

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Факультет наук о материалах

УТВЕРЖДАЮ
Зам. декана ФНМ по учебной
работе
_____/А.В. Кнотько /
«__» _____ 2016 г.

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ

Наименование дисциплины:

Химическая термодинамика

Уровень высшего образования:

магистратура

Направление подготовки:

04.04.02 Химия, физика и механика материалов

Направленность (профиль)/специализация ОПОП:

Фундаментальное материаловедение

Форма обучения:

очная

Рабочая программа рассмотрена и одобрена
Методической комиссией факультета наук о материалах
(протокол №_____, дата)

Москва 2016

Рабочая программа дисциплины разработана в соответствии с самостоятельно установленным МГУ образовательным стандартом (ОС МГУ) для реализуемых основных профессиональных образовательных программ высшего образования по направлению подготовки «Химия, физика и механика материалов» (программы бакалавриата, магистратуры, реализуемых последовательно по схеме интегрированной подготовки) в редакции приказа МГУ от _____20__ г.

1. Место дисциплины в структуре ОПОП ВО: Вариативная часть, профессиональная подготовка, спецкурс по выбору студентов, курс предназначен для студентов магистратуры факультета наук о материалах **1-го года обучения (1-й семестр)**, курс является обязательным

2. Входные требования для освоения дисциплины, предварительные условия (если есть):

Дисциплины и модули профессиональной подготовки бакалавриата

3. Результаты обучения по дисциплине:

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 внетермодинамические 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

4. Объем дисциплины составляет 2 з.е. (72 ак.ч.)

5. Содержание дисциплины, структурированное по темам (разделам) с указанием отведенного на них количества академических часов и виды учебных занятий:

5.1. Структура дисциплины по темам (разделам) с указанием отведенного на них количества академических часов и виды учебных занятий (в строгом соответствии с учебным планом)

Вид работы	Семестр				Всего
	1				
Общая трудоёмкость, акад. Часов	72				72
Аудиторная работа:	28				28
Лекции, акад. Часов	10				10
Семинары, акад. Часов	18				18
Лабораторные работы, акад. часов					
Самостоятельная работа, акад. Часов	44				44
Вид итогового контроля (зачёт, экзамен)	Зач.				

5.2. Содержание разделов (тем) дисциплины

1. Уравнения состояния. (1 ч лекции, 1 ч семинары)

Фугитивность чистой жидкости. Описание растворов с помощью уравнений состояния. Правила смешения для смесей жидкостей.

2. Термодинамические свойства растворов. (1 ч лекции, 2 ч семинары)

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

3. Активность, коэффициент активности.

Коэффициенты активности. Оценка коэффициентов активности на основании свойств чистых компонентов. Расчет коэффициентов активности по результатам изучения гетерогенных равновесий

4. Уравнение Гиббса-Дюгема. (1 ч лекции, 2 ч семинары)

Интегрирование уравнения Гиббса-Дюгема в двухкомпонентных системах. Особенности интегрирования уравнения Гиббса-Дюгема в тройных системах. Методы Даркена и Вагнера

5. Критические явления в растворах. (1 ч лекции, 1 ч семинары)

Особенности записи условий фазового равновесия при разных способах выбора стандартного состояния компонентов раствора. Расслаивание жидкостей. Критические явления в растворах

6. Модели растворов неэлектролитов. (1 ч лекции, 2 ч семинары)

Модели локального состава: Вильсона, Ван-Лаара, NRTL, UNIQUAC

7. Модели растворов электролитов. (1 ч лекции, 2 ч семинары)

Модели Питцера, Питцера-Симонсона, модифицированная модель eNRTL и eUNIQUAC, PS-SAFT

8. Модель ассоциированных растворов. (1 ч лекции, 2 ч семинары)

Общие представления. Идеально-ассоциированный раствор (на примере сплавов Mg-Sn)

9. Решеточные модели. (1 ч лекции, 2 ч семинары)

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. (1 ч лекции, 2 ч семинары)

Расчет термодинамических свойств трехкомпонентных растворов на основании данных о граничных бинарных системах. Симметричные методы: Колера, Колинэ, Муггиани. Асимметричные методы: Бонье, Тупа, Хиллерта. Метод изопотенциалов. Метод Редлиха-Кистера.

Самостоятельное изучение разделов дисциплин

Методы оценки критических параметров.

Фактор ацентричности, фактор полярности Стила. Уравнение состояния Барнера — Адлера, Бенедикта — Вебба — Рубина, Ли — Эрбара — Эдмистера

Парциальные мольные свойства гетерогенных смесей

Критические явления в растворах

Групповые модели растворов

Использование модель Питцера-Симонсона, eNRTL и eUNIQUAC для описания свойств многокомпонентных растворов электролитов

Модель неидеальных ассоциированных растворов

Решеточные модели в металлургии

Построение термодинамических моделей трехкомпонентных растворов на основании данных о бинарных смесях. Метод изопотенциалов. Правило Здановского, правило Янга (растворы электролитов).

6. Фонд оценочных средств (ФОС, оценочные и методические материалы) для оценивания результатов обучения по дисциплине (модулю).

6.1. Типовые контрольные задания или иные материалы для проведения текущего контроля успеваемости, критерии и шкалы оценивания (в отсутствие утвержденных соответствующих локальных нормативных актов на факультете)

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 расчетных заданий

1. Для раствора CS_2 – ацетон при 35.2°C получены следующие данные:

$x_{\text{CS}_2}(\text{p-p})$	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
$p_{\text{CS}_2}, \text{кПа}$	0	37.3	47.4	52.7	58.3	68.3
$p_{\text{ацетона}}, \text{кПа}$	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

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

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

2. В таблице приведены значения избыточной энергии Гиббса расплава системы $\text{BaCl}_2 - \text{MgCl}_2$ 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 значения термодинамических свойств твердых и жидких растворов в системе $\text{Cr} - \text{W}$, 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 $\text{Cr} - \text{W}$

x	$G^{\text{ex}}, \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$						
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
T, K							
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 перехода индивидуальных веществ:

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

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

6.2. Типовые контрольные задания или иные материалы для проведения промежуточной аттестации по дисциплине (модулю), критерии и шкалы оценивания (в отсутствие утвержденных соответствующих локальных нормативных актов на факультете)

1. Описание растворов с помощью уравнений состояния. Правила смешения для жидкостей.

¹ точность определения состава азеотропа не лучше 0.02 мольной доли

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

7. Ресурсное обеспечение:

7.1. Перечень основной и дополнительной литературы

Основная литература:

1. Дуров В. А., Агеев Е. П.. Термодинамическая теория растворов. 2-е изд., М.: УРСС Едиториал, 2003, 248 с
2. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.:Высшая школа, 1982. 320 с.
3. Герасимов Я. И., Гейдерих В. А.. Термодинамика растворов. Изд. Моск. Ун-та. 1980. 181 с.
4. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.:Химия, 1976. 328 с.

Дополнительная литература

1. А. Г. Морачевский, Г. Ф. Воронин, В. А. Гейдерих, И. Б. Куценко. Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем. Москва: Академкнига. 2003
2. 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
3. Рид Р. С., Праусниц М., Шервуд Т. К. Свойства газов и жидкостей. 1982. 531 с.
4. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии т. 1, 2. 1984

Интернет-ресурсы

1. ИВТАНТЕРМО <http://www.ihed.ras.ru>, <http://www.chem.msu.ru/rus/handbook/ivtan/> .
2. NIST <http://www.nist.gov>
3. FACTSAGE <http://www.crct.polymtl.ca/fact/fact.htm>

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

6.2. Перечень лицензионного программного обеспечения, в том числе отечественного производства (подлежит обновлению при необходимости)

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

6.3. Описание материально-технического обеспечения.

компьютерный класс.

8. Соответствие результатов обучения по данному элементу ОПОП результатам освоения ОПОП указано в Общей характеристике ОПОП.

7. Разработчик (разработчики) программы.

д.х.н. И.А. Успенская