

И. К. КАРПОВ, Л. А. КАЗЬМИН

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМ НА ЭВМ МЕТОДОМ МИНИМИЗАЦИИ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 20 V 1971)

В настоящей работе доказана возможность применения метода минимизации свободной энергии ⁽¹⁾ для физико-химического моделирования гидротермальных систем на ЭВМ.

Имеем вещественные переменные x_j , $j \in L$, где $L = \{1, 2, \dots, m\}$ — конечное множество целых индексов. Разобьем L на $n(\Phi)$ подмножеств l_α , таких что $\bigcup_{\alpha} l_\alpha = L$. Число индексов в каждом l_α обозначим через $n(l_\alpha)$. Введем определения: $\Phi = \{1, 2, \dots, n(\Phi)\}$; $S1 = \{j | j \in L; x_j > \varepsilon\}$; $S2 = \{j | j \in l_\alpha; n(l_\alpha) > 1; \alpha \in \Phi\}$; $S = S1 \cap S2$; $I = \{j | j \in l_\alpha; n(l_\alpha) = 1; \alpha \in \Phi\}$; $J = S \cup I$. Здесь Φ — множество из $n(\Phi)$ фаз мультисистемы; L — множество из m компонентов мультисистемы при условии, что стехиометрически одинаковые компоненты из разных фаз являются различными компонентами; x_j — количество молей компонента j в мультисистеме; $n(l_\alpha)$ — число компонентов j в фазе α ; $S1$ — подмножество тех компонентов мультисистемы, молярные количества которых превышают число ε ; теоретически $\varepsilon = 0$, но в рабочих алгоритмах ε — достаточно малое, но не равное нулю положительное число, которое задается с учетом особенностей вычислительной процедуры, погрешностей исходных данных и точности представления чисел в конкретной ЭВМ; $S2$ — подмножество тех компонентов, которые принадлежат фазам, состоящим более чем из одного компонента; S — подмножество тех компонентов, молярные количества которых в мультисистеме превышают число ε и которые относятся к фазам с числом компонентов больше единицы, т. е. к растворам; I — подмножества тех компонентов мультисистемы, которые принадлежат фазам, состоящим из одного компонента, т. е. являются однокомпонентными фазами.

Из определения подмножеств S и I очевидно, что они не включают фазы из Φ с $n(l_\alpha) = 0$. Без потери общности примем, что в растворе всегда присутствует отдельная фаза в виде водного (гидротермального) раствора. Состав компонентов выразим стехиометрическими единицами A_i , $i = 1, \dots, n$, которыми могут быть элементы, окислы или более сложные ингредиенты, стехиометрически линейно независимые между собой. Учитывая наличие в водном растворе компонентов с электрическим зарядом, будем считать электрон e самостоятельной стехиометрической единицей. Вектором $b = b_i$, $i = 1, \dots, n$, обозначим общее число молей стехиометрических единиц A_i в мультисистеме, при этом для электронов $b_e = 0$, так как раствор в целом электронейтрален. Введем символы A_j , $j \in L$, обозначающие компоненты, и выразим их составы через A_k , $k = 1, \dots, K$, простых (в термохимическом смысле!) веществ, считая e также простым веществом. В данном случае применение одного и того же символа A для обозначения стехиометрических единиц, компонентов и простых веществ не внесет путаницы, так как конкретное значение символа A всегда будет подчеркнуто его индексом. Общее число молей простых веществ в мультисистеме обозначим вектором $b_k = b_k$, $k = 1, \dots, K$. Мы можем написать:

$$\sum_k v_{jk} A_k = A_j, \quad j \in L; k = 1, \dots, K, \quad (1)$$

где v_{jk} — стехиометрический коэффициент, показывающий число молей простого вещества A_k в одном моле A_j ; v_{jk} — положительный, когда A_k находится в левой части уравнения (1), и отрицательный, когда в правой. Понятно, что для всех простых веществ (за исключением e) v_{jk} всегда положительны. Систему уравнений баланса масс мультисистемы, в которую включены также условия электронейтральности, запишем в виде

$$\sum_j a_{ij} x_j = b_i, \quad j \in L; i = 1, \dots, n, \quad (2)$$

где a_{ij} — матрица коэффициентов, показывающих число молей A_i в одном моле A_j . По физическому смыслу всегда

$$x_j \geq 0, \quad j \in L. \quad (3)$$

Предполагается, что система (2) совместна и ранг a_{ij} равен числу уравнений, т. е. m .

Свободную энергию Гиббса мультисистемы (или ее изобарно-изотермический потенциал) при данной $T^\circ\text{K}$ и давлении P бар запишем в виде функции:

$$F^0 = F_1^0 + F_2 + F_3 + F_4 + F_5, \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \text{где } F_1^0 &= \sum_j g_j x_j, j \in J; F_2 = RT \sum_j x_j \ln N_j, j \in S, N_j = x_j / X_\alpha, j \in S, X_\alpha = \\ &= \sum_j x_j, j \in l_\alpha \cap S, \alpha \in \Phi; F_3 = RT \sum_j x_j \ln \gamma_j, j \in J; F_4 = \sum_j x_j (Z_T^0 - Z_{298}^0)_j, \\ j \in J; F_5 &= \sum_j x_j (Z_{T,P} - Z_P^0)_j, j \in J; \end{aligned}$$

здесь g_j — неизвестное значение изобарно-изотермического потенциала 1 моля при 298°K и 1 атм.; γ_j — коэффициент активности A_j при соответствующем выборе стандартного состояния; $(Z_T^0 - Z_{298}^0)_j$ — приращение изобарно-изотермического потенциала A_j в интервале $298 - T^\circ\text{K}$ и 1 атм.; $(Z_{T,P} - Z_T^0)_j$ — приращение изобарно-изотермического потенциала A_j в интервале от $P = 1$ атм. до P бар при температуре $T^\circ\text{K}$.

Для нахождения равновесного состава при данных T и P и условиях (2) и (3) необходимо найти минимум функции (4), т. е. решить задачу нелинейного программирования. Но истинные значения g_j нам неизвестны. Докажем, что замена значений g_j в (4) стандартными изобарно-изотермическими потенциалами образования A_j из простых веществ A_k даст при решении задач на минимум один и тот же результат. Из (1) имеем

$$g_i = (\Delta Z_{f298}^0)_i + \sum_k v_{ik} Z_k, \quad j \in L, k = 1, \dots, K, \quad (5)$$

$(\Delta Z_{f298}^0)_j$ — стандартный изобарно-изотермический потенциал образования A_j из простых веществ A_k ; Z_k — изобарно-изотермический потенциал 1 моля простого вещества A_k . Общее число молей простых веществ в системе

$$b_k = \sum_j v_{kj} x_j, \quad j \in L, k = 1, \dots, K, \quad (6)$$

здесь $v_{kj} = v_{jk}$. Из условия сохранения баланса масс следует

$$\sum_k Z_k b_k = C_Z, \quad k = 1, \dots, K, \quad (7)$$

где $C_Z = \text{const}$. Подставляя (6) в (7), получаем

$$\sum_k Z_k \left(\sum_j v_{kj} x_j \right) = C_Z. \quad (8)$$

Вместе с тем, умножая скалярно (5) на x_j , имеем:

$$\sum_j g_j x_j = \sum_j (\Delta Z_{f298}^0)_j x_j + \sum_j x_j \left(\sum_k v_{jk} Z_k \right), \quad (9)$$

$$\text{так как} \quad \sum_k Z_k \left(\sum_j v_{kj} x_j \right) = \sum_j x_j \left(\sum_k v_{kj} Z_k \right) = C_Z, \text{ то}$$

$$\sum_j g_j x_j = \sum_j (\Delta Z_{f298}) x_j + C_Z.$$

Таким образом, мы приходим к принципиально важному выводу, что замена g_j на $(\Delta Z_{f298})_j$ изменит функцию (4) на постоянное число C_Z независимо от вектора решений $x = x_j, j = 1, \dots, m$, при условии сохранения баланса масс мультисистемы. В геометрической трактовке замена g_j на $(\Delta Z_{f298})_j$ сдвигает в евклидовом m -мерном пространстве E^m функцию (4) параллельно самой себе. При этом ее глобальный минимум, характеризующий условия устойчивого равновесия при сохранении ограничений (2) и (3), будет достигаться в одной и той же точке E^m . Остальные члены (4) в принципе могут быть вычислены или оценены тем или другим способом.

Принципиальные затруднения возникают лишь при оценке величины $(Z_{T,P} - Z_T^0)$ компонентов водного раствора. Здесь необходимы определенные усилия для разработки достаточно надежной рабочей теории о зависимости парциального молярного объема компонентов водного раствора от давления. Пока же, следуя Г. Хельгесону⁽²⁾, можно принять, что для компонентов водного раствора в докритической области величина $(Z_{T,P} - Z_T^0) \approx 0$, если давление $H_2O \leq 1000$ бар. При более высоком давлении Г. Хельгесон рекомендует коррелировать термодинамические свойства водных растворов с диэлектрической характеристикой H_2O .

Остается рассмотреть величину $(Z_T^0 - Z_{298}^0)$ для компонентов водного раствора. В отличие от минералов, газов и воды, значения абсолютной энтропии компонентов водного раствора неизвестны. Мы покажем, что использование в этом случае относительной энтропии, так же как замена g_j на $(\Delta Z_{f298})_j$, не отразится на результатах расчета по методу минимизации свободной энергии. Приращение изобарно-изотермического потенциала 1 моля компонента A_j водного раствора в интервале $298 - T^\circ K$ можно выразить приближенной формулой

$$(Z_T^0 - Z_{298}^0)_j \approx -S_j^{\text{abs}} (T - 298) - a_j A_Z, \quad (10)$$

где S_j^{abs} — неизвестное значение абсолютной энтропии компонента A_j водного раствора при $298^\circ K$; a_j — среднее значение молярной теплоемкости A_j в интервале $298 - T^\circ K$, которое может быть оценено по методу Крисса и Кобла⁽³⁾; A_Z — функция температуры по⁽⁴⁾: $A_Z = T - 298 - T \ln(T/298)$.

Обозначим через S_j относительную энтропию компонента A_j водного раствора при $298^\circ K$, вычисленную при условии $S_{H^+} = 0$. Тогда, согласно Криссу и Коблу⁽³⁾,

$$S_j^{\text{abs}} = S_j + \psi_j S_{H^+}^{\text{abs}}, \quad (11)$$

где ψ_j — заряд компонента A_j . Подставляя (11) в (10) и умножая скалярно на x_j , получим:

$$\sum_j (Z_T^0 - Z_{298}^0)_j x_j = \sum_j -S_j (T - 298) x_j - \sum_j \psi_j x_j S_{H^+}^{\text{abs}} (T - 298) - \sum_j a_j A_Z x_j. \quad (12)$$

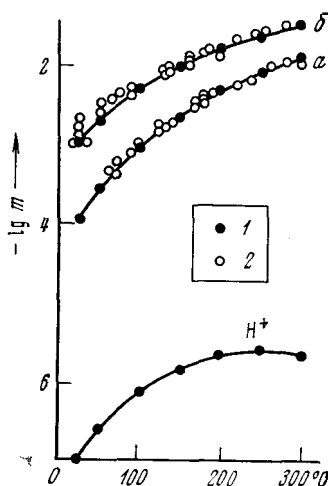


Рис. 1. Растворимость α -кварца (а) и кварцевого стекла (б). 1 — расчет методом минимизации свободной энергии, 2 — экспериментальные результаты разных авторов. m — молярность

Из условия электронейтральности раствора следует:

$$\sum_j \psi_j x_j S_{H^+}^{abs}(T - 298) = 0.$$

Таким образом, доказано, что использование относительной энтропии компонентов водного раствора не будет влиять на величину функции (4) и, следовательно, на результат оптимального решения задачи физико-хи-

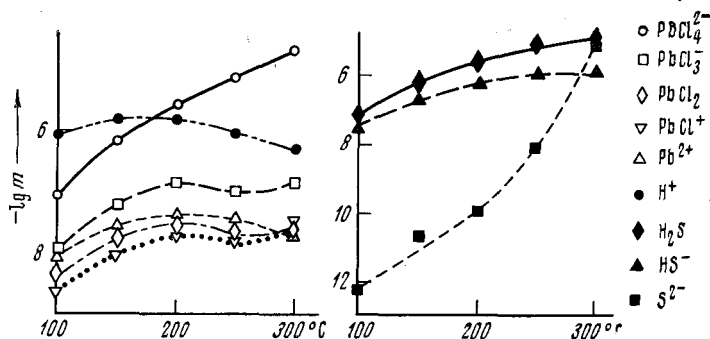


Рис. 2. Состав хлоридного водного раствора, равновесного с PbS. Общая концентрация NaCl = 3*m*, где *m* — моляльность. Рассчитано методом минимизации свободной энергии

мического моделирования гидротермальных систем по методу минимизации свободной энергии. В практических расчетах вместо функции (4) используется функция

$$F = F^0 - C_Z - \sum_j \psi_j x_j S_{H^+}^{abs}(T - 298),$$

или после элементарных преобразований окончательно получаем:

$$F = \sum_{j \in J} z_j x_j + RT \sum_{j \in S} x_j \ln N_j + RT \sum_{j \in J} x_j \ln \gamma_j, \quad (13)$$

здесь $z_j = (\Delta Z_{j298}^0)_j + (Z_T^0 - Z_{298}^0) + (Z_{T,P} - Z_T^0)_j$.

Понятно, что при систематическом изучении физико-химических моделей на ЭВМ методом минимизации свободной энергии удобно располагать заранее табулированными значениями функции z_T для минералов, газов и компонентов водного раствора. Такая работа выполнена (⁵).

В заключение мы приводим примеры расчета растворимости кварца и кварцевого стекла в водном растворе до 300° С и растворимость PbS в водных растворах NaCl (рис. 1 и 2), выполненные на авторской рабочей программе на БЭСМ-4. Необходимые термодинамические данные взяты из (², ⁵). Программа составлена на языке АЛГОЛ-60 и реализует разработанную авторами вычислительную процедуру выпуклого программирования, представляющую собой комбинацию наискорейшего спуска с методом Ньютона.

Институт геохимии
Сибирского отделения Академии наук СССР
Иркутск

Поступило
15 II 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. К. Карпов, Г. М. Трошина, ДАН, 176, № 3, 693 (1967). ² Н. С. Helgeson, Am. J. Sci., 267, № 7, 729 (1969). ³ С. М. Criss, J. W. Cobble, J. Am. Chem. Soc., 86, № 24, 5385 (1964). ⁴ В. А. Николаев, В. В. Доливо-Добровольский, Основы теории процессов магматизма и метаморфизма, М., 1961. ⁵ И. К. Карпов, А. И. Киселев, Ф. А. Летников, Химическая термодинамика в петрологии и геохимии, Иркутск, 1971.