UNIVERSITÀ DI PISA

CHIMICA FISICA II + LABORATORIO

BENEDETTA MENNUCCI

Academic year	2022/23
Course	CHIMICA
Code	246CC
Credits	15

Modules	Area	Type	Hours	Teacher(s)
Modellistica molecolare	CHIM/02	LEZIONI	86	FILIPPO LIPPARINI BENEDETTA MENNUCCI
Spettroscopia	CHIM/02	LABORATORI	54	MARCO GEPPI FRANCESCA MARTINI

Obiettivi di apprendimento

Conoscenze

Lo studente che completa il corso con successo:

- Sarà in grado di dimostrare la conoscenza dei principi che governano la meccanica quantistica e la sua applicazione alla descrizione della struttura elettronica di atomi e molecole
- Sarà in grado di dimostrare una conoscenza fondamentale dei principi che disciplinano l'assorbimento e l'emissione di radiazioni elettromagnetiche da parte di sistemi atomici e molecolari
- Sarà in grado di collegare le conoscenze quantistiche del mondo microscopico con le leggi termodinamiche che governano il mondo macroscopico
- Avrà la capacità di registrare e analizzare gli spettri IR, UV-Vis, Fluorescenza e NMR.

Modalità di verifica delle conoscenze

- Per l'accertamento delle conoscenze saranno svolte delle esercitazioni in aula e prove in itinere
- La verifica delle conoscenze sarà oggetto della valutazione dell'elaborato scritto prodotto alla fine della serie di esperienze di laboratorio

Capacità

Al termine del corso:

- lo studente sarà in grado di applicare la meccanica quantistica allo studio o all'interpretazione di alcuni fondamentali fenomeni molecolari
- lo studente sarà in grado di presentare in una relazione scritta i risultati dell'attività svolta durante il laboratorio sperimentale e quello computazionale
- lo studente sarà in grado di discutere una presentazione orale sull’attività svolta durante il corso.

Modalità di verifica delle capacità

- Lo studente dovrà preparare e presentare una relazione scritta che riporti i risultati dell'attività svolta durante il laboratorio sperimentale e computazionale.
- Lo studente dovrà preparare e discutere una presentazione orale sull’attività svolta durante il corso

Comportamenti

- Lo studente potrà sviluppare la capacità di utilizzare modelli teorici per l'interpretazione di misure sperimentali.
- Lo studente potrà saper gestire l’organizzazione di un lavoro in gruppo.
- Saranno acquisite opportune accuratezza e precisione nello svolgere attività sperimentali.
- Lo studente potrà sviluppare sensibilità alle problematiche di sicurezza in laboratorio.

Modalità di verifica dei comportamenti

- Durante il corso "teorico", lo studente imparerà ad interpretare i principali processi chimico-fisici sulla base di comportamenti elettronici descrivibili dalla teoria quanto-meccanica.
- Durante le esercitazioni in aula lo studente verificherà il grado di apprendimento delle conoscenze spettroscopiche attraverso svolgimento di esercizi anche numerici
- Durante le sessioni di laboratorio saranno valutati il grado di accuratezza e precisione delle attività svolte
- Durante il lavoro di gruppo sono verificate le modalità di definizione delle responsabilità, di gestione e organizzazione delle attività
- Saranno richieste agli studenti delle brevi relazioni concernenti gli argomenti trattati nel laboratorio

Prerequisiti (conoscenze iniziali)

Lo studente dovrebbe possedere:

- conoscenze di base di analisi matematica (in particolare calcolo differenziale e integrale)
- conoscenze di base di algebra lineare (in particolare problemi ad autovalori)
- conoscenze di base di fisica (in particolare leggi del moto ed elettrostatica)
- conoscenze delle leggi della termodinamica classica

Si noti che le necessarie conoscenze qui elencate si considerano formalmente acquisite con il superamento degli esami indicati come propedeutici nel Regolamento Didattico del Corso di Laurea in Chimica. La frequenza al Corso di “Chimica Fisica II e Laboratorio” non è subordinata all'aver già superato gli esami propedeutici suddetti, ma i contenuti fondamentali di tali corsi devono essere noti allo studente perché questi possa seguire il corso in modo proficuo; lo studente deve comunque superare gli esami propedeutici prima di presentarsi all'esame.

Indicazioni metodologiche

- le lezioni frontali si svolgono alternativamente alla lavagna o con ausilio di slide
- per il laboratorio computazionale si formano gruppi e si usano i PC delle aule informatiche
- il laboratorio di spettroscopia si svolge prevalentemente in gruppo in parte nel laboratorio di chimica fisica e in parte in aula informatica
- il personale di supporto (tecnici, dottorandi e/o cultori della materia) coadiuva il docente nelle esercitazioni numeriche e nell'assistenza ai laboratori
- il sito di elearning del corso è usato per scaricare materiali didattici, per comunicazioni docente-studenti, per la pubblicazione di test per esercitazioni, per formazione di gruppi di lavoro
- le interazione tra studente e docente al di fuori delle ore di lezione/laboratorio avvengono attraverso ricevimenti e uso della posta elettronica
- presenza di prove in itinere

Programma (contenuti dell'insegnamento)

MODELLISTICA MOLECOLARE

- Definizione di superficie di energia potenziale e tecniche di ricerca di minimi
- Un modello classico per descrivere i sistemi molecolari: la meccanica molecolare
- Il metodo della dinamica molecolare
- Elementi di termodinamica statistica: Insiemi statistici; la distribuzione di Boltzman; la funzione di partizione e il suo utilizzo per il calcolo delle proprietà termodinamiche e lo studio dell'equilibrio chimico.
- Fondamenti di meccanica quantistica:
    - Equazione di Schroedinger, evoluzione temporale e stati stazionari
    - Sistemi monodimensionali semplici: scatole, scalini, barriere
    - Oscillatore armonico quantistico
    - Postulati della meccanica quantistica
    - Sistemi multidimensionali. Oscillatori armonici accoppiati e modi normali di vibrazione
    - Teoria dei momenti angolari. Momento angolare orbitale e di Spin
    - Moto in campo centrale e atomi idrogenoidi
- Struttura atomica e spettri atomici: Atomi idrogenoidi; orbitali atomici; transizioni spettroscopiche e regole di selezione; atomi polielettronici; principio di aufbau e di Pauli; stati di singoletto e di tripletto; termini spettroscopici e regole di selezione.
- Struttura molecolare: Approssimazione di Born-Oppenheimer; teoria dell'orbitale molecolare; principio variazionale; metodo di Hückel; cenni sul metodo Hartree-Fock,
- Simmetria: Elementi di Teoria dei gruppi e sue applicazioni alla chimica quantistica
- Modelli per la simulazione di Spettroscopie Molecolari: Oscillatore armonico e spettroscopia vibrazionale di molecole biatomiche. Modi normali e vibrazioni in molecole poliatomiche. Transizioni elettroniche e dipoli di transizione. Transizioni vibroniche e principio di Franck-Condon. Eccitazioni elettroniche e tempi di decadimento. Regole di selezione per assorbimento e fluorescenza.

SPETTROSCOPIA:

- Le radiazioni elettromagnetiche: visione ondulatoria e corpuscolare, principali proprietà. Lo spettro elettromagnetico e l'energia

della radiazione elettromagnetica. Polarizzazione e monocromaticità.
- La materia e l'energia delle molecole: visione deterministica e probabilistica. Interpretazione di Born della funzione d'onda. Prove della quantizzazione dell'energia. Postulato di De Broglie, esperimento di Davisson e Germer, principio di indeterminazione di Heisenberg, distribuzione di Boltzmann. Tipi di energie molecolari: vibrazionali, rotazionali, di configurazioni nucleari ed elettroniche, livelli di spin elettronici e nucleari.
- Interazione radiazione-materia: le diverse spettroscopie, leggi di Einstein, corpo nero e distribuzione di Planck, momento dipolare di transizione, regole di selezione generali e specifiche, tasso netto di assorbimento, scattering.
- Gli spettri: intensità, rumore, forma e larghezza di riga, risoluzione, allargamento di riga di natura omogenea e disomogenea (effetto Doppler e allargamento da durata).
- Spettroscopia rotazionale: moti rotazionali, momento di inerzia e angolare, livelli energetici per rotatori rigidi di diversa simmetria, massa ridotta, distorsione centrifuga, degenerazione e popolazione dei livelli rotazionali, effetto Stark, regole di selezione.
- Spettroscopia vibrazionale: molecole biatomiche, approssimazioni armonica e di rotatore rigido, spettri vibro-rotazionali in fase gas, spettri in fase condensata di molecole poliatomiche, numero di modi vibrazionali, modi normali, regioni spettrali dei gruppi funzionali e delle impronte digitali, analisi chimica.
- Spettroscopie elettroniche: generalità, cenni alla teoria MO-LCAO, orbitali leganti e anti-leganti e curve di energia potenziale, ordine di legame, HOMO e LUMO. Colore e sostanze chimiche, lo spettro di assorbimento elettronico, regole di selezione elettroniche (Laporte), struttura fine vibrazionale, principio di Franck-Condon, regole di selezione vibroniche, cromofori, legge di Lambert-Beer, assorbanza, trasmittanza. Transizioni a trasferimento di carica. Decadimento degli stati elettronici eccitati: introduzione, dissociazione e predissociazione, stati di singoletto e tripletto.
- Spettroscopia di fluorescenza: rilassamento vibrazionale, regola di Kasha, principio di Franck-Condon, spettri di assorbimento vs. emissione di fluorescenza, intersystem crossing e fosforescenza, conversione interna e quenching collisionale. Resa quantica di fluorescenza. Tempo di vita dello stato eccitato. Fluorofori e loro proprietà strutturali. Equazione di Stern-Volmer.
- Spettroscopie di risonanza magnetica: introduzione, lo spin, configurazioni nucleari e cenno alla spettroscopia Mossbauer, spin nucleare, magnetismo macroscopico e microscopico, paramagnetismo e diamagnetismo, relazione magnetismo-spin, magnetizzazione e interazione col campo magnetici statico, livelli Zeeman, popolazioni e sensibilità. Spettroscopia NMR: cenni alla teoria delle perturbazioni, interazioni interne e loro effetto sui livelli Zeeman, il fenomeno NMR interpretato con i modelli classico e quanto-meccanico, stati di sovrapposizione, interazione con il campo r.f., impulsi r.f., tempi di rilassamento T1 e T2, sequenze di impulsi, descrizione delle componenti dello spettrometro NMR.
- Laboratorio: descrizione della strumentazione usata, delle esperienze e delle norme di sicurezza, realizzazione di esperienze sulle spettroscopie IR, UV-VIS, fluorescenza e NMR.

Bibliografia e materiale didattico

Oltre alle copie delle slides usate nelle lezioni frontali e al materiale didattico disponibile sulla piattaforma elearning del corso, si consigliano argomenti selezionati dai seguenti testi:

- Chimica fisica: un approccio molecolare, di D. A McQuarrie e J. D. Simon.
- Chimica Fisica, di P. Atkins e J. de Paula.
- Introduzione alla Meccanica Quantistica, di D. J. Griffiths.
- Identificazione spettrometrica dei composti organici, di R. M. Silverstein, F. X. Webster e D. J. Kiemle.
- Chimica Analitica Strumentale, di D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch.
- Understanding NMR spectroscopy, di J. Keeler.
- Eventuali ulteriori letture saranno suggerite durante il corso.

Indicazioni per non frequentanti

- Registrarsi alla pagina E-learning del corso per scaricare le slides/note delle lezioni.
- Prendere contatto all'inizio delle lezioni con i docenti del modulo di SPETTROSCOPIA per concordare le modalità di accesso al laboratorio

Modalità d'esame

Per il modulo di MODELLISTICA MOLECOLARE la modalità di esame prevede tre fasi:

- esercitazioni scritte relativamente al modulo di meccanica quantistica da svolgersi durante il I semestre
- relazione personale relativa alle esperienze di laboratorio computazionale
- prova scritta finale da sostenere entro l'anno solare in cui si è iniziato l'esame.

Per il modulo di SPETTROSCOPIA la modalità di esame prevede tre fasi:

- relazione personale relativa ad una delle cinque esperienze di laboratorio;
- compito scritto;
- prova orale finale da sostenere entro l'anno solare in cui si è frequentato il corso.

Il voto finale consisterà nella media pesata sui crediti (9 per il modulo di MODELLISTICA MOLECOLARE e 6 per il modulo di SPETTROSCOPIA) dei voti conseguiti dal candidato nei due moduli.
Rivolgersi ai docenti per ulteriori spiegazioni e chiarimenti.

Ultimo aggiornamento 17/09/2022 15:50