



# UNIVERSITÀ DI PISA

---

## CHIMICA FISICA INDUSTRIALE E LABORATORIO

**LUCA BERNAZZANI**

Academic year	2023/24
Course	CHIMICA PER L'INDUSTRIA E L'AMBIENTE
Code	123CC
Credits	12

Modules	Area	Type	Hours	Teacher(s)
CHIMICA FISICA INDUSTRIALE E LABORATORIO	CHIM/02, CHIM/02	LEZIONI	132	LUCA BERNAZZANI

### Obiettivi di apprendimento

#### *Conoscenze*

Lo studente sarà in grado di mostrare una solida conoscenza dei temi fondamentali della termodinamica chimica e di applicare questi concetti ai fenomeni chimico-fisici, deducendo la direzione dei cambiamenti spontanei e la condizione finale dell'equilibrio. Utilizzerà la termodinamica classica per studiare l'equilibrio di fase nei sistemi mono- e multicomponenti, le proprietà delle miscele e l'equilibrio chimico, acquisendo quindi le nozioni necessarie per indagare i processi industriali. Inoltre, seguendo un approccio basato sui metodi cinetici, lo studente avrà una conoscenza adeguata dell'evoluzione temporale dei sistemi reagenti, comprendendo i meccanismi delle reazioni chimiche. Infine, frequentando il laboratorio pratico, lo studente acquisirà la sensibilità sperimentale necessaria alla corretta determinazione delle proprietà termodinamiche e chimico-fisiche in genere.

#### *Modalità di verifica delle conoscenze*

Per l'accertamento delle conoscenze saranno svolte delle esercitazioni numeriche in aula e, ove possibile, prove in itinere. Inoltre lo studente presenterà un report scritto su ciascuna esperienza di laboratorio.

#### *Capacità*

Lo studente sarà in grado di risolvere problemi numerici relativi agli argomenti di termodinamica e cinetica affrontati durante il corso. Lo studente sarà in grado di presentare in report scritto i risultati dell'attività svolta durante il laboratorio.

#### *Modalità di verifica delle capacità*

Le capacità acquisite dagli studenti saranno verificate nell'ambito di esercitazioni numeriche periodiche la cui frequenza è comunque facoltativa. Ove possibile, saranno svolte prove in itinere per accertare l'avvenuta comprensione degli argomenti del corso e che potranno, se superate, essere sostitutive della prova scritta finale.

#### *Comportamenti*

Lo studente sarà in grado di seguire altri corsi ed in particolare quelli di chimica industriale, avendo solide basi di termodinamica e cinetica. In particolare sarà capace di:

- studiare un equilibrio chimico;
- consultare tabelle di dati termodinamici;
- comprendere i diagrammi di fase;
- valutare la velocità delle reazioni;
- valutare l'accuratezza e la precisione necessarie a svolgere attività di raccolta e analisi di dati sperimentali;
- sviluppare sensibilità alle problematiche di sicurezza in laboratorio.

#### *Modalità di verifica dei comportamenti*

- Le esercitazioni numeriche in aula forniranno elementi utili per valutare il grado di acquisizione degli obiettivi.
- Durante le sessioni di laboratorio saranno valutati il grado di accuratezza e precisione nelle attività svolte, operando in condizioni di sicurezza.



## UNIVERSITÀ DI PISA

### Prerequisiti (conoscenze iniziali)

Conoscenze matematiche di base: uso di funzioni logaritmiche, calcolo di derivate e integrali di funzioni semplici, nozioni di calcolo differenziale, rappresentazione grafica di semplici funzioni analitiche.

### Indicazioni metodologiche

- Lezioni frontali in aula;
- Esercitazioni numeriche in aula con esempi di applicazione di programmi di calcolo;
- Esercitazioni di laboratorio effettuate a gruppi con uso dei PC in dotazione per lo svolgimento dei calcoli relativi alle esperienze effettuate;
- Uso del sito elearning del corso e del canale Teams per scaricamento di materiale didattico, comunicazioni docente-studenti, formazione di gruppi di lavoro;
- Interazione tra studente e docente mediante ricevimenti in presenza e attraverso il canale Teams del corso e uso della posta elettronica;
- Eventuali Prove in itinere per la valutazione dell'apprendimento.

### Programma (contenuti dell'insegnamento)

Il corso fornisce, oltre alle nozioni di base di termodinamica e di cinetica, gli strumenti per una loro corretta e rigorosa applicazione a tutte le problematiche chimiche, con specifico riferimento all'ambito industriale. Il dettaglio degli argomenti è di seguito riportato. Gli argomenti sottolineati si riferiscono alle esperienze di laboratorio.

#### CHIMICA FISICA INDUSTRIALE

Richiami di calcolo differenziale: differenziale di una funzione di una e più variabili, teorema di Schwarz, regole di reciprocità e del triplo prodotto, teorema di Eulero sulle funzioni omogenee.

#### TERMODINAMICA

1. Proprietà estensive ed intensive. Proprietà molari e specifiche. Sistema, ambiente e universo. Sistemi chiusi e aperti, a pareti rigide e non, adiabatici e non. Sistemi isolati. Stato termodinamico di un sistema. Variabili di stato indipendenti e dipendenti. Concetto generale di equazione di stato.
2. Stati di aggregazione della materia e gradi di libertà molecolari. Il concetto di pressione e l'equilibrio meccanico. La temperatura e l'equilibrio termico. La legge zero della termodinamica. Leggi dei gas. Scala assoluta di temperatura. L'ipotesi di Avogadro e l'equazione di stato (EOS) dei gas perfetti. La legge di Dalton.
3. I gas reali (I). EOS per i gas reali: l'equazione del Viriale. Fattore di comprimibilità Z. La liquefazione dei gas: isoterme reali, isoterma critica. Effetti repulsivi e attrattivi: EOS dei gas a "sfere rigide", EOS di Van der Waals. Criterio di stabilità dei fluidi. La regola della leva. Proprietà critiche e proprietà ridotte. Principio degli stati corrispondenti. Grafici generalizzati dei fattori di comprimibilità. Altre EOS cubiche (Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson).
4. Energia, lavoro e calore. Trasformazioni reversibili e irreversibili. Funzioni di stato e di linea. Il primo principio della termodinamica. L'energia interna. Lavoro meccanico di espansione/compressione. Lavoro reversibile e lavoro massimo. Capacità termica a volume costante. L'entalpia e la capacità termica a pressione costante. Trasformazioni reversibili: isobara, isocora, isoterma, adiabatica. Pressione interna e coefficiente di Joules-Thompson isoterma. Relazione generale tra  $C_p$  e  $C_v$ . Applicazione ai gas perfetti: la relazione di Mayer. Equazione di Poisson delle adiabatiche reversibili condotte sui gas perfetti. Teorema dell'equipartizione dell'energia e stima delle capacità termiche.
5. Termochimica: il calore nelle trasformazioni fisiche e chimiche. Stato standard ed entalpie standard di transizione e di reazione. Entalpie standard di formazione. Legge di Hess. Legge di Kirchoff. La temperatura adiabatica di fiamma.
6. Spontaneità e reversibilità. Macchine termiche: motore termico e macchina frigorifera. Rendimento di una macchina termica. Il secondo principio della termodinamica: enunciati di Clausius e di Kelvin Planck e dimostrazione della loro equivalenza. La macchina di Carnot e il ciclo di Carnot. Teorema di Carnot. Scomposizione in cicli di Carnot accoppiati di una generica macchina termica operante in modo reversibile. La funzione entropia. L'entropia dell'universo nel caso di trasformazioni non cicliche reversibili e irreversibili. La disuguaglianza di Clausius.
7. La terza legge e lo zero dell'entropia.
8. La relazione fondamentale della termodinamica. Le funzioni ausiliarie energia libera di Helmholtz e di Gibbs. Relazioni tra differenziali. Le relazioni di Maxwell. Equazioni termodinamiche di stato. Espressione delle equazioni termodinamiche di stato in termini di coefficienti di espansività isobara e di comprimibilità isoterma. L'effetto Joules-Thompson e il coefficiente di Joules-Thompson.
9. Dipendenza dell'energia libera di Gibbs da pressione e temperatura. L'equazione di Gibbs-Helmoltz. Energia libera in sistemi aperti: sistemi mono- e multicomponente. Energia libera molare e molare parziale. Potenziale chimico. Equilibrio di fase in sistemi monocomponente: dipendenza dalle variabili T e p. Le equazioni di Clapeyron e di Clausius-Clapeyron. Regola delle fasi in sistemi monocomponente. Classificazione delle transizioni di fase secondo Ehrenfest. Equazione empirica di Antoine.
10. I gas reali (II). Fugacità, coefficiente di fugacità e relazione con il potenziale chimico. Grafici generalizzati dei coefficienti di fugacità. I liquidi come gas densi. La fugacità di un liquido. Effetto della pressione sulla fugacità e fattore di Poynting.
11. Sistemi a più componenti. Miscele di gas ideali. Miscele di gas reali. Fugacità in miscela. Approssimazione di Lewis-Randall. Definizione generale di proprietà molare parziale. L'equazione di Gibbs-Duhem. Relazione tra proprietà di mescolamento, proprietà in eccesso e proprietà molari parziali in sistemi a due componenti. Determinazione delle proprietà molari parziali con il metodo delle intercette. Significati alternativi del potenziale chimico. Condizioni generali per l'equilibrio di fase in sistemi a più componente (sistemi isolati, sistemi isotermi e isocori, sistemi isotermi e isobari). Regola generale delle fasi di Gibbs. Miscele liquide ideali e la legge di Raoult. Concetto generale di stato di riferimento. Proprietà delle soluzioni ideali: solubilità di solidi e di gas, proprietà colligative (abbassamento crioscopico, innalzamento ebullioscopico, abbassamento della tensione di vapore, pressione osmotica). Miscele liquide reali. Legge di Henry. Deviazioni dalle leggi limite di Raoult e di Henry e i coefficienti di



## UNIVERSITÀ DI PISA

attività. Coefficienti di ripartizione: la legge di Nernst. Determinazione sperimentale dei coefficienti di attività. Teorie delle miscele liquide: teoria di Van Laar, di Scatchard-Hildebrandt, teoria reticolare (cenni), modelli di miscele non-random (cenni), modelli a contributi di gruppo (cenni).

12. Diagrammi di stato isotermi e isobari per sistemi binari all'equilibrio liquido-vapore ideali e non. Diagrammi di fase  $y$  vs.  $x$ . Equazione e curva della volatilità relativa. Azeotropismo. Distillazione. Diagrammi di stato per sistemi binari all'equilibrio liquido-liquido. Lacune di miscibilità. Temperatura critica superiore e inferiore. Equilibri liquido-liquido-vapore. Azeotropi eterogenei. Estrazione con solventi. Diagrammi di stato isobari solido-liquido in sistemi completamente immiscibili allo stato solido: temperatura e composizione eutettica. Sistemi completamente miscibili e parzialmente miscibili allo stato solido: soluzioni solide. Sistemi che formano composti intermolecolari stabili. Trasformazioni peritettiche.
13. Equilibrio chimico. Energia libera di reazione e energia libera standard di reazione. Grado di avanzamento di una reazione chimica. Quoziente di reazione e costante di equilibrio. Equazione di van't Hoff. Effetto della pressione sulla resa di un processo chimico. Reazioni accoppiate. Diagramma di Ellingham.

### CINETICA CHIMICA

1. Reazioni con stechiometria indipendente dal tempo e con stechiometria dipendente dal tempo. Velocità di comparsa e di scomparsa. Velocità di reazione. Legge cinetica empirica. Costante cinetica e ordini di reazioni parziali e totali. Metodi di indagine differenziale e integrale. Tempi di dimezzamento. Metodo dell'isolamento. Tecniche a flusso e a flusso interrotto per lo studio delle regioni veloci. Studio cinetico delle reazioni di equilibrio e tempi di rilassamento. Cenni di teoria delle collisioni: frequenza degli urti, frazione di urti efficaci. Equazione di Arrhenius. Meccanismi di reazione: reazioni elementari, moleolarità e ordine di reazione. Reazioni complesse. Intermedio di reazione. Reazioni consecutive e l'approssimazione dello stato stazionario. Reazioni a catena radicalica. Cenni alle reazioni esplosive. Cenni di catalisi omogenea ed eterogenea. Catalisi enzimatica e il meccanismo di Michaelis-Menten.

### LABORATORIO DI CHIMICA FISICA INDUSTRIALE

1. Principi di termometria. Scale di temperatura e termometri.
2. Principi di calorimetria. Calorimetri adiabatici, isotermi e isoperibolici. La bomba di Berthelot-Mahler. Legge del riscaldamento e del raffreddamento di Newton. Deconvoluzione di una curva calorimetrica isoperibolica. Tecniche calorimetriche a scansione di temperatura: analisi termica, analisi termica differenziale e calorimetria differenziale a scansione. Determinazione calorimetrica del calore di combustione del saccarosio.
3. Determinazione sperimentale delle entalpie di vaporizzazione con il metodo di Ramsay-Young. Studio dell'equilibrio liquido-vapore e determinazione dell'entalpia di vaporizzazione del n-esano.
4. Equazione di Fenske. Determinazione del numero di piatti teorici di una colonna di rettifica.
5. Misure di densità: picnometri, bilancia idrostatica, densimetri a vibrazione. Determinazione del volume molare in eccesso di una miscela liquida binaria.
6. Tensione superficiale e interfacciale. Equazione di Eötvös. Misure di tensione superficiale: metodo della goccia sospesa, dello stalagmometro, tensiometri ad anello di Du Nöuy. Gocce, bolle e cavità: pressione di Laplace. Equazione di Kelvin. Bagnabilità e angolo di contatto: equazione di Young-Dupré. Menischi e capillarità. Tensioattivi e detergenti. Formazione di micelle. Determinazione della concentrazione micellare critica di un tensioattivo da misure di tensione superficiale.
7. Attrito viscoso e viscosità dinamica. Equazione di Arrhenius per la viscosità. Modello laminare. Fluidi newtoniani e non newtoniani. Legge di Poiseuille. Viscosimetri a capillare: Ostval, Ubbelohde. Viscosità cinematica. Viscosità relativa, specifica, ridotta e intrinseca. Determinazione del peso molecolare medio di un polimero da misure di viscosità.
8. Propagazione della luce e indice di rifrazione. Dispersione della luce. Rifrattometri di Pulfrich e di Abbe. Determinazione della composizione di una miscela binaria liquida da misure di indice di rifrazione.
9. Polarizzazione della luce. Birifrangenza. Prisma di Nicol. Potere ottico rotatorio e legge di Biot-Savart. Polarimetri. Studio cinetico e termodinamico della reazione di mutarotazione del glucosio per via polarimetrica.
10. Studio dell'equilibrio solido-liquido di polimeri e leghe metalliche mediante calorimetria differenziale a scansione.
11. Trattamento dei dati nelle misure sperimentali. Errori sistematici ed errori casuali. Accuratezza e precisione. Valor medio, errore e scarto. Elementi di calcolo delle probabilità. Probabilità a priori e frequenza statistica Teorema del limite centrale. Distribuzione binomiale e distribuzione di Gauss. Curva di distribuzione normale dell'errore. Varianza e deviazione standard. Stima della varianza. Errore massimo. Propagazione dell'errore in termini di errore massimo e di deviazione standard. Metodi di fitting: metodo dei minimi quadrati lineari e metodo dei minimi quadrati non lineari (cenni).
12. Norme e indicazioni di buona pratica per lo svolgimento in sicurezza delle attività di laboratorio.

### Bibliografia e materiale didattico

#### Testi suggeriti

- P.W. Atkins, J. de Paula, J. Keeler Physical Chemistry, 11 ed., Oxford Univ. Press, 2017; Chimica Fisica, 6 ed., Zanichelli, 2020
- S.I. Sandler, Chemical and Engineering Thermodynamics, 4 ed., J. Wiley & Sons, 2006
- D.A. McQuarrie, J.D. Simon, Chimica Fisica, un approccio molecolare, Zanichelli, 2004

#### Ulteriori testi

- J.M. Smith, H.C. Van Ness, M.M. Abbott, Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, 7 ed., McGraw-Hill IE, 2005
- I.M. Klotz, R.M. Rosenberg, Chemical Thermodynamics, 5 ed., J. Wiley & Sons, 1994

#### Materiale didattico disponibile

- Slides riepilogative dei principali argomenti del corso



## UNIVERSITÀ DI PISA

---

- Dispensa su Argomenti scelti di Chimica Fisica Industriale
- Dispensa di Laboratorio di Chimica Fisica Industriale
- Descrizione delle esercitazioni di laboratorio
- Esercizi risolti di precedenti sessioni di esame

### Modalità d'esame

- L'esame è composto da una prova scritta ed una prova orale.
- La prova scritta consiste nella risoluzione di 3-4 esercizi o problemi. Durante la prova, che si svolge in un'aula normale, lo studente può far uso esclusivamente della propria calcolatrice tascabile, ha a disposizione circa 4 ore e non è consentita la consultazione di libri o appunti di lezioni. Una volta superata la prova, essa rimane valida per la sessione in cui è stata sostenuta e per la successiva.
- La prova scritta è superata se lo studente raggiunge una valutazione almeno sufficiente.
- La prova orale consiste in un colloquio tra il candidato e il docente, alla presenza della commissione. Durante la prova orale potrà essere richiesto al candidato di risolvere anche problemi o esercizi scritti nel caso in cui la prova scritta sia ai limiti della sufficienza. Allo studente sarà richiesto di rispondere a domande su qualunque argomento del programma del corso, incluse le esercitazioni pratiche di laboratorio.
- La prova orale non è superata se il candidato mostra di non essere in grado di esprimersi in modo chiaro e di usare la terminologia corretta, se non risponde correttamente almeno alle domande concernenti gli argomenti più basilari del corso, oppure se si mostra ripetutamente non in grado di mettere in relazione parti del programma e nozioni che deve usare in modo congiunto per rispondere in modo corretto ad una domanda.
- Ove possibile, durante l'anno saranno svolte alcune prove "in itinere" (normalmente quattro) e lo studente che ottenga una valutazione sufficiente in ciascuna prova sarà esentato dallo svolgere la prova scritta e ammesso direttamente a sostenere la prova orale dell'esame.

Ultimo aggiornamento 31/07/2023 21:18