

热偶发电机

苏联 A. C. 貝倫什捷恩著

鄒 祖 芳 譯



人民邮电出版社

苏联
工业无线电
杂志

目 录

引 言

1. 热电效应..... (4)
2. 温差电偶的效率..... (9)
3. 关于温差电偶工作情况的一些簡明物理知識..... (13)
4. 热偶发电机用的温差电偶的材料..... (16)
5. 热偶发电机概說..... (21)
6. 恆定电阻性負荷下热偶发电机的工作情况..... (22)
7. 热偶发电机作为蓄电池充电电源时的工作情况..... (26)
8. 热偶发电机的热的状况..... (28)
9. 热偶发电机結構尺寸的选定..... (36)
10. 实验室用的热偶发电机..... (40)
11. 无线电爱好者用的热偶发电机..... (42)
12. 現代的热偶发电机..... (43)
13. 利用太阳能的热偶发电机..... (49)

結 論

引 言

現代发电机的活动部分制造起来比較复杂，而且在工作中会磨耗。如果不用这些发电机，而将热能直接轉变为电能，必然会有显著的优点。

早在1822年，节耶别克已經发现：如果把由两种不同金属組成的閉合电路的一个接头加热，便能使置于其附近的磁針偏轉（图1）。这种后来称为“热电效应”的現象，起初被提出来作为热能可以直接轉变为磁能的論証，并用以証实一种推測：地磁磁場似乎是由火山的作用所引起的。但不久就被証明，在如图1所示称为“温差电偶”的电路中，当它的一个接头加热时，即有微弱的电流流过，这电流的磁場就使得磁針偏轉。

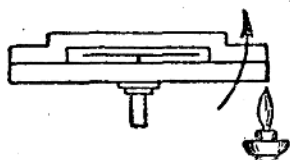
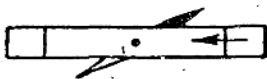


圖 1. 温差电偶的一个接头加热
置于其附近的磁針發生偏轉

1831年在研究电解現象所作的实验中已經应用一种装置作为电源。这种装置的电动势是靠将若干由铂和铁两种导体制成的温差电偶的接头加热而得到的。前世紀下半世紀中，曾經設計制造了一系列根据这种同一現象制造的热偶发电机，但应用的是另一些別的材料。

当时热偶发电机是作为實驗室研究时所需的电源来应用的，然而也尝试把它們推广应用到其它目的去。例如1899年的“邮政电报杂志”上登載一篇短訊，其中就談到利用一个热偶发

电机来供电給两盏低功率的16支光的小电灯；这种热偶发电机是一个具有双层壁的炉灶，两壁間的空间放置为数甚多的由鎳及錫鋅合金制成的温差电偶。那时候最著名的热偶发电机是一种燒煤气的“給里海尔电池組”，曾由工业上生产，并用作蓄電池充电之用（見41頁图12）。

由于在那时所有的各种結構的热偶发电机效率都非常低（百分之零点几），所以一待发明了效率高得多的电动发电机以后，对它們的兴趣立即就減弱了。就为这个緣故，电动发电机从本世紀初直到現在一直都被用于从热能得出电能的設備中。現代的大发电站的效率达20~30%，而在效率最低下的小功率設備中效率也約为5%。此等設備比热偶发电机究竟要經濟多少，可以根据1922年所作的計算看出：欧洲各城市中电能的成本，比用效率为0.5%的热偶发电机来得到同量电能所需燃燒煤气数量的成本，要低36倍。

曾經尝试过应用热偶发电机来利用各种不同工业装置中廢气的損失不用的热量，但这些尝试都沒有得到重要的結果。人們认为，只有在做某些實驗室研究时作为小功率的电源，才合宜去用热偶发电机。有一种想利用温差电偶把日光的能量轉变成电能的思想，特別引起了人們的注意。1910年为了这个目的甚至組織了一家股份公司，但有关此相应的装置的任何技术資料都沒有发表过。那时候利用太阳能的热偶发电机的效率低到如何程度，可以从1922年发表的实验数据看出：一个由105副銅-康銅温差电偶制成的发电机在晴天的正午时，依靠吸收了照射在105平方公分面积上的日光，最多只能发出0.00061瓦特，它的效率約为0.008%。这样的发电机显然不能具有实用上的意义。

随着无线电技术的发展，对热偶发电机的兴趣增长了起来。人们竭力想把热偶发电机在未电气化地区应用，作为无线电收音机的电源。1928年“贫民报”登载了一篇И. О. 切齐克的文章，他报导了他所装配的一架热偶发电机的工作情况，这发电机是用铁-镍温差电偶制成的，热的来源是一盏煤油灯。1937年“无线电前线”杂志第13期里登载了一篇А. П. 伊凡赫宁柯的文章，推荐了一种适当的结构型式，作为无线电爱好者的热偶发电机，用以供电给无线电收音机的灯丝电路。

近时研究出来的一些新合金，更适合于用作热偶发电机的材料；可以用它们来创造出几种烧液体燃料的发电机。如果这些发电机的效率为百分之零点几时，它们的重量大约是每瓦特有效功率1公斤。第二次世界大战时，这种热偶发电机曾被用作军用无线电装置的无声而可靠的携带式供电电源。

文献中也报导了已经建造成电压为12伏、输出达300瓦特的发电机，以及发出电压达90伏然而效率约为0.2%的装置。

近来，由于物理学方面的成就，人们可以转向有理论根据地来研究热偶发电机用的更有效的新材料，因此又产生了是否可能工业规模地直接将热能转变为电能的问题。这些材料就是某些合金和半导体；应用这些材料，可能得到效率达5—7%的温差电偶的试验模型。在应用这些新温差电偶的基础上，现时我国工业界出产了ТТК—3型的热偶发电机，用来供电给某些电池式收音机，所依靠的是一盏20俄分^①的煤油灯放出来的热量。

由于高效率新温差电偶的出现，关于是否可能用它们来直

① 1俄分等于 $\frac{1}{10}$ 英寸，即等于2.54公厘。

接把太阳能轉变为电能的問題，又引起了人們的兴趣。近年来制成的实验发电机，靠它吸收了照射在 360 平方公面积上的日光，給出达 0.175 瓦特的有效功率，同时它的效率为 0.59%。

1. 热电效应

热电效应可以說明如下：将金属杆或半导体杆的一端加热时，其热的一端和冷的一端之間便产生电位差；它的大小和正

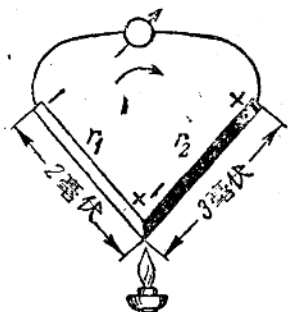


圖 2. 两个导体制成的温差电偶

負符号可能是各种各样的。显然，假使把两个不同材料制成的导体連結成一个閉合电路，并将形成温差电偶的两导体的連結点加热(图2)，就可在这电路里得到一电动势(温差电动势)，此电动势系被这两个所用的导体在不均匀加热时产生的电位差所决定。

如图 2 所示，如果导体 r_1 的热端与冷端之間的电位差为 2 毫伏，导体 r_2 的热端与冷端之間的电位差为 -3 毫伏，那末这温差电偶电路里的温差电动势将为 $e_s = 2 - (-3) = 5$ 毫伏。它所产生的电流将依箭头所示的方向流动。但是假使导体 r_1 的电位差为 1 毫伏，而导体 r_2 的电位差为 4 毫伏，則在这种情况下温差电动势将为 $e_s = 1 - 4 = -3$ 毫伏，它所产生的电流，将依相反的方向流动。

在这温差电偶电路里接入某种导体，例如用以連接电流計的导綫，如果它們的連接点具有相同的溫度，并假定两根連接导綫是由同一材料制成的，那么就不会对于温差电动势发生影

响。

温差电偶里所产生的温差电动势，不仅仅依随温差电偶的热接头温度和冷接头温度之差数而不同，而且通常也依随这些温度的绝对数值而不同。根据多次测试各种不同的温差电偶的温差电动势所得到的数据，可以很方便地排列成表格的形式，表中载列各种不同材料与某种同一种材料配合应用时所发生的温差电动势的数值（表1）。

各种不同温差电偶的温差电动势 表 1

$t_{\text{热}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{冷}} = 0^\circ\text{C}$ 时的温差电动势, 毫伏					
	铂—铂铑	铂—铂铑齐	铂—铜	铂—铁	铂—康铜	铂—铟
0	0	0	0	0	0	0
100	+2.81	-1.29	+0.76	+1.89	-3.51	+0.61
200	+5.96	-2.17	+1.83	+3.54	-7.45	+1.55
300	+9.32	-2.89	+3.15	+4.85	-11.71	+2.77
400	+12.73	-3.64	+4.63	+5.83	-16.19	+4.25
500	+16.21	-4.43	+6.41	+6.79	-20.79	+5.95
600	+19.62	-5.23	+8.34	+7.80	-25.47	+7.94
700	+22.96	-6.18	+10.49	+9.12	-30.18	—
800	+25.23	-7.08	+12.84	+10.86	-34.86	—
900	+29.41	-7.95	+15.41	+12.84	-39.45	—
1,000	+32.52	-8.79	+18.20	+14.30	-43.92	—

通常采用化学纯净的铂作为该表中一切温差电偶所用的这种共同材料，称为标准电极。表1正是用这种方式编造成的，其中载有若干电工上所用的金属和合金与纯净铂配合应用，当冷接头的温度 $t_{\text{冷}}$ 等于 0°C ，热接头的温度 $t_{\text{热}}$ 为各种不同度数时所发生的温差电动势的数值。

为了要算出表1中所载的任何两种材料所组成的温差电偶的温差电动势，当它的热接头温度为某一给定的度数，冷接头

溫度等于 0°C 时，應該取这两种材料在給定的热接头溫度下与标准电极配合应用时所发出的、表中所示的溫差电动势之間的差数。

例如，可以求出：銅—錳銅溫差电偶在热接头溫度 $t_{\text{热}} = 300^{\circ}\text{C}$ ，冷接头溫度 $t_{\text{冷}} = 0^{\circ}\text{C}$ 时将給出 $3.15 - 2.77 = 0.38$ 毫伏；而錳銅—康銅溫差电偶在同样这些溫度下将給出 $2.77 - (-11.71) = 14.48$ 毫伏。

如果須要算出一个溫差电偶的冷端溫度不等于 0°C 时，将它能得出多大的溫差电动势，那末應該求出当它的冷接头溫度等于 0°C ，而热接头溫度分别等于其热接头和冷接头的实际溫度时各将給出多大的溫差电动势，然后取这两个得出的数值之間的差数。这样，例如錳銅—康銅溫差电偶，当热接头溫度为

300°C ，冷接头溫度为 100°C 时将給出： $14.48 - [0.61 - (-3.51)] = 10.36$ 毫伏。

另外一种把这些关于各种不同溫差电偶所发出的溫差电动势的数据表明得更清楚的方法，是繪制所謂各种不同材料的“热电能力”曲线。

图 3 中繪有为一系列的材料所作的这样的曲线，它們是根据許多作者所得出的数据而繪出的。这些曲线实际上都是傾斜的直线；画了

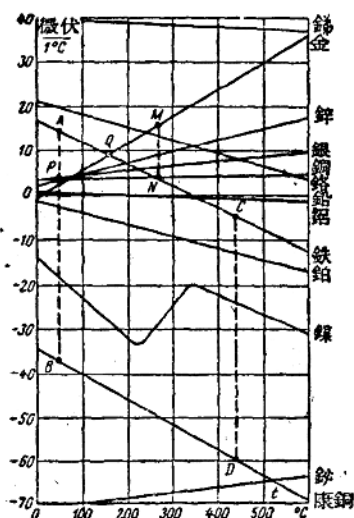


圖 3. 各种不同材料的热电能力曲线

这些曲线之后，由任何两种材料制成的温差电偶所发出的温差电动势可以用一块面积来算出。这块面积便是包含在該两种材料的热电能力曲线的綫段与两根从温度軸綫上相应于温差电偶的热接头温度和冷接头温度的两点分别作出的垂綫之間的面积。

应用了图 3 中的图表就可以求出温差电动势，例如，鉄—康銅温差电偶当热接头温度 $t_{\text{热}}=450^{\circ}\text{C}$ ，冷接头温度 $t_{\text{冷}}=50^{\circ}\text{C}$ 时的温差电动势就等于面积 $ABCD$ ：

$$e_{50}^{450} = \text{面积 } ABCD = \frac{AB+CD}{2} (450-50) \\ = 55 \times 400 = 22,000 \text{ 微伏, 或 } 22 \text{ 毫伏。}$$

某些材料的热电能力曲线是互相交錯的。假使它們在位于各該材料制成的温差电偶的热接头温度和冷接头温度之間的温度相交时（图 3），則此温差电偶所发出的温差电动势将等于两块面积的差数；这两块面积中一块是在交点以前包含在这两根曲线間的面积，一块是在交点以后包含在这两根曲线間的面积。例如，金—鉄温差电偶，当温度为 275°C 及 50°C 时，其电动势等于 APQ 和 MNQ 两块面积的差数，因此将热接头的温度增加到 160°C 以上时，这温差电偶的温差电动势会減小的。这样的現象在許多温差电偶中都可见到。

图 4 中示有三种温差电偶的温差电动势依隨其热接头温度的变化（冷接头温度等于 0°C ）而变化的曲线。从图可見，銅—鉄温差电偶的电动势在温度为 540°C 时改变其正負符号。这种現象称为“逆轉”（*Инверсия*）。

按照珀耳帖效应（*Эффект Пельтье*）*的本性来說，它

* 珀耳帖效应 *Эффект Пельтье* （*Peltier effect*）——譯者

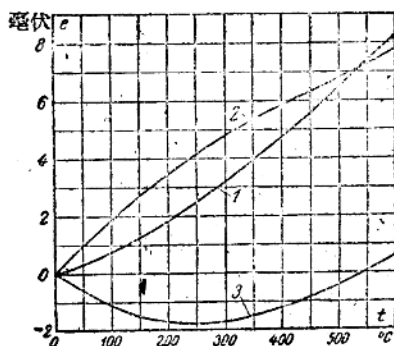


圖 4. 各种不同温差电偶的温差电动势依随热接头温度不同（冷接头温度为 0°C ）而变化的曲线

1. 铂—铜 2. 铂—铁 3. 铜—铁

是和热电效应密切有关的。电流通过的时候，热也伴随着转移。如果把从外来电源得来的直流电通过一个温差电偶（温差电偶并不特予加热），那末热将从温差电偶的一个接头转移到另一个接头。如果从外来电源得来的电流通过接头的方向，和当把这接头加热时所产生的电流的方向一样，就会引起这接头的冷却；如果从外来电源得来的电流以相反方向通过同一接头时，就会引起这接头的附加加热。当温差电偶工作之时，它里面所

通过的电流也在把热量从它的热接头带到冷接头去。

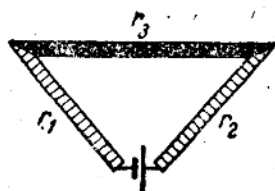


圖 5. 观察珀耳帖效应的实验电路图

用以观察珀耳帖效应的实验是这样的：当从外来电源得来的电流通过如图 5 所示的、由两个同样的导体 r_1 及 r_2 与第三个由别材料制成的导体 r_3 所组成的电路时，接头

$r_1 r_3$ 和接头 $r_3 r_2$ 的温度就成为不相同的了。

2. 温差电偶的效率

为了要估量热偶发电机所能提供的可能性，首先要弄清楚，各种不同的温差电偶作为把热能转变为电能的换能器时能有多大的效率，是有意义的。

让我们用 $t_{\text{热}}$ 来代表温差电偶的热接头温度， $t_{\text{冷}}$ 来代表温差电偶的冷接头温度，均以绝对温度的度数表示；用 e 来代表当温差电偶的热接头温度在 $t_{\text{冷}}$ 至 $t_{\text{热}}$ 的间隔内每升高 1°C 时温差电偶所发出的温差电动势的增量的平均值，以每度伏数表示；用 ρ_1 和 ρ_2 来代表组成温差电偶的两种材料的电阻率，以欧姆·(公厘)²/公尺表示；用 κ_1 和 κ_2 来代表温差电偶的两种材料的热传导率，以瓦特·公尺/(公厘)²·°C^{*} 表示；用 S_1 和 S_2 来代表温差电偶两导体的截面面积，以(公厘)²表示；用 l 来代表温差电偶导体的长度，假定两根导体的长度是相同的，以公尺表示；用 R 来代表负荷的电阻，单位为欧姆。于是，温差电偶的电阻为，

$$r = \frac{\rho_1 l}{S_1} + \frac{\rho_2 l}{S_2}, \quad (1)$$

其热传导则为，

$$x = \frac{\kappa_1 S_1}{l} + \frac{\kappa_2 S_2}{l}, \quad (2)$$

而且，因为材料的电阻率和热传导率依随温度的不同而变化，而温度则当温差电偶工作之时沿着温差电偶的长度方向变化得很厉害，所以应该把相应于温差电偶导体的平均温度时的 ρ_1, ρ_2 ,

* 原文作瓦特·公尺/(公厘)²，应为瓦特·公尺/(公厘)²·°C——译者

x_1 及 x_2 的数值放入公式(1)及公式(2)中; 这平均温度是用下式来算出的:

$$t = t_{\text{冷}} + \frac{t_{\text{热}} - t_{\text{冷}}}{2} = \frac{t_{\text{热}} + t_{\text{冷}}}{2}, \quad (3)$$

温差电偶所发出的温差电动势为:

$$e_t = e(t_{\text{热}} - t_{\text{冷}}), \quad (4)$$

温差电偶电路里流过的电流为:

$$I = \frac{e_t}{r + R},$$

因而这时温差电偶输给负荷(用这负荷代替图2中所示的电流计)的功率为:

$$P = I^2 R = \frac{e_t^2 R}{(r + R)^2}. \quad (5)$$

在同一电动势数值 e_t 时, 若负荷的电阻 R 等于温差电偶的电阻 r , 负荷中即得出最大的功率^①。这功率将等于:

$$P_0 = \frac{e_t^2}{4r}. \quad (6)$$

这时温差电偶电路中所消耗的功率将为较大功率^②的两倍, 其

①译注: 功率最大时之条件为, $\frac{dP}{dR} = 0$;

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dR} &= e_t^2 \cdot \frac{(r+R)^2 \times 1 - R[2(r+R) \times 1]}{(r+R)^4} = \\ e_t^2 \cdot \frac{r^2 + 2rR + R^2 - 2rR - 2R^2}{(r+R)^4} &= \frac{e_t^2(r+R)(r-R)}{(r+R)^4} = \frac{e_t^2(r-R)}{(r+R)^3}, \end{aligned}$$

$\frac{dP}{dR} = 0$, 则 $e_t^2(r-R) = 0$; 但 e_t 不可能等于 0,

$\therefore r - R = 0$, 由此得出: $R = r$ 。

②译注: 较大功率指外电路(负荷)中的功率, 通常较内电路的功率为大, 故有此名。

中一半是消耗于温差电偶的加热的。共消耗掉的功率为：

$$2P_0 = \frac{e_i^2}{2r}。$$

根据热力学定律，在这个牵涉到热量从温度为 $t_{\text{热}}$ 的热接头转移到温度为 $t_{\text{冷}}$ 的冷接头去的、将热能转变为电能的过程中，过程的效率是等于 $\frac{T_{\text{热}} - T_{\text{冷}}}{T_{\text{热}}}$ ，式中两温度 T 均以绝对温度的度数来表示，也就是等于相应的摄氏表温度 $t^{\circ}\text{C}$ 加上 273° 。因此，为了要在温差电偶电路中得出电功率 $2P_0$ ，通过热接头每单位时间内必须加入温差电偶中的热能数量应等于：

$$P_{\text{热}} = \frac{T_{\text{热}}}{T_{\text{热}} - T_{\text{冷}}} \cdot 2P_0。 \quad (7)$$

此外，因为温差电偶的导体具有导热性，不可避免地必然会有相当数量的热能流过温差电偶，并不参与从热能转变为电能的过程。这是很明显的，因为即使在温差电偶断路、电路中不消耗任何电功率的时候，这热也要流过温差电偶的。这样子流过的能量可用下式算出：

$$P_{\text{传}} = \alpha (t_{\text{热}} - t_{\text{冷}})。 \quad (8)$$

温差电偶的效率，等于在它的负荷中得出的有效电功率与通过它的热端每单位时间内进入温差电偶中的热能的数量之比值：

$$\eta = \frac{P_0}{P_{\text{热}} + P_{\text{传}}}。 \quad (9)$$

从公式(6)，(8)及(9)可见，温差电偶的热传导愈大（因此 $P_{\text{传}}$ 也愈大），或者它的电阻愈大（就是 P_0 愈小），则温差电偶的效率愈小。

温差电偶两导体的截面面积之間存在着某一种最有利的对比关系。它是用下面的公式来决定的，

$$S_2 = \frac{S_1}{S_2} = \sqrt{\frac{\rho_1 x_2}{\rho_2 x_1}} \quad (10)$$

由此可見，倘若温差电偶的热接头温度 $t_{\text{热}}$ 和冷接头温度 $t_{\text{冷}}$ 已經給定，它的两个导体的材料已經选定以后，那末它在遵守下述两个条件的时候，將給出最大效率：1) 負荷的电阻 R 等于温差电偶的电阻 r ；2) 依照公式(10)选定温差电偶两导体截面面积的最有利对比关系 S_2 。把从公式(6)，(7)及(8)求出的 P_0 、 $P_{\text{热}}$ 和 $P_{\text{傳}}$ 的值代入公式(9)，然后依照公式(1)，(2)及(10)代入 r 、 α 和 S_2 的值，可以得到一个用以計算在上述条件下温差电偶的最大可能效率的公式，其形式为：

$$\eta_{\text{最大}} = \frac{T_{\text{热}} - T_{\text{冷}}}{T_{\text{热}}} \cdot \frac{1}{2 + \frac{4(\sqrt{\rho_1 x_1} + \sqrt{\rho_2 x_2})^2}{e^2 T_{\text{热}}}} \quad (11)$$

正如由此式所見， $\eta_{\text{最大}}$ 与温差电偶的长度 l 及其两导体的截面 S_1 和 S_2 并无关系；截面 S_1 和 S_2 只不过是以(10)式的关系互相关联起来的。

可以认为，当 $R = r$ 时，只有在 $P_{\text{热}}$ 比 $P_{\text{傳}}$ 小得多的条件下，温差电偶才会給出最大效率（如果 $P_{\text{热}}$ 的数值接近 $P_{\text{傳}}$ ，那末是当 $R > r$ 时得出最大效率）。但是在热偶发电机中实际所应用的温度 $t_{\text{热}}$ 及 $t_{\text{冷}}$ 时，对于現時所知道的一切温差电偶來說， $P_{\text{热}}$ 总得比 $P_{\text{傳}}$ 要小几倍，所以对它們來說，公式(11)是完全适用的。用这公式計算得出的結果究竟精确到怎样程度，可从下述看出：对于銘齐—康銅温差电偶，当温度 $t_{\text{冷}} = 20^\circ\text{C}$ 及 $t_{\text{热}} = 320$ 。

C时，用此式算出的 η 最大的值等于0.64%；当温度 $t_{\text{冷}} = 20^{\circ}\text{C}$ 及 $t_{\text{热}} = 530^{\circ}\text{C}$ 时，用此式算出的 η 最大的值等于0.96%；而用实验方法所得出的值则分别为0.58%及0.92%。

公式(11)指出了温差电偶的最大效率怎样依随它的 e_r 以及组成温差电偶的两种材料的 ρ 及 α 之值而变化的规律；这使得我们可以把各种不同的温差电偶来作比较，看它们用在热偶发电机时哪种合宜，同时也可以在这些温差电偶时有根据地选择材料。

3. 关于温差电偶工作情况 的一些简明物理知识

导电性、导热性、以及材料加热时所产生的温差电动势均与该材料的结构有密切关系，所以，在某种程度之内，这三项物理性质本身之间也是密切关联着的。研究这些关联可以确定出一些重要的数量上的关系，使得可以从理论上决定从各种不同材料是否可能得出高效率温差电偶的问题。

现在，固体的温差电动势、导电性、导热性可以解释如下：在金属中，价电子是可以自由移动的，好象气体里的分子一样。把金属杆的一端加热之时，在加热端的这些自由电子比了在冷端的电子获得较大的速度；因此加热端的电子移动到冷端去的数目，就比反方向移动的电子数要多。这样一来，在杆的冷端，电子的密度，因而也就是负电荷将增加，直到由负电荷所造成的电场有足够的强度来反抗密度差别的继续增加为止。

除了自由电子以外，金属中还有大量的其它电子，它们不

能够这样容易地被转移。量子力学已经确定，在每一种元素的各个原子中，电子只能存在于某几种一定的状态之下，这些状态都是以电子的能量储量为标志的；或者说，电子占据一定的能级（或能量级——译者）；而且在每一能级上同时最多只能有两个电子。

由此可见，电子只可能从它占据的那一能级转移到在该时刻电子数少于二的能级里去；而且要使转移能实现，电子必须或者从外来来源得到能量（当转移到能量较高的能级去的时候），或者自己放出能量（当转移到能量较低的能级去的时候）；这能量等于相应的两个能级的能量之差。

当 n 个相同的原子结合成晶格的时候，各个原子中诸能级的每一能级都不再存在，而代之以新形成的 n 个能级，它们的能量都和那被代替掉的能级的能量相差得很小。在金属的原子中，各原子相应的能级里都只有一个电子，所以当 n 个这样的原子结合起来的时候，可以得到 n 个在不同能级（作为它们的标志的能量都很相近）上的空闲位置，因此，金属中的价电子能够很容易地转移。若物质的原子中每能级里有两个电子，当几个原子结合成晶格的时候，这些电子便不能这样容易被转移了；因为在它们所占据的能级近旁的所有的能级都被占满了：我们说，它们是位于占满的能级区里。

如果物体里没有自由电子，就是说，它里面的所有电子都位于占满的能级区里，那末这样的物体就是不能通过电流的绝缘体。如果该物质中电子热运动的能量大得足够使电子中有可以觉察得出的数目从占满的区转移到空闲状态的区，那末这样的物质就称为半导体。

由此可知，在较低温度时是绝缘体的物质，当温度升高时

可能会变成半导体的。自然界中并不存在理想的纯净晶体；它们里面总得有或多或少的杂质。这些杂质的原子可能具有自由电子，也可能从形成晶格的原子中夺取电子。这样夺取过来的电子使得它们原先在各能级里占据的位置空了出来，因此在满区里便形成了所谓“空穴”的东西。假使半导体中的杂质夺取电子，把用这种半导体制成的杆的一端加热时，正如实验所指出的那样，这些空穴的性质仿佛是带正电荷的电子。它们在加热端的密度减小，在冷端的密度增大；于是，相对于热端来说，冷端变成带了正电。空穴的转移实质上就是靠从别的能级上转移过来的电子把它们填补起来，而这时在别的能级上把位置空出来，就是说，形成了新的空穴。在那些依靠杂质才有自由电子的半导体中，其温差电动势的产生，和在金属中产生温差电动势的方式完全一样。

金属中所以有导电性，是因为自由电子在电场的作用下发生移动；而在半导体中，则导电性既可以是由于自由电子的转移，也可以是由于空穴的转移。它在第二种情况下称为空穴导电性，而在第一种情况下称为电子导电性。

导热性一方面与自由电子的热传递有关（自由电子的情况和气体分子的情况相似）；另一方面也与热运动从一个晶格结点传到另一个晶格结点的传递有关（其形式如占有晶格结点的原子和分子的振盪）。

因为与自由电子密度及自由电子运动有关的，既有电导、也有热传导（和晶格结点中分子的振盪无关的热传导），所以这两个量本身相互之间也有关联。对于许多金属来说，其导热性实际上只是决定于电子的运动，这种关系早已由实验方法发现了；用来表示这种关系的公式，大家知道就是魏得曼——佛郎兹定律：