



Wrocław University of Technology

PODSTAWY
FIZYKOCHEMII CIAŁA
STAŁEGO

Dr hab. Marek Jasiorski, profesor uczelni



KONTAKT/KONSULTACJE

Dr hab. Marek Jasiorski, profesor uczelni
marek.jasiorski@pwr.wroc.pl

KONSULTACJE

Budynek B1 pokój 601

wtorek parzysty 17.00 – 19.00

środa 15.00 – 17.00

piątek nieparzysty 13.00 – 15.00

Forma zaliczenia wykładu: kolokwium pisemne



Kollokwium letni 2019/2020

Kollokwium poprawkowe

	LUTY	MARZEC					KWIECIEŃ					MAJ				CZERWIEC				LIPIEC
PN	24	2	9	16	23	30	6	13	20	27	4	11	18	25	1	8	15	22	29	6
WT	25	3	10	17	24	31	7	14	21	28	5	12	19	26	2	9	16	23	30	7
ŚR	26	4	11	18	25	1	8	15	22	29	6	13	20	27	3	10	17	24	1	8
CZ	27	5	12	19	26	2	9	16	23	30	7	14	21	28	4	11	18	25	2	9
PT	28	6	13	20	27	3	10	17	24	1	8	15	22	29	5	12	19	26	3	10
SO	29	7	14	21	28	4	11	18	25	2	9	16	23	30	6	13	20	27	4	11
N	1	8	15	22	29	5	12	19	26	3	10	17	24	31	7	14	21	28	5	12
P - PARZYSTY N - NIEPARZYSTY	N	P	N	P	N	P	N	P	N	P	N	P	N	P	N	P	N	P	N	P

Kollokwium zaliczeniowe



Zakres tematyczny

Kurs obejmuje wybrane zagadnienia z fizyki i chemii ciała stałego. Wprowadzone będą kolejno elementy charakteryzujące ciała stałe i ich właściwości (budowa, topografia, defekty). Wiązania i oddziaływania w ciałach stałych. Przeanalizowane będą wybrane techniki badania ciał stałych. Kanały dyssypacji zaabsorbowanej energii fali elektromagnetycznej, efekt fotoniczny. Przedstawione będą niestandardowe materiały polimerowe i węglowe. Analiza sieciowania na podstawie wybranej techniki wytwarzania ciał stałych. Zajęcia zakończą się kolokwium zaliczeniowym.

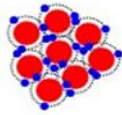


Literatura

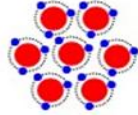
- CHEMIA CIAŁA STAŁEGO, Dereń, Haber, Pampuch, PWN
Warszawa 1977
- FIZYKA CIAŁA STAŁEGO, Wert, Thomson, PWN
Warszawa 1974
- Własne notatki
- Internet



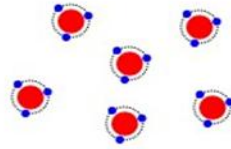
Solid



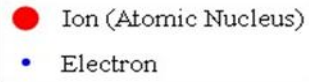
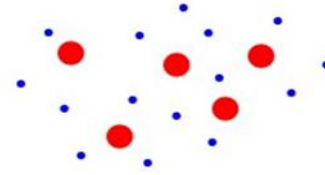
Liquid



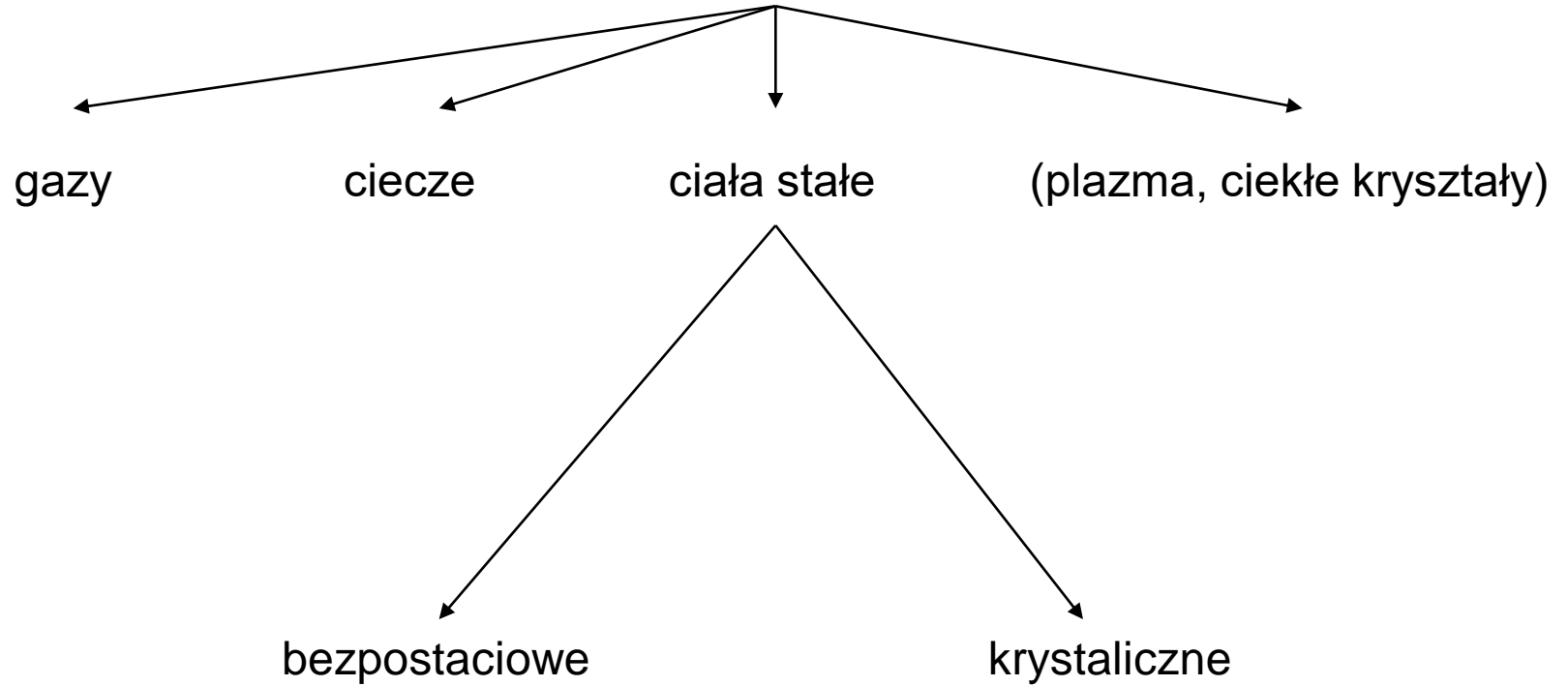
Gas



Plasma



MATERIA





Plazma

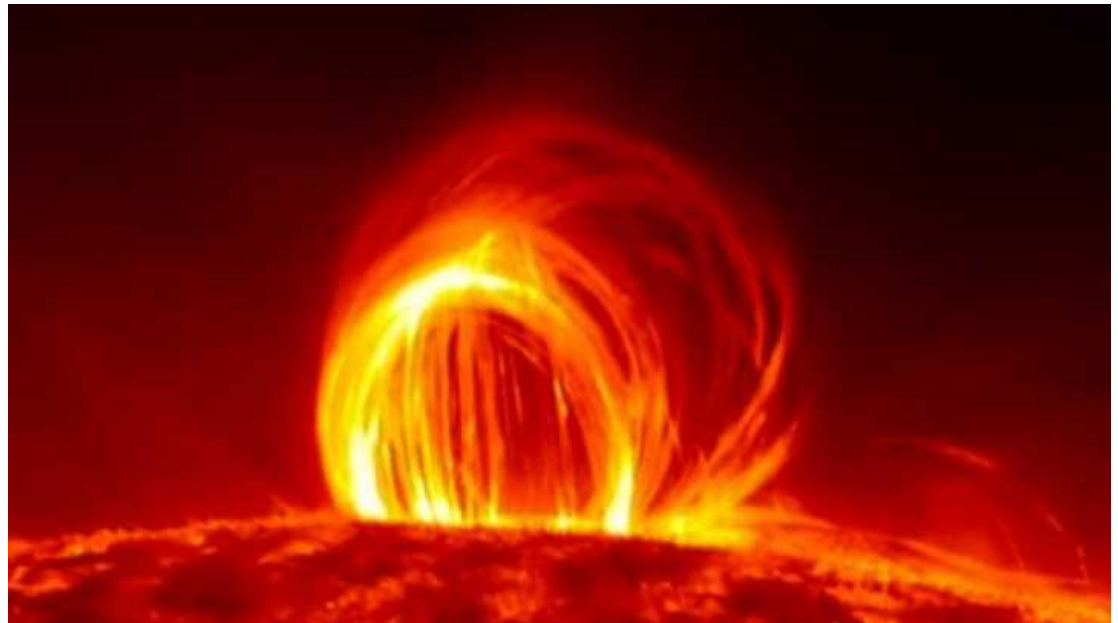
Zjonizowany gaz (składa się z cząstek dodatnio i ujemnie naładowanych, makroskopowo elektrycznie obojętna) = **co to znaczy? Jak się jonizuje materię?**

Czemu nie istnieje w naszych warunkach?

Stan materii??

Jak powstaje?

Rodzaje plazmy





Plazma

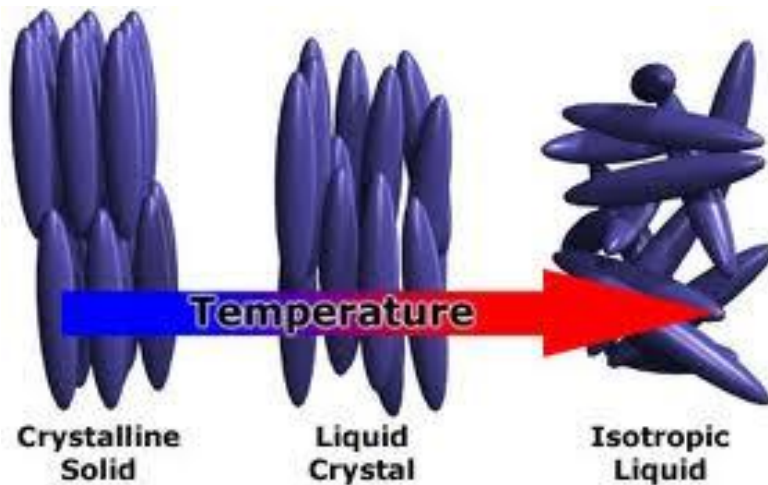
Po co nam plazma?

Energia
Elektryczność
Narzędzie
Śmieci





Ciekłe kryształy

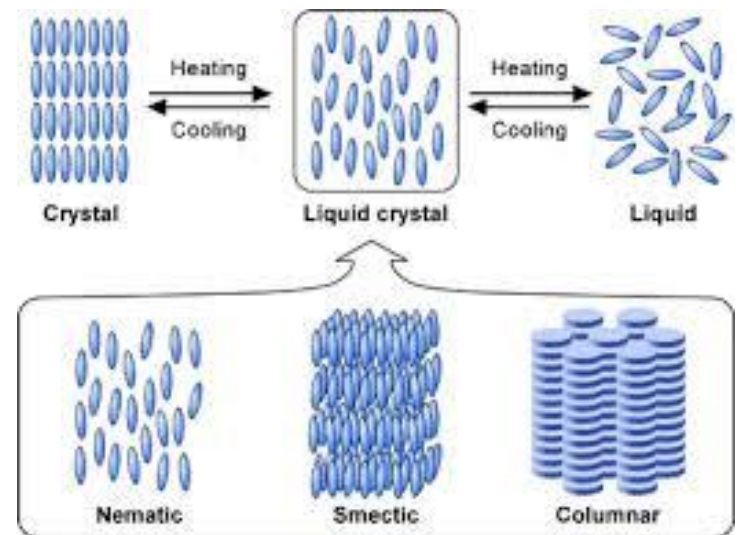


Cząsteczki organiczne

Jak powstają?

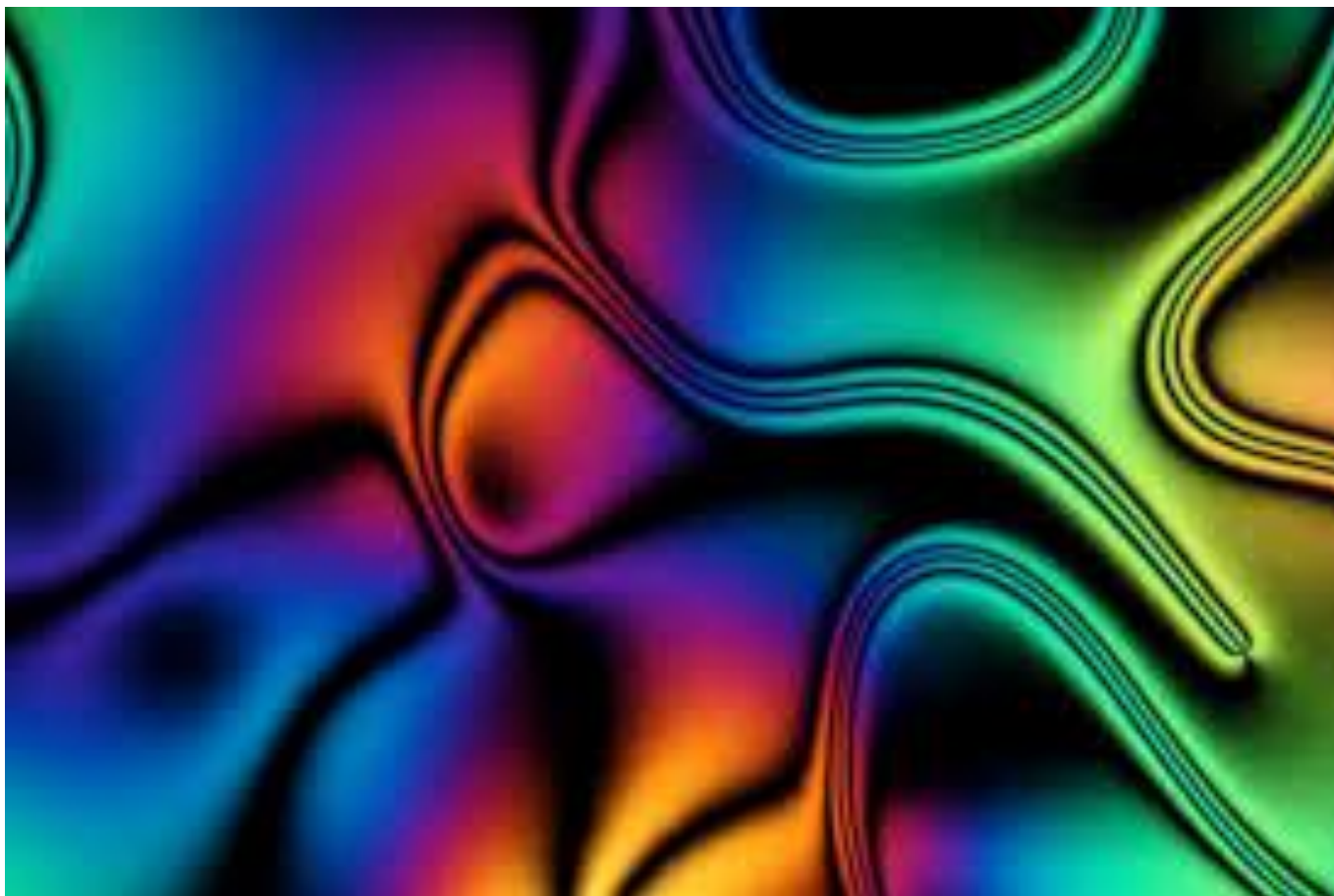
Bodźce zmiany struktury

zastosowanie





Ciekłe kryształy



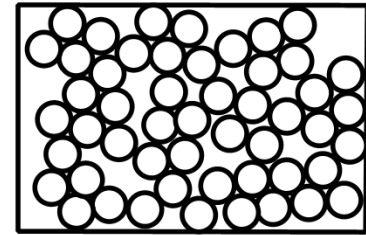
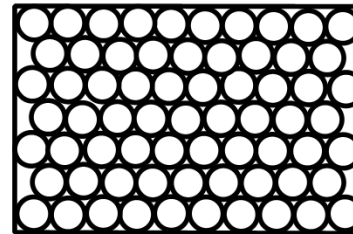
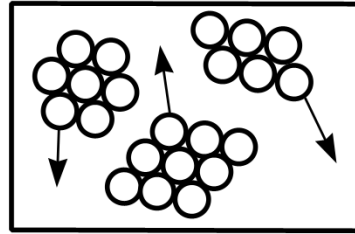
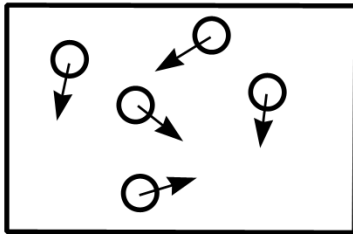
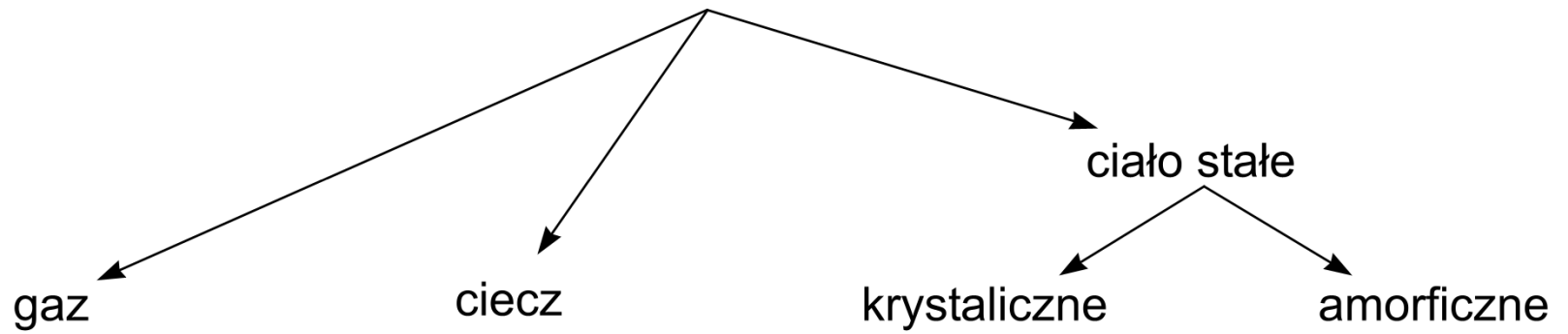


Plazma czy LCD?





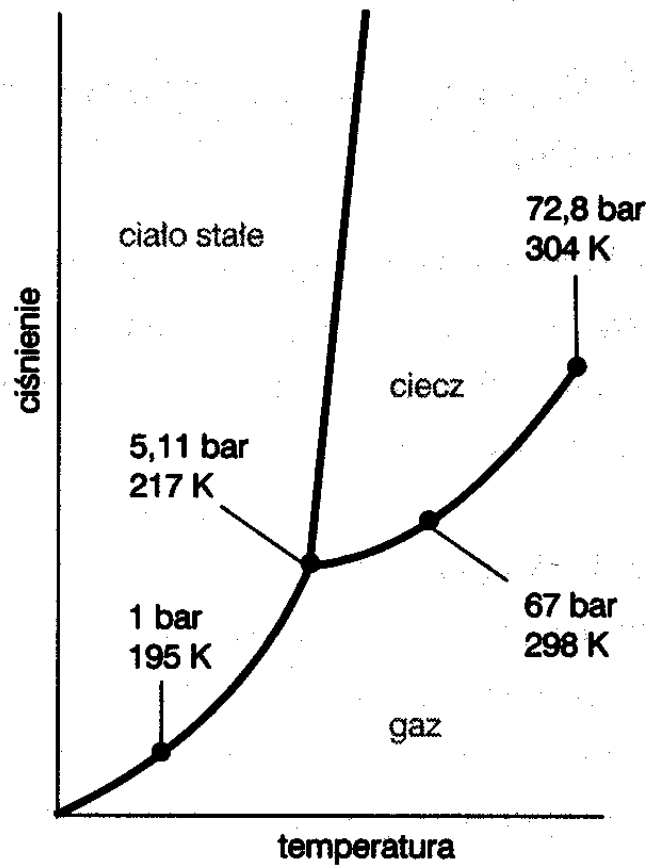
Stany skupienia materii



Czym różnią się między sobą stany skupienia?



Wykres fazowy



273,16 K

1013 hPa



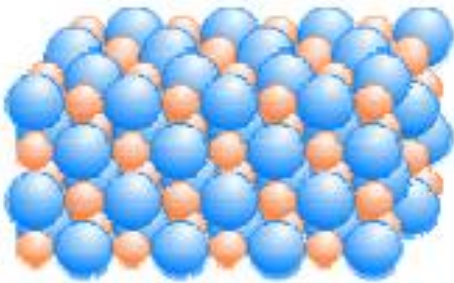
Ciała bezpostaciowe

Ciała bezpostaciowe nie mają określonego rozmieszczenia atomów; (smoła, tworzywa sztuczne). Są to także ciecze przechłodzone o dużej lepkości lokalnie uporządkowane (szkło)

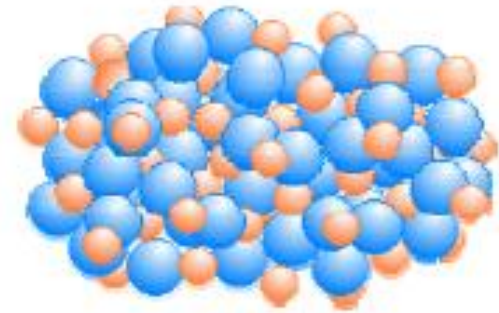
W ciałach bezpostaciowych nie obserwuje się ostrego przejścia fazowego, wiązania między atomami mają różną wytrzymałość i pękają w różnych temperaturach.

„Substancja, która nie jest płynem ani gazem – ma swój określony kształt i objętość”

Krystaliczne ciała stałe są najbardziej uporządkowane



Ciało krystaliczne



Ciało amorficzne

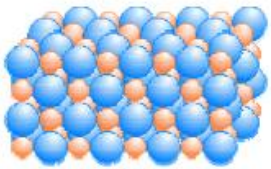
Krystalografia - dział nauki zajmujący się opisem, klasyfikacją i badaniem kryształów, krysztalitów oraz substancji o strukturze częściowo uporządkowanej.

KRYSZTAŁ - ciało posiadające trójwymiarowe periodyczne uporządkowanie atomów, jonów lub molekuł, z których kryształ jest zbudowany.

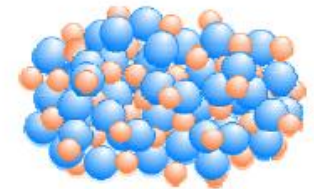
Minimum energii!! Wysoki i niski stopień symetrii



Topografia materiału



Ciało krystaliczne



Ciało amorficzne

„Gładkość” ??

Chropowatość (Ra)

Porowatość

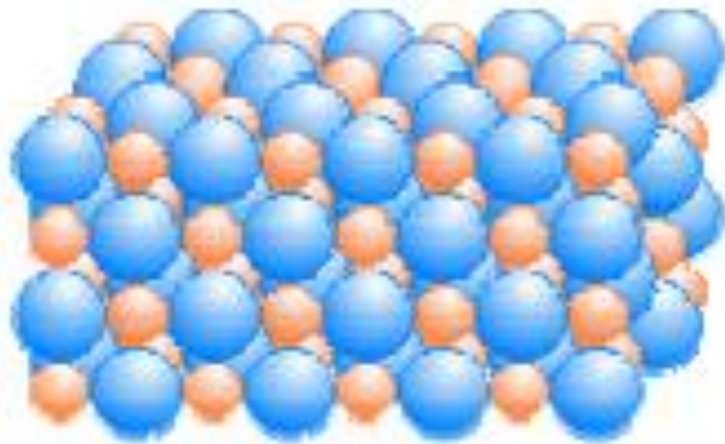
Przełom/przekrój

absorpcja

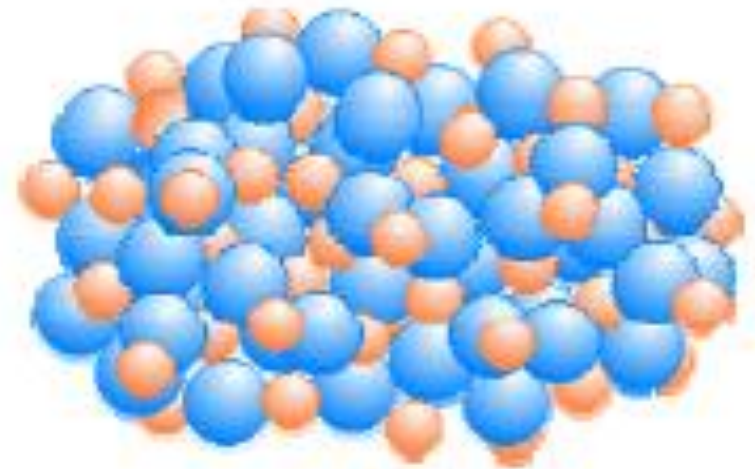
adsorpcja



Siły spójności = wiązania i oddziaływania



Ciało krystaliczne



Ciało amorficzne



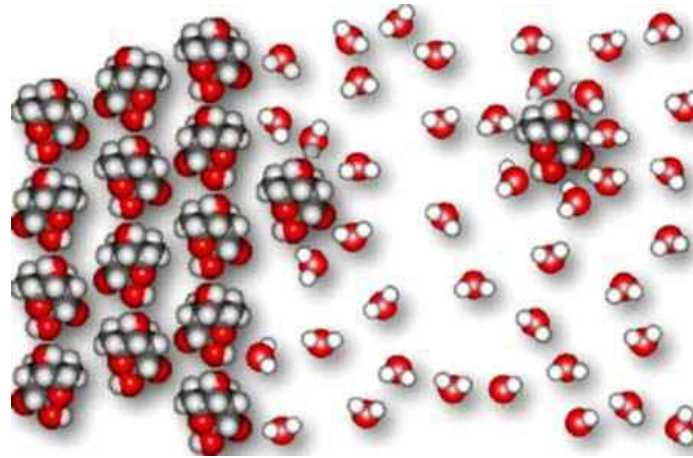
Wrocław University of Technology

Wiązania chemiczne



Wiązania chemiczne

Wiązania chemiczne są oddziaływaniami powodującymi, że atomy łączą się w cząsteczki (wiązania cząsteczkowe: kowalencyjne, jonowe, metaliczne)



Wiązanie chemiczne, oddziaływanie elektrostatyczne łączące atomy w cząsteczkach związków chemicznych.

W reakcjach atomy jednego pierwiastka oddziałują na atomy drugiego pierwiastka tworząc wiązanie chemiczne.

Co dzieje się z energią układu oddziaływujących atomów?



Reguła oktetu



Najtrwalsza konfiguracja elektronowa



1-IA												13-III A					14-IV A	15-V A	16-VI A	17-VII A	18-VIII A
1	1 H 1s ¹											blok s	blok p	blok d	blok f						2 He 1s ²
2	3 Li [He] 2s ¹	4 Be [He] 2s ²											5 B [He] 2s ² 2p ¹	6 C [He] 2s ² 2p ²	7 N [He] 2s ² 2p ³	8 O [He] 2s ² 2p ⁴	9 F [He] 2s ² 2p ⁵	10 Ne [He] 2s ² 2p ⁶			
3	11 Na [Ne] 3s ¹	12 Mg [Ne] 3s ²	3-III B	4-IV B	5-V B	6-VI B	7-VIII B	8-VIII	9-VIII	10-VIII	11-IB	12-IIB	13 Al [Ne] 3s ² 3p ¹	14 Si [Ne] 3s ² 3p ²	15 P [Ne] 3s ² 3p ³	16 S [Ne] 3s ² 3p ⁴	17 Cl [Ne] 3s ² 3p ⁵	18 Ar [Ne] 3s ² 3p ⁶			
4	19 K [Ar] 4s ¹	20 Ca [Ar] 4s ²	21 Sc [Ar] 3d ¹ 4s ²	22 Ti [Ar] 3d ² 4s ²	23 V [Ar] 3d ³ 4s ²	24 Cr [Ar] 3d ⁵ 4s ¹	25 Mn [Ar] 3d ⁵ 4s ²	26 Fe [Ar] 3d ⁶ 4s ²	27 Co [Ar] 3d ⁷ 4s ²	28 Ni [Ar] 3d ⁸ 4s ²	29 Cu [Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹	30 Zn [Ar] 3d ¹⁰ 4s ²	31 Ga [Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹	32 Ge [Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ²	33 As [Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ³	34 Se [Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴	35 Br [Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵	36 Kr [Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶			
5	37 Rb [Kr] 5s ¹	38 Sr [Kr] 5s ²	39 Y [Kr] 4d ¹ 5s ²	40 Zr [Kr] 4d ² 5s ²	41 Nb [Kr] 4d ⁴ 5s ¹	42 Mo [Kr] 4d ⁵ 5s ¹	43 Tc [Kr] 4d ⁶ 5s ¹	44 Ru [Kr] 4d ⁷ 5s ¹	45 Rh [Kr] 4d ⁸ 5s ¹	46 Pd [Kr] 4d ¹⁰	47 Ag [Kr] 4d ¹⁰ 5s ¹	48 Cd [Kr] 4d ¹⁰ 5s ²	49 In [Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹	50 Sn [Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ²	51 Sb [Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ³	52 Te [Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴	53 I [Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵	54 Xe [Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶			
6	55 Cs [Xe] 6s ¹	56 Ba [Xe] 6s ²	La-Lu 57-71	72 Hf [Xe] 4f ¹⁴ 5d ² 6s ²	73 Ta [Xe] 4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²	74 W [Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²	75 Re [Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ²	76 Os [Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ²	77 Ir [Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ²	78 Pt [Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹	79 Au [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹	80 Hg [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²	81 Tl [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ¹	82 Pb [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²	83 Bi [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³	84 Po [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁴	85 At [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁵	86 Rn [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁶			
7	87 Fr [Rn] 7s ¹	88 Ra [Rn] 7s ²	Ac-Lr 89-103	104 Rf [Rn] 5f ¹⁴ 6d ² 7s ²	105 Db [Rn] 5f ¹⁴ 6d ³ 7s ²	106 Sg [Rn] 5f ¹⁴ 6d ⁴ 7s ²	107 Bh [Rn] 5f ¹⁴ 6d ⁵ 7s ²	108 Hs [Rn] 5f ¹⁴ 6d ⁶ 7s ²	109 Mt [Rn] 5f ¹⁴ 6d ⁷ 7s ²	110 Ds [Rn] 5f ¹⁴ 6d ⁹ 7s ¹	111 Rg [Rn] 5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ¹	112 Uub [Rn] 5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ²	113 Uut [Rn] 5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ² 7p ¹	114 Uuq [Rn] 5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ² 7p ²	115 Uup [Rn] 5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ² 7p ³	116 Uuh [Rn] 5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ² 7p ⁴	117 Uus [Rn] 5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ² 7p ⁵	118 Uuo [Rn] 5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ² 7p ⁶			



*Atomy osiągają trwałą konfigurację przez oddanie, przyjęcie lub
uwspólnienie elektronów z innym atomem.*

ELEKTROUJEMNOŚĆ



Cechy związków z przewagą wiązania jonowego

Cząsteczka jonowa jest cząsteczką polarną - występują bieguny naładowane dodatnio i bieguny naładowane ujemnie.

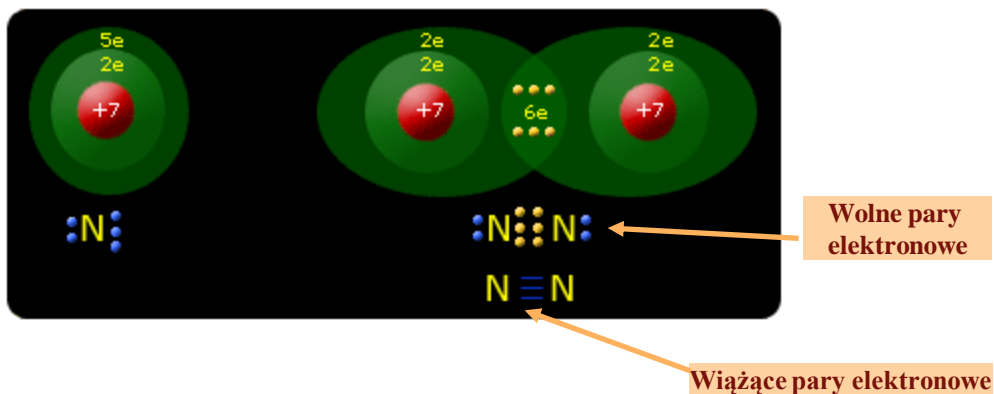
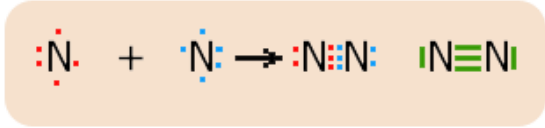
- Związki z przewagą wiązania jonowego są w stanie stałym, zbudowane są z kationów i anionów, przyciągających się ze znaczną siłą.
- Takie kryształy są twarde oraz mają wysokie temperatury topnienia i wrzenia.
- Rozpuszczają się na ogół dobrze w rozpuszczalnikach polarnych, których głównym przedstawicielem jest woda.
- W stanie stopionym lub w roztworze przewodzą prąd elektryczny, jony bowiem mogą stosunkowo swobodnie poruszać się w kierunku elektrod.

**TO DEFINICJE A TERAZ TRZEBA ODPOWIEDZIEĆ NA PYTANIE:
JAKIE SĄ TEGO PRZYCZYNY I Z CZEGO WYNIKAJĄ??**



Wiązanie kowalencyjne (atomowe)

Powiązane atomy mają identyczne elektroujemności (lub nieznacznie różniącą się),
wspólna para wiążąca zbudowana jest z e pochodzących od **obidwu** atomów.



Wodór, tlen, chlor.....



Cechy związków z przewagą wiązania kowalencyjnego (atomowego)

- ❖ Mogą występować w trzech stanach skupienia
- ❖ Nie przewodzą prądu elektrycznego (wyjątek grafit)
- ❖ Cząsteczki o wiązaniach niespolaryzowanych słabo rozpuszczają się w wodzie i innych rozpuszczalnikach polarnych
- ❖ Mają dość niskie temperatury wrzenia i topnienia
- ❖ Ich cząsteczki słabo na siebie oddziałują,

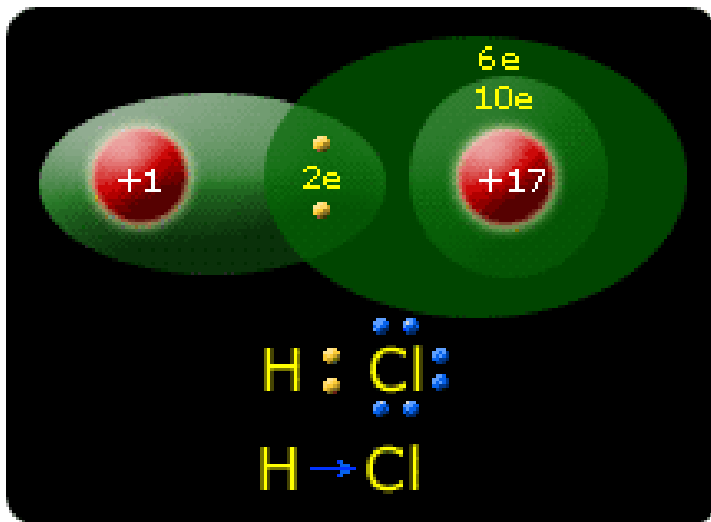
**TO DEFINICJE A TERAZ TRZEBA ODPOWIEDZIEĆ NA PYTANIE:
JAKIE SĄ TEGO PRZYCZYNY I Z CZEGO WYNIKAJĄ??**



Wiązanie atomowe spolaryzowane

gdy różnice elektroujemności wiązania jest większa niż 0,4, a mniejsza niż 1,7

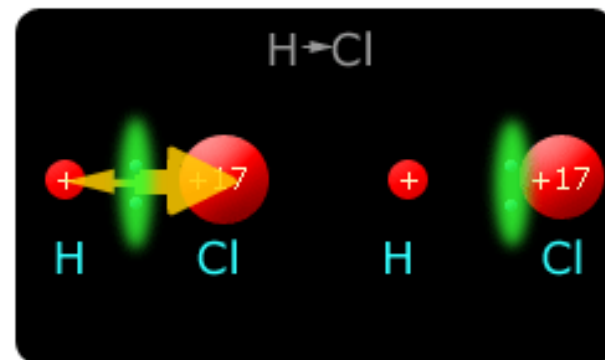
Wiązanie atomowe spolaryzowane jest wiązaniem pośrednim między jonowym a atomowym. Cechą charakterystyczną tego wiązania jest **przesunięcie pary elektronowej wiążącej atomy** w kierunku atomu pierwiastka bardziej elektroujemnego.



Przykłady: $\text{HCl } \Delta E = 3,0 - 2,1 = 0,9$

$\text{H} - \text{Cl}$

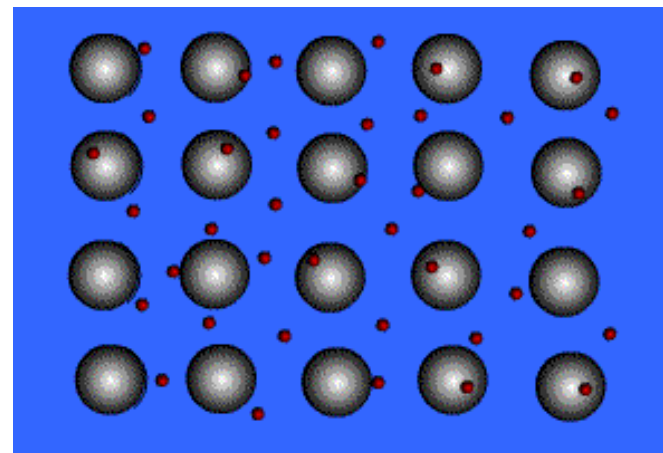
$\text{H} \rightarrow \text{Cl}$ - wzór kreskowy pokazujący polaryzację



Wiązania metaliczne

Na: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ e^- walencyjny ($3s^1$) otacza chmurą elektronową jon sodu Na^+ , składający się z jądra i silnie z nim związanych pozostałych elektronów w powłokach $1s$, $2s$, $2p$.

Jeżeli zbliżymy do siebie większą ilość atomów, tworząc w ten sposób kryształ sodu, elektrony walencyjne nie pozostaną zlokalizowane przy "swoich" atomach, lecz będą się poruszać w objętości całego kryształu.



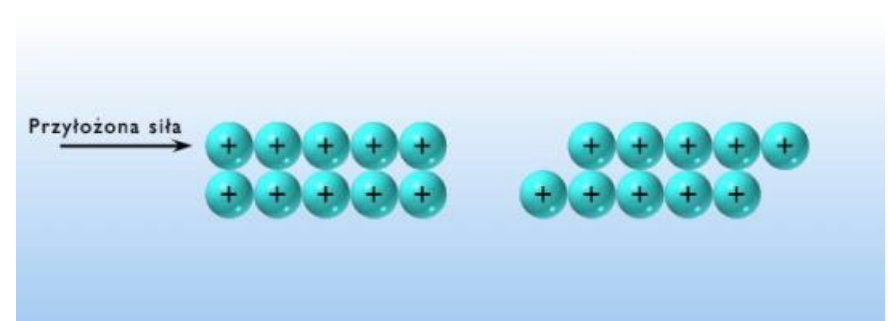
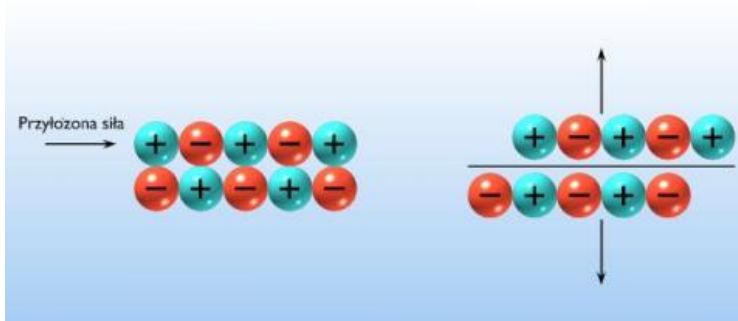
Metal składa się z **sieci dodatnich jonów**, zanurzonych w **gazie swobodnie poruszających się elektronów walencyjnych**, które straciły bezpośredni związek z atomami macierzystymi i stanowią własność wszystkich jonów równocześnie

Brak kierunkowości wiązania.

Właściwości fizyczne metali

Obecność „chmury elektronowej” zapewnia krysztalom metalicznym **przewodnictwo elektronowe**

plastyczność - zdolność do zmiany kształtu pod wpływem uderzenia, walcowania w cienkie płyty i wyciągania w postać drutu





Oddziaływania międzycząsteczkowe

- **Oddziaływania międzycząsteczkowe - inne niż wiązania chemiczne siły wiążące atomy i cząsteczki**
- wzajemne przyciąganie albo odpychanie cząsteczek lub atomów niezwiązanych ze sobą wiązaniami chemicznymi, ich energia jest 10–100 razy mniejsza od energii wiązań chemicznych

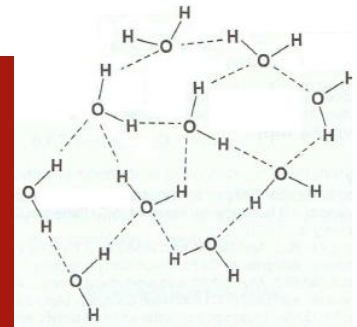
Rodzaje:

Wiązania wodorowe

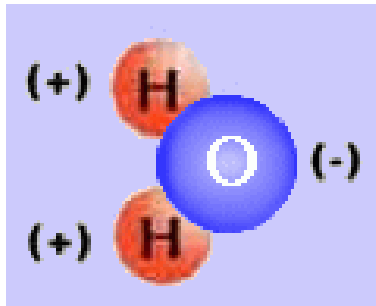
Siły van der Waalsa,



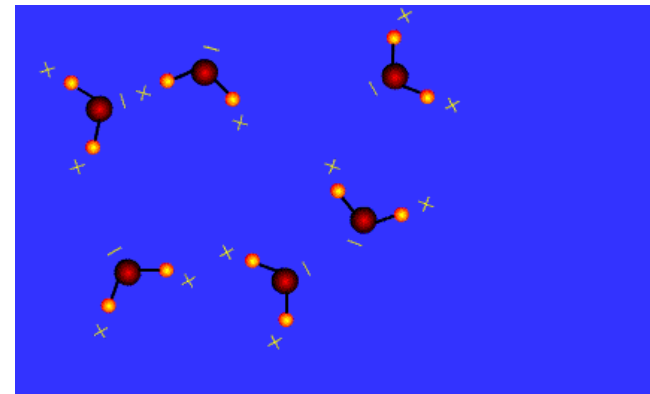
wiązanie wodorowe



- jest skutkiem oddziaływań pomiędzy **atomami o dużej elektroujemności (posiadającymi wolne pary e)** a **atomami H**. Wiązanie wodorowe występuje najczęściej w związkach wodoru z fluorem, chlorem, tlenem, azotem.



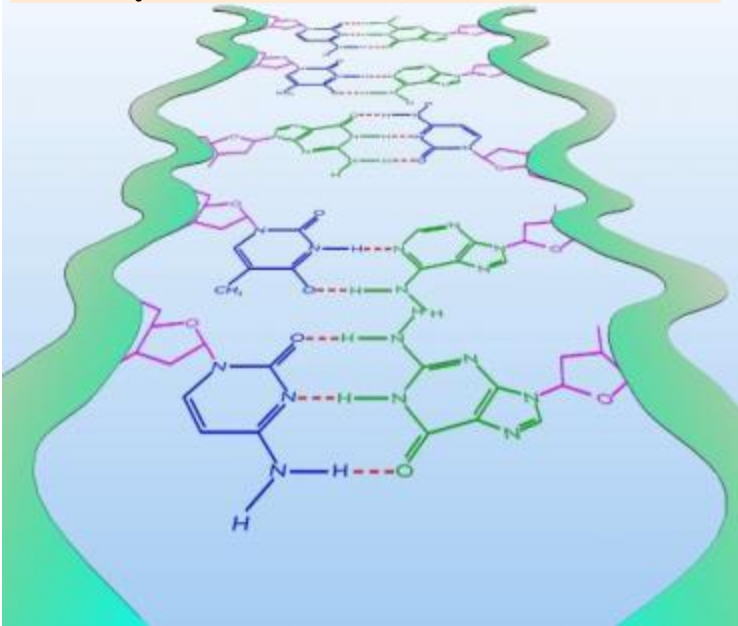
W cząsteczce H_2O następuje przesunięcie e w stronę atomu tlenu. Powoduje to, że atom tlenu ma (-), a atomy wodoru odpowiadający mu (+). Ujemny ładunek atomu tlenu przyciąga dodatnio naładowane atomy wodoru sąsiedniej cząsteczki i pomiędzy nimi powstaje wiązanie wodorowe. **Mówimy, że cząstka wody jest polarna, czyli tworzy dipol.**





Wiązania wodorowe c.d

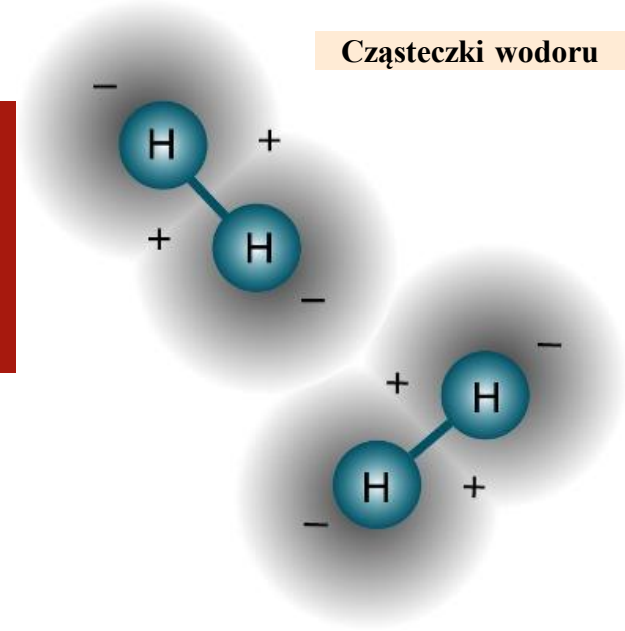
Rysunek pokazuje podwójną spiralę DNA, w której dwa łańcuchy DNA połączone są mostkami wodorowymi



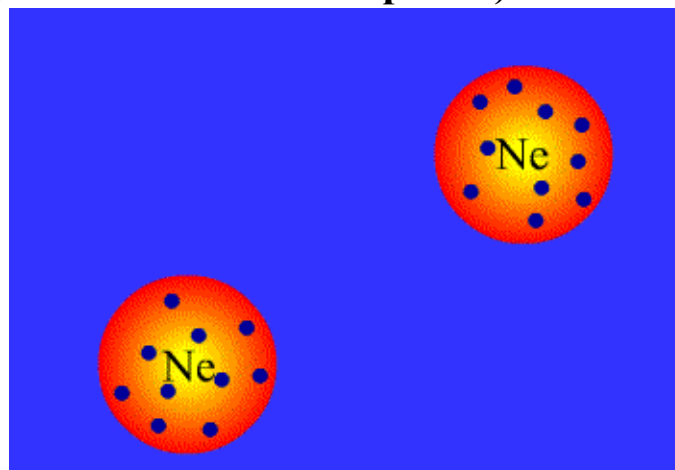
Wiązania wodorowe mają duże znaczenie w budowie materii organicznej. Utrzymuje odpowiednią budowę przestrzenną białek i kwasu DNA, stanowi o dużej wytrzymałości drewna (wiązania między cząsteczkami celulozy)



Siły van der Waalsa



- Siły van der Waalsa są bardzo słabymi oddziaływaniami zachodzącymi pomiędzy wszystkimi typami atomów (zarówno polarnymi jak i niepolarnymi).
- Pomimo, że siły te występują przez bardzo krótki czas (rzędu 10^{-9} s) i są **bardzo słabe (ok. 1kcal/mol)**, sumując się wywołują efekty o dużym znaczeniu biologicznym i chemicznym. **Oddziaływania van der Waalsa odpowiadają n.p. za przyciąganie się cząsteczek niepolarnych cieczy oraz stanowią siły łączące składniki ścian komórkowych (poprzez przyciąganie się niepolarnych łańcuchów fosfolipidów).**





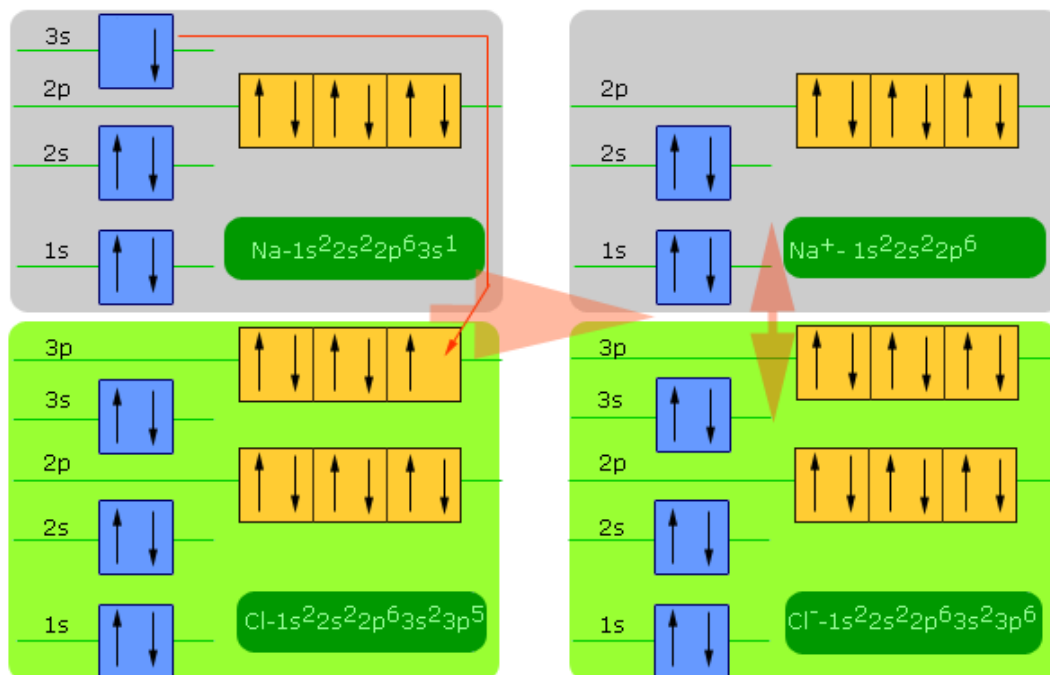
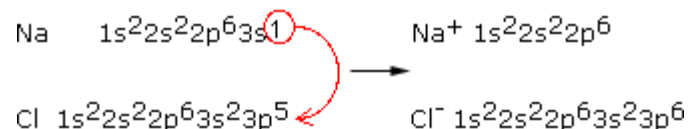
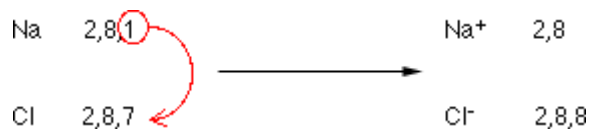
Wrocław University of Technology

**Wiązania chemiczne w
ujęciu kwantowym**



Wiązanie jonowe

Wiązanie jonowe polega na przeniesieniu elektronu (ów) z jednego atomu do drugiego atomu, w wyniku czego powstają różnoimienne jony, które przyciągają się wzajemnie siłami elektrostatycznymi.



W przykładzie powstały różnoimienne jony sodu (Na⁺) i chloru (Cl⁻), które przyciągają się wzajemnie, tworząc trwały układ [Na⁺Cl⁻].

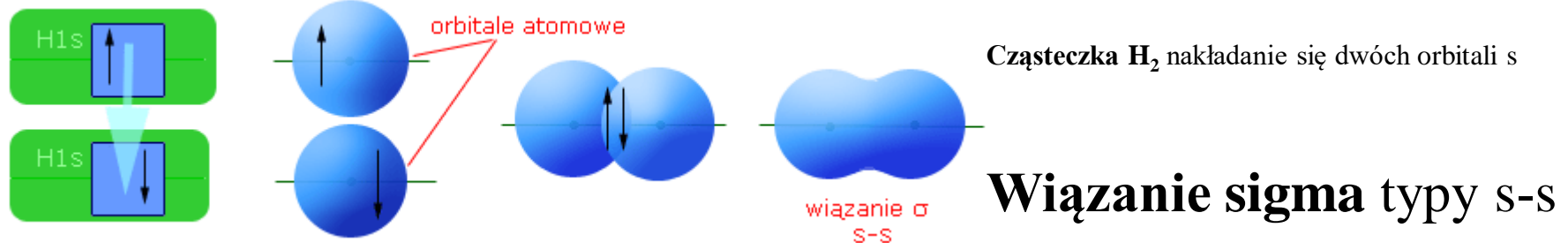


Wiązanie kowalencyjne w ujęciu kwantowym

Wiązanie kowalencyjne charakteryzuje się wspólnymi parami elektronów pomiędzy atomami tworzącymi cząsteczkę.

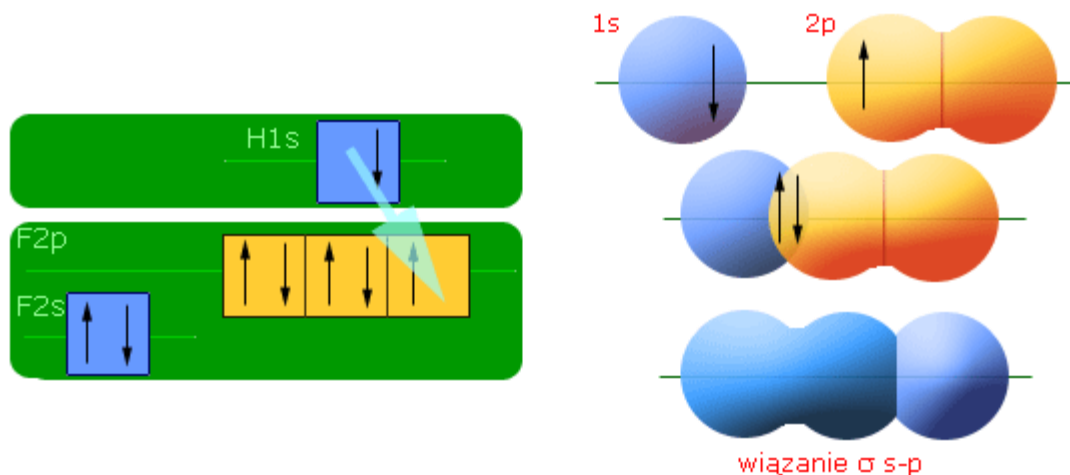
Zgodnie z kwantowym modelem wiązanie kowalencyjne powstaje w wyniku **nakładania się (zlewania się) orbitali atomowych**.

Nakładanie się orbitali może zachodzić **wzdłuż osi łączącej środki jąder atomów** (najbardziej prawdopodobne występowanie elektronu pokrywa się z osią łączącą oba atomy)





Wiązanie sigma

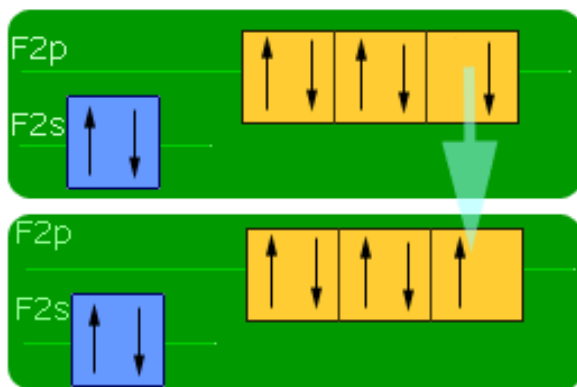


Wiązanie, które tutaj powstaje jest wynikiem nakładania się orbitalu 2p (ma niesparowany e) z orbitalem 1s wodoru. Zajmowane przez elektrony orbitale nakładają się i zlewają w chmurę obejmującą obydwaj atomy.

*Wiązanie jest zaliczane do wiązań typu sigma, ponieważ leży na osi połączeń środków jąder atomów. Jest to **wiązanie s-p**.*



Wiązanie sigma



Wiązanie typu σ p-p

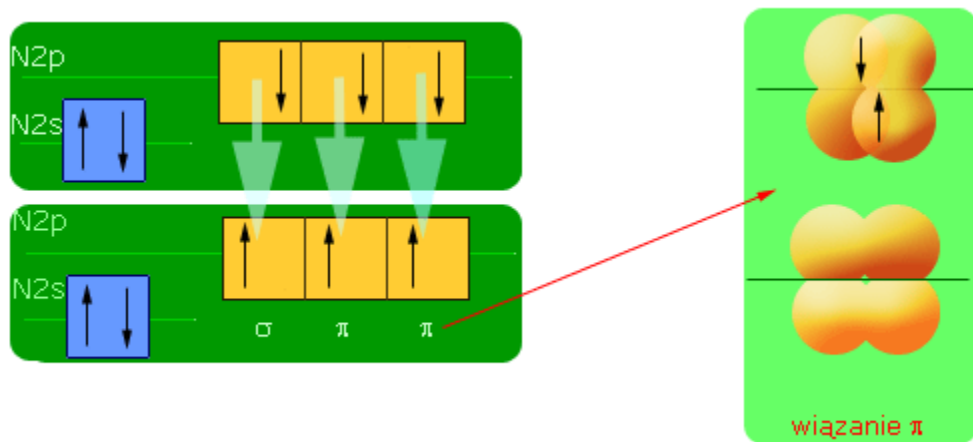
Wiązanie sigma powstaje również w wyniku sparowania elektronów orbitali p.

Przykładem jest cząsteczka fluoru F_2 , w której wiązanie sigma powstało w wyniku sparowania elektronów orbitali p.



Wiązanie Π

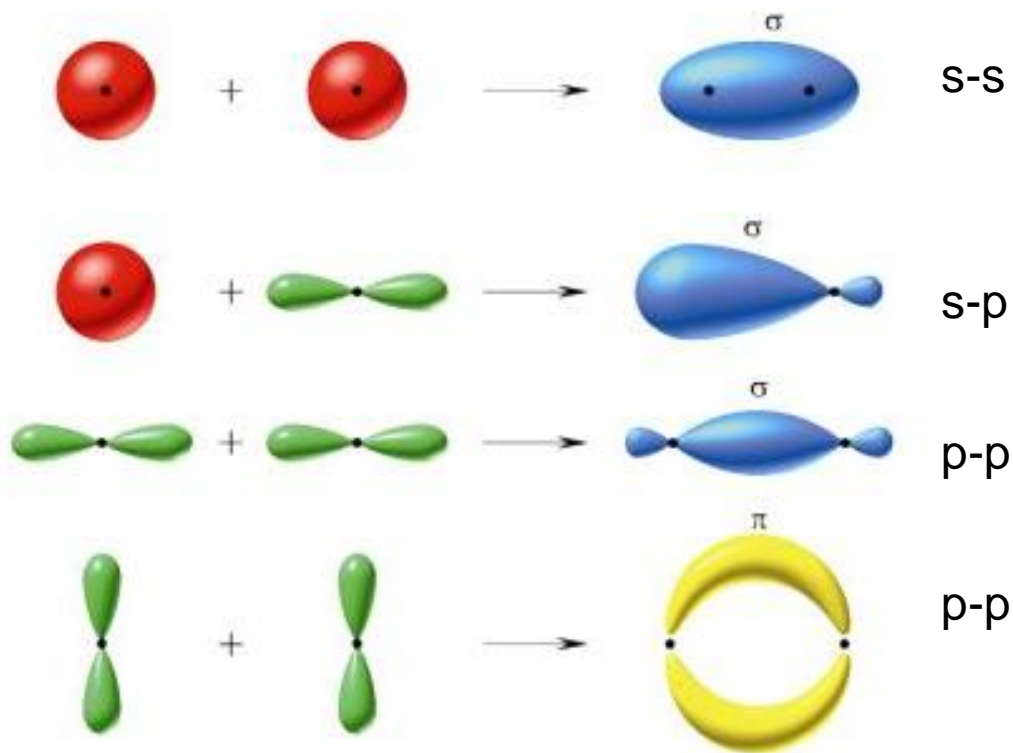
W przypadku wiązań podwójnych lub potrójnych występuje boczne nakładanie się orbitali z utworzeniem **wiązań π** (najbardziej prawdopodobne występowanie elektronu znajduje się powyżej/poniżej osi łączącej oba atomy)



cząsteczka N_2 czołowe nakładanie się dwóch orbitali $2p$ (po jednym z każdego atomu) oraz boczne nakładanie się czterech orbitali $2p$ w rezultacie: jedno wiązanie σ i dwa wiązania π



Wiążące orbitale σ i π



Wiązanie σ jest mocniejsze niż π (lepsze nakładanie chmur elektr.)

wiązanie pojedyncze to wiązanie σ ,
wiązanie **podwójne** to wiązanie σ i jedno wiązanie π ,
wiązanie **potrójne** to wiązanie σ i dwa wiązania π .



Wrocław University of Technology

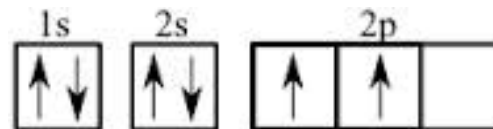
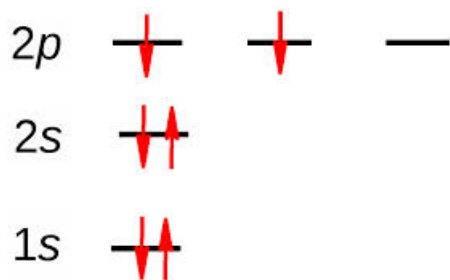
Hybrydyzacja



${}^6\text{C}$
Carboneum

Węgiel

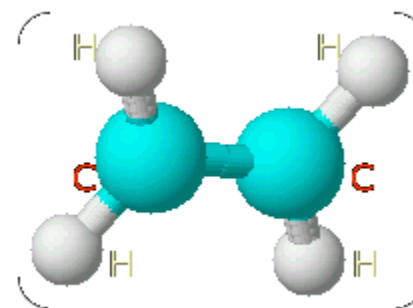
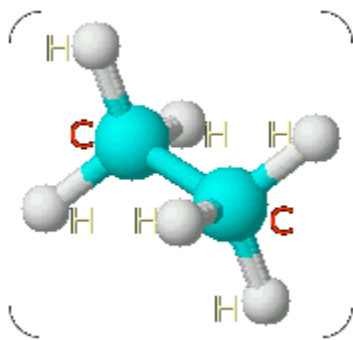
Konfiguracja elektronowa: $1s^2 2s^2 2p^2$





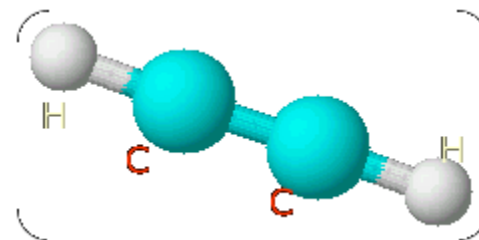
Atom węgla : ${}_6\text{C}: 1s^2 2s^2 2p^2$

Cząsteczka etanu



Cząsteczka etenu

Wszystkie wiązania C-H w danej cząsteczce są równe.

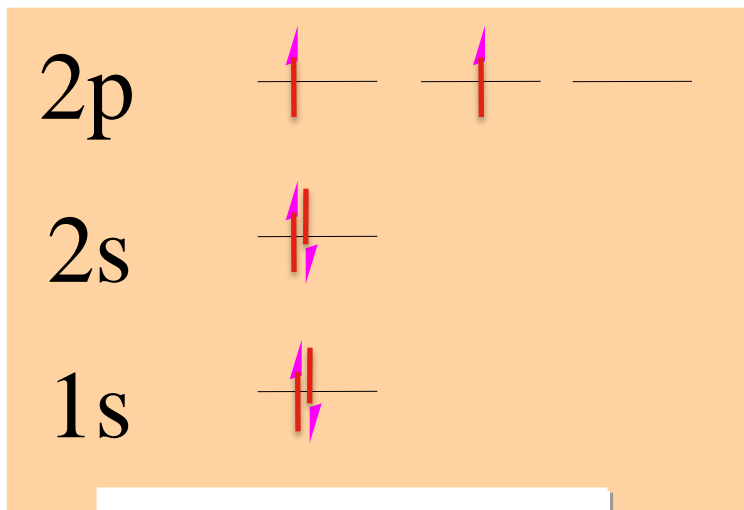


Cząsteczka etynu

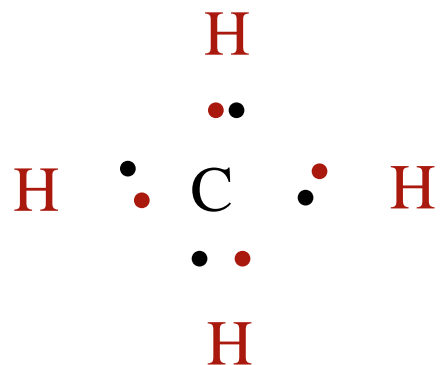


Atom węgla

- atom węgla, w stanie podstawowym, posiada tylko dwa elektrony niesparowane na powłoce walencyjnej...



atom węgla

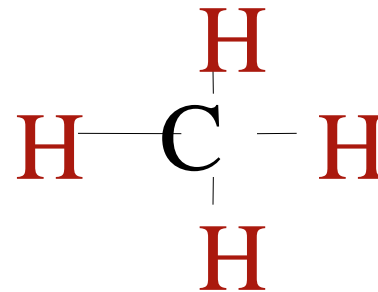
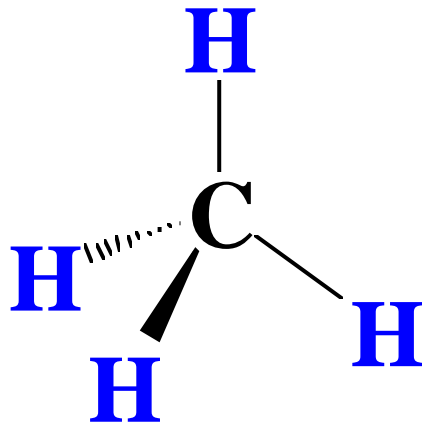


- ...ale atom węgla tworzy cztery, a nie dwa wiązania kowalencyjne!



Cząsteczka metanu

- Należałoby oczekiwać, że 3 wiązania C-H (2p-1s) są krótsze niż pozostałe jedno (2s-1s).

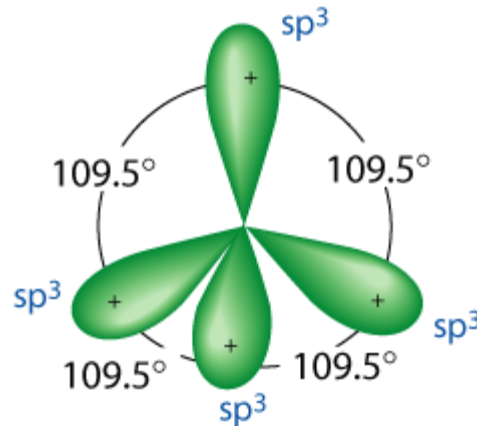


Eksperymentalnie wykazano, że wszystkie wiązania są jednakowo długie i rozlokowane wewnątrz tetraedru (czworościanu)!!!!



Hybrydyzacja

Proces tworzenia się nowych, jednakowych i odpowiednio ukierunkowanych orbitali atomowych z kombinacji orbitali s,p czy d nazywane jest **hybrydyzacją**, a nowe, hipotetyczne orbitale nazywane są **orbitalami zhybrydyzowanymi**.

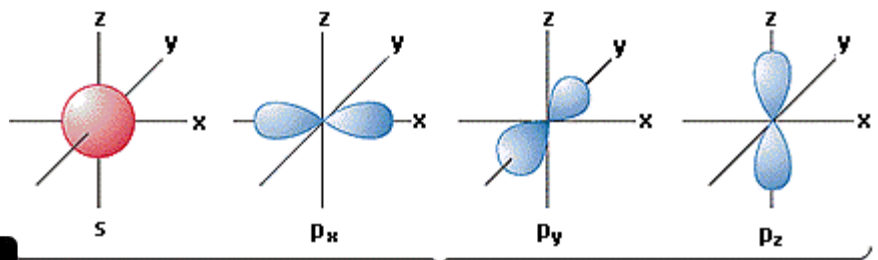
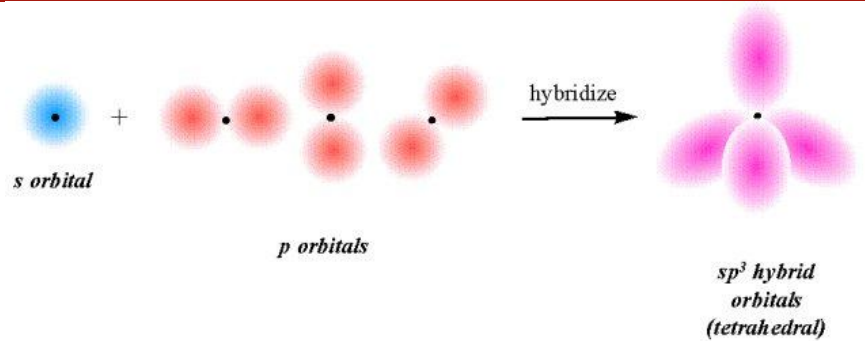
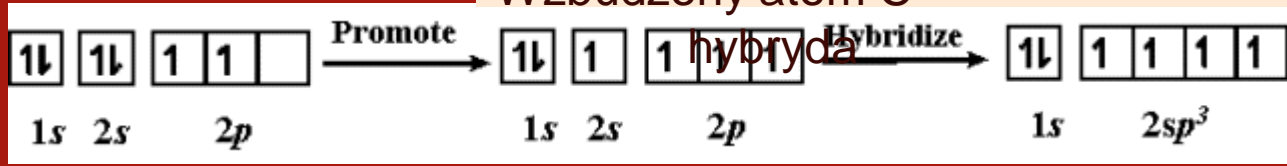


4 orbitale sp^3 kombinacja orbitalu i 3 orbitali p



Wzbudzony atom C

⁶C

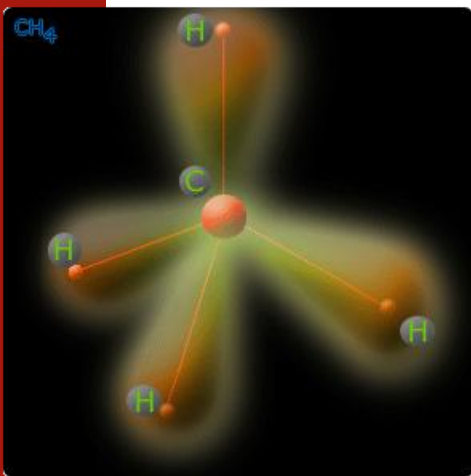


combined to generate four sp^3 hybrid orbitals



sp^3 - hybrydyzacja tetraedryczna $109^\circ 28'$

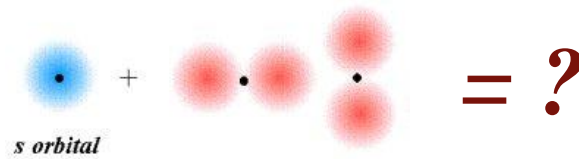
Tetraedr- czworościan foremny o ścianach w kształcie trójkątów równobocznych



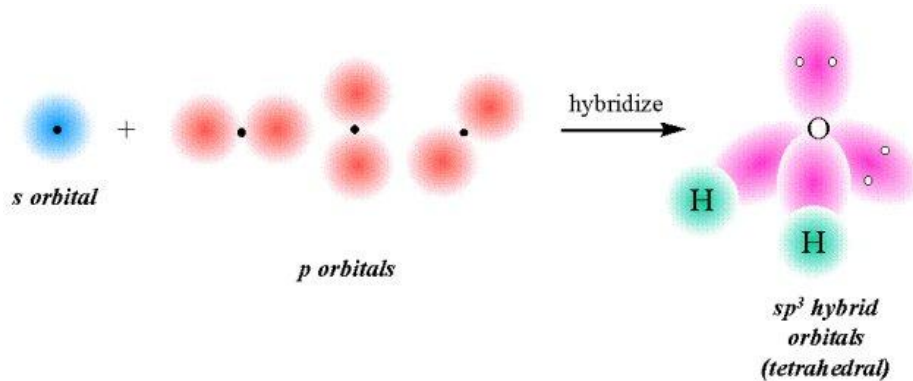
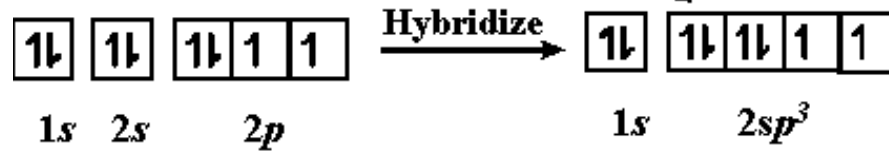


Hybrydyzacja sp^3

woda H_2O

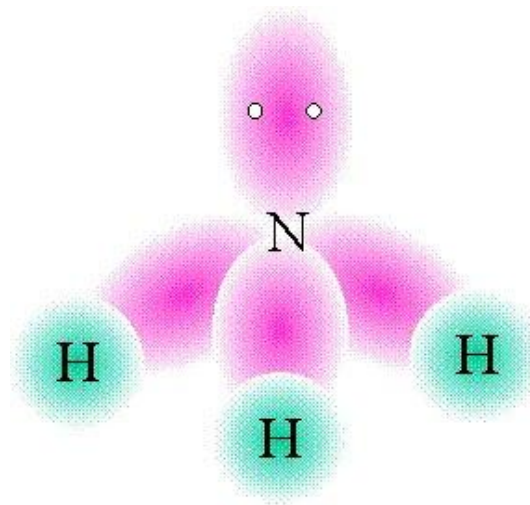
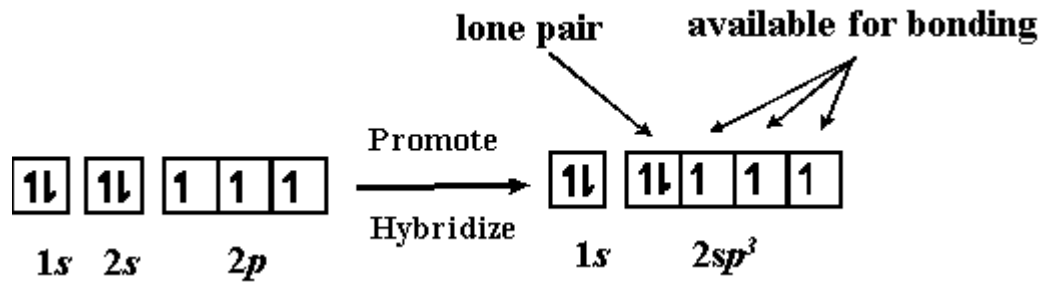
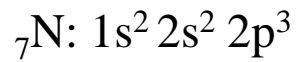


Tlen ${}_8O$: $[He] 2s^2 2p^4$





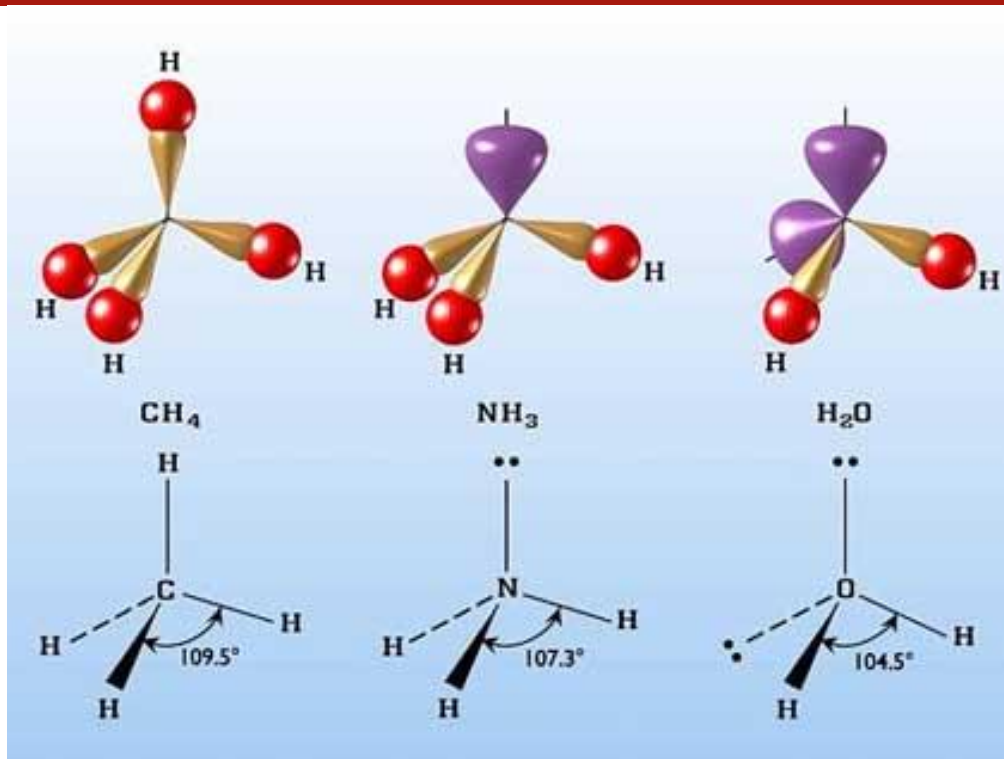
Hybrydyzacja sp^3



sp^3 hybrid orbitals (tetrahedral)



Hybrydyzacja sp^3



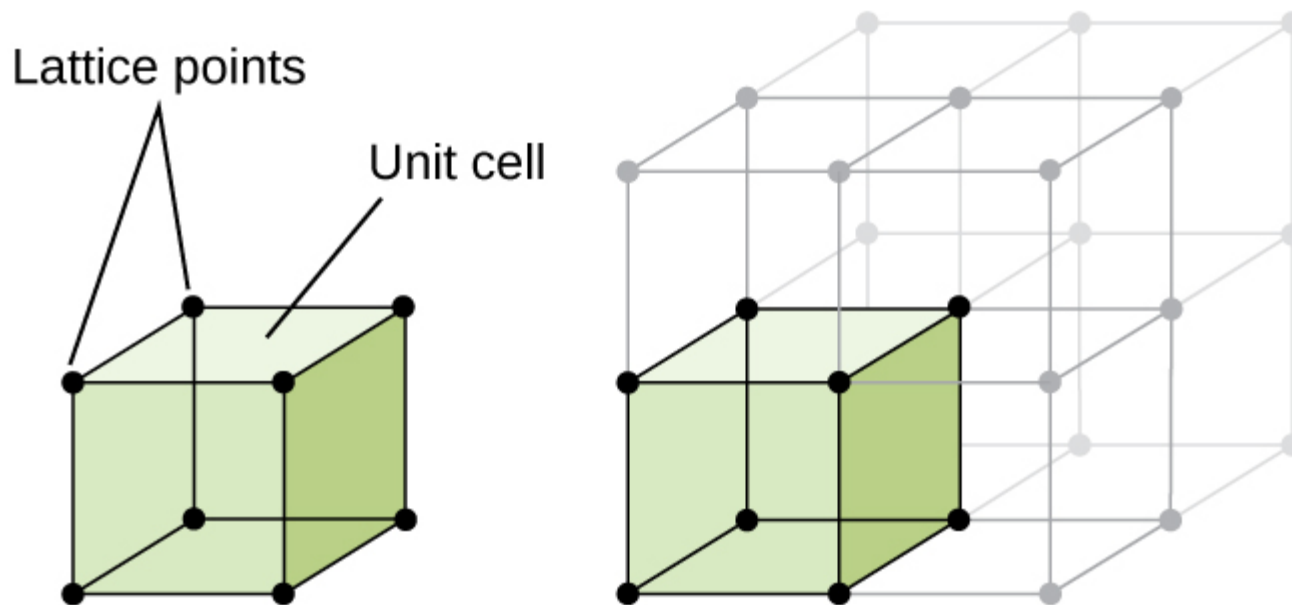
Niektóre nie obsadzone atomami wodoru naroża tetraedru zajmują **wolne pary elektronowe**. W amoniaku jest 1 para, a w cząsteczce wody 2. Obecność wolnych par elektronowych zaburza nieco symetrię cząsteczki wskutek odpychania się elektronów, co powoduje, że kąt między wiązaniami H-N-H wynosi $107,3^\circ$, a H-O-H $104,5^\circ$.



Kryształ

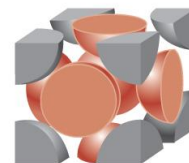
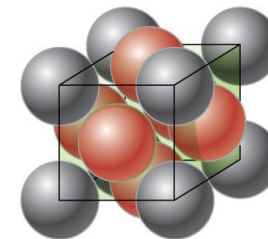
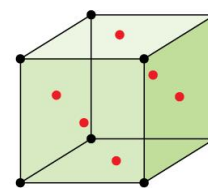
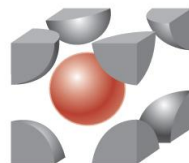
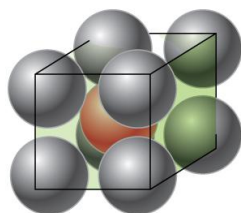
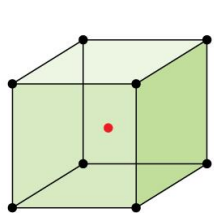
ciało posiadające trójwymiarowe periodyczne uporządkowanie atomów, jonów lub molekuł, z których kryształ jest zbudowany.

KOMÓRKA ELEMENTARNA *Jest to najmniejsza jednostka, z której można zbudować kryształ, poprzez dodawanie jej (powielanie) w trzech prostopadłych kierunkach*



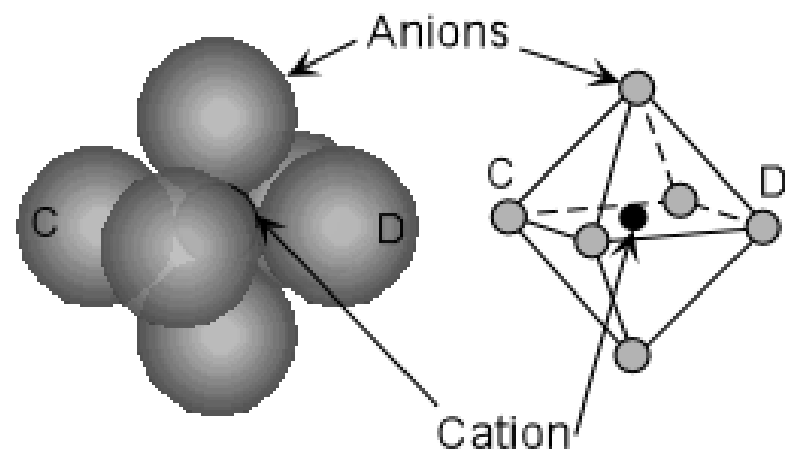
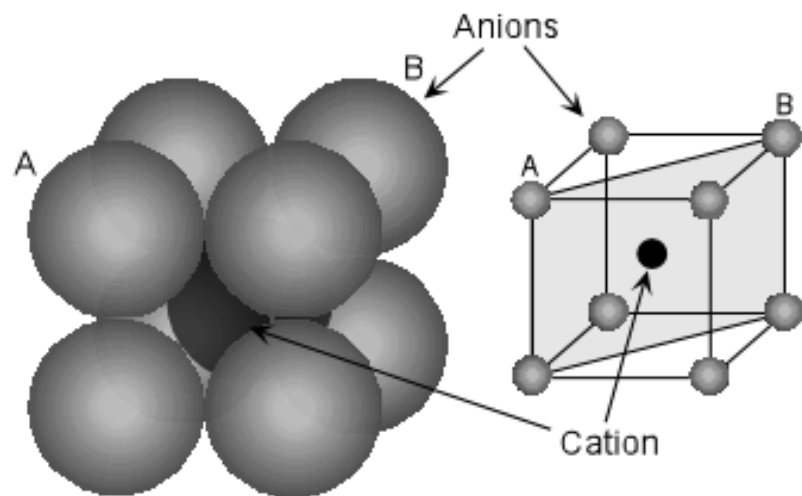
Sieć przestrzenna.....

- Parametry sieci
- Liczba najbliższych sąsiadów, zwana liczbą koordynacyjną,
- odległość między najbliższymi atomami w kryształach,
- liczba atomów w komórce elementarnej,
- współczynnik upakowania, czyli stosunek objętości kryształu zajętej przez atomy (traktowane jako „kulki”) do całkowitej objętości kryształu.



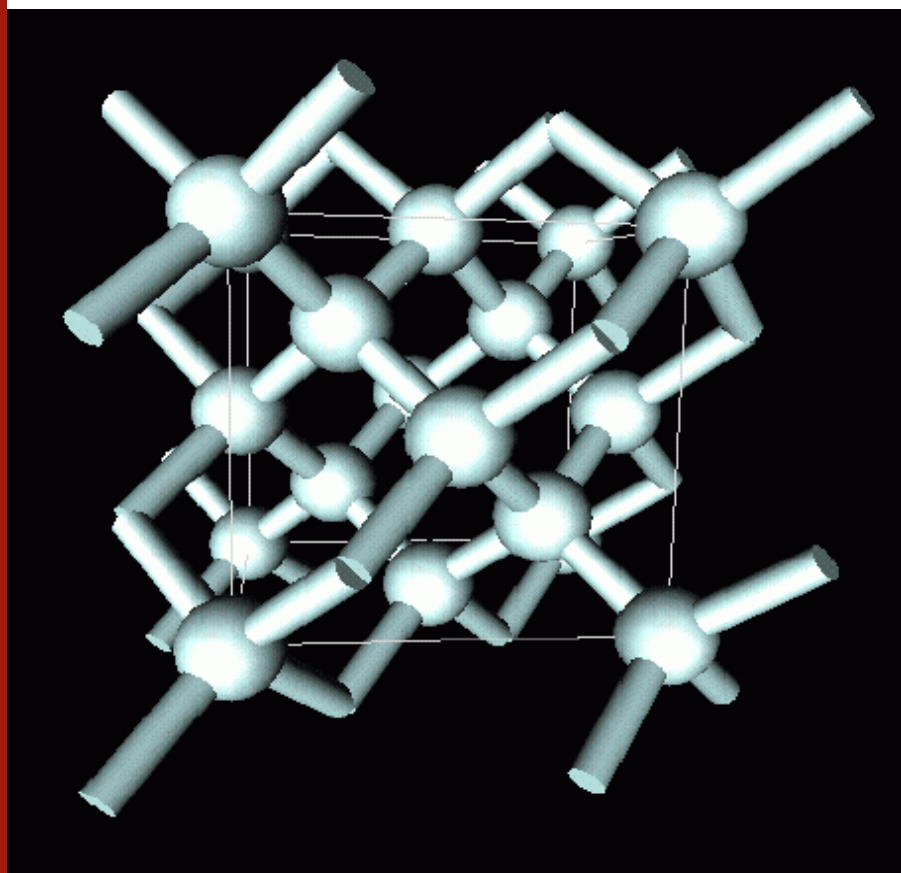
Body-centered cubic structure

Face-centered cubic structure

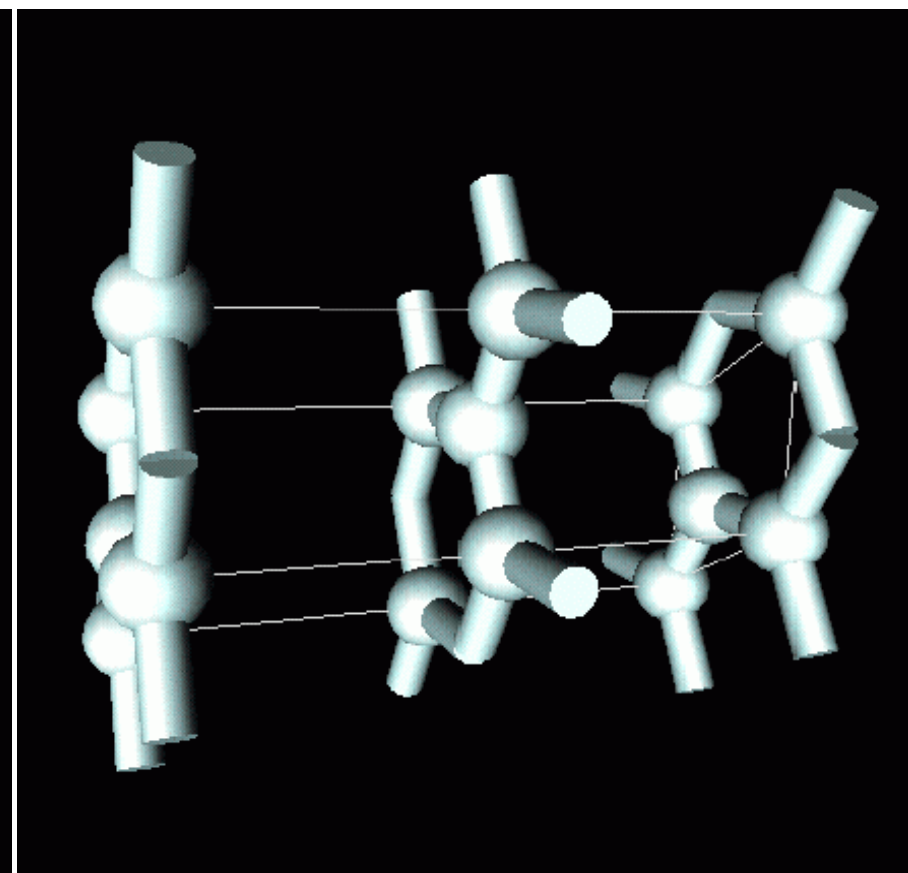




Izotropia



Anizotropia





Defekty struktury

Nieprawidłowości struktury sieciowej spotykane w rzeczywistych strukturach krystalicznych można podzielić na:

- 1) Drgania cieplne atomów
- 2) Defekty punktowe
 - Luki
 - Atomy międzywęzłowe (rośnie energia kryształu – odpychanie)
 - Atomy domieszkowe
- 3) Defekty liniowe (dyslokacje)
- 4) Defekty powierzchniowe
 - Powierzchnia zewnętrzna kryształu
 - Powierzchnia wewnętrzna kryształu
- 5) Defekty elektronowe

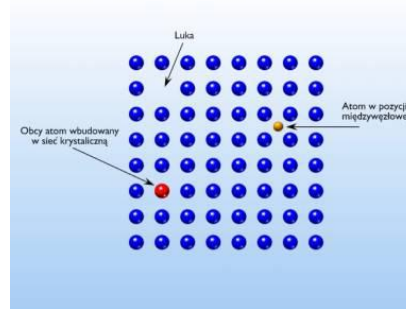


Tworzenie defektów punktowych

- 1) szybkie wymrażanie ogrzanych kryształów – zachowanie defektów z drgań cieplnych;
- 2) obróbka plastyczna – kucie, walcowanie;
- 3) bombardowanie kryształu jonami lub wysokoenergetycznymi cząstkami elementarnymi (neutrony) - zderzenia i wybicia

Defekty punktowe

Zakłócenia budowy krystalicznej umiejscowione wokół punktu. Najprostszym defektem tego typu jest brak atomu w węzle sieci przestrzennej, zwany *wakans*em albo luką.



Wakanse powstają przede wszystkim wskutek drgań cieplnych sieci, które są tym większe, im wyższa jest temperatura. Przy określonej amplitudzie drgań atom może wypaść ze swego średniego położenia w węzle sieci i zająć pozycję międzywęzłową. Powstaną wówczas jednocześnie dwa defekty punktowe: wakans i atom wtrącony międzywęzłowo.



Dyfuzja

Dyfuzja – swobodne przemieszczanie się atomów

Widoczna jest w wysokich temperaturach (1000 st) np. tranzystor czyli domieszkowanie germanu w pobliżu jego temperatury topnienia



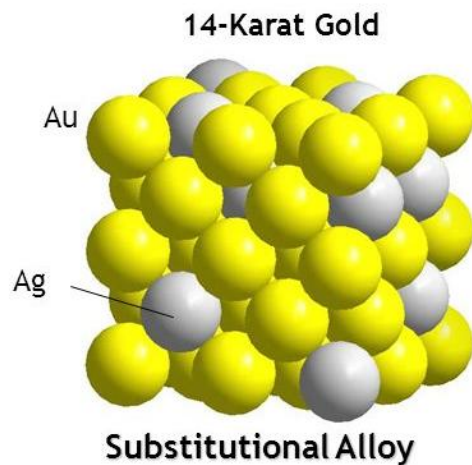
Stopy

Stopy są to **mieszaniny** dwóch lub większej liczby metali lub metali i niemetali.

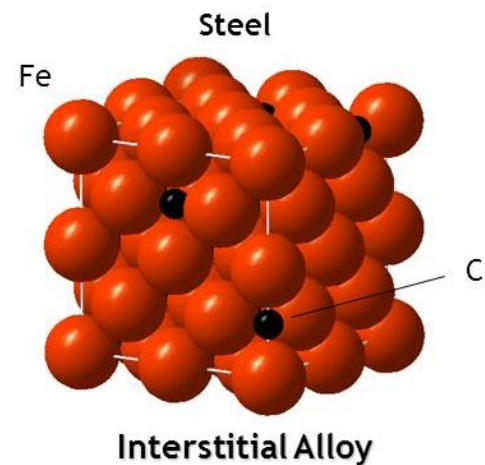
Podział stopów:

- Stopy homogeniczne (jednofazowe) - mosiądz, brąz, stopy monetowe.
- Stopy heterogeniczne (wielofazowe) - amalgamat, lut cyna-ołów.

Budowa stopów



stop substytucyjny



stop międzywęzłowy



Skład nowoczesnych stopów

Stopy metali wykazują na ogół większą twardość i mniejszą przewodność elektryczną niż czyste metale.

Stopy:

Magnezu

Aluminium

Tytanu

Funkcje:.....



Stopy magnezu

- Stopy magnezu mają najniższą gęstość ze wszystkich znanych stopów technicznych, co pozwala obniżyć masę pojazdów/urządzeń. Cechuje je także dobra spawalność i zgrzewalność oraz zdolność stopów do tłumienia drgań.
- Magnez tworzy stopy z większością rozpowszechnionych metali poza żelazem i chromem. Dzięki dodatkowi aluminium stop staje się łatwiejszy do odlewania, polepsza się wytrzymałość na rozciąganie i twardość.
- Dodając siarkę do stopów magnezu powodujemy polepszenie ich lejności. Dzięki dodatkowi cynku następuje zwiększenie odporności korozyjnej stopów magnezu, jak również podniesienie wytrzymałości stopu w temperaturze pokojowej.
- Dodatek manganu zwiększa odporność korozyjną na wodę morską.

JAKIE SĄ TEGO PRZYCZYNY I Z CZEGO WYNIKAJĄ??



Stopy aluminium

- Główną zaletą aluminium jest niska gęstość, co pozwala na zmniejszenie masy pojazdów (30-50%), co powoduje zmniejszenie zużycia energii, paliwa, zmniejszenie kosztów użytkowania pojazdu. Stopy aluminium są jednak droższe od stali. Aluminium jest materiałem plastycznym ale o wytrzymałości, którą można porównać z trzykrotnie cięższym żeliwem. Charakteryzuje się dobrą energochłonnością i odpornością na korozję. Wadą jest niska wytrzymałość zmęczeniowa.
- Stopy aluminium dotuje się pierwiastkami takimi jak: krzem, miedź, magnez i mangan. Wykonuje się z nich np. szkielety samochodów, drzwi, błotniki czy pokrywy.

JAKIE SĄ TEGO PRZYCZYNY I Z CZEGO WYNIKAJĄ??



Stopy tytanu

Tytan ma niską gęstość, którą można wzmocnić poprzez proces odkształcenia lub przez stopowanie.

Jego zaletą jest duża wytrzymałość i lekkość, ponadto wykazuje dużą wytrzymałość na rozciąganie.

Znalazł szerokie zastosowanie w medycynie ze względu na brak toksyczności i odporność na korozję. Jest biologicznie kompatybilny z ludzką tkanką i kośćmi (stopy tytanu z glinem, niobem i tantalem).

W medycynie stopy tytanu są wykorzystywane do wytwarzania narzędzi chirurgicznych, kul, wózków inwalidzkich, lekkich i wytrzymałych oprawek okularów.

JAKIE SĄ TEGO PRZYCZYNY I Z CZEGO WYNIKAJĄ??



Stopy tytanu

Ze względu na najwyższy współczynnik wytrzymałości do ciężaru właściwego i wysoką temperaturę topnienia stosuje się je również w pociskach, przemyśle kosmicznym, do budowy silników lotniczych i pokryć samolotów (stopy tytanu z aluminium i wanadem).

Ze względu na odporność na korozję stopy tytanu stosuje się w przemyśle morskim do produkcji śrub okrętowych, zaworów oraz jako materiał na kadłuby okrętów podwodnych.

Ze względu na wytrzymałość i lekkość stopów tytanu stosuje się je do produkcji sprzętu sportowego: rakiety tenisowe, kije golfowe, narty, ramy rowerowe czy sprzęt alpinistyczny.



Stopy z pamięcią kształtu

ang. *shape memory alloys* - SMA

Stopy te mogą zmieniać kształt w zależności od temperatury. Stopy z pamięcią kształtu powracają w odpowiednich warunkach do kształtu nadanego im pierwotnie.

W stopach żelaza mechanizm polega na przemianie austenitu w martenzyt (Fe-Mn. domieszkowany krzemem, chromem, kobaltem, niklem i węglem, stopy srebra, złota z kadmem).

Zastosowanie: nity, roboty, pojazdy, czujniki ppoż, podgrzewacze wody, systemy sterowania ścian w szklarniach,

Skąd wiemy jak wyglądają kryształy?

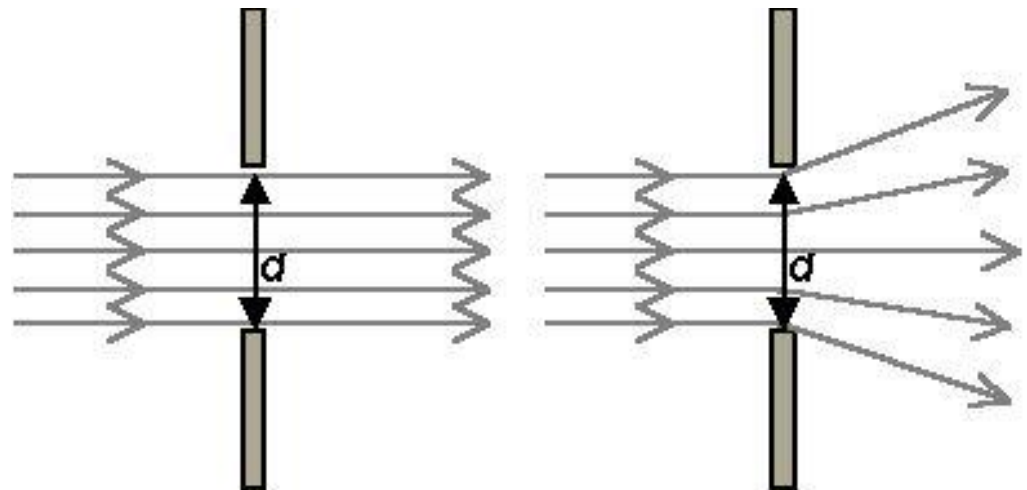
Strukturę krystaliczną badamy za pomocą dyfrakcji fotonów, neutronów, elektronów lub innych lekkich cząstek

Dyfrakcja to zjawisko polegające na zaburzeniu prostoliniowego rozchodzenia się promieni świetlnych.

Dyfrakcji ulega światło tylko na takich przeszkodach (szczelinach), których rozmiary są porównywalne z długością fali świetlnej.

$d \gg \lambda$ – dyfrakcja nie występuje,

$d \approx \lambda$ – dyfrakcja zachodzi.





Wrocław University of Technology

*Laboratorium Materiałów Zol-Żelowych i Nanotechnologii
Dolnośląskiego Centrum Zaawansowanych Technologii*



Dyfraktometr
rentgenowski
Rigaku – Ultima IV



1912 – Max von Laue zauważył, że długości fali promieniowania X są porównywalne z odległościami międzyatomowymi w kryształach

Sieć krystaliczna może pełnić rolę siatki dyfrakcyjnej dla promieni rentgenowskich ponieważ promieniowanie X jest falą elektromagnetyczną o długościach porównywalnych z odległościami między węzłami sieci (prostymi i płaszczyznami sieciowymi)

Promieniowanie elektromagnetyczne

radiowe	mikrofale	IR	UV/VIS	X	γ
do 30cm	300 – 1 m	1000 – 0.77μm	770 – 10nm	10 – 0.005nm	> 0.5nm

Promieniowanie rentgenowskie

od 0.05 do 100 Å
w metodzie XRD
0.2 do 2.5 Å



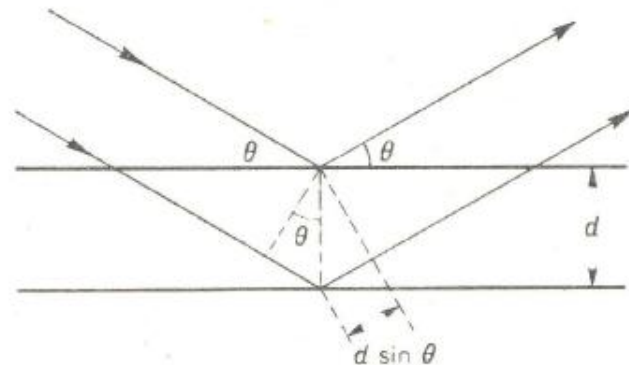
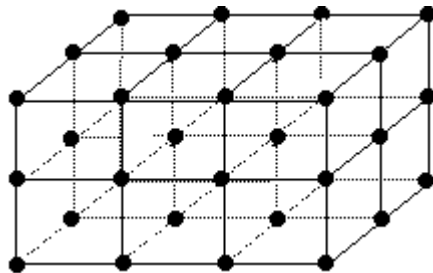
Podstawy fizyczne dyfrakcji rentgenowskiej

Podstawa - struktura krystaliczna - atomy ułożone w regularny i ściśle uporządkowany sposób określony przez strukturę sieci krystalicznej.

Rentgenowska dyfrakcja proszkowa

Kryształ można przedstawić jako zbiór równoległych płaszczyzn atomowych

Każda płaszczyzna atomów stanowi dla padających promieni rentgenowskich rodzaj zwierciadła, które częściowo odbija te promienie zgodnie z prawami optyki (kąt odbicia = kąt padania).





Wzór Bragga

$$2d \sin(\theta) = n \lambda$$

d- odległość między sąsiednimi płaszczyznami atomowymi

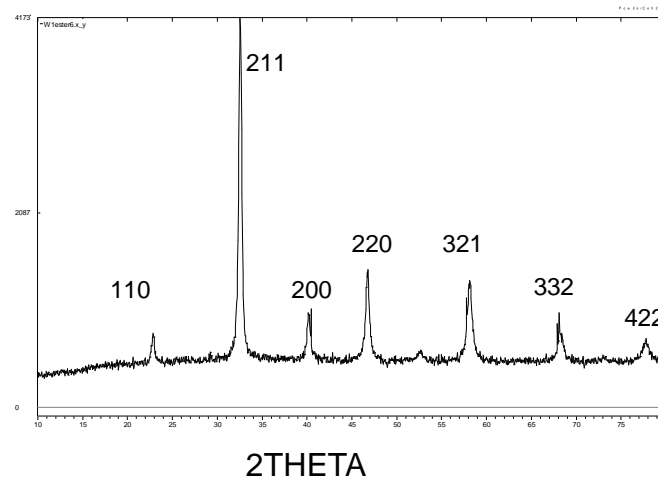
θ - kąt dyfrakcji

λ - długość fali promieniowania rentgenowskiego

n - liczna naturalna

Wyznaczenie odległości między sąsiednimi płaszczyznami atomowymi

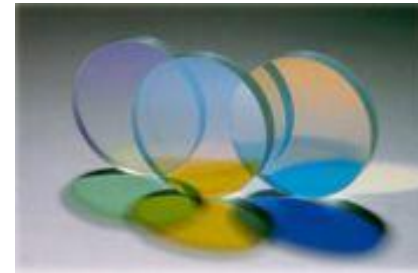
Pomiar – rejestracja położenia
kątowych oraz natężenia odbić
dyfrakcyjnych od różnych grup
płaszczyzn sieciowych





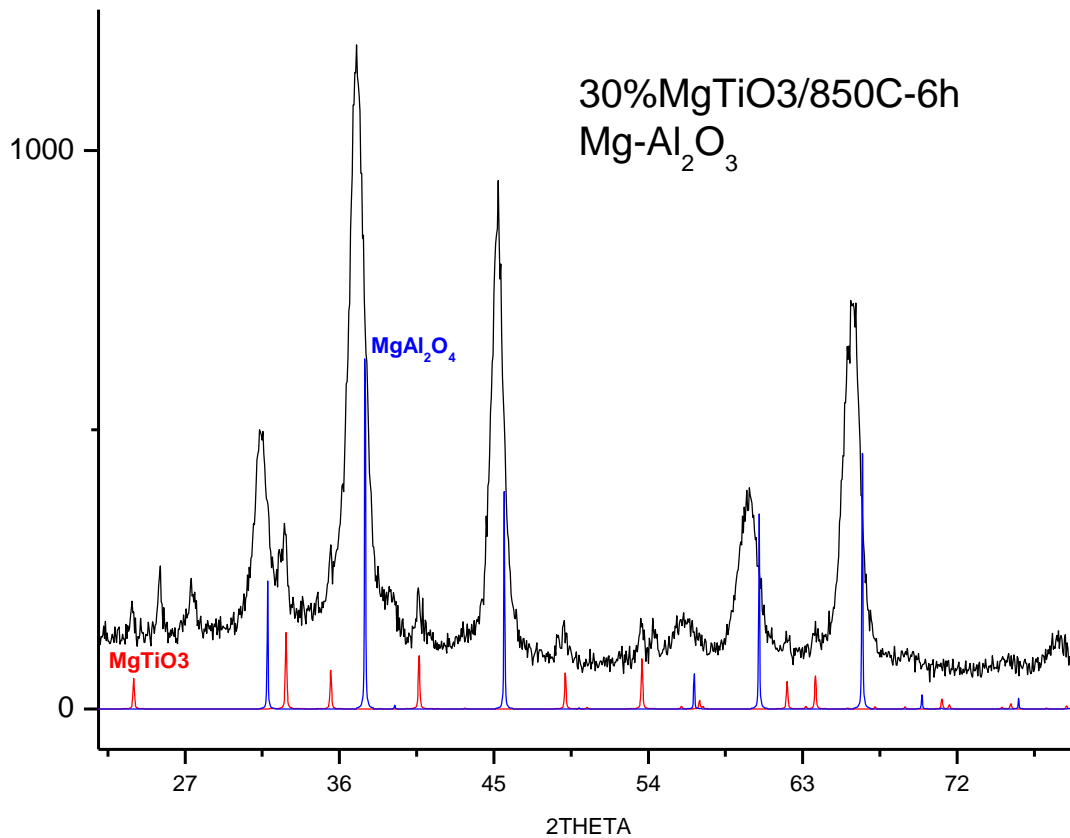
Dyfraktometr rentgenowski Ultima IV Rigaku

Służy badaniu materiałów polikrystalicznych w postaci proszku, w postaci stałej oraz postaci cienkich warstw





Określenie składu fazowego preparatów - badania jakościowe

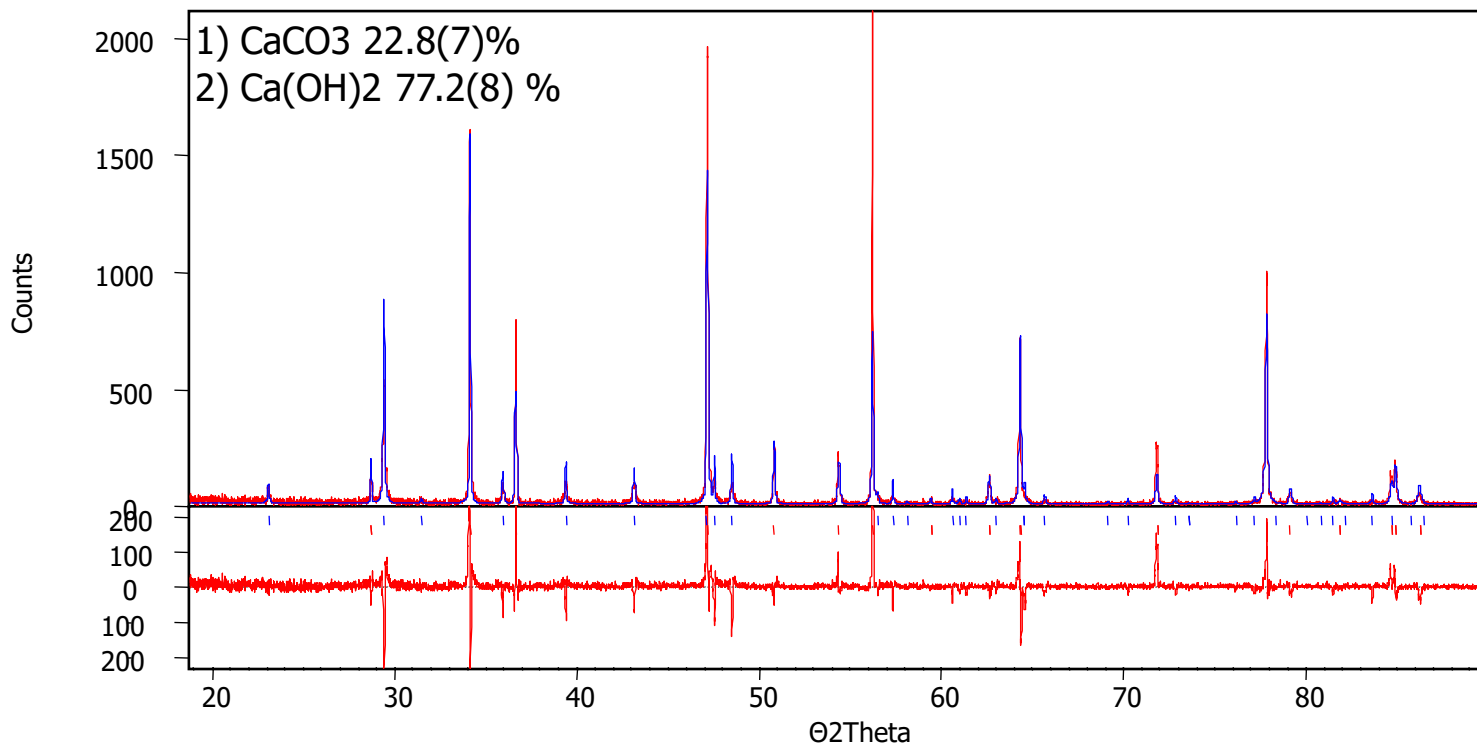


Krystalograficzne bazy
danych: ICDD/PDF-2



Określenie składu fazowego preparatów - badania ilościowe

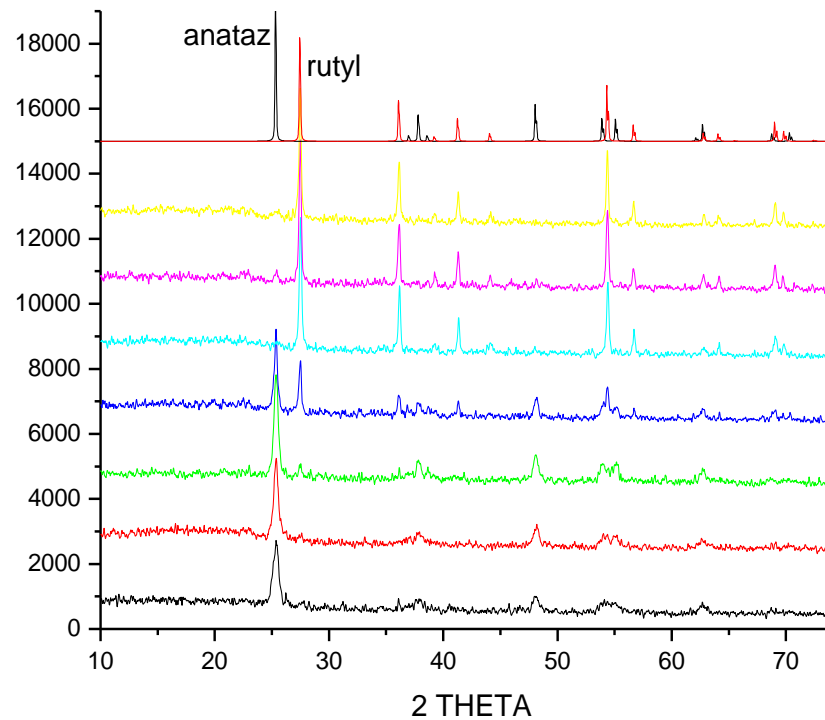
- Metoda Rietvelde – metoda matematyczna polegająca na stworzeniu modelu strukturalnego badanych związków, wyliczeniu na ich podstawie teoretycznego widma dyfrakcyjnego a następnie zminimalizowanie metoda najmniejszych kwadratów różnicy między widmem zmierzonym a eksperymentalnym





Określenie struktury i mikrostruktury - parametry komórki elementarnej

- Badanie wpływu domieszki (defektów) na strukturę krystaliczną materiału
- Badanie zmian struktury w funkcji temperatury – przejścia fazowe



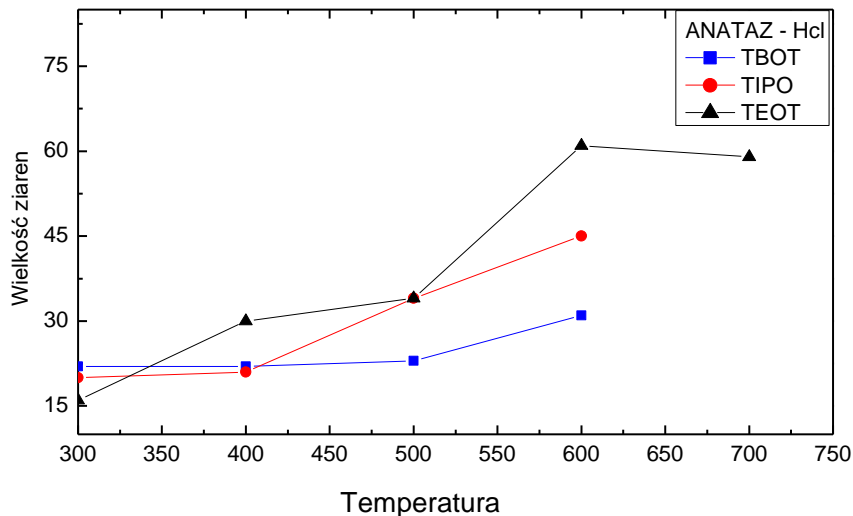


Określenie struktury i mikrostruktury – wielkość ziaren

$$\beta_k = \frac{K \lambda}{D_{hkl} \cos \theta_{hkl}} \quad \text{wzór Scherrera}$$

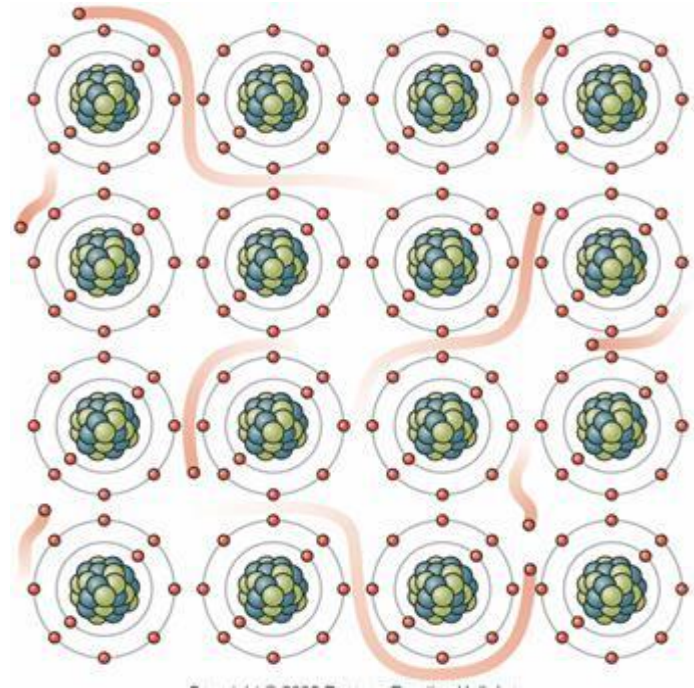
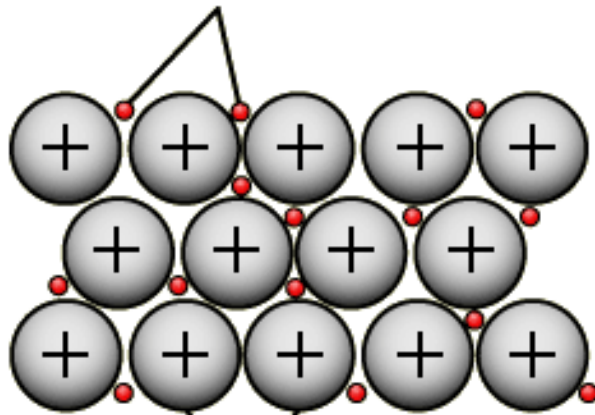
- **Metoda Scherrera oparta na poszerzeniu linii dyfrakcyjnych**

β_k – szerokość refleksu,
K – stała Scherrera, (bliska jedności),
 D_{hkl} – średni wymiar krystalitu w kierunku prostopadłym do płaszczyzn ugięcia (hkl),
 θ_{hkl} – kąt odbłyску dla refleksu hkl.



Metal - kryształ metaliczny

free electrons from outer shells of metal atoms

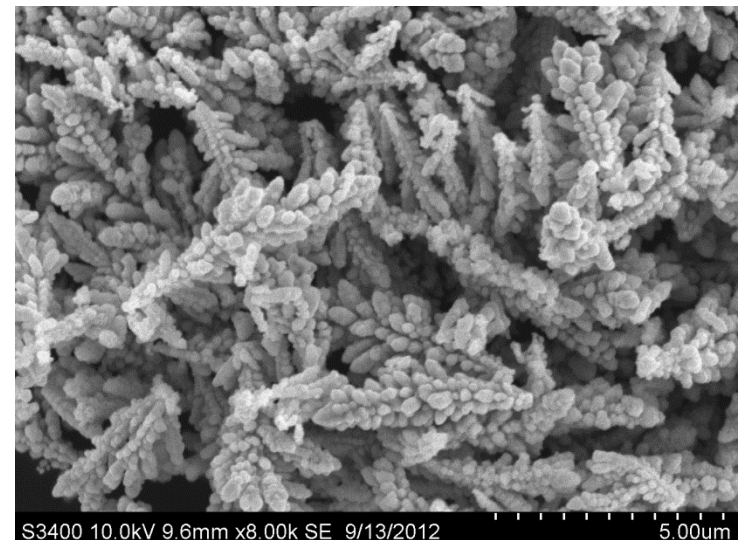
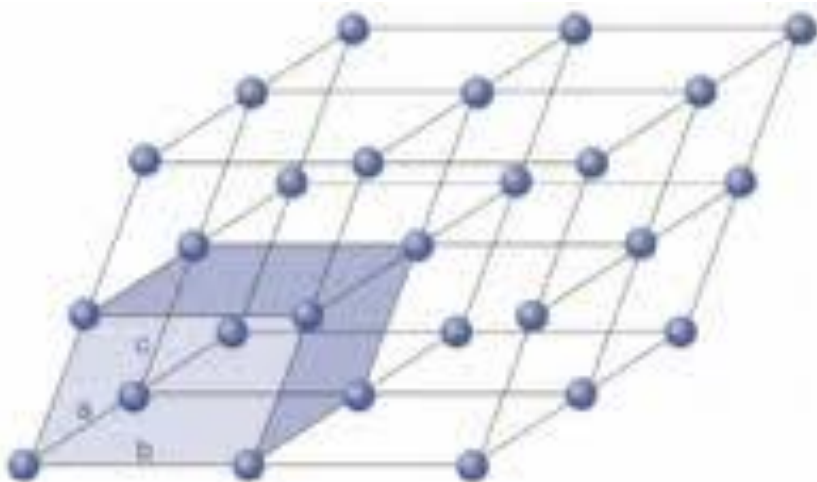




Metale - budowa

Metale otrzymuje się z rud, będących najczęściej tlenkami. Procesy metalurgiczne polegają zwykle na redukcji prowadzącej do ekstrakcji metalu z rudy

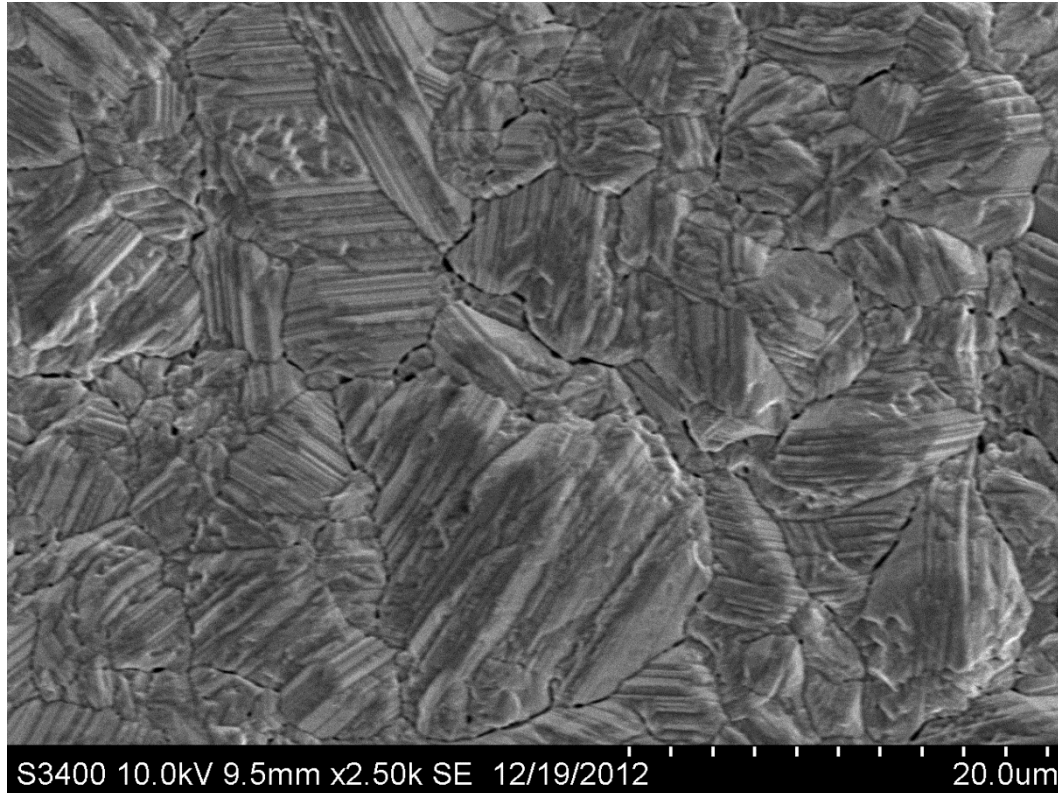
Metale mają budowę krystaliczną, - atomy zajmują ściśle określone miejsca w uporządkowanej sieci przestrzennej. Sieć przestrzenna jest odwzorowaniem przestrzennego rozmieszczenia atomów (komórka elementarna)



Metale - budowa

Metale składają się z wielu niezwiązanych ze sobą fragmentów sieci krystalicznych – ziaren.

Odległości rozdzielające jednorodne fragmenty struktur krystalicznych mają wpływ na twardość i wytrzymałość mechaniczną metalu - są też odpowiedzialne za obniżenie sprężystości, pęknięcia czy korozję.





Materiały metaliczne (metale, stopy) właściwości

- Wysoka przewodność elektryczna malejąca ze wzrostem temperatury – czemu?
- Wysoka przewodność cieplna
- Podatność na odkształcenia plastyczne
- Wysoka podatność do krystalizacji w czasie krzepnięcia
- Odporność na korozję atmosferyczną
- Lejność czyli zdolność ciekłego metalu lub stopu do wypełniania formy odlewniczej
- Nieprzezroczystość i metaliczny połysk

JAKIE SĄ TEGO PRZYCZYNY I Z CZEGO WYNIKAJĄ??



Opór elektryczny

Opór elektryczny jest miarą zdolności substancji do przewodzenia elektryczności. Im mniejszy jest opór, tym lepiej substancja przewodzi elektryczność.

Klasyfikacja substancji oparta na ich oporze i jego zależności od temperatury:

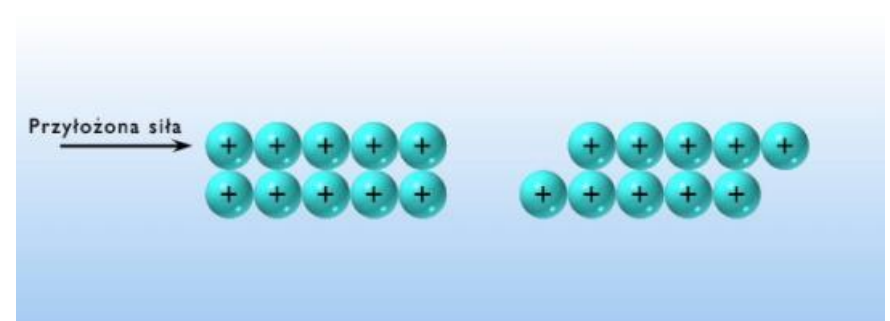
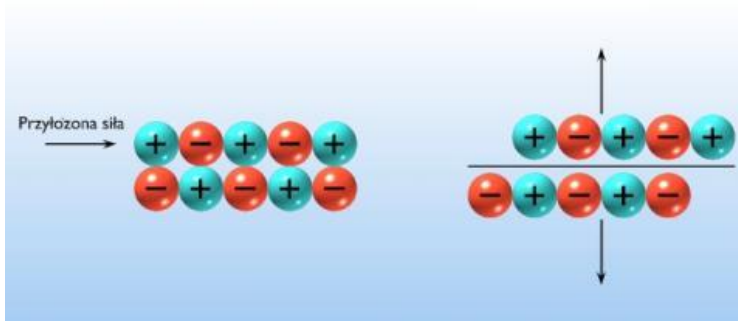
- izolator
- przewodnik metaliczny
- półprzewodnik
- nadprzewodnik



Właściwości fizyczne metali

Ruchliwość elektronów walencyjnych w metalach warunkuje ich właściwości:

- połysk
- kowalność
- ciągliwość
- przewodnictwo elektryczne



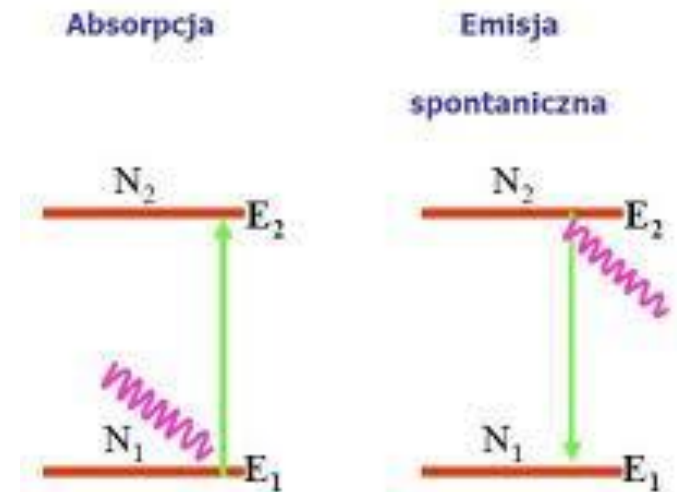
Właściwości metali

W metalach występują swobodne elektrony zwane gazem elektronowym. Są to elektrony z pasma przewodnictwa.

Swobodne elektrony pod wpływem padającego promieniowania zaczynają drgać z częstością taką samą jaką ma padające promieniowanie co nazywa się rezonansem.

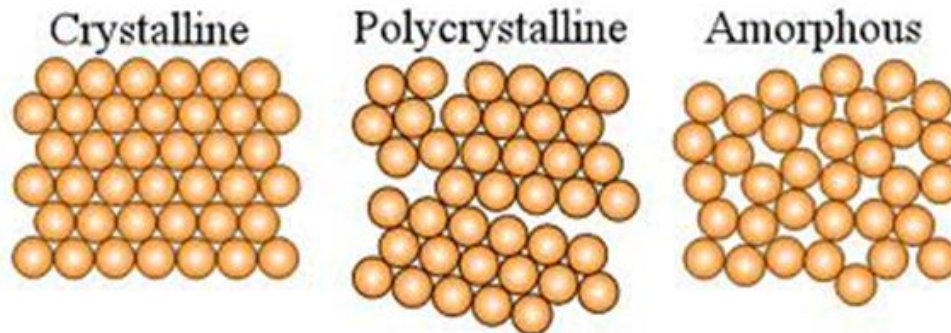
Warstwa swobodnych elektronów na powierzchni metalu absorbuje energię fali, która ulega osłabieniu. Głębiej położone elektrony drgają z mniejszą amplitudą, bo fala przenikająca jest coraz słabsza.

Wobec tego promieniowanie dociera tylko na określoną głębokość - bardzo małą, rzędu 10^{-10} m i tym samym nawet bardzo cienka folia metalowa jest dla światła nieprzezroczysta.



amorficzne metale lub ~~„metaliczne szkła”~~

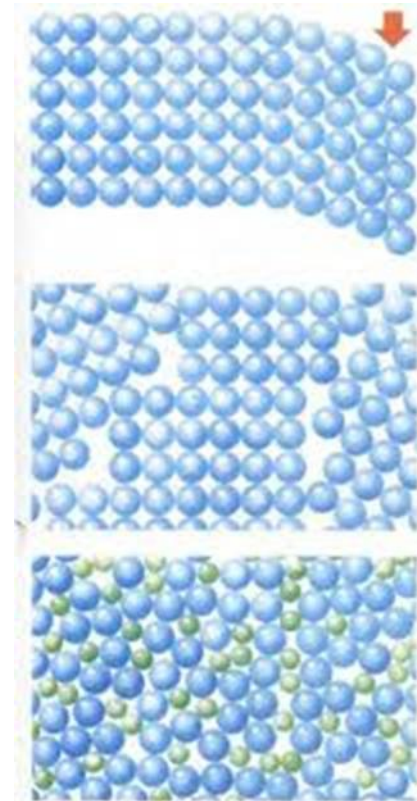
W procesie gwałtownego zastygania atomy nie zdążą utworzyć sieci krystalicznych. „Atomowy chaos” zostaje utrwalony i mamy do czynienia z substancją amorficzną: ciałem stałym, bowiem poszczególne atomy utrzymują stałe położenie w przestrzeni (wykazują się sztywnością), cieczą – ze względu na chaotyczną strukturę wewnętrzną.



Właściwości mechaniczne

Ponieważ jest to połączenie dwóch dotychczas wykluczających się cech: amorficzny metal cechuje elastyczność charakterystyczna dla polimerów i twardość przewyższającą najlepsze stopy tytanowe (rozerwanie!!).

Ponieważ w strukturze amorficznej nie ma ziaren, które mogłyby się przesuwac, materiał niemal nie pochłania energii kinetycznej – co to oznacza??





ZASTOSOWANIE

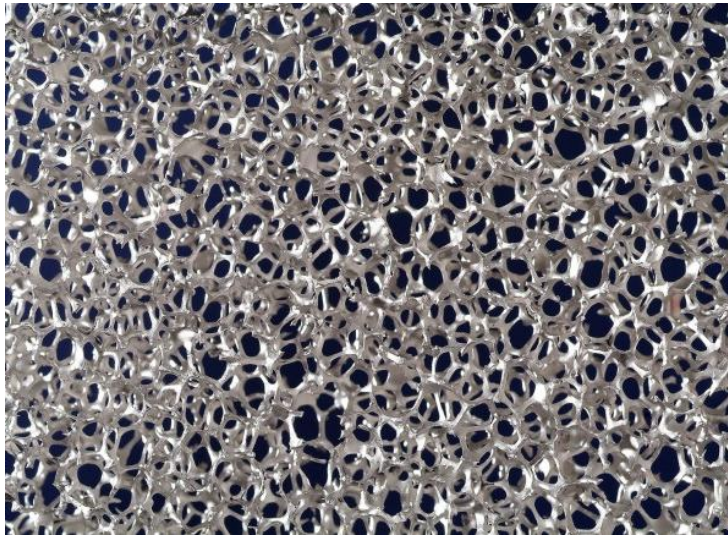
rakiety tenisowe, kije golfowe i bejsbolowe. Zastosowania militarne: amorficzny metal to materiał na pocisk, który całą swoją energię przekaże w cel; amorficzny metal z węgla, żelaza i manganu nie posiada własności magnetycznych, jest więc wprost idealnym materiałem do budowy statków niewidzialnych dla radarów.





Właściwości mechaniczne i chemiczne

Amorficzny metal charakteryzuje się niskim ciężarem właściwym, zwykle o kilkanaście procent niższym od klasycznych stopów metalowych. Można z niego uzyskać **pianę!** czyli elementy składające się w części z powietrza, a przy tym stukrotnie bardziej wytrzymałe od analogicznych elementów otrzymanych z polistyrenu.



Amorficzny metal jest nie tylko sprężysty, ale po podgrzaniu staje się plastyczny. Nie musi więc być poddawany obróbce takiej jak np. stal.



Właściwości mechaniczne i chemiczne

Metale amorficzne są niezwykle odporne na korozję. Ich powierzchnię pokrywa cienka utleniona warstwa zabezpieczająca wnętrze.

Jednorodna struktura powoduje, że powierzchnia zewnętrzna jest wyjątkowo gładka. W rezultacie tlen i woda nie mają jak wniknąć do środka.





korozja

korozja (łac. corrosio – zżeranie) - zjawisko niszczenia materiałów pod wpływem działania otaczającego je środowiska (atmosfery, opadów, wód) i/lub czynników technologicznych uwalnianych do atmosfery w wyniku działalności człowieka (tlenki siarki, azotu, dwutlenek węgla, kurz, chemikalia).

Zjawisko korozji najczęściej odnosimy do metali i ich stopów, jednakże dotyczy ono również tworzyw niemetalowych, takich jak beton, materiały ceramiczne, tworzywa sztuczne



RDZEWIENIE = Proces korozji metali

Produktem rdzewienia żelaza jest rdza, która jest uwodnionym tlenkiem żelaza (III) o przybliżonym wzorze $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Żelazo nie rdzewieje w suchym powietrzu i wodzie pozbawionej całkowicie tlenu. Proces ten pojawia się, kiedy w wodzie pojawi się tlen a ulega przyspieszeniu w obecności kwasów, naprężeń w metalu.

Korozja najczęściej przebiega według mechanizmu elektrochemicznego i/lub chemicznego.



Korozja chemiczna metali – wynik działania suchych gazów lub cieczy nie przewodzących prądu elektrycznego

Korozja elektrochemiczna metali – wynik działania wilgotnego powietrza i zawartych w nim zanieczyszczeń

Półogniwo – metal zanurzony w jego soli



Patyna, śniedź, grynszpan szlachetny

Jej głównym składnikiem jest węglan hydroksomiedzi (II) - $[\text{Cu}(\text{OH})]_2\text{CO}_3$ (jasnozielony do szarozielonego). Patyna jest powłoką trwałą, jako ostatni etap procesu korozji (pasywacja). W atmosferze zawierającej dwutlenek siarki w skład patyny wchodzi także siarczan (VI) hydroksomiedzi (II) - $[\text{Cu}(\text{OH})]_2\text{SO}_4$

Na dużych, odkrytych powierzchniach patyna jest zjawiskiem pożądanym, traktowanym jako trwała powłoka ozdobna - np. na dachach oraz na pomnikach z brązu lub spiżu



Ochrona antykorozyjna

-Inhibitory

-Powłoki ochronne (organiczne i nieorganiczne)

-Fosforanowanie, chromowanie, emaliowanie



Teoria kompleksu aktywnego (stanu przejściowego)

Zderzenie cząsteczek (drobin) może doprowadzić do utworzenia nietrwałego przejściowego układu tzn. kompleksu aktywnego.

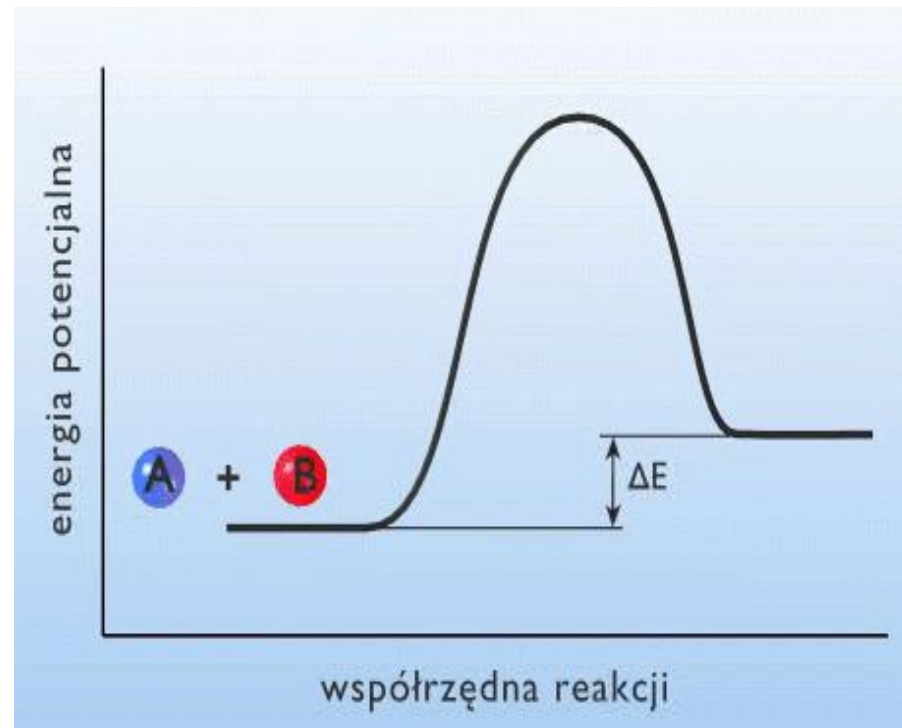
Każde zderzenie chemicznie efektywne przebiega przez stadium pośrednie o bardzo krótkim czasie życia $\sim 10^{-13}$ s. Wszystkie atomy reakcji tworzą wówczas produkt przejściowy quasi - cząsteczkę nazywaną **kompleksem aktywnym**.



Zgodnie z teorią stanu przejściowego (kompleksu aktywnego) substraty przed przejściem w produkty tworzą kompleks aktywny, nie będący jeszcze produktem. Jest to twór, w którym nastąpiły już częściowe przegrupowania, zmiana energii poszczególnych wiązań oraz powstanie załączków nowych.

Kompleks aktywny charakteryzuje się wyższą energią wewnętrzną.

Ta "energetyczna przeszkoda" na drodze od substratu do produktu jest nazywana **energią aktywacji E_a**





Kataliza

Aby ułatwić pokonanie bariery energetycznej związanej z energią aktywacji możemy albo dostarczyć do środowiska reakcji więcej energii (np. ogrzewanie) albo zastosować substancję, która łatwo reaguje z substratem (mała energia aktywacji).

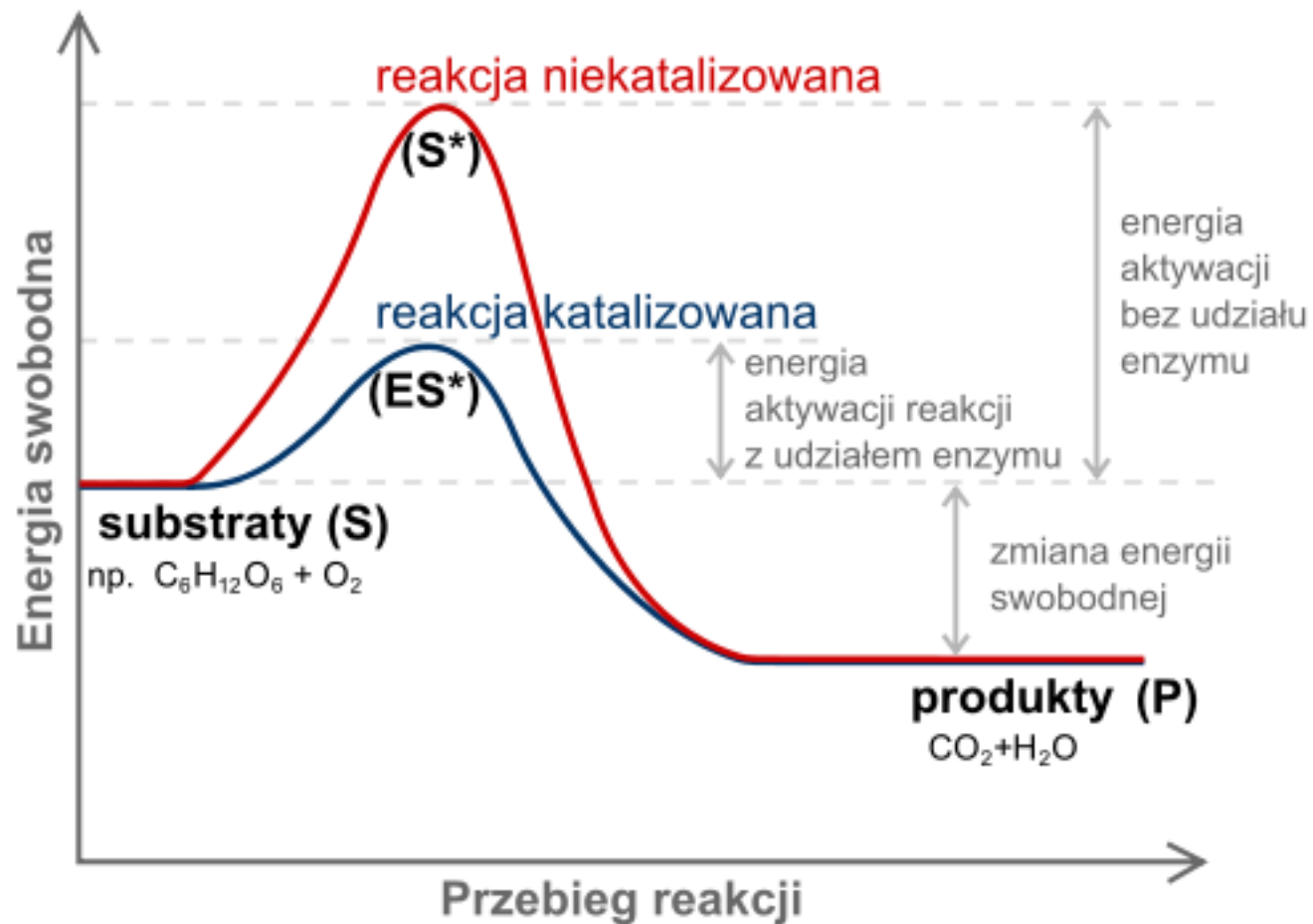
Substancję, która w ten sposób ułatwia przejście od substratów do produktów nazywamy **katalizatorem**. Katalizator jest to substancja **nie biorąca udziału** w reakcji a jedynie ułatwiająca jej przebieg - na początku i po zakończeniu reakcji ilość katalizatora nie ulega zmianie.

Działanie katalizatora polega na "zamianie" jednej dużej energii aktywacji (bez katalizatora) na dwie, lub więcej, mniejszych energii aktywacji.

inhibitory



kataliza

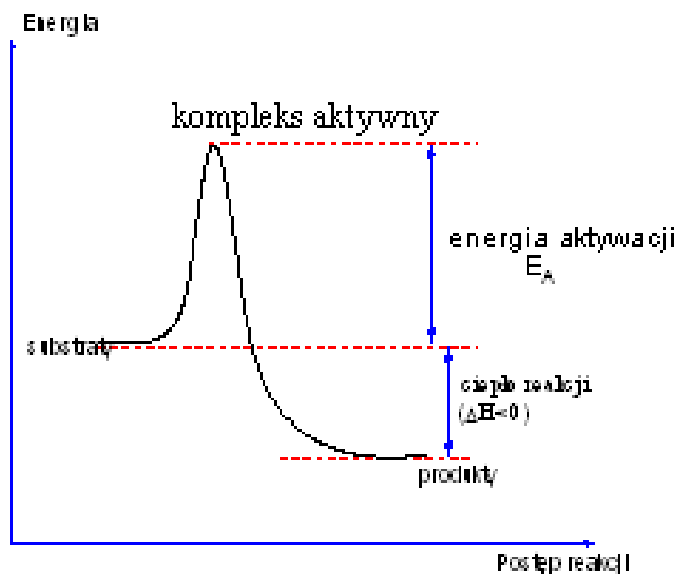


Reakcje ego- i endoenergetyczne

Reakcje endoenergetyczne (endotermiczne) – do swojego przebiegu potrzebują dostarczenia energii z zewnątrz. Energia produktów będzie wyższa niż energia substratów.

Reakcje egzoenergetyczne (egzotermiczne) – przebiegają z wydzieleniem energii na sposób ciepła (spalanie). Energia produktów będzie niższa niż energia substratów.

Reakcja egzotermiczna



Reakcja endotermiczna

