

3. 相

研究相图的意义：

相图的定义：各相之间平衡后热力学变量轨迹的几何表达。

热力学变量分：

强度变量：是体系状态的特征，与物质质量无关。如 T 、 p 。

广延变量：当 m 个相同的体系联结成一个大体系时，其数值增加 m 倍。如摩尔量、体积、内能及热容。

描述相图的热力学变量是强度变量。

• 相图涉及的热力学参数

热力学势的表达

温度（热势），压力（力学势）和 μ_i （第 i 组元化学势）

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, \sum n_i}$$

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, \sum n_i}$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, \sum n_j, j \neq i}$$

$dU =$

$$SdT - Vdp + \sum_{i=1}^C n_i d\mu_i = 0$$

等温等压下

$$\sum n_i d\mu_i = 0$$

•相律

$$F = C - \phi + 2$$

自由度：指可以独立改变而不影响体系平衡状态的强度量的最大数目。

•邻接规则

多元相图中某区域内相的数目与邻接区域内相的数目之间有如下关系：

邻接两个相区
边界的维数

相图的维数

$$R' = R - D^- - D^+$$

•外延规则

越过边界消失和出现的相数

相图的局限性：

限平衡态，不能说明达到平衡态的动力学，不能定亚稳相。

本章计划

单元系

二元系

三元系

相图热力学

计算相图



相图的构造及遵循的规律

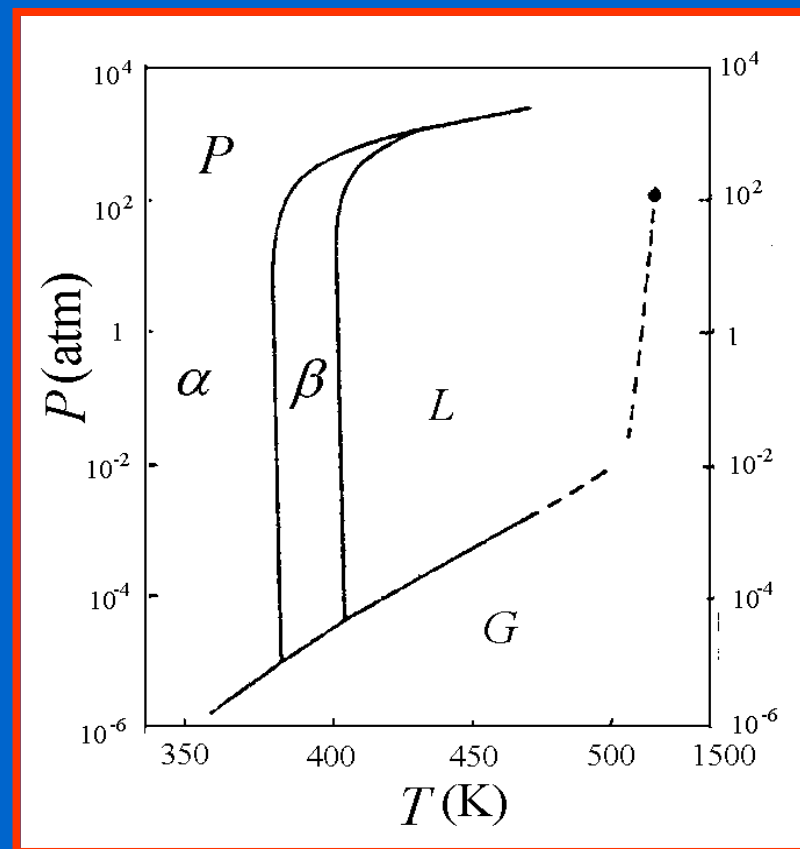


相平衡原理及相图构造方法

3.1 单元系

相律分析 $F = 1 - \phi + 2 = 3 - \phi$

最大自由变数：2。-----二维图形。
三个势函数 T 、 p 、 μ ，两个是独立的，
最大可能出现的平衡相数：3。



硫的 p - T 相图

3.2 二元系

相律分析

$$F = 2 - \phi + 2 = 4 - \phi$$

$$F = 2 - \phi + 1 = 3 - \phi \rightarrow 3$$

最大自由度：3。三维空间。

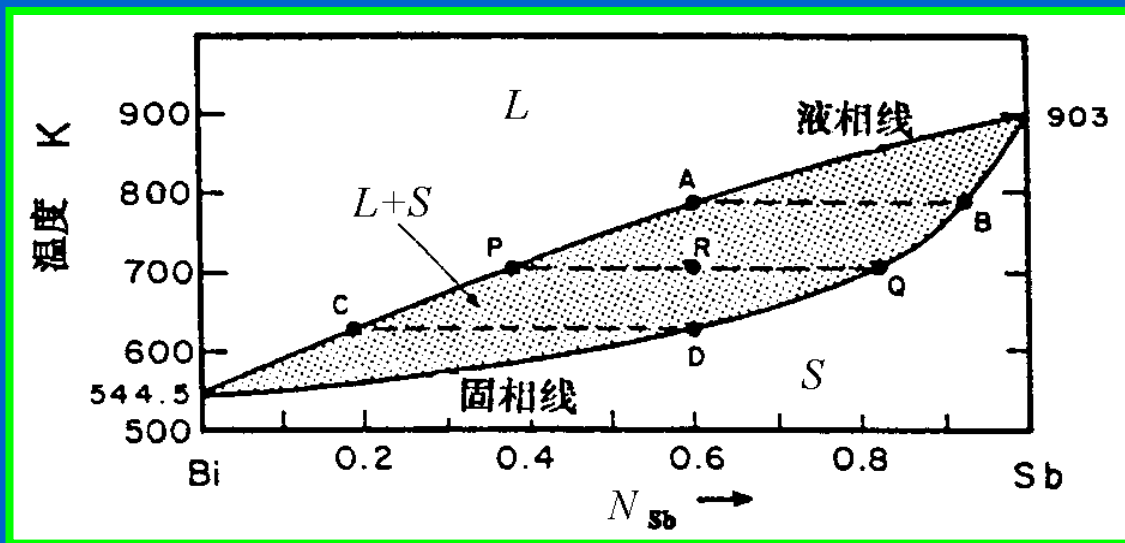
一般选取的3个强度变量： T 、 p 、 x （或 w ）。

3.2.1 单相平衡和两相平衡

- 连结线
- 杠杆规则
- α 相和 β 相所占的摩尔分数
- 由物质守恒原理导出，和体系是否平衡无关。

$$A^{\alpha}(x_B^{\alpha}) = \frac{x_B^{\beta} - x_B}{x_B^{\beta} - x_B^{\alpha}}$$

$$A^{\beta}(N_B^{\beta}) = \frac{x_B - x_B^{\beta}}{x_B^{\beta} - x_B^{\alpha}}$$



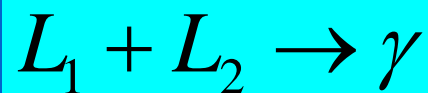
3.2.2 三相平衡

共晶型

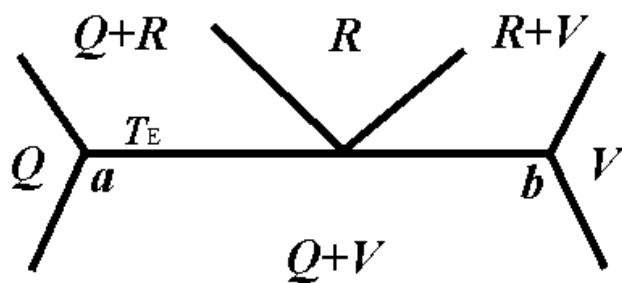


共晶
偏晶
共析
熔晶

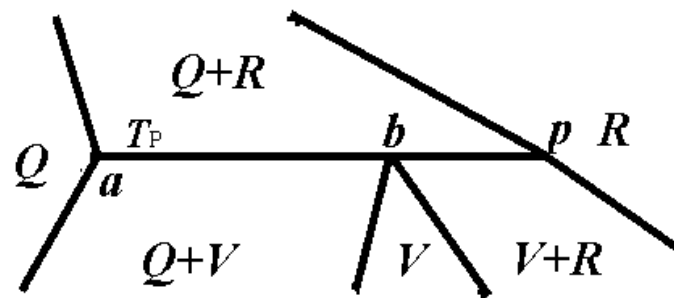
包晶型



包晶
综晶
包析



(a) $R \rightarrow Q + V$

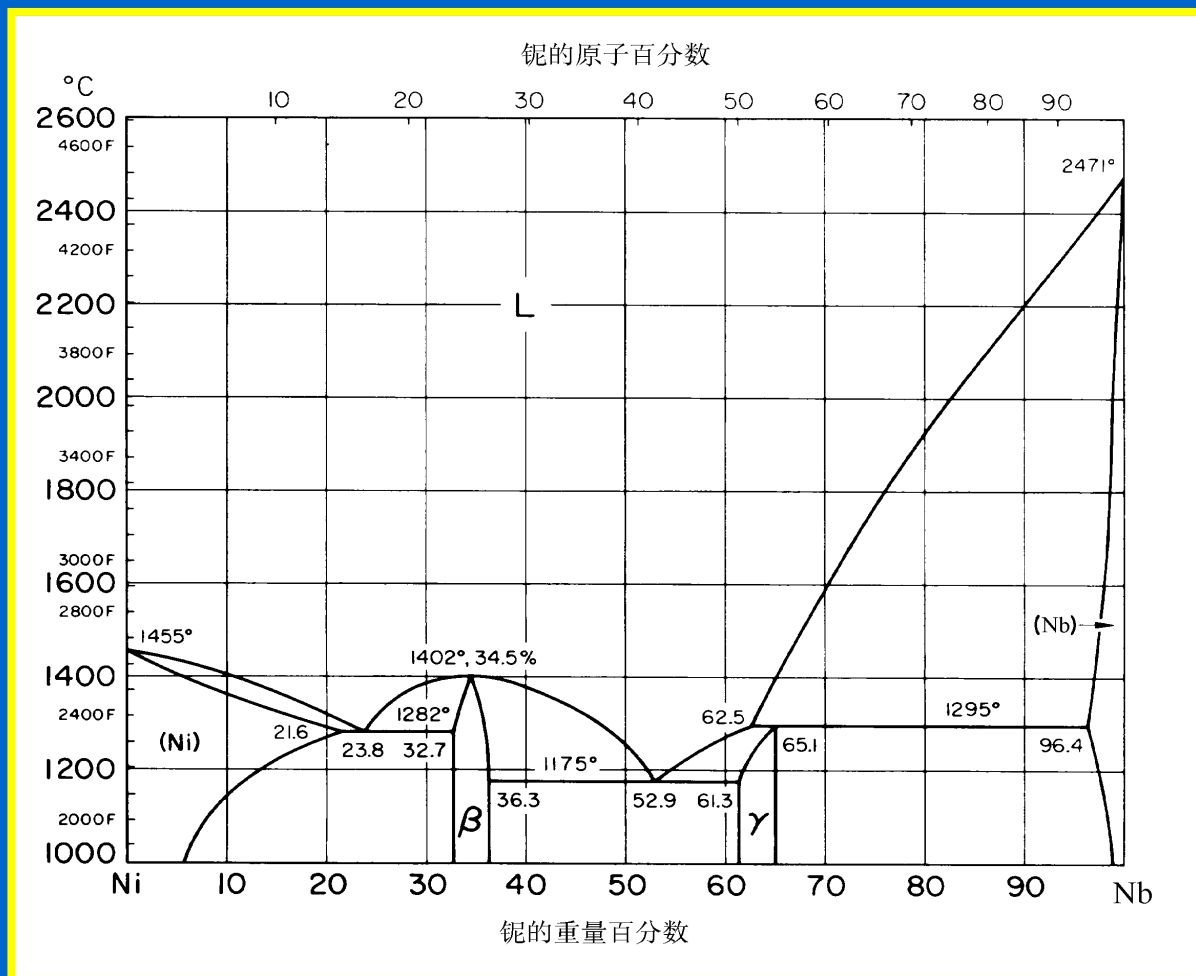


(b) $Q + R \rightarrow V$

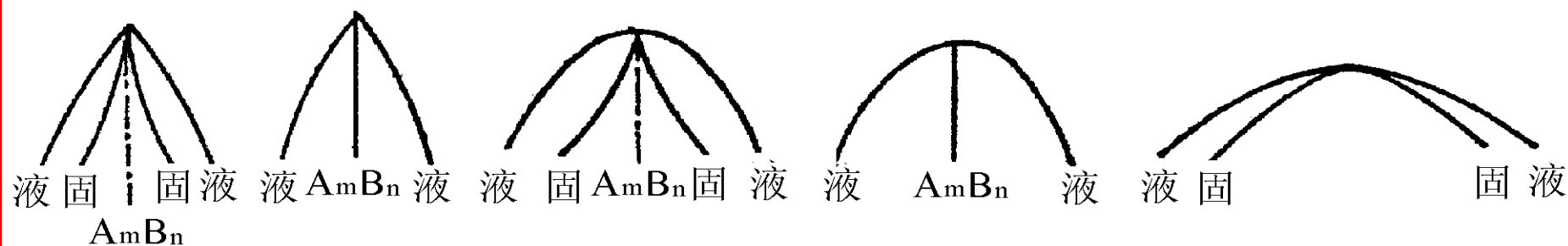
3.2.3 恒压二元相图的中间相

同份熔化：化合物稳定，固定熔点（凝固点）。

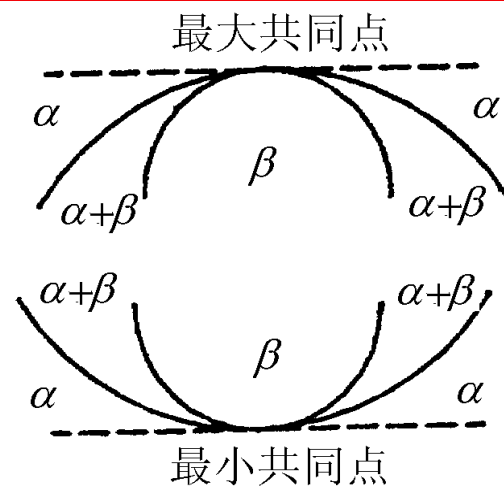
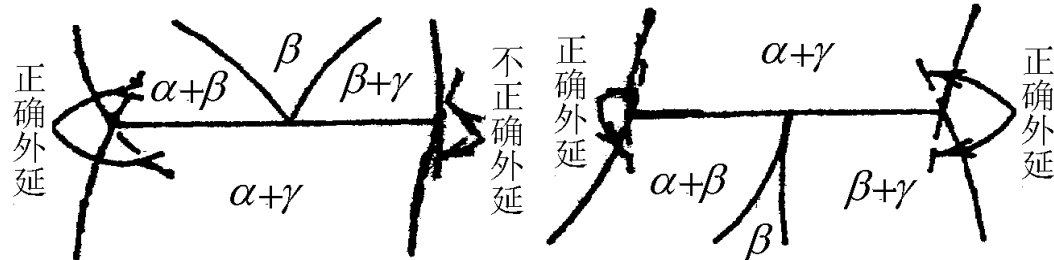
异份熔化：化合物不稳定，加热到熔点前发生分解，液态时它已不存在。



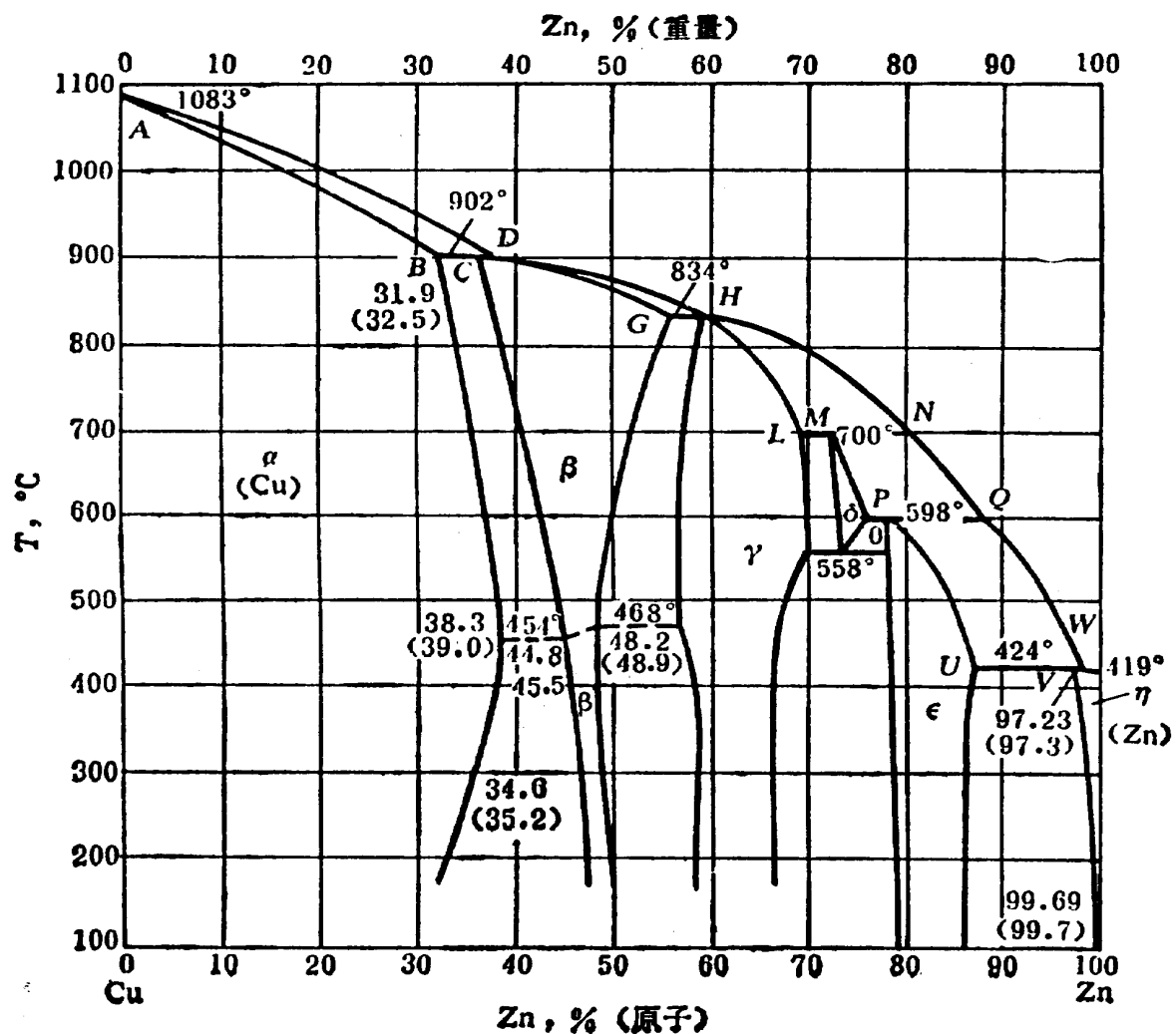
稳定程度不同的化合物



3.2.4 恒压二元相图中相区的邻接关系



3.2.6 恒压二元相图举例

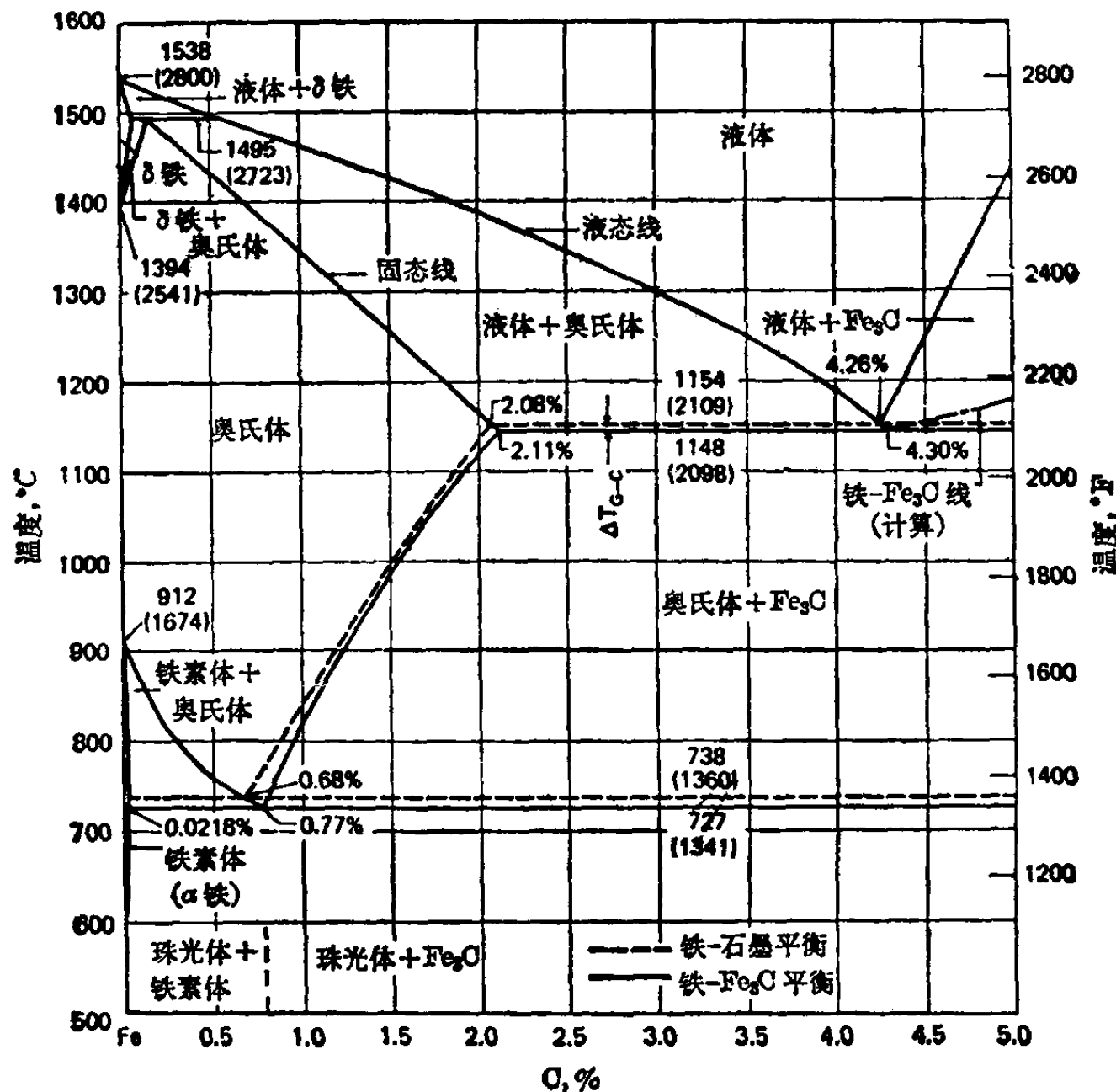


固溶体/中间相
(电子化合物)
/各类反应

Fe-C相图



各种相；
各成分温度点；
各种反应；
各种组织；



3.3 三元系

相律分析

$$F = 3 - \phi + 2 = 5 - \phi$$

最大自由度：4。四维空间。

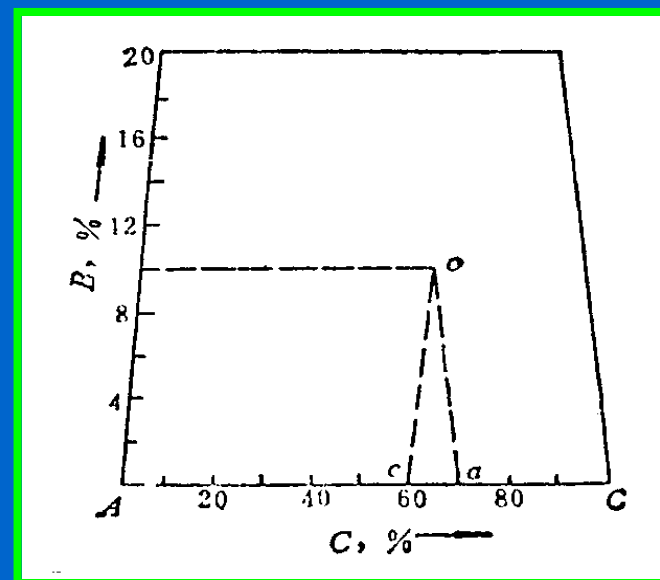
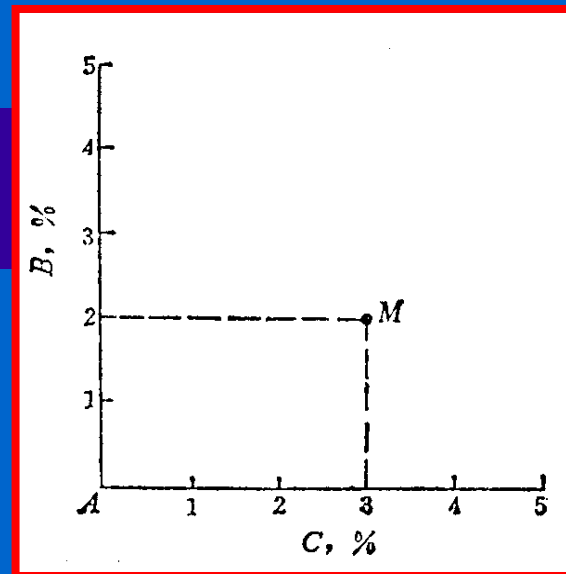
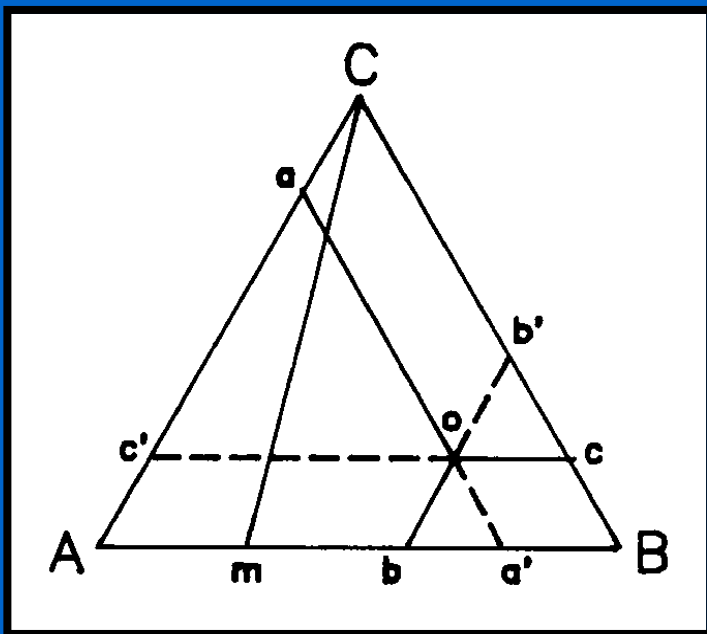
凝聚态，忽略压力的影响。最大自由度数为3。

用 T 、 x_A 和 x_B 3个量作变量，相图仍是三维。

进一步简化（截面）。

3.3.1 三元系相图的成分表达

等边三角形坐标；
等腰三角形；
直角坐标；



特征线：

应用场合

3.3.2 杠杆规则/重心规则。

$$\frac{A^L(c)\%}{A^M(d)\%} = \frac{\overline{ed}}{\overline{ce}}$$

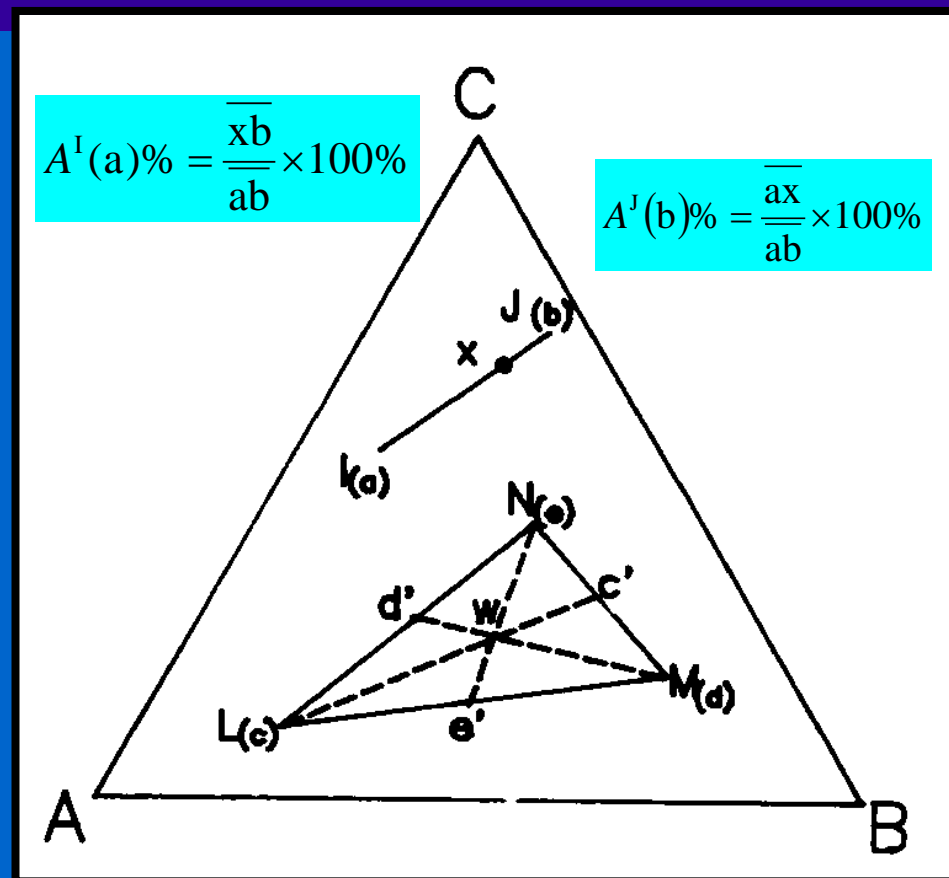
$$\frac{A^M(d)\%}{A^N(e)\%} = \frac{\overline{ce}}{\overline{dc}}$$

$$\frac{A^N(e)\%}{A^L(c)\%} = \frac{\overline{dc}}{\overline{ed}}$$

$$A^N(e)\% = \frac{\overline{we}}{\overline{ee}} 100\% = \frac{\Delta c w d}{\Delta c e d} 100\%$$

$$A^L(c)\% = \frac{\overline{wc}}{\overline{cc}} 100\% = \frac{\Delta e w d}{\Delta c e d} 100\%$$

$$A^M(d)\% = \frac{\overline{wd}}{\overline{dd}} 100\% = \frac{\Delta c w e}{\Delta c e d} 100\%$$

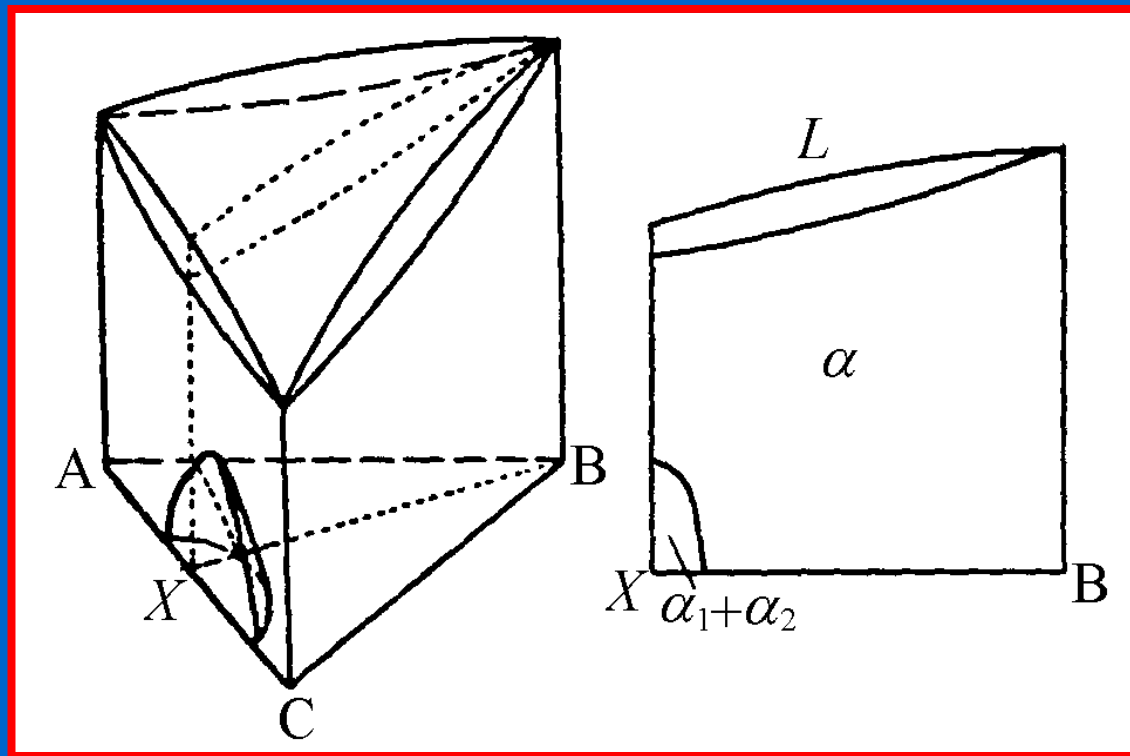


3.3.3 单相平衡和两相平衡

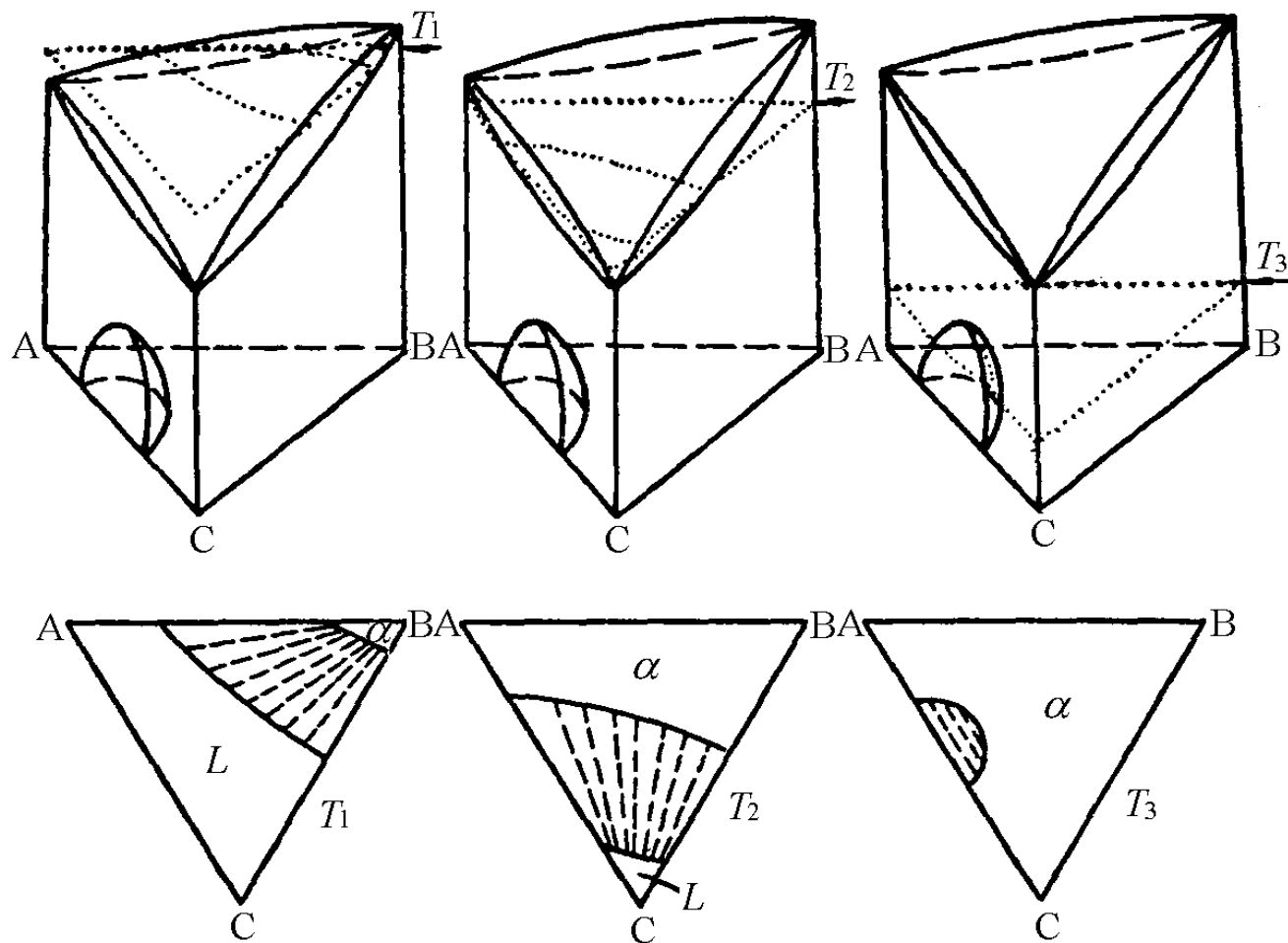
• 空间结构

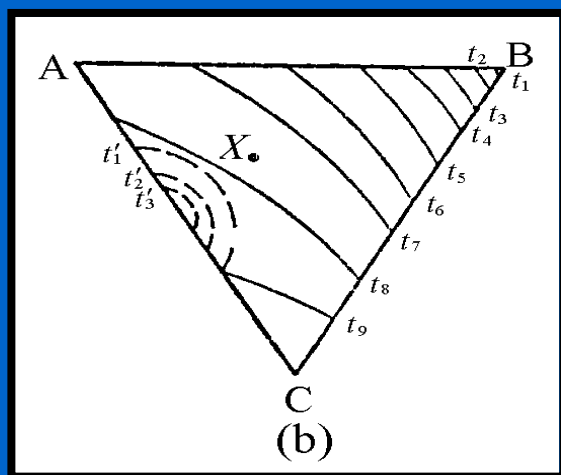
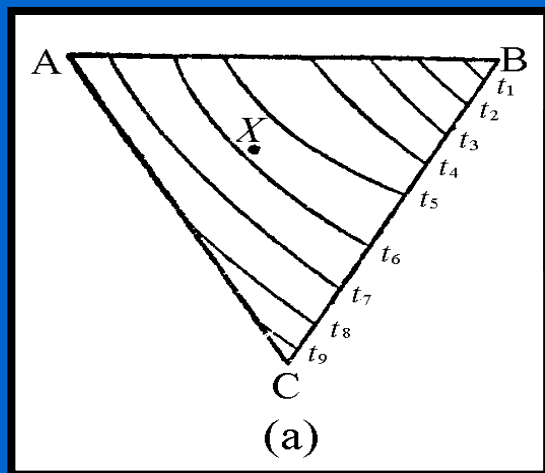
单相平衡 $\phi=1$, $F=3$,
 T 和组元成分可改变。

两相平衡 $\phi=2$, $F=2$,
温度 T 及其中一个组
元的成分可变。



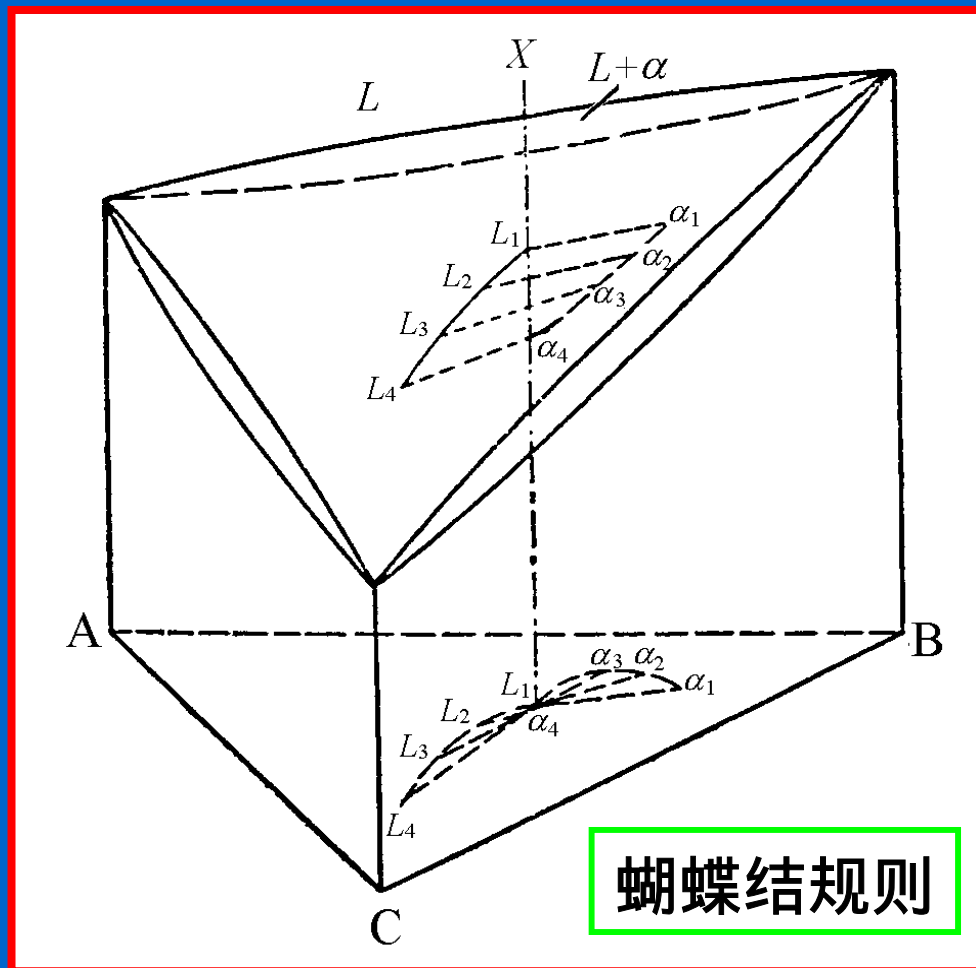
•截面图和投影图





等温线投影图

•冷却过程中穿过两相区时成分的变化



蝴蝶结规则

3.3.4 三相平衡

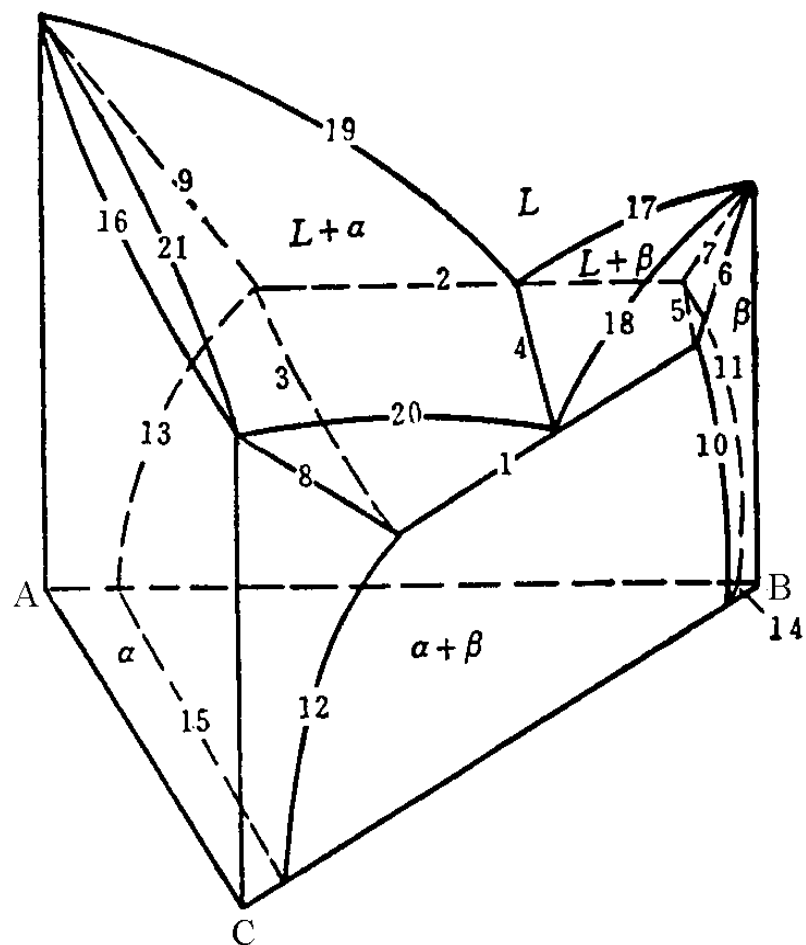
分类

1共晶型： $R \rightarrow Q+U$ ；

2包晶型： $R+Q \rightarrow U$ ；

空间结构

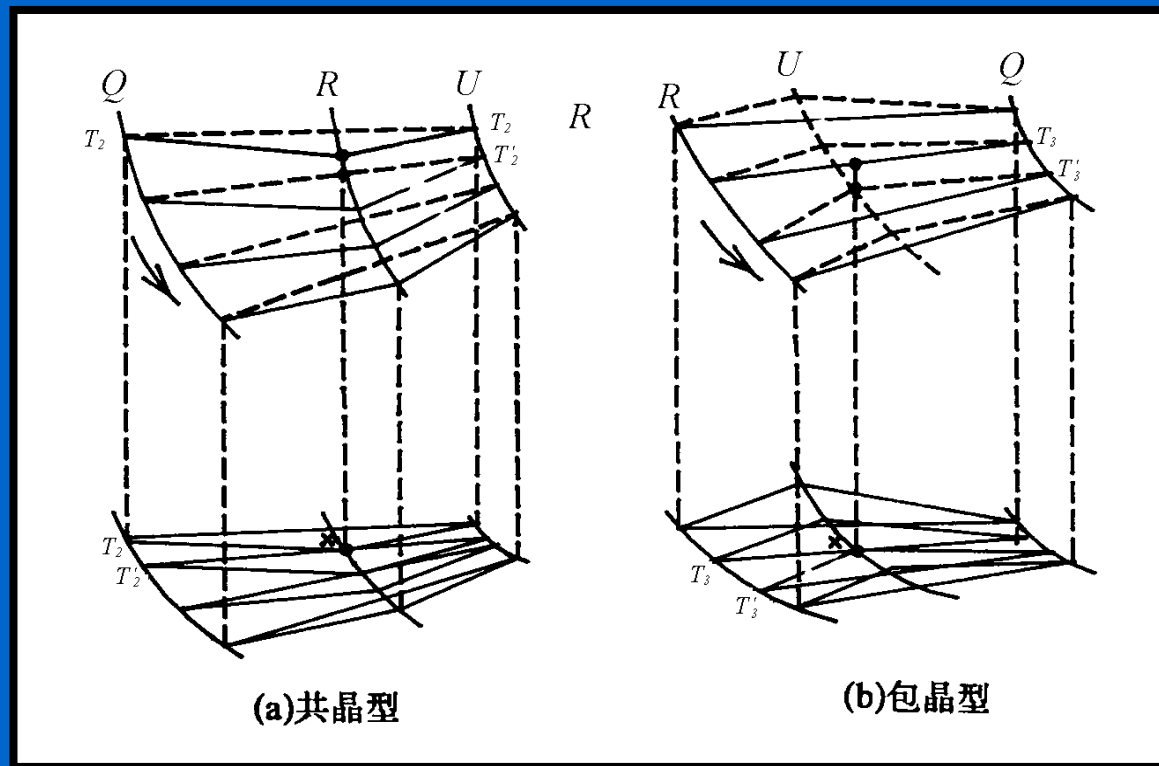
三相平衡， $\phi=3$ ， $F=1$ ，
成分是温度的函数。



两种类型三相空间及其投影图

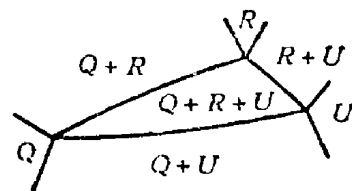
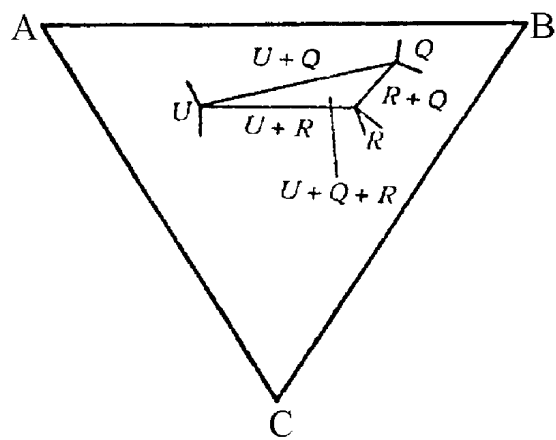
一般规律：

- (1) 三相区由3根相线围成；
- (2) 三相区和3个两相区以面接触；
- (3) 三相区和3个单相区以线接触。

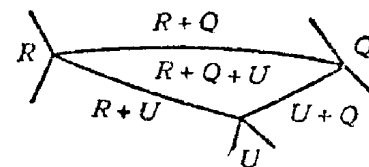


连结三角形

3.3.4.2 截面图和投影图



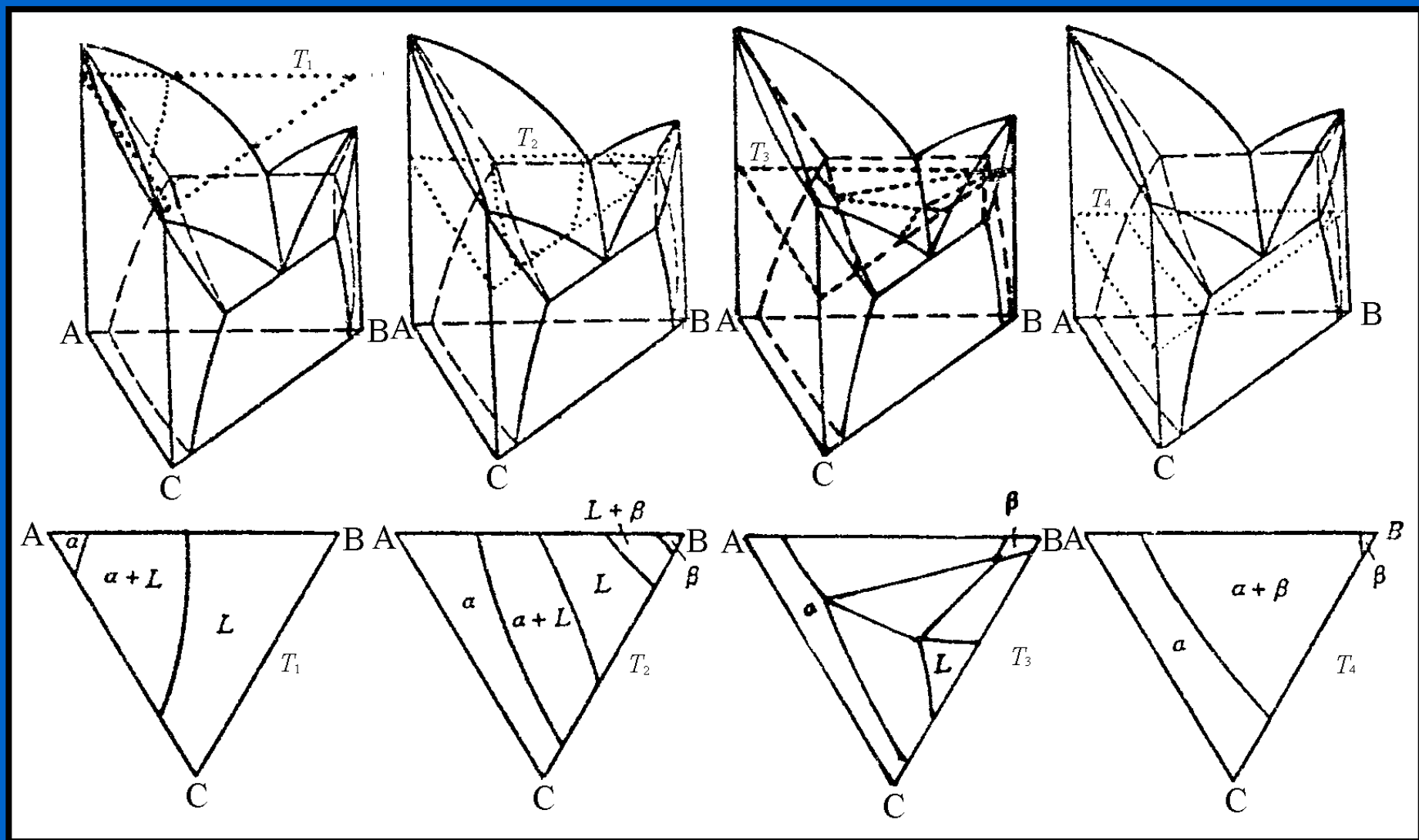
(a) $R \rightarrow U+Q$



(b) $R+Q \rightarrow U$

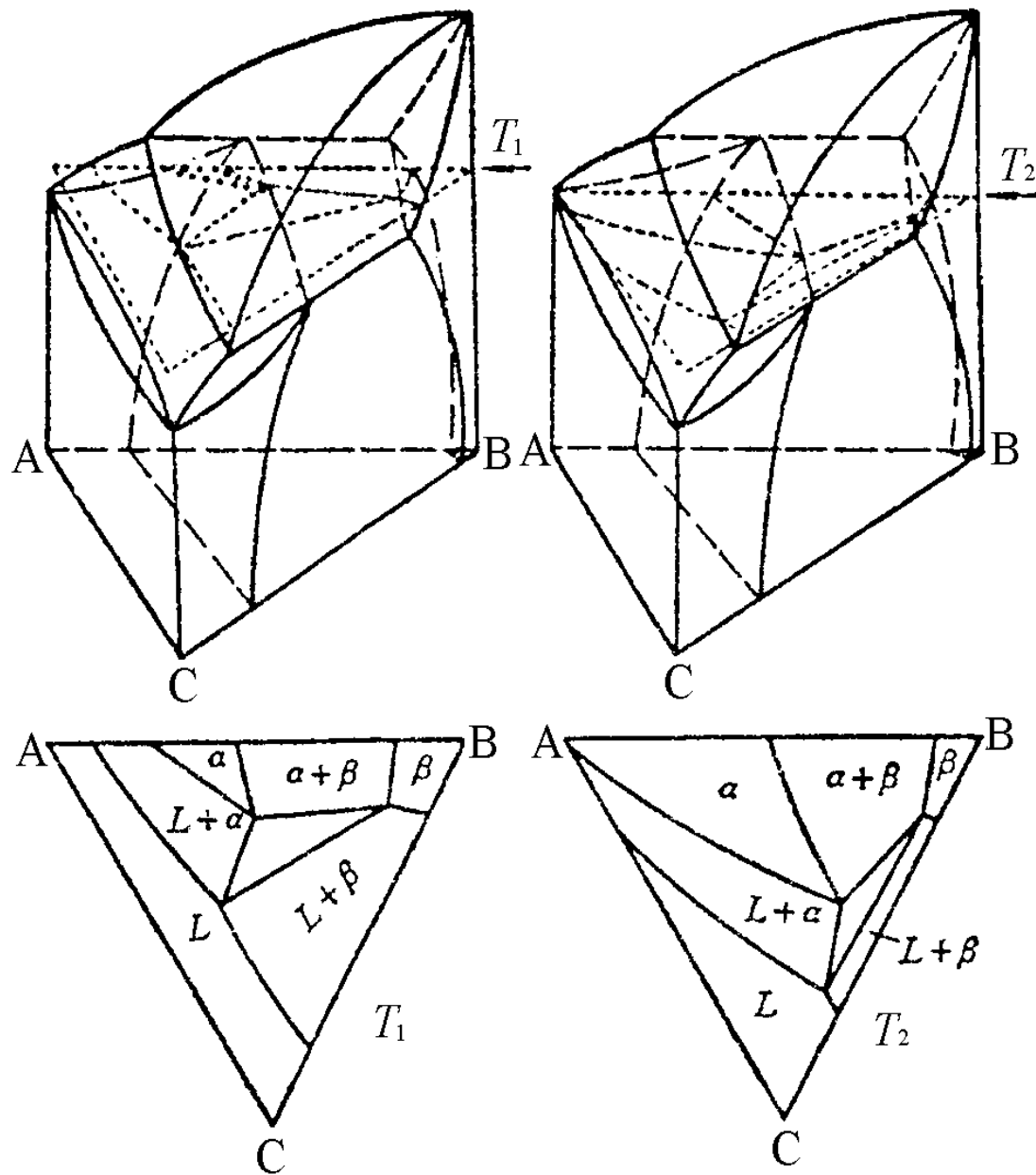
恒温截面上的三
相区及邻接区域

垂直截面上的三相区及邻接区域



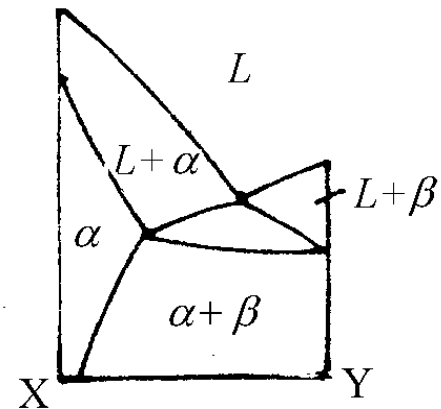
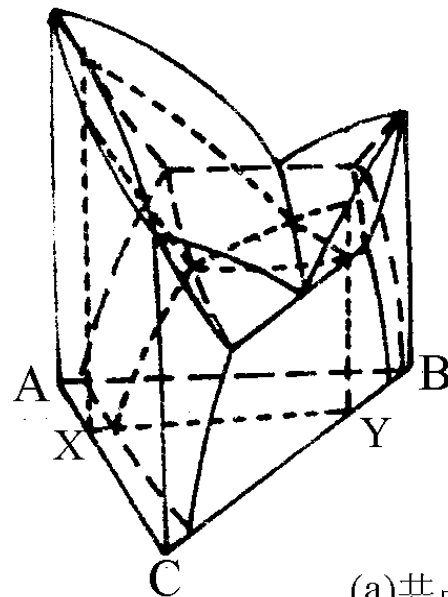
共晶反应恒温截面

包晶反应恒温截面

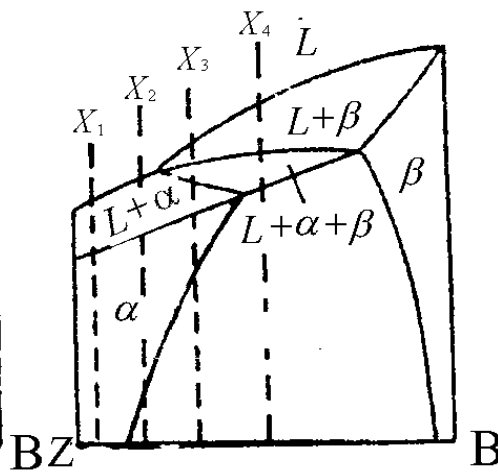
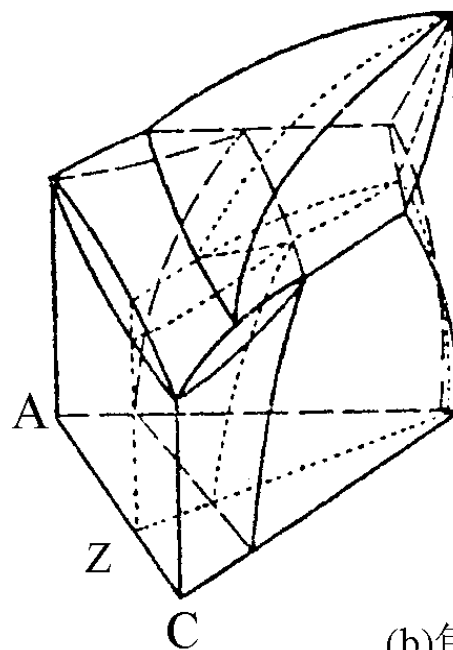


按截面上的
三相区形状
可判别三相
反应类型。

垂直截面

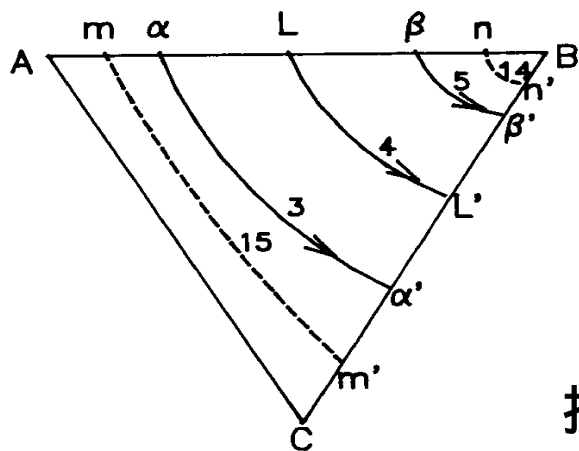


(a)共晶型



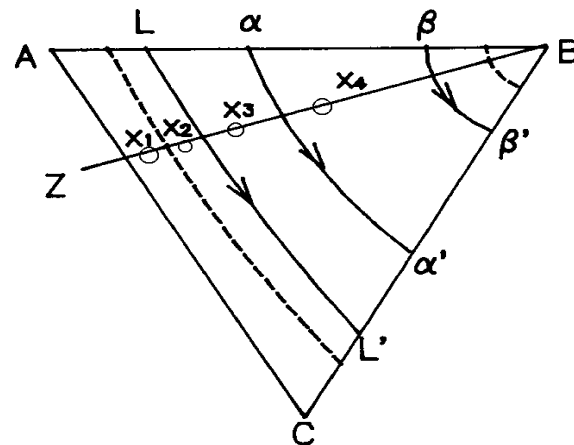
(b)包晶型

3.3.4.5 利用投影图分析体系变温过程发生的反应

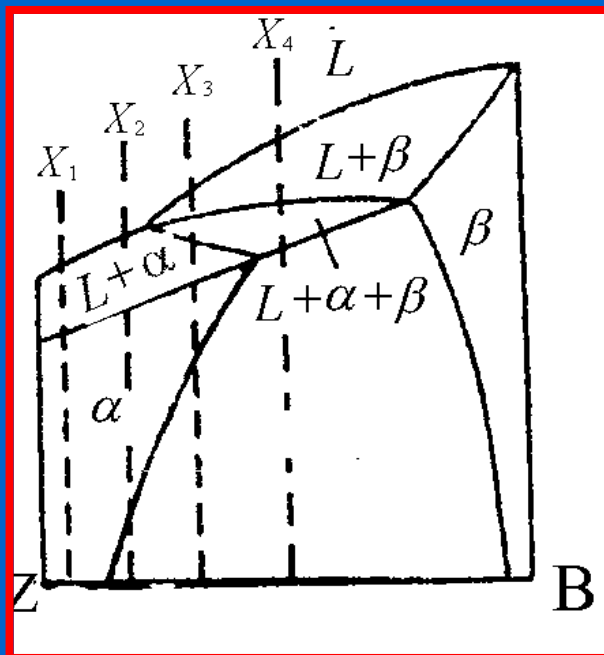


(a)共晶型

投影图



(b)包晶型



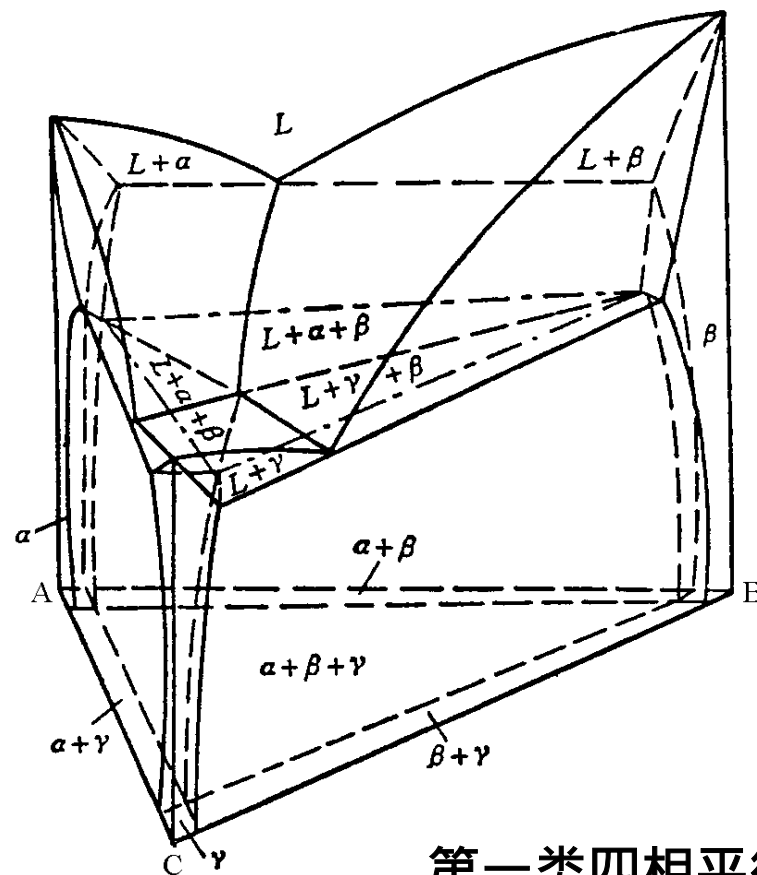
3.3.5 四相平衡

分三类：

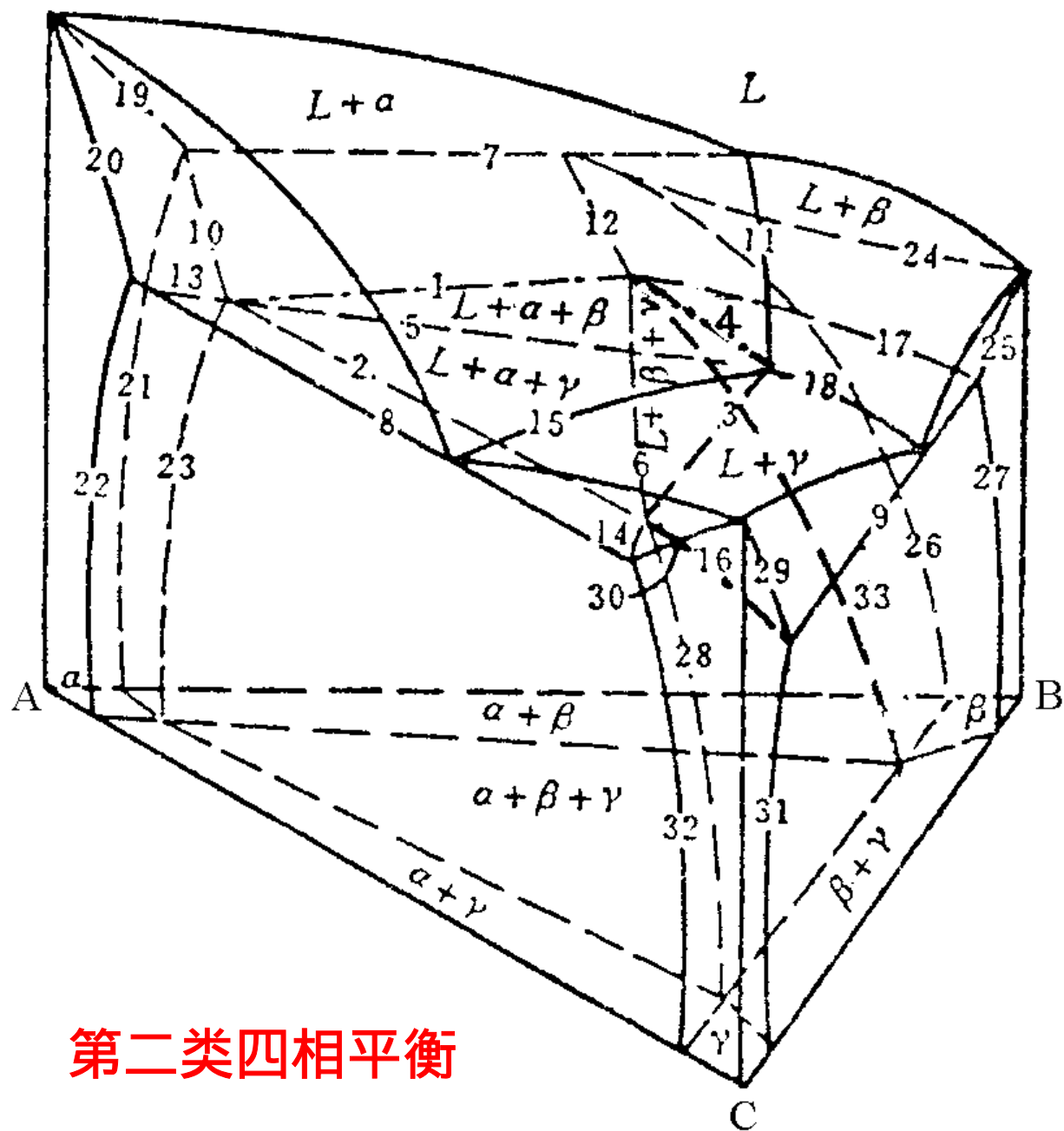
- (1) $R \rightarrow Q + U + V$ ，共晶型反应/第一类四相平衡；
- (2) $R + Q \rightarrow U + V$ ，准包晶型反应/第二类四相平衡；
- (3) $R + Q + U \rightarrow V$ ，包晶型反应/第三类四相平衡。

3.3.5.1 在三维相图中四相平衡的空间结构

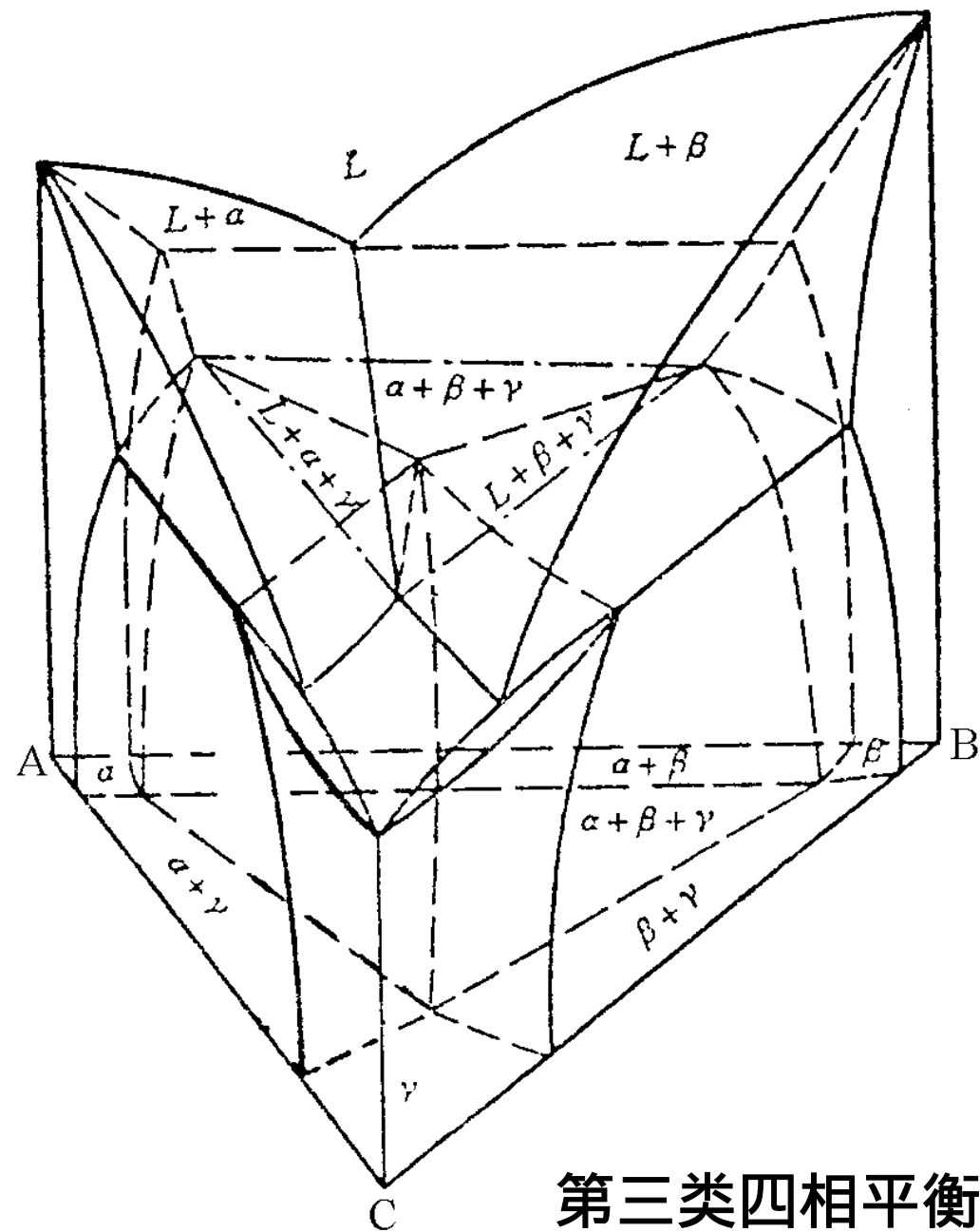
四相平衡, $\phi=4$, $F=0$ 。
温度固定，平衡相成分固定。



第一类四相平衡

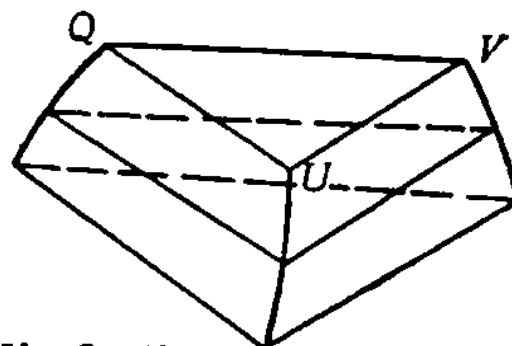
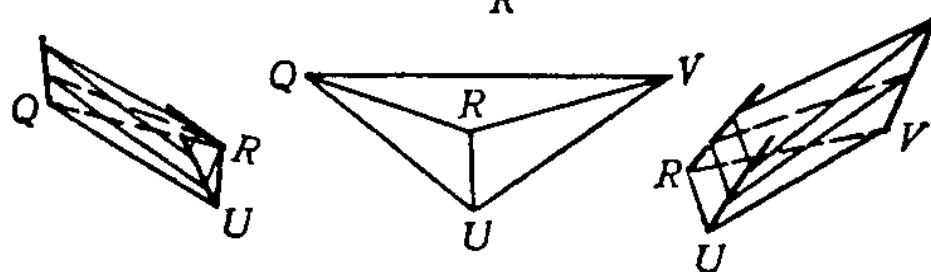
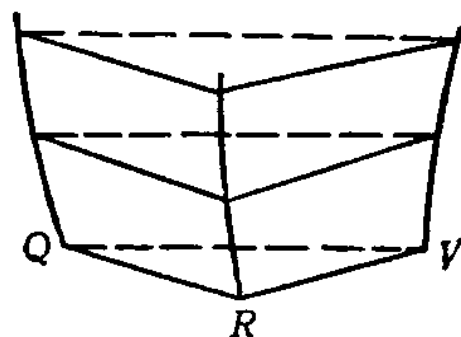
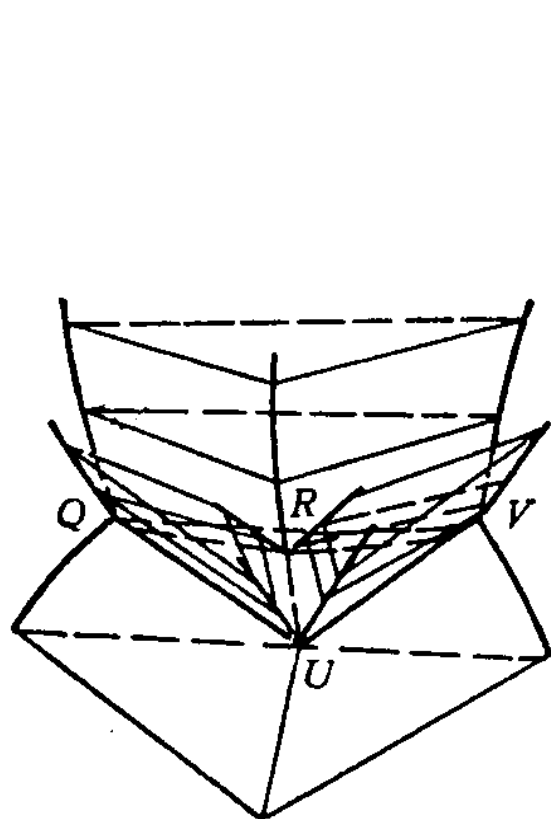


第二类四相平衡

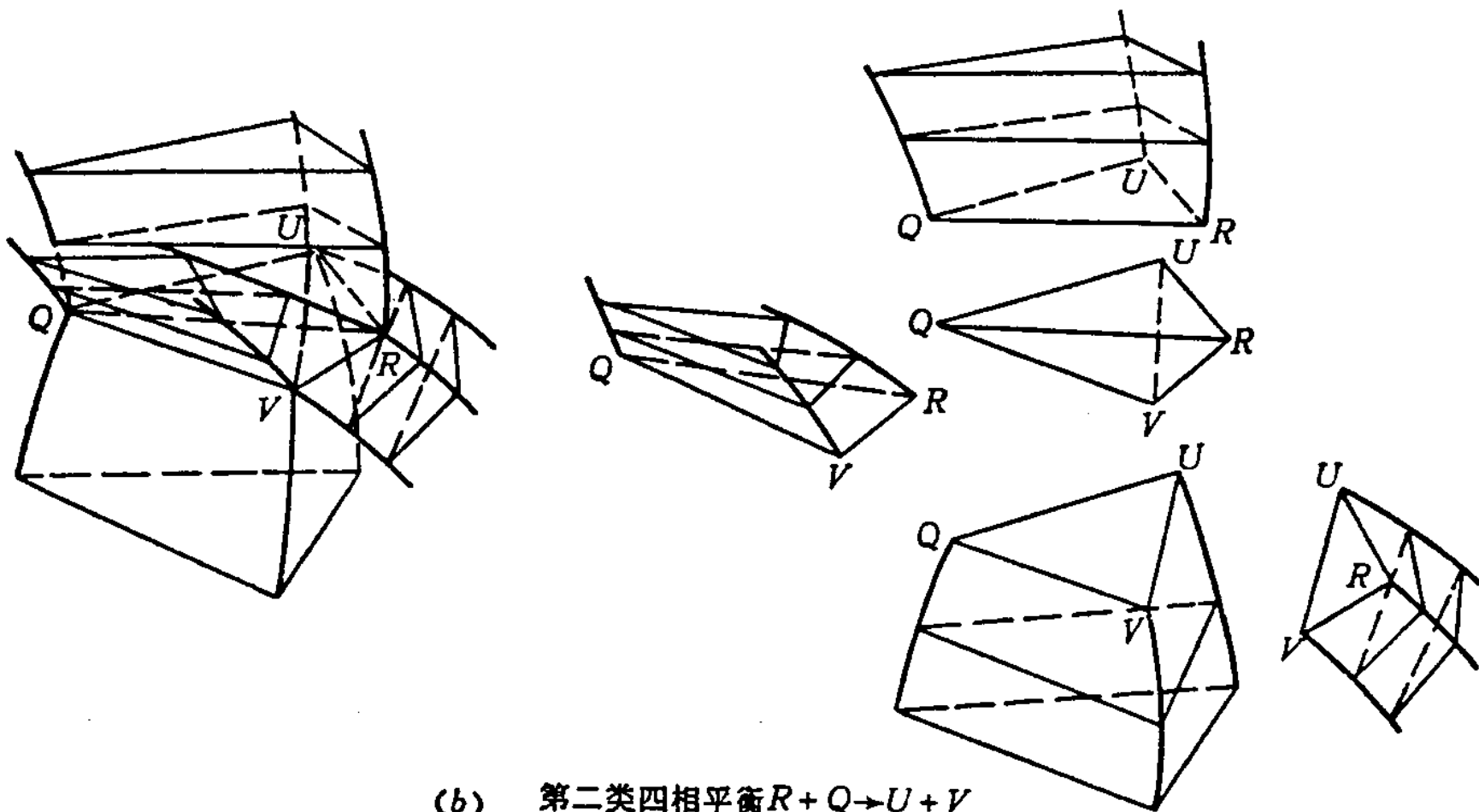


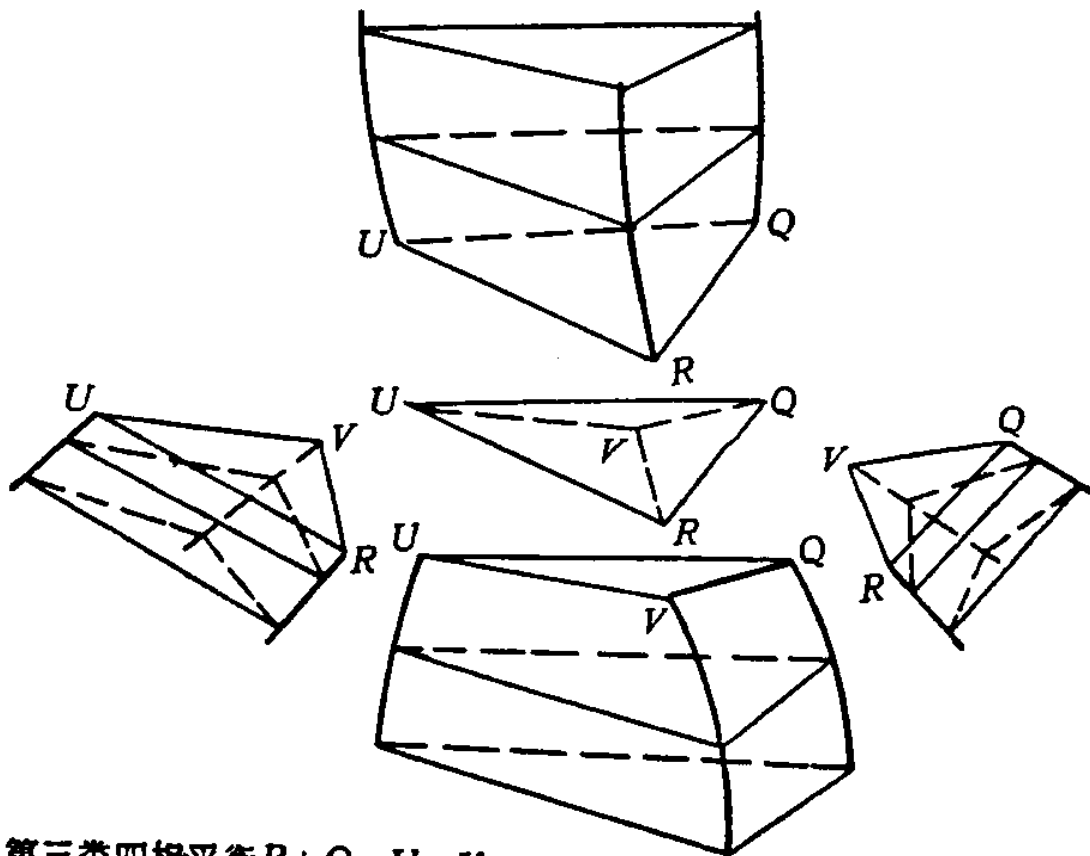
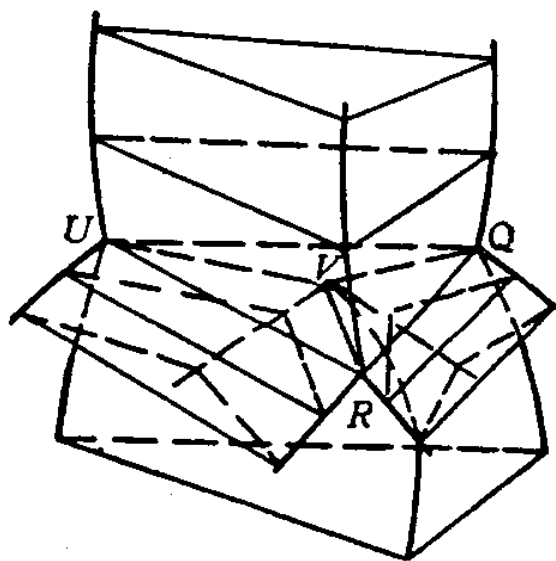
第三类四相平衡

邻接规律



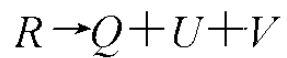
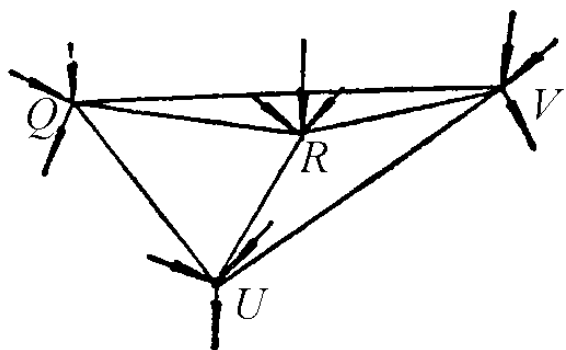
(a) 第一类四相平衡 $R \rightarrow U + Q + V$



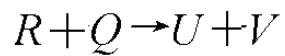
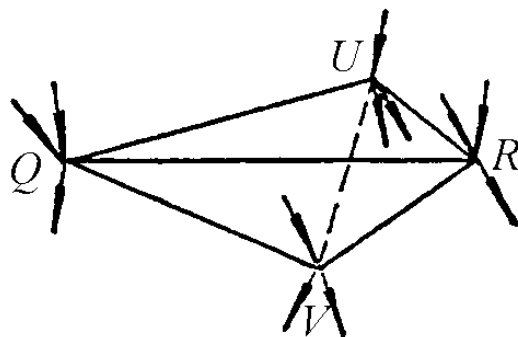


(c) 第三类四相平衡 $R + Q \rightarrow U + V$

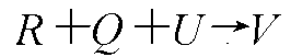
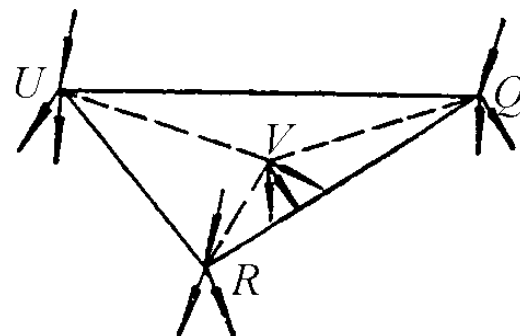
12根相线的温度走向



第一类反应

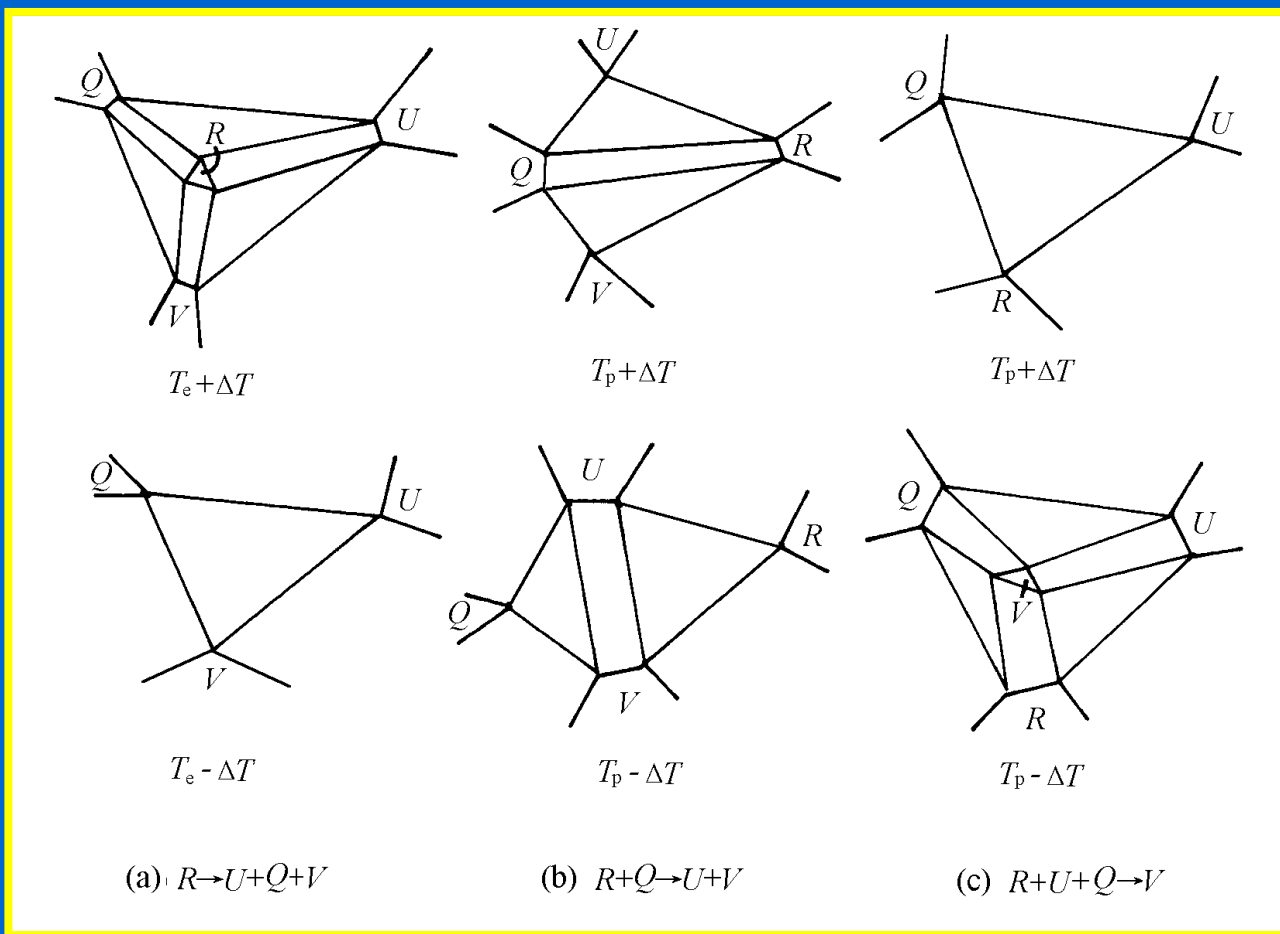


第二类反应

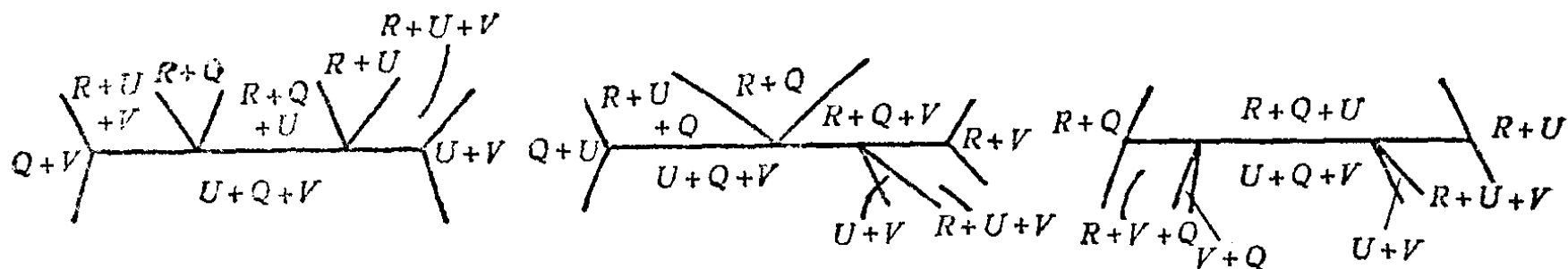


第三类反应

3.3.5.2 截面图和投影图



四相平衡温度上、下的恒温截面

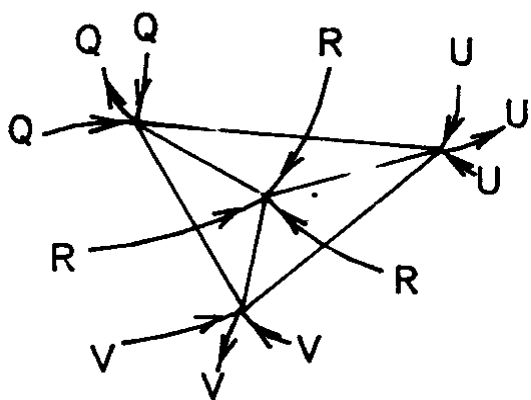


(a) $R \rightarrow Q+U+V$

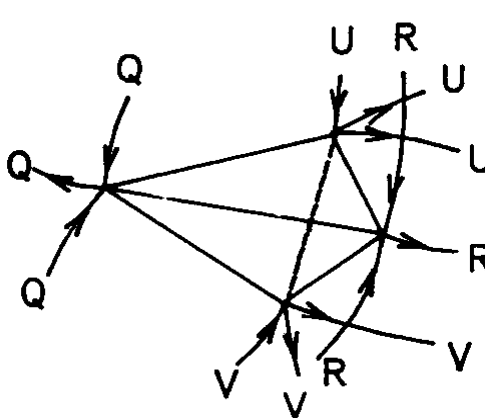
(b) $R+Q \rightarrow U+V$

(c) $R+U+Q \rightarrow V$

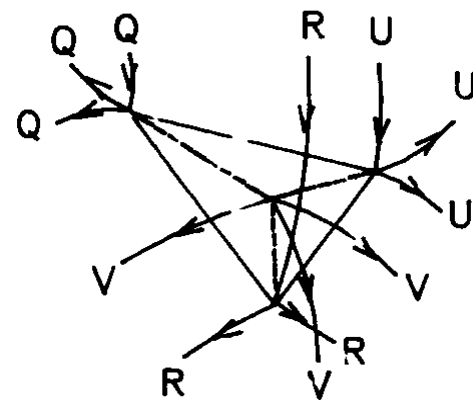
四相区附近的垂直截面



(a) $R \rightarrow Q+U+V$



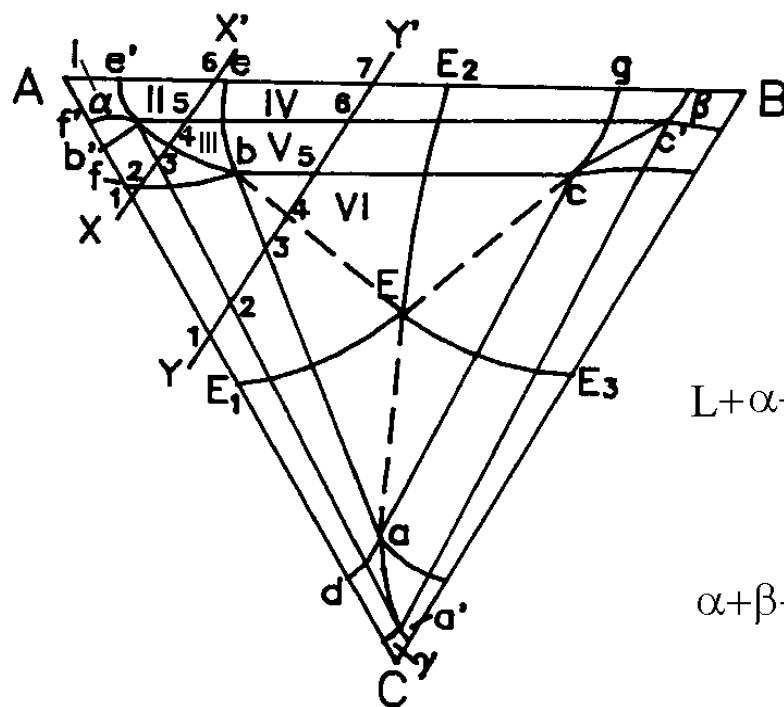
(b) $Q+R \rightarrow U+V$



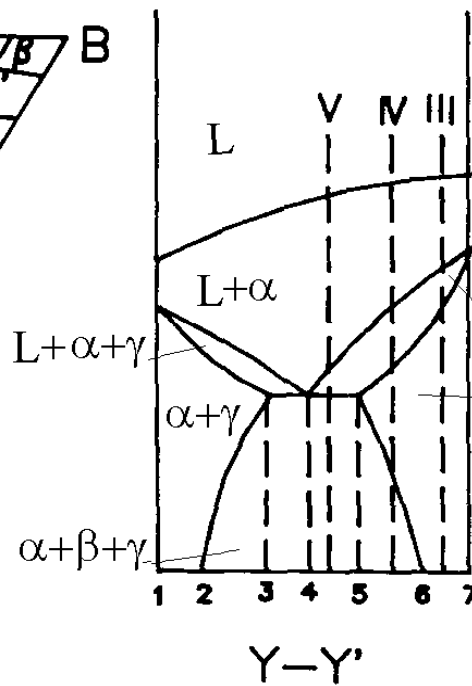
(c) $Q+R+U \rightarrow V$

四相区附近的投影图

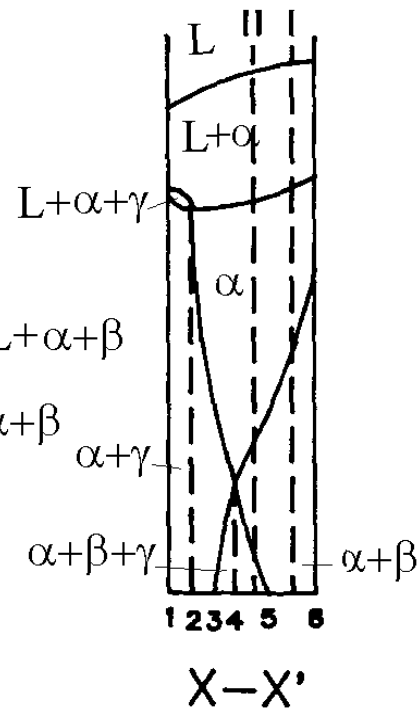
•根据投影图作出垂直截面的示意图



(a)



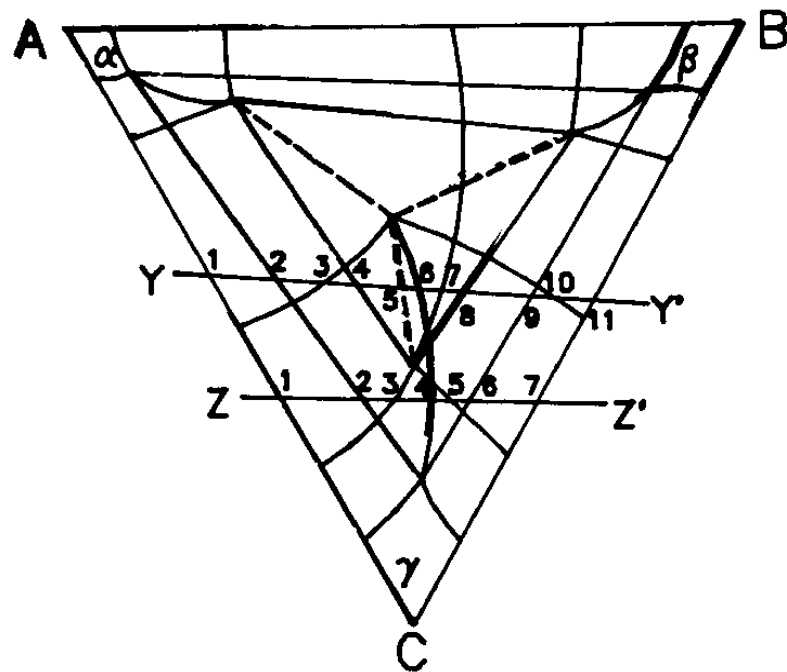
(b)



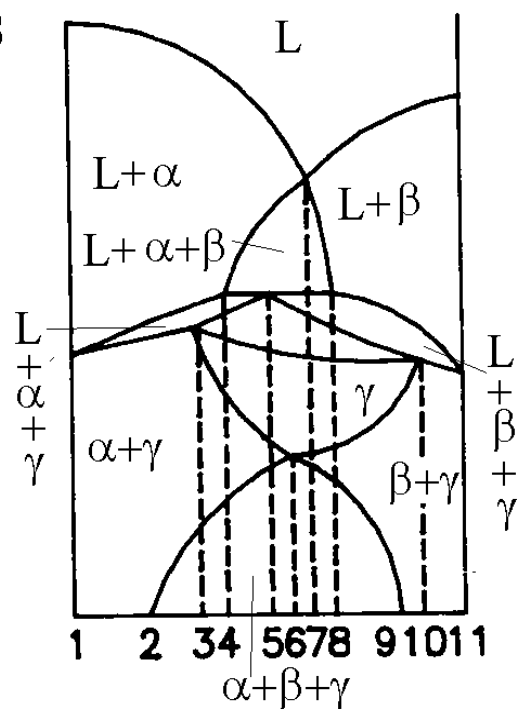
(c)

含第一类四相反应相图的投影图及垂直截面图

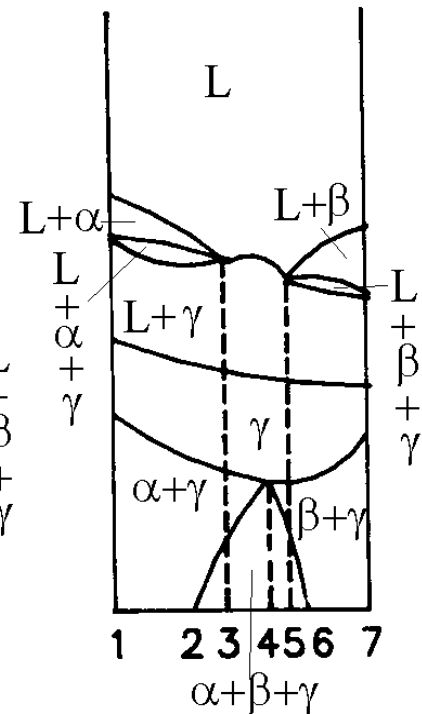
含第二类四相反应相图的投影图及垂直截面图



投影图

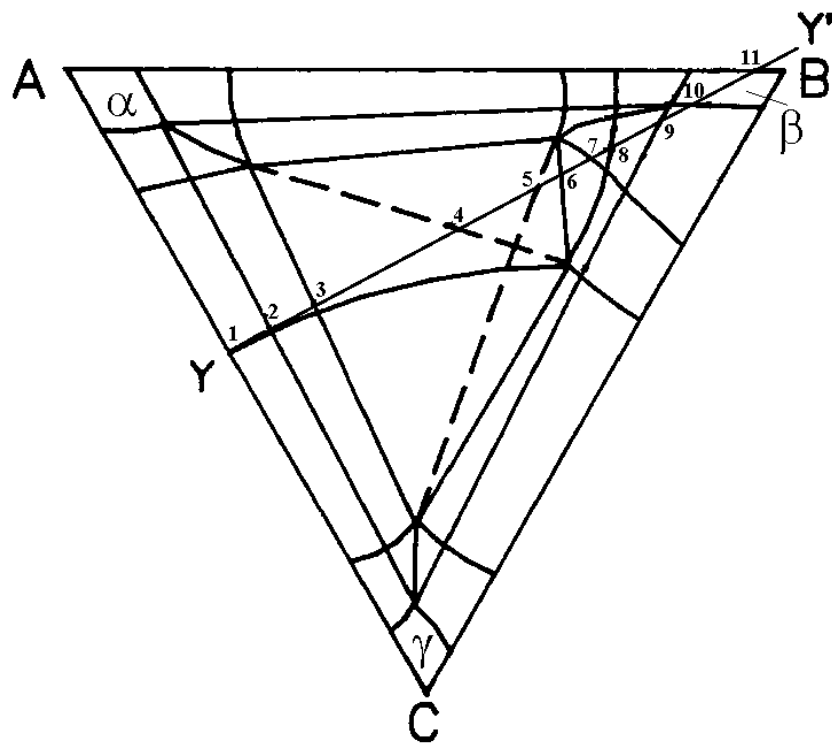


Y-Y'截面图

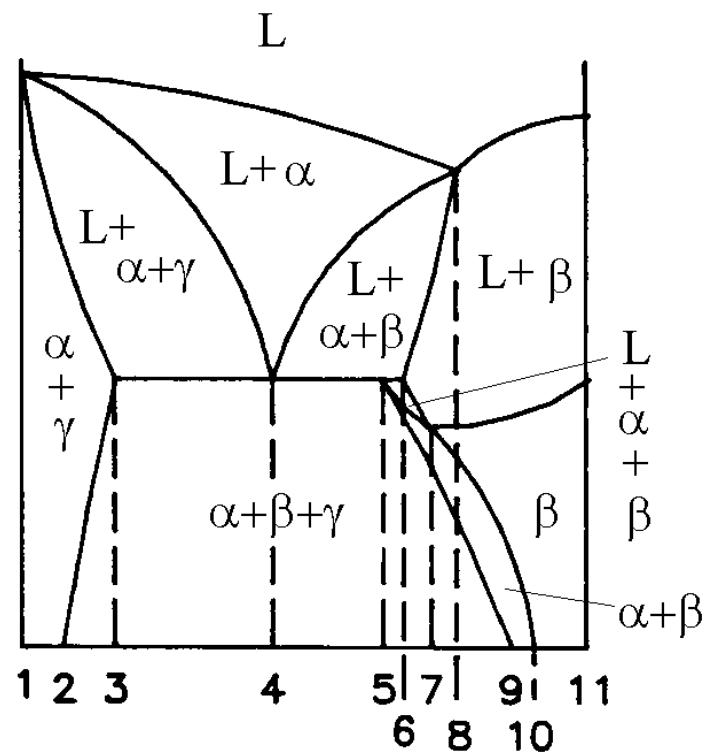


Z-Z'截面图

含第三类四相反应相图的投影图及垂直截面图

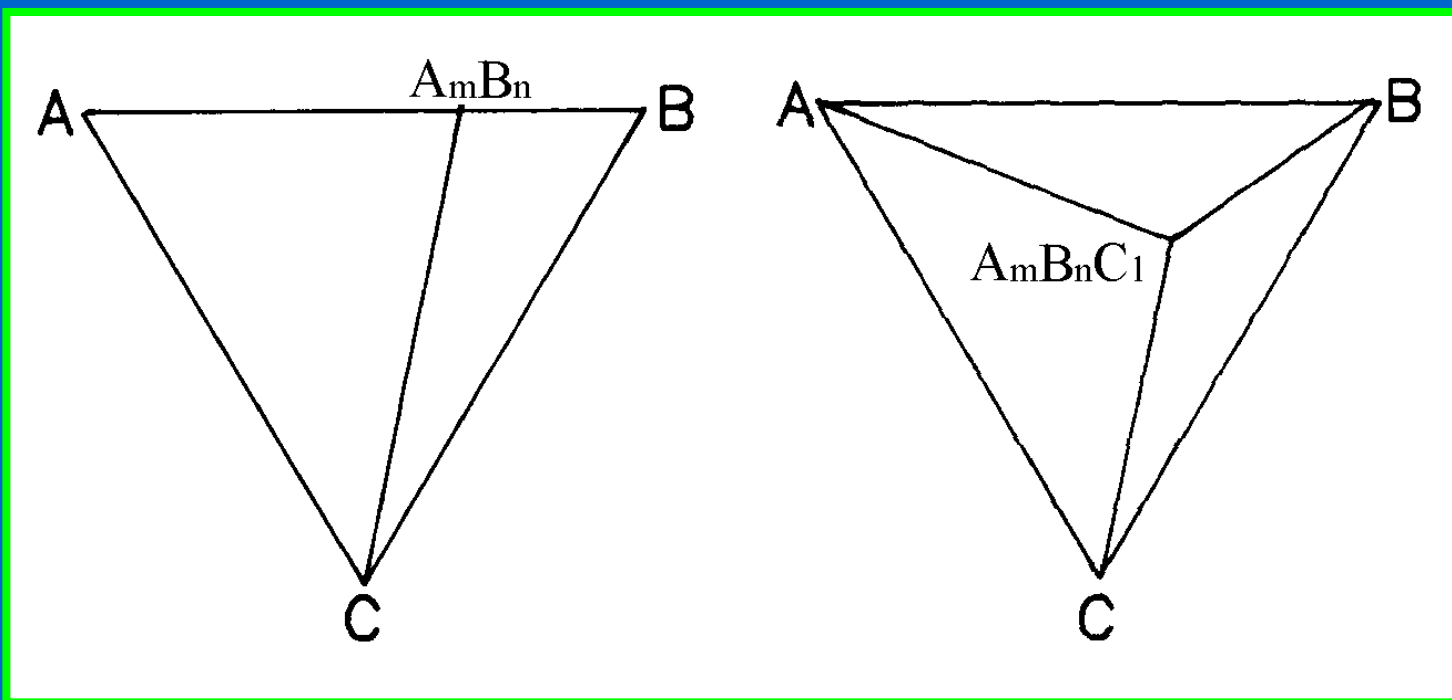


投影图



Y-Y' 截面图

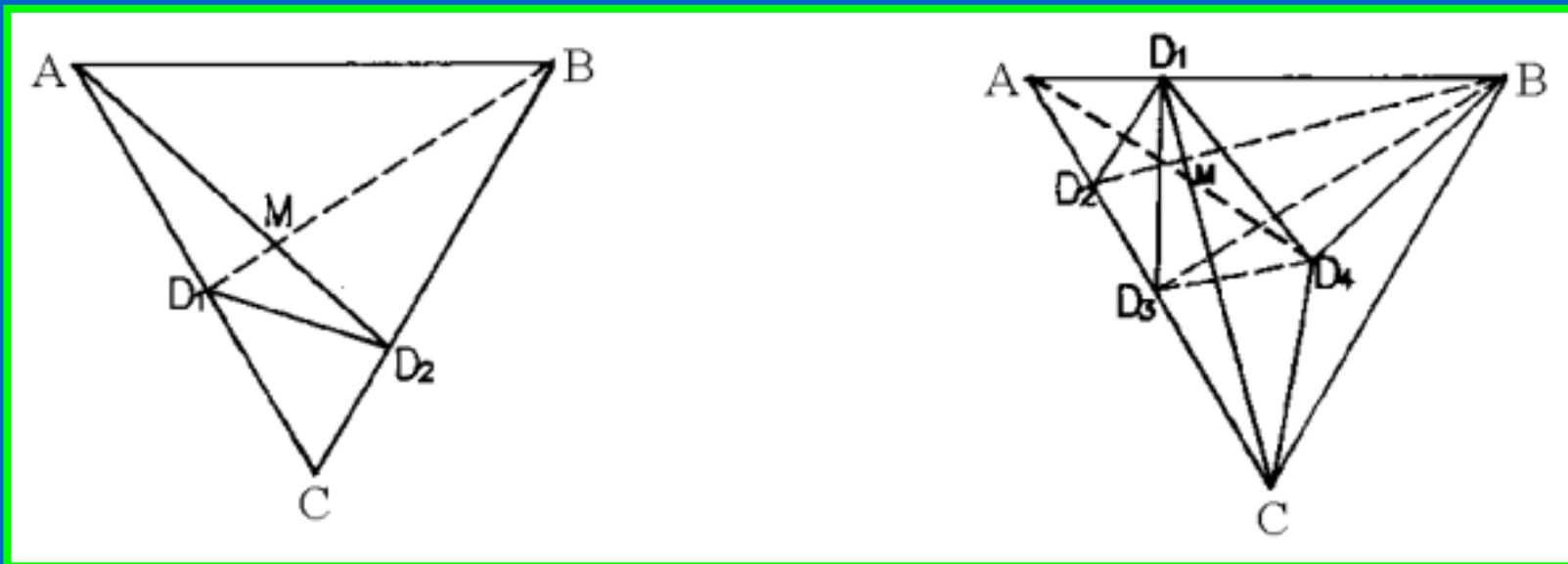
3.3.6 生成化合物的三元系以及相图的简化分割



含一个稳定化合物的三元系分割成几个简单的伪三元系

• • •

多个稳定二元、三元化合物的相图的简化分割



分割数目



$$n = 2t + b + 1$$

二元稳定化合物数

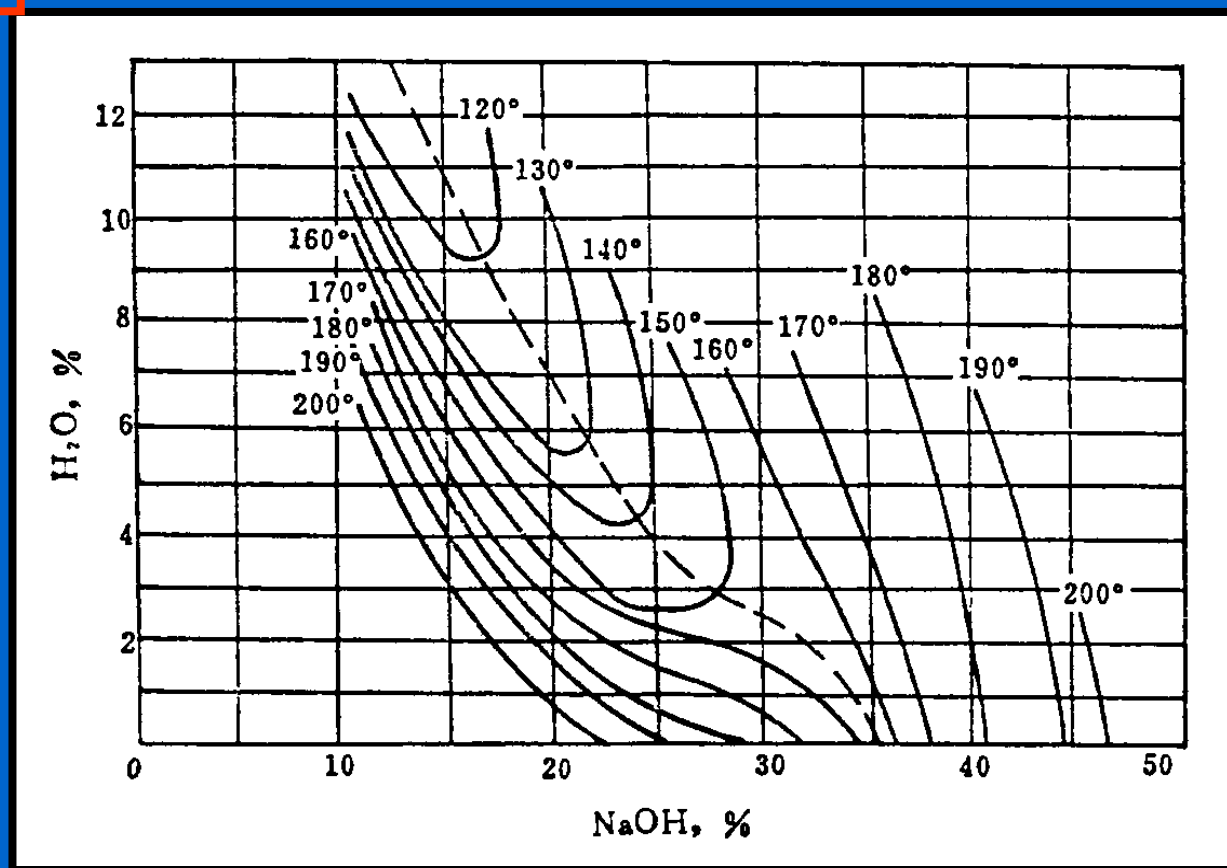
三元稳定化合物数

3.3.7 实际三元相图分析和应用举例

•等温线投影图的例子

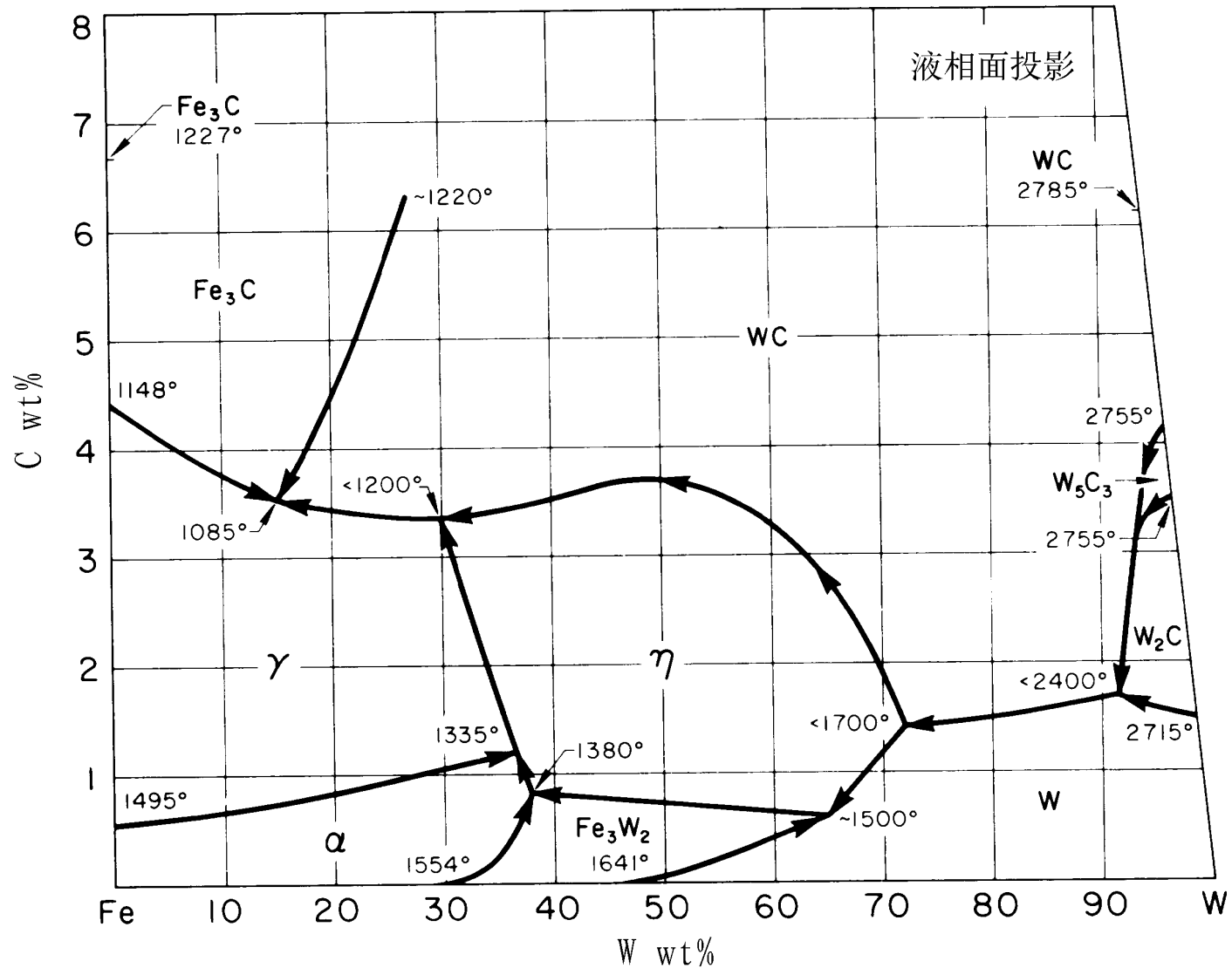
热处理光亮淬火
介质成分的选择
希望低的熔点，
水量6%。

$w(\text{NaOH})=20\%$,
 $w(\text{KOH})=80\%$ 。
熔点 130° 。

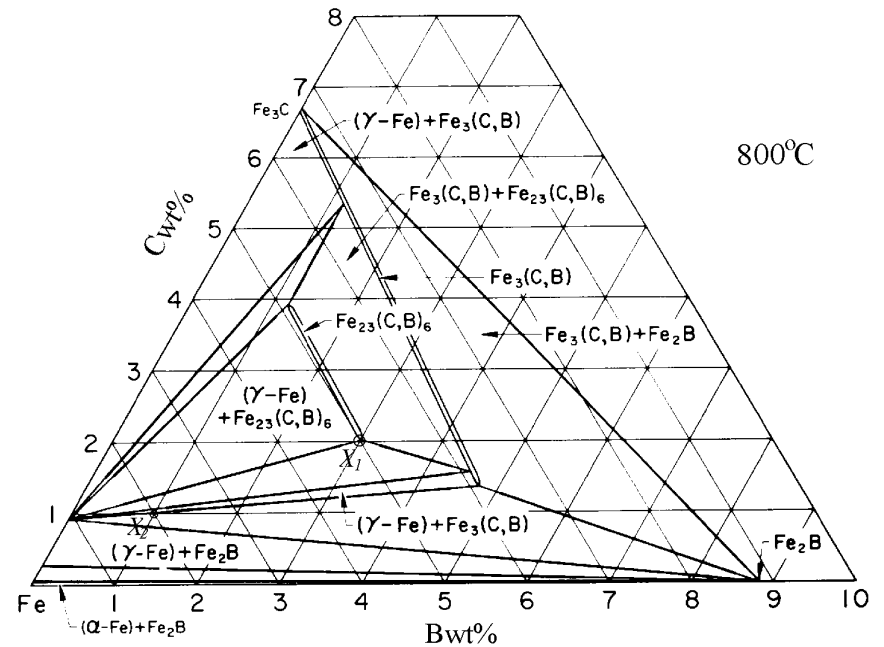
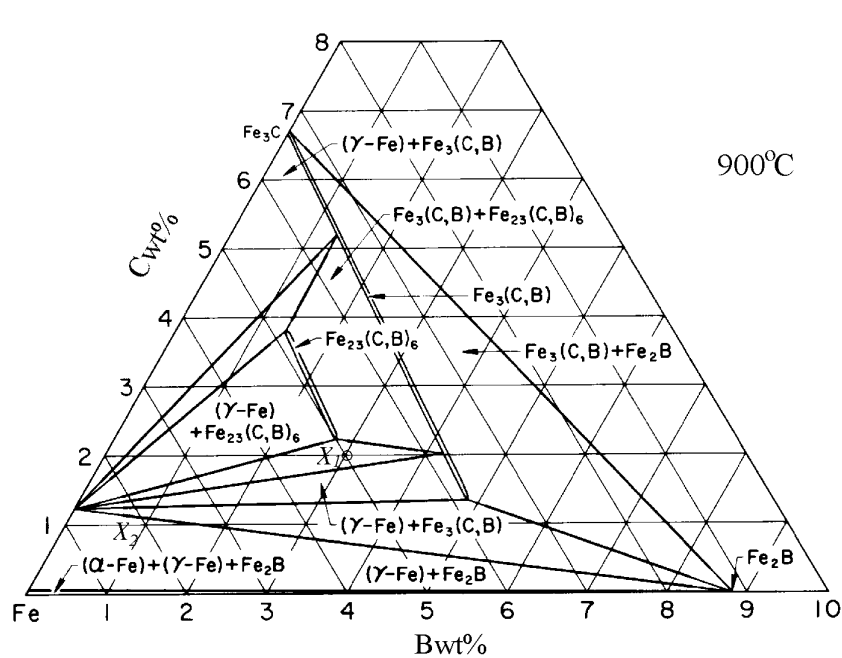


KOH-NaOH-H₂O

•液相面投影图的例子

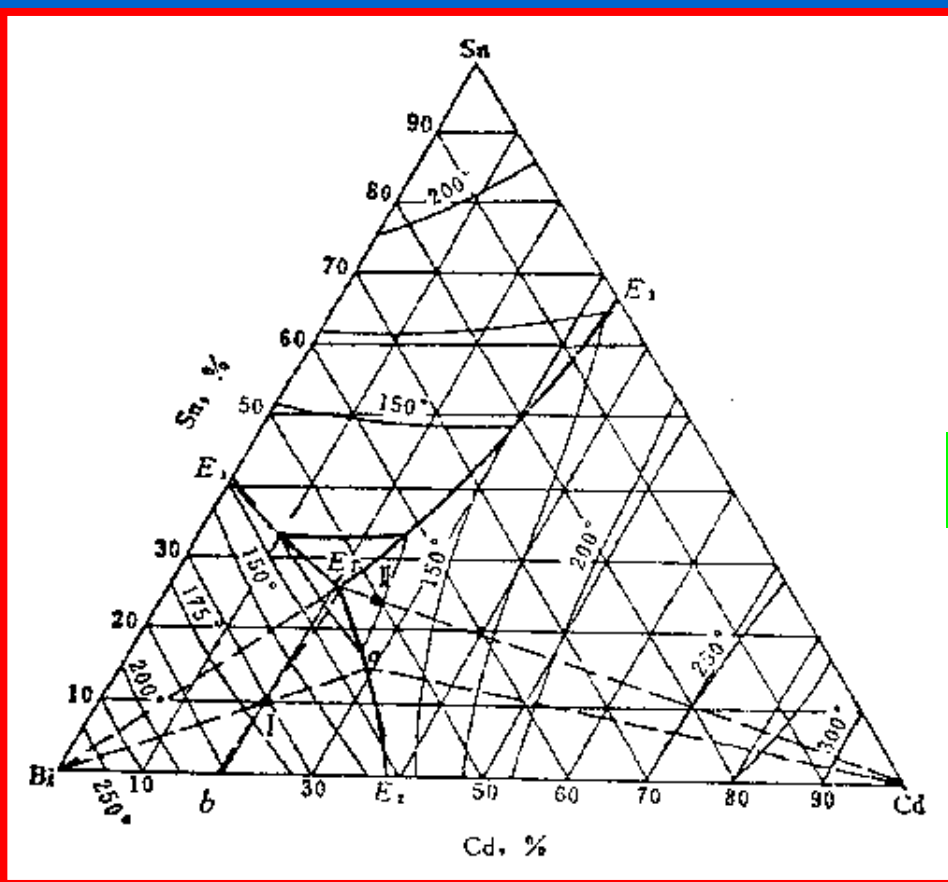


• 恒温截面的例子



Fe-C-B三元系在富Fe一角的恒温截面

•投影图的例子



Bi-Cd-Sn三元相图的投影图

点

$$A^{\text{Bi}} \% = \frac{\overline{Ia}}{\overline{Bia}} = 29.8\%$$

$$A^{E_T} \% = \frac{\overline{Ib}}{\overline{E_Tb}} = 37\%$$

$$A^{E_2} \% = 1 - (A^{\text{Bi}} \% + A^{E_T} \%) = 33.2\%$$

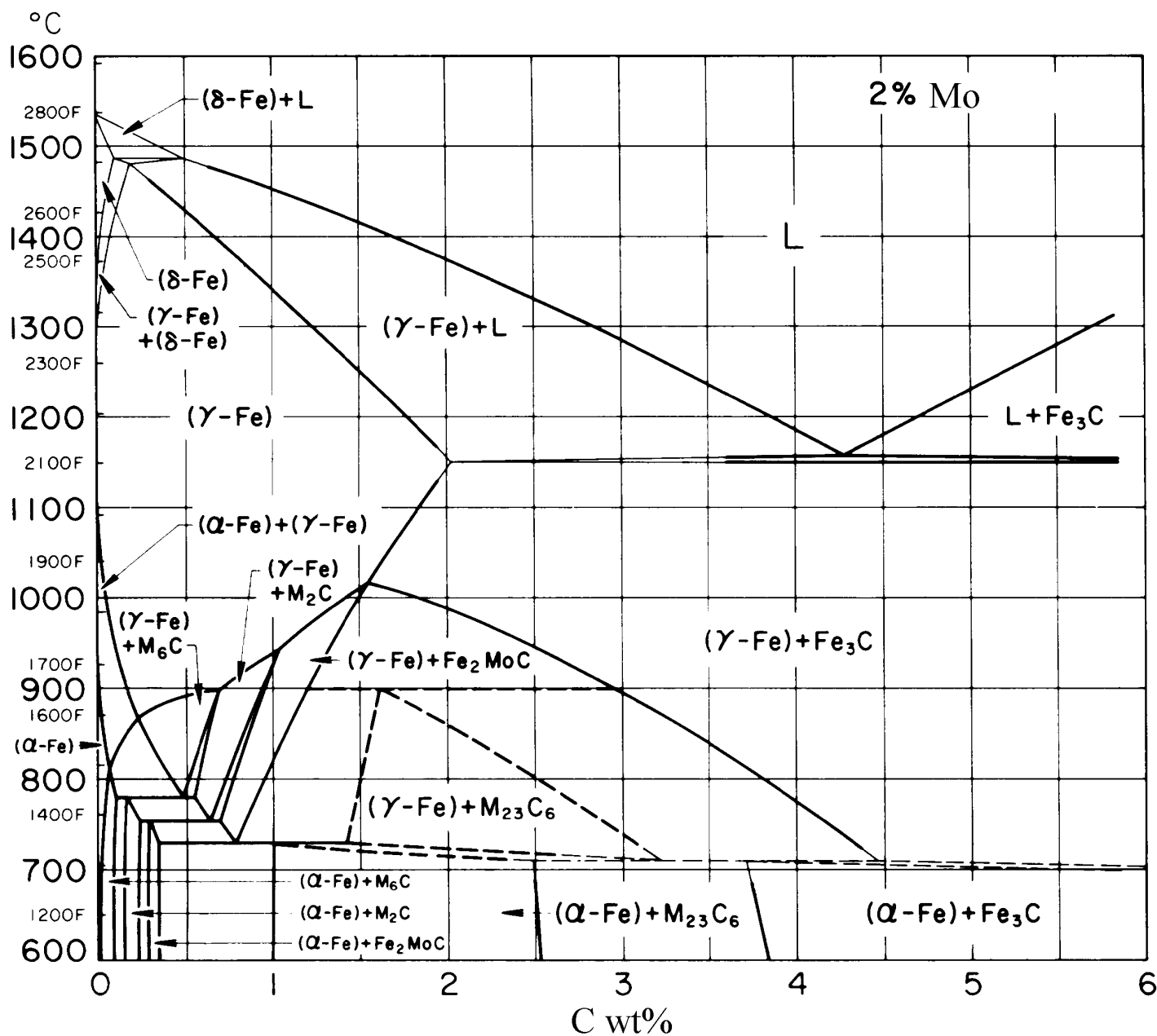
成分

$$A^{\text{Cd}} \% = \frac{\overline{E_T}}{\overline{E_TCd}} = 5.7\%$$

$$A^{E_T} \% = 1 - A^{\text{Cd}} \% = 94.3\%$$

垂直截面的例子

Fe-Mo-C
三元相图的
 $w(\text{Mo})=2\%$ 垂直
截面



3.4 相图热力学

学习相图热力学的意义：了解相图是如何构造的。

方法：

- 从实测相图提取热力学数据；
- 由已有的热力学资料，通过计算构造相图。

相图遵循的规律

- 系统总自由能最小；

$$G_m = \sum_{i=1}^{\varphi} P^i G_m^i$$

两式有时等价，
有时不等价。

- 任一组元在各相的化学势相等；

$$\mu_j^{(1)} = \mu_j^{(2)} = \cdots = \mu_j^{(i)} = \cdots = \mu_j^{(\varphi)}$$

3.4.1 吉布斯自由能函数的表达式

$$\mu_A^\nu = {}^*G_A^\nu + RT \ln a_A^\nu = {}^*G_A^\nu + RT \ln x_A^\nu + RT \ln \gamma_A^\nu$$

$$\mu_B^\nu = {}^*G_B^\nu + RT \ln a_B^\nu = {}^*G_B^\nu + RT \ln x_B^\nu + RT \ln \gamma_B^\nu$$

$$\begin{aligned} G_m^\nu &= x_A^\nu \mu_A^\nu + x_B^\nu \mu_B^\nu \\ &= x_A^\nu {}^*G_A^\nu + x_B^\nu {}^*G_B^\nu + RT(x_A^\nu \ln x_A^\nu + x_B^\nu \ln x_B^\nu) + RT(x_A^\nu \ln \gamma_A^\nu + x_B^\nu \ln \gamma_B^\nu) \end{aligned}$$

理想溶体

$$(G_m^\nu)^I = x_A^\nu {}^*G_A^\nu + x_B^\nu {}^0G_B^\nu + RT(x_A^\nu \ln x_A^\nu + x_B^\nu \ln x_B^\nu)$$

摩尔过剩吉
布斯自由能

$$(G_m^\nu)^E = RT(x_A^\nu \ln \gamma_A^\nu + x_B^\nu \ln \gamma_B^\nu)$$

混合吉布
斯自由能

$$\Delta G_m^\nu = RT(x_A^\nu \ln x_A^\nu + x_B^\nu \ln x_B^\nu) + (G_m^\nu)^E = (G_m^\nu)^I + (G_m^\nu)^E$$

对于真实溶体，计算遇到的主要困难在于求过剩吉布斯自由能的值。这个问题解决了，相图的热力学分析和计算就能解决。

3.4.2 过剩自由能的解析表达式

3.4.2.1 规则溶剂模型

设溶剂中摩尔形成熵及偏摩尔熵与理想溶剂近似相同，即保留了随机混合的假设。还假设在全部温度和成分范围内，溶剂的过剩摩尔吉布斯自由能和两组元成分乘积成正比。

$$(G_m)^E = \Omega x_A x_B$$

Ω 的物理意义

溶剂中A-A原子对总数 n_{AA} 、B-B原子对总数 n_{BB} 以及A-B原子对总数 n_{AB} 为

$$n_{AA} = \frac{1}{2} Z n_0 x_A^2$$

$$n_{BB} = \frac{1}{2} Z n_0 (1 - x_A)^2$$

$$n_{AB} = Z n_0 x_A (1 - x_A)$$

内能 u_0

$$u_0 = n_{AA} u_{AA} + n_{BB} u_{BB} + n_{AB} u_{AB}$$

$$= \frac{1}{2} Z n_0 [x_A^2 u_{AA} + (1 - x_A)^2 u_{BB} + 2 x_A (1 - x_A) u_{AB}]$$

$$= \frac{1}{2} Z n_0 [x_A u_{AA} + (1 - x_A) u_{BB} + x_A (1 - x_A) (2 u_{AB} - u_{AA} - u_{BB})]$$

$$\Delta u_0 = \frac{Z n_0}{2} x_A (1 - x_A) (2 u_{AB} - u_{AA} - u_{BB}) = n_{AB} \Phi'$$

$$\Phi' = u_{AB} - \frac{1}{2} (u_{AA} + u_{BB})$$

互换能（物理意义）：从纯组元A和B晶体的内部各取出一个原子互换，互换后两个晶体内部能增值的一半。

当温度不是0K时，吉布斯自由能应增加

$$K(N, T) = \int_0^T C_p dT - T \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$$

这一项随成分变化不大，随温度变化关系可近似看成是线性的，所以忽略 $K(x, T)$ 这一项完全不影响讨论结果。这样规则溶体的摩尔过剩吉布斯自由能为

$$\begin{aligned} (G_m)^E &= Zx_A \frac{n_0}{2} (1 - x_A) (2u_{AB} - u_{AA} - u_{BB}) \\ &= Zx_A (1 - x_A) \Phi \end{aligned}$$

$$= n_0 \Phi$$

$$\Omega = Z\Phi = \frac{Zn_0}{2} (2u_{AB} - u_{AA} - u_{BB})$$

3.4.2.2 亚规则溶剂模型

考虑了次近邻原子的影响，把 Ω 看成是成分的线性函数，从而克服了规则溶剂对理想溶剂偏离关于成分对称的局限性。亚规则溶剂的 Ω 表达为

$$\Omega = P_0 x_A + P_1 x_B$$

$$(G_m)^E = x_A x_B (P_0 x_A + P_1 x_B) = x_A x_B (P_0 + P_1 x_B)$$

3.4.3 用图解法求化学势

$$G_m = x_A \mu_A + x_B \mu_B$$

微分

$$dG_m = x_A d\mu_A + \mu_A dx_A + x_B d\mu_B + \mu_B dx_B$$

根据吉布斯-杜亥姆方程

$$x_A d\mu_A + x_B d\mu_B = 0$$

$$dG_m = \mu_A dx_A + \mu_B dx_B$$

两端乘以 x_A/dx_B , 并利用 $dx_A = -dx_B$, 得

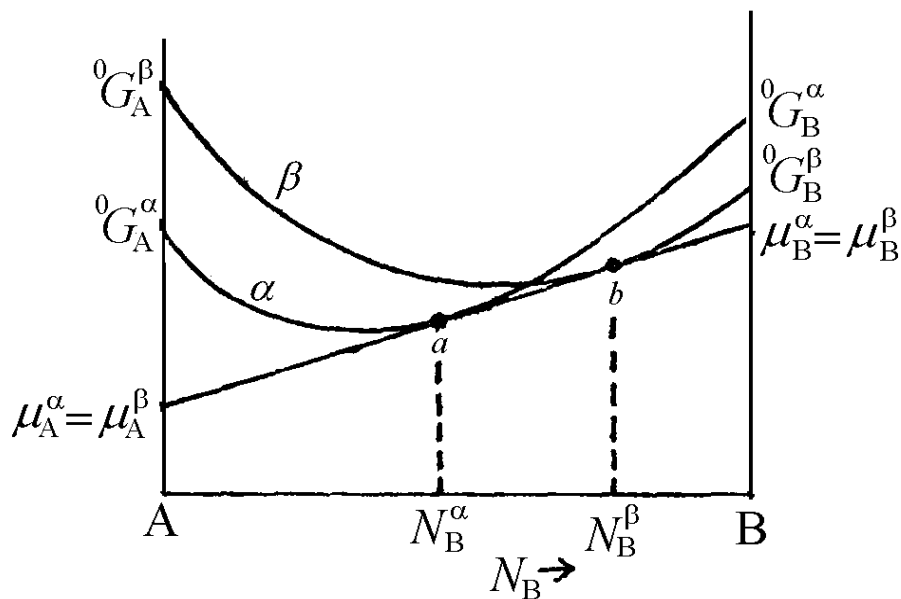
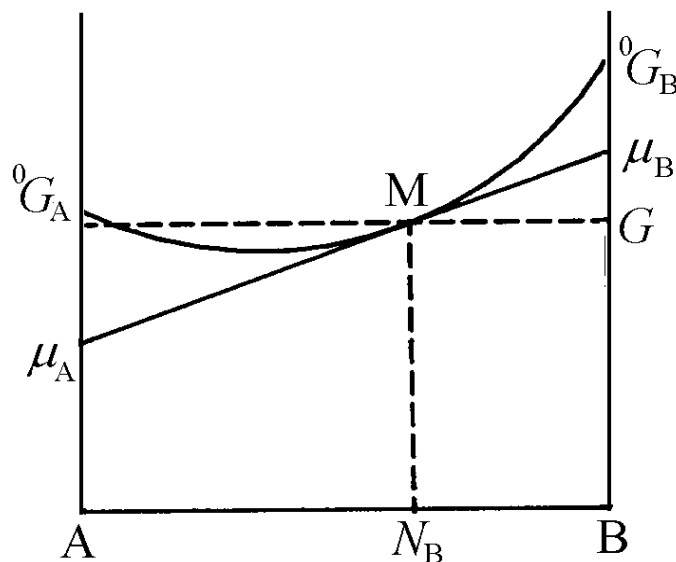
$$x_A \frac{dG_m}{dx_B} = -\mu_A x_A + \mu_B x_A$$

相加

$$\mu_B = G_m + x_A \frac{dG_m}{dx_B} = G_m + (1 - x_B) \frac{dG_m}{dx_B}$$

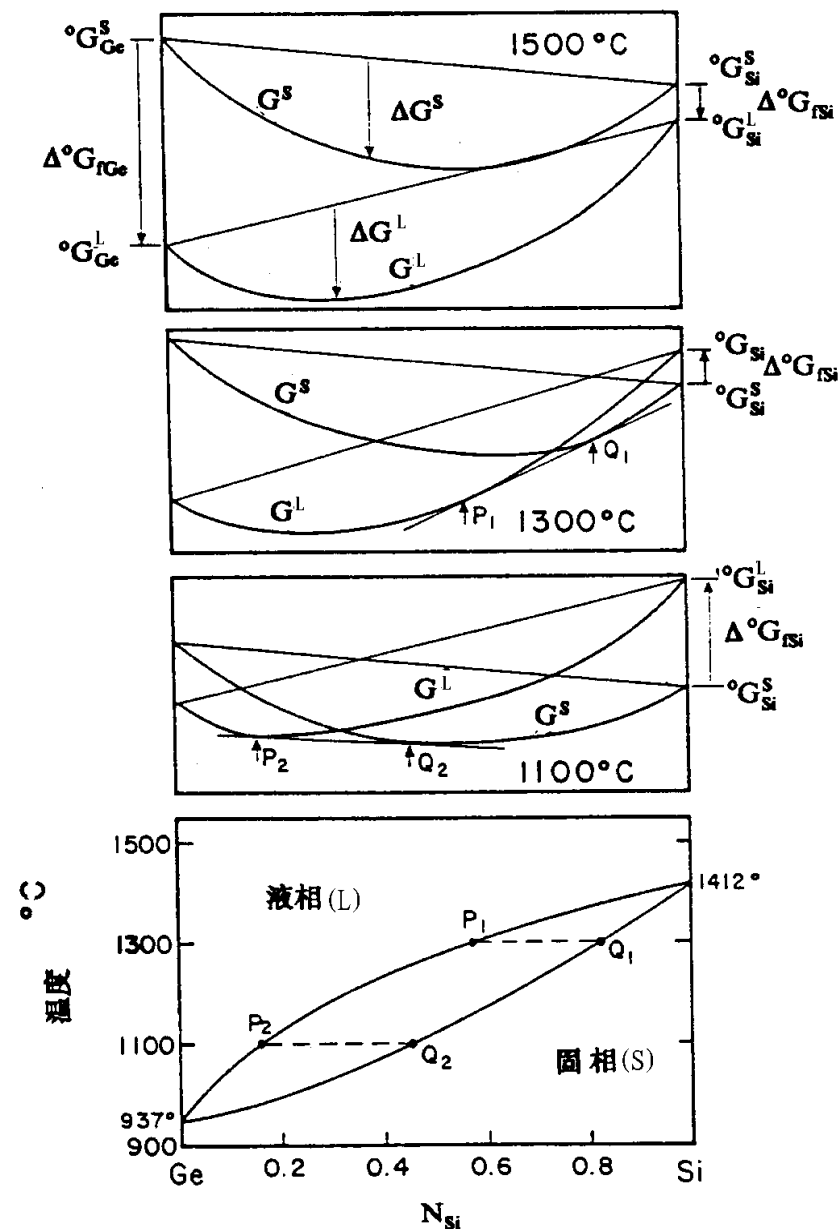
同理

$$\mu_A = G_m + (1 - x_A) \frac{dG_m}{dx_A}$$



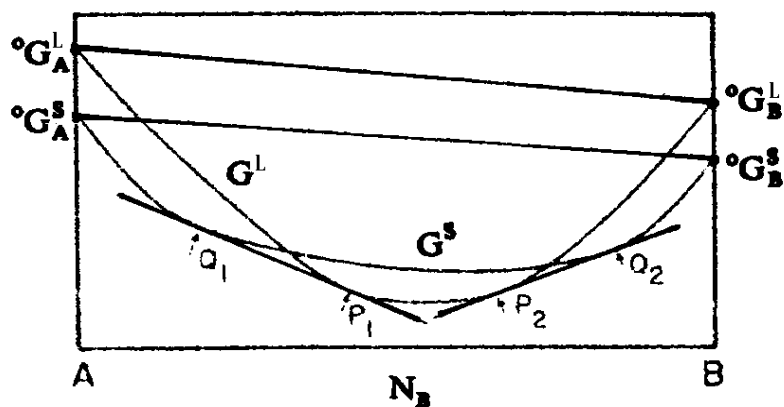
3.4.4 用作吉布斯自由能曲线公切线的方法构造相图

3.4.4.1 固态和液态完全互溶型的二元相图

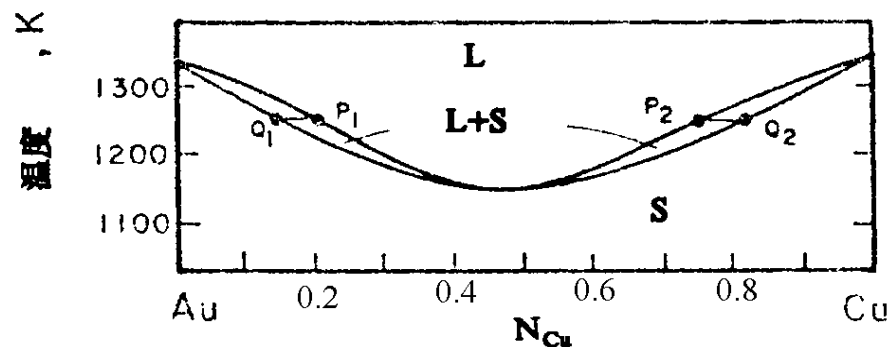


$(G)^E > 0$ 是正偏差, $(G)^E < 0$ 是负偏差。

从规则溶体看, 如2组元倾向于结合, 即 $u_{AB} < (u_{AA} + u_{BB})/2$, 交互作用参数 Ω 为负值, $(G^L)^E < 0$ 。若液相的 $(G^L)^E$ 比固相的 $(G^S)^E$ 更负, 即 $(G^L)^E < (G^S)^E$, 也就是说, 液相中两组元更倾向于结合。这样, G^L 曲线会比 G^S 曲线更往下凹。在一些温度下吉布斯自由能曲线会出现2条公切线, 两对公切点为 P_1 、 Q_1 和 P_2 、 Q_2 。这时同一温度下有2个液相和固相两相平衡区。随着温度降低, 这2个两相区接近。最后, 相图的固-液相区出现最低共同点。



(a)



(b)

3.4.4.2 溶解度间隙

当溶体的剩余吉布斯自由能 $(G^v)^E > 0$ ，从规则溶体看，其相互作用参数 $\Omega > 0$ ，这反映在溶体中，即组元形成溶体有可能比形成组元的混合体的能量高。这种实际溶体的吉布斯自由能曲线没有理想溶体的那样下凹，甚至在绝对零度时曲线还会变为全部上凸曲线（因为 $T=0K$ 时 $(G^v)^I=0$ ）

除0K外，不论温度多低，当 $x_A \rightarrow 1$ 和 $x_B \rightarrow 1$ 时 ΔG^v 始终取负值，使 ΔG^v 曲线出现2个下凹的峰，如图。

按公切线法，可获得同一溶体不同成分的2个相的平衡（ N_1 和 N_2 点），也就是出现溶解度间隙。

当温度高于某一临界温度 T_c 后，在全部范围内 $(\Delta G^v)^I$ 的负值足够大，以抵消 $(\Delta G^v)^E$ 的正值，吉布斯自由能曲线变成一条下凹线，溶解度间隙消失。当吉布斯自由能曲线出现2个下凹峰时，这种曲线必出现两个拐点(N_3, N_4 点)。

出现拐点时， $\frac{d^2G}{dx_B^2} = 0$

采用规则溶液模型

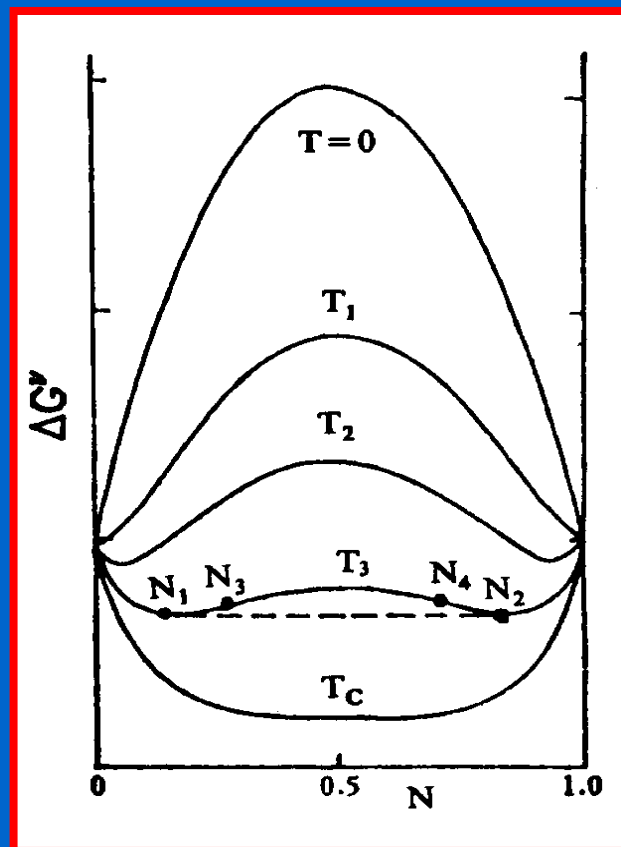
$$\frac{d^2G}{dx_B^2} = RT \left[\frac{1}{x_B} + \frac{1}{1-x_B} - 2 \frac{Z\Phi}{RT} \right] = 0$$

$$(x_B)_{\text{拐}} = \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{2RT}{Z\Phi}}$$

$$1 - \frac{2RT}{Z\Phi} \geq 0 \text{ 或 } \frac{Z\Phi}{RT} \geq 2$$

$$T = T_c = Z\Phi / 2R$$

为溶解度间隙消失的临界温度



公切线切点成分就是溶解度间隙
在该温度的固溶度

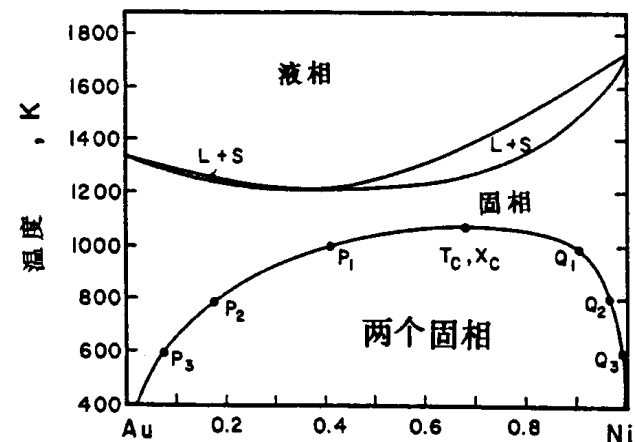
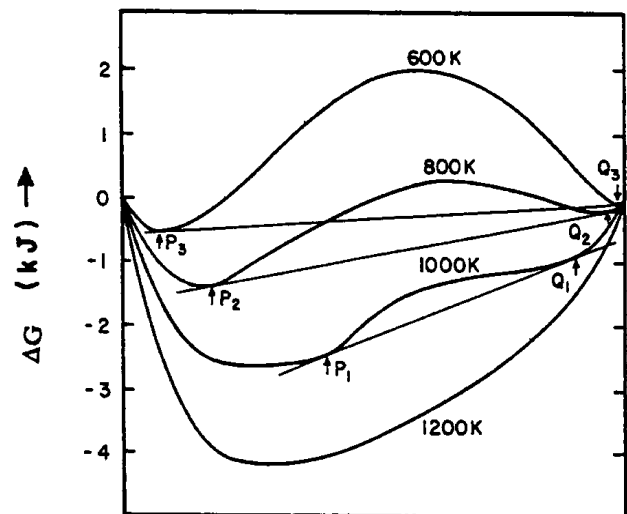
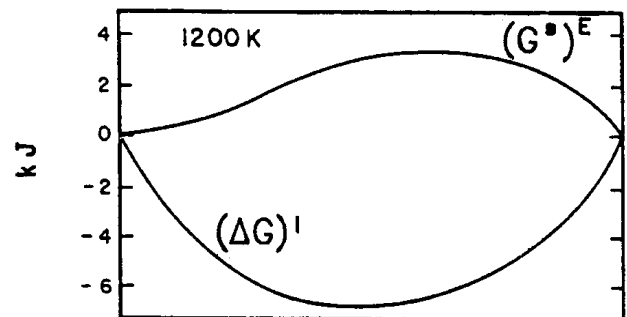
$$\frac{dG}{dx_B} = {}^*G_B - {}^*G_A + RT \left[\frac{Z\Phi}{RT} (1 - 2x_B) + \ln \frac{x_B}{1 - x_B} \right]$$

${}^*G_B - {}^*G_A$ 就是 *G_A 和 *G_B 连线的斜率。
公切线斜率和这条线的斜率相等，
即公切点成分必须满足

$$\frac{Z\Phi}{RT} (1 - 2x_B) + \ln \frac{x_B}{1 - x_B} = 0$$

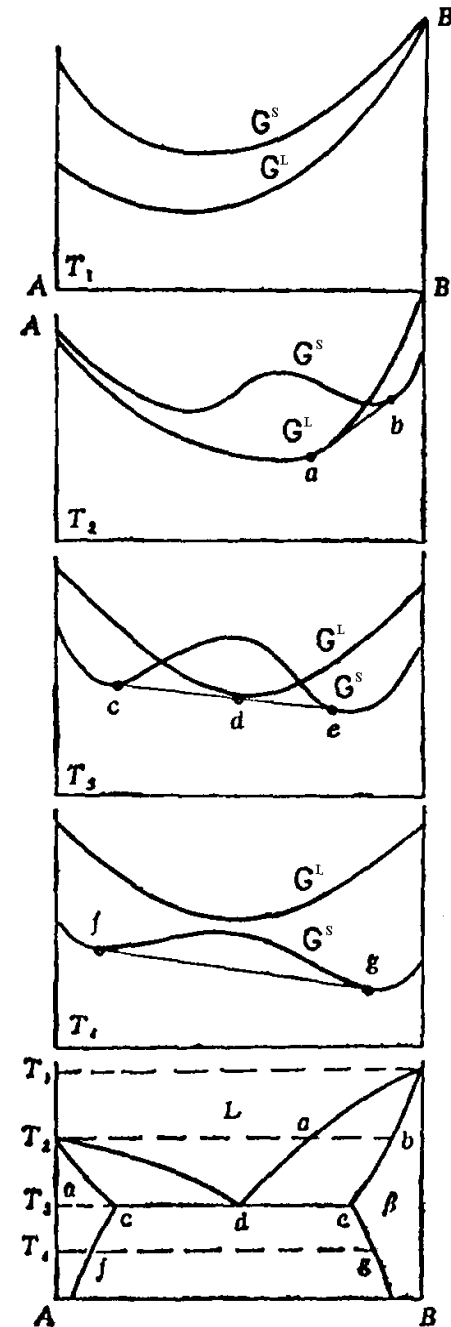
固溶度方程

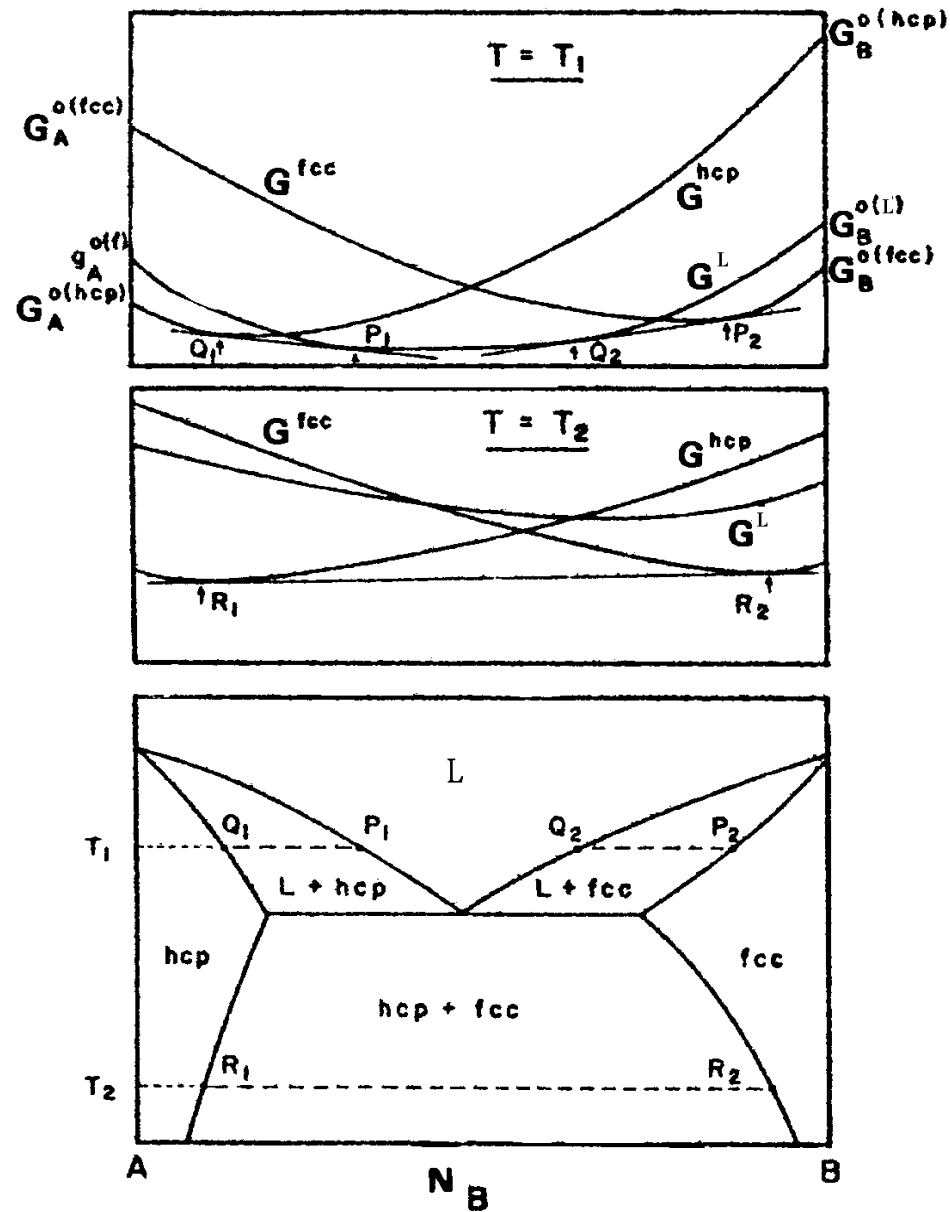
$$x_B \approx \exp \left(- \frac{Z\Phi}{RT} \right)$$



3.4.4.3 简单共晶系

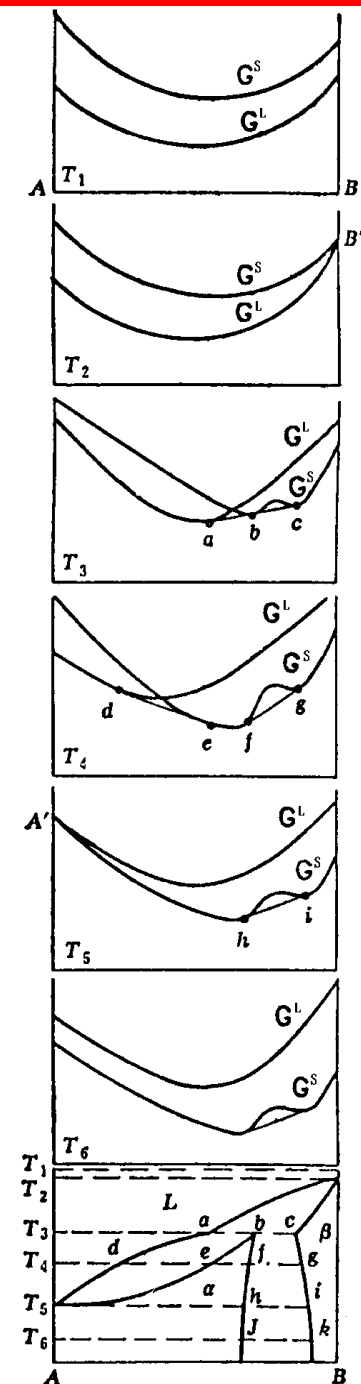
固态结构相同的组元构成的二元系，若 $(G^S)^E > 0$ ，因一般有 $(G^S)^E > (G^L)^E$ ，所以在固态出现溶解度间隙，而固相线和液相线会出现最低共同点。 $(G^S)^E$ 越大，固溶间隙越宽， $(G^S)^E$ 比 $(G^L)^E$ 越大，固相线和液相线的最低公共点越低。如果 $(G^S)^E$ 足够大，以使临界温度 T_c 比固相线的最低公共点温度高时，就会出现共晶反应。





3.4.4.4 简单包晶系

若2组元固态结构相同，
且 $(G^S)^E > 0$ ，同时又足够大
以使固相可以产生溶解度间隙
而且 T_c 也足够高，又若 $(G^L)^E > 0$
也足够大，以保证不产生液相
和固相线最低共同点。若未达
到 T_c 温度时固相已经熔化的话，
就会出现包晶反应。



3.4.4.5 有中间相的二元系

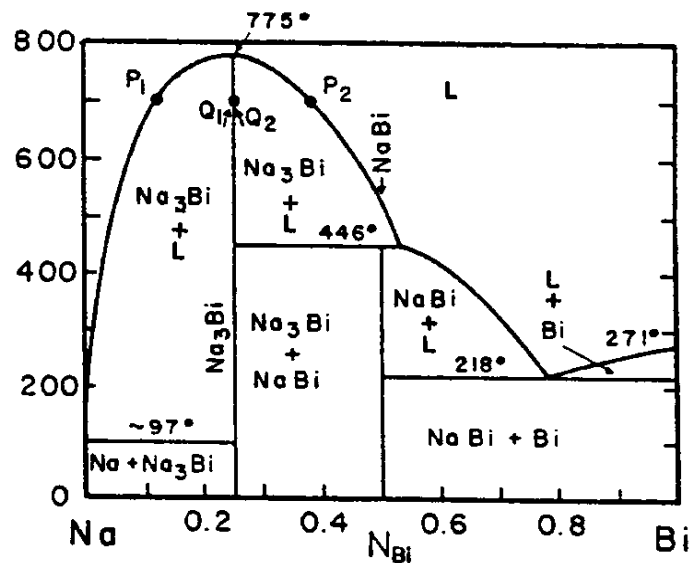
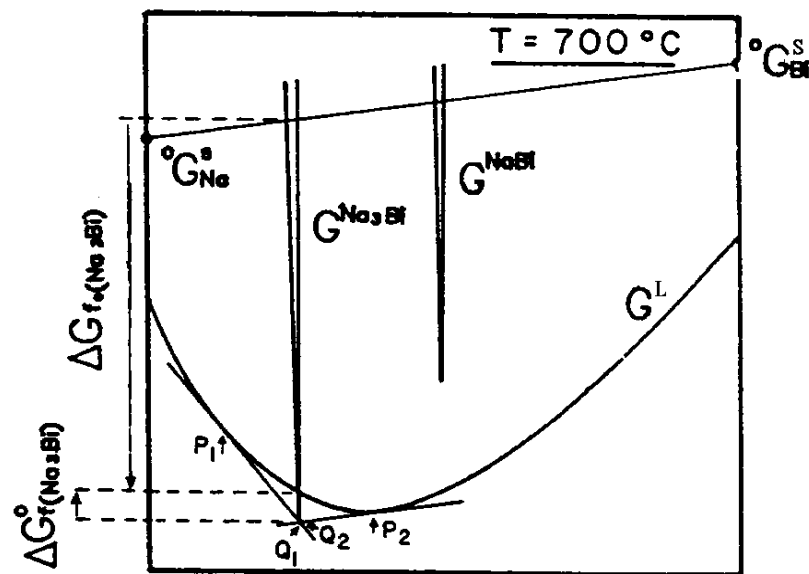
自由能曲线都是比较窄的U形曲线。

化合物熔化吉布斯自由能

$$\Delta^* G_f (\text{Na}_3\text{Bi})$$

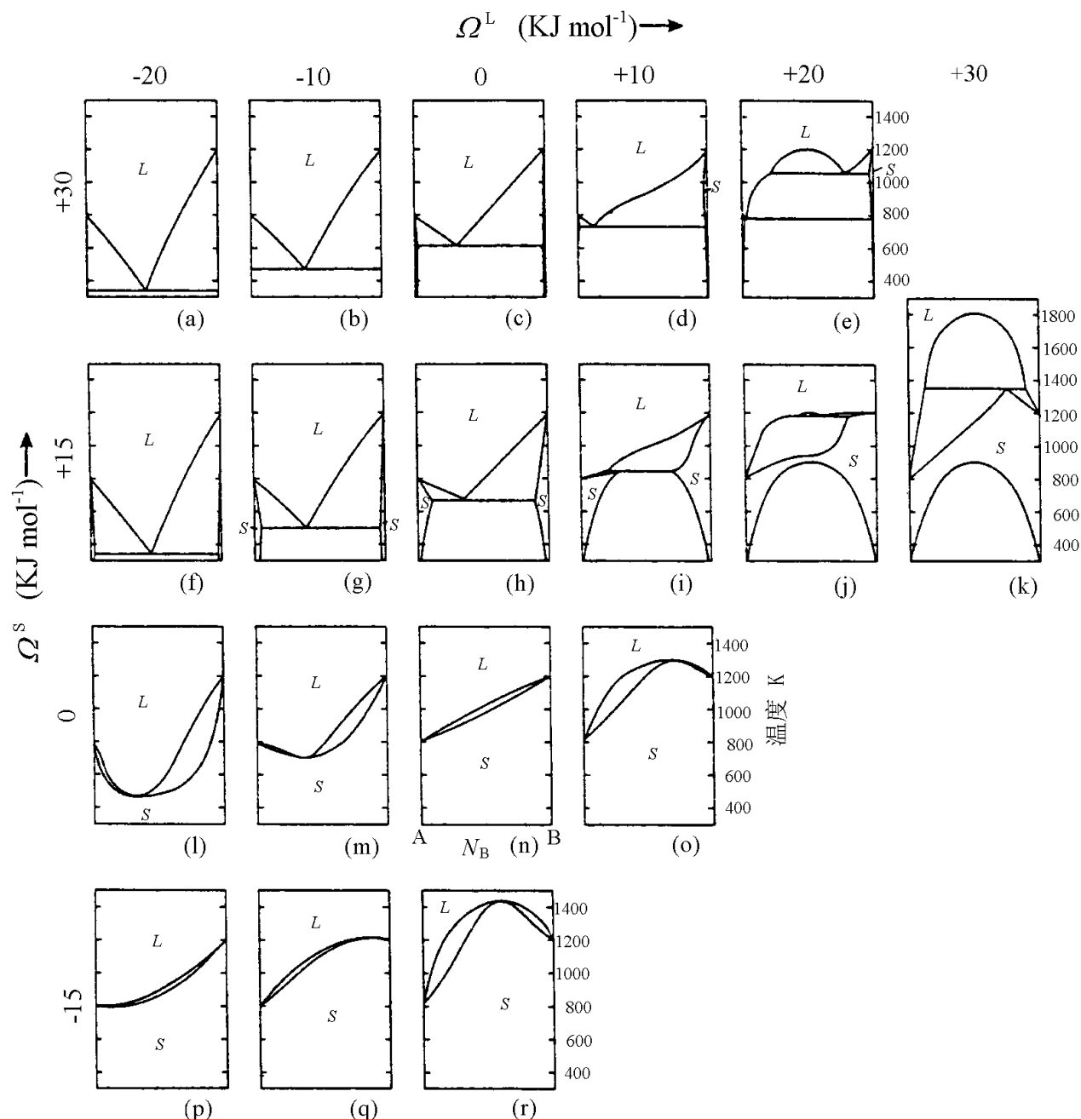
化合物形成吉布斯自由能

$$\Delta^* G_{f_0} (\text{Na}_3\text{Bi})$$

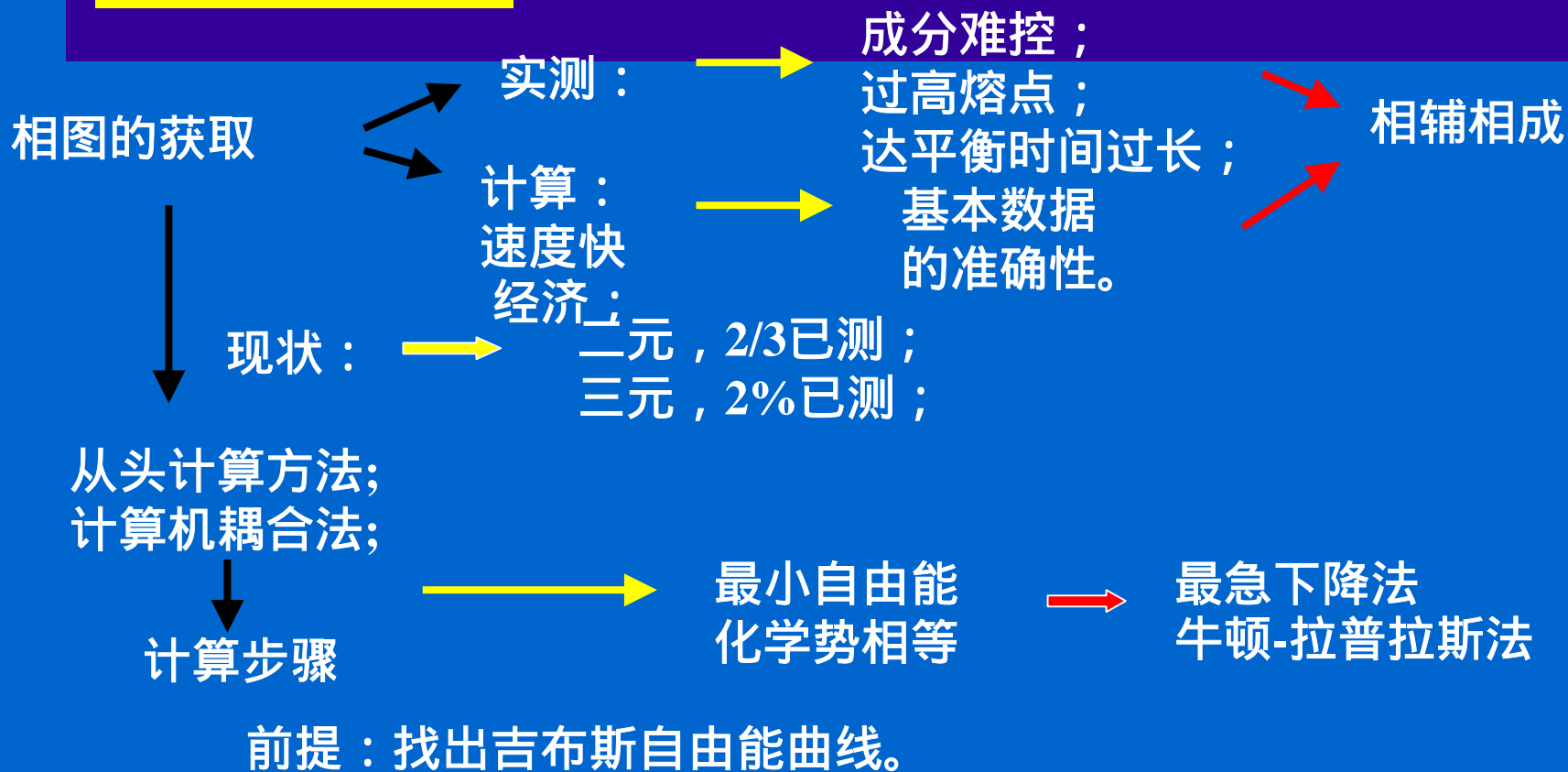


3.4.5 过剩吉布斯自由能数值对相图形状的影响

液、固态均形成规则溶体的假想二元系相图，
A、B熔点为800K和1200K，A、B
熔化焓为10.0 J/mol·K



3.4.6 计算相图



3.4.6.1 以体系吉布斯自由能最小判据求平衡相成分

体系总摩尔吉布斯自由能

$$G = P^\alpha G^\alpha + P^\beta G^\beta = P^\alpha G^\alpha + (1 - P^\alpha) G^\beta$$

计算时，

$$*G_A^\alpha$$

$$*G_A^\beta$$

$$*G_B^\alpha$$

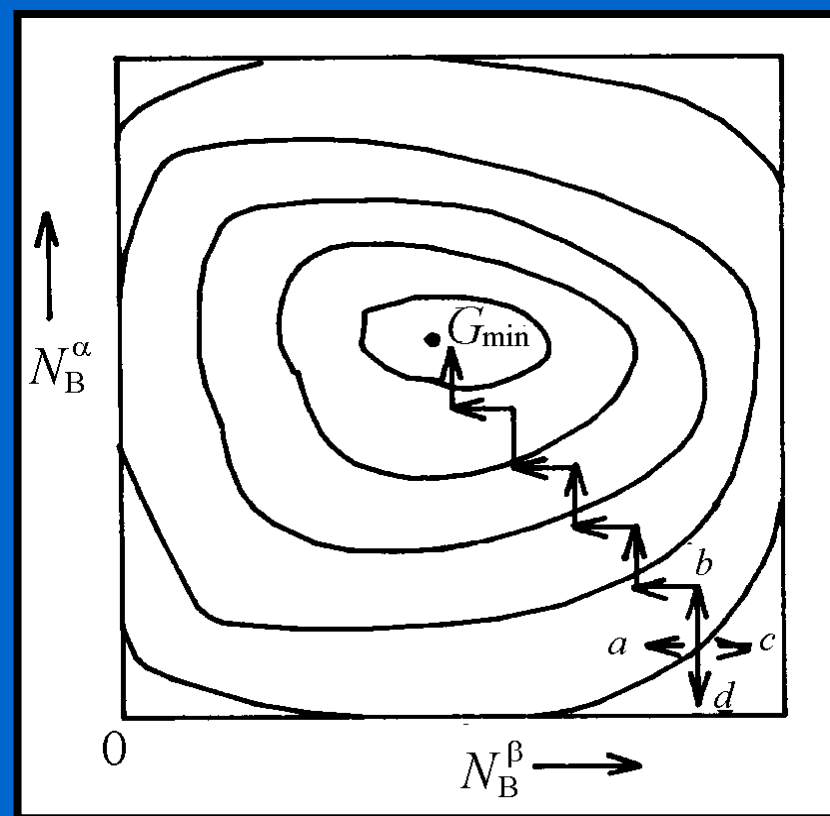
$$*G_B^\beta$$

可计算

为已知热力学参数，
(G^α)^E和(G^β)^E按假设模型
或给定经验式算出，
其中交互作用参数也
作为已知的热力学参数。

最急下降法

$$\begin{array}{ll} b: [(x_B^\alpha)_1 + \varepsilon, (x_B^\beta)_1] & d: [(x_B^\alpha)_1 - \varepsilon, (x_B^\beta)_1] \\ c: [(x_B^\alpha)_1, (x_B^\beta)_1 + \varepsilon] & e: [(x_B^\alpha)_1, (x_B^\beta)_1 - \varepsilon] \end{array}$$



最急下降法的示意图 60

3.4.6.2 以平衡相的化学势相等判据求平衡(不一定是稳定平衡)相成分

设A-B二元系在某温度下 α 相和 β 相平衡, 则 $\mu_{\square}^{\alpha} = \mu_{\square}^{\beta}$ $\mu_{\square}^{\alpha} = \mu_{\square}^{\beta}$

$$\mu_i = {}^*G_i + RT \ln x_i + (\overline{G}_i)^E$$

$$RT \ln \frac{x_A^{\alpha}}{x_A^{\beta}} = {}^*G_A^{\beta} - {}^*G_A^{\alpha} + (\overline{G}_A^{\beta})^E - (\overline{G}_A^{\alpha})^E$$

$$RT \ln \frac{x_B^{\alpha}}{x_B^{\beta}} = {}^*G_B^{\beta} - {}^*G_B^{\alpha} + (\overline{G}_B^{\beta})^E - (\overline{G}_B^{\alpha})^E$$

$${}^*G_A^{\beta} - {}^*G_A^{\alpha} \quad \text{和} \quad {}^*G_B^{\beta} - {}^*G_B^{\alpha}$$

是组元A、B由 α 相转变为 β 相的相变吉布斯自由能, 可从文献或热力学数据库查出来, 是已知条件。解上面方程组就可求出平衡相的成分。

牛顿-拉普森法

设一个一元高次方程 $f(x)=0$ ，现求方程的根。

近似值 x_0 ，假设 x_0 和方程的根之间的误差为 Δx_0

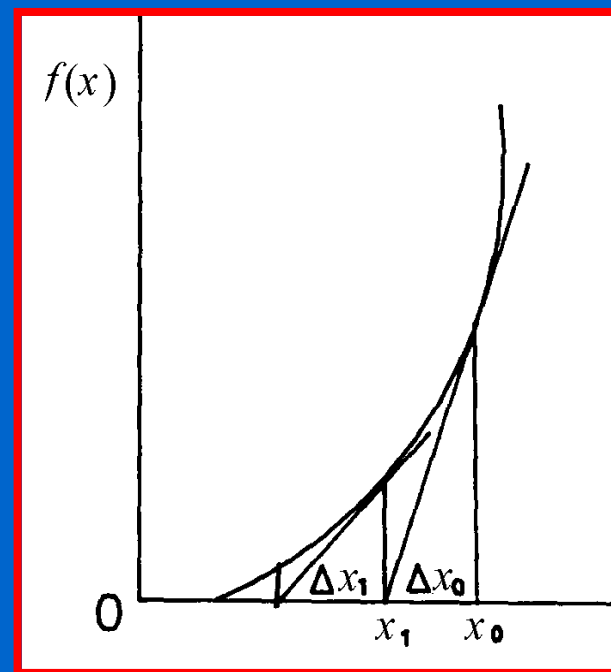
$$f(x_0 + \Delta x_0) = 0$$

泰勒公式展开上式，并忽略 Δx_0 的二次及高次项

$$\Delta x_0 = -\frac{f(x_0)}{f'(x_0)}$$

$$x_1 = x_0 + \Delta x_0$$

$$f(x_1 + \Delta x_1) = 0$$



要求 $\Delta x_n < \varepsilon$

$$|f(x_n + \Delta x_n)| < \varepsilon$$

求联合方程的解，为了书写方便，令 $x = x_{\square}^{\alpha}$ $y = y_{\square}^{\beta}$

$$F_A(x, y) = {}^*G_A^{\beta} - {}^*G_A^{\alpha} + (\bar{G}_A^{\beta})^E - (\bar{G}_A^{\alpha})^E + RT \ln \frac{1-y}{1-x} = 0$$

$$F_B(x, y) = {}^*G_B^{\beta} - {}^*G_B^{\alpha} + (\bar{G}_B^{\beta})^E - (\bar{G}_B^{\alpha})^E + RT \ln \frac{y}{x} = 0$$

近似值 x_0, y_0 与上式的真值的误差为 Δx_0 和 Δy_0 ，代入

$$F_A(x_0 + \Delta x_0, y_0 + \Delta y_0) = 0$$

$$F_B(x_0 + \Delta x_0, y_0 + \Delta y_0) = 0$$

用多变量泰勒公式展开，并忽略 Δx_0 和 Δy_0 的二次及高次项

$$F_A(x_0, y_0) + \Delta x_0 \frac{\partial F_A}{\partial x} + \Delta y_0 \frac{\partial F_A}{\partial y} = 0$$

$$F_B(x_0, y_0) + \Delta x_0 \frac{\partial F_B}{\partial x} + \Delta y_0 \frac{\partial F_B}{\partial y} = 0$$

解此方程组，得

$$\Delta x_0 = \frac{\begin{vmatrix} -F_A & \frac{\partial F_A}{\partial y} \\ -F_B & \frac{\partial F_B}{\partial y} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \frac{\partial F_A}{\partial x} & \frac{\partial F_A}{\partial y} \\ \frac{\partial F_B}{\partial x} & \frac{\partial F_B}{\partial y} \end{vmatrix}} \quad \Delta y_0 = \frac{\begin{vmatrix} \frac{\partial F_A}{\partial x} & -F_A \\ \frac{\partial F_B}{\partial x} & -F_B \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \frac{\partial F_A}{\partial x} & \frac{\partial F_A}{\partial y} \\ \frac{\partial F_B}{\partial x} & \frac{\partial F_B}{\partial y} \end{vmatrix}}$$

以 $x_1 = x_0 + \Delta x_0, y_1 = y_0 + \Delta y_0$ 再次代入，求出下一对近似值 $x_2 = x_1 + \Delta x_1, y_2 = y_1 + \Delta y_1$ 。反复逐次迭代直至

$$|F_A(x_n, y_n)| < \varepsilon$$

$$|F_B(x_n, y_n)| < \varepsilon$$

本章小结

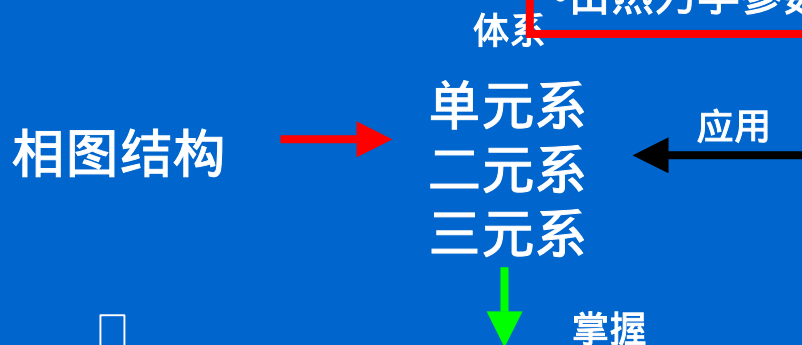
面临的问题：

- 一种结构的相随外界条件的变化；
- 几种相共存的体系随外界条件的变化；

目标：

- 总结出相如何随 T, P, C 变化，即相图几何规律；
- 找出控制相图变化的本质因素---自由能；
- 总结两相自由能相对变化决定的相图（几何热力学）；
- 由热力学参数计算相图----认识的飞跃。

主线路



三种规则：

- 相律；
- 邻接规则；
- 外延规则；
- 杠杆/重心规则；

各类相区的形状/各类反应：共/包晶/各种截面图/T改变时相变化规律；

相图热力学

单相自由能表达，三部分；
两相自由能变化的相对关系；

几何热力学；影响相图形状的关键，过剩 $G(\Omega)$ ；

计算相图： 最急下降法/总自由能最低原则；
牛顿拉普拉斯法/公切线规则；