

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

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

推广而言,如果某一组分 i 在某一相 λ 中不存在,那么 $x_{i,\lambda}$ 就不需要被描述,保证化学势相等的等量关系也减少一个.这样,变量数和等量关系同步减少,对我们的结论没有影响.

Theorem 4D.1.1 简单多组分系统的相律

对于一个不发生化学反应的系统,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.

对于可能发生化学反应的系统,根据我们在普通化学中学过的知识可知一个平衡相当于一个等量关系,相当于这些组分之间并不独立.为此,我们需要把组分数 S 改写成独立组分数 C ,即总的组分数减去需要满足的平衡关系数.

对于凝聚态系统(例如具有很低的蒸汽压的液体和固体),压力对系统的改变可以忽略,此时等式右边的2也可以改写为1.

总结上述讨论,我们可以得出相律的更一般的形式,它由Gibbs在1877年首次提出.

Theorem 4D.1.2 Gibbs相律

多组分系统的自由度 f 满足

$$\Phi + f = C + n$$

其中 C 为系统的独立组分数, Φ 为系统的相数, n 为外界因素的数目(多数时候取2,代表温度 T 和压力 p ;如果压力对系统影响可忽略不计,那么也可以取 $n = 1$).

Gibbs相律是我们描述多组分系统的相图时所应当遵守的基本规律.