第 33 卷 第 6 期　　物 理 学 报　　Vol. 33, No. 6
1984 年 6 月　　ACTA PHYSICA SINICA　　Jun., 1984

关于二维二元替换式系统相图的极值等浓度点的几点讨论

杜宜瑾　陈立泽　严祖同
（安徽师范大学物理系）

1983 年 8 月 1 日收到

提　　要

本文从二维二元替换式 Collins 模型系统的两相平衡曲线方程出发，求得了形成极小等浓度点或极大等浓度点类型相图原子间相互作用势所必须满足的条件，证明了极值等浓度点的唯一性．计算结果还表明，4-原子所占百分数对极值等浓度点的位置（z_f, t_f）有显著影响．

一、引　　言

Collins 模型[1]是在一个平面上，由等边的正三角形和正方形组成的密堆积系统，这个模型具有简单而又形象化的特点．近些年来，用它来研究物质的相变理论、液体层膜结构模型理论等已有一些报道[2-5]，所得结果在某些方面与三维物质的情况十分相似．

在文献[6]中，我们把这个模型推广到二维二元替换式系统，得到了决定固-液两相平衡曲线的两个方程式如下：

$$t=\frac{(6-2y)\left[\frac{\varepsilon^s_{bb}}{\varepsilon^s}-(z^s)^2\right]-[6-(x^*+2y)]\left[\frac{\varepsilon^l_{bb}}{\varepsilon^s}-(z^l)^2\frac{\varepsilon^l}{\varepsilon^s}\right]}{[f(x^*,m^*,y)-f(y)]+\ln\frac{1-z^l}{1-z^s}}. \tag{1}$$

$$t=\frac{(6-2y)\left[\frac{\varepsilon^s_{aa}}{\varepsilon^s}-(1-z^s)^2\right]-[6-(x^*+2y)]\left[\frac{\varepsilon^l_{aa}}{\varepsilon^s}-(1-z^l)^2\cdot\frac{\varepsilon^l}{\varepsilon^s}\right]}{[f(x^*,m^*,y)-f(y)]+\ln\frac{z^l}{z^s}}. \tag{2}$$

式中 t 为无量纲温度；混合能 $\varepsilon=\varepsilon_{aa}+\varepsilon_{bb}-2\varepsilon_{ab}$，$\varepsilon^s$ 及 ε^l 分别为固相和液相的混合能；ε^s_{aa}，ε^l_{aa}，ε^s_{bb} 及 ε^l_{bb} 分别为同类原子 aa，bb 之间在固相和液相中的相互吸引势能；z^s 及 z^l 分别为在固相和液相中 a 原子的组分；y 为 4-原子的组分；x^* 和 m^* 分别为与固定 y 所对应的相变点位置和参量；$[f(x^*,m^*,y)-f(y)]$ 代表在 y 固定时，由于 5-原子出现所引起的熵变．

若令

$$k_1=-(6-2y),\qquad k_2=[6-(x^*+2y)]\frac{\varepsilon^l}{\varepsilon^s},$$

$$k_3=(6-2y)\frac{\varepsilon^s_{bb}}{\varepsilon^s}-[6-(x^*+2y)]\frac{\varepsilon^l_{bb}}{\varepsilon^s},$$

$$k'_3=(6-2y)\frac{\varepsilon^s_{aa}}{\varepsilon^s}-[6-(x^*+2y)]\frac{\varepsilon^l_{aa}}{\varepsilon^s},$$

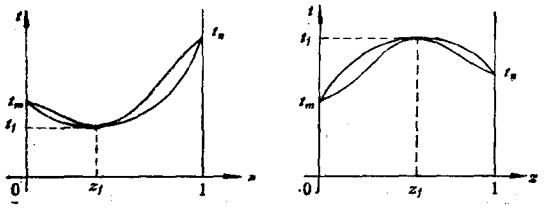
$$k_4=f(x^*,m^*,y)-f(y).$$

则可将(1),(2)式简化为

$$t=\frac{k_1(z^s)^2+k_2(z^l)^2+k_3}{k_4+\ln\dfrac{1-z^l}{1-z^s}}. \tag{3}$$

$$t=\frac{k_1(1-z^s)^2+k_2(1-z^l)^2+k'_3}{k_4+\ln\dfrac{z^l}{z^s}}. \tag{4}$$

本文将对常见的、具有极小或极大等浓度点的两类相图(如图1),作一些讨论.



(a) 具有极小等浓度点的相图 (b) 具有极大等浓度点的相图

图 1

二、等浓度极值的唯一性

由(3),(4)式,可得

$$\frac{dt}{dz^s}=\frac{CD'-C'D}{D'-D}. \tag{5}$$

$$\frac{dt}{dz^l}=\frac{C'D-CD'}{C'-C}. \tag{6}$$

式中

$$C=\frac{2k_1z^s}{k_4+\ln\dfrac{1-z^l}{1-z^s}}-\frac{k_1(z^s)^2+k_2(z^l)^2+k_3}{(1-z^s)\left(k_4+\ln\dfrac{1-z^l}{1-z^s}\right)^2},$$

$$D=\frac{2k_2z^l}{k_4+\ln\dfrac{1-z^l}{1-z^s}}+\frac{k_1(z^s)^2+k_2(z^l)^2+k_3}{(1-z^l)\left(k_4+\ln\dfrac{1-z^l}{1-z^s}\right)^2},$$

$$C'=-\frac{2k_1(1-z^s)}{k_4+\ln\dfrac{z^l}{z^s}}+\frac{k_1(1-z^s)^2+k_2(1-z^l)^2+k'_3}{z^s\left(k_4+\ln\dfrac{z^l}{z^s}\right)^2},$$

$$D' = -\frac{2k_2(1-z^l)}{k_4+\ln\frac{z^l}{z^s}} - \frac{k_1(1-z^s)^2+k_2(1-z^l)^2+k_3'}{z^l\left(k_4+\ln\frac{z^l}{z^s}\right)^2}.$$

这里研究的是等浓度点 ($z^s = z^l$) 的极值问题. 假设 t-z^s 曲线与 t-z^l 曲线同时在 $z^s = z^l = z_f$ 处出现极值,则由 (3), (4) 式可得

$$t_{f_1} = \frac{(k_1+k_2)z_f^2+k_3}{k_4}. \tag{7}$$

$$t_{f_2} = \frac{(k_1+k_2)(1-z_f)^2+k_3'}{k_4}. \tag{8}$$

另外,由极值判据 $\left(\frac{dt}{dz^s}\right)_{z^s=z_f} = 0$ 及 $\left(\frac{dt}{dz^l}\right)_{z^l=z_f} = 0$, z_f 可以有下面三个解:

$$z_f = 0,$$

$$z_f = 1,$$

$$z_f = \frac{1}{2}\left[\frac{(k_3'-k_3)}{(k_1+k_2)}+1\right]. \tag{9}$$

(1) 对于纯组元的情况,例如 $z^s = z^l = z_f = 0$, 则按相图的要求,此时必须有 $t_{f_1} = t_{f_2} = t_m$ (当 $z_f = 0$ 时),由此可得,在 $z^l = z^s = z_f = 0$ 处出现极值的条件是

$$k_1 + k_2 = k_3 - k_3'. \tag{10}$$

在 (10) 式的条件下,由 (9) 式决定的 z_f 只能是零. 这意味着, 如果在 $z^s = z^l = z_f = 0$ 处出现极值,则在 $0 < z_f < 1$ 之间就不可能再出现其它的极值, 可得图 2 那样的相图.

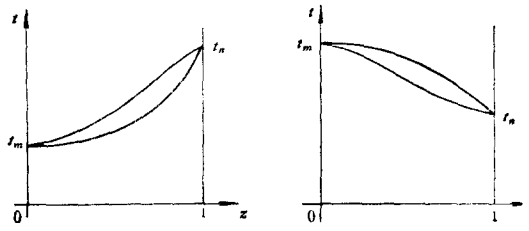


图 2

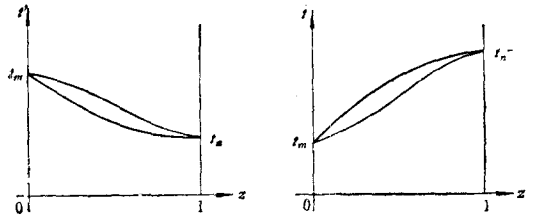


图 3

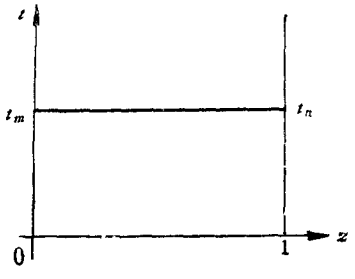


图 4

同理可证,如 $z^s = z^l = z_f = 1$, 则出现极值的条件是 $k_1 + k_2 = k_3' - k_3$, 并在 $0 < z_f < 1$ 之间也不可能出现其它的极值,可得图 3 那样的相图.

(2) 很容易证明,如果在 $z^s = z^l = z_f = 0$ 以及 $z^s = z^l = z_f = 1$ 两处同时出现极值,所得相图必将是连结 t_m 和 t_n 两点的一条水平直线,如图 4.

(3) 对于等浓度极值只出现在 $0 < z_f < 1$ 的情况(如图 1),由 (9) 式可得

$$\left|\frac{k_3' - k_3}{k_1 + k_2}\right| < 1. \tag{11}$$

(11) 式明确地表示,若要获得图 1 那样的相图,该式便是原子之间相互吸引势必须满足的条件. 此外,很容易证明,由 (9) 式决定的 z_f,所对应的 t_{f_1} 与 t_{f_2} 相等. 因此,在 $z^s = z^l = z_f$, $0 < z_f < 1$ 的情况下,t-z^s 曲线与 t-z^l 曲线,或者同时出现相等的、唯一的极小值,或者同时出现相等的、唯一的极大值.

三、出现极小或极大等浓度点的判据

由等浓度点极值唯一性的讨论可知,在 t_m 及 t_n 两点,固相线和液相线的一阶导数不能为零. 对于图 1(a),则要求满足

$$\left(\frac{dt}{dz^l}\right)\Big]_{t=t_m} < 0,\ \left(\frac{dt}{dz^s}\right)\Big]_{t=t_m} < 0,\ \left|\left(\frac{dt}{dz^l}\right)\Big|_{t=t_m} < \left|\left(\frac{dt}{dz^s}\right)\Big|_{t=t_m};$$

$$\left(\frac{dt}{dz^l}\right)\Big]_{t=t_n} > 0,\ \left(\frac{dt}{dz^s}\right)\Big]_{t=t_n} > 0,\ \left(\frac{dt}{dz^l}\right)\Big]_{t=t_n} < \left(\frac{dt}{dz^s}\right)\Big]_{t=t_n}. \tag{12}$$

对于图 1(b),则要求满足

$$\left(\frac{dt}{dz^l}\right)\Big]_{t=t_m} > 0,\ \left(\frac{dt}{dz^3}\right)\Big]_{t=t_m} > 0,\ \left(\frac{dt}{dz^l}\right)\Big]_{t=t_m} > \left(\frac{dt}{dz^s}\right)\Big]_{t=t_m};$$

$$\left(\frac{dt}{dz^l}\right)\Big]_{t=t_n} < 0,\ \left(\frac{dt}{dz^s}\right)\Big]_{t=t_n} < 0,\ \left|\left(\frac{dt}{dz^l}\right)\Big|_{t=t_n} > \left|\left(\frac{dt}{dz^s}\right)\Big|_{t=t_n}. \tag{13}$$

假设在熔点 t_m 及 t_n 处,温度 t 发生无限小的变化 δt,则在靠近 t_m 点处,$t = t_m + \delta t$;在靠近 t_n 点处,$t = t_n + \delta t$. 在 t_m 及 t_n 点附近,将 z^s 及 z^l 展开成

$$z^s = \left(\frac{dz^s}{dt}\right)\Big|_{t=t_m} \cdot \delta t + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2z^s}{dt^2}\right)\Big|_{t=t_m} \cdot \delta t^2 + \cdots$$

$$z^l = \left(\frac{dz^l}{dt}\right)\Big|_{t=t_m} \cdot \delta t + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2z^l}{dt^2}\right)\Big|_{t=t_m} \cdot \delta t^2 + \cdots$$

$$z^s = 1 + \left(\frac{dz^s}{dt}\right)\Big|_{t=t_n} \cdot \delta t + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2z^s}{dt^2}\right)\Big|_{t=t_n} \cdot \delta t^2 + \cdots$$

$$z^l = 1 + \left(\frac{dz^l}{dt}\right)\Big|_{t=t_n} \cdot \delta t + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2z^l}{dt^2}\right)\Big|_{t=t_n} \cdot \delta t^2 + \cdots \tag{14}$$

把 (14) 式,$t = t_m + \delta t$ 以及 $t = t_n + \delta t$ 代入 (7),(8) 式,由 δt 的零次幂系数相等,可得

$$\ln\left[\frac{\left(\frac{dt}{dz^s}\right)\Big|_{t=t_m}}{\left(\frac{dt}{dz^l}\right)\Big|_{t=t_m}}\right] = \frac{1}{t_m}(k_1 + k_2 + k_3') - k_4,$$

$$\ln\left[\frac{\left(\frac{dt}{dz^s}\right)\Big|_{t=t_n}}{\left(\frac{dt}{dz^l}\right)\Big|_{t=t_n}}\right]=\frac{1}{t_n}(k_1+k_2+k_3)-k_4. \tag{15}$$

式中 $t_m=k_3/k_4$，$t_n=k_3'/k_4$.

(1) 根据 (12) 式，并利用 (15) 式，在 t_m 或 t_m 点都必须同时满足

$$(k_1+k_2)>(k_3-k_3'),$$
$$(k_1+k_2)>-(k_3-k_3').$$

因此，只能是

$$(k_1+k_2)>0,\quad 且\quad (k_1+k_2)>|k_3-k_3'|. \tag{16}$$

(16) 式也正好满足 (11) 式. 因此，(16) 式是获得具有极小等浓度点相图的判据.

(2) 同理可由 (13)，(15) 式，得到获得极大等浓度点相图的判据如下：

$$(k_1+k_2)<0,\quad 且\quad |(k_1+k_2)|>|(k_3-k_3')|. \tag{17}$$

四、举　例

现在，我们分别输入一组原子间相互吸引势的具体数值，它们各自满足 (16) 或 (17) 式，然后由 (1)，(2) 式计算出具有极小或极大等浓度点的相平衡曲线，其结果见图 5 和图 6. 当固定原子间相互吸引势的数值时，极值等浓度点的位置 (z_f, t_f) 将随 4-原子成分 (即 y) 的改变而改变，其计算结果见表 1.

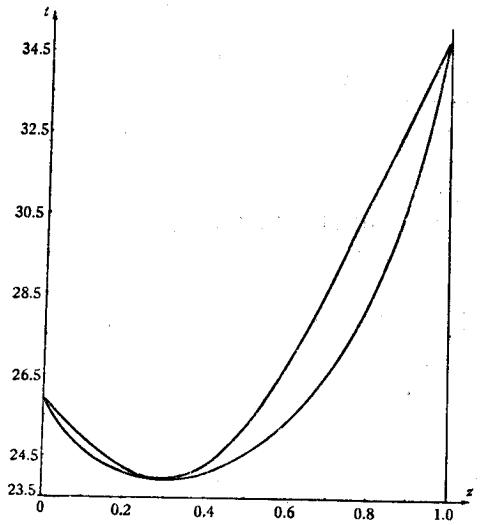


图 5　当 $y=0.1$ 时，具有极小等浓度点的相图计算时，取 $\varepsilon^l/\varepsilon^s=6$，$\varepsilon^s_{bb}/\varepsilon^s=-5.5$，$\varepsilon^s_{aa}/\varepsilon^s=-9$，$\varepsilon^l_{bb}/\varepsilon^s=-0.5$，$\varepsilon^l_{aa}/\varepsilon^s=-2.5$；$[f(x^*,m^*,y)-f(y)]$ 的数值由文献[6]所给公式计算而得

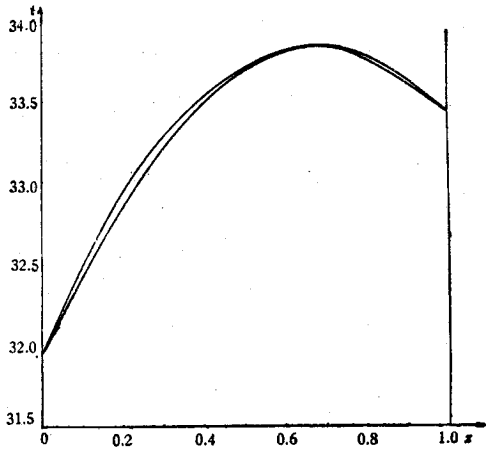


图 6　当 $y=0.1$ 时，具有极大等浓度点的相图计算时，取 $\varepsilon^l/\varepsilon^s=0.25$，$\varepsilon^s_{bb}/\varepsilon^s=-6.5$，$\varepsilon^s_{aa}/\varepsilon^s=-9$，$\varepsilon^l_{bb}/\varepsilon^s=-0.3$，$\varepsilon^l_{aa}/\varepsilon^s=-2.8$；$[f(x^*,m^*,y)-f(y)]$ 的数值由文献[6]所给公式计算而得

表 1 极值等浓度点的位置 (z_f, t_f) 与 y 的对应关系

	y	0	0.01	0.03	0.05	0.1
极小值	z_f	0.2786	0.2811	0.2853	0.2885	0.299
	t_f	57.48	43.18	33.13	28.17	23.945
极大值	z_f	0.7431	0.7363	0.7251	0.7162	0.68539
	t_f	80.68	60.65	46.59	39.79	33.83

五、讨 论

本文的结果表明，原则上用 (1), (2) 式来讨论相图分类是可行的，而且与文献[7]中三维物质的情况十分相似. 由表 1 可知，4-原子所占百分数对极值等浓度点的位置 (z_f, t_f) 有显著影响. 另外，关于溶解度无限的二维二元系的另一类"雪茄型"相图 (见图 7)，利用前面的方法很容易求出获得"雪茄型"相图的判据是

$$(k_3' - k_3) < (k_1 + k_2) < (k_3 - k_3').$$

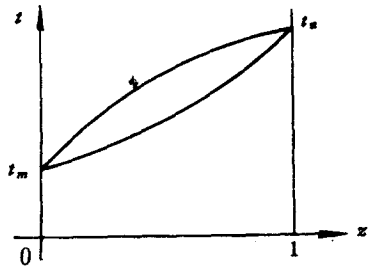


图 7 "雪茄型"相图

关于溶解度有限的二维二元系的典型相图是否仍可用 (1), (2) 式进行研究，将另文讨论.

参 考 文 献

[1] R. Collins, *Proc. Phys. Soc.*, **83**(1964), 553.
[2] H. Kawamura, *Prog. Theor. Phys.*, **63**(1980), 24.
[3] 杜宜瑾、陈立滦、严祖同，物理学报，**31**(1982)，939.
[4] 杜宜瑾、陈立滦、严祖同，物理学报，**32**(1983)，96.
[5] 胡照林，科学探索，**2**(2)(1982)，29.
[6] 杜宜瑾、严祖同、陈立滦，物理学报，**32**(1983)，917.
[7] Н. М. Кореннук. *Ж. физ. Хим.* **54** (1980), 1656.

A STUDY OF THE MINIMIM (OR MAXIMUM) POINT ON THE PHASE DIAGRAM OF TWO-DIMENSIONAL ALTERNATIVE BINARY SYSTEM

Do Yi-jing Chen Li-rong Yen Tzu-tung
(*Department of Physics, Anhui Normal University*)

Abstract

Starting with the equations of phase equilibrium curve for the Collins model of two-dimensional alternative binary system, we obtained the conditions which must be satisfied by the attractive interactions between the atoms to get the phase diagram with a minimum (or maximum) point. The obtained results show that, this point is unique, and the position of the point (z_f, t_f) changes with the percent age of 4-atom obviously.