中国科学
1985 年 3 月 B 辑 第 3 期

P-T-X_i 多元相图中边界维数与相边界维数的关系

赵慕愚
(吉林大学化学系,长春)

摘　　要

文献[1]已经提出了压力(P)-温度(T)-组成(X_i)多元相图中紧邻相区及其边界关系的系统理论. 但其中一组基本关系式——边界维数 R_1' 与相边界维数 R_1 的关系式是通过类比方式得到的,没有证明. 现本文给出了它的理论证明.

一、引　　言

P-T-X_i 均可独立变化的多元相图是研究地质问题的重要理论武器. 研究这类相图中紧邻相区及其边界关系,实质上就是研究各种不同类型的相区如何构成这类复杂相图的规律.因此,这种关系的研究对理解、应用、测定和计算这类相图是十分重要的. 前文[1]已经提出了有关这类相图中紧邻相区及其边界关系的系统理论. 但其中一组关键的公式——边界维数 R_1' 与相边界维数 R_1 的关系式是通过与恒压相图类比得到的, 但没有证明. 其次,由于高压实验的困难, P-T-X_i 多元的实验相图很少, 因而也不能通过搜集实验相图与之对比的方式来检验它. 在这种情况下,给出 R_1' 与 R_1 之间的关系式的理论证明就显得十分必要.

二、P-T-X_i 多元相图中 R' 与 R_1 的关系式的理论证明

在体系中不存在化学反应,也没有浓度间的其他独立的限制条件,即 $r = Z = 0$[1], 体系

本文 1983 年 10 月 4 日收到, 1984 年 3 月 19 日收到修改稿.

本文所用的符号(按在正文中出现的先后次序写出):

P, T: 压力、温度.

$X_i(i = 1, 2, \cdots, N)$: 体系中 i 组元的摩尔分数, N 为体系中的组元数.

R_1' 和 R_1: 边界维数和相边界维数.

r: 体系中可以实现的独立的化学反应数目.

Z: 浓度间不包括 $\sum_{i=1}^{N} x_{ij} = 1$ $(j = 1, 2, \cdots, \phi)$ 在内的其他的独立的限制条件数目, ϕ 为相数.

x_{ij}: 第 i 个组元在第 j 个相中的摩尔分数.

$\Delta\phi$: 两个紧邻相区所共同具有的相的数目.

Φ: 两个紧邻相区中所有的不同的相的总数.

ϕ_{max}: 两个紧邻相区中任一相区可能具有的相的最大数目.

M: 体系的总摩尔数.

m_j: 第 j 个相的摩尔数.

y_j: 第 j 个相在整个体系中所占的摩尔分数.

的组元数 $N \geqslant 2$ 的 $P\text{-}T\text{-}X_i$ 多元相图，也就是没有特殊条件限制的一般的 $P\text{-}T\text{-}X_i$ 多元相图中，R_1' 与 R_1 的关系共计有以下三种情况.

1. 当 $R_1 \geqslant 2$ 时，则有 $\Delta\phi \geqslant 1$[1]，

$$R_1' = R_1 + \Delta\phi - 1. \tag{1}$$

2. 当 $R_1 = 1$ 或 0，并在温度或压力变化过程中，两个紧邻相区之间存在 $\Phi = \phi_{\max} + 1$ 或 $\Phi = \phi_{\max} + 2$ 个共存相的单变或不变区，$\Delta\phi \geqslant 0$，并分别有

$$R_1' = R_1 + \Delta\phi, \tag{2}$$

或

$$R_1' = R_1 + \Delta\phi + 1. \tag{3}$$

3. 当 $R_1 = 1$ 或 0，但在两个紧邻相区之间并不存在 $\Phi = \phi_{\max} + 1$ 或 $\Phi = \phi_{\max} + 2$ 个共存相的单变或不变区，则仍有 $\Delta\phi \geqslant 1$，

$$R_1' = R_1 + \Delta\phi - 1. \tag{1'}$$

式中，$\Delta\phi$，Φ 和 $\phi_{\max}$ 见前面脚注说明．下面按这三种不同的情况分别证明如下.

1. 当 $R_1 \geqslant 2$，则有 $\Delta\phi \geqslant 1$[1] 和

$$R_1' = R_1 + \Delta\phi - 1. \tag{1}$$

在不同压力下的温度组成图中，当 $R_1 \geqslant 1$，$\Delta\phi \geqslant 1$，体系中发生相变，从一个相区通过边界到达另一个相区，根据杠杆定律(二元相图)、重心定律(三元相图)及推广的重心定律(多元相图)[2]，处于边界条件下的体系具有这样的性质：第一相区中行将消失的和第二相区中刚刚形成的非共同相都只有无限小量，体系基本上全部处于共同相中．如图 1 所示的一个恒压相图，无论体系是从 $L \to L + S_1$ 或从 $L + S_1 \to L$，当体系处于边界线 aE 上时，根据杠杆定律，体系全分布在共同相 L 中．刚刚形成的或行将消失的相(在此例中，二者都是 S_1)的量都是无限小的．任一不同压力下的温度组成图显然都具有这样的特性．一系列不同压力下的温度组成图的轨迹就构成 $P\text{-}T\text{-}X_i$ 多元相图．显然，在 $P\text{-}T\text{-}X_i$ 多元相图中，当 $R_1 \geqslant 2$，$\Delta\phi \geqslant 1$，处于边界上的体系也具有相同的特性，即各组元基本上全部分布在共同相中，行将消失的和刚刚形成的非共同相的量都是无限小的.

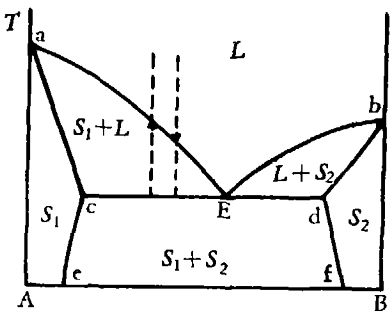

图 1 一个指定压力下的二元相图
(L——液相；S_1，S_2——两个固溶体相)

实际上，杠杆定律、重心定律和推广的重心定律对 $P\text{-}T\text{-}X_i$ 相图也是完全适用的．因此，上述结论可以根据这些原理直接得到，我们之所以通过恒压相图间接地说明，只是为了便于理解而已.

在一定温度、压力下，两个紧邻相区的 $\Delta\phi$ 个共同相有 $\Delta\phi$ 个共同的相点．它们形成 $\Delta\phi$ 个 N 维浓度矢量 $\{x_{ij}\}$，x_{ij} 表示第 i 个组元在第 j 个相中的摩尔分数，$i = 1, 2, \cdots, N$；$j = 1, 2, \cdots, \Delta\phi$．文献[1]已经证明当 $R_1 \geqslant 2$，$\Delta\phi \leqslant (\Phi - 1) \leqslant (N - 1)$，即 $\Delta\phi \leqslant (N - 1)$．这些相点的浓度矢量除了以相平衡条件相互联系以外，彼此线性无关．故这些 $\Delta\phi$ 个共同相点在 N 维浓度空间内可构成 $(\Delta\phi - 1)$ 维超平面．因边界上的体系的各个组元基本上全分

布在诸共同相中，因此，可以写出：

$$x_{i1}m_1 + x_{i2}m_2 + \cdots + x_{ij}m_j + \cdots + x_{i\Delta\phi}m_{\Delta\phi} = X_iM,$$
$$(i = 1, 2, \cdots, N) \tag{4}$$

$$m_1 + m_2 + \cdots + m_j + \cdots + m_{\Delta\phi} = M. \tag{5}$$

令
$$y_j = \frac{m_j}{M}, \ (j = 1, 2, \cdots, \Delta\phi) \tag{6}$$

则有
$$x_{i1}y_1 + x_{i2}y_2 + \cdots + x_{ij} + \cdots + x_{i\Delta\phi}y_{\Delta\phi} = X_i,$$
$$(i = 1, 2, \cdots, N) \tag{7}$$

$$\sum_{j=1}^{\Delta\phi} y_j = 1, \tag{8}$$

$$1 \geqslant y_i \geqslant 0. \ (j = 1, 2, \cdots, \Delta\phi) \tag{9}$$

式中，M，m_j，y_j 见前面脚注说明．由于有(7)—(9)三式，由几何学原理可知，在一定温度、压力条件下，处于边界上的体系点 $\{X_i\}$，$(i = 1, 2, \cdots, N)$ 必分布在 $\Delta\phi$ 个共同相点 $\{x_{ij}\}$，$(i = 1, 2, \cdots, N;\ j = 1, 2, \cdots, \Delta\phi.)$ 所构成的 $(\Delta\phi - 1)$ 维的超平面中，并充满整个超平面，但不能超出它．

随条件的变化，诸共同相的平衡相点（亦即上述 $(\Delta\phi - 1)$ 维超平面的顶点）又可以在 R_1 维的空间运动（因相边界维数是 R_1），边界上的体系点分布于其中的 $(\Delta\phi - 1)$ 维的超平面，因而又可以在这 R_1 维空间内运动． 所以，边界上的体系点所分布的空间的总维数是 $(R_1 + \Delta\phi - 1)$，故

$$R_1' = R_1 + \Delta\phi - 1. \tag{1}$$

2. 当 $R_1 = 1$ 或 0，并在温度或压力变化过程中，两个紧邻相区之间存在 $\Phi = \phi_{\max} + 1$ 或 $\Phi = \phi_{\max} + 2$ 个共存相的单变或不变区，体系中诸组元原则上可以在一定范围内以任意比例分布在这 Φ 个相中的情况．

(1) 当 $R_1 = 1$，在两个紧邻相区间存在 $(\phi_{\max} + 1)$ 个共存相的单变区，此时有 $\Delta\phi \geqslant 0$，

$$R_1' = R_1 + \Delta\phi. \tag{2}$$

(2) 在温度、压力变化过程中，在特定条件下，$R_1 = 0$，并在两个紧邻相区间存在一个 $(\phi_{\max} + 2)$ 个共存相的不变区，则 $\Delta\phi \geqslant 0$，

$$R_1' = R_1 + \Delta\phi + 1. \tag{3}$$

这两类相区的转变均有这样的特点．在转变开始以前或刚刚开始，体系中诸组元全分布在第一相区的各相 f_1，f_2，$\cdots$，f_{ϕ_1} 中．随相变的进行，第一相区中的非共同相逐渐减少，第二相区中的非共同相形成并逐渐长大．在这转变过程中，两个相区所包含的各个相(共 $\phi_{\max} + 1$ 或 $\phi_{\max} + 2$ 个)均可同时存在，并在一定范围内可以任意比例分布．这个转变刚一结束，则体系中的诸组元全分布在第二相区的各相 $f_{1'}$，$f_{2'}\cdots f_{\phi_2}$ 中．

当体系的诸组元全分布在第一相区的诸相中，体系的总成分 $\{X_i\}$ 和诸相的相成分 $\{x_{ij}\}$ 之间存在下列关系：

$$x_{i1}m_1 + x_{i2}m_2 + \cdots + x_{i\phi_1}m_{\phi_1} = X_i\sum_{j=1}^{\phi_1} m_j. \tag{10}$$

$$(i = 1, 2, \cdots, N; \text{共} N \text{个方程})$$

当体系的诸组元全分布在第二相区的诸相中,体系的总成分 $\{X_i\}$ 和诸相的相成分 $\{x_{ij'}\}$ 之间存在下列关系:

$$x_{i1'}m_{1'} + x_{i2'}m_{2'} + \cdots + x_{i\phi_2}m_{\phi_2} = X_i \sum_{j'=1'}^{\phi_2} m_{j'}. \tag{11}$$

$$(i = 1, 2, \cdots, N, \text{共} N \text{个方程})$$

式中, $m_1, m_2, \cdots, m_{\phi_1}$ 和 $m_{1'}, m_{2'}, \cdots, m_{\phi_2}$ 分别为第一相区和第二相区中各相的摩尔数.

当 $R_1 = 1$,在指定压力(或温度)的条件下,体系才是无变量的. 当 $R_1 = 0$, 体系本身就是无变量的. 在这两种不同的无变量的情况下,相成分均确定,故 $\{x_{ij}\}$, $\{x_{ij'}\}$ 都是给定值. 由于两个相区中存在 $\Delta\phi$ 个共同相,所以, $\{x_{ij}\}$ 和 $\{x_{ij'}\}$ 中有一些浓度矢量是共同的. 但另一方面,虽然都是共同相,当它们处于不同的相区时,其摩尔数却可以是不同的. 所以 $m_1, m_2, \cdots, m_{\phi_1}; m_{1'}, m_{2'}, \cdots, m_{\phi_2}$ 都可以认为是独立变量. 但它们之间存在下列关系:

$$\sum_{j=1}^{\phi_1} m_j = \sum_{j'=1'}^{\phi_2} m_{j'} (= M). \tag{12}$$

在认定(10)—(12)为独立方程之后,则

$$\sum_{i=1}^{N} X_i = 1.$$

不是独立方程,故未列入. 在(10)—(12)中的未知数是: N 个 $X_i (i = 1, 2, \cdots, N)$, ϕ_1 个 $m_j, (j = 1, 2, \cdots, \phi_1)$, ϕ_2 个 $m_{j'} (j' = 1', 2', \cdots, \phi_2)$, 共计有

$$N + \phi_1 + \phi_2 = N + \Phi + \Delta\phi \tag{13}$$

个独立变数(因 $\Phi = \phi_1 + \phi_2 - \Delta\phi$[1]). 独立的方程数是 $(2N + 1)$ 个,故(10)—(12)这几组式子的解的维数是

$$N + \Phi + \Delta\phi - [2N + 1] = (\Phi - N - 1) + \Delta\phi. \tag{14}$$

对于第一种情况: 即当 $R_1 = 1$ 时,按对应关系定理[1]

$$\Phi = N + 2 - R_1 = N + 2 - 1 = N + 1. \tag{15}$$

若选定温度或压力,此时体系的诸相点固定,将 (15) 式代入 (14) 式,则体系点的维数 $R'_1 = \Delta\phi$, 对这点说明如下. 虽然,在(10)—(12)诸式中的未知数计有 X_i, m_j 和 $m_{j'}$. 但相图中实际显示的是 X_i. 所以我们将解中的未确定的量在 X_i 中选定. 确定了 $\Delta\phi$ 个 X_i 以后, 又可以把体系中的总摩尔数任意确定为 1mol, 则通过 (10)—(12) 诸式可以把所有其他的未知数全部求出来,即可以求出各相的相对量来. 再则,因 $\Delta\phi \leqslant (N - 1)$ (证明见文献[1]), 所以这 $\Delta\phi$ 个未确定的量的确可以在 X_i 中选择. 这些就是体系点的维数 $R'_1 = \Delta\phi$ 的理由.

$R'_1 = \Delta\phi$, 就是说,在所述条件下, 相点固定后, 体系点还可以分布在 $\Delta\phi$ 维超平面中. $\Delta\phi$ 维超平面是这样构成的: $\Delta\phi$ 个共同相有 $\Delta\phi$ 个共同相点;此外在这种情况下,当 $\Delta\phi = 0$ 时,还有一个共同的体系点(下面证明). 这 $\Delta\phi$ 个共同相点和另一个共同体系点共$(\Delta\phi + 1)$ 个共同相点或共同体系点,它们张出一个 $\Delta\phi$ 维的超平面,体系点就分布于其中. 当温度或压力变动时, $(\Delta\phi + 1)$ 个共同相点或共同体系点又可在 $R_1 = 1$ 维空间运动, 因而体系点分布于其中的 $\Delta\phi$ 维超平面又可在这 $R_1 = 1$ 维空间运动, 所以体系点所分布的空间总维数是

$$R_1' = R_1 + \Delta\phi. \tag{2}$$

对于第二种情况，$R_1 = 0$，相点固定．按对应关系定理

$$\Phi = N + 2 - R_1 = N + 2, \tag{16}$$

将(16)式代入(14)式中，故体系点解的维数是

$$(\Phi - N - 1) + \Delta\phi = (N + 2 - N - 1) + \Delta\phi = \Delta\phi + 1. \tag{17}$$

也就是当 $R_1 = 0$，相点固定，体系点还可以分布在 $(\Delta\phi + 1)$ 维超平面中．$(\Delta\phi + 1)$ 维超平面是这样构成的：$\Delta\phi$ 个共同相有 $\Delta\phi$ 个共同相点；当 $\Delta\phi = 0$，在这种情况下，还有一个由共同体系点构成的一维边界线(下面证明)．这一维边界线的两个端点——两个共同体系点和 $\Delta\phi$ 个共同相点总共有 $(\Delta\phi + 2)$ 个共同相点或共同体系点．前文[1]已经证明，当 $R_1 = 0$，$\Delta\phi_{max} = \Phi - 4 = (N - 2)$，故 $(\Delta\phi + 2) \leqslant N$．这 $(\Delta\phi + 2)$ 个共同相点或共同体系点在 N 维浓度空间中彼此线性无关，它们张成一个 $(\Delta\phi + 1)$ 维的超平面，体系点分布于其中，所以 $R_1' = \Delta\phi + 1$．又 $R_1 = 0$，为与(2)式的形式一致起见，也可以写为

$$R_1' = R_1 + \Delta\phi + 1. \tag{3}$$

现在讨论 $R_1 = 1$ 或 0，两个紧邻相区间存在一个 $\Phi = \phi_{max} + 1$ 或 $\Phi = \phi_{max} + 2$ 个共存相的单变或不变区，又 $\Delta\phi = 0$ 时，两个紧邻相区间具有的唯一的一个共同体系点或一维边界线的问题．根据(10)—(12)诸式，以及与上完全类似的推理，当 $R_1 = 1$ 时，在选定温度或压力后，若 $\Delta\phi = 0$，则体系点的解是零维的，是唯一解，即只有一个共同体系点．而当 $R_1 = 0$，$\Delta\phi = 0$时，体系点的解是一维的，则有一条一维的共同边界线．

3. 当 $R_1 = 1$ 或 0，但在两个紧邻相区之间并不存在 $\Phi = \phi_{max} + 1$ 或 $\Phi = \phi_{max} + 2$ 个共存相的单变或不变区（即两个紧邻相区同时分布在 Φ 个共存相的单变或不变区的同一侧），这时两个紧邻相区之间的过渡要依靠体系的总成分的变化才能实现．此时有 $\Delta\phi \geqslant 1$[1]和

$$R_1' = R_1 + \Delta\phi - 1, \tag{1'}$$

这种情况与 $R_1 \geqslant 2$，$\Delta\phi \geqslant 1$ 的(1)式类似．体系从一个相区过渡到另一个相区时，当体系处于边界上，体系中的各个组元基本全分布在共同相中(参看图 1，当 $S_1 + L \rightarrow L + S_2$，体系处于 E 点时，体系中的诸组元全分布在共同相 L 中)．$\Delta\phi$ 个共同相有 $\Delta\phi$ 个共同相点，它们形成 $(\Delta\phi - 1)$ 维超平面．按照前面所述的同样理由，体系点必分布在 $(\Delta\phi - 1)$ 维的超平面中．当条件变化，$\Delta\phi$ 个共同相点又可在 R_1 维的空间运动，故体系点分布于其中的空间的总维数是 $(R_1 + \Delta\phi - 1)$，即(1′)式．

三、结　论

上面系统地证明了三种不同的情况下的 R_1' 与 R_1 的关系式．这样，有关 P-T-X_i 多元相图的紧邻相区及其边界关系的理论中的基本关系式都是证明了的，因而这个理论就比较严谨了．以后，我们将应用这个理论来具体计算这类相图．

参　考　文　献

[1] 赵慕愚，中国科学 B 辑，1982，6：540.

[2] Palatnik, L, S., Landau, A. I., *Phase Equilibria in Multicomponent Systems*, Chapter 3. Holt, Rinehart and Winston, Inc. New York. 1964.