

**PROGRAMMA DI CHIMICA FISICA con Laboratorio**  
**Corso di Laurea in Scienza dei Materiali**  
**docente: Dott. Fabio Mavelli**

### **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 – 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-Thompson.

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

## Lezione 5 –II 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:  $\Delta S_{univ}$  criterio di spontaneità, disuguaglianza di Clausius.** Macchine termiche ed enunciato di Kelvin-Plank.

**III principio della termodinamica. Calcolo delle entropie standard  $S^\ominus$  delle sostanze pure in condizioni standard. Entalpia di reazione  $\Delta S^\ominus_R$ .** Variazione di  $\Delta S^\ominus_R$  con la temperatura.

## Lezione 6 – Energia Libera.

**Energia libere di Helmholtz e Gibbs: principi di spontaneità ed equilibrio.** Contributo entalpico ed entropico al  $\Delta G_R$  per le reazioni spontanee: temperatura di inversione.

**$\Delta G^\ominus_f$  di formazione standard e calcolo dei  $\Delta G^\ominus_R$  di reazione standard.**  $\Delta G_R$  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  $\Delta G_R$  di reazione con la temperatura: equazione di Gibbs-Helmholtz. Stima del  $\Delta G_R$  ad una temperatura differente da quella del  $\Delta G^\ominus_R$  tabulato.**  $\Delta G_R$  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:  $\Delta G_{\text{mix}}$  miscela di due gas ideali. Tensione di vapore di un componente liquido puro. Soluzioni binarie liquido-liquido ideali: legge di Raoult.  $\Delta G_{\text{mix}}$  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:  $A \rightarrow P$ ,  $A \leftrightarrow P$ ,  $A \rightarrow B \rightarrow C$ ; 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: ipotesi. 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  $y_i$ .