

# 第五章 相平衡与相图

**相：**材料科学中将材料中均匀而具有物理特性的部分，并和体系其它部分有明显界面的称为相。

**相图：**具体描述在平衡条件下材料的相平衡态与成分和温度、压力等外部条件之间关系的图解，又称状态图或平衡图。

# 第一节 相与相平衡

## 一.组元

通常指构成材料的最简单、最基本、可以独立存在的物质。在一给定系统中，就是构成系统的各种化学元素或化合物。

按照组元数目的不同，可将系统划分为一元系，二元系，三元系和多元系。

## 二.相

系统中成分、结构相同，性能一致的均匀的组成部分，不同相之间必须有界面分开，在相界面处物质的性质发生突变。

气体物质一般只能是一个相：相平衡条件下，不同气体可以任何比例均匀混合在一起。

相界面：

不同的相之间必然有界面将其截然分开，但由界面分开的并不一定就是两个不同的相；在界面两侧性质发生变化的是两个不同的相，它们之间的界面称为相界面。

**晶界：** 同一种晶体相之间的界面称为晶界。

**组织：** 由各不同形貌及含量的相或组元所构成的微观图像。

显微组织中如果是由成分、结构互不相同的几种晶粒组成，则该组织就有几种不同的相；如果是由成分、结构完全相同的晶粒组成，尽管晶粒与晶粒之间有晶界分开，则仍为同一种相。

## 三.相平衡

1.平衡：各相的化学热力学平衡

2.相平衡条件

不含气相的材料系统，处于热力学平衡时： $dG=0$

多元系统的吉布斯自由能：

$$G = f(T, p, n_1, n_2 \dots\dots),$$

对其进行微分运算得

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, \sum n_i} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, \sum n_i} dp + \sum_{i=1}^K \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, \sum n_j} dn_i$$

即

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i,$$

式中： $S$ 和 $V$ 分别是系统的总熵和总体积；

$\mu_i$ 是组元 $i$ 的偏摩尔自由能，也就是组元 $i$ 的化学势，其代表系统内物质传递的驱动力。如果每一个组元在所有各相中的化学势 $\mu$ 都相等，则系统内就没有物质的迁移，整个系统处于平衡状态，因此系统中相的平衡条件就是每一个组元在所有各相中的化学势相等。

两相平衡的必要条件

$$\mu_2^\alpha = \mu_2^\beta$$

## 四.自由度与相律

### 1.自由度：平衡系统中独立可变的因素

在一定范围内任意改变这些因素不会引起旧相的消失或新相的生成，即不改变原系统中共存相的数目和种类。

**自由度数：**平衡系统中独立可变的强度变量的最大数目。

### 2.相律

限制使系统的自由度数 $f$ 和组元数目 $c$ 、相的数目 $p$ 以及对系统平衡状态能够产生影响的外界因素目 $n$ 之间存在的一定关系，即为相律。

# 相律推导

强度性质的物理量：温度、压力、浓度

加和性质的物理量：重量、体积

在平衡系统中，有c种物质，则有(c-1)个浓度变量

体系有p个相，则有p(c-1)个变量，温度,压力,总数p(c-1)+2

$$\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta = \dots \mu_1^p$$

$$\mu_2^\alpha = \mu_2^\beta = \dots \mu_2^p$$

.....

$$\mu_c^\alpha = \mu_c^\beta = \dots \mu_c^p \quad \text{共有 } c(p-1) \text{ 个等式}$$

$$f = p(c-1) + 2 - c(p-1) = c - p + 2$$

$$f = c - p + n$$

注：f不能为负

n为能够影响平衡状态的外界因素的数目(温度、压力、电场、重力场等)，由于在一般情况下只考虑温度和压力对系统平衡状态的影响，故相律可改写为：

$$f = c - p + 2$$

只考虑液相与固相参与平衡的系统称为凝聚系统，而通常范围内的压力对凝聚系统的平衡影响很小，一般忽略不计，故相律又可记为：

$$f = c - p + 1$$

## 关于相律的几点说明

- 1) 相律适用于宏观系统，不适用微观系统；
- 2) 相律能够说明系统处于平衡的条件和系统趋向相平衡的方向，但是，不能说明达到平衡的速度；
- 3) 相律仅适用于平衡系统。