37. Этюды по электропроводности.

И. Ф. Шредера.

Этюдъ первый.

Законъ Матиссена и Фогта.

(Доложено 9 Января).

Электропроводность есть одно изъ тѣхъ коренныхъ свойствъ, которыя характеризуютъ металлы и отличаютъ ихъ отъ металлойдовъ, а потому весьма естественъ тотъ интересъ, который она имѣетъ для постиженія металлической природы. Къ сожалѣнію, связь этой величины съ другими характеристиками сложна и проникнуть въ нее чрезвычайно трудно.

Занимаясь послѣднее время вопросомъ электропроводности сплавовъ въ жидкомъ состояніи, я натолкнулся на нѣкоторыя стороны этого вопроса, какъ будто бы подающія надежду на возможность нѣсколько освѣтить этотъ вопросъ.

На первый разъ, не касаясь другихъ сторонъ вопроса, я займусь тѣмъ, что называется закономъ Матиссена и Фогта.

1. Электропроводность металловъ, или лучше обратная ей величина, сопротивленіе, представляетъ почти для всѣхъ металловъ ту особенность, что съ пониженіемъ температуры она убываетъ и стремится къ 0, приблизительно *пропорціонально* абсолютной температурѣ. т. е. сопротивленіе въ зависимости отъ температуры представляетъ собою прямую, проходящую чрезъ начало, координатъ уравненіе которой есть

$$W = xT,$$

а начало абсолютный 0°.

Такое представленіе есть результатъ совокупности нашихъ свѣдѣній о свойствахъ сопротивленія и подтверждается послѣдними работами Клея въ лабораторіи Кеммерлинга Онеса[1]), который только при самыхъ низкихъ температурахъ — ниже 20° абсолютной шкалы,—наблюдалъ отклоненія отъ этого закона и полагаетъ, что это не есть прямая, а кривая, имѣющая форму знака S. Такъ какъ обычныя температуры, въ которыхъ мы работаемъ, лежатъ уже въ той части этой кривой, которая мало отличается отъ прямой и такъ какъ всѣ разсужденія являются приближеніями, то безъ большой погрѣшности можно вышеупомянутое положеніе принять какъ исходное.

Для двухъ температуръ нашей шкалы t_1 и t будетъ имѣть мѣсто слѣдующее отношеніе:

$$\left.\begin{aligned} W_t &= x\,(273+t) \\ W_{t_1} &= x\,(273+t_1) \end{aligned}\right\} \text{отсюда}$$

$$Wt - W_{t_1} = x\,(t - t_1).$$

$$\frac{Wt - Wt_1}{Wt_1} = \frac{x}{Wt_1}\,(t - t_1).$$

такъ какъ

$$Wt_1 = x\,(273 + t_1),$$

то

$$\frac{Wt - Wt_1}{Wt_1} = \frac{x}{x\,(273+t_1)}\,(t - t_1) = \frac{1}{273+t_1}\,(t - t_1).$$

принимая $t_1 = 0$, получимъ

$$\frac{Wt - W_0}{W_0} = \frac{1}{273}\,.\,t = 0{,}003663\,t$$

или

$$\frac{Wt}{W_0} = 1 + 0{,}003663\,t$$

обычное выраженіе для удѣльнаго сопротивленія.

2. Если мы возьмемъ разные металлы M, M′ Mn и т. д., то для нихъ будутъ соотвѣтственно:

$$W_t - W_0 = x\,(273+t) - x\,273 = x\,t$$
$$W_t{}^1 - W_0{}^1 = x_1(273+t) - x_1 273 = x_1 t$$
$$W_f{}^2 - W_0{}^2 = x_2\,273 + t - x_2 273 = x_2 t$$

[1]) Jahrbuch für Elektronik u. Radioactivität. 1911. B. VIII, Heft 3.

а

$$\frac{W_t - W_0}{W_0} = \frac{x}{W_0} t = 0{,}003663\, t = \alpha t$$

$$\frac{W_t^1 - W_0^2}{W^1_0} = \frac{x_1}{W_0^1}\ t = 0{,}003663\, t = \alpha t$$

$$\frac{W_t^2 - W_0^2}{W_0^2} = \frac{x_2}{W_0^2}\, t = 0{,}003663\ t = \alpha t.$$

Этому условію какъ, извѣстно, удовлетворяетъ зависимость удѣльнаго сопротивленія отъ температуры. Дѣйствительно коефиціентъ наростанія удѣльнаго сопротивленія металловъ одинаковъ и приблизительно равенъ $\alpha = 0{,}003663$ (законъ Клаузіуса), коефиціентъ же наростанія абсолютнаго сопротивленія

$$x = W_0\,\alpha\ x_1 = W^1{}_0\,\alpha \text{ и т. д.}$$

откуда прямо слѣдуетъ, что

$$\frac{x}{W_0} = \frac{x_1}{W^1_0} \text{ и т. д.} = const. = \alpha.$$

т. е. отношеніе коефиціента прироста сопротивленія при нагрѣваніи на одинаковую температуру, къ сопротивленію при 0° одинаково у всѣхъ металловъ или проще приростъ сопротивленія у металла пропорціоналенъ сопротивленію металла.

3. Если взяты двѣ температуры 0° или 100°, то получимъ для сопротивленій:

$$100\ \frac{W_{100} - W_0}{W_0} = P$$ и, какъ извѣстно, это P для различныхъ металловъ одинаково и равно приблизительно 36,63, что есть очевидно слѣдствіе вышеизложенныхъ соображеній:

$$P = 36{,}63 = 10^4\alpha.$$

Такъ какъ у интерметаллическихъ соединеній, согласно предложеніямъ Гюртлера и другихъ, подтвержденныхъ Н. И. Степановымъ, P имѣетъ приблизительно туже самую величину, то и для нихъ вышеизложенное справедливо, т. е. условіе прохожденія прямой чрезъ начало координатъ (0° абсолютной шкалы) соблюдено, и ихъ сопротивленіе можетъ быть выражено:

$$W = xT.$$

4. Переходя къ обсужденію сопротивленія металлическихъ сплавовъ необходимо разсмотрѣть наиболѣе общій случай, именно случай, обнимаемый закономъ Матиссена и Фогта.

Законъ Матиссена и Фогта утверждаетъ, что сопротивленіе всякаго сплава подчинено слѣдующему простому закону: пусть W_0 и W_{100} будутъ сопротивленія сплава *наблюденныя*; W_{m0} и W_{m100} сопротивленія сплава, *вычисленныя* какъ для смѣсей, для температуры 0° и 100°, тогда по закону Матиссена и Фогта имѣетъ мѣсто равенство [1]):

$$W_{m100} - W_{m0} = W_{100} - W_0,$$

откуда слѣдуетъ, что дѣйствительный приростъ сопротивленія сплава отъ нагрѣванія одинаковъ съ вычисленымъ по правилу смѣшенія изъ состава.

Если при этомъ, кромѣ того

$$W_0 = W_{m0},$$

т. е. если сопротивленіе сплава равно вычисленному, это будетъ случай *простой смѣси* компонентъ. Такъ какъ сопротивленіе каждаго компонента стремится къ 0 съ приближеніемъ къ абсолютному 0 температурной шкалы, то и все сопротивленіе сплава стремится къ тому же и выражается уравненіемъ:

$$W_m = x_m T.$$

гдѣ $\frac{x_m}{W_{m0}} = \alpha$ или приблизительно 0,003663,

или по предыдущему

$$X_m = W_{m0}\ \alpha.$$

гдѣ X_m также вычисляется по правилу смѣшенія изъ состава сплава и коэффиціентовъ его компонентъ.

5. Если въ уравненіи

$$W_{m100} - W_{m0} = W_{100} - W_0$$

W_0 не равно W_{m0},

то

$$W_{100} = W_0 + (W_{m100} - W_{m0}).$$

Кромѣ того можно переставить члены и получить уравненіе:

$$W_{m100} - W_{100} = W_{m0} - W_0 = \text{const.}$$

подставляя для общности вмѣсто 100° t получимъ вообще

$$W_{tm} - W_t = W_{m0} - W_0 = C,$$

т. е. при всякой температурѣ разность между вычисленнымъ по правилу смѣшенія и наблюдаемымъ сопротивленіемъ даннаго сплава постоянна и не зависитъ отъ температуры.

Такъ какъ

$$W_t = W_0 + (W_{mt} - W_{m0}),$$

а по предъидущему

$$W_0 = W_{m0} - C,$$

[1]) Guertler. Zeitschrift für organische Chemie. B. 54, p. 77. 1907.

то, подставивъ, получимъ окончательно

$$W_t = W_{m0} - C + (W_{mt} - W_{m0}) = W_{mt} - C.$$

Такъ какъ:

$$W_{mt} = x_m T,$$

то

$$W_t = x_m T - C, \text{ гдѣ}$$

будетъ прямая, которая чрезъ начало координатъ не пройдетъ. Иными словами, такъ какъ этотъ случай относится къ сплавамъ, представляющимъ изоморфныя смѣси, а у нихъ обыкновенно:

$$W > W_m,$$

а слѣдовательно

$$W_{m0} - W_0 = -C,$$

подставляя его уравненіе прямой будетъ

$$W_t = X_m T + C$$

и она пересѣчетъ ось абциссъ при отрицательныхъ значеніяхъ абциссы

$$X_m T t - C = 0.$$

Т. е. при абсолютномъ 0° W не будетъ 0, а будетъ имѣть конечное значеніе $= C$.

Такимъ образомъ сплавы, представляющіе изоморфныя смѣси, будутъ отличаться отъ чистыхъ металловъ и сплавовъ, являющихся простыми смѣсями компонентъ.

Коэффиціентъ наростанія ихъ сопротивленія совершенно одинаковъ съ таковымъ сплавомъ, представляющихъ простыя смѣси, но прямая, выражающая зависимость сопротивленія отъ температуры перемѣщена параллельно вверхъ на величину

$$W_0 - W_{m0} = C.$$

Таковъ геометрическій смыслъ закона Матиссена и Фогта.

6. Попробуемъ проникнуть въ физическій смыслъ этого закона.

Уже Матиссенъ высказалъ предположеніе, что въ такихъ сплавахъ металлы находятся въ новомъ состояніи, иномъ чѣмъ обыкновенно. Эту мысль можно нѣсколько развить и дать большую опредѣленность.

Такъ какъ уравненіе

$$W_t = x_m T_t - C,$$

представляетъ прямую, не проходящую чрезъ начало координатъ, то перемѣщая начало на нѣкоторую величину y можно заставить прямую пройти чрезъ него. Подставляя вмѣсто T величину $T_1 - y$ получимъ:

$$W_t = x_m T_1,$$

т. е. мы въ сплавѣ при температурѣ T имѣемъ компоненты какъ бы въ состояніи, отвѣчающемъ температурѣ $T_1 = T_t + y$, т. е. высшей.

Такъ какъ при высшей температурѣ сопротивленія металловъ больше, то, очевидно, и смѣсь ихъ будетъ обладать большимъ сопротивленіемъ; такъ какъ коэффиціентъ наростанія сопротивленія металловъ какъ мы видѣли не зависитъ отъ температуры, то онъ и въ этомъ случаѣ сохраняетъ свое значеніе. Отсюда слѣдуетъ, что изоморфныя смѣси или твердые растворы суть такія смѣси, въ составъ, коихъ металлы входятъ въ состояніяхъ, отвѣчающихъ температурамъ болѣе высокимъ.

Такимъ образомъ законъ Матиссена и Фогта дозволяетъ сблизить два класса сплавовъ. Тѣ и другіе представляютъ *смѣси*, первые — веществъ, отвѣчающихъ по своимъ свойствамъ температурѣ наблюденія, вторыя — веществъ какъ бы нагрѣтыхъ до температуры болѣе высокой, а потому и имѣющихъ свойства нѣсколько иныя, но могущія быть предъуказанными, такъ какъ эта фиктивная болѣе высокая температура опредѣляетъ смыслъ и величину тѣхъ измѣненій, которыя они могли претерпѣть.

Подтвержденіемъ сказанному можетъ служить въ извѣстной степени вліяніе отжига на электропроводность сплавовъ, напр. прекрасно изученной пары серебра съ мѣдью *). Сплавы до отжига обладаютъ большимъ сопротивленіемъ,—находясь сначала въ закаленномъ состояніи.

*) Н. Курнаковъ, Н. Пушинъ и М. Сенковскій Извѣстія С.-Петербургск. Политехн. Института. 1910. Т. XIIIстр. 356.

Декабрь 1911 года.