

Prvek

Tháles Miletský (640 - 546 př. n. l.) základní prvek = voda

Anaximenes (~570 př. n. l.) základní prvek = vzduch

Herakleitos (540 - 475 př. n. l.) základní prvek = oheň

Empedokles (490 -4 30 př. n. l.)

4 základní prvky = oheň, voda, vzduch, země

Aristoteles (384 - 322 př. n. l.) 4 základní prvky + ether

Pojem atomu

Leukippos (~450 př. n. l.)

Je hmota spojitá nebo nespojitá?
Svět je tvořen z nedělitelných částic.

Demokritos (470-380 př. n. l.)

Pojem atom

Existuje nekonečné množství nekonečného počtu druhů atomů, které jsou v neustálém pohybu a kombinují se.

Vývoj znalostí o složení atomu

1807 Sloučeniny jsou drženy pohromadě elektrickými silami.

Získal alkalické kovy z jejich solí

Elektrolýza taveniny $K_2CO_3 \rightarrow K$

Elektrolýza taveniny $NaCl \rightarrow Na$

Humphry Davy
(1778 - 1829)



Faradayův zákon

1833 Množství vyloučené látky při elektrolýze je přímo úměrné prošlému náboji

$$e = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

Faradayova konstanta = F
náboj 1 molu $e = 96500 \text{ C}$

$$1 \text{ mol } M^{z+} \qquad 96500 \text{ C} \times z$$

$$n \text{ molů } M^{z+} \qquad Q = I t$$

$$m = \frac{MIt}{zF}$$



Michael Faraday
(1791 - 1867)

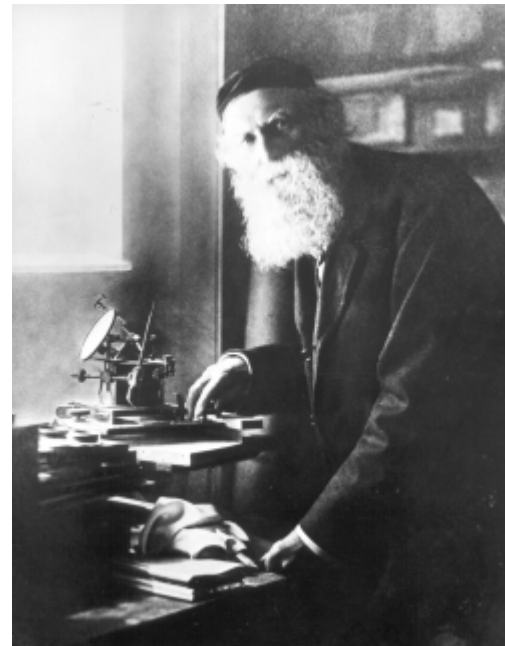
Složení atomu

1874

Elektrina je tvořena diskrétními negativně nabitými částicemi

1894 název **elektron**

George J. Stoney
(1826 - 1911)



Složení atomu

Katodové paprsky, 1898-1903

Vycházejí z negativní elektrody, pohybují se po přímce, zahřívají kov, otáčejí vrtulku

Jsou stejné pro různé druhy katodového materiálu a použitého plynu

Jsou odpuzovány záporným potenciálem

Experimentální potvrzení existence elektronu

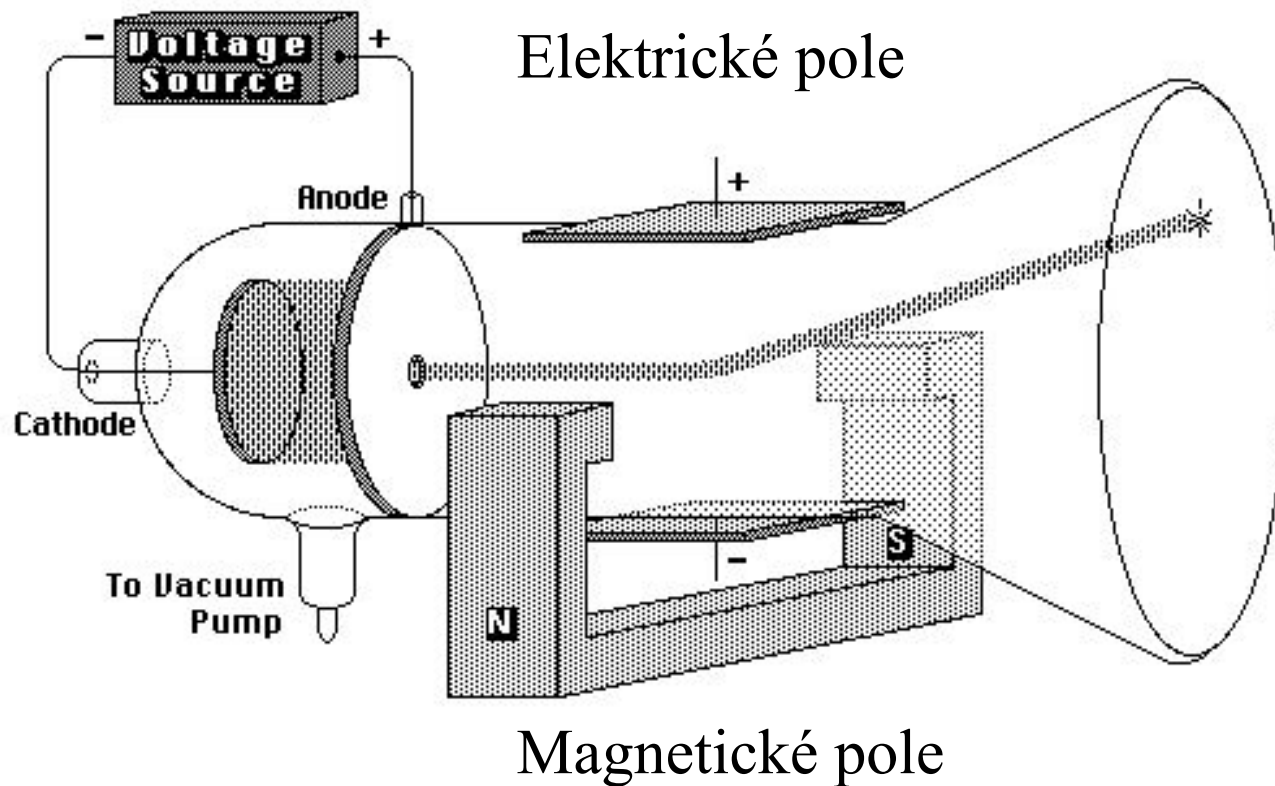
Specifický náboj

$$q/m_e = -1.76 \cdot 10^8 \text{ C g}^{-1}$$

J. J. Thomson
(1856 - 1940)



Katodové paprsky



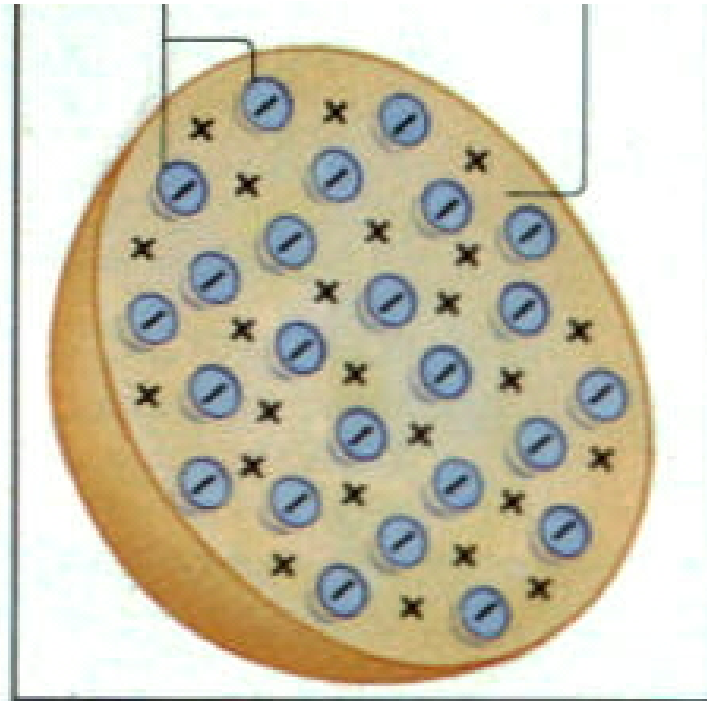
Specifický náboj

$$q/m_e = -1.76 \cdot 10^8 \text{ C g}^{-1}$$

Thomsonův model atomu

Elektrony

Kladný náboj rozptýlený



Náboj a hmotnost elektronu

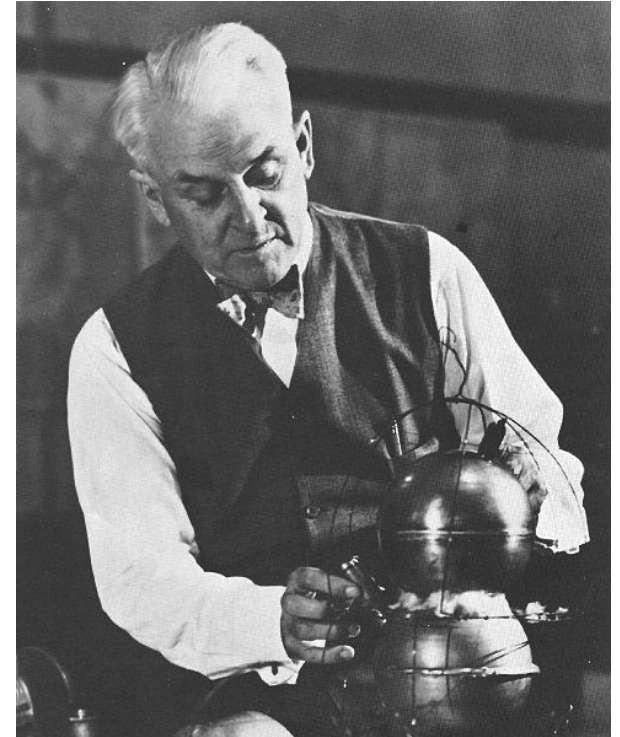
1911 změřil náboj elektronu
Pomocí mlžné komory

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

Elektrický náboj je kvantován

z hodnoty q a q/m_e vypočetl
hmotnost elektronu

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



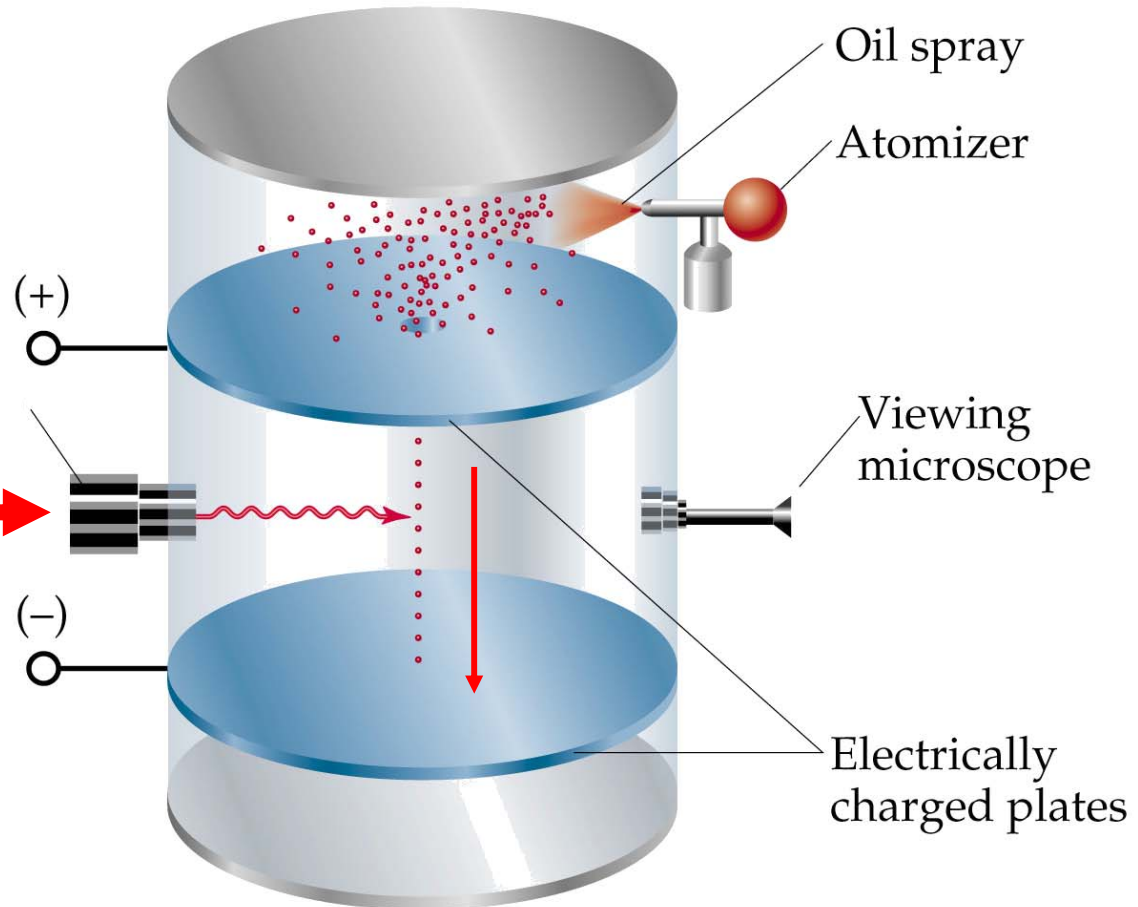
Robert Millikan
(1868 - 1953)

NP za fyziku 1923

Mlžná komora

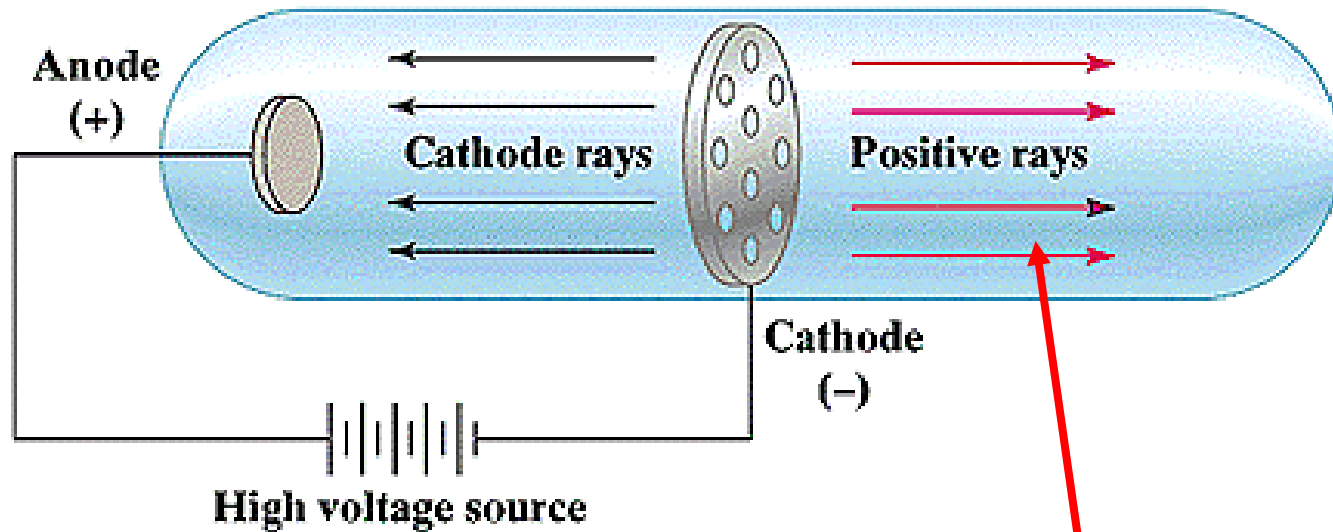
Měření rychlosti pádu kapiček při různém napětí na deskách

Zdroj ionizujícího záření



Anodové (kanálové) paprsky

1886



Proton

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

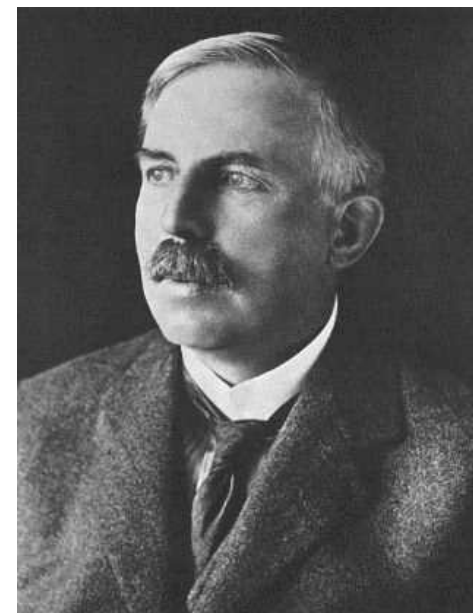
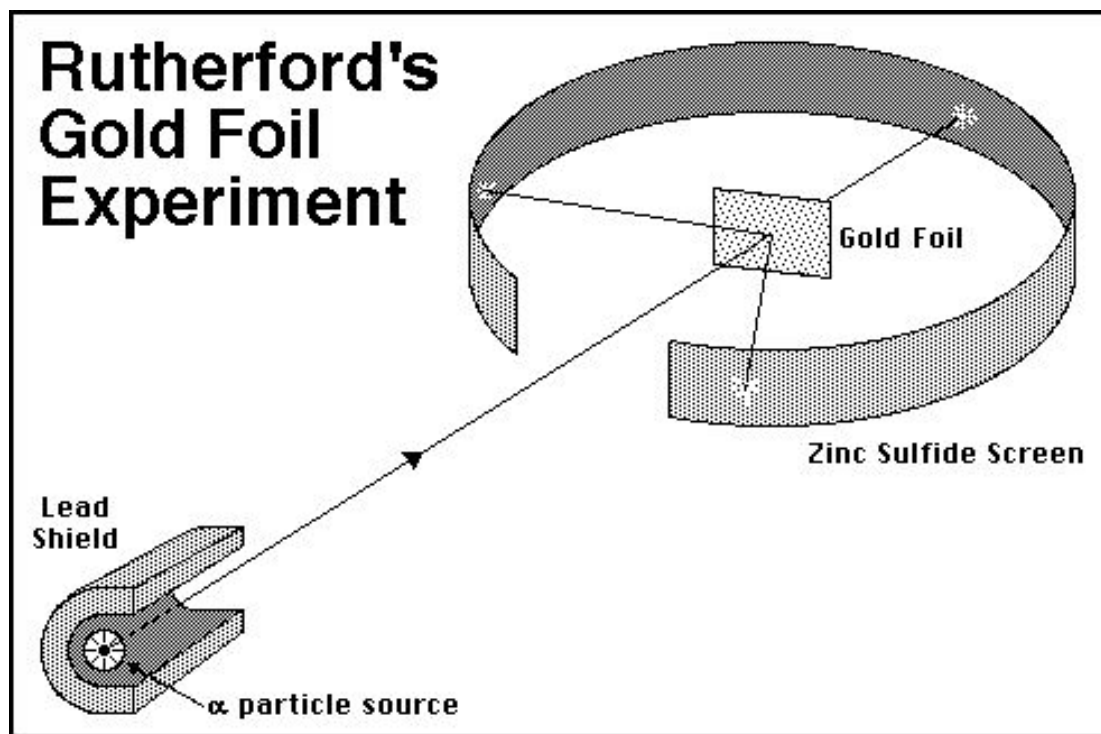
$$m_p = 1.672648 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

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

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

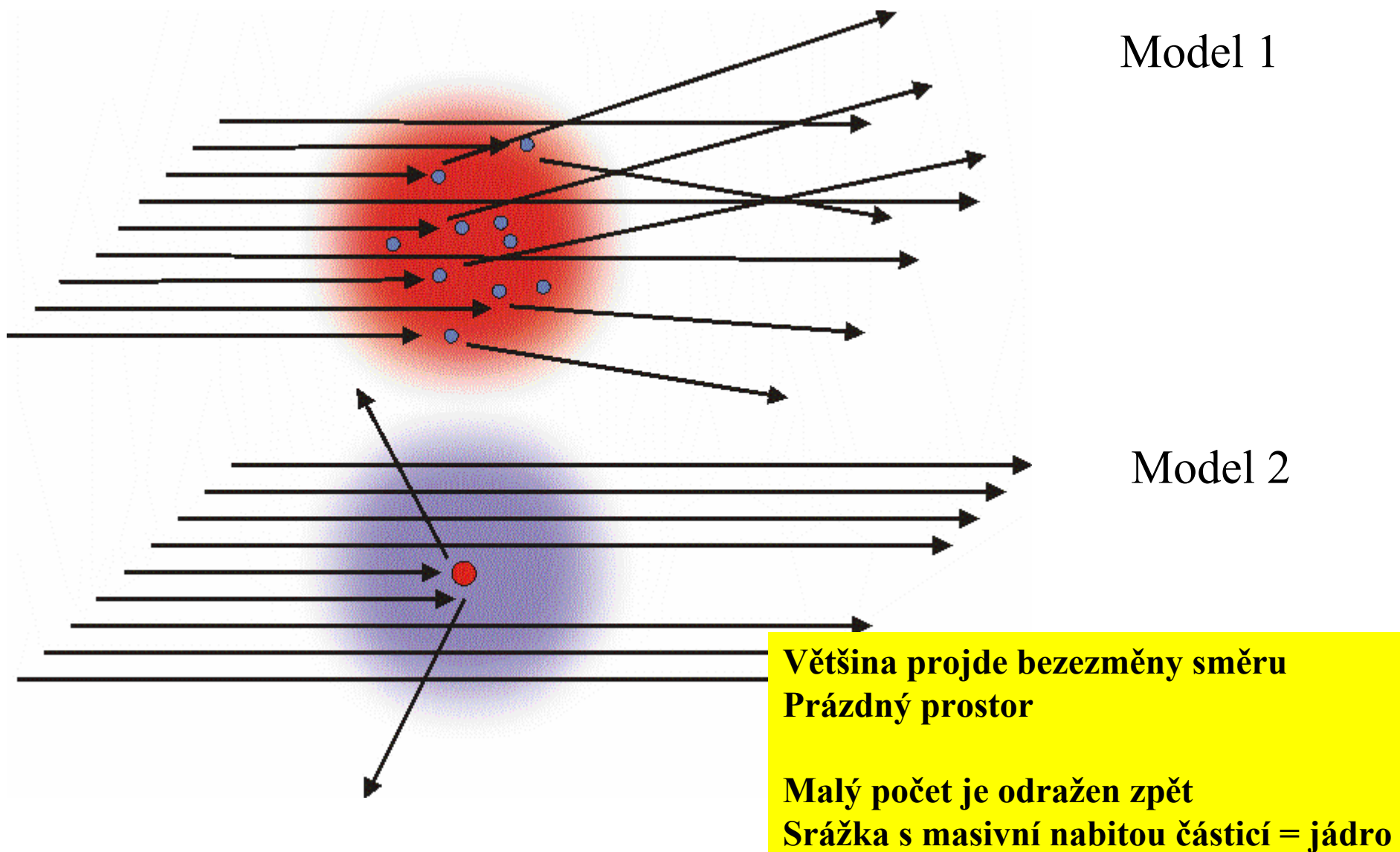
Nukleární model atomu

1911 Rozptyl α částic



Ernest Rutherford
(1871-1937)
NP za chemii 1908

Experiment - rozptyl α částic



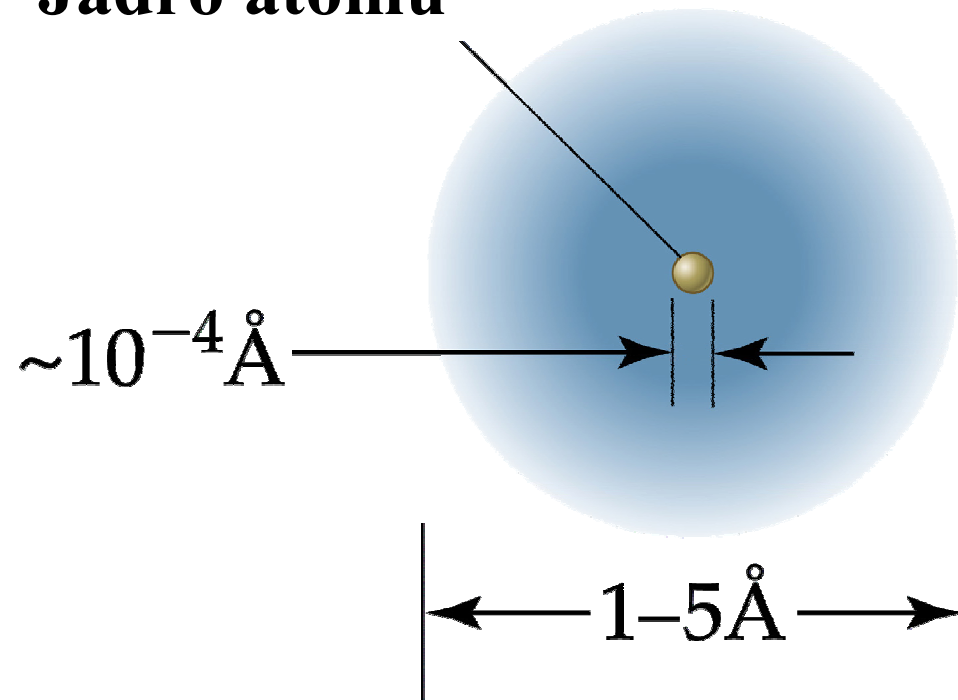
Nukleární model atomu

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

Jádro atomu



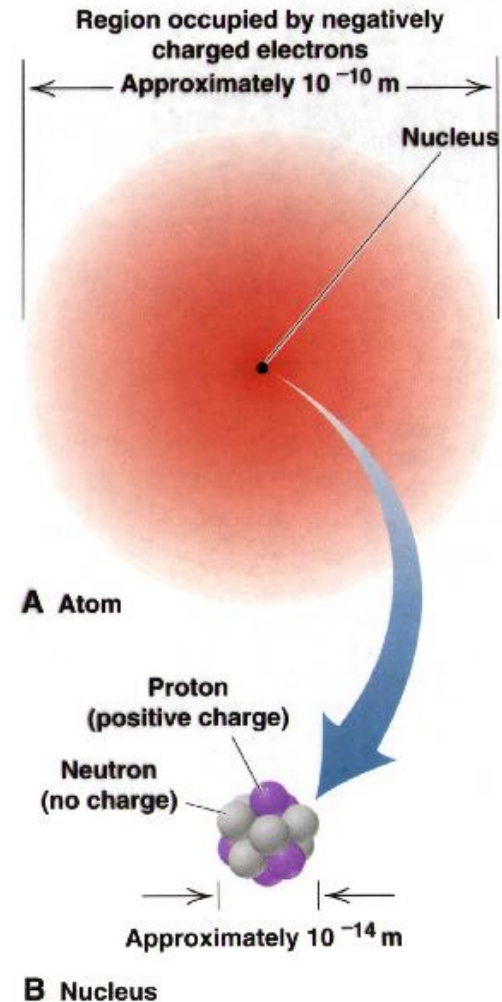
Nukleární model atomu

Průměr atomu $\sim 1 \text{ \AA}$

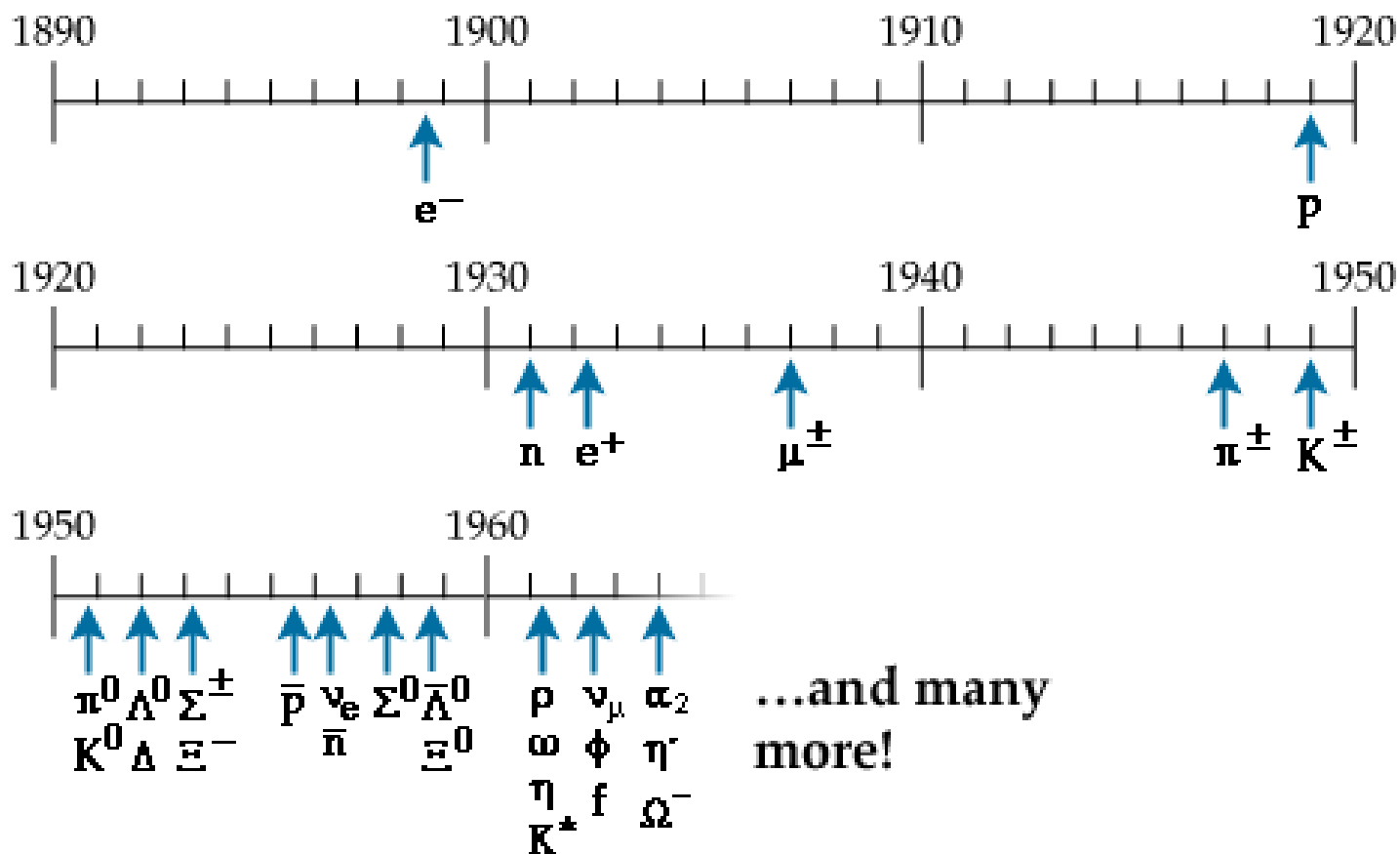
Průměr jádra $\sim 10^{-4} \text{ \AA}$

Hustota jádra = $1.6 \cdot 10^{14} \text{ g cm}^{-3}$

Hmotnost jádra = 99.9% hmotnosti atomu



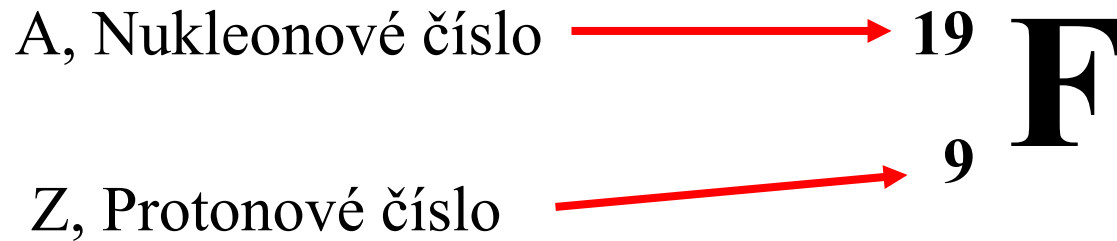
Objevy elementárních částic



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

Atom



$$A = Z + N$$

Nuklid = soubor atomů se stejným A a Z

Prvek = soubor atomů se stejným Z

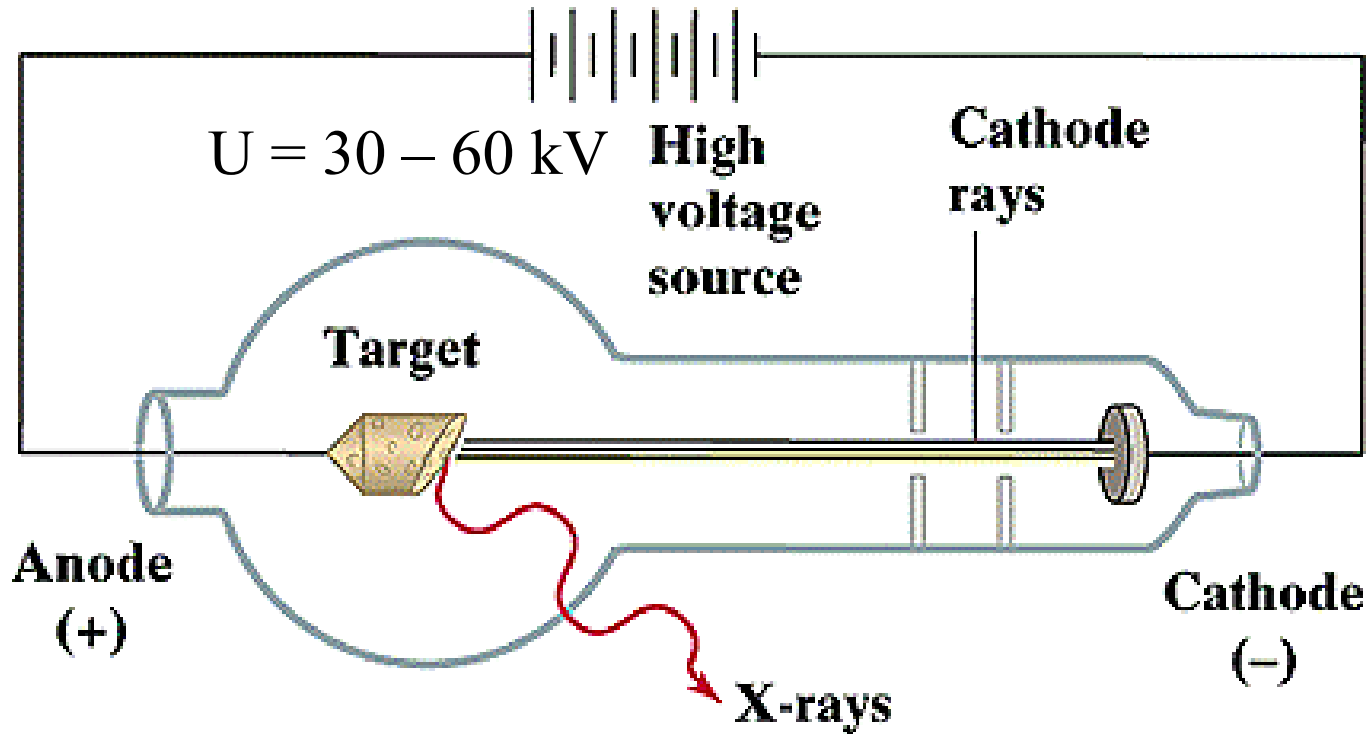
Rentgenovo záření

X záření pronikající hmotou



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

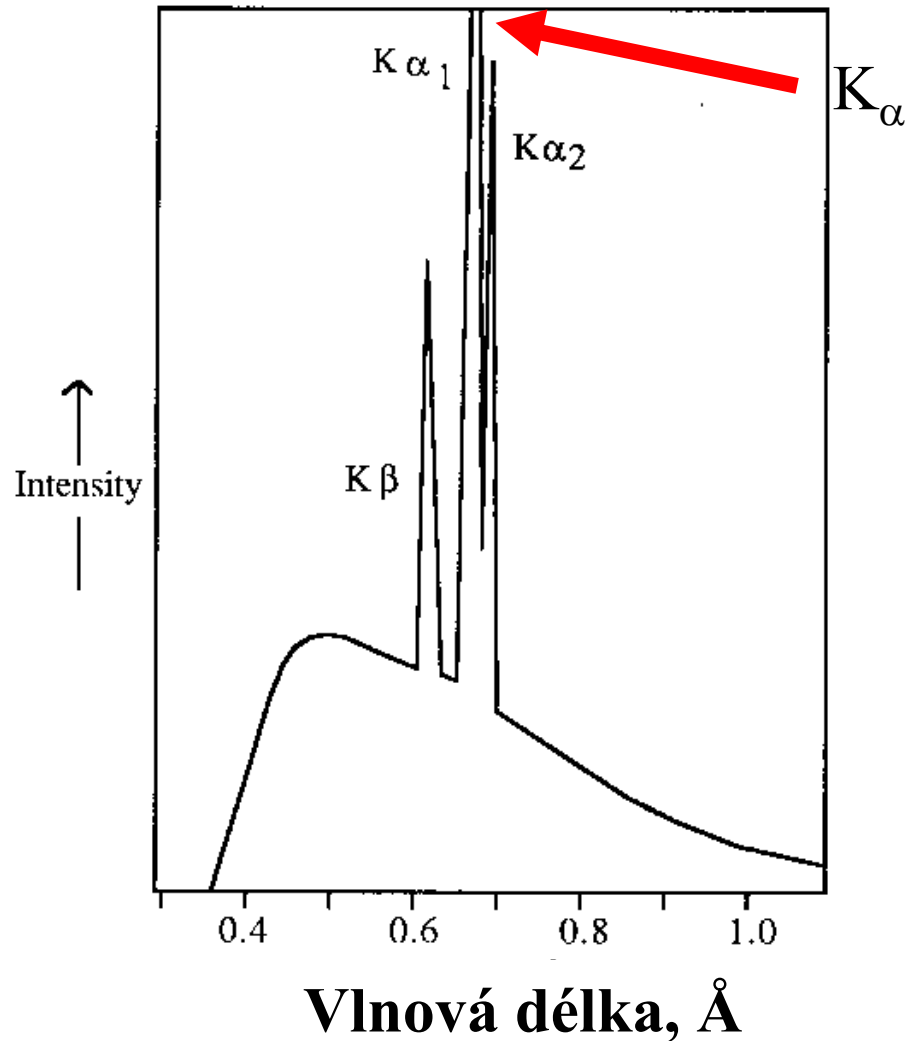
Rentgenovo záření



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

$$\lambda = 1.541 \text{ \AA}$$

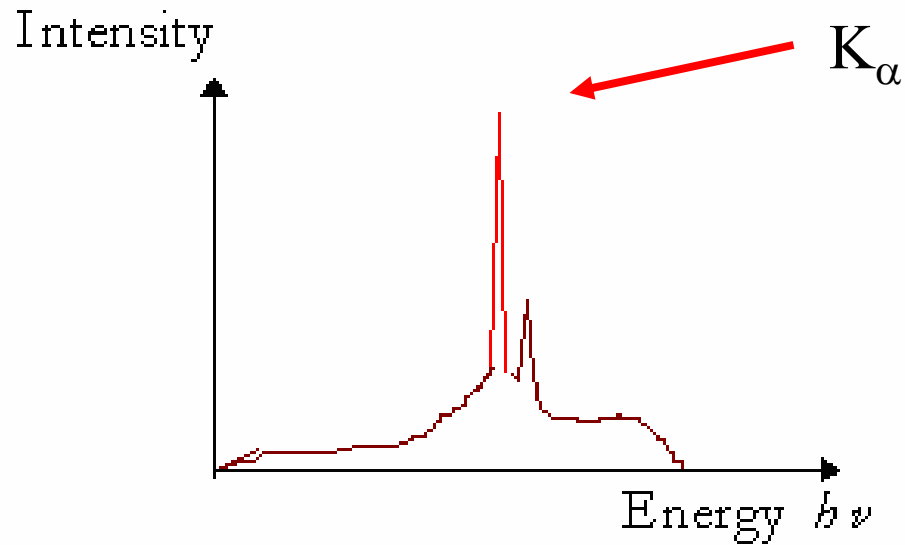
Spektrum rentgenova záření



1 Ångström = 10^{-10} m

Moseleyho zákon

Target Material Dependent Lines of X-rays.

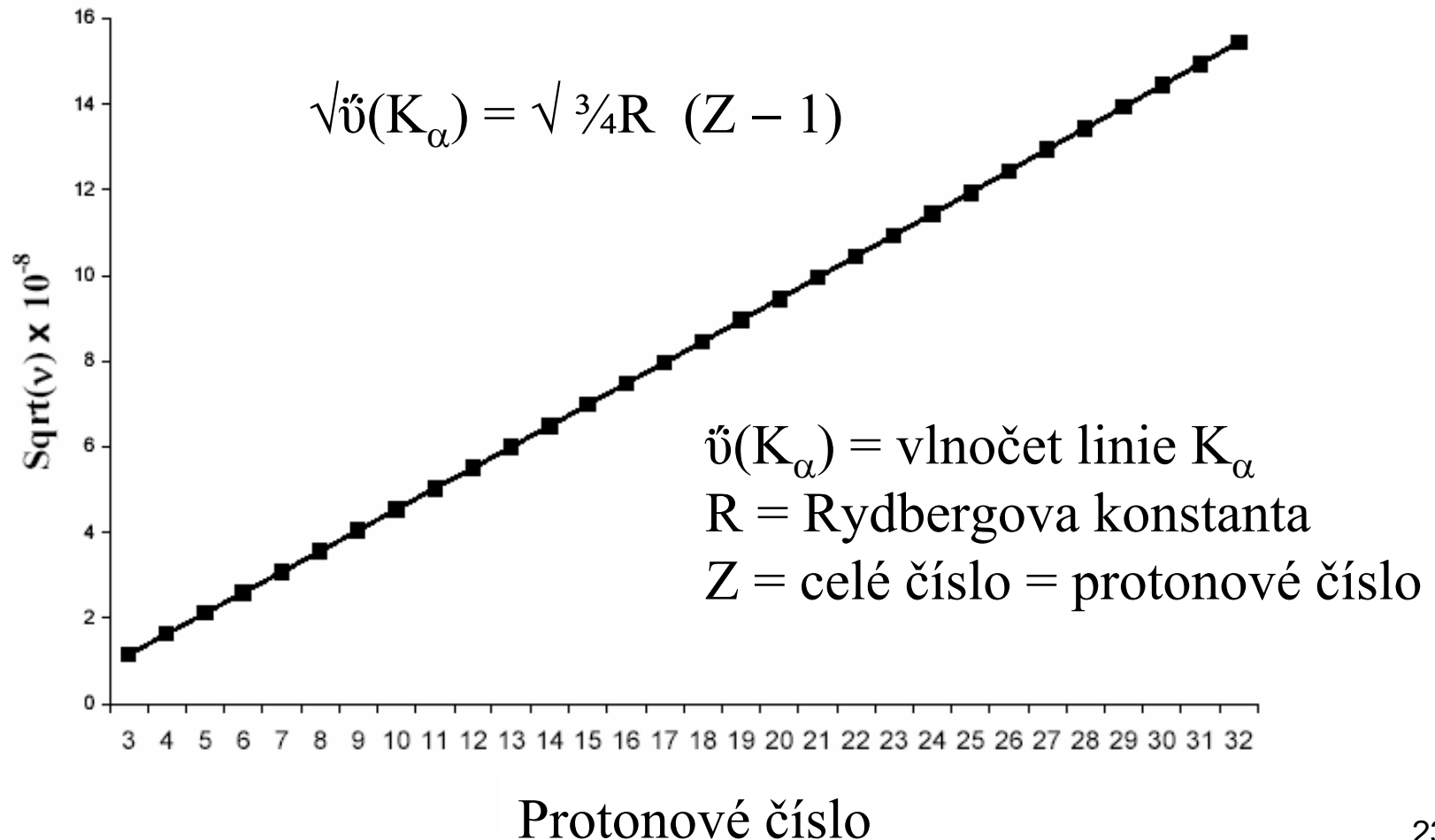


Henry Moseley
(1887-1915)
Zabit ostřelovačem

Atomové číslo prvku je rovno počtu protonů v jádře.

Moseleyho zákon

X-Ray Frequencies vs. Atomic Number



Moseleyho zákon

1913

Správné pořadí prvků v periodickém systému

Co 58.933

Ni 58.71

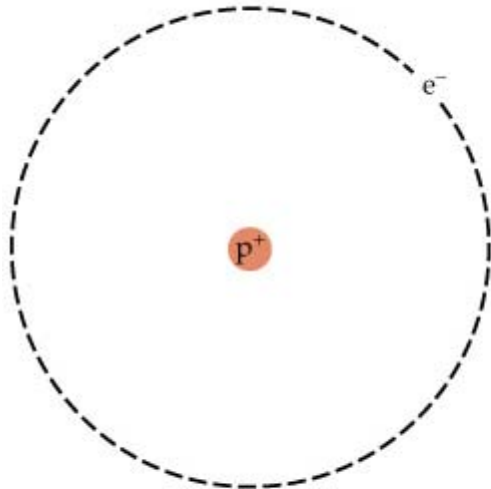
Předpověděl prvky:

$Z = 43, 61, 75$

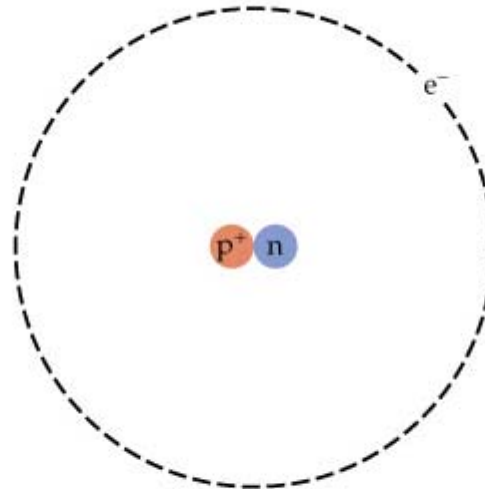
Oprava periodického zákona:

Vlastnosti prvku závisí na protonovém čísle
ne na atomové hmotnosti

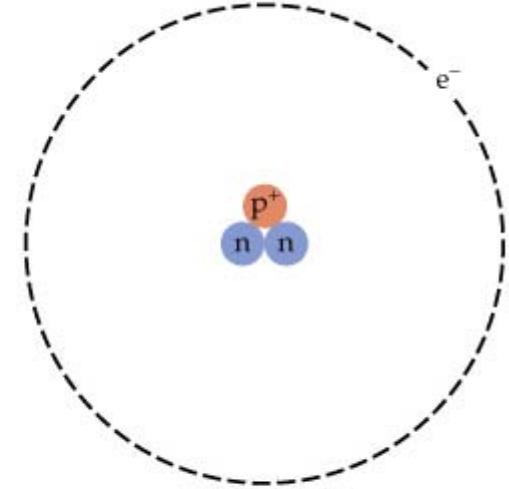
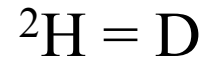
Izotopy



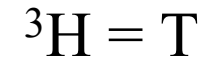
Protium
(ordinary hydrogen)



Deuterium
(heavy hydrogen)



Tritium
(radioactive hydrogen)



Liší se fyzikální vlastnosti

Teploty varu (K) : H₂ 20.4, D₂ 23.5, T₂ 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

Hmotnostní spektrometrie

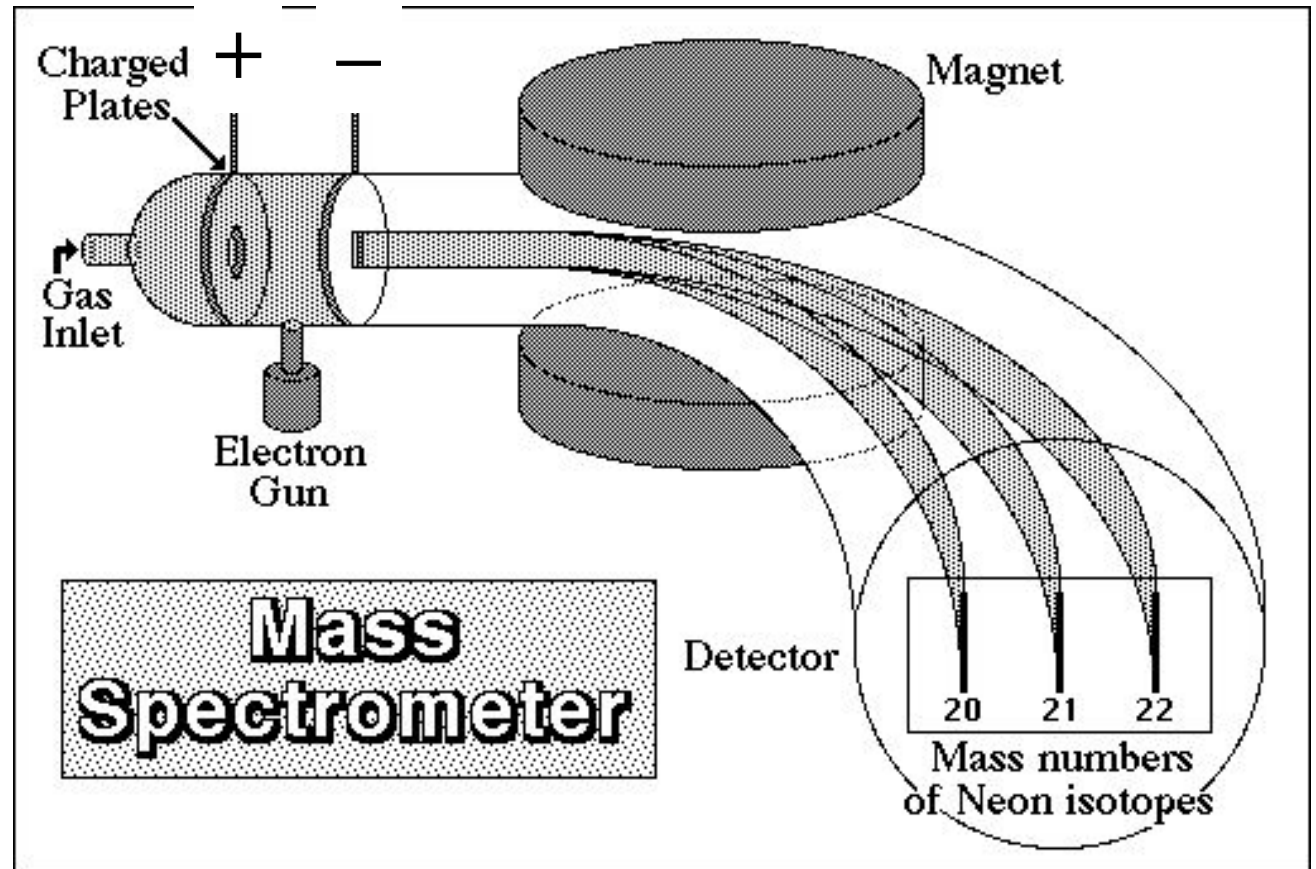


J. J. Thomson
objevil dva
izotopy Ne

^{20}Ne 90.48

^{21}Ne 0.27

^{22}Ne 9.25

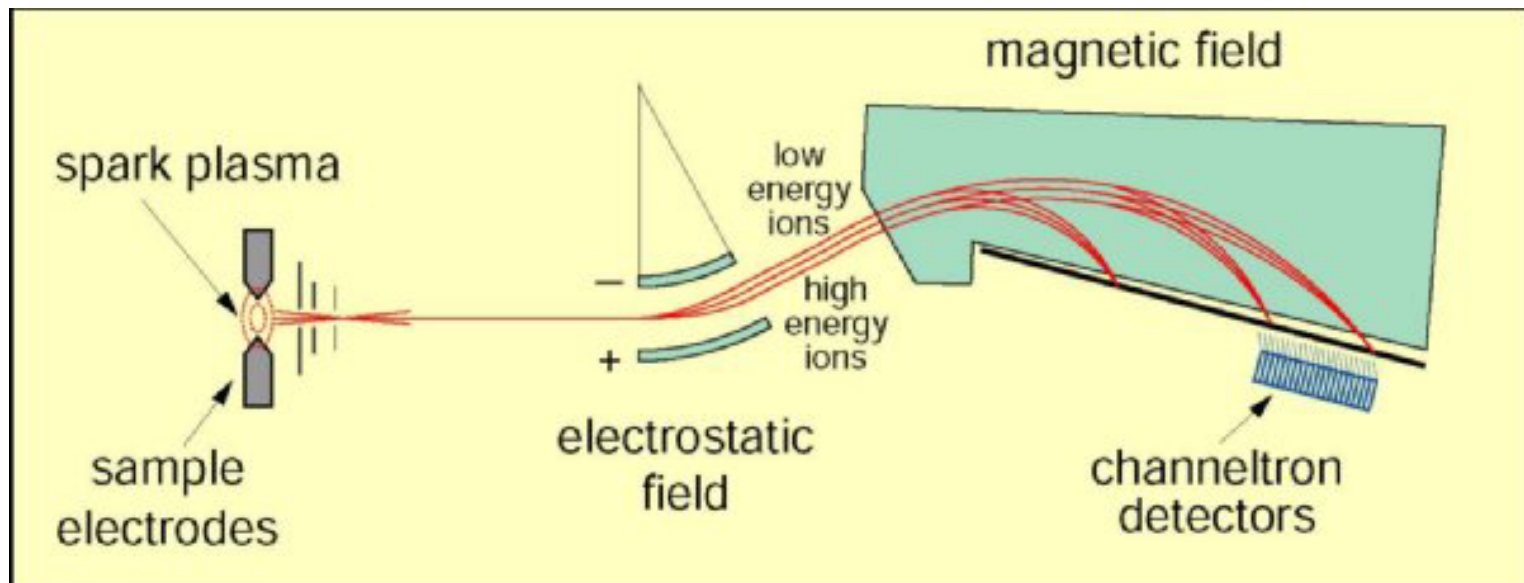


Nakresli si hmotnostní spektrum Neonu!

Hmotnostní spektrometrie

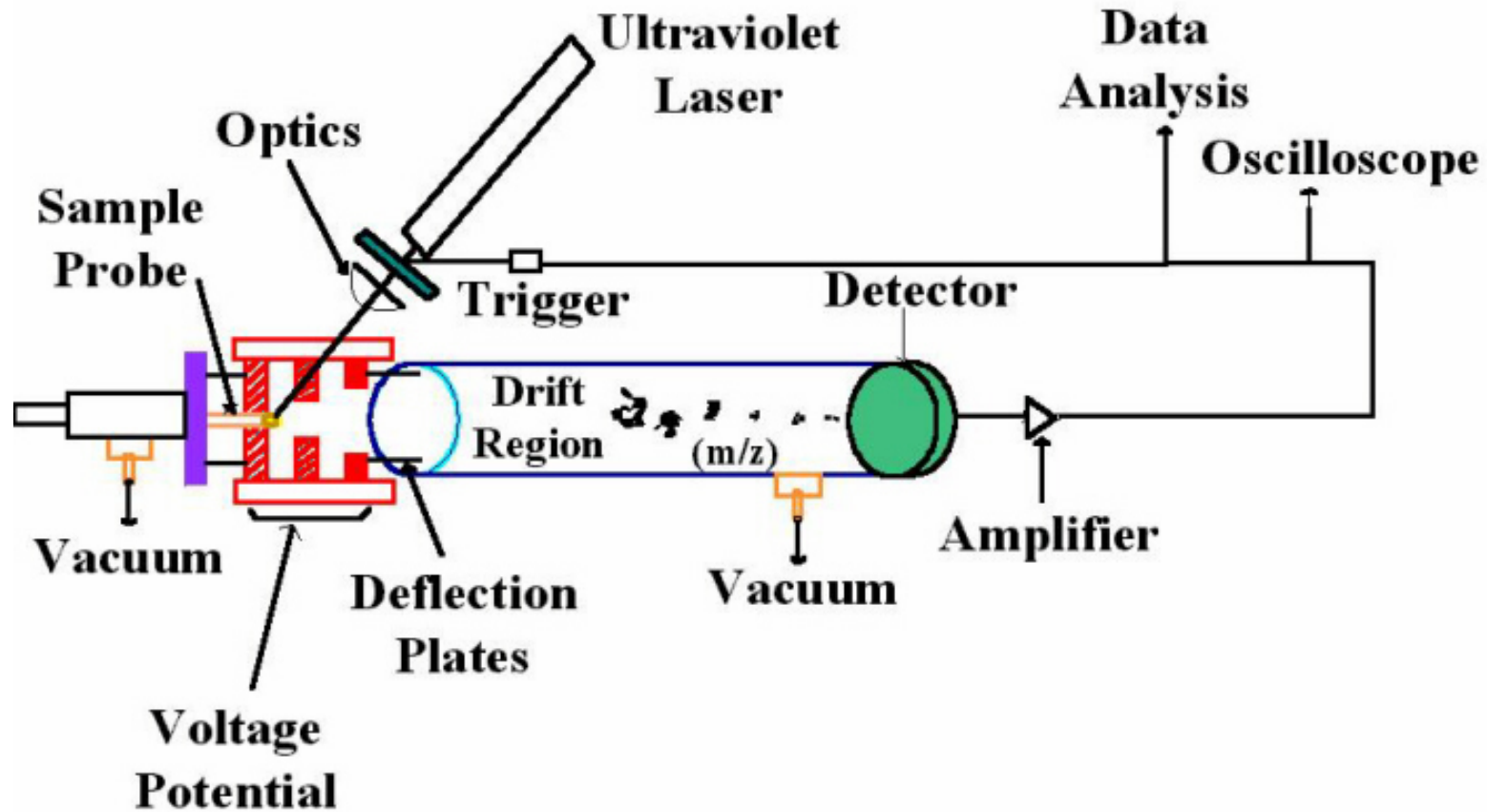
1. Ionizace

2. Rozdělení podle m/z



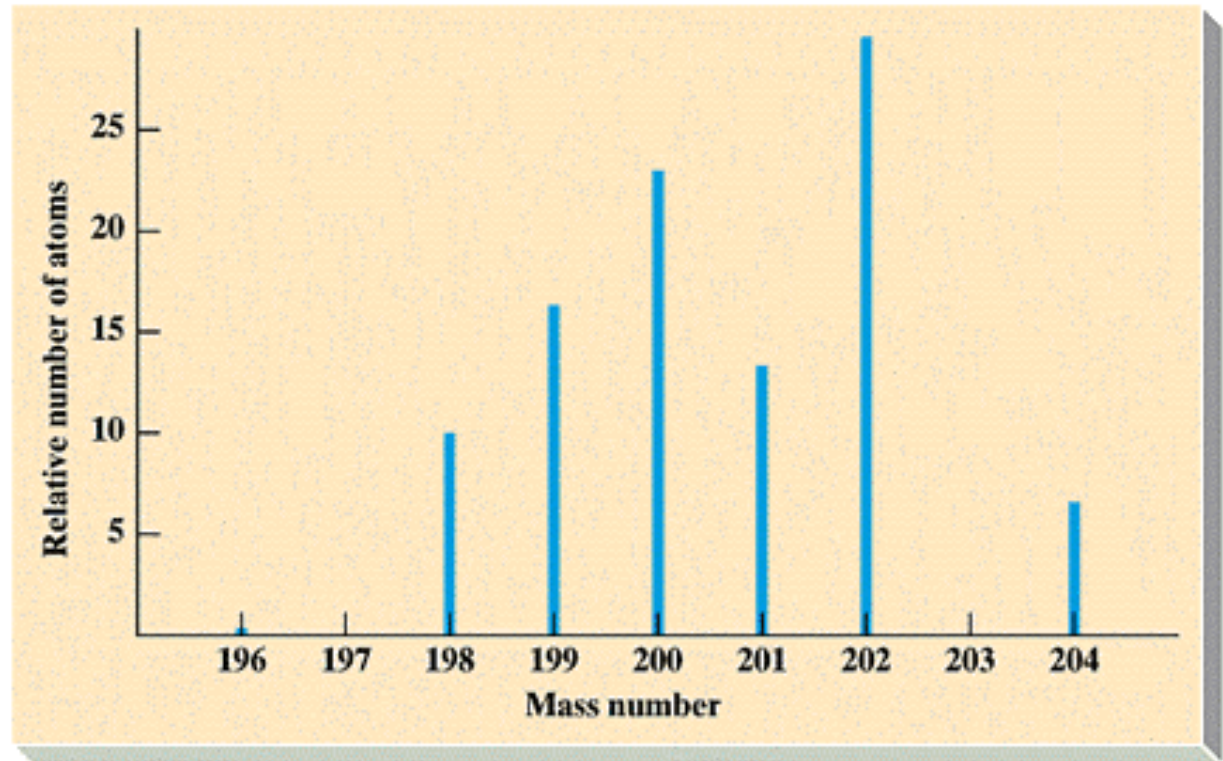
3. Detekce

Hmotnostní spektrometrie TOF

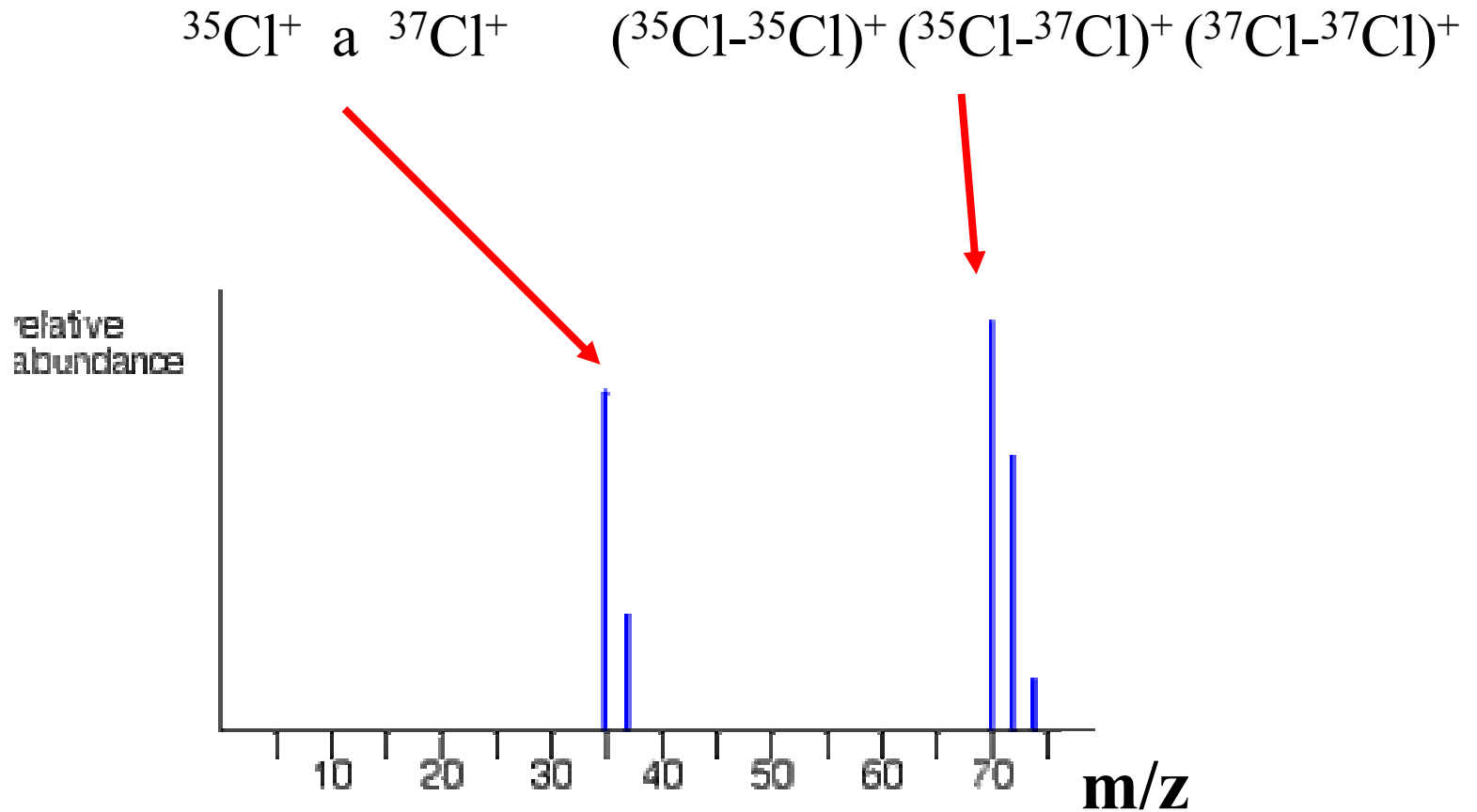


Hmotnostní spektrum Hg

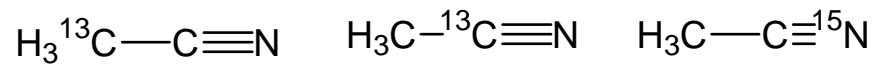
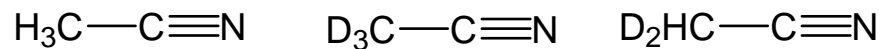
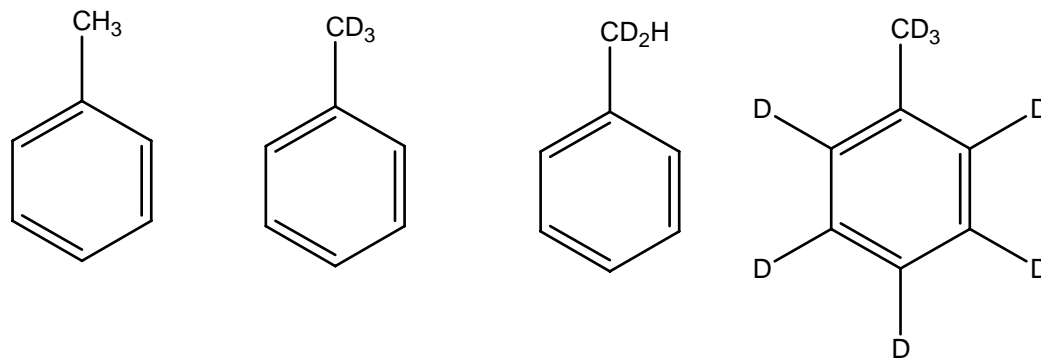
Hg	%
196	0.146
198	10.02
199	16.84
200	23.13
201	13.22
202	29.80
204	6.850



Hmotnostní spektrum Cl₂



Izotopomery



Izotopická substituce

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

$\text{AlH}_3/\text{AlD}_3$ IR vibrace $\tilde{\nu} = 1/2\pi (k/m)^{1/2}$

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

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

$1 \text{ amu} = 1 \text{ u} = 1 m_u = 1 \text{ d} = 1 \text{ (Dalton)} = 1/12$ 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

Relativní atomová hmotnost

Nuklidová hmotnost

Atomová hmotnost prvku = průměr hmotností izotopů
vážený přirozeným zastoupením

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

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

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

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

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

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

Střední atomová hmotnost C:

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

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

Střední atomová hmotnost

Mo, molybden

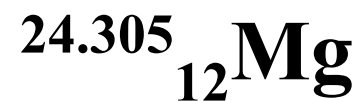
Hm. číslo	Nukl. Hmotnost, amu	%
92	91.906808	14.84
94	93.905085	9.25
95	94.905840	15.92
96	95.904678	16.68
97	96.906020	9.55
98	97.905406	24.13
100	99.907477	9.63

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

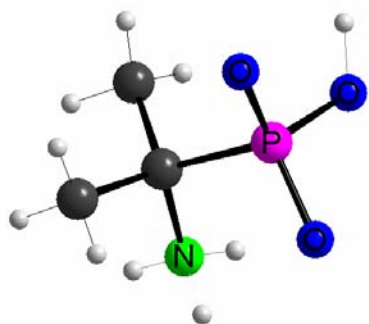
Výpočet M_r ze vzorce

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

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

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

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



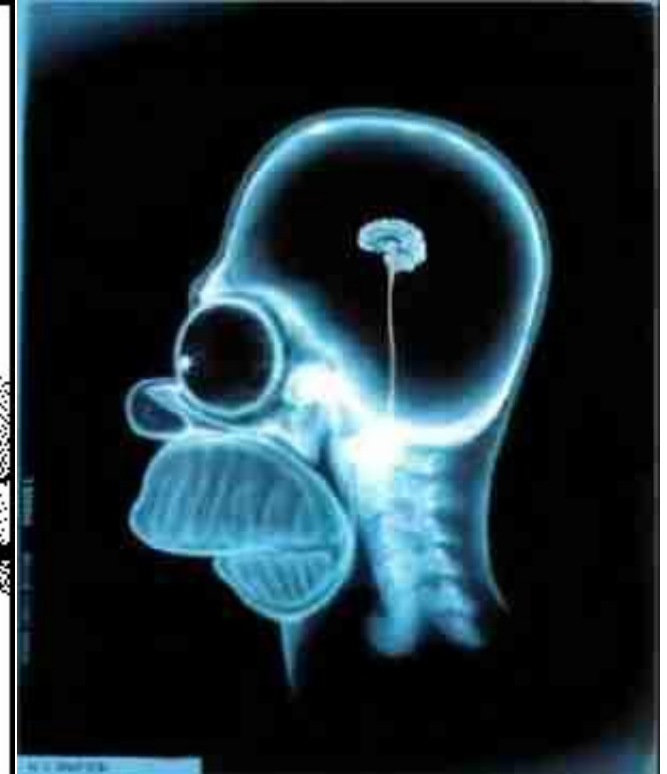
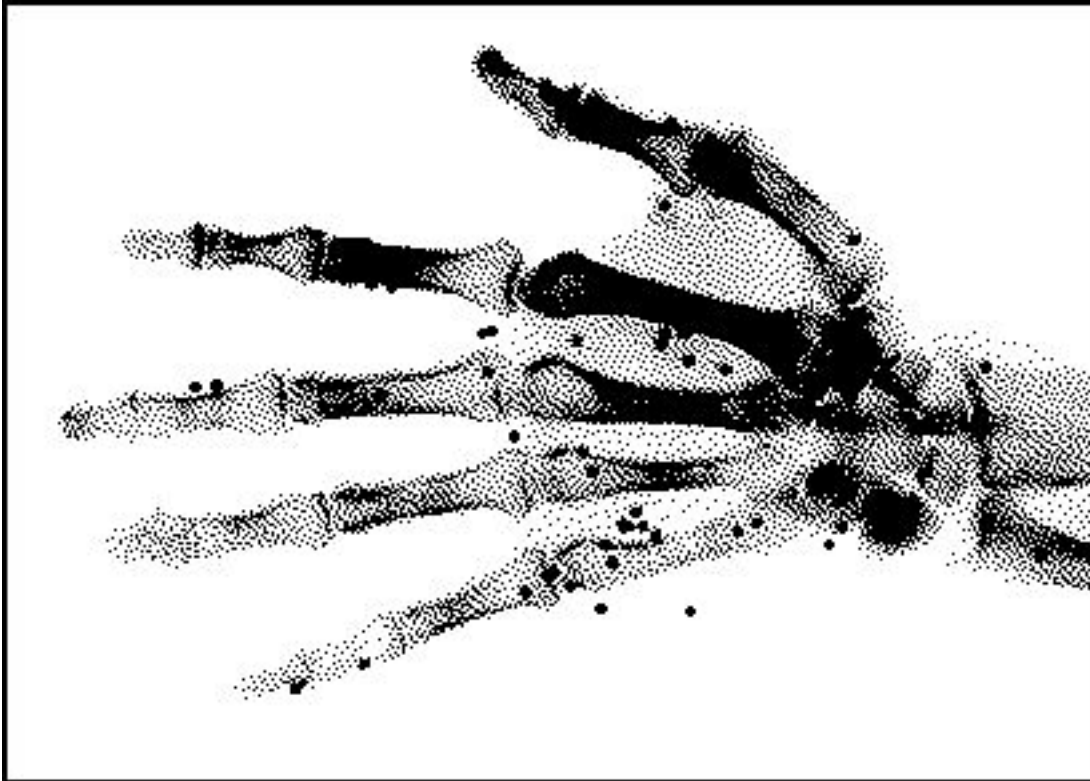
$$x = \frac{26.58}{39.098} = 0.6798\dots\dots\dots 1$$

$$y = \frac{35.35}{51.990} = 0.6799\dots\dots\dots 1.0001$$

$$z = \frac{38.07}{15.999} = 2.3795\dots\dots\dots 3.4998$$



Rentgenovo záření v medicíně



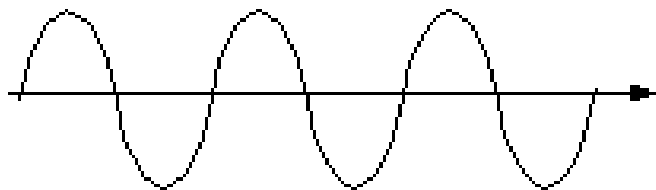
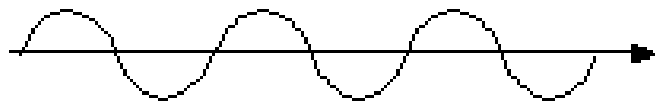
Difrakce

Spektroskopie – energetické hladiny, interpretace poskytne informace o vazebných parametrech

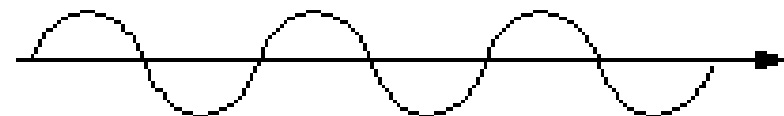
Difrakce – čistě geometrický jev, závisí na rozložení difraktujících bodů (atomů) a vlnové délce záření, poskytne přímé informace o rozložení atomů



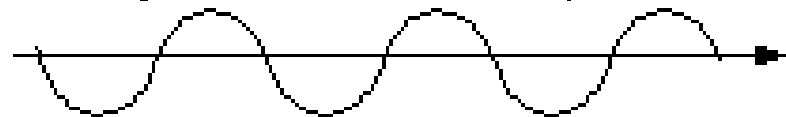
Original Waves, $n\lambda$ out of phase



Resultant Wave (Double amplitude)



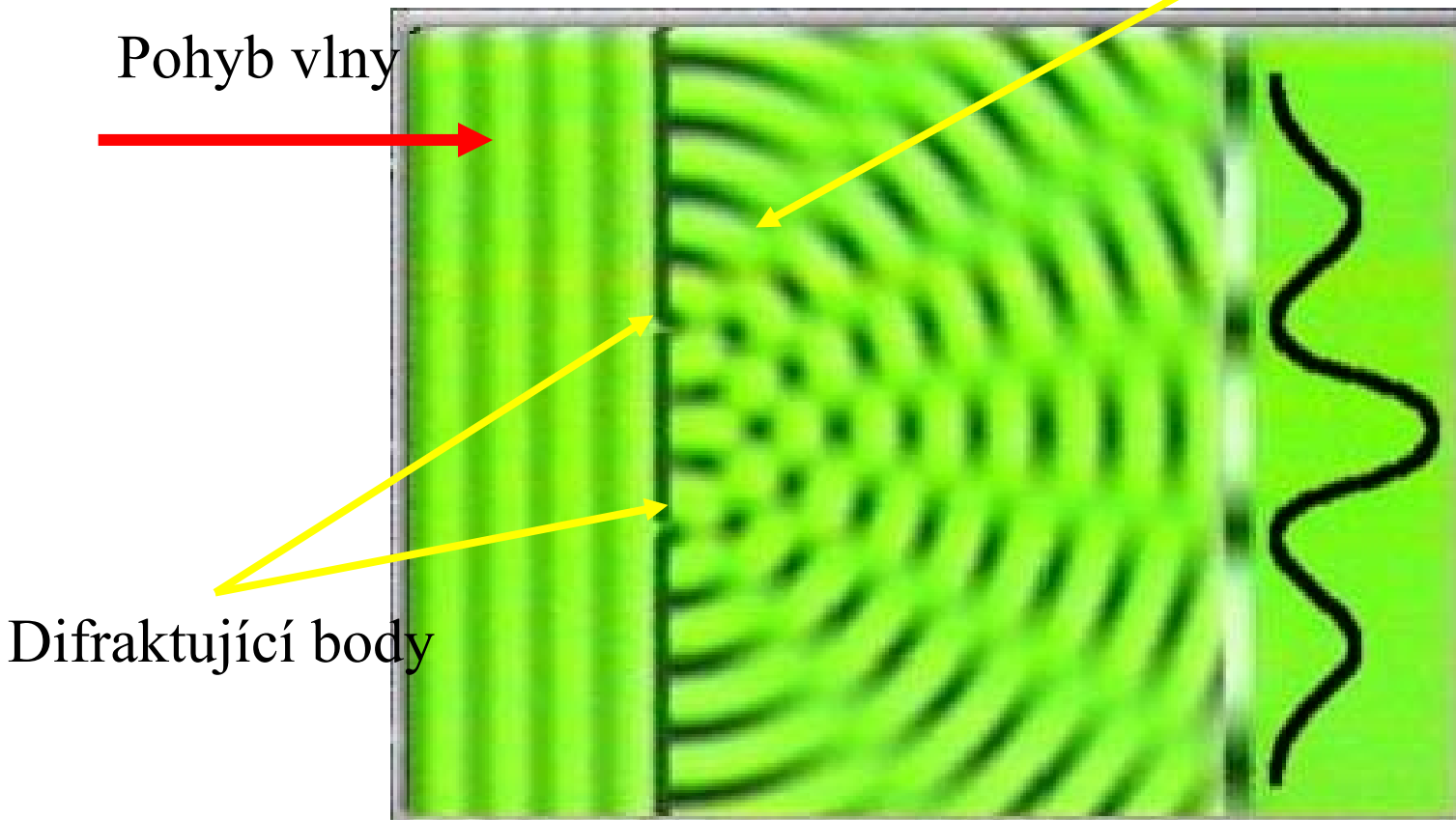
Original Waves, $n/2 \lambda$ out of phase



Resultant Wave - completely destroyed

Difrakce záření

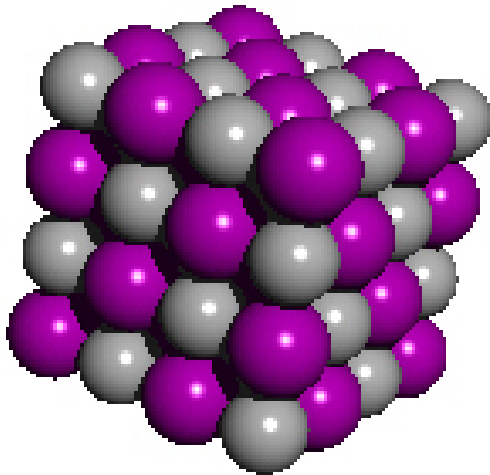
Vznikají kulové vlny
interferují = sčítají se
nebo odčítají



Difrakce

1912

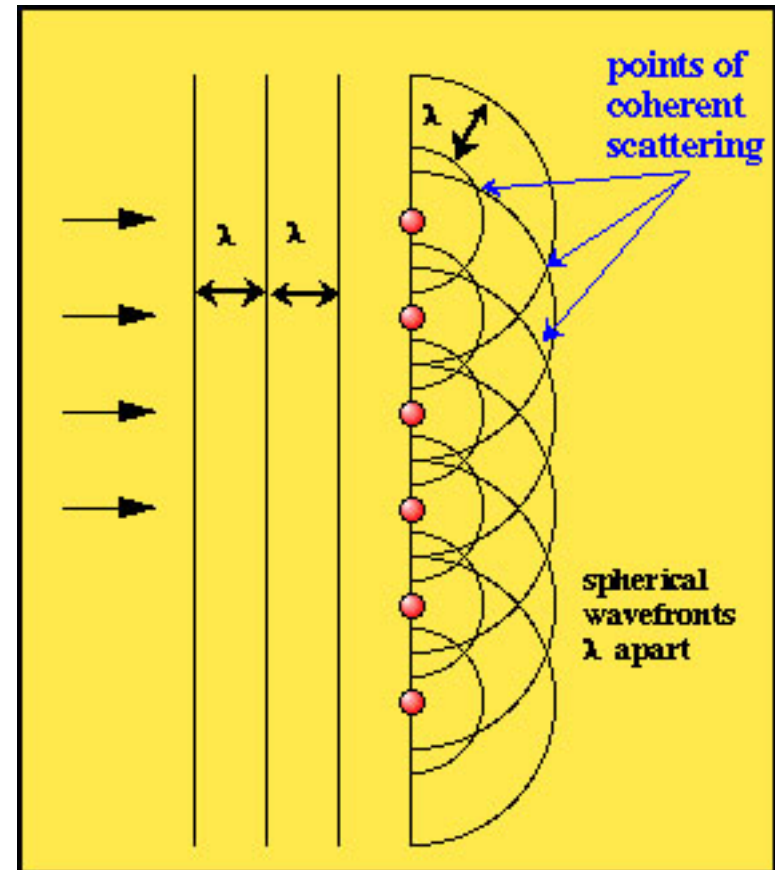
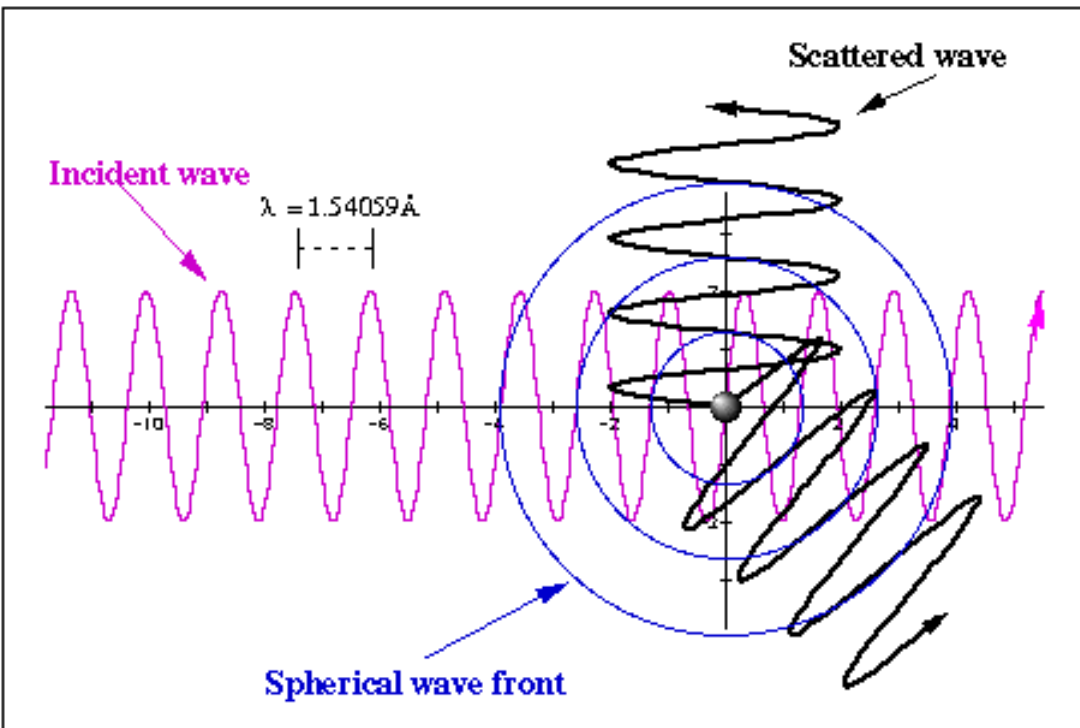
Přirozená mřížka = krystal, např. LiF, pravidelné uspořádání atomů. Vzdálenosti rovin (řádově jednotky Å) jsou srovnatelné s vlnovou délkou rentgenova záření.



Max von Laue
(1879-1960)

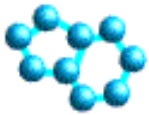
NP za fyziku 1914

Difrakce na atomech

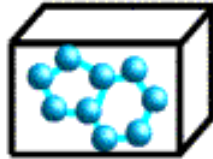


Krystal

molecule

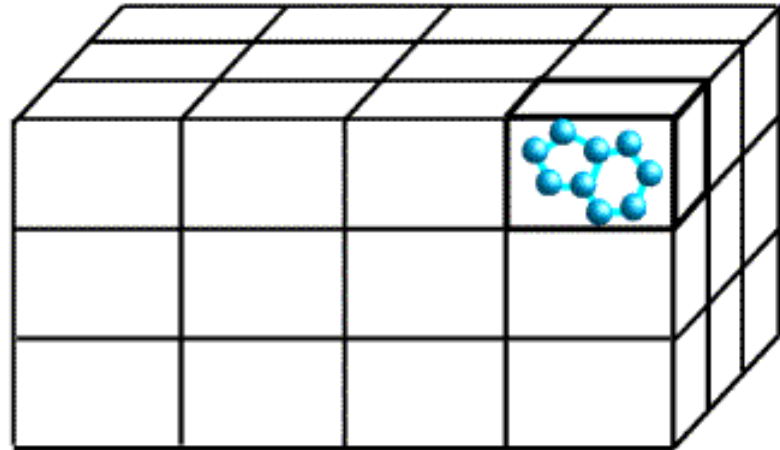


unit cell

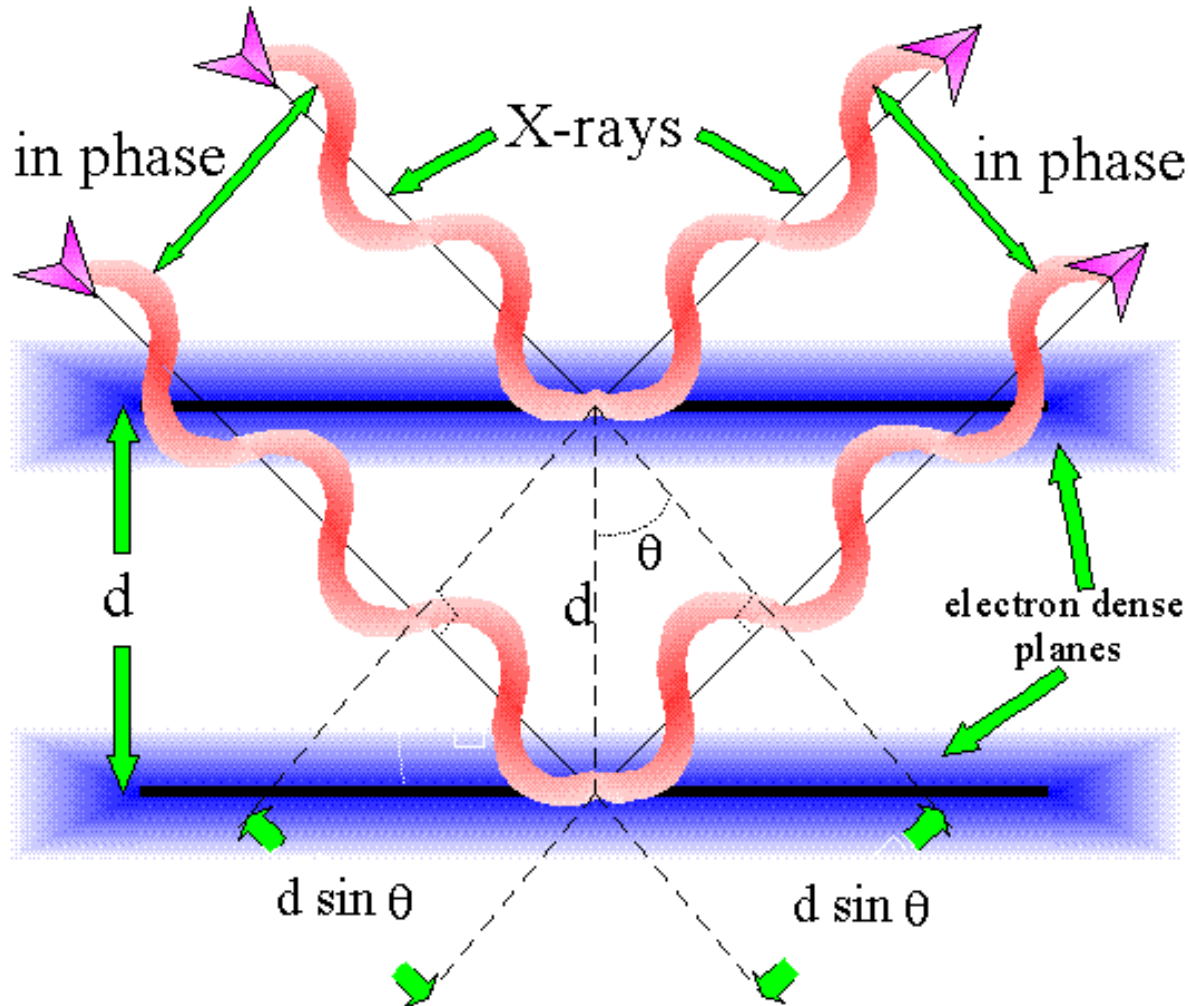


Základní buňka

crystal



Difrakce na krystalových rovinách

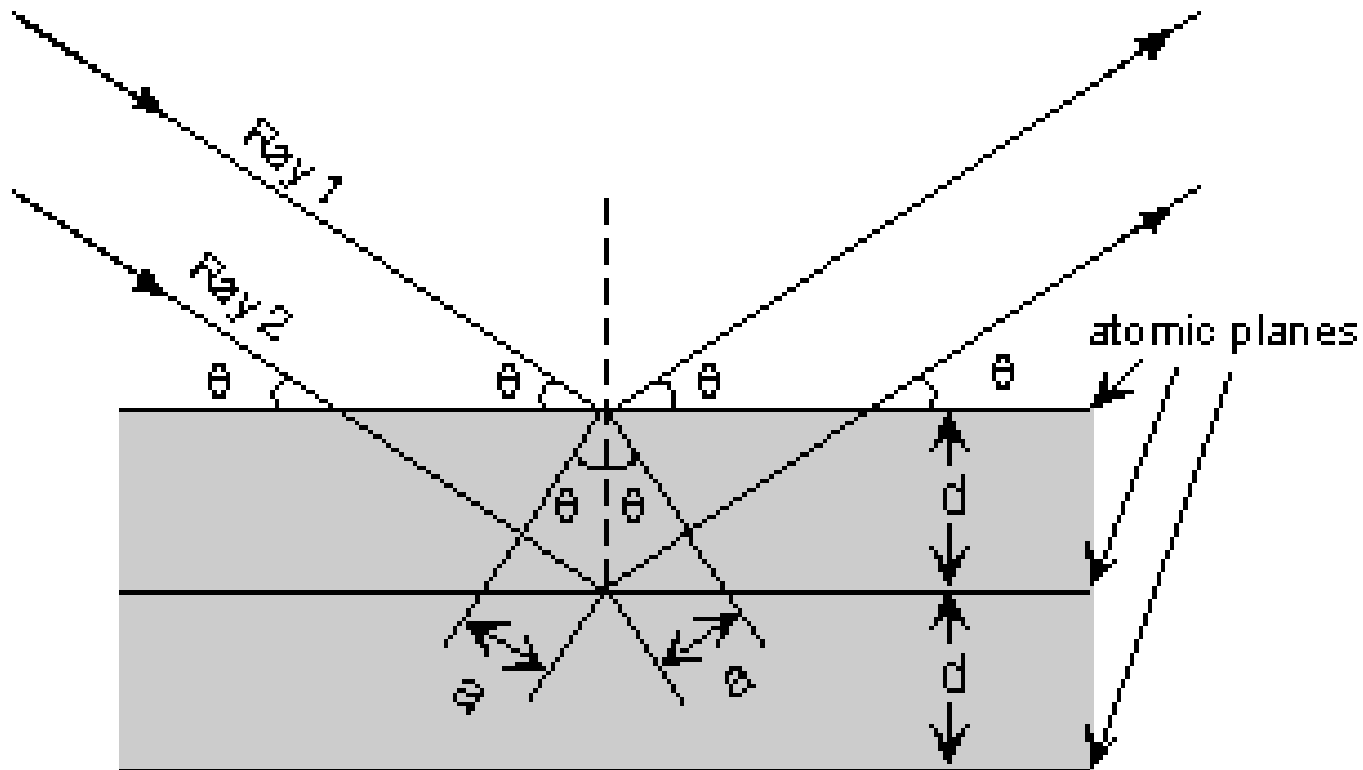


Braggův zákon

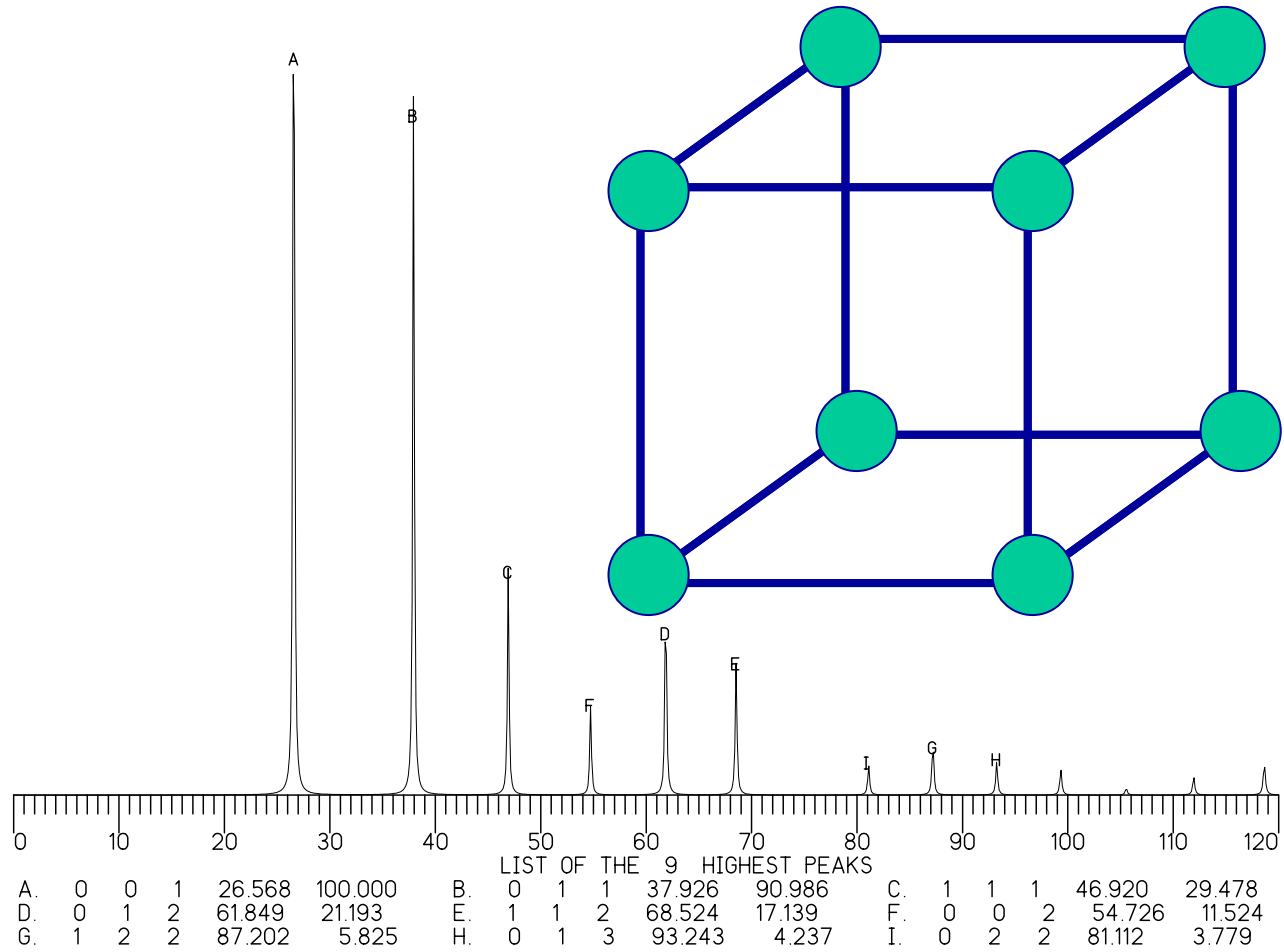


$$2 d \sin\theta = n\lambda$$

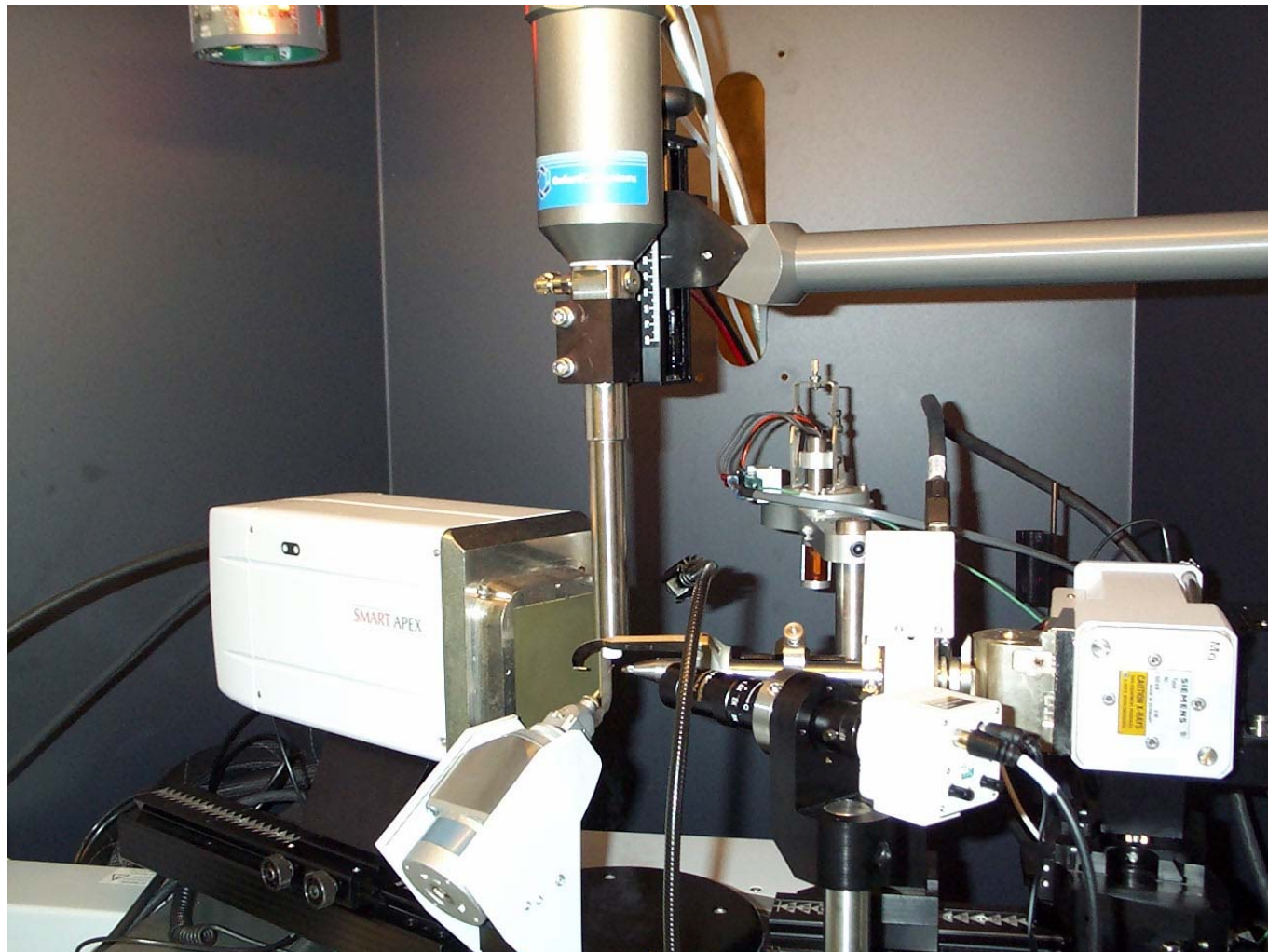
W. Henry a W. Lawrence Bragg
NP za fyziku 1915



Prášková difrakce - Po



Rentgenová strukturní analýza



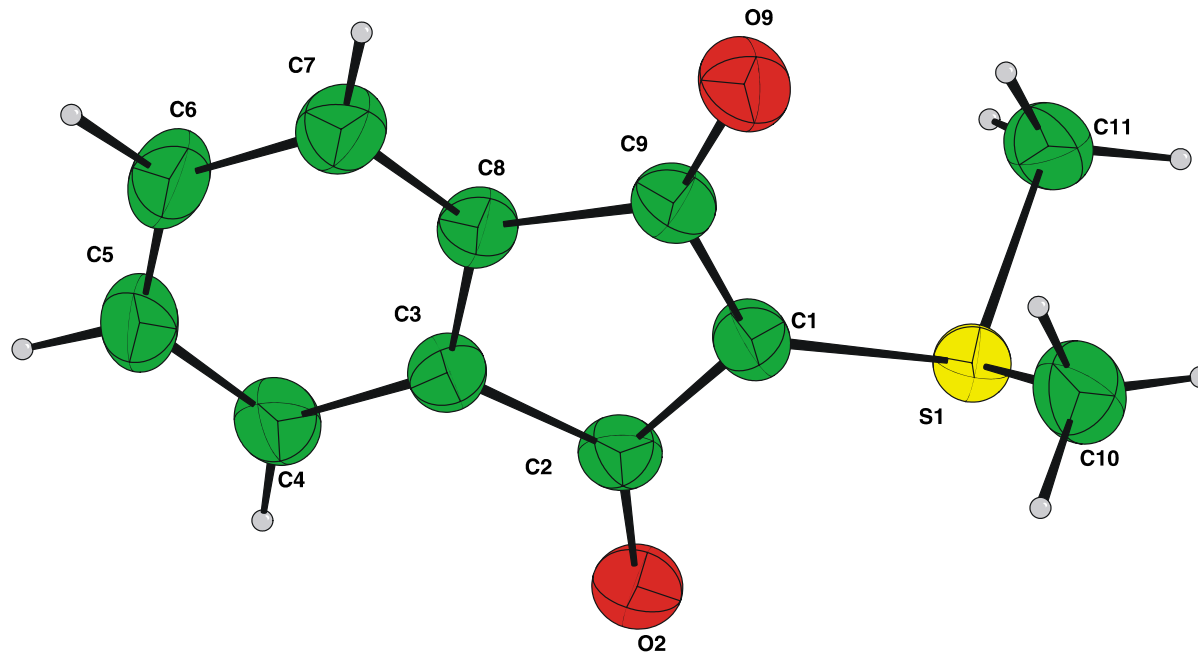
Rentgenová strukturní analýza

Mapa elektronové hustoty

Polohy atomů v elementární buňce

Vazebné délky a úhly

Vibrace



NMR



Jaderný spin, I

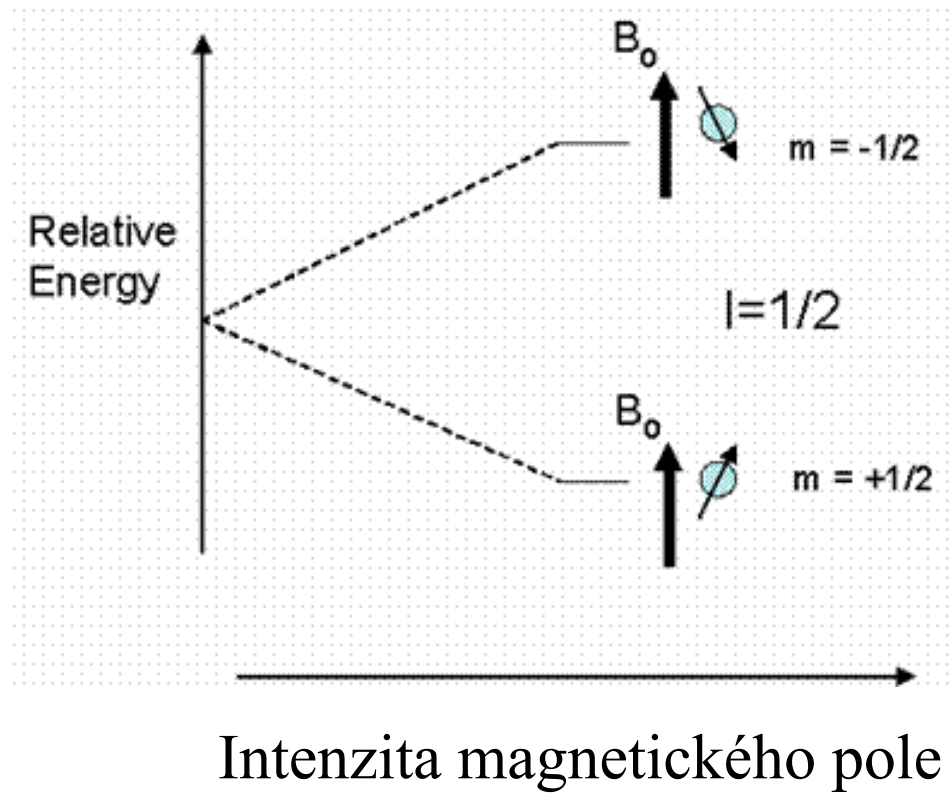
$I = 0$: ^{12}C , ^{16}O

$I = \frac{1}{2}$: 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



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

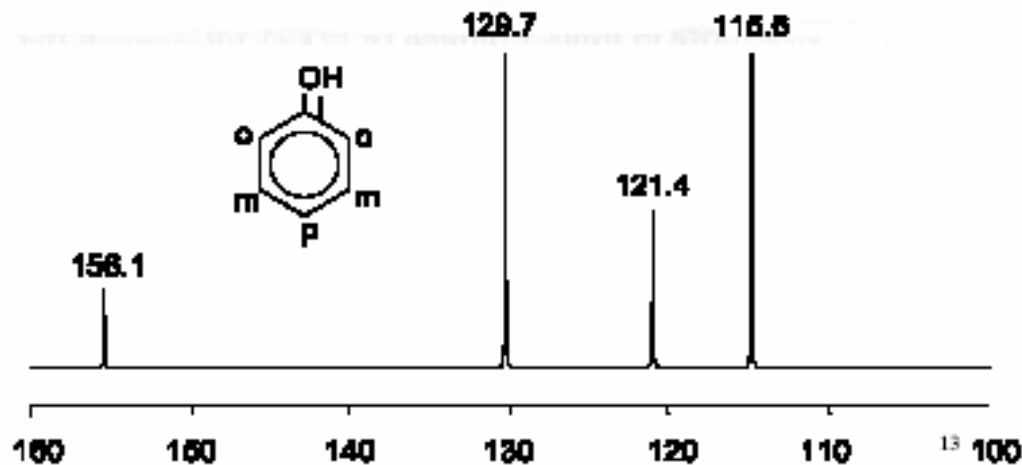
Rozliší

Geometricky (tedy i chemicky) odlišné atomy v molekule

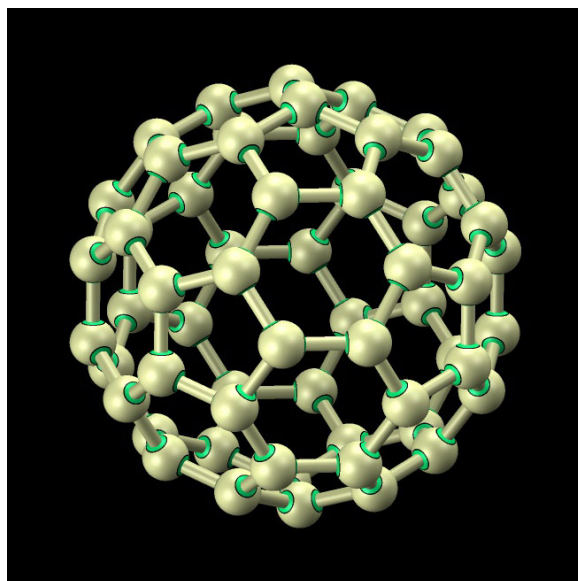
Intenzita signálu odpovídá počtu jader

Z interakcí lze zjistit propojení fragmentů v molekule

^{13}C NMR



NMR

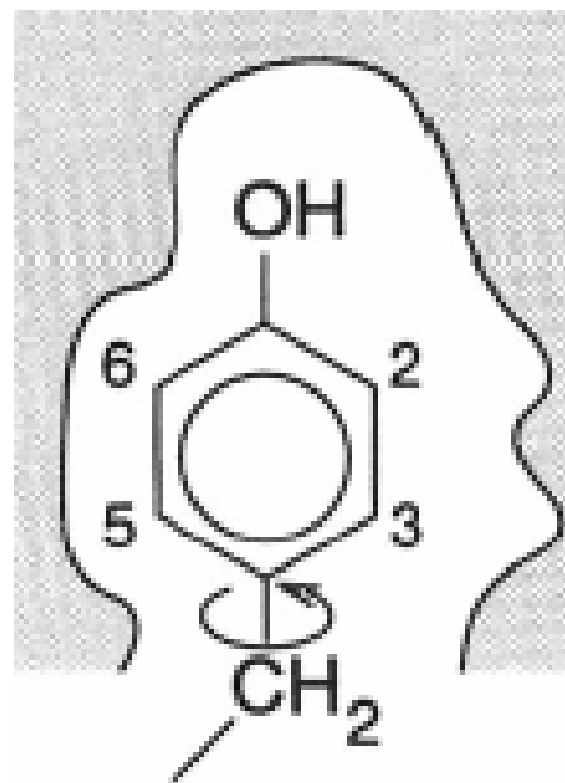
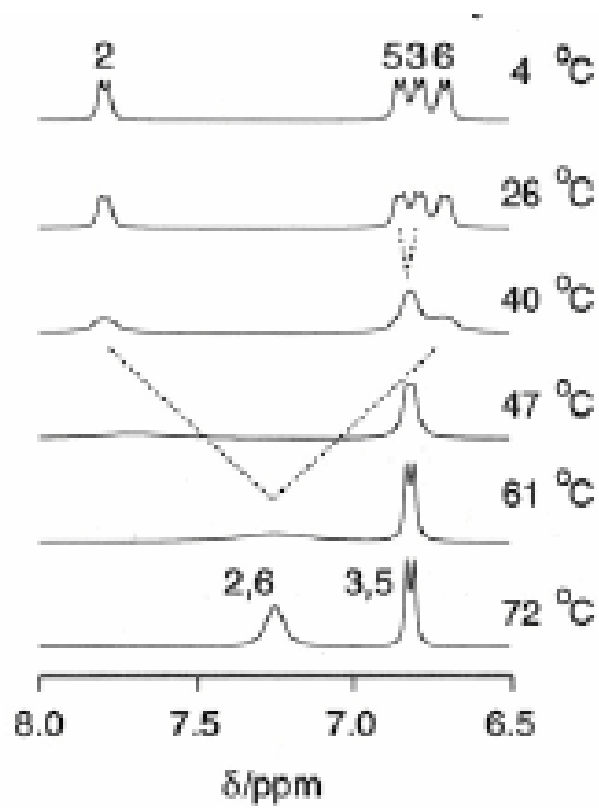


C_{60} je vysoce symetrická molekula, všechny atomy jsou geometricky (tedy i chemicky) stejné.

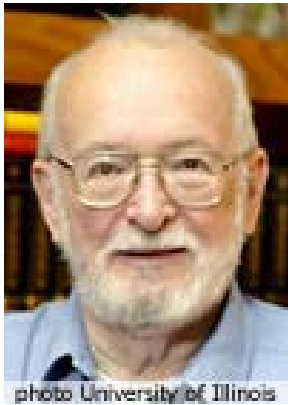
Jediný signál v ^{13}C NMR spektru

NMR

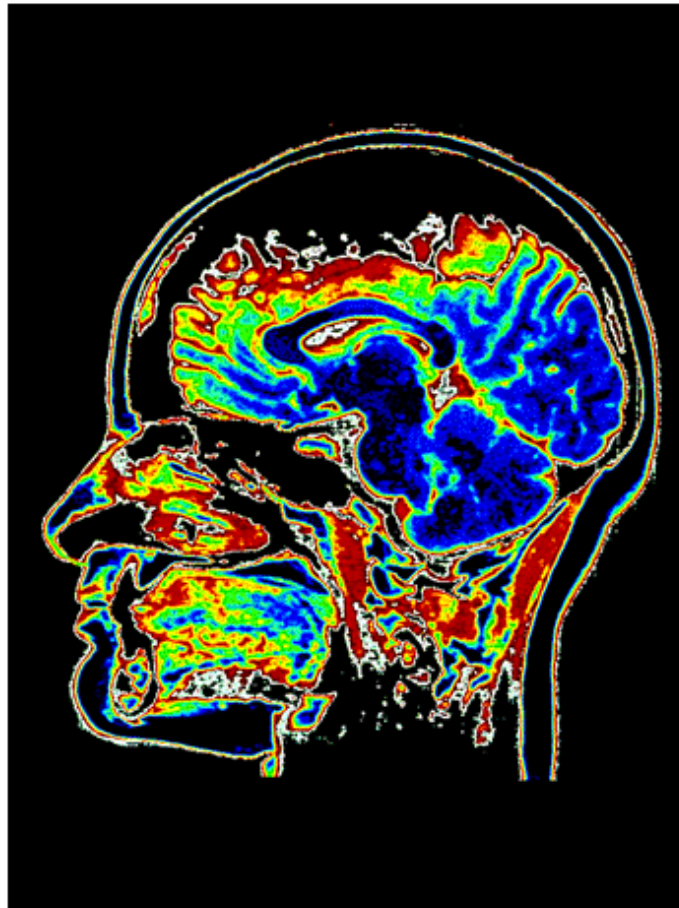
Dynamika pohybu molekul v závislosti na teplotě



MRI-Magnetic Resonance Imaging



Paul C. Lauterbur
(1929)



Sir Peter Mansfield
(1933)