

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»
Химический факультет

УТВЕРЖДАЮ

Декан химического факультета,
Акад. РАН, профессор


/С.Н.Калмыков/
«30» августа 2022 г.

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ (МОДУЛЯ)

Избранные разделы термодинамики

Selected chapters on thermodynamics

Уровень высшего образования:

Программа подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре

Физическая химия (104-01-00-144-хн-фмн)

Москва 2022

1. Краткая аннотация:

Название дисциплины – Избранные разделы термодинамики (*Selected chapters on thermodynamics*)

Цели и задачи освоения дисциплины:

- Углубленное изучение важнейших положений общей, химической и статистической термодинамики на основе единого подхода (метода Гиббса).
- Выработка устойчивых навыков использования теоретических знаний для решения конкретных физико-химических задач в научной работе аспиранта.

2. Уровень высшего образования – подготовка кадров высшей квалификации

3. Научная специальность: **1.4.4** Физическая химия область науки: 1. Естественные науки

4. Место дисциплины (модуля) в структуре программы: Обязательные Дисциплины (модули) – Обязательная дисциплина по выбору.

5. *Общая трудоёмкость дисциплины составляет 2 зачётных единицы, 72 часа, из которых 58 часов составляет контактная работа обучающегося с преподавателем (36 часов занятия лекционного типа, 12 часов – групповые консультации, 10 часов – текущий и промежуточный контроль успеваемости), 14 часов составляет самостоятельная работа обучающегося.*

6. Входные требования для освоения дисциплины (модуля), предварительные условия.

На предыдущих уровнях высшего образования должны быть освоены общие курсы:

1. «Математический анализ»,
2. «Линейная алгебра»,
3. «Физика»,
4. «Физическая химия»,
5. «Классическая механика»,
6. «Квантовая механика»,
7. «Квантовая химия»,
8. «Строение молекул».

7. Содержание дисциплины (модуля), структурированное по темам:

Наименование разделов и тем дисциплины (модуля), форма промежуточной аттестации по дисциплине (модулю)	Всего (часы)	В том числе								
		контактная работа (во взаимодействии с преподавателем), часы из них						самостоятельная работа, часы из них		
		Занятия лекционного типа	Занятия семинарского типа	Групповые консультации	Индивидуальные консультации	Проведение текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации	Всего	Выполнение домашних заданий	Подготовка к коллоквиумам	Всего
1. Энергия, работа и теплота, термохимические величины	6	4		2			6	-	-	-
2. Термодинамическое описание многокомпонентных систем	12	6		2		2	10	-	2	2
3. Термодинамические функции ионов в растворе	8	4		2		2	8	-	-	-
4. Термодинамика систем во внешних полях	10	6		2		2	10	-	-	-
5. Диссипативные процессы в жидкостях, газах и твердых телах	10	6		2			8	-	2	2
6. Статистические распределения в классическом и квантовом случаях	16	10		2		2	14	-	2	2
Промежуточная аттестация <u>зачет</u>	10					2	2	-	8	8
Итого	72	36		12		10	58	-	14	14

Содержание разделов и тем:

Раздел (тема)	№ лекции	Наименование лекции	Содержание лекции
1. Энергия, работа и теплота, термохимические величины	1	Роль энергии в термодинамике	Энергия как аддитивный интеграл движения. Аддитивность в термодинамике и ее нарушение. Учет энергии поля. Термодинамический смысл теплоты и работы. Первое начало термодинамики для открытых систем.
	2	Важнейшие термохимические величины	Термохимическая теплота. Стандартные состояния. Энергия химической связи. Энергия ионизации. Сродство к электрону. Энергия кристаллической решетки. Термодинамические циклы, их использование в теоретической химии и для анализа химических превращений.
2. Термодинамическое описание многокомпонентных систем	3	Фундаментальные уравнения	Энтропия. Термодинамическая температура. Необратимые процессы. Оценка абсолютной стандартной энтропии веществ. Термодинамическое тождество в различных переменных. Замена переменных. Теорема о малых добавках. Применения термодинамических преобразований. Максимальная работа. Термодинамическая устойчивость. Принцип Ле Шателье. Большой термодинамический потенциал. Термодинамические неравенства.
	4	Многокомпонентные системы	Компоненты и составляющие вещества. Фундаментальные уравнения. Теорема Эйлера. Обобщенные термодинамические потенциалы. Термодинамические соотношения для объемных плотностей экстенсивных величин. Термодинамические величины неравновесных систем.
	5	Многофазные системы	Парциальные мольные величины. Влияние химического состава на термодинамические свойства. Стабильность химических соединений. Гетерогенные системы. Правило фаз. Фазовые реакции. Обобщенное уравнение Ван дер Ваальса. Связь кривых энергии Гиббса с фазовыми диаграммами. Парциальные теплоты испарения. Общие свойства равновесий раствор – пар в двойных системах.
3. Термодинамические функции ионов в растворе	6	Теория Дебая–Хюккеля	Электролитическая диссоциация. Химические потенциалы и активности. Средние ионные активности. Корреляционные поправки к термодинамическим функциям. Радиус Дебая.
	7	Термодинамические функции сольватированных ионов.	Новая шкала отсчета термодинамических величин ионов в растворе. Термодинамические составляющие процесса растворения. Энергия Гиббса кристаллической решетки. Энергия Гиббса гидратации ионов. Модель Борна. Электрон в полуреакциях. Сольватированный электрон.

Раздел (тема)	№ лекции	Наименование лекции	Содержание лекции
4. Термодинамика систем во внешних полях	8	Термодинамика поляризованных диэлектриков	Основные сведения из электростатики. Поляризация диэлектриков. Диэлектрическая проницаемость. Поле, создаваемое поляризованным веществом. Термодинамические соотношения для поляризованных диэлектриков. Электрострикционный и электрокалорический эффекты. Влияние электрического поля на химические реакции.
	9	Термодинамика намагничивающихся сред	Основные сведения из магнитостатики. Магнитное поле в намагничивающихся средах. Магнитное поле, создаваемое веществом. Механизмы намагничивания обычных магнетиков. Термодинамические соотношения для магнетиков.
	10	Сверхпроводимость	Магнитные свойства сверхпроводников. Критическая температура и критическое поле. Эффект Мейсснера – Оксенфельда. Сверхпроводники 1-го и 2-го рода. Сверхпроводящий ток. Промежуточное состояние. Термодинамика перехода обычный проводник – сверхпроводник.
5. Диссипативные процессы в жидкостях, газах и твердых телах	11	Начала неравновесной термодинамики	Локальное равновесие. Термодинамические потоки и силы. Локальное производство энтропии. Стационарные состояния. Теорема о минимуме производства энтропии. Устойчивость стационарных состояний.
	12	Диссипативные процессы в жидкостях и газах	Уравнения баланса и законы сохранения Баланс массы. Уравнение движения идеальной жидкости. Баланс энергии. Баланс импульса. Вязкость. Теплопроводность. Диффузия. Термодиффузия.
	13	Электрокинетические явления	Постоянный ток. Термоэлектрические явления. Эффект Томсона. Эффект Пельтье. Диффузионно-электрические явления.
6. Статистические распределения в классическом и квантовом случаях	14	Классическая функция статистического распределения	Основные положения классической механики. Общие свойства механического движения со многими степенями свободы. Законы сохранения и эргодическая гипотеза. Теорема Лиувилля и микроканоническое распределение.
	15	Квантовая функция распределения	Особенности энергетического спектра макроскопических тел. Плотность состояний. Статистическая энтропия. Статистическая температура. Распределение Гиббса. Большое каноническое распределение.
	16	Статистическая интерпретация термодинамических соотношений	Статистическая интерпретация работы и теплоты. Статистика и фундаментальные термодинамические уравнения.

Раздел (тема)	№ лекции	Наименование лекции	Содержание лекции
	17	Идеальный газ в классическом режиме	Распределение Максвелла – Больцмана. Идеальный газ элементарных частиц. Закон равномерного распределения. Молекулярная статистическая сумма. Классификация состояний атомов и молекул. Двухатомный газ. Орто- и параводород. Многоатомный газ.
	18	Квантовые газы	Распределения Ферми и Бозе. Квантовые газы элементарных частиц. Слабо вырожденные квантовые газы. Сильно вырожденный Ферми-газ. Сильновырожденный Бозе-газ. Бозе – Эйнштейновская конденсация.

8. Образовательные технологии.

Проводятся традиционные лекции с использованием мультимедийных презентаций.

9. Учебно-методические материалы для самостоятельной работы по дисциплине:

Аспирантам предоставляется программа курса, план занятий и задания для самостоятельной работы, презентации к лекционным занятиям.

10. Ресурсное обеспечение:

Основная литература:

1. В. В. Еремин, А. Я. Борщевский. Основы общей и физической химии. – Долгопрудный, Издательский Дом «Интеллект», 2012.
2. И. Пригожин, Д. Кондепуди. Современная термодинамика. – М.: Мир, 2002.
3. Ч. Киттель. Статистическая термодинамика – М.: Наука, 1977.
4. И. П. Базаров. Термодинамика. – М.: Высшая школа, 1983.
5. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Статистическая физика. – М.: Наука, 1995.
6. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Электродинамика сплошных сред. – М.: Наука, 1992.
7. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Гидродинамика. – М.: Наука, 1986.
8. Г.Ф. Воронин. Термодинамика. – Издательство Московского университета, 1980.

Дополнительная литература:

1. А Баблюяц. Молекулы, динамика, жизнь. –М.: Мир, 1990.
2. Е. П. Агеев. Неравновесная термодинамика в вопросах и ответах. – М.: Издательство МЦМВО, 2005.
3. В. В. Буданов, А. И. Максимов. Химическая термодинамика. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007.

Перечень информационных технологий:

— авторские курсы, на основе которых составлена программа преподавания дисциплины, содержат результаты исследований ведущих научных школ МГУ.

Описание материально-технической базы:

— занятия проводятся в аудитории, оснащенной мультимедийным экраном.

11. Язык преподавания – русский

12. Преподаватели:

*Доктор химических наук, профессор
Борщевский Андрей Яковлевич, borsch@phys.chem.msu.ru, 495-939-53-96*

**Фонды оценочных средств,
необходимые для оценки результатов обучения**

Образцы заданий для промежуточного контроля усвоения материала (зачета)

1. Дайте определения идеального газа с точки зрения феноменологической и статистической термодинамики.
2. Выведите соотношение между химическими потенциалами компонентов в двойной системе, рассчитанными на 1 моль, единицу объема вещества и на единицу массы вещества.
3. Выведите термическое и калорическое уравнение состояния для газа Ван дер Ваальса.
4. Объясните, почему аддитивность энергии может не соблюдаться для макроскопических тел.
5. Как интерпретировать различие между внутренней энергией и энтальпией гомогенной системы.
6. Выведите наиболее коротким путем уравнение политропного процесса для произвольной гомогенной системы.
7. Объясните, почему термохимическая теплота реакции может не совпадать с фактической теплотой, выделяемой или поглощаемой системой.
8. В чем состоит различие между адиабатическим и вертикальным сродством к электрону?
9. Свяжите энергию и энергию Гиббса кристаллической решетки.
10. Оцените абсолютную энтропию жидкой воды при 10°C.
11. Сформулируйте закон возрастания энтропии в самой общей форме.
12. Чем отличается энергия разрыва химической связи от энергии химической связи?
13. Покажите, как из внутренней энергии, записанной в виде характеристической функции, вычислить величину $C_p - C_v$.
14. Запишите фундаментальное уравнение для открытой многокомпонентной системы, которое получено из термодинамического тождества для энергии путем полного набора преобразований Лежандра.
15. Дайте интерпретацию минимальной работы с помощью диаграммы в переменных U и S .
16. Выведите термодинамическое неравенство $C_v > 0$ из условий устойчивости равновесия однородного тела.
17. Объясните главные отличия фазового перехода 2-го рода от перехода 1-го рода.
18. Получите уравнение Клапейрона – Клаузиуса из обобщенного уравнения Ван дер Ваальса.
19. Охарактеризуйте область применимости теории Дебая – Хюккеля и объясните, почему различия между термодинамическими величинами раствора электролита и такого же раствора, идеального по Генри, называют корреляционными поправками.
20. Почему при записи полуреакций в электрохимии термодинамическое состояние электрона не указывают?
21. В чем состоит отличие энергии нейтрального проводника от энергии уединенного заряженного проводника и проводника, помещенного в однородное электростатическое поле?
22. Запишите член, который надо добавить в фундаментальное уравнение для диэлектрика, записанное в дифференциальной форме. Что учитывает это дополнительное слагаемое?
23. Объясните температурную зависимость магнитной восприимчивости диа- и парамагнетиков.
24. Запишите в дифференциальной и интегральной форме уравнение сохранения массы жидкости, в которой имеется макроскопическое движение.
25. Как можно примирить законы классической механики с эргодической гипотезой?

26. Объясните суть различий между микроканоническим, каноническим и большим каноническим распределениями.
27. Почему статистический интеграл может привести к неверному вычислению термодинамических величин, и что надо предпринять, чтобы избежать этого.
28. Оцените число микросостояний тела, состоящего из 10^{18} частиц, и порядок интервалов между соседними уровнями его энергии.
29. Расскажите, в чем состоит закон равномерного распределения, и обозначьте границы его применимости.
30. Объясните причину, по которой существуют различия между газом в классическом режиме и квантовыми газами.
31. Выведите распределения Максвелла – Больцмана, Ферми – Дирака и Бозе – Эйнштейна, используя большое каноническое распределение.
32. Объясните причину различного поведения орто- и параводорода.

Вопросы для контроля текущей успеваемости

1. Изотермическая сжимаемость однородного тела
 - А. Всегда положительна
 - В. Может быть как положительной, так и отрицательной
 - С. Оба ответа неверны
2. $\Delta H = Q$
 - А. Всегда
 - В. При постоянном давлении
 - С. Оба ответа неверны
3. Газ в баллоне при атмосферном давлении в стандартном состоянии
 - А. При температуре 298.15°C
 - В. При любой температуре
 - С. Не может находиться
4. Энтропия тела
 - А. Всегда возрастает или остается без изменения
 - В. Может возрастать или убывать
 - С. Оба ответа неверны
5. Распределение Гиббса показывает
 - А. Долю частиц, обладающих определенной энергией
 - В. Вероятность нахождения системы в определенном микросостоянии
 - С. Оба ответа неверны
6. При переходе сверхпроводящего кольца с током в нормальное состояние сохраняется
 - А. Энергия тока
 - В. Магнитный поток через отверстие кольца
 - С. Оба ответа неверны
7. Необратимые процессы всегда связаны
 - А. С увеличением энтропии любой части системы
 - В. С переходом энергии в беспорядочную форму
 - С. Оба ответа неверны
8. Распределение Максвелла справедливо
 - А. Только для газов
 - В. Для любого агрегатного состояния вещества
 - С. Оба ответа неверны
9. В ортоводороде
 - А. Ориентация спина обоих электронов одинакова
 - В. Ориентация спина обоих ядер одинакова
 - С. Оба ответа неверны
10. Квантовые газы отличаются тем, что в них

- А. Поступательное движение частиц должно описываться квантовым образом
 В. На заполнение квантовых состояний частицами влияет спин частиц
 С. Оба ответа неверны

Методические материалы

для проведения процедур оценивания результатов обучения

Зачет проходит по билетам, включающем два вопроса. Уровень знаний аспиранта оценивается по каждому вопросу на «отлично», «хорошо», «удовлетворительно», «неудовлетворительно». В случае если на все вопросы был дан ответ, оцененный не ниже, чем «удовлетворительно», аспирант получает общую оценку «зачтено».

ШКАЛА И КРИТЕРИИ ОЦЕНИВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТА ОБУЧЕНИЯ по дисциплине (модулю)				
Оценка Результат	Незачёт (2)	Зачёт (3)	Зачёт (4)	Зачёт (5)
Знания	Отсутствие базовых знаний	Общие, но неглубокие знания, содержащие пробелы	Общие, но не структурированные знания	Сформированные систематические знания
Умения	Отсутствие умений	В целом успешное, но не систематическое умение	В целом успешное, но содержащее отдельные пробелы умение (допускает неточности непринципиального характера)	Успешное и систематическое умение
Навыки (владения)	Отсутствие навыков	Наличие навыков, не всегда верно используемых	В целом, сформированные навыки, но не в активной форме	Сформированные навыки, применяемые при решении поставленных задач