

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

УТВЕРЖДАЮ

**Декан Геологического факультета
академик**

_____/Д.Ю.Пушаровский/

«__» _____ 20__ г.

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ

Термодинамика природных процессов

Авторы-составители: Борисов М.В.

Уровень высшего образования:

Магистратура

Направление подготовки:

05.04.01 Геология

Направленность (профиль) ОПОП:

Экологическая геология

Магистерская программа:

Экологическая геология (ММ)

Форма обучения:

Очная

Рабочая программа рассмотрена и одобрена
Учебно-методическим Советом Геологического факультета
(протокол № _____, _____)

Москва 20__

Рабочая программа дисциплины (модуля) разработана в соответствии с самостоятельно установленным МГУ образовательным стандартом (ОС МГУ) для реализуемых основных профессиональных образовательных программ высшего образования по направлению подготовки «Геология», уровень магистратуры (ММ) в редакции приказа МГУ от 30 декабря 2016 г.

Год (годы) приема на обучение – 2019.

© Геологический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова
Программа не может быть использована другими подразделениями университета и другими вузами без разрешения факультета.

Цель и задачи дисциплины

Цель – овладение современными методами исследования природных объектов и геохимических процессов на основе принципов термодинамики.

Задачи: рассмотрение экспериментальных и расчетных методов получения и оценки термодинамических констант, способы описания влияния температуры и давления на состояние геохимических систем, освоение методов расчета и построения диаграмм состояния, анализ современных методов расчета равновесного состава сложных геохимических систем и освоение принципов численного моделирования на ЭВМ геохимических процессов.

1. Место дисциплины в структуре ОПОП ВО – вариативная часть, блок дисциплин профессиональный, тип - дисциплины по выбору (модуль «Экологическая геохимия»), 1 г/о, семестр 2.

2. Входные требования для освоения дисциплины, предварительные условия:

Знания в части общекультурной и общенаучной подготовки – на уровне требований Образовательного стандарта МГУ, направление «Геология», уровень бакалавриат; знания в области геологии – в соответствии с требованиями вступительного экзамена в магистратуру (общие вопросы, вопросы профиля «Геохимия»).

3. Результаты обучения по дисциплине, соотнесенные с требуемыми компетенциями выпускников.

Компетенции выпускников, формируемые (полностью или частично) при реализации дисциплины:

ОПК-4 Способность использовать современные вычислительные методы и компьютерные технологии для решения задач профессиональной деятельности

Планируемые результаты обучения по дисциплине (модулю):

знать: теоретические основы, принципы и методы термодинамического подхода к анализу природных геохимических процессов, возможности и ограничения термодинамики при изучении геохимических процессов, методы и источники получения термодинамической информации для проведения термодинамических расчетов.

уметь: выполнять термодинамические расчеты при анализе природных систем в широком диапазоне физико-химических условий, интерпретировать результаты термодинамических расчетов для анализа условий протекания природных геологических процессов.

владеть: навыками и приемами работы с термодинамическими данными, включая поиск и подготовку исходной термодинамической информации, проведение циклов вычислений, обработку и графическое отображение результатов отдельных термодинамических расчетов и моделирования процессов на ЭВМ.

4. Формат обучения – лекции и семинарские занятия.

5. Объем дисциплины (модуля) составляет **3** з.е., в том числе **39** академических часов, отведенных на контактную работу обучающихся с преподавателем (**13** часов – лекции, **26** – занятия семинарского типа), **69** академических часа на самостоятельную работу обучающихся. Формы текущего контроля - устные опросы, сдача расчетно-графических работ и др. Форма промежуточной аттестации – экзамен.

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

Краткое содержание дисциплины (аннотация):

Дисциплина «Термодинамика природных процессов» направлена на овладение современными методами исследования природных объектов и геохимических процессов на основе принципов термодинамики. Приводятся основные понятия и законы термодинамики, рассматриваются экспериментальные и расчетные методы получения и оценки термодинамических констант, обсуждается влияние температуры и давления на состояние геохимических систем, даются методики расчета и построения диаграмм состояния, анализируются современные методы расчета равновесного состава сложных геохимических систем и принципы численного моделирования на ЭВМ геохимических процессов, приводятся примеры термодинамических моделей гидротермальных, экзогенных, космохимических и технологических процессов.

Наименование и краткое содержание разделов и тем дисциплины (модуля), Форма промежуточной аттестации по дисциплине (модулю)	Всего (часы)	В том числе				Самостоятельная работа обучающегося, часы <i>(виды самостоятельной работы – эссе, реферат, контрольная работа и пр. – указываются при необходимости)</i>
		Контактная работа (работа во взаимодействии с преподавателем) Виды контактной работы, часы				
		Занятия лекционного типа	Занятия практического типа	Занятия семинарского типа	Всего	
Раздел 1. Предмет и методы термодинамики природных процессов		1		2	3	Собеседование, 1 часа
Раздел 2. Основные соотношения термодинамических величин		2		4	6	2 расчетно-графических работы, 10 часа
Раздел 3. Влияние температуры на константу равновесия		2		4	6	2 расчетно-графических работы, 10 часов
Раздел 4. Влияние давления на константу равновесия		2		4	6	3 расчетно-графические работы, 12 часов
Раздел 5. Учёт неидеальности поведения природных систем		2		4	6	2 расчетно-графические работы, 10 часов
Раздел 6. Расчет, построение и анализ диаграмм растворимости		2		4	6	1 расчетно-графические работы, 8 часов
Раздел 7. Построение и анализ диаграмм парциального давления и Eh-pH		2		4	6	2 расчетно-графические работы, 8 часов
Промежуточная аттестация <u>экзамен</u>						10
Итого	108			39		69

Содержание разделов дисциплины:

Предмет и методы термодинамики природных процессов

Задачи термодинамики при изучении природных процессов. Количественные методы химической термодинамики в геологии. Возможности и ограничения химической термодинамики при решении задач геохимии. Соотношение экспериментальных исследований и термодинамических расчетов.

Основные соотношения термодинамических величин

Система. Термодинамические параметры. Термодинамический процесс и состояние равновесия. Закон сохранения энергии. Тепловой эффект химической реакции. Закон Гесса и следствия из него. Свободная энергия Гиббса и состояние равновесия. Энтропия как функция состояния системы. Постулат Планка и теорема Нернста. Методы оценки энтропии кристаллических веществ. Энтропии ионов в водном растворе. Парциальные мольные величины. Понятие летучести, активности, коэффициентов летучести и активности. Стандартное состояние для газов, конденсированных фаз, растворенных в воде веществ. Изменение свободной энергии реакции как функции ΔG° и текущих значений активностей (летучестей). Термодинамическая константа равновесия. Направление химической реакции и его связь с константой равновесия. Свободная энергия образования.

Влияние температуры на константу равновесия

Поле температур и давлений, характеризующих процессы гидротермального рудо- и минералообразования. Изменения теплоёмкости, энтальпии и энтропии в реакциях различных типов. Возможные варианты приближений в расчетах: $\Delta rC_p^\circ=0$, $\Delta rC_p^\circ=const$, $\Delta rC_p^\circ=\Delta bT$ и др. Уравнения зависимости термодинамической константы равновесия от температуры. Принцип соответствия энтропий ионов (уравнения Крисса и Кобла, Ходаковского).

Способы представления температурной зависимости теплоёмкости твердых фаз. Определение коэффициентов уравнения теплоёмкости по экспериментальным данным (функция Шомейта и другие способы). Приведённая энергия Гиббса - $\Phi^\circ(T)$. Приращение энергии Гиббса - $\Delta g^\circ(T)$ и её связь с $\Delta G^\circ(T)$ и $\Phi^\circ(T)$.

Влияние давления на константу равновесия

Изменение энергии Гиббса реакции при изменении давления. Коэффициенты объёмного расширения и изотермической сжимаемости. Расчет изменения энергии Гиббса при повышенных температурах и давлениях для реакций с участием твёрдых фаз и реальных газов.

Парциальные мольные объёмы. Изменение изотермической сжимаемости в реакциях с участием растворенного в воде вещества. Характер изменения констант равновесия ионных реакций при увеличении температуры и давления. Возможные варианты приближений и уравнений при расчёте зависимости констант равновесия реакций с участием растворённого вещества.

Константа диссоциации воды при высоких температурах и давлениях (табличные данные и уравнения для аппроксимации).

Оценка констант диссоциации и расчет свободных энергий ионов при повышенных температурах и давлениях: модель Брызгалина-Рыженко (BR-model), модель Хельгесона-Киркхама-Флауэрса (HKF-model).

Учёт неидеальности поведения природных систем

Летучесть и методы её экспериментального определения. P - V - T свойства газов. Изменение коэффициентов летучести газов с ростом температуры и давления. Уравнение состояния жидкой воды (уравнение Тейта и его развитие).

Коэффициенты активности водных растворов электролитов. Принципы и теоретические основы экспериментальных методов определения средних ионных коэффициентов активности электролитов: по активности растворителя (воды), изопиестический метод, метод ЭДС и др.

Теория Дебая-Хюккеля. Допущения при выводе предельного уравнения. Ионная сила раствора. Коэффициенты активности индивидуальных ионов и средние ионные коэффициенты активности электролита. Допущение МакИннеса. Соответствие теории эксперименту. Уравнения теории Дебая-Хюккеля в форме второго и третьего приближений. Зависимость значений коэффициентов активности растворенного вещества от температуры, давления и ионной силы.

Выбор параметров для теоретической оценки коэффициентов активности. Связь между концентрационной и термодинамической константами равновесия. Определение термодинамических констант равновесия из эксперимента. Экстраполяция на нулевую ионную силу (уравнения Васильева, Дейвиса и др.). Способы определения форм нахождения элементов в водном растворе из данных по растворимости.

Расчет, построение и анализ диаграмм растворимости

Способы изображения составов в трехкомпонентных системах. Возможные типы трехкомпонентных диаграмм растворимости и различная растворимость твердых соединений. Анализ диаграмм растворимости при изотермическом испарении. Конгруэнтная и инконгруэнтная растворимость твердых фаз.

Расчет диаграмм растворимости на основе термодинамических данных. Методы расчета. Диаграммы растворимости при различных температурах, концентрациях электролитов, парциальных давлениях газов. Растворимости стабильных и метастабильных фаз. Расчет растворимости отдельных минералов. Изменения в растворимости пород при различных соотношениях порода/вода в многокомпонентных гетерогенных системах. Буферные свойства систем.

Построение и анализ диаграмм парциального давления и Eh-pH

Устойчивость фаз как функция парциальных давлений (летучестей) газов. Примеры построения и анализа диаграмм парциальных давлений в геохимии. Возможности и ограничения при использовании диаграмм парциальных давлений.

Устойчивость фаз как функция Eh и pH среды. Устойчивость воды и оксидов железа. Активности ионов на диаграммах $Eh-pH$. Сводные диаграммы. Естественные пределы значений Eh и pH в экзогенных и гидротермальных системах. Примеры построения и использования диаграмм $Eh-pH$ в геохимии.

Рекомендуемые образовательные технологии

При реализации программы дисциплины «Термодинамика природных процессов» используются следующие технологии. При чтении лекций и проведении семинарских занятий применяется разнообразная графика, в том числе компьютерная, проводится разбор примеров применения методов термодинамики при решении различных задач геологии, технологических процессов, экспериментальных исследований и др., а также – интерактивная форма занятий в виде рассмотрения и анализа типовых расчетных задач. Учащиеся осваивают методы физико-химических расчетов, построения и интерпретации диаграмм, которые отражают физико-химическое состояние различных природных систем. При проведении семинарских занятий используется компьютерный класс кафедры Геохимии, набор специализированных программ для проведения расчетов в различных системах и по подготовке данных для моделирования.

7. Фонд оценочных средств (ФОС) для оценивания результатов обучения по дисциплине (модулю)

7.1. Типовые контрольные задания или иные материалы для проведения текущего контроля успеваемости.

Домашние задания для самостоятельной подготовки студентов. Типовые упражнения и расчетные задания.

При проведении самостоятельной работы предполагается решение и обработка результатов расчетов, выполненных при проведении индивидуальных заданий (12 расчетных задач), и подготовка сообщений о свойствах исследованных систем.

Перечень расчетно-графических заданий для проведения текущего контроля:

Название	Содержание
Оценка стандартной энтропии минералов при 298.15K и 1 бар.	Расчет среднего численного значения стандартной энтропии минералов из оценок

Название	Содержание
	различными методами (Латимера, Келли, Файфа и др.). Определение погрешности оценки.
Определение условий протекания реакции по известным значениям $\Delta fG^\circ(T)$ и текущим значениям активностей (летучестей) реагентов.	Определение активностей ионов, при которых реакция с участием минералов и водного раствора или газа будет происходить в заданном направлении.
Определение значений $\Delta fG^\circ(T)$ минералов для определенного ряда повышенных температур.	Расчет энергий образования минералов из простых веществ при повышенных температурах. Учет фазовых превращений реагентов в реакции образования.
Определение значений $\Delta fG^\circ(T)$ минералов для определенного ряда повышенных температур используя приведенные энергии Гиббса - $\Phi^\circ(T)$.	Расчет энергий образования минералов из простых веществ при повышенных температурах через приведенные энергии Гиббса.
Определение условий протекания реакций между твердыми фазами и (или) с участием газа при повышенных температурах и давлениях.	Расчет P - T условий равновесия определенных минеральных реакций (твердое-твердое, твердое-газ). Построение P - T диаграмм полей устойчивости минералов.
Определение условий протекания реакций с участием растворенного вещества при повышенных температурах и давлениях.	Расчет констант реакций при повышенных T и P . Построение диаграмм равновесия в координатах T - $\lg a_i$ и P - $\lg a_i$.
Оценка констант диссоциации различных веществ при повышенных температурах и давлениях по уравнениям модели Брызгалина-Рыженко.	Расчет констант диссоциации при повышенных T и P по уравнениям модели Брызгалина-Рыженко. Сравнение с экспериментальными значениями. Расчет по эмпирическим значениям параметра zz/a .
Коэффициенты активности растворенных в воде веществ.	Расчет коэффициентов активности различных компонентов в водных растворах. Построение графиков зависимости от температуры и ионной силы.
Определение степени насыщенности природных вод относительно карбонатов.	Расчет коэффициентов активности ионов и активности карбонат-иона. Расчет степени насыщенности реальных озерных или речных вод относительно кальцита исходя из данных химического анализа.
Определение растворимости отдельных минералов.	Расчет растворимости карбонатов при различных температурах, парциальных давления углекислого газа.
Построение и анализ диаграмм парциального давления.	Расчет необходимых констант реакций, графическое построение диаграмм для реальных природных систем в координатах $\lg P_i$ - $\lg P_j$.
Построение и анализ диаграмм pH - Eh .	Расчет окислительно-восстановительных потенциалов реакций, построение диаграммы pH - Eh для системы заданного состава.

7.2. Типовые контрольные задания или иные материалы для проведения промежуточной аттестации.

Примерный перечень вопросов и задач при промежуточной аттестации:

1. Возможности и ограничения термодинамики равновесных процессов при анализе природных систем.
2. Система. Типы систем. Компоненты. Фазы. Свойства систем. Законы термодинамики.
3. Энтропия. Способы определения. Методы оценки.
4. Стандартное состояние. Стандартная свободная энергия вещества. Изменение свободной энергии реакции как функции стандартной свободной энергии и текущих значений активностей.
5. Зависимость энтальпии, энтропии и свободной энергии реакции от температуры. Свободная энергия образования вещества. Учет фазовых переходов.
6. Возможные варианты приближений при расчетах зависимости константы равновесия реакции от температуры.
7. Способы представления температурной зависимости теплоемкости. Функция Шомейта.
8. Приведенная энергия Гиббса и свободная энергия Гиббса. Принцип соответствия энтропий ионов.
9. Учет влияния давления на константу равновесия. Реакции с участием твердых фаз. Возможные допущения при расчетах при повышенных T и P .
10. Определение константы диссоциации при условии, что изменение изотермической сжимаемости равно нулю и константе.
11. Оценка констант диссоциации при повышенных T и P . Основные тенденции изменения pK при повышении T и P .
12. Летучесть и коэффициент летучести. Экспериментальное определение. Уравнение Тэйта.
13. Методы экспериментального определения коэффициентов активности электролитов. Средний ионный коэффициент активности и коэффициенты активности индивидуальных ионов. Допущение Мак Иннеса.
14. Теория Дебая-Хюккеля. Уравнения теории Дебая-Хюккеля и пределы их применимости. Понятие о модели природного раствора.
15. Ионная сила раствора. Применимость уравнений теории Дебая-Хюккеля при повышенных температурах. Представление о среднем расстоянии сближения ионов.
16. Связь между концентрационными и термодинамическими константами равновесия. Способы экстраполяции на нулевую ионную силу.
17. Конгруэнтная и инконгруэнтная растворимость соединений. Принципиальный вид трехкомпонентной диаграммы растворимости с конгруэнтно (инконгруэнтно), растворяющимися соединениями.
18. Способы изображения составов в трехкомпонентных системах. Принципиальный вид диаграммы и анализ поведения фигуративной точки при испарении в трехкомпонентной системе с несколькими инконгруэнтно растворяющимися соединениями.
19. Устойчивость минералов как функция парциального давления газов. Возможности и ограничения при применении диаграмм парциальных давлений в геохимии.
20. Основные соотношения термодинамических функций при анализе окислительно-восстановительных реакций. Стандартный водородный потенциал. Диаграммы $Eh-pH$.

Шкала и критерии оценивания результатов обучения по дисциплине.

Результаты обучения	«Неудовлетворительно»	«Удовлетворительно»	«Хорошо»	«Отлично»
Знания: теоретические основы, принципы и методы термодинамического	Знания отсутствуют	Фрагментарные знания	Общие, но не структурированные знания	Систематические знания

о подхода к анализу природных процессов, возможности и ограничения термодинамики при изучении природных процессов, методы и источники получения термодинамической информации для проведения расчетов.				
Умения: выполнять термодинамические расчеты при анализе природных систем в широком диапазоне физико-химических условий, интерпретировать результаты расчетов для анализа условий протекания природных процессов.	Умения отсутствуют	В целом успешное, но не систематическое умение, допускает неточности непринципиального характера	В целом успешное, но содержащее отдельные пробелы умение использовать возможности термодинамического анализа.	Успешное умение использовать возможности термодинамических расчетов для решения геохимических задач.
Владения: навыками и приемами работы с термодинамическим и данными, включая поиск и подготовку исходной термодинамической информации, проведение циклов вычислений, обработку и графическое отображение результатов отдельных термодинамических расчетов.	Навыки владения отсутствуют	Фрагментарное владение методикой, наличие отдельных навыков	В целом сформированные навыки использования термодинамических расчетов, но имеется определенная неуверенность.	Владение методами термодинамических расчетов для решения генетических задач.

8. Ресурсное обеспечение:

А) Перечень основной и дополнительной литературы.

- основная литература:

1. Борисов М.В., Шваров Ю.В. Термодинамика геохимических процессов. М., МГУ, 1992, 254 с.
2. Крайнов С.Р., Шваров Ю.В., Гричук Д.В....Борисов М.В. и др. Методы геохимического моделирования и прогнозирования в гидрогеологии. М., Недра, 1988, 254 с.
3. Жариков В.А. Основы физической геохимии. М., МГУ-Наука, 2005, 654 с.

- дополнительная литература:

1. Карпов И.К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. Новосибирск, Наука, 1981, 248 с.
2. Борисов М.В. Геохимические и термодинамические модели жильного гидротермального рудообразования. М.: Научный мир, 2000, 360 с.
3. Гричук Д.В. Термодинамические модели субмаринных гидротермальных систем. М.: Научный мир, 2000, 304 с.
4. Термодинамическое моделирование в геологии. Под ред. И.Кармайкла, Х.Ойгстера. М., Мир, 1992, 534 с.

Б) Перечень лицензионного программного обеспечения Microsoft Office Excel, Microsoft Office PowerPoint (при необходимости).

В) Перечень профессиональных баз данных и информационных справочных систем

Г) программное обеспечение и Интернет-ресурсы (лицензионное программное обеспечение не требуется):

Д) Материально-технического обеспечение: компьютерный класс на 6-7 мест, оборудованный персональными компьютерами, мультимедийный проектор и экран для демонстрации презентаций.

9. Язык преподавания – русский.

10. Преподаватель (преподаватели) – Борисов М.В.

11. Автор (авторы) программы – Борисов М.В.