

ELEKTRIČNE OSOBINE

Električne osobine atoma i molekula uslovljavaju:

- međumolekulske interakcije
- pojavu dvojnog prelamanja svetlosti
- pojavu polarizacije rasejane svetlosti
- dielektrične osobine
- pravila izbora u spektroskopiji
- ...

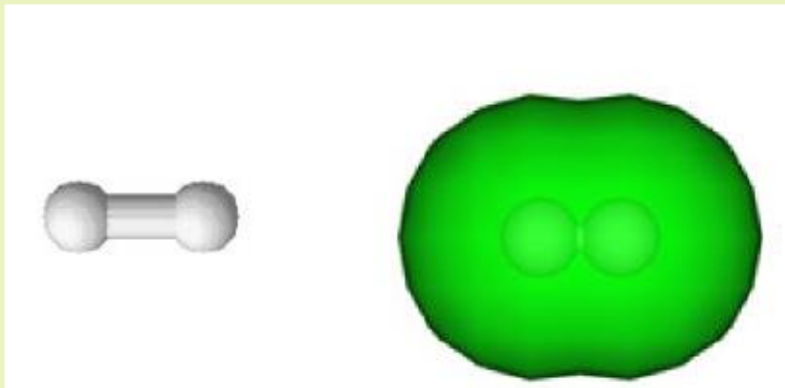
Električne osobine

- Nepolarni i polarni molekuli
- Polarizacija nepolarnih molekula
- Polarizacija polarnih molekula

Polarni i nepolarni molekuli

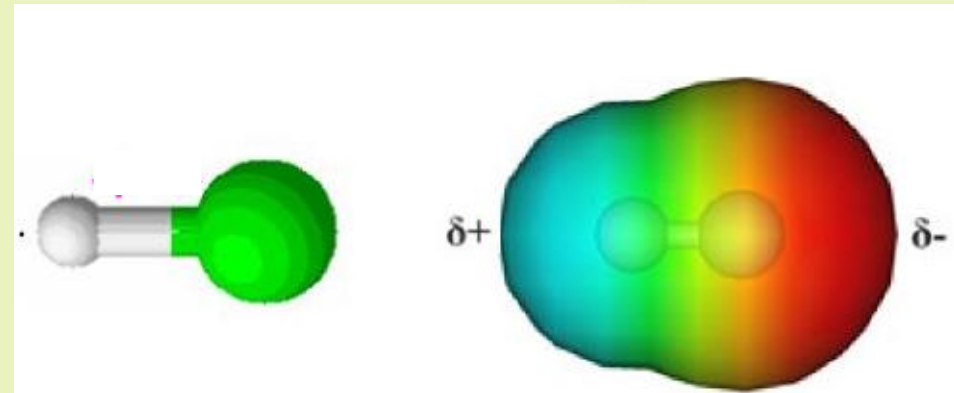
nepolarni molekuli

centri + i – naelektrisanja
se poklapaju



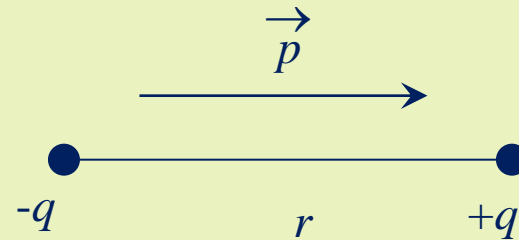
polarni molekuli

centri + i – naelektrisanja
na izvesnom rastojanju



Dipolni momenti

Polarnost molekula se izražava dipolnim momentom p : $\vec{p} = q\vec{r}$



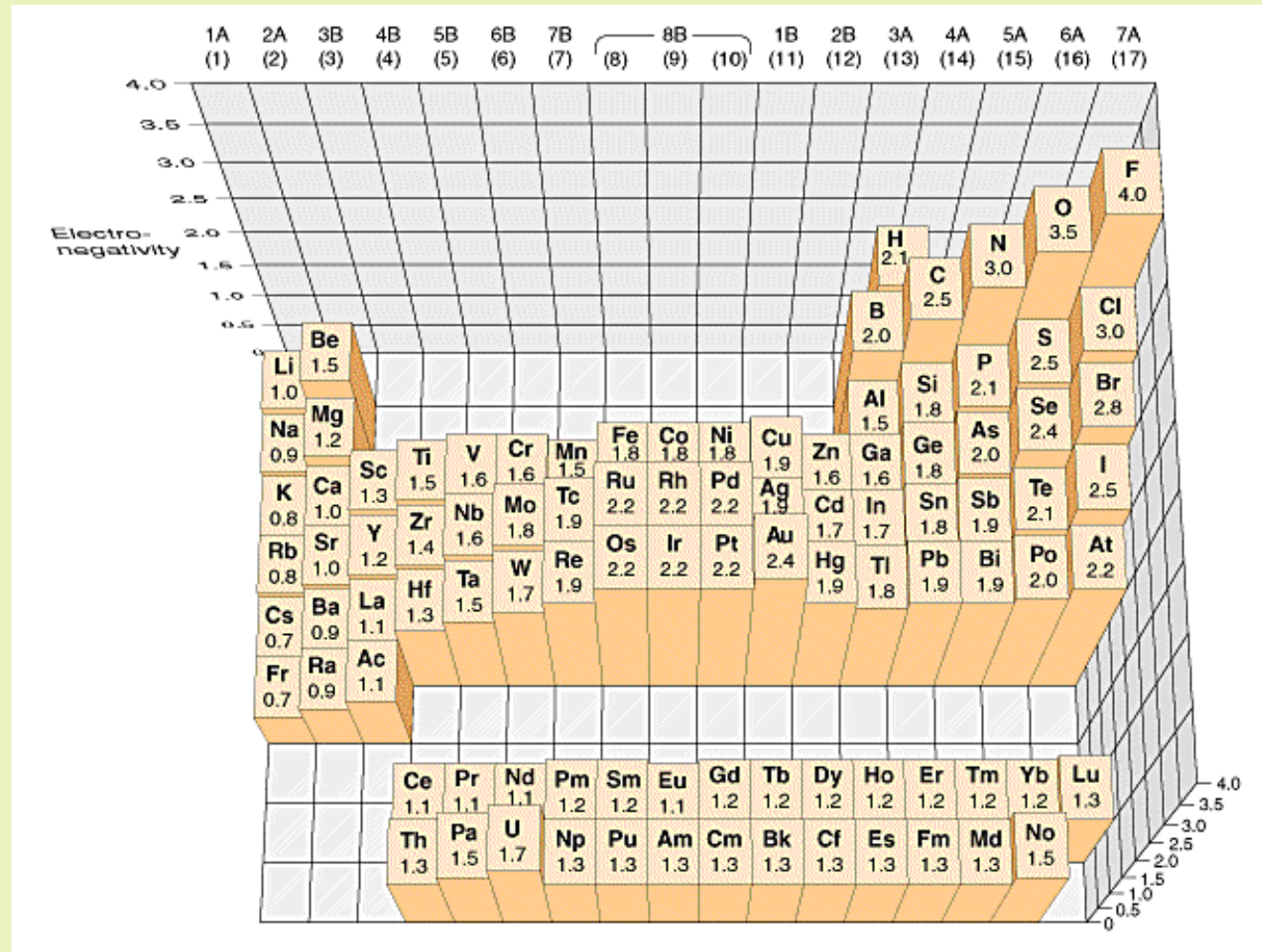
Primer: $q = 1 e$ i $r = 1 \text{ \AA}$

$$p = 1 e \cdot 1 \text{ \AA} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot 1 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 1,602 \cdot 10^{-29} \text{ Cm.}$$

“Konvencionalna” jedinica za dipolni momenat je debaj:

$$1 D = 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$$

Elektronegativnost i dipolni momenti veza

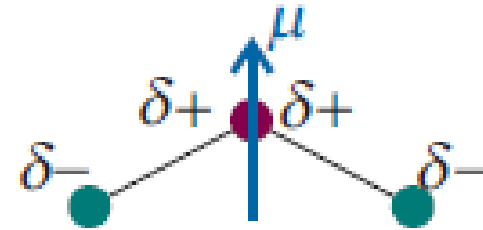


veza	H-O	H-N	H-C	C-Cl	C-O	C=O	C-N	C≡N
<i>p / D</i>	1,5	1,3	0,4	1,5	0,8	2,5	0,5	3,5

Dipolni momenti veza i dipolni momenti molekula (1)

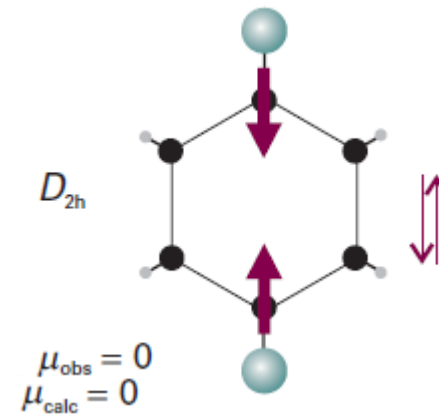
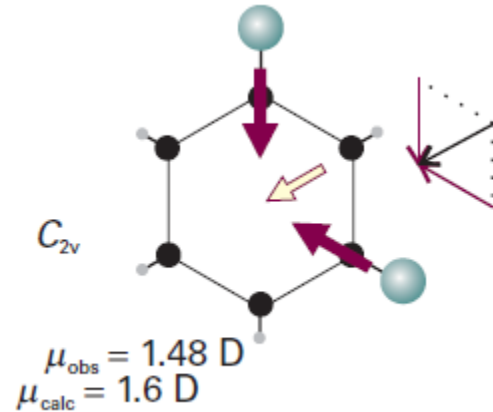
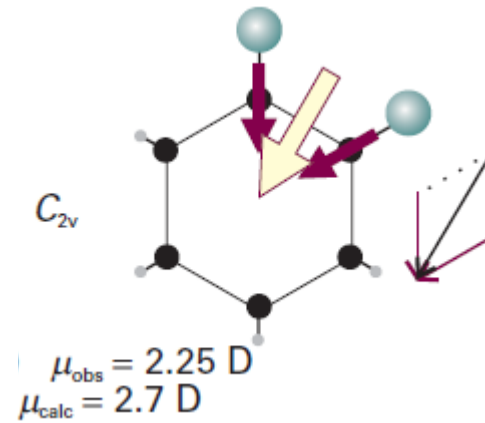
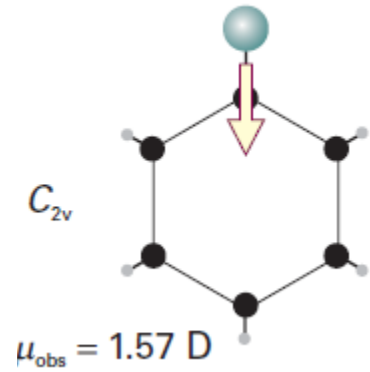


ugljen dioksid, CO₂

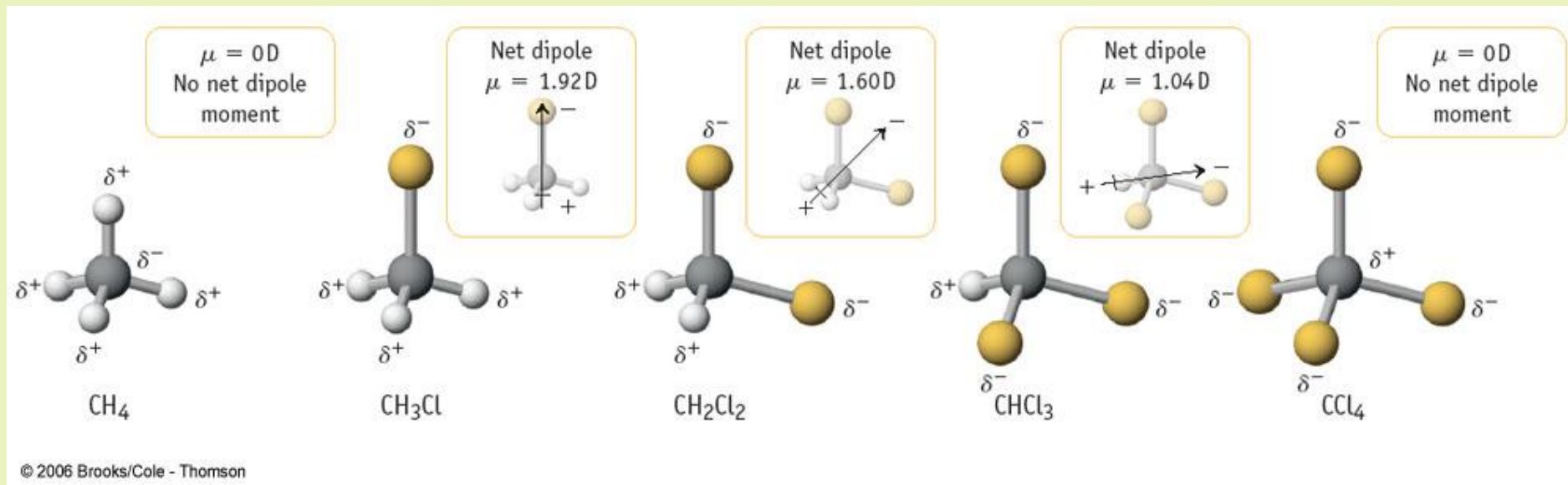


ozon, O₃

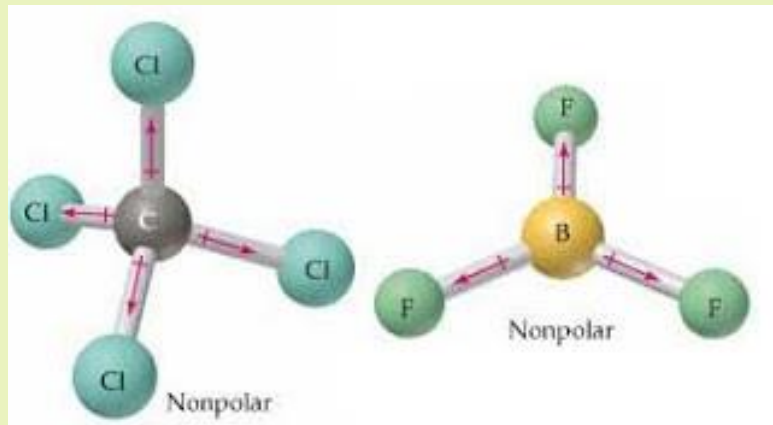
Dipolni momenti veza i dipolni momenti molekula (2)



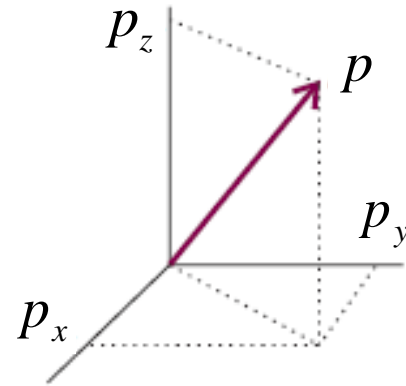
Dipolni momenti veza i dipolni momenti molekula (3)



Primeri nepolarnih i polarnih molekula

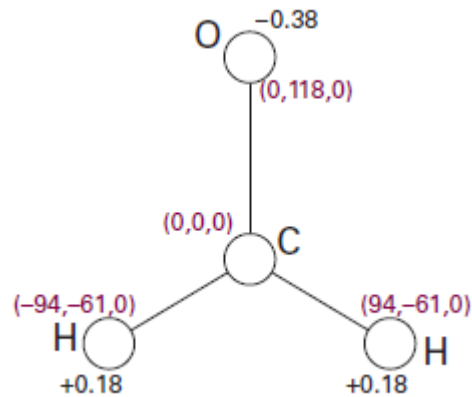


Dipolni momenti molekula i parcijalna naelektrisanja atoma



$$p = \sqrt{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}$$

$$p_x = \sum_i q_i x_i$$



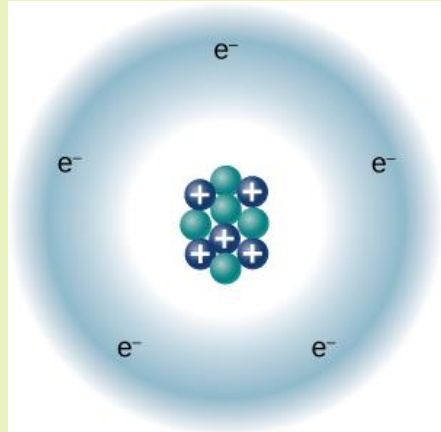
$$p_y = 3,2D$$

Električne osobine

- Napolarni i polarni molekuli
- Polarizacija napolarnih molekula
- Polarizacija polarnih molekula

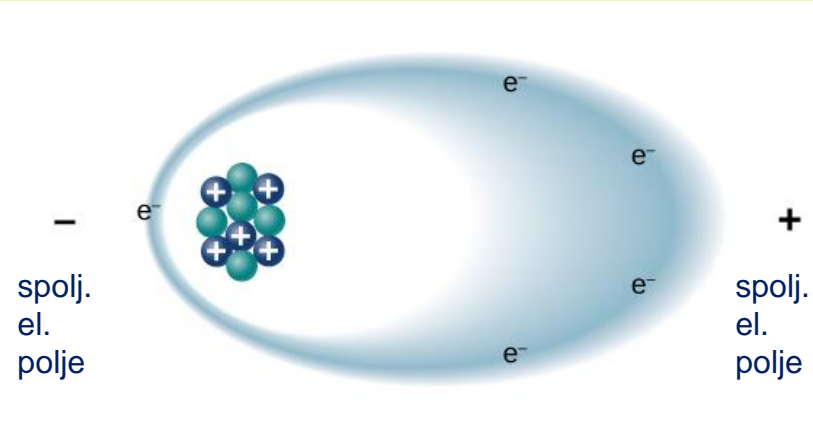
Atom i električno polje – polarizacija

van električnog polja

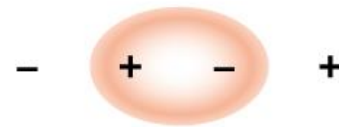


nepolarizovan

u električnom polju



polarizovan



$$p_i = \alpha F$$

α - polarizabilnost

Dipolni momenti i polarizabilnosti odabranih sistema

Zapreminska polarizabilnost α' : $\alpha' = \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0}$
permitivnost vakuuma $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} F/m$.

Supstancija	p / D	$\alpha' \cdot 10^{24} cm^3$
He	0,00	0,20
H ₂	0,00	0,82
N ₂	0,00	1,77
HCl	1,08	2,63
NH ₃	1,47	2,22
H ₂ O	1,85	1,48
CH ₄	0,00	2,60
CH ₃ Cl	1,01	4,53
CH ₂ Cl ₂	1,57	6,80
CHCl ₃	1,01	8,50
CCl ₄	0,00	10,50

Električna permitivnost

U vakuumu:

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r}$$

U nekoj sredini potencijalna energija se smanjuje:

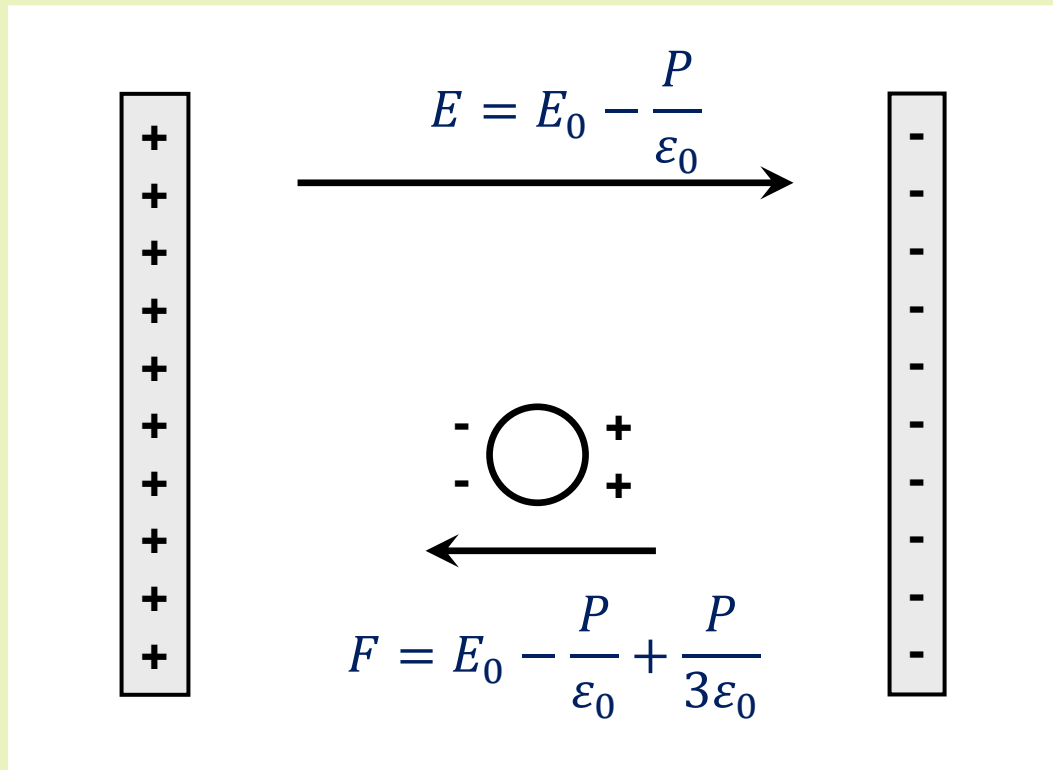
$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{q_1 q_2}{r}$$

ϵ - permitivnost sredine.

Relativna permitivnost sredine (dielektrična konstanta):

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$$

Polarizacija nepolarnih molekula



E_0 – jačina polja u vakuumu

$P = p_i N$ – polarizacija

P/ϵ_0 – jačina polja indukovanih
dipola dielektrika

$P/(3 \epsilon_0)$ - jačina polja na površini sfere

$$E = E_0 - \frac{P}{\epsilon_0} = \epsilon_r E - \frac{P}{\epsilon_0}$$

$$P = E \epsilon_0 (\epsilon_r - 1)$$

E_0 - jačina polja u vakuumu

P / ϵ_0 - jačina polja dijelektrika

$P / (3 \epsilon_0)$ - jačina polja na površini sfere

Lokalno polje F koje deluje na svaki molekul:

$$F = E_0 - \frac{P}{\epsilon_0} + \frac{P}{3\epsilon_0} = E + \frac{E(\epsilon_r - 1)}{3} = \frac{E(\epsilon_r + 2)}{3}$$

$$P = E \epsilon_0 (\epsilon_r - 1)$$

$$P = p_i N = \alpha F N = \alpha \frac{E(\epsilon_r + 2)}{3} \frac{N_A}{M/\rho}$$

$$\alpha \frac{E(\epsilon_r + 2)}{3} \frac{N_A}{M/\rho} = E \epsilon_0 (\epsilon_r - 1)$$

$$P_m = \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3\epsilon_0} N_A \alpha = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha'$$

Polarizacija

$$P_m^{\text{nepolarni}} = P_D = P_E + P_A$$

$$P_E = \frac{N_A \alpha_E}{3\epsilon_0}$$

elektronska
polarizacija

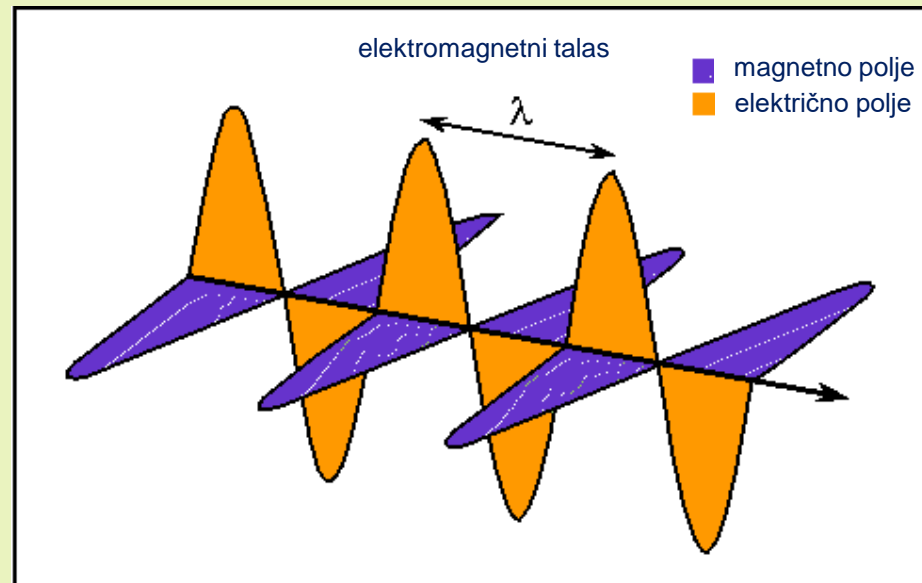
$$P_A = \frac{N_A \alpha_A}{3\epsilon_0}$$

atomska
polarizacija

Priroda svetlosti

Svetlost je elektromagnetni talas sa brzinom:

$$c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$$



Električna komponenta elektromagnetnog zračenja interaguje sa elektronima atoma i molekula sredine kroz koju svetlost prolazi.

Indeks prelamanja

Elektromagnetna teorija svetlosti:

$$v = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_r \mu_r}}$$

$$N = \frac{c}{v} = \sqrt{\epsilon_r \mu_r}$$

$$\mu_r \approx 1 \quad \rightarrow \quad N \approx \sqrt{\epsilon_r}$$

Maksvelova elektromagnetna teorija $\rightarrow \epsilon_r \approx N_\infty^2 \approx n_\infty^2$

$$P_m = \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \frac{M}{\rho} \approx \frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3\epsilon_0} N_A \alpha \quad P_m \approx [R]_\infty$$

Indukovana i distorziona polarizacija

$$P_m = P_D = P_E + P_A \approx P_E + 0,05P_E$$

$$P_E = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho}$$

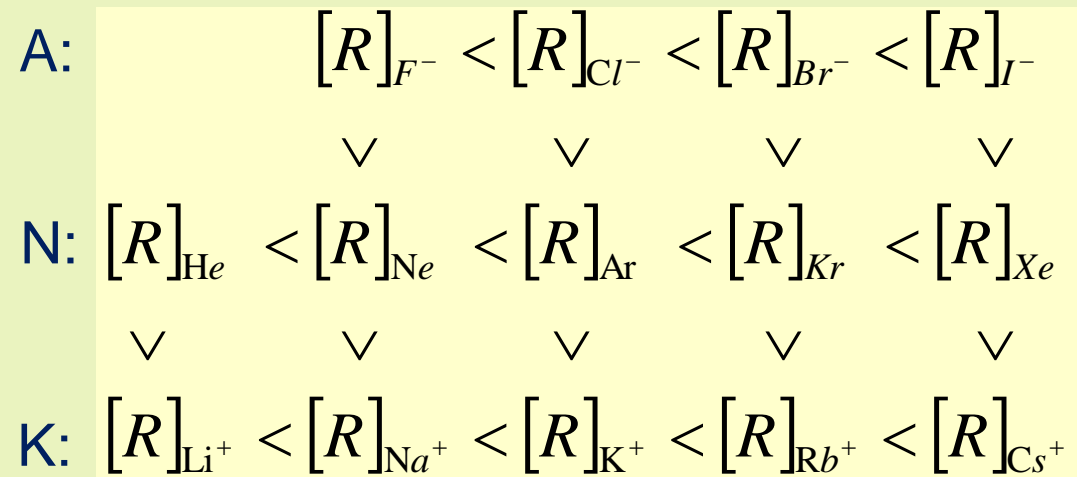
iz indeksa prelamanja primenom vidljive svetlosti

$$P_m \approx \frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha' \approx \frac{4}{3} \pi N_A r^3$$

Merenjem n_∞ / ε_r određuju se α , α' i r nepolarnih molekula.

Refrakcija jona

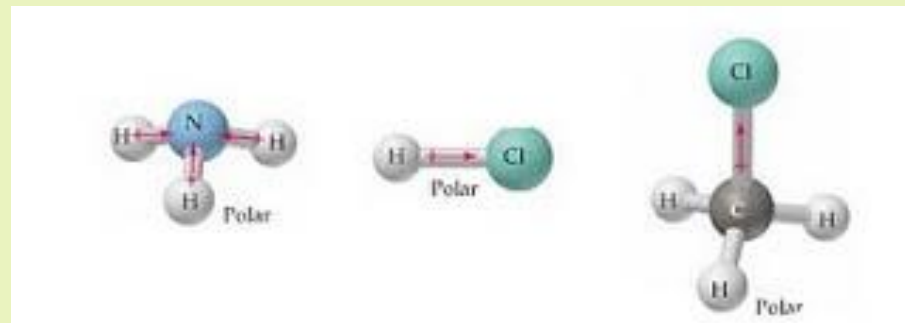
Molarna refrakcija (i polarizacija) je aditivna veličina za jedinjenja sa kovalentnim vezama, ali ne i za jedinjenja sa jonskim vezama.



Električne osobine

- Napolarni i polarni molekuli
- Polarizacija napolarnih molekula
- Polarizacija polarnih molekula

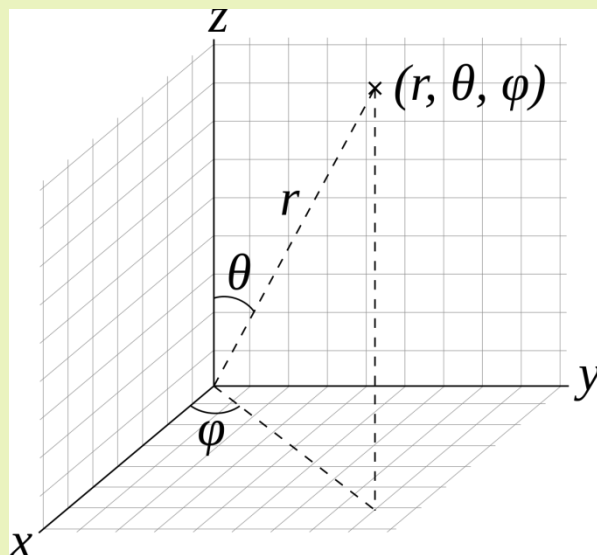
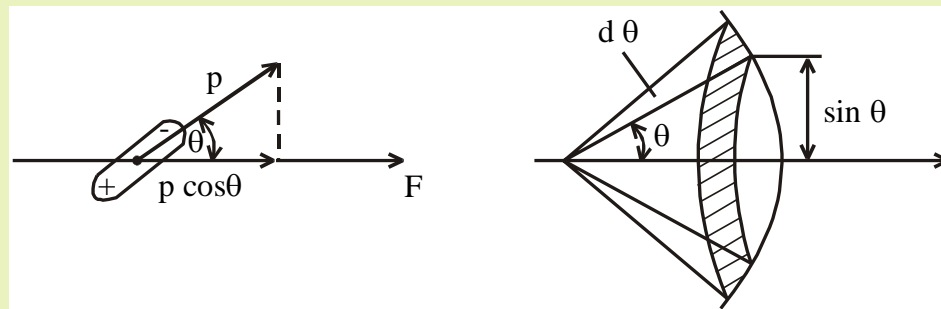
Polarizacija polarnih molekula



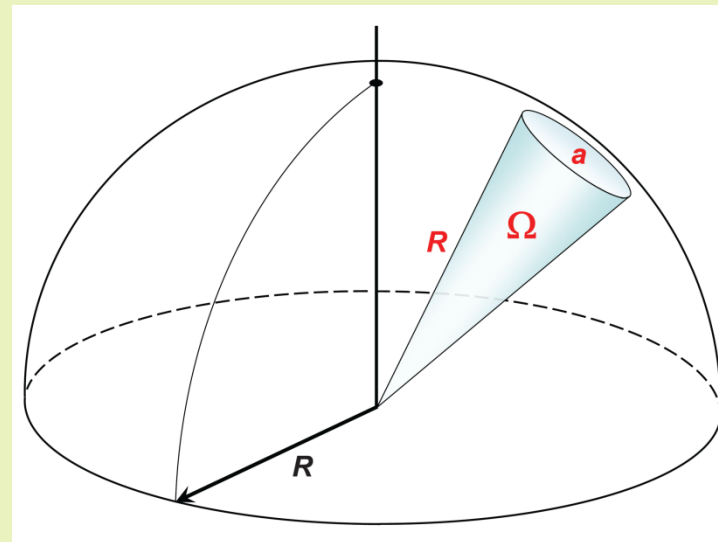
- van polja – haotična raspodela dipola → nema doprinosa ukupnoj polarizaciji
- u spoljašnjem polju dipoli orijentacionom polarizacijom (P_o) doprinose ukupnoj polarizaciji (zavisnost od F, p, T)

$$P_m = P_D + P_o$$

Polarizacija polarnih molekula

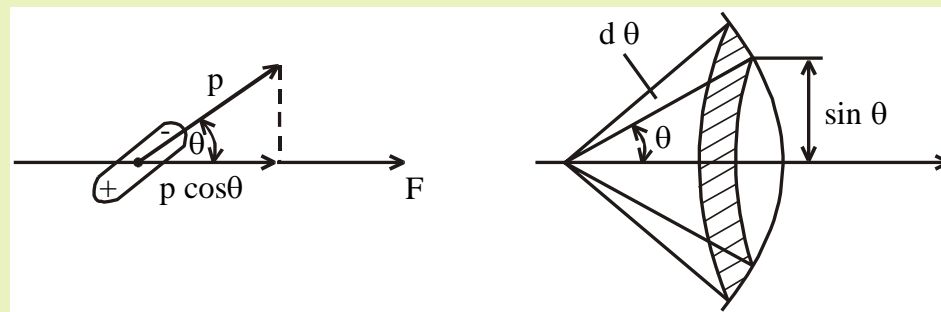


sferne koordinate



prostorni ugao

Polarizacija polarnih molekula



$$d\Omega = d\varphi \sin \theta d\theta$$

$$\bar{p} = \frac{\int (p \cos \theta) e^{-U/(kT)} d\Omega}{\int e^{-U/(kT)} d\Omega}$$

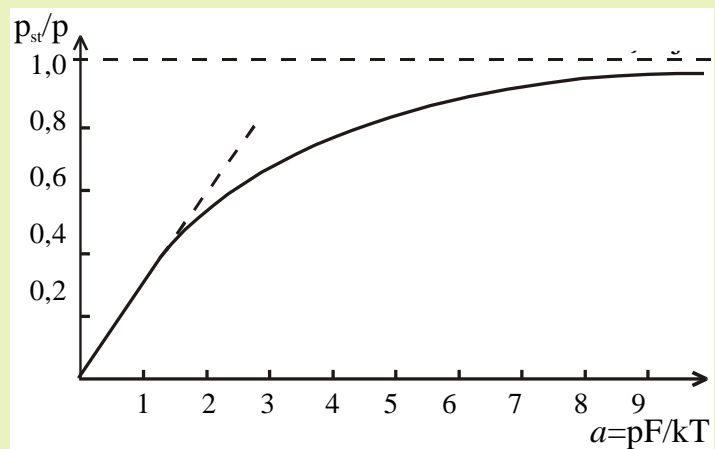
$$\bar{p} = \frac{\int (p \cos \theta) e^{pF \cos \theta / (kT)} d\Omega}{\int e^{pF \cos \theta / (kT)} d\Omega}$$

$$\bar{p} = \frac{\int_0^\pi (p \cos \theta) e^{pF \cos \theta / (kT)} 2\pi \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi e^{pF \cos \theta / (kT)} 2\pi \sin \theta d\theta}$$

Polarizacija polarnih molekula

$$\frac{pF}{(kT)} = a \quad \cos \theta = x \quad \bar{p} = \frac{p \int_{-1}^{+1} x e^{ax} dx}{\int_{-1}^{+1} e^{ax} dx}$$

$$\frac{\bar{p}}{p} = \frac{e^a + e^{-a}}{e^a - e^{-a}} - \frac{1}{a} = L(a)$$



Polarizacija polarnih molekula

$$e^{ax} = 1 + (ax) + \frac{1}{2!}(ax)^2 + \frac{1}{3!}(ax)^3 + \dots$$

$$\int_{-1}^{+1} x e^{ax} dx \approx \frac{2}{3} a \quad \int_{-1}^{+1} e^{ax} dx \approx 2 \quad \frac{\bar{p}}{p} = \frac{1}{3} a = \frac{pF}{3kT}$$

$$\bar{p} = \frac{p^2 F}{3kT}$$

$$p + \bar{p} = F \left(\alpha + \frac{p^2}{3kT} \right)$$

$$P_m = P_D + P_O = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \left(\alpha + \frac{p^2}{3kT} \right) = \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \frac{M}{\rho}$$

Debajeva jednačina

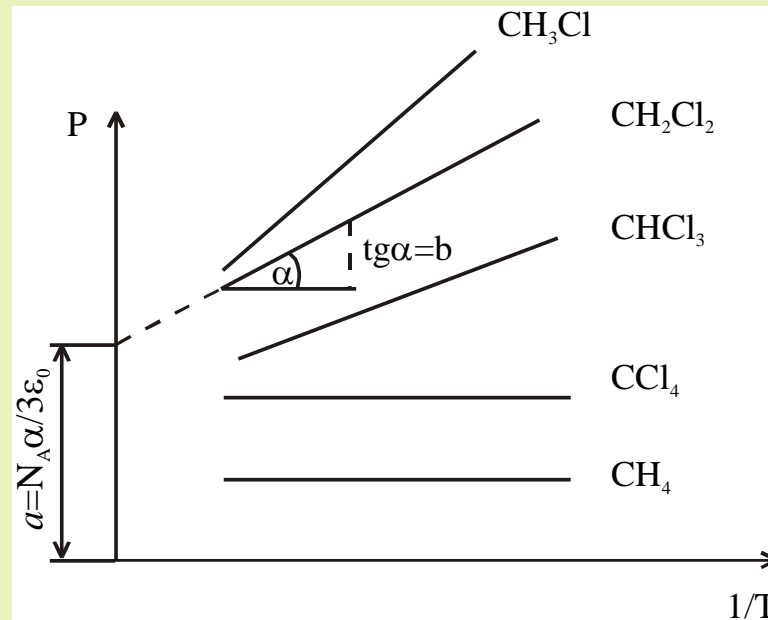
Debajeva jednačina je bila prvi izraz koji je povezoao molekulski parametar (**dipolni moment**) ispitivane supstancije sa makroskopskim parametrom koji se može eksperimentalno meriti (**električnom permitivnošću**).

$$P_m = P_D + P_O = \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \left(\alpha + \frac{p^2 F}{3kT} \right)$$

$$P_m = a + \frac{b}{T} \quad a = \frac{N_A \alpha}{3\epsilon_0} \quad b = \frac{N_A p^2}{9\epsilon_0 k}$$

Određivanje dipolnih momenata (1)

$$P_m = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \left(\alpha + \frac{p^2}{3kT} \right)$$



$$p = 0,0128 \sqrt{(P_m - P_D)T} \quad D = 4,27 \sqrt{(P_m - P_D)T} \cdot 10^{-32} \text{ C} \cdot \text{m}$$

Određivanje dipolnih momenata (2)

Rastvaranjem polarne supstancije u nepolarnom rastvaraču.

$$P_{m,1,2} = x_1 P_{m,1} + x_2 P_{m,2}$$

$$P_{m,1,2} = \frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho}$$

$P_{m,1}$ – polarizacija nepolarnog rastvarača

$P_{m,2}$ – polarizacija polarne rastvorene supstancije

$P_{m,1}$ i $P_{m,1,2}$ se određuju iz ε_r ; P_2 se može izračunati.

Polarizacija zavisi od frekvencije

