

# Skupenské stavy

Skupenství vody	Teplota, °C (tlak 1 bar)	Hustota, g cm <sup>-1</sup>
pevné	0	0.9168
kapalné	25	0.9971
plynné	400	3.26 10 <sup>-4</sup>

Plyn

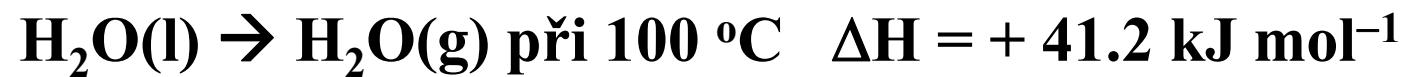
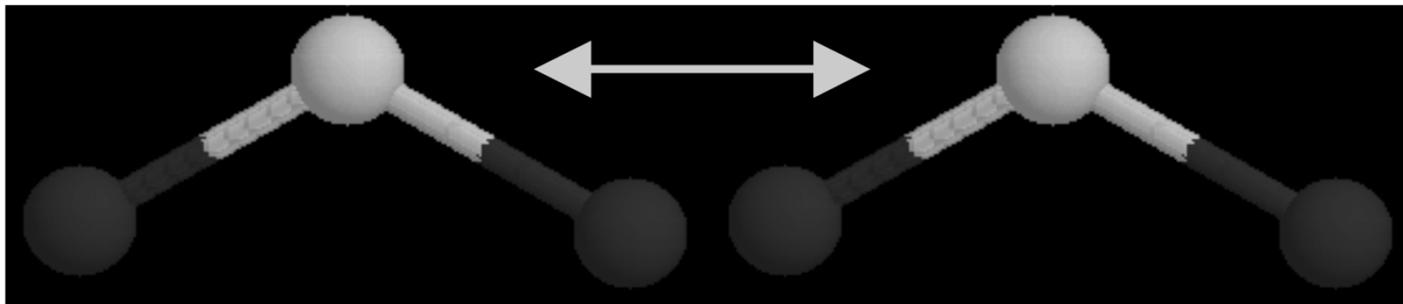
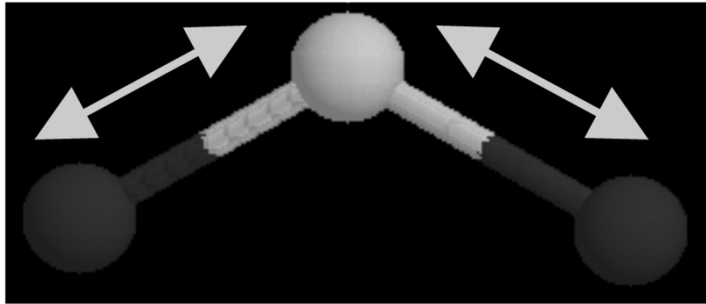


Kapalina

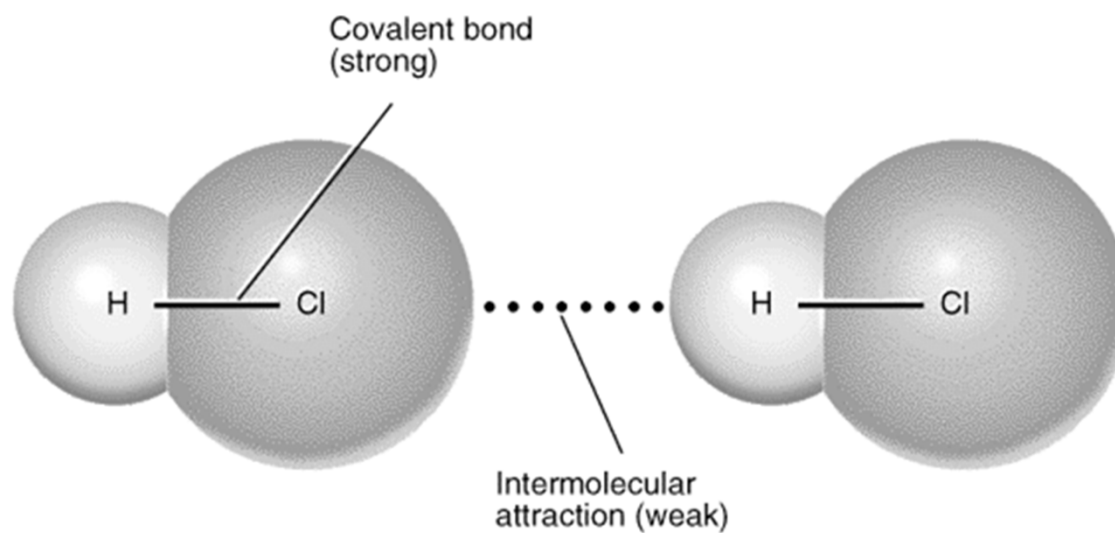


Molekulový krystal

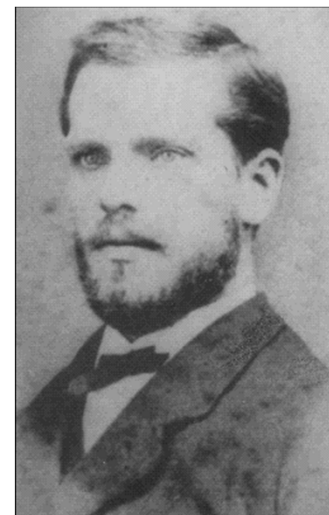
## Rozdíl mezi kovalentní vazbou a mezimolekulovými silami



Typ vazby	Energie, kJ mol <sup>-1</sup>
Kovalentní	200 – 1000
Vodíková	10 – 50 (100)
Dipol-dipolová	2 – 10
Londonova disperzní	> 5



## Typy mezimolekulových vazeb (van der Waalsových interakcí)



ion – ion Coulombické interakce

ion – dipol

dipol – dipol → orientační, Keesom

dipol – indukovaný dipol → indukční, Debye

ion – indukovaný dipol

indukovaný dipol – indukovaný dipol → disperzní, London

van der Waalsova repulze (odpuzování)

J. D. van der Waals  
(1837- 1923)  
NP za chemii 1910

## Dipolový moment - $\mu$

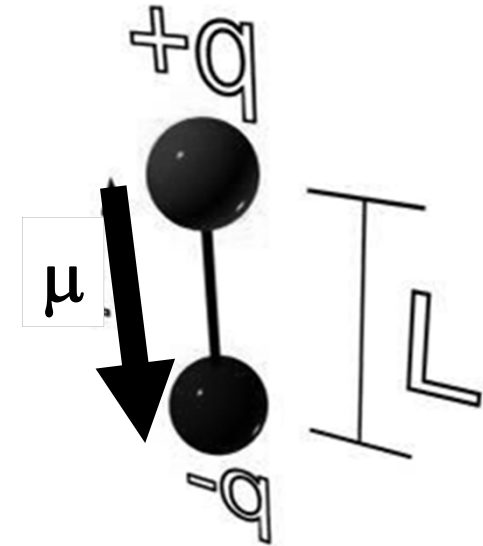
proton a elektron, vzdáleny 1 Å

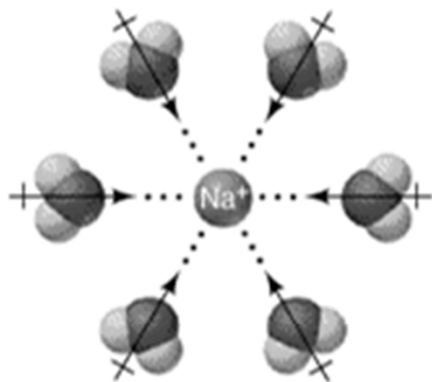
$$\mu = q L = (1.60 \cdot 10^{-19} \text{ C})(1.00 \cdot 10^{-10} \text{ m})$$

$$= 1.60 \cdot 10^{-29} \text{ C m} = \mathbf{4.80 \text{ D}}$$

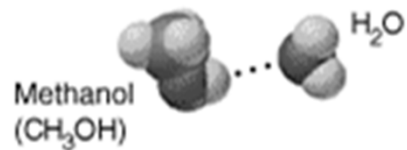
dipolový moment **4.80 D**

je referenční hodnota, čisté +1 a -1 náboje vzdálené 100 pm, vazba mezi nimi je 100% iontová

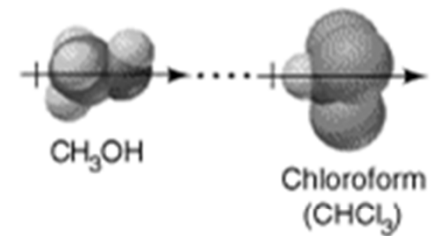




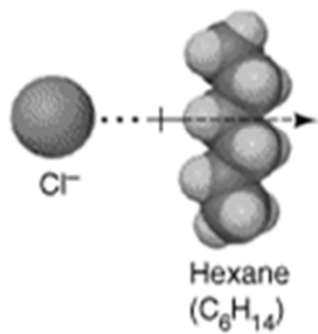
Ion-dipole



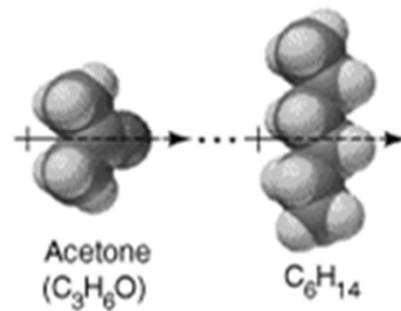
H bond



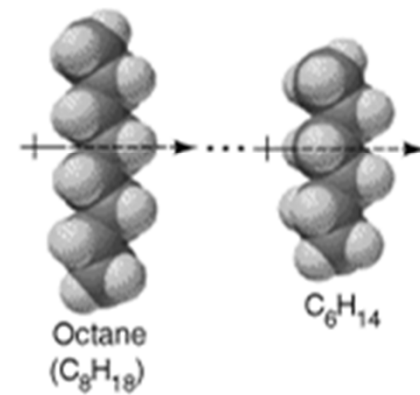
Dipole-dipole



Ion-induced dipole



Dipole-induced dipole



Dispersion

# Interakce ion - ion

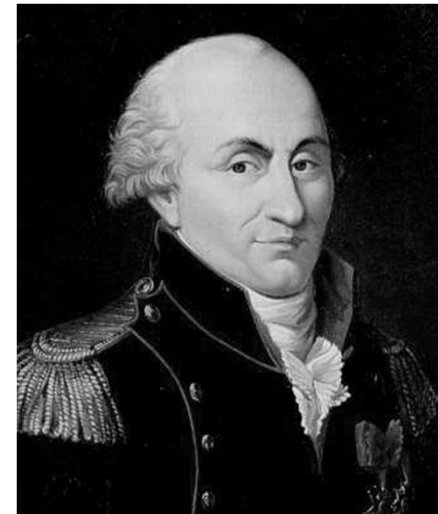
Coulombův zákon

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

E = energie interakce

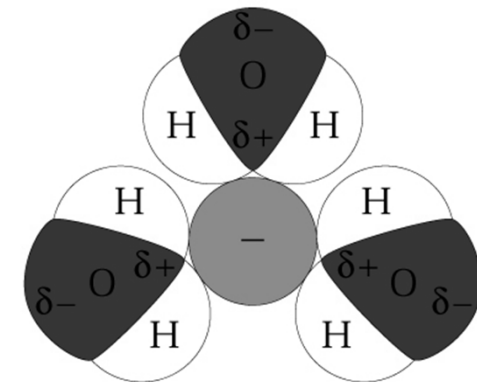
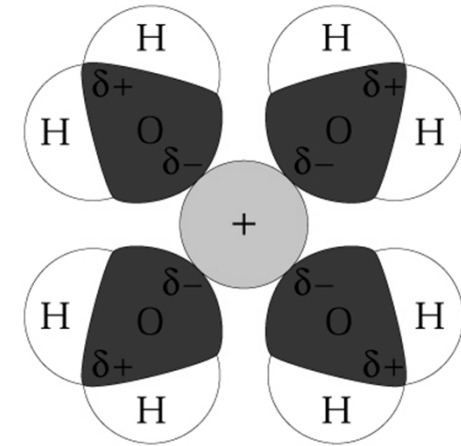
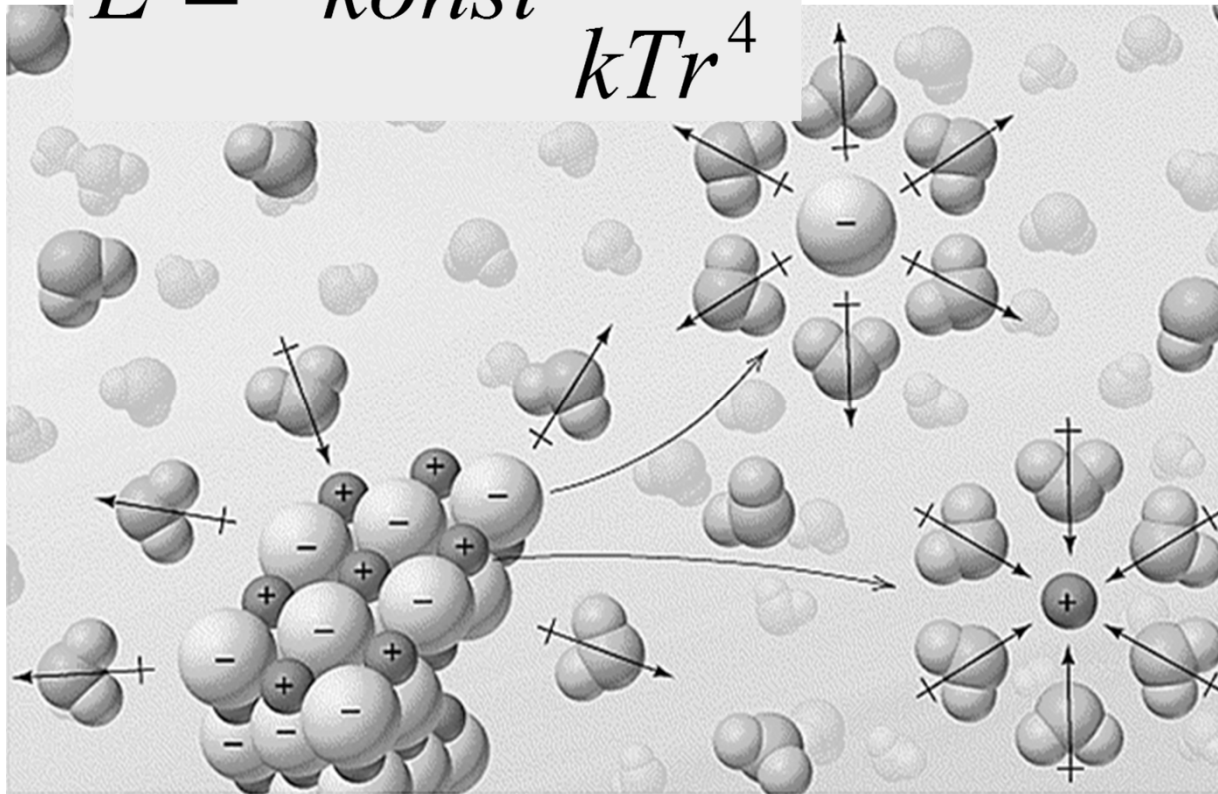
q = náboj iontu

r = meziiontová vzdálenost



## Interakce ion - dipol

$$E = -konst \frac{q^2 \mu^2}{kTr^4}$$



Copyright 1999 John Wiley and Sons, Inc. All rights reserved.

$E$  = energie interakce

$q$  = náboj iontu

$\mu$  = dipolový moment

$r$  = vzdálenost

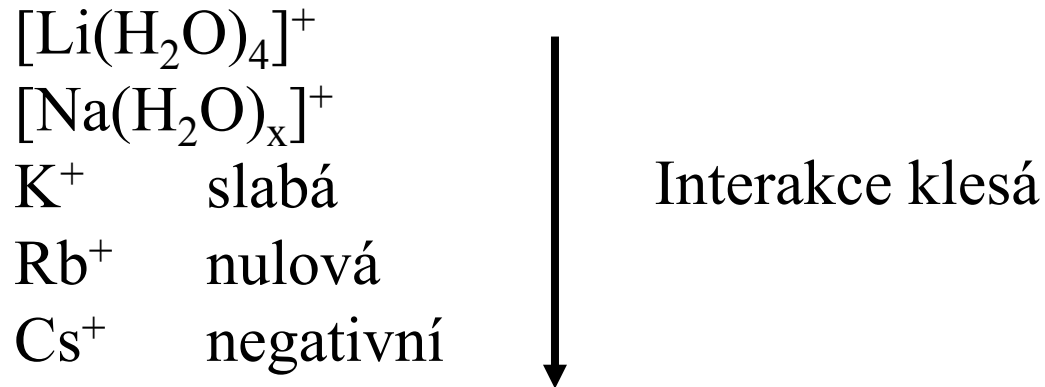
$T$  = teplota

$k$  = Boltzmannova konstanta

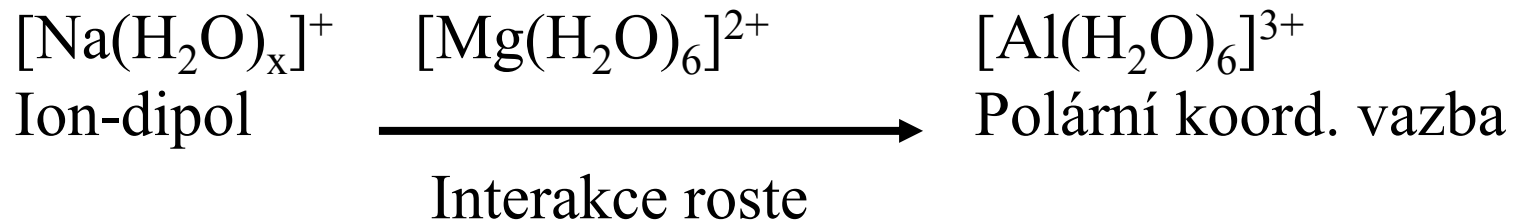


# Hydratace/solvatace iontů

Interakce klesá s rostoucí velikostí iontu

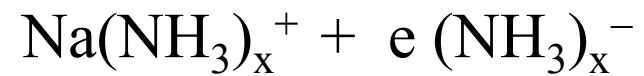


Interakce roste s rostoucím nábojem iontu



# Solvatace elektronů

Sodík rozpuštěný v kapalném amoniaku



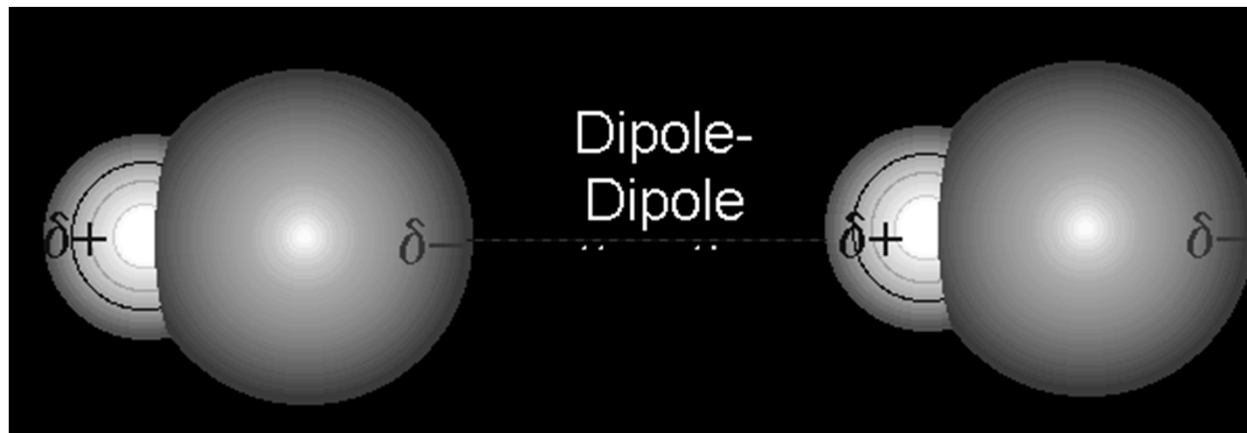
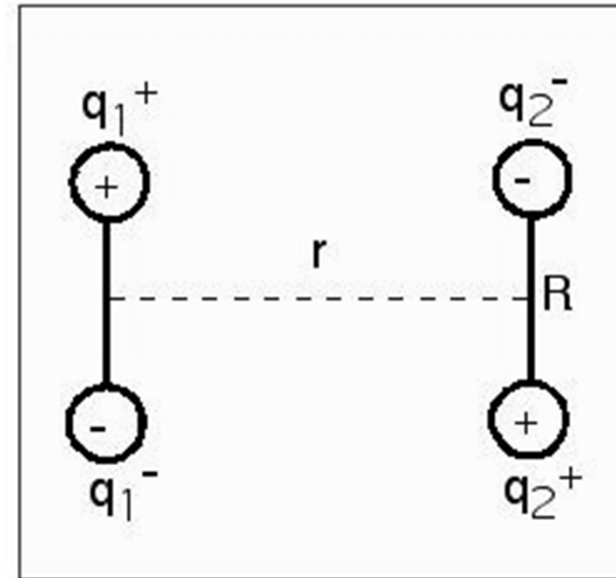
Modrý elektricky vodivý roztok

Silné redukční činidlo

# Interakce dipol - dipol

Keesom

$$E = -konst \frac{\mu_A^2 \times \mu_B^2}{kTr^6}$$



E = energie interakce  
 $\mu$  = dipolový moment  
r = vzdálenost  
T = teplota  
k = Boltzmannova konstanta

## Interakce dipol - dipol

<b>Sloučenina</b>	<b>Butan</b>	<b>Aceton</b>
<b><math>M_r</math></b>	<b>58</b>	<b>58</b>
<b>Teplota varu, °C</b>	<b>- 0.5</b>	<b>57</b>
<b>Dipolový moment, C m</b>	<b>0</b>	<b><math>9.3 \cdot 10^{-30}</math></b>

# Interakce ion – indukovaný dipol a dipol – indukovaný dipol

$$\mu(\text{indukovaný}) = \alpha E$$

$\alpha$  = polarizovatelnost

$E$  = intenzita elektr. pole

ion – indukovaný dipol

$$E = -\textit{konst} \frac{q^2 \alpha}{r^4}$$

dipol – indukovaný dipol, Debye

$$E = -\textit{konst} \frac{\mu^2 \alpha}{r^6}$$

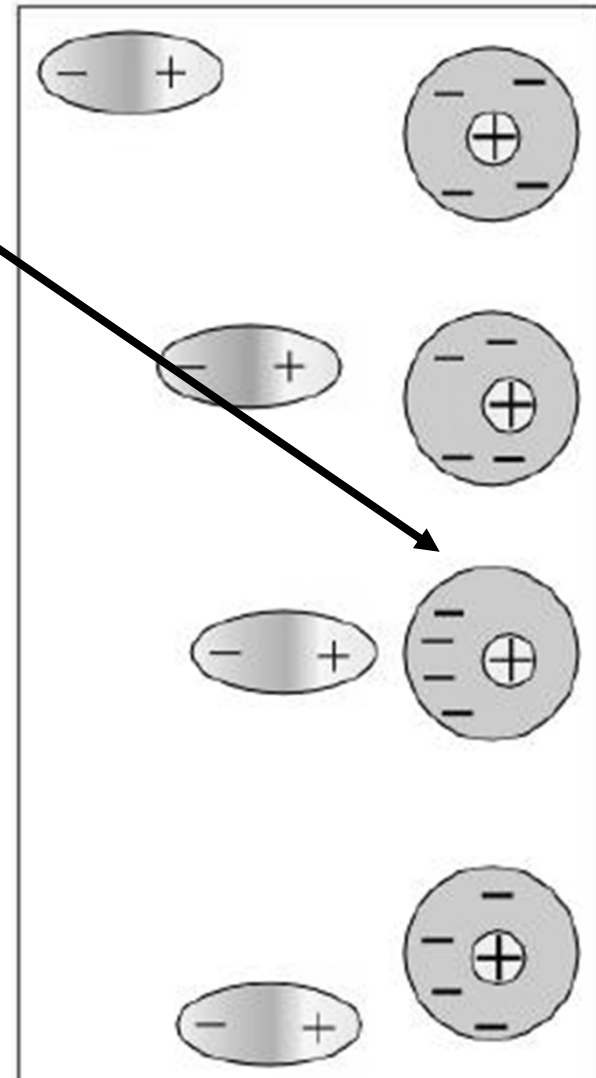
$E$  = energie interakce

$q$  = náboj

$\alpha$  = polarizovatelnost

$\mu$  = dipolový moment

$r$  = vzdálenost

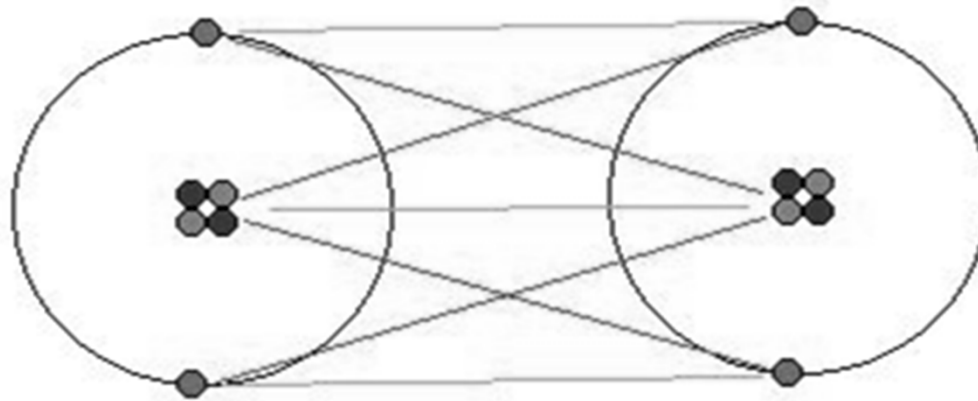


## Polarizovatelnost, $\alpha$ , m<sup>3</sup>

Skupina	Polarizovatelnost, cm <sup>3</sup> 10 <sup>24</sup>	v.d.W poloměr, Å	Atomový poloměr, Å
O	0.63	1.5	0.66
CH <sub>2</sub>	1.80	2.0	-
S	3.00	1.8	1.04

Molekula	Polarizovatelnost ( $\text{\AA}^3$ )	$T_{\text{varu}}$ (K)	Dipolový moment (D)
He	0.20	4.216	0
Ne	0.39	27.3	0
Ar	1.62	87.3	0
Kr	2.46	119.9	0
H <sub>2</sub> O	1.48	373.15	1.85
H <sub>2</sub> S	3.64	212.82	1.10
CCl <sub>4</sub>	10.5	349.85	0
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	25.1	353.25	0
CH <sub>3</sub> OH	3.0	338	1.71
CH <sub>3</sub> F	3.84	195	1.81
CHCl <sub>3</sub>	8.50	334.85	1.01

# Interakce indukovaný dipol – indukovaný dipol

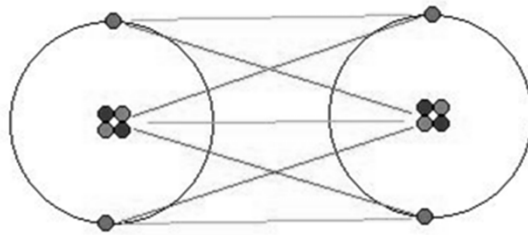


Odpudivé síly

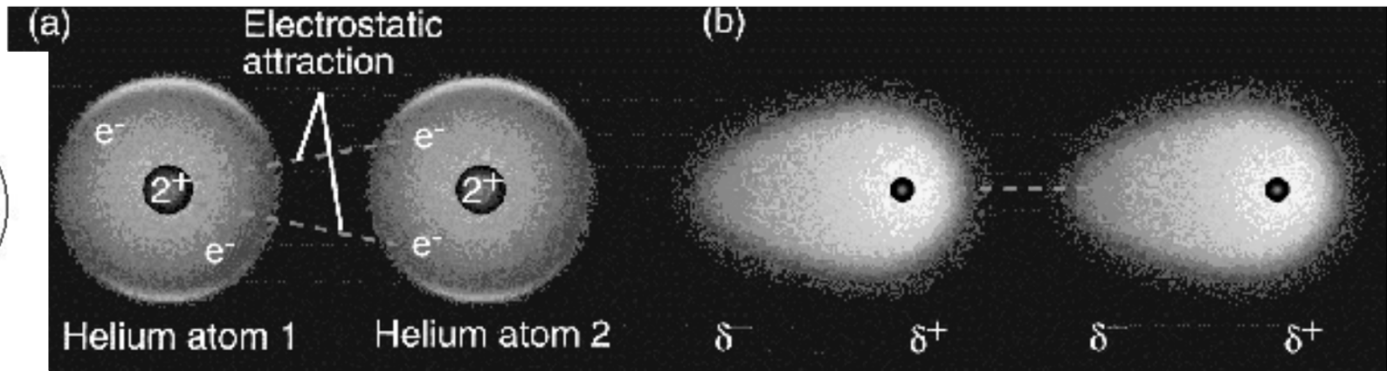
Přitažlivé síly



# Londonovy disperzní síly

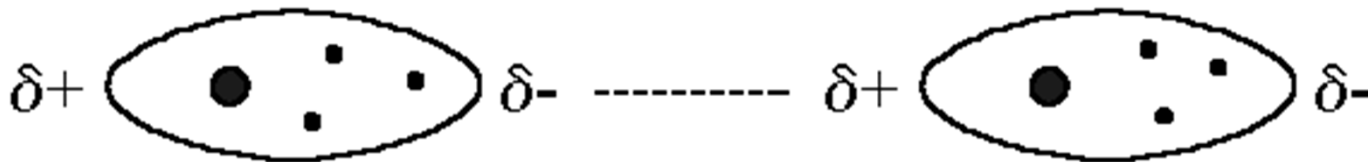


— Repulsive forces  
 - - - Attractive forces



$$E = -konst \times \frac{IE \times \alpha^2}{r^6}$$

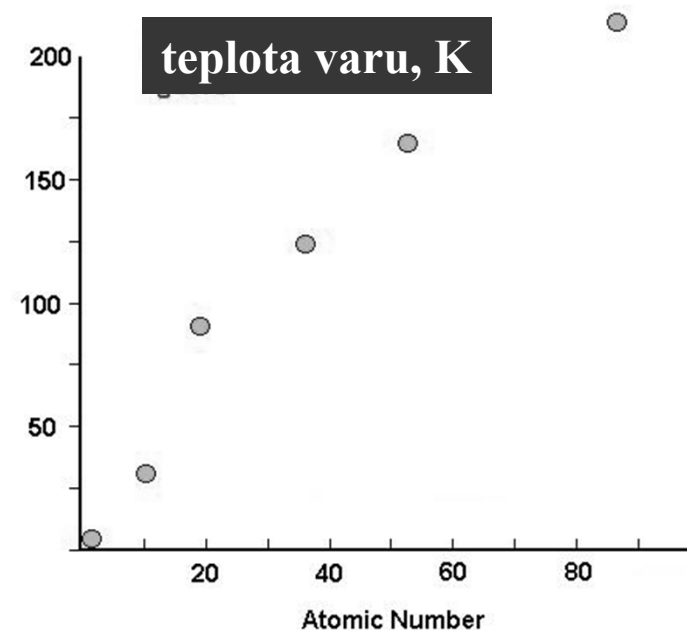
IE = ionizační energie  
 $\alpha$  = polarizovatelnost  
 r = vzdálenost



# Vliv polarizovatelnosti molekuly na velikost Londonových sil

Vliv Londonových sil na  
skupenství halogenů a  
vzácných plynů

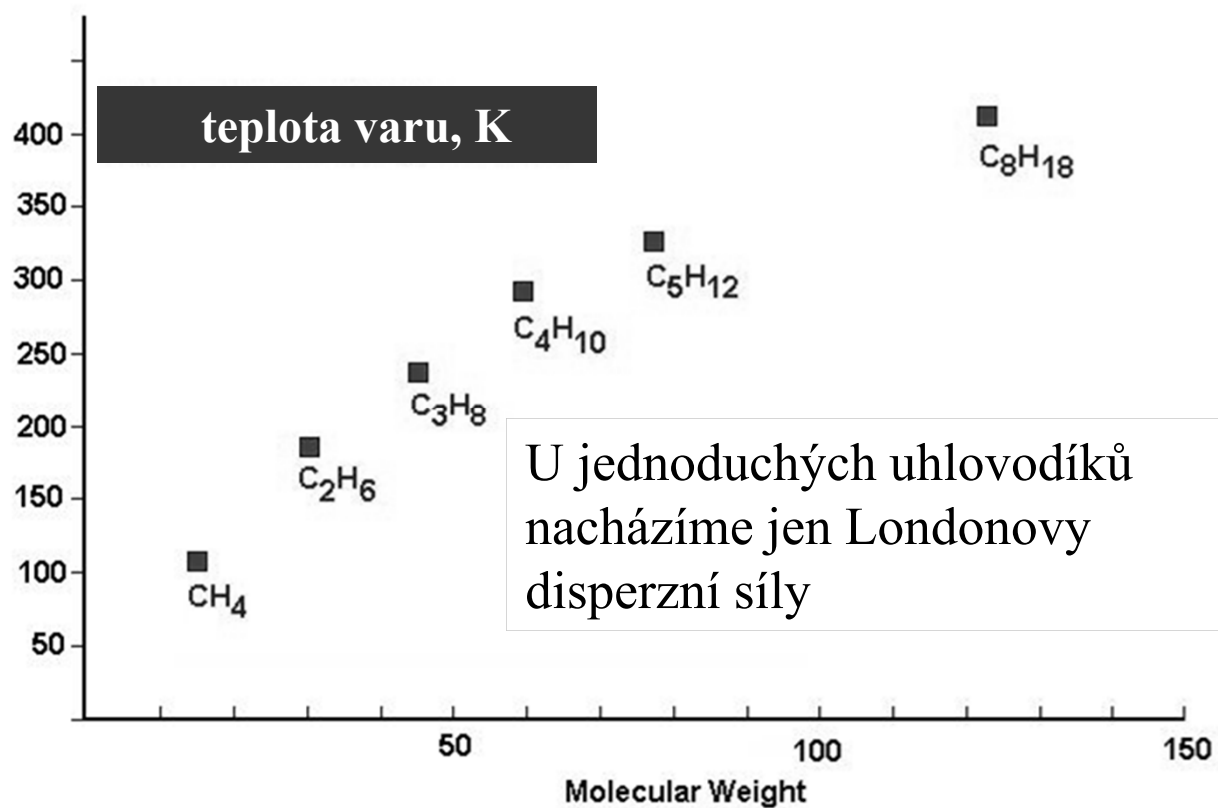
S velikostí molekul roste  
polarizovatelnost



	teplota varu, K
$F_2$	85.1
$Cl_2$	238.6
$Br_2$	332.0
$I_2$	457.6

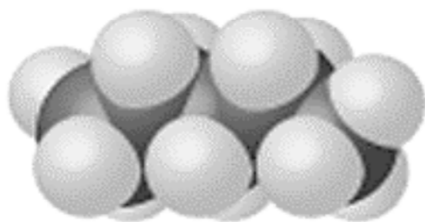
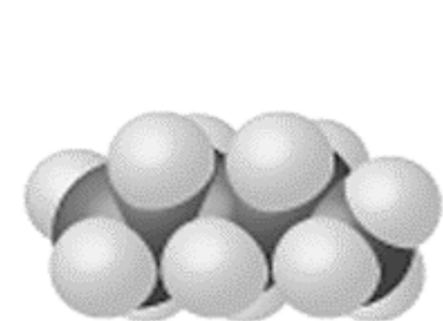
	teplota varu, K
He	4.6
Ne	27.3
Ar	87.5
Kr	120.9

# Vliv velikosti molekuly na velikost Londonových sil

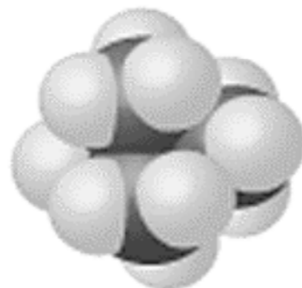
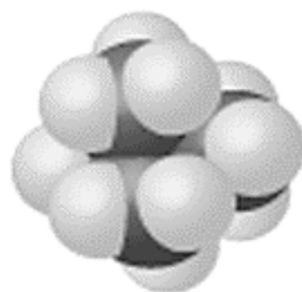


# Vliv tvaru molekuly na velikost Londonových sil

---



*n*-Pentane  
(bp = 309.4 K)



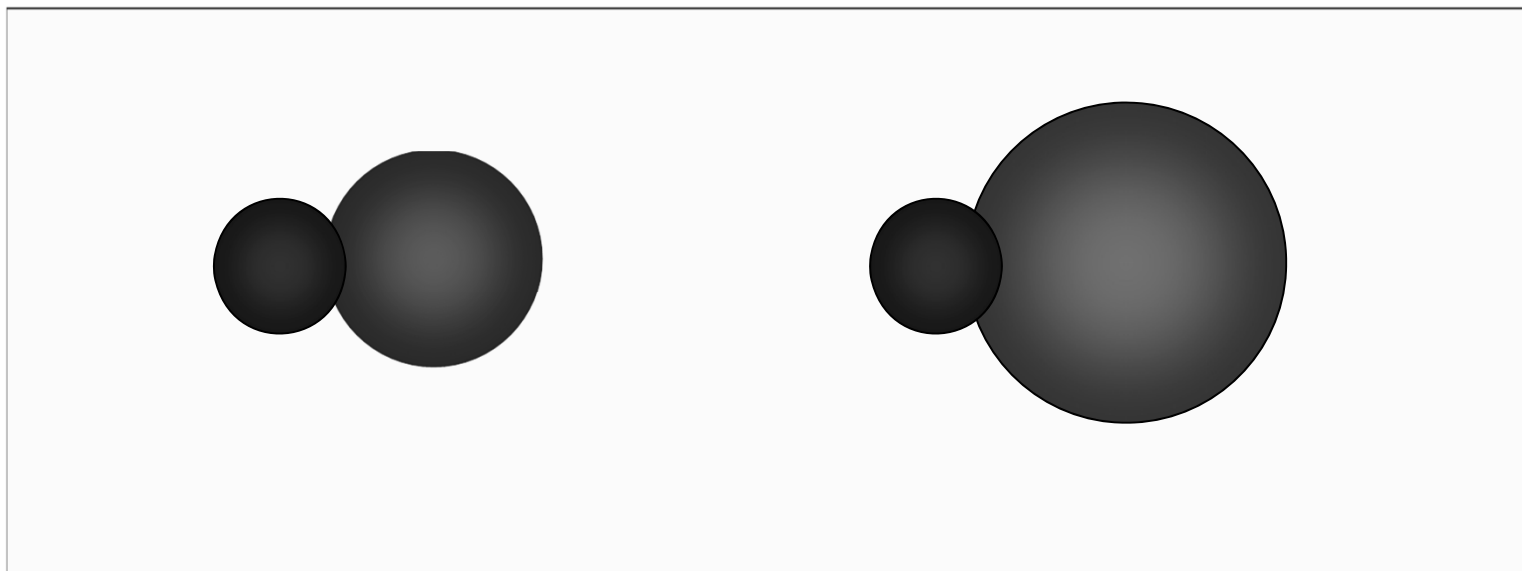
Neopentane  
(bp = 282.7 K)

Stejná  $M_r$

---

Větší plocha dotyku

# Londonovy disperzní síly a dipol-dipolové interakce

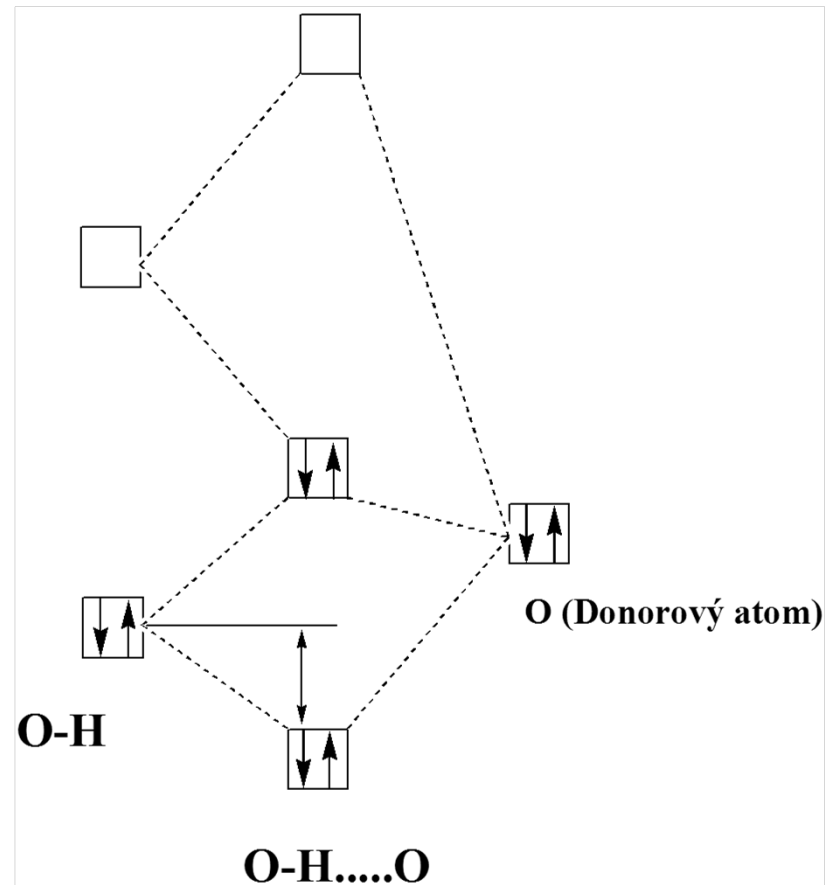
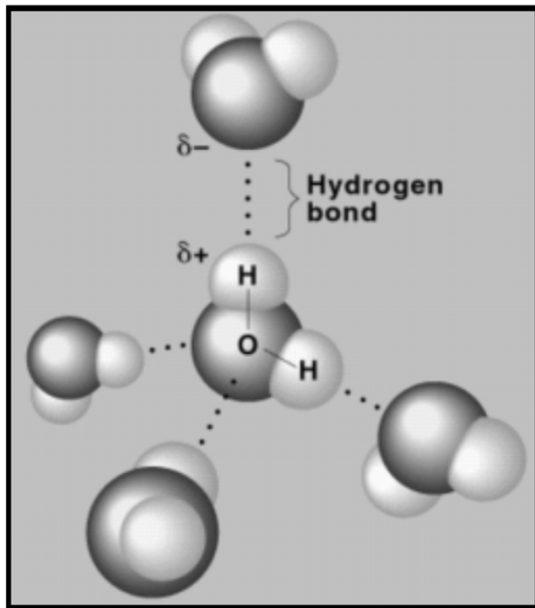


**HCl:  $b_v = 189.5 \text{ K}$   
Dipolový moment = 1.03 D**

**HBr:  $b_v = 206.2 \text{ K}$   
Dipolový moment = 0.79 D**

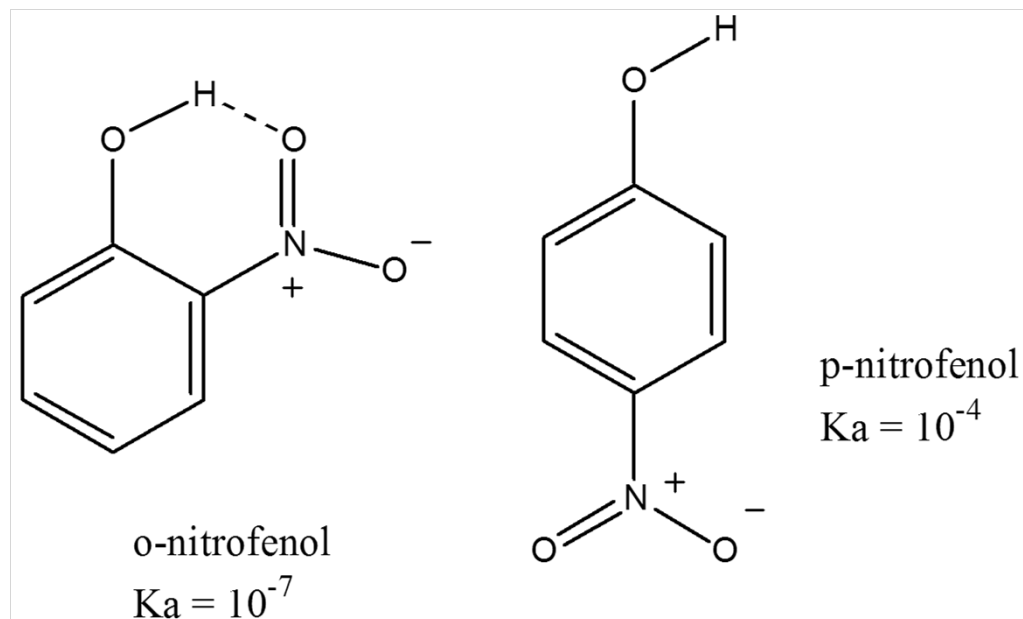
# Vodíková vazba

**H s elektronegativními atomy (F, O, N, C,...)**



# Vodíková vazba

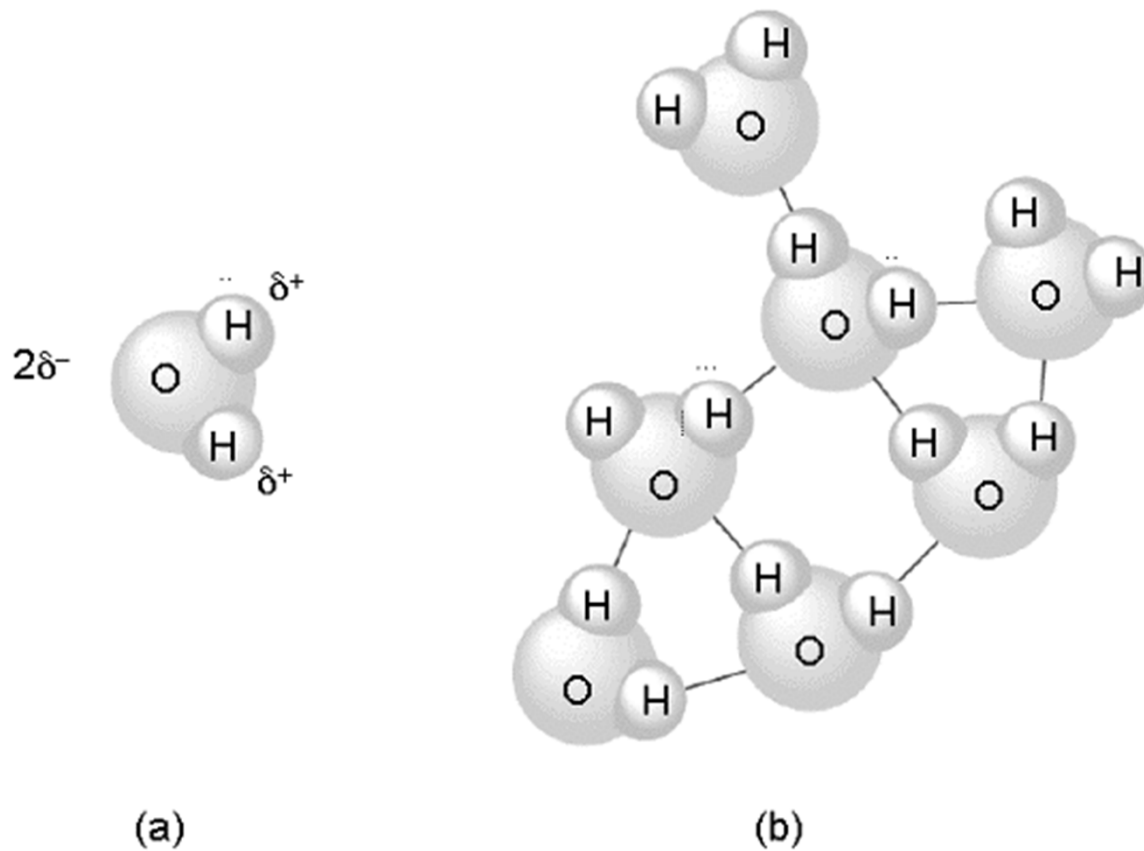
## Intramolekulární vodíková vazba



Snížená kyselost OH skupiny  
v důsledku tvorby vodíkové vazby

# Vodíková vazba

Intermolekulární

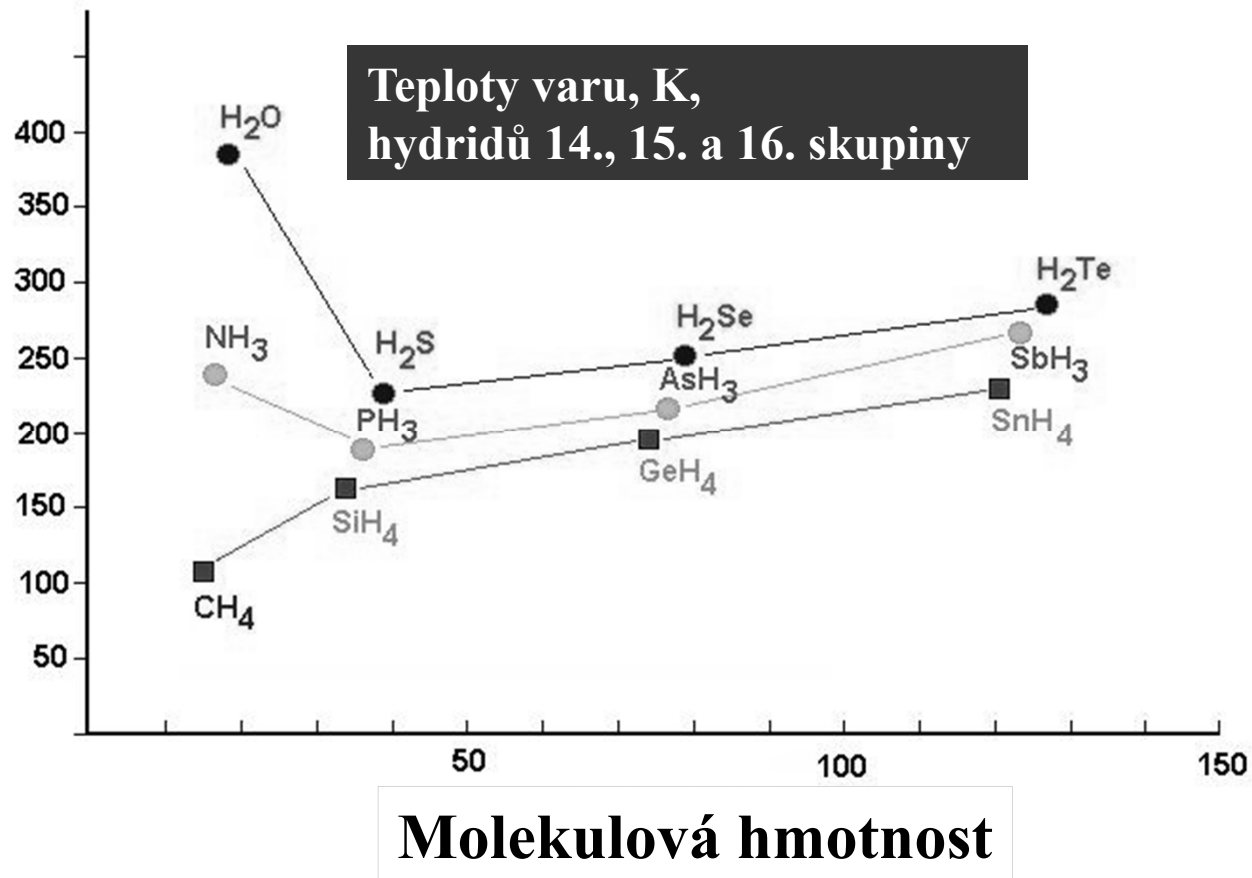




## Vodíková vazba

Vazba	Vzdálenost (Å)	Rozmezí (Å)
<b>N-H...N</b>	<b>3.10</b>	<b>2.88-3.38</b>
<b>N-H...O</b>		
- Amid NH	2.93	2.55-3.04
- Amino NH	3.04	2.57-3.22
<b>N-H...F</b>	<b>2.78</b>	<b>2.62-3.01</b>
<b>N-H...Cl</b>	<b>3.21</b>	<b>2.91-3.52</b>
<b>O-H...N</b>	<b>2.80</b>	<b>2.62-2.93</b>
<b>O-H...O</b>		
- Alkohol OH	2.74	2.55-2.96
- Voda OH	2.80	2.65-2.93
<b>O-H...Cl</b>	<b>3.07</b>	<b>2.86-3.21</b>

# Vodíková vazba



# HF<sub>2</sub><sup>-</sup> hydrogendifluorid

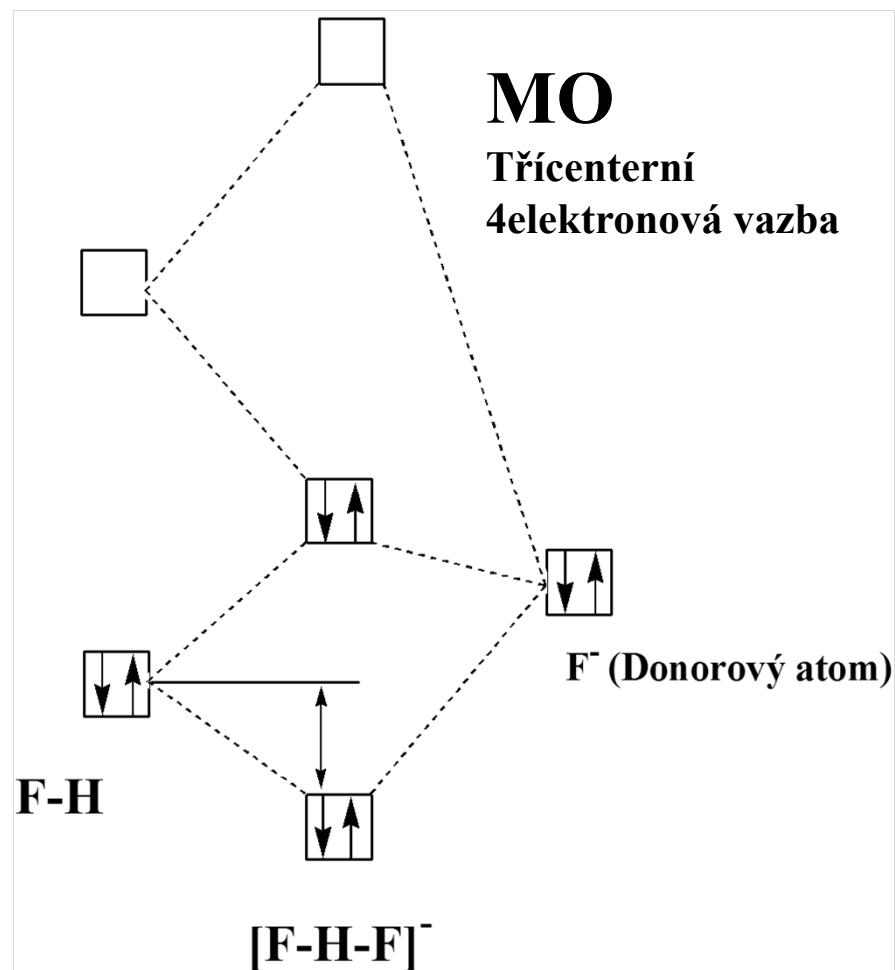
Nejsilnější známá H-vazba

155 kJ mol<sup>-1</sup>

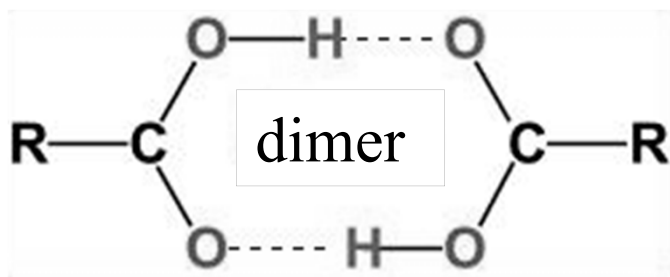
Symetrické rozložení  
vazebných délek H-F 114 pm

Vazebný úhel  
F-H-F = 180°

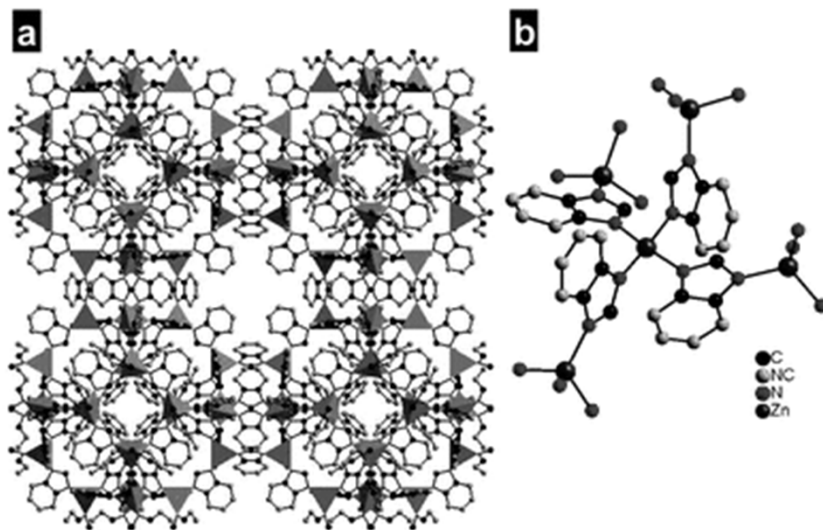
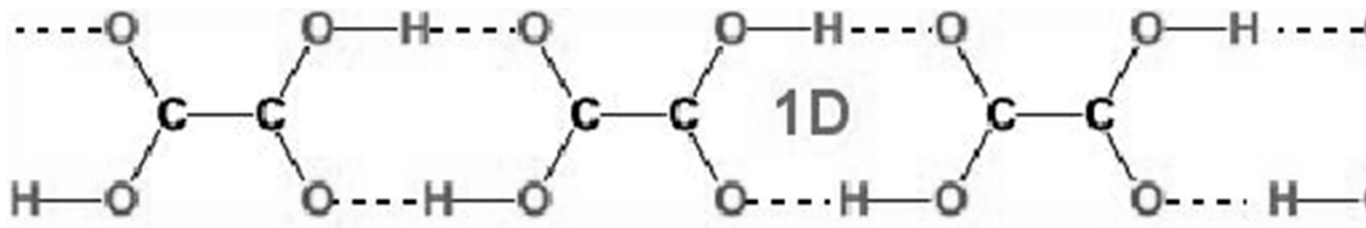
Autodisociace HF  
 $2 \text{ HF} \leftrightarrow \text{H}_2\text{F}^+ + \text{HF}_2^-$



# Vodíková vazba



Krystalové inženýrství  
Samouspořádání



# Struktura HF

## 1D. HF

Ortorrómbico: B mmb

a (Å) 3.42

b (Å) 4.32

c (Å) 5.41

V (Å<sup>3</sup>) 79.9

Z 4

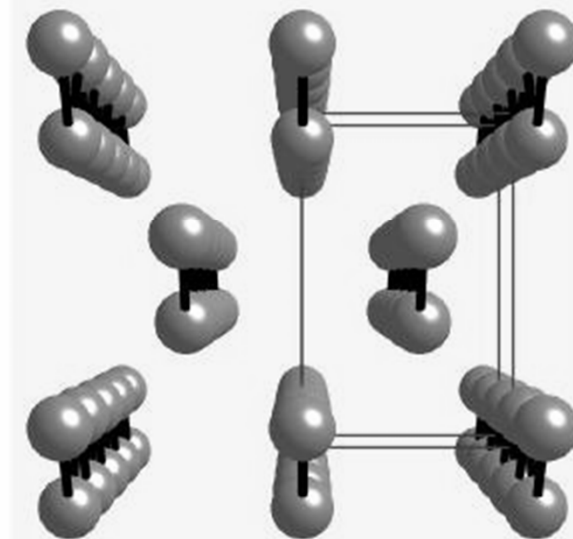
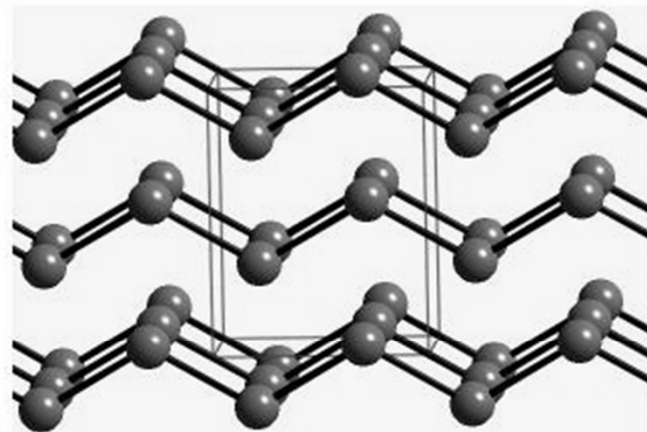
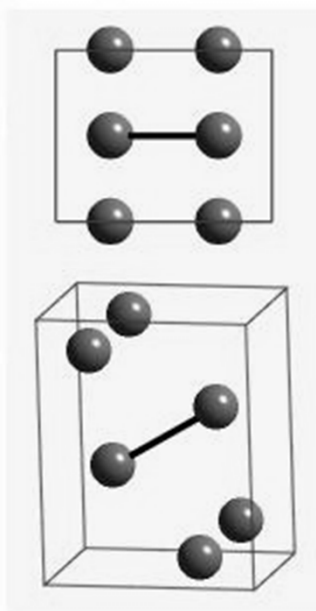
Dx (gcm<sup>-3</sup>) 1.66

F-H (Å) -

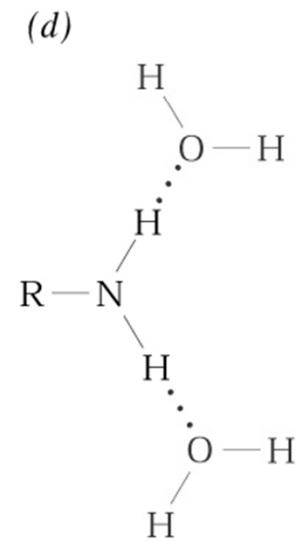
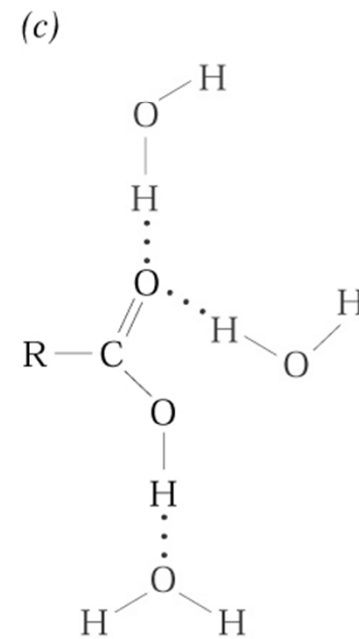
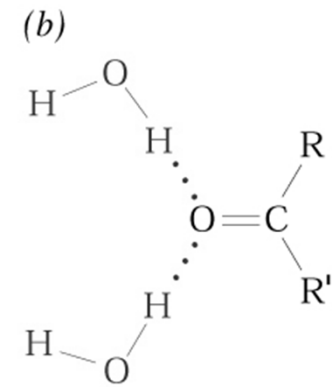
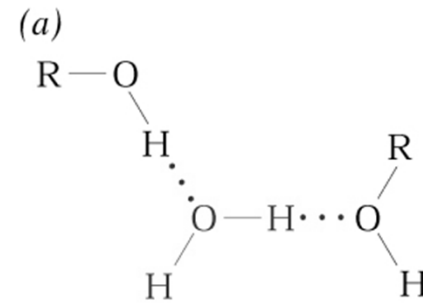
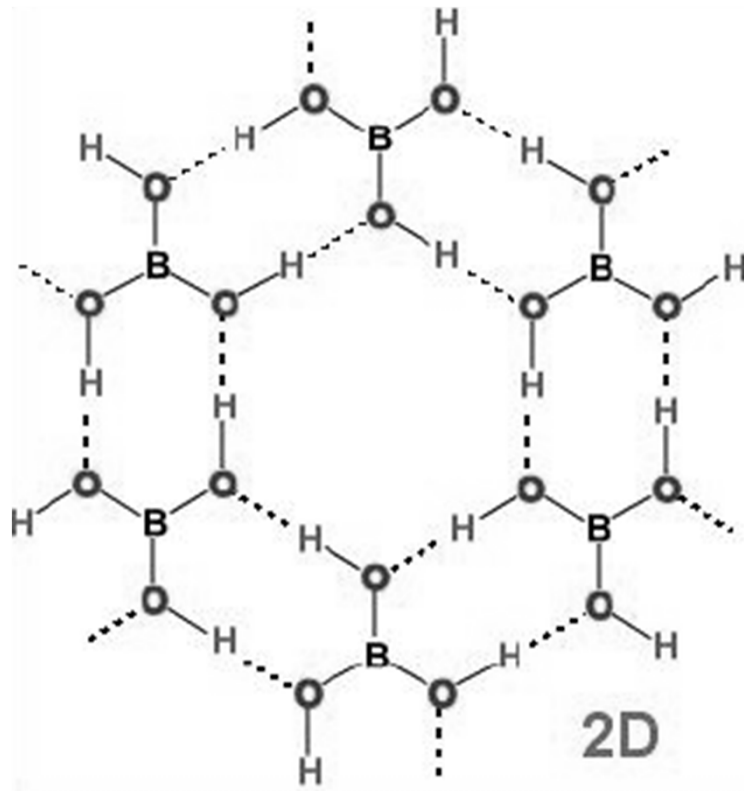
F...F (Å) 2.49

H...F (Å) -

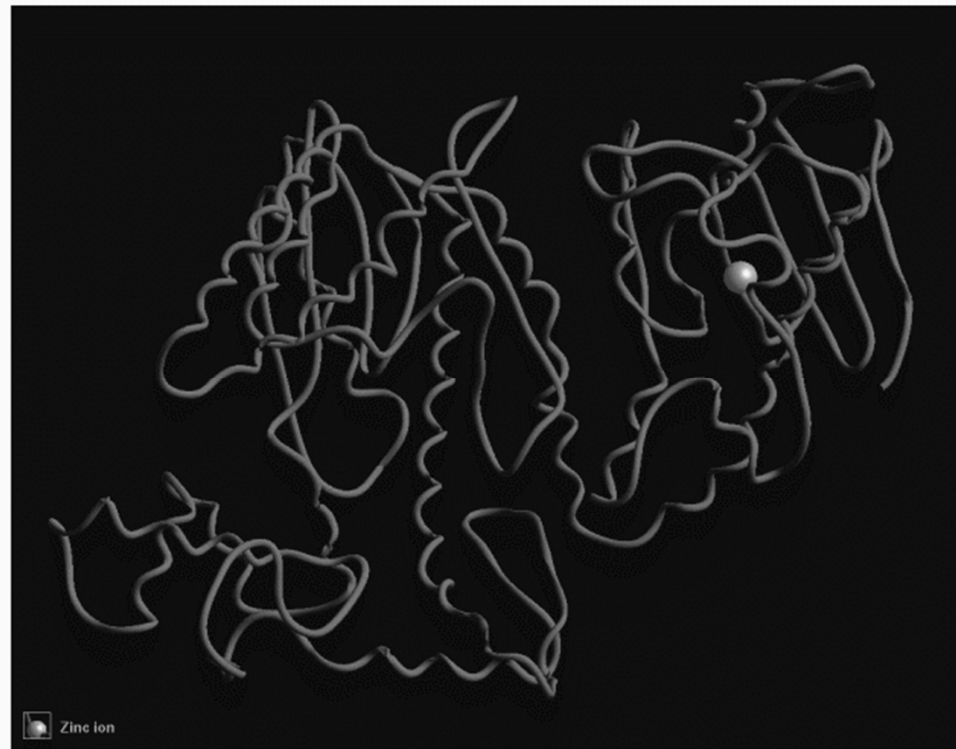
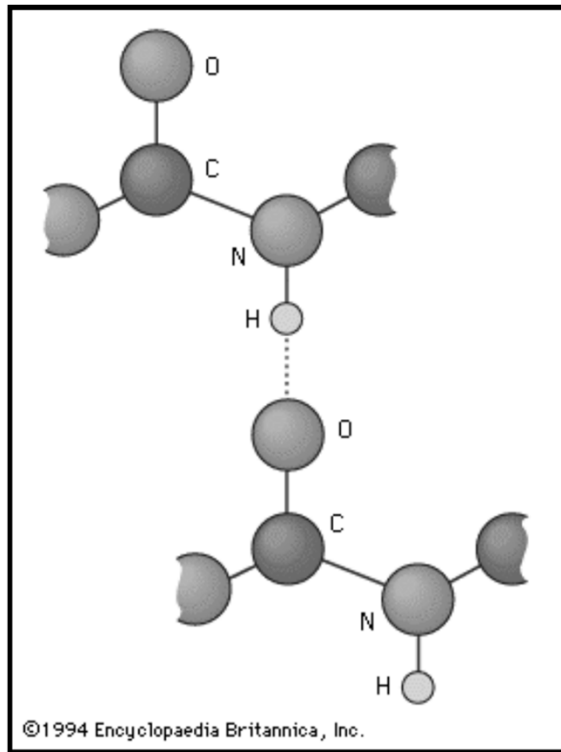
F-H...F (°) 180°



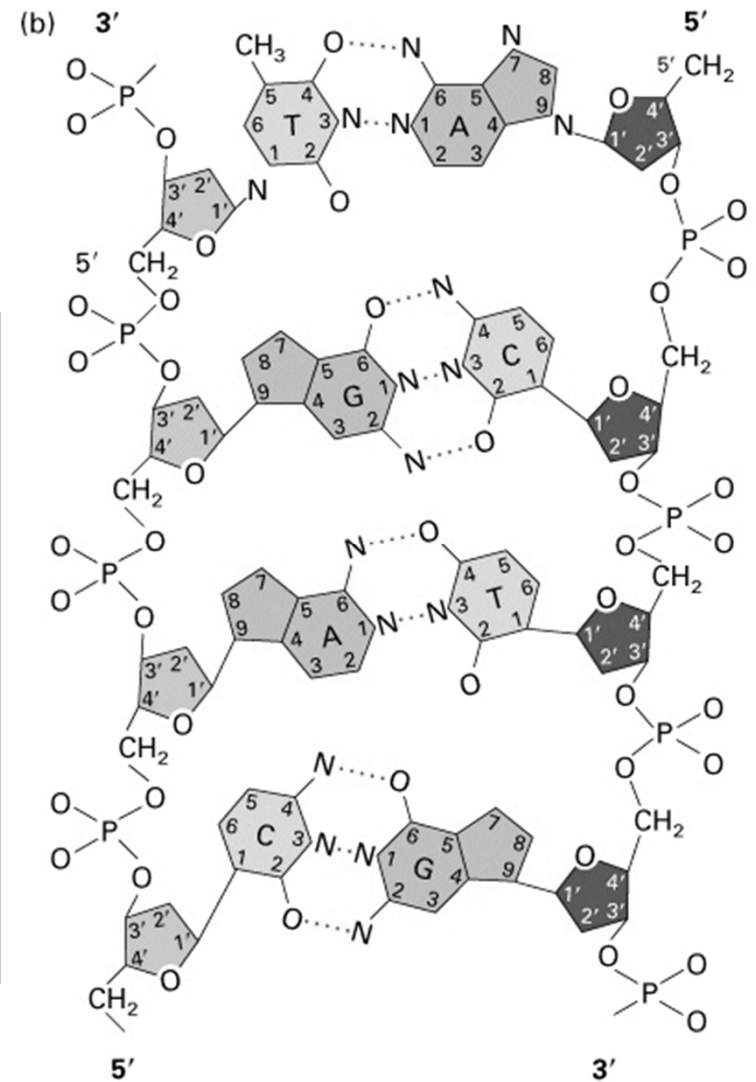
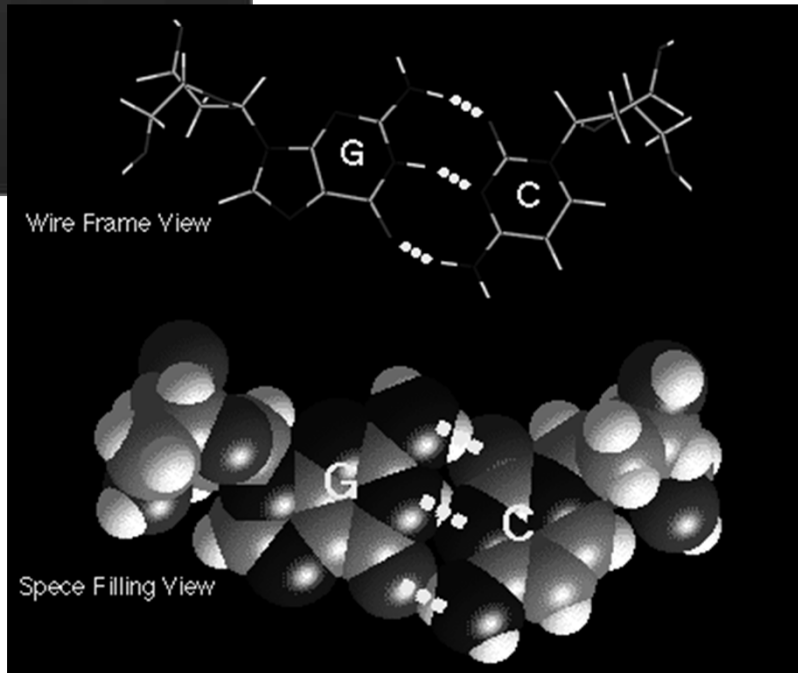
# Kyselina boritá



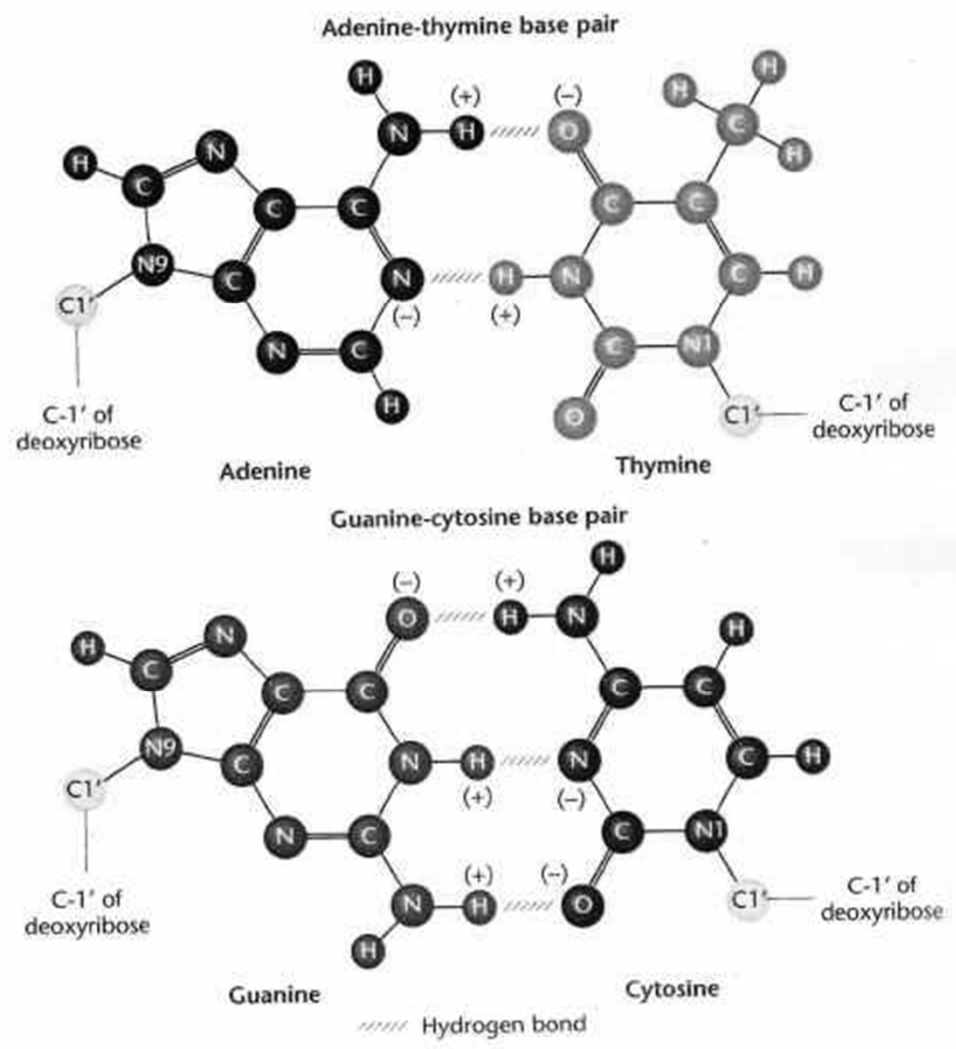
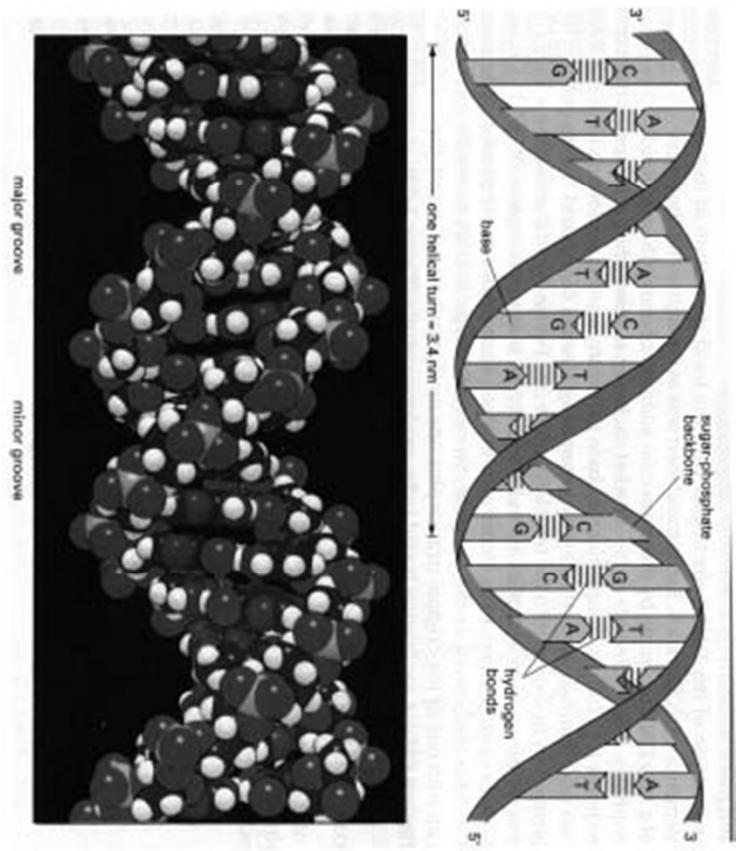
# Struktura proteinů



# Struktura DNA







# Struktura ledu

## 3D. H<sub>2</sub>O

Hexagonal: P6<sub>3</sub>/mmc

a (Å) 4.5227

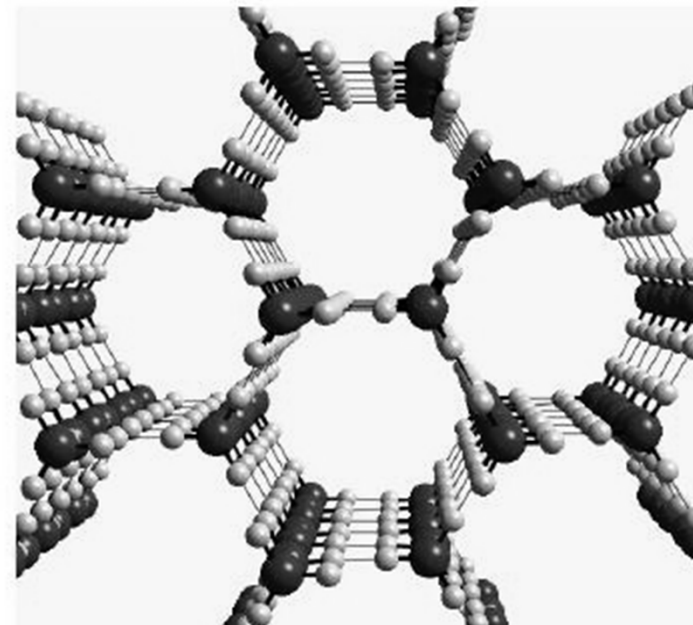
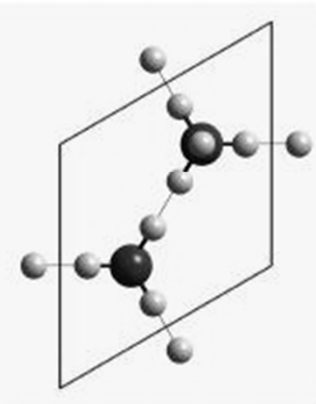
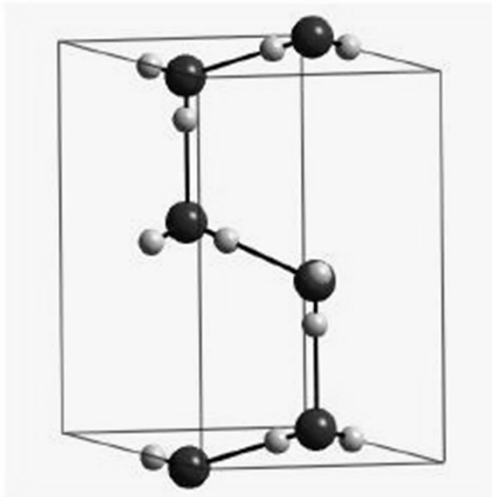
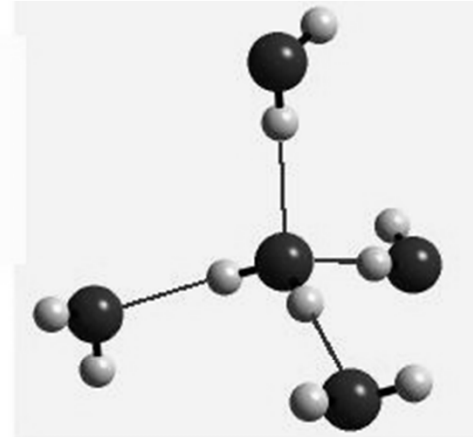
c (Å) 7.3671

V (Å<sup>3</sup>) 121.9

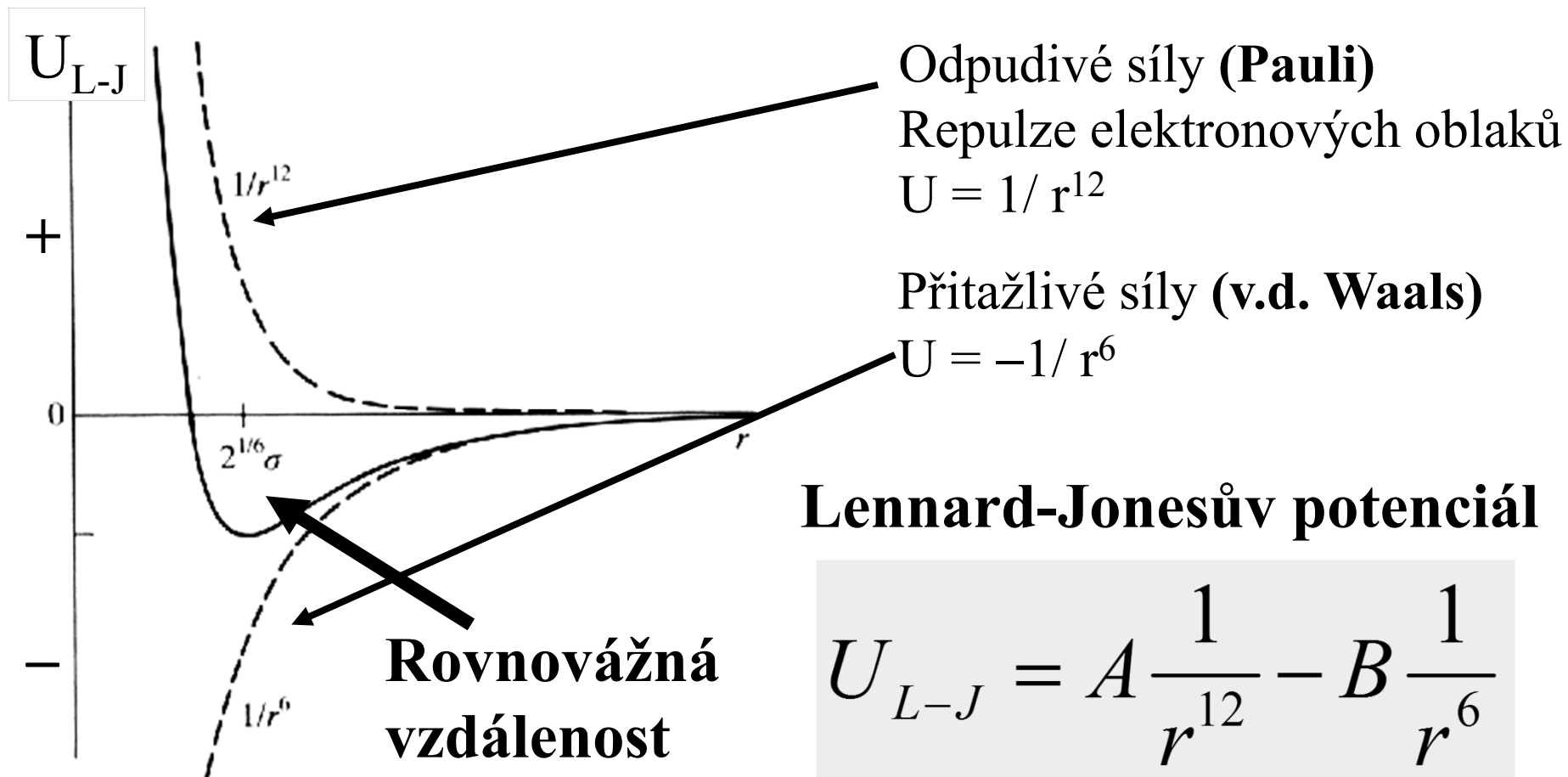
Z 3

Dx (gcm<sup>-3</sup>) 0.74

O-H (Å)	0.82, 0.86
O...O (Å)	2.765, 2.773
H...O (Å)	1.91, 1.95
O-H...O (°)	180°

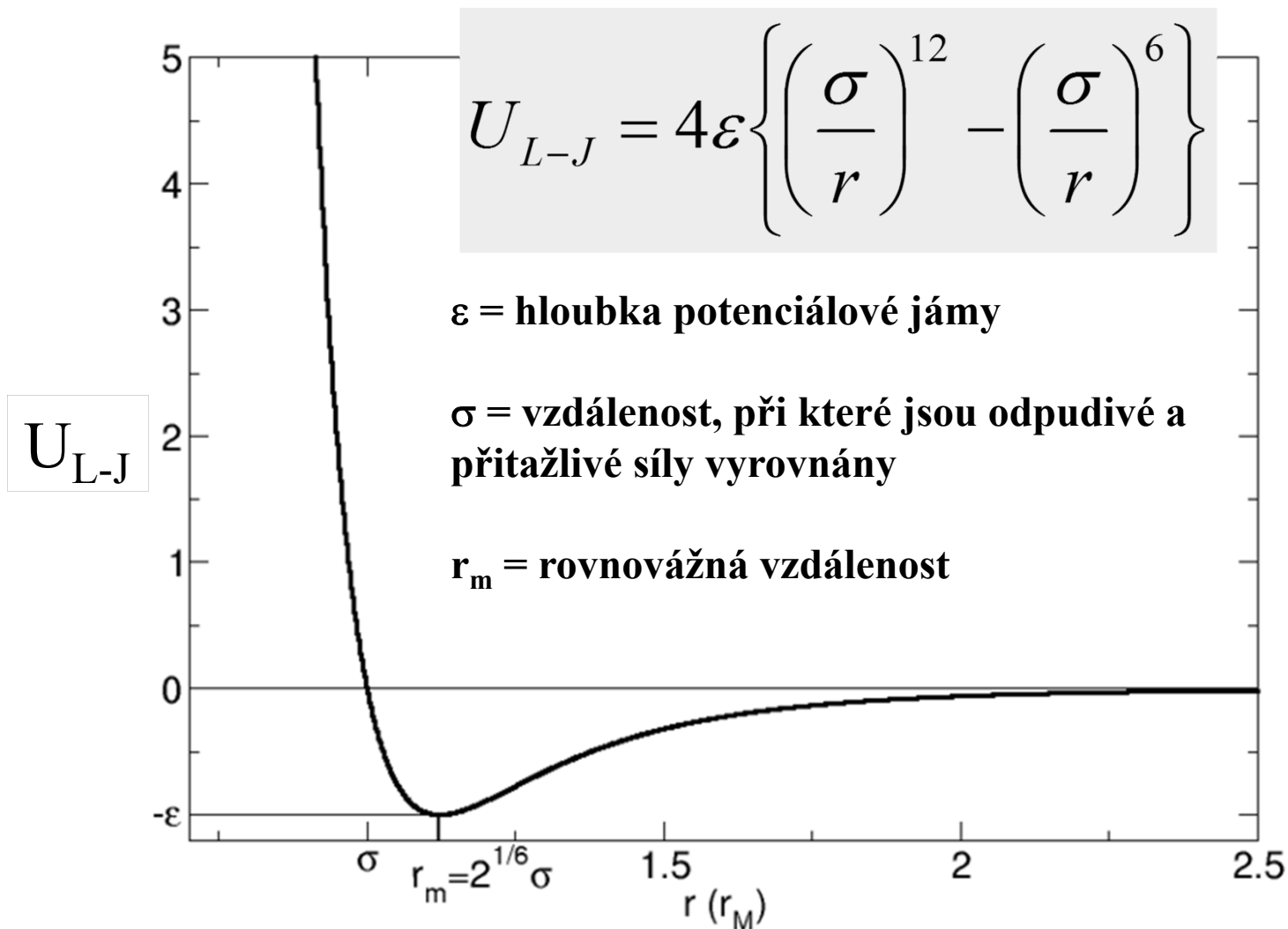


## Rovnováha přitažlivých a odpudivých sil



A, B = konstanty závislé na elektrických vlastnostech molekul

# Lennard-Jonesův potenciál



## Van der Waalsovy poloměry, Å

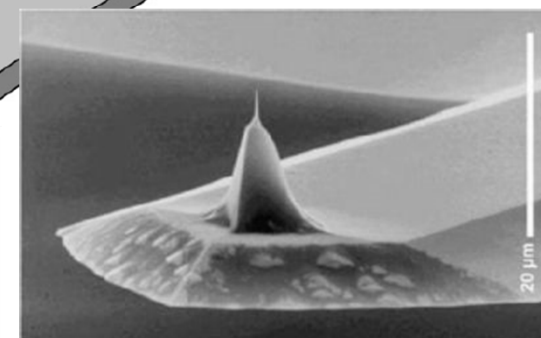
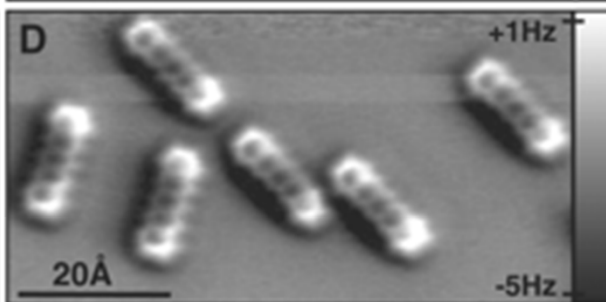
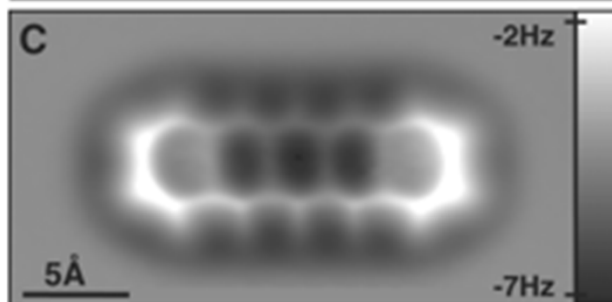
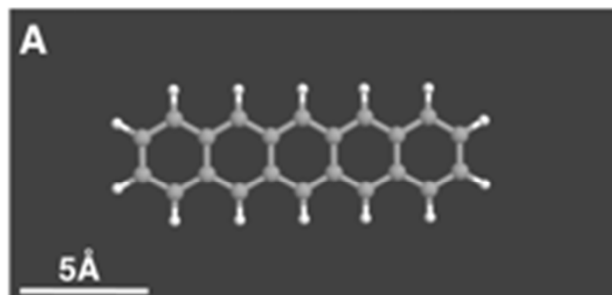
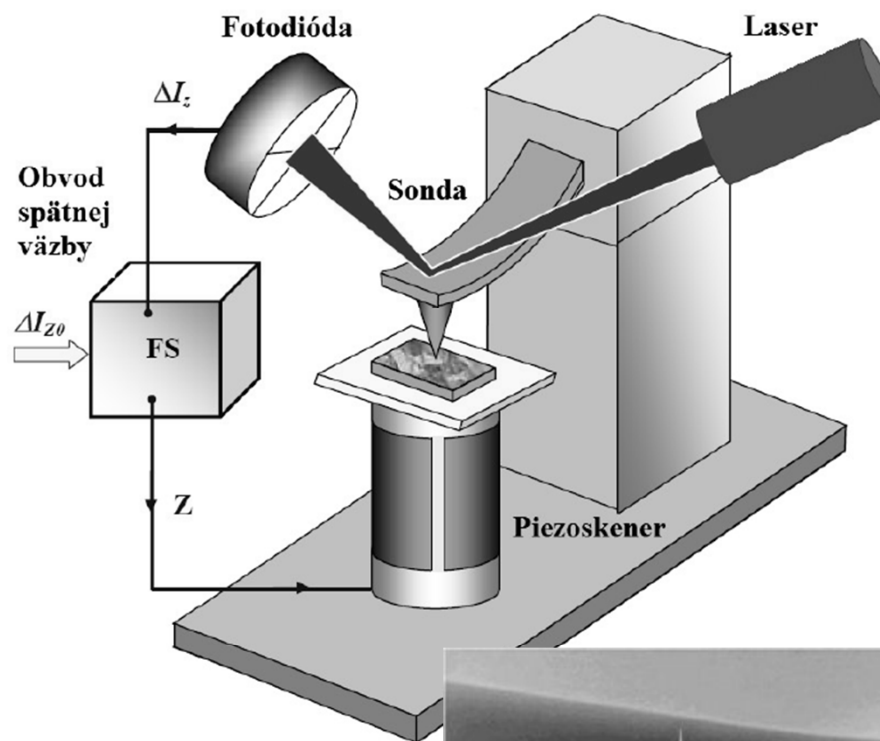
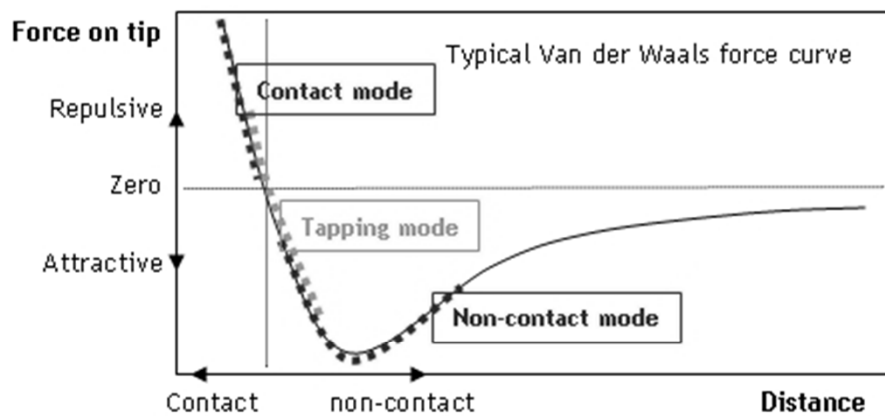
Atomový poloměr O 0.73 Å

Iontový poloměr O<sup>2-</sup> 1.40 Å

Ag 1.72	Ar 1.88	As 1.85	Au 1.66
Br 1.85	C 1.70	Cd 1.58	Cl 1.75
Cu 1.40	F 1.47	Ga 1.87	H 1.20
He 1.40	Hg 1.55	I 1.98	In 1.93
K 2.75	Kr 2.02	Li 1.82	Mg 1.73
N 1.55	Na 2.27	Ne 1.54	Ni 1.63
O 1.52	P 1.80	Pb 2.02	Pd 1.63
Pt 1.72	S 1.80	Se 1.90	Si 2.10
Sn 2.17	Te 2.06	Tl 1.96	U 1.86
Xe 2.16	Zn 1.39		

<b>Skupina</b>	<b>vdW</b>
<b>C atom</b>	
<b>-alifat</b>	<b>1.7 Å</b>
<b>- arom</b>	<b>1.7 Å</b>
<b>O atom</b>	
<b>-karbonyl</b>	<b>1.4 Å</b>
<b>- alkohol</b>	<b>1.5 Å</b>
<b>N atom</b>	
<b>-amid</b>	<b>1.52 Å</b>
<b>- amin</b>	<b>1.65 Å</b>
<b>- ammonium</b>	<b>1.50 Å</b>
<b>F atom</b>	<b>1.35 Å</b>
<b>Cl atom</b>	<b>1.80 Å</b>
<b>Br atom</b>	<b>1.95 Å</b>
<b>I atom</b>	<b>2.15 Å</b>
<b>S atom</b>	<b>1.85 Å</b>

# Mikroskopie atomárních sil AFM



DOI: 10.1126/science.1176210

# Pevné látky

## Amorfní

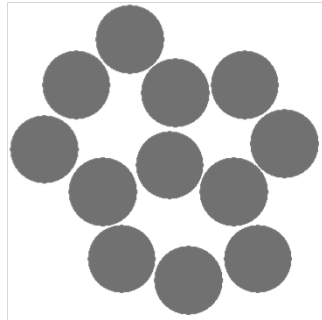
- nepravidelné vnitřní uspořádání
- *izotropie* fyzikálních vlastností
- termodynamicky nestabilní

## Krystalické

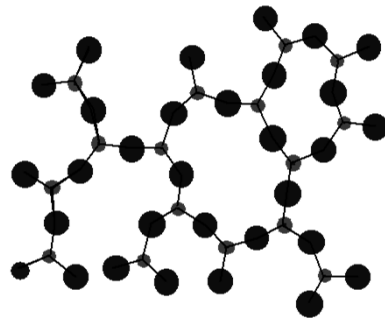
- pravidelné vnitřní uspořádání
- *anizotropie* fyzikálních vlastností = různé v různých směrech (pro symetrii nižší než kubickou)



# Pevné látky

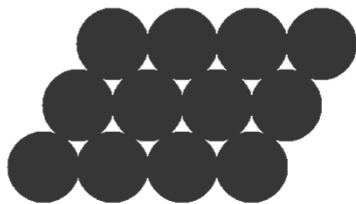
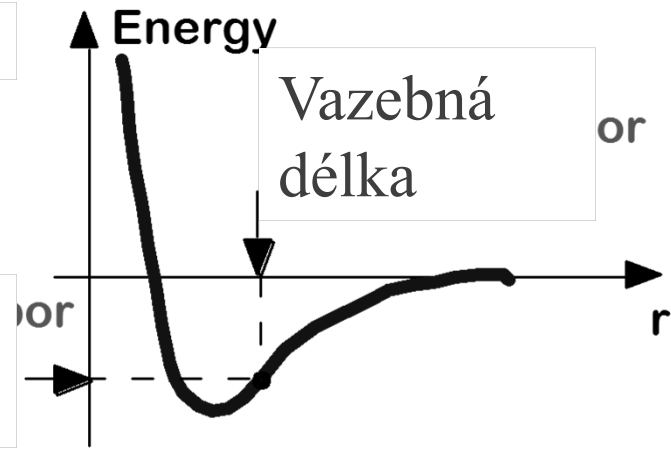


**Amorfní**

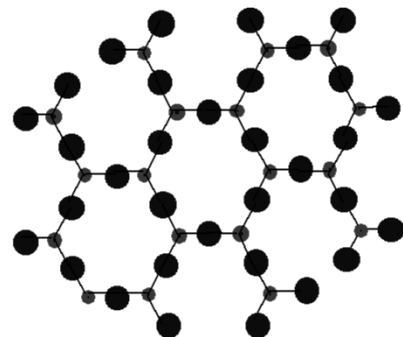


Metastabilní

Vazebná energie

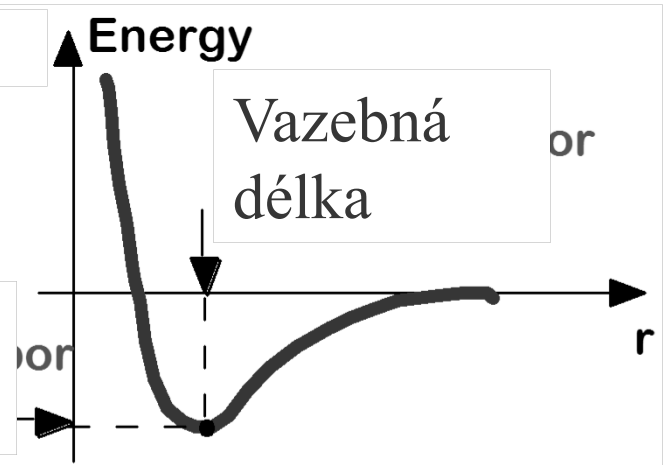


**Krystalické**



Stabilní

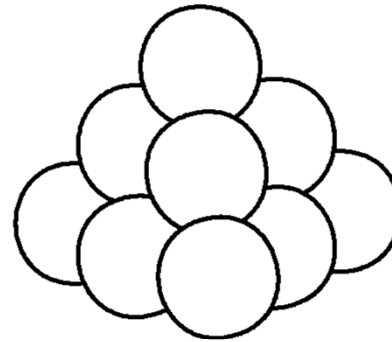
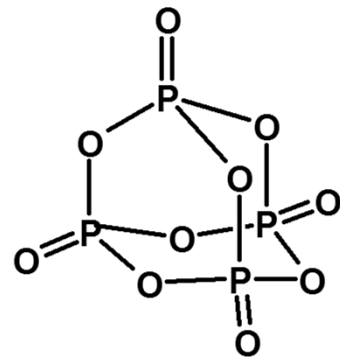
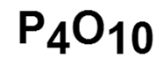
Vazebná energie



## Krystalické látky

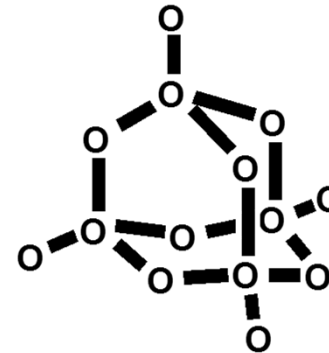
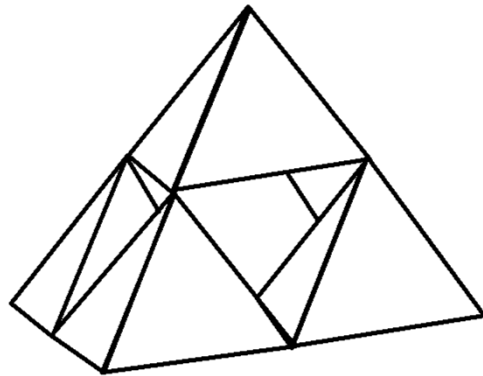
- kovové (Cu, Fe, Au, Ba, slitiny CuAu)  
atomy kovu, kovová vazba
- iontové (NaCl, CsCl, CaF<sub>2</sub>, ... )  
kationty a anionty, elektrostatická interakce
- kovalentní (C-diamant, grafit, SiO<sub>2</sub>, AlN,... )  
atomy, kovalentní vazba
- molekulární (Ar, C<sub>60</sub>, HF, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, organické sloučeniny, proteiny )  
molekuly, van der Waalsovy a vodíkové interakce

# Modely struktur



Atomy  
vyplňující  
prostor

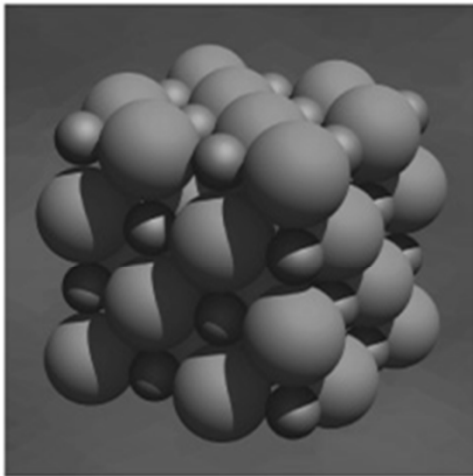
Koordinální  
polyedry



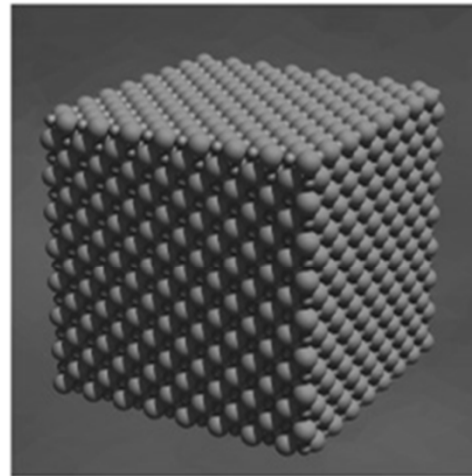
Atomy a vazby

# Krystalické látky

pravidelné vnitřní uspořádání



(a)



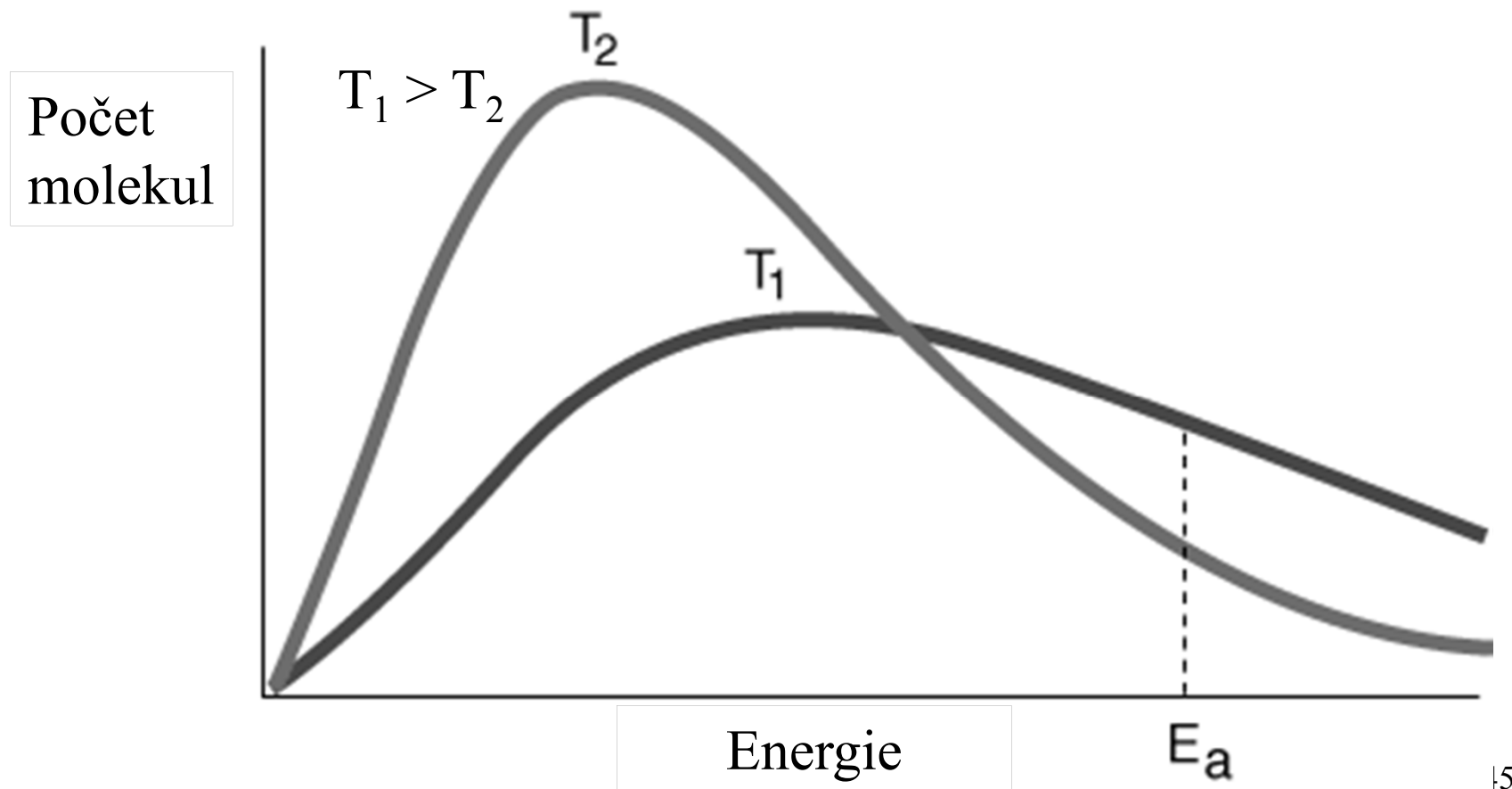
(b)



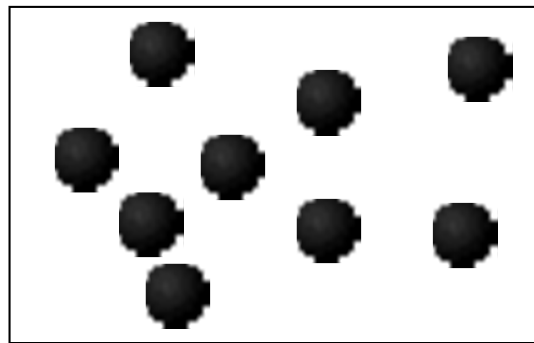
(c)

# Přechod do pevného skupenství

Boltzmanovo rozdělení – při ochlazování klesá kinetická energie



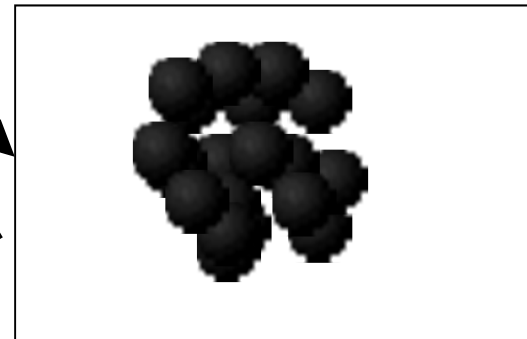
# Vznik nukleačních center



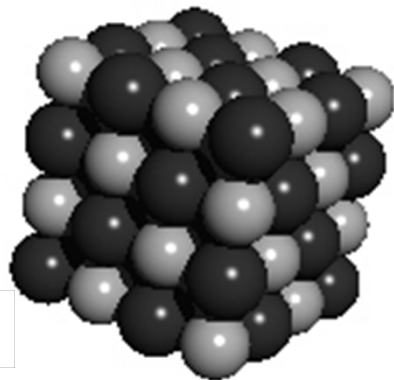
Roztok nebo tavenina

Ochlazování - klesá kinetická energie

Ochlazení – nukleace = náhodné vytvoření krystalizačního jádérka



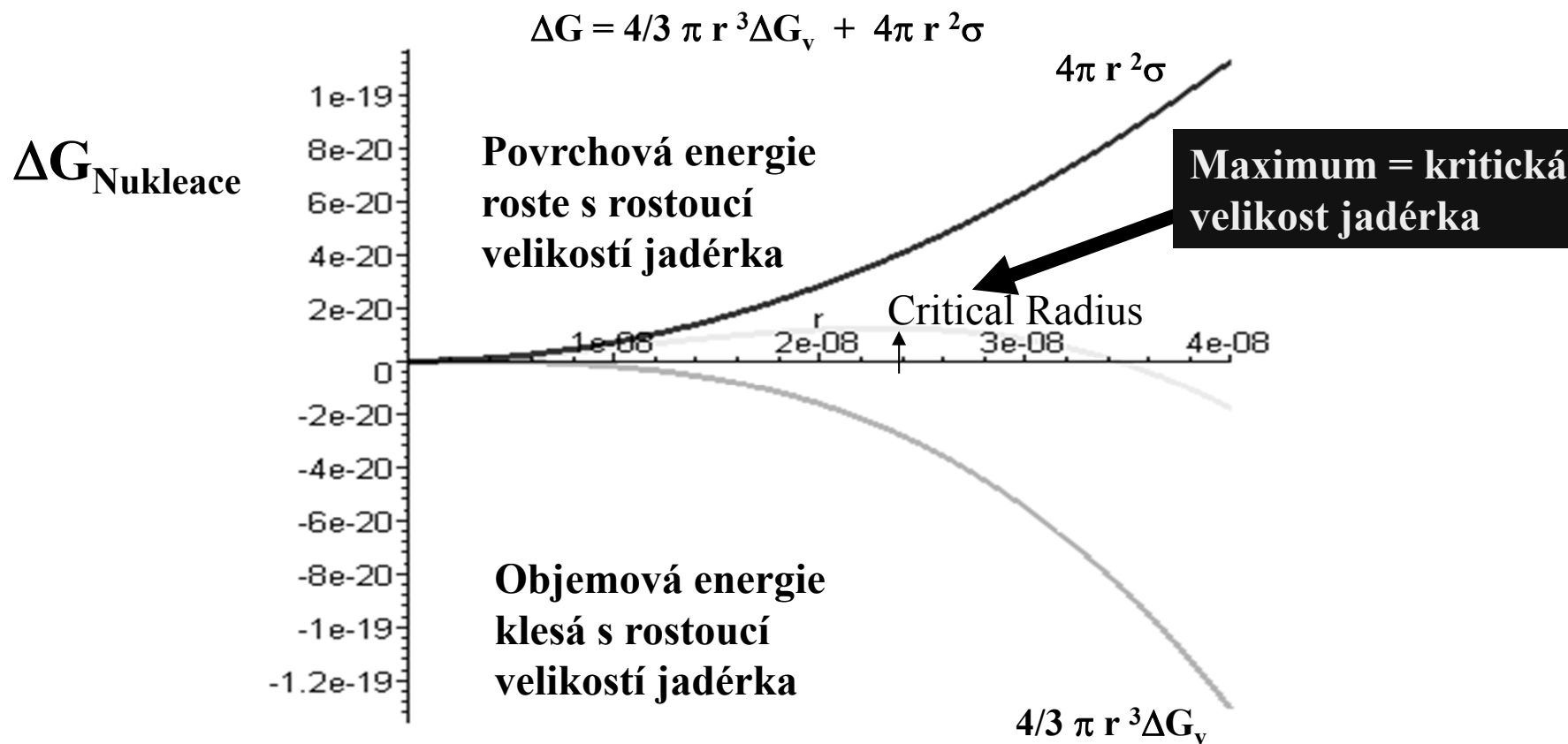
Krystalizační jádérko



Krystal

Růst krystalu

# Nukleace



# **Příprava monokrystalů**

**Vysokoteplotní metody  
Czochralski**

**Střední teploty  
Hydrotermální metoda  
Sublimace**

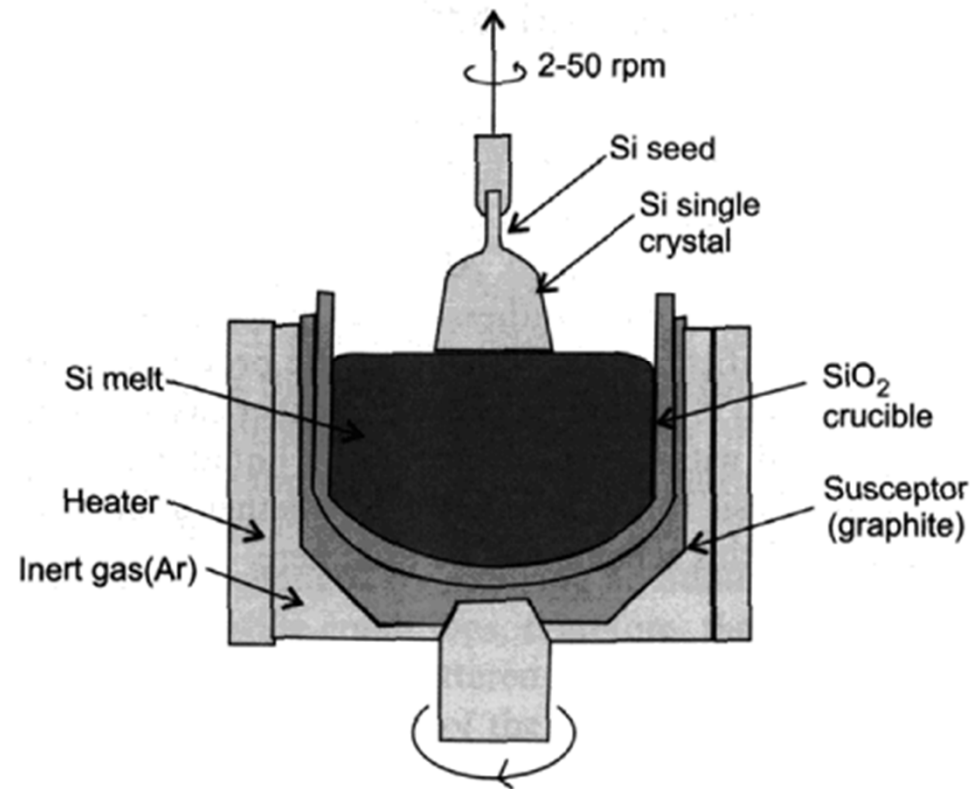
**Nízkoteplotní metody  
Krystalizace z roztoku**



# Příprava monokrystalů



**Jan Czochralski  
(1885–1953)**



## Příprava monokrystalů Si

$D = 300 \text{ mm}$

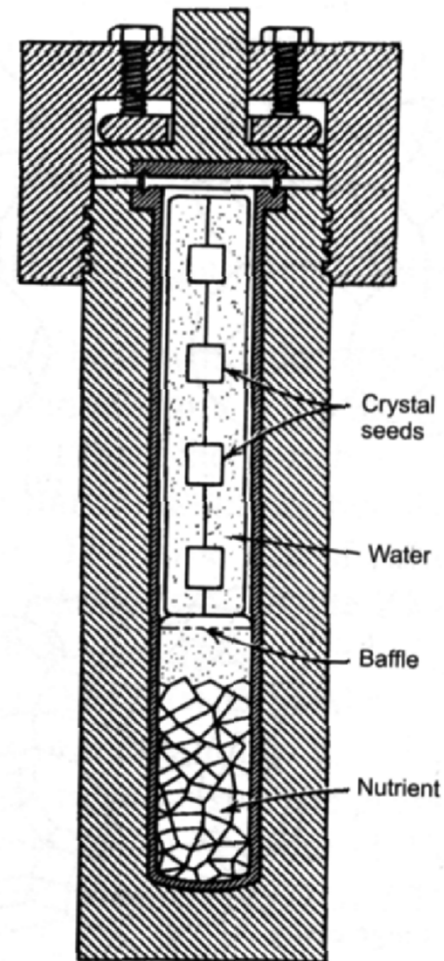
$l = 2 \text{ m}$

$m = 265 \text{ kg}$

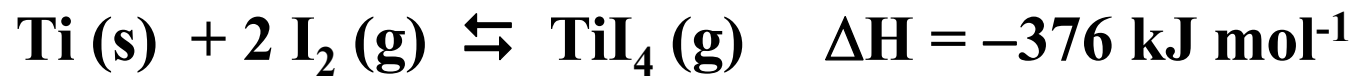
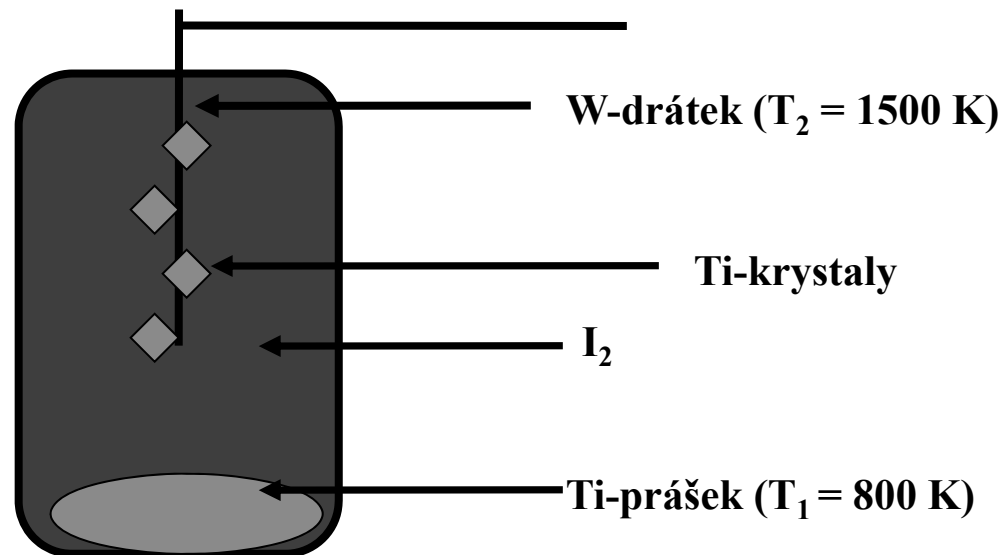


# Hydrotermální metoda

Teplotní gradient



## Van Arkelova metoda



**Rovnovážná reakce, exothermní:**

**transport z chladnějšího na horký konec**

# Krystalizace z roztoku

**KDP krystaly**  
**( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )**

**Přesycený roztok**

**Očkování**

**Pomalé chlazení**

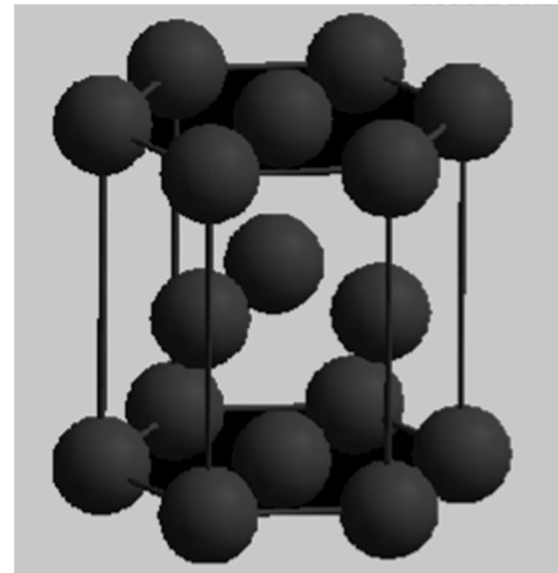
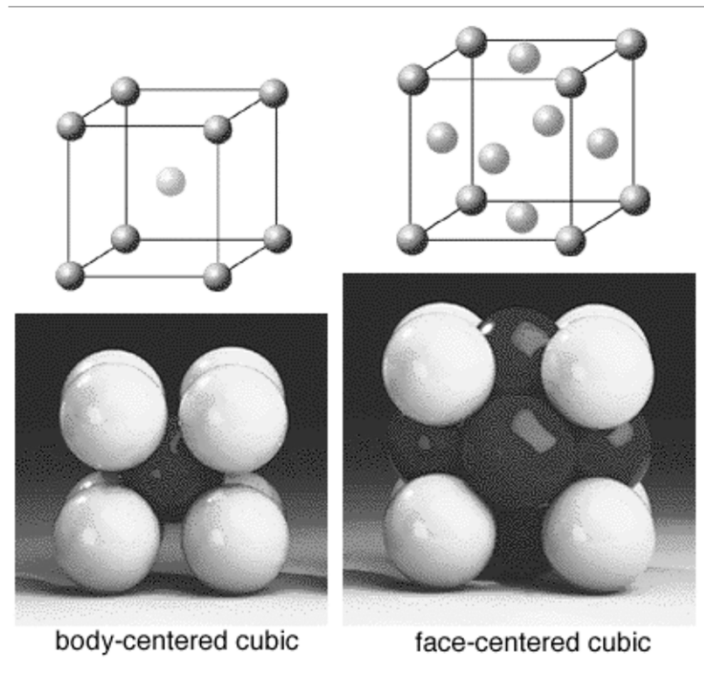


# Struktura kovů

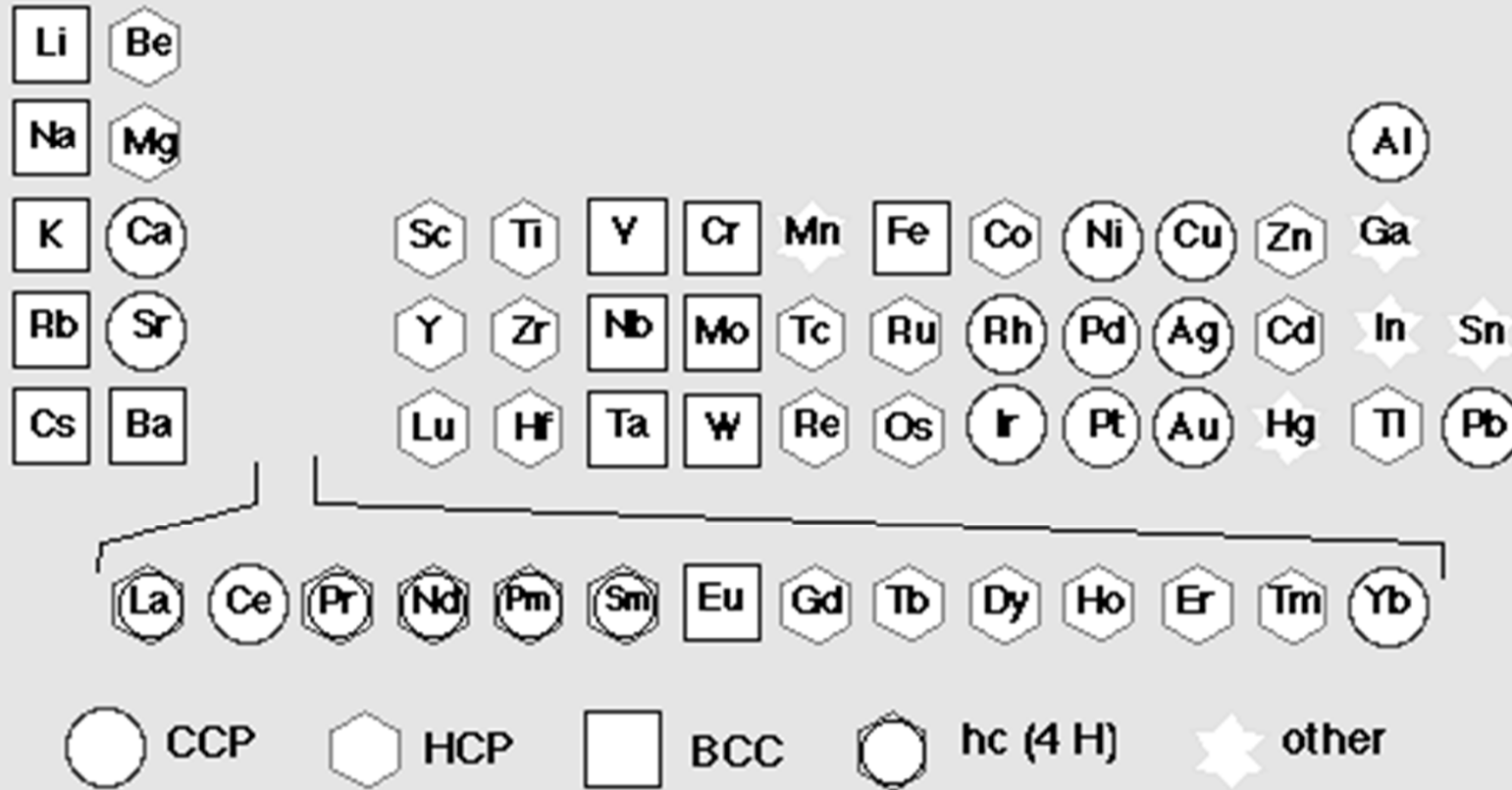
Nejtěsnější kubické uspořádání

Nejtěsnější hexagonální uspořádání

Tělesně centrovaná kubická mřížka

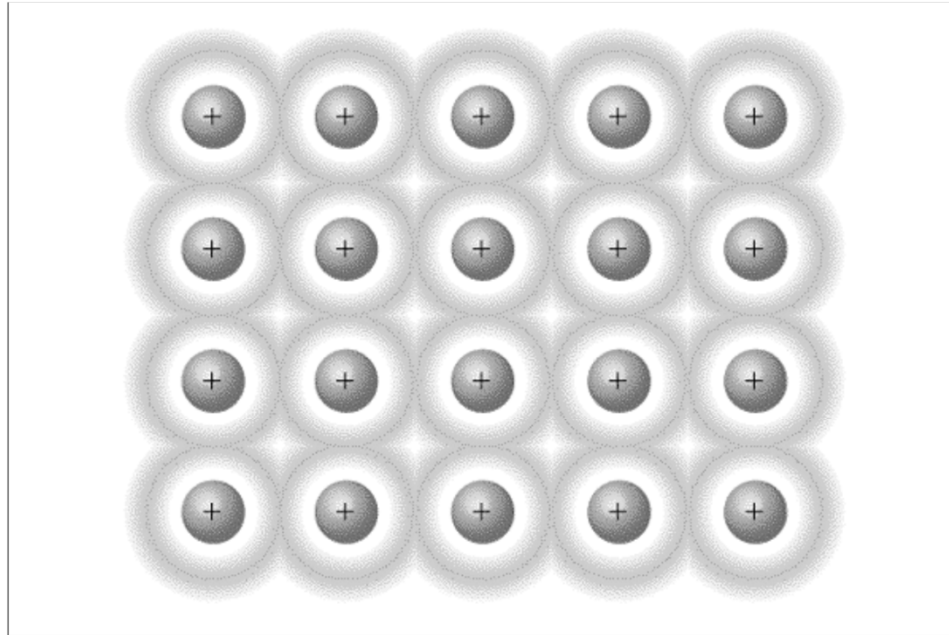


# Periodická tabulka struktur kovů



**CCP Nejtěsnější kubické uspořádání**  
**HCP Nejtěsnější hexagonální uspořádání**  
**BCC Tělesně centrovaná kubická mřížka**

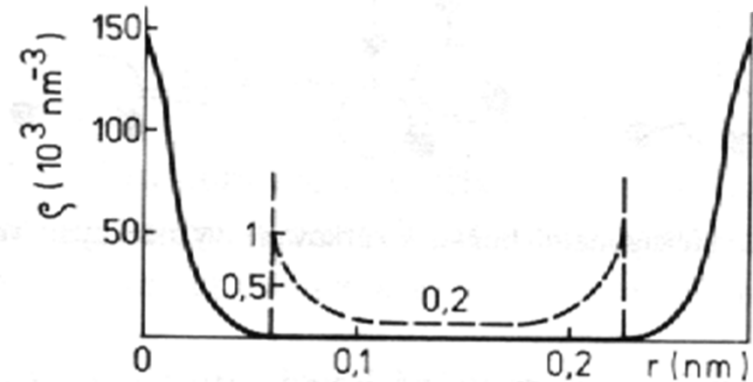
## Kovová vazba



**Al = 13 e**

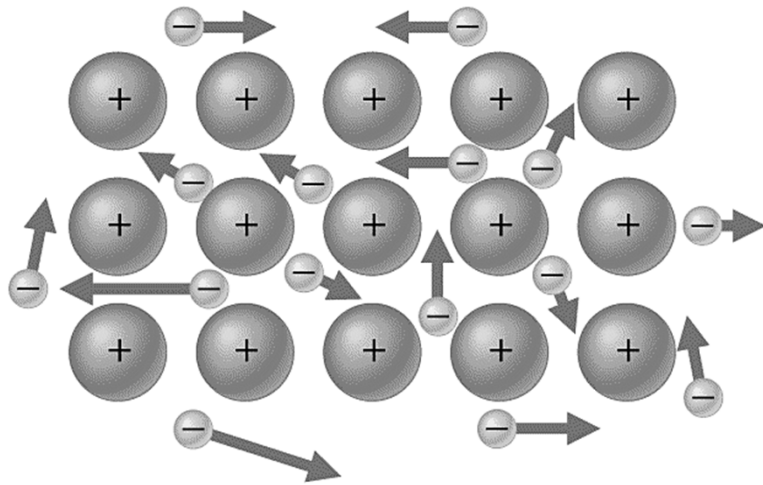
**Al v krystalu = 10.2 e**

**Řez elektronovou hustotou podél  
spojnice Al - Al v krystalu hliníku**





# Elektronový plyn



**Tepelná vodivost:**  
Přenos energie elektrony

## Elektrická vodivost:

Elektrony se pohybují volně v poli kladných nábojů jader

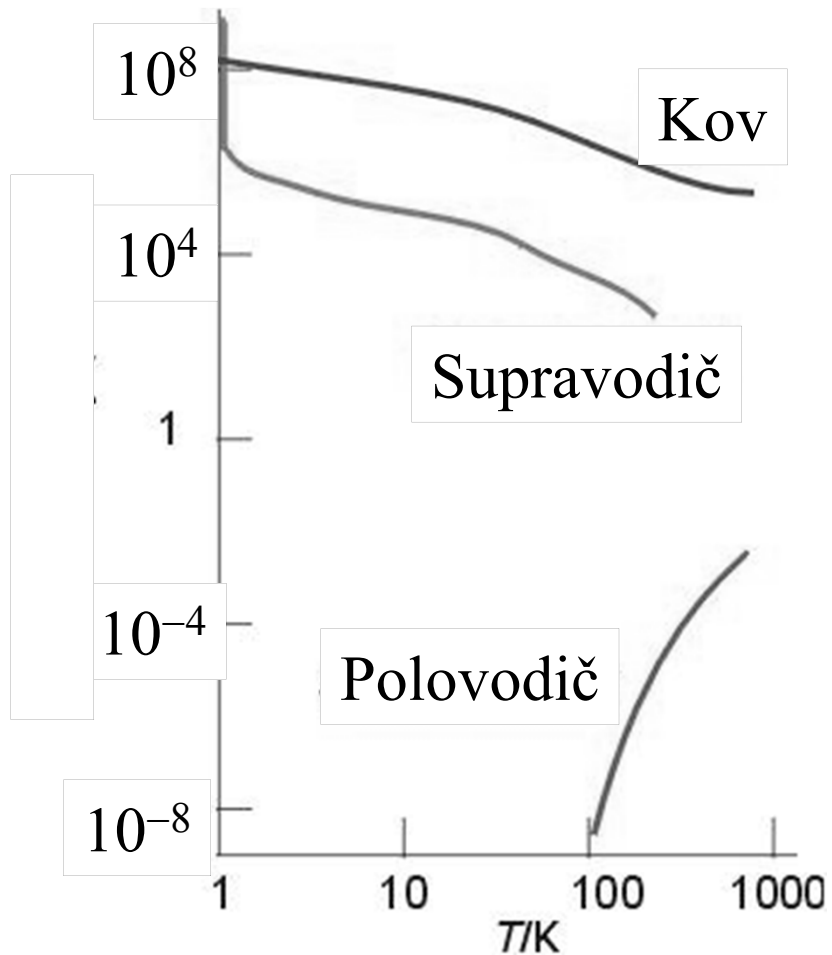
Elektrický odpor kovu roste s teplotou – větší kmity atomů

Elektrický odpor kovu roste s koncentrací nečistot – překážky pohybu elektronů

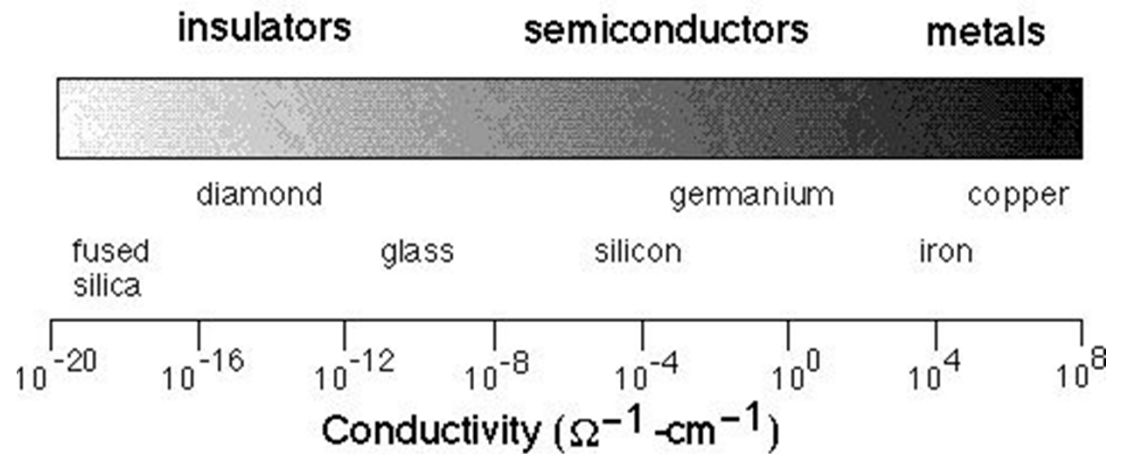
$$R = \frac{1}{\Sigma}$$

## Elektrická vodivost $\Sigma$ a odpor $R$

$\sigma$ , S cm



Specifická elektrická vodivost,  $\sigma$



$$R = \rho \frac{l}{A}$$

$$\rho = \frac{1}{\sigma}$$

$R$  = elektrický odpor,  $\Omega$

$\rho$  = specifický elektrický odpor,  $\Omega \text{ m}$

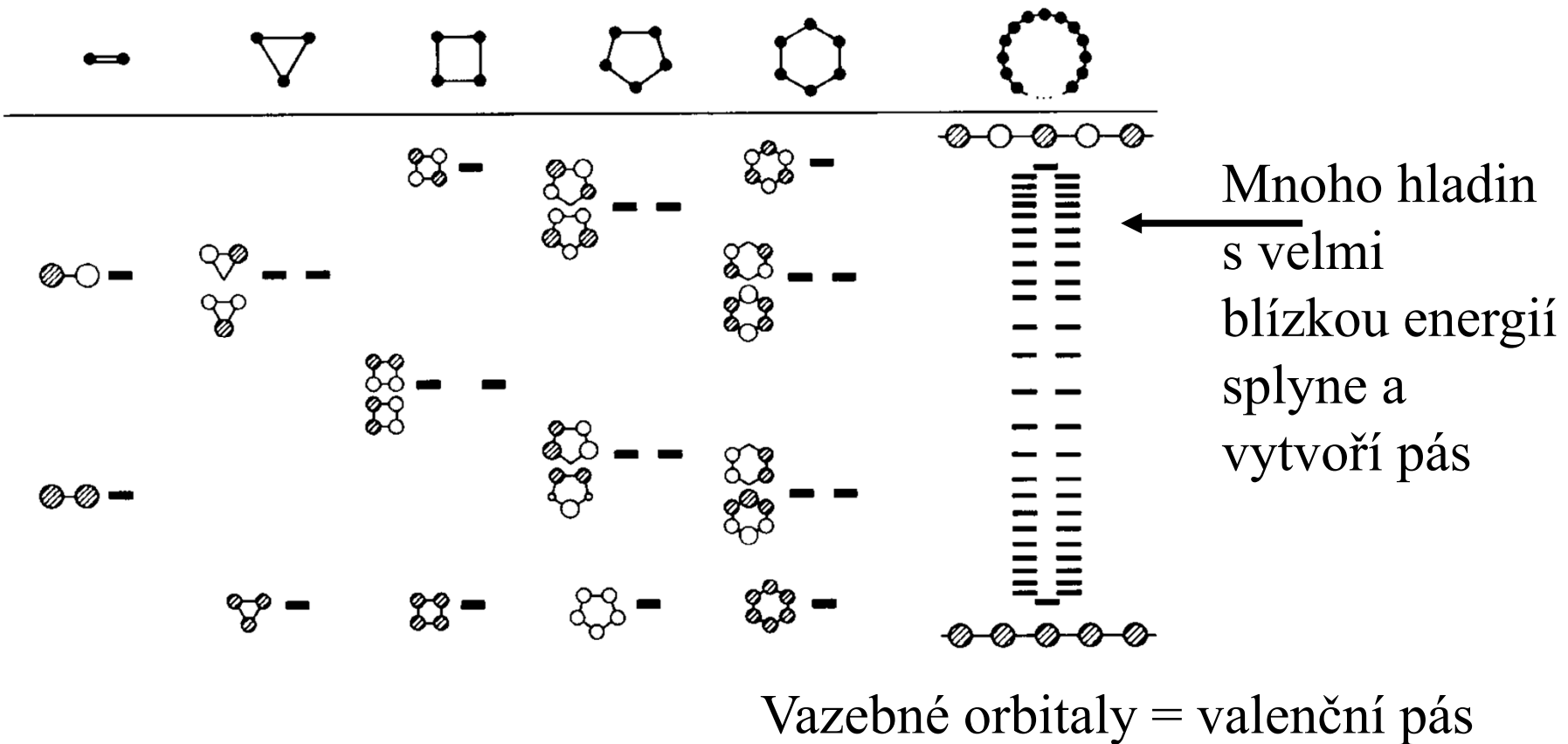
$L$  = délka vodiče, m

$A$  = průřez vodiče,  $\text{m}^2$

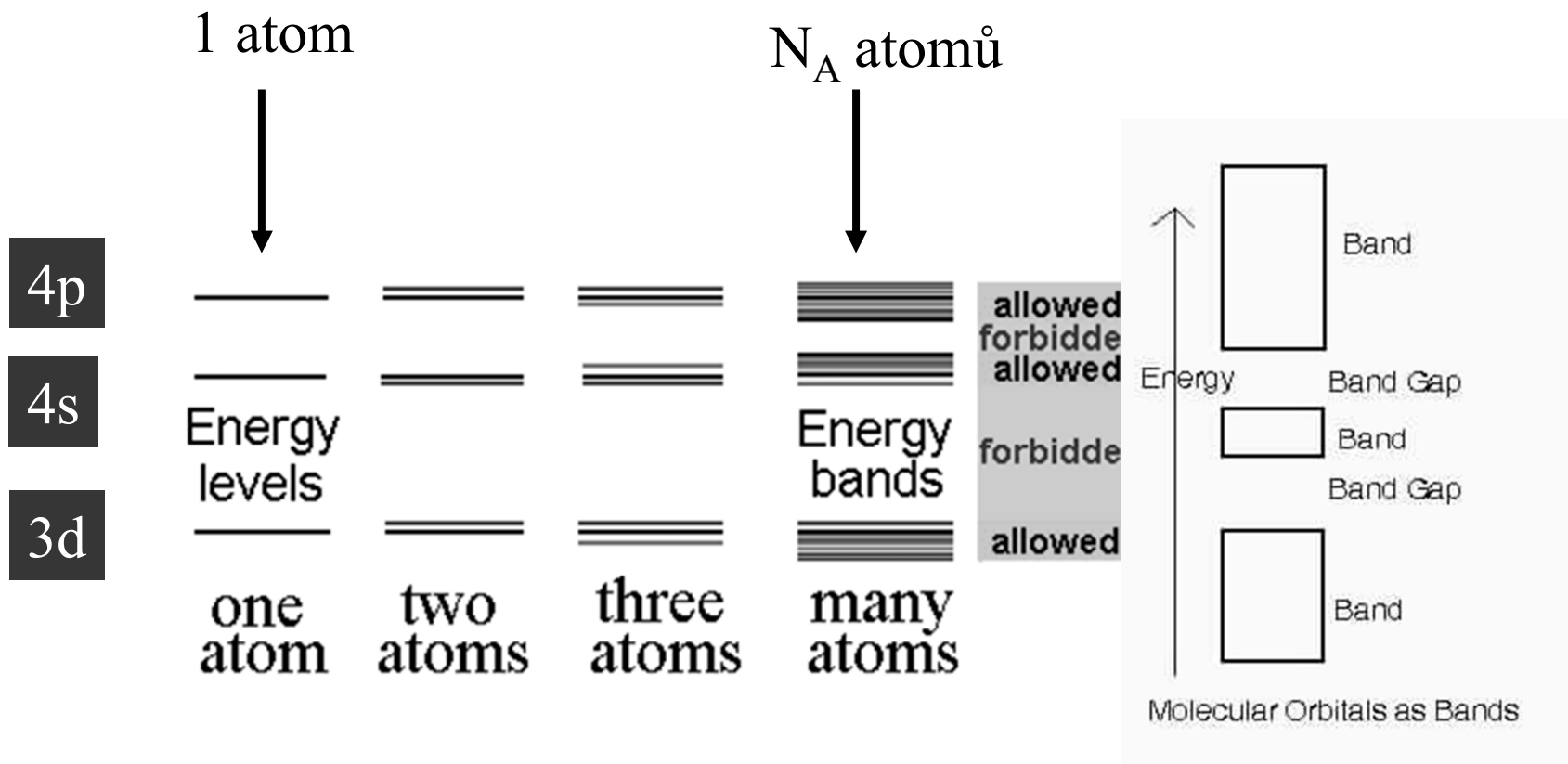
# Pásová teorie

MO pro 2, 3, 4, ...,  $N_A$  atomů

Protivazebné orbitály = vodivostní pás

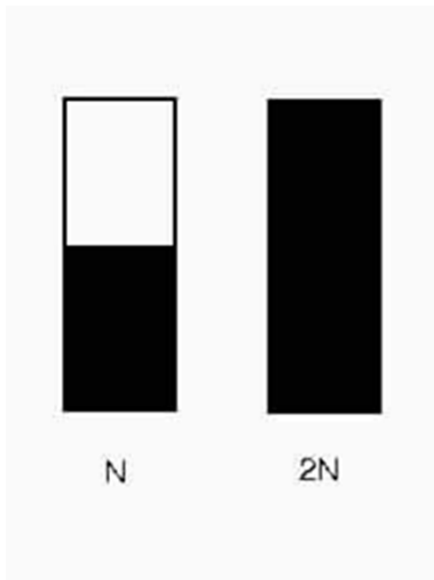


# Pásová teorie



Energie elektronů je kvantována = mohou mít jen určité hodnoty energie, obsazovat jen povolené hladiny, nesmí se vyskytovat v zakázaných pásech.

# Zaplňování pásů elektrony



$N$  atomů, každý s 1 elektronem

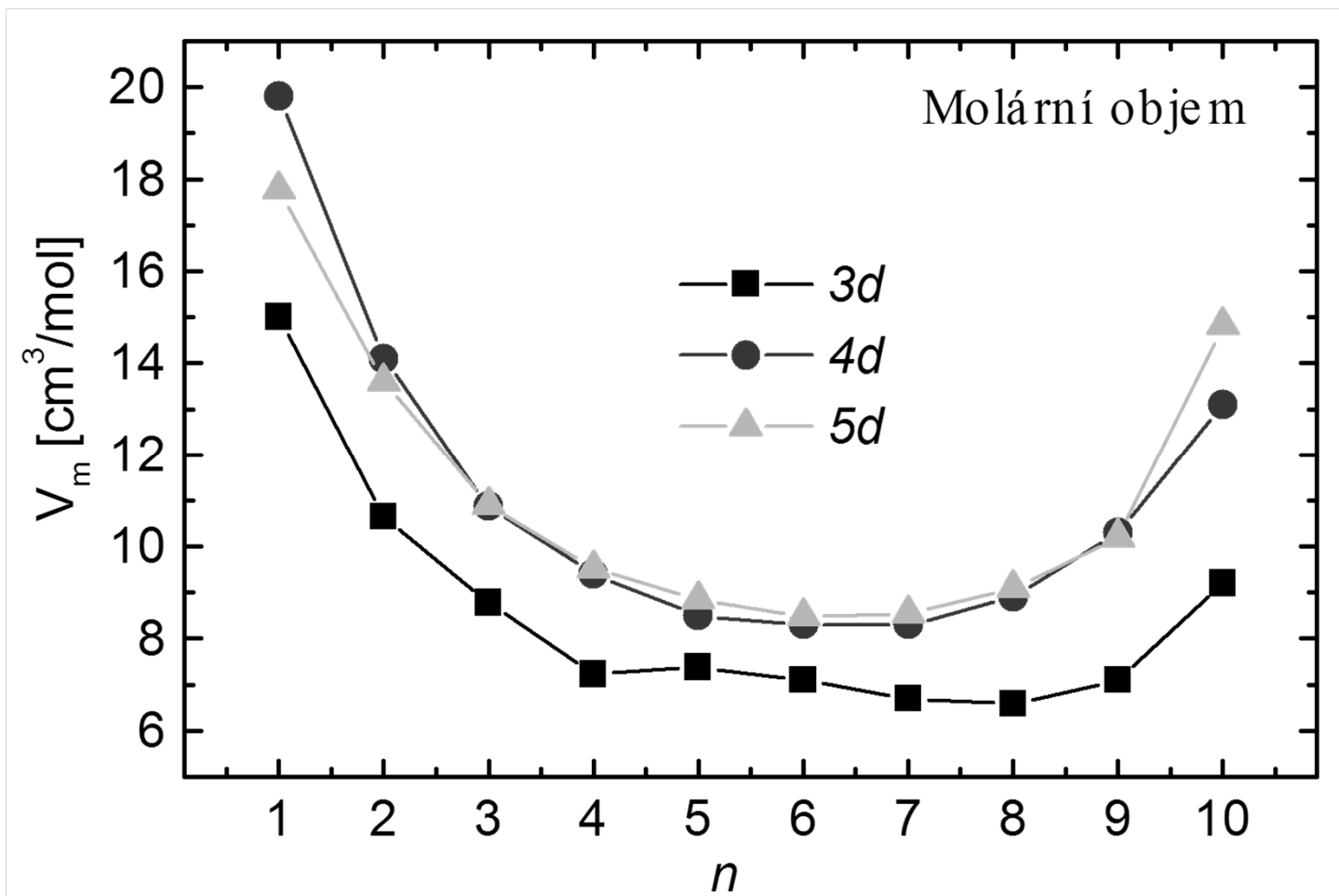
$N$  hladin v pásu

obsazují se dvojicemi elektronů

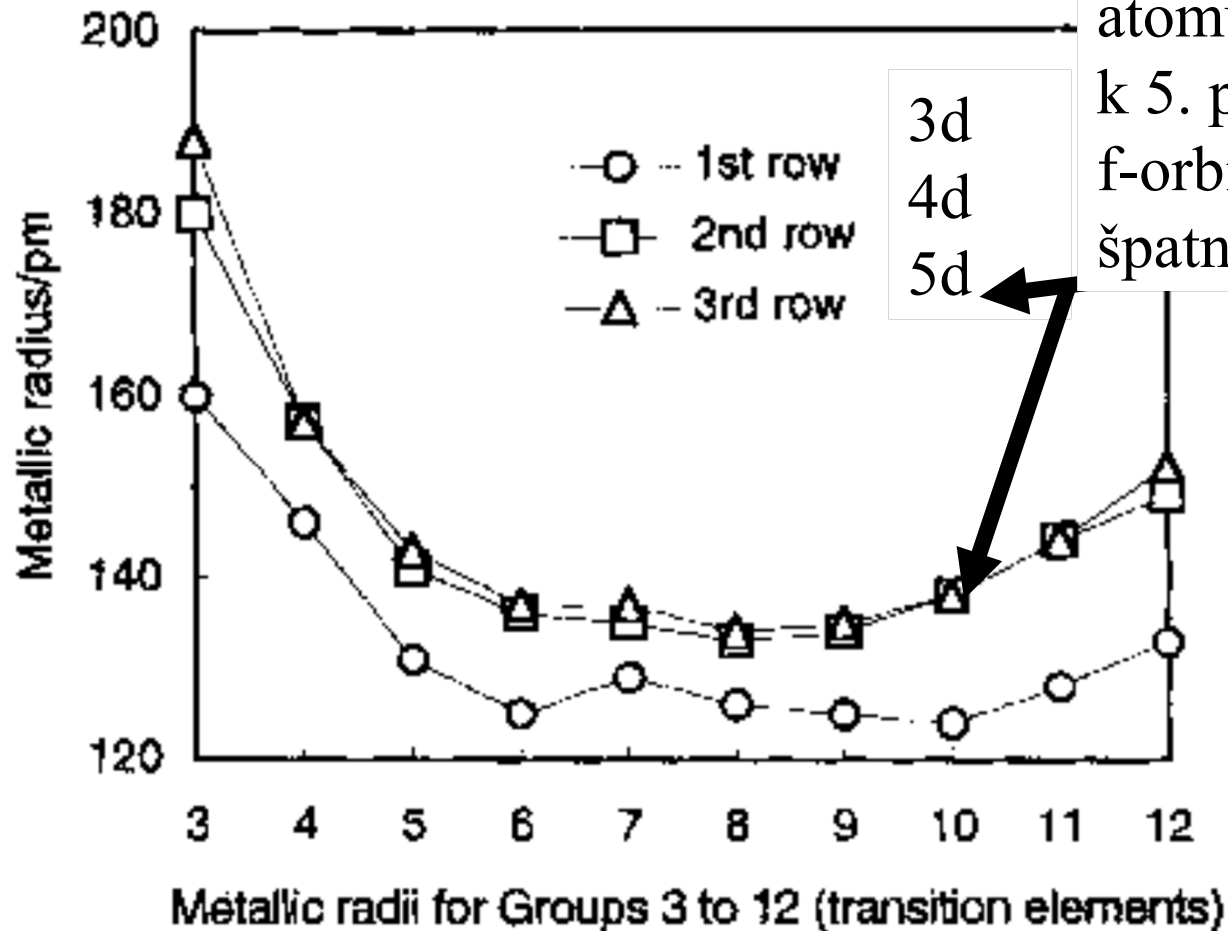
$N/2$  hladin zaplněno

$N/2$  hladin neobsazeno

## Síla kovové vazby = Molární objemy přechodných kovů



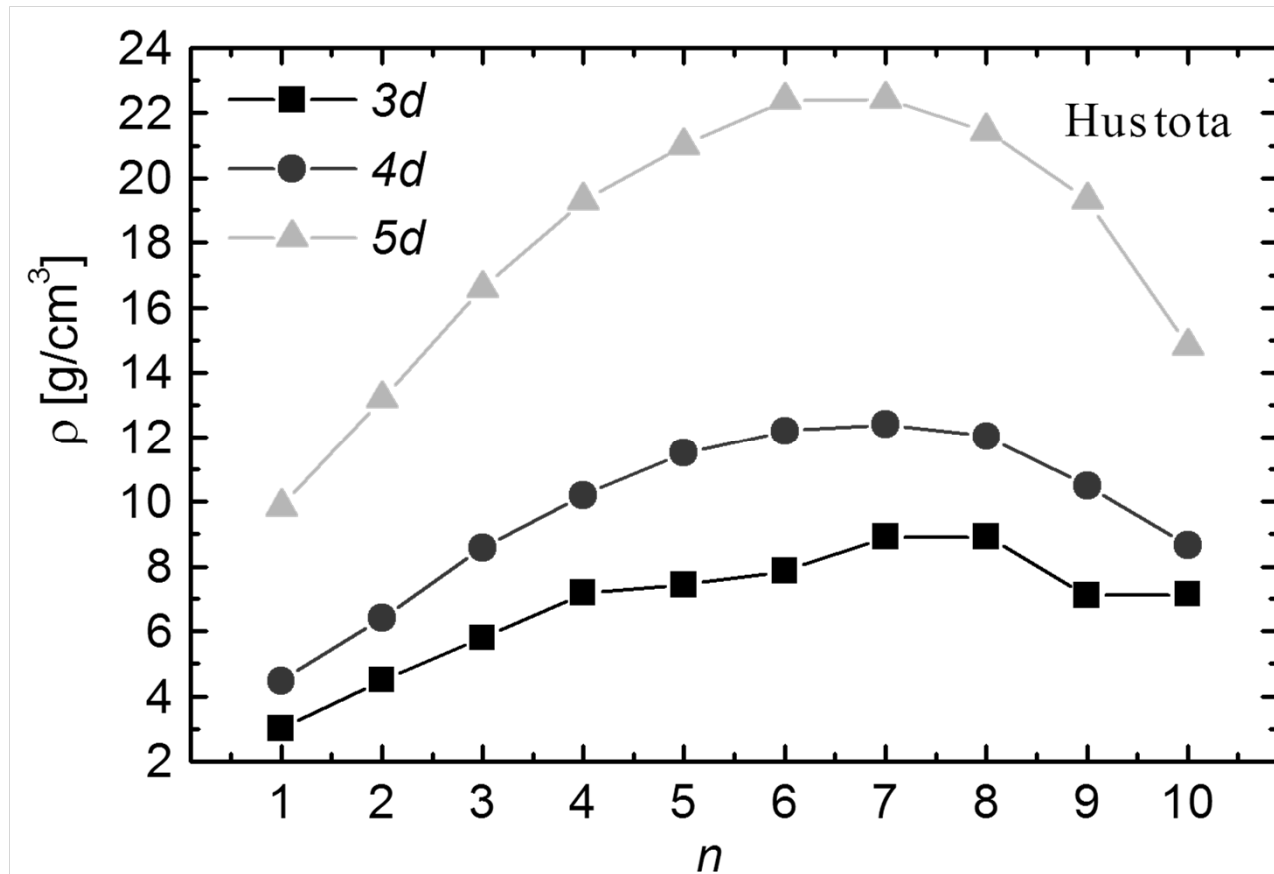
## Atomové poloměry přechodných kovů, pm



Malý nárůst velikosti atomů při sestupu od 4. k 5. periodě – zaplněné f-orbitaly lanthanoidů špatně stíní náboj jádra

3d  
4d  
5d

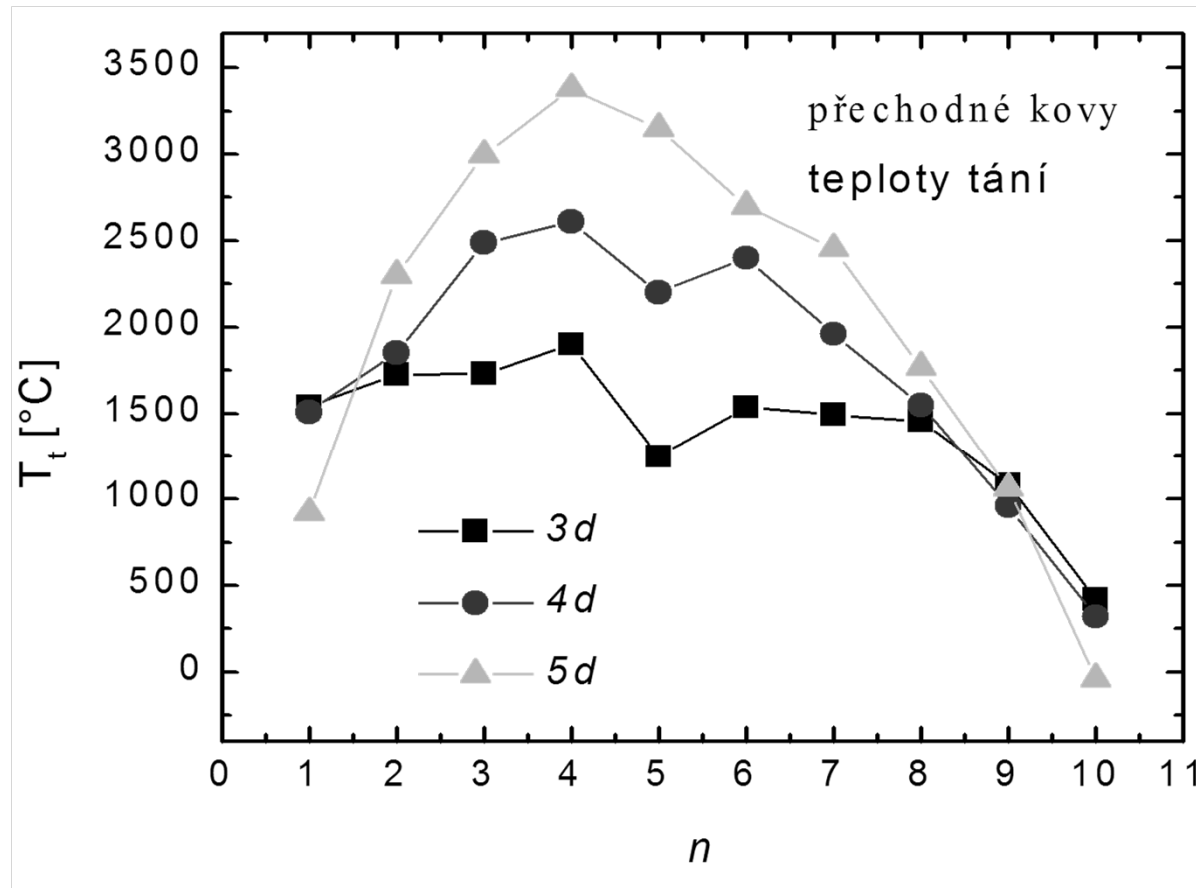
## Hustota přechodných kovů



Os 22.5 g cm<sup>-3</sup>  
Ir 22.4 g cm<sup>-3</sup>

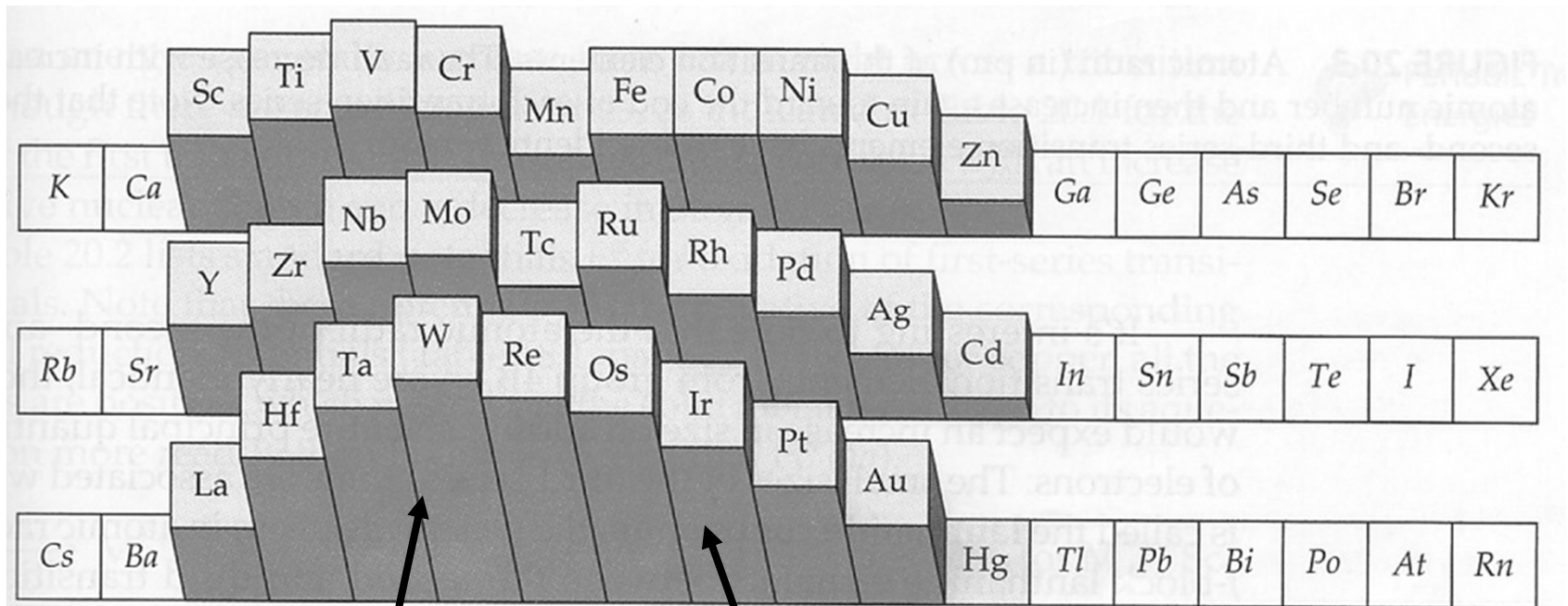


# Teploty tání přechodných kovů



Teplota tání = Síla kovové vazby

# Teploty tání přechodných kovů



Zaplňování vazebných orbitalů  $t_{2g}$  (pásů)

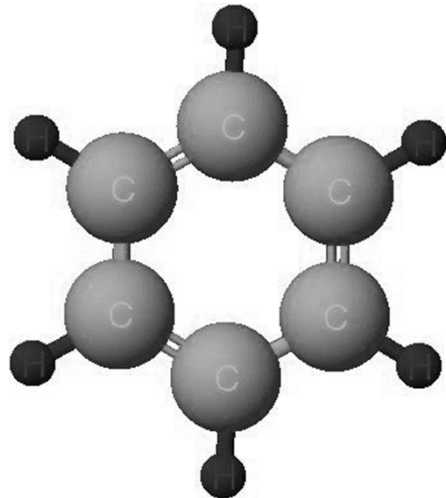
Zaplňování protivazebných orbitalů  $e_g$  (pásů)

## Kapalná rtuť

Kov	El. konf.	T. tání, °C	$\Delta H_{\text{tání}}$ , kJ mol <sup>-1</sup>
Au	5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>	1064	12.8
Hg	5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	-39	2.3

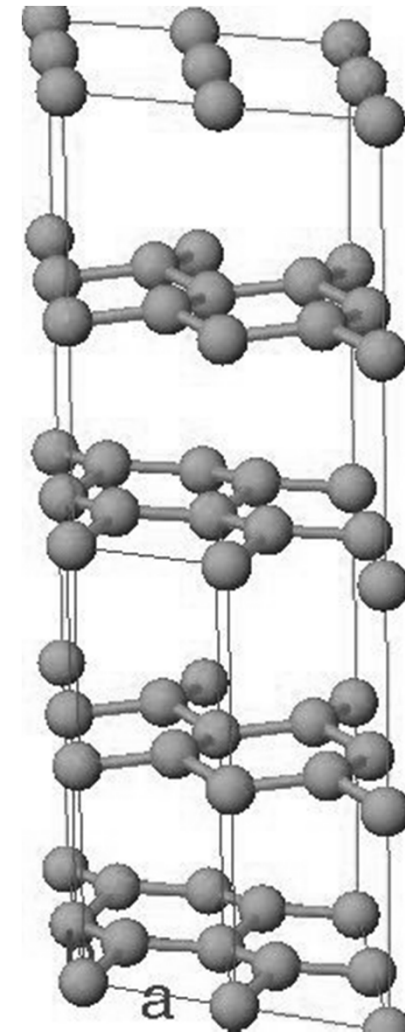
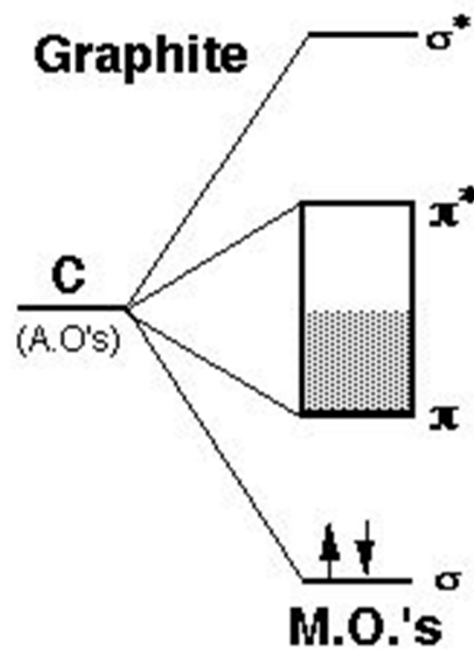
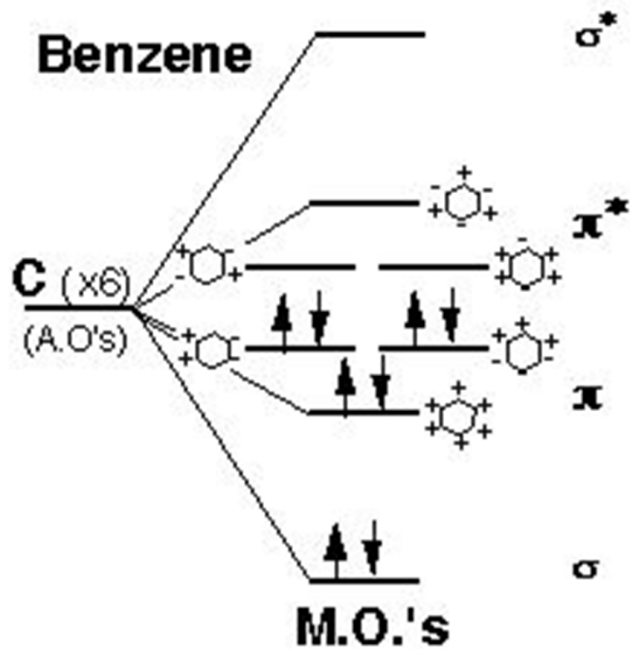
Lanthanidová kontrakce, sníží se energie pásu 6s, vzdálí se od 6p pásu.

6s<sup>2</sup> inertní pár

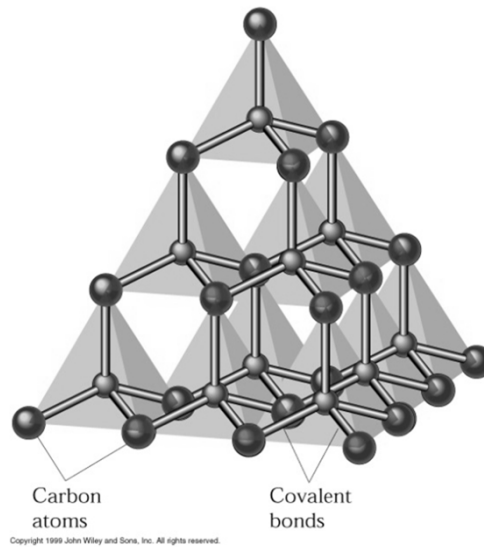
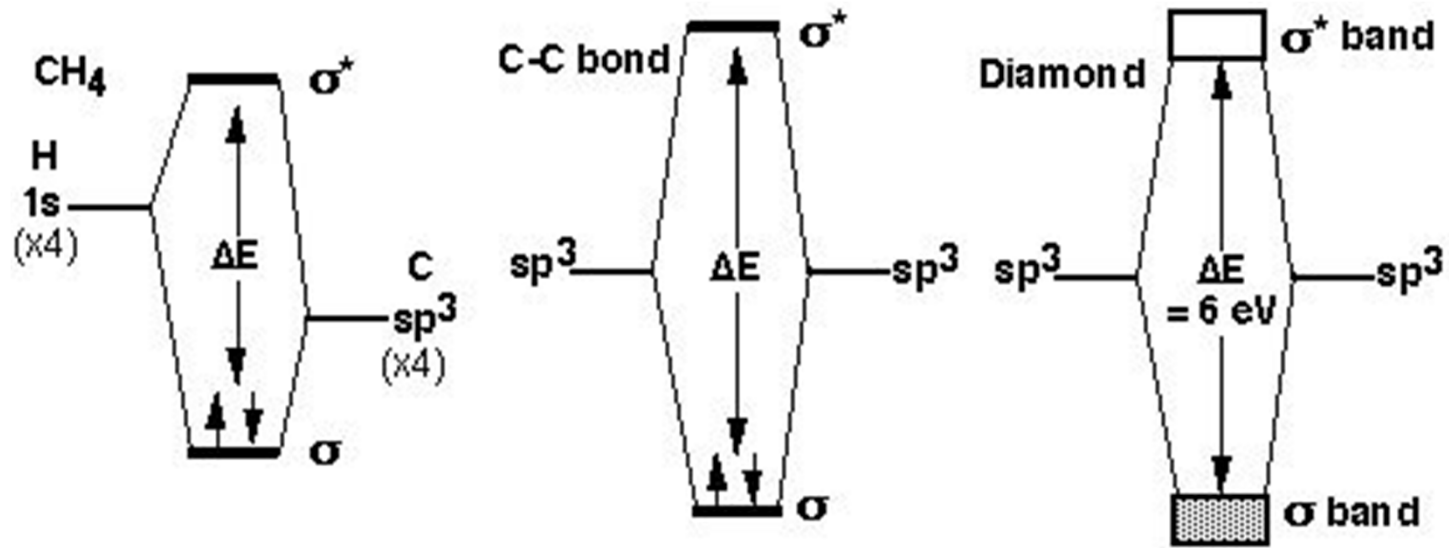


## Pásky v grafitu

Grafit je elektrický vodič  
Vodivost ve vrstvách



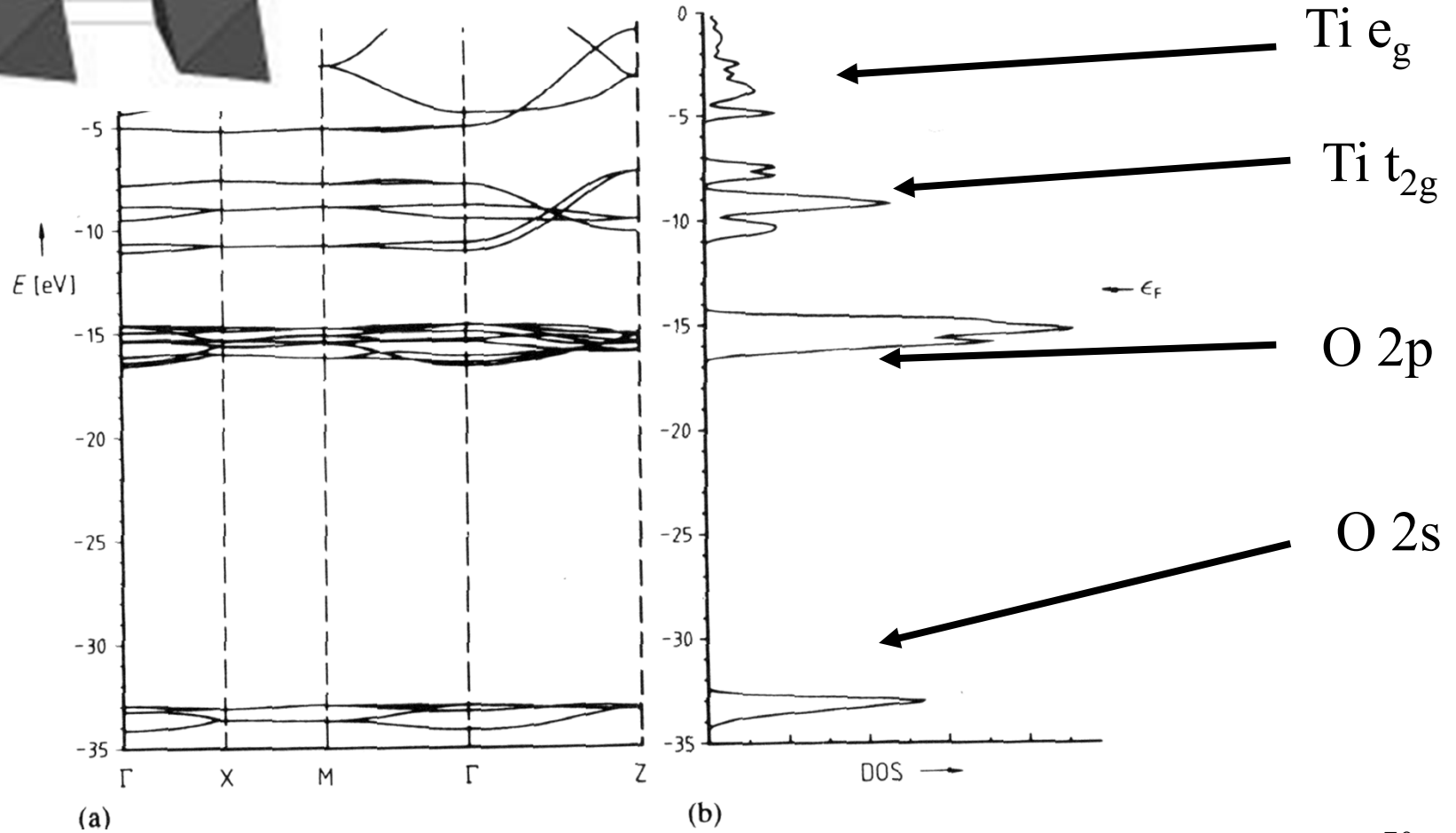
# Pásy v diamantu





# Hustota hladin v TiO<sub>2</sub>

Pásy vzniklé převážně z orbitalů:



# Fermiho hladina

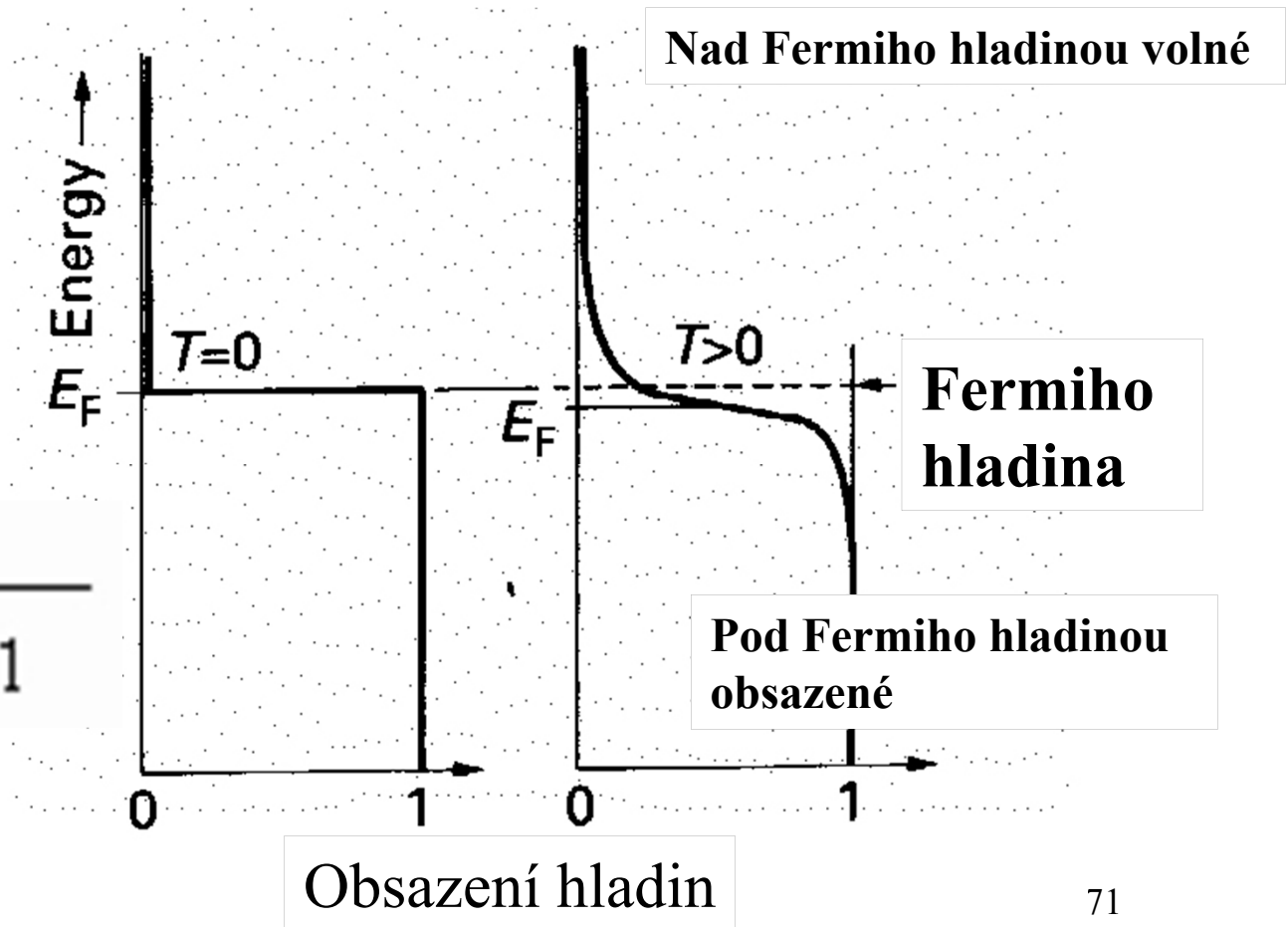
$E_f$  hladina má pravděpodobnost obsazení  $1/2$

hladiny

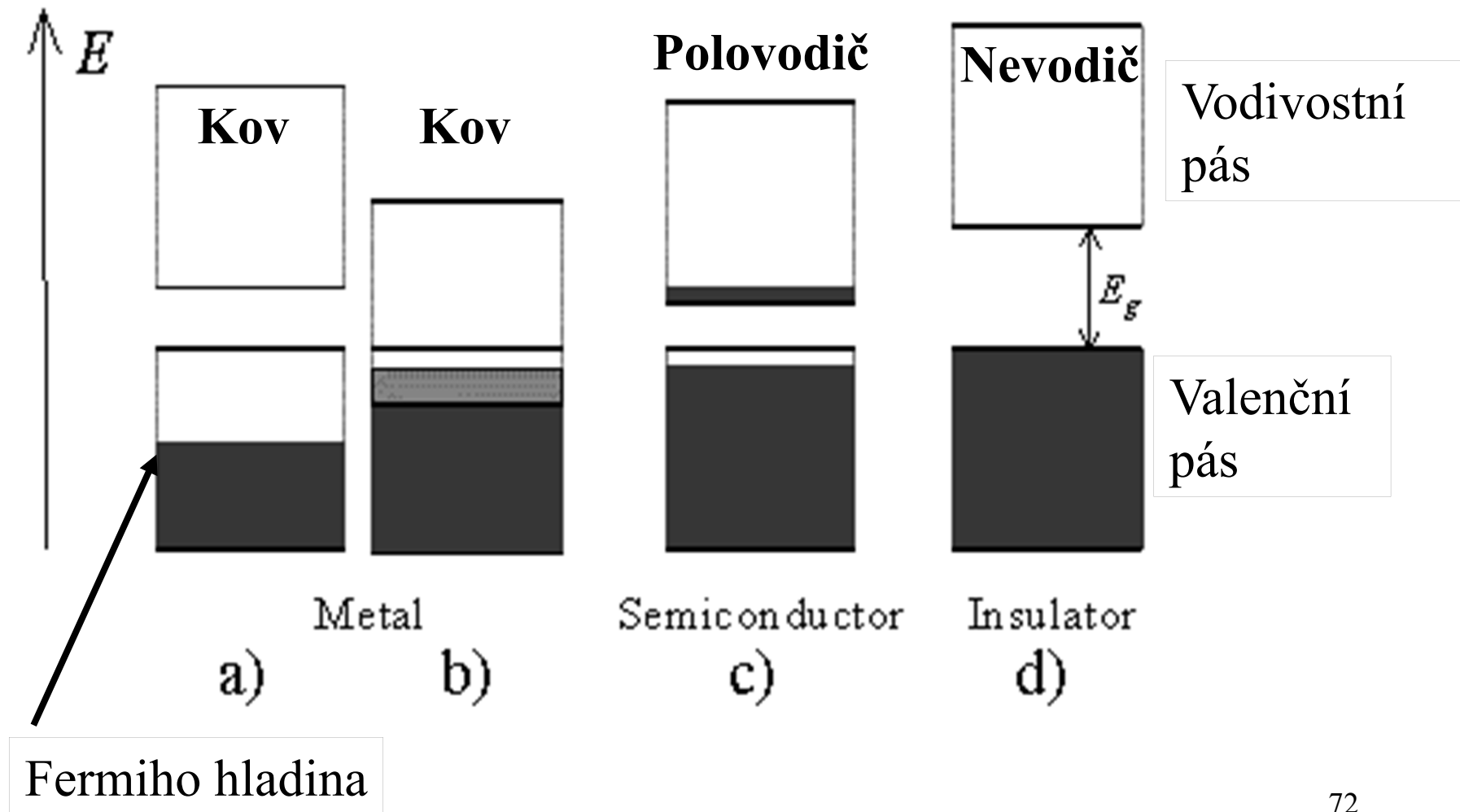
$E < E_f$  obsazené

$E > E_f$  prázdné

$$P = \frac{1}{e^{(E-E_f)/kT} + 1}$$



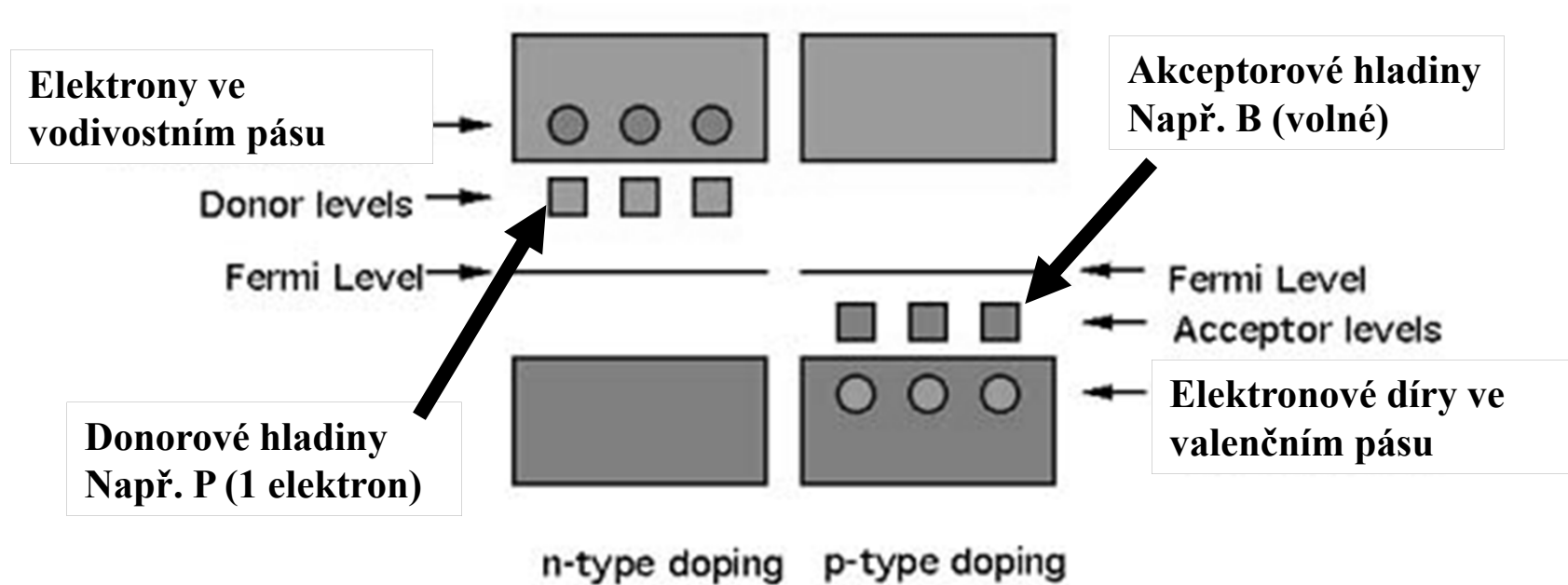
# Kovy, vlastní polovodiče, nevodiče





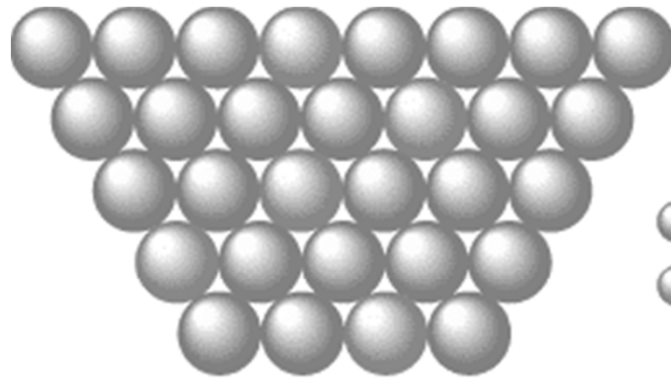
# Dopované polovodiče

## Křemíkové polovodiče typu n a p



# Slitiny

Substituční



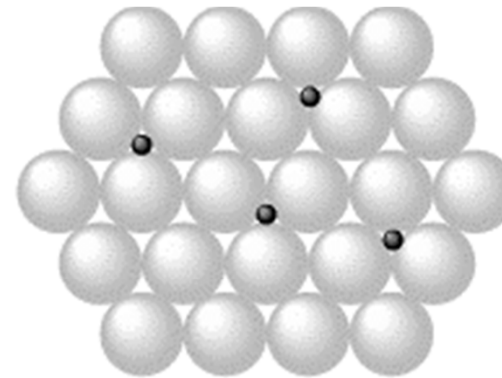
● copper  
● zinc

Brass

(a)

Tuhý roztok  
Podobná velikost atomů

Intersticiární



● iron  
● carbon

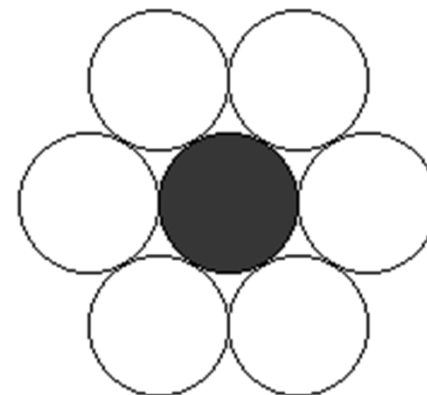
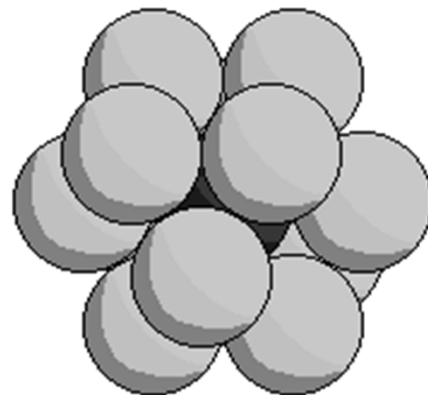
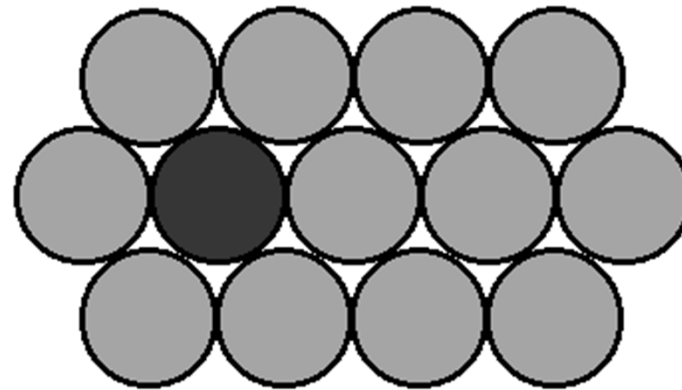
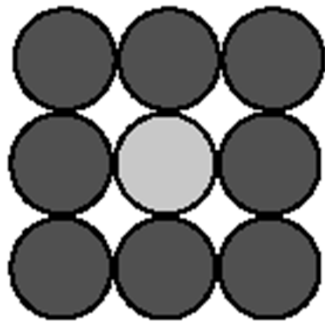
Steel

(b)

Zaplnění mezer malými atomy  
(C, N, H)  
Pokud stálý poměr kov/nekov  
Intersticiární sloučenina ( $\text{Fe}_3\text{C}$ )

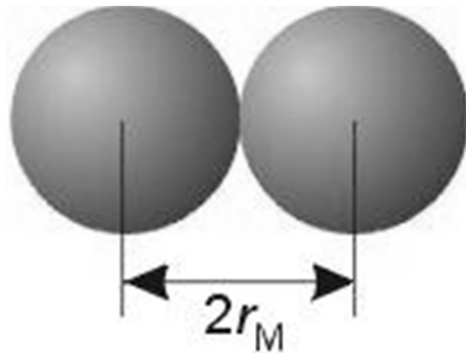
# Koordinální číslo

Koordinální číslo = počet nejbližších sousedů

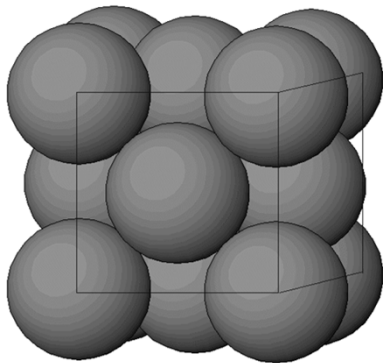


# Velikost atomů a iontů

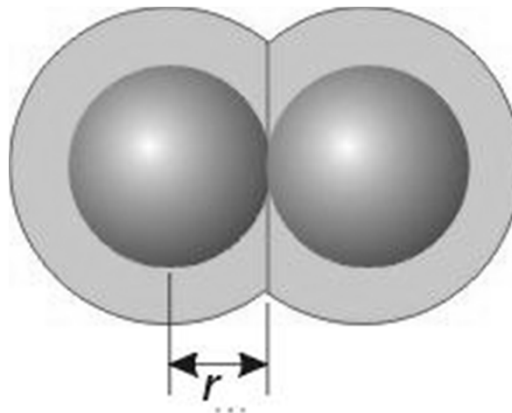
Kovová



**1** Metallic radius

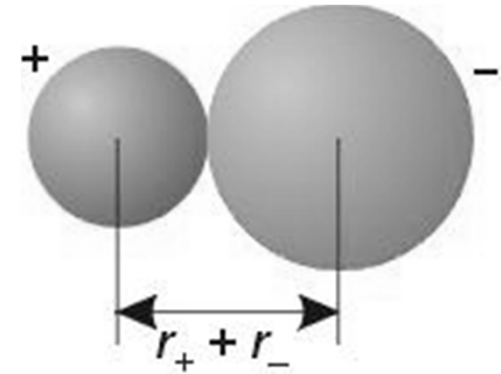


Kovalentní



**2** Covalent radius

Iontová



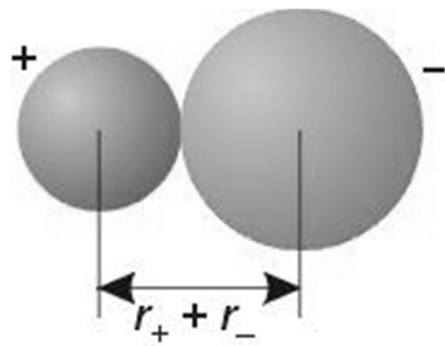
**3** Ionic radius

$r(\text{O}) = 140 \text{ pm}$

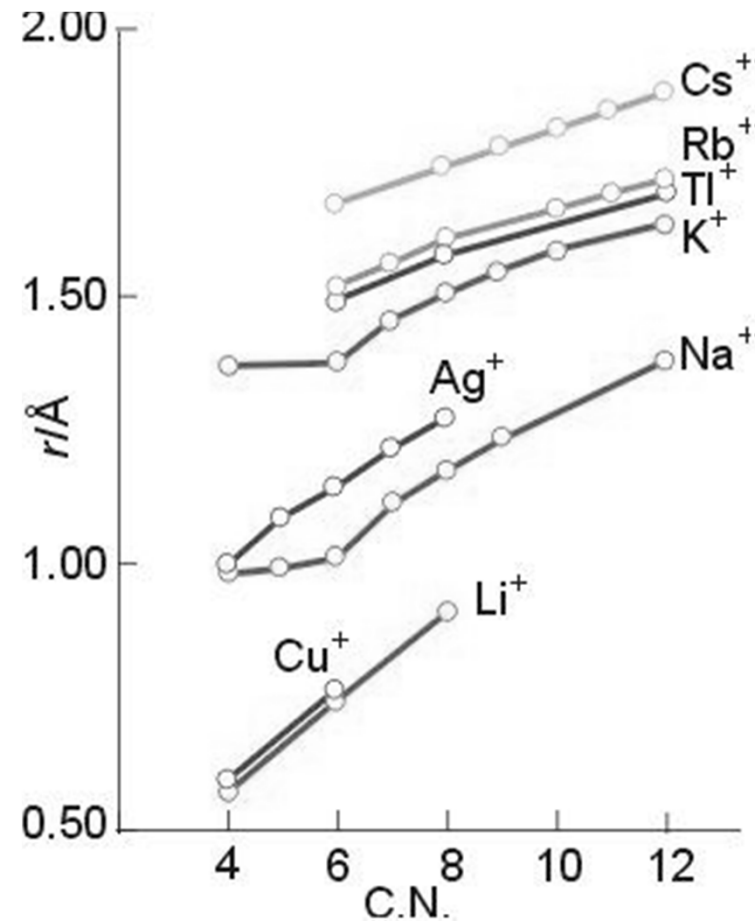


# Iontový poloměr

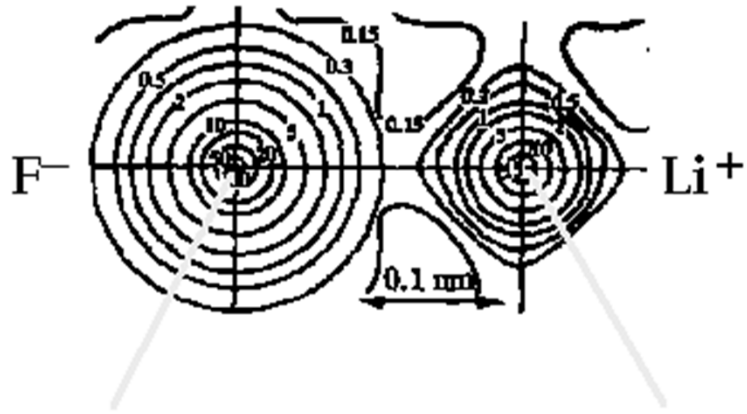
Iontový poloměr roste s rostoucím koordinačním číslem



**3** Ionic radius



Koordinační číslo



Průběh  
elektronové  
hustoty

