

ELEKTRIČNA SVOJSTVA SUPSTANCIJA

Električna svojstva atoma i molekula uslovljavaju:

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

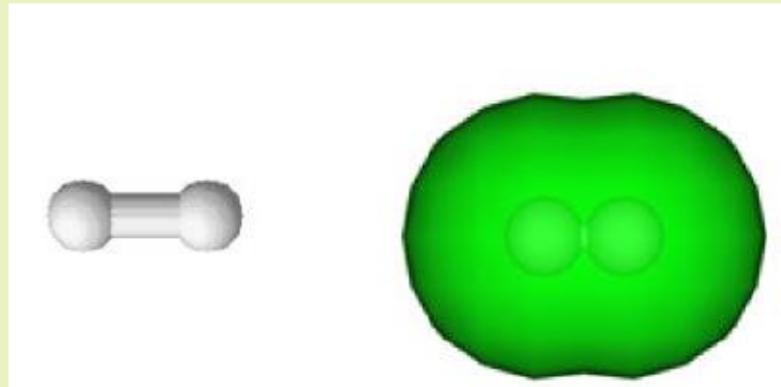
Električne osobine

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

Polarni i nepolarni molekuli

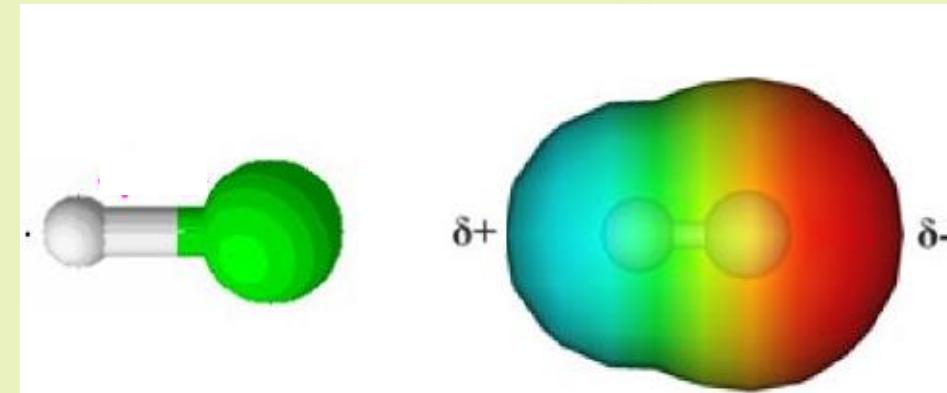
nepolarni molekuli

centri + i – nakelektrisanja
se poklapaju



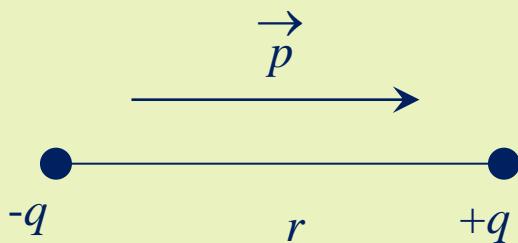
polarni molekuli

centri + i – nakelektrisanja
na izvesnom rastojanju



Dipolni momenti

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



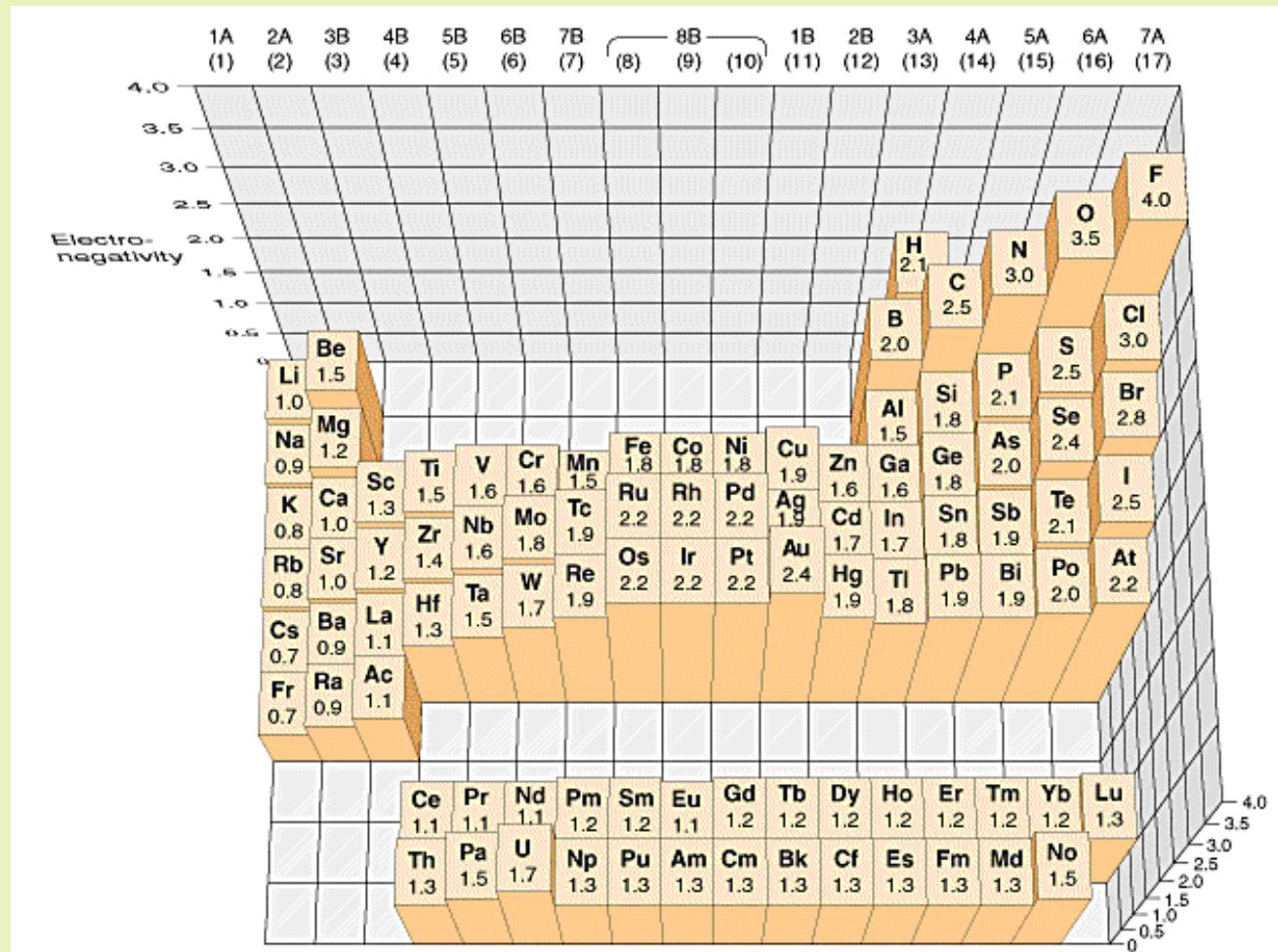
Primer: $q = 1 \text{ e}$ i $r = 1 \text{ \AA}$

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

“Konvencionalna” jedinica za dipolni momenat je debaj:

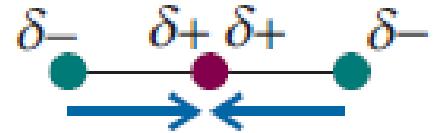
$$1 \text{ D} = 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$$

Elektronegativnost i dipolni momenti veza

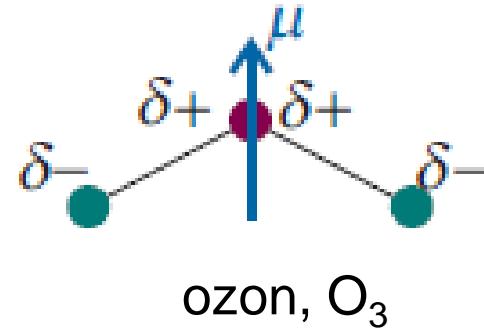


veza	H-O	H-N	H-C	C-Cl	C-O	C=O	C=N	C≡N
p / D	1,5	1,3	0,4	1,5	0,8	2,5	0,5	3,5

Dipolni momenti veza i dipolni momenti molekula (1)

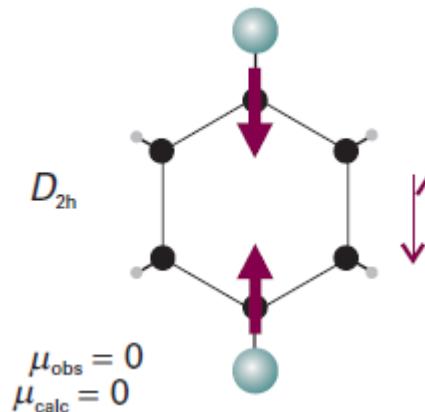
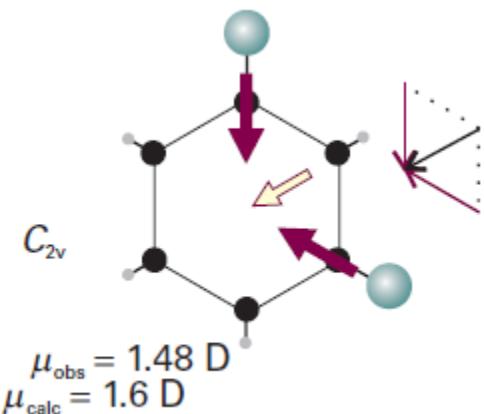
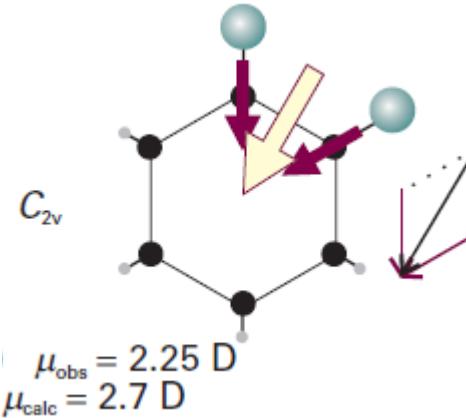
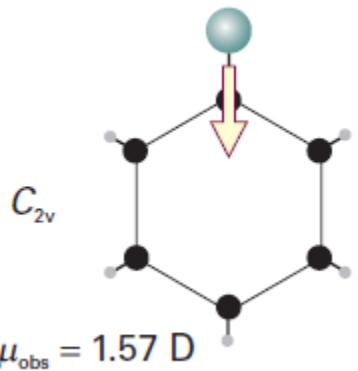


ugljen dioksid, CO₂

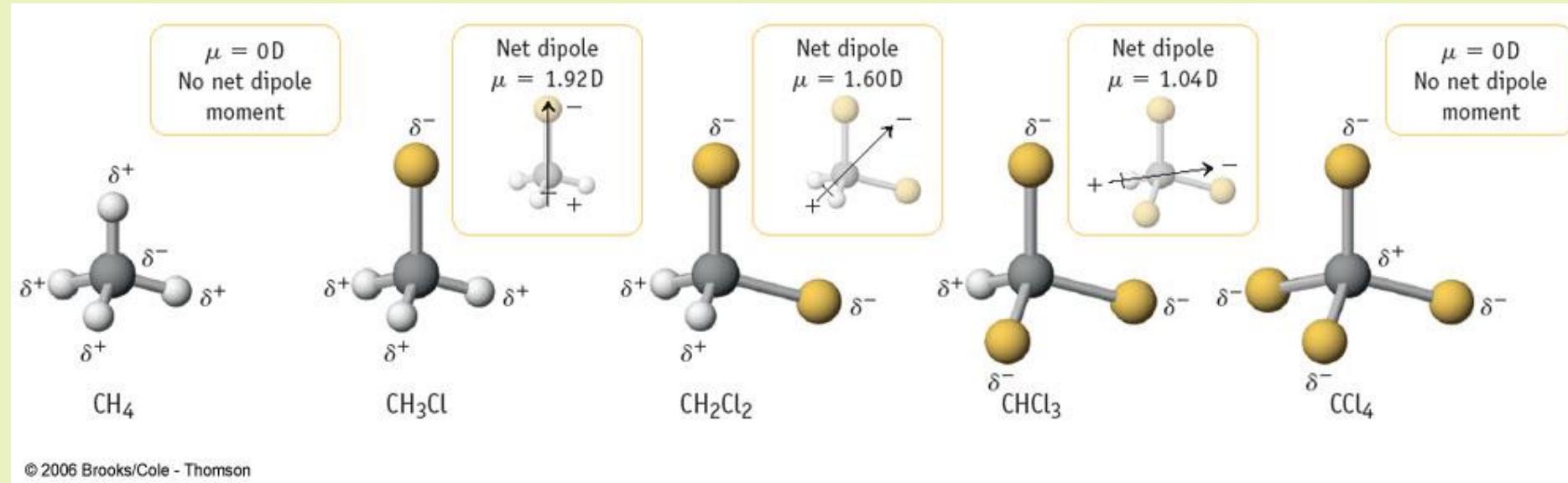


ozon, O₃

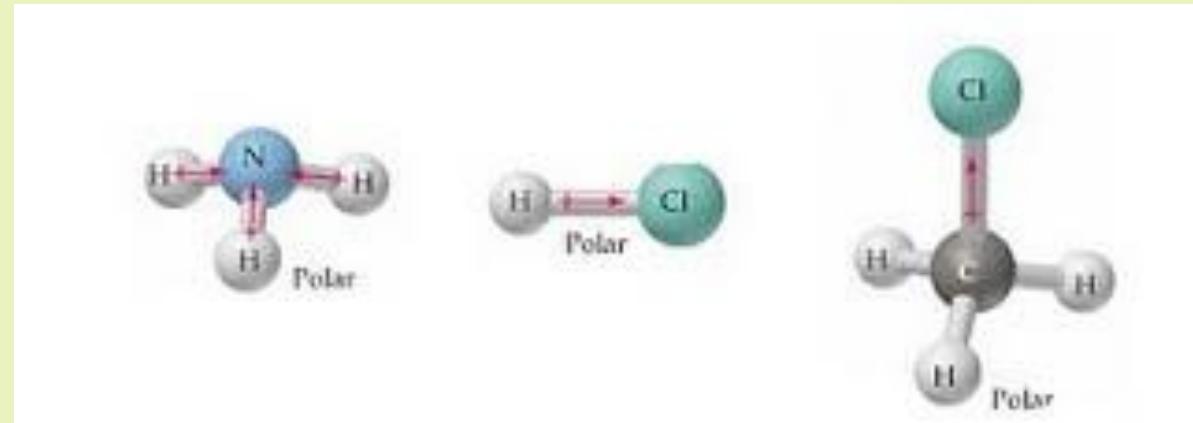
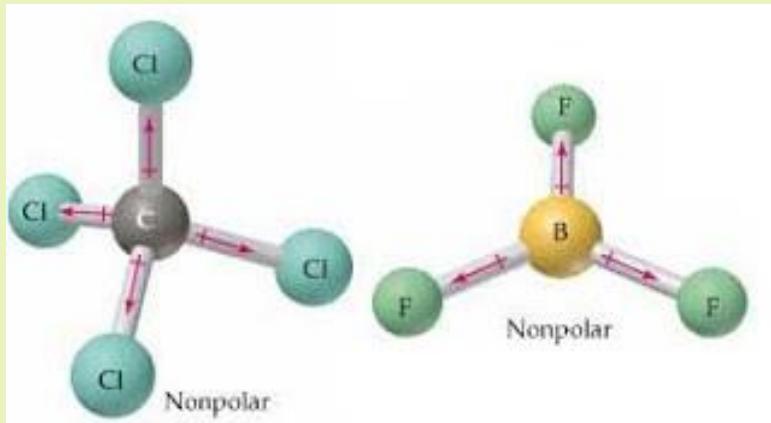
Dipolni momenti veza i dipolni momenti molekula (2)



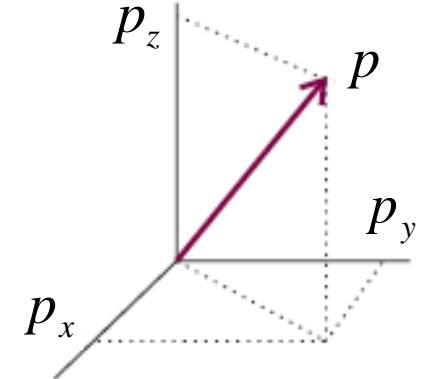
Dipolni momenti veza i dipolni momenti molekula (3)



Primeri nepolarnih i polarnih molekula

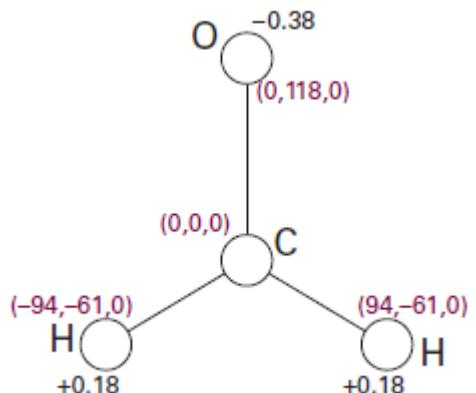


Dipolni momenti molekula i parcijalna naelektrisanja atoma



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

$$p_x = \sum_i q_i x_i$$



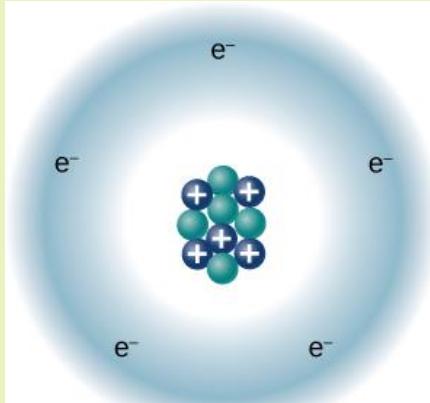
$$p_y = 3,2D$$

Električne osobine

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

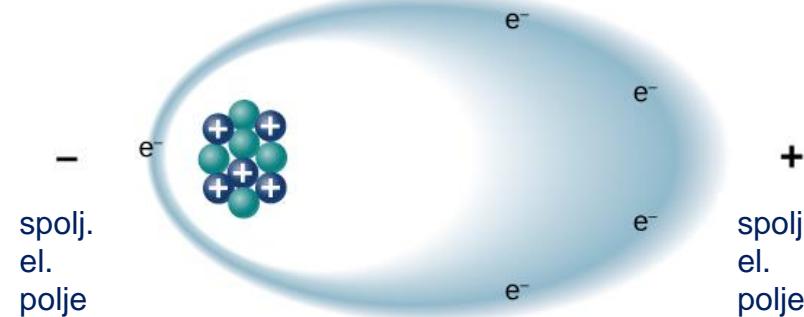
Atom i električno polje – polarizacija

van električnog polja

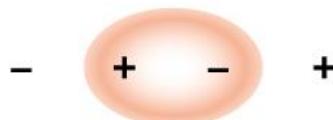


nepolarizovan

u električnom polju



polarizovan



$$p_i = \alpha F$$

α - polarizabilnost

Dipolni momenti i polarizabilnosti odabralih sistema

Zapreminska polarizabilnost α' : $\alpha' = \frac{\alpha}{4\pi\varepsilon_0}$
permitivnost vakuma $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} F/m$.

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:

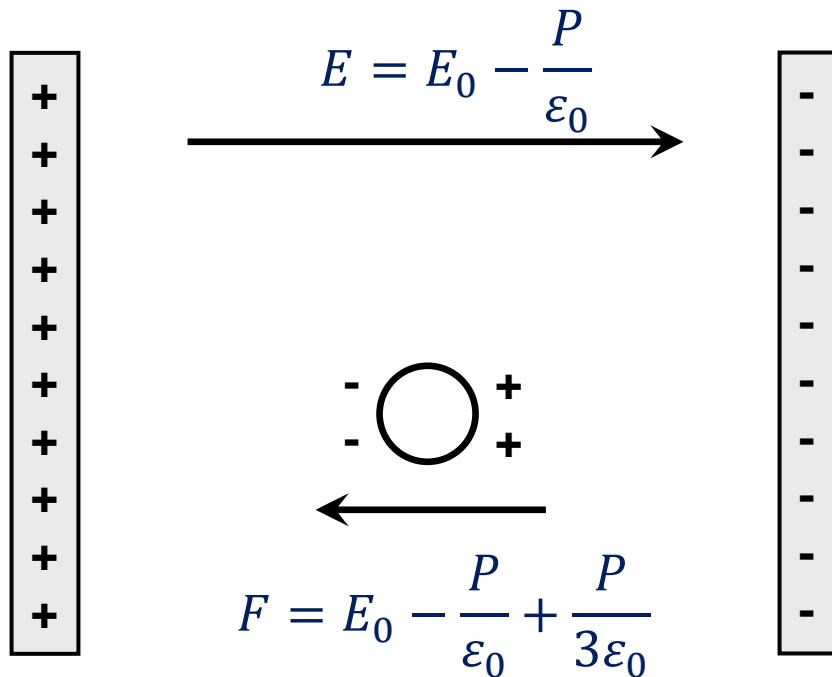
$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{q_1 q_2}{r}$$

ϵ - permitivnost sredine.

Relativna perimitivnost sredine:

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

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 dielektrika

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

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

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

}

Lokalno polje F koje deluje na svaki molekul:

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

}

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

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

Polarizacija

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

The equation $P_m^{\text{nepolarni}} = P_D = P_E + P_A$ is displayed above two separate equations. Two arrows point from the terms P_E and P_A in the original equation to their respective definitions below.

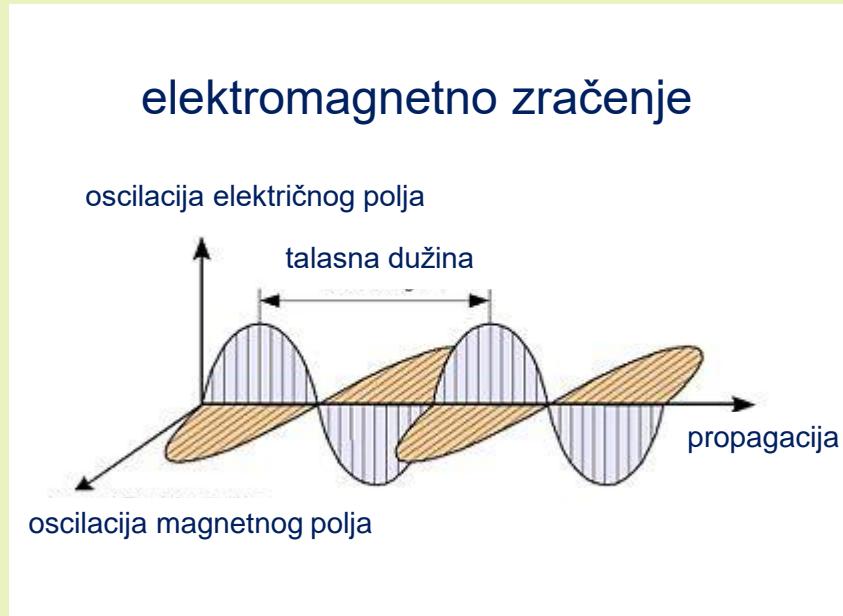
$$P_E = \frac{N_A \alpha_E}{3\epsilon_0}$$

elektronska
polarizacija

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

atomska
polarizacija

Elektromagnetno zračenje i indeks prelamanja



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

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

$$P_m = \frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} \frac{M}{\rho} \approx \frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3\varepsilon_0} N_A \alpha \quad P_m \approx [R]_\infty$$

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.

A: $[R]_{F^-} < [R]_{Cl^-} < [R]_{Br^-} < [R]_{I^-}$

 ∨ ∨ ∨ ∨

N: $[R]_{He} < [R]_{Ne} < [R]_{Ar} < [R]_{Kr} < [R]_{Xe}$

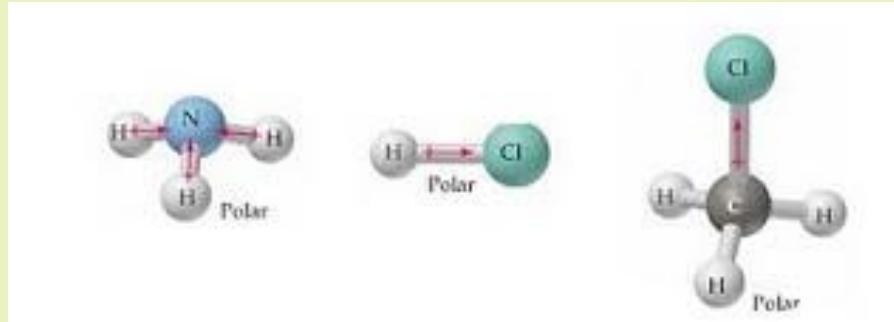
 ∨ ∨ ∨ ∨ ∨

K: $[R]_{Li^+} < [R]_{Na^+} < [R]_{K^+} < [R]_{Rb^+} < [R]_{Cs^+}$

Električne osobine

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

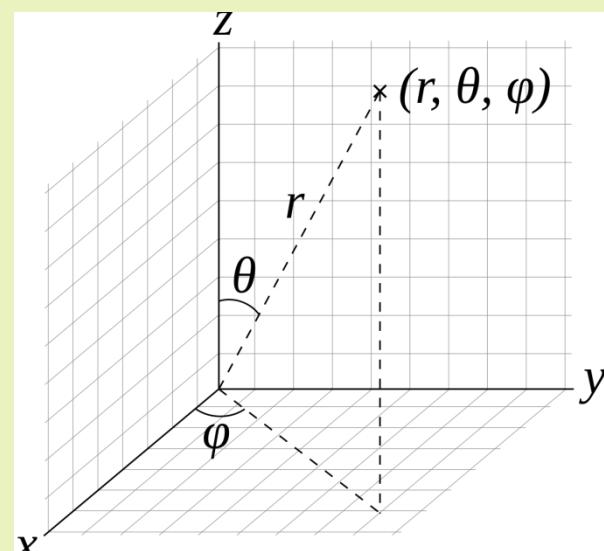
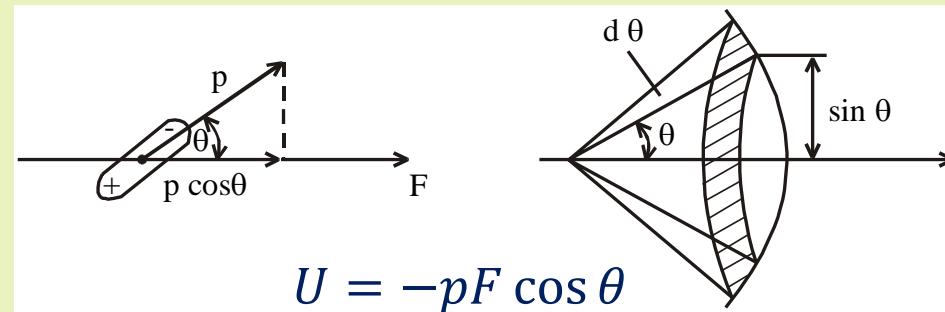
Polarizacija polarnih molekula



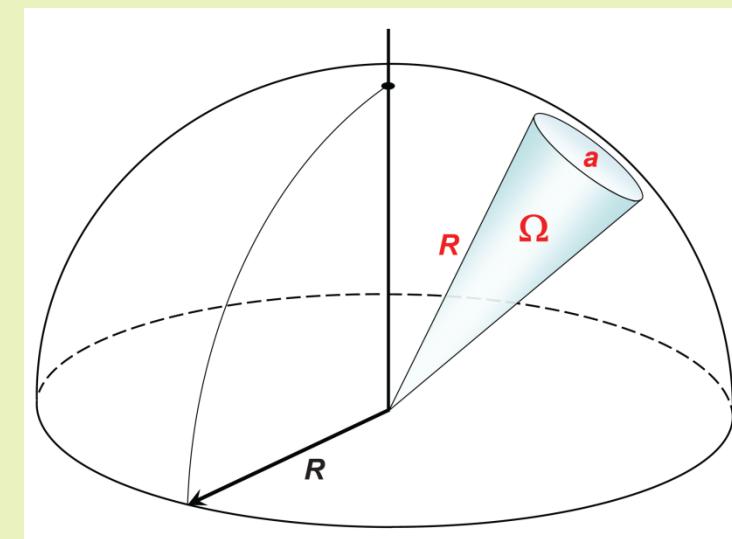
- van polja – haotična raspodela dipola → nema doprinosa ukupnoj polarizaciji
- u spoljašnjem polju dipoli orijentacionom polarizacijom (P_O) doprinose ukupnoj polarizaciji (zavisnost od F, p, T)

$$P_m = P_D + P_O$$

Polarizacija polarnih molekula

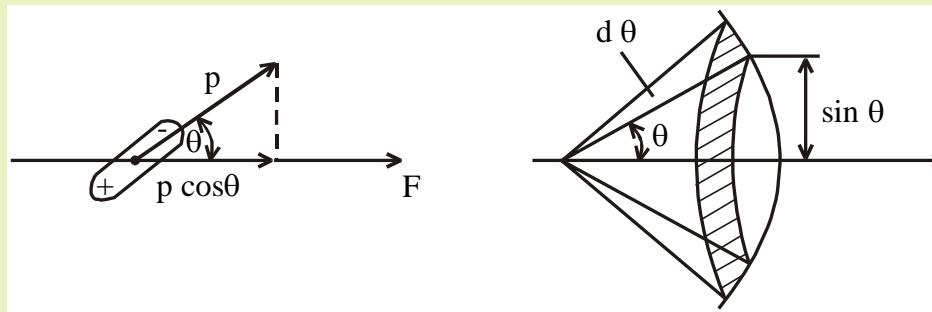


sferne koordinate



prostorni ugao

Polarizacija polarnih molekula



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

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

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

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

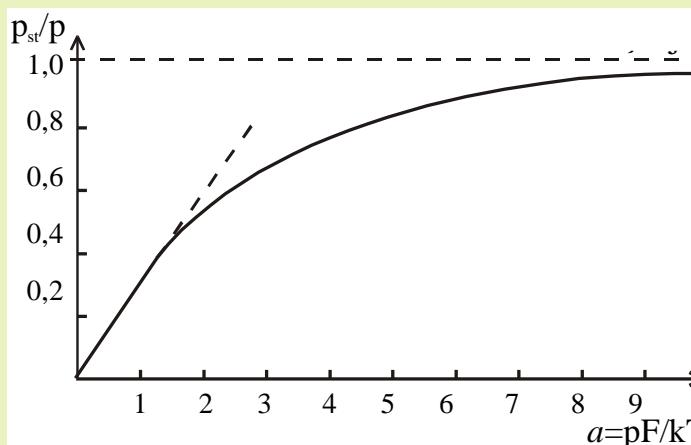
Polarizacija polarnih molekula

$$\frac{pF}{(kT)} = a$$

$$\cos \theta = x$$

$$\bar{p} = \frac{p \int_{-1}^{+1} xe^{ax} dx}{\int_{-1}^{+1} e^{ax} dx}$$

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



Polarizacija polarnih molekula

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

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

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

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

$$P_m = P_D + P_O = \frac{N_A}{3\varepsilon_0} \left(\alpha + \frac{p^2}{3kT} \right) = \frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} \frac{M}{\rho}$$

Debajeva jednačina

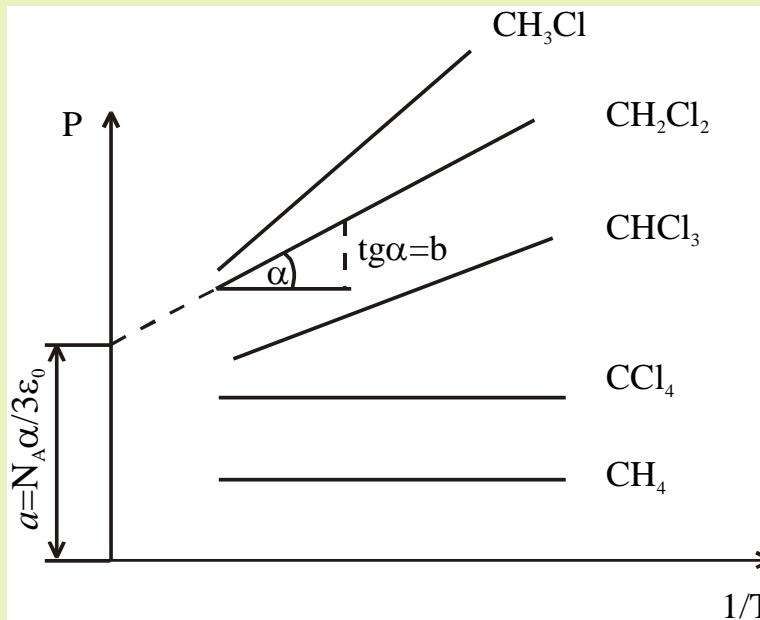
Debajeva jednačina je bila prvi izraz koji je povezao molekulski parametar (**dipolni moment**) ispitivane supstancije sa makroskopskim parametrom koji se može eksperimentalno meriti (**električnom permitivnošću**).

$$P_m = P_D + P_O = \frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3\varepsilon_0} \left(\alpha + \frac{p^2}{3kT} \right)$$

$$P_m = a + \frac{b}{T} \quad a = \frac{N_A \alpha}{3\varepsilon_0} \quad b = \frac{N_A p^2}{9\varepsilon_0 k}$$

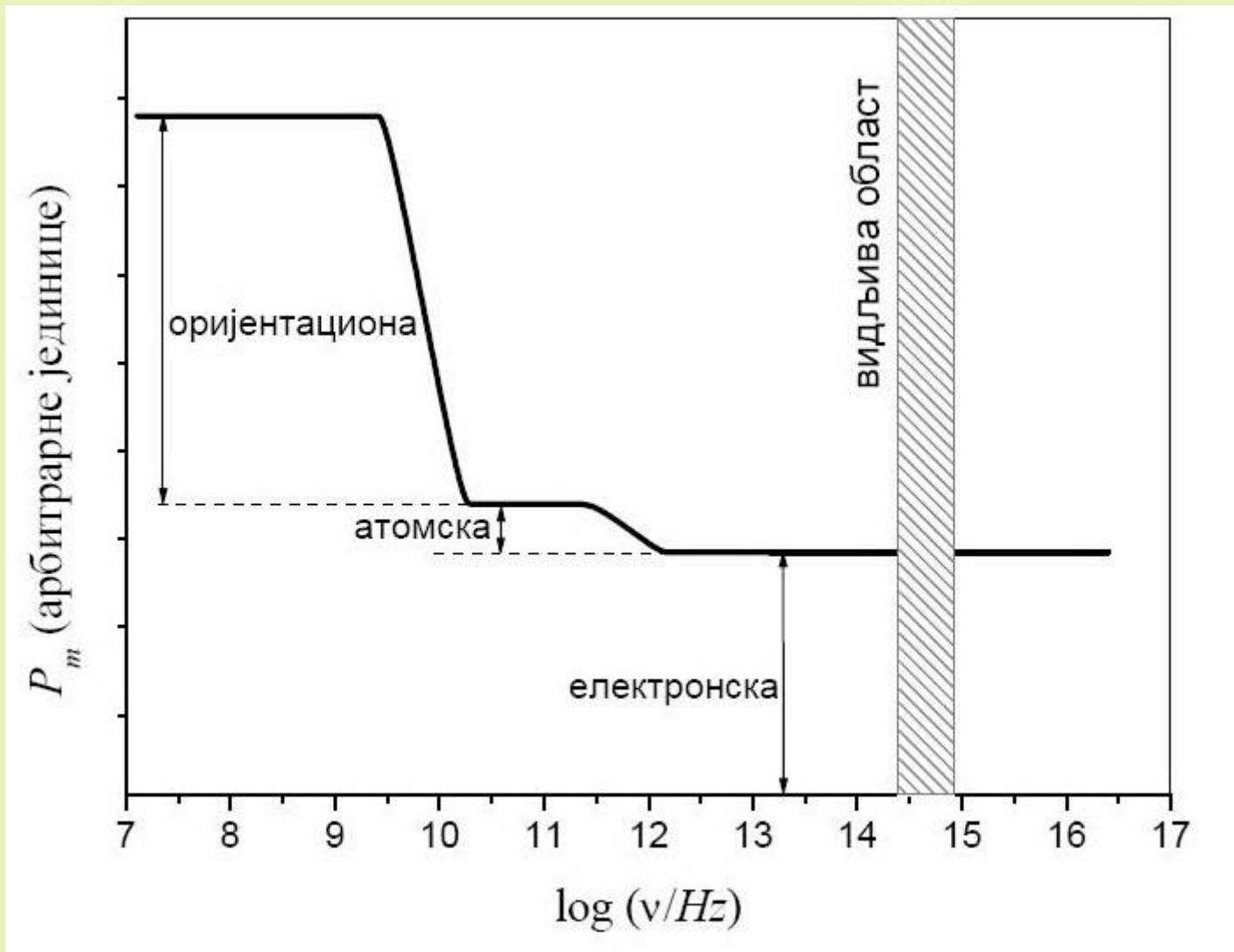
Određivanje dipolnih momenata

$$P_m = \frac{N_A}{3\varepsilon_0} \left(\alpha + \frac{p^2}{3kT} \right)$$



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

Polarizacija zavisi od frekvencije



MAGNETNA SVOJSTVA SUPSTANCIJA

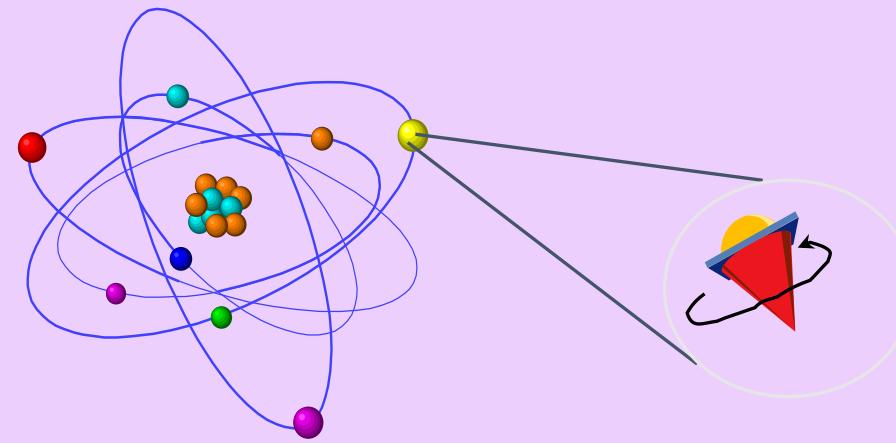
Magnetizam – istorijat

Reč **magnetizam** potiče od grčke reči za izvestan mineral koji sadrži oksid gvožđa Fe_3O_4 , **magnetit**, koji je pronađen u Magneziji (Grčka) pre više od 2000 godina.



Svojstva ovog minerala: deluje silom na slične materijale i može preneti to svojstvo na komad gvožđa dodirom.

Izvor magnetnog polja je naelektrisanje u kretanju



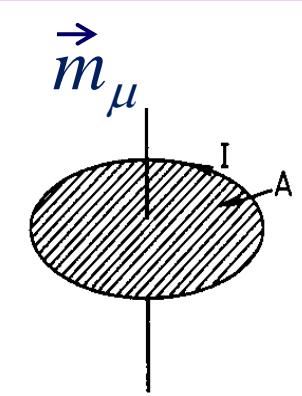
Magnetna svojstva izazvana su naelektrisanjem u kretanju.

Magnetni momenti i magnetna sila

Magnetni moment atoma (m_μ)

$$m_\mu = I \cdot A \quad [\text{Am}^2]$$

$$F = \frac{1}{4\pi\mu} \frac{m_{\mu_1} m_{\mu_2}}{r^2} = \frac{1}{4\pi\mu_0\mu_r} \frac{m_{\mu_1} m_{\mu_2}}{r^2}$$



Relativna magnetna propustljivost (permeabilnost)

pokazuje težnju magnetnih linija sile da prođu kroz
datu sredinu u odnosu na vakuum: $\mu_r = \mu / \mu_0$.

permeabilnost vakuma:

$$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Vs/Am} = 1,2566 \cdot 10^{-6} \text{ N/A}^2$$

Magnetna susceptibilnost, magnetizacija i magnetna indukcija

Magnetna susceptibilnost χ :

$$\chi = \mu_r - 1 \quad \text{analogno} \quad \chi_e = \varepsilon_r - 1$$

- zapreminska susceptibilnost, χ [bezdim.]
- molarna susceptibilnost, $\chi_m = \chi \cdot V_m$ [cm³/mol]

Magnetizacija uzorka M :

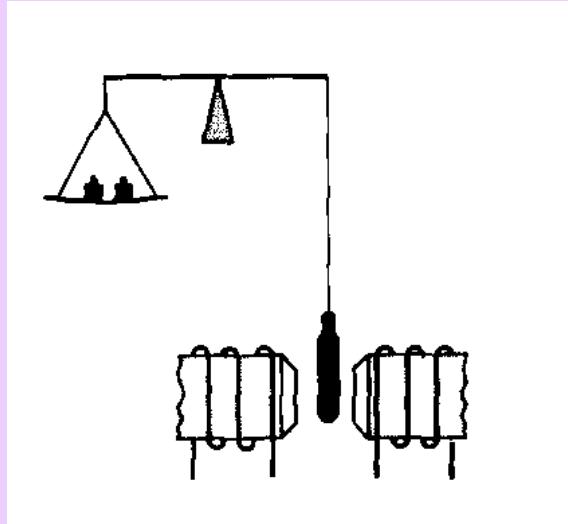
$$\vec{M} = \frac{\sum_i \vec{m}_{\mu i}}{V} \quad \left[\frac{Am^2}{m^3} = \frac{A}{m} \right]$$
$$\vec{M} = \chi \vec{H}$$

Magnetna idnukcija

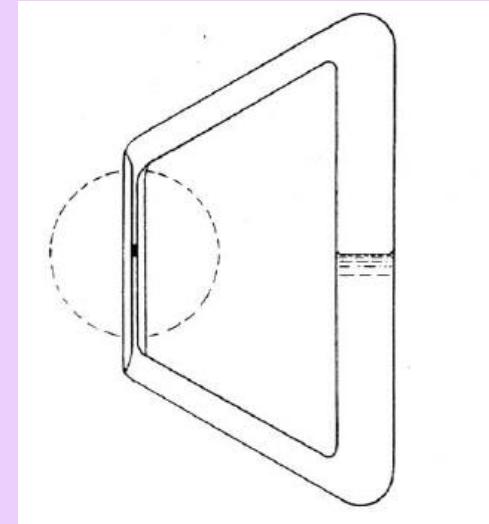
$$B = \mu H \left[T = \frac{N}{Am} \right]$$

Eksperimentalno određivanje magnetne susceptibilnosti

Gujova vaga



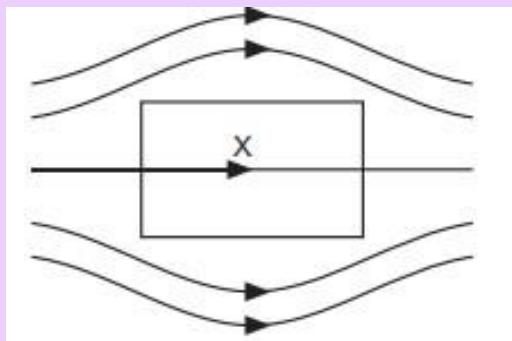
Kvinkeov metod



Dijamagnetne supstancije

popunjene elektronske ljudske → magnetni moment nula
(spoljašnje polje je oslabljeno)

- inertni gasovi (He, Ne, Ar)
- poliatomski gasovi (H_2 , N_2)
- jonski kristali ($NaCl$: Na^+ , Cl^-)
- materijali sa kovalentnom vezom (C-dijamant, Si, Ge)
- skoro sva organska jedinjenja

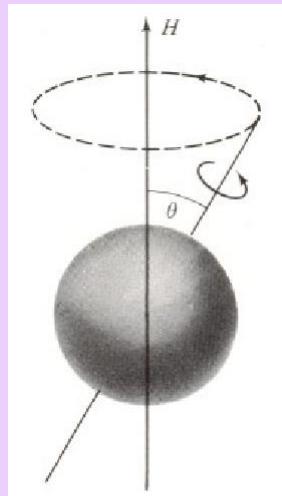


$$\mu_r < 1, \chi_m < 0$$

$$-1 \cdot 10^{-4} < \chi_m < -1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Precesija

Kada se primeni magnetno polje, magnetni momenti elektrona precesuju oko pravca polja, usled čega se u atomu induuje magnetni moment $m_{\mu i}$:



Klasična Lanževenova teorija dijamagnetizma

$$\vec{M} = \chi \vec{H}$$

$$\chi_m = \chi V_m = \frac{\vec{M}}{\vec{H}} V_m = -\frac{M}{H} V_m$$

$$\chi_m = -\frac{Nm_{\mu i}}{H} V_m = -\frac{N_{tot}}{V} \frac{m_{\mu i}}{H} V_m = -\frac{nN_A}{V} \frac{m_{\mu i}}{H} V_m = -N_A \frac{m_{\mu i}}{H}$$

$$\chi_m = -\mu_0 N_A \frac{m_{\mu i}}{B}$$

$$\vec{m}_{\mu i} = I \cdot \vec{A} = \int I d\vec{A} = \int \frac{dq}{dt} \frac{\vec{r} \times d\vec{l}}{2} = \int \vec{r} \times \frac{dq}{2} \frac{d\vec{l}}{dt} = \int \frac{\vec{r} \times \vec{v}}{2} dq$$

$$\vec{m}_{\mu i} = \frac{\vec{r} \times \vec{v}}{2} q \qquad \qquad \vec{L} = m_e \cdot \vec{r} \times \vec{v}$$

$$\vec{m}_{\mu i} = \frac{\vec{L}q}{2m_e}$$

Klasična Lanževenova teorija dijamagnetizma

$$m_{\mu i} = \frac{Lq}{2m_e}$$

$$L = m_e vr = m_e \omega r^2 \quad \rightarrow \quad L_L = m_e \omega_L r^2$$

$$\omega_L = \frac{qB}{2m_e} \quad q = -e$$

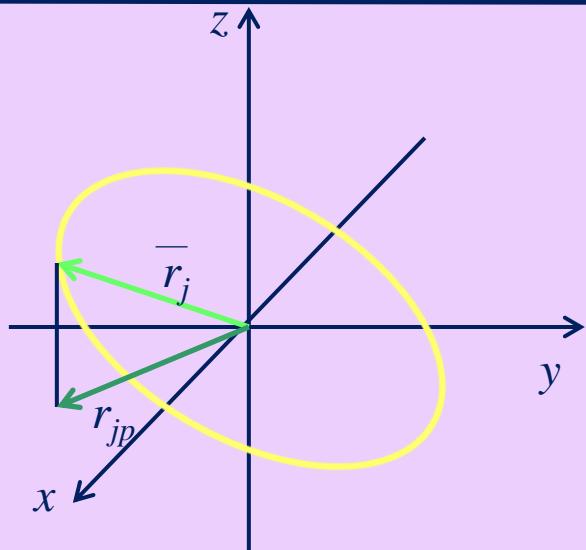
$$m_{\mu i} = \frac{m_e \omega_L \sum_j r_{jp}^2 q}{2m_e} = \frac{\omega_L \sum_j r_{jp}^2 q}{2} = \frac{\frac{q^2 B}{2m_e} \sum_j r_{jp}^2}{2} = \frac{\frac{e^2 B}{2m_e} \sum_j r_{jp}^2}{2}$$

$$m_{\mu i} = \frac{e^2 B \sum_j r_{jp}^2}{4m_e}$$

$$r_{jp}^2 = \frac{2}{3} \bar{r}_j^2$$

$$m_{\mu i} = \frac{e^2 B \sum_j \bar{r}_j^2}{6m_e}$$

Klasična Lanževenova teorija dijamagnetizma



$$\bar{r}_j^2 = x_j^2 + y_j^2 + z_j^2$$

$$r_{jp}^2 = x_j^2 + y_j^2 = \frac{2}{3} \bar{r}_j^2$$

$$m_{\mu i} = \frac{e^2 B \sum_j \bar{r}_{jp}^2}{4m_e} = \frac{e^2 B \sum_j \bar{r}_j^2}{6m_e}$$

$$\chi_m = -\mu_0 N_A \frac{m_{\mu i}}{B}$$

$$m_{\mu i} = \frac{e^2 B \sum_j \bar{r}_j^2}{6m_e}$$

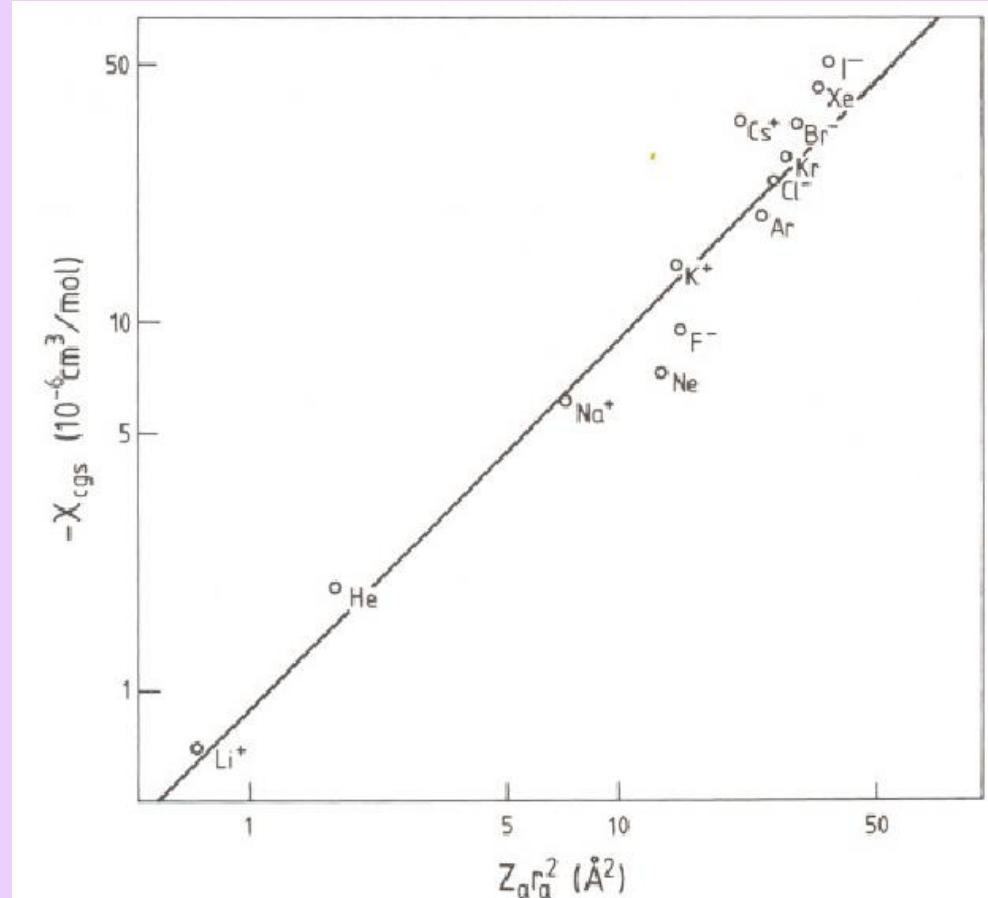
$$\boxed{\chi_m = -\frac{\mu_0 N_A e^2 \sum_j \bar{r}_j^2}{6m_e}}$$

Teorija dijamagnetizma

Slaganje izračunatih i izmerenih vrednosti nije idealno, ali su vrednosti istog reda veličine.

$$\chi \neq f(T)$$

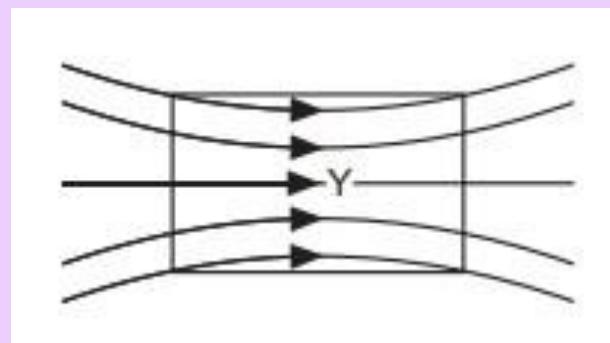
Klasična Lanževinova i kvantna teorija dijamagnetizma daju isti rezultat.



Paramagnetne supstancije

nepotpunjene ljske / nespareni elektroni →
magnetni moment ima konačnu vrednost
(spoljašnje polje je pojačano)

- soli prelaznih elemenata
- elementi retkih zemalja
- soli i oksidi retkih zemalja
- metali (Al, Cr)



$$\mu_r > 1, \chi_m > 0$$

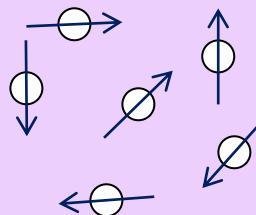
$$+1 \cdot 10^{-4} < \chi_m < +1 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Teorija paramagnetizma

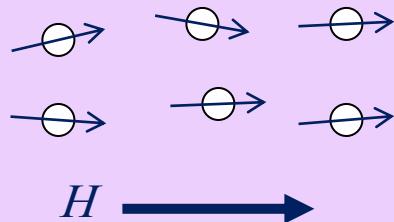
Klasična Lanževenova teorija – kao kod polarnih materijala

- nema polja,

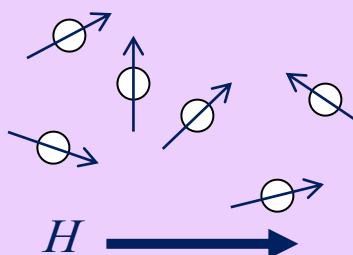
$$M=0$$



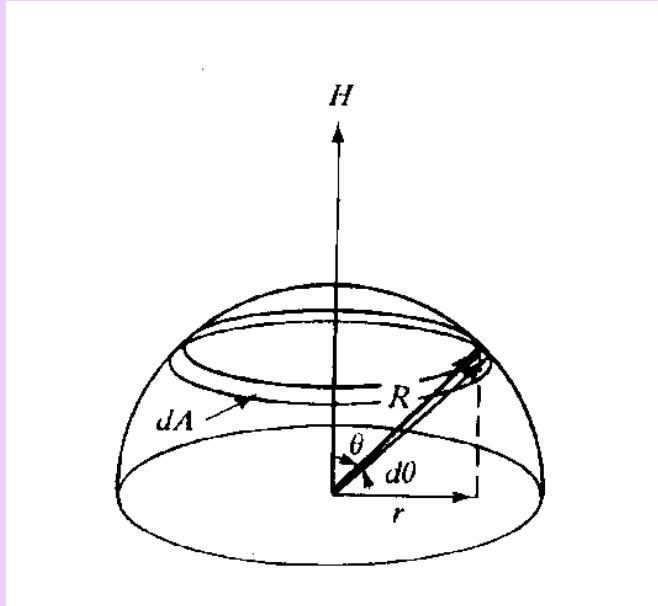
- primjenjeno polje,
niska temperatura



- primjenjeno polje,
visoka temperatura



Teorija paramagnetizma



$$U = -\vec{m}_\mu \cdot \vec{B} = -m_\mu B \cos \theta$$

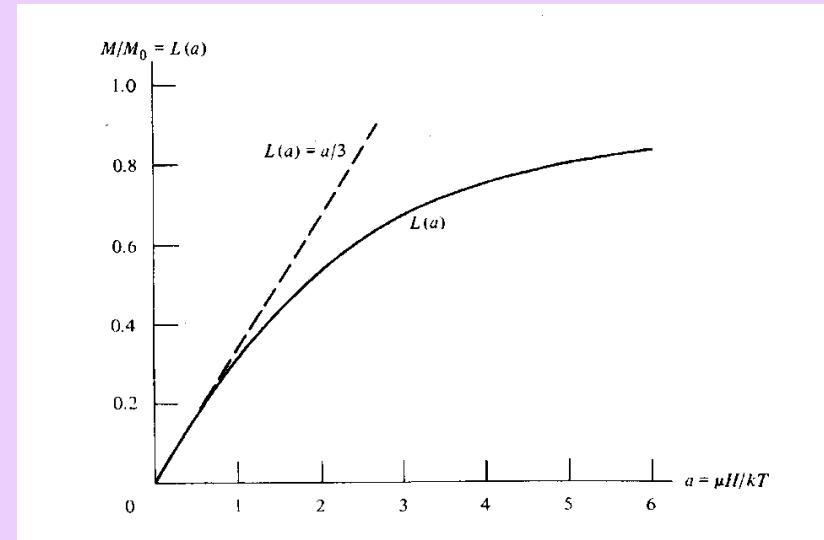
$$\bar{m}_\mu = \frac{\int (m_\mu \cos \theta) e^{-U/(kT)} d\Omega}{\int e^{-U/(kT)} d\Omega}$$

$$\frac{m_\mu B}{kT} = a$$

$$\cos \theta = x$$

$$\bar{m}_\mu = \frac{m_\mu \int_{-1}^{+1} x e^{ax} dx}{\int_{-1}^{+1} e^{ax} dx}$$

$$\frac{\bar{m}_\mu}{m_\mu} = \frac{e^a + e^{-a}}{e^a - e^{-a}} - \frac{1}{a} = L(a)$$



Teorija paramagnetizma

Klasična teorija:

m_μ – magnetni momenat materijala

$$\bar{m}_\mu = \frac{m_\mu^2 B}{3kT}$$

$$\chi_m = \chi V_m = \frac{M}{H} V_m = \frac{\mu_0 M}{B} V_m = \frac{\mu_0 N_A \bar{m}_\mu}{B}$$

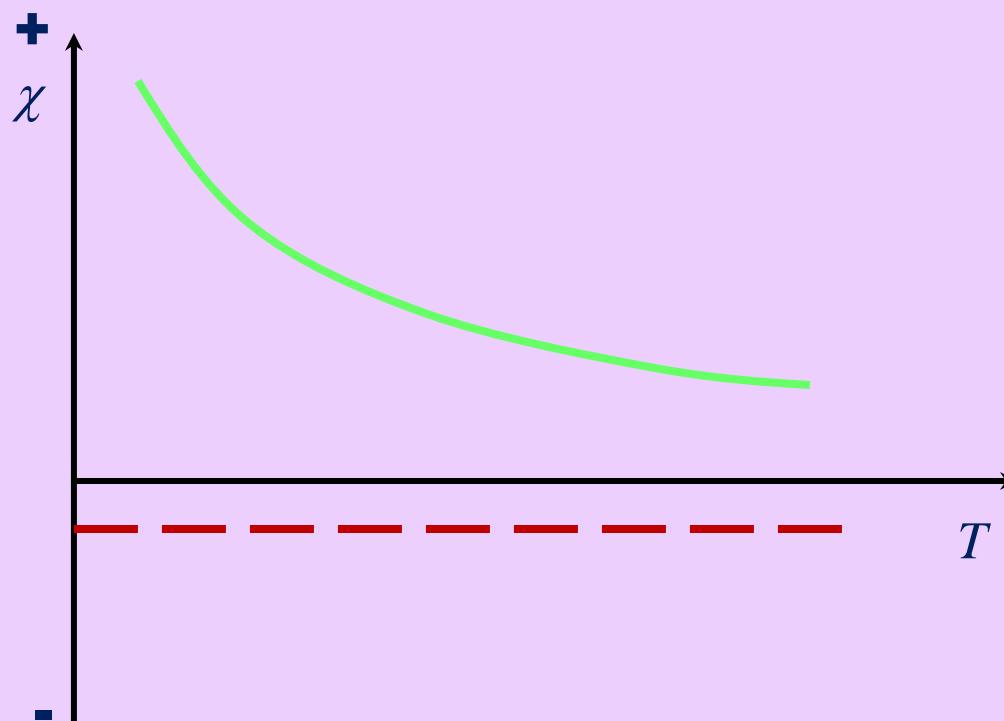
$$\boxed{\chi_m = \frac{\mu_0 N_A m_\mu^2}{3kT}}$$

$$m_\mu = \sqrt{\frac{3kT\chi_m}{\mu_0 N_A}}$$

Temperaturska zavisnosti χ

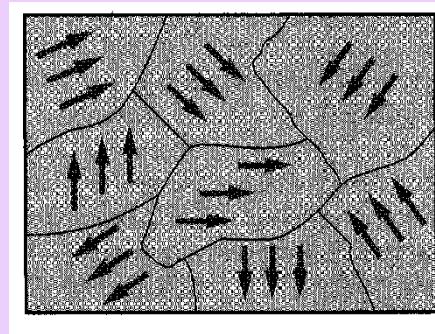
dijamagnetizam: $\chi \neq f(T)$

paramagnetizam: $\chi = \frac{C}{T}$ (Kirijev zakon)



Feromagnetizam

I u odsustvu primjenjenog polja magnetni dipoli teže da se usmere u malim oblasitma, domenima. Primenom spoljašnjeg polja domeni se usmeravaju.



magnetni
domeni

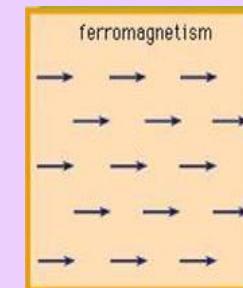
- “meki” feromagnetizam – domeni se ponovo haotizuju kada se polje isključi
- “tvrdi” feromagnetizam

Magnetna svojstva sistema – klasifikacija materijala

Feromagnetici ($\mu_r >> 1$, $\chi_m >> 0$)

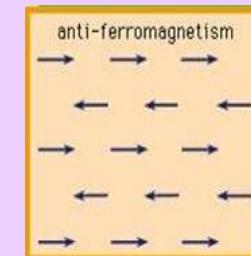
χ_m do $+1 \cdot 10^{+6} \text{ cm}^3/\text{mol}$

- Magnetni momenti paralelni
- Fe, Co, Ni, Cd, Dy



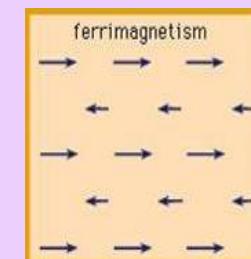
Antiferomagnetici

- Periodično paralelne i antiparalelne raspodele
(susedni magnetni momenti identični po absolutnoj vrednosti)
- Cr, FeO, MnO



Ferimagnetici

- Periodično paralelne i antiparalelne raspodele (susedni magnetni momenti nisu identični po absolutnoj vrednosti)
- Magnetit Fe_3O_4 , gvožđe(II,III) oksid

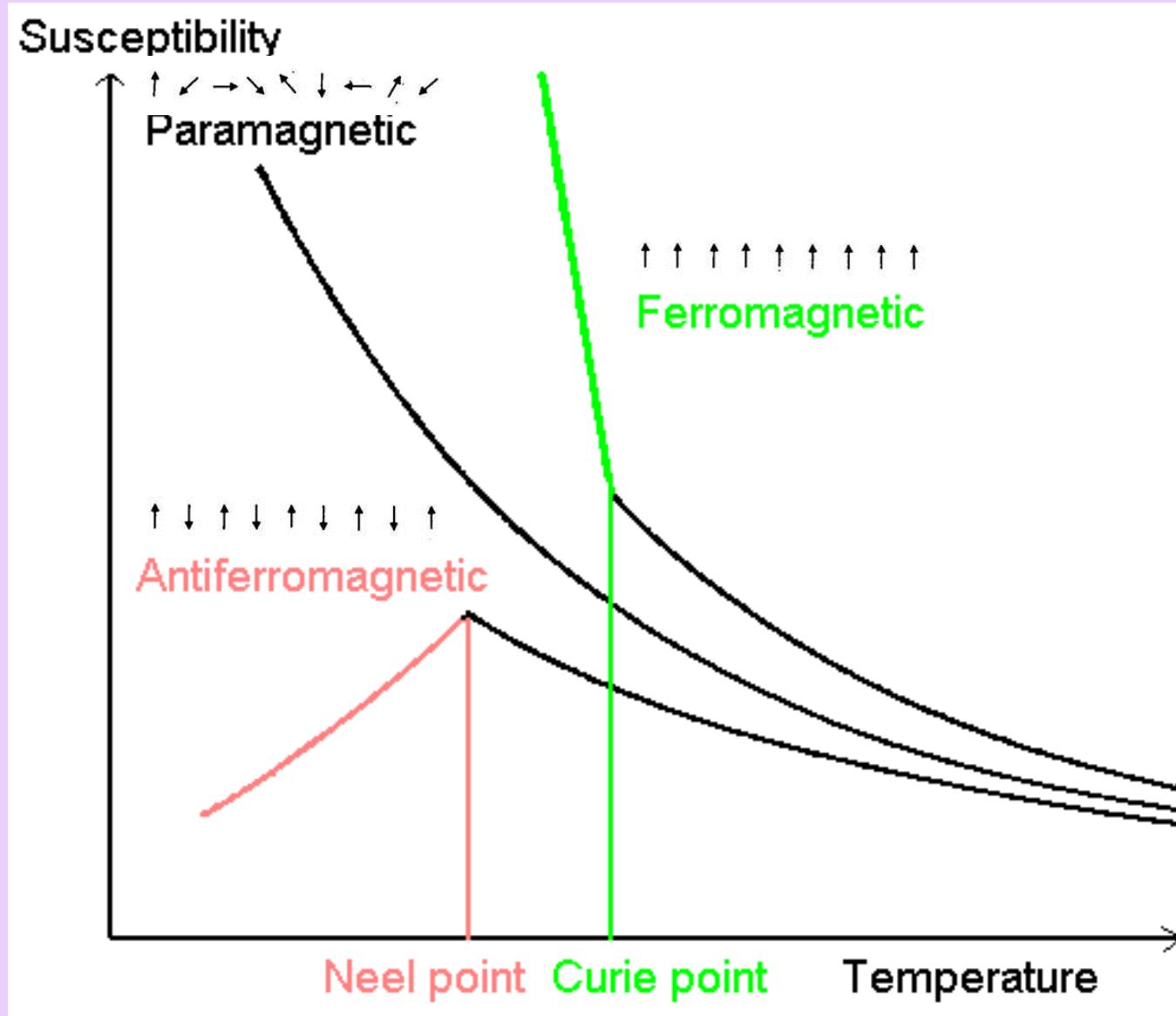


Feromagnetizam i temperatura

Povišenje temperature dovodi do transformacije feromagnetičnih u paramagnete materijale. Ovaj prelaz se odvija na Kirijevoj temperaturi, T_C .

supstanca	T_C / K
Co	1395
Fe	1033
Ni	627
CrO ₂	390
Gd	289
Dy	85
EuO	70
Ho	20

Tipovi kolektivnog magnetizma u čvrstom stanju



Magnetno ponašanje materijala

Magnetno ponašanje slobodnih atoma, jona i materijala u celini se mogu razlikovati.

- atomi Ag i Cu imaju rezultujući magnetni moment i ponašaju se kao paramagneti, dok se u masi ponašaju kao dijamagneti
- Fe^{2+} i Fe^{3+} kao i kompleksni joni nisu feromagneti, a Fe kao metal jeste
- metalni Cu i Cu^+ joni su dijamagneti, a Cu^{2+} joni su paramagneti

Strukturna određivanja

χ je aditivna i konstitutivna veličina:

$$\chi_m = \sum \chi_A + \sum \chi_i$$

χ_A – atomska susceptibilnost

χ_i – susceptibilnost konstitutivnih komponenti

Ispitivanje strukture molekula.

Poređenje električnih i magnetnih svojstava

Električna svojstva

nepolarne supstancije

- indukovanje električnih dipola
- ne utiče T

polarne supstancije

- paraelektrična polarizacija za tri reda veličine veća od paramagnetne
- snižavanjem T paraelektrik očvršćava i nema orijentacije dipola

feroelektrik

Magnetna svojstva

dijamagnetik

- indukovane magnetne momenata
- ne utiče T

paramagnetik

- za obe važi Lanževenova funkcija
- efekti se pojačavaju snižavanjem T, pošto se samo orbitni i spinski momenti orientišu

feromagnetik