

**CORSO DI LAUREA in CHIMICA**

**ANNO ACCADEMICO 2023/2024**

**CHIMICA FISICA I corso** (*CHIMICA FISICA (I CORSO) 6 CFU esame integrato con  
LABORATORIO DI CHIMICA FISICA (I CORSO) 6CFU*)

Principali informazioni sull'insegnamento	
Anno di corso	<i>(I anno)</i>
Periodo di erogazione	<i>(I semestre (02-10-2023 - 26-01-2024))</i>
Crediti formativi universitari (CFU/ETCS):	<i>6</i>
SSD	<i>CHIM/02 Chimica Fisica</i>
Lingua di erogazione	<i>Italiano</i>
Modalità di frequenza	<i>facoltativa</i>

Docente	
Nome e cognome	<i>Gerardo PALAZZO</i>
Indirizzo mail	<i>Gerardo.palazzo@uniba.it</i>
Telefono	<i>080-5442028</i>
Sede	<i>Dipartimento di Chimica, I piano, stanza 121</i>
Sede virtuale	
Ricevimento	<i>Tutti i giorni previo appuntamento via email</i>

Organizzazione della didattica			
Ore			
Totali	Didattica frontale	Pratica (laboratorio, campo, esercitazione, altro)	Studio individuale
<i>150</i>	<i>40</i>	<i>15</i>	<i>95</i>
CFU/ETCS			
<i>6</i>	<i>5</i>	<i>1</i>	

<b>Obiettivi formativi</b>	Caratteristiche dei differenti stati della materia e teorie utilizzate per descriverli. Principi della termodinamica classica e statistica e loro applicazioni in chimica.
<b>Prerequisiti</b>	<p><i>Grandezze e unità di misura nel Sistema Internazionale. Notazione scientifica dei valori numerici. Proprietà delle funzioni logaritmo, esponenziale e funzioni trigonometriche. Calcolo multivariato (funzioni di più variabili). Stechiometria. Nomenclatura chimica di base.</i></p> <p>Il superamento degli esami di di Chimica generale ed inorganica con laboratorio Chimica generale ed inorganica (I corso) e Istituzioni di Matematiche (I corso) sono propedeutici alla prova di esame ma non alla frequenza del corso.</p>

--	--

<b>Metodi didattici</b>	<i>la didattica frontale, con l'ausilio di lavagna e slides è il metodo d'insegnamento principale per l'illustrazione dei concetti. La capacità di applicare la conoscenza, viene coltivata con esercitazioni numeriche in classe. Il corso prevede due esoneri sulla risoluzione di problemi di termodinamica classica e propagazione dell'errore.</i>
-------------------------	---

<b>Risultati di apprendimento previsti</b>  <i>Da indicare per ciascun Descrittore di Dublino (DD=</i>	
<b>DD1</b> Conoscenza e capacità di comprensione	<i>Acquisire familiarità con le tecniche matematiche applicate alla termodinamica ed alla termodinamica statistica; capacità di costruire cicli termodinamici, comprensione delle driving forces di processi chimici, fisici e biologici, valutazione dei contributi energetici ed entropici delle trasformazioni</i>
<b>DD2</b> Conoscenza e capacità di comprensione applicate	<i>Applicare principi della termodinamica classica e statistica per risolvere problemi quantitativi. Gli studenti dovranno mostrare abilità nel risolvere i problemi affrontati, inseriti in contesti anche interdisciplinari connessi al proprio settore di studio.</i>

**DD3-5 Competenze trasversali**

- **Autonomia di giudizio**

*Saper scegliere la strategia ritenuta più adatta tra quelle proposte, per uno specifico caso di studio, argomentando la scelta e dimostrandone la validità.*

- **Abilità comunicative**

*Saper esporre le particolarità di casi di studio e proporre tecniche di soluzione; la discussione in aula, nel corso della lezione, è anche a questo scopo incoraggiata. Gli studenti dovranno mostrare l'abilità di saper comunicare in modo chiaro e privo di ambiguità.*

- **Capacità di apprendere in modo autonomo**

*Saper cercare le informazioni di impiego operativo per casi di studio da testi e siti in modo autonomo.*

<b>Contenuti di insegnamento (Programma)</b>	<p><b>1 gas ideali &amp; gas reali</b></p> <p>1.1 legge dei gas ideali per gas puri e miscele</p> <p>1.2 deviazioni dal comportamento ideale: fattore di compressibilità Z</p> <p>1.3 deviazioni dal comportamento ideale: equazione del viriale, 2° coefficiente del viriale B2</p> <p>1.4 isoterme sperimentali: condensazione, curva di Andrews e punto critico. – confronto con lacune di miscibilità per soluzioni 7.9-</p> <p>1.5 eq. di van der Waals (VdW). Termine attrattivo 'a' e termine repulsivo 'b' (volume escluso)</p> <p>1.6 interpretazione di B2 in termini di VdW (confrontare con le soluzioni regolari 7.8)</p> <p>1.7 parametri critici di VdW</p> <p>1.8 principio degli stati corrispondenti</p> <p>1.9 l'eq di VdW predice la condensazione; costruzione di Maxwell</p> <p><b>2 I &amp; II principio della termodinamica (TD)</b></p> <p>2.1 concetti propedeutici al I principio (cap. 2 Atkins). classificazione dei sistemi TD: aperto, chiuso, isolato. Classificazione delle pareti: adiabatiche, diatermane, rigide, mobili, impermeabili, semipermeabili. Che pareti ha un sistema chiuso? E uno isolato? Variabili estensive ed intensive, l'energia interna U come variabile estensiva.</p> <p>2.2 Lavoro, espressione generale (prodotto di una grandezza intensiva per la variazione di una grandezza estensiva). Lavoro di volume: espansione quasistatica <math>dW = -P_{ext}dV</math>; espansione reversibile <math>dW = -P_{int}dV</math>. Il lavoro di volume come area nel diagramma indicatore P-V confronto espansione isoterma reversibile e irreversibile.</p> <p>2.3 I principio TD (l'energia di un sistema isolato è costante) = impossibile il moto perpetuo di prima specie</p>

$U$  è funzione di stato =  $dU$  è un differenziale esatto.  $Q$  &  $W$  sono funzioni di percorso =  $\delta Q$  &  $\delta W$  NON sono differenziali esatti. Una funzione di stato è criterio di spontaneità ed equilibrio (csp) se raggiunge un valore estremo (max or min) in corrispondenza dello stato di equilibrio. Le variabili per cui la funzione di stato è csp sono dette variabili naturali di quella funzione.

Equivalente meccanico del calore

Funzione di stato entalpia  $H$ . Legge di Hess, entalpie standard di formazione e capacità termiche.

Calcolo dell'entalpia standard di reazione  $\Delta H^\circ$ , cicli termodinamici. Dipendenza del  $\Delta H^\circ$  da  $T$  (legge di Kirchoff)

Limiti del I principio: non spiega la direzione dei processi né lo stato finale di equilibrio.

**2.4 Il principio della TD** (Esiste una funzione di stato dei parametri estensivi di ogni sistema, chiamata ENTROPIA,  $S$ , che in un sistema isolato aumenta nel corso di processi spontanei = impossibile il moto perpetuo di II specie (enunciato di Kelvin del II principio).

Le variabili naturali dell'entropia sono le variabili estensive ( $U, V, n_1, n_2, \dots$ ).

Equazione fondamentale dell'entropia  $dS = dU/T + (P/T)dV - \sum(\mu_i/T)dn_i$  e dell'energia interna  $dU = TdS - PdV + \sum\mu_i dn_i$ .

Definizione TD di  $S$ :  $dS = \delta Q_{rev}/T \leftrightarrow$  equazione fondamentale di  $U$  è il I principio TD scritto in termini di entropia. Disuguaglianza di Clausius.

Efficienza di una macchina termica. Scala termodinamica delle temperature.

III principio TD (tutti i cristalli perfetti a  $T = 0$  K hanno entropia = 0). Entropia assoluta nello stato standard  $S^\circ$ , entropia standard di reazione  $\Delta S^\circ$ .

Entropia delle transizioni di stato  $\Delta S = \Delta H/T_{eq}$ .

**3 criteri di spontaneità ed equilibrio (csp) per sistemi non isolati: energia libera di Gibbs e di Helmholtz**

3.1 sistemi a  $V$  &  $T$  costanti: energia libera di Helmholtz ( $F$  or  $A$ ) è csp e relativa eq. fondamentale  $dF = -SdT - PdV + \sum\mu_i dn_i$

3.2 sistemi a  $P$  &  $T$  costanti: energia libera di Gibbs ( $G$ ) è csp e relativa eq. fondamentale  $dG = -SdT + VdP + \sum\mu_i dn_i$ .

3.3  $F$  e  $G$  come indicatori del lavoro massimo e del massimo lavoro.

3.4 dipendenza di  $F$  da  $T$  e  $V$ :  $(\partial F/\partial T) = -S$  e  $(\partial F/\partial V) = -P$ .

3.5 dipendenza di  $G$  da  $T$  e  $P$ :  $(\partial G/\partial T) = -S$  e  $(\partial G/\partial P) = V$ .

3.6 definizioni TD del potenziale chimico

3.7 potenziale chimico di un gas ideale  $\mu = \mu^\circ + RT \ln(P/P^\circ)$

3.8 equilibrio chimico, grado di avanzamento e quoziente di reazione,

$\sum \mu_i = \Delta G_{reaz} \leq 0$  è il csp in una reazione chimica. Relazione tra  $\Delta G^\circ_{reaz}$  e costante di equilibrio  $\Delta G^\circ_{reaz} = RT \ln K_{eq}$ .

3.9 dipendenza di  $G$  da  $T$ : eq. Gibbs-Helmholtz. Dipendenza della costante di equilibrio da  $T$ : eq. di van't Hoff. Discutere i grafici di van't Hoff per reazioni isoterme ed endotermiche.

3.10 come si ricavano le relazioni di Maxwell delle eq. fondamentali (almeno un esempio). Es eq. fondamentale di  $U$  fornisce la relazione  $(\partial P/\partial S)_V = (\partial S/\partial V)_U$  permette di calcolare il  $\Delta S$  associato all'espansione di un gas

3.11 effetto Joule-Thomson e relazione tra  $C_p$  e  $C_v$ : descrizione dell'esperimento di Joule-Thomson. Significato del coefficiente di Joule-Thomson e implicazioni per la liquefazione dei gas reali. Relazione tra  $C_p$  e  $C_v$  (dimostrarla almeno per i gas ideali).

#### 4 Transizioni di stato

4.1 descrizione qualitativa:  $\mu(\text{fase 1}) = \mu(\text{fase 2})$  come csp per le transizioni di stato.  $(\partial \mu/\partial T) = -S$  governa la dipendenza da  $T$  dei confini di fase.  $(\partial \mu/\partial P) = V$  governa la dipendenza da  $P$  dei confini di fase.

4.2 diagrammi di fase sperimentali di  $H_2O$  ( $V_L < V_S$ ) e  $CO_2$  ( $V_L > V_S$ )

4.3 descrizione quantitativa (6.6 Atkins): eqs. Clapeyron & Clausius-Clapeyron

#### 5 le miscele in TD classica

5.1 grandezze parziali molari, definizione. Esempio: volume parziale molare di ciascun componente

la grandezza estensiva (es. Volume) della soluzione è data dalla somma dei

prodotti grandezza parz. Mol. Del componente  $i$ -esimo per il numero di moli di tale componente

5.2 come si determinano le grandezze parziali molari: 1) da grafici grandezza estensiva contro molalità. 2) da grafici grandezza molare apparente contro frazione molare.

5.3 il potenziale chimico come energia libera di Gibbs parziale molare di un componente. Equazione di Gibbs-Duhem.

5.4 TD del mescolamento dei gas. Energia libera ed entropia di mescolamento

5.5 potenziale chimico di un componente liquido in soluzione

5.6 soluzioni ideali  $P_A = X_A P_A^*$  -vale la legge di Raoult. L'energia libera di mescolamento per soluzioni ideali si ottiene facilmente da un modello a reticolo considerando solo il contributo statistico a S.

5.7 soluzioni idealmente diluite: il solvente segue la legge di Raoult ed il soluto quella di Henry

5.8 forma dei potenziali chimici per componenti di soluzioni reali. Coefficienti di attività e stati di riferimento per solvente e soluto

5.9 pressione osmotica, legge limite di van't Hoff (dimostrare)

### 6 termodinamica statistica

6.1 cenni di statistica: i) Per eventi mutuamente esclusivi, la probabilità di osservare un'esito oppure un altro esito (or) è la somma delle probabilità dei singoli esiti; ii) Per eventi indipendenti, la probabilità di osservare un'esito insieme ad un altro esito (and) è il prodotto delle probabilità dei singoli esiti.

6.1.2 Funzioni di distribuzione e densità di probabilità. Distribuzione Gaussiana degli errori. Applicazione del calcolo combinatorio alla propagazione degli errori casuali.

6.2 Molteplicità  $W$  (nel Atkins è chiamata anche peso statistico) è il numero totale di modi in cui differenti esiti possono aver luogo. Se esistono diverse classi di esiti ( $a, b, c, \dots$ ) e ciascuna classe ha il proprio numero di esiti possibili ( $n_A, n_B, n_C, \dots$ ) la molteplicità totale è  $W = n_A n_B n_C \dots$

6.3 molteplicità (peso) di una configurazione: siano  $N$  = numero di eventi totali  $n_t$  = numero di eventi della categoria  $t$  indistinguibili tra loro

$$W(n_A, n_B, \dots, n_t, N) = \frac{N!}{n_A! n_B! \dots n_t!}$$

6.3 per numero di eventi molto grande la probabilità che il sistema si trovi in una configurazione diversa da quella a cui corrisponde la massima molteplicità è trascurabile. la condizione di equilibrio verso cui tende spontaneamente un sistema è quella che corrisponde alla massima molteplicità.

6.4 confrontando la molteplicità di un sistema composto da due sottosistemi ( $W$  totale è il prodotto delle molteplicità dei due sottosistemi) e l'entropia totale ( $S$  totale è la somma delle entropie dei due sottosistemi) si deduce che l'entropia è proporzionale al logaritmo naturale della molteplicità

6.5 Il principio TD statistica  $S = -k \ln W$

6.6 derivazione della distribuzione di Boltzman

6.7 significato della funzione di partizione

6.8 relazione tra funzione di ripartizione del sistema  $Q$  e la funzione di ripartizione molecolare  $q$  per particelle distinguibili ed indistinguibili.

6.9 funzione di ripartizione e funzioni termodinamiche

6.10 per  $T = 0$  K l'unico livello energetico occupato è quello fondamentale; in un cristallo perfetto esiste un'unica distribuzione spaziale possibile  $\rightarrow$  a  $T = 0$  K in un cristallo perfetto,  $W=1$  e l'entropia è nulla. Dal punto di vista statistico il III principio TD è un corollario del II principio TD.

### 7 teoria delle soluzioni regolari

a) impostazione del modello a reticolo:  $S$  mescolamento ideale –  $U$  mescolamento non ideale, deviazioni dall'idealità associate al parametro di Flory  $\chi$ , Significato fisico di  $\chi$  b) razionalizzazione del coefficiente di attività e delle leggi di Raoult ed Henry, c) Effetto sul comportamento di fase: smiscelamento per  $\chi > 2$ . diagrammi di stato  $T$  vs composizione: curva di coesistenza termodinamica (binodale), curva di smiscelamento spontaneo (spinodale) e punto critico.

	<p><b>8 funzioni di ripartizione molecolari q</b></p> <p>8.1 la funzione di ripartizione molecolare q può essere fattorizzata rispetto ai diversi contributi energetici</p> <p>8.2 funzione di ripartizione traslazionale e particella nella scatola: formula finale e dipendenza dal volume, la temperatura critica per la traslazione <math>\vartheta_T \approx 0</math></p> <p>8.3 nel lavoro espansivo varia il volume e quindi la distanza tra i livelli nel trasferimento di calore varia la colazione dei livelli</p> <p>8.4 funzione di ripartizione vibrazionale e rotazionale: basta essere in grado di discutere le formule finali in particolare riguardo a quali livelli risultano occupati a temperatura ambiente e alla differenza tra molecole lineari e non lineari.</p> <p>8.5 l'equazione di stato dei gas ideali si ricava applicando la TD statistica per particelle indistinguibili e considerando la funzione di ripartizione traslazionale. L'energia interna e la capacità termica di un gas ideale non dipendono dal volume ma solo da T</p> <p>8.6 equipartizione dell'energia (applicazione ai gas monoatomici). Dipendenza della capacità termica da T per molecole biatomiche</p> <p>8.7 equazione di Sackur-Tetrode</p> <p>8.9 costante di equilibrio in termini delle funzioni di ripartizione molecolare di reagenti e prodotti. Interpretazione in termini della distribuzione di Boltzmann (discutere il caso di molecole con densità di livelli simili e dissimili).</p> <p><b>9 diffusione</b></p> <p>9.1 Descrizione termodinamica del processo di diffusione I e II legge di Fick</p> <p>9.2 Descrizione statistica del processo di diffusione: modello del random walk</p>
<b>Testi di riferimento</b>	<i>CHIMICA FISICA - Termodinamica, Termodinamica statistica e Cinetica</i> Autori: T. Engel, P. Reid. Editore: Piccin
<b>Note ai testi di riferimento</b>	
<b>Materiali didattici</b>	<i>Dispense e appunti di lezioni sono disponibili su Teams cod w9ays7p</i>

<b>Valutazione</b>	
Modalità di verifica dell'apprendimento	<p><i>Alla prova orale lo/la studente/studentessa sarà valutato sui seguenti argomenti:</i></p> <p><b>1 gas reali</b></p> <p>1 fattore di compressibilità Z: definizione, andamento grafico delle isoterme reali (Z vs P), condizioni in cui prevalgono le relazioni intermolecolari attrattive e repulsive</p> <p>2 deviazioni dal comportamento ideale: equazione del viriale, 2° coefficiente del viriale B2</p> <p>3 isoterme sperimentali: andamento grafico delle isoterme reali. Saper individuare l'inizio e la fine della condensazione e correlarli ai volumi molari di liquido e vapore in equilibrio, individuare il punto critico. Individuare la curva di Andrews e confrontarla con le lacune di miscibilità per soluzioni reali (soluzioni regolari).</p> <p>4 saper giustificare eq. di van der Waals (VdW). Termine attrattivo 'a' (xche e associato al quadrato della densità del gas?) e termine repulsivo 'b' (volume escluso). Come l'eq di VdW predice la condensazione (costruzione di Maxwell)</p> <p>5 enunciare il principio degli stati corrispondenti</p> <p><b>2 I &amp; II principio della termodinamica (TD)</b></p> <p>1) Concetti di base</p> <p>classificazione dei sistemi TD: aperto, chiuso, isolato. Classificazione delle pareti:</p>

adiabatiche, diatermane, rigide, mobili, impermeabili, semipermeabili. Che pareti ha un sistema chiuso? E uno isolato? Variabili estensive ed intensive, l'energia interna  $U$  come variabile estensiva.

Lavoro, espressione generale (prodotto di una grandezza intensiva per la variazione di una grandezza estensiva) cap. 2.3.1 Atkins.

Lavoro di volume: espansione quasistatica  $dW = -P_{\text{ext}}dV$ ;

espansione reversibile  $dW = -P_{\text{int}}dV$ .

Il lavoro di volume come area nel diagramma indicatore P-V (cap 2.3.3 Atkins) confronto espansione isoterma reversibile e irreversibile.

$U$  è funzione di stato =  $dU$  è un differenziale esatto.  $Q$  &  $W$  sono funzioni di percorso =  $\delta Q$  &  $\delta W$  NON sono differenziali esatti (cap 3.1 & 3.2 Atkins). Una funzione di stato è criterio di spontaneità ed equilibrio (cse) se raggiunge un valore estremo (max or min) in corrispondenza dello stato di equilibrio. Le variabili per cui la funzione di stato è cse sono dette variabili naturali di quella funzione.

2) I principio TD (l'energia di un sistema isolato è costante) (cap 2.2 Atkins) = impossibile il moto perpetuo di prima specie

Definire l'Equivalente meccanico del calore (cap 2.2.3 Atkins)

Definire la Funzione di stato entalpia  $H$ .

Enunciare la Legge di Hess, definire le entalpie standard di formazione e capacità termiche (cap 2.7-2.9 Atkins).

Calcolo dell'entalpia standard di reazione  $\Delta H^\circ$ , cicli termodinamici. Dipendenza del  $\Delta H^\circ$  da  $T$  (legge di Kirchoff)

Limiti del I principio: non spiega la direzione dei processi né lo stato finale di equilibrio

3) Enunciazione del II principio della TD (Esiste una funzione di stato dei parametri estensivi di ogni sistema, chiamata ENTROPIA,  $S$ , che in un sistema isolato aumenta nel corso di processi spontanei.. = impossibile il moto perpetuo di II specie (enunciato di Kelvin del II principio).

4) Le variabili naturali dell'entropia sono le variabili estensive ( $U, V, n_1, n_2..$ ).

Dimostrare l'Equazione fondamentale dell'entropia  $dS = dU/T + (P/T)dV - \sum(\mu_i/T)dn_i$  e dell'energia interna  $dU = TdS - PdV + \sum\mu_i dn_i$ . e le definizioni di  $T, P$  e  $\mu$  in termini di derivate di  $U$  rispetto a  $S, V, n$ .

Dimostrare la definizione TD di  $S$ :  $dS = \delta Q_{\text{rev}}/T$ , dimostrare la Disuguaglianza di Clausius

**3 criteri di spontaneità ed equilibrio (cse) per sistemi non isolati: energia libera di Gibbs e di Helmholtz**

1 sistemi a  $V$  &  $T$  costanti: dimostrare che l'energia libera di Helmholtz ( $F$  or  $A$ ) è csp (cap 4.5 Atkins) e la relativa eq. fondamentale  $dF = -SdT - PdV + \sum\mu_i dn_i$

2 sistemi a  $P$  &  $T$  costanti: dimostrare che l'energia libera di Gibbs ( $G$ ) è csp (cap 4.5 Atkins) e la relativa eq. fondamentale  $dG = -SdT + VdP + \sum\mu_i dn_i$ .

3 dimostrare che  $F$  e  $G$  sono indicatori del lavoro massimo e del massimo lavoro utile a  $T$  cost (cap. 4.5.2 - 4.5.4 Atkins).

4 dimostrare la dipendenza di  $F$  da  $T$  e  $V$ :  $(\partial F/\partial T) = -S$  e  $(\partial F/\partial V) = -P$ .

5 dimostrare la dipendenza di  $G$  da  $T$  e  $P$ :  $(\partial G/\partial T) = -S$  e  $(\partial G/\partial P) = V$ .

definizioni TD del potenziale chimico

7 dimostrare che il potenziale chimico di un gas ideale  $\mu = \mu^\circ + RT \ln(P/P^\circ)$

8 equilibrio chimico, grado di avanzamento e quoziente di reazione,

Dimostrare che  $\sum\mu_i \nu_i = \Delta G_{\text{reaz}} \leq 0$  è il csp in una reazione chimica.

Dimostrare la relazione tra  $\Delta G^\circ_{\text{reaz}}$  e costante di equilibrio  $\Delta G^\circ_{\text{reaz}} = RT \ln K_{\text{eq}}$ .

9 dipendenza di  $G$  da  $T$ : eq. Gibbs-Helmholtz (cap. 5.4 Atkins). Dipendenza della

costante di equilibrio da  $T$ : eq. di van't Hoff (cap. 9.4 Atkins). Discutere i grafici di van't Hoff per reazioni isotermiche ed endotermiche.

10 come si ricavano le relazioni di Maxwell dalle eq. fondamentali (almeno un esempio). Es eq. fondamentale di  $U$  fornisce la relazione  $(\partial P/\partial S)_V = (\partial S/\partial V)_T$

permette di calcolare il  $\Delta S$  associato all'espansione di un gas

11 Relazione tra  $C_P$  e  $C_V$  (dimostrarla almeno per i gas ideali).

**4 Transizioni di stato**

1 descrizione qualitativa:  $\mu(\text{fase 1}) = \mu(\text{fase 2})$  come csp per le transizioni di stato.

Dimostrare graficamente come  $(\partial\mu/\partial T) = -S$  governa la dipendenza da  $T$  dei confini di fase.  $(\partial\mu/\partial P) = V$  governa la dipendenza da  $P$  dei confini di fase.

2 discutere i diagrammi difase sperimentali di H<sub>2</sub>O (VL<VS) e CO<sub>2</sub> (VL>VS).  
3 descrizione quantitativa: dimostrare le eq.s Clapeyron & Clausius-Clapeyron  
**5 le miscele in TD classica** 1 enunciare la definizione di grandezza parziali molare.  
2 spiegare come si determinano le grandezze parziali molari: a) da grafici grandezza estensiva contro molalità. b) da grafici grandezza molare apparente contro frazione molare.

3 il potenziale chimico come energia libera di Gibbs parziale molare di un componente, Dimostrare l'Equazione di Gibbs-Duhem

4 TD del mescolamento dei gas. Energia libera ed entropia di mescolamento

5 potenziale chimico di un componente liquido in soluzione. Dimostrare che per soluzioni ideali vale la legge di Raoult-. Per soluzioni idealmente diluite: il solvente segue la legge di Raoult ed il soluto quella di Henry

8 discutere la forma dei potenziali chimici per componenti di soluzioni reali.

Coefficienti di attività e stati di riferimento per solvente e soluto

9 proprietà colligative, pressione osmotica

### 6 Termodinamica statistica

1) massima molteplicità & Il principio della TD statistica:  $S = k \ln W$  (dimostrare)

2) Dimostrare che per un gas di molecole non interagenti vale l'equazione di stato dei gas perfetti

(3) dimostrare 
$$S = -k \sum_{i=1}^l p_i \ln p_i$$

7)

### Distribuzione di Boltzmann

1) Definizione

Cosa sono  $P^*_{ij}$ ,  $E_i$  e  $Q$

$$p_j^* = \frac{e^{-\frac{E_j}{kT}}}{\sum_{i=1}^l e^{-\frac{E_i}{kT}}} = \frac{e^{-\frac{E_j}{kT}}}{Q}$$

2)  $Q$  in funzione di  $q$  per particelle distinguibili ed indistinguibili (dimostrare)

3) Le funzioni termodinamiche possono essere calcolate a partire da  $Q$ : formule finali per  $S$ ,  $U$ ,  $F$  e dimostrare almeno una

4) In TD statistica il III principio è un corollario del II principio (dimostrare)

### 8 TD statistica e meccanica quantistica

Relazioni quantistiche da ricordare:  $q$  traslazionale =  $q^{\circ}V$  ( $q^{\circ} \propto T^{3/2}$ )

Descrizione quantistica di calore e lavoro

1) Per un gas di molecole non interagenti vale la legge dei gas perfetti (dimostrare)

2)  $U$  e  $C_v$  di un gas ideale non dipendono da  $V$  ma solo da  $T$  (dimostrare)

3) Equipartizione dell'energia (dimostrare almeno in un caso)

4) Costante di equilibrio per via statistica (dimostrare)

### 9 Diffusione (ricordare)

I e II legge di Fick

Coefficiente di diffusione (definizioni)

Per la diffusione libera il propagatore  $P(R,t)$  è gaussiano con varianza  $4Dt$

Il cammino quadratico medio è proporzionale a  $t$

### 10 Soluzioni regolari

1) impostazione del modello a reticolo:  $S$  mescolamento ideale –  $U$  mescolamento non ideale, deviazioni dall'idealità associate a  $\chi$ :

2) il solo parametro d'interazione è sufficiente a descrivere il comportamento della soluzione. Significato fisico di  $\chi$

Eguagliando il pot di A nella soluzione ed in fase gas si riproducono le deviazioni dall'idealità (deviazioni dalla legge di Raoult) **ESERCIZIO DA FARE A CASA PRIMA DELL' ESAME**

3) lacuna di miscibilità per le soluzioni regolari.

- La coesistenza liquido-liquido corrisponde alle composizioni alle quali la curva  $\Delta F^{\text{mol}}_{\text{mix}}$  contro  $x$  ha due minimi con la stessa tangente in comune.
- Confronto tra la lacuna di miscibilità e la curva di Andrews per la coesistenza liquido-vapore dei gas reali
- gli spinodali dell'energia libera sono i punti dove  $\Delta F^{\text{mol}}_{\text{mix}}$  contro  $X$  presenta un punto di flesso. All'interno della curva spinodale lo smiscelamento avviene istantaneamente (sono favorite fluttuazioni di concentrazioni grandi e piccole).
- Nella regione tra la curva di coesistenza e la curva spinodale il sistema è metastabile: la separazione di fase avviene con cinetiche di tipo nucleazione e crescita. **ESERCIZIO DA FARE A CASA PRIMA DELL' ESAME**
- tensione superficiale

**LA PROVA SCRITTA CONSISTERA' IN UN ESERCIZIONI NUMERICO SU UNO DEI SEGUENTI ARGOMENTI:**

*i) CALCOLO DI VARIAZIONI DI FUNZIONI DI STATO (CICLI TERMODINAMICI)*

*ii) TRANSIZIONI DI STATO DI COMPONENTI PURI*

*iii) EQUILIBRIO CHIMICO*

*inoltre verrà richiesto il calcolo dell'errore nel caso di una funzione di più variabili*

	<p><i>Ad esempio, risultati di apprendimento attesi: la capacità di risolvere un problema tecnico-scientifico o di sviluppare un'analisi di contesto), tra le modalità di valutazione occorrerà prevedere prove adatte a verificare tale competenza.</i></p> <p><i>È importante specificare:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- <i>la modalità di svolgimento se orale, scritta, in laboratorio...etc) e la tipologia (colloquio, prova scritta a risposte chiuse, prova scritta a risposte aperte, prova scritta semi-strutturata, esercitazione pratica in laboratorio, discussione critica di un project work, etc);</i></li> <li>- <i>la durata minima assegnata alla prova scritta, se prevista, o alla presentazione in aula di progetti, lavori di gruppo etc.</i></li> <li>- <i>se sono previste prove intermedie o pre-appelli, nel caso specificare in quale momento si svolgeranno (a metà insegnamento, a due terzi...) e il peso rispetto alla valutazione finale (esplicitare se la valutazione finale sarà composta dalla somma delle valutazioni delle prove intermedie, oppure dalla media o dalla media ponderata dei voti);</i></li> <li>- <i>numero e tipologie delle prove che concorrono alla valutazione finale;</i></li> <li>- <i>eventuali materiali utili per sostenere la prova e consentiti durante la stessa: dizionari, glossari, manuali, tavole degli elementi, calcolatori;</i></li> <li>- <i>modalità di comunicazione dei risultati della prova, in caso di prove scritte,</i></li> </ul> <p><i>Nel caso di esami scritti e test è buona prassi mettere a disposizione preferibilmente online i modelli di esame o i test erogati in appelli precedenti.</i></p> <p><b><i>Non possono essere previste modalità di verifica differenziate per studenti frequentanti e non frequentanti.</i></b></p>
<p>Criteri di valutazione</p>	<p><i>Per ogni risultato di apprendimento atteso su indicato, descrivere cosa ci si aspetta lo/la studente/studentessa conosca o sia in grado di fare e a quale livello al fine di dimostrare che un risultato di apprendimento è stato raggiunto e a quale livello (a titolo di esempio: capacità di organizzare discorsivamente la conoscenza; capacità di ragionamento critico sullo studio realizzato; qualità dell'esposizione, competenza nell'impiego del lessico specialistico, efficacia, linearità etc.).</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• <i>Conoscenza e capacità di comprensione:</i> <ul style="list-style-type: none"> <li>○</li> </ul> </li> <li>• <i>Conoscenza e capacità di comprensione applicate:</i> <ul style="list-style-type: none"> <li>○</li> </ul> </li> <li>• <i>Autonomia di giudizio:</i> <ul style="list-style-type: none"> <li>○</li> </ul> </li> <li>• <i>Abilità comunicative:</i> <ul style="list-style-type: none"> <li>○</li> <li>○</li> </ul> </li> <li>• <i>Capacità di apprendere:</i> <ul style="list-style-type: none"> <li>○</li> </ul> </li> </ul>
<p>Criteri di misurazione dell'apprendimento e di attribuzione del voto finale</p>	<p><i>Indicare il tipo di valutazione utilizzata (a titolo di esempio: "Il voto finale è attribuito in trentesimi. L'esame si intende superato quando il voto è maggiore o uguale a 18") e le regole con cui viene formulata la valutazione finale.</i></p> <p><i>Quindi, se presente, indicare come sarà valutata la prova scritta (ad esempio punteggi dati ai singoli o gruppi di quesiti), se è prevista una votazione minima per accedere ad un eventuale orale e come il voto conseguito nella prova scritta contribuirà alla valutazione finale. Per la prova orale è possibile indicare se domande/argomenti del programma contribuiscono in modo diverso alla formulazione del voto finale. È anche possibile indicare come e quanto le competenze trasversali previste nei risultati di apprendimento incidano nella valutazione finale, ad esempio specificando che per conseguire una valutazione</i></p>

	<i>elevata lo/la studente/studentessa deve avere sviluppato autonomia di giudizio e adeguata capacità di argomentazione ed esposizione. Infine, è possibile indicare i criteri per l'assegnazione della Lode.</i>
<b>Altro</b>	
	.

**FAC.SIMILE SCHEDA DI INSEGNAMENTO IN LINGUA INGLESE**
**COURSE OF STUDY**
**ACADEMIC YEAR**
**ACADEMIC SUBJECT**

General information	
Year of the course	
Academic calendar (starting and ending date)	
Credits (CFU/ETCS):	
SSD	
Language	
Mode of attendance	

Professor/ Lecturer	
Name and Surname	
E-mail	
Telephone	
Department and address	
Virtual room	
Office Hours (and modalities: e.g., by appointment, on line, etc.)	

Work schedule			
Hours			
Total	Lectures	Hands-on (laboratory, workshops, working groups, seminars, field trips)	Out-of-class study hours/ Self-study hours
<i>Es. 150</i>	<i>32</i>	<i>28</i>	<i>90</i>
CFU/ETCS			
<i>Es. 6</i>	<i>4</i>	<i>2</i>	

Learning Objectives	
Course prerequisites	

Teaching strategie	
Expected learning outcomes in terms of	
Knowledge and understanding on:	<input type="radio"/> xxxxxxxxxxxx <input type="radio"/> xxxxxxxxxxxx <input type="radio"/> xxxxx <input type="radio"/> xxxxxxxx
Applying knowledge and understanding on:	<input type="radio"/> xxxxxxxxxxxx <input type="radio"/> xxxxxxxxxxxx <input type="radio"/> xxxxxxxxxxxx
Soft skills	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <i>Making informed judgments and choices</i></li> <li>○ xxxxxxxxxxxx</li> </ul>

	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ XXXXXXXXX</li> <li>○ XXXXXXXXXXXXX</li> <li>○ XXXXXXXXX</li> <li>● <i>Communicating knowledge and understanding</i></li> <li>○ XXXXXXXXXXXXXXXX,</li> <li>○ XXXXXXXXXXXXXXXX</li> <li>● <i>Capacities to continue learning</i></li> <li>○ XXXXXXXXX.</li> </ul>
<b>Syllabus</b>	
<b>Content knowledge</b>	
<b>Texts and readings</b>	
<b>Notes, additional materials</b>	
<b>Repository</b>	
<b>Assessment</b>	
<b>Assessment methods</b>	
<b>Assessment criteria</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● <i>Knowledge and understanding</i></li> <li>○ xxxx</li> <li>● <i>Applying knowledge and understanding</i></li> <li>○ xxxxx</li> <li>● <i>Autonomy of judgment</i></li> <li>○ xxxx</li> <li>● <i>Communicating knowledge and understanding</i></li> <li>○ XXXXXXXXXXXXXXXX</li> <li>● <i>Communication skills</i></li> <li>○ XXXXXXXXXXXXXXXX</li> <li>● <i>Capacities to continue learning</i></li> <li>○</li> </ul>
<b>Final exam and grading criteria</b>	
<b>Further information</b>	
	.