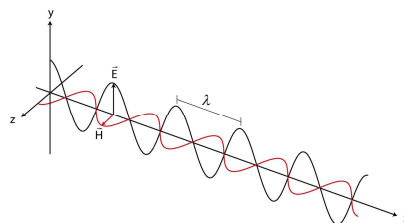


Električna svojstva molekula

Električna svojstva molekula

Razmatramo električna svojstva molekula koja dovode do interakcije između tvari i zračenja (električni dipoli i dipolni momenti; polarizacija i polarizabilnost; indeks refrakcije).



Električna svojstva molekula

- Električni dipoli i dipolni momenti.
- Polarizacija i polarizabilnost.
- Indeks refrakcije.

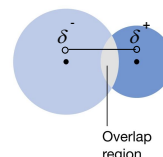
Ova svojstva odražavaju mogućnost jezgri atoma u molekuli da "kontroliraju" elektrone unutar molekule kada se molekula nalazi pod utjecajem vanjskog električnog polja.

- elektroni se mogu nakupljati u nekim djelovima molekule.
- elektroni mogu snažnije ili slabije reagirati na promjenu vanjskog polja.

Električni dipoli

U molekuli sastavljene od atoma različite elektronegativnosti, elektronegativniji atomi bolje kontroliraju odnosno privlače elektrone vezne molekulske orbitale.

Polarne molekule imaju dijelove s pozitivnim i negativnim parcijalnim nabojem - imaju stalni (permanentni) dipolni moment.



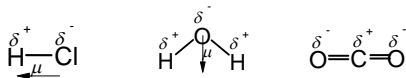
Dipolni moment

Dipolni moment je vektor koji ide iz težišta negativnog prema težištu pozitivnog naboja u molekuli.

Prikazuje se vektorom μ od negativnog kraja prema pozitivnom, iznos odnosno duljina vektora definirana je prema jednadžbi:

$$\mu = q \cdot l \quad (\text{C m ili Debye, } 1\text{D} = 3.336 \cdot 10^{-30} \text{ C m})$$

Smjer vektora prikazuje se prema internim koordinatama molekule.

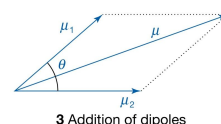


Dipolni moment

Dipolni momenti većih molekula mogu se približno izračunati zbrajanjem doprinosa svake od polarnih veza između atoma različite elektronegativnosti u molekuli.

Svaku pojedinu polarnu kemijsku vezu unutar molekule možemo prikazati odgovarajućim dipolnim momentom.

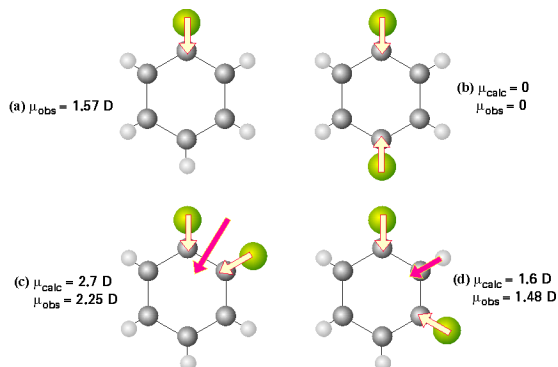
Pri računanju vrijede pravila za zbrajanje vektora.



3 Addition of dipoles

$$\mu = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2 \cos\theta}$$

Dipolni moment



Polarizacija

Polarizacija P (C m^{-2}) je gustoća električnog dipolnog momenta tvari, srednja vrijednost dipolnog momenta tvari u određenom volumenu.

DIELEKTRIK - polarizabilna tvar koja ne može prenositi naboje (izolator).

•Polarizacija tekućeg izotropnog uzorka je 0, jer molekule imaju proizvoljnu orijentaciju.

•U prisutnosti vanjskog električnog polja polarizacija uzorka će biti različita od 0, neke orijentacije imaju manju energiju od drugih. Dipoli su orijentirani u prostoru.

Polarizabilnost

Vanjsko električno polje može promijeniti raspodjelu elektronske gustoće u molekuli, pri čemu će se također promijeniti i dipolni moment te molekule.

Promjena će biti veća ako je vanjsko električno polje snažnije i ako je molekula podložnija promjeni (polarizabilnija).

Inducirani dipolni moment μ^* definiran je jednadžbom:

$$\mu^* = \alpha E$$

$$\mu^* = \alpha E + \frac{1}{2} \beta E^2 + \dots$$

μ^* - Inducirani dipolni moment

α - Polarizabilnost ($\text{C}^2 \text{m}^2 \text{J}^{-1}$)

β - Hiperpolarizabilnost

Volumen polarizabilnosti

Polarizabilnost α ima dimenziju $\text{C}^2 \text{m}^2 \text{J}^{-1}$ i vrlo često se izražava *Volumenom polarizabilnosti* α' (ima dimenziju m^3):

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

ϵ_0 - Permitivnost vakuma.

Eksperimentom izmjereni volumeni polarizabilnosti za niz molekula su reda veličine volumena molekule.

Polarizabilnost

Polarizabilnost ovisi o frekvenciji oscilacije vanjskog električnog polja

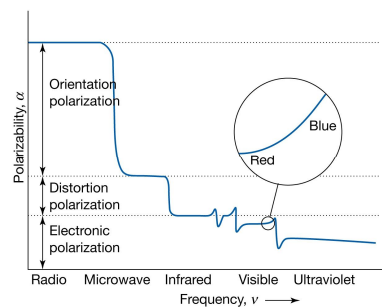
•Ako vanjsko električno polje oscilira malom frekvencijom (10^{11} Hz , mikrovalno područje), permanentni dipoli imaju dovoljno vremena za reorijentaciju prema polju i slijede polje (cijela molekula rotira u određenom smjeru). Polarizabilnosti doprinosi *orijentacijska polarizabilnost*.

•Pri većoj frekvenciji (10^{12} - 10^{16} Hz , IR područje), polarizabilnosti doprinosi distorzija (savijanje, deformacija) molekule - *distorzijska polarizabilnost*.

•Pri još većoj frekvenciji (10^{16} Hz , UV-VIS područje), polarizabilnosti doprinosi distorzija elektronske gustoće molekule (elektroni se mogu dovoljno brzo prilagoditi promjeni oscilirajućeg polja) - *elektronska polarizabilnost*.

Polarizabilnost

Polarizabilnost α pri visokim frekvencijama vanjskog električnog polja:



Relativna permitivnost

Potencijalna energija dva naboja q_1 i q_2 na udaljenosti r u vakuumu može se izračunati prema jednadžbi:

$$V_{pot} = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Potencijalna energija ta dva naboja u nekom mediju može se izračunati prema jednadžbi:

$$V_{pot} = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_r \epsilon_0 r}$$

ϵ_r i ϵ_0 su permitivnosti medija i vakuuma. Relativna permitivnost medija ϵ_r može se izračunati prema jednadžbi:

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

Relativna permitivnost

Relativna permitivnosti neke čiste tvari može se izmjeriti mjerenjem kapaciteta kondenzatora kada je prostor između ploča kondenzatora napunjen tom tvari C :

$$\epsilon_r = \frac{C}{C_0}$$

Relativna permitivnost značajno utječe na jakost međusobne interakcije iona u otopalu, npr. ϵ_r vode na 25°C iznosi 78 pa su kulonske interakcije u vodi smanjene za otprilike dva reda veličine.

Debye jednadžba

Relativna permitivnost je veća za polarne i vrlo polarizabilne tvari.

Odnos između relativne permitivnosti i električnih svojstava tvari može se prikazati pomoću Debye-e jednadžbe:

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{\rho \cdot P_m}{M}$$

ρ - gustoća, M - molarna masa i P_m - molarna polarizacija tvari:

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

Clausius-Mossottijeva jednadžba

Kod nepolarnih molekula ili kod vrlo visoke frekvencije primjenjenog vanjskog električnog polja ($>10^{12}$ Hz; kod IR, UV i VIS zračenja ukupnoj polarizabilnosti doprinosi samo elektronska polarizabilnost), doprinos stalnog dipolnog momenta molekule može se zanemariti.

Odgovarajući kvantitativni odnos između relativne permitivnosti i električnih svojstava tvari u ovim slučajevima može se prikazati pomoću Clausius-Mossotti-jeve jednadžbe:

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{\rho \cdot N_A \cdot \alpha}{3 \cdot M \cdot \epsilon_0}$$

Mjerenje dipolnog momenta i polarizabilnosti

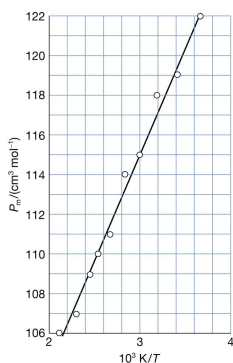
Polarizabilnost i permanentni dipolni moment tvari mogu se odrediti mjerenjem relativne permitivnosti ϵ_r na različitim temperaturama.

Izračunata molarna polarizacija P_m na odgovarajućoj temperaturi prema $1/T$ daje pravac nagiba:

$$N_A \mu^2 / 9\epsilon_0 k$$

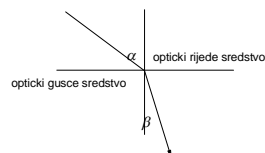
i odsjeka:

$$N_A \alpha / 3\epsilon_0$$



Lom (refrakcija) svjetla

Pri prijelazu elektromagnetskog zračenja iz jednog u drugo optičko sredstvo različitih optičkih gustoća dolazi do loma (refrakcije):



Relativni indeks loma (refrakcije) definiran je Snelliusovom jednadžbom:

$$n_r = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}$$

Lom (refrakcija) svjetla

Pojava loma (refrakcije) svjetla povezana je s različitim brzinom rasprostiranja elektromagnetskog zračenja u dva sredstva različite optičke gustoće.

Prolazom elektromagnetskog zračenja kroz neku tvar inducira se dipolni moment molekula te tvari koji oscilira istom frekvencijom kao i zračenje.

Molekula s oscilirajućim dipolnim momentom postaje novi izvor koji emitira na istoj frekvenciji ali s pomakom u fazi (posljedica trajanja cijelog procesa).

Ova interakcija je snažnija ako je molekula polarizabilnija i ako je energija fotona veća.

Snažnija interakcija zračenja i molekula dovodi do sporijeg rasprostiranja zračenja u sredstvu i većeg indeksa loma (refrakcije).

Indeks loma (refrakcije)

Apsolutni indeks loma (refrakcije) definira se kao omjer brzina svjetlosti u vakuumu c i u mediju c' :

$$n_i = \frac{c}{c'}$$

U skladu s Maxwellovim jednadžbama odnos između indeksa loma i relativne permitivnosti može se izračunati prema jednadžbi:

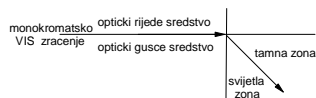
$$n_i = \epsilon_i^{1/2}$$

Molarna polarizacija i polarizabilnost mogu se također odrediti mjerenjem indeksa loma vidljivog svjetla tvari i primjenom Clausius-Mossottijeve jednadžbe.

Mjerenje indeksa loma

Indeks loma mjeri se refraktometrom.

Refraktometar mjeri granični kut totalne refleksije:



Refraktometar za očitani kut između svijetle i tamne zone prikazuje na odgovarajućoj kalibriranoj skali indeks loma s vrlo velikom točnošću.

Mjerenje indeksa loma izvodi se kod određene valne duljine i temperature.

Jednostavna i često korištena metoda za određivanje čistoće tvari.