



*Corso di Laboratorio di Termodinamica  
per le lauree triennali in  
Fisica  
Fisica e Astrofisica  
Tecnologie Fisiche e dell'Informazione*

## ***Appunti di Termometria***

*Fulvio Ricci*

*Dipartimento di Fisica,  
Università di Roma La Sapienza, Roma, Italia*



# I termometri a dilatazione termica dei solidi.

La dilatazione termica dei solidi è in genere di un ordine di grandezza inferiore a quella dei liquidi e non si può sfruttare, come nel caso dei liquidi, l'artificio del tubo capillare che evidenzia le piccole variazioni di volume. Quindi per l'impiego della dilatazione dei solidi, in termometria, si devono adottare particolari accorgimenti che consentano di amplificare gli effetti di tale dilatazione.

L'artificio consiste nel saldare lungo una faccia due lamine metalliche d'uguale lunghezza ma con differenti coefficienti di dilatazione lineare (lamina bi-metallica). È facile rendersi conto che la lamina bi-metallica, quando la sua temperatura è variata, si incurva a causa delle differenti dilatazioni subite dai due materiali. In particolare la lamina bi-metallica s'incurva dalla parte della lamina con minor coefficiente di dilatazione quando essa è portata ad una temperatura superiore a quella per la quale le due lamine hanno la stessa lunghezza  $L$ . Con semplici considerazioni si deduce che la lamina bi-metallica si incurva con un raggio di curvatura  $R$  data da:

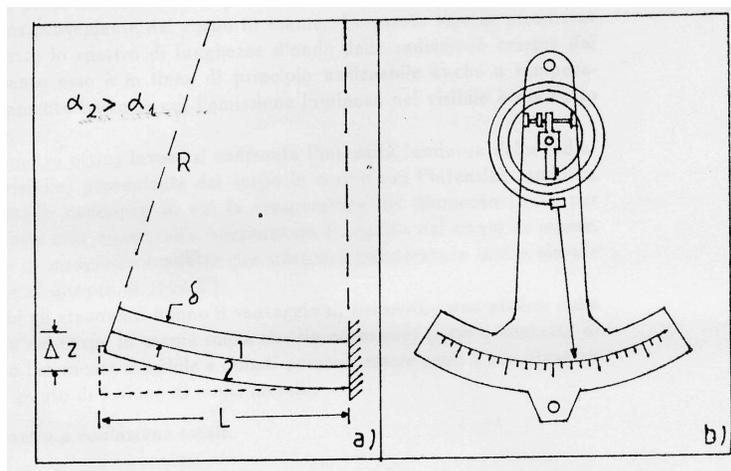
$$R = d / (\alpha_1 - \alpha_2) \Delta T$$

essendo  $d$  lo spessore, supposto uguale, di ciascuna delle due lamine,  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$  i coefficienti di dilatazione termica lineare dei due materiali e  $\Delta T$  la variazione di temperatura subita dalla lamina bi-metallica.

Lo spostamento  $\Delta z$  subito dall'estremo libero della lamina bi-metallica è dato da:

$$\Delta z = L^2 / R = [ L^2 (\alpha_1 - \alpha_2) \Delta T ] / (2 d)$$

esso risulta tanto maggiore quanto più lunga e sottile è la lamina bi-metallica. A questo scopo, per ridurre l'ingombro, si utilizzano lamine bi-metalliche avvolte a spirale come mostrato schematicamente nella figura a destra.



## I termometri basati sull'irraggiamento termico.

I pirometri sono strumenti utilizzati per la misura di elevate temperature ( $> 1000$  K) e basati su una misura dell'energia termica o luminosa irraggiata dal corpo in esame.

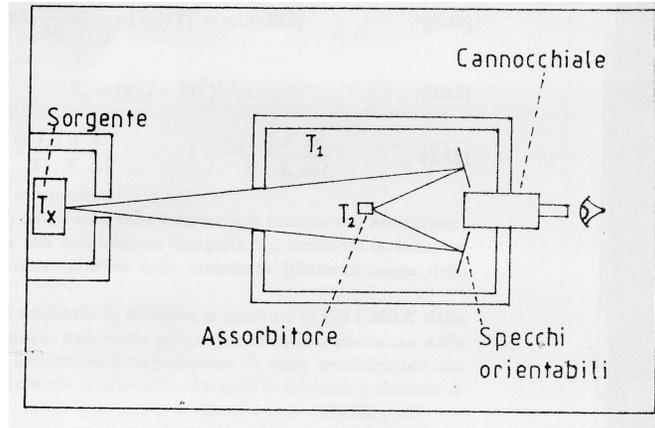
Nel *pirometro a radiazione totale* si misura la temperatura d'equilibrio alla quale si porta un assorbitore quando su di esso si fa incidere la radiazione termica proveniente dal corpo in esame. In questo tipo di pirometro si sfrutta tutto lo spettro di lunghezze d'onda della radiazione emessa dal corpo, pertanto esso è in linea di principio utilizzabile anche a temperature relativamente basse in cui l'emissione luminosa nel visibile è del tutto trascurabile.

Nel *pirometro ottico* invece si confronta l'intensità luminosa della radiazione (nel visibile) proveniente dal corpo in esame con l'intensità luminosa di una lampada campione in cui la temperatura del filamento (nota per taratura) viene resa uguale alla temperatura incognita del corpo in esame. Questo tipo di pirometro generalmente misura temperature molto elevate al di sopra di 1500 K.

Entrambi gli strumenti hanno il vantaggio di consentire una misura della temperatura del corpo in esame senza che sia necessario porre a contatto con l'elemento sensibile e quindi possono essere usati a temperature superiori al punto di fusione di molti metalli.

### *Pirometro a radiazione totale.*

Questo strumento si basa su una applicazione della legge di Stefan Boltzmann ( $W = \sigma \cdot T^4$ ) ed ha come elementi essenziali: un corpo assorbitore ricoperto di nerofumo in cui è inserita la giunzione di una termocoppia, un sistema di specchi orientabili ed un cannocchiale. Regolando l'oculare, si mette a fuoco una regione del corpo in esame (sorgente) e contemporaneamente si orientano gli specchi in maniera che la radiazione proveniente dalla sorgente incida sull'assorbitore. La temperatura a cui si porta l'assorbitore (termicamente isolato dall'involucro dello strumento) è determinata dall'equilibrio tra la potenza termica da esso assorbita e proveniente dalla sorgente ( $W_s$ ) e dalle pareti dello strumento ( $W_c$ ) e la potenza da esso irraggiata ( $W_a$ ).



La potenza  $W_s$  proveniente dalla sorgente è data da:

$$W_s = k S_0 \sigma T_x^4 (\Omega / 4\pi)$$

essendo  $T_x$  la temperatura assoluta della sorgente,  $\sigma$  la costante di Stefan Boltzmann,  $\Omega / 4\pi$  la frazione di angolo solido sotto la quale la sorgente è vista dai pirometro,  $S_0$  l'area della sorgente e  $k$  un coefficiente che tiene conto della emissività della sorgente e dell'eventuali perdite nel tragitto tra la sorgente e l'assorbitore.

La potenza  $W$  incidente sull'assorbitore e proveniente dalle pareti dello strumento è data da

$$W_e = \epsilon(T_1) S \sigma T_1^4$$

essendo  $\epsilon(T_1)$  il coefficiente d'emissività delle pareti dello strumento alla temperatura  $T_1$  (coincidente di norma con la temperatura ambiente),  $S$  la superficie dell'assorbitore. All'equilibrio l'assorbitore si trova alla temperatura  $T_2$  ed irraggia una potenza

$$W_a = \epsilon_b(T_2) S \sigma T_2^4$$

essendo  $\epsilon_b(T_2)$  il coefficiente di remissività della superficie dell'assorbitore.

In regime stazionario imponiamo la condizione d'equilibrio tra potenza assorbita ed irraggiata

$$W_e = W_s + W_a$$

da cui ricaviamo

$$T_x = (a T_2^4 - b T_1^4)^{1/4}$$

in cui

$$a = [\epsilon_b(T_2)/k] (S / S_0) (4\pi / \Omega)$$

$$b = [\epsilon(T_1)/k] (S / S_0) (4\pi / \Omega)$$

sono le costanti dello strumento. Dalla misura di  $T_2$  (effettuata dalla termocoppia inserita nell'assorbitore) e di  $T_1$  si può risalire alla temperatura incognita  $T_x$ , mediante la precedente relazione ed un'opportuna taratura dello strumento (determinazione delle costanti  $a$  e  $b$ ).

La temperatura di equilibrio  $T_2$  differisce al massimo di 100 - 200 K dalla temperatura  $T_1$  e pertanto può essere misurata con ottima precisione dalla termocoppia. Si noti inoltre che la temperatura  $T_2$  varia sensibilmente con l'angolo solido  $\Omega$ , pertanto il pirometro durante la taratura e durante le successive misure deve essere posto ad una distanza fissa dalle sorgenti. Lo strumento è tarato mediante sorgenti le cui temperature sono state preliminarmente misurate con il termometro a termocoppia di Pt-PtRh (10% Rh) e la scala dello strumento di lettura della forza elettromotrice della termocoppia inserita nell'assorbitore viene adattata per fornire direttamente la temperatura incognita in gradi kelvin.

Per tarare lo strumento a temperature superiori a quella del punto fisso dell'oro ( $T_{Au} = 1337.65$  K), si può variare opportunamente l'angolo solido  $\Omega$ , allontanando il pirometro dalla sorgente di una quantità nota. Supponendo di aver tarato il pirometro al punto fisso dell'oro e di aver ottenuto il valore  $T_2$  con la termocoppia, si può determinare la temperatura incognita  $T_x$  ( $T_x > T_{Au}$ ) allontanando opportunamente il pirometro dalla sorgente in maniera da ottenere la stessa temperatura  $T_2$  sull'assorbitore. In questo caso il coefficiente di emissività dell'assorbitore non è sicuramente variato mentre è variato di un fattore noto l'angolo solido. Si possono quindi scrivere le seguenti relazioni:

$$T_{Au} = (a T_2^4 - b T_1^4)^{1/4} \qquad T_x = (a' T_2^4 - b' T_1^4)^{1/4}$$

essendo

$$a' = (r'/r)^2 a \qquad b' = (r'/r)^2 b$$

dove  $r'$  ed  $r$  sono rispettivamente le distanze pirometro-sorgente durante la misura della temperatura  $T_x$  e durante la taratura con l'oro. Determinata in questo modo la temperatura  $T_x$  della sorgente si può riportare il pirometro alla distanza prefissata per la taratura e determinare la nuova temperatura di equilibrio  $T_2'$  dell'assorbitore da correlare alla temperatura  $T_x$ .

#### *Pirometro ottico.*

Questo strumento è costituito da un telescopio al cui interno è installata una lampada elettrica ed un filtro in luce rossa, posto tra la lampada e l'oculare.

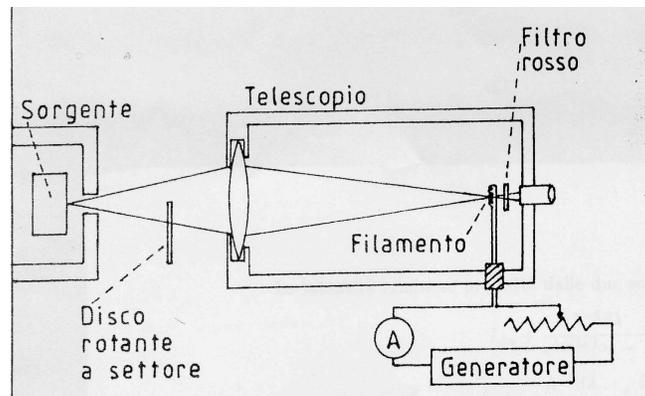
Quando lo sperimentatore mette a fuoco una regione del corpo in esame, l'immagine della sorgente si forma nel piano del filamento della lampada e quest'ultimo, quando è spento, si staglia come una immagine oscura sul fondo luminoso prodotto dalla sorgente.

Alimentando la lampada con una tensione regolabile si può aumentare progressivamente la brillantezza del filamento sino a quando l'osservatore non sia più in grado di distinguere la sagoma del filamento dal fondo luminoso. Poiché le due sorgenti luminose (immagine

della sorgente in esame e filamento della lampada) si trovano alla stessa distanza dall'oculare, devono essere uguali le loro intensità luminose e, nell'ipotesi che gli spettri della radiazione emessa siano identici, la temperatura del filamento deve essere uguale a quella della sorgente reale.

Mediante misure effettuate con sorgenti a temperature note si può tarare l'amperometro che misura la corrente di alimentazione del filamento in maniera che fornisca direttamente il valore della temperatura incognita.

Per la taratura del pirometro ottico a temperature superiori a quella del punto di fusione dell'oro si utilizza un metodo analogo a quello descritto per il pirometro a radiazione totale. In questo caso il criterio è quello di ridurre l'intensità luminosa della sorgente a temperatura più elevata sino a renderla uguale a quella fornita dalla sorgente-campione dell'oro. Questo è ottenuto interponendo tra la sorgente ed il pirometro un disco in rapida rotazione nel quale è praticata una apertura a settore la cui ampiezza può essere opportunamente variata. Si tara dapprima lo strumento con la sorgente-campione dell'oro (senza disco), determinando la corrente di alimentazione del filamento della lampada per la condizione di uguale luminosità. Successivamente, con la sorgente a temperatura più elevata ed avendo interposto il disco, si varia l'apertura del settore, senza modificare la corrente di alimentazione del filamento, sino a riottenere la condizione di uguale luminosità.



# I termometri elettrici

I termometri a dilatazione non sono utilizzati nei sistemi di controllo di temperatura e non consentono nemmeno un monitoraggio a distanza di questa grandezza in un sistema fisico. Il trasporto di cariche elettriche nei materiali è un processo le cui modalità possono in parte dipendere dalla temperatura. Ne segue che sono stati sviluppati altri strumenti basati sulla conversione delle variazioni di temperatura in cambiamenti di una grandezza elettrica che ben si adatta a problemi di monitoraggio e controllo di sistemi complessi. Noi presenteremo qui il principio di funzionamento e le caratteristiche di alcuni termometri elettrici dividendoli in due grandi categorie: i termometri a resistenza e le termocoppie. Iniziamo quindi dai primi.

## Termometri a resistenza elettrica.

Dal corso di Elettromagnetismo apprendiamo che un filo metallico di sezione  $A$  e lunghezza  $L$ , agli estremi del quale è applicata una differenza di potenziale elettrico (d.d.p.) estremi viene percorso da una corrente elettrica  $i$  proporzionale a  $\Delta V$  (legge di Ohm):

$$\Delta V = R i$$

La costante di proporzionalità  $R$  è detta resistenza elettrica e si misura in Ohm ( $\Omega$ ). Essa dipende dalle caratteristiche geometriche del filo descritte dai parametri  $L$  ed  $A$ ,

$$R = \rho L/A$$

e dalla natura del materiale descritta dalla resistività  $\rho$  (misurata in  $\Omega \text{ m}$ ). In un metallo gli elettroni liberi responsabili per la conduzione elettrica sono ostacolati nel loro moto da urti con imperfezioni nel reticolo cristallino e per il moto d'agitazione termica degli atomi del reticolo. Questi processi determinano la resistività  $\rho$  la quale può essere scritta come somma di due termini

$$\rho = \rho_0 + \rho_t$$

dove  $\rho_0$  rappresenta quella parte della resistività dovuta alle imperfezioni esistenti nel reticolo e che non dipende dalla temperatura,  $\rho_t$  rappresenta quella parte della resistività che dipende dal moto di agitazione termica degli atomi e dipende evidentemente dalla temperatura. La dipendenza di  $\rho$  dalla temperatura è complicata, ma ai fini pratici è sempre esprimibile come uno sviluppo in serie del tipo

$$\rho = \rho_0(1 + AT + BT^2 + \dots)$$

Va detto che  $\rho_0$  per la maggior parte dei metalli è approssimativamente proporzionale a  $T$ , quando si considerano valori di temperatura prossimi a  $\rho_D/3$ , dove  $\rho_D$ , detta la temperatura di Debye, è una costante caratteristica del materiale considerato.

Tra  $\rho_D/10$  e  $\rho_D/50$ ,  $\rho_0$  risulta proporzionale a  $T^n$  con  $3 < n < 5$  così che in pratica il valore di  $\rho_0$  è dominato dal contributo  $\rho_0$  dovuto alle impurezze presenti e diviene una grandezza debolmente dipendente dalla temperatura.

In definitiva è possibile utilizzare le variazioni di resistività elettrica di un conduttore metallico con la temperatura per costruire un termometro. A tal fine l'elemento metallico ideale deve verificare alcuni criteri fondamentali:

- avere una resistività che vari con  $T$  secondo una legge che possa essere con buona approssimazione lineare (semplificando notevolmente il processo d'interpolazione),
- avere una temperatura di Debye caratteristica del metallo la più bassa possibile per usare il termometro a bassa temperatura
- avere un alto grado di purezza così che  $\rho_0$  sia il più basso possibile (esaltando così le variazioni relative  $\Delta\rho/\rho$ )
- essere chimicamente inerte: in questo modo la sua resistività sarà molto stabile, la calibrazione è mantenuta per lungo tempo e non è influenzata dai cicli termici.
- essere lavorabile meccanicamente per formare fili e/o configurare le forme richieste.

Il platino soddisfa molto bene le caratteristiche richieste per la costruzione di un termometro a resistenza. Se si suppone che la variazione di resistenza elettrica sia lineare con la temperatura, abbiamo:

$$R(T) = R_0(T_0)[1 + A(\frac{T - T_0}{T_0})]$$

dove  $A$  è una costante che va determinata misurando la resistenza in corrispondenza a due punti fissi, per esempio a  $0^\circ\text{C}$  e  $100^\circ\text{C}$ ;  $R(T)$  e  $R_0(T_0)$  hanno il solito significato. In tal caso avremo

$$R = [(R_{100} - R_0)/100] \frac{T}{T_0} + R_0$$

Questa relazione tuttavia non fornisce valori di  $T$  coincidenti con la scala internazionale delle temperature, essenzialmente per fatto che, per ricavare questa formula, ci si è limitati a considerare nello sviluppo in serie solo i termini lineari nella temperatura. Un tipico termometro al platino utilizzato sino a bassa temperatura ( $< 15\text{ K}$ ) ha valori di  $R_0 \sim 25 \Omega$  e  $A \sim 8 \cdot 10^{-3} \Omega/\text{K}$ .

Evidentemente si possono considerare approssimazioni sempre più accurate includendo altri termini nello sviluppo in serie (quadratici, cubici, ...). Tale metodo tuttavia non risulta agevole in pratica perchè occorre determinare i coefficienti dello sviluppo eseguendo misure di  $R$  in corrispondenza a molteplici punti fissi della scala delle temperature e poi ricavare la temperatura che risulta data risolvendo una equazione di ordine pari al grado di approssimazione considerato.

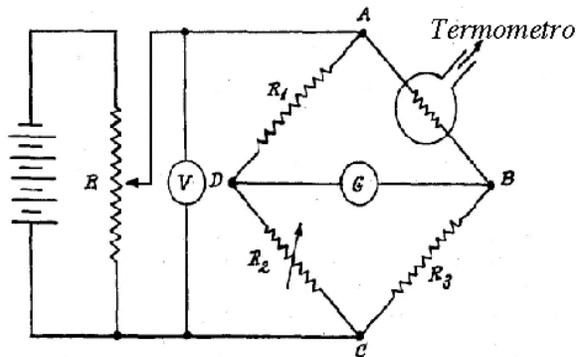
Se ci limita invece a misure di  $T$  a cui sono associati errori significativamente più grandi di 20 mK sopra 30 K e di 100 mK sopra 14 K, (sotto a 14 K generalmente il termometro al platino non è più utilizzato), allora ci si può semplicemente riferire alla funzione tabulata  $Z$  del cosiddetto termometro al platino “standard”,

$$Z(T) = [R_T - R_4] / [R_{273} - R_4]$$

dove  $R_{273}$  rappresenta il valore della resistenza al platino alla temperatura del ghiaccio fondente e  $R_4$  quella di ebollizione dell’elio liquido a pressione atmosferica.

È buona norma comunque verificare per alcuni valori di  $T$  quanto la funzione  $Z$  del termometro utilizzato si discosti dai valori di  $Z$  standard.

Per misurare i valori di resistenza con grande precisione si mette a punto un circuito elettrico detto ponte di Wheatstone che permette di apprezzare variazioni relative della resistenza elettrica sino a  $10^{-7}$ .



Si osservi tuttavia che per misurare in modo riproducibile variazioni di quest’ordine di grandezza occorre adoperare un ponte costruito con particolari accorgimenti. Per evitare l’influenza delle variazioni della temperatura ambiente sulle resistenze elettriche che costituiscono i vari rami del ponte, queste ultime vanno termostatate. Poiché inoltre l’elemento termometrico va collegato mediante fili ad un ramo del ponte occorre inserire nel ramo adiacente una resistenza, approssimativamente uguale alla resistenza del termometro in serie a due fili di dimensioni, posizioni e resistenze identici a quelli che connettono il termometro al ponte. In questo modo la variazione di resistenza dei fili di collegamento dovute alle variazioni di temperatura ambiente, risultano esattamente compensate.

Inoltre si deve tenere presente che se una corrente traversa la resistenza termometrica, essa ne determina un aumento di temperatura (per effetto Joule). Allora, per determinare la resistenza con corrente zero, si procede misurando per mezzo di un amperometro posto in serie alla batteria che alimenta il circuito e si fa un grafico della resistenza misurata  $R$ , in funzione della corrente elettrica misurata. La curva che si ottiene, è quindi estrapolata a zero deducendo così la resistenza  $R$  a corrente nulla.

Ricordiamo infine che anche il rame (Cu), l’argento (Ag) e l’oro (Au) hanno temperature di Debye relativamente basse (200 - 300 K), alta duttilità, riproducibilità, discreta inattività chimica e possono essere ottenuti con un alto grado di purezza. Sono quindi buoni materiali candidati per la costruzione di termometri elettrici.

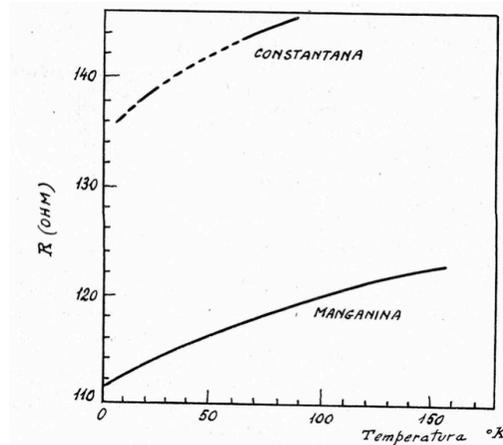
*Funzioni Z per termometri di Cu e Pt di elevata purezza.*

T [K]	Z Cu	$\Delta T/\Delta Z$ Cu	Z Pt	$\Delta T/\Delta Z$ Pt
295	1.09467	2308		
273.15	1.00000	236.6	1.00000	
260	0.94295	2297		
240	0.85589	228.5		
220	0.76839	227.0		
200	0.68030	225.1		
180	0.59146	223.0		
170	0.54662	221.5	0.581609	241.1
160	0.50148	221.1	0.540114	239.
150	0.45626	219.2	0.498400	238
140	0.41064	218.2	0.456456	2371
130	0.36482	2177	0.414269	235
120	0.31888	217.6	0.371819	2341
110	0.27292	2186	0.329090	232
100	0.22718	2229	0.286063	231.2
90	0.18231	2278	0.242719	2298
85	0.16036	2331	0.220947	230.2
80	0.13891	245.0	0.199215	231.4
75	0.11850	253.0	0.177599	233.2
70	0.09874	269.8	0.156140	2358
65	0.08021	292.4	0.134928	2407
60	0.06311	328.1	0.114147	2492
55	0.0487	379.1	0.094083	261.9
50	0.03468	432.0	0.074982	274.6
48	0.03005	472.8	0.067694	2841
46	0.02582	497.5	0.060651	2956
44	0.02180	570.0	0.053881	309.4
42	0.01829	847.2	0.047414	3262
40	0.01520	743	0.041280	346.8
38	0.01251	816	0.035508	3723
36	0.01006	943	0.030132	404.4
34	0.00793,	1123	0.025183	445.1
32	0.00615,	1371	0.020688	497.5
30	0.004700	1668	0.016666	565.6
28	0.003501	2045	0.013129	666.2
26	0.002523	2618	0.010079	7794
24	0.001759	3484	0.007512	9515
22	0.001185	4556	0.005409	1203
20	0.000746	..	0.003745	1472
19	..	..	0.003066	1705
18	..	..	0.002479	2000
17	..	..	0.001979	2381
16	..	..	0.001558	2862
16	..	..	0.001208	3495
14	..	..	0.000922	4357
13	..	..	0.000692	5447
12	..	..	0.000509	

### Termometri a resistenza di leghe

Alcune leghe mostrano resistività che sono insensibili alla temperatura a temperatura ambiente, ma che diminuiscono marcatamente sotto circa 200 K, fra queste la manganina e la costantana.

Tali resistenze sono usate per costruire termometri da usarsi alle basse temperature. La variazione della resistenza di campioni di manganina e costantana è mostrata in figura.



### Termometri a semiconduttori

La resistività dei semiconduttori diminuisce rapidamente all'aumentare della temperatura. Si possono quindi usare questi per costruire dei dispositivi termometrici. Di particolare interesse sono i semiconduttori intrinseci come il Germanio ed il Silicio per i quali la resistività  $\rho$  ha una dipendenza dalla temperatura del tipo

$$\rho = \rho_0 \exp(-E_g/2kT)$$

dove  $\rho_0$  è pressochè indipendente dalla temperatura,  $k$  la costante di Boltzmann e  $E_g$  il salto d'energia esistente tra la banda dei livelli elettronici di conduzione e di valenza del semiconduttore (0.72 eV per Ge, 1.12 eV per Si).

### Termometri a resistenza a carbone

La maggior parte dei termometri a carbone sono composti da grafite in forma di film o di polvere compressa. Questi sistemi hanno una resistenza che aumenta rapidamente al diminuire della temperatura. I termometri più diffusi di questo tipo sono ricavati partendo da semplici resistenze prodotte dalla ditta americana Allen-Bradley ed utilizzate per realizzare circuiti radio. Queste resistenze cambiano sensibilmente di valore a temperature sotto i 20 K secondo una legge empirica del tipo

$$\log R + K/\log R = A + B/T$$

verificata entro  $\pm 0.5\%$ .

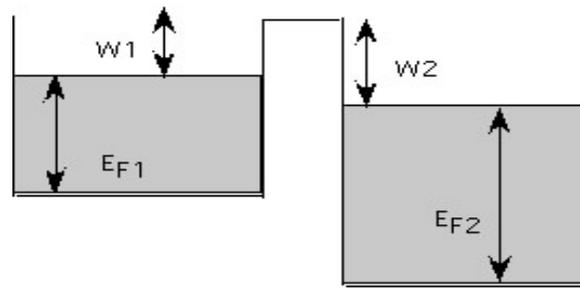
Alle basse temperature questi termometri hanno alta sensibilità e piccola capacità termica. Tuttavia mostrano difetti d'isteresi se scaldati fino a temperatura ambiente e poi raffreddati. Vanno quindi calibrati in ogni ciclo di misura a bassa temperatura.

## Gli effetti elettrici e termoelettrici alla superficie di contatto tra materiali: i termometri a termocoppia

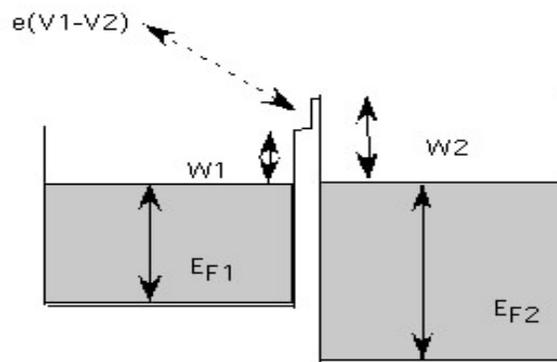
### *Effetto Volta.*

Un metallo è una struttura cristallina in cui gli atomi sono disposti in modo spazialmente regolare. Gli elettroni più esterni degli atomi costituenti il metallo hanno una mobilità così elevata da potersi modellare come costituenti un gas di particelle cariche quasi libere ( il gas di Fermi). Esaminiamo adesso alcuni effetti che si verificano in tali conduttori, per la cui spiegazione è sufficiente rifarsi al modello di Fermi del gas elettronico.

Innanzitutto introduciamo la nozione di lavoro di estrazione degli elettroni del metallo. A tali particelle sono associati valori di energia (livelli) che ridisegniamo nella forma più usuale, detta buca di potenziale: i livelli elettronici riempiono la banda di energia di ampiezza  $E_1$ , partendo dal livello più basso a cui corrisponde soltanto l'energia potenziale  $-eV_0$  rispetto alla superficie del conduttore, e la differenza rispetto al livello zero di riferimento è il lavoro di estrazione  $W$ .



Metalli separati



Metalli a contatto

Se ora consideriamo due metalli isolati tra loro, alla stessa temperatura ed allo stesso potenziale, l'aspetto delle rispettive buche di potenziale è diverso a causa dei diversi valori di  $W$ ,  $E$ , e  $eV_0$ . Portando i metalli a contatto si verifica che tra di essi si stabilisce una d.d.p.  $V_2 - V_1$ .

Nella descrizione del gas di Fermi si suppone che gli elettroni di conduzione di un metallo siano confinati dentro una scatola dalle pareti impenetrabili. In realtà gli elettroni si trovano di fronte ad una barriera di potenziale: in questa situazione essi sono in parte riflessi e in parte trasmessi dalla barriera, per cui esiste una probabilità finita se lo spessore della barriera è piccolo (metalli a contatto) che un elettrone possa passare da un metallo all'altro. Tale probabilità dipende anche dall'altezza  $W$  della barriera, crescendo al diminuire di questa. In generale, quando ho due metalli a contatto sarà maggiore la probabilità di passaggio da uno all'altro rispetto al viceversa e, ad esempio, si ha un flusso netto di elettroni dal primo (1) al secondo (2) metallo. Per questa ragione il metallo 1, che cede elettroni, diventa positivo rispetto al metallo 2, che li assorbe: i due metalli non sono più allo stesso potenziale. Il processo continua fino a quando resta energeticamente conveniente, con il lavoro  $W_2$  fornito dall'elettrone che entra in 2 maggiore del lavoro  $W_1 = e(V_1 - V_2)$  assorbito dall'elettrone per uscire da 1, e si arresta nel momento in cui  $W_2 = W_1 + e(V_1 - V_2)$ , cioè quando la d.d.p. tra i due metalli raggiunge il valore

$$V_1 - V_2 = (W_2 - W_1) / e$$

Poiché si ha che  $V_1 > V_2$ ,  $-eV_1 < -eV_2$ : rispetto al livello di riferimento del metallo 1 la buca di potenziale del metallo 2 si è innalzata della quantità  $e(V_1 - V_2)$ . In equilibrio le energie di Fermi si trovano alla stessa quota e l'altezza effettiva della barriera è la stessa da tutte e due le parti; la probabilità di passaggio è la stessa nei due sensi.

È importante precisare la localizzazione della d.d.p.  $V_1 - V_2$ . Dato che il lavoro di estrazione è il lavoro necessario per portare un elettrone con energia prossima al livello di Fermi da un punto interno del metallo ad un punto immediatamente esterno alla superficie, si deve intendere che  $V_1 - V_2$  si stabilisce tra due punti nel vuoto, ciascuno molto vicino alla superficie del metallo.

Il fenomeno descritto si chiama effetto Volta; esso venne scoperto nella seconda metà del 1700 da Volta, che ne formulò le leggi fenomenologiche. Innanzitutto egli si rese conto che la d.d.p. dipendeva soltanto dal tipo di conduttore e dalla temperatura, purché si curasse bene lo stato delle superficie a contatto; invece non c'è dipendenza dalla forma, dall'area della zona di contatto, da un'eventuale d.d.p. rispetto alla terra applicata ai conduttori.

Prendendo un particolare elemento come riferimento si costruisce la cosiddetta serie Voltaica, in cui gli elementi sono disposti a seconda della loro d.d.p. rispetto all'elemento di riferimento, in ordine decrescente. Ciascun elemento è detto elettropositivo rispetto al successivo ed elettronegativo rispetto al precedente. Nella tabella ci sono alcuni elementi della serie voltaica riferita al rame; la d.d.p. tra due qualsiasi elementi si ottiene per differenza delle loro d.d.p. rispetto al rame e così si può costruire la serie voltaica riferita a qualsiasi altro elemento (si noti che l'ordine è sempre lo stesso).

Con due pezzi di metalli diversi, ad esempio zinco e rame, mantenuti alla stessa temperatura e posti in contatto in due punti, si forma un circuito bimetallico isoterma. In entrambi i punti di contatto A e B si ha lo stesso salto di potenziale passando dallo zinco al rame e quindi in esso non circola corrente. Se il circuito è aperto in B, tra due punti immediatamente esterni ai metalli si misura  $V_1 - V_2$ .

### **Tabella dei potenziali fotovoltaici rispetto al rame.**

<i>Elemento</i>	<i>d.d.p. (V)</i>
rame	0.00
sodio	2.37
magnesio	1.20
argento	-0.05
zinco	0.78
oro	-0.16
piombo	0.54
platino	-0.24
stagno	0.35
ferro	0.13

Le stesse proprietà continuano a valere per un circuito multimetallico isoterma, formato da più tratti di metalli diversi; in ogni caso nel circuito chiuso non circola corrente elettrica.

Se si apre il circuito in corrispondenza al contatto tra due metalli, tra questi c'è la d.d.p. che ad essi compete, indipendentemente dal resto del circuito in particolare se i due metalli sono eguali non c'è d.d.p.

L'insieme di queste affermazioni costituisce la legge di Volta.

Le d.d.p. di Volta sono piuttosto difficili da misurare direttamente; un sistema ingegnoso venne trovato dallo stesso Volta, che mise a punto il cosiddetto elettroscopio condensatore. Un piatto di zinco è poggiato sopra un piatto di rame: lo zinco è connesso all'involucro di un elettroscopio a foglie, il rame è connesso alle foglie; tra i due metalli si stabilisce la d.d.p. di Volta (0.74 V). Allontanando lo zinco la carica resta costante, ma diminuisce la capacità tra i due piatti, per cui aumenta la d.d.p. e si osserva una deviazione delle foglie, dalla quale si deduce una misura (piuttosto imprecisa) dell'effetto.

### *Gli effetti termoelettrici*

#### *Effetto Peltier*

In un circuito bimetallico inseriamo un generatore che fa circolare corrente. Si osserva che una giunzione si riscalda e l'altra si raffredda; invertendo il verso della corrente si inverte il fenomeno, che quindi risulta indipendente dall'effetto Joule (riscaldamento di un metallo al passaggio di una corrente elettrica). Nel caso dell'effetto

Joule la potenza dissipata è proporzionale al quadrato della corrente elettrica e quindi avviene con le stesse modalità qualunque sia il verso della corrente.

Questo altro processo termico, che avviene ad ogni giunzione tra metalli diversi, si chiama effetto Peltier; esso venne scoperto nel 1834. Se è l'intensità della corrente, la potenza che bisogna scambiare in una giunzione per mantenere costante la temperatura è

$$P = \pi_{21} i$$

dove  $\pi$  è il coefficiente di Peltier relativo alla coppia di metalli; esso dipende dalla temperatura e dai materiali, ma non dalle caratteristiche geometriche del contatto e dall'intensità di corrente. Se si inverte il verso della corrente la potenza resta eguale in modulo e cambia segno, ovvero l'effetto Peltier è reversibile

$$\pi_{21} = -\pi_{12}$$

Quindi si assume per convenzione che il coefficiente  $\pi_{21}$  sia positivo quando la corrente, passando da 1 a 2, produce un assorbimento di potenza, come se nella giunzione 1 - 2 agisse un generatore concorde al verso della corrente. Formalmente  $\pi$ , essendo pari al rapporto  $P/i$ , è in effetti una forza elettromotrice e si misura in Volt. I valori sono piuttosto piccoli. A titolo d'esempio riportiamo qui due valori di coefficienti per due coppie di metalli

$$\pi_{\text{Cu-Fe}} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ V}, \quad \pi_{\text{Bi-Sb}} = 1.8 \cdot 10^{-2} \text{ V}$$

Con i metalli a contatto e in equilibrio non dovrebbe essere necessario uno scambio supplementare di potenza quando avviene un passaggio di corrente, essendo le energie di Fermi allo stesso livello. Però a temperature diverse dallo zero assoluto le distribuzioni delle energie elettroniche nei due metalli superano il livello di Fermi e le piccole differenze esistenti dalle due parti rendono conto dell'effetto Peltier.

Un' applicazione pratica interessante si ha nell'uso di una giunzione come elemento refrigerante. Con i metalli l'assorbimento di calore dall'ambiente da raffreddare sarebbe troppo piccolo, ma intorno al 1960 si è trovato che alcune coppie di semiconduttori estrinseci presentano coefficienti  $\pi$  elevati dell'ordine di  $7.0 \cdot 10^{-2} \text{ V}$  così che, impiegando un insieme di 10 giunzioni e correnti dell'ordine di 10 A, si ottengono trasferimenti di potenza termica dell'ordine di 10 W.

### *Effetto Thomson*

Quando lungo un filo percorso da corrente si mantiene un gradiente di temperatura, si osserva uno scambio di calore supplementare non spiegabile con l'effetto Joule: tutto va come se nel tratto interessato dal gradiente di temperatura  $dT/dn$  comparisse un gradiente di potenziale elettrico  $dV/dn$  proporzionale al gradiente di temperatura:

$$dV/dn = s dT/dn$$

il coefficiente  $s$  dipende dalla temperatura e dal materiale. Nel filo vi è un assorbimento di potenza se il gradiente di potenziale favorisce il passaggio di corrente elettrica, altrimenti vi è una produzione di potenza. La potenza che bisogna scambiare per mantenere imperturbata la temperatura è

$$dP = i dV = i s dT$$

si assume  $s$  positivo se  $dP$  corrisponde ad una potenza assorbita quando la corrente è di verso opposto rispetto al gradiente di  $T$ .

Consideriamo ad esempio un filo percorso da corrente: nel punto 1 si abbia una temperatura  $T_1$  maggiore della temperatura  $T_2$  del punto 2 successivo; supponiamo inoltre che la corrente elettrica scorra nel verso contrario al gradiente di temperatura ( da 2 ad 1). Se  $s > 0$ ,  $V_1$  è maggiore di  $V_2$  e si ha uno sviluppo di calore che è minore rispetto a quello atteso per effetto Joule; il contrario avviene se  $s < 0$ . Invertendo il verso della corrente  $i$  i calori cambiano di segno (l'effetto è reversibile).

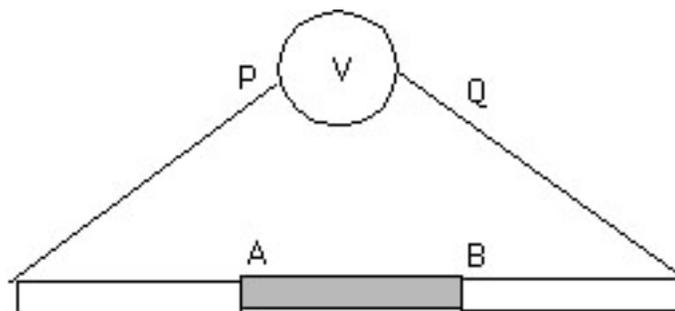
Alcuni valori indicativi dell'entità del fenomeno sono i seguenti:

rame	$1.510^{-6}$	V/K
piombo	$-0.7 \cdot 10^{-6}$	V/K
argento	$1.3 \cdot 10^{-6}$	V/K
platino	$-9.0 \cdot 10^{-6}$	V/K

La piccolezza di  $s$ , e quindi del calore scambiato, rende difficile la misura, nella quale occorre anche tener conto correttamente del calore prodotto per effetto Joule e del calore che viene scambiato per conduzione lungo il filo. Dopo una lunga serie di tentativi l'effetto venne messo chiaramente in evidenza da Thomson nel 1854; il coefficiente  $s$  è detto coefficiente di Thomson.

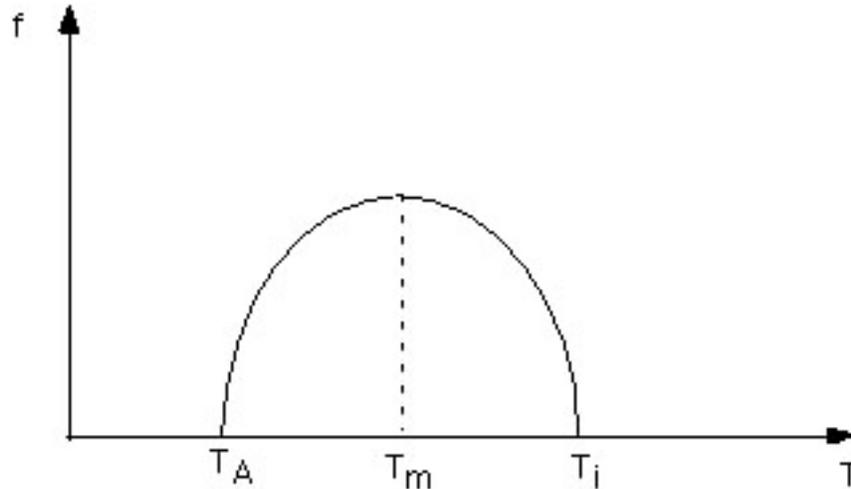
### *Effetto Seebeck*

Riprendiamo un circuito bimetallico senza generatore e, invece di mantenerlo isoterma portiamo alla temperature  $T_A$  e  $T_B$  le due giunzioni A e B.



In queste condizioni lo strumento rivela un passaggio di corrente, dovuto evidentemente ad una forza elettromotrice  $f$  che si è sviluppata nel circuito a causa della differenza di temperatura tra le giunzioni. Il fenomeno si chiama effetto Seebeck(1821) e la forza elettromotrice è detta termoelettrica.

La forza elettromotrice dipende dalla differenza di temperatura secondo il grafico della figura



$T_A$  è mantenuta costante e si fa variare  $T_B = T$ . Si osserva un andamento parabolico con un massimo a  $T_m = (T_A + T_i)/2$  e un punto di inversione a  $T = T_i$ , così chiamato perché  $f$  cambia segno. La derivata  $df/dT$ , che è funzione di  $T$ , è detta potere termoelettrico: nel punto di massimo essa è nulla e per questa ragione  $T_m$  si chiama temperatura neutra.

La forza elettromotrice è data dalla differenza di potenziale elettrico che si misura tra due punti aprendo il circuito, ad esempio tra i punti P e Q della figura, supponendo di eliminare lo strumento.

Da P ad A abbiamo effetto Thomson, in A effetto Peltier, da A a B effetto Thomson, in B effetto Peltier e infine da B a Q effetto Thomson. Pertanto, detta  $T_0$  la temperatura di P e Q, avremo

$$V_Q = V_P + \int_{T_0}^{T_A} \pi_1 dT + \pi_{12}(T_A) + \int_{T_A}^{T_B} \pi_2 dT + \int_{T_B}^{T_0} \pi_1 dT + \pi_{21}(T_B)$$

in cui mettiamo in evidenza la dipendenza dalla temperatura dei coefficienti di Peltier. Poiché  $\pi_{12}(T_B) = -\pi_{21}(T_B)$  si ottiene

$$V_Q - V_P = \int_{T_0}^{T_A} (\pi_2 - \pi_1) dT + \pi_{12}(T_A) - \pi_{12}(T_B)$$

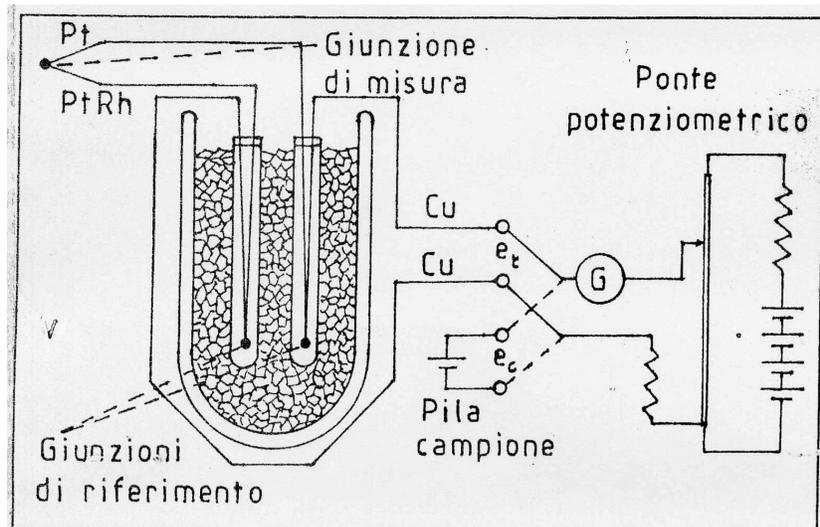
In conclusione la forza elettromotrice termoelettrica nasce dalla differenza tra le forze elettromotrici di Peltier alle due giunzioni e dalla differenza tra i coefficienti di Thomson dei due materiali.

La prima e tuttora più estesa applicazione si è avuta nel campo delle misure di temperatura con il termometro a termocoppia; la caratteristica termometrica è la forza elettromotrice che compare nel circuito quando una giunzione è tenuta in contatto termico con un serbatoio alla temperatura di riferimento e l'altra a contatto termico con il corpo di cui si vuole misurare la temperatura. La forza elettromotrice viene determinata portando a zero la corrente per mezzo di una forza elettromotrice regolabile di segno contrario fornita da un generatore elettrico campione; la taratura si effettua tramite alcuni punti fissi. La termocoppia di platino e lega di platino (90%) - rodio (10%) è utilizzata come termometro di riferimento per temperature intorno a 1000 K. La forza elettromotrice in funzione della temperatura è esprimibile con una equazione cubica del tipo

$$f = A + B \Delta T + C \Delta T^2 + D \Delta T^3$$

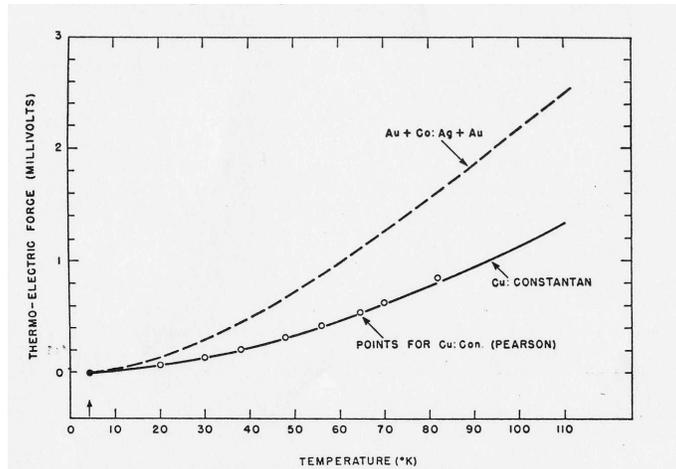
in cui  $\Delta T = T - T_0$  è la differenza tra la temperatura in cui viene utilizzata la termocoppia e la temperatura di riferimento (ad esempio se la prima giunzione è immersa nel ghiaccio fondente a pressione atmosferica avremo  $T_0 = 273.15\text{K}$ ) e quindi i coefficienti A, B, C e D andranno dedotti per taratura utilizzando ad esempio quattro punti fissi.

Proprietà importanti delle termocoppie sono la bassa capacità termica, che consente di perturbare minimamente il sistema e di ottenere una risposta pronta, la grande sensibilità (capacità di apprezzare piccole variazioni di temperatura) e l'ampio intervallo di  $T$  esplorabile: con la termocoppia platino/platino-rodio si può andare da 400 K a 1900 K.

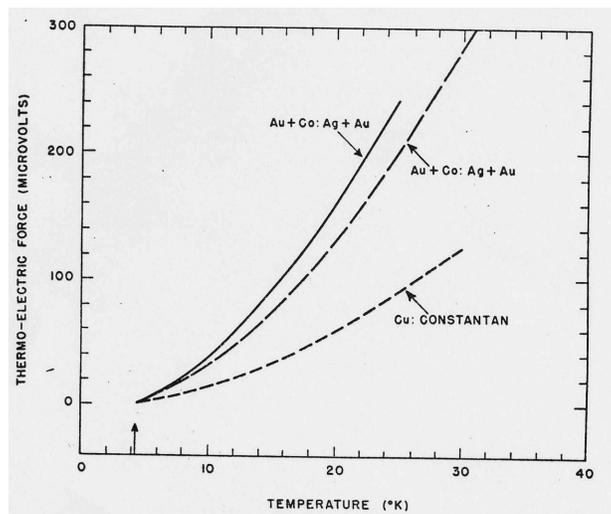


Alcuni valori tipici del potere termoelettrico  $dV/dT$  a temperature lontane dalla temperatura neutra sono  $\sim 1 \cdot 10^{-5}$  V/K per la coppia ferro-rame,  $5 \cdot 10^{-5}$  V/K per la coppia ferro-costantana e  $1 \cdot 10^{-4}$  V/K per la coppia antimonio-bismuto.

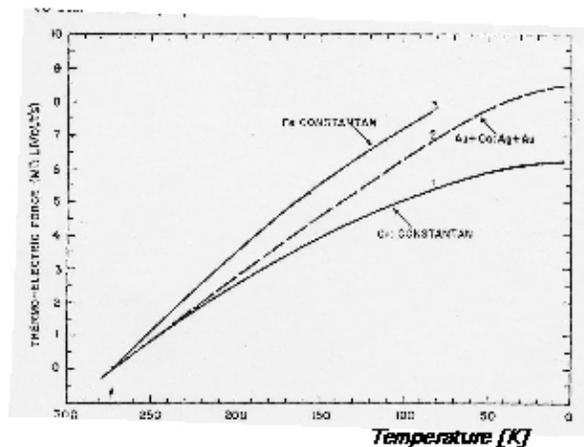
Riportiamo nella pagina seguente alcuni andamenti della forza elettromotrice di termocoppia per vari tipi di coppie e in diversi intervalli di temperatura.



Nel grafico riportato qui sopra per  $T < 100$  K, le giunzioni di riferimento sono a  $T_A = 4.2$  K.



Nel grafico riportato qui sopra per  $T < 30$  K, le giunzioni di riferimento sono  $T_A = 4.2$  K.



Nel grafico riportato qui sopra le giunzioni di riferimento sono  $T_A = 4.2$  K.  
 $T_A = 0$  °C