

ПРОГРАММА

Расчетные методы химической термодинамики

Основная цель курса - обучение использованию современных методов химической термодинамики решения научных и практических проблем. Отличительной чертой его является особое внимание к вопросам адекватности отображения конкретных систем и процессов их термодинамическими моделями, преимущественное применение при расчетах равновесий непосредственно постулатов и законов термодинамики, а не их следствий, и ориентация на численные методы решения термодинамических задач.

Полный курс для специализирующихся в области химической термодинамики включает в себя 24 часа лекций, 6 часов семинарских занятий и 12 часов практических работ. Лекции читаются в весеннем семестре проф. Г.Ф. Ворониным (дублирует - доц. И. А. Успенская).

После прохождения курса студенты должны: (1) представлять возможности и ограничения расчетов равновесий, знать теоретические основания расчетных методов, необходимые наборы исходных данных и пути использования результатов расчетов, (2) уметь формулировать, ставить задачу термодинамически, то есть описывать интересующий объект, процесс или систему на языке термодинамических понятий и количественных соотношений, (3) уметь решать несложные задачи и знать необходимые численные методы решения в более сложных случаях, оценивать достоверность результата.

В курсе используются следующие основные понятия и методы: термодинамические понятия и соотношения, известные из общего курса физической химии, понятия и методы линейной алгебры, линейного и выпуклого программирования, методы условной и безусловной оптимизации, программирование численных решений на персональных компьютерах, методы первичной обработки экспериментальных данных (сглаживание, интерполирование, аппроксимация, статистические оценки погрешности и т.п.).

ЛЕКЦИИ

Лекция 1. Основы термодинамического моделирования сложных систем и процессов.

Понятие термодинамической модели. Термодинамическое равновесие. Вариантность равновесия. Внешние и внутренние переменные. Равновесия фазовые и химические. Способы выражения состава гомогенных и гетерогенных систем. Термодинамические модели многофазных и многокомпо-

нентных систем и процессов с их участием. Учет в термодинамических моделях кинетических ограничений. Классификация задач расчета равновесий. Общая характеристика возможностей и областей применения термодинамического моделирования.

Лекция 2. Методы описания гомогенных химических реакций.

Преобразования переменных химического состава фазы. Формульные атомные и компонентные векторы и матрицы. Способы выбора компонентов в гомогенной системе с химическими реакциями. Стехиометрические векторы и матрицы. Независимые реакции и способы их выбора.

Лекция 3. Характеристические функции.

Параметры стабильности и параметры взаимодействия компонентов, способы их расчета и оценки. Аналитические выражения зависимостей термодинамических функций от переменных состояния (термодинамические модели фаз). Роль не термодинамических данных при создании термодинамической модели фазы. Характеристические функции фаз и гетерогенных систем.

Лекция 4. Критерии равновесия.

Общая формулировка задач расчета фазовых и химических равновесий как задач математического программирования. Метод неопределенных множителей Лагранжа, вывод с его помощью частных условий равновесия. Граничный экстремум характеристических функций. Возможные и действительные компоненты.

Лекция 5. Расчеты равновесного состава. Формулировка задачи.

Общая постановка задачи, ее детализация для конкретных систем и процессов. Равновесия в закрытых и в открытых системах. Учет кинетических особенностей процесса. Особенности расчета фазового состава в системах с индивидуальными соединениями. Введение в методы линейного и выпуклого программирования, понятие о сопряженных двойственных задачах.

Лекция 6. Расчеты равновесного состава. Численные решения.

Применение численных методов условной оптимизации для расчета равновесного состава. Существование и единственность решения. Анализ чувствительности решения к вариациям входных данных. Термодинамические и математические особенности в задачах расчета равновесий. Вычисление термодинамических производных. Программное обеспечение расчетов.

Лекция 7. Равновесия с участием паров веществ, расчеты процессов разделения и очистки веществ.

Описание термодинамических свойств паровой фазы. Расчеты диаграмм в координатах давление пара-температура-химический состав. Расчеты процессов кристаллизации соединений из газовой фазы. Термодинамическая модель процесса ректификации жидких растворов.

Лекция 8. Расчеты равновесий при высоких давлениях.

Уравнения состояния веществ при высоких давлениях. Приближенные методы оценки влияния давления на фазовые и химические равновесия. Термодинамическая геобарометрия и геотермометрия. Неизотропные давления.

Лекция 9. Равновесия во внешних силовых полях.

Условия равновесий систем во внешних силовых полях. Учет влияния электрических и магнитных полей на фазовые и химические превращения веществ. Термодинамический расчет сверхпроводящего фазового перехода в магнитном поле.

Лекция 10. Устойчивость термодинамических равновесий.

Критерии устойчивости равновесий. Устойчивость относительно непрерывных и относительно конечных изменений состояния. Особенности расчетов процессов расслаивания в растворах. Устойчивость химического равновесия. Метастабильные и безразличные (индифферентные) состояния термодинамических систем.

Лекция 11. Обратные задачи химической термодинамики.

Термодинамически корректная и некорректная постановка задач расчета равновесий. Расчеты термодинамических свойств веществ из результатов косвенных экспериментов. Возможности получения данных о термодинамических свойствах фаз из известных условий их равновесия. Методы оценки свойств многокомпонентных растворов по свойствам составляющих их подсистем.

Лекция 12. Методы согласования и оптимизации термодинамических данных.

Требования к термодинамическим данным, используемым при расчетах равновесий. Проверка достоверности данных методом циклов. Согласование термодинамических свойств и условий фазовых равновесий в многокомпонентных системах. Методы оптимизация данных. Обзор современных справочников и банков термодинамических данных.

СЕМИНАРЫ

Семинар 1. Фазовые равновесия в смеси индивидуальных кристаллических соединений.

Основная цель семинара - показать на конкретном примере существование при равновесии системы граничного экстремума ее характеристической функции. В случае трехкомпонентных или квазитройных систем, таких как Cd-O-Se, CO₂-CaO-MgO и др., решение можно получать графически, не используя ЭВМ.

Семинар 2. Фазовые равновесия в растворах.

Цель занятия - показать способ определения состава сосуществующих фаз в двойной системе с непрерывными растворами компонентов в жидком и твердом состояниях. Целесообразно обосновать вид выбранных зависимостей энергий Гиббса растворов или химических потенциалов компонентов от их концентрации и температуры, например, основываясь на структурных данных для твердых растворов или на образовании комплексов в жидкостях.

Семинар 3. Химические равновесия в смеси идеальных газов.

Основное внимание следует уделить физическому обоснованию модели и практическому использованию результатов решения (определение температуры адиабатического горения топлива, выхода продуктов технологического химического процесса, нахождение концентрации заряженных частиц в плазме и др.). Численные данные для этого занятия могут быть получены при выполнении студентами практических работ (см. ниже).

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

Работа 1. Общие программы для термодинамических расчетов и их использование.

Для выполнения большинства термодинамических расчетов можно рекомендовать программы MATLAB, MATCAD, или EUREKA (MERCURY) фирмы Borland, которые позволяют записывать решаемую задачу непосредственно в виде математических соотношений. Необходимо обучить студентов пользоваться банком термодинамических данных и его математическим обеспечением, например, банком данных ИВТАНТЕРМО с программами расчета равновесного состава сложных систем и отдельных химических реакций, программой построения фазовых диаграмм PhDi. Специализирующимся на термодинамических расчетах предлагается освоить программу FACT-SAGE (Канада)

Работа 2. Расчет равновесия между двумя конденсированными фазами переменного состава в двухкомпонентной системе.

Исходные данные - температуры и теплоты плавления компонентов, а также уравнения зависимости энергии Гиббса образования твердого и жидкого растворов компонентов от состава и температуры, например в сплавах калий-рубидий, индий-свинец, никель-палладий и других системах со значительной взаимной растворимостью компонентов. Результатом работы является построение диаграммы состояний системы в координатах температура-состав. Расчетная часть работы сводится к многократному решению системы двух нелинейных уравнений с двумя неизвестными концентрациями растворов.

Работа 3. Химический состав многокомпонентной газовой смеси.

При выполнении работы студент пользуется банком термодинамических данных и имеющейся в нем программой расчета равновесий. Исходными величинами являются компонентный состав смеси и температура, в результате расчета получаются количества и (или) концентрации соответствующих атомов, молекул, ионов, имеющих в банке данных. В качестве объектов целесообразно выбирать 3-5 компонентные системы, широко используемые в химии и химической технологии.

Работа 4. Расчет равновесия между раствором и паром.

Цель работы - построение диаграмм фазовых состояний в координатах давление пара-состав раствора, температура-состав и давление-температура, применяющихся при выборе условий синтеза или очистки веществ методом испарения или сублимации. Исходные данные - энергии Гиббса образования раствора и пара или значения коэффициентов активности компонентов в зависимости от их концентрации и температуры. Целесообразно сравнить между собой результаты расчетов, выполненных с разными вариантами выбора моделей для раствора и пара.

Работа 5. Бинодальный и спинодальный распад раствора.

В результате расчета определяются границы абсолютной и относительной устойчивости твердого или жидкого двухкомпонентного раствора. Исходные данные - формулы или табличные значения энергии Гиббса раствора при некоторой температуре в зависимости от концентрации компонентов. Следует обратить внимание на сильное влияние точности задания термодинамических свойств на координаты бинодали и спинодали.

Работа 6. Триангуляция фазовых полей на диаграмме состояний трехкомпонентной системы.

Исходные данные - значения энергий Гиббса всех известных фаз системы при некоторой температуре. Решается задача линейного программирования. Целесообразно сравнить результаты решения прямой и сопряженной ей двойственной задачи.

Вопросы нулевого уровня

(для контроля ранее приобретенных знаний и навыков).

1. Дать определения понятиям фаза, компонент, составляющее вещество, степень протекания химической реакции.
2. Как определить число и вид независимых переменных, которыми описывается состояние равновесия а) изолированной, б) закрытой в) открытой термодинамической системы ?
3. Условием равновесия изолированной системы является, как известно, максимум ее энтропии. В пространстве каких переменных этот максимум существует ?
4. Что означает линейная независимость уравнений или функций? Как ее выяснить ?
5. Сформулировать условия существования и единственности решения системы линейных уравнений
6. Какими переменными можно описать состав гетерогенной системы ?
7. Применимо ли понятие термодинамического равновесия к веществу, имеющему неравновесный изотопный состав ?
8. Каковы критерии равновесия для частично или полностью открытой системы ?
9. Показать, используя исходные постулаты и законы термодинамики, что химические потенциалы компонентов в сосуществующих фазах одинаковые.
10. Как рассчитать энергию Гиббса двухкомпонентного раствора при заданных температуре и давлении, если при этих условиях известна зависимость химического потенциала одного из компонентов раствора от его концентрации ?
11. Рассчитать энтальпию процесса, если задана его энергия Гиббса как функция температуры.
12. Какие постулаты термодинамики необходимо использовать, чтобы вывести уравнение Гиббса-Дюгемма ?

Вопросы и задачи первого уровня

(для контроля за усвоением лекционного материала).

1. Выразить химический состав гетерогенной системы (брутто-состав) через составы и количества входящих в нее фаз.

2. Какие преимущества дает аппроксимация зависимостей термодинамических функций растворов от состава ортогональными многочленами?
3. Пояснить физический смысл множителей Лагранжа.
4. Указать возможные наборы компонентов и независимых реакций в смеси газов O_2 , NO , NO_2 , H_2O и NH_3 .
5. Система содержит четыре вещества, между которыми возможна химическая реакция $A+BC=AB+C$. Указать число компонентов (независимых составляющих) в этой системе.
6. Существующие методы условной оптимизации позволяют эффективно находить в общем случае координаты локальных, но не глобальных экстремумов характеристических функций. Какие термодинамические выводы следуют из этого?
7. Может ли существовать несколько линейно независимых химических реакций, у которых одинаковые исходные вещества и продукты реакции, но различные стехиометрические коэффициенты?

Вопросы и задачи второго уровня

(для решения на семинарах и практических занятиях).

1. Показать, что энергия Гиббса и другие термодинамические потенциалы являются выпуклыми функциями экстенсивных переменных и вогнутыми функциями интенсивных переменных.
2. Доказать, что задача расчета химического равновесия в смеси идеальных газов имеет единственное решение.
3. Выполнить триангуляцию фазовых полей на диаграмме состояний квазитройной системы Y_2O_3 - BaO - CuO при 1000 К, основываясь на термодинамических свойствах фаз, опубликованных в Докл. АН СССР, 1991, Т.319, №4, С. 899.
4. Рассмотреть возможность термодинамического описания работы ракетного двигателя. Какие стадии этого процесса являются слабым местом термодинамической модели?
5. Вывести уравнения для частных производных от количества каждого из веществ, составляющих идеальную смесь химически реагирующих газов, по температуре и давлению (уравнения смещения химического равновесия).
6. Рассчитать мольные доли изомеров гексана (C_6H_{14}) в равновесной смеси при 600 К, если энергии Гиббса образования при этих условиях n-гексана, 2-метилпентана, 3-метилпентана, 2,2-диметилбутана и 2,3-диметилбутана равняются соответственно 180.00, 177.36, 180.71, 179.66 и 183.13 кДж/моль.

Вопросы и задачи третьего уровня

(при решении необходимо обращаться к справочникам и специальной литературе).

1. Определить температуру адиабатического горения водорода в кислороде, если исходная смесь содержит количества водорода и кислорода в пропорции 2:1 и имеет температуру 298.15 К, а давление равновесной смеси равняется 1 атм. Как изменится результат, если единственным продуктом сгорания считать воду?
2. В статье, опубликованной в Докл. АН СССР, 1991, Т.319, N4, С.899, приведены выражения для энергии Гиббса образования фазы $YBa_2Cu_3O_{6+z}$ ($0 \leq z \leq 1$), являющейся при низкой температуре сверхпроводником. Как будут различаться между собой равновесные значения теплоемкости этого раствора при температурах 800-900 К, если их измерять в образцах, находящихся в закрытой системе (например, в запаянных ампулах) или в открытой системе при постоянном давлении кислорода, равном 0.2 атм.?
3. Из каких фаз и веществ состоит равновесная при 500 К и 1 атм. смесь, содержащая первоначально 64 объемных % метана, 12% углекислого газа и 24% сероводорода?
4. Построить диаграмму состояний системы калий-натрий, пользуясь термодинамическими данными, приведенными в работе [5].
5. Можно ли рассматривать азот как инертную примесь в водороде при 4000К и атмосферном давлении?

ЛИТЕРАТУРА

1. Кауфман Л., Бернштейн Х. Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ. Пер. с англ./под ред. И.Л. Аптекаря, А.Я. Шиняева. М: Мир, 1972, 328 С.
2. Г.Ф. Воронин. Основы термодинамики. М: МГУ, 1987, 192 С.
3. Г.Ф. Воронин. Расчеты фазовых и химических равновесий в сложных системах. В сб. "Физическая химия. Современные проблемы". Под ред. Я.М. Колотыркина. М: Химия, 1984, С.112-143.
4. Машинный расчет парожидкостного равновесия многокомпонентных смесей. Пер.с англ./под ред. В.М. Платонова. М: Химия, 1971, 216 С.
5. А.Д. Пелтон. Фазовые диаграммы. В сб. "Физическое металловедение". Т.2. Пер. с англ./под ред. О.В. Абрамова, А.В. Серебрякова. М: Металлургия, 1987, С. 50-98.
6. И.К. Карпов. Физико-химическое моделирование в геохимии. Новосибирск: Наука, 1981, 248 С.
7. Н.Ф. Степанов, М.Е. Ерлыкина, Г.Г. Филиппов. Методы линейной алгебры в физической химии. М: МГУ, 1976.
8. Н.Н. Калиткин. Численные методы. М: Наука, 1978, 512 С.
9. Математические проблемы фазовых равновесий. Новосибирск, Наука, 1983, 144 С.

10. Л.С. Палатник, А.И. Ландау. Фазовые равновесия в многокомпонентных системах. Харьков, издательство харьковского гос. университета, 1961, 408 С.