

PARTE A CURA DELLA U.O. DIDATTICA E SERVIZI AGLI STUDENTI

Principali informazioni sull'insegnamento	
Denominazione insegnamento	Chimica Fisica (I corso)
Corso di studio	Chimica
Classe di laurea	L-27
Crediti formativi (CFU)	6
Obbligo di frequenza	no
Lingua di erogazione	italiano
Anno Accademico	2018/2019

Docente responsabile	
Nome e Cognome	Gerardo Palazzo
indirizzo mail	gerardo.palazz@uniba.it
telefono	080-5442028

Dettaglio insegnamento	Ambito disciplinare	SSD	tipologia attività
			CHIM/02

Erogazione insegnamento	Anno di corso	Semestre
	II	I

Modalità erogazione	CFU lez	Ore lez	CFU lab	Ore lab	CFU eserc	Ore eserc	CFU eserc campo	Ore eserc campo
	5	40	0	0	1	15	0	0

Organizzazione della didattica	ore totali	ore insegnamento	ore studio individuale
	150	55	95

Calendario	Inizio attività didattiche	Fine attività didattiche
	2-10-2017	18-01-2018

PARTE A CURA DEL DOCENTE

Syllabus	
Prerequisiti	Contenuti di Chimica Generale dei corsi del I anno, unità di misura grandezze fisiche, calcolo multivariato, algebra.
<b>Risultati di apprendimento attesi</b> ( <i>declinare rispetto ai Descrittori di Dublino</i> ) ( <i>si raccomanda che siano coerenti con i risultati di apprendimento del CdS, riportati nei quadri A4a, A4b e A4c della SUA, compreso i risultati di apprendimento trasversali</i> )	
Conoscenza e capacità di comprensione	Conoscere e comprendere i concetti fondamentali di Termodinamica chimica e termodinamica statistica
Capacità di applicare conoscenza e comprensione	Determinare la spontaneità di processi e reazioni, comprendere la fenomenologia delle transizioni di stato di gas e soluzioni reali, calcolare parametri termodinamici da dati molecolari
Autonomia di giudizio	Acquisizione di consapevole autonomia nel nel trattamento termodinamico di semplici processi fisici e di reazioni chimiche.
Abilità comunicative	capacità di sostenere un contraddittorio sulla base di un giudizio sviluppato autonomamente su una problematica inerente la termodinamica.
Capacità di	Capacità di gestire i dati termodinamici presenti in letteratura, banche dati ed internet.

apprendimento	Capacità di risolvere in maniera quantitativa problemi numerici inerenti cicli termodinamici, transizioni di stato di sostanze pure e reattività chimica.
---------------	---

Programma	
Contenuti dell'insegnamento	<p><b>1 gas ideali &amp; gas reali</b> deviazioni dal comportamento ideale: fattore di compressibilità Z e equazione del viriale; isoterme sperimentali; eq. di van der Waals (VdW); principio degli stati corrispondenti.</p> <p><b>2 I &amp; II principio della termodinamica (TD)</b> classificazione dei sistemi TD: lavoro e calore; I principio TD (l'energia interna U di un sistema isolato è costante) U è funzione di stato; Funzione di stato entalpia H. Legge di Hess e Kirchoff; Il principio della TD postulato entropico; Efficienza di una macchina termica e frigorifera; Scala termodinamica delle temperature; III principio TD ed entropia assoluta nello stato standard S°,</p> <p><b>3 criteri di spontaneità ed equilibrio (csp) per sistemi non isolati: energia libera di Gibbs e di Helmholtz</b> energia libera di Helmholtz (F) e energia libera di Gibbs (G) e relative eq. Fondamentali; potenziale chimico (<math>\mu</math>) ; <math>\mu</math> di un gas ideale; equilibrio chimico (<math>\sum \mu_n = \Delta G_{\text{reaz}} \leq 0</math> è il csp in una reazione chimica). eq. Gibbs-Helmholtz e eq. di van't Hoff ; relazioni di Maxwell; effetto Joule-Thomson e relazione tra C<sub>p</sub> e C<sub>v</sub></p> <p><b>4 Transizioni di stato</b> di un componente puro</p> <p><b>5 le miscele in TD classica</b> grandezze parziali molari, ; equazione di Gibbs-Duhem; potenziale chimico di un componente liquido in soluzione; leggi di Raoult ed Henry L'energia libera di mescolamento; potenziali chimici per componenti di soluzioni reali. Coefficienti di attività e stati di riferimento per solvente e soluto</p> <p><b>6 introduzione alla termodinamica statistica</b> Funzioni di distribuzione e densità di probabilità. propagazione degli errori casuali; molteplicità (W) Il principio TD statistica (S = -k lnW); distribuzione di Boltzman; funzione di ripartizione e funzioni termodinamiche</p> <p><b>7 teoria delle soluzioni regolari</b> modello a reticolo di soluzioni; parametro di interazione di Flory <math>\chi</math>; coefficienti di attività di soluto e solvente ; diagrammi di stato liquido-liquido e lacuna di miscibilità ; spinodali dell'energia libera; tensione superficiale</p> <p><b>8 funzioni di ripartizione molecolari q</b> fattorizzazione di q rispetto ai diversi contributi energetici; funzione di ripartizione traslazionale, vibrazionale e rotazionale; equazione di stato dei gas ideali in TD statistica ; equipartizione dell'energia e dipendenza della capacità termica da T per molecole biatomiche; equazione di Sackur-Tetrode ; costante di equilibrio in termini di q di reagenti e prodotti.</p> <p><b>9 diffusione</b> Descrizione termodinamica del processo di diffusione I e II legge di Fick, Descrizione statistica del processo di diffusione: modello del random walk</p>
Testi di riferimento	<p><i>Chimica Fisica</i> Atkins &amp; De Paula. <i>Molecular Driving Forces</i> Dill &amp; Bromberg. <i>Spontaneamente</i> Lo Nostro &amp; Peruzzi. Dispense e appunti di lezione sul sito <a href="http://www.chimica.uniba.it/didattica/pubblicazioni/225-chimica-fisica-i">http://www.chimica.uniba.it/didattica/pubblicazioni/225-chimica-fisica-i</a></p>
Note ai testi di riferimento	-
Metodi didattici	Lezione frontali mediante impiego di powerpoint
Metodi di valutazione (indicare almeno la tipologia scritto, orale, altro)	<p><b>PROVA SCRITTA</b> consiste 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; iv) CALCOLO DELL'ERRORE NEL CASO DI UNA FUNZIONE DI PIÙ VARIABILI.</p> <p><b>PROVA ORALE</b> Colloquio orale ed impiego di lavagna tradizionale</p>
Criteri di valutazione (per ogni risultato di apprendimento atteso su)	<p><b>1 gas reali</b> 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>

indicato, descrivere cosa ci si aspetta lo studente 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)

2 deviazioni dal comportamento ideale: equazione del viriale, 2° coefficiente del viriale B2  
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).

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)

5 enunciare il principio degli stati corrispondenti

## **2 I & II principio della termodinamica (TD)**

### 1) Concetti di base

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.

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

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 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. 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) = impossibile il moto perpetuo di prima specie

Definire l'Equivalente meccanico del calore. Definire la Funzione di stato entalpia H.

Enunciare la Legge di Hess, definire le 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.

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 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 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.

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  $(\partial G/\partial P) = V$ .

6 definizioni TD del potenziale chimico

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_j} = \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j}$$

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  $\sum \mu_i = \Delta G_{\text{reaz}} \leq 0$  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. Dipendenza della costante di equilibrio da T:

eq. di van't Hoff. Discutere i grafici di van't Hoff per reazioni isoterme ed endotermiche.

10 come si ricavano le relazioni di Maxwell dalle eq. fondamentali (*almeno* un esempio). Es

eq. fondamentale di U fornisce la relazione  $(\partial P / \partial S)_V = (\partial S / \partial V)_S$  permette di calcolare il  $\Delta S$

associato all'espansione di un gas

11 Relazione tra  $C_p$  e  $C_v$  (cap. 3.4.3 e 3.5 Atkins) (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 idiagrammi bifase 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

#### 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

$$S = -k \sum_{i=1}^t p_i \ln p_i$$

3) dimostrare

#### 7) Distribuzione di Boltzmann

1) Definizione  $p_i = \exp(-E_i/kT)/Q$ . Cosa sono  $P_i$ ,  $E_i$  e  $Q$

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 =  $q^3 V$  ( $q \propto T^{3/2}$ )

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  $4Dt$

	<p>Il cammino quadratico medio è proporzionale a <math>t</math></p> <p><b>10 Soluzioni regolari</b></p> <p>1) impostazione del modello a reticolo: S mescolamento ideale – U mescolamento non ideale, deviazioni dall'idealità associate a <math>\chi</math>:</p> <p>2) il solo parametro d'interazione è sufficiente a descrivere il comportamento della soluzione. Significato fisico di <math>\chi</math>.</p> <p>Prima dell'esame verrà dato un esercizio da fare a casa sulle deviazioni dall'idealità e sulle lacune di miscibilità</p>
Altro	