
Testi del Syllabus

Resp. Did. **COCCIA EMANUELE** **Matricola: 031485**

Docente **COCCIA EMANUELE, 6 CFU**

Anno offerta: **2021/2022**

Insegnamento: **652SM - CHIMICA FISICA**

Corso di studio: **SM40 - SCIENZE E TECNOLOGIE PER L'AMBIENTE E LA NATURA**

Anno regolamento: **2020**

CFU: **6**

Settore: **CHIM/02**

Tipo Attività: **C - Affine/Integrativa**

Anno corso: **2**

Periodo: **Secondo Semestre**

Sede: **TRIESTE**



Testi in italiano

Lingua insegnamento italiano

Contenuti (Dipl.Sup.)

TERMODINAMICA CLASSICA

Definizioni

- * Termodinamica
- * Sistemi
- * Variabili di stato
- * Processi reversibili e irreversibili

La temperatura e la sua misura

I gas

- * La pressione
- * Il gas ideale
- * Pressione parziale
- * I gas reali
- * Il fattore di compressione
- * L'equazione di Van der Waals
- * Condensazione e punto critico

Il primo principio della termodinamica

- * La conservazione dell'energia
- * L'energia interna
- * Calore e lavoro
- * La forma differenziale del primo principio
- * Il lavoro di volume
- * Calcolo del lavoro di volume
- * Lavoro reversibile e irreversibile
- * L'energia interna del gas ideale e il teorema dell'equipartizione

- * Capacita' termica a volume costante
- * L'entalpia e la capacita' termica a pressione costante

Termochimica

- * Variazioni di entalpia standard per processi chimici
- * La legge di Hess
- * L'entalpia standard di formazione
- * Calcolo delle entalpie standard di reazione dalle entalpie standard di formazione
- * La variazione dell'entalpia standard con la temperatura: la legge di Kirchhoff

Il secondo principio della termodinamica

- * Il verso spontaneo dei processi e la definizione di entropia
- * L'enunciato formale del secondo principio
- * La definizione statistica dell'entropia
- * La disuguaglianza di Clausius
- * Lavoro reversibile e irreversibile: il caso generale
- * Le variazioni di entropia nei processi chimici
- * Il terzo principio della termodinamica
- * L'energia libera di Helmholtz
- * L'energia di Gibbs
- * L'energia standard di Gibbs molare

Le proprieta' dell'energia di Gibbs

- * L'equazione fondamentale
- * L'espressione dell'energia di Gibbs per un sistema chiuso a composizione costante
- * La variazione di G con la pressione e la temperatura
- * L'energia di Gibbs molare del gas ideale
- * La fugacita'
- * Determinazione sperimentale del coefficiente di fugacita'

Le transizioni di stato

- * I diagrammi di stato e la loro interpretazione
- * La discussione termodinamica delle transizioni di stato: il potenziale chimico
- * L'espressione matematica dei limiti di fase

Le miscele semplici

- * La dipendenza dell'energia di Gibbs dalla composizione
- * Sistemi a piu' componenti
- * L'espressione dell'energia di Gibbs di un sistema a piu' componenti
- * Il potenziale chimico del componente di una fase liquida
- * La legge di Raoult e la legge di Henry
- * Le soluzioni ideali
- * Le proprieta' colligative: abbassamento crioscopico, innalzamento ebullioscopico e pressione osmotica
- * Il potenziale chimico di un soluto che segue la legge di Henry
- * L'attivita'

Il trattamento termodinamico dell'equilibrio chimico

- * Il grado di avanzamento della reazione
- * La variazione dell'energia di Gibbs col grado di avanzamento della reazione
- * Il quoziente di reazione e la costante di equilibrio
- * La risposta dell'equilibrio chimico alle perturbazioni
- * L'equazione di van't Hoff

CINETICA CHIMICA

I processi elementari

- * La velocita' di un processo elementare
- * Classificazione dei processi elementari
- * Leggi cinetiche
- * La dipendenza della velocita' di una reazione elementare dalla temperatura

Le reazioni multistadio

- * La velocità delle reazioni multistadio
- * Leggi cinetiche e reazioni multistadio
- * La determinazione sperimentale della legge cinetica
- * La dipendenza della concentrazione dal tempo: l'integrazione delle leggi cinetiche
- * I meccanismi di reazione

Testi di riferimento

Testi per studio/consultazione

- * Peter Atkins, Julio de Paula, "Elementi di chimica fisica", 4^a ed. Italiana, ed. Zanichelli, Bologna, 2018
- * Peter Atkins, Julio de Paula, James Keeler, "Chimica fisica", 6^a ed. Italiana, ed. Zanichelli, Bologna, 2020

Obiettivi formativi

Acquisizione dei fondamenti della chimica fisica riguardanti la termodinamica classica; conoscenze di base della cinetica chimica

Conoscenza e comprensione

La frequenza al corso consentirà agli studenti di:

- * conoscere le principali variabili termodinamiche
- * apprendere i principi fondamentali della termodinamica classica
- * comprendere la connessione fra i principi generali della termodinamica classica e i fenomeni di interesse più specificamente chimico
- * conoscere i principali tipi di reazioni chimiche: processi elementari e reazioni multistadio
- * conoscere e comprendere le leggi empiriche che regolano la velocità delle reazioni
- * conoscere i più semplici meccanismi di reazione

Capacità di applicare conoscenza e comprensione

Lo studente che abbia frequentato con profitto il corso sarà in grado di:

- * interpretare i processi reali in termini termodinamici
- * valutare la spontaneità di un processo chimico
- * prevedere l'influenza di una variazione delle principali variabili termodinamiche (temperatura, pressione etc) sui processi
- * valutare le quantità di calore e/o lavoro scambiate durante un determinato processo
- * valutare gli aspetti cinetici generali di un processo chimico
- * formulare ipotesi di massima sugli aspetti meccanicistici di una reazione

Autonomia di giudizio

Una delle finalità principali del corso è quella di trasmettere agli studenti il messaggio sulla necessità che gli argomenti trattati vengano "metabolizzati" e ne venga colta la profonda interconnessione. Ciò come condizione ineludibile per poter utilizzare in modo critico i concetti astratti acquisiti in situazioni reali.

Abilità comunicative

Il materiale presentato nel corso richiede l'introduzione e l'uso di un linguaggio specifico rigoroso: la padronanza di tale linguaggio è uno degli obiettivi che lo studente dovrà perseguire e raggiungere.

Capacità di apprendimento

I concetti di base di termodinamica classica e cinetica empirica affrontati durante il corso dovranno costituire una solida piattaforma culturale capace di consentire allo studente l'approfondimento autonomo di temi specifici in relazione a problemi reali e/o corsi di formazione superiore

Prerequisiti

Il corso non e' soggetto a prerequisiti formali; tuttavia, essendo la natura degli argomenti trattati di tipo formale-matematica (ancorche' a livello elementare), sara' interesse degli studenti che si apprestano a seguire le lezioni allestire un bagaglio di matematica di base comprendente derivate, integrali, funzioni di una o piu' variabili, semplici equazioni differenziali.

Metodi didattici

Il corso viene svolto tramite lezioni frontali attraverso l'uso di slides e della lavagna.

Le slides sono messi a disposizione su Moodle.

Eventuali cambiamenti alle modalita' qui descritte, che si rendessero necessari per garantire l'applicazione dei protocolli di sicurezza legati all'emergenza COVID19, saranno comunicati nel sito web di Dipartimento, del Corso di Studio e dell'insegnamento.

Modalità di verifica dell'apprendimento

Esame individuale orale. La verifica si articola in almeno 3 domande. Nello svolgimento della prova lo studente dovra' dimostrare di aver acquisito i concetti fondamentali trattati durante il corso e di saperli mettere in relazione. Sara' inoltre richiesta una buona capacita' di esporre gli argomenti in modo logico e comprensibile sia dal punto di vista della lingua italiana che da quello del "gergo" inerente gli argomenti del corso. La votazione della prova orale e' espressa in trentesimi.

Programma esteso

TERMODINAMICA CLASSICA

Definizioni

- * Termodinamica
- * Sistemi
- * Variabili di stato
- * Processi reversibili e irreversibili

La temperatura e la sua misura

I gas

- * La pressione
- * Il gas ideale
- * Pressione parziale
- * I gas reali
- * Il fattore di compressione
- * L'equazione di Van der Waals
- * Condensazione e punto critico

Il primo principio della termodinamica

- * La conservazione dell'energia
- * L'energia interna
- * Calore e lavoro
- * La forma differenziale del primo principio
- * Approfondimento sui differenziali
- * Significato e utilita' del differenziale
- * Il lavoro di volume
- * Calcolo del lavoro di volume
- * Lavoro reversibile e irreversibile
- * L'energia interna del gas ideale e il teorema dell'equipartizione
- * Capacita' termica a volume costante
- * L'entalpia e la capacita' termica a pressione costante

Termochimica

- * Variazioni di entalpia standard per processi chimici
- * La legge di Hess
- * L'entalpia standard di formazione
- * Calcolo delle entalpie standard di reazione dalle entalpie standard di formazione
- * La variazione dell'entalpia standard con la temperatura: la legge di Kirchhoff

Il secondo principio della termodinamica

- * Il verso spontaneo dei processi e la definizione di entropia

- * L'enunciato formale del secondo principio
- * La definizione statistica dell'entropia
- * La disuguaglianza di Clausius
- * Lavoro reversibile e irreversibile: il caso generale
- * Le variazioni di entropia nei processi chimici
- * Il terzo principio della termodinamica
- * L'energia libera di Helmholtz
- * L'energia di Gibbs
- * L'energia standard di Gibbs molare

Le proprietà dell'energia di Gibbs

- * L'equazione fondamentale
- * L'espressione dell'energia di Gibbs per un sistema chiuso a composizione costante
- * La variazione di G con la pressione e la temperatura
- * L'energia di Gibbs molare del gas ideale
- * La fugacità
- * Determinazione sperimentale del coefficiente di fugacità

Le transizioni di stato

- * I diagrammi di stato e la loro interpretazione
- * La discussione termodinamica delle transizioni di stato: il potenziale chimico
- * L'espressione matematica dei limiti di fase

Le miscele semplici

- * La dipendenza dell'energia di Gibbs dalla composizione
- * Sistemi a più componenti
- * L'espressione dell'energia di Gibbs di un sistema a più componenti
- * Il potenziale chimico del componente di una fase liquida
- * La legge di Raoult e la legge di Henry
- * Le soluzioni ideali
- * Le proprietà colligative: abbassamento crioscopico, innalzamento ebullioscopico e pressione osmotica
- * Il potenziale chimico di un soluto che segue la legge di Henry
- * L'attività

Il trattamento termodinamico dell'equilibrio chimico

- * Il grado di avanzamento della reazione
- * La variazione dell'energia di Gibbs col grado di avanzamento della reazione
- * Il quoziente di reazione e la costante di equilibrio
- * La risposta dell'equilibrio chimico alle perturbazioni
- * L'equazione di van't Hoff

CINETICA EMPIRICA

I processi elementari

- * La velocità di un processo elementare
- * Classificazione dei processi elementari
- * Leggi cinetiche
- * La dipendenza della velocità di una reazione elementare dalla temperatura

Le reazioni multistadio

- * La velocità delle reazioni multistadio
- * Leggi cinetiche e reazioni multistadio
- * La determinazione sperimentale della legge cinetica
- * La dipendenza della concentrazione dal tempo: l'integrazione delle leggi cinetiche
- * I meccanismi di reazione



CLASSICAL THERMODYNAMICS

Preliminaries

- * Thermodynamics
- * Systems
- * State variables
- * Reversible and irreversible processes

Temperature and its measurement

Gases

- * Pressure
- * The ideal gas
- * Partial pressure
- * Real gases
- * The compression factor
- * Van der Waals' equation
- * Condensation and the critical point

The first principle of thermodynamics

- * Energy conservation
- * Internal energy
- * Heat and work
- * The differential form of the first principle
- * Volume work
- * Calculation of volume work
- * Reversible and irreversible work
- * The internal energy of the ideal gas and the equipartition theorem
- * Thermal capacity at constant volume
- * Enthalpy and thermal capacity at constant pressure

Thermochemistry

- * Standard enthalpy variation for chemical processes
- * Hess' law
- * Standard enthalpy of formation
- * Calculation of reaction standard enthalpies from formation standard enthalpies
- * Variation of standard enthalpy with temperature: Kirchhoff law

The second principle of thermodynamics

- * The spontaneous direction of processes and the definition of entropy
- * The formal statement of the second principle
- * The statistical definition of entropy
- * Clausius' inequality
- * Reversible and irreversible work: the general case
- * Entropy variations in chemical processes
- * The third principle of thermodynamics
- * Helmholtz free energy
- * Gibbs energy
- * Standard molar Gibbs energy

The properties of Gibbs energy

- * The fundamental equation
- * The expression of the Gibbs energy for a closed system at constant composition
- * The variation of G with pressure and temperature
- * Molar Gibbs energy for the ideal gas
- * Fugacity
- * The experimental determination of the fugacity coefficient

State transitions

- * The state diagrams and their interpretation
- * The thermodynamical discussion of state transitions: the chemical

potential

- * The mathematical derivation of the phase limits

Simple mixtures

- * The dependence of Gibbs energy from composition
- * Multicomponent systems
- * The expression of Gibbs energy for a multicomponent system
- * The chemical potential of the component of a liquid phase
- * Raoult and Henry laws
- * The ideal solution
- * Colligative properties: freezing point depression, boiling point elevation, osmotic pressure
- * The chemical potential for a solute obeying Henry law
- * Activity

The thermodynamic treatment of the chemical equilibrium

- * The extent of reaction
- * The variation of Gibbs energy with the extent of reaction
- * The reaction quotient and the equilibrium constant
- * The response of the chemical equilibrium to perturbations
- * van't Hoff equation

CHEMICAL KINETICS

Elementary processes

- * The rate of an elementary process
- * Classification of elementary processes
- * Rate laws
- * The dependence of the rate of an elementary reaction on the temperature

Multistep reactions

- * The rate of multistep reactions
- * Rate laws and multistep reactions
- * The experimental determination of kinetic laws
- * The dependence of the concentration on time: the integration of kinetic laws
- * Reaction mechanisms

Reference textbooks

- * Peter Atkins, Julio de Paula, "Elementi di chimica fisica", 4[^] ed. Italiana, ed. Zanichelli, Bologna, 2018
- * Peter Atkins, Julio de Paula, James Keeler, "Chimica fisica", 6[^] ed. Italiana, ed. Zanichelli, Bologna, 2020

Knowledge and understanding

By attending the course students will:

- * know the most important thermodynamic variables
- * know the fundamental principles of classical thermodynamics
- * understand the connection between the general principles of thermodynamics and chemical phenomena
- * know the principal types of chemical reactions: elementary processes and multistep reactions
- * know and understand the empirical laws which govern the rate of chemical reactions
- * know the basic reaction mechanisms

Applying knowledge and understanding

A student who has profitably attended the course will be able to:

- * interpret real processes in thermodynamic terms
- * evaluate spontaneity of a chemical process
- * predict the effect of a variation of the principal thermodynamic variables (temperature, pressure etc) on processes
- * estimate the amount of heat/work exchanged in a given process

- * evaluate the general kinetic aspects of a chemical process
- * put forward basic hypotheses regarding the mechanism of a chemical reaction

Making judgements

One of the main goals of the course is to convince students about the necessity that the treated arguments must be assimilated and their interconnections caught. This will be a prerequisite for the application of the abstract concepts learned during the course to real situations.

Communication skills

The material presented in the classroom requires the introduction and use of a specific and rigorous language: mastering this language is one of the targets that students will be required to pursue.

Learning skills

The basic concepts of thermodynamics and empirical kinetics learned by the students in the course will constitute a solid cultural base allowing them to develop more deeply specific arguments related to real problems and/or advanced education courses

The course has not any formal prerequisite; however, given the mathematical nature of the arguments that will be discussed, it will be useful for the students if they will set up a basic mathematical background including derivatives, integrals, functions of single/multiple variables, differential equations.

The course consists of classroom lectures, using slides and the blackboard. Slides are available on Moodle.

Possible changes to the above mode, should that be necessary for the application of the protocols related to the COVID19 emergency, will be made available on the web pages of the department, the degree course and the course itself.

Individual oral exam. There will be at least 3 questions. Students will have to demonstrate their good acquisition of the fundamental concepts developed in the classroom and to have understood the connections between them. The ability to expose arguments in a clear and logical way by the use of both a good Italian (or English) language and a correct technical terminology will also be evaluated. The final mark will be out of thirty.

CLASSICAL THERMODYNAMICS

Preliminaries

- * Thermodynamics
- * Systems
- * State variables
- * Reversible and irreversible processes

Temperature and its measurement

Gases

- * Pressure
- * The ideal gas
- * Partial pressure
- * Real gases
- * The compression factor
- * Van der Waals' equation
- * Condensation and the critical point

The first principle of thermodynamics

- * Energy conservation
- * Internal energy
- * Heat and work
- * The differential form of the first principle
- * More on differentials
- * The meaning and usefulness of differentials
- * Volume work
- * Calculation of volume work
- * Reversible and irreversible work
- * The internal energy of the ideal gas and the equipartition theorem
- * Thermal capacity at constant volume
- * Enthalpy and thermal capacity at constant pressure

Thermochemistry

- * Standard enthalpy variation for chemical processes
- * Hess' law
- * Standard enthalpy of formation
- * Calculation of reaction standard enthalpies from formation standard enthalpies
- * Variation of standard enthalpy with temperature: Kirchhoff law

The second principle of thermodynamics

- * The spontaneous direction of processes and the definition of entropy
- * The formal statement of the second principle
- * The statistical definition of entropy
- * Clausius' inequality
- * Reversible and irreversible work: the general case
- * Entropy variations in chemical processes
- * The third principle of thermodynamics
- * Helmholtz free energy
- * Gibbs energy
- * Standard molar Gibbs energy

The properties of Gibbs energy

- * The fundamental equation
- * The expression of the Gibbs energy for a closed system at constant composition
- * The variation of G with pressure and temperature
- * Molar Gibbs energy for the ideal gas
- * Fugacity
- * The experimental determination of the fugacity coefficient

State transitions

- * The state diagrams and their interpretation
- * The thermodynamical discussion of state transitions: the chemical potential
- * The mathematical derivation of the phase limits

Simple mixtures

- * The dependence of Gibbs energy from composition
- * Multicomponent systems
- * The expression of Gibbs energy for a multicomponent system
- * The chemical potential of the component of a liquid phase
- * Raoult and Henry laws
- * The ideal solution
- * Colligative properties: freezing point depression, boiling point elevation, osmotic pressure
- * The chemical potential for a solute obeying Henry law
- * Activity

The thermodynamic treatment of the chemical equilibrium

- * The extent of reaction
- * The variation of Gibbs energy with the extent of reaction
- * The reaction quotient and the equilibrium constant
- * The response of the chemical equilibrium to perturbations
- * van't Hoff equation

EMPIRICAL KINETICS

Elementary processes

- * The rate of an elementary process
- * Classification of elementary processes
- * Rate laws
- * The dependence of the rate of an elementary reaction on the temperature

Multistep reactions

- * The rate of multistep reactions
- * Rate laws and multistep reactions
- * The experimental determination of kinetic laws
- * The dependence of the concentration on time: the integration of kinetic laws
- * Reaction mechanisms