

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

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

УТВЕРЖДАЮ

« ___ » _____ 2011 г.

**РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ
«Расчетные методы химической термодинамики»
НАПРАВЛЕНИЕ ПОДГОТОВКИ 020100 «ХИМИЯ»**

Квалификация (степень) выпускника
магистр

Форма обучения очная

Москва
2011

Программа дисциплины «**Расчетные методы химической термодинамики**» 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.

Лектор:

Доктор химических наук, гл.н.с., профессор Воронин Геннадий Федорович, кафедра физической химии химического факультета МГУ, voronin@td.chem.msu.ru, тел. (495)939-22-80

Аннотация

Программа курса «Расчетные методы химической термодинамики» предназначена для студентов 1-го курса магистратуры (2-й семестр), специализирующихся на кафедре физической химии в лаборатории химической термодинамики. В курсе рассматриваются теоретические основы расчета фазовых и химических равновесий. Даются представления о существующих подходах к решению расчетных задач термодинамики, о современных методах программирования. Значительное место уделяется решению практических задач расчета равновесий. Курс включает в себя лекции, семинарские (практические) занятия и самостоятельную работу. Освоение курса предполагает выполнение расчетного спецпрактикума (см. программу спецпрактикума).

1. Цели и задачи освоения дисциплины.

Цель: обучение учащихся использованию современных методов химической термодинамики для решения научных и практических проблем.

Задачи: обучения направлено на приобретение учащимися следующих знаний и навыков: (1) знание общих возможностей и ограничений методов термодинамики, теоретических оснований расчетных термодинамических методов, способов выбора необходимых исходных данных и путей использования результатов расчетов, (2) умение формулировать, ставить интересующую задачу термодинамически, то есть описывать интересующий объект, процесс или систему на языке термодинамических понятий и количественных соотношений, (3) умение решать несложные задачи и знать необходимые численные методы решения в более сложных случаях, оценивать достоверность результата.

2. Место дисциплины в структуре образовательной программы

Дисциплина является обязательной

Вариативная часть, блок химических дисциплин, дисциплина «Расчетные методы химической термодинамики»

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

1. термодинамические понятия и соотношения, известные из общего курса физической химии;
2. понятия и методы линейной алгебры, линейного и выпуклого программирования, методы условной и безусловной оптимизации;

3. 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-ИК-2, М-СК-2, М-СК-3, М-ПК-1, М-ПК-3, М-ПК-5, СПК-1, СПК-3, СПК-4

3.3. Требования к результатам освоения содержания дисциплины

В результате освоения дисциплины студент должен

Знать: возможности и ограничения термодинамических моделей и методов расчетов равновесий, математические основы расчетных методов, источники поиска необходимых исходных данных, перспективы и способы использования результатов расчетов.

Уметь:
формулировать, ставить задачи термодинамически, то есть описывать интересующий объект, процесс или систему на языке термодинамических понятий и количественных соотношений; решать несложные задачи и знать необходимые численные методы решения в более сложных случаях, оценивать достоверность и точность результатов вычислений.

Владеть:
существующими стандартными методами термодинамических расчетов, сведениями о необходимом программном обеспечении и источниках поиска термодинамических данных о свойствах веществ.

Приобрести опыт деятельности:
в анализе, формулировке и решении конкретных несложных проблем, связанных с расчетами химических и фазовых равновесий в системах, интересующих науку и практику.

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

		термодинамического моделирования.	
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	
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.	Т
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.	Т
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. Возможности расчетов фазовых равновесий методом выпуклых оболочек. Фазовые диаграммы гетерогенных систем.	ДЗ, РГЗ
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	ДЗ, РГЗ
7	Равновесия с участием паров веществ, расчеты процессов разделения и очистки веществ	Описание термодинамических свойств паровой фазы. Расчеты диаграмм в координатах давление пар-температура-химический состав. Расчеты процессов кристаллизации соединений из газовой фазы. Термодинамическая модель процесса ректификации жидких растворов	РГЗ
8	Расчеты равновесий при высоких давлениях	Термические уравнения состояния веществ при высоких давлениях. Приближенные методы оценки влияния давления на фазовые и химические равновесия. Термодинамическая геобарометрия и геотермометрия. Неизотропные давления	ДЗ

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	ДЗ
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	
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 термодинамических свойств индивидуальных веществ и многокомпонентных растворов по свойствам составляющих их подсистем	ДЗ
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 оптимизации данных. Обзор современных справочников и банков термодинамических данных	ДЗ

4.2. Структура дисциплины

Общая трудоемкость дисциплины составляет 3 зачетные единицы (108 часов), из них 54 ч. (1.5 з.е.) аудиторных (лекции – 36 ч. и семинары – 18 ч), самостоятельная работа – 54 часа (1.5 з.е.).

Вид работы	Семестр	Всего
	2	
Общая трудоёмкость, акад. часов	108	108
Аудиторная работа:	54	54
Лекции, акад. часов	36	36
Семинары, акад. часов	18	18
Лабораторные работы, акад. часов	0	0
Самостоятельная работа, акад. часов	54	54
Вид итогового контроля (зачёт, зачёт с оценкой, экзамен)	экзамен	экзамен

4.3. Содержание разделов дисциплины

№ раздела	Наименование раздела	Количество часов			
		Всего	Аудиторная работа		Самостоятельная работа
			Л	ПЗ (лаб. работы)	
1	Основы термодинамическо-	2	2	0	2

	го моделирования сложных систем и процессов				
2	Методы описания гомогенных химических реакций	2	2	0	2
3	Характеристические функции		2	0	0
4	Критерии равновесия		2	0	0
5	Расчеты равновесного состава. Формулировка задачи		4	2	0
6	Расчеты равновесного состава. Численные решения		4	4	2
7	Равновесия с участием паров веществ, расчеты процессов разделения и очистки веществ		6	4	2
8	Расчеты равновесий при высоких давлениях		2	2	2
9	Равновесия во внешних силовых полях		2	0	0
10	Устойчивость термодинамических равновесий		2	0	0
11	Обратные задачи химической термодинамики		4	2	2
12	Методы согласования и оптимизации термодинамических данных		4	4	6
13	Подготовка к экзамену	36	0	0	36
	Итого:	108	36	18	54

Лабораторные работы (в рамках спецпрактикума)

№ раздела	№ ЛР	Наименование лабораторных работ	Кол-во часов
6	1	Общие программы для термодинамических расчетов и их использование	8
5	2	Расчет равновесия между двумя конденсированными фазами переменного состава в двухкомпонентной системе	8
7	3	Химический состав многокомпонентной газовой смеси	8
7	4	Расчет равновесия между раствором и паром	12
10	5	Бинодальный и спинодальный распад раствора	4
5	6	Триангуляция фазовых полей на диаграмме состояний трехкомпонентной системы	8

Практические занятия (семинары)

№ раздела	Тема	Кол-во часов
5,6	Фазовые равновесия в смеси индивидуальных кристаллических соединений	6

7,8,9	Фазовые равновесия в растворах	6
10,11,12	Химические равновесия в смеси идеальных газов	6

Самостоятельное изучение разделов дисциплин

№ раздела	Вопросы, выносимые на самостоятельное изучение	Кол-во часов
5,6,7	Термодинамический смысл множителей Лагранжа при расчете равновесия в газе, содержащем молекулы несколько химических соединений методом условной минимизации энергии Гиббса. Выполнение домашней работы на расчет равновесий в гомогенной системе	6
5,6,8,9	Термодинамическая модель работы ракетного двигателя. Выполнение домашней работы на расчет равновесий в гомогенной системе	6
10,11,12	Формулировка условий корректного решения задач расчета термодинамических свойств равновесных фаз при известных фазовых диаграммах соответствующих систем. Выполнение домашней работы на расчет равновесий в гетерогенной системе	6
	Подготовка к экзамену	36
Итого		54

5. Образовательные технологии

Интерактивные образовательные технологии, используемые в аудиторных занятиях

Вид занятия	Интерактивные образовательные технологии	Кол-во часов
Лекции	мультимедийный проектор, DEMODATA	18
Расчетный практикум	современные расчетные комплексы	48
Расчетный практикум	самостоятельное программирование задач определения параметров термодинамических моделей фаз (с использованием пакета MatLab), работа в диалоговом режиме	
Итого		66

6. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости и промежуточной аттестации

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 усвоения 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 при расчетах равновесий в газообразной смеси веществ.
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, N4, 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 4000 К и атмосферном давлении?

Вопросы для подготовки к экзамену

1. Исходные понятия и постулаты термодинамики. Вариантность равновесия. Внешние и внутренние термодинамические переменные. Понятие о расчетах равновесий, типовые задачи. Термодинамические критерии равновесия. Вариации термодинамических переменных и функций, их роль в формулировании критериев равновесия. Граничный экстремум характеристических функций.
2. Компоненты и составляющие вещества (независимые, подвижные, инертные, действительные, возможные). Способы выражения химического и фазового состава отдельных фаз и термодинамической системы в целом. Запись характеристических функций с использованием соответствующих переменных.
3. Понятие модели термодинамической системы. Общие термодинамические модели, использующиеся при расчетах фазовых и химических равновесий, их возможности, ограничения, области применения. Модели закрытых и открытых систем. Примеры зависимости термодинамических функций двойных растворов от состава и температуры.
4. Методы расчета фазовых равновесий. Примеры равновесий в многофазных системах с индивидуальными соединениями, возможности их расчета с использованием энергий Гиббса и химических потенциалов компонентов.
5. Термодинамические модели фаз переменного состава. Равновесия стабильные и метастабильные. Параметры стабильности и параметры взаимодействия компонентов, способы их определения и применение при термодинамических расчетах. Модель подрешеток, ее применение для описания термодинамических функций твердых растворов.
6. Диаграммы состояния термодинамических систем, общие и частные, методы их расчета. Основы построения фазовых диаграмм методом выпуклых оболочек.
7. Химические равновесия в гомогенных системах. Выражение стехиометрии и условий сохранения масс компонентов при химических реакциях в закрытой системе. Способы выбора компонентов и линейно-независимых реакций. Методы расчета равновесного состава.

8. Использование метода неопределенных множителей Лагранжа при расчетах равновесий. Физический смысл множителей Лагранжа. Понятие о сопряженных двойственных задачах выпуклого и линейного программирования.
9. Термодинамические данные, необходимые для расчетов равновесий, источники их получения, использование в термодинамических расчетах.
10. Понятие и примеры обратных задач химической термодинамики.

7. Учебно-методическое обеспечение дисциплины

Основная литература

1. Л. Кауфман, Х. Бернштейн. 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: Metallurgia, 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.

Дополнительная литература.

Энциклопедия «Современное Естествознание». Т.1 Физическая химия. Раздел Химическая термодинамика. М., Наука-Флинта. 1999.я

Периодические издания

- Г.Ф.Воронин. Выпуклые функции в термодинамике гетерогенных веществ. Журн. физ. химии. 2005, т. 79, № 12, с.2126-2139.
- Г.Ф.Воронин. Заметки о качестве учебников по термодинамике. Вестн. Моск. Университета. Серия 2. Химия. 1997. т.38, № 2, с.138-133.

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>

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

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

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

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), мультимедийный проектор, документ-камера Wolfvision VZ-8 plus. Имеется лицензионное программное обеспечение и программные комплексы для расчета равновесий FACTSAGE (Канада), Matlab, PhDi, TernApi (собственные разработки)