



CHIMICA FISICA

Termodinamica, Termodinamica statistica e Cinetica

Thomas Engel

University of Washington

Philip Reid

University of Washington

EDIZIONE ITALIANA SULLA QUARTA IN LINGUA INGLESE A CURA DI

Luigi Ambrosone

Giuseppe Colafermina

Gerardino D'Errico

Lorenzo Franco

Sergio Murgia

Luigi Paduano

Antonino Polimeno

REVISIONE DELL'EDIZIONE ITALIANA A CURA DI

Gerardino D'Errico

Lorenzo Franco

PICCIN

Authorized translation from the English language edition, entitled
THERMODYNAMICS, STATISTICAL THERMODYNAMICS, AND KINETICS, 4th Edition
by THOMAS ENGEL, PHILIP REID,
published by Pearson Education, Inc, publishing as Pearson,
Copyright © 2019 Pearson Education, Inc.
Design Manager: Mark Ong
Illustrators: Imagineering, Inc.

All rights reserved. No part of this book may be reproduced or transmitted in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying, recording or by any information storage retrieval system, without permission from Pearson Education, Inc.

Opera coperta dal diritto d'autore – tutti i diritti sono riservati.

Questo testo contiene materiale, testi ed immagini, coperto da copyright e non può essere copiato, riprodotto, distribuito, trasferito, noleggiato, licenziato o trasmesso in pubblico, venduto, prestato a terzi, in tutto o in parte, o utilizzato in alcun altro modo o altrimenti diffuso, se non previa espressa autorizzazione dell'editore. Qualsiasi distribuzione o fruizione non autorizzata del presente testo, così come l'alterazione delle informazioni elettroniche, costituisce una violazione dei diritti dell'editore e dell'autore e sarà sanzionata civilmente e penalmente secondo quanto previsto dalla L. 633/1941 e ss.mm.

ISBN 978-88-299-3328-0

Stampato in Italia



A Walter e Juliane,
i miei primi insegnanti,
e a Gloria,
Alex, Gabrielle,
e Amelie

THOMAS ENGEL

Alla mia famiglia

PHILIP REID

Autori

THOMAS ENGEL ha insegnato chimica all'Università di Washington per più di 20 anni, dove è attualmente Professore emerito di chimica. Il professor Engel si è laureato e ha ottenuto il master in chimica alla Johns Hopkins University e il dottorato di ricerca in chimica all'Università di Chicago. Ha poi lavorato 11 anni come ricercatore in Germania e Svizzera, e in questo periodo ha conseguito un'ulteriore laurea (Dr. rer. nat. habil.) all'Università Ludwig Maximilian di Monaco di Baviera. Nel 1980 ha lasciato il laboratorio di ricerca della IBM di Zurigo per spostarsi ad insegnare all'Università di Washington.

Il Prof. Engel ha pubblicato più di 80 articoli e capitoli di libri dedicati alla chimica di superficie. Ha ricevuto il Surface Chemistry or Colloids Award dell'American Chemical Society e il Senior Humboldt Research Award della Alexander von Humboldt Foundation. Oltre a questo testo, i suoi interessi principali sono dedicati alla politica energetica e al risparmio energetico. Fa parte del consiglio di amministrazione della società elettrica della sua città e vive in una casa a basso consumo energetico che in inverno potrebbe essere riscaldata da un semplice phon. Attualmente guida un veicolo ibrido e ha intenzione di passare presto a un veicolo elettrico per ridurre ulteriormente la sua impronta di carbonio.



PHILIP REID insegna chimica all'Università di Washington dal 1995. Il Prof. Reid si è laureato all'Università di Puget Sound nel 1986 e ha conseguito il dottorato di ricerca presso l'Università di Berkeley, California, nel 1992. Ha svolto attività di ricerca post-dottorato presso l'Università del Minnesota-Twin Cities prima di trasferirsi a Washington.

Gli interessi di ricerca del Prof. Reid sono negli ambiti della chimica dell'atmosfera, della dinamica delle reazioni in fase condensata ultraveloce e dell'elettronica organica. Ha pubblicato più di 140 articoli dedicati a questi argomenti. Ha ricevuto un CAREER Award dalla National Science Foundation, è un Cottrell Scholar della Research Corporation ed è uno Sloan Fellow. Nel 2005 l'Università di Washington gli ha conferito il Distinguished Teaching Award.



Presentazione dell'edizione italiana

Presentiamo qui la prima traduzione italiana del testo *Physical Chemistry: Thermodynamics, Statistical Thermodynamics and Kinetics* di Thomas Engel e Philip Reid, redatta sulla quarta edizione originale. La traduzione è il risultato di un'azione collettiva che ha coinvolto un elevato numero di docenti di varie sedi universitarie italiane. La ragione che ci ha indotto a procedere in questa impegnativa opera è stata la positiva valutazione, da parte del gruppo di docenti coinvolti, dei contenuti e della modalità di presentazione dei principi e metodi della chimica fisica esposti nell'originale edizione americana.

Negli ultimi anni, la capacità degli studenti universitari di utilizzare testi in inglese è fortunatamente in crescita. Tuttavia, considerando che gli argomenti trattati nel testo vengono in genere presentati a partire dal secondo anno degli studi universitari ad una platea studentesca non ancora "settorializzata" e che molti studenti li trovano piuttosto ostici, ci è parso utile proporli in lingua italiana. Lo scopo di questa traduzione è quindi rimuovere ogni possibile ostacolo all'apprendimento della Chimica Fisica da parte di studenti universitari di ogni formazione e livello di preparazione.

Il testo scritto da Engel e Reid, sviluppato per il mercato americano, dove ha trovato un buon riscontro come testo universitario, si adegua molto bene ai programmi dei corsi universitari italiani di Chimica Fisica per le lauree triennali in Chimica, Chimica Industriale e affini. Vi sono anche alcuni capitoli di applicazioni moderne dei principi della Chimica Fisica che possono essere proficuamente utilizzati in numerosi insegnamenti delle lauree Chimiche, Biologiche, Ingegneristiche.

L'operazione di traduzione svolta collettivamente presenta molti aspetti positivi, ma anche qualche possibile risvolto negativo. La scelta di affidare la traduzione dei singoli capitoli ad esperti dello specifico argomento trattato implica che la traduzione sia sempre stata svolta con il massimo rigore e competenza. D'altro canto, i traduttori hanno in qualche caso mostrato sensibilità diverse su come rendere in italiano termini, concetti o simboli. Ciò ha richiesto una revisione complessiva il cui esito finale è un compromesso tra le diverse visioni, che potrebbe non risultare in alcuni casi del tutto ottimale. Nei pochi casi nei quali si è dovuti intervenire con delle aggiunte o modifiche sostanziali al testo americano, si è proceduto a segnalarle in nota. In alcuni casi si è preferito lasciare simboli o termini inglesi, dato il loro comune uso nel linguaggio scientifico. In ogni caso, i revisori si prendono la completa responsabilità delle scelte finali sulla traduzione.

Confidiamo che quest'opera, che si confronta positivamente con altri analoghi testi universitari, possa trovare il favore di docenti e studenti per il modo aggiornato ed efficace con il quale illustra i principi e applicazioni della Chimica Fisica, che costituisce la base concettuale della chimica e dei suoi sviluppi attuali e futuri.

Gerardino D'Errico
Lorenzo Franco

Prefazione

La quarta edizione di *Termodinamica, Termodinamica statistica e Cinetica* include molte modifiche alla presentazione e al contenuto, sia a livello globale che di singoli capitoli. Questi aggiornamenti sono stati apportati per rendere più facile l'apprendimento da parte degli studenti e per aggiornare la discussione delle varie aree di ricerca. A livello globale, i cambiamenti che i lettori vedranno nel testo sono elencati qui di seguito:

- **Ripasso delle abilità matematiche rilevanti.** Uno dei principali motivi per cui gli studenti ritengono che la chimica fisica sia un corso impegnativo è che trovano difficile applicare le abilità precedentemente acquisite nel loro corso di matematica al corso di chimica fisica. Per affrontare questo problema, i contenuti dei paragrafi Matematica Supplementare della precedente edizione sono stati ampliati e suddivisi in 11 paragrafi di Matematica Essenziale (due-cinque pagine), inseriti nei punti appropriati del testo, così come nel volume complementare *Chimica quantistica e spettroscopia*, poco prima delle parti che richiedono particolari competenze matematiche. Il nostro intento è fornire un aiuto “in tempo reale” per consentire agli studenti di ripassare le conoscenze matematiche necessarie nel capitolo seguente.
- **Concetto.** Un nuovo elemento “Concetto” è stato aggiunto in tutti i capitoli per presentare agli studenti un rapido riepilogo visivo delle idee più importanti all'interno del capitolo. In ogni capitolo, sono evidenziati a margine circa 10–15 dei concetti più importanti.
- **Problemi di fine capitolo.** I problemi numerici adesso sono organizzati in base al numero di sezione all'interno dei capitoli per aiutare i docenti ad assegnare dei problemi per parti specifiche di ogni capitolo. Inoltre, sono state aggiunti nuovi Problemi Concettuali e Problemi Numerici. I Problemi Numerici dell'edizione precedente sono stati rivisti.
- **Materiali del capitolo introduttivo.** Le sezioni introduttive di tutti i capitoli sono state sostituite da una serie di tre domande, con le relative risposte. Questa nuova caratteristica chiarisce fin dall'inizio agli studenti l'importanza del capitolo.
- **Figure.** Tutte le figure sono state riviste per migliorarne la chiarezza. Inoltre, per molte figure, sono state inserite delle altre annotazioni per aiutare a collegare i concetti all'elemento visivo.
- **Equazioni chiave.** È stata aggiunta una tabella di fine capitolo che riassume le equazioni chiave, per consentire agli studenti di concentrarsi sulle più importanti delle tante equazioni che appaiono in ogni capitolo. Le equazioni presenti in questa tabella sono evidenziate in rosso all'interno del capitolo.
- **Approfondimenti.** Una sezione di approfondimenti che possono essere utili è stata aggiunta a ciascun capitolo per fornire dei riferimenti a studenti e docenti che desiderano una comprensione più profonda dei vari aspetti del materiale presentato nel capitolo.

Per quanto riguarda il contenuto, sono stati realizzati molti cambiamenti. I più significativi sono i seguenti:

- È stato aggiunto un nuovo capitolo intitolato “Macromolecole” (Capitolo 20). Il motivo è che degli aggregati di molecole più piccole formano molecole più grandi, come le proteine o i polimeri. Tali macromolecole possono avere delle strutture o funzioni nuove che non riflettono le caratteristiche dei loro singoli componenti. Capire i fattori che influenzano la struttura delle macromolecole è essenziale per comprendere il comportamento chimico di queste importanti molecole.
- Una discussione più dettagliata del lavoro basato sul sistema e sull'ambiente circostante è stata aggiunta nel Capitolo 2, per aiutare a chiarire la confusione apparsa nei testi di chimica sull'uso del sistema o della pressione dell'ambiente nel calcolo del lavoro. La Sezione 6.6 è stata completamente rivista per tenere in considerazione il calcolo quantistico.
- La discussione sull'entropia e la seconda legge della termodinamica nel Capitolo 5 è stata rivista in modo sostanziale. Di conseguenza, i calcoli dei cambiamenti dell'entropia adesso appaiono nella prima parte del capitolo, e il materiale sul ciclo reversibile di Carnot è stato spostato in una sezione successiva.
- L'approccio all'equilibrio chimico nel Capitolo 6 è stato rivisto ampiamente per presentare una formulazione basata sull'estensione della reazione. Questa modifica è stata fatta per focalizzare l'attenzione più chiaramente sui cambiamenti del potenziale chimico quale forza trainante nel raggiungere l'equilibrio.

Per chi non ha familiarità con la terza edizione di *Termodinamica, termodinamica statistica e cinetica*, il nostro approccio all'insegnamento della chimica fisica inizia con il pubblico al quale ci rivolgiamo: gli studenti che hanno scelto come corso di studi chimica, biochimica e ingegneria chimica, e anche molti studenti che seguono come corso di studi le scienze dell'atmosfera e le scienze biologiche. Gli obiettivi indicati qui sotto definiscono il nostro approccio all'insegnamento della chimica fisica.

- **Ci concentriamo sull'insegnamento dei concetti principali.** I principi sui quali si basa la chimica fisica vengono esaminati concentrandosi sui concetti principali, allargando poi l'attenzione a una molteplicità di problemi. Lo scopo è costruire delle fondamenta solide e consolidare la comprensione degli studenti in un numero limitato di ambiti, piuttosto che fornire un'enciclopedia condensata della fisica chimica. Riteniamo infatti che questo approccio insegni agli studenti come imparare e consenta loro di applicare le nuove conoscenze acquisite a tutti i campi collegati.
- **Spieghiamo l'importanza della chimica fisica per il mondo che ci circonda.** La fisica chimica diventa più interessante per uno studente se è collegata al mondo circostante. Quindi, vi sono esempi di problemi e argomenti specifici per aiutare lo studente a rendersi

conto dei collegamenti. Ad esempio, quando spieghiamo la seconda legge della termodinamica, discutiamo di celle a combustibile, di frigoriferi, di pompe di calore e di motori veri. Cerchiamo in ogni modo di collegare le idee fondamentali alle applicazioni che potrebbero interessare gli studenti.

- **Collegiamo il mondo macroscopico a quello degli atomi.** Uno dei punti di forza della termodinamica è il fatto che non dipende da una descrizione microscopica della materia. Tuttavia, gli studenti possono trarre vantaggio dalla discussione di argomenti del tipo come la pressione deriva dal moto casuale delle molecole.
- **Presentiamo fatti nuovi ed entusiasmanti nel campo della chimica fisica.** La chimica fisica è in prima linea in molti ambiti di ricerca emergenti. La catalisi eterogenea è stata molto avvantaggiata dagli studi meccanicistici che sono stati fatti usando le tecniche della moderna scienza delle superfici. L'elettrochimica su scala atomica è diventata possibile grazie alla microscopia a scansione a effetto tunnel. Il ruolo della chimica fisica in queste e altre aree emergenti è messo in evidenza in tutto il testo.

Si può usufruire del testo *Termodinamica, termodinamica statistica e cinetica* senza necessariamente procedere un capitolo dopo l'altro e studiando tutte le sezioni. Alcuni argomenti sono trattati in sezioni supplementari, che possono essere omesse se non si ritengono essenziali per il proprio corso. Molte altre sezioni sono sufficientemente autonome e si possono omettere facilmente se non soddisfano le esigenze del docente e degli studenti. Questo libro di testo è costruito per adattarsi alle proprie esigenze. Accogliamo con

favore i commenti sia di studenti che di docenti su come è stato utilizzato il materiale e su come si potrebbe migliorare la presentazione.

Thomas Engel e Philip Reid
Università di Washington

RINGRAZIAMENTI

Sono molte le persone che ci hanno aiutato a elaborare il testo nella sua forma attuale. Gli studenti ci hanno fornito feedback diretti e attraverso le domande che ci hanno posto, aiutandoci a capire come imparano. Molti dei nostri colleghi, tra cui Peter Armentrout, Doug Doren, Gary Drobný, Eric Gislason, Graeme Henkelman, Lewis Johnson, Tom Pratum, Bill Reinhardt, Peter Rosky, George Schatz, Michael Schick, Gabrielle Varani e soprattutto Bruce Robinson, ci hanno fornito dei consigli molto preziosi. Siamo anche fortunati ad avere accesso ad alcuni problemi di fine capitolo che sono stati originariamente presentati nella terza edizione di *Physical Chemistry* di Joseph H. Noggle e nella terza edizione di *Physical Chemistry* di Gilbert W. Castellan. I revisori, che sono elencati separatamente, hanno dato molti suggerimenti, per i quali siamo loro molto grati. Tutte le persone coinvolte nel processo di produzione hanno contribuito a rendere questo libro una realtà grazie ai loro sforzi. Un ringraziamento speciale va a Jim Smith, che ci ha guidato nel corso della prima edizione, a Jeanne Zalesky, la nostra attuale editor, a Spencer Cotkin, il developmental editor, e a Jennifer Hart e Beth Sweeten della Pearson, che hanno guidato il processo di produzione.

IV EDIZIONE: MANUSCRIPT REVIEWERS

David Coker,
Boston University
Yingbin Ge,
Central Washington University
Eric Gislason,
University of Illinois, Chicago

Nathan Hammer,
University of Mississippi
George Papadantonakis,
University of Illinois, Chicago

Stefan Stoll,
University of Washington
Liliya Yatsunyk,
Swarthmore College

ACCURACY REVIEWERS

Garry Crosson,
University of Dayton

Benjamin Huddle,
Roanoke College

Andrea Munro,
Pacific Lutheran University

PRESCRIPTIVE REVIEWERS

Joseph Alia,
University of Minnesota, Morris
Herbert Axelrod,
California State University, Fullerton
Timothy Brewer,
Eastern Michigan University
Paul Cooper,
George Mason University
Bridget DePrince,
Florida State University

Patrick Fleming,
California State University, East Bay
Richard Mabbs,
Washington University, St. Louis
Vicki Moravec,
Trine University
Andrew Petit,
California State University, Fullerton
Richard Schwenz,
University of Northern Colorado

Ronald Terry,
Western Illinois University
Dunwei Wang,
Boston College
Gerard Harbison,
University of Nebraska, Lincoln

EDIZIONE PRECEDENTE: REVIEWERS

Alexander Angerhofer,
University of Florida
Clayton Baum,
Florida Institute of Technology
Martha Bruch,
*State University of New York
at Oswego*
David L. Cedeño,
Illinois State University
Rosemarie Chinni,
Alvernia College
Allen Clabo,
Francis Marion University
Lorrie Comeford,
Salem State College
Stephen Cooke,
University of North Texas
Douglas English,
University of Maryland, College Park

Sophya Garashchuk,
University of South Carolina
Leon Gerber,
St. John's University
Nathan Hammer,
The University of Mississippi
Cynthia Hartzell,
Northern Arizona University
Geoffrey Hutchinson,
University of Pittsburgh
John M. Jean,
Regis University
Martina Kaledin,
Kennesaw State University
George Kaminski,
Central Michigan University
Daniel Lawson,
University of Michigan, Dearborn

William Lester,
University of California, Berkeley
Dmitrii E. Makarov,
University of Texas at Austin
Herve Marand,
*Virginia Polytechnic Institute and
State University*
Thomas Mason,
*University of California,
Los Angeles*
Jennifer Mihalik,
University of Wisconsin, Oshkosh
Enrique Peacock-López,
Williams College

TRADUTTORI DELL'EDIZIONE ITALIANA

Luigi Ambrosone

*Professore Ordinario di Chimica Fisica
Dipartimento di Medicina e di Scienze della Salute
"Vincenzo Tiberio"
Università degli Studi del Molise
capp. 2, 3, 4*

Giuseppe Colafemmina

*Ricercatore Universitario in Chimica Fisica
Dipartimento di Chimica
Università degli Studi di Bari "Aldo Moro"
capp. 9, 10, 11*

Gerardino D'Errico

*Professore Ordinario di Chimica Fisica
Dipartimento di Scienze Chimiche
Università degli Studi di Napoli Federico II
capp. 1, 5, 6*

Lorenzo Franco

*Professore Associato di Chimica Fisica
Dipartimento di Scienze Chimiche
Università degli Studi di Padova
capp. 12, 13, 14, app. A*

Sergio Murgia

*Professore Associato di Chimica Fisica
Dipartimento di Scienze della Vita e dell'Ambiente
Università degli Studi di Cagliari
capp. 7, 8, 19*

Luigi Paduano

*Professore Ordinario di Chimica Fisica
Dipartimento di Scienze Chimiche
Università degli Studi di Napoli Federico II
capp. 17, 18, 20*

Antonino Polimeno

*Professore Ordinario di Chimica Fisica
Dipartimento di Scienze Chimiche
Università degli Studi di Padova
capp. 15, 16*

Indice generale

TERMODINAMICA, TERMODINAMICA STATISTICA E CINETICA

Autori iv

Presentazione dell'edizione italiana v

Prefazione vi

- 1** I concetti fondamentali della termodinamica 5
 - 2** Calore, lavoro, energia interna, entalpia e la prima legge della termodinamica 29
 - 3** L'importanza delle funzioni di stato: energia interna ed entalpia 63
 - 4** Termochimica 83
 - 5** L'entropia, la seconda e la terza legge della termodinamica 103
 - 6** L'equilibrio chimico 143
 - 7** Le proprietà dei gas reali 187
 - 8** Diagrammi di fase e stabilità relativa di solidi, liquidi e gas 205
 - 9** Soluzioni ideali e reali 235
 - 10** Soluzioni elettrolitiche 271
 - 11** Celle elettrochimiche, batterie e celle a combustibile 289
 - 12** Probabilità 319
 - 13** La distribuzione di Boltzmann 347
 - 14** L'insieme e le funzioni di partizione molecolari 371
 - 15** Termodinamica statistica 405
 - 16** Teoria cinetica dei gas 439
 - 17** Fenomeni di trasporto 461
 - 18** Elementi di cinetica chimica 491
 - 19** Meccanismi di reazione complessi 539
 - 20** Macromolecole 591
- APPENDICE A Tabelle di dati** 623
- Soluzioni di alcuni problemi numerici** 641
- Fonti delle figure** 653
- Indice analitico** 654

Indice dettagliato dei contenuti

TERMODINAMICA, TERMODINAMICA STATISTICA E CINETICA

Autori iv

Presentazione dell'edizione italiana v

Prefazione vi

Matematica essenziale 1

Unità di misura, cifre significative e metodi per risolvere i problemi di chimica fisica

1 I concetti fondamentali della termodinamica 5

- 1.1 Cos'è la termodinamica e perché è utile? 5
- 1.2 Le variabili macroscopiche volume, pressione e temperatura 6
- 1.3 Definizioni fondamentali per descrivere i sistemi termodinamici 10
- 1.4 Le equazioni di stato e la legge dei gas ideali 12
- 1.5 Una breve introduzione ai gas reali 14

Matematica essenziale 2

Derivazione e integrazione

2 Calore, lavoro, energia interna, entalpia e la prima legge della termodinamica 29

- 2.1 L'energia interna e la prima legge della termodinamica 29
- 2.2 Il calore 30
- 2.3 Il lavoro 31
- 2.4 Equilibrio, trasformazione e reversibilità 32
- 2.5 Lavoro di compressione e di espansione reversibile di un gas ideale 34
- 2.6 Lavoro di compressione e di espansione irreversibile di un gas ideale 35
- 2.7 Altri esempi di lavoro 37
- 2.8 Funzioni di stato e di cammino 39
- 2.9 Confronto tra il lavoro nei processi reversibili e irreversibili 41
- 2.10 Trasformazione dell'energia da un punto di vista dei livelli molecolari 44
- 2.11 La capacità termica 46
- 2.12 Calcolo di ΔU e introduzione della funzione di stato entalpia 49
- 2.13 Calcolo di q , w , ΔU e ΔH nei processi che coinvolgono un gas ideale 50
- 2.14 Espansione e compressione adiabatiche reversibili di un gas ideale 53

Matematica essenziale 3

Derivate parziali

3 L'importanza delle funzioni di stato: energia interna ed entalpia 63

- 3.1 Proprietà matematiche delle funzioni di stato 63
- 3.2 La dipendenza di U da V e T 66
- 3.3 L'energia interna dipende più da V o da T ? 68
- 3.4 La variazione di entalpia con la temperatura a pressione costante 71
- 3.5 Come sono legate C_p e C_v ? 73
- 3.6 La variazione di entalpia con la pressione a temperatura costante 74
- 3.7 L'esperimento di Joule-Thomson 76
- 3.8 La liquefazione dei gas mediante espansione isoentalpica 78

4 Termochimica 83

- 4.1 L'energia immagazzinata nei legami chimici è assorbita o rilasciata nelle reazioni chimiche 83
- 4.2 Le variazioni di energia interna ed entalpia associate alle reazioni chimiche 84
- 4.3 La legge di Hess è basata sull'essere l'entalpia una funzione di stato 87
- 4.4 Dipendenza dalla temperatura delle entalpie di reazione 89
- 4.5 Determinazioni sperimentali di ΔU e ΔH per le reazioni chimiche 91
- 4.6 Calorimetria a scansione differenziale 93

5 L'entropia, la seconda e la terza legge della termodinamica 103

- 5.1 Cosa determina la direzione spontanea di un processo? 103
- 5.2 La seconda legge della termodinamica, spontaneità e il segno del ΔS 105
- 5.3 Come calcolare la variazione di entropia dovuta a variazioni di T , P o V 107
- 5.4 La comprensione delle variazioni di entropia a livello molecolare 110
- 5.5 La disuguaglianza di Clausius 112
- 5.6 La variazione dell'entropia nell'ambiente e $\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S + \Delta S_{\text{amb}}$ 113

- 5.7 Le entropie assolute e la terza legge della termodinamica 115
- 5.8 Il calcolo dei valori standard dell'entropia 119
- 5.9 Le variazioni di entropia nelle reazioni chimiche 119
- 5.10 Le macchine termiche e il ciclo di Carnot 121
- 5.11 Come dipende S da V e T ? 126
- 5.12 La dipendenza di S da T e P 127
- 5.13 Efficienza energetica, pompe di calore, macchine frigorifere e macchine reali 128
- 6 L'equilibrio chimico** 143
- 6.1 L'energia di Gibbs e l'energia di Helmholtz 143
- 6.2 Le forme differenziali di U , H , A e G 147
- 6.3 La dipendenza delle energie di Gibbs e di Helmholtz da P , V e T 149
- 6.4 L'energia di Gibbs in una miscela di reazione 151
- 6.5 Calcolo dell'energia di Gibbs di mescolamento dei gas ideali 153
- 6.6 Calcolo dello stato di equilibrio di una reazione chimica in fase gas 155
- 6.7 Introduzione della costante di equilibrio per una miscela di gas ideali 159
- 6.8 Calcolo delle pressioni parziali di equilibrio in una miscela di gas ideali 162
- 6.9 Variazione di K_p in funzione della temperatura 163
- 6.10 Equilibri che coinvolgono gas ideali e fasi solide o liquide 166
- 6.11 Espressione della costante di equilibrio in termini di frazione molare o molarità 167
- 6.12 Espressione di U e H e delle capacità termiche unicamente in termini di quantità misurabili 168
- 6.13 Un caso studio: la sintesi dell'ammoniaca 172
- 6.14 Misura del ΔG di *unfolding* di molecole a singolo RNA 177
- 7 Le proprietà dei gas reali** 187
- 7.1 Gas reali e gas ideali 187
- 7.2 Equazioni di stato per i gas reali e loro intervallo di applicabilità 188
- 7.3 Il fattore di compressione 192
- 7.4 La legge degli stati corrispondenti 195
- 7.5 Fugacità e costante di equilibrio per i gas reali 198
- 8 Diagrammi di fase e stabilità relativa di solidi, liquidi e gas** 205
- 8.1 Cosa determina la stabilità relativa delle fasi solida, liquida e gas? 205
- 8.2 Il diagramma di fase pressione-temperatura 208
- 8.3 La regola delle fasi 215
- 8.4 Diagrammi di fase pressione-volume e pressione-volume-temperatura 215
- 8.5 Una base teorica per il diagramma P - T 217
- 8.6 Uso dell'equazione di Clausius-Clapeyron per calcolare la pressione di vapore in funzione di T 219
- 8.7 Dipendenza della pressione di vapore di una sostanza pura dalla pressione applicata 221
- 8.8 La tensione superficiale 222
- 8.9 La chimica nei fluidi supercritici 225
- 8.10 Gli schermi a cristalli liquidi 226
- 9 Soluzioni ideali e reali** 235
- 9.1 Definire la soluzione ideale 235
- 9.2 Il potenziale chimico di un componente in fase gas e in soluzione 237
- 9.3 Applicare il modello della soluzione ideale alle soluzioni binarie 238
- 9.4 Il diagramma temperatura-composizione e la distillazione frazionata 242
- 9.5 L'equazione di Gibbs-Duhem 244
- 9.6 Proprietà colligative 245
- 9.7 Abbassamento crioscopico e innalzamento ebullioscopico 246
- 9.8 Pressione osmotica 248
- 9.9 Deviazioni dalla legge di Raoult nelle soluzioni reali 250
- 9.10 La soluzione diluita ideale 252
- 9.11 Le attività sono definite rispetto agli stati standard 254
- 9.12 Legge di Henry e la solubilità dei gas in un solvente 258
- 9.13 Equilibrio chimico in soluzione 259
- 9.14 Soluzioni formate da liquidi parzialmente miscibili 262
- 9.15 Equilibrio solido-soluzione 264
- 10 Soluzioni elettrolitiche** 271
- 10.1 Entalpia, entropia ed energia di Gibbs di formazione degli ioni in soluzione 271
- 10.2 Capire la termodinamica di formazione e solvatazione degli ioni 273
- 10.3 Attività e coefficienti di attività per le soluzioni elettrolitiche 276
- 10.4 Calcolare γ_{\pm} usando la teoria di Debye-Hückel 278
- 10.5 Equilibrio chimico in soluzioni elettrolitiche 282

11 Celle elettrochimiche, batterie e celle a combustibile 289

- 11.1 L'effetto di un potenziale elettrico sul potenziale chimico di specie cariche 289
- 11.2 Convenzioni e stati standard in elettrochimica 291
- 11.3 Misura del potenziale di cella reversibile 294
- 11.4 Reazioni chimiche in celle elettrochimiche ed equazione di Nernst 294
- 11.5 Combinare i potenziali standard elettrochimici per determinare i potenziali di cella 296
- 11.6 Ottenere le energie di reazione di Gibbs e le entropie di reazione dai potenziali di cella 297
- 11.7 Relazione tra la fem della cella e la costante di equilibrio 298
- 11.8 Determinazione di E^\ominus e dei coefficienti di attività usando una cella elettrochimica 300
- 11.9 Nomenclatura delle celle e tipi di celle elettrochimiche 301
- 11.10 La serie elettrochimica 302
- 11.11 Termodinamica di batterie e celle a combustibile 303
- 11.12 Elettrochimica delle batterie di uso comune 303
- 11.13 Celle a combustibile 307
- 11.14 Elettrochimica su scala atomica 310
- 11.15 Usare l'elettrochimica per lavorazione alla nanoscala 313

12 Probabilità 319

- 12.1 Perché la probabilità? 319
- 12.2 Teoria di base della probabilità 320
- 12.3 L'approssimazione di Stirling 328
- 12.4 Le funzioni di distribuzione della probabilità 329
- 12.5 Le distribuzioni di probabilità che coinvolgono variabili continue e discrete 331
- 12.6 La caratterizzazione delle funzioni di distribuzione 334

Matematica essenziale 4: I moltiplicatori di Lagrange

13 La distribuzione di Boltzmann 347

- 13.1 Microstati e configurazioni 347
- 13.2 Derivazione della distribuzione di Boltzmann 353
- 13.3 Dominanza della distribuzione di Boltzmann 358
- 13.4 Significato fisico della legge di distribuzione di Boltzmann 360
- 13.5 La definizione di β 361

14 L'insieme e le funzioni di partizione molecolari 371

- 14.1 L'insieme canonico 371
- 14.2 La relazione tra Q e q per un gas ideale 373
- 14.3 I livelli energetici molecolari 375
- 14.4 La funzione di partizione traslazionale 376
- 14.5 La funzione di partizione rotazionale: molecole biatomiche 378
- 14.6 La funzione di partizione rotazionale: molecole poliatomiche 386
- 14.7 La funzione di partizione vibrazionale 388
- 14.8 Il teorema di equipartizione 394
- 14.9 La funzione di partizione elettronica 395
- 14.10 Riassunto 398

15 Termodinamica statistica 405

- 15.1 L'energia 405
- 15.2 L'energia e i gradi di libertà energetici e molecolari 409
- 15.3 La capacità termica 414
- 15.4 L'entropia 419
- 15.5 L'entropia residua 424
- 15.6 Le altre funzioni termodinamiche 425
- 15.7 L'equilibrio chimico 429

16 Teoria cinetica dei gas 439

- 16.1 Teoria cinetica del moto e della pressione nei gas 439
- 16.1 Distribuzione della velocità in una dimensione 440
- 16.3 La distribuzione di Maxwell delle velocità molecolari 444
- 16.4 Valori di confronto per le distribuzioni della velocità 447
- 16.5 Effusione dei gas 449
- 16.6 Collisioni molecolari 451
- 16.7 Il cammino libero medio 455

17 Fenomeni di trasporto 461

- 17.1 Che cos'è il trasporto? 461
- 17.2 Trasporto di massa: diffusione 463
- 17.3 Evoluzione nel tempo di un gradiente di concentrazione 467
- 17.4 Descrizione statistica della diffusione 469
- 17.5 Conduzione termica 471
- 17.6 Viscosità dei gas 474
- 17.7 Misura della viscosità 477
- 17.8 Diffusione e viscosità dei liquidi 478
- 17.9 Conduzione ionica 480

18 Elementi di cinetica chimica 491

- 18.1 Introduzione alla cinetica 491
- 18.2 Velocità di reazione 492
- 18.3 Leggi cinetiche 494
- 18.4 Meccanismi di reazione 499
- 18.5 Espressioni integrate della legge cinetica 500
- 18.6 Approcci numerici 505
- 18.7 Reazioni in serie del primo ordine 506
- 18.8 Reazioni in parallelo 511
- 18.9 Dipendenza dalla temperatura delle costanti di velocità 513
- 18.10 Reazioni reversibili e l'equilibrio 515
- 18.11 Metodi di perturbazione-rilassamento 519
- 18.12 L'autoionizzazione dell'acqua: un esempio di salto di temperatura 521
- 18.13 Superfici di energia potenziale 522
- 18.14 Teoria del complesso attivato 524
- 18.15 Reazioni controllate dalla diffusione 528

19 Meccanismi di reazione complessi 539

- 19.1 Meccanismi di reazione e leggi cinetiche 539
- 19.2 L'approssimazione del pre-equilibrio 541

- 19.3 Il meccanismo di Lindemann 543
- 19.4 Catalisi 545
- 19.5 Reazioni radicaliche a catena 556
- 19.6 Polimerizzazione radicalica a catena 559
- 19.7 Esplosioni 560
- 19.8 Retroazione, non-linearità e reazioni oscillanti 562
- 19.9 Fotochimica 565
- 19.10 Trasferimento di elettroni 577

20 Macromolecole 591

- 20.1 Cosa sono le macromolecole? 591
- 20.2 Struttura delle macromolecole 592
- 20.3 Modello *random coil* 594
- 20.4 Polimeri biologici 597
- 20.5 Polimeri sintetici 605
- 20.6 Caratterizzazione delle macromolecole 608
- 20.7 Auto-aggregazione, micelle e membrane biologiche 615

APPENDICE A Tabelle di dati 623

Soluzioni di alcuni problemi numerici 641

Fonti delle figure 653

Indice analitico 654