BIJDRAGE TOT DE THEORIE DER THERMO-ELECTRICITEIT IN KRISTALLEN

DOOR

A. J. RUTGERS

H. J. PARIS
AMSTERDAM

BIJDRAGE TOT DE
THEORIE DER THERMO-ELECTRICITEIT
IN KRISTALLEN

BIJDRAGE TOT DE THEORIE DER THERMO-ELECTRICITEIT IN KRISTALLEN

ACADEMISCH PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT TE LEIDEN, OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS DR N. VAN WIJK, HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER LETTEREN EN WIJSBEGEERTE, VOOR DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN OP DINSDAG 3 JUNI 1930, DES NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

AREND JOAN RUTGERS

GEBOREN TE STAD ALMELO

H. J. PARIS
AMSTERDAM - MCMXXX

AAN MIJNE OUDERS

Levensschets — 20 October 1903 werd ik te stad Almelo geboren; ik doorliep de lagere klassen der school voor M.U.L.O., waarvan mijn vader Hoofd was. Van 1915—1920 bezocht ik de H.B.S. te Almelo, Directeur Dr H. J. E. BETH. Daarna ging ik naar Amsterdam om scheikunde te studeeren. Ik volgde de colleges van wijlen Prof. Dr R. SISSINGH, van Prof. Dr E. DUBOIS, Dr A. PANNEKOEK, Dr E. H. BÜCHNER en Dr J. P. WIBAUT, en na mijn candidaatsexamen, October 1922, die van Prof. Dr HK. DE VRIES, Prof. Dr J. D. V. D. WAALS en Prof. Dr PH. KOHNSTAMM, voorts de colleges en practica van Prof. Dr A. F. HOLLEMAN, Prof. Dr A. SMITS, Prof. Dr A. H. W. ATEN en Prof. Dr P. ZEEMAN. In deze jaren verrichtte ik een organisch chemisch onderzoek onder leiding van Dr WIBAUT, en een physico-chemisch onder leiding van Prof. SMITS. Van groot gewicht is het verder voor mij geweest, een privatissimum van Dr J. M. BIJVOET en het colloquium van Prof. V. D. WAALS te hebben mogen volgen. Op dit laatste kwam ik in aanraking met S. GOUDSMIT, die mij meenam naar Leiden, waar ik een colloquium-avond bijwoonde.

Hoewel ik toen al veel belangstelling voor de theoretische natuurkunde voelde, besloot ik eerst mijn doctoraal-examen in de chemie in Amsterdam af te leggen; dit gebeurde September 1926; daarna vervulde ik mijn militairen dienstplicht. Na afloop hiervan, September 1927 ging ik naar Leiden, om theoretische natuurkunde te studeeren. Ik volgde de colleges van wijlen Prof. Dr H. A. LORENTZ, van Prof. Dr P. EHRENFEST en Prof. Dr A. D. FOKKER.

In April 1928 had ik het voorrecht, te zamen met R. L. KRANS, assistent van Prof. EHRENFEST te worden; zeer veel heb ik aan de zoo prettige samenwerking hier te danken. Ook op het natuurkundig colloquium met zijn levendige discussies heb ik veel geleerd. Menige prettige herinnering bewaar ik voorts aan het Genootschap Christiaan Huyghens.

In het voorjaar van 1928 waren Prof. Dr I. TAMM en Dr P. A. M. DIRAC gedurende eenige maanden in Leiden; aan dezen tijd zal ik steeds met blijdschap terug denken.

In het voorjaar 1929 hield Prof. Dr P. W. BRIDGMAN op het natuurkundig colloquium een voordracht over zijn onderzoekingen over thermo-electrische verschijnselen in kristallen; deze voordracht was de oorzaak, dat wij ons gingen bezig houden met het onderwerp, dat in dit proefschrift wordt behandeld.

Ten slotte zij het mij vergund, mijn dank te betuigen aan allen, in Amsterdam en in Leiden, aan wie ik, zoowel wat betreft mijn wetenschappelijke vorming als anderszins, zooveel dank verschuldigd ben, vóór allen aan Prof. EHRENFEST.

INHOUD

INLEIDING

Het Bridgman-effect

BRIDGMAN heeft in 1925 een nieuw thermo-electrisch effect in kristallen ontdekt, dat hij inwendig Peltier-effect noemt [1]):

Wordt een éénkristalgeleider van den in Fig. 1 aangeduiden vorm (laat de harceeringsrichting de richting van de hoofd-as van het als

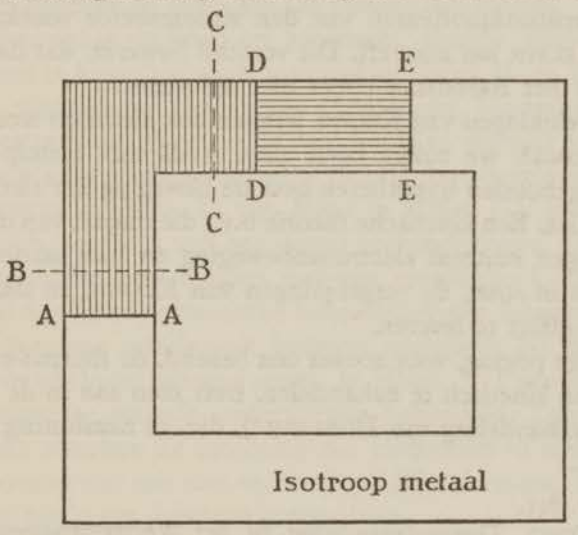

Fig. 1

één-assig aangenomen kristal aangeven) doorstroomd door een electrischen stroom, dan treedt in het kniestuk *B C*, waar de stroomlijnen ombuigen, een locale, reversibele warmte-ontwikkeling op; deze *ruimtelijke* warmteontwikkeling is — zooals uit algemeene thermodynamische overwegingen volgt — tegengesteld gelijk aan de Peltier-warmte $\Pi_{\perp\parallel}$, die aan het grensvlak *D* optreedt.

1) P. W. BRIDGMAN. Thermal conductivity and thermoelectromotive force of single metal crystals. Proc. Nat. Acad. 11, 608, 1925. Zie ook: Phys. Rev. 31, 221, 1928.

Terecht wijst BRIDGMAN erop, dat dit effect daarom zoo merkwaardig is, omdat het al optreedt in een homogeen kristal, dat overal dezelfde temperatuur heeft.

BRIDGMAN vestigt er de aandacht op [1]), dat de vergelijkingen, die VOIGT [2]) voor de thermo-electrische verschijnselen in kristallen heeft ontwikkeld, dit effect *niet* opleveren.

Daar algemeen de theorie van VOIGT als verder ontwikkeling van de theorie van KELVIN [3]) (1856) geldt, spreekt BRIDGMAN het vermoeden uit, dat ook deze het effect niet zal kunnen leveren.

Bij nader onderzoek van deze questie vindt men tot zijn verrassing het volgende [4]):

In de formules van VOIGT *ontbreken* zekere leden, waarin ruimtelijke differentiaalquotiënten van den stroomvector voorkomen, die men bij KELVIN *wel* aantreft. Dit verschil bewerkt, dat de formules van VOIGT het BRIDGMAN-effect niet opleveren.

De vergelijkingen van KELVIN kunnen ook kinetisch worden afgeleid, en, zooals we zullen laten zien, reeds met behulp van zeer algemeen gehouden hypothesen over de beweging der electronen en hun statistiek. Een kinetische theorie b.v., die uitgaat van de *klassieke* voorstellingen omtrent electronenbeweging en hare statistiek in de metalen, is in staat, de vergelijkingen van KELVIN, en daarmee het Bridgman-effect te leveren.

De eenige poging, voor zoover ons bekend, de thermo-electriciteit in *kristallen* kinetisch te behandelen, treft men aan in de zeer interessante verhandeling van HOUSTON [5]), die, in aansluiting aan SOM-

---

1) l. c. p. 611.

2) W. VOIGT. Thermodynamisches zu der Wechselbeziehung zwischen Galvanismus und Wärme. Ann. d. Ph. **67**, 717, 1899. Lehrbuch der Kristallphysik, Teubner 1910 p. 537—551.

3) W. THOMSON. Edinb. Proc. **3**, 225, 1854. Edinb. Transact. **21**, 153, 1857. Phil. Mag. **11**, 379, 1856. Math. and Phys. Papers, Vol. **1**, 1882; p. 232, i. h. b. p. 287.

4) P. EHRENFEST und A. J. RUTGERS. Zur Thermodynamik und Kinetik der thermo-elektrischen Erscheinungen in Kristallen, insbesondere des Bridgman-Effektes I—II. Proc. A'dam **32**, 698 en 883, 1929. Een voordracht van Prof. BRIDGMAN op het Natuurk. Colloquium te Leiden en de daarop volgende discussie waren oorzaak, dat we ons met deze vraag zijn gaan bezig houden.

5) W. V. HOUSTON. Z. f. Ph. **48**, 449, 1928. Elektrische Leitfähigkeit auf Grund der Wellenmechanik.

MERFELD [1]), evenals deze met Fermi-Dirac-statistiek voor de electronen rekent. Bij de verdere mathematische behandeling van het *anisotrope* model echter is bij HOUSTON — naar ons schijnt — een vergissing binnengeslopen, die zijn berekeningen zoozeer vereenvoudigt, dat hij ze ten einde kon brengen [2]). Het is moeilijk te zien, hoe dat ook nog na herstel van deze vereenvoudigende vergissing zou kunnen geschieden.

Wij hebben daarom, aangezien we al van te voren hebben afgezien van een dergelijke volledige uitvoering der integratie, het model algemeener gehouden, en de berekening zoo ingericht, dat men ze vermoedelijk door geringe wijzigingen telkens aan de verdere ontwikkeling van de modelvoorstellingen van den geleider en de opvattingen omtrent de statistiek zal kunnen aanpassen.

De thermodynamische en kinetische theorie van de thermo-electriciteit in kristallen vindt men in Hoofdstuk IV en V behandeld. Hieraan gaat vooraf een thermodynamische behandeling van de thermo-electriciteit in een isotropen, lineairen geleider in Hoofdstuk I, en een résumé van de kinetische theorie der electronen in metalen vlg. LORENTZ in Hfdst. II, vlg. BOHR in Hfdst. III. Hfdst. VI geeft een kritisch overzicht van een aantal verhandelingen, die zich meer in het bijzonder bezighouden met een moeilijkheid, die reeds optreedt bij de thermodynamische behandeling der thermo-electriciteit in een lineairen geleider uit isotroop materiaal: Nl. het optreden van irreversibele geleidingswarmte. In Hfdst. VII worden ten slotte eenige meer los staande onderwerpen behandeld: Zoo b.v. eenige analogieën tusschen de beweging der electronen in metalen en die der moleculen van een zeer verdund gas (Knudsen-gas) bij de strooming van zoo'n gas door een nauwe buis.

---

1) A. SOMMERFELD. Z. f. Ph. 47, 1, 1928. Zur Elektronentheorie der Metalle auf Grund der Fermischen Statistik.

2) Zie Hfdst. V, over verg. (33) en (40), p. 462, 463, uit HOUSTON's verhandeling. Deze vergissing heeft geen invloed op HOUSTON's berekeningen voor isotrope geleiders.

HOOFDSTUK I

Thermodynamische behandeling der thermo-electrische verschijnselen in een lineairen isotropen geleider

1. 1. Inleiding

W. THOMSON [1]) (1854) was de eerste, die een thermodynamische theorie der thermo-electrische verschijnselen gaf. Aan zijn methode ligt de veronderstelling ten grondslag, dat men slechts rekening heeft te houden met die warmteontwikkelingen, die streng reversibel zijn; m.a.w. dat het mogelijk is, de bij thermo-electrische processen ook optredende irreversibele warmte-ontwikkelingen af te splitsen uit de totale warmte-ontwikkeling, en dat het geoorloofd is, voor de toepassing van de eerste en tweede hoofdwet der thermodynamica (in het vervolg: I en II H.W.) van de irreversibele processen af te zien.

Als zoodanig treden op de warmtegeleiding en de ontwikkeling van Joule-warmte door den electrischen stroom. Van de Joule-warmte mag men echter afzien, daar ze quadratisch in de stroomsterkte is en men haar bij zwakke stroomen kan verwaarloozen.

Dat men van de warmtegeleiding mag afzien, kan slechts gerechtvaardigd worden door de experimenteele bevestiging van de vergelijkingen, die met behulp van deze veronderstelling zijn afgeleid.

BOLTZMANN [2]) heeft in zijn thermodynamische behandeling der thermo-electriciteit een methode gevolgd, waarin de irreversibele warmtegeleiding expliciet in rekening is gebracht; LORENTZ [3]) heeft

---

1) W. THOMSON. Transactions of the R. Soc. of Edinburgh **21**, part. I, 1854. Math. and Phys. Papers I, p. 232, (1882).

2) L. BOLTZMANN. Zur Theorie der thermoelektrischen Erscheinungen. Wien. Ber. **96**, 1258, 1887. Wiss. Abh. III (1909) p. 321.

3) H. A. LORENTZ. Sur l'application aux phénomènes thermo-électriques de la seconde loi de la théorie mécanique de la châleur. Arch. néerl. **20**, 129, 1886.

getracht een theorie te geven, waarin het optreden van warmtegeleiding daardoor vermeden wordt, dat voortdurend slechts lichamen van dezelfde temperatuur met elkaar in contact zijn. (Voor een nauwkeuriger bespreking van deze theorieën zie Hfdst. VI).

Voorloopig willen we echter van deze moeilijkheid afzien, en hier de theorie van THOMSON voor den lineairen isotropen geleider weergeven; en wel eerst in een vorm, die zich nauw aansluit aan de wijze, waarop we de thermodynamica op de thermo-electriciteit in kristallen zullen toepassen („Eerste methode"); daarna in den vorm, zooals THOMSON ze gegeven heeft (l.c.), en zooals men ze in de meeste handboeken vindt [1]). („Tweede methode").

We willen hier nog de definities geven, het teeken vastleggen van een drietal grootheden, die voor de thermo-electriciteit van den lineairen geleider van fundamenteel belang zijn: Den Peltier-coëfficiënt π_{AB}, den Thomson-coëfficiënt σ_A, en de thermo-electromotorische kracht F_{AB} van een thermo-electrischen keten.

De Peltier-coëfficiënt π_{AB} is de hoeveelheid warmte, die reversibel aan de contactplaats *geabsorbeerd* wordt, als de eenheid van electriciteit zich van het metaal A naar het metaal B begeeft.

De Thomson-coëfficiënt σ_A is gedefinieerd door de hoeveelheid warmte $\sigma_A\, dT$, die reversibel *geabsorbeerd* wordt in een volumenelement gelegen tusschen twee doorsneden met de temperaturen T en $T + dT$, als de eenheid van electriciteit het doorstroomt in de richting van de doorsnede met de temperatuur T naar die met de temperatuur $T + dT$.

De thermo-electromotorische kracht F_{AB} is de electromotorische kracht van een keten, gevormd door de 2 metalen A en B, waarvan de contacten gehouden worden op de temperaturen T_1 en T_2; in dezen zin, dat deze kracht als positief beschouwd wordt, als ze een stroom te weeg brengt, gericht van A naar B door het eerste contact (zie voor een gelijkwaardige definitie 2.7).

Het kan zijn nut hebben, de thermo-electromotorische kracht van een keten per eenheid van temperatuurverschil van de contactplaatsen E_{AB} te definieeren met behulp van de vergelijking:

---

1) Handbuch der Physik (WINKELMANN) IV, 1, p. 734. (F. BRAUN, Thermoelektrizität p. 730).

Handbuch der Physik (GEIGER und SCHEEL) XIII, p. 190. (G. LASKI, Thermoelektrizität p. 183).

$$F_{AB} = \int_{T_1}^{T_2} E_{AB}\, dT \qquad (1.1.1)$$

1. 2. Eerste methode

Voor een lineairen isotropen geleider beweren we:

De reversibele thermo-electrische warmte-ontwikkeling per c.m. en sec. $\omega(x)$ heeft den vorm:

$$\omega = i\, T \frac{dS(x)}{dx} \qquad (I)$$

Voorts: De electromotorische kracht van het stelsel wordt opgebouwd uit locale bijdragen E, die gesplitst kunnen worden in E^i (*E.M.K.* ter overwinning van den electrischen weerstand) en E^x (*E.M.K.* in den geleider tengevolge van verschil in temperatuur en samenstelling van zijn verschillende deelen, ook bij afwezigheid van stroom).

Voor de E^x geldt:

$$E^x = S\,(x) \frac{dT}{dx} - \frac{dR(x)}{dx} \qquad (II)$$

Hierin zijn $S(x)$ en $R(x)$ van i onafhankelijke scalaire grootheden, welker waarde in de punten x afhangt van den aard en de temperatuur van het daar aanwezige isotrope materiaal.

Om deze vergelijkingen af te leiden, hebben we slechts het volgende aan te nemen:

Als de stroomen i_1 en i_2 aanleiding geven tot de reversibele warmteontwikkelingen ω_1 en ω_2, dan hoort bij den stroom $i_3 = i_1 + i_2$ de warmteontwikkeling $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$.

Wanneer we nog, met het oog op de toepassing van de II H.W., direct $\frac{\omega}{T}$ inplaats van ω gebruiken, dan is aan de zooeven genoemde onderstelling voldaan, als we stellen:

$$\frac{\omega(x)}{T} = A(x).\ i \qquad (1.2.01)$$

waar $A\,(x)$ afhankelijk is van den aard en de temperatuur van het materiaal.

Opmerking: De vergelijking (1. 2. 01) verschilt op zeer karakteristieke wijze van de analoge vergelijking (4. 5. 1) voor den kristallijnen, niet-lineairen geleider: In deze laatste treden termen met $\frac{\partial i}{\partial x}$ op, dat zijn juist dié, welke ten slotte het Bridgman-effect leveren; in den lineairen geleider echter, waar we steeds alle differentiaalquotiënten naar y en $z = 0$ aannemen, geldt nu wegens

$$\text{div } i = 0 \qquad (1.\,2.\,02)$$

voor den alleen aanwezigen component i_x, behalve

$$\frac{\partial i_x}{\partial y} = 0 \; ; \; \frac{\partial i_x}{\partial z} = 0 \quad ; \quad \text{ook nog } \frac{\partial i_x}{\partial x} = 0 \qquad (1.\,2.\,03)$$

Verder willen we hier nog opmerken, dat het blijkt, dat er zich eenige moeilijkheden voordoen, als men tracht, een lineairen geleider voor kristallijn materiaal te definieeren.

De toepassing van de II H.W. geschiedt als volgt: De toestand van den geleider verandert niet in den tijd, dus blijft ook zijn entropie constant [1]); de entropie van den geleider in zijn geheel verandert slechts, doordat op verschillende plaatsen reversibele warmteuitwisseling met de warmtereservoirs plaats vindt; de som van deze entropie-afgiften (pos. en neg.) over den geheelen geleider moet dus $= 0$ zijn.

Opmerking: Voor elk elementje van den geleider laat zich niet zoo'n eenvoudige bewering opstellen: Elk elementje houdt wel is waar zijn entropie constant, vereffent echter zijn entropie-uitwisseling met de warmtereservoirs door een reversibele entropie-uitwisseling met de aangrenzende elementen van den geleider.

We krijgen dus:

$$\oint dx \, \frac{\varpi(x)}{T} = 0 \qquad (1.\,2.\,04)$$

Of, wegens (1. 2. 01):

$$\oint dx. \; A\,(x).\, i = 0 \qquad (1.\,2.\,05)$$

1) Een op dit punt afwijkende meening vindt men bij W. Voigt; zie b.v. Kompendium II p. 323, 1896 of Ann. d. Ph. und Ch. 67, 717, 1899, waar een thermodynamische theorie der thermoelektriciteit in isotroop materiaal ontwikkeld wordt.

Nu is $\frac{di}{dx} = 0$, i onafhankelijk van x, zoodat (1. 2. 05) overgaat in:

$$\oint dx\, A(x) = 0 \qquad (1.\ 2.\ 06)$$

Of wel:

$$A(x) = \frac{dS(x)}{dx} \qquad (1.\ 2.\ 07)$$

Hier zal $S(x)$ afhankelijk zijn, evenals $A(x)$, van den aard en de temperatuur van den geleider ter plaatse x.

Met behulp van (1. 2. 07) gaat (1. 2. 01) over in:

$$\omega = i\, T \frac{dS(x)}{dx} \qquad (\mathrm{I})$$

Toepassing van de I H.W. levert vergelijking (II) voor de E^x. Daar n.l. de energie-inhoud van den geleider in den tijd constant blijft, moet de door E^x verrichte arbeid + de totale reversibel ontwikkelde warmte = 0 zijn.

$$\oint dx \left[\omega + i\, E^x\right] = 0 \qquad (1.\ 2.\ 08)$$

Met behulp van (I):

$$\oint dx \left[T \frac{dS}{dx} + E^x\right] i = 0 \qquad (1.\ 2.\ 09)$$

Door partieele integratie kan (1. 2. 09), wanneer we nog bedenken, dat i constant is, omgevormd worden in:

$$i \oint dx \left[-S \frac{dT}{dx} + E^x\right] = 0 \qquad (1.\ 2.\ 10)$$

We zien uit (1. 2. 10), dat de uitdrukking tusschen [ ] geschreven kan worden als de negatieve gradiënt van een scalair potentiaal $R(x)$, bijgevolg, dat

$$E^x = S(x) \frac{dT(x)}{dx} - \frac{dR(x)}{dx} \qquad (\mathrm{II}),$$

waarin $R(x)$ een onbekend blijvende functie van x is, waaromtrent thermo-electrische metingen geen nader inzicht kunnen verschaffen; wél daarentegen de kinetische theorie (zie Hfdst. II).

Opmerking 1 — Het Benedicks-effect [1]) eischt het bestaan van een thermostroom in een homogeen metaal. We zullen zien, dat wél onze formules, niét de wijze, waarop we ons de afhankelijkheid van x van de daarin optredende grootheden $S(x)$ en $R(x)$ denken, het Benedicks-effect toelaten.

Immers, voor een homogeen metaal gaat bij onze voorstelling over de afhankelijkheid $S(x)$ de vergelijking (II) over in:

$$E^x = S(T)\frac{dT}{dx} - \frac{dR(T)}{dx} \qquad (1.2.11)$$

Definieer nu $\Sigma(T)$ door

$$S(T) = \frac{d\Sigma(T)}{dT} \qquad (1.2.12)$$

dan gaat (1. 2. 11) over in:

$$E^x = \frac{d\Sigma(T)}{dT}\cdot\frac{dT}{dx} - \frac{dR}{dx} = \frac{d}{dx}(\Sigma - R) \qquad (1.2.13)$$

Bij integratie over een gesloten keten vindt men

$$\oint E^x\,dx = \oint \frac{d}{dx}(\Sigma - R) = 0 \qquad (1.2.14)$$

D.w.z. de thermo-electromotorische kracht van een keten, uit één metaal bestaande, $= 0$.

Heel anders is de stand van zaken, als we aan de formules (I) en (II) onveranderd vasthouden, echter $S(x)$ *behalve van* $T(x)$, *ook van* $\frac{dT(x)}{dx}$ laten afhangen: Dan kan S niet meer voorgesteld worden door een formule van den vorm (1. 2. 12), en vervalt (1. 2. 14), en daarmee de onmogelijkheid van een Benedicks-effect; mocht het Benedicks-effect experimenteel aangetoond worden, dan kan het door bovengenoemde afhankelijkheid $S\left(x, T, \frac{dT}{dx}\right)$ in de theorie worden opgenomen.

---

1) C. Benedicks. Jahrb. d. Radioakt. 13, 367, 1916. Ann. d. Phys. (4), 55, 1, 103, 1918. Zie ook: Handb. d. Phys. 13, p. 201, waar men ook literatuur aangegeven vindt, waarin het bestaan van het Benedicks-effect bestreden wordt. — Zie voorts Ergebnisse d. ex. Naturw. 8, 25, 1929.

Opmerking 2 — Om de verkregen resultaten te vergelijken met die, die men direct met behulp van methode 2 verkrijgt, moeten we onze formules (I) en (II) specialiseeren op een thermo-electrischen keten, bestaande uit de metalen A en B, waarin op één plaats òf alleen de temperatuur verandert bij constante samenstelling van het materiaal (ter berekening van den Thomson-coëfficiënt) òf alleen de samenstelling verandert, bij constante temperatuur (ter berekening van den Peltier-coëfficiënt).

Uit (I) berekenen we de reversibele warmte-ontwikkeling in een element van den geleider A, waarin de temperatuur verandert van T tot $T + dT$

$$\omega_A = i\,T\,\frac{dS_A}{dT}\,dT \qquad (1.\,2.\,13)$$

en voor de reversibele warmte-ontwikkeling in een elementje van constante temperatuur, waar het metaal A overgaat in het metaal B

$$\omega_{AB} = i\,T\,(S_B - S_A) \qquad (1.\,2.\,14)$$

Voor de berekening van de thermo-E.M.K. van den keten uit (I) merken we op, dat de term $\frac{dR}{dx}$ bij integratie over den gesloten keten o oplevert. Laten we dezen direct weg, dan vinden we (voor het teeken: zie 1. 1):

$$F_{AB} = \int E^x\,dx = \int S\,\frac{dT}{dx}\,dx = \int_{T_2}^{T_1} S_A\,\frac{dT}{dx}\,dx + \int_{T_1}^{T_2} S_B\,\frac{dT}{dx}\,dx =$$

$$= \int_{T_1}^{T_2} (S_B - S_A)\,dT \qquad (1.\,2.\,15)$$

Noemen we den evenredigheidsfactor met $i\,dT$ en i in (1. 2. 13) en (1. 2. 14) $-\sigma_A$ en $-\pi_{AB}$, (Thomson- en Peltier-coëfficiënt), dan is:

$$\pi_{AB} = -T\,(S_B - S_A) \qquad (1.\,2.\,16)$$

$$\sigma_A = -T\,\frac{dS_A}{dT} \qquad (1.\,2.\,17)$$

Uit (1. 2. 15), (1. 2. 16) en (1. 2. 17) volgt:

$$F_{AB} = -\int_{T_1}^{T_2} \frac{\pi_{AB}}{T}\, dT \qquad (1.2.18)$$

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{\pi_{AB}}{T}\right) + \frac{\sigma_A - \sigma_B}{T} = 0 \qquad (1.2.19)$$

1.3. Tweede methode

We stellen ons een uit de metalen A en B bestaanden thermoketen voor; hierin moge van buiten af een electromotorische kracht P werken, tegengesteld van zin en grooter dan de thermo-E.M.K. van den keten. P heeft ten gevolge een stroom i in den zin van P; met het circuleeren van dezen stroom zijn verbonden het optreden van Joule-warmte (evenredig i^2) en Thomson- en Peltier-warmte (evenredig i). Wordt P zoo gekozen, dat zij slechts oneindig weinig grooter is dan de thermo-E.M.K. van den keten, dan is i oneindig zwak, en kan de Joule-warmte verwaarloosd worden ten opzichte van de nu optredende Peltier- en Thomson-warmte.

Op de warmte-ontwikkelingen in dezen stroomvoerenden geleider en de arbeid, door de nu aangewende E.M.K. verricht, past THOMSON de I en II H.W. toe.

We willen (al mag dit in het licht der latere kinetische theorie bedenkelijk schijnen: zie Hfdst. II en V) met THOMSON spreken van de soortelijke warmte der electriciteit σ_A resp. σ_B in de beide geleiders A en B, waarmee we bedoelen, dat, als de stroom i het volumenelementje dx doorstroomt, waar de temperatuur een bedrag dT stijgt, er een warmte-absorptie $i\sigma_A\, dT$ resp. $i\sigma_B\, dT$ optreedt.

De temperatuur der contactplaatsen zij T en $T + dT$, de warmte, daar geabsorbeerd bij het doorschuiven der eenheidslading zij resp.

π_{AB} en $-(\pi_{AB} + d\pi_{AB})$, de optredende thermo-E.M.K.

F_{AB} zij $E_{AB}\, dT$.

Toepassing I H.W.:

Toegevoerde warmte = Arbeid, door de systeemkrachten verricht:

$$(-\sigma_A + \sigma_B)\, dT - d\pi_{AB} = E_{AB}\, dT \qquad (1.3.1)$$

$$E_{AB} = \sigma_B - \sigma_A - \frac{d\pi_{AB}}{dT} \qquad (1.3.2)$$

Toepassing II H.W.:

De volgende warmte-absorpties treden op:

$-(\pi \quad + d\pi_{AB})$	bij $T + dT$
π_{AB}	bij T
$(\sigma_B - \sigma_A)\, dT$	als Thomsonwarmte, ongeveer bij T.

Toepassing der II H.W. geeft:

$$-\frac{\pi_{AB} + d\pi_{AB}}{T + dT} + \frac{\pi_{AB}}{T} + \frac{\sigma_B - \sigma_A}{T}\, dT = 0 \qquad (1.3.3)$$

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{\pi_{AB}}{T}\right) + \frac{\sigma_A - \sigma_B}{T} = 0 \qquad (1.3.4)$$

Uit (1. 3. 2) en (1. 3. 4) volgt:

$$E_{AB} = -\frac{\pi_{AB}}{T} \qquad (1.3.5)$$

Dus:

$$F_{AB} = -\int_{T_1}^{T_2} \frac{\pi_{AB}}{T}\, dT \qquad (1.3.6)$$

De relaties (1. 3. 4) en (1. 3. 6) verkregen volgens de tweede methode stemmen overeen met de relaties (1. 2. 19) en (1. 2. 18) van de eerste methode.

HOOFDSTUK II

De electronentheorie der metalen vlg. Lorentz [1])

2. 1. Inleiding

RIECKE [2]), DRUDE [3]) en J. J. THOMSON [4]) hebben laten zien, dat men een verklaring kan geven van het electrisch en warmte-geleidingsvermogen der metalen, van de thermo-electrische verschijnselen, en van de Thomson-warmte, als men aanneemt, dat een metaal een groot aantal electronen bevat, die in de ruimte tusschen de metaal-atomen (-ionen?) aan de thermische beweging deelnemen. Ter vereenvoudiging van de berekening gingen ze echter uit van de aanname, dat alle elctronen bij een zekere temperatuur T dezelfde snelheid bezitten, (en wel evenredig $\sqrt{T}$).

RIECKE geeft een theorie, waarin de electronen afwisselend een baanstuk beschrijven, dat recht is, gevolgd door één, dat gekromd is, doordat het verloopt in de nabijheid van een „molecuul".

DRUDE „setzt die Geschwindigkeit aller Kerne der Gattung 1 (= electronen), mit der sie bei der Temperatur T unregelmässig im Raum hin und her fliegen, als gleich voraus.

Voor alle transportquesties past hij de beschouwingen van BOLTZMANN voor analoge vragen in de kinetische gastheorie toe.

We willen nu een kort résumé geven van de theorie der electronen

---

1) H. A. LORENTZ. The motion of electrons in metallic Bodies I, II, III. Proc. A'dam 7, 438, 585, 684, 1905. Le mouvement des électrons dans les métaux. Arch. néerl. Série II, Tome X, 336, 1905. Anwendung der kinetischen Theorie auf Elektronenbewegung. Math. Vorles. an der Univ. Gött. VI, 167, 1914 (Wolfskehlvorträge).

2) E. RIECKE. Zur Theorie des Galvanismus und der Wärme. Ann. Phys. Chem. 66, 353, 545, 1898. Ueber das Verhältnis der Leitfähigkeiten der Metalle für Wärme und für Elektrizität. Ann. d. Phys. 2, 835, 1900.

3) P. DRUDE. Zur Elektronentheorie der Metalle. Ann. d. Phys. 1, 566, 1900; 3, 369, 1900.

4) J. J. THOMSON. Phil. Mag. 44, 293, 1897

in metalen, zooals die door LORENTZ (l.c.) gegeven is, en ons in dit résumé nog beperken tot die questies, die we in Hfdst. V voor den kristallijnen, niet-lineairen geleider zullen behandelen.

2. 2. Opstelling van de fundamenteele vergelijking

LORENTZ begint heel algemeen het aantal electronen in het volumen-elementje dS (xyz) op het tijdstip t met snelheidscomponenten tusschen ξ en $\xi + d\xi$, η en $\eta + d\eta$, ζ en $\zeta + d\zeta$ voor te stellen door:

$$f(\xi, \eta, \zeta, x, y, z, t)\ dS\ d\xi\, d\eta\, d\zeta = f\ dS\ d\lambda \qquad (2.2.1)$$

De afhankelijkheid van $x\ y\ z$ geeft aan, dat ook metalen beschouwd worden, waarvan de toestand van punt tot punt verandert, de afhankelijkheid van t, dat ook niet-stationaire toestanden beschouwd zullen worden.

Zij verder:

e de lading van het electron.
m de massa van het electron.
$r = \sqrt{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}$ de snelheid van het electron.
N het aantal electronen per c.m^3.
i de dichtheid van den electrischen stroom.
W de dichtheid van den energiestroom.

Dan is

$$N = \int f\, d\lambda \qquad (2.2.2)$$

$$i = e \int f \xi\, d\lambda \qquad (2.2.3)$$

$$W = \frac{m}{2} \int r^2 f \xi\, d\lambda \qquad (2.2.4)$$

De vergelijking, waaraan de functie f moet voldoen, wordt nu als volgt afgeleid:

We vervolgen gedurende een tijdje dt de lotgevallen van een „groep" electronen, gekenmerkt door de ruimte- en snelheidsruimte-elementen dS en $d\lambda$.

Het aantal dier electronen is

$$f(\xi, \eta, \zeta, x, y, z, t)\ dS\ d\lambda \qquad (2.2.5)$$

Na een tijdje dt bevinden ze zich, voor zoover ze niet door bot-

singen uit de groep verdwenen zijn, in het ruimte-elementje dS' $(x + \xi dt, y + \eta\, dt, z + \zeta\, dt)$ en, wanneer er krachten met de componenten mX, mY en mZ gewerkt hebben gedurende dt, in het snelheidselementje $d\lambda'$ $(\xi + X\, dt,\ \eta + Y\, dt,\ \zeta + Z\, dt)$.

Treden er door de botsingen $bd\lambda dS\, dt$ electronen de groep binnen, en verlaten er haar $a\, d\lambda\, dS\, dt$, dan vindt men er op het oogenblik $t + dt$ in het 6-dimensionale elementje $dS'\, d\lambda'$ een aantal, dat verkregen wordt, door de uitdrukking (2. 2. 5) met $(b - a)\, dS\, d\lambda\, dt$ te vermeerderen.

Het aantal electronen in het elementje $dS'\, d\lambda'$ kan echter geschreven worden als

$$f(\xi + X\, dt, \eta + Y\, dt, \zeta + Z\, dt, x + \xi\, dt, y + \eta\, dt, z + \zeta\, dt, t + dt)\, dS'\, d\lambda'$$

Zoo komt men tot de vergelijking:

$$f(\xi\, \eta\, \zeta, x\, y\, z, t)\, dS\, d\lambda + (b - a)\, dS\, d\lambda\, dt = f(\xi + X\, dt, \ldots, x + \xi\, dt, \ldots, t + dt)\, dS'\, d\lambda' \qquad (2.\,2.\,6)$$

En daar $dS' = dS$, en $d\lambda' = d\lambda$:

$$f(\xi \ldots, x \ldots, t) + (b - a)\, dt = f(\xi + X\, dt, \ldots, x + \xi\, dt, \ldots, t + dt) \qquad (2.\,2.\,7)$$

Dit kan men anders schrijven als:

$$b - a = \frac{\partial f}{\partial \xi} \cdot X + \frac{\partial f}{\partial \eta} Y + \frac{\partial f}{\partial \zeta} \cdot Z + \frac{\partial f}{\partial x} \cdot \xi + \frac{\partial f}{\partial y} \eta + \frac{\partial f}{\partial z} \zeta + \frac{\partial f}{\partial t} \qquad (2.\,2.\,8)$$

Dit is de centrale vergelijking; zij dient ter bepaling van f.

2. 3. Berekening van b — a

Ter berekening van $b - a$ moet men veronderstellingen maken over de wisselwerking tusschen de electronen onderling en tusschen de electronen en de metaal-atomen (-ionen).

Bij LORENTZ wordt de wisselwerking tusschen de electronen onderling verwaarloosd. Dit is niet zoo vreemd, als het op den eersten aanblik met het oog op de groote electrische lading der electronen schijnt, daar de electronen zich steeds bewegen over een even sterken positieven achtergrond.

Om de wisselwerking tusschen de electronen en de metaalatomen te berekenen, stelt LORENTZ zich beide voor als volkomen harde,

elastische bollen, en denkt zich bovendien de massa der metaalatomen zoo groot, dat deze in rust blijven na de botsing met een electron. Er vindt dus geen energie-overdracht aan het atomenrooster plaats, en wat betreft de electronen, hun absolute snelheid na de botsing zal gelijk zijn aan die ervoor. (Voor andere onderstellingen over de wisselwerking zie de theorie van BOHR, Hfdst. III). Wanneer de theorie deze onderstelling consequent doorvoerde, zou ze tot verkeerde resultaten leiden: Men denke zich slechts de electronen onderworpen aan de versnellende werking van een electrisch veld: Als ze door de wisselwerking met de metaal-atomen aan deze geen energie zouden kunnen afgeven, dan zou het electronengas hoe langer hoe heeter worden, een stationaire toestand niet mogelijk zijn. In de berekening van LORENTZ wordt deze moeilijkheid overwonnen, doordat storingstheorie wordt ontwikkeld, en als oplossing van (2. 2. 8) wordt gesteld

$$f = f_0 + g$$

waar g de eerste benaderingsterm is, die desnoods berekend mag worden met de onjuiste onderstelling van botsingen zonder energieoverdracht, f_0 echter direct neergeschreven wordt als uit andere overwegingen bekende functie van de snelheid der electronen en van N en T van het materiaal ter plaatse.

Stellen we thans met LORENTZ de som der stralen der bollen, die electron en metaalatoom representeeren, voor door R, het aantal metaalatomen per c.m^3. door n, den openingshoek van den kegel, waarin de centrale lijn ligt op het oogenblik van botsing door $d\omega$, den scherpen hoek tusschen de as van dezen kegel en de richting der beweging van de beschouwde electronengroep door ϑ, dan gaat (2. 2. 8) over in

$$n R^2 r \int \{ f(\xi' \eta' \zeta') - f(\xi \eta \zeta) \} \cos\vartheta \, . \, d\omega =$$

$$= \frac{\partial f}{\partial \xi} X + \ldots + \frac{\partial f}{\partial x} \xi + \ldots + \frac{\partial f}{\partial t} \qquad (2.3.1)$$

De onderstelling: Geen energie-overdracht bij de botsingen treedt in (2. 3. 1) al duidelijk aan den dag: r staat buiten het integraalteeken: de electronen hebben na de botsing dezelfde absolute snelheid als er voor.

2.4. Invoering van zekere beperkingen

We stellen:

$$f(\xi\,\eta\,\zeta\,;\,x\,y\,z,\,t) = f(\xi\,\eta\,\zeta\,;\,x\,y\,z) \qquad (2.4.1)$$

Dus: Beperking op *stationaire* toestanden.

$$f(\xi\,\eta\,\zeta\,;\,x\,y\,z) = f_0(\xi\,\eta\,\zeta\,;\,x\,y\,z) + g(\xi\,\eta\,\zeta\,;\,x\,y\,z)$$

waar

$$g \ll f_0 \qquad (2.4.2)$$

Dus: Storingsrekening.

$$f_0(\xi\,\eta\,\zeta\,;\,x\,y\,z) = A(x\,y\,z)\,e^{-h(x\,y\,z)\,.\,r^2} \qquad (2.4.3)$$

Dus: De „ongestoorde" snelheidsverdeeling, d.i. die, welke heerschen zou, als geen uitwendige krachten zouden werken, en het metaal in zijn geheel dezelfde T en N bezat, als het nu in het punt (x, y, z) heeft, zij die van MAXWELL. (In Hfdst. V echter wordt ook rekening gehouden met de mogelijkheid van een andere snelheidsverdeeling f_0 als die van MAXWELL).

Opmerking:

$$h = \frac{m}{2kT} \qquad (2.4.4)$$

$$N = \int f d\lambda \cong \int f_0\, d\lambda = A \iiint_{-\infty}^{+\infty} e^{-hr^2}\, d\xi\, d\eta\, d\zeta = 4\pi A \int_0^\infty e^{-hr^2}\, r^2\, dr =$$

$$= A\left(\frac{\pi}{h}\right)^{\frac{3}{2}} \qquad (2.4.5)$$

De berekening van dit soort integralen komt in de meeste gevallen neer op de berekening van

$$\int_0^\infty e^{-x}\, x^a\, dx = a\Gamma(a) \qquad (2.4.6)$$

$$\Gamma(a) = (a-1)\,\Gamma(a-1)\,;\,\Gamma(1) = 1\,;\,\Gamma(\tfrac{1}{2}) = \sqrt{\pi} \qquad (2.4.7)$$

2.5. Bepaling van de functie g $(\xi\,\eta\,\zeta;\ x\,y\,z)$

We gaan er toe over, een cylindrischen staaf in de richting van de X-as te beschouwen $(Y = Z = 0;\ \frac{\partial f}{\partial y} = \frac{\partial f}{\partial z} = 0)$; (2.3.1) gaat dan over in:

$$n R^2 r \int \{ f(\xi' \eta' \zeta') - f(\xi \eta \zeta) \} \cos \vartheta \cdot d\omega = \frac{\partial f}{\partial \xi} \cdot X + \frac{\partial f}{\partial x} \cdot \xi \quad (2.5.1)$$

Uit (2. 4. 2) en (2. 4. 3) volgt:

$$f(\xi \eta \zeta) = A e^{-hr^2} + g(\xi \eta \zeta) \quad (2.5.2)$$

Nu voeren we (2. 5. 2) in (2. 5. 1) in:

Voor het rechter lid —„het diffusie lid" —is alleen f_0 van belang, daar zoowel f_0 als g gelijkelijk den invloed van krachten en snelheden ondervinden, en $f_0 \gg g$.

Substitutie van f_0 geeft voor het rechter lid:

$$\left(-2h A X + \frac{dA}{dx} - r^2 A \frac{dh}{dx} \right) \cdot \xi e^{-hr^2} \quad (2.5.3)$$

Voor het linkerlid — „het botsingslid" — van (2. 5. 1) is alleen g van belang, daar een „onverwaaide" Maxwell-verdeeling aan een groep evenveel electronen toe- als afvoert door botsingen.

(2. 5. 1) gaat dus over in:

$$n R^2 r \int \{ g(\xi' \eta' \zeta') - g(\xi \eta \zeta) \} \cos \vartheta \cdot d\omega =$$

$$= \left(-2h A X + \frac{dA}{dx} - r^2 A \frac{dh}{dx} \right) \cdot \xi \cdot e^{-hr^2} \quad (2.5.4)$$

Dit is een integraalvergelijking ter bepaling van g.

De factor ξ in het rechterlid nu brengt LORENTZ op de gedachte, te trachten, de integraalvergelijking te bevredigen, met een $g(\xi \eta \zeta)$ van de volgende structuur:

$$g(\xi \eta \zeta) = \xi \cdot \chi(r) \quad (2.5.5)$$

Het is zeer merkwaardig, dat bij verdere berekening blijkt, dat inderdaad een $g(\xi \eta \zeta)$ van den vorm (2. 5. 5) de vergelijking (2. 5. 4) bevredigt. Dit geschiedt dan zoo, dat na substitutie van (2. 5. 5) men ten slotte op een vergelijking gevoerd wordt, die links natuurlijk nog $\chi(r)$ bevat, maar die ook rechts alleen nog maar r bevat, waaruit dus de aparte componenten $\xi \eta \zeta$ verdwenen zijn.

Bij LORENTZ is dat nu inderdaad het geval.

Hij vindt voor

$$b - a = -\pi n R^2 \cdot \xi \cdot r \chi(r) \quad (2.5.6)$$

en verder

$$-\pi\, n\, R^2 . \xi\, r\, \chi(r) = \left(-2h\, A\, X + \frac{dA}{dx} - r^2\, A \frac{dh}{dx}\right) . \xi . e^{-hr^2} \quad (2.5.7)$$

Opmerking: Het schijnt echter, dat de oplossingsmethode van LORENTZ wel eens wordt toegepast in gevallen, waarin ze niet tot goede resultaten leidt; hetgeen daarin aan den dag treedt, dat dus eveneens wordt *uitgegaan* van (2. 5. 5), de vergelijking voor $\chi(r)$, waartoe men *gevoerd* wordt, echter nog $\xi\, \eta\, \zeta$ bevat. Zie b.v. Hfdst. V, waar het werk van HOUSTON wordt besproken.

Stellen we nog ter afkorting

$$\frac{1}{\pi n R^2} = l,$$

waar we l wel de vrije weglengte der electronen kunnen noemen, dan volgt uit (2. 5. 7):

$$\chi(r) = l\left(2h\, AX - \frac{dA}{dx} + r^2\, A \frac{dh}{dx}\right) . \frac{1}{r}\, e^{-hr^2} \quad (2.5.8)$$

en uit (2. 5. 2) en (2. 5. 5):

$$f(\xi\, \eta\, \zeta) = A(x)\, e^{-hr^2} + l\left(2h\, AX - \frac{dA}{dx} + r^2\, A \frac{dh}{dx}\right) \frac{\xi}{r}\, e^{-hr^2} \quad (2.5.9)$$

Opmerking: Voor $\xi = \eta = \zeta = 0$, $r = 0$ wordt $\frac{\partial f}{\partial \xi}$ oneindig door het optreden van een term

$$l\left(2h\, AX - \frac{dA}{dx} + r^2\, A \frac{dh}{dx}\right) \xi\, e^{-hr^2} \frac{\partial}{\partial \xi}\left[\frac{1}{r}\right] . =$$
$$= -l\left(2h\, AX - \frac{dA}{dx} + r^2\, A \frac{dh}{dx}\right) e^{-hr^2} . \frac{\xi^2}{r^3}.$$

Voor deze groep van electronen wordt dus het rechterlid van (2. 5. 1) door een bijdrage uit het tot nu toe hier zelfs *verwaarloosde* storingslid *g oneindig*.

Tegelijkertijd wordt het linkerlid = 0.

Voor deze groep is dus niet aan de verg. (2. 5. 1) voldaan door de gevonden uitdrukking (2. 5. 9) voor f.

Men kan evenwel opmerken, dat het niet geoorloofd was, voor

deze electronen over te gaan van (2. 2. 6) op (2. 2. 7) waar door het volumen-elementje in de snelheidsruimte $d\xi\, d\eta\, d\zeta$ gedeeld wordt: immers voor electronen met $r = 0$ is dit elementje $4\pi r^2\, dr = 0$.

Men kan het ook zoo uitdrukken, dat als de uitdrukking 2. 5. 9 dan al niet verg. (2. 5. 1) bevredigt, zij toch wel voldoet aan verg. (2. 2. 6).

Bij de behandeling vlg. BOHR wordt deze moeilijkheid vermeden. (Zie Diss., p. 26, verg. (14); deze vergelijking levert direct $G_x(r) = 0$ voor $r = 0$, als we afzien van energie-overdracht aan de metaalatomen; $G_x(r)$ is de hoeveelheid van beweging volgens de X-as van alle electronen met absolute snelheid tusschen r en $r + dr$; de erg. (14) bij BOHR speelt dezelfde fundamenteele rol als de verg. (2. 2. 8) bij LORENTZ).

2. 6. Electrische stroom i en energiestroom W

Met behulp van (2. 2. 3), (2. 2. 4) en (2. 5. 9) vindt men nu gemakkelijk de uitdrukkingen voor i en W.

Hierbij levert f_0 uit (2. 5. 9) nooit een bijdrage, daar steeds

$$\iiint_{-\infty}^{+\infty} \xi\, f_0\, d\lambda = 0.$$

$$\iiint_{-\infty}^{+\infty} \xi\, r^2\, f_0\, d\lambda = 0$$

g daarentegen, die zelf al een factor ξ bevat, geeft een term met ξ^2 als factor onder de integraal. Vervangt men ξ^2 door $\frac{1}{3}\, r^2$, $d\lambda$ door $4\pi r^2\, dr$, dan vindt men

$$= l\frac{4\pi e}{3} \int_0^\infty \left(2h\, AX - \frac{dA}{dx} + r^2 A \frac{dh}{dx}\right) r^3 e^{-hr^2} dr \qquad (2.\ 6.\ 1)$$

$$W = \frac{2\pi m}{3}\, l \int_0^\infty \left(2h\, AX - \frac{dA}{dx} + r^2 A \frac{dh}{dx}\right) r^5 e^{-hr^2} dr \qquad (2.\ 6.\ 2)$$

Na eenige berekening vindt men:

$$i = \frac{2\pi le}{3}\left[\frac{1}{h^2}\left(2h\,AX - \frac{dA}{dx}\right) + \frac{2A}{h^3}\frac{dh}{dx}\right] \qquad (2.6.3)$$

$$W = \frac{2\pi ml}{3}\left[\frac{1}{h^3}\left(2h\,AX - \frac{dA}{dx}\right) + \frac{3A}{h^4}\frac{dh}{dx}\right] \qquad (2.6.4.)$$

2. 7. De wet van Wiedemann-Franz; potentiaalverschillen tusschen 2 punten in een systeem van geleiders

Wat betreft de wet van WIEDEMANN-FRANZ kunnen we ermee volstaan er aan te herinneren, dat LORENTZ in staat is, haar met behulp van de kinetische theorie af te leiden.

Over het berekenen van potentiaalverschillen tusschen de uiteinden van een keten bij LORENTZ willen we echter wat uitvoeriger zijn:

Gewoonlijk vindt men het Volta-potentiaalverschil van 2 metalen A en B gedefinieerd als het verschil in electrostatische potentiaal tusschen 2 punten P' en Q', die gelegen zijn even *buiten* het metaal A en *buiten* het metaal B. Hierbij zijn alle krachten mX, die op de electronen kunnen werken, als van electrostatische natuur en uit de bovengenoemde potentiaal afleidbaar gedacht:

$$mX = -e\frac{d\varphi}{dx} \qquad (2.7.01)$$

$$V_{AB} = \varphi_{Q'} - \varphi_{P'} = \int_{P'}^{Q'} \frac{d\varphi}{dx}\,dx = -\frac{m}{e}\int_{P'}^{Q'} X\,dx \qquad (2.7.02)$$

(V_{AB} het Volta-potentiaalverschil, e de lading van het electron).

Bij LORENTZ vindt men echter het Volta-potentiaalverschil gedefinieerd op een wijze, die op het eerste gezicht van de bovenstaande verschillend lijkt, in wezen echter identiek ermee is. De definitie van LORENTZ heeft als voordeel, dat ze algemeener is dan de bovengenoemde:

Te werk gaande als LORENTZ hoeft men zich geen voorstellingen te maken over den *aard* der aantrekking, die de metaal-atomen op de electronen uitoefenen; deze zou b.v. best van niet-electrischen aard mogen zijn.

LORENTZ schrijft:

$$mX = mX_e + mX_m \tag{2.7.03}$$

$$mX_m = -\frac{dV}{dx};\ mX_e = -e\frac{d\Phi}{dx} \tag{2.7.04}$$

Het Volta-potentiaalverschil wordt nu door LORENTZ gedefinieerd als het verschil in Φ tusschen 2 punten P en Q gelegen *binnen* de metalen A en B.

$$V_{AB} = \Phi_Q - \Phi_P = \int_P^Q \frac{d\Phi}{dx}\,dx = -\frac{m}{e}\int_P^Q X_e\,dx \tag{2.7.05}$$

Men ziet gemakkelijk de gelijkwaardigheid van beide definities van V_{AB} in:

$$\left.\begin{aligned} V_{AB} &= -\frac{m}{e}\int_{P'}^{Q'} X\,dx = -\frac{m}{e}\int_{P'}^{Q'} (X_e + X_m)\,dx = \\ &= -\frac{m}{e}\left[\int_{P'}^{P} (X_e + X_m)\,dx + \int_P^Q (X_e + X_m)\,dx + \int_Q^{Q'} (X_e + X_m)\,dx\right] = \\ &= -\frac{m}{e}\left[\int_{P'}^{P} X_m\,dx + \int_P^Q (X_e + X_m)\,dx + \int_Q^{Q'} X_m\,dx\right] = \\ &= -\frac{m}{e}\left[\int_{P'}^{Q'} X_m\,dx + \int_P^Q X_e\,dx\right] \end{aligned}\right\} \tag{2.7.06}$$

Nu is:

$$\int_{P'}^{Q'} X_m\,dx = \frac{1}{m}\left[V_{P'} - V_{Q'}\right] = 0 \tag{2.7.07}$$

Dus

$$V_{AB} = -\frac{m}{e}\int_P^Q X_e\,dx \tag{2.7.08}$$

De beide definities zijn dus gelijkwaardig.

De berekening van de thermo-electromotorische kracht van een keten geschiedt bij LORENTZ als volgt:

We denken ons een *open* keten, bestaande (van links naar rechts) uit de metalen A, B, A. (zie Fig 2.)

De temperatuur van A (links) en het 1° contact AB zij T_1, die van het 2° contact, BA, zij T_2, en in het metaal A (rechts) dale zij weer tot T_1.

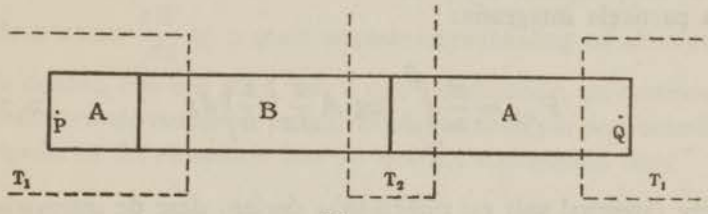

Fig. 2.

Denken we ons 2 punten P en Q gelegen in A (links) en in A (rechts) op een plaats, waar de temperatuur al weer T_1 is, dan is

$$\Phi_Q - \Phi_P$$

gelijk aan de thermo-E.M.K. F_{AB} van een keten, bestaande uit de metalen A en B, en met de contactplaatsen op T_1 en T_2 (zooals men gemakkelijk ziet, door den keten in gedachten een oogenblik te sluiten met een draad A van de temperatuur T_1; nieuwe E.M.K. treden daarbij niet op; ook het teeken klopt met de definitie van 1.1)

De berekening bij LORENTZ verloopt nu verder als volgt:

In een open keten is $i = 0$. Dit ingevoerd in (2. 6. 3) geeft, in aanmerking genomen ook nog (2. 7. 03), (2. 7. 04):

$$\frac{d\,\Phi}{dx} = -\frac{1}{e}\frac{dV}{dx} - \frac{m}{e}\frac{d}{dx}\left(\frac{1}{h}\right) - \frac{m}{2eh}\frac{d\log A}{dx} \qquad (2.7.09)$$

Integratie van P naar Q geeft:

$$\left.\begin{aligned} F_{AB} = \Phi_Q - \Phi_P = \frac{1}{e}(V_P - V_Q) + \frac{m}{e}\left(\frac{1}{h_P} - \frac{1}{h_Q}\right) - \\ - \frac{m}{2e}\int_P^Q \frac{1}{h}\frac{d\log A}{dx}\,dx \end{aligned}\right\} \qquad (2.7.10)$$

Nu is in ons geval de toestand in de punten P en Q dezelfde; in het rechterlid zijn dus de beide eerste termen $= 0$, en er blijft alleen over

$$F_{AB} = -\frac{m}{2e}\int_P^Q \frac{1}{h}\frac{d\log A}{dx}\,dx \qquad (2.7.11)$$

Na partieele integratie:

$$F_{AB} = \frac{m}{2e}\int_P^Q \log A\frac{d}{dx}\left(\frac{1}{h}\right)dx \qquad (2.7.12)$$

Deze integraal valt nu uiteen in 4 deelen, daar de integratieweg uiteenvalt in:

a. het stuk, waar A overgaat in B bij T_1.

b. het stuk, waar in B de temperatuur overgaat van T_1 naar T_2.

c. het stuk, waar B overgaat in A bij T_2.

d. het stuk, waar in A de temperatuur overgaat van T_2 naar T_1.

De bijdrage van *a* en *c* in $F_{AB} = 0$, daar in deze stukken de temperatuur constant is. Men vindt dus ten slotte:

$$F_{AB} = \frac{m}{2e}\int_{T_1}^{T_2} \log A_B\frac{d}{dT}\left(\frac{1}{h}\right)dT + \frac{m}{2e}\int_{T_2}^{T_1} \log A\frac{d}{dT}\left(\frac{1}{h}\right)dT \qquad (2.7.13)$$

en met

$$h = \frac{m}{2kT} \qquad (2.7.14)$$

$$F_{AB} = \frac{k}{e}\int_{T_1}^{T_2} \log\frac{A_B}{A_A}\,dT \qquad (2.7.15)$$

We komen op deze uitdrukking voor F_{AB} in verband met de kinetische uitdrukkingen voor de andere thermo-electrische grootheden terug in 2.9

2. 8. De warmte-ontwikkeling in een keten, waarin de dichtheid van den electrischen stroom i is

Deze warmte-ontwikkeling spruit voort uit 2 oorzaken:

a. De kracht X verricht per sec. een arbeid w op de electronen in een cm³.

b. Elke electrische stroom i is vergezeld van een energiestroom W, daar de electronen steeds hun kinetische energie $\frac{1}{2} mr^2$ a.h.w. meedragen; en $\frac{dW}{dx} \neq 0$ geeft warmte-ontwikkeling of absorptie.

We denken ons een staaf van 1 c.m². doorsnede, en beschouwen een volumen-elementje ter lengte dx; de in totaal per sec. ontwikkelde warmte in dit elementje kan nu worden voorgesteld door

$$\left(w - \frac{dW}{dx}\right) dx \qquad (2.\ 8.\ 01)$$

a. Het aantal electronen van een bepaalde snelheid, aanwezig in het volumen-elementje is

$$f(\xi\ \eta\ \zeta)\ dx\ d\lambda \qquad (2.\ 8.\ 02)$$

De arbeid, hierop verricht door de kracht mX in het tijdje dt is

$$mX\ .\ \xi\ dt\ .\ f\ dx\ d\lambda \qquad (2.\ 8.\ 03)$$

De arbeid, verricht op alle electronen in het elementje dx gedurende dt is

$$w\ dx\ dt = mX\ dx\ dt \iiint_{-\infty}^{+\infty} \xi\ f\ d\lambda = m\ X\ dx\ dt \frac{i}{e} \qquad (2.\ 8.\ 04)$$

$$w = \frac{mi\ X}{e} \qquad (2.\ 8.\ 05)$$

Ten einde later de totaal ontwikkelde warmte te kunnen scheiden in Joule-warmte (evenredig i^2), Peltier- en Thomson-warmte (evenredig i) en geleidingswarmte (onafhankelijk van i) is het noodig, X uit te drukken in i. Men vindt uit (2. 6. 3):

$$X = \frac{1}{2h} \frac{d \log A}{dx} + \frac{d}{dx}\left(\frac{1}{h}\right) + \frac{3h}{4\pi\ Ale}\ i \qquad (2.\ 8.\ 06)$$

Met deze uitdrukking voor X gaat (2. 8. 05) over in:

$$w = i^2 \cdot \frac{3mh}{4\pi Ale^2} + i\frac{m}{e}\left(\frac{1}{2h}\frac{d\log A}{dx} + \frac{d}{dx}\frac{1}{h}\right) \qquad (2.\ 8.\ 07)$$

b. De energiestroom is gegeven volgen (2. 6. 4)
We lossen nu uit (2. 6. 3) op:

$$2h\,AX - \frac{dA}{dx} = \frac{3h^2}{2\pi le}\,i - \frac{2A}{h}\frac{dh}{dx} \qquad (2.\ 8.\ 08)$$

Dit gesubstitueerd in (2. 6. 4) geeft:

$$W = \frac{m}{eh}\,i + \frac{2\pi\,ml\,A}{3h^4}\frac{dh}{dx} \qquad (2.\ 8.\ 09)$$

$$\frac{dW}{dx} = \frac{mi}{e}\frac{d}{dx}\frac{1}{h} + \frac{2\pi\,m}{3}\frac{d}{dx}\left(\frac{lA}{h^4}\frac{dh}{dx}\right) \qquad (2.\ 8.\ 10)$$

De totale hoeveelheid warmte, per sec. en c.m³. ontwikkeld, is

$$w - \frac{dW}{dx} = \frac{3mh}{4\pi Ale^2}\,i^2 + \frac{m}{2eh}\frac{d\,lg\,A}{dx}\cdot i - \frac{2\pi m}{3}\frac{d}{dx}\left[\frac{lA}{h^4}\frac{dh}{dx}\right] \qquad (2.\ 8.\ 11)$$

Men vindt in deze uitdrukking de warmte-ontwikkeling reeds gescheiden in Joule-warmte, Peltier- en Thomson-warmte en geleidingswarmte.

De uitdrukkingen voor Peltier- en Thomson-coëfficiënt vindt men, door de uitdrukking (2. 8. 11) te specialiseeren op die warmte-ontwikkelingen evenredig met i, die plaatsvinden in een keten, waar *of* alleen de samenstelling, *of* alleen de temperatuur van het materiaal verandert.

a. Denken we ons, dat tusschen 2 doorsneden het metaal A geleidelijk overgaat in het metaal B bij constante temperatuur.

De tweede term uit (2. 8. 11) geeft voor de reversibel ontwikkelde warmte

$$\frac{m}{2eh}\log\frac{A_B}{A_A}\cdot i \qquad (2.\ 8.\ 12)$$

Zoo vindt men voor den Peltier-coëfficiënt π_{AB} (gedefinieerd als de per eenheid van stroomsterkte reversibel *geabsorbeerde* hoeveelheid warmte):

$$\pi_{AB} = \frac{m}{2eh}\,\lg\frac{A_A}{A_B} \qquad (2.\ 8.\ 13)$$

b. Denken we ons het materiaal A homogeen, maar veranderlijk van temperatuur. De per sec. reversibel ontwikkelde warmte in een elementje dx tusschen 2 doorsneden van de temperatuur T en $T + dT$ is

$$\frac{m}{2eh}\frac{d\lg A_A}{dx}dx \cdot i = \frac{m}{2eh}\frac{d\lg A_A}{dT}dT \cdot i \qquad (2.8.14)$$

en de Thomsoncoëfficiënt, (gedefinieerd als de hoeveelheid warmte, reversibel per sec. *geabsorbeerd* per eenheid van stroomsterkte en eenheid van temperatuurverschil) is

$$\sigma_A = -\frac{m}{2eh}\frac{d\log A_A}{dT} = -\frac{kT}{e}\frac{d\lg A}{dT} \qquad (2.8.15)$$

Dit is de grootheid, door THOMSON specifieke warmte van de electriciteit genoemd.

2.9. Onderzoek, of de uitdrukkingen, met behulp van de kinetische theorie gevonden voor de thermo-electrische grootheden, voldoen aan de relaties, die de thermodynamica tusschen deze grootheden eischt

Hierover zegt LORENTZ [1]) het volgende:

„Dit onderzoek is daarom niet overbodig, omdat in de electronentheorie de geldigheid van deze relaties geenszins vanzelfsprekend is. Daar n.l. onze opvattingen aanleiding geven tot het veronderstellen van een nauw verband tusschen de thermo-electrische verschijnselen en de warmtegeleiding, zoo is het niet gerechtvaardigd, om, gelijk in de klassieke theorie der thermo-electriciteit geschiedt, van te voren van de irreversibele warmtegeleiding te abstraheeren. M.a.w. de klassieke theorie en evenzoo de met haar aequivalente nieuwere statistische theorieën beperkten zich tot evenwichtstoestanden, en daarmee heeft men juist in den thermoketen niet te doen".

We hadden gevonden (2.7.15):

$$F_{AB} = \frac{k}{e}\int_{T_1}^{T_2} \log\frac{A_B}{A_A}\,dT \qquad (2.9.1)$$

1) H. A. LORENTZ. Wolfskehlvortrag 1914, p. 173

Uit (2. 8. 13), (2. 8. 15) en (2. 9. 1) ziet men nu, dat er inderdaad voldaan is aan de relaties van THOMSON (zie (1. 2. 18) en (1. 2. 19))

$$F_{AB} = -\int_{T_1}^{T_2} \frac{\pi_{AB}}{T} dT \qquad (2.9.2)$$

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{\pi_{AB}}{T}\right) + \frac{\sigma_A - \sigma_B}{T} = 0 \qquad (2.9.3)$$

Ook de electronentheorie der metalen vlg. BOHR, die van iets algemeenere onderstellingen uitgaat dan de theorie van LORENTZ, voert tot uitdrukkingen voor F_{AB}, π_{AB} en σ_A en σ_B, die voldoen aan deze relaties; BOHR vestigt er (Diss. p. 73) de aandacht op, dat men deze overeenstemming niet van te voren had kunnen verwachten. (Zie ook Hoofdstuk III).

Op dit punt willen we ons — zeer onvolledig — résumé van LORENTZ' electronenthorie der metalen beëindigen.

HOOFDSTUK III

De electronentheorie der metalen vlg. Bohr

3. 1. Inleiding

BOHR heeft in zijn dissertatie: Studier over metallernes Elektrontheori, Kopenhagen 1911, een methode gevolgd, die in eenige karakteristieke punten afwijkt van die van LORENTZ.

Uiterlijk valt als groot verschil het volgende op: BOHR verkrijgt nog resultaten, als hij eenige hypothesen vermijdt, die LORENTZ ter vereenvoudiging van zijn berekeningen heeft ingevoerd.

(Resultaten: De uitdrukkingen l.c. p. 48 verg. (4*a*) en (5*a*) voor i_x en W_x; hypothesen: Voor de botsingen worden electronen en metaalatomen *niet* aangenomen als volkomen harde, elastische bollen; toegelaten is expliciet energie-overdracht bij de botsingen tusschen de electronen en het metaalrooster).

Wat wel het merkwaardigste is, is, dat, als BOHR zijn hypothesen specialiseert op die van LORENTZ, (hoofdzakelijk: Bij de botsingen met de metaalmoleculen moge *geen* energie-overdracht plaatsvinden; l.c. p. 35; $Q(\varrho r) = 0$) het dan blijkt, dat zijn fundamenteele vergelijking (in het algemeene geval een integraalverg. l.c. p. 47, verg. (3*a*)) inplaats van een integraalvergelijking (zooals men zou verwachten) een gewone algebraïsche vergelijking wordt, waarvan men de oplossing direct kan neerschrijven. (Zie (3. 2. 8)).

Men vraagt zich af: Hoe komt het, dat de eene methode zooveel gemakkelijker resultaten geeft dan de andere?

Het antwoord luidt: Bij LORENTZ' methode wordt iets meer uitgerekend, dan men voor de meeste vragen in dit gebied noodig heeft. Immers, zeer fundamenteel zijn de vergelijkingen, die i_x en W_x uitdrukken als functie van de uitwendige krachten, de samenstelling en de temperatuur van het materiaal.

Om deze te verkrijgen, stelt LORENTZ:

$$i_x = e \iiint_{-\infty}^{+\infty} \xi f(\xi\, \eta\, \zeta)\, d\xi\, d\eta\, d\zeta \qquad (3.1.1)$$

$$W_x = \frac{m}{2} \iiint_{-\infty}^{+\infty} r^2 \xi\, f(\xi\, \eta\, \zeta)\, d\xi\, d\eta\, d\zeta \qquad (3.1.2)$$

LORENTZ moet dus $f(\xi\, \eta\, \zeta)$ leeren kennen, en slaagt erin, deze te berekenen, door het stellen van den eisch van stationariteit voor deze grootheid, wat onder zijn model-hypothesen toch reeds tot een integraalvergelijking voert, waarvan hij dan de oplossing kan aangeven.

BOHR daarentegen maakt gebruik van de volgende relaties:

$$i_x = \frac{e}{m} \int_0^\infty G_x(r)\, dr \qquad (3.1.3)$$

$$W_x = \tfrac{1}{2} \int_0^\infty r^2\, G_x(r)\, dr \qquad (3.1.4)$$

waar $G_x(r)\, dr\, dV$ (l.c. p. 16) voorstelt de hoeveelheid van beweging volgens de X-as van die electronen uit het volumen-element dV, welker absolute snelheid ligt tusschen r en $r + dr$. BOHR is het dus voldoende, de functie $G_x(r)$ te kennen, waar a.h.w. al de bijdragen van de electronen van alle snelheidsrichtingen (bij één absolute snelheid r) reeds bij elkaar genomen zijn.

3.2. Opstelling der fundamenteele vergelijking

Het gelukt nu BOHR, direct een vergelijking voor $G_x(r)$ op te stellen, door mathematisch te formuleeren den eisch van stationariteit voor de grootheid $G_x(r)$ onder den invloed van:

a. Uitwendige krachten.

b. Verandering van samenstelling en temperatuur van het materiaal.

c. Botsingen.

(l.c. Hfdst. 1, § 2, p. 15—26; verg. (14))

Hierbij valt op te merken, dat BOHR onderstelt, dat:

A. Energie uitwisseling plaats vindt bij de botsing van de electronen met de metaal-atomen (l.c. p. 20; $Q(\varrho\, r)$).

B. De werking van de metaal-atomen op de electronen bij *elastische* „botsing" beschreven kan worden als de werking van een *centraal symmetrisch* veld, dat echter volgens een willekeurige macht van den afstand werkt. (l.c. p. 21; zie ook p. 28, waar er o.a. op gewezen wordt, dat reeds P. GRUNER [1]) een wijziging van de theorie van LORENTZ heeft voorgesteld, die hoofdzakelijk daarin bestaat, dat een meer gecompliceerde wisselwerking tusschen de electronen eenerzijds, de metaal-atomen en -ionen anderzijds wordt aangenomen).

Evenals LORENTZ neemt BOHR aan, dat de snelheidsverdeeling in den stationnairen toestand gegeven wordt door

$$f = f_0 + \psi \tag{3. 2. 1}$$

waar

$$f_0 = Ke^{-\frac{mr^2}{2kT}} \tag{3. 2. 2}$$

en $\psi \ll f_0$ (l.c. p. 16).

Wil men de verandering van $G_x(r)$ door de oorzaken a en b berekenen, dan is het geoorloofd, met f_0 in plaats van met f te werken. Maar nu past BOHR nog een kunstgreep toe: Hij stelt:

$$f_0 = f_1 + f_2 \tag{3. 2. 3}$$

waar

$$f_1 = K_0 e^{-\frac{1}{kT_0}\left(\frac{m}{2} r^2 + e\varphi\right)} \tag{3. 2. 4}$$

en K_0 en T_0 beteekenen de waarde van K en T in het punt $x_0\, y_0\, z_0$, dat gedacht wordt te liggen in het beschouwde volumen element dV, en φ de potentiaal van de uitwendige krachten is.

BOHR wijst er nu op, dat onder den invloed van uitwendige krachten een verdeeling volgens MAXWELL-BOLTZMANN, zooals f_1 er een is, stationair is (l.c. p. 18), m.a.w. geen aanleiding geeft tot een $\frac{dG_x(r)}{dt}$; en dat dus de oorzaken a en b een $\frac{dG_x(r)}{dt}$ geven, die men kan uitrekenen, door het transport aan $G_x(r)$ door een dwarse doorsnede door de electronen

$$f_2 = f_0 - f_1 \tag{3. 2. 5}$$

---

1) P. GRUNER. Verh. d. deutschen phys. Ges. 10 (13) 509, 1908. Phys. Zeitschr. 10, 48, 1909.

te berekenen, en hiervan de divergentie met negatief teeken te nemen (l.c. p. 19).

Men vindt dan een aangroeien van $G_x(r)$ in een volumen-element dV en een tijdje dt (l.c. p. 19, verg. (9)):

$$-\frac{4\pi}{3} m K \left(\frac{e}{kT} \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{1}{K} \frac{\partial K}{\partial x} + \frac{mr^2}{2kT^2} \frac{\partial T}{\partial x} \right) r^4 e^{-\frac{mr^2}{2kT}} dr\, dV\, dt \qquad (3.2.6)$$

De verandering in $G_x(r)$ tengevolge van de botsingen leidt tot een formule van den vorm (l.c. p. 21, verg. (10)):

$$-\left[G_x(r) F(r) - \int_0^\infty G_x(\varrho) Q(\varrho, r)\, d\varrho \right] dr\, dV\, dt \qquad (3.2.7)$$

waar $F(r)$ samenhangt met de krachtwerking van de atoomvelden op de electronen (volkomen veerkrachtige botsingen), $Q(\varrho\, r)$ met de waarschijnlijkheid, dat een electron met absolute snelheid ϱ overgaat in een toestand met absolute snelheid r, onder afgifte van het verschil in kinetische energie aan de bewegelijk gedachte metaal-atomen (l.c. p. 20). Van $Q(\varrho\, r)$ bewijst Bohr, en dat is van veel belang, dat het een symmetrische functie in ϱ en r is.

De vergelijking, waartoe Bohr tenslotte komt (l.c. p. 26, verg. (14)) luidt:

$$\left.\begin{aligned} \left[\frac{dG_x(r)}{dt}\right] = -\frac{4\pi}{3} m K \left(\frac{e}{kT} \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{1}{K} \frac{\partial K}{\partial x} + \frac{mr^2}{2kT^2} \frac{\partial T}{\partial x} \right) r^4 e^{-\frac{mr^2}{2kT}} \\ - G_x(r) F(r) + \int_0^\infty G_x(\varrho) Q(\varrho, r)\, d\varrho = 0 \end{aligned}\right\} \quad (3.2.8)$$

Men ziet, men krijgt voor $G_x(r)$ een integraalvergelijking. Laat men geen energie-overdracht aan de metaal-atomen toe, dan wordt (l.c. p. 35) $Q(\varrho, r) = 0$ en gaat de integraalverg. over in een gewone algebraïsche.

Maar ook zonder deze beperking weet Bohr, enkel ervan gebruik makend, dat $Q(\varrho, r)$ een symmetrische functie van ϱ en r is, (l.c. p. 23, verg. (13)), verder te komen.

3. 3. Electrische stroom, energiestroom, thermo-electriciteit

BOHR vindt: (l.c. p. 48, verg. (4*a*) en (5*a*):

$$i_x = -A_1\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x} + \frac{kT}{eK}\frac{dK}{dx}\right) - A_2\frac{\partial T}{\partial x} \qquad (3.3.1)$$

$$W_x = -A_2\,T\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x} + \frac{kT}{eK}\frac{\partial K}{\partial x}\right) - A_3\frac{\partial T}{\partial x} \qquad (3.3.2)$$

De coëfficiënten $A_1\,A_2\,A_3$ zijn afkortingen voor zeer gecompliceerde uitdrukkingen, die zoowel de krachtwet van het centraalsymmetrisch veld der atomen $F(r)$ als de overgangswaarschijnlijkheid bij botsingen naar toestanden van andere kinetische energie $Q(\varrho, r)$ bevatten, en zonder nadere speciale onderstellingen niet expliciet zijn aan te geven.

BOHR geeft (l.c. p. 48) de volgende uitdrukkingen:

$$A_1 = \frac{4\pi e^2 K}{3kT}\left\{\int_0^\infty r^4\left(F(r)\right)^{-1} e^{-\frac{mr^2}{2kT}}\,dr + \int_0^\infty g(r)\left[\int_0^\infty g(\varrho)\,S(\varrho, r)\,d\varrho\right]dr\right\} \qquad (3.3.3)$$

$$A_2 = \frac{2\pi emK}{3kT^2}\left\{\int_0^\infty r^6\left(F(r)\right)^{-1} e^{-\frac{mr^2}{2kT}}\,dr + \int_0^\infty r^2 g(r)\left[\int_0^\infty g(\varrho)\,S(\varrho, r)\,d\varrho\right]dr\right\} \qquad (3.3.4)$$

$$A_3 = \frac{\pi m^2 K}{3kT^2}\left\{\int_0^\infty r^8\left(F(r)\right)^{-1} e^{-\frac{mr^2}{2kT}}\,dr + \int_0^\infty r^2 g(r)\left[\int_0^\infty \varrho^2 g(\varrho)\,S(\varrho, r)\,d\varrho\right]dr\right\} \qquad (3.3.5)$$

In deze vergelijkingen is (l.c. p. 47)

$$g(r) = \left[F(r)\right]^{-\frac{1}{2}} r^2\, e^{-\frac{mr^2}{4kT}} \qquad (3.3.6)$$

terwijl $S(\varrho, r)$ een symmetrische functie is van ϱ en r, die afhankelijk is van $g(r)$ (dus van $F(r)$) en van $Q(\varrho, r)$.

De formules voor de thermo-electriciteit worden nu uit de uitdrukkingen (3. 3. 1) en (3. 3. 2) voor i_x en W_x verkregen op de zelfde manier als bij LORENTZ (l.c. p. 63, § 3).

BOHR voert in:

$$\frac{e}{k}\frac{A_2}{A_1} = \mu \text{ (l.c. p. 63).}$$

Met behulp hiervan vindt hij voor de thermo-E.M.K. van een keten (l.c. p. 67, verg. (22)):

$$F_{AB} = \frac{k}{e}\int_{T_1}^{T_2}\left\{\lg\frac{K_B}{K_A} - (\mu_B - \mu_A)\right\} dT. \qquad (3.3.7)$$

Deze uitdrukking onderscheidt zich van de overeenkomstige uitdrukking bij LORENTZ door het tweede lid onder het integraalteeken.

Voor den Peltier-coëfficiënt vindt BOHR (l.c. p. 69, verg. (25)):

$$\pi_{AB} = \frac{kT}{e}\left\{\lg\frac{K_A}{K_B} - (\mu_A - \mu_B)\right\} \qquad (3.3.8)$$

Voor den Thomson-coëfficiënt (l.c. p. 69, verg. (26)):

$$\sigma_A = -\frac{kT}{e}\frac{d\,(\log K_A - \mu_A)}{dT} \qquad (3.3.9)$$

Ook deze uitdrukkingen onderscheiden zich van de overeenkomstige bij LORENTZ door het optreden van de grootheid μ.

Ook voor de volgens de zeer algemeene onderstellingen van BOHR kinetisch berekende grootheden F_{AB}, π_{AB}, σ_A en σ_B gelden de relaties van THOMSON:

$$F_{AB} = -\int_{T_1}^{T_2}\frac{\pi_{AB}}{T}dT.$$

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{\pi_{AB}}{T}\right) + \frac{\sigma_A - \sigma_B}{T} = 0$$

BOHR wijst er ten slotte op (l.c. p. 72 vlg.), hoe merkwaardig deze overeenstemming is. Hij zegt (l.c. p. 73):

„De overeenstemming, waarom het hier gaat, tusschen de electronentheorie en LORD KELVIN's theorie voor de thermo-electrische verschijnselen is des te meer interessant, omdat men deze niet van te voren had kunnen verwachten, daar de electronentheorie, die zich zoowel de electriciteits- als de warmtebeweging gebonden denkt aan

dezelfde partikels, schijnbaar geen enkele rechtvaardiging geeft om bij de behandeling formeel de reversibele van de irreversibele processen te scheiden" [1]).

3. 4. De verhandelingen van Debije en Richardson

Ten slotte willen we er nog op wijzen, dat in de noot op p. 18 de verhandeling van DEBIJE [2]) gecritiseerd wordt, waar BOHR er o.a. op wijst, dat DEBIJE's formule (75) de electronen zou laten loopen tegen de hen drijvende electrische kracht in, zoodat de theorie van DEBIJE niet juist kan zijn.

Door specialiseering op een model, waar de metaalatomen beschreven worden als een krachtveld, waarvan de potentieele energie kan worden voorgesteld door $c. r^{-n}$, en door verder $Q(\varrho, r) = 0$ te stellen, krijgt men uit de formules van BOHR dezelfde resultaten, als door RICHARDSON [3]) later zijn afgeleid, voor *ditzelfde* model (atoom werkt als krachtcentrum, *geen* energie overdracht bij de botsing), echter volgens de *methode* van LORENTZ. (Integraalverg. voor f)

1) Zie ook in dit verband: P. u. T. EHRENFEST. Enz. d. math. Wiss. IV, 2, II, Heft 6: Statistische Mechanik § 28, Noot 231. P. DEBIJE Phys. Z. 18, 144, 1917. Hierin wordt ook verwezen naar H. A. LORENTZ, Les théories statistiques en thermodynamique, TEUBNER, Leipzig 1916, p. 78.

2) P. DEBIJE. Ann. d. Ph. 33, 441, 1910.

3) O. W. RICHARDSON. Phil. Mag (6), 23, 594, 1912.

HOOFDSTUK IV

Thermodynamische theorie der thermo-electrische verschijnselen in kristallen, in het bijzonder van het Bridgman-effect [1])

4. 1. De formules van Voigt [2])

VOIGT tracht de vergelijkingen voor de reversibele thermo-electrische warmte-ontwikkeling in kristallen af te leiden met behulp van de thermodynamica. Hierbij valt echter het volgende op te merken:

a. Bij VOIGT wordt niet direct de reversibele warmte-ontwikkeling, waarom het toch gaat bij de toepassing van de I en II H.W. neergeschreven als functie van de componenten van de stroomdichtheid i_α (en eventueel van de afgeleiden $\frac{\partial i_\alpha}{\partial x_\beta}$), maar er wordt een zeer ingewikkeld procédé gevolgd, waarin beschouwd wordt de verandering in de entropie-inhoud en den thermo-dynamischen potentiaal van een geleider, wiens electrische lading veranderd wordt.

b. In weerwil van de stationariteit en van beperking tot de reversibele deelen van het proces, neemt VOIGT merkwaardig genoeg toch aan, dat de entropie van het afzonderlijke volumen-element bij stroomdoorgang voortdurend zal aangroeien met een constante snelheid. (Lehrb. d. Kr. ph. p. 539, verg. (398))

c. Onder *a* zinspeelden wij op een hypothese (. . . de reversibele warmteontwikkeling . . . wordt niet direct *neergeschreven als* . . .), die men moet maken bij de thermodynamische behandeling (zie ook 4.5). Ook VOIGT ontkomt hieraan niet, maakt haar echter op een andere plaats in zijn theorie (Lehrbuch p. 540, verg. (401)), n.l. op welke wijze de „aangroeisnelheid" van den thermodynamischen potentiaal afhangt van de stroomverdeeling. Voor de theorie van het

1) P. EHRENFEST und A. J. RUTGERS. Proc. A'dam 32, 698, 1929.

2) W. VOIGT. Gött. Nachr. 1898, p. 325. Wied. Ann. 67, 717, 1899. Lehrb. d. Kristallphysik, 1910, p. 534 vlg.

Bridgman-effect is het interessant op te merken, dat in deze afhankelijkheid geen grootheden $\frac{\partial i_a}{\partial x_\beta}$ optreden.

Nemen we dit alles in aanmerking, dan is het geen wonder, dat de thermodynamische theorie van VOIGT tot andere resultaten heeft gevoerd als die van THOMSON.

VOIGT vindt voor de warmte absorptie ω' per sec. (Lehrbuch p. 543, verg. (411)):

$$\left.\begin{aligned}\omega' = -\Bigg[& i_1\left(\frac{\partial (S_{11}\,T)}{\partial x} + \frac{\partial (S_{21}\,T)}{\partial y} + \frac{\partial (S_{31}\,T)}{\partial z}\right) + \\ & + i_2\left(\frac{\partial (S_{12}\,T)}{\partial x} + \frac{\partial (S_{22}\,T)}{\partial y} + \frac{\partial (S_{32}\,T)}{\partial z}\right) + \\ & + i_3\left(\frac{\partial (S_{13}\,T)}{\partial x} + \frac{\partial (S_{23}\,T)}{\partial y} + \frac{\partial (S_{33}\,T)}{\partial z}\right)\Bigg]\end{aligned}\right\} \quad (4.1.1)$$

Of, in de schrijfwijze, die wij verder zullen gebruiken:

$$\omega' = -i_a \frac{\partial (S_{\beta a}\,T)}{\partial x_\beta} \qquad (4.1.2)$$

Hier zijn (Lehrbuch p. 540 onderaan) de $S_{a\beta}$ in een homogeen lichaam enkel functies van de temperatuur. Men ziet dus, dat volgens VOIGT's verg. (4. 1. 1.) in een homogeen kristal van gelijkmatige temperatuur bij stroomdoorgang geen warmte-effect kan optreden — in tegenspraak met de experimenteele evidentie van het Bridgman-effect.

4. 2. De vergelijkingen van Kelvin

We willen ze hier neerschrijven en er eenige opmerkingen aan vastknoopen, voor we ze thermodynamisch afleiden.

Laat het systeem bestaan uit stukken kristal, die met zekere discontinuïteitsvlakken aan elkaar grenzen.

Laat bovendien de toestand in het systeem van punt tot punt geleidelijk veranderen, b.v. door verschillen in de chemische samenstelling of in den druk, in het bijzonder echter tengevolge van de temperatuurverdeeling $T\,(x_1\,x_2\,x_3)$. De stroom in ieder punt wordt gegeven door zijn componenten

$$i_a\,(x_1\,x_2\,x_3)$$

waarbij steeds

$$\frac{\partial i_a}{\partial x_a} = 0 \qquad (4.2.1)$$

Bewering: De reversibele thermo-electrische warmte-ontwikkeling per c.m³. en sec. $\omega\,(x_1\,x_2\,x_3)$ kan geschreven worden in den vorm:

$$\omega = T\,\frac{\partial}{\partial x_\beta}\,(i_a\,S_{a\beta}) \qquad (\mathrm{I})$$

en aan de discontinuïteitsvlakken tusschen 2 media per c.m². en sec.:

$$\omega = T\,\Big|\,N_\beta\,i_a\,S_{a\beta}\Big|_{M'}^{M''} \qquad (\overline{\mathrm{I}})$$

waar $N_1\,N_2\,N_3$ de richtingscos. zijn van de normaal.

Voorts: De E.M.K. van het systeem wordt opgebouwd uit locale bijdragen, waarvan men de componenten E_a gesplitst moeten worden in E_a^i, de E.M.K., die dient tot het overwinnen van den weerstand, en E_a^x, de E.M.K., die ook bij afwezigheid van den stroom tengevolge van de *ruimtelijke* inhomogeniteiten in de samenstelling en temperatuur van het systeem bestaat. Voor de E_a^x vindt KELVIN:

$$E_a^x = \frac{\partial T}{\partial x_\beta}\,S_{a\beta} - \frac{\partial R}{\partial x_a} \qquad (\overline{\mathrm{II}})$$

Aan de discontinuïteitsvlakken komen er dan nog potentiaalsprongen

$$-(R'' - R') \qquad (\overline{\mathrm{II}})$$

bij.

Hierin zijn $S_{a\beta}\,(x_1\,x_2\,x_3)$ de componenten van een van $i_a\,(x_1\,x_2\,x_3)$ onafhankelijk tensorveld, welks getalwaarden in de punten $x_1\,x_2\,x_3$ afhangen van de samenstelling, de oriënteering, de temperatuur $T\,(x_1\,x_2\,x_3)$ en mogelijke andere grootheden (b.v. elastische spanningen) van het kristal.

$R\,(x_1\,x_2\,x_3)$ is een scalair, eveneens onafhankelijk. van $i_a\,(x_1\,x_2\,x_3)$, maar afhankelijk van de andere genoemde grootheden. Over de grootte van R en zijn sprongen $R'' - R'$ kunnen echter geen thermo-elec-

---

1) In al onze berekeningen beteekent $\frac{\partial}{\partial x}$ steeds de totale ruimtelijke differentiatie, die slechts indien nopdig in haar bestanddeelen $\frac{\partial}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial'}{\partial x}$ gesplitst wordt.

trische metingen licht verspreiden. (De kinetische theorie gaat juist in dit opzicht dieper. (Verg. 5. 9).

4. 3. Afleiding van het Bridgman-effect en de andere warmte-effecten uit de vergelijkingen van Kelvin

Ontwikkel (I) in de volgende bestanddeelen:

$$\left.\begin{aligned} \omega &= i_a\, T \frac{\partial S_{a\beta}}{d x_\beta} + T\, S_{a\beta} \frac{\partial i_a}{\partial x_\beta} = \\ &= i_a\, T \frac{\partial S_{a\beta}}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x_\beta} + i_a\, T \frac{\partial' S_{a\beta}}{\partial x_\beta} + T\, S_{a\beta} \frac{\partial i_a}{\partial x_\beta} \end{aligned}\right\} \quad (4.\ 3.\ 1)$$

De eerste term komt overeen met de Thomson-warmte $i\,\sigma \dfrac{\partial T}{\partial x}$ in een lineairen geleider. De tweede met de Peltier-warmte, (beschouw een gebied, materieel inhomogeen, maar van gelijke temperatuur); de derde term blijft ook in een kristal, homogeen van samenstelling en met overal dezelfde temperatuur bestaan, en geeft de olkale bijdrage aan het BRIDGMAN-effect weer.

$\bar{\omega}$ is de Peltier-warmte aan een discontinuïteitsoppervlak, waarbij echter in kristallijne geleiders nog twee eigenaardigheden zijn op te merken:

1°. Volgens verg. ($\bar{\text{I}}$) treedt een $\bar{\omega}$ op ook aan een vlak, dat de grens vormt tusschen 2 kristallen van hetzelfde materiaal en met overal dezelfde temperatuur, (zie b.v. de warmte $\pi_{\perp\parallel}$ aan het opp. D van fig. 1).

2°. Zooals reeds KELVIN [1]) voorspelde en voor het eerst BORELIUS en LINDH [2]) experimenteel bevestigden, verlangt ($\bar{\text{I}}$) het optreden van een $\bar{\omega}$ aan de vrije oppervlakken van de kristallijne geleiders, indien hun begrenzing scheef ten opzichte van de kristal-assen verloopt.

B.v. bij de constellatie van fig. 3 warmte-afgifte resp. opname aan de oppervlakken A en B.

---

1) W. THOMSON. Papers 1, p. 268.

2) G. BORELIUS und A. E. LINDH, Ann. d. Ph. 53, 110,1917.

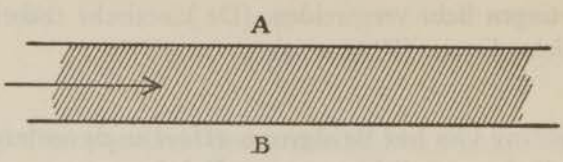

Fig. 3.

Opmerkingen:

a. Voor isotroop (en ook voor holoedrisch kubisch) materiaal is:

$$S_{\alpha\beta}(x) = \delta_{\alpha\beta}\, S(x) \qquad (\delta_{\alpha\beta} = {}^{0}_{1}) \qquad (4.3.2)$$

en dus

$$\omega = i_\alpha\, T \frac{\partial S}{\partial T}\frac{\partial x_\alpha}{\partial T} + i_\alpha\, T\, \frac{\partial' S}{\partial x_\alpha} + TS\frac{\partial i_\alpha}{\partial x_\alpha} \qquad (4.3.3)$$

$$\bar{\omega} = T \left| S N_\alpha\, i_\alpha \right|_{M'}^{M''} \qquad (4.3.4)$$

Tengevolge van (4.2.1) verdwijnt de derde term in (4.3.3), m.a.w. het Bridgman-effect. En aan de grensoppervlakken van den geleider, waar immers (analoog (4.2.1) $N_\alpha\, i_\alpha = 0$, verdwijnt dan ook de warmte-ontwikkeling vlg. KELVIN-BORELIUS.

b. Bij overal gelijke temperatuur moet de (zie fig. 1) tusschen B en C in totaal ontwikkelde Bridgman-warmte tegengesteld gelijk zijn aan de warmte $\pi_{\perp\parallel}$, die aan het discontinuïteitsoppervlak D wordt ontwikkeld.

Anders zou het systeem bij overal dezelfde temperatuur stroom leveren, in tegenspraak met de II H.W.

De vergelijking (I) levert — zooals het ook moet zijn — hetzelfde resultaat: Integreer (I) over het geheele knie-gebied, bij constante temperatuur; transformeer met behulp van het theorema van GAUSS op een oppervlakte integraal. De bijdrage langs de uitwendige oppervlakken (Kelvin-Borelius-warmte) blijkt in deze omstandigheden = 0 te zijn:

$$\left.\begin{aligned} \Omega = \int \omega\, dV = \int T \frac{\partial}{\partial x_\beta}(i_\alpha S_{\alpha\beta})\, dV = T\int \frac{\partial}{\partial x_\beta}(i_\alpha S_{\alpha\beta})\, dV = \\ = T\int (i_\alpha S_{\alpha\beta})_N \,.\, dO = Ti\,(S_{\beta\beta} - S_{\alpha\alpha}) \end{aligned}\right\} (4.3.5)$$

De Peltier-warmte $\overline{\Omega}$ bij D volgt uit $(\overline{\mathrm{I}})$:

$$\overline{\Omega} = \int dO \,.\, \overline{\omega} = Ti\,(S_{\alpha\alpha} - S_{\beta\beta}) \qquad (4.3.6)$$

De doorsnede is hier voor het gemak = 1 genomen.

c. De vergelijkingen van VOIGT voor een homogeen kristal van ongelijkmatige temperatuur hebben de structuur [1])

$$\omega = i_\alpha \frac{\partial V_{\beta\alpha}(x_1\, x_2\, x_3)}{\partial x_\beta} \qquad (4.3.7)$$

Daar er geen $\frac{\partial i_a}{\partial x_\beta}$ in voorkomt, zou in een homogeen kristal van overal gelijke temp. ω steeds = 0 zijn, in tegenspraak met het feit, dat experimenteel het Bridgman-effect is aangetoond.

4.4. Een hulpstelling ter vergemakkelijking van de thermodynamische afleiding van (I) en (II)

Een vectorveld $K_a\,(x_1\, x_2\, x_3)$ moge in een gebied Γ de volgende eigenschap bezitten: Met ieder i_a-veld, dat voldoet aan de voorwaarden:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial i_a}{\partial x_a} = 0 \quad \text{(in het binnenste van } \Gamma) \\ &N_a\, i_a = 0 \quad \text{(op het oppervlak van } \Gamma) \end{aligned}\right\} \qquad (4.4.1)$$

levere het:

$$\int_\Gamma d\tau\, K_a\, i_a = 0 \qquad (4.4.2)$$

Er bestaat dan een $\psi\,(x_1\, x_2\, x_3)$, zoo dat:

$$K_a = -\frac{\partial \psi}{\partial x_a} \qquad (4.4.3)$$

---

1) W. VOIGT. Lehrbuch d. Kristallphysik, p. 543, verg. (411). Slechts voor het geval van een *homogeen* i_α -veld brengt hij de i_α onder de $\frac{\partial}{\partial x_\beta}$; p. 549, verg. (429).

Bewijs: Leg het i-veld uiteen in stroombuizen, die in zich zelf terugkeeren. Nu kan men, zonder schade voor de verg. (4. 4. 1), in de verschillende stroombuizen de sterkte van den stroom nog varieeren. Hieruit volgt, dat voor elk van de stroombuizen reeds de integraal (4.4.2) = 0 moet zijn. Dus de lijnintegraal

$$\int K\, ds = 0, \qquad (4.\,4.\,4)$$

en wel voor elke gesloten curve, daar (4. 4. 2) immers voor willekeurige stroomingen (4. 4. 1), zou gelden, m.a.w. voor alle mogelijke stelsels van stroombuizen. Uit de eigenschap (4. 4. 4) volgt nu (4. 4. 3).

4. 5. Twee hypothesen over de reversibele warmte-ontwikkeling ω $(x_1\, x_2\, x_3)$:

a. Behooren bij de stroomverdeelingen $i_a'(x)$ en $i_a''(x)$ de reversibele warmte-ontwikkelingen $\omega'(x)$ en $\omega''(x)$, dan behoort bij $i_a = i_a' + i_a''$ de warmte-ontwikkeling $\omega = \omega' + \omega''$.

b. ω hangt af van i_a en van $\frac{\partial i_a}{\partial x_\beta}$, echter *niet* van hoogere differentiaalquotiënten $\frac{\partial^2 i_a}{\partial x_\beta \partial x_\gamma}$ enz.[1])

Het is voordeelig, direct $\frac{\omega}{T}$ inplaats van ω te beschouwen; (met het oog op de II H.W.). Uit *a* en *b* volgt:

$$\frac{\omega}{T} = i_a A_a' + \frac{\partial i_a}{\partial x_\beta} B_{a\beta} \qquad (4.\,5.\,1)$$

A'_a en $B_{a\beta}$ zijn functies van $x_1\, x_2\, x_3$, daar zij van materiaal- en temperatuurverdeeling afhangen. (Daar bij draaiïng van de coördinaten de i_a zich als vectorcomponenten, $\frac{\partial i_a}{\partial x_\beta}$ zich als tensorcomponenten en $\frac{\omega}{T}$ zich als een scalair gedraagt, moeten A_a' en $B_{a\beta}$ zich gedragen als vector- en tensorcomponenten.

(4. 5. 1) kan worden omgevormd in:

1) Ook de kinetische theorie maakt deze beperking plausibel.

$$\frac{\omega}{T} = A_a\, i_a + \frac{\partial}{\partial x_\beta}(i_a\, B_{a\beta}) \qquad (4.5.2)$$

waar

$$A_a = A_a' - \frac{\partial B_{a\beta}}{\partial x_\beta} \qquad (4.5.3)$$

4. 6. Toepassing van de II H. W. levert een verdere beperking van de coëfficiënten A_a, waardoor (4.5.2) precies den vorm (I) aanneemt

De toestand van het systeem blijft n.l. constant en dus ook zijn entropie; daaruit volgt, dat de per sec. aan de reservoirs reversibel afgegeven warmtehoeveelheden ω met zulke entropiehoeveelheden $\frac{\omega}{T}$ overeenkomen, dat deze laatste bij sommatie over het geheele systeem samen 0 geven [1]). Dat men dezen eisch slechts voor de som van alle aan de reservoirs afgegeven entropiehoeveelheden mag stellen, hoewel toch ook elk element afzonderlijk zijn hoeveelheid entropie constant houdt, ziet men zoo: Entropieverandering van elk element komt tot stand: 1°. Door warmte-afgifte aan de reservoirs; 2°. Door warmte-afgifte aan de aangrenzende elementjes (diverg. v. d. entropiestroom). De som van deze hoeveelheden is nu weliswaar voor elk elementje = 0, over de entropie, door het elementje aan het reservoir afgegeven, laat zich echter niets eenvoudigs zeggen.

Voor de som van alle afgegeven hoeveelheden entropie kunnen we zetten:

$$\int d\tau \,.\, \frac{\omega}{T} = 0 \qquad (4.6.1)$$

of wegens (4. 5. 2):

$$\int d\tau \left[i_a\, A_a + \frac{\partial}{\partial x_\beta}\left(i_a\, B_{a\beta} \right) \right] = 0 \qquad (4.6.2)$$

1) Hierbij is aangenomen, dat, in weerwil van het ook optredende irreversibele proces van de gewone warmte geleiding, voor het reversibele deel van het proces apart de II H.W. moet gelden. De zoo verkregen resultaten worden door de kinetische theorie bevestigd. Verg. ook het opereeren met een kringproces met een open keten bestaande uit geleiders van overal dezelfde temperatuur, waardoor H. A. LORENTZ — Arch. Néerl. 20, 1885 en POGG. Ann. 36, 1889 — het bezwaar vermijdt, dat L. BOLTZMANN — Wien. Akad. 96, 1887, Wiss. Abh. III p. 321 — tegen de gebruikelijke methode heeft ontwikkeld. —

en wel voor elke mogelijke stroomverdeeling, die aan de voorwaarden (4. 4. 1) voldoet.

Neemt men nu een stroomverdeeling, die reeds op een eindigen afstand van het oppervlak van den geleider de waarde 0 heeft aangenomen, dan is na toepassing van de stelling van GAUSS het 2° deel van de integraal in (4. 6. 2) = 0, zoodat moet gelden:

$$\int d\tau \, i_a \, A_a = 0 \qquad (4.\,6.\,3)$$

De hulpstelling uit 4.4 geeft dan (zie (4. 4. 2) en (4. 4. 3)), dat A_a uit een potentiaal moet zijn af te leiden:

$$A_a = -\frac{\partial \Omega}{\partial x_a} \qquad (4.\,6.\,4)$$

Wegens (4. 4. 1) is nu ook

$$i_a \, A_a = -\frac{\partial}{\partial x_a}(i_a \, \Omega) \qquad (4.\,6.\,5)$$

Met behulp van den tensor

$$S_{\alpha\beta} = B_{\alpha\beta} - \delta_{\alpha\beta} \, \Omega \qquad (4.\,6.\,6)$$

$$\delta_{\alpha\beta} \begin{array}{l} \nearrow = 1 \text{ voor } \alpha = \beta \\ \searrow = 0 \text{ voor } \alpha \neq \beta \end{array}$$

kan men verg. (4. 5. 2) schrijven als:

$$\frac{\omega}{T} = \frac{\partial}{\partial x_\beta}\left(i_\alpha \, S_{\alpha\beta}\right) \qquad (4.\,6.\,7)$$

waarmee verg. (I), 4.2 bewezen is.

4. 7. De vergelijking (II) voor de E_a^x

Deze verkrijgt men door toepassing van de I H.W. Daar n.l. ook de energie-inhoud van den geleider constant blijft, moet de som van de door E_a^x verrichte arbeid plus de totale reversibel ontwikkelde warmte = 0 zijn:

$$\int d\tau \left[\omega + i_a \, E_a^x\right] = 0 \qquad (4.\,7.\,1)$$

Volgens (4. 6. 7) is:

$$\omega = T \frac{\partial}{\partial x_\beta} (i_a S_{a\beta}) = \frac{\partial}{\partial x_\beta} (i_a T S_{a\beta}) - i_a S_{a\beta} \frac{\partial T}{\partial x_\beta} \qquad (4.7.2)$$

Dit ingezet in (4. 7. 1) geeft:

$$\int d\tau \left[\frac{\partial}{\partial x_\beta} (i_a T S_{a\beta}) + i_a \left(E_a^x - S_{a\beta} \frac{\partial T}{\partial x_\beta} \right) \right] = 0 \qquad (4.7.3)$$

Passen we nu de stelling van GAUSS toe, en beschouwen we weer, evenals in 4.6 zulke i-verdeelingen, waarbij de rand niet bereikt wordt, dan zien we, dat

$$\int d\tau \, . \, i_a \left((E_a^x - S_{a\beta} \frac{\partial T}{\partial x_\beta} \right) = 0 \qquad (4.7.4)$$

Dit moet gelden voor alle i-verdeelingen, die aan (4. 4. 1) voldoen; de hulpstelling van 4.4 geeft dus:

$$E_a^x - S_{a\beta} \frac{\partial T}{\partial x_\beta} = - \frac{\partial R}{\partial x_a} \qquad (4.7.5)$$

of:

$$E_a^x = S_{a\beta} \frac{\partial T}{\partial x_\beta} - \frac{\partial R}{\partial x_a} \qquad (4.7.6)$$

waarin R $(x_1 \, x_2 \, x_3)$ een onbekend blijvende functie is.

4. 8. De verg. (Ī), (IĪ) voor de discontinuïteitsoppervlakken en de grensvlakken van den geleider

Deze vindt men op de gebruikelijke wijze door een grensovergang uit de verg. (I), (II). Daarbij moet men in het oog houden, dat in de $S_{a\beta}$ $(x_1 \, x_2 \, x_3)$ en i_a $(x_1 \, x_2 \, x_3)$-verdeelingen *wel*, in de T $(x_1 \, x_2 \, x_3)$-verdeeling echter *geen* discontinuïteiten mogen voorkomen.

4. 9. De entropiestroom

De divergentie-vorm van het rechterlid van (4. 6. 7) suggereert, het vectorveld

$$s_\beta (x) = - i_a (x) \, S_{a\beta} (x) \qquad (4.9.1)$$

den met den electrischen stroom i_a verbonden *entropiestroom* s_β te

noemen; ω hangt dan samen met de divergentie van den entropiestroom vlg. de verg.

$$\omega = -T \frac{\partial s_\beta}{\partial x_\beta} \qquad (4.9.2)$$

In bepaalde kristalklassen kan $S_{a\beta} \neq S_{\beta a}$ zijn. (Vergelijk 5.8.) KELVIN heeft zich al met deze mogelijkheid bezig gehouden.

Beperkt men zich tot die kristalklassen, waar $S_{a\beta} = S_{\beta a}$, dan gaat de matrix $S_{a\beta}$ bij gebruik van een passend coördinatenstelsel over in een diagonaalmatrix. Dan wordt:

$$s_1 = -i_1 S_{11} \; ; \; s_2 = -i_2 S_{22} \; ; \; s_3 = -i_2 S_{33} \qquad (4.9.3)$$

en men ziet:

Zelfs in het geval $S_{a\beta} = S_{\beta a}$ staat de richting van den entropiestroom scheef ten opzichte van die van den electrischen stroom, tenzij deze gericht is langs één van de hoofdassen van $S_{a\beta}$.

HOOFDSTUK V

Kinetische theorie der thermo-electrische verschijnselen in kristallen, in het bijzonder van het Bridgman-effect [1])

5. 1. Inleiding

Voor we tot de berekening overgaan, willen we hier nog eens recapituleeren, waarom het Bridgman-effect zoo paradoxaal is vanuit het standpunt van de electronentheorie van LORENTZ; we willen aangeven *welke* van de onderstellingen, waarvan deze theorie uitgaat, gewijzigd moet worden, en hoe men den overgang van isotroop op kristallijn materiaal in de theorie heeft te voltrekken.

Aan het Bridgman-effect is zoo verrassend, dat een reversibele warmte-ontwikkeling optreedt op die plaatsen, waar de den stroom dragende electronen in *hetzelfde* medium van *constante* temperatuur blijven. In de klassieke electronentheorie, zooals ze in het bijzonder door LORENTZ [2]) werd gegeven, berust de Peltier-warmte immers uitsluitend op het *samenpersen van het electronengas* bij den overgang van de stroomvoerende electronen over de grens van twee geleiders met verschillende dichtheden der electronen; in een kristal van constante temperatuur echter is de dichtheid der electronen overal dezelfde.

Merkwaardig genoeg echter is reeds een kleine wijziging in de fundamenteele aannamen der theorie van LORENTZ voldoende, om het Bridgman-effect te verkrijgen, en wel ook dan, als men aan de klassieke snelheidsverdeeling der electronen zou blijven vasthouden.

De volgende tweeledige hypothese is n.l. voldoende:

---

1) P. EHRENFEST und A. J. RUTGERS. Proc. A'dam 32, 883, 1929.

2) H. A. LORENTZ. The motion of electrons in metallic bodies I, II, III, Proc. Amsterdam 7, 438, 585, 684, 1905. In het vervolg geciteerd als [A]. Le Mouvement des Électrons dans les Métaux. Arch. Néerl. Série II, Tome X 336, 1905. In het vervolg geciteerd als [B]. Anwendung der kinetischen Theorie auf Elektronenbewegung. Math. Vorl. an der Univ. Gött. VI, 167, 1914. (Wolfskehlvorträge). In het vervolg geciteerd als [C].

A. De gemiddelde vrije weglengte van een electron zij afhankelijk van zijn snelheid [1]).

B. Deze afhankelijkheid zij verschillend voor verschillende bewegingsrichtingen in het kristal [2]).

De thermo-electrische beteekenis der hypothese *A* kan men zich het best duidelijk maken aan het volgende overdrevene model:

Men beschouwe den stroomdoorgang tusschen twee even warme geleiders met gelijke electronendichtheid [3]). De gemiddelde vrij weglengte, dus bewegelijkheid, zij voor de electronen van alle absolute snelheden zeer klein, behalve voor electronen van de snelheid v_I in den linkschen, v_{II} in den rechtschen geleider. Voor deze beide groepen van electronen zij de vrije weglengte, bewegelijkheid zeer groot. Een door het grensvlak gaande stroom wordt dus links bijna geheel door „v_I-electronen" aangevoerd, rechts door evenveel „v_{II}-electronen" (geen opeenhooping van electriciteit) afgevoerd. Is dus b.v. $v_I > v_{II}$, dan zal aan de grens per electron de energie $\frac{m}{2}(v_I^2 - v_{II}^2)$ reversibel vrij komen, en moet als Peltier-warmte in een warmtereservoir afgevoerd worden, als de temperatuur constant zal blijven. Ons model laat dus het volgende zien: De hypothese *A* levert — ook reeds bij klassieke statistiek — een tweede bron voor

---

1) In verband met speciale voorstellingen optredend bij P. GRUNER, Verh. d. deutschen phys. Ges. **10** (13) 509, 1908, en Phys. Zeitschr. **10**, 48, 1909. BOHR heeft in zijn Dissertatie gerekend met de hypothese, dzt de electronen door de metaalatomen worden aangetrokken met een kracht $\sim r^{-n}$, wat een met n veranderende afhankelijkheid van de vrije weglengte van de snelheid geeft. — Zie ook b.v. O. W. RICHARDSON, Some Applications of the Electron Theory of Matter, Phil. Mag (6), **23**, 594, 1912. — SOMMERFELD, Z. f. Ph. **47**, blz. 19, laat een willekeurige afhankelijkheid l(v) toe. — HOUSTON, Elektrische Leitfähigkeit auf Grund der Wellenmechanik, Z. f. Ph. **48**, 449, 1928, berekent l(v) uit de buiging van electronengolven aan de metaalionen.

2) Als eerste schijnt HOUSTON l. c. p. 461 van de hypothese B gebruik te hebben gemaakt, en wel berekent hij de waarschijnlijkheid, dat een electronengolf met de momenten $p_0\, q_0\, r_0$ door een anisotroop ionenrooster naar $p\, q\, r$ wordt afgebogen.

3) Dus ook met gelijke gemiddelde kinetische energie der electronen, als men met de klassieke statistiek rekent, of met die, welke SOMMERFELD gebruikt. Wat betreft den invloed ook nog van de krachtvelden der atomen op de quantiseering en daarmee op de statistiek (Zie BLOCH: Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern, Z. f. Ph. **52**, 555, 1929) hiervan worde hier dus afgezien.

Peltier-warmte [1]), naast de bij LORENTZ alleen beschouwde compressiewarmte.

Nu is ook plausibel, hoe de hypothese *B* de kinetische interpretatie van de Peltier-warmte ($\Pi_{\perp\parallel}$) aan het grensvlak van 2 loodrecht op elkaar georiënteerde stukken van hetzelfde kristal mogelijk maakt: De electrische stroom wordt gemiddeld door electronen van andere kinetische energie getransporteerd, als hij $\perp$ dan wanneer hij // de hoofdas van he* kristal is. Daardoor treedt ook aan het $\perp\parallel$ grensvlak van dezelfde kristallijne materie ophooping van kinetische energie op voor de den stroom aan- en af-transporteerende electronen.

Bij het Bridgman-effect vindt dan deze ophooping geleidelijk plaats, overeenkomstig de geleidelijke richtingsverandering der stroomlijnen ten opzichte van de hoofd-as.

Algemeen kan men de gevolgen van de hypothesen (*A*) en (*B*) op de volgende manier aanschouwelijk beschrijven:

In het binnenste van een homogeen, stroomloos kristal van constante temperatuur is de snelheidsverdeeling centrisch symmetrisch voor de electronen van iedere absolute snelheid v_α, v_β, v_γ, v_δ .... Is er echter onder de werking van een willekeurig scheef gericht electrisch veld een stroom — ter vereenvoudiging zij de temperatuur constant — dan is de verdeeling over de richtingen van de electronen van één absolute snelheid v_i niet meer centrisch symmetrisch, doch „verwaaid", en wel voor de verschillende absolute snelheden v_α v_β wegens de hypothesen (*A*) en (*B*) verschillend sterk en verschillend scheef tegen de veldrichting. (Bijzonder sterk voor groote vrije weglengte). De verwaaide groep v_1 levert een bijdrage tot den electrischen stroom en een daarmee gelijk gerichte bijdrage tot het transport van kinetische energie. Analoog de anders verwaaide groep v_2, en zoo voorts. Daar echter de verhouding tusschen beide zooeven genoemde bijdragen met v verandert, ligt de vetorsom voor de bijdragen tot de strooming der kinetische energie scheef ten opzichte van den resulteerenden stroom. Zoo wordt het begrijpelijk, dat de hypothesen (*A*) en (*B*) een kinetische interpretatie mogelijk maken van het verschijnsel, dat de electrische stroom in een kristal optreedt

---

1) BOHR, l. c. p. 67. P. GRUNER, Ph. Z. 10, 49, formule (18), 1909. A. SOMMERFELD, Z. f. Ph. 47, 46, formule (61c), 1928.

met een ten opzichte van hem scheef verloopenden reversibelen entropiestroom. [Zie 4.9, 5.8].

5. 2. De fundamenteele hypothesen

We zullen gebruik maken van dezelfde fundamenteele hypothesen — afgezien van de invoering der anisotropie — als die, waarmee de electronentheorie der metalen vlg. SOMMERFELD rekent; zij omvatten dus als grensgeval ook die van de theorie van LORENTZ. De botsingen der electronen onderling worden dus verwaarloosd; voor de botsingen met de metaal-atomen wordt evenals bij LORENTZ en SOMMERFELD zoo gerekend, alsof bij elke botsing het electron wel van bewegingsrichting verandert, zijn absolute snelheid echter behoudt [1]):

$$v'^2 = \xi'^2 + \eta'^2 + \zeta'^2 = \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 = v^2 \qquad (5.2.1)$$

Wat betreft deze botsingen nemen we verder uitdrukkelijk aan: Bij elke botsing $a_1 a_2 a_3 \rightarrow a_1' a_2' a_3'$ (de „directe" botsing) existeert ook steeds de bijbehoorende „restitueerende" botsing: $a_1' a_2' a_3' \rightarrow a_1 a_2 a_3$ en bovendien: De factor, die bij gegeven v de waarschijnlijkheid van verschillende richtingsveranderingen $a_1 a_2 a_3 \rightarrow a'_1 a_2' a_3'$ bepaalt, is voor de directe en restitueerende botsing even groot; nauwkeuriger geformuleerd: We nemen aan: In de bekende fundamenteele vergelijking voor de stationariteit der toestandsverdeeling $f(x_1 x_2 x_3 ; \xi_1 \xi_2 \xi_3)$ van BOLTZMANN-LORENTZ:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial \xi_r}\frac{eF_r}{m} + \frac{\partial f}{\partial x_r}\xi_r = \int d\omega' \, W(xv\,;a'a)\, f(x,\xi') - \\ - \int d\omega' \, W(xv\,;aa')\, f(x,\xi) \end{aligned}\right\} (5.2.2)$$

bezit de factor W de symmetrie-eigenschap:

$$W(x\,v\,;a_1' a_2' a_3', a_1 a_2 a_3) = W(x\,v\,;a_1 a_2 a_3, a_1' a_2' a_3') \quad (5.2.3)$$

Dan kan men den rechts staanden botsingsterm (restitueerende minus directe botsingen) op den (voor de afleiding van het H-theorema b.v. zoo karakteristieken) vorm brengen [2]):

---

1) Zie noot 5.6.

2) Zie LORENTZ l. c. A p. 443, verg. (10); l. c. B p. 342, verg. (10); l. c. C p. 180, verg. (15); zie ook SOMMERFELD l. c. p. 19, verg. (44); zie voorts (2.2.8).

Een consequent in aanmerking nemen van den verbodsregel van PAULI

$$\frac{\partial f}{\partial \xi_r}\frac{eF_r}{m} + \frac{\partial f}{\partial x_r}\xi_r = \int d\omega'.\, W(x\nu\,;\, a'a)\,.\,\{f(x,\xi') - f(x,\xi)\} \quad (5.2.4)$$

waarbij $\frac{eF_1}{m}, \frac{eF_2}{m}, \frac{eF_3}{m}$ de versnellingscomponenten van een electron beteekenen.

Verder nemen we aan, dat de toestandsverdeeling $f(x, \xi)$ (wegens het temperatuurverval en de electrische kracht) door een *kleine* storing $g(x, \xi)$:

$$f(x_1\, x_2\, x_3\,,\, \xi_1\, \xi_2\, \xi_3) = f_0\,(x_1\, x_2\, x_3,\ \xi_1\, \xi_2\, \xi_3) + g\,(x_1\, x_2\, x_3\,,\, \xi_1\, \xi_2\, \xi_3) \quad (5.2.5)$$

afwijkt van die verdeeling f_0, die in een stroomloos, homogeen kristal zou heerschen, als dit *overal* juist die temperatuur en structuur zou bezitten, die hier in het punt $x_1\, x_2\, x_3$ aanwezig is.

Ten slotte nemen we aan, dat f_0 den vorm heeft [1]):

$$f_0 = \Phi\left(A\, e^{-\vartheta\varkappa}\right) \quad (5.2.6)$$

waar Φ een willekeurige functie is van haar argument,

$$\vartheta = \frac{1}{kT}\,,\ \text{en}\ \varkappa = \frac{m}{2}\,(\xi_1{}^2 + \xi_2{}^2 + \xi_3{}^2) = \frac{m}{2}\,v^2 \quad (5.2.7)$$

---

brengt een complicatie met zich zoowel voor het linker- als voor het rechterlid van (5.2.4). L. NORDHEIM (On the kinetic Method in the new Statistics and its Application in the Electron Theory of Conductivity, Proc. R. Soc. **119**, 689, 1928) heeft aangetoond, dat rechts de eerst erbij komende termen elkaar wederkeerig juist weer opheffen. Zou men echter in (5.2.4) nog de energieuitwisseling tusschen de electronen en het ionen-rooster mede in rekening brengen, dan zou dit opheffen niet geschieden. (Zie F. BLOCH, l. c. p. 594, noot). — KIKUCHI en NORDHEIM (Uber die kinetischeFundamentalgleichung in der Quantenstatistik, Z. f. Ph. **60**, 652, 1930) hebben vervolgens bewezen, dat ook op de linkerzijde van (5.2.4) het in aanmerking nemen van PAULI's verbodsregel tot geen complicaties aanleiding geeft.

1) Dit is het geval zoowel bij LORENTZ $[\varphi(u) = u]$ als ook bij SOMMERFELD $\left[\varphi(u) = \frac{u}{1+u}\right]$. Wanneer men echter, gelijk BLOCH, bij de quantiseering der electronenbeweging het krachtveld van het ionenrooster mede in aanmerking neemt, dan is f_0 weliswaar nog steeds centrisch symmetrisch in de $\xi\ \eta\ \zeta$ ruimte, echter niet meer bolsymmetrisch (Zie b.v. BLOCH, l. c., p. 566, verg. (28)).

5. 3. De lineaire integraalvergelijking voor de storingsfunctie $g(x, \xi)$

Volgens de methode van LORENTZ nemen we in aanmerking, dat het bestanddeel f_0 in f geen bijdrage tot de botsingsleden op de rechterzijde van (5. 2. 4) levert, en verwaarloozen aan den anderen kant de bijdrage van g voor de linkerzijde van (5. 2. 4). Zoo gaat (5. 2. 4) over in

$$\frac{\partial f_0}{\partial \xi_r} \frac{eF_r}{m} + \frac{\partial f_0}{\partial x_r} \xi_r = \int d\omega' [g(\xi') - g(\xi)] . W(xv ; a' a) \qquad (5.3.1)$$

Nu is echter:

$$\frac{\partial f_0}{\partial \xi_r} = \frac{\partial f_0}{\partial \varkappa} . m \xi_r . \qquad \xi_r = v a_r \qquad (5.3.2)$$

Zoo krijgen we voor g de volgende lineaire integraalvergelijking:

$$a_r v \left(\frac{\partial f_0}{\partial \varkappa} eF_r + \frac{\partial f_0}{\partial x_r} \right) = \int d\omega' [g(xv; a') - g(xv; a)] W(xv; a' a) \qquad (5.3.3)$$

Stel ter afkorting:

$$v \left(\frac{\partial f_0}{\partial \varkappa} eF_r + \frac{\partial f_0}{\partial x_r} \right) = P_r(xv) \qquad (5.3.4)$$

(5. 3. 3) gaat dan over in:

$$\left. \begin{aligned} a_r P_r(xv) = \int d\omega' . W(xv ; a_1' a_2' a_3' , a_1 a_2 a_3) [g(xv; a_1' a_2' a_3') - \\ - g(x v ; a_1 a_2 a_3)] \end{aligned} \right\} \qquad (5.3.5)$$

Beschouw nu de drie meer eenvoudige integraalvergelijkingen:

$$\left. \begin{aligned} a_r = \int d\omega' . W(xv; a' a) [G_r(xv; a_1' a_2' a_3') - G_r(xv; a_1 a_2 a_3)] \\ r = 1, 2, 3 \end{aligned} \right\} \qquad (5.3.6)$$

Denkt men, ze opgelost te hebben [1]), dan volgt g uit deze oplossingen $G_r(xv ; a)$ als volgt:

1) Voor het geval van een geheel isotroop geleidermodel, d.w.z. wanneer in $W(x v; a_1' a_2' a_3', a_1 a_2 a_3)$ niet de richtingen a' en a zelf, maar slechts de hoek tusschen hen een rol speelt, heeft LORENTZ aangetoond, (l.c. A. p. 445, verg. (17), B. p. 345, (17), C p. 186, Hfdst. 2, verg. (2.5.5), dat men de integraalvergelijking door middel van een zeer eenvoudigen kunstgreep elementair kan oplossen.

$$g\,(x\,v\,;\,a_1\,a_2\,a_3) = P_r\,(x\,v)\,G_r\,(xv\,;\,a_1\,a_2\,a_3) \qquad (5.\,3.\,7)$$

5. 4. Berekening van den electrischen stroom en den energiestroom uit g

De componenten van de electrische stroomdichtheid zijn:

$$i_s\,(x_1\,x_2\,x_3) = e\iiint d\xi_1\,d\xi_2\,d\xi_3\,g\,(x_1\,x_2\,x_3\,;\,\xi_1\,\xi_2\,\xi_3)\,\xi_s. \qquad (5.\,4.\,01)$$

Die der energiestroomdichtheid:

$$W_s\,(x_1\,x_2\,x_3) = \int d\tau\,.\,g\,.\,\frac{mv^2}{2}\,.\,\xi_s \qquad (5.\,4.\,02)$$

Voert men voor deze integraties in de $\xi_1\,\xi_2\,\xi_3$ ruimte poolcoördinaten in met volumen-element

$$v^2\,dv\,d\omega$$

dan gaan (5. 4. 01) en (5. 4. 02) over in:

$$i_s\,(x) = \int_0^\infty dv\,.\,v^2\,.\,eP_r\,(xv)\,.\,v.\int d\omega\,G_r\,(xv\,;\,a_1\,a_2\,a_3).\,a_s \qquad (5.\,4.\,03)$$

Daar SOMMERFELD eveneens met een isotroop model werkt, kon hij den kunstgreep van LORENTZ overnemen. Evenzoo HOUSTON in het eerste deel van zijn verhandeling, l.c. § 2, verg. (1), (6).

Daarentegen schijnt de overdracht van deze wijze van oplossen op een *anisotroop* geleidermodel in het tweede deel van HOUSTON's verhandeling — § 8, verg. (33) — op een vergissing te berusten en tot een innerlijke tegenstrijdigheid te leiden, zoodat we de daar expliciet gegeven oplossing der integraalvergelijking voor onjuist houden. Men ziet deze tegenstrijdigheid het duidelijkst uit HOUSTON's verg. (40): Van $X\,(v)$ moet n.l. uitdrukkelijk verondersteld worden, dat het niet van de gewegings*richting* der electronen afhangt, want alleen dan kan het als (gemeenzame) factor van $f\,(\xi'\,\eta'\,\zeta') - f\,(\xi)\,\eta\,\zeta$ in (6) en (33) voor de integraal gebracht worden. De eindvergelijking (40) is echter in tegenspraak met dit uitgangspunt, doordat ze uitdrukt, dat $X\,(v)$ behalve van v ook nog van $\mathfrak{s}_0\,\mathfrak{q}_0$ afhangt. — Aan een twee dimensionaal model kan men zich duidelijk maken, dat in het geval van *anisotropie* slechts voor een speciale, gekunstelde vorm van $W\,(a'\,a)$ de methode van LORENTZ tot oplossing van de integraalvergelijking (na passende generaliseering) van toepassing blijft. Deze beschouwingen mogen rechtvaardigen, waarom hier niet getracht is, de oplossing der integraalvergelijking meer expliciet te geven.

$$W_s(x) = \int_0^\infty dv \,.\, v^2 . \frac{mv^2}{2} P_r(xv) \,.\, v \int d\omega \; G_r(xv\,;\, \alpha_1 \alpha_2 \alpha_3) \,.\, \alpha_s \qquad (5.4.04)$$

of, na invoering van

$$\int d\omega \,.\, G_r(xv\,;\, \alpha_1 \alpha_2 \alpha_3) \,.\, \alpha_s = \Gamma_{rs}(x\,v) \qquad (5.4.05)$$

$$i_s = \int_0^\infty dv \; v^4 \, e \left[\frac{\partial f_0}{\partial \varkappa} eF_r + \frac{\partial f_0}{\partial x_r}\right] \Gamma_{rs} \qquad (5.4.06)$$

$$W_s = \int_0^\infty dv \,.\, v^6 \frac{m}{2} \left[\frac{\partial f_0}{\partial \varkappa} eF_r + \frac{\partial f_0}{\partial x_r}\right] \Gamma_{rs} \qquad (5.4.07)$$

Ter afkorting stellen we:

$$e \int dv \; v^4 \frac{\partial f_0}{\partial \varkappa} \Gamma_{rs}(xv) = A_{rs}(x) \qquad (5.4.08)$$

$$e \int dv \; v^4 \frac{\partial f_0}{\partial x_r} \Gamma_{rs}(xv) = B_s(x) \qquad (5.4.09)$$

$$\frac{m}{2} \int dv \; v^6 \frac{\partial f_0}{\partial x} \Gamma_{rs}(xv) = C_{rs}(x) \qquad (5.4.10)$$

$$\frac{m}{2} \int dv \; v^6 \frac{\partial f_0}{\partial \varkappa_r} \Gamma_{rs}(xv) = D_s(x) \qquad (5.4.11)$$

Dan wordt:

$$i_s = A_{rs}\, eF_r + B_s \qquad (5.4.12)$$

$$W_k = C_{lk}\, eF_l + D_k \qquad (5.4.13)$$

i_s en W_k zijn vectorcomponenten; dientengevolge B_s en D_k ook. Daar bovendien F_r en F_l vectorcomponenten zijn, moeten A_{rs} en C_{lk} tensorcomponenten zijn. Hieruit laat zich terug met behulp van (5.4.08) en (5.4.10) tot het tensorkarakter van $\Gamma_{rs}(xv)$ besluiten.

5.5. De tensoren $\Gamma_{rs}(xv)$, $A_{rs}(x)$, $C_{rs}(x)$ zijn symmetrisch

Ten bewijze vermenigvuldige men de integraalvergelijking (5.3.6) voor G_r met $G_s(a)$ en integreere over $d\omega$:

$$\int d\omega\, a_r\, G_s\,(a_1\, a_2\, a_3) = \int d\omega \int d\omega'\, W\,(a'\, a)\, G_r\,(a')\, G_s\,(a) -$$

$$- \int d\omega\,.\, G_r\,(a)\, G_s\,(a) \int d\omega'\, W\,(a'\, a) \qquad (5.\,5.\,1)$$

Wegens de symmetrie van $W\,(a'\, a)$ (verg. 5. 2. 3) is de eerste dubbel integraal rechts symmetrisch in r en s en daarmee de geheele rechterzijde.

De integraal links is — verg. (5. 4. 05) — F^{sr}, waarmee de symmetrie van F_{rs} bewezen is.

Deze symmetrie vindt men terug [(5. 4. 08), (5. 4. 10)] in $A_{rs}\,(x)$ en $C_{rs}\,(x)$.

Opmerking: Voor den met A_{rs} reciproken tensor a_{rs} geldt wegens

$$a_{qs}\, A_{rs} = \delta_{qr}\ (5.\,5.\,2) \text{ eveneens: } a_{qs} = a_{sq} \qquad (5.\,5.\,3)$$

5. 6. Berekening der reversibele warmteontwikkeling $\omega\,(x_1\, x_2\, x_3)$

De totale warmte-ontwikkeling $\Omega\,(x_1\, x_2\, x_3)$ per volumen- en tijdeenheid is gegeven door [1]):

$$\Omega = F_q\, i_q - \frac{\partial W_p}{\partial x_p} \qquad (5.\,6.\,1)$$

Inderdaad: Het eerste lid geeft aan de per seconde verrichte arbeid op de in de volumeneenheid aanwezige electronen; het tweede de energievermeerdering der volumeneenheid per seconde wegens de ophooping van den W-stroom. Bij stationariteit moeten dan de metaal-atomen door middel van de botsingen den electronen dit energie-overschot voortdurend afnemen [2]).

Lossen we verg. (5. 4. 12) op naar eF:

---

1) Verg. b.v. LORENTZ l.c. A p. 587, verg. (37). B p. 355, § 12. SOMMERFELD l. c. p. 43, verg. (58).

2) Evenals LORENTZ, SOMMERFELD en HOUSTON hebben wij in verg. (5.2.4) den invloed van de energieuitwisseling met het ionenrooster niet expliciet in rekening gebracht. Hoe dat moet gebeuren, vindt men bij BOHR l. c. § 2, verg. (10) en (14) — voor klassieke statistiek — en bij BLOCH l. c. § 5 voor quantenstatistiek.

$$eF_q = a_{qs}\, i_s - a_{qs}\, B_s \tag{5.6.2}$$

waar

$$a_{qs}\, A_{rs} = \delta_{qp} \tag{5.6.3}$$

Invullen van (5. 6. 2) in (5. 6. 1) en (5. 4. 13) geeft:

$$\left.\begin{aligned} \Omega = F_q\, i_q - \frac{\partial W_p}{\partial x_p} = i_s\, i_q \frac{a_{qs}}{e} - i_q\, a_{qs} \frac{B_s}{e} - \\ - \frac{\partial}{\partial x_p}(i_s\, a_{qs}\, C_{qp}) - \frac{\partial}{\partial x_p}(-B_s\, a_{qs}\, C_{qp} + D_p) \end{aligned}\right\} \tag{5.6.4}$$

Het eerste lid rechts is de Joule-warmte, het laatste de warmte-ontwikkeling, afkomstig van de irreversibele warmtegeleiding. Het reversibele deel der warmte-ontwikkeling (evenredig met den stroom) is:

$$\omega = -\frac{\partial}{\partial x_p}(i_s\, a_{qs}\, C_{qp}) - i_q\, a_{qs} \frac{B_s}{e} \tag{5.6.5}$$

We hebben direct de uitdrukking $\frac{\omega}{T} = k\vartheta\omega$ noodig. Nu is:

$$\begin{aligned} \vartheta\,\omega = -\frac{\partial}{\partial x_p}(i_s\, a_{qs}\, C_{qp}\, \vartheta) + i_s\, a_{qs}\, C_{qp} \frac{\partial \vartheta}{\partial x_p} - i_q\, a_{qs} \frac{B_s}{e} = \\ = -\frac{\partial}{\partial x_p}(i_s\, a_{qs}\, C_{qp}\, \vartheta) + M \end{aligned} \tag{5.6.6}$$

5. 7. Invoering der hypothese $f_0(x_1\, x_2\, x_3) = \Phi(Ae^{-\vartheta\varkappa})$

Dan wordt:

$$\frac{\partial f_0}{\partial \varkappa} = -\vartheta\, \varphi(x_1\, x_2\, x_3\, v) \tag{5.7.1}$$

$$\frac{\partial f_0}{\partial x_r} = \left(\frac{\partial \lg A}{\partial x_r} - \varkappa \frac{\partial \vartheta}{\partial x_r}\right) . \varphi(xv) \tag{5.7.2}$$

waarbij ter afkorting gezet is:

$$\Phi'(Ae^{-\vartheta\varkappa}) . Ae^{-\vartheta\varkappa} = \varphi(x_1\, x_2\, x_3, v) \tag{5.7.3}$$

De vergelijkingen (5. 4. 08—5. 4. 11) leveren dan:

$\left(\text{bedenk ook, dat } \varkappa = \frac{mv^2}{2}\right)$

$$A_{ab} = -e\,\vartheta\,\mathrm{IV}_{ab} \tag{5.7.4}$$

$$\frac{1}{e}\,B_d = \frac{\partial \lg A}{\partial x_c}\,\mathrm{IV}_{cd} - \frac{m}{2}\,\mathrm{VI}_{cd}\frac{\partial \vartheta}{\partial x_c} \tag{5.7.5}$$

$$C_{ef} = -\frac{m}{2}\,\vartheta\,\mathrm{VI}_{ef} \tag{5.7.6}$$

$$D_h = \frac{m}{2}\left[\frac{\partial \lg A}{\partial x_g}\,\mathrm{VI}_{gh} - \frac{m}{2}\,\mathrm{VIII}_{gh}\frac{\partial \vartheta}{\partial x_g}\right] \tag{5.7.7}$$

indien men ter afkorting zet:

$$\left.\begin{aligned}\int dv\, v^n\, \varphi\,(xv)\, \Gamma_{rs}\,(xv) = \mathrm{IV}_{rs}\,(x),\ \mathrm{VI}_{rs}\,(x),\ \mathrm{VIII}_{rs}\,(x)\\ \text{(voor } n = 4, 6, 8)\end{aligned}\right\} \tag{5.7.8}$$

We merken nog op, dat uit (5. 6. 3) en (5. 7. 4) volgt:

$$a_{qs}\,\mathrm{IV}_{ps} = -\frac{1}{e\vartheta}\,\delta_{pq} \tag{5.7.9}$$

5. 8. Men komt tot Kelvin's vergelijking (I) voor ω

De term M in (5. 6. 6) kan n.l. als volgt getransformeerd worden:

$$\left.\begin{aligned}M = -i_q\, a_{qs}\frac{B_s}{e}\,\vartheta + i_s\, a_{qs}\, C_{qp}\frac{\partial \vartheta}{\partial x_p} = -\,i_q\, a_{qs}\,\mathrm{IV}_{ps}\frac{\partial \lg A}{\partial x_p}\,\vartheta +\\ + i_q\, a_{qs}\frac{m}{2}\,\mathrm{VI}_{sp}\frac{\partial \vartheta}{\partial x_p}\,\vartheta - i_s\, a_{qs}\frac{m}{2}\,\vartheta\,\mathrm{VI}_{qp}\frac{\partial \vartheta}{\partial x_p}\end{aligned}\right\} \tag{5.8.01}$$

Verwisselt men in den tweeden term de sommatie-indices (s, q) met elkaar, dan geeft deze met den derden

$$\frac{m}{2}\,\vartheta\, i_s\frac{\partial \vartheta}{\partial x_p}\,\mathrm{VI}_{qp}\,[a_{sq} - a_{qs}] = 0 \tag{5.8.02}$$

(wegens 5. 5. 3)

De eerste term en daarmee M vereenvoudigt zich verder wegens (5. 7. 9) tot

$$M = \delta_{qp}\frac{i_q}{e}\frac{\partial \lg A}{\partial x_p} \tag{5.8.03}$$

Daar echter steeds de divergentie van den electrischen stroom $= 0$ is, is

$$\frac{\partial}{\partial x_p}(\delta_{qp}\, i_q) = \frac{\partial i_p}{\partial x_p} = 0 \qquad (5.8.04)$$

Daardoor kan men M op den volgenden divergentievorm brengen:

$$M = \frac{\partial}{\partial x_p}\left(\delta_{qp}\frac{i_q}{e}\lg A\right) \qquad (5.8.05)$$

Met behulp van (5.8.05) krijgt men nu direct uit (5.6.6), (5.7.6) KELVIN's vergelijking (I):

$$\frac{\omega\,(x_1\, x_2\, x_3)}{T} = k\vartheta\,\omega = \frac{\partial}{\partial x_p}(i_s\, S_{sp}) \qquad (I)$$

met de volgende kinetische beteekenis van den tensor S:

$$S_{sp} = \delta_{sp}\frac{k}{e}\lg A + \frac{m}{2}k\vartheta^2 a_{qs}\,\mathrm{VI}_{qp} \qquad (5.8.06)$$

Opmerkingen: 1. Dat het BRIDGMAN-effect en $\Pi_{\perp\parallel}$ essentieel samenhangen met de (anisotrope) afhankelijkheid der electronenbewegelijkheid van hun snelheid, ziet men als volgt:

Wanneer in (5.2.2) de overgangswaarschijnlijkheid $W(xv\,;a_1'\,a_2'\,a_3'\,;a_1\,a_2\,a_3)$ evenredig is met v (dus onafhankelijkheid van de gemiddelde vrije weglengte van een electron van zijn snelheid v) dan stellen we

$$W(xv\,;a'\,a) = v\,.\,W_2(x\,;a'\,a) \qquad (5.8.07)$$

We willen evenwel voor een nog iets algemeenere vorm van W het verdwijnen van het BRIDGMAN-effect bewijzen, n.l. voor het geval, dat de verhouding van de overgangswaarschijnlijkheden van a naar a' en van a naar a'' onafhankelijk is van de snelheid, m. a. w. als

$$\frac{W(xv_1\,;aa')}{W(xv_1\,;aa'')} = \frac{W(xv_2\,;aa')}{W(xv_2\,;aa'')}. \qquad (5.8.08)$$

Aan deze voorwaarde wordt voldaan door elke $W(xv\,;aa')$ van den vorm:

$$W(xv\,;aa') = W_1(v).\,W_2(xaa') \qquad (5.8.09)$$

Substitutie van (5.8.09) in de integraalverg. (5.3.6) geeft:

$$a_r = W_1(v).\int d\omega'\, W_2(x\,;a'a)\,[G_r(xv\,;a') - G_r(xv\,;a)] \qquad (5.8.10)$$

$$\frac{1}{W_1(\nu)} \cdot a_r = \int d\omega' \cdot W_2(x; a'a) \cdot [G_r(x\nu; a') - G_r(x\nu; a)] \quad (5.8.11)$$

Beschouw nu in plaats van (5. 8. 11) de integraalvergelijking:

$$a_r = \int d\omega' \, W_2(x; a'a) \, [G_r'(xa') - G_r'(xa)] \quad (5.8.12)$$

Dan volgt uit (5. 8. 11 en 5. 8. 12):

$$G_r(x\nu; a) = \frac{1}{W_1(\nu)} G_r'(xa). \quad (5.8.13)$$

Dit geeft in (5. 4. 05):

$$\frac{1}{W_1(\nu)} \int d\omega \cdot G_r'(x; a_1 a_2 a_3) \cdot a_s = \Gamma_{rs}(x\nu) \quad (5.8\ 14)$$

of met

$$\int d\omega \cdot G_r'(x; a_1 a_2 a_3) \cdot a_s = \Gamma_{rs}'(x) \quad (5.8.15)$$

$$\Gamma_{rs}(x\nu) = \frac{1}{W_1(\nu)} \Gamma_{rs}'(x) \quad (5.8.16)$$

De uitdrukking (5. 8. 16) voor Γ_{rs}, gesubstitueerd in (5. 4. 08—5. 4 11), veroorlooft, Γ_{rs}' voor het integraalteeken te brengen; hiermee worden de tensorcomponenten van A_{rs} evenredig met die van C_{rs}; hetzelfde geldt dan wegens (5 7. 4) en (5. 7. 6) van de beide tensoren IV_{rs} en VI_{rs}; zoodoende levert (5. 7. 9) bij vervanging van IV_{ps} door VI_{ps} weer δ_{qp} — afgezien van een scalairen factor — en de tensor van KELVIN S_{sp} — zie (5. 8. 06) — krijgt den *isotropen vorm* $\delta_{sp}\, S(x)$.

Dan echter verdwijnt inderdaad het BRIDGMAN-effect en de verwante verschijnselen, zooals in het vorig hoofdstuk (4. 3. *a*) werd aangetoond.

2. Niettegenstaande de symmetrie der tensoren a_{qs} en VI_{qp} (zie 5. 5) zal in het algemeen $a_{qs}\,\mathrm{VI}_{qp} \neq a_{qp}\,\mathrm{VI}_{qs}$ zijn, dus $S_{sp} \neq S_{ps}$. (Verg. 4. 9). Hierop vestigde KELVIN reeds in zijn thermodynamische theorie der thermo-electriciteit in kristallen de aandacht [1]).

1) W. THOMSON, Math. and Phys. Papers I (1882) p. 275, § 158.

5. 9. Kelvin's vergelijkingen (II) voor de electromotorische krachten

Deze krijgt men door transformatie van den term F_s in de gedaante:

$$F_s = \frac{i_q}{e}\, a_{sq} - \frac{B_q}{e}\, a_{sq} = F_s^i + F_s^x \qquad (5.9.01)$$

(verg. 5. 6. 2).

$$F_s^x = -\frac{B_q}{e}\, a_{sq} = -\frac{\partial \lg A}{\partial x_p}\, \mathrm{IV}_{pq}\, a_{sq} + \frac{m}{2}\, \mathrm{VI}_{pq}\, a_{sq} \frac{\partial \vartheta}{\partial x_p} \qquad (5.9.02)$$

De eerste term rechts is wegens (5. 7. 9) gelijk aan

$$\frac{\partial \lg A}{\partial x_p} \frac{\delta_{ps}}{e\vartheta} = \frac{\partial}{\partial x_p}\left(\frac{\delta_{ps}}{e\vartheta} \lg \mathrm{A}\right) - \frac{\delta_{ps}}{e} \lg A \frac{\partial}{\partial x_p}\left(\frac{1}{\vartheta}\right) \qquad (5.9.03)$$

Dientengevolge

$$F_s^x = \frac{\partial}{\partial x_s}\left(\frac{1}{e\vartheta} \lg A\right) + \left[\delta_{ps} \frac{1}{e\vartheta^2} \lg A + \frac{m}{2}\, \mathrm{VI}_{pq}\, a_{sq}\right] \frac{\partial \vartheta}{\partial x_p} \qquad (5.9.04)$$

Stel

$$\frac{1}{e\vartheta} \lg A = R \qquad (5.9.05)$$

neem in aanmerking, dat (5.5) $\mathrm{VI}_{pq} = \mathrm{VI}_{qp}$, $a_{sq} = a_{qs}$, dan wordt met behulp van (5. 8. 06)

$$F_s^x = \frac{\partial R}{\partial x_s} + \frac{1}{k\vartheta^2} \frac{\partial \vartheta}{\partial x_p} S_{sp} = \frac{\partial R}{\partial x_s} - S_{sp} \frac{\partial T}{\partial x_p} \qquad (5.9.06)$$

De physische beteekenis van F_s^i en F_s^x vindt men uit (5. 9. 01) door de volgende opmerkingen:

$$E_s^i = -\frac{i_q}{e}\, a_{sq} \qquad (5.9.07)$$

is de van den electrischen weerstand afkomstige electromotorische kracht van het geleiderelement, dus

$$e F_s^i = -e\, E_s^i \qquad (5.9.08)$$

dat gedeelte van de totale, de electronen (tusschen de botsingen) versnellende kracht eF_s, die ter *overwinning* van E_s^i noodig is. — Analoog is in (5. 9. 01)

$$eF_s^x = -e\,E_s^x \qquad (5.\,9.\,09)$$

dat bestanddeel, dat ter *overwinning* van de electromotorische kracht

$$E_s^x = \frac{B_q}{e}\,a_{sq} \qquad (5.\,9.\,10)$$

noodig is. Dat is dus dié electromotorische kracht van het geleiderelement, die ook nog bij afwezigheid van i wegens de inhomogeniteit en ongelijkmatige temperatuur van het materiaal blijft bestaan. Wegens (5. 9. 09) neemt zoo (5. 9. 06) den vorm van KELVIN's vergelijking (II) aan:

$$E_s^x = S_{sp}\,\frac{\partial T}{\partial x_p} - \frac{\partial R}{\partial x_s} \qquad \text{(II)}$$

Daarmee is de *kinetische* interpretatie voltrokken van de relaties, die in het vorig hoofdstuk *thermodynamisch* zijn afgeleid.

HOOFDSTUK VI

Overzicht van de thermo-dynamische theorieën der thermo-electriciteit, waarin óf getracht wordt, het optreden der irreversibele geleidingswarmte te vermijden, óf deze expliciet in rekening wordt gebracht

6. 1. Inleiding

Met de toepassing van de thermodynamica op de theorie der thermo-electriciteit in een lineairen geleider hebben zich na W. THOMSON [1]) nog tal van onderzoekers bezig gehouden. De reden is deze: Men had hier te doen met een toepassing van de thermodynamica op een systeem van niet-uniforme temperatuur; men kreeg hierbij het optreden van de gewone, irreversibele warmtegeleiding, die men, bij de toepassing van de II H.W. op de warmteeffecten in het systeem, eigenlijk zonder voldoende argumenten eenvoudig ter zijde moest schuiven. (Zie 2.9, 3.3).

De thermodynamische theorie der thermo-electrische verschijnselen is wel het meest bevredigend in den vorm, zooals BOLTZMANN [2]) ze gegeven heeft.

BOLTZMANN opereert met een keten van niet-uniforme temperatuur, en brengt, bij de toepassing van de II H.W. op de warmteontwikkelingen, die daarin bij stroomdoorgang optreden, ook de in een thermo-electrischen keten steeds optredende irreversibele geleidingswarmte expliciet in rekening.

Zijn resultaten kunnen natuurlijk slechts als ongelijkheden in formule worden gebracht; de wijze, waarop ze zijn afgeleid, is m.i. absoluut streng.

Een geheel andere weg ter overwinning van de in het begin ge-

---

1) W. THOMSON. Edinburgh Transactions 21, part I, 1854.

2) L. BOLTZMANN. Zur Theorie der thermo-elektrischen Erscheinungen, Wien. Ber. 96, 1258, 1887. Wiss. Abh. III, 321, (1909).

noemde moeilijkheden is door LORENTZ [1]) ingeslagen; dezen kan men als volgt karakteriseeren:

LORENTZ tracht tot betrekkingen tusschen de thermo-electrische grootheden te komen, door het toepassen van de II H.W. op processen, die zoodanig worden uitgevoerd, dat nooit twee lichamen van verschillende temperatuur met elkaar in aanraking zijn, zoodat geen geleidingswarmte optreedt.

Noemt men de grootheden, die bij *deze* processen in het spel komen A_i, de thermo-electrische grootheden B_i, dan kan men de door LORENTZ gevolgde methode als volgt in drie stappen verdeelen:

A. Het opstellen van de betrekkingen, die de grootheden B_i uitdrukken als functies van de grootheden A_i (Met behulp van de I H.W.).

B. Het opstellen van betrekkingen tusschen de grootheden A_i onderling, door toepassing van de II H.W.

C. Het opstellen van betrekkingen tusschen de grootheden B_i onderling door combinatie van de relaties onder *A* en *B* verkregen.

Aan deze mededeeling van LORENTZ hebben zich aangesloten verhandelingen van BUDDE [2]), LORENTZ [3]) en DUHEM [4]).

Verder treft men in het leerboek van H. POINCARÉ, Thermodynamique, 1892, p. 352 een overeenkomstige behandeling van de thermo-electrische verschijnselen aan.

Het blijkt nu echter, dat in LORENTZ' eerste verhandeling deel A aan bedenkingen onderhevig is; hierop heeft BUDDE opmerkzaam gemaakt; in LORENTZ' tweede verhandeling is dit verbeterd; het blijkt echter, dat men nu niet tot een theorie van den thermo-electrischen keten kan komen, tenzij men toch weer een proces beschouwt, waar metaaldeelen van verschillende temperatuur met elkaar in

---

1) H. A. LORENTZ. Sur l'application aux phénomènes thermo-électriques de la seconde loi de la théorie mécanique de la châleur. Arch. néerl. des sciences exactes et naturelles 20, 129, 1886; geciteerd als l.c. 1. Beibl. Ann. d. Ph. X, 121, 1886.

2) E. BUDDE. Zur Theorie des Zusammenhangs von Wärme und Elektricität Pogg. Ann. 30, 665, 1887.

3) H. A. LORENTZ. Zur Theorie der Thermo-electricität. Pogg. Ann. 36, 593, 1889. Geciteerd als l.c. 2.

4) P. DUHEM. Sur la relation qui lie l'effet Peltier à la différence de niveau potentiel de deux métaux en contact. Ann. de Chimie et de Physique 12, 433, 1887.

contact zijn, en hierop, onder verwaarloozing van de geleidingswarmte, de II H.W. toepast.

In dit hoofdstuk willen we de bovengenoemde verhandelingen wat meer in extenso bespreken.

Een kritische bespreking van het bovengenoemde is daardoor zeer vergemakkelijkt, doordat door de latere electronentheoretische behandeling der thermo-electrische verschijnselen licht geworpen is op vele punten, die omstreeks 1890 nog duister waren. Voordat we nu tot het eigenlijke onderwerp van dit hoofdstuk overgaan, willen we nog even de relaties memoreeren, waartoe de theorie van THOMSON heeft geleid: (zie verg. (1. 3. 4), (1. 3. 5) en (1. 3. 6)).

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{\pi_{AB}}{T}\right) + \frac{\sigma_A - \sigma_B}{T} = 0. \qquad (6.\ 1.\ 1)$$

$$F_{AB} = -\int_{T_1}^{T_2} \frac{\pi_{AB}}{T}\, dT \qquad (6.\ 1.\ 2)$$

Stelt men:

$$F_{AB} = \int_{T_1}^{T_2} E_{AB}\, dT \qquad (6.\ 1.\ 3)$$

dan is

$$E_{AB} = -\frac{\pi_{AB}}{T} \qquad (6.\ 1.\ 4)$$

$$\frac{dE_{AB}}{dT} = \frac{\sigma_A - \sigma_B}{T} \qquad (6.\ 1.\ 5)$$

Voor het teeken van F_{AB} zie (1. 1.)

6. 2. De verhandeling van Boltzmann (l.c.)

In tegenstelling met de later te bespreken theorieën vindt men hier een theorie, die de beide verschijnselen van thermo-electriciteit en warmtegeleiding als noodzakelijk met elkaar verbonden beschouwt. KOHLRAUSCH had reeds deze meening geuit [1]), zonder nochthans haar mathematisch te formuleeren.

1) F. KOHLRAUSCH. Pogg. Ann. 156, 601, 1875. Gött. Nachr. 1874, p. 65, Wied. Ann. 23, 477, 1884.

BOLTZMANN werkt met een keten met temperatuurverval, en laat o.a. E.M.K. toe in het homogene, maar ongelijk van temperatuur zijnde metaal.

Na eenige phaenomenologisch gehouden beschouwingen komt BOLTZMANN tot de volgende vergelijkingen voor de thermo-electrische grootheden F_{AB} en π_{AB} : (lc. verg. (7), (19) en (20); de notatie is iets veranderd):

$$F_{AB} = \int_{T_1}^{T_2} (a_A - a_B)\, dT \qquad (6.2.01)$$

$$\pi_{AB} = b_B - b_A \qquad (6.2.02)$$

(De Peltier-warmte wordt n.l. opgevat als het verschil van de warmte-effecten, die optreden, als de eenheid van electriciteit van één der metalen in questie overgaat naar het vacuum).

Toepassing van de I H.W. voert tot de relaties:

$$a_A = \frac{db_A}{dT} - \sigma_A \qquad (6.2.03)$$

$$a_B = \frac{db_B}{dT} - \sigma_B \qquad (6.2.04)$$

Ten einde de II H.W. toe te kunnen passen, voert BOLTZMANN in de warmtegeleidingsconstanten g_A en g_B van de metalen A en B, voorts het absoluut electrisch geleidingsvermogen k_A en k_B, ten slotte grootheden, die de afmetingen van den geleider aangeven.

Met behulp van deze grootheden drukt BOLTZMANN nu de in toto optredende warmteontwikkeling uit, (die thans ook de irreversibele geleidingswarmte omvat) en formuleert hiervoor mathematisch de II H.W.

Door het invoeren van een uitwendige E.M.K. is BOLTZMANN in staat, den stroom te laten loopen zoowel in de richting van de thermo E.M.K. als in tegengestelde richting.

BOLTZMANN's resultaat, voor beide stroomrichtingen hetzelfde, luidt ten slotte:

$$aT - b \leq 2\sqrt{\frac{gT}{k}} \qquad (6.2.05)$$

Deze betrekking moet gelden voor elk der metalen.

We willen nog opmerken, dat uit het resultaat de afmetingen van het systeem zijn uitgevallen.

Overgang op de theorie van THOMSON krijgt men voor het geval, dat

$$g = 0$$

Dan moet

$$aT = b \tag{6. 2. 06}$$

Hieruit volgt met behulp van (6. 2. 02), (6. 2. 03), (6. 2. 04):

$$\pi_{AB} = T\,(a_B - a_A) \tag{6. 2. 07}$$

$$\sigma_A = T\,\frac{da_A}{dT} \tag{6. 2. 08}$$

$$\sigma_A = T\,\frac{da_B}{dT} \tag{6. 2. 09}$$

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{\pi_{AB}}{T}\right) + \frac{\sigma_A - \sigma_B}{T} = 0 \tag{6. 2. 10}$$

Uit (6. 2. 01), (6. 2. 07) vindt men:

$$F_{AB} = -\int_{T_1}^{T_2} \frac{\pi_{AB}}{T}\,dT \tag{6. 2. 11}$$

Het algemeene geval is echter, dat de thermo-electrische grootheden gegeven worden door de verg. (6. 2. 01), (6. 2. 02) en σ, waartusschen de relaties (6. 2. 03), (6. 2. 04) en (6. 2. 05) bestaan. Het *experiment* zal moeten uitmaken, of het geoorloofd is, de theorie der thermo-electriciteit zoo eenvoudig op te bouwen, als dat door THOMSON gedaan is.

6. 3. De eerste verhandeling van Lorentz (l.c. 1.)

LORENTZ maakt gebruik van wat hij noemt een „*contact*", d.i. een systeem, bestaande uit twee stukken metaal A en B, die in voortdurend contact zijn. Er zijn twee contacten, 1 en 2, die voortdurend gehouden worden op de temperaturen T en $T + dT$, en die elk met een groot warmtereservoir R_1 resp. R_2 van constante temperatuur T resp. $T + dT$, verbonden zijn. LORENTZ spreekt van „de"

potentiaal φ_A van een geleider A; hij neemt dus aan, dat de potentiaal overal, d.w.z. binnenin en aan de oppervlakte van hetzelfde metaal constant is.

Verder worden twee geleiders, uit de metalen A en B bestaand, aangenomen; ze hebben een veranderlijke capaciteit en bewerkstelligen als „overdragers" den overgang van de electriciteit van het eene contact naar het andere. Elke overdrager is voorzien van een gasmassa, waarmee hij zich in temperatuurevenwicht bevindt, en die dient, om hem reversibel temperatuursveranderingen te kunnen mededeelen.

We zien af van een nauwkeurige beschrijving van het kringproces, dat wordt uitgevoerd; het komt in hoofdzaak hierop neer, dat bij de temperatuur T een hoeveelheid electriciteit van G_A door contact 1 naar G_B gedreven wordt; hierbij is G_A verbonden met metaal A van het contact, deel B van het contact met G_B; door passende capaciteitsregeling is er voor gezorgd, dat elke overdrager op dezelfde potentiaal is als dat deel van het contact, waarmee hij verbonden is (φ_A en φ_B), en tijdens het overbrengingsproces worden de capaciteiten zóó veranderd, dat de potentialen der overdragers steeds gelijk blijven aan φ_A en φ_B; dat dan de verbinding tusschen overdragers en contact 1 wordt verbroken, de overdragers op temperatuur $T + dT$ gebracht, hun potentialen op $\varphi_A + d\varphi_A$, $\varphi_B + d\varphi_B$ en nu, weer door capaciteitsverandering, dezelfde hoeveelheid electriciteit van G_B door 2 naar G_A teruggevoerd wordt; nu worden weer de verbindingen verbroken, de temperatuur der overdragers teruggebracht op T (door adiabatische toestandsverandering van hun gasmassa's), hun potentialen op φ_A en φ_B; nu kunnen nog de gasvolumina verschillend zijn van de oorspronkelijke; is dit het geval, dan worden ze thans in verbinding gebracht met R_1, en door een isotherme toestandsverandering op hun oorspronkelijke volumina gebracht.

Gedurende het geheele kringproces zijn nooit twee lichamen van verschillende temperatuur met elkaar in aanraking. Toepassing van de II H.W. op dit reversibel kringproces geeft als

Resultaat: Zij E de lading van een overdrager,

$$U = \tfrac{1}{2} E\varphi + U' \qquad (6.3.01)$$

de energie, U' dus de energie, die behalve de electrostatische bestaat. Stelt men nog $\varphi_A - \varphi_B = \varphi_{AB}$, dan vindt men: (l.c. 1 p. 150):

$$T\frac{d\varphi_{AB}}{dT} - \varphi_{AB} - \left\{\left(\frac{\partial U'}{\partial E}\right)_A - \left(\frac{\partial U'}{dE}\right)_B\right\} = 0 \qquad (6.\,3.\,02)$$

Aansluiting aan de theorie der thermo-electriciteit:

Specifieke warmte der electriciteit noemt LORENTZ (l.c. 1 p. 153) de hoeveelheid warmte noodig, tengevolge van de aanwezigheid van een electrische lading = 1, om de temperatuur één graad te verhoogen:

$$\sigma = \frac{\partial^2 U'}{\partial E\,\partial T} \qquad (6.\,3.\,03)$$

De uitdrukking voor den *Peltier-coëfficiënt* wordt door LORENTZ als volgt gevonden: Hij berekent de hoeveelheid arbeid, die het systeem moet verrichten, én de vermeerdering van den energie-inhoud, die optreedt, als men de eenheidslading van den geleider G_A door het contact 1 naar G_B laat stroomen; *aannemende, dat het contact* 1 *de eenige plaats is, waar bij dit proces warmte absorptie optreedt,* moet de in het contact bij doorstroomen van de eenheidslading geabsorbeerde hoeveelheid warmte π_{AB} gelijk zijn aan de som van bovengenoemde arbeid en energievermeerdering.

Zoo vindt men (l.c. 1, p. 155):

$$\pi_{AB} = -\varphi_{AB} - \left[\frac{\partial U'}{\partial E_A} - \frac{\partial U'}{\partial E_B}\right] \qquad (6.\,3.\,04)$$

De electromotorische kracht van een thermoketen F_{AB} wordt door LORENTZ (l.c. 1, p. 131) wat het teeken betreft, juist tegengesteld gedefinieerd als zooals het later gebruikelijk geworden is. Wij zullen ons hier aan de definitie van (1. 1) houden. Deze berekent LORENTZ nu uit de potentiaalverschillen, die bij den open keten optraden, als volgt (l.c. 1, p. 155):

Aannemende, dat in een gesloten keten van twee metalen electromotorische krachten slechts aan de contactplaatsen optreden, is

$$F_{AB} = [\varphi_{AB}]_{T_2} - [\varphi_{AB}]_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{d\varphi_{AB}}{dT}\,dT \qquad (6.\,3.\,05)$$

Door (6. 3. 03), (6. 3. 04) en (6. 3. 05) is de overgang naar de theorie der thermo-electriciteit bewerkstelligd.

Combinatie van (6. 3. 04) met (6. 3. 02) geeft:

$$\frac{d\varphi_{AB}}{dT} = -\frac{\pi_{AB}}{T} \qquad (6.\,3.\,06)$$

Nu volgt uit (6. 3. 05) en (6. 3. 06) de eerste relatie van THOMSON:

$$F_{AB} = -\int_{T_1}^{T_2} \frac{\pi_{AB}}{T}\, dT \qquad (6.\,3.\,07)$$

Door differentiatie naar T van (6. 3. 04) vindt men in verband met (6. 3. 03) en (6. 3. 06) de tweede relatie van THOMSON:

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{\pi_{AB}}{T}\right) + \frac{\sigma_A - \sigma_B}{T} = 0 \qquad (6.\,3.\,08)$$

Kritiek:

a. LORENTZ spreekt van „de" potentiaal van een geleider; in het bijzonder wordt geen onderscheid gemaakt tusschen de potentialen, waarmee men te doen heeft ter berekening van den arbeid, door de electrische krachten verricht bij stroomdoorgang door een contactplaats, en die, welke men noodig heeft bij de berekening van de electrostatische energie van een geleider; terwijl het in het eerste geval gaat om de potentiaal in het binnenste, in het tweede aan de oppervlakte van een geleider. (Bij POINCARÉ vindt men hierover een opmerking; l.c. p. 378).

b. Voor de afleiding van (6. 3. 04) is noodig de hypothese, dat bij het overbrengen van een lading van G_A naar G_B *alleen* in het contact een warmte-effect optreedt; men moet er echter op bedacht zijn, dat, waar we ons toch als zitplaats van een lading het oppervlak van den geleider denken, er oppervlakte-warmte-effecten kunnen optreden bij het naar binnentreden in G_A en het weer aan de oppervlakte treden in G_B.

(Men zie in dit verband BUDDE, l.c., LORENTZ l.c. 2. Ook 6.4, 6.5).

c. De formule (6. 3. 07) veronderstelt overgang op een keten, waar *wel* metaaldeelen van verschillende temperatuur met elkaar in aanraking zijn; LORENTZ heeft nu de hypothese gemaakt, dat tusschen deze deelen geen potentiaalverschillen zullen optreden (l.c. 1 p. 155, 156, § 24).

De kinetische theorie heeft uitgewezen, dat zulke potentiaalverschillen inderdaad *wel* bestaan; in de kinetische theorie van LORENTZ zijn ze nog van zoodanigen vorm (n.l. enkel afhankelijk van de tem-

peratuur, onafhankelijk van den aard van het metaal), dat ze niet van invloed zijn op de thermo-E.M.K. van een keten; in de kinetische theorie van SOMMERFELD [1]) is dat al niet meer het geval, zoodat hier geldt:

$$F_{AB} \neq \int_{T_1}^{T_2} \frac{d\varphi_{AB}}{dT} \qquad (6.\,3.\,09)$$

Wel geldt echter bij SOMMERFELD, (l.c. p. 50)

$$F_{AB} = -\int_{T_1}^{T_2} \frac{\pi_{AB}}{T} \qquad (6.\,3.\,10)$$

Men vermoedt en verifieert gemakkelijk bij SOMMERFELD (l.c. verg. (47*e*), (62*c*)):

$$\frac{d\,\varphi_{AB}}{dT} \neq -\frac{\pi_{AB}}{T} \qquad (6.\,3.\,11)$$

Hier komen we dus op een tegenspraak tusschen het resultaat (6. 3. 06) van LORENTZ' thermo-dynamische theorie en (6. 3. 11) van SOMMERFELD's kinetische. Men kan nu ook direct inzien, dat (6. 3. 11) bij SOMMERFELD moet gelden: Het linkerlid is *onafhankelijk* van de gemiddelde vrije weglente, het rechterlid *afhankelijk* als men de fundamenteele hypothesen van SOMMERFELD zich herinnert. Deze paradox hangt samen met bezwaar *b* en verdwijnt na opheffing hiervan (Zie 6. 5, vooral verg. (6. 5. 09))

d. Neemt men *wel* het bestaan van potentiaalverschillen aan tusschen de deelen van een homogeen metaal van verschillende temperatuur, dan heeft dit ook gevolgen voor den Thomson-coëfficiënt. In plaats van (6. 3. 03) zal men moeten schrijven

$$\sigma_A = \left(\frac{\partial^2 U'}{\partial E \partial T}\right)_A + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_A \qquad (6.\,3.12)$$

Voor deze wijziging en haar verhouding tot de kinetische theorie van LORENTZ en SOMMERFELD geldt m.m. hetzelfde als onder *c*.

---

1) A. SOMMERFELD, Z. f. Ph. 47, in dit verband p. 22, verg. (47*e*), p. 14, verg. (34).

e. LORENTZ (l.c. 1, p. 155, ook BOLTZMANN, l.c. p. 348—349) haalt nog de volgende bewering van CLAUSIUS [1]) aan:

Als de krachten, door de moleculen op de electronen uitgeoefend, van electrostatischen aard zijn, dan kan de potentiaalsprong aan het overgangsvlak tusschen twee metalen, geen aanleiding geven tot de ontwikkeling van Peltier-warmte bij stroomdoorgang. CLAUSIUS' argument is, dat er zoolang electronen overgaan, tot er een tegen E.M.K. ontstaan is, die met de E.M.K., afkomstig van de metaalmoleculen, evenwicht maakt. Bij stroomdoorgang verricht de som van deze twee krachten geen arbeid. De onderstelling, dat er zoo lang electronen overgaan, tot de krachten elkaar neutraliseeren, is echter niet meer juist, als we het evenwicht niet langer als statisch maar als statistisch opvatten: stel, dat $N_A > N_B$; door diffusie gaan er dan meer electronen van A naar B dan omgekeerd; de tenslotte optredende, resulteerende electrische kracht moet zoo groot zijn, dat ze juist dit diffusie-overschot terugdrijft, dus geenszins = 0 zijn:

Ten slotte zij hier nog vermeld, dat LORENTZ zich (l.c. 1 p. 158, § 26, 27) een andere questie toewendt:

Hier staat niet meer op den voorgrond de afsplitsing van irreversibele processen, maar wordt besproken, hoe verschillende onderzoekers zich de E.M.K. langs een gesloten thermoketen verdeeld gedacht hebben. Wij hebben reeds (1. 3) gezien, dat THOMSON zich hierover geen enkele voorstelling behoefde te maken; dat LORENTZ zich de E.M.K. in de hierboven besproken theorie enkel aan de contactplaatsen gelocaliseerd dacht; nu bespreekt LORENTZ nog de theorie van CLAUSIUS, die aanneemt, dat elke warmte-ontwikkeling evenredig met de eerste macht van i, in een willekeurig punt van den keten, het bewijs is van het bestaan *in dit zelfde punt* van een E.M.K., waaraan zij evenredig is. Volgens deze opvatting, gedeeld door MAXWELL (men vindt haar o.a. ook weergegeven in het leerboek van G. H. BRYAN, Thermodynamics, p. 167) stelt men

$$\pi_{AB} = -\varphi_{AB} \tag{6. 3. 13}$$

$$\sigma_A = \frac{d\varphi_A}{dT} \tag{6. 3. 14}$$

en vindt zoo voor

1) CLAUSIUS, Pogg. Ann. 90, p. 517, 520.

$$F_{AB} = [\varphi_{AB}]_{T_2} - [\varphi_{AB}]_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\partial}{\partial T}(\varphi_B - \varphi_A)\, dT =$$

$$= [\pi_{AB}]_{T_1} - [\pi_{AB}]_{T_2} + \int_{T_1}^{T_2} (\sigma_B - \sigma_A)\, dT =$$

$$= -\int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{d\,\pi_{AB}}{dT} + \sigma_A - \sigma_B\right) dT \qquad (6.\,3.\,15)$$

Past men op de reversibele warmte-ontwikkelingen in den gesloten keten direct de II H.W. toe, dan vindt men:

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{\pi_{AB}}{T}\right) + \frac{\sigma_A - \sigma_B}{T} = 0 \qquad (6.\,3.\,16)$$

of:

$$\frac{d\pi_{AB}}{dT} + \frac{\sigma_A - \sigma_B}{T} = \frac{\pi_{AB}}{T} \qquad (6.\,3.\,17)$$

Uit (6. 3. 15) en (6. 3. 17) vindt men weer:

$$F_{AB} = -\int_{T_1}^{T_2} \frac{\pi_{AB}}{T}\, dT.$$

Men ziet, dat ook deze theorie tot beide relaties van THOMSON leidt; in het bijzonder vindt men de juiste uitdrukking voor de E.M.K. van den gesloten keten, niettegenstaande de onjuiste hypothese, waarvan is uitgegaan. De verklaring is deze: In de kinetische theorie wordt elke warmte-absorptie gegeven door

$$\omega = \frac{d\varphi}{dx} + \operatorname{div} W \qquad (6.\,3.\,18)$$

Dit geeft:

$$\frac{d\varphi}{dx} = \omega - \operatorname{div} W. \qquad (6.\,3.\,19)$$

CLAUSIUS stelt:

$$\frac{d\varphi}{dx} = \omega. \qquad (6.\,3.\,20)$$

(Hiervan immers zijn (6. 3. 13) en (6. 3. 14) slechts een bijzonder geval).

Ter berekening van F_{AB} moet men $\frac{d\varphi}{dx}$ over den geheelen gesloten keten integreeren; dan geven (6. 3. 19) en (6. 3. 20) hetzelfde resultaat.

6. 4. De verhandeling van Budde (l. c.)

Deze vestigt de aandacht op bezwaar *b:* De electrische lading van een geleider zit aan de oppervlakte; op het oogenblik, en op de plaats (l.c. p. 671), waar deze lading in het binnenste van het metaal binnendringt, moet men rekening houden met het optreden van een warmte-effect.

Budde blijft zich echter nog tevreden stellen met het aannemen van één potentiaal voor den geheelen geleider.

Hij onderscheidt $\frac{\partial U'_\omega}{\partial E}$ en $\frac{\partial U'_i}{\partial E}$, waar ω betrekking heeft op het oppervlak, i op het inwendige van den geleider.

Voor de som van de op het systeem verrichte arbeid en de energie-vermindering bij het overbrengen van de eenheidslading van G_A naar G_B vindt Budde

$$w = \varphi_A - \varphi_B + \left(\frac{\partial U'_\omega}{\partial E}\right)_A - \left(\frac{\partial U'_\omega}{\partial E}\right)_B \tag{6. 4. 01}$$

of wel

$$\left.\begin{aligned} w = \varphi_A - \varphi_B + \left(\frac{\partial U'_\omega}{\partial E}\right)_A - \left(\frac{\partial U'_\omega}{\partial E}\right)_B + \\ + \left(\frac{\partial U'_i}{\partial E}\right)_A - \left(\frac{\partial U_i}{\partial E}\right)_B - \left(\frac{\partial U'_i}{\partial E}\right)_A + \left(\frac{\partial U'_i}{\partial E}\right)_B \end{aligned}\right\} \tag{6. 4. 02}$$

en stelt

$$w = w_1 + w_2 \tag{6. 4. 03}$$

waarin

$$w_1 = \varphi_A - \varphi_B + \left(\frac{\partial U'_i}{\partial E}\right)_A - \left(\frac{\partial U'_i}{\partial E}\right)_B \tag{6. 4. 04}$$

$$w_2 = \left(\frac{\partial U'_\omega}{\partial E} - \frac{\partial U'_\omega}{\partial E}\right)_A - \left(\frac{\partial U'_\omega}{\partial E} - \frac{\partial U'_i}{\partial E}\right)_B \tag{6. 4. 05}$$

Hij zegt: „Diesen beiden Grössen steht deutlich an der Stirn geschrieben, wodurch und wo sie erzeugt werden".

Inderdaad, w_1 is de Peltierwarmte, het eerste stuk van w_2 is de warmte ontwikkeling, die optreedt op het oogenblik en ter plaatse, waar de eenheidslading zich van het oppervlak van G_A naar binnen begeeft, het tweede stuk het warmte-effect, dat in het omgekeerde geval bij G_B optreedt.

Kritiek

De verandering, die BUDDE hier voorstelt, is ongetwijfeld een verbetering. Geheel juist zijn — zie bezwaar *a* — de formules van BUDDE nog niet. In verband hiermee zouden we willen invoeren $(\varphi\omega)_A$ en $(\varphi_i)_A$. Het is duidelijk, dat de in totaal verrichte arbeid en de electrostatische energie-afname van de overdragers alleen afhangen van $(\varphi\omega)_A$ en $(\varphi\omega)_B$. Zoo vinden we dus:

$$w = (\varphi\omega)_A - (\varphi\omega)_B + \left(\frac{\partial U'_\omega}{\partial E}\right)_A - \left(\frac{\partial U'_\omega}{\partial E}\right)_B \qquad (6.4.06)$$

Deze uitdrukking voor de in totaal ontwikkelde warmte schrijven we nu als volgt:

$$\left.\begin{aligned} w = &\left[(\varphi\omega)_A - (\varphi_i)_A + \left(\frac{\partial U'_\omega}{\partial E}\right)_A - \left(\frac{\partial U'_i}{\partial E}\right)_A\right] - \\ &- \left[(\varphi\omega)_B - [\varphi_i]_B + \left(\frac{\partial U'_\omega}{\partial E}\right)_B - \left(\frac{\partial U'_\omega}{\partial E}\right)_B\right] + \\ &+ \left[(\varphi_i)_A - (\varphi_i)_B + \left(\frac{\partial U'_i}{\partial E}\right)_A - \left(\frac{\partial U'_i}{\partial E}\right)_B = \right. \\ &\qquad = w_1 + w_2 + w_3 \end{aligned}\right\} \qquad (6.4.07)$$

$$w_1 = \left[\varphi\omega - \varphi_i + \frac{\partial U'_\omega}{\partial E} - \frac{\partial U'_i}{\partial E}\right]_A \qquad (6.4.08)$$

$$w_2 = -\left[\varphi\omega - \varphi_i + \frac{\partial U'_\omega}{\partial E} - \frac{\partial U'_i}{\partial E}\right]_B \qquad (6.4.09)$$

$$w_3 = \left[(\varphi_i)_A - (\varphi_i)_B + \left(\frac{\partial U'_i}{\partial E}\right)_A - \left(\frac{\partial U'_i}{\partial E}\right)_B\right] \qquad (6.4.10)$$

w_1 en w_2 zijn warmte-effecten aan de oppervlakken van de overdragers G_A en G_B, w_3 is de PELTIER-warmte, ontwikkeld in het contact.

6. 5. De tweede verhandeling van Lorentz (l.c. 2)

LORENTZ geeft toe de juistheid van de kritiek van BUDDE, wat betreft de mogelijkheid van het optreden van een warmte-effect, elders als in de contactplaats.

a'. Ook in deze verhandeling maakt LORENTZ geen onderscheid tusschen φ_ω en φ_i, hoewel hij er wel een paragraaph aan wijdt (l.c. 2 p. 616, § 20).

b'. Aan BUDDE's bezwaar komt LORENTZ tegemoet, door nu voor den Peltier-coëfficiënt aan te geven (l.c. p. 597, verg. (II)):

$$\pi_{AB} = -\varphi_{AB} - \left[\left(\frac{\partial U'}{\partial E}\right)_A - \left(\frac{\partial U'}{\partial E}\right)_B\right] + k_A - k_B \qquad (6.5.01)$$

waar k_a en k_b de warmte-ontwikkelingen zijn, die optreden op het oogenblik en ter plaatse, waar de eenheid van electriciteit zich van het oppervlak naar het binnenste van een geleider begeeft.

Deze uitdrukking voor π_{AB} is dezelfde als die van BUDDE, zooals men ziet, als men de beteekenis van

$$U' = U'_\omega \qquad (6.5.02)$$

$$k = \frac{\partial U'_\omega}{\partial E} - \frac{\partial U_i'}{\partial E} \qquad (6.5.03)$$

inzet; dan wordt

$$\pi_{AB} = -\varphi_{AB} - \left[\left(\frac{\partial U'_i}{\partial E}\right)_A - \left(\frac{\partial U'_i}{\partial E}\right)_B\right] \qquad (6.5.04)$$

c'. In dit artikel houdt LORENTZ ook rekening met de mogelijkheid van het bestaan van potentiaalverschillen tusschen de verschillende deelen van hetzelfde, niet overal even warme stuk metaal. (Op het verband tusschen *b* en *c* werd al in **6.3** gewezen). De uitdrukking voor de thermo-E.M.K. wordt nu:

$$F_{AB} = [\varphi_{AB}]_{T_2} - [\varphi_{AB}]_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\partial}{\partial T}[\varphi_B - \varphi_A]\, dT =$$

$$= [\varphi_{AB}]_{T_2} - [\varphi_{AB}]_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} (\chi_B - \chi_A)\, dT \qquad (6.5.05)$$

als men met LORENTZ

$$\chi = \frac{\partial \varphi}{\partial T} \tag{6. 5. 06}$$

schrijft.

d'. Zooals we onder 6. 3. *d* al hebben opgemerkt, brengt de wijziging *c'* een verandering met zich in de uitdrukking voor σ (zie verg. (6. 3. 12)). In overeenstemming hiermee (zooals men ziet met behulp van de definities (6. 5. 02), (6. 5. 03) en (6. 5. 06) en als men in (6. 3. 12) nog U' door U'_ω vervangt) vindt men bij LORENTZ (l.c. 2 p. 602, verg. (III)):

$$\sigma = \chi + \frac{\partial^2 U'}{\partial E \, \partial T} - \frac{dk}{dT} \tag{6. 5. 07}$$

In de uitdrukkingen (6. 5. 01), (6. 5. 07) en (6. 5. 05) heeft men nu pas de „vertaling" voor zich van de thermo-electrische grootheden π_{AB}, σ en F_{AB} in de grootheden φ_{AB}, k_A, k_B, χ_A, χ_B, U_A' en U_B', die optreden bij het werken met een open keten.

Tot welke relaties tusschen de grootheden φ_{AB}, k_A enz. geeft nu de toepassing van de II H.W. op een kringproces met open keten aanleiding?

LORENTZ voert nu twee maal een kringproces uit.

Het eerste is hetzelfde als dat, wat reeds in 6. 3 is besproken. Toepassing van de II H.W. leidt tot het (schijnbaar onveranderd) resultaat (l.c. 2 p. 596, verg. (I)

$$\left(\frac{\partial U'}{\partial E}\right)_A - \left(\frac{\partial U'}{\partial E}\right)_B = T \frac{d\varphi_{AB}}{dT} - \varphi_{AB} \tag{6. 5. 08}$$

(In werkelijkheid verschillend resultaat, daar U' thans U_ω' beteekent). (zie (6. 5. 02))

Het tweede wordt beschreven l.c. § 10 en § 13. Het bestaat in het uitvoeren van een kringproces, waarbij een geleider uit het metaal A beschouwd wordt, wiens eindpunten A en A' door middel van passens gekozen warmtereservoirs op de temperaturen T en $T + dT$ gehouden worden; in het metaalstuk moge electrisch evenwicht bestaan, en de potentiaal moge in de uiteinden A en A' de waarde φ en $\varphi + \chi \, dT$ hebben.

Om de hoeveelheid electriciteit e van A naar A' te drijven, maakt LORENTZ gebruik van twee overdragers G en G', bestaande uit het

metaal A, die, nadat hun temperaturen op T en $T + dT$, hun potentialen op φ en $\varphi + \chi dT$ gebracht zijn, met A resp. A' worden verbonden.

Door passende capaciteitsveranderingen drijft men nu de hoeveelheid e van A naar A', verbreekt de verbindingen, en brengt thans temperatuur en potentiaal van A op $T + dT$, $\varphi + \chi\, dT$, die van A' op T en φ. Daardoor bereikt men, dat de overdragers, zoowel wat temperatuur, potentiaal als electrische lading betreft, weer in den begintoestand teruggebracht zijn, zij het met verwisseling van rol, zoodat het proces als een kringproces mag worden beschouwd (l.c. 2 p. 606).

Toepassing van de II H.W. op dit kringproces (*waarbij echter van de irreversibele warmtegeleiding is afgezien*) leidt tot de relatie (l.c. 2, p. 606, verg. (VII))

$$k = \chi\, T \qquad (6.\,5.\,09)$$

Hier ziet men de mathematische formuleering van het verband tusschen k en χ, waarop in 6. 3. c werd gezinspeeld. (Samenhang bezwaar b en bezwaar c).

Het gelukt nu, de vergelijkingen van THOMSON af te leiden uit de verg. (6. 5. 01), (6. 5. 07), (6. 5. 05) en (6. 5. 08), (6. 5. 09):

Uit (6. 5. 01) en (6. 5. 08) leiden we eerst twee andere vergelijkingen af; n.l. (6. 5. 12) en (6. 5. 13):

Uit (6. 5. 08) volgt:

$$\omega_{AB} + \left(\frac{\partial U'}{\partial E}\right)_A - \left(\frac{\partial U'}{\partial E}\right)_B = T\,\frac{d\varphi_{AB}}{dT} \qquad (6.\,5.\,10)$$

Dit ingezet in (6. 5. 01) geeft:

$$\pi_{AB} = -T\,\frac{d\varphi_{AB}}{dT} + k_A - k_B \qquad (6.\,5.\,11)$$

of wel:

$$\frac{d\varphi_{AB}}{dT} = -\frac{\pi_{AB} + (k_A - k_B)}{T} \qquad (6.\,5.\,12)$$

(Men vergelijke (6. 5. 12) met (6. 3. 06)).

Differentiatie van (6. 5. 08) naar T geeft:

$$\frac{\partial^2 U'}{\partial E_A \partial T} - \frac{\partial^2 U'}{\partial E_B \partial T} = T\,\frac{d^2\varphi_{AB}}{dT^2} \qquad (6.\,5.\,13)$$

Uit (6. 5. 07) en (6. 5. 09) volgt:

$$\frac{\sigma_A - \sigma_B}{T} = \frac{k_A - k_B}{T^2} - \frac{1}{T}\frac{d}{dT}(k_A - k_B) + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial^2 U'}{\partial E_A \partial T} - \frac{\partial^2 U'}{\partial E_B \partial T}\right) =$$

$$= -\frac{d}{dT}\left(\frac{k_A - k_B}{T}\right) + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial^2 U'}{\partial E_A \partial T} - \frac{\partial^2 U'}{\partial E_B \partial T}\right) \qquad (6.\ 5.\ 14)$$

Deze uitdrukking vormt men nu verder om met behulp van (6. 5. 13) en (6. 5. 12):

$$\left.\begin{aligned} \frac{\sigma_A - \sigma_B}{T} &= -\frac{d}{dT}\left(\frac{k_A - k_B}{T}\right) - \frac{d}{dT}\left[\frac{\pi_{AB} - (k_A - k_B)}{T}\right] = \\ &= -\frac{d}{dT}\left(\frac{\pi_{AB}}{T}\right) \end{aligned}\right\} (6.\ 5.\ 15)$$

Dit is de eerste relatie van THOMSON.

Aan den anderen kant kan men (6. 4. 05) schrijven als:

$$F_{AB} = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{d\varphi_{AB}}{dT} + \chi_B - \chi_A\right) dT \qquad (6.\ 5.\ 16)$$

Met behulp van (6. 5. 12) en (6. 5. 09) vindt men:

$$\left.\begin{aligned} F_{AB} &= \int_{T_1}^{T_2} \left[-\frac{\pi_{AB} - (k_A - k_B)}{T} + \frac{k_B - k_A}{T}\right] dT = \\ &= -\int_{T_1}^{T_2} \frac{\pi_{AB}}{T}\, dT \end{aligned}\right\} (6.\ 5.\ 17)$$

Dit is de tweede relatie van THOMSON.

Volledigheidshalve zij hier nog opgemerkt, dat LORENTZ (l.c. 2 p. 611 § 17) de theorie geeft, naar den vorm overeenkomstig met die van DUHEM, wat betreft de fundamenteele onderstellingen overeenkomstig het hierboven weergegevene.

Kritiek

Door de wijze van resumeeren — a', b', c', d' is al aangegeven, dat de vroeger onder a, b, c, d aangegeven bezwaren nu ondervangen zijn.

In hoeverre in deze verhandeling het beoogde doel — theorie der thermo-electriciteit door een onbetwistbaar-juiste toepassing der thermo-dynamica — echter is bereikt, laat zich als volgt kenschetsen:

De afleiding der verg. (6. 5. 01), (6. 5. 07), (6. 5. 05) en (6. 5. 08) is ongetwijfeld streng juist; echter kunnen deze vergelijkingen niet tot een theorie der thermo-electriciteit voeren, omdat zij te gering in aantal zijn, om alle niet-thermo-electrische grootheden eruit te kunnen elimineeren, en zoo tot relaties tusschen enkel thermo-electrische grootheden te voeren (pas als dit bereikt is, kan men toch eigenlijk eerst van een theorie van den thermo-electrischen keten spreken).

Deze eliminatie nu gelukt *wel*, als men ook nog verg. (6. 5. 09) te hulp neemt; deze vergelijking kan echter slechts afgeleid worden door een toepassing van de II H.W., die juist vanuit het standpunt, van waaruit de onderzoeking werd begonnen, ontoelaatbaar moet worden genoemd. De eliminatie voert dan tot de vergelijkingen van THOMSON.

6. 6. De behandeling vlg. Poincaré (l.c.)

Na de uitvoerige bespreking van het werk van LORENTZ mogen we, wat betreft de behandeling der thermo-electriciteit door POINCARÉ, er misschien mee volstaan, mee te deelen, dat deze ten slotte met dezelfde hypothesen werkt en tot dezelfde resultaten komt als LORENTZ in zijn tweede artikel.

Ook de verhandeling van DUHEM (l.c. kan nu kort geresumeerd worden; hoewel de methode geheel verschillend is, zijn haar hypothesen en haar resultaat dezelfde als die van LORENTZ' eerste artikel.

Zoo vindt DUHEM b.v. door het beschouwen van een contact van constante temperatuur, bestaande uit de metalen A en B (l.c. p. 455, verg. (15)):

$$\pi_{AB} = -T \frac{d\varphi_{AB}}{dT} \qquad (6.\ 6.\ 1)$$

Uit LORENTZ' tweede verhandeling weten we, dat deze vergelijking niet juist is, (6. 5. 12) wat veroorzaakt wordt, doordat DUHEM evenmin de hypothese van oppervlakte-warmte-ontwikkelingen maakt als LORENTZ l.c. 1.

In het vervolg van zijn artikel werkt DUHEM met den gesloten thermo-electrischen keten, zoodat we, gezien het doel van dit hoofdstuk, een verdere bespreking misschien achterwege mogen laten. Voor een kritiek hierop zie men overigens LORENTZ (l.c. 2).

HOOFDSTUK VII

Eenige losse opmerkingen over de electronentheorie der metalen in het algemeen

We willen in dit hoofdstuk volstaan met enkele eenvoudige beweringen over sommige onderwerpen, zonder de berekening steeds volledig weer te geven. Ook willen we enkele punten aangeven, die nog moeilijkheden opleveren, die we echter niet tot klaarheid hebben kunnen brengen.

7. 1. Enkele analogieën tusschen de strooming van een verdund gas door een nauwe buis en de strooming van het electronengas in het binnenste der metalen

Denken we ons een zeer verdund gas — Knudsen-gas — stroomend door een buis, gevuld met glaswol, dan is de voorstelling, die we ons hiervan maken precies dezelfde als de model-voorstelling van LORENTZ van de strooming van een electronen-gas door een metaal; voor deze twee gevallen zullen dus dezelfde formules gelden.

Denken we ons een Knudsen-gas eenvoudig stroomend door een buis, dan is de analogie met het electronengas niet zoo treffend: De snelheidsverdeeling der moleculen van het Knudsen-gas is b.v. niet dezelfde in alle punten van een dwarse doorsnede. Toch blijkt het, dat de analogie nog zoo groot is, dat, wanneer men gaat werken met het totale materie- en energietransport door een dwarse doorsnede, dus geïntegreerd heeft over alle punten hiervan, men de uitdrukkingen voor deze grootheden (die immers de uitgangspunten voor de verdere berekening zijn) in een vorm kan schrijven, analoog aan de overeenkomstige formules in LORENTZ' theorie van het electronengas. (zie 2. 6)

De plaats van de grootheid l — die afhing van de eigenschappen van de metaalatomen — zal nu ingenomen worden door een grootheid, die afhangt van de afmetingen van de — cylindrisch gedachte —

buis, waardoor het gas stroomt. (Bij het Knudsen-gas worden botsingen van de moleculen *onderling* verwaarloosd, evenals in het andere geval die van de electronen onderling).

We gaan uit van de formule van KNUDSEN [1]) l.c. p. 114, waar we nog het teeken omkeeren:

$$n(r) = -\frac{2}{3}\pi a^3 \frac{dN(r)}{dx} \cdot r \qquad (7.1.01)$$

waar $n(r)\,dr$ het aantal moleculen is met absolute snelheid tusschen r en $r + dr$, die per sec. meer naar rechts dan naar links door een dwarse doorsnede gaan; a de straal van de stroomingsbuis, $N(r)\,dr$ het aantal moleculen per c.m³. met absolute snelheid tusschen r en $r + dr$.

Voor den totalen materie- en energiestroom bij een Knudsen-gas vindt men

$$I_{kn} = -\tfrac{2}{3}\pi a^3 \cdot \int_0^\infty \frac{d\,N(r)}{dx}\, r.\, dr \qquad (7.1.02)$$

$$W_{kn} = -\tfrac{1}{3}\pi m a^3 \int_0^\infty \frac{dN(r)}{dx} \cdot r^3\, dr \qquad (7.1.03)$$

Met:

$$N(r) = 4\pi A r^2 e^{-hr^2} \qquad (7.1.04)$$

$$\frac{dN(r)}{dx} = 4\pi r^2 e^{-hr^2}\left[\frac{dA}{dx} - r^2 A \frac{dh}{dx}\right] \qquad (7.1.05)$$

vindt men

$$I_{kn} = \tfrac{8}{3}\pi^2 a^3 \int_0^\infty r^3 e^{-hr^2}\left[-\frac{dA}{dx} + r^2 A \frac{dh}{dx}\right] \qquad (7.1.06)$$

$$W_{kn} = \tfrac{4}{3}\pi^2 m a^3 \int_0^\infty r^5 e^{-hr^2}\left[-\frac{dA}{dx} + r^2 A \frac{dh}{dx}\right] \qquad (7.1.07)$$

---

1) M. KNUDSEN. Molekularströmung und innere Reibungsströmung der Gase. Ann. d. Ph. 28, 75, 1909.

$$I_{kn} = \frac{4}{3}\pi^2 a^3 \left[\frac{1}{h_2}\left(\quad -\frac{dA}{dx}\right) + \frac{2A}{h^3}\frac{dh}{dx}\right] \qquad (7.1.08)$$

$$W_{kn} = \frac{4}{3}\pi^2 m a^3 \left[\frac{1}{h^3}\left(\quad -\frac{dA}{dx}\right) + \frac{3A}{h^4}\frac{dh}{dx}\right] \qquad (7.1.09)$$

Voor den electronenstroom en den energiestroom in metalen vindt men vlg. LORENTZ, als men omrekent op de totale doorsnede:

$$I = \frac{2}{3}\pi^2 a^2 l \left[\frac{1}{h^2}\left(2h\,AX - \frac{dA}{dx}\right) + \frac{2A}{h^3}\frac{dh}{dx}\right] \qquad (7.1.10)$$

$$W = \frac{2}{3}\pi^2 a^2 m\, l \left[\frac{1}{h^3}\left(2h\,AX - \frac{dA}{dx}\right) + \frac{3A}{h^4}\frac{dh}{dx}\right] \qquad (7.1.11)$$

Bedenken we, dat de formules (7.1.08) en (7.1.09) afgeleid zijn voor $X = 0$, dan zien we, dat de formules voor Knudsen- en electronen-gas volkomen analoog zijn. De rol, in het tweede geval door de „vrije weglengte" l gespeeld, wordt in het eerste geval vervuld door de grootheid

$$2a\,,$$

de diameter van de buis.

7.2. Vergelijking van het contact metaal-metaal met het contact metaal-vacuum

Het komt voor, dat men de formules, afgeleid voor het contact metaal-metaal, toepast op het contact metaal-vacuum; de grootheid A, die zoo'n belangrijke rol speelt in elke electronentheorie der metalen, en, zooals bekend, samenhangt met de grootheid N, het aantal electronen per volumen-eenheid, wordt dan gevonden uit het aantal electronen, dat per c.m³. aanwezig is in de electronenatmosfeer, die in evenwicht is met het metaal, dat haar begrenst.

De snelheidsverdeeling, of liever de storing daarin, wordt als dezelfde aangenomen als die in het metaal, waarbij de vrije weglengte als een nieuwe grootheid, onafhankelijk van de snelheid, wordt ingevoerd [1]).

Deze handelwijze schijnt ons om de volgende twee redenen aan bedenkingen onderhevig:

---

1) Zie b.v. T. E. STERN, Conduction of Electricity in Metals. Proc.R. Soc. 126, 570, 1930.

A. Voor de berekening van de storing in de snelheidsverdeeling, zooals die voor de theorie van den electrischen stroom in metalen wordt uitgevoerd, is van groot belang de botsingen van de electronen met de metaalatomen en worden de botsingen der electronen onderling verwaarloosd; voor het tot stand komen van de snelheidsverdeeling van een electronengas, stroomend in het vacuum, zijn enkel de botsingen der electronen onderling van belang. Deze zullen leiden tot een verdeeling

$$\left.\begin{aligned} f = Ae^{-\frac{m}{2kT}[(\xi-\xi_0)^2+\eta^2+\zeta^2]} &\cong \\ \cong Ae^{-\frac{mv^2}{2kT}}\left[1+\xi\frac{m\xi_0}{kT}\right] & \end{aligned}\right\} \quad (7.2.1)$$

een geheel andere, als die, waarin SOMMERFELD's verdeeling overgaat als men l constant zet en op BOLTZMANN-statistiek overgaat:

$$f = Ae^{\frac{mv^2}{2kT}}\left[1+\xi\frac{eF}{kT}\frac{l}{v}\right] \quad (7.2.2)$$

Deze beide, verschillend „verstoorde" verdeelingen geven een verschillende verhouding tusschen materie-stroom en energie-stroom, en leiden daardoor tot verschillende resultaten voor de warmte-ontwikkeling, die optreedt aan het grensvlak metaal-vacuum bij stroomdoorgang.

B. Ook de berekening van den stationairen toestand voor het contact metaal-metaal en het contact metaal-vacuum gaat van zoo verschillende hypothesen uit, dat men de resultaten voor het eene geval niet op het andere mag overbrengen:

Indien we ons voor den eenvoud het systeem op constante temperatuur denken, dan zal er in het eerste oogenblik van het contact door de aanwezigheid van een potentiaalverschil der twee gebieden geen statistisch evenwicht bestaan.

Bij het contact metaal-metaal komt dit evenwicht ten slotte tot stand, doordat door overgang van electronen het potentiaalverschil zoo groot geworden is, dat het evenwicht maakt met wat men zou kunnen noemen het diffusie-overschot; en wel dit laatste berekend voor de *onveranderde* dichtheden der electronen in de metalen, de

dichtheid, die optreedt in een stuk metaal, niet in contact met andere metalen. Dit wordt gerechtvaardigd, doordat de oorspronkelijke electronendichtheid in de metalen zoo groot is.

Heel anders bij het contact metaal-vacuum. Hier is de oorspronkelijke electronendichtheid in het vacuum 0. Het evenwicht komt tot stand, tot zooveel electronen zijn overgegaan, dat het „diffusie-overschot" evenwicht maakt met het *bestaande* potentiaalverschil, dat men door den overgang van electronen naar het vacuum als niet noemenswaard veranderd beschouwt.

Een berekening van het Volta-effect tusschen twee metalen, waarbij van deze beschouwingen wordt gebruik gemaakt, op verschillende manieren, leidt tot overeenstemmende resultaten.

7.3. Hoe ver dringt de electrische lading van een geleider van het oppervlak naar binnen?

LORENTZ heeft in zijn Wolfskehl-Vortrag de opmerking gemaakt (p. 191), dat de warmtebeweging, die de electronen in een metaal uitvoeren, tengevolge heeft, dat een aan een metaal meegedeelde electrische lading niet aan de oppervlakte haar zitplaats heeft, maar zich tot op een zekere diepte in het binnenste uitbreidt. Hij tracht nu deze diepte op de volgende manier te schatten:

Het metaal worde door het yz-vlak begrensd, de positieve x-as zij gericht naar het binnenste van het metaal. De electrische lading moge bestaan uit een verandering van het aantal vrije elctronen, zoodat dit per c.M^3. door $N + \nu$ kan worden voorgesteld, waar N op den ongeladen toestand betrekking heeft. ν hangt van x af; N wordt als constant beschouwd.

Is φ het electrische potentiaal, zoo werkt op de in een oneindig dunne laag dx per c.m^2. aanwezige electronen de kracht

$$-(N + \nu)\, e \frac{d\varphi}{dx}\, dx \qquad (7.3.01)$$

en deze moet evenwicht maken met het drukverschil van het electronengas aan weerszijden van de laag. Daar deze druk — *wanneer voor den ongeladen toestand van den geleider voor de electronen de snelheidsverdeelingswet van Maxwell aangenomen wordt* — gegeven wordt door $kT\,(N + \nu)$, heeft men

$$-(N+\nu)\, e \frac{d\varphi}{dx} = kT \frac{d}{dx}(N+\nu) = kT \frac{d\nu}{dx} \qquad (7.3.02)$$

Schrijft men nog N voor $N + \nu$ ($\nu \ll N$), dan vindt men dus

$$-Ne \frac{d\varphi}{dx} = kT \frac{d\nu}{dx} \qquad (7.3.03)$$

Hiermee verbindt LORENTZ de vergelijking van POISSON:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -e\nu \qquad (7.3.04)$$

Uit beide vergelijkingen volgt:

$$kT \frac{d^2\nu}{dx^2} = Ne^2 \nu \qquad (7.3.05)$$

of:

$$\lambda^2 \frac{d^2\nu}{dx^2} = \nu \qquad (7.3.06)$$

waar

$$\lambda^2 = \frac{kT}{Ne^2} \qquad (7.3.07)$$

De oplossing van (7. 3. 06) luidt, als men in aanmerking neemt, dat voor $x = \infty$ $\nu = 0$

$$\nu = \nu_0\, e^{-\frac{x}{\lambda}} \qquad (7.3.07)$$

waar ν_0 de waarde van ν voor $x = 0$ is.

Als maat voor de dikte der laag kan men den afstand λ betrachten, d.i. den afstand, waarop het aantal ν e maal kleiner wordt.

Stelt men nog

$$N = s^{-1} n \qquad (7.3.08)$$

(n het aantal metaal-atomen per c.m^3.; aangenomen is, dat in den ongeladen toestand op s metaal-atomen één vrij electron voorkomt), dan vindt men

$$\lambda = \frac{1}{e}\left(\frac{skT}{n}\right)^{\frac{1}{2}}. \qquad (7.3.09)$$

λ is afhankelijk van de temperatuur.

Voor koper bij 15° C., $s = 1$, zou LORENTZ vinden:

$$\lambda = 4{,}2.\ 10^{-10}\ \text{c.m.}$$

Voor koper bij 15° C., $s = 100$, vindt LORENTZ

$$\lambda = 4,2 \times 10^{-9} \text{ c.m.}$$

Naar aanleiding hiervan merkt LORENTZ nog op, dat men aan dit resultaat geen andere beteekenis kan hechten, dan dat de lading in elk geval in een uiterst dunne laag aanwezig is. De gevonden diepte ligt n.l. beneden den atoom-afstand, kan daardoor geen andere beteekenis als die van een rekengrootheid hebben.

Het is nu interessant na te gaan, tot welk resultaat men komt, als men deze berekening herhaalt met als eenig verschil, dat men snelheidsverdeeling vlg. FERMI-DIRAC in plaats van vlg. MAXWELL aanneemt.

In dat geval wordt voor „gewone" temperaturen (< 10000° C.) de druk van het electronengas gegeven door zijn „nulpuntsdruk"

$$p_0 = \frac{8\pi}{15}\frac{h^2}{m}\left[\frac{3(N+\nu)}{8\pi}\right]^{\frac{5}{3}} \tag{7.3.10}$$

(Zie SOMMERFELD, z.f. Ph. 47, p. 14, verg. (37*a*))

De evenwichtsvergelijking wordt nu:

$$-Ne\frac{d\varphi}{dx} = \frac{8\pi}{15}\frac{h^2}{m}\frac{5}{3}\left[\frac{3N}{8\pi}\right]^{\frac{2}{3}} \cdot \frac{3}{8\pi}\frac{d\nu}{dx} \tag{7.3.11}$$

In verband met

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -e\nu \tag{7.3.12}$$

komen we tot de vergelijking:

$$\frac{h^2}{3mNe^2}\left(\frac{3N}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}}\frac{d^2\nu}{dx^2} = \nu \tag{7.3.13}$$

of

$$\lambda^2\frac{d^2\nu}{dx^2} = \nu \tag{7.3.14}$$

met

$$\lambda^2 = \frac{1}{3mN}\frac{h^2}{e^2}\left(\frac{3N}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}} \tag{7.3.15}$$

Men ziet, in deze (eerste benaderings-)rekening wordt λ onafhankelijk van de temperatuur.

Stellen we weer

$$N = s.^{-1} n \qquad (7.3.16)$$

dan vinden we

$$\lambda = \frac{h}{e}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{1}{3}} . (3m)^{-\frac{1}{2}} . s^{\frac{1}{6}} . n^{-\frac{1}{6}} . = 13 . 10^{-5} . s^{\frac{1}{6}} . n^{-\frac{1}{6}}.$$

Nemen we voor koper $n = 85 . 10^{21}$, $s = 1$, dan vinden we

$$\lambda = 2,0 \times 10^{-8}$$

De nieuwe berekening geeft dus een λ, 50×200 groot als de vroegere, en van dezelfde grootte-orde als de atoomafstand.

Daar de afhankelijkheid van N gegeven wordt door $N^{-\frac{1}{6}}$, zal λ voor verschillende metalen ongeveer dezelfde waarde hebben.

7.4. Eenige vragen, die nog opgehelderd moeten worden

Tot slot willen we eenige punten noemen, waar we om verschillende redenen niet tot klaarheid konden komen.

A. Niet alleen verifieeren, maar ook inzien hoe het komt, dat de met behulp van de kinetische theorie verkregen uitdrukkingen voor de thermo-electrische grootheden voldoen aan de relaties van THOMSON, m.a.w. op grond van de kinetische theorie het diepe verschil dat tusschen de „reversibele" thermo-electrische warmteeffecten en de „irreversibele" geleidingswarmte bestaat, inzien.

B. De elctrische stroom in een metaal is een stationaire toestand, een toestand, die zich ten slotte instelt, die dus in een of ander opzicht als de waarschijnlijkste moet worden gekarakteriseerd. Welke toestandsfunctie onder welke nevenvoorwaarden is maximaal geworden, als de stationaire toestand ingetreden is?

Deze beide vragen vindt men al vereenigd in het artikel van P. en T. EHRENFEST, Statistische Mechanik, p. 82, Noot 231, waar de vraag gesteld wordt:

Welche statistischen und damit auch thermodynamischen Besonderheiten zeichnen die stationären irreversibeln Prozesse vor den nichtstationären aus?

C. In hoeverre is het geoorloofd stationaire, essentieel niet-

evenwichtsprocessen te vervangen door evenwichtsprocessen? Voorbeelden, waar dit, naar het mij schijnt, ten onrechte geschied is, vindt men in RICHARDSON's berekening van het Peltier-effect [1]). In dit verband is ook interessant de behandeling van de thermo-electriciteit in het boek van R. H. FOWLER, Statistical Mechanics, p. 270.

D. Ik heb niet nagegaan, of de methode van BOHR in de electronentheorie der metalen (die sommige resultaten immers wat gemakkelijker bereikt dan de theorie van LORENTZ) zich in de quantenmechanica laat „vertalen", en dan misschien nog resultaten geeft, waar de theorie van BLOCH [2]), die een „vertaling" is van de theorie van LORENTZ, door de gecompliceerdheid van de berekeningen, op het oogenblik tenminste, niet verder voert.

E. Thermodynamische behandeling van den gesloten thermoelectrischen keten door thermodynamische beschouwing van den open keten van uniforme temperatuur met behulp van den thermodynamischen potentiaal.

F. Uit de theorie van den lineairen, isotropen geleider hebben we al gezien, dat de grootheid, door THOMSON aangeduid als „soortelijke warmte der electriciteit" van geheel anderen aard is dan de soortelijke warmtes, die we gewoon zijn te beschouwen. Men zou in het eerste geval misschien beter van de „s.w. van den electrischen stroom" kunnen spreken (zie echter beneden), in zooverre, dat hierdoor ten minste uitgedrukt wordt, dat het in elk geval noodig is, de toestandsverdeeling, die beantwoordt aan een stationaire *strooming* van electronen te beschouwen, wil men wat over den Thomson-coëfficiënt σ te weten komen. Met name is de wijze, waarop bij stationaire strooming deze verdeeling *afwijkt* van de evenwichtsverdeeling, van grooten invloed op den Thomson-coëfficiënt.

Bovendien is het duidelijk, als men zich op het standpunt van LORENTZ' electronentheorie der metalen plaatst, hoe groot de echte s.w. der electronen zou moeten wezen: Daar de electronen als moleculen van een ideaal gas behandeld worden, moet wolgens deze theorie hun s.w. gelijk $\frac{3}{2}$ R zijn, terwijl de Thomson-coëfficiënt vlg. LORENTZ gegeven wordt door

---

1) O. W. RICHARDSON, Phil. Mag. (6) 23, 594, 1912. Verg. in het bijzonder § 5. Zie ook de opmerkingen van N. BOHR, Phil. Mag. (6), 23, 984, 1912.

2) F. BLOCH. Z. f. Ph. 52, 555, 1928.

$$\sigma = \frac{k}{e} \frac{d \log A}{dT}$$

Gaan we nu over tot den electrischen stroom in kristallen, dan zien we, wanneer we ons beperken tot die gevallen, waar $S_{\alpha\beta} = S_{\beta\alpha}$ (verg. 4. 9), dat toch nog in het algemeen bij een electrischen stroom een entropiestroom behoort, die scheef ten opzichte van hem gericht is. Hier wordt het dus al zeer moeilijk, nog over de s.w. der electriciteit te spreken.

En beschouwen we een stroom, gericht volgens een der hoofdassen van $S_{\alpha\beta}$, dan heeft weliswaar de entropie stroom dezelfde richting, maar in elk van de drie gevallen moet zijn grootte berekend worden met een anderen proportionaliteitsfactor; zoodat, zouden we nog over de s.w. van den electrischen stroom langs één der hoofdassen willen spreken, deze s.w. in éénzelfde punt voor elk van de 3 assen verschillend zou uitvallen. Terwijl ook hier de theorie, die het electronengas als een ideaal gas behandelt, voor de s.w. der electronen $\frac{3}{2} R$ zou aangeven.

In dit verband nu is het interessant te wijzen op het werk van DORFMAN en JAANUS [1]) en DORFMAN en KIKOIN [2]).

Hun probleem is het volgende:

Hoe moet men zich de plaats denken in het metaal van die electronen, die volgens de theorie van HEISENBERG [3]) verantwoordelijk zijn voor het ferromagnetisme? Zijn ze gebonden in de metaalatomen, bewegen ze zich vrij door het geheele metaal heen als geleidings-electronen, of komt geleiding tot stand door het optreden van vrije en gebonden electronen?

Ter beantwoording van deze vraag denken DORFMAN c.s. zich het metaal als een „mengsel" van ionen en electronen, de s.w. per atoom als de som van de s.w. per ion + de s.w. der electronen (s.w. hier opgevat in letterlijken zin).

Nu is bekend, dat bij het Curie-punt, dat door magnetische eigenschappen gedefinieerd is, de s.w. per atoom een sprong vertoont;

---

1) J. DORFMAN und R. JAANUS. Die Rolle der Leitungselektronen beim Ferromagn. I. Z. f. Ph. 54, 277, 1929.

2) J. DORFMAN und I. KIKOIN. Die Rolle der Leitungselektronen beim Ferromagn. II. Z. f. Ph. 54/ 289, 1929.

3) W. HEISENBERG. Zur Theorie des Ferromagnetismus. Z. f. Ph. 49 61 9 1928.

deze meet men direct in den calorimeter; ook de s.w. der electronen, *indien men zich veroorlooft, deze te identificeeren met den Thomson-coëfficiënt,* haar dus te berekenen uit thermo-electrische metingen aan het Curie-punt, vertoont een sprong; en volgens DORFMAN c.s. een zoodanigen, dat, als men deze gegevens nog combineert met het aantal vrije electronen per atoom, dat men uit andere experimenteele feiten afleidt, de s.w. der *metaal-ionen* bij het Curie-punt juist *geen* sprong vertoont.

Hieruit besluiten ze, dat enkel de vrije geleidings-electronen verantwoordelijk zijn voor het ferromagnetisme.

Wij zouden echter willen opmerken, dat het ons aan ernstige bedenkingen onderhevig schijnt, om, gelijk DORFMAN c.s. hier gedaan hebben, de s.w. der electronen te identificeeren met den Thomson-coëfficiënt, in de thermodynamische theorie der thermo-electriciteit wel eens s.w. der electriciteit genoemd.

STELLINGEN

I

De methode van MAXWELL ter constructie van alle lineair onafhankelijke, homogene polynomen, die aan de vergelijking van LAPLACE voldoen, is alleen van toepassing in de twee- en driedimensionale ruimte.

COURANT-HILBERT. Methoden der mathematischen Physik I, p. 424. (SPRINGER 1924).

II

Het is bij het vermenigvuldigen van oneindige matrices niet voldoende, dat de uitdrukkingen voor de termen van de productmatrix convergeeren, opdat de associatieve wet vervuld zij; hiermee wordt in het boek van BORN-JORDAN: Elementare Quantenmechanik, niet voldoende rekening gehouden.

III

Het is mogelijk, om, uitgaande van den kanonischen vorm van de bewegingsvergelijkingen van den tol, te komen tot de vergelijkingen van EULER voor de beweging van den tol, zonder gebruik te maken van de uitdrukkingen voor de momenten van hoeveelheid van beweging als functie van de kanonische variabelen, b.v. de hoeken van EULER en hunne geconjugeerde impulsen.

IV

De hypothese, met behulp waarvan EDDINGTON de evenwichtsvoorwaarden voor een ster uitrekent, nl. dat de emissie van straling gelijkmatig over alle richtingen verdeeld is, is onjuist. Brengt men op dit punt een correctie aan, dan geeft dit ten slotte in het resultaat een wijziging in den „astronomischen absorptie-coefficient" van ongeveer 6 %, berekend voor het centrum van CAPELLA.

EDDINGTON. The Internal Constitution of the Stars, p. 103, 104, 227 vlg.

A. J. Rutgers

V

In een exacte theorie van emissie en absorptie van straling vindt men voor de hoeveelheid geabsorbeerde energie een uitdrukking, die niet lineair is in I, maar ook quadratische en hoogere termen in I bevat. (I de intensiteit van de opvallende straling). Zelfs voor een zoo groote stralingsdichtheid, als in het centrum van CAPELLA heerscht, is echter de invloed van deze quadratische en hoogere termen verwaarloosbaar klein.

P. A. M. DIRAC. The Quantum Theory of Dispersion. Proc. R. Soc. 114, 710, 1927.

VI

De analogie, waarmee EDDINGTON het verband tusschen de vergelijkingen voor de kromming van de ruimte en de bewegingsvergelijkingen in de algemeene relativiteitstheorie „verduidelijkt", is aan bedenkingen onderhevig.

A. S. EDDINGTON. The Nature of the Physical World. Gifford Lectures 1927, p. 127 vlg.

A. EINSTEIN und J. GROMMER. Allgemeine Rel. Th. und Bewegungsgesetz. Sitz. Ber. Berlin, 1927. p. 2.

VII

De bewering van SOMMERFELD, „dass die oft geäusserten, übrigens schon von LORENTZ widerlegten Bedenken gegen die Anwendung der Thermodynamik auf die thermoelektrischen Erscheinungen gegenstandslos sind", is onjuist.

A. SOMMERFELD. Zur Elektronentheorie der Metalle auf Grund der Fermischen Statistik. Z.f. Ph. 47, p. 50, 1928.

VIII

De wijze, waarop VOIGT de warmteontwikkelingen in den thermoelectrischen keten berekent, is onbevredigend.

W. VOIGT. Kompendium der theoretischen Physik II, p. 326. (Leipzig, 1896).

W. VOIGT. Lehrbuch der Kristallphysik, p. 539 (TEUBNER 1910).

IX

De door HOUSTON aangegeven oplossing van de fundamenteele integraalvergelijking van BOLTZMANN-LORENTZ in het geval van een *anisotroop* geleidermodel is onjuist.

W. V. HOUSTON. Elektrische Leitfähigkeit auf Grund der Wellenmechanik. Z. f. Ph. 48, 449, 1928 I. h. byz. § 8.
Diss. 5.3.

X

Het resultaat, waartoe RICHARDSON komt bij zijn berekening van het Peltier-effect, is, gezien de onderstellingen, waarvan hij is uitgegaan, onjuist.

O. W. RICHARDSON. Some Applications of the Electron Theory of Matter. Phil. Mag. (6), 23, 594, 1912, I. h. byz. § 5.
N. BOHR. Phil. Mag. (6), 23, 984, 1912.
Diss. 7.4.

XI

De wijze, waarop T. E. STERN de verschijnselen, die bij stroomdoorgang aan het contact metaal-vacuum optreden, behandelt, is aan bedenkingen onderhevig.

T. E. STERN. Some Remarks on the Conduction of Electricity in Metals, and upon Allied Phenomena. Proc. R. Soc. 126, 570, 1930.
Diss. 7.2.

XII

Doordat de verstoring van den supra-geleidenden toestand in legeeringen door magneetvelden betrekkelijk moeilijk plaats vindt, heeft men thans een waardevol hulpmiddel verkregen, om te onderzoeken, of het magneto-optische Kerr-effect hier inderdaad nul wordt, zooals men op grond van zekere voorstellingen omtrent het indringen van magneetvelden in supra-geleiders zou verwachten.

W. J. DE HAAS en J. VOOGD. The influence of magnetic fields on supraconductors. Proc. Amsterdam 33, 262, 1930.

XIII

De bewering van JUSTI, dat men op grond van theoretische beschouwingen er toe zou komen, aan stikstof in gekristalliseerden toestand de eigenschappen van parastikstof toe te kennen, is onjuist.

Die Naturw. 18, 227, 282, 393, 1930.

XIV

De gebruikelijke afleiding van de vergelijking der coexisteerende phasen, die berust op de gelijkheid van den thermodynamischen potentiaal van elken component in de verschillende phasen, is pas na het aanbrengen van een kleine wijziging van toepassing op het geval, dat een verbinding uitkristalliseert.

Zie b.v. v. d. WAALS-KOHNSTAMM. Lehrbuch der Thermodynamik II, p. 521.
v. d. WAALS-KOHNSTAMM. Lehrbuch der Thermostatik II, 338.

XV

De verklaring, in het leerboek van HOLLEMAN aangevoerd voor het bestaan van endotherme verbindingen, is onjuist.

A. F. HOLLEMAN. Leerboek der anorg. chemie. 1924, p. 179.