



М. А. Коржуєв

## ФОРМАЛЬНИЙ АНАЛІЗ ДОСЛІДІВ ГАЛЬВАНІ І ВОЛЬТА, ЩО СТОСУЮТЬСЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИКИ

М. А. Коржуєв, І. В. Катін  
(Інститут металургії і  
матеріалознавства ім. А.А.Байкова  
ІМЕТ (РАН), Москва, Росія)



І. В. Катін

- Здійснено формальний аналіз дослідів Гальвані і Вольта (G&V), що стосуються термоелектрики. Відомий ефект Вольта з неоднорідно нагрітим залізним дротом, який має складну природу, класифікований у роботі переважно як гальванотермічний ефект (ГТЕ), пов'язаний із залежністю електродних потенціалів комірки  $Fe/H_2O/Fe$  від температури.

Досліди італійських дослідників – лікаря Гальвані і фізика Вольта (G&V) (рис. 1), основні результати досліджень яких були опубліковані в 1791–1795 рр. [1], до сьогодні привертають увагу дослідників, які працюють у різних областях науки, у тому числі і в теорії евристики, що вивчає творче, продуктивне мислення [2]. Для евристики особливо привабливим є поєднання відносної простоти дослідів G&V і того великого значення, яке мали отримані авторами результати для подальшого розвитку фізики, хімії, біології та інших наук.

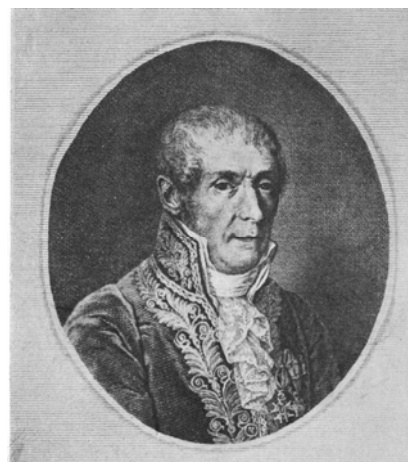


Рис. 1. Луїджі (Алоїзій) Гальвані (1737–1798) (ліворуч) і Алессандро Вольта (1745–1827) [1].

G&V у своїх дослідах (рис. 2, 3а) використовували «гібридні» комірки, що складаються з провідників з електронною (I роду за Вольта, метали) й іонною провідністю (II роду, рідкі електроліти на основі води), причому складовою частиною останніх, а одночасно і сенсорами («тваринними електрометрами» за Вольта [1, стор. 207]), були частини препаратів жаб, які мали підвищену чутливість нервових закінчень у переддормтальний період [1].

Низка дослідів G&V має відношення до термоелектрики (ТЕ) [3–5]. У 1794 р. Вольта зробив свій відомий дослід з неоднорідно нагрітим залізним дротом, де спостерігав електрозбудження м'язів жаби під час декількох послідовних занурень дроту у воду (до 4 разів). Цей дослід, на думку [3–5], свідчить про пріоритет Вольта в області виявлення термоелектрики.

Метою нашої роботи був формальний аналіз і класифікація ефектів G&V на основі сучасної теорії евристики [2]. Для з'ясування окремих деталей дослідів Вольта із залізним дротом цей дослід був наново відтворений в роботі.

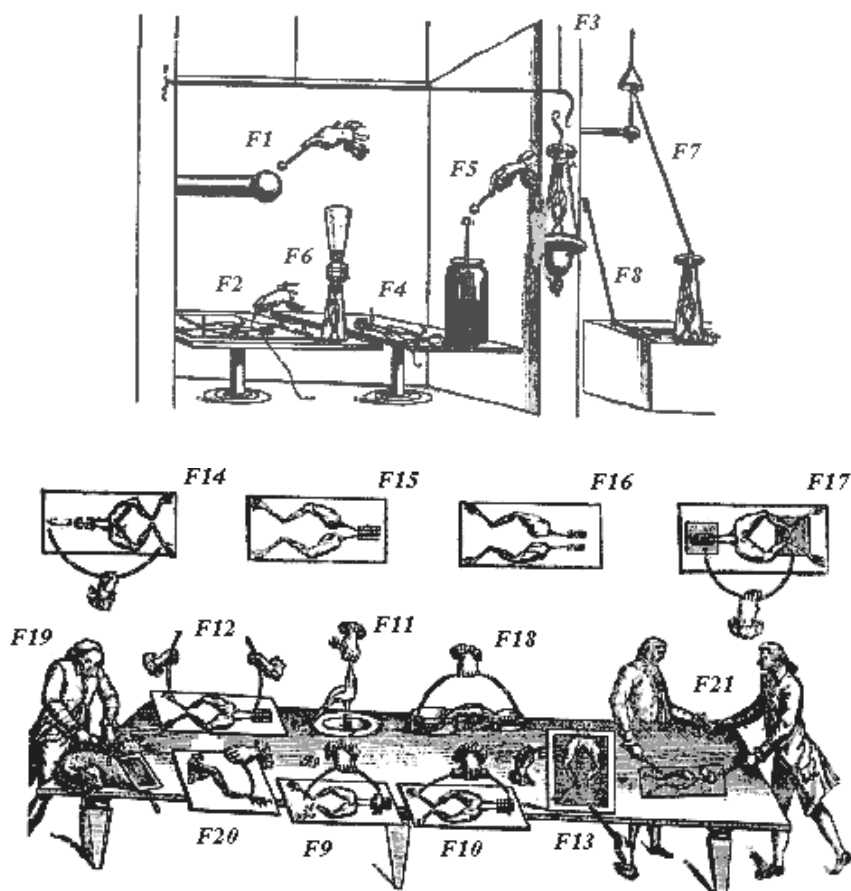


Рис. 2. Досліди Гальвані (1791 р.) із спостереження «тваринної» електрики [1].

### Формальний аналіз ефектів G&V

У нашій роботі ефекти G&V, що стосуються термоелектрики [1], було записано в спеціальній формі, що допускає їх подальший аналіз і математичну обробку (табл. 1) [2].

*Таблиця 1*

*Приклади позначень об'єктів і параметрів, розроблених для вирішення евристичних завдань в [2]*

Назва	Позначення	Назва	Позначення	Назва	Позначення
Діелектрик	$D$	Метал	$X6$	Температура	$T$
Рідина	$Y$	Напівпровідник	$Z1$	Струм	$J$
Тверде тіло	$X$	Електроліт	$Y3$	Напруга	$K$

Згідно з [2], гальванічний ефект (ГЕ), що полягає в появі напруги ( $K$ ) під час контакту ( $\oplus$ ) двох різних металевих провідників ( $X6$  і  $X6'$ ) з електролітом ( $Y3$ ) (досліди Гальвані – F9-F12, рис. 2), виражається співвідношенням

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

при цьому у разі використання однакових металів ( $X_6 = X_6'$ ) ГЕ відсутній:

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

Вольта повторив досліді Гальвані (1–2) і виявив (1784 р.) п'єзо- і термоелектричні ефекти в ГЕ – появу напруги в комірці (2) у випадку, якщо однакові за хімічним складом електроди фізично неоднорідні. Використовувався «наклепаний» або неоднорідно нагрітий (1Т) з одного кінця залізний дріт ( $X_6 \neq X_6'$ ); останній дослід описується співвідношенням

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

отримуваним з (2) заміною  $X_6 \leftrightarrow (X_6 \oplus 1TX_6)$ .

Із співвідношення (3) видно, що ефект Вольта із залізним дротом – складний і може бути поданий як суперпозиція 2-х ефектів:

1) гальванотермічного ефекту (ГТЕ), пов'язаного з появою ЕРС гальванічного елемента ( $K'$ ) через залежність електродних потенціалів від температури

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

2) «об'ємного» ефекту Зеєбека (ЕЗ) в залізному дроті

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

отже, результуюча напруга в комірці  $K = K' + K''$ .

Дослід Вольта (3) було відтворено раніше в [6], де для імітації тіла жаби використано металевий провідник (схема досліду  $1TX_6 \oplus Y_3 X_6 \oplus Y_3 X_6 \rightarrow K$ ). Для визначення відносного внеску складових (4) і (5) в ефект (3) ми відтворили дослід Вольта наново.

## Відтворення досліду Вольта

Оскільки тканини жаби є органічним композитом, пронизаним електролітом на основі води, а передача імпульсів нервовими закінченнями пов'язана з транспортом іонів ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{++}$ ) зі зміною мембранного потенціалу аксонів [7], для імітації тіла жаби було вибрано чисто іонний провідник (поролонова губка, змочена водою) (рис. 3а). Використовувалася сира водопровідна вода, необхідну товщину залізного дроту ( $\varnothing = 4$  мм) визначали з аналізу пропорцій предметів, наведених на оригінальних ілюстраціях (рис. 2 і 3а). ЕРС вимірювали відносно «гарячих» електродів цифровим вольтметром Щ-680002-01 з чутливістю за напругою 10–7 В і вхідним опором  $R_{ex} > 100$  МОм.

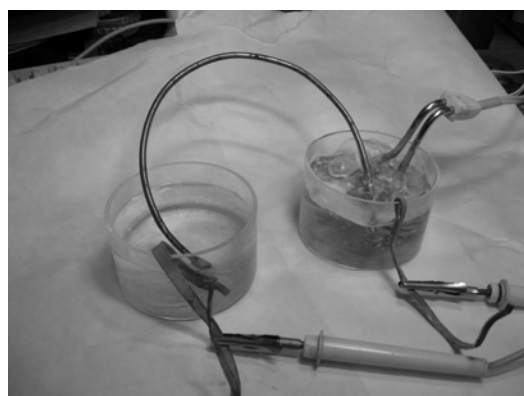
За схемою Вольта (3) в динамічному режимі визначали напругу  $K$  (3), що виникає під час послідовних контактів з водою посудини залізного дроту, заздалегідь нагрітого з кінця в киплячій воді (упродовж 30 сек.) (рис. 3а). Час контактів дротини з водою і інтервали між послідовними контактами становили 5 сек. За схемою (рис. 3б) вимірювали ту ж напругу  $K$  у статичному режимі в комірці ( $Fe (T = 296 \text{ К}) / \text{вода} / Fe (T = 373 \text{ К})$ ), за схемою (рис. 3в) – термоЕРС Зеєбека  $K$  неоднорідно нагрітого залізного дроту щодо свинцю в перепаді температур 296–373 К. Час ізотермічної витримки термопар у дослідах б і в (рис. 3) становив 1 год. Отримані результати наведено в табл. 2.



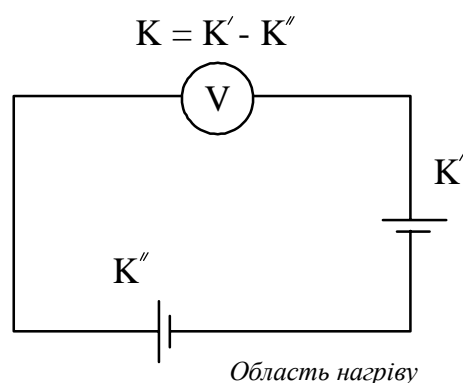
а



б



в



г

Рис. 3. Схеми даної роботи з відтворення дослідів Вольта із залізним дротом: а – оригінальний дослід за схемою (3); б – вимірювання ЕРС гальванічного елемента  $Fe(T = 296\text{ K})/H_2O/Fe(T = 373\text{ K})$ ; в – вимірювання термоЕРС неоднорідно нагрітого залізного дроту щодо свинцю в перепаді температур 296-373K за схемою (5); г – еквівалентна схема напруги, що діє в ефекті Вольта.

Таблиця 2

ЕРС  $K$  і  $K''$ , виміряні за схемами (рис. 3 а–в), під час відтворення ефекту Вольта (3)

Дослід	Ефект, що вивчається	Виміряна ЕРС, мВ
а	Вольта із залізним дротом [1] – послідовні контакти нагрітого дроту з водою (Динамічний варіант)	$K = 74/53/46/37/$ $34/27/22$
б	Вольта із залізним дротом [1] – у комірці: $Fe(T = 296\text{ K})/H_2O/Fe(T = 373\text{ K})$ (Статичний варіант)	$K' = 114$ ( $\alpha_{ГТЭ} = 1.5\text{ мВ/К}$ )
в	Розподілений ефект Зеєбека в термопарі $Fe(T = 296\text{ K})/H_2O/Fe(T = 373\text{ K})$ (відносно $Pb$ )	$K'' = 0.944$ ( $\alpha_{Fe} = 12.9\text{ мкВ/К}$ )

З табл. 2 випливає, що напруга  $K'$  і  $K''$  включені в еквівалентне електричне коло ефекту зустрічно:  $K = K' - K''$  (рис. 3з), причому за абсолютною величиною  $|K'| \gg |K''|$ . Відповідно  $K \cong K'$ , тобто Вольта в своєму досліді спостерігав переважно дію ГТЕ в комірці метал  $Fe/H_2O/Fe$ , природа якого відмінна від природи «контактного» ефекту Зеебека (1821 р.) [6], що спостерігався з нагрівом стиків  $Bi/Sb$ :

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

Знаки отриманої напруги  $K$  і  $K''$  (табл. 2) відповідають переміщенню з гарячої зони комірки в холодну електронних «дірок» в  $Fe$  і іонах  $Fe^{2+}$  через фазову границю  $Fe/H_2O$  (електродна реакція  $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$ ) (рис. 3). З отриманої величини  $K$  було оцінено величину абсолютної диференціальної термоЕРС заліза  $Fe$  (табл. 2), яка збігалася з табличною [9]. ГТЕ експериментально досліджували також І. Рітгер (1798 р.) і І. Швейгер (1810 р.) [4, 5, 8], теоретичне пояснення ефекту на основі хімічної термодинаміки дав В. Нернст, який отримав вираз для електродних потенціалів ГЕ у вигляді

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

де  $E_0 = E(C = 1)$  – нормальний електродний потенціал,  $R$  – універсальна газова постійна,  $T$  – абсолютна температура,  $C$  – концентрація іонів металу в електроліті, що знаходяться в рівновазі з електродом,  $z$  – валентність іонів металу в електроліті,  $F$  – постійна Фарадея [10]. Згідно з (7), значення  $K$ , отримані для ГТЕ (табл. 2), пояснюються різницею температур електродів і супутнім збільшенням рівноважної концентрації іонів  $Fe^{2+}$  біля нагрітого електрода ( $y \sim 20$  разів).

З табл. 2 (а) ми оцінили також пороговий рівень електрозбудження скорочень м'язів жаби –  $E_0 \sim 35$  мВ, а з описів дослідів (1) з  $Fe$  і  $Cu$  [1] – і поріг чутливості використаних Вольта електрометрів –  $E_0 \sim 0.16$  В/кутовий градус покажчика. Звідси випливає, що Вольта у своїх дослідях принципово не міг виявити термоЕРС Зеебека в металах ( $E \sim 1$  мВ) через низьку чутливість тогочасних йому вимірювальних приладів. З іншого боку, відносно великі значення  $\alpha_{ГТЕ} = 1.5$  мВ/К (табл. 2) показують, що окремі «випадкові» скорочення м'язів жаб, що спостерігали G&V в дослідях, могли бути викликані тепловою стимуляцією (нагріта рука (дослід F11, рис. 2), неоднорідне випаровування води) і вже точно – з використанням окропу [1].

### Евристичний аналіз

Замінюючи середовища і дії, а також складаючи комбінації з виразів (1–5) за методикою [2], можна отримати формули великої кількості нових ефектів, споріднених з ефектами G&V, частина з яких була виявлена і досліджена раніше. Як приклад наведемо дослід Гальвані зі спостереженням ГЕ без участі металевих електродів, роль яких в електрохімічній комірці виконували різні частини ( $Y3, Y3', Y3''$ ) препарованої жаби:

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

(заміна  $X6 \leftrightarrow Y3'$  і  $X6 \leftrightarrow Y3''$  у виразі (1)).

Цікаво, що коли відкриття ефекту (1) визначило перспективу розвитку багатьох напрямів електрофізики і електрохімії, то виявлення ефекту (8) зіграло не менш важливу роль для розвитку біофізики [1].

Як приклади клонів ефектів G&V, що мають відношення до термоелектрики, наведемо також ряд ефектів, виявлених нами раніше під час дослідження термоелектричних матеріалів, – твердих електролітів, що мають змішану електронно-іонну провідність ( $Cu_{2-x}Se, Ge_{1-x}Te < Cu >$ ,

$Bi_2Te_3<Cu>$  та ін.), формули яких отримують заміною  $X6' \leftrightarrow (SY3)'$  і/або  $X6' \leftrightarrow (SY3)'$  у виразах (1–5) і складанням відповідних комбінацій ефектів [11–15].

До кінця XVIII століття було відомо п'ять різних джерел електрики: 1) трибофізичний – тертя бурштину (єгипетські і вавілонські жерці, Фалес Мілетський, близько 525 р. до н.е.; електрофорна машина О. Геріке (1680 р.); 2) електричні риби (скати, вугри, соми) (Реді й ін., 1666 р.); 3) атмосфера (Б. Франклін, 1753 р.); 4) піроелектрики (турмалін) (Ф. Епінус, 1756 р., схема ефекту:  $1TD \rightarrow K$ ); 5) електрети, що отримуються під час затвердіння розплавлених речовин з полярними молекулами (*electricitas spontanea*) (К.І. Вільке, 1758 р.). G&V (1790 р.) доповнили відомі джерела електрики хімічними джерелами струму (ГЕ), Т. Зеєбек (1821 р.) – відкрив термоелектричні джерела струму [8, 10].

Термін «термоелектрика» (від грец. *thermos* – гарячий і *electron* – бурштин) означає отримання електрики за рахунок теплоти [10] і в цьому своєму найбільш загальному визначенні застосовний до всіх джерел електрики, що знаходяться під тепловим впливом. Безпосередньо із впливом тепла пов'язані процеси електризації тертям, а також поляризації електретів і піроелектриків (від грец. *pur* – вогонь). Термін ТЕ був вперше застосований Х. Ерстедом (1823 р.) до ефекту Зеєбека і закріпився у фізиці як вузькоспеціальний фізичний термін, що відноситься до твердих тіл – провідників електричного струму I роду (металів і напівметалів) (ефекти Т. Зеєбека (1821 р.), Ж. Пельтьє (1834 р.), У. Томсона (1856 р.), Бенедікса (1916 р.)) [8, 10]. З часом фізичне поняття термоелектрики розширилося і тепер включає «групу фізичних явищ, обумовлених наявністю зв'язку між тепловими і електричними процесами в провідниках електричного струму» (в тому числі в напівпровідниках, газах (плазмі), твердих електролітах та ін.) [16]. Наведене «фізичне» визначення за традицією не відносить до ТЕ хімічні процеси, що відбуваються зі зміною складу (зокрема в гальванічних елементах), а також і чисто фізичні процеси (струми «зміщення»), що відбуваються в полярних діелектриках (електретний, піроелектричний і електрокалоричний ефекти), що в цілому відповідає колу інтересів сучасної термоелектричної галузі.

З іншого боку, в електрохімії термін «термоелектрика» за тією ж історичною традицією має розширене тлумачення і включає процеси, що відбуваються в провідниках I і II роду і на їх міжфазних границях [10, стор. 213]. До цієї групи ефектів, згідно з цією роботою, і належить ГТЕ ефект, що спостерігався Вольты в досліді із залізним дротом. Зазначимо, що з переходом до твердих електролітів, особливо до «суперіонних» провідників із змішаною електронною та іонною провідністю, а також до плазми, «фізичне» і «хімічне» тлумачення ТЕ мають тенденцію до зближення [17].

Через зазначену невизначеність термінів сучасні фахівці з історії фізики у своїх спробах визначити дослідника – першовідкривача термоелектрики мають труднощі. Як першовідкривачів термоелектрики «до Т. Зеєбека», окрім згаданих вище Вольты, Ріттера, Швейгера, Епінуса, називаються також імена Х. Ерстеда (1822 р.), Ж. Фур'є (1822 р.) та ін. [8]. Проаналізувавши ефекти, що спостерігалися названими авторами, ми прийшли до висновку, що процес відкриття явища термоелектрики в його сучасному «фізичному» розумінні може бути поданий схемою

$$\text{Епінус, G\&V} \rightarrow \text{Зеєбек} \rightarrow \text{Пельтьє, Томсон}, \quad (9)$$

у якій Епінус, Гальвані і Вольты відіграють роль «передвісника» відкриття, а Пельтьє і Томсон – наукових «послідовників» Зеєбека, що отримали вирішальні результати для становлення відповідного розділу фізичної науки.

## Висновки

1. Термоелектричний ефект, що спостерігався Вольта в дослідах із залізним дротом, має складну природу і класифікований в роботі переважно як гальванотермічний ефект (ГТЕ), пов'язаний із залежністю електродних потенціалів комірки  $Fe/H_2O/Fe$  від температури.

2. Евристичний аналіз формул ефектів G&V, що включав заміну середовищ і дій, а також складання комбінацій ефектів за методикою [2], указує на можливість наявності нових явищ, споріднених з ефектами G&V, частина з яких представлена в даній роботі.

## Література

1. Гальвани Л., Вольта 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. Льюэци 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 Вольта // 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  $Cu_{2-x}Se$ ,  $Ge_{1-x}Se$ ,  $Bi_2Te_3$  -  $Bi_2Se_3$  быстро диффундирующей 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.

Надійшла до редакції 10.02.09.