

Skupenské stavy

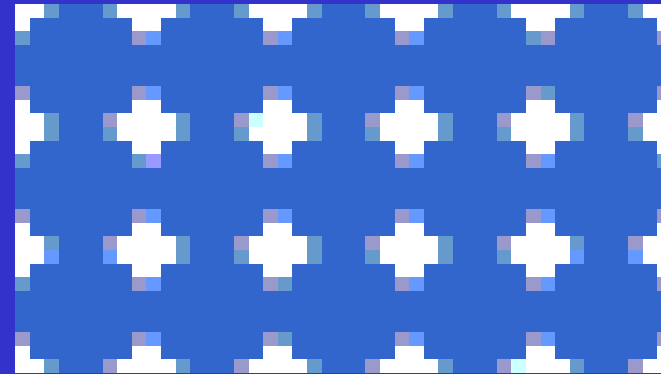


Plyn

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

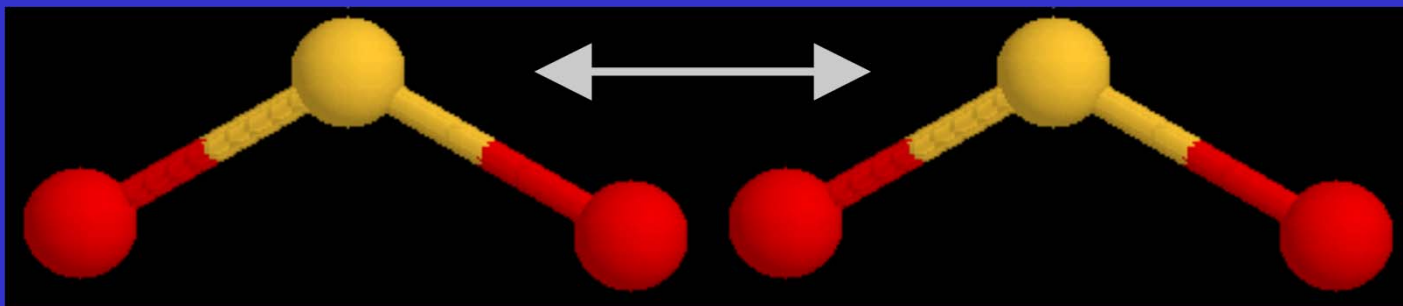
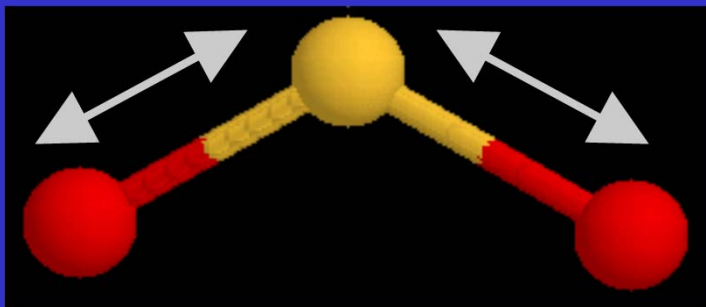


Kapalina

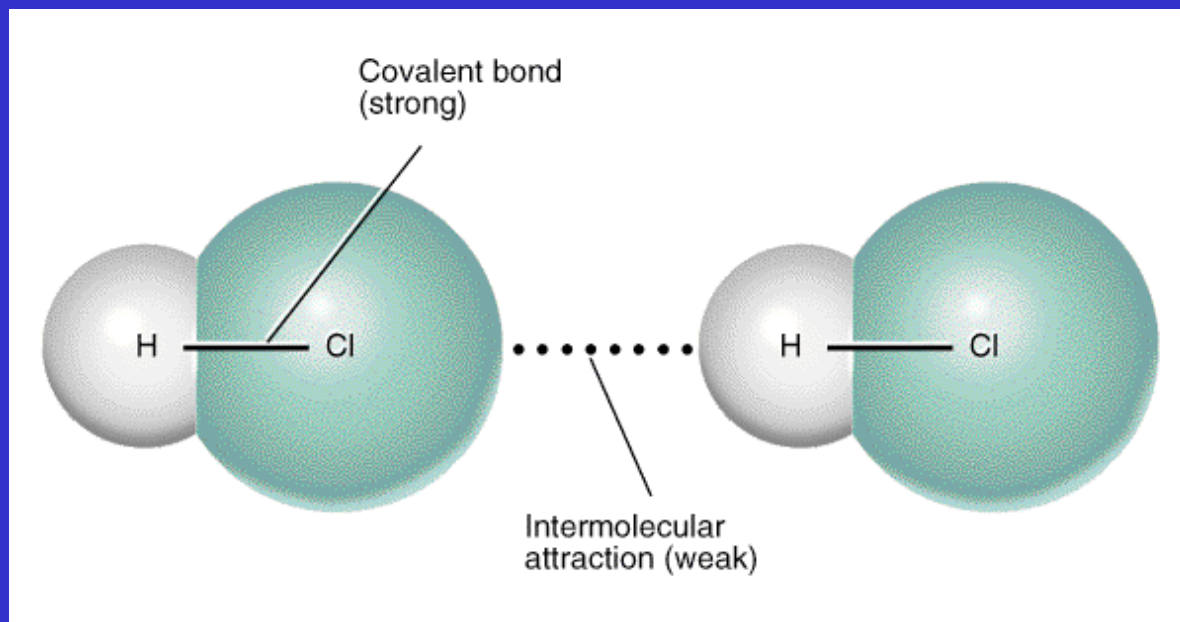


Molekulový krystal

Rozdíl mezi kovalentní vazbou a mezimolekulovými silami



Typ vazby	Energie, kJ mol ⁻¹
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

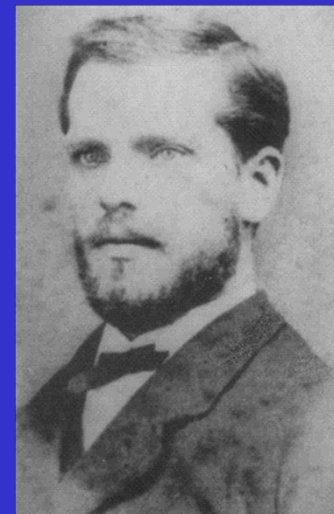
dipol – dipol → orientační, Keesom

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

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



Dipolový moment - μ

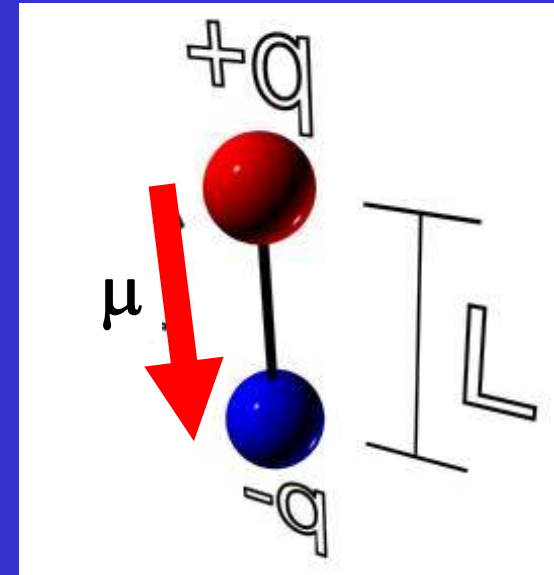
proton a elektron, vzdáleny 1 Å

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

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

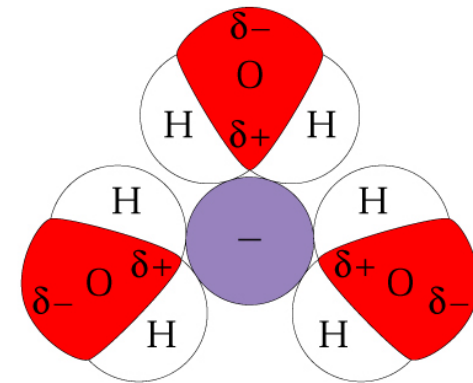
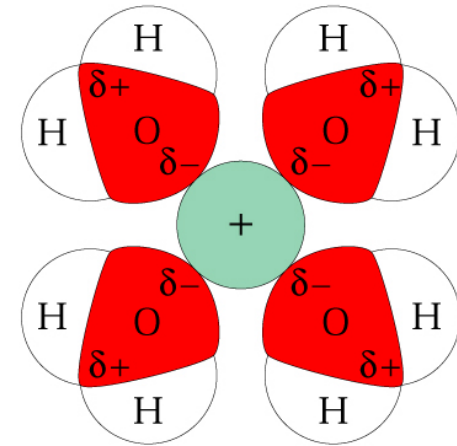
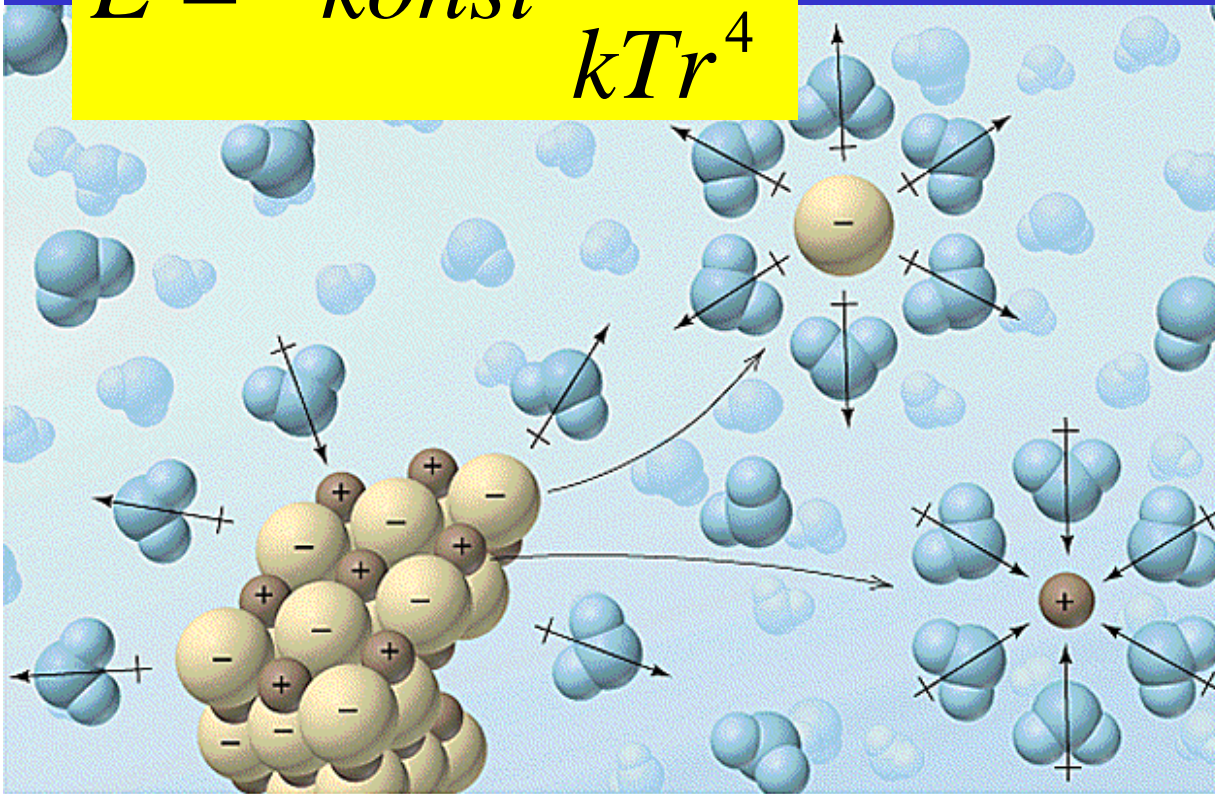
dipolový moment **4.80 D**

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



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

μ = dipolový moment

r = vzdálenost

T = teplota

k = Boltzmannova konstanta

Hydratace/solvatace iontů

Interakce klesá s rostoucí velikostí iontu



K^+ slabá

Rb^+ nulová

Cs^+ negativní



Interakce klesá

Interakce roste s rostoucím nábojem iontu



Ion-dipol



Polární koord. vazba

Interakce roste

Solvatace elektronů

Sodík rozpuštěný v kapalném amoniaku



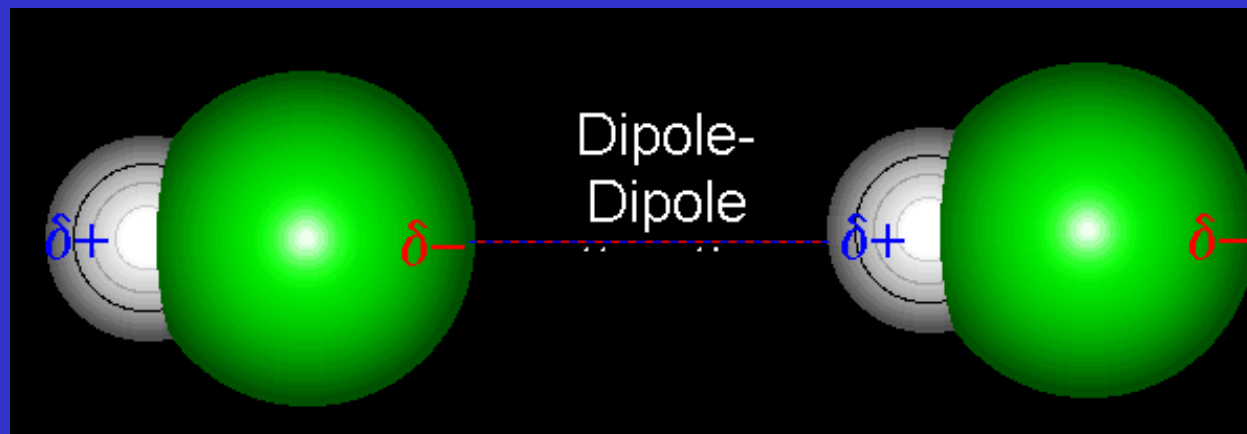
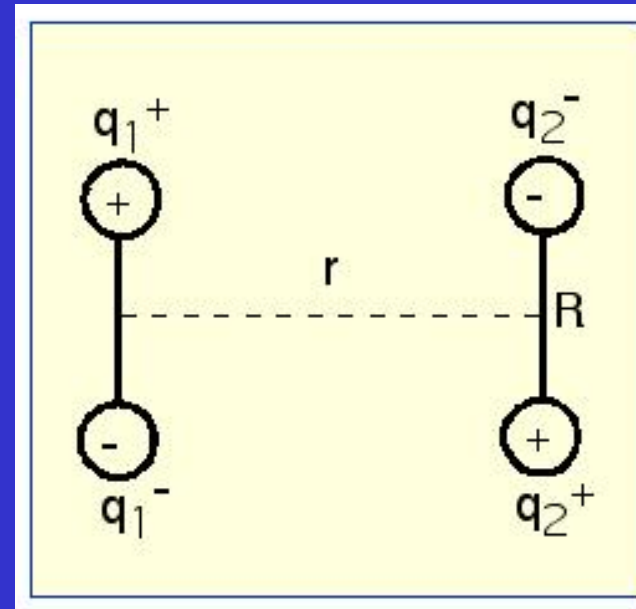
Modrý elektricky vodivý roztok

Silné redukční činidlo

Interakce dipol - dipol

Keesom

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



E = energie interakce
 μ = dipolový moment
 r = vzdálenost
 T = teplota
 k = Boltzmannova konstanta

Interakce dipol - dipol

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

Interakce ion – indukovaný dipol a dipol – indukovaný dipol

$$\mu(\text{indukovaný}) = \alpha E$$

α = polarizovatelnost

E = intenzita elektr. pole

ion – indukovaný dipol

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

dipol – indukovaný dipol, Debye

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

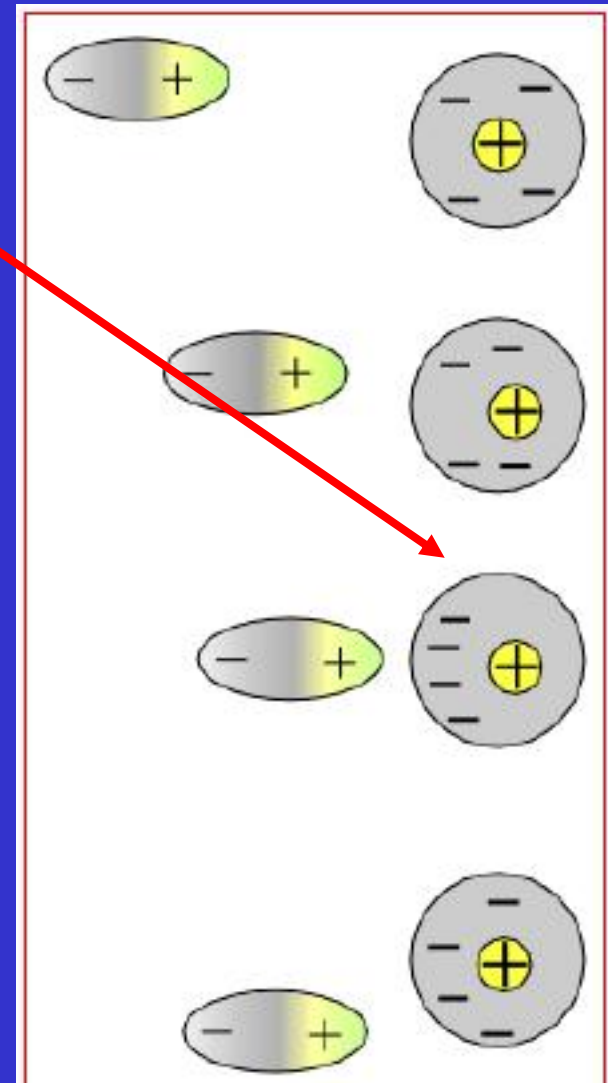
E = energie interakce

q = náboj

α = polarizovatelnost

μ = dipolový moment

r = vzdálenost

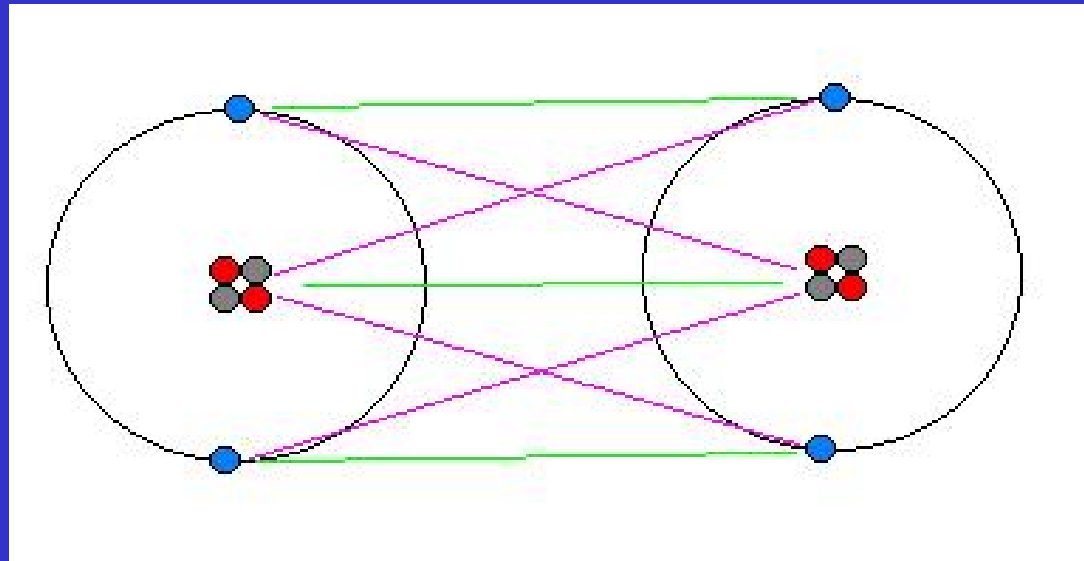


Polarizovatelnost, α , m³

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

Molekula	Polarizovatelnost (\AA^3)	T_{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 ₂ O	1.48	373.15	1.85
H ₂ S	3.64	212.82	1.10
CCl ₄	10.5	349.85	0
C ₆ H ₆	25.1	353.25	0
CH ₃ OH	3.0	338	1.71
CH ₃ F	3.84	195	1.81
CHCl ₃	8.50	334.85	1.01

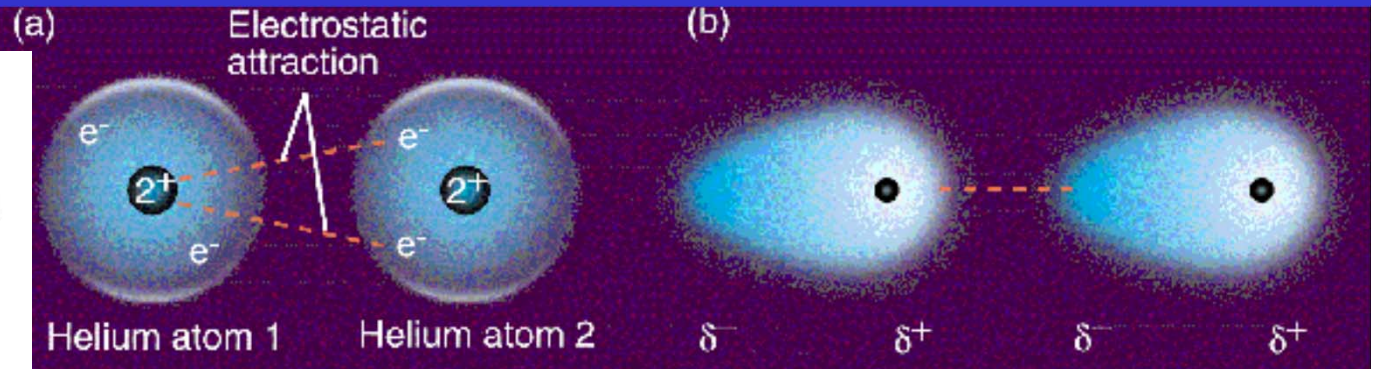
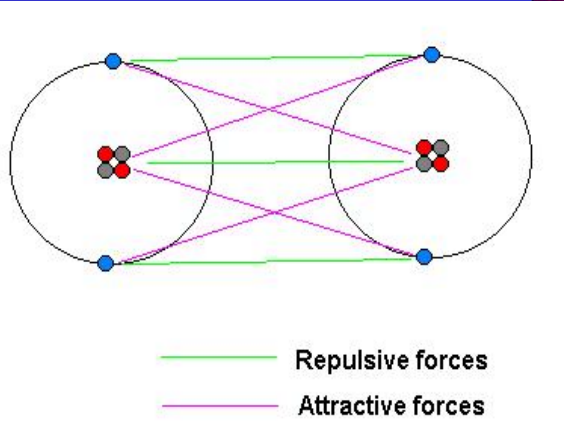
Interakce indukovaný dipol – indukovaný dipol



Odpudivé síly

Přitažlivé síly

Londonovy disperzní síly



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

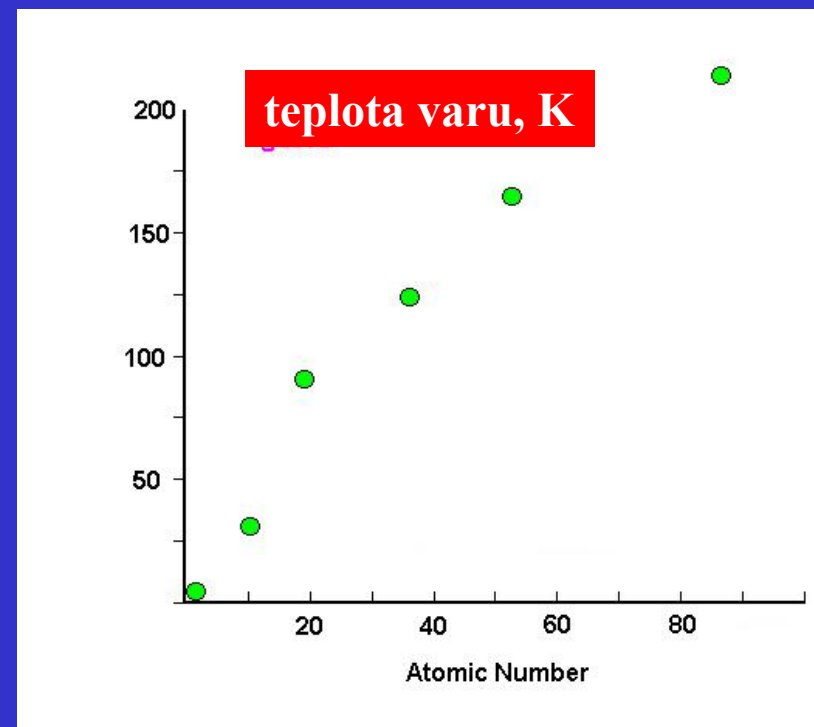
IE = ionizační energie
 α = polarizovatelnost
 r = vzdálenost



Vliv polarizovatelnosti molekuly na velikost Londonových sil

Vliv Londonových sil na
skupenství halogenů a
vzácných plynů

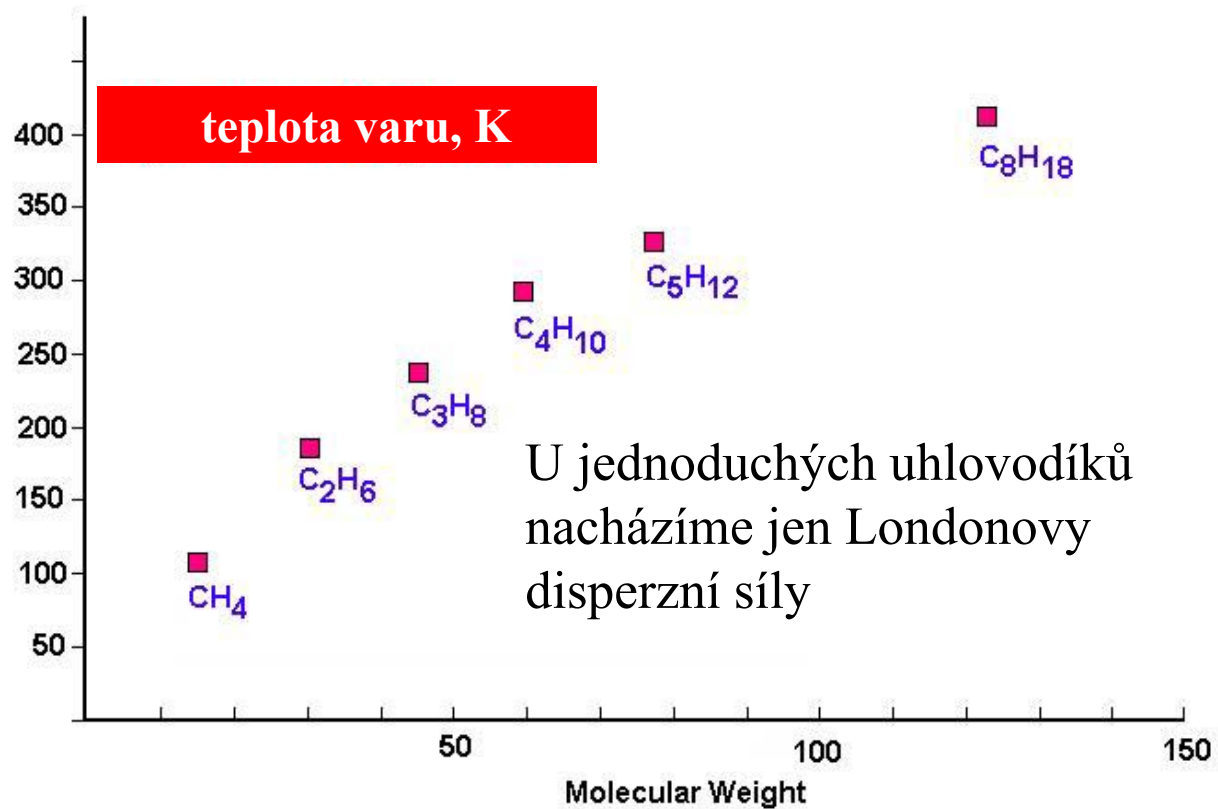
S velikostí molekul roste
polarizovatelnost



	teplota varu, K
F ₂	85.1
Cl ₂	238.6
Br ₂	332.0
I ₂	457.6

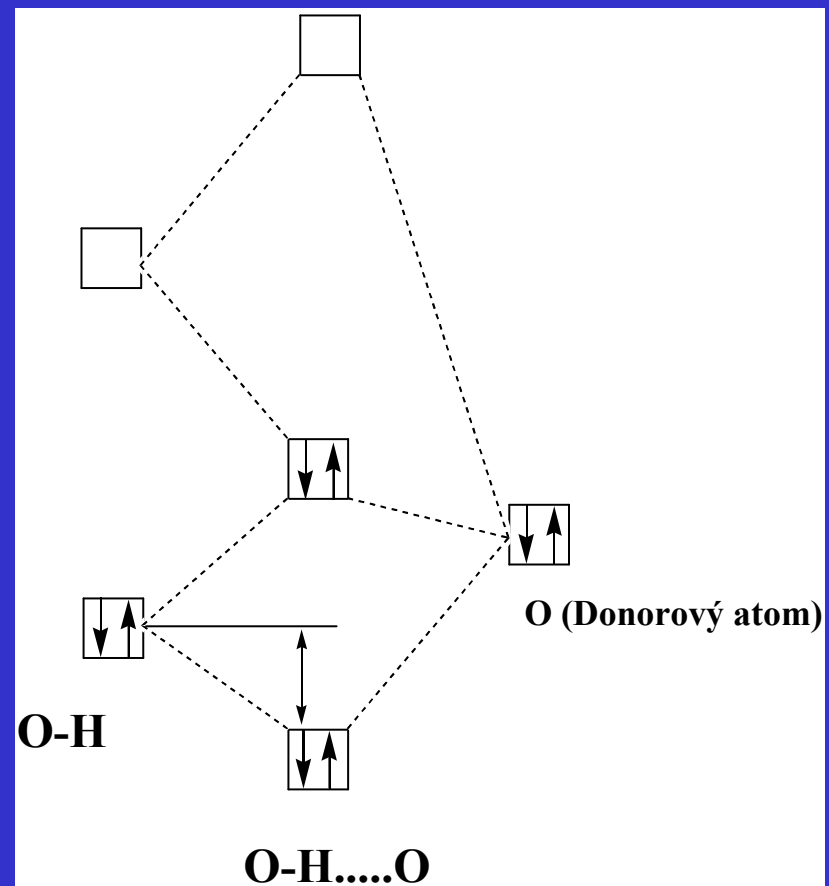
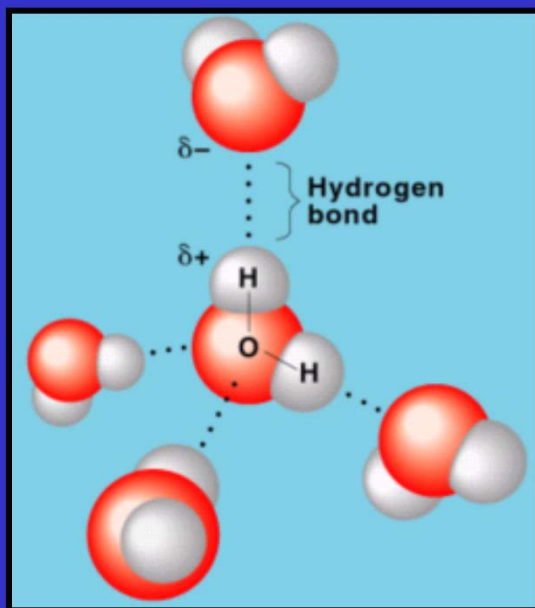
	teplota varu, K
He	4.6
Ne	27.3
Ar	87.5
Kr	120.9

Vliv velikosti molekuly na velikost Londonových sil



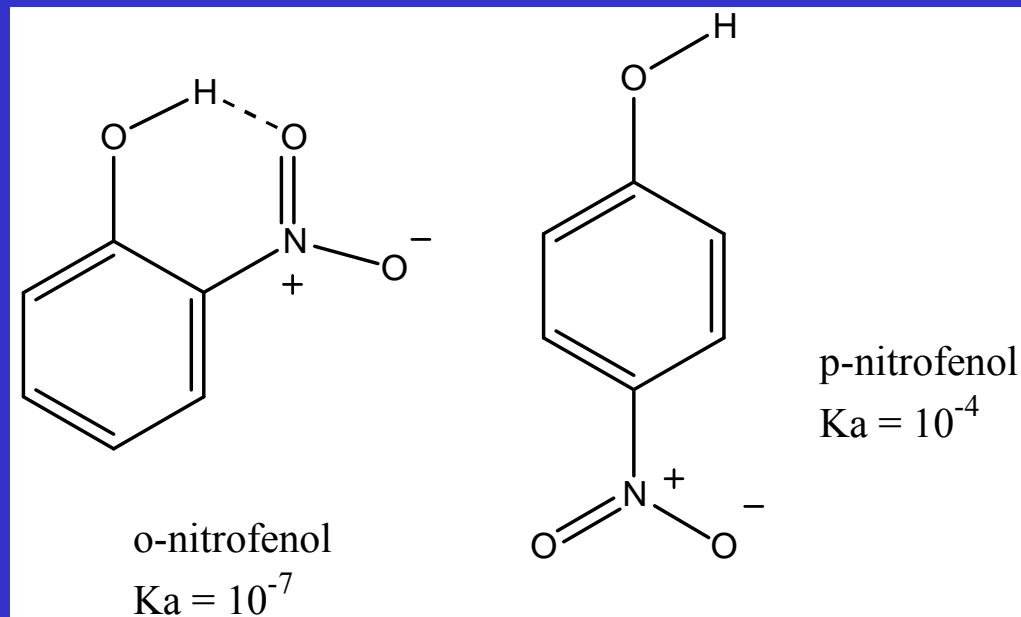
Vodíková vazba

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



Vodíková vazba

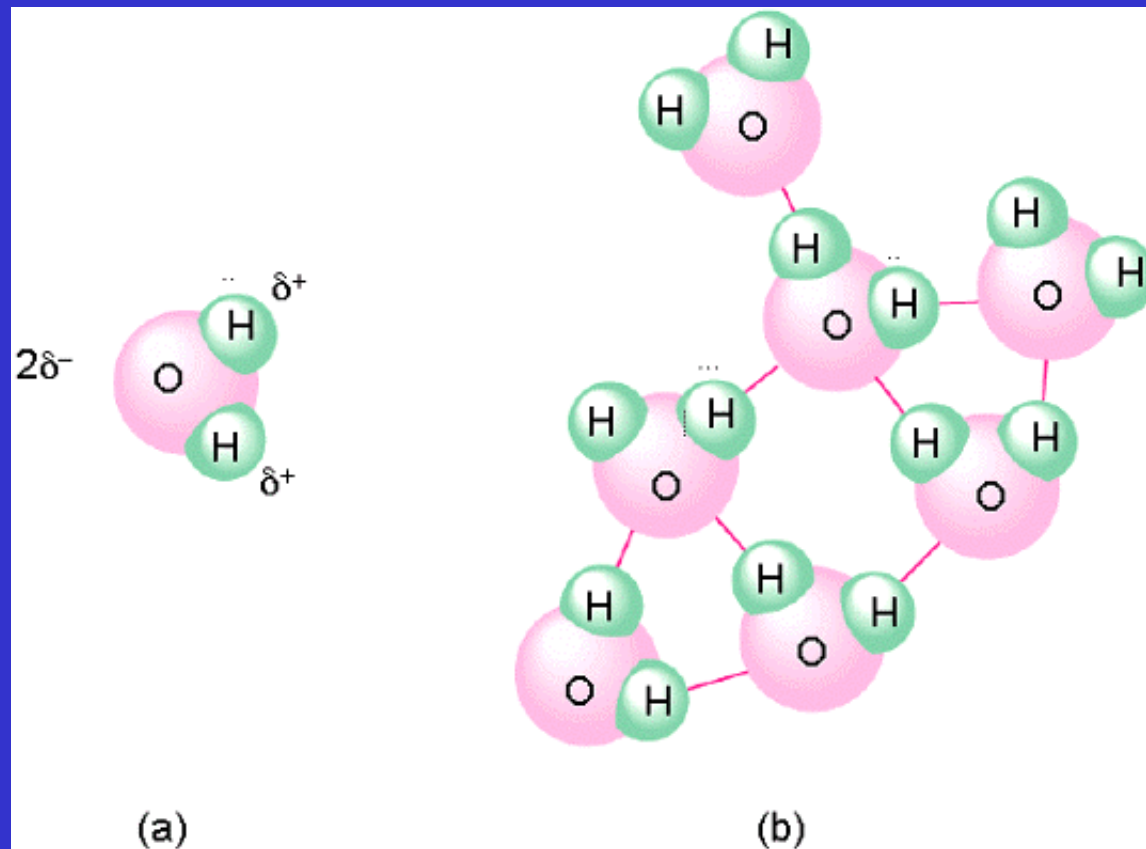
Intramolekulární vodíková vazba



Snížená kyselost OH skupiny
v důsledku tvorby vodíkové vazby

Vodíková vazba

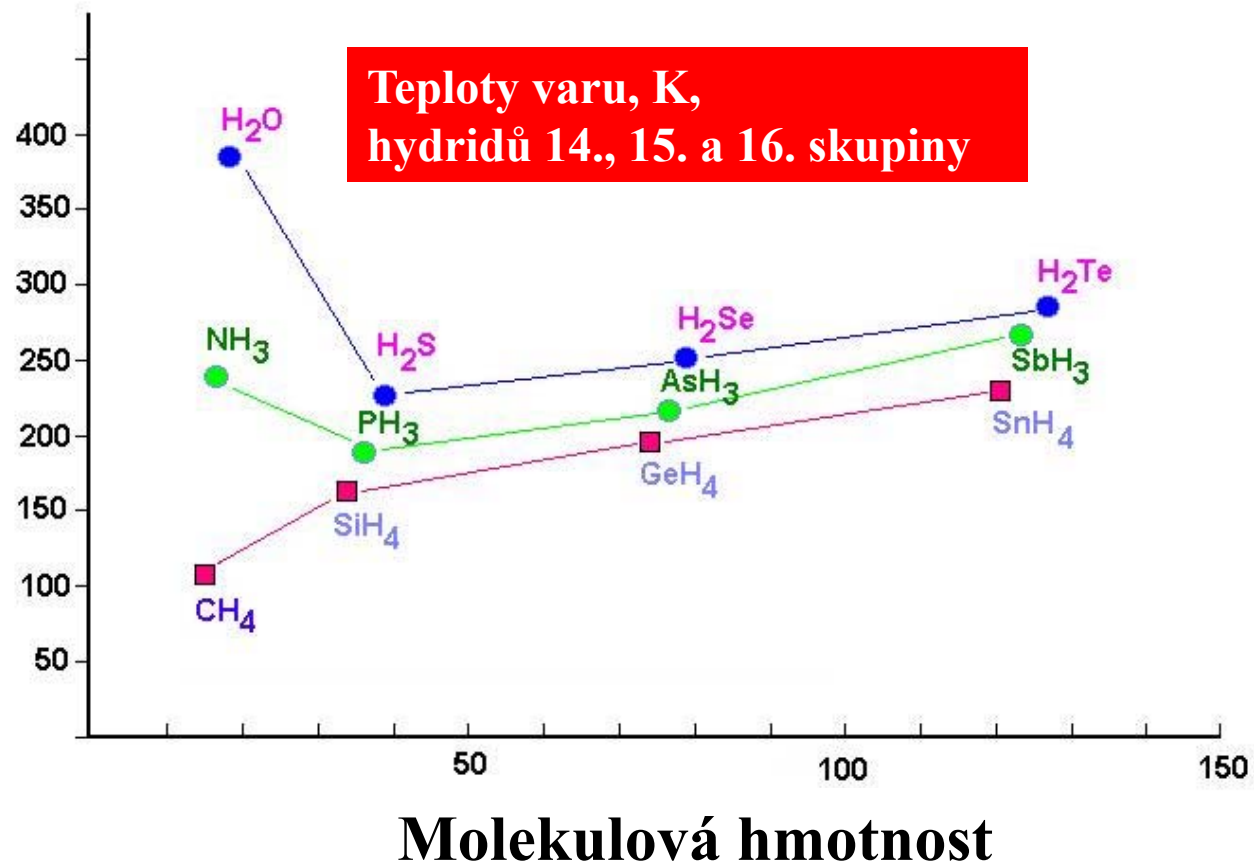
Intermolekulární



Vodíková vazba

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

Vodíková vazba



HF_2^- hydrogendifluorid

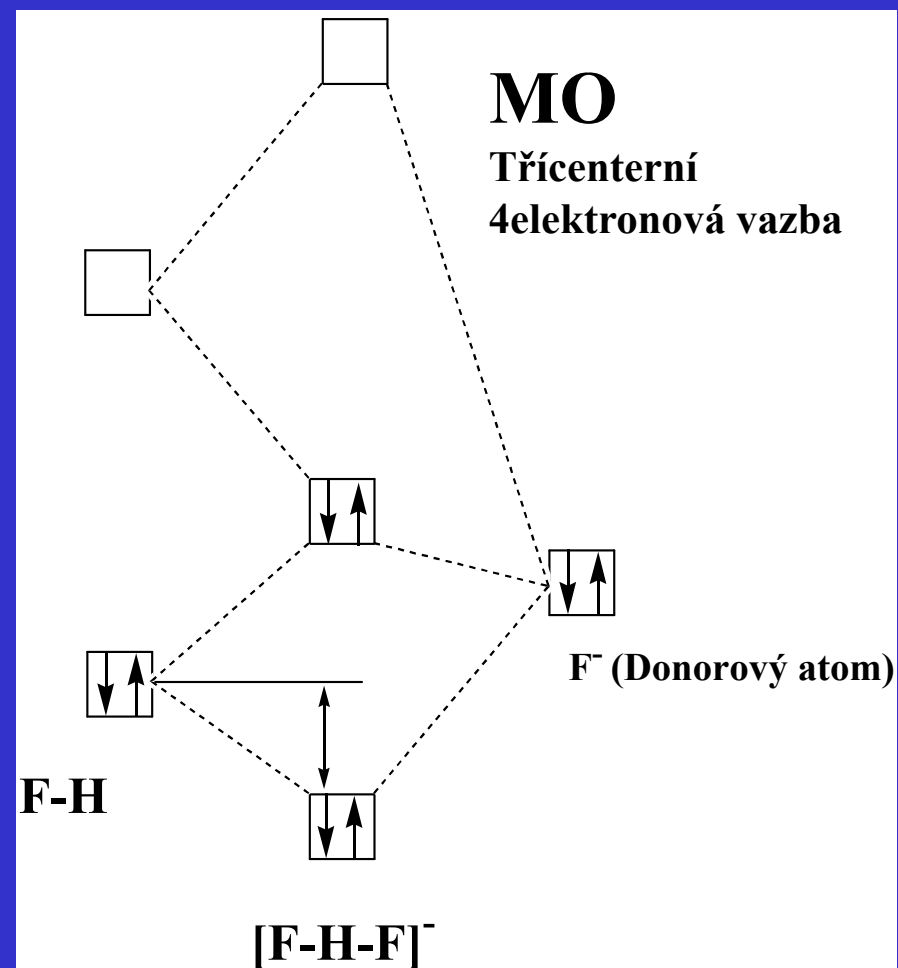
Nejsilnější známá H-vazba

155 kJ mol^{-1}

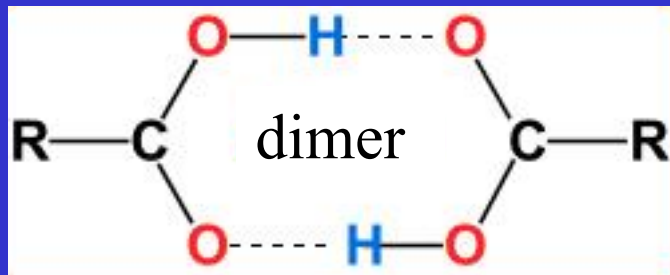
Symetrické rozložení
vazebných délek H-F 114 pm

Vazebný úhel
 $\text{F-H-F} = 180^\circ$

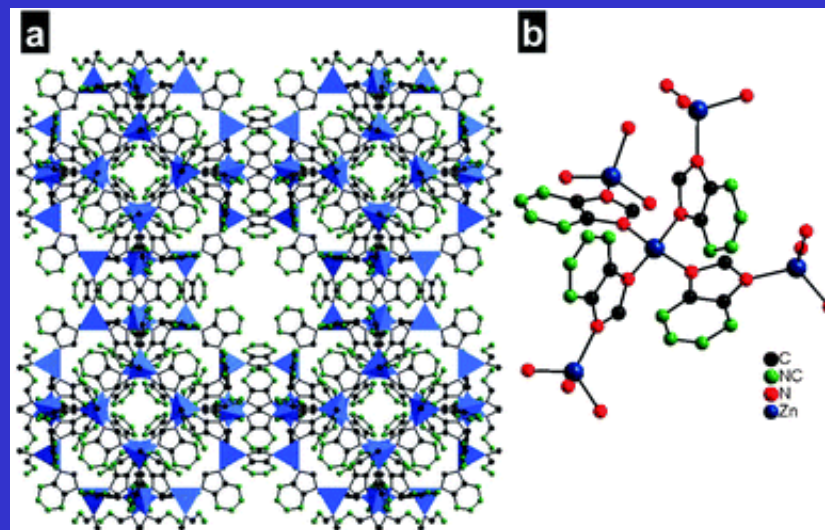
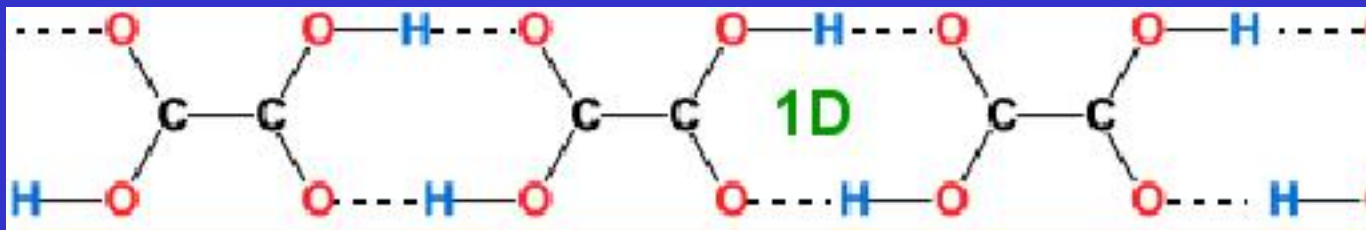
Autodisociace HF
 $2 \text{ HF} \leftrightarrow \text{H}_2\text{F}^+ + \text{HF}_2^-$



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 (Å³) 79.9

Z 4

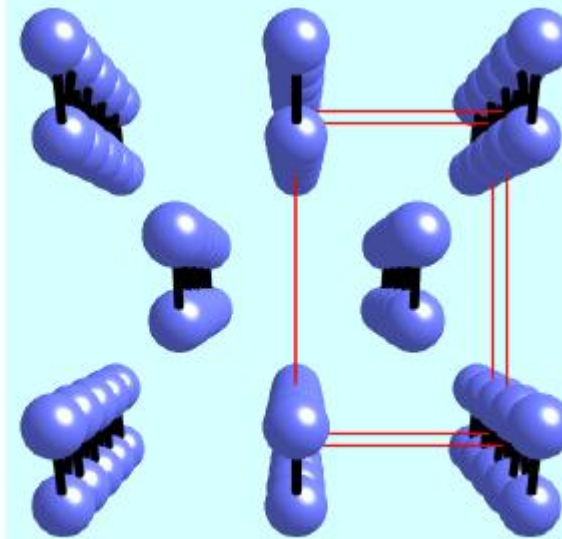
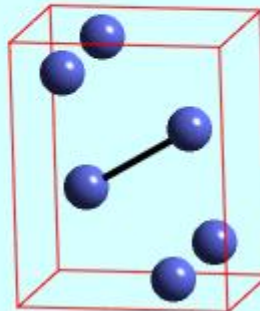
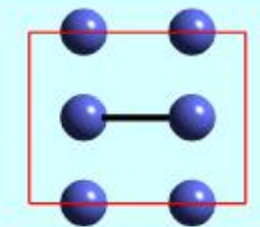
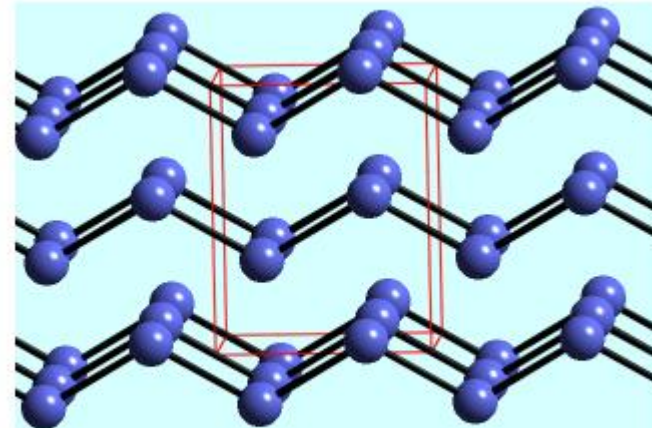
Dx (gcm⁻³) 1.66

F-H (Å) -

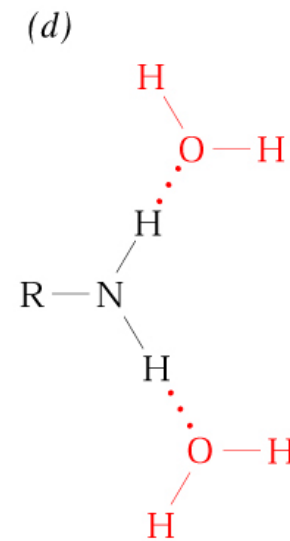
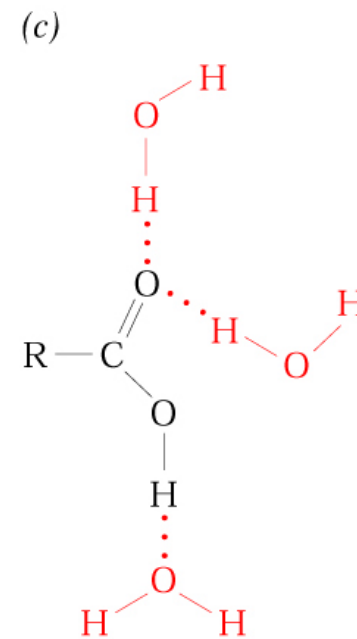
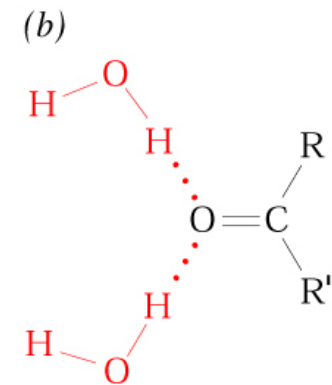
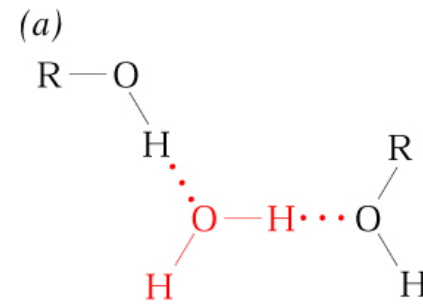
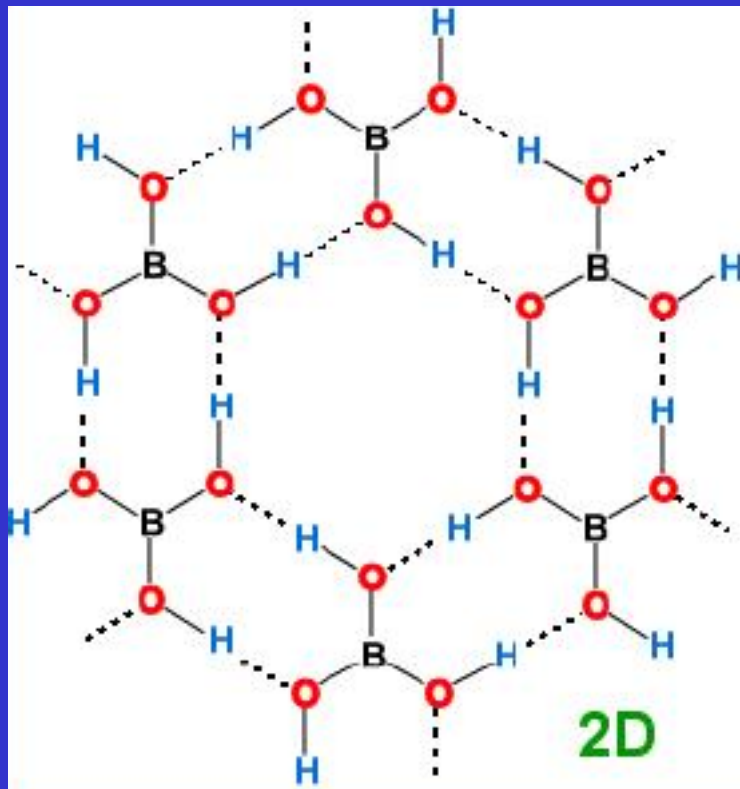
F...F (Å) 2.49

H...F (Å) -

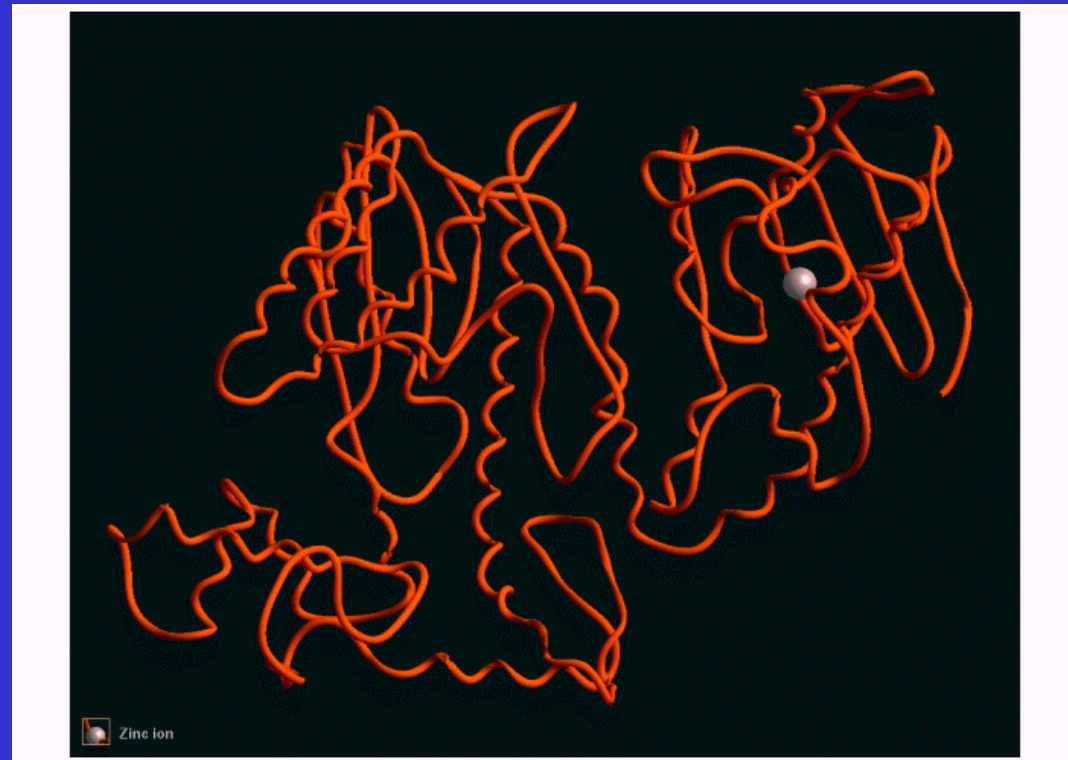
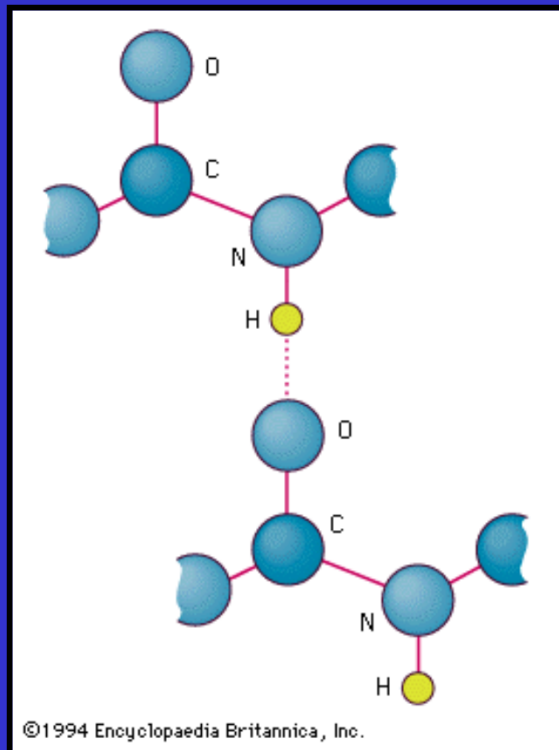
F-H...F (°) 180°



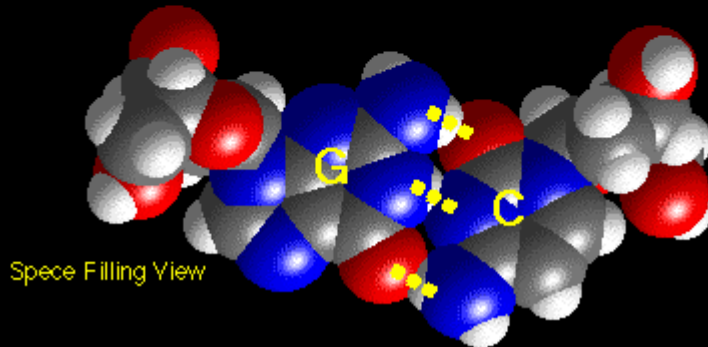
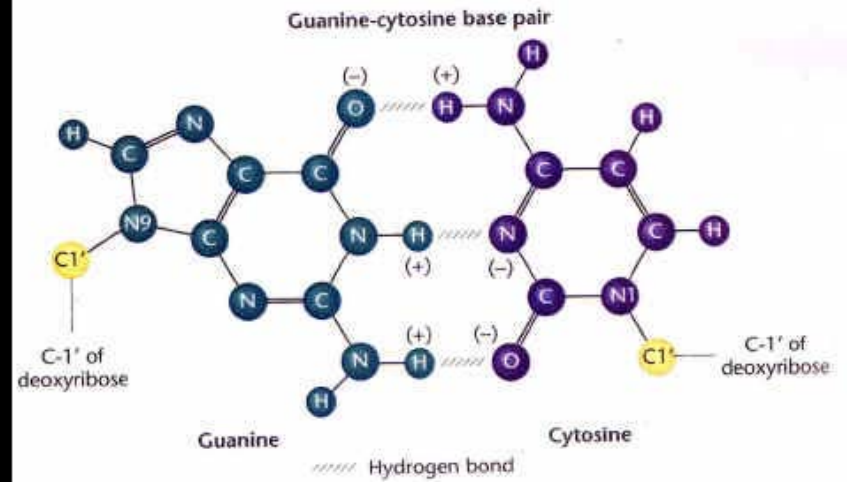
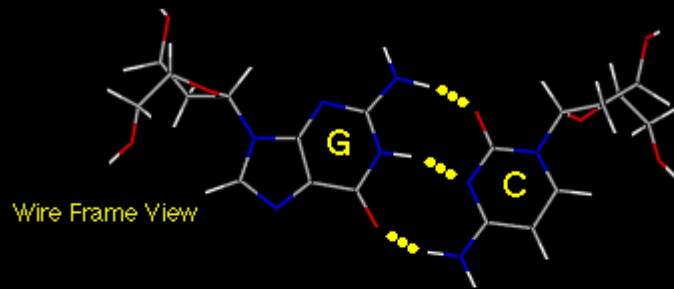
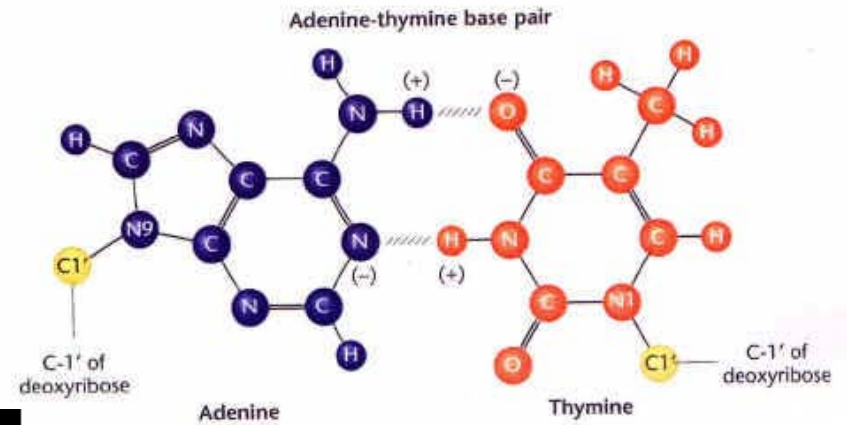
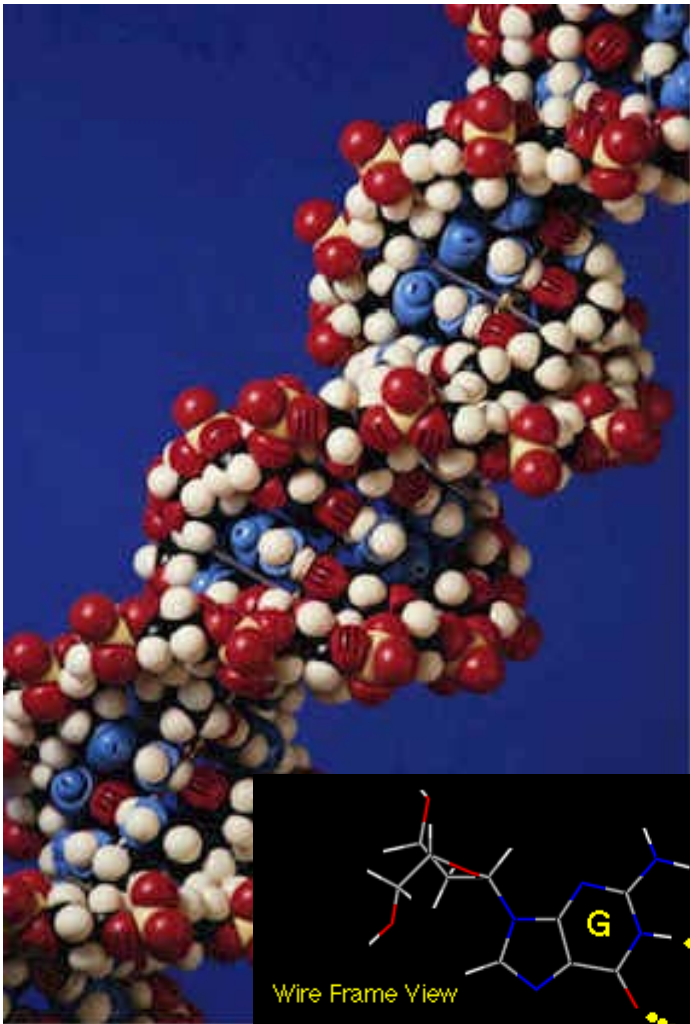
Kyselina boritá



Struktura proteinů



Struktura DNA



Struktura ledu

3D. H₂O

Hexagonal: P6₃/mmc

a (Å) 4.5227

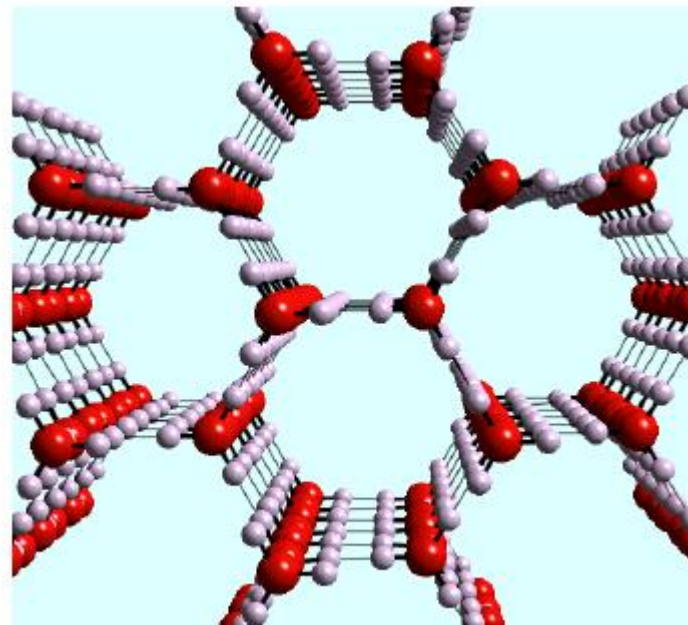
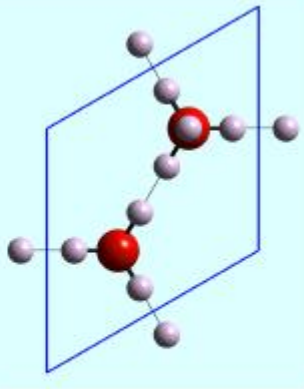
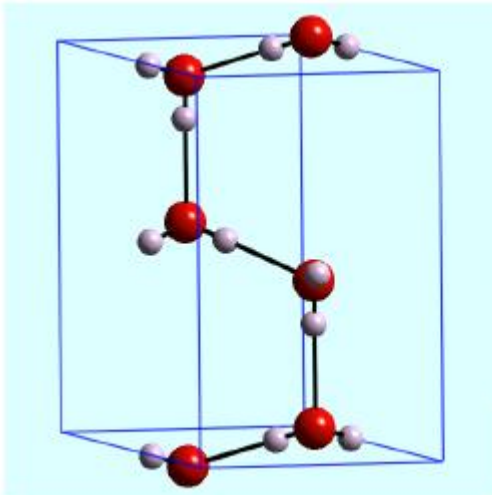
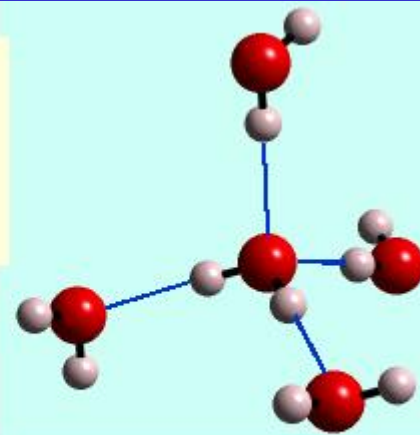
c (Å) 7.3671

V (Å³) 121.9

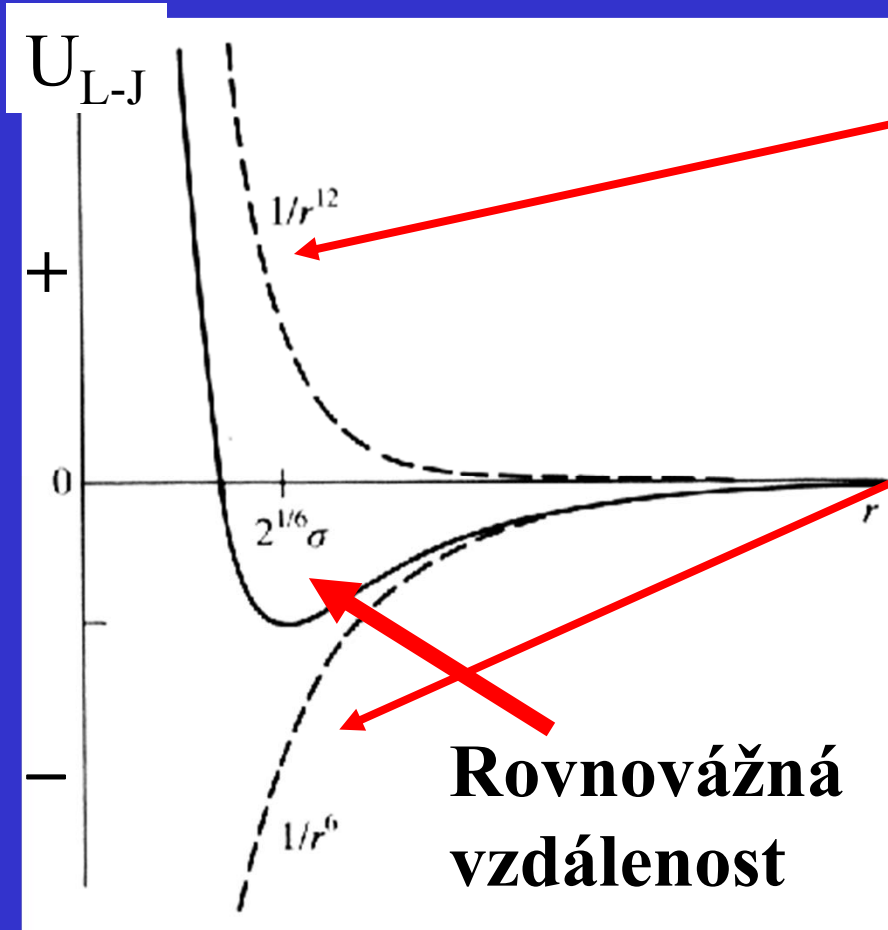
Z 3

Dx (gcm⁻³) 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



Odpudivé síly (Pauli)
Repulze elektronových oblaků
 $U = 1/r^{12}$

Přitažlivé síly (v.d. Waals)
 $U = -1/r^6$

Lennard-Jonesův potenciál

$$U_{L-J} = A \frac{1}{r^{12}} - B \frac{1}{r^6}$$

A, B = konstanty závislé na elektrických
vlastnostech molekul ₃₁

Lennard-Jonesův potenciál

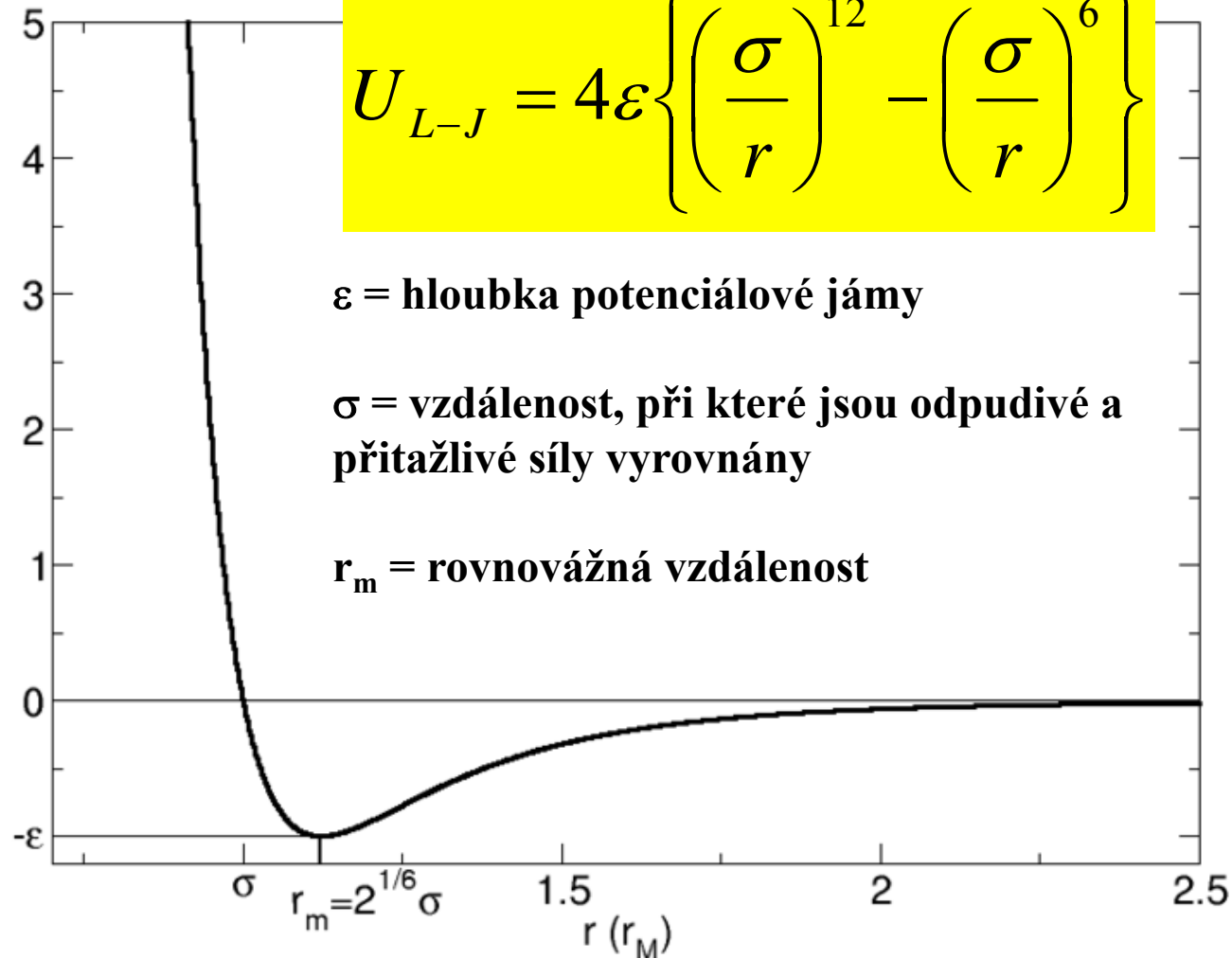
$$U_{L-J} = 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\}$$

ε = hloubka potenciálové jámy

σ = vzdálenost, při které jsou odpuzivé a přitažlivé síly vyrovnány

r_m = rovnovážná vzdálenost

U_{L-J}



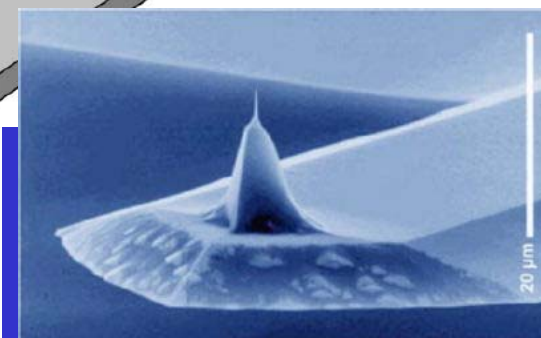
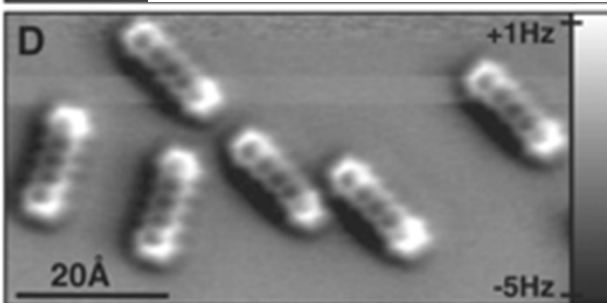
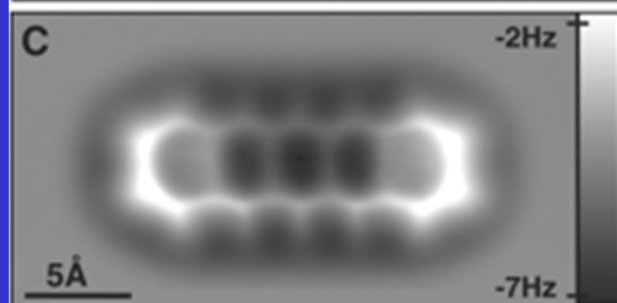
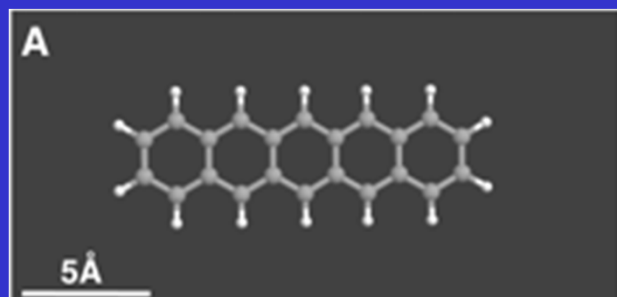
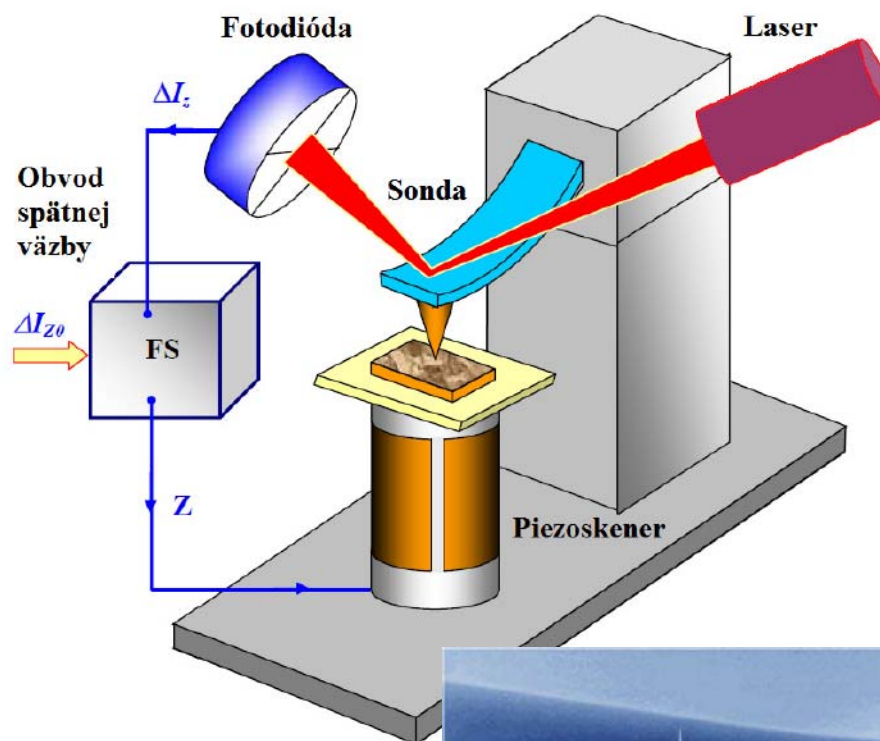
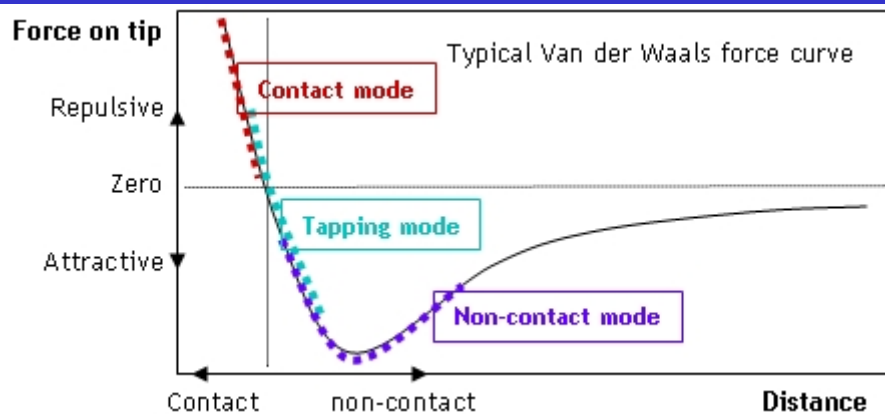
Van der Waalsovy poloměry, Å

Atomový poloměr O 0.73 Å

Iontový poloměr O²⁻ 1.40 Å

H 1.20	Ar 1.88	As 1.85	F 1.47
C 1.70	Zn 1.39	Ga 1.87	Cl 1.75
Cu 1.40	Cd 1.58	In 1.93	Br 1.85
He 1.40	Hg 1.55	Tl 1.96	I 1.98
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	Xe 2.16	
Ag 1.72	Au 1.66		

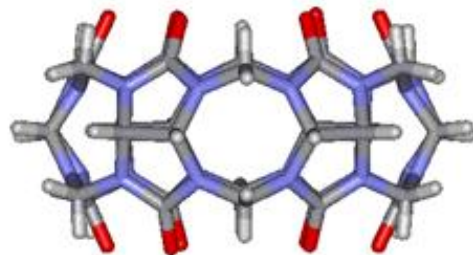
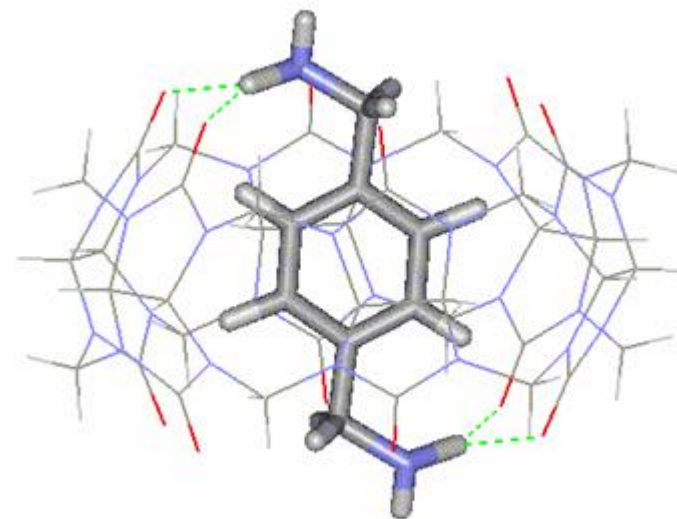
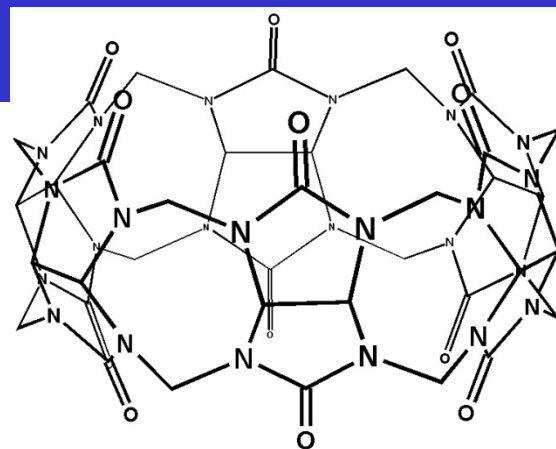
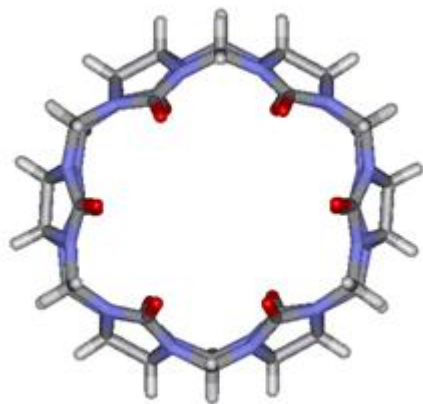
Mikroskopie atomárních sil AFM



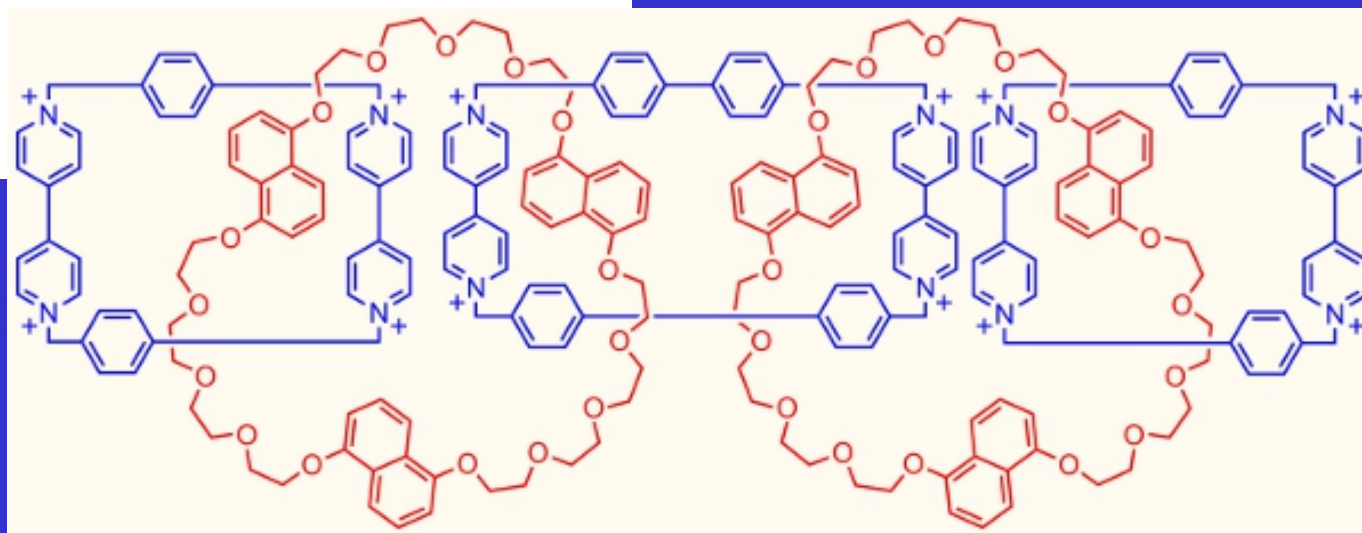
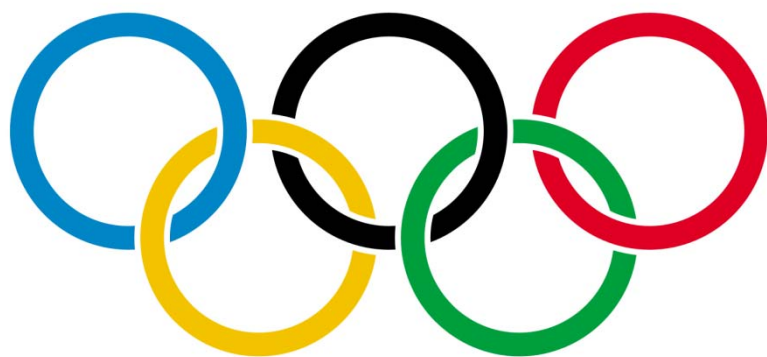
DOI: 10.1126/science.1176210

Supramolekulární chemie

Cucurbiturily



Supramolekulární chemie



Pevné látky

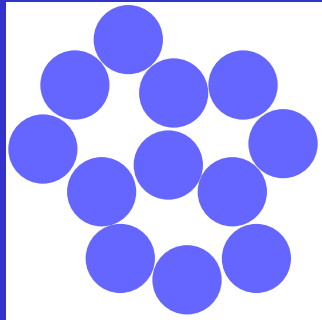
Amorfní

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

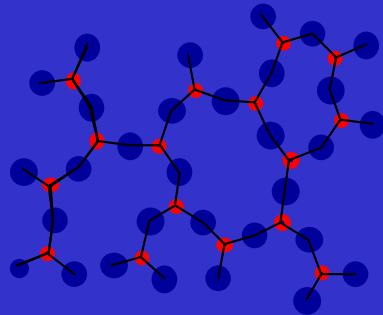
Krystalické

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

Pevné látky

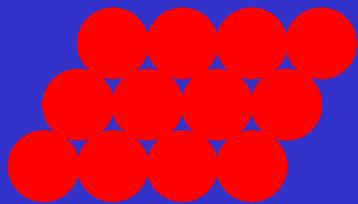
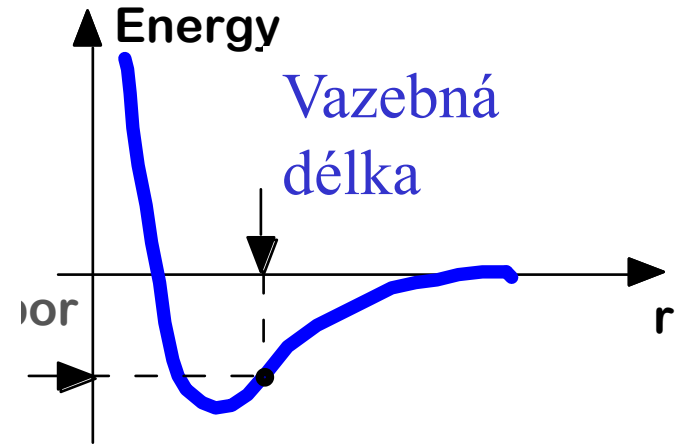


Amorfní

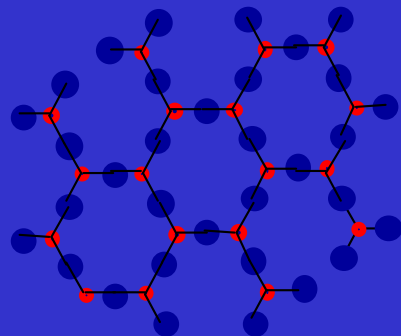


Metastabilní

Vazebná energie

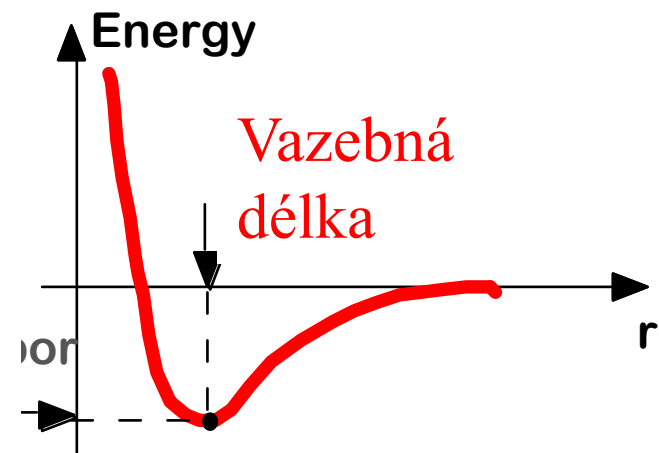


Krystalické



Stabilní

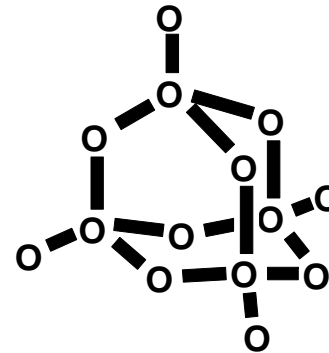
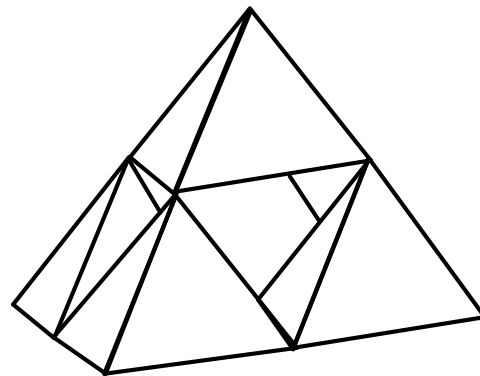
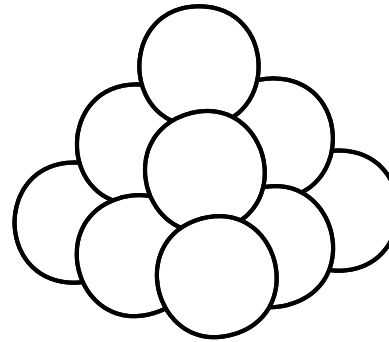
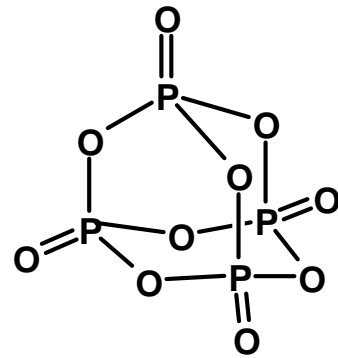
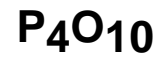
Vazebná energie



Krystalické látky

- kovové (Cu, Fe, Au, Ba, slitiny CuAu)
atomy kovu, kovová vazba
- iontové (NaCl, CsCl, CaF₂, ...)
kationty a anionty, elektrostatická interakce
- kovalentní (C-diamant, grafit, SiO₂, AlN,...)
atomy, kovalentní vazba
- molekulární (Ar, C₆₀, HF, H₂O, CO₂, organické sloučeniny, proteiny)
molekuly, van der Waalsovy a vodíkové interakce

Modely struktur



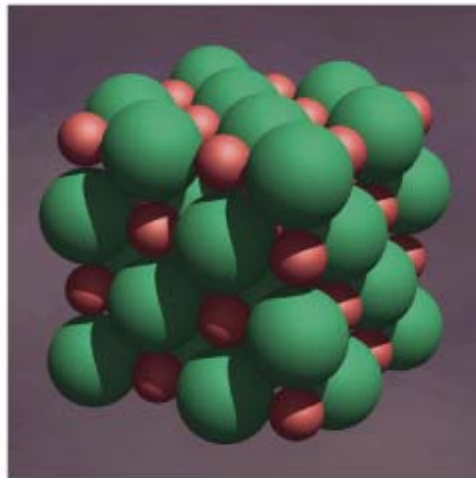
Koordinační
polyedry

Atomy
vyplňující
prostor

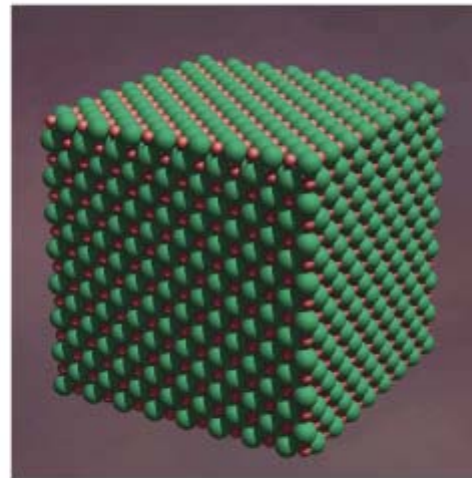
Atomy a vazby

Krystalické látky

pravidelné vnitřní uspořádání



(a)



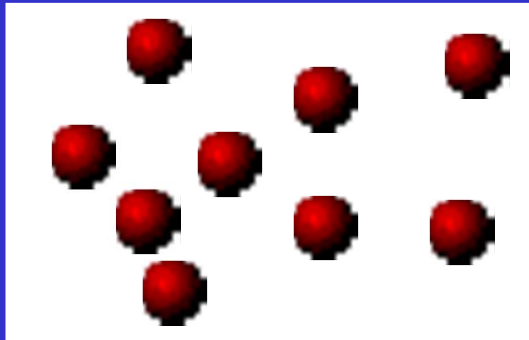
(b)



(c)

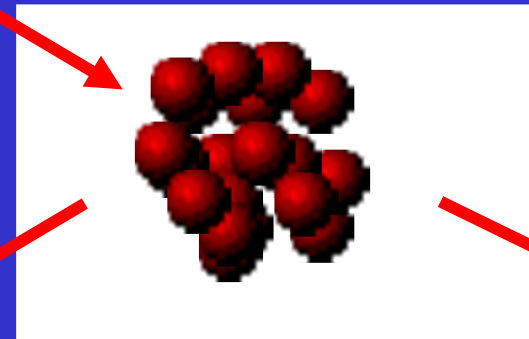
Vznik nukleačních center

Ochlazování = klesá kinetická energie



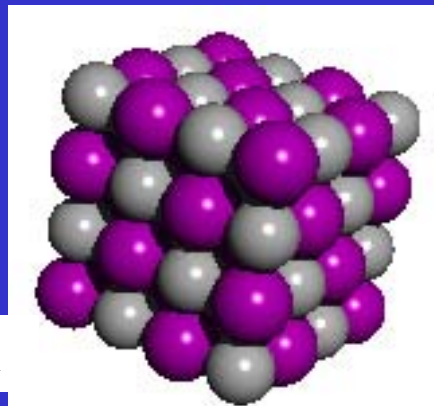
Roztok nebo tavenina

Ochlazení – nukleace =
náhodné a dočasné
vytvoření krystalizačního
jadérka



Krystalizační jádérko

Rozpad



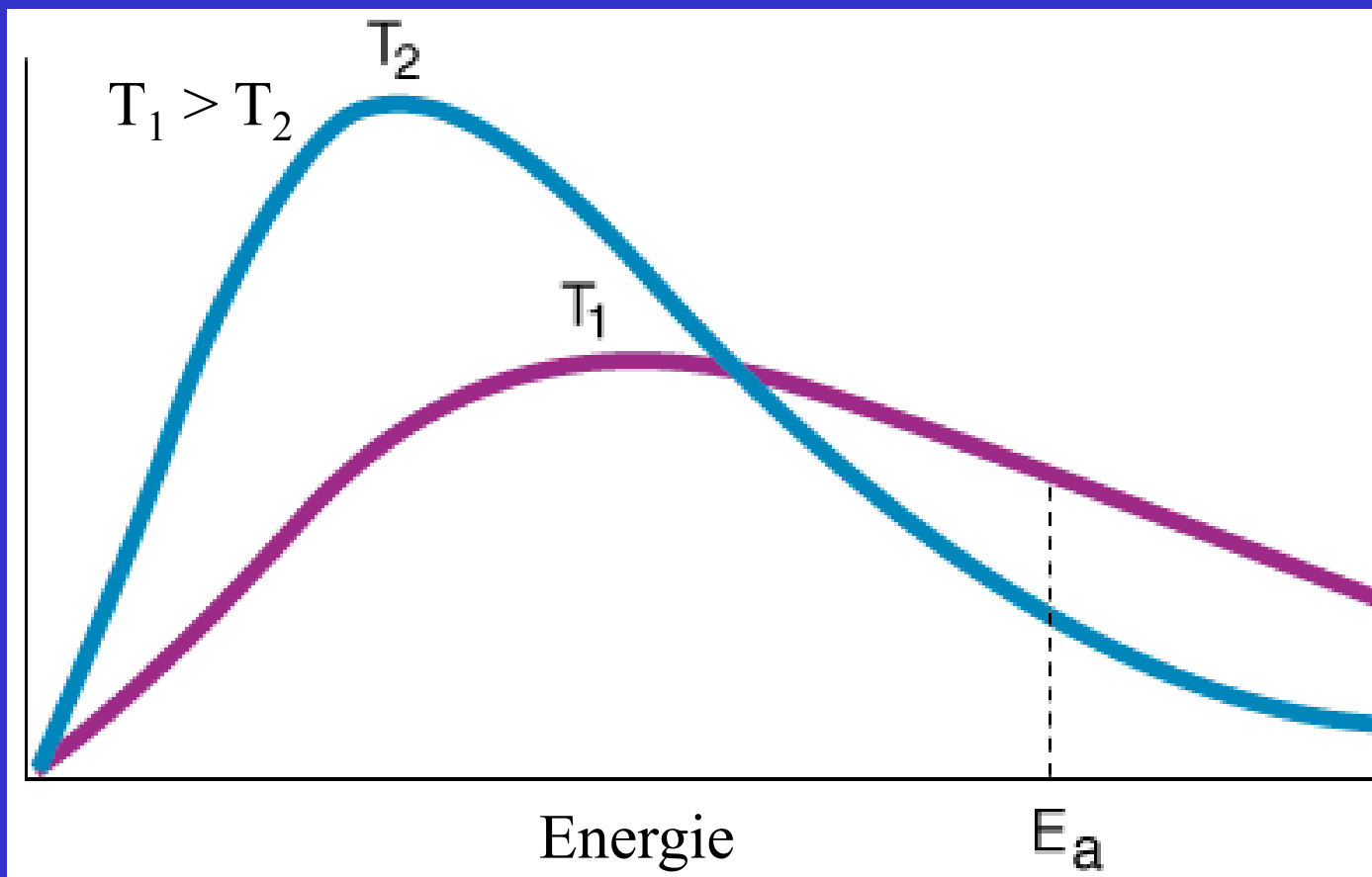
Krystal

Růst krystalu

Přechod do pevného skupenství

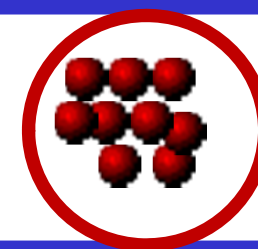
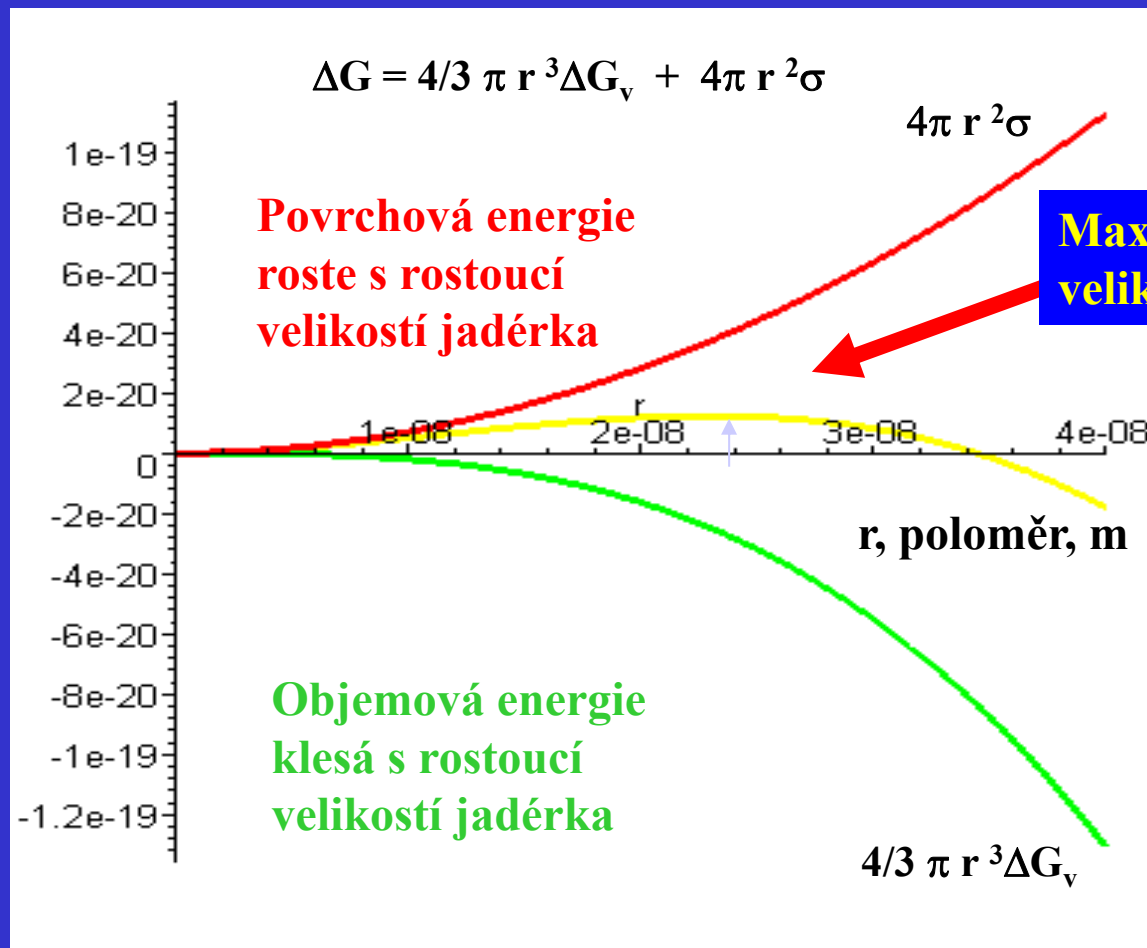
Boltzmanovo rozdělení – při ochlazování klesá kinetická energie

Počet
molekul



Nukleace

$\Delta G_{\text{Nukleace}}$



Příprava monokrystalů

Vysokoteplotní metody
Czochralski

Střední teploty
Hydrotermální metoda
Sublimace

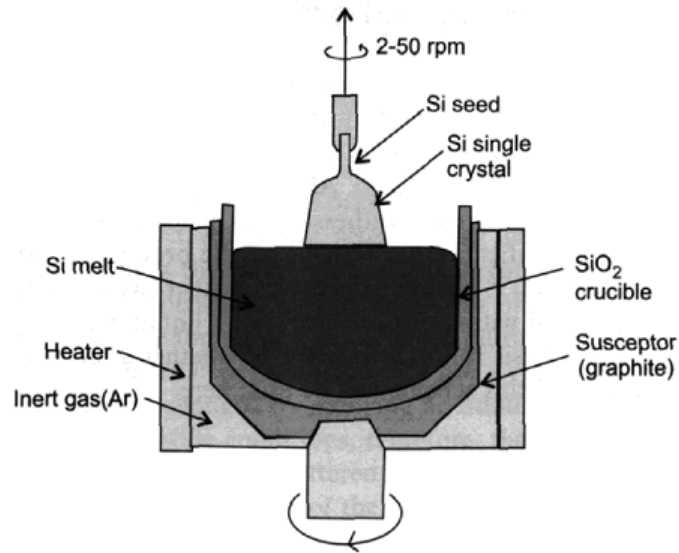
Nízkoteplotní metody
Krystalizace z roztoku



Jan Czochralski
(1885–1953)

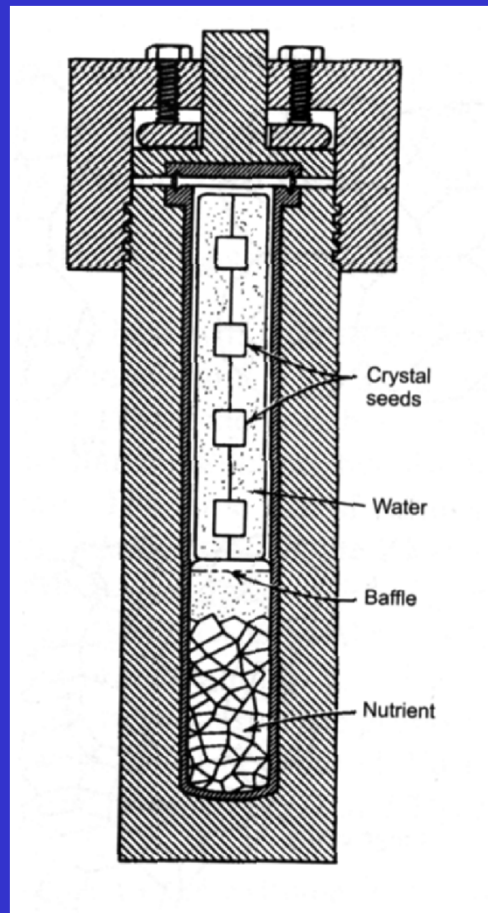
Příprava monokystalů

monokystal Si
průměr = 300 mm
délka = 2 m
m = 265 kg



Hydrotermální metoda

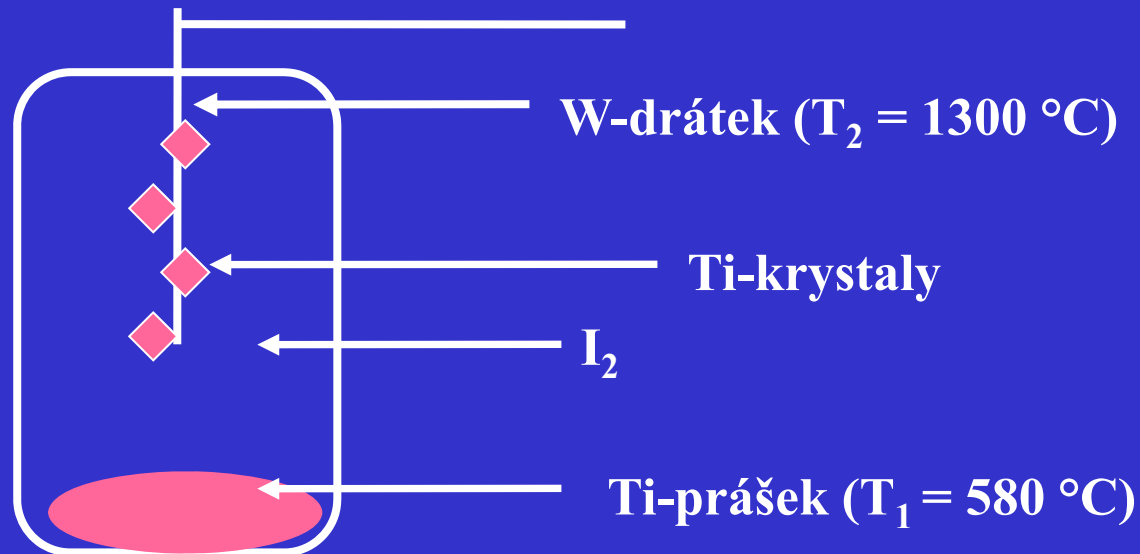
Teplotní gradient
Zárodečný krystal



Jeskyně Naica, Mexiko
 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Van Arkelova metoda



Ti
Bod tání 1668 °C



Rovnovážná reakce, exothermní:

transport z chladnějšího na horký konec

Krystalizace z roztoku

KDP krystaly
(KH_2PO_4)

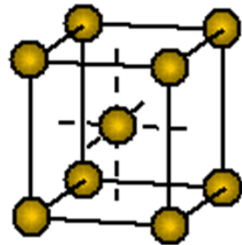
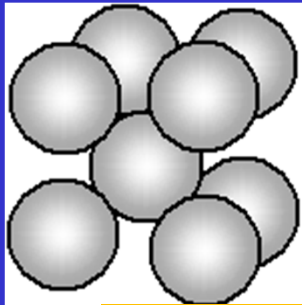
Přesycený roztok

Očkování

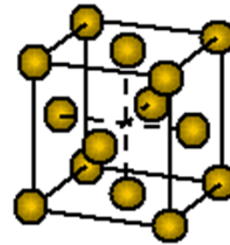
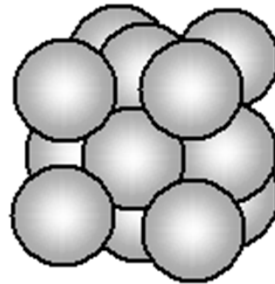
Pomalé chlazení



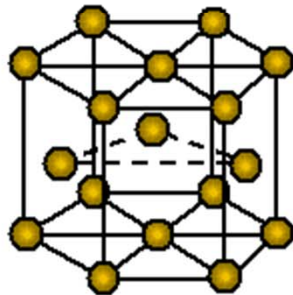
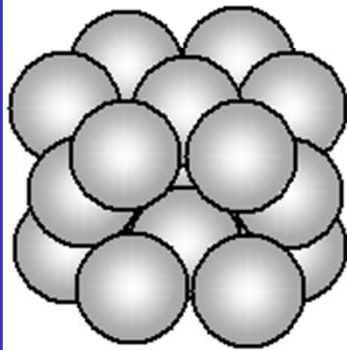
Struktura kovů



BCC



CCP = FCC



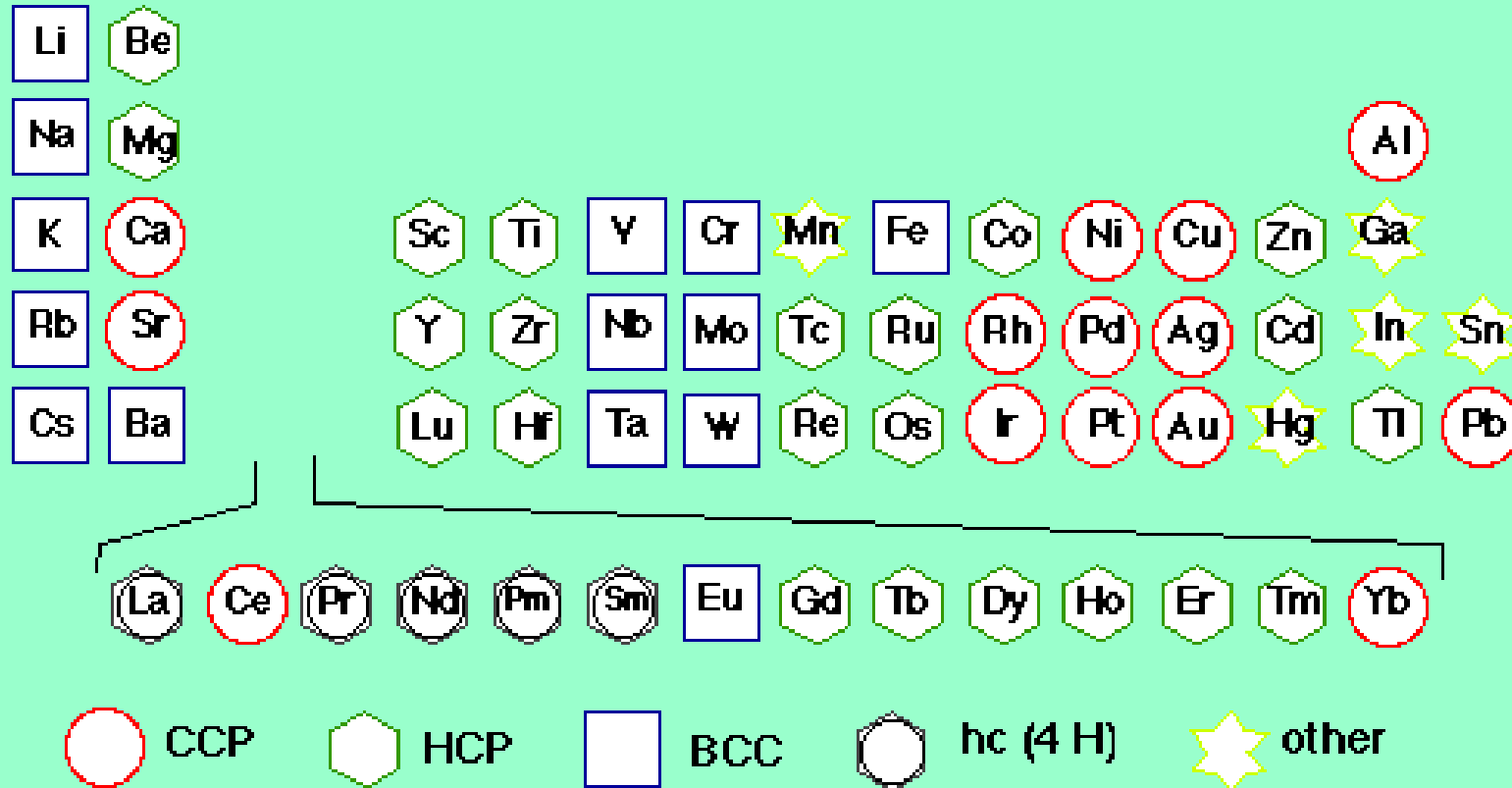
HCP

Tělesně centrovaná kubická mřížka

**Nejtěsnější kubické uspořádání = Plošně
centrovaná kubická mřížka**

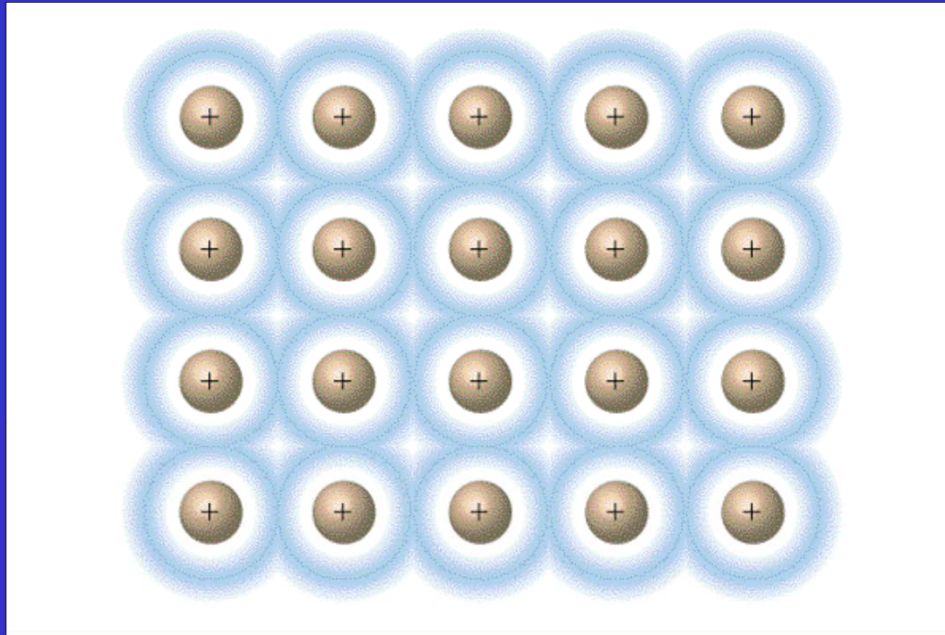
Nejtěsnější hexagonální uspořádání

Periodická tabulka struktur kovů



CCP = FCC Nejtěsnější kubické uspořádání
 HCP Nejtěsnější hexagonální uspořádání
 BCC Tělesně centrovaná kubická mřížka

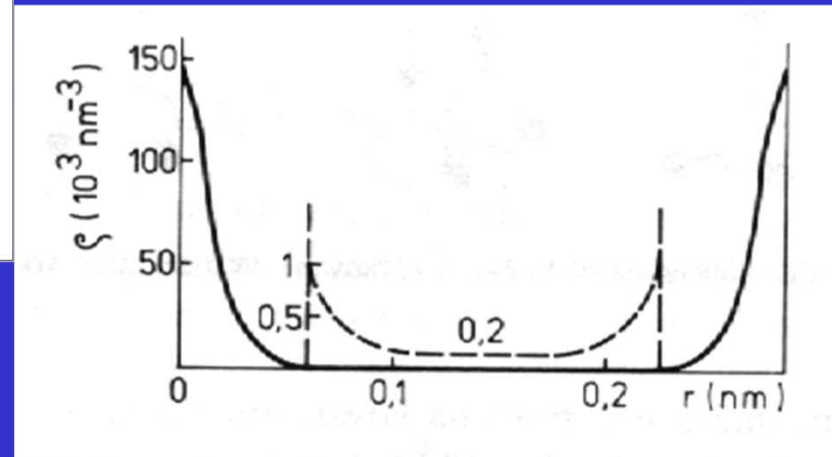
Kovová vazba



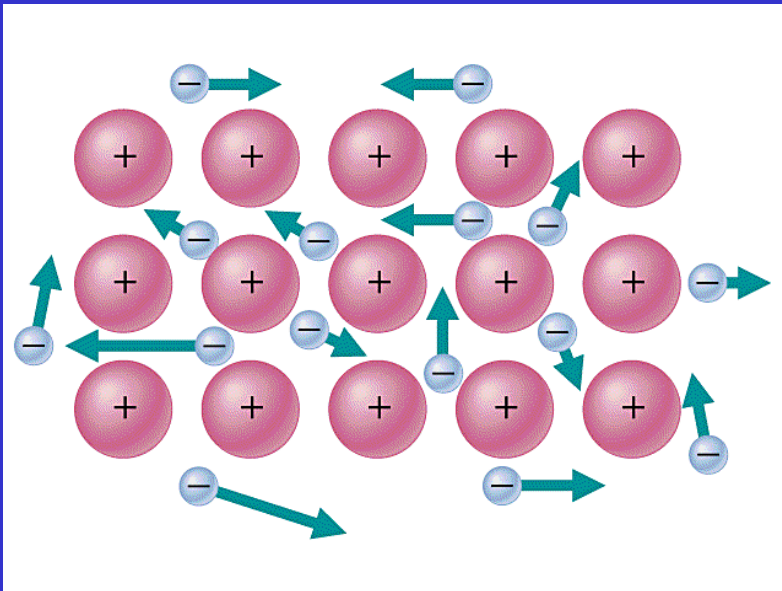
$\text{Al} = 13 e$

$\text{Al v krystalu} = 10.2 e$

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

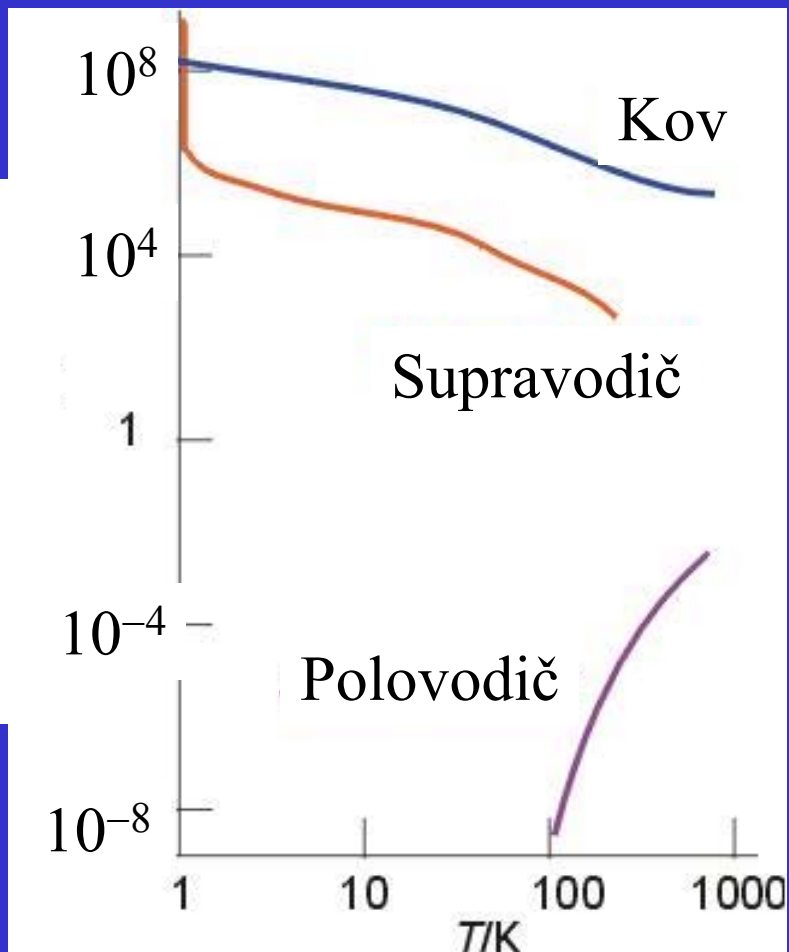
Elektrický odpor kovu roste s teplotou – větší kmity atomů

Elektrický odpor kovu roste s koncentrací nečistot – překážky pohybu elektronů

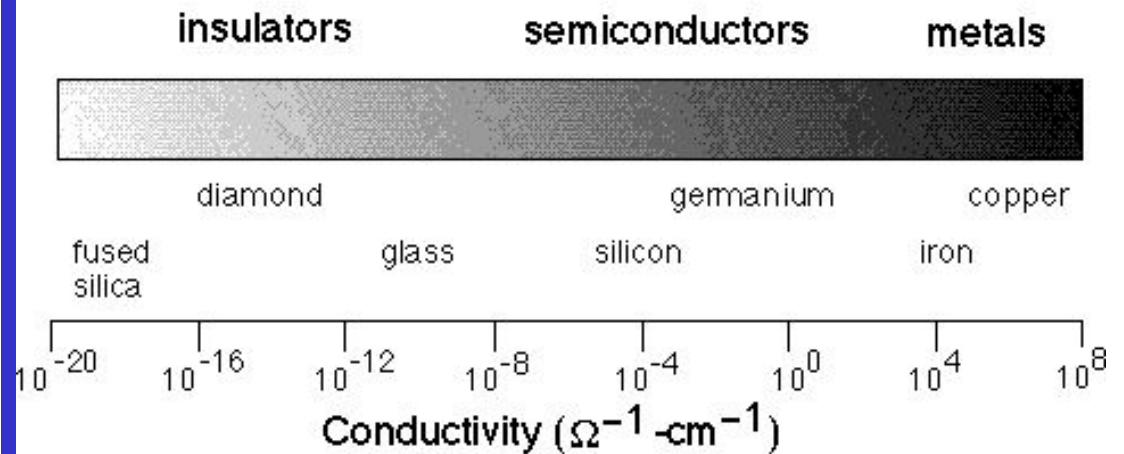
$$R = \frac{1}{\Sigma}$$

σ , S cm

Elektrická vodivost Σ a odpor R



Specifická elektrická vodivost, σ



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

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

R = elektrický odpor, Ω

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

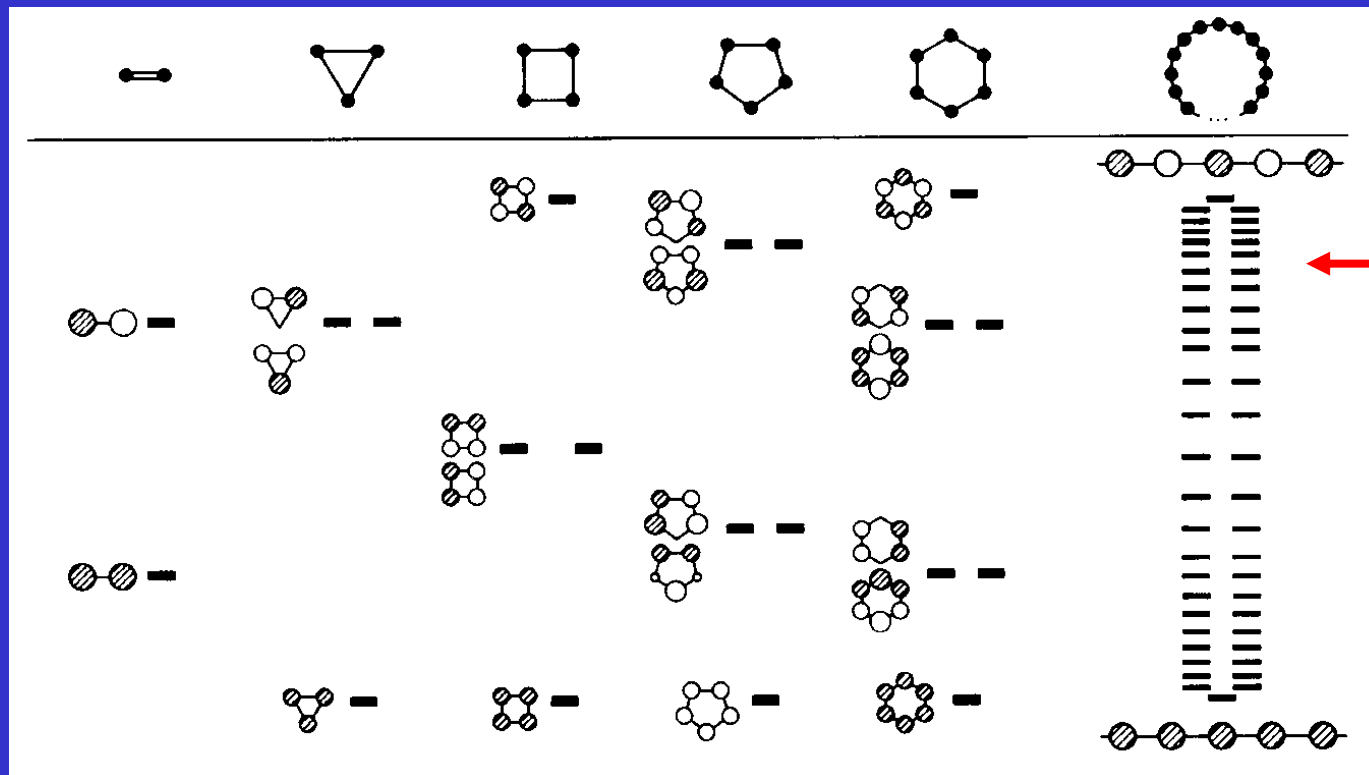
L = délka vodiče, m

A = průřez vodiče, m^2

Pásová teorie

MO pro 2, 3, 4, ..., N_A atomů

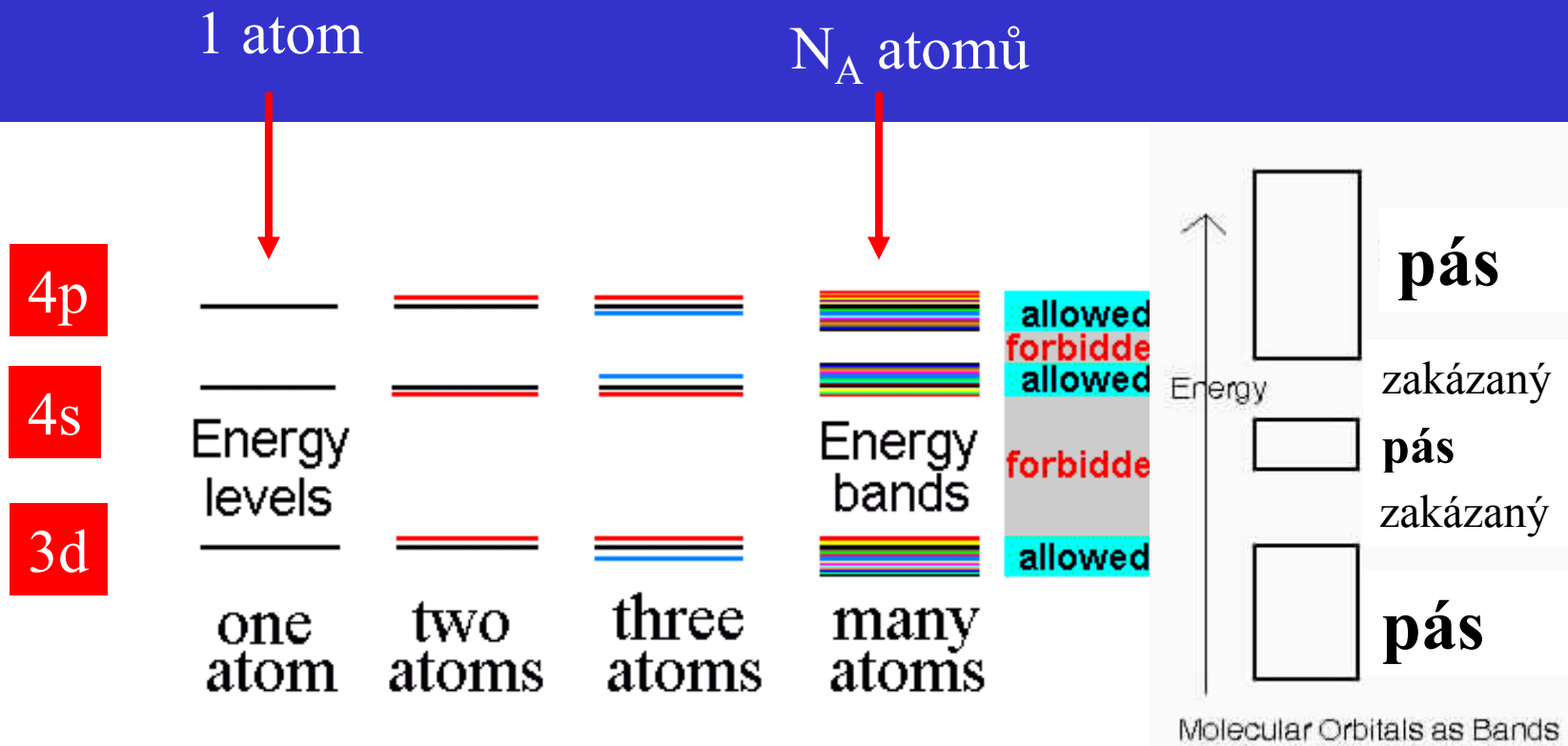
Protivazebné orbitaly = vodivostní pás



Mnoho hladin
s velmi
blízkou energií
splyne a
vytvoří pás

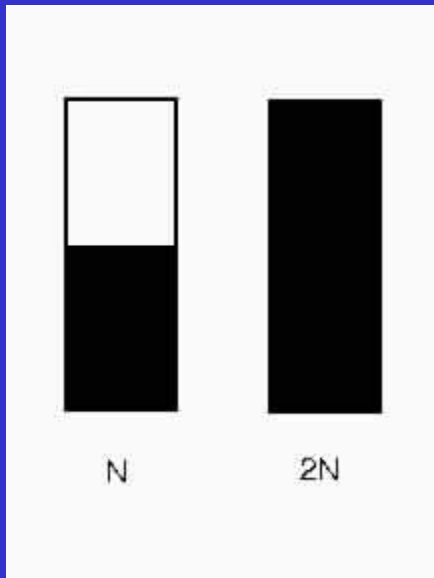
Vazebné orbitaly = valenční pás

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

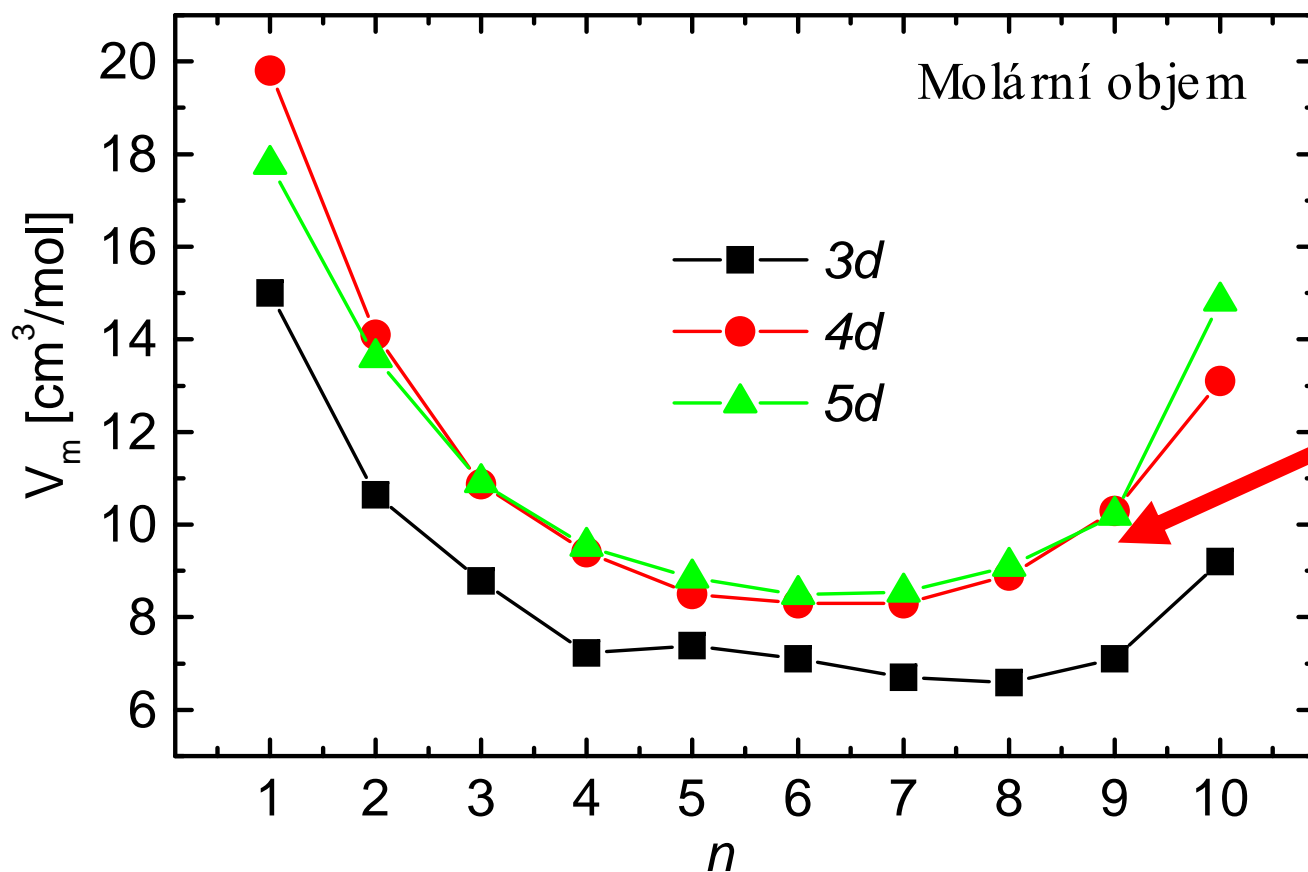
N hladin v pásu

obsazují se dvojicemi elektronů

$N/2$ hladin zaplněno

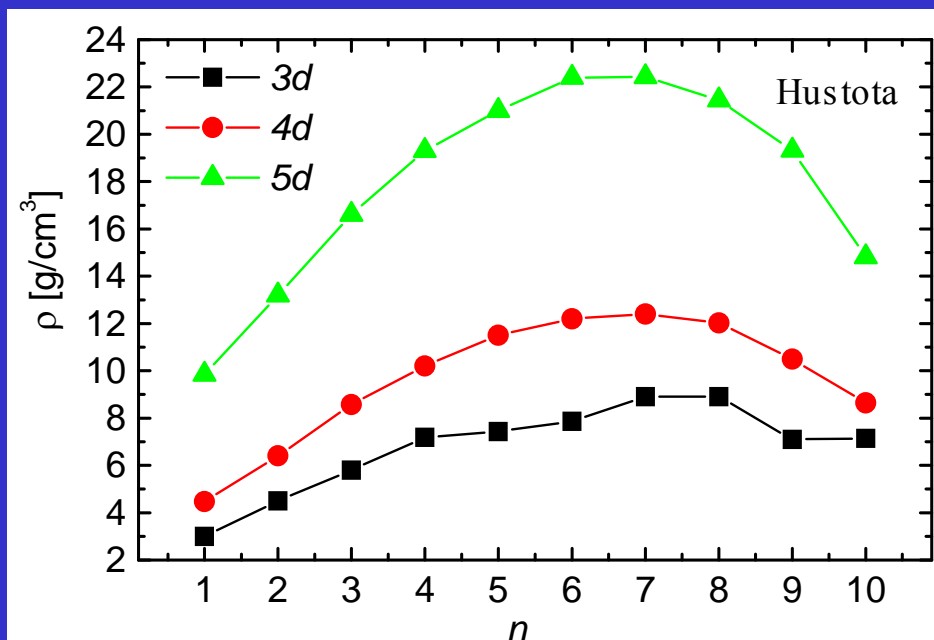
$N/2$ hladin neobsazeno

Síla kovové vazby = Molární objemy přechodných kovů



Malý nárůst velikosti atomů při sestupu od 5. k 6. periodě – zaplněné f-orbitaly lanthanoidů špatně stíní náboj jádra

Hustoty a teploty tání přechodných kovů



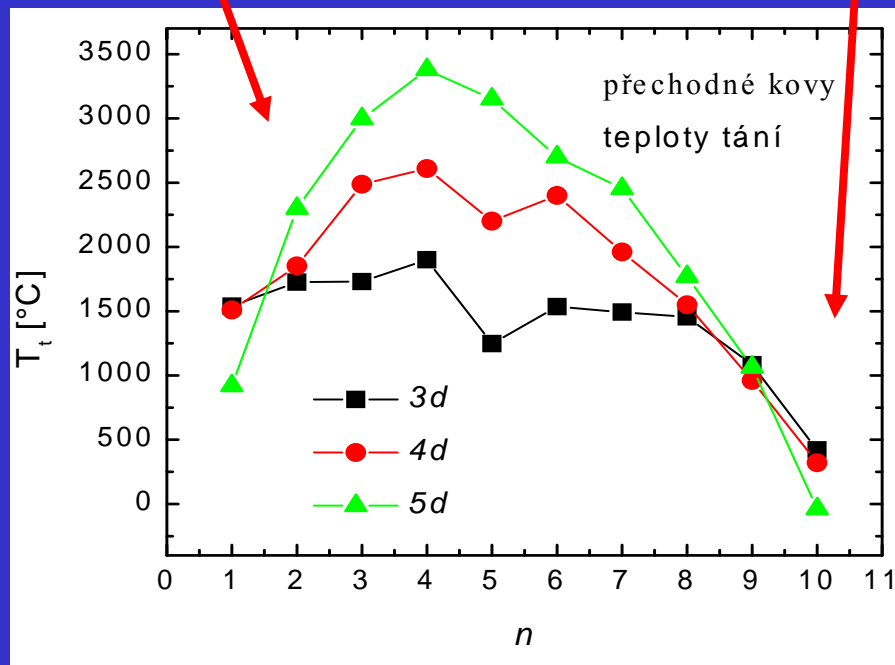
Os 22.5 g cm⁻³

Ir 22.4 g cm⁻³

Teplota tání = Síla kovové vazby

Zaplňování vazebných orbitalů t_{2g} (pásů)

Zaplňování protivazebných orbitalů e_g (pásů)

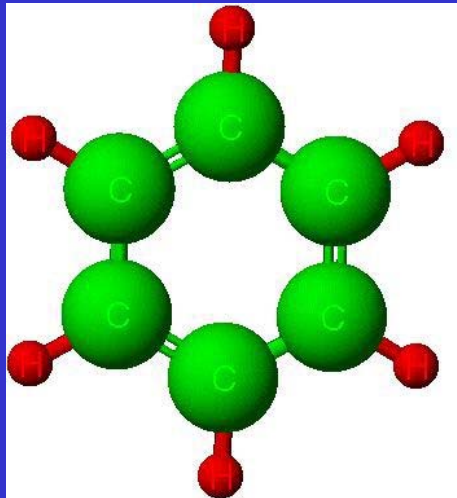


Kapalná rtuť

Kov	El. konf.	T. tání, °C	$\Delta H_{\text{tání}}$, kJ mol ⁻¹
Au	5d ¹⁰ 6s ¹	1064	12,8
Hg	5d ¹⁰ 6s ²	-39	2,3

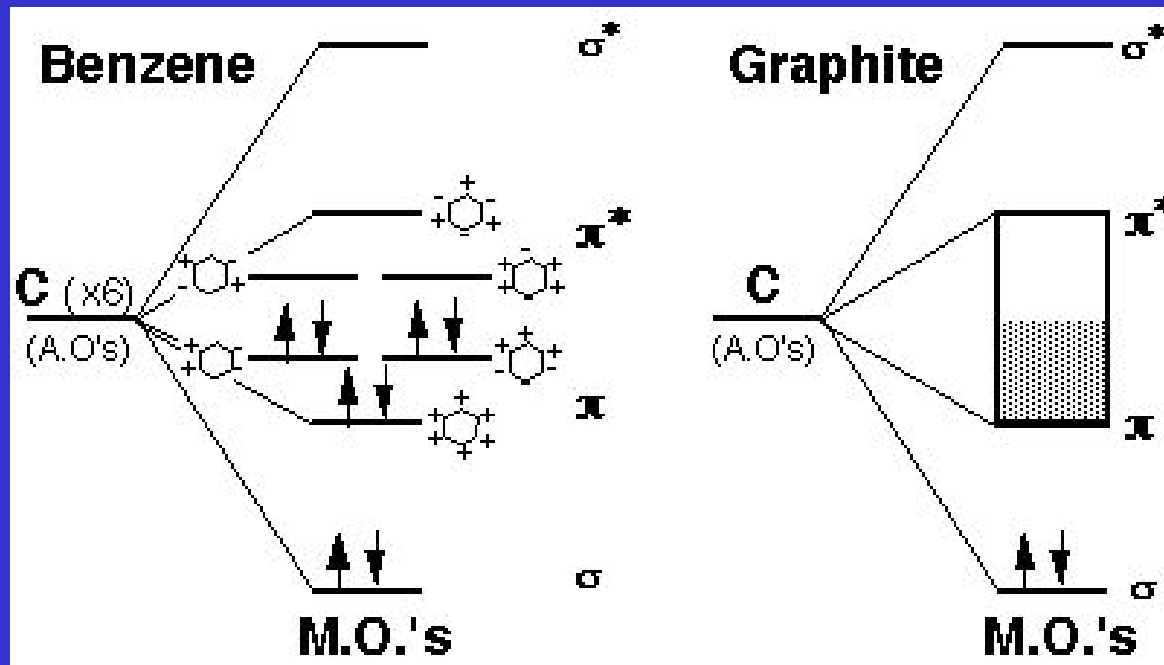
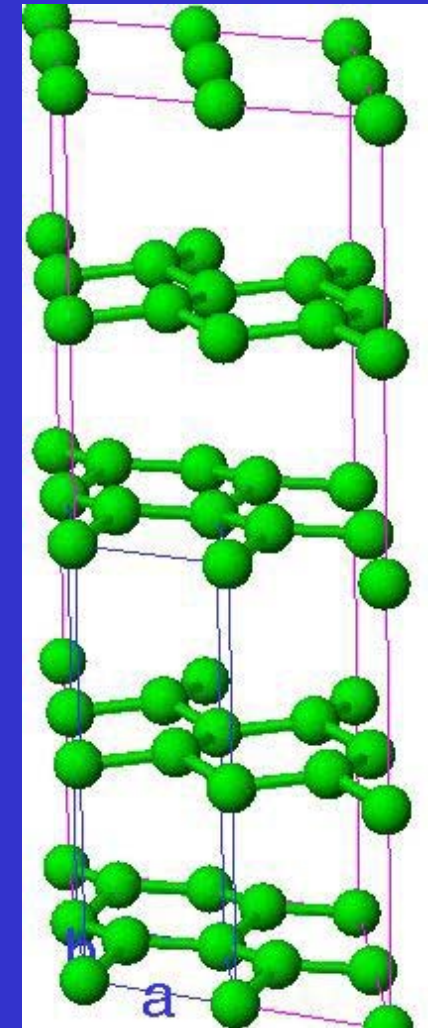
Lanthanidová kontrakce, sníží se energie pásu 6s, vzdálí se od 6p pásu.

6s² inertní pár

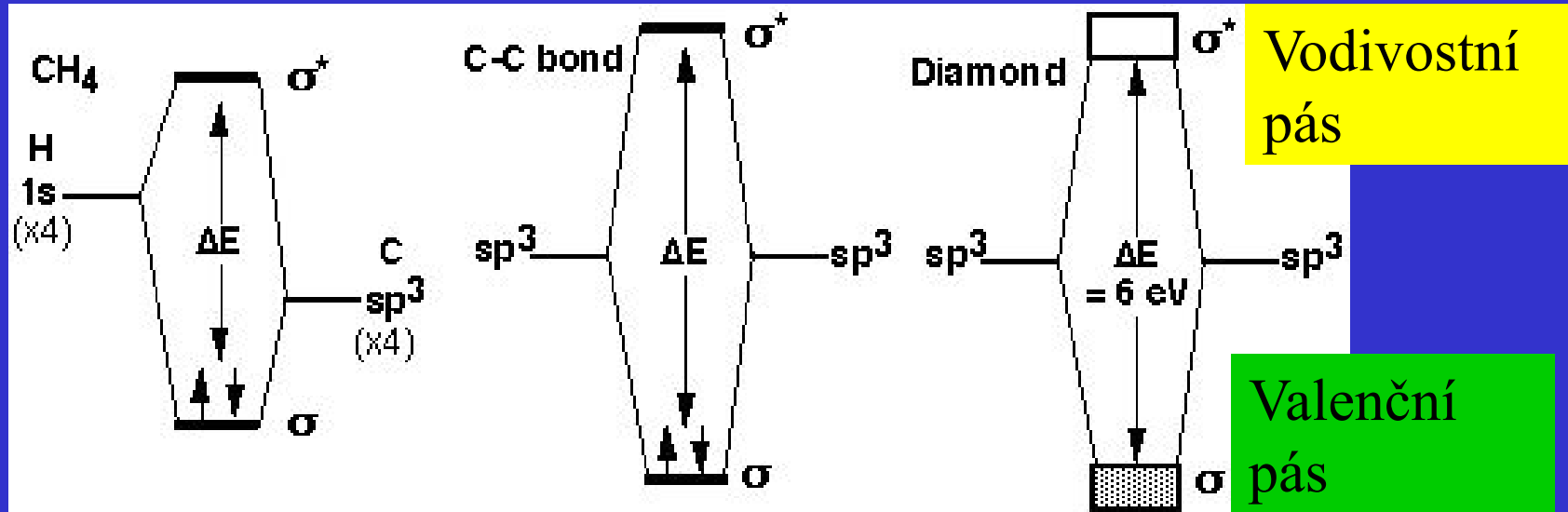


Pásky v grafitu

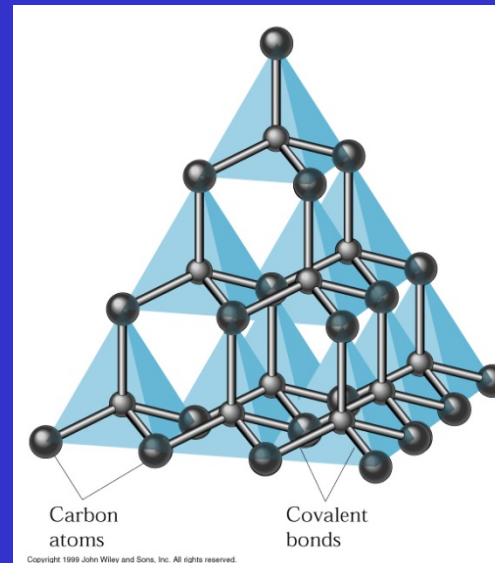
Grafit je elektrický vodič
 Vodivost ve vrstvách vysoká
 Kolmo na vrstvy nízká
 Anisotropie



Pásky v diamantu



Diamant je elektricky nevodivý
= izolátor



Fermiho hladina

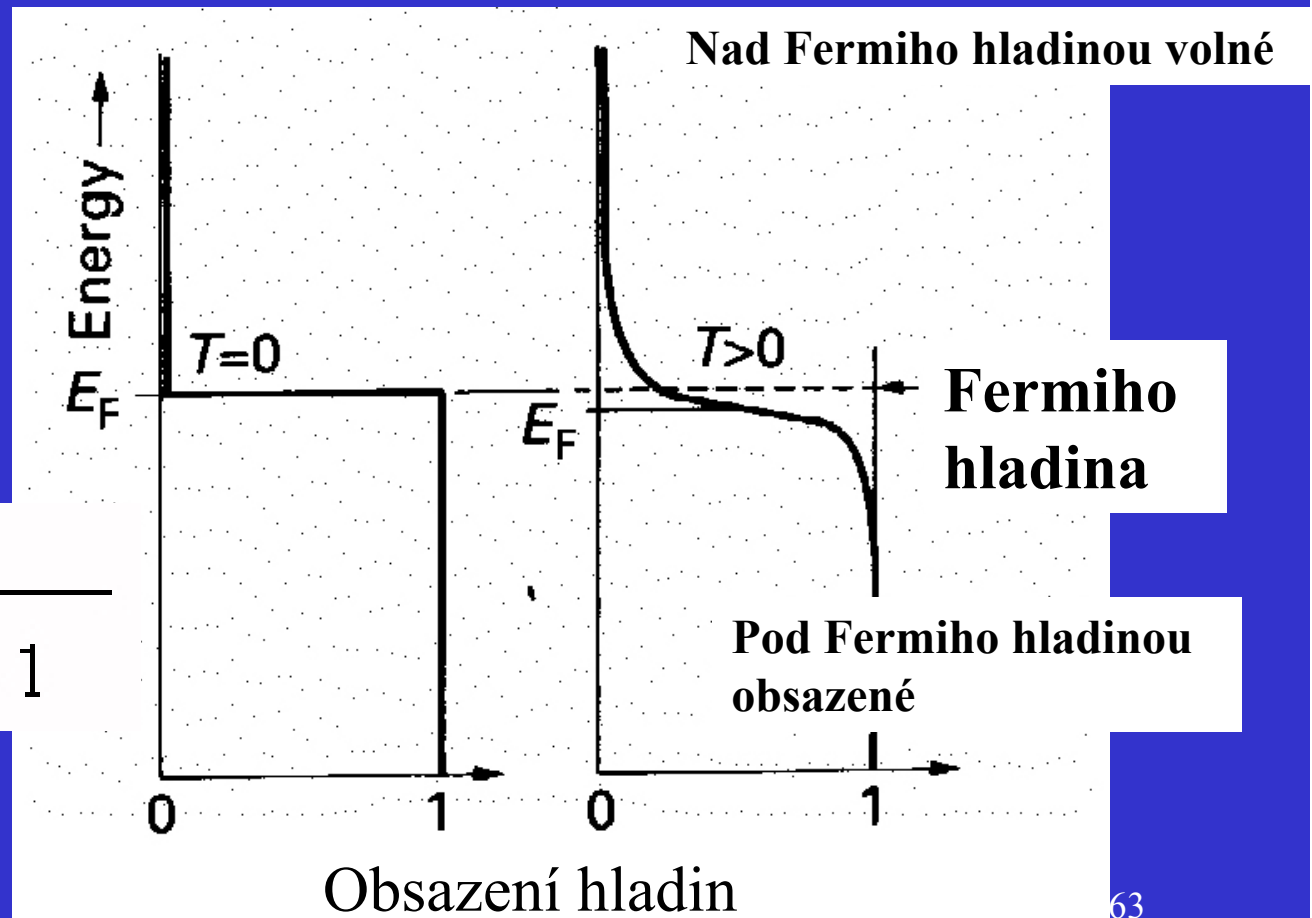
E_f hladina má pravděpodobnost obsazení $1/2$

hladiny

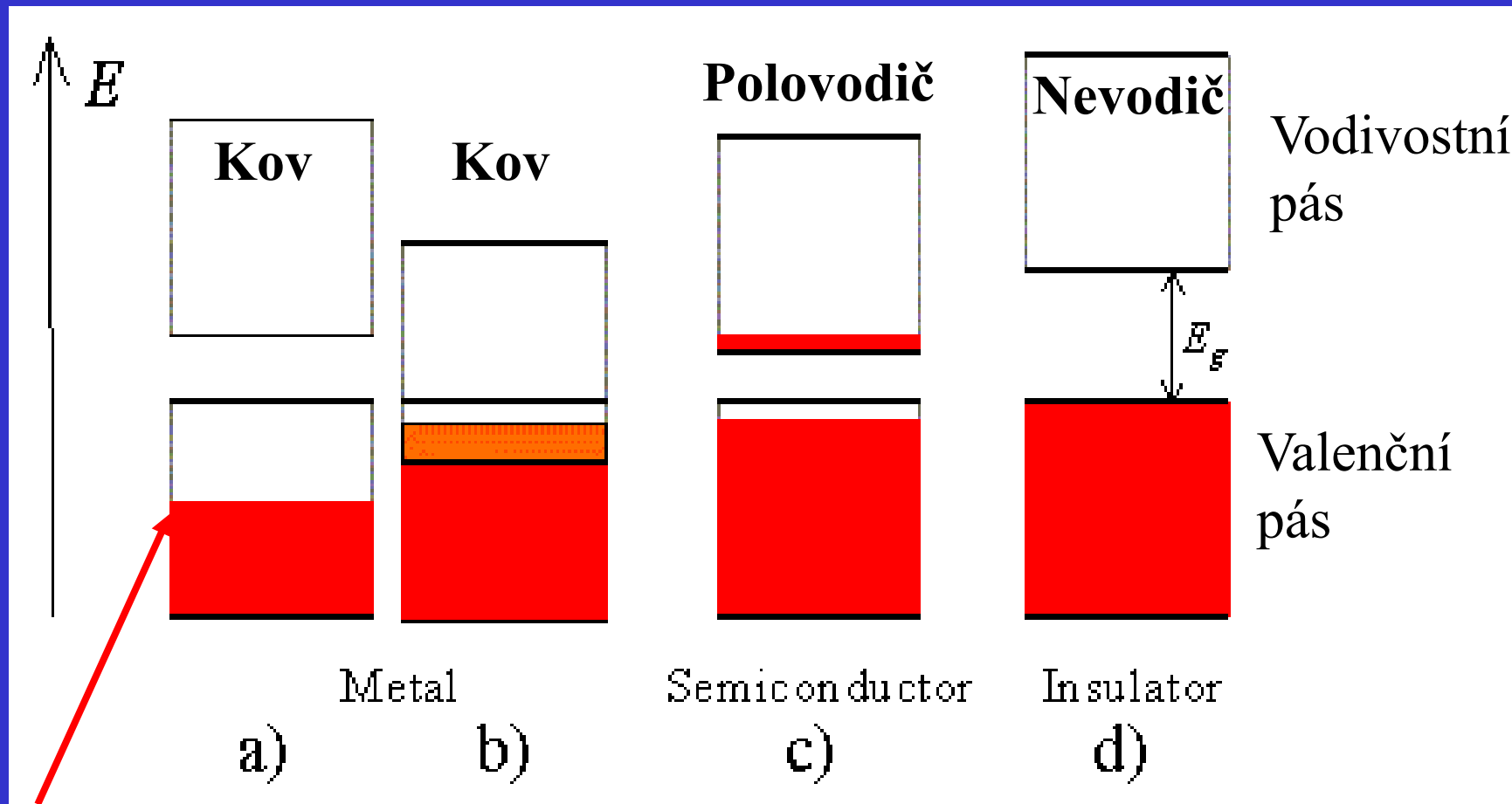
$E < E_f$ obsazené

$E > E_f$ prázdné

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



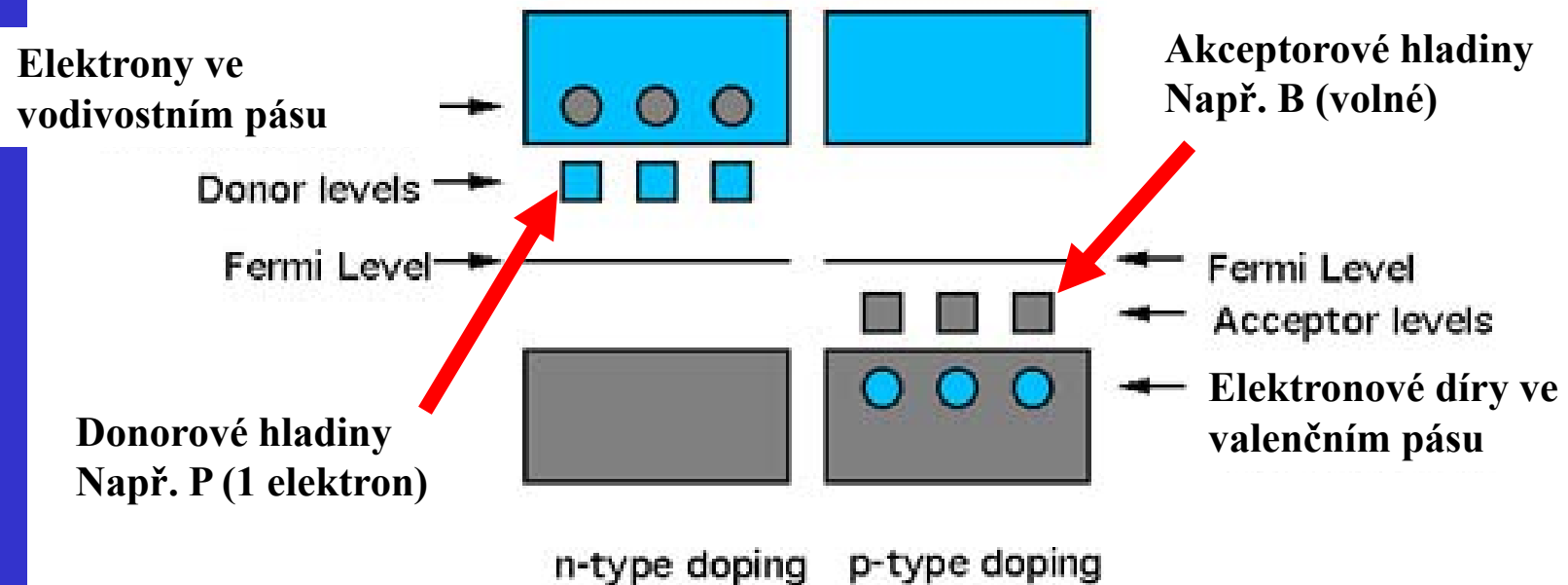
Kovy, vlastní polovodiče, nevodiče



Fermiho hladina

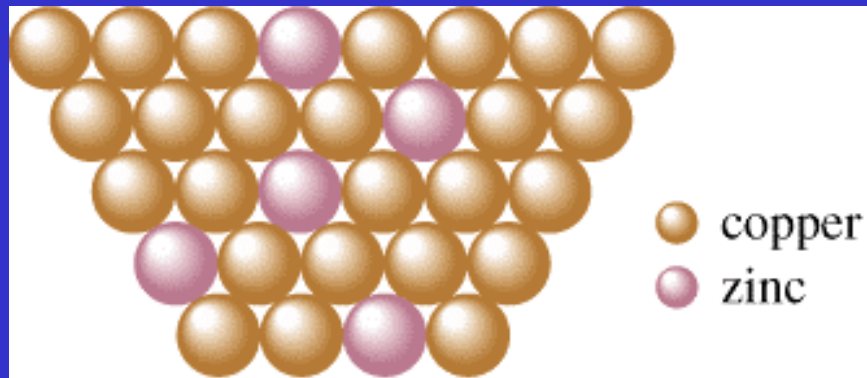
Dopované polovodiče

Křemíkové polovodiče typu n a p



Slitiny

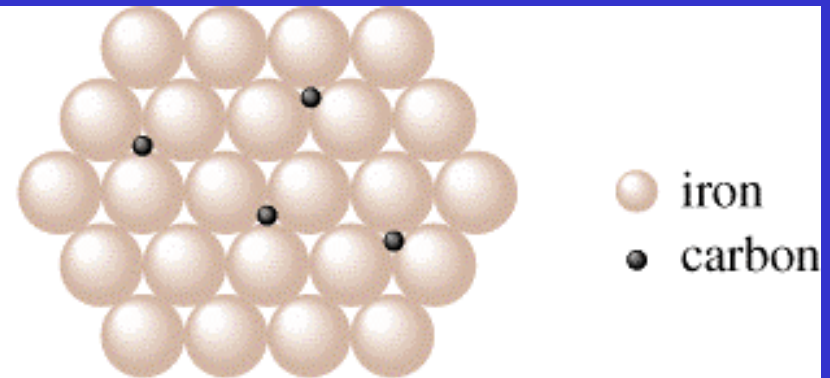
Substituční



Brass

(a)

Intersticiární



Steel

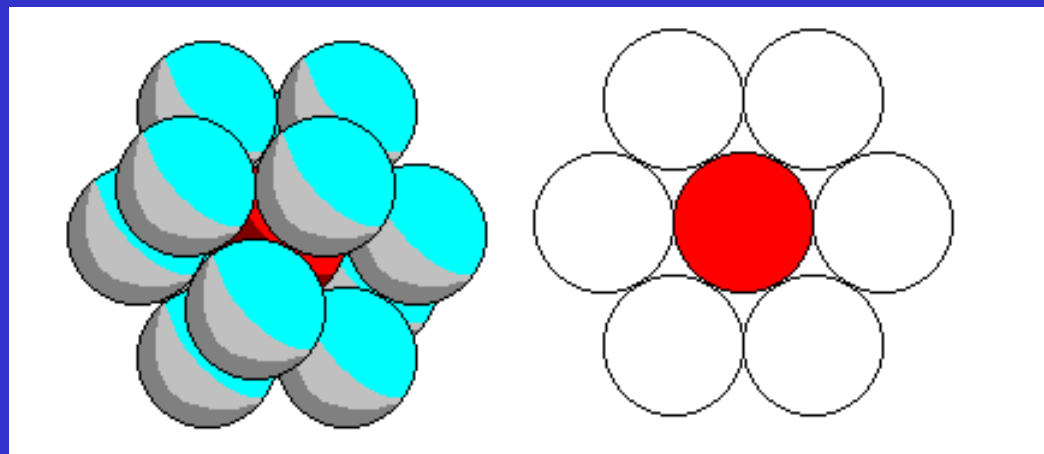
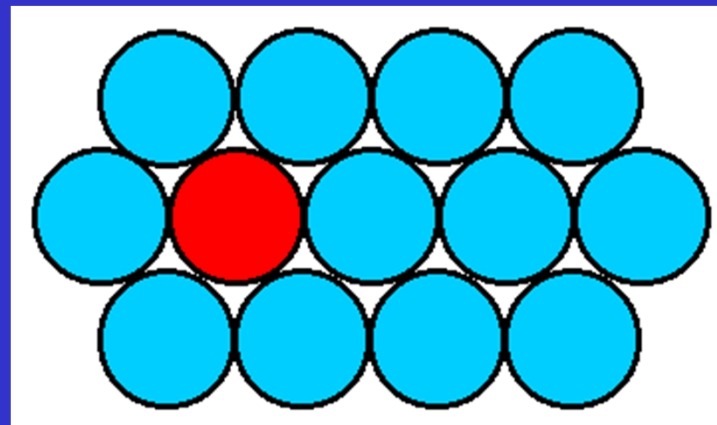
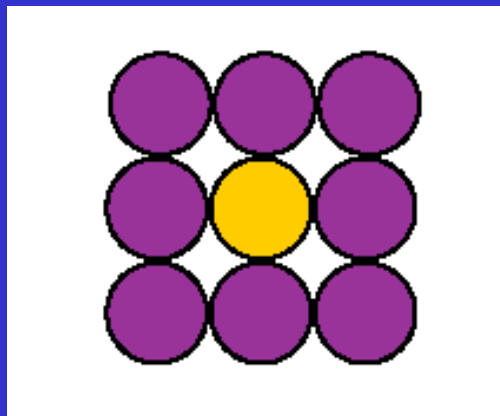
(b)

Tuhý roztok
Podobná velikost atomů

Zaplnění mezer malými atomy
(C, N, H)
Pokud stálý poměr kov/nekov
Intersticiární sloučenina (Fe_3C)

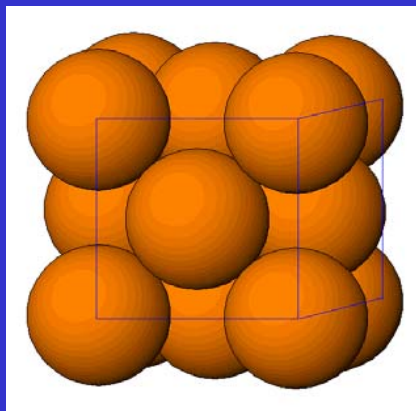
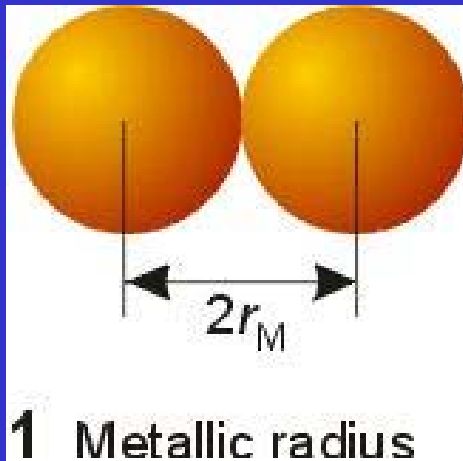
Koordinální číslo

Koordinální číslo = počet nejbližších sousedů

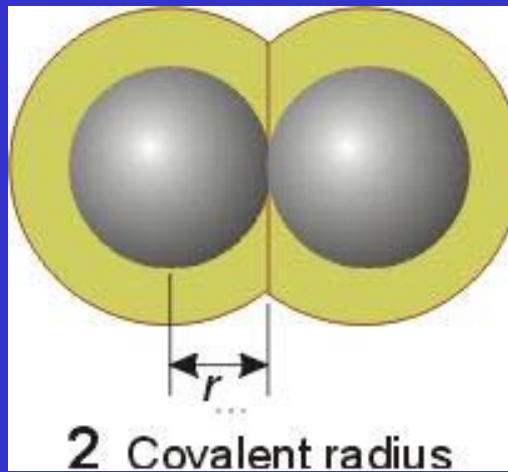


Velikost atomů a iontů

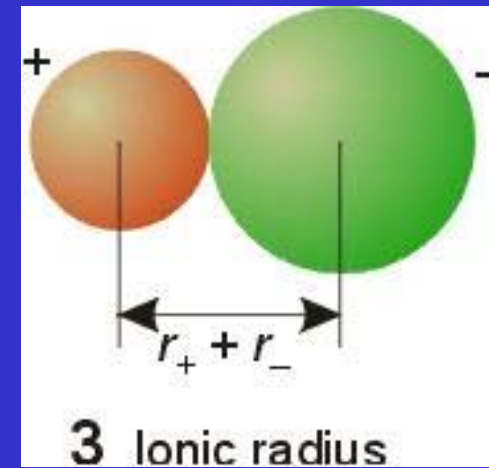
Kovová



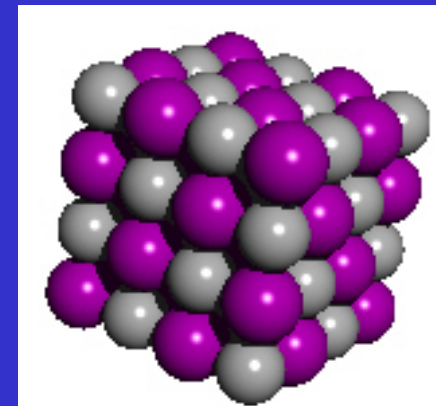
Kovalentní

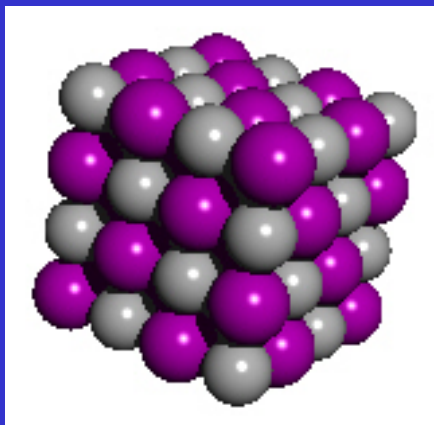


Iontová

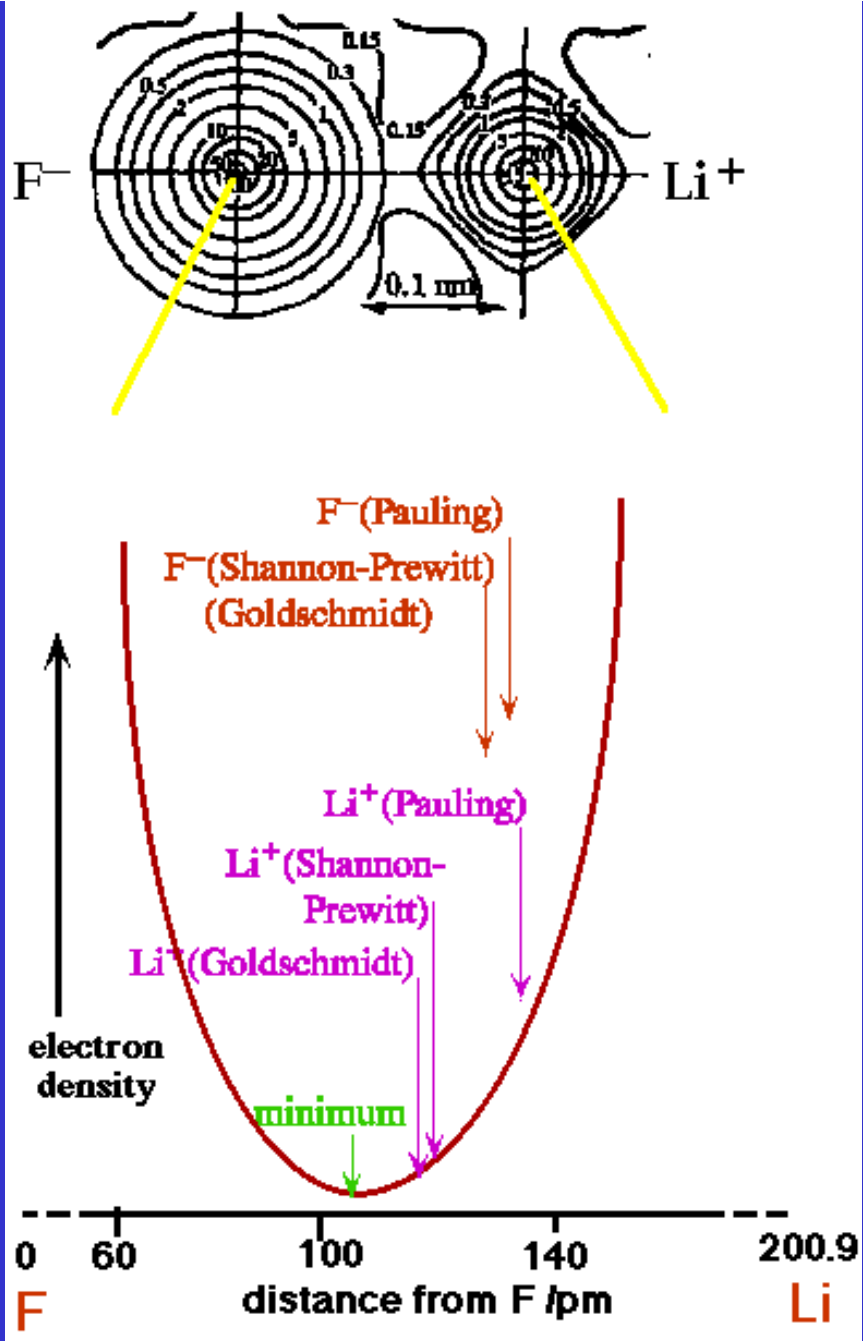


$$r(\text{O}) = 140 \text{ pm}$$



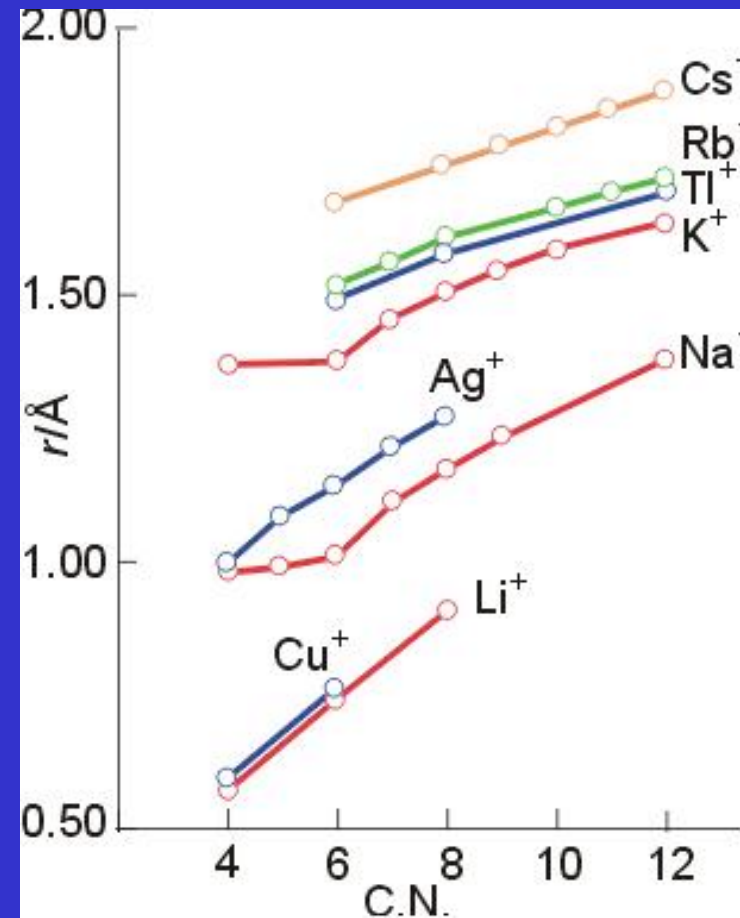
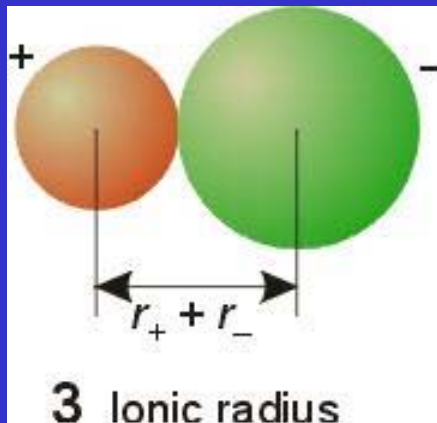


Průběh
elektronové
hustoty



Iontový poloměr

Iontový poloměr roste s rostoucím koordinačním číslem



Koordinační číslo