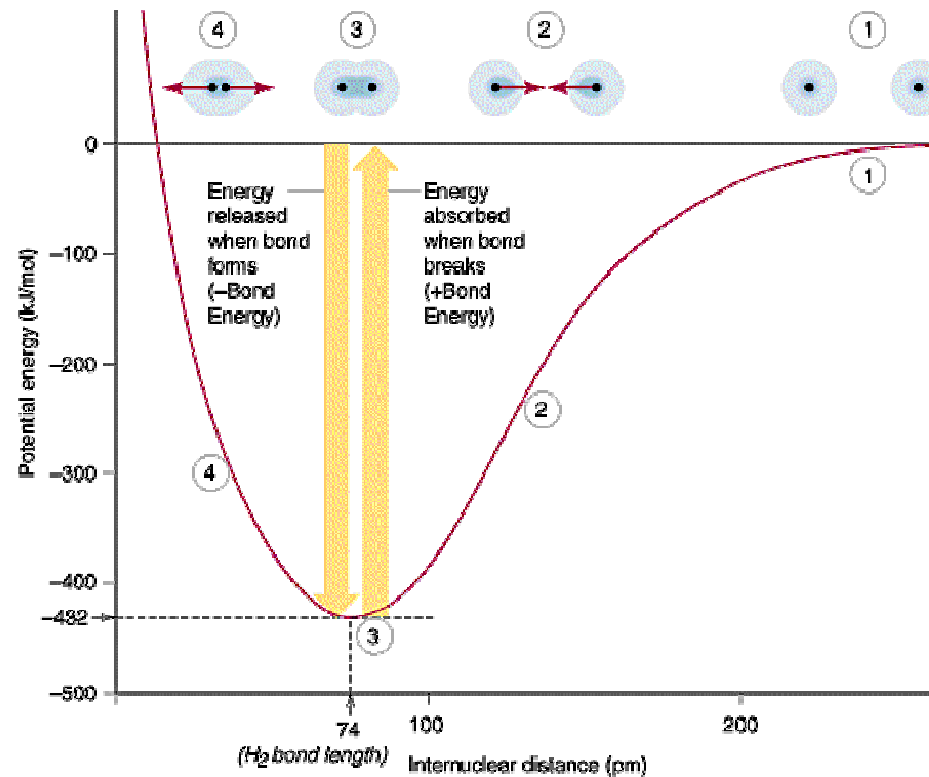


Struktura a vlastnosti látek

Část 3, krystalová vazba

Mají-li dva objekty (atomy) vytvořit chemickou vazbu, musí závislost potenciální energie na jejich vzájemné vzdálenosti tvořit potenciálovou jámu.



Vzdálenost odpovídající dnu jámy pak představuje rovnovážnou vzdálenost mezi atomy, tedy délku chemické vazby.

Vazebný potenciál vzniká jako superpozice přitažlivých a odpuzivých sil. Přitom platí, že: přitažlivé musí být více **dalekodosahové** – převládají ve větších vzdálenostech odpuzivé více **krátkodosahové** – převládají v menších vzdálenostech.

Pokud aproximujeme přitažlivé síly potenciálem

$$V(r) \approx -\frac{1}{r^n}$$

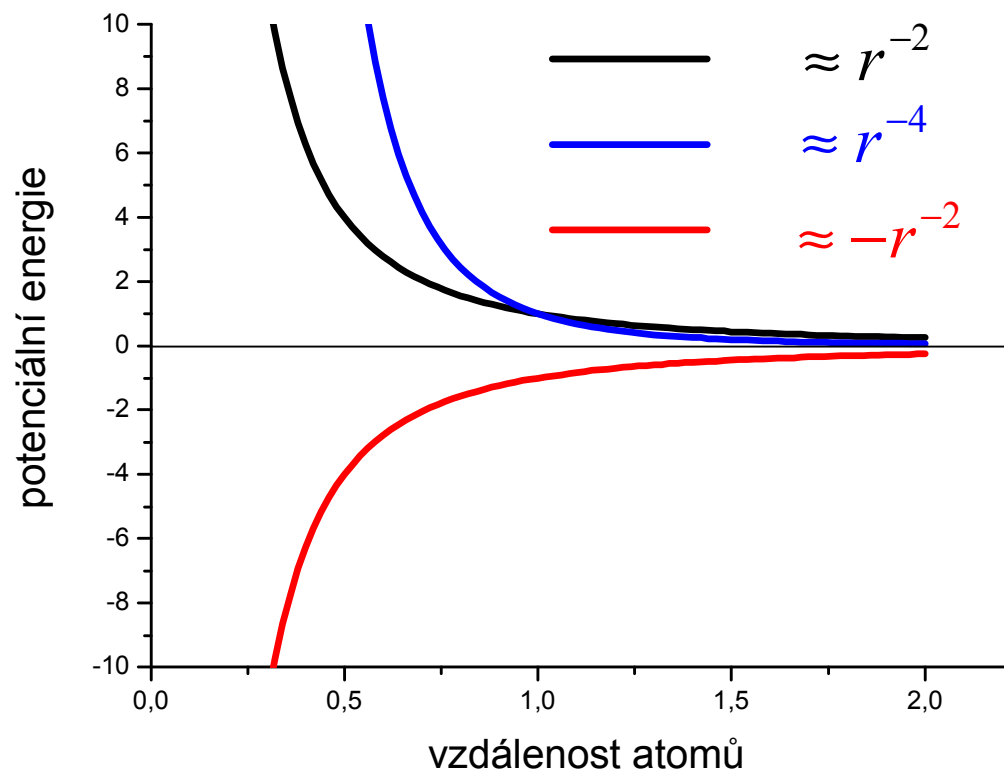
a odpuzivé síly potenciálem

$$V(r) \approx \frac{1}{r^m}$$

musí pro vytvoření vazebného potenciálu být splněna podmínka

$$m > n$$

Je to zřejmé z následujícího obrázku:



Vyšší mocnina ve jmenovateli rychleji klesá k nule pro velká r , ale také rychleji roste pro malá r (srov. modrou a černou)

Vazebný potenciál dostaneme tehdy, pokud strmější odpudivou sílu (modrá) superponujeme s méně strmou přitažlivou silou (červená).

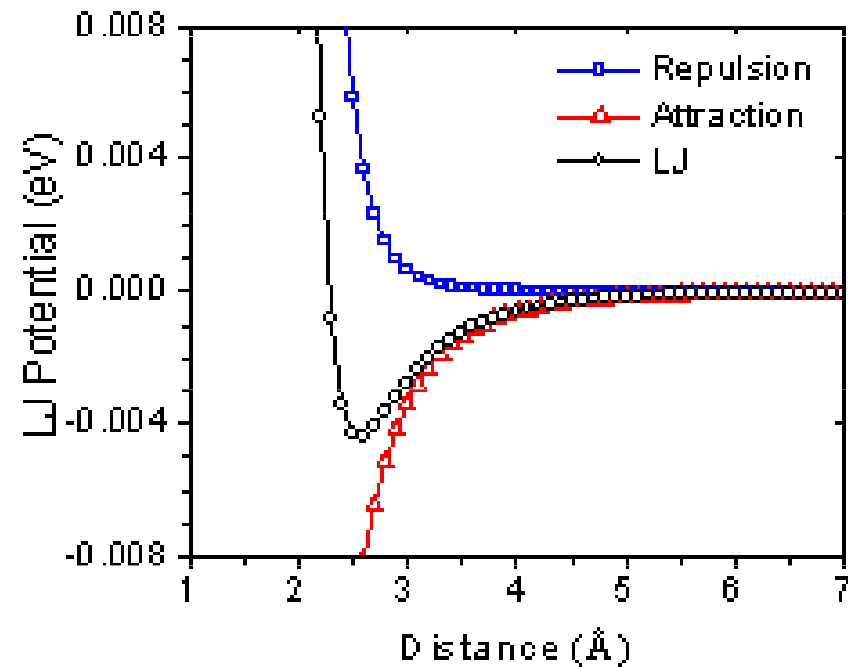
Modelové potenciály chemické vazby

Lenardův- Jonesův

$$V(r) = V_o \left[\left(\frac{a}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{a}{r} \right)^6 \right]$$

kde V_o je hloubka potenciálové jámy a a rovnovážná vzdálenost

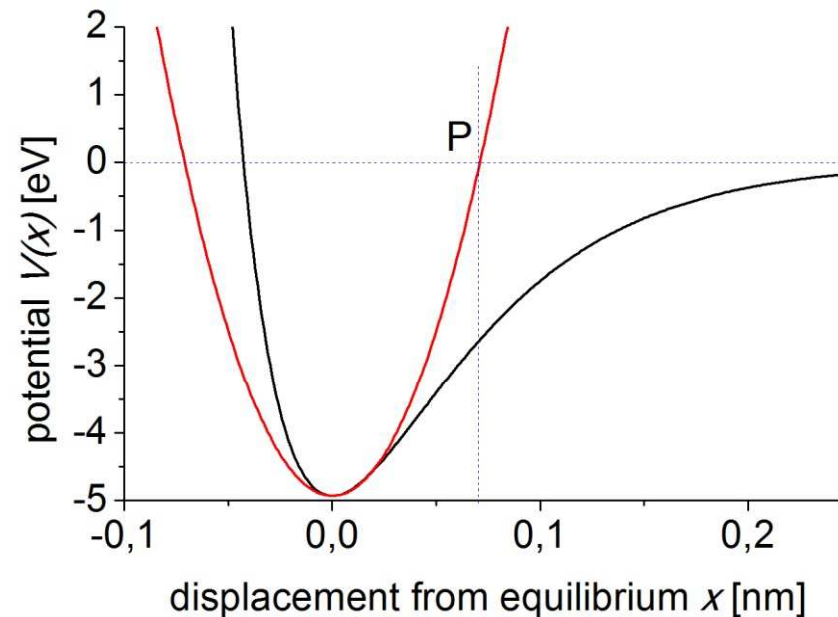
LJ aproximace potenciálu vazby C-C



Morseův potenciál

$$V(x) = V_o \left(e^{-4\frac{x}{a}} - 2e^{-2\frac{x}{a}} \right),$$

Morseův potenciál vazby C-C a její harmonická aproximace.



Př.: Odvodte vztah pro harmonickou aproximaci Morseova potenciálu.

Odpudivé síly

Při prvním pohledu lze přítomnost odpudivých sil vysvětlit jako prostý důsledek elektrostatické interakce:



Repulsive Forces:
electron A – electron B
nucleus A – nucleus B

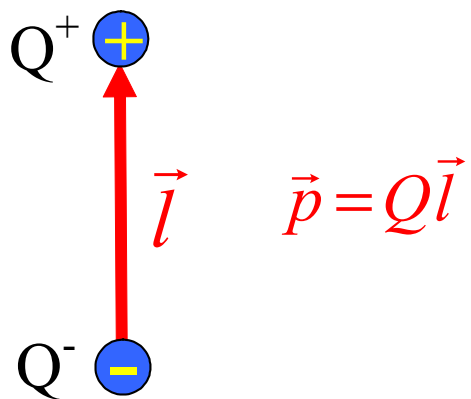
To je však velmi zjednodušené. Stejně jako čistě klasicky nelze vysvětlit samotnou existenci atomu, nelze takto vysvětlit ani existenci odpudivých sil. Stabilní konfigurace klasické množiny nábojů, jako celek elektricky neutrální, je malá koule.

Odpudivá interakce je zejména důsledkem Pauliho vylučovacího principu. Při přibližování dvou atomů elektrony musí změnit svůj stav na jiný s vyšší energií.

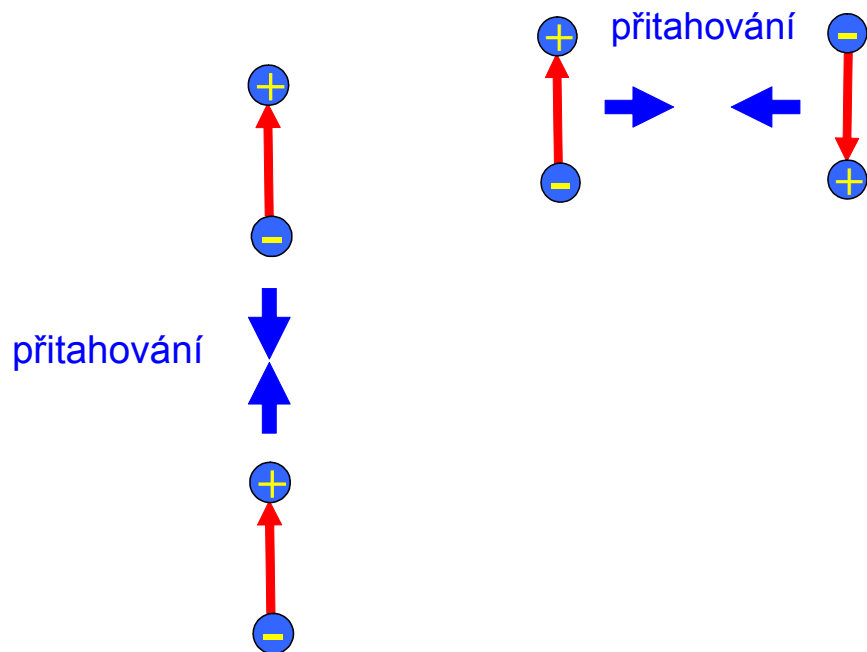
Přitažlivé síly

1) Van der Waalsovy síly – interakce mezi elektrickými dipóly

elektrický dipól

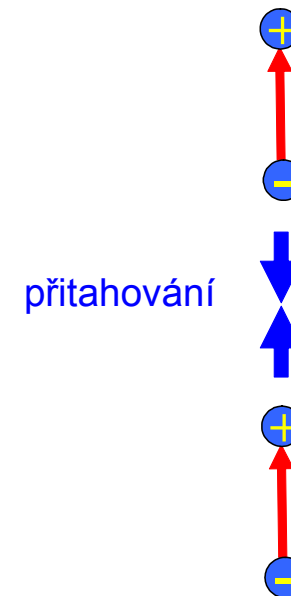
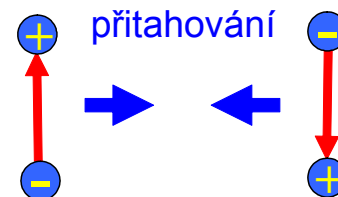


\vec{p} elektrický dipólový moment

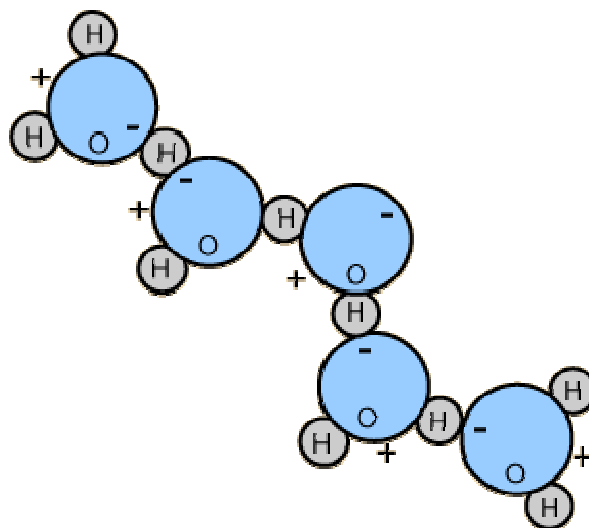


Existují tři druhy Van der Waalsových sil

**a) Interakce mezi polárními molekulami
(Keesomova interakce)**



Příklad: interakce mezi
molekulami vody



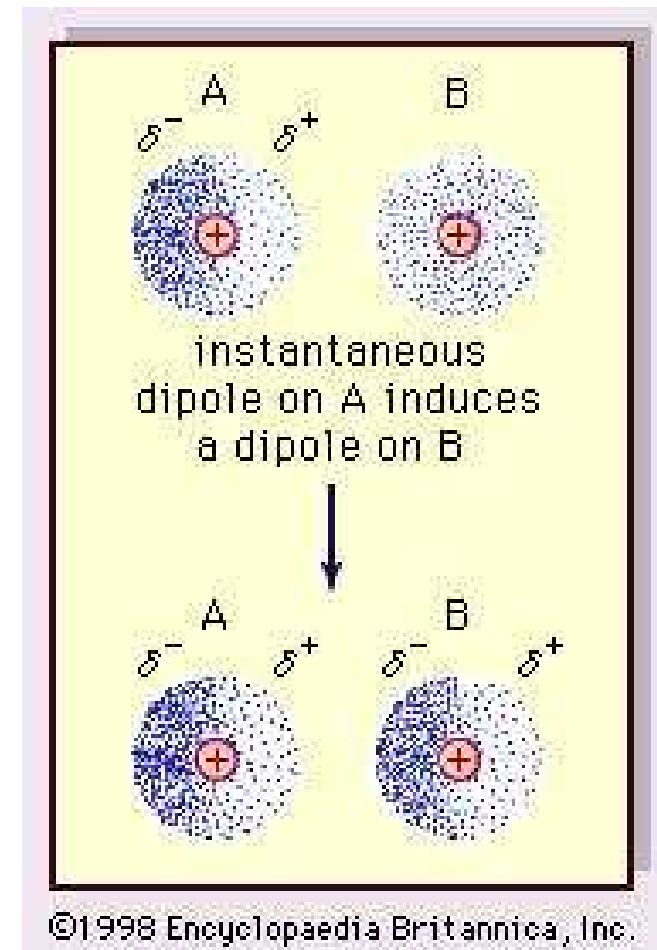
b) Indukční síly (Debyeova interakce)

Polární molekula polarizuje blízkou molekulu,
pak na sebe působí přitažlivými silami

c) Disperzní síly (Londonova interakce)

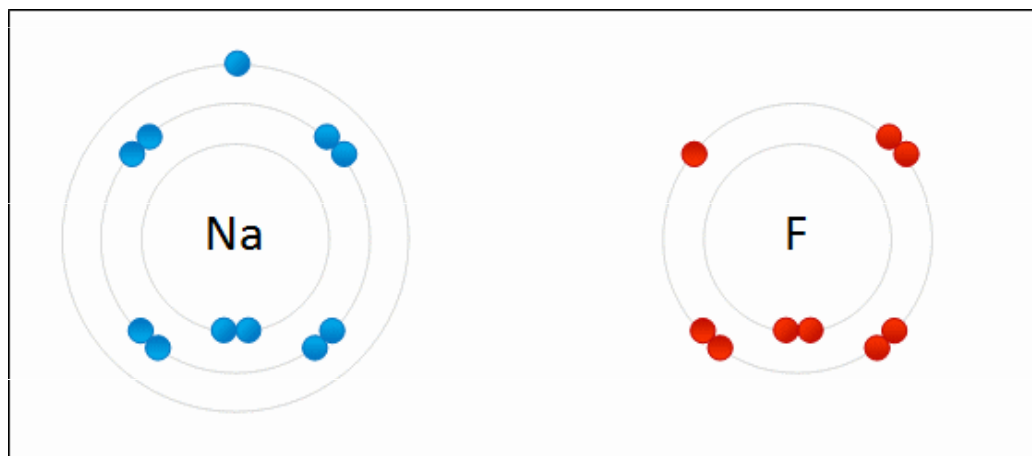
Náhodné fluktuační hustoty elektronové generují částečně synchronizované fluktuační hustoty blízkého atomu

Vždy existující interakce, a to i v případech, že žádná jiná není k dispozici (krystal hélia).



2) Iontová vazba (heteropolární)

Vzniká při velkém rozdílu elektronegativit zúčastněných prvků. Dochází k přerozdělení náboje mezi prvky a vzniklé ionty na sebe působí přitažlivou elektrostatickou silou.



převzato z <http://en.wikipedia.org/wiki/File:NaF.gif>

elektronové konfigurace	oxidační číslo	hmotnostní číslo
		hustota kg/m ³
		tepota tání
protonové číslo		elektronegativita
		český název
		latinský název

3	III	26,98
8		2,700
13	Al	
	1,5	
	Hliník	
	Aluminium	

I.A	
1	1,008 0,0899 1 H 2,2 Vodík Hydrogenium
2	3 Li 0,97 Lithium
3	11 Na 1,0 Sodík Natrium
4	19 K 0,91 Drasík Kalium
5	37 Rb 0,89 Rubidium
6	55 Cs 0,86 Cesium
7	87 Fr 0,86 Francium

VII.A	
7	19,00 1,696 9 F 3,98 Fluor Fluorum
7	35,45 2,96 17 Cl 2,8 Chlor Chlorum
7	79,90 3,130 35 Br 2,7 Brom Bromium
7	126,90 4,940 53 I 2,2 Jod Iodium
7	210,00 [294] 85 At 1,9 Astat Astatium
7	117 Uus Ununseptium

Výpočet elektrostatického potenciálu v daném místě v poli okolních atomů

Součet elektrostatických potenciálů okolních atomů

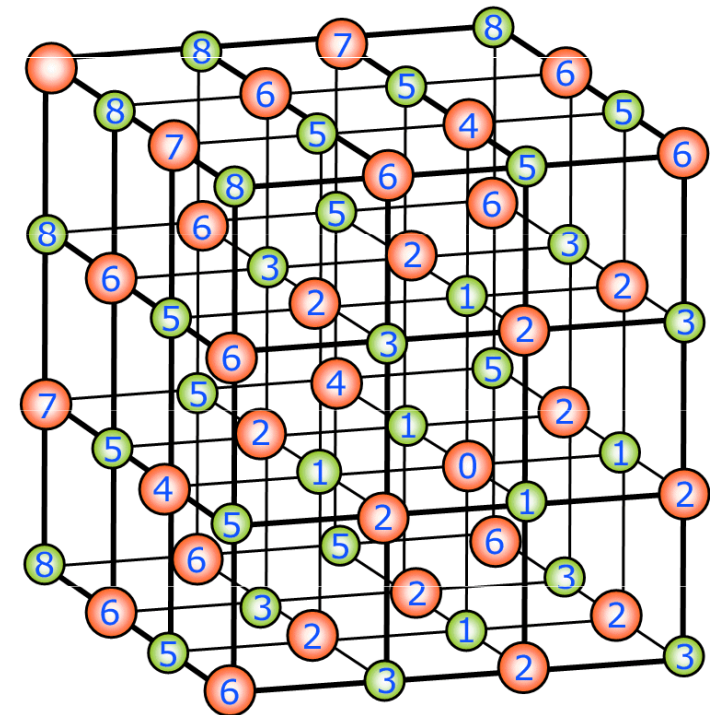
$$V_i = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{Z_j}{r_{ij}}$$

Normováním na vzdálenost nejbližších atomů r_o

$$V_i = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r_o} \sum_{i \neq j} \frac{Z_j r_o}{r_{ij}} = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r_o} M_i$$

kde M_i je bezrozměrná tzv. Madelungova konstanta

Příklad: Vypočtete první tři členy Madelungovy konstanty struktury NaCl (pro první tři koordinační sféry)

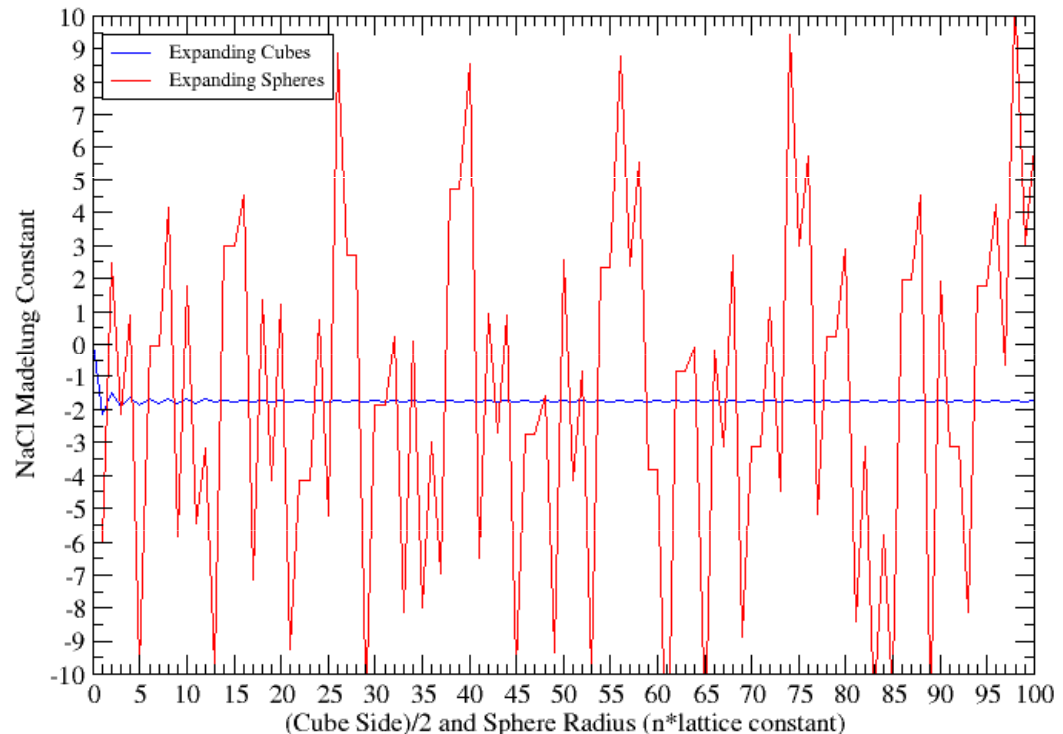


Problém konvergence

Pokud počítáme řadu tak, že jednotlivé členy odpovídají sousedním iontům ve stejné vzdálenosti od centrálního iontu (náleží do téže koordinační sféry), řada nekonverguje.

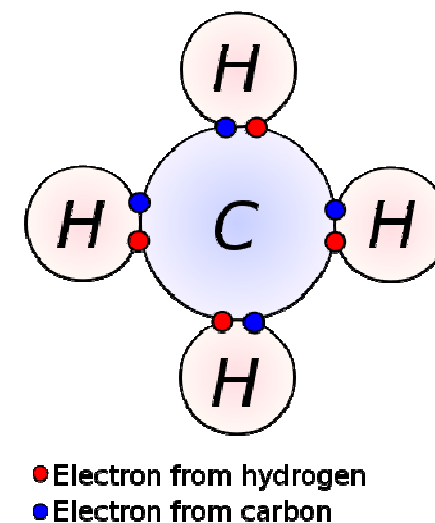
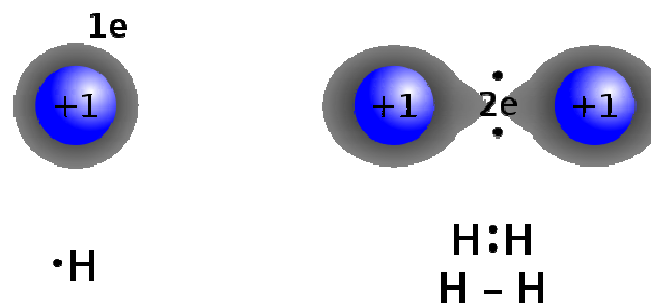
Je třeba při sčítání postupovat po krocích, kdy do sumy přidáváme elektricky neutrální oblasti, tedy například krychlová okolí centrálního iontu (pro strukturu krystalizující v krychlové soustavě).

Madelung Constant for Expanding Spheres vs Expanding Cubes



3) Kovalentní vazba

V kovalentní vazbě atomy společně sdílejí valenční elektrony. Ke kovalentní vazbě dochází mezi atomy s malým rozdílem elektronegativit.



obrázky převzaty z
http://en.wikipedia.org/wiki/Covalent_bond

Čistou kovalentní vazbou najdeme jen u identických atomů se stejnou elektronegativitou. Pokud mají atomy rozdílné elektronegativity, dochází k přerozdělení nábojů a chemická vazba má i částečně iontový charakter. Hranice mezi kovalentní a iontovou vazbou není ostrá. Kovalentní vazba s iontovým podílem se nazývá „polární kovalentní vazba“.

podíl iontové vazby v krystalech

NaCl	94%
GaAs	31%
CdS	69%
Si	0%

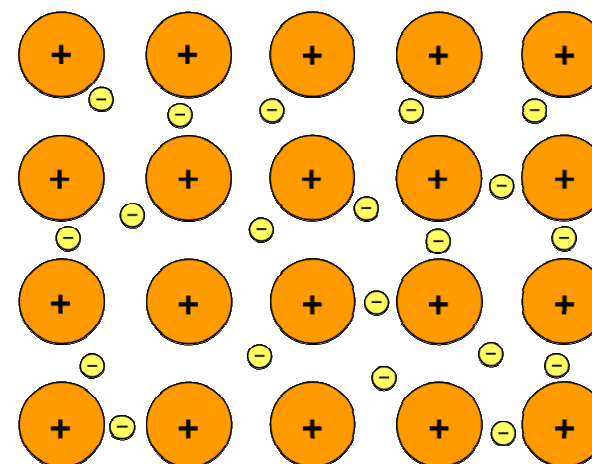
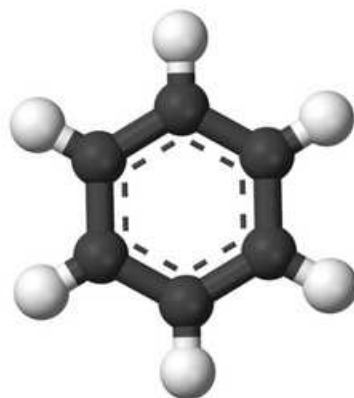
3) Kovová vazba

Kladně nabité kationty kovů jsou v krystalové mřížce obklopeny „plynem“ volně pohyblivých elektronů. Na rozdíl od iontové či kovalentní vazby tak elektrony nejsou vázány k danému atomu či dvojici atomů s chemickou vazbou, ale jsou tzv. delokalizovány.

Kovová vazba tak není v pravém slova smyslu chemickou vazbou mezi dvěma částicemi – atomy a její existence je vázána na kolektivní chování většího počtu atomů – typicky v krystalické mřížce pevné látky.

Neexistuje dvouatomová molekula, kde by atomy byly vázány kovovou vazbou. Například molekula sodíku Na_2 v plynném skupenství je vázána kovalentní vazbou.

K delokalizaci elektronů – podobné jako v kovech – dochází i v některých víceatomových molekulách, typický příklad je benzen.



Srovnání jednotlivých krystalových vazeb

typ vazby	vazebná energie	vlastnosti látek	příklady
Van der Waalsova	0,01-0,1eV	za běžných teplot plyny	He, C (vazba mezi rovinami v grafitu)
iontová	3 - 5eV	za běžných teplot pevné látky, vysoký bod tání, jako pevná látka izolanty, křehké, rozpustné v polárních rozpouštědlech (vodě).	NaCl, KCl, KBr
kovalentní	až 5eV	za běžných teplot pevné látky, vysoký bod tání, jako pevná látka izolanty, tvrdé, křehké, nerozpustné v polárních rozpouštědlech	Si, Ge, C (diamant)
kovová	1 eV	kujné, vysoká elektrické a tepelná vodivost	kovy

