

低温热学和电学性质

113.2

TG113.2
2
3

金属低温热学和电学性质

蔡明忠 编著

12/66/10

冶金工业出版社

提 要

本书主要讨论和分析金属在低温下的热学和电学性质, 如比热容、热导率、电导率、热功率(即温差电势率)和热膨胀等。

全书按上述内容分为五章, 着重归纳和阐述了低温下金属材料热、电性质的基本理论及有关试验方法, 书后附有必要的表格、数据、说明和主要参考文献等。可供从事冶金、金属物理、化学、化工、低温物理、低温机械、宇航和计量学等专业的广大科技人员、理、工院校师生参考。

金属低温热学和电学性质

蔡明忠 编著

*

冶金工业出版社出版

(北京灯市口74号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

787×1092 1/32 印张 5 1/4 字数 110 千字

1981年10月第一版 1981年10月第一次印刷

印数 00,001~3,500 册

统一书号: 15062·3702 定价 0.57 元

前 言

随着科学技术的迅速发展，金属材料已成为衡量一个国家的科技水平和经济实力的重要标志之一。对金属材料在低温下的热学和电学性质的研究是材料科学技术领域中一个方兴未艾的分支。

近十多年来，对金属及合金在低温下的热容、热导率、电导率、热功率（即绝对温差电势率）和热膨胀的研究已有很大的发展，所涉及到的领域愈来愈广，可见对低温下金属特性研究的重要性愈来愈为人们所认识。

目前对低温下金属的热学和电学特性的研究正处在由宏观到微观，由感性到理性，由研究表象到研究内在规律的飞跃发展阶段。科学技术工作者正在努力探索研制更多的新型金属材料，并力图实现按要求性能设计出所需要的金属材料。

从国际上有关金属和合金在低温下热学和电学性质的报导来看，资料不少，但比较分散，远远适应不了该技术领域迅速发展的需要。从已经研究过的金属在低温下的热学和电学性质来看，其中有些测量也不够精确，有待重新测定。尤其是每年研究出来的新合金很多，势必要求科学技术工作者更全面、系统地对它们在低温下的热学和电学特性作详尽的研究。为此，笔者从分散的材料中经过系统分析、整理，编写了这本书，尽力介绍了近年来国际上金属在低温下热学和电学性质方面研究的新成就，以期对从事金属材料研究、生

产和使用部门的工程技术人员有所助益。

本书对于低温下金属的比热容,侧重阐述了晶格、电子、磁和核比热容以及一些比热容反常效应,并讨论了测量比热容的实验方法和误差分析,以及在极低温下测量标准参考材料作为计量标准等问题。

对于低温下金属的热导率、电导率和热功率,书中主要介绍了能量的输运。鉴于这三个问题均属能量的输运现象,故在低温下当一固体存在加于该固体上的温度梯度时,能量就通过电子迁移或晶格振动而流过固体,其大小由电子的能态和振动波、以及相互作用或因杂质与应力引起的不规则性而出现的散射程度而定。这些因素决定了金属的热导率、电导率和热功率;在非金属中由于没有自由电子,所以只有热传导,因此准确地测量热导率的数值对于纯金属和可控合金是很重要的。可以发展和验证金属中电子输运的理论,从而为基础理论研究提供实验数据;与此同时,还讨论了测量热导率、电导率、热功率的实验方法和误差分析,以及把热导率作为计量标准的问题。

在低温下金属的热膨胀方面,主要讨论了格耐瑞森参量的应用,同时讨论了晶格、电子和磁的相互作用对热膨胀的影响,测量热膨胀的实验方法和误差来源,以及热膨胀作为计量标准等问题。

本书基本上是在积累前人经验的基础上编写而成的,只是在阐述,讨论某些内容中略抒己见。全书共分五章,书末附有主要参考文献。在编写过程中,周立同志曾给予了热情支持和帮助,郭一玲、郝玉才、姚隆卿和赵岚等同志提出过很多宝贵意见,刘家增同志在本书的修辞方面提出许多修改意见。对此,深表谢意。

由于水平所限，书中缺点、错误之处望广大读者批评指正。

编 者
一九八〇年七月

目 录

前言

第一章 低温下金属的比热容	1
第一节 引言	1
第二节 热力学基础	2
一、热容、比热容和焓的意义	2
二、熵、自由能和自由焓的意义	3
三、物质的标准熵和熵的绝对值的计算	5
第三节 固体比热容的理论	6
一、经典理论的局限性	6
二、晶格比热容	6
三、电子比热容	8
四、反常比热容	9
五、磁比热容	10
六、核比热容	10
第四节 金属的晶格比热容和电子比热容的检验	11
第五节 低温量热常用的几种材料的热容	12
第六节 碱金属的比热容	14
第七节 银和金的比热容	15
第八节 钪、铈、钡、铀、铂和钨的比热容	16
第九节 在极低温下稀土金属钐、钆、铽、镱、 铒、镱的比热容	17
第十节 合金的比热容	19

一、银和锰合金的比热容·····	19
二、铁基钨合金的比热容·····	19
第十一节 顺磁性、铁磁性和反铁磁性物质的比 热容·····	25
第十二节 半导体的比热容·····	26
第十三节 超导体的比热容·····	26
第十四节 低温下金属比热容的测量方法·····	29
一、标准参考材料——铜·····	29
二、测量金属比热容的低温恒温器·····	30
三、比热容的测量方法和误差分析·····	38
第二章 低温下金属的热导率·····	45
第一节 引言·····	45
第二节 热传导的理论基础·····	46
第三节 非金属的热导率·····	47
第四节 金属的热导率·····	50
一、电子热导率和电子热阻率·····	50
二、韦特曼-弗朗兹定律 ·····	51
三、金属的晶格热阻率·····	51
四、晶格和电子热导率的析出·····	52
第五节 纯金属的热导率·····	53
第六节 稀土金属的热导率·····	56
第七节 合金的热导率·····	57
第八节 低传导合金的热导率·····	59
第九节 航空和航天工业合金的热导率·····	59
第十节 半金属的热导率·····	60
第十一节 半导体的热传导·····	62
第十二节 超导体的热传导·····	62

第十三节 低温下热导率的测量方法	64
一、热导率的标准参考材料	64
二、测量金属热导率用的仪器	65
三、金属热导率的决定和误差分析	67
第三章 低温下金属的电导率	72
第一节 引言	72
第二节 金属电导率的基本理论	72
一、金属中电阻的产生	72
二、特鲁德公式	72
三、马西森定则	73
四、布洛赫-格耐瑞森 公式	74
第三节 电阻率极小和极大现象	76
第四节 测温用的金属和合金的电阻率	77
第五节 航空和航天工业合金的电阻率	79
第六节 半导体的电导率	80
第七节 金属的超导电性	82
第八节 金属电阻率的决定和误差的来源	86
第四章 低温下金属的热功率	94
第一节 引言	94
第二节 温差电现象的三个效应	95
一、塞贝克效应	95
二、珀尔帖效应	96
三、汤姆森效应	96
第三节 开尔文(或汤姆森)关系	97
第四节 电子扩散热功率	98
第五节 声子曳引热功率	98
第六节 电子扩散热功率和声子曳引热功率	

的相加·····	99
第七节 金属的热功率·····	99
第八节 合金的热功率·····	100
第九节 半导体的热功率·····	102
第十节 超导体的热功率·····	103
第十一节 金属热功率的决定·····	104
第五章 低温下金属的热膨胀 ·····	111
第一节 引言·····	111
第二节 热膨胀的一般原理·····	113
第三节 格耐瑞森（非谐和）参量的应用·····	114
一、晶格膨胀系数·····	115
二、电子膨胀系数·····	116
三、磁膨胀系数·····	117
四、晶格、自由电子和磁的相互作用对热膨胀 的影响·····	117
五、各向异性材料的热膨胀·····	118
第四节 各向同性金属的热膨胀·····	118
第五节 各向异性金属的热膨胀·····	119
第六节 殷钢的热膨胀·····	120
第七节 超导体的热膨胀·····	121
第八节 在低温下金属热膨胀的测量方法·····	121
一、热膨胀的标准参考材料·····	121
二、测量金属热膨胀系数用的膨胀计·····	123
三、热膨胀数据的分析和误差的来源·····	126
附录 1 热力学温度和摩尔的定义以及一些量的国际单位制	
附录 2 一些量的互换单位及其与国际单位制（SI）的关系	
附录 3 1968年国际实用温标（IPTS-68）的低温部分和	

1976年从0.5开至30开暂行温标 (EPT-76)

附录 4 准确度、精度、不确定度和误差的定义

附录 5 一些常用的物理常数表

附录 6 有关符号的表示

附录 7 一些物理名词的中英文对照

附录 8 人名的中英文对照

参考文献

第一章 低温下金属的比热容*

第一节 引言

历史上第一个测量低温下物质的比热容是能斯脱和他的助手，其目的是为了导出“化学平衡常数”，以决定在平衡条件下的化学反应。这项工作对热化学的发展起了重要的作用。从物理学的观点来看，测量低温下金属的比热容主要是研究系统的能态。

热的性质主要由晶格振动能谱及其随温度的变化来决定，而这种能谱又可由对比热容的测量来决定。

若一系统总能量 U 为温度的函数，则可定义在限定 x 下的热容 C_x 为：

$$C_x = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_x$$

通常见到的限定是定容比热容 c_v 和定压比热容 c_p ，实际上这个限定是无限的，也就是说比热容是无限的，下面几节将扼要讨论晶格比热容 c_g ，电子比热容 c_e ，磁比热容 c_m 和核比热容 c_n 等，以及这些比热容对各种金属和合金总比热容所起的作用。

* “比热容”一词是1975年英国皇家符号委员会推荐使用的英文是“Specific heat capacity”。过去很多教科书或文章习惯用比热 (Specific heat) 一词，看来不够确切。

第二节 热力学基础

一、热容、比热容和焓的意义

物质所吸收的热量是根据它的温度变化来计量的。任何一个物体在温度升高到一定的温度所吸收的热量，叫做该物体的热容，对于每单位质量的热容叫做这个物体的比热容。设在某一过程中物体吸收的热量为 ΔQ ，温度升高为 ΔT ，则热容和比热容的数学表达式为：

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{dQ}{dT} \quad (1-1 a)$$

和
$$c = \frac{1}{m} \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT} \quad (1-1 b)$$

式中 C 表示物体的热容， c 为其比热容， m 表示该物体的质量；假定 $m=1$ 千克， $Q=1$ 焦耳， $\Delta T=1$ 开尔文，热容的单位为焦耳/开尔文，中文代号为焦/开，比热容的单位为焦耳/千克·开尔文，中文代号为焦/千克·开，摩尔热容的单位为焦耳/摩尔·开尔文，中文代号为焦/摩·开*。

热容和比热容与过程有关，定压条件和定容条件所测得的热容是不同的，尤其是在气体中表现更为明显；但是金属在低温时，它们的差别变得非常小，到 $T \rightarrow 0$ 时两者都变为零，故 $C_p - C_v \geq 0$ 。

根据热力学第一定律

$$C = \frac{dQ}{dT} = \frac{dU}{dT} + P \frac{dV}{dT} \quad (1-2)$$

定容时 $dV=0$ ， $C=C_v$ ， $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$ (1-3)

* 建议统一使用国际单位制中文代号，参看附录1的表。

定压热容为

$$C_p = \frac{dQ}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \left[\frac{\partial (U + PV)}{\partial T} \right]_p \quad (1-4)$$

从 (1-4) 式中引进一个新的函数

$$H = U + PV$$

则
$$C_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta H}{\Delta T} \right) = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (1-5)$$

式中 H 称为焓。

若在恒压下一个体系从第 1 态变至第 2 态，而其体积从 V_1 变为 V_2 ，根据热力学第一定律，这个体系能的变化应是 $U_2 - U_1$

$$U_2 - U_1 = Q_p - P(V_2 - V_1) \quad (1-6)$$

$$Q_p = (U + PV)_2 - (U + PV)_1 = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (1-7)$$

即在恒压过程中一个体系吸入的热量就是体系焓的增加。焓的变化由体系的起始态和终止态决定。

二、熵、自由能和自由焓的意义

在可逆过程中 $\frac{dQ}{T}$ 是一个函数的微分，这个函数的变值由过程的起始态和终止态决定，这个函数称为熵，用 S 来表示，即

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (1-8)$$

$$S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ}{T} \quad (1-9)$$

式中 dQ 是体系在无限小的可逆过程中所吸收的热量、熵的单位为焦/开，而比熵的单位为焦/千克·开，摩尔熵的单位

为焦/摩尔·开。

自由能是 V 和 T 两个独立变数的函数，即

$$F = f(V, T) \quad (1-10)$$

所以
$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT \quad (1-11)$$

根据热力学第一定律：

$$dQ = dU + dA$$

$$dA = dQ - dU$$

$$dA = TdS - dU$$

在恒定体积和当 $T = \text{恒量}$ 时，积分这个方程则得

$$A = T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1) \quad (1-12)$$

或
$$A = -[(U_2 - TS_2) - (U_1 - TS_1)] \quad (1-13)$$

引入一个量 F 表示为

$$F = U - TS \quad (1-14)$$

F 称为自由能或称亥姆霍兹自由能，也可称为等体-等温势，它是体系的状态函数。

$$A = -(F_2 - F_1) = -\Delta F \quad (1-15)$$

即在恒定温度和恒定体积时系统的功等于已知过程函数 F 的减少。

自由焓是 P 和 T 两个独立变数的函数，即

$$G = f(P, T) \quad (1-16)$$

故有

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT \quad (1-17)$$

因为

$$dU = TdS - PdV - dA'$$

式中 PdV 为膨胀作的功， dA' 为膨胀以外作的功，因为焓和

内能的区别在于量 PV ，如同自由焓和自由能的区别一样在于 PV ，即有

$$G = F + PV = U - TS + PV \quad (1-18)$$

G 称为自由焓，或称热力势，或称吉布斯自由能，也可称为等压-等温势。是体系的状态函数。

$$dG = -SdT + VdP - dA' \quad (1-19)$$

在等温等压过程中，即 $dT=0$ ， $dP=0$

所以
$$dG = -dA' \quad (1-20)$$

自由焓的物理意义是：在等温等压过程体系所能作的最大非膨胀的功等于自由焓的减少。

三、物质的标准熵和熵的绝对值的计算

物质的标准熵就是在温度 $T=298.15$ 开和压力 $P=1$ 标准大气压下一摩尔物质熵的绝对值。在相同的温度和压力下，决定不同物质熵的绝对值是可能的，但应知道这些物质在整个温度范围（从绝对零度至任意指定温度）的热容和热效应以及所有相转变的温度。标准熵的主要用途是用来计算一个反应的 $\Delta F_{298.15\text{开}}^\circ$ ，其计算公式如下：

$$\Delta F_{298.15\text{开}}^\circ = \Delta H_{298.15\text{开}}^\circ - T\Delta S_{298.15\text{开}}^\circ \quad (1-21)$$

式中 $\Delta H_{298.15\text{开}}^\circ$ 为反应热，其值应为已知数。当被研究的物质的熵在温度 T 时，其熵的绝对值由下式计算：

$$S_T = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \quad (1-22)$$

十多年前，液氢和液氮之间的温区由于没有合适的温度计，故测定 C_p 只能自某一低温开始，如平衡氢沸点或下降至平衡氢三相点。从绝对零度开始至某一温度的 C_p ，过去多用计算的方法，通常采用下列德拜比热容公式：

$$c_v = \frac{12\Pi^4 R}{5} \frac{T^3}{\theta^3} = 46.45 \frac{T^3}{\theta^3} = aT^3 \quad (1-23).$$

式中 $\theta = \frac{h\nu_M}{k}$ 称德拜特性温度， h 为普朗克常数，其数值等于 6.626176×10^{-34} 焦耳·秒， k 为玻耳兹曼常数，其数值等于 1.380662×10^{-23} 焦耳/开尔文， ν_M 为晶体中原子的最高振动频率。

第三节 固体比热容的理论

一、经典理论的局限性

根据杜隆-珀替定律，固体在足够高的温度下(如室温)的热容与温度无关，近似地等于 249.6 焦/摩·开。该数值可用经典分子运动论的能量均分定律来解释，因为每一振子的平均能量等于 kT ，每个振子在三个方向上振动，所以固体的全部能量为 $U = 3NkT$ ， N 为阿伏伽德罗数，由此得出杜隆-珀替定律为

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = 3R = 249.6 \text{ 焦/摩} \cdot \text{开} \quad (1-24)$$

但是，几乎所有固体的热容都随温度的降低而减少，当温度接近绝对零度时则趋向于零，杜隆-珀替定律就不适用。因此，1900年就有人注意到金刚石在室温时的原子热比较小，约为 6.3 焦耳/开尔文。能斯脱等人对其它元素在低温下的热容作了系统的研究，发现当温度降低时，其它元素的热容少于 $3R$ 。经典理论解释固体的低温热容遇到困难，需要用量子理论来解释。

二、晶格比热容

由于经典理论的局限性，爱因斯坦在量子理论的基础上