



# UNIVERSITÀ DI PISA

## CHIMICA FISICA E LABORATORIO

VALENTINA DOMENICI

Academic year	2023/24
Course	CHIMICA PER L'INDUSTRIA E L'AMBIENTE
Code	122CC
Credits	6

Modules	Area	Type	Hours	Teacher(s)
CHIMICA FISICA E LABORATORIO	CHIM/02,CHIM/02	LEZIONI	99	VALENTINA DOMENICI

### Obiettivi di apprendimento

#### Conoscenze

Al termine del corso lo studente sarà in grado di:

- capire le proprietà e i fenomeni caratteristici delle onde elettromagnetiche e gli esperimenti fondamentali a livello storico che riguardano la luce, le sue proprietà e la nascita della spettroscopia.
- capire i principi alla base della meccanica quantistica per la comprensione della struttura dell'atomo e delle molecole;
- capire i principi fondamentali che stanno alla base dell'interazione tra la radiazione elettromagnetica e la materia;
- conoscere i principi fondamentali e le principali applicazioni di alcune spettroscopie (spettroscopia atomica di assorbimento ed emissione, spettroscopia molecolare di assorbimento UV-vis, spettroscopia molecolare di emissione di fluorescenza, spettroscopia molecolare FT-IR, spettroscopia molecolare  $^1\text{H}$  NMR e  $^{13}\text{C}$  NMR).

#### Modalità di verifica delle conoscenze

- La verifica delle conoscenze avverrà attraverso quesiti posti durante le lezioni per tutta la durata del corso;
- Le conoscenze saranno anche valutate attraverso le attività di laboratorio di spettroscopia.
- Verrà valutato inoltre un elaborato scritto prodotto alla fine della serie di esperienze di laboratorio che ogni studente dovrà consegnare prima di svolgere l'esame.
- Durante il corso verranno inoltre invitati gli studenti a fare una autovalutazione delle proprie conoscenze mediante test disponibili sulla piattaforma di e-learning.

#### Capacità

Lo studente sarà in grado di:

- Spiegare alcuni esperimenti storici fondamentali (dall'esperimento di Young all'esperimento di Compton) fondamentali per la nascita della spettroscopia e della meccanica quantistica.
- Identificare e spiegare il ruolo dei componenti di uno spettrofotometro e di un fluorimetro UV-vis, di un spettrofotometro a infrarossi (FT-IR) e di uno spettrometro di risonanza magnetica nucleare (NMR).
- Spiegare quali informazioni si possono ottenere da uno spettro di assorbimento UV-Vis e come può essere utilizzato per l'analisi quantitativa.
- Illustrare i meccanismi che danno origine alle bande di assorbimento nell'infrarosso e identificare i gruppi funzionali corrispondenti.
- Interpretare uno spettro di un composto organico incognito mediante spettroscopia FT-IR.
- Spiegare i fenomeni responsabili dello spostamento chimico e della molteplicità dei segnali di uno spettro  $^1\text{H}$  NMR e di uno spettro  $^{13}\text{C}$  NMR.
- Interpretare alcuni spettri  $^1\text{H}$  NMR di molecole organiche semplici.
- Mettere in relazione le strutture delle molecole organiche con i dati spettroscopici.

#### Modalità di verifica delle capacità

Queste conoscenze saranno valutate durante le attività laboratoriali e nei report scritti relativi alle attività svolte dagli studenti.

#### Comportamenti

Durante il corso e durante i laboratori didattici gli studenti dovranno interagire con l'insegnante e con i colleghi, sarà richiesta una partecipazione attiva alle esperienze.

Gli studenti dovranno quindi dimostrare di avere un atteggiamento positivo e collaborativo con i compagni.



# UNIVERSITÀ DI PISA

## Modalità di verifica dei comportamenti

Nelle attività laboratoriali gli studenti lavoreranno a gruppi secondo la modalità di cooperative learning, che sarà valutata attraverso una griglia discussa prima con gli studenti.

Verrà utilizzata anche la piattaforma elearning (moodle) per le attività di autovalutazione (test ed esercitazioni) e, in caso di didattica a distanza, verranno anche proposte attività laboratoriali da poter svolgere a casa.

Saranno valutati anche gli atteggiamenti, la partecipazione attiva alle lezioni e l'attenzione.

## Prerequisiti (conoscenze iniziali)

Nozioni elementari di trigonometria, calcolo algebrico e funzioni di numeri complessi. Nozioni elementari del calcolo differenziale e integrale.

Nozioni elementari di meccanica classica, elettricità, magnetismo, proprietà fondamentali delle onde elettromagnetiche.

Per fare l'esame ci sono delle propedeuticità:

**Chimica Generale e Inorganica**

**Fisica Generale I e Laboratorio**

**Istituzioni di Matematica I**

## Indicazioni metodologiche

- Lezioni frontali (60%), con ausilio di slide, proiezioni di video e scrittura alla lavagna (o su tavoletta).
- Esercitazioni ed esperienze laboratoriali, sia da svolgersi in laboratorio sia in attività a distanza (circa 30%).
- Esercitazioni numeriche e risoluzione di problemi ed esercizi (circa 10%).
- Durante il corso, il docente proporrà anche delle attività di autovalutazione da svolgere sulla piattaforma di e-learning.
- Durante il corso, potranno essere utilizzati siti web che propongono applets interattive riguardanti alcuni argomenti del corso.
- Il materiale didattico (lucidi, links ai siti web e brevi compendi alle lezioni) saranno disponibili sul sito del corso con accesso dalla piattaforma moodle di e-learning.
- Il docente è disponibile per ricevimenti individuali o di gruppo previo appuntamento tramite e-mail (o tramite la piattaforma e-learning).

## Programma (contenuti dell'insegnamento)

### ARGOMENTI DEL PROGRAMMA DEL CORSO:

Richiamo delle proprietà fondamentali delle onde elettromagnetiche. Natura ondulatoria e natura corpuscolare della luce: esperimenti storici fondamentali e proprietà ottiche (riflessione, rifrazione, diffrazione e interferenza). La nascita della Spettroscopia: aspetti e contributi storici fondamentali (es. righe di Fraunhofer, leggi di Kirchhoff, ...). Lo spettro elettromagnetico, gli spettri di righe (emissione e assorbimento). Aspetti fondamentali della spettroscopia atomica (concetti di emissione spontanea, emissione e assorbimento indotti, coefficienti di Einstein, spettro di emissione/assorbimento dell'idrogeno, costante di Rydberg, ...). Aspetti storici rilevanti ed esperimenti fondamentali alla base della nascita della "Fisica dei Quanti" (densità di energia emessa dal corpo nero, il 'quanto' di Planck, effetto fotoelettrico, effetto Compton, esperimento di Davisson e Germer, esperimento di Stern-Gerlach, gli spettri atomici – vedi sopra).

I postulati della Meccanica Quantistica e i concetti matematici di operatore, autofunzione, autovalore, valore di aspettazione, funzione coniugata, ... Il dualismo onda-particella nel caso di particelle atomiche e subatomiche. La funzione d'onda. L'interpretazione probabilistica della funzione d'onda e interpretazione ondulatoria. Le equazioni di Schrödinger (dipendente e indipendente dal tempo). Il principio di indeterminazione di Heisenberg. Tappe fondamentali della Meccanica Quantistica (storiche). L'esperimento mentale di Richard Feynman e il paradosso del gatto di Schrodinger. Risoluzione dell'equazione di Schrodinger indipendente dal tempo: energie, funzioni d'onda e numeri quantici di alcuni modelli quantistici di sistemi particolari: particella in una scatola monodimensionale, bidimensionale e tridimensionale; rotore rigido nel piano e nello spazio tridimensionale, oscillatore armonico.

I modelli atomici, con particolare riferimento al modello di Bohr e al modello di Schrodinger. Fondamenti della struttura atomica e degli spettri atomici. Le funzioni d'onda dell'atomo idrogeno: parte angolare e parte radiale, distribuzione radiale; numeri quantici ed energie elettroniche, relazione tra funzioni d'onda e orbitali; regole di selezione alla base degli spettri atomici. Gli atomi multielettronici: la configurazione elettronica e gli elementi chimici; dalla configurazione elettronica ai simboli di termine per i livelli elettronici di un atomo.

Approssimazione LS e approssimazione jj. Diagrammi di correlazione dei livelli energetici degli atomi. Spettroscopia atomica e regole di selezione per gli atomi multielettronici. Accoppiamento spin-orbita. Effetto dei campi: effetto Stark ed effetto Zeeman.

Cenni su alcuni concetti fondamentali della struttura delle molecole: il legame chimico, la teoria degli orbitali molecolari e la teoria del legame di valenza. L'approssimazione di Born-Oppenheimer, la separazione dei moti degli elettroni e dei nuclei. Moti molecolari (parte nucleare): moto traslazionale del baricentro, moti rotazionali e moti vibrazionali.

Il ruolo della geometria molecolare sulle proprietà spettroscopiche delle sostanze chimiche. Larghezza di riga spettrale (larghezza di riga omogenea e disomogenea, contributi alla larghezza di riga in spettroscopia).

Spettroscopia molecolare nella regione visibile (vis) e ultravioletto (UV). Principi teorici delle transizioni elettroniche e regole di selezione. Aspetti sperimentali e strumentali associati alla spettroscopia molecolare di assorbimento UV-vis. Elementi disperdenti e monocromatore; prismi e reticolli di diffrazione; beam-splitter, sorgenti di luce e fotomoltiplicatore. Legame tra struttura molecolare di composti organici e caratteristiche spettrali. Applicazione della spettroscopia UV-visibile allo studio dei pigmenti negli oli di oliva come esempio di matrice reale complessa.

Principi della spettroscopia di emissione di fluorescenza e di fosforescenza, diagramma di Jablonski, tempi caratteristici dei processi radiativi e non radiativi. Resa quantica di fluorescenza e cinematica degli stati eccitati mediante fluorescenza. Principi di funzionamento dello spettrofluorimetro e delle sue componenti. Esempi e applicazioni in campo medico e ambientale.

Spettroscopia molecolare nella regione delle radiazioni infrarosse e delle microonde. I principi fondamentali della spettroscopia vibrazionale e rotazionale: livelli energetici e regole di selezione. Momento di inerzia e momento di dipolo molecolare. Legame tra geometria molecolare, simmetria molecolare, tipo di rotore molecolare, componenti del momento d'inerzia ed espressione dell'energia rotazionale nella spettroscopia



# UNIVERSITÀ DI PISA

rotazionale pura. Forma dello spettro rotazionale puro. Cenni alla spettroscopia Raman. Modi vibrazionali, momento di dipolo e variazione del momento di dipolo, espressione dell'energia vibrazionale nell'approssimazione armonica. Anarmonicità (eq. di Morse). Regole di selezione. Aspetti e forme degli spettri vibrazionali e roto-vibrazionali. Aspetti fondamentali del funzionamento di uno spettrofotometro IR e FT-IR. L'interferometro di Michelson, sorgente IR, caratteristiche dello spettro infrarosso. Casi di studio e applicazioni allo studio di sostanze organiche, dei materiali come i film polimerici. Applicazione della spettroscopia IR per lo studio dei gas serra. Spettroscopia di risonanza magnetica nucleare (NMR). Tappe storiche fondamentali della spettroscopia NMR. Definizione dei concetti di base: spin nucleare e momento magnetico nucleare. Le transizioni energetiche nucleari e la differenza di popolazione tra livelli nucleari. Principi di funzionamento di uno spettrometro NMR e dell'acquisizione dei segnali in Trasformata di Fourier. Le equazioni di Bloch. Esperimenti di base per l'acquisizione di un segnale NMR e per la misura dei tempi di rilassamento  $^1\text{H}$  NMR: T1 e T2. Cenni agli aspetti fondamentali per l'interpretazione degli spettri NMR: lo spostamento chimico, l'accoppiamento scalare, l'accoppiamento dipolare, l'effetto quadrupolare, il rilassamento di spin. Esempi di applicazioni usando software open-access.

## Bibliografia e materiale didattico

Testi consigliati:

- P. Atkins, **Chimica fisica** (Quinta edizione italiana condotta sulla nona edizione inglese), Zanichelli
- W. Moore, **Chimica fisica**, Piccin Ed.
- J. Michael Hollas, **Modern Spectroscopy**, Wiley
- R. M. Silverstein, F. X. Webster e D. J. Kiemle, **Identificazione spettrometrica dei composti organici**, Zanichelli

## Indicazioni per non frequentanti

La frequenza alle lezioni ed alle esercitazioni di laboratorio è obbligatoria.

## Modalità d'esame

- L'esame è composto da un prova scritta ed una prova orale. Per accedere alla prova scritta gli studenti devono aver consegnato le relazioni scritte sulle esperienze di laboratorio e devono aver avuto un giudizio positivo sulla relazione consegnata. A questo scopo le relazioni dovrebbero essere consegnate almeno qualche settimana prima dell'esame.
- La prova scritta consiste in più domande / esercizi / problemi da risolvere in un tempo massimo di 2 ore.
- La prova scritta è superata se il punteggio totale raggiunge la sufficienza (18/30).
- Il docente può ammettere lo studente "con riserva" se il punteggio raggiunto allo scritto è superiore a 15 e inferiore a 18.
- La prova orale consiste in un colloquio con lo studente sui vari argomenti del corso. La prova orale non è superata se il candidato non risponde correttamente, esprimendosi in modo chiaro e usando la terminologia corretta, alle domande sui concetti principali presentati nel corso.
- L'esito (voto) finale dell'esame è il risultato di una valutazione complessiva, che terrà conto: 1) dell'attività di laboratorio e delle relazioni di laboratorio (per 2/10); 2) dell'esito della prova scritta (per 4/10) e dell'esito della prova orale (per 4/10).

## Altri riferimenti web

Pagina di elearning: <https://polo3.elearning.unipi.it/course/view.php?id=2760>

## Note

Ultimo aggiornamento 10/08/2023 11:19