

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования_
«Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского»**

Химический факультет

УТВЕРЖДЕНО

решением президиума Ученого совета ННГУ

протокол № 1 от 16.01.2024 г.

Рабочая программа дисциплины

Термодинамика и кинетика твердофазных реакций

Уровень высшего образования

Магистратура

Направление подготовки / специальность

04.04.01 - Химия

Направленность образовательной программы

Химическая технология для микроэлектроники

Форма обучения

очная

г. Нижний Новгород

2024 год начала подготовки

1. Место дисциплины в структуре ОПОП

Дисциплина ФТД.01 Термодинамика и кинетика твердофазных реакций является факультативом в образовательной программе.

2. Планируемые результаты обучения по дисциплине, соотнесенные с планируемыми результатами освоения образовательной программы (компетенциями и индикаторами достижения компетенций)

Формируемые компетенции (код, содержание компетенции)	Планируемые результаты обучения по дисциплине (модулю), в соответствии с индикатором достижения компетенции		Наименование оценочного средства	
	Индикатор достижения компетенции (код, содержание индикатора)	Результаты обучения по дисциплине	Для текущего контроля успеваемости	Для промежуточной аттестации
ПК-1-н: Способен планировать работу и выбирать адекватные методы решения научно-исследовательских задач в выбранной области химии, химической технологии и/или смежных с химией науках	ПК-1-н.1: Составляет общий план исследования и детальные планы отдельных стадий ПК-1-н.2: Выбирает экспериментальные и расчетно-теоретические методы решения поставленной задачи, исходя из имеющихся материальных и временных ресурсов	ПК-1-н.1: Знать теоретические основы экспериментальных методов химической термодинамики, их цели и задачи, возможности; Уметь составлять алгоритм эксперимента на основе имеющихся знаний о свойствах веществ; Владеть базовыми навыками проведения эксперимента ПК-1-н.2: Знать основные понятия химической термодинамики, теоретические приближения, используемые при решении термодинамических задач в применении к твердым телам и процессам с их участием; Уметь сравнивать и выделять достоинства и недостатки современных термодинамических методов, их погрешности, определять их области применения; Владеть базовыми навыками обработки экспериментальных данных, расчета основных величин, и постановки эксперимента.	Опрос Задачи	Зачёт: Задачи Контрольные вопросы

3. Структура и содержание дисциплины

3.1 Трудоемкость дисциплины

	очная
Общая трудоемкость, з.е.	1
Часов по учебному плану	36
в том числе	
аудиторные занятия (контактная работа):	
- занятия лекционного типа	32
- занятия семинарского типа (практические занятия / лабораторные работы)	0
- КСР	1
самостоятельная работа	3
Промежуточная аттестация	0 Зачёт

3.2. Содержание дисциплины

(структурированное по темам (разделам) с указанием отведенного на них количества академических часов и виды учебных занятий)

Наименование разделов и тем дисциплины	Всего (часы)	в том числе			
		Контактная работа (работа во взаимодействии с преподавателем), часы из них			Самостоятельная работа обучающегося, часы
		Занятия лекционного типа	Занятия семинарского типа (практические занятия/лабораторные работы), часы	Всего	
	0 ф 0	0 ф 0	0 ф 0	0 ф 0	0 ф 0
Тема 1. Основные понятия и методы изучения кинетики твердофазных реакций	5	4		4	1
Тема 2. Кинетические модели и уравнения изотермической кинетики	5	4		4	1
Тема 3. Активное состояние реагентов и его роль в твердофазных процессах	8	8		8	
Тема 4. Оценка направленности твердофазной реакции в конкретных термодинамических условиях	2	2		2	
Тема 5. Метод ЭДС	5	4		4	1
Тема 6. Методы гетерогенных равновесий	6	6		6	
Тема 7. Термохимические методы	4	4		4	
Аттестация	0				
КСР	1			1	
Итого	36	32	0	33	3

Содержание разделов и тем дисциплины

1. Задачи химической кинетики. Основные понятия. Особенности процессов в гетерогенных системах. Твердофазные реакции – основа получения материалов, изучения их свойств, применения. Типы реакций с участием твердых фаз. Общие кинетические закономерности реакций в гетерогенных системах. Лимитирующая стадия: химический акт, диффузия. Формирование поверхности раздела. Реакции, протекание которых лимитирует химический акт. Роль диффузионных явлений и условий эксперимента
2. Описание процессов превращения твердых веществ. Кинетическая кривая сигмоидной формы (примеры). Эмпирическая скорость реакции. Период индукции и возникновение зародышей новой поверхности. Развитие процессов на поверхности раздела. Основные параметры. Образование реакционной поверхности (зародышеобразование). Продвижение реакционной поверхности.
3. Активное состояние реагентов и его роль в твердофазных процессах. Способы оценки активного состояния: интегральные и дифференциальные, прямые и косвенные. Активирование твердофазных реагентов. Использование приемов активирования при синтезе новых материалов, в т.ч. на кафедре химии твердого тела.
4. Термодинамическая оценка возможности твердофазного взаимодействия. Расчет функций Гиббса с использованием баз данных термодинамических величин для различных типов реакций с участием твердых веществ. Анализ энтальпийного и энтропийного вкладов для реакций с участием газов (газообразный продукт или газообразный исходный реагент), перитектических реакций, твердофазных реакций (реакции образования и реакции обмена).
5. Метод ЭДС с твердым электролитом. Физико-химические основы метода, типы твердых электролитов, основные требования к электродам, электролиту и конструкции ячейки, достоинства и недостатки метода, принципиальная схема эксперимента. Работа с экспериментальными данными из современной научной литературы и расчет функций Гиббса реакций.
6. Методы гетерогенных равновесий. Основные сведения и тензиметрические методы, их различия по условиям образования пара, способу измерения давления пара, величине измеряемого давления. Схемы отдельных приборов и/или экспериментальных установок. Масс-спектрометрический эффузионный метод Кнудсена. Транспирационная масс-спектрометрия. Теоретические основы, приборные и физико-химические факторы, определяющие точность, принципиальные схемы реализации, современные подходы и особенности высокотемпературных масс-спектральных экспериментов, примеры организации термодинамического эксперимента для изучения стабильности, условий синтеза и эксплуатации некоторых материалов современной техники.
7. Термохимические методы. Методы калориметрии: компенсационные методы и методы, основанные на измерении разности температур. Режимы калориметрических измерений: изотермический, изопериболический, адиабатический, сканирующий. Экспериментальные результаты калориметрических измерений и их обработка, примеры расчетов в калориметрии. Классификация калориметров. Принципиальные схемы и возможности применения калориметров фазового перехода, калориметров с термоэлектрической компенсацией, калориметров, основанных на измерении разности температур во времени, калориметров, основанных на измерении локальной разности температур. Критерии выбора типа калориметра для конкретных исследовательских задач.

4. Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы обучающихся

Самостоятельная работа обучающихся включает в себя подготовку к контрольным вопросам и заданиям для текущего контроля и промежуточной аттестации по итогам освоения дисциплины приведенным в п. 5.

В. И. Петьков, А. К. Корытцева. Гетерогенные химико-технологические некаталитические процессы в системах газ (жидкость) – твердое тело : учебно-методическое пособие ; ННГУ им. Н. И. Лобачевского. - Нижний Новгород : Изд-во ННГУ, 2010. - 57 с. - Текст : электронный.

5. Фонд оценочных средств для текущего контроля успеваемости и промежуточной аттестации по дисциплине (модулю)

5.1 Типовые задания, необходимые для оценки результатов обучения при проведении текущего контроля успеваемости с указанием критериев их оценивания:

5.1.1 Типовые задания (оценочное средство - Опрос) для оценки сформированности компетенции ПК-1-н:

1. Какие Вы знаете экспериментальные методы исследования термодинамики твердофазных реакций? По каким критериям их можно классифицировать?
2. На чем основан метод ЭДС с твердым электролитом?
3. Приведите примеры твердых электролитов, которые используются в методе ЭДС.
4. Сформулируйте основные требования к конструкции ячейки, чтобы она обеспечивала получение надежных данных в методе ЭДС.
5. Какие Вы знаете методы гетерогенных равновесий?
6. Что такое тензиметрия?
7. Как отличаются тензиметрические методы друг от друга по условиям образования пара, способу измерения давления пара, величине измеряемого давления?
8. Что такое масс-спектрометрический эффузионный метод Кнудсена?
9. Объясните принципиальную схему реализации транспирационной масс-спектрометрии.
10. На чем основаны компенсационные термохимические методы?
11. Чем отличаются друг от друга изотермический, изопериболический, адиабатический, сканирующий режимы калориметрических измерений?
12. Объясните принципиальную схему калориметров фазового перехода.
13. Объясните принципиальную схему и возможности применения калориметров с термоэлектрической компенсацией.
14. Объясните принцип действия калориметров, основанных на измерении локальной разности температур.
15. Как Вы сформулируете критерии выбора типа калориметра для конкретных исследовательских задач?
16. Какие экспериментальные методы определения поверхностной энергии Вы знаете или можете предложить?

17. Какие закономерности кинетики фазообразования можно устанавливать с помощью метода рентгенофазового анализа?
18. Какие закономерности кинетики фазообразования можно устанавливать с помощью метода термического анализа?
19. Построение кинетической кривой и ее анализ. Определение периода индукции.
20. Какие способы активирования материалов существуют в современных исследованиях?
21. Какие процессы имеют место на поверхности твердых веществ под влиянием механических нагрузок?
22. Как меняется величина реакционной поверхности в процессе измельчения?
23. Как проводится спекание керамик методом высокоскоростного электроимпульсного плазменного спекания

Критерии оценивания (оценочное средство - Опрос)

Оценка	Критерии оценивания
зачтено	Допустимый уровень знаний выше минимального. Продемонстрированы основные умения. При решении типовых заданий могут быть негрубые ошибки. Имеется набор навыков выше минимального для решения стандартных задач с некоторыми недочетами
не зачтено	Уровень знаний ниже минимальных требований. Имели место грубые ошибки. При решении стандартных задач не продемонстрированы основные умения и базовые навыки. Или невозможность оценить наличие знаний, умений и навыков вследствие отказа обучающегося от ответа.

5.1.2 Типовые задания (оценочное средство - Задачи) для оценки сформированности компетенции ПК-1-н:

Задача 1. Обоснуйте возможность применения обратимой электрохимической цепи: Th, ThF₄|CaF₂|ThF₄, ThB₆, В для изучения реакции: Th + 6В → ThB₆

Задача 2. Рассчитайте функции Гиббса нижеследующих реакций и проанализируйте полученный результат: CaCO₃(к) + TiO₂(рутил) → CaTiO₃ (к) + CO₂ (г); и CaO(к) + TiO₂ (рутил) → CaTiO₃ (к)

Задача 3. Термодинамика реакции типа A₂O (т) + 2H₂O (г) → A(OH)₄ (г) была изучена высокотемпературным масс-спектральным транспирационным методом. Температурная зависимость константы равновесия данной реакции задана уравнением вида: ln K_p = (–6700/Т) – 8100. Рассчитайте Δ_rG°(J/mol), Δ_rH°(J/mol) и Δ_rS°(J/mol·K) данной реакции при 1300 К.

Задача 4. Термодинамика реакции ½ K₂O (т) + ½ Nb₂O₅ (т) → KNbO₃ (т) может быть изучена в ячейке Ni, NiF₂, KF||K β-Al₂O₃||KNbO₃, Nb₂O₅, O₂. В качестве катион-проводящего твердого электролита используется полиалюминат калия (K₂O·nAl₂O₃, 5≤n≤9) – соединение со структурой β-глинозема. Для удобства эксперимента левый электрод задан смесью (Ni+NiF₂+KF). Обоснуйте направление переноса

ионов калия в ячейке. Запишите уравнения процессов, протекающих на электродах, а также потенциалообразующую реакцию. Выразите связь между $\Delta G^\circ(T)$ целевой реакции, измеряемой ЭДС ячейки и функциями Гиббса соответствующих реагентов.

Критерии оценивания (оценочное средство - Задачи)

Оценка	Критерии оценивания
зачтено	Допустимый уровень знаний выше минимального. Продемонстрированы основные умения. При решении типовых заданий могут быть негрубые ошибки. Имеется набор навыков выше минимального для решения стандартных задач с некоторыми недочетами.
не зачтено	Уровень знаний ниже минимальных требований. Имели место грубые ошибки. При решении стандартных задач не продемонстрированы основные умения и базовые навыки. Или невозможность оценить наличие знаний, умений и навыков вследствие отказа обучающегося от ответа

5.2. Описание шкал оценивания результатов обучения по дисциплине при промежуточной аттестации

Шкала оценивания сформированности компетенций

Уровень сформированности компетенций (индикатора достижения компетенций)	плохо	неудовлетворительно	удовлетворительно	хорошо	очень хорошо	отлично	превосходно
	не зачтено			зачтено			
<u>Знания</u>	Отсутствие знаний теоретического материала. Невозможность оценить полноту знаний вследствие отказа обучающегося от ответа	Уровень знаний ниже минимальных требований. Имели место грубые ошибки	Минимально допустимый уровень знаний. Допущено много негрубых ошибок	Уровень знаний в объеме, соответствующем программе подготовки. Допущено несколько негрубых ошибок	Уровень знаний в объеме, соответствующем программе подготовки. Допущено несколько несущественных ошибок	Уровень знаний в объеме, соответствующем программе подготовки. Ошибок нет.	Уровень знаний в объеме, превышающем программу подготовки.
<u>Умения</u>	Отсутствие минимальных умений. Невозможность оценить наличие умений вследствие отказа обучающегося от ответа	При решении стандартных задач не продемонстрированы основные умения. Имели место грубые ошибки	Продемонстрированы основные умения. Решены типовые задачи с негрубыми ошибками. Выполнены все задания, но не в полном	Продемонстрированы все основные умения. Решены все основные задачи с негрубыми ошибками. Выполнены все задания в полном объеме, но	Продемонстрированы все основные умения. Решены все основные задачи. Выполнены все задания в полном объеме, но некоторые с	Продемонстрированы все основные умения. Решены все основные задачи с отдельными несущественными недочетами	Продемонстрированы все основные умения. Решены все основные задачи. Выполнены все задания, в полном объеме без недочетов

			объеме	некоторые с недочетами	недочетами	и, выполнены все задания в полном объеме	
<u>Навыки</u>	Отсутствие базовых навыков. Невозможность оценить наличие навыков вследствие отказа обучающегося от ответа	При решении стандартных задач не продемонстрированы базовые навыки. Имели место грубые ошибки	Имеется минимальный набор навыков для решения стандартных задач с некоторым и недочетами	Продемонстрированы базовые навыки при решении стандартных задач с некоторым и недочетами	Продемонстрированы базовые навыки при решении стандартных задач без ошибок и недочетов	Продемонстрированы навыки при решении нестандартных задач без ошибок и недочетов	Продемонстрирован творческий подход к решению нестандартных задач

Шкала оценивания при промежуточной аттестации

Оценка		Уровень подготовки
зачтено	превосходно	Все компетенции (части компетенций), на формирование которых направлена дисциплина, сформированы на уровне не ниже «превосходно», продемонстрированы знания, умения, владения по соответствующим компетенциям на уровне выше предусмотренного программой
	отлично	Все компетенции (части компетенций), на формирование которых направлена дисциплина, сформированы на уровне не ниже «отлично».
	очень хорошо	Все компетенции (части компетенций), на формирование которых направлена дисциплина, сформированы на уровне не ниже «очень хорошо»
	хорошо	Все компетенции (части компетенций), на формирование которых направлена дисциплина, сформированы на уровне не ниже «хорошо».
	удовлетворительно	Все компетенции (части компетенций), на формирование которых направлена дисциплина, сформированы на уровне не ниже «удовлетворительно», при этом хотя бы одна компетенция сформирована на уровне «удовлетворительно»
не зачтено	неудовлетворительно	Хотя бы одна компетенция сформирована на уровне «неудовлетворительно».
	плохо	Хотя бы одна компетенция сформирована на уровне «плохо»

5.3 Типовые контрольные задания или иные материалы, необходимые для оценки результатов обучения на промежуточной аттестации с указанием критериев их оценивания:

5.3.1 Типовые задания (оценочное средство - Контрольные вопросы) для оценки сформированности компетенции ПК-1-н

1. Как можно классифицировать экспериментальные методы изучения термодинамики твердофазных реакций?
2. Физико-химические основы метода ЭДС с твердым электролитом.

3. Каковы основные требования к электродам, электролиту и конструкции ячейки в методе ЭДС?
4. Какие тензиметрические методы Вам известны и на чем они основаны?
5. Каковы теоретические основы масс-спектрометрического эффузионного метода Кнудсена?
6. Приведите классификацию термохимических методов.
7. Чем отличаются друг от друга изотермический, изопериболический, адиабатический, сканирующий режимы термохимических измерений?
8. Нарисуйте принципиальную схему калориметра с термоэлектрической компенсацией и поясните принцип работы таких калориметров.
9. Какие критерии выбора типа калориметра для конкретных исследовательских задач Вы можете предложить?
10. Что такое полуэмпирические методы расчета энергетических характеристик?
11. Как оценить возможность твердофазного взаимодействия с точки зрения термодинамики? Какие данные необходимы для расчета? Покажите алгоритм расчета в общем виде.
12. Опишите принципиальную схему реализации транспирационного масс-спектрометрического метода.
13. Какие модели теплостойкости Вам известны?
14. Приведите примеры гетерогенных процессов и способы их классификации
15. Каковы основные особенности кинетики реакций с участием твердых фаз?
16. Какие существуют виды кинетических кривых? Как можно объяснить разные участки кинетических кривых?
17. Что такое активное состояние твердофазного реагента?
18. Что является мерой активности твердой фазы?
19. Какими способами можно активировать твердофазные реагенты? Приведите несколько примеров.
20. Что такое механическое активирование твердофазных реагентов?
21. Какие процессы происходят в результате механического воздействия при помоле твердофазных реагентов?
22. Какие существуют методы изучения кинетики твердофазных реакций?
23. Каковы основные принципы диффузионных моделей твердофазных взаимодействий (на примере 2-3 моделей по выбору).
24. Что такое эффект Хэдвала?

25. Принцип Данкова-Конобеевского.
26. Модели реакций, лимитируемых процессами на границе раздела фаз.
27. Модели зародышеобразования.
28. Теория пресыщения Рогинского
29. Способы синтеза твердофазных материалов.
30. Что такое фаза и правило фаз Гиббса? Какие Вы знаете типы фазовых диаграмм?
31. Объясните фазовую диаграмму системы «Fe-C», в чем ее прикладное значение для химического материаловедения.

Критерии оценивания (оценочное средство - Контрольные вопросы)

Оценка	Критерии оценивания
зачтено	Допустимый уровень знаний выше минимального. Продемонстрированы основные умения. При решении типовых заданий могут быть негрубые ошибки. Имеется набор навыков выше минимального для решения стандартных задач с некоторыми недочетами
не зачтено	Уровень знаний ниже минимальных требований. Имели место грубые ошибки. При решении стандартных задач не продемонстрированы основные умения и базовые навыки. Или невозможность оценить наличие знаний, умений и навыков вследствие отказа обучающегося от ответа

6. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины (модуля)

Основная литература:

1. Третьяков Юрий Дмитриевич. Введение в химию твердофазных материалов : учеб. пособие для студентов вузов, обучающихся по направлению подготовки "Химия, физика и механика материалов" / МГУ им. М. В. Ломоносова. - М. : Изд-во Моск. ун-та : Наука, 2006. - 400 с. - (Классический университетский учебник : осн. в 2002 г. / редкол.: В. А. Садовничий (пред.) [и др.]). - ISBN 5-211-06045-8 : 265.80., 16 экз.
2. Хеммингер В. Калориметрия : теория и практика / пер. с англ. О. Б. Саламатиной. - М. : Химия, 1989. - 175, [1] с. : ил. - ISBN 5-7245-0359-X : 2.50., 2 экз.
3. Карапетьянц Михаил Христофорович. Химическая термодинамика : [учеб. пособие для хим. специальностей вузов]. - 3-е изд., перераб. и доп. - М. : Химия, 1975. - 583 с., 1 л. граф. : ил. - 1.61., 16 экз.
4. Научные основы нанотехнологий и новые приборы : учебник-монография / под ред. Р.

Келсалла, А. Хамли, М. Геогегана : пер. с англ. А. Д. Калашникова. - Долгопрудный : Интеллект, 2011. - 528 с. - ISBN 978-5-91559-048-8 : 1732.00., 5 экз.

Дополнительная литература:

1. Розовский Александр Яковлевич. Гетерогенные химические реакции : Кинетика и макрокинетика / АН СССР, Ин-т нефтехим. синтеза им. А. В. Топчиева. - М. : Наука, 1980. - 323 с. : граф. - 3.60., 2 экз.
2. Барре П. Кинетика гетерогенных процессов / пер. с фр. Н. З. Ляхова ; под ред. В. В. Болдырева. - М. : Мир, 1976. - 399 с. : граф. - 2.61., 2 экз.
3. Кальве Эдуард. Микрокалориметрия. : применение в физ. химии и биологии / пер. с фр. Ю. Д. Третьякова [и др. послесл. К. Мищенко] ; под ред. Л. А. Николаева, К. П. Мищенко. - М. : Изд-во иностр. лит., 1963. - 477 с. : ил. - 2.64., 2 экз.
4. Урусов Вадим Сергеевич. Энергетическая кристаллохимия / АН СССР, Ин-т геохимии и аналит. химии им. В. И. Вернадского. - М. : Наука, 1975. - 335 с. : граф. - 2.38., 1 экз.
5. Семенов Герман Александрович. Масс-спектрометрическое исследование испарения оксидных систем / отв. ред. А. В. Суворов ; АН СССР, Ин-т химии силикатов им. И. В. Гребенщикова. - Л. : Наука, 1990. - 299, [1] с. : ил. - ISBN 5-02-024526-7 : 3.70., 1 экз.

Программное обеспечение и Интернет-ресурсы (в соответствии с содержанием дисциплины):

www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl

7. Материально-техническое обеспечение дисциплины (модуля)

Учебные аудитории для проведения учебных занятий, предусмотренных образовательной программой, оснащены мультимедийным оборудованием (проектор, экран), техническими средствами обучения, компьютерами, специализированным оборудованием: Помещения представляют собой учебные аудитории для проведения учебных занятий, предусмотренных программой, оснащенные оборудованием и техническими средствами обучения. Материально-техническое обеспечение лекционных занятий: видеопроектор, ноутбук, переносной экран, проектор, доска, бумага формата А0, фломастеры. Для обучения студентов названной дисциплине имеются в наличии специальные кабинеты с необходимым лабораторным оборудованием. Материально-техническое обеспечение лабораторного практикума - лаборатория получения неорганических веществ и материалов, оснащенная оборудованием: вытяжные шкафы; химическая посуда общего и специального назначения; магнитные мешалки; сушильные шкафы; муфельные печи; дистиллятор; технические и аналитические весы; набор химических реактивов; мельница планетарная; рентгеновский дифрактометр. Помещения для самостоятельной работы обучающихся оснащены компьютерной техникой с возможностью подключения к сети "Интернет" и обеспечены доступом в электронную информационно-образовательную среду

Помещения для самостоятельной работы обучающихся оснащены компьютерной техникой с возможностью подключения к сети "Интернет" и обеспечены доступом в электронную информационно-образовательную среду.

Программа составлена в соответствии с требованиями ОС ННГУ по направлению подготовки 04.04.01 - Химия.

Автор(ы): Корытцева Анастасия Константиновна, кандидат химических наук, доцент.

Заведующий кафедрой: Сулейманов Евгений Владимирович, доктор химических наук.

Программа одобрена на заседании методической комиссии от 28.09.2023 г., протокол № 1.