульсов по нервным окончаниям связана с транспортом ионов (K^+ , Na^+ , Ca^{++}) при изменении мембранного потенциала аксонов [7], для имитации тела лягушки был выбран чисто ионный проводник (поролоновая губка, смоченная водой) (рис. 3а). Использовалась сырая водопроводная вода, необходимую толщину железной проволоки ($\varnothing = 4$ мм) определяли из анализа пропорций предметов, приведенных на оригинальных иллюстрациях (рис. 2). ЭДС измеряли относительно «горячих» электродов цифровым вольтметром Щ-680002-01 с чувствительностью по напряжению 10^{-7} В и входным сопротивлением $R_{вх} > 100$ МОм.

По схеме Вольта (3) в динамическом режиме определяли напряжение К (3), возникающее при последовательных контактах с водой сосуда железной проволоки, предварительно нагретой с конца в кипящей воде (в течение 30 сек.) (рис. 3а). Времена контактов проволоки с водой и интервалы между последовательными контактами составляли 5 сек. По схеме (рис. 3б) измеряли то же напряжение К в статическом режиме в ячейке (Fe ($T = 296$ К) /вода/ Fe ($T = 373$ К)), по схеме (рис. 3в) – термоЭДС Зеебека K'' неоднородно нагретой железной проволоки относительно свинца в перепаде температур 296÷373 К. Время изотермической выдержки термопар в опытах б и в (рис. 3) составляло 1 час. Полученные результаты приведены в табл. 2.

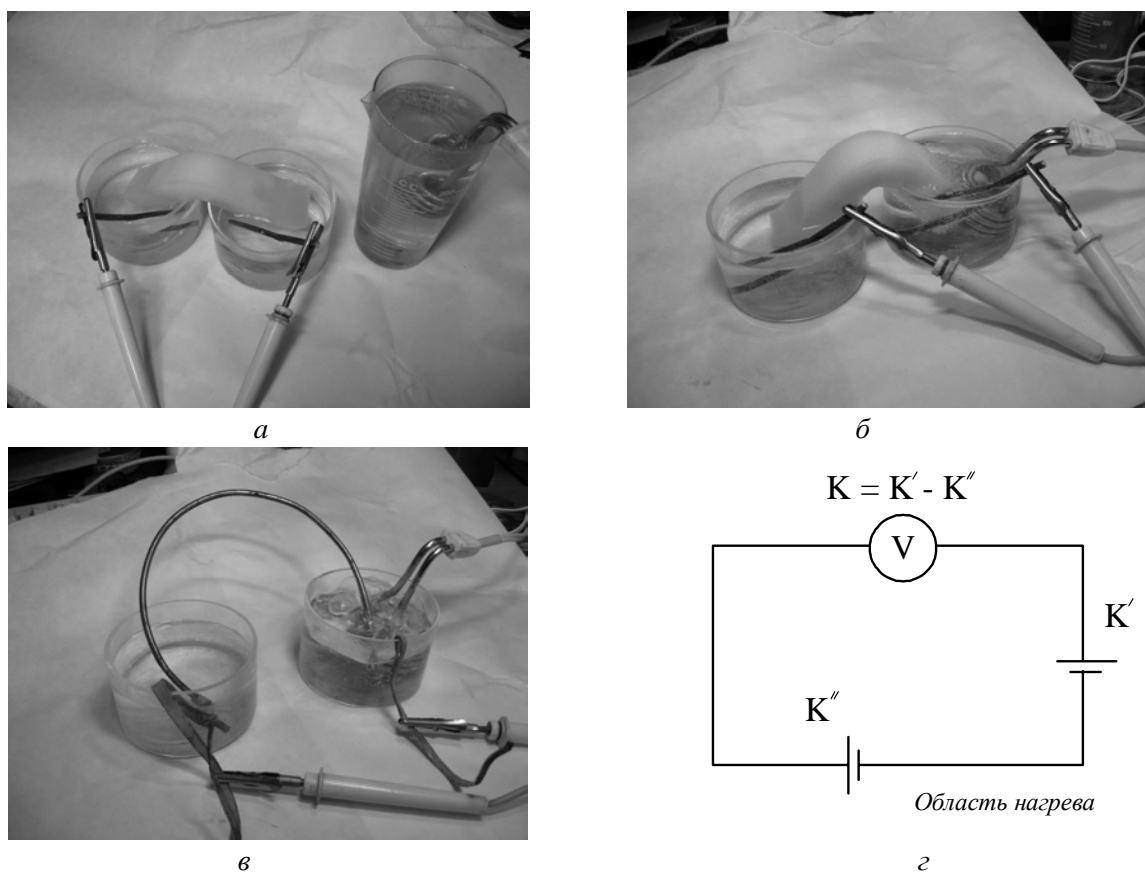


Рис. 3. Схемы настоящей работы по воспроизведению опыта Вольта с железной проволокой: а – оригинальный опыт по схеме (3); б – измерение ЭДС гальванического элемента $Fe(T = 296\text{ K})/H_2O/Fe(T = 373\text{ K})$; в – измерение термоЭДС неоднородно нагретой железной проволоки относительно свинца в перепаде температур $296 \div 373\text{ K}$ по схеме (5); г – эквивалентная схема напряжений, действующих в эффекте Вольта.

Таблица 2

ЭДС K и K'' , измеренные по схемам (рис. 3а–в), при воспроизведении эффекта Вольта (3)

Опыт	Исследуемый эффект	Измеренная ЭДС, мВ
а	Вольта с железной проволокой [1] – последовательные контакты нагретой проволоки с водой (Динамический вариант)	$K = 74/53/46/37/34/27/22$
б	Вольта с железной проволокой [1] – в ячейке: $Fe(T = 296\text{ K})/H_2O/Fe(T = 373\text{ K})$ (Статический вариант)	$K' = 114$ ($\alpha_{ГТЭ} = 1.5\text{ мВ/К}$)
в	Распределенный эффект Зеебека в термопаре $Fe(T = 296\text{ K})/H_2O/Fe(T = 373\text{ K})$ (относительно Pb)	$K'' = 0.944$ ($\alpha_{Fe} = 12.9\text{ мкВ/К}$)

Из табл. 2 следует, что напряжения K' и K'' включены в эквивалентную электрическую цепь эффекта встречно: $K = K' - K''$ (рис. 3г), причем по абсолютной величине $|K'| \gg |K''|$. Соответственно $K \cong K'$, то есть Вольта в своем опыте наблюдал по преимуществу действие ГТЭ в ячейке металл $Fe/H_2O/Fe$, природа которого отлична от природы «контактного» эффекта Зеебека (1821 г.) [6], наблюдавшегося при нагреве стыков Bi/Sb :

$$1T(X6 \oplus X6') \rightarrow K. \quad (6)$$

Знаки полученных напряжений K' и K'' (табл. 2) соответствуют перемещению из горячей зоны ячейки в холодную электронов «дырок» в Fe и ионов Fe^{2+} через фазовую границу Fe/H_2O (электродная реакция $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$) (рис. 3). Из полученной величины K'' была оценена величина абсолютной дифференциальной термоЭДС железа α_{Fe} (табл. 2), которая совпадала с табличной [9]. ГТЭ экспериментально исследовали также И. Риттер (1798 г.) и И. Швейгер (1810 г.) [4, 5, 8], теоретическое объяснение эффекту на основе химической термодинамики дал В. Нернст, который получил выражение для электродных потенциалов ГЭ в виде

$$E = E_0 + RT \ln C/zF, \quad (7)$$

где $E_0 = E(C = 1)$ – нормальный электродный потенциал, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, C – концентрация ионов металла в электролите, находящихся в равновесии с электродом, z – валентность ионов металла в электролите, F – постоянная Фарадея [10]. Согласно (7), значения K , полученные для ГТЭ (табл. 2), объясняются разностью температур электродов и сопутствующим увеличением равновесной концентрации ионов Fe^{2+} у нагретого электрода (в ~20 раз).

Из табл. 2 (а) мы оценили также пороговый уровень электровозбуждения сокращений мышц лягушки – $E_0 \sim 35$ мВ, а из описаний опытов (1) с Fe и Cu [1] – и порог чувствительности использованных Вольта электрометров – $E_0 \sim 0.16$ В/угловой градус указателя. Отсюда следует, что Вольта в своих опытах принципиально не мог обнаружить термоЭДС Зеебека в металлах ($E \sim 1$ мВ) из-за низкой чувствительности современных ему измерительных приборов. С другой стороны, относительно большие значения $\alpha_{ГТЭ} = 1.5$ мВ/К (табл. 2) показывают, что отдельные «случайные» сокращения мышц лягушек, наблюдавшиеся G&V в своих опытах, могли быть вызваны тепловой стимуляцией (нагретая рука (опыт F11, рис. 2), неоднородное испарение воды) и уж точно – при использовании кипятка [1].

Эвристический анализ

Производя замену сред и воздействий, а также составляя комбинации из выражений (1–5) по методике [2], можно получить формулы большого числа новых эффектов, родственных эффектам G&V, часть из которых была обнаружена и исследована ранее. В качестве примера приведем опыт Гальвани по наблюдению ГЭ без участия металлических электродов, роль которых в электрохимической ячейке выполняли различные части ($Y3$, $Y3'$, $Y3''$) препарированной лягушки:

$$Y3' \oplus Y3 \oplus Y3'' \rightarrow K' (Y3 \neq Y3' \neq Y3'') \quad (8)$$

(замена $X6 \leftrightarrow Y3'$ и $X6' \leftrightarrow Y3''$ в выражении (1)).

Интересно, что если открытие эффекта (1) определило перспективу развития многих направлений электрофизики и электрохимии, то обнаружение эффекта (8) сыграло не менее важную роль для развития биофизики [1].

В качестве примеров клонов эффектов G&V, имеющих отношение к термоэлектричеству, приведем также ряд эффектов, обнаруженных нами ранее при исследовании термоэлектрических материалов – твердых электролитов, обладающих смешанной электронно-ионной проводимостью ($Cu_{2-x}Se$, $Ge_{1-x}Te < Cu >$, $Bi_2Te_3 < Cu >$ и др.), формулы которых получаются заменой $X6' \leftrightarrow (SY3)'$ и/или $X6' \leftrightarrow (SY3)'$ в выражениях (1–5) и составлением соответствующих комбинаций эффектов [11–15].

Заключение

К концу XVIII века были известны пять различных источников электричества: 1) трибофизический – трение янтаря (египетские и вавилонские жрецы, Фалес Милетский, около 525 г. до н.э., электрофорная машина О. Герике (1680 г.); 2) электрические рыбы (скаты,

угри, сомы) (Реди и др., 1666 г.); 3) атмосфера (Б. Франклин, 1753 г.); 4) пироэлектрики (турмалин) (Ф. Эпинус, 1756 г., схема эффекта: $1TD \rightarrow K$); 5) электреты, получаемые при затвердевании расплавленных веществ с полярными молекулами (*elektricitas spontanea*) (К.И. Вильке, 1758 г.). G&V (1790 г.) дополнили известные источники электричества химическими источниками тока (ГЭ), Т. Зеебек (1821 г.) – открыл термоэлектрические источники тока [8, 10].

Термин «термоэлектричество» (от греч. *thermos* – горячий и *electron* – янтарь) означает получение электричества за счет теплоты [10] и в этом своем наиболее общем определении применим ко всем источникам электричества, находящимся под тепловым воздействием. Непосредственно с тепловыми воздействиями связаны процессы электризации трением, а также поляризации электретов и пироэлектриков (от греч. *pyr* – огонь). Термин ТЭ был впервые применен Х. Эрстедом (1823 г.) к эффекту Зеебека и закрепился в физике как узкоспециальный физический термин, относящийся к твердым телам – проводникам электрического тока I рода (металлам и полуметаллам) (эффекты Т. Зеебека (1821 г.), Ж. Пельтье (1834 г.), У. Томсона (1856 г.), Бенедикса (1916 г.)) [8, 10]. Со временем физическое понятие термоэлектричества расширилось и в настоящее время включает «группу физических явлений, обусловленных существованием связи между тепловыми и электрическими процессами в проводниках электрического тока» (в том числе в полупроводниках, газах (плазме), твердых электролитах и др.) [16]. Приведенное «физическое» определение по традиции не относит к ТЭ химические процессы, происходящие с изменением состава (в том числе в гальванических элементах), а также и чисто физические процессы (токи «смещения»), происходящие в полярных диэлектриках (электретный, пироэлектрический и электрокалорический эффекты), что в целом соответствует кругу интересов современной термоэлектрической отрасли.

С другой стороны, в электрохимии термин «термоэлектричество» по той же исторической традиции имеет расширенное толкование и включает процессы, происходящие в проводниках I и II рода и на их межфазных границах [10, стр. 213]. К этой группе эффектов, согласно данным настоящей работы, и относится ГТЭ эффект, наблюдавшийся Вольта в опыте с железной проволокой. Заметим, что при переходе к твердым электролитам, в особенности к «суперионным» проводникам со смешанной электронной и ионной проводимостью, а также к плазме, «физическое» и «химическое» толкования ТЭ имеют тенденцию к сближению [17].

Из-за указанной неопределенности терминов современные специалисты по истории физики в своих попытках определить исследователя – первооткрывателя термоэлектричества испытывают трудности. В качестве первооткрывателей термоэлектричества «до Т. Зеебека», кроме упомянутых выше Вольта, Риттера, Швейгера, Эпинуса, называются также имена Х. Эрстеда (1822 г.), Ж. Фурье (1822 г.) и др. [8]. Проведя анализ эффектов, наблюдавшихся указанными авторами, мы пришли к заключению, что процесс открытия явления термоэлектричества в его современном «физическом» понимании может быть представлен схемой

$$\text{Эпинус, G\&V} \rightarrow \text{Зеебек} \rightarrow \text{Пельтье, Томсон}, \quad (9)$$

в которой Эпинус, Гальвани и Вольта играют роль «предтечи» открытия, а Пельтье и Томсон – научных «восприимчивых» Зеебека, получивших решающие результаты для становления соответствующего раздела физической науки.

Выводы

1. Термоэлектрический эффект, наблюдавшийся Вольта в опытах с железной проволокой, имеет сложную природу и классифицирован в работе как по преимуществу гальванотермический эффект (ГТЭ), связанный с зависимостью электродных потенциалов ячейки $Fe/H_2O/Fe$ от температуры.

2. Эвристический анализ формул эффектов G&V, включавший замену сред и воздействий, а также составление комбинаций эффектов по методике [2], указывает на возможность существования новых явлений, родственных эффектам G&V, часть из которых представлена в настоящей работе.

Литература

1. Гальвани Л., Вольт А. Избранные работы о животном электричестве: Вступительная статья А.В. Лебединского. – М.: ОГИЗ, 1937. С. 345-414.
2. Глазунов В.Н. Поиск принципов действия технических систем. – М.: Речной транспорт. 1990. – 112 с.
3. Льюис М. История физики. – М.: Мир, 1970. – 464 с.
4. Анатычук Л.И. К 70-летию со дня рождения // Ред.: Вихор Л.Н., Черновцы: ИТЭ НАНУ, 2007. – 728 с.
5. Кушнир Р.И. Исследование открытия термоэлектричества Вольты // Дипломная работа. – Черновицкий национальный университет, 2003.
6. Буряк А.А., Карпова Н.Б. Очерки развития термоэлектричества. – К.: Наук. думка, 1988. – 280 с.
7. Шеперд Г. Нейробиология. – М.: Мир, 1987. – 454 с.
8. Храмов Ю.А. Физики. Библиографический справочник. – М.: Наука. 1983, – 400 с.
9. Физические величины. Справочник // Ред.: Григорьев И.С., Мейлихов Е.З., – М.: Энергоиздат, 1991. – 1232 с.
10. Леблан М. Руководство по электрохимии. – М.-Л.: ГНТИ, 1931. – 328 с.
11. Коржуев М.А. Особенности гальванических элементов с электродами из суперионных проводников // Письма в ЖТФ. – 1991. – Т.17. – №1. – С.72-75.
12. Коржуев М.А. Эффекты диффузионной связи между образцами суперионного $Cu_{2-x}Se$, разделенных жидким электролитом // ФХОМ. – 1989. – №3. – С.121-126.
13. Коржуев М.А., Свечникова Т.Е., Чижевская С.Н. Процессы автоэлектрохимического легирования сплавов $Cu_{2-x}Se$, $Ge_{1-x}Se$, $Bi_2Te_3-Bi_2Se_3$ быстродиффундирующей примесью (Cu, Ag) // *ibid*, 1992. – №1. – С.132-138.
14. Коржуев М.А., Чижевская С.Н. О механизме сверхбыстрого водородного разрушения $Ge_{1-x}Se$, $Cu_{2-x}Se$, $Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3$ // *ibid*, 1994. – №1. – С. 138-143.
15. Коржуев М.А., Свечникова Т.Е., Чижевская С.Н. Эффективность автоэлектрохимической инъекции меди в сплавы Bi_2Te_3 и $Cu_{2-x}Se$ // *ibid*, 1995. – №4. – С. 115-122.
16. Большая Советская энциклопедия. Под ред. Б. А. Введенского. – М.: Изд. БСЭ, втор. изд. – Т. 42. – 1973.
17. Чеботин В.Н. Химическая диффузия в твердых телах. – М.: Наука, 1983. – 207 с.

Поступила в редакцию 10.02.09.