

4D 多组分系统的相变与相图

在经历了漫长的对溶液的讨论后,我们终于来到了多组分系统与相图这一节.尽管我们没有对多组分系统相变的规律进行总结,不过我们在4C已经不计其数地使用了多组分系统相平衡的条件.因此,本节事实上没有多少新的知识,更多的是总结与归纳,以及引入一些新的方法描述多组分系统各相的平衡情况.

4D.1 多组分系统的相律

我们已经在4A.1.7中不加证明地给出了单组分系统的相律.对于更一般的多组分系统,我们也需要给定一定数量的状态函数(例如温度 T ,压力 p 等等)来确定系统的状态.可以想见,需要给定的条件数应当与系统中的组分数和相数都有关系.下面我们来确定其具体关系式.

Derivation.

考虑某个平衡的系统,组分数为 S ,相数为 Φ ,并且假定各组分在每个相中都存在,且不发生化学反应.

采取摩尔分数 x_i 表示每个相的组成.因为有 $\sum_{i=1}^k x_i = 1$ 的限制存在,于是每个相都需要 $S - 1$ 个独立的变量以描述其组成.由于相数为 Φ ,再加上相平衡时各相的温度 T 和压力 p ,就需要 $\Phi(S - 1) + 2$ 个变量描述该系统.

然而,由于我们需要保证各组分在各相中的化学势 μ 相等,于是就有

$$\mu_{i,\alpha} = \mu_{i,\beta} = \cdots = \mu_{i,\phi} (i = 1, 2, \cdots, S)$$

其中 $\alpha, \beta, \cdots, \phi$ 为系统的所有 Φ 个相.

由于化学势是温度 T ,压力 p 和摩尔分数 x_i 的函数,因此对于每个 i ,只需任意地确定某一相 λ 中的 $x_{i,\lambda}$,就可以通过上述等量关系求得所有相中的 x_i .因此,对于每个组分 i ,上述等式意味着 $\Phi - 1$ 个需要满足的等量关系,一共就有 $S(\Phi - 1)$ 个需要满足的等量关系.

每个等量关系都可以使我们描述系统的独立变量减少1个.根据自由度的定义,就有

$$f = (\Phi(S - 1) + 2) - (S(\Phi - 1)) = S - \Phi + 2$$

稍作整理,就可得

$$\Phi + f = S + 2$$

Theorem 4D.1.1 多组分系统的相律

对于一个不发生化学反应且各组分在各相中均存在的系统,其自由度 f 满足

$$\Phi + f = S + 2$$

其中 S 为系统的组分数, Φ 为系统的相数.