

ПРОГРАММА УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ

Наименование дисциплины

ТЕРМОДИНАМИКА ПРИРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

Рекомендуется для направления подготовки

020700 «Геология»

магистерская программа «Экологическая геохимия»

Квалификация (степень) выпускника

магистр

1. Цели и задачи освоения дисциплины

Цель освоения дисциплины «Термодинамика природных процессов» заключается в овладении 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.

2. Место дисциплины в структуре ООП:

Дисциплина «Термодинамика природных процессов» находится в блоке профильных дисциплин вариативной части бакалаврской программы по профилю Экологическая Геология. Дисциплина «Термодинамика природных процессов» логически и содержательно-методически взаимосвязана с дисциплинами базовой части профессионального цикла по профилю Экологическая геология (Минералогия, Основы физической геохимии, Петрография с кристаллооптикой, Геология полезных ископаемых, Экспериментальная геохимия и др.).

3. Требования к результатам освоения дисциплины:

Процесс изучения дисциплины направлен на формирование следующих компетенций:

– способность к поиску, критическому анализу, обобщению и систематизации научной информации, к постановке целей исследования и выбору оптимальных путей и методов их достижения (М-СК-2);

– способность самостоятельно ставить конкретные задачи научных исследований в области геохимии, экологической геологии и решать их с помощью современной аппаратуры, оборудования, информационных технологий, с использованием новейшего отечественного и зарубежного опыта (М-ПК-2);;

– способность использовать углубленные специализированные профессиональные теоретические и практические знания для проведения геохимических и эколого-геологических исследований (М-ПК-4);

– способность свободно и творчески пользоваться современными методами обработки и интерпретации комплексной геохимической и эколого-геологической информации для решения научных и практических задач, в том числе находящихся за пределами непосредственной сферы деятельности (М-ПК-6).

В результате освоения дисциплины «Термодинамика природных процессов» обучающийся должен:

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. Структура и содержание дисциплины «Термодинамика природных процессов»

Общая трудоемкость дисциплины составляет 5 зачетных единиц, 180 часов.

Структура дисциплины

№ п/п	Раздел дисциплины	Семестр	Неделя семестра	Виды учебной работы, включая самостоятельную работу студентов (трудоемкость в часах)				Формы текущего контроля успеваемости (по неделям семестра) Форма промежуточной аттестации (по семестрам)
				лекции	семинары	практ. занятия, лаб. работы	самост. работа	
1	Предмет и методы термодинамики геохимических процессов	6	1	4		2	6	Собеседование
2	Основные соотношения термодинамических величин	6	2	4		2	8	Прием домашнего задания и собеседование
3	Влияние температуры на константу равновесия	6	3-4	6		2	16	Прием домашнего задания и собеседование
4	Влияние давления на константу равновесия	6	5-6	8		4	22	Прием домашнего задания и собеседование
5	Учёт неидеальности поведения природных систем	6	7-8	8		4	20	Прием домашнего задания и собеседование
6	Расчет, построение и анализ диаграмм растворимости	6	9	6		4	14	Прием домашнего задания и собеседование
7	Построение и анализ диаграмм парциального давления и Eh-pH	6	10-11	6		2	10	Прием домашнего задания и собеседование
8	Термодинамическое моделирование на ЭВМ геохимических процессов	6	11-12	6		4	12	Прием практической работы и собеседование

Содержание 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 G° 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: $\Delta_r C_p^\circ = 0$, $\Delta_r C_p^\circ = const$, $\Delta_r C_p^\circ = \Delta bT$ 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 - $G^\circ(T)$. Приращение энергии Гиббса - $\Delta G^\circ(T)$ и её связь с $G^\circ(T)$ и $\Delta_r G^\circ(T)$.

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 молярные объёмы. Изменение изотермической сжимаемости в реакциях с участием растворённого 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 растворённого 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 твёрдых 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.

Термодинамическое моделирование на ЭВМ геохимических процессов

Методология построения модели и задачи моделирования. Понятия геологической, физико-химической и математической моделей, соотношения и взаимосвязи между ними. Локальные равновесия, равновесия и динамика, расчет равновесного состояния и моделирование процесса, равновесно-динамическое моделирование, задачи моделирования с примерами.

Расчет равновесий. Алгоритмы расчета, их классификация и возможности; данные для расчетов и их источники; результаты расчетов; особенности интерпретации результатов, типичные затруднения.

Постановка геологической модели. Исходные данные и их контроль (породы, растворы, минералы); альтернативные модели; набор элементов; упрощения модели. Формирование физико-химической модели. Термодинамические данные и их выбор (включение и исключение фаз); коэффициенты активности; источники данных. Верификация результатов моделирования и анализ этих данных; корректировка моделей. Параметры - T , P , отношение порода/вода и др.

Термодинамические модели некоторых природных процессов и явлений. Термодинамические модели процессов гидротермального рудообразования, экзогенных и космохимических процессов. Методические приемы моделирования. Результаты. Верификация результатов моделирования. Принципы и подходы при интерпретации данных.

5. Рекомендуемые образовательные технологии

При реализации программы дисциплины «Термодинамика природных процессов» используются следующие технологии. При чтении лекций 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 практических занятий используется компьютерный класс кафедры Геохимии, набор специализированных программ для проведения расчетов в различных системах и по подготовке данных для моделирования. Удельный вес аудиторных занятий: лекции составляет 66%, интерактивных форм обучения - 34%.

6. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации по итогам освоения дисциплины

Перечень контрольных вопросов

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 $Eh-pH$.
21. Понятие о геологической, физико-химической и математической моделях. Классификация существующих алгоритмов для расчета равновесий в многокомпонентных гетерогенных системах.
22. Исходная информация для расчета равновесий в многокомпонентных гетерогенных системах на ЭВМ. Возможности и ограничения термодинамического моделирования при анализе природных процессов.

7. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины:

а) 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.
4. Инструкция пользователя пакета программ HCh. МГУ, 2009. – <http://www.geol.msu.ru/deps/geochems/soft/index.html>

б) 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.
5. Шваров Ю.В. Алгоритмизация численного равновесного моделирования динамических геохимических процессов. Геохимия, 1999, № 6, 646-652.
6. Шваров Ю.В. HCh: новые возможности термодинамического моделирования геохимических систем, предоставляемые Windows// Геохимия, 2008, № 8, 898-903.
7. Бычков А.Ю. Геохимическая модель современного рудообразования в кальдере Узон (Камчатка). М., ГЕОС, 2009, 124 с.

в) программное обеспечение и Интернет-ресурсы:

Пакет программ HCh (автор Ю.В.Шваров, кафедра геохимии МГУ).
<http://www.geol.msu.ru/deps/geochems/soft/index.html>

8. Материально-техническое обеспечение дисциплины

8.1. Оборудование

Компьютерный класс на 6-7 мест, оборудованный персональными компьютерами, мультимедийный проектор и экран для демонстрации презентаций.

8.2. Материалы

Пакет программ HCh (автор Ю.В.Шваров, кафедра геохимии МГУ).

9. 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.

10. Учебно-методические рекомендации для обеспечения самостоятельной работы студентов

При проведении самостоятельной работы предполагается решение и обработка результатов расчетов, выполненных при проведении индивидуальных заданий (13 расчетных задач), и подготовка сообщений о свойствах исследованных систем.

Тематика заданий для самостоятельной работы

Название	Содержание
Оценка стандартной энтропии минералов при 298.15K и 1 бар.	Расчет среднего численного значения стандартной энтропии минералов из оценок различными методами (Латимера, Келли, Файфа и др.). Определение погрешности оценки.
Определение условий протекания реакции по известным значениям $fG^\circ(T)$ 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 $fG^\circ(T)$ 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 $fG^\circ(T)$ минералов для определенного ряда повышенных температур используя приведенные энергии Гиббса - $^\circ(T)$.	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.
Термодинамическое моделирование при использовании пакета программ HCh.	Расчет равновесного состояния системы MgO - SiO_2 - H_2O - CO_2 - $NaCl$. Построение и анализ диаграммы растворимости: характер

Название	Содержание
	растворимости минералов, минералы устойчивые при взаимодействии с водой при различных Т, Р и составах системы.

Разработчики:

Кафедра геохимии
геологического факультета
МГУ имени М.В.Ломоносова
Рабочий телефон, мобильный
телефон, e-mail: (495)939-25-59,
8-926-247-44-80,
borisov@geol.msu.ru

Заведующий кафедрой М.В. Борисов

Эксперты:

Российский государственный
геологоразведочный университет
им. Серго Орджоникидзе (МГРИ-
РГГРУ)

Профессор

Н.Н. Акинфиев

Кафедра геохимии
геологического факультета
МГУ имени М.В.Ломоносова

Профессор

Д.В. Гричук

Программа одобрена на заседании Ученого совета Геологического факультета МГУ
(протокол № от)