

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова"
Химический факультет

УТВЕРЖДАЮ

« ___ » _____ 2012_г.

**РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ
«Термодинамика растворов»
НАПРАВЛЕНИЕ ПОДГОТОВКИ 020100 «ХИМИЯ»**

Квалификация (степень) выпускника
магистр

Форма обучения очная

Москва
2012

Программа дисциплины «**Термодинамика растворов**» составлена с требованиями ОС, самостоятельно устанавливаемым Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова, к структуре и результатам освоения основных образовательных программ магистратуры по профессиональному циклу по специальности «Химия», а также задачами, стоящими перед Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова по реализации Программы развития МГУ.

Лекторы.

Доктор химических наук, доцент Успенская Ирина Александровна, кафедра физической химии химического факультета МГУ, ira@td,chem.msu.ru, тел. (495)939-22-80

Аннотация

Программа курса «Термодинамика растворов» предназначена для студентов **1-го курса** магистратуры (**1-й семестр**), специализирующихся на кафедре физической химии в лаборатории химической термодинамики. В курсе рассматриваются основные соотношения между термодинамическими свойствами растворов, формулируются требования к аналитическому описанию этих свойств. Значительное место уделяется рассмотрению разных типов термодинамических моделей растворов электролитов и неэлектролитов. На семинарских занятиях и в рамках самостоятельной работы значительное внимание уделяется определению параметров различных типов моделей на основании экспериментальных данных.

1. Цели и задачи освоения дисциплины.

Цель: обучение современным представлениям о термодинамике растворов для решения фундаментальных и прикладных химических задач.

Задачи: ознакомить учащихся с современными способами описания термодинамических свойств растворов электролитов и неэлектролитов в объеме, достаточном для понимания специальной литературы; научить планировать эксперимент и обрабатывать экспериментальные данные для получения максимально возможного объема информации о свойствах изучаемых систем; научить решать несложные задачи и знать необходимые численные методы решения таких задач.

2. Место дисциплины в структуре образовательной программы

1. Дисциплина относится к курсам по выбору студента.
2. Вариативная часть, блок химических дисциплин

Дисциплины и практики (навыки), для которых освоение данной дисциплины необходимо как предшествующее:

термодинамические понятия и соотношения между свойствами фаз переменного состава, известные из общего курса физической химии;
программирование численных решений на персональных компьютерах, методы первичной обработки экспериментальных данных (сглаживание, интерполирование, аппроксимация, статистические оценки погрешности).

3. Требования к результатам освоения содержания дисциплины:

3.1. Компетенции, необходимые для освоения дисциплины (по ФГОС бакалавра).
ОНК-12, ПК-3, ПК-4, ПК-6, ПК-10

3.2. Компетенции, формируемые в результате освоения дисциплины.
М-СК-3, М-ПК-1; ПК-3, М-ПК-5, СПК-1

3.3. Требования к результатам освоения содержания дисциплины

В результате освоения дисциплины студент должен

Знать: современные способы аналитического описания термодинамических свойств фаз переменного состава, возможности и ограничения термодинамических моделей растворов, источники необходимых данных, способы использования результатов расчетов.

Уметь:

описывать растворы на языке термодинамических понятий и количественных соотношений; привлекать внутермодинамические данные для проверки корректности термодинамических моделей, решать несложные задачи и использовать их результаты для предсказания результатов процессов с участием фаз переменного состава.

Владеть:

навыками поиска недостающей информации и ее анализа, существующими стандартными методами термодинамических расчетов.

Приобрести опыт деятельности:

в обработке экспериментальных данных о свойствах растворов электролитов и неэлектролитов, расчете равновесий с учетом фаз переменного состава, формулировке конкретных рекомендаций по результатам моделирования свойств растворов.

4. Содержание и структура дисциплины.

4.1. Содержание разделов дисциплины (К – коллоквиум, Т – проверочная самостоятельная работа (тест), РК - рубежная контрольная работа, ДЗ – домашнее задание, РГЗ – расчетно-графическое задание)

№ раздела	Наименование раздела	Содержание раздела	Форма текущего контроля
1	Уравнения состояния	Фугитивность чистой жидкости. Описание растворов с помощью уравнений состояния. Правила смешения для смесей жидкостей.	Т
2	Термодинамические свойства растворов	Парциальные мольные свойства (ПМС) гомогенных и гетерогенных систем. Способы определения ПМС. Системы отсчета термодинамических свойств растворов. Классификация растворов. Строгорегулярные, субрегулярные и атермальные растворы, как частный случай полиномиального представления избыточной энергии Гиббса раствора	Т
3	Системы сравнения, влияние их выбора на количественные характеристики свойств растворов	Симметричная и асимметричная системы сравнения. Коэффициенты активности, их расчет в разных системах сравнения. Расчет коэффициентов активности по результатам изучения гетерогенных равновесий	ДЗ
4	Уравнение	Интегрирование уравнения Гиббса-Дюгема в двух-	ДЗ

	Гиббса-Дюгема	компонентных системах. Особенности интегрирования уравнения Гиббса-Дюгема в тройных системах. Методы Даркена и Вагнера	
5	Критические явления в растворах	Особенности записи условий фазового равновесия при разных способах выбора стандартного состояния компонентов раствора. Расслаивание жидкостей. Критические явления в растворах	РГЗ
6	Модели растворов неэлектролитов	Модели локального состава: Вильсона, Ван-Лаара, NRTL, UNIQUAC	РГЗ
7	Модели растворов электролитов	Модели Питцера, Питцера-Симонсона, модифицированная модель eNRTL и eUNIQUAC, PS-SAFT	РГЗ
8	Модель ассоциированных растворов	Общие представления. Идеально-ассоциированный раствор (на примере сплавов Mg-Sn)	-
9	Решеточные модели	Решеточные модели жидкости. Модель подрешеток при описании термодинамических свойств твердых растворов. Вывод выражения для конфигурационной энтропии (гипотеза Темкина)	-
10	Расчет термодинамических свойств трехкомпонентных растворов на основании данных о граничных бинарных системах	Расчет термодинамических свойств трехкомпонентных растворов на основании данных о граничных бинарных системах. Симметричные методы: Колера, Колинэ, Муггиани. Асимметричные методы: Бонье, Тула, ХиллERTA. Метод изопотенциалов. Метод Редлиха-Кистера.	РГЗ

4.2. Структура дисциплины

Общая трудоемкость дисциплины составляет 3 зачетных единицы (108 часов), из них 20 часов лекции и 18 часов – семинары, самостоятельная работа 70 часов.

Вид работы	Семестр 1		Всего
Общая трудоемкость	108		108
Аудиторная работа:	38		38
Лекции (Л)	20		19
Практические занятия (ПЗ)	18		19
Лабораторные работы (ЛР)			
Самостоятельная работа	70		70
Вид итогового контроля	зачет		зачет

Разделы дисциплины по семестрам

№ раздела	Наименование раздела	Количество часов			
		Всего	Аудиторная работа		Внеаудиторная работа
			Л	ПЗ	
1	Общие положения	8	2	0	4
2	Термодинамические свойства растворов	4	2	2	2
3	Системы сравнения, влияние их выбора на	6	2	2	6

	количественные характеристики свойств растворов				
4	Уравнение Гиббса-Дюгема, его интегрирование в бинарных и тройных системах	2	2	2	0
5	Критические явления в растворах	4	2	0	2
6	Модели растворов неэлектролитов	14	2	3	6
7	Модели растворов электролитов	14	2	3	8
8	Модель ассоциированных растворов	4	2	0	4
9	Решеточные модели	4	2	0	4
10	Построение термодинамических моделей трехкомпонентных растворов на основании данных о бинарных смесях	12	2	4	10
11	Подготовка и защита реферата	26	0	2	24
	Итого:	108	20	18	70

Семинарские занятия

№ раздела	№	Тема занятия	Кол-во часов
3,4	1	Расчет активностей и коэффициентов активностей компонентов растворов по результатам измерений давления пара, растворимости, ЭДС электрохимических ячеек	4
6	2	Расчет параметров моделей растворов неэлектролитов из опытных данных на примере систем вода – спирт (этанол, бутанол), гексан-хлороформ.	4
7	3	Расчет параметров моделей растворов электролитов из опытных данных на примере систем вода – хлорид натрия, этиловый спирт-вода-хлорид натрия.	4
10	4	Построение термодинамических моделей трехкомпонентных растворов в системах вода – мочевины – бисульфит, вода – мочевины – формиат калия	4
11	5	Зачетная контрольная работа	2

Самостоятельное изучение разделов дисциплин

№ раздела	№ вопроса	Вопросы, выносимые на самостоятельное изучение	Кол-во часов
2	4	Парциальные мольные свойства гетерогенных смесей	2
5	5	Критические явления в растворах	2
6	4	Групповые модели растворов	8
7	7	Использование модель Питцера-Симонсона, eNRTL и eUNIQUAC для описания свойств многокомпонентных растворов электролитов	8

8	8	Модель неидеальных ассоциированных растворов	4
9	9	Решеточные модели в металлургии	4
10	10	Построение термодинамических моделей трехкомпонентных растворов на основании данных о бинарных смесях. Метод изопотенциалов. Правило Здановского, правило Янга (растворы электролитов)	10
11		Подготовка реферата	24

5. Образовательные технологии

Семестр	Вид занятия	Интерактивные образовательные технологии	Кол-во часов
1	Лекции	мультимедийный проектор, DEMODATA, презентации	26
1	Семинары	самостоятельное программирование задач определения параметров термодинамических моделей фаз (с использованием пакета MatLab), работа в диалоговом режиме	10
Итого			36

6. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости и промежуточной аттестации

Темы рефератов

1. Модели ассоциированных растворов при описании стекольных расплавов
2. Термодинамические модели металлургических расплавов
3. Моделирование пирометаллургических процессов
4. Групповые модели растворов (на примере работ Санкт-Петербургской школы термодинамиков)
5. Статистические представления при моделировании жидкой фазы

Примеры расчетно-графических заданий

1. Для раствора CS₂ – ацетон при 35.2°C получены следующие данные:

x_{CS_2} (p-p)	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
p_{CS_2} , кПа	0	37.3	47.4	52.7	58.3	68.3
$p_{\text{ацетона}}$, кПа	45.9	39.1	35.4	32.1	25.3	0

Определите вид зависимости избыточной энергии Гиббса раствора от состава, т.е. рассчитайте значения параметров g_i

$$G^{ex} = x(1-x)(g_0 + g_1x + g_2x^2 + \dots)$$

Изобразите температурно-концентрационные зависимости парциальных и интегральных свойств раствора при 35.2 С.

2. В таблице приведены значения избыточной энергии Гиббса расплава системы BaCl₂ – MgCl₂ при 1300 К. Постройте термодинамическую модель расплава, если погрешность определения избыточной энергии Гиббса составляет не более 2 %.

$x(\text{MgCl}_2)$	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
$-G^{\text{ex}}, \text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$	2803	3403	3361	3186	2513	1858	1055	389

Для описания избыточной энергии Гиббса используйте ряд Редлиха-Кистера.

3. Используя приведенные в таблицах значениях термодинамических свойств твердых и жидких растворов в системе Cr – W, определите численные значения параметров полиномиальных моделей (Маргулеса и Редлиха-Кистера). Точность определения значений парциальных энергий Гиббса не выше 1 % от абсолютного значения функции, интегральных – около 2%.

Избыточные энергии Гиббса жидких растворов Cr – W

T, K	x	$G^{\text{ex}}, \text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$						
		0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
3400		2196	3616	4368	4560	4300	3696	2856
3000		1836	2976	3528	3600	3300	–	–
2600		1476	2336	2688	–	–	–	–

Относительный химический потенциал вольфрама в твердом растворе при 2000 К

$x(\text{W})$	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
$-\Delta\mu_{\text{W}}, \text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$	13390	6760	4450	3600	3315	3155	2880

4. Экспериментально определены температура и состав азеотропа при 1 бар в системе пиридин (1) – вода (2): $x = 0,53, T = 370,3 \text{ K}^1$. Используя эти данные, определите значения параметров модели Маргулеса. В базе данных NIST приведены следующие параметры фазовых переходах индивидуальных веществ:

$$\lg p_1(\text{бар}) = 4,16273 - 1371,358 / (T - 58,496), \lg p_2(\text{бар}) = 4,65430 - 1435,264 / (T - 64,848),$$

$$T_{\text{m},1} = 231,45 \text{ K}, \Delta_{\text{m}}H_1 = 8280 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}, T_{\text{m},2} = 273,15 \text{ K}, \Delta_{\text{m}}H_2 = 6008 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$$

Вопросы для подготовки к зачету

1. Описание растворов с помощью уравнений состояния. Правила смешения для жидкостей.
2. Особенности выбора уровня отсчета свойств растворов. Симметричная и асимметричная системы сравнения, переход между ними.
3. Расчет коэффициентов активностей в разных концентрационных шкалах и в разных системах сравнения.
4. Уравнение Гиббса-Дюгема, интегрирование уравнения в двухкомпонентных системах. Особенности интегрирования уравнения Гиббса-Дюгема в тройных системах. Методы Даркена и Вагнера.
5. Термодинамические условия устойчивости растворов. Расслаивание жидкостей. Критические явления в растворах.
6. Общая характеристика моделей локального состава. Модели Вильсона, Ван-Лаара, NRTL, UNIQUAC

¹ точность определения состава азеотропа не лучше 0.02 мольной доли

7. Особенности термодинамических моделей растворов электролитов. Модели Питцера, Питцера-Симонсона, модифицированная модель ϵ - NRTL.

8. Модель ассоциированных растворов. Идеально-ассоциированный раствор.

9. Решеточные модели жидкости. Модель подрешеток при описании термодинамических свойств твердых растворов.

10. Расчет термодинамических свойств трехкомпонентных растворов по данным о граничных бинарных системах. Симметричные методы: Колера, Колинэ, Муггиани.

11. Расчет термодинамических свойств трехкомпонентных растворов по данным о граничных бинарных системах. Асимметричные методы: Бонье, Туа, Хиллерта.

12. Расчет термодинамических свойств трехкомпонентных растворов по данным о граничных бинарных системах. Метод изопотенциалов. Метод Редлиха-Кистера

7. Учебно-методическое обеспечение дисциплины

7.1. Основная литература (*базовый учебник выделен курсивом*)

Дуров В. А., Агеев Е. П.. Термодинамическая теория растворов. 2-е изд., М.: УРСС Едиториал, 2003, 248 с

А. Г. Морачевский, Г. Ф. Воронин, В. А. Гейдерих, И. Б. Куценко. Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем. Москва: Академкнига. 2003

Морачевский А. Г., Смирнова Н. А., Пиотровская Е. М. и др. Под ред. А. Г. Морачевского. Термодинамика равновесия жидкость–пар. Ленинград: Химия. 1989. 345 с

Рид Р. С., Праусниц М., Шервуд Т. К. Свойства газов и жидкостей. 1982. 531 с.

Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.:Высшая школа, 1982. 320 с.

Герасимов Я. И., Гейдерих В. А.. Термодинамика растворов. Изд. Моск. Ун-та. 1980. 181 с.

Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.:Химия, 1976. 328 с.

7.2. Дополнительная литература.

Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии т. 1, 2. 1984

7.3. Периодические издания

7.4. Интернет-ресурсы

ИВТАНТЕРМО <http://www.ihed.ras.ru>, <http://www.chem.msu.su/rus/handbook/ivtan/> .

NIST <http://www.nist.gov>

FACTSAGE <http://www.crct.polymtl.ca/fact/fact.htm>

7.5. Методические указания к лабораторным работам

Агеев Е.П., Успенская И.А., Богачев А.Г., Жирякова М.В., Каргов С.И., Коробов М.В., Ланин С.Н., Майорова А.Ф., Мельханова С.В., Попов А.А. Практикум по физической

химии. Термодинамика. I. Расчеты фазовых равновесий с использованием баз термодинамических данных. М.: Академия, 2010

7.6. Методические указания к практическим занятиям расположены на сайте <http://td.chem.msu.ru/>

7.7. Методические указания к самостоятельной работе расположены на сайте <http://td.chem.msu.ru/>

7.8. Программное обеспечение современных информационно-коммуникационных технологий

учебные программы для расчета фазовых диаграмм бинарных и тройных систем методом выпуклых оболочек (PhDi и TernApi) расположены на сайте <http://td.chem.msu.ru/>

8. Материально-техническое обеспечение дисциплины

Компьютерный класс лаборатории химической термодинамики (кол-во посадочных мест – 10), проектор, Demodata. Имеется лицензионное программное обеспечение Matlab, собственные разработки - PhDi, TernApi