

Colloids and Stability – Introduction

$$w(r) = -Cm_1m_2/r^n$$

⇒ force law (Fr)

$$F(r) = -dw(r) / dr = -Cm_1m_2/r^{n+1}$$

m_1, m_2 = molecular weight

r = distance

C = constant

n = integer (values about 4 to 5)

※ If $n = 1$, the interaction due to gravity

- look the process of determining the value, n -

Mostly, the interaction between molecules doesn't work properly,
so $n > 3$.

The attractive potential between two molecules or atoms is

$$w = -C/r^n$$

Colloids and Stability – Importance

If regard the area of molecule that the density = ρ (one molecule takes $1/v$)

(the area can be a gas, liquid, solid, and universal space)

Look the process of adding to all of these interactions

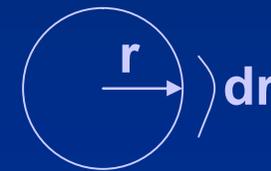
- The number of molecules in the area between r and $(r + dr)$ is $\rho 4\pi r^2 dr$

- It is given in below that the energy due to total interaction,

$$\text{total energy} = \int_0^L \frac{1}{v} w(r) \rho 4\pi r^2 dr = 4\pi C \rho \int_0^L \frac{1}{v} r^2 dr$$

$$= \frac{4\pi C \rho}{(n-3)\sigma^{n-3}} \left[1 - \left(\frac{\sigma}{L}\right)^{n-3} \right]$$

$$= \frac{4\pi C \rho}{(n-3)\sigma^{n-3}}$$



σ : diameter of molecular

L : size of system

Mostly, σ is very lower than L . (i.e. $\sigma/L < 1$)

So the contribution on long distance is disappeared when $n < 3$.

If $n < 3$, it become main factor. In this case, the size of system have to be considered. If $n = 1$, interaction with other galaxies can be influenced by gravitational force.

Colloids and Stability – A Working Definition

Problem 1. 2.

If $r \gg R$

$$\begin{aligned}\text{energy} &= \frac{-4\pi C\rho}{(n-3)r^{n-3}} \left[1 - \left(\frac{r}{R}\right)^{n-3}\right] \\ &= \frac{-4\pi C\rho}{(n-3)r^{n-3}} [1 - r^{n-3}]\end{aligned}$$

If $r \ll 1$

$$\begin{aligned}&= \frac{-4\pi C\rho}{n-3} \left[\frac{1}{r^{n-3}} - 1\right] \\ &= \frac{-4\pi C\rho}{n-3} \frac{1}{r^{n-3}}\end{aligned}$$

$$F(r) = \frac{-4\pi C\rho}{r^{n-2}}$$

If $r \ll R$

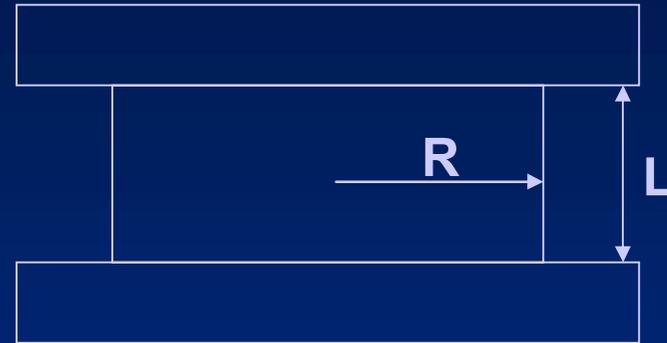
if $n > 3$

$$\text{energy} = \frac{-4\pi C\rho}{(n-3)r^{n-3}}$$

$R = \infty$

Problem 1. 4.

$$\begin{aligned}\text{energy} &= \int_{\sigma}^R w(r) \rho L 2\pi r dr \\ &= -2\pi L C \rho \int_{\sigma}^R r^{1-n} dr \\ &= \frac{-2\pi L C \rho}{(n-2)\sigma^{n-2}} \left[1 - \left(\frac{\sigma}{R}\right)^{n-2} \right] \\ \because \sigma \ll r & \\ &= -\frac{2\pi L C \rho}{(n-2)\sigma^{n-2}} \\ &\int_{\sigma}^R \rho L 2\pi r dr = \rho L 2\pi R \\ &\int_{\sigma}^L w(L) \rho \pi r^2 dl \\ &= -\pi \rho C R^2 \int_{\sigma}^L R^2 \frac{mG}{l} dl \\ &= -\pi \rho C R^2 \frac{1}{2} \left[\frac{1}{l^2} \right]_{\sigma}^L \\ &= -\frac{\pi \rho C R^2}{2} \left[\frac{1}{L^2} - \frac{1}{\sigma^2} \right]\end{aligned}$$



- Cohesive Energy 또는 Self-energy μ^i

: 한 분자가 매질 안에 있을 때 주변 분자와의 상호작용에 의한 energy sum.

많은 경우 $W(r)$ [pair-potential] 보다 μ^i 를 필요로 한다.

⇒ μ^i 와 $W(r)$ 의 관계

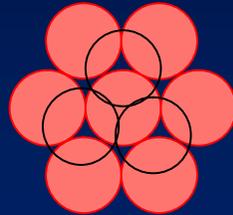
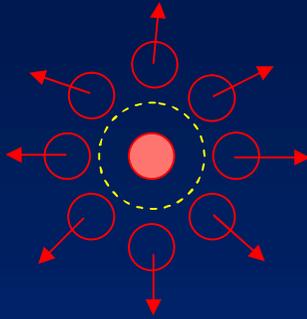
$$W(r) = \begin{cases} \frac{c}{r^n} & \text{for } r > \sigma \text{ (where } n > 3 \text{)} \\ & \text{for } r < \sigma \end{cases}$$

= 값

σ : 분자의 hard sphere diameter

$$\mu_{gas}^i = \int_{\sigma}^{\infty} W(r) \rho 4\pi r^2 dr = -4\pi c \rho / (n-3) \sigma^{n-3}$$

- **Hole or Cavity formation**



12개 분자까지 움직여야
cavity가 생김

6개 + 아래, 위 3개씩
(단 같은 분자끼리 **holding** 하고 있는 경우)

12개 분자를 묶는 6개의 **bond breaking**에

$-6W(\sigma)$ 만큼의 **energy** 필요

$W(\sigma)$ 는 두개의 분자가 서로 $r=\sigma$ 에서 닿고 있을 때, **pairing energy** 임

guest molecule 이 들어오면 $12W(\sigma)$ 만큼 **energy** 안정

따라서 **net change**는 $6W(\sigma)$

$$\mu_{liq}^i \approx 6w(\sigma)$$

12개의 분자가 접하고 있을 때 **total energy**의 $\frac{1}{2}$ 임

- 따라서 몰 당 cohesive energy는

$$U = -N_0 \mu_{liq}^i \approx -6N_0 w(\sigma)$$

- 순수한 액체에서 분자의 밀도 ρ 는

$$\rho = \frac{1}{\text{molecular volume}} = \frac{1}{[(4\pi/3)(\sigma/2)^3]} \quad \sigma/2 \text{ 는 반지름}$$

$$\mu_{liq}^i = \frac{1}{2} \int_{\sigma}^{\infty} w(r) \rho 4\pi r^2 dr = \frac{-4\pi c}{(n-3)\sigma^{n-3}} \frac{3 \times 8}{4\pi\sigma^3}$$

$$= \frac{-12c}{(n-3)\sigma^n} \approx \frac{12}{n-3} w(\sigma)$$

van der Waals interaction
으로 chap6 참조

n=6 일 때

$$\mu_{liq}^i \approx 4w(\sigma) \quad \text{또는} \quad U \approx -4N_0 w(\sigma) \quad \text{임}$$

- 액체 상태에서의 cohesive energy는 $W(\sigma)$ 즉 pairing energy의 4배에서 6배 사이로 볼 수 있고 이 값은 close-packed system에서는 높은 값을 갖게 된다.
- Pair potential $W(r)$ 로 부터 μ^i 즉 분자의 free energy를 정확히 계산해 내는 것은 매우 힘들다.
 - ∴ 분자를 둘러싼 분자의 수의 평균이 일정하지 않고 미리 알 수도 없기 때문이다.
 - 4 ≤ 분자 수 ≤ 12
 - 분자 수 $\propto r$ [reference 분자에서의 거리]
 - 따라서 $\rho(r)$ 임 !!
 - ※ 측정할 수는 있으나, 대략적인 값에서 결정이 된다.

- 이제까지는 solvent 자체에 대해서만 했지만 solute 가 solvent에 녹아 있는 경우에는 더욱 어렵다

1 solute(s) 분자가 12 solvent(m) 분자에 둘러 싸인 경우
solute를 free space 에서 medium으로 이전 시킨 경우

$$\mu_{liq}^i \approx -[6w_{mm}(\sigma) - 12w_{sm}(\sigma)]$$

m 과 s 가 같은 경우

$$w_{mm}(\sigma) = w_{sm}(\sigma)$$

$$\mu_{liq}^i \approx -6w_{mm}(\sigma)$$

로 앞의 것과 같다

2.2. The Boltzmann Distribution

두개의 영역으로 나뉜 **system**에서 한 종류의 분자에 대하여 분자 상호 작용 **energy**가 각각 μ_1 와 μ_2 로 정의 되고 평형 상태에서의 농도가 X_1, X_2 라 한다면 이들 사이에는 **Boltzmann Distribution** 관계가 있다

$$X_1 = X_2 \exp[-(\mu_1^i - \mu_2^i) / kT]$$

다른 방법으로 쓰면

$$\mu_1^i + kT \log X_1 = \mu_2^i + kT \log X_2$$

영역이 여러군데 있고 이들이 모두 **equil** 상태에 있다고 하면

$$\begin{aligned} \mu_n^i + kT \log X_n &= \text{const} \\ &= \mu \end{aligned}$$

for all states n=1,2,3,.....
chemical potential

- $K \log X_n$ 는 제한된 분자의 entropy 이고 많은 이름을 갖고 있다
 - ideal gas entropy
 - the configurational entropy
 - the entropy of confinement
 - the ideal solution entropy
 - the entropy of dilution
 - the entropy of mixing

X_n 은 mole fraction 또는 volume fraction

The distribution of molecules and particles in system at equilibrium

- 높이 z 에서 분자의 밀도 ρ 를 계산

$$\mu_z^i + kT \log \rho_z = \mu_o^i + kT \log \rho_o$$

따라서 $\rho_z = \rho_o \exp[-(\mu_z^i - \mu_o^i) / kT]$ $\mu_z^i - \mu_o^i = mgz$ **이므로**

$$\rho_z = \rho_o \exp[-mgz / kT]$$

이 식으로 **ground level** 에서의 r_o 에 대한 z 높이에서의 r_z 를 구하는 식을 얻을 수 있다.

- 두 영역의 **electric potential** ψ_2 과 ψ_1 사이에서 이온의 밀도를 계산.
(단. 이온의 전하는 e)

$$\rho_2 = \rho_1 \exp[-e(\psi_2 - \psi_1) / kT] \quad \longleftarrow \quad \text{Nernst equation}$$

- 두 상 **system**에서 $\mu_1^i - \mu_2^i$ 의 차이가 두 상간의 **intermolecular interaction**의 차이에 기인하는 경우 : $\mu_1^i = \mu_2^i + kT \log x_2$
one phase(n=2)는 **pure solid** 이거나 ($\log x_2=0$) **pure liquid** 인 경우

- 따라서 $x_2 = x_1 \exp[-(\mu_2^i - \mu_1^i) / kT] = x_1 \exp(-\Delta\mu^i / kT)$

예) μ_2^i 는 분자가 고체에 있을 때의 **energy**에 대한 용액 내에서의 **energy**도 될 수 있고, 이때 **x_2 solubility**이다.

- 위 세가지 **interaction**을 모두 고려하면

$$x_2 = x_1 \exp[-(\Delta\mu^i + mg\Delta z + \rho\Delta\phi) / kT]$$

- **Worked Example**

- 물과 기름과 같이 서로 섞이지 않는 액체를 생각 해보자.

반지름 r 인 구 모양의 기름을 물에 넣으면, 이 **transfer**로 생기는 **unfavorable energy**는 **interfacial energy**, λ_i 에 표면적을 곱한 값 **cyclohexane**의 반경을 **0.28nm**라 한다. **25°C**에서 **cyclohexane**의 물에 대한 용해도를 구하여라.

Sol)
$$\Delta\mu^i / kT = 4\pi r^2 \gamma_i / kT = \frac{4 \times 3.142 \times (0.28 \times 10^{-9})^2}{4.2 \times 10^{-21}} \times 50 \times 10^{-3} = 12$$

따라서 $\frac{x_2}{x_1} = e^{-12} = 6 \times 10^{-6}$ 로 매우 작은 값이다.

순수물의 농도가 **55.5 mol/L** 이므로, $x_2 = 55.5 \times 6 \times 10^{-6} = 3.4 \times 10^{-4} M$

논문 값은 $7 \times 10^{-4} M$ 이고 계산 값의 두 배이다.

The Van der waals Equation of state

- 기체 분자가 서로 잡아당기는 pair potential $w(r) = -c/r^n$ 으로 상호 작용

할 때 $\mu_2^i = \mu_{gas}^i = -4\pi c \rho / (n-3) \sigma^{n-3} = -A \rho$

여기서 $A = \frac{4\pi c}{(n-3)\sigma^{n-3}} = \text{상수}$ 이다.

일정한 크기의 분자에 대하여 $x_2 = 1/(v-B) = \rho/(1-B\rho)$ 로 쓸 수 있다.

v 는 gas 상태 한 분자가 차지하는 부피

B 는 제의 부피로 $B = \frac{4\pi}{3} \sigma^3$ 이다. $(\rho=1/v)^{\#}$ density (단위 부피 당 분자밀도)

따라서, $\mu = -A\rho + kT \log[\rho/(1-B\rho)]$

- 압력 P 와 μ 는 다음 열 역학적 관계가 있다.

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial \rho}\right)_T = v = \frac{1}{\rho} \quad \text{또는} \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial \rho}\right)_T = \rho \left(\frac{\partial \mu}{\partial \rho}\right)_T$$

$$P = \int_0^\rho \left[-A\rho + \frac{kT}{(1-B\rho)} \right] d\rho$$

$$= -\frac{1}{2} A\rho^2 - \frac{kT}{B} \log(1-B\rho)$$

for $B\rho < 1$, \log_e term 을 expand하면

$$\log(1-B\rho) = -B\rho - \frac{1}{2}(B\rho)^2 + \dots \approx -B\rho \left(1 + \frac{1}{2}B\rho\right) \approx -B\rho / \left(1 - \frac{1}{2}B\rho\right) \approx -B \left(v - \frac{1}{2}B\right)$$

따라서 $P = -\frac{\frac{1}{2}A}{v^2} + \frac{kT}{v - \frac{1}{2}B}$ 또는 $\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = kT$ (van der waals 식)

$$a = \frac{1}{2}A = \frac{2\pi c}{(n-3)\sigma^{n-3}} \quad b \equiv \frac{1}{2}B = \frac{2\pi\sigma^3}{3}$$

b 는 분자크기 σ 에만 의존하고, **repulsive part**를 담당
 a 는 **attractive part** 담당

2.5 The Criterion of the thermal energy $1kT$ for gauging the strength of an interaction.

- kT (thermal energy)는 system의 energy level에서의 분자 그리고 kT 가 대략적인 interaction strength의 기준이 된다.
Gas \rightarrow Liquid 과정에서의 intermolecular attraction 계산

$$\mu_{gas}^i + kT \log X_{gas} = \mu_{liq}^i + kT \log X_{liq}$$

$$\mu_{liq}^i \gg \mu_{gas}^i \text{ 이므로}$$

$$\mu_{liq}^i - \mu_{gas}^i \doteq -\mu_{liq}^i = kT \log\left(\frac{X_{liq}}{X_{gas}}\right)$$

$$\doteq kT \log\left(\frac{22400}{200}\right) \doteq 7kT$$

- 이 Gas가 $PV \approx RT$ 인 이상기체식을 따른다면, 윗식에서 **log term**이

$\frac{V_{ei}}{T} = \frac{R_{lig}}{P_{lig}} \log(22400 \times T/20 \times 273)$ 이 된다. 따라서 $100 < T < 500\text{k}$ 범위내에서는 T에 따라서 **log term**이 많이 변하지 않는다. 약 **13%** 정도만 변한다.

이 온도 범위에서

$$-\mu_{liq}^i \doteq 7kT_B \text{ 또는 } -No \mu_{liq}^i / T_B \doteq 7Nok = 7R \text{ 이 된다.}$$

여기서 T_B 는 끓는점 온도이다.

- 이 결과는 T_B 가 liquid 겐 vapor 로 바뀌는데 필요한 **energy** 와 비례한다는 것을 보여준다.

꺾 r몰몰 분자들에 대하여 증발에너지 U_{vap} 는

$$U_{vap} = -No \mu_{liq}^i \text{ 로 표현된다.}$$

그리고 **enthalpy** 또는 증발잠열 L_{vap} 는

$$L_{vap} = H_o \mu_{liq}^i = U_{vap} + PV \doteq U_{vap} + RT_B \text{이다.}$$

따라서

$$L_{vap} / T_B \doteq (U_{vap} / T_B) + R \doteq 7R + R = 8R \doteq 70 JK^{-1} mol^{-1}$$

- 이 식은 **Trouton' s 법칙(실험식)**과 유사한 값을 보여준다.

$$L_{vap} / T_B \doteq 80 JK^{-1} mol^{-1}$$

Trouton' s Rule

$$L_{vap} / T_B \doteq 80 JK^{-1} mol^{-1}$$

Latent heat 과 T_B 와의 관계

- 이 값은 **cohesive energy** μ_{liq}^i 가 $9kT$ molecular 에 해당

표 2.1에서 보듯이 끓는점 온도가 **condensed phase**의 **cohesive energy**에 대한 좋은 **indication**이 된다.

- 고체에 대해서는 $L_{\text{vap}} \rightarrow$ **heat of sublimation**
 $T_B \rightarrow$ **sublimation temperature**) 바꾸어서 적용

이 식이 갖는 의미는 분자들 사이에서 생긴 **cohesive energy**가 $9kT$ 보다 크면 응집하여 응축상을 만들게 된다.

$$\mu^i \doteq 6w(r) \text{ 로}$$

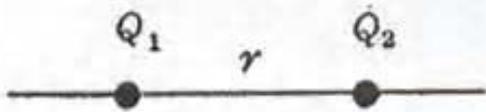
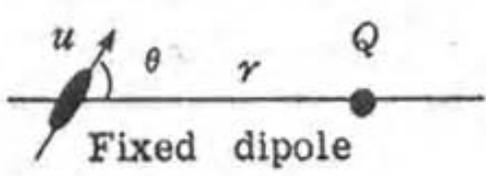
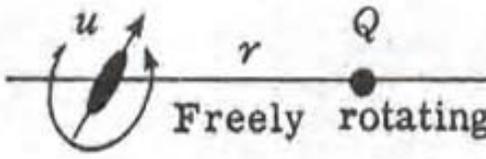
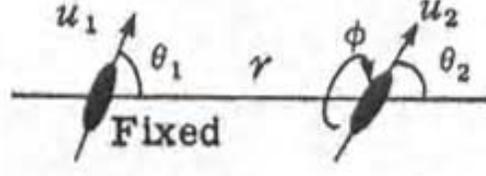
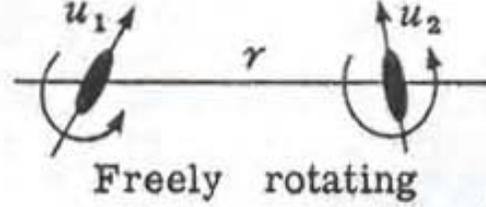
두 분자간 **pair interaction energy** 는 $3/2kT$ 가 된다.
즉, $3/2kT$ 정도의 **energy**면 응축가능하게 된다.

- **Average translational energy**는 **gas, liquid, solid state**에 관계없이 $3/2kT$ 이다. 단지 **condensed phase**에서는 좁은 **potential-energy**에 국한되어있다. $3/2kT$

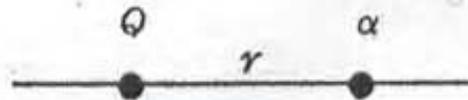
Boltzman distribution은 spatial 이나 density distribution 이외에도 orientation distribution에도 사용

pair potential이 분자간의 상호 orientation에 의존적인 경우 $w(r)$ 이 angle dependant 하게 된다

$$X(\theta_2) = X(\theta_1) \exp\left(-\frac{w(r, \theta_2) - w(r, \theta_1)}{kT}\right)$$

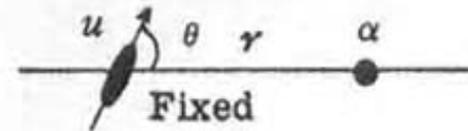
Type of interaction		Interaction energy $w(r)$
Covalent, metallic		Complicated, short range
Charge-charge		$Q_1 Q_2 / 4\pi\epsilon_0 r$ (Coulomb energy)
Charge-dipole	 <p>Fixed dipole</p>	$-Qu \cos \theta / 4\pi\epsilon_0 r^2$
	 <p>Freely rotating</p>	$-Q^2 u^2 / 6(4\pi\epsilon_0)^2 k T r^4$
Dipole-dipole	 <p>Fixed</p>	$-u_1 u_2 [2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \phi] / 4\pi\epsilon_0 r^3$
	 <p>Freely rotating</p>	$-u_1^2 u_2^2 / 3(4\pi\epsilon_0)^2 k T r^6$ (Keesom energy)

Charge-non-polar

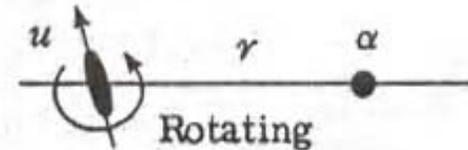


$$-Q^2\alpha/2(4\pi\epsilon_0)^2r^4$$

Dipole-non-dipolar



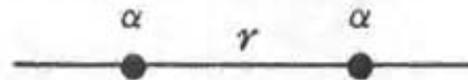
$$-u^2\alpha(1 + 3 \cos^2\theta)/2(4\pi\epsilon_0)^2r^6$$



$$-u^2\alpha/(4\pi\epsilon_0)^2r^6$$

(Debye energy)

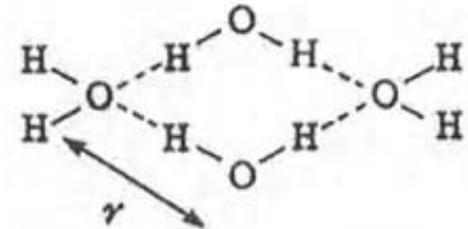
Two non-polar molecules



$$-\frac{3}{4} \frac{h\nu\alpha^2}{(4\pi\epsilon_0)^2r^6}$$

(London dispersion energy)

Hydrogen bond



Complicated, short range,
energy roughly
proportional to $-1/r^2$

Fig. 2.2. Common types of interactions between atoms, ions and molecules in vacuum. $w(r)$ is the interaction free energy (in J); Q , electric charge (C); u , electric dipole moment (C m); α , electric polarizability ($\text{C}^2 \text{m}^2 \text{J}^{-1}$); r , distance between interacting atoms or molecules (m); k , Boltzmann constant ($1.381 \times 10^{-23} \text{J K}^{-1}$); T , absolute temperature (K); h , Planck's constant ($6.626 \times 10^{-34} \text{J s}$); ν , electronic absorption (ionization) frequency (s^{-1}); ϵ_0 , dielectric permittivity of free space ($8.854 \times 10^{-12} \text{C}^2 \text{J}^{-1} \text{m}^{-1}$). The force is obtained by differentiating the energy $w(r)$ with respect to distance r .

2.1 2차원 van der Waals equn of state

$$\left(\pi + \frac{a}{A^2} \right) \times (A - b) = \kappa T$$

π 는 외부에서 가해진 표면 압 (N/m)

A 는 분자 당 차지하는 면적

$\omega(r) = -\frac{C}{r^6}$ 를 이용하여 지름 σ 인 분자의 **van der Waals** 식 유도

$$\begin{aligned} u_2^i &= \int_{\sigma}^{\infty} \omega(r) \cdot \rho \cdot 2\pi r \, dr = \int_{\sigma}^{\infty} \frac{-C}{r^6} \cdot \rho \cdot 2\pi r \, dr \\ &= \int_{\sigma}^{\infty} -\frac{2C\rho\pi}{r^5} \, dr = \frac{-2C\pi\rho}{4\sigma^4} = \frac{-\pi C\rho}{2\sigma^4} = -D\rho \end{aligned}$$

$$X_2 = \frac{1}{A - B} = \frac{\rho}{1 - B\rho}$$

$$u = -D\rho + \kappa T \log \left[\frac{\rho}{(1 - B\rho)} \right]$$

$$\begin{aligned} \pi &= -\frac{1}{2}D\rho^2 - \frac{\kappa T}{B} \log(1 - B\rho) \\ &= -\frac{D}{2A^3} - \frac{\kappa T}{A - \frac{1}{2}B} \end{aligned}$$

$$\left(\pi + \frac{\frac{D}{2}}{A^2} \right) \cdot \left(v - \frac{1}{2}B \right) = \kappa T$$

$$a = \frac{D}{2} = \frac{\pi C}{4\sigma^4}, \quad b = \frac{1}{2}B = \frac{1}{2}\pi\sigma^2$$

2.2

2.3 The difference b/w solid and liquid is very small compared to the (liquid/solid) and gas

Strong intermolecular Forces :

covalent and coulomb interactions

Covalent bonds : electrons are shared b/w two or more atoms

Short range --- 0.1 ~ 0.2 nm

Table 3.1 Strengths of covalent bonds

3.2 Physical and chemical bonds

- forces b/w unbounded discrete atoms and molecules
 - ⇒ physical forces → Lack of specificity , stoichiometry
- chemical and / or covalent bonds
 - ⇒ chemical forces → strong directionality

Physical force 가 covalent bond 정도까지 강할 수도 있으나,
아무리 약해도 r.t 에서 고체와 액체 내에서 작은 원자와 분자는
hold 할 수 있다.

3.3 Coulomb forces or Charge – charge interactions

Free energy of Coulomb forces

$$\omega(r) = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon r} = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon r}$$

ϵ : relative permittivity . or dielectric const . of medium .

r : distance b/w two charges

(e : $1.602 * 10^{-19}$ c)

$Z = +1$ for Na^+ , $Z = -1$ for Cl^- , $Z = +2$ for Ca^{2+}

Coulomb force : F

$$F = -\frac{d\omega(r)}{dr} = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon r^2} = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon r^2}$$

Charge 의 종류가 같을 경우 : (+) ↔ (+) , (-) ↔ (-)

F : (+) (양의 값) ⇒ force 가 repulsive 하다.

(+)(-) 와 같이 다른 경우 : (+) > - < (-)

F : (-) (음의 값) ⇒ force 가 attractive 하다.

Charge Q_1 에서 r 만큼 떨어진 곳에서의 electric field . E 는

$$E = \frac{Q_1}{4\pi \epsilon_0 \epsilon r^2} \cdot \text{Vm}^{-1}$$

이 E field 에서 r 거리에 Q_2 를 놓았을 때 force 는

$$F = Q_2 E_1 = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon r^2}$$

* Na^+ 와 Cl^- 와 같이 두개의 서로 다른 ion을 r 거리에 떨어뜨려 놓았는데 r 이 두 이온 반경의 합으로 접하는 경우에 **binding energy** 는
(반경 합이 **0.276nm** 임)

$$\omega(r) = \frac{-(1.602 \times 10^{19})^2}{4\pi(8.854 \times 10^{-12})(0.276 \times 10^{-9})} = -8.4 \times 10^{-19} \text{ J}$$

300 K 에서 kT (thermal E) = ($1.38 * 10^{-23}$) (300) = $4.1 * 10^{-21}$ J 이므로

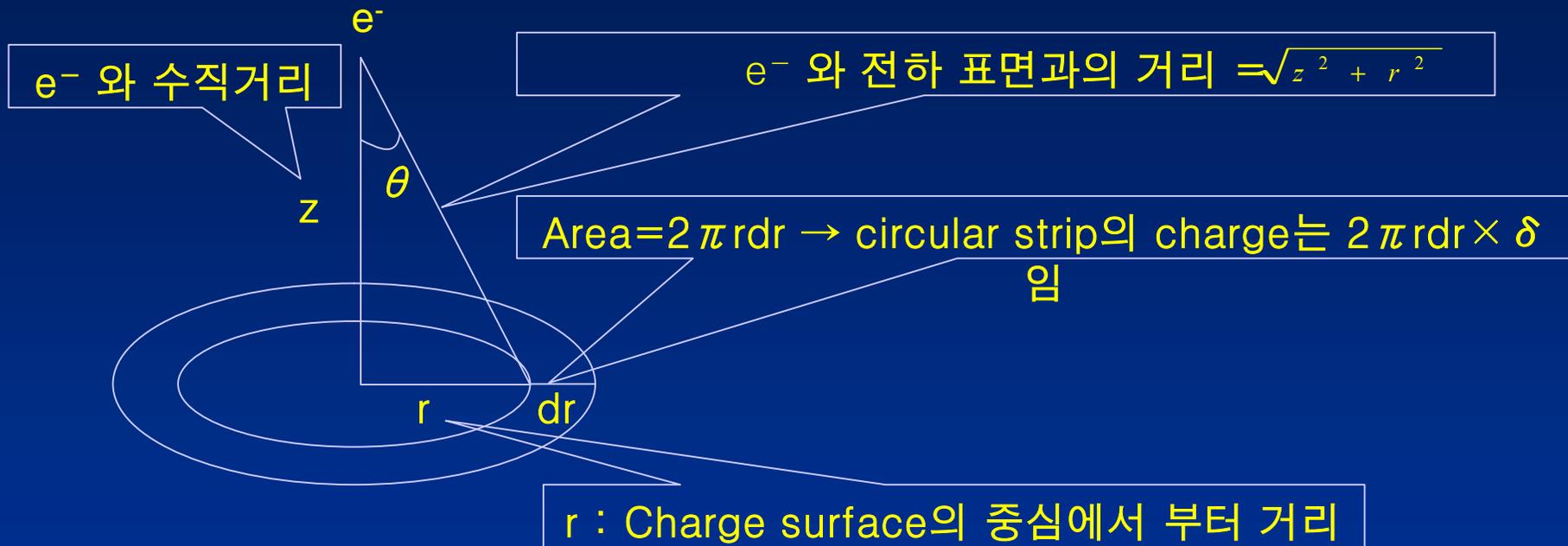
$\omega(r) \sim 200 kT$ 의 값을 진공에서 갖게 된다.

두 이온 간의 거리가 약 **56nm** 가까이 되어야 kT 보다 작게 된다.

이 값은 **covalent** 단일 결합과 비슷한 값이다.

- **Work Example**

1) **Charge Density**가 δ 로 균일하게 된 **flat surface** 근처에 **charge e**가 있을때 **Coulomb force**가 거리에 관계없이 일정함을 보여라.



$$E = \delta \int_0^{\infty} \frac{2\pi r dr \cos \theta}{4\pi \epsilon_0 [z^2 + r^2]} = \frac{z \delta}{2\epsilon_0} \int_0^{\infty} \frac{r dr}{[z^2 + r^2]^{\frac{3}{2}}} = \frac{\delta}{2\epsilon_0}$$

- 따라서 전하에 작용하는 힘이 $\frac{e\delta}{2\epsilon_0}$ 이므로 거리 z 에 관계없다.

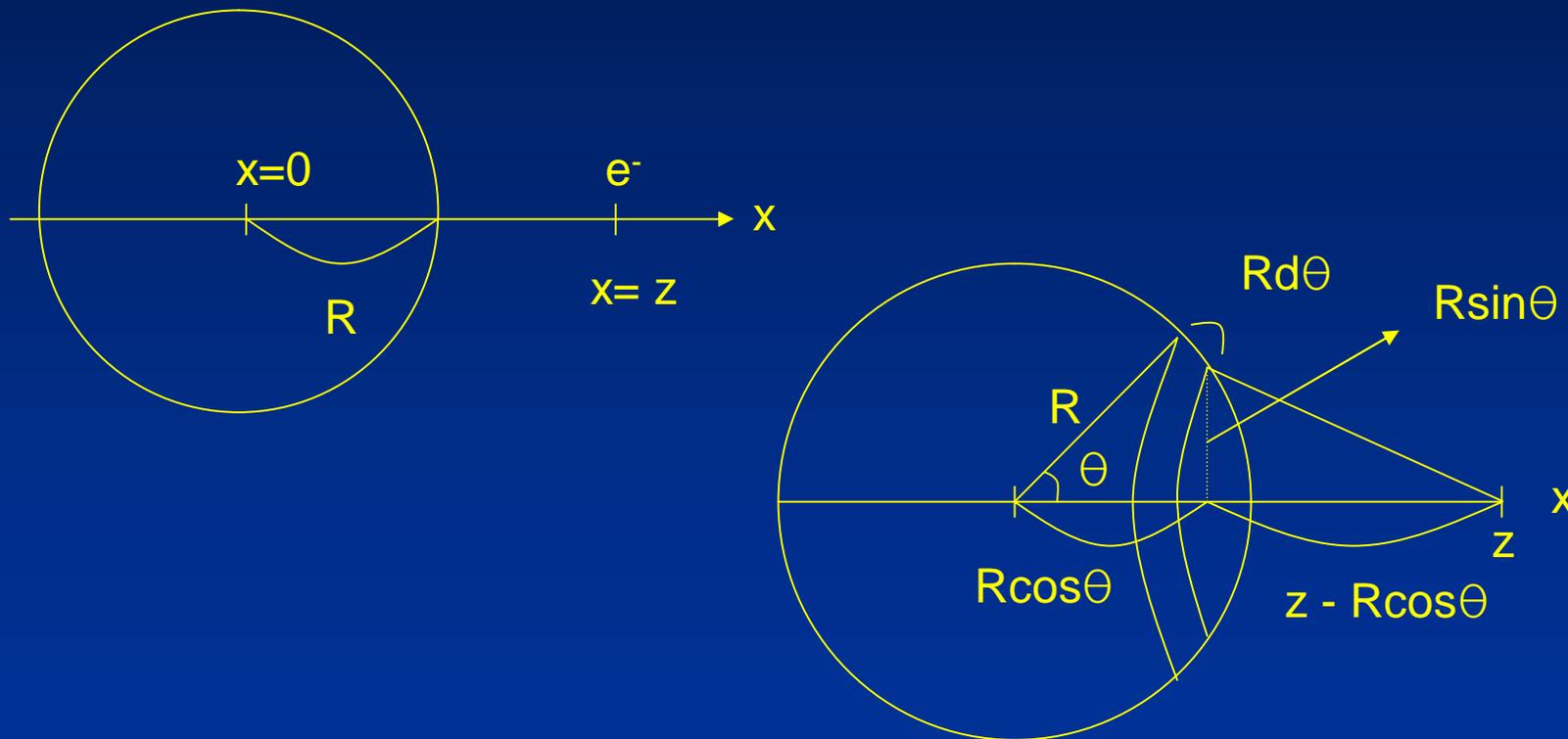
반대 전하를 갖고 있는 면에 어딘가에는 존재해야 한다. 이 면이 위에 있는 면에 수평으로 존재한다면 전하에 작용하는 **field**는

$$2 \times \frac{\delta}{2\epsilon_0} = \frac{\delta}{\epsilon_0}$$

가 된다. 따라서 전하에 작용하는 힘은 $\frac{e\delta}{\epsilon_0}$ 가 된다.

- Medium의 dielectric constsnst가 ϵ 이면 $\frac{e\delta}{\epsilon}$ 가 된다.

2) 표면에 전하 Q 를 균일하게 갖고 있는 구의 경우 구 표면 근처에 있는 전하 e 에 작용하는 힘은 모든 전하가 구의 중심에 있다고 가정한 경우와 같음을 보여라



Charge와 Circular strip과의 거리는

$$\sqrt{(R \sin \theta)^2 + (z - R \cos \theta)^2} = \sqrt{z^2 - 2zR \cos \theta + R^2}$$

따라서 $x=z$ 에서의 potential은

$$\psi_{x=z} = \int_0^\pi \frac{2\pi R^2 \delta \sin \theta d\theta}{4\pi\epsilon_0 [z^2 - 2zR \cos \theta + R^2]^{1/2}} = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0 z}$$

따라서 electric field $E = \frac{d\psi}{dz} = \frac{-Q}{4\pi\epsilon_0 z^2}$ 와 force F ($F = eE$) 는

R term이 없으므로 구의 크기 R에 상관없이 구의 중심에 전하가 밀집된 point charge의 경우와 같다.

3.4 Ionic Crystals

Coulomb force로 Na^+ 와 Cl^- ion들을 묶어놓고, **lattice**안에서 서로가 교대로 반복되면서 딱딱한 고체 염의 격자를 만들게 된다. 이러한 결합을

ionic bond라고 한다. 이와 같이 **isolated**된 Na^+ - Cl^- ion들의 **binding energy**는 전체 **lattice**의 평균 이온결합 **energy**를 계산하는데 너무 간단하다.

Coulomb force 는 **long range**에 작용한다. 이는 $W(r)$ 이 $1/r$ 에 비례함에서

도 확연히 알수 있다. **Lattice energy**를 정확히 알기 위해서는 **Coulomb force**를 **lattice**전체 이온에 대하여 계산하여 더해주어야 한다. **NaCl** 결정에 대하여 Na^+ 는 여섯개의 Cl^- ion이 $r=0.276\text{nm}$ 에 있고, 다음에는 12개의 Na^+ 이온이 $\sqrt{2} r$ 의 거리에 있고, 다음에는 8개의 Cl^- ion이 $\sqrt{3} r$ 의 거리에 있게 된다.

따라서 **NaCl ion**의 쌍에 대한 **total interaction energy**는

$$\begin{aligned}\mu^i &= \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left[6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{2} + \dots \right] \\ &= \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r} [6 - 8.485 + 4.619 - 3.000 + \dots] \\ &= 1.748 \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -1.46 \times 10^{-18} \text{ J}\end{aligned}$$

여기서 1.748은 **Madelung constant**이고 다른 **Crystal**구조에 대하여는 다른 값을 갖는다.

- monovalent ion간** : 1.638~1.763 사이의 값을 (**NaCl, CsCl**)
- monovalent-divalent ion간** : ~약 5까지 증가 (**CaF₂** 등)
- multi valent ion간** : 더 높은 값을 가진다 (**SiO₂, TiO₂**)

- Net energy – negative (-) and it has a same value with order of isolated pair
- Theoretical U(molar lattice energy, cohesive energy)

$$U = -N_o\mu^i = (6.02 \times 10^{23})(1.46 \times 10^{-28}) \\ = 880 \text{kJmol}^{-1}$$

(It is larger than experimental value. Because it ignores the repulsive energy.)

3.5. Reference States

- **Gas state** 에서 **condensed phase**를 만들었다면 **reference state**는 $\gamma = \infty$ 에서 이고, **interaction**은 **vacuum**에서 발생하였다고 가정.
(Therefore, **lattice energy of ion crystallization** includes out the **middle dielectric const.**)
- 반면에 **liquid medium** 인 경우, **reference state**는 같지만, **solvent medium**의 **dielectric const** 가 포함되게 된다.

3.6. Range of Coulomb Forces

- **Coulomb force** 가 **gravitational force**처럼 r^{-2} 에 의존하기 때문에 **long range** 인 것으로 생각할 수 있으나, **couter ion**에 의하여 둘러싸여 있어서 **exponential decay**처럼 매우 빠르게 떨어지게 된다.

3.7. The Born Energy of an ion

- **Electrostatic free energy** (ion 형성에 든 정전기적인 energy 와 같은 것)
 - single ion of vacuum 이나 medium에 있을 때 다른 ion과 상호작용 않는 경우라도 존재하는 energy를 말한다.
 - Vacuum에서는 self energy, medium에서는 born 또는 solvation energy라 한다.
- 이는 ion이 다른 용매에 녹거나, 분산되어 들어가는 데 작용하기 때문에 매우 중요하다.
- **<EXAMPLE>** 반경이 a 인 원자나 구에 전하를 charging하는 과정으로 0 charge에서 Q 까지 charge를 늘린다. 중간 어떤 점에서 charge를 q 라 하고, dq 만큼 커진다고 가정하면 이 charge의 증가분을 무한대에서 $r=a$ 까지 갖고 오는데 들어간 일은 다음과 같다.

$Q_1 = q$, Q 는 dq , $r = a$ 라 하고,
식 3.1을 쓰면

$$dw = \frac{q \times dq}{4\pi\epsilon_0\epsilon a} \text{이고,}$$

ion을 charging 하는데 들어간 일의 총량은 아래와 같다.

$$\begin{aligned} \mu^i &= \int_0^Q \frac{qdq}{4\pi\epsilon_0\epsilon a} = \frac{Q^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon a} \\ &= \frac{(\tau e)^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon a} \end{aligned}$$

- **Born energy**는 **dielectric const**를 갖는 **medium**에서 ion의 정전기적 **free energy**를 말한다. 양의 값을 갖는 것은 **unfavorable**하기 때문이다.
- 갖은 전하 **Q**를 구의 표면에 분산시킨 것을 유지하는데 들어가는 **energy**이기 때문이다.

- Ion을 low dielectric const. ϵ_1 을 갖는 medium에서 high dielectric const. ϵ_2 를 갖는 medium으로 옮기는데 free energy 변화는 음의 값을 갖고,

$$\Delta \mu^i = \frac{\tau^2 e^2}{8 \pi \epsilon_0 a} \left[\frac{1}{\epsilon_1} - \frac{1}{\epsilon_2} \right] \times J$$

$$= \frac{28 \tau^2}{a} \left[\frac{1}{\epsilon_1} - \frac{1}{\epsilon_2} \right] \times kJ \text{ per ion at } 300k$$

$$\text{또는 } \Delta G = N_0 \Delta \mu^i = \frac{69}{a} \tau^2 \left[\frac{1}{\epsilon_1} - \frac{1}{\epsilon_2} \right] \times kJ \text{ mol}^{-1}$$

(a 의 단위는 *nanometer*)

- Monovalent cation이 진공 ($\epsilon = 1$) 에서 물로 이전($\epsilon = 78$) 되는데 몰 free energy 얻는 것은 ($a=0.14$ 로 가정)

$$\Delta G = \frac{-2 \times 69}{0.14} \left(1 - \frac{1}{78} \right) \approx -1000 \text{ kJmol}^{-1}$$

앞의 식들은 이온들이 서로 다른 용매에서 partition이 되는 것을 계산하는 근거를 만들어 준다.

3.8. Solubility of ions in different solvents

- **Coulomb energy**와 **born energy**는 **NaCl**의 **lattice energy**가 매우 크에도 불구하고 물이나 **high dielectric const.**를 갖는 용매에 녹는 이유를 알게 해준다.
coulomb interaction 만 보더라도 attraction medium 안에서는 ϵ factor만큼 줄어든다.
- **Na⁺**와 **Cl⁻**를 접하고 있는 상태에서 **dielectric const. ϵ** 의 medium에서 떼어 놓을 때의 자유에너지 변화는 아래와 같다.

$$\Delta\mu^i \approx \frac{+e^-}{4\pi\epsilon_0\epsilon(a_+ + a_-)}$$

- a^+ 와 a^- 는 **Na⁺** 와 **Cl⁻**의 이온반경을 의미.
- 이 값은 coulomb attraction이 항상 가능한 association이기 때문에 양의 값을 가짐.
- entropy of dilution때문에 일부의 이온 해리.

- 평형에서 sat. soln을 형성하는 ion의 농도 X_s 는 아래의 식과 같다.

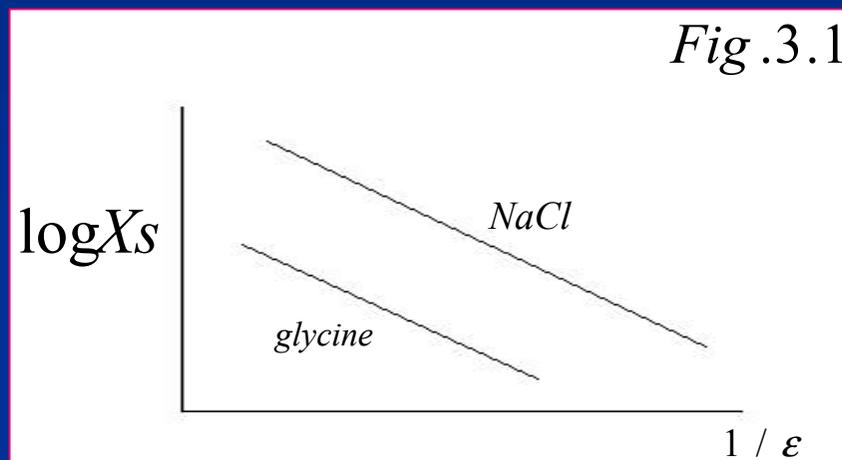
$$X_s = \exp(- \Delta \mu^i / kT)$$

$$\approx \exp[- \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_o \epsilon kT} \frac{1}{(a_+ + a_-)}] \quad (3.11)$$

- X_s 는 electrolyte가 물에 녹는 용해도를 말한다. NaCl in water의 경우 $(a^+ + a^-) = 0.276 \text{ nm}$ 이고, $(\epsilon = 78)$ at $T = 298 \text{ K}$ 이므로

$$X_s \approx e^{-2.6} \approx 0.075$$

- Electrolyte의 경우 같은 salt에 대하여 용해도는 $e^{-\text{const.}/\epsilon}$ 에 비례한다. $\log X_s$ 를 $1/\epsilon$ 에 plot하면 Fig.3.1과 같은 straight line 을 얻게 된다.



(3.11)식에서 larger ion들이 더 soluble하다는 것을 알 수 있다. CsBr, Ki가 NaF, LiF보다 여러 용매에서 더 soluble하다.

Worked Example

- 그림 3.1의 data로부터 NaCl의 inter-ionic distance(spacing)을 계산하여라.

그래프에서 NaCl slope =

식 3.11을 사용하면 $2.303 \times 5 / 0.069 = -167$

$$\begin{aligned}(a_+ + a_-) &= (1.602 \times 10^{-19})^2 / 4\pi (8.854 \times 10^{-12}) \times \\ &(4.1 \times 10^{-21})(167) = 3.4 \times 10^{-10} \text{ m} \\ &= 0.34 \text{ nm}\end{aligned}$$

이것은 dry crystal 에서의 값보다 0.06nm 크다.

- Solubilization을 두개의 process 로 나누어 생각 할 수도 있다.

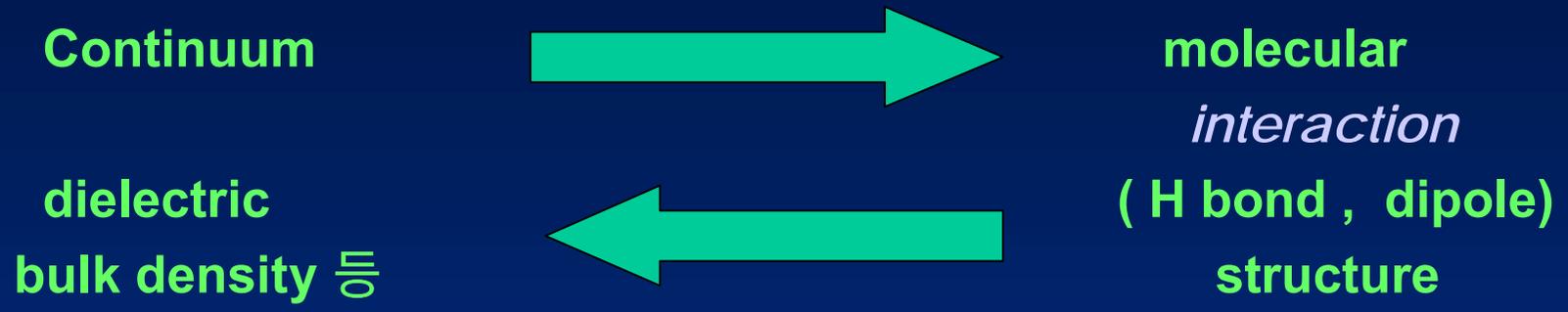
- Lattice \longrightarrow gas ion \longrightarrow solvation

Lattice energy < Born energy

for water (Born E > lattice E)

물에서는 lattice radii가 0.02 – 0.09 nm 더 큰 것으로 발견

3.9 Specific ion - solvent *interaction*



두개의 approach 가능

3-10 Continuum approach

- 이온의 **Born energy** 는 ion 주위의 **electric field**에 관계된 **Free energy** 의 척도이다. 정전기 이론에 따르면 고정 전하에 의하여 생성된 electric field 의 자유에너지 밀도는 단위부피당 $\frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon E^2$ 이다 .

전공간에 대하여 적분하면

$$\begin{aligned} \mu_i &= \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon \int E^2 dv = \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon \int_a^\infty \frac{Q^2}{(4\pi\epsilon_0\epsilon r^2)^2} 4\pi r^2 dr \\ &= \frac{Q^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon a} \end{aligned}$$

vapor

1. 정전기적 **Self – energy**가 ion에 집중되지 않고 ion 주위에 전체적으로 퍼져있다.

$r = a$ 에서 $r = R$ 까지 적분하면

$$\frac{-Q^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon} \left[\frac{1}{a} - \frac{1}{R} \right]$$

따라서 0.1nm radius ion 에 대해서는 0.2nm sphere안에 50%의 Energy가 포함되어있고, 1.0nm구안에는 90%가 있다.

따라서 **Born energy equation**에서는 ion에서 0.1nm떨어진 영역(작은 용매 분자의 크기보다 더 작은)에서 용매의 **dielectric constant** 값이 **Bulk**와 비슷해져야 한다.

2. **Field energy**에 미분하면 **interaction**이 나오는데, 이 **coulomb Interaction** 은 두 **charge**가 접근하면서 **Born energy**의 변화로 생각할 수 있다. 중요한 점은 **medical**의 **dielectric constant**를 생각할 때 **charge**사이만 생각하면 안되고 **charge** 주위를 다 생각해야 한다는 것이다. 즉 두 **charge**가 붙어있어도 에너지는 감소한다.

3.1 Lennard – Jones Potential $W(r) = B / r^{12} - A / r^6$ 가 chemical bond 와 physical bond에 모두 적용가능하다. Attractive term은 변화없이 일정하고 repulsive term이 두 interaction을 구별하게 된다.

2원자에 대하여 $A = 10^{-77} \text{ Jm}^6$ 이고 equil distance $r_0 = 0.35$ (physical) 0.15 nm (chemical)이다.

위 가정이 맞다고 가정하고, 각각의 경우에 대하여 W_{\min} 을 계산하고, 그 결과가 위의 관점과 부합되는지 논의하여라.

$$\frac{dw}{dr} = 0, r_e = \left(\frac{2B}{A}\right), B = \frac{A}{2} r_e^6$$

$$\text{For physical } B = \frac{10^{-77}}{2} (3.5 \times 10^{-10})^6 = 9.2 \times 10^{-135}$$

$$\text{For chemical } B = \frac{10^{-77}}{2} (1.5 \times 10^{-10})^6 = 5.7 \times 10^{-137}$$

$$\begin{aligned} W_{\min} &= \frac{9.2 \times 10^{-135}}{(3.5 \times 10^{-10})^{12}} - \frac{10^{-77}}{(3.5 \times 10^{-10})^6} = \frac{9.2 \times 10^{-135}}{3.4 \times 10^{-114}} - \frac{10^{-77}}{1.8 \times 10^{-57}} \\ &= 2.7 \times 10^{-21} - 5.6 \times 10^{-21} = -2.9 \times 10^{-21} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} W_{\min} &= \frac{5.7 \times 10^{-137}}{(1.5 \times 10^{-10})^{12}} - \frac{10^{-77}}{(1.5 \times 10^{-10})^6} = 4.3 \times 10^{-19} - 9 \times 10^{-19} \\ &= -4.7 \times 10^{-19} \end{aligned}$$

$$W_{\min} = \frac{-A}{2r_e^6} = \frac{-10^{-77}}{2 \cdot (1.5 \times 10^{-10})^6} = \frac{-10^{-77}}{3.6 \times 10^{-57}} = -2.8 \times 10^{-21}$$
$$= \frac{-A^2}{4B}$$

=====> 구별할 수 있다.

- 3.2 같은 크기의 음이온을 양이온에 접하도록 배치할 때 몇 개까지 배치하면 **net Coulombic** 에너지가 음의값을 갖게되는가?

$$\mu^i = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left[12 + \frac{x}{\sqrt{2}} - x \right] < 0$$

$$x \leq 24$$

$$x = 24$$

$$\left(-12 + \frac{24}{\sqrt{2}} \right) > 0$$

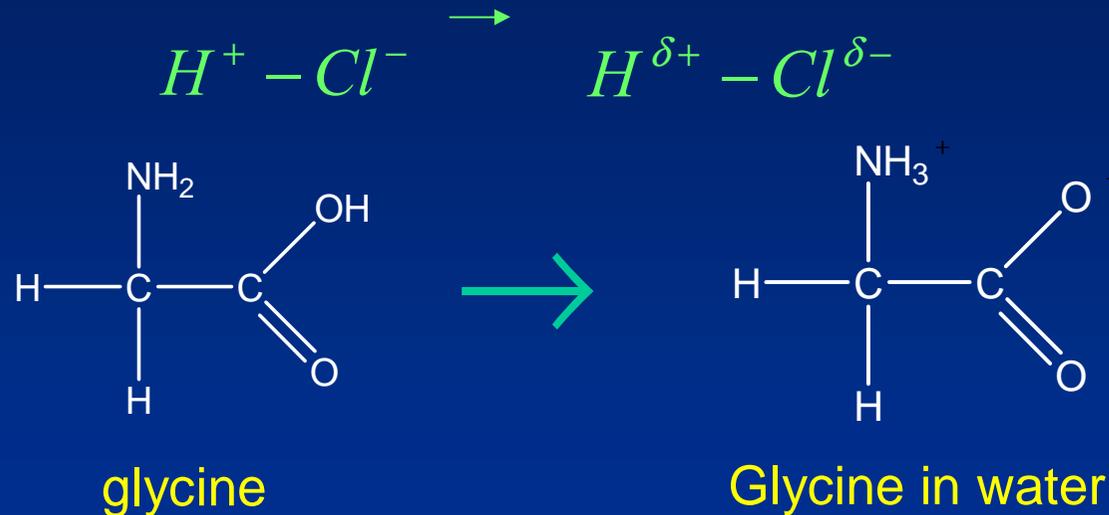
$$\mu = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left[12 + \frac{24}{\sqrt{2}} - 24 + \frac{y}{\sqrt{3}} - y - \frac{y}{\sqrt{2}} \right]$$

$$= 24 + 5 = 29 \text{ 개}$$

4.1. What are polar molecules?

대부분의 분자는 알짜 이온이 없다. 그러나 **dipole**(쌍극자)를 형성하고 있다.

예) **H-Cl** 염소가 전자를 잡아당겨서 **permanent dipole**이 달라진다. → 이런 분자를 극성 분자라 한다.



이런 것을 Zwitterion이라 함.
이 분자는 dipole도 있고, 알짜 전하가 있어서
이 분자를 dipolar ion이라고도 함.

dipole mtm은

$$\mu = ql$$

L distance b/w two charges

이고, $l = 0.1nm$ 인 경우

$$q = \pm e$$

$$\mu = (1.602 \times 10^{-19})(10^{-10}) = 1.6 \times 10^{-29} cm = 4.8 D.$$

$$1D = 1Debye = 3.336 \times 10^{-30} cm$$

Table 4.1에 List. of bond mtm

각 **bond mtm**에 분자각을 계산하면 대략적인 **dipole mtm** 계산가능

$$\mu_{(H_2O)} = 2 \cos\left(\frac{1}{2}\theta\right)(\mu_{(OH)}) = 2 \cos(52.25^\circ) \times 1.51 = 1.85D$$

4.2. Dipole Self-Energy

dipole도 ion 처럼 (Born self E.) self-E가 있다.

dipole의 self-E는 두 전하 의 Born-E에서 두 Charge를 합쳐서 쌍극자를 만든 Coulomb-E를 뺀 것이다.

쌍극자 Self-E = 2 Born-E - Coulomb-E

$$\mu^s = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \left[\frac{Q^2}{2a} + \frac{Q^2}{2a} - \frac{Q^2}{r} \right] = \frac{Q^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon a} \quad \leftarrow \downarrow$$

또는

$$\frac{\mu^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon l^3}$$

여기서 $r = l = 2a$

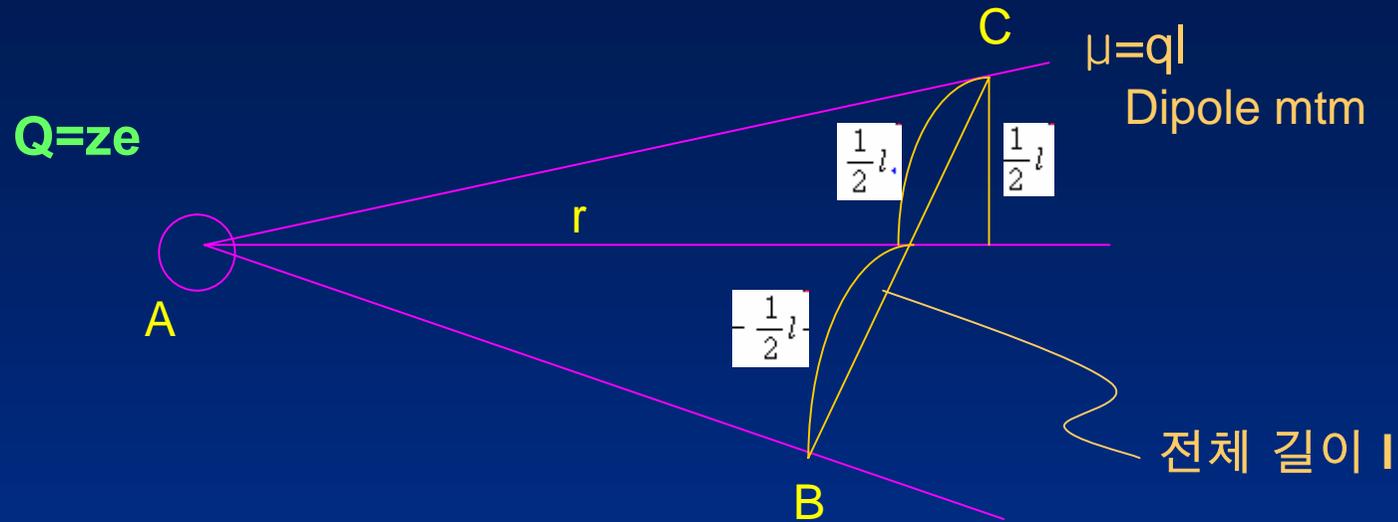
- 따라서 ion의 **Born-E**와는 대략적으로 같은 **order** 임을 알 수 있다. **medium**의 **dielectric const.**에 의존한다.
- 따라서 그림 3.1 에서의 **glycine**과 같이 값이 증가하면 **Solubilit**가 증가하게 된다.

→ **ion과 다른 점**

1. μ 는 **Solvent**에 따라서 크기가 변할 수 있으므로 ion보다 복잡.
2. 분자가 ion보다 훨씬 크기 때문에 **van der Waals Self energy**가 중요하게 기여할 수 있다.

4.3. Ion-Dipole Interactions

예 : Na^+ 와 H_2O



$$w(r) = -\frac{Qq}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \left[\frac{1}{AB} - \frac{1}{AC} \right]$$

$$AB = \left[\left(r - \frac{1}{2}l\cos\theta \right)^2 + \left(\frac{1}{2}l\sin\theta \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$AC = \left[\left(r + \frac{1}{2}l\cos\theta \right)^2 + \left(\frac{1}{2}l\sin\theta \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

r이 dipole 길이보다 훨씬 더 길면

$$AB \approx r - \frac{1}{2}l \cos \theta, \quad AC \approx r + \frac{1}{2}l \cos \theta$$

이 경우 interaction energy는

$$\begin{aligned} w(r) = w(r, \theta) &= -\frac{Qq}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \left[\frac{1}{r - \frac{1}{2}l \cos \theta} - \frac{1}{r + \frac{1}{2}l \cos \theta} \right] \\ &= -\frac{Qq}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \left[\frac{l \cos \theta}{r^2 - \frac{1}{4}l^2 \cos^2 \theta} \right] \\ &= \frac{-Q\mu \cos \theta}{4\pi\epsilon_0\epsilon r^2} = \frac{-(ze)\mu \cos \theta}{4\pi\epsilon_0\epsilon r^2} \end{aligned}$$

무시해도 됨

Charge가 dipole에 작용하는 E field 이므로

$$w(r, \theta) = -\mu E(r) \cos \theta$$

- Fig 4.2 설명

dipole의 (+) 방향의 (+)charge 에 직선 방향으로 향한 경우와 dipole의 (-) charge 가 향한 경우 거리에 따른 energy 변화

- - dashed line 은 1 이 0으로 보고 계산한 것이고

- solid line 은 실제 정확한 계산한 것으로 유사한 경향을 보이고
있

음을 알 수 있다.

※ r 이 2 보다 작은 경우에만 10 %이상의 차이를 보여 줌을 알 수
있다.

◎ dipolar molecule 인 경우에는 식 4.5보다 더 큰 interaction을 보여줌

ion dipole interaction \gg kt at (0.2-0.4nm)

typical interatomic separation

따라서 ion을 polar molecule 에 bind하고 align 하는 것이 매우 강하다
는 것을 알 수있다.

Attractive Forces – long-range physical forces

예) 물을 0.14nm 의 둥그런 분자로 point dipole이 1.85 D로 가정하고
(실제로는 매우 복잡한 전하 분포를 가지고 있음)

Na + (z=1, a=0.095nm)가 가까이 있을때 maximum Interaction Energy는 ?

$$w(r, \theta = 0^\circ) = \frac{-(1.602 \times 10^{-19}) (1.85 \times 3.336 \times 10^{-30})}{4\pi (8.854 \times 10^{-12})(0.235 \times 10^{-9})^2} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$$
$$= 3.9 \text{ kt or } 96 \text{ kJ / mol at } 300 \text{ K}$$

(실험값 100kJ / mol 과 매우 흡사함)

Hi 인 경우 (a= 0.068 nm) 50kt (125kJ /mol) (실험값 142 kJ / mol)

Mg 2+ (z=2, a=0.065nm)=>100kt, Be (z=2,a=0.03nm)=>150kt
이렇게 강한 interaction이 ionic nucleation 에 의한 Rain 가능하게 함

4.4 Ions in Polar Solvents

ion-water interaction 이 물과 같은 곳에서 있었다면, 80배 정도 강도가 약하다(물의 dielectric const 만큼) 그러나 small divalent 또는 multi valent ion의 경우에도 무시할 수는 없다.

Reference state는 용매분자들이 ion 주위 에서 random하게 배치되면 전체 energy 는 average out 되어서 0이 된다.

대부분의 경우 ion dipole energy를 물에서 측정하여 kt 보다 큰데 그것은 ion 주위에 orientation이 잘되어 strong 하게 align 된 상태이기 때문이다
식(2.28)

4.5 strong ion-dipole interactions ; Hydrate Ions

작거나 다가의 ion은 ion-dipole interaction이 강해서 ion 주위에 분자들을 배향시킨다.

$\theta = 0^\circ$ near cation

$\theta = 180^\circ$ near anion

물에서 Li^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} ion 들은 물의 배향성을 갖으면서 여러분자들을 붙잡고 있다 . 이런 이온을 **solvated ions** 또는 수화된 이온 (**hydrated-ion**)이라함 붙잡힌 물분자의 수를 **hydration number** 라고 한다.

-Table 4.2-

- 이 물분자는 완전히 움직이지 않고 ion에 붙잡혀 있는 것은 아니고 천천히 교환이 될 수 있다.
- **hydration radius**-> **Large hydration radius (tight binding)**
<= hydration number와 radii 측정법

hydration #, diffusion, compressibility conductivity solubility emd

Thermo dynamic & spectroscopic data of electricity

Rotational correlation time

-> (물의 경우) 물분자들 돌아서 다시 배향되는 데 걸리는 시간 r.t에서 dir
 10^{-11} s 정도임

ion 에 bound 된 경우 10^{-11} ~many hour 임

- $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$, Cl^- , Br^- , I^- 의 경우 물과 같다
- K^+ , Na^+ , Li^+ 의 경우 10^{-9} s
- Ca^{2+} , Mg^{2+} 의 경우 10^{-8} ~ 10^{-6}
- Be^{2+} 의 경우는 10^{-3}
- Al^{3+} , La^{3+} , Cr^{3+} ->수 sec ~수 시간
이 경우에는 물과 complex를 이룬다. ($\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, $(\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4)^{2+}$)

- **4.6 Solvation Forces, Structural Forces, Hydration Forces**

Primary hydration shell ; the first shell of water molecules around ion

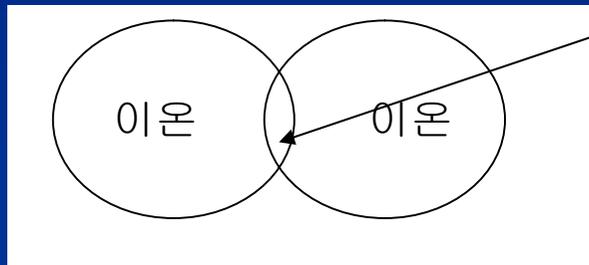
=> 물의 거동이 매우 제한 되어 있다

(다음 shell은 거동이 점차 자유로워 진다.)

Solvated zone 의 dielectric const

분자가 field 에 영향을 안받고 ion에 붙잡혀 있고 , 분자의 거동이 제한되어 있으므로 (diel. c.) 가 낮아질 것으로 예상된다.

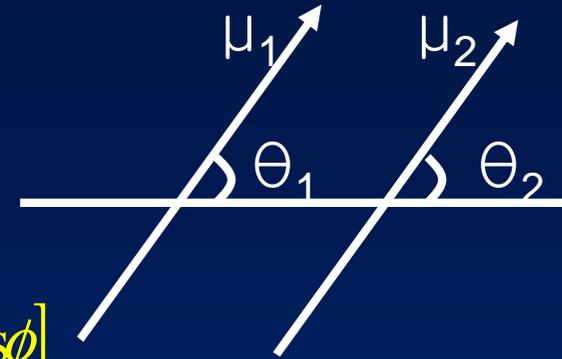
(그러나 물의 dielectric const 가 얼음보다 낮다. 그러므로 반대일 수도 있다.)



이 영역에서의 dielectric const 도 문제임
(80 과 매우 다를 것이다.)

4.7 Dipole-Dipole interaction

- Fig 2.2에 있는 것 같이 상호작용함



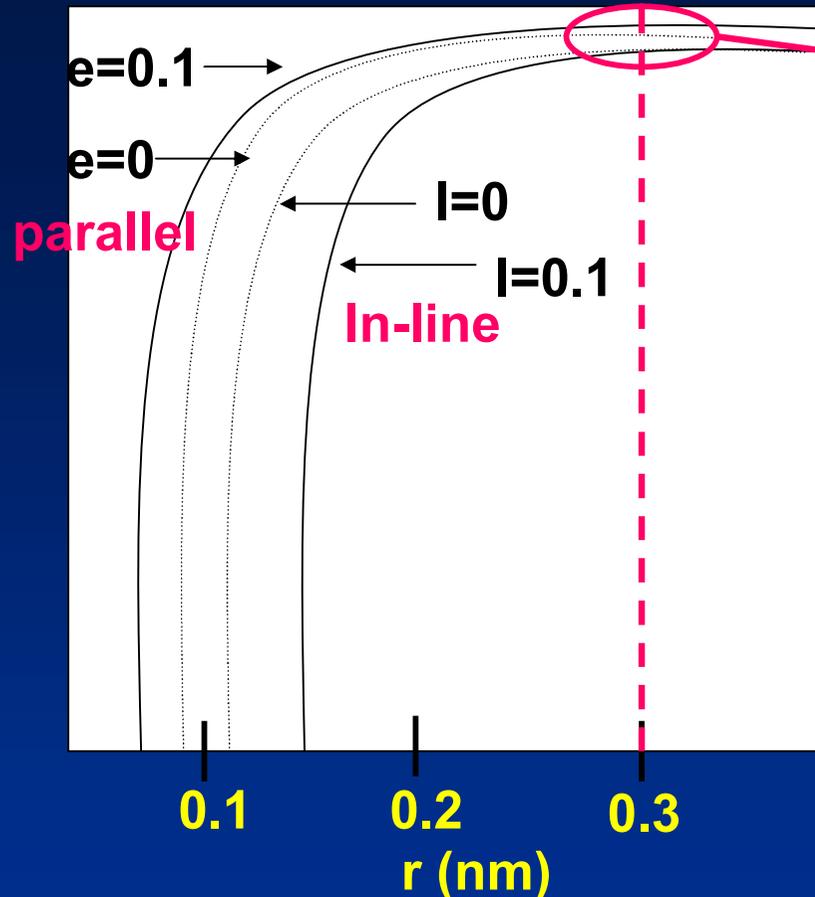
$$W(r, \theta_1, \theta_2, \phi) = -\frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi \epsilon_0 r^3} [2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \phi]$$

- 두 dipole이 in line 되면 maximum E

$$W(r, 0, 0, \phi) = -2 \mu_1 \mu_2 / 4 \pi \epsilon_0 \epsilon r^3$$

- 두 dipole이 서로 마주보며 parallel한 경우에는 위의 값의 반 정도가 됨.
- 1 Debye 크기 두개의 dipole을 진공 중에서 in-line으로 interaction하게 하면, $r=0.36\text{nm}$ 에서 kT 와 상호작용 energy가 같고, parallel하게 하면 0.29nm 에서 kT 와 같음.

이 거리는 일반적인 solid와 solution에서 분자간 거리와 같은 order이므로, 상온에서 dipolar interaction은 매우 dipole 큰 분자에 대하여 서로 묶어 놓을 수 있는 강한 interaction을 함.



Deviation 적음 ($r \geq 3\ell$)

$r < 3\ell$ 일때는 exact solution(-)

- 이것만 보면 모두 in-line으로 배양할 것 같으나, r 이 일정한 경우에만 성립.
- $\begin{array}{c} + \\ | \\ - \end{array} \begin{array}{c} + \\ | \\ - \end{array}$ 인 경우 r 이 가까워지고 강한 interaction 하게 됨.
- **Hydrogen Bond** → H이 작은 size라서 상호작용이 매우 강하고 **directional**.

4.8 Rotating Dipoles and Angle-Averaged Potential

- Dipole간의 거리가 멀거나, ϵ 값이 높은 매질인 경우, thermal energy kT 이하로 interaction energy가 떨어진 경우
→ dipole이 자유롭게 돌 수 있음.
- $\cos \theta$, $\sin \theta$ 값들이 전 공간에 대하여 평균하면 zero가 될 수는 있으나, Boltzman weighting factor때문에 angle-average된 potential은 0이 아님.
- 순간적인 방향 의존적 자유 energy $w(r, \Omega)$ 의 angle-average (Helmholtz) 자유 energy $w(r)$ 은 potential distribution theorem에 의하여 주어짐.

$$e^{-w(r)/kT} = \int e^{-w(r,\Omega)/kT} d\Omega / \int d\Omega = \langle e^{-w(r,\Omega)/kT} \rangle$$

$d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi$, (ϕ : azimuthal angle, θ : polar angle)

$$\int d\Omega = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin \theta d\theta = 4\pi$$

$$e^{-w(r)/kT} = \langle e^{-w(r,\theta,\phi)/kT} \rangle = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi e^{-w(r,\theta,\phi)/kT} \sin \theta d\theta$$

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = \frac{1}{3}$$

$$\langle \sin^2 \theta \rangle = \frac{2}{3}$$

$$\langle \sin^2 \phi \rangle = \langle \cos^2 \phi \rangle = \frac{1}{2}$$

$$\langle \sin \theta \rangle = \langle \cos \theta \rangle = \langle \sin \theta \cos \theta \rangle = 0$$

$$\langle \sin \phi \rangle = \langle \cos \phi \rangle = \langle \sin \phi \cos \phi \rangle = 0$$

When $w(r, \Omega) \ll kT$

$$e^{-w(r)/kT} = 1 - \frac{w(r)}{kT} + \dots = \langle 1 - \frac{w(r,\Omega)}{kT} + \frac{1}{2} \left(\frac{w(r,\Omega)}{kT} \right)^2 \dots \rangle$$

$$\therefore w(r) = \langle w(r,\Omega) - \frac{w(r,\Omega)^2}{2kT} + \dots \rangle$$

Ion – Dipole

- charge dipole interaction의 경우 angle-averaged free E는

$$w(r) = \left\langle -\frac{Qy \cos \theta}{4\pi\epsilon_0\epsilon r^2} - \left(\frac{Qu}{4\pi\epsilon_0\epsilon r^2}\right)^2 \frac{\cos^2 \theta}{2kT} + \dots \right\rangle$$
$$\approx -\frac{Q^2 u^2}{6(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2 k T r^4} \quad \text{for } kT \gg \frac{Qu}{4\pi\epsilon_0\epsilon r^2} \quad (4.13)$$

→ attractive & T dependent

- $r = \sqrt{Qu / 4\pi\epsilon_0\epsilon kT}$ 보다 먼 경우, dielectric cont of ϵ 의 극성 용매에서

polar solvent와 ion의 interaction인 경우, 식 4.13이 식 4.5보다 값이 큼.

($Q=e$, $\mu=1.85D$, $\epsilon=80$ 일때 $r = 0.2 \text{ nm}$, 0.1nm ion에서 0.1nm 밖으로) 따라서, first shell이 중요함.

- **Dipole – Dipole**

$$w(r) = \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2 kTr^6} \quad \text{for} \quad kT \gg \frac{\mu_1\mu_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r^3}$$

→ orientation or keesom interaction

- 어느 정도의 거리 이상이 되면 **interaction E**가 $1/r^3$ 보다 빨리 떨어짐. 따라서, **long-range interaction**이 어려움.
- 위의 **free E**는 **const. volume**에서 일어난 것이므로, **Helmholtz free E**임.
- **A**는 **total internal E. U**와 **Gibbs-Helmholtz equation**으로 관계됨.

$$U = A + TS = A - T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = -T^2 \frac{\partial (A/T)}{\partial T}$$

- $\epsilon = 1$ 인 진공에서 **angle - average dipole – dipole interaction**은

$$u = \frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_0)^2 kTr^6} \quad \text{으로 free E의 두배임.}$$

- **condensed phase**에서는 **G = A + PV**에서 **PV**가 작으므로 **G** \approx **A**임.

4.9 Entropic Effect

interaction Free E < internal E 인 이유는 분자 aligning 하는데 energy 소모되었기 때문. ↘ Entropic effect

식 4.15를 다시 쓰면

$$A = U - TS = U + T(\partial A / \partial T)$$

Entropic contribution이 U에 더해짐 !

Charge-dipole 과 dipole – dipole angle averaged interact 에 대하여 $A \propto -\frac{1}{T}$

$$T(\partial A / \partial T) = -A \quad \text{따라서} \quad A = U - A = \frac{1}{2}U$$

전체 E 의 **interaction**하는 가운데 자체적으로 흡수되었다.

Dipole 의 rotational freedom
을

A 가 음이므로, $T(\partial A/\partial T)_S$ 는 free E 에 양으로 적용 중이는데 사용하였다.

Solvent에서 **interaction**하는 경우 , 용매의 **dielectric const.**
 ϵ 나 ϵ^2 가 분모에 있게 된다.

ϵ 가 Temp. dependent 이라면 , **interaction energy**는
 T 의 함수로 정확히 나타나지는 않지만, **interaction Energy**는
Entropic component를 갖을 수 있다.

(예) **Born Energy** $A = Q^2 / 8\pi\epsilon_0\epsilon a$

Coulomb Energy $A = Q_1Q_2 / 8\pi\epsilon_0\epsilon a$

$$TS = -T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right) = \frac{Q^2}{\underline{8\pi\epsilon_0\epsilon a}} \left(\frac{T}{\epsilon} \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right) = A \left(\frac{T}{\epsilon} \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)$$

$\left(\left(\frac{1}{\epsilon^2} \right) \right) \frac{1}{\partial T}$

?

같은 방법으로 **colomb Energy**에 대하여

$$TS = -T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right) = \frac{Q_1Q_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon a} \left(\frac{T}{\epsilon} \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right) = A \left(\frac{T}{\epsilon} \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)$$

medium에서 angle-averaged
charge-dipole, dipole-dipole 상호작용에 대하여는

$$TS = -T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right) = A\left(1 + \frac{2T}{\epsilon} \frac{\partial \epsilon}{\partial T}\right) = A + \frac{2TA}{\epsilon} \frac{\partial \epsilon}{\partial T}$$

→ entropic contribution은

① solute의 orientational motion

② solvent molecule과의 orientational motion

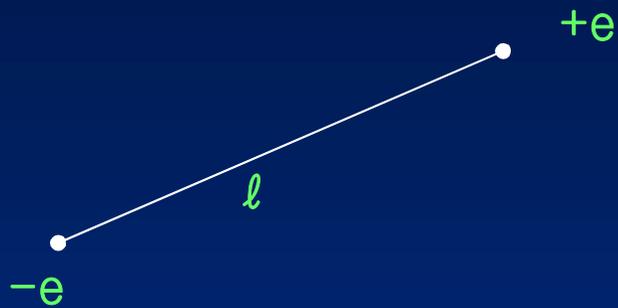
$\frac{\partial \epsilon}{\partial T}$ 는 solvent molecule 이 위와 같은 상호작용에
의하여 configuration이 변화했기 때문이다.

$\langle \mu \rangle$ 의 경우

$$\frac{T}{\epsilon} \frac{\partial \epsilon}{\partial T} = -1.36 \quad \text{at } 25^\circ\text{C} \rightarrow \text{음의 값이므로}$$

→ ion과의 dipole interaction 인 경우
S가 음의 값이므로 restricted motion이 됨
Q₁ 과 Q₂ 이 + 와 - 인 경우에는
4.21 식이 양이 되므로 S 값이 증가하게 된다.

4.1



slope $2.303 \times 3 / 0.05 = 138$

$$(1.602 \times 10^{-19})^2 / 4\pi (8.854 \times 10^{-12}) (401 \times 10^{-21}) (138)$$

$$= 4.1 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$\rightarrow l = 4.1 \text{ \AA}$$

- At the intercept, $1 / \varepsilon = 0$

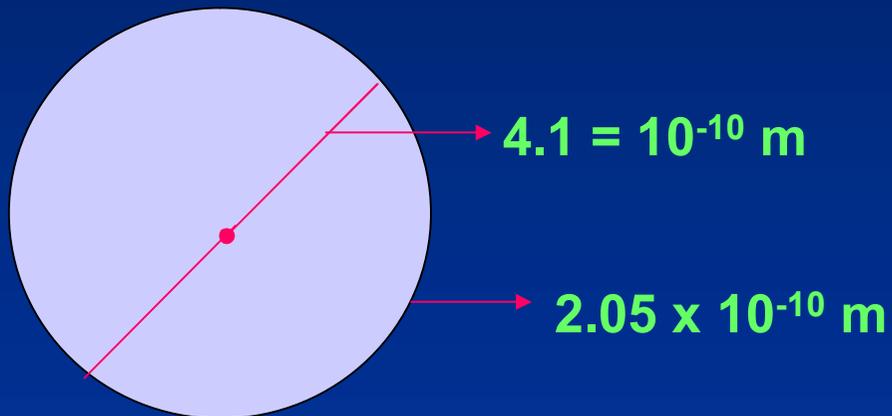
The electrostatic energy become zero.

- X_s is attributed to the non-electrostatic free energy

$$X_s = 10^{-2} = \exp [- \mu / kt]$$

$$\rightarrow - 4.61 \times 4.12 \times 10^{-21} = - \mu$$

$$\rightarrow \mu = 1.9 \times 10^{-20}$$



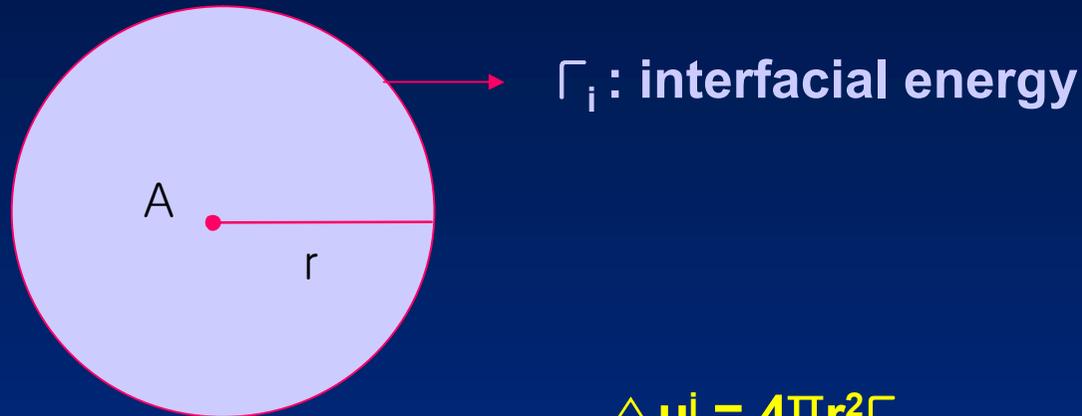
$$4\pi r^2 = 4\pi (2 \times 10^{-10})^2$$

$$= 5.1 \times 10^{-19} \text{ m}^2$$

$$\gamma = 0.04 = \frac{1.9 \times 10^{-20}}{5.1 \times 10^{-19}}$$

4.2

i)



$$\Delta\mu^i = 4\pi r^2 \Gamma_i$$

$\Gamma_i \approx 50 \text{ mJ m}^{-2}$ for water / hydrocarbon

$$\Delta\mu^i / kt = 4\pi r^2 \Gamma_i / kt$$

$$= 4 \times 3.142 \times (2 \times 10^{-10})^2 \times 50 \times 10^{-3} / (1.38 \times 10^{-23})(293)$$

$$= 6.22$$

$$X_2 / X_1 = e^{-6.22} = 2 \times 10^{-3}$$

ii) p.39

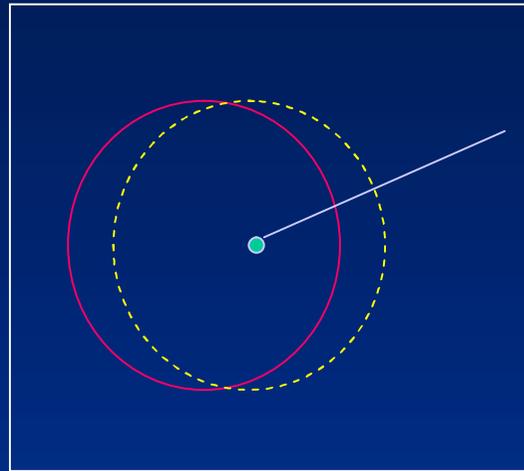
$$\Delta \mu^i = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 a} \left[\frac{1}{80} - \frac{1}{2} \right] J$$
$$= \frac{-(1.602 \times 10^{-19})^2}{4\pi \times (8.85 \times 10^{-12}) (0.1 \times 10^{-9})} (-0.488) = 1.1 \times 10^{-18}$$

$$X_s = \exp(-\Delta \mu_i / kt)$$
$$= \exp[-1.1 \times 10^{-18} / (1.38 \times 10^{-23})(293)] J$$
$$= \exp(-2.7 \times 10^2) \approx 0$$

5.1 The Polarizability of Atoms and Molecules

모든 원자와 분자가 **polarizable** 하다.

$$\mu_{\text{ind}} = 2E$$



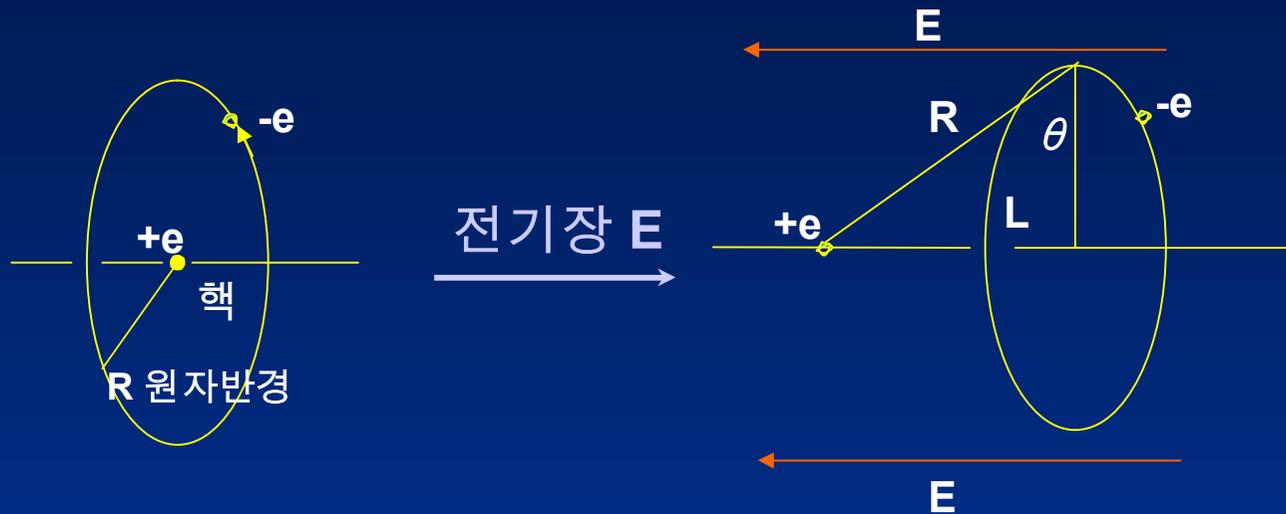
+핵에 대하여 -, e-들이
전기장에서 이동되는 것이다.

-극성 분자의 경우에는 이 현상 이외의 것이 있기 때문에
다음 **section**에서 다루고.

-이 **section**에서는 비극성 분자만 다룬다.

->이 경우 **polarizability**를 α_0 로 하자.

※ 핵 주위를 도는 e-를 한 개 고려하면,



E-field에서 orbit가 L만큼 shift가 되었다.

$$\mu_{ind} = \partial_0 E = le$$

Field E에 의하여 생긴 external force F_{ext} 는

$$F_{\text{ext}} = eE$$

External force와 전자와 핵간의 attractive force와 균형

coulomb force로

= $e^2/4\pi\epsilon_0 R^2$ 이고 field 방향임.

$$F_{\text{int}} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R^2} \sin \theta \approx \frac{e^2 \lambda}{4\pi\epsilon_0 R^3} \approx \frac{e}{4\pi\epsilon_0 R^3} \mu_{\text{ind}}$$

평형에서는 $F_{\text{ext}} = F_{\text{int}}$

$$\mu_{\text{ind}} = 4\pi\epsilon_0 R^3 E = \partial_0 E \quad (\because \partial_0 = 4\pi\epsilon_0 R^3 \text{ 이므로})$$

The unit of polarizability

$$4 \pi \varepsilon_0 \alpha(\text{volume}) \text{ 또는 } \text{C}^2\text{m}^2\text{J}^{-1}$$

이와 같이 전자 이전(displacement)에 따른 polarizability를 **electronic polarizability**라 함.

※ 크기는 (분자반경)³ 보다 작다.

예) 물 : $\alpha / 4 \pi \varepsilon_0 = 1.48 \times 10^{-30} \text{m}^3 = (0.114 \text{nm})^3$



이 값은 물의 반경
0.135보다 15% 작다.

Table 5.1 은 bond – polarizability 나열

*CH₄ 는 CH polarizability 의 4배

$$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 \text{ 는 } 4\theta_{\text{C-H}} + \theta_{\text{C=C}}$$

대부분 몇% 내에서 맞다.

*수소 결합하는 경우에도 group polarizability 사용

예) CH₃OH

$$\begin{aligned} 3\theta_{\text{C-H}} + \theta_{\text{C-O-H}} &= 4\pi \epsilon_0 (3 \times 0.65 + 1.28) \times 10^{-30} \\ &= 4\pi \epsilon_0 (3.23 \times 10^{-30} \text{m}^3) \end{aligned}$$

5.2. The polarizability of polar Molecules.

Polar molecule 인 경우에는 전자의 이동에 의한 **polarizability** 뿐만 아니고,

Dipole 의 **rotation**에 의한 **orientational polarizability**도 감안하여야 한다.

E field가 있을 경우에는 **orientation**이 시간에 대하여 **average out** 되지 않는다. 어느 순간에 쌍극자 μ 가 **field**에 대하여 θ 각을 갖게 된다면, **field** 방향으로의 **dipole moment** 는 $\mu \cos \theta$ 가 된다. **Field**에서의 **Energy**는 $-\mu E \cos \theta$ (식 4.6) 이 되고, 각에 대하여 평균된 값은

$$\begin{aligned} m_{\text{ind}} &= \langle \mu \cos \theta e^{\mu E \cos \theta / kT} \rangle \\ &= \frac{\mu^2 E}{kT} \langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{\mu^2}{3kT} E \quad \mu E \ll kT \end{aligned}$$

따라서 polar 분자의 전체 polarizability는

$$\partial = \partial_0 + \mu^2/3kT \text{ (the Debye-Langevin equn)}$$

따라서 permanent dipole $\mu = 1\text{D} = 3.336 \times 10^{-30}\text{Cm}$

(at 300K) 인 분자의 orientational polarizability는

$$\begin{aligned} \partial_{orient} &= \frac{(3.336 \times 10^{-30})^2}{3(1.38 \times 10^{-23})300} = 9 \times 10^{-40} \text{C}^2 \text{m}^2 \text{J}^{-1} \\ &= (4\pi\epsilon_0)8 \times 10^{-30} \text{m}^2 \end{aligned}$$

이 값은 electronic polarizability와 견줄 수 있는 값이다.

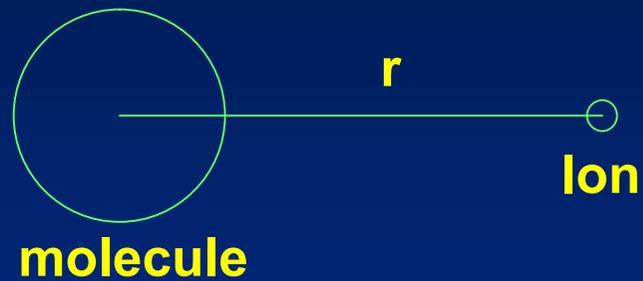
매우 높은 field
Low temp

에서는 $\mu E \gg kT$ 일 때

-dipole이 E field와 같이 align 되고 orientational polarizability는 없다.

=> Electrocin polarizability는 계속 존재한다.

5.3. interactions b/w ions and unchanged molecules.



E field of the ion

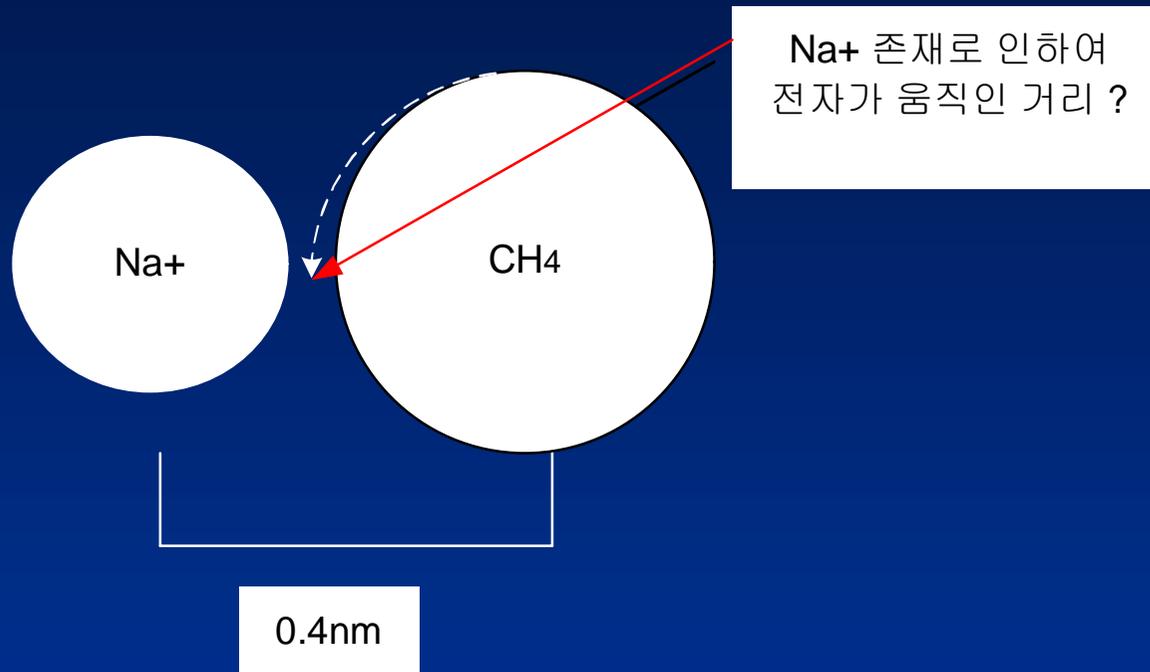
$$E = Ze/4\pi\epsilon_0\epsilon r^2$$



Indurced dipole mtm

$$\mu_{\text{ind}} = \partial E = \partial Ze/4\pi\epsilon_0\epsilon r^2$$

Worked Example



$$E = \frac{e}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r^2} = \frac{(1.602 \times 10^{-19})}{4 \times 3.142 \times 8.854 \times 10^{-12} \times (0.4 \times 10^{-9})^2} = 9.0 \times 10^9 \text{ Vm}^{-1}$$

Induced dipole moment은

$$\begin{aligned}\mu_{ind} &= \partial_0 E = 4\pi\epsilon_0 (2.6 \times 10^{-30})(9.0 \times 10^9) \\ &= 2.60 \times 10^{-30} \text{ cm} \\ &= 2.60 \times 10^{-30} / 3.336 \times 10^{-30} = 0.78 D\end{aligned}$$

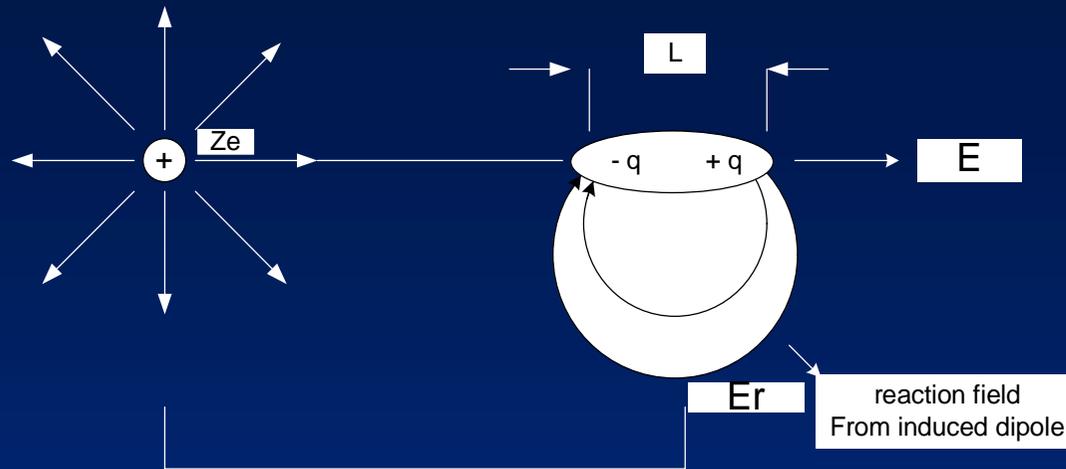
Change separation distance l 은

$$\lambda = \mu_{ind} / e = 0.016 \text{ nm}$$

이것은 methane의 radius 0.2nm의 약 8%이다.

Methane에 있는 4개 수소의 electron 들이 모두 움직인다고 보면,
이 움직인 거리는 0.004nm 또는 분자 반경의 2% 정도가 된다.
약 1D 가까이 되는 값이 induced 된다!!

Ion – unchanged molecules



둘 사이에서는 **attractive field**가 작용

Ion에 의하여 생성된 **induced dipole**에 의한 **reaction field**는

$$E_r = \frac{-2\mu_{ind}}{4\pi\epsilon_0\epsilon r^3} = \frac{-2\partial E}{4\pi\epsilon_0\epsilon r^3} = \frac{-2\partial(Ze)}{(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2 r^5}$$

따라서 **attractive force**는

$$\begin{aligned} F &= -(Ze)Er = -2\partial(Ze)^2 / (4\pi\epsilon_0\epsilon)^2 r^4 \\ &= -\frac{1}{2}\partial E^2 \end{aligned}$$

- 여기서 E 는 분자에 영향을 미치는 ion의 **polarizing field**.
- 이 값과 **permanent dipole d aligned** 된 경우의 **energy**와 비교하면, 후자의 1/2이 된다.

$$w(r) = -\mu E = -\partial E^2 \quad \Leftarrow \text{permanent dipole이 align된 경우}$$

- **Energy**가 1/2로 준 이유는

※ **polarizing**하는데 **energy** 소모되었기 때문

Fig 5.1 로 돌아가서 전자가 **displace** 되어서 흡수된 **energy**를 **internal force**를 적분하여 계산할 수 있다.

$$w_{\text{int}}(r) = \int_0^\lambda F_{\text{int}} d\lambda = \int_0^\lambda \frac{e^2 \lambda d\lambda}{4\pi\epsilon_0 R^3} = \frac{(e\lambda)^2}{8\pi\epsilon_0 R^3} = \frac{(\partial E)^2}{2\partial} = \frac{1}{2} \partial E^2$$

따라서 식 **5.14** $w(r) = -\partial E^2$ 에 $1/2 \partial E^2$ 을 더하여 식 **5.13** $F = -1/2 \partial E^2$ 을 얻게 된다. 식 **5.12**에 $\partial = \partial_0 + \mu^2 / 3\rho_2 T$ (*total polarizability of polar molecule*)를 넣으면 이온에 의하여 유도된 **net interaction E**를 얻을 수 있다.

$$w(r) = \frac{(Ze)^2 \partial}{2(4\pi\epsilon_0 \epsilon)^2 r^4} = \frac{(Ze)^2}{2(4\pi\epsilon_0 \epsilon)^2 r^4} \left(\partial_0 + \frac{\mu^2}{3\rho_2 T} \right)$$

5.4 Ion-Solvent Molecular Interactions and the Born Energy

- ion이 solvent 분자와 상호 작용하는 energy를 모두 계산
- Ion – radius a

$$\mu^i = \int_a^{\infty} \alpha(r) \rho 4\pi r^2 dr = - \int_a^{\infty} \frac{\rho \alpha (ze)^2 4\pi r^2 dr}{2(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2 r^4} = \frac{\rho \alpha (ze)^2}{8\pi\epsilon_0^2 \epsilon^2 a}$$

ρ : 밀도 (단위 부피당 용매 분자 수)

※ **molecular polarizability** α 와 **dielectric const.** ϵ 과의 관계

- 윗 식에서 $\frac{\rho\alpha}{\epsilon_0}$ 가 매질의 **electric susceptibility** χ 로 (일차적으로) 볼 수 있다.
매질의 단위 부피당 **polarizability** 는 **dielectric const.** ϵ 와 다음의 관계에 있다.

$$\chi = (\epsilon - 1)$$

- **dielectric const.**가 ϵ_1 인 **medium**에서 ϵ_2 인 **medium**으로 **ion**이 이동된 경우 **free energy** 변화 $\Delta\mu^i$ 는,

$$\begin{aligned}\Delta\mu^i &= -\int_{\chi_1}^{\chi_2} \frac{(ze)^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon^2 a} dx = -\int_{\epsilon_1}^{\epsilon_2} \frac{(ze)^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon^2 a} d\epsilon \\ &= -\frac{(ze)^2}{8\pi\epsilon_0 a} \left[\frac{1}{\epsilon_1} - \frac{1}{\epsilon_2} \right]\end{aligned}$$

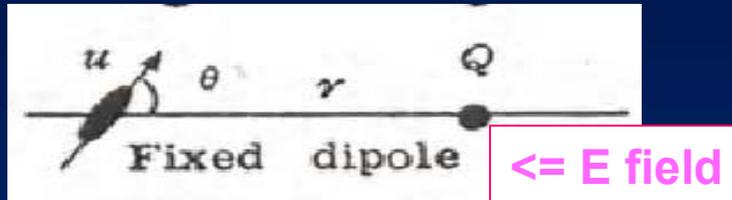
=> Born energy의 변화(molecular approach로도 유도되었다.)

- 이 식은 쌍극자 모멘트가 너무 크거나, **ion**과 거리에 따라 용매의 **polarizability** 가 의존적이 아닌 범위에서 O.K.

5.5 Dipole-Induced Dipole Interactions

- Polar molecule 과 non-polar molecule 과의 상호작용

그림 2.2에서



- fixed dipole에 의한 E field는,

$$E = \mu(1 + 3 \cos^2 \theta)^{1/2} / 4\pi\epsilon_0\epsilon r^3$$

- Interaction energy는,

$$\omega(r, \theta) = -\frac{1}{2} \partial_0 E^2 = -\mu \partial_0 (1 + 3 \cos^2 \theta) / 2(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2 r^6$$

일반적인 dipole momentum μ 와 α_0 에 대해서는 $\omega(r, \theta)$ 값이 서로를 orient 시키기에 너무 작다.

따라서 angle average 된 값을 취해야 한다.

$\cos^2 \theta$ 의 angle average 값은 1/3이므로,

$$\omega(r) = -\mu^2 \partial_0 / (4\pi\epsilon_0\epsilon)^2 r^6$$

좀 더 일반적인 case로,
 dipole moment μ_1 과 μ_2
 polarizability α_{o1} 과 α_{o2} 인 경우
 net dipole induced dipole energy는,

$$\omega(r) = \frac{-[\mu_1^2 \alpha_{o2} + \mu_2^2 \alpha_{o1}]}{(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2 r^6}$$

=> Debye interaction 또는 induction interaction

=> 이 interaction이 vander Waals interaction에 기여하는 세가지 중 두번째이다.

첫번째는 dipole-dipole interaction (Keesom interaction)으로 α_o 를 $\alpha_{orient} = \mu^2/3kT$ 로 바꾸고, μ_1 과 μ_2 에 대하여

Keesom free E는

$$\omega(r) = \frac{-\mu_1^2 \mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2 kT r^6}$$

이다.

5.6 Unification of Polarization Interactions

- **angle average interaction**은 한 개의 일반적인 식으로 표현할 수 있다.

- **polar molecule 1**과 - **polar molecule 2**

$$\begin{aligned}\omega(r) &= -\left(\frac{Q_1^2}{2r^4} + \frac{3kT\alpha_1}{r^6}\right)\left(\frac{\alpha_2}{(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2}\right) \\ &= -\left[\frac{Q_1^2}{2r^4} + \frac{3kT}{r^6}\left(\frac{\mu_1^2}{3kT} + \alpha_{01}\right)\right]\left(\frac{3kT}{r^6} + \alpha_{02}\right)/(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2\end{aligned}$$

Q_1 은 첫번째 분자의 전하

μ – dipole moment, α – polarizability

(식 5.25 삽입해 주기)

※ 분자에 전하가 없는 경우 ($Q_1=0$)

=> **keesom-orientation** 과 **Debye-induction**에 의한 영향만 **van der Waals interaction**에 기여.

(세번째 것은 **dispersion force** 이다 -> 다음 **chapter** 참조.)

식 5.25는 상대적인 값은 추정하는 데 사용될 수 있다.

예) $Q_1 = e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$

$$\mu_1 = D = 3.3 \times 10^{-30} \text{ Cm}$$

$$\alpha_{o1} = (4\pi \epsilon_0) 3 \times 10^{-30} \text{ m}^3$$

$$r = 0.5 \text{ nm}$$

$$T = 300 \text{ K}$$

5.5 식에서 [] 안에 있는 세 term의 ratio는,

$$(Q_1^2/2r^4) : (\mu_1^2/r^6) : (3kT \alpha_{o1}/r^6) \approx 800:3:1$$

※ 물의 경우에는 **dipole** μ 가 매우 크고, **polarizability** 가 매우 적어서 $\mu^2 : 3kT \alpha_o = 20 : 1$ 이다.

즉, 물의 경우에는 dipole에 의한 작용이 주가 된다.

※ μ^2/r^6 에 관계 되는 것이기 때문에 μ 만 크다고 상호작용이 큰 것이 아니고, 단위 부피당 μ 에 관계된다.

5.7 Solvent Effects and 'Excess Polarizabilities'

isolated molecule과 Solvent내의 molecule.

ϵ^2 또는 ϵ factor만큼 interaction E가 줄어든다.

- 용매내에서는 μ 와 2도 다르고, 이 값들은 실험적으로만 접근하여 얻을 수 있다.
- 용매내에서 움직일 경우에는 용매 분자와 교환을 하게 된다. 따라서 용매보다 얼마나 더 큰 polarizability(excess polarizability)를 갖는가가 중요하다. 용매와 같은 특성을 갖는다면 polarizability특성이 사라지게 된다.

❖ 용매에 있는 용질의 경우

주어진 크기 및 모양에 용매와 다른 분리된 dielectric medium으로 간주하여 계산 시작함.

구형 (반경 a ;) dielectric const. ϵ_i : 이고

medium의 dielectric const. ϵ field E 에 의하여 polarized되어서 얻은 excess dipole μ_{ind} 은

$$- \mu_{ind} = 4\pi\epsilon_0\epsilon \text{ 또는 } \left(\frac{\epsilon_i - \epsilon}{\epsilon_i + 2\epsilon}\right) a_i^3 E$$

이것은 excess polarizability 는

$$\alpha_{ex} = 4\pi\epsilon_0\epsilon \text{ 또는 } \left(\frac{\epsilon_i - \epsilon}{\epsilon_i + 2\epsilon}\right) a_i^3 = 3\epsilon_0\epsilon \left(\frac{\epsilon_i - \epsilon}{\epsilon_i + 2\epsilon}\right) a_i^3 v_i$$

여기서 $v_i = \frac{4}{3}\pi a_i^3$ (분자의 부피)

즉 high ϵ_i in free space 인 경우 ,

$\alpha_{ex} \approx 4\pi\epsilon_0 a^3$ (식 5.4 의 경우와 같다 .)

만약 $\epsilon > \epsilon_i$ 인 경우 Polarizability가 음이다. Induced dipole이 field의 반대방향임

식 5.26을 식5.24에 대입하면

$$\omega(r) = - \left[\frac{Q_1^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon\gamma^4} + \frac{3kT}{\gamma^4} \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon}{\epsilon_1 + 2\epsilon} \right) a_1^3 \right] \left(\frac{\epsilon_2 - \epsilon}{\epsilon_2 + 2\epsilon} \right) a_2^3$$

다음의 결론

- I. 그림 5.3(b)의 경우에서처럼 두 분자가 용매에 녹아있는 경우 분자간력은 ϵ_1 ϵ_2 ϵ 의 상대적인 크기에 따라 0, -, + 가 될 수 있다.
- II. Ion은 high dielectric const.를 갖고 분자에는 attractive하게 작용하고, low dielectric const.의 분자와는 반작용을 하게 된다.
- III. 두개의 같은 크기, 전하가 없는 particle은 ($\epsilon_1 = \epsilon_2$) 매질에 관계없이 서로 잡아당기게 된다. (예, 두 미세한 air bubble은 용액내에서 서로 잡아당기는 힘이 작용된다)

이 approach는 정성적으로 맞는 방향이나 정량적으로는 model dependent
한 적이 있다.

larger molecule, macromolecule, small particle에는 적용되나, small molecule에는 실패하게 된다. 특히 ~~서로 전하가 있는 경우~~

5.26식이 맞다는 것을 분자를 **dielectric sphere**로 간주하고 **gas phase** ()에서 **total polarizability**는

$$\omega(r) = -\left[\frac{Q_1^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon\gamma^4} + \frac{3kT}{\gamma^4} \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon}{\epsilon_1 + 2\epsilon} \right) a_1^3 \right] \left(\frac{\epsilon_2 - \epsilon}{\epsilon_2 + 2\epsilon} \right) a_2^3 \quad \text{Clausius-Mossotti equn.}$$

ϵ 는 **static dielectric const of molecules**

Electronic polarizability a_0 에 대하여는 값을 **visible range** 전체에 대하여 측정한 값인 n^2 와 같다. (n 은 **medium의 refractive index**)

$$\omega(r) = -\left[\frac{Q_1^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon\gamma^4} + \frac{3kT}{\gamma^4} \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon}{\epsilon_1 + 2\epsilon} \right) a_1^3 \right] \left(\frac{\epsilon_2 - \epsilon}{\epsilon_2 + 2\epsilon} \right) a_2^3 \quad \text{Lorenz-Lorentz equn.}$$

표 5.2에 a_0 의 실험값이 있고, **dipole m_{tm}**가 있다.

$$\omega(r) = -\left[\frac{Q_1^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon\gamma^4} + \frac{3kT}{\gamma^4} \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon}{\epsilon_1 + 2\epsilon} \right) a_1^3 \right] \left(\frac{\epsilon_2 - \epsilon}{\epsilon_2 + 2\epsilon} \right) a_2^3 \quad \text{에서 } a_0 \text{를 구할 수 있다.}$$

표 2에서 **polarizability** a_0 와 a 값을 식 5.29와 5.28을 이용하여 구할 수 있다.

- ❖ **electric polarizability a_0** 는 식 5.29로 상당히 잘 기술됨을 알 수 있다.
- ❖ **Total polarizability a_0** 는 약각 극성인 **CHCl_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$** 에 대하여는 식 5.28로 잘 맞는다. 매 극성이 큰 **H_2O 내 **acetone****의 경우에는 잘 안맞고,
 $\text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ 처럼 분자가 커질수록 잘 맞게 된다.