

FIZIČKE OSOBINE I STRUKTURA MOLEKULA

Fizičke osobine

Aditivne osobine – predstavljaju zbir vrednosti odgovarajuće osobine konstituenata sistema.

Konstitutivne osobine – zavise od načina vezivanja atoma u molekulu.

Koligativne osobine – zavise od broja molekula u sistemu, a ne od njihove prirode.

➤ Molarna zapremina

➤ Parahor

➤ Molarna refrakcija

Molarna zapremina

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{M}{\rho} = M v_{sp}$$

Idealno gasno stanje na $T = 273,15 \text{ K}$ i $p = 101,325 \text{ kPa}$: $V_m = 22,4 \text{ dm}^3/\text{mol}$.

Tečnosti? Molarna zapremina tečnosti je **aditivna** ali i **konstitutivna** osobina.

Kopovo pravilo

Izomerna jedinjenja na temperaturi ključanja:

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ – n-heptan: $V_m = 147,6 \text{ cm}^3/\text{mol}$

$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ – izo heptan : $V_m = 147,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$

Homologi niz ugljovodonika V_m na T_{klj} raste za svaku CH_2 grupu za $22 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

$$2V_m(\text{H}) = V_m(\text{C}_n\text{H}_{2n+2}) - nV_m(\text{CH}_2) = V_m(\text{C}_n\text{H}_{2n+2}) - n \cdot 22 = 11 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$V_m(\text{H}) = 5,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Molarne zapremine mnogih jedinjenja na normalnoj temperaturi ključanja:

aditivne i konstitutivne.

Kopovo pravilo

Zapreminski ekvivalenti elemenata, cm³/mol

H	5,5
C	11,0
Cl	22,8
Br	27,8
I	37,5
-O-	7,8 (OH)
O=	12,2(C=O)
S	22,6

➤ Molarna zapremina

➤ Parahor

➤ Molarna refrakcija

Parahor

$$\text{Meklod: } \frac{\gamma^{1/4}}{\rho - \rho'} = C$$

$$\text{Sagden: } \boxed{\frac{M\gamma^{1/4}}{\rho - \rho'} = \text{const} = [P]}$$

$$[P] \approx \frac{M\gamma^{1/4}}{\rho} = V_m \gamma^{1/4}$$

$$\frac{[P]_A}{[P]_B} = \frac{V_{m,A} \gamma_A^{1/4}}{V_{m,B} \gamma_B^{1/4}}$$

Atomski i strukturni ekvivalenti parahora

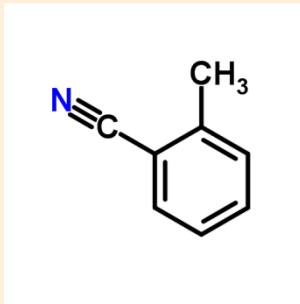
$$\frac{\gamma^{1/4}}{\rho - \rho'} / \text{cm}^3 \text{g}^{-3/4} \text{s}^{-1/2}$$

H	17,1	Br	68,0
C	4,8	I	90,0
N	12,5	Dvostruka veza	23,2
P	39,2	Trostruka veza	46,6
O	20,0	3-člani prsten	16,7
O=	60,0	4-člani prsten	11,6
S	48,5	6-člani prsten	6,1
F	25,0	Naftalinski prsten	12,2

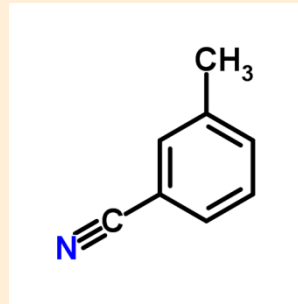
Parahor – primer 1

$C_6H_4CH_3CN$ – toluolnitril

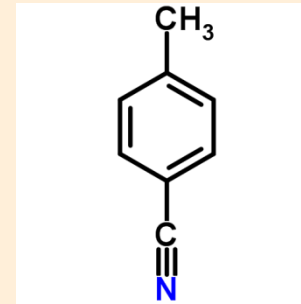
$$\begin{aligned} [P]_{\text{teor}} &= 8 [P]_C + 7 [P]_H + [P]_N + [P]_{6\text{-prsten}} + 3 [P]_{=} + [P]_{\equiv} = \\ &= 8 \cdot 4,8 + 7 \cdot 17,1 + 12,5 + 6 \cdot 6,1 + 3 \cdot 23,2 + 46,6 = \\ &= 292,9 \end{aligned}$$



$$[P]_{\text{exp,o-TN}} = 299,6$$



$$[P]_{\text{exp,m-TN}} = 295,6$$



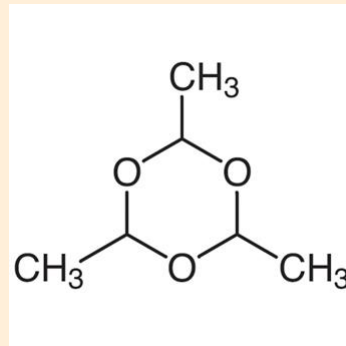
$$[P]_{\text{exp,p-TN}} = 294,4$$

Parahor – primer 2

$(C_2H_4O)_3$ – paraldehyd

linearna struktura: $CH_3CH(OH)CH_2CH(OH)CH_2CHO$

ciklična struktura:



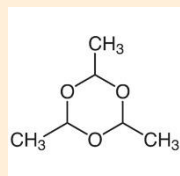
Parahor – primer 2

$(C_2H_4O)_3$ – paraldehyd

~~linearna struktura: $CH_3CH(OH)CH_2CH(OH)CH_2CHO$~~

~~$[P]_{teor} = 6 [P]_C + 12 [P]_H + 3 [P]_O + [P]_- = 6 \cdot 4,8 + 12 \cdot 17,1 + 3 \cdot 20,0 + 1 \cdot 23,2 = 317,2$~~

ciklična struktura:



$$[P]_{teor} = 6 [P]_C + 12 [P]_H + 3 [P]_O + [P]_{6\text{-prsten}} = 6 \cdot 4,8 + 12 \cdot 17,1 + 3 \cdot 20,0 + 1 \cdot 6,1 = 300,1$$

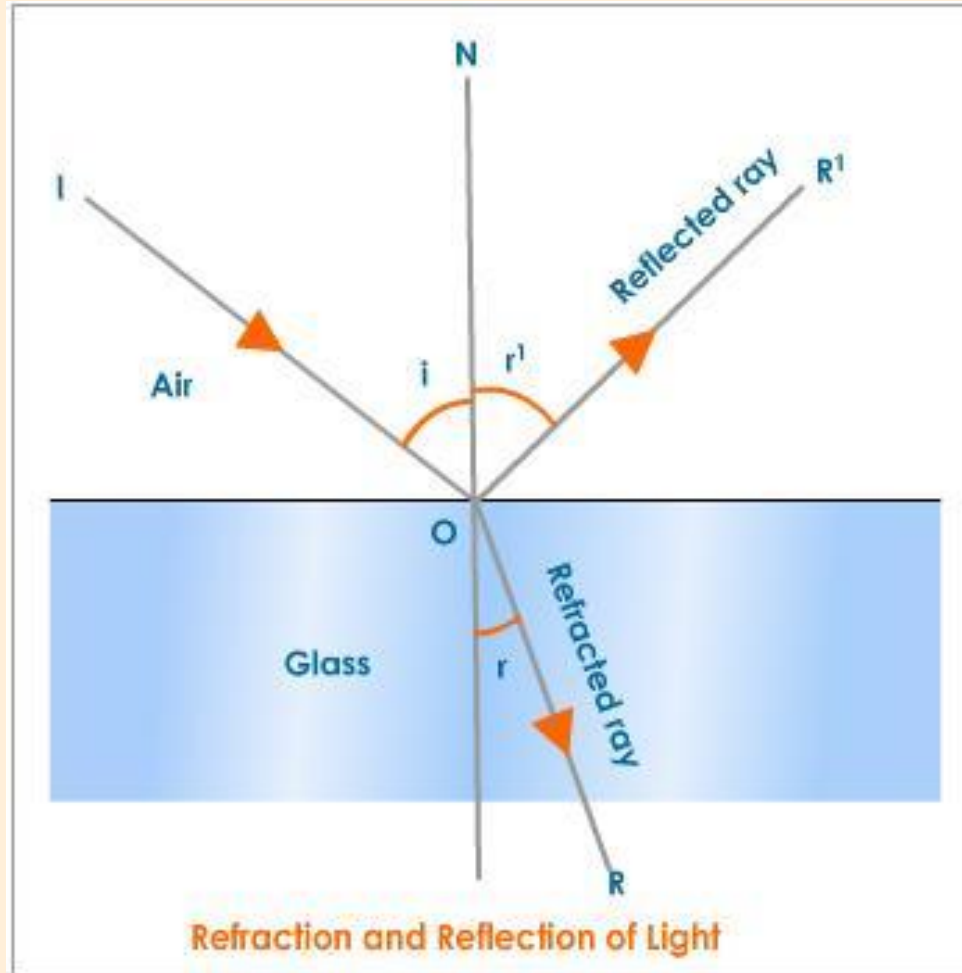
$$[P]_{exp} = 298,7$$

➤ Molarna zapremina

➤ Parahor

➤ Molarna refrakcija

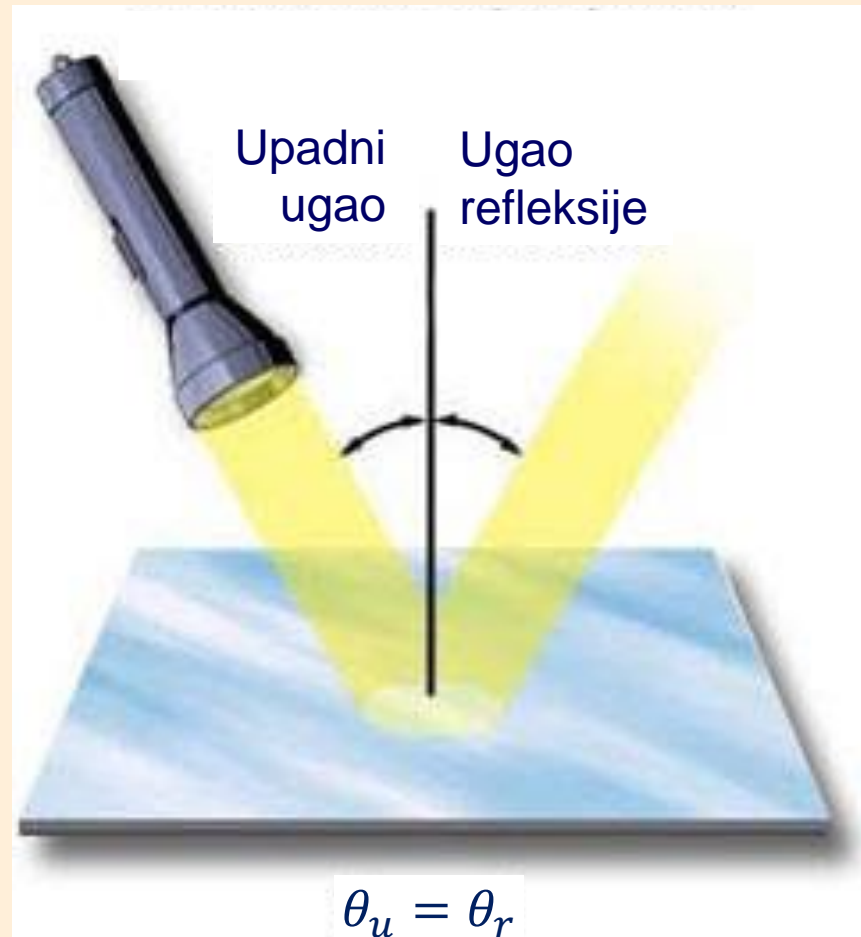
Šta se dešava kada svetlost naiđe na graničnu površinu?



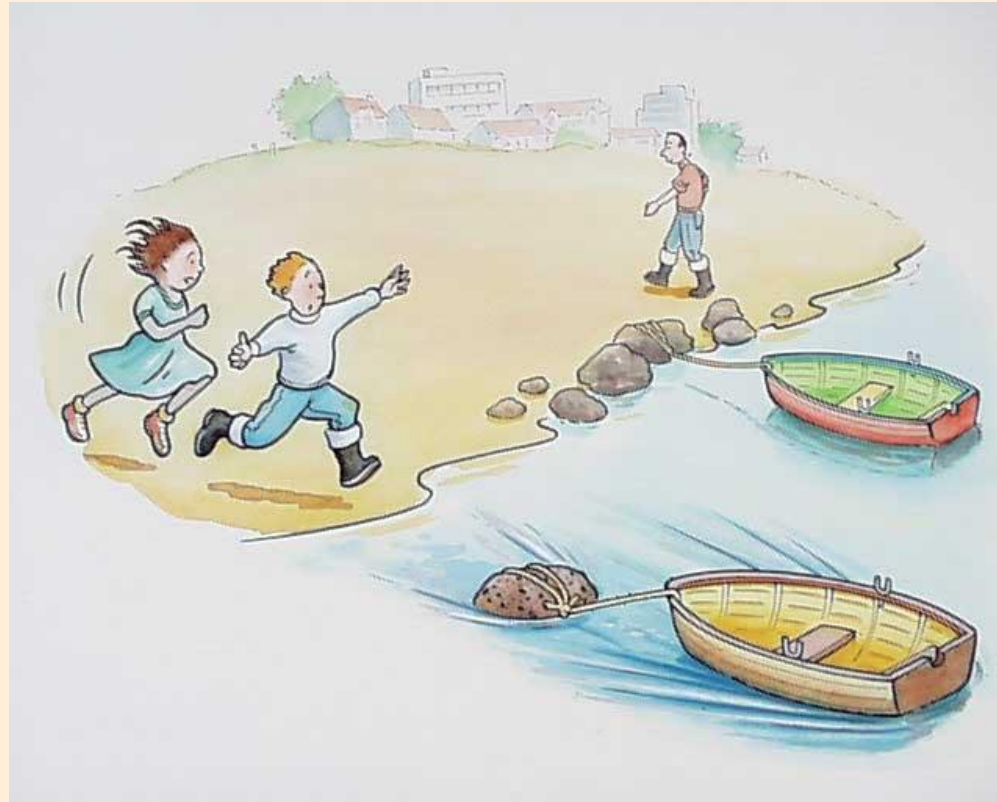
- deo zračenja se reflektuje
- deo zračenja se apsorbuje
- deo zračenja se propusti (prelomi)

Refleksija

Jednakost upadnog ugla i ugla refleksije



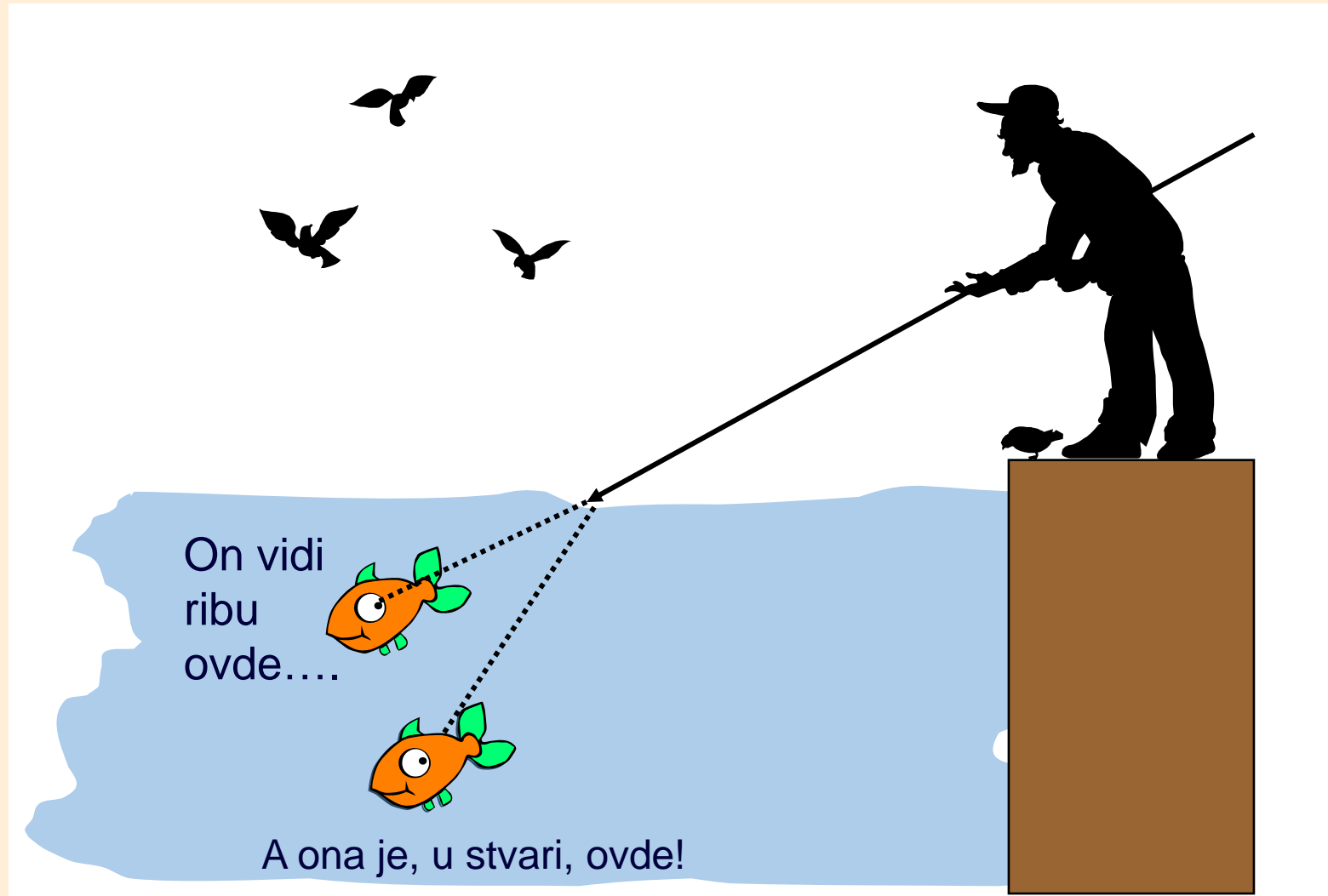
Prelaz iz jedne sredine u drugu



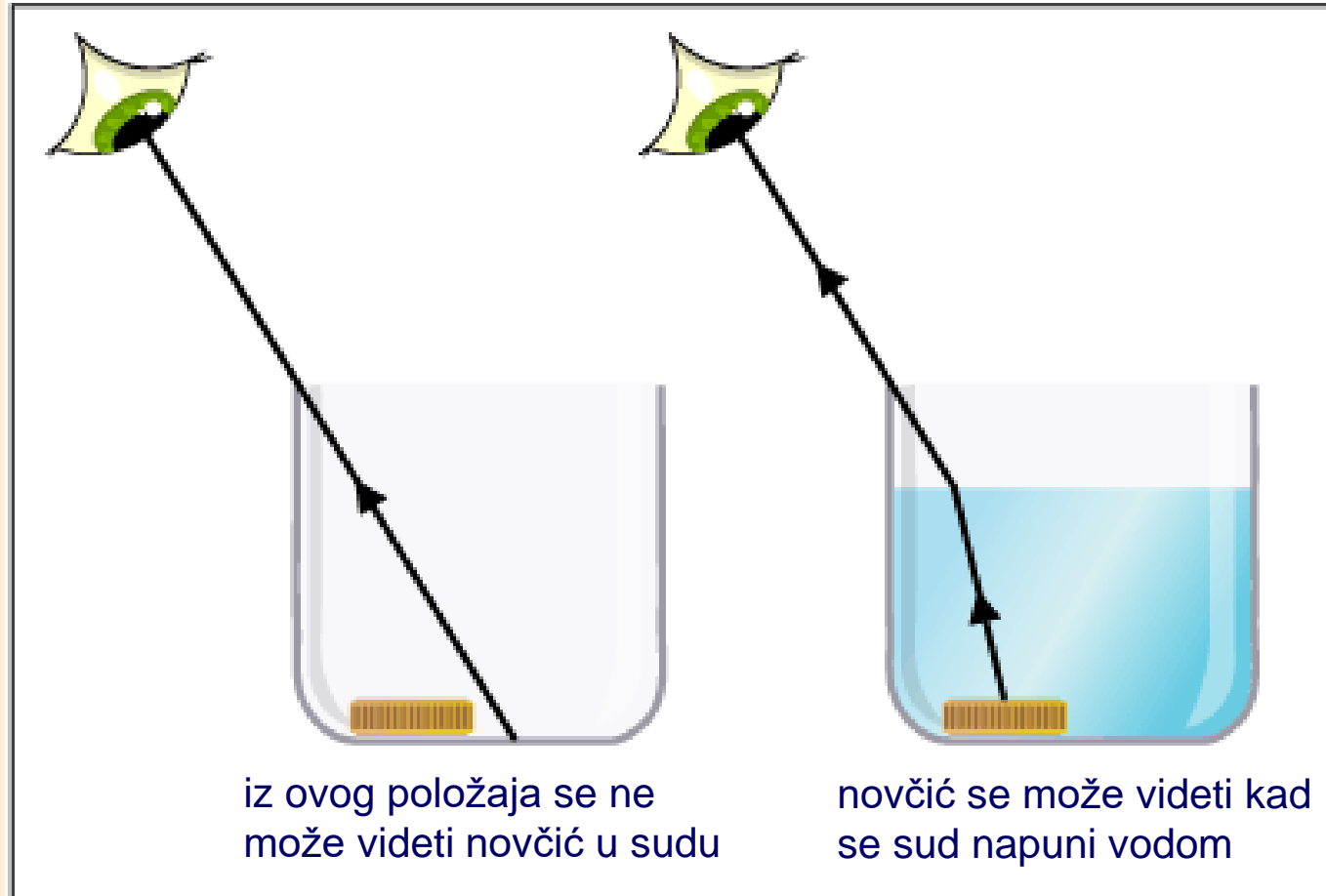
Pri prelazu iz jedne sredine u drugu, dolazi do promene brzine.

Slično je i sa svetlošću!

Prelamanje svetlosti (refrakcija)



Prelamanje svetlosti (refrakcija)



Prelaz svetlosti iz jedne sredine u drugu

- menja se brzina svetlosti
- menja se putanja svetlosnog zraka (refrakcija)

Indeks prelamanja

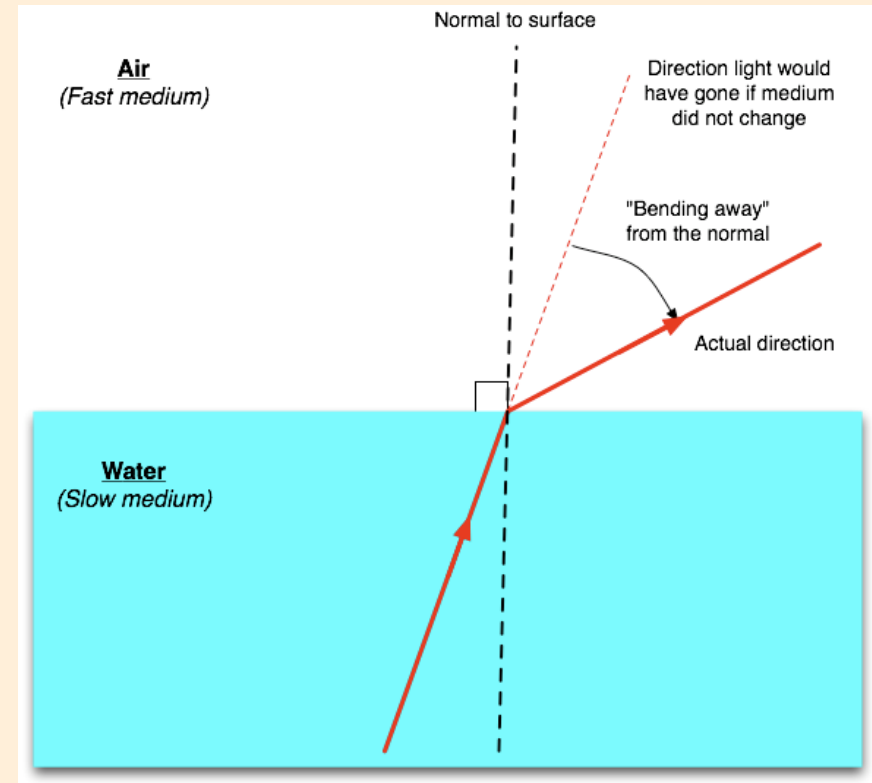
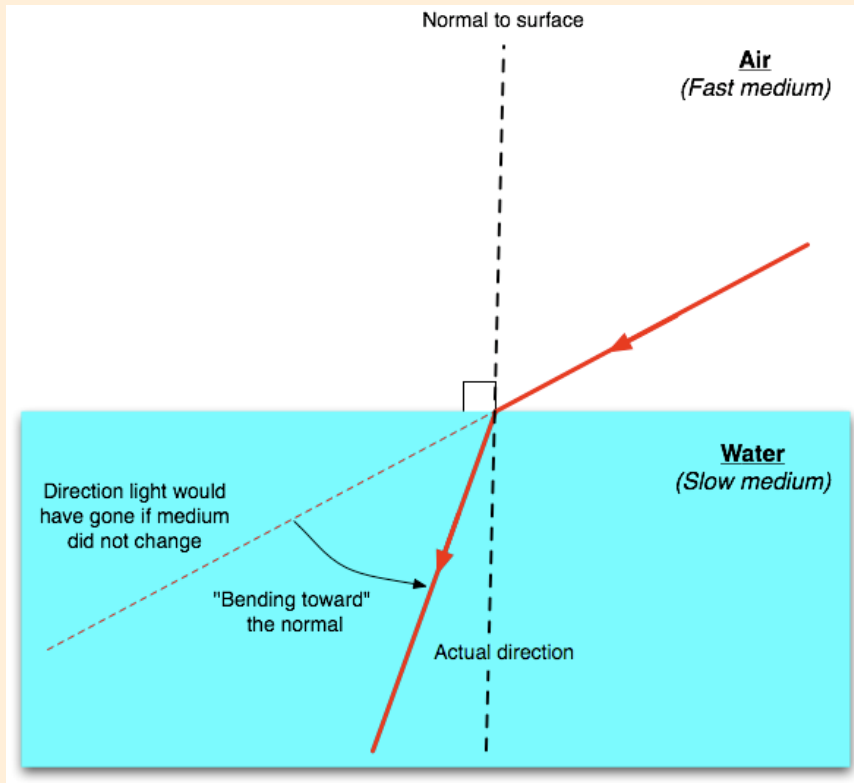
Optička osobina karakteristična za svaku providnu, izotropnu supstanciju

$$N = \frac{c}{v}$$

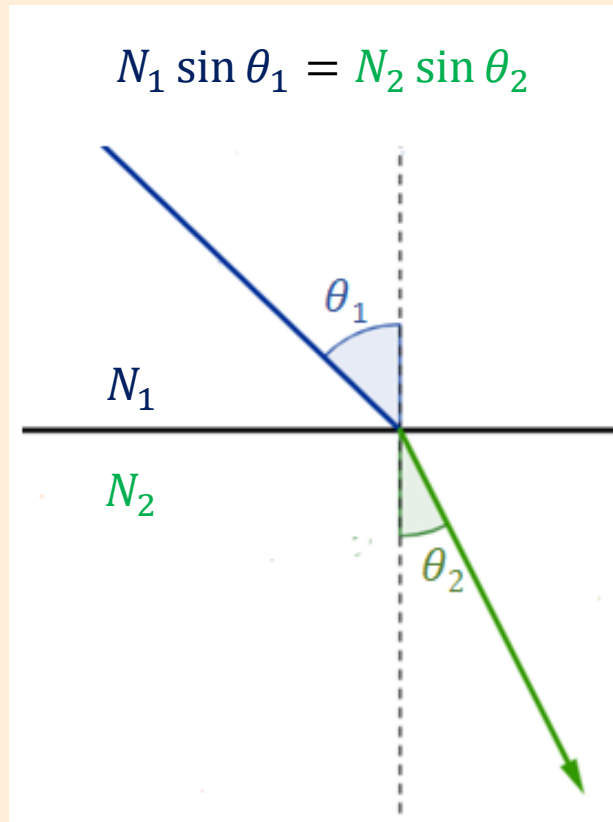
Primena:

- 1) Identifikacija - u neorganskoj hemiji i analizi masti, ulja, šećera.
- 2) Kvantitativna analiza: merilo čistoće - produkti destilacije, industrija hrane, biohemija.
- 3) Određivanje strukture (molarna refrakcija).

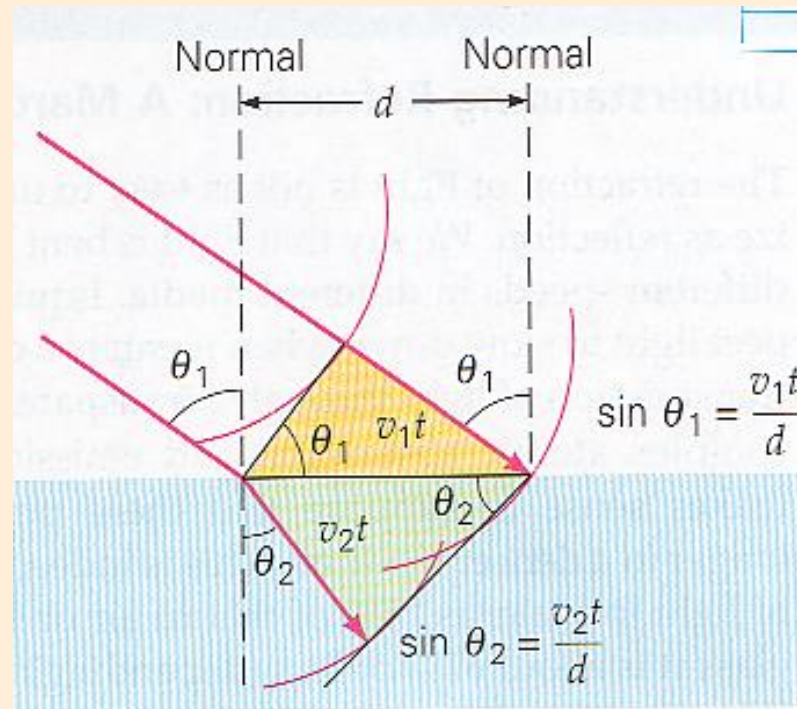
Vazduh → voda i voda → vazduh



Snelijus: zakon refrakcije

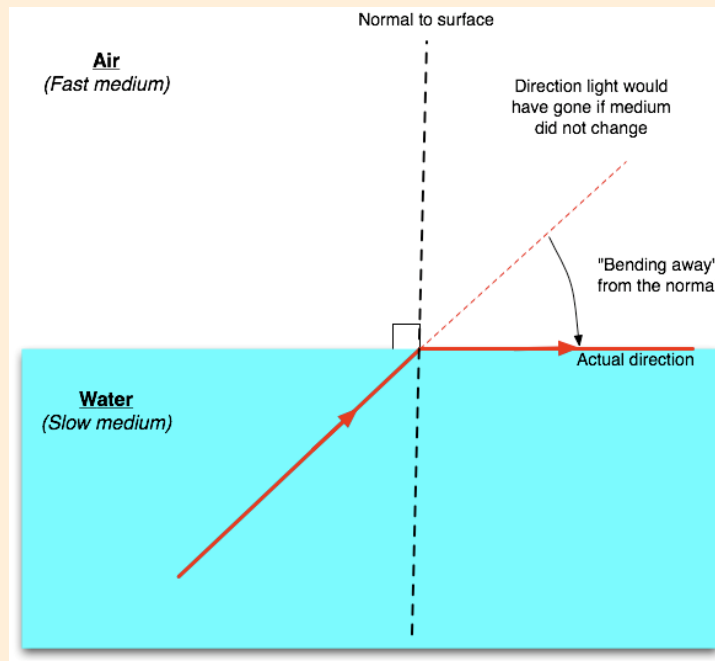


Zakon refrakcije



$$\frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{c/N_1}{c/N_2} = \frac{N_2}{N_1}$$

Kritični ugao

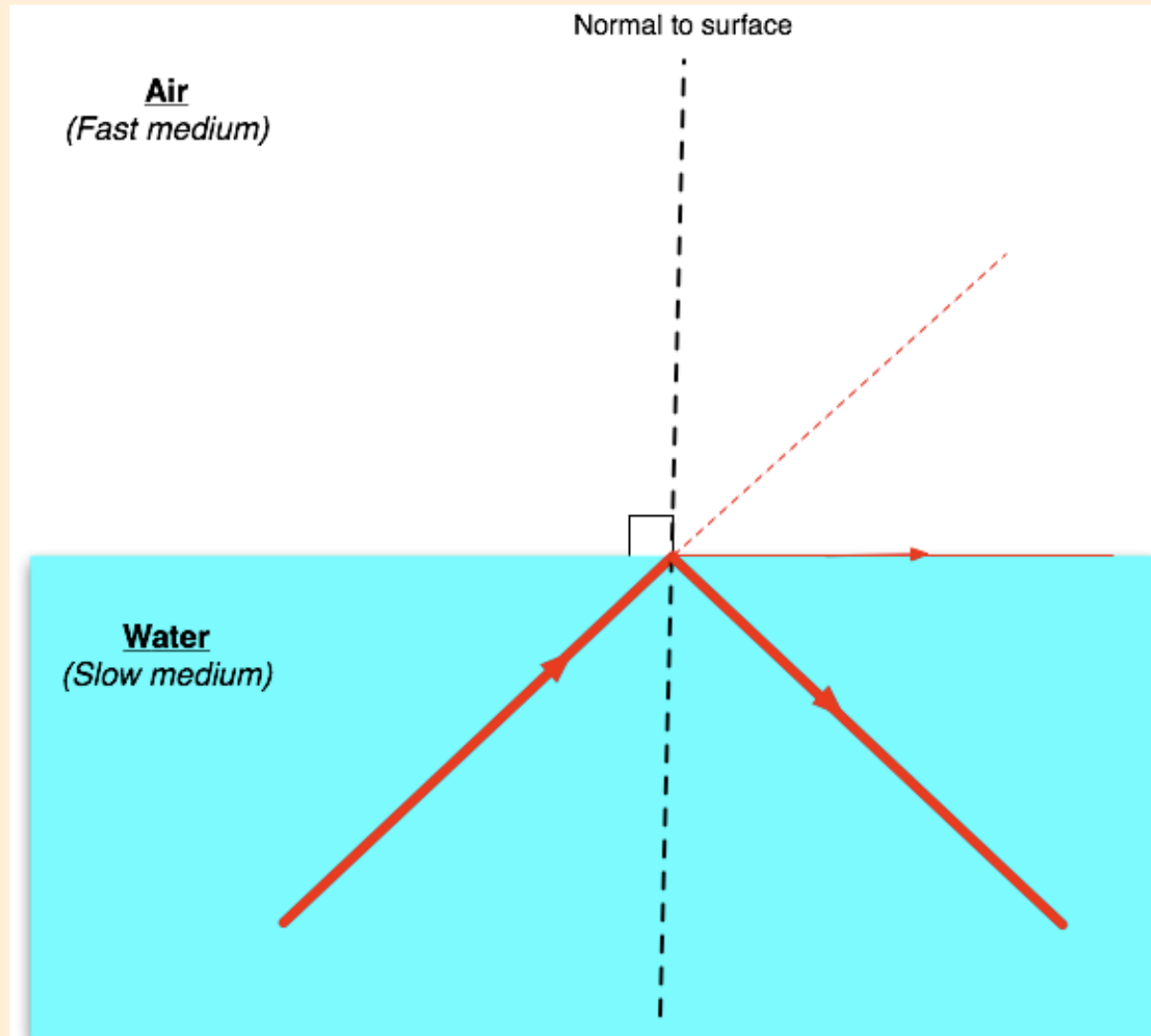


$$N_1 \sin \theta_1 = N_2 \sin \theta_2$$

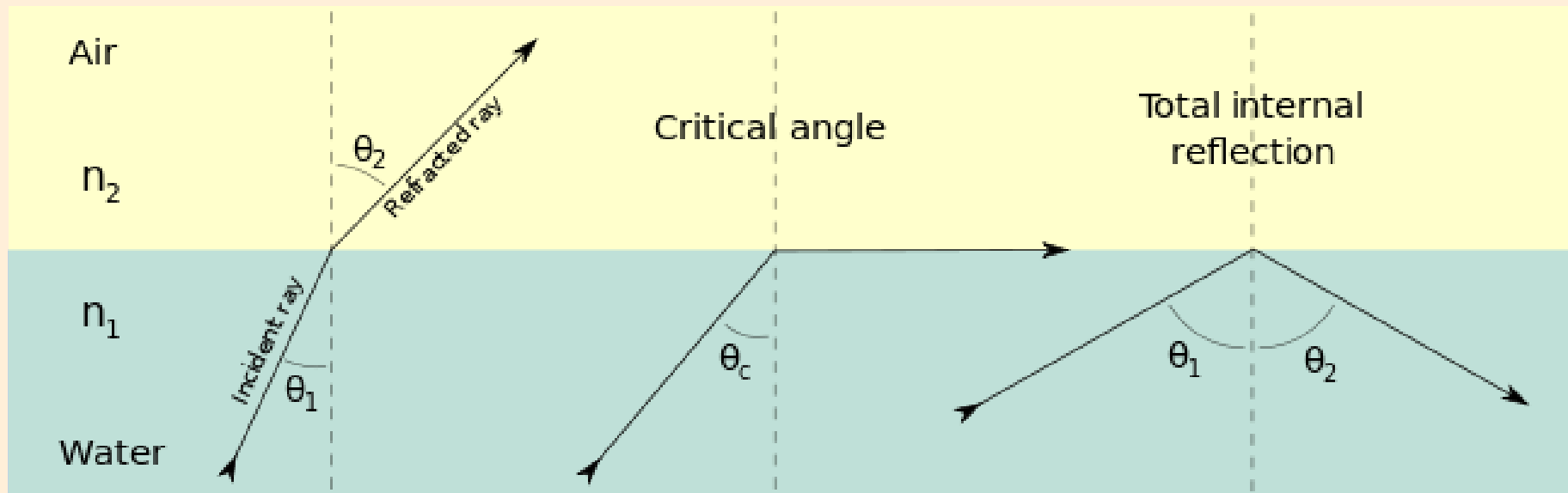
$$\theta_2 = \frac{\pi}{2}$$

$$\sin \theta_1 = \frac{N_2}{N_1}$$

Potpuna refleksija



Refrakcija i refleksija



N za $\lambda = 589 \text{ nm}$ (Na D-linija)

sredina	N	sredina	N
vakuum	1,00	ugljendisulfid	1,63
vazduh (STP)	1,0003	KCl (č)	1,49
voda (20°C)	1,33	KI (č)	1,67
aceton	1,36	staklo	1,50 – 1,90
ugljentetrahlorid	1,47	safir	1,77
polistiren	1,55	dijamant	2,42

relativni indeks prelamanja:

$$n_{21} = \frac{N_2}{N_1} = \frac{c/v_2}{c/v_1} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2}$$

Merenje n

Indeks prelamanja se meri:

- refraktometrijski
- interferometrijski

Talasne dužine svetlosti koje se primenjuju u refraktometriji

λ (nm)	oznaka	izvor	boja
589,6	n_D	Na para	žuta
656,3	n_C, n_γ	H	crvena
486,1	n_F, n_β	H	plava
434,0	n_G, n_α	H	ljubičasta
546,1	$n_{546,1}$	Hg para	zelena

Indeks prelamanja

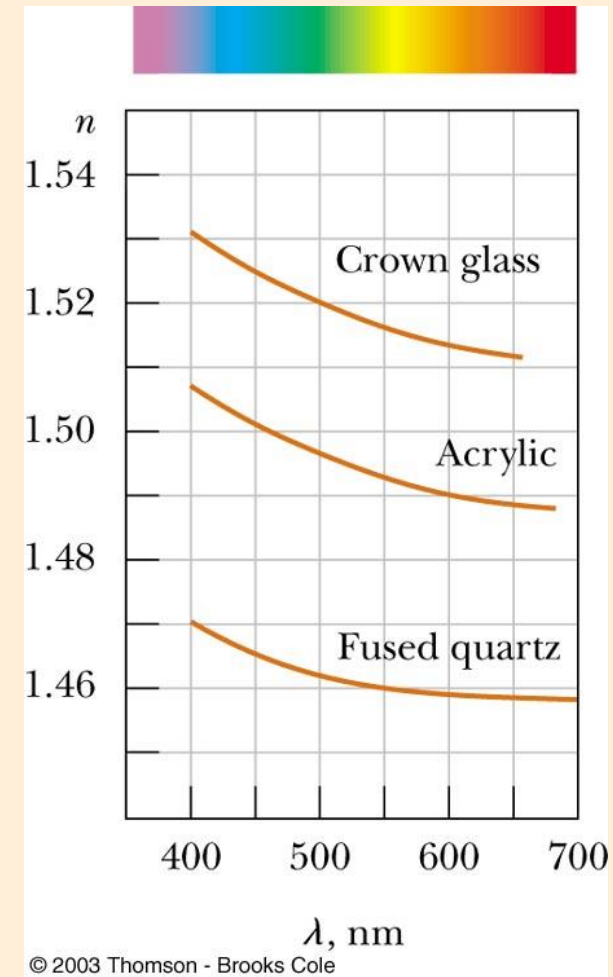
n je intenzivna veličina koja zavisi od:

1) temperature T :

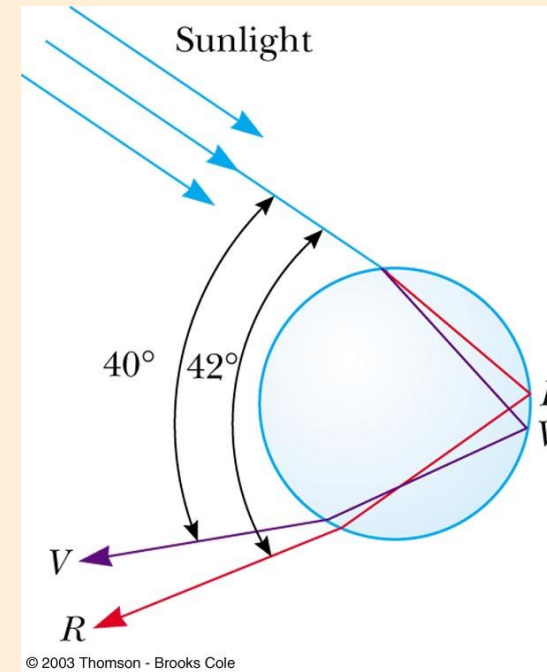
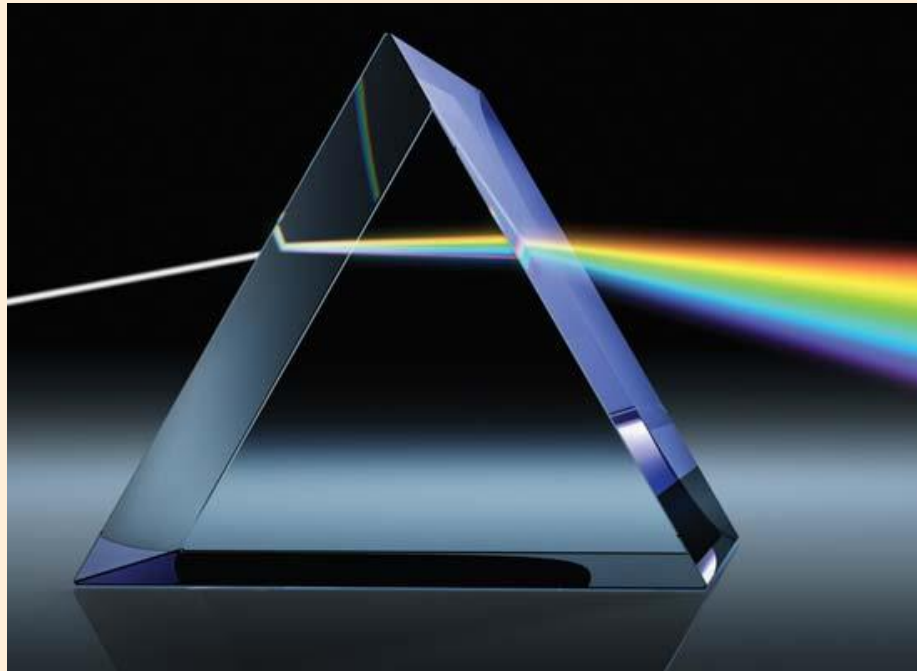
$$T \uparrow \rightarrow \rho \downarrow \rightarrow v \uparrow \rightarrow n \downarrow$$

2) talasne dužine λ

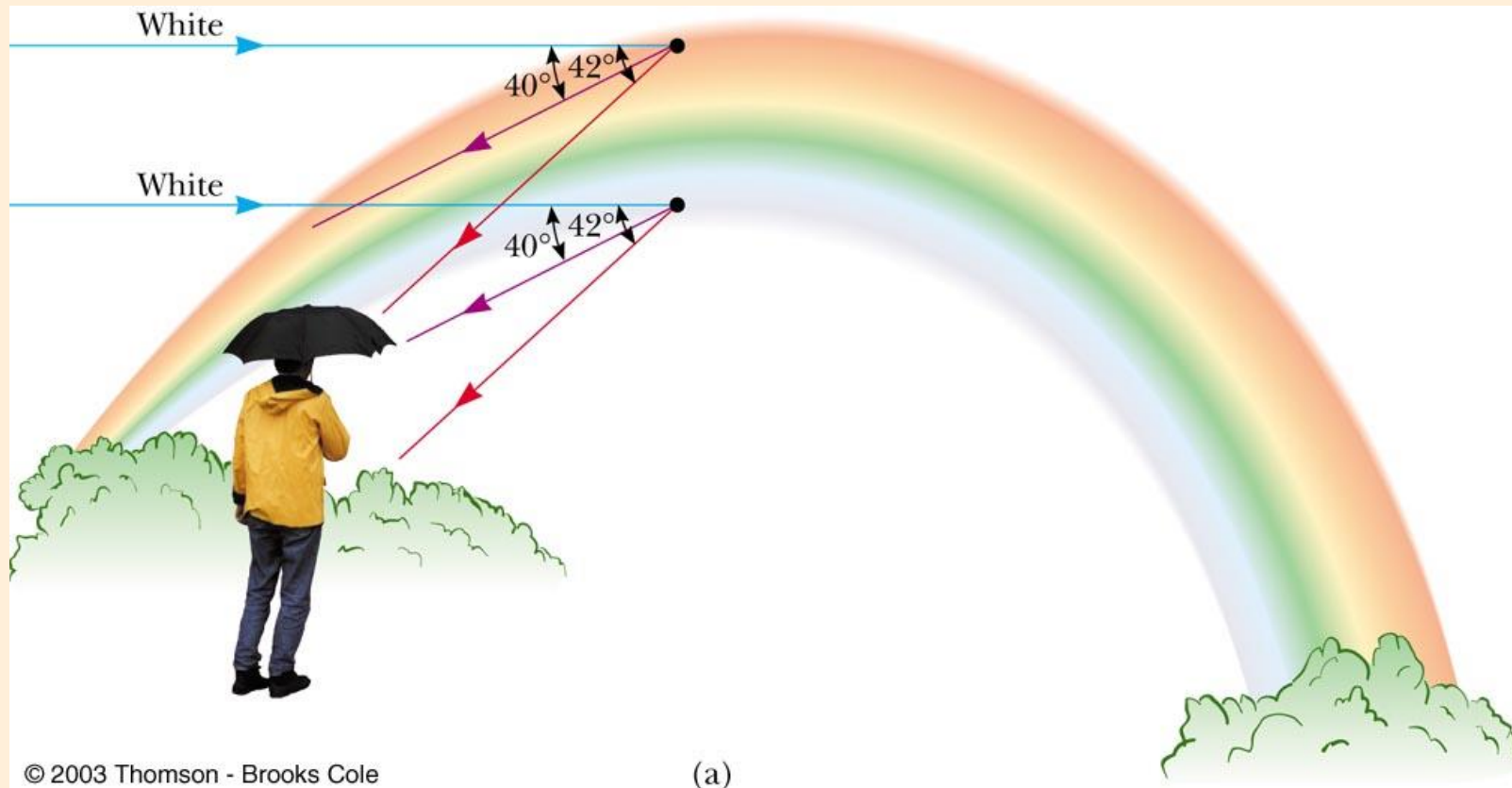
Disperzija: zavisnost n od λ



Disperzija svetlosti



Pojava duge



Disperzija refrakcije

$$n^2(\nu) = 1 + \sum_i \frac{a_i}{\nu_{0,i}^2 - \nu^2}$$

$\nu_{0,i}$ - frekvencija koja odgovara elektronskom prelazu u molekulu (ili energiji jonizacije)

a_i - koeficijent srazmeran oscilatornoj jačini prelaza

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

$$n^2(\lambda) = 1 + \sum_i \frac{a_i' \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{0,i}^2} \quad a_i' = \frac{\lambda_{0,i}^2}{c}$$

Molarna refrakcija

$$\frac{n - 1}{\rho}$$

specifična refraktivnost

(empirijski je utvrđeno da za određenu λ nezavisna od T)

$$M \frac{n - 1}{\rho}$$

molarna refraktivnost

(aditivna i konstitutivna veličina)

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho}$$

specifična refrakcija

(teorijski izvedena, za određenu λ nezavisna od p , T i agregatnog stanja)

$$[R] = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho}$$

molarna refrakcija

(aditivna i konstitutivna veličina)

Molarna refrakcija

Teorijski je pokazano da $[R]_{\infty}$ predstavlja **pravu** molarnu zapreminu:

$$[R]_{\infty} = \frac{n_{\infty}^2 - 1}{n_{\infty}^2 + 2} \frac{M}{\rho} = V_m - V_p$$

V_m – izmerena molarna zapremina

V_p – zapremina praznog prostora
u jednom molu supstancije

$[R]_{\infty}$ – primena (1)

Procena poluprečnika molekula (pretpostavka – molekuli sfernog oblika):

$$[R]_{\infty} = N_A \frac{4}{3} \pi r^3$$

$$r = \sqrt[3]{\frac{3[R]_{\infty}}{4N_A\pi}}$$

[R] – primena (2)

Aditivna i konstitutivna veličina → pružanje uvida u strukturu molekula poznatog hemijskog sastava:

$$[R] = \sum n_i R_A + \sum n_j R_V$$

n_i - broj atoma

n_j - broj višestrukih veza

Atomski i strukturni ekvivalentni refrakcije za Na D-liniju

Vodonik	1,100	Kiseonik (u CO grupi, O=)	2,211
Ugljenik	2,418	Kiseonik (u etrima, O-)	1,643
Hlor	5,967	Kiseonik (u OH grupi, O-)	1,525
Brom	8,865	Dvostruka veza	1,733
Jod	13,900	Trostruka veza	2,398
3-člani prsten	0,710	4-člani prsten	0,480

Atomski i strukturni ekvivalenti refrakcije

	R_{α}	R_D	R_{β}	R_{γ}
C	2,413	2,418	2,438	2,466
H	1,092	1,100	1,115	1,127
O(CO)	1,189	2,211	2,247	2,267
O(OH)	1,522	1,525	1,531	1,541
=	1,686	1,733	1,824	1,893
≡	2,328	2,398	2,506	2,539

Strukturna određivanja

	C_6H_{12}	C_6H_6	$(C_2H_5)_2O$	$CHCl_3$
izmereno	27,71	26,15	22,48	21,40
izračunato	27,67	26,31	22,31	21,42

Optička anomalija

$$E = [R]_{\text{eksp}} - [R]_{\text{izr}} \quad \textit{optička anomalija}$$

$E > 0$ optička egzaltacija

$E < 0$ optička depresija

[R] – primena (3)

Kvantitativna analiza

$$[R]_{1,2} = x_1[R]_1 + x_2[R]_2$$

$$[R]_{1,2} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho}$$