

半导体温差电偶

A. Ф. 約飞

科学出版社

422

半 导 体 温 差 电 偶

A. Ф. 約 飞 著

潘 金 声 译

科 学 出 版 社

АКАДЕМИК
А.Ф.ИОФФЕ
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ТЕРМОЭЛЕМЕНТЫ

Издательство Академии Наук СССР

Москва Ленинград

1956

內 容 提 要

这本书是苏联А.Ф.約飞院士所著。書中系統地敘述了半导体的溫差电性質。全書共分三章：第一章是論述有关半导体溫差电現象的一些基本理論；第二章是論述半导体溫差發電器的原理及其有关現象，它是本書的主要內容；第三章是簡要地介紹溫差电偶在其他方面的应用。至于半导体溫差电現象在致冷技术中的应用，由于作者在另一本書“溫差电致冷器”中有詳細論述，所以在本書中只作了一些簡要的概述。

半 导 体 溫 差 电 偶

А.Ф.約 飞 著

潘 金 声 譯

科学出版社出版 (北京朝陽門大街117號)

北京市書刊出版業營業許可証出字第061號

中国科学院印刷厂印刷 新华書店总經售

1958年4月第一版

書號：1104 字數：71,000

1958年4月第一次印刷

開本：850×1168 1/32

(京)0001-3,065

印張：3 1/16

定价：(10) 0.60 元

作者序

从發現溫差电現象以來，已經有 130 多年了。發現後不久，人們就已明白溫差电現象可以用來直接將熱能轉變為電能。可是，直到不久以前，它還只是被利用在一些測量的目的和輻射能的接收上。對於利用它們作為蓄電池的充電以及用它們來代替伽伐尼電池（гальванический элемент）作為電源的企圖，並未得到推廣。

曾提出了不少利用溫差电偶將太陽的輻射能轉變為電能的方法。並且也曾詳盡地研究過溫差电致冷器的可能性。但是，它們沒有獲得實際的解決，原因是所有研究工作者和發明家的注意力都是放在金屬——唯一的被應用在電工技術上的導體。雖然在 1822 年塞貝克最初的經典研究中，他除研究了金屬以外，還研究了許多礦物和礦石，並指出了半導體——硫化鉛和鋅-鎳合金——較之金屬優越；雖然人們知道半導體具有大的溫差電動勢率的事實已經 50 年；但是，在溫差电偶中它們並沒有被利用。

美國的一本工程雜誌“電子學”曾報導說，在第二次世界大戰期間，美國軍隊曾應用了一種效率大約有 0.2% 的金屬溫差电偶。雜誌估計了利用溫差电偶作為電源的遠景，並得出了這樣的結論：用溫差电如果能達到大約 8% 的效率，就意味着小動力工程上（利用 100 仟瓦以下的發電機的動力工程）的全新的革命。

最近幾年內，在一些外國雜誌上大約出現了 50 篇關於應用溫差电偶作為電能發生器和致冷的論文。不過，所有這些論文並未得到理論上和實用上的特別重要的結果。

在我們這裡，雖然也進行了關於溫差电問題的研究；例如，利用煤油燈放出的熱來供給收音机电能的溫差發電器，雖然已經研

究出来,并且已投入了生产,但是这个工作的规模显然是不符合于任务的性质。现在,毅然地去加速发展被阐明了的远景以及使温差电偶摆脱局限在一两个实验室的时候已经到来。要解决这个问题,必须有物理学家、化学家、热技师及电机工程师们的共同努力,并且在一定的阶段上还要吸收我们的一些先进工厂来参加这个任务。

为此,首先应当广泛地普及半导体的一些基本知识,特别是半导体温差电偶的知识。必须使化学家和工程师们掌握这些知识,并且为了激起他们的创造热情,必须把已经积累起来的经验传授给他们。

苏联科学院出版社所出版的一系列书籍第一个目的就是介绍关于半导体的学说,这些书是:我的“近代物理学中的半导体”(1954年出版)*和我的许多关于个别领域内的专论;以及茹捷(В.И. Жузе)所彙编的包括8000个以上题目的“半导体方面的科学文献”(1955年出版);最后,就是我的一本科学通俗小册子“半导体”(1955年出版)。此外,还有“物理进展”杂志在1953年(49卷,2—3期)登载的一篇萨莫伊洛维奇(А.Г.Сомойлович)和柯尔布里特(Л.Л. Корнблит)叙述温差电现象理论的论文。

这本书以及与此书同时问世的由约飞(А.Ф.Иоффе)、斯契耳邦斯(Л.С.Стильбанс)、斯塔维茨卡娅(Т.С.Ставицкая)、约尔达尼什维里(Е.К.Иорданишвили)合著的“温差电致冷”**一书的目的,在于叙述我们在这方面的经验,以一些必需的知授与研究工作者们和生产工作者们。

这本书的基本内容是第二章。第一章(导论)和第三章(补充)仅是简要的叙述,或者是为了使读者记起在文献中已有的知识,而

* 1957年初已有增订本出版,书名改为“半导体物理学”。新版本也已译成中文,即将出版。——中译本出版者注。

**已译成中文,不久可出版。——中译本出版者注。

使讀者易于理解問題；或者是为了探討一些新的尚未被利用的可能性，幫助讀者正確地去評價用半导体材料制成的温差發電器。

最后，我得感激地指出斯契耳邦斯給我的一些幫助，他为我改正了書中許多錯誤和疏忽之处。国立敖德薩大学我的学生布尔什勤（А.И. Бурштейн）和列宁格勒綜合研究所我的学生波柯（Б.И. Бокс）准确地进行了書中的計算，所以也在此表示對他們的謝意。

目 录

作者序	iv
第一章 导論	1
一、溫差电現象的發現	1
二、热力学关系	8
三、統計理論	15
四、計算的公式	23
五、实验事实	31
第二章 溫差發电器	34
六、溫差电池的動力基础	34
七、半导体溫差电偶的材料	42
八、真空溫差电偶	73
第三章 溫差电偶的其他应用	75
九、致冷	75
十、加热	80
十一、測量技术	83
十二、声頻振盪器	84
十三、結晶	85
附录	89
一、当电子气为簡并化时計算半导体溫差电性質 的基本公式彙集	89
二、費密函数表	91

第一章

导 論

一、温差电現象的發現

1822—1823年，塞貝克(Seebeck)在“普魯士科學院院報”中，描述了一個當時他這樣斷定的現象：在彼此接合的兩種不同的導體中，由於溫度差的影響，就會出現“自由磁子”。但是，由塞貝克所進行的實驗的描述中，可以清楚地看出，他發現了溫差電流，它是在不同導體組成的閉合電路中當接觸處具有不同的溫度時產生的。

塞貝克的發現是處在這樣的時代：隨著奧斯特發現電流會影響磁針偏轉以後，相繼出現了安培、畢奧、沙瓦耳、拉普拉斯以及其他科學家的一系列說明電流和磁場相互作用的著作。安培的分子電流的假說是把磁現象的來源歸根於電流。那時，每一個星期一（巴黎科學院會議的日子）電磁學說都有新的發展，並且許多物理學家、數學家和化學家都積極地參加了發展它的工作。

這種科學思潮從巴黎傳到了瑞士、德國，然後又傳到了英國，在英國，法拉第又用電磁感應的發現充實了它。

如果毫無成見地來看看塞貝克的實驗，那末，塞貝克所觀察到的現象是由電流引起的（例如，只要插入一非導電性的間層截斷電流，磁的作用就消失；電流的磁場和所觀察到的磁針偏轉之間有定量的聯繫等等），這是不用懷疑的。可是，塞貝克不僅放棄了對自己的發現的這種自然的解釋，而且他還在發現以後的最近幾年內積極地反對這種解釋，責難溫差電流理論的提出者是迷戀於奧斯

特的發現所引起的“时髦”。

塞貝克对他自己的發現这种怀有成見的解释，可以在他内容丰富的論文中的最后部份找到。在他的这些論文中，他曾企圖把地球的磁性同赤道(或一系列的南部火山)和冰冻極地之間的溫度差別联系起来。显然，这个假說比發現一个产生电流的源更近乎他的心意。

塞貝克論文的价值，当然不是在于这种假說(他自己也曾指出，無閉合电流的溫度差不会引起任何磁底影响)，也不是在于否定温差电流的企圖，而是在于他积累了大量包括各种各样的固体和液体金屬、它們的合金、矿物以及半导体的实验資料。塞貝克的錯誤反而起了良好的作用：他为了要推翻温差电流的电的根源，曾比较过各种各样的材料的起电现象(接触电势)或伏特序同溫度差对磁針的影响，并指出了它們之間的差別。

塞貝克所編排的内容丰富的温差电序，直到現在都对我們有益。但是用現代的符号表示，塞貝克序不是由数量 $\frac{\alpha^2\sigma}{\kappa}$ (α 是溫度相差 1°C 时的温差电动势率， σ 为电导率， κ 为热导率)，而是由乘积 $\alpha^2\sigma$ 来决定；正像我們將要看到的那样， $\frac{\alpha^2\sigma}{\kappa}$ 这个量是表征材料的温差电特性的。

塞貝克的研究的詳尽情况，可以用这样一个事实来说明：过了 125 年以后，馬琳·脫克斯(Мария Теллес)的發表在美国杂志上的一篇論文中， ZnSb 和 PbS 作为好的一对温差电材料被引出，这正好与塞貝克序的兩極端項相符合。

把定性的塞貝克序和近代測量的温差电动势率比較，就能确信它們是符合得很好的。塞貝克序同尤斯蒂(Justi)序和渥依斯涅尔(Meissner)序的分歧，并不比后兩者之間的分歧更大，下面所列的表，就是所謂温差电序(在尤斯蒂和渥依斯涅尔序中温差电动势率的数值以微伏/度为單位)。

塞貝克序 (1922年)			尤斯蒂序 (1948年)			溫依斯涅爾序 (1955年)		
						金 屬 半 導 體		
PbS			Bi	-80	Bi	-70	MoS	-770
Bi			Co	-21	Co	-17.5	ZnO	-714
Bi汞齊			Ni	-20	Ni	-18	CuO	-696
Ni			K	-14	K	-12	Fe ₂ O ₃ (400°C)	-613
Co			Pd	-8	Pd	-6	FeO	-500
Pd			Na	-7	Na	-4.4	Fe ₃ O ₄	-430
Pt № 1			Pt	-5	Pt	-3.3	FeS ₂	-200
U			Hg	-5	Hg	-3.4	MgO ₃ H ₂	-200
Au № 1			C	-3.5			SnO	-139
Cu № 1			Al	-1.5	Al	-0.6	Fe ₂ O ₃ (50°C)	-60
Rh			Mg	-1.5	Mg	-0.4	CdO	-41
Au № 2			Pb	-1.0	Pb	-0.1	CuS	-7
Ag			Sn	-1.0	Sn	+0.1	FeS	+26
Zn			Cs	-0.5	Cs	+0.2	CdO	+30
C			Y	-1.0	Y	+2.2	GeTiO ₃	+140
Cu № 3			Rh	+1.0	Rh	+2.5	NiO	+240
Pt № 4			Zn	-1.5	Zn	+2.9	Mn ₂ O ₃	+385
Cd			Ag	+1.5	Ag	+2.4	Cu ₂ O	+474
銅			Au	+1.5	Au	+2.7	Cu ₂ O	+1000
Fe			Cu	+2.0	Cu	+2.6	Cu ₂ O	+1120
As			W	+2.5	W	+1.5	Cu ₂ O	+1150
Sb			Cd	+3.5	Cd	+2.8		
SbZn			Mo	+6.5	Mo	+5.9		
Fe			Fe	+12.5	Fe	+16		
			Sb	+42	Sb	+35		
			Si	+44				
			Fe	+49	Fe	+400		
			Se		Se	+1000		

如果塞貝克在自己的發現以後，就想法利用溫差電偶去得到電能，那麼，利用他自己的序的兩極端項，便能獲得效率大約3%的溫差電偶，即是說，能得到那時最好的蒸氣機所能有的效率。

同時不能不指出的是，塞貝克也沒有忽視在均勻材料內部因溫度差而引起的現象，並且還定性地估計了其溫差電動勢，過了三十年湯姆遜 (Thomson) 根據溫差電過程的熱力學討論證明這種溫

差电动势的必然存在之后,又重新发现了它。

塞贝克发现之后十二年,钟表匠珀耳帖(Peltier)在1834年法国“物理学和化学年鉴”上,发表了他在两种不同导体的边界附近(当有电流流过时)所观察到的温度反常的论文。珀耳帖头一个发现这个现象,因此,这现象就命名为珀耳帖效应;实际上,珀耳帖效应就是当电流 I 流过两个相接触的不同导体时,在两个不同导体的交界上有热量 Q 放出或者被吸收(这要看电流的方向而定),而且

$$Q = \pi I,$$

式中 π 为珀耳帖系数。

珀耳帖现象和温差电是紧密地相联系的。珀耳帖系数 π 和温度相差 1°C 的温差电动势率 α 有关系如下:

$$\pi = \alpha T,$$

式中的 T 为接触处的绝对温度。因此,温度差会在用不同材料组成的闭合电路中引起电流,而沿着这个电路流过的电流也会产生温度差。奇怪的是,珀耳帖虽然是用温差电路来进行他的实验的,但是,他并没有看出这种联系。在这些实验中,温差电纯粹是起辅助的作用——弱电流的来源。

温差电动势率愈大,观察到的珀耳帖反常也愈强烈。这种反常特别明显地表现在“铋-锑”的交界处。然而珀耳帖却在他自己的实验中寻找,并且也终于找到了这样一种固执观念的断言:因电流而放出热的普遍定律(即焦耳-楞次定律)只有对于强电流才是正确的;在温差电偶所造成的弱电流的情形,则是表现金属的一些个别特性。这就是珀耳帖的想法。他的这个推测在大多数导体中并没有得到证实,但是金属的性质、并且恰恰是它的温差电性质影响到接触处的反常的。珀耳帖没有注意到后一事实。他总是在金属的硬度及其电导率中去寻求解释;如果事实同他的推测不符合时,珀耳帖就拒绝相信测量的结果,例如,在铋的情形中,铋具有强烈的热反常性,他却用大的电导率去说明。

在珀耳帖現象發現以後經過了好幾年，在其間，貝克勒耳 (Becquerel) 和其他的研究者闡明了珀耳帖現象的真實意義，直到 1838 年彼得堡科學院院士楞次 (Ленц) 用簡單的實驗消除了一切懷疑。楞次把水滴放置在鉍棒和銻棒的銜接點的深窪處，當電流沿着一個方向流過時，水滴會凝凍；相反，當電流沿着另一個方向流過時，凝凍了的水滴會融解。大家都知道，凝凍一克的水需要放出 80 卡熱，而凝凍了的水滴融解時則需要吸收 80 卡熱。所以，十分明顯，在兩種不同導體的接合處電流將依其流過的方向而吸收熱量或者放出熱量。

溫差電現象沒有引起物理學家們太大的注意。原因是引導法拉第去發現電磁感应的電磁學說的巨浪掩住了他們。那時，物理學走向麥克斯韋理論的綜合定律，技術科學則走向電機的研究。自塞貝克發現的那時候起，直到人們隨着熱力學的出現而開始對各種能量轉換（包括塞貝克和珀耳帖效應中的熱能和電能的轉換）發生興趣時為止，共經過了三十年。

熱力學創始人之一湯姆遜，就正是以各種能量轉換的熱力學分析為出發點的。溫差電現象和珀耳帖現象的熱力學分析，不僅使他確定了上面已提到的這兩個過程之間的關係，而且还使他發現了第三個效應——湯姆遜現象：在一個均勻的導體內，若是存在有溫度梯度 $\frac{\partial T}{\partial x}$ ，那麼，當有電流 I 流過它時，則有熱量 q 放出或被吸收，即

$$q = \tau I \frac{\partial T}{\partial x};$$

τ 稱為湯姆遜係數，正像我們將要看到的，這個係數同係數 α 和 Π 是有關連的。

我們已經提到過，湯姆遜效應曾被塞貝克用實驗觀察到和研究過。

1857 年，湯姆遜發表了各向異性晶體中的溫差電現象的理論。

但是一直到二十世紀，勃內奇曼 (Bridgman) 才証明了在晶体中电流方向的改变，也像珀耳帖效应一样联系到热的出現或者放出。这种內在的珀耳帖现象称为勃內奇曼效应。

差不多在塞貝克的發現以后的 100 年，在 1920—1921 年，白涅第克斯 (Бенедикс) 报导了他所發現的兩種温差电效应，这两种温差电效应不是由导体兩端之間的溫度差决定的，而是由溫度梯度的大小来决定的。如果导体兩端的溫度彼此相等，但在它們之間存在有热的或冷的区段，那么，按照白涅第克斯的意見，若是热的区域并不对称地处在兩导体之間，而是比較靠近某一端的話，則在导体兩端之間會出現电势差。其他研究者們仔細檢驗了白涅第克斯效应，但并未証实它的存在。因此可以認為，如果白涅第克斯效应存在的話，那么，同湯姆遜效应相比較，它也是微乎其微的。

如果不把發生在磁場中的温差电現象（这些現象通常称为热磁現象）也看作是温差电，那末温差电的范围就只限于上面所列举的这些。

温差电偶早就被用来測量溫度，但是，在动力上利用它的問題，只是到了对电能来源出現了日益增長的需要的時候才發生的。

1885年，瑞萊爵士提出了温差發電器的效率的問題，并且还对它进行了計算（可是不完全正确）。

1909年，阿里琴基尔赫 (Альтенкирх) 又重新（基本上是正确地）提出了温差电能發電器的問題。第二年——1910年，他又討論了温差电致冷器和加热器的技术問題。可是由于金屬是那时所知道的唯一的导体，所以这些仪器在經濟上是無利可圖的。誠然，也曾經出現过几种类型的温差發電器〔居里赫尔 (Гюльхер) 發電器和科布林茲 (Кобленц) 發電器等〕，但因它們的效率不超过 0.6%，而且有时还只有 0.1%，所以沒有得到任何推广。因此，温差电学同發光、光电效应以及压电現象一起，又重新轉入了物理教科書的偏僻角落。

随着半导体的出现,电工技术的门槛上(因此,也在物理研究的题材上)的状况发生了重大的改变。对现阶段说来,物理学同技术的联系是有很大的意义的,它使得所有这些现象重新引起了物理学家的集中注意,并在半导体的新基础上,所有这些现象都广泛地进入了生产技术中。关于利用温差电的途径,本书将要详尽地来讨论。至于其他方面,例如在苏联和在外国所研究的冷光灯(люминесцентная лампа)、陶瓷压电体、固体光电管以及真空光电管等等,现在已知道得相当充分了。

现在,已经更有希望得到效率相当大的温差发电器了。由于苏联工业化的任务,我还在第一个五年计划初期——1929年,就已经计算了半导体温差发电器的效率可以达到2.5—4%,而且完全有可能进一步大大提高它,之后,我就指出了半导体温差发电器的优越性。

实际上,1940年马斯拉科维茨(Ю.П.Маслаковец)就已经报导了效率大约可达到3%的硫化铅(具有过多的铅和硫)温差电偶,但在1947年,М.脱克斯发表在美国“应用物理杂志”上的一篇论文中,断言效率已达到7%。可是,这个最新的估计显然没有得到证实,因为1954年他所详细叙述的温差电偶的效率还没有超过3.3%。

1953年,尤斯蒂在德意志联邦共和国出版的“冷却技术”杂志上,发表了关于由金属材料 and 由半导体材料做成的温差电制冷器的计算。论文的作者得出了不正确的结论说,温差电冷却有一个最大的限度,似乎冷却的温度不能超过 25°C 。这个断言的错误可以从这样的事实明显地看出:我们的温差电偶能使温度下降了 50°C 以上。

同年十一月,英国出版的“应用物理”杂志报导了降低温度 26°C 的冰箱,研究的作者是戈耳茨密特(Goldsmit)和杜格拉斯(Douglas),他们是英国“通用无线电”公司的工作人员。

所有这些著作的理論部份都是有缺点的。描述的实际成就是不够的,并且也沒有指出提高它們的途徑。

我們覺得,溫差电在动力上的一切利用(1.溫差發電器;2.溫差致冷器;3.用来加热和致暖的溫差电裝置)不仅使我們很感兴趣,而且根据半导体的近代理論它們在实际上也有实现的真正远景。此外,也出現了一些从前难于預料的任务,例如,創造溫差电的声頻和超声頻振盪器以及真空溫差电偶等等。

二、热力学关系

实验已經确定了下列三种溫差电效应:

1) 在两种不同导体联結成的开路中,如果它們的端点之間有一溫度差 dT 存在,那末就会出現溫差电动势 dE ;

$$dE = \alpha_{1-2} dT \quad (1)$$

(α_{1-2} 称为这两个导体之間的溫差电动势系数,常常簡單地称为这两个导体之間的溫差电动势率,并且 α 可能和溫度有关)。

2) 当 dI 安培的电流通过两个导体連結成的电路时,則在两个导体的交界处有 dQ 瓦特的热量釋放出来;

$$dQ = \pi_{1-2} dI \quad (2)$$

(当电流的方向改变时,釋放出的热量的符号也随着改变)。

3) 若在导体中有一溫度梯度 $\frac{\partial T}{\partial x}$ 存在,則在長度 dx 的区段內,因 dI 安培的电流流过,而有下列式所表示的热量(dq 瓦特)放出:

$$dq = \tau dI \frac{\partial T}{\partial x} dx. \quad (3)$$

热力学規律能够决定这三个系数 α_{1-2} 、 π_{1-2} 和 τ 之間的关系。

現在,我們来討論由两种导体所組成的閉合电路。如果在这个电路中,它們的接触点之間存在有溫度差 dT ,那末,按照能量守恒定律,在稳定条件下,每單位時間內电路中放出的各种形式的能量的代数和應該等于零。

我們用 $\Pi_{1-2} dl$ 表示一个接触头在 1 秒鐘內放出的珀耳帖热 (用瓦特为單位), 另一个接触头吸收的珀耳帖热則用 $\Pi_{2-1} dl$ 表示; 并且 $\Pi_{2-1} = \Pi_{1-2} + \frac{\partial \Pi_{1-2}}{\partial T} dT$ 。

在 1 秒鐘內, 一个导体中所放出的湯姆遜热量为 $\int_T^{T+dT} \tau_1 dl dT$; 在另一个导体中吸收的湯姆遜热量則为 $\int_T^{T+dT} \tau_2 dl dT$ 。同时, 电路中消耗的电功率等于 $\alpha dT dl$ 。

这样, 电路中能量守恒方程式便可写作如下的形式:

$$-\frac{\partial \Pi_{1-2}}{\partial T} dT dl + (\tau_1 - \tau_2) dl dT = \alpha_{1-2} dT dl,$$

或者写为

$$-\frac{\partial \Pi_{1-2}}{\partial T} + (\tau_1 - \tau_2) = \alpha_{1-2}. \quad (4)$$

系数 α 、 Π 和 τ 之間的第二个关系, 也可以根据热力学第二定律 (可是热力学第二定律只能应用于可逆过程) 的方程式得到。

所有这三种温差电现象都应当認為是可逆的, 即是: 無論是溫度差的符号改变或是电流的方向改变, 它們都將随着这种改变而改变符号。可是在温差电路中, 不可避免地会产生不可逆的热傳导現象和焦耳热。正如我們將要看到的, 如果在电流極微弱的情況下, 后者可以略去不計, 那么热傳导將傳遞与珀耳帖热量有同样数量級的热量, 而且有时这种热量是相当大的。

湯姆遜曾經假定: 温差电現象和热傳导过程以及因电流而放出的热量并無有机的联系。温差电偶材料的热导率的大小以及这个材料的电阻率的大小决定着温差电偶中的不可逆过程, 但却不能决定塞貝克、珀耳帖和湯姆遜效应。因此, 可以单独地来討論这三个效应, 認為热导率和电阻是任意的小, 把不可逆过程当作是附帶的和偶然的而略去不計。这种設想不能認為具有說服力的論据。

后来,翁沙格尔指出了允许分离不可逆过程和可逆过程的条件,显然,他所指出的条件.不论在金属的情形或者半导体的情形都是具有的。就是在现在,也不能认为这个问题已最后地搞清楚了。

我们将仿照汤姆逊的意见,把温差电过程的可逆部份看作和不可逆过程没有联系,并检验由此推出的结论。结论和实验结果的符合可看作是对作为它们基础的假设的某些证明。由于今后我们感兴趣的只是理论结论,所以理论只能看作是导向这些结果的方法。

这样一来,在温差电偶中当热接头和冷接头的温度分别为 T_1 和 T_0 时,我们就可将热力学第二定律应用于这温差电偶中的温差电过程。这时,热接头将得到热量 $\pi_1 I$, 冷接头给出热量 $\pi_0 I$, 可是,当温度为 T 时,每一个具有温度差 dT 的导体元件中被放出的热量为 $\tau I dT$ 。

过程的可逆性将导致这样一种情况,即整个过程的熵的总变化等于零:

$$\frac{\pi_1}{T_1} I - \frac{\pi_0}{T} I + I \int_T^{T_1} \frac{\tau_2 - \tau_1}{T} dT = 0.$$

用 I 除以整个方程式,并对 T 微分,则得

$$\frac{d\left(\frac{\pi}{T}\right)}{dT} + \frac{\tau_2 - \tau_1}{T} = 0,$$

$$\frac{T \frac{d\pi}{dT} - \pi}{T^2} = \frac{\tau_1 - \tau_2}{T},$$

由此得出

$$\frac{d\pi}{dT} - \frac{\pi}{T} = \tau_1 - \tau_2. \quad (5)$$

这个方程式同方程式(4)一起就得到

$$\alpha = \frac{\pi}{T}. \quad (6)$$