

CHIMICA FISICA

Fabio Mavelli (fabio.mavelli@uniba.it, Ricevimento: ogni giorno 9.00-13.30, 15.30-18.30 previo appuntamento via email)

Anno di Corso 1° II semestre:

CFU 4 frontali 2 laboratorio

Obiettivi del Corso

Lo studente deve dimostrare di aver recepito i concetti fondamentali e le leggi della termodinamica chimica e padroneggiare gli strumenti matematici che sono alla base di essa.

Conoscere la differenza fra proprietà chimico-fisiche intensive ed estensive, e le proprietà delle grandezze parziali molari.

Conoscere le quattro leggi della termodinamica, l'equazione fondamentale della termodinamica, la definizione delle principali funzioni di stato: Energia interna (E), Entalpia (H), Energia Libera di Gibbs (G) e di Helmholtz (F) e la forma dei loro differenziali per sistemi a composizione variabile e costante. Padroneggiare il concetto di potenziale chimico.

Padroneggiare i principi di spontaneità ed equilibrio in differenti condizioni operative.

Essere in grado, dai dati tabulati, di calcolare i valori delle Entalpie ed Energia libere di reazione in condizioni standard a differente temperatura e della costante di equilibrio per reazioni chimiche a stechiometria nota.

Conoscere le differenze principali fra i tre stati fondamentali della materia: solido, liquido, aeriforme. Conoscere la differenza fra gas e vapore, fra un gas a comportamento ideale e reale.

Saper discutere i diagrammi di stato di sostanze pure e le leggi di equilibrio di fase. Conoscere la condizione di equilibrio per sistemi a multi-componenti.

Ricavare le equazioni fondamentali che descrivono le proprietà colligative ed il mescolamento.

Saper impostare e risolvere sistemi di equazioni differenziali per meccanismi cinetici semplificati. Conoscere le equazioni di Michaelis-Menten e Haldane-Briggs per la cinetica enzimatica

Essere in grado di scrivere una relazione di laboratorio in maniera critica riportando correttamente i dati misurati e valutando gli errori su proprietà stimate con procedure di misure indirette.

Programma

Lezione 1- Termodinamica Classica.

Sistema termodinamico: classificazione, sistema idrostatico. Grandezze di stato estensive ed intensive. Scale di temperatura, fattori di conversione. Equilibrio termodinamico e grandezze di stato. Equazione di stato, equazione di stato del Gas Ideale. Trasformazioni di stato e trasformazioni di equilibrio. Trasformazioni reversibili. Funzioni di stato e differenziali esatti. Miscele di gas ideali: legge di Dalton. Gas Reali: deviazioni dal comportamento ideale. Equazione di van der Waals. Diagramma di Andrews e parametri critici.

Lezione 2 – Il Primo principio .

Scambi di energia fra sistema ed ambiente: calore e lavoro, convenzioni. Lavoro di volume. Lavoro reversibile ed irreversibile. Flusso di calore reversibile ed irreversibile. Il calore ed il lavoro non sono funzioni di stato. Principio zero della termodinamica. Termometri: a gas e a liquido. Capacità termica a pressione e a volume costante. Calori specifici. Il I Principio della termodinamica: L'energia interna E è

una funzione di stato. Differenziale dell'energia per sistemi a composizione costante e variabile. Forme differenziali esatte. Equivalenza calore e lavoro. Conservazione dell'energia. Limiti del I principio. Entalpia funzione di stato. Differenziale dell'entalpia. Calore scambiato a volume e pressione costante. Relazione fra C_p e C_v . Relazione di Mayer.

Lezione 3 – Coefficiente di Joule-Thomson e Volumi parziali molari.

Espansione libera di un gas. Energia interna ed entalpia di un gas ideale. Gas reali: coefficiente di Joule-Thomson. Grandezze intensive ed estensive: funzioni omogenee di grado 0 e 1. I volumi parziali molari.

Lezione 4 – Termochimica.

Calore di reazione ed equazione termochimica. Entalpia di reazione ΔH_R ed Energia di reazione ΔE_R . Calorimetria. Relazione fra ΔH_R e ΔE_R . Reazioni chimiche: equazione stechiometrica e grado di avanzamento. Calcolo del ΔH_R a partire dalle entalpie parziali molari e dal grado di avanzamento. Stato standard. Entalpie standard di formazione ΔH_f^\ominus tabulate. Legge di Hess. Calcolo dell'entalpia di reazione standard a partire dalle ΔH_f^\ominus tabulate. Legge di Kirchhoff. Calcolo dell'entalpia di reazione standard ad una temperatura differente da quella dei dati tabulati.

Lezione 5 – Il Secondo Principio.

$dS=Q_{rev}/T$ differenziale esatto. Entropia come funzione di stato. Processi Spontanei e variazione di entropia: flusso di calore reversibile ed irreversibile. Il principio: ΔS_{Univ} criterio di spontaneità, disuguaglianza di Clausius. Macchine termiche ed enunciato di Kelvin-Planck. Il Terzo Principio della termodinamica. Calcolo delle entropie standard S delle sostanze pure in condizioni standard. Entalpia di reazione ΔS_R . Variazione di ΔS_R con la temperatura.

Lezione 6 – Energia Libera.

Energia libera di Helmholtz e Gibbs: principi di spontaneità ed equilibrio. Contributo entalpico ed entropico al ΔG_R per le reazioni spontanee: temperatura di inversione. ΔG_f^\ominus di formazione standard e calcolo dei ΔG_R^\ominus di reazione standard. ΔG_R in condizioni non standard. Variazione di G del sistema durante una reazione chimica. Lavoro massimo e lavoro utile.

Lezione 7 – Trasformazioni di Legendre e costante di equilibrio.

Equazione fondamentale della termodinamica. Trasformazioni di Legendre e differenziali delle funzione termodinamiche per sistemi a composizione costante: variabili naturali. Equazioni di Maxwell. Variazione di G con la pressione: gas ideale e specie in fase condensata. Variazione di G con la temperatura. Variazione del ΔG_R di reazione con la temperatura: equazione di Gibbs-Helmholtz. Stima del ΔG_R ad una temperatura differente da quella del ΔG_R^\ominus tabulato. ΔG_R di reazione per specie in fase gassosa in condizioni non standard. Quoziente termodinamico per una reazione chimica e Costante di equilibrio. Attività delle specie chimiche. Dipendenza della costante di equilibrio dalla temperatura: Equazione di van't Hoff.

Lezione 8 – Potenziale Chimico.

Equazione fondamentale per sistemi a composizione variabile. Differenziali di H , G , F per sistemi a composizione variabile. Potenziale chimico e Energia libera molare G^\ominus . Equazione di Gibbs-Duhem. Variazione del potenziale chimico come criterio di spontaneità ed equilibrio. Potenziale chimico di un gas ideale e reale. Determinazione coefficiente di attività. Attività per composti non gassosi. Costante di equilibrio in funzione delle attività per equilibri eterogenei. Esempio.

Lezione 9 – Diagrammi di stato.

Stati di aggregazione della materia e trasformazioni di fase. Lo stato solido: solidi amorfi e cristallini. I reticoli di Bravais: sistemi cristallini e celle elementari. Classificazione dei Cristalli. Metalli e solidi ionici: cristalli a massimo impaccamento. Stato liquido e stato gassoso. Analisi termica e termogramma. Diagramma di stato p - T e p - V di sostanze pure: diagramma di stato dell'Acqua e del Ferro. Sistemi eterogenei e fasi. Condizione di equilibrio di un sistema eterogeneo bifasico ad un componente: equazione di Clapeyron. Equilibrio fase gassosa/fase condensata: equazione di Clausius-Clapeyron.

Tensione di Vapore: evaporazione ed ebollizione. Condizione di equilibrio in un sistema eterogeneo a più componenti.

Lezione 10 – Le Soluzioni.

Differenti tipi di soluzioni. Soluzioni in fase liquida: solvente e soluto, composizione della soluzione. Passaggio in soluzione e entalpia di mescolamento. Saturazione e solubilità. Soluzioni ideali: ΔG_{mix} miscela di due gas ideali. Tensione di vapore di un componente liquido puro. Soluzioni binarie liquido-liquido ideali: legge di Raoult. ΔG_{mix} di soluzioni liquido-liquido ideali. Soluzioni solido-liquido ideali: proprietà colligative. Abbassamento tensione di vapore del solvente, innalzamento ebullioscopico, abbassamento crioscopico, pressione osmotica. Coefficiente di van't Hoff.

Lezione 11 – Cinetica Chimica: introduzione

Reazioni chimiche e conservazione della massa. Meccanismo di reazione e reazioni elementari. Meccanismo di reazione e stechiometria. Analisi formale ed analisi empirica. Velocità di reazione: definizione teorica e operativa. Equazione cinetica. Ordine di reazione e molecolarità. Legge di azione di Massa. Reazione elementari reversibili e costante di equilibrio. Legge di Arrhenius ed energia di attivazione.

Lezione 12 – Cinetica Chimica: analisi formale

Meccanismo cinetico ed sistema di equazioni differenziali. Uso delle equazioni di conservazione di massa. Sistema di equazioni differenziale ordinarie del I ordine algebrici a coefficienti costanti. Sistemi autonomi. Spazio delle fasi. Soluzione dei sistemi ODE.

Lezione 13 – Cinetica Chimica: integrazione diretta

Soluzione analitica di sistemi ODE per meccanismi semplici del prim'ordine: $A \rightarrow P$, AP , $A \rightarrow B \rightarrow C$; del second'ordine: $2A \rightarrow P$, $A+B \rightarrow P$.

Lezione 14 – Cinetica Chimica: analisi empirica e catalisi

Metodi per determinare l'ordine di reazione per velocità di reazione che dipendono da un'unica specie: integrazione diretta, differenziale, tempi di dimezzamento. Metodi per determinare l'ordine di reazione per velocità di reazione che dipendono da più specie: condizioni iniziali stechiometriche, isolamento, velocità iniziali. Principi di Catalisi chimica. Catalisi ed equilibrio chimico. Energia di attivazione di reazioni catalizzate. Catalisi enzimatica: meccanismo di Brown. Equazioni di Henri-Michaelis-Menten (ipotesi pseudo equilibrio) e Equazione di Briggs-Haldane (ipotesi stato stazionario).

Lezione L01 – Esperienze di Laboratorio

- Misura del entalpia di evaporazione dell'acqua.
- Misura del calore di combustione del saccarosio.
- Misura dell'abbassamento crioscopico di soluzioni di soluti non volatili.

Esempio di stesura della relazione finale

Lezione L02 – Teoria della misura

Metodi di misura diretti, indiretto e strumentale. Misura ed incertezza. Cifre significative. Errori illegittimi, random e sistematici. Precisione ed accuratezza di una misura. Esattezza, e Precisione di un metodo di misura. Errore relativo percentuale e cifre significative.

Lezione L03 – Stima dell'errore

Stima dell'errore nei metodi di misura. Stima della misura e dell'errore in misure ripetute. Misure indirette e propagazione dell'errore: caso della somma, differenza, prodotto e quoziente di misure dirette. Legge generale di propagazione dell'errore. Formula generale della propagazione dell'errore.

Lezione L04 – Analisi statistica dei dati

Analisi statistica nel caso di misure ripetute. Valori discreti e Probabilità, valori continui e densità di probabilità. Divisione in classi e Istogramma. Frequenze e probabilità. Medie e varianze aritmetiche e medie e varianze delle densità di probabilità. Funzione Gaussiana. Teorema di Laplace.

Lezione L05 – Interpolazione curve

Interpolazione dei dati. Funzione verosimiglianza e stima dei parametri. Errore sulla stima dei parametri.

Interpolazione lineare: stima di intercetta e coefficiente angolare, stima degli errori. Stima errore sulla variabile dipendente y . Stima dei parametri della retta nel caso di errori differenti sulle y_i .

Modalità di valutazione

La modalità di valutazione è attraverso esame orale finale con discussione delle relazioni di laboratorio.

L'esame orale si articola nella discussione di un argomento a scelta dello studente + 4 argomenti a scelta del docente. Perché l'esame possa essere considerato superato lo studente deve aver esposto in maniera soddisfacente tutti e cinque gli argomenti oggetto di esame. In caso di discussione non sufficiente di uno o più argomenti il docente può, a suo insindacabile giudizio, procedere alla selezione di ulteriori argomenti per verificare la preparazione dello studente.

Le tre relazioni di laboratorio devono essere presentate in formato cartaceo e discusse in sede di esame. Possono altresì essere consegnate almeno 15 giorni prima della data dell'appello e discusse/corrette con il docente. In tal caso la versione corretta delle relazioni dovrà essere presentata in sede di esame e la discussione delle relazioni verrà considerata superata.

Durante lo svolgimento del corso verranno svolte 3 prove in Itinere.

- I prova in itinere Lezioni L02-L05
- II prova in itinere lezioni L1-L5
- III prova in itinere lezioni L1-L10

Per ogni prova in itinere superata con punteggio superiore a 18, verrà considerata superata una delle quattro domande a disposizione del docente con un punteggio pari a quello conseguito nella prova in itinere. Lo studente potrà comunque non avvalersi del risultato di una o più prove in Itinere. Il voto finale sarà dato dalla media del voto di esame con i voti delle prove in itinere superate.

Materiale didattico

Dispense del corso formato pdf scaricabili dal sito del corso:

<http://puccini.chimica.uniba.it/~mavelli/Didattica/ChimicaFisica/index.html>

esercizi svolti, programmi Matlab per il trattamento dati e testi e soluzioni delle prove in Itinere

Testi Consigliati

- Atkins Chimica Fisica – Zanichelli
- Taylor J.R., Introduzione all'analisi degli Errori, Zanichelli