x.5 - 25

R. 396

UNIVERSIDAD DE SEVILLA FACULTAD DE FISICA DEPARTAMENTO DE TERMOLOGIA

NUEVO METODO EXPERIMENTAL PARA LA MEDIDA SIMULTANEA
DE LOS COEFICIENTES SEEBECK Y PELTIER.



Memoria presentada para aspirar al grado de Doctor en Ciencias (Física) por Justo Jimenez Fernandez

Director: D. Manuel Zamora Carranza

Codirector: D. Emilib Rojas Blasi

Sevilla, Diciembre de 1.982



AGRADECIMIENTOS

A D. Manuel Zamora Carranza y a D. Emilio Rojas Blasi que tenían fe en el éxito de este trabajo, cuando, yo, aún lo dudaba.

A todas las personas de la Industria de Sevilla que -- siempre me atendieron con paciencia, interés y sin ánimo de lucro.

A todos aquellos que, de alguna forma, pagan estas cosas.

INDICE

| | | Página |
|------------|--|--------|
| | | |
| CAPITULO 1 | INTRODUCCION | 1 |
| CAPITULO 2 | EL DISPOSITIVO EXPERIMENTAL | 11 |
| | 2.1. Las termopilas como transductores de flujo de calor en régimen estacionario | 13 |
| | 2.1.1. Descripción de un fluxímetro | 15 |
| | 2.1.2. Calibración | 20 |
| | 2.1.3. Optimización de los fluxímetros | 22 |
| | 2.1.4. Ventajas respecto del método clásico | 28 |
| | 2.2. Los termómetros. Dualidad en su función | 29 |
| | 2.3. El puente termoeléctrico | 32 |
| | 2.3.1. Descripción del puente | 32 |
| | 2.3.2. Condiciones físicas impuestas al dispositivo experimental | 35 |
| | 2.3.3. Descripción y funciones que de- sempeñan los elementos que cons- tituyen el puente termoeléctrico | 36 |
| | 2.4. Ventajas que aporta nuestro método de medida | a 43 |
| CAPITULO 3 | CALIBRACION Y MEDIDA. EXPRESIONES ANALITICAS | 46 |
| | 3.1. Determinación de las constantes de cali- bración de los fluxímetros | 46 |
| | 3.2. Determinación del coeficiente Peltier | 48 |
| | 3.3. Determinación de los parámetros A_1 y A_2 | 58 |
| | 3.4. Determinación del coeficiente Seebeck | 60 |

| | <u>P</u> | ágina |
|------------|--|-------|
| | | |
| CAPITULO 4 | OPTIMIZACION | 62 |
| | 4.1. La simetría en el puente termoeléctrico. | 63 |
| | 4.2. Errores sistemáticos en la medida de los coeficientes Peltier y Seebeck. | 65 |
| | 4.3. Optimización del puente en función de sus respuestas ante los efectos termoeléctricos. | 71 |
| | 4.4. Características y medidas de los elementos que constituyen el puente termoeléctrico | 77-3 |
| | 4.4.1. Fluximetros Φ_1 y Φ_2 | 77-3 |
| | 4.4.2. Termopila muestra $\Phi_{ m m}$ | 81 |
| | 4.4.3. Termómetros \mathcal{E}_1 y \mathcal{E}_2 | 82 |
| CAPITULO 5 | DESCRIPCION DE LOS PROCESOS SEGUIDOS PARA REALIZAR LA CALIBRACION DEL PUENTE Y LAS MEDIDAS DE LOS COEFICIENTES TERMOELECTRICOS | 86 |
| | 5.1. Descripción general | 86 |
| | 5.2. Instrumentación | 88 |
| | 5.3. Proceso seguido para calibrar los flu- xímetros y calcular los parámetros A ₁ y A ₂ . | 91 |
| | 5.4. Calibración de los termómetros \mathcal{F}_1 y \mathcal{F}_2 | 95 |
| | 5.5. Proceso de medida del coeficiente Peltier | 96 |
| | 5.6. Proceso de medida del coeficiente Seebeck | 98 |
| CAPITULO 6 | RESULTADOS | 100 |
| | 6.1. Resultados de la calibración de los flu- xímetros | 100 |
| • . | 6.2. Resultados de la determinación de los parámetros A_1 y A_2 . | 103 |

| | | Página |
|--------------|--|--------|
| | 6.3. Resultados de la calibración de los termómetros. | 106 |
| | 6.4. Resultados de la medida del coef <u>i</u> ciente Peltier. | 111 |
| | 6.5. Resultados de la medida del coef <u>i</u> ciente Seebeck. | 127 |
| CAPITULO 7 | DISCUSION | 142 |
| | 7.1. Discusión de los resultados y del método. | 142 |
| | 7.2. Verificación de la segunda relación de Kelvin. | 145 |
| | 7.3. Otras posibilidades del puente ter- moeléctrico. | 148 |
| | | |
| CONCLUSIONES | | 150 |
| BIBLIOGRAFI | 152 | |

CAPITULO 1

INTRODUCCION

Los efectos termoeléctricos tienen una particular importancia en la Física y sus aplicaciones. De una parte, porque pueden aportar nuevas contribuciones o confirmaciones a la T.P.I. y al análisis de la estructura electrónica de la materia y, por otra, debido a su insistente utilización en la termometría, la energética, el control, etc. Con todo, hasta ahora no se han desarrollado técnicas que permitan la medida de sus coeficientes, con la precisión requerida por las necesidades anteriormente citadas.

Nuestro propósito en este trabajo ha sido idear un método de medida y construir el correspondiente sistema experimental, que nos permita medir directamente los coeficientes Seebeck, S_{AB} , y Peltier, π_{AB} , relativos de una pareja de metales A y B. Estas medidas se realizarán sobre la misma muestra, en idénticas condiciones físicas y con mejor precisión que la alcanzada hasta ahora, lo cual aprovecha remos para verificar la segunda relación de Kelvin *, ($\pi_{AB} = S_{AB}^{T}$), con el margen de indeterminación causado por la propagación de los errores experimentales.

^{*} Esta relación, hasta ahora, ha sido comprobada (ref. 1) con un mar gen de indeterminación que oscila entre el 5% y el 7%.

Expondremos ahora brevemente en qué consisten estos fe nómenos y los métodos clásicos empleados para la medida de los mismos, con especial mención de aquellos que, de una u otra forma, tengan relación con el objeto que nos hemos propuesto.

El efecto Seebeck (ref. 2) consiste en la generación de una f.e.m. en un termopar constituído por dos metales * A y B, cuan do sus soldaduras se encuentran a distinta temperatura y en condiciones de corriente eléctrica nula. Si los conductores son homogéneos, están libres de tensiones y en ausencia de campos, la f.e.m., E_{AB}, generada sólo depende de la naturaleza de los conductores y de las temperaturas a las que se encuentren sus soldaduras. Supongamos que una de las soldaduras está a la temperatura T y la otra a T + ΔT. Se denomina coeficiente Seebeck relativo de los metales A y B, a la temperatura T, a la derivada:

$$S_{AB} = \lim_{\Delta T \to 0} \frac{E_{AB}}{\Delta T} \bigg|_{I = 0}$$

El coeficiente Seebeck absoluto de un material se define como el cociente entre el gradiente de potencial electroquímico, y el gradiente de temperatura aplicado en condiciones de corriente eléctrica nula (ref. 3).

$$S = \begin{array}{c|c} & \xrightarrow{\uparrow} & \\ \hline e & & \overline{\forall} T & I = 0 \end{array}$$

^{*} Semiconductores, cristales iónicos, etc.

El coeficiente Seebeck relativo, ya definido, es la diferencia de los absolutos:

$$S_{AB} = S_B - S_A$$

Decimos que S_{AB} es positivo si la f.e.m. es tal, que tiende a establecer una corriente eléctrica desde A hasta B en la soldadura "caliente".

Es evidente, que si se conoce el coeficiente Seebeck absoluto de un cierto metal R, se puede calcular el de cualquier otro X, midiendo el coeficiente Seebeck relativo S_{RX} , puesto que:

$$S_X = S_{RX} - S_R$$

Hay dos métodos clásicos para la medida del coeficiente Seebeck relativo. En el primero, llamado "método integral" (ref. 4), se mantiene una de las soldaduras a temperatura fija mientras la temperatura de la otra soldadura se va modificando, a la vez que se mide la f.e.m. producida. Se representan las parejas de resultados obtenidos (E_{AB} , ΔT) y se traza la curva de mejor ajuste, cuya pendiente nos da el coeficiente Seebeck a cada temperatura.

$$\frac{\partial E_{AB}(T)}{\partial T} = S_{AB}(T)$$

En el segundo método, llamado "método diferencial" (ref. 5), se man-

tiene el termopar completo a la temperatura a la que queremos medir el coeficiente Seebeck, y se incrementa la temperatura de una de sus soldaduras en una "pequeña cantidad", $\Delta T \simeq 1 K$, midiendose entonces el ligero ΔE_{AB} producido. Si admitimos que en este intervalo S_{AB} es prácticamente constante, tendremos que:

$$S_{AB}(T) \simeq \frac{\Delta E_{AB}}{\Delta T}$$

se repite este proceso manteniendo el termopar a distintas temperaturas para obtener

$$S_{AB} = S_{AB}(T)$$
 .

Cada método presenta sus ventajas e inconvenientes. El primero precisa medir sólo dos magnitudes, ΔT y E_{AB} , pero requiere mayor complejidad en el tratamiento de datos que el segundo. Por el contrario, en este último se obtiene directamente S_{AB} a cada temperatura, pero necesita un dato más, T, y mayor precisión, puesto que tanto ΔT como E_{AB} son pequeños. En ambos métodos los errores típicos dados en la bibliografía oscilan entre el 1% y el 2% (ref. 6).

En la actualidad es más frecuente el uso de este segundo método, que llega a hacerse inexcusable cuando hay un cambio de fase en el intervalo de temperatura que pretendamos barrer o cuando existe una fuerte variación de S_{AB} con la temperatura (ref. 7). Debido a que en este método ΔE_{AB} es pequeño, tienen gran influencia las

f.e.m. parásitas. Para evitar los errores que esto conlleva, se suelen realizar, para cada temperatura, dos medidas aplicando incrementos de temperatura distintos, calculándose S_{AB} como la pendiente de la recta que pasa por los puntos: $(\Delta_1 T, \Delta_1 E_{AB})$ y $(\Delta_2 T, \Delta_2 E_{AB})$, que por cierto, rara vez pasa por el origen, indicando que existen estas f.e.m. espureas (ref. 8). La otra dificultad del método es mantener la esta bilidad de las temperaturas en las soldaduras y medir su diferencia con precisión, Inclusive en la mejor solución empleada hasta ahora para medir ΔT , que consiste en disponer otros dos termopares en las soldaduras (ref. 9), se presenta a veces, el problema de difusión de unos metales en otros, con la consiguiente indeterminación y error in controlado.

Nos detenemos más en la crítica y comentarios de este último método, porque sobre él vamos a realizar las modificaciones oportunas que nos permitan mejorar las medidas existentes de S_{AB} .

Decíamos que el coeficiente Seebeck absoluto de un metal cualquiera X, se determina midiendo el relativo respecto a otro, R, del que si se conozca, que se toma como referencia. Para medir el coeficiente Seebeck absoluto de metales que por sus características físicas (ref. 10) se toman como referencia, se emplean dos procedimientos, atendiendo al rango de temperaturas en el que nos movamos (ref. 11):

En el rango de temperaturas donde exista algún super-

conductor, el coeficiente Seebeck absoluto se mide igual que el relativo, empleando como pareja a un superconductor para el que S=0. Des de OK hasta 7,5K se usa el plomo como material superconductor y desde 7,5K hasta 17,25K se usa el Nb $_{\rm S}$ Sn.

A partir de 17,25 K, para determinar el coeficiente Seebeck absoluto de cualquier material que se quiera emplear como referencia, es necesario medir el coeficiente Thomson $\tau(T)$, a cada temperatura, y aplicar después la primera relación de Kelvin (ref. 12).

$$S(T) = \int_{0}^{T} \frac{\tau(T')}{T'} dT'$$

El efecto Thomson (ref. 13) consiste en la generación o absorción de calor en un material en el que existe un gradiente de temperatura, cuando por él circula una corriente eléctrica.

El coeficiente Thomson, $\tau(T)$, se define como el calor absorbido por unidad de corriente eléctrica y unidad de gradiente de temperatura

$$\tau(T^{\dagger}) = \begin{array}{ccc} & \text{Calor Thomson} & & \text{dS(T)} \\ & & & \\ \hline \overrightarrow{\nabla}T & \overrightarrow{I} & & & \text{dT} \end{array} \qquad T = T$$

Desgraciadamente resulta muy difícil no sólo medir sino inclusive detectar dicho efecto, a causa de que se da combinado con el efecto Joule y es mucho más pequeño que él. Debido a esta circunstan-

cia hay que aplicar fuertes gradientes de temperatura para que se generen calores Thomson medibles, con los consiguientes problemas de pérdidas, inestabilidades, errores, etc. Todo ello origina la fuerte disparidad que aparece entre los valores que dan los distintos autores para los coeficientes Seebeck absolutos. La dispersión dada en la bibliografía es superior al 5% (ref.14).

El otro efecto termoeléctrico a tratar es el Peltier, que también presenta serias dificultades de detección debidas sobre todo al hecho de tener que separarlo del efecto Joule, con el que siem pre se presenta acompañado. Consiste este efecto (ref. 15) en la evolución calorífica de una unión isoterma de dos materiales, A y B, cuando por élla circula una corriente eléctrica. El coeficiente Peltier relativo, π_{AB} , de estos dos materiales, se define como el calor que es necesario suministrar a la unión, cuando pasa la unidad de corriente des de A hasta B, para que su temperatura permanezca constante.

Se define el coeficiente Peltier absoluto de un material R, a una temperatura T, como el cociente entre el flujo de calor y la intensidad de corriente eléctrica a gradiente de temperatura nulo (ref. 16).

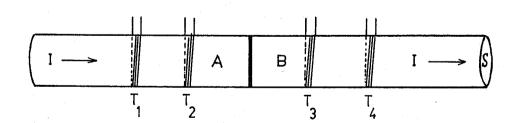
$$\frac{\vec{J}_{Q}}{\vec{I}} \bigg|_{\vec{\nabla} T = \vec{O}} = \pi_{R}(T)$$

También el coeficiente Peltier relativo lo podemos expresar en función de los absolutos mediante la expresión:

$$\pi_{AB} = \pi_{B} - \pi_{A}$$

Los sistemas experimentales descritos para la medida del coeficiente Peltier (ref. 17) parten, directa o indirectamente, de la ecuación de balance de las energías disipada y absorbida en las uniones de los metales A y B. El método más corriente para medir la potencia Peltier, ITAB, puesta en juego en la unión A-B, consiste en introducir esta unión en un calorímetro, y medir el calor total intercambiado en un cierto intervalo de tiempo. Es necesario introducir, en un proceso diferente, una corriente alterna para evaluar el calor Joule que se disipa en la unión A-B conjuntamente con el Peltier.

Otro método consiste en emplear un sistema como el des crito en la figura 1.1 (ref. 18).



Dispositivo para la medida del coeficiente Peltier

Fig. 1.1

Supongamos que por lo dos materiales A y B (en forma de varilla de diametros iguales, unidos como muestra la figura 1.1, y con una resistencia eléctrica de la unión R_S), se hace circular una intensidad I en el sentido indicado. A distancias conocidas colocamos unos termómetros: T_1 , T_2 , T_3 , T_4 . Todo el conjunto está aislado térmicamente y protegido por un escudo de radiación.

Partiendo de la ecuación de balance

$$\pi_{AB}I - I^2R_S - \left| \lambda_B S \frac{dT}{dx} - \lambda_A S \frac{dT}{dx} \right| = 0$$

entre los calores generados y los flujos térmicos en el régimen esta cionario, y una vez conocidos los valores de R_S , I, λ_B y λ_A , pueden calcularse, mediante los termómetros, los flujos caloríficos y despejar finalmente π_{AB} . En este método existe el problema adicional de que si queremos medir π_{AB} a distintas temperaturas, debemos conocer las conductividades λ_A , λ_B y la resistencia eléctrica de la unión R_S en función de la temperatura. Este problema se palía un poco trabajam do a flujo de calor compensado, que consiste en forzar un contraflujo en el material A, de forma que T_1 = T_2 y, al menos, no tengamos que contabilizar uno de los flujos.

Los dos métodos descritos para la determinación del coeficiente Peltier presentan serias dificultades. En el primero, la temperatura de la soldadura no permanece constante y el valor del coe

ficiente Peltier aparecerá como un complicado valor medio. En cuanto al segundo, es necesario medir 8 magnitudes, alguna de las cuales de difícil determinación, con la consiguiente propagación de errores. En ambos casos la intensidad de corriente que es necesario aplicar, para originar un mínimo detectable en el efecto Peltier, es muy elevada, por lo que también lo será el efecto Joule, y las pérdidas de calor considerables. Todas estas circumstancias hacen que los errores típicos en la medida del coeficiente Peltier oscilen, hasta ahora, alrede dor de un 5%.

CAPITULO 2

EL DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

Las motivaciones de indole científico que nos han guia do a la realización de este trabajo son dos. Por un lado, las expuestas en el capítulo anterior respecto a la poca precisión con que se viener midiendo los coeficientes Seebeck y Peltier, y a la ausencia de medidas conjuntas sobre la misma muestra en idénticas condiciones físicas, por otro, la consciencia de poder realizar físicamente las "he rramientas" que, a nuestro juicio, son necesarias para poder mejorar estas medidas.

Las "herramientas" que vamos a utilizar, termómetros y termopilas, no son nada nuevas en cuanto a su función, pero sí, y mucho, en cuanto a las especificaciones que deben cumplir y a su disposición en nuestro sistema experimental. Ahora las describiremos someramente, para más adelante, hacer la descripción detallada y la optimización en función del cometido que van a desempeñar.

Medir temperaturas resulta siempre problemático, pero si además se trata de hacerlo en un sistema en el que no existe equilibrio térmico, como es consubstancial con los efectos Seebeck y Peltier, su medida dependerá, en general, del tiempo y del espacio. Aún trabajando en régimen estacionario, sólo tiene sentido la temperatura local, y su medida estará afectada por la perturbación que origina

el propio termómetro y por la indeterminación de la diferencia de tem peraturas correspondiente al espacio que ocupa. A tal efecto, hemos de sarrollado unos termómetros que, por sus características, apenas producen variaciones en las líneas de corriente, \overrightarrow{J}_Q , no originan pérdidas de calor y presentan una conductividad térmica, relativa al medio en el que se van a situar, tan alta que las indeterminaciones des critas quedan reducidas considerablemente.

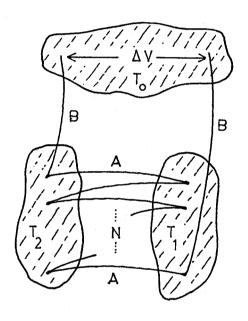
En cuanto a las termopilas, conjunto de termopares dispuestos eléctricamente en serie y térmicamente en paralelo (ver fig.

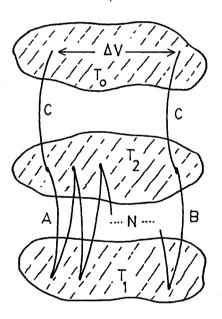
2.1 a y b), tienen la ventaja de multiplicar por el número de termopa
res de que constan, tanto la respuesta eléctrica a la diferencia de
temperaturas que establezcamos entre sus extremos (efecto Seebeck), co
mo la respuesta térmica reversible a la corriente eléctrica que circu
le por éllas (efecto Peltier). Estas magnificaciones contribuirán con
siderablemente a mejorar la precisión de nuestras medidas. En nuestro
sistema experimental las diversas termopilas utilizadas desempeñan
un triple cometido:

- a) Muestra sobre la que se realizam las medidas de los coeficientes termoeléctricos.
- b) Fuentes, que por efecto Peltier generan diferencias de temperaturas sobre la muestra.
- c) Transductores de los flujos de calor que genere la muestra.

2.1. LAS TERMOPILAS COMO TRANSDUCTORES DE FLUJO DE CALOR EN REGIMEN ESTACIONARIO

Dos tipos de montajes son comunmente usados cuando se dispone una termopila; el montaje diferencial (fig. 2.1,a) y el montaje referencial (fig. 2.1,b)





a) Montaje diferencial

rial A o del B.

b) Montaje referencial

Fig. 2.1

Estos montajes se diferencian en la forma de surgir los terminales. En el caso (a) de cada foco surge un "hilo" del mismo mo material y en el caso (b) los dos terminales * surgen del mismo foco.

* En la figura 2.1,b los terminales que surgen del foco correspondien te a la temperatura T₂ están constituídos por otro material C, pero la situación es completamente equivalente a si fuesen del mate-

Desde el punto de vista eléctrico el problema es completamente equiva lente. En efecto, si por cualquier método potenciométrico medimos la diferencia de potencial entre los extremos de las termopilas, tendremos: (ver Fig. 2.1)

a)
$$\Delta V = \int S \nabla T \cdot dI = \int S dT = S_B(T_2 - T_0) + S_A(T_1 - T_2)N + S_B(T_2 - T_1)(N-1) + S_B(T_0 - T_1) = N (S_B - S_A) (T_2 - T_1)$$

b)
$$\Delta V = S_C(T_2-T_0) + S_C(T_0-T_2) + S_A(T_1-T_2)N + S_B(T_2-T_1)N =$$

$$= N(S_B-S_A)(T_2-T_1)$$

Sin embargo, desde el punto de vista del flujo de calor, los dos casos son diferentes. En el caso (a) los focos están puenteados térmicamente por N "hilos" del material A y N-1 del B, surgiendo hacia el exterior un "hilo" del material B desde cada foco. En el caso (b) los focos están puenteados térmicamente por N hilos de A y N de B, pero los terminales surgen de uno de los focos.

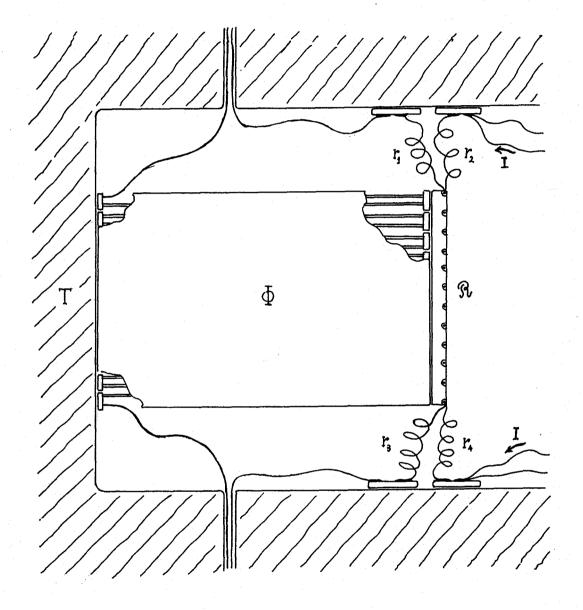
En nuestra experiencia emplearemos el montaje referencial en las termopilas que funcionen como transductores de flujo de calor y el montaje diferencial en la termopila que vamos a usar como muestra.

2.1.1. Descripción de un fluxímetro

Sea Φ una termopila de n termopares, montada en forma referencial entre una fuente térmica a la temperatura T y un bloque metálico con una resistencia eléctrica incorporada, \Re . Cada uno de los termopares está constituído por dos metales a y b en forma de hilos de igual longitud 1 y sección s (ver fig. 2.2).

Impondremos sobre el conjunto anterior las siguientes condiciones:

- 1°) De cada uno de los extremos de la resistencia eléctrica parten dos hilos metálicos que se anclan térmicamente en la fuen te. La resistencia térmica que tiene cada uno de estos hilos, entre el anclaje térmico y el bloque metálico, es aproximada mente igual o mayor a la de uno cualquier de los hilos de la termopila. A estas resistencias térmicas las denominaremos:
 r₁, r₂, r₃, r₄.
- 2°) Los extremos de la termopila, en los cuales se encuentran las soldaduras de los termopares, están en íntimo contacto térmico co con la fuente y el bloque metálico.
- 3°) La geometría del bloque metálico, su conductividad y la distribución que en él tiene la resistencia eléctrica son tales que, cuando en R disipemos una potencia W por efecto Joule,



Disposición de un fluxímetro

Fig. 2.2

y una vez alcanzado el régimen estacionario, la temperatura en el bloque puede considerarse constante. A este temperatura la denominaremos T'.

- 4°) El aislamiento térmico de el conjunto es lo suficientemente bueno como para poder aceptar que el calor generado en el bloque metálico sólo fluye hacia la fuente por los cuatro hilos que parten de R y por los 2n que constituyen los termo pares.
- 5°) El coeficiente Seebeck relativo de los metales a y b, S_{ab}, v<u>a</u>
 ría débilmente con la temperatura en el rango de trabajo.

Expondremos a continuación de qué forma este conjunto se sensibiliza ante un flujo de calor generado * en el bloque metálico.

En régimen estacionario, el flujo de calor, Q', que atraviesa a la termopila proveniente del bloque será, aplicando la ley de Fourier:

$$Q^{\dagger} = \frac{T^{\dagger} - T}{R^{\dagger}},$$

donde R' es la resistencia térmica de la termopila. Por otra par

* 0, por alguna circunstancia, absorbido.

te, el flujo \mathring{Q}'' , que bajo las mismas circunstancias atraviesa a los hilos provenientes de \Re será:

$$\dot{Q}'' = \frac{T' - T}{R''}$$

donde R" serã la resistencia térmica del conjunto $\{r_1, r_2, r_3, r_4\}$. De forma que, el flujo total de calor entre el bloque y la fuente serã:

$$\dot{Q} = \dot{Q}^{\dagger} + \dot{Q}^{\dagger} = \frac{T^{\dagger} - T}{R}$$
 (2.1)

siendo R la resistencia térmica del conjunto formado por la termopila y los cuatro terminales de \Re *. Como la misión a desempe ñar por la termopila es medir el flujo que, por cualquier motivo, llegue o se genere en el bloque y que, bajo las condiciones impues tas, coincidirá con Q , matizaremos, que lo que vamos a analizar es la respuesta de la termopila ante algo común al conjunto para un flujo Q, es decir, ante el incremento de temperatura T'-T que origina Q en la resistencia térmica R. Esta resistencia térmica será la suma en paralelo de las resistencias térmicas de las 2n+4 hilos que establecen el puente térmico entre el bloque y la fuente

$$\frac{1}{R} = \frac{ns(\lambda_a + \lambda_b)}{1} + \sum_{i=1}^{4} \frac{1}{r_i}$$
 (2.2)

donde λ_a y λ_b son las conductividades térmicas de los hilos a y b * Y con cualquier otro conductor que pudiera provenir del bloque y se anclara térmicamente en la fuente.

respectivamente. Poniendo de manifiesto la resistencia térmica de cada termopar, $r_{ab} = 1/s$, $(\lambda_a + \lambda_b)$, en la expresión anterior, tendremos:

$$\frac{1}{R} = \frac{n}{r_{ab}} + \sum_{i=1}^{4} \frac{1}{r_{i}}$$
 (2.3)

Si el incremento de temperatura T'-T es considerable, la resistencia térmica R dependerá de la distribución de temperaturas, puesto que la densidad y conductividad de los hilos variará localmente con la temperatura. No obstante, trabajando con incrementos de temperatura lo suficientemente pequeños podremos, en primera aproximación, reducir esta dependencia a la temperatura que en cada experiencia tenga la fuente térmica. Bajo estas circunstancias, la f.e.m (respuesta en voltaje medida por un método potenciométrico) de la termopila será:

$$e = n \int_{T}^{T'} S_{ab} (\theta) d\theta , \qquad (2.4)$$

pero, puesto que el incremento de temperatura es pequeño y supo(paq.17)
nemos cumplida la condición 5°, será válida la aproximación:

$$e \approx n S_{ab}(T) (T'-T)$$
, (2.5)

Sustituyendo (T'-T) en (2.1) tendremos:

$$\dot{Q} = \frac{e}{n S_{ab}(T)R(T)}, \qquad (2.6)$$

que nos permite afirmar lo siguiente: "El flujo de calor que, por cualquier motivo, se genere o absorba en el bloque metálico es proporcional a la f.e.m. que origina en la termopila".

$$\hat{Q} = k \ (T) \ e$$
 , (2.7)

denominamos con la letra k a la "constante" de proporcionalidad,, que es específica del conjunto definido y función de la temperatura de la fuente térmica.

Este conjunto así concebido y, tanto en cuanto es capaz de medir flujo de calor, lo denominaremos "fluxímetro".

2.1.2. Calibración

Para que el conjunto descrito pueda funcionar como flu xímetro es necesario conocer la constante de proporcionalidad

$$k(T) = \frac{1}{n S_{ab}(T) R (T)}$$
 (2.8)

y su dependencia con la temperatura. El proceso por el cual se realiza esta determinación se denomina: "calibración" y a la constante k se le suele llamar: "constante de calibración".

Una vez conocida la función k = k(T) y la temperatura a la que se encuentra la fuente térmica, podremos determinar el

flujo de calor midiendo por un método potenciométrico la respuesta en voltaje de la termopila.

El proceso de calibración consiste en ir disipando en \Re , a distintas temperaturas de la fuente, potencias caloríficas conocidas, W, y midiendo las correspondientes respuestas eléctricas de la termopila. Los cocientes W/e se representan frente a la temperatura y se calcula el polinomio que corresponda al mejor ajuste:

$$k(T) = k_0 + k_1 T + k_2 T^2 + \dots$$

Existe un problema adicional a la determinación de las potencias que se disipan en \Re . Estas potencias se calculan midiendo la intensidad, I, aportada a \Re por dos de los terminales y la caída de voltaje entre sus extremos con los otros dos terminales, de forma que W = VI. Si la resistencia eléctrica \Re no es mucho mayor que la correspondiente a los hilos que aportan intensidad *, la potencia disipada en ellos es significativa frente a la que se disipa en \Re y como, en régimen estacionario, la mitad del calor generado por efecto Joule en estos hilos fluirá al bloque metálico **, si no queremos introducir error, de alguna forma deberemos contabilizarla. El método que hemos empleado * Como ocurre en nuestro dispositivo experimental.

^{**}Como puede comprobarse fácilmente resolviendo la ecuación de la propagación del calor en estos hilos y calculando los flujos en sus extremos.

consiste en soldar otros dos terminales en los extremos anclados en la fuente, de los hilos que aportan intensidad y, mediante la medida de la caída de voltaje, V', entre estos puntos
podemos determinar la potencia que llega y se genera en el bloque metálico como:

$$W = I \quad \left(\frac{V + V'}{2} \right)$$

2.1.3. Optimización de los fluxímetros

Analizaremos como los parámetros que fijan la constitución del conjunto: número de termopares, resistencia térmica, etc., influyen en la optimización de los fluxímetros para la medida de un determinado flujo de calor, y procuran a las condiciones impuestas en el apartado anterior.

Si sustituímos la expresión de la resistencia térmica de un termopar en (2.8), obtendremos una nueva expresión de la constante de proporcionalidad

$$k = \frac{1}{r_{ab}S_{ab}} + \frac{1}{n S_{ab}} \sum_{i=1}^{4} r_{i}$$
 (2.9)

Cuando el número de termopares es elevado, a efectos de diseño para la optimización, podemos hacer la aproximación:

$$k \simeq \frac{1}{r_{ab} S_{ab}}$$
 (2.10)

Sustituyendo en (2.7) tendremos:

$$e \simeq r_{ab} S_{ab} \dot{Q}$$
 (2.11)

De aquí extraemos la primera conclusión para el diseño de un fluxímetro:

"La respuesta eléctrica de un fluxímetro ante un determinado flujo de calor, Q, no depende del número de termopares, en contra de lo que intuitivamente pudiera parecer, sino de la resistencia térmica de cada termopar y del coeficiente Seebeck relativo de los metales que lo constituyen". En función del flujo de calor que, presumiblemente vayamos a medir y de la sensibila lidad en que queramos hacerlo, podremos calcular el valor óptimo del producto rab Sab. El hecho de que no se incremente la respues ta al aumentar el número de termopares se debe a que con este aumento disminuye la resistencia térmica del fluxímetro y, por consiguiente, el incremento de temperatura entre los extremos del fluxímetro también disminuye:

$$\Delta T \simeq \frac{r_{ab}}{n} \dot{Q}$$
 (2.12)

Aquí es precisamente donde radica la principal ventaja de aumentar el número de termopares; en poder, manteniendo la respuesta del fluxímetro ante un determinado flujo, disminuir el incremento de temperatura entre sus extremos. Trabajando con incrementos



de temperatura pequeños, podemos aceptar como buena la aproximación, hecha anteriormente, de que la resistencia térmica y la
constante de proporcionalidad del fluxímetro sólo dependen de la
temperatura de la fuente

$$R = R(T)$$
 , $k = k(T)$

y, por tanto, mejoraremos la linealidad en la respuesta. En muchos casos, como en el que es objeto de nuestro trabajo, el flujo a medir, generado en una muestra adosada al bloque metálico, depende de la temperatura T'a la que se encuentra esta muestra. El indeseable efecto de realimentación que se originaría podremos minimizarlo, sin variar la respuesta del fluxímetro, aumentando el número de termopares y por tanto disminuyendo la diferencia T'-T, de forma que la generación de calor en la muestra sea casi: sisoterma. Otra de las ventajas que proporciona elevar el número de termopares es, que al disminuir la diferencia de temperaturas entre la muestra y la fuente también disminuyen las pérdidas por radiación o conducción en gases residuales. (No obstante las pequeñas pérdidas remanentes producirán menos error si quedan incorporadas en el proceso de calibración, generando en éste y en el proceso de medida flujos de calor del mismo orden.)

Otro tipo de optimización a realizar consiste en diseñar apropiadamente su estructura y llevar a cabo su mecanización con la calidad suficiente como para que las condiciones impuestas en su descripción se cumplan lo mejor posible.

Los cuatro hilos conductores que partes de los extremos de R y se anclan térmicamente en la fuente son, como hemos visto, absolutamente necesarios para disipar potencia en la fase de calibración y poder medirla. La condición impuesta en (1°) sobre su resistencia térmica mínima, se hace en función de no crear in homogeneidades térmicas en el bloque metálico por excesivo flujo térmico en estos hilos. Respecto a establecer una resistencia térmica máxima, lo hacemos en función de no alargar excesivamente el tiempo de establecimiento del régimen estacionario y, también, porque una resistencia térmica alta va necesariamente acom pañada de una resistencia eléctrica también alta, lo que origina ría una excesiva disipación de potencia en los hilos que aportan intensidad; Una resistencia térmica que oscile entre 2r ab y 4r ab nos parece adecuada. El anclaje térmico con la fuente se debe realizar soldando sus extremos a una pieza intermedia de cobre de forma que, así, se pueda incrementar la superficie de contacto térmico con la fuente.

Para mejorar el contacto térmico de los extremos del fluxímetro, donde se encuentran las soldaduras, con la fuente y el bloque metálico (para poder asegurar la homogeneidad en tempe ratura de las soldaduras que se encuentran en cada extremo y la "igualdad" de estas temperaturas con las temperaturas de la fuente

y el bloque), se realiza cada soldadura a través de un pequeño paralelepípedo de plata (ver fig. 2.3.a) de forma que frente a la fuente y el bloque todas presenten una superficie plana y que estas superficies estén contenidas en el mismo plano. Se procura rá que el espacio que separa a estos paralelepípedos, necesario para mantener el aislamiento eléctrico, sea lo menor posible. La terminación en plata de cada soldadura evita las inhomogeneidades térmicas a que pudieran dar lugar las distintas conductivida des de los hilos que constituyen cada termopar y, que cada una de estas superficies sea plana y lo mayor posible, hace disminuir la resistencia térmica con la fuente y el bloque metálico. La unión de los extremos de la termopila con la fuente* y el bloque metálico se realiza mediante un cemento que sea buen conductor térmico (ver apd. 7.1), procurando que su espesor (ver fig. 2.3.b) sea mínimo. Espesores uniformes de 0,02 mm son relativamente fáciles de conseguir.

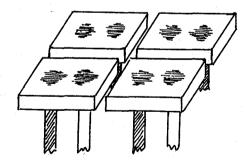
Para lograr homogeneidad térmica en el bloque y, por tanto, en el correspondiente extremo de la termpila, se construye éste de plata o cualquier otro material buen conductor, presen
tando frente a las soldaduras una superficie plana e igual a la
que estas ocupan. La distribución de \Re en este bloque será comen
tada en el apartado 2.2. Incrementar el número de termopares es

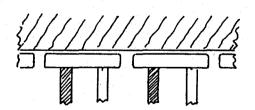
^{*} La unión entre la termopila y la fuente puede hacerse móvil me diante el dispositivo que describiremos en el apartado 4.4.

una forma indirecta de mejorar la homogeneidad térmica en las su perficies que conforman los extremos de la termopila y, por tanto, en el bloque.

Para evitar pérdidas en los procesos de calibración y medida, se somete el conjunto a vacío, procurando que las superficies que rodeen a la termopila sean: reflectantes, próximas y paralelas a los hilos de los termopares.

La elección de los materiales a y b que constituyen a los termopares se hará en función de procurar un coeficiente Seebeck, Sab, elevado, pero que no tenga fuertes variaciones en el rango de temperaturas donde vayamos a medir. También deberá cuidarse el que no haya una diferencia de conductividades elevada entre ellos.





Aspecto de las soldaduras

(a)

(b)

Se ha realizado experiencias (ref. 19) empleando semiconductores cuyo coeficiente Seebeck es más elevado que el de los metales pero, de acuerdo con (2.9), si se posee la tecnología suficiente como para poder construir termopilas metálicas con elevado \mathbf{r}_{ab} , el resultado respecto a la respuesta eléctrica será equivalente, con la ventaja, frente a los semiconductores, de una mayor estabilidad y linealidad en la respuesta.

2.1.4. Ventajas respecto del método clásico

El método clásico de medir flujo de calor consiste en hacerlo pasar por una material del que se conozca su conductividad. Comúnmente este material se dispone en forma de cilindro o paralelepípedo y se procura que el gradiente de temperatura sea perpendicular a su sección recta S. En la dirección del gradiente y separados por una distancia conocida L, se colocan termómetros. Cuando se alcanza el régimen estacionario, el flujo de calor que atraviesa a la sección S, será el cociente entre el incremento de temperatura medido por los termómetros y la resistencia térmica habida entre éllos.

$$\dot{\hat{Q}} = \frac{\Delta T}{R} = \lambda S \frac{\Delta T}{L}$$

donde λ es la conductividad térmica del material por donde fluye el calor.

Emplear fluxímetros ofrece considerables ventajas respecto de este método:

- 1°) No hace falta conocer previamente la conductividad de ningún material * ni, tampoco, su dependencia con la temperatura.
- 2°) No es preciso medir parámetros geométricos, como L y S.
- 3°) No hace falta medir temperaturas ni su incremento. Por tanto, podremos eludir las dificultades que siempre entraña medir temperaturas fuera del equilibrio térmico; perturbaciones que producen, indeterminación en la posición, pérdidas de calor, etc.
- 4°) Medir con fluxímetros permite establecer incrementos de temperatura más pequeños y, por consiguiente, tener menos pérdidas de calor.
- 5°) Todas las magnitudes a medir se reducen a voltajes.

2.2. LOS TERMOMETROS. DUALIDAD EN SU FUNCION

Con el fín de solucionar el problema comentado al principio de este capítulo, referente a poder medir temperaturas fuera del

* La conductividad no se mide con errores inferiores al 1%.

equilibrio térmico *, hemos desarrollado un nuevo tipo de termómetros que, por su misión específica, deberán cumplir con las siguientes con diciones:

- 1º Su estructura geométrica presentará la misma simetría que la de la distribución de temperaturas que, en el régimen estacionario, alcance el sistema sobre el cual pretendamos medirlas.
- 2° La conductividad de las substancias que las constituyan será considerablemente superior a la de conductividad de los medios en los que estén inmersos.
- 3° La resistencia térmica de contacto con el medio deberá ser mínima.
- 4° Su dimensión según la dirección $J_{\bf q}$ / $|J_{\bf q}|$ deberá ser mínima:

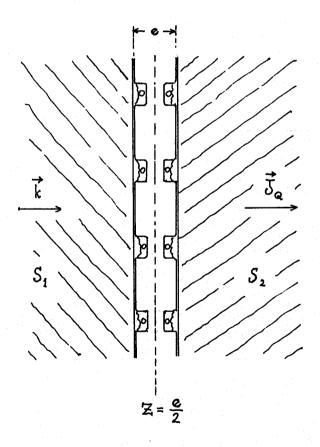
Un ejemplo particular, que corresponde al objeto de nuestro trabajo, es diseñar un termómetro para el caso en el que la distribución de temperaturas presente la simetría:

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial T}{\partial y} = 0 ; \qquad \frac{\vec{J}_{Q}}{|\vec{J}_{Q}|} = \vec{k} ,$$

cuando el sistema presenta según la dirección \vec{k} una sección circular S= cte. La solución ideal será un disco de muy poco espesor, interca

* Aunque sí, en régimen estacionario.

lado en la sección recta del sistema, con su misma superficie y con una conductividad alta respecto del medio y que, de alguna forma, se sensibilice ante la temperatura. La solución real aplicada por nosotros no difiere muchos de ésta, consiste en un disco de aluminio anodizado * que se encuentra almenado por ambas caras y por cuyos canales discurre un fino hilo de platino arrollado en forma antiinductiva (ver fig. 2.4). Las caras del disco se encuentran perfectamente recti



Sección de nuestro termómetro Fig. 2.4

* El espesor de la capa de alúmina es ≃ 5 µ m.

ficadas y pulidas *, de forma que la parte almenada, que es la mayor parte de la superficie, hará de puente térmico entre los medios S₁ y S₂ y mediante la medida de la resistencia, R, del hilo de platino podremos saber (una vez calibrado) cuál es la temperatura que, por sime tría, corresponde al plano Z = e/2 de la figura. Siempre habrá una diferencia de temperaturas entre este plano y los correspondientes a las superficies entre las cuales se intercala el termómetro, es inevitable, pero, con este método, las diferencias y también las perturbaciones, son mínimas.

Aprovecharemos las propiedades de la solución encontra da, y el hecho de que cumple con todas las condiciones que nos son ne cesarias, para hacerles desempeñar, a estos termómetros, un doble cometido; el que hemos descrito y, además, constituirse como resistencias incorporadas al bloque metálico de los fluxímetros para su calibración. Tanto en cuanto desempeña este último cometido las denominaremos "resistencias de calibración".

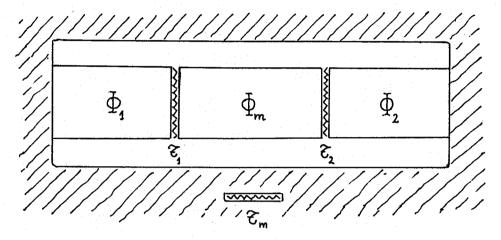
2.3. EL PUENTE TERMOELECTRICO

2.3.1. Descripción del puente

Para medir sobre una misma muestra los coeficientes termoeléctricos Seebeck y Peltier, la mejor solución encontrada consiste en un conjunto formado por tres termopilas: $\Phi_{\rm m}$, Φ_{1} , Φ_{2} ,

^{*} Rugosidad ≃1 µ m.

tres termómetros de platino: 2, 2 y 2 y una fuente térmica, dispuestos como indica la figura 2.5.*



Disposición de los elementos que constituyen el puente

Fig. 2.5

Las tres termopilas se encuentran dispuestas una a continuación de otra, situándose $\Phi_{\rm m}$ entre Φ_1 y Φ_2 , con los termómetros ξ_1 y ξ_2 intercalados entre ellas. El tercer termómetro, $\xi_{\rm m}$, se encuentra alojado en la fuente térmica, con la que están en íntimo contacto los extremos libres de Φ_1 y Φ_2 . A las regiones situadas entre las termopilas y ocupadas por los termómetros ξ_1 y ξ_2 las denominaremos "interfases". La termopila $\Phi_{\rm m}$, que denominaremos "termopila muestra", está constítuída

^{*} La descripción detallada y el dimensionado figura en el apar tado 4.4.

por termopares de las substancias cuyos coeficientes termoeléc tricos pretendemos medir y su montaje es de tipo diferencial. Las termopilas Φ_1 y Φ_2 se montan de forma referencial con los terminales surgiendo del extremo que está en contacto térmico con la fuente, y con la ayuda de las resistencias eléctricas correspondientes a \mathfrak{T}_1 y \mathfrak{T}_2 se constituyen en fluxímetros después de su calibración.

A un conjunto así concebido, no nos parece desacertado denominarlo: "Puente termoeléctrico".

La medida del coeficiente Peltier la realizaremos haciendo circular por $\Phi_{\rm m}$ una corriente eléctrica continua. Por efecto Peltier, en cada extremo de esta termopila se cederá o absorberá una potencia calorífica, generándose una asimetría de flujos caloríficos que será registrada por Φ_1 y Φ_2 . En función de las respuestas eléctricas de Φ_1 y Φ_2 y de parámetros específicos del sistema que resultan de su calibración, podremos calcular el coeficiente Peltier (ver capítulo 3).

En cuanto a la medida del coeficiente Seebeck, la efectuaremos creando entre los extremos de $\Phi_{\rm m}$ una diferencia de temperaturas que será registrada por \mathcal{F}_{1} y \mathcal{F}_{2} , y ante la cual responde $\Phi_{\rm m}$ con una correspondiente f.e.m. El coeficiente Seebeck aparecerá en función de esta f.e.m. y del incremento de temperaturas aplicado (ver capítulo 3).

2.3.2. Condiciones físicas impuestas al dispositivo experimental

La bondad del método de medida, apuntado en el párrafo anterior, depende del cumplimiento de una serie de condiciones que a continuación detallamos:

- 1°) El contacto térmico entre las partes constitutivas del puen te deberá ser óptimo y supondremos despreciables las pérdidas de calor que pudiera haber por radiación o por conducción en gases residuales.
- 2°) Después de una perturbación térmica, el sistema evoluciona rá rápidamente hacia el estado estacionario, en el que rea lizaremos las medidas, permaneciendo en él con una buena estabilidad térmica.
- 3°) Los materiales empleados tendrán unas propiedades físicas y se dispondrán de forma tal, que cuando se alcance el régimen estacionario la distribución de temperaturas en el sistema sólo dependerá de una dimensión, que coincidirá con la dirección en la que aparecen enfrentados los fluxímetros en la figura 2.5. Si elegimos el eje Z en esta dirección, podremos expresar la simetría en la distribución de temperaturas mediante:

$$\frac{T}{-} = \frac{T}{-} = 0$$

4°) Las dimensiones y las propiedades térmicas de los materiales situados en las interfases serán tales que, en primera aproximación, la temperatura en ellas podrá considerarse constante.

Estas condiciones quedan suficientemente cumplidas en virtud del especial diseño y optimización que, con este fin, hemos realizado sobre todas las partes que integran el dispositivo experimental. Este hecho aparece reflejado a lo largo de este capítulo y en el capítulo 4, referente a optimización.

2.3.3. <u>Descripción y funciones que desempeñan cada uno de los elementos que constituyen el puente termoeléctrico</u>

 \mathcal{T}_m / Es un termómetro de platino suministrado por la casa Leeds & Northrup *. Se encuentra alojado en la fuente térmica a través de un contenedor intermedio de bronce. Sus cometidos en la experiencia son:

- a) Calibrar los termómetros \mathcal{E}_1 y \mathcal{E}_2 . Proceso que se realiza cuando estos ya se encuentran en las interfases (ver cap.5)
- b) Medir la temperatura de la fuente térmica cuando se esté realizando una medida o calibración.

^{*} Sus características constan en el capítulo 5.

- \mathcal{T}_1 y \mathcal{T}_2 / Son dos finos discos de alumínio * anodizado por cuyas caras discurren unas canaladuras dentro de las cuales va alojado un hilo de platino con una resistencia eléctrica de 20 Ω aproximadamente. Sus cuatro terminales, realizados en cobre, se anclan térmicamente en anillos de bronce que les sirven de sostén y facilitan su manipulación. Sus cometidos en la experiencia son:
- a) Después de calibrarse respecto a \mathfrak{F}_m quedan convertidos en termómetros, que nos servirán, en el proceso de medida del coeficiente Seebeck, para medir las temperaturas en los extremos de Φ_m .
- b) Calibrar los fluxímetros Φ_1 y Φ_2 . Esta labor la desempeñan disipando en ellas potencias caloríficas, por efecto Joule **.
- $\Phi_{\rm m}/$ Es, como ya dijimos, la termopila muestra. Consta de N termopares de los materiales A y B ***. Su doble función ya fué comentada al principio de este apartado. Por simetría,
- * Responden a la filosofía descrita en el apartado anterior. Su dimensionado consta en el apartado 4.4.
- ** Ver apartado 2.1.
- *** Su dimensionado y características constan en el apartado 4.4.

 en cuanto a la filosofía en su construcción, es la comentada

 en el apartado 2.1.

hemos adoptado para ella el montaje diferencial, surgiendo de cada extremo un hilo del material A. Debido a esta disposición, la conexión térmica entre las interfases (Φ_1,Φ_m) y (Φ_2,Φ_m) se realiza mediante N hilos de B y N-1 hilos de A. Los hilos de salida, A, de igual longitud, están soldados a sendos anillos de cobre que se encuentran alojados en un soporte de aluminio anodizado, de forma que el conjunto puede manejarse con comodidad para su posicionamiento y centraje en el dispositivo experimental. Los contactos térmicos entre estos anillos y la fuente a través del soporte de aluminio, son lo suficien temente buenos como para admitir que los extremos de los terminales A de Φ_m se encuentran a igual temperatura.

- Φ_1 y Φ_2 / Son los fluxímetros de medida * y están realizados con la filosofía comentada en el apartado 2.1. Constan de 50 termopares de chromel-constantan. Estos fluxímetros disponen de unos derivadores térmicos que garantizan la "igualdad" entre la temperatura de la fuente y las soldaduras de referencia. Este dispositivo también nos facilita su manejo y posicionamiento. Los cometidos en la experiencia son:
- a) Medir los flujos de calor que resulten en el proceso de medida del efecto Peltier.
- b) Generar por efecto Peltier, cuando circule por éllos una corriente continua, diferencias de temperaturas entre los extremos de Φ_m .

^{*} Su dimensionado y características constan en el apd. 4.4.

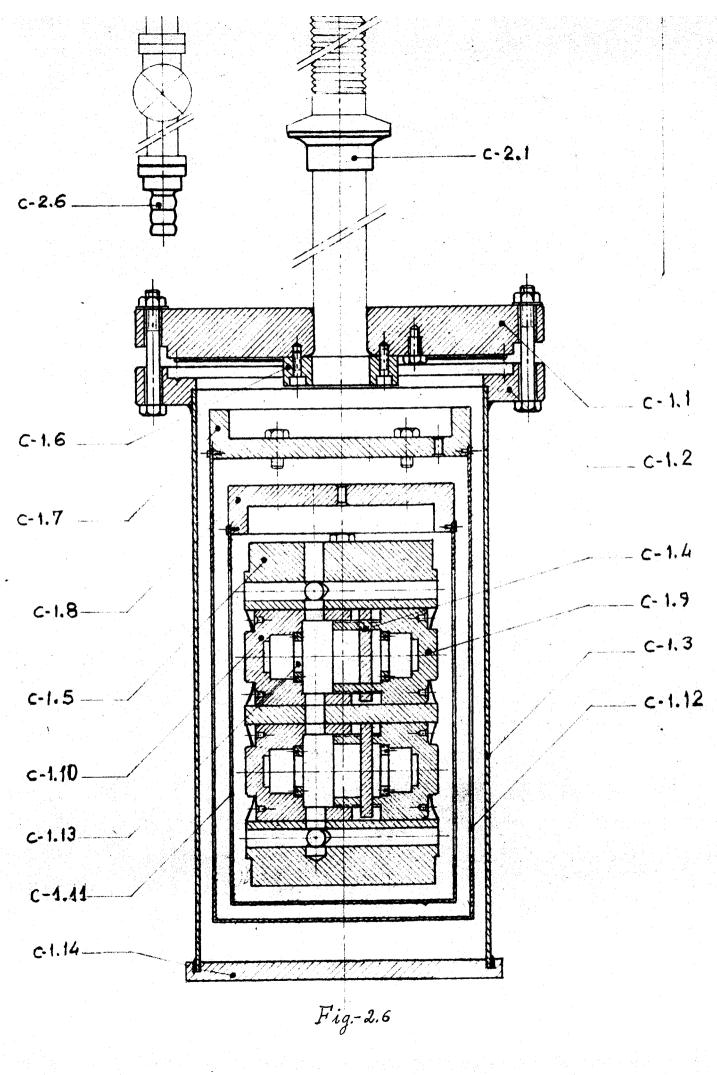
Fuente térmica/ Es un cilindro de bronce (fig. 2.6, C-1.5) de 10 cm. de diámetro y 18 cm. de altura, situado dentro de un recipiente de acero inoxidable (fig. 2.6, C-1.1, - C-1.2, C-1.3, C-1.4) cerrado herméticamente y en el que se hace un vacio de $\simeq 10^{-6}$ Torr.

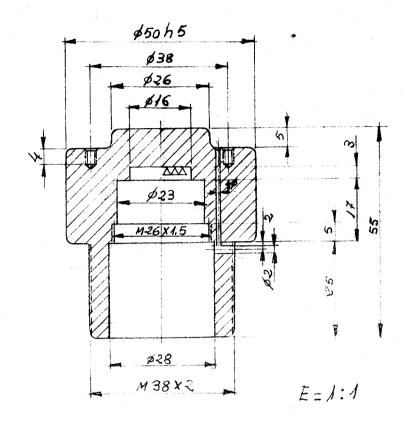
Todo este conjunto se encuentra, a su vez, dentro de otro recipiente Dewar, también de acero inoxidable, que contiene al líquido termostático.

El dispositivo experimental de medida está protegido de las perturbaciones externas por: La gran capacidad calorífica del bloque, el vacío realizado, los dos escudos de radiación (C-1.11, C-1.12) de latón cromado y pulido, los anclajes térmicos de los cables de salida a bloques de aluminio anodizado (C-1.6, C-1.7, C-1.8) solidarios a los escudos de radiación y, finalmente, los soportes mecánicos que se hacen por medio de hilos de acero con terminales de Teflón.

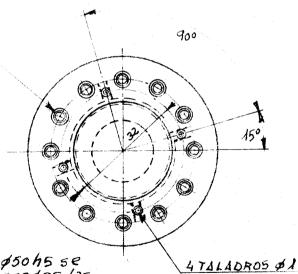
* * *

El sistema se monta en dos contenedores cilíndricos de bronce (fig. 2.7 y 2.8) de la siguiente forma: En el fondo de cada uno de estos contenedores se alojan los fluxímetros mediante el auxilio de los derivadores térmicos con ajuste deslizante al \$\phi\$ 23mm., después, y en el extremo libre de cada uno, se colocan los termómetros





12 TALADROS M3
EQUIDISTANTES



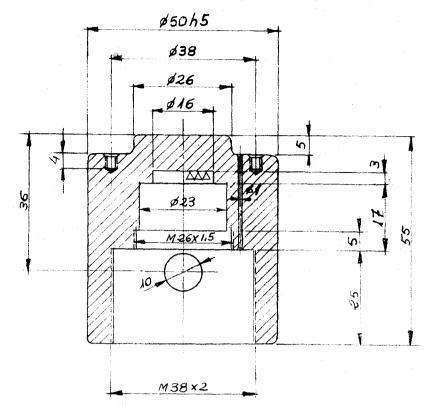
NOTA: El diámetro exterior \$50 h5 se obtendrá una vez roscadas las piezas C-1.10 y C-1.9 para que queden formando un conjunto cilindrico.

Se cuidarà que quede perfectamente concentrico con la rosca Marxe

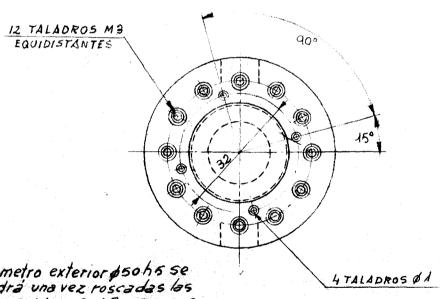
 $\nabla \nabla \left(\nabla \nabla \nabla \right)$

Fig.- 2.7

MATERIAL: LATON
CANTIDAD: 2 PIEZAS
TOLERANCIA LE = +0,



E=1:1



NOTA: El diametro exterior \$50 h 5 se obtendra una vez roscadas las piezas C-1.10 y C-1.9 para que queden formando un conjunto cilindrico.

Se cuidarà que quede perfectamente concentrico con la tosca M38x2

 $\sim (\sim)$

MATERIAL: LATON
CANTIDAD: 2PIEZA5TOLERANCIA b5 = -0.011

Fig. - 2.8

roscando a M26 x 1,5 sus anillos de anclaje. La termopila muestra, $\Phi_{\rm m}$, se introduce en el contenedor correspondiente a la figura 2.7 por medio de su soporte de aluminio anodizado, también con ajuste deslizante al ϕ 28mm., hasta que se realiza el contacto con el termómetro. La unión entre el extremo libre de $\Phi_{\rm m}$ y el termómetro alojado en el soporte correspondiente a la figura 2.8 se realiza roscando los dos soportes. El conjunto así formado, se introduce en C-1.5 con ajuste deslizante h 5. En todas las superficies deslizantes colocamos una pequeña cantidad de pasta conductora para mejorar el contacto térmico.

2.4. VENTAJAS QUE APORTA NUESTRO METODO DE MEDIDA

- a) Ventajas en la medida del coeficiente Peltier:
 - l° Al resultar el efecto multiplicado por el número de termopares de que consta $\Phi_{\rm m}$, la intensidad de corriente eléctrica que circula puede ser mucho menor que en otros métodos, como también lo será el efecto Joule que origina.
 - 2º Las diferencias de temperatura entre los distintos puntos del sistema son muy pequeñas, la estabilidad térmica muy alta y las pérdidas de calor despreciables.
 - 3° Respecto de los métodos clásicos, tiene además la ventaja específica de que no es necesario medir una serie de magnitudes que,
 por su difícil determinación, llevan aparejadas un considerable

error, como son: temperaturas, conductividades caloríficas, resistencias eléctricas de contacto y dimensiones.

4° Se puede invertir el sentido de la intensidad que circula por $\Phi_{\rm m}$ y, de este modo, eliminar errores originados por la segura, aunque pequeña, asimetría del sistema.

* * *

Hay trabajos, previos a este, (ref.20-21) en los que se aplican medidores de flujo térmico a base de termopares para el estudio del efecto Peltier. Evolucionando a partir de ellos, han ido sur giendo algunas de las ideas necesarias para establecer este método de medida y construir el dispositivo experimental que lo posibilita.

* * *

- b) Ventajas * en la medida del coeficiente Seebeck:
 - 1º Trabajar con una termopila, en vez de un termopar, produce, a igual incremento de temperatura entre sus extremos, mayor respuesta eléctrica y, por tanto, mejor precisión. Volviendo la oración por pasiva, podremos, con incrementos de temperatura muy pequeños obtener respuestas eléctricas aceptables.
 - * Estas ventajas las consideramos respecto del método diferencial clásico, del cual deriva.

- 2° Las temperaturas en los extremos son estables, mesurables y con trolables, utilizando para esto último la intensidad que circula por los fluxímetros.
 - 3° Las temperaturas se miden con termómetros de platino, pudiendo utilizarse la escala práctica de temperaturas.
 - 4° Como en la medida del efecto Peltier, y con las mismas ventajas, podemos invertir el sentido de la intensidad que circula por los fluxímetros y, por tanto, el incremento de temperatura entre los extremos de la termopila muestra.

CAPITULO 3

CALIBRACION Y MEDIDA. EXPRESIONES ANALITICAS

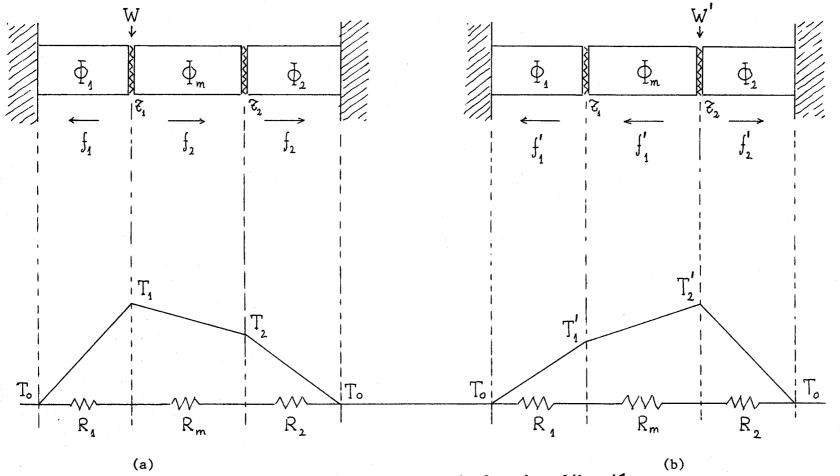
Expondremos en este capítulo la obtención de las expresiones analíticas que determinan los parámetros de calibración del puente termoeléctrico y los coeficientes Peltier y Seebeck, en función de magnitudes que aparecen como resultados de las medidas. Excluíremos, aquí, la calibración de los termómetros (apartado 5.4), puesto que se realiza de la forma habitual y no constituye un problema específico de este sistema experimental.

3.1. DETERMINACION DE LAS CONSTANTES DE CALIBRACION DE LOS FLUXIMETROS

La calibración se realiza cuando ya se encuentran montados y formando parte constituyente del puente. Por esta razón, es necesario aplicar un tratamiento distinto al expuesto en el apartado 2.1.

Si disipamos una potencia conocida W, en la resistencia de calibración situada en la interfase (Φ_1,Φ_m) , se originan dos flujos: f_1 que atraviesa al fluxímetro Φ_1 y f_2 que atraviesa a Φ_m y Φ_2 (ver fig. 3.1a). Estos flujos dan lugar a unas respuestas eléctricas: e_1 en Φ_1 y e_2 en Φ_2 , de forma que, bajo las condiciones impuestas al puente y lo expuesto en el apartado 2.1

$$W = f_1 + f_2 = k_1 e_1 + k_2 e_2$$
,



Distribuciones de temperaturas en la fase de calibración

Fig. 3.1

siendo k_1 y k_2 las constantes de calibración de los fluxímetros Φ_1 y Φ_2 respectivamente. Tendremos así una ecuación con dos incognitas, la otra ecuación independiente, necesaria para la determinación de k_1 y k_2 , la obtendremos disipando otra potencia conocida W, pero ahora en la resistencia correspondiente a la interfase (Φ_2,Φ_m) , de forma que:

$$W' = f'_1 + f'_2 = k_1 e'_1 + k_2 e'_2$$
,

siendo e' y e' las nuevas respuestas de los fluxímetros (ver fig. 3.1.b).

Resolviendo el sistema de ecuaciones obtendremos las constantes de calibración buscadas en función de las potencias disipadas y de las respues tas eléctricas de los fluxímetros:

$$k_{1} = \frac{We_{2}^{\prime} - We_{2}^{\prime}}{e_{1}e_{2}^{\prime} - e_{2}e_{1}^{\prime}} \qquad k_{2} = \frac{W^{\prime}e_{1} - We_{1}^{\prime}}{e_{1}e_{2}^{\prime} - e_{2}e_{1}^{\prime}} \qquad (3.1)$$

Para calcular la dependencia con la temperatura de estas constantes se realiza la operación a distintas temperaturas de la fuente, ajustando para cada una un polinomio:

$$k_{i}(t) = k_{io} + \alpha_{i}t + \beta_{i}t^{2} + ...$$
; $i = 1, 2$

3.2. DETERMINACION DEL COEFICIENTE PELTIER

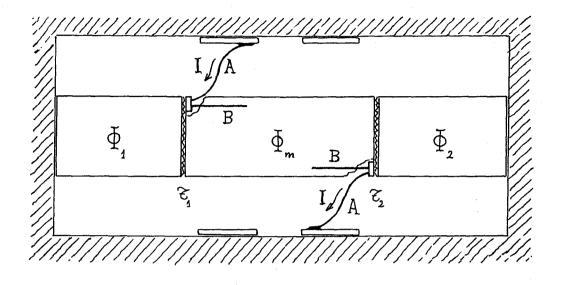
Cuando se hace pasar una corriente eléctrica contínua por la termopila muestra, $\Phi_{\rm m}$, se produce una serie de efectos térmicos bien diferenciados. A lo largo de los hilos las potencias calorí-

ficas disipadas son de tipo Joule y Thomson. En las soldaduras enfrentadas se originan potencias de signos opuestos debidas al efecto Peltier, más otras, de igual signo, causadas por el efecto Joule correspondiente a las resistencias eléctricas de las propias soldaduras.

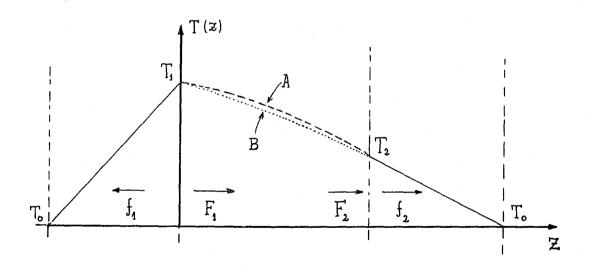
Con el fin de obtener una expresión analítica del coeficiente Peltier en función de magnitudes que resulten de la medida, resolveremos la ecuación del calor para cada hilo de la termopila en régimen estacionario, teniendo en cuenta los efectos caloríficos enun ciados en el párrafo anterior y las características del puente. Después plantearemos las ecuaciones de balance energético en las interfases y a partir de éllas obtendremos al coeficiente Peltier en función de los flujos caloríficos medidos por Φ_1 y Φ_2 , de parámetros específicos del puente que resulten de la calibración y de la intensidad aplicada a Φ_m .

La termopila muestra, $\Phi_{\rm m}$, tiene N termopares constituidos por hilos de los metales A y B. Todos los hilos tienen la misma sección S y longitud L. Está montada entre los termómetros \mathcal{E}_1 y \mathcal{E}_2 en forma referencial (ver apd. 2.1) y los terminales son hilos del metal A. Cuando estos hilos actúen como elementos activos, generando calor, nos preocuparemos de la parte que llega a cada interfase (ver apd. 2.1) y la trataremos, a efectos de contabilización, como si hubiese sido generada en ellas (ver fig. 3.2.a).

Supongamos que se hace circular por $\boldsymbol{\Phi}_{\mathbf{m}}$ una intensidad I



(a)



(b)

Distribución de temperaturas durante la medida del Coeficiente Peltier.

Fig. 3.2

y el régimen estacionario ha sido alcanzado. Llamaremos T_1 y T_2 a las temperaturas que alcanzan las interfases (Φ_1,Φ_m) y (Φ_2,Φ_m) , mientras que T_0 será la temperatura mantenida en la fuente (ver fig. 3.2.b).

La ecuación diferencial de propagación del calor en ca da hilo de $\Phi_{\rm m}$ será:

$$-\lambda S \frac{d^2T}{dz^2} = p , \qquad (3.2)$$

donde λ es la conductividad térmica del correspondiente hilo y p la potencia que, por unidad de longitud, se genera a causa de los efectos Joule y Thomson, es decir:

$$p = \rho \frac{I^2}{S} - \tau \frac{dT}{dz} I ,$$

donde ρ representa la resistividad eléctrica y τ el coeficiente Thomson. Dado que las intensidades de corriente aplicadas son pequeñas, permane ciendo $\frac{dT}{dz}$ prácticamente constante a lo largo del hilo, y que el efecto Thomson es varios órdenes menor que el Joule, podemos hacer la aproximación:

$$\frac{dT}{dz} \simeq \frac{\Delta T}{L} \qquad ; \qquad p = \rho \frac{I^2}{S} - \tau \frac{\Delta TI}{L} \qquad , \qquad (3.3)$$

siendo ΔT la diferencia de temperaturas entre los extremos de Φ_{m} según el sentido adoptado para la intensidad en la figura 3.2.

$$\Delta T = T_1 - T_2$$
 para los hilos del metal A
 $\Delta T = T_2 - T_1$ para los hilos del metal B

Integrando la ecuación (3.2) para cada tipo de hilo se obtienen las expresiones de las distribuciones de temperaturas.

$$T_{A}(z) = -\left[\frac{\rho_{A}I^{2}}{2\lambda_{A}S^{2}} + \tau_{A}\frac{(T_{2}-T_{1})I}{2\lambda_{A}SL}\right]z^{2} + C_{1A}z + C_{2A}$$

$$T_{B}(z) = -\left[\frac{\rho_{B}I^{2}}{2\lambda_{B}S^{2}} + \tau_{B}\frac{(T_{1}-T_{2})I}{2\lambda_{B}SL}\right]z^{2} + C_{1B}z + C_{2B}$$
(3.4)

Puesto que los hilos están conectados térmicamente en paralelo, para todos ellos tendremos que:

$$T_{A}(z)$$
 $z = 0$
 $= T_{B}(z)$
 $z = 0$
 $= T_{1}$
 $= T_{B}(z)$
 $z = 0$
 $= T_{2}$

Las constantes de integración serán:

 $C_{2B} = T_1$

$$C_{1A} = \frac{T_2 - T_1}{L} + \frac{\rho_A I^2}{2\lambda_A S^2} \cdot L + \tau_A \frac{(T_2 - T_1)I}{2\lambda_A S}$$

$$C_{2A} = T_1$$

$$C_{1B} = \frac{T_2 - T_1}{L} + \frac{\rho_B I^2}{2\lambda_B S^2} \cdot L + \tau_B \frac{(T_1 - T_2)I}{2\lambda_B S}$$
(3.5)

Sustituyendo en (3.4), tendremos:

$$T_{A}(z) = -\left[\frac{\rho_{A}I^{2}}{2\lambda_{A}S^{2}} + \tau_{A} \frac{(T_{2}-T_{1})I}{2\lambda_{A}SL}\right] z^{2} + \left[\frac{T_{2}-T_{1}}{L} + \frac{\rho_{A}I^{2}}{2\lambda_{A}S^{2}} \right] L +$$

$$+ \tau_{A} \frac{(T_{2}-T_{1})I}{2\lambda_{A}S} z + \tau_{B} \frac{(T_{1}-T_{2})I}{2\lambda_{B}SL} z^{2} + \left[\frac{T_{2}-T_{1}}{L} + \frac{\rho_{B}I^{2}}{2\lambda_{B}S^{2}} \right] L +$$

$$+ \tau_{B} \frac{(T_{1}-T_{2})I}{2\lambda_{B}S} z + \tau_{B} \frac{(T_{1}-T_{2})I}{2\lambda_{B}SL} z^{2} + \left[\frac{T_{2}-T_{1}}{L} + \frac{\rho_{B}I^{2}}{2\lambda_{B}S^{2}} \right] L +$$

$$+ \tau_{B} \frac{(T_{1}-T_{2})I}{2\lambda_{B}S} z + \tau_{B} \frac{(T_{1}-T_{2})I}{2\lambda_{B}SL} z + \tau_{B} \frac{(T_{1}-T_{2})$$

Calcularemos ahora los flujos térmicos en las interfases (Φ_1,Φ_m) y (Φ_2,Φ_m) y lo haremos teniendo en cuenta el sentido adoptado para éllos en la figura (3.2).

La obtención de los flujos hacia los fluxímetros es in mediata, puesto que en la medida del coeficiente Peltier actúan como elementos pasivos.

$$f_1 = -\frac{T_0 - T_1}{R_1}$$
 , $f_2 = -\frac{T_0 - T_2}{R_2}$ (3.7)

Llamamos R_1 y R_2 a las resistencias térmicas de los fluxímetros Φ_1 y Φ_2 •

En cuanto a F_1 y F_2 , flujos en la termopila muestra pa

ra z = 0 y z = L respectivamente, resultan ser la suma de los correspondientes a cada uno de los hilos que constituyen $\Phi_{\rm m}$. (Ver fig. 3.2).

$$F_1 = N F_{1B} + (N-1)F_{1A}$$
; $F_2 = N F_{2B} + (N-1) F_{2B}$ (3.8)

Derivando las expresiones que nos dan la distribución de temperatura en los hilos obtendremos los valores de estos flujos:

$$F_{1A} = -\lambda_{A}S \frac{dT_{A}(z)}{dz} \Big|_{z=0} = -\frac{T_{2}^{-T_{1}}}{R_{A}} - \frac{r_{A}I^{2}}{2} - \tau_{A} \frac{(T_{2}^{-T_{1}})I}{2}$$

$$F_{2A} = -\lambda_{A}S \frac{dT_{A}(z)}{dz} \Big|_{z=L} = -\frac{T_{2}^{-T_{1}}}{R_{A}} + \frac{r_{A}I^{2}}{2} + \tau_{A} \frac{(T_{2}^{-T_{1}})I}{2}$$

$$F_{1B} = -\lambda_{B}S \frac{dT_{B}(z)}{dz} \Big|_{z=0} = -\frac{T_{2}^{-T_{1}}}{R_{B}} - \frac{r_{B}I^{2}}{2} - \tau_{B} \frac{(T_{1}^{-T_{2}})I}{2}$$

$$F_{2B} = -\lambda_{B}S \frac{dT_{B}(z)}{dz} \Big|_{z=L} = -\frac{T_{2}^{-T_{1}}}{R_{B}} + \frac{r_{B}I^{2}}{2} + \tau_{B} \frac{(T_{1}^{-T_{2}})I}{2}$$

donde R_A y R_B son las resistencias térmicas y r_A y r_B las eléctricas de los hilos A yB respectivamente.

Ahora estableceremos la ecuación de balance energético en cada interfase.

Interfase
$$(\Phi_1, \Phi_m)$$
 : $Q_1 = f_1 + F_1$. (3.10) Interfase (Φ_2, Φ_m) : $Q_2 = f_2 - F_2$

Los signos están de acuerdo con los sentidos adoptados para los flujos

en la figura 3.1. Los primeros miembros corresponden a las potencias disipadas en las interfases, siendo:

$$\dot{Q}_1 = -N \pi_{AB} (T_1) I + \frac{r_{1A}}{2} I^2 + r_1' I^2 - \tau_A \frac{(T_1 - T_0)I}{2}$$

$$\dot{Q}_2 = -N \pi_{BA} (T_2) I + \frac{r_{2A}}{2} I^2 + r_2' I^2 - \tau_A \frac{(T_0 - T_2)_I}{2}$$

El signo menos en el primero y cuarto sumando de los segundos miembros es debido a que consideramos la potencia positiva cuando es generada. Los símbolos empleados tienen el siguiente significado:

 r_{1A} y r_{2A} son las resistencias eléctricas de los terminales A de Φ_{m} (ver fig. 3.1).(pag 17)

r'l y r'l son las resistencias eléctricas correspondientes a los conjuntos de soldaduras de cada uno de los extremos de la termopila muestra.

En estas expresiones sólo los primeros y terceros sumandos corresponden realmente a potencias generadas en las interfases, mientras que los segundos y cuartos responden a la mitad de las potencias disipadas en los hilos de conexión que, como ya decíamos al principio del capítulo, consideraremos, a efectos de cálculo, como genera das en las propias interfases.

Como los gradientes de temperatura en $\Phi_{\mathbf{m}}$ son pequeños,

aproximadamente 0,1 K , y $\pi_{AB}(T)$ es función contínua, llamando \overline{T} = = (T_1+T_2) / 2 a la temperatura media, podremos hacer la siguiente aproximación:

Sustituyendo en (3.10) los valores de los flujos y de las potencias generadas en las interfases, tendremos:

Si cambiamos de signo a la primera ecuación y sumamos,

se obtiene:

$$2 N \pi_{AB} (\overline{T}) I + \frac{(r_{2A} - r_{1A})}{2} I^{2} + (r_{2}' - r_{1}') I^{2} + \tau_{A} (\overline{T} - T_{0}) I =$$

$$= f_{2} - f_{1} + 2 (T_{2} - T_{1}) \left[\frac{N}{R_{B}} + \frac{N-1}{R_{A}} \right]$$

Ahora bien, resulta que por la disposición de los hilos en la termopi la:

$$\frac{N}{R_B} + \frac{N-1}{R_A} = \frac{1}{R_m} ,$$

donde R_{m} es la resistencia térmica de la termopila completa y de (3.7) se obtiene:

$$T_2 - T_1 = f_2 R_2 - f_1 R_1$$

Si llamamos

$$A_1 \equiv \frac{R_1}{R_m}$$
; $A_2 \equiv \frac{R_2}{R_m}$; $\delta r \equiv \frac{r_2 A^{-r_1} A}{2} + r_2^{\dagger} - r_1^{\dagger}$,

sustituyendo tendremos:

$$2N \pi_{AB}(\overline{T})I + \delta rI^2 + \tau_{A}(\overline{T} - T_0)I = f_2 - f_1 + 2 (f_2 A_2 - f_1 A_1)$$
 (3.11)

Aparece finalmente una expresión del coeficiente Peltier en función de la intensidad aplicada, I, los flujos resultantes en Φ_1 y Φ_2 y los parámetros A_1 y A_2 que, como veremos en el apartado siguiente, se pueden calcular a partir de las variables medidas en la calibración de los fluxímetros. Los dos sumandos del primer miembro:

- δrI² debido a la asimetría en la generación Joule a causa de una posible asimetría geométrica, tanto en los terminales como en las soldaduras.
- $\tau_{A}(\bar{T}-T_{0})$ I debido a la asimetría en la generación Thomson causada por el desplazamiento de la temperatura media, \bar{T} , respecto de la temperatura de la fuente térmica. De este desplazamiento es responsable el efecto Joule.

aunque evaluables son muy dificilmente medibles, por lo que tenderemos a minimizarlos incluyéndolos como un error sistemático. A baja in tensidad ambos tienden a cero más rápidamente que el sumando relativo al efecto Peltier, el primero (debido al efecto Joule) por ser función de I^2 y el segundo (debido al efecto Thomson) por ser función de I^3 , puesto que \overline{T} - T_0 es función de I^2 (ver capítulo 4).

3.3. DETERMINACION DE LOS PARAMETROS A₁ y A₂

La determinación de estos parámetros resulta del análisis de la distribución de temperaturas durante el proceso de calibración de los fluxímetros.

Supongamos que se está disipando una potencia W en \mathcal{E}_i y el régimen estacionario ha sido alcanzado. Si llamamos T_1 a la temperatura de la interfase (Φ_1,Φ_m) y T_2 a la de (Φ_2,Φ_m) (ver fig. 3.1.a), tendremos que:

$$T_1 - T_0 = (T_1 - T_2) + (T_2 - T_0)$$
 (3.12)

Aplicando la ley de Fourier para la conducción del calor a los fluxímetros y termopila muestra, podemos expresar estas diferencias de temperaturas de la siguiente forma:

$$T_1-T_0 = f_1 R_1$$
; $T_1-T_2 = f_2 R_m$, $T_2-T_0 = f_2 R_2$,

donde f_1 es el flujo de calor que atraviesa a Φ_1 y f_2 el que atraviesa a Φ_m y, por tanto, a Φ_2 . Sustituyendo en (3.12) estas expresiones tendremos:

$$f_1 R_1 = f_2 (R_m + R_2)$$

Si dividimos ambos miembros por $R_{\overline{m}}$ obtendremos una ecuación:

$$f_1 A_1 = f_2 (1 + A_2)$$
 (3.13)

La otra ecuación independiente, necesaria para calcular estos parámetros, resulta de hacer el mismo análisis cuando la poten-

cia W' se disipa en \mathcal{Z}_2 (ver fig. 3.2.b).

$$f_2^{\dagger} A_2 = f_1^{\dagger} (1 + A_1),$$
 (3.14)

donde f'_2 y f'_1 son los flujos que, en este caso, atraviesan a $^\Phi\!_2$ y a $^\Phi\!_1,^\Phi\!_m$ respectivamente.

Resolviendo el sistema de ecuaciones (3.13) y (3.14) y sustituyendo los flujos por sus expresiones en función de las respues tas eléctricas de los fluxímetros, tendremos:

$$A_{1} = \frac{R_{1}}{R_{m}} = \frac{e_{2}(k_{1} e_{1}' + k_{2} e_{2}')}{k_{1} (e_{1}e_{2}' - e_{2} e_{1}')}$$

$$A_{2} = \frac{R_{2}}{R_{m}} = \frac{e_{1}'(k_{1} e_{1} + k_{2} e_{2})}{k_{2} (e_{1} e_{2}' - e_{2} e_{1}')}$$
(3.15)

Vemos como en estas expresiones aparecen las mismas variables que en las correspondientes a la determinación de $\mathbf{k_1}$ y $\mathbf{k_2}$.

Los resultados obtenidos para cada una de las temperaturas a las que se ha realizado la calibración y la dependencia de es tos parámetros con la temperatura figuran tabulados en el capítulo 6.

3.4. DETERMINACION DEL COEFICIENTE SEEBECK

Para determinar el coeficiente Seebeck aplicamos a los extremos de la termopila muestra, $\Phi_{\rm m}$, un pequeño incremento de tempe-

ratura provocado por los fluxímetros mediante efecto Peltier. Para ello, hacemos pasar por estos últimos una corriente eléctrica continua, cuidando el sentido de ésta para que en una interfase se genere calor y en la otra se absorba. Cuando se establece el régimen estacionario cada interfase se mantiene a una temperatura diferente:

$$T (\Phi_1, \Phi_m) = T_1$$

$$T (\Phi_2, \Phi_m) = T_2$$

Ambas temperaturas se miden con los termómetros T_1 Y_2 situados con este fín en las interfases. A partir de ellas se calcula el incremento de temperatura aplicado a la termopila, $\Delta T = T_1 - T_2$, y la temperatura media, $\overline{T} = (T_1 + T_2)$ / 2, a la que se mide el coeficiente Seebeck.

En esta situación la f.e.m. de la termopila, e_m, ser**á:**

$$e_{m} = N \int_{T_{2}}^{T_{1}} S_{B}(T) - S_{A}(T) dT$$

Controlando la intensidad de corriente que circula por los fluxímetros, de forma que T_1 - T_2 sea lo suficientemente pequeño como para poder aplicar el método diferencial (ver capítulo 1), podremos hacer la siguiente aproximación:

$$e_{m} \simeq N S_{AB}(\overline{T}) \Delta T$$
, de donde:
$$S_{AB}(T) \simeq \frac{1}{N} \frac{e_{m}}{\Delta T}$$
 (3.16)

Que es la expresión utilizada para determinar el coeficiente Seebeck.

CAPITULO 4

OPTIMIZACION

Muchos, y de muy distinta índole, son los factores que intervienen en el diseño del sistema, algunos de los cuales ni siquie ra son cuantificables, es por ello, por lo que nos limitaremos aquí a describir los que minimizan el error en las medidas o los que permiten realizarlas más cerca del equilibrio, es decir, produciendo, para igual perturbación, una respuesta mayor de las magnitudes que pretendemos me dir o de aquellas otras que las transducen. Un buen ejemplo de ello ha sido el empeño puesto en la realización física y en el montaje del sistema, para conseguir en él la máxima simetría respecto al plano $Z = \frac{L}{2}$. Este hecho contribuye esencialmente a eliminar buena parte de los errores. Así, como ya hemos visto en la expresión (3.11), cuando se trata de determinar el coeficiente Peltier, el principal sumando no cuantizable, δrI^2 , desaparece bajo las condiciones de esta simetría. Otra de las simetrías procuradas, mediante la elección de los materiales que constituyen al puente y su distribución espacial, es la simetría lineal en la distribución de temperaturas:

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial T}{\partial y} = 0$$

Nuestro intento no ha tenido más limitaciones que las propias de la construcción mecánica y las de los aparatos de calibración y medida disponibles.

4.1. LA SIMETRIA EN EL PUENTE TERMOELECTRICO

Según la disposición elegida para $\Phi_{\rm m}$ (montaje diferencial), la potencia generada por efecto Peltier, cuando por ella circule una corriente eléctrica continua, será una función de paridad imparrespecto del plano Z = L/2, es decir:

$$W_{\pi} (\frac{L}{2} + z) = -W_{\pi} (\frac{L}{2} - z)$$
.

El método más limpio de analizar experimentalmente un efecto antisimétrico consiste en provocarlo y contrastarlo en un medio simétrico. Por esta razón hemos diseñado y construído el puente termoeléctrico ponien do especial atención en lograr la máxima simetría respecto al plano Z = L/2, tanto en lo que respecta a la muestra (Φ_m) donde se generan los efectos termoeléctricos, como en los sensores que los detectan (flu xímetros y termómetros).

La forma de realizar la medida del coeficiente Peltier, implícita en 3.11,

$$W_{\pi}^{+}$$
 $\varepsilon = (f_{2}^{-}f_{1}) (1 + \frac{2R}{R_{\pi}}), \text{ siendo } R_{1} = R_{2} = R$

cobra ahora todo su significado; medimos por diferencias (f_2-f_1) en un medio simétrico un efecto antisimétrico.

Por otra parte la generación de potencia Joule, que ne

cesariamente acompaña al efecto Peltier, se hará de una forma simétr<u>i</u>
ca, *

$$W_{J} (\frac{L}{2} + z) = W_{J} (\frac{L}{2} - z)$$
,

lo cual nos ha permitido eliminar (ver apartado 3.2) este efecto al ob tener 3.11. Si además $R_1 = R_2$, tampoco se inducirá asimetría térmica ** quedando el efecto Peltier como único responsable de esta asimetría.

La pequeña asimetría en la generación Joule (δrI^2 , ver apartado 3.2) que pudiera quedar remanente debido a imperfección en la construcción del puente, podrá ser contabilizada (a efectos de eliminar el error que originaría) invirtiendo la intensidad y volviendo a realizar las medidas. Su valor será:

$$\delta rI^2 = \frac{W_{\pi AB} - W_{\pi BA}}{2} ,$$

ya que este término de potencia es cuadrático con la intensidad y, por tanto, no se invierte al hacerlo ella.

Existe otra razón que nos condiciona a emplear esta si

- * Por esta razón hemos cuidado con especial atención la soldadura de los termopares de $\Phi_{\rm m}$ y la igualdad en la longitud de sus terminales A.
- ** Ni por efecto Joule, ni por el propio sistema.

metría: Tanto en la medida del coeficiente Peltier como en la del Seebeck, se realizan los procesos invirtiendo el sentido de la intensidad (en el primero, la que circula por $\Phi_{\rm m}$ y por los motivos expuestos anteriormente, en el segundo, la que circula por los fluxímetros (ver apartado 3.4), con el objeto de invertir el incremento de temperaturas aplicado a los extremos de $\Phi_{\rm m}$ y poder eliminar las f.e.m. parásitas (ver capítulo 1)) y para que los resultados obtenidos sean comparables es necesario que la temperatura media de $\Phi_{\rm m}$ se mantenga constante frente a la inversión de intensidad:

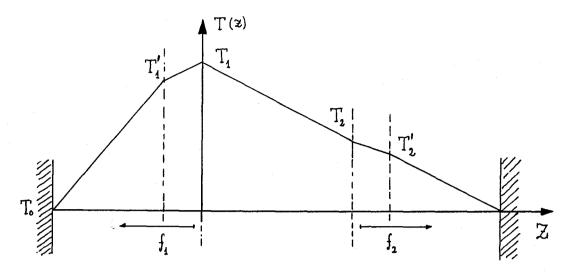
$$T(I) = T(-I) ,$$

y esto sólo es cierto cuando se verifica la simetría propuesta.

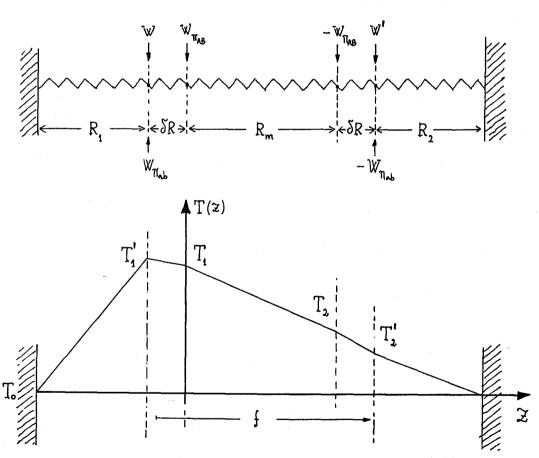
4.2. ERRORES SISTEMATICOS EN LA MEDIDA DE LOS COEFICIENTES PELTIER Y SEEBECK

a) Peltier

Existe un error sistemático cuando se realizan ciertas medidas con transductores de flujo como los empleados en este trabajo (ref. 22) y es el que dimana de no concurrir las mismas circunstancias físicas en los procesos de calibración y medida. En nuestro caso, la diferencia reside en que existe una resistencia térmica entre las regiones donde se disipa la potencia en ambos procesos (ver fig. 4.1.b). En el proceso de medida del coeficiente Peltier, la potencia es disipa da (o absorbida) en las soldaduras de $\Phi_{\rm m}$ y cuando se calibran los flu-



a) Distribución de temperaturas durante la medida del coeficiente Peltier.



b) Distribución de temperaturas durante la medida del Coeficiente Seebeck.

xímetros, se disipa en las resistencias eléctricas correspondientes a \mathcal{E}_i y \mathcal{E}_j . La resistencia térmica entre estas regiones, δR *, se debe a varios factores: Al grosor finito, aunque pequeño de \mathcal{E}_i y \mathcal{E}_j , a la chapa de plata que va a hacer solidarias mecánica y térmicamente las soldaduras de Φ_m y a las resistencias térmicas de contacto entre estos elementos.

A efectos de calcular la magnitud del error introducido por esta circunstancia, supondremos que la simetría en el sistema está perfectamente cumplida y que los sumandos que acompañan a la potencia Peltier en el primer miembro de 3.11 no son significativos **.

De acuerdo con 3.11, la potencia Peltier se mide según la expresión:

$$W_{\pi_m} = (f_2 - f_1) (1+A)$$
, $A_1 = A_2 = A$

y, puesto que A resulta obtenida en el proceso de calibración, su valor será:

$$A = \frac{R}{R_{m} + 2 \delta R},$$

* Estimamos que
$$\frac{\delta_R}{R_m} \simeq 10^{-3}$$

** Por hacer estas aproximaciones, como mucho despreciaremos errores de orden inferior al que pretendemos determinar.

sustituyendo en W_{π_m} , tendremos:

$$W_{\pi_m} = (f_2 - f_1) (1 + \frac{R}{R_m + 2\delta R})$$

Pero el valor real de esta potencia (ver apartado 3.2) será:

$$W_{\pi_r} = (f_2 - f_1) + 2(T_2 - T_1) \frac{1}{R_m}$$

donde $T_2-T_1 = (f_2-f_1) (R + \delta R)$, por tanto,

$$W_{\pi_r} = (f_2 - f_1) (1 + \frac{2(R + \delta R)}{R_m})$$

El error sistemático en la determinación de la potencia Peltier (y en la determinación del coeficiente Peltier será:

$$\frac{\delta W_{\pi}}{W_{\pi}} = \frac{\delta \pi}{\pi} = -\frac{2 \delta R}{R_{m}}$$

$$(4.1)$$

que coincide en la variación relativa de la resistencia térmica habida entre los lugares donde se disipa potencia en los procesos de calibración y medida.

b) Seebeck

Algo muy similar ocurre en la determinación del coeficiente Seebeck (ver apartado 3.4). Para originar incrementos de tempeperatura en los extremos de $\Phi_{\rm m}$, se disipan (por efecto Peltier) potencias de distinto signo en los extremos de los fluxímetros, entre los que se encuentra $\Phi_{\rm m}$. Los incrementos de temperatura son registrados me diante los termómetros \mathcal{E}_i y \mathcal{E}_i , pero entre éstos y los extremos de $\Phi_{\rm m}$ existe la resistencia térmica δR , comentada en el caso anterior, que originará unas diferencias de temperaturas respecto a las habidas en los extremos de $\Phi_{\rm m}$ (ver fig. 4.1.b).

El valor real del coeficiente Seebeck será:

$$S_{AB_r}(T) = \frac{1}{N} \frac{e_m}{(T_1 - T_2)}$$
,

y el valor medido es:

$$S_{AB_{m}}(T) = \frac{1}{N} \frac{e_{m}}{(T'_{1}^{-T'_{2}})}$$

teniendo en cuenta que

$$(T'_1-T'_2) - (T_1-T_2) = f2 \delta R \quad y \quad T_1-T_2 = f \quad R_m$$

el error sistemático en la determinación del coeficiente Seebeck resulta ser:

$$\frac{\delta S_{AB}}{S_{AB}} = -\frac{2 \delta R}{R_{m}}$$
 (4.2)

La optimización del puente, en función de obtener el menor error sistemático, es igual para los dos casos; deberemos disminuir δR por los medios ténicos disponibles y, simultáneamente, aumentar $R_{\rm m}$. Minimizar δR es obvio y no necesita comentarios, pero en cuanto a aumentar $R_{\rm m}$, debemos tener en cuenta que incrementaría otros efectos nocivos, como son: el incremento en el tiempo de establecimiento del régimen estacionario, la mayor dificultad en la construcción de $\Phi_{\rm m}$ y el aumento en la disipación de potencia Joule. Por este motivo, deberemos llegar a un compromiso sobre el valor mínimo de $R_{\rm m}$ en función de la estimación sobre δR y del máximo valor que queramos permitirnos en el error sistemático.

* * *

Del análisis hecho sobre los errores sistemáticos pode mos extraer la siguiente conclusión: Además de poder realizar las medidas de los coeficientes termoeléctricos sobre la misma muestra y en idénticas condiciones físicas, el método presenta la ventaja de que los errores sistemáticos son iguales para ambos coeficientes:

$$S_r = S_m (1 + \frac{2 \delta R}{R_m})$$
, $\pi_r = \pi_m (1 + \frac{2 \delta R}{R_m})$,

y a efectos de poder observar una posible desviación relativa en la segunda ley de Kelvin, no presentarán ninguna influencia.

$$2 \frac{S_r T - \pi_r}{S_r T + \pi_r} = 2 \frac{S_m T - \pi_m}{S_m T + \pi_m}$$

4.3. OPTIMIZACION DEL PUENTE EN FUNCION DE SUS RESPUESTAS ANTE LOS EFECTOS TERMOELECTRICOS

a) Peltier

Nos preocuparemos ahora, como decíamos al principio del capítulo, de como aumentar la sensibilidad del sistema en la medida del efecto Peltier manteniendo dentro de ciertos límites al efecto Joule, con el que necesariamente se presenta. Con este fín determinaremos, para una intensidad dada, cual es la distribución de temperaturas en el puente y, a partir de ella, cuales son las respuesas de los fluxímetros y de la termopila muestra. Seguiremos suponiendo, a efectos de este cál culo, que se cumple la simetría respecto del plano Z = L/2, por lo que los flujos de calor en Φ_1 y Φ_2 serán, respectivamente:

$$f_1 = \frac{T_1 - T_0}{R}$$
 , $f_2 = \frac{T_2 - T_0}{R}$.

Si sustituímos estos valores en (3.11), obtendremos la expresión de la diferencia de temperatura entre las interfases (Φ_1, Φ_m) y (Φ_2, Φ_m) :

$$T_2 - T_1 = N \Pi_{AB} I \frac{2 R R_m}{R_m + 2R}$$
 (4.3)

De las ecuaciones de balance, y despreciando tanto el efecto Thomson como la perturbación introducida por los cables de salida y llegada de

intensidad a Φ_{m} , obtendremos:

$$-N \pi_{AB} I = -\frac{T_0 - T_1}{R} - \frac{T_2 - T_1}{R_m} - \Re_m \frac{I^2}{2}$$

$$N \pi_{AB} I = -\frac{T_0 - T_2}{R} + \frac{T_2 - T_1}{R_m} - \Re_m \frac{I^2}{2}$$
(4.4)

donde hemos llamado $\mathfrak{R}_{_{\mathbf{m}}}$ a la resistencia eléctrica de $^{\Phi}_{_{\mathbf{m}}}$.

Si sustituímos ahora en (4.4) T_2-T_1 por su expresión (4.3) obtendremos los incrementos de temperatura entre las interfases y la fuente:

$$T_1 - T_0 = -N \pi_{AB} I \frac{R R_m}{R_m + 2R} + R \Re_m \frac{I^2}{2}$$

$$T_2 - T_0 = N \pi_{AB} I \frac{R R_m}{R_m + 2R} + R \Re_m \frac{I^2}{2}$$
(4.5)

El incremento de temperatura por unidad de intensidad que se origina entre las interfases a causa del efecto Peltier,

$$N \pi_{AB} = \frac{2 R R_{m}}{R_{m} + 2R} ,$$

no admite máximo, sino que crece indefinidamente con R y R_m , no obstante, fijada la resistencia térmica total, $R_T = R_m + 2R$, si resulta la con-

dición de máximo:

$$R_{m} = 2R$$
 , por tanto:

$$\frac{T_2^{-T_1}}{T} = N \pi_{AB} \frac{R_m}{2} , R_m = 2R$$
 (4.6)

que consideraremos como condición de máxima respuesta, y construíremos los fluxímetros y termopila muestra con unas resistencias térmicas que guarden esta proporción.

Suponiendo que se cumple la condición de máxima respuesta, las expresiones 4.5 quedan reducidas a:

$$T_1 - T_0 = N \pi_{AB} I \frac{R}{2} + R \Re_m \frac{I^2}{2}$$

$$T_2 - T_0 = N \pi_{AB} \frac{R}{2} + R \Re_m \frac{I^2}{2}$$
(4.7)

Aceptaremos ahora, con fines gráficos, que (Φ_1, Φ_m) es la interfase "caliente" y representaremos en la figura 4.2. las temperaturas de las interfases y temperatura media, respecto a la temperatura ra T_0 de la fuente.

Como $\widehat{T}=\frac{T_1+T_2}{2}$ es la temperatura media, el desplaza miento de la misma respecto de T_0 será:

$$\delta T = \bar{T} - T_0 = \frac{R R_m}{2} I^2 = \frac{R_m R_m}{4} I^2$$
 (4.8)

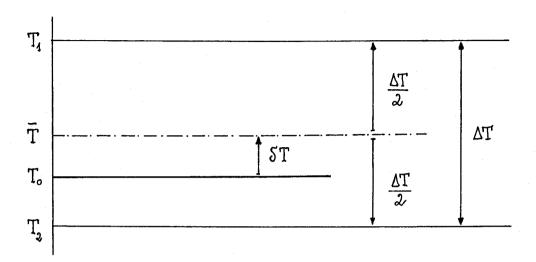


Fig. 4.2

Vemos así, como en un extremo de $\Phi_{\rm m}$ se produce un aumen to o descenso de la temperatura, respecto a ${\bf T_0}$, de módulo:

$$\left| \begin{array}{c|c} \Delta_{\rm T} \\ \hline 2 \end{array} \right| = \left| \begin{array}{cc} N & \pi_{\rm AB} I & \frac{R_{\rm m}}{4} \end{array} \right| \tag{4.9}$$

originado por el efecto Peltier, lineal con la intensidad, más un incremento, δT , de origen Joule y cuadrático con I.

La intensidad, no nula, para la cual la interfase "fría" no experimenta variación de temperatura respecto a T_0 , la calcularemos igualando (4.8) y (4.9)

$$I_{inv} = N \frac{\pi_{AB}}{R_{rm}} , \qquad (4.10)$$

que denominaremos "intensidad de inversión" y adoptaremos su valor como la máxima intensidad de trabajo en el proceso de medida. Esta decisión está motivada, tanto por el hecho de no aumentar la asimetría térmica que genera el sumando no medible de (3.11), $(\tau_A (\bar{T}-T_0)I)$, como porque a partir de esta intensidad el efecto Joule empieza a ser dominante sobre el Peltier. Dado que el primero es cuadrático con la intensidad y el segundo es lineal, incrementando indefinidamente la intensidad el efecto Peltier llegaría a quedar enmascarado en el Joule.

Como decíamos, nos interesa obtener una alta respuesta del sistema ante el efecto Peltier, lo cual se traduce en que la diferencia de temperatura entre los extremos de $\Phi_{\rm m}$ por unidad de intensidad que la atraviesa sea máxima, es decir: $R_{\rm T}$ máxima y $R_{\rm m}$ = 2R, ahora bien, sabemos que:

$$\frac{1}{R} = \frac{n}{r_{ab}} , \qquad \frac{1}{R_m} = \frac{N}{r_{AB}}$$

donde r_{ab} es la resistencia térmica de cada termopar de los fluxímetros y r_{AB} la resistencia térmica de cada termopar de la termopila muestra, por tanto:

$$\frac{2r_{ab}}{n} = \frac{r_{AB}}{N} \tag{4.11}$$

Sustituyendo este resultado en (4.6) tendremos:

$$\frac{\Delta T}{I} = \pi_{AB} \qquad \frac{r_{AB}}{2} \qquad (4.12)$$

que no depende del número N de termopares, sino sólamente de la resistencia térmica de cada uno de ellos. Ahora bien, la respuesta eléctrica del sistema es la diferencia, $\Delta e = e_2 - e_1$, de las fuerzas electromotrices generadas por Φ_2 y Φ_1 , por tanto:

$$\frac{\Delta e}{T} = n S_{ab} \frac{\Delta T}{T} = n S_{ab} \pi_{AB} \frac{r_{AB}}{2} = N S_{ab} \pi_{AB} r_{ab} \qquad (4.13)$$

que sí depende del número de termopares de los fluxímetros o de la termopila muestra. Analizaremos ahora esta expresión, fijémonos por ejemplo en la igualdad:

$$\frac{\Delta e}{I} = n S_{ab} \pi_{AB} \frac{r_{AB}}{2} ;$$

nos dice que la respuesta por unidad de intensidad crece:con el número de termopares de los fluxímetros, con el coeficiente Seebeck relativo de los materiales que los constituyen y con la resistencia térmica de cada termopar de la termopila muestra. Esta resistencia no puede aumentar indefinidamente, tanto por razones de consistencia mecánica como por el aumento del calor Joule disipado que provocaría. En cuanto al número de termopares de los fluxímetros, lo deseable es que sea el máximo posible, y su limitación será la del posibilismo tecnológico, que, además, nos permita construirlos con una resistencia térmica por termo par y una densidad de hilos de forma que en las interfases se cumpla lo mejor posible la condición:

$$\frac{\partial \mathbf{T}}{\partial \mathbf{x}} = \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial \mathbf{y}} = 0$$

El proceso real seguido ha sido el siguiente: Primero, construir los fluxímetros con arreglo a los criterios enunciados y des pués, la termopila de acuerdo con las condiciones de optimización. El motivo de esta prioridad reside en que los fluxímetros son una constante del sistema, mientras que la termopila cambia de acuerdo con las propiedades de los metales a estudiar. Aún nos queda una cierta libertad para el diseño de la última, puesto que la condición (4.11) sólo de termina:

$$\frac{r_{AB}}{N} = \frac{L}{NS(\lambda_A + \lambda_B)} = cte. ,$$

es decir: f(L, N, S) = cte.

Tendremos dos grados de libertad que consumiremos en el compromiso entre los siguientes propósitos: Maximizar la respuesta eléctrica, minimizar el calor Joule disipado, procurar que el número de termopares sea del mismo orden que el de los fluxímetros * que su realización pueda ser viable desde el punto de vista mecánico y, final mente, cumplir las condiciones que resulten de la optimización para la medida del coeficiente Seebeck.

b) Seebeck

* Si la densidad de termopares es baja, la fuerte discontinuidad física engendraría variaciones significativas de la temperatura en los planos de las interfases.

Prácticamente está contenida en las condiciones impues

tas al puente termoeléctrico y en la optimización planteada para la medida del coeficiente Peltier, con ciertas matizaciones específicas del método de medida utilizado. Las diferencias esenciales entre nuestro método de medida y el método diferencial clásico del cual deriva, con sisten en el tipo de termómetros empleados, en que la f.e.m. Seebeck, resultante de aplicar un incremento de temperatura entre los extremos de la termopila, está amplificada en un factor que coincide con su número de termopares y en la forma de imponer la diferencia de temperatura entre sus extremos.

Las ventajas que en nuestro dispositivo experimental aporta el emplear termómetros de platino, como también la optimización de éstos, ya ha sido comentada en el apartado 2.2, además hacer uso, como en el método clásico, de la termometría con termopares a base del conocimiento previo del coeficiente Seebeck nos parece, cuanto menos, incoherente.

Respecto del número de termopares de que consta $^{\Phi}_{m}$, de bemos tener en cuenta que, por regla general, la f.e.m. termoeléctrica es muy débil y que los aparatos de medida tienen limitaciones en rango y precisión, por tanto, si queremos aumentar la precisión en las medidas tendremos que incrementar considerablemente las diferencias de tem peraturas aplicadas, con los consiguientes problemas cuando el coeficiente Seebeck no presente un comportamiento lineal con la temperatura. Sustituir un termopar por una termopila de N termopares, equivale a multiplicar la respuesta, para un mismo incremento de temperatura, por un número entero que no conlleva error, o bien, poder aplicar incremen

tos de temperatura N veces más pequeños manteniendo la precisión en la medida.

La optimización de Φ_{m} parece clara, aumentar el número de termopares indefinidamente hasta el máximo de nuestra posibilidades técnicas, pero hay que tener en cuenta que si elevamos N, disminuirá R_{m} y aumentará $\delta\Delta T/\Delta T$, y si aumentamos la longitud o disminuímos la sección de los hilos para, así, no disminuir R_{m} con el aumento de N, se dispara \Re_{m} y por tanto, la magnitud del indeseable efecto Joule.

* * *

Hemos expuesto a lo largo del capítulo, un conjunto de condiciones sobre los parámetros que optimizan al sistema para la medida de los coeficientes Seebeck y Peltier. Desgraciadamente algunas de estas condiciones no admiten una expresión matemática, otras son incompatibles entre sí y, casi todas, están interrelacionadas, de forma que, como en casi todo diseño en el que hay involucrados muchos parámetros, no existe una solución analítica que dé un valor óptimo de todos ellos. El diseño final, contenido en el apartado 4.4, ha sido adoptado con los siguientes criterios: primero hemos tenido en cuenta tanto nuestras limitaciones y posibilidades de tipo tecnológico, como la precisión y rango de los aparatos de medida que podíamos utilizar, después nos hemos fijado unas cotas de error para los resultados de las medidas de los coeficientes tratados y, finalmente, por aproximaciones sucesivas, ponderando todas las condiciones de optimización, hemos ido determinando todos los parámetros que fijan la geometría y constitución del sistema

4.4. CARACTERISTICAS Y MEDIDAS DE LOS ELEMENTOS QUE CONSTITUYEN EL PUENTE TERMOELECTRICO

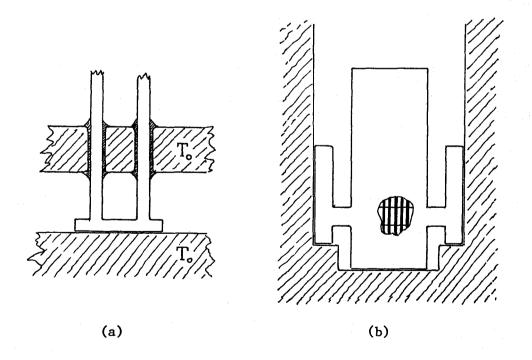
Nos referiremos exclusivamente a los fluxímetros, termopila de medida y termómetros situados en las interfases. La fuente térmica ya ha sido descrita suficientemente en el apartado 2.3. y respecto al termómetro comercial \mathcal{T}_m , sus características constan en el apartado 5.2.

Estos elementos han sido diseñados en función de la optimización descrita en el capítulo 4, y de forma que las condiciones impuestas al puente en el apartado 2.3 se verifiquen lo mejor posible. En particular, todos tienen en común una simetría geométrica que procura la simetría impuesta a la distribución de temperaturas.

4.4.1. Fluximetros Φ_1 y Φ_2 (Fig. 4.4)

Presenta, respecto del contacto con la fuente térmica, una particularidad que no figura en la descripción hecha en el apartado 2.1. Por funcionalidad nos interesa que este contacto no sea fijo y, al mismo tiempo, que sea lo suficientemente bueno como para admitir que las correspondientes soldaduras, se hallen a la misma temperatura que la fuente en los procesos de medida y calibración. Como el flujo de calor pasa a la fuente a través de las soldaduras, y la "región" que hay entre una y otras es

la de mayor resistencia térmica relativa, también será la de mayor gradiente de temperatura. Para solucionar este problema, además de procurar la bondad del contacto, hemos empleado un método que consiste en "robar" la mayor parte del flujo antes de que llegue a las soldaduras. Esto se realiza mediante un "derivador térmico" (ver fig. 4.3.a) constituído, en nuestro sistema, por un disco de bronce de 3mm. de espesor en el que, y con la misma distribución que han de tener los hilos de los termopares, se ha realizado unos taladros de 0,7 mm., cubrien do su interior con una fina capa de barniz mediante centrifuga ción. Posteriormente, cuando se hayan introducido los hilos,



Aspecto del derivador Térmico

Fig. 4.3

que tienen un diámetro de 0,5 mm., se procede a rellenar el hueco que quede entre los hilos y el disco con más barniz, ter minando la operación con una polimerización a 140°C. El disco termina en una corona cilíndrica (ver fig. 4.3.b) que, mediante ajuste deslizante y pasta conductora, se introduce en el fon do de los contenedores representados en las figuras (2.7) y (2.8). Las superficies de contacto entre estas coronas y la fuente son lo suficientemente grandes como para que el disco se mantenga a la temperatura de la fuente.

El calor que fluye por las soldaduras, respecto del que fluye por el derivador, es aproximadamente la inversa del cociente entre la resistencia térmica del trozo de hilo que queda hasta la soldadura, y la resistencia térmica correspondiente a la unión entre el hilo y el disco. Nosotros estimamos que, me diante este método, derivamos aproximadamente 3/4 del flujo de calor.

Estas coronas tienen, además, la ventaja de facilitar el posicionamiento correcto de los fluxímetros en los contenedores, de forma que todo el conjunto pueda estar perfectamente centrado.

Las características de los fluxímetros son:

1°) Constituídos por 50 termopares de chromel-constantan, $\phi = 0.5$ mm, 1 = 18 mm.

- 2°) Su poder termoeléctrico es $\approx 3 \text{ mVK}^{-1}$
- 3°) Tienen una resistencia térmica $\approx 50 \text{ KW}^{-1}$
- 4°) Su constante de calibración es \approx 7,5 WV⁻¹
- 5°) La densidad de termopares = 50 cm^{-2}
- 6°) Poseen derivador térmico (ver fig. 4.3)
- 7°) Cada soldadura está formada por un paralelepípedo de plata que presenta, en el plano Z = cte., una superficie aproxima da de 2 mm².
- 8°) La separación entre soldaduras es de 0,2 mm.
- 9°) La superficie del contacto en sus extremos es $\simeq 1~{\rm cm}^2$
- 10°) La proporción de la superficie de contacto cubierta por soldaduras es ~ 70%
- ll°) Las superficies de contacto están rectificadas y pulidas, rugosidad aproximada l μ m.
- 12°) El bloque metálico consiste en un disco de plata, ϕ = 12 mm, e = 0,6 mm. Unido a las soldaduras a través de un cemento, $\lambda \simeq 0.02 \text{ W cm}^{-2} \text{ K}^{-1} \text{ cm}$, de espesor $\simeq 0.02 \text{ mm}$.

13°) El montaje es de tipo referencial, surgiendo del extremo adosado a la fuente dos terminales de cobre con ϕ = 0,15 mm.

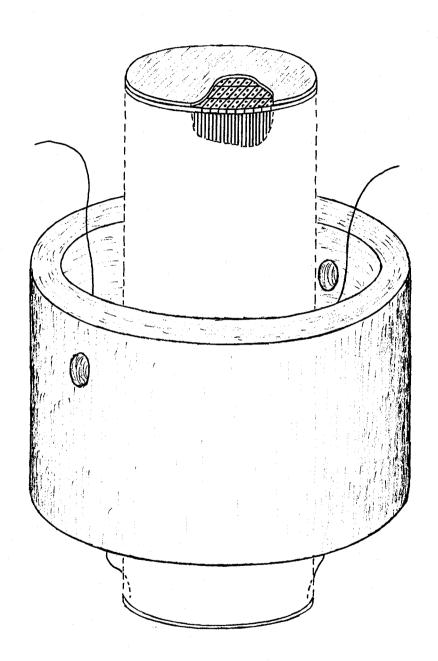
4.4.2. Termopila muestra Φ_{m} . (Fig. 4.5)

Citaremos exclusivamente las características específicas que la diferencian de los fluxímetros.

- 1°) Consta de 11 termopares de Niquel-Platino, ϕ = 0,5 mm, 1 = 25,5 mm.
- 2°) Niquel: recocido, pureza 99,99% (suministrado por Goodfellow Metals).
- 3°) Platino: recocido, pureza 99,99% (suministrado por S.E.M.P.)
- 4°) Resistencia térmica \simeq 80 K W $^{-1}$
- 5°) Densidad de termopares = 12 cm²
- 6°) Superficie de contacto cubierta por soldaduras ~80%.
- 7°) Bloques metálicos de plata en sus extremos, de espesor = 0,3 mm.
- 8°) Montaje diferencial, surgiendo de sus extremos hilos de niquel, con longitud 1 = 20 mm, cuyos extremos se sueldan a anillos de cobre para facilitar el contacto térmico.

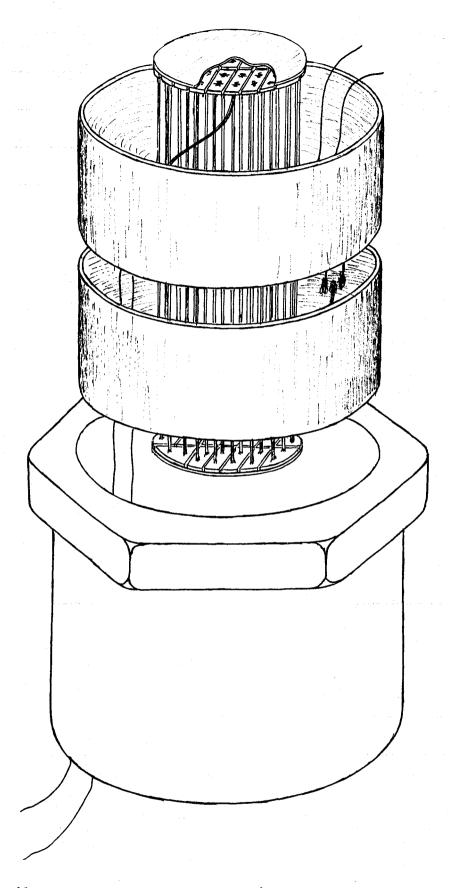
4.4.3. Termómetros \mathcal{E}_1 y \mathcal{E}_2 (Fig. 4.6)

Están constituídos por dos discos de aluminio anodizado con un espesor = 0,6 mm. y \emptyset = 12 mm. Por cada una de sus caras discurren 20 canales (anchura = 0,2 mm, profundidad = 0,17 mm) con intervalos de 0,6 mm. En el interior de los canales, va arrollado en forma antiinductiva un hilo de platino (\emptyset = 0,05 mm, pureza = 99,99%, suministrado por Leeds & Northrup) con una resistencia nominal de $20\,\Omega$. El hilo de platino se une mecánica y térmicamente al fondo de los canales mediante un cemento epoxi y cada uno de sus extremos se suelda ,a través de una pequeña chapa de cobre (S=1 mm²), a dos hilos de cobre (\emptyset = 0,1 mm, S=10 mm) que se unen mecánica y térmicamente a los anillos descritos en el apartado 2.3.

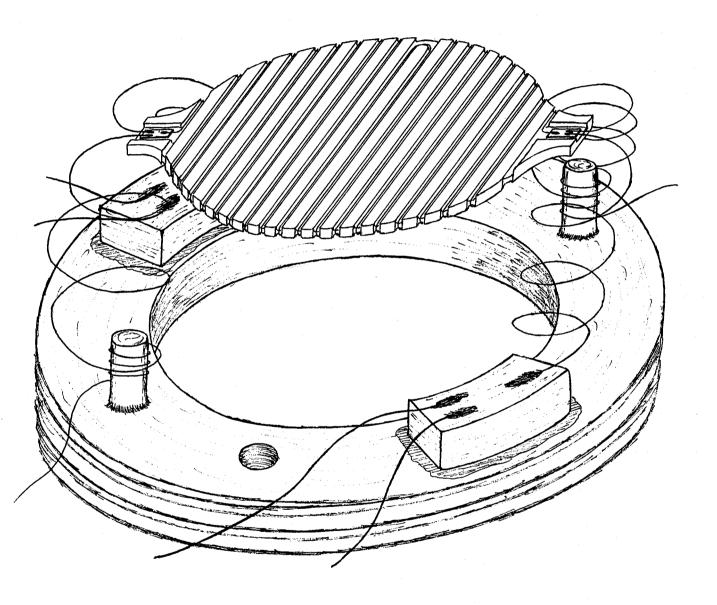


Fluximetro con su derivador térmico

Fig. 44.



Termopila muestra con sus anclajes térmicos y soporte. Fig. 4.5



Termómetro con sus anclajes térmicos y soporte Fig. 4.6

CAPITULO 5

DESCRIPCION DE LOS PROCESOS SEGUIDOS PARA REALIZAR LA CALIBRACION DEL PUENTE Y LAS MEDIDAS DE LOS COEFICIENTES TERMOELECTRICOS.

5.1. DESCRIPCION GENERAL

Trataremos en este capítulo sobre la forma de realizar calibraciones y medidas, detallando las características y uso de los instrumentos empleados, y las secuencias que hemos seguido en los distintos procesos.

Dado que los parámetros y coeficientes a medir dependen de la temperatura, fijado un valor de ésta, hemos procedido a la determinación sucesiva de todos ellos, en cuatro etapas:

- l°.- Calibración de los fluxímetros y cálculo de los parámetros ${\bf A}_1$ y ${\bf A}_2$ del puente.
- 2°.- Medida de las resistencias eléctricas, \Re_4 y \Re_2 , de los termómetros, \Im_4 y \Im_2 , para su calibración en temperatura.
- 3°.-Determinación del coeficiente Peltier.
- 4°.- Determinación del coeficiente Seebeck.

El rango de temperaturas barrido es: $-20~^{\circ}\text{C}$, $60~^{\circ}\text{C}$, realizándose en él cinco determinaciones, separadas por intervalos de

20 °C aproximadamente.

La instrumentación empleada consta de tres fuentes de intensidad, tres resistencias estandar, un voltímetro-nanovoltímetro de doble entrada y una caja de conexiones. (El termómetro, \mathcal{C}_m , aunque esté incluído en el puente, podemos considerarlo formando parte de la instrumentación, ya que es un termómetro comercial previamente calibrado). Las conexiones de estos instrumentos con el puente se realizan se gún el esquema eléctrico que aparece en la figura 5.1. El conjunto, así formado, está apantallado eléctricamente y los instrumentos (salvo \mathcal{C}_m , claro está) se encuentran termostatados a 21,5 ± 0,2 °C .

El proceso seguido en cada una de las etapas es muy similar, consiste en ir inyectando intensidad a algunos de los elementos del puente y medir respuestas en voltaje, según el fundamento teórico descrito en los capítulos 2°y 3°. Para determinar las intensidades, se miden las caídas en voltaje que originan en las resistencias estandar dispuestas con este fin (ver fig. 5.1). Las distintas conexiones con el voltímetro se realizan mediante terminales de cobre amalgamado, me canizados a partir de una sola pieza; la alta conductividad térmica y eléctrica del cobre y la bondad del contacto eléctrico así conseguido, justifican la repetibilidad y ausencia de ruídos térmicos comprobados a lo largo de las experiencias.

El vacío, en el recipiente que contiene al puente, se realiza mediante un sistema comercial suministrado por la casa EDWARDS

y adaptado por nosotros con este fín. Consta de los siguientes elementos: rotativa doble-etapa, difusora sistema DIFFSTAK y medidores Pirani y Penning. El vacio alcanzado ha sido de $\approx 10^{-6}$ Torr.

5.2. INSTRUMENTACION

a) Fuentes de intensidad: i_1 , i_2 e i_3 .

Han sido construídas por nosotros de acuerdo con la misión específica que han de tener en la experiencia y tienen una estabilidad de $\approx 10^{-5}$ I, siendo I la intensidad suministrada. El rango de las tres es continuo, en i₁ es de 40-350 mA,c.c., en i₂ de 2-15 mA,c.c. y en i₃ de 0,5-1,5 mA,c.c.. La primera será utilizada en las determinaciones de los coeficientes Seebeck y Peltier, la segunda en la calibración de los fluxímetros y la tercera en la calibración de los termómetros y medida de temperaturas.

b) Resistencias estandar: R₁, R₁₀ y R₄₀₀.

Las utilizaremos para determinar las intensidades suministradas por las fuentes: i₁, i₂ e i₃, respectivamente. Las tres se
estabilizan con aceite dieléctrico y poseen tablas de calibración en
temperatura realizadas por las casas suministradoras. Las características son:

$\mathcal{R}_{_{\!A}}$ / Suministrada por la casa YEW

Tipo: 2792 ; N%N76E43

Valor nominal: 1 Ω

Valor medido: $1,00000^{-1}10^{-5}$ Ω a 20 °C

Valor a 21,5 °C : 0,99999 $\pm 10^{-5}$ Ω . Según tabla de calibración.

$\mathcal{R}_{_{10}}$ / Suministrada por la casa TINSLEY

Tipo: 3504B; N°: 188136

Valor nominal: 10 Ω

Valor medido: $9,99999 \pm 10^{-5} \Omega$ a 20 °C

Valor a 21,5 °C : $10,00000 \pm 10^{-5} \Omega$. Según tabla de calibración.

$\Re_{100}/$ Suministrada por la casa YEW

Tipo: 2792; n°: N76E144

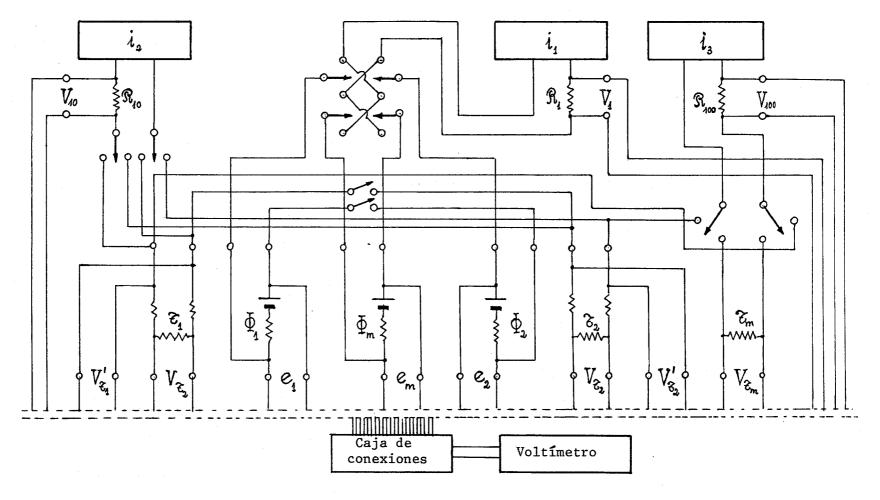
Valor nominal: 100 Ω

Valor medido: $100,000 \pm 10^{-3}$ Ω a 20 °C

Valor a 21,5 °C: 100,001 $\pm 10^{-3}$ Ω . Según tabla de calibración.

c) <u>Voltímetro</u>:

Suministrado por la casa KEITHLEY. Es un voltímetro-nanovoltímetro digitalizado y con doble entrada según rangos. Las características son:



Esquema eléctrico de alimentación y medida

Fig. 5.1

Tipo: 181

Rango: 7 rangos de 2,20,200 mV y 2,20,200,1000 V

 \Re : >1 G Ω (en los cuatro primeros rangos)

 N° de dígitos: 5 1/2 δ 6 1/2

Precisión: 0,006% en los 3 primeros rangos y 0,004% en los restantes.

Estabilidad: 10 nV/°C

Ruído: 30 nV.pp

d) Termómetro de referencia:

Suministrado por la casa LEEDS & NORTHRUP. Es un termómetro de resistencia de platino para uso con corriente continua de lmA
nominal. Sus características son:

Tipo: 8164B

N° 1793438

Resistencia eléctrica a 0°C: 25,5841 Ω

Posee tabla de calibración, realizada por la casa suministradora.

Constantes según la (IPTS-68):

$$(\alpha) = 0,003926503$$

$$A_4 = 5,360 \times 10^{-7}$$

$$(\delta) = 1,496793$$

$$C_4 = 0,055 \times 10^{-14}$$

5.3. PROCESO SEGUIDO PARA CALIBRAR LOS FLUXIMETROS Y CALCULAR LOS PARA METROS A₁ y A₂

A cada temperatura de trabajo, y mediante la fuente de intensidad i_2 , vamos disipando potencia alternadamente en las resistencias

eléctricas correspondientes a \mathcal{X}_1 y \mathcal{X}_2 , medimos las respuestas en voltaje de los fluxímetros y calculamos las potencias disipadas.

De acuerdo con la teoría expuesta en el apartado 3.1, las constantes de calibración de los fluxímetros serán:

$$k_1 = \frac{We_2' - W'e_2}{e_1 e_2' - e_2 e_1'}$$
, $k_2 = \frac{W'e_1 - We_1'}{e_1 e_2' - e_2 e_1'}$ (5.1)

donde W y W' son las potencias disipadas en \mathcal{E}_4 y \mathcal{E}_2 respectivamente, e₁ y e₂ las respuestas en voltaje de Φ_1 y Φ_2 , cuando se disipa potencia en \mathcal{E}_4 y e' y e', cuando se disipa en \mathcal{E}_2 .

La intensidad suministrada por i_2 se calcula mediante la caída de voltaje que origina en \Re_{10} (ver fig. 5.1).

$$I = \frac{v_{10}}{R_{10}}$$

Las potencias disipadas, W y W', según lo visto en el apartado 2.1 y el esquema de la figura 5.1, serán:

$$W = I \left(\frac{V_{\xi_{4}} + V_{\xi_{1}}^{*}}{2} \right) = \frac{V_{10}}{\Re_{10}} \left(\frac{V_{\xi_{1}} + V_{\xi_{1}}^{*}}{2} \right)$$

$$W' = I' \left(\frac{V_{\xi_{2}} + V_{\xi_{2}}^{*}}{2} \right) = \frac{V'_{10}}{\Re_{10}} \left(\frac{V_{\xi_{2}} + V_{\xi_{2}}^{*}}{2} \right)$$
(5.2)

Sustituyendo estas expresiones en 5.1 tendremos:

$$k_{1} = \frac{v_{10} (v_{\xi_{1}} + v'_{\xi_{1}}) e'_{2} - v'_{10} (v_{\xi_{2}} + v'_{\xi_{3}}) e_{2}}{2 \Re_{10} (e_{1}e'_{2} - e_{2}e'_{1})}$$

$$k_{2} = \frac{v'_{10} (v_{\xi_{2}} + v'_{\xi_{3}}) e_{1} - v_{10} (v_{\xi_{1}} + v'_{\xi_{3}}) e'_{1}}{2 \Re_{10} (e_{1}e'_{2} - e_{2}e'_{1})}$$
(5.3)

que permiten obtener k_1 y k_2 en función de 10 variables: $V_{10}, V_{10}, V_{2}, V_{2}$

La determinación de los parámetros específicos del puente, A_1 y A_2 , se realiza simultáneamente y en función de las mismas variables. De acuerdo con lo tratado en el apartado 3.3, sus expresiones en función de estas variables son:

$$A_{1} = \frac{e_{2} (k_{1}e_{1}' + k_{2} e_{2}')}{k_{1}(e_{1}e_{2}'-e_{2}e_{1}')}$$

$$A_{2} = \frac{e_{1}' (k_{1}e_{1} + k_{2}e_{2})}{k_{2}(e_{1}e_{2}'-e_{2}e_{1}')}$$
(5.4)

El proceso seguido para la medida de las variables que figuran en las expresiones (5.3) y (5.4) es el siguiente: Fijamos a la temperatura deseada el termostato que controla la temperatura del líqui do contenido en el recipiente Dewar, e introducimos helio en el recinto de vacio hasta alcanzar la presión de 0,1 Torr aproximadamente, dejan

do así evolucionar al sistema alrededor de 12 horas. Al cabo de este tiempo se empieza a realizar vacio y se conecta el voltímetro a cualquiera de los fluxímetros (tanto el voltímetro como el sistema necesi tan aproximadamente dos horas para su perfecta estabilización). La es tabilidad térmica del sistema se verifica comprobando que la señal en voltaje del fluxímetro conectado permanece constante *. Cuando la estabilidad del sistema queda satisfecha, medimos con 🐔 la temperatura de la fuente térmica, y conectamos la fuente de intensidad i_2 a una cualquiera de las resistencias de calibración. El amperaje se regula en torno a 13,5 mA para que los flujos de calor sean similares a los que se originarán en la etapa correspondiente a la medida del coe ficiente Peltier. A los 7 minutos aproximadamente (tiempo de establecimiento), comprobamos mediante la estabilidad en la salida del voltí metro, que el régimen estacionario ha sido ya alcanzado, anotamos este dato y procedemos a medir el resto de los voltajes que aparecen en las expresiones 5.3. Después realizamos la misma operación pero disipando potencia en la otra resistencia de calibración.

El conjunto de valores obtenidos para cada temperatura de trabajo, los valores calculados de: k_1 , k_2 , A_1 y A_2 , así como su de pendencia con la temperatura, aparecen tabulados en los apartados 1 y 2 del siguiente capítulo.

^{*} Hemos comprobado repetidas veces, que este valor resulta ser:0,30±0,01 μV , respecto del cero del voltímetro.

5.4.- CALIBRACION DE LOS TERMOMETROS 2, y 2,

Consiste en medir sus resistencias, \Re y \Re , a distintas temperaturas y calcular los coeficientes de los polinomios de segundo grado:

$$t_{1}(\Re) = t_{10} + t_{11}\Re_{1} + t_{12}\Re_{2}^{2}$$

$$t_{2}(\Re) = t_{20} + t_{21}\Re_{2} + t_{22}\Re_{2}^{2} ,$$
(5.5)

que nos determinan, en función de los valores de las resistencias, las temperaturas a las que se encuentran los termómetros. Las temperaturas a las que se miden \mathcal{R}_{4} y \mathcal{R}_{3} se calculan mediante el termómetro de referencia, \mathcal{E}_{6} , que ya está previamente calibrado.

En nuestro caso, existe una cierta diferencia de tempera turas entre los termómetros a calibrar y la fuente térmica donde se encuentra el termómetro de referencia. La causa es que durante la medida de \mathbb{R}_4 y \mathbb{R}_5 se disipa en cada una de éllas una potencia de 2 x 10^{-5} W y como entre estas y la fuente hay una resistencia térmica de 50 W $^{-1}$ K, se originará una diferencia de temperaturas de 1 mK aproximadamente. Este hecho se observa fácilmente midiendo durante el proceso la respuesta en voltaje de los fluxímetros.

Para realizar las medidas, conectamos a la fuente i_3 las resistencias de ${\it f}_4$ y ${\it f}_5$ dispuestas en serie (ver fig. 5.1) y ajustamos la

intensidad a 1 mA aproximadamente. El valor de la intensidad se calcula midiendo la caída de voltaje que origina en la resistencia estan dar \Re_{40} (ver fig. 5.1). Dejamos transcurrir alrededor de 10 minutos, para que se alcance el régimen estacionario, y medimos los voltajes: V_{24} , V_{34} , y V_{100} . Los valores de las resistencias serán:

$$\Re_{1} = \frac{\nabla_{\mathfrak{F}_{1}}}{\nabla_{100}} , \qquad \Re_{2} = \frac{\nabla_{\mathfrak{F}_{2}}}{\nabla_{100}} .$$

La temperatura a la que realizamos las medidas de las resistencias se calcula midiendo, de la misma forma, el valor de la resistencia del termómetro de referencia, \mathcal{C}_{m} , e interpolando este valor en sus tablas de calibración.

El conjunto de valores obtenido a cada temperatura y los coeficientes de los polinomios (5.5) se encuentran tabulados en el apd. 6.3 del siguiente capítulo.

5.5. PROCESO DE MEDIDA DEL COEFICIENTE PELTIER

De acuerdo con las conclusiones extraídas en el apartado 3.2, para obtener el valor del coeficiente Peltier relativo de los metales que constituyen la termopila muestra, inyectamos en ésta una corriente contínua de intensidad conocida y medimos las correspondientes respuestas en voltaje de los fluxímetros. Los valores de la intensidad, I, respuestas de los fluxímetros, e_1 y e_2 , constantes de calibración, k_1 y k_2 , y parámetros, A_1 y A_2 , se sustituyen en la expresión obtenida

para el coeficiente Peltier en el apartado 3.2:

$$2N\pi_{N_i - P_i} I + \delta r_{21} I^2 + \tau_{N_i} (\overline{T} - T_0) I = k_2 e_2 - k_1 e_1 + 2(k_2 A_2 e_2 - k_1 A_1 e_1), \quad (5.6)$$

N = 11 (termopares),

donde el 2° y 3° sumandos del primer miembro no aparecen en función de variables que resulten medidas en este proceso, no obstante, por ser mucho menores que el 1°, no los contabilizaremos en los cálculos quedando sus efectos como errores a minimizar o despreciar (ver apd. 6.4).

Para llevar a cabo estas medidas realizamos el siguiente proceso: Asegurada la estabilidad térmica en el puente y una vez medida la temperatura de la fuente térmica, conectamos la fuente de intensidad i_1 a la termopila muestra y calculamos el valor de la intensidad que circula por ella, midiendo la caída de voltaje, V_1 , entre los extremos de la resistencia estandar \mathcal{R}_1 intercalada en serie con Φ_m (ver fig. -5.1). Cuando el régimen estacionario ha sido alcanzado (el tiempo de establecimiento es de 7 minutos aproximadamente), medimos las respuestas en voltaje, e_1 y e_2 , de los fluxímetros, invertimos el sentido de la intensidad y volvemos a realizar las mismas medidas. Esta operación se repite unas 10 veces, variando el módulo de la intensidad entre 40 y 140 mA con intervalos de 10 mA, aproximadamente. El extremo superior corresponde a la intensidad de inversión, en cuanto al inferior, se fija en función de obtener a lo largo de la experiencia flujos térmicos del mismo orden.

El conjunto de datos obtenidos y su tratamiento para el cálculo del coeficiente Peltier, se encuentra en el apartado 6.4 del capítulo siguiente. Consiste en representar, para cadauna de las temperaturas de trabajo, las potencias correspondientes al 2º miembro de (5.6) divididas por 2N, frente a la intensidad, adoptándose como valor del coeficiente Peltier, a cada una de estas temperaturas, el de la pendiente del correspondiente ajuste lineal.

5.6. PROCESO DE MEDIDA DEL COEFICIENTE SEEBECK

El coeficiente Seebeck relativo de los metales que constituyen la termopila muestra lo obtendremos, según vimos en el aparta do 3.4, mediante la relación:

$$S_{Ni-Pt}(\frac{t_1+t_2}{2}) = \frac{1}{N} \frac{e_m}{t_1-t_2}$$
, (5.7)

originando entre los extremos de $\Phi_{\rm m}$ diferencias de temperaturas conocidas, ${\rm t_1-t_2}$, y midiendo sus correspondientes respuestas en voltaje, ${\rm e_m}{}^{\circ}$ Las diferencias de temperatura se producen mediante efecto Peltier, haciendo pasar por los fluxímetros una corriente eléctrica continua, para ello conectamos * los fluxímetros en serie con la fuente de intensidad ${\rm i_1}$ (ver fig. 5.1). Una vez alcanzado el régimen estacionario (al

* La conexión de los fluxímetros se hará disponiéndolos en oposición, para que en las interfases (Φ_1,Φ_m) y (Φ_2,Φ_m) se generen potencias caloríficas de signo opuesto.

cabo de 7 minutos aproximadamente), procedemos a medir $\mathbf{e}_{\mathbf{m}}$ y los voltajes: \mathbf{v}_{2_i} , \mathbf{v}_{2_i} y \mathbf{v}_{100} , para, así, poder calcular las temperaturas en los extremos de $\Phi_{\mathbf{m}}$. Con objeto de poder eliminar las f.e.m. espureas que pudieran concurrir, invertimos el sentido de la intensidad y volvemos a realizar la misma operación. El proceso se repite unas diez veces, incrementando el módulo de la intensidad de forma que \mathbf{t}_1 - \mathbf{t}_2 varía desde ±0,5 K hasta ±3,5 K.

El conjunto de valores obtenido y el correspondiente tratamiento de éstos, para calcular el coeficiente Seebeck, figuran en el apartado 6.4. Este tratamiento es muy similar al que se emplea para el cálculo del coeficiente Peltier, consiste en representar e_m/N frente a los incrementos de temperatura aplicados, t_1-t_2 , realizándose un ajus te lineal para cada temperatura de trabajo, y adoptando como valores del coeficiente Seebeck a estas temperaturas los de las correspondientes pendientes.

CAPITULO 6

RESULTADOS

6.1. RESULTADOS DE LA CALIBRACION DE LOS FLUXIMETROS

Sustituímos en las expresiones (5.3) las variables obtenidas como resultado de las medidas que figuran en la tabla 6.1, y calculamos las constantes de calibración a cada una de las temperaturas de trabajo. Los resultados aparecen en la tabla 6.2.

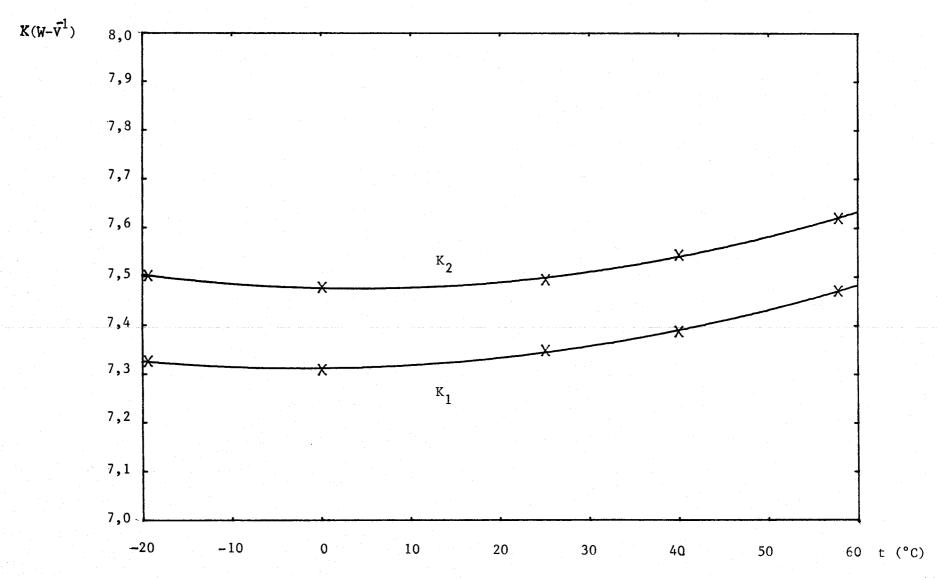
| t(°C) | $K_1 (wv^{-1})$ | $\kappa_2 (wv^{-1})$ | ok k |
|--------|-----------------|----------------------|-------------------------------|
| | | | |
| -19,37 | 7,327 | 7,502 | $\lesssim 5 \times 10^{-4}$ |
| 0,11 | 7,309 | 7,478 | $\lesssim 5 \times 10^{-4}$ |
| 25,15 | 7,349 | 7,494 | $\lesssim 5 \text{x} 10^{-4}$ |
| 40,05 | 7,388 | 7,545 | $\lesssim 5 \times 10^{-4}$ |
| 57,79 | 7,472 | 7,621 | $\lesssim 5 \text{x} 10^{-4}$ |

Tabla 6.2. Valores de las constantes de calibración de los fluxímetros para cada una de las temperaturas de trabajo.

Para determinar la dependencia con la temperatura de las constantes de calibración, representamos (ver graf. 6.1.) los valores obtenidos frente a la temperatura, y calculamos por el método de mínimos

| t(°C) | | -19,37 | 0,11 | 25,15 | 40,05 | 57,79 |
|-----------------------|-----|---------|----------|----------|----------|----------|
| | | | | | | |
| v ₁₀ (mV) | 13 | 34,225 | 134,226 | 136,377 | 136,383 | 135,977 |
| v _E (v) | 0, | 235586 | 0,255614 | 0,285955 | 0,301475 | 0,318881 |
| ν <mark>'</mark> (ν) | 0, | 236556 | 0,256666 | 0,287139 | 0,302826 | 0,320211 |
| e ₁ (mV) | -0, | 30467 | -0,33400 | -0,38189 | -0,40320 | -0,42375 |
| e ₂ (mV) | -0, | ,12483 | -0,13329 | -0,14696 | -0,15137 | -0,15470 |
| V' ₁₀ (mV) | 13 | 34,223 | 134,225 | 136,378 | 136,380 | 135,977 |
| ν _{ε,} (ν) | 0, | 236221 | 0,256324 | 0,286721 | 0,302239 | 0,319681 |
| ٧ <mark>'</mark> (۷) | 0, | ,237214 | 0,257406 | 0,287936 | 0,303523 | 0,321046 |
| e'(mV) | -0, | 12522 | -0,13329 | -0,14677 | -0,15109 | -0,15455 |
| $e_2^{\prime}(mV)$ | -0, | ,30124 | -0,33076 | -0,37895 | -0,39955 | -0,42010 |

Tabla 6.1. Variables para la calibración de los fluxímetros a las distintas temperaturas de trabajo.



Graf. 6.1. Constantes de calibración frente a la temperatura.

cuadrados los polinomios que corresponden al mejor ajuste, bajo el criterio de hacer mínima la expresión:

$$E = \left[\frac{\sum |y_i - y(x_i)|^2}{N - M + 1} \right]^{1/2}$$

N = n° de puntos, M = grado del polinomio ajustado.

Los resultados así obtenidos, y las correspondientes desviaciones estandar (D.S.) figuran en la tabla 6.3.

i
$$K_{io}$$
 α_{i} β_{i} D.S.
1 7,312 0,17x10⁻³ 0.447x10⁻⁴ 3x10⁻³
2 7,476 -0,38x10⁻³ 0,501x10⁻⁴ 6x10⁻³
 $K_{i}(t)$ (WV⁻¹) = K_{io} + $\alpha_{i}t$ + $\beta_{i}t^{2}$, $i = 1,2$, $t(^{\circ}C)$

Tabla 6.3. Constantes de calibración de los fluxímetros en función de la temperatura, en el intervalo: -20,60 °C

6.2. RESULTADOS DE LA DETERMINACION DE LOS PARAMETROS A_1 y A_2 .

Obtendremos los valores de estos parámetros a partir de las expresiones (5.4), sustituyendo en ellas los valores de las constantes de calibración y las variables que figuran en la tabla 6.1. Los resultados aparecen en la tabla 6.4.

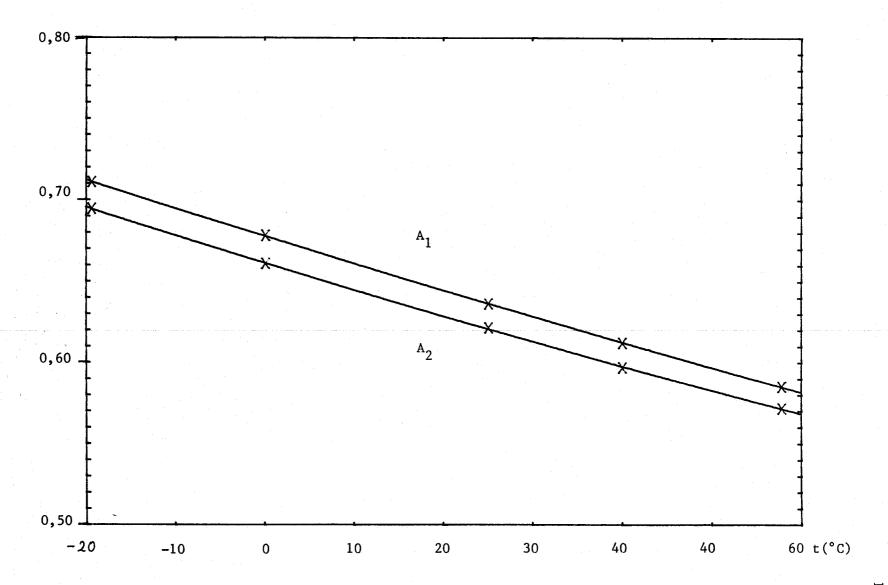
| t(°C) | A ₁ | A ₂ | <u>δΑ</u> <u>A</u> |
|--------|----------------|----------------|----------------------------|
| -19,37 | 0,711 | 0,695 | \simeq 5 x 10^{-4} |
| 0,11 | 0,678 | 0,661 | \simeq 5 x 10^{-4} |
| 25,15 | 0,636 | 0,621 | $\simeq 5 \times 10^{-4}$ |
| 40,05 | 0,612 | 0,597 | $\simeq 5 \times 10^{-4}$ |
| 57,79 | 0,585 | 0,572 | $\approx 5 \times 10^{-4}$ |

Tabla 6.4. Valores de los parámetros A_1 y A_2 a las distintas temperaturas de trabajo.

Representamos en la gráfica 6.2 estos valores frente a la temperatura y calculamos, para cada uno de los parámetros, el polinomio de mejor ajuste con el mismo criterio que seguimos en el apartado anterior. Los resultados obtenidos y las correspondientes desviaciones estandar aparecen en la tabla 6.5.

| i | A | a _{il} | a i2 | D.S. |
|----------------------|---|-------------------------|-----------------------|--------------------|
| 1 | 0,6779 | $-0,169 \times 10^{-2}$ | $0,14x10^{-5}$ | 3x10 ⁻⁴ |
| 2 | 0,6614 | $-0,167 \times 10^{-2}$ | $0,20 \times 10^{-5}$ | 6x10 ⁻⁴ |
| A _i (t) : | = A _{io} +a _{i1} t+a _{i2} t ² | , i = 1,2 , | t(°C) | |

Tabla 6.5. Parametros A_1 y A_2 en función de la temperatura, en el intervalo: -20,60 °C



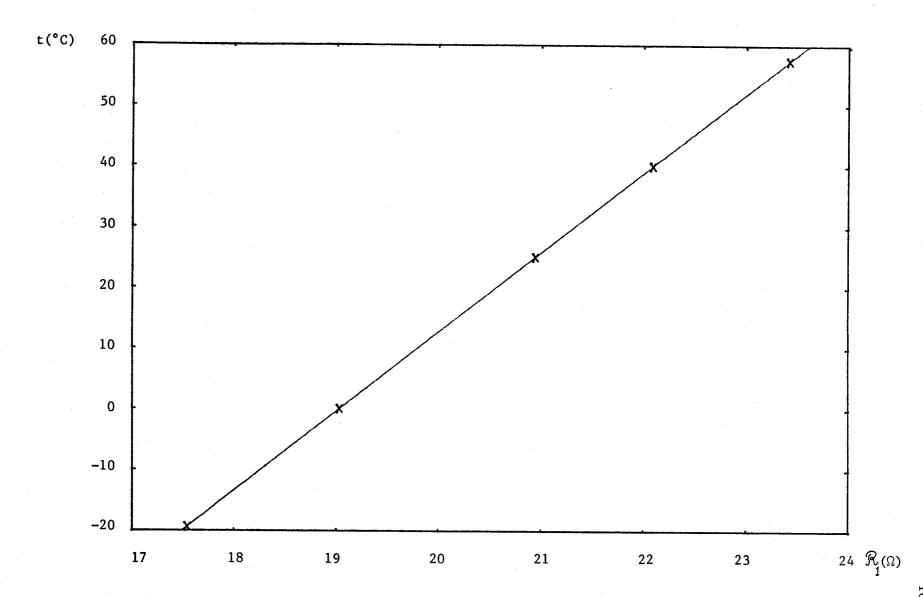
Graf. 6.2. Parametros \mathbf{A}_1 y \mathbf{A}_2 frente a la temperatura.

De estos resultados se desprende que ha habido una cierta desviación sobre la condición pretendida en el apartado 4.3. Problema que, por otra parte, no presenta ninguna gravedad; simplemente hemos perdido un 10% de respuesta por unidad de intensidad. Además, basta observar la gráfica 6.2. para comprobar que es imposible mantener A_i = 0,5 si pretendemos barrer grandes intervalos de temperatura.

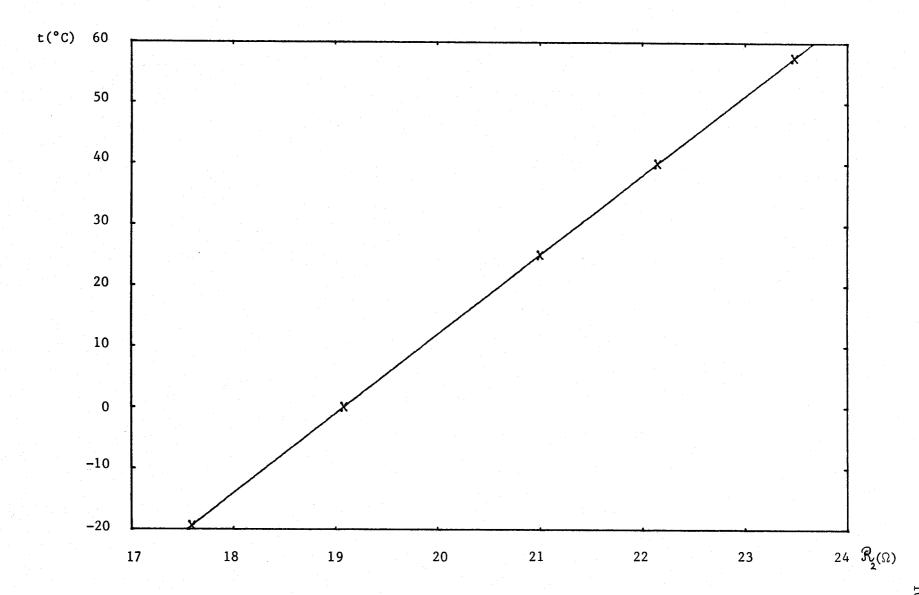
En cuanto a conseguir un plano de simetría en Z = $\frac{L}{2}$, el objetivo ha sido plenamente satisfecho, pues de los valores obtenidos para las constantes de calibración y parámetros A_1 y A_2 se desprende que la simetría está cumplida con el 1% aproximadamente.

6.3. RESULTADOS DE LA CALIBRACION DE LOS TERMOMETROS.

En la tabla 6.6. figuran los valores obtenidos de las resistencias de los termómetros a las distintas temperaturas de trabajo. Representamos estos valores frente a la temperatura en las gráficas 6.3 y 6.4 y ajustamos los polinomios 5.5. Los resultados obtenidos aparecen en la tabla 6.7.



Graf. 6.3. Curva de calibración del termómetro $\mathcal{E}_{\mathbf{1}}$.



Graf. 6.4. Curva de calibración del termómetro \mathcal{Z}_{2} .

| t(°C) | $\mathcal{R}_{1}^{}(\Omega)$ | $\mathcal{R}_{2}^{(\Omega)}$ | | δt (°(| e) | δR (Ω) |
|--------|------------------------------|------------------------------|---|--------|----|--------------------|
| -19,34 | 17,5432 | 17,5915 | ~ | 0,01 | ~ | 2×10 ⁻³ |
| 0,09 | 19,0318 | 19,0845 | ~ | 0,01 | ~ | $2x10^{-3}$ |
| 25,19 | 20,9588 | 21,0143 | ~ | 0,01 | ~ | $2x10^{-3}$ |
| 40,05 | 11,0929 | 22,1494 | ~ | 0,01 | ~ | $2x10^{-3}$ |
| 57,79 | 23,4379 | 23,4971 | ~ | 0,01 | ~ | $2x10^{-3}$ |

Tabla 6.6. Valores de las resistencias de los termómetros \mathcal{E}_1 y \mathcal{E}_2 a las distintas temperaturas de trabajo.

| i | t io | t _{il} | t _{i2} | D.S.(°C) |
|---------------------------------|---------------------------------|-----------------------|----------------------------|----------|
| 1 | -241,3959 | 12,34352 | 0,017962 | 0,02 |
| 2 | -241,0108 | 12,26109 | 0,019368 | 0,02 |
| t _i R _i) | (°C) = $t_{io} + t_{il}R_i + t$ | . 12 ⁹ 1 , | i = 1,2 , R _i (| (Ω) |

Tabla 6.7. Coeficientes de calibración de los termómetros \mathcal{L}_{1} y \mathcal{L}_{2} en el intervalo: -20,60 °C .

Es ésta, laúnica parte del trabajo en la que estamos por debajo del posibilismo comercial, en cuanto a instrumentación se refiere. En una resistencia de platino de 20 Ω , se origina una variación aproximada de 0,1 Ω cuando su temperatura cambia en 1 K y, puesto que la

corriente de alimentación es de 1 mA, un cambio de temperatura de 0,01 K origina entre sus extremos una variación de 10^{-6} V, sobre la caída de voltaje de $2x10^{-2}$ V, lo cual corresponde al límite de precisión en la medida que posee nuestro voltímetro. Para poder medir temperaturas con más precisión deberíamos utilizar otro tipo de instrumentación, como por ejemplo: un puente Müller, un puente Kelvin, etc. No obstante, la variación con la temperatura de los parámetros y coeficientes a medir es tan pequeña que no necesitamos mayor precisión en la medida de la temperatura absoluta.

Otro problema bien distinto es medir diferencias de temperatura, objetivo primordial de los termómetros \mathcal{C}_1 y \mathcal{C}_2 , es por esto, por lo que damos en la tabla 6.6. los valores de sus resistencias con 5 1/2 dígitos, aún a sabiendas de que sólo el penúltimo dígito es significativo en cuanto al valor absoluto se refiere.

Hemos comprobado repetidas veces y a todas las tempera turas de trabajo que: establecido el equilibrio térmico, las "tempera turas" obtenidas mediante \mathcal{C}_1 y \mathcal{C}_2 según los polinomios $\mathbf{t}_1(\mathfrak{R}_1)$ mantienen diferencias con signo aleatorio $\lesssim 5$ mK . Con una instrumentación más adecuada se puede rebajar los errores en la determinación de \mathbf{t}_1 - \mathbf{t}_2 hasta 0,1 mK , aunque siempre existirá un error sistemático en la medida de la diferencia de temperaturas entre los extremos de $\Phi_{\mathbf{m}}$ donde se encuentran sus soldaduras, debido a la resistencia térmica existente entre estos extremos y los termómetros.

6.4. RESULTADOS DE LA MEDIDA DEL COEFICIENTE PELTIER

Representamos para cada temperatura de trabajo las potencias:

$$W_{\pi} = \frac{k_2 e_2 - k_1 e_1}{2N} + \frac{k_2 A_2 e_2 - k_1 A_1 e_1}{N}$$

calculadas en función de las variables que figuran en las tablas 6.8-9-10-11-12, frente a sus correspondiente intensidades (gráficas 6.5-6-7-8-9) y adoptamos como valor del coeficiente Peltier a cada una de las temperaturas de trabajo las pendientes correspondientes a los ajustes lineales:

$$\pi I = W_{\pi} = mI + n$$
; $m = \pi_{Ni = Pi}$

Teniendo en cuenta que según 5.6:

$$\pi_{Ni-P_{\ell}}I + \frac{\delta_{r_{21}}}{2N}I^{2} + \tau_{Ni} \frac{(\overline{T}-T_{o})}{2N}I = W_{\pi},$$
 (6.1)

adoptar este criterio implica cometer en las ordenadas un error sistemático, $\epsilon(y)$, cuya influencia en la determinación de la pendiente vamos

* Realizamos los ajustes por el método de mínimos cuadrados y para el error en la pendiente adoptamos la expresión:

$$\varepsilon (m) = D.S. \left| \frac{N \left[\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2} \right]}{(N-1) \left[N \left[\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2} \left(\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2} \right) \right]} \right|^{1/2}$$

| I(mA) | e ₁ (mV) | e ₂ (mV) | W _m (mW) |
|----------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | | | |
| + 41,839 | - 0,11209 | + 0,05441 | + 0,1347 |
| - 41,838 | + 0,05650 | - 0,10970 | - 0,1349 |
| + 50,234 | - 0,14120 | + 0,05882 | + 0,1618 |
| - 50,234 | + 0,06121 | - 0,13829 | - 0,1621 |
| + 60,221 | - 0,17887 | + 0,06103 | + 0,1940 |
| - 60,224 | + 0,06381 | - 0,17529 | - 0,1943 |
| + 70,143 | - 0,21942 | + 0,06009 | + 0,2259 |
| - 70,142 | + 0,06325 | - 0,21516 | - 0,2263 |
| + 80,304 | - 0,26421 | + 0,05594 | + 0,2587 |
| - 80,298 | + 0,05945 | - 0,25922 | - 0,2591 |
| + 90,138 | - 0,31066 | + 0,04878 | + 0,2903 |
| - 90,138 | + 0,05266 | - 0,30501 | - 0,2910 |
| +100,051 | - 0,36071 | + 0,03852 | + 0,3223 |
| -100,029 | + 0,04264 | - 0,35419 | - 0,3230 |
| +110,202 | - 0,41522 | + 0,02473 | + 0,3551 |
| -110,200 | + 0,02914 | - 0,40801 | - 0,3559 |
| +120,198 | - 0,47203 | + 0,00801 | + 0,3873 |
| -120,195 | + 0,01274 | - 0,46399 | - 0,3883 |
| +130,258 | - 0,53240 | - 0,01197 | + 0,4197 |
| -130,255 | - 0,00700 | - 0,52355 | - 0,4209 |

Tabla 6.8. Variables para la determinación de $\pi_{\text{Ni-Pt}}$ a -19,4 °C .

| I (mA) | $e_1^{(mV)}$ | e ₂ (mV) | W _m (WW) |
|----------|--------------|---------------------|---------------------|
| + 43,522 | - 0,13364 | + 0,06529 | + 0,1562 |
| - 43,526 | + 0,06753 | - 0,13118 | - 0,1564 |
| + 55,174 | - 0,18068 | + 0,07142 | + 0,1978 |
| - 55,173 | + 0,07436 | - 0,17758 | - 0,1984 |
| + 65,145 | - 0,22466 | + 0,07303 | + 0,2335 |
| - 65,145 | + 0,07645 | - 0,22099 | - 0,2343 |
| + 75,213 | - 0,27272 | + 0,07105 | + 0,2696 |
| - 75,198 | + 0,07510 | - 0,26838 | - 0,2706 |
| + 86,054 | - 0,32832 | + 0,06502 | + 0,3083 |
| - 86,044 | + 0,06964 | - 0,32344 | - 0,3098 |
| +100,266 | - 0,40750 | + 0,05089 | + 0,3592 |
| -100,269 | + 0,05627 | - 0,40180 | - 0,3612 |
| +110,144 | - 0,46667 | + 0,03698 | + 0,3945 |
| -110,118 | + 0,04284 | - 0,46033 | - 0,3969 |
| +120,126 | - 0,53002 | + 0,01939 | + 0,4303 |
| -120,115 | + 0,02576 | - 0,52315 | - 0,4331 |
| +130,249 | - 0,59782 | - 0,00200 | + 0,4664 |

Tabla 6.9. Variables para la determinación de $\pi_{_{\mbox{Ni-Pt}}}$ a 0,1 $\,^{\circ}\mbox{C}$.

| I (mA) | e ₁ (mV) | e ₂ (mV) | W _{II} (mW) |
|----------|---------------------|---------------------|----------------------|
| . L | 0.17780 | 1 0 07626 | ± 0 1670 |
| + 41,133 | - 0,14489 | + 0,07626 | + 0,1679 |
| - 41,130 | + 0,07883 | - 0,14233 | - 0,1686 |
| + 50,167 | - 0,18490 | + 0,08418 | + 0,2047 |
| - 50,160 | + 0,08728 | - 0,18242 | - 0,2057 |
| + 60,182 | - 0,23344 | + 0,08932 | + 0,2455 |
| - 60,170 | + 0,09305 | - 0,23042 | - 0,2470 |
| + 70,116 | - 0,28549 | + 0,09050 | + 0,2859 |
| - 70,110 | + 0,09491 | - 0,28216 | - 0,2877 |
| + 80,089 | - 0,34160 | + 0,08770 | + 0,3264 |
| - 80,090 | + 0,09294 | - 0,33797 | - 0,3288 |
| + 90,002 | - 0,40123 | + 0,08119 | + 0,3667 |
| - 90,001 | + 0,08717 | - 0,39719 | - 0,3696 |
| +100,209 | - 0,46646 | + 0,07055 | + 0,4081 |
| -100,188 | + 0,07730 | - 0,46211 | - 0,4118 |
| +110,011 | - 0,53322 | + 0,05628 | + 0,4477 |
| -110,000 | + 0,06390 | - 0,52851 | - 0,4523 |
| +120,048 | - 0,60532 | + 0,03788 | + 0,4885 |
| -120,044 | + 0,04636 | - 0,60033 | - 0,4939 |
| +120,049 | - 0,68103 | + 0,01568 | + 0,5290 |
| +130,041 | + 0,02503 | - 0,67578 | - 0,5354 |
| +140,100 | - 0,76107 | - 0,01053 | + 0,5698 |
| -140,100 | - 0,00034 | - 0,75572 | - 0,5772 |

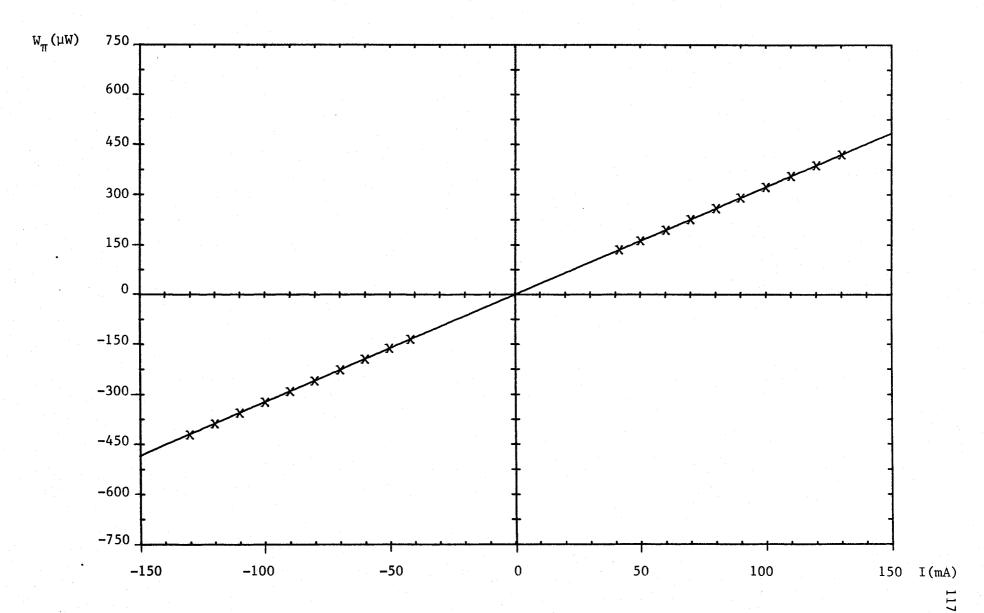
Tabla 6.10. Variables para la determinación de $\pi_{\text{Ni-Pt}}$ a 25,2 °C .

| T (A) | - (77) | - (17) | 11 (11) |
|----------|--------------|---------------------|----------------------|
| I (mA) | $e_1^{(mV)}$ | e ₂ (mV) | W _{TT} (mW) |
| | | | |
| + 41,195 | - 0,15609 | + 0,08404 | + 0,1798 |
| - 41,197 | + 0,08675 | - 0,15414 | - 0,1808 |
| + 50,075 | - 0,19894 | + 0,09294 | + 0,2185 |
| - 50,075 | + 0,09636 | - 0,19652 | - 0,2198 |
| + 60,094 | - 0,25107 | + 0,09914 | + 0,2621 |
| - 60,088 | + 0,10332 | - 0,24827 | - 0,2640 |
| + 70,161 | - 0,30760 | + 0,10113 | + 0,3059 |
| - 70,161 | + 0,10616 | - 0,30451 | - 0,3084 |
| + 80,138 | - 0,36775 | + 0,09903 | + 0,3492 |
| - 80,136 | + 0,10494 | - 0,36430 | - 0,3525 |
| + 90,190 | - 0,43240 | + 0,09275 | + 0,3928 |
| - 90,186 | + 0,09957 | - 0,42875 | - 0,3970 |
| +100,202 | - 0,50101 | + 0,08231 | + 0,4362 |
| -100,171 | + 0,09003 | - 0,49698 | - 0,4412 |
| +110,062 | - 0,57237 | + 0,6812 | + 0,4789 |
| -110,022 | + 0,07687 | - 0,56816 | - 0,4849 |
| +120,038 | - 0,64903 | + 0,04994 | + 0,5220 |
| -120,029 | + 0,05927 | - 0,64479 | - 0,5294 |
| +130.235 | - 0,73144 | + 0,02623 | + 0,5661 |
| -130,232 | + 0,03714 | - 0,72717 | - 0,5748 |
| +140,135 | - 0,81554 | - 0,00044 | + 0,6089 |
| -140,133 | + 0,01157 | - 0,81125 | - 0,6191 |

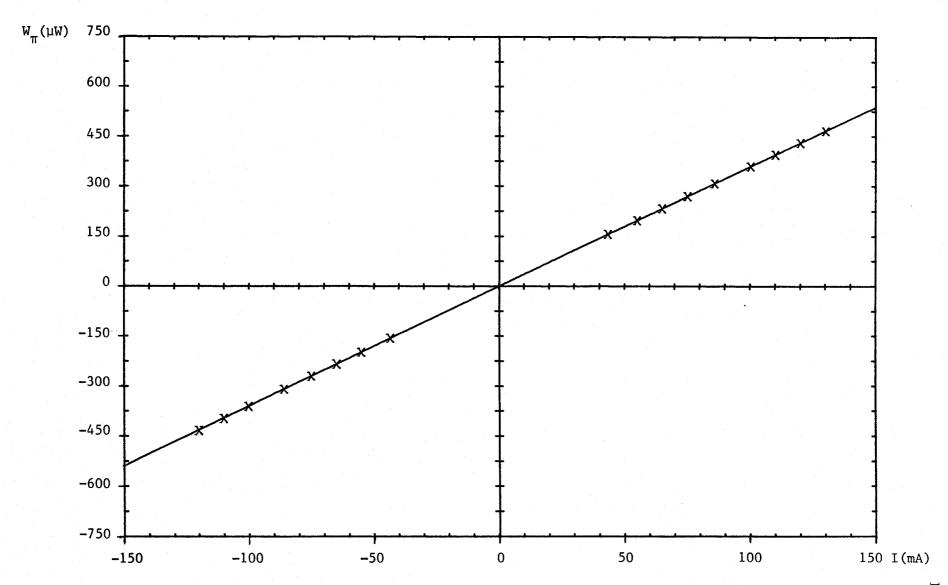
Tabla 6.11. Variables para la determinación de $\pi_{\text{Ni-Pi}}$ a 40,1 °C .

| I (mA) | e ₁ (mV) | e ₂ (mV) | W _m (mW) |
|----------|---------------------|---------------------|---------------------|
| + 41,166 | - 0,16966 | + 0,09329 | + 0,1943 |
| - 41,165 | + 0,09616 | - 0,16743 | - 0,1952 |
| + 50,086 | - 0,21614 | + 0,10369 | + 0,2363 |
| - 50,081 | + 0,10731 | - 0,21347 | - 0,2376 |
| + 60,178 | - 0,27271 | + 0,11101 | + 0,2834 |
| - 60,169 | + 0,11550 | - 0,26960 | - 0,2853 |
| + 70,167 | - 0,33321 | + 0,11410 | + 0,3303 |
| - 70,164 | + 0,11952 | - 0,32974 | - 0,3329 |
| + 80,258 | - 0,39875 | + 0,11278 | + 0,3777 |
| - 80,255 | + 0,11912 | - 0,39495 | - 0,3811 |
| + 90,218 | - 0,46780 | + 0,10710 | + 0,4244 |
| - 90,214 | + 0,11437 | - 0,46371 | - 0,4286 |
| +100,260 | - 0,54178 | + 0,09703 | + 0,4714 |
| -100,220 | + 0,10526 | - 0,53714 | - 0,4764 |
| +110,231 | - 0,61960 | + 0,08255 | + 0,5181 |
| -110,222 | + 0,09190 | - 0,61492 | - 0,5243 |
| +120,164 | - 0,70138 | + 0,06388 | + 0,5644 |
| -120,165 | + 0,07425 | - 0,69665 | - 0,5720 |
| +130,403 | - 0,79033 | + 0,04006 | + 0,6124 |
| -130,367 | + 0,05165 | - 0,78512 | - 0,6211 |
| +140,110 | - 0,87889 | + 0,01320 | + 0,6577 |
| -140,093 | + 0,02591 | - 0,87362 | - 0,6678 |

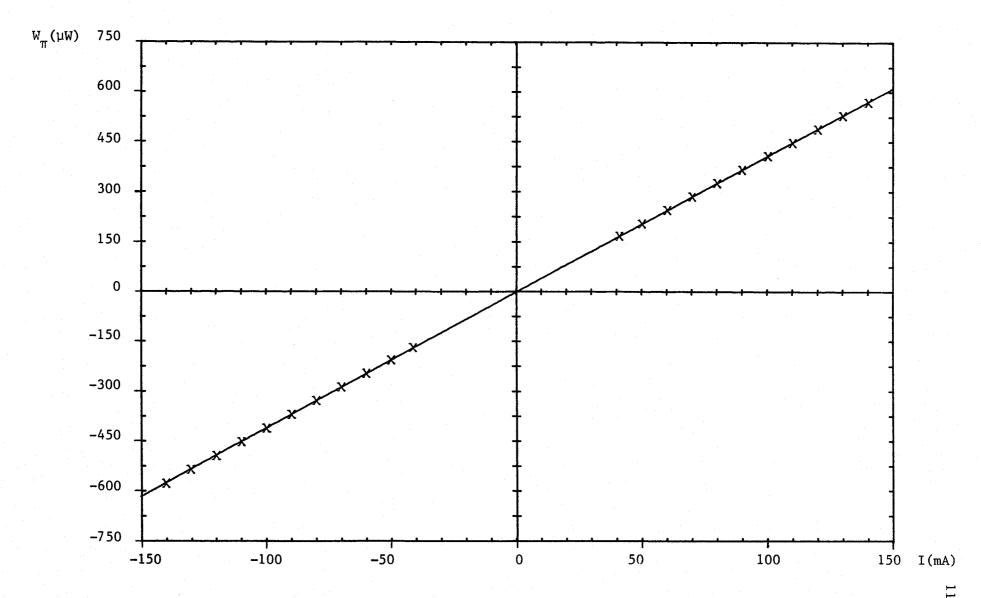
Tabla 6.12. Variables para la determinación de $\pi_{\mbox{\tiny Ni-Pt}}$ a 57,6 $^{\circ}\mbox{C}$.



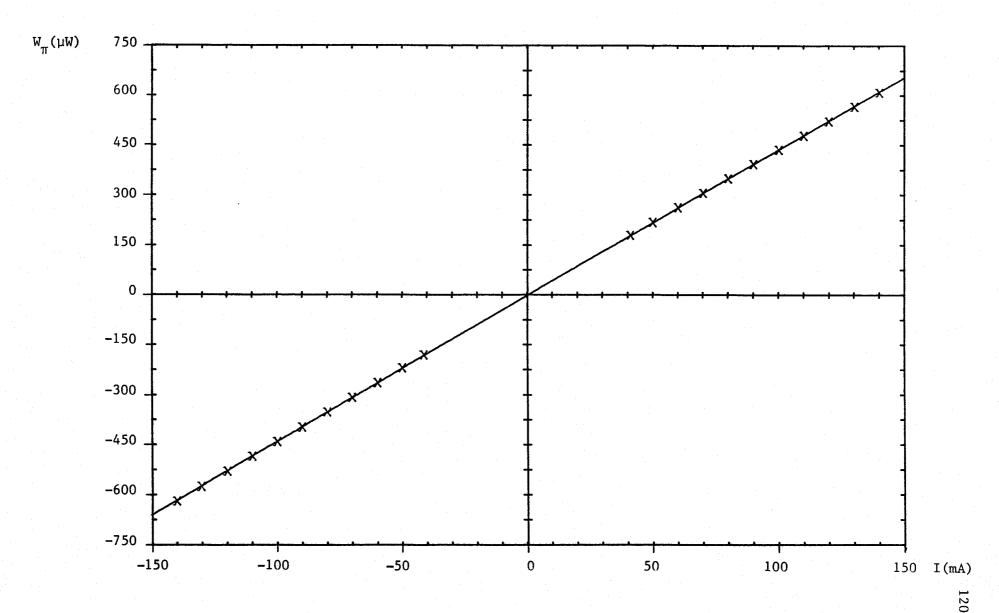
Graf. 6.5. Potencia Peltier frente a intensidad. $t_{\rm m}$ = -19,4 °C .



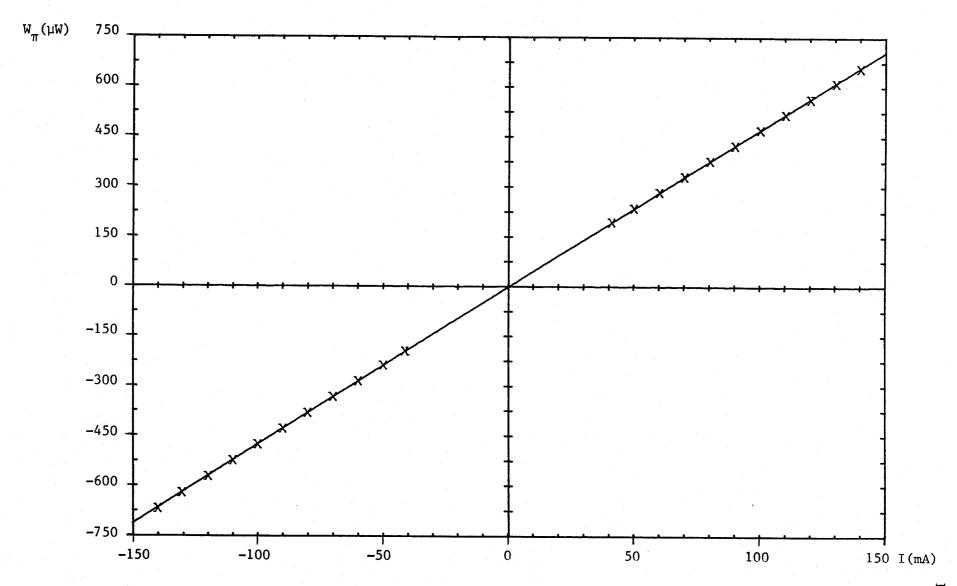
Graf. 6.6. Potencia Peltier frente a intensidad. $t_m = 0,1$ °C .



Graf. 6.7. Potencia Peltier frente a intensidad. $t_m = 25,2$ °C.



Graf. 6.8. Potencia Peltier frente a intensidad. $t_m = 40,1$ °C.



Graf. 6.9. Potencia Peltier frente a intensidad. $t_m = 57,6$ °C.

a estudiar a continuación. Según (6.1) este error será:

$$\varepsilon(y) = \frac{\delta r_{21}}{2N} I^2 + \tau_{Ni} \frac{(\overline{T} - T_0)}{2N} I.$$

El sumando correspóndiente al efecto Thomson lo podemos expresar en función de los parámetros específicos del puente, puesto que:

$$\vec{T} - T_0 = \delta T = \frac{R_m \Re_m}{4} I^2, \text{ sustituyendo tendremos:}$$

$$\tau_{Ni} \frac{(\vec{T} - T_0)}{2N} I = \tau_{Ni} \frac{R_m \Re_m}{8N} I^3$$

y llevando esta expresión a (6.1), resulta:

$$(\pi_{Ni-Pt})I + (\frac{\delta r_{21}}{2N})I^2 + (\tau_{Ni}\frac{R_m \mathcal{R}_m}{8N})I^3 = W_{\pi}$$
 (6.2)

Evaluaremos los coeficientes de las potencias de I en función de los valores de los parámetros del puente:

$$\pi_{Ni-Pt} \simeq 4 \times 10^{-3} \text{ V}$$
 $N = 11 \text{ termopares}$
 $\Re_m \simeq 0,35 \Omega$
 $\delta r_{21} \simeq 0,004 \Omega$
 $\tau_{NL} \simeq 40 \mu \text{VK}^{-1}$, (Ref.23)

 $R_m \simeq 75 \text{ KW}^{-1}$

* Hemos comprobado experimentalmente, a través de las diferencias: $W_{\pi}(I)$ - $W_{\pi}(-I)$, que la asimetría 6hmica de Φ_{m} corresponde a este valor.

Sustituyendo estos valores en (6.2), tendremos:

$$4x10^{-3}$$
 I + 1,8 $x10^{-4}$ I² + 10^{-5} I³ $\approx W_{\pi}$

Para bajas intensidades * el tercer sumando es claramente despreciable. En cuanto al segundo, aunque pequeño, ** es significativo frente al error con el que pretendemos medir el coeficiente Peltier, no obstante, debido a ser un término en I², tiene la particularidad de no invertirse con la intensidad y mediante el ajuste lineal:

$$W_{\pi} = \pi_{\text{Ni-Pt}} I + n ,$$

desaparecerá prácticamente el error por él motivado.

Las características de los ajustes lineales así obtenidos y los valores calculados para el coeficiente Peltier a cada temperatura aparecen en la tabla 6.13.

* La máxima intensidad aplicada es la intensidad de inversión:

$$I_{inv} = \frac{N^{\frac{m}{Ni-Pt}}}{\Re_m} \approx 140 \text{ (mA)}.$$

** Para 100 mA su valor es aproximadamente el 0,5% de W_{π} .



| t(°C) | n (mW) | $m=\pi_{N^{2}-P_{1}}(mV)$ | ε(m) | C. Correlación | D.S. |
|-------|---------|---------------------------|--------|----------------|--------|
| | | | | | |
| -19,4 | -0,0003 | 3,2252 | 0,0005 | 0,999999 | 0,0002 |
| 0,1 | -0,0007 | 3,5917 | 0,0013 | 0,999998 | 0,0005 |
| 25,2 | -0,0017 | 4,0914 | 0,0025 | 0,999996 | 0,0011 |
| 40,1 | -0,0023 | 4,3796 | 0,0035 | 0,999994 | 0,0015 |
| 57,6 | -0,0024 | 4,7289 | 0,0035 | 0,999995 | 0,0015 |

Tabla 6.13. Resultados de los ajustes lineales para la determinación del coeficiente Peltier a las distintas temperaturas de trabajo.

Representamos en la gráfica 6.10 los valores del coef<u>i</u> ciente Peltier frente a la temperatura y calculamos, con el criterio habitual, el polinomio que corresponde al mejor ajuste:

$$\pi_{\text{Ni-Pt}}(t)$$
 (m) = 3,5945 + 0,01935t + 0,597 x $10^{-5}t^2$, t (°C)
D.S. = 0,0038 , (6.3)

que representa al coeficiente Peltier en función de la temperatura en el intervalo: -20,60 °C.

Concurren en esta determinación otros dos tipos de errores, el primero, comentado en el apartado 4.1, debido a la no similitud entre los procesos de calibración y medida:

$$\left(\frac{\delta\pi}{\pi}\right)_1 = \frac{2\delta R}{R_m} \simeq -0.2\%$$

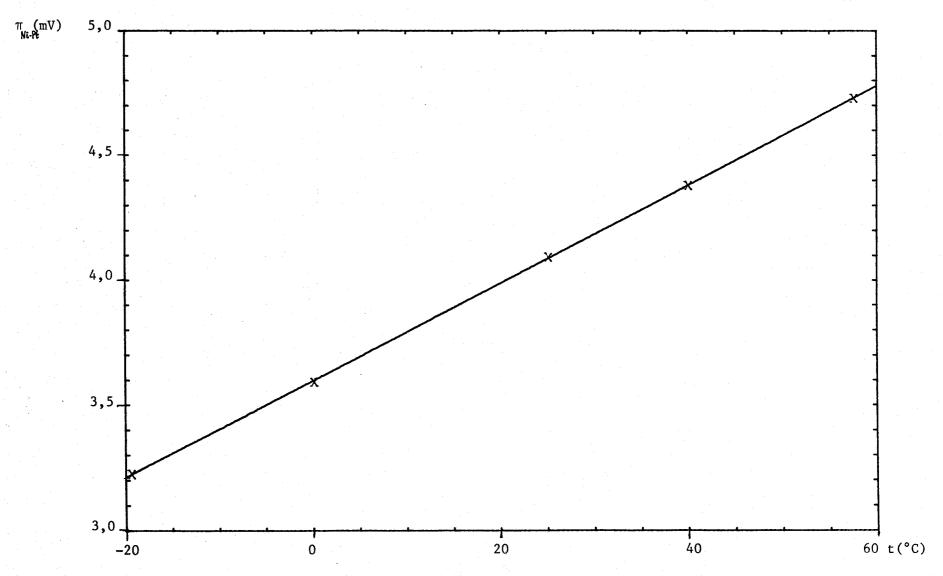
y el segundo, debido a la indeterminación en la temperatura de trabajo originada por la elevación de ésta a causa del efecto Joule:

$$\left(\frac{\delta\pi}{\pi}\right)_2 = \frac{1}{\pi} \frac{d\pi}{dt} \delta t$$

puesto que δt se mantiene $\lesssim 0,1$ °C y $\frac{d\pi}{dt}$ $\simeq 0,02$, tendremos que:

$$\left(\frac{\delta\pi}{m}\right)_2 \lesssim 5\times10^{-4}$$

Considerando el conjunto de errores que concurre, podemos admitir que



Graf. 6.10. Coeficiente Peltier (Ni-Pt) en función de la temperatura.

la expresión (6.3) representa al coeficiente Peltier en función de la temperatura, en el intervalo: -20,60 °C, con un error < 0,3%.

6.5. RESULTADOS DE LA MEDIDA DEL COEFICIENTE SEEBECK

En las tablas 6.14-15-16-17-18 figuran las respuestas eléctricas de la termopila muestra, e_m , y los incrementos de temperaturas aplicados entre sus extremos, t_1 - t_2 , así como también los valores de los voltajes necesarios para determinarlos. Para cada temperatura de trabajo realizamos aproximadamente veinte medidas con incrementos de temperaturas distintos y de signo opuesto. Ocurre, que cuando el valor absoluto del incremento de temperatura va creciendo también aumenta la temperatura media de Φ_m , $(t_1+t_2)/2$ *, debido al calor de origen Joule disipado en los fluxímetros, por esta razón tomaremos como temperatura de trabajo:

$$t_{m} = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{t_{1i} + t_{2i}}{2n} ,$$

siendo n el número de medidas realizadas.

Representamos en las gráficas 6.11-12-13-14-15 las fuerzas electromotrices por termopar, $e_m/11$, frente a los incrementos de

* Entre la primera y última medidas el aumento de $(t_1+t_2)/2$ es 1 °C aproximadamente.

| | | | | | t +t |
|-----------------------|---------------------------|-----------------------|---------------------|------------------------------------|----------------------------------|
| ₹ <mark>1</mark> (mV) | $V_{\mathcal{C}_{2}}(mV)$ | V ₁₀₀ (mV) | e _m (μV) | t ₁ -t ₂ (K) | $\frac{t_1+t_2}{2} \text{ (°C)}$ |
| 17,5577 | 17,5766 | 99,9881 | + 53,38 | + 0,384 | - 19,30 |
| 17,5179 | 17,6054 | 99,9866 | - 53,40 | - 0,375 | - 19,30 |
| 17,6071 | 17,5655 | 99,9863 | +163,74 | + 1,169 | - 19,05 |
| 17,5163 | 17,6553 | 99,9863 | -163,99 | - 1,172 | - 19,05 |
| 17,6312 | 17,5670 | 99,9876 | +204,12 | + 1,462 | - 18,88 |
| 17,5178 | 17,6790 | 99,9863 | -204,47 | - 1,459 | - 18,89 |
| 17,6555 | 17,5710 | 99,9848 | +241,20 | + 1,726 | - 18,69 |
| 17,5215 | 17,7033 | 99,9848 | -241,64 | - 1,726 | - 18,70 |
| 17,6835 | 17,5781 | 99,9846 | +279,86 | + 1,998 | - 18,46 |
| 17,5286 | 17,7313 | 99,9848 | -280,62 | - 1,996 | - 18,48 |
| 17,7318 | 17,5930 | 99,9839 | +341,03 | + 2,432 | - 18,05 |
| 17,5434 | 17,7800 | 99,9836 | -342,23 | - 2,434 | - 18,06 |

Tabla 6.14. Variables para la determinación de S $_{\text{Ni-Pt}}$ a -18,8 °C .

| | | | | | t +t |
|---------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|----------------|--------------------------------------|
| £ ¹ (mA) | V ₂ (mV) | V ₁₀₀ (mV) | e _m (μV) | $t_1 - t_2(K)$ | $\frac{t_1 + t_2}{2} \; (^{\circ}C)$ |
| 19,0549 | 19,0750 | 99,9961 | 61,34 | 0,414 | 0,14 |
| 19,0219 | 19,1069 | 99,9948 | -61,37 | -0,431 | 0,13 |
| 19,1095 | 19,0607 | 99,9958 | 190,69 | 1,311 | 0,40 |
| 19,0074 | 19,1613 | 99,9950 | -191,15 | -1,327 | 0,39 |
| 19,1299 | 19,0610 | 99,9971 | 229,25 | 1,573 | 0,53 |
| 19,0084 | 19,1821 | 99,9966 | -229,82 | -1,585 | 0,53 |
| 19,1439 | 19,0625 | 99,9973 | 252,42 | 1,736 | 0,63 |
| 19,0090 | 19,1963 | 99,9963 | -253,11 | -1,761 | 0,63 |
| 19,1583 | 19,0648 | 99,9967 | 275,62 | 1,894 | 0,74 |
| 19,0117 | 19,2111 | 99,9978 | -276,46 | -1,918 | 0,74 |
| 19,1741 | 19,0684 | 99,9968 | 298,77 | 2,053 | 0,88 |
| 19,0147 | 19,2269 | 99,9958 | -299,79 | -2,081 | 0,86 |
| 19,1898 | 19,0721 | 99,9945 | 321,56 | 2,210 | 1,00 |
| 19,0183 | 19,2422 | 99,9943 | -322,73 | -2,237 | 0,99 |
| 19,2074 | 19,0773 | 99,9953 | 345,19 | 2,371 | 1,15 |
| 19,0232 | 19,2597 | 99,9945 | -346,95 | -2,401 | 1,14 |
| 19,2249 | 19,0827 | 99,9943 | 368,25 | 2,529 | 1,30 |
| 19,0289 | 19,2779 | 99,9950 | -369,68 | -2,564 | 1,29 |
| 19,2438 | 19,0892 | 99,9948 | 391,94 | 2,691 | 1,46 |
| 19,0358 | 19,2973 | 99,9955 | -393,49 | -2,726 | 1,46 |
| | | | | | |

Tabla 6.15. Variables para la determinación de S a 0,8 °C

| | | | | | + ++ |
|---------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|------------------------------------|----------------------------------|
| S ¹ (mA) | V ₂ (mV) | V ₁₀₀ (mV) | e _m (μV) | t ₁ -t ₂ (K) | $\frac{t_1+t_2}{2} \text{ (°C)}$ |
| 20,9746 | 20,9934 | 100,0267 | 72,93 | 0,480 | 25,10 |
| 20,9377 | 21,0304 | 100,0289 | -72,89 | -0,487 | 25,09 |
| 21,0302 | 20,0749 | 100,0247 | 219,80 | 1,449 | 25,34 |
| 20,9175 | 21,0855 | 100,0271 | -220,11 | -1,472 | 25,32 |
| 21,0530 | 20,9727 | 100,0247 | 269,69 | 1,777 | 25,48 |
| 20,9151 | 21,1084 | 100,0220 | -270,30 | -1,803 | 25,47 |
| 21,0656 | 20,9717 | 100,0193 | 296,06 | 1,955 | 25,57 |
| 20,9154 | 21,1219 | 100,0237 | -296,83 | -1,976 | 25,56 |
| 21,0820 | 20,9740 | 100,0212 | 323,39 | 2,140 | 25,69 |
| 20,9169 | 21,1373 | 100,0194 | -324,24 | -2,157 | 25,68 |
| 21,0976 | 20,9762 | 100,0212 | 350,08 | 2.315 | 25,80 |
| 20,9191 | 21,1534 | 100,0202 | -351,12 | -2,339 | 25,80 |
| 21,1135 | 20,9787 | 100,0178 | 377,25 | 2,491 | 25,93 |
| 20,9217 | 21,1699 | 100,0174 | -378,51 | -2,521 | 25,93 |
| 21,1322 | 20,9837 | 100,0167 | 404,77 | 2,671 | 26,09 |
| 20,9270 | 21,1893 | 100,0175 | -406,25 | -2,705 | 26,09 |
| 21,1512 | 20,9888 | 100,0166 | 432,44 | 2,853 | 26,25 |
| 20,9318 | 21,2079 | 100,0164 | -434,12 | -2,886 | 26,25 |
| 21,1702 | 20,9944 | 100,0176 | 459,44 | 3,028 | 26,41 |
| 20,9372 | 21,2272 | 100,0174 | -461,37 | -3,068 | 26,41 |
| 21,1913 | 21,0017 | 100,0186 | 486,89 | 3,209 | 26,59 |
| 20,9462 | 21,2494 | 100,0167 | -489,04 | -3,240 | 26,61 |

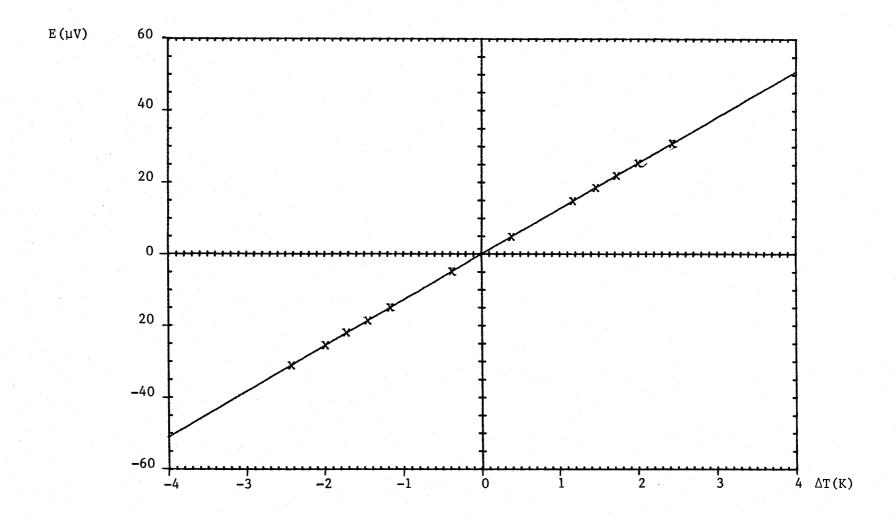
Tabla 6.16. Variables para la determinación de S a 25,8 °C

| | | | | | t .+t . |
|---------|----------------|-----------------------|----------------|------------------------------------|----------------------------------|
| S (mA) | $V_{2}^{(mV)}$ | v ₁₀₀ (mV) | $e_{m}(\mu V)$ | t ₁ -t ₂ (K) | $\frac{t_1+t_2}{2} \text{ (°C)}$ |
| 22,1214 | 22,1386 | 100,0164 | 79,37 | 0,525 | 40,14 |
| 22,0812 | 22,1774 | 100,0156 | -79,46 | -0,512 | 40,14 |
| 22,1799 | 22,1163 | 100,0163 | 242,57 | 1,586 | 40,38 |
| 22,0585 | 22,2361 | 100,0140 | -243,07 | -1,581 | 40,38 |
| 22,2021 | 22,1136 | 100,0141 | 292,93 | 1,913 | 40,51 |
| 22,0560 | 22,2588 | 100,0152 | -293,52 | -1,911 | 40,51 |
| 22,2172 | 22,1139 | 100,0150 | 322,08 | 2,107 | 40,61 |
| 22,0565 | 22,2733 | 100,0153 | -322,86 | -2,095 | 40,60 |
| 22,2325 | 22,1142 | 100,0133 | 351,65 | 2,304 | 40,72 |
| 22,0565 | 22,2881 | 100,0123 | -352,60 | -2,289 | 40,71 |
| 22,2479 | 22,1158 | 100,0122 | 380,72 | 2,486 | 40,84 |
| 22,0583 | 22,3046 | 100,0130 | -381,87 | -2.482 | 40,83 |
| 22,2654 | 22,1183 | 100,0119 | 410,99 | 2,683 | 40,97 |
| 22,0607 | 22,3217 | 100,0100 | -412,38 | -2,675 | 40,96 |
| 22,2828 | 22,1215 | 100,0090 | 440,18 | 2,870 | 41,11 |
| 22,0635 | 22,3393 | 100,0083 | -441,69 | -2,869 | 41,10 |
| 22,3024 | 22,1257 | 100,0095 | 470,99 | 3,072 | 41,27 |
| 22,0684 | 22,3592 | 100,0098 | -471,66 | -3,066 | 41,26 |
| 22,3223 | 22,1314 | 100,0087 | 499,37 | 3,259 | 41,44 |
| 22,0735 | 22,3787 | 100,091 | -501,29 | -3,255 | 41,42 |

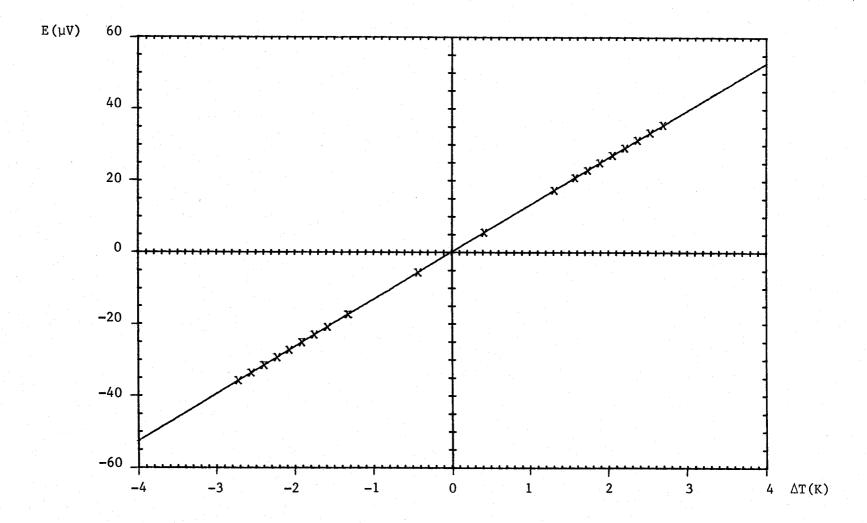
Tabla 6.17. Variables para la determinación de S_{Ni-Pt} a 40,8 °C

| | | | | | $\frac{t_1+t_2}{2}$ (°C) |
|---|---------------------|-----------------------|---------------------|------------------------------------|--------------------------|
| $\mathcal{E}_{\mathbf{u}}^{\mathbf{u}}$ | V ₂ (mV) | V ₁₀₀ (mV) | e _m (μV) | t ₁ -t ₂ (K) | $\frac{1}{2}$ (°C) |
| 23,4435 | 23,4608 | 100,0046 | 86,51 | 0,547 | 57,57 |
| 23,4008 | 23,5025 | 100,0046 | -86,61 | -0,565 | 57.56 |
| 23.5031 | 23,4356 | 100,0028 | 263,31 | 1,665 | 57,80 |
| 23,5275 | 23,4316 | 100,0023 | 320,50 | 2,039 | 57,94 |
| 23,3714 | 23,5864 | 100,0033 | -321,16 | -2,058 | 57,92 |
| 23,5425 | 23,4321 | 100,0030 | 351,96 | 2,230 | 58,04 |
| 23,3717 | 23,6018 | 100,0035 | -352,70 | -2,257 | 58,03 |
| 23,5586 | 23,4321 | 100,0030 | 384,66 | 2,443 | 58,14 |
| 23,3711 | 23,6173 | 100,0018 | -385,53 | -2,469 | 58,13 |
| 23,5748 | 23,4322 | 100,0021 | 416,44 | 2,655 | 58,25 |
| 23,3723 | 23,6338 | 100,0027 | -417,48 | -2,671 | 58,24 |
| 23,5914 | 23,4345 | 100,0038 | 449,18 | 2,843 | 58,37 |
| 23,3734 | 23,6511 | 100,0032 | -450,24 | -2,884 | 58,36 |
| 23,6096 | 23,4369 | 100,0025 | 480,84 | 3,052 | 58,51 |
| 23,3759 | 23,6686 | 100,0023 | -482,17 | -3,082 | 58,50 |
| 23,6286 | 23,4401 | 100,0013 | 513,12 | 3,261 | 58,66 |
| 23,3794 | 23,6879 | 100,0018 | -514,61 | -3,286 | 58,65 |
| 23,6482 | 23,4439 | 100,0008 | 546,74 | 3,469 | 58,81 |
| 23,3829 | 23,7073 | 100,0008 | -548,51 | -3,500 | 58,80 |

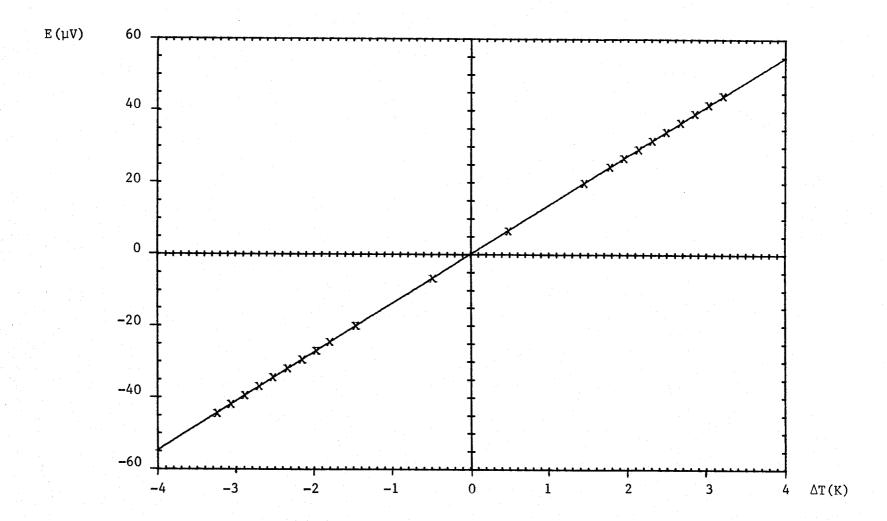
Tabla 6.18. Variables para la determinación de S a 58,2 °C



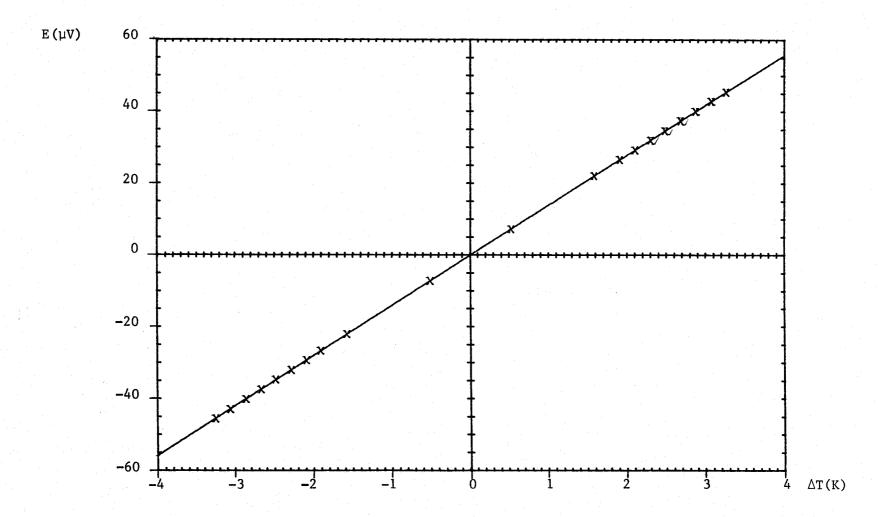
Graf. 6.11. F.e.m. frente al incremento de temperatura aplicado. t_{m} = 18,8 °C .



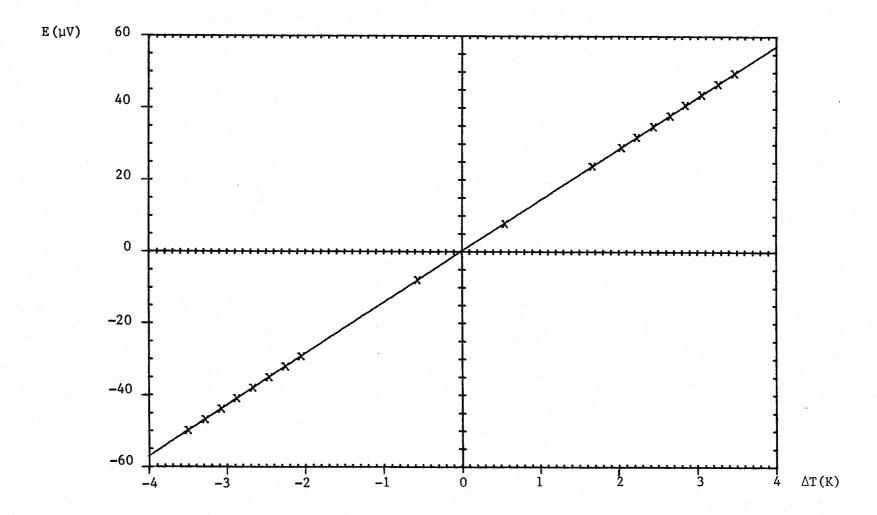
Graf. 6.12. F.e.m. frente al incremento de temperatura aplicado. $t_{\rm m}$ = 0,8 °C .



Graf. 6.13. F.e.m. frente al incremento de temperatura aplicado. $t_m = 25,8$ °C.



Graf. 6.14. F.e.m. frente al incremento de temperatura aplicado. t_{m} = 40,8 °C .



Graf. 6.15. F.e.m. frente al incremento de temperatura aplicado. t_{m} = 58,2 °C .

temperaturas aplicadas, para cada temperatura de trabajo y adoptamos como valores del coeficiente Seebeck a las distintas temperaturas, $t_{\rm m}$, las pendientes de los correspondientes ajustes lineales:

$$\frac{e_{m}}{11} = m (t_1 - t_2) + n$$
; $m = S_{Ni-Pt}(t_m)$

Los resultados obtenidos y las características de los ajustes lineales realizados a cada temperatura, $t_{\rm m}$, aparecen en la tabla 6-19.

Representamos en la gráfica 6-16 los valores del coef<u>i</u> ciente Seebeck frente a las temperaturas a las que se han obtenido, y calculamos el polinomio de mejor ajuste con el criterio seguido en las anteriores determinaciones:

$$S_{NiPt}(t) (\mu V K^{-1}) = 13,186 + 0,0219t - 0,55x10^{-4}t^2$$
, t (°C) (6.4)

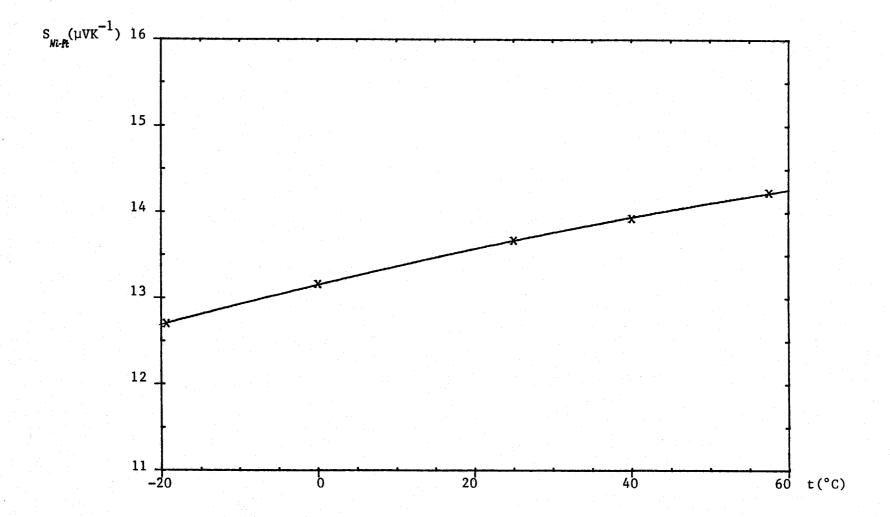
$$D.S. = 0,015$$

que representa al coeficiente Seebeck en función de la temperatura en el intervalo: -20,60 °C.

Hay en esta determinación un error adicional de tipo sistemático cometido al calcular las diferencias de temperaturas, $t_1^{-t}2$, que, como ya comentamos en el apartado 6.3, se origina debido a la re-

| t _m (°C) | n(µV) | $m=S_{Ni-Pt}(\mu VK^{-1})$ | ε (m) | C Correlación | D.S. |
|---------------------|--------|----------------------------|-------|---------------|-------|
| -18,8 | -0,033 | 12,746 | 0,008 | 0,999998 | 0,044 |
| 0,8 | 0,120 | 13,174 | 0,005 | 0,999998 | 0,047 |
| 25,8 | 0,129 | 13,722 | 0,006 | 0,999998 | 0,060 |
| 40,8 | -0,096 | 13,961 | 0,004 | 0,999999 | 0,046 |
| 58,2 | 0,142 | 14,267 | 0,006 | 0,999998 | 0,068 |

Tabla 6.19. Resultados de los ajustes lineales para la determinación del coeficiente Seebeck a las distintas temperaturas de trabajo.



Graf. 6.16. Coeficiente Seebeck (Ni-Pt) en función de la temperatura.

sistencia térmica existente entre los extremos de la termopila muestra y los termómetros. Su valor aproximado será:

$$\frac{\delta S}{S} = \frac{\delta \Delta T}{\Delta T} = 2 \frac{\delta R}{R_m} \lesssim -0.2\%$$

Podemos admitir, al igual que como hicimos con el coef \underline{i} ciente Peltier, que (6.4) representa al coeficiente Seebeck en función de la temperatura en el intervalo: -20,60 °C, con un error \lesssim 0,3%.

CAPITULO 7

DISCUSION

7.1. DISCUSION DE LOS RESULTADOS Y DEL METODO

En primer lugar diremos que la elección de la pareja
Ni-Pt y del intervalo de temperaturas barrido no obedece a ningún in
terés intrínseco, sino a su aptitud para comprobar la bondaddel método y lo adecuado de su correspondiente dispositivo experimental. Hemos elegido el Platino por ser uno de los metales de referencia para
la medida del coeficiente Seebeck (ref.24), en cuanto a su pareja; el
Niquel, lo hemos hecho en función de que su coeficiente Seebeck rela
tivo al Platino, S_{N-R}, es significativo, su conductividad térmica parecida y, además, no presenta dificultades de manipulación. Por otra par
te, el comportamiento casi lineal con la temperatura de los coeficientes termoeléctricos de esta pareja en el intervalo elegido, permite
analizar mejor los resultados con el fin de establecer la precisión
que podemos lograr con nuestro método.

Precisamente hemos aplicado el criterio inverso a aquel con el que lo hemos diseñado. En función de que las medidas se realizan estando la muestra próxima al equilibrio térmico, este método experimental es especialmente apto para estudiar substancias cuyos coeficientes termoeléctricos tengan un comportamiento no lineal con la temperatura, y a aquellas temperaturas donde más se manifieste. En particular, nos parece muy indicado para medir coeficientes termoeléctri-

cos de semiconductores que, por su conductividad térmica de tipo medio y elevado poder termoeléctrico, podríamos disponer sustituyendo a Φ_m, como un monocristal tallado en forma cilíndrica (bajo la condición de que su resistencia térmica, en la dirección de la generatriz, fuese ~100 KW. Igualmente apto sería (debido a las condiciones impuestas a la distribución de temperaturas en el apartado 2.3) en el caso de que los monocristales fuesen anisótropos (ref.25), siempre que estos se dispongan entre los termómetros tallados según las direcciones adecuadas.

Respecto de los resultados obtenidos, nos sentimos satisfechos. Los dos coeficientes se han medido sobre la misma muestra, con la misma precisión (<0,3%) y bajo iguales condiciones físicas. En la medida del coeficiente Peltier el avance es espectacular, la precisión mejora en más de un orden. En cuanto a la medida del coeficiente Seebeck, cuyos resultados concuerdan con la bibliografía * (ref.26) con el 1%, pensamos haber ganado en precisión simplemente algunas unidades, pero nuestro método presenta la ventaja de la gran facilidad con la que se imponen las temperaturas t_1 y t_2 entre los extremos de $\Phi_{\rm m}$ y la estabilidad con que permanece su diferencia. De acuerdo con las respuestas de $\Phi_{\rm m}$ durante el proceso de medida:

$$\delta e_{m} \lesssim 0.01 \quad \mu V \Rightarrow \delta (t_{1}-t_{2}) \lesssim 0.006 \quad m K$$

* Es sintomático lo poco prolija que se muestra la bibliografía a la hora de especificar claramente cuales son sus errores y las fuentes que los origina.

Las ventajas y particularidades del dispositivo experimental ya han sido tratadas ampliamente a lo largo de este trabajo, por lo que nos parece oportuno comentar aquí cual es, a nuestro juicio, su punto débil. La resistencia térmica, δR , existente entre los termómetros y las superficies donde se encuentran las soldaduras de la termopila muestra, es el único parámetro del sistema abandonado a una estimación teórica (ref. 27) y no medido durante la experiencia. Por supuesto que en su día fue minimizada con arreglo a la tecnología entonces disponible * y que hoy podríamos mejorarla, pero lo idóneo será poder medirla experimentalmente (ver apd. 7.3). Otro problema adicional que incide sobre este punto es el motivado por contraciones o dilataciones de los fluxímetros y termopila cuando se barran grandes intervalos de temperatura, como la presión es un factor crítico, determinante en las resistencias térmicas de contacto (ref.28), sería necesario proveer al dispositivo de un resorte que mantuviese constante la presión entre las distintas partes del puente.

* Las superficies metálicas enfrentadas están rectificadas y pulidas presentando una rugosidad $\lesssim 1~\mu m$ y las uniones entre éllas se realizan por medio de pasta conductora o cualquier cemento de alta conductividad disponible en el mercado (la conductividad térmica de estos cementos es $\simeq 0.02~{\rm Wcm}^{-2}~{\rm K}^{-1}$ cm y se encuentran en las casas: Transense, Epo-tek, Dewcon, Polytronix, etc...).

7.2. VERIFICACION DE LA SEGUNDA RELACION DE KELVIN

Aprovecharemos las expresiones obtenidas de los coeficientes Seebeck y Peltier en función de la temperatura, para verificar la Segunda relación de Kelvin (π = ST) en el intervalo de temperaturas donde se han obtenido estas expresiones. Además, concurre la especial circunstancia de ser esta la primera vez que se verifica sobre la misma muestra y en idénticas condiciones físicas.

Con objeto de observar una posible desviación en el comportamiento de la ley:

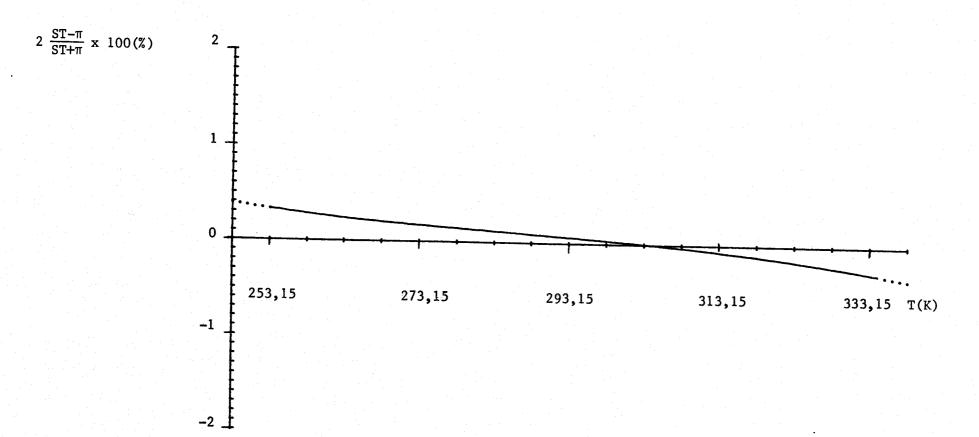
$$ST-\pi=\eta$$

definimos en este mismo intervalo de temperaturas, la función:

$$\Phi(t) = \frac{2 \left[S_{Ni-Pt}(t) (t + 273,15) - \pi_{Ni-Pt}(t) \right]}{S_{Ni-Pt}(t) (t + 273,15) + \pi_{Ni-Pt}(t)} \times 100 (\%),$$

a la que denominamos: "Desviación Kelvin relativa", en la cual, de acuerdo con las conclusiones extraídas en el apartado 4.4, no tienen influencia los errores sistemáticos correspondientes a los coeficientes termoeléctricos. Sustituyendo en $\Phi(t)$ las expresiones de $\pi(t)$ y S (t) dadas por (6.3) y (6.4) y realizando su representación gráfica (ver graf. 7.1), podemos observar como el valor de esta función oscila entre + 0,3% para t= -20 °C y -0,3% para t= 60 °C. Es decir:

$$\Phi(t)$$
 = -20,60 °C, $\Pi[\Phi(t)]$ = +0,3, -0,3 %



Graf. 7.1. Verificación de la segunda relación de Kelvin.

Si admitimos que $S_{\text{Ni-Pt}}$ (t) y $\pi_{\text{Ni-Pt}}$ (t) representan a los coeficientes termoeléctricos frente a la temperatura con una indeterminación relativa *:

$$\frac{\delta S}{S} \simeq \frac{\delta \pi}{\pi} \simeq 0.1 \times 10^{-2} \quad ,$$

y que en la temperatura podemos tener otra indeterminación:

$$\frac{\delta T}{T} \simeq 3 \times 10^{-4} \quad ,$$

la propagación de éstas en la función Φ (t) dará lugar a una indeterminación:

$$\delta\Phi(t) \simeq \frac{2 \, \delta \left[S_{Ni-Pt}(t) \, (t+273,15) - \pi_{Ni-Pt}(t) \right]}{S_{Ni-Pt}(t) \, (t+273,15) + \pi_{Ni-Pt}(t)} \times 100 \simeq 0,3 \%$$

$$\forall t \in \int \Phi(t) ,$$

que coıncide con $\Re\left[\Phi(t)\right]$. Por tanto, podemos admitir con todo rigor que la 2° relación de Kelvin se cumple dentro de los límites de indeterminación correspondientes a nuestra experiencia. No obstante, el hecho de que $\Phi(t)$ agote en su recorrido los límites de indeterminación y su tendencia ascendente a medida que baja la temperatura, aconseja continuar las experiencias ampliando el dominio de $\Phi(t)$ y a más baja temperatura.

* Excluímos el error sistemático.

7.3. OTRAS POSIBILIDADES DEL PUENTE TERMOELECTRICO

El puente termoeléctrico, además de las demostradas ap titudes para la medida de los coeficientes Seebeck y Peltier, nos parece idóneo para medir conductividades térmicas.

En el caso particular de monocristales, isótropos o anisótropos, con una conductividad de tipo medio, sería un instrumento especialmente indicado puesto que se mantendrían las condiciones de distribución en la temperatura impuestas en (2.3), y podríamos medir la conductividad con las mismas ventajas, respecto a los métodos clásicos, que hemos tenido en la medida de los coeficientes termoeléctricos.

Para realizar estas medidas, partiríamos de un monocristal tallado en forma cilíndrica, con una resistencia térmica según la dirección de su generatriz $\simeq 100~{\rm KW}^{-1}$ y con una sección recta igual a la de los termómetros. Situaríamos a éste en el puesto de $\Phi_{\rm m}$ y llevaríamos a cabo el siguiente proceso: Haríamos pasar una cierta intensidad por uno cualquiera de los fluxímetros, por lo que a causa del efecto Peltier se originaría un gradiente térmico en la muestra. Los termómetros \mathcal{F}_{1} y \mathcal{F}_{2} medirían el incremento de temperaturas entre sus extremos y el otro fluxímetro el flujo de calor que la atravesaría en estas condiciones, de forma que:

$$\lambda = \frac{k |e| 1}{S |t_1 - t_2|}$$

donde l sería la longitud de la muestra y S su sección. El proceso podría repetirse invirtiendo el sentido de la intensidad y, por tanto, el del gradiente de temperaturas y flujo, trabajando con intensidades distintas o, cambiando el papel que juegan los fluxímetros y haciendo pasar la intensidad por el que anter era medidor de flujo.

Otra de las posibilidades sería medir resistencias térmicas de contacto *. Para ello, deberíamos tallar muestras cilíndricas del mismo material y sección con iguales acabados superficiales en sus caras pero de distintas longitudes. Situándolas una a una en el puesto de $\Phi_{\rm m}$ y siguiendo el mismo proceso que el correspondiente a la medida de conductividad térmica, obtendríamos un conjunto de valores $\left\{\frac{f_i}{\Delta_i T}\right\}$. Representando estos valores frente a sus correspondientes longitudes y realizando un ajuste lineal, obtendríamos la resistencia de contacto como la ordenada en el origen de este ajuste. La calidad de estas medidas dependería de la conductividad de la muestra y de la desviación estandar que observáramos en el ajuste. Además, a lo largo del proceso deberíamos imponer y mantener la presión idónea (ref. 28) entre los elementos del puente mediante un dispositivo adecuado (ref. 39).

^{*} Problema con el que hemos tropezado en nuestras experiencias y que se presentan siempre en calorimetría dinámica y medidas de conductividad.

CONCLUSIONES

- 1.- Se ha diseñado y construido un sistema experimental cuyo objetivo primario es la medida simultánea de parámetros termoeléctricos de metales puros relativos a un metal de referencia (Pt).
- 2.- Mediante criterios parcialmente analíticos, se ha optimizado la geometría térmica y eléctrica del dispositivo, de manera que los errores aleatorios quedan reducidos al 0,1 %.
- 3.- La simetría en la disposición térmica y eléctrica del conjunto, lo hace especialmente apto para detectar y medir efectos no simétricos, como el efecto Peltier o el Seebeck. Por otra parte, se minimiza así la influencia de los efectos irreversibles asociados y además se igualan los errores sistemáticos en las medidas de ambos coeficientes (0,2 %).
- 4.- El diseño permite usar a los elementos básicos (fluxímetros y termómetros) en dos funciones diferenciadas: como generadores y como medidores. En la fase de calibración, se ha determinado la dependencia con la temperatura de las constantes de proporcionalidad de ambos elementos cuando se usan como medidores. Se ha comprobado, --- igualmente, que se satisfacen las exigencias de simetría al 1 %.

5.- Mediante un tratamiento elemental de los resultados experimentales, se ha encontrado que el coeficiente Peltier relativo del Ni respecto al Pt en función de la temperatura se ajusta con el polinomio:

 $\pi_{\text{Ni-Pt}}$ (mV) = 3,5945 + 0,01935 t + 0,597 x 10^{-5} t 2 , t en $^{\circ}$ C , válido para el intervalo de - 20 $^{\circ}$ C a 60 $^{\circ}$ C estudiado.

6.- Con un tratamiento semejante al ampleado para el efecto Peltier, se ha hallado para el coeficiente Seebeck el ajuste polinómico:

 S_{Ni-Pt} ($\mu V K^{-1}$) = 13,186 + 0,0219 t - 0,55 x 10^{-4} t², t en °C, en el mismo rango de temperaturas.

7.- Se ha comprobado la segunda relación de Kelvin al 0,3 % usando los resultados experimentales obtenidos, lo cual ha sido posible al evitar cualquier manipulación en la muestra a lo largo de los procesos de medida. Con todo, la forma de la dependencia de la desviación Kelvin relativa con la temperatura, aconseja extender el rango de medida a un intervalo más amplio de temperatura.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- American Institute of Physics & N.B.S., Temperature (Its Measurement and Control In Science and Industry), Reinold (1941),
 p. 187.
- 2.- Callen, H.B., Termodinámica, Edit. A.C. (1981), p. 291.
- 3.- Barnard, R.D., Thermoelectricity in Metals and Alloys, Taylor & Francis, (1972), p. 27.
- 4.- Canella, V., Mydosh, J.A., and Kawatra, M.P. (1970), (J. Appl. Phys., 41, 1421.
- 5.- Crisp, R.S., Henry, W.G., and Schroeder, P.A. (1964), Phil. Mag., 10, 553.
- 6.- Moore, J.P., Mc. Elroy, D.L., and Graves, R.S., Canad. J, Phys., (1967), 45, 3849-3865.
- 7.- (ref.3), p. 37.
- 8.- (ref.3), P. 38.
- 9.- Nagy, E., and Toth, J. (1963), J. Phys. Chem. Solids, 24, 1043.
- 10.- (ref.3) p. 46.
- 11.- Christian, J.W., Jan, J.P., Pearson, W.B., and Templeton, I.M. (1958), Proc. R. Soc. A, 245, 213.
- 12.- Cusack, N., and Kendall, P. (1958), The Absolute of Thermoelectric

 Power at High Temperatures, Proc. Phys. Soc., 72, 898.

- d3.- (ref.2), p. 294.
- 14.- (ref.12).
- 15.- (ref.2), p. 293.
- 16.- (ref.3), p. 27.
- 17.- Putley, E.H., Proc. Phys. Soc. London, (1955), 35, 1368.
- 18.- Domenicali, C.A. (1954), Peltier Effects at a Junction Between Dissimilar Phases, Rev. Mod. Phys., 26, 2, p. 244.
- 19.- Dixon, W.P., Precise Heat Transfer Measurement with Surface

 Termocuples (1969), Proceding of the Eighth Conference of the

 Thermal Conductivity, Plenum.
- 20.- Sinicki, J.G. (1965), Tesis Doctoral, Lyon.
- 21.- Padro, J.A. (1975), Tesis Doctoral, Barcelona.
- 22.- Macqueron, J.L., Comunicación particular.
- 23.- Maxwell, G.M., Lloyd, J.N., and Keller, D.V. (1967), Measurement of Thomson Heat in Metallic Systems, Rev. Sci. Inst., 38, 1084.
- 24.- Laubitz, M.J. (1969), Can.J. Phys., 47, 2633.
- 25.- Anisotropy of Thermoelectric Effects, (ref.18), p. 250.
- 26.- International Critical Tables (1929), t.VI, p. 213, Caswell A.E.

- 27.- Hsieh, C.K., and Touloukian, Y.S. (1969), Correlation and
 Prediction of Thermal Contact Conductance for Nominally Flat
 Surfaces, Plenum (ref.19).
- 28.- Earl, H., and Gale, J.R., Apparatus for Measuring Thermal and Electrical Contact Resistence of Microscopically Sized Contacts, Plenum (ref.19).



UNIVERSIDAD DE SEVILLA

FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS

| Reunido el Tribunal integrado | por los abajo firmantes |
|--|-------------------------|
| en el día de la fecha, para juzgar | |
| D. Justo Simenez Fernandez | |
| titulada "Nuevo mo Poolo experida simultainea de l | questal para la |
| medida simultanea de l | or coefficientes |
| _ Seebeck y Felkier" | |
| acordó otorgarle la calificación d | e Souce SALIETYTE |
| CUM CANDE | |
| O Sovilla, 2/ de enero | 1.982 |
| El Vocal, El Vocal. | Уо (а3). |
| | SI. Who |
| J. Cond | |
| El Presidente. El Secretari | o. El Besturado |
| À | |
| | |
| A ARROWS IN | N. A |
| | |
| | |
| | , |
| • | v |