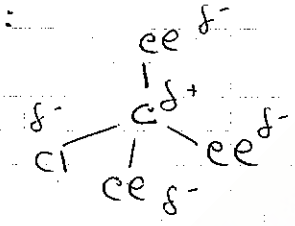
22-10-2014

FORZE DI VAN DER WAALS

Si tratta di forze di interazione che, insieme a quelle dei legami chimici, contribuiscono all'energia potenziale di una molecola. Sono forze di natura elettrica che si manifestano anche tra quelle molecole che hanno carica complessivamente neutra, attraverso i DIPOLI. (molecola d'acqua)

Questi possono essere permanenti o no:

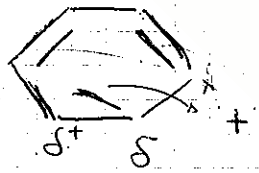
es:



In questo caso a differenza dell'H_2O c'è simmetria nella struttura, risultando così complessivamente neutra.

In presenza di un campo elettrico però gli atomi di cloro si spostano verso la carica positiva generando un dipolo. (DIPOLO INDOTTO)

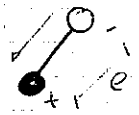
es. nel benzene se metto una carica positiva gli elettroni vengono attratti.



MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

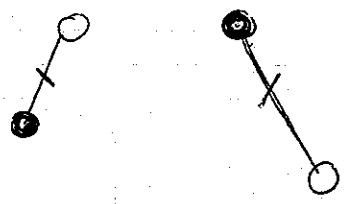
Come interagiscono:

MOMENTO DIPOLARE



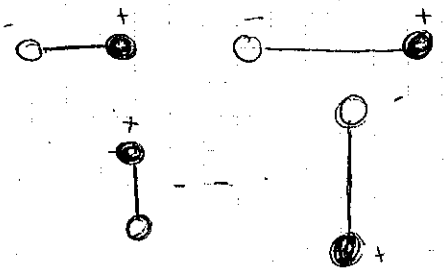
$\underline{\mu} = q\, e\, \underline{i}$

$\underline{i}$ vettore che va dalla carica − alla +



Supponiamo che questi dipoli siano vincolati al centro e che possano ruotare sul piano del foglio.

Anche se neutri, questi generano ciascuno un campo elettrico che li fa interagire.



A seconda di come si dispongono saranno le forze attrattive o le forze repulsive a prevalere.

Se li lascio senza vincoli si portano nella CONFIGURAZIONE DI MINOR ENERGIA.

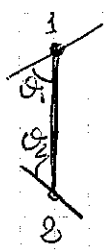
Se sposto il dipolo di un dθ questo si riporta alla condizione precedente (1 e 2 sono conf. di equilibrio: una allineata e una antiparallela).

Le molecole ad una Temperatura maggiore di 0 K sono dotate di una certa energia cinetica che ha tre diverse componenti: traslazionale
vibrazionale
rotazionale

Se l'en. cinetica fosse zero allora avremmo la configurazione 1 o 2, se però per esempio questa avesse solo una componente rotazionale elevata i dipoli non manterrebbero 1 e 2 come conf. di equilibrio stabile.

Si può parlare quindi di:

ENERGIA INTERNA DI UNA COPPIA DI DIPOLI



$\underline{P_1}$

$\underline{P_2}$

$\underline{P_1}$, $\underline{P_2}$ → momenti dipolari

Se sono molto distanti ciascun dipolo lo posso considerare puntiforme

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

Im questo caso (dipolo puntiforme) l'energia potenziale è data:

$$U = -\underline{p_1} \cdot \underline{E_2} = -\underline{p_2} \cdot \underline{E_1}$$

Campi elettrici generati dai rispettivi dipoli

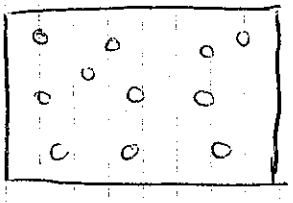
$$U = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0 r^3}\left[\left(\underline{p_1} \cdot \underline{p_2}\right) - 3\left(\underline{p_1} \cdot \underline{\hat{\imath}}\right)\left(\underline{p_2} \cdot \underline{\hat{\imath}}\right)\right]$$

dove $\underline{\hat{\imath}}$ è il versore lungo la congiungente dei dipoli. (indifferente il verso che si prende)
Se inverto un dipolo di 180° la sua energia potenziale è uguale in valore assoluto ma di segno opposto a quella considerata inizialmente.

Supponendo che i dipoli possano ruotare liberamente in preda al loro moto di agitazione termica, essi possono assumere qualsiasi tipo di configurazione: l'energia potenziale media calcolata in queste condizioni risulterà pari a 0.
In realtà non avviene questo. Non avendo tutte le configurazioni la stessa energia, le probabilità che si verifichino quelle con energia minore, sono maggiori.
Bisogna fare quindi una MEDIA PESATA, che non porterà a zero come risultato.

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

TEOREMA DI BOLTZMANN



T
V

Consideriamo un sistema di particelle ad una certa temperatura e in un certo volume V.

Le loro interazioni variano secondo la disposizione reciproca che assumono.
Se lasciamo le particelle in preda alla loro agitazione termica (trascuriamo la loro componente vibrazionale) sono possibili molte configurazioni.
Supponendo che esse possano assumere posizioni "a scacchi", facendo dei movimenti quantizzati, (numero di conf. >> n° di particelle) e che ad ogni configurazione corrisponda un'<u>energia potenziale totale</u>, il teorema di Boltzmann dice che:

La probabilità con cui si verifica la configurazione j-esima (U_j = energia pot. della j-esima conf.) è:

$$P_j = \frac{e^{-\frac{U_j}{KT}}}{\sum_{i=1}^{N} e^{-\frac{U_i}{KT}}}$$

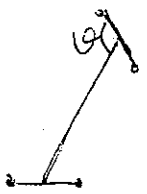
MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

N: numero di configurazione possibili

$\sum_{i}^{N} e^{-\frac{U_j}{KT}}$ → è una costante

⇒ Più è bassa l'energia maggiore è la probabilità che si verifichi.

Questa formula però è riferita ad un sistema discreto. Se vogliamo generalizzare invece per un SISTEMA CONTINUO



la probabilità che si verifichi proprio la configurazione in figura è zero, poiché queste possibili sono infinite (in un sistema continuo).

Piuttosto dobbiamo valutare la probabilità che il sistema cada in un angolo $\theta + d\theta$

$$dP(\theta) = \frac{e^{-\frac{U(\theta)}{KT}}}{\int_0^{2\pi} e^{-\frac{U(\theta)}{KT}} d\theta'} d\theta$$

questa è una quantità finita che si chiama DENSITÀ DI PROBABILITÀ

Possiamo quindi calcolare:

ENERGIA POTENZIALE MEDIA PESATA

$$\bar{U} = \int_0^{2\pi} U(\theta) \frac{e^{-\frac{U(\theta)}{KT}}}{\int_0^{2\pi} e^{-\frac{U(\theta)}{KT}} d\theta} d\theta$$

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745