

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Владимирский государственный университет
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых»
(ВлГУ)



По учебно-методической работе

А.А. Панфилов

«28» 10 2015 г.

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ

Термодинамика необратимых процессов

Направление подготовки – 04.04.01 – Химия

Программа подготовки – Химия окружающей среды, химическая экспертиза и экологическая безопасность

Уровень высшего образования: магистратура

Форма обучения – очная

Семестр	Трудоём- кость зач. ед. (час.)	Лекций, час.	Практич. занятий, час.	Лаборат. работ, час.	СРС, час.	Форма промежуточного контроля (экз./зачёт)
2	5 (180)	18	36		90	экзамен (36)
Итого	5 (180)	18	36		90	экзамен (36)

Владимир, 2015

1. ЦЕЛИ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ

Целями освоения дисциплины «Термодинамика необратимых процессов» являются формирование у обучающихся общетеоретических представлений об основах линейной и нелинейной неравновесной термодинамики, знакомство в необходимых пределах с математическим аппаратом этой теории и разъяснение смысла вводимых при этом понятий.

Задачи курса.

В результате изучения данного курса студент должен освоить основные понятия неравновесной термодинамики, теории устойчивости, теоретические и практические выводы линейного приближения.

В настоящее время особую значимость приобрела нелинейная неравновесная термодинамика. Студент должен усвоить современные представления о системах, далёких от равновесия, возникновении бифуркаций и о диссипативных структурах.

2. МЕСТО ДИСЦИПЛИНЫ В СТРУКТУРЕ ОПОП ВО

Дисциплина «Термодинамика необратимых процессов» изучается в вариативной части учебного плана.

Перечень дисциплин, необходимых для успешного изучения дисциплины «Термодинамика необратимых процессов».

1. Математика.
2. Информатика.
3. Обработка результатов химического эксперимента.
4. Численные методы в химии.
5. Системное моделирование химических процессов
6. Общая и неорганическая химия.
7. Физика (некоторые аспекты обработки эксперимента).

Освоение дисциплины «Термодинамика необратимых процессов» необходимо как предшествующее для изучения следующих дисциплин:

1. Современные методы исследования в химии.
2. Математическое моделирование.
3. Физико-химическая механика.

3. КОМПЕТЕНЦИИ ОБУЧАЮЩЕГОСЯ, ФОРМИРУЕМЫЕ В РЕЗУЛЬТАТЕ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ (МОДУЛЯ)

В процессе освоения данной дисциплины студент формирует и демонстрирует следующие компетенции:

- Владение теорией и навыками практической работы в избранной области химии (ПК-2).

В результате освоения данной дисциплины обучающийся должен демонстрировать следующие результаты образования:

1) Знать:

- Основные понятия неравновесной термодинамики, лежащие в основе физико-химических представлений о природе (ПК-2).
- Суть математического описания неравновесных систем и методов решения соответствующих уравнений (ПК-2).
- Методы решения бифуркационных уравнений (ПК-2).

2) Уметь:

- Профессионально пользоваться основными теоретическими понятиями неравновесной термодинамики (ПК-2).
- Разбираться в основных методиках приближённого решения задач неравновесной термодинамики (ПК-2).

3) Владеть:

- Общетеоретической методикой описания неравновесных систем (ПК-2).
- Основами методик построения математического описания неравновесных систем (ПК-2).
- Основными численными методами решения прикладных задач неравновесной термодинамики (ПК-2).

4. СТРУКТУРА И СОДЕРЖАНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ (МОДУЛЯ)

Общая трудоёмкость дисциплины составляет 5 зачётных единиц, 180 часов.

№ п/п	Раздел дисциплины	Семестр	Неделя семестра	Вид учебной работы, включая самостоятельную работу студентов и трудоемкость (в часах).						Объем учебной работы с применением интерактивных методов (в часах.%)	Формы контроля успеваемости (по неделям семестра). Форма промежуточной аттестации и (по семестрам)
				Лекции	Практические занятия	Лабораторные работы	Контрольные работы	СРС	КП/КР		
1	Плотности термодинамических величин. Степень полноты реакции. Химическое сродство. Термодинамическое описание диффузии.	2	1-3	2	4			10		2/33	
2	Тепловая устойчивость. Механическая устойчивость. Химическая устойчивость и устойчивость при диффузии. Термодинамическая теория флуктуаций и устойчивости.	2	4-6	4	8			20		3/25	Рейтинг-контроль № 1
3	Принцип локального равновесия и локальное производство энтропии. Уравнение материального баланса. Сохранение энергии в открытых системах. Уравнение баланса энтропии.	2	7-8	2	4			10		2/33	
4	Линейные феноменологические законы. Перекрёстные эффекты. Соотношения взаимности Онзагера. Принцип симметрии. Теорема о минимуме производства энтропии.	2	9-12	4	8			20		6/50	Рейтинг-контроль № 2

5	Системы, далёкие от равновесия. Понятие о бифуркациях, диссипативных структурах. Термодинамические ветви. Полное производство энтропии и его свойства; химические реакции, изотермическая диффузия.	2	13-16	4	8		20		4/33	
6	Математические основы общей теории бифуркаций (на примере). Нарушение хиральной симметрии и жизнь. Общие представления о термодинамике реакции Белоусова-Жаботинского.	2	17-18	2	4		10		2/33	Рейтинг-контроль № 3
	Всего			18	36		90		19/35	экзамен (36)

СОДЕРЖАНИЕ КУРСА

Часть I. Введение в неравновесную термодинамику.

Теория устойчивости

Плотности термодинамических величин. Степень полноты реакции. Химическое сродство. Термодинамическое описание диффузии.

Тепловая устойчивость. Механическая устойчивость. Химическая устойчивость и устойчивость при диффузии. Термодинамическая теория флуктуаций и устойчивости.

Часть II. Линейное приближение в неравновесной термодинамике

Принцип локального равновесия и локальное производство энтропии. Уравнение материального баланса. Сохранение энергии в открытых системах. Уравнение баланса энтропии.

Линейные феноменологические законы. Соотношения взаимности Онзагера. Принцип симметрии. Перекрёстные эффекты. Термоэлектрические явления. Диффузия. Химические реакции. Термодиффузия. Теорема о минимуме производства энтропии.

Часть III. Нелинейная термодинамика. Теория бифуркаций

Системы, далёкие от равновесия. Понятие о бифуркациях, диссипативных структурах. Термодинамические ветви. Полное производство энтропии и его свойства; химические реакции, изотермическая диффузия.

Математические основы общей теории бифуркаций (на примере). Нарушение хиральной симметрии и жизнь. Общие представления о термодинамике реакции Белоусова-Жаботинского.

ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАНЯТИЯ

1. Плотности термодинамических величин. Степень полноты реакции. Химическое сродство.
2. Термодинамическая теория флуктуаций и устойчивости.
3. Рейтинг-контроль № 1.
4. Принцип локального равновесия и локальное производство энтропии. Уравнение баланса энтропии.
5. Линейные феноменологические законы. Перекрёстные эффекты. Соотношения взаимности Онзагера.

6. Рейтинг-контроль № 2.
7. Понятие о бифуркациях, диссипативных структурах. Полное производство энтропии.
8. Математические основы общей теории бифуркаций. Термодинамика реакции Белоусова-Жаботинского.
9. Рейтинг-контроль № 3 (итоговый).

5. ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

Изложение теоретического материала осуществляется с применением электронных средств обучения.

Некоторые разделы теоретического курса рассматриваются с использованием опережающей самостоятельной работы: студенты получают задание на изучение нового материала до его изложения на лекции.

Используются активные и интерактивные формы обучения: компьютерные симуляции вычислительных алгоритмов, разбор конкретных примеров для рассматриваемых алгоритмов. При чтении лекций могут применяться экспромтные психологические этюды.

Для оценки освоения теоретического материала студентами используются письменные контрольные работы и устный опрос.

6. ОЦЕНОЧНЫЕ СРЕДСТВА ДЛЯ ТЕКУЩЕГО КОНТРОЛЯ УСПЕВАЕМОСТИ, ПРОМЕЖУТОЧНОЙ АТТЕСТАЦИИ ПО ИТОГАМ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ И УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТОВ.

Вопросы к рейтинг-контролю:

Рейтинг-контроль №1

1. Для идеальной системы, где $\mu_k(T) = RT \ln x_k$, получите выражение

$$\Delta_i S = -\frac{C_V(\delta T)^2}{2T^2} - \frac{1(\delta V)^2}{T_{kT} 2V} - \sum_i \frac{R(\delta N_i)^2}{2N_i}$$

2. а) Вычислите нормировочный множитель Z в выражении

$$P(\delta T, \delta V, \delta \tilde{N}_i) = Z \exp(\delta S/k) = Z \exp \left[-\frac{C_V(\delta T)^2}{2kT^2} - \frac{1(\delta V)^2}{2kT_{kT}V} - \sum_i \frac{(\delta \tilde{N}_i)^2}{2\tilde{N}_i} \right]$$

б) Получите вероятность $P(\delta T)$ для флуктуаций одной переменной (δT) .

в) Решая интеграл $\int_{-\infty}^{\infty} (\delta T)^2 P(\delta T) d(\delta T)$, получите среднее значение для квадрата флуктуаций.

3. Из

$$P(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m) = \sqrt{\frac{\det[g]}{(2\pi k)^2}} \exp \left[-\frac{1}{2k} \sum_{ij} g_{ij} \alpha_i \alpha_j \right]$$

получите

$$F_i = k \frac{\delta \ln P}{\delta \alpha_i}$$

4. Используя уравнение Гиббса—Дюгема при постоянных p и T , а также

$\sum N_k d\mu_k = 0$ и $(\partial \mu_k / \partial N_i) = (\partial \mu_i / \partial N_k)_{p,T}$ и $d\mu_k = \sum_i (\partial \mu_k / \partial N_i)_{p,T} dN_i$, покажите, что

$$\sum_i \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial N_i} \right)_{p,T} N_i = 0$$

Эта формула означает, что детерминант матрицы с элементами $\mu_{ki} = (\partial \mu_k / \partial N_i)$ равен нулю.

Следовательно, одно из собственных значений матрицы (13.2.5) равно нулю.

$$\begin{bmatrix} \mu_{11} & \mu_{12} \\ \mu_{21} & \mu_{22} \end{bmatrix}$$

5. Используя $\mu_1(T, p, x_1, x_2) = \mu_1^0(T, p) + RT \ln x_1 + \alpha x_2^2$ и

$$x_1 = \frac{N_1}{N_1 + N_2} \text{ и } x_2 = \frac{N_2}{N_1 + N_2},$$

покажите, что условие $\mu_{11} = \partial \mu_1 / \partial N_1 > 0$ приводит к соотношению

$$\frac{RT}{2\alpha} - x_1(1 - x_1) > 0$$

6. Для равновесного перехода покажите, что

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_{p,A=0} = -\frac{h_{T,p}}{T \left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{T,p}}$$

считая, что вдоль пути перехода $A(\xi, T, p) = 0$

7. Предположив в выражении

$$\delta^2 S = - \sum_{ij} \left(\frac{\partial \mu_{ij}}{\partial N_j T} \right) \delta N_i \delta N_j < 0,$$

что изменение в числе молей обусловлено химической реакцией, получите выражение

$$\frac{1}{2} \delta^2 S = \sum_{ij} \frac{1}{2T} \left(\frac{\partial A_i}{\partial \xi_j} \right)_{\text{eq}} \delta \xi_i \delta \xi_j < 0$$

8. Предположим, что соотношение Гиббса $dU = Tds - pdV + \sum_k \mu_k dN_k$ справедливо для малого элемента объема V . Покажите справедливость соотношения $Tds = du - \sum_k \mu_k dn_k$, в котором $s = (S/V)$, $u = (U/V)$ и $n_k = (N_k/V)$

Рейтинг-контроль №2

1. Используя закон сохранения энергии

$$\frac{\partial e}{\partial t} + \nabla \cdot J_e = 0$$

И уравнение баланса по числу молей

$$\frac{\partial n_k}{\partial t} = -\nabla \cdot J_k + \sum_j \nu_{jk} \nu_j = 0,$$

покажите, что выражение для потока

$$J_e = J_q + \sum_k u_k J_k$$

удовлетворяет уравнению сохранения энергии

$$\frac{\partial e}{\partial t} = c_v \frac{\partial T}{\partial t} + \sum_j (r_{v,T})_j \nu_j + \sum_k J_k \cdot (\nabla u_k) - \sum_k \nabla \cdot (u_k J_k) + \frac{\partial}{\partial t} (KE) = -\nabla \cdot J_e$$

2. По данным табл. Для разумных значений градиентов оцените перекрестно-диффузионный поток одного компонента, обусловленный градиентом другого.

T, K	$D_{11}, \text{m}^2/\text{c}$	$D_{12}, \text{m}^2/\text{c}$	$D_{21}, \text{m}^2/\text{c}$	$D_{22}, \text{m}^2/\text{c}$
1723	$(6,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-11}$	$(- 2,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-11}$	$(- 3,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-11}$	$(4,1 \pm 0,7) \cdot 10^{-11}$
1773	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-10}$	$(- 2,8 \pm 0,8) \cdot 10^{-11}$	$(- 4,2 \pm 0,8) \cdot 10^{-11}$	$(7,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-11}$
1823	$(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-10}$	$(- 4,6 \pm 0,6) \cdot 10^{-11}$	$(- 4,6 \pm 0,6) \cdot 10^{-11}$	$(1,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-10}$

3. Для диффузии в трехкомпонентной системе покажите, что феноменологические коэффициенты определяются формулами (Можете использовать программы Mathematica или Maple).

$$L_{11} = T \frac{dD_{11} - bD_{12}}{ad - bc}$$

$$L_{12} = T \frac{dD_{12} - bD_{11}}{ad - bc}$$

$$L_{21} = T \frac{dD_{21} - bD_{22}}{ad - bc}$$

$$L_{22} = T \frac{dD_{22} - bD_{21}}{ad - bc}$$

в которых

$$\alpha = \left(1 + \frac{n_1 v_1}{n_3 v_3}\right) \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n_1}\right) + \frac{n_2 v_2}{n_3 v_3} \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial n_1}\right) \quad b = \left(1 + \frac{n_2 v_2}{n_3 v_3}\right) \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial n_1}\right) + \frac{n_2 v_2}{n_3 v_3} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n_1}\right)$$

$$c = \left(1 + \frac{n_1 v_1}{n_3 v_3}\right) \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n_2}\right) + \frac{n_2 v_2}{n_3 v_3} \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial n_2}\right) \quad d = \left(1 + \frac{n_2 v_2}{n_3 v_3}\right) \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial n_2}\right) + \frac{n_2 v_2}{n_3 v_3} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n_2}\right)$$

4. Для серии реакций $M \xrightleftharpoons{1} X_1 \xrightleftharpoons{2} X_2 \dots \xrightleftharpoons{n} X_{n-1} \xrightleftharpoons{n} N$ с притоком M и оттоком N, покажите, что стационарное состояние задается следующим образом:

$$v_1 = v_2 = \dots = v_n$$

где v_k – скорости соответствующих реакций.

5. Используя уравнение $I = L_C \frac{V_C}{T} = -\frac{L_C Q}{T C}$ и $L \frac{dI}{dt} = -L_L \frac{I}{T}$, получите зависимость I(t) в Q(t) для реального конденсатора и реальной индуктивности. С помощью

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{V_C I}{T} = \frac{V_C dQ}{T dt} = -\frac{C}{T} V_C \frac{dV_C}{dt} = -\frac{1}{T} \frac{d}{dt} \left(\frac{C V_C^2}{2}\right) = -\frac{1}{T} \frac{d}{dt} \left(\frac{Q^2}{2C}\right) > 0$$

$$\frac{d_i S}{dt} = -\frac{1}{T} \frac{d}{dt} \left(\frac{L I^2}{2}\right) = -\frac{L I}{T} \frac{dI}{dt} = \frac{V_L I}{T} > 0$$

получите производство энтропии для любого момента времени t в этих элементах цепи с начальным током I_0 и начальным зарядом Q_0 .

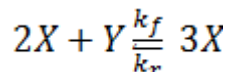
6. Для химической реакции $A \rightleftharpoons B$ проверьте общее свойство $d_F P \leq 0$.

7. а) Для возмущения $\delta[B]$ от стационарного состояния реакции



$$\frac{1}{2} \frac{d\delta^2 S}{dt} = \sum_a \delta J_a \delta F_a = \frac{\delta A}{T} \delta \vartheta = R k_f \frac{[A]_s}{[B]_s} (\delta[B])^2 > 0.$$

б) Для возмущения $\delta[X]$ от стационарного состояния реакции



получите «избыточное производство энтропии»

$$\frac{1}{2} \frac{d\delta^2 S}{dt} = \frac{\delta A}{T} \delta \vartheta = -R (2k_f [X]_s [Y]_s - 3k_r [X]_s^2) \frac{(\delta X)^2}{[X]_s}.$$

8. Получите избыточное производство энтропии и исследуйте устойчивость стационарного состояния для следующих реакций:

а) $W \rightleftharpoons X \rightleftharpoons Z$, где концентрации W и Z поддерживаются фиксированными при неравновесном значении.

б) $W + X \rightleftharpoons 2X$, $X \rightleftharpoons Z$, где концентрации W и Z поддерживаются фиксированными при неравновесном значении.

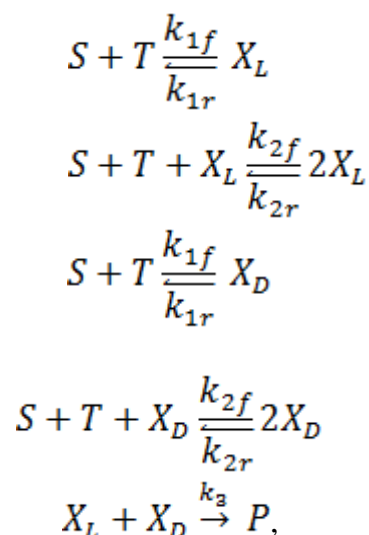
Рейтинг-контроль №3

1. Исследуйте устойчивость решений $\alpha = 0$ и $\alpha = \pm\sqrt{\lambda}$ для уравнения

$$\frac{d\alpha}{dt} = -\alpha^3 + \lambda\alpha$$

и покажите в явной форме, что если $\lambda > 0$, то решение $\alpha = 0$ неустойчиво, в то время как решение $\alpha = \pm\sqrt{\lambda}$ устойчиво.

2. Используя принцип детального равновесия, проверьте для реакций



что равновесии концентрации X_L и X_D равны.

3. Используя переменные α, β и λ , определенные в

$$\lambda = [S][T] \quad \alpha = \frac{[X_L] - [X_D]}{2} \quad \beta = \frac{[X_L] + [X_D]}{2},$$

покажите, что кинетические уравнения

$$\frac{d[X_L]}{dt} = k_{1f}[S][T] - k_{1r}[X_L] + k_{2f}[X_L][S][T] - k_{2r}[X_L]^2 - k_3[X_L][X_D]$$

$$\frac{d[X_D]}{dt} = k_{1f}[S][T] - k_{1r}[X_D] + k_{2f}[X_D][S][T] - k_{2r}[X_D]^2 - k_3[X_L][X_D]$$

могут быть записаны в виде

$$\frac{da}{dt} = -k_{1r}a + k_{2f}\lambda a - 2k_{2r}a\beta$$

$$\frac{d\beta}{dt} = k_{1f}\lambda - k_{1r}\beta + k_{2f}\lambda\beta - k_{2r}(\beta^2 + \alpha^2) - k_3(\beta^2 - \alpha^2).$$

4. Покажите, что $[X]_s = \frac{k_1}{k_4}[A]$ и $[Y]_s = \frac{k_4 k_2 [B]}{k_3 k_1 [A]}$

являются стационарными состояниями кинетических уравнений бресселятора

$$\frac{d[X]}{dt} = k_1[A] - k_2[B][X] - k_3[X]^2[Y] - k_4[X] \equiv Z_1$$

$$\text{и } \frac{d[Y]}{dt} = k_2[B][X] - k_3[X]^2[Y] \equiv Z_3 .$$

Вопросы для самостоятельной работы студентов:

1. Учитывая изменения $\delta^2 F$, получите условия устойчивости по тепловым флуктуациям при постоянных N_k и V .

2. Рассмотрим идеальный газ при температуре T и давлении $p = 1$ атм. Предположим, что этот идеальный газ содержит два компонента A и B в состоянии равновесия $A \rightleftharpoons B$. Рассчитайте число молекул в малом объеме δV при превращении $A \rightarrow B$, если изменение энтропии в рассматриваемом объеме равно постоянной Больцмана k . Уравнение $(\Delta_i S_{chem}) = -r \frac{k}{2}$

в этом случае определяет ожидаемые флуктуации.

3. Для идеального газа в состоянии равновесия при $T = 300 \text{ K}$ вычислите изменение энтропии, обусловленное флуктуацией температуры $\delta T = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ K}$ в объеме $V = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ мл}$

4. Объясните физический смысл условия устойчивости $\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{eq} < 0$ при протекании химической реакции

5. Предположим, что соотношение Гиббса $dU = Tds - pdV + \sum_k \mu_k dN_k$ справедливо для малого элемента объема V . Покажите справедливость соотношения $Tds = du - \sum_k \mu_k dn_k$, в котором $s = (S/V)$, $u = (U/V)$ и $n_k = (N_k/V)$

6. Для положительно определенной 2x2-матрицы покажите, что должно выполняться

$$L_{11} > 0 \quad L_{22} > 0 \quad (L_{12} + L_{21})^2 < 4L_{11}L_{22}$$

7. Приведите примеры выполнения равенства

$$\langle \alpha_i(t) \alpha_k(t + \tau) \rangle = \langle \alpha_k(t) \alpha_i(t + \tau) \rangle,$$

предложенного Онсагером. Приведите примеры, когда оно несправедливо.

8. Для одной из реакций, приведенных в гл.9, определите условия, при которых могут быть использованы линейные феноменологические соотношения.

9. Используя закон Фурье $J_q = -k\nabla T$, получите нестационарное уравнение теплопроводности

$$C \frac{\partial T}{\partial t} = k\nabla^2 T$$

в котором C – теплоемкость в единичном объеме.

б) Для одномерной системы покажите, что стационарное состояние системы приводит к линейной температурной зависимости.

в) Ядра планет имеют более высокую температуру, чем их поверхности. Рассмотрите сферу радиуса R , ядро которой радиуса R_1 находится при температуре T_1 , а поверхность при T_2 ($T_1 > T_2$). Используя закон теплопроводности Фурье, получите стационарное распределение температуры $T(R)$ и определите тепловой поток J_q как функцию R . (Теплопроводность планетарного вещества не может определяться тепловым потоком у поверхности планеты. Поэтому считается, что перенос теплоты обусловлен конвективными процессами внутри планеты.)

10. а) Записав молярную энтропию системы как $s_m = s_{m0} + C_{Vm} \ln T$, где C_{Vm} – молярная теплоемкость, получите выражение полной энтропии системы. Пусть ρ – плотность, M – молярная масса. Расстояние между горячим и холодным концами равно L и площадь поперечного сечения равна 1. Плотность ρ почти однородна и не меняется с температурой T .

б) Предположим, что контакт системы с резервуаром был внезапно устранен и затем систему изолировали без потери теплоты.

1) Какова была бы конечная температура системы при достижении равновесия?

2) Какова была бы конечная энтропия системы?

3) Насколько бы возросла энтропия системы по сравнению с первоначальным неравновесным состоянием?

11. Для серии реакций $M \xrightleftharpoons{1} X_1 \xrightleftharpoons{2} X_2 \dots \xrightleftharpoons{n} N$ с притоком M и оттоком N , покажите, что стационарное состояние задается следующим образом:

$$v_1 = v_2 = \dots = v_n$$

где v_k – скорости соответствующих реакций.

12. Докажите принцип минимума производства энтропии для производственного числа ограниченных и свободных термодинамических сил.

13. Вычислите сродство следующих реакций для различных концентраций (или парциальных давлений) реагентов и продуктов реакций и сравните полученные ответы с RT при $T = 298 \text{ K}$. Используя табличные данные, определите область значений, для которых следующие системы находятся в линейном термодинамическом режиме:

1) реакция рацемизации $L \leftrightarrow D$ (L и D – оптические изомеры).

2) реакция $N_2O_4(г.) \leftrightarrow 2NO_2(г.)$ (с парциальными давлениями $p_{N_2O_4}$ и p_{NO_2}).

14. а) Какие факторы подтверждают, что атмосфера Земли не находится в термодинамическом равновесии?

б) Используя соответствующие литературные источники, определите, находятся ли атмосферы Марса и Венеры в химическом равновесии.

15. Для химической реакции $A \rightleftharpoons B$ проверьте общее свойство $d_F P \leq 0$.

16. Получите избыточное производство энтропии и исследуйте устойчивость стационарного состояния для следующих реакций:

а) $W \rightleftharpoons X \rightleftharpoons Z$, где концентрации W и Z поддерживаются фиксированными при неравновесном значении.

б) $W + X \rightleftharpoons 2X$, $X \rightleftharpoons Z$, где концентрации W и Z поддерживаются фиксированными при неравновесном значении.

17. Запишите программу для решения уравнения упр. 19.1. Постройте эти решения как функцию времени для различных начальных условий и покажите в явной форме, что решения приходят к устойчивым стационарным состояниям.

Экзаменационные вопросы

1. Плотности термодинамических величин. Степень полноты реакции. Химическое сродство.
2. Термодинамическое описание диффузии.
3. Тепловая устойчивость.
4. Механическая устойчивость.
5. Химическая устойчивость и устойчивость при диффузии.
6. Термодинамическая теория флуктуаций и устойчивости.
7. Принцип локального равновесия и локальное производство энтропии.
8. Уравнение материального баланса.
9. Сохранение энергии в открытых системах.
10. Уравнение баланса энтропии.
11. Линейные феноменологические законы. Перекрёстные эффекты.
12. Соотношения взаимности Онзагера.
13. Принцип симметрии. Теорема о минимуме производства энтропии.
14. Системы, далёкие от равновесия. Понятие о бифуркациях, диссипативных структурах. Термодинамические ветви.
15. Полное производство энтропии и его свойства; химические реакции, изотермическая диффузия.
16. Математические основы общей теории бифуркаций (на примере).
17. Нарушение хиральной симметрии и жизнь. Общие представления о термодинамике реакции Белоусова-Жаботинского.

7. УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ И ИНФОРМАЦИОННОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ (МОДУЛЯ)

Основная литература:

1. В.И. Грызунов, И.Р. Кузеев, Е.В. Пояркова, В.И. Полухина, Е.Б. Шабловская, Е.Ю. Приймак, Н.В. Фирсова. Физическая химия: учеб. Пособие. 2-е изд., стер. М.: ФЛИНТА. 2014. <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785976519633.html>.
2. Г.В. Булидорова, Ю.Г. Галяметдинов, Х.М. Ярошевская, В.П. Барабанов. Физическая химия : учебное пособие. Казан. нац. исслед. технол. ун-т. -Казань: Изд-во КНИТУ. 2012. <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785788213675.html>.
3. В. В. Еремин [и др.]. Основы физической химии: учебное пособие: в 2 ч. Ч. 1: Теория 3-е изд. (эл.). М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785996321063.html>.
4. В. В. Еремин [и др.]. Основы физической химии: учебное пособие: в 2 ч. Ч. 2: Задачи 3-е изд. (эл.). М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2013. <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785996321070.html>.

Дополнительная литература:

1. . Афанасьев Б.Н. Акулова Ю.П. Физическая химия. Издательств: Лань. 1-е изд. 2012. http://e.lanbook.com/books/element.php?p11_id=4312.
2. Афанасьев Б.Н., Акулова Ю.П. Физическая химия. Издательств: Лань, 2014.
3. Г.В. Булидорова, Ю.Г. Галяметдинов, Х.М. Ярошевская, - В.П.Барабанов. Основы химической термодинамики (к курсу физической химии): учебное пособие. Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2011. <http://www.studentlibrary.ru/cgi-bin/mb4>.

Программное обеспечение и Интернет-ресурсы.

1. <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785996321063.html>.
2. <http://www.studentlibrary.ru/cgi-bin/mb4>
3. <http://www.y10k.ru/books>
4. <http://www.abc.chemistry.bsu.by/current/fulltext.htm>
5. <http://www.sciencedirect.com>
6. <http://chemteq.ru/lib/book>
7. <http://www.chem.msu.su/rus>

8. МАТЕРИАЛЬНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ (МОДУЛЯ)

При чтении лекционного курса используются мультимедийные средства обучения в виде набора слайдов с демонстрацией через проектор.

На лабораторных занятиях используются компьютеры и соответствующее программное обеспечение.

Программа составлена в соответствии с требованиями ФГОС ВО по направлению – 04.04.01 – «Химия» (магистратура), программа подготовки «Химия окружающей среды, химическая экспертиза и экологическая безопасность».

Рабочую программу составил доцент Лобко В.Н.

Рецензент

научный сотрудник ООО БМТ
к.т.н. Третьяков А.В.

Программа рассмотрена и одобрена на заседании кафедры химии

Протокол № 3/2 от 26.10. 2015 г.

Заведующий кафедрой Курбанов

Рабочая программа рассмотрена и одобрена на заседании учебно-методической комиссии направления 04.04.01 – «Химия»

Протокол № 3/2 от 28.10. 2015 г.

Председатель комиссии Курбанов

Программа переутверждена:

на _____ учебный год. Протокол заседания кафедры № __ от _____ года
Зав. кафедрой _____

на _____ учебный год. Протокол заседания кафедры № __ от _____ года
Зав. кафедрой _____

на _____ учебный год. Протокол заседания кафедры № __ от _____ года
Зав. кафедрой _____

на _____ учебный год. Протокол заседания кафедры № __ от _____ года
Зав. кафедрой _____

на _____ учебный год. Протокол заседания кафедры № __ от _____ года
Зав. кафедрой _____