

**Термоэлектрические  
эффекты. Эффекты  
Зеебека, Пельтье,  
Томсона.**

- Получающиеся сжижением газов жидкости представляют собой новые вещества, которые могут обладать необычными полезными свойствами. Например, *жидкий воздух*, получающийся в результате *сжижения газообразного воздуха*, в смеси с некоторыми компонентами образует взрывчатое вещество - оксиликвит, по силе взрыва не уступающий динамиту и применяемый при подрывных работах; кроме того, он обладает способностью сохранять жизнеспособность замороженных с его помощью простейших живых организмов. Эксперименты по превращению газов в жидкость стали проводиться с предварительным их охлаждением до температуры ниже критической. В настоящее время все известные газы были переведены в жидкое состояние, сжижение газа с наименьшей критической температурой  $T_{кр} = 5,3 \text{ К}$  гелия было осуществлено в 1908г.

- **Оксиликвит** — **бризантное взрывчатое вещество**, получаемое пропиткой жидким **кислородом** горючих пористых материалов (**уголь, торф, мох, солома**, древесина). Оксиликвит относят к **взрывчатым веществам Шпренгеля**. Взрывчатые свойства такой смеси были открыты в Германии в 1897 году профессором **Карлом фон Линде**, создателем установки по сжижению газов.
- К оксиликвитам могут быть отнесены и взрывчатые вещества на основе жидкого **озона** или его смеси с жидким кислородом, хотя практического применения такие смеси не имеют в связи с дороговизной и неустойчивостью озона, однако, при необходимости создания сверхмощных ВВ, существует возможность применения такого варианта.
- Сразу после пропитки оксиликвит является взрывчатым веществом повышенной мощности, однако испарение жидкого кислорода приводит к постоянному снижению его взрывчатых свойств вплоть до полного их исчезновения. Это свойство оксиликвита может считаться его недостатком — оксиликвит необходимо приготавливать непосредственно на месте взрывных работ, а после приготовления взрыв должен быть произведён в кратчайший срок. Однако в то же время это может являться и достоинством оксиликвита: поскольку наполнитель сам по себе является инертным, отпадает необходимость в извлечении невзорванного оксиликвита из скважин и камер, а его перевозка не связана с опасностью взрыва.
- Жизнеспособностью оксиликвита называют время, в течение которого сохраняются его расчётные взрывные характеристики; оно зависит от вида и размера используемого наполнителя, его теплотворной и поглощающей способности, плотности, влажности и содержания кислорода и может составлять от нескольких минут до нескольких часов. На протяжении этого времени оксиликвиты опасны в обращении, высокочувствительны к лучу огня, чувствительны к трению; в полузамкнутом объёме их горение может переходить во взрыв — имели место случаи самовоспламенения и взрыва патронов оксиликвита при их проталкивании в скважины. В целях снижения горючести в состав оксиликвита могут вводиться антипирены.

- Для получения сжиженных газов используются дроселирование (эффект Джоуля-Томсона), расширение газа, охлаждение рабочего тела хладагентами, вакуумирование сжиженного газа, вихревой эффект Ранка, явление Пельтье, адиабатное размагничивание и др.
- В идеальном цикле, состоящем из обратимых процессов изотермного сжатия в компрессоре, изоэнтропного расширения в *детандере* и изобарного процесса передачи теплоты от сжижаемого газа рабочему телу. В табл. 1 приведены данные минимальной удельной работы, необходимой для сжижения некоторых газов при  $p = 0,1$  МПа и  $T = 300$  К, приведены значения температуры  $T_s$  кипения сжиженного газа при атмосферном давлении.

Таблица 1

Газ	$i_{ст}, \text{кДж/кг}$	$T_s, \text{К}$	Газ	$i_{ст}, \text{кДж/кг}$	$T_s, \text{К}$
Водород	11900	20,4	Кислород	637	90,2
Гелий	6850	4,2	Воздух	738	80

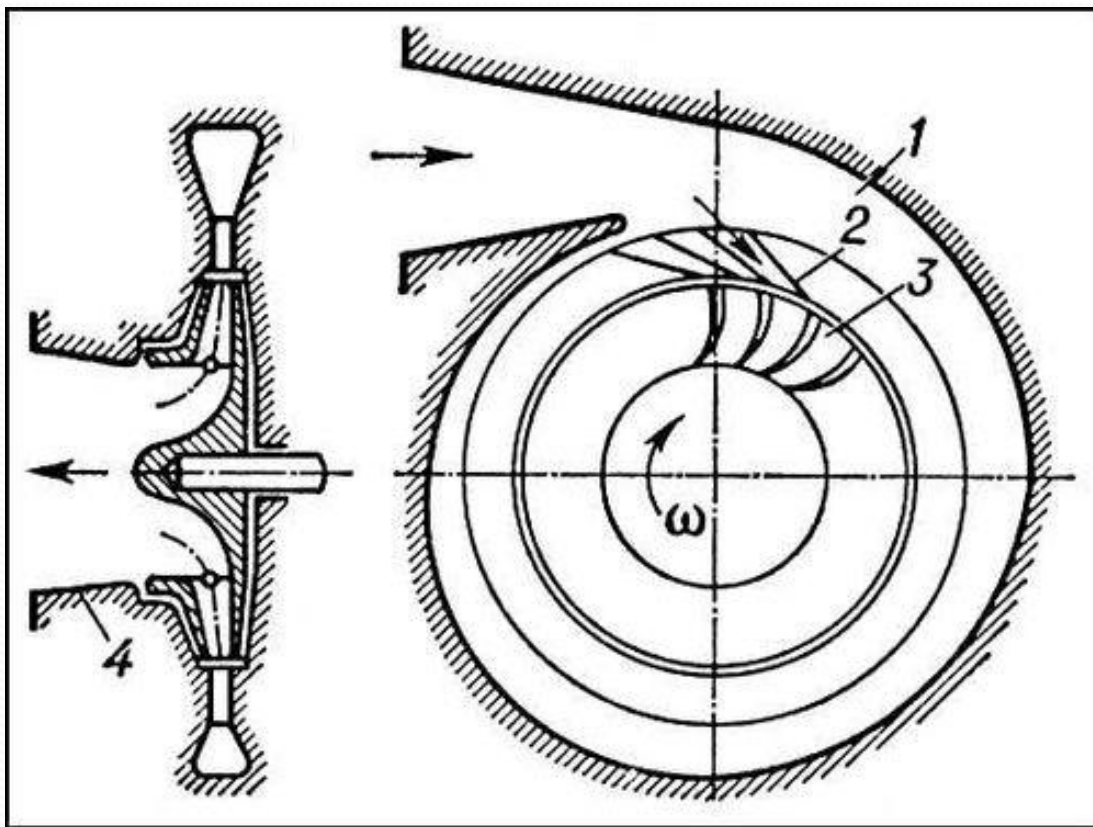
- Основными методами сжижения газов считаются:
- – каскадный метод, представляющий собой совокупность нескольких парокомпрессионных холодильных циклов;
- – метод Линде, в котором для сжижения используется адиабатное дросселирование предварительно охлажденного газа;
- – метод Клода, в котором помимо адиабатного дросселирования газа используется адиабатное расширение с отдачей работы в детандере или турбодетандере.

- В устройство машины Линде, входят:
- – компрессор — устройство для сжатия газа;
- – холодильник — устройство для охлаждения газа при помощи проточной воды;
- – теплообменник - соединяющий компрессор, холодильник и конденсатор "змеевик", который состоит из двух коаксиальных, вложенных одна в другую труб, внутренней и внешней;
- – конденсатор с дросселем — камера большого объема, внутри которой помещен дроссель, конденсатор снабжен краном для сливания жидкости в сосуд Дьюара.

- Из компрессора сжатый до давления около 200 атм газ поступает в холодильник, где охлаждается до температуры ниже температуры инверсии. Далее газ по внутренней трубе теплообменника перемещается в конденсатор и пропускается через дроссель, в результате он расширяется и охлаждается за счет эффекта Джоуля-Томсона. Прошедший через дроссель газ засасывается во внешнюю трубу теплообменника и снова поступает в конденсатор, охлаждая при этом новую порцию газа, одновременно текущего по внутренней трубе из компрессора в конденсатор. При сжатии газа в компрессоре из-за отрицательного эффекта Джоуля-Томсона он нагревается, однако после этого охлаждается и в холодильнике проточной водой, и в теплообменнике благодаря текущему в обратном направлении по внешней трубе уже охлажденному газу. Данный процесс повторяется многократно, все более и более охлаждая газ в каждом новом цикле работы. После нескольких циклов часть газа постепенно преобразуется в жидкость и забирается для хранения. С помощью машины Линде могут быть сжижены все газы, температура инверсии  $T_{ин}$  которых выше комнатной температуры. Водород и гелий следует предварительно охлаждать до температуры  $T < T_{ин}$ . Недостаток - низкая эффективность: за 6-8 часов работы в жидкость переводится только 5% газа.



- **Детандеры** — поршневые машины, в которых газ охлаждается не только за счет расширения, но и за счет совершения внешней работы по передвижению поршня. Принцип действия детандеров: сжатый газ расширяется внутри камеры с поршнем и совершает при этом работу по передвижению поршня. Так как работа совершается за счет внутренней энергии газа, то его температура при этом понижается.





- *Турбодетандер* - разновидность детандера, в которой газ вместо передвижения поршня совершает работу по вращению турбины. В турбодетандере используется газ, сжатый гораздо слабее, чем в детандерах, - до 5-6 атм. Турбодетандер был изобретен и усовершенствован академиком П.Л. Капицей в XX в.



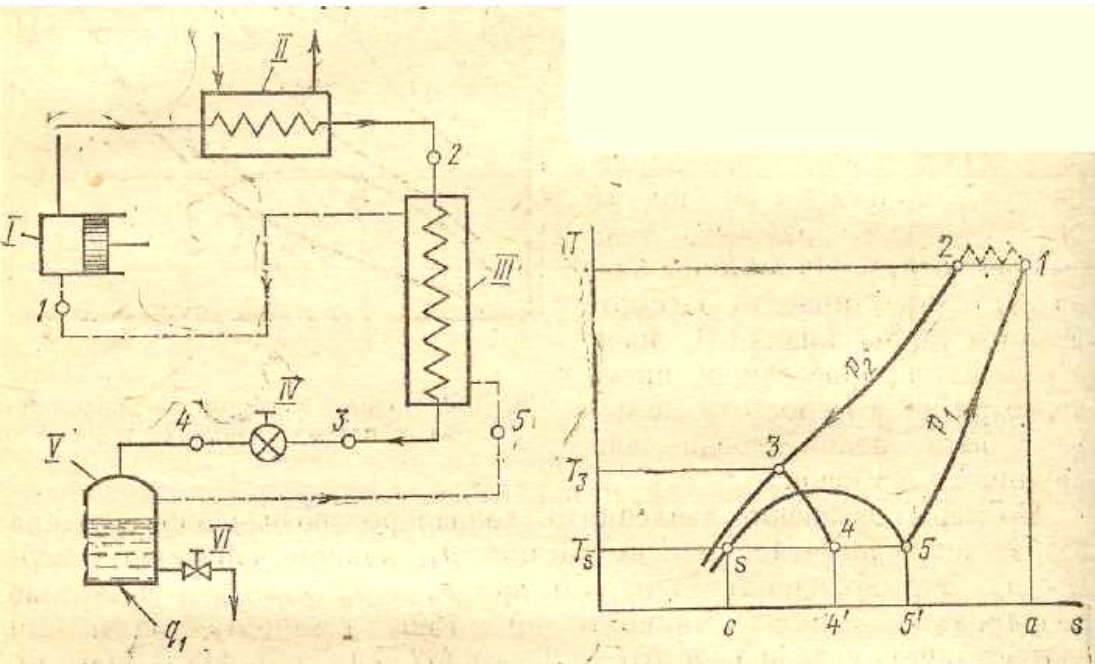


Рис. 13-1. Холодильная установка с дросселированием предварительно охлажденного газа: а - схема, б - диаграмма цикла

- Детандерные охладители сложнее по конструкции, чем машины Линде, но более совершенны с термодинамической точки зрения. В холодильной установке, работа которой основана на методе Линде, роль охлаждающего агента в теплообменнике играет холодный газ низкого давления, который движется в обратном направлении.

- Удельное количество теплоты, необходимое для перевода газа в жидкое состояние, равно разности энтальпий, величина которой зависит от температуры  $T_1$  и физических свойств рабочего тела. Таким образом, холодопроизводительность рассматриваемого цикла численно равна понижению энтальпии газа при его изотермном сжатии.
- Циклы, основой которых является процесс дросселирования рабочего тела, применяются для получения низкотемпературного холода, получения сжиженных газов, а также разделения газовых смесей. Эффективность рассмотренного цикла может быть повышена различными путями, например, с помощью двойного дросселирования и промежуточного охлаждения газа.

- Способы получения низких температур основаны на обратных термодинамических циклах. В них температура рабочего тела понижается ниже температуры имеющегося приемника теплоты в результате адиабатного расширения рабочего тела с совершением внешней работы в детандере или без совершения внешней работы, как, например, при дросселировании, при испарении в вакуум или растворении. Такие способы оказываются эффективными, если изменение объема рабочего тела сопровождается значительным изменением его температуры.
- Если использовать кипение жидкого изотопа  $^3\text{He}$  в вакууме, то можно получить температуру порядка  $0,3\text{ K}$ . Для получения еще более низких температур применяются термодинамические системы, в которых для изменения температуры и энтропии используются процессы, связанные с немеханической работой.
- К примеру, термомагнитная система, рабочим телом которой являются кристаллы парамагнитной соли, содержащей ионы трехвалентных металлов гадолиния, железа, хрома или церия. Благодаря наличию незаполненной внешней электронной оболочки их энергия может изменяться под воздействием внешнего магнитного поля. Все термоэлектрические явления относятся к явлениям переноса и обусловлены электрическими или тепловыми потоками, возникающими в среде при наличии электрических и тепловых полей. Причиной всех термоэлектрических явлений является то, что средняя энергия носителей в потоке отличается от средней энергии в состоянии равновесия.



- *Эффект Зеебека* состоит в том, что в электрической цепи, составленной из разных последовательно соединенных разнородных проводников, возникает термоэдс, если места контактов поддерживаются при разных температурах. Если цепь замкнута, то в ней течет электрический ток - термоток  $I_T$ , причем изменение знака у разности температур спаев сопровождается изменением направления термотока. Коэффициент термоэдс определяется физическими характеристиками проводников, составляющих термоэлемент: концентрацией, энергетическим спектром, механизмами рассеяния носителей заряда, а также интервалом температур. Термоэдс обусловлена тремя причинами:
- 1) температурной зависимостью уровня Ферми, что приводит к появлению контактной составляющей термоэдс;
- 2) диффузией носителей заряда от горячего конца к холодному, определяющей объемную часть термоэдс;
- 3) процессом увлечения электронов фононами, который дает еще одну составляющую - фононную.

- *Эффект Пельтье* - при прохождении тока через контакт двух проводников в одном направлении тепло выделяется, в другом – поглощается (обратный явлению Зеебека). Тепло Пельтье пропорционально силе тока в первой степени:  $Q_{\text{п}} = \Pi \cdot q$ , где  $q$  - заряд прошедший через контакт,  $\Pi$  - так называемый коэффициент Пельтье, который зависит от природы контактирующих материалов и их температуры. Согласно классической теории: при переносе электронов током из одного металла в другой, они ускоряются или замедляются внутренней контактной разностью потенциалов между металлами. В случае ускорения кинетическая энергия электронов увеличивается и выделяется в виде тепла, и наоборот, при уменьшении - энергия пополняется за счёт энергии тепловых колебаний атомов второго проводника, который начинает охлаждаться. Эффект Пельтье сильнее проявляется при соединении полупроводников разных типов; на основе объединения большого количества пар полупроводников р- и n-типа созданы охлаждающие элементы - модули Пельтье.



- Объемное выделение или поглощение тепла в полупроводнике при совместном действии электрического тока и градиента температуры. *Эффект Томсона* относится к термоэлектрическим эффектам и заключается в следующем: при пропускании электрического тока через полупроводник (или проводник), вдоль которого существует градиент температуры, в нем, кроме джоулева тепла, в зависимости от направления тока будет выделяться или поглощаться дополнительное количество тепла (теплота Томсона).
-