**Лекция 2. Метод экстремума характеристических функций. Основные понятия**

[Метод экстремума характеристических функций. Основные понятия 2](#_Toc435457503)

# метод экстремума характеристических функций. Основные понятия

В основу расчета равновесного состава сложных химических систем положен фундаментальный **метод экстремума характеристических функций** (МЭХФ), впервые сформулированный Дж. В. Гиббсом в 1876 г.:

*“Для равновесия любой изолированной системы необходимо и достаточно, чтобы при всех возможных изменениях состояния систем, происходящих без изменения ее энтропии, вариация энергии системы была равна нулю или положительна”.*

Рассматривается закрытая химическая, cоcтоящая из *NEL* химических элементов. Продуктами реакций в этой химической системе могут быть *NG* газообразных веществ и *NC* конденсированных веществ, каждое из которых рассматривается как отдельная конденсированная фаза (конденсированные растворы не рассматриваются). Не все возможные газообразные продукты обязательно должны присутствовать в системе. Предусмотрена возможность исключать вещества из расчета. Наличие в системе конденсированных веществ из числа возможных определяется в ходе самого термодинамического расчета.

Состояние химической системы характеризуется следующими термодинамическими параметрами: *P* – давление (Па), *T* – температура (К), *v* – удельный объем всей системы (м3/кг),  – объем газовой фазы в 1 кг системы (м3/кг),  –удельный объем *j*-го конденсированного вещества (м3/кг),  – количество *j*-го газообразного вещества в 1 кг системы (кмоль/кг),  – количество *j* -го конденсированного вещества в 1 кг системы (кмоль/кг),  – молярная масса *j* -го конденсированного вещества (кг/кмоль), *u* - удельная внутренняя энергия системы (Дж/кг),  и  – внутренняя энергия газовой фазы и *j*-й конденсированной фазы, соответственно, в 1 кг системы (Дж/кг), *h* - удельная энтальпия системы (Дж/кг), и  – энтальпия газовой фазы и *j*-й конденсированной фазы в 1 кг системы (Дж/кг), *f* - удельная энергия Гельмгольца (изохорно-изотермический потенциал) системы (Дж/кг), *g* - удельная энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал) системы (Дж/кг), *s* -удельная энтропия системы (Дж/К∙кг),  и  – энтропия газовой фазы и *j*-й конденсированной фазы в 1 кг системы (Дж/К∙кг), R=8314,3 Дж/кмоль∙К- универсальная газовая постоянная,  – число кг-атом *j*-го химического элемента в 1 кмоль *j*-го газообразного вещества,  – число кг-атом *i*-го химического элемента в 1 кмоль *j*-го конденсированного вещества,  – заданное число кг-атом *i*-го химического элемента в 1 кг системы. *P*0= 1 атм = 101325 Па - стандартное давление,  – мольная энтальпия *j*-го газообразного или конденсированного вещества при стандартном давлении  и температуре *Т* (Дж/кмоль),  – мольная энтропия *j*-го газообразного или конденсированного вещества при стандартном давлении *P*0 и температуре *Т* (Дж/кмоль∙К).

В общем виде этот метод можно сформулировать следующим образом:

*Необходимым и достаточным условием устойчивого равновесного состояния замкнутой сложной химической системы при заданных значениях двух внешних термодинамических параметров является достижение характеристической функцией соответствующего локального экстремума в области допустимых состояний*. В полном виде условия устойчивого равновесия замкнутой химической системы:

1.  *u*=min при *s*=const, *v*=const (*SV* - задача – расчет равновесного состояния при заданных значениях удельной энтропии и удельного объема (или плотности); это состояние реализуется в процессе изоэнтропического сжатия или расширения до заданного объема);

2. *h*=min при *s*=const, *P*=const (*SP* - задача – расчет равновесного состояния при заданных значениях удельной энтропии и давления; это состояние реализуется в процессе изоэнтропического сжатия или расширения до заданного давления);

 3. *f*=min при *T*=const, *v*=const (*TV* - задача – расчет равновесного состояния при заданных значениях температуры и удельного объема (или плотности));

 4. *g*=min при *T*=const, *P*=const (*ТP* - задача – расчет равновесного состояния при заданных значениях температуры и давления);

 5. *s*=max при *u*=const, *v*=const (*UV* - задача – расчет равновесного состояния при заданных значениях удельной внутренней энергии и удельного объема (или плотности); это состояние реализуется в процессе химического реагирования при постоянном объеме в отсутствие движения продуктов и теплообмена с окружающей средой, в том числе в процессе взрыва в замкнутом объеме);

6. *s*=max при *h*=const, *P*=const (*HP* - задача – расчет равновесного состояния при заданных значениях удельной энтальпии и давления; это состояние реализуется в процессе химического реагирования при постоянном давлении в отсутствие теплообмена с окружающей средой, в том числе в процессе адиабатного горения при постоянном давлении и в процессе, происходящем в проточном химическом реакторе).

Все шесть термодинамических задач расчета равновесного состава сложной химической системы представляются **математической задачей отыскания условного экстремума соответствующей характеристической функции при заданных значениях двух термодинамических параметров и выполнении условий массового баланса химических элементов** .

Схематически логику нахождения равновесного состояния системы и ее свойств можно представить в виде последовательности действий: