

相图的边界理论及其应用 ——相区及其边界 构成相图的规律

赵慕愚 宋利珠 著



科学出版社

现代化学专著系列·典藏版 39

相图的边界理论及其应用

——相区及其边界构成相图的规律

赵慕愚 宋利珠 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是一本关于相图边界理论的专著。该理论讨论相图中相邻相区及其边界之间的关系,实际上也就是讨论相区及其边界如何构成相图的规律。本书第一章介绍一般教科书中不常见的推导相律和确定独立组元数的方法。第二章到第五章介绍恒压相图边界理论的基本概念、理论及其在单、二、三元乃至多元恒压相图的主要应用。第六章到第八章讨论 p - T - x_i 多元相图的边界理论以及应用它计算高达几个 GPa 的二元和三元高压合金的相图。第十章介绍恒压相图边界理论在相图的计算、测定、评估和教学中的应用。

本书可供化学、物理、冶金、材料和地质学等学科相关专业的高等院校师生及相关行业的工程师参考、阅读。

图书在版编目(CIP)数据

现代化学专著系列:典藏版/江明,李静海,沈家骢,等编著. —北京:科学出版社, 2017.1

ISBN 978-7-03-051504-9

I. ①现… II. ①江… ②李… ③沈… III. ①化学 IV. ①O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 013428 号

策划编辑:黄 海/文案编辑:邱 璐/责任校对:柏连海

责任印制:张 伟/封面设计:铭轩堂

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京教图印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销



*

2017 年 1 月第 一 版 开本: 720 × 1000 B5

2017 年 1 月第一次印刷 印张: 12 3/4

字数: 234 000

定价: 7980.00 元 (全 45 册)

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

序 言

相图是自然科学中应用最为广泛的学科之一。它涉及自然科学的各个领域和国民经济的各个部门,在物理、化学、生物、地学以及冶金、材料、化工等专业和行业都能看到它的踪影,其重要性和普遍性不言自明。

早期的相图主要依靠实验测定。随着体系组元数目的增加和体系对实验材料的苛刻要求(如耐高温、耐腐蚀等),实验方法已无法胜任提供各种相图,特别是多元系相图的要求,对相图的理论计算也就逐渐成为获取相图的主要方法。特别是近年来计算机行业突飞猛进的发展,将相图计算的研究推到了一个新的高度。在这种形势下,相图理论的研究也就自然成为热门课题。

相图的理论研究可以分为两大类。概括地说,第一类就是研究所有相图必须满足的必要条件,具体地说,就是从各种具体的相平衡的体系中抽象出各种概念,诸如相数、独立组分数、维数、自由度等物理量,然后去研究它们之间的关系。这些抽象出来的物理量是普适的,存在于任何相平衡的体系中,与具体的个别的体系本身的特征无关。因此,这种关系不是用在勾画具体的相图上,而是用在指导相图的研究和判别实验相图的正误上。这种关系是严格的,绝对的,任何违反这种关系的相图一定是错误的。这类理论是相图研究的根本。第二类理论是研究具体相图所需要的充分条件,具体地说,就是研究每一个具体相平衡体系组元的热力学性质与温度、成分等的定量函数关系,并从这些关系中去构筑一个完整的实际相图,这是目前的热门课题。这两者的结合构成了完整的相图理论。

伟大的热力学和统计物理学家 Gibbs 是第一类理论的奠基人。他提出的“相律”是这方面理论的经典之作。其后,很多科学家如 Palatnik 和 Landau 以及其他一些学者都参与了这方面的工作并做出了一定的成绩。伟大的物理化学家、固态化学之父 Carl Wagner 是第二类理论方面的先驱者。早在电子计算机尚不十分发达的时代,他已指出研究相图和热力学性质之间关系的重要性。他所推导的相边界与热力学性质之间的关系至今仍被广泛引用。其他科学家如 Hieldbrand, Meijering, Richardson 等也有过重要贡献。Calphad 学派在推动相图计算的工作中也是功不可没的。值得在此一提的是,我国科学工作者在这两方面的理论的研究中都有一定的建树,他们在此领域中是占有一席之地的。

赵慕愚教授经过几十年的潜心研究,在相图理论的研究中做出了贡献。对第一类理论,他提出了一整套系统的新概念,推导了一系列的新关系,构成了一整套独特的完整的系统的理论,并被应用到实际相图中,获得了很好的结果,赢得了国

内外相图工作者的赞誉。此外,他在高压相图的实验和理论研究中也做了大量创新性的工作,在国际上获得了很好的评价。

在《相图的边界理论及其应用》一书中,赵慕愚教授汇集了他几十年来的研究成果,对他的理论工作做了一次系统完整的介绍。除了上述提到的第一类理论外,该书还包括第二类理论的内容和作者及其同事们的工作。该书的出版是广大相图工作者的喜讯。希望该书的问世会给我国的相图研究工作带来新的活力和推动。

周国治

2003年7月10日

前 言

相图是物质体系的状态图,它被形象地比喻为“冶金学家的地图”。化学家也离不开相图,它是物理化学课程的重要基础概念之一,前苏联以及我国许多无机化学专业都开设过以相图分析为主要内容的“物理化学分析”课程。相图是材料和化学产品的成分选择、制备工艺和应用的重要指南。化学家、冶金学家、硅酸盐学家、材料科学家、化学工程师、物理学家和地质学家等也经常用到它。中国物理学会还设有专门的相图专业委员会。可以说,很少能有几个科学分支像相图和相变一样,在那么多的科学技术领域中,都被认为是它们的基础。

相图的理论基础是 Gibbs 相律,相律是本书的第一章。我们用一般相图著作或物理化学教科书中不常见的方法推导了相律,并同时导出了化学平衡中的质量作用定律。相律应用中最困难的和关键的一个问题是独立组元数的确定。我们对它有一点学习的心得,并且在国内和美国化学教育杂志上有专文论述,这些文章受到了好评。我想,这一章对教师讲授相律是有益的,对学生深入学习和正确应用相律也是有帮助的。

从第二章起,全部是我们自己以及我们学生的工作。我们首次引入了一个新概念——相边界,找到了相边界和边界的不同和联系。相边界和个别其他概念得到国内有关相图专家的认同和国外一些专家的认可。在如此成熟而经典的相平衡与相图的基础学科中,在许多科学工作者没有注意到的问题上,我们通过深入思考,研究了许多不同类型的相图,终于发现并提出了这些基本概念。这是我们的机遇和幸运。

在此基础上,经过严密的逻辑推理和数学论证,提出了系统的相区及其边界如何构成恒压相图的边界理论。该理论阐明了各种不同类型的恒压相图中相邻相区及其边界的关系;导出了该关系中的许多经验规则和理论法则;推导出了二、三元恒压相图的计算公式,并做了计算。该理论对相图计算、测定、评估有重要应用。在不充分的条件下还可以粗略构筑五元乃至八元体系的水平截面图。恒压相图的边界理论的主要内容在第二、第三、第五章讲述。曾承著名的相图专家在国内出版的三本相图专著和 Pergamon 公司出版的一本英文相图专著中,用一定篇幅介绍了该理论。

第六章中,我们在恒压相图边界理论的基础上,进一步把相图的边界理论扩展到 p - T - x_i 多元高压相图,找出了这类相图的相邻相区及其边界的关系。第七、第八章推出了二、三元高压合金相图的热力学计算关系式,并做了这类相图的计算。

周维亚和宋利珠在中国科学院物理研究所沈中毅研究员的指导下,在该所做了二元和三元高压合金相图的实验测定,实验测定相图与理论计算相图符合得相当好。

第九章我们还研究了除温度、压力以外可能有其他参数存在时的普遍情况下的相图边界理论。从这个理论可以导出恒压及 p - T - x_i 多元相图的边界理论。由于这个理论具有前瞻性,很有趣。

第十章讨论了相图边界理论在许多领域的应用。

对与高压无关的读者来说,从掌握相图的边界理论的角度来看,第二、第三、第五及第十章是比较重要的四章。但第一章对学习相律和独立组元数也是很有用的。

一位国外著名的相平衡专家来信说,阅读我们的论文是一种精神上的享受。我自己在写作本书时,也深感欣慰。因为许多内容都是通过严密的逻辑推理得到的。因此读者在阅读本书时,要习惯于这种逻辑推理。这样,阅读起来就会有趣,甚至于兴趣盎然。我觉得在培养与相图关系密切的专业的研究生时,用这本书作参考书或课外读物有益处,除了学习专业内容之外,还可以培养逻辑推理能力,这对科学研究和教学都是十分重要的。

我们深感所做的工作有待进一步深入和完善,敬请有关专家及广大读者多提宝贵意见和建议。

感谢清华大学黄子卿、傅鹰、陈新民先生(均为已故学部委员)、唐有祺院士以及许多其他老师,感谢严东生院士和徐祖耀院士,我或者聆听过他们的讲课,或者拜读过他们的著作,或者受到过他们的教育和鼓励。原吉林大学化学系及化学系前系主任沈家骢院士给了我从事相图研究工作的机会,化学系物理化学教研室的许多老师和研究生们,以及中国科学院物理研究所饶光辉和周维亚同志,给予我很多帮助,在此一并致谢。

致谢:我们的工作得到国家自然科学基金委员会十多年的支持。

赵慕愚

2002年12月

联系地址:130061,长春市东朝阳路32号302室

e-mail: zmy@email.jlu.edu.cn 或 zhaomuyu@sohu.com

目 录

序言

前言

第一章 相律	1
1.1 相律及其推导	1
1.2 独立组元数的确定	10
1.3 相律的应用	19
第二章 恒压相图的边界理论	
——相区及其边界构成相图的规律	23
2.1 引言	23
2.2 相图中的几个基本概念	
——特别是相边界的概念	24
2.3 相图中的对应关系定理及其与相律的关系	29
2.4 对应关系定理在恒压相图中的推论	
——恒压相图中 Φ 、 R_1 和 ϕ_c 的变化范围和若干规律	33
2.5 边界维数 R'_1 与相边界维数 R_1 的关系	35
2.6 温度下降过程中相边界维数 R_1 变化的若干情况	43
2.7 相图中各相的成分随体系的总成分变化的规律	45
2.8 恒压相图的边界理论小结	49
第三章 恒压相图的边界理论在单、二、三元相图中的应用	50
3.1 边界规则和相区接触法则	50
3.2 根据相图的边界理论确定相邻相区中的相的组合和它们的边界特性	53
3.3 相图的边界理论在单元相图中的应用	55
3.4 相图的边界理论在二元相图中的应用	56
3.5 相图的边界理论在三元相图中的应用	61
第四章 恒压相图的边界理论在四元及四元以上恒压相图中的应用	77
4.1 引言	77
4.2 典型的四元恒压相图中相邻相区及其边界的关系	78
4.3 几类典型的四元恒压相图在降温过程中相邻相区及其边界变化的规律	80

4.4	五元恒压相图	87
4.5	五元以上的恒压相图	90
第五章	多元恒压的水平截面图中相邻的与不相邻的相区及其边界之间的关系和这类截面图的粗略构筑	91
5.1	多元恒压的水平截面图中相邻相区及其边界之间的关系	91
5.2	多元恒压的水平截面图中不相邻的相区和它们之间的诸边界的关系	94
5.3	五元恒压的水平截面图的粗略构筑	96
5.4	八元恒压的水平截面图的粗略构筑	100
第六章	$p-T-x_i$ 多元相图的边界理论	105
6.1	引言	105
6.2	$p-T-x_i$ 多元相图的对应关系定理及其推论	106
6.3	$p-T-x_i$ 多元相图中边界维数 R_1' 与相边界维数 R_1 的关系	109
6.4	温度压力变化对物质形态的影响	114
6.5	相图的边界理论在二元 $p-T-x$ 相图中的应用	115
6.6	相图的边界理论在三元 $p-T-x_i$ 相图中的应用	117
6.7	相图的边界理论在四元 $p-T-x_i$ 相图中的应用	119
6.8	相图的边界理论在五元以上的高阶的 $p-T-x_i$ 相图中的应用	120
6.9	关于 $p-T-x_i$ 多元相图的边界理论的可靠性问题	120
第七章	单元和二元高压相图的计算	121
7.1	引言	121
7.2	单元 $p-T$ 相图的计算	121
7.3	二元高压相图的计算	123
7.4	Cd-Pb 高压相图计算实例	132
第八章	三元高压相图的计算	138
8.1	三元高压相图的边界特征和计算它们的基本方程	138
8.2	高压下的三元系的热力学参数的处理	143
8.3	三元系超额摩尔体积的推算方法及其实验验证	146
8.4	Cd-Pb-Sn 和 Cd-Sn-Zn 体系的高压相图的计算	147
8.5	用实验相图检验计算的高压相图	159
8.6	高压相图的实验测定方法和热力学计算方法的比较	161
第九章	普遍情况下相图的边界理论	163
9.1	引言	163
9.2	普遍情况下的对应关系定理及其推论	163
9.3	普遍情况下的相图中边界维数 R_1' 与相边界维数 R_1 的关系	165

9.4 普遍情况下的相图的边界理论的应用	168
第十章 相图的边界理论的若干应用	169
10.1 相图的边界理论的应用回顾	169
10.2 Fe-Cr-C 垂直截面图的分析	169
10.3 相图的边界理论在相图计算中的应用	172
10.4 相图的边界理论在相图评估中的应用	178
10.5 相图的边界理论在相图测定中的应用	183
10.6 相图的边界理论在相图教学中的应用	183
参考文献	184
附录 不求闻达、惟求真知的一生——美国物理学家 Gibbs 传略	188

第一章 相 律

1.1 相律及其推导

相平衡中最重要的规律是吉布斯相律。1875~1878年,杰出的物理学家吉布斯(J. Willard Gibbs)建立了相律。可是由于吉布斯的这一热力学经典著作发表在一个新创的不引人注目的杂志(*Transaction of the Connecticut Academy of Arts and Sciences*)上,吉布斯在该论文中又对相律赋予了严谨的数学形式,很不容易为人所理解。当时的世界科学中心——欧洲的科学家本来就对美国期刊很少问津^①,因此他的工作没有在科学界引起重视。后来,由于范德瓦尔斯(van der Waals)的建议,他的学生罗泽鲍姆(Roozeboom)做了很多有关相律的研究工作,特别是应用方面的工作。Roozeboom用相律分析了某些具体的复相平衡问题,并做了大量实验,对相律的各项参数进行了测定。之后,Roozeboom热情地宣传了相律。著名科学家勒夏特列(Le Chatelier)和奥斯特瓦尔德(Ostwald)等翻译出版了Gibbs的著作,这样才使得科学界逐步理解了相律的重要性。现在相律不仅用来总结大量的各种平衡现象和规律,也用来认识不同的平衡体系的内在联系,而且相律还是研究未知平衡体系的一个有效的指南。

相律有许多不同的推导方法,从中推导出来的虽然都是同一个相律,但并不是简单的重复。它们可以帮助人们从不同的角度加深对相律的理解,并且可以开阔思路,活跃思想。

1.1.1 没有化学反应存在情况下的相律的推导

1.1.1.1 Gibbs 方法

Gibbs方法(Gibbs 1950)的出发点是在体系的熵 S 和体积 v 守恒的条件下,平衡体系的热力学能 U 应为最小值。考虑一个封闭体系,假定每一个组元在每一个相中都存在,并且可以在各相之间相互迁移。后面可以证明,若在某些情况下,这个条件不完全满足,Gibbs所推导的相律仍然有效。 p 、 T 、 M 分别代表整个体系的压力、温度和总物质的量(以摩尔来计量,下同)。 M_i 和 x_i 是第 i 个组元在整个体系中的物质的量和摩尔分数。 u_j 、 v_j 、 s_j 、 p_j 、 t_j 、 m_j 则是体系中的第 j 个相的热

^① 韩基新,王智民.吉布斯相律是怎样被埋没和发掘的.化学通报,1992(7),61.

力学能、体积、熵、压力、温度和物质的量。 $m_{i,j}$ 、 $x_{i,j}$ 、 $\mu_{i,j}$ 是第 i 个组元在第 j 个相中的物质的量、摩尔分数和化学势。 N 是体系中的组元数。 ϕ 是体系中的相数,显然,在这些量之间存在下列关系

$$\begin{aligned} x_i &= \frac{M_i}{M} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \\ x_{i,j} &= \frac{m_{i,j}}{m_j} \quad (i = 1, 2, \dots, N; j = 1, 2, \dots, \phi) \\ \sum_{i=1}^N X_i &= 1, \quad \sum_{i=1}^N x_{i,j} = 1 \quad (j = 1, 2, \dots, \phi) \\ \sum_{i=1}^N m_{i,j} &= m_j \quad (j = 1, 2, \dots, \phi) \\ \sum_{j=1}^{\phi} m_{i,j} &= M_i \quad (i = 1, 2, \dots, N) \\ \sum_{j=1}^{\phi} m_j &= M \end{aligned}$$

根据热力学原理,每一个相的热力学能是这一个相的熵、体积以及诸组元物质的量的函数,即

$$u_j = u_j(s_j, v_j, m_{1,j}, \dots, m_{N,j}) \quad (j = 1, 2, \dots, \phi) \quad (1-1)$$

u_j 的全微分如下:

$$\begin{aligned} du_j &= \left[\frac{\partial u_j}{\partial s_j} \right] ds_j + \left[\frac{\partial u_j}{\partial v_j} \right] dv_j + \left[\frac{\partial u_j}{\partial m_{1,j}} \right] dm_{1,j} + \dots + \left[\frac{\partial u_j}{\partial m_{N,j}} \right] dm_{N,j} \\ &\quad (j = 1, 2, \dots, \phi) \end{aligned} \quad (1-2)$$

按热力学原理,上式又可表示为

$$\begin{aligned} du_j &= t_j ds_j - p_j dv_j + \mu_{1,j} dm_{1,j} + \dots + \mu_{N,j} dm_{N,j} \\ &\quad (j = 1, 2, \dots, \phi) \end{aligned} \quad (1-3)$$

其中,根据定义

$$t_j = \frac{\partial u_j}{\partial s_j} \quad (j = 1, 2, \dots, \phi) \quad (1-4)$$

$$p_j = - \frac{\partial u_j}{\partial v_j} \quad (j = 1, 2, \dots, \phi) \quad (1-5)$$

$$\mu_{i,j} = \frac{\partial u_j}{\partial m_{i,j}} \quad (i = 1, 2, \dots, N; j = 1, 2, \dots, \phi) \quad (1-6)$$

若保持这一体系的 S 、 V 、 M_i 不变,即

$$\delta S = \delta s_1 + \delta s_2 + \dots + \delta s_{\phi} = 0$$

$$\delta V = \delta v_1 + \delta v_2 + \cdots + \delta v_\phi = 0$$

$$\delta M_i = \delta m_{i,1} + \delta m_{i,2} + \cdots + \delta m_{i,\phi} = 0 \quad (i = 1, 2, \cdots, N)$$

则体系的平衡条件为

$$\delta U = \delta u_1 + \delta u_2 + \cdots + \delta u_\phi \geq 0 \quad (1-7)$$

将式(1-3)代入式(1-7),可得

$$\delta U = \sum_{j=1}^{\phi} (t_j \delta s_j - p_j \delta v_j) + \sum_{j=1}^{\phi} \sum_{i=1}^N \mu_{i,j} \delta m_{i,j} \geq 0 \quad (1-8)$$

利用式(1-3)~式(1-8),可以把某一个相的诸变分 $\delta m_{i,j}$ 、 δs_j 、 δv_j 用所有其他各相的相关变分来表示

$$\delta s_q = - \sum_{j=1}^{\phi}{}' \delta s_j \quad (1-9)$$

$$\delta v_q = - \sum_{j=1}^{\phi}{}' \delta v_j \quad (1-10)$$

$$\delta m_{i,q} = - \sum_{j=1}^{\phi}{}' \delta m_{i,j} \quad (i = 1, 2, \cdots, N) \quad (1-11)$$

式中, $\sum_{j=1}^{\phi}{}'$ 表示除 $j = q$ 以外,对所有其他相的相关量求和。把式(1-9)~式(1-11)中的 $\delta m_{i,q}$ ($i = 1, 2, \cdots, N$)、 δs_q 、 δv_q 代入式(1-8),并以其中的一项为例来说明

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^{\phi} t_j \delta s_j &= \sum_{j=1}^{\phi}{}' t_j \delta s_j + t_q \delta s_q \\ &= \sum_{j=1}^{\phi}{}' t_j \delta s_j - t_q \sum_{j=1}^{\phi}{}' \delta s_j = \sum_{j=1}^{\phi}{}' (t_j - t_q) \delta s_j \end{aligned}$$

则式(1-8)可写为

$$dU = \sum_{j=1}^{\phi}{}' (t_j - t_q) \delta s_j - \sum_{j=1}^{\phi}{}' (p_j - p_q) \delta v_j + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{\phi}{}' (\mu_{i,j} - \mu_{i,q}) \delta m_{i,j} \geq 0 \quad (1-12)$$

保留在式(1-12)中的诸变分为 $\delta s_1, \cdots, \delta s_{q-1}, \delta s_{q+1}, \cdots, \delta s_\phi$; $\delta v_1, \cdots, \delta v_{q-1}, \delta v_{q+1}, \cdots, \delta v_\phi$; $\delta m_{i,1}, \delta m_{i,2}, \cdots, \delta m_{i,q-1}, \delta m_{i,q+1}, \cdots, \delta m_{i,\phi}$ ($i = 1, 2, \cdots, N$), 这些变分彼此都完全独立,可以是零,也可以是正或负。为了保证式(1-12)的成立,式中各项的系数都必须严格为零。如果其中某些系数不为零,则当这些系数为正时,则可令其相应的变分为负;当这些系数为负值时,则可令其相应的变分为正,这样就可以使整个体系的 dU 为负值,这违反平衡条件。所以在式(1-12)中诸变分彼此间都完全独立的前提下,则诸系数都必须等于零。因此, dU 也只能等于零,即式(1-12)中的 $\geq$ 号的左边各项的系数都为零,所以

$$\begin{aligned}
 p_j &= p_q \quad (j = 1, 2, \dots, q-1, q+1, \dots, \phi) \\
 t_j &= t_q \quad (j = 1, 2, \dots, q-1, q+1, \dots, \phi) \\
 \mu_{i,j} &= \mu_{i,q} \quad (j = 1, 2, \dots, q-1, q+1, \dots, \phi) \\
 &\quad (i = 1, 2, \dots, N)
 \end{aligned}$$

亦即

$$t_1 = t_2 = \dots = t_\phi = T \quad (1-13)$$

$$p_1 = p_2 = \dots = p_\phi = p \quad (1-14)$$

$$\mu_{i,1} = \mu_{i,2} = \dots = \mu_{i,\phi} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (1-15)$$

这就是 Gibbs 的相平衡条件。根据这些相平衡条件可以推导相律。该体系中的变量有 T 、 p 以及 $N\phi$ 个浓度变量, 即 $(N\phi+2)$ 个变量。根据式(1-15)可以写出 $N(\phi-1)$ 个相平衡条件, 又有各相中诸组元的摩尔分数之和为 1, 则

$$\sum_{i=1}^N x_{i,j} = 1 \quad (j = 1, 2, \dots, \phi)$$

共计 ϕ 个摩尔分数之和为 1 的条件, 总共有 $N(\phi-1) + \phi$ 个平衡条件, 所以自由度 f 为

$$f = N\phi + 2 - [N(\phi-1) + \phi] = N - \phi + 2 \quad (1-16)$$

这就是相律。在上述推导中, 假定每一组元在所有各相中均存在。但这个条件是不必要的, 即使某些组元在某些相中不存在, 相律也成立。证明如下: 假定某一组元在某一个相中不存在, 例如第 k 组元在第 q 相中不存在, 即假定 $m_{k,q} = 0$, 但不排除组元 k 在第 q 相出现的可能性。在这种情况下, $\delta m_{k,q}$ 不能小于零, 因为组元 k 在第 q 相中的物质的量不能为负值。根据这一点, 由式(1-12)不能得出 $\mu_{k,q}$ 应该和这个组元在其他相中的化学势 $\mu_{k,1}, \mu_{k,2}, \dots, \mu_{k,(q-1)}, \mu_{k,(q+1)}, \dots, \mu_{k,\phi}$ 相等的条件, 而只是要求 $\mu_{k,q}$ 不小于其他 $\mu_{k,j} (j \neq q)$ 。因为若 $\mu_{k,q} < \mu_{k,j} (j \neq q)$, 则组元 k 可以自动从第 $j (j \neq q)$ 相转移到第 q 相, 使体系热力学能值减小, 过程可自发进行。所以组元 k 在第 q 相中不存在而又不排除它出现的可能性, 就要求

$$\mu_{k,q} \geq \mu_{k,j} \quad (j = 1, 2, \dots, q-1, q+1, \dots, \phi) \quad (1-17)$$

这是因为第 k 组元在第 q 相中不存在, 所以只能是 $\delta m_{k,q} \geq 0$, 而非任意可正可负的变分, 故当式(1-17)成立时, 即可满足式(1-8)或式(1-12)。式(1-17)意味着, 在恒熵和体积不变的条件下, 把组元 k 引入到第 q 相中所需的功不比把它引入到其他的相中去所需的功为小, 这样存在于其他相的组元 k 不会自动向第 q 相转移, 这就是为什么在第 q 相中实际上不出现组元 k 的原因。某一组元在某一相中不存在, 并不意味着相应的化学势也不存在。但是这个化学势不参与式(1-15)的平衡条件, 故平衡条件也少了一个。这就是说若任一组元在任一相中不存在时, 浓度变量少一个, 平衡条件也少一个, 因而不影响式(1-16)所表示的相律的表达式

的正确性。

Gibbs 推导相律的方法是一个思想深刻、逻辑严谨的典范。

1.1.1.2 Gibbs-Roozeboom 方法

Gibbs-Roozeboom 方法与 Gibbs 方法不同,这个方法是在体系的温度、压力恒定的条件下来推导的。选温度 T 、压力 p 和每一个组元的化学势 μ_i 作为变量。因为在相平衡条件下,每一个独立组元 i 在各相中的化学势 μ_i 必然彼此相等。若体系中共有 N 个独立组元,则相应地有 N 个不同的化学势 $\mu_i (i=1, 2, \dots, N)$ 来描述这个体系,故体系中的独立变量的总数是 $(N+2)$ 个,而在每一个相中存在一个关联这 $(N+2)$ 个变量的状态方程

$$F_j(T, p, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_N) = 0 \quad (j = 1, 2, \dots, \phi)$$

体系中的总相数为 ϕ , 故总共有 ϕ 个状态方程。则平衡体系中的自由度 f 为

$$f = N + 2 - \phi \quad (1-16)$$

这个方法不仅简洁,而且相律表达式中每一项的物理意义都十分明确。 N 是体系中独立组元的化学势的数目,也就是组元数,2 是体系的温度和压力, ϕ 是平衡体系的状态方程的数目,也就等于相数,故 $(N+2-\phi)$ 是平衡体系的自由度。应用极为广泛的相律可以用如此简洁的方法推导出来,而且公式中的每一项都有非常明确的物理意义。这个推导方法给人们以启示,人们必须对事物的本质有清楚而深入的研究,才能对事物的内在联系有深刻的理解,并且能容易地掌握相关的规律。

1.1.2 包含化学反应的情况下的相律——吉布斯自由能最小化的推导方法

在一个多元多相体系中,如果同时存在相变和化学变化,当体系达到平衡时,应同时满足相平衡和化学平衡条件。这样,在一定的 T 、 p 下,体系的吉布斯自由能应为极小值。

根据平衡体系的上述原理,可以同时推出相平衡和化学平衡条件。换言之,既可导出相律,也可同时导出化学平衡的质量作用定律。

1.1.2.1 体系中独立组元和导出组元的化学式以及它们之间的相互关系^①

吉布斯自由能最小化方法推导相律的关键之一,是用矩阵方法找出体系中存在的独立反应的数目和导出反应的数目。导出反应是非独立的,可以从独立反应的组合写出。有了独立反应数,就可以找出独立组元数和导出组元数,进一步就可以根据吉布斯自由能最小化原理同时导出相律和质量作用定律。

^① Van Zeggeren, Storey, 1970。

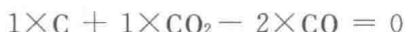
设体系中有 N 个组元,它们可以是原子、离子或分子等,即可以是任何一个化学物种。它们的化学式以 A_i 表示($i=1,2,\dots,N$),分布在 ϕ 个相中。在一定温度和压力下,达到化学平衡和相平衡。设 N 个组元之间可以进行 r' 个化学反应,其中包括独立反应与非独立反应。则诸化学反应可以表示为

$$\sum_{i=1}^N \nu_{i,j} \times A_i = 0 \quad (j = 1, 2, \dots, r') \quad (1-18)$$

或者用矩阵形式表示

$$\begin{bmatrix} \nu_{1,1} & \cdots & \nu_{i,1} & \cdots & \nu_{N,1} \\ \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \nu_{1,j} & \cdots & \nu_{i,j} & \cdots & \nu_{N,j} \\ \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \nu_{1,r'} & \cdots & \nu_{i,r'} & \cdots & \nu_{N,r'} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} A_1 \\ \vdots \\ A_i \\ \vdots \\ A_N \end{bmatrix} = 0 \quad (1-19)$$

式中: $\nu_{i,j}$ 是第 j 个反应方程式中 A_i 组元化学式前的计量系数。下面举例说明其含义,假如第 j 个反应是



设 i 为 CO, 则 $\nu_{i,j} = -2$, 即 $\nu_{CO,j} = -2$ 。

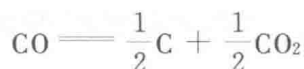
在 r' 个反应中有独立反应,也有非独立反应。根据数学原理,若由元 $\nu_{i,j}$ 组成的矩阵的秩是 r , 则独立的化学反应的数目是 r , 即在上述 r' 个反应式中只有 r 个独立的反应式,其余的 $(r' - r)$ 个反应式均可由这 r 个独立的反应式的线性组合表出。在 N 个组元间有 r 个独立反应,因而在这些组元间也存在 r 个独立的化学平衡条件。所以, N 个组元的浓度中只有 $(N - r)$ 个组元的浓度是独立可变的。故独立组元数是

$$C = N - r \quad (1-20)$$

把 N 个组元区分为两组,一组是独立组元,其化学式以 A_c 表示($C=1,2,\dots,C$, 共 C 个)。这 C 个组元中任一组元都不能由其中的其他组元的化学式的组合来表出。另一组是导出组元,其化学式以 A_k 表示($k=C+1,\dots,C+r$; $C+r=N$, 共 r 个)。 A_k 这一组化学式必然都可以用 A_c 的线性组合来表示,亦即组元 A_k 这些化合物必然可以由诸组元 A_c 之间的相互作用来形成,即

$$\sum_{c=1}^C \nu_{k,c} \times A_c = A_k \quad (1-21)$$

在上例中,体系中的三个组元 C、CO、CO₂ 之间存在一个独立反应。选择 C、CO₂ 作为独立组元,则导出组元 CO 可由下列反应式来形成



同时假设所有这 N 个组元都可由 M 个元素组成。元素的符号用 E_e 表示($e=1,$

2, ..., M), 则任一组元的化学式可以用诸元素符号 E_e 的线性组合来表出

$$A_C = \sum_{e=1}^M a_{C,e} \times E_e \quad (C = 1, 2, \dots, C) \quad (1-22)$$

$$A_k = \sum_{e=1}^M a_{k,e} \times E_e \quad (k = C+1, C+2, \dots, N) \quad (1-23)$$

$a_{C,e}$ 、 $a_{k,e}$ 分别是组成独立组元 A_C 和导出组元 A_k 的元素 E_e ($e=1, 2, \dots, M$) 前的计量系数。上例可以表为

$$\begin{aligned} A_C \quad C &= 1 \times C + 0 \times O \\ CO_2 &= 1 \times C + 2 \times O \\ A_k \quad CO &= 1 \times C + 1 \times O \end{aligned}$$

$a_{k,e}$ 均可由 $a_{C,e}$ 的线性组合表出

$$a_{k,e} = \sum_{C=1}^M \nu_{k,C} \times a_{C,e} \quad (1-24)$$

仍以上例来说明, CO 由 C 及 CO_2 形成, CO 中的原子 C 和 O 也可以分别从 C 和 CO_2 中来。从而 CO 中 C 和 O 原子的系数也可以从这个反应式中 C 和 CO_2 化学式前的计量系数而来 ($\nu_{CO,C} = \frac{1}{2}$, $\nu_{CO,CO_2} = \frac{1}{2}$)。根据 C 和 CO_2 中 C 和 O 原子的计量系数式(1-22), $a_{C,C} = 1$, $a_{CO_2,C} = 1$; $a_{C,C}$ 中的前一个 C 是 C 单质, 后一个 C 是 C 单质中的 C 原子; $a_{CO_2,C}$ 是 CO_2 分子式中的 C 原子数。

$$a_{CO,C} = \nu_{CO,C} \times a_{C,C} + \nu_{CO,CO_2} \times a_{CO_2,C} = \frac{1}{2} \times 1 + \frac{1}{2} \times 1 = 1$$

$$a_{CO,O} = \nu_{CO,C} \times a_{C,O} + \nu_{CO,CO_2} \times a_{CO_2,O} = \frac{1}{2} \times 0 + \frac{1}{2} \times 2 = 1$$

$$CO = a_{CO,C} \times C + a_{CO,O} \times O = 1 \times C + 1 \times O = CO$$

兜了这么一个大圈子, 就是为了通过独立组元和导出组元表达式中的原子数之和来找出独立组元和导出组元的化学式之间的相互关系, 以备下面推导相平衡和化学平衡公式之用。

1.1.2.2 根据吉布斯自由能最小化原理同时导出化学平衡和相平衡条件^①

现讨论一个多元多相的化学平衡与相平衡共存的体系。 $m_{C,j}$ 、 $m_{k,j}$ 、 $\mu_{C,j}$ 、 $\mu_{k,j}$ 分别代表独立组元 C 和导出组元 k 在第 j 个相中的物质的量和化学势, 则体系的吉布斯自由能 G 可写作

$$G = \sum_j \sum_C m_{C,j} \times \mu_{C,j} + \sum_j \sum_k m_{k,j} \times \mu_{k,j} \quad (1-25)$$

^① Van Zeggeren, Storey, 1970; Mark W. Zemansky, 1968。