**Лекция 3. Метод расчета равновесного состава, основанный на экстремизации характеристических функций термодинамики**

[Метод расчета равновесного состава, основанный на экстремизации характеристических функций 2](#_Toc427267039)

# Метод расчета равновесного состава, основанный на экстремизации характеристических функций

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** . Задачу отыскания экстремума при заданных условиях можно свести к задаче отыскания безусловного экстремума некоторой функции методом неопределенных множителей Лагранжа.

Функции Лагранжа рассматриваемых шести термодинамических задач записываются в виде:

 ( 1)

 ( 2)

 (3)

 (4)

 (5)

 (6)

 и λ*i* – множители Лагранжа, а нижние индексы при характеристических функциях означают, что функции рассматриваются при постоянных значениях указанных параметров.

Необходимым условием экстремума функций Лагранжа является равенство нулю первых частных производных по переменным состава и лагранжевым множителям:

 (7)  (8)  (9)  (10)

 (11)

 (12)



 (13)

Уравнения (13) дополняют каждую из систем уравнений (7) - (12), т.е. являются условиями массового баланса химических элементов.

Учитывая определение химического потенциала газообразных и конденсированных веществ в отсутствие межфазного взаимодействия



и обезразмеривая множители Лагранжа с заменой знака

 

получаем единую систему уравнений для расчета равновесного соcтава всех шести термодинамических задач:

  , *j*=1,...,*NG* , (14)

  , *j*=1,..., *NC* , (15)

  , *i*=1,..., *NEL*, (16)

  или , или , или  (17)

  или . (18)

Здесь тривиальные уравнения (17), (18) определяют рассматриваемую термодинамическую задачу.

**!!** Устойчивое равновесное состояние химической системы единственно при заданных значениях двух внешних термодинамических параметров. Наличие более одного равновесного состояния в этом случае противоречит принципу причинно-следственной связи.

Из второго закона термодинамики следует, что характеристическая функция достигает устойчивого условного экстремума при заданных значениях соответствующих внешних термодинамических параметров только в равновесном состоянии.

Следовательно, **характеристическая функция имеет только одну точку устойчивого условного экстремума,** а соответствующая неопределенность.

Таким образом, **термодинамический расчет дает единственное решение - равновесное состояние**. Однако это справедливо только в случае адекватного математического описания поведения реальной химической системы калорическим и термическим уравнениями состояния. В случае неадекватного описания возможны множественные устойчивые экстремумы, что определяется уже не физическими свойствами химической системы, а видом функциональных зависимостей, принятых в качестве термического и калорического уравнений состояния, их соответствием физическим свойствам моделируемой химической системы.

Вопрос о единственности решения задачи расчета равновесия не связан с методологией термодинамического расчета, а сводится к вопросу о справедливости и области применимости тех или иных уравнений состояния для данной химической системы.

Если химический потенциал веществ может быть явно выражен только через заданные внешние параметры и переменные состава, подлежащие определению, то решение системы уравнений (14) - (18) дает равновесный состав.

**!!** Уравнения (14) - (18) в общем случае нелинейны относительно переменных состав, и потому система не может быть решена в явном виде и **требует итерационного решения**.