

# Skupenské stavy

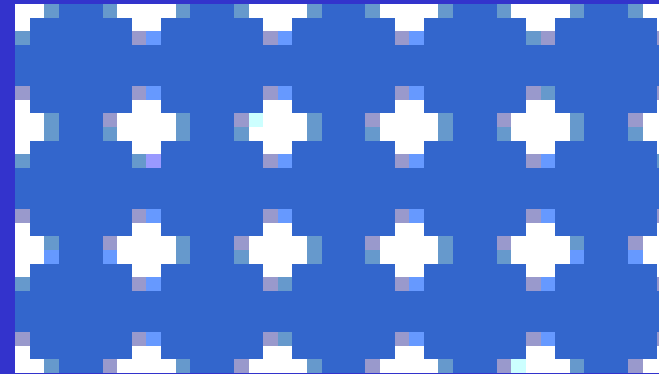


Plyn

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>

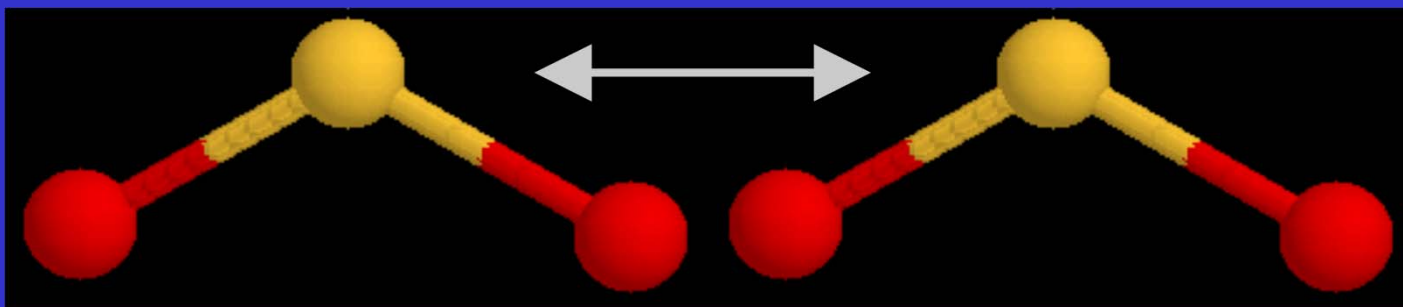
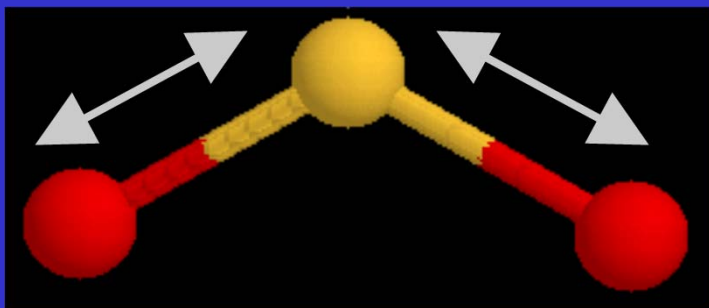


Kapalina

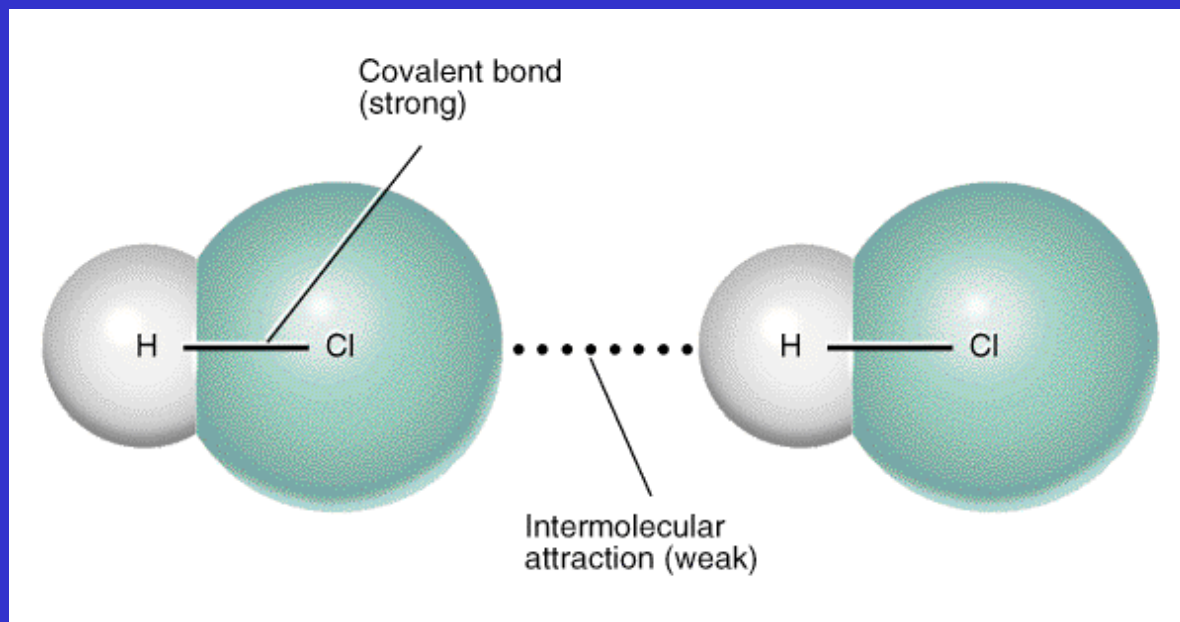


Molekulový krystal

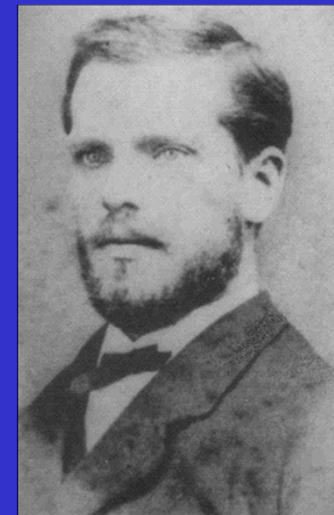
## Rozdíl mezi kovalentní vazbou a mezimolekulovými silami



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)



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

- 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)

# 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 - $\mu$

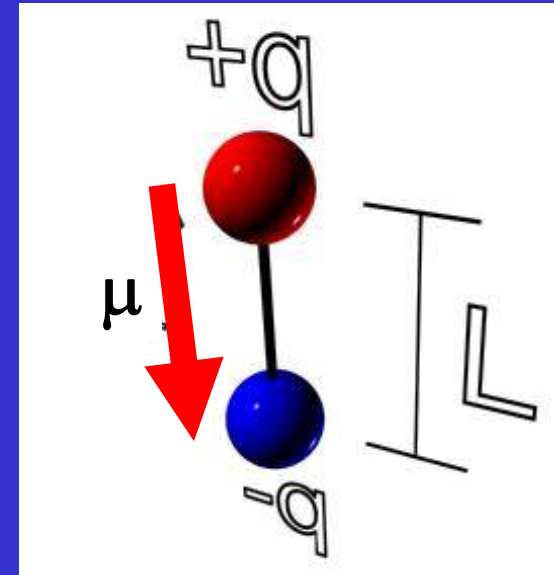
proton a elektron, vzdáleny 1 Å

$$\mu = q \times L = (1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C})(1,00 \cdot 10^{-10} \text{ m})$$

$$= 1,60 \cdot 10^{-29} \text{ C m} = \mathbf{4,80 \text{ D}}$$

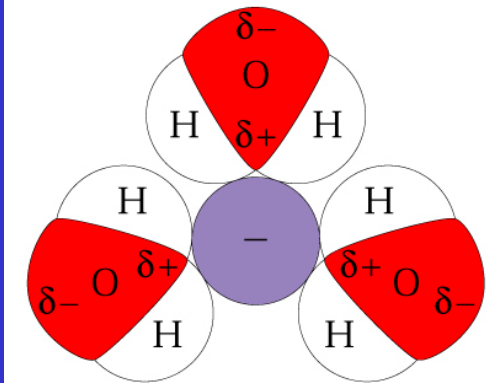
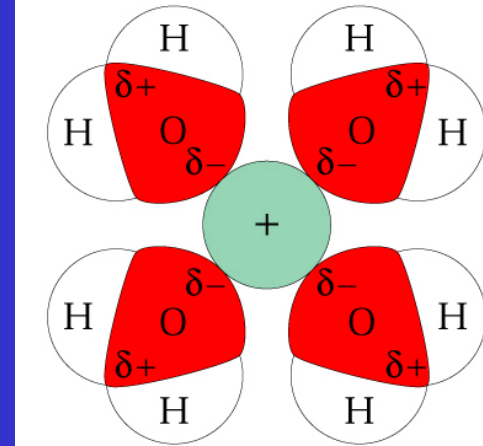
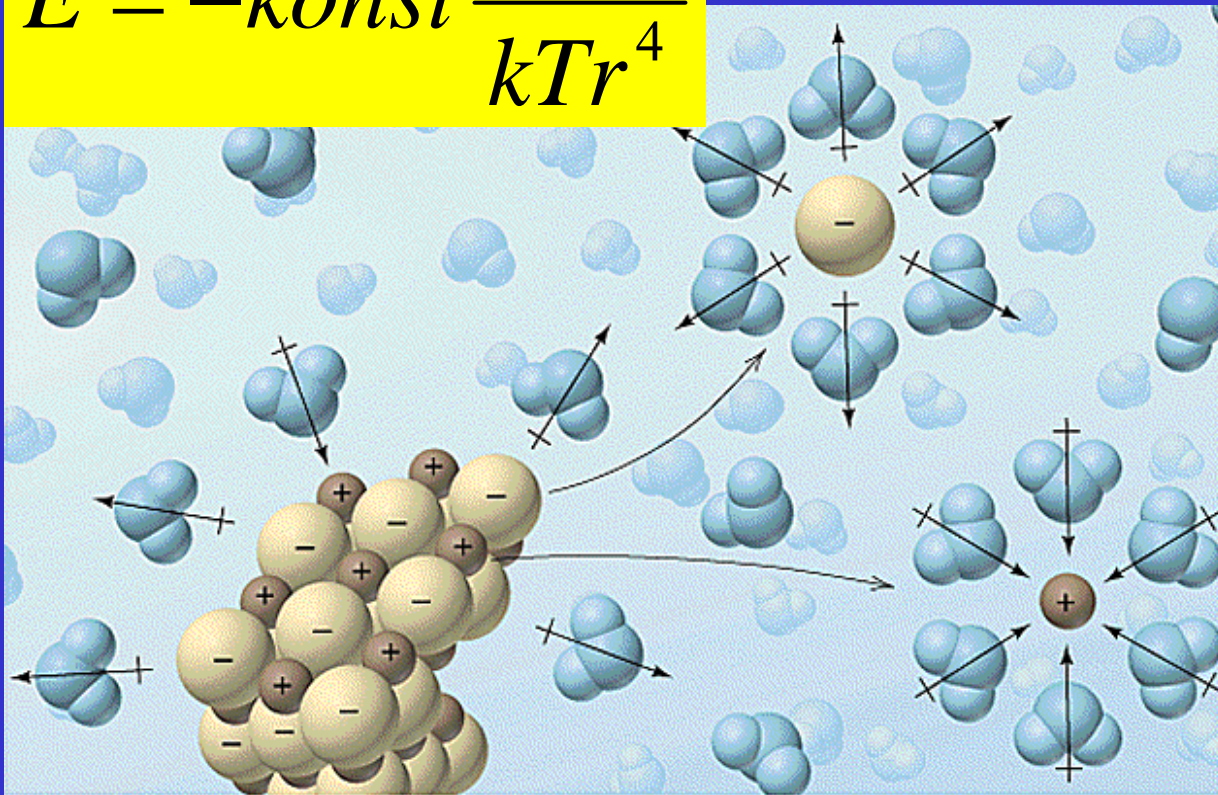
dipolový moment **4,80 D**

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

$\mu$  = dipolový moment

$r$  = vzdálenost

$T$  = teplota

$k$  = Boltzmannova konstanta

$kT$  = škálovací faktor energií v molekulárních procesech  
při 298 K:  $kT = 4,11 \times 10^{-21}$  J



## Hydratace/solvatace iontů

Interakce klesá s rostoucí velikostí iontu



$\text{K}^+$  slabá

$\text{Rb}^+$  nulová

$\text{Cs}^+$  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

Solvatované elektrony (spinové páry)

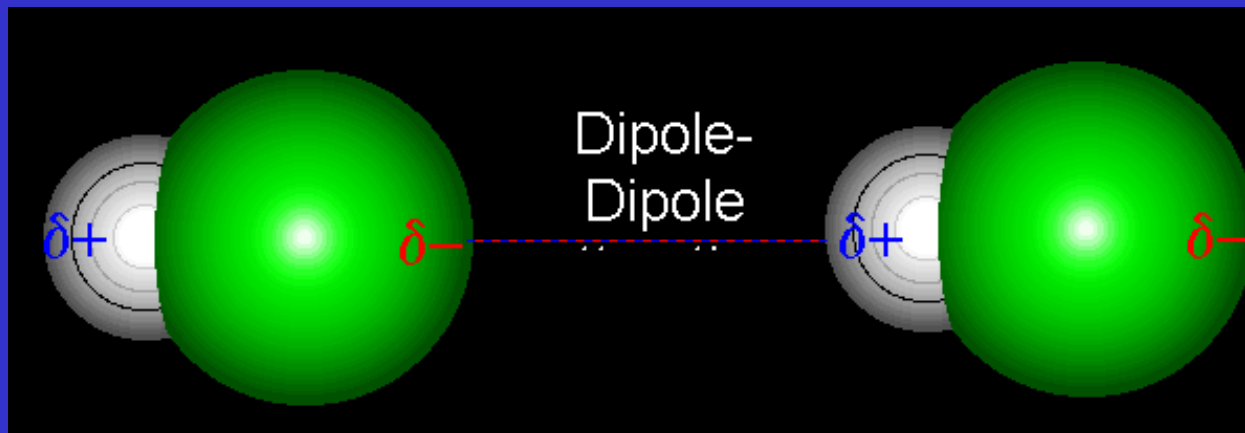
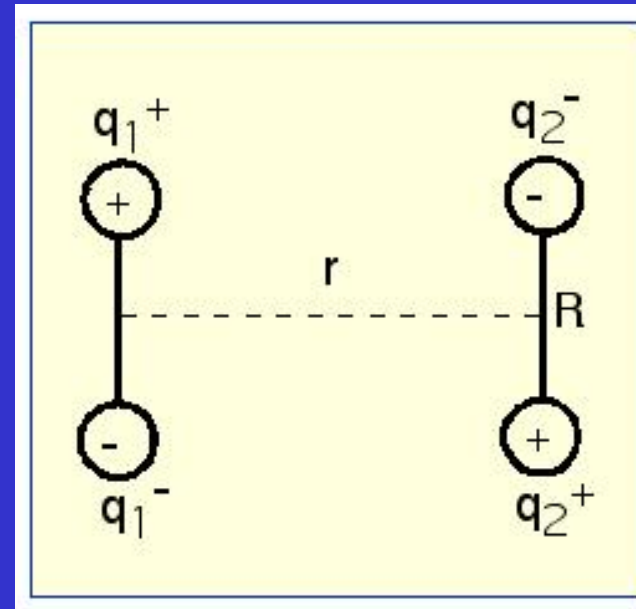
Pomalá reakce



# 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

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

$$\mu(\text{indukovaný}) = \alpha E$$

$\alpha$  = polarizovatelnost

$E$  = intenzita elektr. pole

ion – indukovaný dipol

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

dipol – indukovaný dipol, Debye

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

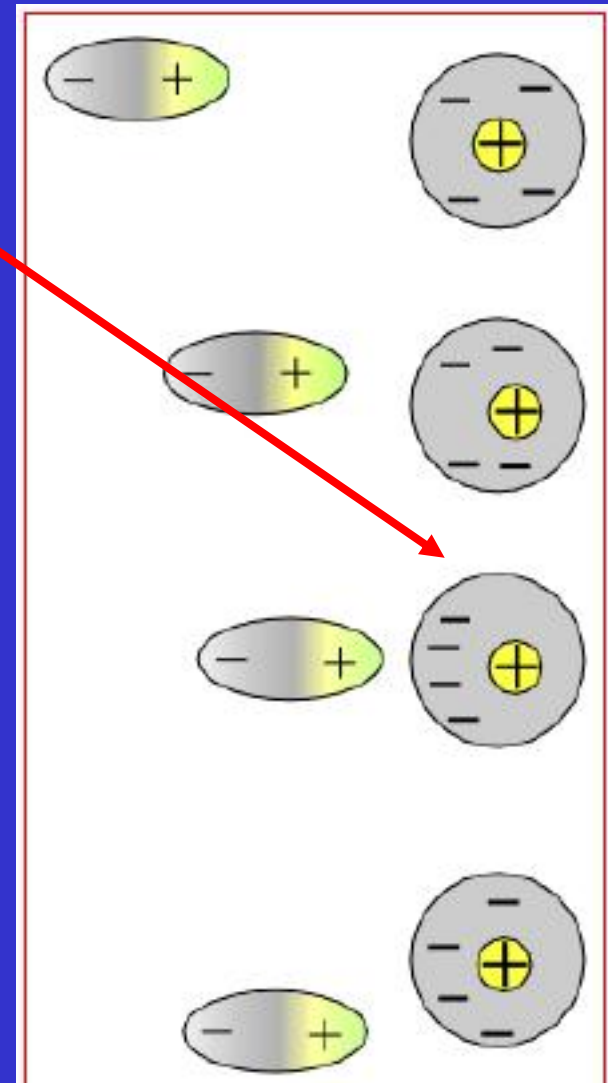
$E$  = energie interakce

$q$  = náboj

$\alpha$  = polarizovatelnost

$\mu$  = dipolový moment

$r$  = vzdálenost

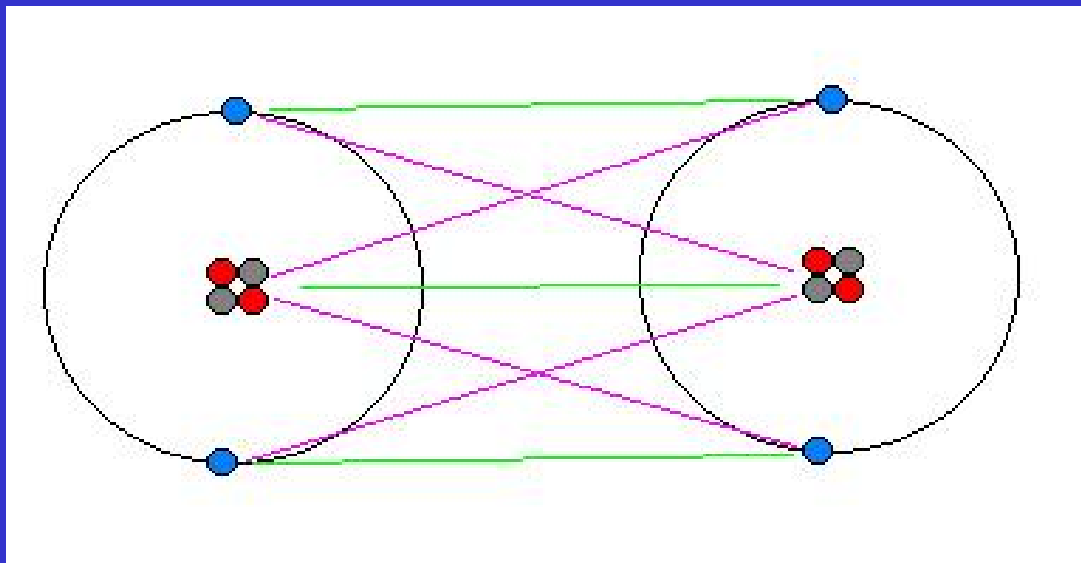


## Polarizovatelnost, $\alpha$ , m<sup>3</sup>

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

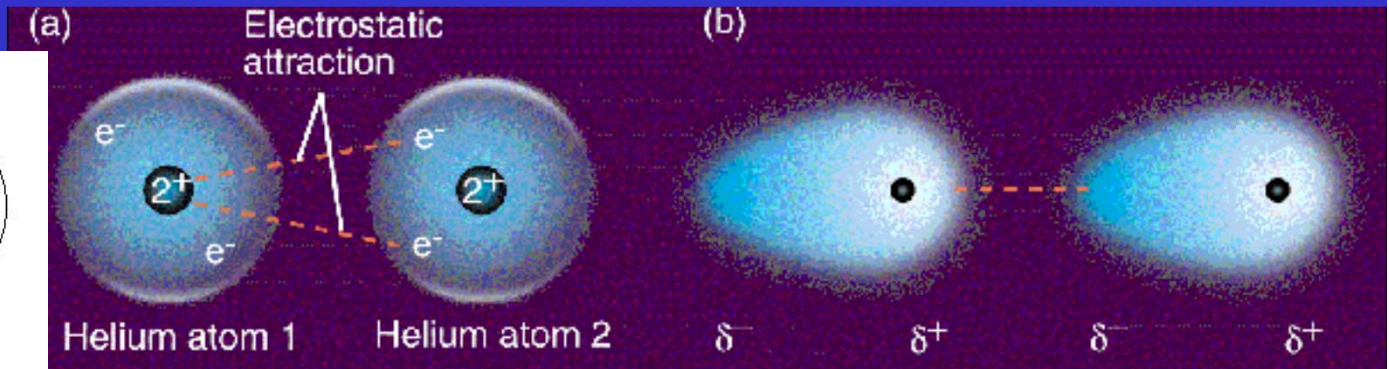
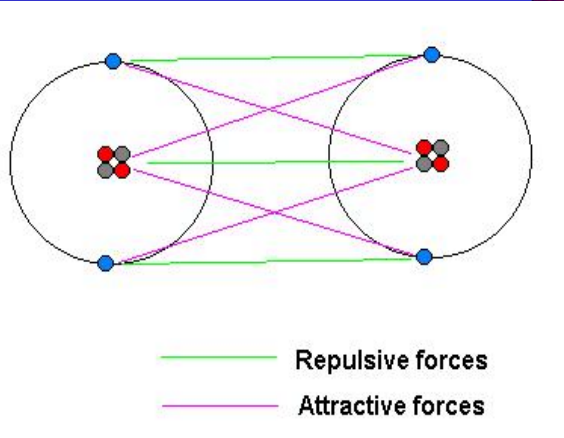


**Odpudivé síly**

**Přitažlivé síly**



# Londonovy disperzní síly



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

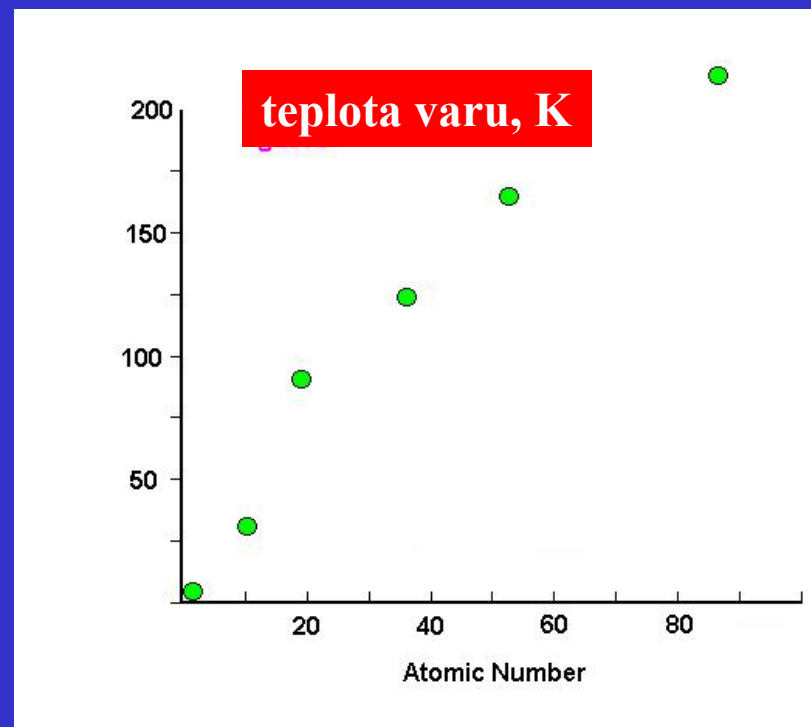
IE = ionizační energie  
 $\alpha$  = polarizovatelnost  
 r = vzdálenost



# Vliv polarizovatelnosti molekuly na velikost Londonových sil

Vliv Londonových sil na  
skupenství halogenů a  
vzácných plynů

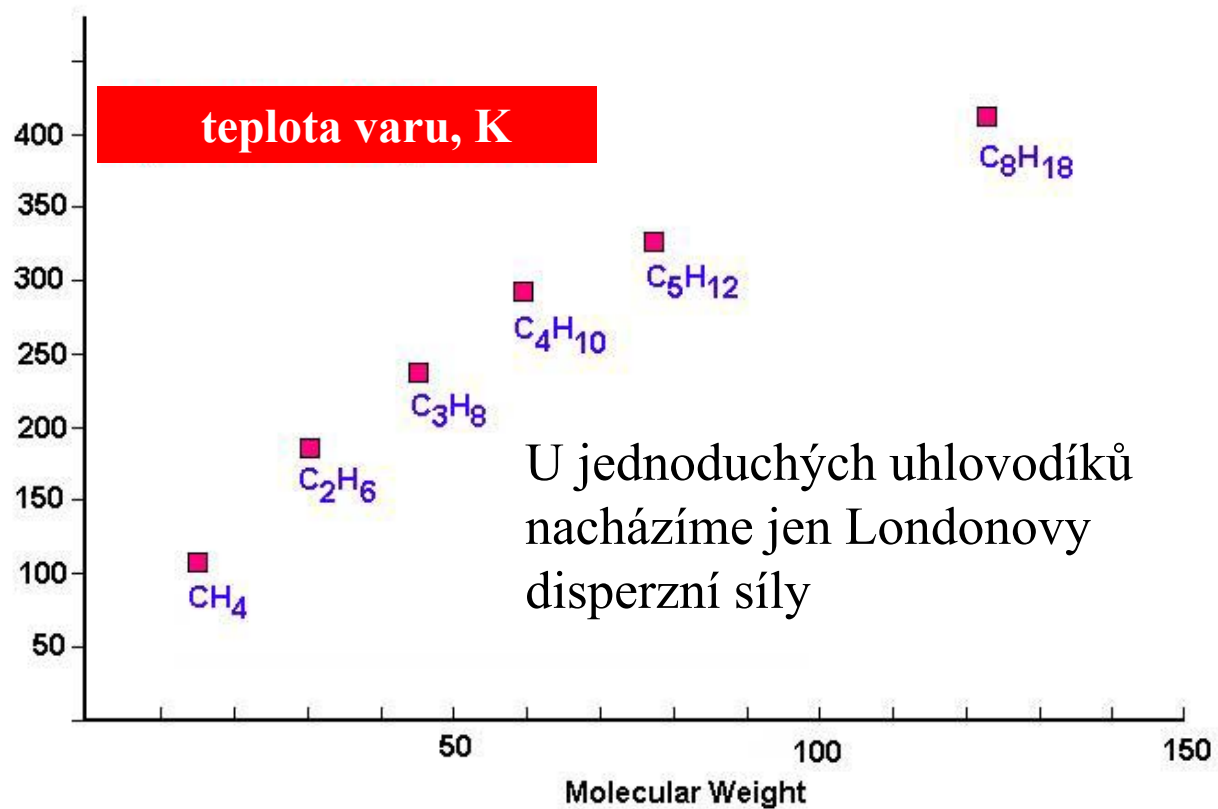
S velikostí molekul roste  
polarizovatelnost



	teplota varu, K
F <sub>2</sub>	85.1
Cl <sub>2</sub>	238.6
Br <sub>2</sub>	332.0
I <sub>2</sub>	457.6

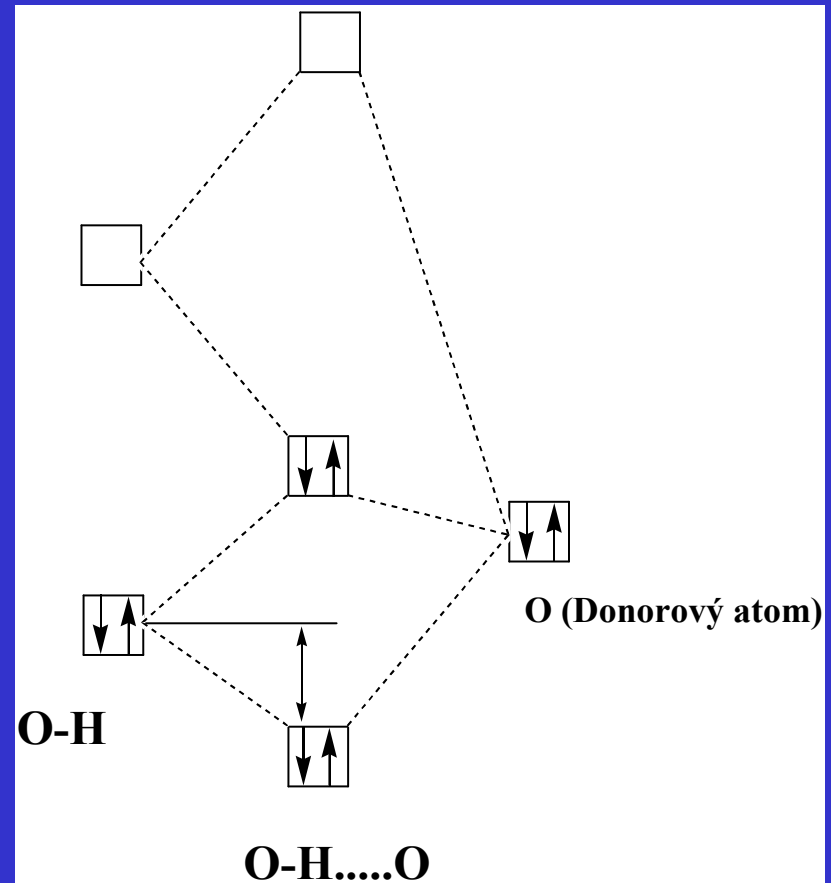
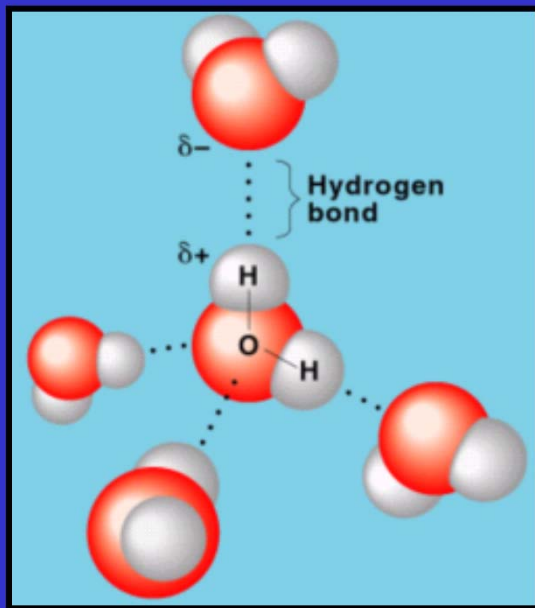
	teplota varu, K
He	4.6
Ne	27.3
Ar	87.5
Kr	120.9

## Vliv velikosti molekuly na velikost Londonovych sil



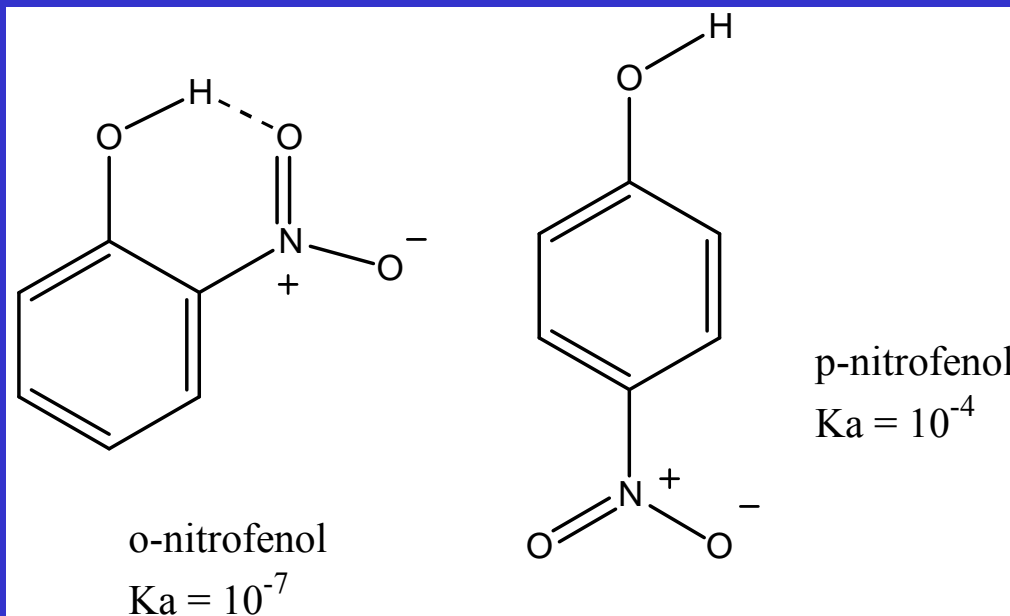
# Vodíková vazba

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



# Vodíková vazba

## Intramolekulární vodíková vazba

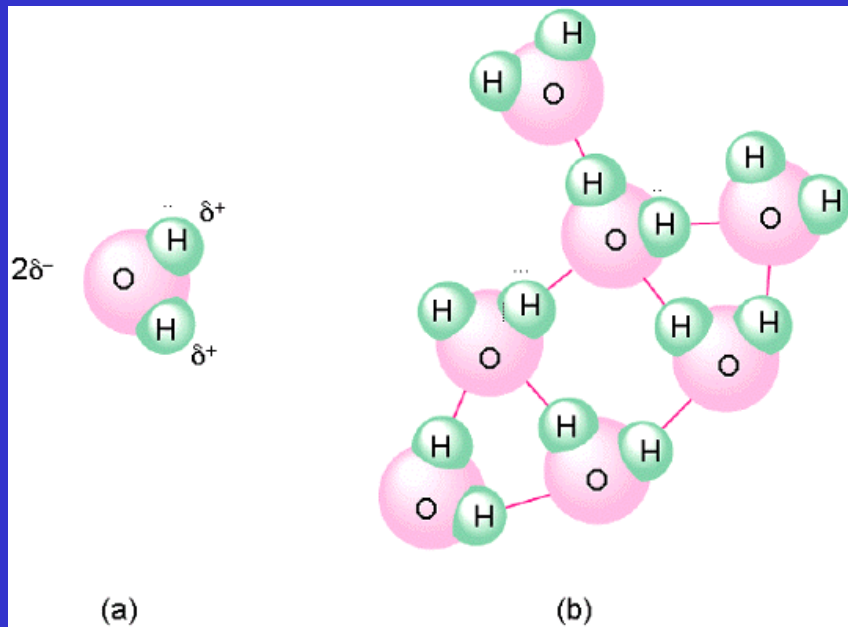


$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

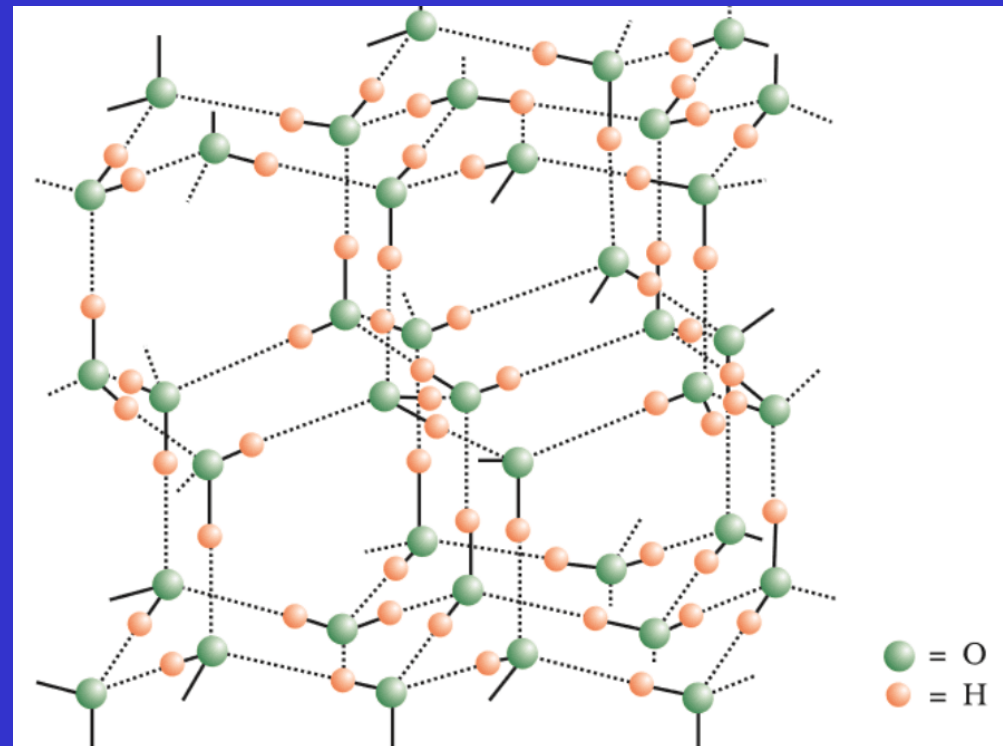
Snížená kyselost OH skupiny (konstanta kyselosti  $K_a$ )  
v důsledku tvorby vodíkové vazby

# Vodíková vazba

Intermolekulární



Led

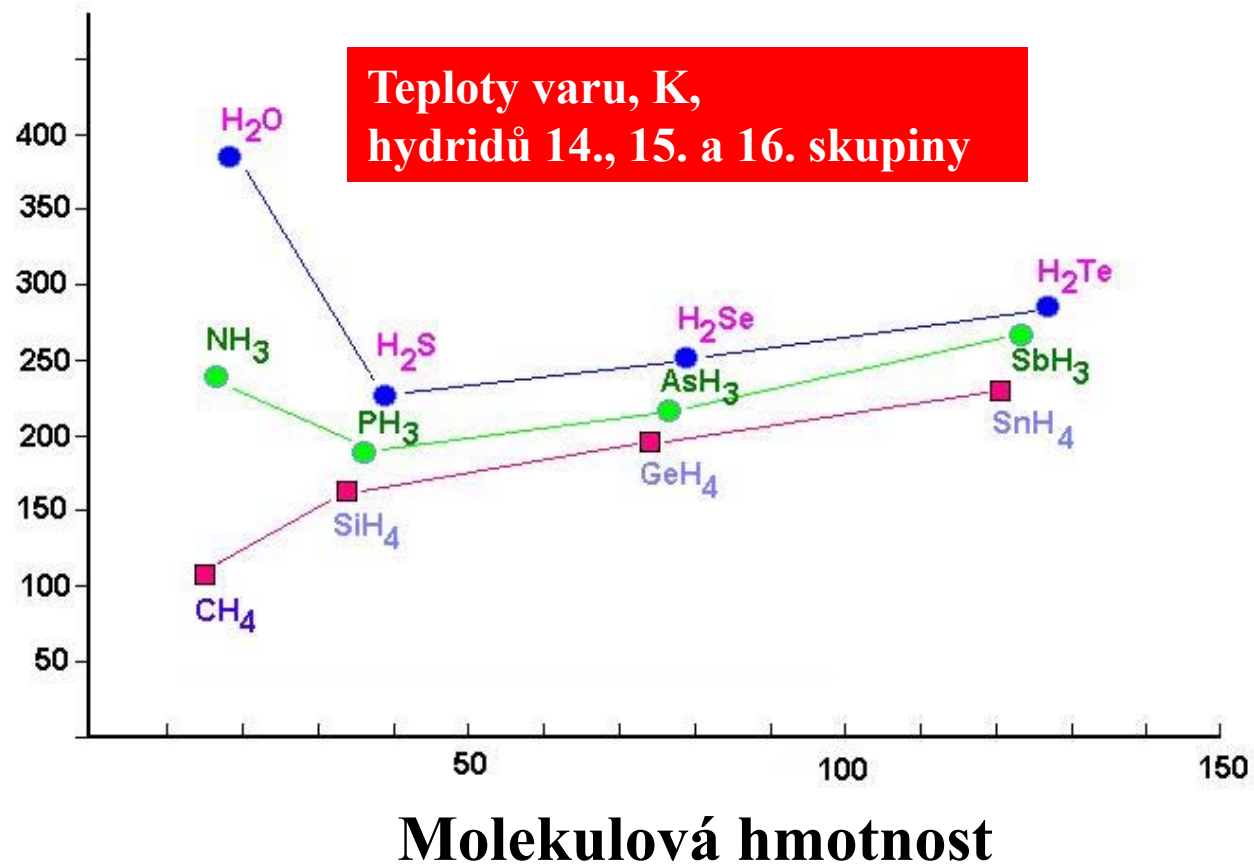


## Vodíková vazba

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



# $\text{HF}_2^-$ hydrogendifluorid

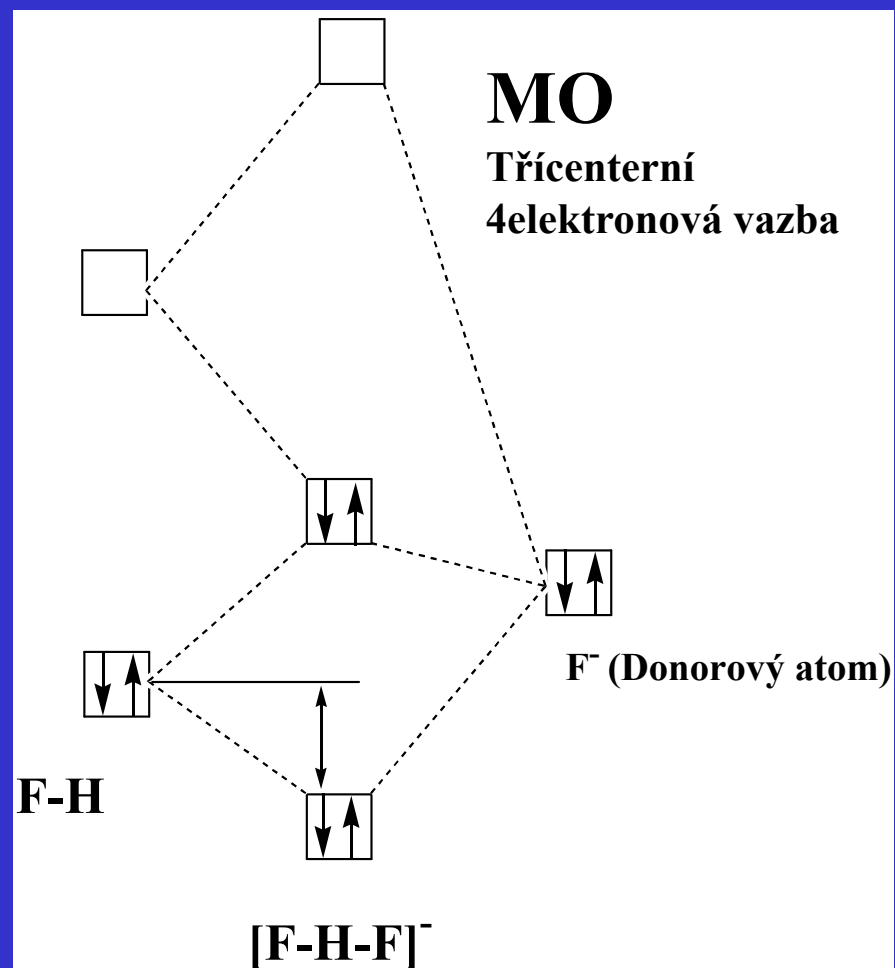
**Nejsilnější** známá H-vazba

$155 \text{ kJ mol}^{-1}$

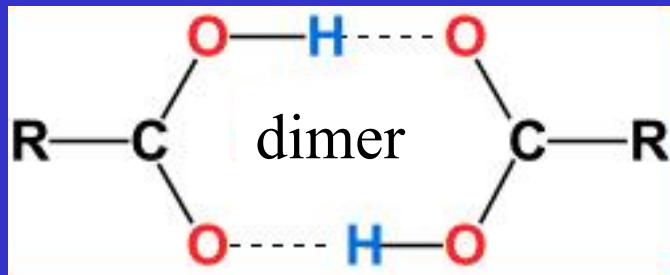
Symetrické rozložení  
vazebných délek H-F 114 pm

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

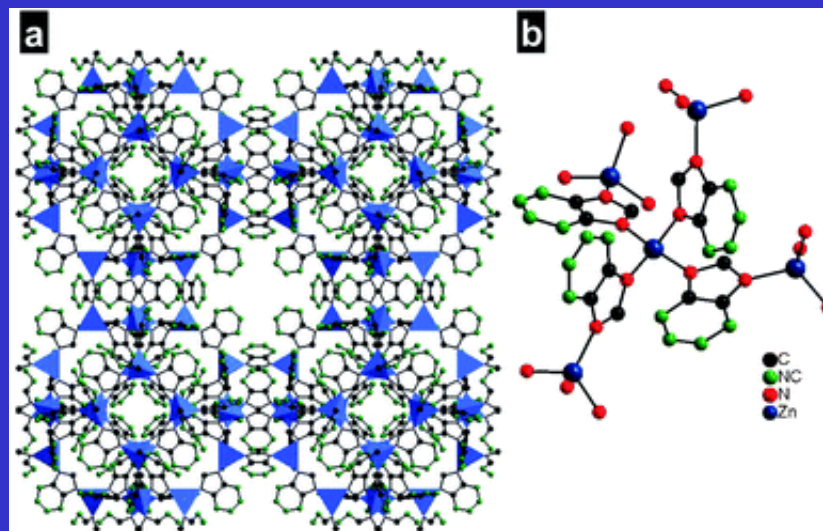
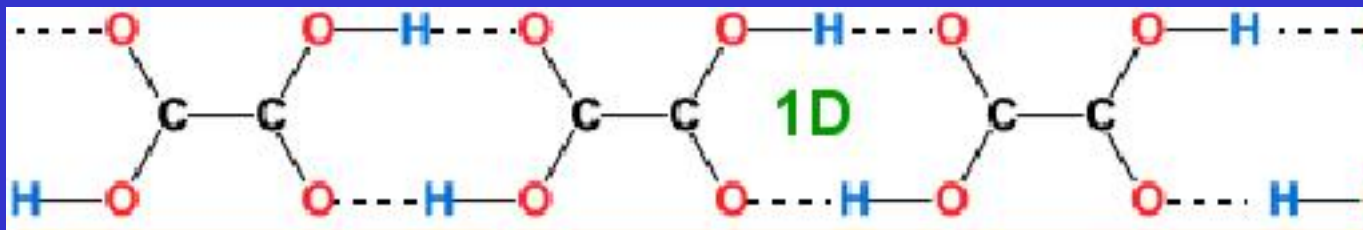
Autodisociace HF  
 $2 \text{ HF} \leftrightarrow \text{H}_2\text{F}^+ + \text{HF}_2^-$



# Vodíková vazba



Krystalové inženýrství  
Samouspořádání



Supramolekulární  
systémy

# 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

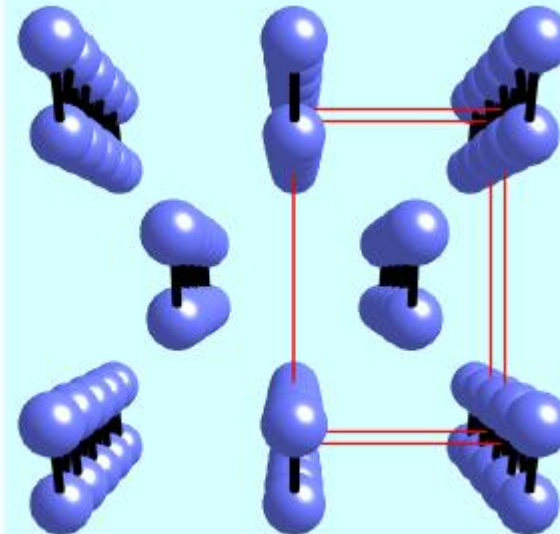
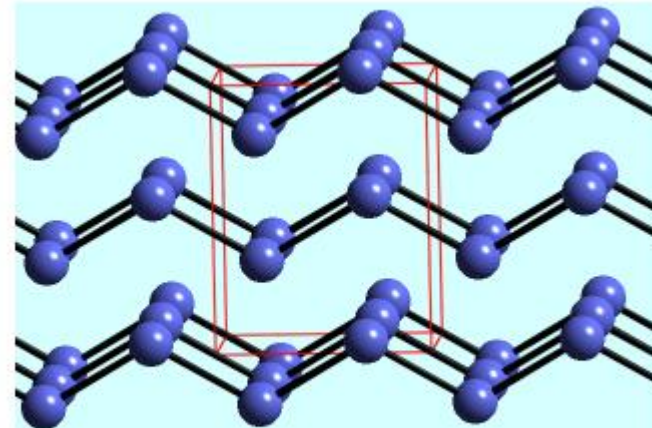
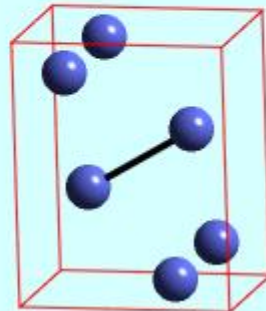
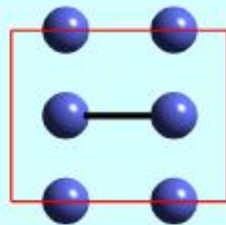
Dx (gcm<sup>-3</sup>) 1.66

F-H (Å) -

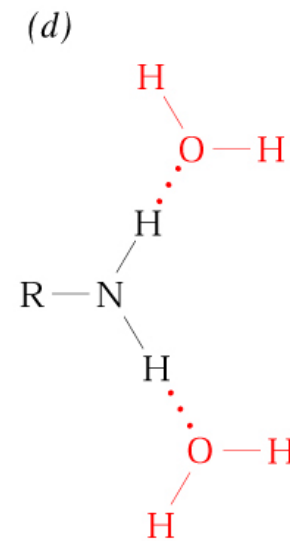
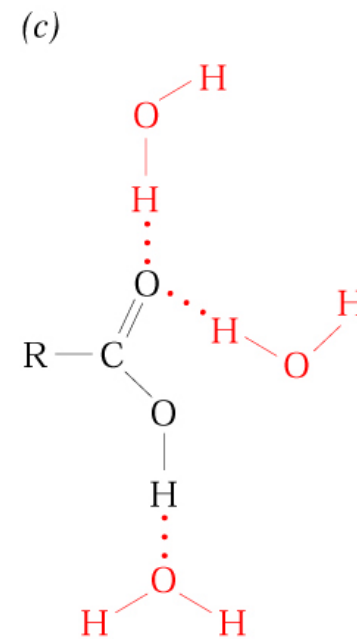
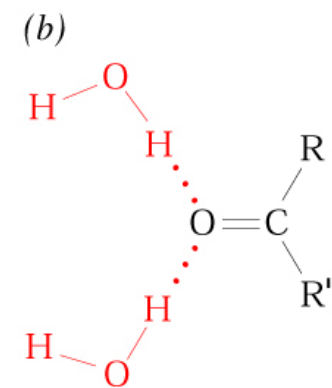
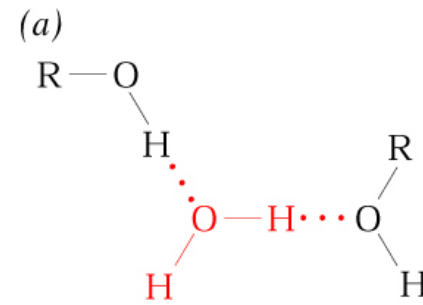
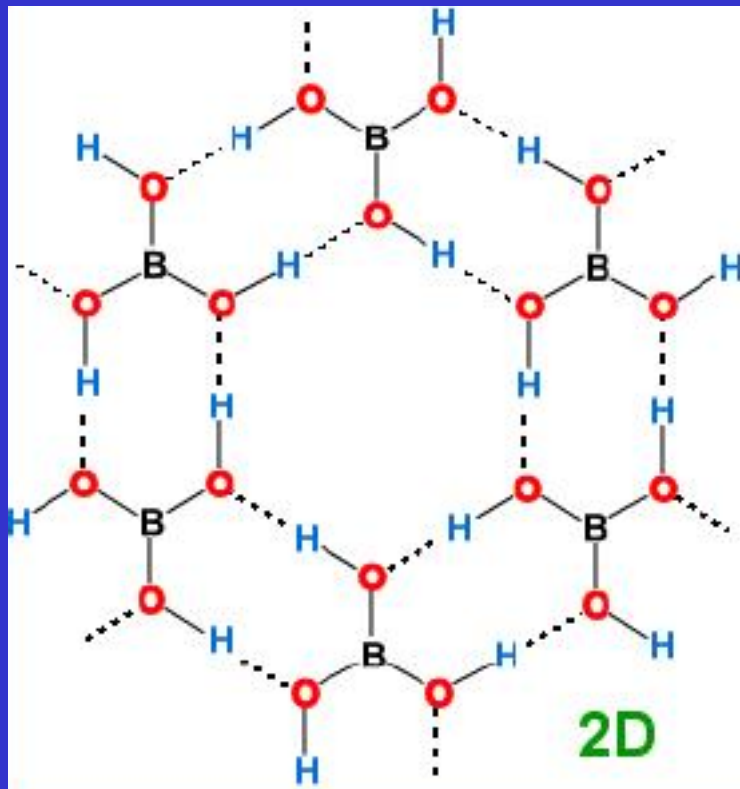
F...F (Å) 2.49

H...F (Å) -

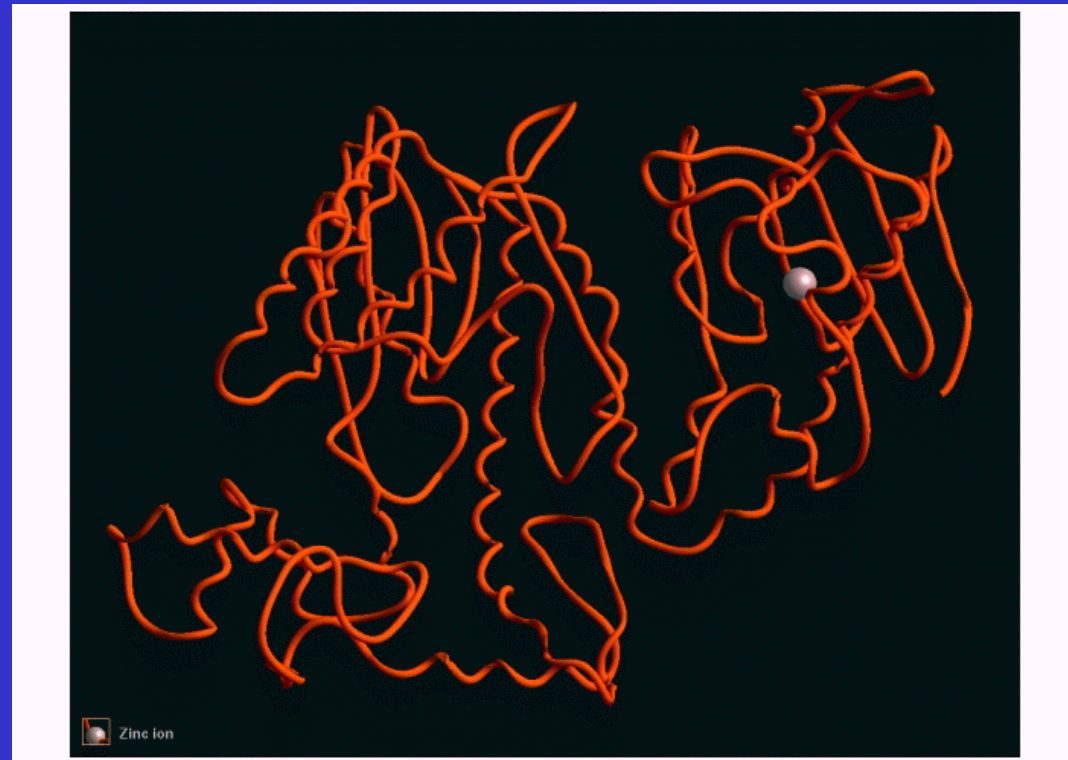
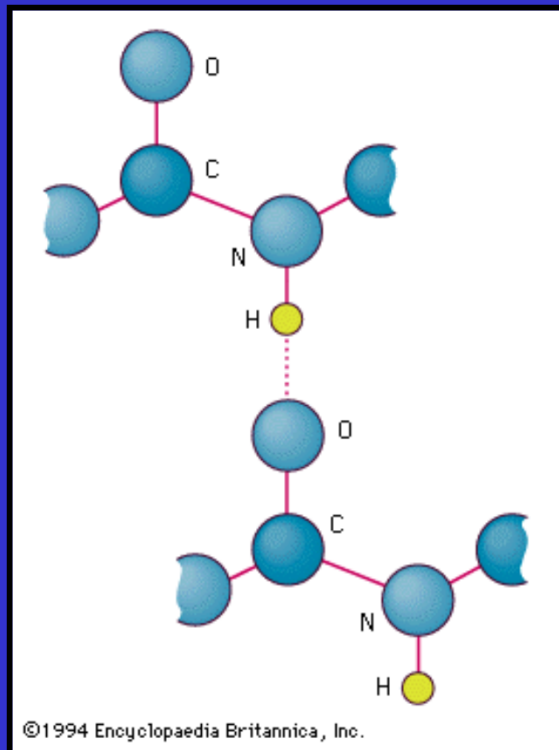
F-H...F (°) 180°



# Kyselina boritá

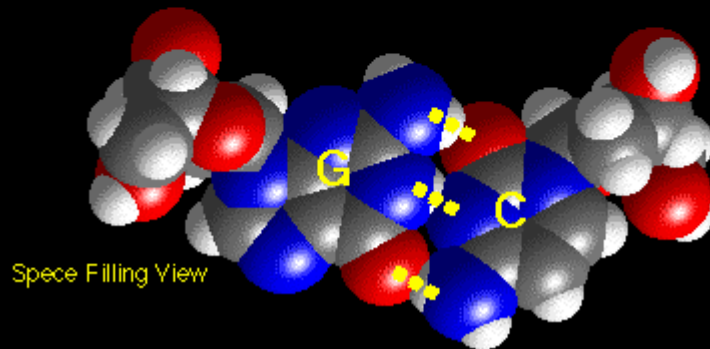
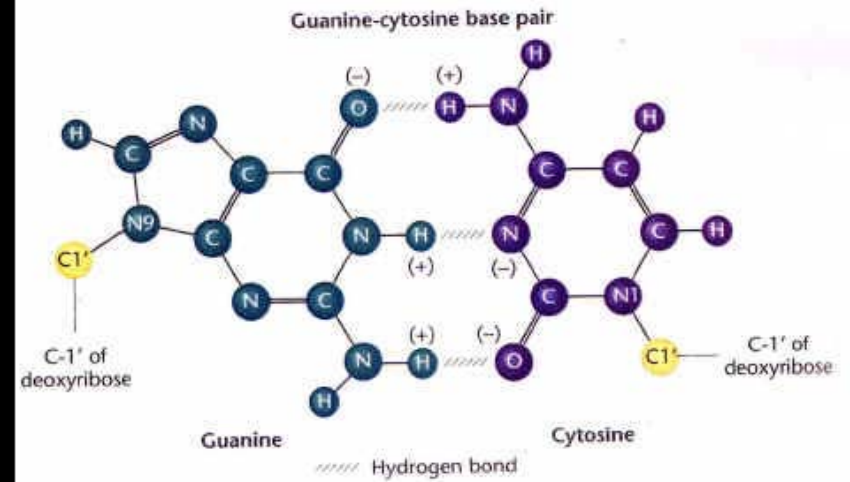
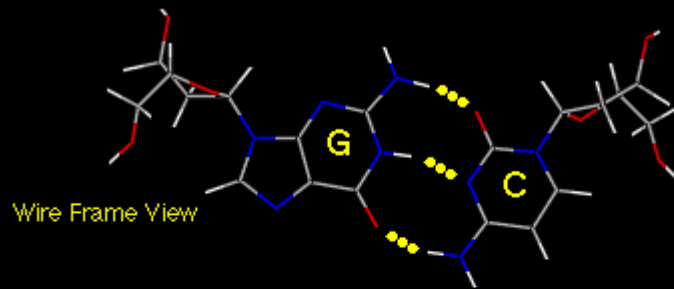
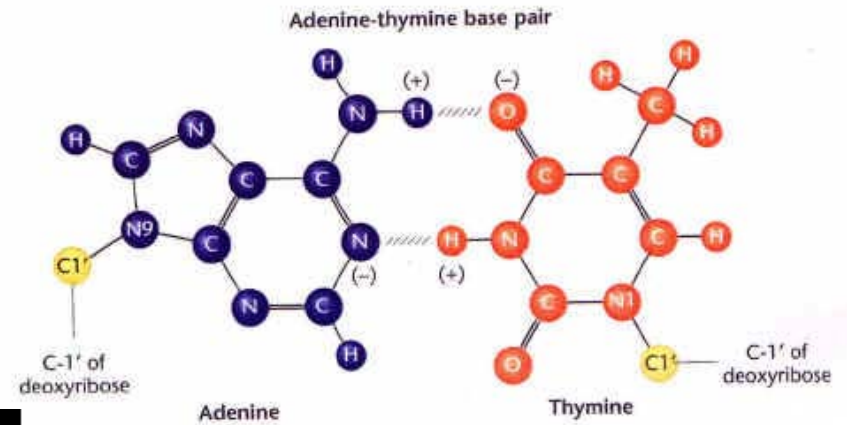
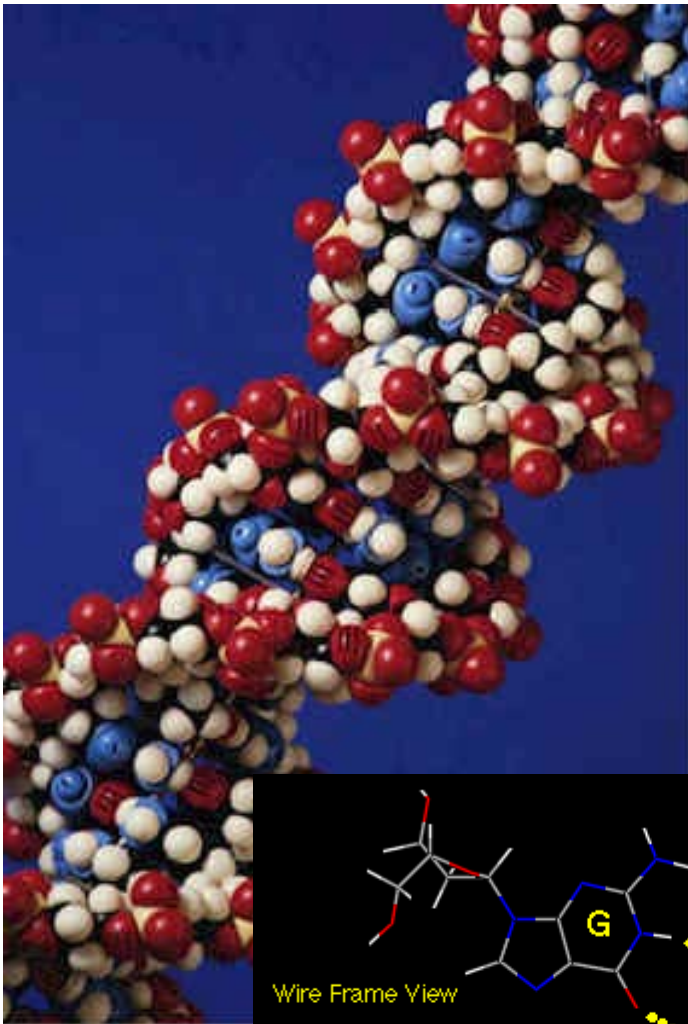


# Struktura proteinů





# Struktura DNA





# Struktura ledu

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

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

a (Å) 4.5227

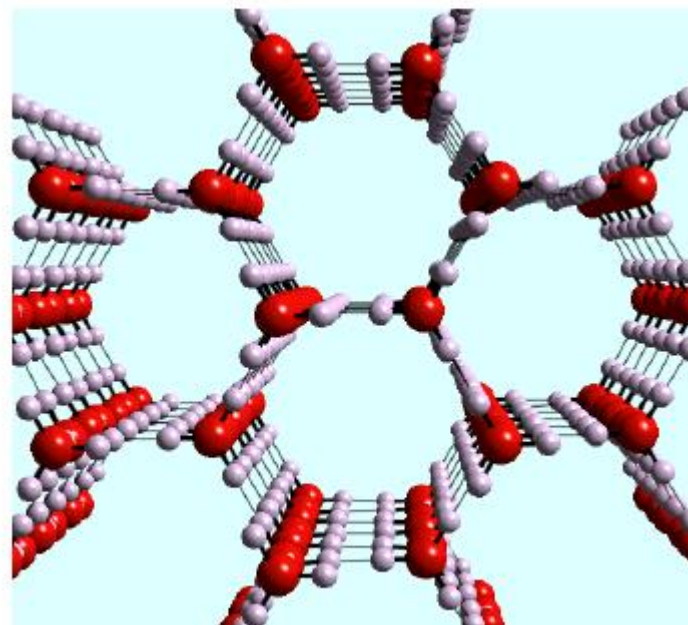
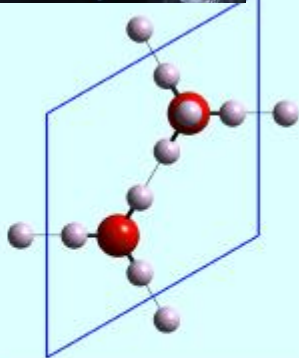
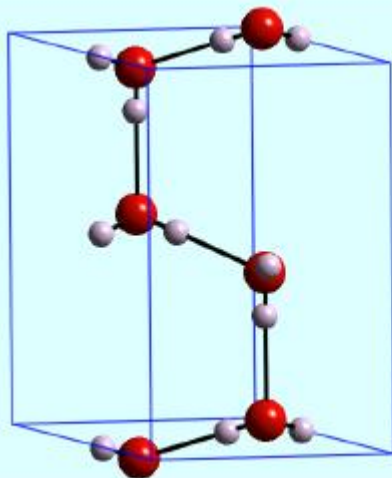
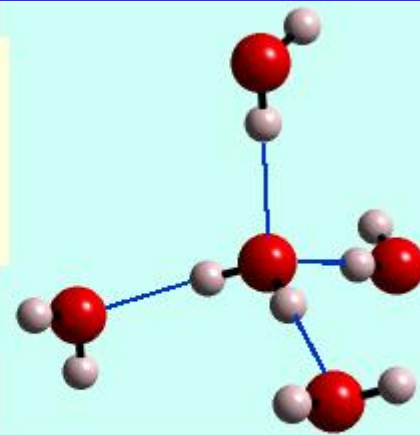
c (Å) 7.3671

V (Å<sup>3</sup>) 121.9

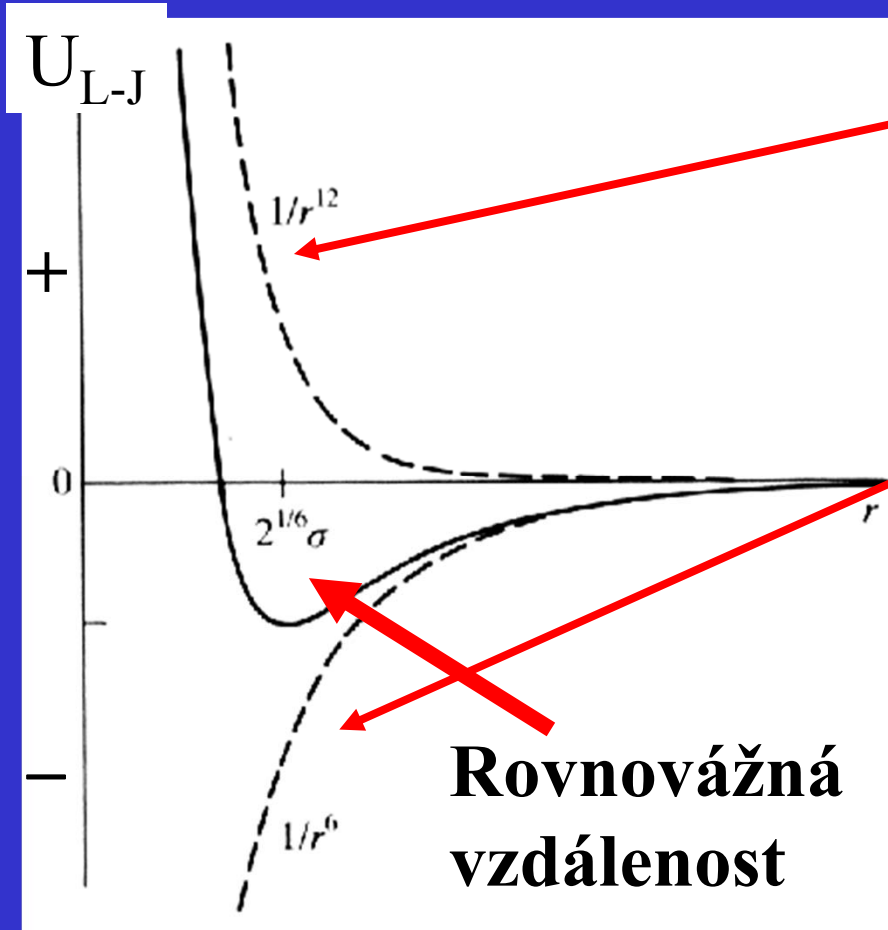
Z 3

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 odpuzivých sil



Odpuzivé 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

# Lennard-Jonesův potenciál

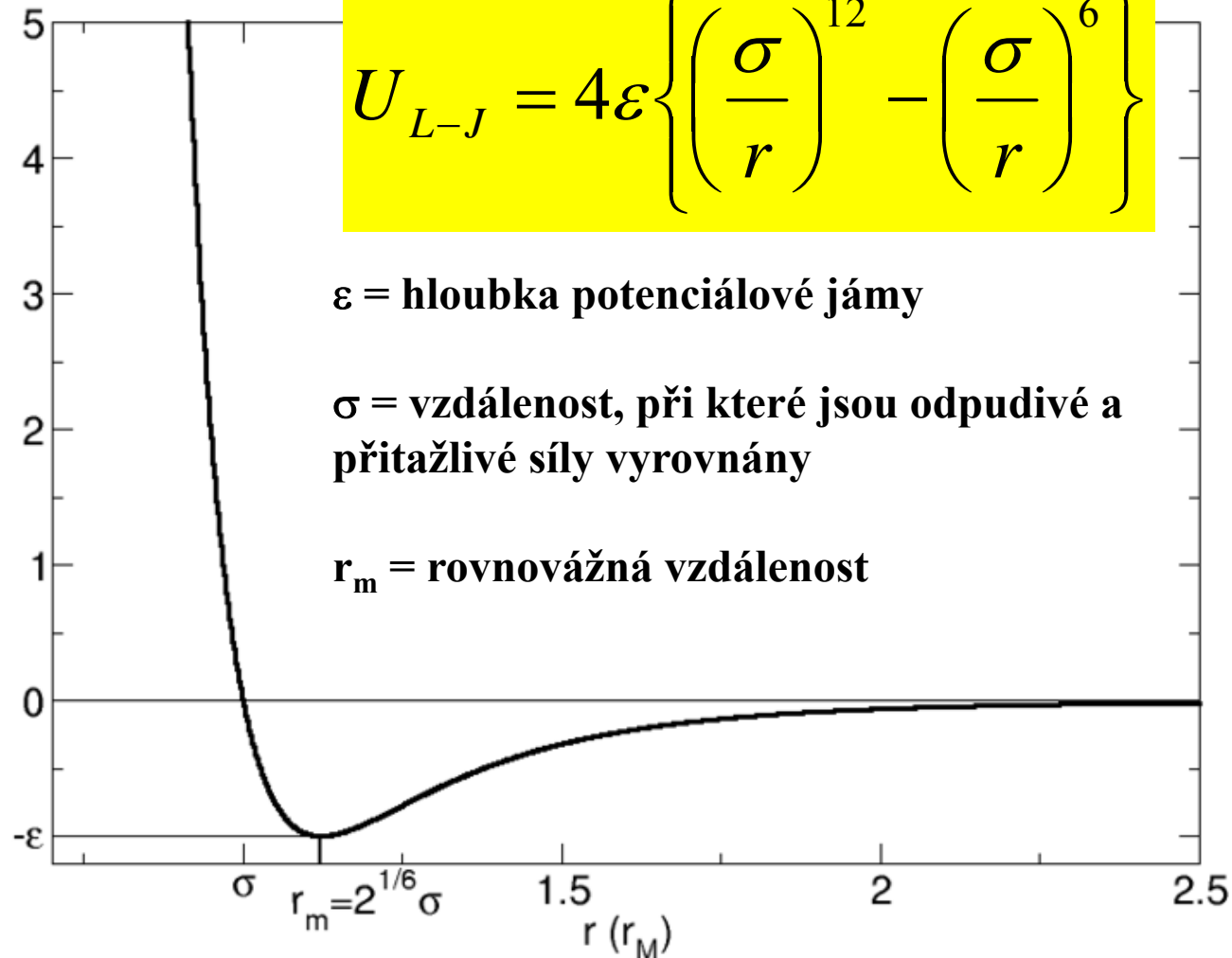
$$U_{L-J} = 4\varepsilon \left\{ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\}$$

$\varepsilon$  = hloubka potenciálové jámy

$\sigma$  = vzdálenost, při které jsou odpuzivé a přitažlivé síly vyrovnány

$r_m$  = rovnovážná vzdálenost

$U_{L-J}$



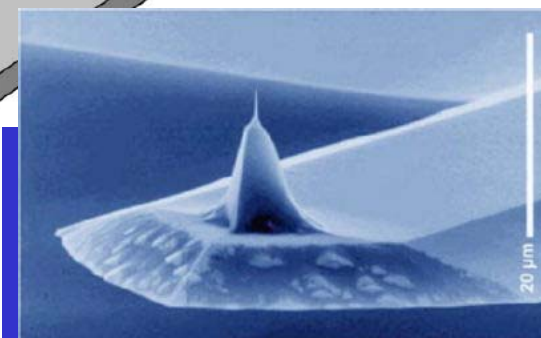
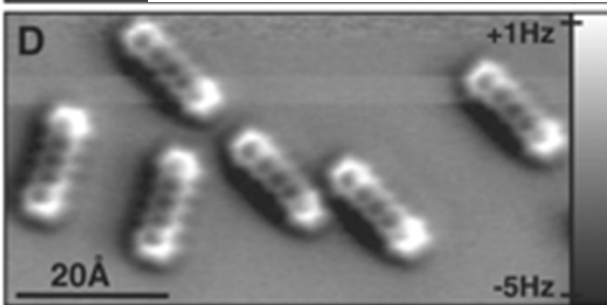
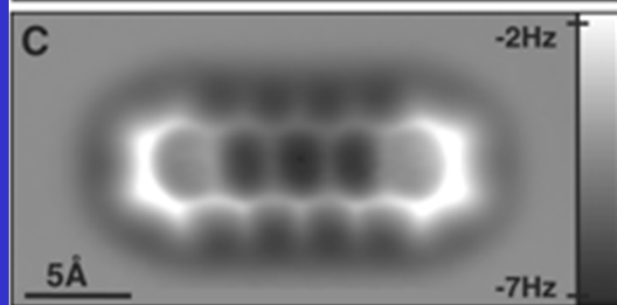
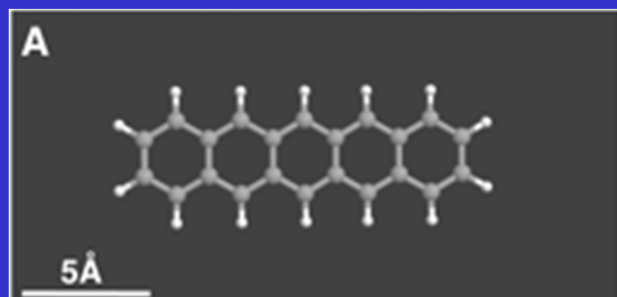
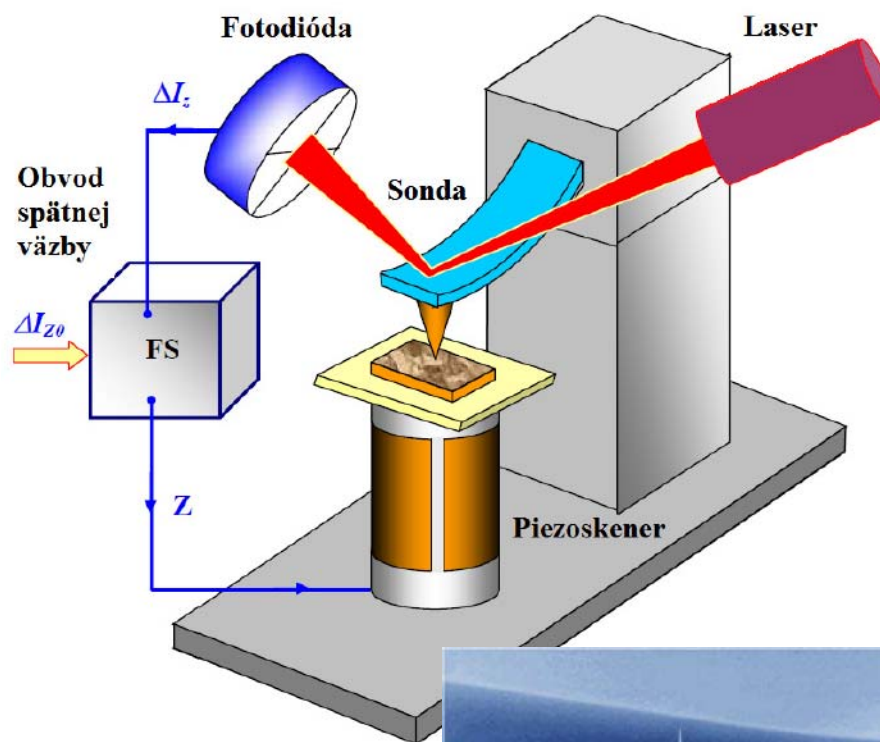
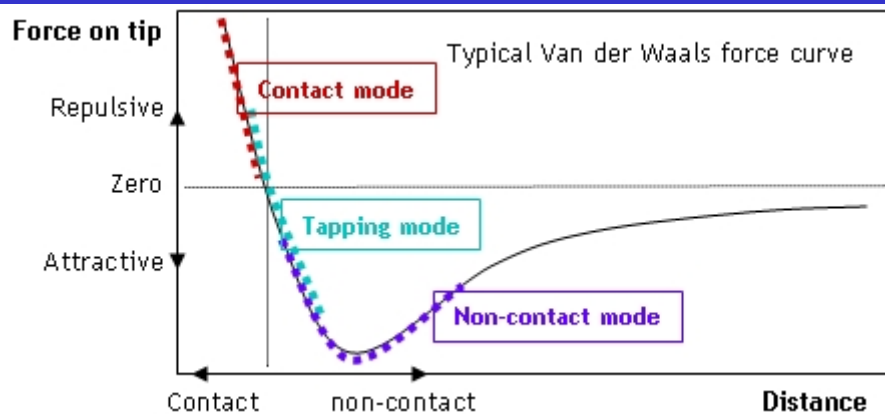
## Van der Waalsovy poloměry, Å

Atomový poloměr O 0.73 Å

Iontový poloměr O<sup>2-</sup> 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		

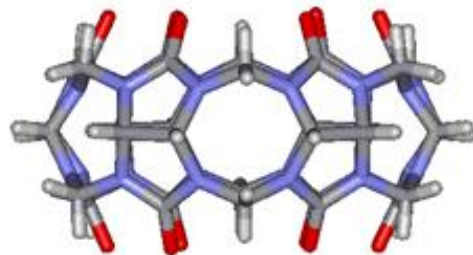
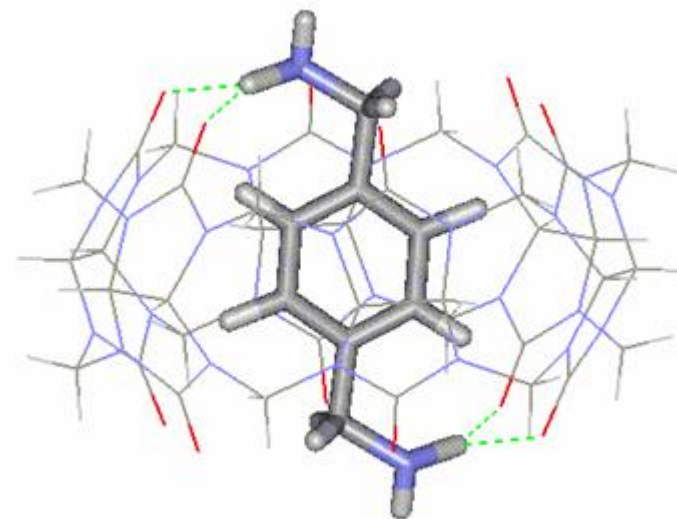
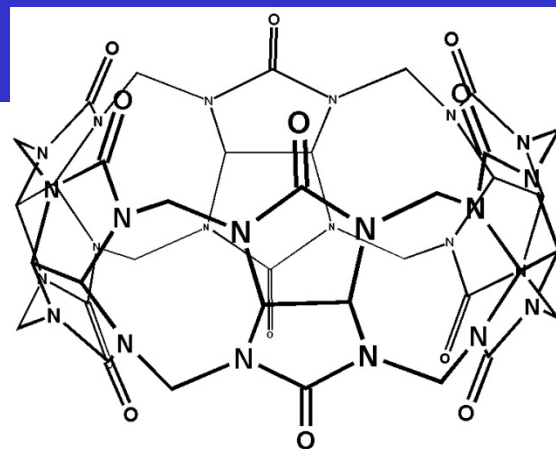
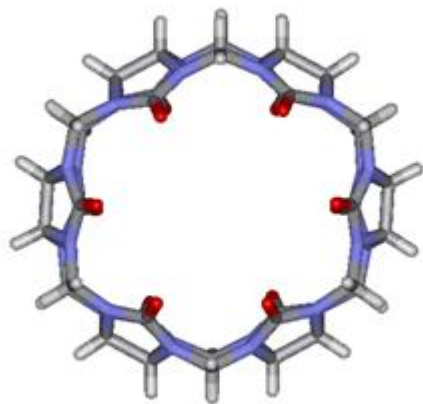
# Mikroskopie atomárních sil AFM



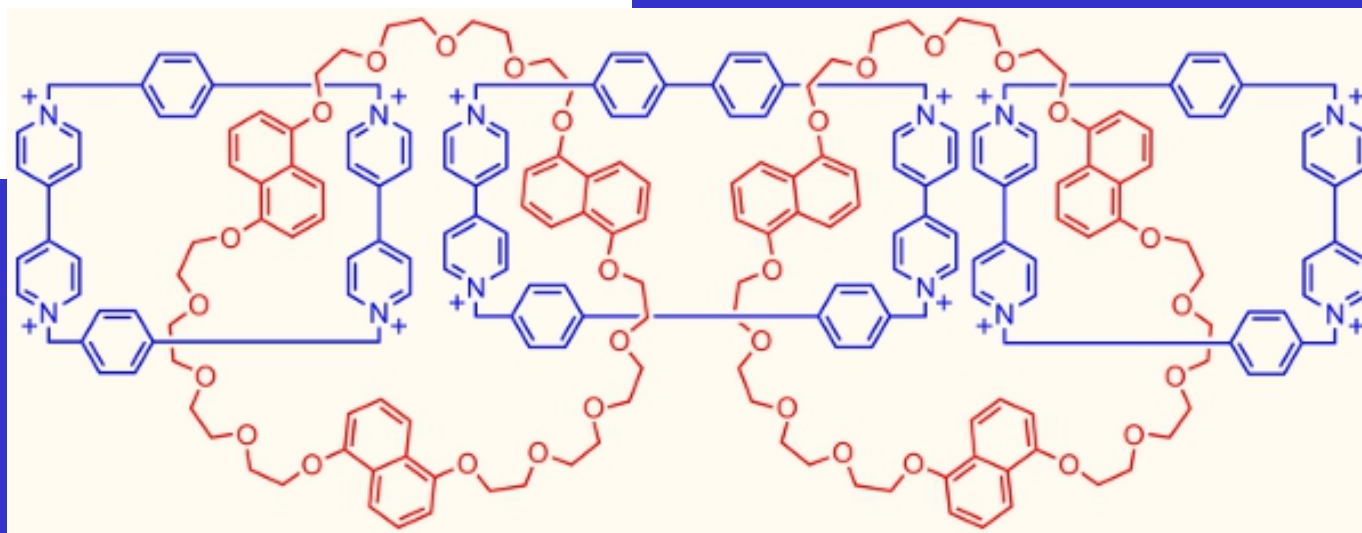
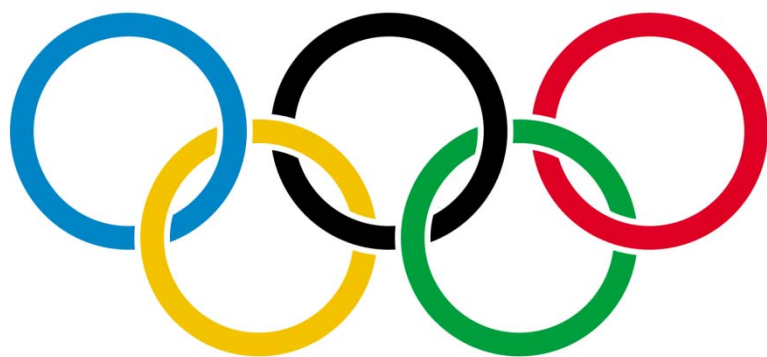
DOI: 10.1126/science.1176210

# Supramolekulární chemie

## Cucurbiturily



# Supramolekulární chemie





# Pevné látky

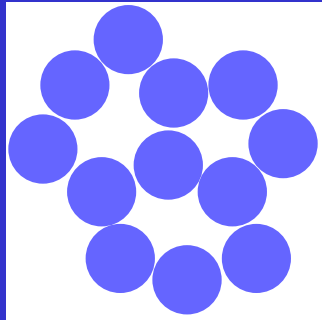
## Amorfní

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

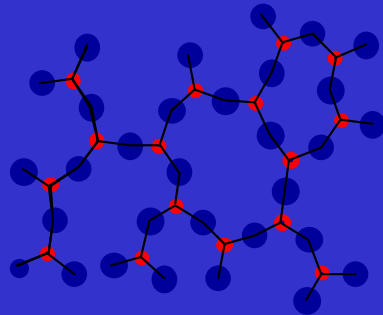
## Krystalické

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

# Pevné látky

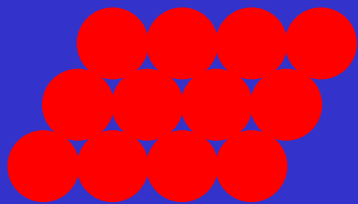
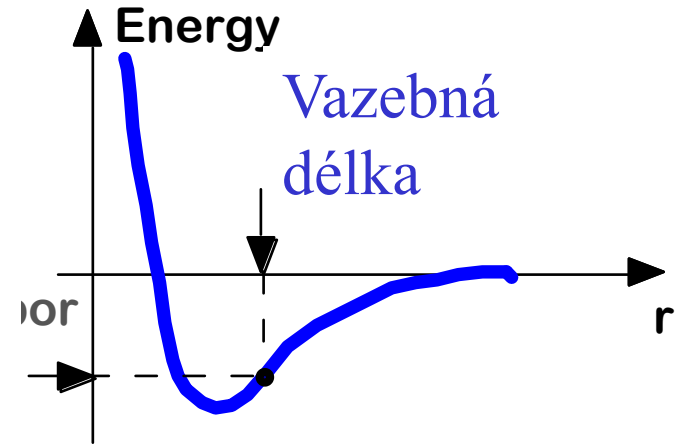


**Amorfní**

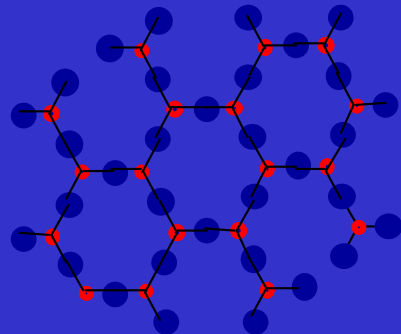


**Metastabilní**

Vazebná energie

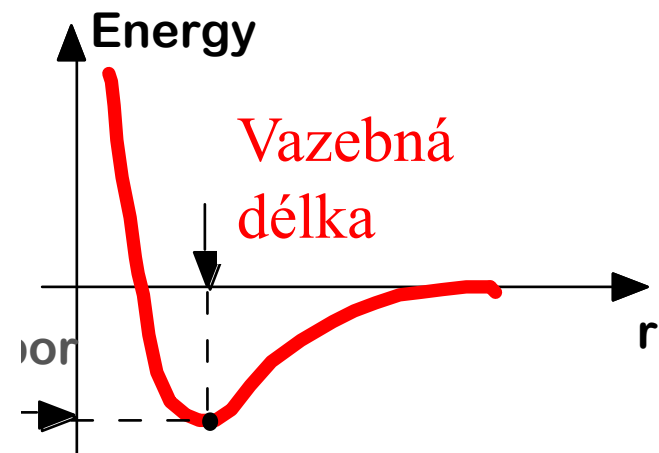


**Krystalické**



**Stabilní**

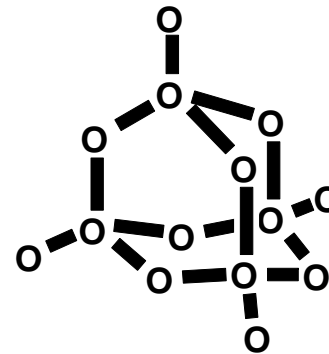
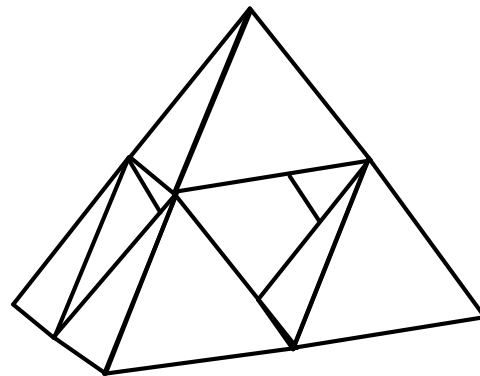
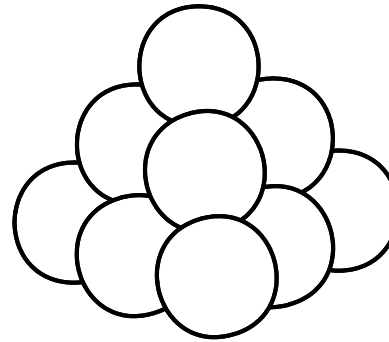
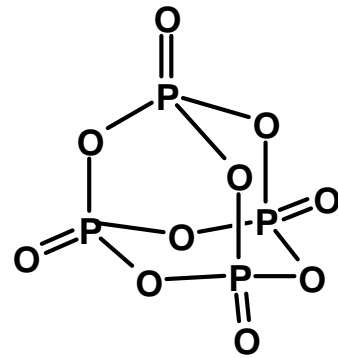
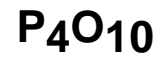
Vazebná energie



## Krystalické látky

- kovové (Cu, Fe, Au, Ba, slitiny CuAu)  
atomy kovu, kovová vazba
- iontové (NaCl, CsCl, 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



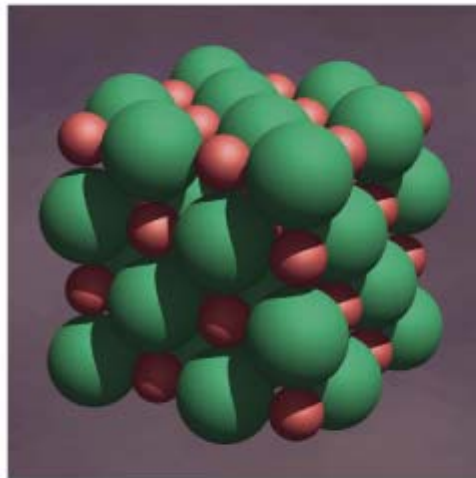
Koordinační  
polyedry

Atomy  
vyplňující  
prostor

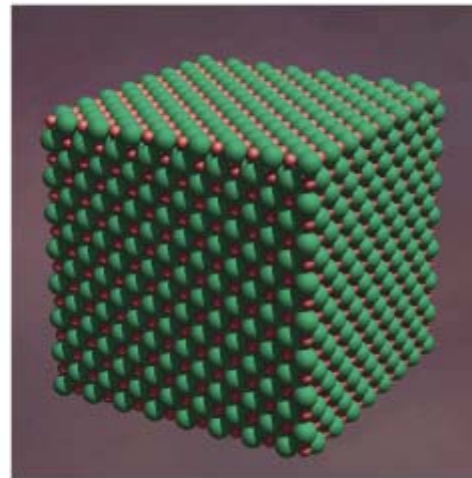
Atomy a vazby

# Krystalické látky

pravidelné vnitřní uspořádání



(a)



(b)



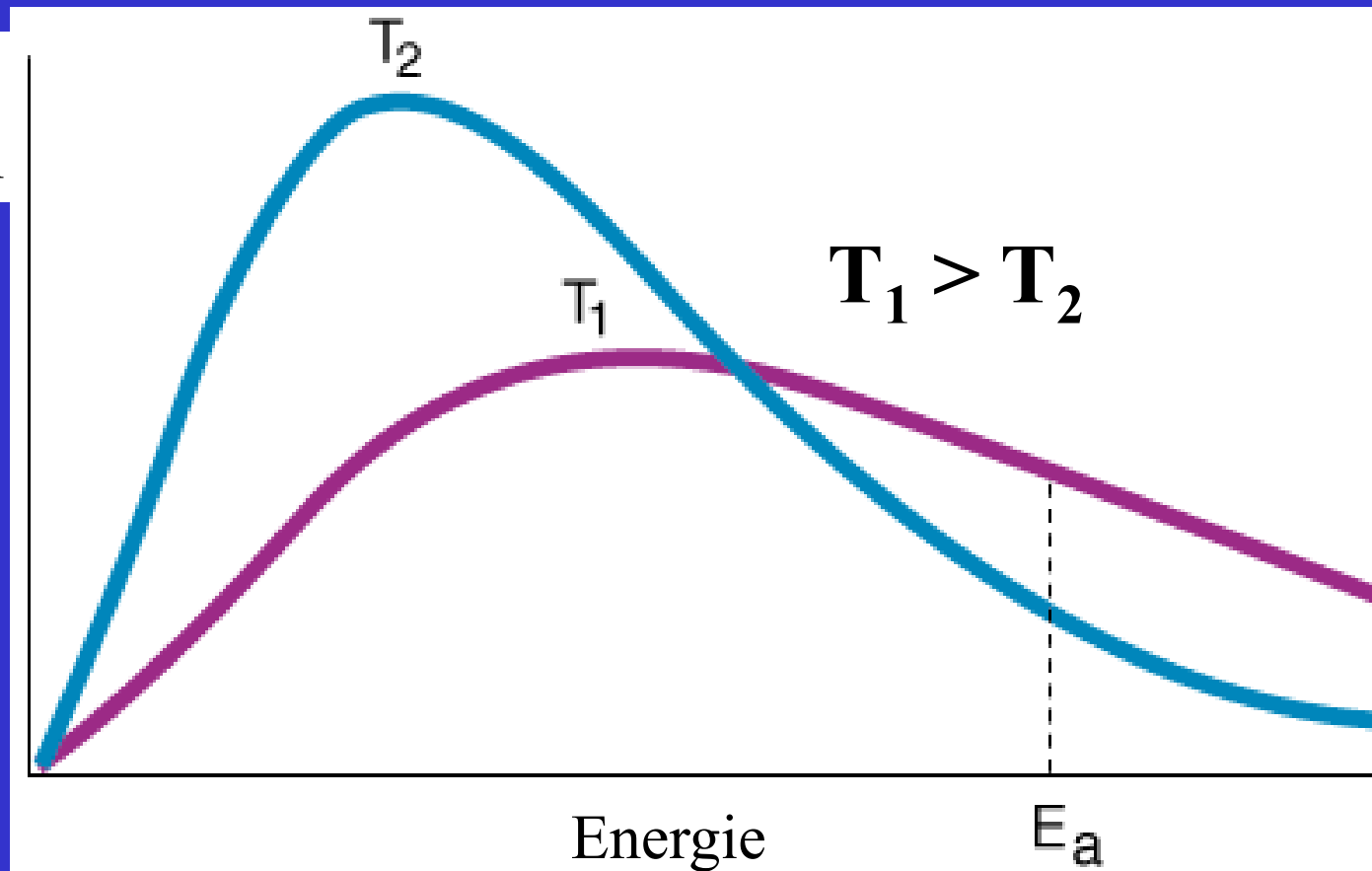
(c)

# Přechod do pevného skupenství

## Boltzmannovo rozdělení

– při ochlazování klesá kinetická energie

Počet  
molekul

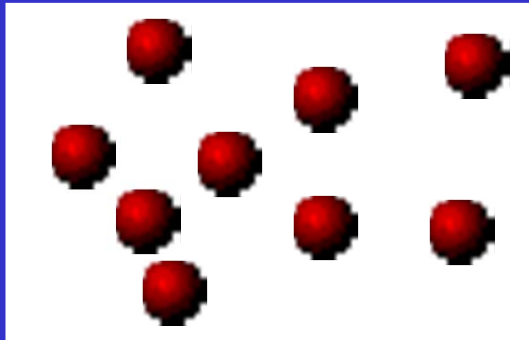


Energie

$E_a$

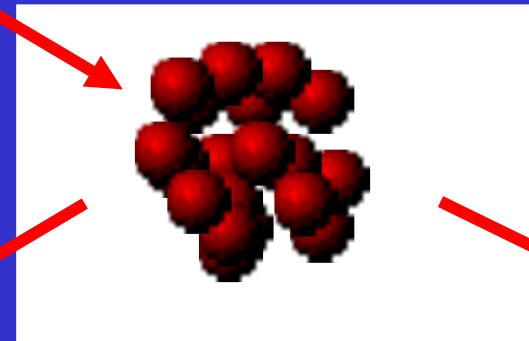
# Vznik nukleačních center

Ochlazování = klesá kinetická energie



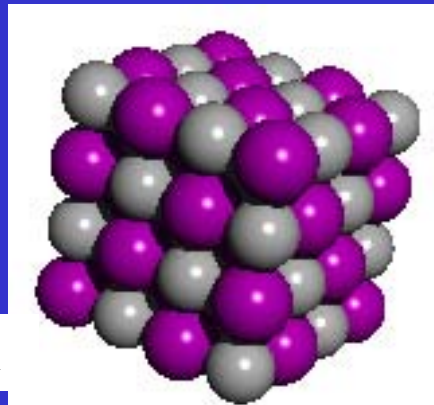
**Roztok nebo tavenina**

Ochlazení – nukleace =  
náhodné a dočasné  
vytvoření krystalizačního  
jadérka



**Krystalizační jádérko**

Rozpad



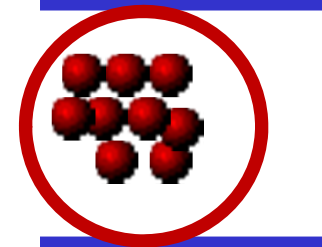
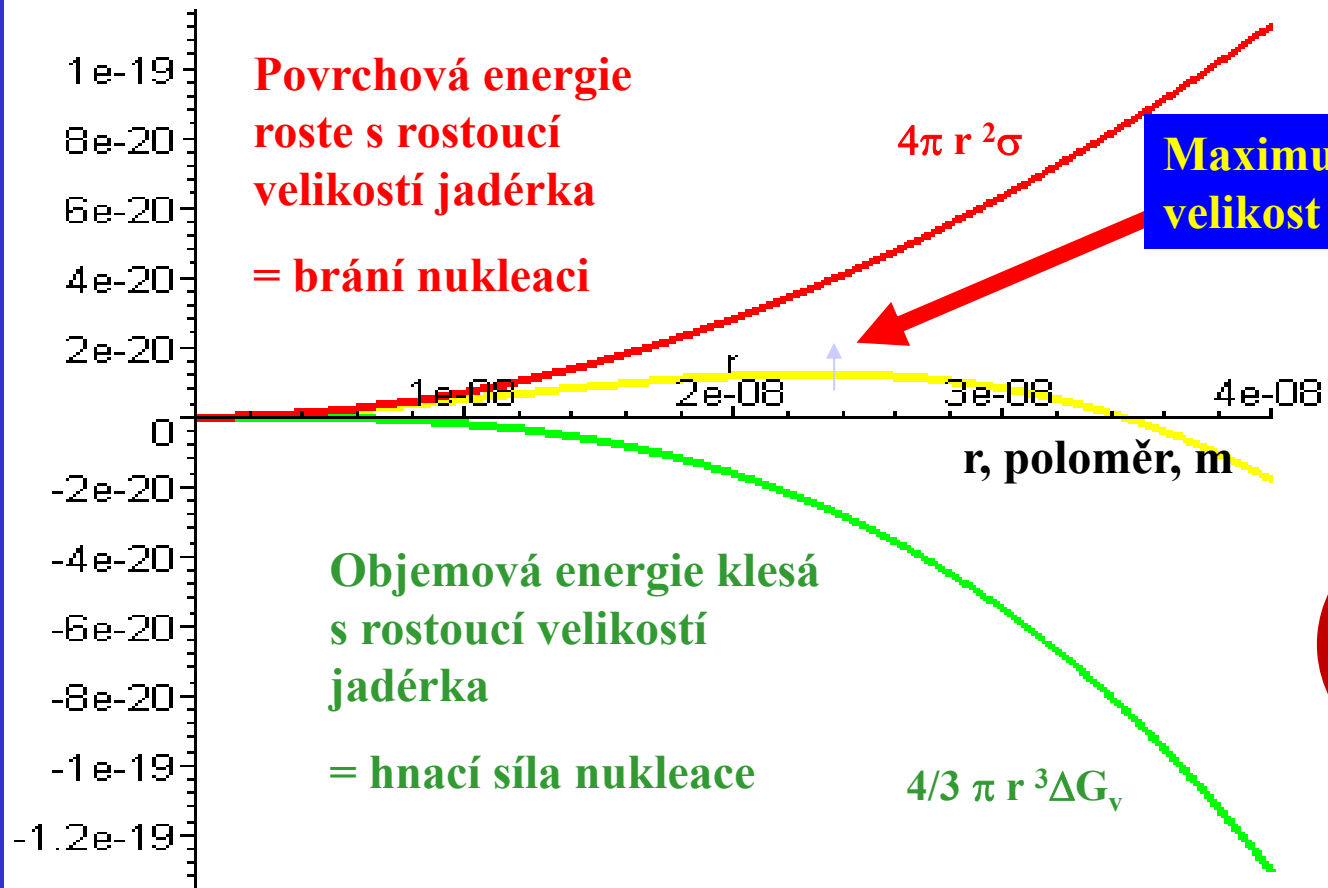
**Krystal**

Růst krystalu

# Nukleace

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

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma$$





# Příprava monokrystalů

**Vysokoteplotní metody**  
**Czochralski**

**Střední teploty**  
**Hydrotermální metoda**  
**Sublimace**

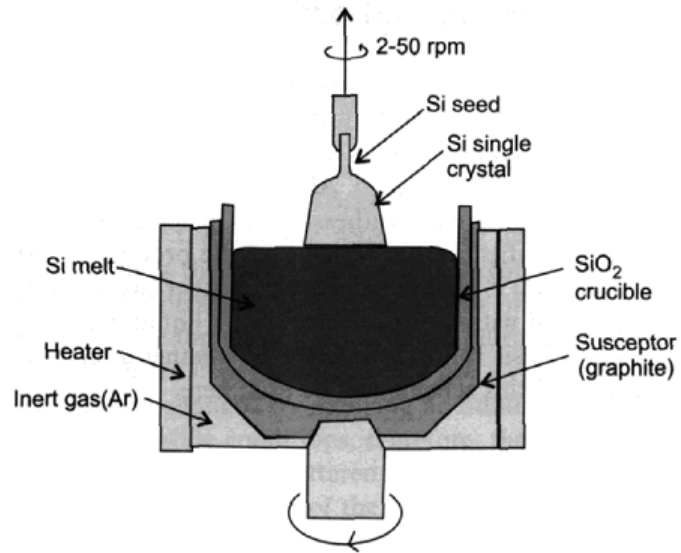
**Nízkoteplotní metody**  
**Krystalizace z roztoku**



**Jan Czochralski**  
(1885–1953)

## Příprava monokystalů

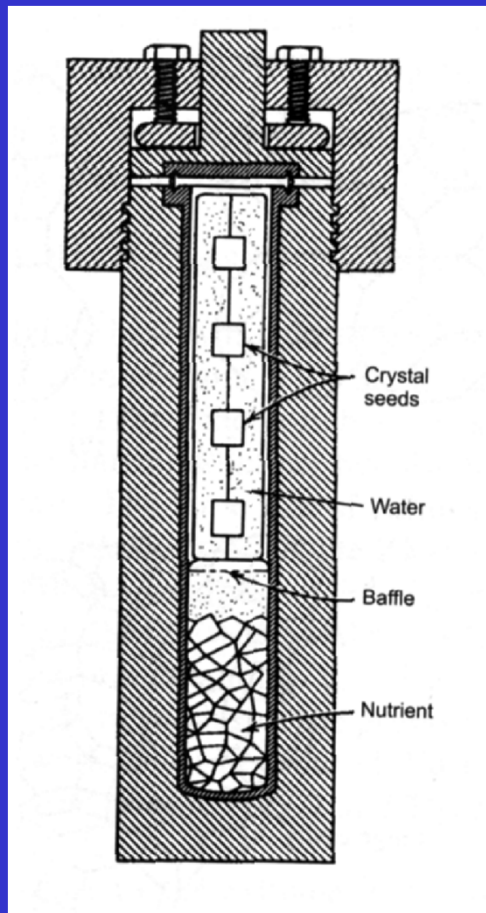
**monokystal Si**  
průměr = 300 mm  
délka = 2 m  
m = 265 kg



# Hydrotermální metoda

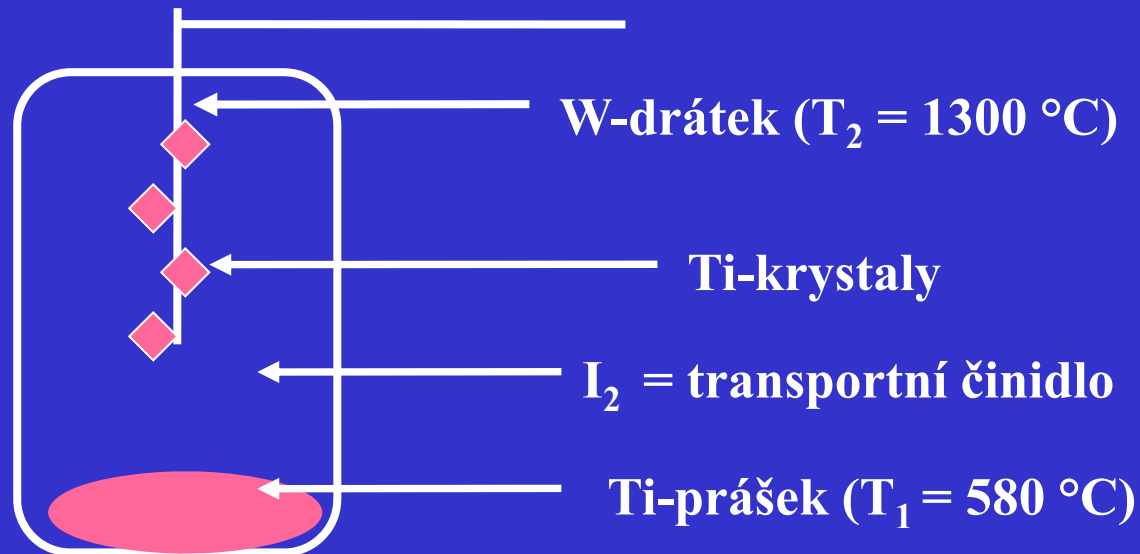
Teplotní gradient  
Zárodečný krystal

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



Vysokotlaký autokláv

## Van Arkelova metoda



**Ti**  
Bod tání  $1668\text{ °C}$



Rovnovážná reakce, exothermní:

transport z chladnějšího na horký konec

# Krystalizace z roztoku

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

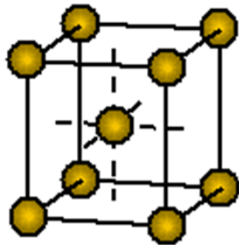
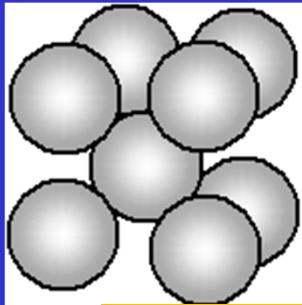
**Přesycený roztok**

**Očkování**

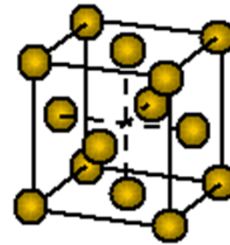
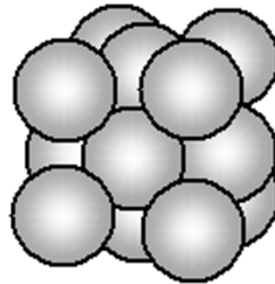
**Pomalé chlazení**



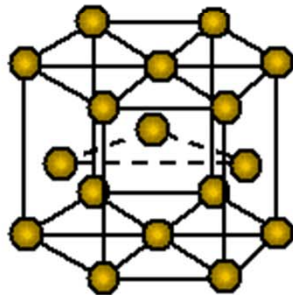
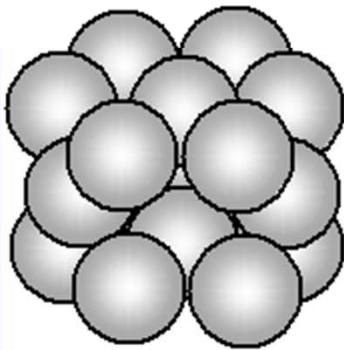
# Struktura kovů



**BCC**



**CCP = FCC**



**HCP**

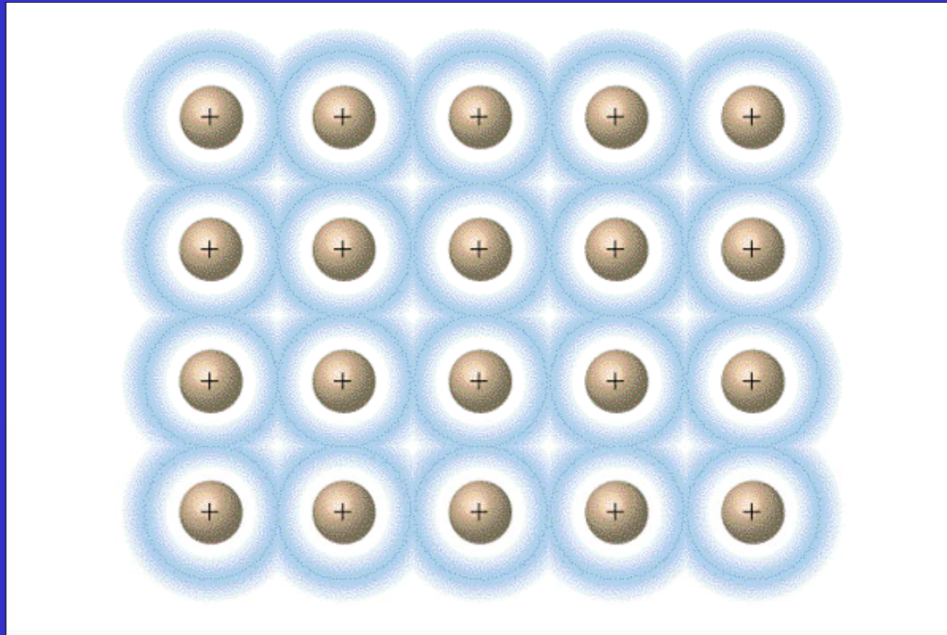
**Tělesně centrovaná kubická mřížka**

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

**Nejtěsnější hexagonální uspořádání**



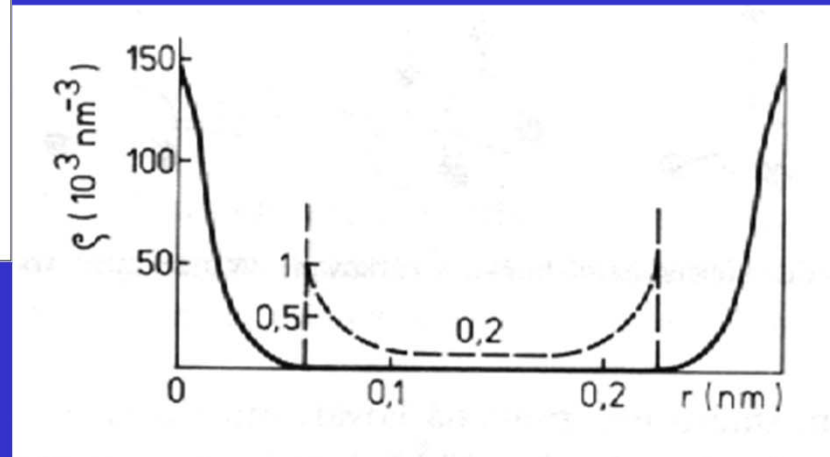
# Kovová vazba



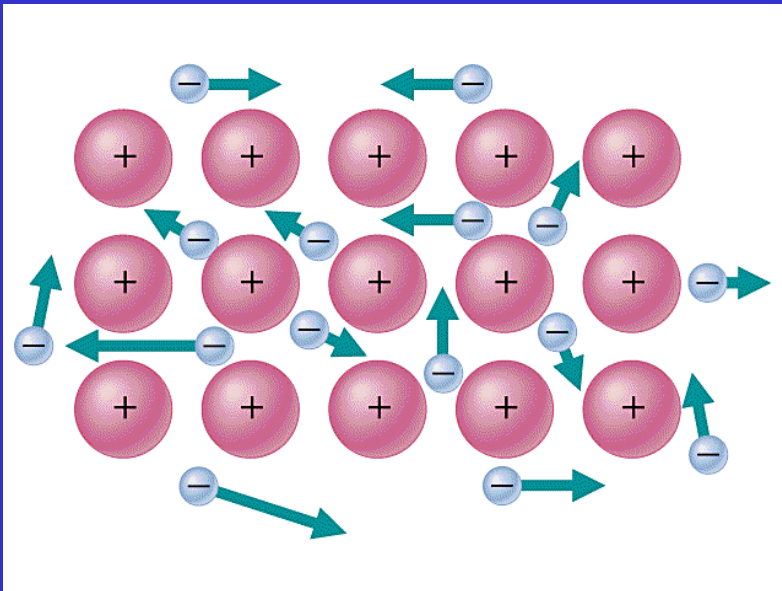
$\text{Al} = 13 e$

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

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

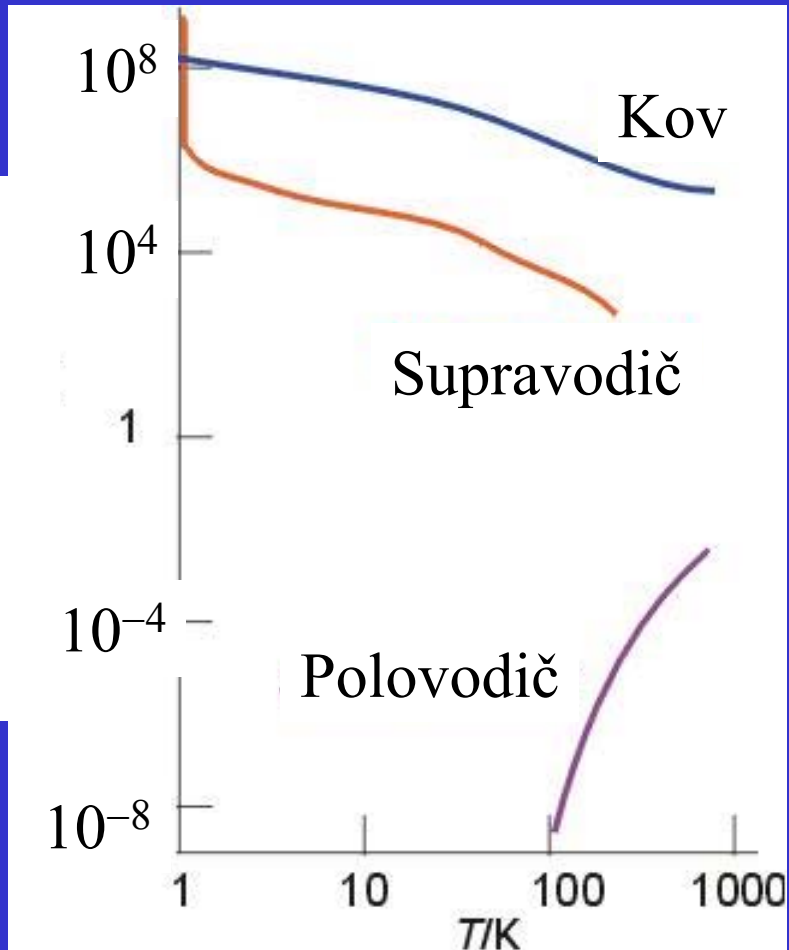
Elektrický odpor kovu roste s koncentrací nečistot – překážky pohybu elektronů



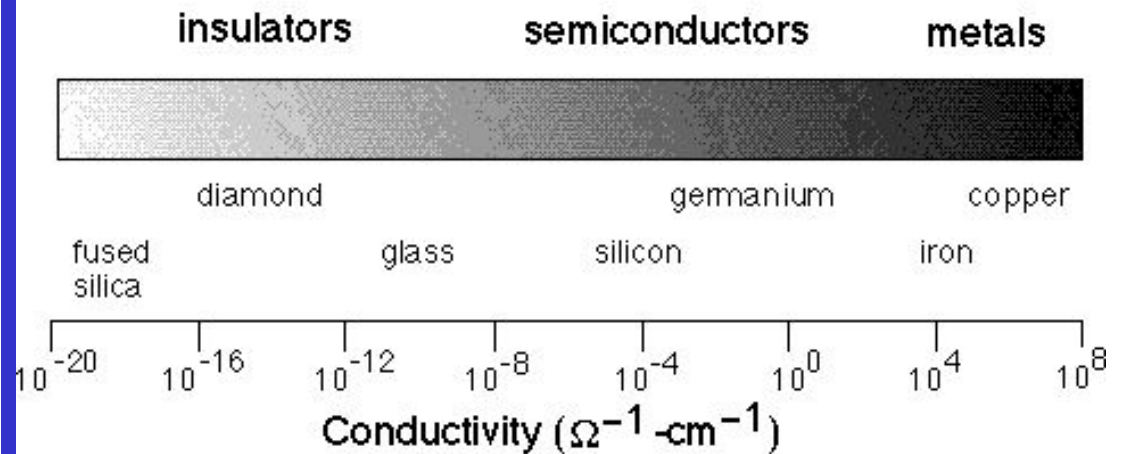
$$R = \frac{1}{\Sigma}$$

$\sigma, S\ cm$

## Elektrická vodivost $\Sigma$ a odpor R



Specifická elektrická vodivost,  $\sigma$



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

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

R = elektrický odpor,  $\Omega$

$\rho$  = specifický elektrický odpor,  $\Omega\ m$

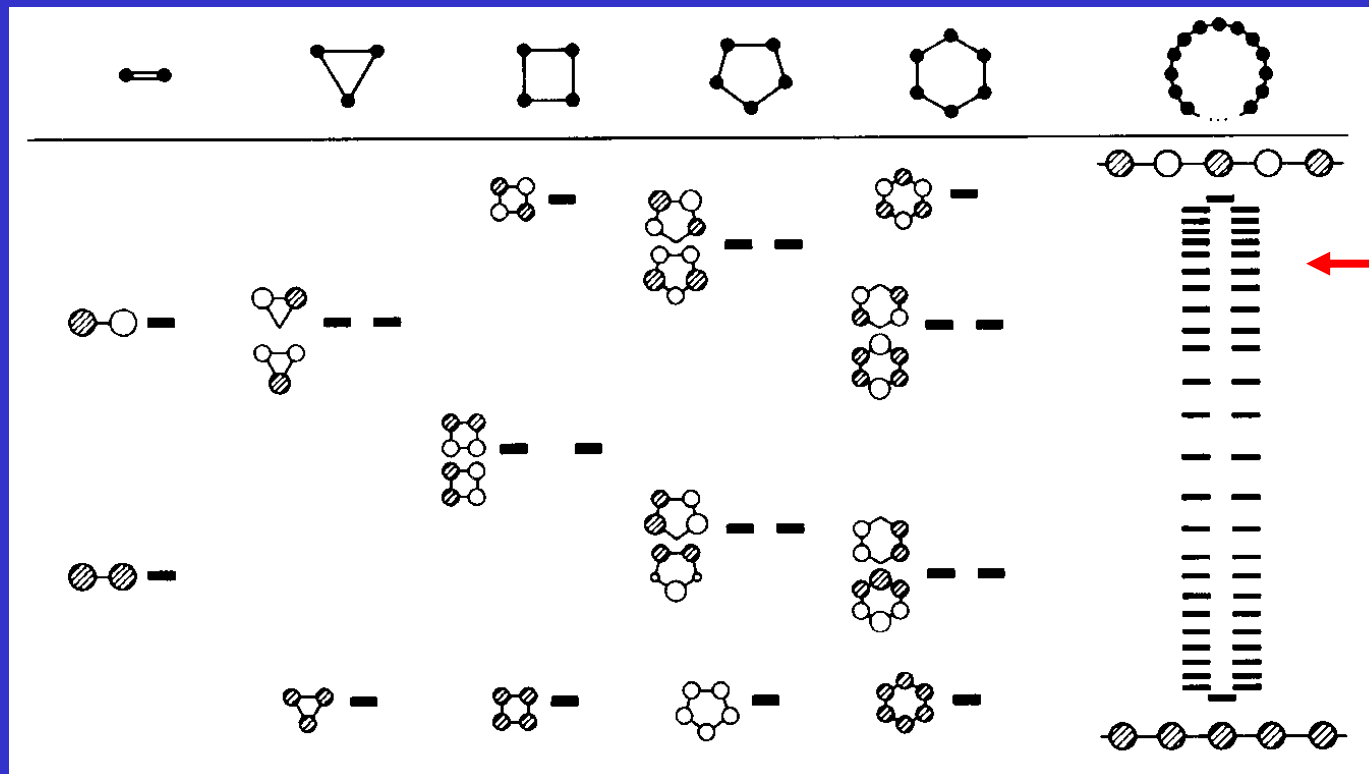
L = délka vodiče, m

A = průřez vodiče,  $m^2$

# Pásová teorie

MO pro 2, 3, 4, ...,  $N_A$  atomů

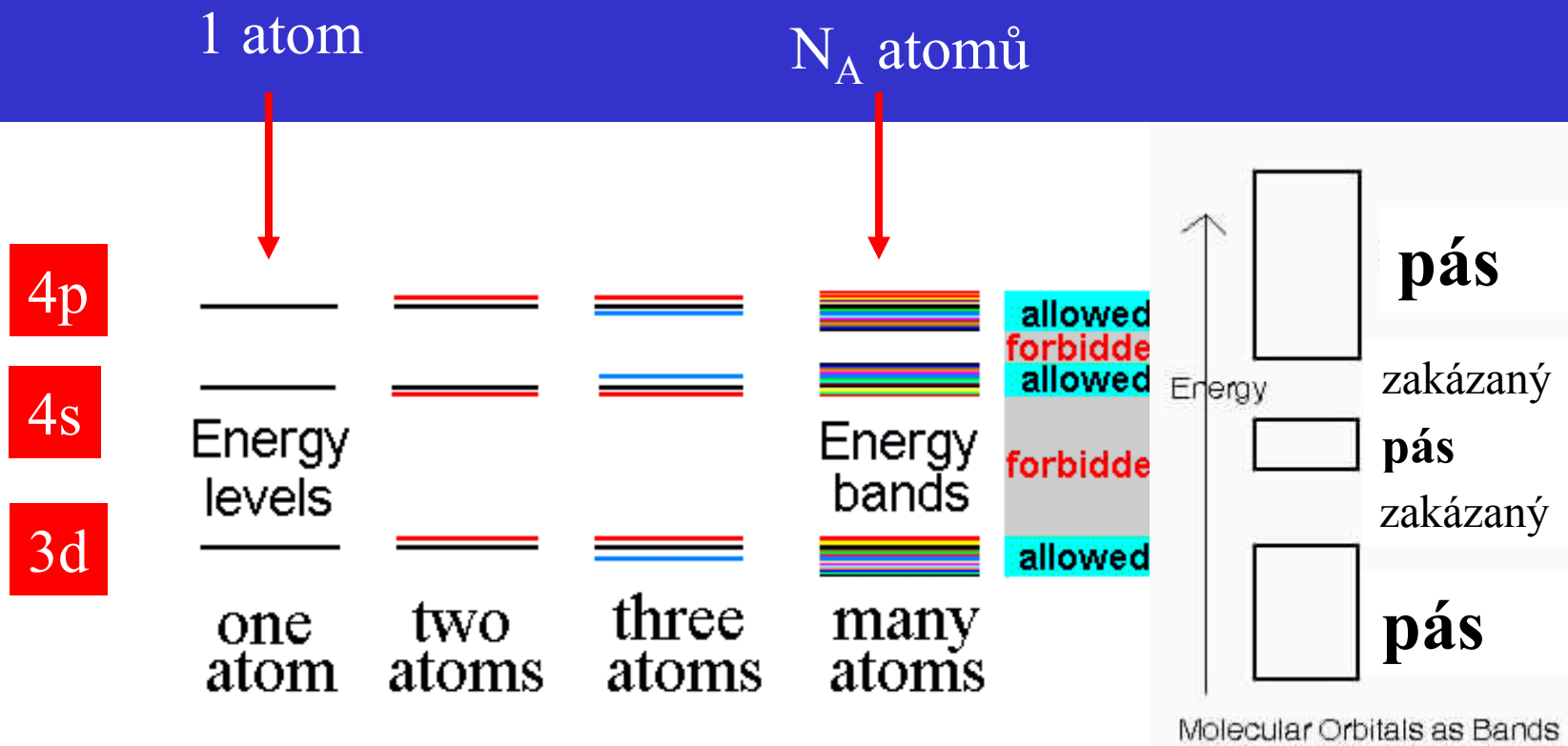
Protivazebné orbitaly = **vodivostní pás**



Mnoho hladin  
s velmi  
blízkou energií  
splyne a  
vytvoří pás

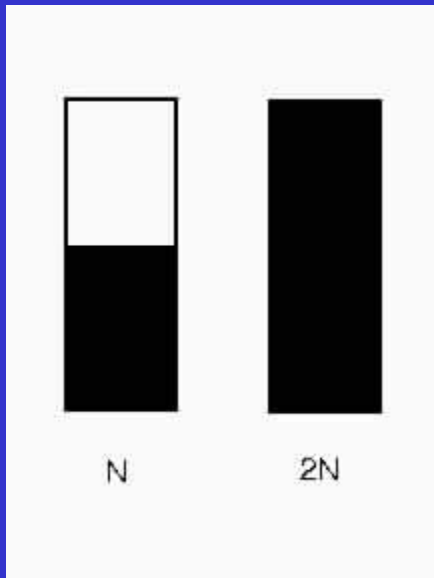
Vazebné orbitaly = **valenční pás**

# 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

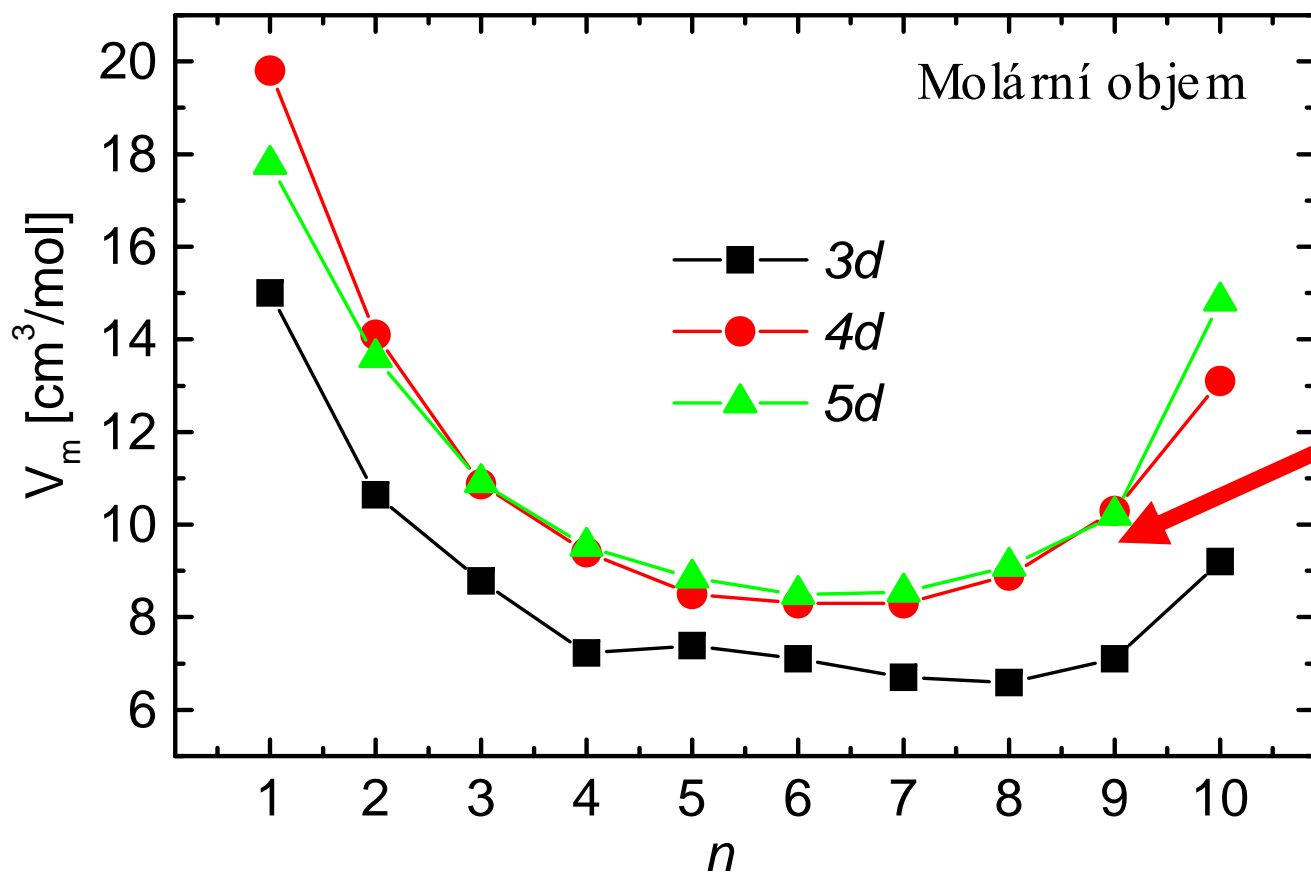
$N$  hladin v pásu

obsazují se dvojicemi elektronů

$N/2$  hladin zaplněno

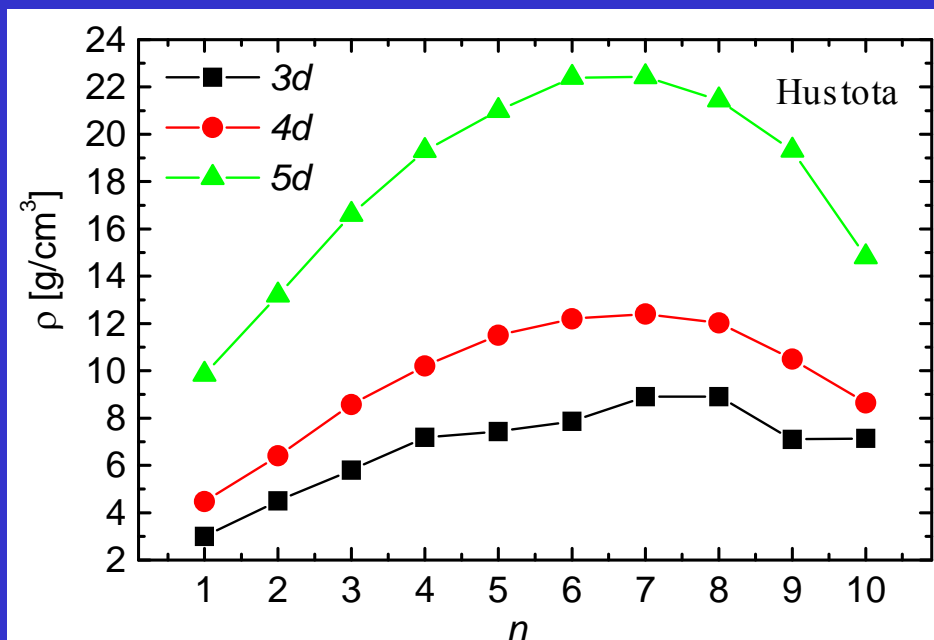
$N/2$  hladin neobsazeno

## 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



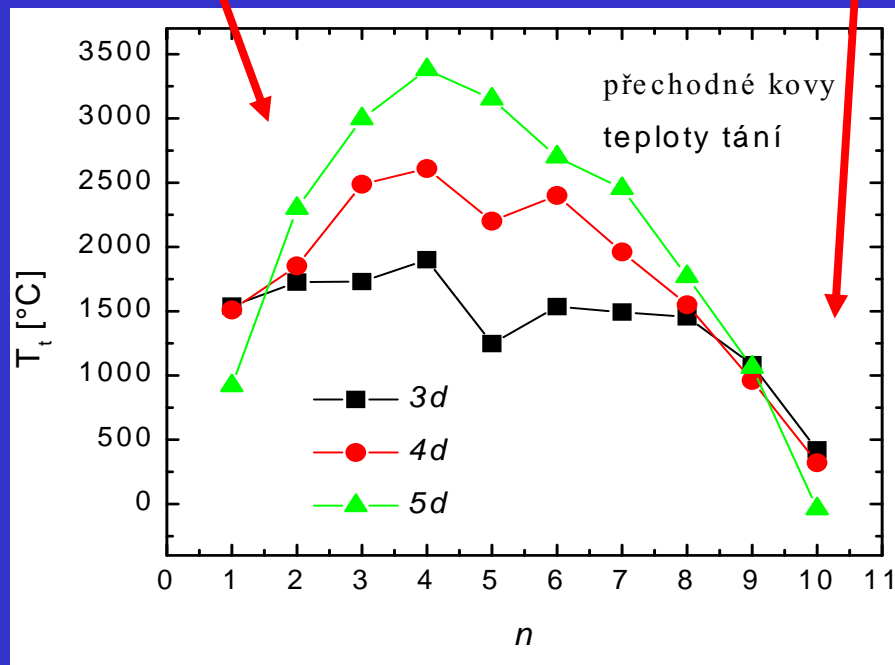
Os 22.5 g cm<sup>-3</sup>

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

Teplota tání = Síla kovové vazby

Zaplňování vazebných orbitalů t<sub>2g</sub> (pásů)

Zaplňování protivazebných orbitalů e<sub>g</sub> (pásů)

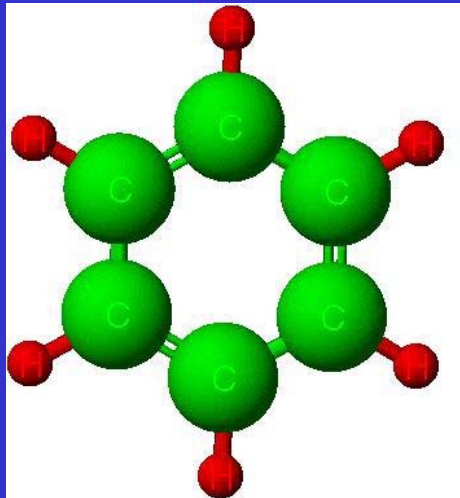


## Kapalná rtuť

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

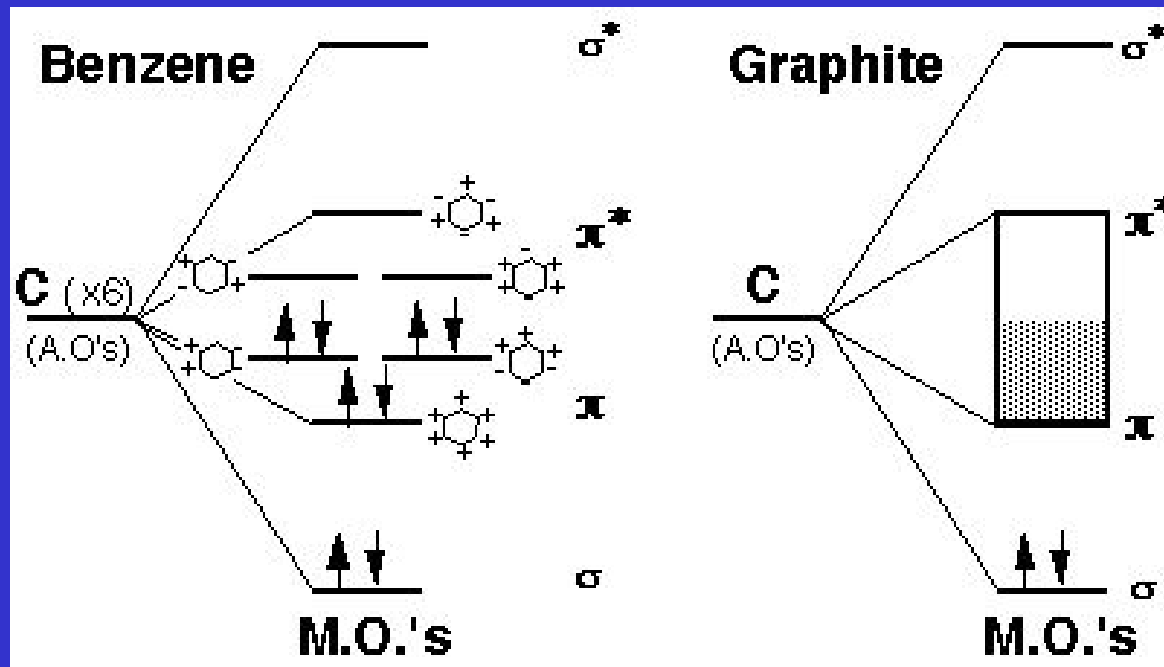
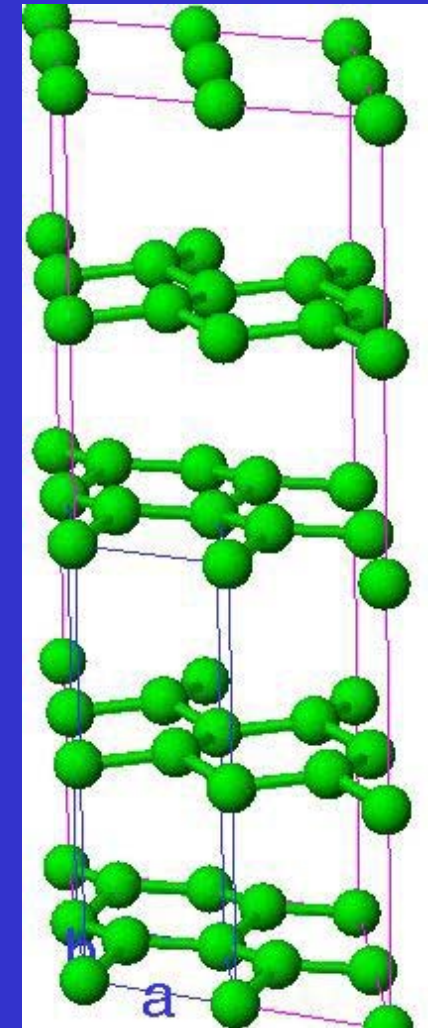
Lanthanidová kontrakce, sníží se energie pásu 6s, vzdálí se od 6p pásu.

6s<sup>2</sup> inertní pár



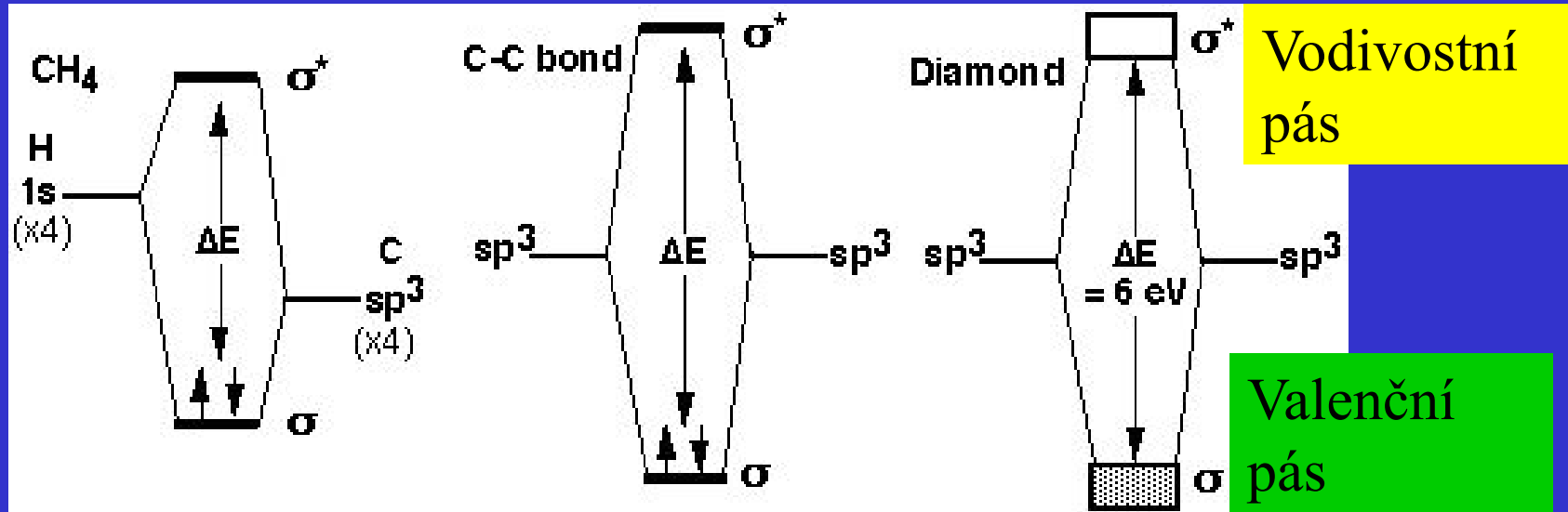
## Pásky v grafitu

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

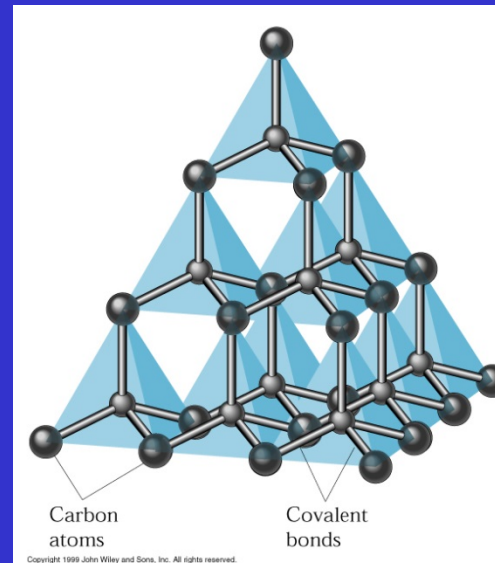




# Pásky v diamantu



Diamant je elektricky nevodivý  
= izolant



# Fermiho hladina

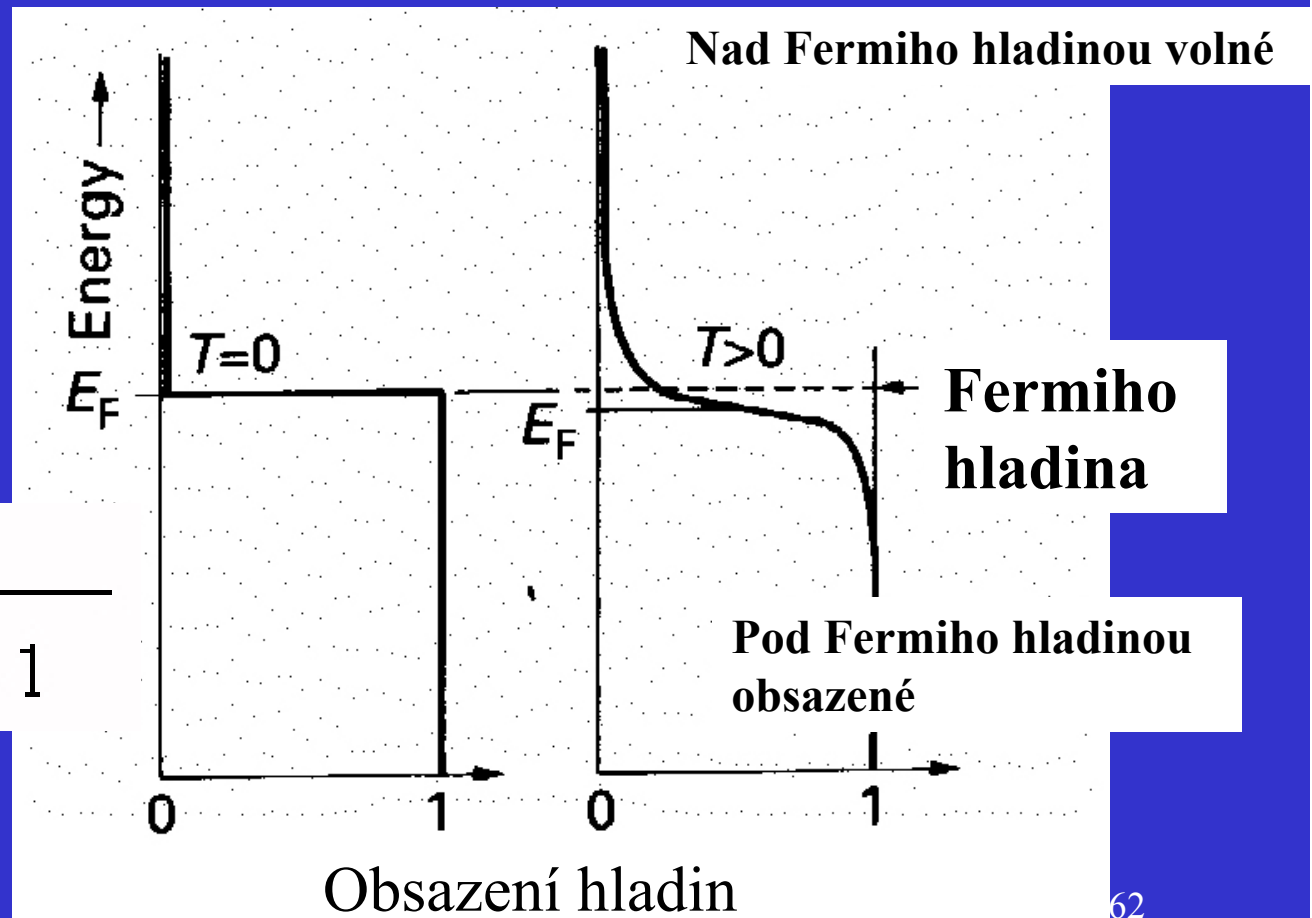
$E_f$  hladina má pravděpodobnost obsazení  $1/2$

hladiny

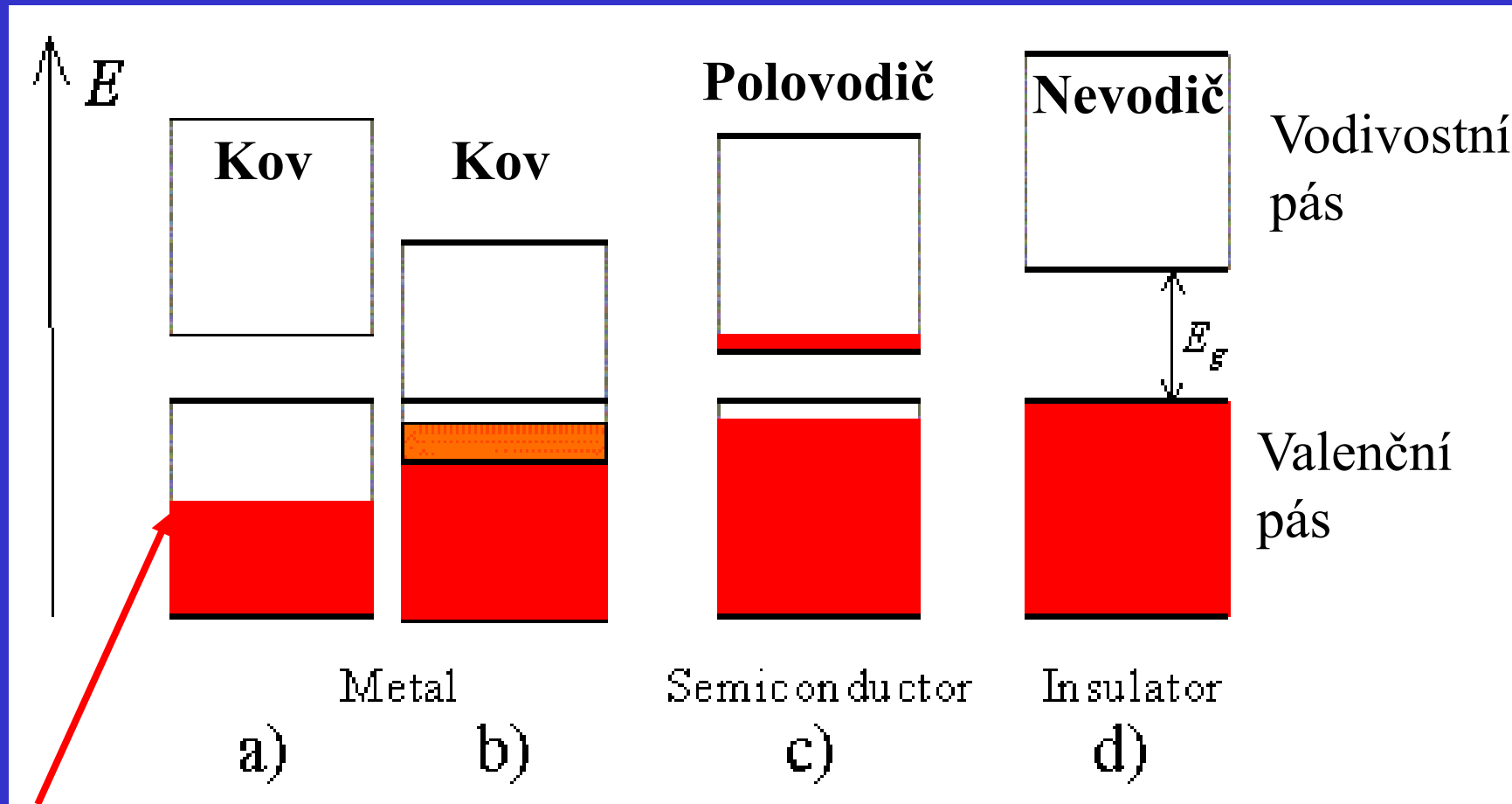
$E < E_f$  obsazené

$E > E_f$  prázdné

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



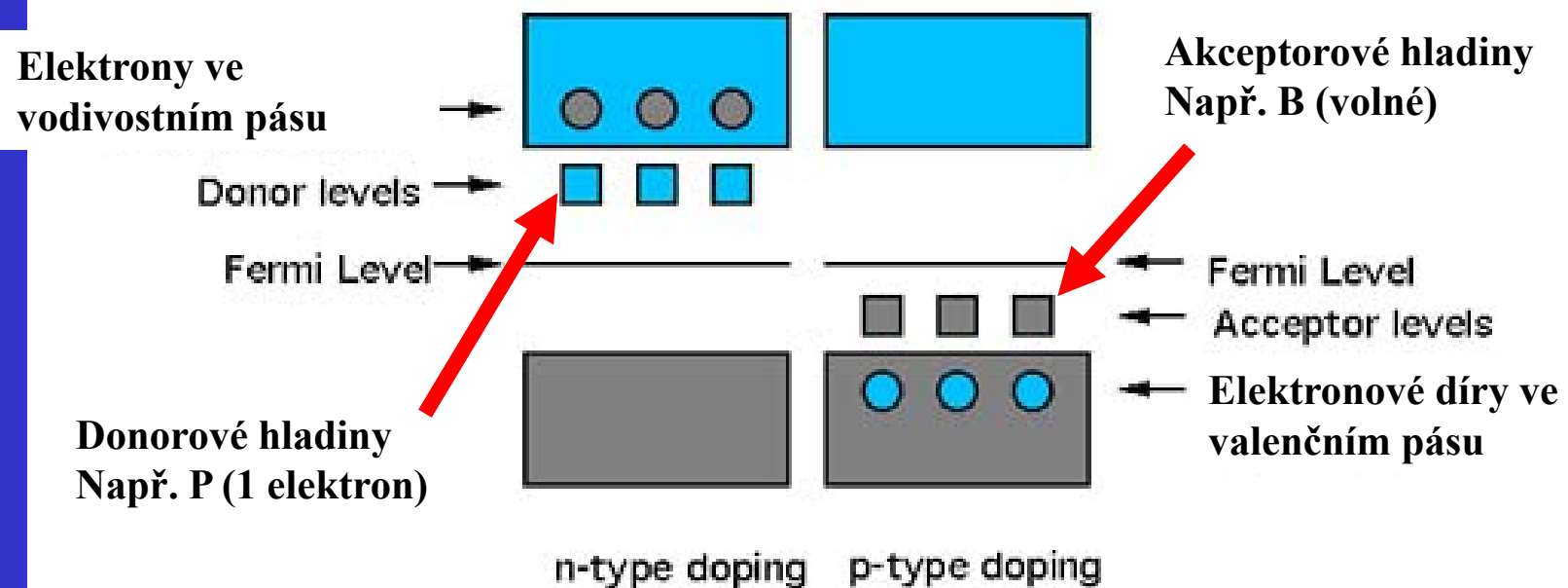
# Kovy, vlastní polovodiče, nevodiče



Fermiho hladina

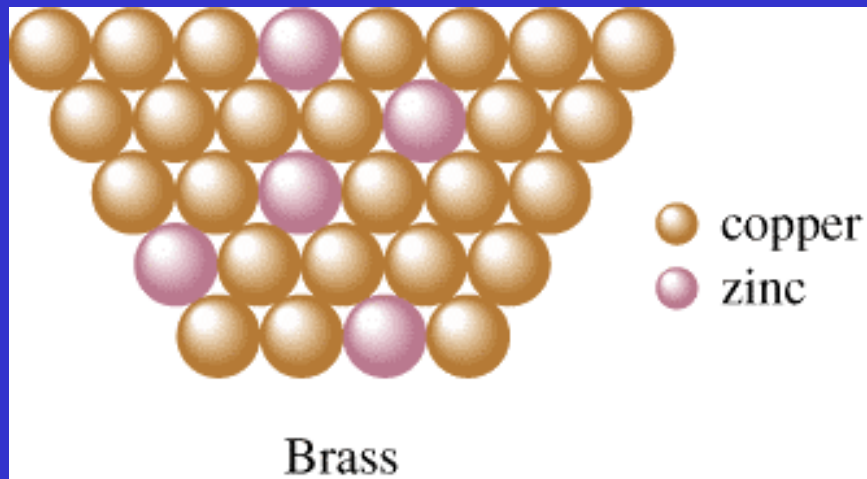
# Dopované polovodiče

## Křemíkové polovodiče typu n a p



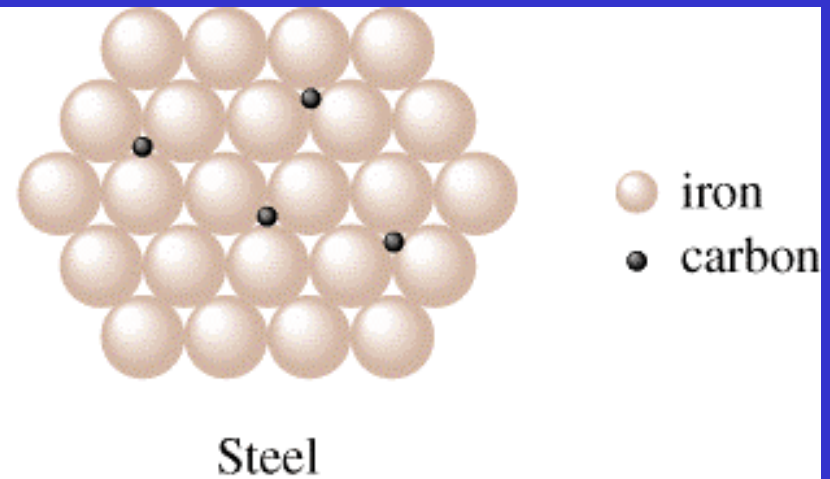
# Slitiny

## Substituční



(a)

## Intersticiární



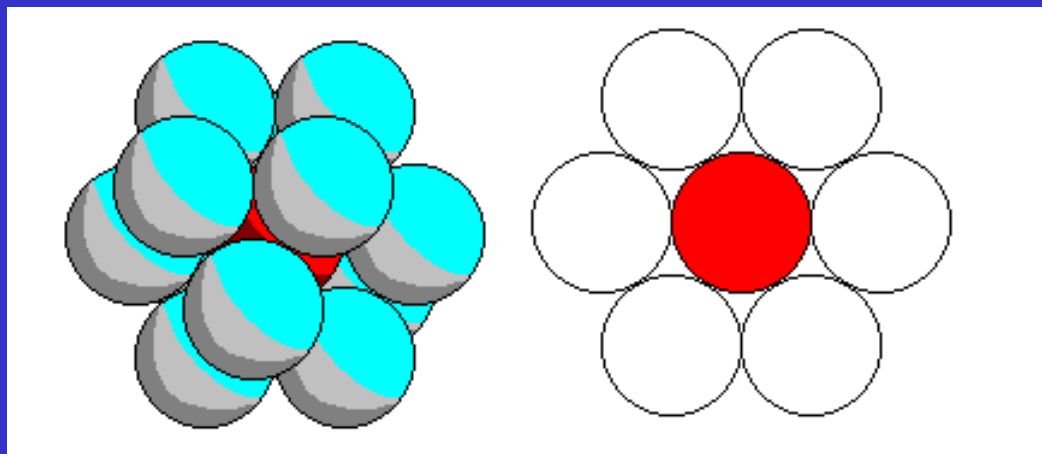
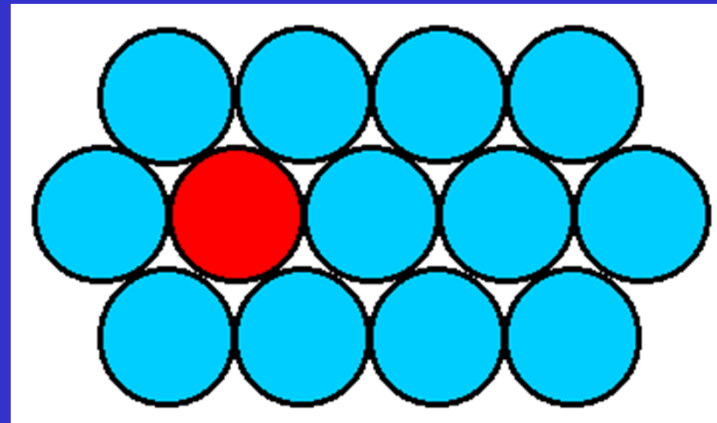
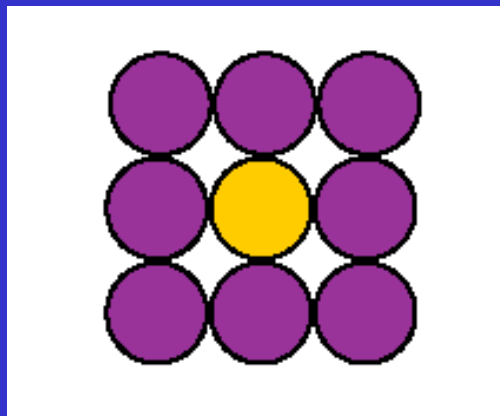
(b)

Tuhý roztok  
Podobná velikost atomů

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

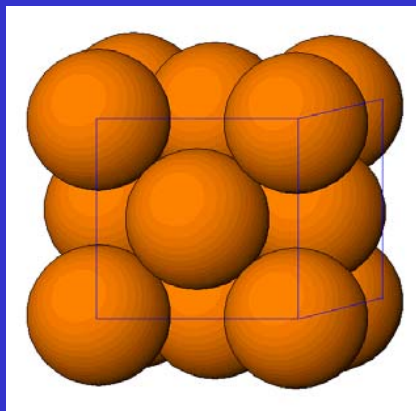
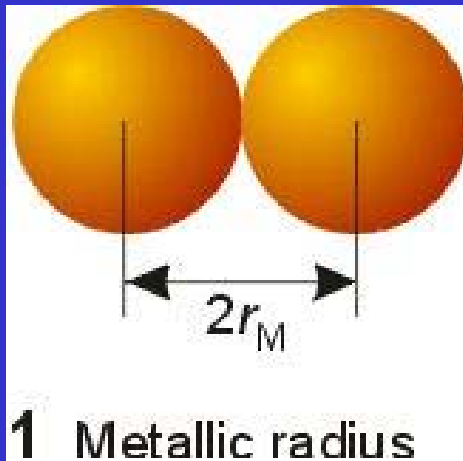
# Koordinální číslo

Koordinální číslo = počet nejbližších sousedů

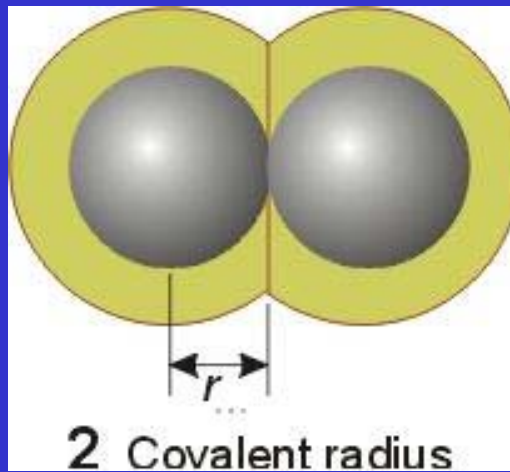


# Velikost atomů a iontů

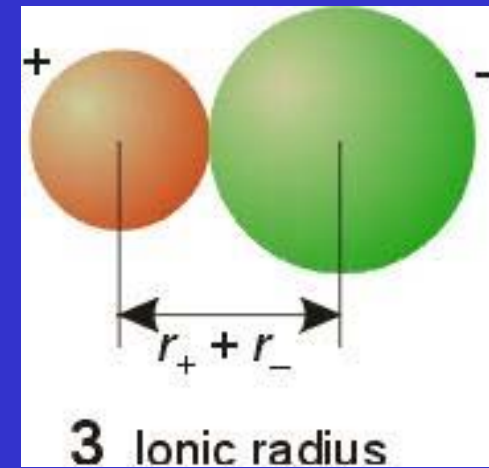
Kovová



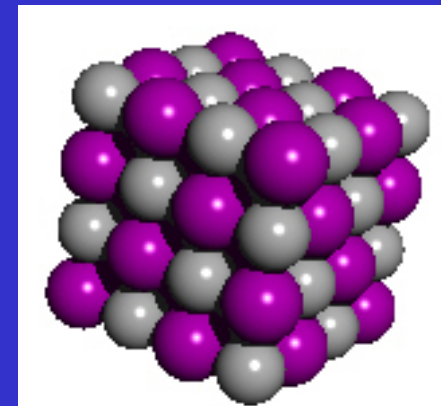
Kovalentní

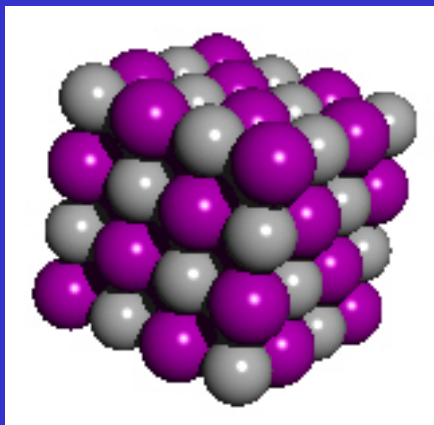


Iontová

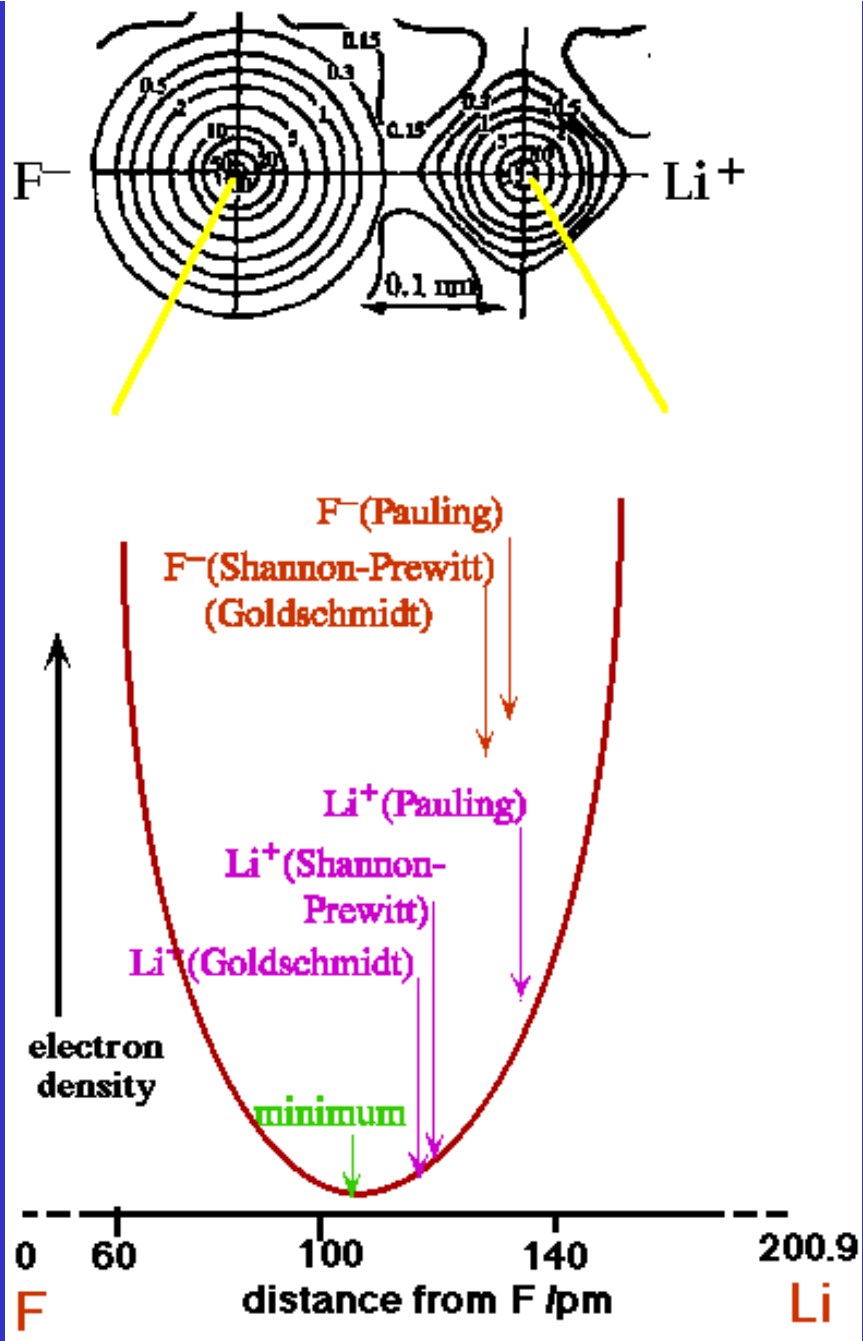


$$r(\text{O}) = 140 \text{ pm}$$





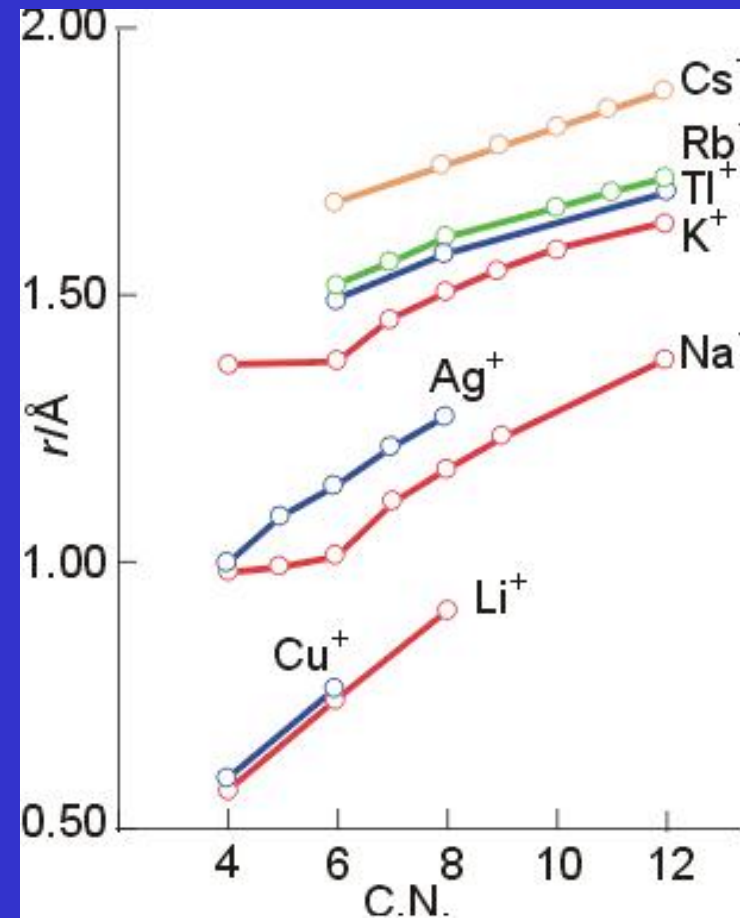
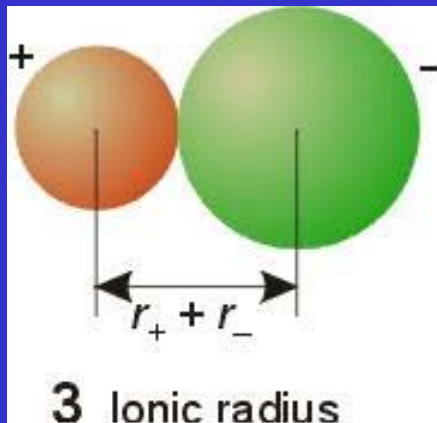
Průběh  
elektronové  
hustoty





# Iontový poloměr

Iontový poloměr roste s rostoucím koordinačním číslem



Koordinační číslo