

Karel Teige

Vedení elektřiny a tepla v kovech. [III.]

Časopis pro pěstování matematiky a fysiky, Vol. 54 (1925), No. 1, 69--81

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/123141>

Terms of use:

© Union of Czech Mathematicians and Physicists, 1925

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

Vedení elektřiny a tepla v kovech.

Referuje Karel Teige.

(Pokračování.)

8. Theorie Bohrova.

Výsledky této teorie,¹⁾ která má dosud obsah více čistě matematický než fyzikální, podáváme proto, poněvadž tato teorie značí jakési uzavření a zevšeobecnění dosud uvedených teorií, užívajících vět kinetické teorie plynů za velmi obecných předpokladů fyzikálních a statistických.

Fyzikální předpoklad Bohrovy teorie je, že elektrony k atomům jsou přitahovány silou, která je nepřímo úměrná n -té mocnosti vzdálenosti od atomů.

Značí-li N počet elektronů v cm^3 , e náboj, m hmotu elektronu, C reciprokou volnou dráhu elektronu, T absolutní teplotu a k Boltzmannovu konstantu, pak vzorce pro vodivost elektrickou K a tepelnou k mají tvar

$$K = \frac{4 N e^2}{2 \sqrt{\pi m C}} \left(\frac{m}{2 k T} \right)^{\frac{n-5}{2(n-1)}} \Gamma \left(\frac{2n}{n-1} \right)$$

$$a \quad k = \frac{8 \pi N k^2 T}{2 \sqrt{\pi (n-1) m C}} \left(\frac{m}{2 k T} \right)^{\frac{n-5}{2(n-1)}} \Gamma \left(\frac{2n}{n-1} \right).$$

Pro $n = \infty$ přecházejí tyto vzorce ve vzorce Lorentzovy. Porovnání těchto vzorců s výsledky měření není možné, pokud neznáme závislost veličin N a C na teplotě. Tu, hlavně u C neznáme, pročez celá tato teorie má pouze význam čistě theoretický.

9. Theorie Wienova.

Wien²⁾ zahrnuje užití kinetické teorie plynů v nauce o vedení elektřiny v kovech a předpokládá nezávislost kinetické energie elektronů na teplotě. Atomy emitují elektrony s rychlostí nezávislou na teplotě. O nějakých volných elektronech, pohybujících se jako atomy ideálního plynu, nemůže se u kovu již proto mluvit, poněvadž se zde protínají sféry působnosti atomů. Jediná veličina, která se s teplotou mění a která tedy určuje závislost elektrické a tepelné vodivosti kovů na teplotě, je volná dráha

¹⁾ Bohrs Dissertation. Kodaň 1911 (dánsky). Anglický překlad má vyjít. Podrobně touto teorií se zabývá Suttner. Elektronentheorie der Metalle Bern. 1920.

²⁾ W. Wien, Berl. Ber. I. 184, 1913.

elektronů l . Tím ovšem nikdy neodvodíme Franz-Wiedemannův zákon, což jest nejchoulostivější bod celé této teorie.

V kubickém mřížoví atomů kovů předpokládá Wien obdobné uspořádání elektronů, které je sice ve sféře působnosti atomů, avšak přes to, pokud není vlivem tepelného pohybu atomů toto pravidelné uspořádání příliš porušeno, může bez odporu sklouzati mezi mřížovím atomů. Jak patrně, vykládá nám tím tato teorie dobře supravodivost.

Při teplotě, při které přestává již supravodivost, není již možno toto sklouzáni celého mřížoví atomů, zde účastní se vedení elektriny pouze ty elektrony, které jsou emitovány atomy a jichž počet je nezávislý na teplotě.

O volné dráze elektronů l Wien předpokládá, že je nepřímo úměrná čtverci amplitudy atomů. Jelikož pak dle quantové teorie energie kmitů atomů musí býti celistvým násobkem veličiny $h\nu$, tu střední volná dráha elektronů l je pouze tehdy nezávislá od rozdělení energie mezi jednotlivé atomy, je-li nepřímo úměrná čtverci amplitudy atomů.

Za tohoto předpokladu obdrží Wien, že volná dráha l je funkcí T/θ , kde θ je charakteristická konstanta kovu. Jelikož pak elektrický odpor kovu W souvisí s ν, l, N vztahem $W \propto \frac{\nu}{Nl}$, bude W funkcí θ/T , neboť ν a N ve Wienově teorii nezávisí na teplotě. Funkce W , získaná pak za výše uvedeného předpokladu o l je dána integrálem

$$W = C \cdot \int_0^{\nu_m} \frac{\nu \, d\nu}{l^{\frac{h\nu}{kT}} - 1},$$

při čemž ν_m je Debyeův hraniční kmitočet, který souvisí s dříve uvedenou konstantou θ vztahem

$$\beta \nu = \theta.$$

Pro vysoké teploty T je rozvoj toho integrálu

$$W = C \frac{kT\nu_m}{h} \left[1 - \frac{1}{4} \frac{h\nu_m}{kT} + \frac{1}{36} \left(\frac{h\nu_m}{kT} \right)^2 - \frac{1}{3600} \left(\frac{h\nu_m}{kT} \right)^4 - \dots \right]$$

a pro nízké teploty

$$W = C \left(\frac{kT}{h} \right)^2 \cdot \frac{\pi^2}{6}.$$

Pro dosti vysoké teploty, omezíme-li se na lineární člen $h\nu_m$, je

$$\frac{W_T}{W_{273}} = T \left(0.00366 + \frac{h\nu_m}{298000 k} \right) - \frac{1}{4} \cdot \frac{h\nu_m}{273 k} = \beta T - C.$$

Veličinu ν_m a tím také $\frac{h\nu_m}{k}$ vypočetl Debye z elastických konstant kovu. Tím pak možno určití hodnotu β a porovnatí ji s temperaturním koeficientem odporu, neboť této veličině dle výše napsané rovnice má býti β rovno. Jak je to splněno, o tom poučuje nás tato tabulka, kde α značí temperaturní koeficient odporu.

<i>Kov</i>	$\frac{h\nu_m}{k}$	β	α
<i>Al</i>	399	0·00500	0·00400
<i>Cu</i>	329	0·00476	0·0040
<i>Ag</i>	219	0·00437	0·0040
<i>Au</i>	166	0·00422	0·0040
<i>Ni</i>	435	0·00512	0·0060
<i>Fl</i>	467	0·00523	0·0060
<i>Cd</i>	168	0·00422	0·0040
<i>Pb</i>	72	0·00388	0·0040
<i>Bi</i>	111	0·00403	0·0042
<i>Pd</i>	204	0·00433	0·0038
<i>Pt</i>	226	0·00442	0·0040

Tato tabulka vykazuje dosti dobrý souhlas s výsledky měření.

Vedle Wienovy teorie je ještě řada jiných teorií, které nevycházejí z představ kinetické teorie plynů. Z těchto budiž upozorněno ještě pouze na teorii Benedicksovu³⁾ a mřížkovou teorii Starkovu.⁴⁾ Jelikož však tyto teorie jsou dosud v prvních počátcích a nevyhovují lépe než teorie dosud uvedené, nebudeme se nimi podrobně zabývatí a přejdeme ihned ke zjevům thermo-elektrickým.

III.

Zjevy thermo-elektrické. Část experimentální. Zjevy thermo-elektrické a jich rozdělení.

Zvláštní elektrické zjevy nastávají v proudokruhu tehdy, nemá-li tento v celém svém průběhu stejnou teplotu. Povstávají zde jednak nové elektromotorické síly, zvláště tehdy, není-li celý proudokruh z jednoho kovu, jednak elektrický proud vyvinuje teplo závislé ne pouze na odporu proudokruhu, nýbrž také na gradientu teploty v proudokruhu. Zjevy ty nazýváme thermo-elektrickými.

³⁾ Benedicks: Jahrbuch der Rad. u. Elektr. 13, str. 351, 1916.

⁴⁾ Stark: Stromdynamik, sv. 3., str. 174.

Pozorované zjevy thermoelektrické dělíme takto ve čtyři skupiny:

1. Je-li tvořen proudokruh ze dvou různých vodičů, jichž jedno stykové místo má jinou teplotu než druhé, tu vznikne v tomto proudokruhu zvláštní elektromotorická síla, kterou objevil r. 1821 Seebeck.

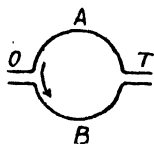
2. Prochází-li elektrický proud stykovým místem dvou kovů, tu vyvinuje se tam jisté množství tepla (positivní nebo negativní), které je nezávislé na teple Jouleově. Tento úkaz objevil roku 1834 Peltier.

3. Prochází-li elektrický proud vodičem, v němž je spád (gradient) teploty, tu v každém objemovém elementu se vyvine množství tepla, které je nezávislé od tepla Jouleova. Tento úkaz předpověděl theoreticky roku 1854 W. Thomson (Lord Kelvin). Experimentálně byl potvrzen teprve dvě léta později.

4. Není-li vodivý kruh, tvořený pouze jedním kovem, symetricky oteplen, tu vznikne v něm elektromotorická síla. Tento zjev byl objeven teprve r. 1916 Benedicksem.

1. Seebeckův zjev.

Volta objevil, že stykem dvou kovů vznikne potenciální difference. Avšak ve vodivém proudokruhu, složeném z několika kovů, všude stejně temperovaném, nevznikne žádný elektrický proud. Ten vznikne teprve, jak r. 1821 objevil Seebeck, jsou-li styková místa kovů různě temperovaná. Objev tento učinil Seebeck náhodou tím, že pozoroval odchylku od zákona Voltaova při kombinaci *Bi-Cu*. Tuto odchylku ihned Seebeck správně vyložil tím, že místo stykové *Bi-Cu* rukou zahřál a poznal, že se zde jedná o zcela nový zjev, odlišný od Voltaova. Magnus pak poznal, že tato thermoelektrická síla závisí pouze na povaze těch kovů, ze kterých se skládá proudokruh a ne na velikosti styčných ploch různých kovů proudokruhu.



Obr. 1.

Mějme proudokruh složený ze dvou kovů *A* a *B*. Jedno stykové místo mějž teplotu 0 (libovolnou), druhé pak o T vyšší. (Viz obr. 1.) Tu potenciální diferencí vzniklou v tomto kruhu, můžeme jistě psáti ve tvaru

$$(AB)_T = \alpha(0) + \frac{1}{2} \beta(0) T^2 + \frac{1}{6} T^3 \dots$$

$\alpha(\Theta)$, $\beta(\Theta)$ má značiti, že veličiny α , β závisí na této teplotě, kterou jsme volili za nulovou.

Ve volbě znamének u α , β ... jsou rozdíly u různých autorů. Obvykle nazývá se kov A pozitivní (elektrothermo), jestliže proud, jak naznačeno na obraze, v studenějším místě stykovém od A k B prochází. Z toho pak antimon je nejpositivnější, vizmut nejnegativnější kov.

Obvykle můžeme se spokojiti již s aproximací

$$(AB)_T = \alpha T + \frac{1}{2} \beta T^2.$$

Tato formule, kterou našel Avenarius,⁵⁾ nese jeho jméno. Jsou-li místa styková kovů na teplotách T_1 a T_2 , tu thermoelektrická síla je dána vzorcem

$$\alpha(T_2 - T_1) + \frac{1}{2} \beta(T_2^2 - T_1^2).$$

Thermoelektrickou sílu při rozdílu teploty stykových míst o 1° kterou nazýváme pregnantně thermosílou, obdržíme ve tvaru

$$e = \frac{d}{dt} (AB)_T = \alpha + \beta T.$$

Jsou-li α_1 , β_1 a α_2 , β_2 thermoelektrické koeficienty dvou kovů proti třetímu, tu jich vzájemná thermoelektrická síla bude

$$(\alpha_1 - \alpha_2) + (\beta_1 - \beta_2) T.$$

Avenariusův vzorec dovoluje nám určití maximum thermoelektrické síly thermočláнку. Tu musí thermosíla e býti rovna nule, z čehož

$$T_{max} = - \frac{\alpha}{\beta}.$$

Thermoelektrická síla má pak hodnotu

$$(AB)_{max} = - \alpha \cdot \frac{\alpha}{\beta} + \frac{1}{2} \left(\frac{\alpha}{\beta} \right)^2 = - \frac{\alpha^2}{2\beta}.$$

Tento vztah byl v mnohých případech potvrzen, avšak též u mnohých není možno jej potvrditi, poněvadž T_{max} leží pod absolutním bodem mrazu. Určení maxima thermoelektrické síly E má proto takový význam, poněvadž při této teplotě thermosíla

⁵⁾ Avenarius: Pogg. Ann. 119. 406., 1863.

$$e = \frac{dE}{dt} = 0$$

a jelikož také Peltierovo teplo Π při této teplotě se rovná nule, neboť jak později dokážeme, mezi thermosílou a Peltierovým teplem za absolutní teploty T platí vztah

$$\Pi = T \frac{dE}{dT}$$

Některé thermočlánky nemají pouze jedno maximum elektromotorické síly E , nýbrž mají jich více. Obšrná práce o thermoelementech s více maximy pochází od Danneckera.⁶⁾ Poloha těchto maxim závisí mnoho na čistotě materiálu. Tím se vysvětluje proč Dannecker, při různých měřeních našel dosti rozdílné hodnoty pro teplotu maxim. Tak našel pro polohu maxim tyto teploty (I značí měření z let 1908 a 1909, II z roku 1912) při těchto kombinacích:

Ni — Co,	Co — Nikelin,	Co — Nové stříbro,
I — 26, + 813;	— 70, + 491;	— 119, + 450;
II + 50, + 822;	— 79, + 450;	— 124, + 617.

U thermoelementů, které mají několik neutrálních bodů, není možno thermoelektrickou sílu vyjádřiti dvojčlennou formulí Avenariusovou, nýbrž nutno přibrati další mocnosti teploty T .

Značí-li T absolutní teplotu (čili jednotkykové místo našeho thermočlánku má absolutní nulovou teplotu) tu α (to je thermosíla za absolutní nuly), jak plyne z Nernstova theoremu, musí vymizeti. Experimentálně touto otázkou zabýval se Wietzel.⁷⁾ Z jeho pokusů je patrné, že e vskutku konverguje k nule, blížíme-li se k absolutní nulové teplotě. Pro thermoelektrickou sílu slitin platí obdobné zákony, které jsme uvedli při elektrické vodivosti slitin.

1. Slitiny sestávající z konglomerátů krystalů obou složek, mají přibližně thermoelektrickou sílu danou lineární závislostí na objemch obou složek.

2. U slitin kovů, které tvoří pevné kovové roztoky, je thermoelektrická síla podstatně menší, než jaká by se vypočetla dle míscích objemů. Pro tyto slitiny r. 1917 Borelius⁸⁾ publikoval toto pravidlo: Křivky znázorňující závislost thermosíly těchto slitin na atomových množstvích obou složek, skládají se přibližně z několika úseček. Ty přecházejí v sebe na místech, kde atomová koncentrace obou složek je v jednoduchých poměrech.

⁶⁾ Dannecker: Ann. der Phys. 42, 1504. (1913.)

⁷⁾ Wietzel: Ann. der Phys. 43, 605. 1914.

⁸⁾ Borelius: Ann. der Phys. 53, 615. 1917.

Podobná zákonitost neplatí, aspoň ne tak určitě, jak ukázal Sedström⁹⁾ pro elektrickou a tepelnou vodivost těchto slitin. Stejně jako závisí vodivost kovu na tlaku, tak také závisí thermoelektrická síla na tlaku, jemuž podléhá kov. Vliv tlaku na thermosílu měřil r. 1908 Wagner,¹⁰⁾ a dospěl k těmto hodnotám pro thermosílu stlačeného kovu proti nestlačenému (tlak v kg/m^2 a thermosíla v 10^{-12} Voltech):

<i>Mg</i>	— 8·0	<i>Fe</i>	+ 12·5
<i>Manganin</i>	— 8·5	<i>Pt</i>	+ 18·6
<i>Sn</i>	— 0·95	<i>Pd</i>	+ 23·7
<i>Al</i>	— 0·59	<i>Konstantan</i>	+ 31·1
<i>Cu</i>	+ 3·2	<i>Cd</i>	+ 36·3
<i>Au</i>	+ 4·6	<i>Zn</i>	+ 40
<i>Pb</i>	+ 5·6	<i>Hg</i>	+ 234
<i>Ag</i>	+ 8·7	<i>Bi</i>	+ 707
<i>Ni</i>	+ 9·6		

(Positivní znaménko značí, že v teplejším místě stykovém jde proud od nestlačeného kovu ke stlačenému.)

Ke konci uvedeme tabulku naměřených hodnot α a β v Avenari usově vzorci pro thermosílu proti olovu v okolí $180^\circ C$:

	α	β	
<i>Li</i>	+ 11·6	+ 0·039	
<i>Na</i>	— 4·4	— 0·021	
<i>K</i>	— 11·6	— 0·037	
<i>Rb</i>	— 8·3	— 0·030	
<i>Mg</i>	— 0·12	+ 0·0020	
<i>Al</i>	— 0·50	+ 0·0017	
<i>Zn</i>	+ 2·5	+ 0·016	
<i>Cd</i>	+ 3·0	+ 0·034	
<i>Hg</i>	— 3·17	— 0·0173	
<i>Cu</i>	+ 2·8	+ 0·0080	
<i>Ag</i>	+ 2·3	+ 0·0076	
<i>Au</i>	+ 2·8	+ 0·0064	
<i>Sn</i>	— 0·17	+ 0·0020	
<i>Bi</i>	— 45·5	— 0·60	⊥ k ose.
<i>Bi</i>	— 127·4	— 0·70	s osou.
<i>Sb</i>	+ 26·4	—	⊥ k ose.
<i>Sb</i>	+ 22·6	—	s osou.
<i>Fe</i>	+ 13·4	— 0·030	
<i>Ni</i>	— 23·3	— 0·008	
<i>Co</i>	— 20·4	— 0·075	

⁹⁾ Sedström: Ann. d. Phys. 59, 134, 1919.

¹⁰⁾ Wagner: Ann. der. Phys. 27, 955, 1908.

	α	β
Th	+ 1.86	— 0.0076
Pt	— 3.0	— 0.021
Yr	+ 2.44	— 0.0014
Rb	+ 2.17	+ 0.0005
Wo	+ 1.8	— 0.020
Ta	— 0.60	— 0.006
Te	+163	—
Ge	—380	—
Grafit	— 5.3	—
Konstantan	— 34.3	— 0.060
Manganin	— 1.7	+ 0.0028
Pyrit	—129	—
Leštěnec molybdenový	—727	—
Cu ₂ O	+500	—

U křemíku jsou výsledky neurčité.

2. Teplo Peltierovo.

Peltierův zjev sluje úkaz, že při průchodu elektrického proudu rozhraním dvou kovů se v tomto rozhraní vyvinuje nebo absorbuje teplo. Toto množství vyvinutého tepla je úměrné intenzitě proudu i a času t po který proud procházel tímto rozhraním. Je tedy

$$w_P = II \cdot i \cdot t.$$

Je-li i rovno jedné (jednotce intenzity proudu) a $t = 1$ sec, je

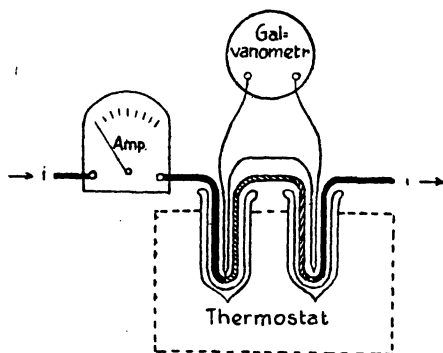
$$w_P = II,$$

kteřoužto konstantu nazýváme Peltierovým koeficientem. (II vyjadřujeme v grammkaloriích pro Coulomb anebo absolutně v ergách pro elektromagn. jed.) O znaménku u II platí zde totéž co bylo řečeno při thermoelektrické síle. (str. 73.) Rovnice výše napsaná pro množství vyvinutého Peltierova tepla vyžaduje, aby toto množství změnilo své znaménko při změně směru elektrického proudu. To nám dává možnost oddělit Peltierovo teplo od tepla Jouleova, které je nezávislé na směru, kterým proud prochází. Jelikož, jak později uvidíme, Peltierovo teplo závisí velmi značně na teplotě, ztěžuje tato okolnost diferenční metodu ku měření Peltierova tepla, jejíž princip je tento (viz obr. 2.):

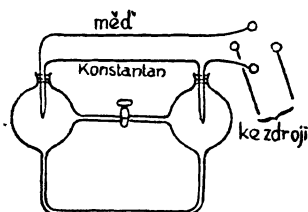
Dvě pokud možno stejná místa styková kovů A a B jsou umístěna ve dvou kalorimetrech. Prvním stykovým místem prochází elektrický proud od kovu A ku kovu B , druhým pak od B ku A . Otepluje-li se prvé stykové místo následkem Peltierova tepla, tu druhé se ochlazuje. Vzniklý rozdíl teploty měříme thermo-elektricky. Jouleovo teplo touto diferenční metodu samo vy-

padne. Vedle této velmi jednoduché a dosti přesné metody je ještě řada jiných method. Tak Barker a Caswell Jouleovým teplem otepluje ochlazené místo stykové Peltierovým zjevem. Je to jakási metoda kompenzační.

Není možno zmíniti se zde o všech methodách ku měření Peltierova tepla. V české literatuře tyto metody až do r. 1912 lze najíti v Přehledech pokroků fysiky, kde je o nich dosti obšírně referováno a příslušná literatura uvedena. Poslední desetiletí nepřineslo žádné nové metody ku měření Peltierova tepla, což souvisí patrně s tím, že thermoelektřina zůstává dosud stranou od elektronové theorie stavby atomu, kterýmžto směrem se bralo hlavně fysikální bádání posledního desetiletí.



Obr. 2.



Obr. 3.

K demonstraci Peltierova zjevu dobře hodí se vzduchový diferenciální teploměr. (Obr. 3.) O zákonitostech Peltierova zjevu budeme mluvit v části theoretické.

3. Teplo Thomsonovo.

Prochází-li elektrický proud intesitý i vodičem, v němž je gradient teploty $\frac{d\tau}{dx}$, tu v elementu délky vodiče dx za čas t vyvine se množství tepla

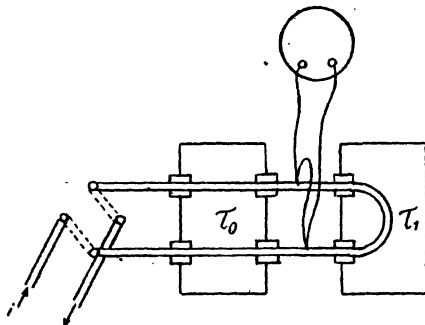
$$w_T = \sigma \cdot \frac{d\tau}{dx} \cdot i \cdot t \cdot dx,$$

které je zase nezávislé od tepla Jouleova. Konstanta σ nazývá se Thomsonovým teplem, Thomsonovou konstantou nebo specifickým teplem elektřiny. Mezi průřezy vodiče x_1 a x_2 , které mají teploty τ_1 a τ_2 se vyvine množství tepla

$$i \cdot t \int_{x_1}^{x_2} \sigma \cdot \frac{d\tau}{dx} \cdot dx = i \cdot t \int_{\tau_1}^{\tau_2} \sigma d\tau.$$

Dle Thomsonova σ má pozitivní znaménko tehdy, když vodič se otepluje elektrickým proudem, který jde z míst teplejších do studenějších.

Měření Thomsonova tepla patří k nejtěžším pracím praktické fyziky vůbec. Jouleovo teplo, které rušivě působí již na měření Peltierova tepla, ztěžuje ještě více měření tepla Thomsonova. Aby se Jouleovo teplo vymýtlo, užívá se diferenciální metody (Le Roux), naznačené na obr. 4. Na tomto principu založenou metho-



Obr. 4.

du pouze s malými obměnami měřila Thomsonovo teplo velká řada fyziků.

Poněkud větší pokrok znamená metoda Hallova.¹¹⁾ Spojme drátem dvě tělesa, jedno o teplotě T_1 , druhé o vyšší T_2 . Drátem přejde za jednotku časovou jisté množství tepla z tělesa druhého na první. Prochází-li nyní elektrický proud tímto drátem, změní se toto množství tepla a to o teplo Jouleovo a Thomsonovo. Obě tato tepla možno od sebe oddělit záměnou směru proudu.

Popis jiné, velmi pěkné metody, ku přesnému měření však dodnes neužitá, podal Kučera.¹²⁾ Zavedeme-li silný proud do tenkého drátku připevněného ke dvěma kusům kovu, měla by teplota drátku klesat symmetricky od středu na obě strany. Thomsonovo teplo však působí nesouměrnost. V jedné polovině drátku prochází totiž elektrický proud směrem gradientu teploty, druhé pak proti gradientu. Změříme-li pak odpory obou polovin drátku na př. Wheatstonovou metodou, nebude rovnováha po změně směru proudu.

¹¹⁾ Hall. Contr. Jefferson Lab. 4., č. 12, 1906.

¹²⁾ Kučera. Časopis pro pěst mat. a fys. 41. str. 400. 1912.

IV.

Thermoelektřina. Část theoretická.

1. Thermodynamická theorie thermoelektřiny.

Thermodynamické odvození zákonů thermoelektřiny, jak je po prvé podal W. Thomson (Lord Kelvin), patří k nejkrásnějším užitím thermodynamiky vůbec. Ovšem odvozené poučky mají platnost pouze více nebo méně approxmativní, poněvadž Thomsonova theorie užívá vět o dějích reversibilních, zatím co tepelné vedení a Jouleovo teplo činí tyto děje vlastně irreversibilní. O oprávněnosti těchto dvou předpokladů zmíníme se dále.

Pracovní výkon elektrického proudu uzavřeného thermočlátku, může být kryt pouze teplem, které je uvnitř článku, totiž teplem Peltierovým a Thomsonovým. Probíhá-li velmi malé množství elektřiny *idt* působením thermoelektrické síly *E* tímto thermočlánkem, tu elektrická energie tohoto proudu $E \cdot i \cdot dt$ musí být kryta Peltierovým teplem v obou stykových místech a Thomsonovým teplem v obou kovech. Musí tedy být

$$E i dt = (\Pi_t - \Pi_0) i dt + i dt \int_0^t (\sigma_B - \sigma_A) dt,$$

má-li jedno stykové místo teplotu τ , druhé pak nullovou. Krácením máme

$$E = \Pi_t - \Pi_0 + \int_0^t \sigma_B d\tau - \int_0^t \sigma_A d\tau.$$

Odtud pro thermosílu obdržíme

$$e = \frac{dE}{d\tau} = \frac{d\Pi}{d\tau} + \sigma_B - \sigma_A.$$

Při každém přírodním ději, který probíhá při více teplotách platí rovnice

$$\sum_n \frac{Q_n}{T_n} \leq 0,$$

kde Q_n značí dodanou energii při teplotě T_n . Znaménko rovnosti platí pouze při zvratných dějích. V thermočlánku značí Q teplo Peltierovo, Thomsonovo, Jouleovo a teplo přecházející vedením z teplejšího místa na studenější. Q_n má znaménko pozitivní na místech, která se ochlazují, negativní pak na těch, které se oteplují. Jouleovo teplo a vyrovnání teploty vedením činí celý proces, jak

již řečeno, nezvratným. Jelikož však Jouleovo teplo nepatří k podstatě thermoelektřiny a jelikož při velmi slabých proudech možno celou elektrickou energii proměnit v práci, můžeme od Jouleova tepla abstrahovati. Daleko smělejší a méně zdůvodněný je předpoklad, že není nutno bráti ohled na tepelnou vodivost, která přece u kovů s elektrickou velmi úzce souvisí. Jelikož však, jak dále uvidíme, výsledky měření dosti dobře souhlasí se vzorcí, odvozenými za předpokladu, že děje thermoelektrické jsou děje zvratné, pojednáme o těchto dějích jako o zvratných. Dosadíme-li tedy rovnice

$$\sum_n \frac{Q_n}{T_n} = 0,$$

Peltierovo teplo Π a Thomsonovo σ , obdržíme pro vodivý kruh, sestávající ze dvou kovů

$$\frac{\Pi_2}{T_2} - \frac{\Pi_1}{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\sigma_B}{T} dT - \int_{T_1}^{T_2} \frac{\sigma_A}{T} dT = 0.$$

Jestliže místa styková se liší pouze o velmi malý rozdíl teploty dT , možno psáti

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\Pi}{T} \right) dT + \frac{\sigma_B}{T} dT - \frac{\sigma_A}{T} dT,$$

aneb

$$\frac{d}{dT} \frac{\Pi}{T} + \frac{\sigma_B - \sigma_A}{T} = 0.$$

Přiběfeme-li k této rovnici, rovnici výše odvozenou,

$$e = \frac{d\Pi}{dT} + \sigma_B - \sigma_A,$$

můžeme z těchto dvou rovnic eliminovati jednak $\sigma_B - \sigma_A$, jednak Π , čímž dostaneme tyto dvě hlavní rovnice thermoelektřiny

$$e = \frac{\Pi}{T}, \quad (I.)$$

$$\frac{de}{dT} = \frac{\sigma_A - \sigma_B}{T}, \quad (II.)$$

kteřé se nazývají rovnicemi Thomsonovými (Kelvinovými).

Kdyby nebylo Thomsonova zjevu, thermosila musela by býti nezávislá na teplotě a Peltierovo teplo úměrně absolutní teplotě. Tím, že to nebylo shledáno ve shodě s výsledky měření, byl Thomson

nucen předpokládati existenci nového zjevu, který nese jeho jméno. Ku posouzení, jak tyto rovnice souhlasí s výsledky měření, uvedeme zde tyto dvě tabulky, z nichž prvá udává naměřené hodnoty $\frac{II}{T}$ a e druhá pak $\frac{\sigma_A - \sigma_B}{T}$ a $\frac{de}{dT}$. Vše je vyjádřeno v abs. jednotkách.

Tabulka I.

	T	II	$\frac{II}{T}$	e
<i>Fe</i> - Konstantan	14°	1·36 × 10 ⁶	4735	4744
<i>Fe</i> - <i>Ni</i>	15°	0·960 × 10 ⁶	3330	3270
<i>Zn</i> - <i>Ni</i>	15°	0·643 × 10 ⁶	2230	2215
<i>Cu</i> - <i>Al</i>	18°	0·003 × 10 ⁶	10	20
<i>Cu</i> - <i>Bi</i>	18°	1·61 × 10 ⁶	5530	5484
Grafit - <i>Fe</i>	20°	0·244 × 10 ⁶	997	976

Tabulka II.

	$\sigma - \sigma_{Pb}$	$\frac{\sigma - \sigma_{Pb}}{T}$	$\frac{de}{dT}$
<i>Hg</i>	-90 × 10 ²	-2·4	-1·7
<i>Cu</i>	1·6 × 10 ²	0·43	0·8
<i>Ag</i>	3·1 × 10 ²	0·82	0·76
<i>Pt</i>	-9·5 × 10 ²	-2·5	-2·1

(Pokračování.)