**Лекция 7. Термодинамические свойства смеси и уравнения состояния фаз.**

[ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСИ И УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ФАЗ 2](#_Toc427653811)

[*1* *Уравнения состояния газовой и конденсированных фаз в общем виде.* 2](#_Toc427653812)

[2 *Уравнение состояния термодинамической системы* 4](#_Toc427653813)

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСИ И УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ФАЗ

*Уравнение состояния* термодинамической системы это – соотношение, связывающее внутренние параметры системы с внешними переменными и температурой или внутренней энергией. В общем случае уравнение состояния имеет вид: *f*(*a*, *b*,*T*), где a – совокупность внутренних параметров, *b* – совокупность внешних параметров, *T* – температура.

Если внутренним параметром является давление, а внешним – объем, то уравнение состояния *V*=*V*(*P*,*T,n*) называют *термическим уравнением состояния*.

Если внутренним параметром является энергия, а внешним – объем, то уравнение состояния *U=U*(*V, T, n*) называют *калорическим уравнением состояния*.

Количество независимых уравнений состояния равняется вариантности системы, т.е. числу независимых переменных, достаточных для описания термодинамического состояния равновесной системы (оно на единицу больше числа внешних переменных). В случае закрытой системы в отсутствие внешних полей и поверхностных эффектов число внешних переменных равно 1 (V), соответственно, число уравнений состояния равно 2. Если открытая система содержит *K* компонентов и может изменять объем, то число внешних переменных составляет *K*+1, а число уравнений состояния равно *K*+2. Если известны термическое и калорическое уравнения состояния, то аппарат термодинамики позволяет определить все термодинамические свойства системы, т.е. получить ее полное термодинамическое описание.

## Уравнения состояния газовой и конденсированных фаз в общем виде.

 Уравнение состояния газовой фазы, состоящей из *j* элементов, задается в общем виде через безразмерную функцию  уравнением

  (1)

 Уравнение состояния газовой фазы обычно для простоты использования записывается таким образом, что оно является линейным либо относительно давления *P*, либо относительно объема . Тогда уравнение состояния (1) можно переписать в виде:

 **** (2)

где безразмерная функция Ф задает отличие от уравнения состояния идеального газа, т.е. определяет неидеальность газовой фазы.

 Если уравнение состояния (1) линейно относительно давления *Р,* то функция неидеальности Ф в уравнении (2) не зависит от давления *Р*. Если уравнение состояния (1) линейно относительно объема газовой фазы  , то функция неидеальности Ф в уравнении (2) не зависит от объема газовой фазы .

 Уравнение состояния *j*-го конденсированного продукта задается в общем виде через безразмерную функцию **** уравнением:

 **** (3)

 Как правило, уравнение состояния конденсированного вещества не зависит от его количества, но для общности рассмотрения такая зависимость оставлена. Уравнение состояния конденсированного вещества, как и уравнения газовой фазы, обычно линейно либо относительно давления в системе *Р*, либо относительно удельного объема вещества ****.

 Если уравнение состояния *j*-го конденсированного продукта линейно относительно давления *Р*, то уравнение (3) можно переписать в виде:

  (4)

где функция  не зависит от давления *Р*.

 Если уравнение состояния *j*-го конденсированного продукта линейно относительно удельного объема вещества , то уравнение (3) можно переписать в виде:

  (5)

где функция  не зависит от удельного объема вещества .

Для полного термодинамического описания сложной химической системы необходимы два вида уравнений состояния: термическое и калорическое. Термические уравнения состояния фаз в общем виде даются уравнениями (2), (3). Калорическое уравнение состояния для неидеальных химических систем, вообще говоря, неизвестно. Поэтому для описания произвольной химической системы в данной работе используется предположение о неизменности вклада внутренних степеней свободы молекул в характеристические функции химической системы при переходе от идеального состояния к неидеальному.

 Таким образом, предполагается, что характеристические функции сложной химической системы слагаются из вклада внутренних степеней свободы молекул и атомов в идеальном состоянии и вклада межмолекулярного взаимодействия , который определяется термическим уравнением состояния.

 Для описания вклада внутренних степеней свободы молекул в характеристические функции индивидуальных веществ в идеальном состоянии используются термодинамические данные. Эти данные сведены в банки термоданных ИВТАНТЕРМО[[1]](#footnote-1) и JANAF[[2]](#footnote-2) для расчета энтальпии  ,энтропии  и изобарной теплоемкости индивидуального *j*-го вещества в идеальном состоянии. Банк данных ИВТАНТЕРМО (ИВТ АН СССР) представляет собой реализацию на ЭВМ данных и включают сведения о 1300 веществах, состоящих из 50 химических элементов. Банк термоданных JANAF и включает сведения о 800 веществах, состоящих из 35 химических элементов. Значения энтальпии, энтропии и теплоемкости рассчитываются по аппроксимационным полиномам:

 

 В данной работе принята система отсчета энтальпии, в которой энтальпия простых веществ в свободном состоянии при *Т*0=25оС=298,15К равна нулю. Энтальпия индивидуального *j*-го вещества в идеальном состоянии при температуре Т определяется как



где  — энтальпия образования из простых веществ в стандартном состоянии,  — изменение энтальпии при изменении температуры от *Т*0= 298.15К до текущей температуры *Т* при атмосферном давлении.

## Уравнение состояния термодинамической системы

Для описания свойств термодинамической системы, представляющей собой смесь газовой и конденсированных фаз, необходимо воспользоваться условием аддитивности объемов фаз:



где *Мj*— молярная масса *j*-го конденсированного вещества. Температура *Тj*  *j*-го конденсированного вещества задается через температуру газовой фазы *Т* безразмерной функцией τj в виде уравнений

*τj*(*Т,Тj*)=0, *j*=1,..., *NC*,

которые позволяют для конденсированных веществ, находящихся в тепловом равновесии с газовой фазой, задать равенство температур фаз, а для веществ, не находящихся в тепловом равновесии с газовой фазой, задать температуру конденсированного вещества, отличающуюся от температуры газовой фазы.

1. http://www.chem.msu.su/rus/handbook/ivtan/ [↑](#footnote-ref-1)
2. http://webbook.nist.gov/chemistry/ [↑](#footnote-ref-2)