

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и  
аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук  
(ГЕОХИ РАН)

ПРИНЯТО

Ученым советом ГЕОХИ РАН

Протокол № 8 от 22 октября 2014 г.



УТВЕРЖДАЮ

Зам. директора ГЕОХИ РАН

д.х.н. Колотов В.П.

22 октября 2014 г.

**РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ**  
**«Избранные разделы термодинамики»**

**Направления подготовки:** 04.06.01 - Химические науки

*(указывается код и наименование направления подготовки)*

**Направленности (профили) подготовки:** 02.00.04 «Физическая химия»

*(наименование направленности подготовки)*

**Квалификация:** Исследователь. Преподаватель-исследователь

**Форма обучения:** очная

**Вид итогового контроля:** Зачет

*(Зачет/Дифференцированный зачет/Экзамен)*

**Москва 2014**

Рабочая программа составлена в соответствии с требованиями Федерального государственного образовательного стандарта высшего образования по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки (уровень кадров высшей квалификации). Приказ Минобрнауки РФ №869 от 30 июля 2014г. (зарегистрирован в Минюсте России 20 августа 2014г., регистрационный № 33718).

Рабочая программа адаптирована для аспирантов ГЕОХИ РАН на основе программы д.х.н. А.Я. Борщевского.

## 1. Цели и задачи освоения дисциплины

Целью изучения дисциплины является приобретение фундаментальных знаний и практических навыков, необходимых для профессиональной научно-исследовательской, инновационной и образовательной деятельности в области физической химии; углубленное изучение важнейших положений общей, химической и статистической термодинамики формирование обобщающей теоретической базы для изучения фундаментальных основ дисциплины «Избранные разделы термодинамики».

Задачи 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. Место дисциплины (модуля) в структуре ООП

Дисциплина «Избранные разделы термодинамики» входит в часть ООП и относится к дисциплинам по выбору обучающихся, которые направлены на подготовку к сдаче кандидатского экзамена по специальности.

## 3. Требования к предварительной подготовке обучающегося:

Знать: основные методы научно-исследовательской работы.

Уметь: выделять и систематизировать основные идеи в научных публикациях; критически оценивать информацию вне зависимости от источника.

Владеть: навыками поиска, анализа и систематизации информации по теме исследования; навыками выбора методов и средств решения задач исследования.

Для освоения дисциплины «Избранные разделы термодинамики» требуются знания и умения, приобретенные обучающимися в результате освоения ряда дисциплин (разделов дисциплин), таких как:

- Физическая химия.
- Квантовая химия.
- Знание основных разделов физики (классическая и квантовая механика, электричество и магнетизм) на уровне курсов общей физики.
- Математическая подготовка

## 4. Компетенции обучающегося, формируемые в результате освоения дисциплины

Код компетенции	Содержание компетенции	Планируемые результаты обучения по дисциплине
-----------------	------------------------	---

<b>УК-1</b>	способность к критическому анализу и оценке современных научных достижений, генерированию новых идей при решении исследовательских и практических задач, в том числе в междисциплинарных областях	<b>Знать:</b> методы критического анализа и оценки современных научных достижений, а также методы генерирования новых идей при решении исследовательских и практических задач, в том числе в междисциплинарных областях. <b>Уметь:</b> анализировать альтернативные варианты решения исследовательских и практических задач. <b>Владеть:</b> навыками анализа методологических проблем, возникающих при решении исследовательских и практических задач, в том числе в междисциплинарных областях.
<b>ОПК-1</b>	способность самостоятельно осуществлять научно-исследовательскую деятельность в соответствующей профессиональной области с использованием современных методов исследования и информационно-коммуникационных технологий	<b>Знать:</b> современные способы использования информационно-коммуникационных технологий в выбранной сфере деятельности <b>Уметь:</b> выбирать и применять в профессиональной деятельности экспериментальные и расчетно-теоретические методы исследования.
<b>ОПК-2</b>	готовность организовать работу исследовательского коллектива в области химии и смежных наук	<b>Знать:</b> основные принципы организации работы в коллективе и способы разрешения конфликтных ситуаций/ <b>Уметь:</b> планировать научную работу, формировать состав рабочей группы и оптимизировать распределение обязанностей между членами исследовательского коллектива.
<b>ПК-4</b>	способность и готовность к самостоятельному проведению научно-исследовательской работы и получению научных результатов в области физической химии	<b>Знать:</b> современное состояние науки в области физической химии. <b>Владеть:</b> методами планирования, подготовки, проведения научно-исследовательской работы по направленности (02.00.04 Физическая химия).

## 5. Структура и содержание дисциплины

Общая трудоёмкость дисциплины составляет 3 зачётных единицы, 108 часов, из которых 18 часов составляет контактная работа обучающегося с преподавателем (18 часов занятия лекционного типа, 90 час. составляет самостоятельная работа обучающегося).

Вид работы	Всего
Общая трудоёмкость	108

<b>Аудиторная работа:</b>	18
лекции	18
семинары	-
<b>Лабораторные работы (ЛР)</b>	–
<b>Самостоятельная работа</b>	90
<b>Вид итогового контроля</b>	зачет

### Содержание дисциплины, виды учебных занятий и формы их проведения

№ раздела	Наименование раздела	Кол. часов
		Лекции
1	Энергия, работа и теплота, термодинамические величины.	2
2	Термодинамическое описание многокомпонентных систем	2
3	Термодинамические функции ионов в растворе	2
4	Термодинамика систем во внешних полях	4
5	Диссипативные процессы в жидкостях, газах и твердых телах	4
6	Статистические распределения в классическом и квантовом случаях	4
	Самостоятельная работа	90
	<b>ИТОГО</b>	<b>108</b>

### Лекции

№ разд.	№ лекц.	Наименование лекции	Содержание лекции
1	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 термодинамические величины	Термодинамическая теплота. Стандартные состояния. Энергия химической связи. Энергия ионизации. Средство к электрону. Энергия кристаллической решетки. Термодинамические циклы, их использование в теоретической химии и для анализа химических превращений.
2	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	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 решётки. Энергия Гиббса гидратации ионов. Модель Борна. Электрон в полуреакциях. Сольватированный электрон.
4	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	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	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.
	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. Сильно вырожденный Бозе-газ. Бозе – Эйнштейновская конденсация.

## 6. Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы аспирантов

Самостоятельная работа подкрепляется учебно-методическим и информационным обеспечением, включающим учебники, учебно-методические пособия, конспекты лекций. Основные виды самостоятельной работы: в читальном зале библиотеки, на рабочем месте с доступом к ресурсам Интернет по IP-адресам.

Основной контроль знаний осуществляется в процессе участия в обсуждениях, ответов на вопросы и др.).

## 7. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины

### 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.

#### **Периодическая литература**

1. В библиотеке ГЕОХИ РАН доступна периодическая литература с 1947 г. Информация о Каталоге периодических изданий: [Электронный каталог печатных версий журналов в библиотеке ГЕОХИ с 1947 по наст.xlsx](#). В каталоге 184 наименования печатных версий журналов в фонде ГЕОХИ РАН, из них 94-на иностр. языках. Библиотека располагает достаточным количеством наименований и экземпляров дополнительной литературы: официальными, общественно-политическими и научно-популярными периодическими изданиями, справочно-библиографическими изданиями, в том числе энциклопедиями, энциклопедическими словарями, отраслевыми словарями и справочниками, в том числе на иностранных языках, библиографическими пособиями, обеспечивая к ним доступ всех категорий пользователей библиотеки. Фонд дополнительной литературы помимо учебной литературы включает официальные, справочно-библиографические и специализированные периодические издания.
2. Через БЕН РАН доступна периодическая литература по межбиблиотечному абонементу практически из любого библиотечного фонда Институтов РАН и крупных библиотек России (ГПНТБ, РГБ и др.).

#### **Интернет-ресурсы:**

Доступ к электронным научным информационным ресурсам осуществляется как в читальном зале библиотеки ГЕОХИ РАН, так и на рабочем месте по IP-адресам ГЕОХИ РАН:

1. <http://apps.webofknowledge.com/> -База данных Web of Science
2. <http://www.scopus.com/> - База данных SCOPUS
3. <http://www.sciencedirect.com/> - Журналы издательства Elsevier - Freedom Collection
4. <http://link.springer.com/> - Журналы издательства Springer
5. <http://www.springerprotocols.com/> - Журналы издательства Springer Journals и SpringerProtocols
6. <http://e-library.ru> Научная электронная библиотека eLIBRARY.RU
7. <http://www.benran.ru/> с компьютеров библиотеки ГЕОХИ РАН открыт доступ к электронным ресурсам Библиотеки по естественным наукам РАН.
8. Физические методы исследования в химии.  
<http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/education-program/spec-phys/29.html>
9. Википедия. Свободная энциклопедия:  
[https://ru.wikipedia.org/wiki/Физическая\\_химия](https://ru.wikipedia.org/wiki/Физическая_химия)
10. <http://www.physchem.chimfak.rsu.ru/Source/PCC/index.html> - Левченков С. И., Физическая и коллоидная химия: Конспект лекций.
11. <http://www.chem.msu.ru/rus/elibrary/welcome.html> - Портал с лекциями, учебно-методическими материалами МГУ им. М.В.Ломоносова.



## **7. Образовательные технологии**

Кроме очных лекций проводятся практические занятия на базе аналитических лабораторий ГЕОХИ, используется самостоятельная работа и выполнение расчетных заданий. При осуществлении образовательного процесса по дисциплине используются следующие информационно-телекоммуникационные технологии:

- Персональный компьютер (или ноутбук) с необходимым программным обеспечением для работы устройства, а также для демонстрации презентаций MS PowerPoint.

## **8. Материально-техническое обеспечение дисциплины**

8.1. Для освоения программы обучения и для выполнения научно-исследовательских работ по теме диссертации каждому аспиранту предоставлено индивидуальное рабочее место, оборудованное приточно-вытяжной вентиляцией, водопроводом, водоотведением, воздуховодом. Аспиранты имеют возможность использовать материально-технические средства лабораторий, в которых выполняют квалификационные и диссертационные работы (оргтехника, включая персональный компьютер, реактивы, расходные материалы, лабораторная посуда, измерительное оборудование).

Основу материально-технической базы института составляет приборный парк. Список дорогостоящего оборудования составляет около 80 единиц (спектрометры эмиссионные с индуктивно-связанной плазмой, спектрометры эмиссионные с индуктивно-связанной плазмой, масс-спектрометры с ионной ловушкой, атомно-абсорбционные спектрометры, хроматографы жидкостные, хроматографы газовые и газо-жидкостные, микроскопы световые и оптические, микроанализаторы, видеокамеры, сканирующий электронный микроскоп, анализаторы размеров частиц, изотопный масс-спектрометр, микроанализатор рентгеноспектральной Cameca SX 100, рентгенофлуоресцентный спектрометр Axios Advanced, масс-спектрометры Triton, DELTA Plus XP, Element XR и многие др.)

8.2. Лекционная аудитория, оборудованная проекционным оборудованием и доступом в сеть «Интернет».

## **9. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации по итогам освоения дисциплины**

9.1. Форма контроля знаний:

9.1.1. Текущий контроль знаний в течение всего курса осуществляется с помощью контрольных вопросов.

9.1.2. Зачет по дисциплине в конце курса обучения.

## 9.2. Оценочные средства (в виде устных вопросов, тем реферата)

### 9.2.1. Перечень примерных вопросов для текущего контроля знаний:

#### Контрольные вопросы:

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  $10^{\circ}\text{C}$ .
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.

### 9.2.2. Темы рефератов:

- Современное постулативное обоснование термодинамики. Внутренняя энергия. Приближение аддитивности. Границы применимости.
2. Второй закон термодинамики. Пфаффовая форма и интегрирующий множитель. Энтропия.
  3. Равновесные и неравновесные процессы. Потерянная работа и некомпенсированная теплота Клаузиуса. Принцип адиабатической недостижимости.
  4. Характеристические функции и термодинамические потенциалы. Энергия Гиббса. Энергия Гельмгольца. Равновесия фазовые и химические. Понятие о современных численных методах расчета равновесий.
  5. Эргодическая гипотеза, теорема Лиувилля и принцип равной вероятности микросостояний, принадлежащих данной энергии. Функция распределения плотности вероятностей состояний системы. Усреднение по времени и по совокупности. Эргодичные системы.
  6. Метод ансамблей Гиббса. Канонический ансамбль и вывод канонического распределения Гиббса. Форма записи для дискретного и непрерывного спектра. Нормирующий множитель в распределении. Статистическая температура.
  7. Плотность состояний. Расчет числа состояний в квазиклассическом приближении. Переход от канонического распределения Гиббса к распределению Максвелла. Флюктуация. Относительная флюктуация. Сравнительная характеристика распределений Гиббса и Максвелла.
  8. Связь термодинамических функций с суммой состояний. Характеристическая температура. Квантовые эффекты и значения т/д функций при абсолютном нуле. 2.9. Химический потенциал идеального газа. Начало отсчета. Стандартное состояние и сумма состояний. Выражение  $K_p$  через суммы по состояниям.
  10. Статистическая теория идеального кристалла. Приближение Эйнштейна. Теория Дебая. Закон кубов Дебая. Энтропия и энергия Гиббса при абсолютном нуле

## ЛИСТ РЕГИСТРАЦИИ ИЗМЕНЕНИЙ

№ листа изменений или наименования элемента приложения	№ протокола Ученого Совета (секции Уч. Совета)	Дата заседания Ученого Совета (секции Уч. Совета)	Всего листов в документе	Подпись зам. директора по научной работе
	Рабочая программа обсуждена и принята на заседании Ученого совета ГЕОХИ РАН, протокол № 8	22 октября 2014 года	11	
--	Обновленный текст программы принят на заседании Ученого совета РАН, Протокол №11(8)	28 декабря 2016 года	11	