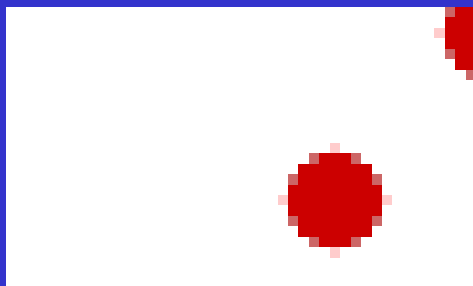
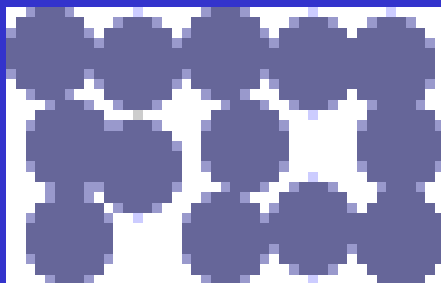


Mezimolekulové síly a skupenské stavy

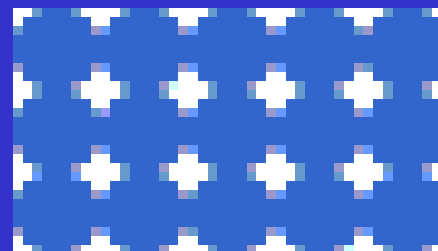


Plyn - volný pohyb molekul, rotace, srážky

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

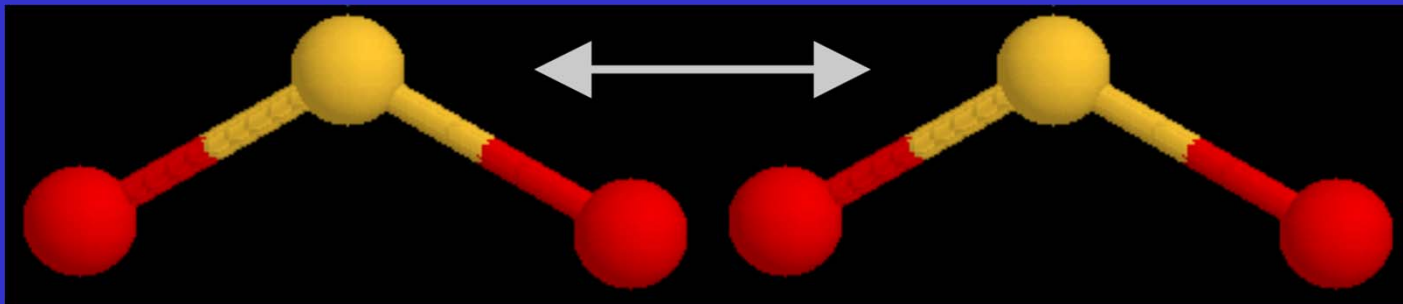
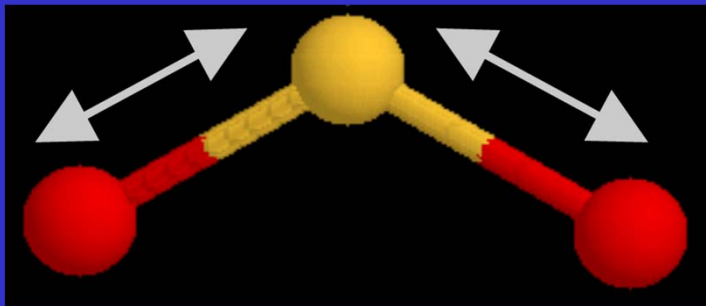


Kapalina - mezimolekulové síly brání úniku molekul z kapaliny

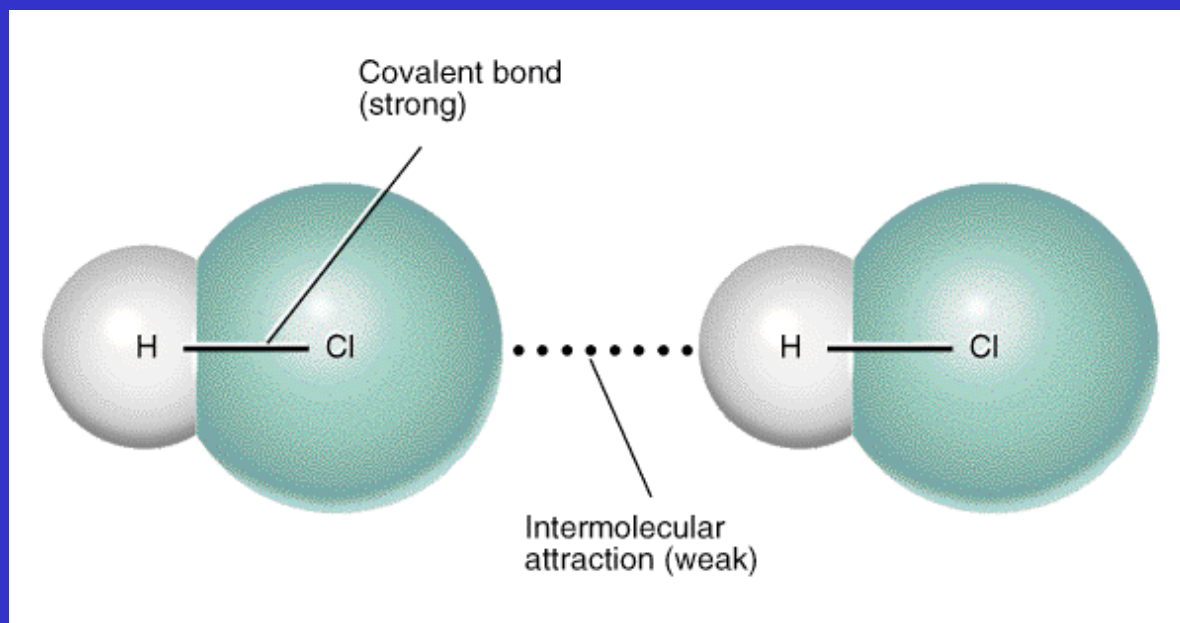


Molekulový krystal - mezimolekulové síly drží molekuly na mřížkových pozicích, vibrace

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)



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



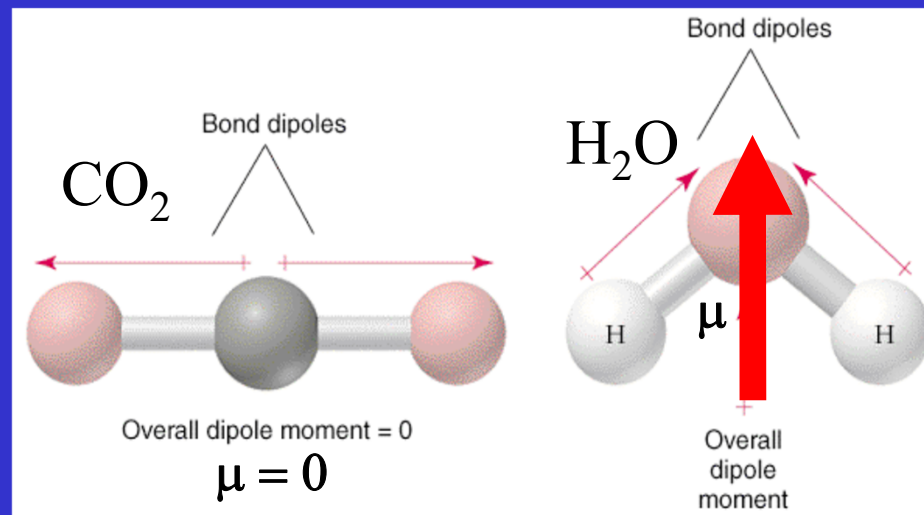
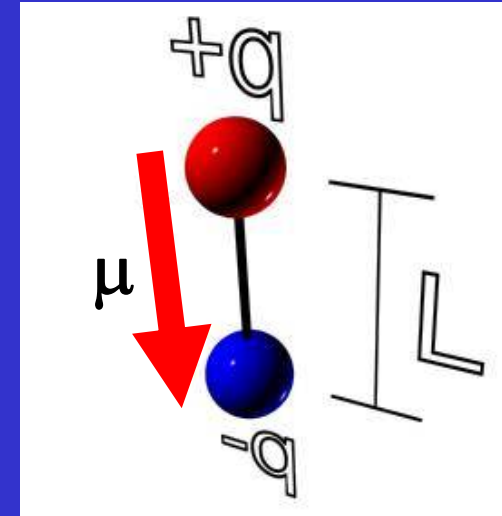
Dipolový moment - μ

proton a elektron, vzdáleny 1 Å

$$\begin{aligned}\mu &= q \times L = (1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C})(1,00 \cdot 10^{-10} \text{ m}) \\ &= 1,60 \cdot 10^{-29} \text{ C m} = 4,80 \text{ D}\end{aligned}$$

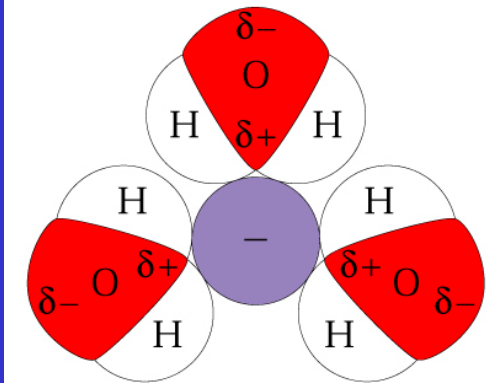
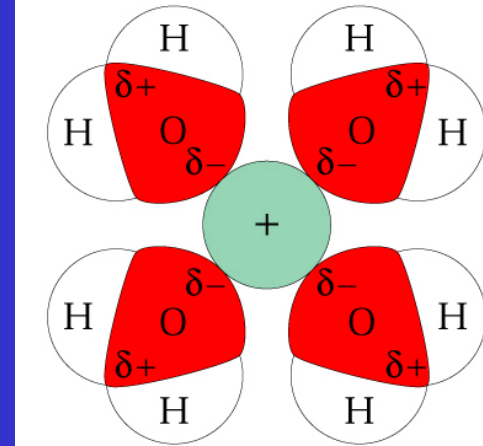
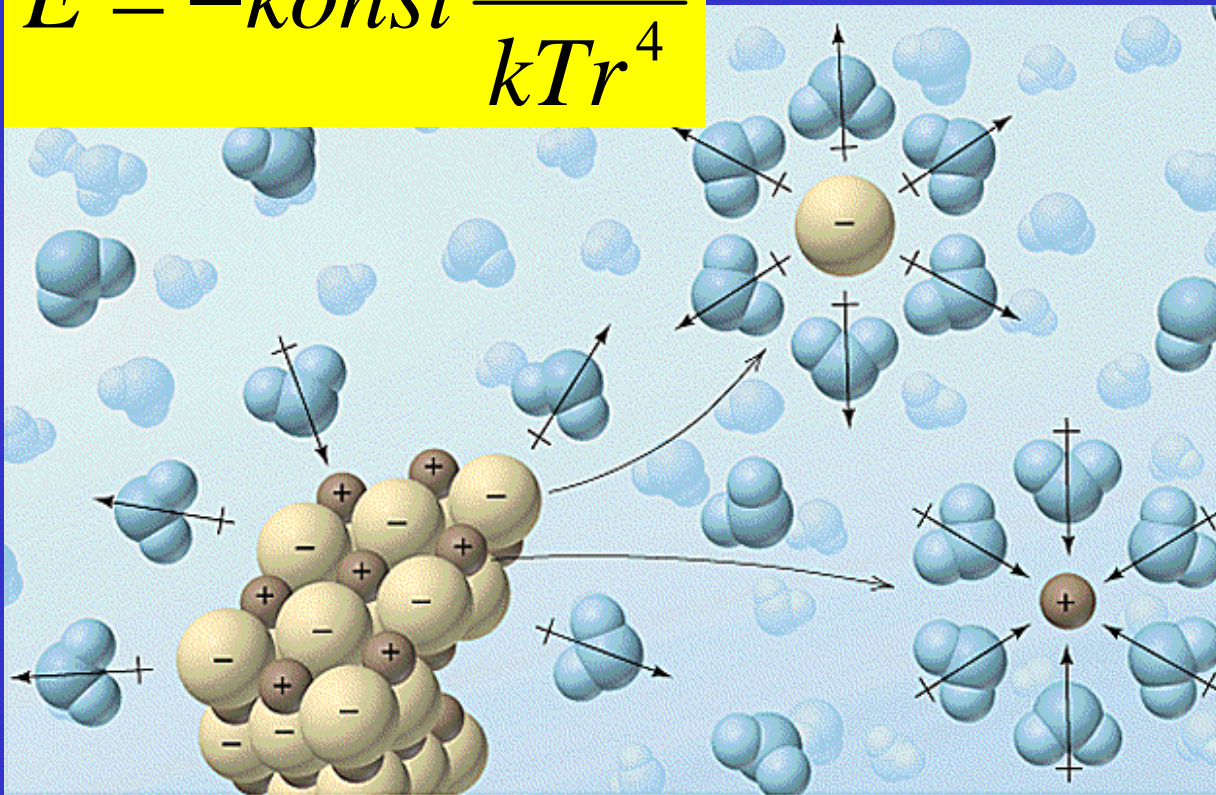
Dipolový moment **4,80 D**

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

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



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

Solvatované elektrony (spinové páry)

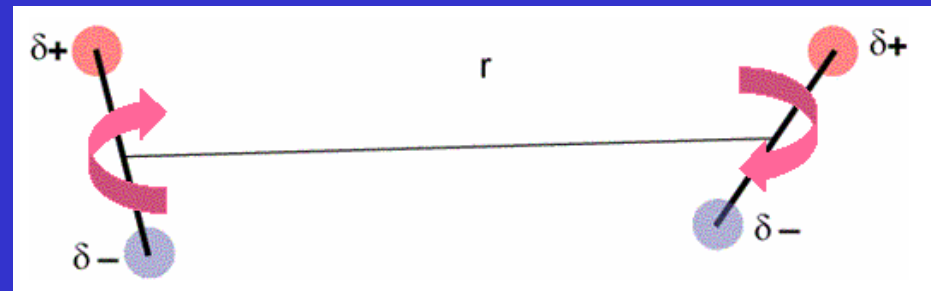
Pomalá reakce



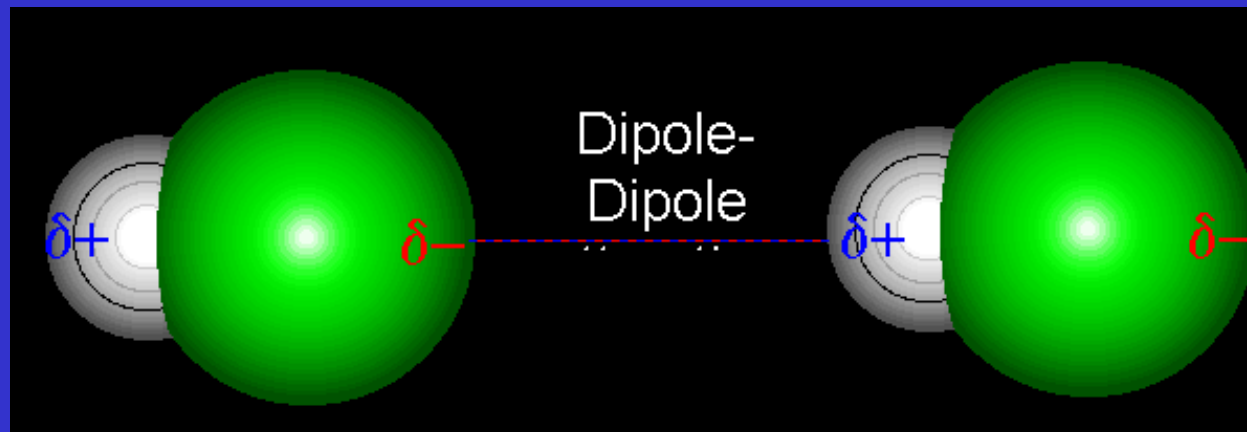
Interakce dipol - dipol

Keesom

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



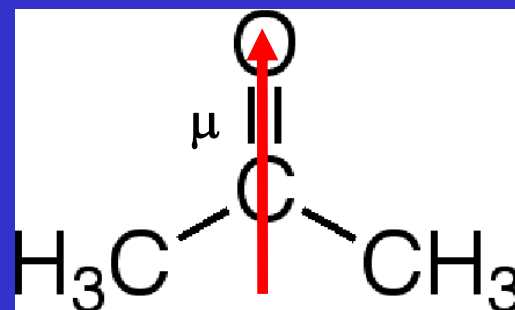
Termální pohyb molekul



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

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

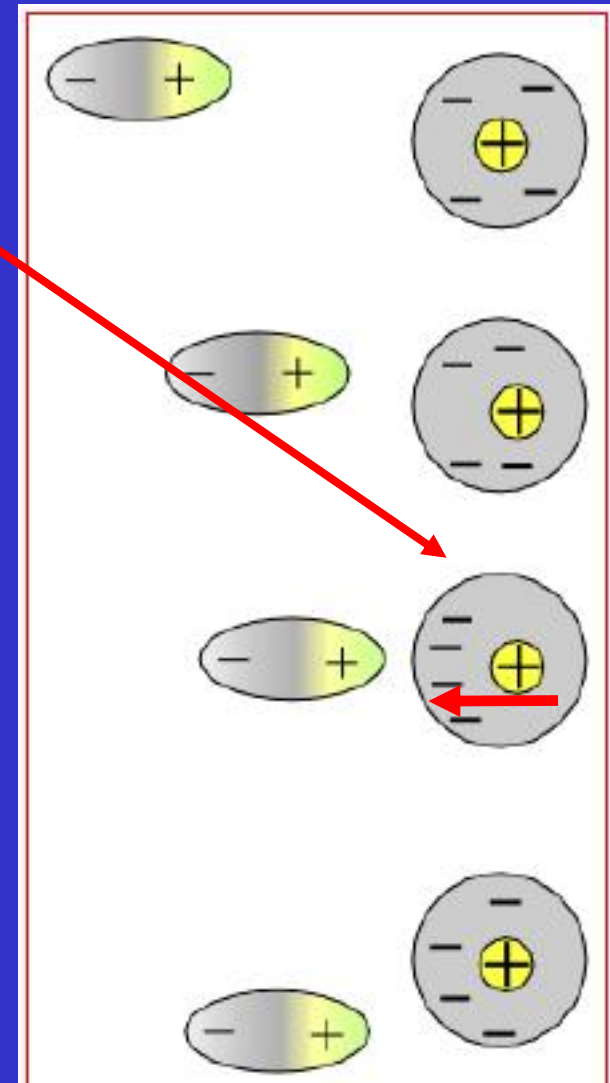
E = energie interakce

q = náboj

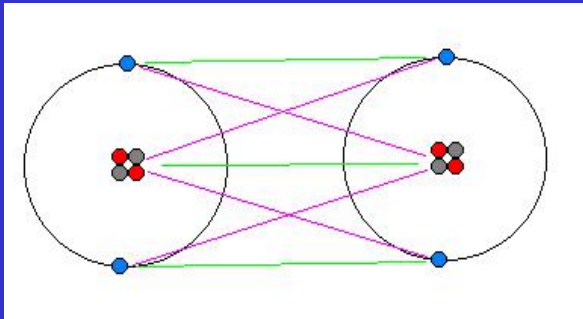
α = polarizovatelnost

μ = dipolový moment

r = vzdálenost



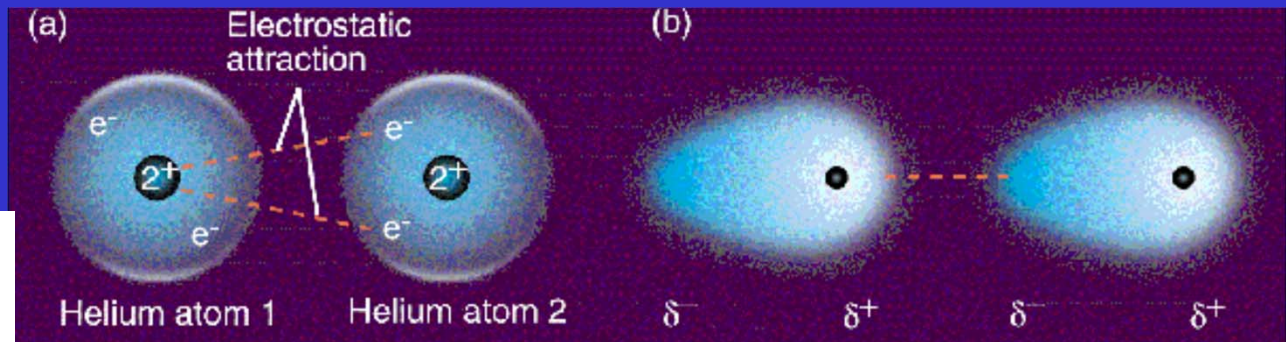
Londonovy disperzní síly



Odpudivé
síly

Přitažlivé
síly

Interakce indukovaný dipol – indukovaný dipol

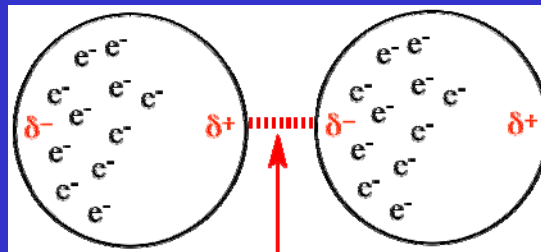


$$E = -konst \times \frac{IE \times \alpha^2}{r^6}$$

IE = ionizační energie

α = polarizovatelnost

r = vzdálenost



Vliv polarizovatelnosti molekuly na velikost Londonových sil

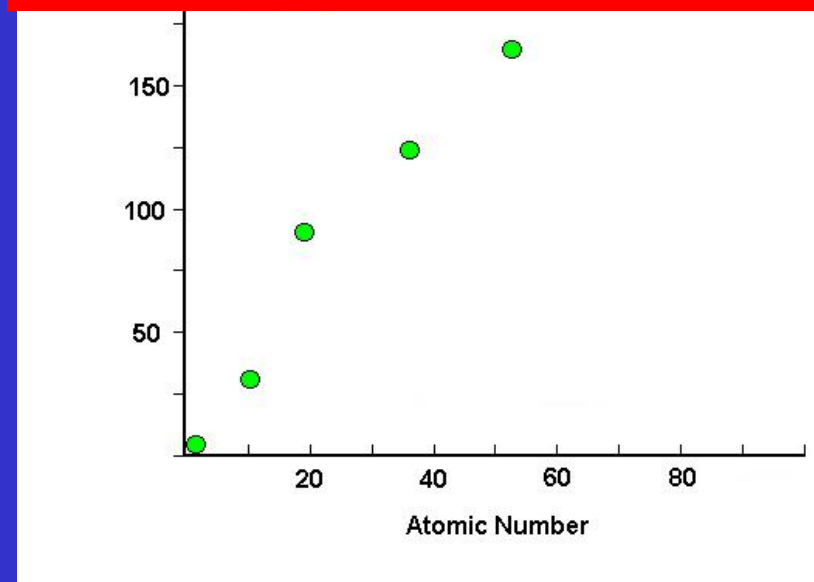
Vliv Londonových sil na
skupenství halogenů a
vzácných plynů

**S velikostí molekul
roste polarizovatelnost
a disperzní síly**

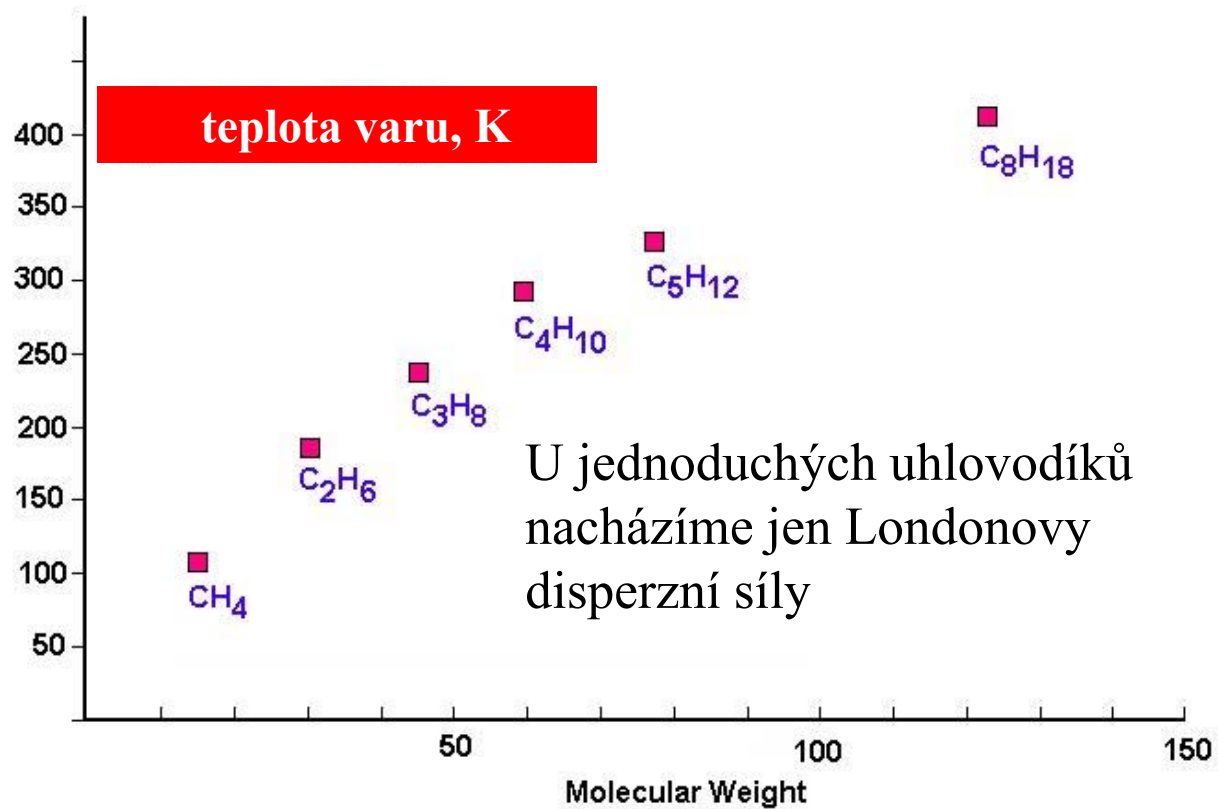
	teplota varu, K
F ₂	85,1
Cl ₂	238,6
Br ₂	332,0
I ₂	457,6

	teplota varu, K	α , Å ³
He	4,6	0,20
Ne	27,3	0,39
Ar	87,5	1,62
Kr	120,9	2,46

Teplota varu vzácných plynů, K



Vliv velikosti molekuly na velikost Londonových sil

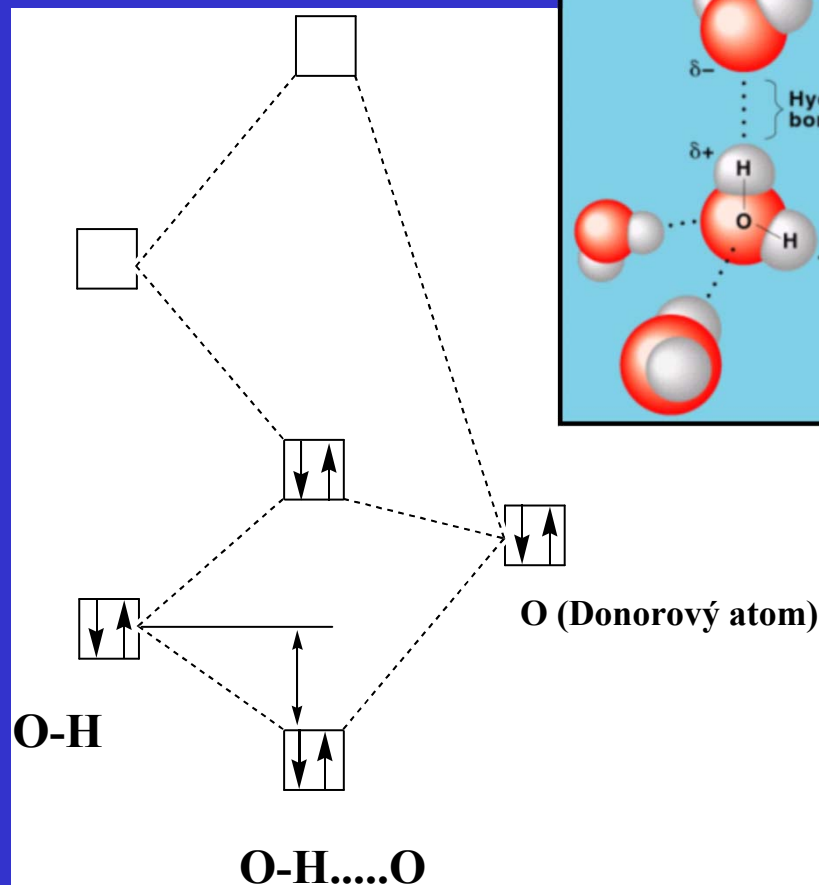


Vodíková vazba

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

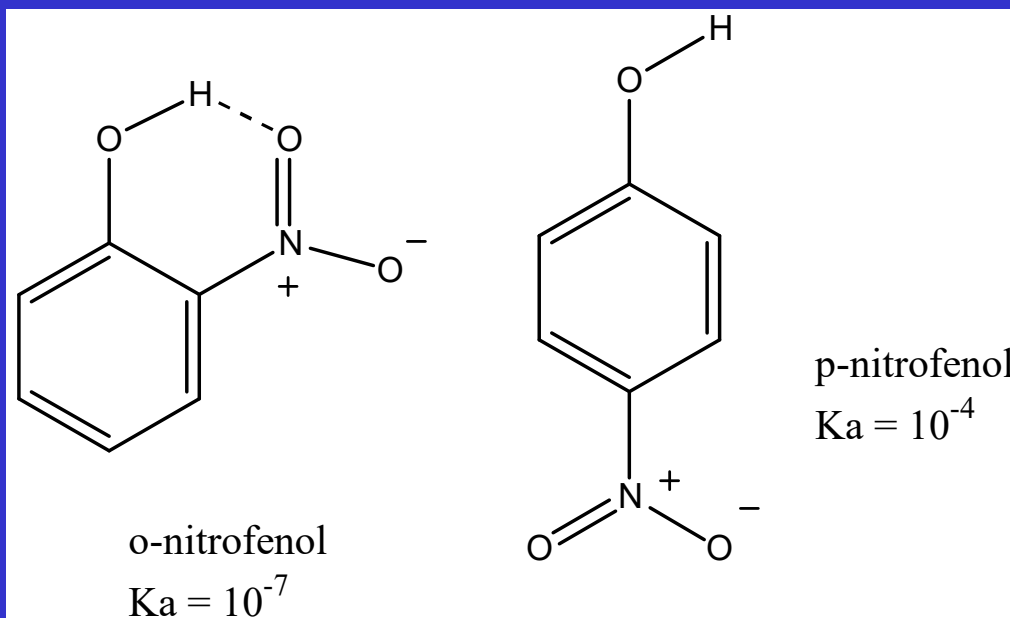


Vazba	E, kJ/mol
F-H \cdots F	160
O-H \cdots N	30
O-H \cdots O	20
N-H \cdots N	13
N-H \cdots O	8



Vodíková vazba

Intramolekulární vodíková vazba



Konstanta kyselosti

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

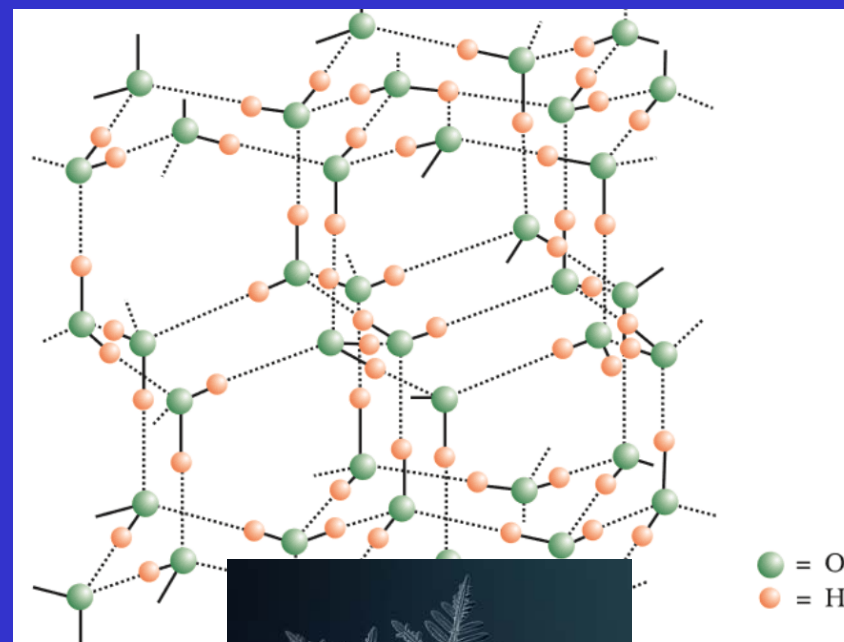
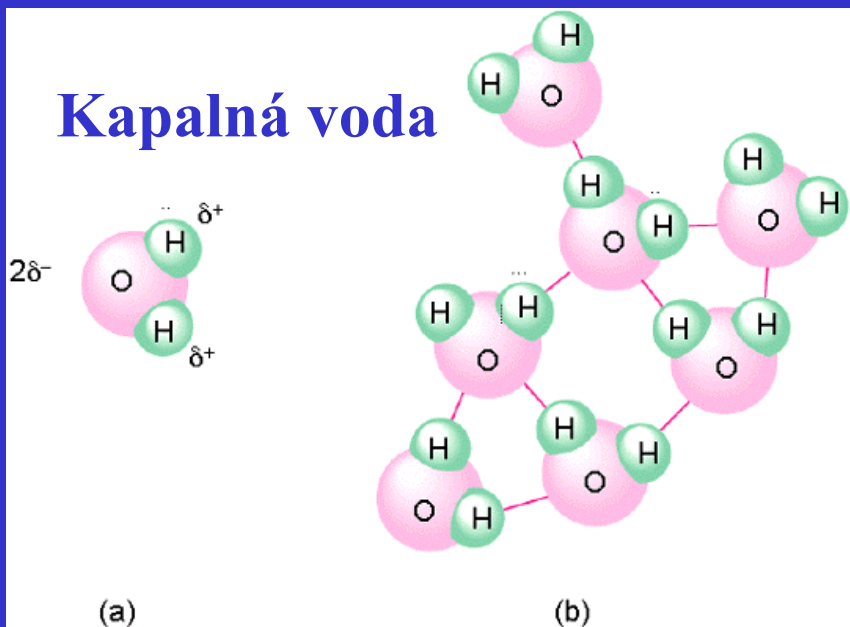
Snížená kyselost OH skupiny (konstanta kyselosti K_a)
v důsledku tvorby vodíkové vazby

Vodíková vazba

Intermolekulární

Struktura ledu

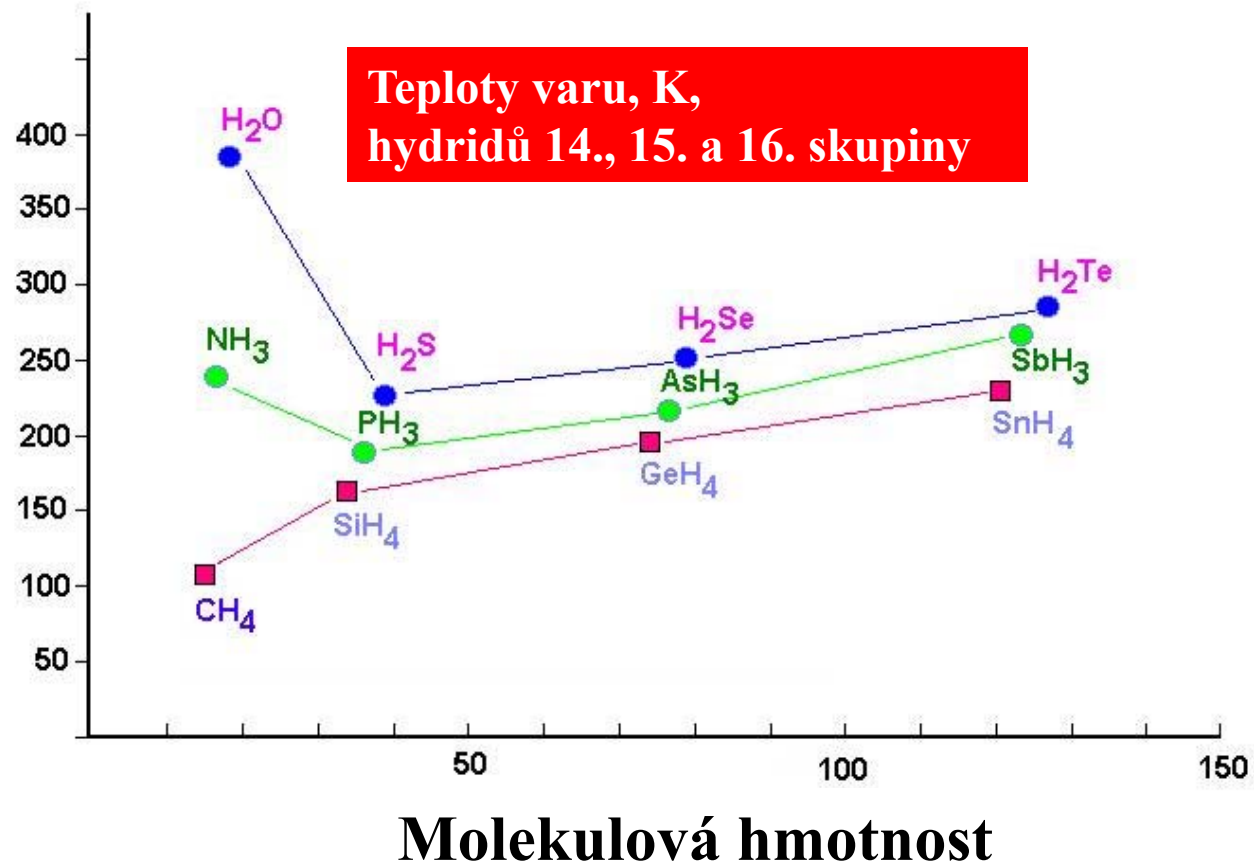
Kapalná voda



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



HF₂⁻ hydrogendifluorid

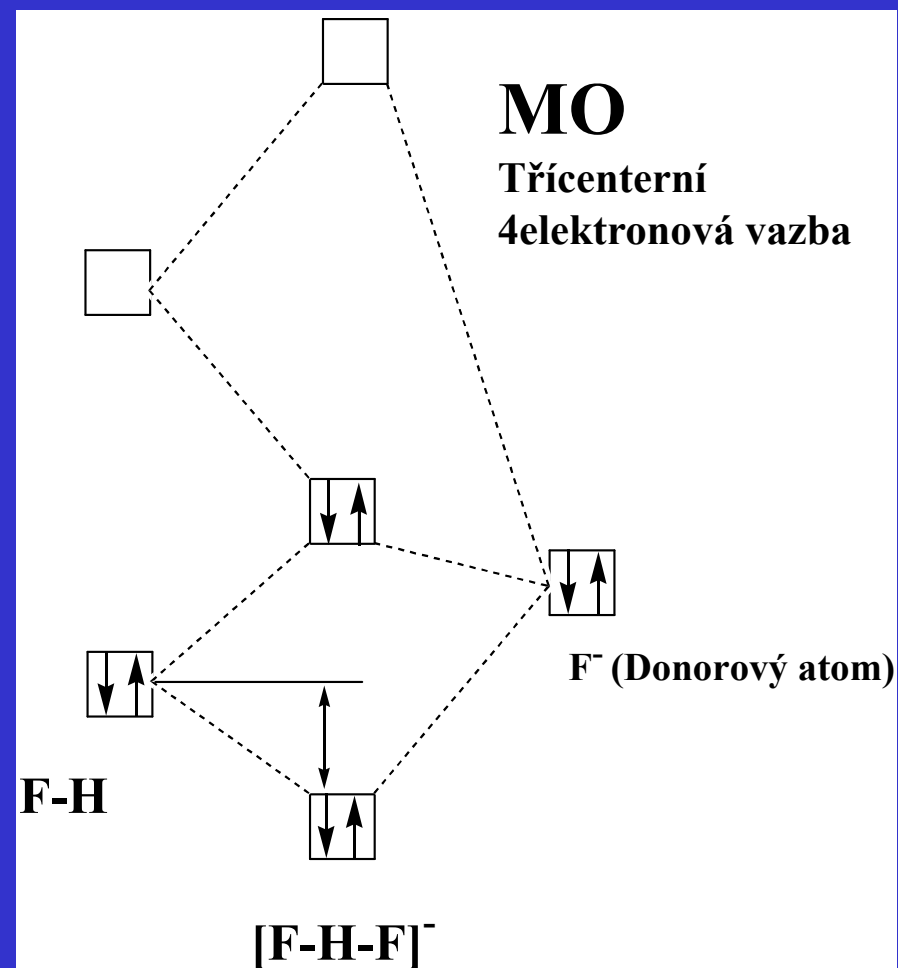


Lineární - vazebný úhel
F–H–F = 180°

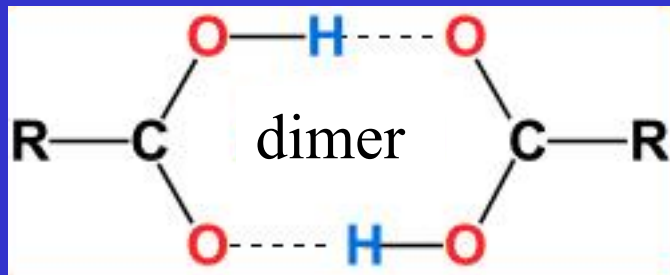
Nejsilnější známá H-vazba
155 kJ mol⁻¹

Symetrické rozložení
vazebných délek H–F 114 pm

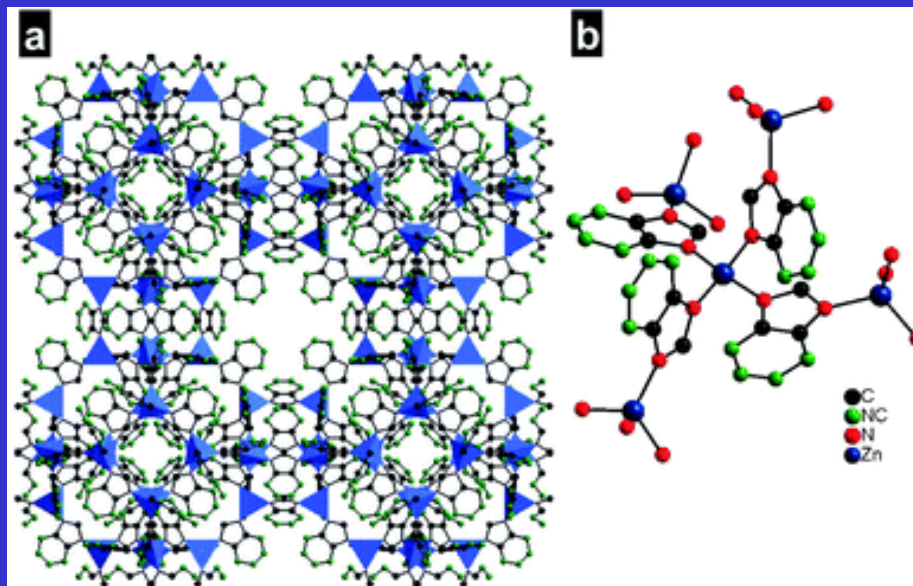
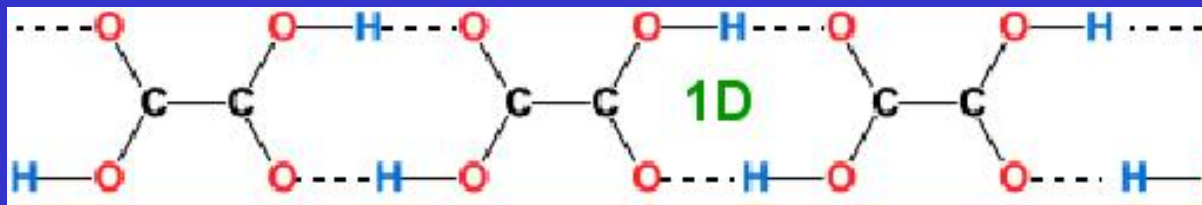
Autodisociace HF
 $2 \text{ HF} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{F}^+ + \text{HF}_2^-$



Vodíková vazba



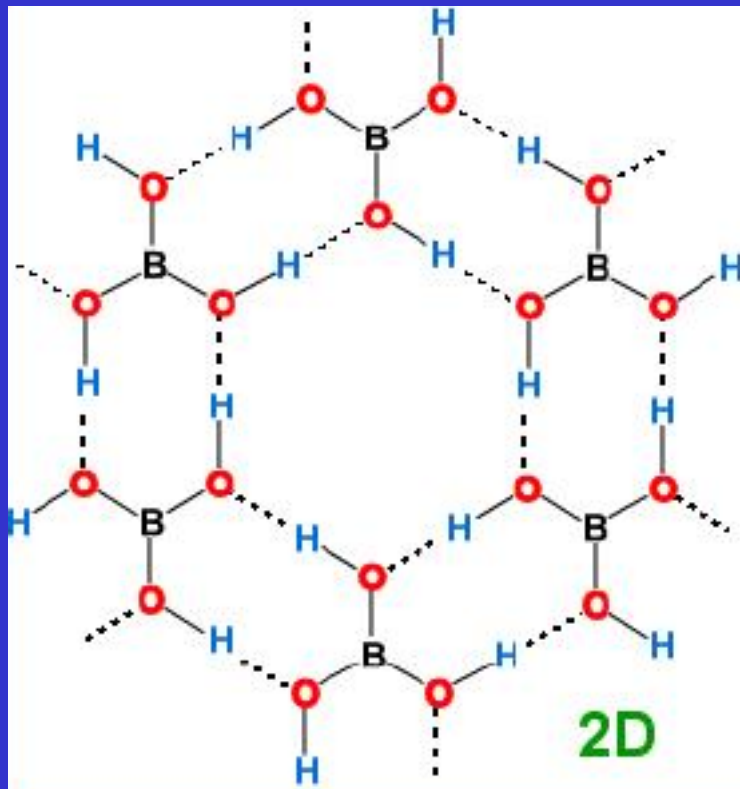
Krystalové inženýrství
Samouspořádání



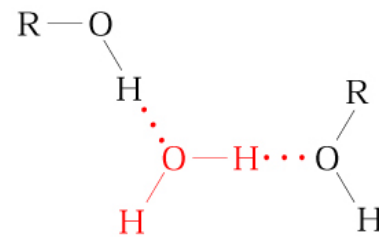
Supramolekulární
systémy - 3D

Vodíková vazba

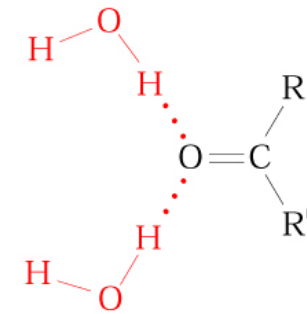
Kyselina boritá



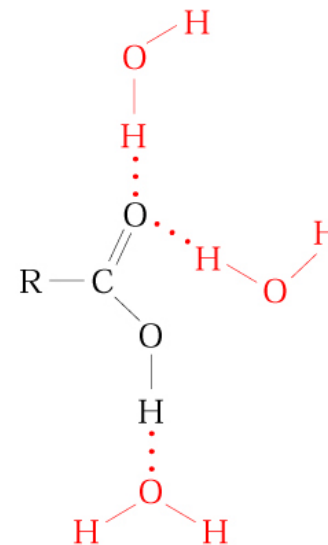
(a)



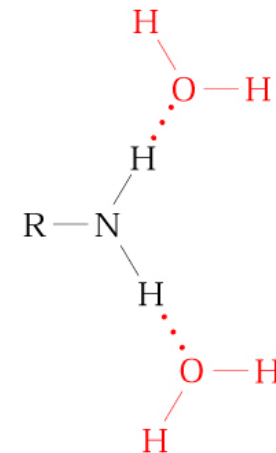
(b)



(c)

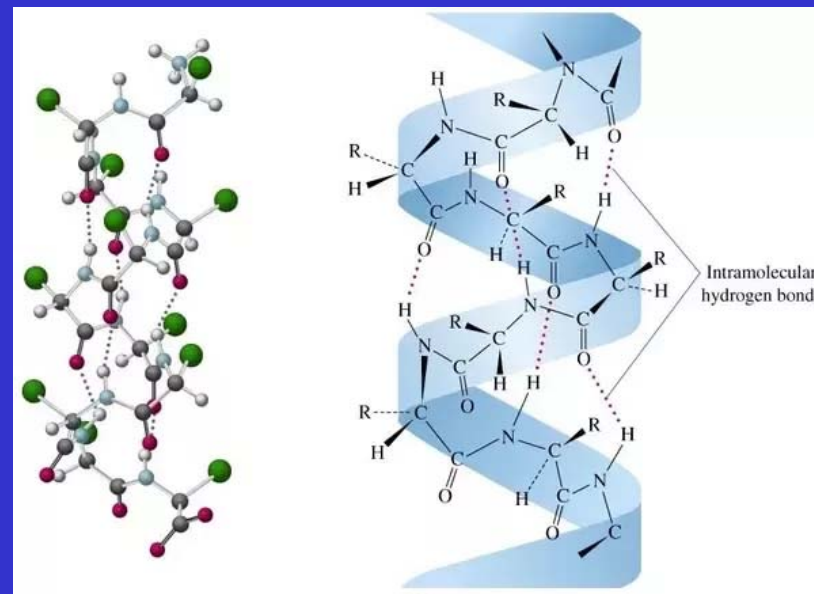
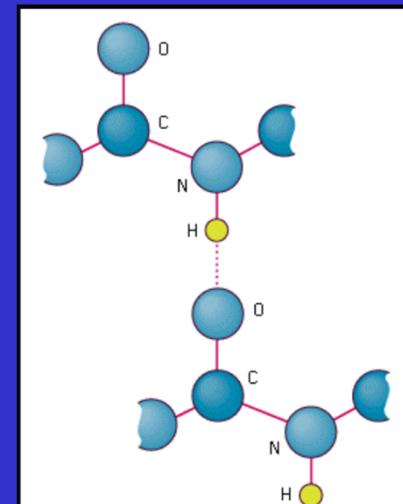
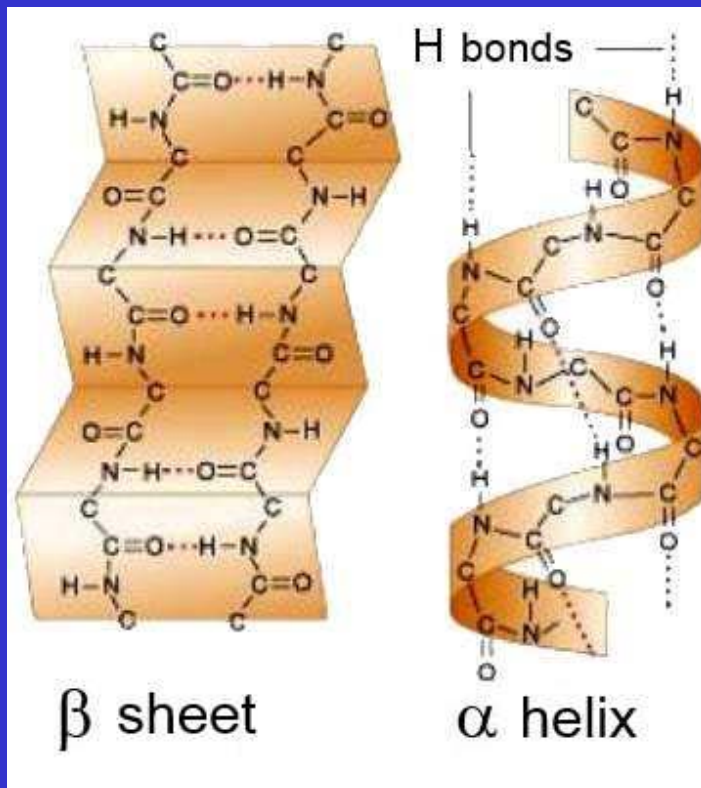


(d)



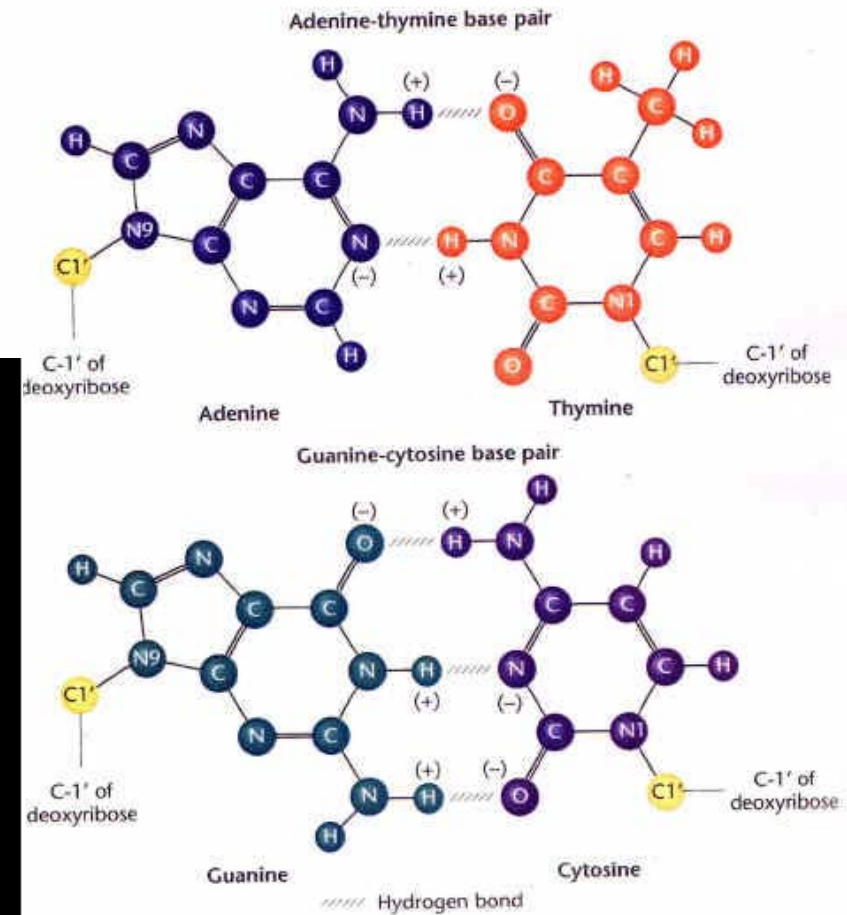
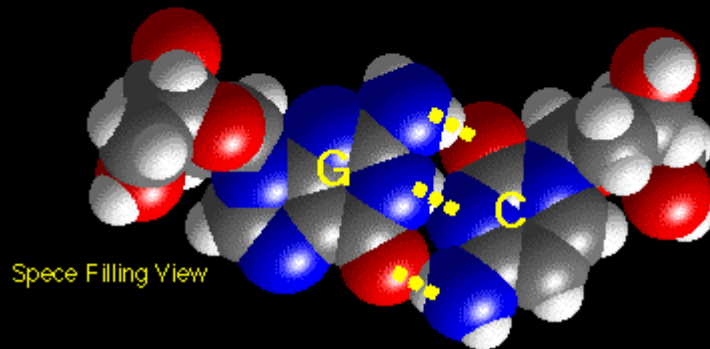
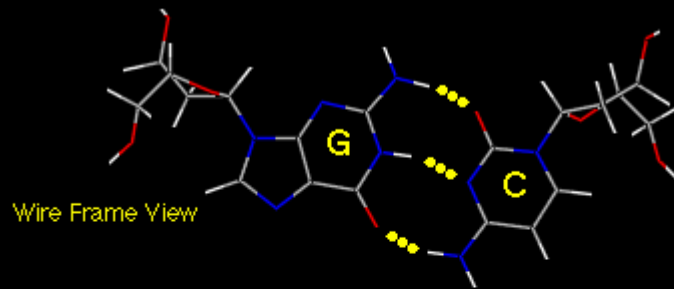
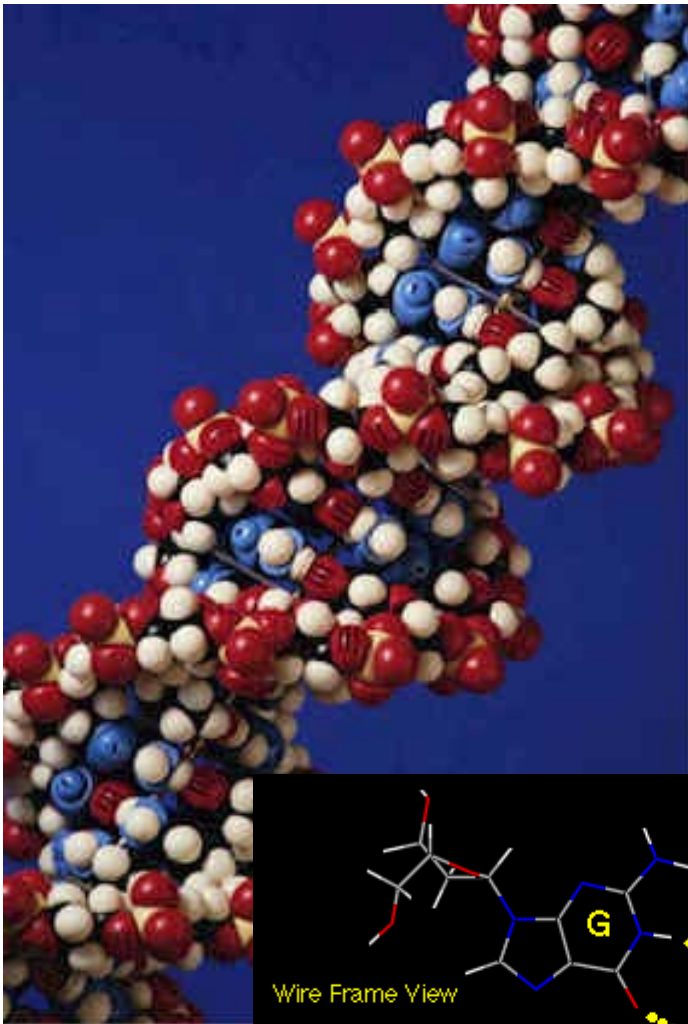
Struktura proteinů

Sekundární struktura

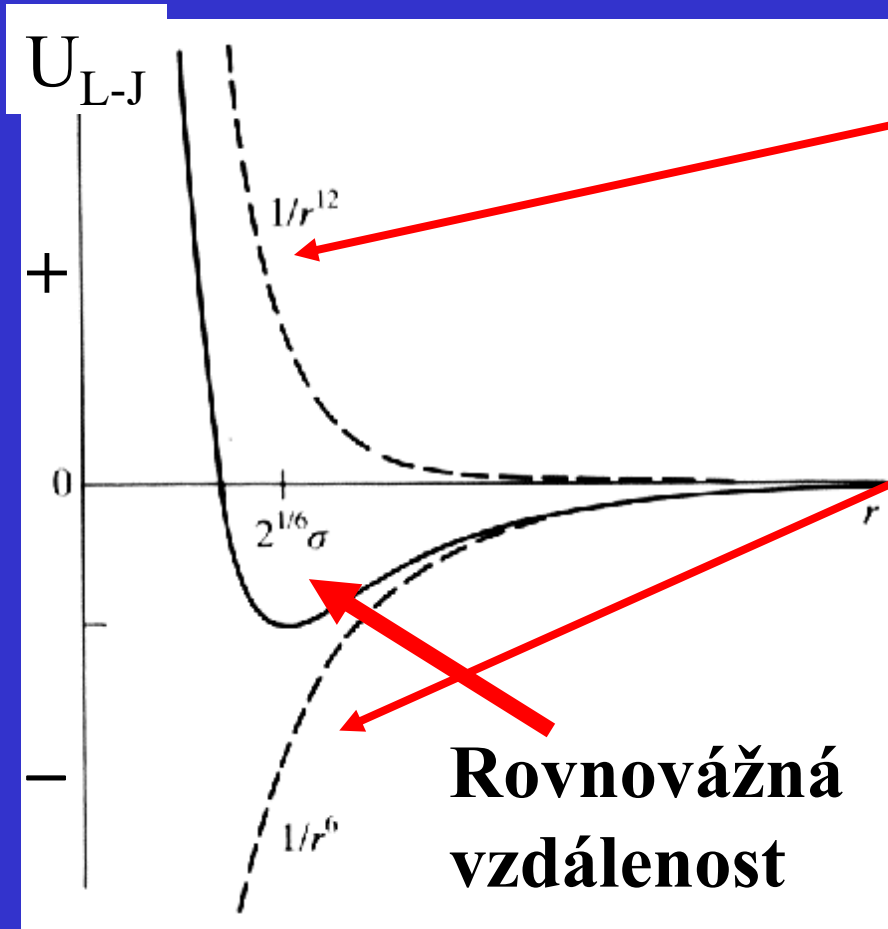


Struktura DNA

A-T
G-C



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

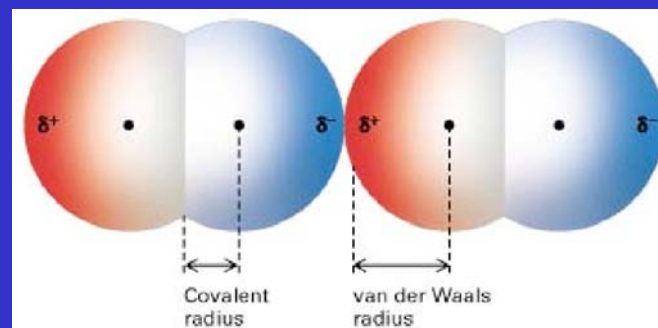
$$U_{L-J} = A \frac{1}{r^{12}} - B \frac{1}{r^6}$$

A, B = konstanty závislé na elektrických vlastnostech molekul

Van der Waalsovy poloměry, Å

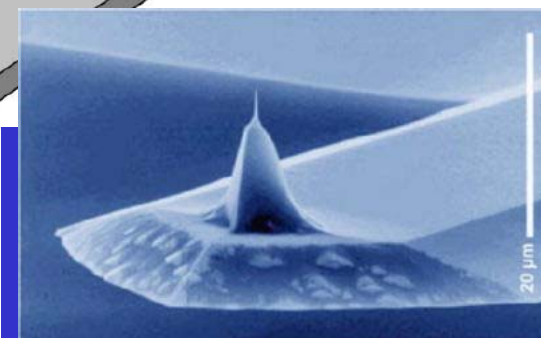
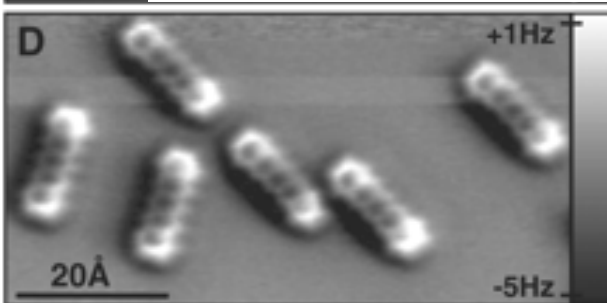
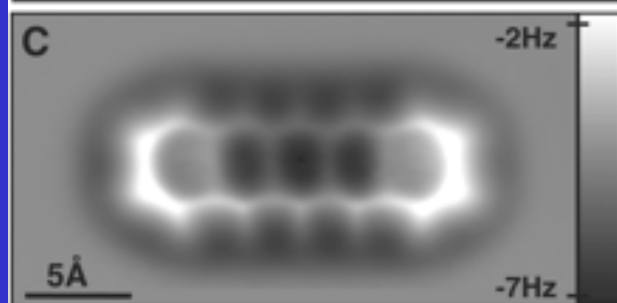
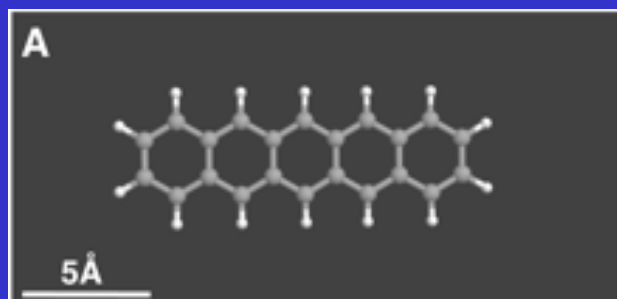
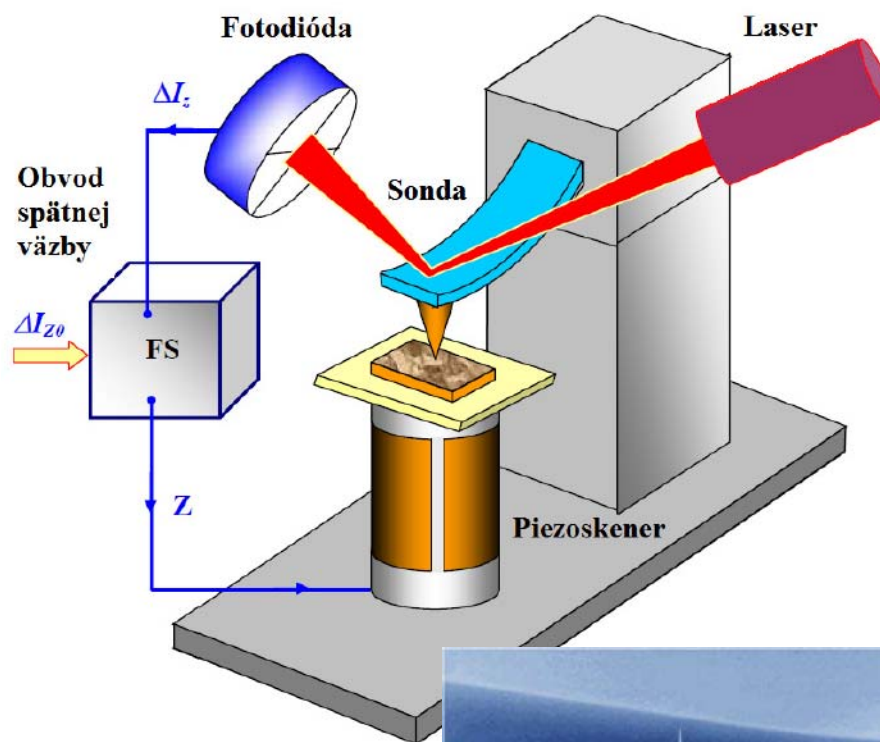
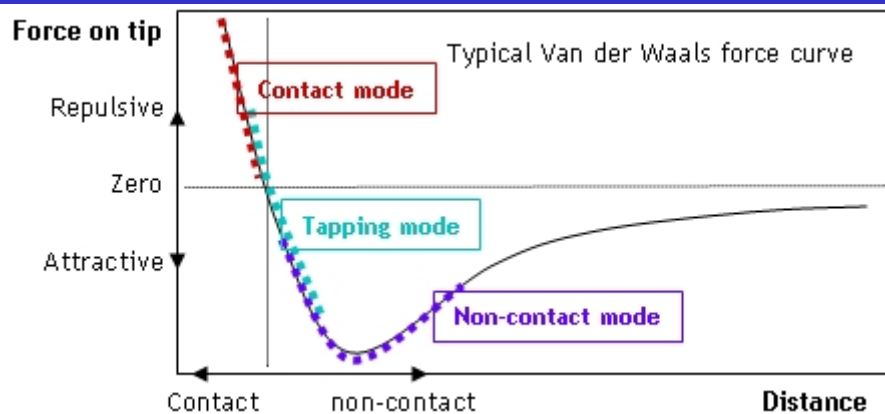
Atomový poloměr O 0,73 Å
 Iontový poloměr O²⁻ 1,40 Å

Van der Waalsův
 poloměr O 1,52 Å

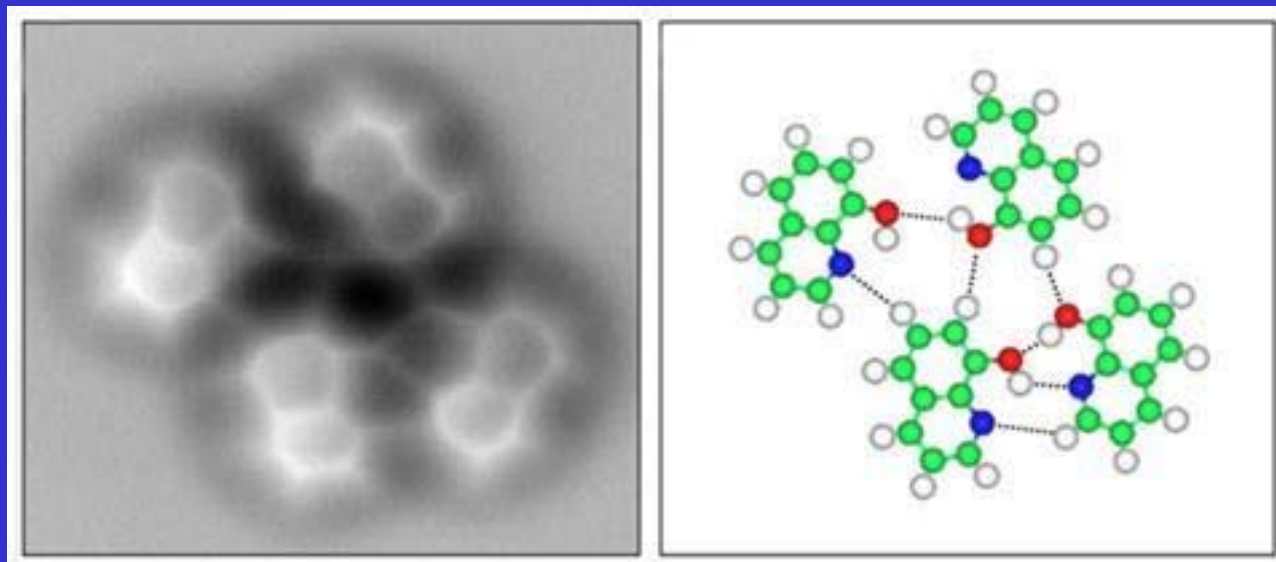


H 1.20	Ar 1.88	As 1.85	F 1.47
C 1.70	Zn 1.39	Ga 1.87	Cl 1.75
Cu 1.40	Cd 1.58	In 1.93	Br 1.85
He 1.40	Hg 1.55	Tl 1.96	I 1.98
K 2.75	Kr 2.02	Li 1.82	Mg 1.73
N 1.55	Na 2.27	Ne 1.54	Ni 1.63
O 1.52	P 1.80	Pb 2.02	Pd 1.63
Pt 1.72	S 1.80	Se 1.90	Si 2.10
Sn 2.17	Te 2.06	Xe 2.16	
Ag 1.72	Au 1.66		

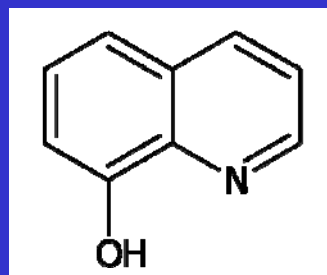
Mikroskopie atomárních sil AFM



AFM zobrazení vodíkové vazby

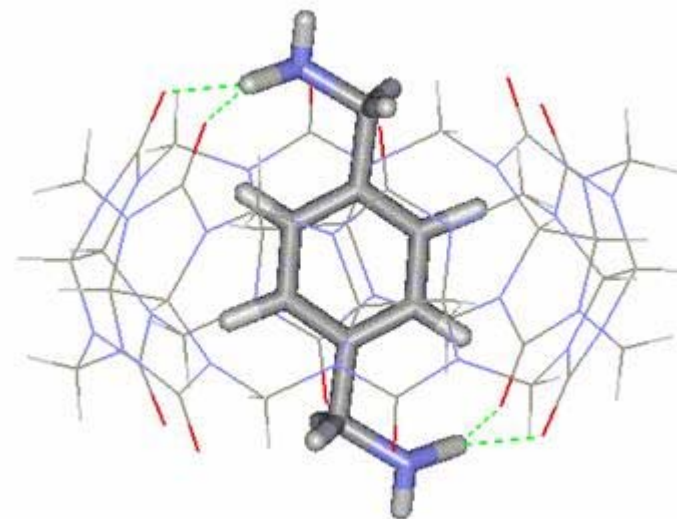
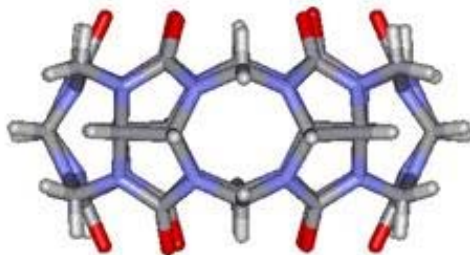
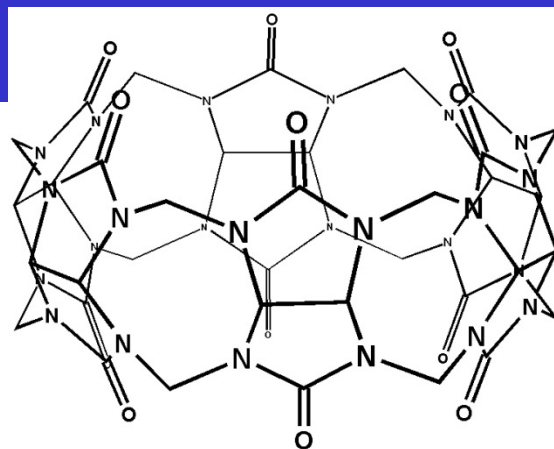
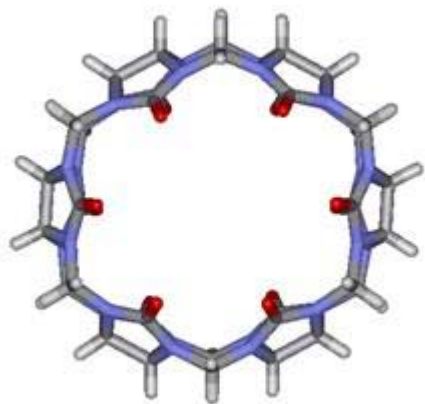


8-hydroxychinolin na Cu(111)



Supramolekulární chemie

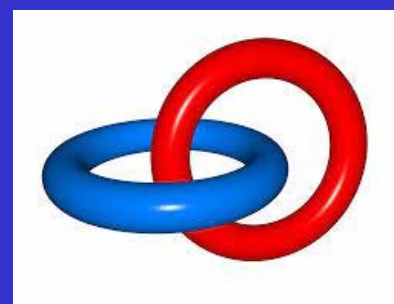
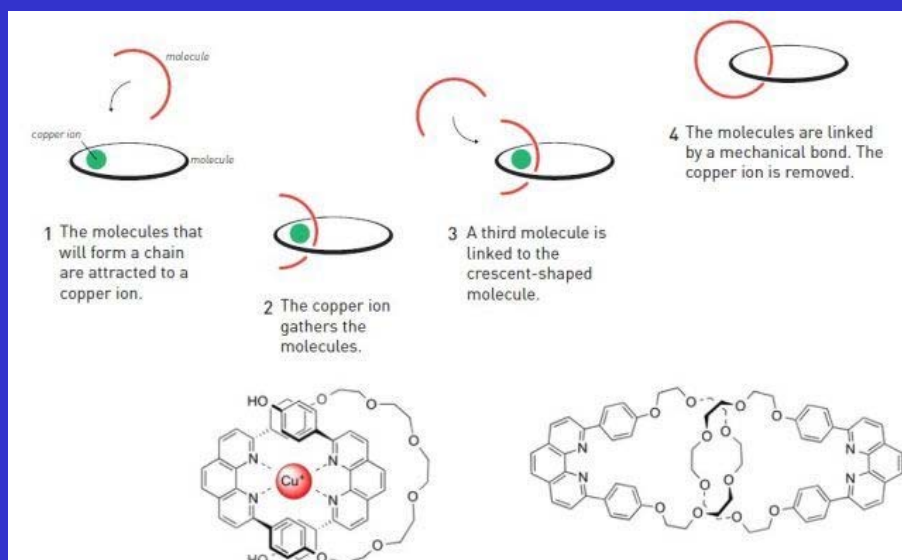
Cucurbiturily



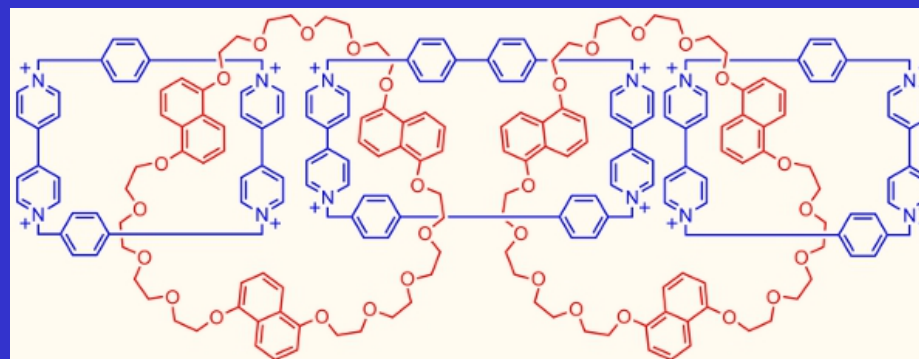
Hostovská molekula uvnitř
hostitelské molekuly
Van der Waalsovy vazby

Supramolekulární chemie

1983 Katenan – topologická/mechanická vazba

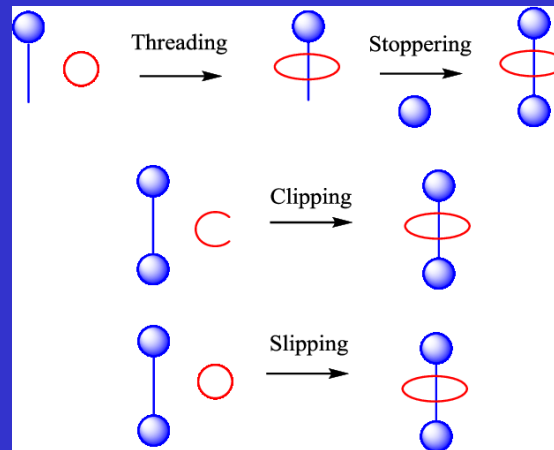
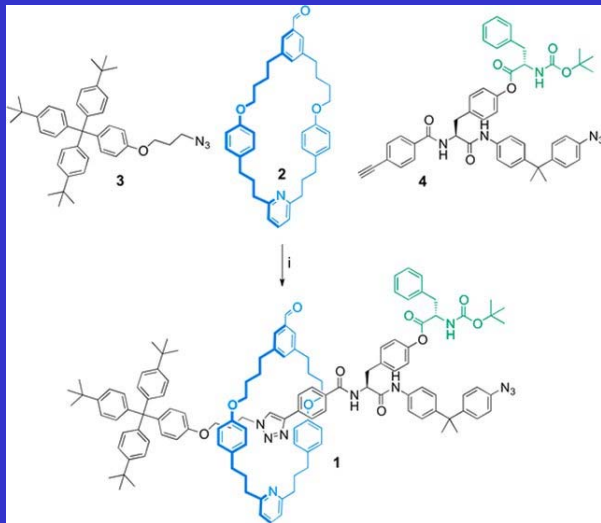


Jean-Pierre Sauvage
1944
NP za Chemii 2016

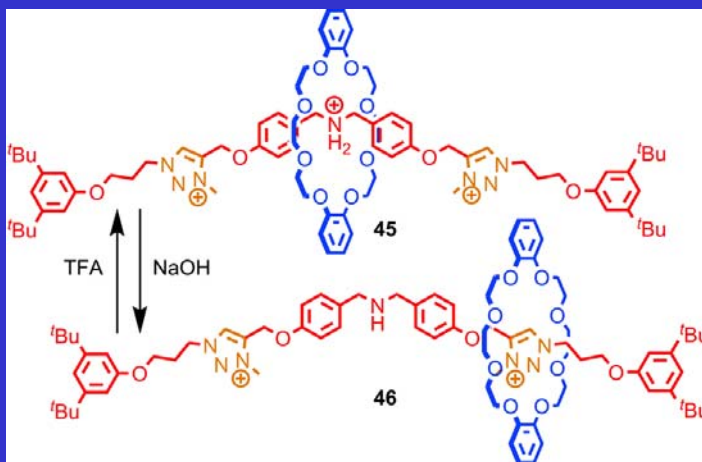


Supramolekulární chemie

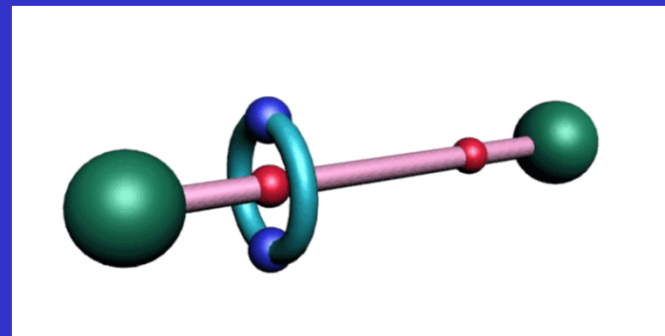
1991 Rotaxan – topologická/mechanická vazba



Fraser Stoddart
1942
NP za Chemii 2016

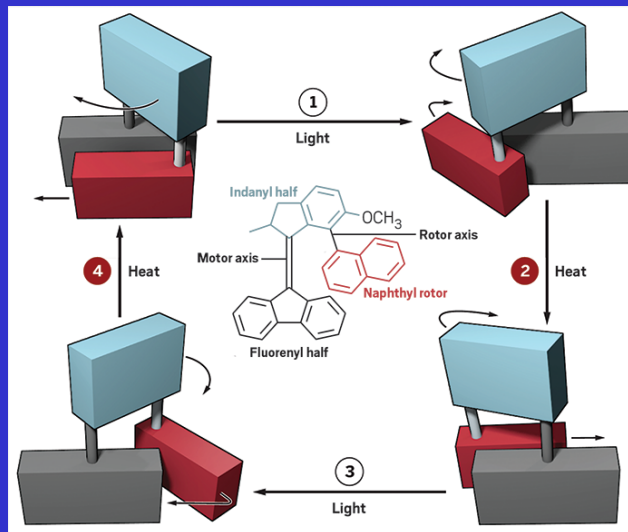
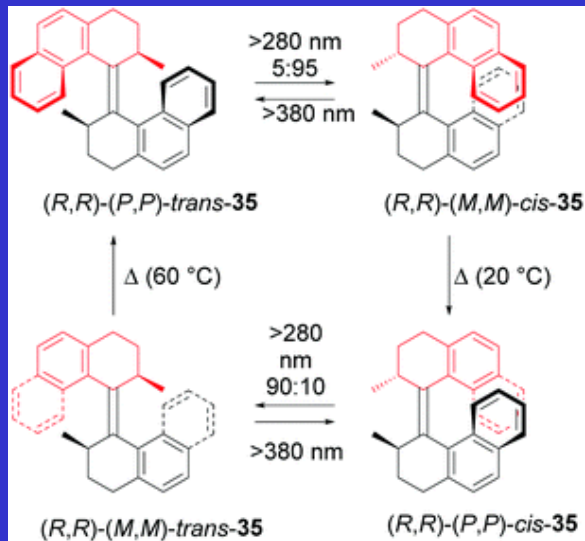


Molekulární kyvadlová doprava



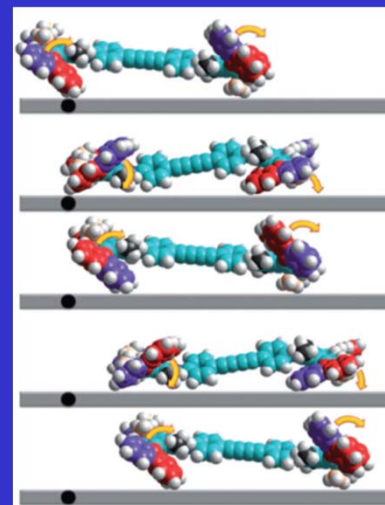
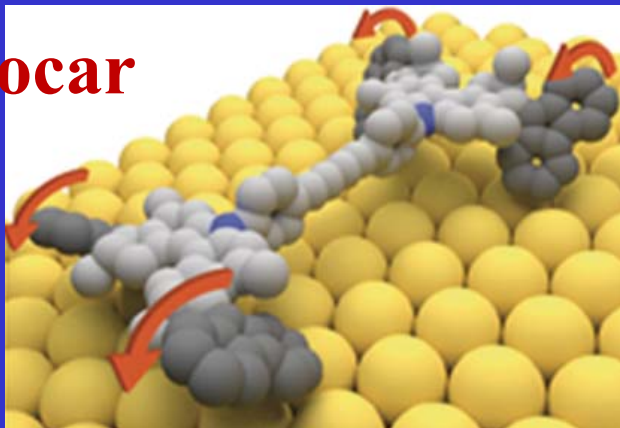
Supramolekulární chemie

1999 Molekulární motor

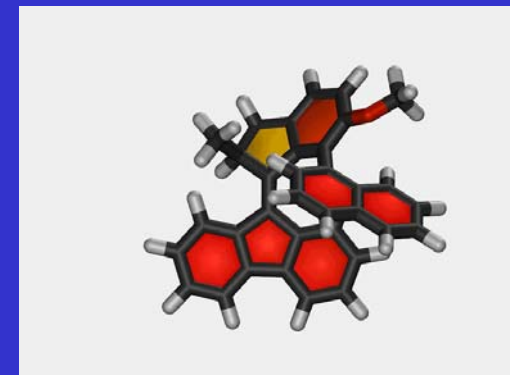


Bernard L. Feringa
 1951
 NP za Chemii 2016

Nanocar



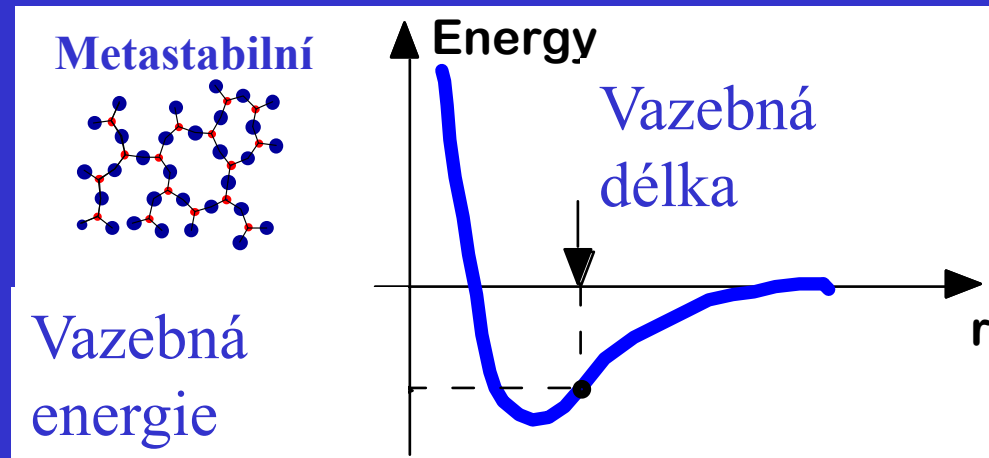
Jednosměrný rotor



Pevné látky

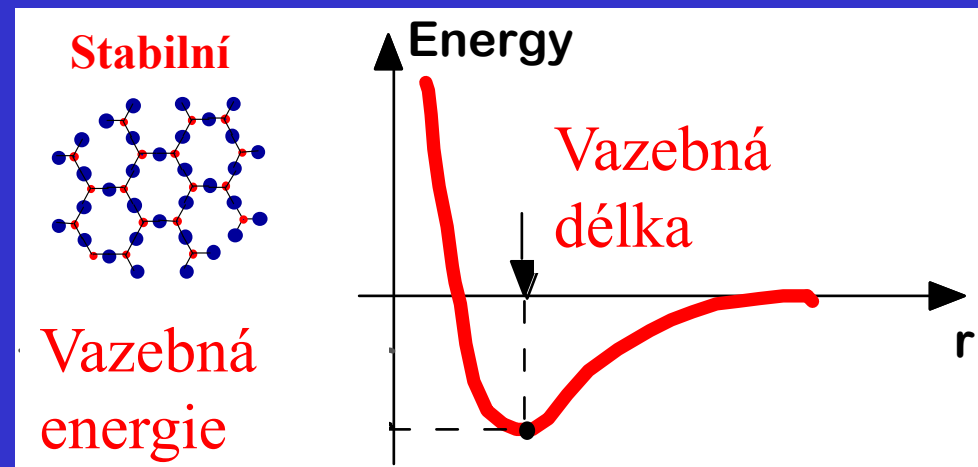
Amorfní

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



Krystalické

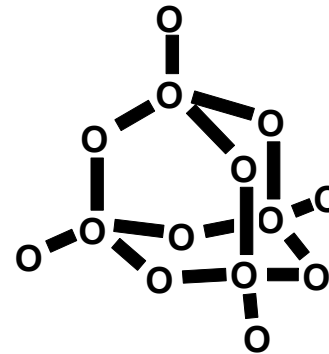
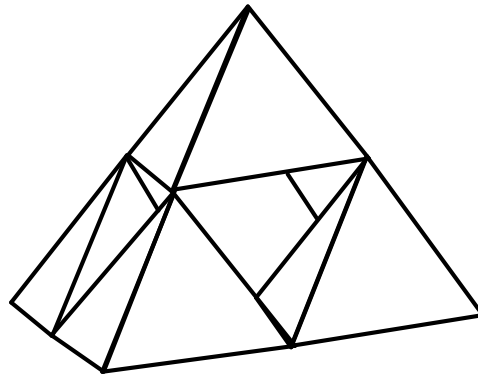
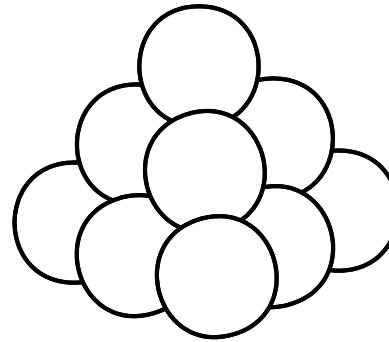
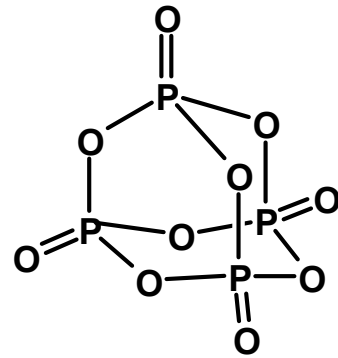
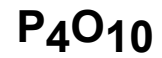
- pravidelné vnitřní uspořádání
- *anizotropie* fyzikálních vlastností = různé v různých směrech (pro symetrii nižší než kubickou)



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



Koordinální
polyedry

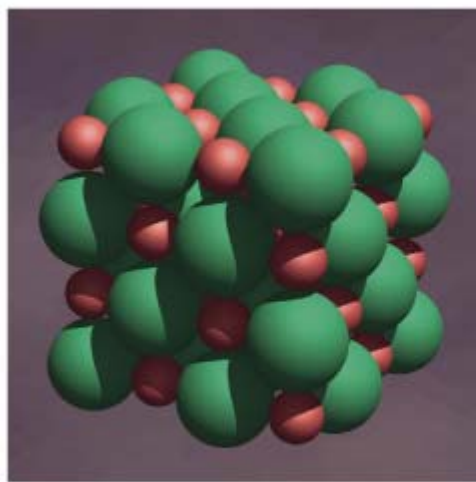
Atomy
vyplňující
prostor

Atomy a vazby

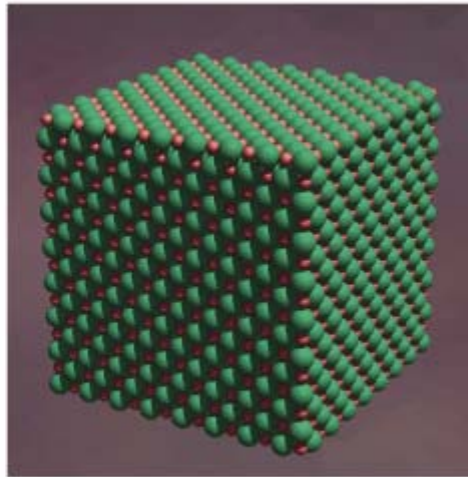
Krystalické látky

Pravidelné vnitřní uspořádání

Periodické opakování **stejných** stavebních jednotek na krystalové **mřížce**



(a)



(b)



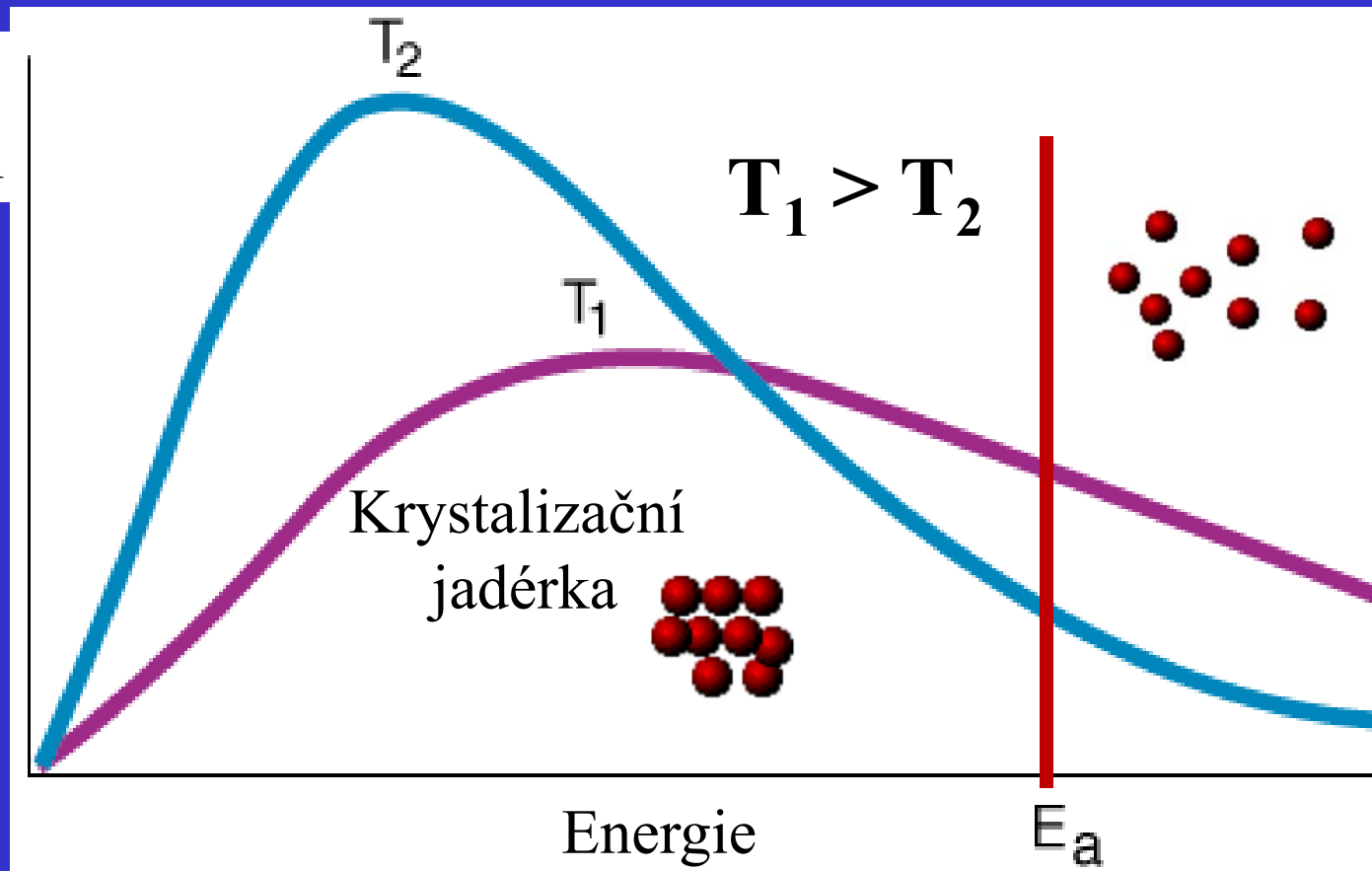
(c)

Přechod do pevného skupenství

Boltzmanovo rozdělení

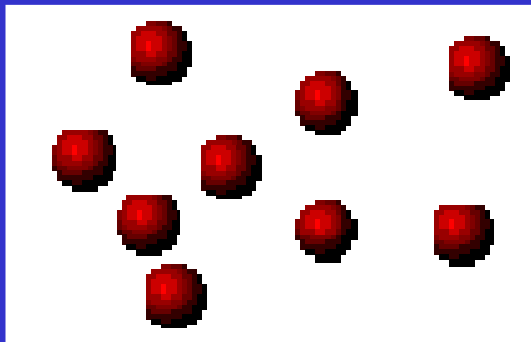
– při ochlazování klesá kinetická energie

Počet
molekul



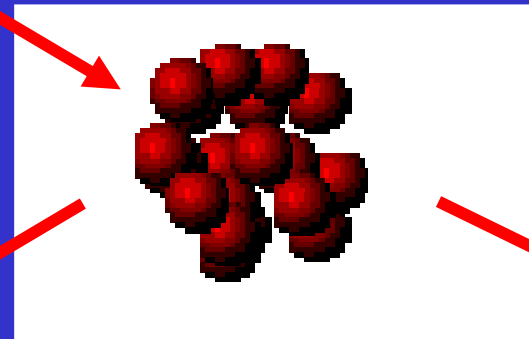
Vznik nukleačních center

Ochlazování = klesá kinetická energie



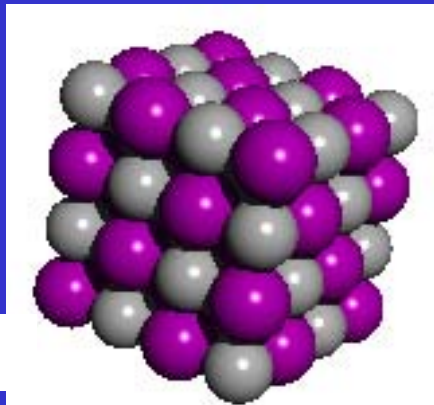
Roztok nebo tavenina

Ochlazení – nukleace =
náhodné a dočasné
vytvoření krystalizačního
jadérka



Krystalizační jádérko

Rozpad



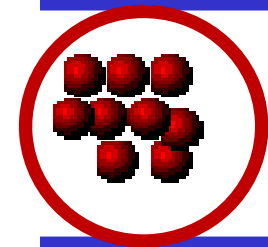
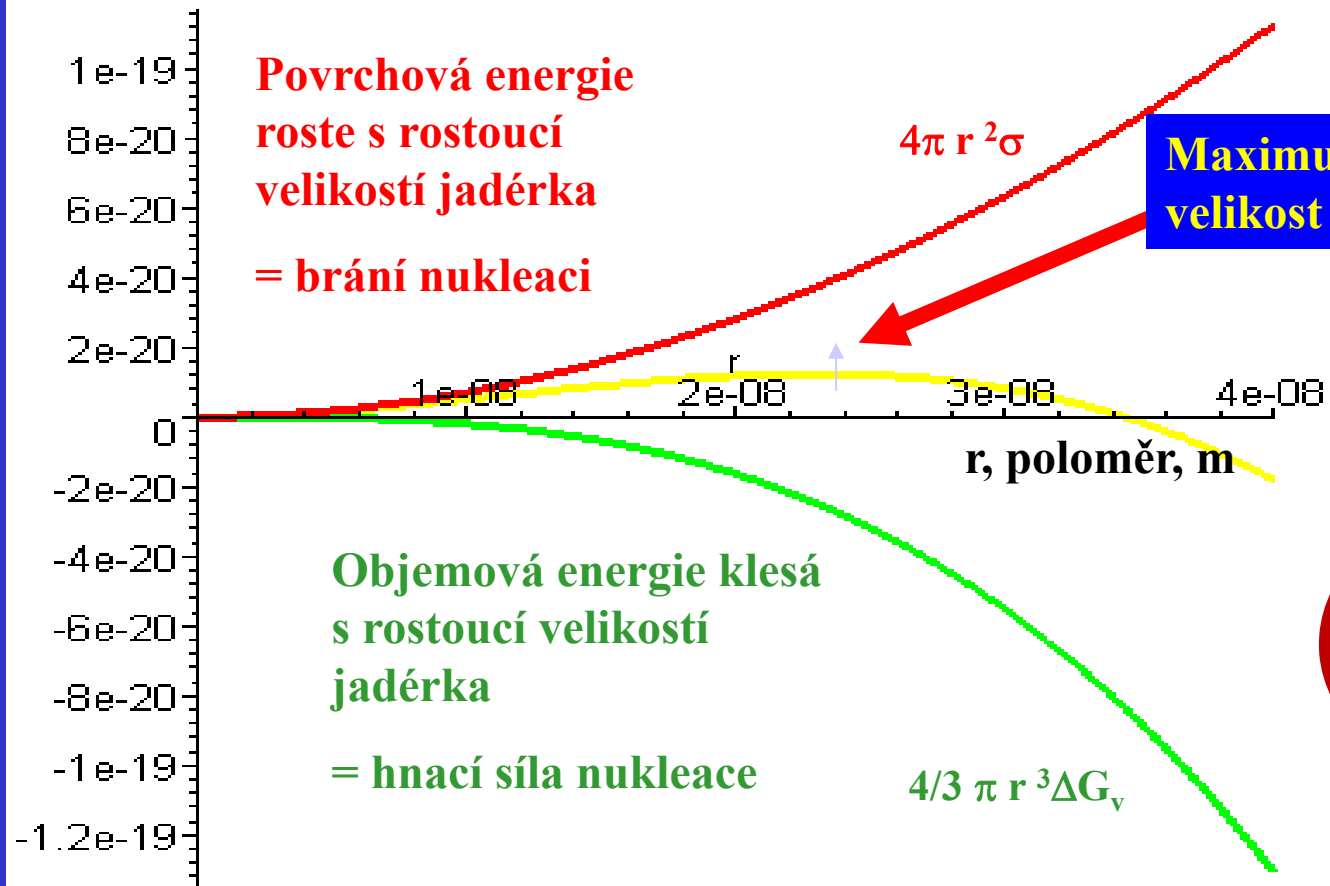
Krystal

Růst krystalu

Nukleace

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

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

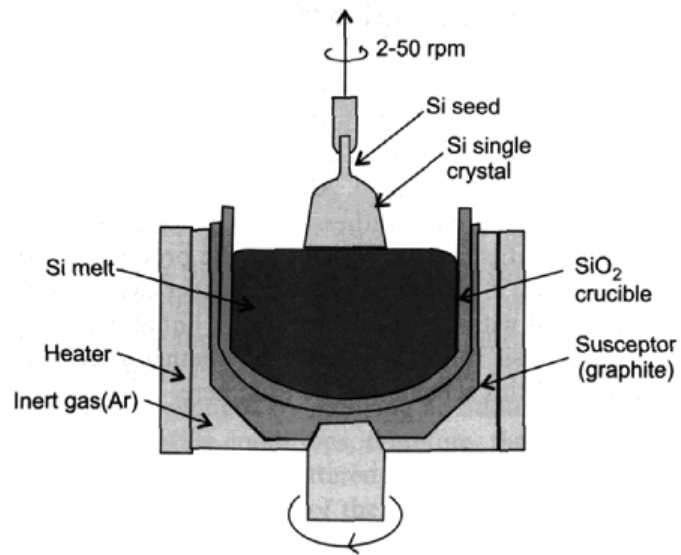




**Jan Czochralski
(1885–1953)**

Příprava monokystalů

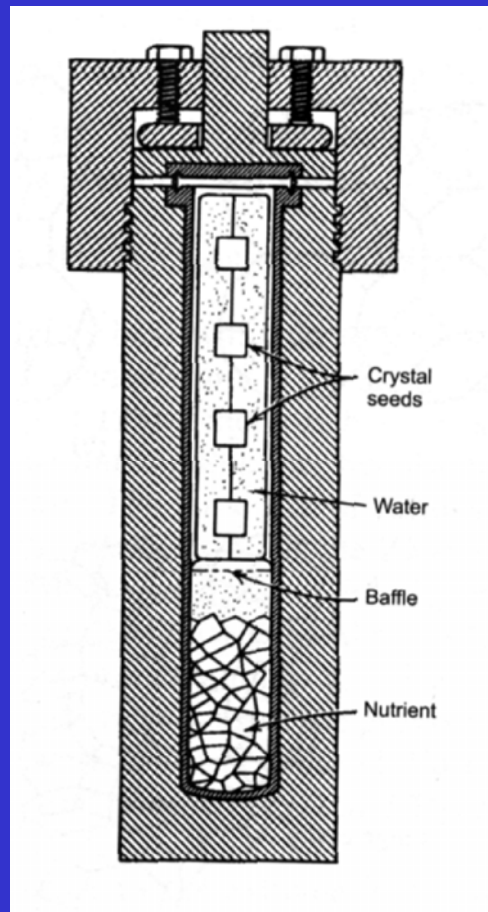
monokystal Si
průměr = 300 mm
délka = 2 m
m = 265 kg



Hydrotermální metoda

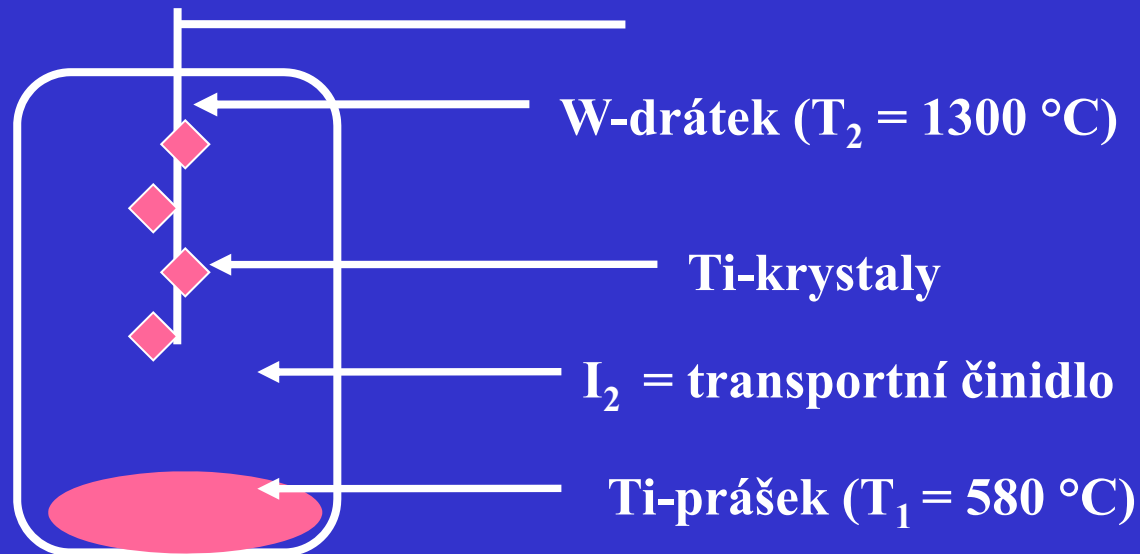
Teplotní gradient
Zárodečný krystal

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



Vysokotlaký autokláv

Van Arkelova metoda



Ti
Bod tání 1668 °C



Rovnovážná reakce, exothermní:

transport z chladnějšího na horký konec

Krystalizace z roztoku

KDP krystaly
(KH_2PO_4)

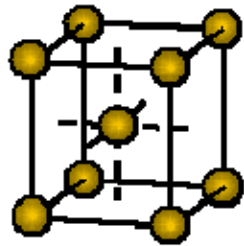
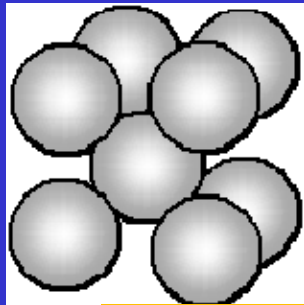
Přesycený roztok

Očkování

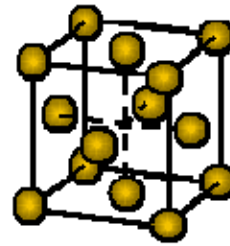
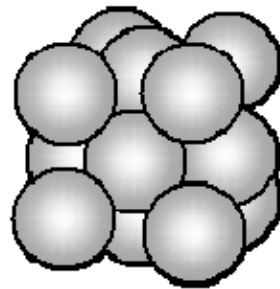
Pomalé chlazení



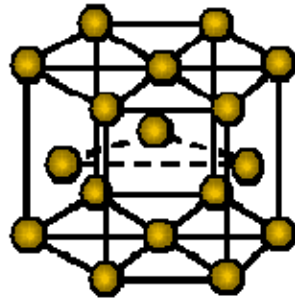
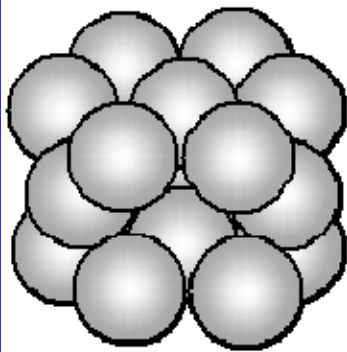
Struktura kovů



BCC



CCP = FCC



HCP

BCC

Tělesně centrovaná kubická mřížka

CCP

**Nejtěsnější kubické uspořádání
= FCC**

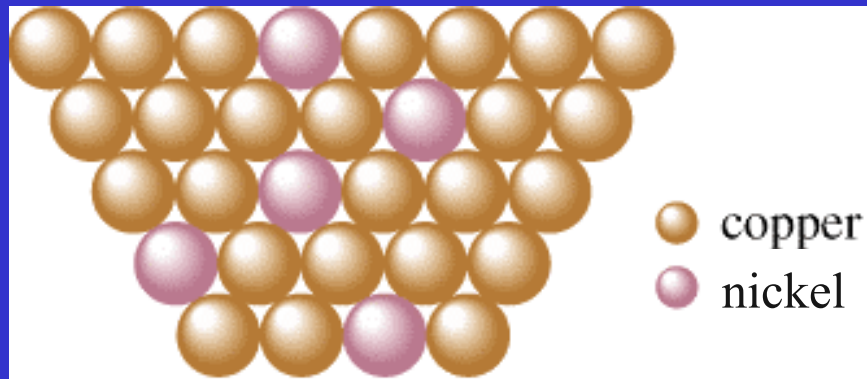
Plošně centrovaná kubická mřížka

HCP

Nejtěsnější hexagonální uspořádání

Slitiny kovů

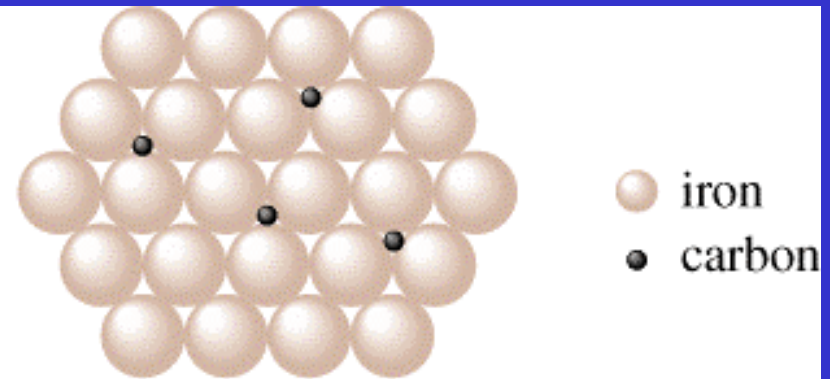
Substituční



Cu-Ni

(a)

Intersticiární



Ocel

(b)

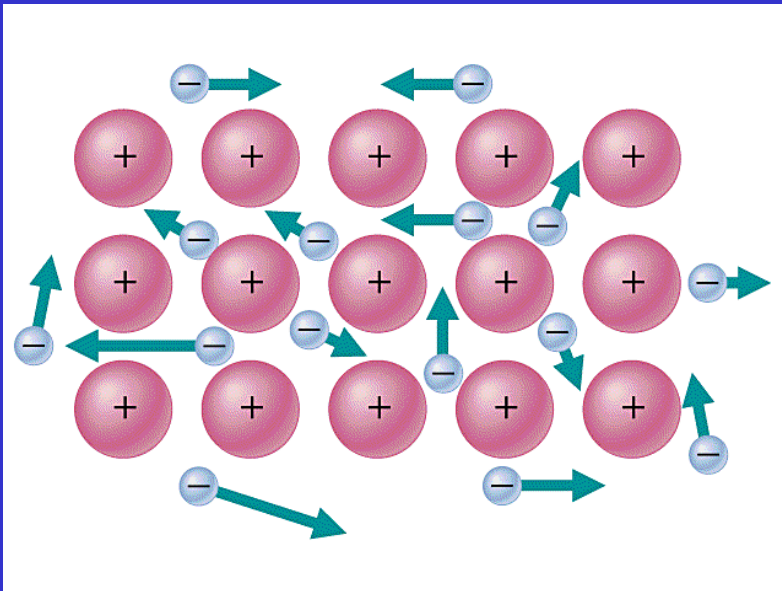
Tuhý roztok
Podobná velikost atomů
Plynulá řada složení
0 - 100 %Cu v Ni

Zaplnění mezer malými atomy
(C, N, H)
Rozpustnost H₂ v Pd
Pokud stálý poměr kov/nekov
Intersticiární sloučenina (Fe₃C)⁶

Kovová vazba

Elektronový plyn

Elektrony se pohybují volně
v poli kladných nábojů jader



Elektrická vodivost:

Elektrický odpor kovu roste s
teplotou – větší kmity atomů

Elektrický odpor kovu roste s
koncentrací nečistot – překážky
pohybu elektronů

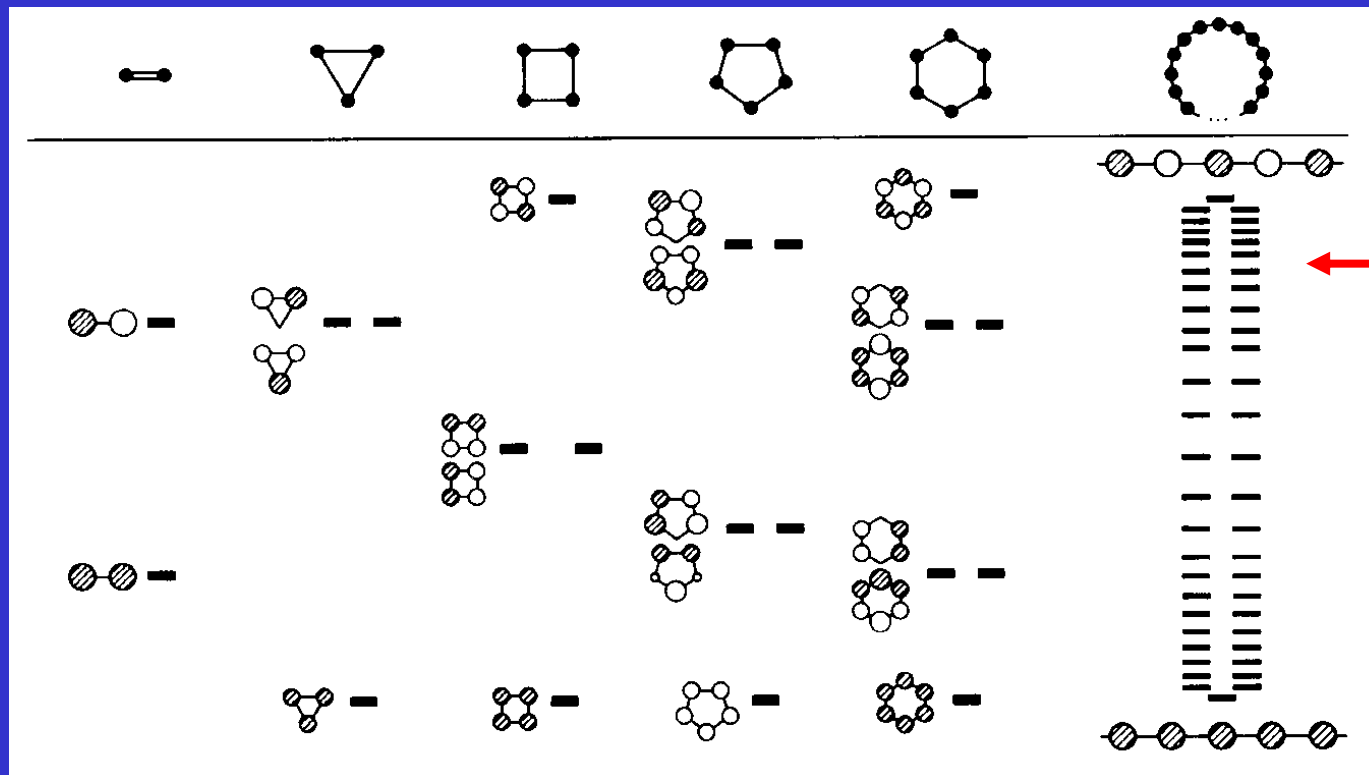
Tepelná vodivost:

Přenos energie elektrony

Pásová teorie

MO pro 2, 3, 4, ..., N_A atomů

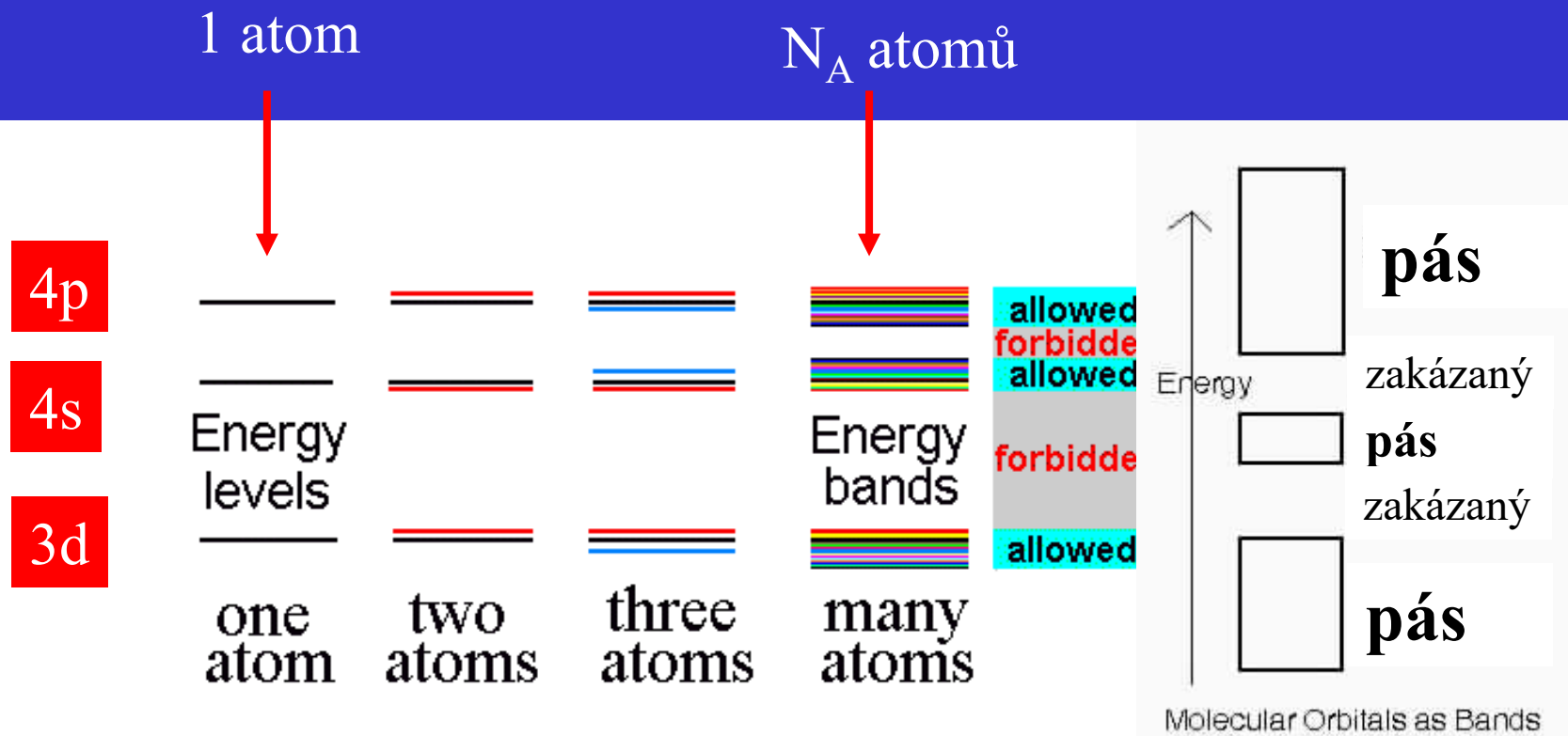
Protivazebné orbitaly = **vodivostní pás**



Mnoho hladin
s velmi
blízkou energií
splyne a
vytvoří pás

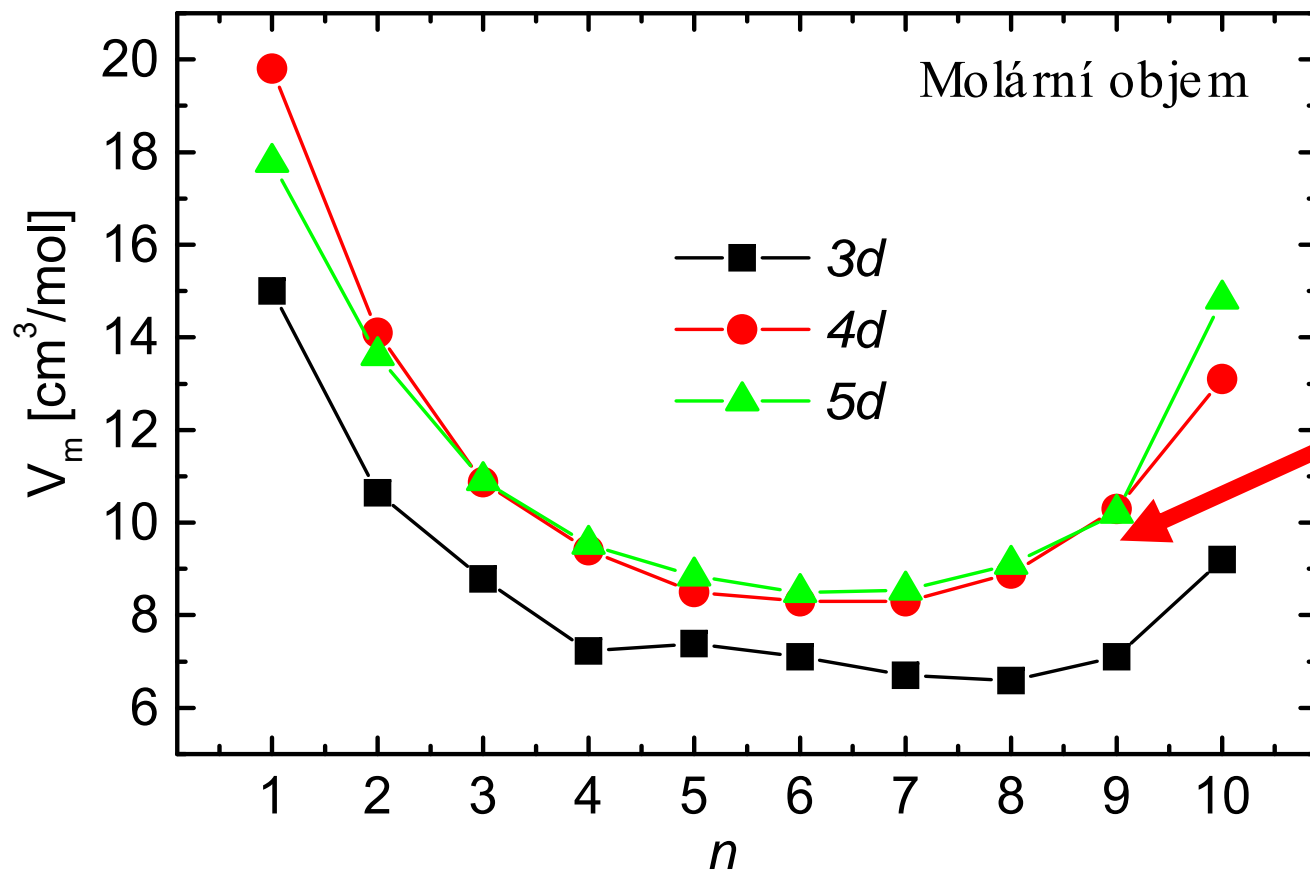
Vazebné orbitaly = **valenční pás**

Pásová teorie



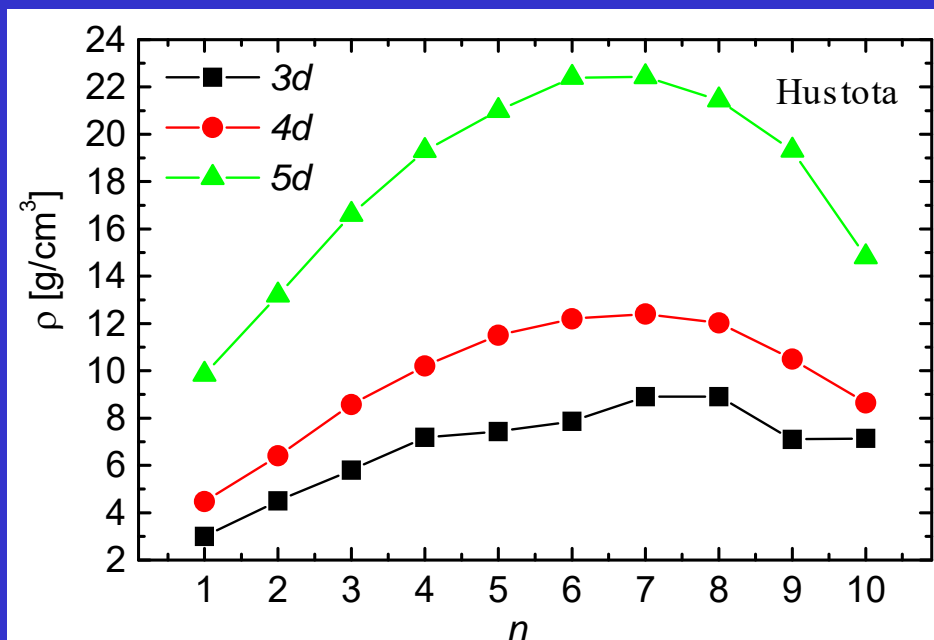
Energie elektronů je kvantována = mohou mít jen určité hodnoty energie, obsazovat jen povolené hladiny, nesmí se vyskytovat v zakázaných pásech

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



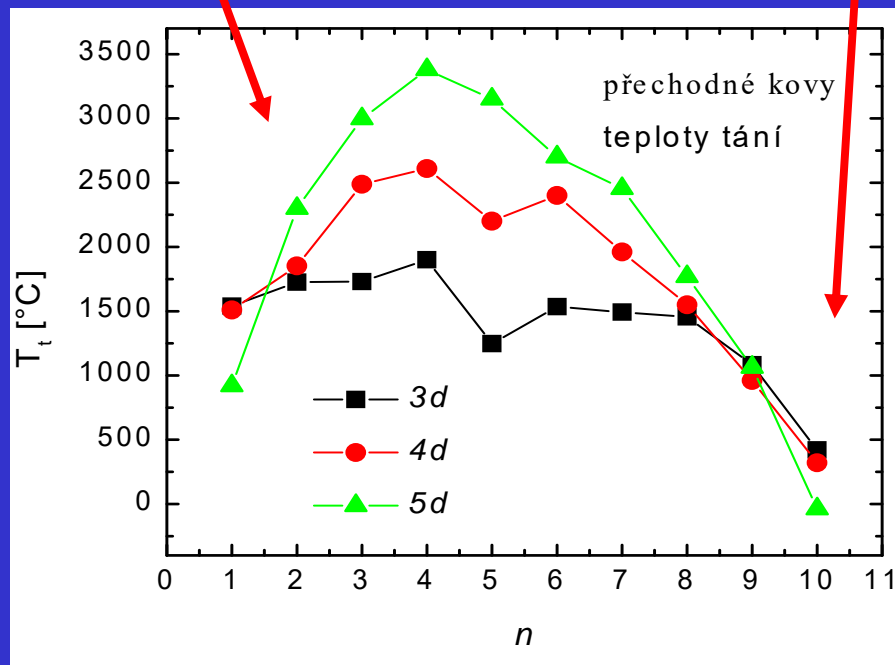
Os 22,5 g cm⁻³

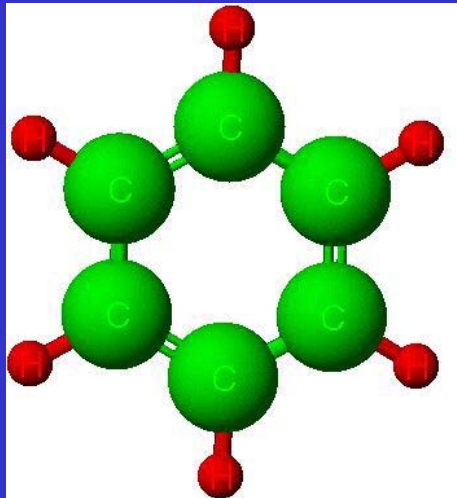
Ir 22,4 g cm⁻³

Teplota tání = Síla kovové vazby

Zaplnování vazebných orbitalů t_{2g} (pásů)

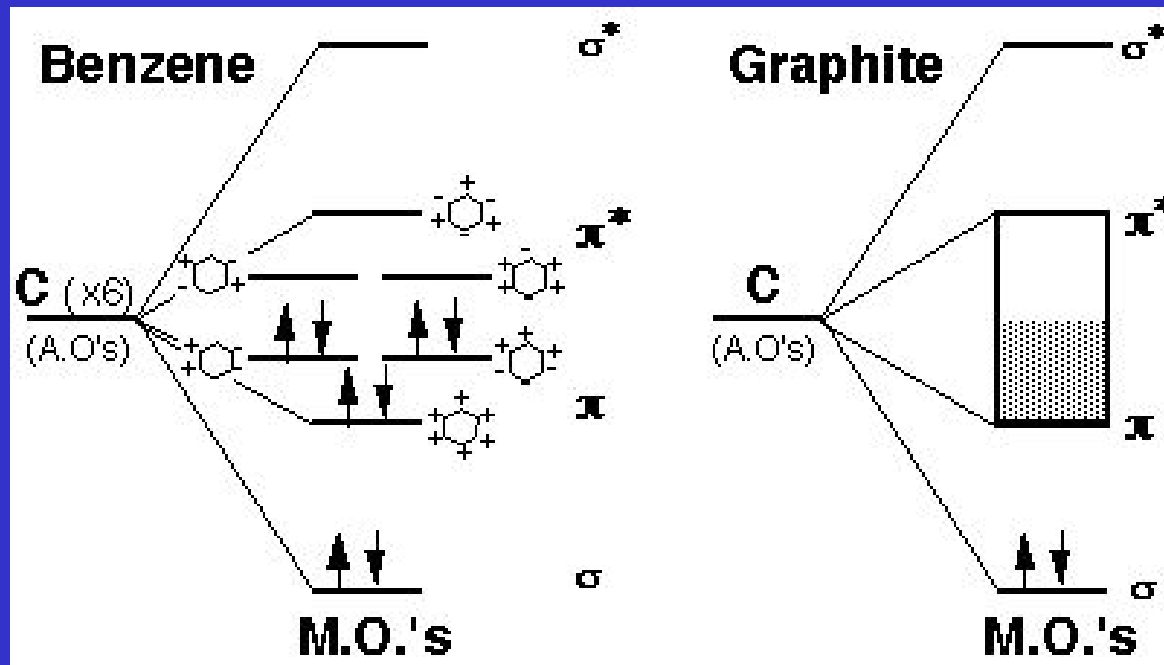
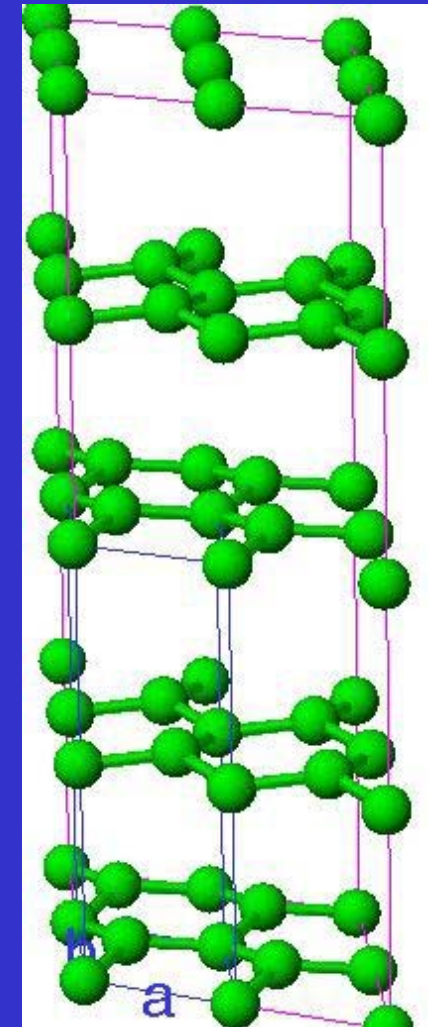
Zaplnování protivazebných orbitalů e_g (pásů)



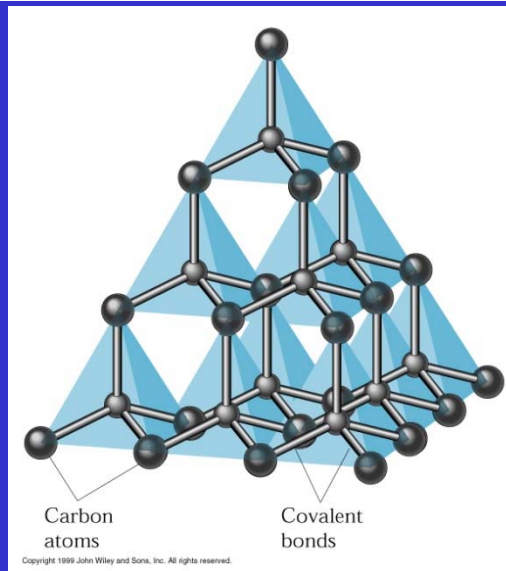
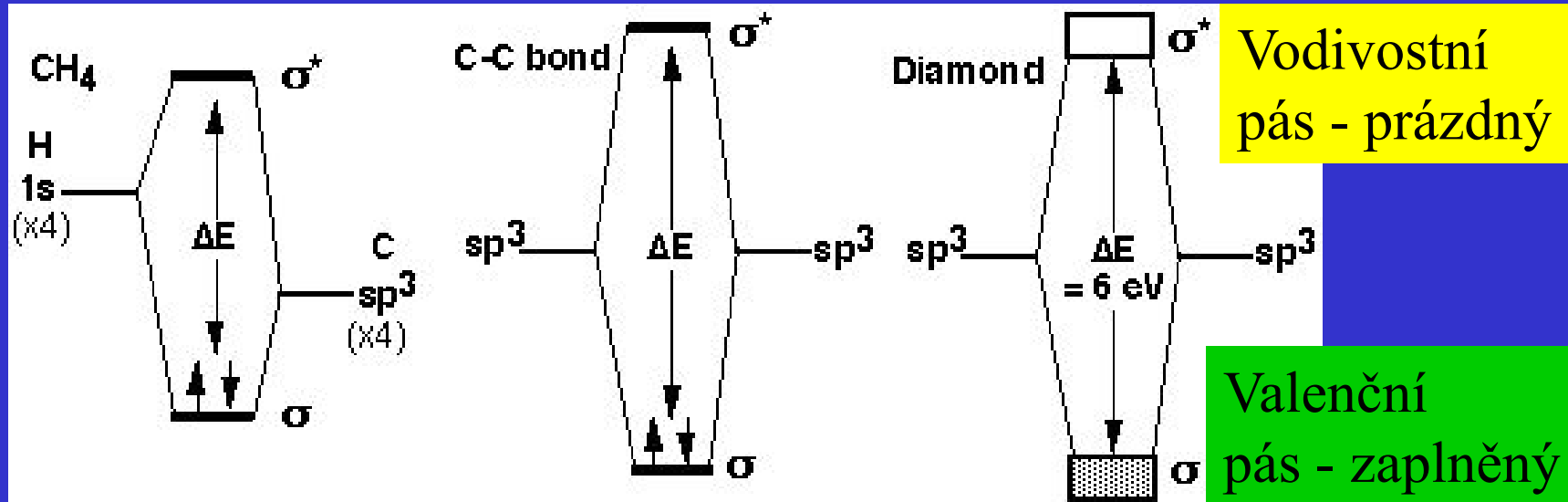


Pásky v grafitu

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



Pásky v diamantu



Diamant je elektricky nevodivý
= izolant

Fermiho hladina

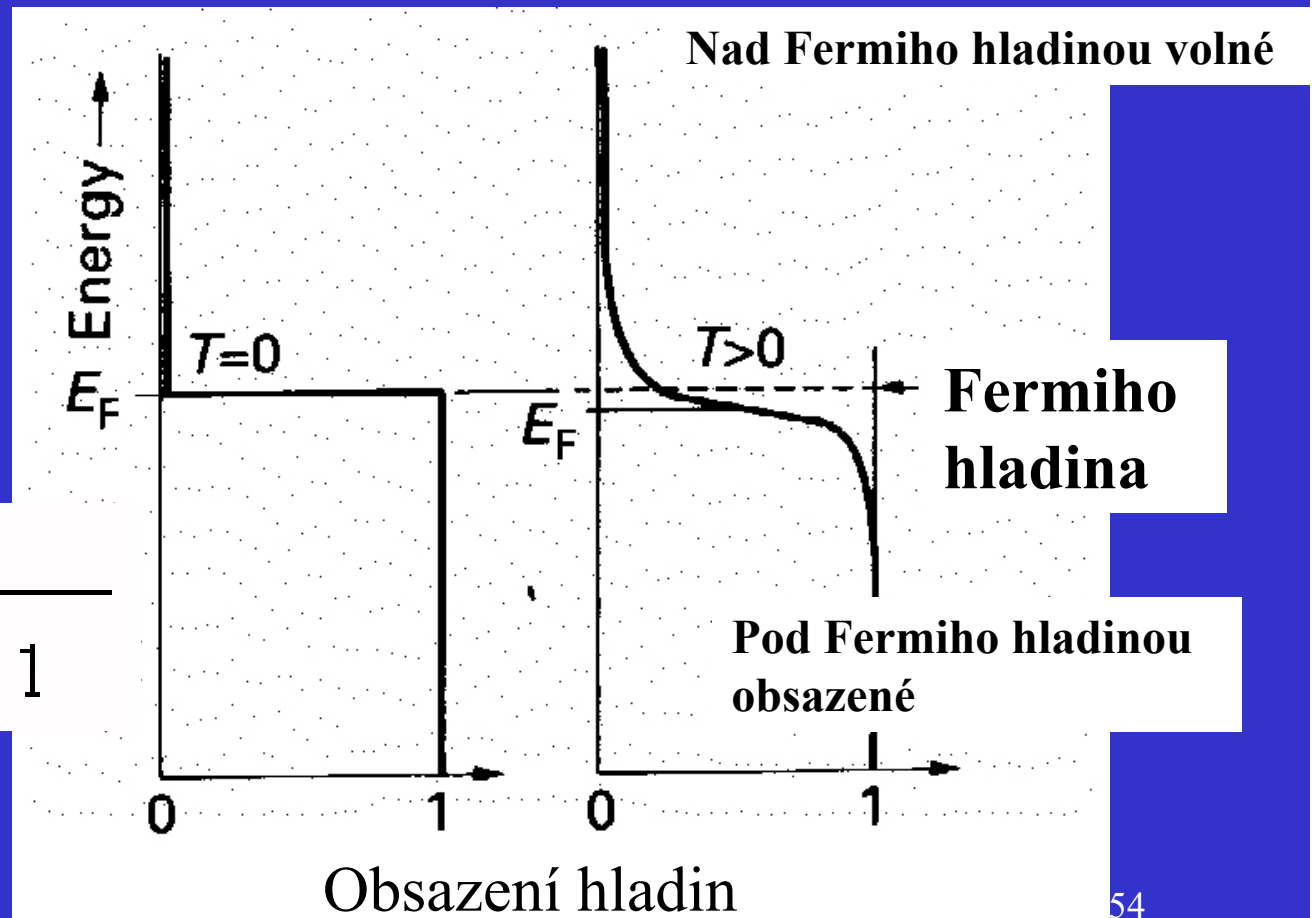
E_f hladina má pravděpodobnost obsazení $1/2$

hladiny

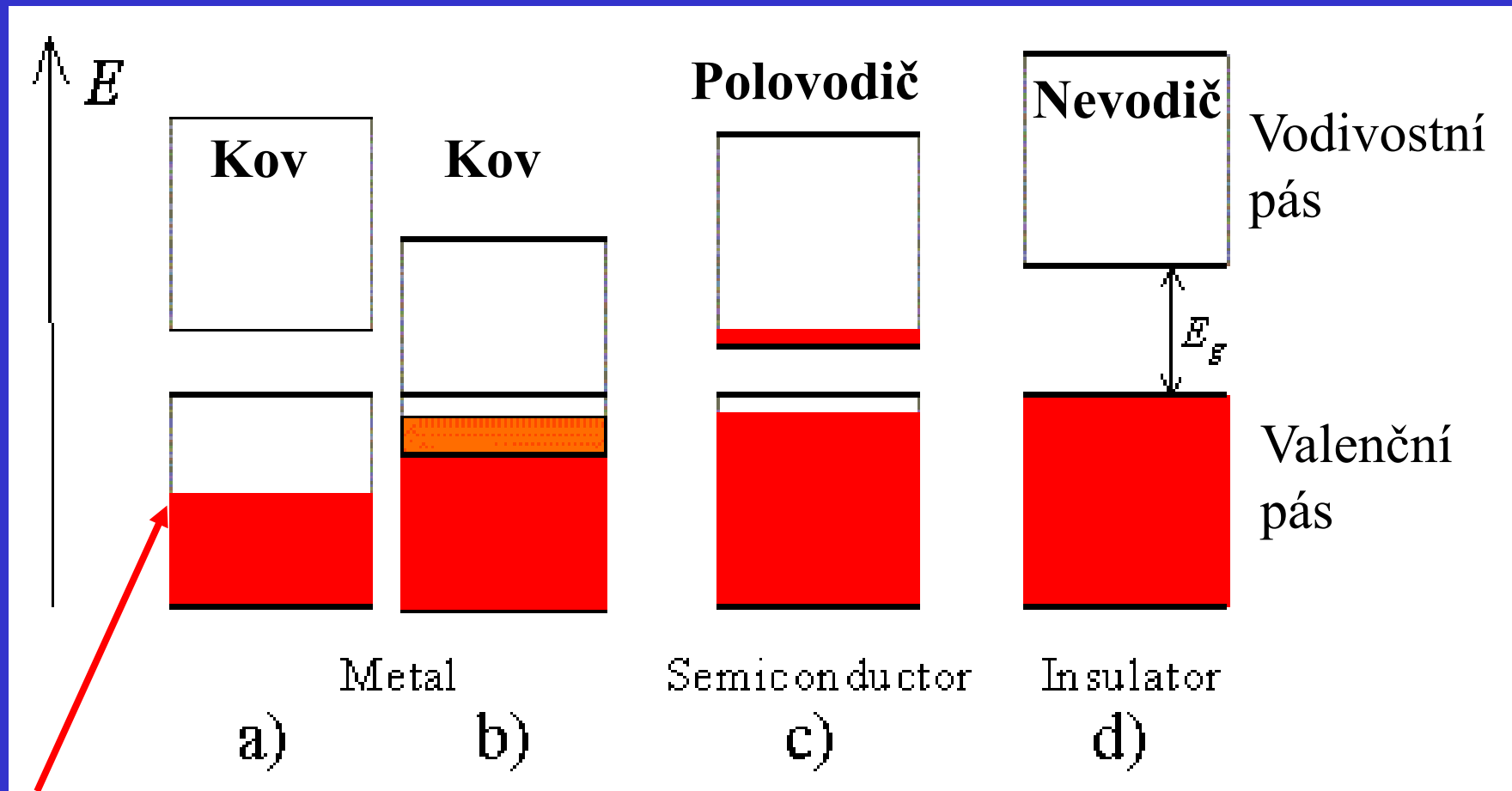
$E < E_f$ obsazené

$E > E_f$ prázdné

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



Kovy, vlastní polovodiče, nevodiče

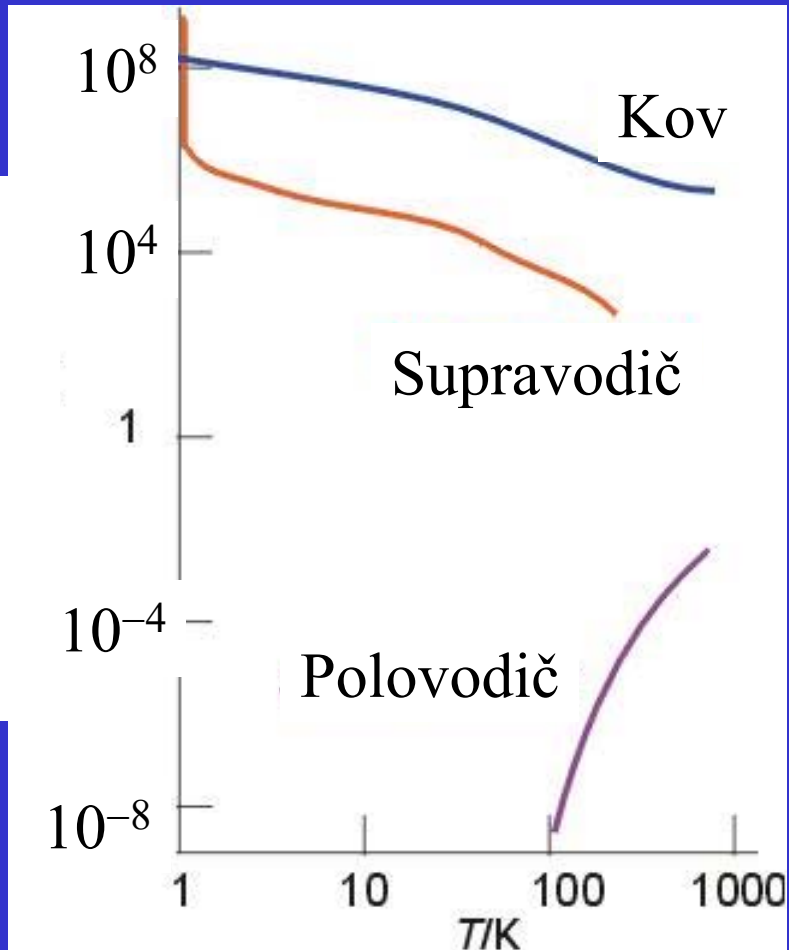


Fermiho hladina

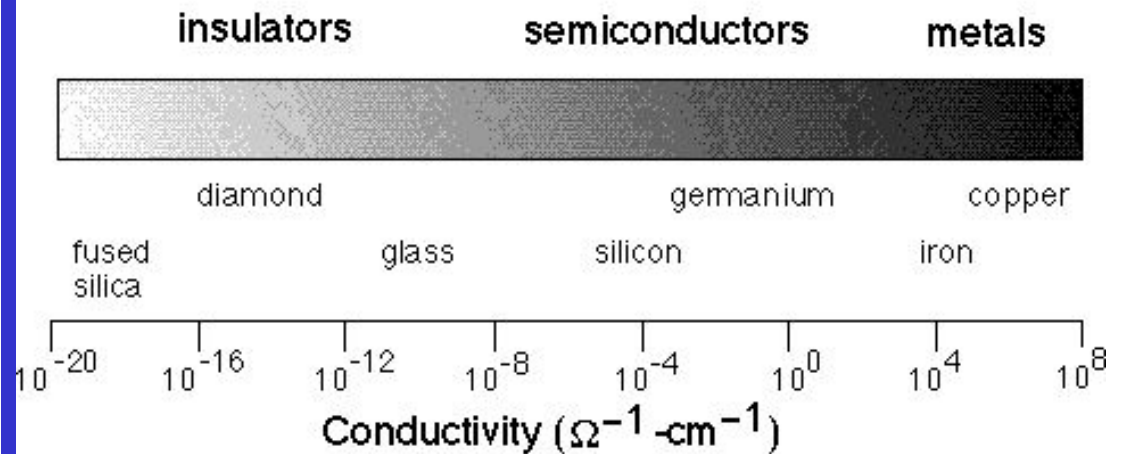
$$R = \frac{1}{\Sigma}$$

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