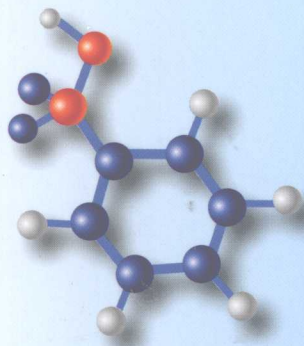




21世纪全国高等院校材料类 **创新型** 应用人才培养规划教材



MATERIALS

材料物理与性能学

主 编 耿桂宏
主 审 杨庆祥

Materials



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

21 世纪全国高等院校材料类创新型应用人才培养规划教材

材料物理与性能学

主 编 耿桂宏
副主编 桂阳海 郝维新
参 编 罗绍华 王晓强 李洪义



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

内 容 简 介

本书是将材料物理的一些基本概念与材料物理性能相结合编写而成的,全书共分10章,内容包括材料的热学性能、缺陷物理与性能、材料的力学性能、导电物理与性能、材料的介电性能、铁电物理与性能、磁性物理与性能、非晶态物理、高分子物理、薄膜物理。本书在注重介绍基本知识、基本概念的基础上,着重介绍材料的各种物理性能及应用,并注重加入现代新材料的内容。

本书可作为材料专业本科生的专业基础课教材或低年级硕士生的教材,也可作为材料科学与工程领域相关科技工作者的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

材料物理与性能学/耿桂宏主编. —北京:北京大学出版社, 2010.1

(21世纪全国高等院校材料类创新型应用人才培养规划教材)

ISBN 978-7-301-16321-4

I. 材… II. 耿… III. 工程材料—物理性能—高等学校—教材 IV. TB303

中国版本图书馆CIP数据核字(2009)第218568号

书 名: 材料物理与性能学

著作责任者: 耿桂宏 主编

责任编辑: 童君鑫

标准书号: ISBN 978-7-301-16321-4/TG·0004

出 版 者: 北京大学出版社

地 址: 北京市海淀区成府路205号 100871

网 址: <http://www.pup.cn> <http://www.pup6.com>

电 话: 邮购部 62752015 发行部 62750672 编辑部 62750667 出版部 62754962

电子邮箱: pup_6@163.com

印 刷 者: 河北滦县鑫华书刊印刷厂

发 行 者: 北京大学出版社

经 销 者: 新华书店

787毫米×1092毫米 16开本 24.25印张 566千字

2010年1月第1版 2010年1月第1次印刷

定 价: 39.00元

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有,侵权必究

举报电话: 010-62752024

电子邮箱: fd@pup.pku.edu.cn

21 世纪全国高等院校材料类创新型应用人才培养规划教材

编审指导与建设委员会

成员名单 (按拼音排序)

- | | |
|----------------|-----------------|
| 白培康 (中北大学) | 陈华辉 (中国矿业大学) |
| 崔占全 (燕山大学) | 杜彦良 (石家庄铁道学院) |
| 杜振民 (北京科技大学) | 耿桂宏 (北方民族大学) |
| 关绍康 (郑州大学) | 胡志强 (大连工业大学) |
| 李楠 (武汉科技大学) | 梁金生 (河北工业大学) |
| 林志东 (武汉工程大学) | 刘爱民 (大连理工大学) |
| 刘开平 (长安大学) | 芦笙 (江苏科技大学) |
| 石海芳 (辽宁工程技术大学) | 孙凤莲 (哈尔滨理工大学) |
| 孙玉福 (郑州大学) | 万发荣 (北京科技大学) |
| 王春青 (哈尔滨工业大学) | 王峰 (北京化工大学) |
| 王金淑 (北京工业大学) | 卫英慧 (太原理工大学) |
| 伍玉娇 (贵州大学) | 夏华 (重庆理工大学) |
| 徐鸿 (华北电力大学) | 余心宏 (西北工业大学) |
| 张朝晖 (北京理工大学) | 张光胜 (安徽工程科技学院) |
| 张敏刚 (太原科技大学) | 张锐 (郑州航空工业管理学院) |
| 张晓燕 (贵州大学) | 赵惠忠 (武汉科技大学) |
| 赵莉萍 (内蒙古科技大学) | 赵玉涛 (江苏大学) |

前 言

对于材料专业的学生来讲，化学方面的基础知识学习得较多，包括有机化学、无机化学、分析化学和物理化学等，但物理方面的基础知识却较少涉及，只有普通物理课程，而物理本身所包含的基础知识比化学更多，例如光、电、磁、热、力、辐照等。因此，给材料专业的学生补充更多的物理知识，尤其是材料物理方面的基础知识就显得很有必要。而当前材料物理教材的诸多版本多数偏重理论推导，要求学生对物理学分支的知识掌握太多，这不能完全适应现行本科生教育的需求，对研究生来说相对更适合一些。个别相对合适的材料物理教材因为有些内容太深无法讲透，而有些内容又太浅，对本科生来说，作为参考书使用较为适合，这是一个方面的原因。另一方面，大多材料专业都开设了材料物理性能课程，此课程包含的材料物理的基本概念又都比较缺乏。编写这本《材料物理与性能学》教材的目的就是一方面给材料专业本科生增加一些有关材料物理的基础知识，另一方面将材料物理性能方面的内容合并到一起，减少学生的课程数目。

在本书的编写过程中，注意突出了以下几方面的特色。

- (1) 注重以实际应用案例讲解材料物理的一些基本概念和物理效应，使学生便于理解、掌握和记忆。
- (2) 注重以实验的方法讲解各种材料的性能。
- (3) 注重加入现代新材料的内容，介绍其应用与发展前沿。
- (4) 内容丰富、实用，充分满足少学时教学的要求。

本书由北方民族大学耿桂宏教授主编，燕山大学杨庆祥教授主审。编写分工如下：第1章的第1~4节和第10章由东北大学王晓强博士编写；第1章的第5~7节和第8章由郑州轻工业学院桂阳海博士编写；第2章的第1~2节和第4章由北方民族大学耿桂宏博士编写；第2章的第3、4节和第5章由东北大学罗绍华博士编写；第3章由北京工业大学李洪义博士编写；第6章由太原科技大学宋仁旺博士编写；第7章由太原科技大学郝维新博士编写；第9章由北方民族大学杜江华博士编写。

本书在编写过程中参考了大量国内外有关教材、科技著作和学术论文，在此特向有关作者表示深切的谢意。

由于编者水平有限，疏漏和不妥之处在所难免，欢迎同行和读者指正。

编 者
2009年10月

目 录

第 1 章 材料的热学性能	1
1.1 热学性能的物理基础	2
1.1.1 热力学第一定律	3
1.1.2 热力学第二定律	3
1.1.3 系统的自由能	4
1.1.4 热性能的物理本质	5
1.2 材料的热容	6
1.2.1 热容定义	6
1.2.2 热容的经验定律和 经典理论	7
1.2.3 材料的热容	10
1.3 材料的热膨胀	15
1.3.1 热膨胀系数	15
1.3.2 热膨胀的物理本质	16
1.3.3 热膨胀与性能的关系	18
1.3.4 热膨胀系数测定	19
1.4 材料的热传导	22
1.4.1 热传导的宏观规律	22
1.4.2 热传导的微观机理	23
1.4.3 影响热导率的因素	25
1.4.4 材料的热导率	28
1.4.5 热导率的测量	29
1.5 材料的热稳定性	30
1.5.1 热稳定性的表示方法	31
1.5.2 热应力	31
1.5.3 抗热冲击断裂性能	32
1.5.4 抗热冲击损伤性	35
1.5.5 材料热稳定性的测定	36
1.6 热分析技术及其在材料物理中的 应用	37
1.6.1 热重测量法	38
1.6.2 差热分析	39
1.6.3 差示扫描量热法	41
1.6.4 热分析技术的应用	42
* 1.7 拓展阅读 纳米材料及其 热学性能	44
本章小结	47
习题	47
第 2 章 缺陷物理与性能	48
2.1 点缺陷	50
2.1.1 点缺陷的主要类型	50
2.1.2 热平衡态的点缺陷	51
2.1.3 点缺陷与材料物理性能	52
2.2 位错	57
2.2.1 位错的主要类型	58
2.2.2 位错的运动方式	59
2.2.3 位错的应力场、弹性能和 线张力	60
2.2.4 位错与材料物理性能	65
2.3 面缺陷	69
2.3.1 表面	69
2.3.2 界面	69
* 2.4 拓展阅读 内耗的测量方法与 应用	73
2.4.1 内耗的量度	73
2.4.2 内耗的测量方法	74
2.4.3 内耗分析的应用	77
本章小结	81
习题	81
第 3 章 材料的力学性能	82
3.1 金属在单向静拉伸载荷下的 力学性能	83
3.1.1 力-伸长曲线和应力应变 曲线	83
3.1.2 弹性变形	85



3.1.3	塑性变形	88	4.3.2	其他材料的导电性能	136
3.1.4	金属的断裂	100	4.4	超导电性	136
3.2	力学试验	103	4.4.1	超导电性的微观解释	137
3.2.1	弯曲试验	103	4.4.2	超导态特性与超导体的 三个性能指标	138
3.2.2	硬度试验	105	4.4.3	超导体的应用	139
3.2.3	冲击试验	109	4.5	导电性的测量与应用	140
3.3	加工硬化性能	111	4.5.1	电阻测量方法	141
3.3.1	应变硬化的意义	112	4.5.2	电阻分析的应用	143
3.3.2	应变硬化机理	112	4.6	半导体与 p-n 结	146
3.3.3	应变硬化指数	113	4.6.1	本征半导体与非本征 半导体	146
3.4	蠕变	113	4.6.2	p-n 结	147
3.4.1	金属的蠕变现象	113	4.7	半导体的物理效应	150
3.4.2	蠕变的形成机理	115	4.7.1	半导体导电性的敏感 效应	150
3.4.3	蠕变断裂机理	116	4.7.2	光致发光效应	151
3.5	疲劳	117	4.7.3	电致发光效应	152
3.5.1	疲劳现象	117	4.7.4	光伏特效应	153
3.5.2	疲劳的特点	118	* 4.8	拓展阅读 超导材料的发展、 研究与应用	154
3.6	磨损	118	4.8.1	超导材料发展历史	154
3.7	聚合物及陶瓷材料的 力学性能	119	4.8.2	目前国内外的研究状况及 发展趋势	154
3.7.1	聚合物材料的力学 性能	119	4.8.3	超导科学研究	155
3.7.2	陶瓷材料的力学性能	122	4.8.4	磁体科学和技术	156
* 3.8	拓展阅读 碳纳米管力学 性能的应用	123	本章小结		157
3.8.1	复合材料的增强材料	123	习题		158
3.8.2	微机械	124	第 5 章 材料的介电性能		159
3.8.3	碳纳米管针尖	124	5.1	介质极化和静态介电常数	160
本章小结		124	5.1.1	电介质极化及其表征	160
习题		125	5.1.2	电介质极化的微观 机制	163
第 4 章 导电物理与性能		126	5.1.3	宏观极化强度与微观 极化率	170
4.1	电阻与导电的基本概念	128	5.1.4	影响介电常数的因素	171
4.2	材料的导电机理	128	5.2	交变电场中的电介质	171
4.2.1	金属及半导体的导电 机理	129	5.2.1	复介电常数	171
4.2.2	无机非金属的导电 机理	133	5.2.2	介电弛豫的物理意义	173
4.3	材料的导电性	134	5.2.3	德拜弛豫方程	174
4.3.1	导电材料与电阻材料	134			

5.2.4 谐振吸收和色散	176	习题	237
5.2.5 介质损耗	176	第7章 磁性物理与性能	238
5.2.6 影响介质损耗的因素	179	7.1 磁学基础	239
5.2.7 材料的介质损耗	183	7.1.1 磁学基本概念	239
5.3 固体电介质的电导与击穿	187	7.1.2 磁学基本量	241
5.3.1 固体电介质的电导	187	7.2 磁性的微观解释	243
5.3.2 固体电介质的介电强度与 击穿	195	7.2.1 电子轨道磁矩	243
5.4 电介质的实验测量研究	199	7.2.2 电子自旋磁矩	244
5.4.1 介电常数和损耗的 测量	199	7.3 材料的磁化	244
5.4.2 电介质介电强度的 测定	202	7.3.1 磁化的相关概念	244
5.4.3 电介质的铁电性和电滞 回线的测量	202	7.3.2 磁化曲线的基本特征	245
*5.5 拓展阅读 可设计的高介电 陶瓷材料	203	7.3.3 磁性的分类	245
本章小结	204	7.4 抗磁性与顺磁性	246
习题	205	7.4.1 抗磁性	246
第6章 铁电物理与性能	206	7.4.2 顺磁性	246
6.1 铁电物理的基本概念	207	7.4.3 抗磁性与顺磁性的 物理本质	246
6.1.1 铁电体的定义	207	7.5 反铁磁性	247
6.1.2 铁电体的特性	207	7.5.1 反铁磁性材料性质	247
6.1.3 铁电体的种类	210	7.5.2 反铁磁性材料特征	248
6.2 铁电相变	210	7.6 铁磁性	248
6.2.1 无序—有序型相变 铁电体	210	7.6.1 铁磁性的基本特征	248
6.2.2 位移型相变铁电体	212	7.6.2 外斯“分子场”理论	249
6.3 铁电体的物理效应	214	7.6.3 磁晶各向异性、磁致 伸缩	250
6.3.1 压电效应	214	7.6.4 畴壁与磁畴结构	255
6.3.2 热释电效应	221	7.6.5 磁化曲线与磁滞回线	258
6.3.3 电致伸缩效应	222	7.7 亚铁磁性	260
6.3.4 光学效应	224	7.7.1 亚铁磁性的基本特征	261
6.4 铁电性基本参数和压电系数的 实验研究	228	7.7.2 尖晶石铁氧体的晶体 结构	261
6.4.1 铁电性基本参数的 实验研究	228	7.7.3 奈尔亚铁磁性“分子场” 理论	262
6.4.2 压电系数的实验研究	230	7.8 磁性材料的应用	265
*6.5 拓展阅读 铁电物理导读	232	*7.9 拓展阅读 磁性材料	267
本章小结	236	本章小结	271
		习题	271



第 8 章 非晶态物理 272

8.1 非晶态物理概述 273

8.2 准晶、液晶和非晶态的结构 274

 8.2.1 准晶 275

 8.2.2 液晶 276

 8.2.3 非晶态 277

8.3 非晶态固体的形成 281

 8.3.1 结晶与非晶态的形成 282

 8.3.2 玻璃化转变 284

8.4 非晶态固体结构模型 284

 8.4.1 微晶模型 285

 8.4.2 无规则网络结构模型 287

 8.4.3 无序密堆积硬球模型 289

8.5 非晶态材料 290

 8.5.1 非晶态固体的结构特征 291

 8.5.2 非晶态合金 292

 8.5.3 非晶态半导体 294

 8.5.4 玻璃陶瓷 295

* 8.6 拓展阅读 块体非晶合金材料的研究 297

本章小结 299

习题 299

第 9 章 高分子物理 300

9.1 高分子的分子结构 302

 9.1.1 高分子链的结构 303

 9.1.2 高分子的聚集态结构 309

9.2 高分子的力学性能 321

 9.2.1 聚合物的高弹性 322

 9.2.2 聚合物的黏弹性 324

 9.2.3 聚合物的力学强度 328

9.3 高分子的电、光和热性能 331

 9.3.1 高分子的电学性能 331

 9.3.2 高分子的光学性能 335

 9.3.3 高分子的热学性能 337

* 9.4 拓展阅读 高分子链的缠结研究 340

本章小结 342

习题 342

第 10 章 薄膜物理 344

10.1 薄膜的形成 346

 10.1.1 薄膜生长过程及其分类 346

 10.1.2 薄膜的形成理论 349

 10.1.3 薄膜的应用 350

10.2 薄膜的结构与缺陷 353

 10.2.1 薄膜的组织结构 354

 10.2.2 薄膜的晶体结构 356

 10.2.3 表面结构 356

 10.2.4 薄膜的缺陷 357

10.3 薄膜的尺寸效应 359

 10.3.1 尺寸效应 359

 10.3.2 金属薄膜的尺寸效应 360

 10.3.3 薄膜中铁电相变的尺寸效应 361

10.4 薄膜与基底的附着、附着机理与附着力 363

 10.4.1 附着 363

 10.4.2 附着机理与附着力 365

10.5 薄膜的测试与表征 367

 10.5.1 紫外-可见光谱 367

 10.5.2 扫描隧道显微镜 367

 10.5.3 光声光谱 368

 10.5.4 拉曼光谱 369

 10.5.5 其他表征手段 370

* 10.6 拓展阅读 纳米薄膜 370

 10.6.1 纳米薄膜的分类 370

 10.6.2 纳米薄膜的性能 372

本章小结 375

习题 375

参考文献 376

第 1 章

材料的热学性能



本章教学要点

知识要点	掌握程度	相关知识	应用方向
材料热性能的物理本质	熟悉	声频支振动；光频支振动；热力学第一、第二、第三定律	理论基础
材料热容、热膨胀、热传导、热稳定性	掌握	比热容；元素的热容定律；柯普定律；热容量子理论(爱因斯坦量子热容模型, 德拜比热模型)；金属和合金的热容；线、体膨胀系数；热应力断裂抵抗因子；热容、热膨胀系数、热导率及热稳定性的测定	指导实验和生产中相关参数测定
热分析技术的应用	掌握	热重(TG)分析；差热分析(DTA)；差示扫描量热法(DSC)及其联合技术	分析、解剖材料变化的有力手段
拓展阅读	了解	纳米材料；纳米材料的熔点降低、烧结温度降低及其原因	纳米材料应用



导入案例

2001年美国9.11事件造成死亡和失踪人数将近6000人,直接经济损失1050亿美元,给美国人民乃至世界人民都留下了梦魇般的痛苦记忆。两座世贸大厦轰然倒塌,瞬间夷为平地,除了恐怖分子的主观破坏活动外,大厦的钢架结构本身也是其帮凶之一。没有经过任何防火保护处理的钢构件的耐火极限只有0.25小时左右,在飞机撞击燃烧产生的高温作用下,钢构件热传导、热膨胀很快,强度迅速消失,当强度下降到一定程度时表现为瞬间倒塌。



纽约世贸中心姐妹双塔“告别世界”前夕

“9.11”事件中两座超高层钢结构建筑的坍塌涉及建筑材料的热传导、热膨胀甚至材料的热容等等问题,在日常生活中还会遇到很多这种类似的材料破坏性问题,了解了这些内在的问题后,就可以更好的研究、开发、选择、使用更好的材料为我们的生活服务。

热学性能是材料的重要物理性能之一,材料的热学性能主要包括热容、热膨胀、热传导、热辐射、热电势、热稳定性等。由于材料在所处环境和使用过程中都会受到热影响或者产生热效应,当所处环境需要材料具有特殊的热学性能(如热隔绝性能、高的导热性能等)时,研究材料的热学性能就显得尤为重要。材料的热学性能在工程技术中占有重要的地位,如航天航空工程必须选用具有特殊热学性能的材料以达到抵抗高热、低温的目的;热交换器材料必须选用具有合适导热系数的材料等。此外,材料的组织结构在发生变化时通常会伴随一定的热效应,因此,对热性能的分析已经成为材料科学研究中重要的手段之一,在通过确定临界点来判断材料的相变特征时有着十分重要的意义。

热学性能是材料的重要物理性能之一,材料的热学性能主要包括热容、热膨胀、热传导、热辐射、热电势、热稳定性等。由于材料在所处环境和使用过程中都会受到热影响或者产生热效应,当所处环境需要材料具有特殊的热学性能(如热隔绝性能、高的导热性能等)时,研究材料的热学性能就显得尤为重要。材料的热学性能在工程技术中占有重要的地位,如航天航空工程必须选用具有特殊热学性能的材料以达到抵抗高热、低温的目的;热交换器材料必须选用具有合适导热系数的材料等。此外,材料的组织结构在发生变化时通常会伴随一定的热效应,因此,对热性能的分析已经成为材料科学研究中重要的手段之一,在通过确定临界点来判断材料的相变特征时有着十分重要的意义。

1.1 热学性能的物理基础

材料是由晶体和非晶体组成的,也就是说,材料是由原子组成的,微观原子始终处于运动状态,我们把这种运动称为“热运动”。外界环境的变化(如温度、压力等)会影响物质的热运动。热运动规律可以用热力学与热力学统计物理进行描述。热力学与分子物理学一样,都是研究热力学系统的热现象及热运动规律的,但它不考虑物质的微观结构和过程,而是以观测和实验事实为依据,从能量的观点出发来研究物态变化过程中有关热、功的基本概念以及它们之间相互转换的关系和条件;而热力学统计物理则是从物质的微观结构出发,根据微观粒子遵守的力学规律,利用统计方法,推导出物质系统的宏观性质及其变化规律。

在热力学中,将所研究的宏观物质称为“热力学系统”。当某系统所处的外界环境条件改变时,此系统通常要经过一定的时间后才可以达到一个宏观性质不随时间变化的状

态, 将这种状态称为“热力学平衡状态”。在热力学统计物理中, 系统的宏观性质是相应的微观量的统计平均值, 当系统处于热力学平衡时, 系统内的每个分子(或原子)仍处于不停的运动状态中, 系统的微观状态也在不断地发生变化, 只是分子(或原子)微观运动的某些统计平均值不随时间而改变, 因此, 热力学平衡是一种动态平衡, 也称为“热动平衡”。

一个热力学系统必须同时达到下述四方面的平衡, 才能处于热力学平衡状态。

(1) 热平衡。如果系统内没有隔热壁存在, 则系统内各部分的温度相等; 如果没有隔绝外界的影响, 即在系统与环境之间没有隔热壁存在的条件下, 当系统达到热平衡时, 则系统与环境的温度也相等。

(2) 力学平衡。如果没有刚性壁的存在, 则系统内各部分之间没有不平衡的力存在。如果忽略重力场的影响, 则达到力学平衡时系统内各部分的压强应该相等; 如果系统和环境之间没有刚性壁存在, 则达到平衡时系统和环境之间也就没有不平衡的力存在, 系统和环境的边界将不随时间而移动。

(3) 相平衡。如果系统是一个非均匀相, 则达到平衡时系统中各相可以长时间共存, 各相的组成和数量都不随时间而改变。

(4) 化学平衡。系统内各物质之间如果可以发生化学反应, 则达到平衡时系统的化学组成及各物质的数量将不随时间而改变。

1.1.1 热力学第一定律

热力学第一定律是一条实验定律, 把能量定义为物质的一种属性, 表述为外界对系统传递热量的一部分使系统的内能增加, 另一部分用于系统对外做功。表达式为

$$Q = \Delta E + A \quad (1-1)$$

式中, ΔE 为系统内能的变化; Q 为外界对系统传递的热量, Q 为正时表示从外界吸收热量, 为负时表示向外界放出热量; A 为系统对外界做功, 为正时表示系统对外界做功, 为负时表示外界对系统做功。微分形式为

$$dQ = dE + dA \quad (1-2)$$

热力学第一定律表明系统不从外界获取能量($Q=0$)而不断地对外做功($A>0$)是不可能的, 也就是第一类永动机不能制成。

热力学第一定律指出能实现的热力学过程必然遵守能量守恒和能量转换定律, 只说明了热、功转化的数量关系, 而不能解决过程进行的方向及限度问题, 解决这些问题需要利用热力学第二定律。

1.1.2 热力学第二定律

热力学第二定律是能够反映过程进行方向的规律, 反映了热总是从高温传向低温这个经验事实。这一定律有两种等价的表述。

开尔文表述: 不可能制成一种循环动作的热机, 只从一个热源吸取热量, 使它完全变为功, 而使其他物体不发生任何变化。

克劳修斯表述: 热量不可能自动从低温物体传到高温物体。

热力学第二定律说明第二类永动机($\eta=100\%$ 的单热源热机)不可能实现。

玻尔兹曼对热力学第二定律的叙述为: 自然界里的一切过程都是向着状态概率增长的方向进行的, 这就是热力学第二定律的统计意义。在实际应用中, 热力学第二定律常



用熵(S)来表述,熵是表示系统无序度的一个量度。玻尔兹曼熵公式为

$$S = k \ln w \quad (1-3)$$

式中, S 为系统的熵,是系统的单值函数; k 为玻尔兹曼常数; w 为系统宏观态的热力学概率。

热力学第二定律用熵(S)表述也就是熵增加原理:在孤立系统中进行的自发过程总是沿着熵不减小的方向进行的,它是不可逆的。平衡态对应于熵最大的状态,即熵增加原理。

$$\Delta S \geq 0 \quad (1-4)$$

1.1.3 系统的自由能

一个系统的内能为 U 时,系统的吉布斯(Gibbs)自由能为

$$G = U + pV - TS \quad (1-5)$$

式中, p 为压力; V 为体积; T 为热力学温度。

由于焓 $H = U + pV$,因此

$$G = H - TS \quad (1-6)$$

吉布斯自由能 G 的微分形式为

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dn \quad (1-7)$$

式中, μ 为化学势, n 为组分含量。

吉布斯自由能的物理含义是在等温等压过程中,除体积变化所做的功外,从系统所能获得的最大功。换句话说,在等温等压过程中,除体积变化所做的功外,系统对外界所做的功只能等于或小于吉布斯自由能的减小,即在等温等压过程前后,吉布斯自由能不可能增加。如果发生的是不可逆过程,反应总是朝着吉布斯自由能减小的方向进行。

吉布斯自由能是一个广延量,单位摩尔物质的吉布斯自由能就是化学势 μ 。

对于可逆过程有

$$dG = Vdp - SdT \quad (1-8)$$

温度一定时,焓对体积的偏微分为

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \quad (1-9)$$

根据麦克斯韦方程 $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$,由于 $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$ 恒大于0,温度增加使压力增大,因此

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T > 0 \quad (1-10)$$

式(1-10)说明,当温度一定时,熵(S)随体积的增大而相应的增加。

根据上述结果,当温度相同时,对于同一种金属,原子排列疏松的结构熵将大于原子排列密集的结构熵。而对于凝聚态,式(1-9)中的 $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$ 非常小,近似为零,因此,根据式(1-9)和麦克斯韦方程可以得到

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T \approx T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V > 0 \quad (1-11)$$

式(1-11)说明,当温度一定时,焓(H)随着体积的增大而增加。因此,当温度相同

时,对于同一种金属,原子排列疏松的结构的焓将大于原子排列密集的结构焓。

在低温时,式(1-6)中 TS 项的贡献很小,所以吉布斯自由能在低温下主要取决于 H 。因此,原子排列疏松的结构自由能大于原子排列密集的结构自由能,也就是说,在低温下,相比较而言,密排结构属于稳定相。相反,在高温时,式(1-6)中的 TS 贡献趋于很大,此时系统的吉布斯自由能主要取决于 TS ,由于原子排列疏松的结构熵大于密排结构的熵,因此,在高温下,原子排列疏松的结构自由能小,相对原子密排结构而言属于稳定相。

1.1.4 热性能的物理本质

热性能的物理本质是晶格热振动。材料一般是由晶体和非晶体组成的。晶体点阵中的质点(原子、离子)总是围绕着平衡位置作微小振动,称为晶格热振动。晶格热振动是三维的,根据空间力系可以将其分解成3个方向的线性振动。设质点的质量为 m ,在某一瞬间该质点在 x 方向的位移为 x_n ,则相邻两质点的位移为 x_{n-1} , x_{n+1} 。根据牛顿第二定律,该质点振动方程为

$$m \frac{d^2 x_n}{dt^2} = \beta(x_{n+1} + x_{n-1} - 2x_n) \quad (1-12)$$

式中, β 为微观弹性模量; m 为质点质量; x_n 为质点在 x 方向上的位移。

方程(1-12)为简谐振动方程,其振动频率随 β 的增大而提高。对于每个质点, β 不同,即每个质点在热振动时都有一定的频率。如果某材料内有 N 个质点,那么就会有 N 个频率的振动组合在一起。温度高时动能加大,所以振幅和频率均加大。各质点热运动时动能的总和就是该物体的热量,即

$$\sum_{i=1}^N (\text{动能})_i = \text{热量} \quad (1-13)$$

由于质点间有着很强的相互作用力,因此,一个质点的振动会带动邻近质点的振动。因相邻质点间的振动存在着一定的相位差,使得晶格振动就以弹性波(格波)的形式在整个材料内传播,包括振动频率低的声频支和振动频率高的光频支。

如果振动着的质点中包含频率很低的格波,质点彼此之间的相位差不大,则格波类似于弹性体中的应变波,称为“声频支振动”。格波中频率很高的振动波,质点彼此之间的相位差很大,邻近质点的运动几乎相反时,频率往往在红外光区,称为“光频支振动”。

实验测得弹性波在固体中的传播速度为 $v=3 \times 10^3 \text{ m/s}$,晶格的晶格常数 a 约为 10^{-10} m 数量级,而声频振动的最小周期为 $2a$,故它的最大振动频率为

$$\gamma_{\max} = \frac{v}{2a} = \frac{3 \times 10^3 \text{ m/s}}{2 \times 10^{-10} \text{ m}} = 1.5 \times 10^{13} \text{ Hz} \quad (1-14)$$

在图 1.1 所示的晶胞中,包含了两种不同的原子,各有独立的振动频率,即使它们的频率都与晶胞振动频率相同,由于两种原子的质量不同,振幅也会不同,所以两原子间会有相对运动。声频支可以看成相邻原子具有相同的振动方向,如图 1.1(a)所示;光频支可以看成相邻原子振动方向相反,形成一个范围很小、频率很高的振动,如图 1.1(b)所示。如果是离子型晶体,就为正、负离子间的相对振动,当异号离子间有反向位移时,便构成了一个偶极子,在振动过程中此偶极子的偶极矩是周期性变化的。根据电学、动力学理论,它会发射电磁波,其强度决定于振幅的大小。在室温下,所发射的这种电磁



波是微弱的，如果从外界辐射入相应频率的红外光，则立即被晶体强烈吸收，从而激发总体振动。该现象表明离子晶体具有很强的红外光吸收特性，这就是该支格波被称为光频支的原因。

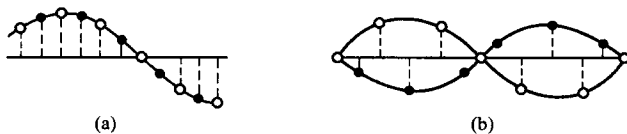


图 1.1 一维双原子点阵中的格波
(a) 声频支；(b) 光频支

1.2 材料的热容

1.2.1 热容定义

当物体处于与自身温度不同的环境中时，物体将放出或吸收热量，物体的温度也将随之变化。材料的这种热性能需要用热容来进行描述。热容是表述分子热运动的能量随温度而变化的一个重要的物理量。它是指物体温度升高 1K 所需要增加的能量。不同温度下，物体的热容不一定相同，所以在温度 T 时物体的热容定义为

$$C = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_T \quad (\text{J/K}) \quad (1-15)$$

显然，物体的质量不同热容就不同，温度不同热容也不同。1g 物质的热容称为“比热容”，单位是 $\text{J}/(\text{K} \cdot \text{g})$ ，1mol 物质的热容称为“摩尔热容”，单位是 $\text{J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ 。另外，工程上所用的平均热容是指物质从温度 T_1 到 T_2 所吸收热量的平均值

$$C_{\text{均}} = \frac{Q}{T_2 - T_1} \quad (1-16)$$

平均热容是一种比较粗略的计算方法， $T_1 - T_2$ 范围越大，精度越差。实际上，物体的热容还与它的热过程有关。假如加热过程是在恒压条件下进行的，所测到的热容称为比定压热容 (C_p)。加热过程保持体积不变所测得的热容称为恒容热容 (C_v)。由于在恒压加热过程中除物体温度升高外，还要对外界做功，所以温度每提高 1K 需要吸收更多的热量，即 $C_p > C_v$ 。

比定压热容：
$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (1-17)$$

恒容热容：
$$C_v = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v \quad (1-18)$$

式中， Q 为热量； E 为内能； H 为热焓。根据热力学第二定律还可以导出

$$C_p - C_v = \alpha^2 V_0 T / \beta \quad (1-19)$$

式中， V_0 为摩尔容积； $\alpha = \frac{dV}{VdT}$ 为体膨胀系数； $\beta = \frac{-dV}{Vdp}$ 为压缩系数。

对于固体材料， C_p 与 C_v 差异较小，如图 1.2 所示。

1.2.2 热容的经验定律和经典理论

1. 杜隆-珀替定律

19 世纪，杜隆-珀替将气体分子的热容理论直接应用于固体，从而提出了杜隆-珀替定律(元素的热容定律)：恒压下元素的原子热容为 $C_p = 25\text{J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ 。实际上，大部分元素的原子热容都接近该值，特别是在高温时符合得更好。但轻元素的原子热容需改用表 1-1 中的值。

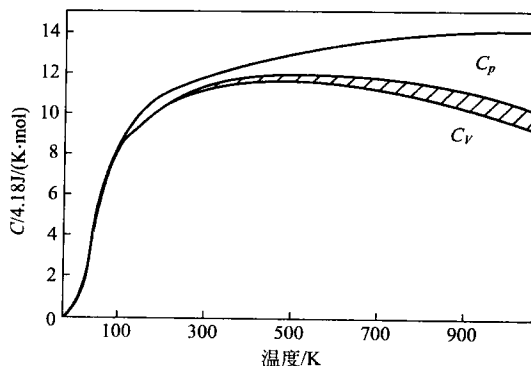


图 1.2 NaCl 的摩尔热容-温度曲线

表 1-1 部分轻元素的原子热容 $\text{J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$

元素	H	B	C	O	F	Si	P	S	Cl
C_p	9.6	11.3	7.5	16.7	20.9	15.9	22.5	22.5	20.4

2. 柯普定律

该定律指出：化合物分子热容等于构成该化合物各元素原子的热容之和，即

$$C = \sum n_i C_i \quad (1-20)$$

式中， n_i 为化合物中元素 i 的原子数； C_i 为元素 i 的摩尔热容。

根据晶格振动理论，在固体中可以用谐振子代表每个原子在一个自由度的振动，按照经典理论，能量按自由度均分，每一振动自由度的平均动能和平均位能都为 $(1/2)kT$ ，一个原子有 3 个振动自由度，平均动能和位能的总和就等于 $3kT$ 。1mol 固体中有 N 个原子，总能量就为

$$E = 3NkT = 3RT \quad (1-21)$$

式中， N 为阿佛伽德罗常数 ($6.023 \times 10^{23}/\text{mol}$)； k 为玻尔兹曼常数 R/N ($1.381 \times 10^{-23}\text{J}/\text{K}$)； R 为 $8.314\text{J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ ； T 为热力学温度(K)。

按热容定义

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v = 3Nk = 3R \approx 25\text{J}/(\text{K} \cdot \text{mol}) \quad (1-22)$$

由式(1-22)可知，热容是与温度 T 无关的常数，这就是杜隆-珀替定律。

对于双原子的固体化合物，1mol 中的原子数为 $2N$ ，故摩尔热容为

$$C_v = 2 \times 25\text{J}/(\text{K} \cdot \text{mol}) \quad (1-23)$$

对于三原子的固态化合物的摩尔热容

$$C_v = 3 \times 25\text{J}/(\text{K} \cdot \text{mol}) \quad (1-24)$$

这两个定律在实际应用中有重要价值，根据杜隆-珀替定律可以从比热推算出未知物质的原子量，而根据纽曼-柯普定律可得到原子热即摩尔热容，并进一步推算出化合物的分子热。

杜隆-珀替定律在高温时与实验结果很吻合。但在低温时， C_v 的实验值并不是一个恒



量, 它随温度降低而减小, 在接近绝对零度时, 热容值按 T^3 的规律趋于零。低温下热容减小的现象无法用经典理论很好地进行解释, 需要用量子理论来解释。

3. 热容的量子理论

普朗克在研究黑体辐射时, 提出振子能量的量子化理论。他认为, 在某一物体内, 即使温度 T 相同, 但在不同质点上所表现的热振动(简谐振动)的频率 ν 也不尽相同。因此, 在物体内, 质点的热振动时所具有的动能也是有大有小的。即使是同一质点, 其能量也是有时大有时小。但无论如何, 它们的能量都是量子化的, 都以 $h\nu$ 为最小单位。 $h\nu$ 称为量子能阶, 通过实验测得普朗克常数 h 的平均值为 6.626×10^{-34} (J · S)。所以各个质点的能量只能是 $0, h\nu, 2h\nu, \dots, nh\nu, n=0, 1, 2, \dots$, 称为量子数。

$$\text{如果上述频率 } \nu \text{ 改为以圆频率 } \omega \text{ 计, } h\nu = h \frac{\omega}{2\pi} = \hbar\omega \quad (1-25)$$

$$E = nh\nu = nh \frac{\omega}{2\pi} = n\hbar\omega \quad (1-26)$$

式中, $h = 6.626 \times 10^{-34}$ (J · S) 为普朗克常数; $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.055 \times 10^{-34}$ (J · S) 也称为普朗克常数; ω 为圆频率。

根据麦克斯韦-玻尔兹曼分配定律可推导出, 在温度为 T 时, 一个振子的平均能量为

$$\bar{E} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n\hbar\omega e^{-\frac{n\hbar\omega}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{n\hbar\omega}{kT}}} \quad (1-27)$$

将上式中多项式展开各取前几项, 化简得

$$\bar{E} = \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \quad (1-28)$$

当 T 很大, 即在高温时, $kT \gg \hbar\omega$, 所以

$$\bar{E} = \frac{\hbar\omega}{1 + \frac{\hbar\omega}{kT} - 1} = kT \quad (1-29)$$

即每个振子单向振动的总能量与经典理论一致。由于 1mol 固体中有 N 个原子, 每个原子的热振动自由度都是 3, 所以 1mol 固体的振动可看作 $3N$ 个振子的合成运动, 则 1mol 固体的平均能量为

$$\bar{E} = \sum_{i=1}^{3N} \bar{E}_{\omega_i} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar\omega_i}{e^{\frac{\hbar\omega_i}{kT}} - 1} \quad (1-30)$$

固体的摩尔热容为

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \sum_{i=1}^{3N} k \left(\frac{\hbar\omega_i}{kT} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega_i}{kT}}}{(e^{\frac{\hbar\omega_i}{kT}} - 1)^2} \quad (1-31)$$

式(1-31)就是按照量子理论求得的热容表达式。但要计算 C_V 必须知道谐振子的频谱, 这非常困难。实际上是采用简化的爱因斯坦模型和德拜模型。

1) 爱因斯坦量子热容模型

爱因斯坦提出的假设是: 每个原子都是一个独立的振子, 原子之间彼此无关, 并且都