

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCI.

1904

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1904

Fisica. — *Il fenomeno Peltier al punto neutro di una coppia termoelettrica* (1). Nota del dott. MICHELE LA ROSA, presentata dal Corrispondente D. MACALUSO.

I principi della termodinamica applicati ai fenomeni termici prodotti dalla corrente elettrica conducono, come è noto, alla relazione:

$$(1) \quad \pi = - \frac{T}{J} \frac{dE}{dT}$$

fra π quantità di calore sviluppata od assorbita per effetto Peltier in una saldatura di una coppia termoelettrica, quando viene attraversata dall'unità di elettricità; T temperatura assoluta della saldatura; E forza termoelettromotrice; ed J equivalente meccanico della caloria. Questa relazione combinata con la legge di Avenarius e Tait

$$(2) \quad E = k(T_1 - T) \left(T_0 - \frac{T + T_1}{2} \right)$$

nella quale T_1 e T sono le temperature assolute delle saldature di una coppia termoelettrica, e T_0 la temperatura del suo punto neutro, ci dà l'altra:

$$(3) \quad \pi = \frac{k}{J} (T_0 - T) T$$

che parecchi sperimentatori hanno verificato direttamente, ma in generale a temperature diverse da quella del punto neutro, ricavando poi per estrapolazione dai risultati ottenuti a varie temperature, quelli relativi alla temperatura T_0 .

L'esame sperimentale diretto del fenomeno Peltier, in prossimità del punto neutro, fu però fatto dal Budde (2) sopra una coppia ferro-rame; ma il metodo da lui impiegato non permette, invero, di concludere con sicurezza, dai risultati delle sue esperienze, che alla temperatura del punto neutro il fenomeno Peltier si annulla; perchè, come è facile vedere, anche quando questo fenomeno fosse indipendente dalla temperatura della coppia, cioè anche quando le quantità di calore sviluppate ed assorbite nei contatti

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Fisica della R. Università di Palermo.

(2) Budde, Pogg. Ann., t. CLIII, pag. 342, 1874.

si mantenessero costanti a tutte le temperature, i risultati sarebbero conformi a quelli dal Budde ottenuti.

Infatti nel circuito, del quale faceva parte la coppia cimentata, veniva introdotto alternativamente, per mezzo di un commutatore oscillante, o una coppia voltaica, o un galvanometro. L'effetto Peltier provocato, perciò, dalla corrente della pila era rivelato dal galvanometro per il conseguente effetto Seebeck. Ora supponendo per un momento che l'effetto Peltier sia costante e che i contatti abbiano la stessa capacità termica, ciò che in generale avviene approssimativamente, le variazioni di temperatura nei contatti della coppia, per il passaggio della corrente della pila voltaica, si conserveranno costanti, e quindi nella (2), mentre il fattore $(T_1 - T)$ resta costante, l'altro fattore tenderà a zero coll'approssimarsi della temperatura dell'esperienza a quella del punto neutro, e cambierà di segno quando quella temperatura, da minore, diventerà maggiore di T_0 .

La stessa obiezione si estende alle esperienze del prof. Battelli⁽¹⁾, che con metodo identico a quello del Budde, ha trovato che l'effetto Peltier si annulla al punto neutro per alcune coppie formate con piombo e con leghe di piombo e stagno, stagno e cadmio. Non esistendo altre esperienze su questo punto importante della teoria dei fenomeni termoelettrici, il quale per altro è indipendente dalla legge di Avenarius e Tait, ho creduto interessante studiare il fenomeno Peltier in prossimità del punto neutro, con un metodo simile a quello del Budde, ma nel quale è evitata la causa d'incertezza sopra messa in rilievo.

Un ripiego abbastanza semplice mi permise di conseguire il mio intento. Con tre metalli differenti A, B, C ho costruito due coppie termoelettriche diverse, saldando su ciascuno degli estremi di una sbarretta del metallo B gli estremi di due fili dei metalli A e C, ed ho scelto i tre metalli in modo che, delle due coppie così risultanti, una abbia il punto neutro a temperatura facilmente accessibile e possa, perciò, servire allo studio dell'effetto Peltier; l'altra, col punto neutro a temperatura molto più elevata, possa servire a rilevare l'entità dell'effetto stesso prodotto nella prima.

Tale ripiego porta, però, con sè uno svantaggio, perchè, a meno di difficoltà praticamente molto gravi, esso non consente che l'impiego di una sola coppia; nondimeno la sensibilità del metodo, con la scelta opportuna dei tre metalli e con le necessarie cautele, è sempre tale da permettere delle buone determinazioni.

Fra i metalli più comuni quelli che mi sembrarono meglio adatti al mio scopo furono i tre seguenti: platino, zinco, ferro; la coppia platino-zinco, difatti, a parità di temperatura, ha un potere termoelettrico piuttosto elevato

(¹) Battelli, Rend. Acc. Lincei, serie 4^a, vol. III, 1^o sem. 1887.

rispetto a quello di qualsiasi altra coppia di metalli comuni, pur avendo un punto neutro al di sotto dei 40°; la coppia ferro-zinco, nelle medesime condizioni di temperatura, ha un potere termoelettrico molto grande ed il punto neutro intorno ai 200°.

La doppia pila, di cui mi sono servito, è costituita da una sbarretta di zinco puro, cristallino del diametro di 6 mm. circa e della lunghezza di 12 cm., spezzata a metà e risaldata a forma di V molto stretta, in modo che i due estremi vengano a trovarsi a 15 mm. circa di distanza fra loro, e ciò allo scopo di rendere fra essi meno probabile una differenza di temperatura, anche in un ambiente in cui questa non sia rigorosamente costante. Su ciascuno degli estremi di questa sbarretta sono saldati quelli di due fili, l'uno di ferro del commercio, l'altro di platino, del diametro comune di 1,5 mm.; i due fili di platino e gli estremi di quelli di ferro che si collegano alla sbarretta di zinco sono appiattiti, e nella saldatura il ferro sta fra lo zinco ed il platino.

Cominciai a determinare il punto neutro della coppia Pt/Zn nei due modi seguenti:

1. Mantenendo costante la temperatura di una delle saldature, circondandola di ghiaccio fondente, ho immerso l'altra saldatura in un bicchierino contenente olio di oliva che riscaldavo lentissimamente; un buon termometro immerso nello stesso bagno, col bulbo in contatto con la saldatura, ne segnava la temperatura. L'esperienza veniva fatta da due persone, una guardava al cannocchiale del galvanometro per colpire la massima deviazione, mentre l'altra agitava l'olio del bicchierino e leggeva il termometro. La determinazione, più volte ripetuta, veniva fatta per temperature ascendenti e discendenti.

2. Per controllare la determinazione del punto neutro ottenuta col primo metodo, le due saldature venivano immerse in due bicchierini diversi contenenti olio, e mantenendo l'uno ad una data temperatura costante t , si riscaldava l'altro fino alla temperatura t_1 per la quale s'annullava la deviazione al galvanometro; la media delle t e t_1 dà, come è noto, la temperatura del punto neutro. I risultati che così si ottennero concordarono sempre in modo soddisfacente (almeno per i miei fini) con quelli ottenuti col primo metodo.

Ecco lo specchietto dei risultati trovati:

Valori ottenuti col 1° metodo	Valori ottenuti col 2° metodo
36,6	36,7
36,4	36,6
36,9	36,5
36,6	36,5

Nonostante le scrupolose cautele impiegate, non mi fu possibile in queste determinazioni raggiungere un'esattezza maggiore a causa delle piccole dimensioni della pila, che mi costringevano a tenere vicinissimi i due recipienti a temperature diverse, e le saldature molto vicine alla superficie del liquido in cui erano immerse. Del resto sarebbe stato inutile spingere oltre l'esattezza di queste misure, perchè, per le gravi difficoltà sperimentali, non era possibile ottenerla eguale nella determinazione della temperatura alla quale si annulla l'effetto Peltier.

Le misure relative a quest'ultimo fenomeno, dopo numerosi tentativi, vennero definitivamente condotte nel modo seguente:

Mentre il circuito del quale facevano parte la coppia $Z_n|F_0$ ed il galvanometro, era interrotto, si faceva passare per la coppia $P_t|Z_n$ una corrente (che chiameremo polarizzatrice) di determinata intensità e per la durata di un minuto; interrotta in seguito questa corrente, veniva rapidamente chiuso il circuito del galvanometro, e si determinava la deviazione da questo accusata; si ripeteva indi l'esperienza facendo circolare la stessa corrente polarizzatrice nel senso inverso del precedente; la differenza delle deviazioni al galvanometro nei due casi è proporzionale alla differenza di temperatura prodotta fra le saldature della coppia dall'effetto Peltier.

Molti furono i mezzi da me tentati per tenere l'ambiente che circondava la coppia in esame a temperatura determinata, costante e quasi identica in tutti i punti. Avendo, infatti, dovuto esagerare molto la sensibilità dell'apparecchio di misura (per una differenza di temperatura di circa $0,0001$ nelle due saldature della coppia $Z_n|F_0$, si aveva lo spostamento di una divisione nell'immagine della scala vista nel galvanometro) bastava una piccola differenza accidentale di temperatura nei due contatti della coppia studiata, per produrre nel galvanometro delle deviazioni tali da mascherare i risultati che si avevano di mira.

Fu possibile ridurre tali deviazioni in limiti ristretti e, quel che più importa, renderle presso che costanti, impiegando come stufa una bobina la quale era formata da tre strati di filo di rame di $2,5$ mm. di diametro, avvolti sopra un cilindro vuoto di legno di 60 cm. di altezza, con diametro interno di 8 cm. La superficie interna di questa bobina era rivestita con un cilindro di rame, chiuso all'estremità inferiore con un sughero e riempito fino a metà dell'altezza con sabbia, mentre l'apertura superiore era chiusa con un grosso tampone di bambagia ed un secondo sughero. Nel mezzo della cavità così formata era disposta la coppia in esame ed il termometro, di cui il bulbo con ogni cura si disponeva esattamente fra le due branche della V di zinco senza toccarla. La bobina era rilegata ai poli della corrente stradale con l'intermediario di un reostata a lampade.

Nel circuito della coppia $P_t|Z_n$ fu disposto un milli-amperometro Siemens, convenientemente shuntato, ed un reostata per misurare e regolare

l'intensità della corrente polarizzatrice; un interruttore a quattro pozzetti a mercurio per interrompere e commutare la corrente e due elementi Daniell.

Per le misure, nel circuito della $Z_n|F_s$ fu impiegato un galvanometro corazzato, modello sferico (di Du Bois e Rubens) di alta sensibilità, montato con l'equipaggio più leggero ed utilizzandone solo una bobina della resistenza di 5 Ohm. Fu astatizzato in guisa di conferirgli una sensibilità grande, ma non eccessiva, in modo che lo zero conservava una posizione sufficientemente fissa. La sensibilità di questo strumento veniva determinata ogni giorno e ricondotta ad un valore costante.

La chiusura del circuito galvanometrico attraverso la coppia $Z_n|F_s$ era fatta con un interruttore, nel quale una spina serviva a stabilire il contatto fra due grossi blocchi d'ottone; l'insieme era ben protetto dal calore irradiato dalla mano.

Per evitare inoltre le correnti parassite per differenza di temperatura fra i contatti dei fili di rame del circuito con quelli di ferro saldati alla V di zinco, questi ultimi fili si prolungavano per oltre 150 cm. al di fuori della bobina che racchiudeva la coppia; ciascuno di essi era protetto da un tubicino di caoutchouc che si estendeva circa 30 cm. al di là del punto in cui il filo di ferro si saldava ad uno dei due capi del cordoncino a fili di rame rilegato al galvanometro; i due tubicini, poi, erano fortemente attaccati insieme ed introdotti dentro un altro tubo di caoutchouc che veniva tuffato, tranne gli estremi, in una vasca abbastanza ampia, ricoperta da una cassetta di cartone e riempita con acqua. Solamente con tutte queste minuziose cautele fu possibile fare delle buone misure; la variazione di temperatura nell'ambiente della pila studiata avveniva allora in modo regolare e sufficientemente uniforme. Tra le due branche della coppia la differenza di temperatura si poteva rendere tanto piccola, anche a regime non perfettamente costante, che chiudendo il circuito del galvanometro l'ago di questo si spostava solo di pochissime divisioni della scala; tale spostamento si poté anche rendere inferiore a cinque divisioni.

Prima di esporre i risultati delle esperienze faremo alcune osservazioni sull'entità degli errori possibili:

a) La temperatura della stufa era misurata con lo stesso termometro con cui fu fatta la determinazione del punto neutro. Siccome la temperatura variava lentamente (di pochi decimi in un'ora) ed il bulbo del termometro era collocato tra le branche della pila, la temperatura da esso indicata poteva ritenersi coincidente con quella della pila, a meno del piccolo riscaldamento prodotto dalla corrente polarizzatrice.

b) L'intensità di tale corrente, che fu sempre di 0,90 ampère, era determinata con un milli-amperometro shuntato in modo che una divisione corrispondeva ad un centesimo d'ampère; quindi l'errore massimo che poteva

essere commesso nella lettura, non poteva raggiungere un centesimo del valore totale.

c) La durata del passaggio della corrente polarizzatrice veniva determinata con un buon contasecondi e l'errore massimo doveva certamente essere inferiore ad 1"; però anche un tale errore non poteva apportare conseguenze apprezzabili, perchè, data la piccolezza della coppia, dopo un minuto il regime permanente era sensibilmente raggiunto, come risultò da apposito esame.

d) Nel leggere la deviazione al galvanometro, per la grande mobilità dell'ago e per la deviazione iniziale, si aveva un'incertezza di una divisione; ma al diminuire dell'effetto Peltier, al diminuire cioè dell'entità della deviazione, l'ago conservava meglio la posizione di riposo, e non era difficile fare la lettura con un'incertezza alquanto minore di una divisione, quando si aveva cura di lasciare molto tempo la coppia nelle stesse condizioni di temperatura.

Nel seguente quadro sono esposti i valori medi dei risultati avuti in numerose esperienze. I due segni — e + servono a distinguere il senso della corrente polarizzatrice, con t sono indicate le temperature d'esperienza, con Δ le deviazioni lette alla scala e con α le differenze delle Δ , che sono, come sappiamo, proporzionali all'effetto Peltier. Le divergenze massime fra le varie serie di misure di cui è registrata la media non superano 1,5 divisioni.

Chiusura	t	I	π
—	19°	32,5	23
+	"	9,5	
—	22°	31,3	18,8
+	"	12,5	
—	24°	29,5	16,2
+	"	13,3	
—	26°4	24,8	13,3
+	"	11,5	
—	28°5	23	10
+	"	13	
—	29°5	23,5	7,5
+	"	16	
—	31°	21	6
+	"	15	
—	32°	19,4	4,6
+	"	14,8	
—	34°	18,6	2,5
+	"	16,1	
—	35°4	17,9	1,5
+	"	16,4	
—	37°4	15	-1,12
+	"	16,12	
—	39°	14,9	-2,4
+	"	17,3	
—	41°8	12,5	-4,9
+	"	17,4	
—	46°5	9,1	-9,4
+	"	18,6	

Dai numeri registrati in questa tabella emerge nettamente che la temperatura alla quale s'annulla il fenomeno Peltier deve essere al di sopra di 36° ed al di sotto di 37°; costruendo un diagramma avente per ascisse le temperature e per ordinate i valori corrispondenti di π , dal punto in cui la curva taglia l'asse delle ascisse si deduce che l'effetto Peltier si annulla poco al di sopra di 36°5 mentre il punto neutro fu trovato a 36°6 (media dei valori registrati nello specchio I).

Concludendo: le mie esperienze mi mettono in grado di affermare che lo scostamento, se esiste, fra la temperatura a cui s'annulla il fenomeno Peltier nella coppia termoelettrica $Z_n|E_e$ e la temperatura del punto neutro di questa coppia, cade nei limiti degli errori d'esperienza.

Ringrazio il prof. Macaluso per gli aiuti che mi ha apprestati in questa ricerca.