

ГЕОХИМИЯ

12

МОСКВА · 1978

О МИНИМИЗАЦИИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА
ОТКРЫТОЙ ХИМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Ю. В. ШВАРОВ

Московский государственный университет

Численная минимизация термодинамического потенциала химической системы с целью получения ее равновесного состава весьма широко применяется при геохимических исследованиях. Особенно часто рассматривают свободную энергию Гиббса (G), являющуюся потенциалом закрытой химической системы, находящейся в изобарно-изотермических условиях. Задача расчета равновесного состава такой системы формулируется как задача нахождения минимума функции G при наличии линейных ограничений в виде уравнений массового баланса и условия неотрицательности мольных количеств фаз системы.

Однако многие природные системы не могут рассматриваться как закрытые, но достаточно точно соответствуют понятию «открытой», по Д. С. Коржинскому, системы. Мы будем рассматривать частный, но весьма важный класс открытых систем, в число факторов равновесия которых входят химические потенциалы вполне подвижных компонентов [1]. В таких системах допускается обмен некоторыми (вполне подвижными) компонентами с окружающей средой, причем химические потенциалы этих компонентов постоянны и не зависят от состава системы. Поскольку окружающая среда по определению содержит неограниченные количества вполне подвижных компонентов, становится затруднительным непосредственное составление уравнений материального баланса, однако в этом нет необходимости. Учитывая постоянство химических потенциалов вполне подвижных компонентов, можно представить открытую систему указанного типа как закрытую, но обладающую достаточными для достижения равновесия мольными количествами вполне подвижных компонентов. При этом некоторые вычислительные процедуры могут даже не требовать явного задания этих количеств. Таким образом, формальное ограничение понятия «окружающая среда» позволяет применять метод минимизации энергии Гиббса к открытым изобарно-изотермическим системам.

Другой подход к расчету равновесий в открытых системах основан на работе Д. С. Коржинского [2], в которой было показано, что можно рас-

смаивать фазы системы состоящими лишь из инертных (т. е. не являющихся вполне подвижными) компонентов, общая масса которых в системе постоянна и не зависит от внешней среды. Такая система будет, очевидно, закрыта, а ее равновесному состоянию соответствует минимальное значение потенциала, полученного вычитанием из G энергии, внесенной в каждую фазу вполне подвижными компонентами.

Результат, полученный Д. С. Коржинским [2], позволяет в некоторых случаях упростить анализ равновесий, однако это ни в коем случае не означает неприменимости энергии Гиббса к открытым системам, как полагают некоторые исследователи. Напротив, в том случае, когда расчет равновесных составов открытых систем путем минимизации термодинамических потенциалов производится на ЭВМ, предпочтительнее именно первый подход. Его преимущество заключается в использовании в качестве исходных данных табулированных термодинамических величин и большей, по сравнению со вторым подходом, простоте задания и изменения химических потенциалов вполне подвижных компонентов. Так, для вычисления потенциала Коржинского каждой фазы необходимо выразить состав этой фазы через инертные и вполне подвижные компоненты, что само по себе представляет известные трудности, если компоненты имеют сложный состав. Затем для каждой фазы из энергии Гиббса G необходимо вычесть энергию вполне подвижных компонентов в соответствии с полученным разложением. Эти вычисления приходится повторять заново каждый раз, когда изменяются химические потенциалы вполне подвижных компонентов. В то же время использование потенциала G для открытых систем делает эти вычисления ненужными. Такое упрощение сокращает не только общий объем работы по подготовке исходных данных для расчета на ЭВМ, но и число совершаемых при этом ошибок.

Эквивалентность двух подходов к расчету равновесного состава проще всего проиллюстрировать на примере открытой системы, состоящей только из фаз постоянного состава. Потенциал такой системы является линейной функцией мольных количеств фаз, и, следовательно, задача нахождения ее равновесного состава является стандартной задачей линейного программирования.

Для расчета равновесий в таких системах мы составили специализированную программу «Устойчивая ассоциация» для ЭВМ «Минск-32», реализующую симплексный метод решения задачи линейного программирования. Исходными данными для программы являются стехиометрические коэффициенты фаз и вполне подвижных компонентов (если система открыта), значения химических потенциалов фаз и вполне подвижных компонентов, а также валовые составы системы. Заданное множество фаз автоматически дополняется всеми простыми веществами, допустимыми в данной системе, если они не были заданы в исходном наборе фаз.

Вполне подвижные компоненты рассматриваются как отдельные фазы и отличаются от других фаз лишь тем, что на них не распространяется условие неотрицательности. Из этого следует, что вполне подвижные

Таблица 1

Химический состав первичных пород, моль ([4])

Элемент	Гранит	Гранодиорит	Плато-базальт	Элемент	Гранит	Гранодиорит	Плато-базальт
Si	1,1675	1,0825	0,812	Mg	0,02183	0,0474	0,166
Ti	0,00488	0,007	0,0274	Ca	0,0355	0,0788	0,1673
Al	0,283	0,313	0,274	Na	0,1122	0,12	0,0836
Fe	0,0444	0,0382	0,181	K	0,089	0,0584	0,0146

Термодинамические потенциалы и устойчивые ассоциации минералов

Минерал	Потенциал фаз, кал/моль		Равновесный состав, моль		
	$-g_K$	$-g_T$	гранит	гранодиорит	платобазальт
Альмандин	1 081 730	1 243 660	—	—	—
Феррокордиерит	1 742 110	1 985 000	—	—	—
Фаялит	299 485	353 460	—	—	—
Ильменит	254 252	294 735	—	—	—
Магнетит	215 384	269 361	—	—	—
Гематит	153 040	193 525	0,0222	0,0153	0,0905
Аннит	996 750	1 221 100	—	—	—
Герцинит	411 190	465 170	—	—	—
Ферросилит	245 600	286 090	—	—	—
Кварц	184 960	211 950	0,4875	0,4012	0,1293
Периклаз	127 840	141 340	—	—	—
Рутил	194 360	211 350	0,0049	0,0070	0,0274
Брусит	122 050	211 460	—	—	—
Mg-кордиерит	1 902 390	2 145 300	—	—	0,0107
Пироп	1 316 034	1 477 970	—	—	—
Анортит	882 127	990 100	0,0355	0,0673	0,0665
Форстерит	456 905	510 900	—	—	—
Шпинель	484 270	538 250	—	—	—
Сфен	534 362	601 832	—	—	—
Флогопит	1 296 080	1 520 431	0,0073	0,0158	0,0146
Диопсид	669 410	750 370	—	—	0,1008
Энстатит	321 622	362 100	—	—	—
Волластонит	343 390	383 870	—	—	—
Микроклин	821 515	929 470	0,0817	0,0426	—
Альбит	812 450	920 400	0,1122	0,1200	0,0836
Гроссуляр	1 379 395	1 541 325	—	—	—
Антофиллит	2 436 075	2 822 360	—	—	—
Мусковит	1 166 970	1 391 322	—	—	—
Кальцит	158 950	285 430	—	—	—
Магнезит	131 810	258 289	—	—	—
Тремолит	2 490 500	2 876 780	—	—	—
Хлорит	1 567 255	2 059 840	—	—	—
Доломит	292 978	545 940	—	—	—
Цоизит	1 395 498	1 602 130	—	—	—
Тальк	1 149 325	1 373 677	—	—	—
Серпентин	763 588	1 009 879	—	—	—
Парагонит	1 155 468	1 379 820	—	—	—
Пренит	1 214 135	1 438 470	—	—	—
Пирофиллит	1 079 108	1 303 459	—	—	—
Анальцим	617 960	774 841	—	—	—
Перовскит	352 422	392 905	—	—	—
Андалузит	532 895	600 366	0,0054	—	—
Нефелин	430 814	490 190	—	—	—
Сидерит	51 267	177 750	—	—	—
Дафнит	1 283 750	1 776 330	—	—	—
Геденбергит	587 435	668 400	—	—	—
Ставролит	2 423 760	2 778 830	—	—	—
Хлоритоид	585 784	742 665	—	—	—
Ферротремолит	2 080 070	2 466 350	—	—	—
Андрадит	1 188 070	1 350 000	—	0,0038	—
Ферропаргасит	2 258 370	2 644 650	—	—	—
Паргасит	2 578 820	2 965 100	—	—	—

Примечание. Приведенное в [4] значение g_T для флогопита равно — 1 458 000 кал/моль.

компоненты присутствуют в базисе на каждой итерации и не могут быть из него исключены. Поэтому после включения в базис вполне подвижных компонентов из расчетной таблицы удаляются соответствующие им строки и столбцы. Полученная таким образом таблица соответствует уже закрытой системе, в которой далее минимизируется преобразованный потенциал. Описанное преобразование является стандартным приемом

исключения неизвестных, не ограниченных по знаку, в задаче линейного программирования [3].

Рассматривая правило преобразования целевой функции при включении в базис вполне подвижных компонентов, можно видеть, что полученная для закрытой системы характеристическая функция совпадает с потенциалом Коржинского, что и доказывает эквивалентность двух подходов к минимизации потенциала открытой химической системы.

В качестве контрольного примера мы взяли расчет равновесного состава почвы планеты Венера, выполненный И. К. Карповым и др., использовавшими для этой цели потенциал Коржинского. В работе [4] авторы рассмотрели систему (табл. 1), состоящую из некоторого количества первичной породы (гранита, гранодиорита или платобазальта), открытой относительно атмосферной воды, углекислого газа и водорода, что позволило им взять в качестве вполне подвижных компонентов химические элементы С, О и Н. По известному составу атмосферы Венеры были рассчитаны химические потенциалы этих элементов при данных температуре и давлении, а затем вычислены потенциалы Коржинского всех минералов, включенных в систему. Следует отметить, что новейшие данные о параметрах атмосферы Венеры (см., например, [5]) значительно отличаются от принятых в [4], поэтому данный пример надо рассматривать исключительно как контрольный.

В табл. 2 приведены использовавшиеся нами значения потенциалов минералов, взятые из [4], а также результаты расчета равновесных составов. Расчет был проведен нами по программе «Устойчивая ассоциация» в двух вариантах: при минимизации потенциала Коржинского (значения g^K) и потенциала Гиббса (g). Во втором случае вполне подвижными компонентами считались H_2O , CO_2 и H_2 , химические потенциалы которых соответственно равны $-75,91$; $-112,98$; $-62,42$ ккал/моль. Оба расчета дали одинаковые результаты, совпадающие с данными, полученными И. К. Карповым и др. [4].

Таким образом, минимизация свободной энергии Гиббса применима для расчета равновесных составов не только закрытых, но и открытых изобарно-изотермических систем, в том числе и систем, содержащих растворы, газовую и жидкую фазы, так как свойства вполне подвижных компонентов — неограниченность мольных количеств и постоянство химических потенциалов — не зависят от состояния системы.

Автор благодарит М. В. Борисова за помощь при проведении данного исследования.

Поступила в редакцию
24 мая 1978 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коржинский Д. С. Изв. АН СССР. Сер. геол., № 2, 1949.
2. Коржинский Д. С. Изв. сектора физ.-хим. анализа, ИОНХ АН СССР, т. XIX, 1949.
3. Зуховицкий С. И., Авдеева Л. И. Линейное и выпуклое программирование. «Наука», М., 1967.
4. Карпов И. К., Киселев А. И., Летников Ф. А. Моделирование природного минералообразования на ЭВМ. «Недра», М., 1976.
5. Флоренский К. П., Волков В. П., Николаева О. В. Геохимия, № 8, 1976.