

第五章

多元系的复相平衡和化学平衡

1 单元系至多元系的推广

多元系是指含有两种或两种以上化学组分的系统。

例如：

含有氧气、一氧化碳和二氧化碳的混合气体是一个三元系，盐的水溶液，金和银的合金都是二元系。

多元系可以是均匀系，也可以是复相系。

含有氧、一氧化碳和二氧化碳的混合气体是均匀系，盐的水溶液和水蒸气共存是二元二相系，金银合金的固相和液相共存也是二元二相系。

在多元系中既可以发生相变，也可以发生化学变化。

多元系的每一相都可能含有多种粒子，需在单元系的基础上加以推广

- 热力学函数与基本方程

$$dU = TdS + pd(-V) + \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i \quad \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S,V,N_j}$$

$$dH = TdS - (-V)dp + \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i \quad \mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial N_i} \right)_{S,p,N_j}$$

$$dF = -SdT + pd(-V) + \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i \quad \mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_j}$$

$$dG = -SdT - (-V)dp + \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i \quad \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,p,N_j}$$

- 广延量与强度量

若A代表广延量， B代表强度量：

$$A_1(\alpha A_2, \alpha A_3, \dots, B_1, B_2, \dots) = \alpha A_1(A_2, A_3, \dots, B_1, B_2, \dots)$$

$$A_1 = \sum_{i=2}^{k_A} A_i \left(\frac{\partial A_1}{\partial A_i} \right)_{B_1, B_2, \dots, B_{k_B}, A_j} \quad (\text{一次齐次函数})$$

$$B_1(\alpha A_1, \alpha A_2, \dots, B_2, B_3, \dots) = B_1(A_1, A_2, \dots, B_2, B_3, \dots)$$

以粒子数与T、 p为自变量， 广延量可表示为：

$$U(T, p, N_1, N_2, \dots) = \sum_{i=1}^k N_i u_i = \sum_i N_i \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{T, p, N_j}$$

- 欧拉方程

$$U = TS - PV + \sum_{i=1}^k \mu_i N_i$$

吉布斯自由能与化学势的关系

$$G = \sum_{i=1}^k \mu_i N_i$$

吉布斯—杜哈姆关系

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

✓ k种组元的相，有k+1个独立强度变量

前面研究了单个相的热力学函数，现在看整个复相系（有 φ 个相）

总体积、总内能、总熵、每种组元的总粒子数：

$$V = \sum_{\alpha=1}^{\varphi} V^{\alpha} \quad U = \sum_{\alpha=1}^{\varphi} U^{\alpha} \quad S = \sum_{\alpha=1}^{\varphi} S^{\alpha} \quad N_i = \sum_{\alpha=1}^{\varphi} N_i^{\alpha}$$

若每相**压强**相同，有总**焓** $H = \sum_{\alpha=1}^{\varphi} H^{\alpha}$

若每相**温度**相同，有总**自由能** $F = \sum_{\alpha=1}^{\varphi} F^{\alpha}$

若每相**压强温度**均相同，有总**吉布斯自由能** $G = \sum_{\alpha=1}^{\varphi} G^{\alpha}$

2 吉布斯相律

- 多元系的复相平衡条件

每相的温度相同

$$T^1 = T^2 = \cdots = T^\varphi$$

每相的压强相同

$$p^1 = p^2 = \cdots = p^\varphi$$

同种组元在不同相之间的化学势相同

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \cdots = \mu_i^\varphi \quad (i=1, 2 \dots k)$$

- ✓ 这 $(\varphi-1)(k+2)$ 个方程给平衡时强度量之间加了约束条件
- ✓ 当两相用固定的半透膜隔开，半透膜只让第 i 种组元通过而不让任何其它组元通过时，只需要保证 $\mu_i^1 = \mu_i^2$ 以及 $T^1 = T^2$ ，称为膜平衡。

• 吉布斯相律

由吉布斯—杜哈姆关系，每一相可由 $k+1$ 个独立强度变量描述

由复相平衡条件， φ 个相平衡时强度量需要满足约束方程，共 $(\varphi-1)(k+2)$ 个

故独立强度变量数为：

$$f = \varphi(k+1) - (\varphi-1)(k+2) = k+2 - \varphi$$

- ✓ 上面的讨论中假设每个相中都有全部的 k 种组元，实际情况并不一定是这样，如果某一相少了第 i 种组元，描述这一相的强度量减少一个 μ_i ， μ_i 的约束方程也会同时减少一个， $f = k+2 - \varphi$ 不变。

- 以盐的水溶液为例讨论二元系的自由度数：

$$k = 2 \quad \Rightarrow \quad f = 4 - \varphi$$

- 盐的水溶液单相存在时， $\varphi = 1, f = 3$ 。溶液的温度、压强、浓度在一定的范围内都可以独立地改变。
- 溶液与水蒸气平衡时， $\varphi = 2, f = 2$ 。水蒸气的饱和蒸气压随温度和盐的浓度而变，只有温度和浓度是独立参量。
- 具有某一浓度的溶液冷却到一定温度，溶液、水蒸气、冰三相平衡共存， $\varphi = 3, f = 1$ 。溶液中盐的浓度作为此时唯一的独立参量。
- 低温下，溶液中盐的浓度升高到一定的数值时，溶液达到饱和，盐开始从溶液中析出，溶液、水蒸气、冰、盐四相共存， $\varphi = 4, f = 0$ 。
四相平衡时具有确定的浓度、温度和饱和蒸气压，称为四相点。

3 二元系相图举例

从原则上说，如果知道各组元的化学势，根据相平衡条件就可以确定相图。由于缺乏化学势的全部知识，**相图**实际上是由**实验直接测定**的。可以根据相律来理解相图。

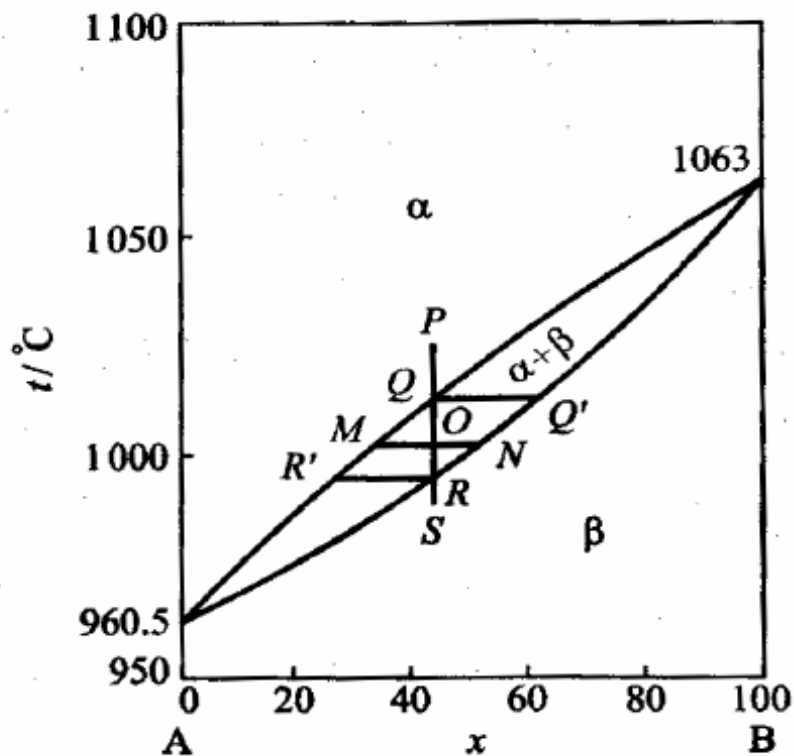
二元系有两个组元，每一个相都需要三个强度变数来描写它的状态。通常这三个量选温度 T ，压强 p ，和一个组元（例如 B 组元）的摩尔分数或者质量百分比

$$x = x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad \text{或} \quad x = x_2 = \frac{100m_2}{m_1 + m_2} \% \quad (x_1 = 1 - x_2)$$

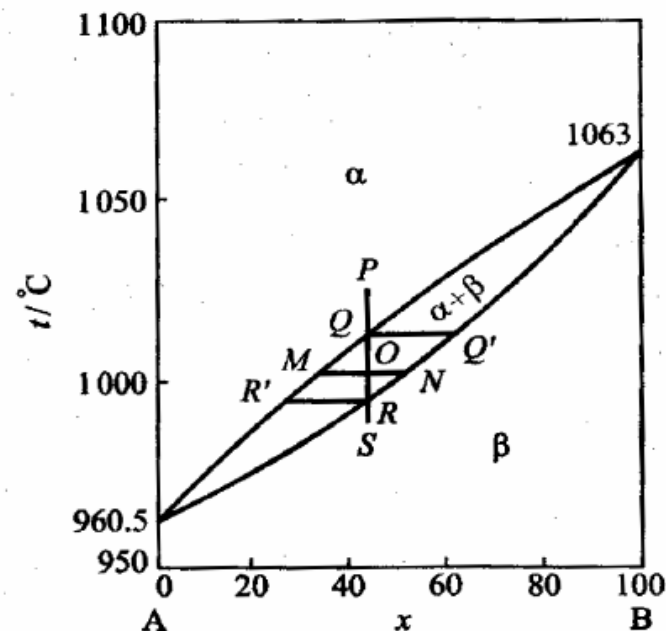
取 T, p, x 为三维空间坐标，可以画出二元系的相图。平面上画出三维图不方便，通常在固定的压强下以 T 和 x 为变量，或者在固定的温度下以 p 和 x 为变量，在平面上画出二元系的相图。

• 金-银合金相图

如果两种金属在固相可以任意比例互相溶解，形成的合金称为无限固溶体。金-银合金非常接近无限固溶体，以 T, x 为变量画出其相图如下。



- α 表示**液相区**，由相律可知它的自由度为**3**， p, T, x 在一定范围内可是独立的变量。
- β 表示**固相区**
- $\alpha+\beta$ 表示**两相共存区**，根据相律，此时的自由度为**2**。因此在给定的 p, T 下，液相和固相的成分是确定的。例如：在线段 QQ' 线上液相的成分由 Q 点的横坐标给出，固相的成分由 Q' 点的横坐标给出。



系统从 P 点开始冷却，沿着直线下降，到达 Q 点时合金开始凝固，温度由 Q 经 O 降到 R ，液固两相共存，到 R 点后完全变为固相。

与单元系不同，凝固过程是在由 Q 至 R 的一个温度范围内完成的，该温度范围与合金的成分有关。

- ✓ 在一定的温度下，共存的两相的成分不同
- ✓ 相图描述的是平衡过程，每一点所代表的状态是平衡态。

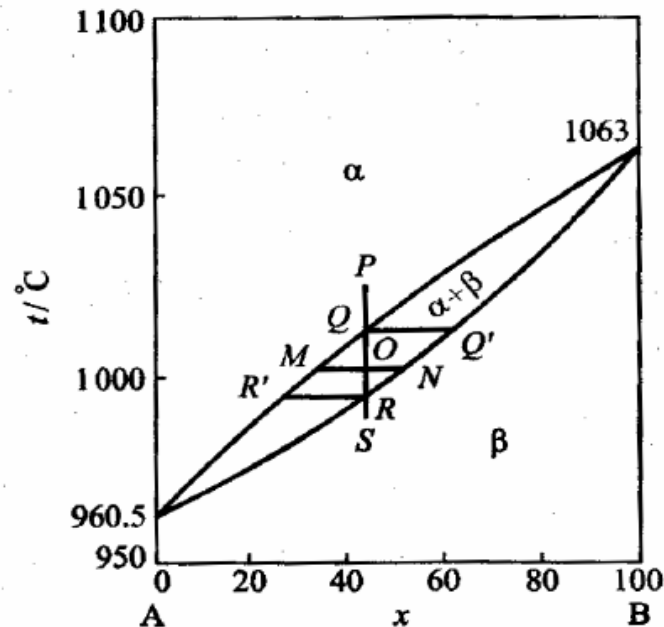
根据相图可以求出系统中各相的质量比例。

O 点的横坐标 x 给出整个合金中B组元的成分，液相中B组元的成分由M点的横坐标 x^α 给出，固相中B组元的成分由N点的横坐标 x^β 给出，以 m^α 表示液相的质量， m^β 表示固相的质量，

于是有 $(m^\alpha + m^\beta)x = m^\alpha x^\alpha + m^\beta x^\beta$

$$\rightarrow \frac{m^\alpha}{m^\beta} = \frac{x^\beta - x}{x - x^\alpha} = \frac{\overline{ON}}{\overline{MO}}$$

称之为杠杆定则



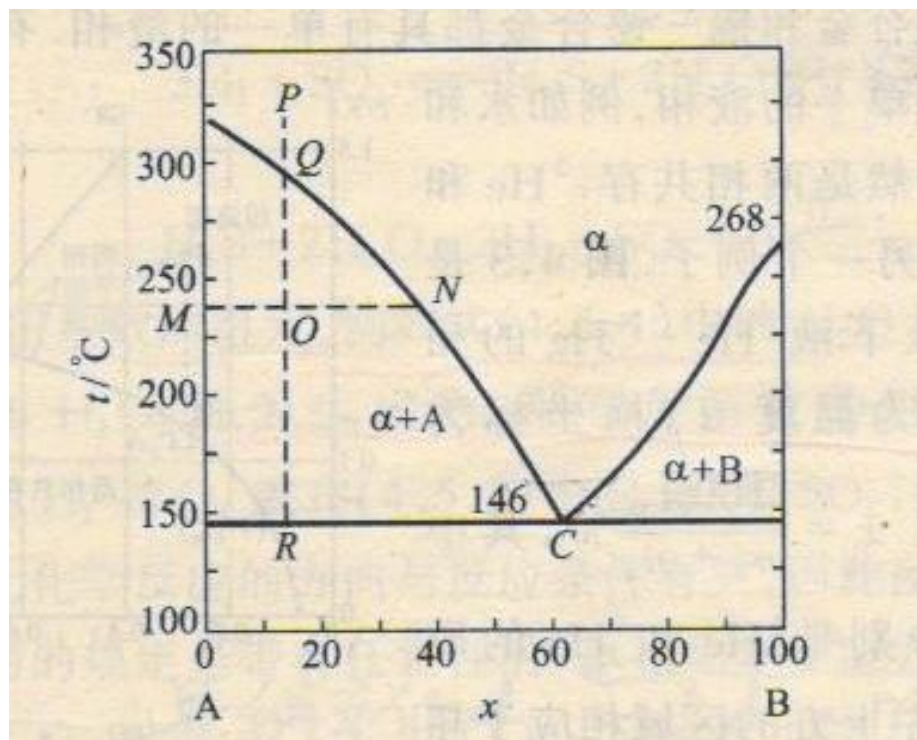
• 镉-铋合金相图

液相 α 中两组元 A 和 B 可以具有任意的比例，固相中 A 和 B 完全不相溶解。固相可以是 A 相或 B 相，如果固相中 A 和 B 共存，则形成 A 晶粒和 B 晶粒的机械混合物。

在 O 点温度下液相的质量 m^α 与纯 A 的质量 m^A 之比为

$$\frac{m^\alpha}{m^A} = \frac{\overline{MO}}{\overline{ON}}$$

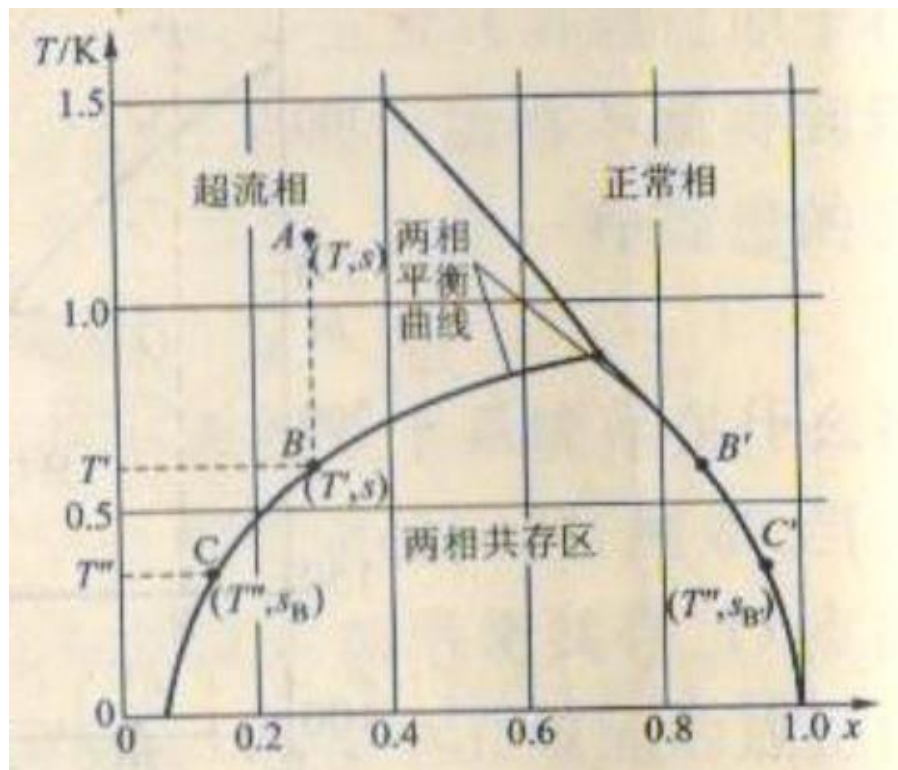
C 点称为低共熔点，形成 A 相、B 相和成分为 x^C 的液相三相共存。在 C 点结晶出来的 A 晶粒和 B 晶粒的机械混合物称为共晶体。



• $^3\text{He} - ^4\text{He}$ 混合物相图

右图是饱和蒸气压下液态 $^3\text{He} - ^4\text{He}$ 的相图。横坐标为 ^3He 的浓度 x 。

共存时浓度 x 与温度的关系由共存线表示，由共存曲线的形状可知，超流相中 ^3He 的浓度 x 随温度的降低而降低，而正常相的 x 则随温度的降低而升高。



在100 mK 以下，正常相的浓度 x 趋于 100%，而超流相的浓度 x 趋于 6.4%。正常相密度较低，两相共存时正常相浮在超流相上面。