

第四章 热力学模型

4.1 基本框架

先考虑一个封闭系统，由1个液相和 p 个固相组成，其中液相可以统一的写成 l 个化合物的组合，用 n_i 表示 l 个化合物中第 i 个化合物的摩尔量，可定义如下向量 \mathbf{n}_L

$$\mathbf{n}_L = \begin{bmatrix} n_1 \\ n_2 \\ \vdots \\ n_l \end{bmatrix}$$

G_L 表示液相的Gibbs自由能，定义该液相的化学势(chemical potential)为如下向量

$$\mu_L = \left(\frac{\partial G_L}{\partial \mathbf{n}_L} \right)_{T,P} = \begin{bmatrix} \partial G_L / \partial n_1 \\ \partial G_L / \partial n_2 \\ \vdots \\ \partial G_L / \partial n_l \end{bmatrix}$$

同理，可以对 p 个固相定义各自的组成， \mathbf{n}_{m_i} 中的元素表示该固相组成的端元(end-member component)的物质的量，对应的有 p 个 μ

$$\mathbf{n}_{m_1} = \begin{bmatrix} n_{11} \\ n_{12} \\ \vdots \\ n_{1m_1} \end{bmatrix}, \mathbf{n}_{m_2} = \begin{bmatrix} n_{21} \\ n_{22} \\ \vdots \\ n_{2m_2} \end{bmatrix}, \dots, \mathbf{n}_{m_p} = \begin{bmatrix} n_{p1} \\ n_{p2} \\ \vdots \\ n_{pm_p} \end{bmatrix}$$

$$\mu_{m_1} = \begin{bmatrix} \partial G_{m_1} / \partial n_{11} \\ \partial G_{m_1} / \partial n_{12} \\ \vdots \\ \partial G_{m_1} / \partial n_{1m_1} \end{bmatrix}, \mu_{m_2} = \begin{bmatrix} \partial G_{m_2} / \partial n_{21} \\ \partial G_{m_2} / \partial n_{22} \\ \vdots \\ \partial G_{m_2} / \partial n_{2m_2} \end{bmatrix}, \dots, \mu_{m_p} = \begin{bmatrix} \partial G_{m_p} / \partial n_{p1} \\ \partial G_{m_p} / \partial n_{p2} \\ \vdots \\ \partial G_{m_p} / \partial n_{pm_p} \end{bmatrix}$$

封闭系统的Gibbs自由能 $G = G_L + G_{m_1} + G_{m_2} + \dots + G_{m_p}$ ，定义一个维数为 $n = l + m_1 +$

$m_2 + \dots + m_p$ 的向量

$$\mathbf{n} = \begin{bmatrix} \mathbf{n}_L \\ \mathbf{n}_{m_1} \\ \vdots \\ \mathbf{n}_{m_p} \end{bmatrix}$$

以及该封闭系统的化学势

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial \mathbf{n}} \right)_{T,P} = \begin{bmatrix} \mu_L \\ \mu_{m_1} \\ \vdots \\ \mu_{m_p} \end{bmatrix}$$

μ 的维数为 n ，表示的是 $G_L, G_{m_1}, G_{m_2}, \dots, G_{m_p}$ 之间相互独立。因此，封闭系统下的最优问题变成，一定的 T, P 下，给定化学元素组成来最小化 G ，数学描述为

$$\min_{\mathbf{n}} G \quad \text{s.t.} \quad \mathbf{b}$$

其中， \mathbf{b} 表示的是，不同的相经过化学反应生成的液相中 l 个化合物的总摩尔量，比如第一个固相中的 m_1 个端元经化学反应生成液相中 l 个化合物，因此此处应该定义一个转换矩阵 (Transformation Matrix)，使得 \mathbf{n} 经转换后得到 \mathbf{b} ，记该转换矩阵为 $\mathbf{I}, \mathbf{T}_{m_1}, \mathbf{T}_{m_2}, \dots, \mathbf{T}_{m_p}$ ，

$$\begin{aligned} \mathbf{b} &= \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_l \end{bmatrix} \\ &= \mathbf{I} \cdot \mathbf{n}_L + \mathbf{T}_{m_1} \cdot \mathbf{n}_{m_1} + \mathbf{T}_{m_2} \cdot \mathbf{n}_{m_2} + \dots + \mathbf{T}_{m_p} \cdot \mathbf{n}_{m_p} \\ &= \begin{bmatrix} \mathbf{I} & \mathbf{T}_{m_1} & \mathbf{T}_{m_2} & \dots & \mathbf{T}_{m_p} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \mathbf{n}_L \\ \mathbf{n}_{m_1} \\ \vdots \\ \mathbf{n}_{m_p} \end{bmatrix} \\ &= \mathbf{C} \cdot \mathbf{n} \end{aligned}$$

因为 G 是 \mathbf{n} 的非线性函数，求解起来十分麻烦，为了方面地得到最小值，可以将 G 泰勒

展开，得到关于 \mathbf{n} 的线性函数，再行最优化。在 $\hat{\mathbf{n}}$ 处对 G 泰勒展开，得到

$$\begin{aligned} G &= G_{\hat{\mathbf{n}}} + G'_{\hat{\mathbf{n}}} \cdot (\mathbf{n} - \hat{\mathbf{n}}) + \frac{1}{2}(\mathbf{n} - \hat{\mathbf{n}})^T \cdot G''_{\hat{\mathbf{n}}} \cdot (\mathbf{n} - \hat{\mathbf{n}}) + \varepsilon \\ &= G_{\hat{\mathbf{n}}} + \mu_{\hat{\mathbf{n}}}^T \cdot (\mathbf{n} - \hat{\mathbf{n}}) + \frac{1}{2}(\mathbf{n} - \hat{\mathbf{n}})^T \cdot \mathbf{H}_{\hat{\mathbf{n}}} \cdot (\mathbf{n} - \hat{\mathbf{n}}) + \varepsilon \end{aligned}$$

$$\mathbf{H} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial \mathbf{n}} \right)_{T,P} = \begin{bmatrix} \mathbf{H}_L & & & & \\ & \mathbf{H}_{m_1} & & & \\ & & \mathbf{H}_{m_2} & & \\ & & & \ddots & \\ & & & & \mathbf{H}_{m_p} \end{bmatrix}$$

一般的，我们称 $\mathbf{H}_L, \mathbf{H}_{m_i}$ 为Hess矩阵，定义如下

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_L &= \left(\frac{\partial \mu_L^T}{\partial \mathbf{n}_L} \right)_{T,P} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 G_L}{\partial n_1 \partial n_1} & \frac{\partial^2 G_L}{\partial n_2 \partial n_1} & \cdots & \frac{\partial^2 G_L}{\partial n_1 \partial n_1} \\ \frac{\partial^2 G_L}{\partial n_1 \partial n_2} & \frac{\partial^2 G_L}{\partial n_2 \partial n_2} & \cdots & \frac{\partial^2 G_L}{\partial n_1 \partial n_2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 G_L}{\partial n_1 \partial n_1} & \frac{\partial^2 G_L}{\partial n_2 \partial n_1} & \cdots & \frac{\partial^2 G_L}{\partial n_1 \partial n_1} \end{bmatrix} \\ \mathbf{H}_{m_i} &= \left(\frac{\partial \mu_{m_i}^T}{\partial \mathbf{n}_{m_i}} \right)_{T,P} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 G_{m_i}}{\partial n_{i1} \partial n_{i1}} & \frac{\partial^2 G_{m_i}}{\partial n_{i2} \partial n_{i1}} & \cdots & \frac{\partial^2 G_{m_i}}{\partial n_{im_i} \partial n_{i1}} \\ \frac{\partial^2 G_{m_i}}{\partial n_{i1} \partial n_{i2}} & \frac{\partial^2 G_{m_i}}{\partial n_{i2} \partial n_{i2}} & \cdots & \frac{\partial^2 G_{m_i}}{\partial n_{im_i} \partial n_{i2}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 G_{m_i}}{\partial n_{i1} \partial n_{im_i}} & \frac{\partial^2 G_{m_i}}{\partial n_{i2} \partial n_{im_i}} & \cdots & \frac{\partial^2 G_{m_i}}{\partial n_{im_i} \partial n_{im_i}} \end{bmatrix} \end{aligned}$$

在 G 的泰勒展开式中， ε 表示高阶无穷小量，当 $\hat{\mathbf{n}}$ 满足 $(\mathbf{n} - \hat{\mathbf{n}})^T \cdot (\mathbf{n} - \hat{\mathbf{n}}) = 0$ 时， $\varepsilon = 0$ 。 G 的最优化函数变成

$$\begin{aligned} \min_{\mathbf{n}} G &= G_{\hat{\mathbf{n}}} + \mu_{\hat{\mathbf{n}}}^T \cdot (\mathbf{n} - \hat{\mathbf{n}}) + \frac{1}{2}(\mathbf{n} - \hat{\mathbf{n}})^T \cdot \mathbf{H}_{\hat{\mathbf{n}}} \cdot (\mathbf{n} - \hat{\mathbf{n}}) \\ \text{s.t } \mathbf{b} &= \mathbf{C} \cdot \mathbf{n} \end{aligned}$$

在封闭系统中 \mathbf{b} 保持不变，维数是 l ， \mathbf{n} 中前 l 个元素表示的意义与 \mathbf{b} 一致，当我们改变 \mathbf{n} 中后 $n-l$ 个元素的值时，只需给定 \mathbf{n} 中前 l 个元素特定的值就可以满足 $\mathbf{b} = \mathbf{C} \cdot \mathbf{n}$ ，数学意义指的是 \mathbf{n} 中后 $n-l$ 个元素是独立的，可以自由变化。我们的最优化问题其实是寻找特定的 $n-l$ 个元素的值（也就是确定了 \mathbf{n} ），使得在此摩尔量下系统的 G 最小。根

据奇异值分解定理, 先将 \mathbf{C} 分解为特定的矩阵, 再求出 G 最小时 \mathbf{n} 的值。

正交性定理 4.1.1 如果矩阵 $\mathbf{V}_1 \in \mathbb{R}^{n \times r}$ 的列与列之间相互正交, 则必存在 $\mathbf{V}_2 \in \mathbb{R}^{n \times (n-r)}$, 使得

$$\mathbf{V} = \begin{bmatrix} \mathbf{V}_1 & \mathbf{V}_2 \end{bmatrix} \in \mathbb{R}^{n \times n}$$

奇异值分解定理 4.1.1 如果 \mathbf{A} 是一个 $m \times n$ 的矩阵, 则必存在正交矩阵

$$\mathbf{U} = \begin{bmatrix} \mathbf{u}_1 & \mathbf{u}_2 & \cdots & \mathbf{u}_m \end{bmatrix} \in \mathbb{R}^{m \times m} \quad \text{and} \quad \mathbf{V} = \begin{bmatrix} \mathbf{v}_1 & \mathbf{v}_2 & \cdots & \mathbf{v}_n \end{bmatrix} \in \mathbb{R}^{n \times n}$$

使得

$$\mathbf{U}^T \mathbf{A} \mathbf{V} = \text{diag}(\sigma_1, \sigma_2, \cdots, \sigma_p) \in \mathbb{R}^{m \times n}, \quad p = \min(m, n)$$

并且 $\sigma_1 \geq \sigma_2 \geq \cdots \geq \sigma_p \geq 0$ 。

正交性显然, 下面用其证明奇异值分解定理。令 $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^n, \mathbf{y} \in \mathbb{R}^m$, 它们的二阶泛数为1, 即 $\mathbf{x}^T \mathbf{x} = 1, \mathbf{y}^T \mathbf{y} = 1$ 。另外, 它们还满足 $\mathbf{A} \mathbf{x} = \sigma \mathbf{y}$, 显然 $\sigma = \|\mathbf{A}\|_2$ 。根据正交性, 可以令 $\mathbf{V}_1 = \mathbf{x}, \mathbf{U}_1 = \mathbf{y}$, 则必存在 $\mathbf{V}_2 \in \mathbb{R}^{n \times (n-1)}, \mathbf{U}_2 \in \mathbb{R}^{m \times (m-1)}$ 使得 $\mathbf{V} = \begin{bmatrix} \mathbf{x} & \mathbf{V}_2 \end{bmatrix} \in \mathbb{R}^{n \times n}$ 和 $\mathbf{U} = \begin{bmatrix} \mathbf{y} & \mathbf{U}_2 \end{bmatrix} \in \mathbb{R}^{m \times m}$ 都是正交矩阵。所以

$$\mathbf{U}^T \mathbf{A} \mathbf{V} = \begin{bmatrix} \mathbf{y}^T \\ \mathbf{U}_2^T \end{bmatrix} \mathbf{A} \begin{bmatrix} \mathbf{x} & \mathbf{V}_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{y}^T \mathbf{A} \mathbf{x} & \mathbf{y}^T \mathbf{A} \mathbf{V}_2 \\ \mathbf{U}_2^T \mathbf{A} \mathbf{x} & \mathbf{U}_2^T \mathbf{A} \mathbf{V}_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma & \mathbf{w}^T \\ \mathbf{0} & \mathbf{U}_2^T \mathbf{A} \mathbf{V}_2 \end{bmatrix} \equiv \mathbf{A}_1$$

其中, $\mathbf{w} \in \mathbb{R}^{n-1}$ 以及 $\mathbf{U}_2^T \mathbf{A} \mathbf{V}_2 \in \mathbb{R}^{(m-1) \times (n-1)}$ 。又因为

$$\left\| \mathbf{A}_1 \begin{bmatrix} \sigma \\ \mathbf{w} \end{bmatrix} \right\|_2^2 \geq (\sigma^2 + \mathbf{w}^T \mathbf{w})^2$$

由上式可得, $\|\mathbf{A}_1\|_2^2 \geq \sigma^2 + \mathbf{w}^T \mathbf{w} = \|\mathbf{A}\|_2^2 + \mathbf{w}^T \mathbf{w} = \|\mathbf{U}^T \mathbf{A} \mathbf{V}\|_2^2 + \mathbf{w}^T \mathbf{w} = \|\mathbf{A}_1\|_2^2 + \mathbf{w}^T \mathbf{w}$, 因此 $\mathbf{w}^T \mathbf{w} = 0$, 即 $\mathbf{w} = \mathbf{0}$ 。所以, 存在正交矩阵 \mathbf{U} 和 \mathbf{V} 使得

$$\mathbf{U}^T \mathbf{A} \mathbf{V} = \begin{bmatrix} \sigma & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{U}_2^T \mathbf{A} \mathbf{V}_2 \end{bmatrix}$$

之后对 $\mathbf{U}_2^T \mathbf{A} \mathbf{V}_2$ 进行上述操作, 可证明奇异值分解定理。

由奇异值分解定理可知, 存在 $\mathbf{U} \in \mathbb{R}^{l \times l}$ 和 $\mathbf{V} \in \mathbb{R}^{n \times n}$, 且 $\mathbf{U}^T \mathbf{U} = \mathbf{I} \in \mathbb{R}^{l \times l}, \mathbf{V}^T \mathbf{V} = \mathbf{I} \in$

$\mathbb{R}^{n \times n}$, 使得

$$\mathbf{U}^T \mathbf{C} \mathbf{V} = \begin{bmatrix} \mathbf{C}_l & \mathbf{0} \end{bmatrix}$$

在上式两端同时乘上 \mathbf{U} , 可得

$$\mathbf{C} \mathbf{V} = \mathbf{U} \mathbf{U}^T \mathbf{C} \mathbf{V} = \begin{bmatrix} \mathbf{U} \mathbf{C}_l & \mathbf{0} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{R}_l & \mathbf{0} \end{bmatrix} = \mathbf{R}$$

把 \mathbf{V} 记作 $\begin{bmatrix} \mathbf{K}_1 & \mathbf{K}_2 \end{bmatrix}$, 其中 $\mathbf{K}_1 \in \mathbb{R}^{n \times l}$, $\mathbf{K}_2 \in \mathbb{R}^{n \times (n-l)}$ 。显然 $\mathbf{K}_1^T \mathbf{K}_1 = \mathbf{I} \in \mathbb{R}^{l \times l}$, $\mathbf{K}_2^T \mathbf{K}_2 = \mathbf{I} \in \mathbb{R}^{(n-l) \times (n-l)}$, $\mathbf{K}_1^T \mathbf{K}_2 = \mathbf{0}$ 。

$\mathbf{b} = \mathbf{C} \cdot \mathbf{n}$ 可以写成

$$\mathbf{b} = \mathbf{R} \mathbf{V}^T \cdot \mathbf{n} = \begin{bmatrix} \mathbf{R}_l & \mathbf{0} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{K}_1^T \\ \mathbf{K}_2^T \end{bmatrix} \cdot \mathbf{n} = \mathbf{R}_l \mathbf{K}_1^T \mathbf{n}$$

前文提到, 我们的最优化问题其实是寻找特定的 $n-l$ 个元素的值(以确定 \mathbf{n}), 使得在此摩尔量下系统的 G 最小。此处, 将 \mathbf{n} 表示为 $\mathbf{n}_1 \in \mathbb{R}^{l \times 1}$ 和 $\mathbf{n}_2 \in \mathbb{R}^{(n-l) \times 1}$ 的和 $\mathbf{n} = \mathbf{K}_1 \mathbf{n}_1 + \mathbf{K}_2 \mathbf{n}_2$, 最优化问题实际上变成寻找特定的 \mathbf{n}_2 。

$$\begin{aligned} \mathbf{b} &= \mathbf{R}_l \mathbf{K}_1^T \mathbf{n} \\ &= \mathbf{R}_l \mathbf{K}_1^T (\mathbf{K}_1 \mathbf{n}_1 + \mathbf{K}_2 \mathbf{n}_2) \\ &= \mathbf{R}_l \mathbf{K}_1^T \mathbf{K}_1 \mathbf{n}_1 \\ &= \mathbf{R}_l \mathbf{n}_1 \end{aligned}$$

由于 \mathbf{b} 给定, \mathbf{R}_l 可以由 \mathbf{C} 导出, 所以 $\mathbf{n}_1 = \mathbf{R}_l^{-1} \mathbf{b}$ 可以直接求出。最优化问题变成如下形式

$$\min_{\mathbf{n}_2} G = G_{\hat{\mathbf{n}}} + \mu_{\hat{\mathbf{n}}}^T \cdot (\mathbf{K}_1 \mathbf{n}_1 + \mathbf{K}_2 \mathbf{n}_2 - \hat{\mathbf{n}}) + \frac{1}{2} (\mathbf{K}_1 \mathbf{n}_1 + \mathbf{K}_2 \mathbf{n}_2 - \hat{\mathbf{n}})^T \cdot \mathbf{H}_{\hat{\mathbf{n}}} \cdot (\mathbf{K}_1 \mathbf{n}_1 + \mathbf{K}_2 \mathbf{n}_2 - \hat{\mathbf{n}})$$

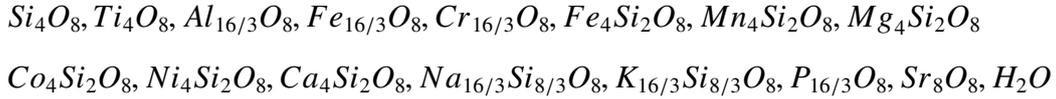
G 对 \mathbf{n}_2 求导, 令导数等于0, 可得

$$\frac{\partial G}{\partial \mathbf{n}_2} = \mathbf{K}_2^T \mu + \mathbf{K}_2^T \mathbf{H} (\mathbf{K}_1 \mathbf{n}_1 - \hat{\mathbf{n}}) + \mathbf{K}_2 \mathbf{H} \mathbf{K}_2 \mathbf{n}_2 = \mathbf{0}$$

上式中, 除了 \mathbf{n}_2 , 其他变量的值都是已知的, 因此利用上式可以解出 \mathbf{n}_2 , $\mathbf{n} = \begin{bmatrix} \mathbf{n}_1 \\ \mathbf{n}_2 \end{bmatrix}$ 是

封闭环境中的最优解，即当环境达到Gibbs自由能最小时，其处于均衡状态，此时的相组成和化学组成就是 \mathbf{n} 。

关于上述模型中的液相的 l 个化合物的选择，应当能够囊括液相中的重要元素，可以考虑岩浆中的一组 $l = 16$ 的化合物(Ghiorso et al., 1983)，如下



当然也可以考虑一个更简单的组合(Ghiorso et al., 1995)，该组合被广泛接纳，其中 $l = 12$ 。



考虑一个开放系统，特别地，对岩浆而言，其应该对 O_2 开放。 O_2 在岩浆中的作用有两个，其一是与其他元素结合构成上述化合物，其二是作为氧化剂，改变上述二价铁与三价铁的相对含量。因此，开放系统中 Fe_2O_3 和 FeO 的量不仅受到原始元素组成的控制，还与氧逸度 f_{O_2} 有关。 f_{O_2} 作为外生变量，在最优化问题中起到的作用与 T, P 类似，它们与外界环境息息相关，不同的是， f_{O_2} 可以通过变换，从而成为限制条件 $\mathbf{b} = \mathbf{C} \cdot \mathbf{n}$ 的一部分。 $n(Fe) = 2n'(Fe_2O_3) + n'(FeO)$ 与封闭系统中的量一样，但开放系统中 $r = n'(Fe_2O_3)/[2n'(Fe_2O_3) + n'(FeO)]$ 的值与 f_{O_2} 有关，给定 f_{O_2} ， r 将保持不变，记作 $r(f_{O_2})$ 。则 $n'(Fe_2O_3) = r(f_{O_2})n(Fe)$ ， $n'(FeO) = [1 - 2r(f_{O_2})]n(Fe)$ 。用 $n'(Fe_2O_3)$ 和 $n'(FeO)$ 替代 \mathbf{b} 中的 $n(Fe_2O_3)$ 和 $n(FeO)$ 得到新的向量 \mathbf{b}' 。相应地，改变 \mathbf{C} 中与二价铁、三价铁有关的变换 $T_{m_i}, i \in \{1, 2, \dots, p\}$ ，得到新的变换矩阵 \mathbf{C}' 。这两个变化可以表述如下两个函数 f_1 和 f_2 。

$$f_1 : \mathbf{b} \mapsto \mathbf{b}'$$

$$f_2 : \mathbf{C} \mapsto \mathbf{C}'$$

对 O_2 开放的系统而言，需要最小化的变量不再是原来的 G ，而是 $G - G_{O_2}$ ， G_{O_2} 表示的是过剩 O_2 的吉布斯自由能，应当从岩浆中减去。而且， $G_{O_2} = n_{O_2}(\mu_{O_2}^0 + RT \ln f_{O_2})$ 所以，开放系统下的最优化方程变为

$$\min_{\mathbf{n}} (G - G_{O_2}) = G_{\hat{\mathbf{n}}} + \mu_{\hat{\mathbf{n}}}^T \cdot (\mathbf{n} - \hat{\mathbf{n}}) + \frac{1}{2}(\mathbf{n} - \hat{\mathbf{n}})^T \cdot \mathbf{H}_{\hat{\mathbf{n}}} \cdot (\mathbf{n} - \hat{\mathbf{n}}) - n_{O_2}(\mu_{O_2}^0 + RT \ln f_{O_2})$$

$$\text{s.t } \mathbf{b}' = \mathbf{C}' \cdot \mathbf{n}$$

依照封闭系统下求解最优化问题的解法，对上述问题可以解出 \mathbf{n}_1 和 \mathbf{n}_2 ， $\mathbf{n} = \begin{bmatrix} \mathbf{n}_1 \\ \mathbf{n}_2 \end{bmatrix}$ 是开放环境中的最优解，即当环境达到 $G - G_{O_2}$ 最小时，其处于均衡状态，此时的化学组成和相组成就是 \mathbf{n} 。

4.2 G 的热力学表达

在上述算法中，我们假定Gibbs自由能是给定的并且存在一阶和二阶导数，现在我们具体的给出Gibbs自由能的表达式。Gibbs自由能作为表述体系状态的一种状态函数，虽然可以从基本的物理、化学定律求得理论值，但因为理论求解过程中的假设数量多且假设过于严格，在应用上价值不够。本文参考前人的实验拟合，并根据化学定律，给出岩浆混合体系的Gibbs自由能的解。由于 H_2O 的特殊性并且岩浆混合体系中并非都含有水，在第一部分我们先考虑一个无水的简单的混合体系，再在第二部分着重强调其在岩浆混合体系中的独特作用。

4.2.1 无水混合体系

利用基本的热力学原理、物质混合原理等，液体混合物的Gibbs自由能 G^{liquid} 可以表示为

$$\begin{aligned} G^{liquid} &= \sum_{i=1}^l \mu_i^0 n_i + G^{mix} \\ &= \sum_{i=1}^l \mu_i^0 n_i + G^{ideal} + G^{excess} \\ &= \sum_{i=1}^l \mu_i^0 n_i + NRT \sum_{i=1}^l x_i \ln x_i + G^{excess} \end{aligned}$$

第一部分为物质单独存在于标准状态下的Gibbs自由能，第二部分是理想环境下物质混合的Gibbs自由能，然而现实世界中物质混合还有一部分Gibbs自由能的产生，此处记为 G^{excess} ，它与混合物质总的物质的量（ N ）相关，还取决于与不同物质间的相互关系（ $x_j x_k$ ， x_j 和 x_k 表示 j 、 k 的摩尔分数mole fraction），最后使用一个函数 w_{jk} 来表示

环境变量 (T, P) 对Gibbs自由能的影响。下面给出其表达式

$$\begin{aligned} G^{excess} &= N \cdot \frac{1}{2} \sum_{j=1}^l \sum_{k=1}^l w_{jk} x_j x_k \\ &= N \cdot \frac{1}{2} \cdot \mathbf{x}^T \mathbf{W} \mathbf{x} \end{aligned}$$

第二个等式是用矩阵表示的二项式，是为了简化计算。另外，在相同的温度压力条件下， j 、 k 的混合与 k 、 j 的混合对体系Gibbs自由能的影响是相同的，即 $w_{jk} = w_{kj}$ ，而且 w_{ii} 的值为0，因为相同化合物的混合被看作理想条件的混合，被计入 G^{ideal} 。因此，我们可以有以下关系

$$\mathbf{x} = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_l \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{W} = \begin{bmatrix} w_{11} & w_{12} & \cdots & w_{1l} \\ w_{21} & w_{22} & \cdots & w_{2l} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ w_{l1} & w_{l2} & \cdots & w_{ll} \end{bmatrix}, \quad \mathbf{W}^T = \mathbf{W} \quad \text{and} \quad w_{ii} = 0$$

因此，利用混合物各物质的量及其摩尔分数，可以表达出混合体系的Gibbs自由能，如下

$$G^{liquid} = \sum_{i=1}^l \mu_i^0 n_i + NRT \sum_{i=1}^l x_i \ln x_i + N \cdot \frac{1}{2} \sum_{j=1}^l \sum_{k=1}^l w_{jk} x_j x_k$$

为了得到混合体系的Gibbs自由能，只需要知道 w_{jk} ，此处可以利用已知温度压力条件下的实验数据拟合得到 w_{jk} 。为了方便实验数据的拟合，先求出化学势

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G^{liquid}}{\partial n_i} \right)_{T,P,b} &= \mu_i^0 + \frac{\partial NRT \sum_{i=1}^l x_i \ln x_i}{\partial n_i} + \frac{\partial \frac{1}{2} N \sum_{j=1}^l \sum_{k=1}^l w_{jk} x_j x_k}{\partial n_i} \\ &= \mu_i^0 + (1) + (2) \end{aligned}$$

下面分别求(1)和(2)的值，对于(1)

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial NRT \sum_{j=1}^l x_j \ln x_j}{\partial n_i} &= \frac{\partial RT \sum_{j=1}^l n_j \ln \frac{n_j}{N}}{\partial n_i} \\
 &= RT \frac{\partial n_i \ln \frac{n_i}{N} + \partial \sum_{j \neq i} n_j \ln \frac{n_j}{N}}{\partial n_i} \\
 &= RT \left[\ln \frac{n_i}{N} + n_i \frac{N - n_i}{n_i N^2} + \sum_{j \neq i} n_j \frac{N}{n_j} \frac{-1}{N^2} \right] \\
 &= RT \left[\ln x_i + \frac{N - n_i - \sum_{j \neq i} n_j}{N} \right] \\
 &= RT \ln x_i
 \end{aligned}$$

对于(2)

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \frac{1}{2} N \sum_{j=1}^l \sum_{k=1}^l w_{jk} x_j x_k}{\partial n_i} &= \frac{\partial \frac{1}{2} \sum_{j=1}^l \sum_{k=1}^l w_{jk} n_j n_k \frac{1}{N}}{\partial n_i} \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{j=1}^l \sum_{k=1}^l w_{jk} n_j n_k \cdot \frac{-1}{N^2} + \frac{1}{N} \sum_{k=1}^l w_{ik} n_k \\
 &= -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^l \sum_{k=1}^l w_{jk} n_j n_k + \sum_{k=1}^l w_{ik} x_k
 \end{aligned}$$

综合(1)和(2)，得到 n_i 的化学势

$$\left(\frac{\partial G^{liquid}}{\partial n_i} \right)_{T,P,b} = \mu_i^0 + RT \ln x_i - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^l \sum_{k=1}^l w_{jk} n_j n_k + \sum_{k=1}^l w_{ik} x_k$$

而混合体系中 n_i 的化学势还有另一种表达，并且可以写作 n_i 的活度的方程式

$$\left(\frac{\partial G^{liquid}}{\partial n_i} \right)_{T,P,b} = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

对于相同条件下、同一体系的同种物质，化学势的上述两种表达应该相等。因此

$$\begin{aligned}
 RT \ln a_i &= RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i \\
 &= RT \ln x_i - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^l \sum_{k=1}^l w_{jk} n_j n_k + \sum_{k=1}^l w_{ik} x_k
 \end{aligned}$$

其中, γ_i 表示活度系数(activity coefficient)。由上式可以直接得到

$$RT \ln \gamma_i = -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^l \sum_{k=1}^l w_{jk} n_j n_k + \sum_{k=1}^l w_{ik} x_k$$

在热力学模型中提到, 整个体系包括一个由 l 中化合物混合而成的混合体系和 p 个不同的固相, 当整个体系达到均衡状态时, 液相中的物质与固相中的对应物质的化学势要相等, 例如固相中某一个相 m_i 中的某个端元 M 与液相达到均衡, 则有

$$\begin{aligned} \mu_M &= \sum_{i=1}^l \nu_i \mu_i \\ \mu_m^0 + RT \ln a_M^{solid} &= \sum_{i=1}^l \nu_i (\mu_i^0 + RT \ln a_i^{liquid}) \\ \sum_{i=1}^l \nu_i RT \ln a_i^{liquid} - RT \ln a_M^{solid} &= \mu_m^0 - \sum_{i=1}^l \nu_i \mu_i^0 = RT \ln k \end{aligned}$$

其中, ν_i 表示的是液相中的化合物 i 与 M 转化(化学反应)时的化学计量(stoichiometric reaction coefficient), $\mu_m^0 - \sum_{i=1}^l \nu_i \mu_i^0$ 是一个常数, 记作 $RT \ln k$, k 给定。 $RT \ln a_i^{liquid}$ 的值已经计算过, 此处代入, 得到

$$\sum_{i=1}^l \nu_i (RT \ln x_i - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^l \sum_{k=1}^l w_{jk} x_j x_k + \sum_{k=1}^l w_{ik} x_k) - RT \ln a_M^{solid} = RT \ln k$$

因为要估计 w_{jk} 的值, 所以将 w 移到等式右边, 表示为 w_{jk} 的函数

$$\begin{aligned} RT \ln k + RT \ln a_M^{solid} - \sum_{i=1}^l \nu_i RT \ln x_i &= \sum_{i=1}^l \nu_i \sum_{k=1}^l w_{ik} x_k - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^l \nu_i \sum_{j=1}^l \sum_{k=1}^l w_{jk} x_j x_k \\ &= \sum_{j < k} \beta_{jk} w_{jk} \end{aligned}$$

之前提到, $\mathbf{W}^T = \mathbf{W}$ 以及 $w_{ii} = 0$, 所以将 w_{jk} 和 w_{kj} 合并到一起, 减少变量, 矩阵 \mathbf{W} 中只有 $h = \frac{1}{2}l(l-1)$ 个参数需要进行校准。对于 w_{jk} , 它的系数为

$$\beta_{jk} = \nu_j x_k + \nu_k x_j - x_j x_k \sum_{i=1}^l \nu_i$$

需要估计的 h 个 w_{jk} 构成向量 \mathbf{w} ，这是一个 $h \times 1$ 的矩阵。

$$\mathbf{w} = \begin{bmatrix} w_1 \\ w_2 \\ \vdots \\ w_h \end{bmatrix}$$

当然，估计矩阵 \mathbf{W} 需要的实验组数 p 至少要满足 $p \geq h$ 。将实验数据写成矩阵乘积的形式，如下

$$\begin{bmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \cdots & \beta_{1h} \\ \beta_{21} & \beta_{22} & \cdots & \beta_{2h} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \beta_{p1} & \beta_{p2} & \cdots & \beta_{ph} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} w_1 \\ w_2 \\ \vdots \\ w_h \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_p \end{bmatrix}$$

为了书写方便，定义以下两个矩阵

$$\mathbf{B} = \begin{bmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \cdots & \beta_{1h} \\ \beta_{21} & \beta_{22} & \cdots & \beta_{2h} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \beta_{p1} & \beta_{p2} & \cdots & \beta_{ph} \end{bmatrix}, \mathbf{y} = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_p \end{bmatrix}$$

因为 \mathbf{y} 与 \mathbf{w} 呈线性关系，所以此处可以采用最小二乘法来拟合 \mathbf{w} 的值。最小二乘法的数学表达如下

$$\begin{aligned} & \min_{\hat{\mathbf{w}}} (\mathbf{y} - \mathbf{B}\hat{\mathbf{w}})^T (\mathbf{y} - \mathbf{B}\hat{\mathbf{w}}) \\ & \text{s.t. } \mathbf{B}\mathbf{w} = \mathbf{y} \end{aligned}$$

$\hat{\mathbf{w}}$ 是拟合值，求解最优化函数可得

$$\begin{aligned} \frac{\partial (\mathbf{y} - \mathbf{B}\hat{\mathbf{w}})^T (\mathbf{y} - \mathbf{B}\hat{\mathbf{w}})}{\partial \hat{\mathbf{w}}} &= \frac{\partial [\mathbf{y}^T \mathbf{y} - \hat{\mathbf{w}}^T \mathbf{B}^T \mathbf{y} - \mathbf{y}^T \mathbf{B} \hat{\mathbf{w}} + \hat{\mathbf{w}}^T \mathbf{B}^T \mathbf{B} \hat{\mathbf{w}}]}{\partial \hat{\mathbf{w}}} \\ &= -\mathbf{B}^T \mathbf{y} - \mathbf{B}^T \mathbf{y} + \mathbf{B}^T \mathbf{B} \hat{\mathbf{w}} + (\hat{\mathbf{w}}^T \mathbf{B}^T \mathbf{B})^T \\ &= 2(\mathbf{B}^T \mathbf{B} \hat{\mathbf{w}} - \mathbf{B}^T \mathbf{y}) = 0 \end{aligned}$$

所以

$$\hat{\mathbf{w}} = (\mathbf{B}^T \mathbf{B})^{-1} \mathbf{B}^T \mathbf{y}$$

$\hat{\mathbf{w}}$ 是 p 组实验得到的拟合值，它与这些实验的选择密切相关，其代表的是这些实验所在温压条件下体系混合后的状态，因此这些实验校准得到的模型适用范围应当集中在该实验条件范围内。

4.2.2 有水混合体系

现在，我们考虑 H_2O 加入体系时的作用。首先，定义 $N = \sum_{i=1}^l n_i, v-n_w \in \{n_i\}_{i=1}^l$ ，另外，定义 $x_i = \frac{n_i}{N}, x_w = \frac{n_w}{N}$ ，则液相的Gibbs自由能要增加一部分，该项与水的摩尔分数相关—— $Nf(x_w)$ ：

$$G^{liquid} = \sum_{i=1}^l \mu_i^0 n_i + NRT \sum_{i=1}^l x_i \ln x_i + N \cdot \frac{1}{2} \sum_{j=1}^l \sum_{k=1}^l w_{jk} x_j x_k + Nf(x_w)$$

按照前面的步骤，先计算 H_2O 的化学势：

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G^{liquid}}{\partial n_w} \right)_{T,P,\mathbf{b}} &= \mu_w^0 + RT \ln x_w - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^l \sum_{k=1}^l w_{jk} n_j n_k + \sum_{k=1}^l w_{wk} x_k + \frac{\partial Nf(x_w)}{\partial n_w} \\ &= \mu_w^0 + RT \ln x_w + RT \ln \gamma_w \end{aligned}$$

所以

$$\begin{aligned} \gamma_w &= \exp\left(\frac{-\frac{1}{2} \sum_{j=1}^l \sum_{k=1}^l w_{jk} n_j n_k + \sum_{k=1}^l w_{wk} x_k + \frac{\partial Nf(x_w)}{\partial n_w}}{RT} \right) \\ &= \exp\left(\frac{-\frac{1}{2} \sum_{j=1}^l \sum_{k=1}^l w_{jk} n_j n_k + \sum_{k=1}^l w_{wk} x_k}{RT} \right) \cdot \exp\left(\frac{\frac{\partial Nf(x_w)}{\partial n_w}}{RT} \right) \\ &= C^{(1)} \cdot \exp\left(\frac{\frac{\partial Nf(x_w)}{\partial n_w}}{RT} \right) \end{aligned}$$

关于 H_2O 在体系中的活度 a_w ，有很多研究，基本上可以分为两类。第一类考虑 H_2O 含量较少的情形(Hamilton et al., 1964)，当体系中水含量较少时，有 $a_w = C^{(2)} \cdot x_w^2$ ，即 $\gamma_w = C^{(2)} \cdot x_w$ ；第二类考虑 H_2O 含量较多的情形(Stolper et al., 1982)，当体系中水含量较多时，有 $a_w = C^{(2)}(x_w) \cdot x_w^2$ ，即 $\gamma_w = C^{(2)}(x_w) \cdot x_w$ 。这两类情形在我们的模型中处

理类似，这里仅就第一类情形做讨论。令 $C^{(2)} = C^{(1)} \cdot C^{(3)}$ ，则

$$\begin{aligned}\gamma_w &= C^{(2)} \cdot x_w \\ &= C^{(1)} \cdot C^{(3)} \cdot x_w \\ &= C^{(1)} \cdot \exp\left(\frac{\frac{\partial Nf(x_w)}{\partial n_w}}{RT}\right)\end{aligned}$$

因此

$$RT \ln(x_w C^{(3)}) = \frac{\partial Nf(x_w)}{\partial n_w}$$

对上式求积分，可以得到 $Nf(x_w)$ 的值

$$\begin{aligned}Nf(x_w) &= \int_0^{n_w} RT \ln(x_w C^{(3)}) dn_w \\ &= RT \int_0^{n_w} \ln x_w dn_w + RT \int_0^{n_w} \ln C^{(3)} dn_w \\ &= (1) + RT \int_0^{n_w} \ln C^{(3)} dn_w\end{aligned}$$

求(1)的值

$$\begin{aligned}RT \int_0^{n_w} \ln x_w dn_w &= RT \int_0^{n_w} \ln \frac{n_w}{n_w + \sum_{i \neq w} n_i} dn_w \\ &= RT \int_0^{n_w} \ln n_w dn_w - RT \int_0^{n_w} \ln(n_w + \sum_{i \neq w} n_i) dn_w \\ &= NRT[x_w \ln x_w + (1 - x_w) \ln(1 - x_w)]\end{aligned}$$

一般地，我们假设 $C^{(3)} \equiv 1$ ，则

$$RT \int_0^{n_w} \ln C^{(3)} dn_w \equiv 0$$

所以

$$Nf(x_w) = NRT[x_w \ln x_w + (1 - x_w) \ln(1 - x_w)]$$

再计算其他物质(例如 n_i)的化学势:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G^{liquid}}{\partial n_i}\right)_{T,P,b} &= \mu_i^0 + RT\ln x_i - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^l \sum_{k=1}^l i_{jk} n_j n_k + \sum_{k=1}^l w_{wk} x_k + \frac{\partial Nf(x_w)}{\partial n_i} \\ &= \mu_i^0 + RT\ln x_i - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^l \sum_{k=1}^l i_{jk} n_j n_k + \sum_{k=1}^l w_{wk} x_k + (2) \end{aligned}$$

求(2)的值

$$\begin{aligned} \frac{\partial Nf(x_w)}{\partial n_i} &= \frac{\partial NRT[x_w \ln x_w + (1-x_w)\ln(1-x_w)]}{\partial n_i} \\ &= RT[x_w \ln x_w + (1-x_w)\ln(1-x_w)] + RT[-x_w \ln x_w + x_w \ln(1-x_w)] \\ &= RT\ln(1-x_w) \end{aligned}$$

而

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G^{liquid}}{\partial n_i}\right)_{T,P,b} &= \mu_i^0 + RT\ln x_i + RT\ln \gamma_i \\ &= \mu_i^0 + RT\ln x_i - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^l \sum_{k=1}^l w_{jk} n_j n_k + \sum_{k=1}^l w_{ik} x_k + RT\ln(1-x_w) \end{aligned}$$

综上

$$\begin{aligned} RT\ln \gamma_i &= -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^l \sum_{k=1}^l w_{jk} n_j n_k + \sum_{k=1}^l w_{ik} x_k + RT\ln(1-x_w) \\ RT\ln \gamma_w &= -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^l \sum_{k=1}^l w_{jk} n_j n_k + \sum_{k=1}^l w_{wk} x_k + RT\ln x_w \end{aligned}$$

当 H_2O 加入到体系时, 体系达到均衡状态, 下面的方程式同样成立。

$$\sum_{i=1}^l v_i RT\ln a_i^{liquid} - RT\ln a_M^{solid} = \mu_m^0 - \sum_{i=1}^l v_i \mu_i^0 = RT\ln k$$

将 $RT\ln\gamma_i$ 和 $RT\ln\gamma_w$ 代入，得到

$$\begin{aligned} & \sum_{i \neq w} v_i [RT\ln x_i - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^l \sum_{k=1}^l w_{jk} n_j n_k + \sum_{k=1}^l w_{ik} x_k + RT\ln(1 - x_w)] \\ & + v_w [RT\ln x_w - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^l \sum_{k=1}^l w_{jk} n_j n_k + \sum_{k=1}^l w_{wk} x_k + RT\ln x_w] - RT\ln a_M^{solid} \\ & = \mu_m^0 - \sum_{i \neq w} v_i \mu_i^0 - v_w \mu_w^0 = RT\ln k \end{aligned}$$

上面的方程式是关于 w_{jk} 的线性组合，可以采取最小二乘法得到 $\hat{\mathbf{w}}$ 的拟合值。至此，我们获得了Gibbs自由能 G 的表达式。