

Темы для подготовки к экзамену

по спецкурсу «Расчетные методы химической термодинамики» 2008 г.

1. Общая характеристика термодинамических расчетов. Типичные задачи расчета равновесий - расчеты равновесного состава, условий равновесия, термодинамических свойств. Понятие, примеры прямых и обратных задач, задач поставленных корректно и некорректно. Области применения термодинамических расчетов [8, 9, 10 (с. 17-33), 3(§20)].
2. Термодинамические свойства, функции, параметры, переменные. Свойства внешние и внутренние, экстенсивные и интенсивные. Применение в термодинамике теоремы Эйлера об однородных функциях. Составы термодинамических систем. Переменные, выражающие составы - химический, фазовый, общий (для гетерогенной системы), элементный, компонентный. Соотношения, связывающие эти переменные [3(§§1,3), 6, 7].
3. Вариантность термодинамического равновесия. Независимые компоненты и составляющие вещества термодинамической системы. Способы выбора независимых компонентов в системах сложного химического состава [1, 3(§ 21), 12].
4. Законы термодинамики, их применение для формулировки общих условий (критериев) равновесия термодинамических систем. Понятия внутренних вариаций состояния термодинамической системы, условного и граничного экстремума характеристических функций. Частные условия равновесия [3(§11), 7 (с. 258-266)].
5. Характеристические термодинамические функции, их роль в термодинамике. Изменения этих функций, вызванные химическими реакциями и фазовыми превращениями веществ. Функции закрытых и открытых систем. Свойства выпуклости и вогнутости характеристических функций, возможности их применения для расчетов равновесий в гетерогенных системах [13 (гл. I), 11].
6. Условия равновесия закрытой гетерогенной термодинамической системы (на примере двухфазной двухкомпонентной системы). Возможные и действительные компоненты системы. Способы определения равновесного фазового состава закрытой термодинамической системы, состоящей из индивидуальных веществ. Общее представление о прямой и двойственной задачах линейного программирования [3 (§ 22), 5, 16 (гл. VII, § 3)].
7. Независимые химические реакции в гомогенных закрытых термодинамических системах. Способы выбора таких реакций. Химическая переменная, химическое сродство, значения этих параметров при равновесии. Формулировка задачи расчета химического равновесия в закрытой гомогенной термодинамической системе, использование метода неопределенных множителей Лагранжа для ее решения. Физический смысл множителей Лагранжа, геометрические особенности поверхности, описывающей эту функцию. Теорема Куна и Таккера [1, 3(§§ 7, 16, 21, 22), 4, 12].
8. Парциальные мольные функции, методы их определения, связь с другими термодинамическими свойствами многокомпонентных растворов. Уравнения Гиббса - Дюгема, их применение при расчетах термодинамических свойств растворов. Избыточные термодинамические функции растворов. Термодинамические модели

растворов. Термодинамические функции неидеальных растворов. Аналитические выражения для зависимости свойств растворов от температуры и концентрации [6, 10 (с. 12-14), 14 (гл. VII, VIII)].

9. Выбор уровней отсчета термодинамических свойств веществ (химических потенциалов компонентов) при расчетах равновесий, зависимость этого выбора от строения (симметрии) сосуществующих фаз. Параметры стабильности веществ, их роль в расчетах фазовых равновесий и способы определения (примеры с экстраполяцией свойств на фазовых диаграммах по температуре, по составу и давлению) [2, 14 (гл. VII.1), 17].
10. Общая характеристика термодинамических данных, применяемых при расчетах равновесий, источники их получения, способы представления, оценка качества, стандартизация. Способы оценки термодинамических свойств веществ. Связь между термодинамическими свойствами равновесных фаз (жидкости и газа) и уравнениями состояния системы. Примеры существующих печатных и электронных баз термодинамических данных [15 (с.92-99, гл. IV), 16 (гл. XV)].

Литература

Помимо лекций, учебников и учебных пособий, рекомендуемых в общих курсах физической химии, для подготовки к экзамену можно использовать отдельные разделы из следующих книг и журналов (ссылки на них приводятся выше) :

- [1] Н.Ф. Степанов, М.Е. Ерлыкина, Г.Г. Филиппов. Методы линейной алгебры в физической химии. М., 1976.
- [2] Л. Кауфман, Х. Бернштейн. Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ. «Мир». 1972.
- [3] Г.Ф. Воронин. Основы термодинамики. М., 1987.
- [4] Т. Де Донде, П. Ван Риссельберг. Термодинамическая теория сродства. М., 1984.
- [5] С.И. Зуховицкий, Л.И. Авдеева. Линейное и выпуклое программирование. М., 1967.
- [6] И. Пригожин, Р. Дефей. Химическая термодинамика. Новосибирск. 1966.
- [7] И.Р. Кричевский. Понятия и основы термодинамики. М., 1970
- [8] Г.Ф. Воронин. «Современная химическая термодинамика». Энциклопедия «Современное естествознание». М., Наука-Флинта, 1999, т. 1, стр. 155-161.
- [9] Г.Ф. Воронин. «Расчеты фазовых и химических равновесий в сложных системах». Физическая химия. Современные проблемы. М., Химия. 1984, стр. 112-143.
- [10] Г.Ф. Воронин. «Расчеты термодинамических свойств сплавов с использованием диаграмм фазовых состояний». Математические проблемы фазовых равновесий. Новосибирск. Наука. 1983, с. 5-40.
- [11] Руководство пользователя программы PhDi (введение).
- [12] Р. Арис. Анализ процессов в химических реакторах. Химия. Л-д. 1967. Глава II Стехиометрия. Шифр книги в библиотеке химфака - ЗЕК/А811.
- [13] Р.Е. Соркин. Теория внутрикамерных процессов в ракетных системах на твердом топливе. М., Наука, 1983.
- [14] А.Г. Морачевский и др. Термодинамика равновесия жидкость-пар. Л-д., Химия. 1989.
- [15] Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд. Свойства газов и жидкостей. Л-д., Химия, 1982.
- [16] Н.Н. Калиткин. Численные методы. М., Наука. 1978.
- [17] И.Л. Аптекарь, Д.С. Каменецкая. «Диаграммы метастабильных равновесий и виртуальные фазовые переходы». Математические проблемы фазовых равновесий. Новосибирск. Наука. 1983, с. 84-102.