

Struktura a vlastnosti látek

Část 1, úvod, skupenství a fáze

Struktura a vlastnosti látek

Naším tématem nebude struktura jádra atomu, atomů ani molekul, budeme se věnovat makroskopickým systémům složeným počtu atomů přibližně řádově rovno Avogadrovu číslu.

strukturu látek (na všech úrovních) určují vazebné interakce (budeme jim věnovat samostatnou kapitolu).

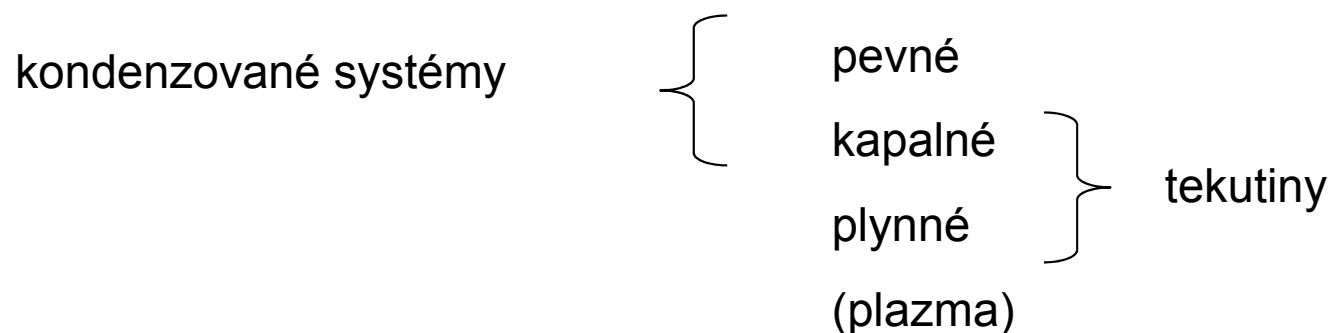
Energie vazeb:

- nukleony v jádře 1 (H) – 9 (Fe) MeV/částici
- elektrony v atomu 4 – 25 eV
- chemická vazba v molekule 3 – 4 eV (iontová nebo kovalentní vazba)
- vazba mezi molekulami 0,01 – 0,1 eV (van der Waalsovy síly)

kinetická energie částice při pokojové teplotě 0,03 eV

tedy tepelný pohyb za pokojové teploty: nerozbije jádro, neionizuje atom, nerozloží molekulu ale může narušit mezimolekulární interakce, (nebo slabé meziatomární interakce – rtuť).

podle kvantitativního vztahu mezi vazebnými energiemi a energií tepelného pohybu se makroskopický systém látky vyskytuje v některém z tzv. skupenství látky:



Například za pokojové teploty (a vhodného tlaku) mohou být kapaliny látky s rigidními molekulami a slabými mezimolekulárními vazbami (voda) nebo se slabou vazbou mezi atomy (rtuť – pseudoinertní plyn).

Pozn. 1. Rtuť má zaplněny všechny orbitály až do 6s. Plynná rtuť netvoří dvouatomové molekuly a zůstává jako jednoatomární plyn, podobně jako inertní plyny.

Pozn. 2. Atomy hélia se přitahují velmi slabými van der Waalsovými silami. Za nulového tlaku helium neexistuje v pevném skupenství za žádné teploty

Pozn. 3. Někdy se pojem **skupenství** zaměňuje s pojmem **fáze**. Fáze je však obecnější. Např. různé krystalografické modifikace jsou různé fáze téže látky, ovšem vždy pevného skupenství.

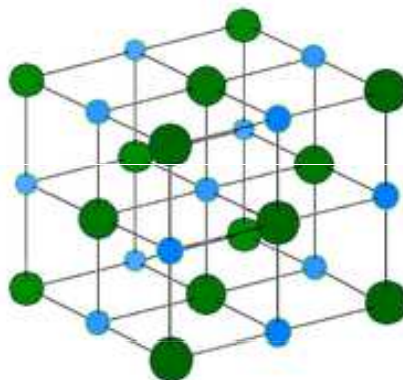
pevné látky

atomy (molekuly) mají pevnou střední polohu v prostoru, pohyb se omezuje na kmitání kolem rovnovážných poloh (a pomalou difúzi)

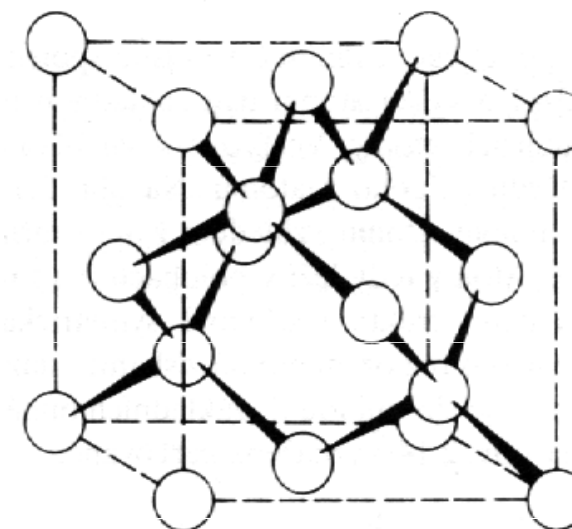
pevné látky mají téměř stálý tvar a objem (velké moduly pružnosti)

Příklady:

pevný krystal křemíku:
atomy jsou pevně vázány
směrovými kovalentními
vazbami



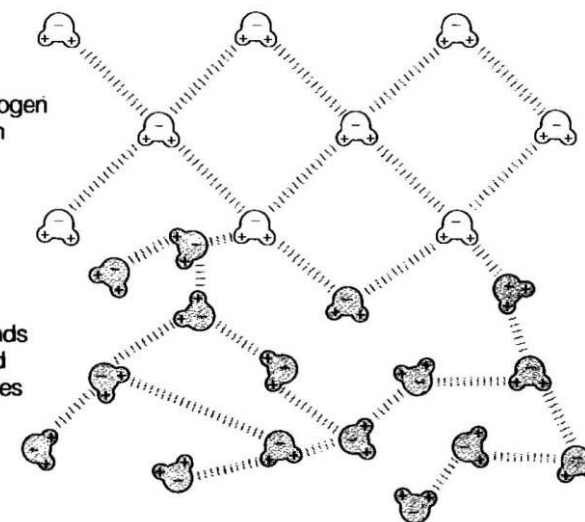
krystal NaCl: pevná
iontová vazba, nejsou zde
identifikovatelné molekuly
jako entity



hexagonální krystal ledu:
rigidní molekuly vody jsou
vázány relativně silnými
vodíkovými vazbami

Ordered hydrogen
bonds in open
grid of ice

Less ordered
hydrogen bonds
between liquid
water molecules



kapaliny

molekuly (voda) nebo atomy (rtuť) jsou vázány relativně slabými silami (srovnatelnými s energií tepelného pohybu)

molekuly (atomy) nejsou vůči sobě fixovány do neměnných poloh, ale pouze do přibližně konstantních vzdáleností.

kapaliny mají téměř stálý objem, ale nestálý tvar. Jsou málo stlačitelné (moduly objemové pružnosti jsou srovnatelné s pevnými látkami)

kapaliny mají větší koeficient teplotní roztažnosti než pevné látky, slabší interakce, větší posuv střední mezimolekulární (atomové) vzdálenosti než u pevných látek.

model ideální kapaliny: dokonale nestlačitelná, bez vnitřního tření (nulová viskozita)

plyny

velmi slabá interakce mezi molekulami (atomy)

dobrá stlačitelnost, nestálý objem ani tvar

model ideálního plynu: neinteragující molekuly (s výjimkou pružných srážek)

stavová rovnice ideálního plynu

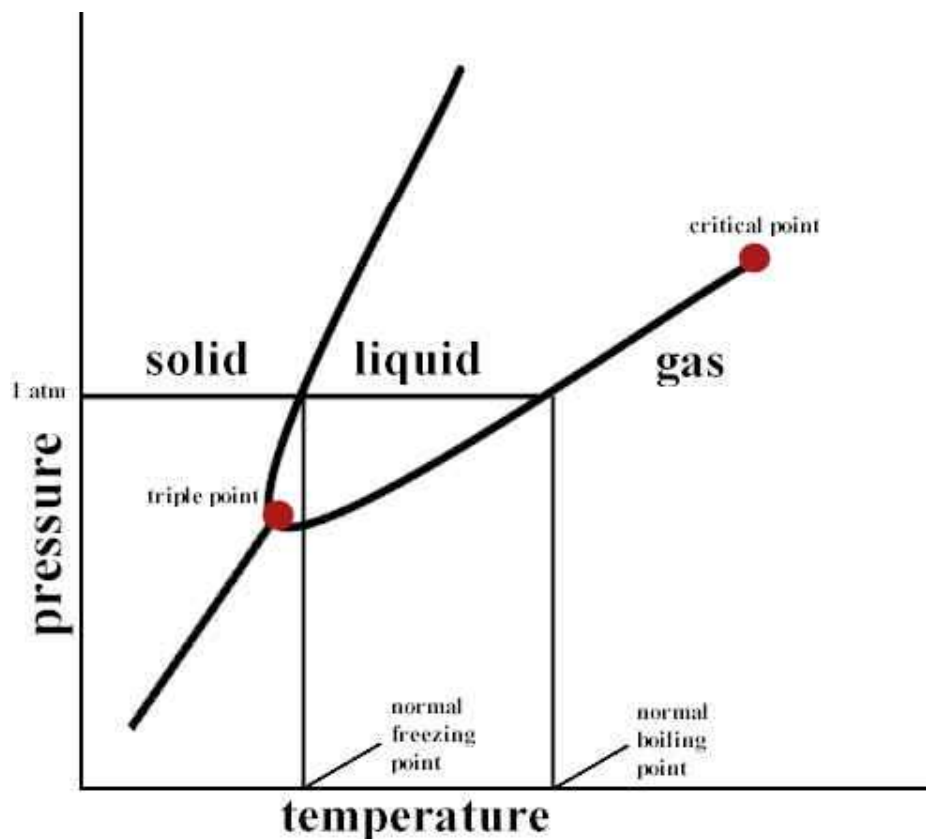
$$pV = nRT$$

stavová rovnice reálného plynu –
van der Waalsova rovnice

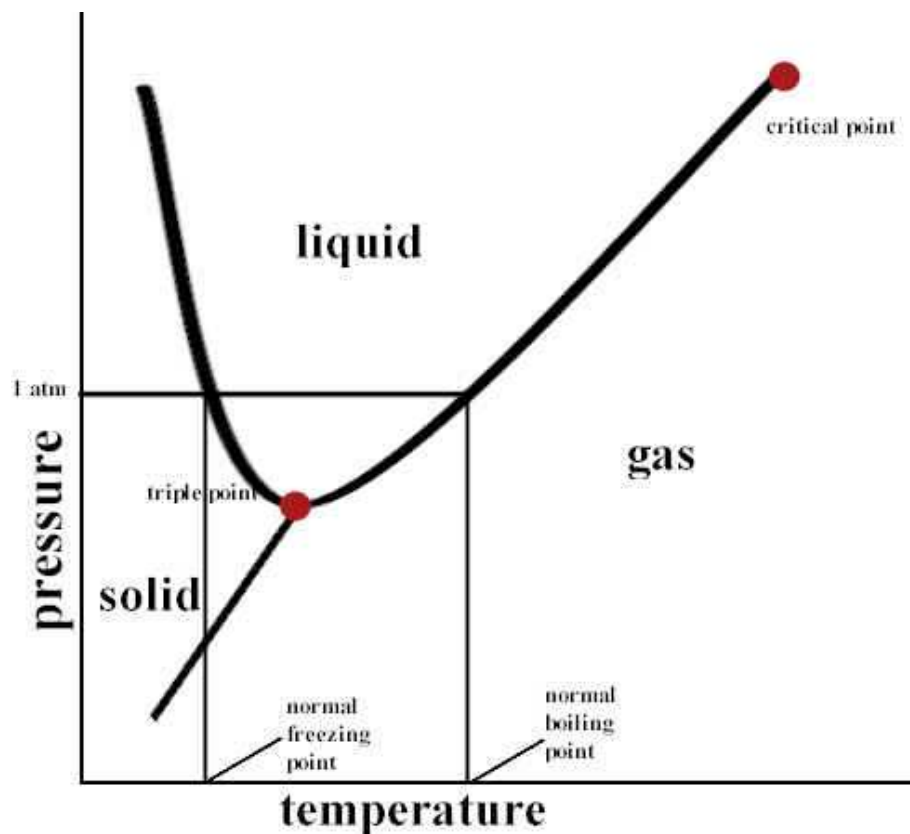
$$\left(p + n^2 \frac{a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

Změny skupenství, fázový (pT) diagram

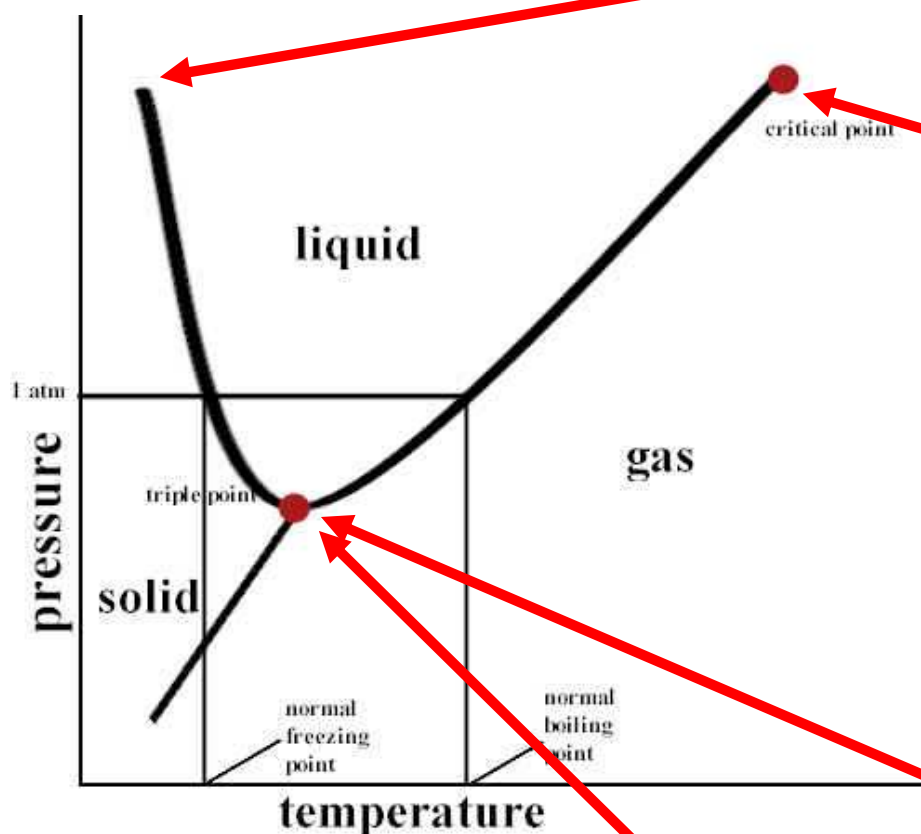
obvyklá látka



voda



fázový diagram vody



nejnižší teplota kapalné vody -22°C při 207.5 MPa

nejvyšší teplota kapalné vody 373.946°C, >22.064 MPa

nejvyšší tlak kapalné vody ~12 GPa při 373.946°C

kritický bod 647.096 K, 22.064 MPa, 322 kg m⁻³

nejnižší tlak kapalné vody 611.657 Pa při 0.01°C

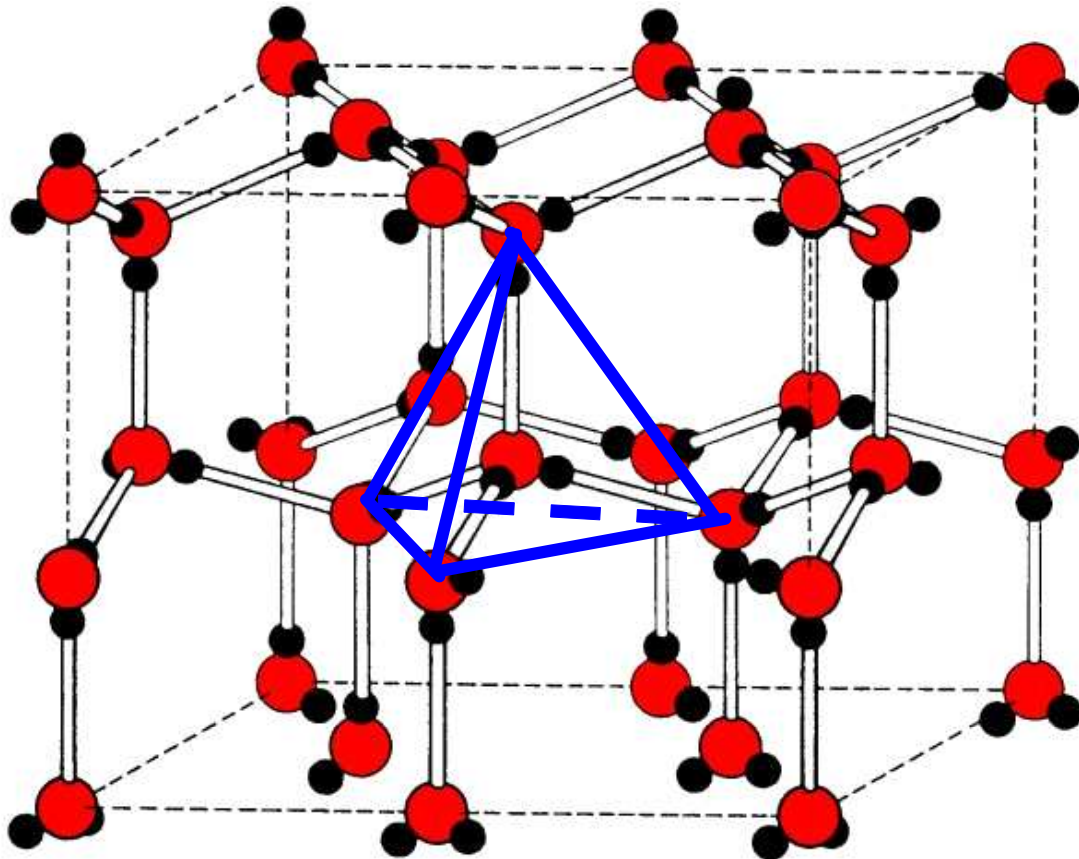
trojný bod vody 0.01°C (273.16 K dříve stanoven definitoricky), 611.657 Pa,

[kritický bod etheru](#)

anomálie vody

led má menší hustotu než kapalná voda

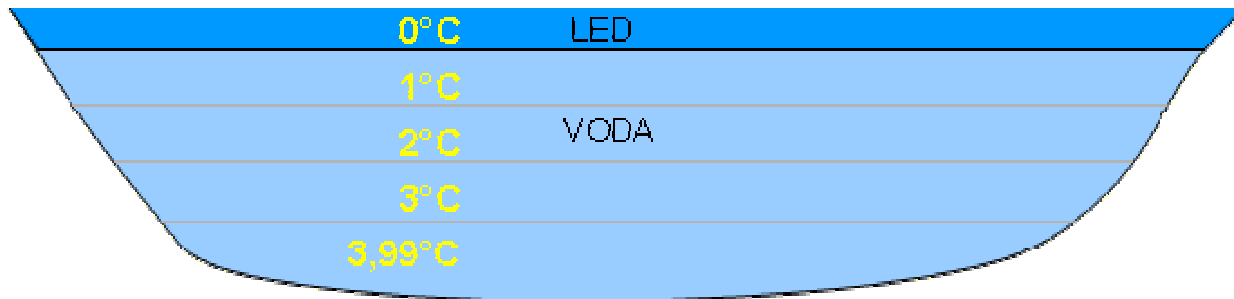
hustota ledu při 0 °C: 916,7 kg/m³



anomálie vody

voda má největší hustotu pro teplotu 4°C

hustota vody při 3,984 °C: 999,972 kg/m³



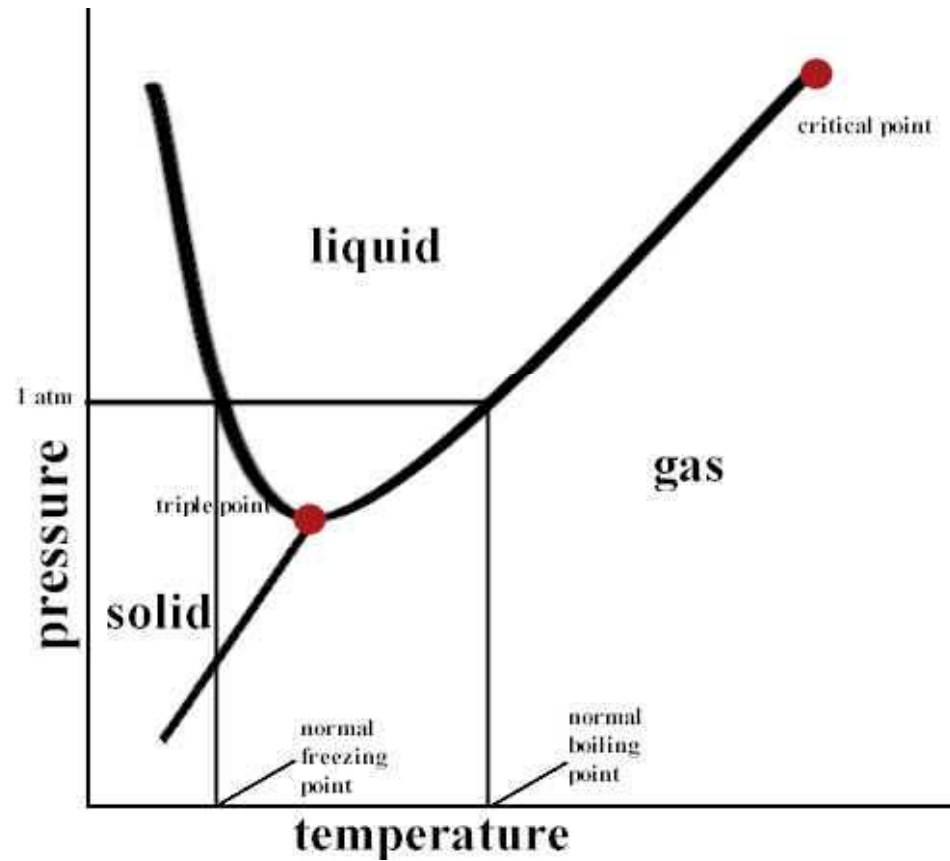
anomálie vody

v oblasti 0 – 4°C má voda záporný koeficient teplotní roztažnosti, pro $T = 4^\circ\text{C}$ je koef. teplotní roztažnosti nulový

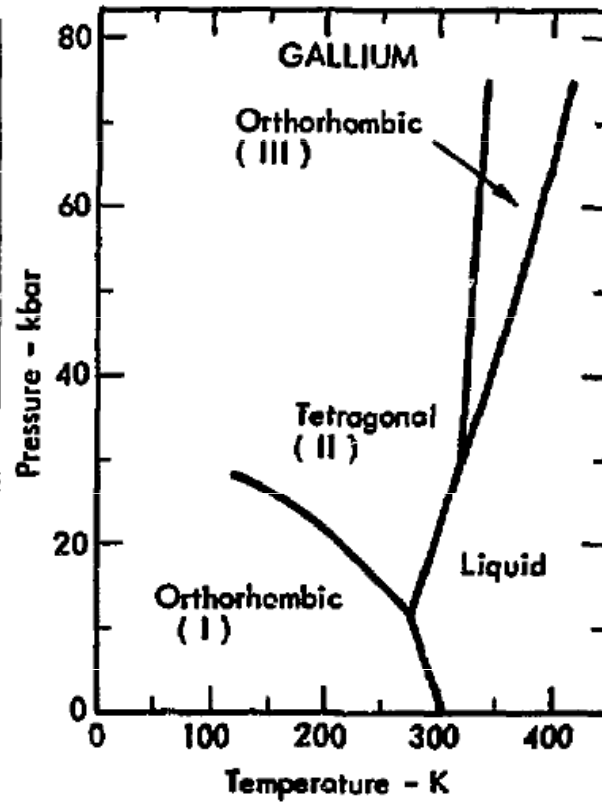
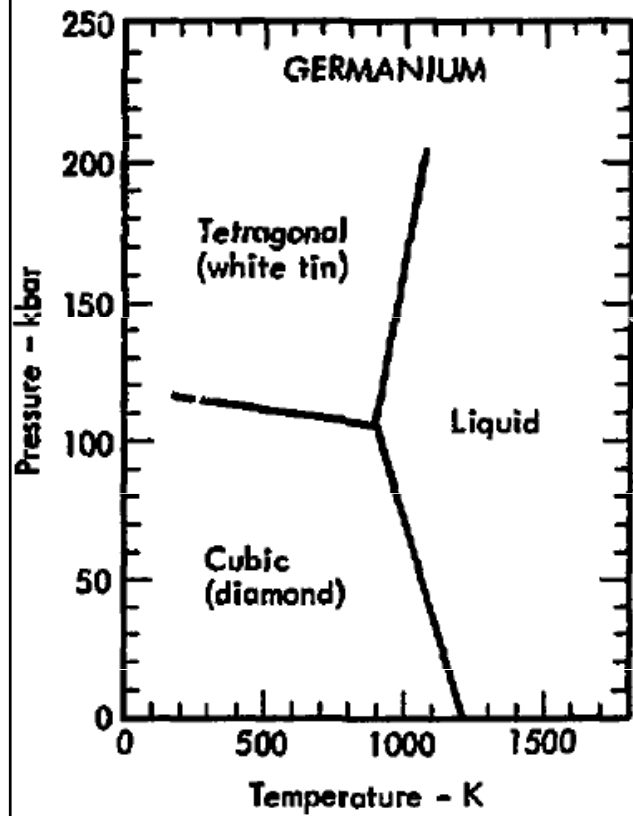
kondenzované fáze vody s největší a nejmenší hustotou jsou od sebe vzdáleny 4°C

anomálie vody

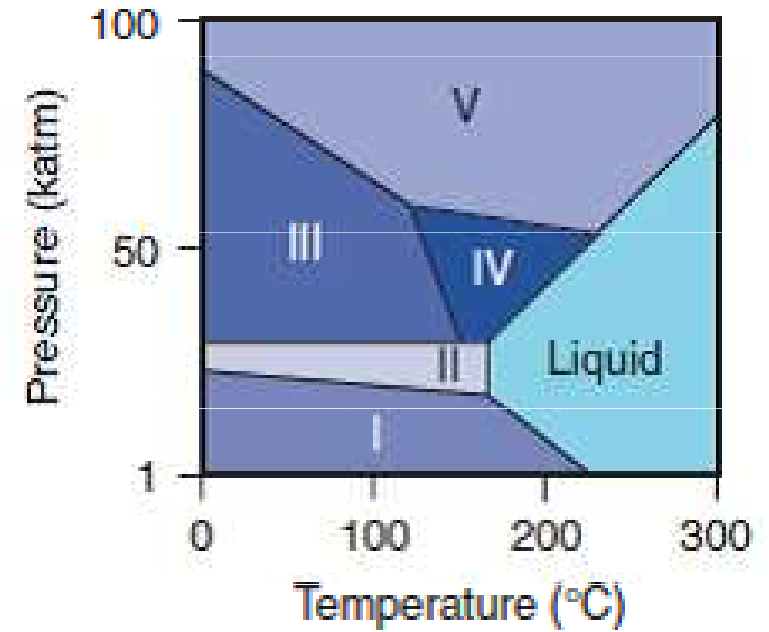
zvyšování tlaku **snižuje** bod tání – regelace ledu



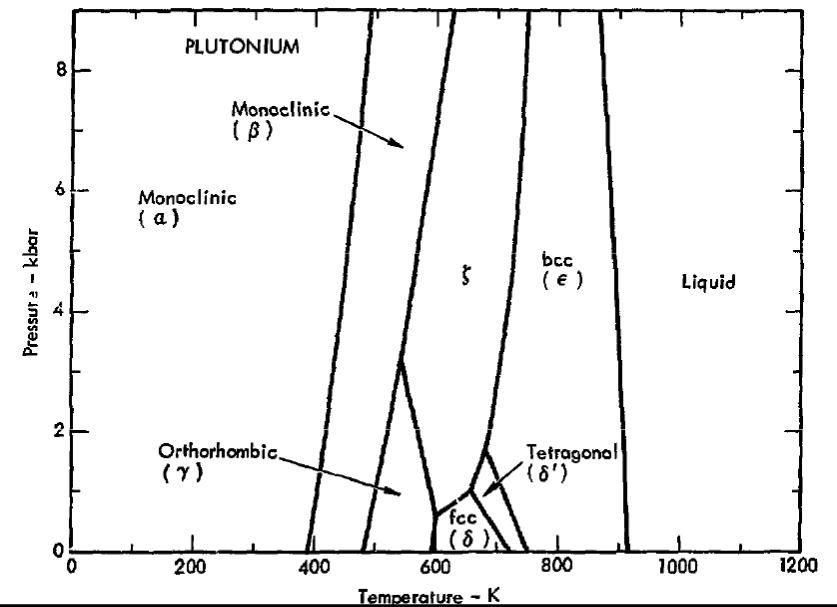
I jiné látky vykazují anomální vlastnosti



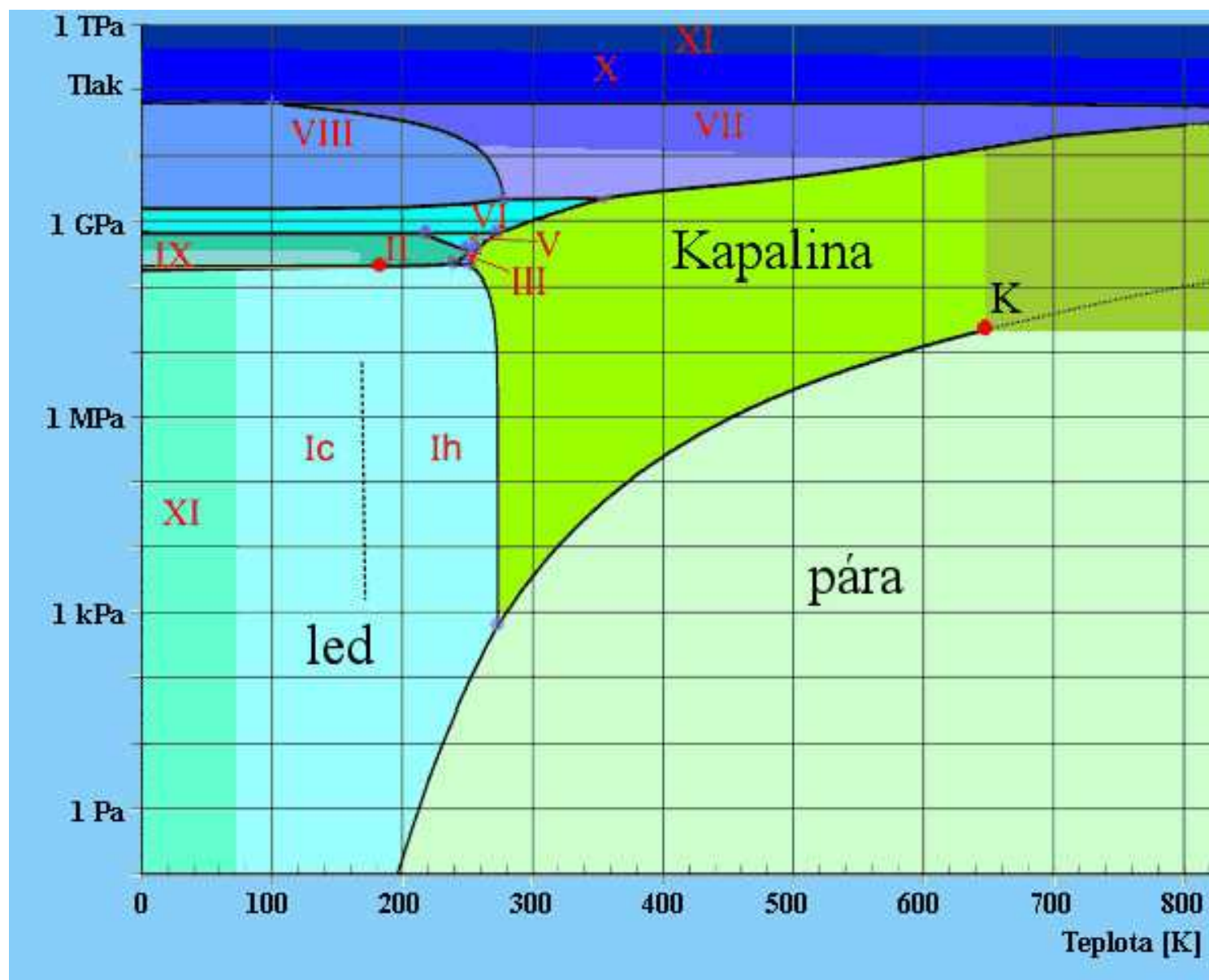
bismut



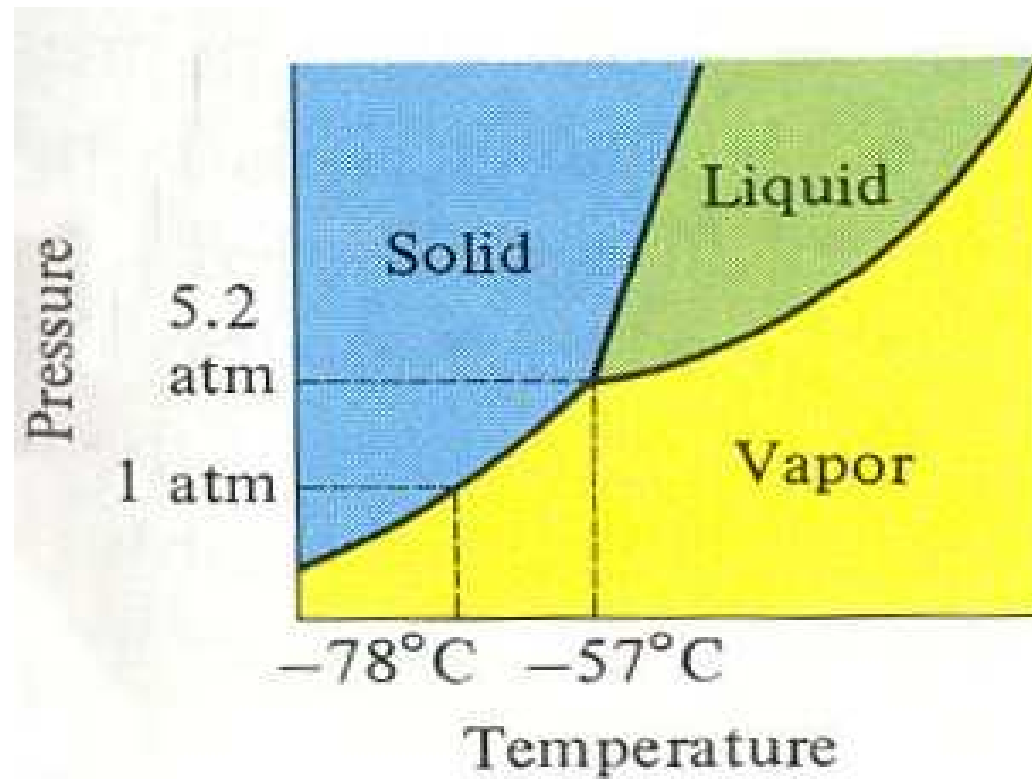
ale je jich jen málo



fázový diagram vody: mnoho fází v pevném skupenství



fázový diagram CO₂



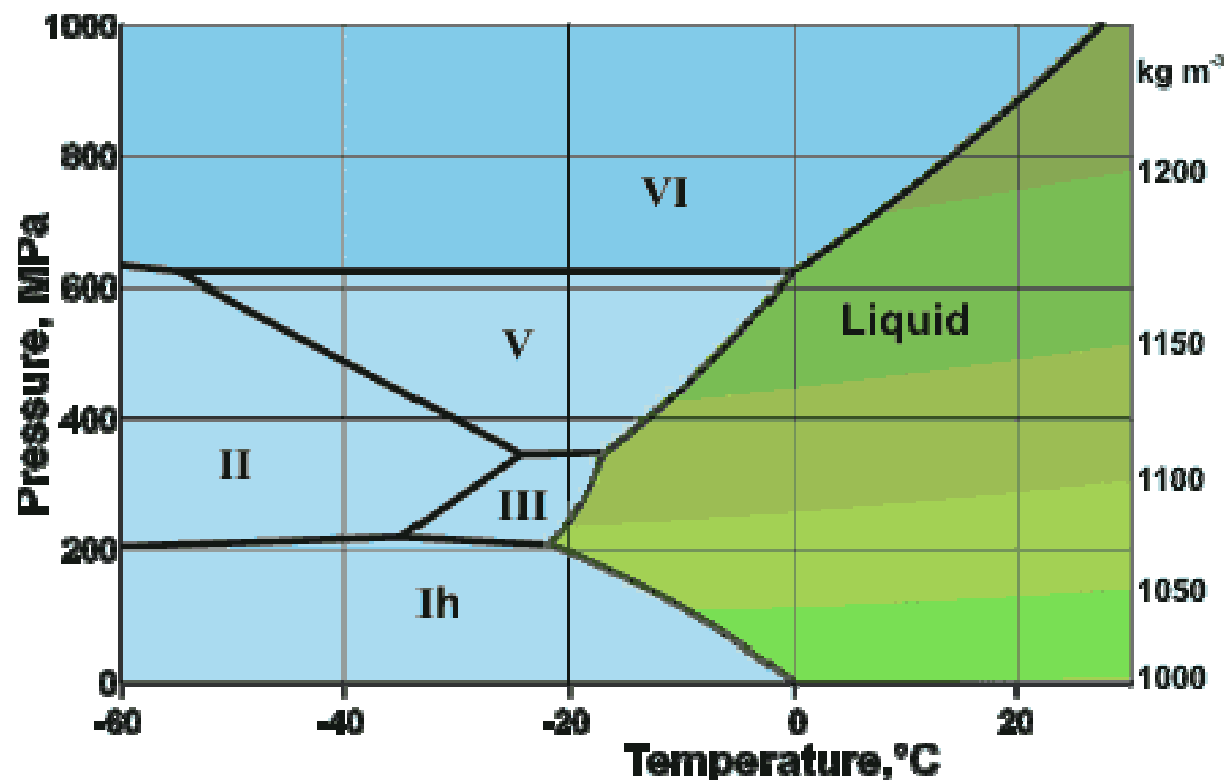
Oxid uhličitý neexistuje za normálního tlaku v kapalném skupenství.

Proč led klouže?

1) Pod bruslemi za vyššího tlaku taje.

Tři hypotézy:

fázový diagram vody



Otázka: Na výše uvedeném diagramu chybí plynná fáze. Jak je to možné?

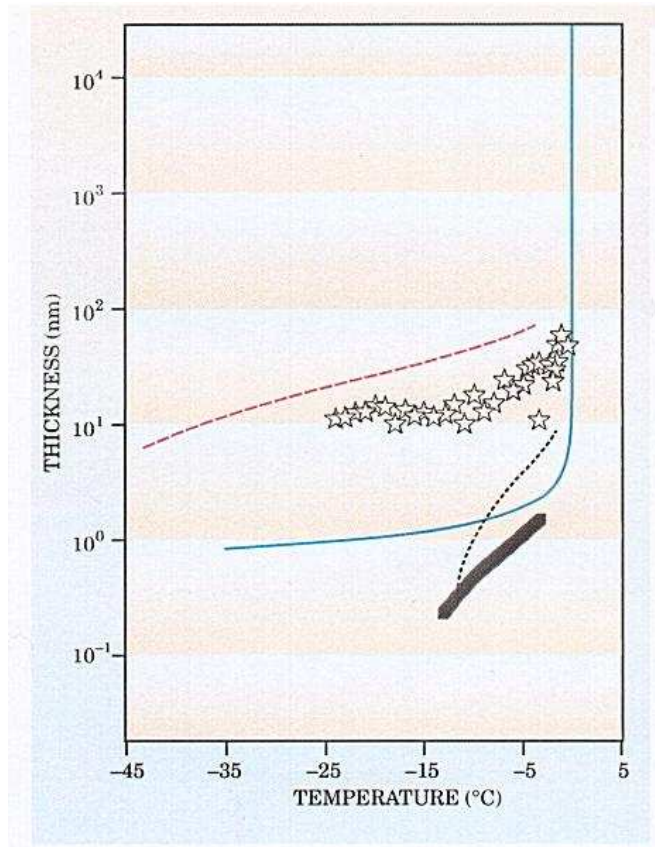
Úkol: S pomocí fázového diagramu vody odhadněte snížení teploty tání pod noži bruslaře. Je možné vysvětlit klouzavost ledu tímto efektem?

Proč led klouže?

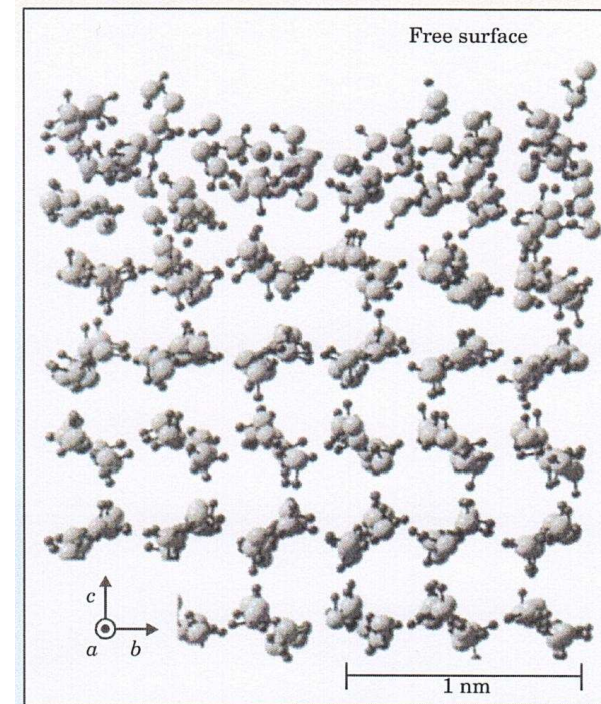
2) Třením se ohřívá a taje.

Proč led klouže?

3) Na povrchu ledu je (vždy) tenká vrstva vody.



Tloušťka kapalné vrstvy vody v závislosti na teplotě určená různými experimentálními metodami: proton backscattering (červená), rtg rozptyl (obě černé), AFM (hvězdy) a regelace ledu (modrá).



December 2005 Physics Today 53

Povrch ledu s kapalnou vrstvou při teplotě – 20°C, simulace molekulární dynamiky.

bruslit lze i při – 30°C

Tuto vlastnost nemá jen led, ale i řada jiných látek v blízkosti teploty tání (10 - 100 °C pod touto teplotou) : olovo, cín, zinek, kadmium,.

Povrchové napětí

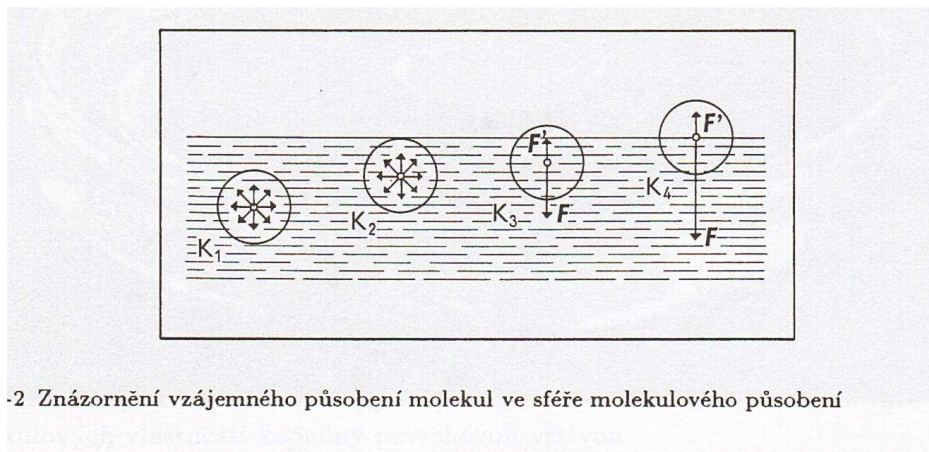
povrch kapaliny se chová tak, jako by byl potažen pružnou blánou.



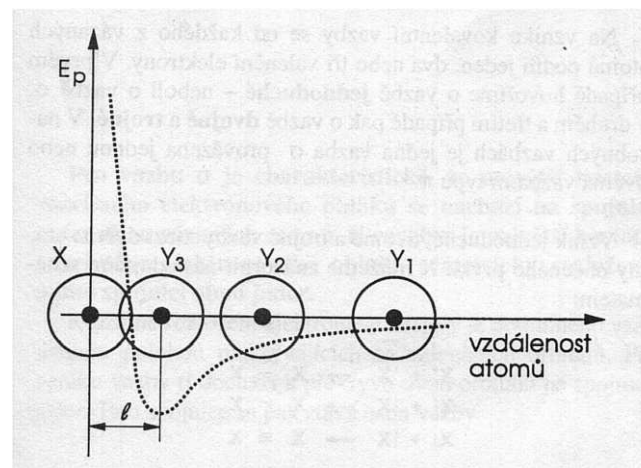
Povrchové napětí je důsledkem mezimolekulární interakce

obvyklý učebnicový výklad je však diskutabilní a nevysvětluje přítomnost povrchové síly v rovině povrchu!

z učebnice fyziky pro gymnázia:



výslednice sil nemůže mířit dovnitř kapaliny, protože podle 2.NZ by molekula tímto směrem musela zrychlovat!



Chemie pro gymnázia 1, str. 35

Wikipedie:

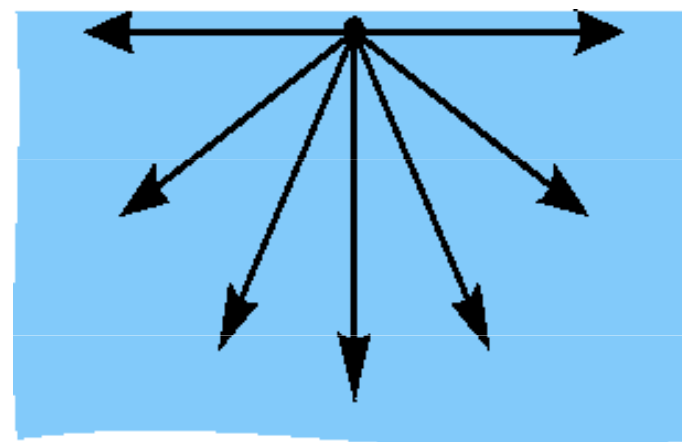
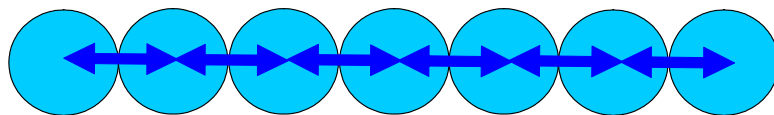


Schéma přitažlivých sil působící na částici (molekulu nebo atom) v povrchové vrstvě. Odpudivé síly **nejsou znázorněny!**

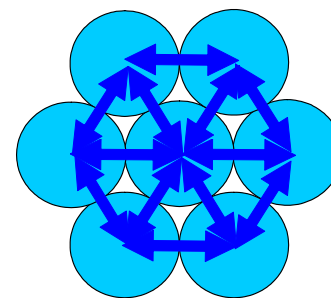
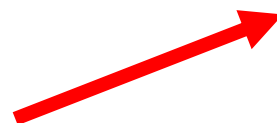
alternativní výklad povrchového napětí

příčina vzniku: interakce mezi molekulami

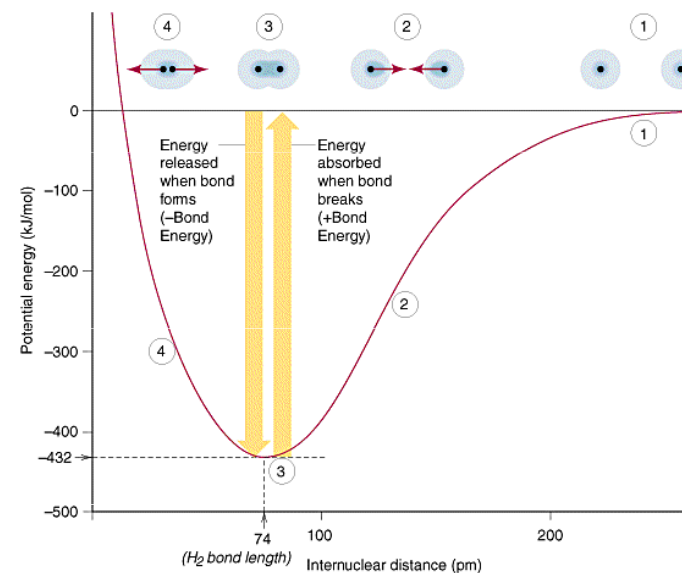
vytvoření každé vazby – snížení energie



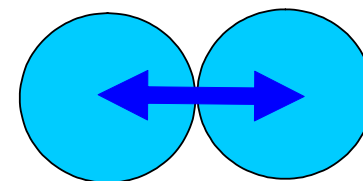
výhodnější konfigurace



vazebná energie

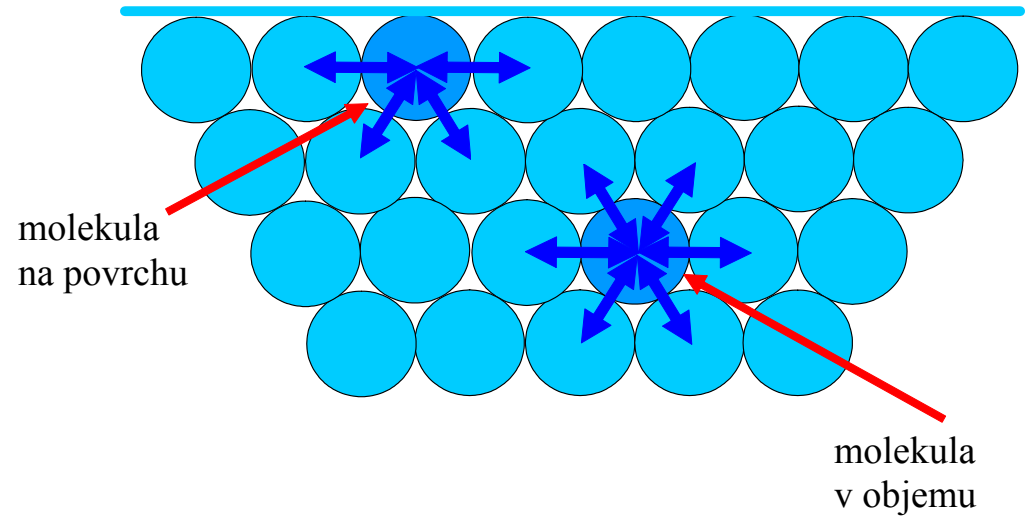


vazba



povrch kapaliny

rozhraní kapalina – stěna nádoby



snaha zmenšit energii = snaha zmenšit povrch

povrchové napětí => povrchová energie

$$E_p = \sigma \cdot S$$

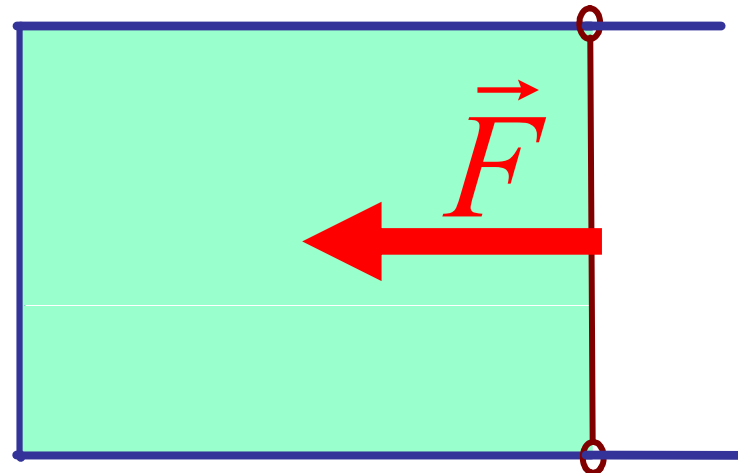
látka	σ [J/m ²]
voda	$76 \cdot 10^{-3}$
etanol	$22 \cdot 10^{-3}$
rtuť	$476 \cdot 10^{-3}$

Jak vysvětlíme existenci síly rovnoběžné s povrchem kapaliny?

Povrchovou energii lze zmenšit pouze zmenšením plochy.

Jaký směr musí mít síla, jejíž působením dojde ke zmenšení plochy povrchu?

takový!



Vztah mezi povrchovým napětím a silou povrchového napětí

působením vnější síly zvětšujeme plochu povrchu

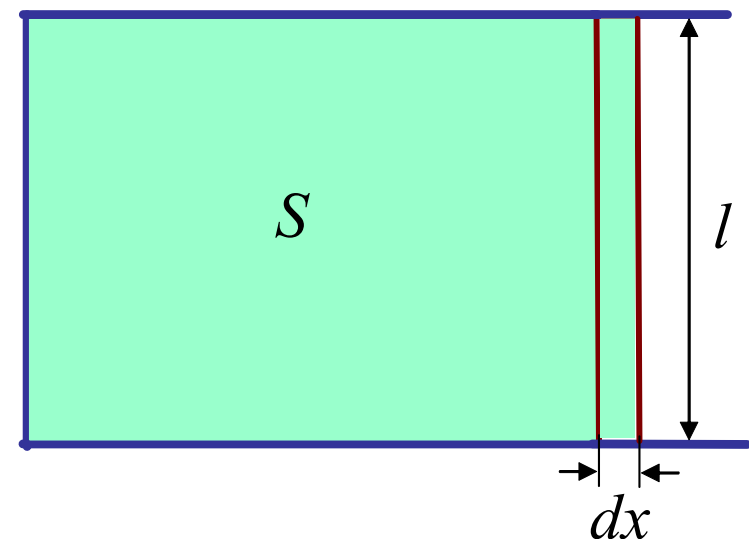
vykonaná práce je rovna nárůstu potenciální povrchové energie

$$W = \Delta E_p$$

$$2Fdx = 2\sigma dS$$

$$F = \sigma \frac{dS}{dx}$$

$$F = \sigma l$$



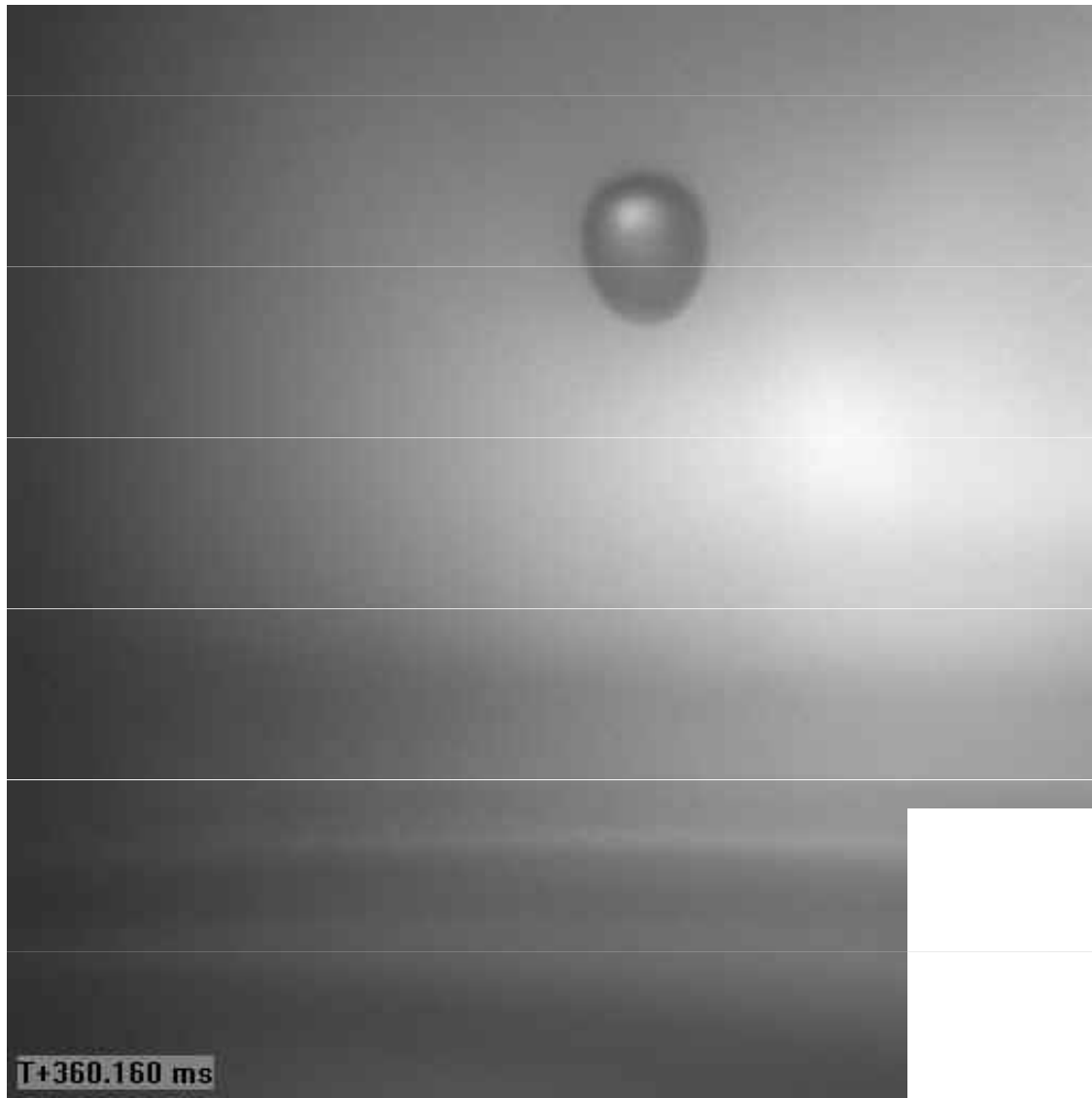
Tvar vodní kapky?



Ondřej Sekora

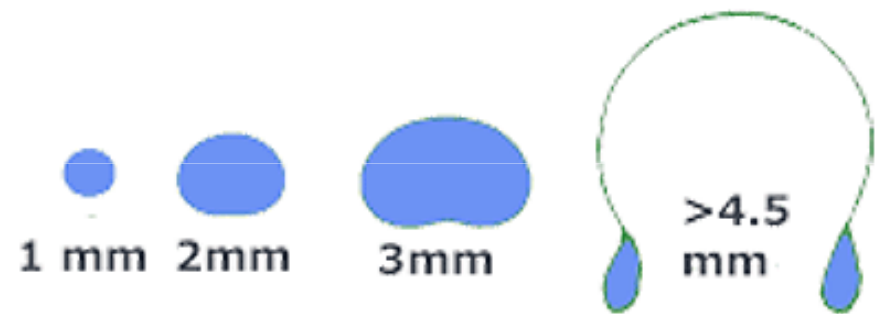






T+360.160 ms

Raindrop shapes

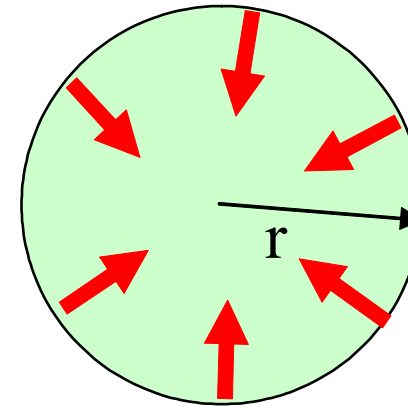


tlak uvnitř mýdlové bubliny

povrchové napětí se snaží zmenšit plochu rozhraní

tedy zmenšit velikost bubliny

síla povrchového napětí stlačuje plyn uvnitř bubliny



$$E_p = \sigma \cdot 2S = \sigma \cdot 2 \cdot 4\pi r^2$$

$$\Delta E_p = F \cdot \Delta r$$

$$dE_p = p \cdot S \cdot dr = p \cdot 4\pi r^2 dr$$

$$\frac{dE_p}{dr} = \sigma \cdot 8\pi \cdot 2r$$

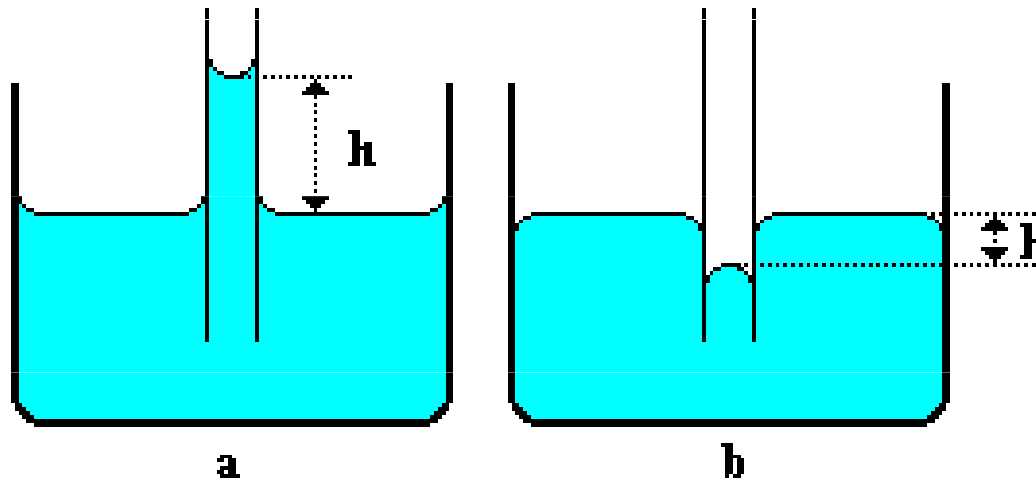
$$p = \frac{1}{4\pi r^2} \frac{dE_p}{dr}$$

$$p = \frac{1}{4\pi r^2} \sigma \cdot 8\pi \cdot 2r = \frac{4 \cdot \sigma}{r}$$

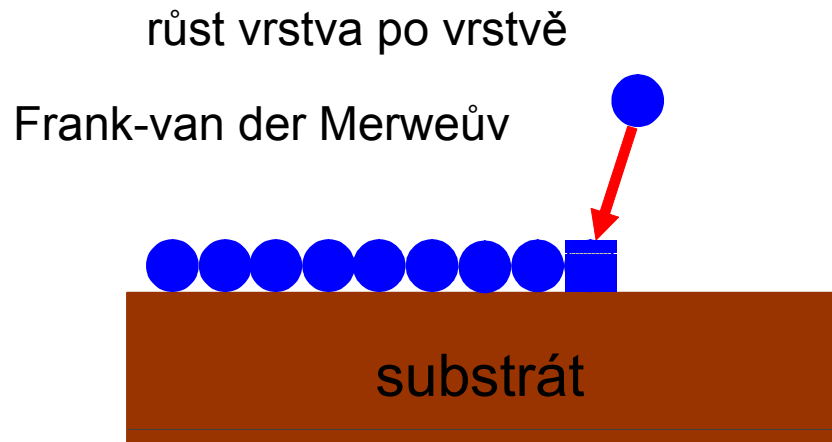
V předchozím výkladu vzniku povrchové energie nebylo nikde nezbytné, že se jedná o kapalinu. Stejné argumenty bychom mohli použít i pro pevné látky. Povrchová energie tedy obecně existuje na povrchu **kondenzovaných látek**.

Povrchová energie pevných látek zůstává běžně nepovšimnuta, protože se nedemonstruje takovým způsobem, jako na povrchu kapalin. Existují však jevy, které jsou existencí povrchové energie pevných látek výrazně ovlivněny. Uvedeme si některé příklady:

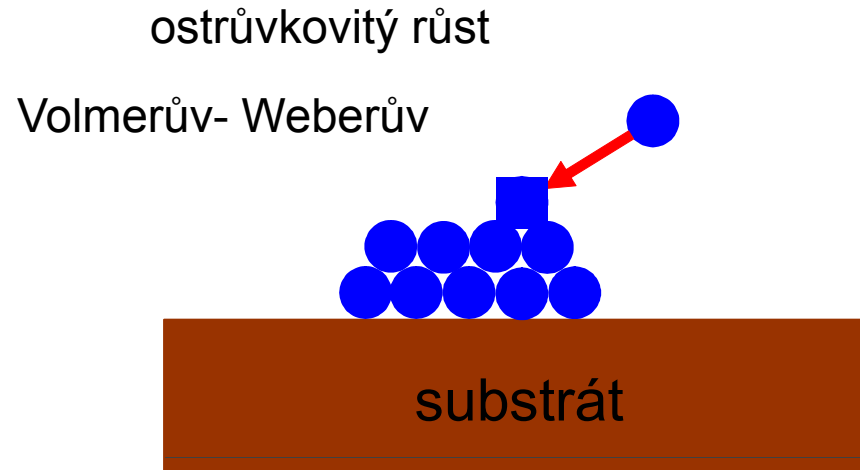
1) Kapilární elevace (deprese)



2) Depozice tenkých vrstev



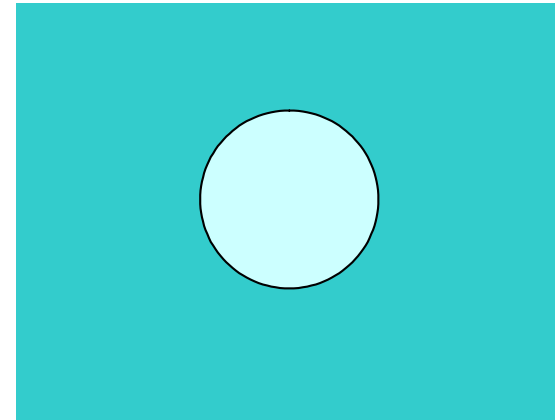
Pro další atom (molekulu) je energeticky nejvýhodnější doplnit rostoucí rovinu.
Vazba s atomy stejného druhu je **slabší** než vazba se substrátem.



Pro další atom (molekulu) je energeticky nejvýhodnější doplnit rostoucí ostrůvek.
Vazba s atomy stejného druhu je **silnější** než vazba se substrátem.

3) nukleace nové fáze

- počátek tuhnutí
- počátek varu



vznik zárodku =

- vznik objemu nové fáze

termodynamicky výhodné, vznik nových vazeb – snížení energie

- vznik rozhraní dvou fází

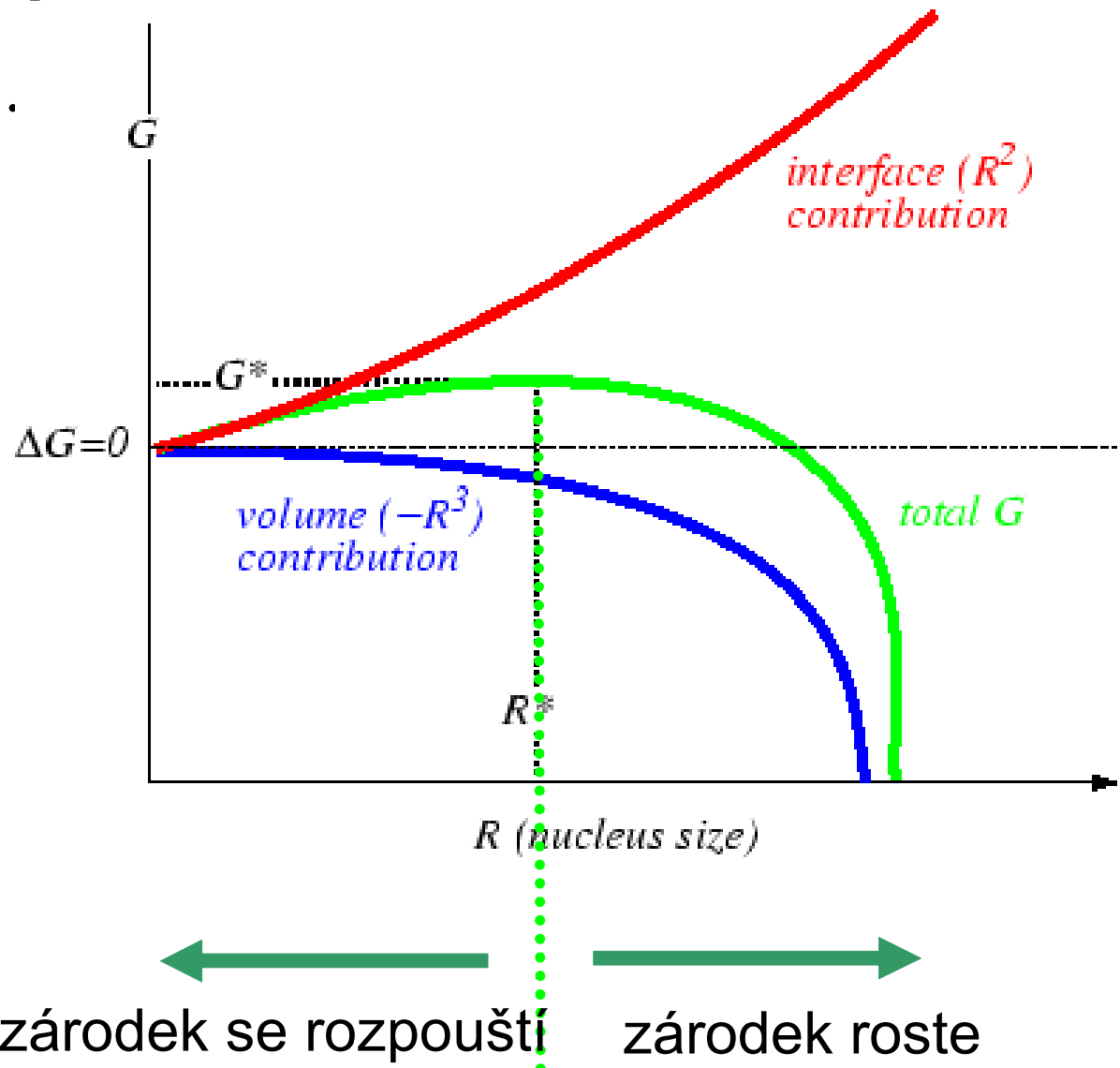
termodynamicky nevýhodné, vznik povrchu s povrchovou energií

Gibbsova energie (konstantní tlak a teplota)

$$\Delta G_{\text{celk}} = \Delta G_{\text{objem}} + \Delta G_{\text{povrch}}$$

$$\Delta G_{\text{celk}} = -A \cdot r^3 + B \cdot r$$

tzv. homogenní nukleace



Příklady:

přechlazená voda: existence kapalné vody pod bodem tuhnutí

Jules Verne, Na kometě

KAPITOLA XXII

končí malým, velmi zajímavým pokusem ze zábavné fyziky

Moře přes značný pokles teploty dosud nezamrzlo. Byl to důsledek naprosté nehybnosti hladiny, protože její povrch nečeřil ani nejslabší vánek. A je známo, že za takových okolností může mít voda i několik stupňů pod nulou, aniž by zamrzla. Stačí však prostý náraz a voda náhle ztuhne.

.....

Nina se dvakrát třikrát rozmáchla a hodila led do klidné vody....Okamžitě zazněl silný praskot, který se nesl až k obzoru. Galické moře na celém povrchu zamrzlo.

teoretický limit přechlazení je cca - 40°C. Tohoto přechlazení dosahují kapičky vody v oblacích

zahřívací polštářky

vysoké přechlazení octanu sodného

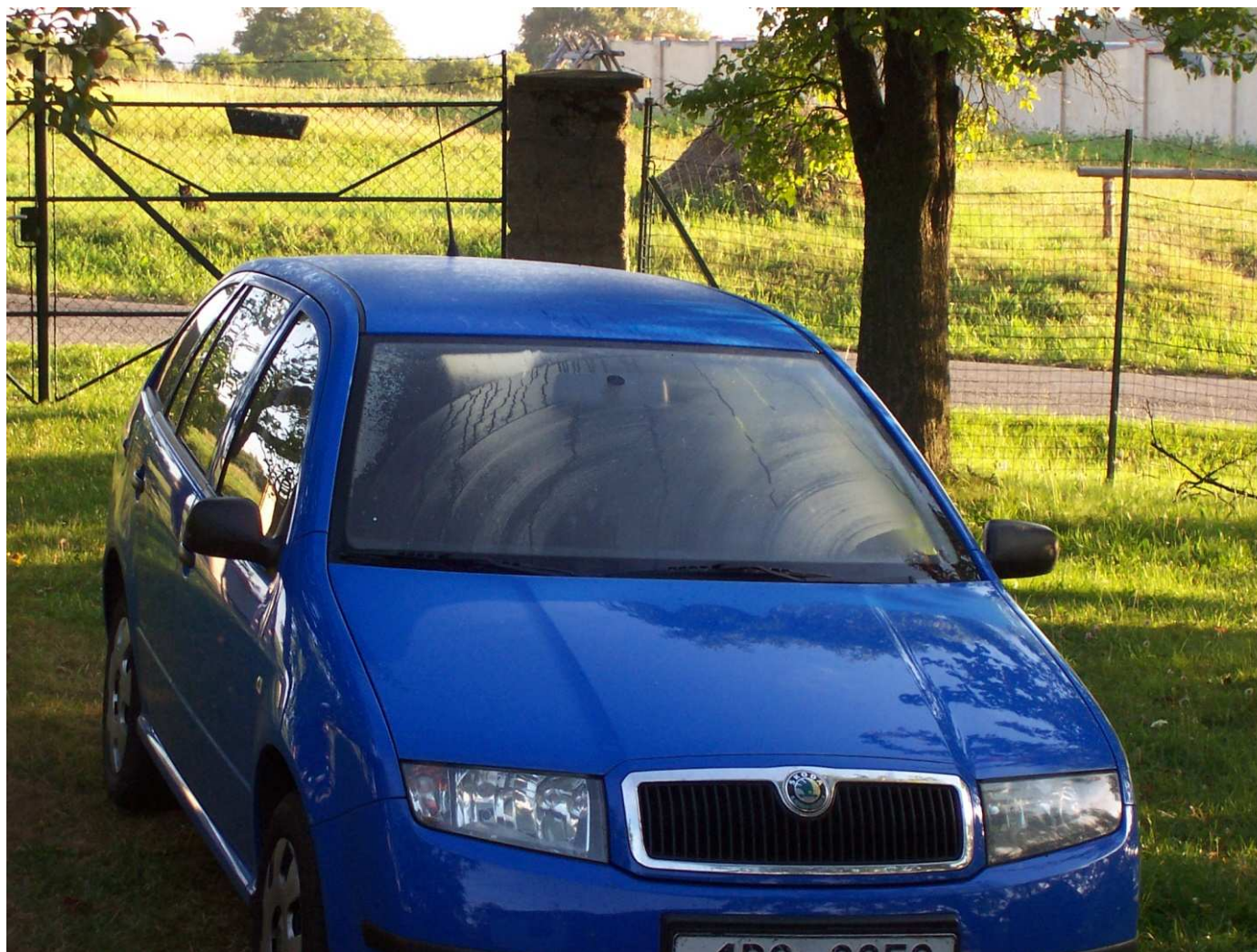


přehřátá voda (utajený var)

varný kamínek: **heterogenní nukleace**

další příklady heterogenní nukleace:

kondenzace par



vznik oblačnosti je vázán na přítomnost prachových částic ve vzduchu

Londýnská mlha

1952 – 12 000 úmrtí



Londýnská mlha – hustá mlha její vznik je do značné míry vázán na nečistoty ze smogu ze spalování uhlí. Po zavedení tzv. bezkouřových zón v roce 1956 je londýnská mlha minulostí.

Uvolňování rozpuštěného plynu z kapalin

„záhadný“ tok bublinek z jednoho místa v nápojích sycených CO_2

BOSTON BEER'S NEW BREW GLASS

Inside bead on rim — creates turbulence, releasing aroma as beer flows into the mouth.

Glass shape — maintains temperature longer than the pint glass, which is chimney-shaped and loses coolness quicker.

Nucleation site — lasered into the bottom of the glass creates bubbles for constant aroma release.

Glass narrows — to maximize and concentrate the head. Helps to release aromas.

Thinner glass — maintains cooler temperatures better than thicker variety.

Smaller grip — lessens heat from the palm of the hand.

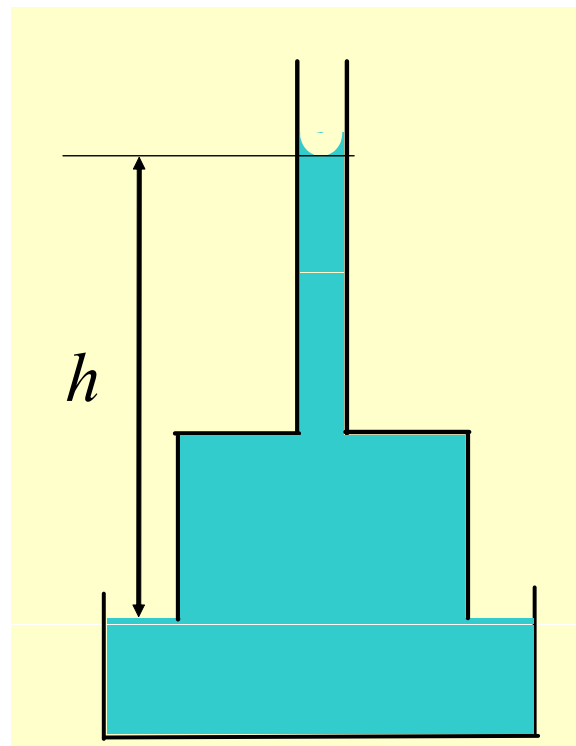


SOURCE: TIAX, LLC; boston.com

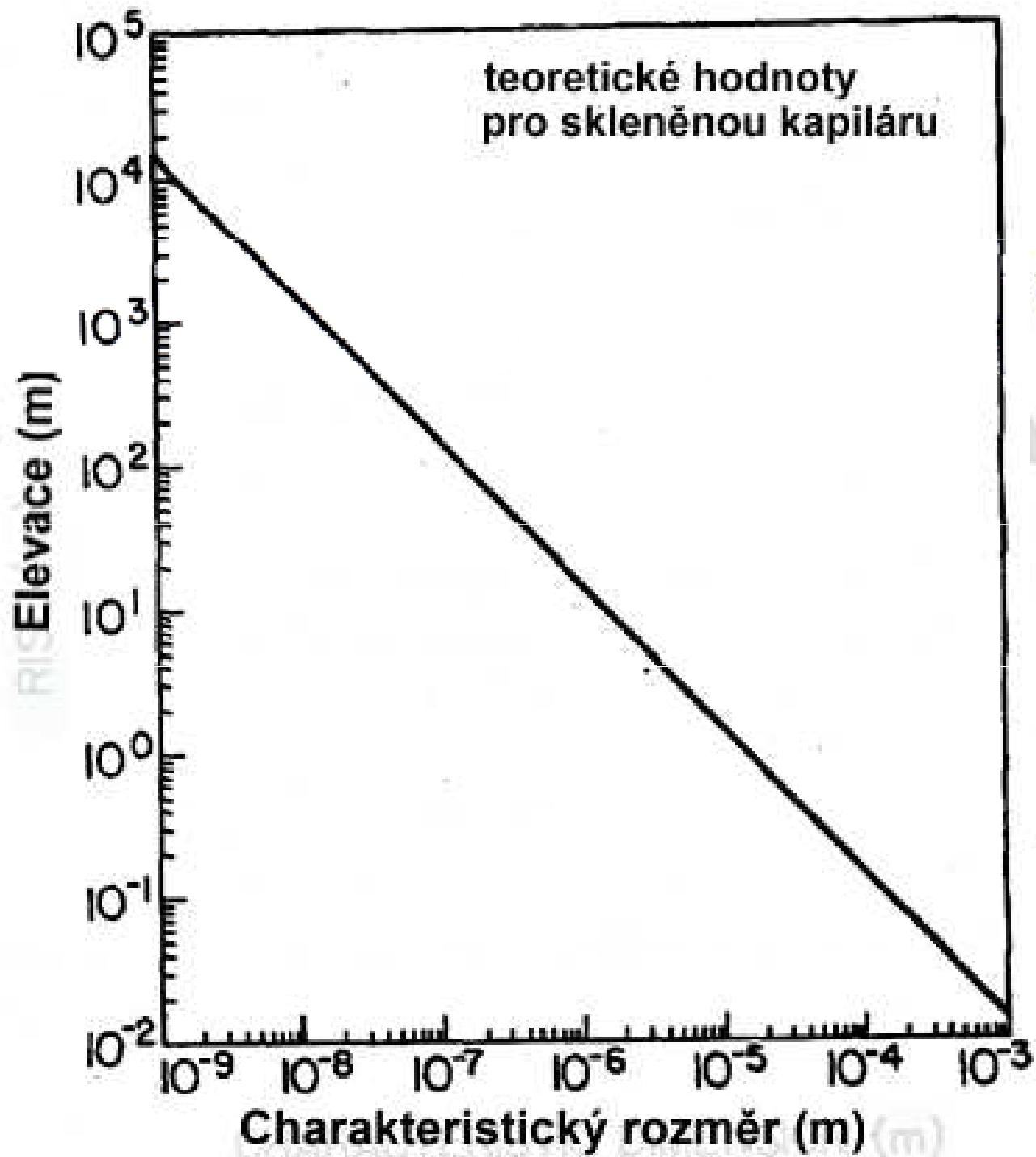
Jak se dostane voda na vrchol 100m stromu?

kapilární elevace

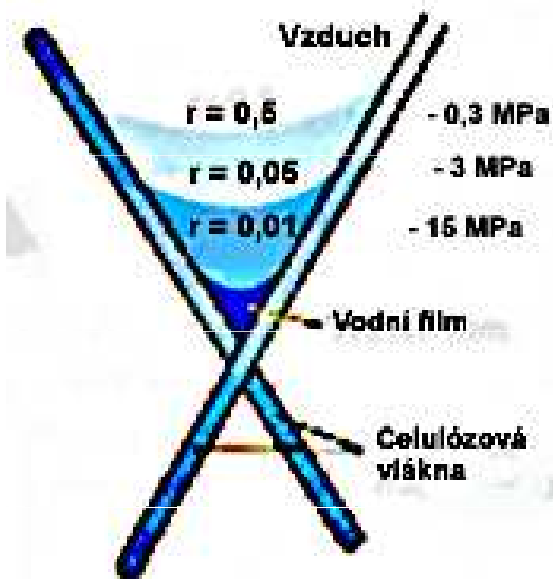
$$h = \frac{2\sigma}{r\rho g}$$



$$r = 0,15\mu\text{m} \Rightarrow h = \frac{2 \cdot 76 \cdot 10^{-3}}{0,15 \cdot 10^{-6} \cdot 1000 \cdot 10} = 100\text{m}$$



radius v μm



Hydrostatický tlak uvnitř kmene

Záporný tlak kapaliny?

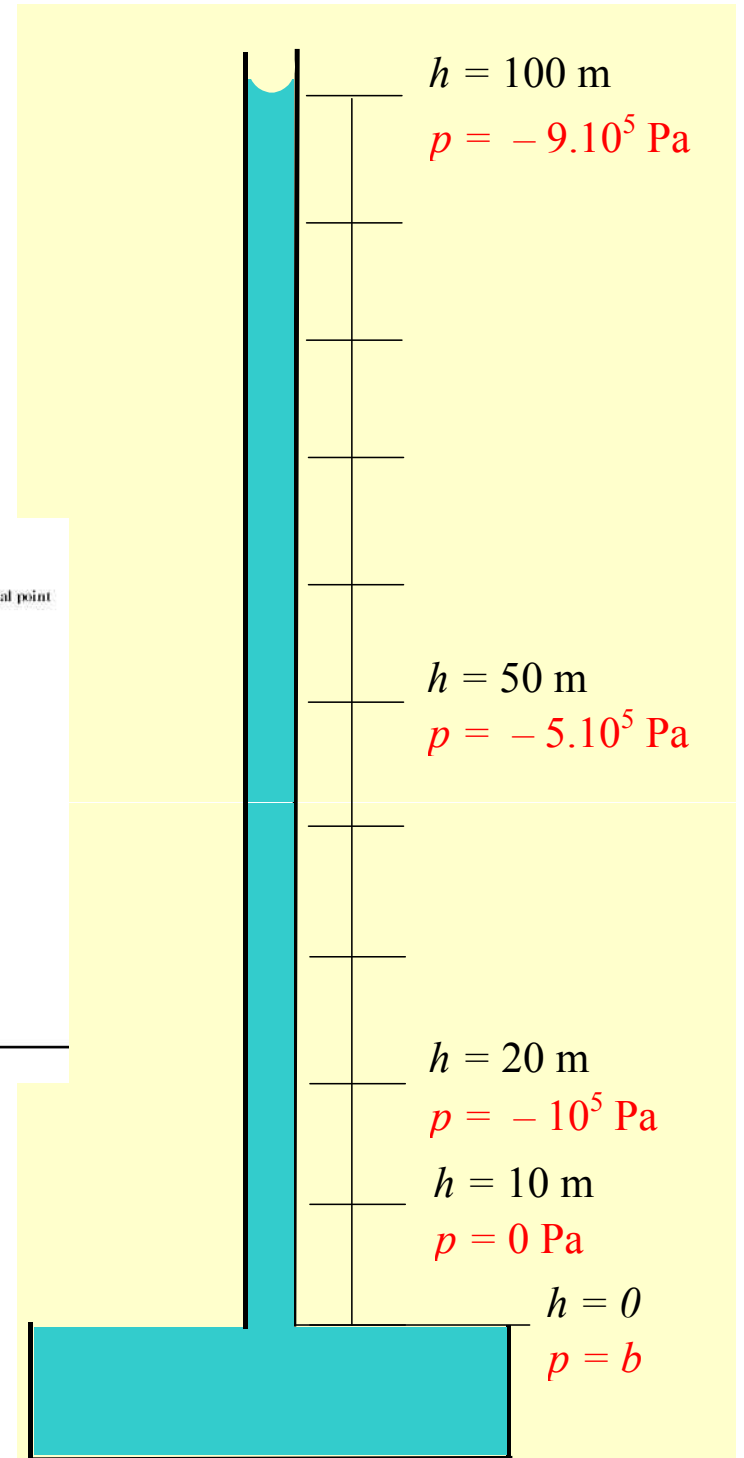
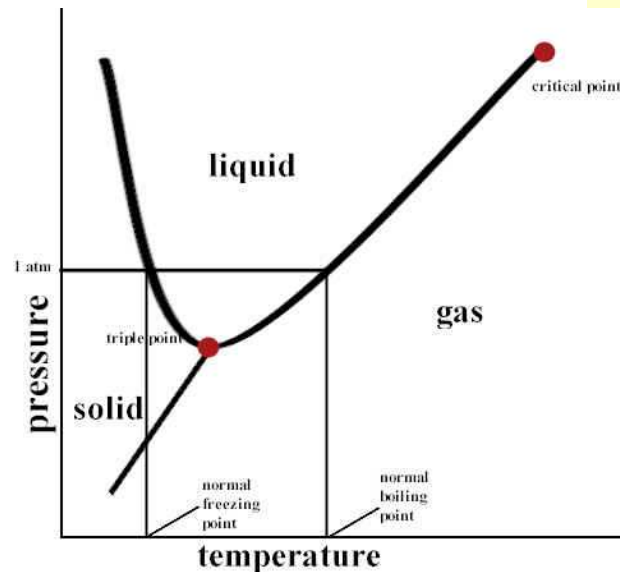
Co se stane s kapalinou, když snížíme tlak?

začne vřít!

var = „roztržení“ kapaliny

pokud zabráníme vzniku varu, kapalina snese i záporný tlak.

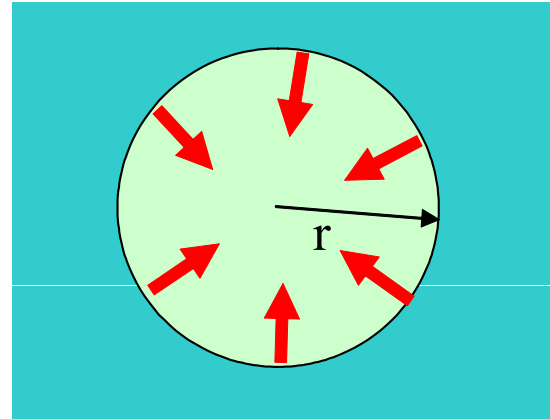
[video](#)



přehřátá voda

povrchové napětí se snaží zmenšit plochu rozhraní kapalina – pára

tedy zmenšit velikost bubliny



síla povrchového napětí stlačuje páru uvnitř bubliny

tlak uvnitř bubliny

$$p = \frac{2 \cdot \sigma}{r}$$

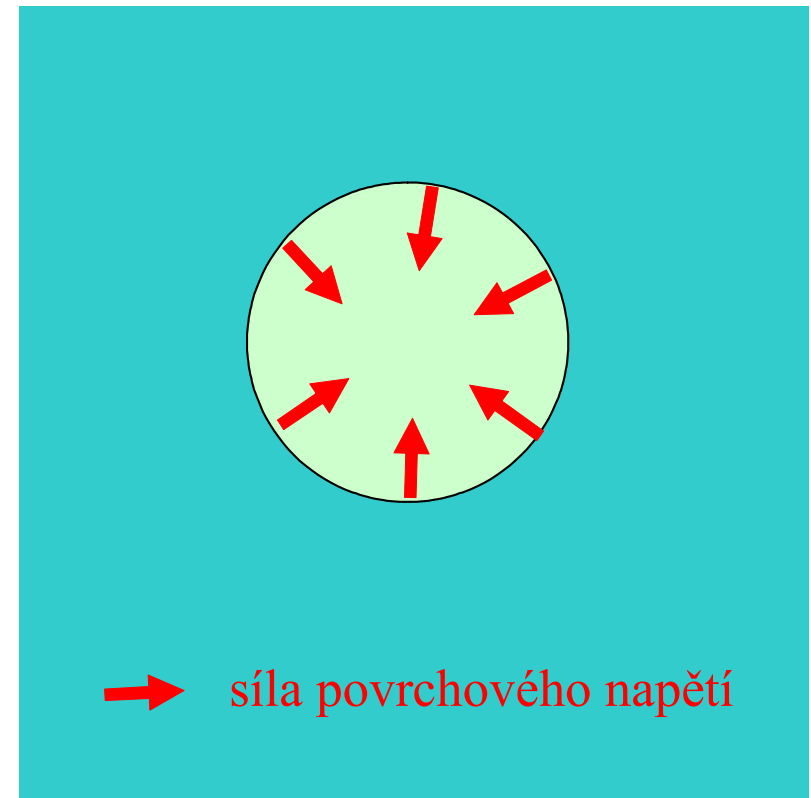
Příklad: $r = 0,15\mu\text{m}$

$$p = \frac{2 \cdot \sigma}{r} = \frac{2 \cdot 76 \cdot 10^{-3}}{0,15 \cdot 10^{-6}} = 10 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

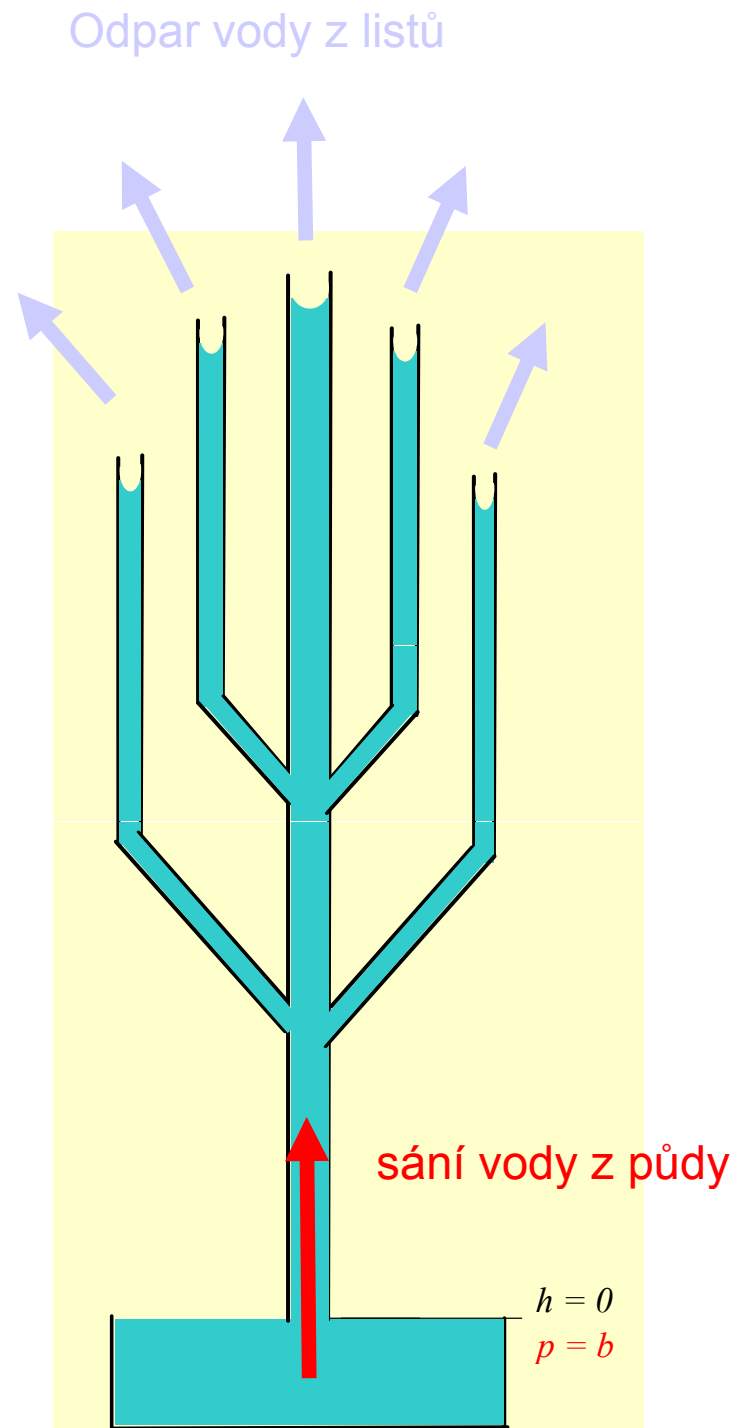
hydrostatický tlak 100m sloupce vody

Povrchové napětí zajišťuje sání vody dvěma způsoby:

- kapilární vztlak zvedá vodu vzhůru
- povrchová energie zabraňuje vzniku varu (v tenkých kapilárách nemůže vzniknout bublinka nadkritické velikosti)

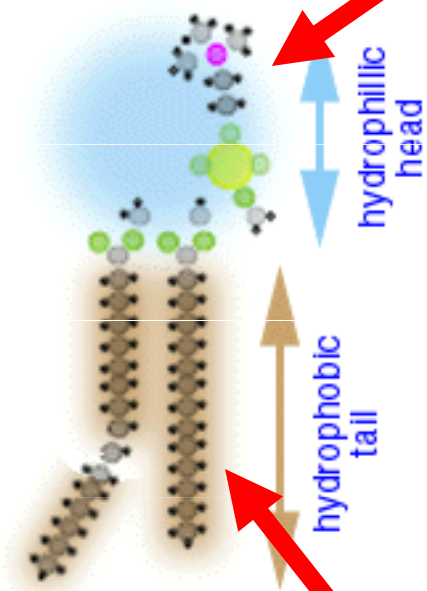


Proudění vody:



4) Fosfolipidy

povrchové napětí
rozhraní je **malé**



povrchové napětí
rozhraní je **velké**

