

Zeitschrift: Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles
Herausgeber: Société Vaudoise des Sciences Naturelles
Band: 56 (1925-1929)
Heft: 222

Artikel: Sur une théorie des phénomènes thermoélectriques dans les conducteurs isotropes et anisotropes
Autor: Perrier, Albert
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-271643>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 11.05.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Albert Perrier. — Sur une théorie des phénomènes
thermoélectriques dans les conducteurs isotropes et anisotropes.

N. XV. — Séance du 6 juillet 1927.

I. — Dès le début de cette série de recherches, j'ai fait observer que la théorie de la thermoélectricité des métaux ne saurait être indépendante d'une doctrine faisant appel à des *actions électromotrices intérieures*, et j'avais examiné le rattachement de l'une à l'autre dans ses grandes lignes; je l'expose ci-dessous, réservant développements et perfectionnements nécessaires à des publications ultérieures.

Soit un conducteur isotrope siège d'un gradient de température. La théorie classique exprime ses propriétés en disant qu'il existe alors une force électromotrice thermoélectrique dans la direction de ce gradient et proportionnelle à lui; son sens et sa grandeur varient avec la nature du conducteur.

Le caractère de la théorie proposée ici va apparaître plus nettement si nous faisons passer en outre dans le conducteur un courant dont la densité J quelconque ait la direction du gradient de température. Conformément aux propositions générales de la note VII, j'admets alors la superposition dans le conducteur de deux forces électromotrices hétérogènes, celle qui est fixée par le gradient de température et une différence de potentiel. Pour l'application des dites propositions, on posera que la résistance du conducteur est nulle pour le courant correspondant à la force électrique thermoélectrique seule, autrement dit, qu'il s'agit d'un « supercourant » d'un type particulier, pas identique à ceux que l'on observe aux très basses températures; pour l'autre courant (de la différence de potentiel), c'est la résistance ordinaire qui sera prise en consi-

dération. J est la résultante de ces deux courants, quels que soient leurs sens et intensité¹.

Sur ces bases, on peut établir de nombreuses conséquences dont voici un choix.

II. — Supposons en particulier J nulle. On sait qu'il s'agit là d'un équilibre établi spontanément par l'intervention d'un gradient de potentiel antagoniste de l'action thermoélectromotrice: désignons-le par $-\mathcal{E}_{th}$

Mais il découle alors de la théorie le fait nouveau que *ce gradient thermoélectrique dépend aussi et d'une manière essentielle de la résistivité*. Cela permet de prévoir que la température d'un métal pur étant suffisamment abaissée, *son pouvoir thermoélectrique mesurable* (par exemple par l'effet Thomson) *doit nécessairement finir par diminuer et diminuer de plus en plus*.

Plus encore, si l'on atteint *la région thermique de superconduction*, *il est impossible qu'il s'y manifeste plus aucun pouvoir thermoélectrique, corrélativement plus aucun effet Thomson*². On voit qu'il s'agit là d'une prévision autrement frappante (et d'ailleurs d'un caractère différent) que la *tendance vers 0* des effets thermoélectriques dans le voisinage du zéro absolu, tendance qui est prévue par certaines formes de la théorie électronique des métaux³; mais notre conclusion suppose, il convient peut-être de le souligner ici, l'hétérogénéité des forces thermoélectriques et des champs électriques.

III. — Considérons des milieux anisotropes, les mêmes raisonnements font prévoir *un parallélisme entre les anisotropies de la conductibilité électrique et celles du pouvoir thermoélectrique*. Les unes entraînent les autres en tout cas: une étude ultérieure fixera sous quelles conditions ce parallélisme serait une proportionnalité. Et si ces conditions devaient être

¹ En se reportant à une publication antérieure (« Superconduction accidentelle et résistance négative », N. III, avril 1925), on saisira plus aisément le sens de cette supposition et on verra que la méthode nouvelle appliquée ici étend et systématise l'usage de notions introduites à ce moment-là déjà.

² La seconde partie de cette proposition n'est plus généralement vraie dans l'extension de la théorie exposée au § VI ci-dessous.

³ A. W.-H. Keesom. — On the theory of free electrons in metals. — Comm. Leiden Supp 301 to 133-144 (1913).

réalisées, cela entraînerait cette autre conséquence accessible à l'expérience: *L'intensité du courant dû à l'action thermo-électrique seule (§ 1) serait, elle, indépendante de la direction dans le milieu anisotrope.*

IV. — On connaît la controverse sur la question de savoir si la force thermoélectrique dans un métal homogène est exactement proportionnelle au gradient de température ou non (validité ou non validité générale de la loi de Magnus et de la théorie de Lord Kelvin). Or ici, la deuxième alternative, la plus générale, trouve une explication toute naturelle: la matière polarisée électriquement suivant le gradient thermique n'est plus isotrope et son pouvoir thermoélectrique peut très bien dépendre de l'intensité de cette polarisation.

Cette conclusion suggère ensuite nombre de corollaires que l'on démontre aisément, par exemple:

a) *L'effet Thomson pourra manifester des écarts à la proportionnalité à l'intensité, cette grandeur croissant suffisamment.*

b) Une théorie simple des couples thermoélectriques réalisés avec un métal unique à régions très étranglées ou à contacts punctiformes¹.

Il suffira en effet en première approximation d'invoquer la valeur considérable que le gradient de température peut atteindre pour ramener à la question ci-dessus.

Et puis, s'il est nécessaire, je pense qu'on pourra sans difficulté trouver un second facteur entrant en jeu dans une variation sensible de la polarisabilité électrique au voisinage immédiat de la surface « libre » du métal (une « capillarité diélectrique »), laquelle implique *les effets en question de la manière la plus immédiate dans la présente théorie.*

Observons que ces modes d'explication s'appliquent aussi bien à des métaux réellement isotropes (fondus), qu'à des cristaux. On trouvera plus loin des considérations sur une troisième origine possible de ces effets, mais qui ne convient qu'à des milieux microcristallins.

¹ Ces phénomènes si intéressants découverts déjà par A. Becquerel en 1823 et dont l'étude a été reprise et développée particulièrement ces dernières années par C. Benedicks (v. résumé et index bibliographique de ces travaux: Handbuch der Physik v. XIII (1928), p. 200 et s.).

V. — Considérons l'ensemble des phénomènes calorifiques produits par le passage de J dans le conducteur, aux fins de comparer leurs expressions quantitatives dans la théorie classique (superposition de l'effet Joule et de l'effet Thomson, calculés l'un et l'autre à partir de J) et dans la présente théorie; on trouve que *leur interprétation physique offre une différence caractéristique d'une théorie à l'autre, mais néanmoins que l'une et l'autre prévoient des lois identiques pour la juxtaposition des effets Joule et Thomson.*

Je justifierai ailleurs cette double proposition, en me basant sur l'hypothèse relative à la superposition des forces électromotrices hétérogènes (N. VII, § II). En formulant cette hypothèse, j'avais exprimé des réserves sur l'étendue de son domaine d'application; on voit qu'elle a au moins le même degré de validité dans les phénomènes étudiés ici, que celles qui sont admises jusqu'ici.

VI. — Mais je ne m'arrêterai cependant pas là, car il me paraît plus que douteux que les connaissances expérimentales futures et même actuelles sur les effets calorifiques puissent entrer toutes dans le cadre de la théorie telle quelle. Et j'introduirai dès à présent la supposition fondamentale qui suit; sans rejeter, du reste, les bases déjà exposées, elle donne à la théorie une forme autrement plus générale et aussi plus féconde, ainsi que je pense le montrer.

J'admets que *tout courant électrique dans un conducteur métallique est simultanément d'un mouvement d'énergie de même direction (mais pas nécessairement de même sens) que lui.*

Ces courants d'énergie, que l'on pourrait qualifier d'*électrocaloriques*, existent aussi, bien entendu, le long de conducteurs de *température uniforme* et ne sont pas constitués uniquement par la fraction dirigée de l'énergie cinétique des électrons prenant part au courant. A priori, on peut prévoir qu'ils dépendent de la nature du conducteur, de la température *et du type de courant*. Pour une première étude, nous poserons raisonnablement qu'ils s'expriment par un flux spécifique proportionnel à J , le coefficient (w) étant une fonction des facteurs physiques qui viennent d'être désignés¹.

¹ Dans la note IX (mars 1926), j'ai déjà été conduit à invoquer cette notion de flux calorifique longitudinal: pour la recherche poursuivie alors, seule était intéressante une fraction ne changeant pas de sens au renversement de

Soit un champ de courant permanent et uniforme, caractérisé en chaque point par le vecteur J de direction Ox ; notre hypothèse se symbolise en posant qu'il disparaît par unité de temps dans l'unité de volume la quantité de chaleur

$$q = \frac{1}{J} \left(w \frac{\partial J}{\partial x} + J \frac{\partial w}{\partial x} \right) \quad (1)$$

Cette expression implique une série d'effets calorifiques divers; examinons brièvement quelques-uns d'entre eux.

VII. — Superposons à J un gradient de température: il apparaît en tout cas l'effet Joule et l'effet Thomson prévu par la théorie (§§ I et IV); ces phénomènes ne sont pas contenus, cela va de soi, dans l'hypothèse (1). L'un et l'autre des deux termes de (1) représentent des contributions distinctes; le second a une signification facile à saisir (w fonction de t), mais le premier ne *saurait être différent de zéro et même ne saurait avoir un sens que dans notre théorie de la superposition de courants hétérogènes*, ainsi que je le développerai ailleurs.

Quoi qu'il en soit, la valeur numérique de l'effet Thomson global devrait différer de la valeur classique, si l'hypothèse principale est légitime, ce qui, plus explicitement, revient entre autres à la question de savoir *si cet effet peut ou ne peut pas être exprimé complètement à l'aide des forces électromotrices thermoélectriques*; c'est la deuxième alternative qui trancherait contre la théorie ancienne¹.

Mais notre hypothèse exige une autre différence encore, outre la valeur numérique globale de l'effet: explicitant l'expression (1), on fait apparaître *des termes dépendant de la dérivée du gradient de température*, en sorte que l'identité des températures et de leurs gradients n'entraînerait pas nécessairement l'égalité des effets Thomson.

courants de densité non uniforme, c'est-à-dire que les évaluations faites là ne concernent que des termes du second ordre. La théorie présentée ici est beaucoup plus extensive; sans invoquer tout d'abord de mécanisme électronique, elle considère le courant total, et en outre, dans les conditions présentes de première investigation, elle n'a pas à connaître de termes du second ordre.

¹ On sait que, sous certaines formes, la théorie électronique des métaux fait prévoir des effets calorifiques sans force électromotrice (v. Müller-Pouillet's Lehrbuch IV, p. 1196 (1914); on pourrait se rendre compte que ces formes peuvent se classer sans difficulté dans la présente théorie phénoménologique.

On sait que les mesures *directes* de l'effet Thomson, c'est-à-dire des mesures *calorifiques*, ne sont pas encore susceptibles d'une précision notable; de fait, les données connues ne me paraissent pas autoriser encore une conclusion motivée: mais d'autres phénomènes, dont nous allons dire quelques mots, ne me semblent pas pouvoir s'interpréter sans faire appel à nos courants électrocaloriques.

VIII. — Considérons maintenant seulement des trajets de courants de *température uniforme*, et tout d'abord des tronçons comprenant des conducteurs de *nature* hétérogène; le passage de courants y provoque des effets du type Peltier. Or, il va presque de soi que leur étude théorique est modifiée également par les hypothèses introduites ci-dessus; mais ces modifications peuvent être apportées beaucoup plus aisément, et je me bornerai ici à les signaler. Il convient toutefois de remarquer à nouveau que les phénomènes calorifiques prévus par l'expression (1) ne s'accompagnent d'aucune différence de potentiel observable.

D'autre part, si les recherches expérimentales justifient les idées proposées, les relations thermodynamiques connues entre coefficients thermoélectriques et température devront être modifiées: ce qui se fera sans difficulté particulière en appliquant simplement à ces notions plus extensives les raisonnements qui ont guidé Lord Kelvin pour leur démonstration.

IX. — Envisageons enfin des trajets de courants à la fois de nature homogène et exempts de gradient thermique. On ne saurait plus trouver de causes possibles à des effets calorifiques réversibles que dans des anisotropies. Pour fixer les idées, faisons passer le courant à travers la surface de contact de deux cristaux de même nature, mais dont les directions privilégiées homologues ne sont pas parallèles.

Montrons que la théorie classique ne fait prévoir *aucun* phénomène du type qui nous intéresse. A cet effet, je démontrerai ailleurs les deux importantes propositions suivantes:

a) *Dans un milieu conducteur anisotrope et de température uniforme, il ne peut exister de polarité spontanée telle qu'elle entretiendrait une action électromotrice intérieure quelconque.*

b) *Le potentiel de contact entre un milieu conducteur anisotrope et un autre conducteur ne dépend pas de l'angle de la surface de contact avec les directions privilégiées.* Cela implique comme proposition plus particulière, mais qui sera très utile dans les applications :

c) *Il ne saurait exister de différences de potentiel au contact de surfaces taillées sous des angles différents dans un même milieu anisotrope.*

Il va de soi que ces propositions s'appliquent aux milieux à anisotropies accidentelles, par exemple :

Il ne peut exister de potentiel au contact de deux morceaux du même fer, également aimantés, mais dont les directions d'aimantation sont différentes.

Si les effets calorifiques réversibles sont imputables à des forces électromotrices spontanées, comme le postule la théorie ancienne, il en résulte bien qu'aucun phénomène de cette sorte ne doit apparaître dans les conditions assignées au début de ce paragraphe.

Mais l'expérience semble avoir déjà décelé des phénomènes de cet ordre : on sait en effet que l'effet Peltier est modifié par l'aimantation, mais surtout *qu'il est modifié différemment suivant que ce vecteur est longitudinal ou transversal au courant.*

Si ces résultats trouvent leur confirmation définitive, il en résulte manifestement que *l'on ne saura plus éviter la nouvelle hypothèse introduite au § VI.*

Cette question est, de toute évidence, d'une signification générale telle qu'elle promet une grande fécondité à des recherches expérimentales dans ce sens, notamment avec des cristaux métalliques de forte anisotropie naturelle.

X. — Dans le même ordre d'idées viendraient se ranger les circuits *dont l'anisotropie serait variable quant à son degré, que ce soit par continuité ou non.*

Dans ces circonstances, on ne peut démontrer l'impossibilité générale de potentiels de contact entre régions d'anisotropies quantitativement différentes ; mais en vertu de la proposition b) du § IX, ces potentiels ne sauraient dépendre de la direction des éléments de symétrie. Il n'existe à ma connaissance qu'une

seule expérience réalisée dans cette direction¹: un courant passant dans un barreau de fer dont l'aimantation n'est pas uniforme y produit des effets caloriques dépendant du sens du courant. Or, il est probable qu'une étude expérimentale beaucoup plus complète et poussée avec des moyens considérablement plus puissants fera apparaître une dépendance entre ces effets encore bien vagues et les directions relatives de l'aimantation et du courant. Dans ces conditions, l'explication que Houllevigue s'était donnée au moment de ses expériences ne pourra suffire, et il faudra, comme plus haut, faire appel nécessairement à notre nouvelle hypothèse.

XI. — Ce qui précède nécessite un retour sur les phénomènes causés par les gradients de température (type Thomson). Car les anisotropies naturelles ou accidentelles d'un même conducteur dépendent en général de la température, quantitativement parlant; dès lors, une part des effets thermoélectriques doit sans doute être attribuable à cela, qu'il s'agisse d'un cristal simple ou d'un ensemble microcristallin; cette cause particulière est englobée bien entendu dans les expressions générales des §§ VII et VIII, mais il n'était pas superflu, même dans cette première investigation, de pousser quelque peu l'analyse physique de phénomènes que je crois notablement plus complexes qu'ils ne paraissent. Et je montrerai, dans une autre étude, que les considérations ci-dessus fournissent directement d'intéressantes prévisions sur la variation thermique du coefficient de l'effet Thomson des métaux ferromagnétiques.

Il convient finalement de rappeler encore cette proposition essentielle de notre théorie, que ces anisotropies thermoélectriques, y compris celles des courants électrocaloriques hypothétiques, doivent être en liaison étroite avec celles de la résistivité (v. § III).

XII. — Nous avons esquissé plus haut (IV b) deux interprétations possibles des effets Becquerel, lesquelles conviennent aux conducteurs tant isotropes qu'anisotropes. — Avec des métaux microcristallins, il pourra se faire que le contact

¹ Cette expérience est due à L. Houllevigue et a été publiée dans sa thèse de doctorat (Ann. Chim. et Phys. (7) 7. p. 493 (1896). — J. de Phys (3) 5, p. 53 (1896). Il est étonnant autant que regrettable que la bibliographie l'ait passée en général sous silence.

très étroit exigé pour ces phénomènes ne s'étende qu'à un seul cristal de chaque branche, corrélativement que des différences notables de température existent déjà dans l'étendue de chacun de ces éléments. *S'ils sont anisotropes, il doit se développer en général une force électromotrice thermoélectrique non compensée par le reste de la matière.*

Ce troisième mode d'explication est complètement distinct des précédents; il ne saurait à vrai dire rendre compte de phénomènes obéissant à des lois régulières, car la grandeur et même le sens des forces électromotrices observées sont évidemment fonctions des dimensions comme des positions relatives des éléments cristallins au contact.

Mais c'est ce fait même qui rendra cette interprétation-là particulièrement précieuse: les recherches expérimentales exécutées actuellement ont conduit, en effet, à des résultats souvent discordants, voire à mettre en doute même l'existence systématique de ces phénomènes; et, pour l'avenir, elle peut efficacement mettre en garde contre de sérieuses causes d'erreur¹.

Lausanne, Lab. de physique de l'Université.

¹ Les notions théoriques qui sont à la base du présent travail sont également essentielles dans l'étude des phénomènes thermomagnétiques et galvanomagnétiques que l'on trouvera dans d'autres publications. Je rappelle d'autre part diverses réserves formulées dans les travaux antérieurs (cf. N. IV, V, XII) sur la généralité quantitative de lois nouvelles électromécaniques et thermomécaniques: les développements ci-dessus permettront de préciser à temps voulu la portée de ces réserves.