

h

Chimica Fisica Magistrale

Docente
Silvia Orlandi

Appunti di lezione

Redattore:
Alessandro Suprani
alessandro.suprani@studio.unibo.it

Indice

I	Orlandi	2
1	Modellazione Molecolare: Introduzione e Concetti Fondamentali	2
1.1	Componenti della Modellazione Molecolare	2
1.1.1	Scelta del Modello e della Tecnica Computazionale	2
2	Forze Intermolecolari	2
2.1	Interazioni Elettrostatiche e Distribuzione di Carica	3
2.2	Interazione carica-carica	3
2.3	Momento di Dipolo e Polarizzabilità	3
2.3.1	Interazione di Keesom (Dipolo permanente - Dipolo permanente)	4
2.3.2	Induzione di Debye (Dipolo Permanente - Dipolo indotto)	5
2.3.3	Interazioni di London (Dipolo indotto-Dipolo indotto)	5
2.3.4	Le interazioni di Van del Waals	5
2.3.5	L'effetto ritardante	6
2.4	Repulsione	6
2.5	Legami ad idrogeno	7
2.6	Interazioni idrofobiche	7
2.7	Sommario	7
3	Modelli molecolari e Meccanica Molecolare	8
3.1	Potenziali di coppia	8
3.1.1	Sfere rigide	8
3.2	Sfere soft repulsive	10
3.2.1	Modelli flessibili	11
3.3	Cariche parziali	12
3.3.1	Buckingham + cariche	12
3.3.2	Lennard-Jones + cariche	12
3.4	Meccaniche Molecolari	13
3.4.1	Interazioni di stretching	14
3.4.2	Interazione di bending	15
3.4.3	Interazione di torsione	15
3.4.4	Energia non associata ai legami	15
3.4.5	Applicazioni dei MM	16
3.5	Identificazione di un Minimo Locale	16
4	Termodinamica Statistica	18
4.1	Richiami di termodinamica classica	18
4.1.1	Primo Principio	18
4.1.2	Secondo Principio	18
4.1.3	Secondo principio: formulazione basata sull'entropia	20
4.1.4	Terzo Principio	21
4.2	Dalla Termodinamica Classica alla Termodinamica Statistica	23
4.3	Primo postulato della Termodinamica Statistica	25
II	Spettroscopia	26
1	Primo	26

Parte I

Orlandi

1 Modellazione Molecolare: Introduzione e Concetti Fondamentali

La modellazione molecolare è uno strumento fondamentale per calcolare le proprietà di molecole troppo complesse per essere analizzate manualmente. Sebbene sia possibile teorizzare le interazioni molecolari, l'esperimento rimane il riferimento finale, poiché non possiamo sempre essere certi se un eventuale errore risieda nella teoria, nell'esperimento stesso, o in entrambi. Per questo motivo, è cruciale disporre di un metodo che consenta di simulare molecole e le loro interazioni, poiché le simulazioni fungono da ponte tra i modelli teorici e i dati sperimentali.

Le simulazioni molecolari possono dimostrare l'inadeguatezza di un modello oppure testare l'affidabilità di una teoria. Si rivelano particolarmente utili quando le condizioni sperimentali sono difficili da replicare o quando l'esperimento reale non è facilmente attuabile. Nelle teorie scientifiche, le simulazioni permettono di valutare la bontà della teoria stessa.

1.1 Componenti della Modellazione Molecolare

La modellazione molecolare si compone di due elementi fondamentali: il **modello molecolare** e la **tecnica computazionale** utilizzata. È importante notare che non studiamo il sistema reale, ma un suo modello. Pertanto, la scelta di un modello adeguato è essenziale: un modello è valido finché riesce a riprodurre fedelmente il comportamento del sistema reale.

Un **modello** è una descrizione idealizzata di un sistema, espressa attraverso strumenti matematici, che diventa la base per comprendere, calcolare e prevedere il comportamento del sistema stesso. In generale, i modelli molecolari si dividono in:

- **Modelli atomistici:** rappresentano con dettaglio elevato tutti gli atomi coinvolti.
- **Modelli a grana grossa:** condensano i dettagli atomistici in gruppi (ad esempio, cilindri o altre forme semplificate) caratterizzati da proprietà fondamentali come carica, polarità e dimensioni.

Esiste anche una terza categoria, i **modelli quantomeccanici**, che offrono un livello di dettaglio ancora più elevato, considerando esplicitamente anche gli elettroni.

1.1.1 Scelta del Modello e della Tecnica Computazionale

I modelli a grana grossa sono spesso preferiti per la loro minore complessità computazionale, ma se realizzati correttamente possono comunque fornire informazioni utili. In questi modelli, ogni molecola è rappresentata da una particella rigida con una forma semplice, utile per comprendere il *packing* molecolare (come le molecole si organizzano nello spazio).

La scelta della tecnica computazionale dipende dalla scala temporale e dalla dimensione del sistema in esame. Se l'interesse è rivolto a fenomeni che si sviluppano su tempi lunghi (secondi o decimi di secondo) e coinvolgono sistemi di grandi dimensioni, si ricorre spesso a modelli a grana grossa e tecniche come il **Monte Carlo**. Per fenomeni che avvengono su scale temporali più brevi e sistemi più piccoli, si utilizzano invece metodi come la **dinamica molecolare**. Quando si considerano scale ancora più ristrette, si applicano modelli **quantomeccanici**.

2 Forze Intermolecolari

La scelta del modello si basa principalmente sulla comprensione delle forze intermolecolari. Queste forze sono deboli nei gas, rilevanti nei liquidi e molto forti nei solidi. Le principali interazioni intermolecolari sono:

1. **Interazioni repulsive** (principio di Pauli).
2. **Interazioni coulombiane** (tra cariche di segno opposto).

3. **Forze di Van der Waals** (interazioni tra dipoli).

4. **Legami a idrogeno** (interazioni dipolo-dipolo).

Ogni interazione ha un *range di effetto* differente: le interazioni repulsive, ad esempio, hanno un raggio d'azione molto limitato, mentre quelle di Van der Waals si estendono su un raggio più ampio.

2.1 Interazioni Elettrostatiche e Distribuzione di Carica

Le interazioni intermolecolari sono influenzate dalla distribuzione della carica elettrica nelle molecole. Le molecole possono essere descritte come distribuzioni di cariche positive (nuclei) e negative (elettroni), la cui densità di carica può essere calcolata attraverso metodi quantistici, tecniche di diffrazione a raggi X o microscopi a forza atomica (AFM).

La densità elettronica di una molecola A può essere calcolata elevando alla seconda la funzione della onda elettronica:

$$\rho_{\text{el}}^A(\mathbf{r}) = n_A \int |\Phi_0^A(\mathbf{r}, \mathbf{r}'_2, \dots, \mathbf{r}'_{n_A})|^2 d\mathbf{r}'_2 \dots d\mathbf{r}'_{n_A}$$

Aggiungendo la carica puntuale nucleare Z_α , la densità di carica della molecola A risulta essere

$$\rho_{\text{tot}}^A(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}) - \rho_{\text{el}}^A(\mathbf{r})$$

Con \mathbf{r} coordinata generica e \mathbf{R}_{α} coordinata del nucleo. Quindi l'interazione elettrostatica tra due entità A e B è:

$$U = \int \int \rho_{\text{tot}}^A(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \rho_{\text{tot}}^B(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

L'interazione elettrostatica tra due atomi può essere espressa come una sommatoria di termini coulombiani, dove ogni termine rappresenta la differenza tra densità nucleare ed elettronica attorno all'atomo.

$$\sum_i \sum_j \frac{Q_i^A Q_j^B}{D_{iA,jB}}$$

2.2 Interazione carica-carica

Le forze intermolecolari si basano sull'interazione elettrostatica tra cariche. Si segue la legge di Coulomb e quindi l'energia potenziale tra due cariche Q_1 e Q_2 a distanza D è:

$$U = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 D}$$

risulta chiaro che se le cariche hanno segno opposto, l'energia potenziale è negativa e diminuisce man mano che si avvicinano. In un mezzo con costante dielettrica $\epsilon > 1$, la forza elettrostatica è ridotta.

2.3 Momento di Dipolo e Polarizzabilità

La proprietà che caratterizza molte interazioni intermolecolari è il **momento di dipolo**, misurato in Coulomb-metro o Debye. Questo momento descrive la separazione delle cariche all'interno di una molecola.

$$\mu = Qd$$

Ma se più di due cariche sono presenti bisogna integrare la densità di carica ρ su tutto il volume della molecola, dando così la definizione di **momento di dipolo**

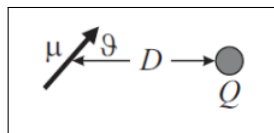
$$\vec{\mu} = \int \rho_e(\vec{r}) \vec{r} dV$$

Interazione Carica - Dipolo fisso

L'energia potenziale di una carica con un momento di dipolo è

$$U = -\frac{Q\mu\cos\delta}{4\pi\epsilon_0 D^2}$$

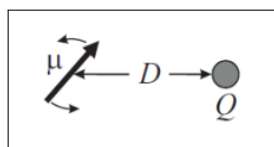
con δ angolo di avvicinamento della carica e μ direzione della carica.



Interazione Carica - Dipolo mobile

Una molecola con dipolo è di norma parecchio mobile. Se il dipolo è libero di ruotare ed è vicino ad una carica positiva, tende a ruotare fino a orientare il suo polo negativo verso la carica positiva, contemporaneamente le fluttuazioni termiche lo allontanano da un orientamento perfetto. Quindi in media, rimane un orientamento preferenziale netto e il dipolo viene attratto dalla carica, ma il raggio delle interazioni si riduce. L'energia potenziale media risulta essere quindi:

$$U = \frac{Q^2\mu^2}{6(4\pi\epsilon_0)^2 k_B T D^4}$$



2.3.1 Interazione di Keesom (Dipolo permanente - Dipolo permanente)

Due dipoli liberi di ruotare si attraggono dato che preferiscono orientarsi in modo da avere le cariche opposte dirimpetto

$$U = -\frac{\mu_1^2\mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_0)^2 k_B T D^6}$$

L'interazione di Keesom diminuisce all'aumentare della temperatura, dato che i movimenti termicamente indotti dei dipoli permanenti disordinano il loro allineamento reciproco. Notare la dipendenza della distanza alla sesta (D^6).

Interazione Carica - molecola non polare

Quando una carica si avvicina a una molecola priva di un momento dipolare induce uno spostamento di carica nella molecola non polare, creando così un momento dipolare **indotto** che interagisce con la carica.

$$U = -\frac{Q^2\alpha}{2(4\pi\epsilon_0)^2 D^4}$$

Dobbiamo quindi definire la polarizzabilità. La **polarizzabilità** (α) misura la facilità con cui una molecola può essere distorta elettricamente e dipende dalla sua dimensione. Più un atomo è grande, meno sono trattenuti saldamente gli elettroni esterni e più facilmente il guscio elettronico può essere distorto da un campo elettrico. Si misura in $C^2 m^2 J^{-1}$.

$$\mu_{ind} = \alpha E$$

Dove E è l'intensità del campo elettrico creato dalla carica. In molti casi, si utilizza il **volume di polarizzabilità**, che è paragonabile al volume della molecola.

$$\alpha' = \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0}$$

2.3.2 Induzione di Debye (Dipolo Permanente - Dipolo indotto)

Una molecola polare (con un dipolo permanente μ) può interagire con una molecola polarizzabile (con una polarizzabilità α). Questo succede perchè il dipolo permanente può indurre un momento di dipolo nella molecola polarizzabile. Il dipolo indotto segue poi il cambiamento di orientamento del dipolo permanente. Il dipolo indotto interagisce con il dipolo permanente della prima molecola e se è libero di ruotare, l'energia libera di Helmholtz risulta essere

$$U = -\frac{\mu^2 \alpha}{(4\pi\epsilon_0)^2 D^6}$$

Nota come **Interazione/induzione di Debye**. E' una interazione sempre attrattiva e non dipende dalla T. Notare la dipendenza dalla distanza alla sesta (D^6).

2.3.3 Interazioni di London (Dipolo indotto-Dipolo indotto)

Le molecole non polari interagiscono principalmente attraverso le **forze di dispersione** (o forze di London), che derivano da fluttuazioni istantanee della distribuzione di carica. Anche se queste fluttuazioni sono di breve durata, producono comunque interazioni attrattive significative. Avendo due molecole con energia di ionizzazione I_1 e I_2 le dispersioni di London possono essere approximate a

$$U = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{(4\pi\epsilon_0)^2 D^6} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2}$$

Le interazioni di dispersione crescono in funzione della polarizzabilità delle molecole coinvolte. Queste interazioni si verificano tra tutti gli atomi e le molecole, incluse quelle non polari. Poiché sono attrattive a qualsiasi distanza, le interazioni di dispersione contribuiscono alla stabilizzazione delle molecole rispetto ai loro atomi costitutivi, favorendo le fasi condensate rispetto a quelle gassose e, in generale, promuovendo la formazione di strutture e materiali più densi. Notare la dipendenza dalla distanza alla sesta (D^6).

2.3.4 Le interazioni di Van der Waals

La somma aritmetica delle interazioni di Keesom, Debye e London è nota come **interazione di Van der Waals**, che ha un range d'azione limitato (dovuto alla dipendenza dalla distanza alla sesta (D^6) per tutti e tre i caratteri) ed è **sempre attrattiva**. In genere le forze di London risultano essere quelle più dominanti.

	Dipole moment ↑ μ (D)	polarizability ↑ $\alpha/4\pi\epsilon_0$ (10^{-30}m^3)	ionization energies ↑ $h\nu$ (eV)	C_{orient} Keesom	C_{ind} Debye	C_{disp} London	C_{total}	C_{exp}
He	0	0.2	24.6	0	0	1.2	1.2	0.86
Ne	0	0.40	21.6	0	0	4.1	4.1	3.6
Ar	0	1.64	15.8	0	0	50.9	50.9	45.3
CH ₄	0	2.59	12.5	0	0	101.1	101.1	103.3
HCl	1.04	2.7	12.8	9.5	5.8	111.7	127.0	156.8
HBr	0.79	3.61	11.7	3.2	4.5	182.6	190.2	207.4
HI	0.45	5.4	10.4	0.3	2.2	364.0	366.5	349.2
CHCl ₃	1.04	8.8	11.4	9.5	19.0	1058	1086	1632
CH ₃ OH	1.69	3.2	10.9	66.2	18.3	133.5	217.9	651.0
NH ₃	1.46	2.3	10.2	36.9	9.8	64.6	111.2	163.7
H ₂ O	1.85	1.46	12.6	95.8	10.0	32.3	138.2	176.2
CO	0.11	1.95	14.0	0.0012	0.047	64.0	64.1	60.7
CO ₂	0	2.91	13.8	0	0	140.1	140.1	163.6
N ₂	0	1.74	15.6	0	0	56.7	56.7	55.3
O ₂	0	1.58	12.1	0	0	36.2	36.2	46.0

L'espressione per le interazioni di van der Waals risulta essere quindi:

$$U_{vdW} = - \left[\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2 D^6} \right] \left[\frac{3\alpha_1\alpha_2\hbar v_1 v_2}{2(v_1 + v_2)} + \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{3kT} + (\mu_1^2 + \alpha_2 + \mu_2^2 \alpha_1) \right]$$

Dove $\frac{3\alpha_1\alpha_2\hbar v_1 v_2}{2(v_1 + v_2)}$ è il contributo di London, $\frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{3kT}$ è il contributo di Keesom (notare la dipendenza dalla T), e $\alpha_2 + \mu_2^2 \alpha_1$ è il contributo di Debye. La costante di dispersione di London è correlabile ai parametri dell'equazione di stato di van der Waals (a e b)

$$(P + a \frac{n^2}{V^2})(V - nb) = nRT$$

per la seguente equazione

$$C_{disp} = \frac{9}{4} \frac{ab}{4\pi^2 N_A^3}$$

Con N_A numero di Avogadro.

2.3.5 L'effetto ritardante

Un particolare aspetto delle **forze di London** è l'**effetto ritardante**, che si manifesta quando le molecole si trovano a **distanze superiori a 10 nm**, determinando un **decadimento dell'energia di dispersione** più rapido rispetto a quanto previsto dal classico modello D^6 . Ciò avviene perché, quando il **secondo campo magnetico** (con velocità c) raggiunge la prima molecola, potrebbe non trovare il **dipolo istantaneo** di quest'ultima in una configurazione favorevole per generare un'interazione attrattiva. In termini matematici, il **campo elettromagnetico** impiega un tempo pari a $\Delta t = D/c$ per percorrere la distanza D tra le molecole alla velocità della luce c . Definendo $1/v$ il **tempo** durante il quale il **momento di dipolo** cambia (v = frequenza di ionizzazione della molecola), l'interazione può avvenire solo se la distanza risulta essere:

$$\frac{2D}{C} < \frac{1}{v} > D < \frac{c}{2v} \approx 10nm$$

2.4 Repulsione

Quando le molecole vengono compresse, le interazioni repulsive nucleari ed elettroniche, insieme all'energia cinetica degli elettroni, superano le forze attrattive. L'origine della repulsione è stata spiegata da Pauli con il suo **principio di esclusione**:

Non possono esistere due fermioni identici nello stesso stato quantico contemporaneamente.

Quando due atomi sferici e neutri si trovano a distanza tale che non vi sia compressione, la forza su ciascun **nucleo** è nulla. Tuttavia, se gli atomi vengono avvicinati, la **densità elettronica** tra i nuclei diminuisce, mentre aumenta nelle regioni esterne. Di conseguenza, i **nuclei**, essendo positivamente carichi, risultano meno schermati dalla **nube elettronica** e avvertono la carica positiva dell'altro nucleo, generando una **forza** che li spinge lontano l'uno dall'altro. In termini ondulatori, questo fenomeno può essere interpretato come un'**interferenza distruttiva**, analoga al concetto di **orbitale antilegante**. (Figura 1).

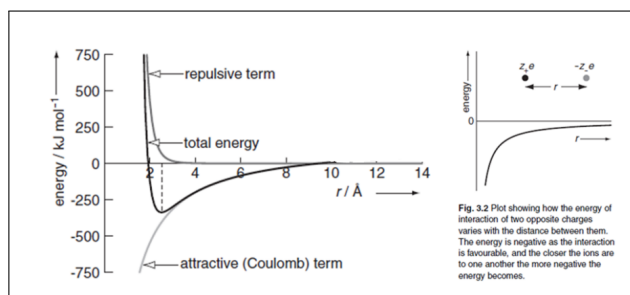


Figura 1: Rapporto energia-raggio tra due atomi

2.5 Legami ad idrogeno

Il **legame a idrogeno** è un'attrazione **elettrostatica** tra un atomo di **idrogeno**, legato covalentemente a un atomo o gruppo "donatore" più **elettronegativo** (A), e un altro atomo elettronegativo che possiede una **coppia solitaria di elettroni**, chiamato "accettore" del legame a idrogeno (B). Un sistema di questo tipo viene generalmente rappresentato come **A-H...B**, dove la linea continua indica un **legame covalente polare** e la linea tratteggiata rappresenta il legame a idrogeno. Gli atomi donatori e accettori più comuni sono **azoto (N)**, **ossigeno (O)** e **fluoro (F)**. Grazie alla **geometria lineare** del legame a idrogeno, questo tipo di interazione è altamente **direzionale**.

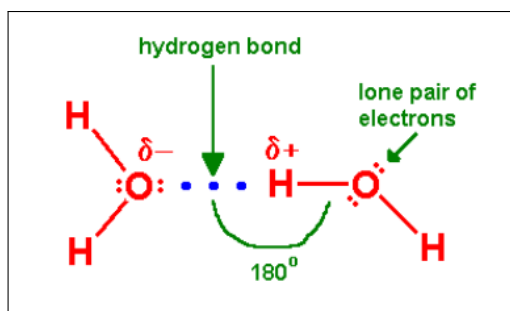


Figura 2: Rapporto energia-raggio tra due atomi

2.6 Interazioni idrofobiche

Le **interazioni idrofobiche** si verificano tra due o più **molecole non polari** quando si trovano in ambienti **polari**, come l'**acqua**. La loro **avversione all'acqua** le porta a unirsi tra loro, minimizzando così il contatto con l'ambiente polare.

Queste interazioni sono importanti in molti processi **biologici**, poiché influenzano la **struttura** e la **stabilità** delle biomolecole, come le **proteine** e i **lipidi**. In un ambiente acquoso, le molecole non polari tendono a **raggrupparsi** per ridurre al massimo l'area di contatto con l'acqua, creando così una **fase separata**. Questo comportamento contribuisce alla formazione delle **membrane cellulari** e alla **struttura tridimensionale** delle proteine, influenzando le loro **funzioni biologiche**.

2.7 Sommario

Costruire un modello adeguato che tenga conto della struttura e/o della forma molecolare e delle interazioni è il primo passo fondamentale della modellazione molecolare. Le interazioni da considerare si distinguono in diversi sottotipi in base all'origine fisica, alla dipendenza dalla distanza e alla forza, ma tutte sono regolate da **interazioni elettrostatiche** e **repulsione**.

Type of interaction	Energy involved, ($k_B T$)	Working range (nm)	Dependence of energy on distance	Fixed direction	Attraction or repulsion
Repulsive -Pauli	Very large	0.1			R
Coulomb	200	20	r^{-1}	No	A or R
Charge-dipole	Up to 50	0.3	r^{-4}	No	A
van der Waals	1	1–20	r^{-6}	No	A
Hydrogen bond	10	0.2	r^{-2}	Yes	A
Hydrophobic	5	Up to 2	$\exp(-h/x)$	No	A

3 Modelli molecolari e Meccanica Molecolare

Se abbiamo solo due molecole, **A** e **B**, possiamo esprimere l'energia come segue:

$$W(A, B) = W_A + W_B + U_{AB}$$

dove W_A e W_B sono le energie delle molecole isolate **A** e **B**, e il **potenziale di coppia** U_{AB} descrive l'**interazione** tra **A** e **B**.

Se abbiamo tre molecole, l'espressione equivalente è:

$$W(A, B, C) = W_A + W_B + W_C + U_{AB} + U_{AC} + U_{BC}$$

Questa è solo un'**approssimazione**, poiché la presenza di ciascuna molecola modifica l'interazione tra le altre due. Dovremmo quindi scrivere:

$$W(A, B, C) = W_A + W_B + W_C + U_{AB} + U_{AC} + U_{BC} + U_{ABC}$$

dove U_{ABC} è la **correzione a tre corpi**.

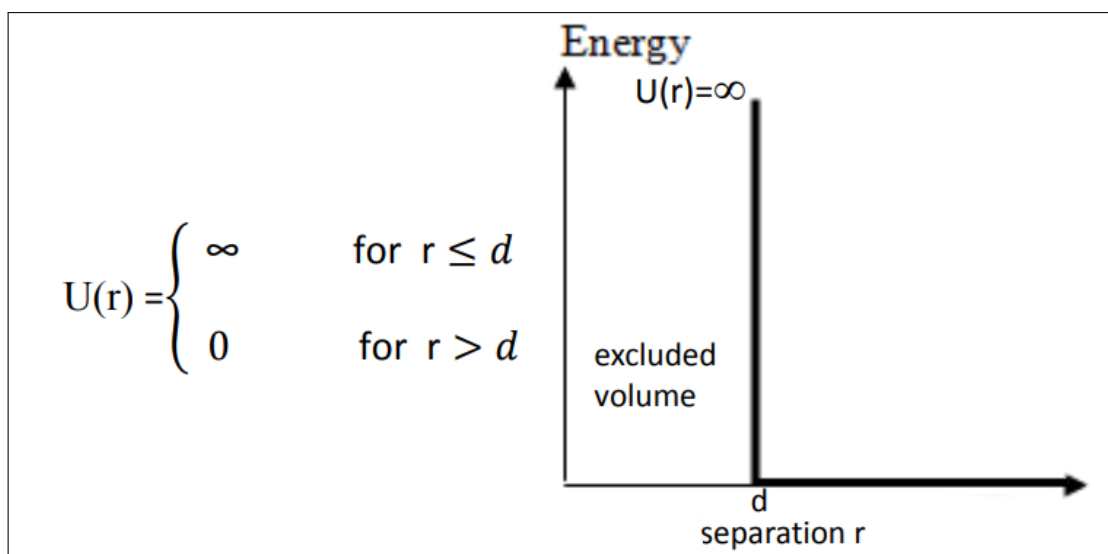
E' chiaro che per un sistema composto da diverse molecole nasce la necessità di introdurre anche **correzioni per n corpi**. In realtà si nota che il contributo delle **correzioni per corpi superiori al terzo** è molto piccolo e quindi ignorabile. Se i termini a **tre corpi**, a **quattro corpi** e di ordine superiore sono zero, l'energia di interazione è definita **additiva per coppie**. Nonostante questa condizione, le interazioni sono comunemente descritte attraverso l'**interazione per coppie**, assumendone l'additività e quindi i termini a **molti corpi medi** sono implicitamente inclusi nei termini a **due corpi**.

3.1 Potenziali di coppia

In molti casi, la modellazione può essere effettuata utilizzando una rappresentazione notevolmente semplificata dell'energia potenziale di coppia: i dettagli vengono ignorati e le caratteristiche generali sono espresse attraverso pochi **parametri regolabili**.

3.1.1 Sfere rigide

L'approssimazione più semplice è il **potenziale a sfere rigide**, in cui si assume che l'energia potenziale aumenti bruscamente all'infinito non appena le particelle si avvicinano a una distanza di separazione d (la "distanza di contatto"). La repulsione è intesa come un'interazione di volume escluso.



Il potenziale a sfere rigide tiene conto della **repulsione** in modo molto approssimativo, ma riesce a prevedere il **packing** degli atomi, considerati come oggetti sferici. Questa modellazione non presenta dipendenza dalla **temperatura**; solo il **volume** o la **pressione** possono essere variati. Il volume escluso e il potenziale di coppia dipende dall'angolo di orientazione.

Sferocilindri rigidi

Invece di utilizzare delle sfere, usiamo dei cilindri di lunghezza L e diametro D con delle semisfere agli estremi di diametro D .

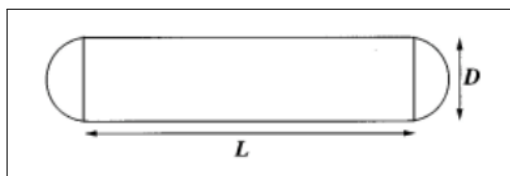


Figura 3: Sferocilindro

E' un modello simile alle sfere rigide ma descrive sistemi anisotropici

Sticky Spheres

Modello simile alle sfere rigide ma in questo caso. La forma del potenziale è rappresentata da una buca di potenziale, che significa che c'è un'energia negativa costante $V(r) = -\epsilon$ quando la distanza tra le sfere è compresa tra σ_1 e σ_2 , e diventa infinita ($V(r) = \infty$) quando la distanza è inferiore a σ_1 , segnalando una forte repulsione. A distanze maggiori di σ_2 , il potenziale diventa zero, il che implica che non ci sono più interazioni tra le sfere.

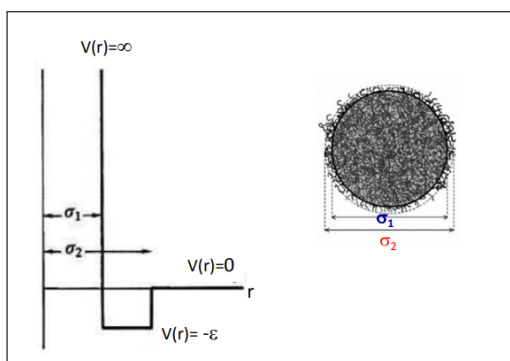
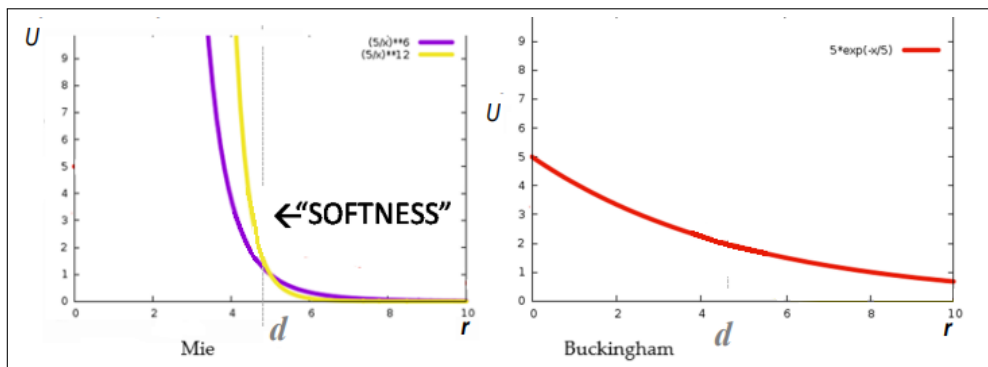


Figura 4: Grafico dell'energia potenziale in funzione della distanza per il modello delle sticky spheres

3.2 Sfere soft repulsive

Si possono usare potenziali esclusivamente repulsivi come il potenziale di Mie ($u(r) = (d/r)^m$ con m numero intero > 0) oppure quello di Buckingham ($U(r) = Ae^{-r/d}$) che permettono di emulare le interazioni repulsive date dal principio di Pauli in maniera meno drastica e più realistica per i solidi del modello a sfere rigide.



Potenziale di Lennard-Jones

In questo modo stiamo però ignorando tutte le interazioni attrattive. Le forze di van der Waals tra le molecole sono dovute ai dipoli temporanei generati dalle fluttuazioni di densità nella nube elettronica. È necessario considerare la somma degli effetti repulsivi, che decrescono con r^{-12} , e di quelli attrattivi, che decrescono con r^{-6} . Il risultato di questa combinazione di forze è descritto dal **potenziale di Lennard-Jones**, definito dalla seguente espressione:

$$U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

Con σ e ϵ tabulati, determinati a partire da dati in fase gassosa.

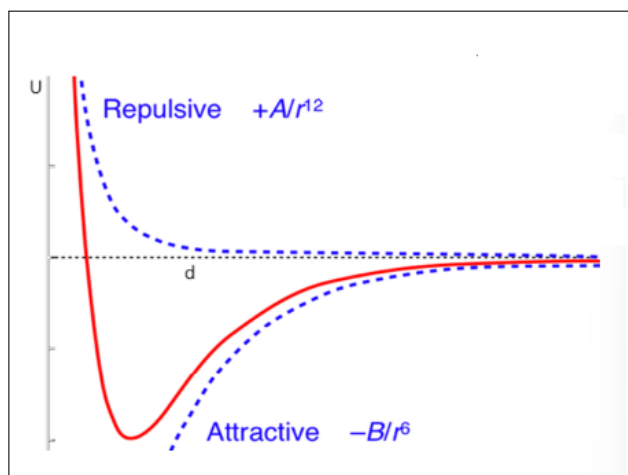


Figura 5: Curve di potenziale per i termini del potenziale di Lennard-Jones

Regolando i parametri del modello in base alle proprietà reali delle sostanze, il potenziale di Lennard-Jones può essere utilizzato per descrivere sostanze semplici (come i gas nobili) con buona accuratezza, ad esempio nel rappresentare il confine di fase tra la fase gassosa e quella liquida. Il potenziale di Lennard-Jones è spesso utilizzato come building block di modelli molecolari di sistemi più complessi

Potenziale di Gay-Berne

Il potenziale di Lennard-Jones è basato su un modello sferico, il quale non sempre rappresenta in modo adeguato le molecole reali. Da questa limitazione nasce il **potenziale di Gay-Berne**, che funge

da equivalente anisotropico del potenziale di Lennard-Jones per forme ellissoidali. Questo potenziale consente di distinguere le interazioni tra molecole disposte in diverse configurazioni, quali affiancate (*side by side*), in linea (*end to end*) o orientate ortogonalmente (Figura 6).

$$U(\hat{u}_i, \hat{u}_j; \mathbf{r}) = 4\epsilon(\hat{u}_i, \hat{u}_j; \mathbf{r}) \left[\left\{ \frac{\sigma_s}{r - \sigma(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \hat{r}) + \sigma_s} \right\}^{12} - \left\{ \frac{\sigma_s}{r - \sigma(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \hat{r}) + \sigma_s} \right\}^6 \right]$$

- \hat{u}_i, \hat{u}_j orientazioni molecola
- \hat{r}_{ij} vettore intermolecolare
- $\sigma(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \hat{r})$ distanza di contatto
- $\epsilon^{(\mu, \nu)}(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \hat{r})$ forza di interazione

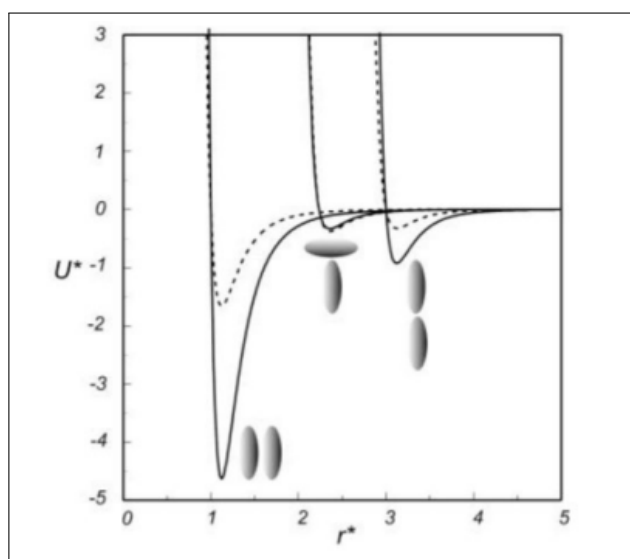


Figura 6: Curve di potenziale per i termini del potenziale di Gay-Berne, con distinzione tra le diverse configurazioni

3.2.1 Modelli flessibili

Possiamo simulare gli atomi come sfere e i legami come molle, per permetterci di considerare anche i legami. Esistono due potenziali per descrivere questo tipo di interazioni:

Armoniche

Utilizzato per gli atomi.

$$U(r) = \frac{1}{2}k(r - r_{eq})^2$$

Modello Elastico Non Lineare Estensibile Finito

Utilizzato per polimeri e fisica dei fluidi

$$U(r) = -\frac{1}{2}k\Delta r_{max} \ln \left(1 - \frac{r - r_{eq}}{\Delta r_{max}} \right)^2$$

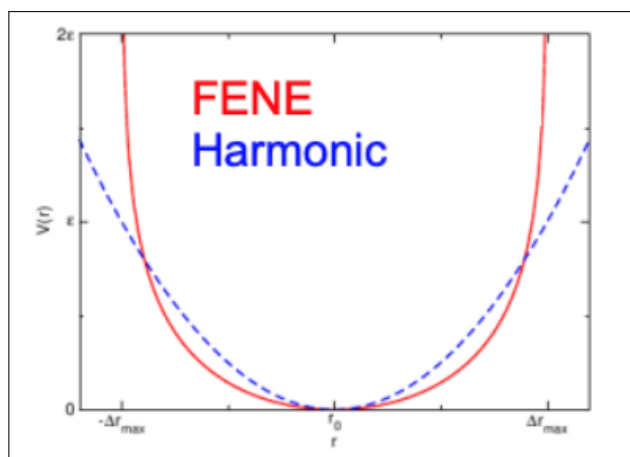


Figura 7: Curve di potenziale del modello ad armoniche e FENE

3.3 Cariche parziali

Ogni atomo presenta una carica parziale (cioè non intera) che è la somma della carica nucleare e delle cariche degli elettroni circostanti nell'atomo all'interno della molecola.

- Le cariche parziali dipendono dall'elettronegatività.
- La somma delle cariche parziali determina la carica totale di una molecola o di uno ione. Spesso viene utilizzato un insieme ridotto di cariche efficaci che genera un campo equivalente a quello derivante dalla distribuzione completa delle cariche.

La legge di Coulomb fornisce l'energia e le forze tra tutte le cariche. Due modelli si basano su diversi tipi di interazioni: repulsione, dispersione e interazione elettrostatica tra cariche puntuali.

3.3.1 Buckingham + cariche

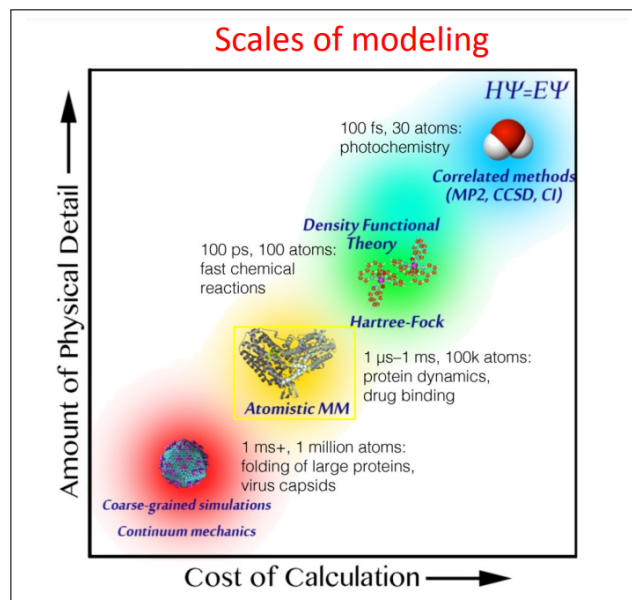
$$U_{ij} = b_i b_j \exp \left[\frac{(c_i + c_j) r_{ij}}{2} \right] - \frac{a_i a_j}{r_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

3.3.2 Lennard-Jones + cariche

$$U = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \left[\left(\frac{\sigma_i + \sigma_j}{2r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_i + \sigma_j}{2r_{ij}} \right)^6 \right] - \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

Selezione del modello

Le regole fondamentali da seguire per selezionare un modello includono la sua semplicità e il test dei parametri rispetto ai dati sperimentali. Prima di iniziare un progetto, è importante porsi alcune domande tra cui la scala temporale del problema, quanta accuratezza voglio in termini di energia e quali proprietà fisiche voglio riprodurre.



3.4 Meccaniche Molecolari

La Meccanica Molecolare (Molecular Mechanics) è un metodo computazionale che utilizza un modello meccanico per descrivere l'energia di una molecola come funzione della resistenza allo stiramento(stretching) dei legami, alla flessione(bending), alla torsione(torsion) e alla repulsione tra atomi vicini. Questo approccio permette di determinare lunghezze di legame, angoli e diedri che corrispondono alla geometria a minima energia. Tuttavia, non tiene conto degli elettroni, né utilizza funzioni d'onda o densità elettroniche, il che lo rende inadatto a descrivere proprietà elettroniche. La molecola viene rappresentata come un insieme di sfere (atomi), tenute insieme da molle (legami), che interagiscono secondo potenziali classici. L'energia della molecola varia con la geometria poiché le molle oppongono resistenza quando sono allungate o piegate rispetto a una lunghezza o angolo "naturale", e le sfere resistono a essere spinte troppo vicine. E' possibile separare le energie dovute ai legami e quelle indipendenti, come riportato in **Figura 8**.

Le forme funzionali, insieme ai parametri necessari per descrivere il comportamento di diversi tipi di atomi e legami, costituiscono quello che viene chiamato force field. Conoscendo il force field, si può calcolare l'energia potenziale U di un sistema atomico. Nel tempo, sono stati sviluppati molti force field differenti, alcuni dei quali includono termini energetici aggiuntivi per migliorare la descrizione di deformazioni. Alcuni force field considerano anche l'accoppiamento tra flessione e stiramento di legami adiacenti per aumentare la precisione del modello.

I **parametri dei force field (FF)** vengono **ottimizzati su dati sperimentali** per riprodurre **proprietà termodinamiche** e **strutturali** di molecole specifiche. Per i **parametri non legati**, si utilizzano proprietà come il **calore di vaporizzazione**, la **densità**, la **pressione di vapore** e il **volume molare parziale**. Per i **parametri legati**, si fa riferimento a **geometrie da raggi X**, **spettri vibrazionali** ed **energie conformazionali** (sia da esperimenti che da calcoli **ab initio**). Un aspetto chiave è la **trasferibilità**, ovvero l'uso dello **stesso set di parametri** per molecole correlate, come gli **n-alcani**. Tuttavia, c'è sempre un **compromesso** tra **accuratezza** e **trasferibilità**. Nei **FF empirici**, si presume che riprodurre bene alcune proprietà porti a una buona rappresentazione complessiva, ma è necessario valutare attentamente **quali proprietà considerare**.

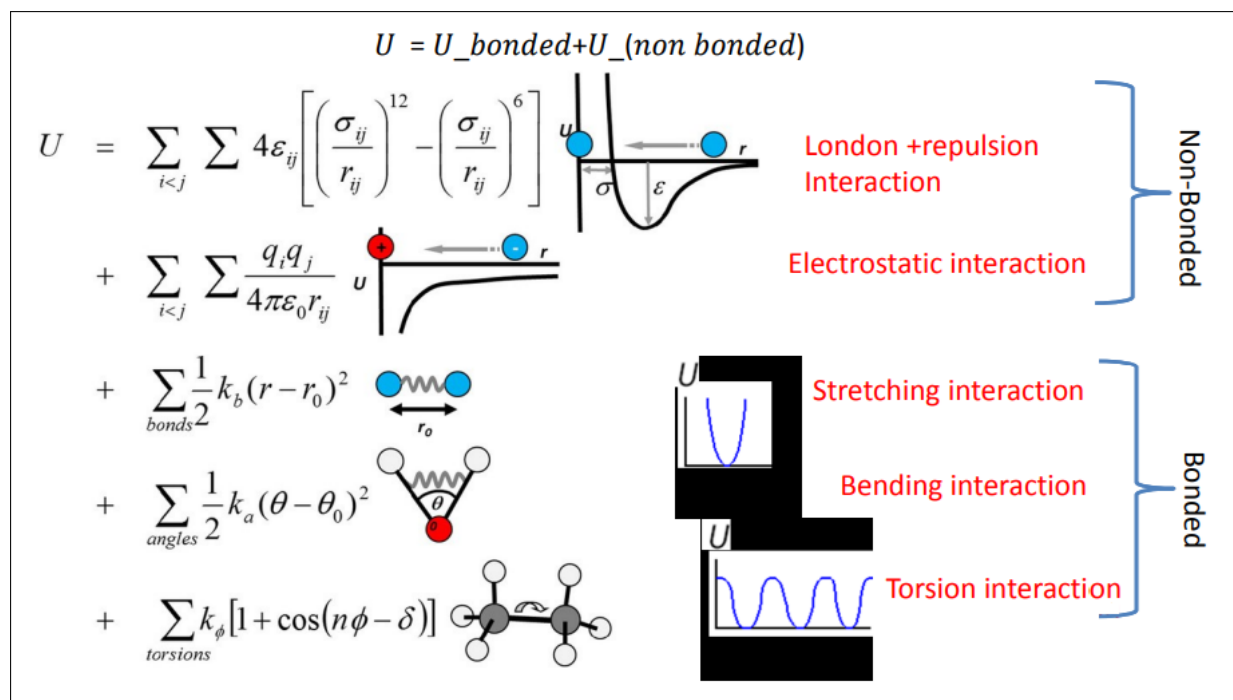


Figura 8: Energie nel modello delle meccaniche molecolari

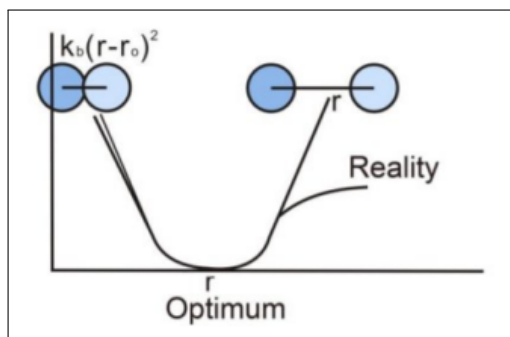
3.4.1 Interazioni di stretching

Ovvero il contributo energetico al variare della **distanza di legame**. Si utilizza la **legge di Hooke** per descrivere l'abilità dei legami di stirarsi.

$$U = \sum_{\text{bonds}} \frac{1}{2} k_b (r - r_0)^2$$

k_b parametro di rigidità della molla
 r_0 lunghezza di equilibrio

Questa equazione stima l'energia associata alla **vibrazione** attorno alla lunghezza di equilibrio del legame. Tuttavia, si nota (**Figura 10**) che il modello tende a perdere validità man mano che il legame viene allungato verso il punto di **dissociazione**. Vengono assegnati parametri unici k_b e r_0 a ciascuna **coppia** di atomi legati in base ai loro tipi. k_b ha lo scopo di ampliare o rendere più ripida la pendenza della parabola: maggiore è il valore di k , maggiore è l'energia richiesta per deformare un angolo (o un legame) dal suo valore di equilibrio.

Figura 9: Funzione di $k_b(r - r_0)^2$

3.4.2 Interazione di bending

Ovvero il contributo energetico al variare dell'**angolo di legame**. Si utilizza anche qui **legge di Hooke**.

$$U = \sum_{bonds} \frac{1}{2} k_{\theta} (\theta - \theta_0)^2$$

k_{θ} **parametro di rigidità angolare**
 θ_0 **angolo di equilibrio**

Parametri unici per la flessione degli angoli vengono assegnati a ciascun **tripletto** di atomi legati in base ai loro tipi. Come per lo stretching, k_{θ} ha lo scopo di ampliare o rendere più ripida la pendenza della parabola: maggiore è il valore di k , maggiore è l'energia richiesta per deformare un angolo (o un legame) dal suo valore di equilibrio.

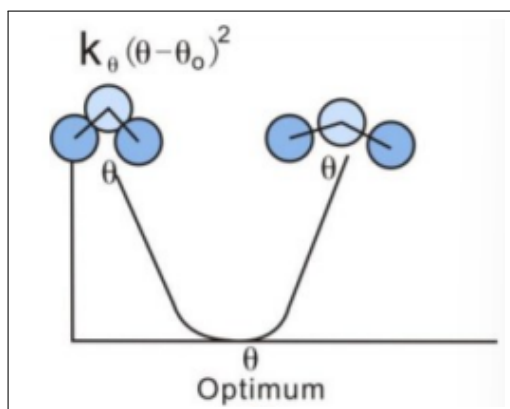


Figura 10: Funzione di $k_{\theta}(\theta - \theta_0)^2$

3.4.3 Interazione di torsione

L'energia associata alle variazioni degli angoli di torsione ϕ è importante per la descrizione delle conformazioni molecolari. Per convenzione la conformazione cis di un angolo di torsione è assunta come zero angoli torsionali.

$$U = \sum_{torsioni} k_{\phi} [1 + \cos(n\phi - \delta)]$$

Le torsioni sono **più morbide** rispetto allo stretching e al bending, il che consente di trovare tutti i valori di ϕ nelle strutture. Pertanto, la funzione energetica deve essere valida su tutto l'intervallo e deve essere **periodica**.

Le torsioni sono modellate con **serie di coseni**, la cui periodicità corrisponde al numero di minimi per il potenziale. Il parametro k_{ϕ} controlla l'**ampiezza** della curva, mentre n ne controlla la **periodicità**, e δ sposta l'**intera curva** lungo l'asse dell'angolo di rotazione (ϕ). Si noti che n riflette la **simmetria** di tipo nell'angolo di torsione; ad esempio, un legame $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ dovrebbe ripetere la sua energia ogni **120 gradi**. Parametri **unici** per la rotazione torsionale vengono assegnati a ciascun quartetto di atomi legati in base ai loro tipi.

3.4.4 Energia non associata ai legami

L'energia non di legame rappresenta la somma delle energie di tutte le coppie di atomi non legati che però interagiscono, indicati come i e j .

$$U_0 = \sum_{i < j} \sum \left[4\epsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) \right] + \sum_{i < j} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

- **Forze di Van der Waals + repulsione:**

I parametri ϵ e σ controllano la **profondità** e la **distanza interatomica** della buca di energia per una

coppia di atomi non legati in interazione. In un force field è necessario assegnare ad ogni atomo un tipo di van der Waals che ne descriva il raggio (espresso in Å) e in termine di interazione ϵ (espresso in kcal/mol)

- **Interazioni elettrostatiche:**

Il contributo elettrostatico è modellato utilizzando un potenziale coulombiano. L'energia elettrostatica è una funzione delle cariche sugli atomi non legati, della loro distanza interatomica e di un'espressione dielettrica molecolare che tiene conto dell'attenuazione dell'interazione elettrostatica da parte dell'ambiente (ad esempio, il solvente o la molecola stessa). Le cariche atomiche parziali possono essere calcolate per piccole molecole utilizzando una tecnica quantistica **ab-initio** o semiempirica.

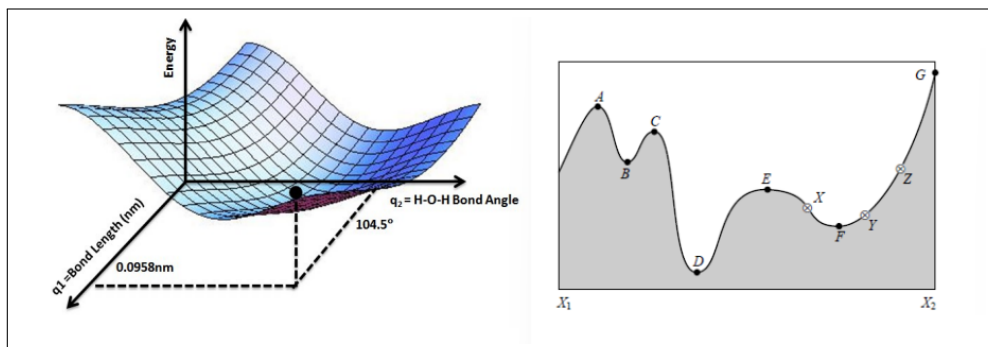
3.4.5 Applicazioni dei MM

I modelli molecolari vengono principalmente impiegati per simulazioni atomiche e individuare minimi di energia (per trovare lo stato di equilibrio e predire le frequenze vibrazionali e calori di formazione).

Le principali limitazioni della meccanica molecolare (MM) riguardano il suo utilizzo nella previsione dell'energia associata a una data conformazione di una molecola. Tuttavia, le energie calcolate con la MM non hanno un significato come quantità assolute; solo le differenze di energia tra due o più conformazioni sono significative.

Inoltre, l'energia lontana dal minimo globale può essere molto approssimata in modo impreciso e, in alcuni casi, i potenziali torsionali risultano errati. Infine, non vengono considerati gli effetti della temperatura o del mezzo, poiché la minimizzazione dell'energia fornisce risultati a 0 K.

In un calcolo di meccanica molecolare (MM), l'energia totale U è una funzione di tutte le variabili geometriche che descrivono le posizioni atomiche, le lunghezze dei legami, gli angoli e le torsioni. Le tecniche di minimizzazione consentono di determinare la struttura molecolare più stabile, corrispondente all'energia minima assoluta. La ricerca del miglior set di parametri associati a un valore specifico (spesso un minimo o un massimo) di una funzione obiettivo è chiamata ottimizzazione, o più specificamente, minimizzazione.



3.5 Identificazione di un Minimo Locale

Algoritmi Derivativi

Esistono due strategie semplici per identificare un (minimo) locale:

La norma della prima derivata della funzione obiettivo dovrebbe essere minore di un valore soglia dato:

$$|f'(x)| < \epsilon$$

(dovrebbero essere controllate anche le derivate di ordine superiore).

La semplicità di questo algoritmo è soppesata da due difetti importanti:

1. I punti di sella possono ingannare l'algoritmo.
2. Le ricerche che partono da un minimo o da un massimo non inizieranno affatto.

Si può decidere quindi di prendere un punto e controllare il suo intorno. In termini matematici si dice che per ogni variazione (piccola) δx di qualsiasi parametro x , il valore della funzione obiettivo dovrebbe aumentare:

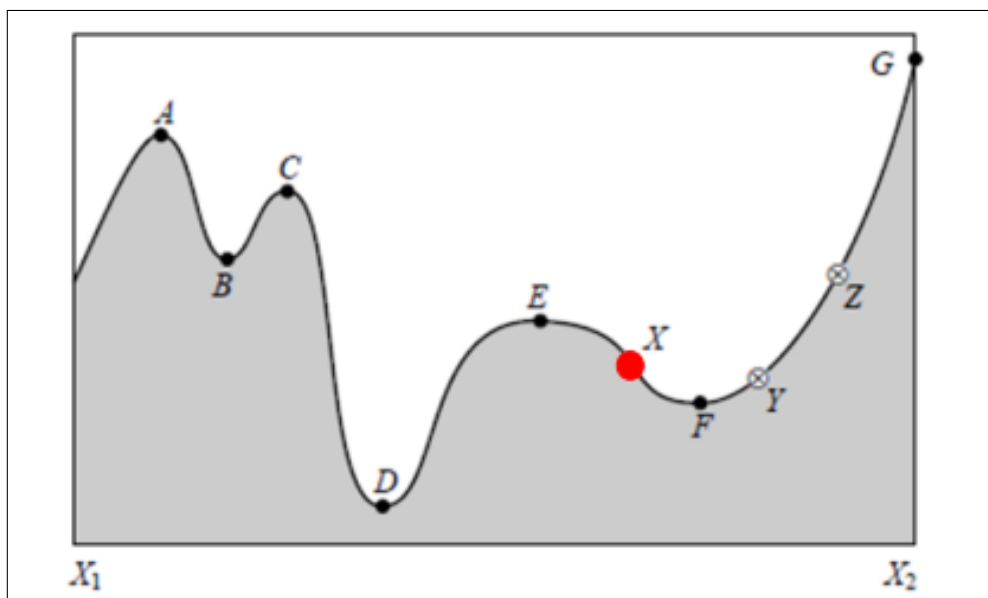
$$f(x) < f(x + \delta x)$$

Questa strategia è robusta e decisamente più affidabile di quella precedente.

Come parametro di input di una routine di minimizzazione, può essere presente un criterio di convergenza o un valore soglia per fermare la ricerca. Lo scopo di un criterio di convergenza è specificare la precisione desiderata per la localizzazione del minimo. Tuttavia, se il criterio di convergenza è troppo severo, la ricerca potrebbe rimanere bloccata in un ciclo infinito, esplorando una regione dei parametri nel vicinato del (locale) minimo.

Per garantire che la minimizzazione termini indipendentemente dal risultato e non venga intrappolata in un ciclo infinito, le procedure di minimizzazione richiedono solitamente un parametro che specifica il numero massimo di iterazioni, dopo il quale la ricerca termina comunque.

Queste strategie possono fallire se la funzione obiettivo presenta una moltitudine di minimi locali, poiché non esiste un modo per valutare a priori se un minimo sia quello globale. Pertanto, una scelta sensata dei parametri iniziali è cruciale per il successo dell'algoritmo. Per avere una ragionevole fiducia nei risultati, è consigliabile partire da diversi set di parametri completamente differenti e distanti, verificando che tutti conducano allo stesso punto minimo. In caso contrario, si dovrebbe adottare una strategia non derivativa (esplorativa).



Questi tipi di algoritmi, definiti algoritmi derivativi presentano vantaggi e svantaggi:

- **Efficacia nella Localizzazione:** Sono buoni nel localizzare un minimo (locale) una volta che il set di parametri iniziali ha identificato un punto di partenza nella sua vicinanza.
- **Limitazione nell'Esplorazione:** Non sono efficienti per esplorare superfici complesse.

Algoritmi Non Derivativi

Questi algoritmi sono caratterizzati dai seguenti aspetti:

- **Efficacia nell'Esplorazione:** Sono efficienti per esplorare superfici complesse.
- **Preferibilità nelle Fasi Iniziali:** Sono generalmente preferibili nelle fasi iniziali dell'ottimizzazione.

Il metodo del **simulated annealing** presenta somiglianze con il processo fisico di ricottura, in cui un riscaldamento preliminare a temperature elevate è seguito da un raffreddamento lento, permettendo ai sistemi di raggiungere lo stato termodinamico (o fase) con la più bassa energia libera.

Simulated Annealing

Nel simulated annealing, la variabile di controllo è la temperatura, che viene continuamente abbassata.

Con il calo della temperatura, gli stati di energia più elevata diventano inaccessibili. Se il tasso di raffreddamento non è troppo veloce, il sistema ha ancora la possibilità di visitare tutti gli stati possibili compatibili con la temperatura attuale.

Il metodo è efficace perché le fluttuazioni termiche possono consentire al sistema di sfuggire da un minimo locale verso uno più profondo.

4 Termodinamica Statistica

La termodinamica statistica si pone come collegamento tra la termodinamica classica e la meccanica quantistica studiando le relazioni che collegano le proprietà molecolari con le variabili di stato termodinamiche.

4.1 Richiami di termodinamica classica

La termodinamica fornisce relazioni tra quantità misurabili ($C_v = T \left(\frac{\delta S}{\delta T} \right)_v$, $C_p = T \left(\frac{\delta S}{\delta T} \right)_p$ etc).

Queste relazioni non hanno subito modifiche in seguito al successivo sviluppo della meccanica statistica e quantistica e soprattutto sono **general**i, cioè valide per ogni sostanza: la termodinamica non può fornire alcuna informazione circa la struttura microscopica della sostanza.

La termodinamica è una scienza **fenomenologica**: può essere ricavata da un numero ristretto di osservazioni sperimentali e non dipende da assunzioni teoriche.

La termodinamica classica si basa su 3 principi fondamentali:

I tre principi della termodinamica

4.1.1 Primo Principio

"L'energia non si crea né si distrugge, ma si trasforma passando da una forma all'altra"

Si attribuisce un'energia interna U (funzione di stato) che varia se il sistema riceve o fornisce energia sotto forma di **lavoro (w)**(energia meccanica) o **calore (q)**(energia termica).

$$dU = dq + dw$$

$$\Delta U = q + w$$

dw : quantità infinitesima di lavoro fatto sul sistema

dq: quantità infinitesima di calore ceduto al sistema

4.1.2 Secondo Principio

Enunciato di Kelvin-Planck

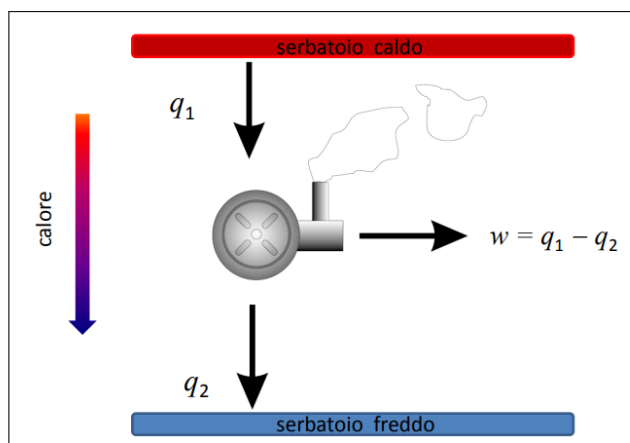
"E' impossibile costruire una macchina termica che lavori convertendo il calore assorbito da un serbatoio di calore (bagno termico) interamente in lavoro"

Enunciato di Clausius

"Non si può avere un processo il cui unico risultato sia di far fluire il calore da un serbatoio freddo a uno più caldo (senza l'apporto di lavoro esterno)"

Si nota una direzione naturale del flusso di calore(da caldo a freddo) e l'impossibilità di far fluire il calore nella direzione opposta senza compiere lavoro. Nasce quindi il concetto di macchina termica reversibile che funziona assorbendo calore e producendo lavoro

La macchina termica reversibile (che può funzionare in modo analogo anche in senso inverso) è un'idealizzazione di quella reale: perdite di lavoro e produzione di calore a causa degli attriti sono normali.



Possiamo considerarla reversibile se opera in condizioni di equilibrio. Dobbiamo però capire quanto è efficiente una determinata macchina termica, introduciamo quindi l'efficienza η :

$$\eta = \frac{w}{q_1}$$

L'efficienza dei motori reversibili operanti tra gli stessi serbatoi di calore è identica, altrimenti si violerebbe il secondo principio (enunciato di Clausius): se avessero η diverso ci sarebbe trasferimento di calore dal serbatoio freddo a quello caldo. E' possibile dimostrare che $\eta = \eta(t_1, t_2)$, ovvero che il rendimento è funzione solo delle temperature empiriche t_1, t_2 dei due serbatoi.

Posto $t_1 > t_2$, anche la quantità $1 - \eta = \frac{q_2}{q_1}$ è funzione solo di t_1 e t_2 e si può scrivere:

$$\frac{q_2}{q_1} = R(t_1, t_2)$$

Se poniamo un motore che lavora tra S_1 e S_2 e un secondo motore che lavora tra S_2 e S_3 e un terzo che lavora tra S_1 e S_3 , con temperature t_1, t_2, t_3 , per non violare il secondo principio è necessario che valga l'uguaglianza:

$$R(t_1, t_3) = R(t_2, t_3)R(t_1, t_2)$$

Vera solo se

$$R(t_i, t_f) = \frac{f(t_f)}{f(t_i)}$$

con $f(t)$ funzione incognita della temperatura

$$\frac{q_2}{q_1} = \frac{f(t_2)}{f(t_1)}$$

Si introduce quindi la temperatura termodinamica assoluta T definita come $T = cf(t)$ con t temperatura empirica e c è scelto in modo che un grado di T equivalga a un grado della scala Celsius. si può scrivere quindi che

$$\frac{q_2}{q_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

$$\frac{q_1}{T_1} - \frac{q_2}{T_2} = 0$$

Si può generalizzare come

$$\sum_{i=0} \frac{q_i}{T_i} = 0$$

Quindi anche la quantità q/T non cambia durante il ciclo, come l'energia interna.

Entropia

L'entropia S è definita come una grandezza che ha le dimensioni di q/T , e che, pur variando durante un processo, torna al valore iniziale al completamento di un ciclo. Pertanto, per un ciclo, la variazione complessiva dell'entropia è nulla $\Delta S = 0$, il che implica che l'entropia è una funzione di stato.

$$\Delta S = 0 \quad \Rightarrow \quad S \text{ è una funzione di stato.}$$

È possibile calcolare la variazione dell'entropia durante un processo, ma non il suo valore assoluto. Considerando un esempio di processo ciclico reversibile, la variazione di entropia sarà:

$$\Delta S = \frac{q_1}{T_1} - \frac{q_2}{T_2} = 0$$

Poiché l'entropia è una **variabile estensiva**, l'entropia totale di due sistemi non interagenti A e B sarà semplicemente la somma delle entropie di ciascun sistema:

$$S_{\text{tot}} = S_A + S_B$$

In generale, per un **processo reversibile**, la variazione di entropia S associata all'assorbimento di una quantità infinitesima di calore δq da parte di un sistema a temperatura T , è data da:

$$dS = \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T}$$

Per un processo finito che va dallo stato iniziale 1 allo stato finale 2, la variazione complessiva di entropia può essere espressa come:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T}$$

Nel caso di **processi irreversibili**, l'equazione deve essere modificata per tenere conto della **produzione di entropia** dovuta all'irreversibilità del processo. In questo caso, la variazione di entropia diventa:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta q}{T} + \Delta S_{\text{irr}}$$

Dove $\Delta S_{\text{irr}} \geq 0$ rappresenta l'entropia prodotta durante il processo irreversibile. Per i **processi reali**, questa produzione di entropia è sempre positiva o nulla, ma mai negativa, riflettendo l'irreversibilità della trasformazione.

4.1.3 Secondo principio: formulazione basata sull'entropia

In un sistema isolato, ovvero un sistema che non scambia né energia né materia con l'ambiente, ogni cambiamento **spontaneo** non può causare una diminuzione dell'entropia:

$$\Delta S \geq \int_1^2 \frac{\delta q}{T}$$

Per un **sistema isolato** (con N , V ed E costanti), la variazione di entropia $\Delta S \geq 0$ nei **processi spontanei**, e quando il sistema raggiunge l'equilibrio, l'entropia S è al suo **massimo**, poiché tutte le variazioni spontanee possibili si sono già verificate.

4.1.4 Terzo Principio

Alla temperatura $T = 0$, l'entropia di una sostanza pura (e condensata) che si trovi all'equilibrio è uguale a zero.

Semplice osservazione sperimentale che vede le variazioni di entropia abbassarsi all'abbassarsi della temperatura

L'unione del primo e del secondo principio

Consideriamo un sistema con un numero di particelle N e volume V costanti. Se trasferiamo una quantità di calore infinitesima δq al sistema (in un processo di trasformazione reversibile), la variazione di energia interna sarà, secondo il primo principio:

$$dU = \delta q$$

Pertanto, in base alla definizione di entropia, si ha:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \frac{1}{T}$$

Questo porta a un collegamento fondamentale tra energia interna, entropia e temperatura.

A partire da S , U e T e utilizzando il primo e il secondo principio della termodinamica, è possibile ricavare altre funzioni e relazioni termodinamiche.

Supponiamo di avere un sistema isolato molto grande, chiamato **bagno termico** (b), alla temperatura T . All'interno di questo bagno si trova un sistema più piccolo (sys) avente **volume** (V), **numero di particelle** (N), **energia** (U) ed **entropia** (S).

Consideriamo ora che il sistema possa scambiare solo calore con il bagno. Inizialmente, i due sistemi non sono in equilibrio, e si verifica un processo spontaneo di scambio di calore, il quale comporta un aumento di entropia:

$$dS_{\text{tot}} = dS_{\text{sys}} + dS_b \geq 0$$

q è positivo se assorbito e negativo se ceduto.

Dal primo principio della termodinamica, abbiamo:

$$dU_{\text{sys}} = dq, \quad dU_b = -dq$$

La variazione di entropia del bagno risulta:

$$dS_b = -\frac{dq}{T} = -\frac{dU_{\text{sys}}}{T}$$

$$dS_{\text{tot}} = -\frac{dU_{\text{sys}}}{T} + dS_{\text{sys}} = -\frac{dU_{\text{sys}} - TdS_{\text{sys}}}{T} \geq 0$$

$$d(U_{\text{sys}} - TS_{\text{sys}}) \leq 0$$

Essendo U e S funzioni di stato, la combinazione $U - TS$ è anch'essa una funzione di stato.

Una nuova formulazione del secondo principio della termodinamica introduce le seguenti energie libere:

- **Energia libera di Helmholtz:**

$$A \equiv U - TS$$

- **Energia libera di Gibbs:**

$$G \equiv U + PV - TS$$

Considerando un sistema a **numero di moli** (N), **pressione** (P) e **temperatura** (T) costanti, si ha che:

$$\Delta G \leq 0 \quad \text{per i processi spontanei}$$

In equilibrio, la variazione dell'energia libera di Gibbs è nulla:

$$\Delta G = 0 \quad (G \text{ è al suo minimo})$$

Per un sistema a **numero di moli** (N), **volume** (V) e **temperatura** (T) costanti, la variazione dell'energia libera di Helmholtz soddisfa:

$$\Delta A \leq 0 \quad \text{per i processi spontanei}$$

All'equilibrio, l'energia libera di Helmholtz è al suo minimo.

Combinando il primo e secondo principio otteniamo le relazioni tra variazioni infinitesime di $S, U, H = U + PV, A, G$

- **Variazione dell'energia interna (U):**

$$dU = TdS - PdV$$

- **Variazione dell'energia libera di Helmholtz (A):**

$$dA = -SdT - PdV$$

- **Variazione dell'entalpia (H):**

$$dH = TdS + VdP$$

- **Variazione dell'entropia (S):**

$$dS = \frac{dU + PdV}{T}$$

- **Variazione dell'energia libera di Gibbs (G):**

$$dG = -SdT + VdP$$

Quando nel sistema avvengono reazioni chimiche, si osserva una diminuzione del numero delle particelle dei reagenti e un aumento del numero delle particelle dei prodotti. In questo contesto, si può considerare la reazione come un **scambio (fittizio)** di particelle tra il sistema e l'ambiente circostante (bagno), il quale porta al **lavoro chimico** w .

$$w = \sum_i \mu_i dN_i$$

Le funzioni di stato, come l'energia libera di Helmholtz (A) e l'energia libera di Gibbs (G), vengono quindi modificate. Le relazioni tra le variazioni infinitesime delle funzioni di stato S, U, H, A e G nel caso di lavoro chimico si esprimono come segue:

- **Variazione infinitesima dell'energia libera di Helmholtz (A):**

$$A = U - TS - \sum_i \mu_i dN_i$$

- Variazione infinitesima dell'energia libera di Gibbs (G):

$$G = U - TS + PV - \sum_i \mu_i dN_i$$

Le variazioni infinitesime delle funzioni di stato U , H , A , G e S in presenza di lavoro chimico possono essere espresse come segue:

- Variazione infinitesima dell'energia interna (U):

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i$$

- Variazione infinitesima dell'entalpia (H):

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dN_i$$

- Variazione infinitesima dell'energia libera di Helmholtz (A):

$$dA = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dN_i$$

- Variazione infinitesima dell'energia libera di Gibbs (G):

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dN_i$$

- Variazione infinitesima dell'entropia (S):

$$dS = \frac{dU + PdV}{T} - \frac{\sum_i \mu_i dN_i}{T}$$

4.2 Dalla Termodinamica Classica alla Termodinamica Statistica

La **termodinamica classica** stabilisce relazioni tra proprietà macroscopiche misurabili, ma non è in grado di derivare il valore di nessuna proprietà di una specifica sostanza. Di conseguenza, le proprietà delle sostanze devono essere misurate.

In alcuni casi, non è possibile eseguire misure macroscopiche, ad esempio:

- Quando la sostanza è disponibile in quantità insufficienti.
- Quando la misura delle proprietà termodinamiche (ad esempio, calori specifici, energie libere, ecc.) è possibile solo in un intervallo ristretto di temperatura (T) e pressione (P).

In questo contesto, la **termodinamica statistica** funge da strumento per creare un ponte tra la descrizione microscopica e quella macroscopica.

Una descrizione microscopica di un sistema composto da un numero enorme di molecole (circa 10^{23}) richiederebbe di:

- Specificare lo stato di ogni molecola.
- Utilizzare la meccanica quantistica.
- Gestire 10^{23} variabili che devono essere aggiornate ogni 10^{-15} secondi.

La **strategia della termodinamica statistica** è che non è necessario seguire i dettagli del moto delle particelle che costituiscono il sistema. Infatti, a livello macroscopico, osserviamo solo proprietà medie. La termodinamica statistica rinuncia al comportamento delle singole particelle e descrive i sistemi macroscopici in termini di risultati più probabili o medie.

Macrostatto, microstatto, degenerazione

Negli stati microscopici è naturale utilizzare il **formalismo quantistico**. In particolare, è importante tenere conto del fatto che i livelli energetici quantizzati possono essere **degenere**, come nel caso di un rotatore rigido o di una particella in una scatola bidimensionale. Per sistemi semplici, la degenerazione dei livelli energetici (cioè il numero di stati con la stessa energia) è generalmente piccola. Tuttavia, considerando sistemi composti da 10^{23} molecole, la degenerazione diventa astronomicamente grande.

Il **Macrostatto** è lo stato del sistema descritto da un particolare insieme di valori di alcune quantità termodinamiche. La conoscenza del macrostatto non fornisce informazioni sull'occupazione dei singoli livelli energetici da parte delle molecole; infatti, le molecole possono essere assegnate ai livelli energetici in moltissimi modi.

Il **Microstatto** è un particolare arrangiamento delle molecole sui livelli energetici che è compatibile con il macrostatto.

La **Degenerazione** (Ω) rappresenta il numero dei possibili microstati corrispondenti a un dato macrostatto. Per un campione macroscopico, la degenerazione è elevatissima.

Media temporale

Consideriamo un **sistema macroscopico all'equilibrio**, nel quale il macrostatto iniziale persiste invariato nel tempo.

Da un punto di vista microscopico, il sistema passa continuamente da un **microstatto** (\square) all'altro, esplorando tutti i microstati compatibili con il macrostatto di equilibrio. Si definisce **probabilità temporale** del microstatto i -esimo il rapporto $P_i = \frac{\Delta t_i}{t}$. Supponiamo di effettuare una misura di un' **osservabile fisica** A (ad esempio, la pressione esercitata sulle pareti del contenitore). Durante l'atto di misura, che dura un tempo macroscopicamente finito, il sistema passerà attraverso moltissimi microstati compatibili con il macrostatto osservato.

Pertanto, la nostra misura è in realtà una **media temporale** dell'osservabile A , calcolata su un numero finito di istanti (t_1, t_2, t_3, \dots), ovvero su un numero discreto di microstati esplorati dal sistema nel tempo t .

$$A_{temp} = \frac{1}{N_{istanti}} \sum_{k=0} A(t_k)$$

$A(t_k)$: valori della proprietà A ottenute da misure a istanti successivi t_1, t_2, t_3

Ensemble Statistico

Un **ensemble statistico** (o **ensemble di Gibbs**) è definito come segue:

Immaginiamo, a un tempo fissato t , di replicare il sistema, ottenendo N copie immaginarie, tutte nello stesso stato macroscopico ma distribuite su tutti i microstati possibili.

Ogni copia di queste N è una possibile rappresentante del sistema.

L'insieme di queste copie è detto **ensemble statistico**.

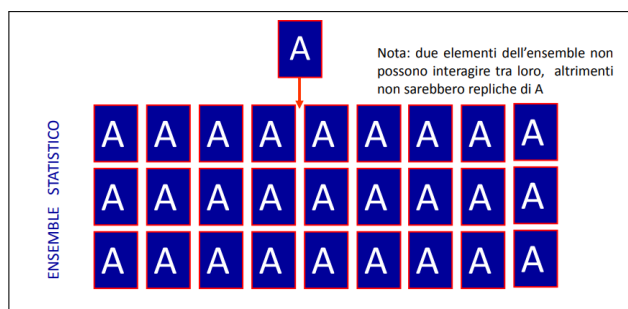
Probabilità sull'ensemble - media sull'ensemble (Gibbs)

Posto n_i = numero di sistemi nel microstatto i -esimo, si definisce **probabilità sull'ensemble del microstatto i -esimo** P_i

$$P_i = \lim_{N_{repliche} \rightarrow \infty} \frac{n_i}{N_{repliche}}$$

e si può calcolare la media di ensemble di una proprietà A qualsiasi facendo la media pesata

$$\langle A \rangle = \sum_i P_i A_i$$



A_i è il valore che la proprietà A assume quando il sistema si trova nel microstato i

la media di ensemble corrisponde sostanzialmente a fare una sola fotografia di tanti insieme in un unico istante.

4.3 Primo postulato della Termodinamica Statistica

L'operazione di media temporale sul singolo sistema fisico originale è sostanzialmente equivalente all'operazione di media sugli elementi dell'ensemble

$$\langle A \rangle = A_{temp}$$

Ipotesi ergodica

L'ipotesi ergodica è valida solo se N è sufficientemente grande. Il vantaggio principale è che la media di ensemble è svincolata dalla traiettoria, dato che estrarre le P_i lavorando in ordini di grandezza di 10^{23} è pragmaticamente infattibile.

Per studiare i sistemi macroscopici si possono razionalizzare in 3 modi:

1. **Ensemble Microcanonico**

Sistema Isolato: numero di molecole N , volume V , energia totale U sono costanti

2. **Ensemble Canonico**

Sistema Chiuso: il sistema cambia calore con il bagno termico, energia totale U non è costante. Sono noti N, V e T .

3. **Ensemble Gran Canonico**

Sistema Aperto: Scambia calore e particelle con l'esterno. Non è costante il n. di particelle N di un sistema, ma lo è il potenziale chimico μ

Parte II

Spettroscopia

1 Primo

Placeholder per quando inizieremo Spettroscopia ..