

Náboj a hmotnost elektronu

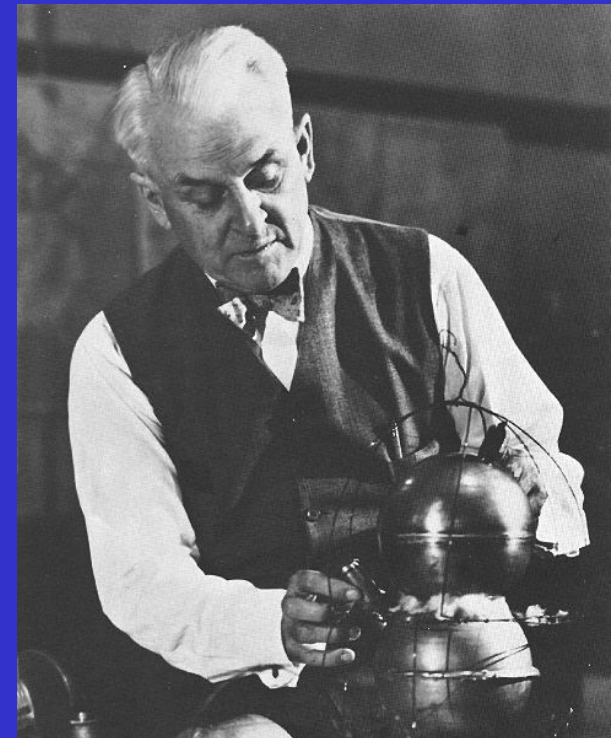
1911 změřil náboj elektronu
Pomocí mlžné komory

$$q = -1.602\,177\,10^{-19}\text{ C}$$

Elektrický náboj je kvantován,
Každý náboj je celistvým násobkem
elementárního náboje (elektronu)

z hodnoty q a q/m_e vypočetl
hmotnost elektronu

$$m_e = 9.109\,39\,10^{-31}\text{ kg}$$

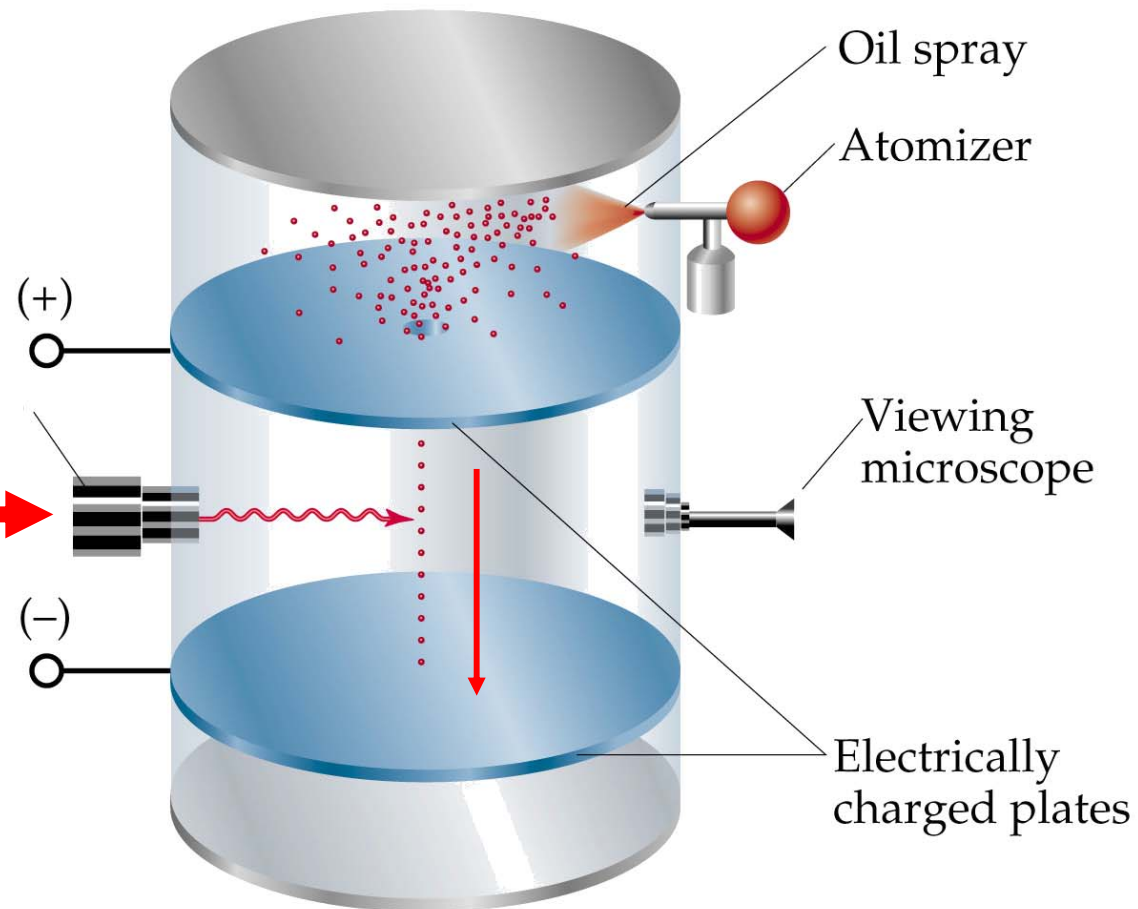


Robert Millikan
(1868 - 1953)
NP za fyziku 1923

Mlžná komora

Měření rychlosti pádu kapiček při různém napětí na deskách

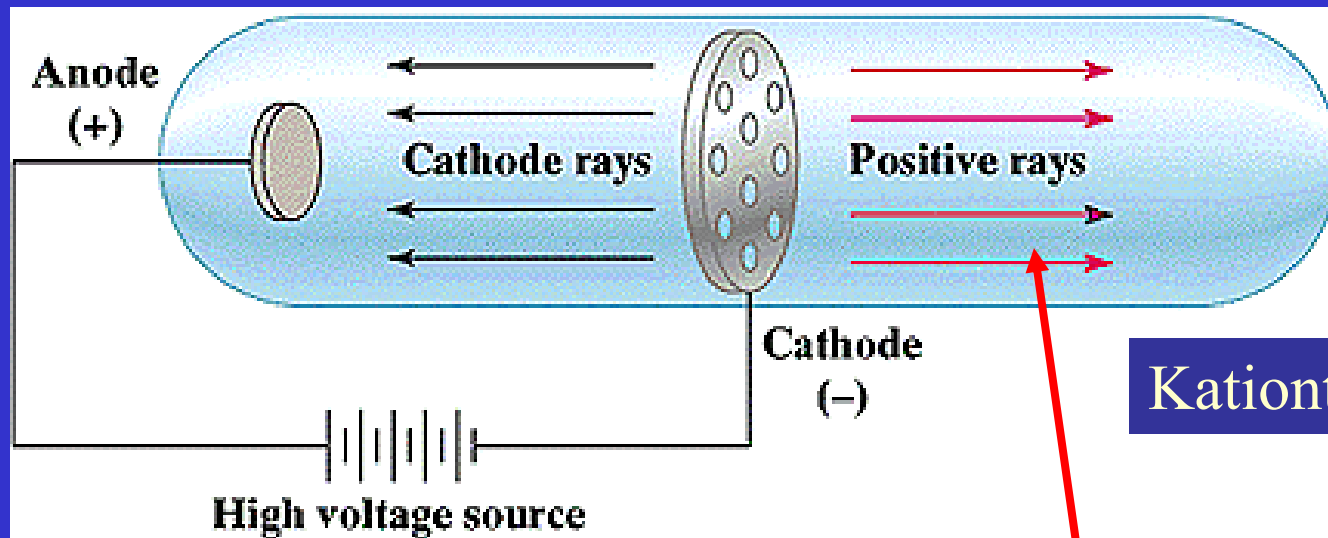
Zdroj ionizujícího záření



Hmotnost olejových kapiček

Anodové (kanálové) paprsky

1886



Kationty plynu

Proton

$$q/m_p = 9.579 \cdot 10^7 \text{ C g}^{-1}$$

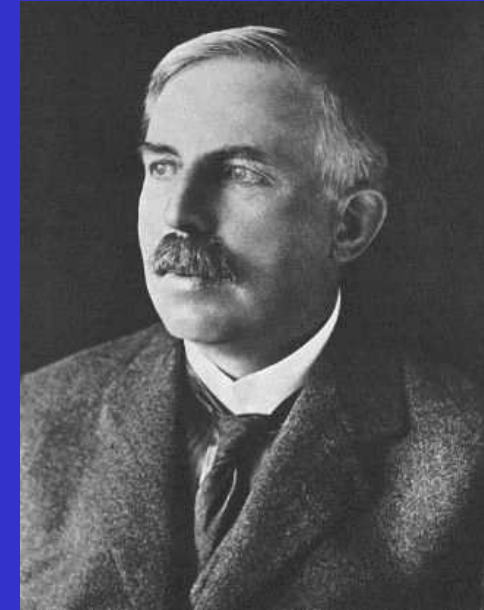
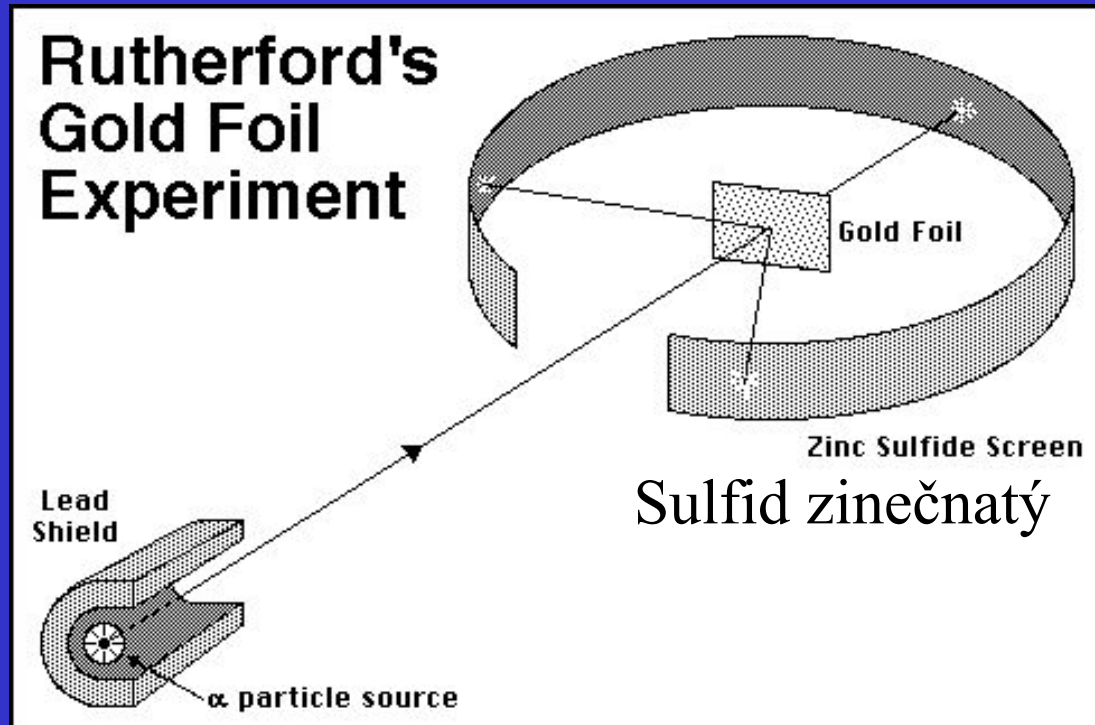
$$m_p = 1.672648 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$q_p = - \text{elementární náboj} = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

Jsou různé pro různé druhy použitého plynu, odpuzovány kladným potenciálem, celistvé násobky $-e$, nejmenší pro H_2

Nukleární model atomu

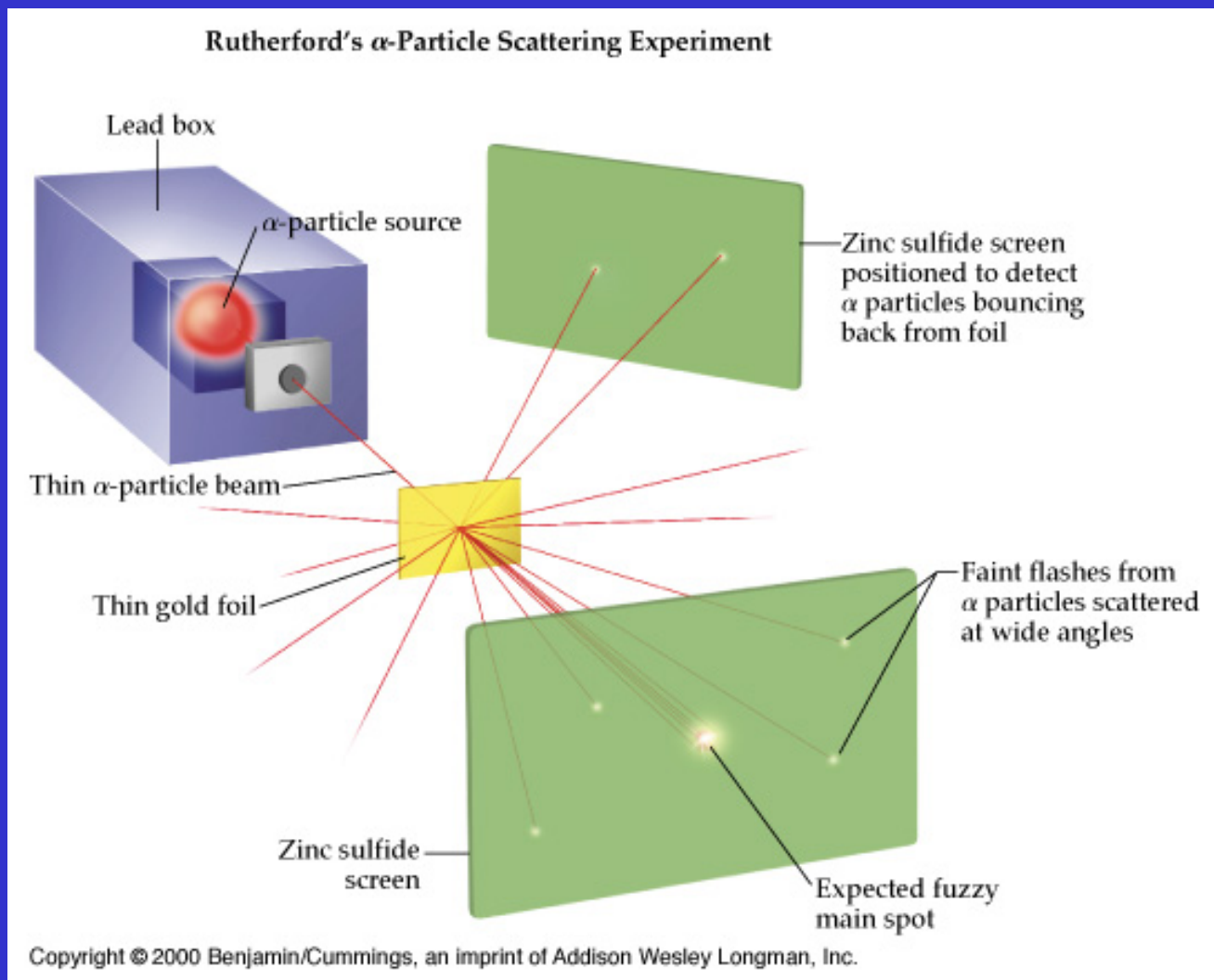
1911 Rozptyl α částic na Au



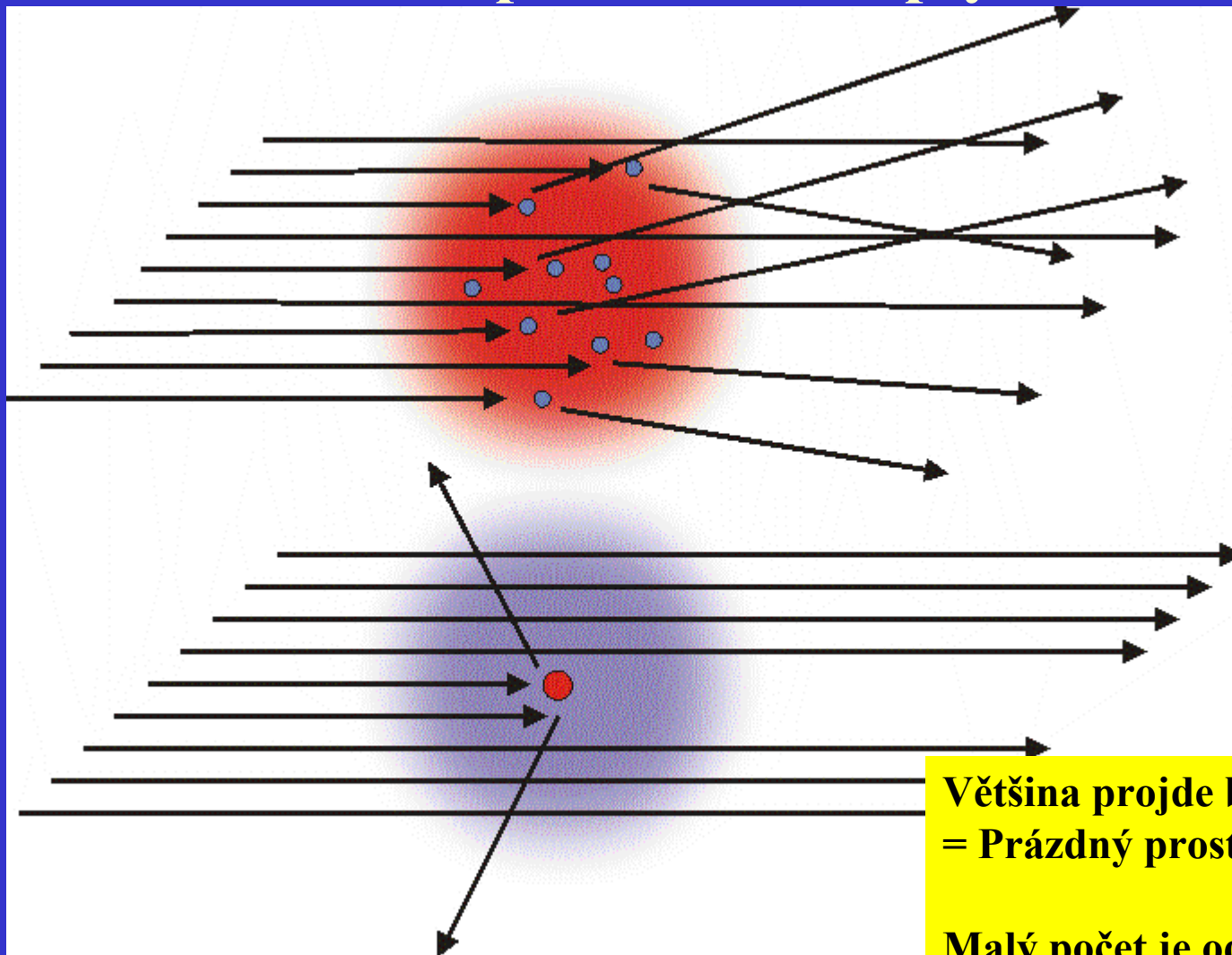
Ernest Rutherford
(1871-1937)
NP za chemii 1908

Radium – zdroj alfa částic

Experiment - rozptyl α částic



Experiment - rozptyl α částic



Model 1
Thomson

Model 2
Rutherford

Většina projde bez změny směru
= Prázdny prostor

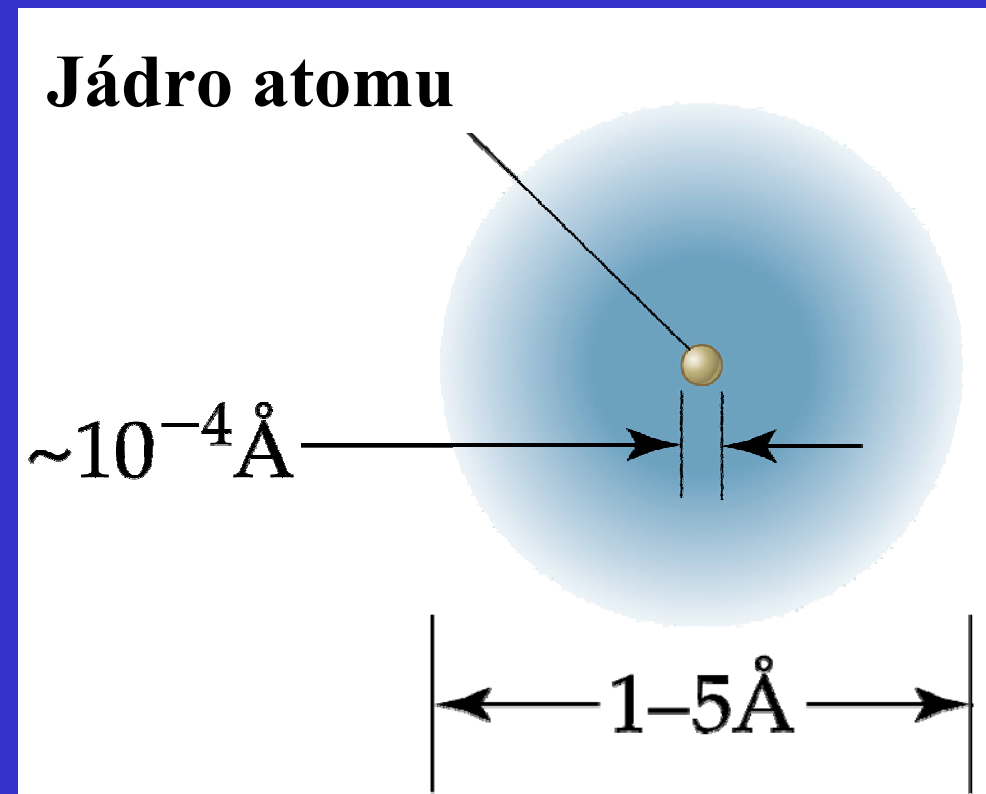
Malý počet je odražen zpět
Srážka s masivní nabitou částicí = jádro

Nukleární model atomu

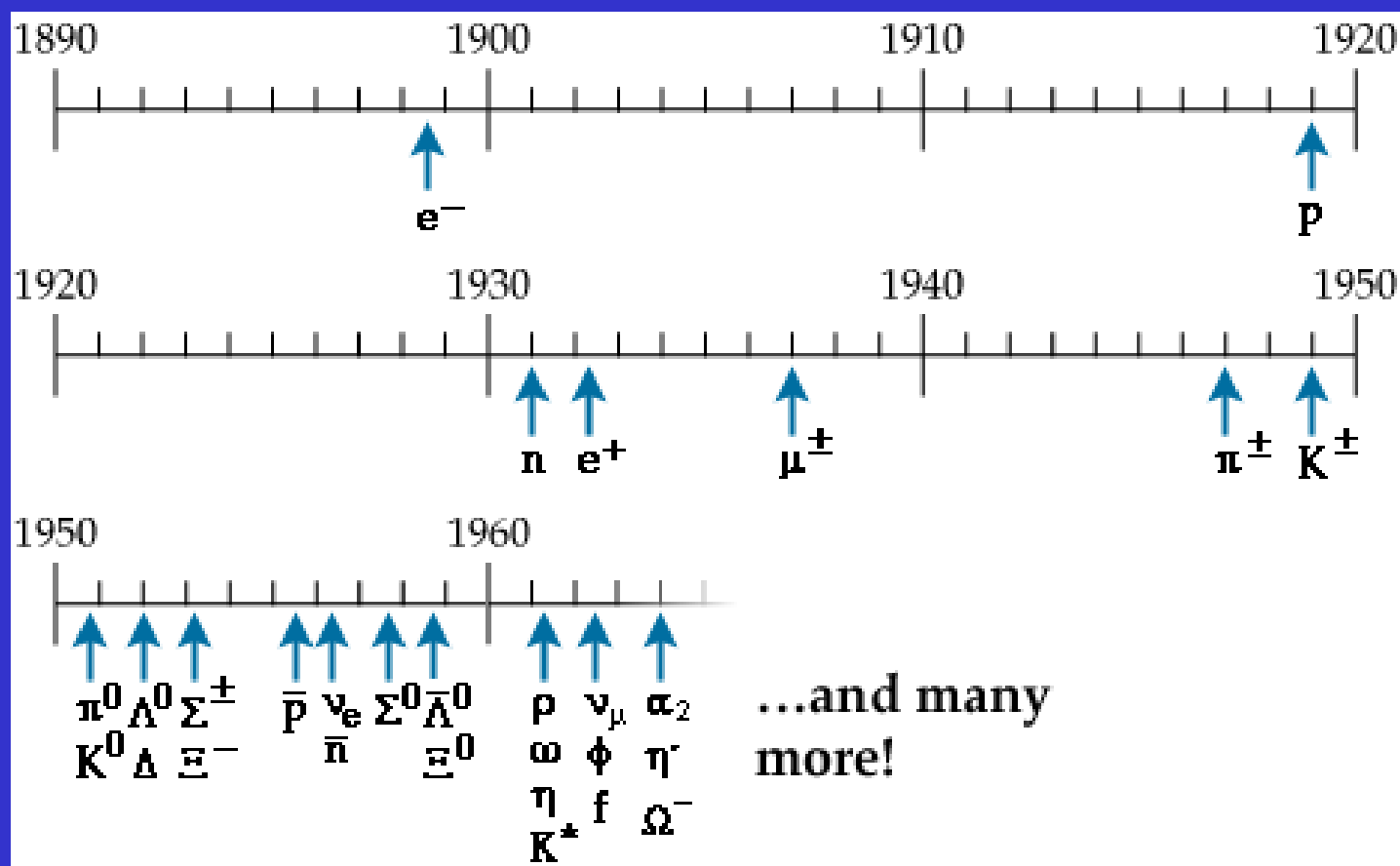
Většinu objemu atomu tvoří oblak negativního náboje s malou hmotností

Jádro atomu sestává z pozitivního náboje s vysokou hustotou ($1.6 \cdot 10^{14} \text{ g cm}^{-3}$)

Hmotnost jádra činí 99.9% hmotnosti atomu



Objevy elementárních částic



Elementární částice

Částice	Symbol	El. náboj	Spin	m, kg	m , amu
Elektron	e	-1	$\frac{1}{2}$	$9.11 \cdot 10^{-31}$	0.0005486
Proton	p	+1	$\frac{1}{2}$	$1.673 \cdot 10^{-27}$	1.007276
Neutron	n	0	$\frac{1}{2}$	$1.675 \cdot 10^{-27}$	1.008665

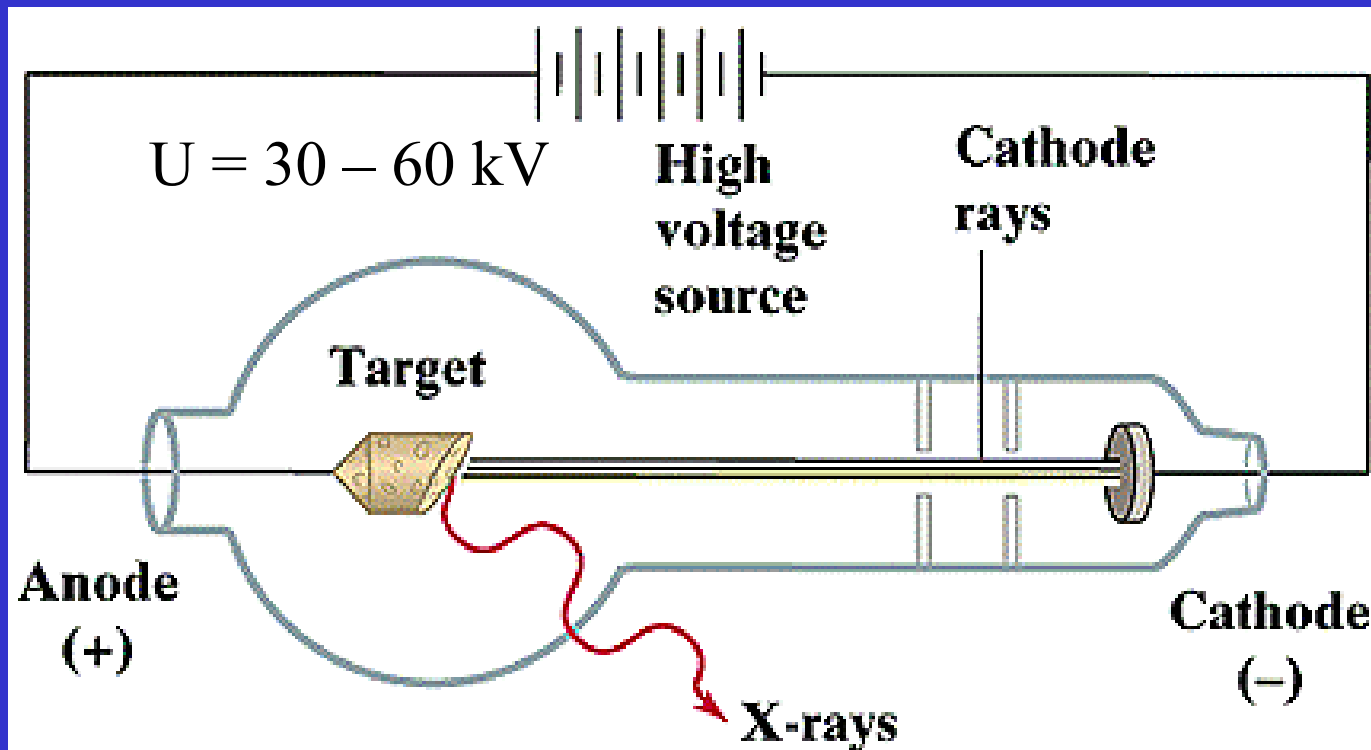
Rentgenovo záření

X záření pronikající hmotou



Wilhelm K. Roentgen (1845-1923)
NP za fyziku 1901

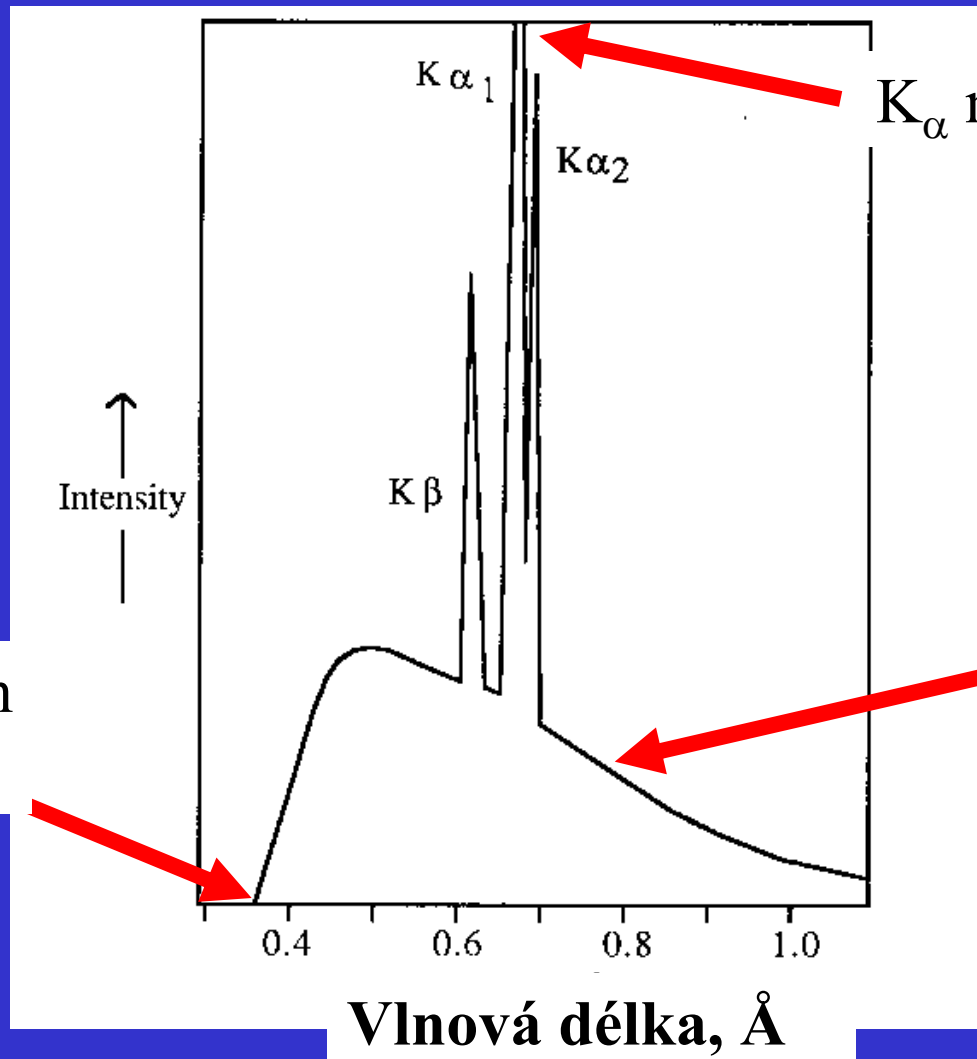
Rentgenovo záření



Vlnová délka $\lambda = 0.1 - 100 \text{ \AA}$ podle druhu anody

Materiál anody Cu K_{α} $E = 8.05 \text{ keV}$ $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$

Spektrum rentgenova záření



K_{α} nejintenzivnější linie

Charakteristické čáry
Pro různé prvky

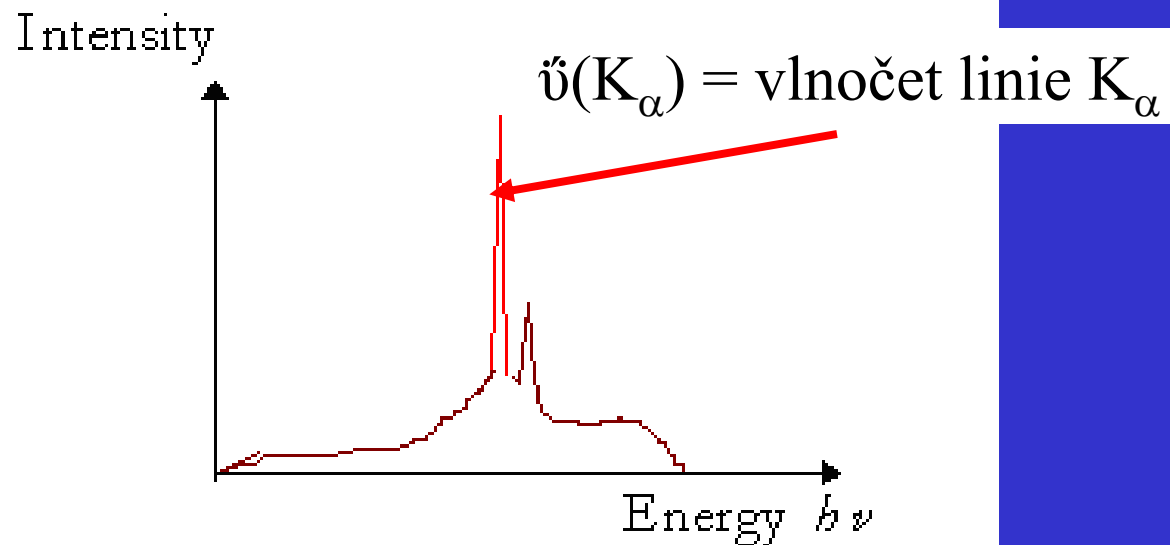
1 Ångström = 10^{-10} m

Brzdné záření

Minimum
 $eV = hv$

Moseleyho zákon

Target Material Dependent Lines of X-rays.



Vlnóčet linie K_α je různý pro různé prvky

$$\sqrt{\nu(\tilde{K}_\alpha)} = C(Z - 1)$$



Henry Moseley
(1887-1915)
Zabit ostřelovačem

Atom



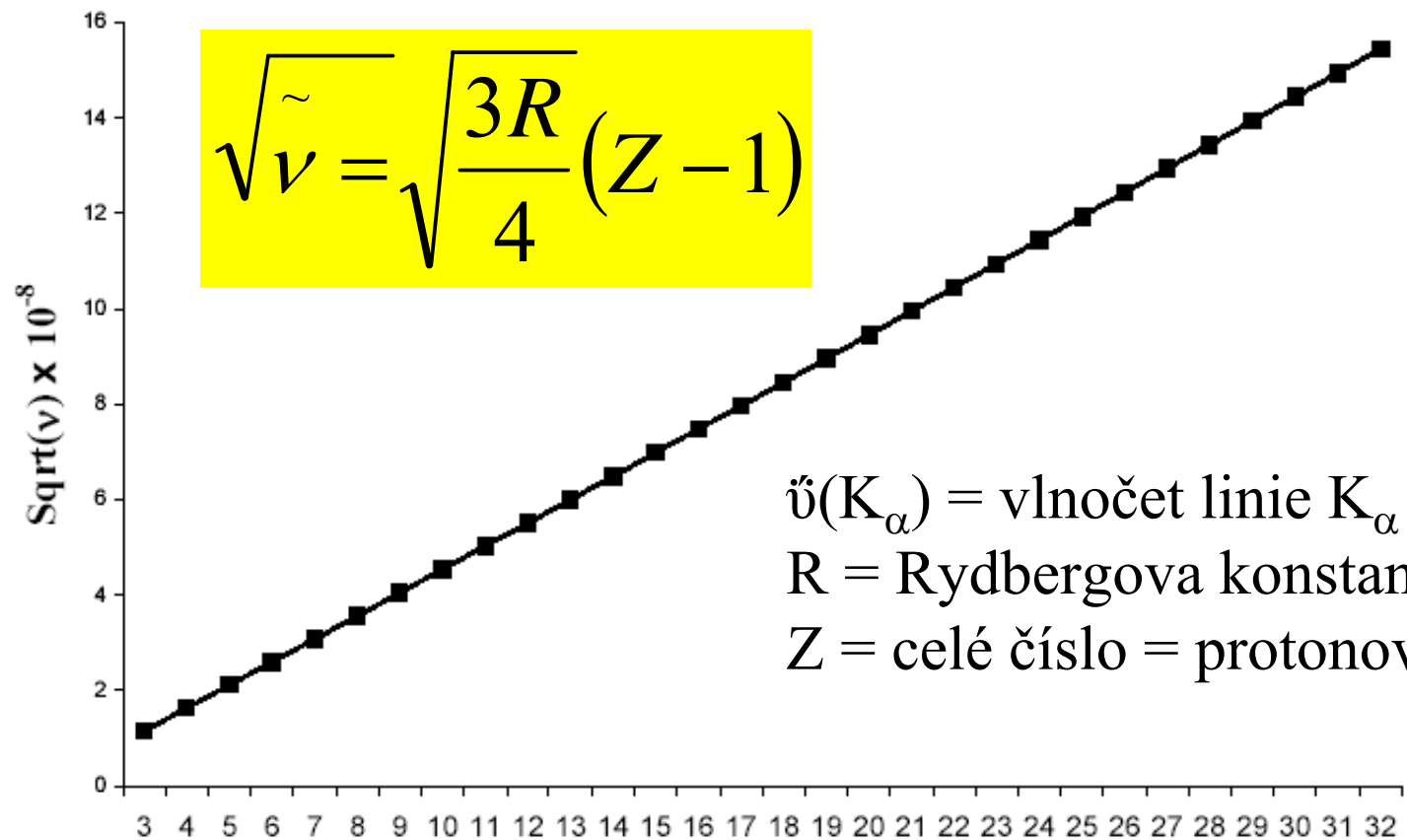
$$A = Z + N$$

Nuklid = soubor atomů se stejným A a Z

Prvek = soubor atomů se stejným Z

Moseleyho zákon

X-Ray Frequencies vs. Atomic Number



$\tilde{\nu}(K_{\alpha})$ = vlnočet linie K_{α}
R = Rydbergova konstanta
Z = celé číslo = protonové číslo

Protonové číslo

1913

Moseleyho zákon

Správné pořadí prvků v periodickém systému

$Z = 27$ Co 58.933

$Z = 28$ Ni 58.71

Předpověděl prvky:

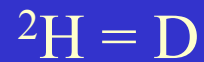
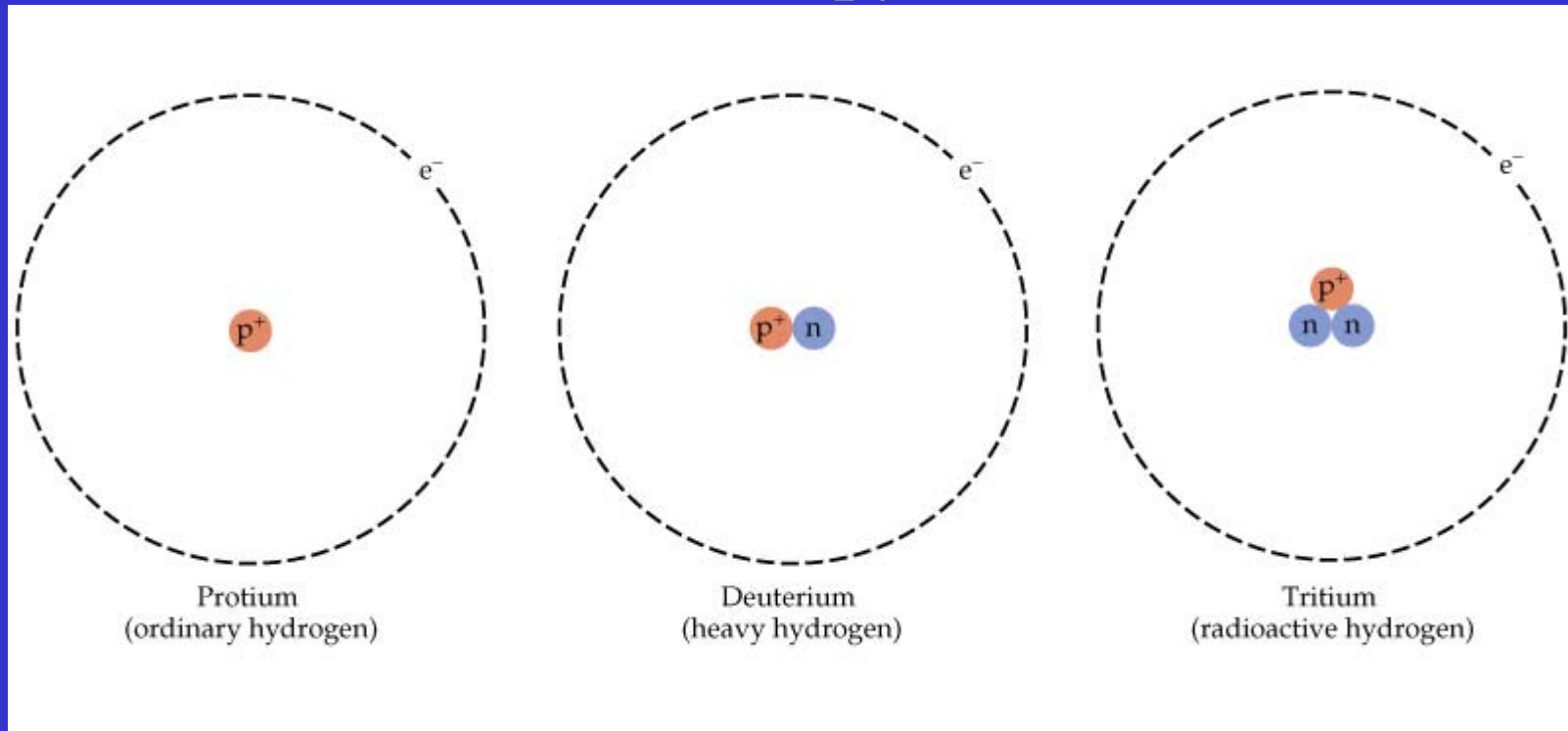
$Z = 43$ (Tc), 61 (Pm), 72 (Hf), 75 (Re)

Oprava periodického zákona (Mendělejev 1869):

Vlastnosti prvku závisí na protonovém čísle
ne na atomové hmotnosti

**Atomové (protonové) číslo prvku
je rovno počtu protonů v jádře.**

Izotopy



Liší se fyzikální vlastnosti

Teploty varu (K) : H_2 20.4, D_2 23.5, T_2 25.0

Přírodní zastoupení, %

^1H	99.985	^{16}O	99.759
^2H	0.015	^{17}O	0.037
		^{18}O	0.204
^{12}C	98.89		
^{13}C	1.11	^{32}S	95.00
		^{33}S	0.76
^{14}N	99.63	^{34}S	4.22
^{15}N	0.37	^{36}S	0.014

Kolísání přírodního zastoupení, %

^{10}B	18.927 - 20.337	19.9 (7)
^{11}B	81.073 - 79.663	80.1 (7)
^{16}O	99.7384 - 99.7756	99.757 (16)
^{17}O	0.0399 - 0.0367	0.038 (1)
^{18}O	0.2217 - 0.1877	0.205 (14)

Sledování změny poměrného zastoupení izotopů je využíváno v geochemii – původ a stáří hornin

Hmotnostní spektrometrie

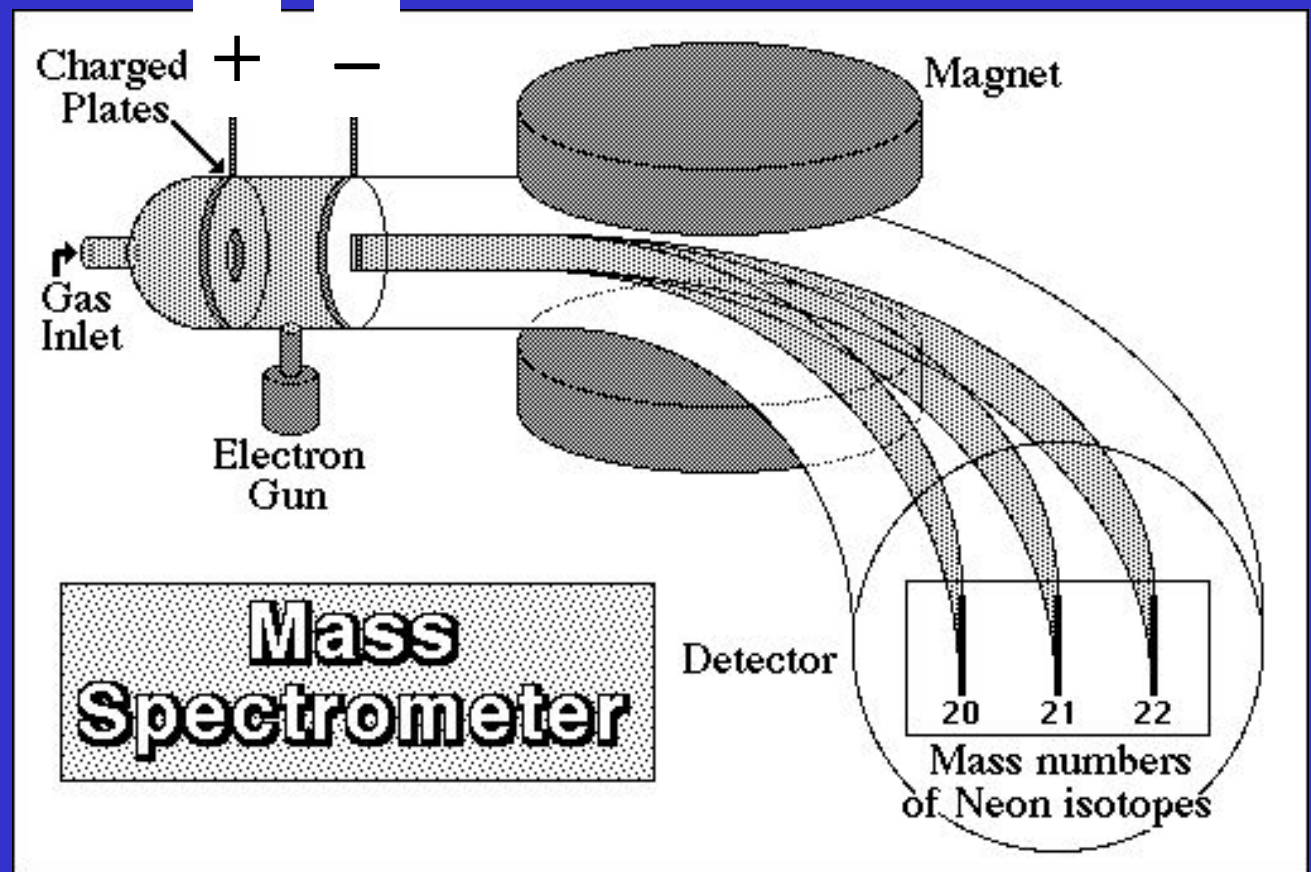


J. J. Thomson
objevil dva
izotopy Ne

^{20}Ne 90.48%

^{21}Ne 0.27%

^{22}Ne 9.25%

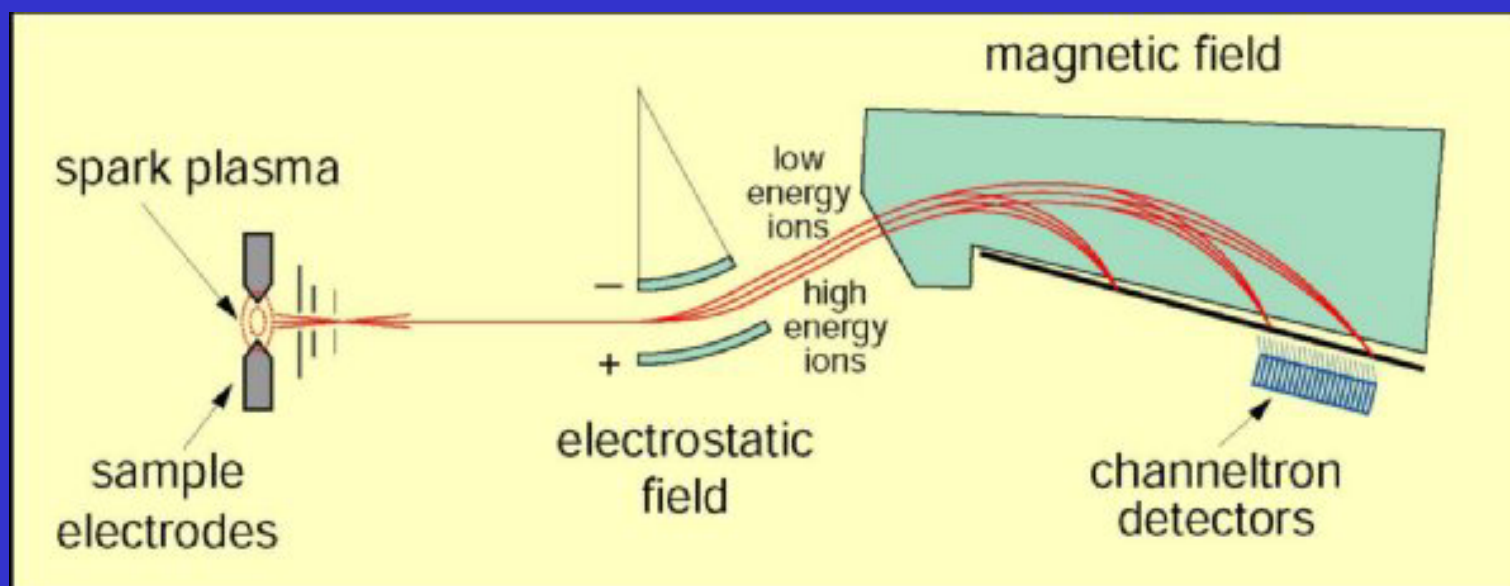


Nakresli si hmotnostní spektrum Neonu!

Hmotnostní spektrometrie

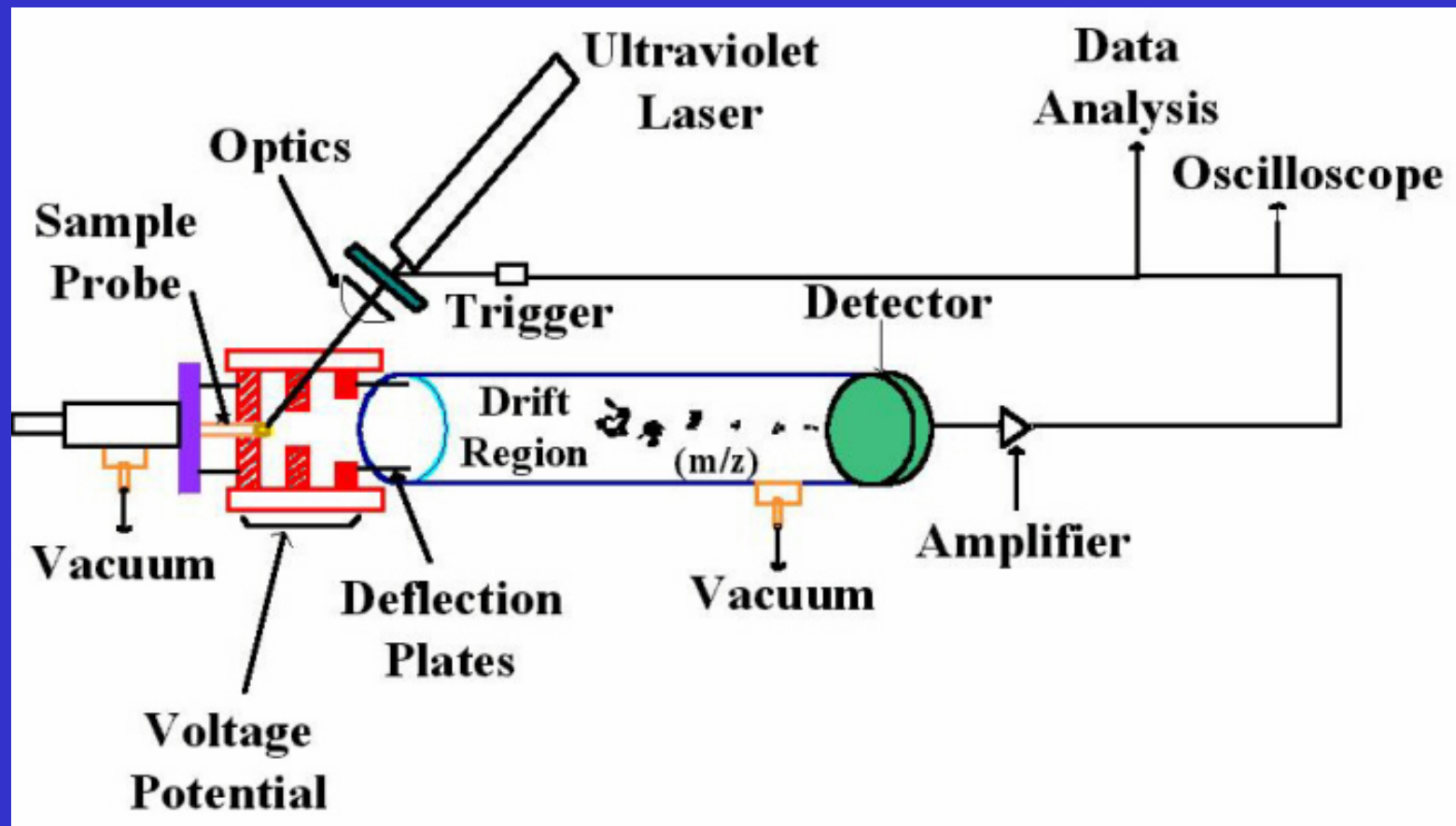
1. Ionizace

2. Rozdělení podle m/z



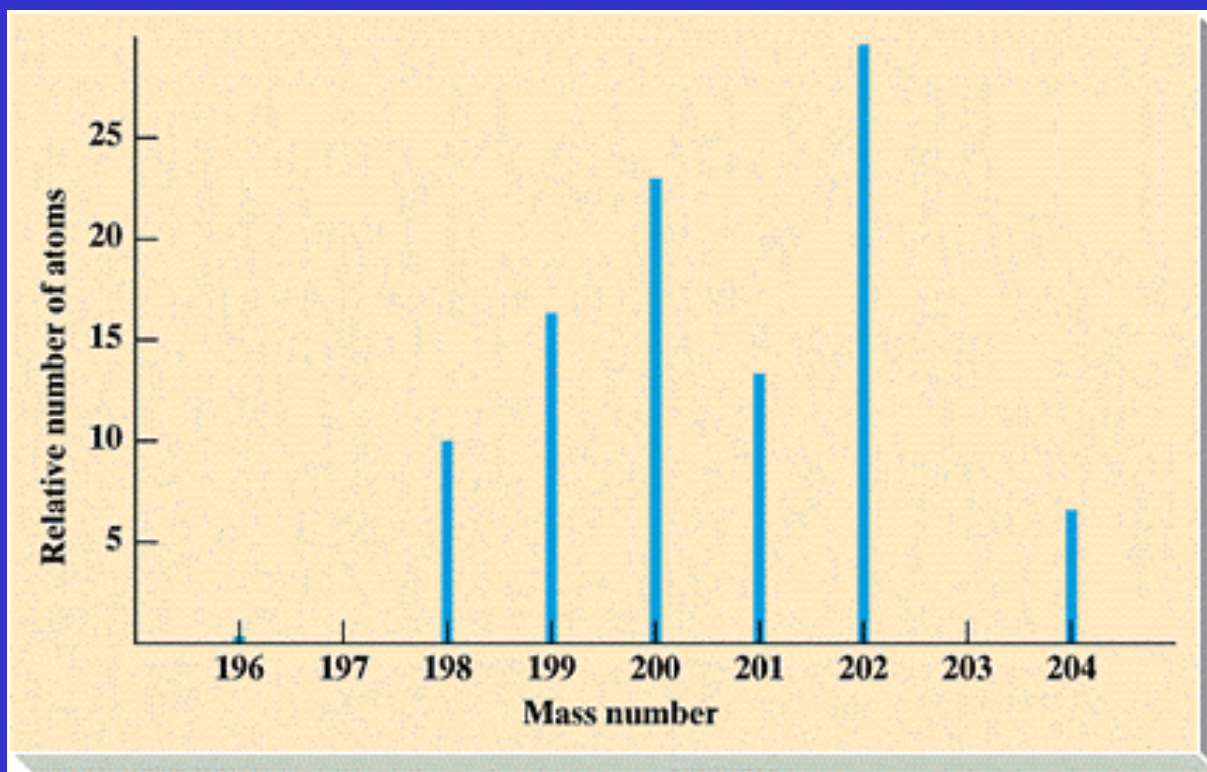
3. Detekce

Hmotnostní spektrometrie TOF (Time-of-flight)



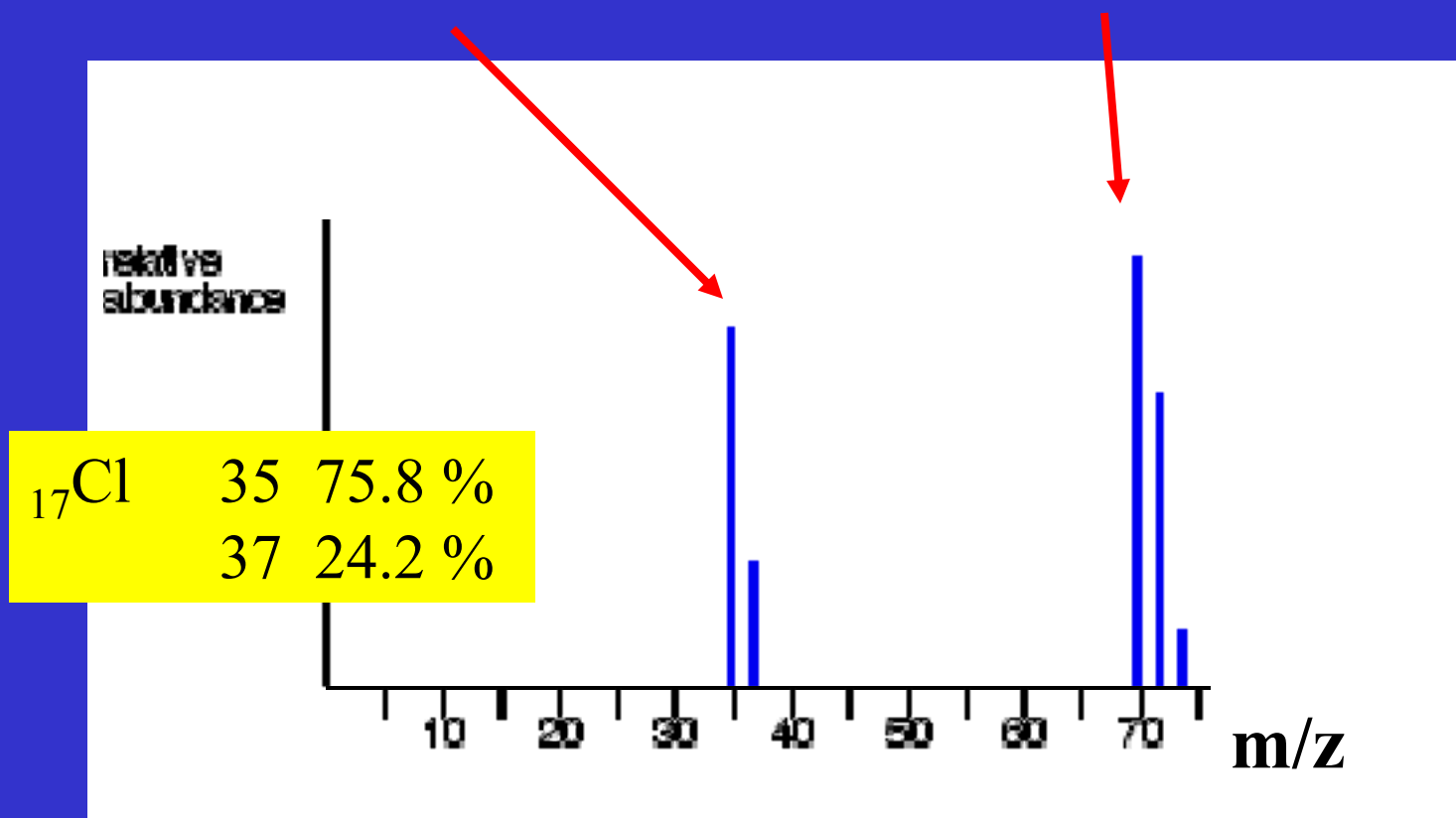
Hmotnostní spektrum Hg

${}^{80}\text{A}\text{Hg}$	%
196	0.146
198	10.02
199	16.84
200	23.13
201	13.22
202	29.80
204	6.850

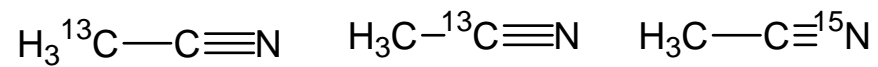
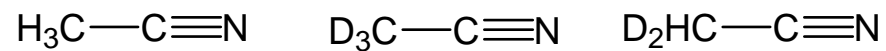
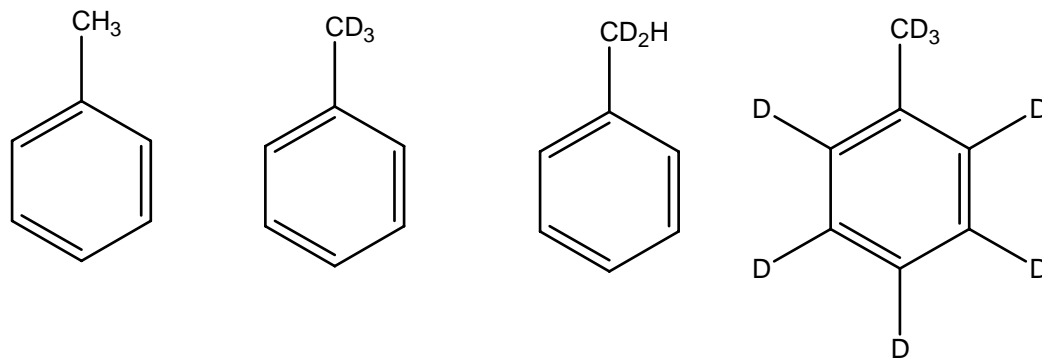


Hmotnostní spektrum Cl₂

$^{35}\text{Cl}^+$ a $^{37}\text{Cl}^+$ $(^{35}\text{Cl}-^{35}\text{Cl})^+$ $(^{35}\text{Cl}-^{37}\text{Cl})^+$ $(^{37}\text{Cl}-^{37}\text{Cl})^+$



Izotopomery



Izotopická substituce

Značené sloučeniny $^{13}\text{C}/^{15}\text{N}$ peptidy

IR spektrum, vibrace $\text{AlH}_3/\text{AlD}_3$

Redukovaná hmotnost: $m = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

H/D kinetický izotopový efekt: $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 4 - 15$

Hmotnost – mol – Avogadrova konstanta

Prvky se slučují ve stálých hmotnostních poměrech:

NaCl: 23.0 g sodíku s 35.5 g chloru

Škála relativních atomových hmotností:

H = 1.0, C = 12.0, O = 16.0

Definice molu: 12.0 g C = 1 mol

Pak 23.0 g Na = 1 mol

1 mol = 22.4 litru

Změřit kolik částic je v 1 molu = Loschmidt, Perrin,...

$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Atomová hmotnostní jednotka

Avogadrova hypotéza: Při stejné teplotě a tlaku obsahují stejné objemy různých plynů stejný počet částic

Nejsnadnější bylo určit relativní atomové hmotnosti plynů

Kyslík váží 16krát více než vodík

Kyslík tvoří sloučeniny s většinou prvků, standard $O = 16$

• **Chemická analýza dává průměrnou hmotnost**

$O = 16$ (směs izotopů)

• **Hmotnostní spektrometrie dává izotopovou hmotnost**

$^{16}O = 16$

Atomová hmotnostní jednotka

1961 Atomová hmotnostní jednotka

kompromis mezi stupnicemi založenými na

$O^{16}O = 16$, zvolili nuklid ^{12}C

$1 \text{ amu} = 1 u = 1 m_u = 1 d = 1 \text{ (Dalton)} = 1/12$ hmotnosti atomu nuklidu ^{12}C

$1 \text{ amu} = 1.6606 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

Hmotnost 1 atomu ^{12}C je 12 amu (definice)

Hmotnost 1 molu ^{12}C je 12 g přesně (Počet platných číslic?)

Relativní atomová hmotnost

Nuklidová hmotnost = hmotnost čistého izotopu

Atomová (střední) hmotnost prvku = průměr hmotností izotopů vážený přirozeným zastoupením

Relativní atomová hmotnost = $m(A) / \text{amu}$ [bezrozměrná]

1 amu = $1.6606 \cdot 10^{-27}$ kg

$$A_r = \frac{m(\text{atomu})}{\text{amu}}$$

Hmotnost 1 atomu ^{12}C je 12 amu (definice) = $12 \times 1.6606 \cdot 10^{-27}$ kg

Relativní atomová hmotnost $^{12}\text{C} = 12$

Hmotnost 1 molu ^{12}C je 12 g přesně

Střední atomová hmotnost

Přírodní C:

98.892 % ^{12}C 1.108 % ^{13}C

Nuklidová hmotnost $^{12}\text{C} = 12$ amu

Nuklidová hmotnost $^{13}\text{C} = 13.00335$ amu

Střední atomová hmotnost C (vážený průměr):

$$A_{\text{stř}} = (0.98892)(12) + (0.01108)(13.00335) = 12.011 \text{ amu}$$

$$1 \text{ amu} = 1.6606 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

Střední atomová hmotnost

Mo, molybden

$$A_{\text{stř}} = 95.94$$

Hm. číslo	Nukl. Hmotnost, amu	Zastoupení, %
92	91.906808	14.84
94	93.905085	9.25
95	94.905840	15.92
96	95.904678	16.68
97	96.906020	9.55
98	97.905406	24.13
100	99.907477	9.63

Střední atomová hmotnost

Prvek	Nuklidy	Z	N	A	Nuklidová hm., amu	PZ, %	Atomová hmotnost, amu
H	H	1	0	1	1.007825	99.985	1.0079
	D	1	1	2	2.01410	0.015	
	T	1	2	3			
He	³ He	2	1	3	3.01603	0.00013	4.0026
	⁴ He	2	2	4	4.00260	99.99987	
B	¹⁰ B	5	5	10	10.01294	19.78	10.81
	¹¹ B	5	6	11	11.00931	80.22	
F	¹⁹ F	9	10	19	18.99840	100	18.9984

Platné číslice

Střední relativní atomová hmotnost



1 atom (průměrný) Mg má hmotnost 24.305 amu

1 mol Mg má hmotnost 24.305 g

Relativní molekulová hmotnost

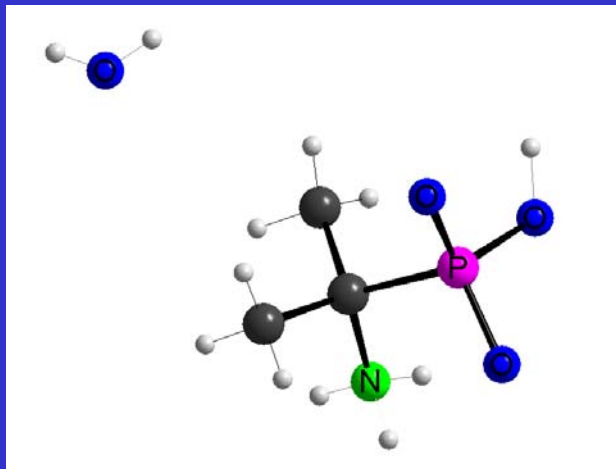
Výpočet M_r ze vzorce

$$M_r(\text{CO}_2) = A_r(\text{C}) + 2 \times A_r(\text{O}) = 44.01$$

$$\begin{aligned} M_r(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) &= \\ &= A_r(\text{Cu}) + A_r(\text{S}) + (4 + 5) \times A_r(\text{O}) + 10 \times A_r(\text{H}) \\ &= 249.68 \end{aligned}$$

$$\text{Molární hmotnost } \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 249.68 \text{ g mol}^{-1}$$

Výpočet % složení ze vzorce



$$M_r(\text{C}_3\text{H}_{12}\text{O}_4\text{PN}) =$$

$$= 3 \times A_r(\text{C}) + 12 \times A_r(\text{H}) + 4 \times A_r(\text{O})$$

$$+ 1 \times A_r(\text{P}) + 1 \times A_r(\text{N}) = 157.11$$

$$M_r(\text{C}_3\text{H}_{12}\text{O}_4\text{PN}) = 157.11 \dots\dots\dots 100\%$$

$$3 \times A_r(\text{C}) \dots\dots\dots 22.92\%$$

$$12 \times A_r(\text{H}) \dots\dots\dots 7.70\%$$

$$4 \times A_r(\text{O}) \dots\dots\dots 40.74\%$$

$$1 \times A_r(\text{P}) \dots\dots\dots 19.72\%$$

$$1 \times A_r(\text{N}) \dots\dots\dots 8.92\%$$

Výpočet empirického vzorce

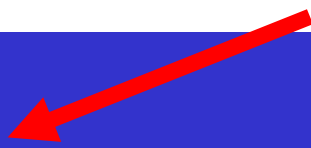
Vypočítejte stechiometrický vzorec sloučeniny, která se skládá z 26.58% K, 35.35% Cr a 38.07% O.

Hledáme stechiometrické koeficienty x, y, z

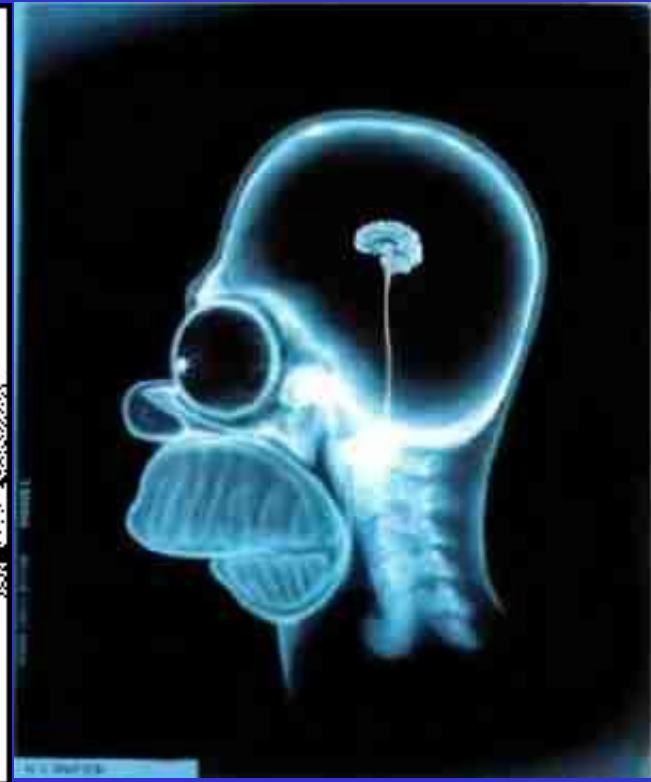


$$x = \frac{26.58}{39.098} = 0.6798\dots\dots\dots 1$$
$$y = \frac{35.35}{51.990} = 0.6799\dots\dots\dots 1.0001$$
$$z = \frac{38.07}{15.999} = 2.3795\dots\dots\dots 3.4998$$

$$n = \frac{m}{A_r}$$



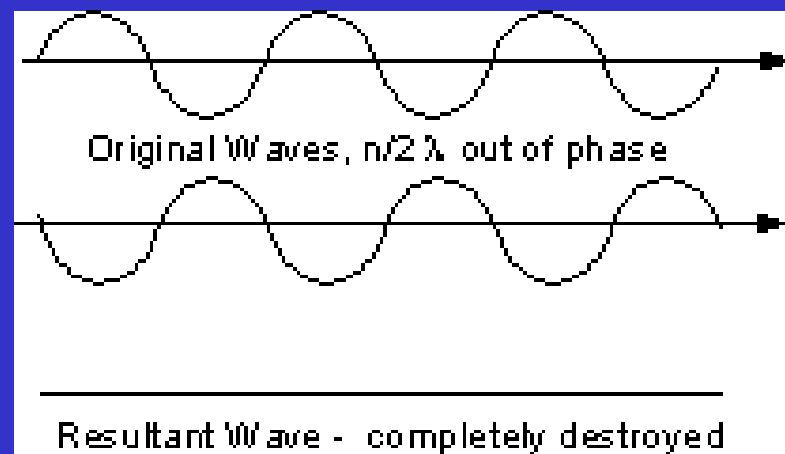
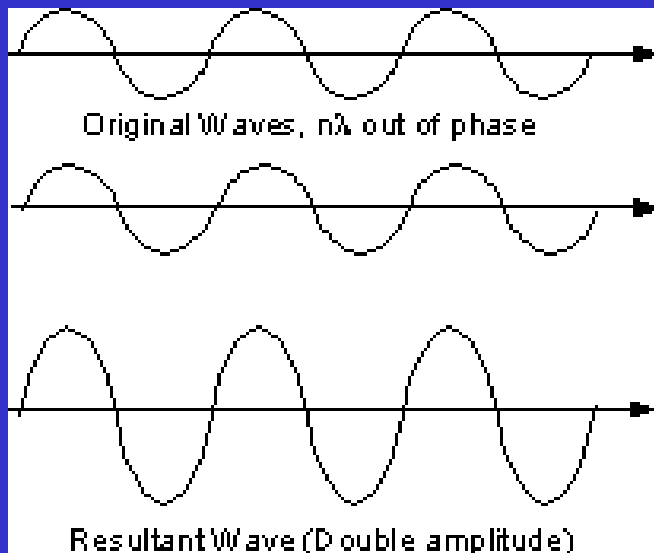
Rentgenovo záření v medicíně a chemii



Difrakce

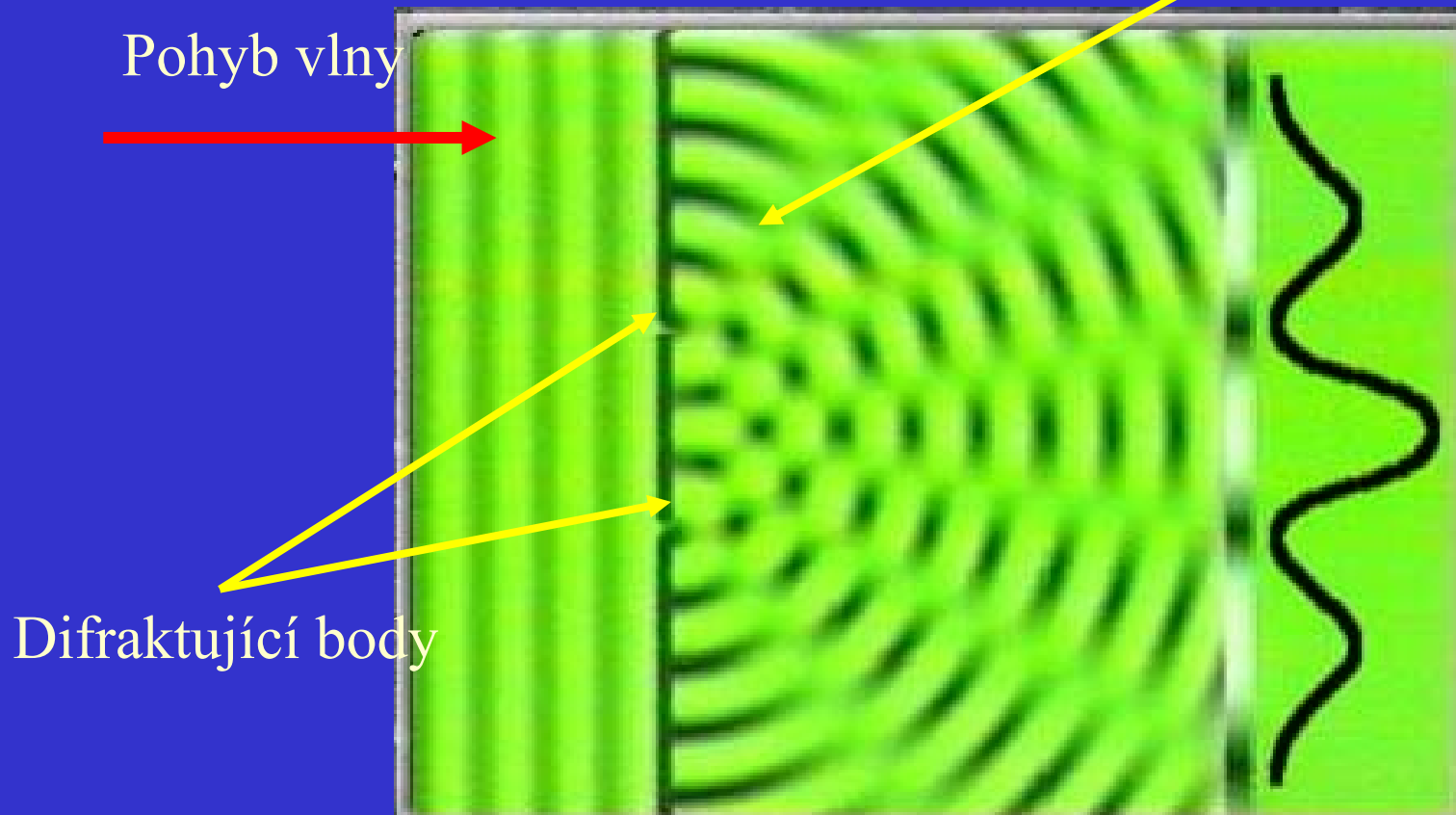
Spektroskopie – energetické hladiny, interpretace poskytne informace o vazebných parametrech

Difrakce – čistě geometrický jev, závisí na rozložení difraktujících bodů (atomů) a vlnové délce záření, poskytne přímé informace o rozložení atomů



Difrakce záření

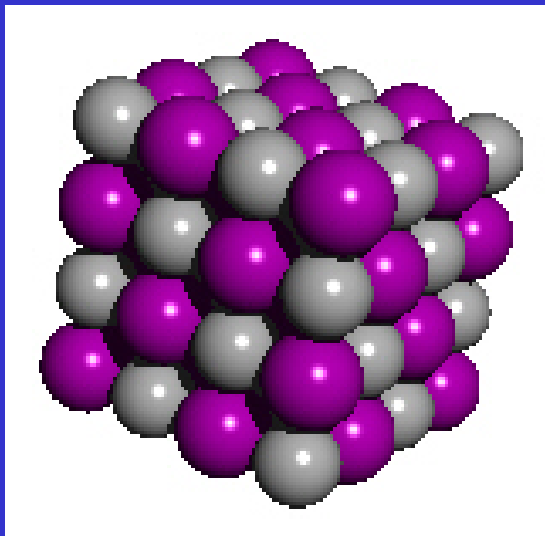
Vznikají kulové vlny
interferují = sčítají se
nebo odčítají



Difrakce

1912 Difrakční experiment

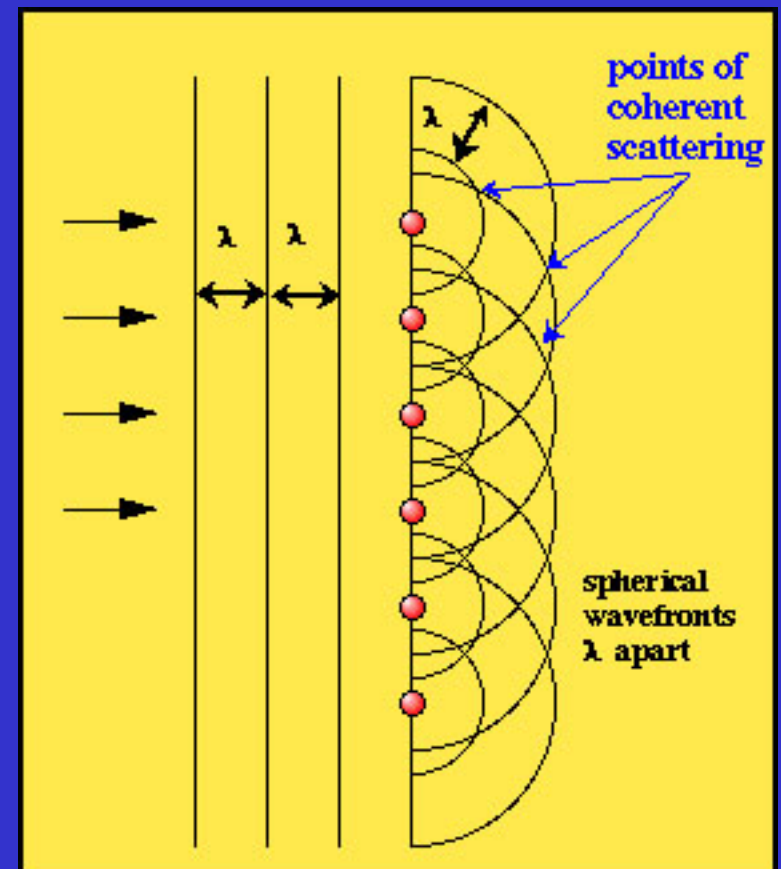
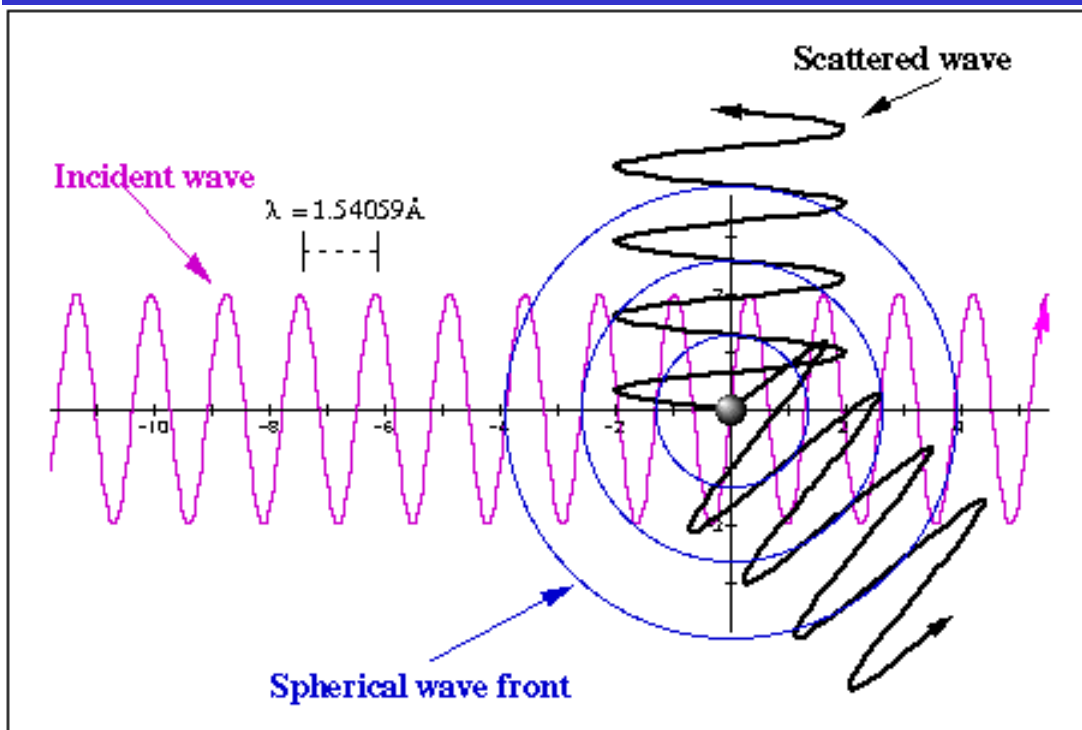
Přirozená mřížka = krystal, např. LiF, pravidelné uspořádání atomů. Vzdálenosti rovin (řádově jednotky Å) jsou srovnatelné s vlnovou délkou rentgenova záření.



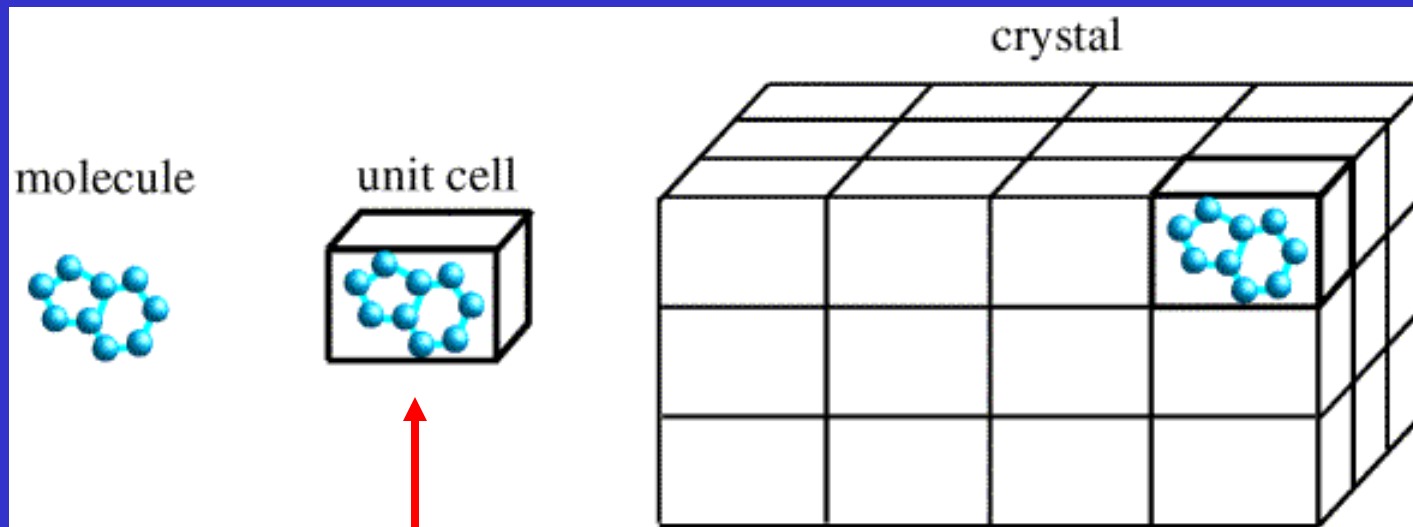
Max von Laue
(1879-1960)

NP za fyziku 1914 41

Difrakce na atomech

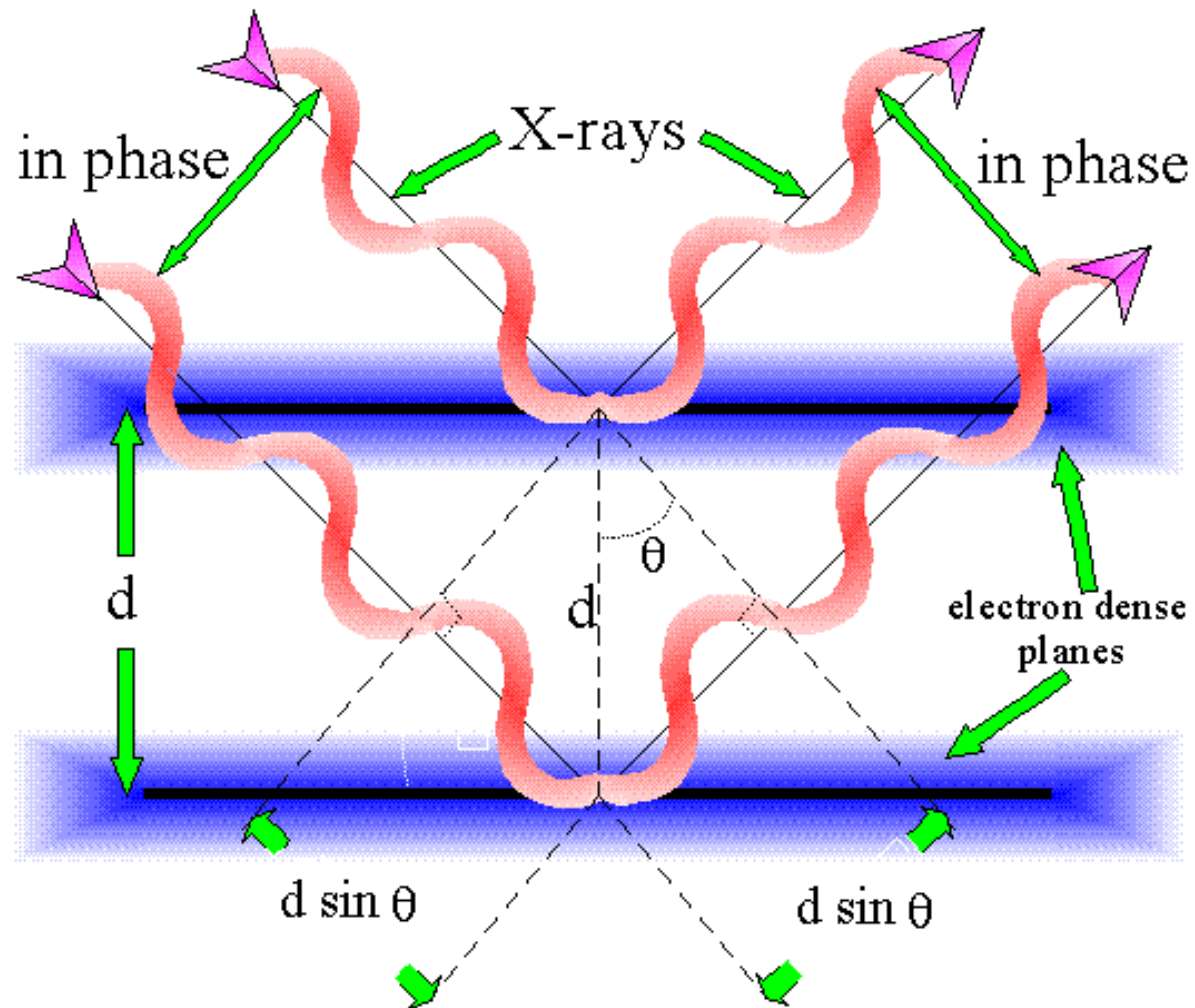


Krystal



Základní buňka

Difrakce na krystalových rovinách

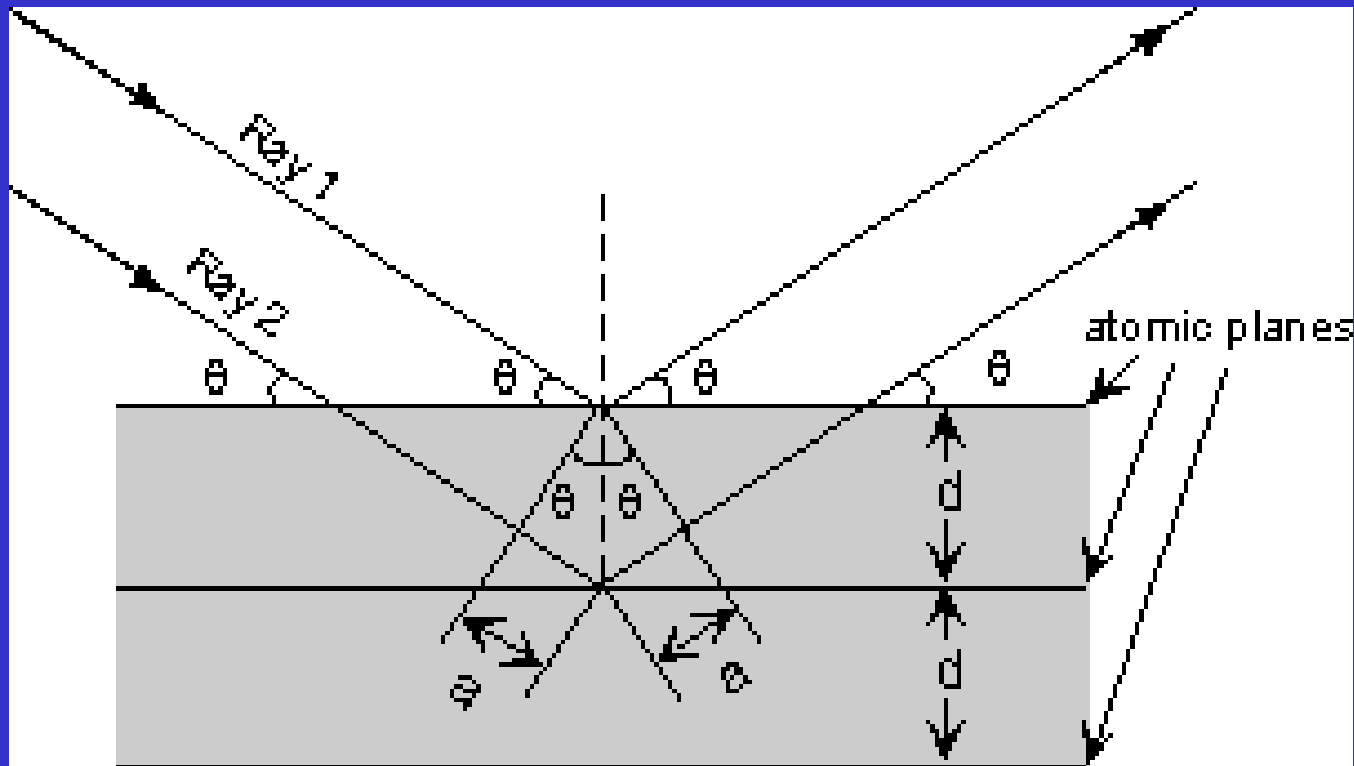


Braggův zákon

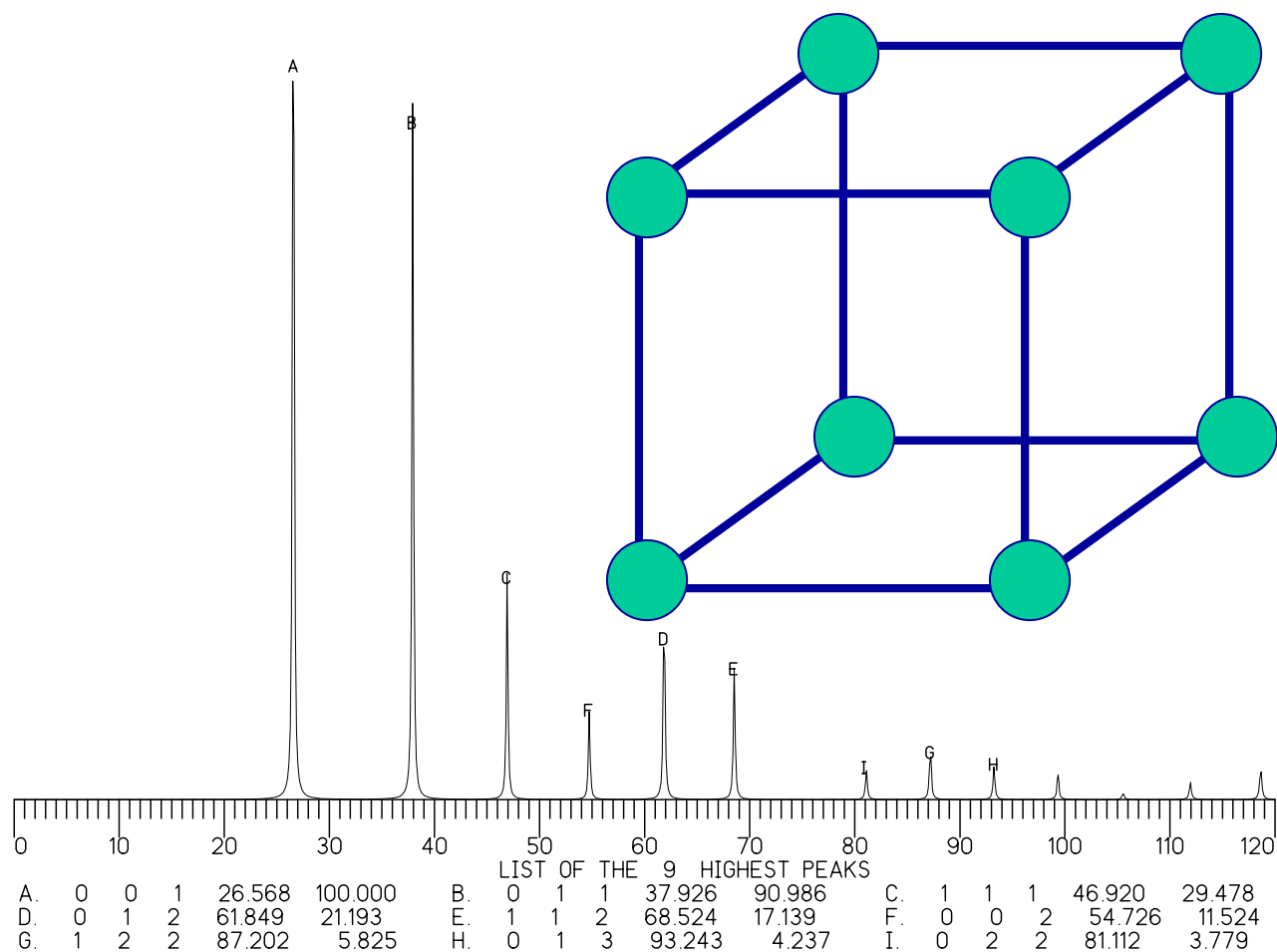


$$2 d \sin\theta = n\lambda$$

W. Henry a W. Lawrence Bragg
NP za fyziku 1915



Rentgenová prášková difrakce - Po



Rentgenová strukturní analýza



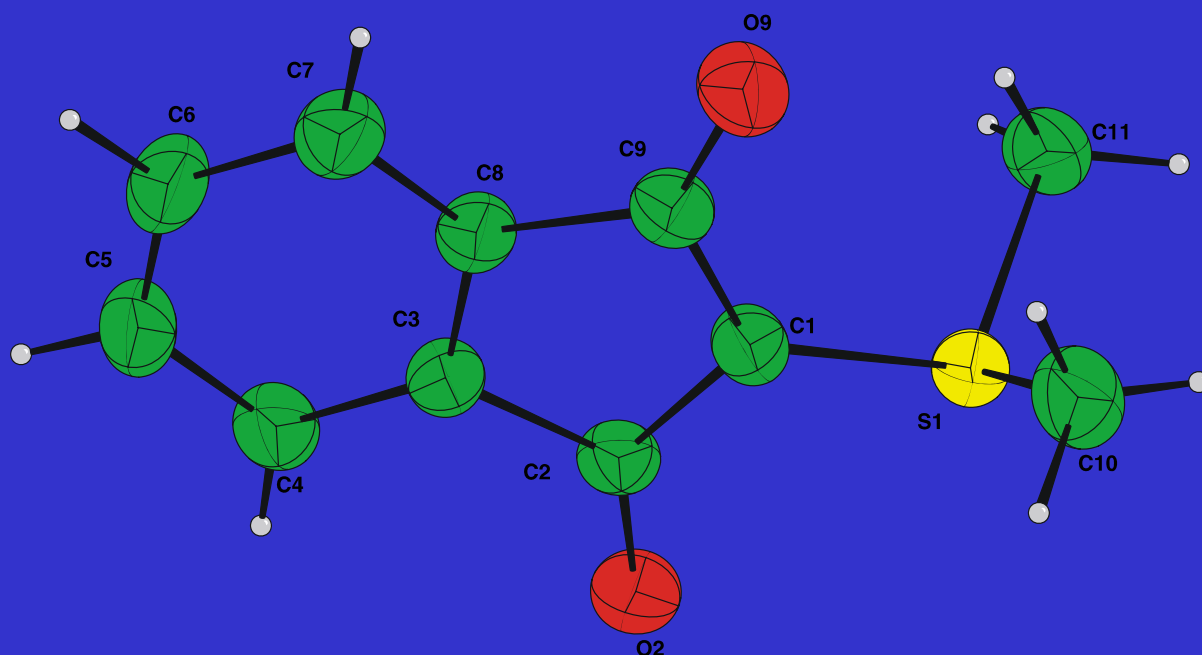
Rentgenová strukturní analýza

Mapa elektronové hustoty

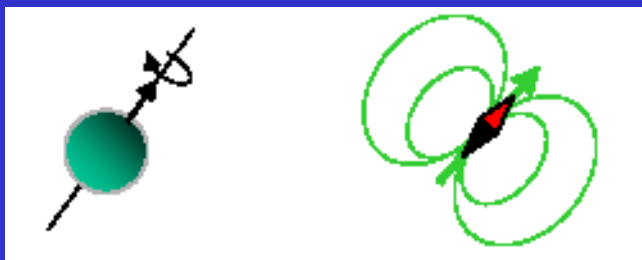
Polohy atomů v elementární buňce

Vazebné délky a úhly

Vibrace



NMR



Jaderný spin, I

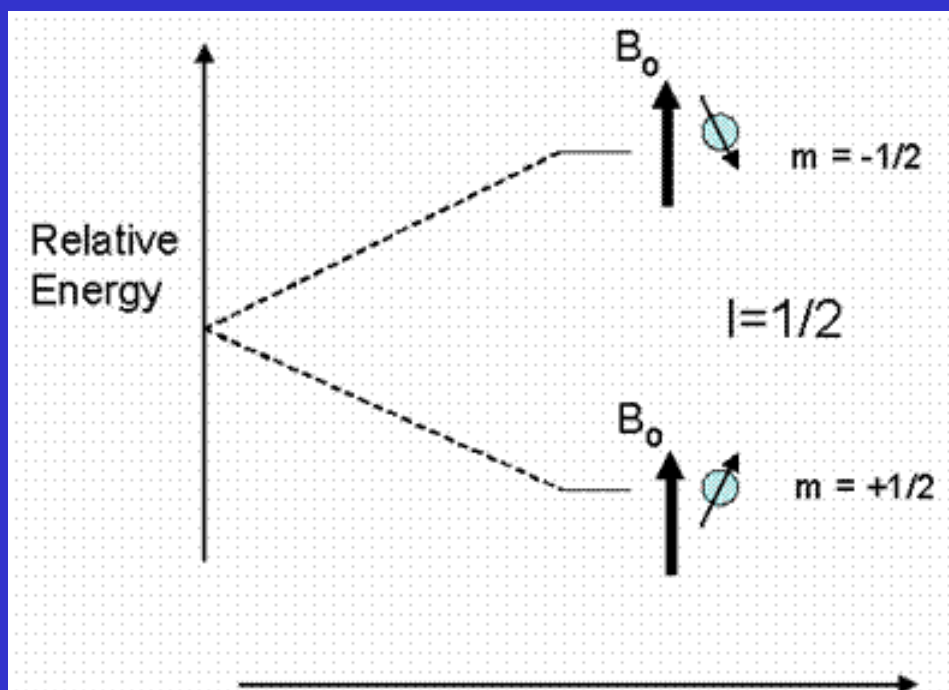
$I = 0$: ^{12}C , ^{16}O – sudo-sudá (Z/N)

$I = \frac{1}{2}$: n , p , ^{13}C , ^1H , ^{31}P , ^{19}F , ^{29}Si

$I > \frac{1}{2}$: D , ^{27}Al , ^{14}N



Proton ($I = 1/2$) v magnetickém poli



Rozdíl v energiích hladin

Intenzita magnetického pole B_0

Periodic Table of the Elements

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W		Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn



NMR active nuclei



Frequently measured nuclei



Not active nuclei

<i>I</i>	Nuclide	<i>I</i>	Nuclide
0	$^{12}\text{C}, ^{16}\text{O}$	3/2	$^{11}\text{B}, ^{23}\text{Na}, ^{35}\text{Cl}, ^{37}\text{Cl}$
1/2	$^1\text{H}, ^{13}\text{C}, ^{15}\text{N}, ^{19}\text{F}, ^{29}\text{Si}, ^{31}\text{P}$	5/3	$^{17}\text{O}, ^{27}\text{Al}$
1	$^2\text{H}, ^{14}\text{N}$	3	^{10}B

NMR

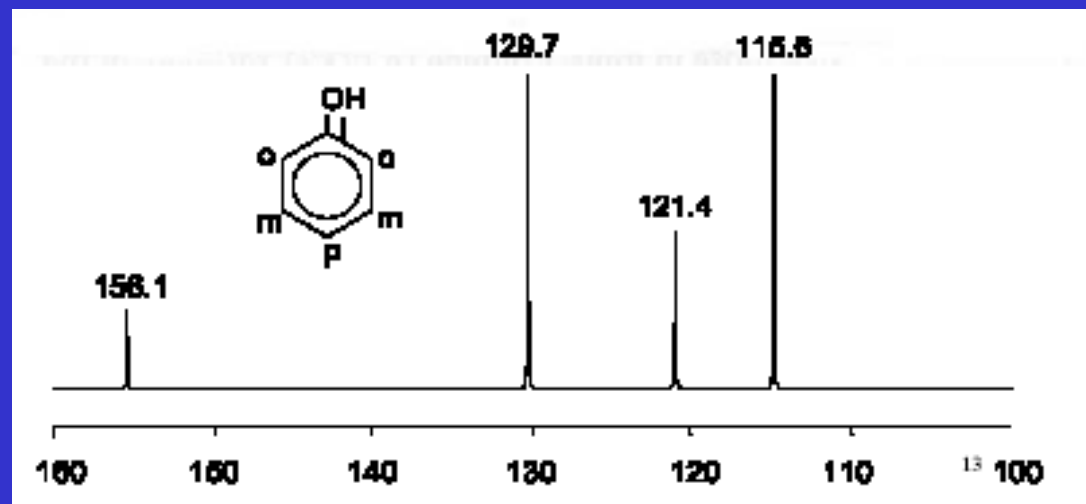
Rozliší

Geometricky (tedy i chemicky) odlišné atomy v molekule

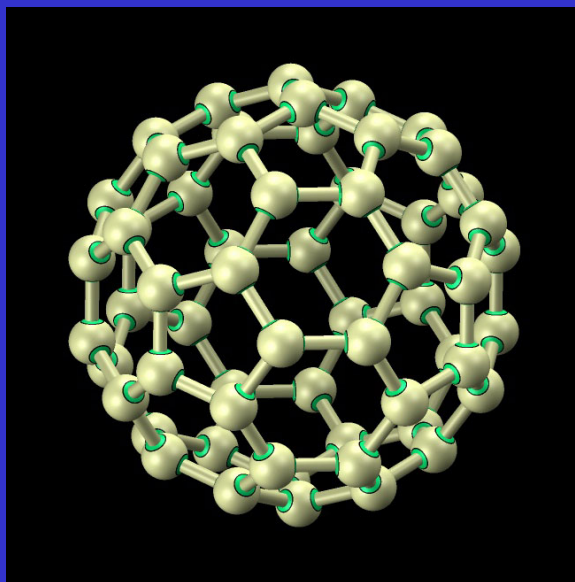
Intenzita signálu odpovídá počtu jader

Z interakcí lze zjistit propojení fragmentů v molekule

^{13}C NMR



NMR

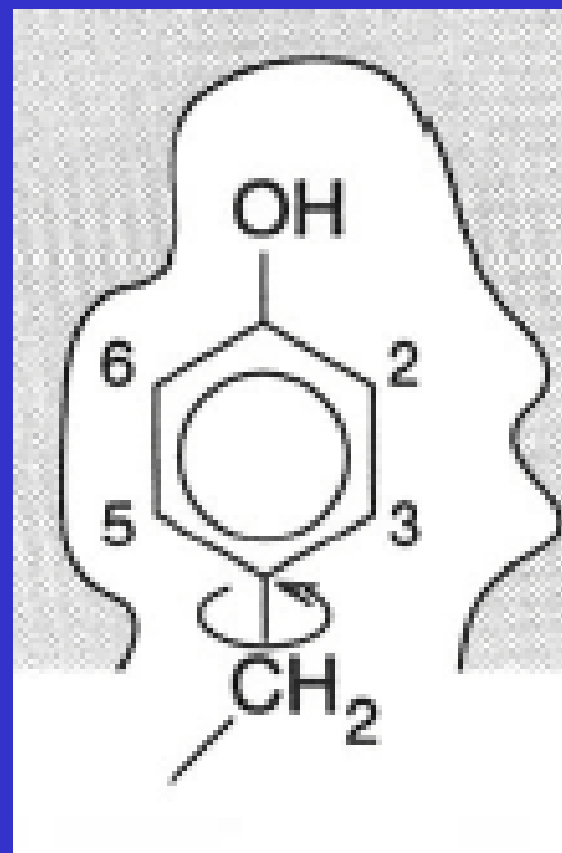
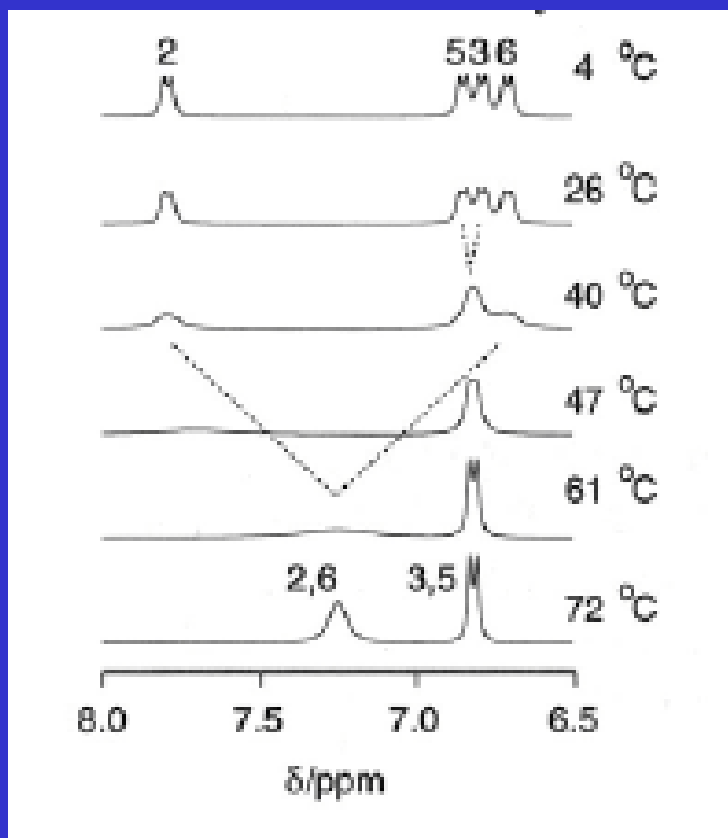


C₆₀ je vysoce symetrická molekula, všechny atomy jsou geometricky (tedy i chemicky) stejné.

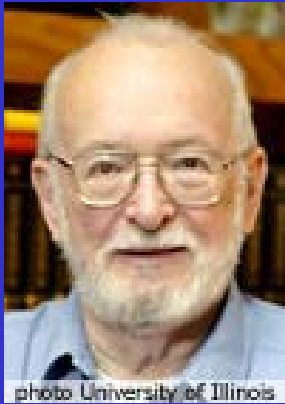
Jediný signál v ¹³C NMR spektru

NMR

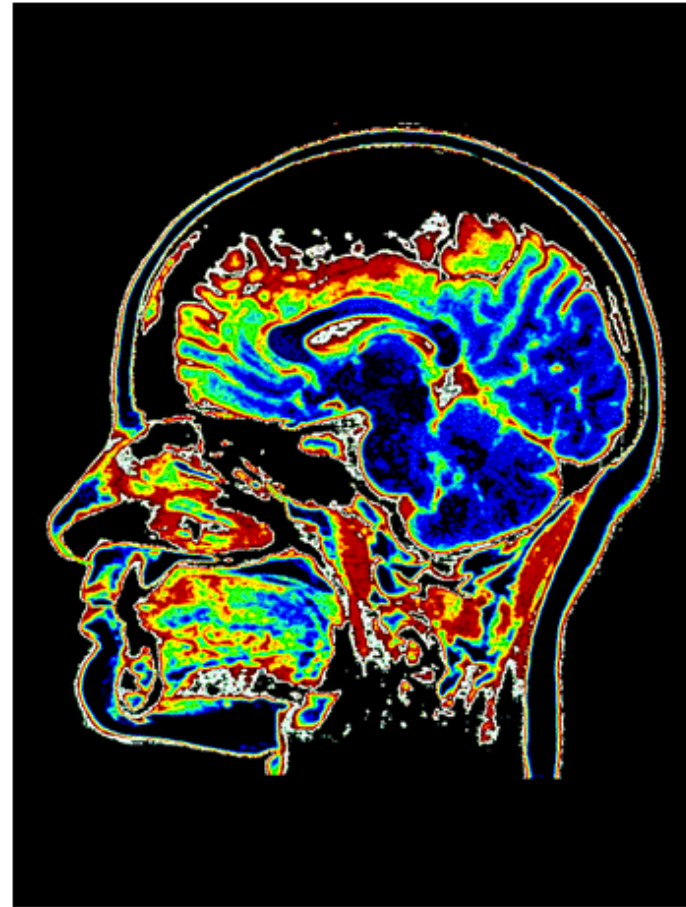
Dynamika pohybu molekul v závislosti na teplotě



MRI-Magnetic Resonance Imaging



Paul C. Lauterbur
(1929)



Sir Peter Mansfield
(1933)