

DUECENTESIMO ANNIVERSARIO DELLA SCOPERTA DELLA TERMOELETRICITÀ

di Emanuele Ortoleva*

In occasione di questo anniversario l'autore tratteggia brevemente il profilo scientifico dello scopritore della termoelettricità. Descrive le caratteristiche essenziali del fenomeno e le sue applicazioni, quelle ormai entrate nell'uso comune e quelle, stimulate dalla nascita del problema energetico, che sono ancora oggetto di studio, anche in connessione con la ricerca di nuovi materiali.

* Già Professore Associato di Chimica Fisica presso l'Università degli Studi di Milano

Ogni volta che usiamo un frigorifero o accendiamo un moderno fornello a gas utilizziamo senza rendercene conto una scoperta di duecento anni fa: nel primo caso una termocoppia misura la temperatura attivando o spegnendo il sistema di refrigerazione in modo da mantenere la temperatura costante, nel secondo una termocoppia fa sì che l'afflusso di gas sia possibile solo in presenza della fiamma. Il fenomeno su cui è basato il funzionamento di una termocoppia si chiama *effetto Seebeck* e consiste nel fatto che quando si uniscono gli estremi di due materiali diversi, conduttore o semiconduttore, e si tengono a temperature differenti si genera una corrente elettrica.

Il primo a studiare il fenomeno e a descriverlo in un articolo scientifico del 1821 è stato Thomas Johann Seebeck il quale aveva notato che scaldando una delle due giunzioni si verificava la rotazione di un ago magnetico. Seebeck classificò la sua



Thomas Johann Seebeck
(1770-1831)

osservazione come un fenomeno di magnetismo, ma Hans Christian Oersted (1777-1851), che l'anno prima era arrivato a riconoscere gli effetti magnetici di una corrente elettrica, correttamente interpretò l'osservazione di Seebeck come la generazione di una corrente nei conduttori del dispositivo e introdusse il termine *termoelettricità*.

Thomas Johann Seebeck era nato nel 1770 a Tallinn in Estonia che allora faceva parte dell'impero russo; la sua era una di quelle famiglie di commercianti tedeschi insediati da generazioni nelle città anseatiche del baltico. Studiò medicina a Berlino e a Gottinga, ma ben presto abbandonò la pratica medica per la ricerca scientifica. Nel 1814 fu accolto come membro dell'Accademia delle Scienze di Berlino.

Il suo primo interesse fu lo studio della luce e divenne il più stretto consigliere di Johann Wolfgang von Goethe (1749-1832) nell'analisi dei colori;



bisogna tener presente che il poeta era anche molto interessato alla fisica della luce ed è stato anche autore di una teoria della percezione dei colori. Dal 1802 al 1810 Seebeck e Goethe fecero esperimenti sullo spettro della luce.

Dopo che nel 1810 Étienne-Louis Malus (1775-1812) scoprì la possibilità di polarizzare la luce per riflessione di una lastra di vetro e studiò la birifrangenza nei cristalli, nel 1811 Seebeck si mise a studiare i vetri: analizzò campioni di diverse forme e li sottomise a riscaldamento e raffreddamento. Scoprì che il vetro raffreddato lentamente non presentava birifrangenza, mentre se veniva raffreddato rapidamente mostrava frange d'interferenza. In sostanza aveva scoperto quella che oggi è chiamata *fotoelasticità* ed è usata per misurare lo stress residuo nei materiali trasparenti amorfi come vetri e materie plastiche. Arrivò quindi a chiedersi se i vetri raffreddati velocemente o lentamente avessero la stessa struttura, percependo la correlazione degli effetti ottici con la struttura interna, microscopica, del materiale.

Nel 1814 David Brewster (1781-1868), a cui si devono studi fondamentali nel campo dell'ottica, ottenne indipendentemente risultati analoghi; nel 1815 l'*Institut de France* decise di dividere il premio per la fisica tra Seebeck e Brewster e l'elezione di Seebeck all'Accademia delle Scienze di Berlino fu motivata da questi studi. Il diario di Goethe mostra che Seebeck ripeté molti degli esperimenti di Brewster in luce polarizzata.

Attorno al 1820 Seebeck si rivolse allo studio del magnetismo svolgendo prima esperimenti su metalli riscaldati e osservando il comportamento anomalo del ferro scaldato al calore rosso; come si vede, continuava a interessarsi ai cambiamenti di proprietà dei materiali con la temperatura.

Proseguì gli esperimenti con coppie di diversi metalli e osservò che un circuito chiuso formato da due metalli diversi fa deviare un ago magnetico di un angolo crescente con la differenza di temperatura tra le due giunzioni, in particolare usò la coppia rame-bismuto. I composti di quest'ultimo sono stati e sono ancora tra i materiali termoelettrici più quotati.

Dedusse quindi erroneamente che la differenza di temperatura inducesse il magnetismo arrivando a proporre che il campo magnetico terrestre fosse dovuto alla diversa temperatura tra poli e equatore.

Come detto sopra, Oersted dimostrò nel 1820 che una corrente elettrica genera un campo magnetico, ma anche quando André-Marie Ampère (1775-1836), Jean-Baptiste Biot (1774-1862), Félix Savart (1791-1841) e Pierre Simon Laplace (1749-1827) studiarono e confermarono l'interazione, Seebeck continuò a negare la natura elettrica del fenomeno che aveva osservato. Egli continuò gli esperimenti misurando la deviazione dell'ago in funzione della differenza di temperatura per numerose coppie di metalli. Osservò anche che materiali, che oggi chiamiamo semiconduttori, come galena (PbS), pirite (FeS₂), calcopirite (CuFeS₂), arsenopirite (AsFeS), ma anche antimonio (Sb) e bismuto (Bi), mostravano un effetto molto più intenso.

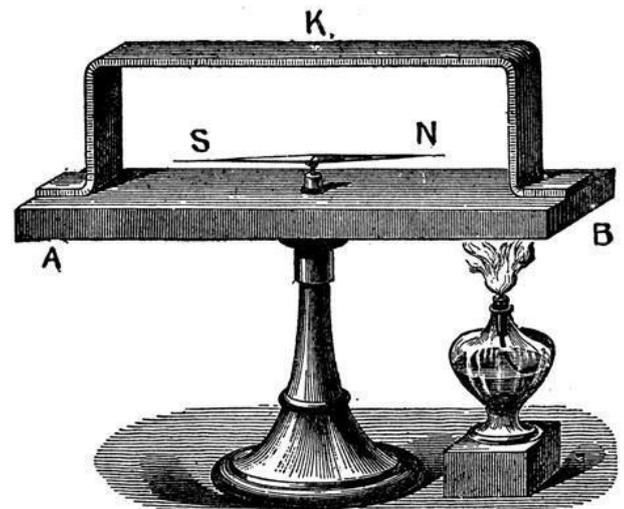
In realtà già Alessandro Volta (1745-1827), ripetendo e ampliando gli esperimenti di Luigi Galvani (1737-1798), si era reso conto che una differenza di temperatura induceva una forza elettromotrice, ma la cosa passò inosservata nella comunità scientifica, per cui Seebeck non ne era al corrente.

Pochi anni dopo Oersted e Jean Baptiste Joseph Fourier (1768-1830) costruirono con tre barre di bismuto e tre di antimonio la prima termopila e nel 1831 Macedonio Melloni (1798-1854) presentò una termopila di 36 termocoppie collegata a un galvanometro con la quale studiava quello che allora si chiamava calore radiante, ovvero la radiazione infrarossa da poco scoperta.

Nel 1851 Heinrich Gustav Magnus (1802-1870) dimostrò che la differenza di potenziale dipende solo dalla differenza di temperatura tra le giunzioni, e quindi che il coefficiente di Seebeck

$$\alpha = \frac{dV}{dT} \quad (V, \text{ potenziale elettrico; } T, \text{ temperatura assoluta})$$

è una funzione di stato termodinamica.



Disegno dell'esperimento originale descritto da Seebeck : la tavoletta A-B era realizzata in bismuto e la parte K in rame.

Solo nel 1949 Abram Fedorovich Ioffe (1880 – 1960) è arrivato a definire una quantità che descriva l'efficienza di una termocoppia:

$$zT = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)^2}{KR} \bar{T}$$

dove α_p e α_n sono i coefficienti di Seebeck del materiale p e n della termocoppia, K , la conducibilità termica, R la resistenza elettrica e \bar{T} la temperatura assoluta media

e, per un singolo materiale:

$$zT = \frac{\sigma \alpha^2}{\kappa} \bar{T}$$

dove α è il coefficiente di Seebeck, κ la conducibilità termica, σ la conducibilità elettrica e \bar{T} la temperatura assoluta media. zT permette di paragonare i diversi materiali dal punto di vista del rendimento termoelettrico.

Come si vede, un buon materiale, oltre ad avere α alto, deve avere alta conducibilità elettrica e bassa conducibilità termica, così da favorire l'efficienza termoelettrica. Purtroppo però nei buoni conduttori come i metalli le due proprietà tendono ad aumentare insieme; si pensi per esempio al rame che è ottimo per condurre l'elettricità ma anche per realizzare pentole e caldaie. Infatti gli elettroni a energia più alta nella parte calda fluiscono verso la parte fredda come pure il calore che a livello microscopico è responsabile della vibrazione dei nuclei; queste vibrazioni sono descritte, in termini quantistici, come particelle, i fononi, che anch'essi fluiscono verso l'estremo freddo. Si ha quindi un flusso concorrente di elettroni e di calore all'interno della struttura del materiale.

L'effetto termoelettrico, come altri effetti elettromagnetici, è assolutamente reversibile. Se nello stesso dispositivo termoelettrico si fa passare una corrente elettrica si ha il raffreddamento di una giunzione ed il riscaldamento di quella opposta. Questo effetto (*effetto Peltier*) prende il nome da Jean Charles Athanase Peltier (1785-1845) che lo scoprì nel 1834.

Applicazioni della termoelettricità

Mentre le termocoppie hanno avuto ormai da tempo un uso consolidato nei sistemi di misura e di controllo per la loro sensibilità e precisione e perché un segnale elettrico è facile da utilizzare nell'automazione, l'uso dell'effetto termoelettrico come generatore di energia e come refrigerante, anche se immediatamente individuato fin dagli inizi, ha avuto alterne vicende, che non hanno mai portato a un utilizzo effettivo, data l'efficienza molto bassa, al massimo circa 5%, dei molti dispositivi provati. L'uso quindi dell'effetto Peltier ha avuto finora, in gran parte, un utilizzo di nicchia dove l'estrema robustezza e semplicità del dispositivo, rispetto ad altre soluzioni, era il fattore premiante. Tra tutti è doveroso citare l'utilizzo di una termopila riscaldata dal decadimento di un elemento radioattivo, l'isotopo del Plutonio ^{238}Pu , nelle navicelle spaziali destinate a missioni in regioni molto lontane dal Sole, dove dispositivi fotovoltaici sarebbero stati insufficienti. Altre applicazioni si hanno nel raffreddamento di dispositivi elettronici, e soprattutto optoelettronici, data la facilità con cui è possibile miniaturizzare l'applicazione.

Col nascere del problema energetico, generato dalla questione ambientale, i generatori termoelettrici basati sull'effetto Seebeck hanno suscitato una grande attenzione: tutti i generatori termici di energia, fondati su un ciclo termodinamico, devono necessariamente dissipare una gran quantità di calore a temperatura relativamente bassa: questo calore potrebbe essere convenientemente sfruttato da un generatore termoelettrico.

Per questo motivo è molto vivace la ricerca di materiali con un alto indice zT . I composti degli elementi pesanti del gruppo del carbonio e dell'azoto (ovvero stagno-Sn,

piombo-Pb, antimonio-Sb, bismuto-Bi) con zolfo-S, selenio-Se, tellurio-Te sono ancora tra i migliori termoelettrici, ma si stanno studiando nuovi materiali come clatrati, skutterudite (arseniuro di cobalto) e nanostrutturati.

Emanuele Ortoleva

(Già Professore Associato di Chimica Fisica presso l'Università degli Studi di Milano)

Note

¹ La maggior parte dei testi indicano la famiglia come tedesca, ma Enn Velmre dell'università di Tallin che ha scritto una commemorazione di Seebeck (*Proceedings of the Estonian Academy of Sciences: Engineering*, Dec 1, 2007) fa risalire l'origine della famiglia alla Svezia. Bisogna tener presente che le città anseatiche erano fortemente internazionali, e la sua formazione culturale è stata strettamente tedesca.