**Лекция 8. Термодинамические свойства смеси и уравнения состояния фаз.**

[ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСИ И УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ФАЗ 2](#_Toc427658895)

[1 Термодинамические свойства газовой фазы. 2](#_Toc427658896)

[2 Уравнение состояния Беккера—Кистяковского—Вильсона и термодинамические свойства газовой фазы. 3](#_Toc427658897)

[3 Термодинамические свойства конденсированной фазы. 4](#_Toc427658898)

[4 Уравнение состояния и термодинамические свойства несжимаемого конденсированного вещества. 4](#_Toc427658899)

# 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.

## Термодинамические свойства газовой фазы.

Самым простым уравнением состояния описывается идеальный газ – совокупность невзаимодействующих частиц точечного размера: *pV = nRT*, где *R* – универсальная газовая постоянная. Реальные газы лишь приближенно описываются уравнением состояния идеального газа. При высоких давлениях и низких температурах (особенно когда газ близок к конденсации) отклонения от идеального поведения становятся значительными.

Характеристические функции газовой фазы определяются из термодинамических уравнений состояния и равенств Максвелла. Однако для их определения одного термического уравнения состояния недостаточно. Необходимо еще одно уравнение, называемое калорическим. Это уравнение описывает вклад внутренних степеней свободы атомов и молекул (колебательных, вращательных, электронных, ядерных) в характеристические функции вещества. В дальнейшем предполагается, что изменением внутренних степеней свободы идеального газа при переходе к реальному газу, т.е. при рассмотрении межмолекулярного взаимодействия можно пренебречь и считать, что вклад внутренних степеней свободы в характеристические функции реального газа равен таковому для идеального газа.

Для определения внутренней энергии  и энтальпии  газовой фазы в 1 кг химической системы воспользуемся термодинамическими уравнениями:

 (1)

 (2)

Если уравнение состояния **** газовой фазы линейно относительно давления *Р*, то, интегрируя равенство (1) по объему газовой фазы при постоянных температуре и составе и учитывая равенство



полученное из (2), приходим к выражению для внутренней энергии



Выражение для энтальпии газовой фазы в 1 кг системы в общем виде выглядит следующим образом:

****

Формулы для остальных характеристических функций можно получить аналогичным образом.

Полученные выражения позволяют определить термодинамические свойства газовой фазы с произвольным уравнением состояния в предположении неизменности внутренних степеней свободы при переходе от идеального газа к реальному.

## Уравнение состояния Беккера—Кистяковского—Вильсона и термодинамические свойства газовой фазы.

Наибольшее распространение в термодинамических расчетах детонации получило уравнение состояния Беккера—Кистяковского—Вильсона (БКВ)[[1]](#footnote-1).

Современный вид уравнения БКВ имеет вид:

**** (3)

где α, β, *Κ*, θ — коэффициенты, **** — коволюмные множители, позволяющие учесть неравнозначность молекул разных веществ при сверхвысоких плотностях.

Уравнение БКВ позволяет рассчитать состояние сверхплотных газов только при высоких температурах. Это связано с тем, что при стремлении температуры к нулю давление также давление также стремится к нулю независимо от плотности вещества, т.е. уравнение БКВ не учитывает упругого давления кристаллической решетки.

Уравнение состояния БКВ (3) соответствует уравнению состояния газовой фазы в общем виде, где функция неидеальности Φ не зависит от давления и записывается в виде:

****.

Используя полученные выражения для термодинамических свойств, найденных в общем виде с произвольным термическим уравнением состояния, получаем следующие выражения для термодинамических свойств газовой фазы, поведение которой описывается уравнением состояния БКВ:

,

,

,

,

где  энтальпии ,  энтропии и  изобарной теплоемкости индивидуального *j*-го вещества в идеальном состоянии при изменении температуры от *Т*0= 298.15К до текущей температуры *Т* при атмосферном давлении.

## Термодинамические свойства конденсированной фазы.

Термодинамические свойства конденсированной фазы определяются из термодинамических уравнений состояния и равенств Максвелла. При этом предполагается, что вклад внутренних степеней свободы в характкристические функции конденсированной фазы не изменяется при переходе от стандартного состояния при давлении  к произвольному состоянию при давлении *Р*.

Термодинамические свойства конденсированной фазы с уравнением состояния (3) могут быть получены в самом общем виде.

## Уравнение состояния и термодинамические свойства несжимаемого конденсированного вещества.

Самым простым термическим уравнением для конденсированной фазы, применимое в области небольшого изменения давления и температуры, является уравнение состояние несжимаемого вещества. Уравнение состояния несжимаемой конденсированной фазы записывается в виде:

,

где  — удельный объем *j*-го конденсированного вещества в стандартных условиях . Термодинамические свойства такого вещества определяются следующими выражениями:

,

,

,

,

где  энтальпии ,  энтропии и  изобарной теплоемкости индивидуального *j*-го вещества в идеальном состоянии при изменении температуры от *Т*0= 298.15К до текущей температуры *Т* при атмосферном давлении.

1. Becker R. Eine Zustandsgleichunng fur Stickstoff bei groben Dichten. - Z. Physik, 1921, Bd. 4, Ht. 3, S. 393 - 409.

   Becker R. Stobwelle und Detonation. - Z. Physik, 1922, Bd. 8, Ht. 3, S. 321 - 362. [↑](#footnote-ref-1)