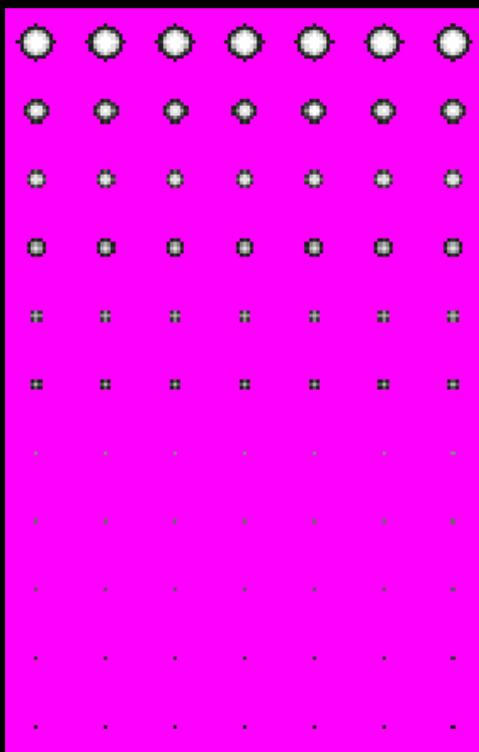


D.P. Errigo



*La mia "scienza" segreta
VOL. 3° ("60-'62)*



Demetrio Errigo - Editore

D.P. Errigo
La mia "scienza" segreta
Vol. 3° ('60-'62)

© *Demetrio Errigo, 2008*

Ristampa

0 1 2 3 4 5

Anno

2008 2009 2010 2011 2012

Sono vietate la riproduzione e la diffusione, anche parziali, e con qualsiasi mezzo effettuate, se non precedentemente autorizzate dall'Autore e dall'Editore.

INDICE

<i>INTRODUZIONE</i>	<i>pag.</i>	<i>5</i>
<i>VARI BLOCCHI</i>		
<i>Uno</i>	<i>pag.</i>	<i>7</i>
<i>Due</i>	<i>pag.</i>	<i>15</i>
<i>Tre</i>	<i>pag.</i>	<i>21</i>
<i>Quattro</i>	<i>pag.</i>	<i>27</i>
<i>Cinque</i>	<i>pag.</i>	<i>39</i>
<i>Sei</i>	<i>pag.</i>	<i>55</i>
<i>Sette</i>	<i>pag.</i>	<i>81</i>
<i>Otto</i>	<i>pag.</i>	<i>111</i>
<i>Nove</i>	<i>pag.</i>	<i>129</i>
<i>Dieci</i>	<i>pag.</i>	<i>133</i>
<i>APPENDICE 1</i>	<i>pag.</i>	<i>149</i>
<i>APPENDICE 2</i>	<i>pag.</i>	<i>191</i>
<i>CONCLUSIONE</i>	<i>pag.</i>	<i>225</i>

**MAY D'HONEUR
QUE D'HONEURS**

“Imparare a vedere e a descrivere ciò che sta dinanzi agli occhi esige studi speciali e faticosi”.

(Husserl)

“Quello che di solito facciamo nello stato di veglia, lo facciamo anche nel sonno. Se durante il giorno si mette in pratica la chiave di fare un piccolo salto per accertarsi in quale corpo ci si trova, quando ci si alzerà dal letto di notte per cercare di uscire in corpo astrale ci si troverà fluttuanti nello spazio e, mentre il corpo fisico rimarrà addormentato, si potrà viaggiare nell'infinito per assistere agli splendidi rituali ed insegnamenti che i grandi Maestri impartiscono nei templi gnostici esistenti in stato di Jina in varie parti di questo paese e nel resto del mondo”.

(Samael Aun Weor)

“...Quest’opera non ha acquisito alcun’ autorità per farsi leggere, e tale motivo non era l’ultimo a trattenere l’Autore dal pubblicarla. Se egli si decide a farlo è per timore che [altri] più abili, impadronendosi dello stesso campo, gli facciano perdere del tutto i frutti (*) di un lungo lavoro.”

***E. Galois, 7 ottobre 1830
Mémoire, Discours Préliminaire***

*-nel caso presente si parla di preliminari del mio lavoro futuro-
(vedi Blocchi 1 - 2 - 3) [N.d.A.]*

INTRODUZIONE

Può capitare di trovare nella propria soffitta o cantina qualcosa che si pensava di aver perduto per sempre. A me capita spesso, a causa dell'immenso casino che regna indisturbato nei miei uffici.

Questi qui presentati, sono blocchi -alla rinfusa- di appunti staccati e riinseriti a modo di protezione nel blocco stesso che utilizzavo per insegnare (fare ripetizioni) agli studenti dei primi due anni di Ingegneria e di Matematica e dei primi tre anni di Fisica e di Chimica, quando ancora ero una matricola di Ingegneria.

E, a parte gli ultimi due (*Appendici 1 e 2*) che sono molto particolari (e non sono neanche blocchi) e sono del 1961 e del 1963, non erano altro che ricopiate di quanto mi scrivevo (per spiegarmi cosa stavo leggendo) soprattutto un po' in Primo ma soprattutto in Secondo ed in Terzo Liceo, cioè nei tre anni precedenti la mia andata all'Università.

La cosa funzionava così: prendevo il libro che mi interessava e leggevo l'indice.

Cercavo così di farmi un'idea approssimativa di ciò che conteneva.

Poi leggevo il primo capitolo.

Lo chiudevo e ne facevo un riassunto "a caldo".

Poi verificavo se quello che avevo capito coincideva seppur in forma riassuntiva con quanto avevo letto in precedenza.

Se andava bene passavo al secondo capitolo etc.

Tra i vari blocchi riscoperti, uno è costituito da appunti di un "allievo" da lui presi sotto mia dettatura (Blocco Cinque), e che poi mi ha donato dopo il suo esame di "Calcolo" (Analisi II°): così li ho riutilizzati per altri.

Gli argomenti sono i più disparati, ma le riflessioni che proponevo, specie quelle dei primi tre blocchi, stranamente erano molto vicine a quello che sarebbe stato poi l'interesse precipuo della mia vita di isolato (forse perché eretico) ricercatore "free lance".

Un bel coraggio!

Buona lettura.



"A causa dei giganteschi progressi che la scienza ha realizzato, molti scienziati, pensatori e filosofi credono che essa potrebbe sostituire la religione, la quale, secondo loro, non fa che abbrutire l'essere umano. Sostituire la religione con la scienza, perché no? Sono d'accordo, ma a condizione di dare alla scienza un'altra dimensione e di ampliare il suo campo d'investigazione. Niente impediva alla scienza e alla religione di essere due visioni su una stessa realtà, avendo la scienza per oggetto il mondo fisico, e la religione il mondo spirituale, perché l'uomo è fatto per vivere simultaneamente in questi due mondi. Bisognava anche essere coscienti del doppio aspetto della realtà, e non voler privilegiare l'uno a scapito dell'altro. Ebbene, questo è ciò che gli occidentali hanno fatto nel corso di questi ultimi secoli: o hanno rifiutato la scienza in nome della religione, o hanno rifiutato la religione in nome della scienza. Non hanno compreso che la verità si trovava nell'aggiustamento armonioso di entrambi. Perché l'Universo è un'unità."

Omraam Mikhaël Aïvanhov

PS: data la mia difficoltà di ricopiatura, ho preferito scannerizzare quanto scritto con la Lettera 22, e trasformare in immagini il resto scritto a mano.



***VARI BLOCCHI:
UNO***

Io non ne capisco molto ma mi pare che in fisica si descriva l'irreversibilità di un sistema con le stesse formule costruite per lo stesso sistema però considerato reversibile.

E in questo gioco non si salvano neanche la meccanica quantistica e la relatività ristretta.

E' possibile poi che un macrosistema possa essere descritto come un ensemble di microsistemi senza considerare i loro mutui rapporti?

In definitiva può un macrosistema che solitamente è irreversibile, diventare improvvisamente una "somma" di microsistemi reversibili?

Altra domanda.

Può una rappresentazione matematica sostituirsi ad una realtà nello spazio-tempo?

Cioè la matematica reifica?

Ovvero si parte già dal presupposto che determinate realtà debbano essere studiate o rappresentate unicamente in un certo modo?

Ma tutte le realtà definite tali, esistono veramente?

Altra domanda.

Perché la Lagrangiana e l'Hamiltoniana sono così semplicemente uguagliate a zero?

Eppure dovrebbero avere un'uguaglianza a qualcosa.

Nella realtà non è così semplice come si desidera.

Altra domanda.

Credo che il sistema del laboratorio e quello del centro di massa siano troppo opposti e pur dando risultati comparabili ed uguali, in realtà semplifichino di molto la realtà.

Non ci può essere qualcosa di intermedio?

Altra domanda.

Cosa vuol dire in realtà che il protone, il neutrone e l'elettrone sono particelle elementari?

Io ho la vaga impressione che a parte il tempo di vita del protone e l'indissolubilità della carica elettronica, il neutrone nasconda una realtà ancora indescrivibile.

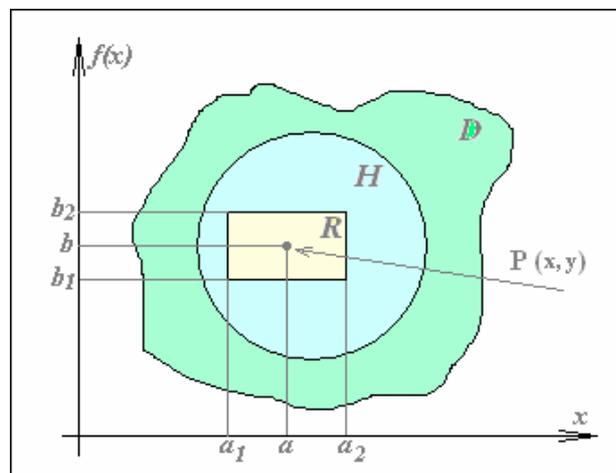
Ma non solo lui.

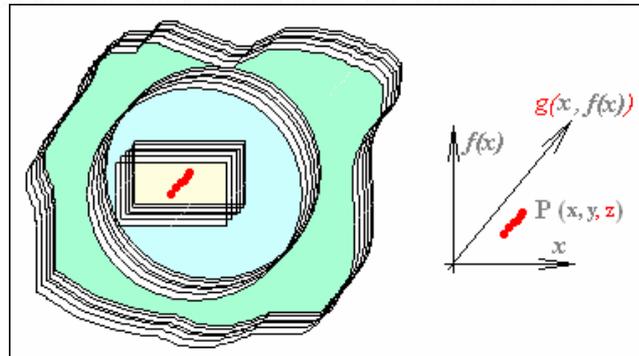
Io una mezza idea ce l'avrei, solo che non sono in grado di matematizzarla.

Almeno finora.

Io credo che esistano delle quantità elementari di carica che non hanno nulla a che fare con quelle solitamente misurate e supposte, per esempio, elementari.

Supponiamo che esista una carica elementare $q_{|e|}$ e che questa si distribuisca in modo difforme all'intorno di un punto appartenente ad un insieme definito come quello utilizzato per studiare il teorema di Dini.





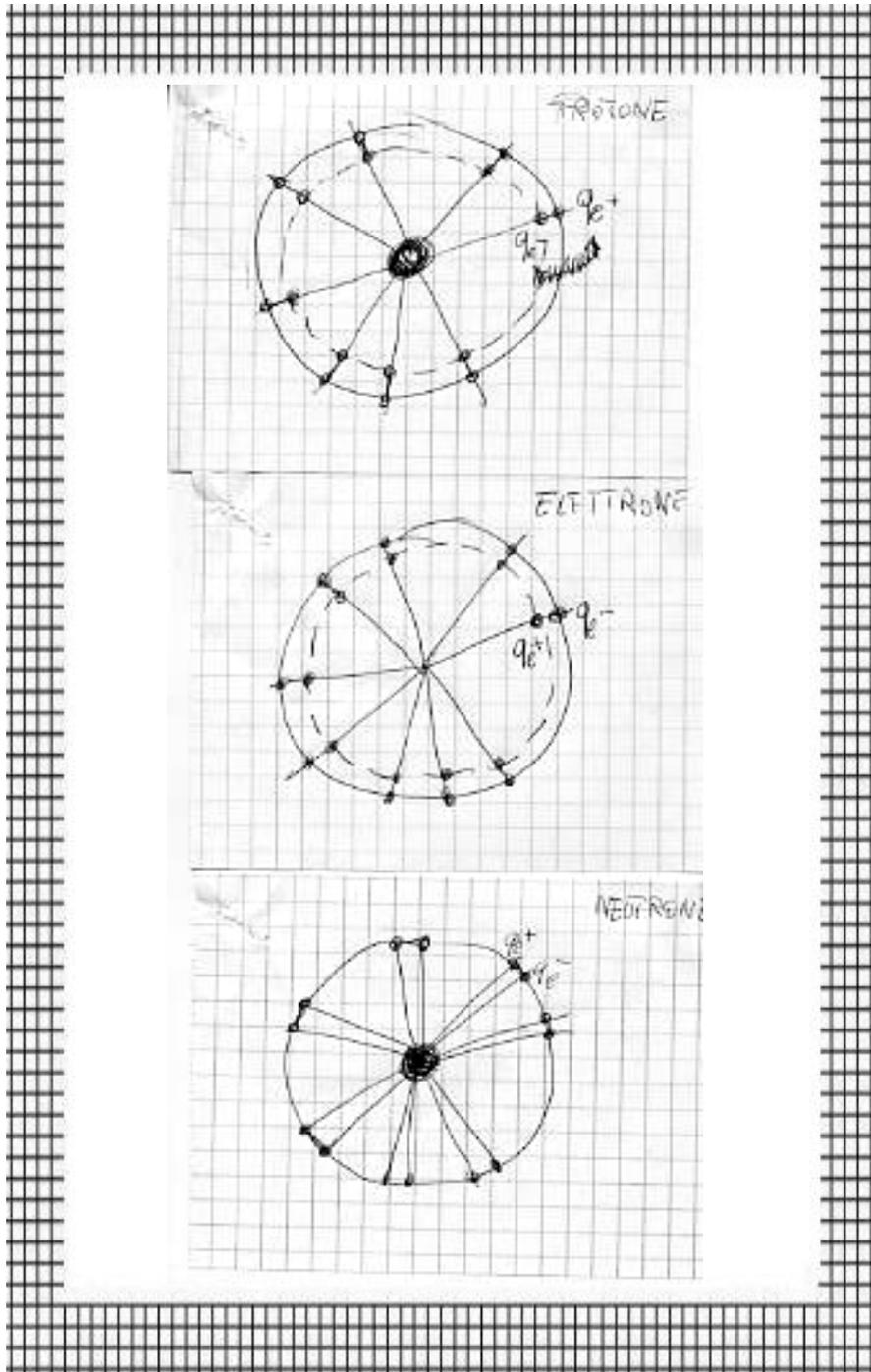
Supponiamo che esistano tre possibilità di distribuzione di queste cariche elementari, riunite fra loro a mo' di dipoli.

E di queste tre possibilità due corrispondano a due sfere concentriche in cui sulla prima sono distribuiti i componenti dipolari di uno stesso segno e su quella inferiore quelli di segno opposto, mentre la terza rimanente è costituita da dipoli sulla superficie.

Ed ora una seconda ipotesi: che nella prima e terza di queste possibilità sia incentrata una massa più o meno misurabile m_0 , mentre riguardo alla seconda possibilità la massa sia esclusivamente concentrata in un punto leggermente difforme dal punto matematico.

Naturalmente sarebbe necessario studiare perché una distribuzione dipolare con q_{e+} all'esterno ovvero con le coppie $q_{|e|}$ all'esterno, corrisponda ad una massa m_0 . occorre un'ipotesi di lavoro.

Fra parentesi il disegno del percorso del punto P mi ricorda tanto (e non so perché) la costruzione dell'assone di una cellula nervosa.



E poi anche perché ad una distribuzione dipolare con q_{e+} all'interno corrisponda una massa concentrata in un punto leggermente difforme dal punto matematico. Non solo.

Mentre nel terzo caso, quello che in figure ho definito il caso del neutrone è abbastanza elementare capire la neutralità indotta, nei primi due casi, quelli che in figure compaiono come protone ed elettrone, la cosa non appare così semplice.

Anche qui occorre un'ipotesi di lavoro.

E' chiaro che fin che non si trovano queste due ipotesi.....

Altra domanda.

Anche le antiparticelle si comportano allo stesso modo?

Ma solo perché lo dice la matematica?

Io so che il principio di Curie mi fa intendere che

“l'effetto contiene tutte le simmetrie della causa che lo produce”.

Però non sempre è possibile separare l'effetto dalla causa, e se lo si fa può succedere che questa

disgiunzione possa essere soggettiva o parziale.

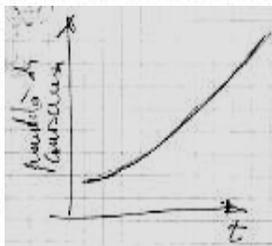
Poi si fa sempre uso di grandezze (scalari, vettori, ..) le cui proprietà di simmetria non sono sempre indubitabili.

Per esempio E è un vettore polare (insomma quello che solitamente si chiama un vettore), mentre B è uno pseudovettore, o meglio un vettore assiale.

Allora bisogna ricorrere ad un piano specifico π per cercare di ottenere qualcosa di positivo per la soluzione.

Ma mi pare così tutto artefatto.

Regola della mano destra, regola della mano sinistra sembrano regole di masturbazione in stereo.



Il corso in letteratura è l'insieme dei punti caratteristici dei percorsi (campi di argomenti, (conoscenze) di cui sopra - quindi non è continua.

vedere:
 ↳ indubbiamente è probabile o caso
 di indubbiamente è un processo e
corso

Ma un modello proprio approssima
 la ricerca scientifica?

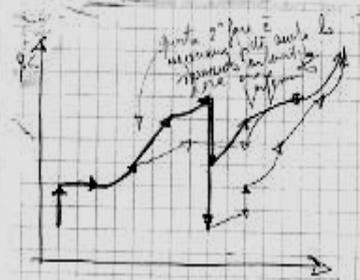
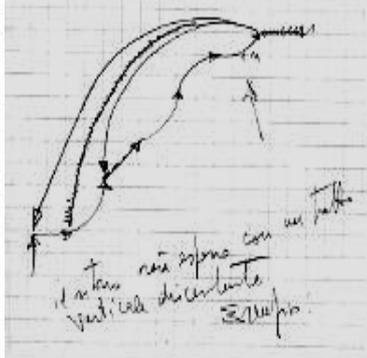
Si x ~~non~~ pensa in termini di
 o riferimento di un modello matematico
 quello di cui si parla è una
 relazione ~~tra~~ di cui si parla.

Il processo è il più solo un modo
 di pensare nel tempo -

Ogni modello matematico in realtà
 può essere un'approssimazione molto
 di una serie di modelli diversi
 da un caso reale in un
 modello di tipo matematico

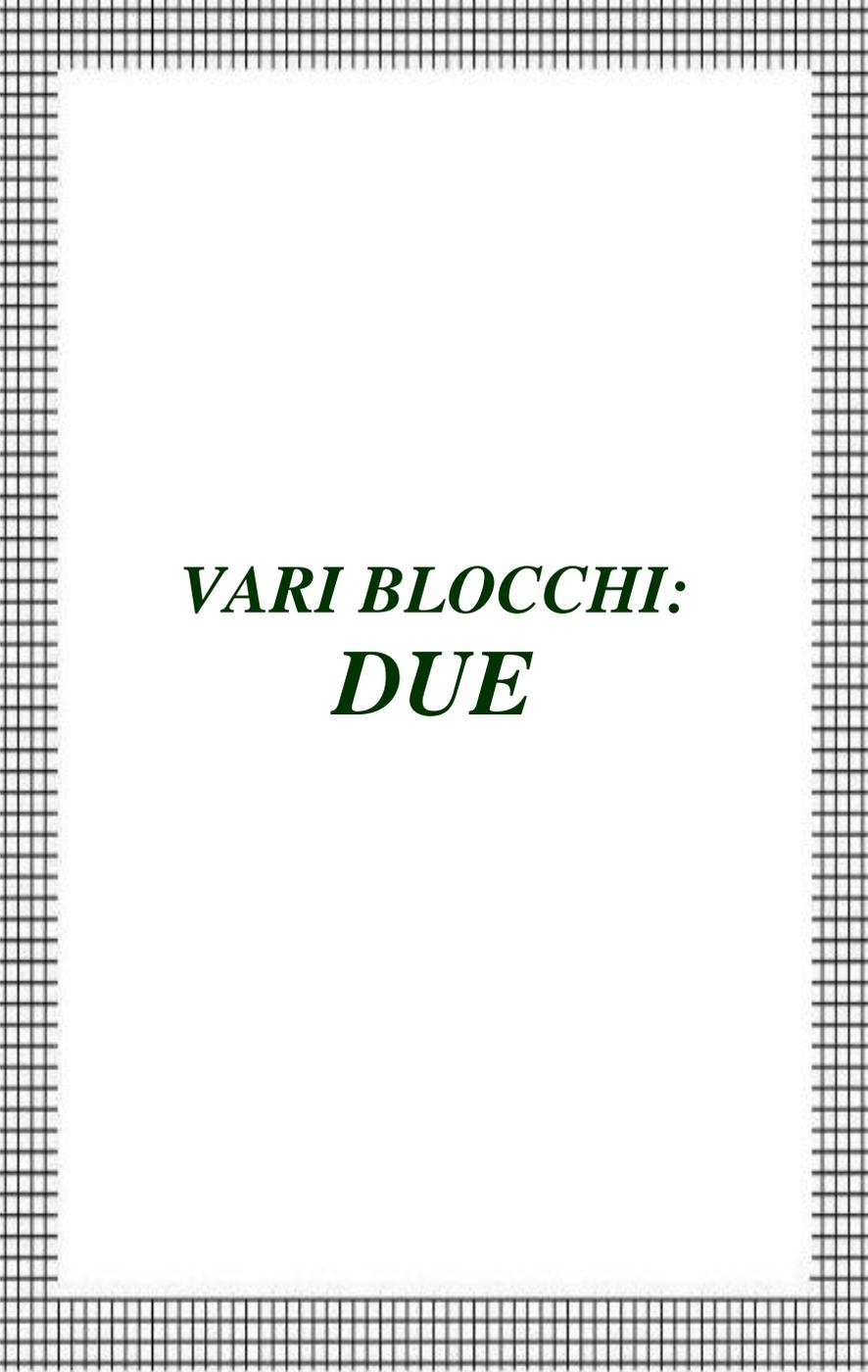
Modello rispetto all'ordine di
 trascorso del processo

Formalizziamo come formalità
 di elementi di relazione
 schematizzata



Le proprietà del processo
 Sono ~~che~~ o per proprio da
 conoscenza -

Valutare il processo degli esiti
 di cui
 sistema ad ogni punto



***VARI BLOCCHI:
DUE***

Oggi quel “poverino” ci ha spiegato cos’è l’Entropia.

E quando dopo la lezione l’ho rincorso in corridoio per domandargli se era vero che l’entropia si poteva considerare come un particolare lavoro che però dava disordine, mi guardò e non mi rispose, ma subito dopo quando gli chiesi se la T al denominatore trasformava la variazione della quantità di calore reversibile in un differenziale esatto insomma $1/T$ era un fattore di integrazione, mi guardò come se gli avessi dato uno schiaffo e di disse “cosa ne sai tu dei differenziali?” e poi che ero il solito “bue”.

Insomma lo scherzo che gli ho combinato tre anni fa (*) non gli va ancora proprio giù.

Fisica e Matematica al Classico spiegate così non servono proprio a nessuno, tranne a quelli che si prendono lo stipendio.

Se ci si pensa su un poco il disordine misurato dovrà pur dipendere da qualcosa di fisico, qualcosa che agisce sul sistema.

Ma forse bisognerebbe di più agire sulle varie definizioni, a parte quella termodinamica, partendo dai gas reali.

Poi ci sarebbe anche da considerare ciò che non è gas, magari materia altamente concentrata.

La trasformazione reversibile interna non dà preoccupazione, a parte che è difficile pensare che esista una possibilità di ritorno complessivo senza tener conto di una dissipazione, interna.

Ma è la definizione matematica che può dar spunto a considerazioni estreme.

Se la funzione ammette un massimo ed un minimo assoluti è facile pensare che dallo zero iniziale, essa tenda fino all’infinito.

Ma non è così facile dedurre tutto ciò in quanto pare che

entropia e temperatura siano indipendenti.

L'unica è pensare una corrispondenza tra energia ed entropia però in tutto il sistema universo.

Se l'energia fa passare anche un semplice punto fisico da uno stato all'altro, esiste una dissipazione nell'universo.

Quindi in realtà dovrebbe essere la dissipazione energetica il legame analitico (ed anche fisico) che lega l'entropia all'energia.

La temperatura non è poi così importante perché è solo una misura di uno stato calorico o lavorativo prodotto o subito dal punto fisico stesso.

Dal punto di vista quantistico non è possibile associare uno stato puro ad alcun componente di un insieme di sistemi-punto.

Il che significa che dobbiamo agire su di un'ipotesi di probabilità.

Quindi possiamo, in linea di massima effettuare delle previsioni, magari relativamente alla traccia nello spazio hilbertiano in cui si definisce la densità.

E da qui il passaggio alla definizione statistica è semplice in quanto dovrebbe essere somigliantissimo alla precedente definizione, solo che qui entrano in ballo le celle che contengono i punti (fisici) ed il loro movimento più o meno caotico ed incrementato dalle operazioni eseguite sul sistema o che effettua il sistema stesso.

Allora non si dovrebbe più parlare di probabilità legata alla densità, ma legata alla probabilità degli stati rispetto ad una media diciamo statistica.

Poi bisognerebbe studiare una distinzione tra micro e macro stati.

Noi sappiamo che:

$$\Delta S_{\text{Universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{ambiente}} = \Delta S_{\text{tot}} > 0.$$

Allora andiamo a vedere cos'è effettivamente questo universo sempre tirato in ballo.

E qui salta fuori la geometrizzazione dell'universo così come l'ha dettata Einstein.

Un cambiamento di stato corrisponde ad un cambiamento di un punto evento.

Che poi questo si sposti o meno è irrilevante.

Fatto sta che il suo "peso" nella ragnatela universale è variato quindi varia anche il tensore energia-impulso che agisce su (o a causa di) quel punto.

Allora è necessario anche porre una definizione topologica dell'entropia.

Ma c'è di più .

Se una qualsiasi trasformazione avviene, a causa della ragnatela esistente tra tutti i sistemi (adiacenti o meno), essi ne vengono informati.

Ciò significa che se esiste un'informazione che corre lungo gli assi di collegamento tra punti, allora una qualsiasi trasformazione facendo variare anche l'entropia farà variare anche la quantità di informazione che sarà scambiata.

Sarebbe insomma interessante vedere a che cosa effettivamente è legata questa funzione che dipende solo dagli stati finale ed iniziale, ma che però dovrebbe anche informare quale tipo di cammino sta percorrendo.

.

(*) [sul come continuare una particolare successione:

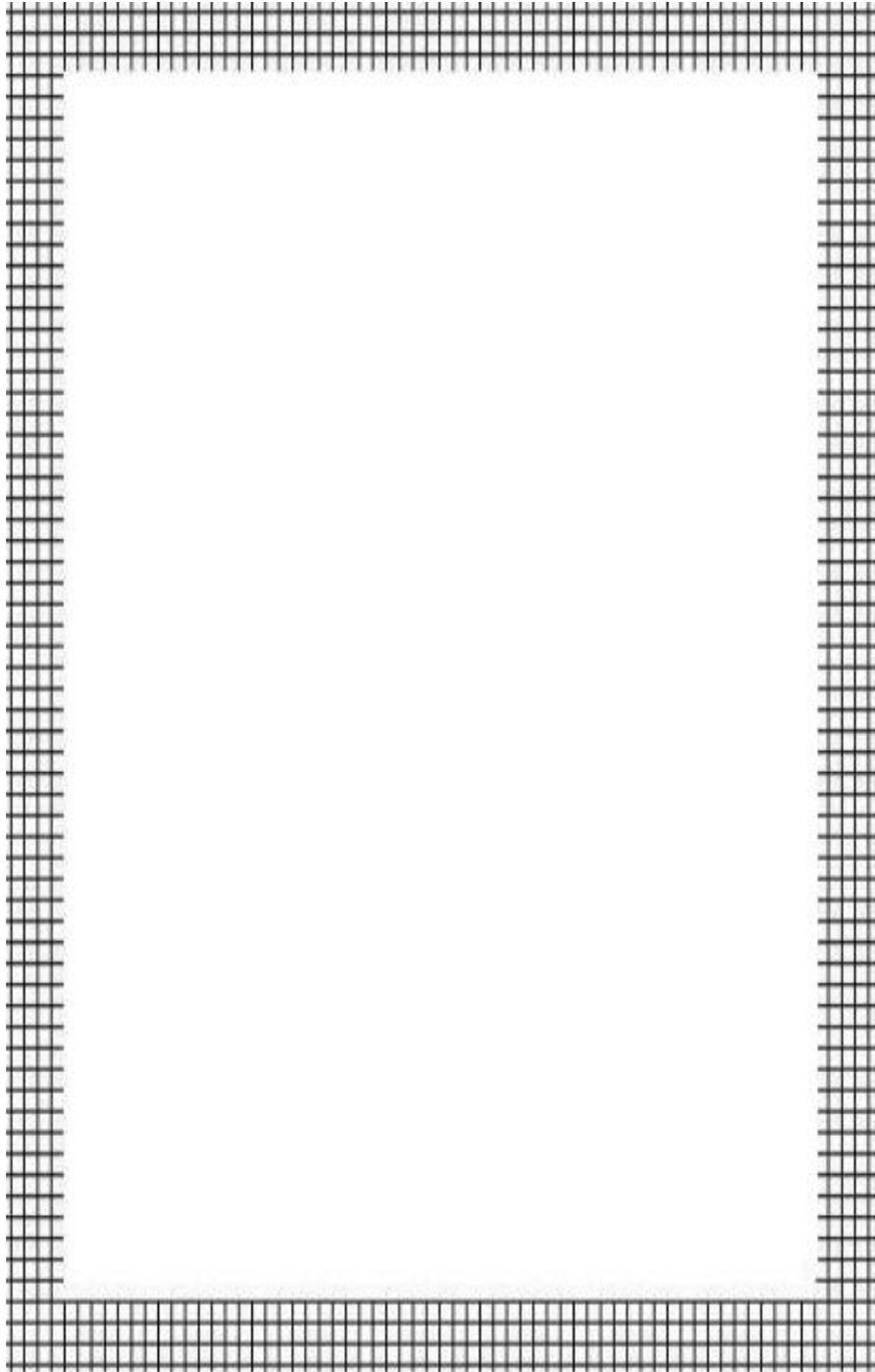
0 10 1110 3110 132110 1113122110 ?	1 11 21 1211 111221 312211 ?
00 20 1210 11121110 31123110 132112132110 ?	01 1011 111021 31101211 132110111221 1113122110312211 ?
10 1110 3110 132110 1113122110 311311222110 ?	11 21 1211 111221 312211 13112221 ?

In realtà ne avevo preparata anche un'altra, sotto la spinta della lettura di qualcosa di Turing:

01
0110
01101001
0110100110010110
.....
?

Ma mi pareva una cialtrona dargliene due.

N.d.A.]





***VARI BLOCCHI:
TRE***

1

E' possibile mettere in relazione l'energia di un quanto con la sua massa a riposo?

Pare di si se poniamo:

$$E = h\nu = m_0c^2$$

E se del caso ci fosse un trasmettitore che emette con una certa potenza trasferendo un certo numero di quanti, potremmo pensare che in realtà questi trasmette delle masse di cui conosciamo solo il loro valore a riposo?

E che chi riceve, riceve delle masse qualunque sia il loro valore a riposo?

2

Ma c'è un'altra equazione che mi fa pensare, ed è questa:

$$\lambda = h/mv$$

Posso capire la v perché microscopicamente la quantità di moto associabile ad una massa finita è anche collegabile ad una velocità generica.

Ma se andiamo nel micro, parlare di masse micro non ha senso se ad esse non associamo i termini specifici quali ad es. "infinitesimo".

Allora che ne sappiamo della massa in sé?

E della velocità che le viene associata?

Credo che sarebbe meglio scrivere la formula in questo modo:

$$\lambda = h/m_0c$$

Da cui:

$$c^2 = h^2/m_0^2\lambda^2$$

Allora:

$$E = hv = m_0c^2 = h^2/m_0\lambda^2$$

Il problema però non è così semplice.

Generalmente la quantità di moto e l'energia si valutano in condizioni differenti e da differenti punti di vista.

Ma mi pare di ricordare che il tensore energia-impulso in certo qual modo colleghi l'interno con l'esterno.

3

Stanotte ho rifatto per la terza volta quel sogno degli omini in palestra che si lanciavano tra loro e sempre più in fretta dei piccoli manubri.

Solo che stavolta le aste dei manubri non erano rigide ma si potevano allungare e accorciare ed alcune anche si contorcevano e altre si circolarizzavano.

In queste ultime le sfere alle estremità si annichilivano e davano origine come ad un flash.

E sempre in queste ultime l'omino che le teneva e poi le lanciava e quello che le riceveva diventavano come un punto nel centro del cerchio costituito dall'asta del manubrio stesso.

Stamattina durante l'ora di Arte, visto che aveva buttato fuori, ho pensato a lungo.

Se io prendo un punto non fisico in questa griglia spazio-temporale ed al suo intorno idealmente costruisco una fisicità infinitesima, supponiamo dell'ordine di grandezza lineare (lunghezza di Planck), λ_P , cosa potrei ottenere?

Per esempio un cubo quadrimensionale (in un tempuscolo di Planck), τ_P , delle dimensioni ideali:

$$V = (\lambda_P - c\tau_P)^3$$

Ovvero una sfera quadrimensionale anch'essa delle dimensioni ideali:

$$V = (4/3)\pi(\lambda_P - c\tau_P)^3$$

E cosa ci starebbe a fare nel suo interno quella massa infinitesima?

Ovviamente, non potendo esistere lo zero assoluto se non come limite matematico, potrebbe solo vibrare.

Allora per poter determinare tutte le sue possibilità di movimento non potrei accontentarmi delle dimensioni

della fisicità, ma avrei bisogno anche di quelle della sua descrittibilità.

Questo punto fisico, pur occupando uno spazio fisico, in realtà dovrebbe essere descritto con le quattro dimensioni della fisicità traslate in uno spazio delle configurazioni in cui bisognerebbe aggiungere le dimensioni delle possibilità vibratorie, che dovrebbero essere altre quattro.

Ora, dato che il punto in esame è sì isolato ma appartiene ad una griglia in cui tutto si viene a sapere, bisognerebbe aggiungere anche le dimensioni del trasferimento delle informazioni, che dovrebbero essere ancora altre quattro.

In definitiva lo spazio delle configurazioni in cui potremmo conoscere la "realtà" del nostro punto fisico ne risulta a dodici dimensioni.

Ma quanto potrebbe vibrare?

Ovviamente quanto vuole.

Solo che se è valida la $h\nu = m_0c^2$, più vibra più grande sarà la sua massa a riposo.

E qui si potrebbe fare tutta una serie di ipotesi sull'elettrone, sul protone e sul neutrone, soprattutto se sono costituiti come io penso.

Anche le loro masse dipolari di sarebbero costituiti dovrebbero soggiacere allo stesso principio.

4

Il “d’Alembertiano” è un ampliamento nello spazio di Minkowski dell’operatore di Laplace.

L’equazione generale delle onde, essendo alle derivate seconde, mi fornisce una certa reversibilità al sistema.

$$\square^2 = 0$$

Il problema che mi sto ponendo è cosa succederebbe se non fosse uguale a zero?

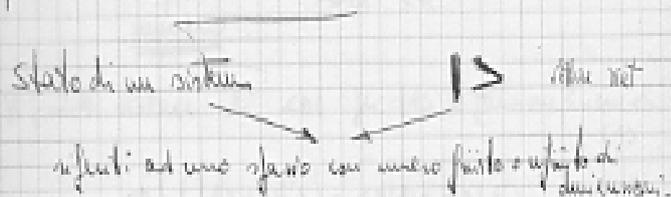
O più specificatamente cosa succederebbe se al posto dello zero ci fosse un operatore trascendente della stessa funzione che compare a sinistra?



***VARI BLOCCHI:
QUATTRO***

Principio di sovrapposizione

Il carattere interferenziale del risultato non è nel risultato ma nella probabilità di un risultato



* Se c_1 e c_2 sono 2 numeri complessi arbitrari

$$c_1|A\rangle + c_2|B\rangle = |R\rangle$$

* Se $|X\rangle = f(\text{parametro } x \text{ che assume tutti i valori in un intervallo})$

$$\int |X\rangle dx = |Q\rangle$$

$$* \quad c_1|A\rangle + c_2|A\rangle = (c_1 + c_2)|A\rangle$$

in la stessa lo stesso stato: un solo tipo di dimensione (non 2 dimensioni)

mentre il verso conta: non si fa distinzione fra

$$|A\rangle \quad e \quad -|A\rangle$$

un ret vuoto non corrisponde ad alcuno stato:

si può dire non esiste il punto

sia $\varphi = \varphi|A\rangle$ → $\left\{ \begin{array}{l} \varphi|A\rangle + \varphi|A'\rangle = \varphi[|A\rangle + |A'\rangle] \\ c\varphi|A\rangle = \varphi|cA\rangle \end{array} \right.$

allora $\varphi = \langle B|A\rangle$ = probab. valore ha il ket $|A\rangle$
 e l'insieme coniugato.
 con $\langle B|$
 numero

il probab. valore di $\langle B|$ su $|A\rangle$ è funzione lineare di $|A\rangle$.

$$\langle B| \{ |A\rangle + |A'\rangle \} = \langle B|A\rangle + \langle B|A'\rangle$$

$$\langle B| \{ c|A\rangle \} = c \langle B|A\rangle$$

se $\langle P|A\rangle = 0$ per ogni $|A\rangle$: allora $\langle P| = 0$

* $\langle B| + \langle B'| \{ |A\rangle \} = \langle B|A\rangle + \langle B'|A\rangle$

* $\langle cB| \{ |A\rangle \} = c \langle B|A\rangle$

* $\left. \begin{array}{l} |A\rangle + |A'\rangle \\ |A\rangle \\ |A'\rangle \end{array} \right\} \rightarrow \langle P| \text{ (con componenti)}$

$$|A\rangle \rightarrow \langle P|$$

$$|A'\rangle \rightarrow \langle P'|$$

$$\langle P| = \langle P| + \langle P'|$$

* $\left. \begin{array}{l} c|A\rangle \\ |A\rangle \end{array} \right\} \rightarrow \langle P| \neq$

$$|A\rangle \rightarrow \langle P|$$

$$\langle P| \Rightarrow \exists \langle P'|$$

\exists -insieme
 completo

uno stato del sistema può essere caratterizzato dalla
direzione di un $| \rangle$ o di un $\langle |$

* Dati due ket $|A\rangle$ e $|B\rangle$ si può formare
il numero $\langle B|A\rangle$ prendendo l'coniugato
complesso di $|B\rangle$ e facendo il prodotto scalare.
Si dice che il numero dipende unicamente da
 $|A\rangle$ e arbitrariamente da $|B\rangle$

* Per avere $\langle B|A\rangle = \overline{\langle A|B\rangle}$ conviene sempre
ricordare $\langle A|A\rangle > 0$

* due ket e due bra si dicono ortogonali

* se il prodotto scalare è nullo

* due ket o due bra si dicono ortogonali se

* il prodotto scalare di uno fra l'altro è nullo

* è nullo -

La lunghezza di $\langle A|$ o di $|A\rangle$ è data da

$$\sqrt{\langle A|A\rangle}$$

il vettore con lunghezza unitaria (normalizzazione)

e il vettore si dice normalizzato. Tuttavia è

sempre possibile moltiplicarlo per un numero complesso
di modulo unitario e il suo scalare è
invariante. $e^{i\theta}$ = fattore di fase -

$$\begin{aligned}
 * \quad & |F\rangle = f|A\rangle \\
 & |F\rangle = f(|A\rangle + |A'\rangle) \\
 & |F\rangle = f|A\rangle \\
 & |F'\rangle = f|A'\rangle \quad \text{funzione lineare} \\
 & |F_1\rangle = |F'\rangle + |F''\rangle \\
 & |F_1\rangle = c|A\rangle \\
 & |F'\rangle = f|A\rangle \quad \text{lineare} \\
 & |F''\rangle = c|F'\rangle
 \end{aligned}$$

dalla relazione tra $|A\rangle$ e $|F\rangle$ si considera come applicazione di un operatore lineare ad $|A\rangle$ -

$$|F\rangle = \alpha |A\rangle \quad \text{con } \alpha$$

$$\left\{ \begin{aligned}
 \alpha(|A\rangle + |A'\rangle) &= \alpha|A\rangle + \alpha|A'\rangle \\
 \alpha(c|A\rangle) &= c\alpha|A\rangle
 \end{aligned} \right.$$

un operatore lineare è definito una volta assegnato il risultato dell'applicazione ad un $|A\rangle$ -

Proprietà degli op. lin.

$$(\alpha + \beta)|A\rangle = \alpha|A\rangle + \beta|A\rangle$$

$$\alpha(\beta|A\rangle) = (\alpha\beta)|A\rangle$$

In generale

$$\alpha\beta|A \neq \beta\alpha|A$$

Come caso particolare $\xi\eta = \eta\xi$ (Commutativa)

un numero K fissato è un op. lin -

$$\ast \quad \langle B|\alpha \rangle |A \rangle = \langle B| \langle \alpha|A \rangle \quad (\text{rule mi Bm})$$

\ast Altr. op. lin. $|A \rangle \langle B|$

$$|A \rangle \langle B| |P \rangle = |A \rangle \langle B|P \rangle$$

\leftarrow è un ket $|A \rangle$
moltiplicato per un
numero $\langle B|P \rangle$

$|A \rangle \langle B|$ opera sui ket e sui Bra

$$\langle R| |A \rangle \langle B| = \langle R|A \rangle \langle B|$$

\leftarrow è un numero $\langle R|A \rangle$
moltiplicato per $\langle B|$

IPOTESI

- 1) Dinamici di ket e Bra corrispondono agli stati di un sistema dinamico in un certo istante
- 2) operatori lineari corrispondono alle variabili dinamiche dello stesso istante -

gli op. lui. sono complessi fatti moltiplicati fra complessi, danno complessi. Possono corrispondere a operatori di dinamica complessa.

|| Quale tipo di op. lui. corrisponde ad una variabile dinamica reale? (operatori lineari reali) o $\bar{\alpha} = \alpha$

Il ket coniugato corrisponde di $\langle P|\alpha$ è $\bar{\alpha}|P\rangle$
 $\bar{\alpha}$ = aggiunto di α .

Ricordando

$$\langle B|A\rangle = \overline{\langle A|B\rangle} \rightarrow \langle B|\bar{\alpha}|P\rangle = \overline{\langle P|\alpha|B\rangle}$$

$$\langle B|\bar{\alpha}|P\rangle = \overline{\langle P|\alpha|B\rangle} = \langle B|\alpha|P\rangle \quad \text{con}$$

$$\bar{\alpha} = \alpha$$

l'aggiunto dell'aggiunto dell'op. lui, è l'op. lui.

L'aggiunto di un operatore lineare corrisponde al complesso coniugato della variabile dinamica.

α e $\bar{\alpha}$ sono complessi coniugati

* Se $\alpha = \bar{\alpha}$ α = autoaggiunto
 α = operatore lineare reale

$$\begin{array}{l} * \quad \langle A| = \langle P|\alpha \quad \langle B| = \langle Q|\bar{\beta} \\ \quad |A\rangle = \bar{\alpha}|P\rangle \quad |B\rangle = \beta|Q\rangle \\ \quad \langle Q|\bar{\beta}\bar{\alpha}|P\rangle = \overline{\langle P|\alpha\beta|Q\rangle} = \langle Q|\bar{\alpha}\bar{\beta}|P\rangle \end{array}$$

$$\bar{\bar{\beta}}\bar{\alpha} = \overline{\alpha\beta}$$

Se ξ ed η sono reali, in generale non è reale $\xi\eta$

$$\xi\eta + \eta\xi \rightarrow \text{reale}$$

$$i(\xi\eta - \eta\xi) \rightarrow \text{reale}$$

Se ξ e η commutano $\xi\eta \rightarrow \text{reale}$

Se ξ è reale lo è anche ξ^n con $n=0$ qualunque

$$\ast \quad \overline{\alpha\beta\gamma} = \overline{\alpha(\beta\gamma)} = \overline{\beta\gamma}\overline{\alpha} = \overline{\beta}\overline{\gamma}\overline{\alpha}$$

$$\ast \quad \overline{|A\rangle\langle B|} = |\overline{B}\rangle\langle\overline{A}|$$

Il complesso coniugato o l'aggiugato coniugato di un qualunque prodotto di Bra, ket, e op. lin, si ottiene prendendo il comp. coniug. o l'aggiug. coniug. di ciascun fattore e invertendo l'ordine di tutti questi -

→ Se ξ è un op. lin. reale e fa un particolare ket $|P\rangle$ si ha

$$\xi^n |P\rangle = 0 \quad (\text{m. valore proprio})$$

$$\text{allora} \quad \xi |P\rangle = 0$$

Studio dell'eq. $\alpha|P\rangle = a|P\rangle$

α nullo, da un campo \mathbb{Q} diremmo di $|P\rangle$

$a, |P\rangle$ nullo per α - \forall un. univ. \mathbb{Q}

$$\langle Q|\alpha = b\langle Q|$$

a, b autovalori di α

$|P\rangle$ autoket } appartenenti agli autovalori a
 $\langle Q|$ autoket } appartenenti agli autovalori b
risultati dell'operatore α

è formato anche $|P_1\rangle, |P_2\rangle, |P_3\rangle$

diversi soluzioni indipendenti: tutte corrispondenti

allo stesso autovalore a , allora

$$\text{anche } c_1|P_1\rangle + c_2|P_2\rangle + c_3|P_3\rangle + \dots \text{ è}$$

una altra soluzione -

- 1) gli autovalori sono reali (immensi)
- 2) gli autovalori associati agli autoket coincidono con quelli associati agli autoket -
- 3) l'insieme completo di un autoket è un autoket appartenente allo stesso autovalore - ovvio -

che dato corrispondente ad un certo autovalore o autoket (un. univ.) in chiaro autoket della variabile desiderata $\{ \}$ -

Stato di energia:

variabile dinamica e op. lin. reale

ξ

autovalori (numeri)

$\xi^1, \xi^2, \dots, \xi^n$

autovettori

$|\xi^1\rangle, |\xi^2\rangle, \dots, |\xi^n\rangle$

Se ci sono due autovet. appartenenti allo stesso autovale $\xi^k \rightarrow |\xi^k_1\rangle, |\xi^k_2\rangle$

* Due autovet. di un'op. lin. reale sono ortogonali se appartengono ad autovalori diversi
ortogonali - $\langle \xi^i | \xi^j \rangle = 0$
teorema di ortogonalità -

Si ha: l'op. lin. reale soddisfa l'eq. car.

$$p(\xi) = \xi^n + a_1 \xi^{n-1} + a_2 \xi^{n-2} + \dots + a_n = 0$$

$$\downarrow (\xi - \xi_1)(\xi - \xi_2) \dots (\xi - \xi_n)$$

$$\text{Si ha } X_i(\xi) \text{ il polinomio } (a) \text{ } p(\xi) \text{ e } (\xi - \xi_i) \text{ e } \xi_i \text{ } \xi_i = \xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n$$

a) il numero degli autovalori di ξ è n

$$b) |P\rangle = \sum_i \frac{1}{X_i(\xi_i)} X_i(\xi^{\#}) |P\rangle$$

operatori

$$1) \sum_i |\xi_i\rangle \langle \xi_i| = \sum_i |\xi_i'\rangle \langle \xi_i'|$$

$$2) \sum_i |\xi_i\rangle \langle \xi_i| \xi_i\rangle = \sum_i |\xi_i'\rangle \langle \xi_i'| \xi_i\rangle \quad i=1,2,\dots$$

$$\downarrow$$
$$\sum_i |\sum_j \xi_j\rangle \langle \xi_j| = \sum_i |\xi_i'\rangle \langle \xi_i'|$$

$$3) \left. \begin{aligned} \sum_i |\xi_i\rangle \langle \xi_i| &= \sum_i |\xi_i'\rangle \langle \xi_i'| \\ \sum_i |\xi_i'\rangle \langle \xi_i'| &= \sum_i |\xi_i\rangle \langle \xi_i| \end{aligned} \right\} \rightarrow \langle \xi_i' | \xi_i' \rangle = 0$$

osservabile $P = \int |\xi\rangle \langle \xi| d\xi + \sum_i |\xi_i\rangle \langle \xi_i|$
 $\xi = \text{osservabile}$

una costante fisica è un'osservabile con un unico stato ξ_{const}

$$\langle A \rangle = \langle A \rangle^2 \quad |A\rangle \text{ osservabile}$$

↑ moltip. ad un'op. algebrica - osservabile
i suoi autostati sono ± 1 e 0

$|A\rangle$ appartiene all'autostato ± 1
 $\langle A |$ " " " 0 ← probabile

(Probabilità se il sistema è in uno stato A)

Si dice

$$|X\rangle = \int |\xi'\rangle d\xi' \quad |Y\rangle = \int |\xi''\rangle d\xi''$$

cioè i due ket $(|X\rangle, |Y\rangle)$ sono definiti come integrali di autoket dell'osservabile ξ .

$$\langle X|Y\rangle = \iint \langle \xi' | \xi'' \rangle d\xi' d\xi''$$

valutiamo

$$\int \langle \xi' | \xi'' \rangle d\xi''$$

dal caso dell'ortogonalità l'integrale deve essere zero (nullo) in tutto l'intervallo di integrazione tranne che in $\xi' = \xi''$. Se in tale punto l'integrale è finito, l'integrale è nullo. Ora dato che generalmente $\langle X|Y\rangle$ non è nullo essere che l'integrale non in tale punto sufficientemente grande (vedere la figura accanto; § funzione δ).



***VARI BLOCCHI:
CINQUE***

Forme differenziali lineari

Crit. necessaria

Teor. I - Se i coefficienti $M(x,y)$, $N(x,y)$ della f. d. l.

$$(1) \quad M(x,y) dx + N(x,y) dy$$

sono funzioni continue in un campo D , se $G(x,y)$ è una primitiva della (1) e se \vec{r} è una ^{qualsiasi} curva regolare (o generalmente regolare) contenuta in D di estremi A e B , allora

$$(2) \quad \int_{\vec{r}} M(x,y) dx + N(x,y) dy = G(B) - G(A)$$

il cui valore dipende esclusivamente dagli estremi dell'arco \vec{r} .

Dimostrazione:

ha $\begin{cases} x = x(t) \\ y = y(t) \end{cases} \quad a \leq t \leq b \quad \begin{cases} A(x(a), y(a)) \\ B(x(b), y(b)) \end{cases}$

una rappresentazione parametrica regolare dell'arco \vec{r} . Si ha pertanto:

$$\begin{aligned} \int_{\vec{r}} M(x,y) dx + N(x,y) dy &= \int_a^b M(x(t), y(t)) x'(t) dt + \\ &+ \int_a^b N(x(t), y(t)) y'(t) dt = \int_a^b [M(x(t), y(t)) x'(t) + N(x(t), y(t)) y'(t)] dt \end{aligned} \quad (3)$$

Per ipotesi, essendo $G(x,y)$ una primitiva della (1) si ha che

$$G'_x(x,y) = M(x,y) \quad ; \quad G'_y(x,y) = N(x,y)$$

stituendo nella (3) ho:

$$\int_{\gamma} P dx + Q dy = \int_a^b [G'_x(x(t), y(t)) x'(t) + G'_y(x(t), y(t)) y'(t)] dt \quad (4)$$

la $G(x, y)$ è f. continua ^(scelta differenziabile) insieme con le sue derivate parziali $[M, N]$ e inoltre $x(t)$ $y(t)$ sono continue e derivabili e perciò la funzione composta

(5) $g(t) = G(x(t), y(t))$ è derivabile in $a \rightarrow b$ e la sua derivata è

$$(5) \quad g'(t) = G'_x(x(t), y(t)) x'(t) + G'_y(x(t), y(t)) y'(t)$$

Dalla (4), tenuto conto della (5) si ha

$$\int_{\gamma} M dx + N dy = \int_a^b g'(t) dt = g(b) - g(a) =$$

$$[per (5)]: = G(x(b), y(b)) - G(x(a), y(a)) = G(B) - G(A)$$

C. v. d.

Corollario: Nella medesima ipotesi, rispetto ad γ che sia chiuso, cioè $B \equiv A$ ^{il} integrale curvilineo intorno a γ è nullo.

2^a condizione necessaria per l'integrabilità
 della f.d.p. (1) $\int (M(x,y)dx + N(x,y)dy)$ ⁽³⁾

Teorema II. — Se $G(x,y)$ è una primitiva
 della f.d.p. (1) e se i coefficienti, defi-
 niti in un campo D , non in continue-
 e, inoltre, $M(x,y)$ ammette derivata parziale
 rispetto ad y ed $N(x,y)$ derivata rispetto
 ad x e queste derivata sono continue,
 si ha necessariamente:

$$M'_y(x,y) = N'_x(x,y)$$

Differenziazione. Per ipotesi, essendo $G(x,y)$
 la diff. totale di $G(x,y)$ si ha:

$$M(x,y) = G'_x(x,y) \quad ; \quad N(x,y) = G'_y(x,y) \quad (2)$$

Derivando la M rispetto ad y e la N rispetto
 ad x :

$$M'_y(x,y) = G''_{xy}(x,y)$$

$$N'_x(x,y) = G''_{yx}(x,y)$$

Derivando, per ipotesi, entrambe le M'_y ed N'_x
 e non fanno G''_{xy} e G''_{yx} e quindi:
 (Ten. di Schwarz)

$$G''_{xy} = G''_{yx} \Rightarrow M'_y = N'_x$$

c. v. d. d.

Condizione di primitiva di una f. di linea del tipo (1)

$$(1) \quad M(x, y) dx + N(x, y) dy$$

Teo. I (Condizione sufficiente per l'integrabilità) se $M(x, y)$ ed $N(x, y)$ sono funzioni

continue in un campo D e se gli integrali curvilineari ^{o per linee orientate} estesi a curve piane regolari ^{o orientate} contenute in D non dipendono dalle curve (sufficientemente vicine), la forma differenziale (1) è integrabile, ed esiste f una di tali curve, la funzione

$$(2) \quad G(x, y) = \int_{\gamma} M(x, y) dx + N(x, y) dy$$

è una primitiva della (1).

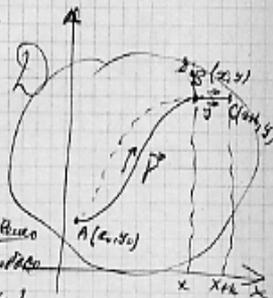
Dimostrazione:

$$G(x, y) = \int_{\gamma} M(x, y) dx + N(x, y) dy$$

Prendiamo γ di un punto $A(x, y)$ nel piano (parallelo all'asse delle x) e orientato con secondo estremo $B(x+h, y)$

ha:

$$\int_{\gamma+h} M dx + N dy = G(x+h, y) = \int_{\gamma} + \int_{\gamma+h}$$



Quindi si ha

(5)

$$G(x+h, y) = G(x, y) + \int_x^{x+h} M(x, y) dx + N(x, y) dy$$

da cui, partendo da $\int_x^{x+h} N(x, y) dy = 0$

$$G(x+h, y) - G(x, y) = \int_x^{x+h} M(t, y) dt$$

$$\frac{G(x+h, y) - G(x, y)}{h} = \frac{1}{h} \int_x^{x+h} M(t, y) dt$$

Per la teor. della media

$$\int_x^{x+h} M(t, y) dt = h \cdot M(\xi, y)$$

$\frac{1}{h} \int_x^{x+h}$
 (ξ) con qualche punto tra x e $x+h$

$$\frac{G(x+h, y) - G(x, y)}{h} = M(\xi, y)$$

perché $\lim_{h \rightarrow 0} \xi = x$ ed M è funzione di x (ξ di y), M risulta essere funzione cont. di h e si ha

$$\lim_{h \rightarrow 0} M(\xi, y) = M(x, y)$$

per tanto

$$G'_x(x, y) = M(x, y)$$

Analogamente si dimostra che

$$G'_y(x, y) = N(x, y)$$

Esendo $M(x, y)$ $N(x, y)$ funzioni (6)
 continue per ipotesi, la
 funzione $G(x, y)$ è differenziabile
 (ed è perciò anche continua) ed il suo
 diff. è

$$dG = M dx + N dy \quad \text{c.v.d.}$$

2.^a cond. sufficiente per l'integrabilità
 della (1) $M(x, y) dx + N(x, y) dy$

Teo. 10 = Se $M(x, y)$, $N(x, y)$ sono
 funzioni continue in un campo A
semplicemente connesso del piano e
 se M è derivabile rispetto ad y ed
 N rispetto ad x e queste derivate
 parziali sono continue e uguali, vale

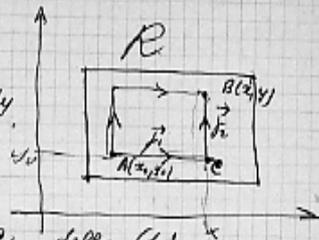
$$\frac{\partial M}{\partial y} = \frac{\partial N}{\partial x}$$
 allora la (1) è integrabile.

Dimostrazione (limitata ad un campo
 connesso, anzi ad un campo rettangolare
 con i lati paralleli agli assi)

li associati la funzione

$$G(x, y) = \int_{A+P_0} M(x, y) dx + N(x, y) dy$$

La derivata della $G(x, y)$
è una ~~funzione~~ funzione della (x, y)



$$G(x, y) = \int_{x_0}^x M(x, y_0) dx + \int_{y_0}^y N(x, y) dy$$

Per il Teo. di Tonneli

$$\frac{d}{dx} \int_{x_0}^x M(x, y_0) dx = M(x, y_0); \quad \frac{\partial}{\partial y} \int_{y_0}^y N(x, t) dt = N(x, y)$$

e per il Teo. di derivazione di integrali dipendenti da un parametro: y

$$\frac{\partial}{\partial x} \int_{y_0}^y N(x, t) dt = \int_{y_0}^y N'_x(x, t) dt$$

$$\frac{\partial}{\partial y} \int_{y_0}^y M(x, t) dt = M(x, y)$$

La $G(x, y)$ risulta derivabile parzialmente e si ha:

$$G'_x(x, y) = M(x, y_0) + \int_{y_0}^y N'_x(x, t) dt$$

ma, per il Teo. $N'_x = M'_y$ e quindi

$$\begin{aligned} G'_x(x, y) &= M(x, y_0) + \int_{y_0}^y M'_y(x, t) dt = M(x, y) + [M(x, t)]_{y_0}^y \\ &= M(x, y) + M(x, y) - M(x, y_0) = M(x, y) \end{aligned}$$

risultare

$$G'_y(x,y) = 0 + N(x,y)$$

esprimo $G'_x = M(x,y)$ e $G'_y = N(x,y)$

ed M ed N continue in D , la $G(x,y)$ è (continua e) differenziabile e si ha

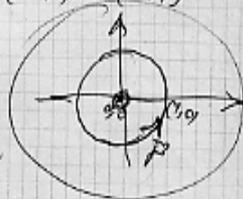
$$dG = M(x,y)dx + N(x,y)dy$$

c.v.d.

Eg: $\frac{y}{x^2+y^2} dx + \frac{x}{x^2+y^2} dy$ è una differenziale esatta

$$\frac{\partial M}{\partial y} = \frac{x^2+y^2-2y^2}{(x^2+y^2)^2} = \frac{x^2-y^2}{(x^2+y^2)^2}; \quad \frac{\partial N}{\partial x} = \frac{-x^2-y^2+2x^2}{(x^2+y^2)^2} = \frac{x^2-y^2}{(x^2+y^2)^2}$$

Il campo in cui sono definite le M ed N è il piano privato dell'origine la circonferenza $\Gamma: x^2+y^2=1$



intorno all'origine e quindi il campo entro cui si considerano M ed N calcolando

$$\int_{\Gamma} M dx + N dy$$

come è semplicissimo

$$\begin{aligned}
 \gamma &: \begin{cases} x = ct \\ y = 2ct \end{cases} \quad 0 \leq t \leq 2\sqrt{2} & (9) \\
 &= \int_0^{2\sqrt{2}} \frac{2ct}{1} (-2c) dt + \int_0^{2\sqrt{2}} \frac{ct}{1} ct dt = \\
 &= - \int_0^{2\sqrt{2}} (4c^2 t) dt + \int_0^{2\sqrt{2}} c^2 t^2 dt = - \int_0^{2\sqrt{2}} dt = -2\sqrt{2} \neq 0
 \end{aligned}$$

Relazioni tra le primitive della form. diff. $Mdx + Ndy$ e sol. della

$$(1) \quad M(x, y) dx + N(x, y) dy = 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{eg. } y' = \frac{M}{N} \\ \text{eg. } y' = \frac{M}{N} \end{array} \right.$$

$$(2) \quad y' = - \frac{M(x, y)}{N(x, y)} \quad N(x, y) \neq 0$$

quindi $F(x, y)$

1) Se $y = \varphi(x)$ è una sol. della (2) definita in I , e, per ogni $x \in I$ il punto $P(x, \varphi(x))$ appartiene al campo A in cui sono definiti i coeff. M ed N della (1) e la (3) $M dx + N dy$ è ~~esattamente~~ un differenziale esatto, se $F(x, y)$ è una primitiva della (3), si ha ~~che~~

$$F(x, \varphi(x)) = C \quad \text{in } I$$

$$\varphi'(x) = - \frac{M(x, \varphi(x))}{N(x, \varphi(x))}$$

$$M(x, \varphi(x)) + N(x, \varphi(x)) \varphi'(x) = 0$$

$$G(x) = F(x, \varphi(x)) \quad G'(x) = F'_x(x, \varphi(x)) + F'_y(x, \varphi(x)) \varphi'(x) =$$

$$= M(x, \varphi(x)) + N(x, \varphi(x)) \varphi'(x) \stackrel{(1)}{=} 0$$

$$G(x) = \text{cost} \quad F(x, \varphi(x)) = \text{cost}$$

(8)

$$\iint_D \sqrt{3x^2+2y} \, dx \, dy = \int_0^1 \int_{x^2}^x \sqrt{3x^2+2y} \, dy \, dx$$

$\begin{cases} y^2 \leq x \\ 0 \leq x \leq 1 \end{cases}$

$$\int_0^1 x \sqrt{3x^2+2y} \, dx = \int_0^1 x^2 \sqrt{3x^2+2y} \, dx =$$

$$= \int_0^1 x \sqrt{x} \sqrt{3x+2} \, dx = \int_0^1 x^2 \sqrt{x} \sqrt{3x+2} \, dx =$$

$$= \int_0^1 x^{\frac{5}{2}} (3x+2)^{\frac{1}{2}} \, dx = \int_0^1 x^{\frac{5}{2}} (3x+2)^{\frac{1}{2}} \, dx$$

$\left. \begin{aligned} \frac{3}{2} + 1 + \frac{1}{2} &= 3 \\ \frac{5}{2} + 1 + \frac{1}{2} &= 6 \end{aligned} \right\}$



$$f(x, y) \quad f'(x, y) = f'(x_0, y_0) = 0$$



$$f(x, y) = \text{const}$$

$$f(x_1, y) - f(x_0, y_0) = f'_x(x_0, y_0)h + f'_y(x_0, y_0)k = 0$$

$$f(x, y) = f(x_0, y_0)$$

$$f(x, y) \quad g(x, y) \quad f'_x = g'_x \quad f'_y = g'_y$$

$$h(x, y) = f(x, y) - g(x, y) = 0$$

$$h'_x = f'_x - g'_x = 0$$

$$h'_y = f'_y - g'_y = 0$$

II/5c

$$y = \varphi(x) \quad x \in \mathcal{I}$$

si tali che $M(x, \varphi(x)) dx + N(x, \varphi(x)) dy = 0$
per $x \in \mathcal{I}$

è un $F(x, y)$ o una primitiva della

f. diff. $M dx + N dy$ $F(x, \varphi(x)) = C$
o una soluzione della

eq. diff. $y' = -\frac{M(x, y)}{N(x, y)}$

$$G(x) = F(x, \varphi(x)) - C$$

$$G'(x) = F'_x(x, \varphi(x)) + F'_y(x, \varphi(x)) \varphi'(x) =$$

$$= M(x, \varphi(x)) + N(x, \varphi(x)) \cdot \varphi'(x) = 0$$

$$\bullet [M(x, \varphi(x)) dx + N(x, \varphi(x)) dy] dx = dx = 0$$

$$= M(x, \varphi(x)) dx + N(x, \varphi(x)) dy = 0$$

$$\int' dx = 0$$

$$\rightarrow \varphi'(x) = -\frac{M(x, \varphi(x))}{N(x, \varphi(x))}$$

$$y = \varphi(x)$$

□

(1) Se la f. diff.
 $M dx + N dy$ è esatta, ($N \neq 0$)
 $F(x, y)$ è una sua primitiva
 e y è un valore del codominio della
 $f(x, y)$, con a , detto (a, b) un
 punto di A (campo di def. della M ed N)
 si ha $F(a, b) - y = 0$,

~~La~~ ~~funz~~ l'equazione

$$(1) F(x, y) - y = 0$$

definisce implicitamente una e una
 sola funzione, continua e derivabile,
 $y = \varphi(x)$ in un intorno γ di a
 che è soluzione della eq. differenziale

$$y' = - \frac{M(x, y)}{N(x, y)}$$

Dici. la funzione

$$H(x, y) = F(x, y) - f$$

è continua con derivate prime continue
in A , inoltre

$$H(a, b) = F(a, b) - f = 0$$

$$H'_y(x, y) = F'_y(x, y) = N(x, y) \neq 0$$

$$H'_y(a, b) = F'_y(a, b) = N(a, b) \neq 0$$

$$H'_x(x, y) = F'_x(x, y) = M(x, y) \text{ continua}$$

Per il Teor. di Dini l'equazione

(1) $H(x, y) = 0$ cioè $F(x, y) - f = 0$
definisce impl. in un intorno di a
una funzione $y = \varphi(x)$ continua
e derivabile e tale che

$$F(x, \varphi(x)) - f \equiv 0 \text{ in } \mathcal{J}$$

$$F(x, \varphi(x)) = f \quad \text{e} \quad \varphi(a) = b$$

Per il Teor. la $y = \varphi(x)$ è sol.
sol. della eq. diff.

$$y' = - \frac{M(x, y)}{N(x, y)}$$

Conclusio

Ad ogni valore di f del codominio della $F(x,y)$ corrisponde una sol. della $y' = -\frac{M}{N}$ e, viceversa, (per il 1° Teo.) ad ogni sol. della $y' = -\frac{M}{N}$ corrisponde un valore costante di $F(x,y)$

Pertanto si conclude che

$$F(x,y) = f$$

funisce (o) l'integrale generale della eq. diff.

$$y' = -\frac{M(x,y)}{N(x,y)} \quad \text{(forma standard)}$$

oppure, in forma canonica, della

$$M(x,y) dx + N(x,y) dy = 0$$



***VARI BLOCCHI:
SEI***

Condizioni di integrabilità

(1)

Dato una funzione in un intervallo x è o no integrabile in senso generale - valgono le seguenti considerazioni

Teorema 1

Hp $f(x)$ limitata e generalmente continua in ogni (a, β) con β qualunque appartenente ad (a, b)
 $f(x)$ non limitata in (β, b)

Condizione necessaria e sufficiente affinché $f(x)$ sia integrabile in senso generalizzato in tutto (a, b) è che per un $\varepsilon > 0$ sia possibile trovare un intervallo η di b tale che per ogni coppia di punti ξ, η appartenenti a tale intervallo e $\neq a, b$, sia

$$\left| \int_{\xi}^{\eta} f(x) dx \right| < \varepsilon$$

Dimostrazione

Per definizione $f(x)$ è integrabile in senso generalizzato se esiste ed è finito il $\lim_{\beta \rightarrow b} \int_a^{\beta} f(x) dx$

Allora l'integrabilità di $f(x)$ si riconduce al problema della convergenza del limite - tale integrale dipende da β cioè

$$\int_a^{\beta} f(x) dx = \varphi(\beta) \quad \text{e} \quad \lim_{\beta \rightarrow b} \varphi(\beta)$$

e l'integrabilità di $f(x)$ coincide con la ricerca della convergenza del $\lim_{\beta \rightarrow b} \varphi(\beta)$

Ricordiamo il criterio di convergenza di Cauchy:

Cond. nec. e suff. affinché esista il $\lim_{\beta \rightarrow c} f(x)$ è che per un $\varepsilon > 0$ sia possibile trovare un intervallo H di c tale che per due punti ξ, η appartenenti ad H e $\neq c$, si abbia

$$|f(\xi) - f(\eta)| < \varepsilon$$

In base a tale criterio il $\lim_{\beta \rightarrow b} \varphi(\beta)$ esiste se per un $\varepsilon > 0$ si può trovare un intervallo η di b , chiamandolo H , tale

da per i punti di esso ξ e $\eta \neq b$, ma (2)

$$1) |\varphi(\xi) - \varphi(\eta)| < \varepsilon$$

da cui $\varphi(\xi) = \int_a^\xi f(x) dx$ $\varphi(\eta) = \int_a^\eta f(x) dx$

$$\left| \int_a^\xi f(x) dx - \int_a^\eta f(x) dx \right| < \varepsilon \quad \left| \int_a^\eta f(x) dx \right| < \varepsilon$$

e.v.d.

Teorema 2°

Nelle ipotesi del teorema (1°) \rightarrow h

Condizione sufficiente affinché $f(x)$ non integrabile in senso funz. calcolato è: se in ogni punto appartenente ad (a, b) o meglio appartenente ad un certo intorno ristretto di b $f(x)$ soddisfa alla relazione

$$|f(x)| \leq g(x)$$

dove $g(x)$ è una funzione non negativa e integrabile in senso generalizzato in tutto (a, b) allora $f(x)$ è anch'essa integrabile.

Cioè $f(x)$ è integrabile in senso generalizzato se $g(x)$ è una non neg. fissata.

Dimostrazione

Siano ξ e η una coppia qualunque di punti di (a, b) essendo $f(x)$ non limitata solo nelle vicinanze di b , in generale esisterà $\int_a^\eta f(x) dx$ ed anche $\int_a^\xi |f(x)| dx$ e per tali integrali varranno le relazioni:

$$\left| \int_a^\eta f(x) dx \right| \leq \left| \int_a^\eta |f(x)| dx \right| \leq \left| \int_a^\eta g(x) dx \right| \quad (1)$$

essendo il primo \int valido in tutto (a, b) ed essendo $g(x)$ non negativa e integrabile in senso generalizzato.

Per il 1° teorema rith de fissato un $\varepsilon > 0$ esiste un intorno ristretto H di b tale che per ogni coppia $\{\xi, \eta\} \in H$ e $\neq b$ \rightarrow

$$\left| \int_a^\eta g(x) dx \right| < \varepsilon$$

però dalla (1) \rightarrow ha

$$\left| \int_a^y f(x) dx \right| < \varepsilon$$

(3)

e questo è valido per ogni ε ed y appartenenti ad un intorno sinistro di b . In base al 1° teorema $f(x)$ è perciò integrabile in senso generalizzato limitato.

In particolare: se $g(x) = \frac{k}{(b-x)^\alpha}$ con $0 < \alpha < 1$ e se per ogni x di (a, b)

si soddisfa alla relazione $|f(x)| \leq \frac{k}{(b-x)^\alpha}$ allora

per il teorema precedente $f(x)$ è integrabile in senso generalizzato.

Però assunto $\frac{1}{b-x}$ come infinito principale per $x \rightarrow b^-$, allora se

$\lim_{x \rightarrow b^-} f(x) = \infty$ e $f(x)$ è un infinito di ordine $\frac{\alpha}{1-\alpha}$ rispetto

all'infinito principale, allora se si ha la relazione

$$\lim_{x \rightarrow b^-} \frac{f(x)}{\left(\frac{1}{b-x}\right)^\alpha} = \frac{1}{h} \quad \text{con } \alpha < 1 \quad \text{e } h = \text{costante}$$

in tal caso $f(x)$ è integrabile, infatti: un ad esempio

$$\lim_{x \rightarrow b^-} \frac{f(x)}{\left(\frac{1}{b-x}\right)^\alpha} = 0 \quad \alpha < 1$$

cio significa che per un $\varepsilon > 0$ esiste un intorno H sinistro di b tale che per ogni punto $\xi \in H$ e $\xi \neq b$ si ha

$$\left| \frac{f(x)}{\left(\frac{1}{b-x}\right)^\alpha} \right| < \varepsilon, \quad \text{ovvero } |f(x)| < \frac{\varepsilon}{(b-x)^\alpha}$$

$$\text{e per } \varepsilon = k \quad |f(x)| < \frac{k}{(b-x)^\alpha} \quad (\alpha < 1)$$

ma ciò soddisfa al teorema 2 ed $g(x)$ è integrabile in senso generalizzato - che per

$$\lim_{x \rightarrow b^-} \frac{f(x)}{\left(\frac{1}{b-x}\right)^\alpha} = h \quad \alpha < 1 \quad \text{e } h \text{ finito } \neq 0$$

ciò equivale a dire che $\forall \epsilon > 0$ abbiamo esiste un intorno H di b in cui $\forall x \in H$ $f(x)$ è limitata, cioè $\forall x \in H, \neq b$

in H $\left| \frac{f(x)}{\left(\frac{1}{b-x}\right)^n} \right| \leq K_1$ dove K_1 è un conveniente numero > 0

ossia $|f(x)| < \frac{K_1}{(b-x)^n} [x < b]$ è ciò soddisfa al 2° caso,

perciò $f(x)$ è integrabile in senso generalizzato.

Teorema 3°

Nelle ipotesi del teorema (1) si ha

Cond. suff. perché $f(x)$ sia integrabile in senso generalizzato in (a, b) è che \forall ogni $\epsilon > 0$ esiste un intorno H di b , in abbinza

$$f(x) \geq g(x)$$

dove $g(x)$ è > 0 e non integrabile in senso generalizzato in (a, b)

Dimostrazione

Ragioniamo per assurdo e supponiamo che $f(x)$ non integrabile in senso generalizzato in (a, b) intervallo chiuso. Da il teorema 1, allora dovrebbe essere sempre possibile trovare, in corrispondenza di un $\epsilon > 0$ arbitrario, un intorno H di b tale che per ogni coppia di punti $\xi, \eta \in H$ e $\neq b$, si abbia:

$$(1) \quad \left| \int_{\xi}^{\eta} f(x) dx \right| < \epsilon$$

in tale intorno H non si trova, supponendo che $g(x)$ non integrabile in (a, b) , lo sia nell'intorno H di b .

$$\left| \int_{\xi}^{\eta} f(x) dx \right| > \left| \int_{\xi}^{\eta} g(x) dx \right|$$

ma per (1) $(2) \quad \left| \int_{\xi}^{\eta} g(x) dx \right| < \epsilon$

ossia per un $\epsilon > 0$ esiste un intorno H di b tale che per ogni coppia di punti $\xi, \eta \in H$ e $\neq b$ vale (2) ma ciò fa il teorema

1 vuol dire che $f(x)$ è integrabile in senso generalizzato; ciò è in contrasto con il teorema 3. Perciò $f(x)$ non è integrabile in senso generalizzato.

In pratica

Come funzione $f(x)$ considero $f(x) = \frac{1}{(b-x)^\alpha}$ con $\alpha \geq 1$ che x/piano non è integrabile in senso generalizzato.

Il teorema del teorema 3 si riduce alla verifica della disuguaglianza

$$f(x) \geq \frac{1}{(b-x)^\alpha} \quad [\alpha \geq 1]$$

Perciò assumo $\frac{1}{b-x}$ come un punto principale per $x \rightarrow b$ e $f(x)$

è per $x \rightarrow b$ un punto di ordine $\alpha \geq 1$ con cui

$$\lim_{x \rightarrow b} \frac{f(x)}{\left(\frac{1}{b-x}\right)^\alpha} = \frac{1}{\infty} \quad [k \text{ finito}, \alpha \geq 1]$$

e se $f(x)$ in un intorno di b si mantiene sempre dello stesso segno essa non è integrabile in senso generalizzato.

In fatti se ad esempio $f(x) > 0$, se si verifica la relazione suddetta

per definizione di limite, nel caso che valga k , si ha che per un $\varepsilon > 0$ esiste un H vicino di b per ogni x del quale vale la disuguaglianza

$$\left| \frac{f(x)}{\left(\frac{1}{b-x}\right)^\alpha} - k \right| < \varepsilon \quad k - \varepsilon < \frac{f(x)}{\left(\frac{1}{b-x}\right)^\alpha} < k + \varepsilon$$

e prendendo la prima disuguaglianza $f(x) > \frac{k - \varepsilon}{\left(\frac{1}{b-x}\right)^\alpha} \quad [\alpha \geq 1]$

e con ciò è soddisfatta la condizione del teorema 3 e $f(x)$ non è integrabile in senso generalizzato.

Che sono x nel $\frac{1}{\infty}$.

Funzioni Differenziabili [Tollement] p. 153 (6)

Dato $f(x,y)$ definita in D_f

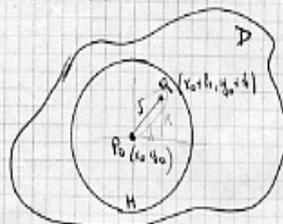
$P_0(x_0, y_0) \in D$ (cioè esiste un intorno H di centro P_0 tutto costituito da punti di D)

$Q_0(x_0+h, y_0+k) \in H$

lungo $\Delta f = f(x_0+h, y_0+k) - f(x_0, y_0)$

$\delta = \sqrt{h^2 + k^2}$

ovvero $\lim_{\delta \rightarrow 0} \Delta f = 0$



Definizione 1/

La funzione $f(x,y)$ diciamo differenziabile nel punto $P_0(x_0, y_0)$ quando esiste una espressione del tipo

$\alpha \sqrt{h^2 + k^2}$

con α μ minori indipendenti da h e k , in modo che si ha la relazione $f(x_0+h, y_0+k) - f(x_0, y_0) = h \alpha + k \beta + \omega$

dove ω è un funzione di h e k ed è un infinitesimo di ordine superiore a 1 per $\delta \rightarrow 0$, vale cioè che $\lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{\omega}{\delta} = 0$

In tal caso la funzione $f(x,y)$ è differenziabile in $P_0(x_0, y_0)$

La forma lineare $h \alpha + k \beta$ è il differenziale totale primo della $f(x,y)$ calcolata nel punto $P_0(x_0, y_0)$ e si scrive

$(df)_{x_0, y_0} = h \alpha + k \beta$

Definizione 2/

La funzione $f(x,y)$ diciamo differenziabile

nel punto $P_0(x_0, y_0)$ quando esiste una espressione del tipo (1)
 h e k numeri indipendenti di \mathbb{R} , in modo che $h^2 + k^2 < \epsilon$ allora
 $f(x_0+h, y_0+k) - f(x_0, y_0) = h\alpha + k\beta + o(\sqrt{h^2+k^2})$
 dove α e β sono due funzioni di h e k infinitesime con
 quante, cioè tali da avere
 $\lim_{\substack{h \rightarrow 0 \\ k \rightarrow 0}} \alpha = \lim_{\substack{h \rightarrow 0 \\ k \rightarrow 0}} \beta = 0$

Teorema 1 esist. nec.

hp $f(x, y)$ differenziabile localmente in $P_0(x_0, y_0) \in D$
 th $f(x, y)$ è continua in $P_0(x_0, y_0)$

Inverso ma non sufficiente
 Una $f(x, y)$ può essere continua in $P_0(x_0, y_0)$ senza essere
 ivi differenziabile localmente.

Teorema 2

hp $f(x, y)$ differenziabile localmente in $P_0(x_0, y_0) \in D$
 th $f(x, y)$ è derivabile in P_0 e si ha $f'_x(x_0, y_0) = h$ $f'_y(x_0, y_0) = k$

funz. : una funzione $f(x, y)$ può essere derivabile in P_0 senza essere
 ivi differenziabile localmente.

$$d f|_{x_0, y_0} = f'_x(x_0, y_0)h + f'_y(x_0, y_0)k$$

caso di $f(x, y)$ $\varphi(x, y) = x$ $\varphi'_x(x, y) = 1$ $\varphi'_y(x, y) = 0$	$\psi(x, y) = y$ $\psi'_x(x, y) = 0$ $\psi'_y(x, y) = 1$
--	--

i differenziali totali di tali funzioni sono rispettivamente

$$d\varphi(x, y) = dx = h \quad d\psi(x, y) = dy = k$$

ma i differenziali totali hanno la forma

$$d f|_{x_0, y_0} = f'_x(x_0, y_0)dx + f'_y(x_0, y_0)dy$$

Teorema di Gauss

(8)

o di derivazione delle funzioni composte (2.163)

h. $f(x,y)$ definita in un campo \mathcal{C} dello \mathbb{R}^2
 $V(x,y)$ ammette f'_x e f'_y parziali continue in tutti i punti di \mathcal{C} .
 $\varphi(t)$ e $\psi(t)$ sono derivabili in tutto (e.d.)

Ch $F(t)$ è derivabile in (e.d.) e la sua derivata è

$$F'(t) = f'_x[\varphi(t), \psi(t)] \varphi'(t) + f'_y[\varphi(t), \psi(t)] \psi'(t)$$

h. dove con $f'_x[\varphi(t), \psi(t)]$ e $f'_y[\varphi(t), \psi(t)]$ si intendono le derivate parziali della funzione $f(x,y)$ fatte rispetto ad x e ad y considerate entrambe nei punti $\varphi(t)$ e $\psi(t)$.

Dimostrazione

Sia t un punto generico di (e.d.), diamo a t un incremento Δt tale che il punto $t + \Delta t$ sia interno a (e.d.). Nel piano xy a t corrisponde il punto $P[\varphi(t), \psi(t)]$ e a $t + \Delta t$ il punto $Q[\varphi(t + \Delta t), \psi(t + \Delta t)]$ entrambi appartenenti a \mathcal{C} .

Il punto Q appartiene ad un opportuno intorno circolare \mathcal{H} con centro in P e tutto contenuto in \mathcal{C} .

Ch $\Delta\varphi = \varphi(t + \Delta t) - \varphi(t)$ $\Delta\psi = \psi(t + \Delta t) - \psi(t)$
 si ha allora $\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \Delta\varphi = 0$ $\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \Delta\psi = 0$

Perché per ipotesi le funzioni sono derivabili e quindi continue in (e.d.).

Dalle proposizioni precedenti si ha
 $\varphi(t + \Delta t) = \varphi(t) + \Delta\varphi$ $\psi(t + \Delta t) = \psi(t) + \Delta\psi$

Però il punto Q ha le coordinate
 $Q[\varphi(t) + \Delta\varphi, \psi(t) + \Delta\psi]$.

Considero ora la funzione $F(t) = f[\varphi(t), \psi(t)]$ (9)

$$F(t + \Delta t) = f[\varphi(t + \Delta t), \psi(t + \Delta t)] = f[\varphi(t) + \Delta\varphi, \psi(t) + \Delta\psi]$$

$$\Delta F = F(t + \Delta t) - F(t) = \underbrace{f[\varphi(t) + \Delta\varphi, \psi(t) + \Delta\psi]}_{\text{funzione } f(x,y) \text{ in } Q} - \underbrace{f[\varphi(t), \psi(t)]}_{f(x,y) \text{ in } P}$$

Incremento della $f(x,y)$ $P \rightarrow Q$

Ci sono ipotesi su $f(x,y)$ relative al lemma del differenziale totale,

$$\left[\begin{array}{l} f(x,y) \text{ in } D \quad P_0(x_0, y_0) \in D \\ H_P, f(x,y) \text{ ammette } f' \text{ parziale in } H \in D \text{ (--- } H \text{ ---)} \\ \text{e } f' \text{ continua} \\ \text{e } f \text{ è differenziabile globalmente in } P_0(x_0, y_0) \\ \text{Condizione sufficiente.} \end{array} \right]$$

Però ancora, applicando il lemma

$$\Delta F = f'_x[\varphi(t), \psi(t)] \Delta\varphi + f'_y[\varphi(t), \psi(t)] \Delta\psi + \alpha \Delta\varphi + \beta \Delta\psi$$

$\alpha = \alpha(\Delta\varphi)$ $\beta = \beta(\Delta\psi)$ infinitesimi tali c. q. dividendo per Δt e prendendo al limite $(\Delta t \rightarrow 0)$

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta F}{\Delta t} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left\{ f'_x[\varphi(t), \psi(t)] \frac{\Delta\varphi}{\Delta t} + f'_y[\varphi(t), \psi(t)] \frac{\Delta\psi}{\Delta t} + \alpha \frac{\Delta\varphi}{\Delta t} + \beta \frac{\Delta\psi}{\Delta t} \right\}$$

da cui calcolando i limiti del secondo membro e tenendo conto di α e β infinitesimi piccoli

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \alpha \frac{\Delta\varphi}{\Delta t} = 0 \quad \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \beta \frac{\Delta\psi}{\Delta t} = 0 \quad \text{in fine}$$

$$F'(t) = f'_x[\varphi(t), \psi(t)] \varphi'(t) + f'_y[\varphi(t), \psi(t)] \psi'(t)$$

c. v. d.

Formula di Taylor

(10)

Si data la funzione $f(x_1, x_2)$ definita nel dominio D dello S_2 .
 Sia $P(a_1, a_2)$ un punto interno a D , esiste allora un intorno
 circolare H con centro in P e tutto intorno a D tale che in tutto H
 la $f(x_1, x_2)$ ammette derivate parziali fino ad ordine n .
 Si dimostra che se $Q(a_1+h_1, a_2+h_2)$ è un punto $\neq P$ e $\in H$,
 vale la relazione

$$\begin{aligned}
 f(a_1+h_1, a_2+h_2) &= f(a_1, a_2) + \sum_{i=1}^n f'_{x_i}(a_1, a_2) h_i + \frac{1}{2!} \sum_{i_1, i_2} f''_{i_1, i_2}(a_1, a_2) h_{i_1} h_{i_2} + \\
 &+ \dots + \frac{1}{(n-1)!} \sum_{i_1, i_2, \dots, i_{n-1}} f^{(n-1)}_{i_1, i_2, \dots, i_{n-1}}(a_1, a_2) h_{i_1} h_{i_2} \dots h_{i_{n-1}} + \\
 &+ \frac{1}{n!} \sum_{i_1, i_2, \dots, i_n} f^{(n)}_{i_1, i_2, \dots, i_n}(a_1, a_2) h_{i_1} h_{i_2} \dots h_{i_n}
 \end{aligned}$$

essendo l'ultimo termine scritto sotto la forma di Lagrange e
 θ un conveniente numero per lo $0 < \theta < 1$.

Dimostrazione

Si consideri P_0 che è completamente interno a D , parametrizzan-
 do e rappresentando da

$$x_1 = a_1 + h_1 t \quad x_2 = a_2 + h_2 t \quad 0 \leq t \leq 1$$

consideriamo ora la funzione composta

$$F(t) = f[a_1 + h_1 t, a_2 + h_2 t] \text{ definita in } 0 \rightarrow 1 \text{ tale che}$$

studiare $f(x_1, x_2)$ in P_0 equivale a studiare $F(t)$ in $(0, 1)$, in sostanza
 si tratta di far vedere che $F(t)$ è sviluppabile in formula di Mac Laurin.

A tale scopo si osserva che $F(t)$ deve essere derivata fino ad ordine
 n - infatti esiste almeno $F'(t)$ in P_0 , le funzioni composte
 $f(x_1, x_2)$, $x_1 = a_1 + h_1 t$, $x_2 = a_2 + h_2 t$, sono derivabili n volte
 per ipotesi e le altre parti funzioni lineari; perciò si può scrivere:

$$F(t) = f'_x[a_1 + h_1 t, a_2 + h_2 t] h_1 t + f'_{x_2}[a_1 + h_1 t, a_2 + h_2 t] h_2 t$$

Vediamo ora se le nuove funzioni ora ottenute sono deri-

valori una successione, a tale scopo vanno che $f'_{x_i}[a_i+h_i t; a_2+h_2 t]$ si può considerare come funzione composta di componenti $f'_{x_i}(x_1, x_2)$ definita in \mathbb{C} e $x_1 = a_1 + h_1 t$, $x_2 = a_2 + h_2 t$, definisce in $0 \leq t \leq 1$, tali funzioni soddisfanno alle ipotesi del teorema di Gauss. Analogamente ragionare $f'_{x_2}[a_1+h_1 t; a_2+h_2 t]$, e applicando Gauss alle due derivate pure

$$\begin{aligned} F''(t) &= h_1 \left[f''_{x_1 x_1}(a_1+h_1 t; a_2+h_2 t) h_1 + f''_{x_1 x_2}(a_1+h_1 t; a_2+h_2 t) h_2 \right] + \\ &\quad + h_2 \left[f''_{x_2 x_1}(a_1+h_1 t; a_2+h_2 t) h_1 + f''_{x_2 x_2}(a_1+h_1 t; a_2+h_2 t) h_2 \right] = \\ &= f''_{x_1 x_1}(\dots) h_1 h_1 + f''_{x_1 x_2}(\dots) h_1 h_2 + f''_{x_2 x_1}(\dots) h_2 h_1 + f''_{x_2 x_2}(\dots) h_2 h_2 = \\ &= \sum_{i, j=1}^2 f''_{x_i x_j}(a_1+h_1 t; a_2+h_2 t) h_i h_j \end{aligned}$$

Ragionando in modo analogo esse le derivate successive concludere che $F(t)$ è derivabile n -volte e

$$F^{(n)}(t) = \sum_{i, j_1, \dots, j_n=1}^2 f^{(n)}_{x_{i j_1 j_2 \dots j_n}}(a_1+h_1 t; a_2+h_2 t) h_i h_{j_1} h_{j_2} \dots h_{j_n}$$

e tale funzione è anche definita in $(0, 1)$ - $\forall t$ è un punto qualunque di detto intervallo si può applicare alla $F(t)$ la formula di MacLaurin e scrivere

$$F(t) = F(0) + t F'(0) + \frac{t^2}{2!} F''(0) + \dots + \frac{t^n}{n!} F^{(n)}(\theta) \quad 0 < \theta < 1$$

$$\text{per } t=1 \text{ in } h_i \quad F(1) = F(0) + F'(0) + \frac{1}{2!} F''(0) + \dots + \frac{1}{n!} F^{(n)}(\theta)$$

$$\text{ma } F(1) = f(a_1+h_1; a_2+h_2) = f(a)$$

$$F(0) = f(a_1, a_2)$$

Posti i medesimi valori nella formula sopra scritta si ottiene la relazione (1).

Teorema di Dini

(10)

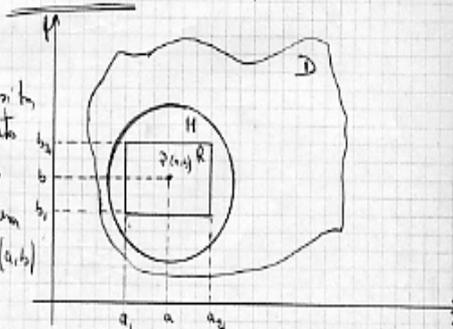
Hip $f(x,y) = 0$, \Rightarrow è funzione data
 $f(x,y)$, \Rightarrow continua in D
 $f(a,b)$, \Rightarrow valore a D [--- H ---]
 $f'_y(x,y)$ esiste ed è continua in H
 $f'_y(a,b) > 0$

th. \exists una e una sola funzione $\varphi(x)$ tale che
 per ogni x di α intorno di a $\frac{a}{x}$
 $f(x, \varphi(x)) = 0$

(Bisì esiste una e una sola funzione $\varphi(x)$ definita sufficientemente dall'equazione $f(x,y) = 0$ all'ante di $f(x,y)$ soddisfa alle ipotesi)
 Inoltre $\varphi(x)$ è continua e tale che $\varphi(a) = b$

Dimostrazione

Per ipotesi nel punto $(a,b) \Rightarrow$
 $f(a,b) = 0$ e $f'_y(a,b) > 0$, tanto
 per fissare le idee si suppone
 $f'_y(a,b) > 0$. f'_y è continua
 in tutto H quindi anche in (a,b)
 per ipotesi, \Rightarrow allora perciò



lun $\lim_{\substack{x \rightarrow a \\ y \rightarrow b}} f'_y(x,y) = f'_y(a,b) > 0$

valida perciò f'_y è continua e perciò $f'_y(a,b) > 0$ la ip.

Per il ragion. della dimostrazione del teorema esiste un conveniente intorno
 di (a,b) che rappresentiamo rettangolare e indichiamo con R , in cui anche

$$f'_y(x, y) > 0 \quad (1)$$

Considero ora la funzione nella sola variabile y

$$G(y) = f(a, y)$$

tale funzione è ottenuta da quella di partenza quando $x=a$, essa è definita in tutto (b_1, b_2) - tale funzione è necessariamente derivabile in (b_1, b_2) , infatti:

$$G'(y) = D_y f(a, y) = f'_y(a, y)$$

e siccome $f'_y > 0$ in tutto \mathbb{R} anche $G'(y) > 0$ in tutto (b_1, b_2) , perciò $G(y) = f(a, y)$ in tutto (b_1, b_2) è sempre crescente e tenendo presente

che $G(b_1) = f(a, b_1) < 0$ per ipotesi, dovrà essere

$$G(b_2) = f(a, b_2) > 0 \quad (2)$$



Consideriamo ora la seguente funzione nella sola variabile x

$$F_1(x) = f(x, b_1)$$

funzione definita in (a, a_2) , è necessariamente continua in (a, a_2) poiché $f(x, y)$ è sufficientemente continua in tutto \mathbb{H} e quindi lungo il segmento ad (a, a_2) -

In particolare si ha per (2)

$$\lim_{x \rightarrow a} F_1(x) = \lim_{x \rightarrow a} f(x, b_1) = f(a, b_1) < 0$$

sempre per il lemma della permanenza del segno si può dire che esiste un intervallo α , di a per ogni x del quale la funzione è sempre ≤ 0

$$f(x, b_1) < 0 \quad (4)$$

Similmente per

$$F_2(x) = f(x, b_2)$$

si può affermare che esiste un intervallo α_2 di a per ogni x del quale si ha $f(x, b_2) > 0$ (5)

Detta allora α l'intersezione comune di questi due intervalli α e α_2

si essa varrebbe entrambi $a(b)$ e $a(b)$ - (16)
 che ora $\{$ un punto qualunque di α , dimostriamo che ad ogni punto
 $\} \text{ di } \alpha \text{ si può sempre associare uno ed uno solo valore } y \text{ tale da avere}$

$$f(x, y) = 0 \quad [y(x) = \varphi(x)]$$

Infatti, consideriamo la funzione $G(y) = f(x, y)$ dove x è fissato
 $x = \xi$, definita in b_1, b_2 - tale funzione è continua in
 (b_1, b_2) e vale calcolata in b_1 è < 0 , ora $G(b_1) < 0$
 mentre $G(b_2) > 0$ per la (15).

Perciò per un teorema di analisi, essendo $G(y)$ continua in (b_1, b_2)
 chiuso e annunciamo agli estremi valori di segno opposto esiste almeno
 un punto y tale che si abbia

$$G(y) = 0 \quad \text{ovvero } f(\xi, y) = 0$$

\times Il punto di y sta nel fatto che $G(y)$ in (b_1, b_2) è reale crescente
 e quindi se si annulla in un punto questo è unico.
 Ci è dimostrato che in un opportuno intorno α esiste una sola funzione
 $\varphi(x)$ che in un opportuno punto di α è definita unicamente dalla
 funzione data.

Dimostriamo che questa funzione calcolata in un punto a vale b -

Riprendiamo per assunto - Supponiamo in a sia $\varphi(a) = b$, si assume
 allora che al punto a si associa il punto b tale da avere

$$f(a, b) = 0$$

ma per l'ip. si ha $f(a, b) = 0$. Perciò al punto a si associano
 anziché due valori b e $\varphi(a)$ è questo è assurdo perciò per ogni x di
 α esiste uno e un solo valore di y tale da avere

$$f(x, y) = 0$$

Perciò la funzione calcolata in a vale b .

Dimostriamo che è continua in tutto α . A tale scopo prendo
 un punto ξ qualunque di α . Basta mostrare che

$$\lim_{x \rightarrow \xi} \varphi(x) = \varphi(\xi)$$

cioè da fissato un $\varepsilon > 0$ arbitrario si può trovare un intorno H di ξ tale che per ogni x di H si abbia

$$|f(x) - f(\xi)| < \varepsilon$$

Il rettangolo R scaturito dal teorema della continuità del segno, se l'intervallo I è di dimensioni piccole quanto a nessuno voluto, il nostro teorema ammette continuità a valore. Allora fissato un $\varepsilon > 0$ arbitrario, sufficientemente piccolo per δ di dimensioni tali che $b_2 - b_1 < \varepsilon$

Ma $f(x)$ è il valore che si è associato a un qualsiasi valore di x che cade in (b_1, b_2) , cioè soddisfa alle relazioni

$$b_1 < f(x) < b_2$$

invece

$$b_1 < f(\xi) < b_2$$

allora si differenzia

$$|f(x) - f(\xi)| < b_2 - b_1 < \varepsilon$$

e la continuità è dimostrata.

Q.E.D.

Serie di Fourier

(16)

Definizione 1^a

Due funzioni $u(x)$ e $v(x)$ definite e continue nell'intervallo chiuso (a, b) si dicono funzioni ortogonali quando

$$\int_a^b u(x) \cdot v(x) dx = 0$$

Facilmente si trova che le seguenti successioni di funzioni continue

$1; \cos x; \sin x; \cos 2x; \sin 2x; \dots; \cos nx; \sin nx$ nell'intervallo chiuso $(0, 2\pi)$ sono ortogonali a due a due tra loro.

Per verificare basta dimostrare che

① $\int_0^{2\pi} \cos mx \sin nx dx = 0 \quad m \neq n \text{ interi}$

② $\int_0^{2\pi} \cos mx \cos nx dx = 0$

③ $\int_0^{2\pi} \sin mx \sin nx dx = 0$

Dimostrazione di ① -

$$\int_0^{2\pi} \cos mx \sin nx dx = \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} [\sin(m+n)x + \sin(m-n)x] dx$$

Considero ora le funzioni integrande, per le formule di prostaferesi si ha:

$$\begin{aligned} \sin(m+n)x + \sin(m-n)x &= \sin mx \cos nx + \cos mx \sin nx + \sin mx \cos nx - \cos mx \sin nx \\ &= \sin [m+n]x + \sin [m-n]x \end{aligned}$$

$$\text{Quindi } \int_0^{2\pi} \sin(m+n)x dx + \int_0^{2\pi} \sin(m-n)x dx = 0$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{2} \left[\frac{1}{m+n} \int_0^{2\pi} (\cos u) \sin[(m+n)x] dx + \frac{1}{m-n} \int_0^{2\pi} (\cos u) \sin[(m-n)x] dx \right] \quad (1) \\
 &= \frac{1}{2} \left[\frac{-\cos[(m+n)x]}{m+n} + \frac{-\cos[(m-n)x]}{m-n} \right]_0^{2\pi} \\
 &= \frac{1}{2} \left[\frac{\cos[(m+n)x]}{m+n} + \frac{\cos[(m-n)x]}{m-n} \right]_0^{2\pi} = 0
 \end{aligned}$$

Similmente per le ② e le ③ — c.v.d

Teorema 1°

Se $f(x)$ è una funzione definita e continua in tutto lo intervallo $(0, 2\pi)$ e ivi si pone alle funzioni delle serie seno e $\cos x, \sin x, \dots, \cos nx, \sin nx$ sono in $(0, 2\pi)$ identicamente nulle.

Definizione 2°

Una funzione $g(x)$ definita e continua in un certo intervallo chiuso (a, b) si dice ivi normalizzata quando avviene che $\int_a^b g(x) dx = 1$

Si prova facilmente che ogni funzione delle successioni $\frac{1}{\sqrt{2\pi}}, \frac{\cos x}{\sqrt{\pi}}, \frac{\sin x}{\sqrt{\pi}}, \dots; \frac{\cos nx}{\sqrt{\pi}}, \frac{\sin nx}{\sqrt{\pi}}$

è normalizzata in $(0, 2\pi)$, in particolare

① $\int_0^{2\pi} \frac{\cos^2 nx}{\pi} dx = 1$ per qualunque n

② $\int_0^{2\pi} \frac{\sin^2 nx}{\pi} dx = 1$

Cio' significa che

$$\int_0^{2\pi} \cos^2 nx \, dx = \int_0^{2\pi} \sin^2 nx \, dx = \pi \quad (1)$$

Derivata di (1)

$$\int_0^{2\pi} \frac{\cos^2 nx}{x} \, dx = \frac{1}{n\pi} \int_0^{2\pi} n \cos^2 nx \, dx =$$

$$= \frac{1}{n\pi} \left[\frac{1}{2} (nx + \sin nx \cos nx) \right]_0^{2\pi} = \frac{2\pi n}{2n\pi} = 1$$

* // //

Prende il nome di serie trigonometrica una serie del tipo

$$\textcircled{1} \frac{a_0}{2} + (a_1 \cos x + b_1 \sin x) + (a_2 \cos 2x + b_2 \sin 2x) + \dots \\ \dots + (a_n \cos nx + b_n \sin nx) + \dots$$

dove $a_0, a_1, a_2, \dots, a_n$ e b_1, b_2, \dots, b_n prendono il nome di coefficienti della serie ed è noto questo nome dati gli coefficienti. Tale serie risulta definita su tutta l'asse reale, in particolare nell'intervallo chiuso $(0, 2\pi)$ e quindi senza le interruzioni in $(0, 2\pi)$ non una funzione $f(x)$ non affermare che la serie con i suoi termini nel'asse sono una funzione $f(x)$ periodica di periodo 2π ossia nell'asse reale

$$f(x+2k\pi) = f(x)$$

Teorema 2:

Dato la serie (1) a questa in tutto $(0, 2\pi)$ converge uniformemente verso la $f(x)$ continua in $(0, 2\pi)$, allora i coefficienti di questa serie si possono esprimere mediante la funzione $f(x)$ come delle serie. Ossia

$$\left\{ \begin{aligned} a_n &= \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} f(x) \cos nx \, dx & b_n &= \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} f(x) \sin nx \, dx \end{aligned} \right. \quad \left\{ \begin{aligned} n=0, 1, 2, \dots \end{aligned} \right.$$

formule di EULER-FOURIER

Dimostrazione

Dato la serie (1) $f(x) = \frac{a_0}{2} + (a_1 \cos x + b_1 \sin x) + \dots + (a_n \cos nx + b_n \sin nx) + \dots$
 moltiplicando entrambi i membri per $\cos nx$

$$(2) f(x) \cos nx = \frac{a_0}{2} \cos nx + (a_1 \cos x \cos nx + b_1 \sin x \cos nx) + \dots + (a_n \cos^2 nx + b_n \sin nx \cos nx) + \dots$$

poiché la (1) è ancora uniformemente convergente, indichiamo con $R_n(x)$ il resto della serie (1) e $R'_n(x)$ quello della serie (2), sarà

$$|R'_n(x)| = |R_n(x) \cos nx| \leq |R_n(x)|,$$

essendo per ipotesi la (1) uniformemente convergente in b di x in conseguenza di un $\varepsilon > 0$ esiste un indice p tale che per ogni $n > p$ e qualunque sia x di $(0, 2\pi)$ si ha

$$|R_n(x)| < \varepsilon$$

quindi per la relazione precedente anche

$$|R'_n(x)| < \varepsilon \quad \begin{matrix} n > p \\ x \in (0, 2\pi) \end{matrix}$$

Prendendo ora l'integrale da funzioni continue, si può integrare termine a termine come:

$$\int_0^{2\pi} f(x) \cos nx \, dx = \frac{a_0}{2} \int_0^{2\pi} \cos nx \, dx + a_n \int_0^{2\pi} \cos^2 nx \, dx + b_n \int_0^{2\pi} \sin nx \cos nx \, dx + \dots$$

tutti gli integrali del resto membro sono nulli, cioè $\int_0^{2\pi} \cos^2 nx \, dx = \pi$ quindi

per trovare a_0 si può utilizzare il primo termine a coefficiente costante
di partenza

$$\int_{-\pi}^{\pi} f(x) dx = \frac{1}{2} a_0 \int_{-\pi}^{\pi} dx = \frac{2\pi a_0}{2}$$

$$a_0 = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(x) dx \quad \left(\frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} f(x) dx \right)$$

Il primo termine è il valore medio della funzione
in $(0, 2\pi)$

$$\frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} f(x) \cos nx dx = a_n$$

(20)

Analogamente per b_n , solo che bisogna moltiplicare per $\sin nx$. e.v.d.

Dato una funzione $f(x)$ continua in $(0, 2\pi)$ si possono sempre determinare i coefficienti a_n, b_n relativi a tale funzione (coefficienti di Fourier) e scrivere la serie trigonometrica che prende il nome di serie di Fourier relativa alla $f(x)$.

Tale serie può convergere, divergere o essere indeterminata, anche se converge non è detto che converga verso $f(x)$; quando però converge verso $f(x)$, allora $f(x)$ viene definita sviluppabile in serie di Fourier, tale sviluppabilità è possibile nelle ipotesi seguenti:

[Data, cioè una funzione continua in $(0, 2\pi)$ e sup. tutte le ipotesi relative serie di Fourier]

Teorema 3'

Chia $f(x)$ funzione continua in $(0, 2\pi)$ e in

$$\frac{a_0}{2} + (a_1 \cos x + b_1 \sin x) + \dots + (a_n \cos nx + b_n \sin nx) + \dots$$

la serie di Fourier ad essa relativa i cui coefficienti sono dati da

$$\textcircled{1} a_n = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} f(x) \cos nx dx \quad b_n = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} f(x) \sin nx dx$$

se tale serie converge uniformemente in $(0, 2\pi)$ allora $f(x)$ è sviluppabile in serie di Fourier.

Dimostrazione

Chia $G(x)$ la funzione verso cui la serie converge uniformemente, dimostro che $G(x) = f(x)$.

Per il lemma precedente, poiché la serie converge uniformemente verso $G(x)$ i coefficienti di tale serie saranno dati da

$$\textcircled{2} \quad a_n = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} G(x) \cos nx \, dx \quad b_n = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} G(x) \sin nx \, dx \quad (2.1)$$

mi tolgo il (1), sottraendo la (2) dalla (1) si ha

$$\int_0^{2\pi} [f(x) - G(x)] \cos nx \, dx = \int_0^{2\pi} [f(x) - G(x)] \sin nx \, dx = 0$$

allora $f(x) - G(x)$ è continuo in $(0, 2\pi)$ come differenza di funzioni continue, inoltre obbedisce a tutte le funzioni della successione

$\cos nx$, $\sin nx$

perciò per un teorema noto è nulla, perciò per ogni x di $(0, 2\pi)$

$$f(x) = G(x)$$

c. v. d.

Teorema 4°

Condizioni elementari di sviluppabilità in serie di Fourier
per una funzione continua in $(0, 2\pi)$

Condizione sufficiente per la sviluppabilità in serie di Fourier per la $f(x)$ continua in $(0, 2\pi)$ è la seguente

o la $f(x)$ è definita continua almeno alle derivate prime e seconde nell'intervallo $(0, 2\pi)$ e inoltre risulta:

$$\textcircled{1} \quad f(0) = f(2\pi) \quad f'(0) = f'(2\pi)$$

allora $f(x)$ è sviluppabile in serie di Fourier.

Dimostrazione

Essendo $f(x)$ continua si può scrivere la serie di Fourier ad essa relativa, i cui coefficienti saranno dati da:

$$a_n = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} f(x) \cos nx \, dx \quad b_n = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} f(x) \sin nx \, dx$$

che si possono scrivere anche (vite parole per parti):

$$a_n = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} f(x) \frac{\sin nx}{n} dx = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \frac{\sin nx}{n} f'(x) dx \quad (27)$$

ma il primo addendo è nullo a: ipotesi 1) a sostituzione fatta, cioè in t

$$a_n = -\frac{1}{\pi n} \int_0^{2\pi} f'(x) \sin nx dx = -\frac{1}{\pi n} \left[-f'(x) \frac{\cos nx}{n} \right]_0^{2\pi} + \frac{1}{\pi n} \int_0^{2\pi} \frac{\cos nx}{n} f''(x) dx$$

a sostituzione fatta anche il termine \nearrow si annulla, cioè in

$$a_n = -\frac{1}{\pi n^2} \int_0^{2\pi} f''(x) \cos nx dx \quad \text{o anche}$$

$$|a_n| = \frac{1}{\pi n^2} \left| \int_0^{2\pi} f''(x) \cos nx dx \right| \leq \frac{1}{\pi n^2} \int_0^{2\pi} |f''(x)| |\cos nx| dx \leq \frac{1}{\pi n^2} \int_0^{2\pi} |f''(x)| dx$$

$f''(x)$ è continua in $[0, 2\pi]$, ammette cioè un massimo assoluto, (ci sia $|f''(x)|$)
 Sia allora M il max, si avrà allora

$$|a_n| \leq \frac{1}{\pi n^2} M \cdot 2\pi \quad |a_n| \leq \frac{2M}{n^2}$$

analogamente si può dire $|b_n| \leq \frac{2M}{n^2}$.

Considerando allora il termine generale n^{th} della serie F costruita con $f(x)$ si ha per ogni $n \geq 1$ e qualunque x $|a_n \cos nx + b_n \sin nx| \leq |a_n| + |b_n| \leq \frac{4M}{n^2}$

così la serie di F soddisfa a una condizione della serie a termini positivi che ha come termine generale $\frac{4M}{n^2}$, ovvero per cui la serie è convergente, infatti applicando il criterio di Raabe si ha

$$\lim_{n \rightarrow \infty} n \left[\frac{\frac{4M}{n^2}}{\frac{4M}{(n+1)^2}} - 1 \right] = \lim_{n \rightarrow \infty} n \left(\frac{n^2 + 2n + 1}{n^2} - 1 \right) = \lim_{n \rightarrow \infty} n \left(\frac{2n + 1}{n^2} \right) = 2 > 1.$$

Però la serie di F è totalmente convergente quindi anche uniformemente convergente, per un teorema precedente essa converge necessariamente verso $f(x)$, e $f(x)$ è allora sviluppabile in serie di Fourier.

La funzione $f(x_1, \dots, x_m)$ si dirà omogenea se esiste una costante α tale che, per qualsiasi punto $(x_1, \dots, x_m) \in C_m$ e per qualsiasi valore non nullo di K si abbia

$$(1) f(Kx_1, \dots, Kx_m) = K^\alpha f(x_1, \dots, x_m)$$

Assumiamo che la funzione $f(x_1, \dots, x_m)$ sia in ogni punto interno a C_m continua e con derivate parziali prime continue. Allora se nella (1) teniamo fissa il punto (x_1, \dots, x_m) interno al campo C_m e consideriamo variabili $K (\neq 0)$, possiamo derivare anche i membri rispetto a K ,

$$x_1 \frac{\partial f}{\partial x_1} + \dots + x_m \frac{\partial f}{\partial x_m} = \alpha K^{\alpha-1} f(x_1, \dots, x_m)$$

ponendo $K=1$ abbiamo

$$x_1 \frac{\partial f}{\partial x_1} + \dots + x_m \frac{\partial f}{\partial x_m} = \alpha f(x_1, \dots, x_m)$$

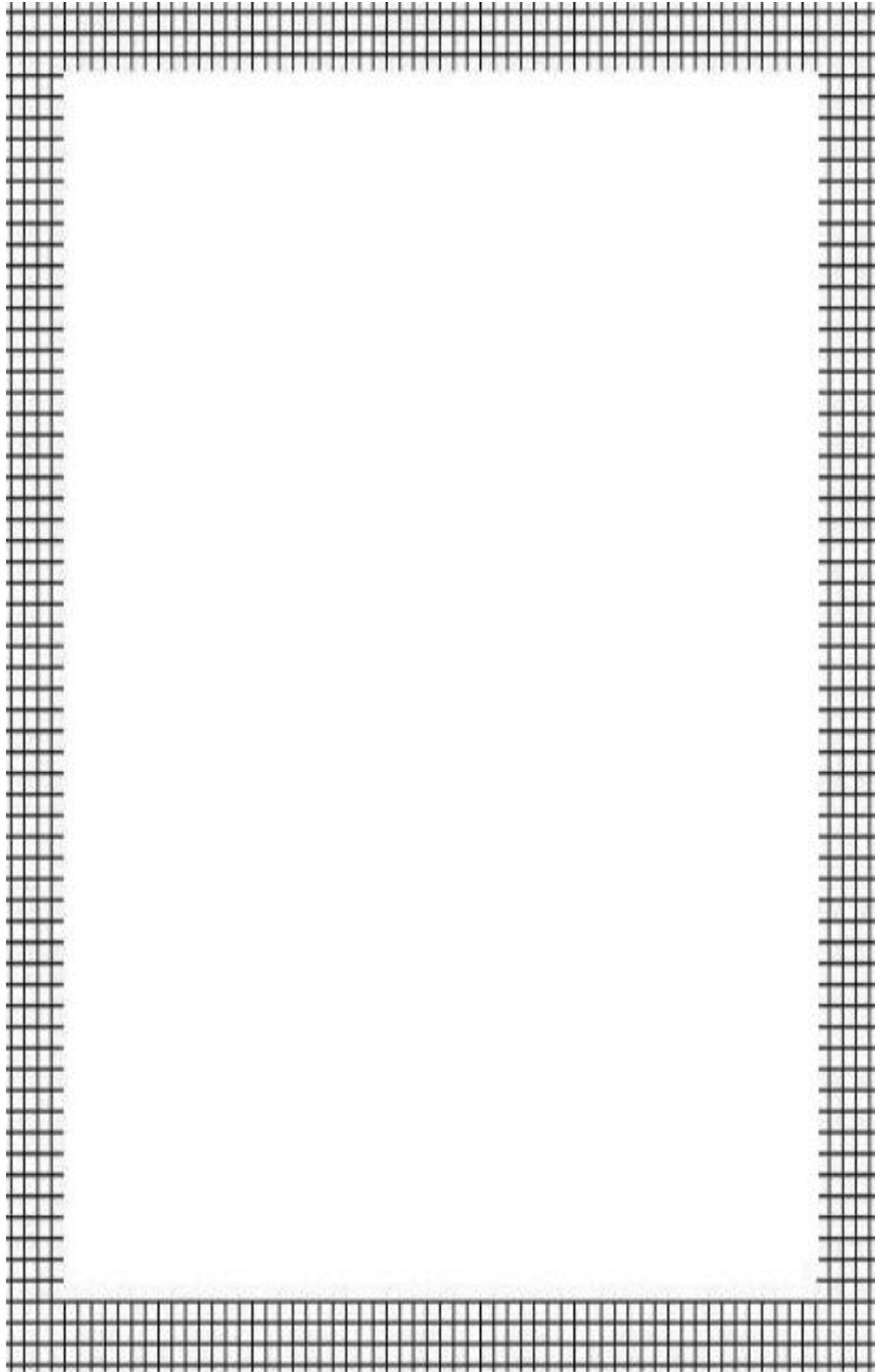
che possiamo scrivere con la ~~forma~~ notazione

$$\alpha f = \sum_{i=1}^m x_i \frac{\partial f}{\partial x_i}$$

Questo quoziente costituisce il teorema di Eulero per le funzioni omogenee, che si espone:

"Nelle ipotesi indicate, in ogni punto (x_1, \dots, x_m) interno al campo C_m , la somma dei prodotti delle derivate della funzione ~~omogenea~~ $f(x_1, \dots, x_m)$ per le corrispondenti variabili rispetto alle quali le derivate stesse sono calcolate, è uguale alla funzione moltiplicata per il suo grado di omogeneità".

La condizione è anche sufficiente.





***VARI BLOCCHI:
SETTE***

Una curva può essere riferita ad un sistema cartesiano e rappresentata:

o in forma esplicita $y = f(x)$ (1)

o in forma implicita $F(x, y) = 0$ (2)

o in forma parametrica $\begin{cases} x(t) = 0 \\ y(t) = 0 \end{cases}$ (3)

[può essere rappresentata anche in coordinate polari:]
 $r = f(\theta)$

Un punto $P(\bar{x}, \bar{y})$ di una curva si dice ordinario o regolare, se, data l'equazione della curva nella forma (1) $y = f(x)$, è determinata in \bar{x} una e soltanto una inflessione, se, data l'equazione nella forma (2), non sono nulle insieme le $\frac{\partial F}{\partial x}$ e $\frac{\partial F}{\partial y}$; se infine, data la curva dalla (3), sono determinate o non sono nulle insieme le $x(t), y(t)$ per il valore t tale che $x(t) = \bar{x}, y(t) = \bar{y}$. È facile vedere che queste condizioni si equivalgono. Quando le condizioni non sono per un punto (x, y) della curva, non sono soddisfatte, il punto si dice detto singolare.

Flessi di una curva

$y = f(x)$.

Si fissa l'equazione $f'(x) = 0$, non è una vera radice: per $x = e$, la curva ha tangente verticale.

Se $f''(e)$ non è nullo, il punto $P(e, f(e))$ della curva è punto di inflessione, ed è pure tale se, essendo $f''(e) \neq 0$, è di ordine dispari il punto derivato successivo che non si annulla per $x = e$; se invece, essendo $f''(e) = 0$, il punto derivato successivo, che non si annulla per $x = e$ è di ordine pari, non vi è inflessione, e la curva, è concava o convessa verso l'alto secondo che questa derivata n^{a} è > 0 , $<$

Se l'equazione della curva è data, nella forma $F(x, y) = 0$,
 è continuo di primo grado

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)^2 - 2 \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} \frac{\partial F}{\partial x} \frac{\partial F}{\partial y} + \frac{\partial^2 F}{\partial y^2} \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)^2 = 0$$

Questa condizione può essere soddisfatta anche nel caso in
 cui la tangente è parallela all'asse y e anche si applica alla
 discriminazione precedente; deve essere allora $\frac{\partial F}{\partial y} = 0$ e $\frac{\partial^2 F}{\partial y^2} = 0$,
 essendo $\frac{\partial F}{\partial x} \neq 0$.

Tangenti: $y = f(x)$

a) se per $x \rightarrow c$ è $\lim_{x \rightarrow c} f(x) = \pm \infty$, $\lim_{x \rightarrow c} f'(x) = \pm \infty$, e
 nella $x=c$, parallela all'asse y è asintoto della curva.

b) se è $\lim_{x \rightarrow \infty} f(x) = \mu$, $\lim_{x \rightarrow \infty} (f'(x) - x f''(x)) = \nu$

ricordando che l'equazione della tangente si può scrivere

$$y = f'(x)X + f(x) - x f''(x),$$

risultando che nella $y = \mu X + \nu$

è asintoto della curva

o) in particolare, se è $\lim_{x \rightarrow \infty} f(x) = 0$, $\lim_{x \rightarrow \infty} f'(x) = 0$, è parallela
 $y=0$ all'asse x è asintoto.

Punti singolari
 Un punto $P(x, y)$ di una curva $F(x, y) = 0$ è detto singolare,
 quando in esso non si può tangente determinata.

Essendo nulla la derivata prima e non essendo nulla e la derivata
 seconda di F , si ha, ricordando il determinante Hessiano.

- per $H < 0$, un nodo
- per $H = 0$, una cuspid
- per $H > 0$, un punto isolato.

Contatto delle curve

$$(1) \quad y = f(x) \quad y = \varphi(x)$$

$$x \quad f(c) = \varphi(c) \quad \text{e} \quad f'(c) = \varphi'(c)$$

$P(c, f(c))$ (comune alle due curve)

$$\text{e quindi} \quad y - f(c) = f'(c)(x - c)$$

rispetto la tangente tanto alla curva f quanto alla curva φ , le due linee hanno in P la medesima tangente. cosa si dicono tangenti fra loro. si dice ancora che esse hanno contatto in P . Supponiamo che per $x=c$ siano uguali le derivate successive di f e di φ fino all' n -esima, ma cioè

$$(2) \quad f(c) = \varphi(c), f'(c) = \varphi'(c), \dots, f^{(n-1)}(c) = \varphi^{(n-1)}(c), f^{(n)}(c) \neq \varphi^{(n)}(c)$$

In tale caso si dice che le curve f e φ hanno in P un contatto dell'ordine $n-1$ esimo ed anche un contatto n -esimo (bifurto per le tangenti adiacenti, trifurto per il contatto di 2^a ordine ecc.)

Supponendo le funzioni f e φ indefinatamente derivabili, lo sviluppo accurato di Taylor è dato:

$$f(c+h) = f(c) + hf'(c) + \frac{h^2}{2!} f''(c) + \dots$$

$$\dots + \frac{h^{n-1}}{(n-1)!} f^{(n-1)}(c) + \frac{h^n}{n!} f^{(n)}(c + \theta h),$$

$$\varphi(c+h) = \varphi(c) + h\varphi'(c) + \frac{h^2}{2!} \varphi''(c) + \dots$$

$$\dots + \frac{h^{n-1}}{(n-1)!} \varphi^{(n-1)}(c) + \frac{h^n}{n!} \varphi^{(n)}(c + \theta h).$$

sottraendo e tenendo conto delle (2), viene

$$f(c+h) - \varphi(c+h) = \frac{h^n}{n!} [f^{(n)}(c + \theta h) - \varphi^{(n)}(c + \theta h)]$$

Contatto tra due curve in P_0 ~~se~~ $f(x,y)=0$ $g(x,y)=0$
 sviluppiamo le curve compatte di punti vicini: sviluppiamo i termini
 $\frac{\partial f}{\partial x} \neq 0$ e $\frac{\partial g}{\partial y} \neq 0$

Sviluppiamo le due funzioni in serie di potenze esponenti

$$f = f_0 + \alpha_1(x-x_0) + \alpha_2(x-x_0)^2 + \dots + \alpha_n(x-x_0)^n + \dots$$

$$g = g_0 + \beta_1(x-x_0) + \beta_2(x-x_0)^2 + \dots + \beta_m(x-x_0)^m + \dots$$

se $0 \leq i \leq j$ le due curve hanno un contatto d'ordine j

se $\alpha_i = \beta_i$ e $\alpha_{i+1} \neq \beta_{i+1}$

$$\alpha_1 = \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)}{\left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)} \Big|_{P_0}$$

$$\beta_1 = \frac{\left(\frac{\partial g}{\partial x} \right)}{\left(\frac{\partial g}{\partial y} \right)} \Big|_{P_0}$$

$$\alpha_2 = \left[\frac{I(x_0)}{\left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)^2} \right] \Big|_{P_0}$$

$$\beta_2 = \left[\frac{J(x_0)}{\left(\frac{\partial g}{\partial y} \right)^2} \right] \Big|_{P_0}$$

$$I(x,y) = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} & 0 \end{vmatrix}$$

analogamente $J(x,y)$

1 formula di Frenet

$$P(s) \hookrightarrow (x(s), y(s), z(s))$$

$$s' = 1 \quad P' = \{x', y', z'\} \text{ componenti del vettore } T$$

$$P' \perp T \quad P' \cdot P' = 1 \quad P' \cdot P'' = 0$$

$$T \cdot P'' = 0 \quad |P' \perp T|$$

P'' può essere a b o a \bar{n} , ma P'' sta sul piano osculatore ($P'' \cdot P' = 0$)

allora è sul piano di \bar{n} ed è \perp ad u

$$P'' \parallel \bar{n} \quad P'' = \rho \bar{n} \quad \text{ma } P'' = \frac{dT}{ds}$$

$$\left| \frac{dT}{ds} = \rho \bar{n} \right|$$

2 formula di Frenet

$$b \cdot T = 0$$

$$\frac{db}{ds} \cdot T + \frac{dT}{ds} \cdot b = 0 \quad \frac{db}{ds} \cdot T + \rho \bar{n} \cdot b = 0$$

$$m \cdot b = 0$$

$$\frac{db}{ds} \cdot T = 0 \quad \frac{db}{ds} \perp T$$

$$\frac{db}{ds} \parallel \bar{n} \quad \left| \frac{db}{ds} = \tau \bar{n} \right|$$

$$x = \alpha(r)u + a(r)$$

$$y = \beta(r)u + b(r)$$

$$z = \gamma(r)u + c(r)$$

$$\frac{x - a(r)}{\alpha(r)} = \frac{y - b(r)}{\beta(r)} = \frac{z - c(r)}{\gamma(r)}$$

$$\begin{vmatrix} X-x & y-y & z-z \\ \alpha(r) & \beta(r) & \gamma(r) \\ \alpha'(r)+a'(r) & \beta'(r)+b'(r) & \gamma'(r)+c'(r) \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{vmatrix} X-x & X-x \\ \alpha(r) & \alpha(r) \\ \alpha'(r) & \alpha'(r) \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} X-x & X-x \\ \alpha(r) & \beta(r) \\ \alpha'(r) & \beta'(r) \end{vmatrix} = 0$$

Curve in piano

(1) $F(x, y) = 0$

chiamo che, se $f(-x, y) \equiv f(x, y)$ è simmetrica rispetto a y
 e se $f(-x, -y) \equiv -f(x, y)$

La curva è simmetrica rispetto all'asse delle x

Analogamente se $f(x, -y) \equiv f(x, y)$ è simmetrica rispetto a x
 e se $f(x, -y) \equiv -f(x, y)$

La curva è simmetrica rispetto all'asse delle y

se dalle (1) risulta $f(x) = 0$
 $x = x_1, \dots, x = x_k$

è necessario
 con i valori di y, cerchiamo soluzioni
 è rappresentabile da una retta parallela all'asse y

analogamente se risulta $f(y) = 0$
 $y = y_1, \dots, y = y_k$

è necessario
 con i valori di x, abbiamo tante rette parallele
 all'asse x quanto sono le soluzioni.

poniamo che la funzione sia omogenea, cioè $f(\lambda x, \lambda y) = \lambda^n f(x, y)$ e curva è formata
 da rette passanti per l'origine.

$f(x, y) = 0 \rightarrow f(\lambda x, \lambda y) = \lambda^n f(x, y) \rightarrow x = \text{potenza omogenea}$

es: $x^2 + 3xy^2 + y^3 - x^2y = 0$
 $(\lambda x)^2 + 3(\lambda x)(\lambda y)^2 + (\lambda y)^3 - (\lambda x)^2(\lambda y) = 0 \quad \div \lambda^3 (x^2 + 3xy^2 + y^3 - x^2y)$

es: $\frac{\sqrt{x^2+y^2}}{x-y} = 0 \quad \frac{\sqrt{(\lambda x)^2+(\lambda y)^2}}{\lambda x - \lambda y} = 0 \quad \frac{\sqrt{\lambda^2(x^2+y^2)}}{\lambda(x-y)} = 0 \quad \div \lambda \frac{\sqrt{x^2+y^2}}{x-y} = 0$

e sufficiente che differenziamo per un fattore costante.

Bisogna ricordare nella scomposizione del polinomio irriducibile che se il polinomio è di grado $2n$, i polinomi divisi sono tali che il residuo dei fatti deve essere 1 .

Per questo si prende il solito:

due fattori con i coefficienti o separato.

da separato il tutto e al fine si scompagiano in due rette congiunti da formule come:

- due rette reali e distinte
- due rette coincidenti se la costante è un quadrato
- un punto (nel campo reale) oppure due rette immaginarie

$$(x^2 + 3y^2) = 0 \quad (x + \sqrt{3}iy) \cdot (x - \sqrt{3}iy) = 0$$

Studio di una curva particolare: l'ellisse.

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} - 1 = 0$$

$$x = \pm a \sqrt{\frac{b^2 y^2}{b^2}}$$

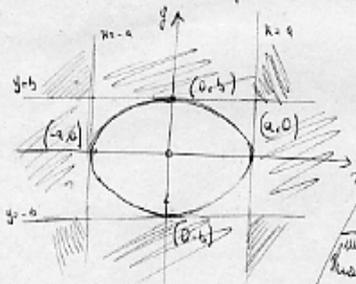
$$x = \pm \frac{a}{b} \sqrt{b^2 y^2}$$

x sarà reale quando e solo quando $b^2 \geq y^2$ cioè

$$-b \leq y \leq b$$

$$-a \leq x \leq a$$

analogamente



Questa curva è simmetrica rispetto a x e a y per le ragioni dette sopra.

una parte fa con \circ , e l'altra con \diamond ? Questo si vede subito osservando le equazioni parametriche.

poniamo $x = a \cos t$

$$\frac{a^2 \cos^2 t}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1$$

e sostituendo nell'equazione dell'ellisse; otteniamo:

$$y^2 = (b^2 \sin^2 t) = b^2 \sin^2 t \quad y = b \sin t$$

in definitiva avremo $\begin{cases} x = a \cos t \\ y = b \sin t \end{cases}$

Vediamo in seguito studiando le equazioni parametriche $\begin{cases} x = a \cos t \\ y = b \sin t \end{cases}$ rappresentate un arco di cerchio di centro O e di raggio $\min\{a, b\}$.
 Il fatto che $a \neq b$ dà appunto al cerchio quella forma rettangolare che è propria dell'ellisse.

Equazioni parametriche

funzioni (ad un solo valore) di una variabile ausiliaria (parametro) t ,
 quando $x = f(t)$ $y = \varphi(t)$

Altra ad ogni valore di t , corrisponde nell'intervallo in cui sono definite le funzioni, corrisponde un punto (x, y) del piano, e quando tale funzione varia continuamente, variando t con continuità, il punto descrive una curva della quale $x = f(t)$ $y = \varphi(t)$ sono le equazioni parametriche.

es. dato $\begin{cases} x = \alpha t + \beta \\ y = \alpha_1 t + \beta_1 \end{cases} \quad -\infty < t < \infty$

in questo caso la curva è una retta

indichiamo infatti con t

$$\frac{x - \beta}{\alpha} = t \quad \frac{y - \beta_1}{\alpha_1} = t$$

da cui $\frac{x - \beta}{\alpha} = \frac{y - \beta_1}{\alpha_1}$

$\alpha \neq 0$ $\alpha_1 \neq 0$ \rightarrow se uno dei due è uguale a zero, la retta è una parallela ad uno degli assi.

tutti e due non possono essere uguali a zero, perché $t \in \mathbb{R}$ allora non si avrebbe più e otteniamo solo

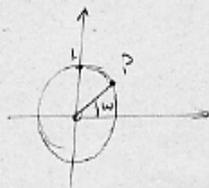
$$\begin{cases} x = \beta \\ y = \beta_1 \end{cases} \quad \text{cioè un punto}$$

studiamo ora le funzioni

$$\begin{cases} x = \cos t \\ y = \sin t \end{cases}$$

$$-\pi < t < +\pi$$

restano solo le funzioni che passano anche solo $0 \leq t < 2\pi$



$$P(\cos t, \sin t)$$

$$O(0,0)$$

$$(2) \overline{OP} = \sqrt{\cos^2 t + \sin^2 t} = 1$$

$$\begin{cases} x = \overline{OP} \cdot \cos \omega \\ y = \overline{OP} \cdot \sin \omega \end{cases}$$

$$\begin{cases} x = \cos \omega \\ y = \sin \omega \end{cases}$$

$$\omega = t + 2k\pi$$

$$\text{se } x=0 \quad \omega = t$$

Il punto è l'angolo se misurato in radianti, eccetto l'angolo

$$0 \leq t < 2\pi$$

Dalla (2) si può vedere facilmente che si tratta di un'equazione.

Come si fatti di:

$$\begin{cases} \cos^2 t + \sin^2 t = 1 \\ x^2 + y^2 = 1 \end{cases}$$

Studio di una curva

2) Definire, indicare le curve piane delle equazioni rappresentative =
classificare le curve secondo le nature delle equazioni, dedurre da quale
la forma, le principali proprietà delle curve (compattate, asintotiche, punti)
come un semplice costruttore della curva.

3) Definire una curva mediante una costruzione geometrica (o una ricetta),
scrivere la equazione rappresentativa, un sistema (preferibile) di coordinate.

Alcune parole per chi studia. Bisogna ricordare che l'ordine di una
curva algebrica non varia in una trasformazione di coordinate.

Per giustificare ciò dovremmo provare che l'ordine è un carattere dell'arco.
 Affermiamo come dimostrato. |

Proprietà geometrica dell'ordine di una curva

Che l'ordine di una curva sia un carattere di questo, significherebbe che per ogni coppia di punti A e B della curva, il numero dei punti P che sta sul segmento AB in un arco u è un numero intero.

L'ordine di una curva algebrica è il numero dei punti P in cui questa è tagliata da una retta generica del suo piano, n punti \rightarrow n tangenti con due intersezioni immaginarie, coincidenti.

In fatti per avere n intersezioni della curva dell'ordine n

$$(1) \quad \sum_{i=1}^n C_{i-1}^{n-1} x^i y^{n-i} = 0 \quad (i+1 \leq n)$$

con la retta

$$(2) \quad y = mx + p$$

basta sostituire nella (1), ad y , il valore dato dalla (2); si ottiene un'equazione

$$\sum_{i=1}^n C_{i-1}^{n-1} x^i (mx+p)^{n-i} = 0 \quad (i+1 \leq n)$$

La quale è di grado n nella x (ovvero quanto n è il numero dei punti P in cui la curva è tagliata da una retta generica).

Procedendo questa equazione, si ottengono n valori di x

$$x_1, x_2, \dots, x_n$$

(tra reali, immaginari, coincidenti...), ai quali corrispondono, per la (2), n valori di y

$$y_1, y_2, \dots, y_n$$

Si hanno dunque n intersezioni $(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_n, y_n)$, come si era affermato.

Superfici regolari equazioni parametriche

La data equazione di una sfera $\frac{x-a}{\alpha} = \frac{y-b}{\beta} = \frac{z-c}{\gamma}$

se f, g, h e ρ, σ, τ sono costanti e $u \in \mathbb{D}$ è fissa, un certo numero di un parametro, propri valori di u , danno tanto altre che descrivono una superficie regolare.

$$\frac{x-f(u)}{\rho(u)} = \frac{y-g(u)}{\sigma(u)} = \frac{z-h(u)}{\tau(u)} = v$$

formano x, y, z in funzione di u , parametro.

$\begin{cases} x = f(u) + v\rho(u) \\ y = g(u) + v\sigma(u) \\ z = h(u) + v\tau(u) \end{cases}$
 se u viene fissato v è variabile, x, y, z variano e sono le coordinate dei punti dell'orbita, x poi variando u , otteniamo le coordinate di tutti i punti di tutte le orbite della superficie regolare.

I casi e i cilindri sono superfici regolari

1) $x = f(u)$ $y = g(u)$ $z = h(u)$ si riducono a cilindri sempre regolari diventando un caso

$$\begin{cases} x = a + v\rho(u) \\ y = a_1 + v\sigma(u) \\ z = a_2 + v\tau(u) \end{cases} \quad \frac{x-a}{\rho(u)} = \frac{y-a_1}{\sigma(u)} = \frac{z-a_2}{\tau(u)} = v$$

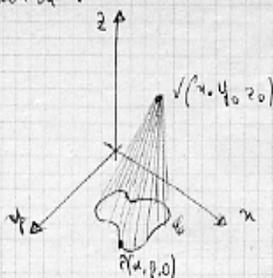
le variabili appartengono a tutte e tre.

2) Se invece $\rho(u), \sigma(u), \tau(u)$ di sempre costanti, abbiamo

$$\begin{cases} x = f(u) + v\alpha \\ y = g(u) + v\beta \\ z = h(u) + v\gamma \end{cases} \quad \frac{x-f(u)}{\alpha} = \frac{y-g(u)}{\beta} = \frac{z-h(u)}{\gamma} = v$$

al variare di u abbiamo punti delle parallele fatte da α, β, γ piani diretti, sono cilindri. Abbiamo quindi un cilindro.

Equazione di una superficie conica, conosciuta l'equazione e le coordinate di V



$$\begin{cases} z=0 \\ f(x,y)=0 \end{cases}$$

Prendiamo un punto generico $P(x, y, 0)$ della curva e un vettore normale alla superficie della stessa $f(x, y) = 0$

Equazione della congiungente PV , retta generatrice.

$$\frac{x-x_0}{x-x_0} = \frac{y-y_0}{y-y_0} = \frac{z-z_0}{-z_0}$$

Prendendo variabile z si ottengono tutte le generatrici della superficie $f(x, y)$.

$$\frac{x-x_0}{x-x_0} = \frac{z-z_0}{-z_0} \quad x-x_0 = \frac{-z_0(x-x_0)}{z-z_0} \quad x = \frac{x_0(z-z_0) - z_0(x-x_0)}{z-z_0}$$

Indipendentemente otteniamo

$$\frac{y-y_0}{y-y_0} = \frac{z-z_0}{-z_0}$$

$$\begin{aligned} x &= \frac{x_0 z - z_0 x}{z - z_0} \\ y &= \frac{y_0 z - z_0 y}{z - z_0} \end{aligned}$$

Stabilizziamo x e y nell'equazione del cono.

l'equazione del cono diventa

$$f\left(\frac{x_0 z - z_0 x}{z - z_0}, \frac{y_0 z - z_0 y}{z - z_0}\right) = 0$$

La superficie in questo caso appartiene al piano xy .

Prendiamo una curva generica nella parte e consideriamola prima col metodo di punto, poi finalmente anche come intersezione di due piani.

$$C \begin{cases} x = f(t) \\ y = \varphi(t) \\ z = \psi(t) \end{cases}$$

P punto della curva $\{f(t) \varphi(t) \psi(t)\}$

nella VP $\frac{x-x_0}{f(t)-x_0} = \frac{y-y_0}{\varphi(t)-y_0} = \frac{z-z_0}{\psi(t)-z_0}$

$$\begin{cases} (x-x_0)(\varphi(t)-y_0) - (y-y_0)(f(t)-x_0) = 0 \\ (x-x_0)(\psi(t)-z_0) - (z-z_0)(f(t)-x_0) = 0 \end{cases}$$

da quale si ricava t o.c. / occorre un esempio: possiamo

$$\begin{cases} f(t) = t \\ \varphi(t) = t^2 \\ \psi(t) = t-3 \end{cases}$$
 allora abbiamo

(1) $(x-x_0)(t^2-y_0) - (y-y_0)(t-x_0) = 0$
 (2) $(x-x_0)(t-3-z_0) - (z-z_0)(t-x_0) = 0$

dalla (2) $t = \frac{(z_0+3)(x-x_0) - z_0(z-z_0)}{x-x_0-z+z_0} = \frac{z_0x-x_0z+z^2-xz_0}{x-z-x_0+z_0}$

questi valori di t sostituiti nella (1) abbiamo le equazioni del cono cercato.

Consideriamo ora la curva come intersezione di due piani con
 l'equazione $F(x, y, z) = 0$ e $G(x, y, z) = 0$

e mettiamoci la curva $\begin{cases} F(x, y, z) = 0 \\ G(x, y, z) = 0 \end{cases}$

nella VP $\frac{x-x_0}{\alpha-x_0} = \frac{y-y_0}{\beta-y_0} = \frac{z-z_0}{\gamma-z_0}$

da $x-x_0 = \gamma-z_0$ si ricava α

per analogia con $\frac{y-y_0}{\beta-y_0} = \frac{z-z_0}{p-z_0}$ otteniamo f , sempre in
 funzione di p
 Poi si sostituiscono in $\begin{cases} F(\alpha, \beta, \gamma) = 0 \\ G(\alpha, \beta, \gamma) = 0 \end{cases}$ otteniamo così due equazioni in
 un parametro.

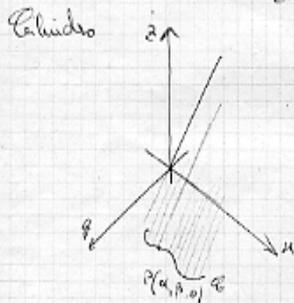
$$\text{es. } \mathbb{C} \begin{cases} x+y=0 \\ z^2-x-z=0 \end{cases} \quad \begin{cases} \alpha+\beta=0 \\ z^2-\alpha-z=0 \end{cases}$$

$$(1) \quad x_0 - y_0 + \frac{(y-z_0)(x-x_0)}{z-z_0} + \frac{(x-z_0)(y-y_0)}{z-z_0} = 0 \quad \left(\frac{\beta}{z-z_0} \right) / z-z_0$$

$$(2) \quad \gamma^2 - z - z_0 - \frac{(x-z_0)(x-x_0)}{z-z_0}$$

$$\text{da (1)} \quad (y-z_0)(z+y-z_0-y_0) - (z-z_0)(x_0+y_0) \quad p = \frac{-(z-z_0)(x_0+y_0)}{(x+y-x_0-y_0)} z_0$$

quindi f e γ si sostituiscono in (2), otteniamo così l'equazione del cono.



$$\mathbb{C} \begin{cases} z=0 \\ f(x,y)=0 \end{cases}$$

tutte le altre generatrici sono
 parallele a $z \begin{cases} x=gz \\ y=hgz \end{cases}$

3 punti sulla guida ne soddisfanno l'equazione. $f(\alpha, \beta)/z_0$

$$\text{e per } P \text{ parallela a } z \quad \begin{cases} x-\alpha=gz \\ y-\beta=hgz \end{cases} \quad \begin{cases} \alpha = x-gz \\ \beta = y-hgz \end{cases}$$

$$\boxed{f(x-gz, y-hgz) = 0} \quad \text{Equazione del cono.}$$

Equazioni di punto e circonferenza. piano di equazione $z = p$
 cfr. ~~spazio~~ intersezione del piano e della sfera

$$x^2 + y^2 + z^2 = r^2 \quad x^2 + y^2 = r^2 - p^2$$

Equazione della circonferenza \rightarrow parallela piano xy

$$\begin{cases} (x, y, z) = 0 \\ z = p \\ x^2 + y^2 = r^2 - p^2 \end{cases}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} f(x, y, z) = 0 \\ g(x, y, z) = 0 \end{array} \right.$$
Equazione della
circonferenza di raggio r

l'intersezione ottenuta all'asse z .

$$\begin{cases} x = t \\ y = t + 1 \\ z = t^2 \end{cases}$$
piano \perp a C punto P

a h come vettore dirett. g, h

piano tangente \perp a C punto P $a(x-t) + b(y-t-1) + c(z-t^2) = 0$
 piano secante \perp a C punto P $g(x-t) + h(y-t-1) + z-t^2 = 0$
 tangente alla circonferenza

cfr. intersezione del piano e della sfera

(A) cfr.
$$\begin{cases} f(x-t + h(y-t-1) + z-t^2) = 0 \\ (x-t)^2 + (y-t-1)^2 + z^2 - (x-t)^2 - (y-t-1)^2 = 0 \end{cases}$$

il centro si può ottenere prendendo $z=0$ nella retta

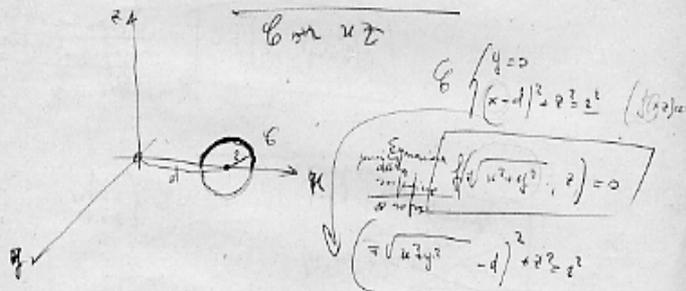
$$Q(p, q, 0)$$

$$(x-p)^2 + (y-q)^2 + z^2 = (t-q)^2 + (y_0+q)^2 + t^2$$

In t basta eliminare t e sostituirlo / es. $y=h-z$
 $p=0, q=1$

$$\begin{cases} x+y+z-1^2+z-1=0 \\ x^2+(y-1)^2+z^2=1^2+1^2+z^2 \end{cases} \begin{cases} (x+y+z) = (t+1)^2 \\ T = \sqrt{x+y+z} - 1 \end{cases}$$

$$x^2 + (y-1)^2 + z^2 = 2 \left(\sqrt{\sqrt{x+y+z} - 1} \right)^2 + \left(\sqrt{x+y+z} - 1 \right)^2$$



$$x^2 + y^2 + d^2 - 2d(\pm\sqrt{x^2+y^2}) + z^2 = r^2$$

$$x^2 + y^2 + z^2 + d^2 - r^2 - 2d(\pm\sqrt{x^2+y^2}) = 0$$

Totò $(x^2 + y^2 + z^2 + d^2 - r^2)^2 - 4d^2(x^2 + y^2) = 0$ superficie del 6° ordine

se $d=0$ $x^2 + y^2 + z^2 - r^2 = 0$ equazione di una sfera di centro $(0,0,0)$

Equazione del piano che, nel punto $V(x_0, y_0, z_0)$ possiede la normale, rappresentata da:

$$(1) \begin{cases} f(x, y, z) = 0 \\ g(x, y, z) = 0 \end{cases}$$

Q.2. $P \equiv (\alpha, \beta, \gamma)$ un punto della C . La generatrice r_P del cono ha le equazioni

$$(2) \frac{x-x_0}{\alpha-x_0} = \frac{y-y_0}{\beta-y_0} = \frac{z-z_0}{\gamma-z_0}$$

ed è, per la (1):

$$(3) \begin{cases} f(\alpha, \beta, \gamma) = 0 \\ g(\alpha, \beta, \gamma) = 0 \end{cases}$$

Le equazioni richieste si hanno eliminando α, β, γ fra le (2) e (3). Sol:

$$\frac{x-x_0}{\alpha-x_0} = \frac{y-y_0}{\beta-y_0} = \frac{z-z_0}{\gamma-z_0} = \frac{1}{k}$$

abbiamo:

$$\alpha = x_0 + k(x-x_0)$$

$$\beta = y_0 + k(y-y_0)$$

$$\gamma = z_0 + k(z-z_0)$$

Però allora sostituisco questi valori nelle (2) ed elimino k dalle relazioni che ne risultano. Partire di partire dalla considerazione del punto P della C , in cui giace una retta

$$(4) \begin{cases} x-x_0 = l(z-z_0) \\ y-y_0 = m(z-z_0) \end{cases}$$

parametro per z , e ricavo la condizione:

$$(5) F(l, m) = 0, \text{ a cui si debbono soddisfare}$$

l e m , per cui questa retta rappresenta la generatrice del cono. Nella (5) si giunge eliminando α, β, γ e z fra le (1) e la (4). Dopo di ciò, si ottengono le equazioni del cono esse restano da risolvere le (4) in l, m ed z , e sostituire nella (5) stessa:

$$F\left(\frac{x-x_0}{z-z_0}, \frac{y-y_0}{z-z_0}\right) = 0$$

Nel triangolo ABC , i vertici A, B sono lungo la due
 rette LM e LN , ed i lati passano per i tre punti O, P, Q ,
 che sono in linea retta: determinare il luogo descritto
 dal terzo vertice.

Immagino per uno delle x la retta OPQ , e per uno delle y
 la OL , prendo O il punto per il quale passa la base AB .
 M ed N sono i punti in cui la retta LM ed LN incontrano
 l'asse delle x , prendo

$$OL = b, \quad OM = a, \quad ON = a', \quad OP = c, \quad OQ = c'.$$

Le equazioni della LM e della LN in coordinate algebre.

$$\frac{x}{a} + \frac{y}{b} = 1 \quad \frac{x}{a'} + \frac{y}{c'} = 1$$

Prendo $P = (c, 0)$, x con $x \in \beta$ si indicano le coordinate
 di B , la CP è rappresentata da $\beta x - (\alpha - c)y - \beta c = 0$,
 e la coordinate del punto d'incidenza I di questa retta con LM , sono

$$x_1 = \frac{ab(\alpha - c) + a'c\beta}{b(\alpha - c) + a'\beta}$$

Le coordinate di B in funzione cambiano a noi e noi
 e' alle espressioni precedenti:

$$x_2 = \frac{a'b(\alpha - c') + a'c'\beta}{b(\alpha - c') + a'\beta}, \quad y_2 = \frac{b(\alpha - c')/\beta}{b(\alpha - c') + a'\beta}$$

Le condizioni di allineamento dei punti A e B con
 l'origine di

$$\frac{y_1}{x_1} = \frac{y_2}{x_2}, \quad \text{ovvero:}$$

$$\frac{b(a-c)\beta}{a b(a-c) + a c \beta} = \frac{b(a'-c')\beta}{a' b(a'-c') + a' c' \beta}$$

È questa l'equazione del luogo dei richiedenti, che, sostituendo ad a e β , rispettivamente, x ed y , abbiamo:

$$\frac{(a'c' - ac)x}{a'c'(a-a') - ac'(c-c')} + \frac{y}{b} = L$$

e rappresenta una retta parallela per L .

Chiamo dati due cerchi

$$S = x^2 + y^2 - 2\alpha x - 2\beta y + \gamma = 0$$

$$S' = x^2 + y^2 - 2\alpha'x - 2\beta'y + \gamma' = 0$$

Operiamo la differenza $S - S'$:

$$1) 2(\alpha - \alpha')x + 2(\beta - \beta')y - (\gamma - \gamma') = 0$$

Questa è l'equazione di una retta che passa per i due punti (reali o no) comuni ai cerchi dati; infatti in ciascuno di questi punti si ha $S = S' = 0$, quindi anche $S - S' = 0$ tale retta dice l'asse radicale dei due cerchi; essa è perpendicolare alla congiungente i loro centri.

Consideriamo invece l'equazione:

$$kS + \mu S' = 0$$

o, posto $\lambda = \frac{\mu}{k}$

$$S + \lambda S' = 0$$

Questa rappresenta, per ogni valore di k ($k \neq -1$), un cerchio passante per i punti comuni ai due cerchi dati (reali o no) e, al variare di k , dà un'infinità (∞) di cerchi, che non possono costituire un fascio.

Prendiamo due cerchi qualunque del fascio ($k \neq k'$):

$$S + kS' = 0, \quad S + k'S' = 0$$

Il loro asse radicale, che si ottiene sottraendo le loro equazioni normali, è:

$$\frac{S + kS'}{1+k} - \frac{S + k'S'}{1+k'} = 0, \text{ cui } S - S' = 0$$

$k(S-S') + k'(S-S') = 0$
 $(S-S')(k+k') = 0$
 $S - S' = 0$

asì ritroviamo la retta (1), e quale direi perciò anche
una radicale del fascio.

I centri dei cerchi del fascio appartengono tutti, alla
retta dei centri dei due cerchi dati (asse centrale del fascio).
E' inoltre evidente che è un fascio pombico (ed in un solo
modo / determinano K in guisa che il cerchio $S = K \cdot S_0$
passi per un punto dato (distinto dai punti base).

0° caso: la curva proiettata si è ridotta a porzioni del piano e risulta anche in 0 spazio.

Rappresentazioni parametriche di curve nello spazio

$$\begin{cases} x = \varphi(t) \\ y = \psi(t) \\ z = \chi(t) \end{cases}$$

es: se $\begin{cases} x = \alpha t + a \\ y = \beta t + b \\ z = \gamma t + c \end{cases}$

La curva è una retta; infatti, nel sistema rispetto a t si ha:

$$\frac{x-a}{\alpha} = \frac{y-b}{\beta} = \frac{z-c}{\gamma}$$

$$\begin{cases} x = \varphi(t) \\ y = \psi(t) \\ z = \chi(t) \end{cases}$$

Dalle prime due equazioni rispetto a t, si ha

$$F(x, y) = 0$$

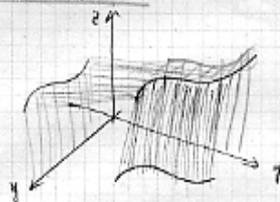
che rappresenta un cilindro con le generatrici parallele a z

Dalle seconde due equazioni

$$\Phi(y, z) = 0$$

La curva data è la curva risultante da un'intersezione parametrica, è determinata da una rappresentazione cartesiana

$$\begin{cases} F(x, y) = 0 \\ \Phi(y, z) = 0 \end{cases}$$

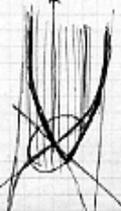


es: $\begin{cases} x = \cos t \\ y = \sin t \\ z = \frac{1}{2} t \end{cases}$

Dalle prime due equazioni e sommando $x^2 + y^2 = 1$ cilindro circolare raggio 1, piano della z

Dalle seconde 2

$$\begin{cases} y = \sin t \\ z = \frac{1}{2} t \end{cases} \Rightarrow \text{costo } \frac{y}{z} \\ y^2 + \frac{y^2}{z^2} = 1 \Rightarrow 2y^2 + y^2 - z^2 = 0$$



q) poterla fare anche con

$$\begin{cases} x = \sqrt{y} \\ y = x^2 \\ z = y^2 \end{cases} \quad \frac{y}{x} = \sqrt{y} \quad \frac{y}{x} = z \quad \boxed{xz - y = 0}$$

osservando di 2° fatto: ~~questo~~ ^{questo} rappresenta una superficie passante per l'origine

Equazioni parametriche di superficie

$$\begin{cases} x = \varphi(u, v) \\ y = \psi(u, v) \\ z = \chi(u, v) \end{cases} \quad \text{E' diverso da equate quindi} \quad \begin{cases} x = u + v = t \\ y = (u+v)^2 = t^2 \\ z = (u+v)^3 = t^3 \end{cases}$$

Non rappresenta una superficie, ma una curva

→ sostituendo nell'eq. a u e v in h
 $u = \Phi(x, y) \quad v = \Psi(x, y)$; sostituendo in z

$$z = \chi[\Phi(x, y), \Psi(x, y)]$$

esempio di superficie:

$$\begin{cases} x = a_1u + b_1v + e_1 \\ y = a_2u + b_2v + e_2 \\ z = a_3u + b_3v + e_3 \end{cases} \quad \left\| \begin{array}{l} \text{La superficie è un piano; infatti} \\ a_2 + b_2v = x - e_1 \\ a_3u + b_3v = y - e_2 \\ a_3u + b_3v = z - e_3 \end{array} \right. \quad (1)$$

Il sistema (1) ha soluzioni diverse

$$\begin{vmatrix} a_1 & b_1 & x-e_1 \\ a_2 & b_2 & y-e_2 \\ a_3 & b_3 & z-e_3 \end{vmatrix} = 0 \quad \text{questo sistema è equivalente a un piano}$$

q) può anche scriverla così:

$$\begin{vmatrix} x-e_1 & y-e_2 & z-e_3 \\ b_1 & b_2 & b_3 \\ a_1 & a_2 & a_3 \end{vmatrix} = 0 \quad \text{cioè} \quad \begin{vmatrix} x & y & z \\ a_1 & a_2 & a_3 \\ b_1 & b_2 & b_3 \\ e_1 & e_2 & e_3 \end{vmatrix} = 0$$

Superfici (rotazione) di rotazione (φ)

Dato una curva (asse della superficie) e una curva generatrice, ruotando attorno all'asse e piano sono uniti rispettivamente. facendosi ruotare, B (curva) genera una superficie curva.



Se si taglia la superficie con un piano perpendicolare all'asse di rotazione si ottiene una curva uguale alla prima.

Se si compiono le sezioni con un piano, meridiani, si chiamano meridiani.

Tutte le curve che si formano tagliando la superficie con piani che non tangano l'asse di rotazione si dicono meridiani.

Solo nella sfera abbiamo i meridiani e i paralleli uguali.

A parte di superficie rotazione, consideriamo.

$$\begin{cases} x = r \cos \varphi \cos \theta \\ y = r \sin \varphi \cos \theta \\ z = r \sin \theta \end{cases}$$

($r =$ costante; φ, θ parametri; x, y, z coordinate cartesiane ortogonali).

Quadrando e sommando otteniamo $x^2 + y^2 + z^2 = r^2$: equazione di una sfera avente il centro nell'origine e raggio r .

Le linee $\varphi =$ costante ossia $\theta =$ costante, sono cerchi paralleli, tagliati dai piani paralleli a xy , e linee $\varphi =$ costante ossia $\theta =$ costante, sono cerchi meridiani, meridiani tagliati dai piani condotti per l'asse z .

Le coordinate φ e θ di un punto della sfera, sono la longitudine, rispetto al meridiano (principale) $\varphi = 0$, misurata nel piano xz , e il complement della latitudine, o latitudine, fra 0 e φ e θ si chiamano coordinate geografiche sulla sfera.

In termini dell'equazione generale di una quadrica,
 (ove n è costante, in una n -sfera ortogonale, due o più degli segni,
 devono prendersi contemporaneamente i segni superiori o inferiori)

k_1	k_2	k_3	A_{44}	A	
\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	Ellissoide immaginario
				0	cono immaginario
				$-$	ellissoide reale
\pm	\mp	\mp	\pm	\pm	Ipersolenoide ad una falda
				0	cono reale
				$-$	Ipersolenoide a due falde
\pm	\pm	0	0	\pm	Paraboloidi ellittico
				0	Cilindro ellittico
\pm	\mp	0	0	\pm	Paraboloidi iperbolico
				0	Cilindro iperbolico
\pm	0	0	0	0	Cilindro parabolico

Le radici indicate con k_1, k_2, k_3 , si intendono disposte
 in tal ordine da compiere uno dei casi contemplati nella
 tabella, il che è sempre possibile. (In questa tabella, bino-
 mo intendersi che il segno di A_{44} dipende dai segni di k_1, k_2, k_3
 poiché $\pm A_{44} = k_1 k_2 k_3$, inoltre che, quando $k_3 = 0$ e $k_1 k_2 = J$, il
 segno di A è opposto al segno di $k_1 k_2$, come risulta da

$$a_{33} = \pm \sqrt{-\frac{A}{J}}$$
 e quest'ultimo fornisce per a_{33}
 un valore reale.)

Dalle tre radici k_1, k_2, k_3 dell'equazione

$$k^3 - I k^2 + J k - A_{44} = 0,$$

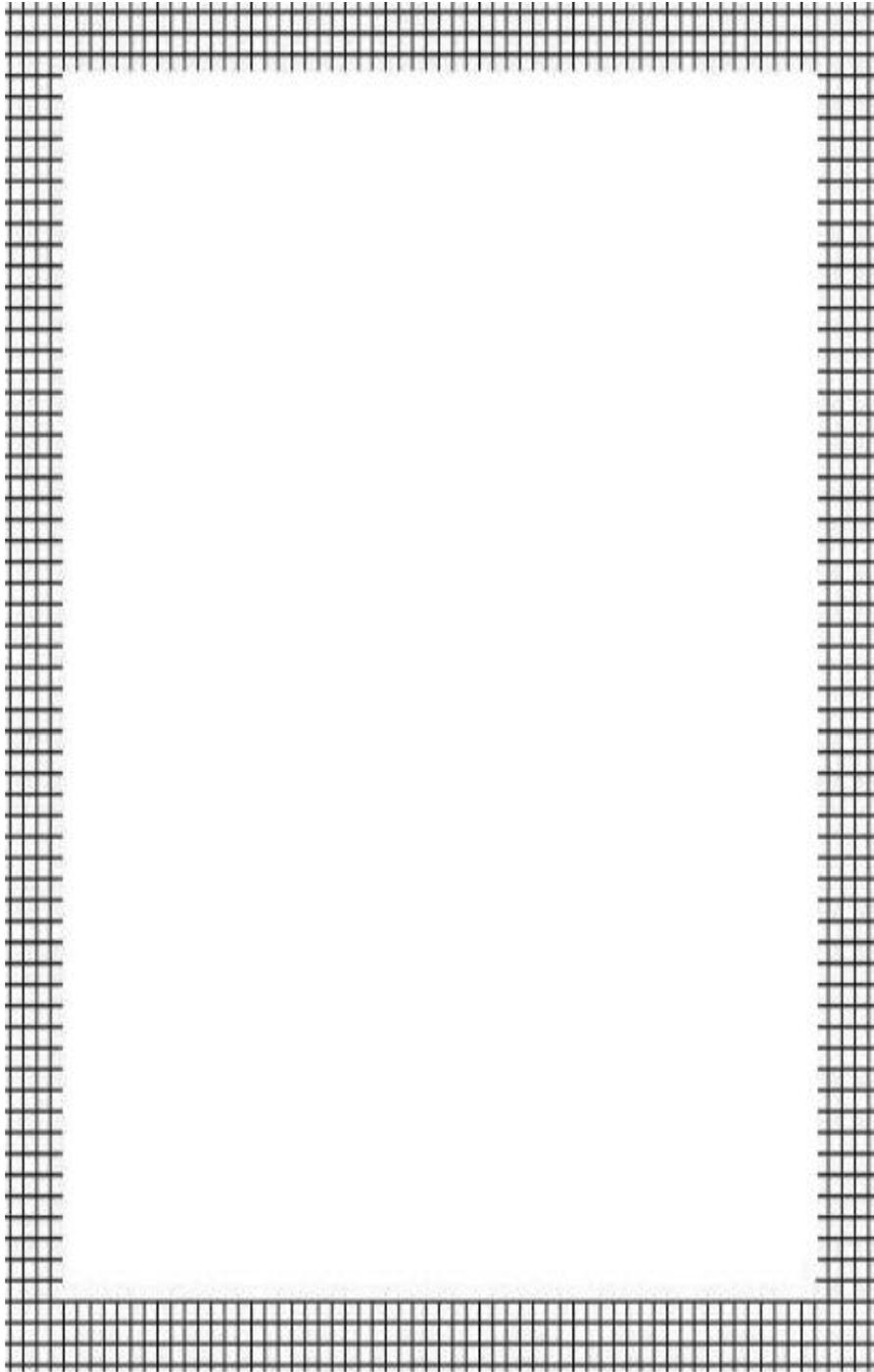
intendendosi, come si disse, sotto i segni.

Ora, poiché l'equazione ha tutte le sue radici reali, l'autovalore
 le radici positive, quando sono le variazioni di segno nella
 serie dei coefficienti $1, -I, J, -A_{04}, \dots$, sono, quando sono le
 permanenze nella serie

$$+1, I, J, A_{04}$$

d'esame di tutti i casi possibili condurre, tenendo conto
 della tabella precedente, a stabilire i seguenti criteri, dove, nel
 rimanente ai doppi segni, è rispettata la convenzione fatta sopra.

I	J	A_{04}	A	
\pm	+	\pm	+	Ellissoide immaginario
			0	Cono immaginario
			-	Ellissoide reale
arbitrario		\pm	+	Ipersolenoide ad una falda
			0	Cono reale
			-	Ipersolenoide a due falde
\pm	+	0	-	Paraboloido ellittico
			0	Cilindro ellittico
arbitrario	-	0	+	Paraboloido iperbolico
			0	Cilindro iperbolico
\pm	0	0	0	Cilindro parabolico





***VARI BLOCCHI:
OTTO***

Questo è stato scritto in Primo Liceo durante le “lunghe”
ore di Religione.

Per le insersioni del luogo geometrico.

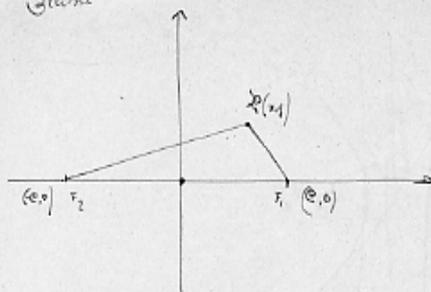
Disegnare la figura e fissare su di essa tutti i punti necessari.
Stabilire le loro coordinate, tenendo presente delle note
sui vari. Tenere presente la lingua antica alle coordinate
dei punti, di cui dipende l'ultimo, generatore della
curva. A volte occorre studiare esempi simili, o per ricor-
sare ai esempi (più rari) di Pappus o (più spesso) di Euclide.

Dobbiamo avere le coordinate di tutti i punti, di cui parla
il problema, e almeno di un fatto fuori, e. \square .

Ch'anche l'ultimo punto ^{di cui dipende tutto il resto} dipende da \square (allora), basterà
ricordare che $v = \frac{q}{x}$, e sostituendo, avere le coordinate
o meglio l'equazione della curva.

Ellipse

$2a = r$



$$\sqrt{(x+c)^2 + y^2} + \sqrt{(x-c)^2 + y^2} = 2a$$

$$\sqrt{(x+c)^2 + y^2} = 2a - \sqrt{(x-c)^2 + y^2}$$

$$(x+c)^2 + y^2 = 4a^2 + (x-c)^2 + y^2 - 4a\sqrt{(x-c)^2 + y^2}$$

$$x^2 + 2xc + c^2 + y^2 = 4a^2 + x^2 - 2xc + c^2 + y^2 - 4a\sqrt{(x-c)^2 + y^2}$$

$$4xc - 4a^2 = -4a\sqrt{(x-c)^2 + y^2}$$

$$xc^2 - 2a^2xc + a^4 = a^2x^2 - 2a^2xc + a^2c^2 + a^2y^2$$

$$a^4 - a^2c^2 = -x^2c^2 + a^2x^2 + a^2y^2$$

$$a^2(a^2 - c^2) = x^2(a^2 - c^2) + a^2y^2$$

$$a^2b^2 = x^2b^2 + a^2y^2$$

$$1 = \frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2}$$

- $2a > 2c$
- $a > c$
- $a^2 > c^2$
- $a^2 - c^2 > 0$
- $a^2 - c^2 = b^2$

$$\begin{matrix} y=0 & x = \pm a \\ x=0 & y = \pm b \end{matrix}$$

$$\begin{cases} \frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1 \\ x = h & x = k \end{cases}$$

$$\frac{h^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1 \implies \frac{y^2}{b^2} = 1 - \frac{h^2}{a^2}$$

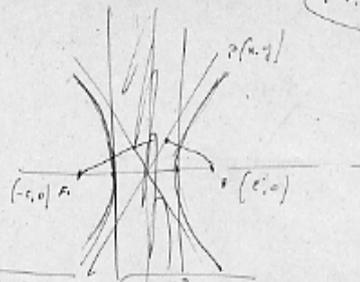
$$\frac{h^2}{a^2} \leq 1 \implies |h| \leq a$$

$$y = \pm b \sqrt{1 - \frac{h^2}{a^2}}$$

$$|k| \leq a$$

X

Ipoteze



$$\sqrt{(x+c)^2 + y^2} - \sqrt{(x-c)^2 + y^2} = 2a$$

$$\sqrt{(x+c)^2 + y^2} = 2a + \sqrt{(x-c)^2 + y^2}$$

$$x^2 + 2xc + c^2 + y^2 = 4a^2 + x^2 - 2xc + c^2 + y^2 + 4a\sqrt{(x-c)^2 + y^2}$$

$$xc - a^2 = a\sqrt{(x-c)^2 + y^2}$$

$$x^2c^2 - 2a^2xc + a^4 = a^2x^2 - 2a^2xc + a^2c^2 + a^2y^2$$

$$x^2(c^2 - a^2) + a^2y^2 = a^2(c^2 - a^2)$$

$$\frac{x^2}{a^2} - \frac{y^2}{b^2} = 1$$

$$\boxed{\frac{x^2}{a^2} - \frac{y^2}{b^2} = 1}$$

$$\begin{aligned} y=0 & \quad x = \pm a \\ x=0 & \quad y = \pm b \end{aligned}$$

$2a < 2c$
 $a < c$
 $a^2 < c^2$
 $b^2 = c^2 - a^2$

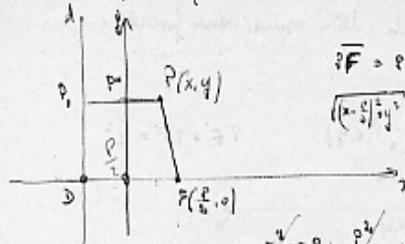
$$y = h \quad x = k$$

$$y = h \quad x = \pm a \sqrt{1 + \frac{h^2}{b^2}}$$

due soluzioni reali

$$\text{funz. reali se } \frac{k^2}{a^2} > 1 \quad k^2 > a^2 \quad |k| > a$$

Parabola punti equidistanti da d e d'



$$\overline{PF} = PF'$$

$$\sqrt{\left(x - \frac{p}{2}\right)^2 + y^2} = \left|x + \frac{p}{2}\right|$$

$$x^2 - px + \frac{p^2}{4} + y^2 = x^2 + px + \frac{p^2}{4}$$

$$\begin{cases} y^2 = 2px \\ x = k \end{cases}$$

$$y = \pm \sqrt{2pk}$$

$$\text{vale } xpk > 0 \iff \begin{cases} p > 0 & k > 0 \\ p < 0 & k < 0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} y^2 = 2px \\ y = h \end{cases}$$

$x_1 = \frac{h^2}{2p}$ non c'è più solo questo punto.
rimanono infatti alle coordinate unipennate.

$$\begin{cases} x_1^2 = 2px_1 \\ x_2 = hx_3 \end{cases}$$

$$h^2 x_3^2 - 2px_1 x_3 = 0$$

$$x_3 (h^2 x_3 - 2px_1) = 0$$

$$\boxed{x_3 > 0}$$

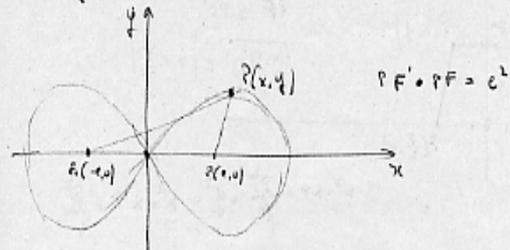
$$h^2 x_3 - 2px_1 = 0$$

$$x_1 = \frac{h^2 x_3}{2p}$$

$$\text{cioè } \boxed{x = \frac{h^2}{2p}}$$

dunque l'altro punto è unipennato.

Definizione 1: l'insieme dei punti il cui prodotto delle distanze dai fuochi è uguale al quadrato della semidistanza focale.



$$\sqrt{(x-c)^2 + y^2} \cdot \sqrt{(x+c)^2 + y^2} = c^2$$

$$[(x-c)^2 + y^2] \cdot [(x+c)^2 + y^2] = c^4$$

$$(x-c)^2(x+c)^2 + y^2(x-c)^2 + y^2(x+c)^2 + y^4 = c^4$$

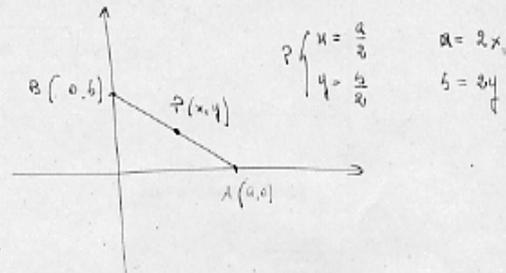
$$(x^2 - 2xc + c^2)(x^2 + 2xc + c^2) + y^2(x^2 - 2xc + c^2) + y^2(x^2 + 2xc + c^2) + y^4 = c^4$$

$$x^4 - 2x^3c + x^2c^2 + 2x^3c - 4x^2c^2 + 2xc^3 + c^2x^2 - 2xc^2y^2 + 2xy^2c^2 + y^2c^2 + y^4 = c^4$$

$$x^4 - 2x^3c^2 + 2x^2y^2 + 2y^2c^2 + y^4 = c^4$$

$$\boxed{(x^2 + y^2)^2 = 2c^2(x^2 - y^2)}$$

2 punti A e B fissano rispettivamente l'asse x e l'asse y in modo che la somma $OA+OB$ mantenga costante. Determinare il luogo descritto dal punto medio di AB

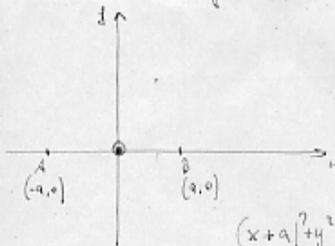


$$P \begin{cases} x = \frac{a}{2} \\ y = \frac{b}{2} \end{cases} \quad \begin{cases} a = 2x \\ b = 2y \end{cases}$$

$$OA + OB = k \\ a + b = k$$

$$\boxed{2x + 2y - k = 0}$$

Determinare il luogo dei punti P per i quali il rapporto delle distanze dai due punti dati A e B è costante.



$$P(x, y) \quad \frac{PA}{PB} = k \quad \begin{matrix} k > 0 \\ k \neq 1 \end{matrix}$$

$$\frac{|PA|}{|PB|} = \frac{\sqrt{(x+a)^2 + y^2}}{\sqrt{(x-a)^2 + y^2}} = k$$

$$\frac{(x+a)^2 + y^2}{(x-a)^2 + y^2} = k^2$$

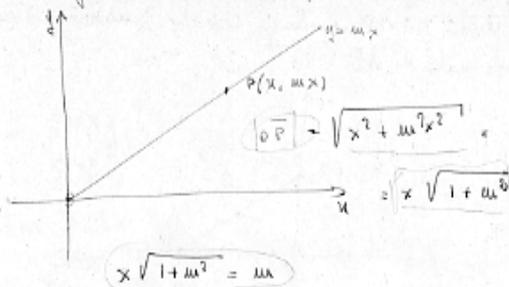
$$x^2 + 2ax + a^2 + y^2 - k^2(x^2 - 2ax + a^2 + y^2) = 0$$

$$(1-k^2)x^2 + (1+k^2)2ax + (1-k^2)y^2 + (1-k^2)a^2 = 0$$

$$\boxed{x^2 + 2a \frac{1+k^2}{1-k^2} x + y^2 + a^2 = 0}$$

Cerchio di Apollonio

un punto P si muove in modo che la sua distanza da O è uguale al coefficiente angolare della retta OP . Equazione cartesiana del luogo

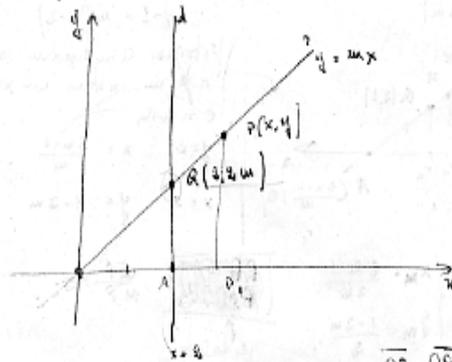


$$\begin{cases} x = \frac{mx}{\sqrt{1+m^2}} \\ y = \frac{m^2x}{\sqrt{1+m^2}} \end{cases} \quad \frac{y}{x} = m$$

$$x = \frac{\frac{y}{m}}{\frac{1}{m} \sqrt{x^2+y^2}} = \frac{y}{\sqrt{x^2+y^2}}$$

$$x^2 = \frac{y^2}{x^2+y^2} \rightarrow \boxed{x^4 + x^2y^2 - y^2 = 0}$$

* Fissato un sistema di assi cartesiani ortogonali Oxy , e un numero h reale $h = x + 2$, si conduce per O una retta r qualsiasi e ne Q il punto di incontro di r con h . h e r si passa un punto P in modo che $\overline{OP} \cdot \overline{OQ} = 6$. Al variare di r si trova ad O , P descrive una curva di cui si chiede l'equazione.



$$\overline{OQ} = \sqrt{4 + 4m^2} = 2\sqrt{1+m^2}$$

$$\overline{OP} = \frac{6}{\overline{OQ}} = \frac{3}{\sqrt{1+m^2}}$$

$$\overline{OP} \cdot \overline{OQ} = 6$$

Consideriamo ora i due triangoli $\triangle OQA$ e $\triangle OP_1P$

$$\overline{OQ} : \overline{OP} = \overline{OA} : \overline{OP_1}$$

$$x = \frac{3}{\sqrt{1+m^2}} \cdot 2 \cdot \frac{1}{2\sqrt{1+m^2}}$$

$$\begin{cases} x = \frac{3}{1+m^2} \\ y = \frac{3m}{1+m^2} \end{cases}$$

$$\overline{OQ} : \overline{OP} = \overline{OA} : \frac{y}{x}$$

$$y = \frac{3}{\sqrt{1+m^2}} \cdot 2m \cdot \frac{1}{2\sqrt{1+m^2}}$$

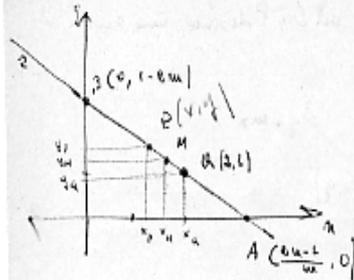
$$\frac{y}{x} = m$$

$$x = \frac{3}{1 + \frac{y^2}{x^2}}$$

$$x = \frac{3x^2}{x^2 + y^2}$$

$$\boxed{x^2 + y^2 - 3x = 0}$$

Per $Q(2,1)$ si conduce una retta r ad arbitrio che tagli i assi coordinati nei punti $A \in B$; M è il punto medio di AB , in ogni retta r il punto P simmetrico di Q rispetto a M . Determinare il luogo descritto da P alla variazione della retta r .



retta generica per $Q(2,1)$

$$y-1 = m(x-2)$$

si trovano le intersezioni con gli assi
 si fa un sistema con $x=0$ e $y=0$
 e si trova

$$y=0 \quad x = \frac{2m-1}{m}$$

$$x=0 \quad y = 1-2m$$

si trovano M

$$M \begin{cases} x_M = \frac{2m-1}{2m} \\ y_M = \frac{1-2m}{2} \end{cases}$$



$\frac{QP}{MP} = 2$ $\frac{QP}{MP}$ il doppio

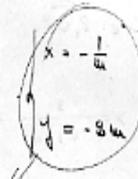
$$\frac{QP}{MP} = 2$$

$$(i) \frac{x_P - x_A}{x_P - x_M} = 2$$

$$(ii) \frac{y_P - y_A}{y_P - y_M} = 2$$

$$(i) \frac{x-2}{x - \frac{2m-1}{2m}} = 2$$

$$(ii) \frac{y-1}{y - \frac{1-2m}{2}} = 2$$

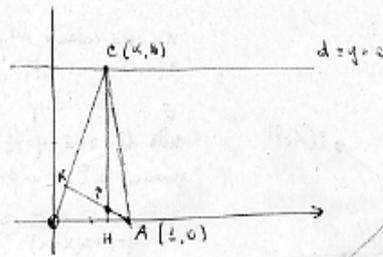


equazioni parametriche del luogo descritto da P

$$m = -\frac{y}{2} \quad x = 2 + \frac{1}{2} \frac{y}{2}$$

$$\boxed{xy = 2} \quad \text{ipote equazione}$$

Fissato un sistema cartesiano ortogonale, il punto $A(1,0)$ e la retta $d: y=2$.
 Considera il triangolo ABC e d e si indica con P l'ortocentro del triangolo ABC . Trovare l'equazione del luogo descritto da P al variare di B su d .



$CH \equiv x - 1$

$\vec{BC} : z = m \cdot x \quad m = \frac{2}{x}$

$y = \frac{2}{x} \cdot x$ (perpendicolarità su CH)

iltra $\vec{AK} \equiv y = m'(x-1)$

$\vec{BC} \perp \vec{AK}$ se $m' = -\frac{1}{m} \quad m' = -\frac{x}{2} \quad \vec{AK} \equiv y = -\frac{x}{2}(x-1)$

Ma, fissato il sistema tra \vec{AK} e CH indico l'equazione parametrica del luogo descritto da P , da cui si ricavano i punti ad x , se ne ottiene l'equazione cartesiana.

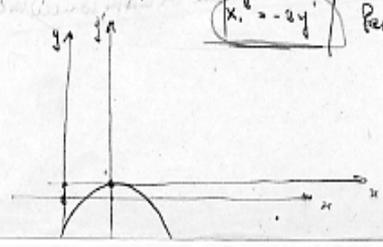
$\begin{cases} y = -\frac{x}{2}(x-1) \\ x = a \end{cases} \quad (1) \quad x^2 - x + 2y = 0$ è una parabola con il vertice non nell'origine

Calcoliamo la y' $y' = 2x - 1 + 2 = 0 \quad x = \frac{1}{2}$; sostituendo in (1) si ottiene $y = \frac{1}{8}$. Nel punto $(\frac{1}{2}, \frac{1}{8})$ la curva ha un max, o un min. Questo si può vedere con la y'' : $y'' = 2 > 0$ è un max; concavità verso il basso.

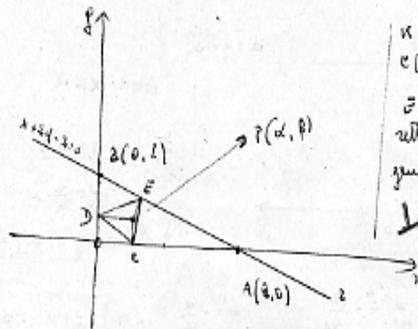
Facciamo una base canonica di assi $\begin{cases} x' = x - \frac{1}{2} \\ y' = y - \frac{1}{8} \end{cases}$ da cui $\begin{cases} x = x' + \frac{1}{2} \\ y = y' + \frac{1}{8} \end{cases}$

$x'^2 + x' + \frac{1}{4} - x' - \frac{1}{2} + 2y' + \frac{1}{4} = 0$

$x'^2 = -2y'$ Parabola



Si consideri il triangolo limitato dagli assi cartesiani ortogonali e dalla retta $\equiv x + 2y - 2 = 0$, e si determini l'angolo dei punti P tali che i piedi delle perpendicolari calate da P sui lati del triangolo siano vertici di un secondo triangolo ortale allo stesso.



si cerca calcoli del triangolo
 $C(x, 0) \quad D(0, y)$
 \vec{CE}
 retta $AB \equiv x + 2y - 2 = 0$
 generica $PA \equiv y - \beta = m(x - \alpha)$
 $\perp AB \Rightarrow m = -\frac{1}{2}$
 $y - \beta = -\frac{1}{2}(x - \alpha)$
 $\vec{PE} \equiv 2x - y + \beta - 2\alpha = 0$

Facendo il sistema tra $2x - y + \beta - 2\alpha = 0$ e l'equazione di coordinate di $E \left(\frac{4\alpha - 2\beta + 2}{5}, \frac{\beta - 2\alpha + 4}{5} \right)$

$$K = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} x' & y' & 1 \\ x'' & y'' & 1 \\ x''' & y''' & 1 \end{vmatrix}, \quad 2K = \begin{vmatrix} \alpha & 0 & 1 \\ 0 & \beta & 1 \\ \frac{4\alpha - 2\beta + 2}{5} & \frac{\beta - 2\alpha + 4}{5} & 1 \end{vmatrix}$$

$$\alpha \left(\beta - \frac{\beta - 2\alpha + 4}{5} \right) - \left(-\beta \frac{4\alpha - 2\beta + 2}{5} \right) = 2K$$

$$4\alpha\beta - \frac{1}{5}\alpha^2 - 4\alpha + 4\alpha\beta + \frac{2}{5}\beta^2 - 2\beta = 4\alpha K$$

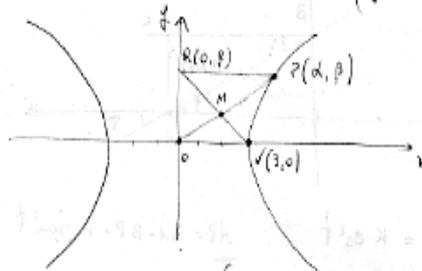
sostituendo α, β
 con x, y

$$\boxed{x^2 + y^2 - 2x - y - 5K = 0}$$

cerchio di $C \left(1, \frac{1}{2} \right)$ di cui notare che il centro non dipende da K .

si ha il calcolo di un sistema di cerchi concentrici.

Sia $(\gamma) \frac{x^2}{9} - \frac{y^2}{4} = 1$ l'equazione di una iperbole e P un suo punto.
 Da P si è condotta la tangente t ad incontrar il vertice dell'iperbole $V(3,0)$ che congiunge P con O .
 Sia M il punto di incontro di \overline{RV} con \overline{OP} . Calcolare il luogo
 formato da M al variare di P su (γ) .



$$\begin{aligned}
 P \text{ su } \gamma & \quad \frac{a^2}{9} - \frac{b^2}{4} = 1 \\
 \overline{OP} & \quad \begin{vmatrix} x & y & 1 \\ a & b & 1 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow \beta x + \alpha y = 0 \\
 \overline{RV} & \quad \begin{vmatrix} x & y & 1 \\ 3 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow \beta x + 2y - 3 = 0
 \end{aligned}$$

Troviamo α e β in funzione di x e y $\alpha = \frac{\beta x}{y}$ $\beta = \frac{-2y}{(x-3)}$ $\alpha = \frac{-2x}{x-3}$

$$\gamma) \Rightarrow \frac{1}{9} \cdot \left(\frac{-2x}{x-3}\right)^2 - \left(\frac{-2y}{x-3}\right)^2 \cdot \frac{1}{4} = 1 \quad \text{moltiplicando,}$$

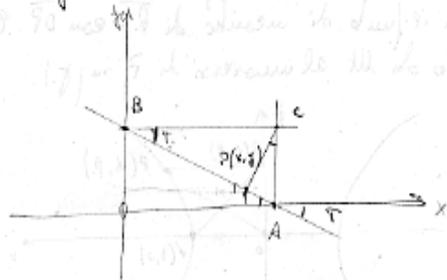
$$5y^2 - 8x + 9 = 0 \quad \text{iperbole simmetrica}$$

rispetto all'asse delle x

infatti:

$$\boxed{x = \frac{5}{8}y^2 + \frac{9}{8}}$$

Peri rispettivamente su due assi cartesiani ortogonali x, y (di cui O due punti A, B , si consideri il Δ rettangolo costruito su OA e OB , e il Punto P della ipercuboide ottenuta su AB . Determinare il luogo descritto da P quando A e B variano su x, y in modo che AB sia sempre costante.



$$AB = k$$

$$BC = BA \cos t$$

$$BP = BC \cos t = k \cos^2 t$$

$$AP = BA - BP = k \sin^2 t$$

$$x = BP \cos t$$

$$y = AP \sin t$$

$$x = k \cos^3 t$$

$$y = k \sin^3 t$$

$$x^2 = k^2 \cos^6 t$$

$$y^2 = k^2 \sin^6 t$$

$$x^2 = k^2 \cos^6 t \quad y^2 = k^2 \sin^6 t$$

$$x^{\frac{2}{3}} + y^{\frac{2}{3}} = k^{\frac{2}{3}}$$

$$x^{\frac{2}{3}} + y^{\frac{2}{3}} = k^{\frac{2}{3}}$$

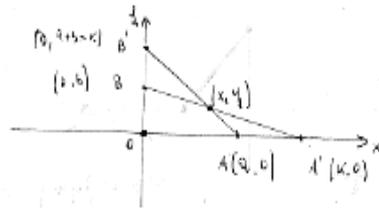
$$\exists x^{\frac{2}{3}} y^{\frac{2}{3}} (x^{\frac{2}{3}} + y^{\frac{2}{3}}) = k^{\frac{2}{3}} x^{\frac{2}{3}} y^{\frac{2}{3}} \rightarrow \exists x^{\frac{2}{3}} y^{\frac{2}{3}} k^{\frac{2}{3}} = k^{\frac{2}{3}} x^{\frac{2}{3}} y^{\frac{2}{3}}$$

$$\exists \exists x^{\frac{2}{3}} y^{\frac{2}{3}} = \frac{(k^{\frac{2}{3}} - x^{\frac{2}{3}} y^{\frac{2}{3}})^3}{k^2}$$

$$(k^{\frac{2}{3}} - x^{\frac{2}{3}} y^{\frac{2}{3}})^3 - \exists \exists x^{\frac{2}{3}} y^{\frac{2}{3}} k^{\frac{2}{3}} = 0$$

curva algebrica del 5° ordine : asteroide.

siano date due rette secanti nel punto O ; si fissa sull'una, un punto A , sull'altra un punto B e si trova $OA = a$ $OB = b$.
 Considerando sulle due rette due punti A', B' tali che sia $OA' + OB' = a + b$, si chiede il luogo del punto comune alle due rette AB' e $A'B$.



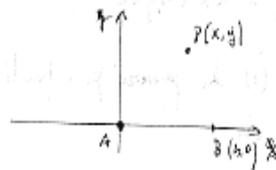
$$x = \frac{ak}{k-b} \quad y = -\frac{b(a+b-k)}{k-b}$$

$$\frac{x}{a+b} + \frac{y}{a+b} = k$$

$$\boxed{x + y - a - b = 0}$$

retta.

Dati due punti A e B trovare il luogo dei punti P tali che $AP^2 + BP^2$ sia uguale ad un numero dato k .



$$AP^2 = x^2 + y^2$$

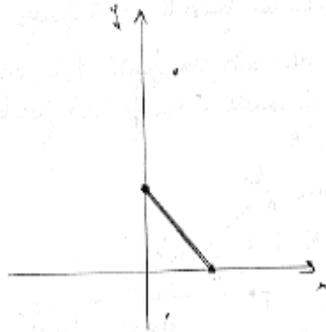
$$BP^2 = (x-b)^2 + y^2$$

$$x^2 + y^2 - x^2 + 2xb - b^2 + y^2 = k$$

$$x = \frac{b}{2} + \frac{k}{2b}$$

$x = \frac{b}{2}$ il luogo è l'asse di AB ; $x \neq \frac{b}{2}$ è unicamente perpendicolare ad AB .

Scrivere l'equazione della retta tangente a \sqrt{xy} nei punti dati.



$$x=0 \quad y=0 \quad \alpha x + \beta y + \gamma = 0$$

$$(\alpha x + \beta y + \gamma)^2 + \lambda xy = 0$$

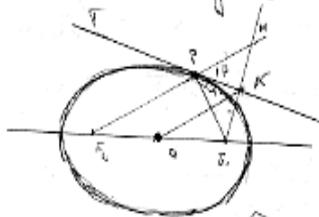
$$\pm \sqrt{xy} = \frac{\alpha}{\sqrt{\lambda}} x + \frac{\beta}{\sqrt{\lambda}} y + \frac{\gamma}{\sqrt{\lambda}}$$

$$a = \frac{\alpha}{\sqrt{\lambda}} \quad b = \frac{\beta}{\sqrt{\lambda}} \quad c = \frac{\gamma}{\sqrt{\lambda}}$$

$$(1) \pm \sqrt{xy} = ax + by + c$$

in base a (1) la tangente ai punti dati si ottiene
 ed è facile da trovare.

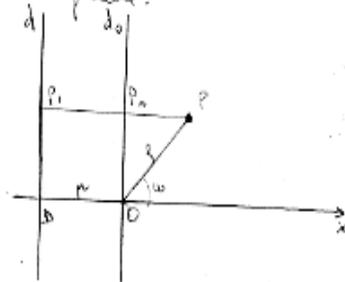
Il luogo dei piedi delle perpendicolari condotte da un fuoco di una conica sulle tangenti della conica, è il cerchio che ha per centro il centro della conica e per raggio il semiasse focale (cerchio paleo) dei fuochi, o paleo di ciascun fuoco.



$\overline{PF_1} = PH$ $T \rightarrow$ bisettrice di $\widehat{F_1 P H}$ $\alpha = \beta$
 $\overline{NF_1} \perp t$ $HK = F_1 K$ KO congiunge i punti medi di $\overline{HF_1}$ e $\overline{F_2 F_1}$, e come tale è \perp medio di $\overline{F_2 H}$ $\overline{F_2 H} = \overline{F_2 P} + \overline{PF_1} = 2a$
 $|OK| = a$ costante

il luogo cercato è effettivamente un cerchio.

Dimostrare che (prende un di coordinate polari) il luogo dei punti del piano le cui distanze da un punto e da una retta assegnati hanno un rapporto costante e , è una conica. e pensare per quali valori di e la conica è un'ellisse, una parabola o un'iperbole.



$$\frac{OP}{PF'} = e$$

$$e > 0$$

$$OP = e \cdot P_0'$$

$$P_0' = P_0 + P_0 P = \Delta D + P_0 P = p + \rho \cos w$$

$$OP = e(p + \rho \cos w)$$

$$\rho = e p + e \rho \cos w = 0$$

$$\rho(1 - e \cos w) - e p = 0 \quad \rho = \frac{e p}{1 - e \cos w}$$

in kartesischer Ebene $\rho = \sqrt{x^2 + y^2}$ $\cos w = \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2}}$

$$\sqrt{x^2 + y^2} = \frac{e p}{1 - e \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2}}}$$

$$\sqrt{x^2 + y^2} = \frac{e p \cdot \sqrt{x^2 + y^2}}{\sqrt{x^2 + y^2} - e x}$$

$$\sqrt{x^2 + y^2} = e(p + x)$$

$$(1 - e)x^2 - 2e p x + y^2 - e^2 p^2 = 0$$

$$\Delta \neq 0 \rightarrow -e^2 p^2 \neq 0$$

$$A_{32} = 1 - e^2 \geq 0 \quad e \leq 1$$

$$e < 1 \quad \text{ellipse}$$

$$e = 1 \quad \text{parabel}$$

$$e > 1 \quad \text{hyperbole}$$



***VARI BLOCCHI:
NOVE***

La “mia” prima lezione (aprile 1963)

$V_2(\mathbb{R})$

↳ Campo vettoriale su base reale di un piano e rotazione

base α_1, α_2

$$\alpha_1 = (1, 0)$$

$$\alpha_2 = (0, 1)$$

	α_1	α_2
α_1	α_1	α_2
α_2	α_2	$-\alpha_1$

il prodotto è commutativo

$$\alpha_1 (\alpha_1 \cdot \alpha_1) = (\alpha_1 \cdot \alpha_1) \alpha_1$$

$$\alpha_1 (\alpha_1 \cdot \alpha_2) = (\alpha_1 \cdot \alpha_2) \alpha_2$$

prendiamo due elementi qualunque dell'algebra

$$(a_1 \alpha_1 + a_2 \alpha_2) \cdot (b_1 \alpha_1 + b_2 \alpha_2) = (a_1 b_1 + a_2 b_2) \alpha_1 + (a_1 b_2 + a_2 b_1) \alpha_2$$

È un campo: il elemento unitario α_1 , per ogni numero diverso da 0 si è invertibile.

Dato un elemento $(a_1 \alpha_1 + a_2 \alpha_2)$

risponiamo $x_1 \alpha_1 + x_2 \alpha_2 \neq 0$ con cui

$$\begin{cases} a_1 x_1 + a_2 x_2 = 0 \\ a_1 x_1 - a_2 x_2 = 1 \end{cases} \quad \begin{cases} a_1 x_1 + a_2 x_2 = 0 \\ a_1 x_1 - a_2 x_2 = 1 \end{cases} \quad \begin{vmatrix} a_1 & a_2 \\ a_1 & -a_2 \end{vmatrix} = -a_1^2 - a_2^2 \neq 0$$

$$b_1 = \frac{\begin{vmatrix} 0 & a_2 \\ 1 & -a_2 \end{vmatrix}}{-a_1^2 - a_2^2} = \frac{+a_2}{a_1^2 + a_2^2} \quad b_2 = \frac{-a_1}{a_1^2 + a_2^2}$$

con elemento di multi. invertibile con $(a_1 \alpha_1 + a_2 \alpha_2)$, dove α_1

$$\left(\frac{a_1}{a_1^2 + a_2^2} \alpha_1 + \frac{-a_2}{a_1^2 + a_2^2} \alpha_2 \right)$$

$$\text{allora } (a_1 \alpha_1 + a_2 \alpha_2) \cdot \left(\frac{a_1}{a_1^2 + a_2^2} \alpha_1 + \frac{-a_2}{a_1^2 + a_2^2} \alpha_2 \right) = \alpha_1$$

questo è il campo dei numeri complessi \mathbb{C} fatto:

$$\alpha_1 \text{ si somiglia come } (1, 0) \rightarrow 1$$

$$\alpha_2 \text{ " " " " } (0, 1) \rightarrow i$$

allora $a_1 \alpha_1 + a_2 \alpha_2 = a_1 + i a_2$

	1	i
1	1	i
i	i	-1

$V_2(\mathbb{R})$ è lo spazio dei numeri complessi

Altra algebra di vettori dei numeri complessi

$V_2(\mathbb{R})$
 α_1, α_2

α_1	α_2
α_1	α_2
α_2	α_1

numeri duali di α_1, α_2

$$(a_1 \alpha_1 + a_2 \alpha_2) \cdot (b_1 \alpha_1 + b_2 \alpha_2) =$$

$$= a_1 b_1 \alpha_1 + (a_1 b_2 + a_2 b_1) \alpha_2$$

α_1, α_2 elementi, $(a_1 \alpha_1 + a_2 \alpha_2)$ a_1, a_2 non arbitrari ma

$$(a_1 \alpha_1 + a_2 \alpha_2) \cdot \left(\frac{1}{a_1} \alpha_1 + \frac{-a_2}{a_1^2} \alpha_2\right) = \alpha_1$$

$$\begin{cases} a_1 b_1 + a_2 b_2 = 0 \\ a_1 b_1 = 1 \end{cases}$$

$$b_1 = \frac{1}{a_1}$$

$$b_2 = -\frac{a_2}{a_1^2}$$

non gli elementi che hanno $a_1 \neq 0$ hanno il reciproco

questo non è un'algebra con divisione, quindi non è un \mathbb{C} fatto e non dei divisioni dello 0

$$a_1 \alpha_1 + b_2 \alpha_2 = \{$$

Quaternioni: sul campo dei numeri reali o solo razionali o altri

$$\forall \alpha \in \mathbb{H} \quad (\alpha, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4)$$

$$\alpha = a_0 + a_1 \alpha_1 + a_2 \alpha_2 + a_3 \alpha_3 + a_4 \alpha_4$$

	$\alpha_1 \cdot$	$\alpha_2 \cdot$	α_3	α_4
$\alpha_1 \cdot$	$\alpha_1 \cdot$	$\alpha_2 \cdot$	α_3	α_4
$\alpha_2 \cdot$	$\alpha_2 \cdot$	$-\alpha_1 \cdot$	α_4	$-\alpha_3$
α_3	α_3	α_4	$-\alpha_1 \cdot$	$\alpha_2 \cdot$
α_4	α_4	$-\alpha_3$	$-\alpha_2 \cdot$	$-\alpha_4$

Prodotto anticommutativo

$$ab \neq ba \quad ab = -ba$$

Il prodotto è associativo

1 è l'elemento unità

gli elementi hanno sempre il reciproco

$$(\alpha, \alpha_1) \quad 1, i \quad i^2 = -1 \quad \text{numeri complessi}$$

si identifica α , con 1 e gli altri $(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ con i, j, k

$$(1, i, j, k) \quad a + bi + cj + dk$$

Unità dei quaternioni: unità immaginaria o ipercomplessa

$$\begin{cases} i^2 = j^2 = k^2 = -1 \\ ij = -ji = k \\ ik = -ki = j \\ jk = -kj = i \end{cases}$$



***VARI BLOCCHI:
DIECI***

Relazioni tra le primitive della forma diff. $Mdx + Ndy$ e le soluzioni della eq. $y' = -\frac{M}{N}$

$$I \quad \begin{cases} (1) & M(x,y)dx + N(x,y)dy = 0 \\ (2) & y' = -\frac{M(x,y)}{N(x,y)} \end{cases} \quad N(x,y) \neq 0$$

Se $f = \varphi(x)$ è una sol. dell' (2) definita in I , e, per ogni $x \in I$ il punto $P(x, \varphi(x))$, appartiene al campo D in cui sono definiti i coeff. M ed N della (1) e (2) $Mdx + Ndy$ è un diff. esatto, se $F(x,y)$ è una primitiva della (1), si ha

$$F(x, \varphi(x)) = c \quad \text{in } I$$

$$\text{Quindi si ha} \quad \varphi'(x) = -\frac{M(x, \varphi(x))}{N(x, \varphi(x))} \rightarrow M(x, \varphi(x)) + N(x, \varphi(x)) \varphi'(x) = 0$$

$$G(x) = F(x, \varphi(x))$$

$$G'(x) = F'_x(x, \varphi(x)) + F'_y(x, \varphi(x)) \varphi'(x) =$$

$$= M(x, \varphi(x)) + N(x, \varphi(x)) \varphi'(x) = 0$$

$$G(x) = \text{cost} \quad \rightarrow \quad F(x, \varphi(x)) = \text{cost.}$$

II) Sia $y = \varphi(x)$ $[x \in I]$
 è tale da $M(x, \varphi(x)) dx + N(x, \varphi(x)) dy = 0$ $[dy = \varphi'(x) dx]$
 e se $F(x, y)$ è una funzione della f. diff. $M dx + N dy$ e per
 ogni $x \in I$ è $F(x, \varphi(x)) = c$ allora $y = \varphi(x)$ è una
 soluzione della eq. diff. $y' = -\frac{M(x, y)}{N(x, y)}$

$$G(x) = F(x, \varphi(x)) - c$$

$$\begin{aligned} G'(x) &= F'_x(x, \varphi(x)) + F'_y(x, \varphi(x)) \varphi'(x) = \\ &= M(x, \varphi(x)) + N(x, \varphi(x)) \varphi'(x) = \\ &= M(x, \varphi(x)) dx + N(x, \varphi(x)) dy = 0 \end{aligned}$$

$$G'(x) \equiv 0$$

$$\rightarrow \varphi'(x) = -\frac{M(x, \varphi(x))}{N(x, \varphi(x))} \quad y = \varphi(x)$$

III Se la forma diff. $Mdx + Ndy$ è esatta, ($N \neq 0$),
 $F(x,y)$ è una sua primitiva e μ è un valore del
 l'insieme del $F(x,y)$, così da μ , dell'intervallo (a,b) un
 punto di A (campo di def. delle M ed N) si ha
 $F(a,b) - \mu = 0$,

l'equazione $F(x,y) - \mu = 0$ (1)

definisce implicitamente una ed una sola funzione con
 continua e derivabile, $y = \varphi(x)$ in un intorno J di a che è
 soluzione della eq. diff. $y' = -\frac{M(x,y)}{N(x,y)}$ $N \neq 0$

Dimostrazione $H(x,y) = F(x,y) - \mu$ è continua con derivate
 pure continue in x , vale

$$H(a,b) = F(a,b) - \mu = 0$$

$$H'_y(x,y)|_{(a,b)} = F'_y(a,b) = N(a,b) \neq 0$$

$$H'_y(x,y) = F'_y(x,y) = N(x,y) \text{ è continua}$$

$$H'_x(x,y) = F'_x(x,y) = M(x,y) \text{ continua.}$$

Per il teorema di Dini l'equazione

(1) $H(x,y) = 0$ cioè $F(x,y) - \mu = 0$ definisce
 implicitamente in un intorno di a una funzione
 $y = \varphi(x)$ continua e derivabile e tale che

$$F(x, \varphi(x)) - \mu = 0 \text{ in } J$$

$$F(x, \varphi(x)) = \mu \text{ e } \varphi(a) = b$$

Per il 2° teorema $y = \varphi(x)$ è una soluzione
 della eq. diff. $y' = -\frac{M(x,y)}{N(x,y)}$

Coollino

Ad ogni valore di y del codominio della $F(x,y)$
corrisponde una soluzione della $y' = -\frac{M}{N}$
e viceversa, (per il 1° teorema) ad ogni soluzione
della $y' = -\frac{M}{N}$, corrisponde un valore costante di $F(x,y)$
Pertanto si conclude che

$$F(x,y) = c$$

fornisce implicitamente l'integrale generale dell'
Eq. diff

$$y' = -\frac{M(x,y)}{N(x,y)} \quad (\text{forma normale})$$

oppure, in forma canonica, dell'

$$M(x,y)dx + N(x,y)dy = 0$$

Integrali curvilinei

Si dà una curva γ semplice e regolare definita in (a,b) da $\gamma = \varphi(t)$.

Per ogni P della γ senza adossare determinata il valore di una variabile z

$$z = f(\varphi(t))$$

con x e y non più indipendenti, ma coordinate di un punto (corrente) P sulla curva.

Si scrive allora $z = f(P)$

[variabile $z = f(x, \varphi(x))$]

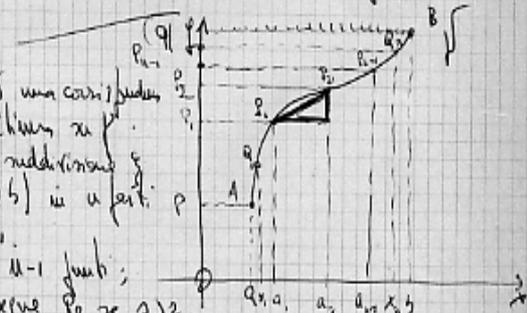
è detta $f(P)$ continua (con $P(x,y)$), se per ogni $\varepsilon > 0$, si può determinare un δ tale che per tutti i valori di x tali che $|x - \bar{x}| < \delta$, e per i corrispondenti valori di y , sia $|f(x,y) - f(\bar{x}, \bar{y})| < \varepsilon$.

è detta funzione continua sulla linea γ quando vale ciò, finché in ogni punto della linea. La continuità di z su tale linea non è altro che la continuità di $z = f(x, \varphi(x))$ come funzione di x .

Si dà γ su f una corrispondenza $z = f(P)$ continua su γ .
Facciamo una suddivisione ρ dell'intervallo (a,b) in n parti: a_1, a_2, \dots, a_{n-1} .

Avremo su γ $n-1$ punti; di questi P_1 e P_0 se a_1, a_2, \dots, a_{n-1} .
Possiamo $h_1 = a_1 - a_0$, vediamo che $P_1 - P_0$ è un punto su γ con h_1 .

Prendiamo in ogni intervallo (a_{i-1}, a_i) un punto x_i arbitrario e ne P_i il punto corrispondente su γ .



n frazioni & ripetute somme

$$S = f(a_1) (a_1 - a_0) + f(a_2) (a_2 - a_1) + \dots + f(a_{n-1}) (a_{n-1} - a_{n-2}) + f(a_n) (a_n - a_{n-1})$$

Il sommo S , quando tende a zero il massimo intervallo h delle suddivisioni ξ , ammette un limite. Questo limite si dice integrale curvilineo della funzione $z = f(x, y)$ per il lungo & si indica con $\int_C f(x, y) dx$

Si ammette un limite, infatti $f(a_2)$ non è altro che $f(x_2, \varphi(x_2))$ dove cioè $\varphi(x_2)$ è il valore di x_2 in K con $a_2 - a_{2-1}$ della funzione $f(x, \varphi(x))$ di x , la quale è continua e quindi integrabile.

$$S = \sum_{i=1}^n f(x_i, \varphi(x_i)) (a_i - a_{i-1}) \quad \text{che ammette un limite}$$

è l'integrale definito $\int_a^b f(x, \varphi(x)) dx$. Quindi

$$\int_C f(x, y) dx = \int_a^b f(x, \varphi(x)) dx$$

Però, l'integrale curvilineo, non differisce dall'integrale definito.

Se γ è un arco di curva γ si un punto da una all'altro delle y dividendo γ in varie curve vicinate una ad una delle quali parallele fra loro, e l' $\int_C f(x, y) dx$ sarà la somma dell'vari integrali curvilinei.

Se la curva è $x = x(t)$ $y = y(t)$ $t_0 \leq t \leq T$

$$\int_C f(x, y) dx = \int_{t_0}^T f[x(t), y(t)] x'(t) dt$$

Si sono date n funzioni $\varphi_1(x), \varphi_2(x), \dots, \varphi_n(x)$ [con $a < x < b$] derivabili fino all'ordine $n-1$. Si dice il determinante di queste funzioni e si indica con $W(x)$ il determinante

$$D = \begin{vmatrix} \varphi_1(x) & \varphi_2(x) & \dots & \varphi_n(x) \\ \varphi_1'(x) & \varphi_2'(x) & \dots & \varphi_n'(x) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1^{(n-1)}(x) & \varphi_2^{(n-1)}(x) & \dots & \varphi_n^{(n-1)}(x) \end{vmatrix} = W(x)$$

1. Teo.

Se $(1) y^{(n)} + a_1(x)y^{(n-1)} + a_2(x)y^{(n-2)} + \dots + a_{n-1}(x)y' + a_n(x)y = 0$ è l'equazione diff. omogenea lineare di ordine n , e se $\varphi_1(x), \varphi_2(x), \dots, \varphi_n(x)$ sono n soluzioni della nostra equazione $\rightarrow W(x)$ è o uguale a zero o non si annulla mai.

Dimostrazione:

$$W'(x) = \begin{vmatrix} \varphi_1' & \varphi_2' & \dots & \varphi_n' \\ \varphi_1 & \varphi_2 & \dots & \varphi_n \\ \varphi_1'' & \varphi_2'' & \dots & \varphi_n'' \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1^{(n-1)} & \varphi_2^{(n-1)} & \dots & \varphi_n^{(n-1)} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} \varphi_1 & \varphi_2 & \dots & \varphi_n \\ \varphi_1' & \varphi_2' & \dots & \varphi_n' \\ \varphi_1'' & \varphi_2'' & \dots & \varphi_n'' \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1^{(n-1)} & \varphi_2^{(n-1)} & \dots & \varphi_n^{(n-1)} \end{vmatrix} + \dots + \begin{vmatrix} \varphi_1 & \varphi_2 & \dots & \varphi_n \\ \varphi_1 & \varphi_2 & \dots & \varphi_n \\ \varphi_1'' & \varphi_2'' & \dots & \varphi_n'' \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1^{(n-1)} & \varphi_2^{(n-1)} & \dots & \varphi_n^{(n-1)} \end{vmatrix}$$

i primi $(n-1)$ determinati ottenuti derivando $W(x)$ le cui righe sono tutti uguali a zero o anche due righe uguali.

$$W'(x) = \begin{vmatrix} \varphi_1 & \varphi_2 & \dots & \varphi_n \\ \varphi_1' & \varphi_2' & \dots & \varphi_n' \\ \varphi_1'' & \varphi_2'' & \dots & \varphi_n'' \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1^{(n-1)} & \varphi_2^{(n-1)} & \dots & \varphi_n^{(n-1)} \end{vmatrix}$$

Se $\varphi_2(x) [z=1, 2, \dots, u]$ è una soluzione dell' (2), possono verificarsi $\varphi_2^{(k)}(x) = -a_1(x)\varphi_2^{(k-1)} - a_2(x)\varphi_2^{(k-2)} - \dots - a_{u-1}(x)\varphi_2^{(k-u)} - a_u(x)\varphi_2$
 sostituendo questi valori in $W'(x)$, otteniamo

$$W'(x) = \begin{vmatrix} \varphi_1 & \varphi_2 & \dots & \varphi_u \\ \varphi_1' & \varphi_2' & \dots & \varphi_u' \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1^{(k-1)} & \varphi_2^{(k-1)} & \dots & \varphi_u^{(k-1)} \\ -a_1\varphi_1^{(k-1)} - a_2\varphi_1^{(k-2)} - \dots - a_{u-1}\varphi_1^{(k-u)} & -a_1\varphi_2^{(k-1)} - a_2\varphi_2^{(k-2)} - \dots - a_{u-1}\varphi_2^{(k-u)} & \dots & -a_1\varphi_u^{(k-1)} - a_2\varphi_u^{(k-2)} - \dots - a_{u-1}\varphi_u^{(k-u)} \end{vmatrix} + \dots + \begin{vmatrix} \varphi_1 & \dots & \varphi_{u-1} \\ \varphi_1' & \dots & \varphi_{u-1}' \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1^{(k-1)} & \dots & \varphi_{u-1}^{(k-1)} \\ -a_1\varphi_1^{(k-1)} - a_2\varphi_1^{(k-2)} - \dots - a_{u-1}\varphi_1^{(k-u)} & \dots & -a_1\varphi_{u-1}^{(k-1)} - a_2\varphi_{u-1}^{(k-2)} - \dots - a_{u-1}\varphi_{u-1}^{(k-u)} \end{vmatrix}$$

come il primo determinante, gli altri sono tutti uguali a zero.
 Avremo pertanto $W'(x) = -a_1(x)W(x) \rightarrow W'(x) + a_1(x)W(x) = 0$
 Per dimostrare che non si può avere che $W(x)$ sia soluzione dell'equazione diff. $y' + a_1(x)y = 0$ $y = W(x)$
 $[W'(x) + a_1(x)W(x) = 0]$

Basta dimostrare allora questo teorema:

Se $f(x)$ è una funzione soluzione dell'eq. diff. $y' + p(x)y = 0$, essa in (a, b) o è identicamente nulla o non si annulla mai.
 (Cioè se si annulla in un punto interno, essa è sempre nulla).
 Infatti, basta notare che una soluzione evidente dell'eq. è $y=0$ (come l'asse delle x è una curva integrale dell'equazione data).

Ragioniamo per assurdo

Supponiamo che esista una $f(x)$ non identicamente nulla tale che in un certo punto α interno ad (a, b) si annulla, non vale che in allora $f(x) = 0$

Se $f(x)$ si annulla in α , vuol dire che in $(\alpha, 0)$ interno ad (a, b) funziona sia l'eq. $y(x) = 0$, ma è $f(x)$.

Altre piúche l'eq. diff. soddisga al teorema di Cauchy, metteremo a pensare per $(x, 0)$ due curve iniziali, il che è assurdo.

Da questo si può concludere che $W(x)$ [pensata come soluzione della $y' + a(x)y = 0$] è o sempre identicamente nulla, o sempre $\neq 0$.

3 Teorema

Sia data (1) $y^{(n)} + a_1(x)y^{(n-1)} + a_2(x)y^{(n-2)} + \dots + a_{n-1}(x)y' + a_n(x)y = 0$
 o $a) \varphi_1(x), \varphi_2(x), \dots, \varphi_n(x)$ siano n soluzioni dell' (1),

Cond. nec. e suff. affinché

$$(2) \quad \Phi(x) = c_1 \varphi_1(x) + c_2 \varphi_2(x) + \dots + c_n \varphi_n(x)$$

rappresenti l'integrale generale dell' (1) è che le n soluzioni (2) siano a $W(x) \neq 0$

Dimostrazione

forniamo un art. fuit $P(\alpha, \beta, \beta_1, \dots, \beta_{n-1})$ e sostituiamo il sistema

$$\begin{cases} \Phi(\alpha, c_1, \dots, c_n) = \beta \\ \Phi'(\alpha, c_1, \dots, c_n) = \beta_1 \\ \vdots \\ \Phi^{(n-1)}(\alpha, c_1, \dots, c_n) = \beta_{n-1} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} c_1 \varphi_1(\alpha) + c_2 \varphi_2(\alpha) + \dots + c_n \varphi_n(\alpha) = \beta \\ c_1 \varphi_1'(\alpha) + c_2 \varphi_2'(\alpha) + \dots + c_n \varphi_n'(\alpha) = \beta_1 \\ \vdots \\ c_1 \varphi_1^{(n-1)}(\alpha) + c_2 \varphi_2^{(n-1)}(\alpha) + \dots + c_n \varphi_n^{(n-1)}(\alpha) = \beta_{n-1} \end{cases}$$

il sistema (4) è formato da n eq. in n incognite: affinché

sia risolvibile deve essere $\Delta \neq 0$ ossia $W(x) \neq 0$

in generale per ogni α $W(x) \neq 0$

Es. 1

Dati costanti (a_1, a_2, \dots, a_n) e l'eq. diff.

$$(1) y^{(n)} + a_1 y^{(n-1)} + a_2 y^{(n-2)} + \dots + a_{n-1} y' + a_n y = 0$$

vediamo se i suoi soluzioni del tipo e^{hx} , da cui si possono dedurre le condizioni $\mathcal{W}(x) \neq 0$

$$(2) \mathcal{W}(x) = e^{hx} \quad \mathcal{W}'(x) = h e^{hx} \quad \mathcal{W}''(x) = h^2 e^{hx} \quad \dots \quad \mathcal{W}^{(n-1)}(x) = h^{n-1} e^{hx}$$

$$(3) h^n e^{hx} + a_1 h^{n-1} e^{hx} + a_2 h^{n-2} e^{hx} + \dots + a_{n-1} h e^{hx} + a_n e^{hx} = 0$$

$$(4) e^{hx} [h^n + a_1 h^{n-1} + a_2 h^{n-2} + \dots + a_{n-1} h + a_n] = 0$$

[eqn. caratteristica dell (1)]

$$e^{hx} \neq 0$$

nel campo complesso \mathbb{C} (4) ammette n soluzioni

$$(5) e^{h_1 x}, \dots, e^{h_n x} \quad \text{vediamo se } \mathcal{W}(x) \neq 0$$

sufficiente che le radici siano reali e distinte

$$(6) h_1 \neq h_2 \neq h_3 \neq \dots \neq h_n$$

$$\mathcal{W} = \begin{vmatrix} e^{h_1 x} & e^{h_2 x} & \dots & e^{h_n x} \\ h_1 e^{h_1 x} & h_2 e^{h_2 x} & \dots & h_n e^{h_n x} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ h_1^{n-1} e^{h_1 x} & h_2^{n-1} e^{h_2 x} & \dots & h_n^{n-1} e^{h_n x} \end{vmatrix} = \underbrace{e^{h_1 x} \cdot e^{h_2 x} \cdot \dots \cdot e^{h_n x}}_{\neq 0} \begin{vmatrix} 1 & 1 & \dots & 1 \\ h_1 & h_2 & \dots & h_n \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ h_1^{n-1} & h_2^{n-1} & \dots & h_n^{n-1} \end{vmatrix} \quad (7)$$

il determinante (7) è di Vandermonde: sufficiente vedere che (6) $\bar{e} \neq 0$ quindi $\mathcal{W}(x) \neq 0$.

Problema / sia data l'eq. non omogenea

$$(1) y^{(n)} + a_1(x)y^{(n-1)} + \dots + a_{n-1}(x)y' + a_n(x)y = g(x)$$

Si desidera che conoscendo l'integrale generale dell'omogenea associata $\Phi(x) = c_1\phi_1(x) + \dots + c_n\phi_n(x)$

e uno completo $\psi(x)$, l'integrale generale della (1) è

$$(2) \tilde{y}(x) = \Phi(x) + \psi(x)$$

Dalla (2) $[y(x) > F(x)]$

$$y(x) = \Phi_1^{(c_1)}(x) + \psi_1^{(c_1)}(x) \text{ e sostituendo nella (1)}$$

$$\left\{ \phi_1^{(c_1)}(x) + \psi_1^{(c_1)}(x) + a_1(x) \left[\phi_1^{(c_1-1)}(x) + \psi_1^{(c_1-1)}(x) \right] + \dots + a_n(x) \left[\phi_1^{(c_1-n)}(x) + \psi_1^{(c_1-n)}(x) \right] \right\} =$$

$$\underbrace{\phi_1^{(c_1)}(x) + a_1(x)\phi_1^{(c_1-1)}(x) + \dots + a_n\phi_1^{(c_1-n)}(x)}_{\equiv 0} + \psi_1^{(c_1)}(x) + a_1(x)\psi_1^{(c_1-1)}(x) + \dots + a_n\psi_1^{(c_1-n)}(x) = g(x)$$

allora prendendo un certo punto α ($\alpha, \beta, \beta_1, \dots, \beta_{n-1}$)

$$\left. \begin{array}{l} F(\alpha) = \beta \\ F'(\alpha) = \beta_1 \\ \vdots \\ F^{(n-1)}(\alpha) = \beta_{n-1} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{nelle coordinate } c_1, c_2, \dots, c_n \text{ ammette } \perp \\ \text{una soluzione se } \psi(x) \neq 0 \end{array}$$

$$\text{da (3) abbiamo } \begin{cases} (4) \left. \begin{array}{l} c_1\phi_1(\alpha) + \dots + c_n\phi_n(\alpha) = \beta - \psi(\alpha) \\ c_1\phi_1'(\alpha) + \dots + c_n\phi_n'(\alpha) = \beta_1 - \psi'(\alpha) \\ \vdots \\ c_1\phi_1^{(n-1)}(\alpha) + \dots + c_n\phi_n^{(n-1)}(\alpha) = \beta_{n-1} - \psi^{(n-1)}(\alpha) \end{array} \right\} \end{cases}$$

Perché (4) ammetta una soluzione occorre che $\psi(\alpha) \neq 0$

quindi in generale $\psi(x) \neq 0$. e (2) è l'integrale generale della (1)

La funzione $f(x_1, \dots, x_m)$ si dirà omogenea se esiste un costante α tale che, per qualsiasi punto $(x_1, \dots, x_m) \in C_m$ e per qualsiasi valore non nullo di K si abbia

$$(1) f(Kx_1, \dots, Kx_m) = K^\alpha f(x_1, \dots, x_m)$$

Assumiamo che la funzione $f(x_1, \dots, x_m)$ sia in ogni punto interno a C_m continua e con derivate parziali finite continue. Allora se nella (1) teniamo fissa il punto (x_1, \dots, x_m) interno al campo C_m e consideriamo variabile $K (\neq 0)$, possiamo derivare anche i membri rispetto a K :

$$x_1 \frac{\partial f}{\partial x_1} + \dots + x_m \frac{\partial f}{\partial x_m} = \alpha K^{\alpha-1} f(x_1, \dots, x_m)$$

Quando $K=1$ abbiamo

$$x_1 \frac{\partial f}{\partial x_1} + \dots + x_m \frac{\partial f}{\partial x_m} = \alpha f(x_1, \dots, x_m)$$

che possiamo scrivere con la seguente notazione

$$\alpha f = \sum_{i=1}^m x_i \frac{\partial f}{\partial x_i}$$

Questo uguaglianza costituisce il teorema di Eulero per le funzioni omogenee, che si espone:

"Nelle ipotesi indicate, in ogni punto (x_1, \dots, x_m) interno al campo C_m , la somma dei prodotti delle derivate della funzione f omogenea $f(x_1, \dots, x_m)$ per le variabili indipendenti rispetto alle quali le derivate stesse sono calcolate è uguale alla funzione moltiplicata per il suo grado di omogeneità".

La condizione è anche sufficiente.

ai fatti

- Ip) 1) Sia $f(x_1, \dots, x_n)$ una funzione definita in D , dominio a n dimensioni
2) In tutti i punti interni a D f sia continua e sia derivabile per le prime
3) Il dominio D sia formato da tante piccole vicinanzze dell'origine
4) Per ogni punto $P(a_1, \dots, a_n)$ in D sia α , per qualunque $P \in D$
6) $f'_{x_1}(a_1, \dots, a_n) \tau_1 + \dots + f'_{x_n}(a_1, \dots, a_n) \tau_n = \alpha f(a_1, \dots, a_n)$

Teor. Su tutto D la funzione è infinitamente sviluppabile in serie di potenze di grado α .

→ Possiamo rendere che (1) vale anche nel punto (τ_1, \dots, τ_n) , o τ .

$$f'_{x_1}(\tau_1, \dots, \tau_n) \tau_1 + \dots + f'_{x_n}(\tau_1, \dots, \tau_n) \tau_n = \alpha f(\tau_1, \dots, \tau_n)$$

ma $\tau > 0$ o anche

$$(2) f'_{x_1}(\tau_1, \dots, \tau_n) \tau_1 + \dots + f'_{x_n}(\tau_1, \dots, \tau_n) \tau_n = \alpha f(\tau_1, \dots, \tau_n) = 0$$

Considero la funzione

$$F(\tau) = \frac{f(\tau_1, \dots, \tau_n)}{\tau^\alpha}$$

per ogni $\tau > 0$ la $F(\tau)$ è derivabile.

In fatti sia il numeratore che il denominatore sono derivabili rispetto a τ . Infatti, il numeratore lo possiamo considerare come funzione composta di componenti

$$N = \begin{cases} f(x_1, \dots, x_n) \\ x_1 = \tau_1 \\ \vdots \\ x_n = \tau_n \end{cases}$$

per ogni τ si ha che $f(\tau_1, \dots, \tau_n)$ è derivabile.

$$\text{Quindi } F'(\tau) = \frac{f'_{x_1}(\tau_1, \dots, \tau_n) \tau_1 + \dots + f'_{x_n}(\tau_1, \dots, \tau_n) \tau_n}{\tau^{2\alpha}} - \alpha \tau^{-\alpha-1} f(\tau_1, \dots, \tau_n)$$

↙ ↘

$T > 0$; divide per $t^{\alpha+1}$

$$F(t) = \frac{f'_{x_1}(t a_1, \dots, t a_n) t a_1 + \dots + f'_{x_n}(t a_1, \dots, t a_n) t a_n}{t^{\alpha+1}} \rightarrow \alpha f(t a_1, \dots, t a_n)$$

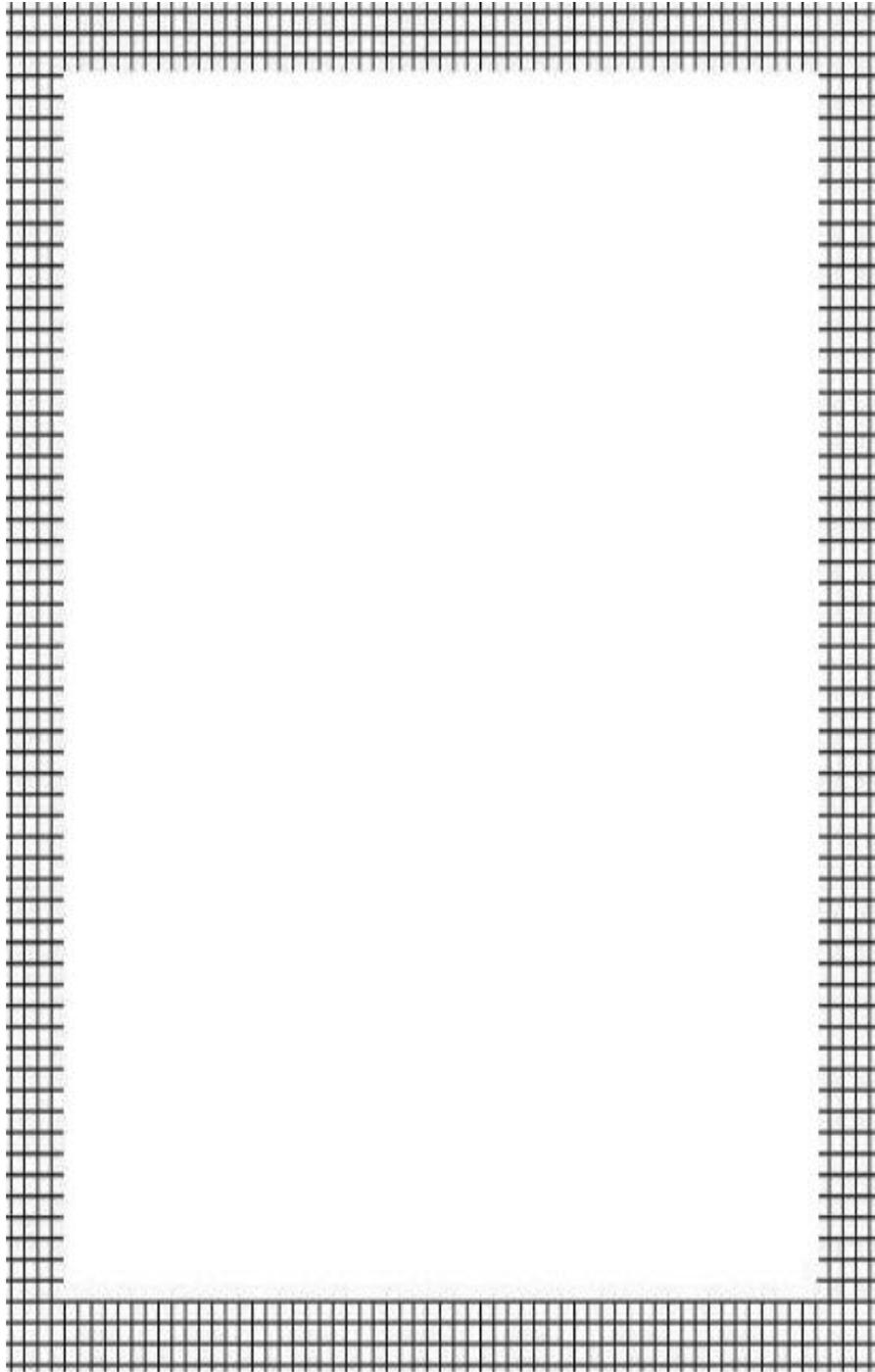
per (3) $F(t) = 0$ per $T > 0$

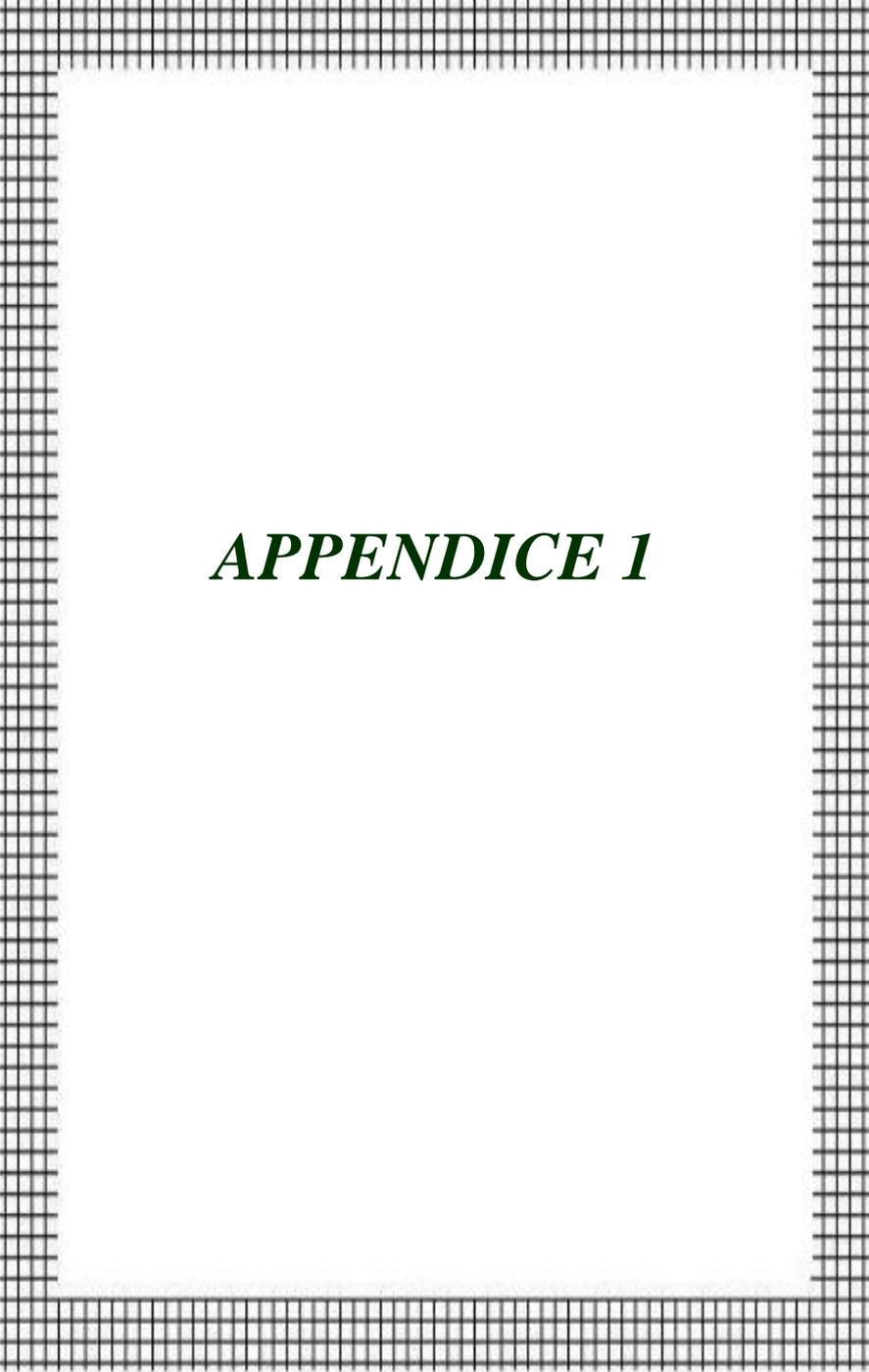
per cui $F(t) = K$

$$\frac{f(t a_1, \dots, t a_n)}{t^\alpha} = K \quad \text{per } T = 1$$

$$K = f(a_1, \dots, a_n)$$

$$f(t a_1, \dots, t a_n) = T^\alpha f(a_1, \dots, a_n)$$





APPENDICE 1

Quanto in questa appendice ha una storia curiosa. Verso la metà del '61 cercai di farmi un'idea della meccanica quantistica tentando di darmi una formulazione che riguardasse anche la chimica.

Dopo averne parlato con i miei, consegnai tutto il materiale elaborato ad un mio insegnante con la preghiera di farla leggere a qualcuno, intanto per vedere se era corretta e poi per farmi notare.

*Non ne ebbi **mai** alcuna risposta tranne che chi l'aveva da me ricevuta a sua volta l'aveva data ad un amico di un amico che forse a sua volta....*

Insomma una catena di Sant'Antonio.

Tre anni dopo mi ritrovai per le mani una dispensa ciclostilata che aveva la stessa data ('61), che parlava delle stesse cose, non solo ma anche come le avevo sistematizzate io.

Era solo leggermente più ampliata con delle considerazioni e tabelle e resa con un linguaggio migliore, ma impalcatura, disposizione, formule, figure etc erano le stesse e nello stesso ordine originario.

Per la verità le figure erano state rifatte e si vede dalla calligrafia.

Ovvio che la comprassi e la studiassi (ovviamente ci misi pochissimo tempo...) mettendoci anche delle cose in più; l'unica cosa che mi dette fastidio allora, era che mi toccò pagarla anche se era la mi: ma non potevo dirlo a nessuno.

Evidentemente la cosa non mi insegnò nulla visto che successivamente fui alleggerito anche della mia Tesi di Laurea per far piacere a qualcuno (o più di uno) che aveva bisogno di titoli per la Cattedra.

Quelle che qui vengono presentate sono le fotocopie della dispensa acquistata dato che tutto il mio materiale scritto a mano era andato nel frattempo perduto e ne avevo fatto solo UNA copia dattiloscritta che poi avevo dato per ottenere la fine che probabilmente mi ero meritato.

INTRODUZIONE: Grandezze caratteristiche.

Un atomo ha una struttura essenzialmente elettrica. Per quanto riguarda la sua geometria possiamo dire che il suo diametro è dell'ordine di grandezza di 10^{-8} cm; dell'ordine quindi di 1 \AA ; mentre la sua massa si aggira intorno ai 10^{-24} gr.

Dando per scontata una conoscenza approssimata della struttura di un atomo, ai nostri fini è utile ricordare che la massima parte di un atomo è concentrata in una zona, detta nucleo, che ne determina in parte le proprietà. Il diametro del nucleo è sull'ordine di 10^{-13} cm, ed è quindi così piccolo da poter essere praticamente trascurato in tutti i processi di natura chimica.

Il nucleo è composto essenzialmente di particelle positive (protoni) e neutre (neutroni) che gli conferiscono nel complesso una carica positiva, carica che risulta un multiplo intero dell'unità di carica, chiamata e , pari a $4,80 \cdot 10^{-10}$ u.e.s. Il numero intero che caratterizza la carica del nucleo rispetto all'unità di carica è il numero atomico e coincide con il n.º d'ordine dell'elemento corrispondente nella tabella periodica.

Più che il peso atomico, è il numero atomico, cioè la carica elettrica del nucleo, che rappresenta il fattore determinante le proprietà chimiche dell'elemento stesso. Dato che l'atomo è elettricamente neutro, la carica positiva del suo nucleo deve essere compensata da una eguale carica negativa: questa è costituita infatti da elettroni in numero tale da neutralizzare appunto la carica positiva. Il loro numero sarà pertanto uguale al numero atomico.

Infine ricordiamo che un elettrone ha una massa di $9,1 \cdot 10^{-28}$ gr. (uguale ad $1/1813$ della massa di una unità di peso atomico); ed un raggio all'incirca di 10^{-13} cm.

1. Requisiti per una teoria della valenza.

Il problema essenziale che s'incontra nello studio della chimica e che sin dal 1860 a tutt'oggi aspetta un'esaustiva soluzione, resta senz'altro quello del modo e delle forze d'unione tra un atomo e l'altro: una teoria soddisfacente della valenza deve dare spiegazione a fenomeni che possono essere ricondotti a 5 punti fondamentali:

- 1) la tendenza di certi atomi a formare molecole: per es. 2 atomi d'idrogeno si riuniscono a formare la molecola H_2 , mentre due atomi di elio non si riuniscono a formare la molecola He_2 (che infatti risulta a carattere tanto transitorio da non poter essere definita specie chimica).
- 2) la legge delle proporzioni definite, stabilita da Gay Lussac e Berzelius e successivamente schematizzata da Frankland e Kekulé pur in modo estremamente semplicistico (molecole dotate di gancio e uncini).
- 3) il concetto di saturazione della valenza (derivato dal precedente), che pur ha le sue ~~limitazioni~~ (ad es. CO).
- 4) l'esistenza di valenze multiple e la relazione tra queste valenze e la posizione degli atomi nel sistema periodico.
- 5) il carattere stereochimico della molecola: modello nato dal brillante postulato dell'atomo di C tetraedrico di Van't Hoff e la Bell ed oggi straordinariamente sviluppato per mezzo di molti, nuovi metodi fisici, come lo studio degli spettri di vibrazione e rotazione e della diffrazione dei raggi X e degli elettroni. Oggi mediante questi mezzi siamo arrivati a conoscere gli angoli e le distanze interatomiche di molte molecole a volte con grande precisione: resta da spiegarci non solo perché nel CH_4 gli angoli H-C-H hanno tutti il caratteristico valore tetraedrico di $109^{\circ}28'$, ma anche perché nel $CHCl_3$ i 3 angoli Cl-C-Cl sono aumentati a 111° mentre i 3 angoli H-C-Cl sono diminuiti a 108° : nelle stesse mode dobbiamo spiegarci perché nel CO_2 i 3 atomi stanno su una retta mentre nell' H_2O formano approssimativamente un triangolo rettangolo.

Infine la nostra teoria deve dirci molte di più di quanto non derivi dalla rappresentazione convenzionale di Odling (1850) e Kekulé (1861), secondo la quale un legame semplice tra due atomi è indicato da una linea ed un doppio legame da 2 linee, in quanto queste immagini ci dicono sì qualcosa sulla loro orientazione, ma niente sulla loro lunghezza. In definitiva una teoria accettabile della valenza deve poterci mostrare la differenza tra un doppio legame e due legami semplici in tensione, deve poterci autorizzare a parlare di legami separati in una molecola poliatomica.

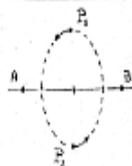
§ 2. Evoluzione delle teorie.

Già nel 1839 Berzelius aveva impostato la teoria della combinazione su basi elettrochimiche in base al carattere elettropositivo ed elettronegativo degli atomi che si combinano, ammettendo però contemporaneamente che tale teoria non poteva essere applicata ad elementi come H_2 , Cl_2 , N_2 , ecc., nei quali non si può avere compensazione di cariche reali due poiché tutti gli atomi sono uguali.

Su questa base nel 1897 Thomson tentò di sviluppare una teoria elettronica della valenza e la seguirono Lewis, Langmuir e Kossel, ma, come Van't Hoff per il suo modello tetraedrico dell'atomo di C, si fondarono tutti sull'ammisione, fondamentalmente errata di una distribuzione statica degli elettroni, anche se contribuirono ad affermare l'idea dell'ottetto (sul quale ritorneremo) ed a creare dei collegamenti col sistema periodico degli elementi di Mendelejeff, già noto dal 1869. L'accennato errore nell'ammisione dei suddetti autori è d'altronde facilmente dimostrabile col teorema dell'elettrostatica di Baruschaw, secondo il quale nessun sistema di cariche può essere in equilibrio stabile finché è in quiete, cioè la stabilità di un atomo o di una molecola dev'essere una stabilità dinamica e non statica.

La più recente teoria di Lewis (1916), che postula l'esistenza di legami ad elettroni condivisi (o legami a coppia d'elettroni) ha permesso di ordinare molti fatti chimici, ma anche qui si ha indeterminazione nei riguardi del comportamento degli elettroni; in tutti i casi ammesso il carattere dinamico, resta da descrivere il loro moto e resta da spiegare per quali ragioni il fatto che essi sono condivisi da due nuclei conduca ad una soddisfacente soluzione dei tre problemi più sopra proposti, cioè della dimostrazione dell'esistenza di una energia di legame, della dimostrazione della saturazione del potere di combinazione, della dimostrazione ed alla spiegazione della stereochimica.

Un passo avanti fu compiuto da Niels Bohr con l'ammisione che ciascun elettrone di un atomo si muove in un'orbita obbedendo alle leggi classiche, cioè newtoniane, del moto; la teoria che ne consegue porta al primo soddisfacente modello atomico; secondo questo modello si deve limitare il numero di orbite permesse; si devono cioè introdurre delle condizioni di quantizzazione, dinotché l'elettrone può assumere solo una serie discreta di valori dell'energia; l'emissione e l'assorbimento di luce corrisponde allora ad un salto elettronico discontinuo, cioè alla transizione da uno stato energetico permesso ad un altro. Secondo questa teoria nel caso della molecola d' H_2 , si supponeva che i due elettroni e_1 e e_2 si muovessero in fase alle estremità opposte del diametro di un cerchio e che i nuclei A e B si trovavano in posizioni simmetriche rispetto a tale cerchio. La forza centrifuga che agisce su cia-

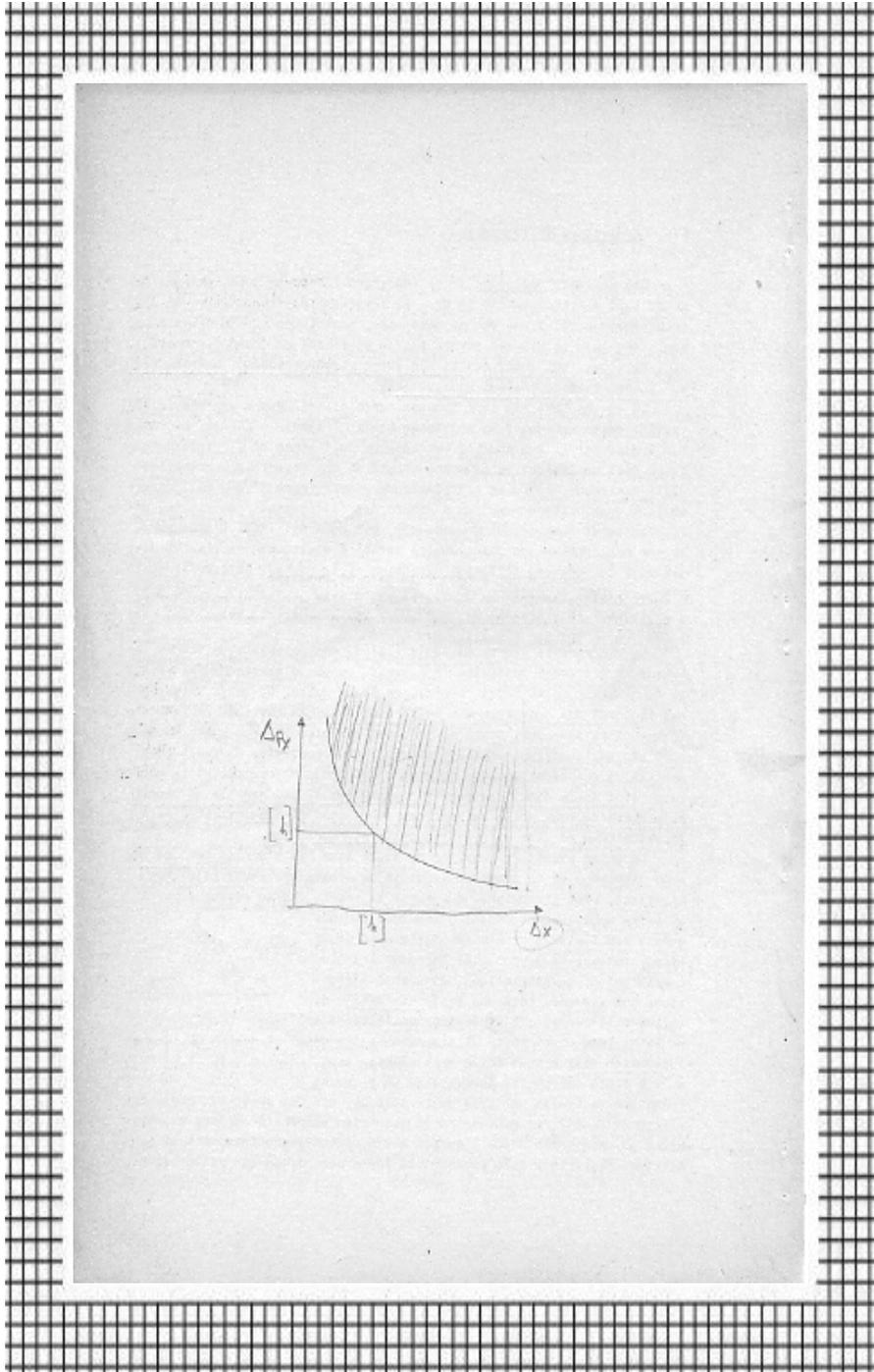


scun elettrone è bilanciata dall'attrazione dell'elettrone verso i due nuclei e dalla repulsione dell'altro elettrone.

Purtroppo solo nel caso di atomi questa teoria riesce a spiegare soddisfacentemente gli spettri di emissione o di assorbimento; nel caso di sistemi con più di un elettrone il concetto è appena qualitativo e già gli errati valori che porta per l'energia di legame e l'interpretazione completamente sbagliata degli spettri di assorbimento ce ne fa vedere l'inadeguatezza, pur facendoci apprezzare per il carattere dinamico e l'introduzione delle condizioni di quantizzazione; l'errore fondamentale di Bohr era quello di attribuire agli elettroni un carattere troppo definito ed una possibilità di localizzazione istantanea che in realtà essi non hanno. D'altra parte si può dimostrare l'infondatezza del modello di Bohr più sopra ripetuto ricordando che se l'elettrone, come supposto, ruotasse su un'orbita, darebbe luogo con la sua carica ad un circuito chiuso e quindi ad una lamina magnetica per il principio di equivalenza di Ampère; sarebbe allora possibile con un opportuno campo magnetico far variare a piacere la sezione d'urto su una parete metallica; dato che ciò non è possibile cade il presupposto della teoria di Bohr. L'altra ipotesi di questa teoria e cioè quella di poter definire le posizioni e velocità di ciascun elettrone è stata invalidata nel 1927 da Heisenberg col suo principio di indeterminazione, principio che può essere tradotto in un esempio concreto: quando dunque si voglia determinare l'esatta posizione e l'esatta velocità istantanea di un corpuscolo, ad es. un elettrone, occorre di necessità "vederlo" cioè scoprirne o sentirne la presenza ad es. per illuminazione, in definitiva occorre far uso di una radiazione; ecco però che sorge l'interazione tra corpuscolo e radiazione e se da un lato diventa più preciso la determinazione di una coordinata, meno precisa diventa la determinazione della velocità v_x nella direzione x considerata e anche quella della corrispondente componente v_x dell'impulso. Se Δx e $\Delta (mv_x)$ sono i due errori il loro prodotto è costante ed Heisenberg ha dimostrato che ha per lo meno il valore della costante di Planck, cioè $\Delta x \cdot \Delta (mv_x) \geq h$. Solo però molto recentemente e per merito della teoria relativistica di Fermi, Wigner e Dirac ed Einstein, questo principio ha trovato una valida spiegazione.

§ 3. Modello meccanico - ondulatorio.

Accertata così l'infondatezza della teoria di Rutherford-Bohr, occorre ricercare qualche altra descrizione più aderente al genere di informazioni che possiamo ottenere sperimentalmente; si è vista così la necessità di rivolgerci alla meccanica ondulatoria, che si basa appunto sul carattere ondulatorio dell'elettrone e sul carattere probabilistico e statistico della nostra conoscenza. Questa rappresenterà un effettivo progresso: in un primo luogo la meccanica ondulatoria si dimostrerà in accordo con molti esperimenti, che sono invece in contrasto con la teoria di Bohr; in secondo luogo, a differenza di quanto avviene con questa, tut



ti i risultati possono essere derivati da una sola ipotesi fondamentale.

Già nel 1928 de Broglie aveva dimostrato che è possibile associare ad una particella in movimento un'onda, la cui lunghezza sarebbe inversamente proporzionale al momento p , e questa supposizione venne confortata immediatamente da Davisson, Germer e Thompson i quali constatarono che un fascio di elettroni veniva diffratto da un cristallo esattamente come un fascio di raggi x, la cui lunghezza d'onda corrispondeva esattamente alla relazione di de Broglie $\lambda = h/p$ dove h è la costante di Planck; questa vale $6,65 \cdot 10^{-27}$ erg.sec., ha cioè le dimensioni di una energia per unità di tempo e si può ricavare dalla relazione $c = h\nu$: questa ci dice che un oscillatore di frequenza ν non può assorbire o cedere delle quantità qualsiasi d'energia, bensì soltanto quei valori di energia che sono legati alla sua frequenza dalla relazione indicata; le quantità $h\nu$ prendono il nome di quanti. (1)

Chiamando m e v massa e velocità dell'elettrone, $p = mv$, per cui la (1) diventa $\lambda = h/mv$ (questa relazione vale anche per particelle più pesanti se λ diventa così piccola da rendere inapprezzabili i fenomeni dipendenti dal carattere ondulatorio), ma prima di associare a questa onda un'equazione appropriata, occorrerà accennare al carattere probabilistico suaccennato: escluso dal principio di indeterminazione la possibilità di conoscere esattamente la posizione di una particella, non ci resta che determinare la probabilità di trovarla in una data regione dello spazio; così chiamata la funzione di probabilità, sarà $\rho = dx dy dz = p dx dy dz$ la probabilità che la particella si trovi nel volume elementare $dx dy dz = d\tau$; poiché la particella dev'essere in qualche posto, la probabilità totale è $\int \rho d\tau = 1$. Possiamo ora mettere in relazione il carattere ondulatorio dell'elettrone con il carattere probabilistico della nostra conoscenza e nella fattispecie legare un'adatta equazione con la densità di probabilità ρ . (2)

Dall'interpretazione fisica di altre equazioni di onde ondulatorie si deduce che è il quadrato dell'ampiezza di un'onda che ha significato e non l'ampiezza stessa; così per es. in un campo elettrico in cui E ed H siano i vettori elettrico e magnetico, la densità d'energia, grandezza che può essere considerata una localizzazione d'energia, è $(E^2 + H^2)/8\pi$; ancora in un'onda progressiva, che si propaga lungo una corda tesa, la energia totale è proporzionale al quadrato dell'ampiezza; per analogia risulta quindi necessario associare alle onde elettromagnetiche una grandezza analoga a questa ampiezza, e noi l'indicheremo con $\psi(x, y, z)$; in altri termini allora una particella in movimento sarà rappresentata da una funzione d'onda ψ tale che $\psi^2 d\tau$ è la probabilità che essa si trovi nel volume $d\tau$; graficamente si può esprimere questo concetto con una sfera più densa là dove ψ^2 è maggiore e la superficie così definita dovrà essere considerata come superficie limite di un elettrone nei rispettivi stati stazionari permessi. Resti però stabilito che questa funzione d'onda non va pensata come una grandezza fisica inerente al sistema studiato (come è per es. un campo di potenziale intorno ad una carica elettrica), ma solo come un'arma matematica che adoperiamo per riassumere

re ciò che possiamo sapere intorno al sistema considerato quando questo è stato preparato in un certo modo, cioè sia stato posto in un determinato stato.

Per quanto detto potremo allora scrivere $\rho(x,y,z) \propto \psi^2(x,y,z)$; la (4) esistenza di un significato al quadrato della funzione, piuttosto che la funzione stessa è dimostrata in questo caso dal fatto che la probabilità dev'essere sempre positiva o nulla; ed infatti quando risolviamo l'equazione d'onda, generalmente troviamo alcune regioni dello spazio in cui ψ è positiva ed altre in cui è negativa; il suo quadrato sarà perciò sempre positivo o tutt'al più nullo.

E' ancora da precisare che l'equazione d'onda non determina la funzione d'onda ψ in modo assoluto perché qualsiasi costante moltiplicativa porterà ancora ad una soluzione dell'equazione; generalmente sceglie la costante in modo da averci

$$\rho(x,y,z) = \psi^2(x,y,z) \text{ per cui la (5) diventa } \int \psi^2 dt = 1; \text{ le (5)}$$

funzioni d'onda per cui è valida questa relazione si dicono normalizzate.

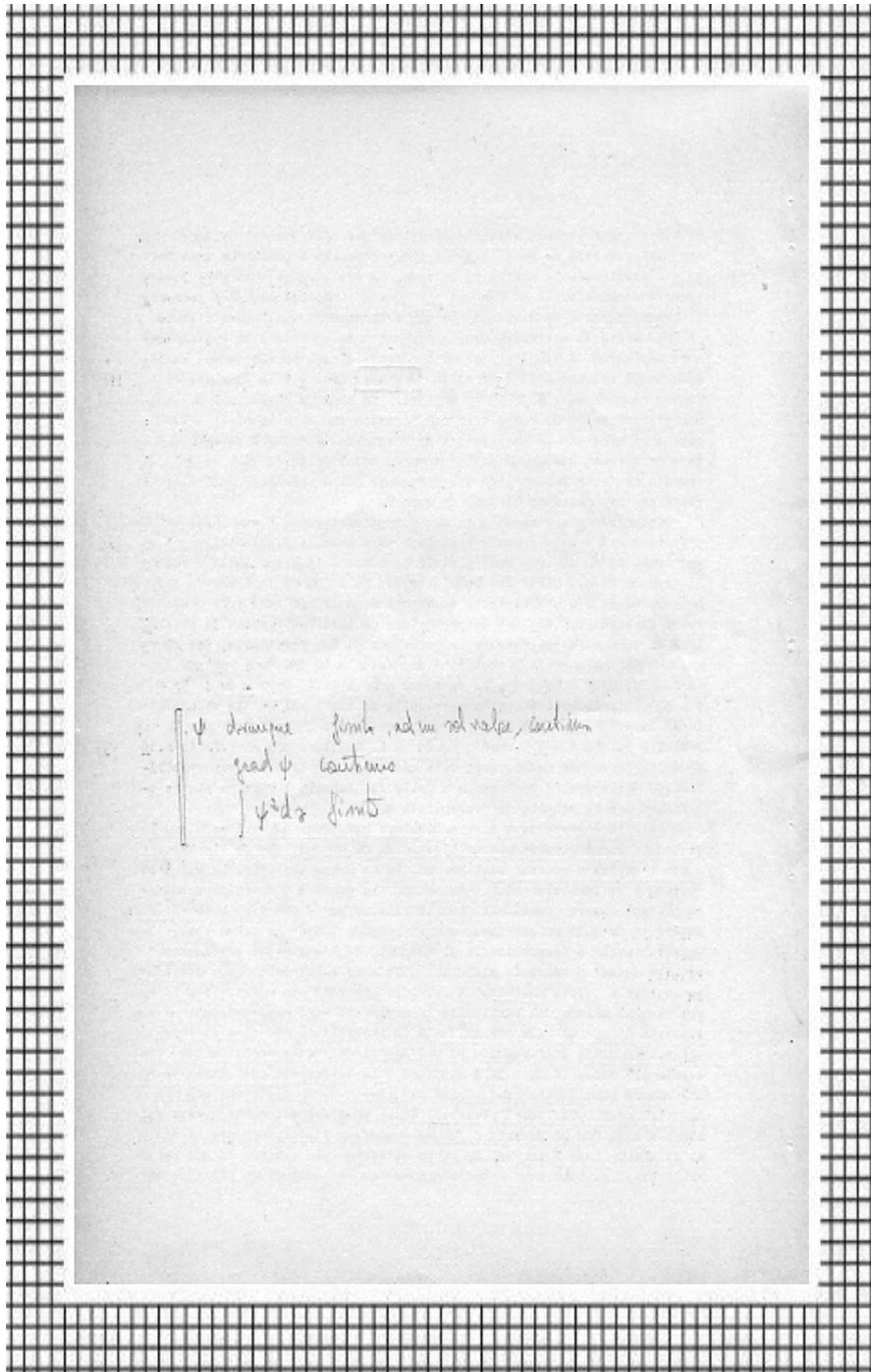
Se quindi si verrà trovare il comportamento di una certa particella, che si muova sotto l'influenza di date forze, il procedimento consisterà nello scrivere l'equazione d'onda e risolverla per trovare una funzione d'onda $\psi(x,y,z)$; la densità di probabilità sarà allora $\rho = \psi^2(x,y,z)$.

L'equazione d'onda, che più avanti avremo occasione di imparare a scrivere, avrà un numero infinito di soluzioni; di queste noi accetteremo solo quelle, cioè quella funzione d'onda, che corrispondono a qualche realtà fisica e chimica o che in altre parole soddisfacciano ad alcune condizioni: nel caso di un elettrone legato ad un atomo o ad una molecola, la ψ deve essere dovunque finita, ad un solo valore e continua; inoltre anche il suo gradiente dovrà essere continuo; infine la ψ dovrà essere tale che $\int \psi^2 dt$ sia finito, affinché la funzione d'onda possa essere normalizzata.

Avendo così imposte alcune condizioni alle funzioni d'onda per essere accettate ed essendo queste delle soluzioni dell'equazione d'onda, che tra i suoi termini contiene l'energia E dell'elettrone, vorrà dire che solo per certi valori dell'energia E , esistono funzioni d'onda e quindi anche funzioni di densità di probabilità, fisicamente significative; questi livelli energetici vengono chiamati stati stazionari perché ad essi corrisponde un'energia costante, dette energie sono dette autovalori o le corrispondenti funzioni d'onda autofunzioni o più semplicemente livelli energetici permessi e funzioni d'onda.

4. L'equazione d'onda.

Questa equazione può essere affrontata esaminando il più semplice tipo di moto d'onda, quale la vibrazione di un filo teso. Se y è l'ampiezza in un punto qualsiasi, la cui coordinata sia x e al tempo t , la equazione appropriata di questo moto d'onda è :



$$(6) \quad \left\| \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} = \frac{1}{u^2} \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} \right\|$$

dove u è la velocità di propagazione dell'onda. Questo'equazione differenziale può essere risolta separando le variabili; così si può esprimere v nella forma:

$$(7) \quad v = f(x) g(t)$$

in cui appunto f è solo funzione di x come g lo è solo di t . Per il caso di un'onda stazionaria, quale si origina in un filo teso, è noto che la $g(t)$ può essere rappresentata dalla:

$$g(t) = A \sin 2\pi \nu t \quad \text{dove } \nu = \omega$$

dove ν è la frequenza di vibrazione ed A una costante. L'equazione per la velocità di propagazione diventa quindi:

$$v = f(x) A \sin 2\pi \nu t$$

e inoltre risulta:

$$(8) \quad \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} = -f(x) 4\pi^2 \nu^2 (A \sin 2\pi \nu t) = -f(x) 4\pi^2 \nu^2 g(t)$$

ma dalla (7) si ha anche:

$$\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2} g(t)$$

quindi per la (8)

$$\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2} g(t) = \frac{1}{u^2} \frac{\partial^2 v}{\partial t^2}$$

infine dalla (8)

$$(9) \quad \frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2} g(t) = -\frac{1}{u^2} 4\pi^2 \nu^2 f(x) g(t) = -\frac{4\pi^2 \nu^2}{u^2} f(x) g(t)$$

Sapendo ora che la relazione tra la lunghezza d'onda λ , frequenza di vibrazione ν e velocità u è $\lambda = u/\nu$ dalla (9) si ottiene:

$$(10) \quad \left\| \frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} f(x) \right\|$$

Questa equazione, valida per il moto ondulatorio in una direzione x , può essere estesa al moto nelle tre direzioni x, y, z sostituendo la $f(x)$ con una funzione $\psi(x, y, z)$, cioè che la (10) assume la forma:

$$(11) \quad \left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \cdot \psi \right]$$

ed usando il simbolo ∇^2 per l'operatore differenziale (laplaciano):

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

la (11) diventa:

$$(12) \quad \boxed{\nabla^2 \psi = - \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi}$$

Ora il postulato fondamentale di Schrödinger afferma che si può applicare un'equazione di questo tipo alle particelle, compresi gli elettroni, atomi e fotoni. Infatti, introducendo come postulato successive; la relazione di De Broglie: $\lambda = h/mv$, nella (12) si ottiene:

$$(13) \quad \boxed{\nabla^2 \psi = - \frac{4\pi^2 m^2 v^2}{h^2} \psi}$$

in cui m è la massa e v è la velocità della particella. D'altra parte, sapendo che l'energia cinetica della particella risulta dalla differenza tra energia ed energia potenziale ($1/2 m v^2 = E-U$) si ottiene, combinando con la (13)

$$\nabla^2 \psi = - \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(\frac{1}{2} m v^2 \right) \psi = - \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E-U) \psi$$

ed anche:

$$(14) \quad \boxed{\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E-U) \psi = 0}$$

che è l'espressione nota come equazione d'onda di Schrödinger.

Per riferirci al caso del filo teso ed applicare l'equazione di Schrödinger, semplifichiamo ad una sola direzione quale risulta dalla (10) e cioè:

$$\frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2} = - \frac{4\pi^2}{\lambda^2} f(x)$$

risulta che le sue soluzioni $f(x)$ hanno significato solo per certi valori

niti valori della lunghezza d'onda λ (che sono poi le lunghezze d'onda corrispondenti ai normali modi di vibrazione del filo). Questi definiti valori della lunghezza d'onda sono gli autovalori; mentre le corrispondenti $f(x)$, che sono le soluzioni della (10) per questi autovalori, sono le autofunzioni o funzioni d'onda. Queste funzioni debbono soddisfare a certe condizioni, che, sempre per il caso del filo teso, sono di annullarsi alle estremità (dove l'ampiezza di vibrazione è zero) e di essere finite e singole tra gli estremi (in quanto in ogni punto del filo l'ampiezza di vibrazione ha un valore definito in ogni istante).

Quindi, come nel caso ora visto del filo in cui la funzione ampiezza di vibrazione $f(x)$ ha significato per certi valori di λ , così le funzioni ψ sono soluzioni soddisfacenti dell'equazione d'onda (14) solo per certi valori (gli autovalori) dell'energia totale E . Per inciso, nel caso degli atomi questi autovalori si sono dimostrati essere l'equivalente della gamma di valori discreti di energia, postulati dalla teoria di Bohr. Qui invece la condizione di livelli definiti d'energia nell'atomo è una diretta conseguenza del trattamento meccanico-ondulatorio; pertanto le autofunzioni $\psi(x,y,z)$ riferite alla equazione d'onda debbono aver valori singoli, finiti e continui in tutto lo spazio sino all'infinito.

§ 5. L'atomo di idrogeno e le strutture orbitali.

Per un atomo di idrogeno o idrogenoide, che ha quindi un solo elettrone di carica e e di massa m , che ruota attorno ad un nucleo di carica effettiva Ze , l'energia cinetica sarà $\frac{1}{2} m v^2$; le forze attrattive per la legge dell'attrazione di carica saranno $(Ze.e)/r^2$. Ora, per spostare l'elettrone di dr il lavoro sarà $Ze^2 dr/r^2$ per cui si può ottenere il lavoro per portare l'elettrone dallo stato di quiete (cioè a distanza infinita) sino a distanza r , integrando tra ∞ ed r :

$$\int_r^\infty \frac{Ze^2}{r^2} dr = Ze^2 \int_r^\infty \frac{dr}{r^2} = -\frac{Ze^2}{r}$$

risultato analogo a quello ottenuto per la forza attrattiva

il segno negativo indicando il lavoro compiuto.

Ora, essendo l'energia totale E :

$$E = -\frac{Ze^2}{r} + \frac{1}{2} m v^2$$

da cui $\frac{1}{2} m v^2 = E + Ze^2/r$, l'equazione di Schrödinger diventa:

$$(15) \quad \nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E + \frac{Ze^2}{r}) \psi = 0 \quad \left[\frac{Ze^2}{r} = -U \right]$$

Si è dimostrato che tutti i valori positivi di E e quei valori ne

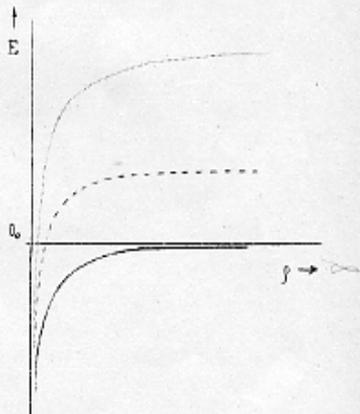
$$\Delta x \cdot \Delta p \approx \frac{h}{2}$$

dati dalla:

$$(16) \quad E_n = - \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

essendo n un numero intero, portate alla risoluzione della (15).
 Per comprendere questa scelta occorre stabilire alcuni punti di grande importanza. Si può senz'altro determinare sperimentalmente l'andamento dell'energia in funzione della distanza $E = E(r)$ e legare a questo andamento un'espressione matematica; occorre però determinare un valore assoluto di E come valore di riferimento. Sappiamo d'altronde che per il Principio di Indeterminazione non possiamo fissare questo valore in un dato punto dello spazio Cartesiano, e tanto meno nel nucleo scelto come origine O . Ci viene in aiuto il fatto che la realtà fisica è rappresentabile matematicamente con il $\lim E = \text{cost.}$, possiamo cioè scegliere come punto di riferimento l'infinito, liberandoci così dal principio di indeterminazione e quindi scegliere come valore assoluto di E il valore $E = \text{cost.}$

Essendo ora dimostrabile matematicamente e fisicamente che l'interazione energetica tra nucleo ed elettrone è nulla allo infinito, sarà fisicamente logico e matematicamente lecito porre $E = 0$ e quindi ottenere per ogni valore di $p < \infty$, $E < 0$.
 Questa (cioè per $p < \infty$; $E < 0$) sarà la nuova condizione da imporre nella scelta dell'altro valore che ci porta quindi alla quantizzazione in valori interi e positivi per il numero di n .



La (16) può essere scritta:

$$E_n = - \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2} = - \frac{4\pi^2 m e^4}{2h^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

si può ora osservare che il rapporto $\frac{h^2}{4\pi^2 m e^4}$ costituiva nella teoria di Bohr il raggio della prima orbita; per cui chiamando a dato rapporto

si ottiene:

$$(17) \quad E_n = -\frac{e^2}{2a_0} \cdot \frac{Z^2}{n^2}$$

si vede cioè che i valori possibili per E dati dalla meccanica ondulatoria coincidono, per atomi idrogenoidi, con quelli dati dalla teoria di Bohr.

Sostituendo allora nella (15) questi valori permessi dell'energia si ottiene l'espressione più generale di ψ opportunamente riportata in coordinate polari:

$$(18) \quad \psi_{nlm} = \frac{1}{na_0^3} e^{-\frac{r}{na_0}} (2\rho)^l L_{n-l-1}^{2l+2} (2\rho) \frac{r^{l+1}}{a_0^{l+1}} (\cos\theta)^m e^{im\varphi}$$

Questa espressione per ogni autovalore (cioè per ogni valore di n) fornisce più autofunzioni a loro volta distinte da 2 numeri additionali e sempre interi: l ed m.

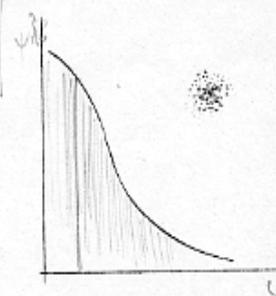
Fra gli infiniti valori che si possono assegnare ad n, dalla (16) si verifica che solo per n=1 cioè per lo stato di energia minima, la (15) fornisce una sola autofunzione reale a patto di assegnare ai numeri l ed m il valore zero. Come si può vedere dalla (18) i due polinomi di Laguerre e di Legendre valgono infatti 1, avendo esponente nullo, e l'espressione si riduce a:

$$(19) \quad \psi = \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

Dalla (19) si può dedurre che il noto si svolge nello spazio a tre dimensioni (dipendenza da ρ); in altre parole la densità di probabilità ha simmetria sferica rispetto all'origine. Si possono rappresentare graficamente i casi esposti: la (18) e la (19) ci permettono infatti di rappresentare l'andamento di ψ e di ψ^2 .

$$\psi^2 = \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}}$$

In funzione di ρ tenendo presente che ogni punto della curva risulta dalla integrazione tra ρ ed ∞ di $\psi^2 dr$.
Ponendo $n=2$ nella (16) si

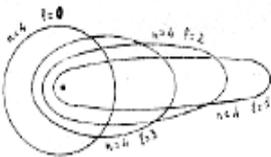


ottengono 2^2 soluzioni (autofunzioni) reali della (19) e cioè una per valori di $l = 0$ ed $m = 0$; e tre per valori di $l = 1$ ed $m = \pm 1, m = 0, m = -1$ rispettivamente.

In breve le possibilità accennate risultano dalla tabella seguente:

orbita	K	L	M	N
n	1	2	3	4
l	0	1	2	3
m	0	0, 1	0, 1, 2	0, 1, 2, 3
subshell	s	p	d	f
deg. di libertà	1	3	5	7
numero di elettroni	2	6	10	14

Da quanto sopra esposto risulta chiaro che n può assumere solo determinati valori, cioè n risulta un numero quantico che viene appunto chiamato numero quantico principale.



Con esso si viene anche a definire la ampiezza della nuvola elettronica come appare dalla (16) e, anche la energia di legame. Ciò può essere dimostrato partendo dal fatto che per un elettrone l'energia E di ogni

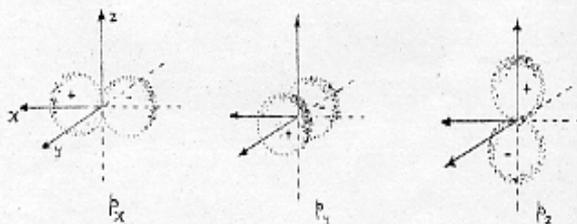
stato permesso, è la somma dell'energia cinetica e di quella potenziale. Dato che questo elettrone è in moto attorno ad una data carica nucleare centrale, l'energia potenziale dipenderà dalla distanza media di esso dal nucleo, essendo tanto maggiore quanto più l'elettrone sarà vicino al nucleo. In altri termini, se la nuvola di carica è racchiusa entro una piccola superficie, la distanza media è piccola e la energia di legame è grande.

Sempre dalla (18) si può notare che la forma dell'orbitale è invece definita dal valore di l , detto numero quantico secondario (o azimutale), che dipende dal momento angolare totale dell'elettone. La relazione di l con la forma dell'orbitale può dedursi dalla (18) in cui infatti il polinomio di Laguerre e quello di Legendre dipendono dai valori di n e di l . Si è visto che il numero quantico secondario può assumere i valori da zero ad $n-1$. Ad ogni valore di l è assegnata una lettera:

s per $l = 0$; p per $l = 1$; d per $l = 2$; f per $l = 3$.

Gli orbitali di tipo s hanno, come abbiamo visto, sempre simmetria sferica, quindi la densità della nuvola di carica, è funzione solo di r .

Tutti gli altri tipi sono assimetrici: così per $l = 1$ vi sono 3 orbitali di tipo p (degenerazione 3), la cui superficie limite comprende due regioni ovoidali adiacenti. Questi orbitali p hanno, come si vede un carattere direzionale molto marcato, messo in evidenza da un suffisso x, y, z , ed in essi si riconosce una zona in cui ψ è positiva, ed una in cui ψ è negativa (ψ^2 è sempre positiva).



orbitali = $2l+1$

I tre orbitali p sono completamente equivalenti, tranne che per la direzione. Inoltre essi sono tutti linearmente indipendenti, cioè ogni altro orbitale p simile, va considerato come sovrapposizione di queste parti dei tre orbitali fondamentali. Si riconosce che le regioni in cui ha segno opposto, sono separate da un piano a $\psi = 0$, detto piano nodale.

Vi sono poi 5 orbitali d (per $l = 2$) linearmente indipendenti, (da generazione 5), ecc. ecc.

Una caratterizzazione completa del moto dell'elettrone si ottiene però solo considerando anche il suo moto di rotazione attorno ad un asse passante per il suo centro: a questo moto di rotazione corrisponderà, in quanto carica elettrica, un momento magnetico e quindi una terza quantizzazione. Il numero quantico corrispondente è chiamato m_l può assumere tutti i valori da $-l$ a $+l$.

Al momento magnetico, di cui sopra corrisponderà un momento angolare ad esso associato di grandezza $\frac{1}{2} \cdot \frac{h}{2\pi}$, il quale può essere orientato in una delle due opposte direzioni, parallela od antiparallela ad una data, avendo quindi una componente $\pm \frac{1}{2} \cdot \frac{h}{2\pi}$ lungo tale direzione fissa. Per ciascun stato stazionario di un elettrone si ha possibilità di due orientazioni dello spin ed il livello s si scinderà in 2, quello p in sei, quello d in dieci, quello f in 14 (ultima riga della tabella riportata precedentemente).

Per concludere queste considerazioni dedicate agli orbitali atomici, può essere utile riassumere i principi che si utilizzano per descrivere la struttura elettronica di un atomo generico:

- a) Ogni elettrone è rappresentato da una funzione d'onda ψ , chiamata orbitale atomico. Questo orbitale è determinato dalla risoluzione della equazione d'onda di Schrödinger (ottenuta col procedimento di Hartree) ed è tale che ψ^2 misura la densità della nuvola di carica di questo elettrone.
- b) Ogni orbitale atomico è individuato da una serie di numeri quantici: il numero quantico principale n determina principalmente l'energia ed anche la grandezza dell'orbitale; il numero quantico secondario indica la forma geometrica nelle sue espressioni s, p, d, f ecc. con un appropriato suffisso (ad es.: p_x, p_y, p_z) per indicare a quale dei orbitali degeneri con questa simmetria ci si riferisce. Infine m_l è il numero quantico di spin (m_s) che ha il valore $\pm 1/2$.
- c) Ogni orbitale atomico ha una energia caratteristica che si deduce dalla equazione d'onda. Questa energia indica con buona approssimazione il lavoro necessario per allontanare l'elettrone cui ci si riferisce, cioè per ionizzare l'atomo; ogni tipo di elettrone ha il suo potenziale di ionizzazione. In ordine crescente di energia si hanno

gli orbitali: 1s, 2s, 3p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 3s, 4d, 5p, 6f, 4f;
l'ordine dei potenziali di ionizzazione è naturalmente il contrario
di quello delle energie.

L'energia totale di un atomo è la somma delle energie di tutti
gli orbitali atomici che sono occupati dagli elettroni, tenendo però
debitamente conto delle mutue interazioni.

d) Avvengono delle transizioni tra un orbitale atomico ed un altro, e
sono accompagnate da emissione ed assorbimento di luce, la cui frequen-
za è legata alla differenza delle energie dei due orbitali dalla
relazione $E_1 - E_2 = h \cdot \nu_{1,2}$.

e) Assegnando gli elettroni ai vari orbitali atomici permessi, debbia-
mo tener conto del Principio di Esclusione di Pauli, secondo il
quale due elettroni possono avere la stessa ψ spaziale o funzione
d'onda orbitale, solo se i loro spin sono antiparalleli (cioè oppo-
sti ed $= \pm 1/2$). In questo caso i due elettroni, che si dicono appai-
fati, oltre alla interazione elettrostatica, esercitano una ulteriore
repulsione sugli elettroni che si trovano vicini ad essi.

§ 6. Il principio di Esclusione di Pauli ed il Principio di Formazione.

Un elettrone singolo, in moto in un campo di forze a simmetria sferi-
ca, ma non coulombiana (ad es. l'elettrone ottico di un atomo alcalino)
può sempre essere caratterizzato da 2 numeri quantici, il principale n e
l'azimutale o secondario l . Secondo la meccanica quantistica n può esse-
re considerato come una misura approssimata dell'estensione della regio-
ne in cui si trova l'elettrone con maggior probabilità; valori diversi
di n (1,2,3,...) corrispondono a valori dell'energia notevolmente diver-
si. Il numero quantico l fornisce il momento angolare dell'elettrone nel-
la sua orbita e, per un dato valore di n , può assumere tutti i valori in-
teri da 0 ad $n-1$.

La differenza di energia tra due stati con lo stesso valore di n , ma
con valori diversi di l non è in generale così grande come quella tra due
stati con valori diversi di n .

Gli stati possibili di un elettrone possono così essere suddivisi in
gruppi principali o livelli che differiscono tra di loro per il valore di
 n ; ed in sottogruppi o sottolivelli che hanno lo stesso valore di n , ma
valori diversi di l .

Una volta fissati i valori di n e di l per un elettrone sono pos-
sibili ancora parecchi stati diversi, in primo luogo a causa delle diver-
se possibili orientazioni del vettore momento magnetico (per es. in un
campo magnetico); ed in secondo luogo a causa dello spin dell'elettrone
che può disporsi parallelamente o antiparallelamente al campo magnetico.

In un campo con parecchi elettroni, il moto di ogni singolo elettrone può anche essere considerato in prima approssimazione come il moto, in un campo di forze a simmetria sferica, ma non coulombiana. Questo campo risulta dalla sovrapposizione del campo coulombiano del nucleo e del campo medio degli altri elettroni. E' perciò ancora possibile assegnare in prima approssimazione valori definiti a n ed l per ciascun elettrone di un atomo complesso. L'approssimazione risulta particolarmente buona nel caso di un solo elettrone con un valore di n , come avviene di solito per la maggior parte dei termini più elevati di un atomo (termini di un elettrone ottico). In tal caso l'azione degli elettroni rimanenti può effettivamente essere descritta con buona approssimazione, come dovuta al campo medio. Nel caso invece di un certo numero di elettroni con lo stesso valore di n e quindi approssimativamente equidistanti dal nucleo, considerando solo il campo medio degli elettroni rimanenti non si ha una buona approssimazione poiché l'azione degli altri elettroni dipende fortemente dalle loro posizioni istantanee.

Tuttavia questa è in media una forza di tipo centrale, cioè una forza attrattiva che richiama l'elettrone verso il nucleo e la cui grandezza dipende solo dalla distanza da quest'ultimo; tale forza d'attrazione è più piccola di quella che si eserciterebbe sull'elettrone da parte solo del nucleo, poiché gli altri esercitano in media delle forze di repulsione sull'elettrone preso in considerazione.

Lo stato normale di un atomo è quello in cui tutti gli elettroni si trovano nelle orbite a più bassa energia possibile. L'orbita più bassa possibile di un elettrone in un campo a simmetria sferica è l'orbita $1s$ (per $n = 1, l = 0$) che viene anche chiamato shell (guscio) K . Si potrebbe allora pensare che per lo stato normale dell'uranio tutti i 92 elementi siano in questo guscio K ed analogamente per tutti gli altri atomi. Si può però dimostrare che tale conclusione non è attendibile, ed infatti se la configurazione elettronica dello stato fondamentale di un atomo variasse regolarmente con n atomico, ovviamente sarebbe impossibile spiegare la periodicità osservata nelle proprietà chimiche e spettroscopiche degli elementi. Nel caso del Li ad esempio si era già notato che i suoi elettroni (3) non si trovano tutti nello stesso guscio K , dato che un elettrone (quello ottico) si trovava sull'orbitale $2s$ il quale appartiene allo shell L , come si è visto confrontando lo spettro del Li con quelli degli ioni simili ad esso. In altri termini il litio è definito dai shell $L, n = 2, l = 0$.

Per poter comprendere la formazione del sistema periodico e la periodicità nelle proprietà degli atomi e nei diagrammi dei loro livelli energetici, è necessario introdurre una nuova ipotesi e cioè il Principio di Esclusione di Pauli, che pur non derivando dai principi fondamentali della meccanica quantistica, e quindi non potendosi giustificare teoricamente, si adatta soddisfacentemente al quadro generale. Tale principio afferma che in uno stesso atomo due elettroni non possono avere mai la stessa quaterna di valori per i quattro numeri quantici n, l, m, m_s .

In base a questo principio è possibile allora formulare e capire la tabella riportata precedentemente a pag. 12.

Determinati così gli orbitali purnessai, è stato allora possibile costruire il sistema periodico, rispondendoli via via con gli elettroni, seguendo lo stesso ordine delle energie di legame dei vari orbitali. Sotto questo profilo la tabella di pag. 11 si può rappresentare nel modo seguente:

Po- rig Co	N° atom.	Elem.	Gruppi quantici occupati	K					L					M			
				1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z	3s	3p _x	3p _y	3p _z	4s	4p			
I°	1	H	(1s)	<input checked="" type="checkbox"/>													
	2	He	(1s) ²	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>												
II°	3	Li	(1s) ² (2s)	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>												
	4	Be	(1s) ² (2s) ²	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>											
	5	B	(1s) ² (2s) ² (2p)	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>										
	6	C	(1s) ² (2s) ² (2p) ²	<input checked="" type="checkbox"/>													
	7	N	(1s) ² (2s) ² (2p) ³	<input checked="" type="checkbox"/>													
III°	8	O	(1s) ² (2s) ² (2p) ⁴	<input checked="" type="checkbox"/>													
	9	F	(1s) ² (2s) ² (2p) ⁵	<input checked="" type="checkbox"/>													
	10	Ne	(1s) ² (2s) ² (2p) ⁶	<input checked="" type="checkbox"/>													
	11	Na	(1s) ² (2s) ² (2p) ⁶ (3s)	<input checked="" type="checkbox"/>													
	12	Mg	(1s) ² (2s) ² (2p) ⁶ (3s) ²	<input checked="" type="checkbox"/>													
	13	Al	(1s) ² (2s) ² (2p) ⁶ (3s) ² (3p)	<input checked="" type="checkbox"/>													
	14	Si	(1s) ² (2s) ² (2p) ⁶ (3s) ² (3p) ²	<input checked="" type="checkbox"/>													
	III°

Si sono utilizzate le regole di Hund per decidere nei casi di atomi contenenti gruppi incompleti di elettroni, quali degli orbitali equivalenti (ad es. 2p_x, 2p_y, 2p_z) siano occupati, e cioè:

- 1) gli elettroni tendono, il più possibile ad evitare di trovarsi nella stessa orbita spaziale (vedi G.M. ed. C);
- 2) due elettroni occupanti ciascuno singolarmente due orbitali equivalenti, tendono, nello stato di minor energia, ad avere spin paralleli.

La tabella è evidentemente incompleta, ma è chiaro che come il gruppo di due elettroni (1s)² completa il livello interno K, così un gruppo di 8 elettroni (2s)²(2p)⁶ completa il livello L; tale considerazione non si può estendere, in quanto prima che il livello M sia completato, cominciano a riempirsi gli orbitali (4s) che appartengono al livello N.

Il numero massimo di elettroni di ogni strato, compatibile con il Principio di Pauli risulta uguale a $2(2\ell+1)$ poiché $2\ell+1$ è il numero dei valori possibili per m_ℓ per un dato valore di ℓ . Il sottogruppo o strato che contiene il massimo numero di elettroni prende il nome di strato chiuso.

*Dele
S.M.*

Lo stato fondamentale di un atomo è quello in cui tutti gli elettroni si trovano nei più bassi livelli energetici possibili; è pertanto chiaro come si possano trovare elettroni esterni ed interni.

Si hanno stati eccitati di un atomo quando l'elettrone più esterno e meno fortemente legato (elettrone ottico) viene a trovarsi in uno qualsiasi dei livelli (orbite) più elevati; ma può succedere che anche più elettroni esterni passino ad orbite superiori, così come che qualche elettrone interno si sposti su di una orbita meno interna.

Nella "formazione" degli elementi per aggiunta di un elettrone ad orbite incomplete, si noterà così in evidenza una periodicità poiché dopo che è stato aggiunto un certo numero di elettroni, l'elettrone più esterno si troverà ancora su di un orbitale di tipo s .

§ 2 Risultati sperimentali ed applicazioni.

I fatti sopra esposti comportano il ripresentarsi di elementi con lo stesso spettro, fatto analogo al ripresentarsi delle proprietà chimiche, su cui si era originariamente basata la formulazione del sistema periodico degli elementi. Oggi si può affermare che elementi simili spettroscopicamente lo sono anche chimicamente. Le proprietà chimiche di un elemento dipendono infatti principalmente dal comportamento degli elettroni esterni dell'atomo, in quanto quando due atomi si avvicinano sono questi elettroni esterni che interagiscono per primi: con conseguenze si avranno la formazione di molecole, i cambiamenti di stato, le reazioni chimiche. Gli elettroni interni, in quanto più legati al proprio nucleo ed in quanto più lontani dagli elettroni interni di un'altro atomo, avranno bisogno di energie maggiori per intervenire, come dimostrano gli spettri di scintille e gli spettri dei raggi X.

Ciò naturalmente non toglie che sia gli elettroni interni come anche il nucleo, influenzino le proprietà chimiche; ed infatti il nucleo con la sua carica condiziona il numero stesso di elettroni, e con la sua massa influisce sulla velocità di reazione; mentre gli elettroni interni influiscono sulla relazione energetica schermando parzialmente la carica del nucleo.

In definitiva sono gli elettroni esterni i maggiori responsabili delle proprietà chimiche, ed in particolare la loro disposizione, il valore dei loro numeri quantici, il nodo in cui si sovrappongono i loro momenti angolari.

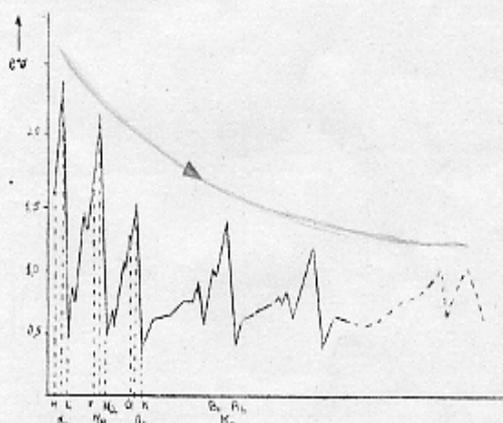


§ 8 Tipi di legami chimici: legame ionico.

Il primo tipo fondamentale di legame è il:

⊙ Legame ionico o eteropolare e elettrovalente. È un legame caratteristico dei sali inorganici, dove si distinguono dunque ioni positivi e ioni negativi, tenuti assieme da forze di attrazione di tipo coulombiano. Questo legame trova dunque la sua giustificazione in fenomeni di ionizzazione.

Osservando la dipendenza dell'energia di ionizzazione degli atomi neutri dal numero atomico, si nota anzitutto la regolarità dei massimi per i gas inerti, e dei minimi per i metalli alcalini. Il comportamento opposto dal punto di vista chimico di questi due gruppi di elementi è dovuto soprattutto a questa particolarità nel senso che i metalli alcalini hanno un solo elettrone esterno agli shell completi; mentre per i gas inerti si perviene alla struttura stabile dello strato chiuso.



Nel primo caso l'elettrone esterno può essere asportato con facilità relativa; mentre, come risulta per il secondo caso, è estremamente difficile rimuovere un elettrone da uno strato chiuso. Infatti per un elettrone singolo, esterno a strati chiusi, la carica nucleare è quasi completamente schermata e di conseguenza (almeno per $n \geq 2$) le energie di ionizzazione sono piccole (dell'ordine di 3-6 elettrovolts) non solo, ma de-rescenti all'aumentare di n dato l'aumento della distanza dell'elettrone di valenza dal nucleo. La facilità di ionizzazione cresce dunque dal Na al Cs.

L'opposto accade per i gas inerti (strati esterni completi) ed anche, sebbene in grado minore, per gli alogeni (strati esterni quasi completi). In questi casi l'elettrone risente molto meno dell'azione di schermo sul nucleo da parte degli strati più interni (ricordano che si sta esaminando l'alogeno ed il metallo alcalino che precedono e seguono immediatamente uno stesso gas inerte). L'elettrone di un alogeno, per allontanarsi dall'atomo ha bisogno di una energia di ionizzazione molto maggiore (10 + 18 ev) di quella che richiederebbe un elettrone solitario pur con lo stesso numero quantico principale. Questa struttura particolare degli alogeni giustifica inoltre il loro carattere elettrofilo: gli alogeni ed alcuni elementi bivalenti come O, S sono capaci di formare ioni debolmente negativi, sono cioè elementi elettronegativi: possiedono infatti una energia lievemente più bassa nella forma di ione negativo che nella forma dissociata di un atomo neutro; la differenza di energia tra questi due stati è detta affinità elettronica.

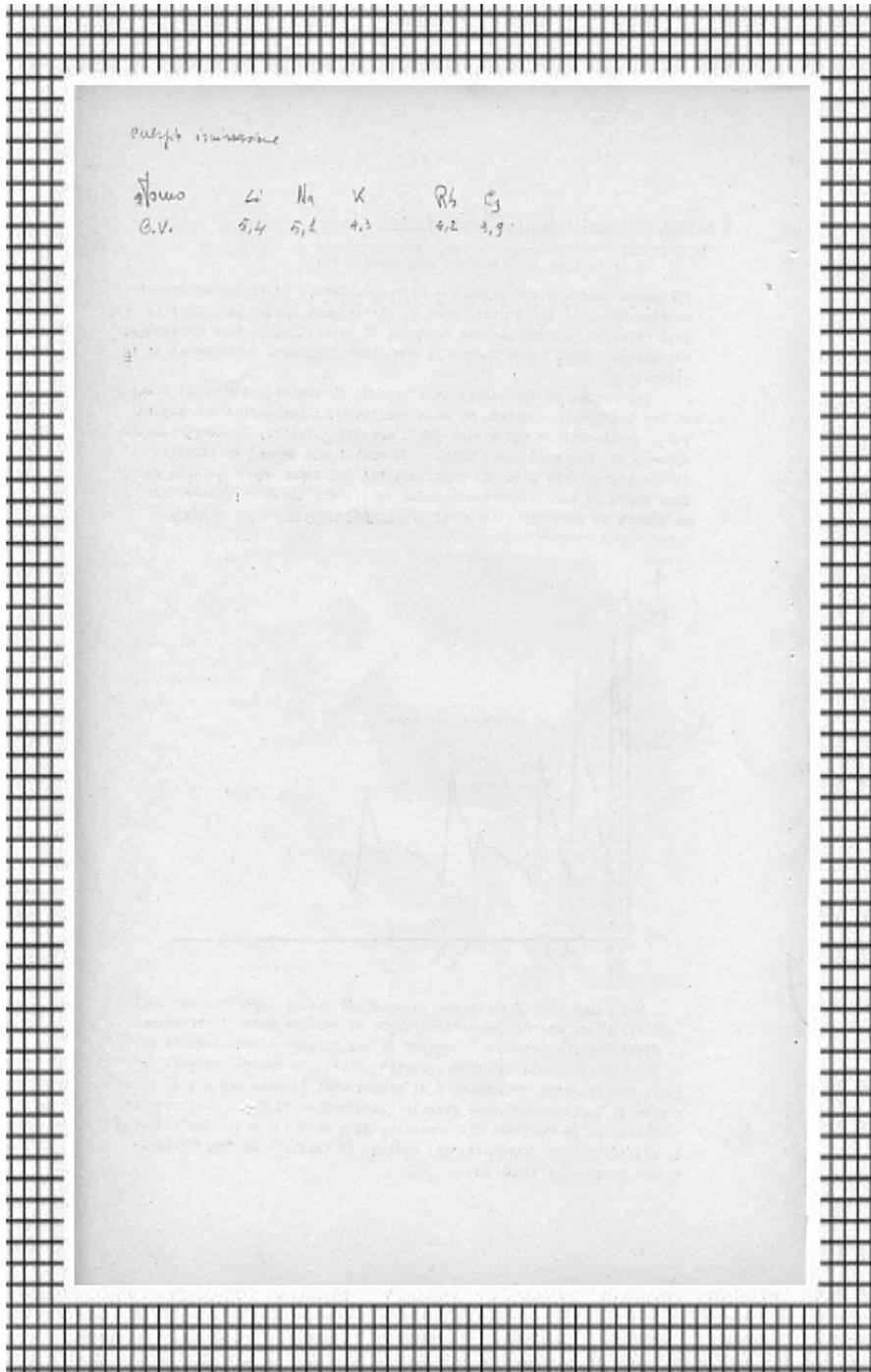
Per i metalli alcalino terrosi l'energia di prima ionizzazione è alquanto maggiore che per i metalli alcalini (per la stessa ragione per cui è alta negli alogeni); ma l'energia di seconda ionizzazione è relativamente bassa (in quanto dopo la prima ionizzazione si portano ad una struttura analoga a quella dei metalli alcalini). I metalli alcalino terrosi possono perciò presentarsi con relativa facilità come ioni positivi bivalenti.

Analogamente gli elementi della IIIª colonna possono presentarsi come ioni trivalenti, sebbene l'energia totale di ionizzazione aumenti necessariamente sia rispetto ai metalli alcalino terrosi, come, a maggior ragione, rispetto agli elementi alcalini.

Alla facilità di ionizzazione degli elementi della I, II e III colonna fa riscontro la succitata affinità elettronica degli elementi della VI e VII colonna, che acquistano facilmente elettroni per dare origine a ioni negativi.

Per riassumere riportiamo la seguente tabella di valori sperimentali:

Elemento	Affinità elettronica in ev	in Kcal/mole
H	0,754	17,39
F	4,1 4,1	83,5
Cl	3,82	88,1
Br	3,6 3,6	80,5
J	3,1 3,1	72,4
O	1,48	34,1
S	2,07	48,0
C	1,13	26,0



Si può affermare quindi che il carattere elettropositivo è dovuto al basso potenziale di ionizzazione, così come l'elettronegatività è dovuta alla affinità elettronica. Il numero di elettroni messi in gioco determina la valenza eteropolare (elettrovalenza). Il valore massimo di questa valenza dipende dal numero di elettroni presenti all'esterno degli shell elettronici completi, oppure dal numero di elettroni mancanti per completare lo strato chiuso.

Tornando al legame eteropolare, come caso particolare esamineremo il comportamento del Na e del Cl nella molecola di NaCl. Si avrà anzitutto una reazione del tipo:



cioè il Cl ed il Na tenderanno a raggiungere la struttura stabile del gas nobile che li precede e li segue rispettivamente.

Le specie ioniche che si vengono a creare inducono delle azioni elettrostatiche mutue, per cui uno ione tende a circondarsi da un numero maggiore possibile di ioni del segno opposto. In tal modo si creano degli schermi fra le cariche dello stesso segno, in modo tale che le forze attrattive superano quelle repulsive e ne consegue una struttura compatta.

§ 9. Legame eteropolare e covalente o atomico.

Possiamo senz'altro fare la previsione che nella formazione di una molecola avrà maggiore probabilità di esistenza quel legame che richiede l'energia minore; tale legame sarà, secondo i casi, di tipo eteropolare o di tipo omopolare. Infatti, in linea di principio un certo numero di atomi o ioni (come C e 4 Cl ad es.) può dar luogo alla formazione di una stessa molecola in uno stato avente legame ionico oppure avente legame atomico. È inoltre intuitivo che il legame ionico sarà tanto più probabile quanto maggiore sarà la differenza tra le energie di ionizzazione (nell'esempio citato, l'energia necessaria ad allontanare i 4 elettroni più esterni del carbonio) e la affinità elettronica degli ioni negativi (sempre nell'esempio citato, la energia liberata nell'acquisizione di 4 elettroni da parte dei 4 atomi di cloro).

Le considerazioni esposte sopra, naturalmente rispondono solo alla domanda se una molecola libera allo stato gassoso abbia legami atomici oppure ionici. Ciò evidentemente non vale più per lo stesso composto allo stato liquido o in soluzione acquosa o allo stato solido cristallino. In questi casi, infatti, possono liberarsi delle energie (energie di idratazione, reticolari, ecc.) per cui il legame ionico può portare ad uno stato di energia più bassa del legame atomico; per esempio la molecola libera di HCl è certamente un composto atomico, mentre in soluzione acquosa è certamente ionico, appunto perché all'energia liberata per

la formazione del legame ionico si scema l'energia liberata nell'idratazione degli ioni. Viceversa nel caso del OCl_2 , non si ha la forma ionica in nessun stato a causa dell'estremamente elevata energia che richiederebbe.

Resta ora da chiarire il motivo per cui atomi neutri possono attrarsi fortemente fino a costituire il legame molecolare. In particolare il modello di BOHR non può spiegare il concetto di saturazione, cioè il fatto per cui una molecola di H_2 non può legarsi con un altro atomo di idrogeno.

Due sono i metodi seguiti nella trattazione di questi problemi: quello di HEITLER e LONDON e quello degli orbitali molecolari, ma si arriva con ambedue praticamente allo stesso risultato.

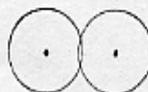
Possiamo in linea di principio calcolare le forze di interazione tra due atomi considerati rigidi, allorché le rispettive distribuzioni di carica si avvicinano fino a compenetrarsi.

Si possono immaginare tre situazioni limite:

a) Le due distribuzioni di carica si compenetrano appena; in questo caso una parte della carica negativa di un atomo si trova all'interno della distribuzione negativa dell'altro ed è quindi attratta dalla carica del nucleo. In tal modo l'effetto di una leggera compenetrazione è la comparsa di una forza attrattiva tra i due atomi.

b) Quando anche il nucleo di un atomo penetra nella distribuzione di carica dell'altro, questo effetto attrattivo comincia tuttavia a neutralizzarsi: cominceranno infatti allora a farsi sentire le forze di repulsione fra i nuclei.

c) In questo ultimo caso in cui gli atomi praticamente coincidono, si avranno energiche forze di repulsione tra i nuclei vicini, e deboli forze di attrazione tra la distribuzione negativa di un atomo ed il nucleo dell'altro, in quanto vengono a possedere una simmetria poco dissimile da quella sferica; in questo caso possiamo applicare un teorema dell'elettrostatica che afferma che, al limite, per una distribuzione sferica, il campo all'interno di essa è nullo.



a)



b)



c)

Tuttavia le forze attrattive che si possono calcolare in base alle considerazioni del caso a) non sono così forti da rendere conto delle forze di legame, non solo, ma si arriva a trovare delle distanze di separazione tra atomi diverse da quelle osservate in realtà. La ragione è senz'altro imputabile alla ipotesi delle rigidità atomiche quando vi sia compenetrazione; bisogna quindi abbandonare questa ipotesi e conside-

rare la distorsione delle distribuzioni di cariche, conseguente all'avvicinamento relativo di due atomi. Dovranno quindi distinguere i fenomeni a seconda che avvengono quando gli atomi sono a grande distanza, da quelli che intervengono allorché vi sia compenetrazione.

Sappiamo che un atomo o molecola immersi in un campo elettrico esterno uniforme si polarizzano, cioè acquistano un momento di dipolo indotto, parallelo e proporzionale al campo (come avviene quando una carica avvicinata ad un conduttore induce su questo uno spostamento della distribuzione di cariche).

campo



Il momento di dipolo indotto è dato dall'integrità del campo elettrico induttore moltiplicato per la polarizzabilità α del sistema.

A sua volta la polarizzazione di atomi e di molecole simmetriche, avviene mediante spostamento di elettroni in direzione opposta a quella del campo, causando così una deformazione della distribuzione elettronica originaria.

D'altra parte atomi e molecole senza momento elettrico permanente (quelli quelle simmetriche) potranno avere ad ogni istante un momento di dipolo in quanto a causa del movimento rapidissimo degli elettroni sarà molto difficile che essi possiedano istante per istante il loro baricentro comune esattamente sul nucleo. Questo momento di dipolo sarà in continua fluttuazione sia per grandezza che per direzione ed il suo valore medio nel tempo sarà nullo. Tuttavia questo momento elettrico fluttuante potrà polarizzare istante per istante un altro atomo o un'altra molecola che si trovi nelle vicinanze, producendo su di essi una forza attrattiva. Come risultato finale, facendo la media di tutte le fluttuazioni, si avrà quindi una attrazione (si può dimostrare infatti che, ai fini dell'attrazione, ciò che ha importanza effettiva è il momento quadratico medio, il quale risulta $\neq 0$ anche quando il momento medio è $= 0$). Si è dimostrato così la possibilità di forze attrattive di Van der Waals tra atomi e molecole privi di momento elettrico permanente.

Se ora consideriamo una molecola dipolare questa sarà soggetta a due effetti: la polarizzazione dovuta alle fluttuazioni elettroniche, e quella dovuta al momento medio del dipolo permanente; così che il campo elettrico esterno sarà questa volta più intenso che non nel caso di assenza di dipolo permanente. A sua volta la polarizzabilità di questo atomo o molecola comprenderà la polarizzabilità elettronica oltre quella dovuta alla orientazione. Si è trovata che quest'ultimo termine è molto più grande del primo, ma decresce con la temperatura; ci si dovrà quindi aspettare che l'attrazione di Van der Waals tra molecole con dipolo permanente sia parecchie volte superiore a quella che si esercita tra molecole sprovviste di dipolo, e che le forze di Van der Waals decrescano con la temperatura nel caso di dipoli permanenti; e l'esperienza dimostra che entrambe queste previsioni sono in accordo con la realtà dei fatti.

Quanto sin ora detto resta valido, come più sopra prenesso, nel caso di atomi e molecole a distanza sufficientemente grande.

Quando questa distanza diminuisce, l'approssimazione che tiene conto solo del dipolo indotto diviene inadeguata.

Consideriamo allora dapprima il caso più semplice, cioè quello di due atomi. Sino a che questi non si sovrappongono la sola forza agente sarà l'attrazione di Van der Waals che deriva dalla polarizzazione di ciascun atomo, indotta dal momento di dipolo dell'altro e che persiste anche quando gli elettroni di valenza degli atomi cominciano a compenetrarsi. Infatti, quando l'elettrone di un atomo si trova in un dato punto, il corrispondente elettrone dell'altro, essendo respinto da questo, tende a restarne lontano e di conseguenza gli elettroni non possono avvicinarsi tra di loro tanto strettamente come accadrebbe se (vi fosse repulsione). Il risultato è quindi un abbassamento dell'energia di interazione tra di essi; in altre parole si ha un effetto di correlazione (perché dipende da una correlazione del moto dei due elettroni) che tende a mantenere gli elettroni lontani tra loro e quindi ad abbassare l'energia ed in definitiva ad aumentare la forza di Van der Waals. Queste forze però non rappresentano che un piccolo termine correttivo delle forze di interazione in quanto legate al campo fluttuante.

Quando però la compenetrazione si fa più sensibile, le cariche elettroniche di un atomo divengono sensibili all'attrazione da parte del nucleo dell'altro atomo in quanto si vengono a trovare in una regione di energia potenziale inferiore; cioè l'energia potenziale nella regione in cui avviene la sovrapposizione è inferiore che nella corrispondente regione di un atomo separato, per cui gli elettroni dei due atomi tendono a "cadere" dentro. A sua volta questa concentrazione di carica nella regione di minor energia potenziale abbassa l'energia totale con l'effetto di una ulteriore attrazione tra gli atomi (questo effetto dipende dal campo medio ed è diverso quindi dall'effetto di correlazione che dipende dal campo fluttuante).

Non sempre però gli elettroni possono addensarsi nello spazio intorno al nucleo; essi debbono infatti rispettare contemporaneamente la statistica di Fermi-Dirac, e, il che è lo stesso, il Principio di Esclusione di Pauli (questo risultando un'applicazione di quella).

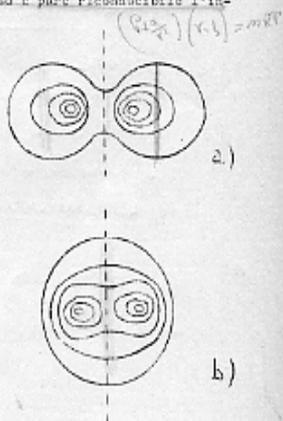
Fissiamo infatti l'attenzione in detto spazio, suddividendolo in celle il cui volume sia il minimo entro cui due particelle possano trovarsi contemporaneamente (in obbedienza al Principio di Indeterminazione di Heisenberg) e le celle individuate come distinte e meglio a livello energetico diverso. Ciò posto, la statistica di Fermi-Dirac stabilisce che non è possibile la coesistenza di distribuzioni con più elettroni, aventi la medesima orientazione dello spin nella stessa cella; e poiché sono possibili due sole orientazioni dello spin, si potranno avere al massimo due soli elettroni in una cella. In altre parole, per un dato intervallo di momenti, non può essere superato un massimo di densità elettronica in detto spazio. Se quindi più elettroni verranno "spilattati" nella stessa regione a energia potenziale inferiore, dovranno possedere momenti differenti tra loro.

Affrontiamo il problema supponendo che nello spazio considerato presistano già degli elettroni facenti parte di orbite chiuse, mettiamo cioè che per ogni orbita esistano già due elettroni, uno per ogni valore dello spin, ed anche in ciascuna delle orbite più basse, mentre gli stati di energia più elevata sono vuoti. In tal modo tutta la regione dello spazio occupata da ciascun atomo possiede una tale densità di elettroni che in essa non può prendere posto nessuna carica addizionale a meno che non possieda un'energia cinetica e quindi un'energia totale più elevata.

Tornando pertanto ai due atomi che cominciano a sovrapporsi, quanto detto vieta di pensare ad un addensamento di cariche nella regione internucleare, che avrebbe come conseguenza uno straordinario aumento dell'energia totale. Gli elettroni addizionali saranno quindi costretti ad allontanarsi dalla zona compresa tra i due atomi anche se così facendo dovranno aumentare la loro energia cinetica e quella potenziale (in quanto si allontanano dalla zona di minima energia potenziale). Questo aumento di energia totale, anche se molto inferiore a quello di addensamento, rappresenta purtuttavia una netta azione repulsiva; questo effetto è all'origine dell'impenetrabilità degli atomi e quindi anche della correzione della legge dei gas perfetti fatta da Van der Waals mediante l'introduzione della costante b (covolume); e ad esso si può ricondurre l'incomprimibilità dei liquidi.

Quanto detto è illustrato dagli schemi a lato:

Il a) è data la distribuzione di carica che circonda due atomi che si respingono; appare chiaro da tale schema che la carica è stata forzata a spostarsi lontana dalla regione compresa tra i due atomi per effetto del principio di esclusione. Il caso ora trattato riguarda la situazione in cui gli elettroni esterni si trovano tutti su orbite chiuse; ma bisogna aggiungere che anche orbite con elettroni spaiati si comportano nello stesso modo nei riguardi di elettroni che abbiano spin paralleli a quelli dei suddetti elettroni spaiati. Facciamo il caso di due atomi di idrogeno o idrogenoidi (per esempio alcalini) aventi tutti un solo elettrone di valenza, e supponiamo che i due elettroni abbiano spin paralleli. Allora, per quanto riguarda quegli elettroni aventi quello spin, le orbite sono complete, sebbene non contengano elettroni con spin opposto e si rappresenta la stessa difficoltà, per l'aumento della densità di carica come quella che si avrebbe nel caso di orbite chiuse; si ha in definitiva, repulsione.



Il caso opposto a quelli visti riguarda l'eventualità che gli spin dei due elettroni siano opposti; succede allora che quello stesso principio di esclusione che impediva a due elettroni a spin paralleli di occupare la stessa cella, favorisce in questo caso l'occupazione della stessa cella da parte dei due elettroni a spin opposto. Una giustificazione di questo fatto si può ricavare dalla statistica di Bose-Einstein in quanto in questo caso i due elettroni a spin opposto non debbono soddisfare al principio di esclusione per quanto riguarda la loro coordinata ed i loro momenti e soddisfano soltanto al principio di identità, e quindi in definitiva obbediscono essenzialmente alla statistica di Bose-Einstein che prevede il massimo addensamento possibile: questo effetto è noto come interazione di scambio poiché nei calcoli analitici ad esso relativi vi è un termine essenziale che ha significato di uno scambio di elettroni tra i due atomi; tale interazione porta ad un ulteriore addensamento degli elettroni nella regione di bassa energia potenziale tra i nuclei e quindi ad un ulteriore aumento della forza di legame. Questo concetto è illustrato nella parte b) dello schema riportato precedentemente, che mostra la distribuzione di carica in quest'ultimo caso considerato.

Il legame risultante è il legame di valenza covalente.

Se infine i due atomi riducono ulteriormente la distanza intermolecolare, alle forze di attrazione (interazione di scambio, effetto di correlazione) si sostituiscono delle forze repulsive. Infatti un nucleo, allorché entra nella distribuzione di carica dell'altro atomo, subentra da una parte le forze coulombiane di repulsione tra le due cariche positive e dall'altra avendo tutti gli atomi una o più orbite chiuse interne, queste cominciano a sovrapporsi producendo la stessa repulsione causata dal principio di esclusione che abbiamo descritta precedentemente.

10 - Saturazione della valenza.

Sino ad ora si è preso in esame il caso più semplice, cioè quello che si verifica nell'interazione tra due atomi. Estendiamo ora all'interazione tra più atomi, per esempio alla situazione che si verifica quando un atomo di idrogeno si avvicina ad altri due atomi di idrogeno legati con forze di scambio, cioè in altri termini ad una molecola di idrogeno. L'elettrone dell'atomo spaiato avrà necessariamente uno spin uguale a quello di uno dei due elettroni che concorrono a formare il legame della molecola e pertanto l'atomo non potrà entrare in interazione attrattiva con gli altri due. Il principio di esclusione invece impedisce a questo elettrone di allontanarsi dalla regione occupata dagli altri due atomi e quindi ne deriverà una forza repulsiva: questo effetto è chiamato saturazione di valenza.

Può capitare naturalmente che uno degli atomi coinvolti nella molecola possieda due elettroni di valenza: in questo caso uno di essi può essere usato per formare il primo legame e quello rimasto libero può legarsi anch'esso con un secondo atomo. Si ha in questo caso un esempio

$$H_V = E \cdot \gamma$$

da base al principio di esclusione:

- 1) elettroni di spin opposto si affiancano in un orbitale completandolo, dando il max. abbassamento energetico: interazione di scambio
- 2) l'elettrone di un terzo spin si allontana dalla regione occupata dagli altri 2 elettroni: non può entrare nell'orbitale dei due elettroni che danno interazione di scambio: push è la repulsione di Pauli

di plurivalenza, se si arriva sempre ad una struttura di orbite chiuse ed ogni ulteriore atomo o raggruppamento atomico sarà respinto.

§ 11 - Legame metallico.

Vi è un solo caso in cui la formazione di un legame per mezzo di un elettrone non impedisce ad esso di formare un'altro: è il caso del legame metallico.

L'elettrone di valenza di un atomo metallico ha infatti bassissimi potenziali di ionizzazione ed in conseguenza un'orbita molto grande. Questa può sovrapporsi a quella di un altro atomo molte di più di quanto non possa accadere per atomi non metallici. Se pertanto un atomo di sodio si avvicina ad altri due atomi già legati, può spezzare il legame già formato, in quanto i due elettroni di questo spendono ora una parte del loro tempo anche nella regione vicina all'atomo sopraggiunto, contribuendo a legare anche questo. Tale processo può continuare con l'aggiunta di nuovi atomi dando luogo alla formazione di legami che sono sempre di natura casualmente omopolare, ma che estendono a tutta la struttura. Non si arriva quindi mai alla saturazione della valenza né la densità elettronica raggiunge il massimo consentito dal principio di esclusione di Pauli. Questa seconda caratteristica conduce alla possibilità che gli elettroni si muovano da punto a punto senza un sensibile aumento della loro energia mentre in una molecola unita da legami usuali di valenza ciò è impossibile perché l'elettrone deve acquistare energia sufficientemente grande per raggiungere un livello più elevato prima di poter entrare nelle regioni che già possiedono la loro massima densità elettronica.

A questo libero moto degli elettroni è da attribuirsi la conducibilità elettrica e le altre tipiche proprietà metalliche.

§ 12 - Esempi di legami omopolari. Gli orbitali ibridi del Carbonio.

Sotto la luce del metodo degli orbitali molecolari, l'interazione di scambio, cioè le forze che tendono a rendere stabile questa mesza

in comune di elettroni corrisponde essenzialmente alla diminuzione dell'energia relativa allo scambio degli elettroni fra gli orbitali dei due atomi; è quindi naturale che il legame originato risulti tanto più forte quanto maggiore sia lo scambio, o, in altri termini, quanto maggiore è la sovrapposizione degli orbitali dei due elettroni di legame. Tale possibilità è maggiore per orbitali di tipo p che per quelli di tipo s e pertanto gli atomi utilizzano preferenzialmente gli orbitali p. In figura è rappresentata la sovrapposizione di un orbitale p_x e di un orbitale s.

La massima sovrapposibilità si verifica a sua volta allorché il legame si stabilisce nella direzione in cui è massima la densità elettronica, nasce cioè il concetto della direzionalità del legame. Un es. pertinente si ha nella molecola dell'H₂O: già sappiamo che l'ossigeno può essere rappresentato dalla

scrittura (1s)², (2s)², (2p)⁴ e che in particolare la distribuzione degli spin degli elettroni nell'orbitale (2p) è:



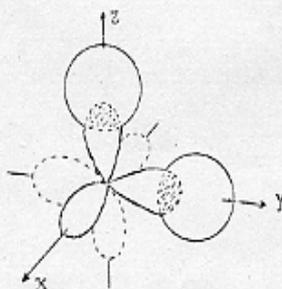
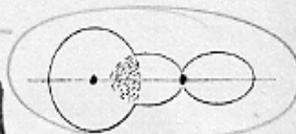
Quando si combina l'ossigeno si combina con l'idrogeno, ogni elettrone solitario degli orbitali (2p_y) e (2p_z) si accoppia con l'elettrone dell'idrogeno per formare un legame anapolare che ha il massimo di densità elettronica lungo gli assi y e z. La direzione di questi due assi rappresenta la

direzione di ciascun legame, che risultano quindi essere ortogonali, a meno della repulsione dei due atomi di idrogeno (che comporta un aumento di 14° in più del 90° previsti).

Un secondo esempio fondamentale riguarda l'azoto:

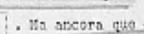
(1s)², (2s)², (2p)³ che quindi, per il principio di HUND, presenta 3 elettroni singoli nei 3 orbitali (2p), aventi i 3 assi mutuamente ortogonali. In queste tre direzioni saranno quindi diretti i 3 legami covalenti che si formano ad

esempio nell'NH₃, la quale assume quindi una forma piramidale a base triangolare. Ugualmente si comporteranno P ed As nei loro composti triatomici.

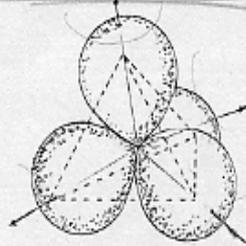
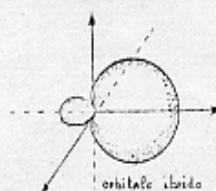


NOTE.

Ciascuno degli orbitali atomici di tipo p di cui ci siamo ora serviti è simmetrico rispetto al suo asse; questo significa che il legame che si forma è anch'esso simmetrico rispetto alla linea che unisce i due nuclei. Gli orbitali simmetrici rispetto a detto asse sono detti orbitali σ . (Per un orbitale di tipo σ la componente del momento angolare sull'asse $z = 0$; gli orbitali molenolari σ non sono degeneri).

Arriviamo così all'esempio di Carbonio, che tuttavia presenta una complicazione; il C si può scrivere: $(1s)^2, (2s)^2, (2p)^2$  risulta quindi (per lo meno nello stato fondamentale) bivalente, perché ha solo due elettroni singoli in due orbitali (2p) cioè solo due elettroni di valenza. Viceversa nella stragrande maggioranza dei casi il Carbonio si comporta da tetravalente e la spiegazione risiede nel fatto che in suo stato eccitato con un contenuto di energia di poco superiore a quello fondamentale, viene realizzato semplicemente spostando un elettrone (2s) all'orbitale (2p) ottenendo cioè una struttura che si può scrivere: $(1s)^2, (2s), (2p)^3$ e cioè . Ma ancora questo stato eccitato riuscirebbe solo a spiegare 3 legami covalenti forti (con grande sovrapposizione) ed un legame debole (con la debole sovrapposizione dovuta all'orbitale (2s). I primi tre legami sarebbero disposti a 90° fra di loro; il quarto legame sarebbe disposto in una direzione qualsiasi data la simmetria sferica degli orbitali di tipo s.

D'altra parte si può provare che nella formazione di un composto a carbonio tetravalente si libera un'energia maggiore (e quindi si forma un composto più stabile) di quanto non competeva all'utilizzazione da parte del carbonio degli orbitali dello stato eccitato e cioè 2s, 2p, 2p, 2p. La meccanica ondulatoria ha dimostrato che questa maggior energia liberata corrisponde all'ibridizzazione dei quattro legami "diversi" del lo stato eccitato. Da questo "mescolamento" nascono cioè quattro legami ibridi, equivalenti tra di loro, con simmetria assiale (come gli orbitali p) e con direzione degli assi coincidenti con le direzioni congiungenti il centro con i 4 vertici di un tetraedro regolare (angoli di 109° 28'). Questo fenomeno si chiama ibridizzazione tetraedrica gli orbitali ibridi tetraedrici si indicano con (sp^3) per indicare da quanti e quali orbitali puri sono formati.



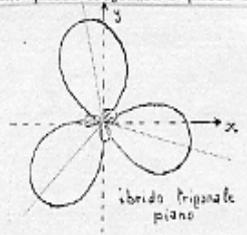
Si è arrivati dunque a chiarire per via matematica quella disposizione tetraedrica delle quattro valenze del carbonio che VAN'T HOFF e LE BELLE avevano genialmente postulato.

Allorché gli elettroni dell'atomo di C (o di un altro atomo) sono stati posti negli orbitali ibridizzati, si dice che l'atomo è eccitato ad uno stato di valenza, caratterizzato dal fatto che gli orbitali ibridizzati hanno una funzione probabilità fortemente diretta e quindi possono formare legami forti in grazia della medesima possibilità di sovrapposizioni; per esempio per il Carbonio, l'energia spesa per portarlo allo stato di valenza viene però in gran parte restituita nella formazione dei legami. In pratica tuttavia non è necessario fornire la energia indicata; possiamo rendercene conto immaginando che 4 atomi di idrogeno si avvicinino da direzioni tetraedriche ad un atomo di carbonio nello stato (sp^3) . Questo tenderà allora a formare le 4 concentrazioni tetraedriche di carica, caratteristiche dello stato di valenza. La parziale sovrapposizione di queste frazioni di nuvola di carica con le nuvole di carica degli idrogeni avvicinantosi, porta a quattro lacipienti legami con un contributo di energia di legame che compensa l'energia richiesta per l'ibridizzazione.



Un ultimo esempio riguarda il Boro che si può scrivere: $(1s)^2, (2s)^2, (2p)$ per il quale la teoria ondulatoria ha accertato che nei composti in cui appare trivalente, derivati dalla forma eccitata $(1s)^2, (2s), (2p)^2$ i legami non si formano da questi orbitali puri, ma da tre orbitali ibridi di equivalenti da essi derivati (orbitali sp^2) con assi in uno stesso piano e formanti fra loro angoli di 120° .

Gli ibridi tetraedrici di cui si è parlato, non sono i soli ibridi che interessano il carbonio; ve ne sono altri due di particolare importanza: quello trigonale e quello diagonale.

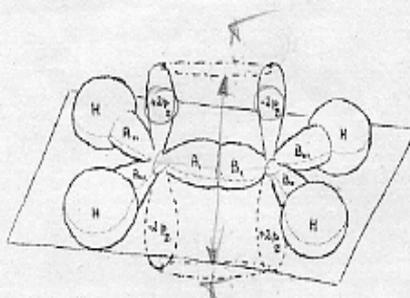
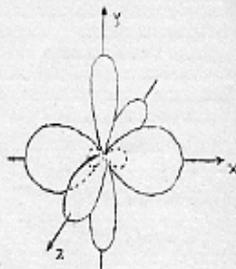


Nella forma trigonale (sp^2) si lascia invariato uno degli orbitali originali p per esempio $(2p_y)$ e si ibridizza $2s, 2p_x$ e $2p_z$. Avendo mescolato tre orbitali atomici possono formare solo tre ibridi distinti, riportati in figura, che giacciono quindi sul piano x,y e formano tra loro angoli di 120° .

L'ibridizzazione diagonale (sp) lascia invariati per esempio $(2p_x)$ e $(2p_y)$ e "mescola" $(2s)$ e $(2p_z)$.

In questo caso si avranno due orbitali equivalenti e fortemente diretti, questa volta, in direzioni diametralmente opposte.

Ora, come vengono usati gli ibridi tetraedrici per descrivere il Carbonio allo stato tetraedrico (con tutti legami semplici), così vengono usati gli ibridi trigonali per descrivere il Carbonio nello stato allienico. Si è trovato sperimentalmente che nell'etilene tutti e sei gli atomi sono complanari e gli angoli sono circa di 120° . Ne risulta allora la rappresentazione riportata in figura: i due atomi di Carbonio A e B sono ibridizzati trigonalmente e gli orbitali che si sovrappongono (A_1 e B_1) sono accoppiati. A_{11} , A_{12} , B_{11} , B_{12} sono accoppiati a quattro atomi di idrogeno che ad essi si sovrappongono.

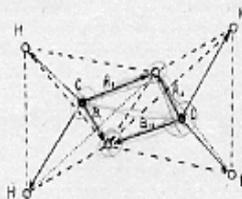


Si hanno così 5 legami σ e restano i due orbitali atomici ($2p_z$) di A e B non mescolati. Questi orbitali verranno accoppiati per formare un cosiddetto legame π . Si può quindi dire che il doppio legame C=C è formato da una coppia di orbitali trigonali σ e da una coppia

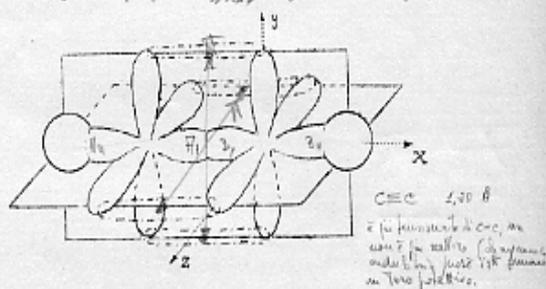
di orbitali π sovrapposti.

Da questa descrizione derivano due importanti conclusioni. Prima di tutto, affinché il legame possa essere più forte possibile, gli orbitali separati non ibridizzati ($2p_z$) debbono sovrapporsi il più possibile. Affinché questo avvenga la molecola deve essere piana, con una lunghezza di legame (1,34 Å) minore che in un legame semplice (1,54 Å). In secondo luogo questa descrizione ci dice che per ruotare una metà della molecola rispetto all'altra, dovremo compiere lavoro in quanto si viene a diminuire la sovrapposizione nei legami π . Si spiega così la complanarità attorno ad un doppio legame e l'impossibilità di una libera rotazione attorno ad esso.

La rappresentazione ora data del legame etilenico porta, per il calcolo dell'energia, ad un valore assai prossimo alla realtà. Pertanto nel caso di doppi legami etilenici, l'ibridizzazione trigonale è da preferirsi senz'altro all'ipotesi di della ibridizzazione tetraedrica dei due atomi di Carbonio; in quanto in quest'ultimo caso essi sarebbero uniti da 2 serie di orbitali (sp^3), indicati con A_1, A_2 e B_1, B_2 . Ora due orbitali tetraedrici sono più "forti" di un orbitale trigonale più un orbitale $A_{1,2}$, come si vede in figura, si avrebbe una minor sovrapposizione poiché la geometria della molecola impedisce che essi puntino direttamente l'uno sull'altro.



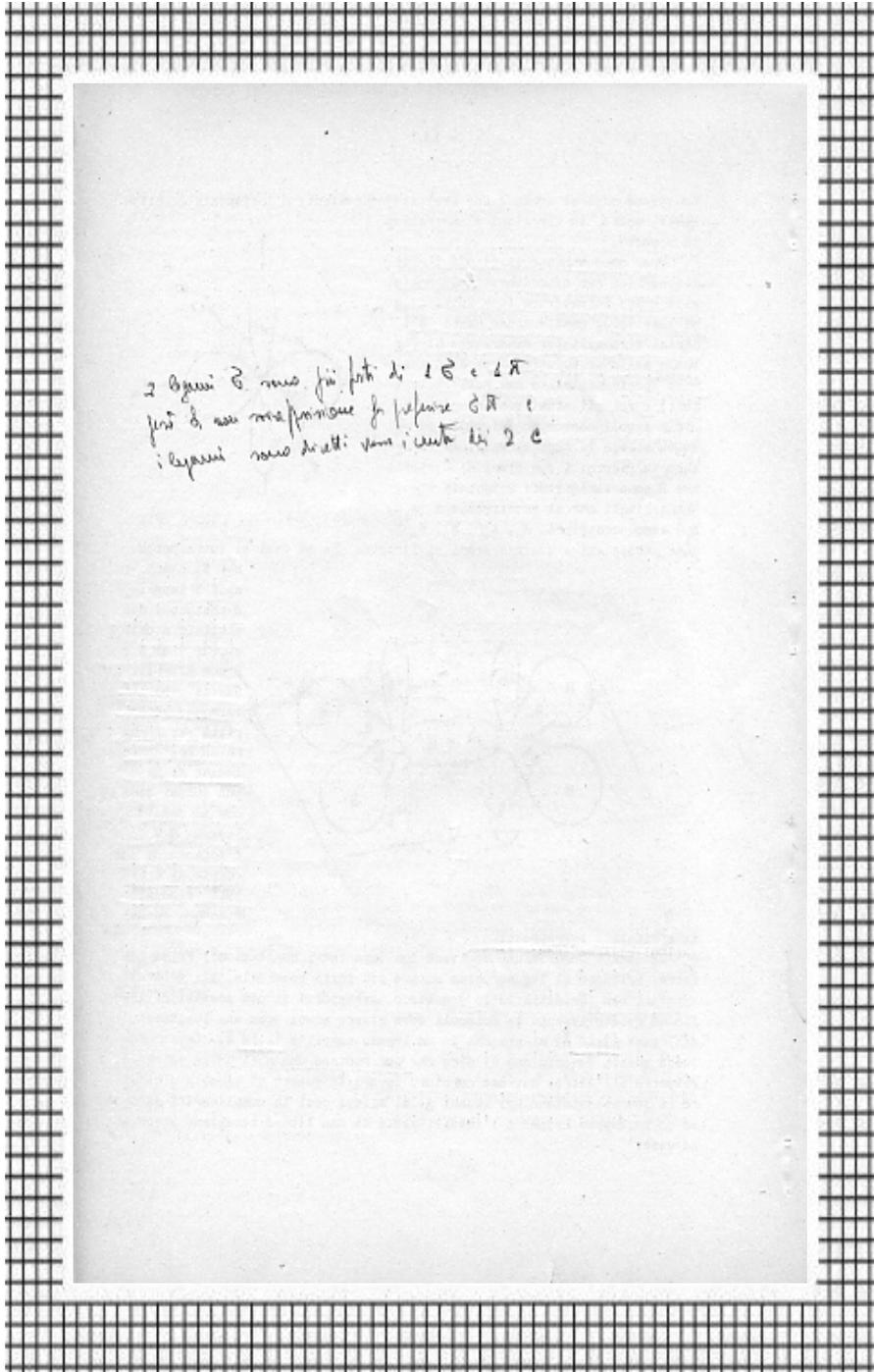
Gli ibridi diagonali spiegano il ^{180°} doppio legame. Dalla figura si ve-



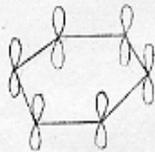
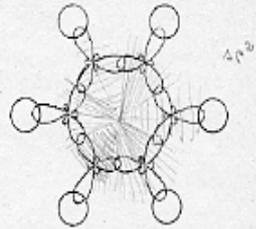
de come i due ibridi diagonali A, e B, sono accoppiati a formare un legame σ . I due atomi di idrogeno sono posti in modo da sovrapporsi ad A_1 e B_1 . Si ha così una molecola lineare. Gli orbitali ($2p_x$) e ($2p_y$) non mescolati di ciascun atomo, sono accoppiati e formano due legami π . La sovrapposizione dei due legami π perpendicolari rispetto allo stesso asse, porta ad una simmetria cilindrica. Così l'acetilene è lineare e possiede simmetria assiale.

Nelle molecole precedentemente esaminate è stato possibile localizzare i legami; ciò non è possibile invece nel caso di molecole coniugate ed aromatiche, che d'altreonde costituiscono gran parte della chimica organica.

Numerose prove fornite dai raggi X e dalla struttura vibrazionale per



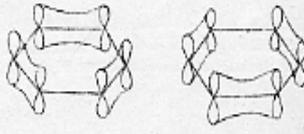
la più importante fra queste molecole, cioè per il benzene, dimostrano chiaramente che gli atomi di carbonio sono situati nei vertici di un Δ^2 regolare piano. I sei atomi di idrogeno giacciono nello stesso piano in direzione radiale, all'esterno dei sei atomi di Carbonio, in modo tale che tutti gli angoli di valenza sono di 120° . Evidentemente perché ciò si verifichi, gli atomi di Carbonio devono essere ibridizzati nello stato trigonale. Si avranno così forti sovrapposizioni di coppie di orbitali per formare legami localizzati C-C e C-H, entrambi di tipo sp^2 . Se il piano della molecola è il piano (x, y) avremo ancora i sei orbitali $(2p_z)$ non ibridizzati, aventi tutti direzioni reciprocamente parallele, come rappresentato in figura. Bisogna pertanto cercare uno schema di accoppiamento di questi orbitali che abbia forti ragioni di possibilità; cioè chiamando con $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_6$ gli orbitali atomici $2p_z$, dobbiamo ricercare gli orbitali molecolari accettabili, combinazioni lineari di $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_6$. Non possiamo naturalmente riunire in coppie questi



orbitali atomici poiché ciascun ψ_i si sovrappone ugualmente ad entrambi i suoi vicini, o possiamo solo prevedere come orbitali molecolari $\Psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + \dots + c_6 \psi_6$ dove le costanti c_i , scelti da rendere stazionaria la funzione energia. Il significato di quest'ultima espressione è che questi sei elettroni π debbono occupare orbitali molecolari che si estendono su tutti e sei gli atomi di carbonio: gli orbitali risultano pertanto completamente delocalizzati. Se costringessimo questi elettroni in orbitali molecolari di tipo $c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2$, che sono localizzati, le loro energie sarebbero necessariamente troppo alte.

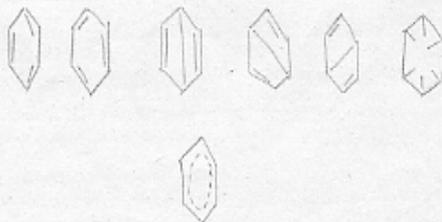
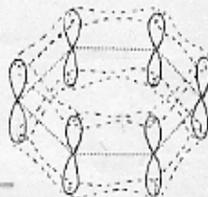
Infatti questa delocalizzazione corrisponde ad una liberazione d'energia maggiore di quella che si era ricavata dagli schemi di accoppiamento di KEKULE. Secondo questi schemi la situazione reale del benzene risultava dalla sovrapposizione delle due strutture riportate in figura:

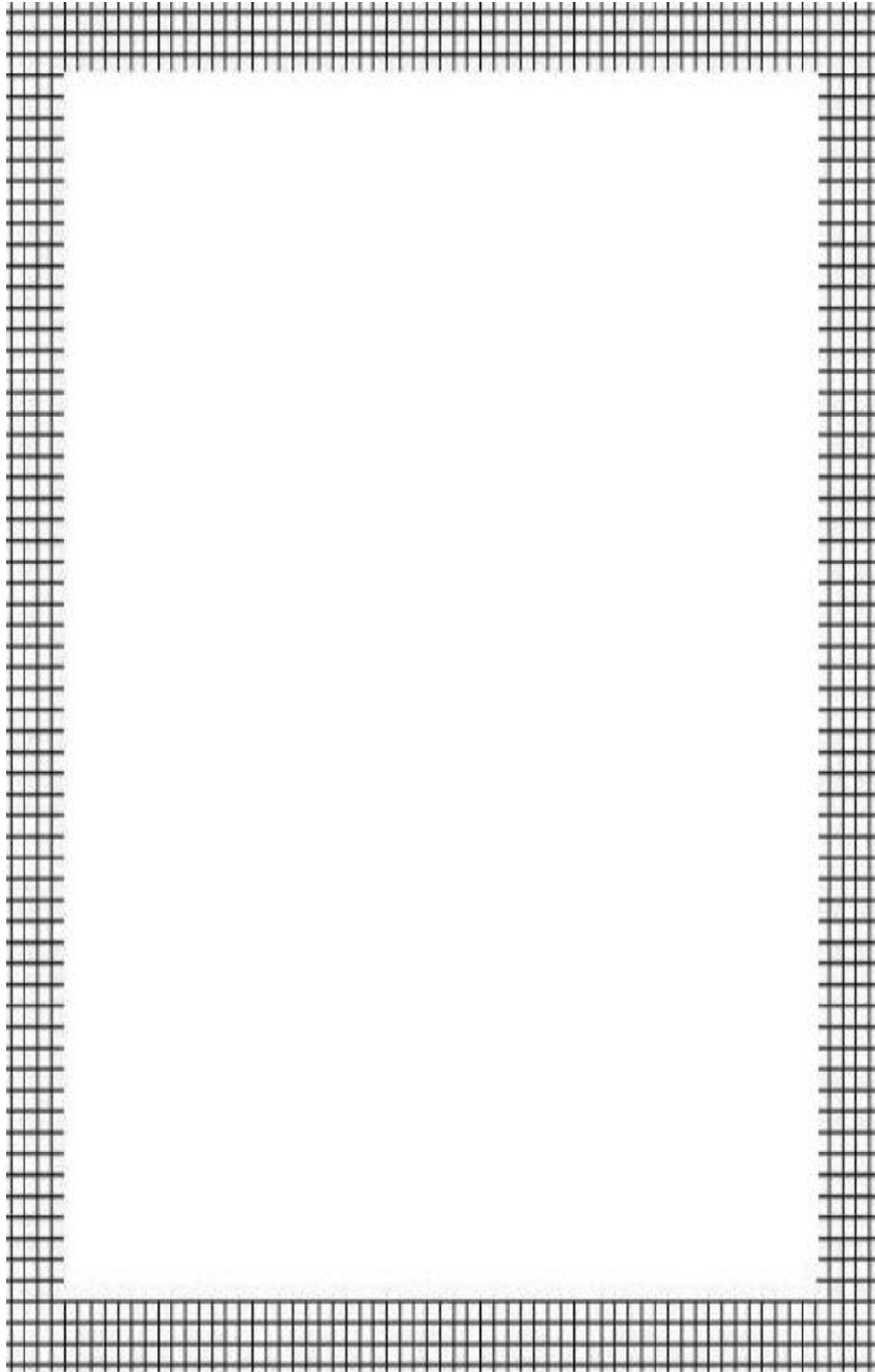
applicando il metodo delle combinazioni lineari delle funzioni d'onda, si era ottenuta una funzione d'onda composta da due o più strutture sussidiarie; questa composizione, definita risonanza o risonanza vuol

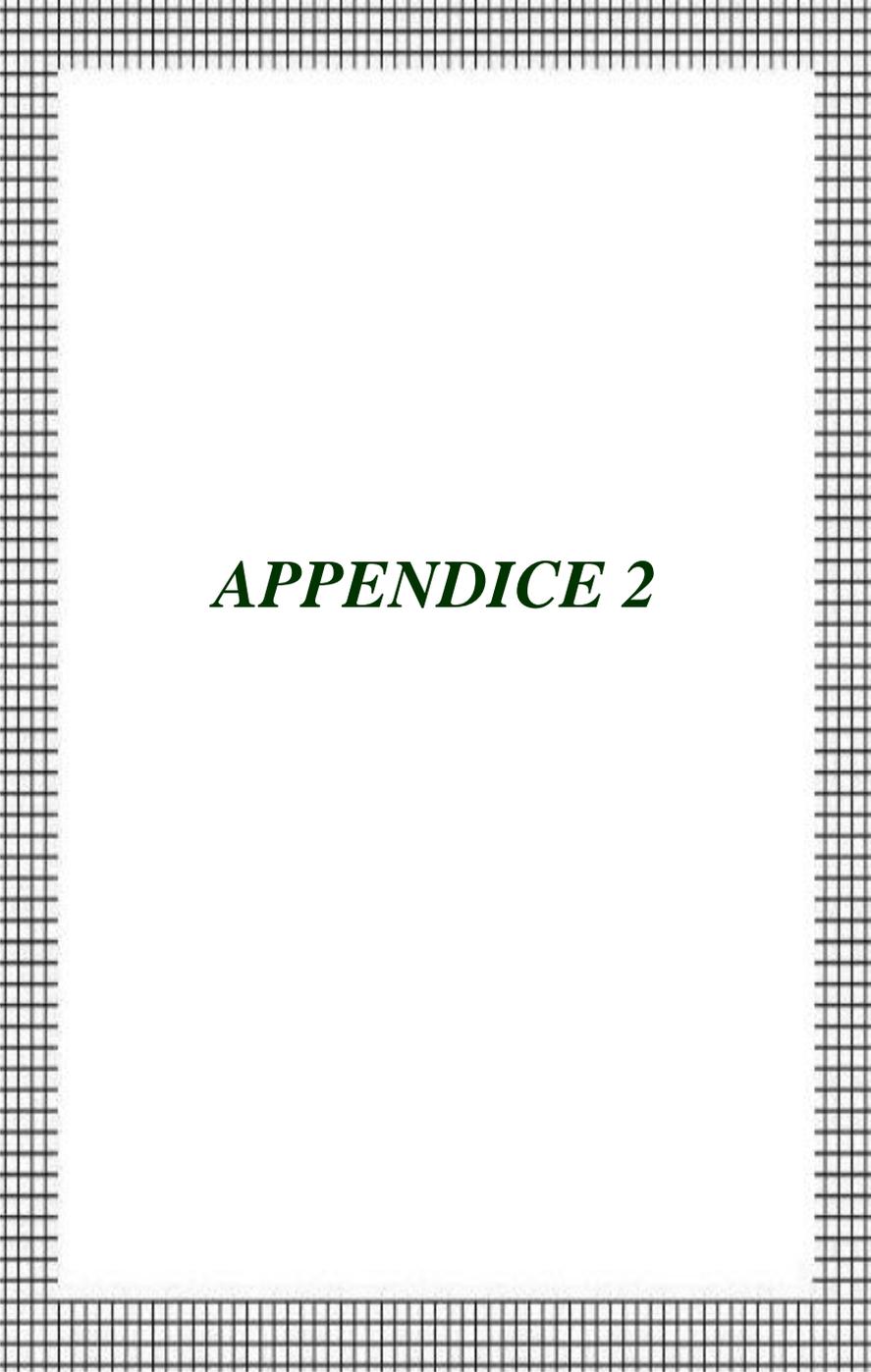


indicare che il carattere della molecola è intermedio a quello che compete alle due forme limitate. Ciò infatti si verifica per esempio per la lunghezza dei sei legami, che risulta media tra la lunghezza di un legame semplice e di uno doppio; ma non per l'energia messa in libertà dalla formazione dei legami, che è maggiore di quella messa in libertà dai due tipi e che corrisponde invece all'energia di delocalizzazione: questa energia si può definire come differenza tra l'energia totale degli elettroni π e l'energia degli orbitali localizzati, corrispondenti ad una delle strutture di KEKULE. Il termine energia di delocalizzazione è pertanto migliore di quello generico di energia di risonanza perché denota esattamente l'origine dell'ulteriore rafforzamento del legame.

L'aspetto di questi nuovi orbitali molecolari è rappresentato in figura. La funzione d'onda $\Psi = c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2 + \dots + c_6 \Psi_6$ vi può essere interpretata direttamente come un flusso elettronico; anzi questa corrente elettrica può essere messa in evidenza da un campo magnetico perpendicolare al piano della molecola, che fa sorgere un elevato diamagnetismo; inoltre un impulso elettrico si propaga facilmente da una parte all'altra della molecola. Una conseguenza diretta di questa situazione è l'effetto di una sostituzione di un atomo di idrogeno sulla reattività delle altre posizioni. Sono stati fatti calcoli dettagliati che forniscono le basi di una vasta teoria della reattività chimica. Si può affermare in termini appropriati che la presenza di questo flusso elettronico conferisce ad una molecola proprietà intermedie tra quelle di un'ordinaria molecola satura e quelle di un conduttore elettrico.







APPENDICE 2

Erano alcuni anni che mi interessavo all'Alchimia e che assieme alla Musica, per me costituivano una miscela esplosiva. Mi regalarono un libro di Analisi Chimica Qualitativa che all'inizio sfogliai distrattamente, poi mi resi conto che il metodo che veniva presentato assomigliava stranamente a quello di procedimento alchemico.

Allora assiemai il tutto e mi accorsi che ogni movimento descritto era ripetibile anche nel proseguio e capii anche che la procedura alchemica poteva iniziare da qualsiasi punto e che proprio per questo motivo, la stessa procedura poteva anche non essere chimica.

In ogni caso ne è derivato un manualetto che successivamente unito ad altro materiale sulla Chimica Inorganica costituì una Dispensa per gli allievi.

Si trattano 2 gr. della sostanza da esaminare con 5 cc. di HCl concentrato e si riscalda per 3' per facilitare la dissoluzione.

Poi si diluisce con 50 cc. di H₂O distillata e si scalda ancora per 5': si ottiene così una soluzione circa 1N in HCl.

Soluzione di HCl al 37,9% (densità 1,189; PM 36,46)
1 litro di HCl al 37,9% contiene: $(1000 \cdot 1,189 \cdot 0,379) / (36,46)$
= circa 12 equivalenti di HCl.

Per cui, dalla definizione di Normalità (numero di equivalenti per litro):

$$N \cdot 1 = (1000 \cdot 1,189 \cdot 0,379) / (36,46) = 12$$

La soluzione viene poi fatta raffreddare (PbCl₂ precipita a freddo).

Si possono presentare due casi:

1) tutta la sostanza si scioglie: manca il 1° gruppo ed il residuo insolubile

2) presenta il I° gruppo (PbCl₂, AgCl, Hg₂Cl₂) più il residuo insolubile:

precipitato bianco: CaSO₄, SrSO₄, BaSO₄;

precipitato colorato: solfuri di metalli pesanti.

Nel secondo caso si filtra e si ha un filtrato che va al II° Gruppo ed un residuo che si sottopone al trattamento indicato per il I° Gruppo.

I° GRUPPO
(cationi i cui cloruri sono poco solubili)
Ambiente: HCl / Cationi: Pb⁺⁺, Ag⁺, Hg⁺

Il reattivo per gli ioni Pb⁺⁺, Ag⁺, Hg⁺ è dato dagli ioni Cl⁻¹.
Questi li introduciamo usando HCl diluito.
Il reattivo del 1° gruppo non è tanto l'HCl quanto lo ione Cl⁻¹
in teoria si potrebbe usare anche NaCl, ma si usa l'HCl perchè
la soluzione per il II° Gruppo deve essere acida e perchè non si
introducono cationi.

Esame del residuo:

Si lava il residuo rimasto sul filtro con acqua distillata
fredda per eliminare da esso la soluzione cloridrica che
lo imbeve, quindi lo si lava con molta acqua distillata
bollente che porta in soluzione il PbCl₂ che è solubile a
caldo.

Otteniamo così un filtrato (soluzione di PbCl₂) ed un re-
siduo (AgCl + Hg₂Cl₂).

Filtrato: Pb⁺⁺

Si prende del filtrato in una provetta e si tratta con:

1) pochi cc. di H₂SO₄ diluito $Pb^{++} + SO_4^{-2} = PbSO_4 \downarrow$
(precipitato bianco)

Il solfato di piombo si scioglie nell'acido solforico conc. con
formazione di Pb(HSO₄)₂.

2) una soluzione di K₂CrO₄ (o K₂Cr₂O₇):

$Pb^{++} + CrO_4^{-2} = PbCrO_4 \downarrow$
(precipitato giallo)

Il cromato di piombo è insolubile nell'acido acetico,
solubile nell'acido nitrico

3) una soluzione di KJ:

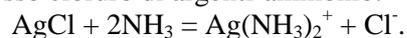
$Pb^{++} + 2J^- = PbJ_2 \downarrow$ (precipitato giallo)

4) ditizione: si ha un viraggio dalla colorazione dello
stato di tetracloruro da verde a rosso mattone.

Residuo: il residuo di $\text{AgCl} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ rimasto sul filtro lo si lava con acqua bollente fino a che le acque di lavaggio non danno più la reazione del Pb^{++} (saggio con uno dei reattivi sopraindicati).

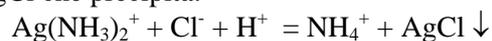
Si tratta poi sul filtro stesso con NH_4OH .

AgCl è solubile in NH_3 per formazione del catione complesso cloruro di argenti-ammonio:

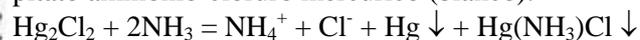


L'idrossido non precipita più in presenza di NH_3 in seguito a formazione di complesso.

Si identifica l' Ag^+ acidificando con HNO_3 dil.: il complesso è decomposto dall'acido forte con separazione dell' AgCl che precipita:



Hg_2Cl_2 , bianco, è insolubile in NH_3 e rimane sul filtro, L'ammoniaca rende nero questo precipitato trasformandolo in Hg finemente suddiviso (nero) e nel precipitato ammonio-cloruro mercurico (bianco):



II° GRUPPO
solfori insolubili in ambiente acido,
a basso prodotto di solubilità:

$$\text{P.S.} \leq 10^{-28}$$

Ambiente: H₂S

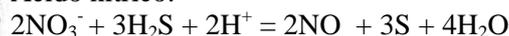
Cationi: Hg⁺⁺, Pb, Cu, Bi, Cd ... As, Sb, Sn

Il filtrato proveniente dal I° Gruppo deve essere:

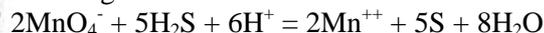
1) privo di sostanze ossidanti (Nitrati, Cromati, Permanganati).

Se la soluzione contiene una sostanza ossidante, i solfori dei metalli pesanti precipitano mescolati allo zolfo, il che rende difficile l'esame successivo del precipitato; si ha infatti una ossidazione dello ione solfuro a zolfo elementare:

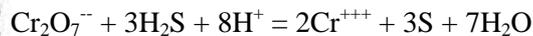
Acido nitrico:



Permanganati:



Bicromati:



Nota: nella reazione dei bicromati avviene un cambiamento di colore da giallo a verde.

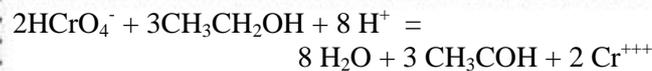
Eliminazione delle sostanze ossidanti:

Nitrati: per evaporazione.

Si svapora la soluzione aggiungendo al residuo, prima che sia tutto secco, un po' di HCl concentrato. Si svapora quasi completamente e si riprende con acqua distillata calda, acidificando infine q.b. con HCl.

Permanganati e cromati: per riduzione

Vengono ridotti aggiungendo alla soluzione cloridrica un po' di alcool etilico e bollendo fino a cambiamento di colore (da giallo a verde) ed eliminazione dell'eccesso di alcool: l'alcool viene ossidato ad aldeide:



2) Acido per HCl

Influenza dell'acidità sulla solubilità dei solfuri dei metalli pesanti

Consideriamo il solfuro di un metallo bivalente, MeS; il suo PS è

$$[\text{Me}^{++}] [\text{S}^{--}] = \text{P.S.} \quad (1)$$

combinando con la

$$[\text{H}^+]^2 [\text{S}^{--}] = K'_{\text{H}_2\text{S}} = 10^{-23} \quad (2)$$

otteniamo

$$[\text{Me}^{++}] = \text{PS} * 10^{23} [\text{H}^+]^2 \quad (3)$$

Dalla (3) si vede che:

- aumentando l'acidità (ossia diminuendo il pH) aumenta la solubilità, considerando il solfuro come completamente dissociato;

- diminuendo l'acidità (ossia aumentando il pH) diminuisce la solubilità, ossia si ha il precipitato.

In chimica analitica la concentrazione più usuale di una soluzione è 10^{-2} M e la precipitazione è giudicata quantitativa quando non resta più di 1/1000 di quanto si aveva in soluzione all'inizio della precipitazione, cioè in generale quando $[\text{Me}^{++}] \leq 10^{-5}$ M.

Dalla (3) si vede subito che con una soluzione 1N di HCl ($[\text{H}^+] = 10^0 = 1$, pH = 0) precipitano completamente i solfuri per i quali risulta:

$$[\text{Me}^{++}] = \text{PS} * 10^{23} * 1 \leq 10^{-5}$$

cioè i solfuri a basso prodotto di solubilità per i quali è appunto

$$\text{PS} \leq 10^{-28}$$

I PS dei solfuri del II° Gruppo variano da 10^{-53} per HgS a circa $3,6 * 10^{-29}$ per CdS e $4,2 * 10^{-28}$ per PbS.

Il CoS ha PS uguale a $3 * 10^{-28}$, il NiS: 10^{-24} e ZnS: $1,2 * 10^{-23}$.

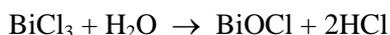
Se la $[\text{H}^+]$ fosse troppo piccola, ad es: $[\text{H}^+] = 10^{-3}$; pH = 3 succederebbe che

- precipiterebbero al II° Gruppo anche i solfuri di metalli dei gruppi successivi perchè verrebbe raggiunta il loro PS, p. es: ZnS:

$$[\text{Me}^{++}] = \text{PS} * 10^{23} * 10^{-6} \leq 10^{-5}$$
$$\text{PS} \leq 10^{-22} \quad \text{PS}_{\text{ZnS}} = 1,2 * 10^{-23}$$

- i composti di As^{5+} precipitano nel modo migliore solo in soluzione notevolmente acida

- si avrebbe idrolisi dei sali di Bi, Sb, con difficoltà di separazione:



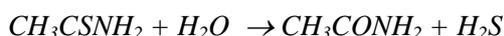
Inoltre se la soluzione fosse troppo acida, taliuni solfuri relativamente solubili di questo gruppo precipiterebbero solo incompletamente (vedi Sb_2S_3 , SnS_2), tanto più che trattando con H_2S l'acidità aumenta: l'introduzione dell'acido debole, poco dissociato H_2S porta in realtà alla liberazione di ioni $[\text{H}^+]$:



In base all'esperienza è stato constatato che le condizioni migliori di precipitazione si hanno in soluzione circa 1N in H^+ . Ma per le ragioni esposte (idrolisi, acetati alcalini., AS^{+5} , etc) bisogna in realtà partire da soluzioni più acide. Siccome in questo caso si verificano altri inconvenienti (incompleta precipitazione di alcuni solfuri), si giunge ad un compromesso iniziando la saturazione con H_2S su una soluzione 2N in H^+ cioè occorre aggiungere al filtrato 5 cc. di HCl conc.) e diluendo successivamente la soluzione fino ad un volume doppio, in modo che la soluzione diventi 1N in H^+ , e completando poi la saturazione.

*Uso della Tioacetammide
- esecuzione pratica -*

La tioacetammide si idrolizza in ambiente acido, o basico, a caldo, liberando H₂S secondo la reazione:



La soluzione proveniente dal I° gruppo viene trattata con 5 cc di sol. di tioacetammide al 4% e quindi, goccia a goccia, con HCl conc. fino a pH = 0.

Si riscalda per 20' a circa 60°, si diluisce con H₂O distillata fino a pH = 1. Si riscalda nuovamente per 20' (60°).

Si filtra.

Si elimina dalla soluzione l'H₂S e la tioacetammide in eccesso portandola all'ebollizione (controllare con cartina all'acetato di Pb). Si aggiunge qualche goccia di HNO₃ conc. e si passa al III° gruppo.

Il precipitato viene analizzato al II° Gruppo.

HgS nero

CdS giallo

PbS nero

As₂S₃-As₂S₅ giallo

Bi₂S₃ bruno

Sb₂S₃-Sb₂S₅ rosso-arancio

CuS nero

SnS bruno

SnS₂ giallo

Il precipitato del II° Gruppo si porta in capsula e si ricopre con poco polisolfuro ammonico (NH₄)-(S-S)_n-NH₄, si riscalda a piccola fiamma per 10' (non più di 50°) agitando continuamente.

I solfuri di As, Sb, Sn passano in soluzione come solfosalici: si usa polisolfuro per mandare in soluzione lo Sn come SnS₃⁻², Sn che rimarrebbe indisciolti in solfuro ammonico (NH₄)₂S.

Gli altri solfuri di Hg⁺⁺, Pb, Bi, Cu, Cd, rimangono indisciolti (solfobasi).

Se tutto il precipitato del II° Gruppo è solubile in poliosolfuro, se ne dedurrà, evidentemente, la mancanza degli elementi del sottogruppo delle solfobasi.

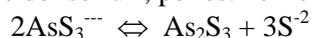
Si filtra per ricercare As, Sb, Sn secondo la metodologia (A).

Nel precipitato rimasto sul filtro si ricercano Hg, Pb, Bi, Cu, Cd secondo la metodologia (B).

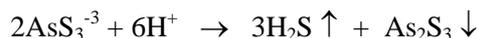
**II° Gruppo - A - sottogruppo delle solfoanidridi
(solfosali) As, Sb, Sn.**

Abbiamo visto che i solfuri di questo gruppo si ridisciogliono in ambiente alcalino per formazione di anioni in presenza di un eccesso di S^{2-} per formazione di complessi-solfuro.

Si tratta quindi il filtrato con HCl diluito, goccia a goccia, fino a reazione acida, agitando lentamente; si ha la riprecipitazione dei solfuri, per es. nell'equazione:



L'equilibrio si sposta a destra se vengono sottratti S^{2-} . Quando il pH diminuisce (per l'aggiunta di HCl diluito) S^{2-} tende a sparire per dare HS^{-1} , poi H_2S che sfugge sotto forma di gas e quindi sposta l'equilibrio a destra.



Si fa bollire per far raggrumare il precipitato e lo zolfo colloidale.

Si filtra e si lava il residuo, gettando via il filtrato e l'acqua acidulata per HCl di lavaggio.

Il residuo, costituito dai 3 solfuri, si porta in capsula e lo si fa bollire con HCl 1:1 (1 parte di HCl conc. ed 1 parte di H_2O), finchè cessa lo sviluppo di H_2S .

Con ciò i solfuri di Sn e Sb vanno in soluzione, mentre i solfuri di As rimangono indisciolti perchè hanno un PS più piccolo.

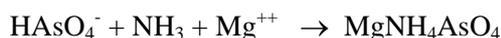
Si filtra e si ha:

a) un residuo che contiene As che si conferma nel modo seguente: viene trattato, in bicchiere coperto, con HNO_3 fumante o con H_2O_2 ammoniacale (ossida i solfuri di As ad acido arsenico H_3AsO_4) si fa bollire cautamente finchè non sia tutto disciolto e non si sviluppino più vapori bruni.

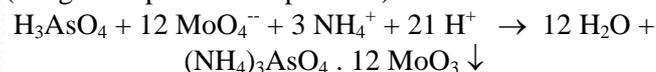
Si aggiunge poi un eccesso di NH_3 , si tratta con miscela magnesiaca ($NH_4Cl-MgCl_2$) e si agita fortemente.

Il precipitato bianco cristallino di arseniato ammoni-

comagnesiaco, si forma lentamente in presenza di poco As.:



Il molibdato ammonico in grande eccesso alla temperatura di ebollizione in soluzione nitrica, produce un precipitato giallo cristallino di arsenomolibdato-ammonico (sfregare le pareti della provetta):



b) una soluzione cloridrica che contiene Sn^{+4} , Sb^{+3} , e che si riconoscono nel modo seguente:

si fa bollire la soluzione per eliminare H_2S e per concentrarla; la si fa raffreddare e la si tratta con Zn metallico in quantità sufficiente a spostare tutto l' H_2 .

Precipitano contemporaneamente fiocchetti neri di Sb e Sn metallico.

Si aggiunge ancora HCl conc. e si scalda leggermente.

Lo Sn, più elettropositivo, sposta l'H dell'HCl e passa tutto in soluzione come Sn^{++} .

Se si ottiene una soluzione limpida, si può escludere la presenza di Sb, altrimenti si filtra.

La soluzione filtrata si tratta in provetta con cloruro mercurico, HgCl_2 , e si identifica lo Sn:



Se oltre allo Sn è presente Sb, questo, meno elettropositivo dell'H, non lo sposta dall'HCl, e resta indisciolto anche in un eccesso di acido concentrato caldo: viene separato, come si è detto, per filtrazione.

La polvere viene sciolta in capsula con acqua regia ($\text{HNO}_3 + 3\text{HCl}$); si tira a secco eliminando l' HNO_3 senza scaldare troppo.

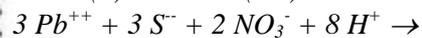
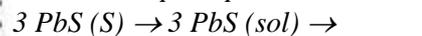
Si scioglie poi in qualche cc. di HCl diluito e si satura con H_2S : si ottiene un precipitato arancione che conferma la presenza di Sb.

**II° Gruppo - B - sottogruppo delle solfobasi
Hg, Pb, Bi, Cu, Cd**

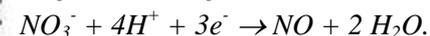
Il precipitato viene trattato in capsula con HNO_3 d=1,2 ($\text{1HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$) e si riscalda fino a che non si sviluppino più vapori rossi.

I solfuri di Pb, Bi, Cu, Cd vanno in soluzione come nitrati; resta indisciolto l' Hg_2S .

La reazione di ossidoriduzione permette la ridissoluzione di composti poco solubili



reazione di riduzione:



Nel caso specifico del Pb l'ossidazione procede un po' oltre: una parte dello S viene ossidata ad H_2SO_4 e si forma così PbSO_4 , quasi insolubile nell'acqua, che pertanto va a formare il residuo.

In tali condizioni però non si scioglie l' HgS che ha un $PS = 10^{-53}$, enormemente inferiore a quello degli altri solfuri del sottogruppo.

Per spiegare l'insolubilità del HgS in HNO_3 dil, consideriamo il potenziale di ossiriduzione del sistema



Ossidabilità dei solfuri: l'ossidazione dei solfuri in presenza d'acqua è regolata dalla relazione:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Rid}]} \right) = E_0 + 0,058/n \text{ Lg}$$

$$\left(\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Rid}]} \right) = E_0 + 0,058/2 \text{ Lg} \left(\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Rid}]} \right)$$

Dato che $[\text{S}] = 1$ costante in stato colloidale, si ha:

$$E = E_0 + 0,03 \text{ Log} (1/[\text{S}^{--}]) = E_0 - \text{Log} [\text{S}^{--}]$$

a Ph = 0 si ha $E_0 = 0,14 \text{ V}$

Il potenziale cui decorre l'ossidazione $\text{S}^{--} \rightarrow \text{S}$, cresce col diminuire della concentrazione $[\text{S}^{--}]$ e a ciò si deve la difficoltà che presenta l' HgS , avendo un PS enor-

memente inferiore a quello degli altri componenti il sottogruppo, ad andare in soluzione in HNO_3 .

Questo potenziale di ossi-riduzione permette di prevedere la reazione.

Quando un solfuro è poco solubile, $[\text{S}^-]$ è limitata dal PS di questo solfuro.

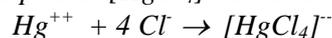
Più $[\text{S}^-]$ è piccola, più il potenziale E è grande (diventa > 0); dunque meno il solfuro è facile a ossidare (bisognerebbe imporre un potenziale $E' > E$): gli ioni S^- si ossidano con sempre maggior difficoltà.

Riportiamoci ai prodotti di solubilità (PS) dei solfuri.

Si ha, per es: $[\text{Hg}^{++}][\text{S}^-] = 10^{-53}$;
 $[\text{Mn}^{++}][\text{S}^-] = 10^{-10}$

Si vede che HgS è il più difficile da ossidare: resta innattaccato dal HNO_3 6N; il MnS umido, si ossida invece all'aria.

Perciò per provocare l'ossidazione $\text{S}^- + 2e^- \rightarrow \text{S}$ bisogna usare ossidanti più energici ($E_0 = 0,95\text{V}$ a $\text{pH}=0$ per l' HNO_3), come l'acqua regia ($\text{HNO}_3 + 3\text{HCl}$); per di più con acqua regia la concentrazione degli ioni Hg^{++} viene grandemente ridotta per la formazione del complesso $[\text{HgCl}_4]^-$ secondo la reazione:

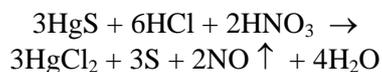


Si raffredda, si filtra e si ha così una soluzione nitrica ed un residuo insolubile in HNO_3 .

Esame del residuo (riconoscimento di Hg^{++}).

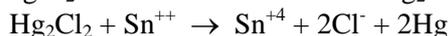
Lo si scioglie in capsula con acqua regia, si svapora cautamente fino a quasi secchezza (sali di Hg volatili), si riprende con H_2O e si filtra lo S eventualmente separatosi.

L'acqua regia scioglie HgS con formazione di cloruro e separazione di S :



Nel filtrato contenente HgCl_2 , si riconferma Hg con

SnCl₂, che riduce il HgCl₂ a Hg₂Cl₂ bianco insolubile, e quindi a metallo, secondo le seguenti equazioni:



Versando via il liquido sovrastante o bollendo il residuo con HCl dil., si ottiene il Hg in gocce ben visibili.

Esame della soluzione nitrica.

La soluzione viene concentrata a 2 cc. circa per eliminare la maggior parte di HNO₃ (PbSO₄ ivi solubile).

Vi si aggiungono alcuni cc di H₂SO₄ dil. (precauzione!).

Si svapora finchè cominciano a svilupparsi vapori bianchi di H₂SO₄.

Si lascia raffreddare.

Si diluisce con poca acqua.

PbSO₄ si scioglie in H₂SO₄ con formazione di bisolfato.

Con molta acqua però può precipitare il solfato basico di Bi.

Si lascia in riposo per qualche minuto.

In presenza di Pb si nota un precipitato bianco pesante pulverulento di PbSO₄.

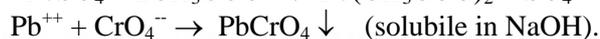
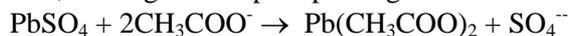
Si filtra ottenendo

un residuo bianco di PbSO₄, che va riconfermato (!), ed una soluzione con la rimanenza.

PbSO₄ si discioglie in un eccesso di ioni acetato, da cui si può riprecipitare (Pb⁺⁺) per addizione d'acido (ioni SO₄⁻² ovvero CrO₄⁻²).

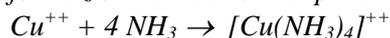
Il solfato di Pb si tratta sul filtro con acetato di ammonio caldo (PbSO₄ vi è facilmente solubile in queste condizioni).

Il filtrato limpido acidificato con acido acetico, per aggiunta di qualche goccia di bicromato di ammonio o di potassio, dà luogo ad un precipitato giallo di PbCrO₄.

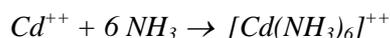


una soluzione che contiene i solfati di Cu, Cd, Bi, e che viene alcalinizzata nettamente con NH_3 fino a reazione basica.

Se è presente il Cu si produce una colorazione azzurra intensa per formazione del catione cupri-ammonico:



Anche il Cd dà un catione complesso con l' NH_3 , però incolore



cioè l'idrossido di Cd si ridiscioglie in NH_3 per formazione di complessi ammonio.

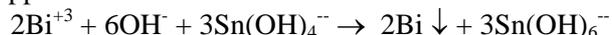
Il Bi dà un precipitato bianco di sali basici di composizione variabile, es: $\text{BiSO}_4.\text{OH}$, solfato basico di Bi.

A $\text{pH} = 0$ esiste soprattutto il catione Bi^{+3} ;

da $\text{pH} = 1-2$, dei sali basici possono far precipitare BiOCl , cloruro di bismutite.

Si filtra e si ha un **precipitato bianco**, ed una **soluzione ammoniacale** (azzurra o incolore a seconda che il Cu sia presente o assente).

Nel **precipitato bianco** si riconferma il Bi con stannito sodico: per eseguire la reazione si versano alcune gocce di una soluzione di cloruro stannoso, SnCl_2 ; in un eccesso di soluzione diluita con NaOH , si forma una soluzione incolore limpida di stannito sodico $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$; a questa si aggiunge la soluzione di sale di Bi neutralizzato il più possibile: immediatamente si forma il precipitato nero di Bi metallico, senza che sia visibile il precipitato bianco di $\text{Bi}(\text{OH})_3$ che si genera dapprima nella soluzione alcalina:

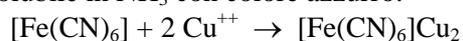


Nella **soluzione ammoniacale**:

- se è incolore (assenza di Cu^{++}) si ricerca direttamente il Cd^{++} saturandola con H_2S : in presenza di Cd si forma un precipitato CdS (è insolubile a $\text{pH} = 0-2$) dal colore variabile dal giallo canarino all'arancio fino al bruno, a

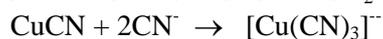
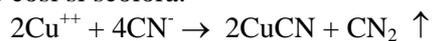
seconda delle condizioni. Si scioglie facilmente in HCl per la formazione di complessi CdCl_4^- .

- se è leggermente azzurra, è opportuno riconfermare il Cu^{++} . A tale scopo si acidifica una porzione della soluzione con HCl e si aggiunge ferricianuro di potassio: il $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ produce in soluzione neutra ed acida un precipitato gelatinoso rosso-bruno di ferricianuro rameico solubile in NH_3 con colore azzurro:



- se è azzurra (presenza di Cu^{++}), si aggiunge una soluzione di KCN goccia a goccia, fino a completa scolorazione.

KCN produce cianogeno e cianuro rameoso bianco; questo viene sciolto a sua volta dall'eccesso di KCN con formazione di cianocuprato (I) di K, incolore e la soluzione così si scolora:



L' H_2S non precipita CuS dalle soluzioni di cianocuprato di K che contengono abbastanza KCN (a differenza del Cd).

la soluzione viene poi saturata con H_2S : in presenza di Cd^{++} si ha un precipitato giallo di CdS:



Il CdS si scioglie facilmente in HCl per la formazione di complessi CdCl_4^{-2} .

III° GRUPPO (Idrossidi insolubili a pH = 9,2)

Ambiente: NH₄OH + NH₄Cl

Elementi: Al, Fe⁺³, Cr, (Mn), Terre Rare

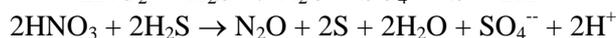
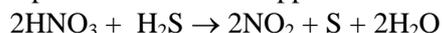
Il reattivo del III° Gruppo è l'NH₃ in presenza di cloruro ammonico; a questo gruppo appartengono quegli elementi i cui idrossidi precipitano in ambiente NH₃ + NH₄Cl cioè tamponato a pH = 9,2, (l'eccesso di NH₃ riporterebbe in soluzione gli idrati (Fe dei sali ferrici, Al, Cr, (Mn)).

A pH = 9,2 gli idrossidi di Al⁺³, Cr⁺³, Fe⁺³, sono poco solubili come quelli di Zn⁺², Mn⁺², Ni⁺², Co⁺², Cd⁺², etc.

Ma in presenza di di NH₄OH solo i primi tre precipitano perchè gli idrossidi di Zn⁺², Mn⁺², Ni⁺², Co⁺² sono solubili in presenza di NH₃-NH₄⁺ per formazione di complessi con l'NH₃ del tipo Me(NH₃)_n⁺.

Prima di effettuare la precipitazione bisogna ricordare che:

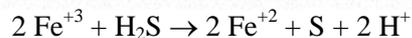
- bisogna eliminare completamente per ebollizione l'H₂S (odore, cartina all'acetato di Pb) altrimenti l'aggiunta di HNO₃ per ossidare il Fe, forma S colloidale e precipitazione del V° Gruppo.



Altrimenti se si esclude già a priori la presenza del Fe (ricordare a questo proposito che se la sostanza è tutta bianca si escludono: Fe, Co, Ni, Cu, Cr e (Mn)) e non si aggiunge HNO₃, l'NH₄⁺ con H₂S non svaporato preventivamente, forma (NH₄)₂S e precipitano gli idrati e i solfuri del III° e del IV° Gruppo.

- Cromati e bicromati sono già stati ridotti a sali di Cr⁺³ al II° Gruppo per azione dell'H₂S (altrimenti usare alcool etilico)

- L'H₂S ha ridotto al II° Gruppo i sali ferrici a ferrosi



Si avrebbe precipitazione incompleta di $\text{Fe}(\text{OH})_2$ bianco-verdastro perchè la sua solubilità è maggiore di quella di $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Aggiungere al filtrato proveniente dalla filtrazione del II° Gruppo qualche goccia di HNO_3 conc. e scaldare all'ebollizione per facilitare l'ossidazione di Fe^{+2} a Fe^{+3} .

ESECUZIONE PRATICA

Si fa bollire la soluzione fino all'eliminazione completa dell' H_2S (cartina all'acetato di Pb). Si ossidano i sali ferrosi aggiungendo qualche goccia di HNO_3 conc. e bollendo per 5-10'.

Al liquido ancora bollente si aggiunge prima NH_4Cl (2 gr circa) e poi NH_4OH , goccia a goccia e agitando (questo per impedire la formazione di *sol*i che passano attraverso il filtro: ricordiamo a questo proposito che la precipitazione è data da $v = k (\text{Q}-\text{S}) / \text{S}$, dove v è la velocità di precipitazione, k è una costante dipendente dalla temperatura, S è la solubilità e Q la sovrasaturazione); si fa bollire poi fino ad eliminare l'eccesso di NH_4OH (questo per recuperare il Cr come $\text{Cr}(\text{OH})_3$ se proveniente da sali cromatici).

Precipitano:

PS	Me(OH) ₃	COLORE
10 ⁻²	Al(OH) ₃	bianco-gelatinoso
10 ⁻⁷	Fe(OH) ₃	rosso-ruggine
10 ⁻⁰	Cr(OH) ₃	verde-grigio
10 ⁻²⁵	Mn(OH) ₂	bianco
		inbrunisce lentamente all'aria
		Mn ₂ O ₃ . n H ₂ O

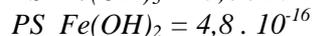
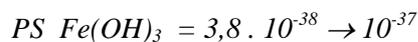


Si filtra ottenendo così un filtrato che passa al IV°

Gruppo ed un precipitato che si esamina come segue:
 lo si lava una volta con H₂O bollente contenendo un pizzico (meno di 1 gr) di NH₄Cl e poi 2 o 3 volte solo con acqua bollente gettando le acque di lavaggio.

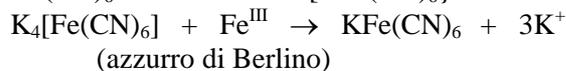
In piccole parti del precipitato si identificano separatamente gli idrati come segue:

L'idrossido Fe(OH)₃ precipita da pH = 2 (10⁻² M). In ambiente cloridrico si hanno dei complessi colorati in giallo.

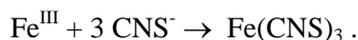


Per l'idrossido ferrico,

si scioglie una porzione del precipitato in HCl diluito e si tratta una parte della soluzione cloridrica con alcune gocce di K₄[Fe^{II}(CN)₆]: il ferrocianuro potassico produce nelle soluzioni dei sali ferrici, neutre o acide, un precipitato azzurro di ferricianuro di ferro (III) e K:



Un'altra parte della soluzione cloridrica si tratta con KCNS: il solfocianuro potassico produce nelle soluzioni dei sali ferrici una colorazione rosso sangue (di solfocianuro ferrico) estraibile con etere:



L'idrossido di alluminio Al(OH)₃, bianco, precipita verso pH = 3,9 (10⁻² M); a pH = 5 la precipitazione è quantitativa e si ridiscioglie da pH = 9 a pH = 12: la precipitazione è dunque quantitativa da pH = 5 a pH = 9.

La soluzione di alluminato comincia a precipitare a pH = 9,2; la precipitazione è totale a pH = 6,2.

$$[Al^{+3}][OH^-]_3 = PS = 10^{-32} \rightarrow$$

$$[OH^-] = 10^{-32}/10^{-5} = 10^{-27}$$

$$3 \log [OH^-] = -27 \rightarrow \log [OH^-] = -9 \rightarrow pOH = 9$$

$$pH = 14 - pOH = 5$$

$$Al(OH)_3 = Al^{+3} + 3 OH^-$$

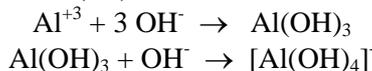
$$[Al^{+3}][OH^-]_3 = PS = 10^{-32} \quad [H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

$$[Al^{+3}] = PS/[OH^-]^3 = PS \cdot [H^+]^3/K_w^3 \rightarrow 10^{-5} = 10^{-32}/10^{-42} [H^+]^3$$

$$10^{-15} = [H^+]^3 \rightarrow 15 = 3 \log [H^+] \rightarrow pH = 5$$

Per l'idrossido di alluminio,
un'altra porzione del precipitato si fa bollire con soluzione 2N di NaOH.

L'idrossido alcalino produce lo stesso precipitato dell' NH_3 , cioè $Al(OH)_3$: esso però è facilmente solubile in un eccesso di NaOH con formazione di idrossialuminato alcalino (Na)



mentre gli altri idrati eventualmente presenti restano indisciolti e si separano per filtrazione.

Al filtrato in provetta, si aggiunge NH_4Cl in eccesso e si scalda all'ebollizione. In presenza di Al si ottiene un precipitato bianco gelatinoso di idrato di Al: infatti per ebollizione con ioni NH_4^+ gli alluminati vengono totalmente decomposti:



L'idrossido di Cr, $Cr(OH)_3$, cerde-grigio, precipita verso $pH = 5$ ($10^{-2} M$). Si ridiscioglie verso $pH = 12$.

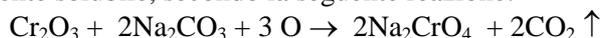
Per ebollizione della soluzione, $Cr(OH)_3$, meno solubile, precipita totalmente.

Per l'idrossido di cromo,
con una porzione del precipitato si fa la conferma con la miscela alcalino-ossidante $Na_2CO_3 + KNO_3$.

Arroventando l'idrossido di Cr, si ottiene l'ossido verde, il quale dopo forte calcinazione, diventa insolubile negli acidi:



Per scioglierlo lo si fonde con $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{KNO}_3$, con che esso si trasforma in cromato sodico giallo, facilmente solubile, secondo la seguente reazione:



Il catione Mn^{+2} è rosa pallido.

$\text{Mn}(\text{OH})_2$, bianco, precipita verso $\text{pH} = 8,5$ (10^{-2} M), completamente a $\text{pH} = 10$ (10^{-5} M). Si ridiscioglie estremamente poco in ambiente alcalino.

Non precipita in presenza di NH_3 (complessi-ammonio). Si ossida all'aria imbrunendo.

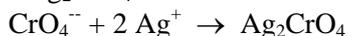
Per l'idrossido di Mn, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, in presenza di Mn si ha una massa gialla di manganato sodico



Se la massa è verde bisogna ricercare anche il Cr (il verde maschera il giallo): si scioglie in poca H_2O bollente e si acidifica con CH_3COOH (con ciò si ha effervescenza perchè Na_2CO_3 in eccesso si decompone con sviluppo di CO_2 ; si fa bollire per eliminare la CO_2 rimasta in soluzione).

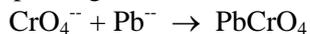
Si filtra e si tratta il filtrato con AgNO_3 o $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

In presenza di Cr si ha rispettivamente un precipitato rosso-bruno di Ag_2CrO_4 :



(solubile in NH_3 per formazione di complessi)

ovvero un precipitato giallo di PbCrO_4 :



(solubile in HNO_3).

IV° GRUPPO

Ambiente: $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ in presenza di $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$

Elementi: Co, Ni, Mn, Zn

Il IV° Gruppo comprende i metalli che non vengono precipitati dall' HCl , nè dall' H_2S in soluzione acida, nè dall' NH_3 in presenza di NH_4Cl , e vengono invece precipitati come solfuri dall' H_2S in soluzione ammoniacale $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

In questo Gruppo si precipitano con $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (3 cc di tioacetammide) quei solfuri che sono solubili in ambiente acido e che hanno un alto PS, ragion per cui non è avvenuta la loro precipitazione al II° Gruppo.

Qui invece l'ambiente è alcalino (soluzione proveniente dal III° Gruppo).

A questo proposito ricordiamo che $[\text{S}^-] \propto [\text{H}^+]^2$. Tanto più è basso $[\text{H}^+]$, tanto più è alto $[\text{S}^-]$, e quindi tanto più è alto il PS.

Se occorre, si aggiunga ancora NH_4Cl che deve essere in eccesso (ZnS facilmente flocculabile).

COMPOSTO	PS
CoS	$1,9 \cdot 10^{-27}$
NiS	$1,4 \cdot 10^{-24}$
ZnS	$1,2 \cdot 10^{-23}$
MnS	$1,4 \cdot 10^{-5}$

Ricordare che:

- a pH = 2,5 precipita solo ZnS;*
- a pH = 4,5 i solfuri di Zn, Co, Ni precipitano quantitativamente e FeS parzialmente (Fe già precipitato al III° Gruppo);*
- a pH = 5,4 i solfuri di Zn, Ni, Co e Fe precipitano quantitativamente e il Mn resta in soluzione.*

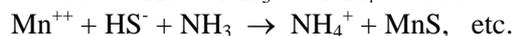
Esecuzione pratica:

il filtrato proveniente dal III° Gruppo, alcalino per $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{OH}$ viene riscaldato e addizionato a caldo, goccia a goccia di 2 cc di NH_4OH e 3 cc di tioacetamide, fino a che non si osserva più formazione di precipitato.

Precipitano:

NiS, nero
CoS, nero
MnS, rosa
ZnS, bianco

secondo le seguenti equazioni:



Si porta all'ebollizione per facilitare la flocculazione dello ZnS e quindi si filtra.

In eccesso di $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, NiS va facilmente in sospensione colloidale che passa sotto il filtro colorando il filtrato di bruno. Se si riscontra che dopo filtrazione il filtrato è bruno, si può separare NiS colloidale da questa soluzione acidificando con sufficiente quantità di CH_3COOH bollendo e rifiltrando.

Dopo filtrazione si avrà un filtrato che va al V° Gruppo ed un precipitato di solfuri. Questo viene lavato con H_2O contenente alcune gocce di $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, trascurando le acque di lavaggio (il lavaggio viene eseguito con H_2O contenente poco reattivo precipitante onde evitare di asportare il precipitato per solubilità), trasportato in capsula e trattato con HCl diluito, agitando.

Con ciò MnS e ZnS vanno in soluzione, mentre CoS e NiS rimangono indisciolti. Si filtra e si ha una soluzione (Mn^{++} , Zn^{++}) ed un residuo (NiS, CoS).

Esame del residuo nero (NiS, CoS)

NiS, nero, precipita verso pH = 3,5 - 5

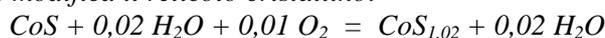
CoS, nero, precipita verso pH = 4,5 - 4,8

Il solfuro precipitato evolve rapidamente e diviene po-

co solubile in HCl. La variazione di solubilità può essere spiegata sia per variazione di grossezza dei grani del precipitato, sia per trasformazioni nelle altre forme allotropiche β e γ insolubili in HCl diluito.

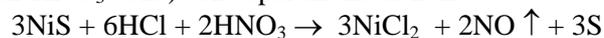
La ragione della insolubilità di CoS negli acidi minerali diluiti è la stessa che per il NiS.

Si dà anche un'altra spiegazione: si ammette cioè che CoS sia solubile negli acidi. Questo solfuro però, quando venga precipitato in presenza anche di una minima quantità di aria, assorbe un eccesso di zolfo che ne modifica il reticolo cristallino:

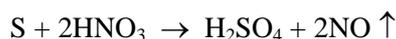


Il composto $\text{CoS}_{1,02}$ è un esempio di "Bertolluro" cioè un composto che non segue la legge delle proporzioni definite e costanti. Lo zolfo in eccesso rispetto al "Daltonuro" CoS, può essere nel reticolo in forma di zolfo interstiziale. La differenza di proprietà tra CoS e $\text{CoS}_{1,02}$ sono analoghe a quelle che si possono riscontrare tra il ferro dolce ed un acciaio.

Si tratta il residuo in capsula con poca acqua regia: i solfuri di Ni e Co sono solubili nell'acqua regia (e nell' HNO_3 conc) con separazione di zolfo:



Prolungando l'azione dell'acqua regia, tutto lo zolfo va a poco a poco in soluzione ossidandosi ad acido solforico:

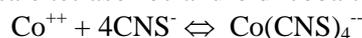


Si svapora fino quasi a secchezza e si scioglie il residuo in H_2O . Nella soluzione acquosa neutra si procede nella identificazione di Ni e di Co.

Ni: una porzione della soluzione acquosa neutra viene trattata con NH_3 fino a reazione alcalina e si aggiungono poi 1-2 cc di una soluzione alcoolica all'1% di dimetilgliosima. Bollendo si separa un precipitato rosa di Ni-dimetilgliosima.

Il precipitato è un complesso interno e fra i sali che la dimetilgliosima forma, quello di Ni è il meno solubile. Interferenze: Fe (II) = intensa colorazione rossa, ma non un precipitato; Cu (II) = complessi solubili viola; Co (III) = complessi solubili marrone.

Co: una porzione della soluzione acquosa neutra o leggermente acida viene trattata con una soluzione concentrata di NH_4CNS : colorazione azzurra per la formazione di un sale tetrasolfocianuro di cobalto (II):

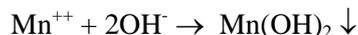


Esame della soluzione (MnCl_2 , ZnCl_2)

La soluzione viene bollita fino ad eliminazione di H_2S (cartina all'acetato di Pb), si lascia raffreddare e si tratta con un eccesso di NaOH fino a reazione nettamente alcalina.

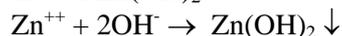
$\text{Mn}(\text{OH})_2$ bianco, precipita verso $\text{pH} = 8,5$ (10^{-2} M). Si ridiscioglie estremamente poco in ambiente fortemente alcalino (non precipita in presenza di NH_3 (complessi-ammine)).

Mn: se è presente Mn, si forma un precipitato bianco di $\text{Mn}(\text{OH})_2$



che all'aria imbrunisce per formazione (ossidazione) di $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Zn: se è presente Zn, questo dà in un primo tempo un precipitato bianco di $\text{Zn}(\text{OH})_2$



che si ridiscioglie nell'eccesso di alcali per formazione di idrossizincato



$\text{Zn}(\text{OH})_2$, bianco, precipita verso $\text{pH} = 6,5$ (10^{-2} M). Si scioglie verso $\text{pH} = 14$.

NH_3 discioglie l'idrossido per formazione di complessi-ammine.

Pertanto si filtra, si lava il filtrato e vi si riconferma il Mn con uno dei saggi visti al III° Gruppo. Tale ricon-

ferma è necessaria perchè se l'HCl ha sciolto una parte di CoS, questo precipiterebbe con NaOH come Co(OH)_2 che imbrunisce all'aria alla stessa maniera di Mn(OH)_2 .

Nel filtrato si identifica lo Zn, acidificando debolmente ($\text{pH} = 6$) la soluzione alcalina con CH_3COOH e saturando con H_2S . H_2S precipita completamente dalle soluzioni acetiche, ZnS bianco.

Nell'acido acetico ZnS è insolubile; invece è solubile negli acidi minerali, purchè siano presenti in concentrazione sufficiente.

V° GRUPPO

Ambiente: $(\text{NH}_4)_2 \text{CO}_3$

Elementi: Ca, Sr, Ba

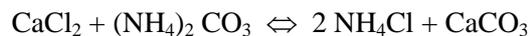
Il reattivo del V° Gruppo è il $(\text{NH}_4)_2 \text{CO}_3$ in presenza di $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_3$; a questo gruppo appartengono quegli elementi le cui soluzioni, trattate con tale reattivo, precipitano sotto forma di carbonati, cioè Ca^{++} , Sr^{++} , Ba^{++} .

Gli idrossidi non si formano che in ambiente assai alcalino.

Se il filtrato proveniente dal IV° Gruppo è bruno, si acidifica con acido acetico, si aggiungono pezzetti di carta da filtro, si bolle e si rifultra.

Si svapora la soluzione limpida fino a secco per eliminare i sali ammoniacali presenti, il cui eccesso impedirebbe la precipitazione dei carbonati alcalino-terrosi (legge dell'azione di massa).

es:



Questa reazione è reversibile: in presenza di molto NH_4Cl e poco $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ la precipitazione del carbonato non avviene.

Prima che il liquido sia tutto esaurito conviene aggiungere un po' di HCl dil., si discioglie tutto con H_2O fino a 30-40 cc. e alla soluzione così ottenuta si aggiunge una punta di spatola di NH_4Cl , si porta all'ebollizione e si aggiunge NH_3 fino a reazione alcalina ($\text{pH} = 9,2$) e quindi goccia a goccia, soluzione di $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ in leggero eccesso fino a completa precipitazione; si bolle per qualche minuto per trasformare il precipitato da fioccoso a cristallino (la velocità di precipitazione è piccola a freddo, più grande a caldo (Vedi III° Gruppo)).

Precipitano così Ca^{++} , Sr^{++} , Ba^{++} , come carbonati.

Elementi	Prod. di sol. PS
----------	------------------

BaCO ₃	8 · 10 ⁻⁹
-------------------	----------------------

CaCO ₃	4,8 · 10 ⁻⁹
-------------------	------------------------

SrCO ₃	1,6 · 10 ⁻⁹
-------------------	------------------------

Si filtra e si ha una soluzione che va al VI° Gruppo ed un residuo di carbonati alcalino-terrosi.

Il Mg, se presente, può essere ricercato direttamente da questa soluzione del VI° Gruppo, con la reazione specifica sottoindicata:

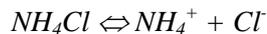
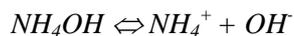
NaOH + giallo tiazolo + Soluzione (con Mg) dà un precipitato complesso chelato interno color rosa che per riscaldamento floccula in particelle rosse.

NB: Per quanto riguarda Li⁺, Na⁺, K⁺, se eventualmente presenti, essi sono già stati trovati in precedenza con la reazione a secco, emissione con fiamma su filo di Pt.

Prima di alcalinizzare con NH₃ bisogna aggiungere NH₄Cl perchè altrimenti il Mg precipiterebbe in parte come idrato e in parte come carbonato, con reazione reversibile:



In presenza di sali ammoniacali, ad esempio NH₄Cl la dissociazione dell'NH₃ retrocede per la legge dell'azione di massa:



tanto che la concentrazione degli ioni OH⁻ risultante non raggiunge più quella necessaria per la precipitazione di Mg(OH)₂.

Questo comportamento è senz'altro spiegabile considerando il PS di Mg(OH)₂

$$[Mg^{++}] [OH]^{-2} = 1,4 \cdot 10^{-11} \rightarrow \rightarrow \rightarrow$$

$$[OH] = (1,4 \cdot 10^{-11} / [Mg^{++}])^{1/2}$$

dalla seconda relazione si ottiene la concentrazione $[OH]$ che è necessaria per precipitare lo ione Mg^{++} , per es: fino a $10^{-3} M$, nel modo seguente:

$$[OH] = (1,4 \cdot 10^{-11} / 10^{-3})^{1/2} =$$

$$= 1,2 \cdot 10^{-4} \rightarrow \rightarrow \rightarrow pOH = 4 - \log 1,2$$

Affinchè lo ione Mg^{++} sia precipitato come idrossido fino a $10^{-3} M$ è necessario che la soluzione di NH_3 raggiunga l'alcalinità indicata dal pOH , ossia:

$$pH = 14 - pOH = 14 - 4 + \log 1,2 = 10,6$$

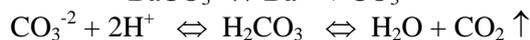
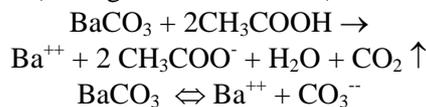
La soluzione $10^{-3} M$ precipita verso $pH = 10,6$.

Fine della precipitazione verso $pH = 12$.

Ora, in presenza di sali ammoniacali $NH_3 + NH_4^+$ si trova a realizzare $pH = 9,2$: l'idrossido è già assai solubile. Al fine dunque, di evitare la precipitazione di $Mg(OH)_2$, si parte da ambiente acido e si precipita in ambiente $NH_3 + NH_4^+$.

Esame del residuo.

Il precipitato dei carbonati viene trattato con poco acido acetico diluito, bollente, fino a soluzione, vediamo il caso del Ba (analogo al Ca ed allo Sr):



Ca: si tratta un'aliquota della soluzione con H_2SO_4 dil. per eliminare Ba e Sr. Si filtra ed il filtrato reso alcalino con NH_3 (non si deve avere precipitato) viene trattato con soluzione di ossalato ammonico.

In presenza di Ca si ha un abbondante precipitato microcristallino di $CaC_2O_4 \cdot 2H_2O$.

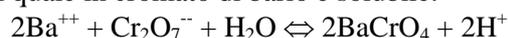
Con H_2SO_4 dil., il Ba si elimina in modo praticamente completo, lo Sr in gran parte, mentre rimane abbastanza Ca in soluzione per dare una reazione immediata con lo ione ossalato.

Fortunatamente, benchè lo Sr non venga eliminato in modo completo, SrC_2O_4 non precipita perchè esso ha una solubilità dell'ordine dei grandezza del solfato.

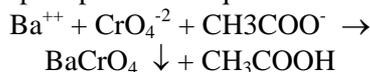
Rimanente della soluzione (Ba, Sr).

Si aggiunge una punta di spatola di CH_3COONa per tamponare la soluzione ($\text{pH} = 4,8$) e poi un leggero eccesso di $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, e quindi si bolle per qualche minuto. Se è presente Ba si ha un precipitato giallo di BaCrO_4 (a differenza del Ca e dello Sr).

Il cromato di bario è insolubile in CH_3COOH , solubile negli acidi minerali; la precipitazione con i bicromati non può essere completa in quanto il bicromato libera H^+ nel quale il cromato di bario è solubile:



per aggiunta di CH_3COONa gli ioni H^+ formati, vengono tamponati (si riduce $[\text{H}^+]$) e con essa la solubilità di BaCrO_4 e la precipitazione è quantitativa:



Il cromato di bario, giallo, è quindi precipitato in tampone acetato.

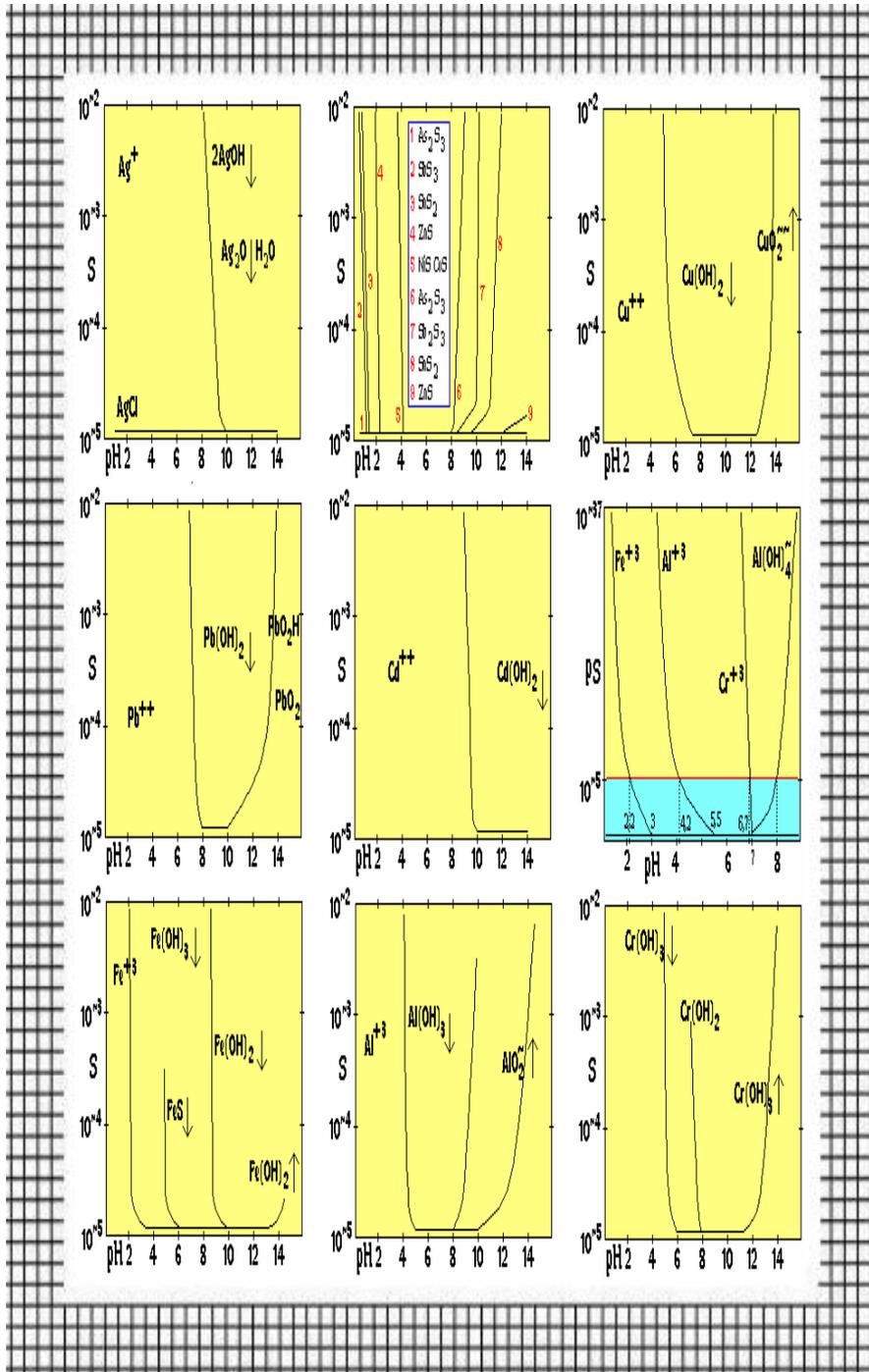
Si filtra e si ha un residuo giallo di BaCrO_4 (il Ba si conferma alla fiamma: colore verde pallido) e una soluzione (gialla per eccesso di $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) in cui si dovrà ricercare lo Sr.

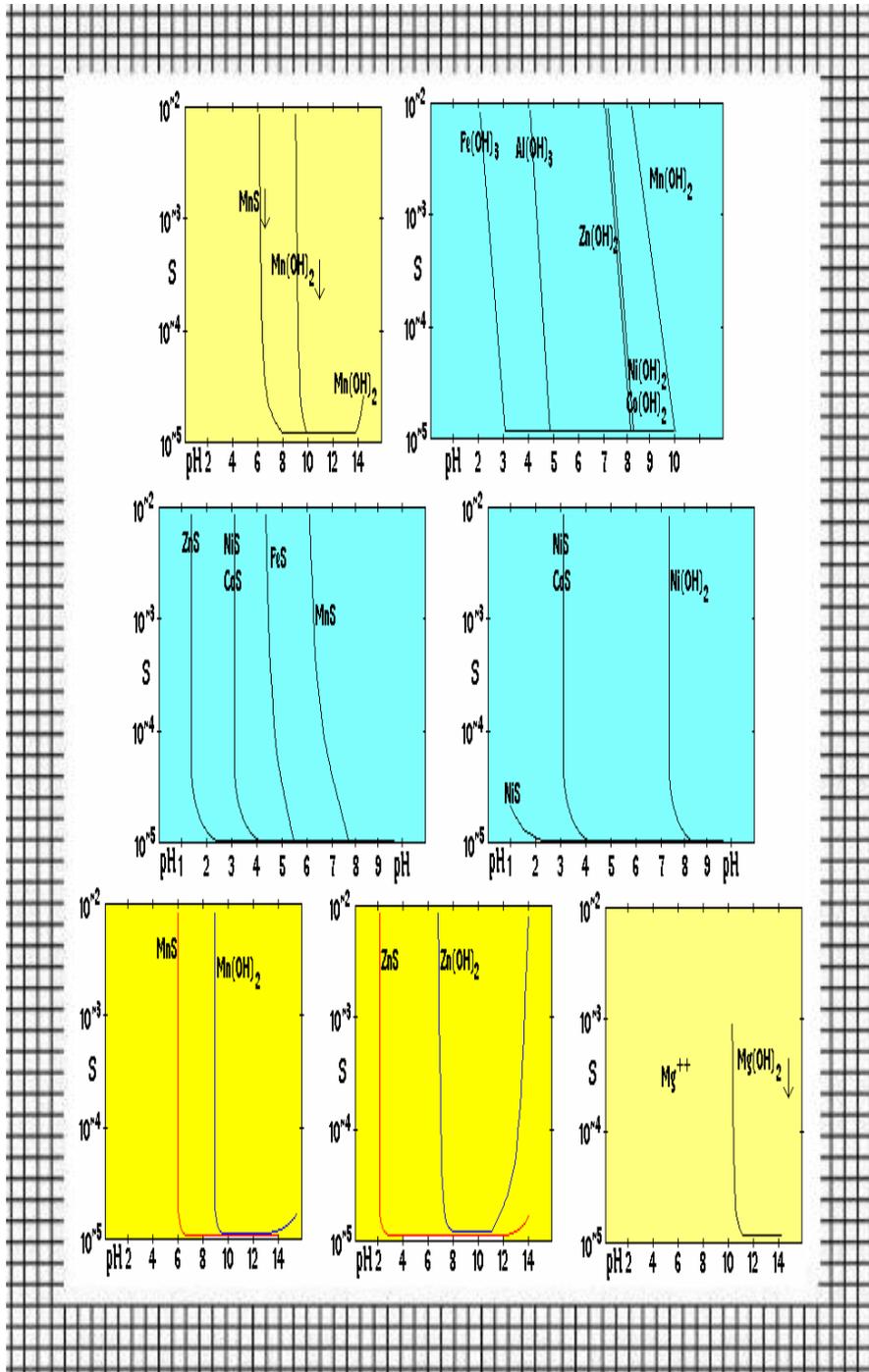
Sr: la soluzione che può contenere Sr, viene trattata con egual volume di alcool (riduzione di $[\text{H}^+]$).

Un precipitato giallo (SrCrO_4) indica la presenza dello Sr. Lo stronzio viene confermato trattando una piccola porzione della soluzione da cui è stato eliminato il Ba come BaSO_4 , con soluzione satura di CaSO_4 .

Un intorbidamento microcristallino (SrSO_4) conferma la presenza dello stronzio.

Il precipitato si conferma alla fiamma: colore rosso sangue, persistente nella parte riducente alta del Bunsen.





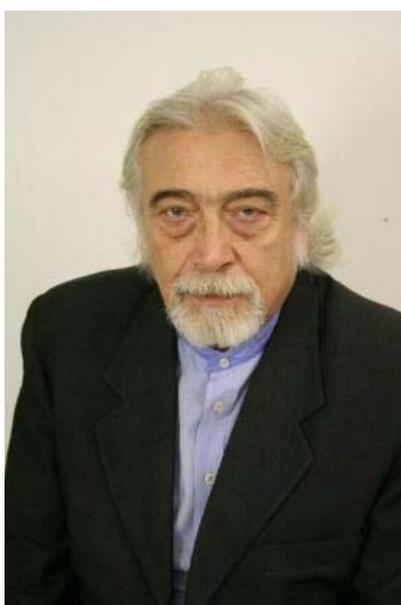
CONCLUSIONE

Probabilmente di blocchi ce n'è ancora.

Ma penso che così basti.



Antonio Enig



D. P. Errigo

Biocibernetico.

Dopo gli studi Classici e Musicali, si laurea in Ingegneria Chimica ed in Filosofia Teoretica.

E' specialista in Robotica, Plasma, Laser, Cibernetica, ed altro in vari settori scientifici ed umanistici tra cui Filosofia del Linguaggio ed Ambiente.

Per alcuni anni ha tenuto lezioni e seminari in alcune Università italiane, ed è stato eletto Parlamentare della Repubblica nella XIII° Legislatura (1996-2001).

finito di comporre nel mese di ottobre 2008