

“熵限”的概念及其应用

王 声 远 郭 其 悌

(中国科学院地球化学研究所, 贵阳)

摘 要

设多体系中全部相的摩尔体积已知,同时只有一相的摩尔熵未知,当线锥中各单变度线斜率相等时,未知熵取值定义为未知熵相对于该线锥的熵限。如未知熵取值小于熵限,线锥取顺时针转向,则当未知熵取值大于熵限时线锥即取逆时针转向,反之亦然。文中还介绍了熵限在(1)判别某些含未知熵的线锥的转向;(2)线锥中具有最大和最小 PT 斜率单变度线之判别等方面的应用。

对一个 $(n+2)$ 相体系,如果已知各相的化学组成,则 $(n+2)$ 条单变度线在 PT 平面上的排布可由 Schreinemakers 方法给出互为镜像的两种可能构图^[1]。只有已知全部相的摩尔体积和摩尔熵时才能从这两种可能中判定哪一种是正确的排布。线锥转向的确定在地球化学以及其他许多研究课题中具有重要意义。但在实际问题中经常由于热力学数据不全,而使这一问题无法得出确切答案。在地球化学领域中,对大多数矿物而言,化学组成和摩尔体积都不难获得准确之数据,经常遇到的情况是缺乏摩尔熵。王声远提出“熵限”的概念,介绍了当一个相的摩尔熵未知时, PT 线锥的某些性质^[2]。本文将着重讨论“熵限”的概念在地球化学研究中的一些应用。

一、“熵限”的提出

根据相律, n 元系中每 $(n+2)$ 相构成一个自由度为 0 的无变度点。过该点有 $(n+2)$ 条单变度线存在,构成线锥,谓之 Schreinemakers 线锥。每条单变度线由 $(n+1)$ 相组成,即 $(n+2)$ 条单变度线分别各缺失 $(n+2)$ 相中的一个相。单变度线在 PT 平面的斜率由 Clapeyron 方程 $k = \Delta S_r^0 / \Delta V_r^0$ 限定。其中 ΔS_r^0 为反应的熵变, ΔV_r^0 为反应的体积变化。如果 $(n+2)$ 相中之某一相 x 的摩尔熵未知,则除不含 x 的单变度线的斜率可计算外,其它 $(n+1)$ 条单变度线的斜率皆将随未知相摩尔熵 S_x^0 的取值而发生变化。现以 Al_2O_3 —一元系兰晶石 (Ky)、硅线石 (Si)、红柱石 (Ad) 三相所构成的线锥为例,设若 S_{Ad}^0 未知,则不含 Ad 之单变度线斜率 $k_{(Ad)} = (S_{Si}^0 - S_{Ky}^0) / (V_{Si}^0 - V_{Ky}^0) = (22.97 - 20.02) / (1.19261 - 1.0538) = 21.24$ 巴/度,其它两条单变度线斜率 $k_{(Si)}$ 和 $k_{(Ky)}$ 随 S_{Ad}^0 取值的变化将如表 1 和图 1 所示。

由表 1 和图 1 可见,包含未知熵相的单变度线斜率随着 S_x^0 取值作规律性的变化。当 S_{Ad}^0 取值逐渐增大时, $k_{(Ky)}$ 逐渐增大, $k_{(Si)}$ 亦逐渐增大,但其增加之速率小于 $k_{(Ky)}$ 。当 S_{Ad}^0 取

约 23.8 时, 单变度线 (Ky) 和 (Si) 与 (Ad) 重合, 即 $k_{(Ky)} = k_{(Si)} = k_{(Ad)} = 21.25$ (图 1)。随着 S_{Ad}^0 的继续增大, $k_{(Ky)}$ 和 $k_{(Si)}$ 仍继续增大, $k_{(Ky)}$ 的增加速率仍较 $k_{(Si)}$ 为大。应该注意的是, S_{Ad}^0 取值超过各单变度线重合的取值 (此例约为 23.8) 后线锥的转向即发生变化, 由顺时针方向排列之 (Ad) $\rightarrow$ (Ky) $\rightarrow$ (Si) 立即变为逆时针转向之 (Ad) $\rightarrow$ (Ky) $\rightarrow$ (Si)。

表 1 Schreinemakers 线锥中单变度线斜率随未知熵之变化
(以 Al_2O_3 系中 Ad-Ky-Si 体系为例, 设 S_{Ad}^0 未知, 熵及体积据 Robie 等^[1])

S_{Ad}^0 (卡/度 摩尔)	$k_{(Si)} = \frac{20.02 - S_{Ad}^0}{-0.1778}$ (巴/度)	$k_{(Ky)} = \frac{22.97 - S_{Ad}^0}{-0.039}$ (巴/度)
19	-56.36	-332.56
11	-50.73	-306.92
12	-45.11	-281.28
13	-39.48	-255.64
14	-33.86	-230
15	-28.23	-204.36
16	-22.61	-178.72
17	-16.99	-153.08
18	-11.36	-127.44
19	-5.74	-101.79
20	-0.11	-76.15
21	5.51	-50.51
22	11.14	-24.87
23	16.76	0.77
23.7989	21.25	21.25
24	22.38	26.41
25	28.01	52.05
26	33.63	77.69
27	39.26	103.33
28	44.88	128.97
29	50.51	154.62
30	56.13	180.26

Schreinemakers 线锥中当任两条单变度线重合时, 其它各单变度线亦必同时与之重合。这可以通过实例予以证明。设有一元系 ($n+2$) 相体系 A-B-C (图 2), 其三条单变度线和斜率分别为:

$$(A) \quad B = C, \quad k_{(A)} = \frac{S_C^0 - S_B^0}{V_C^0 - V_B^0},$$

$$(B) \quad A = C, \quad k_{(B)} = \frac{S_C^0 - S_A^0}{V_C^0 - V_A^0},$$

$$(C) \quad A = B, \quad k_{(C)} = \frac{S_B^0 - S_A^0}{V_B^0 - V_A^0}.$$

当 $k_{(A)} = k_{(B)}$, 即 $\frac{S_C^0 - S_B^0}{V_C^0 - V_B^0} = \frac{S_C^0 - S_A^0}{V_C^0 - V_A^0}$ 时, 可得

$$S_B^0 = \frac{S_A^0(V_B^0 - V_C^0) + S_C^0(V_A^0 - V_B^0)}{V_A^0 - V_C^0}, \quad (1)$$

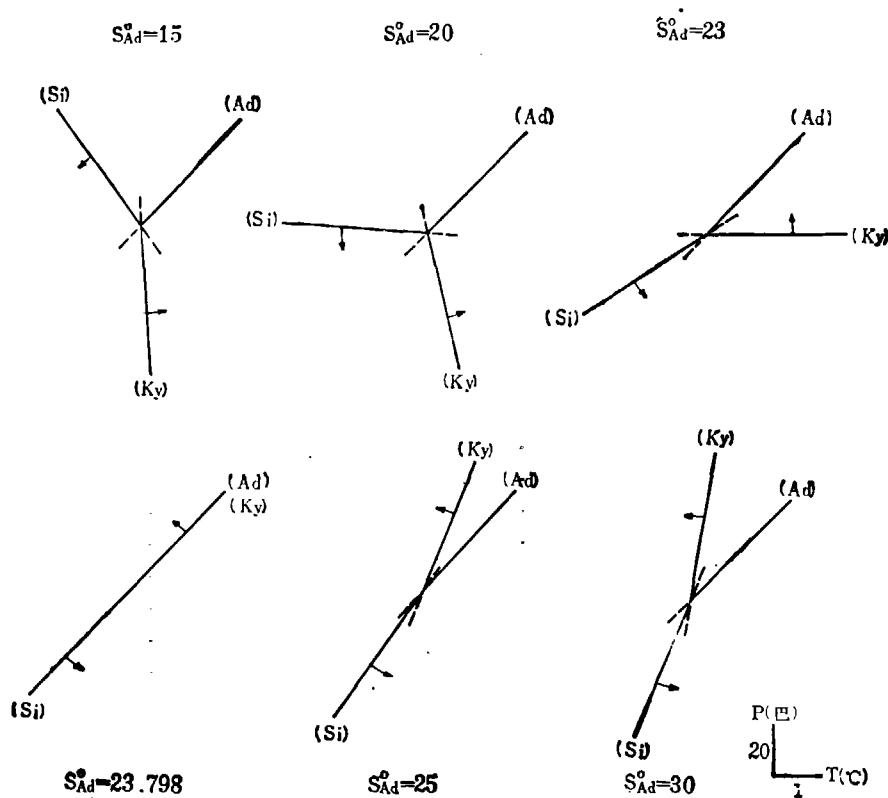


图1 Schreinemakers 线锥单变度线斜率随未知熵取值之变化

(据表1作图,箭头示单变度线斜率随 S_{Ad}^0 增大之变化方向)

于是

$$k_{(C)} = \frac{\frac{S_A^0(V_B^0 - V_C^0) + S_C^0(V_A^0 - V_B^0)}{V_A^0 - V_C^0} - S_A^0}{V_B^0 - V_A^0}$$

$$= \frac{S_A^0(V_B^0 - V_A^0) - S_C^0(V_B^0 - V_A^0)}{(V_A^0 - V_C^0)(V_B^0 - V_A^0)} = \frac{S_C^0 - S_A^0}{V_C^0 - V_A^0} = k_{(B)},$$

故

$$k_{(A)} = k_{(B)} = k_{(C)}.$$

对于多元系也可以同理证明,兹不赘述.我们称各单变度线斜率相等时之未知熵取值为未知熵相 x 在该线锥的熵限 L_x .如(1)式即为 B 相在 A-B-C 线锥中的熵限的表达.对任一 $(n+2)$ 相构成之线锥,熵限的一般形式可写为^[2]

$$L_x = \frac{\Delta V_i \Delta' S_{i+1} - \Delta V_{i+1} \Delta' S_i}{C_i \Delta V_{i+1} - \Delta V_i C_{i+1}}, \quad (2)$$

$$(i = 1, 2, \dots, x, \dots, n+1)$$

其中 ΔV_i , $\Delta' S_i$, C_i 分别表示第 i 条单变度反应的体积变化,不计 x 相的熵变以及 x 相在单变度平衡方程中的系数(生成物为正值,反应物为负值).由图1可见,如果 S_x^0 取值小于 L_x 时 PT 线锥为顺时针转向,则当 S_x^0 取值大于 L_x 时该线锥必取反时针转向.

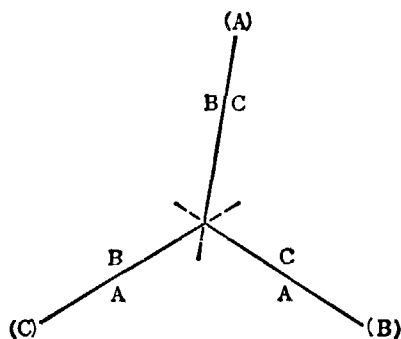


图 2 一元三相体系的 Schreinemakers 线锥

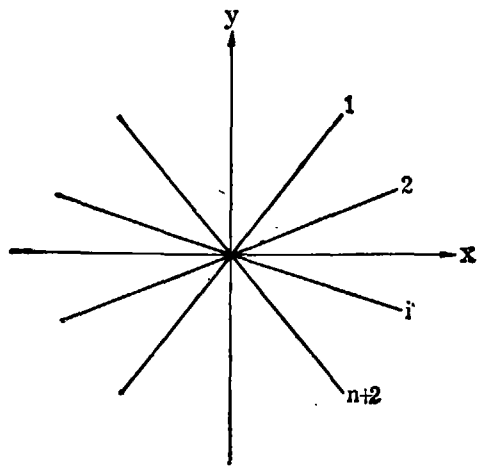


图 3 Schreinemakers 线锥中单变度线斜率的关系

根据 x 相真实熵值 S_x^0 与它对某一线锥的熵限 L_x 的关系, 我们进一步引出“上熵限”和“下熵限”的概念。即如果 $S_x^0 < L_x$, L_x 称为 x 相对该线锥的上熵限, 以 $L_{upper,x}$ 表示; 反之, 若 $S_x^0 > L_x$, L_x 则称为 x 相对该线锥的下熵限, 以 $L_{lower,x}$ 表示。熵限的性质, 即它是上熵限抑或下熵限直接取决于线锥的转向。假如不考虑单变度线的稳定部分和亚稳部分, 只看其在顺时针方向上的出现顺序, 那么 Schreinemakers 线锥的一般情况将如图 3 所示。这时按顺时针方向, 一般有 $k_i > k_{i+1}$ 。唯一的例外出现在最小斜率单变度线与最大斜率单变度线相比较时, 得出与前述恰好相反的关系。当 x 相摩尔熵未知时, 我们无法预言哪一条单变度线具有最大斜率, 也就是说不能预知在顺时针方向一周的关系式

$$k_1 > k_2 > \cdots > k_i > \cdots > k_{n+2} > k_1 \quad (3)$$

中, 这种例外情况究竟发生在哪两条单变度线之间。但可以肯定的是这一组不等式中必有一个, 且仅有一个大于符号是错误的, 应该改为小于符号。所以, 当我们从每一组不等式解出未知相的熵限后将会发现, 全部结果中必有一个同其它结果相反。例如, 按(3)式得出 S_x^0 皆大于 L_x , 只有一组不等式给出 $S_x^0 < L_x$, 则可立即判定, S_x^0 必大于 L_x , 即所求得之 L_x 为 x 相的下熵限。但如果按与(3)式相反的关系即, $k_1 < k_2 < \cdots < k_i < \cdots < k_{n+2} < k_1$ 进行计算, 将得出 S_x^0 皆小于 L_x , 唯一一组不等式给出 $S_x^0 > L_x$, 此时 L_x 便成为 x 相的上熵限。这可以通过下节的实例获得进一步说明。

二、利用熵限判别某些含未知熵的线锥的转向

前已论及某一个相对某一线锥的熵限的性质完全取决于该线锥的转向。我们可以利用这一性质对含有一个未知熵的线锥在假定转向下计算其熵限, 然后考察其是否合理, 从而对该线锥的转向作出判定。

1. 当熵限为负值时, 线锥转向可以予以肯定的判定, 即如下熵限为负值, 则线锥转向必与假定转向相同; 反之, 若上熵限为负值, 则线锥转向必与假定转向相反。

【例】 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 四元系中, 由于黝帘石没有熵数据(表 2), 所以不能决定根据 Schreinemakers 方法求得之黝帘石 (Z)-水 (W)-刚玉 (C)-石英 (Q)-地开石 (Dic)-钙长石

(An) 六相构成的两个线锥(图 4)究竟哪一个是正确的。现以求黧帘石熵限的方法确定该线锥之转向。

表 2 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 四元系 Z-W-C-Q-Dic-An 线锥有关相的热力学数据和

单变度线的 ΔV^0 , ΔS^0 和 k

(除 V_Z^0 取自文献[4]外,其它皆据文献[3])

相	S^0 (卡/度·摩尔)	V^0 (厘米 ³)	CaO	Al_2O_3	SiO_2	H_2O
Z 黧帘石	—	136.49	2	1.5	3	0.5
W 水	16.72	18.069	0	0	0	1
C 刚玉	12.17	25.575	0	1	0	0
Q 石英	9.91	22.688	0	0	1	0
Dic 地开石	47.1	99.3	0	1	2	2
An 钙长石	47.63	100.79	1	1	2	0

	单 变 度 反 应	ΔS^0 (卡/度·摩尔)	ΔV^0 (卡/巴)	k (巴/度)
(Z)(An)	$2W + C \rightarrow 2Q = \text{Dic}$	-18.33	-0.1862	98.4425
(W)	$2Z + 1.5C + 3Q = 0.5\text{Dic} + 4\text{An}$	$166.085 - 2S_Z^0$	1.7543	$\frac{166.085 - 2S_Z^0}{1.7543}$
(Dic)	$Z + 0.5C + Q = 0.5W + 2\text{An}$	$87.625 - S_Z^0$	0.9237	$\frac{87.625 - S_Z^0}{0.9237}$
(C)(Q)	$2Z + \text{Dic} = 3W + 4\text{An}$	$193.58 - 2S_Z^0$	2.0336	$\frac{193.58 - 2S_Z^0}{2.0336}$

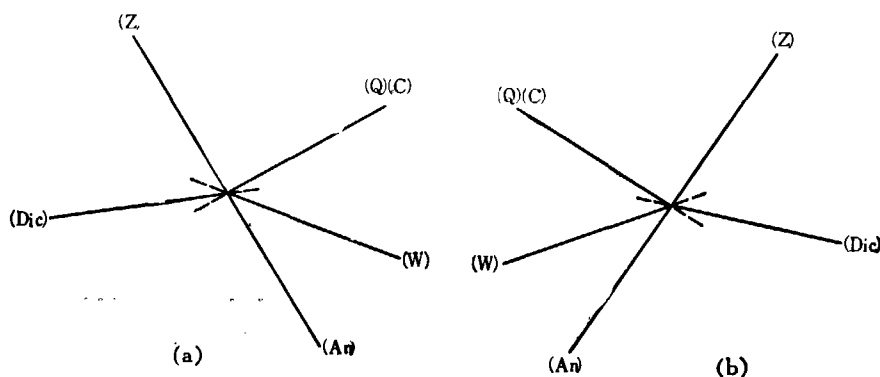


图 4 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 四元系 Z-W-C-Q-Dic-An 线锥的两种可能排布
(矿物符号见表 2)

首先按图 4(a) 的单变度线排布顺序计算黧帘石之熵限。

当 $k_{(Z)(\text{An})} > k_{(Q)(C)}$ 时, $98.4425 > \frac{193.58 - 2S_Z^0}{2.0336}$, 得 $S_Z^0 > -3.306$ 。

当 $k_{(Q)(C)} > k_{(\text{Dic})}$ 时, $\frac{193.58 - 2S_Z^0}{2.0336} > \frac{87.625 - S_Z^0}{0.9237}$, 得 $S_Z^0 > -3.306$ 。

当 $k_{(\text{Dic})} > k_{(W)}$ 时, $\frac{87.625 - S_Z^0}{0.9237} > \frac{166.085 - 2S_Z^0}{1.7543}$, 得 $S_Z^0 > -3.306$ 。

当 $k_{(W)} > k_{(Z)(An)}$ 时, $\frac{166.085 - 2 S_Z^0}{1.7543} > 98.4425$, 得 $S_Z^0 < -3.306$.

四组不等式除 $k_{(W)} > k_{(Z)(An)}$ 给出 $S_Z^0 < -3.306$ 外, 其它三组解皆为 $S_Z^0 > -3.306$. 根据前节讨论, 对于该线锥而言 Z 有下熵限 -3.306 . 这意味着只有当 $S_Z^0 > -3.306$ 时线锥才能有图 4(a) 的转向. 据热力学第三定律, 熵值不应有负值, 所以即使 S_Z^0 未知, 我们仍可以肯定 Z-W-C-Q-Dic-An 线锥单变度线必按图 4(a) 的方向排布, 从而解决了它的正像镜像取舍.

为了进一步说明, 我们再按图 4(b) 之单变度线排布顺序计算黝帘石之熵限.

当 $k_{(Z)(An)} > k_{(W)}$ 时, $98.4425 > \frac{166.085 - 2 S_Z^0}{1.7543}$, 得 $S_Z^0 > -3.306$.

当 $k_{(W)} > k_{(Dic)}$ 时, $\frac{166.085 - 2 S_Z^0}{1.7543} > \frac{87.625 - S_Z^0}{0.9237}$, 得 $S_Z^0 < -3.306$.

当 $k_{(Dic)} > k_{(Q)(C)}$ 时, $\frac{87.625 - S_Z^0}{0.9237} > \frac{193.58 - 2 S_Z^0}{2.0336}$, 得 $S_Z^0 < -3.306$.

当 $k_{(Q)(C)} > k_{(An)(Z)}$ 时, $\frac{193.58 - 2 S_Z^0}{2.0336} > 98.4425$ 得 $S_Z^0 < -3.306$.

四组不等式除 $k_{(Z)(An)} > k_{(W)}$ 给出 $S_Z^0 > -3.306$ 外, 其它三组解皆为 $S_Z^0 < -3.306$, 故在这种情况下该线锥 Z 有上熵限 -3.306 . 这意味只有当 $S_Z^0 < -3.306$ 时线锥单变度线取图 4(b) 之排布. 但这是违反热力学第三定律的. 因此我们仍得到 Z-W-C-Q-Dic-An 线锥转向必为图 4(a) 所示之正确结论.

所以, 当熵限为负值时, 线锥转向可以立即予以肯定, 这样就不带任何近似估计的色彩. 根据作者对不少体系的大量计算, 此类线锥在多体系中并不是个别的, 如表 3 所示, 具负熵限的线锥几占全部线锥的四分之一.

2. 当按某一转向计算之上熵限明显大于近似熵值(加合熵或其他近似计算法^[5], 以 $\hat{S}_x$ 表示之)或下熵限明显小于近似熵值, 即 $L_{upper,x} \gg \hat{S}_x$ 或 $L_{lower,x} \ll \hat{S}_x$, 则线锥转向必与假定转向相同. 反之, 若 $L_{lower,x} \gg \hat{S}_x$ 或 $L_{upper,x} \ll \hat{S}_x$ 则线锥转向必与假定转向相反.

在 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 四元系内, 由水 (W)、氢氧钙石 (Po)、硬水铝石 (Ds)、三水铝矿 (Gi)、刚玉 (C)、石英 (Q)、地开石 (Dic)、假硅灰石 (Pw)、斜硅钙石 (Lr)、钙长石 (An) 构成的多体系中, 假设钙长石熵值 S_{An}^0 未知, 将按 $P_i\mu_w$ 线锥转向计得之上下熵限分别由大至小排列 (表 3).

由表 3 可知, W-Po-C-Dic-Lr-An 线锥按 $P_i\mu_w$ 转向计得 $L_{upper,An} = 203.393$. 这一数值远远大于钙长石的加合熵 41.12 或按 Helgeson 等^[5]公式 (62) 和 (55) 分别给出的钙长石近似熵 44.65 和 48.97, 即 $L_{upper,An} \gg \hat{S}_{An}$. 这说明如果线锥取与 $P_i\mu_w$ 相反的转向, S_{An}^0 必须大于 203.393, 显然这是不可能的. 故我们可以确定 W-Po-C-Dic-Lr-An 必与假定转向 ($P_i\mu_w$ 线锥转向) 一致. 再以 W-Po-Ds-Pw-Lr-An 为例, 按 $P_i\mu_w$ 转向计得的 $L_{lower,An}$ 为 5.248, 即 S_{An}^0 必须大于 5.248 线锥转向才与 $P_i\mu_w$ 线锥转向一致. 由于这一数值与各种近似熵值相差太大, 故该线锥转向亦必与假定转向 ($P_i\mu_w$ 转向) 一致.

如果我们取与 $P_i\mu_w$ 线锥相反的转向对以上两个线锥计算 L_{An} , 则 W-Po-C-Dic-Lr-An 将给出 $L_{lower,An} = 203.393$, 即 S_{An}^0 必须大于 203.393 满足假定转向, 当然这是荒谬的. 换言之 W-Po-C-Dic-Lr-An 绝不可能取与 $P_i\mu_w$ 线锥相反的转向, 它的转向与 $P_i\mu_w$ 线锥一致. 同

表 3 An-W-Po-Ds-Gi-C-Q-Dic-Pw-Lr 多体系中钙长石 (An) 对按 P, μ_w 线锥转向的 PT 线锥的熵限

PT 线 锥	L_{An} (卡/度·摩尔)	Δk (巴/度)	PT 线 锥	L_{An} (卡/度·摩尔)	Δk (巴/度)
W-Po-C-Dic-Lr-An	203.393	383.91	W-Po-Gi-C-Dic-An	59.113	70.96
W-Po-Ds-Dic-Pw-An	127.469	183.89	W-Ds-C-Dic-Pw-An	58.013	52.87
W-Po-Ds-Gi-Lr-An	108.476	101.43	W-Po-Ds-C-Q-An	57.193	59.47
W-Po-Gi-Q-Pw-An	104.973	113.71	W-Gi-C-Pw-Lr-An	56.638	57.32
W-Po-Ds-Q-Pw-An	97.496	114.85	W-Gi-Q-Dic-Lr-An	56.300	51.74
W-Po-Gi-C-Lr-An	95.214	117.28	W-Ds-C-Pw-Lr-An	54.106	41.21
W-Po-Q-Dic-Pw-An	90.112	115.22	W-Gi-Q-Dic-Pw-An	52.897	54.09
W-Po-Ds-C-Lr-An	88.678	101.17	W-C-Dic-Pw-Lr-An	51.476	24.47
W-Ds-Gi-Q-Lr-An	83.606	76.66	W-Ds-Dic-Pw-Lr-An	44.038	45.68
W-Po-C-Q-Pw-An	83.245	148.39			
W-Po-Ds-Gi-Pw-An	79.959	74.46	W-Po-Ds-C-Dic-An	50.397	71.98
W-C-Q-Dic-Lr-An	78.486	83.93	W-Po-Gi-Q-Dic-An	48.474	23.59
W-Ds-Gi-Dic-Lr-An	78.310	77.9	W-Ds-Q-Pw-Lr-An	35.819	33.62
W-Po-C-Dic-Pw-An	77.772	125.59	W-Po-C-Pw-Lr-An	32.252	97.87
W-Ds-Gi-Q-Pw-An	77.637	75.19	W-Q-Dic-Pw-Lr-An	29.440	37.61
W-Po-Ds-Gi-Q-An	75.315	76.06	W-Gi-Q-Pw-Lr-An	20.073	51.37
W-Ds-Gi-Dic-Pw-An	74.107	75.91	W-Po-Ds-Pw-Lr-An	5.248	120.64
W-C-Q-Dic-Pw-An	72.272	82.84	W-Po-Gi-Dic-Pw-An	-12.755	111.6
W-Gi-C-Q-Lr-An	70.986	63.53	W-Po-Gi-Dic-Lr-An	-20.980	126.8
W-Po-C-Q-Dic-An	70.151	86	W-Po-Dic-Pw-Lr-An	-24.859	133.97
W-Po-Gi-C-Pw-An	69.496	91.11	W-Po-Gi-Pw-Lr-An	-26.608	138.39
W-Po-Ds-Gi-Dic-An	68.255	78.29	W-Gi-Dic-Pw-Lr-An	-37.324	158.36
W-Gi-C-Dic-Lr-An	68.138	64.57	W-Po-C-Q-Lr-An	-162.967	593.29
W-Gi-C-Q-Pw-An	66.203	62.44	W-Po-Ds-Q-Lr-An	-283.393	602.81
W-Ds-Gi-Pw-Lr-An	65.700	69.84	W-Po-Q-Dic-Lr-An	-285.223	615.12
W-Po-Ds-C-Pw-An	65.630	75	W-Po-Ds-Dic-Lr-An	-302.074	646.27
W-Ds-C-Q-Lr-An	65.064	47.42	W-Ds-Q-Dic-Pw-An	-355.908	834.37
W-Gi-C-Dic-Pw-An	64.305	63.13	W-Po-Gi-Q-Lr-An	-404.326	615.53
W-Po-Gi-C-Q-An	62.911	66.87	W-Po-Ds-Q-Dic-An	-408.916	843.71
W-Ds-C-Q-Pw-An	61.411	46.33	W-Ds-Q-Dic-Lr-An	-411.817	829.61
W-Ds-C-Dic-Lr-An	59.967	57.11			

线锥以有关相的符号表示。虚线以上为 $L_{upper, An}$, 虚线以下为 $L_{lower, An}$ 。计算方法详前节举例。矿物体积和熵数据皆取自文献[3]。业已证明 P, μ_w 线锥与 PT 线锥转向并不完全一致(见文献[2, 6]), 此处仅利用 P, μ_w 线锥转向作为计算熵限的假定转向, 故本表未包括不含水的线锥及由于简并而不含 An 之线锥。 Δk 为线锥中最大 PT 斜率与最小 PT 斜率之差。

理, 按反 P, μ_w 线锥转向计得 W-Po-Ds-Pw-Lr-An 将有上熵限 5.248, 即 S_{An}^0 须小于 5.248 才能使线锥与 P, μ_w 线锥转向相反, 这显然不成立, 故其正确之转向应与 P, μ_w 线锥相同。

如果我们假定由各种方法计算的近似熵值皆有 $\pm 10\%$ 的误差, 则根据本文给出之三个 S_{An}^0 , S_{An}^0 应在 37.01 和 53.87 之间, 那么表 3 中除 L_{An} 落于这一范围之内外的 5 个线锥以外, 其它线锥的转向皆可确定。

3. 转向不能确定的线锥及其特征 如前所述, 通过计算熵值未知相 x 对线锥的熵限可以帮助我们确定含有一个未知熵相的线锥转向。但是某些线锥的“正像”、“镜像”仍难于根据这种方法进行取舍。即当 $L_x \approx S_x$ 时, 例如就表 3 中 $37.01 < L_x < 53.87$ 的 5 个线锥(W-Gi-

Q-Dic-Pw-An, W-C-Dic-Pw-Lr-An, W-Ds-Dic-Pw-Lr-An, W-Po-Ds-C-Dic-An 和 W-Po-Gi-Q-Dic-An) 而言, 我们无法肯定 L_x 的性质, 换言之, 无法肯定 L_x 究竟应为 $L_{upper,x}$ 或 $L_{lower,x}$, 因而也难于作出线锥究竟与假定转向相同或相反的结论. 在这种情况下, 线锥转向的确定就必须依赖 S_x^0 的精确实验数据. 这类线锥的一个显著特点是它们的单变度线斜率相差较小(表 3, Δk 栏及图 5), S_x^0 取值的微小变化将会导致转向的倒向.

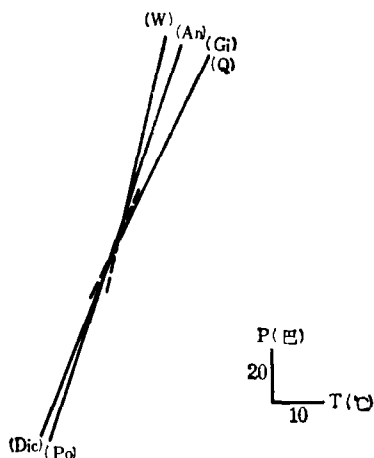


图 5 $L_x \approx S_x^0$ 线锥的特点

(以表 3 中 W-Po-Gi-Q-Dic-An 为例, 斜率据文献[3]数据计算, $k_{(W)} = 80.44$, $k_{(Po)} = 58.40$, $k_{(Dic)} = 57.26$, $k_{(Gi)(Q)} = 56.85$ 巴/度, 但为作图清晰已将反应线分开)

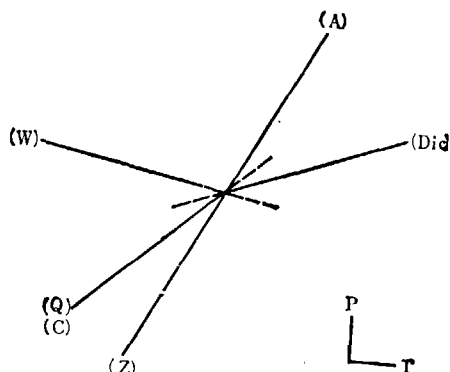


图 6 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 四元系 Z-W-C-Q-Dic-An 线锥 (S_2^0 未知) 通过 L_x 计算确定转向和最大最小斜率单变度线后之构形

三、线锥中具有最大和最小 PT 斜率单变度线之判别

前已论及线锥中如有一相 x 的摩尔熵未知, 除不含 x 相的单变度线斜率可以计算外, 其它 $(n+1)$ 条单变度线的斜率皆为 S_x^0 的函数. 既然 S_x^0 未定, 这些斜率亦不能确定, 当然也不能决定哪一条单变度线的斜率最大或最小. 但是, 通过 L_x 的计算, 除了可能确定线锥的“正像”、“镜像”外, 我们还常常可以找出具有最大和最小斜率的单变度线, 从而进一步接近线锥的正确构形, 提高线锥所反映的相关系的参考价值.

仍以 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 四元系 Z-W-C-Q-Dic-An 线锥 (第二节, 表 2, 图 4) 为例. 按图 4(a) 之转向计算勒布石熵限时, 只有当 $k_{(W)} > k_{(Z)(An)}$ 时, 给出 $S_2^0 < -3.306$, 这与其它单变度线间不等式的结果相反. 由图 3 和 (3) 式的讨论可知, 这说明 $k_{(W)} > k_{(Z)(An)}$ 是一个错误的前提. 换言之, 单变度线 (Z)(An) 必是斜率最大的, 而 (W) 应为斜率最小的单变度线. 确定了最大最小斜率后再结合反应的 ΔV 对 P 轴定向, 最后可以给出 Z-W-C-Q-Dic-An 线锥当 S_2^0 未知时必须接近图 6 所示的构形.

当线锥的转向难以通过熵限的计算来确定时 (如表 3 中的 W-Po-Gi-Q-Dic-An 线锥等, 设 S_{An}^0 未知, 又见图 5), 我们也很难确定哪条单变度线具有最大斜率和哪条具有最小斜率, 但是我们可以用这种方法明确地指出两条单变度线, 当线锥取正像时其中之一斜率最大, 另一条斜率最小; 当线锥取镜像时, 原具有最大斜率者变为最小斜率, 而斜率最小者变为最大者. 无

疑,这为进一步的实验设计提供了重要的信息.

四、单变度线斜率随未知熵取值之变化速率

由第一节可知,线锥中各单变度线斜率除不含 x 相的 $k(x)$ 外,皆以不同速率随 S_x^0 取值变化. 随 S_x^0 逐渐增大,各单变度线分别逐渐向 (x) 靠拢,当 S_x^0 取 L_x 时,与 (x) 合并,此后又随 S_x^0 取值的增大分别以不同速率按相反顺序(镜像)展布. 单变度线斜率随 S_x^0 取值的变化和时钟的运动一样. 将单变度线斜率对 S_x^0 求导,可以得出它们对 S_x^0 的变化速率. 在相平衡实验中,对应同样的实验 P, T 误差,由变化速率大的单变度线求得之 S_x^0 其误差将小于由变化速率小的单变度线给出的结果. 所以,在相平衡实验中选用斜率变化大的单变度线将会得到较好的结果.

五、根据熵限判断未知熵

我们可以将某体系中一个熵值未知相,与该体系内其它已知熵值相构成 $(n+k)$ 相多体系(其中 $k \geq 2$),按一定转向计算出全部线锥的 L_x ,并将上下熵限按大小顺序排列,如表 3. 对表 3 而言,如果有实验或地质资料可以肯定线锥 $W-Ds-Dic-Pw-Lr-An$ 和 $W-Po-Gi-Q-Dic-An$ 皆与 $P_i\mu_w$ 线锥转向相反,则 $44.038 < S_{An}^0 < 48.474$, 于是 $S_{An}^0 = 46.256 \pm 2.218$ 卡/度·摩尔. 虽然如前所述,由于 $L_x \approx S_x^0$ 的线锥单变度线十分靠拢,这对通过实验和地质现象的观察来确定其转向有一定困难,但是这种建立在熵限概念基础上未知熵判断方法,在无任何资料可循的时候仍是一种值得尝试的途径. 在某些情况下,可望获得较为理想的结果.

六、结 论

1. Schreinemakers 线锥中若有一相 x 的摩尔熵未知,则除不含 x 相之单变度线斜率已知外,其它各单变度线斜率皆取决于未知之 S_x^0 .

2. 含 x 相的各单变度线斜率随 S_x^0 取值做规律性之变化. 当 S_x^0 取 L_x 值时,各单变度线与不含 x 的单变度线合并. L_x 定义为 x 在该线锥的熵限.

3. 若线锥取正像时 $S_x^0 < L_x$ (此时 L_x 称 x 的上熵限),则线锥取逆像时必有 $S_x^0 > L_x$ (此时 L_x 称 x 的下熵限).

4. Schreinemakers 方法不能对含有一个未知熵相的线锥正像、镜像排布方式做出取舍. 但利用熵限的概念可以对某些这类线锥的转向进行判断.

5. 利用熵限的概念还可以找出含有一个未知熵相线锥中最大斜率单变度线和最小斜率单变度线,或者,当线锥转向仍难于确定时,哪两条单变度线必具有最大或最小斜率.

6. 单变度线斜率随 S_x^0 取值变化的速率不同. 变化速率大的单变度线对 S_x^0 的变化最敏感.

感谢涂光炽教授对本工作的支持. 戴樟模、洪阿实、傅平秋、孔佑华诸同志为本文提供了计算设备,谨致谢意.

参 考 文 献

- [1] E-An Zen, *U. S. Geological Survey Bulletin*, 1966, 1225.
- [2] 王声远, 科学通报, **26** (1981), 8:487.
- [3] Robie, R. A., Hemingway, B. S., & Fisher, J. R., *Geological Survey Bulletin*, 1979, 1452.
- [4] E-An Zen, *American Mineralogist*, **57** (1972), 524—553.
- [5] Helgeson, H. C., Delany, J. M., Nesbitt, H. W., & Bird, D. K., *American Journal of Science*, **278-A** (1978).
- [6] 王声远, 中国科学, 1981, 10: 1241—1247.