

## Náboj a hmotnost elektronu

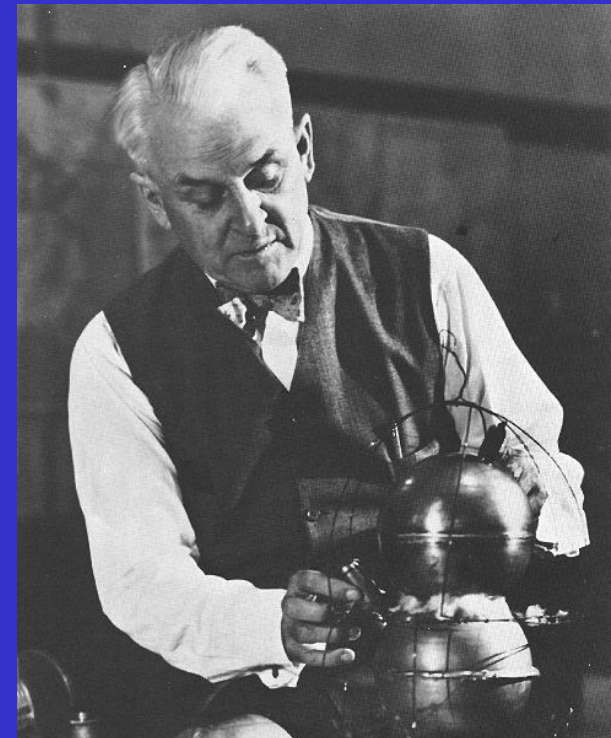
1911 změřil náboj elektronu  
Pomocí mlžné komory

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

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

z hodnoty  $q$  a  $q/m_e$  vypočetl  
hmotnost elektronu

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

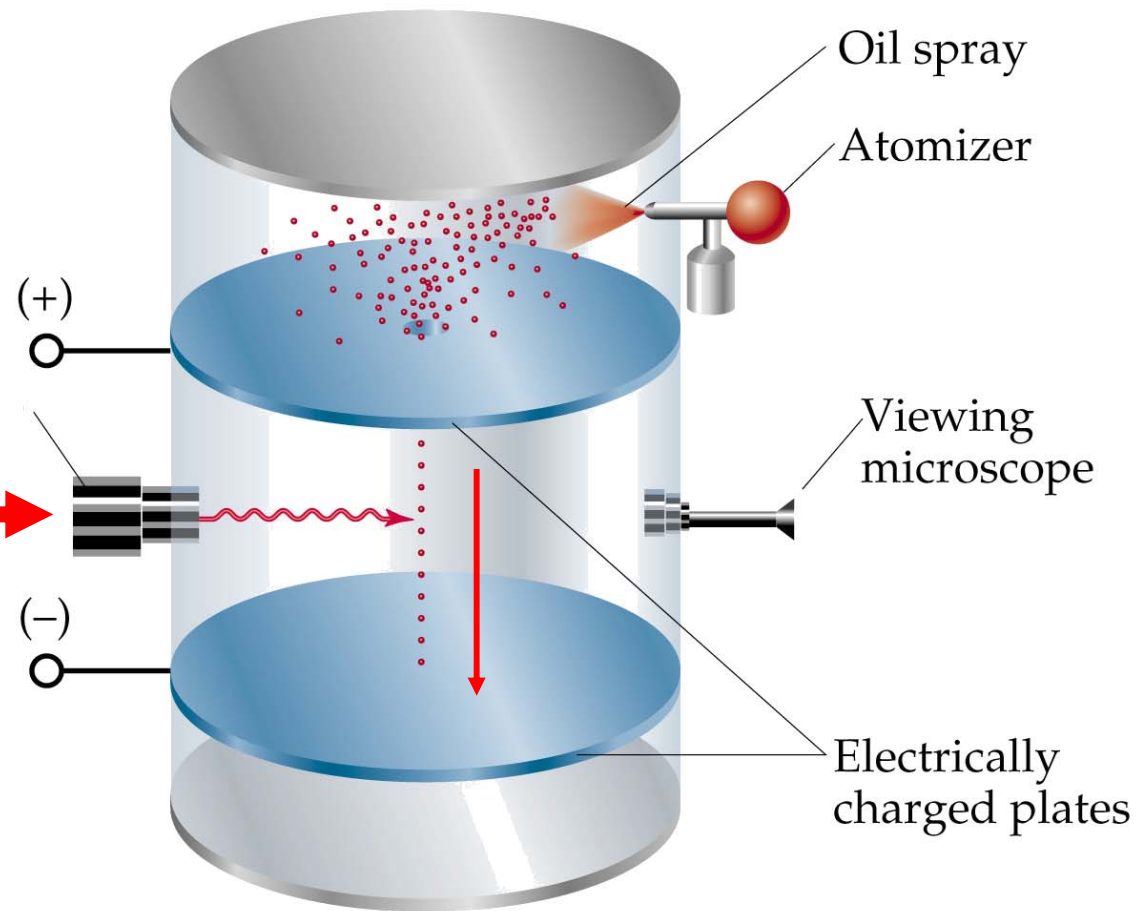


Robert Millikan  
(1868 - 1953)  
NP za fyziku 1923

# Mlžná komora

Měření rychlosti pádu kapiček při různém napětí na deskách

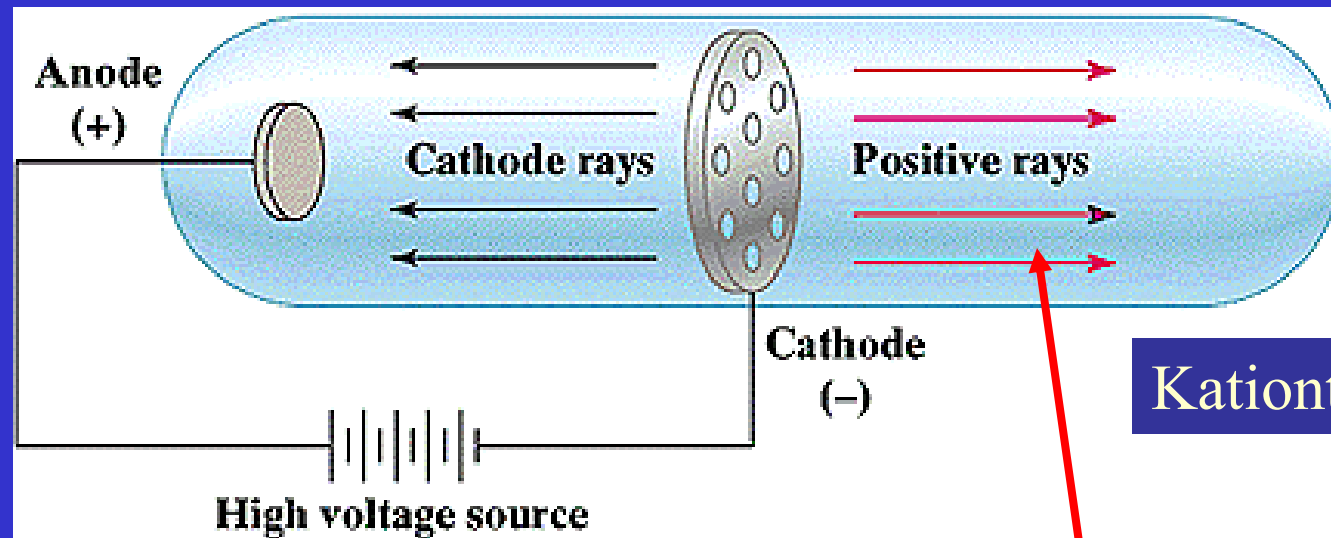
Zdroj ionizujícího záření



Hmotnost olejových kapiček

## Anodové (kanálové) paprsky

1886



Proton

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

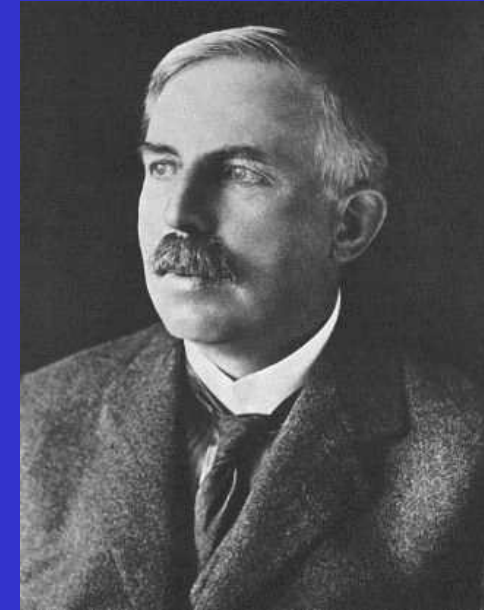
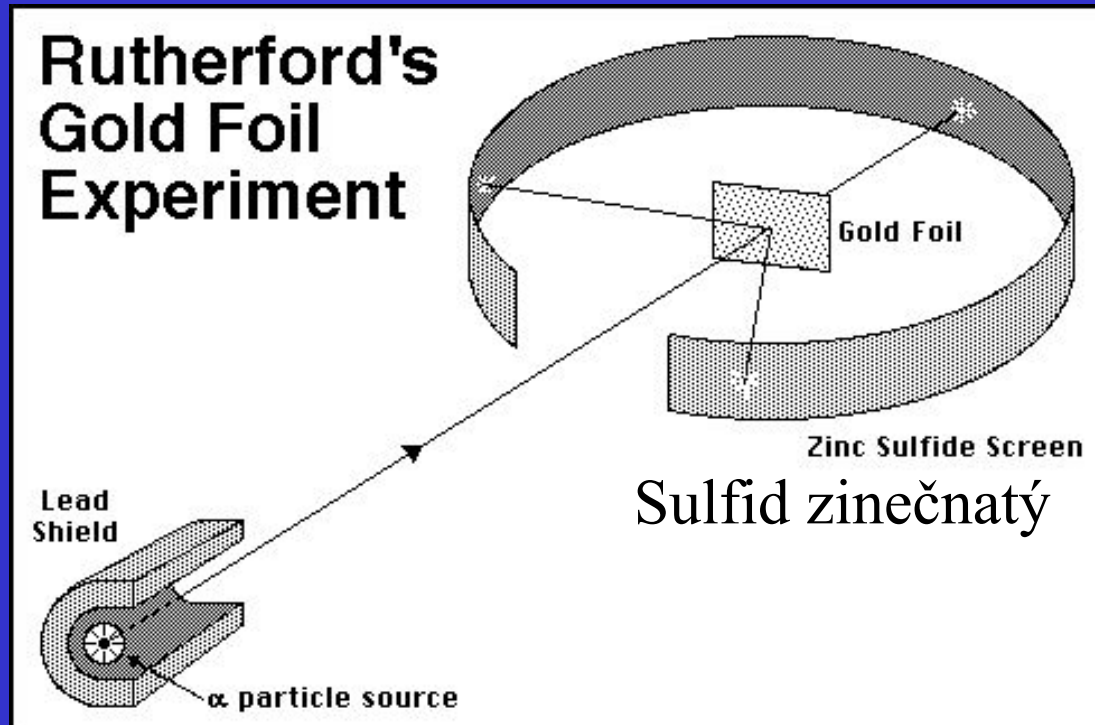
$$m_p = 1.672648 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

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

Jsou různé pro různé druhy použitého plynu, odpuzovány kladným potenciálem, celistvé násobky  $-e$ , nejmenší pro  $\text{H}_2$

# Nukleární model atomu

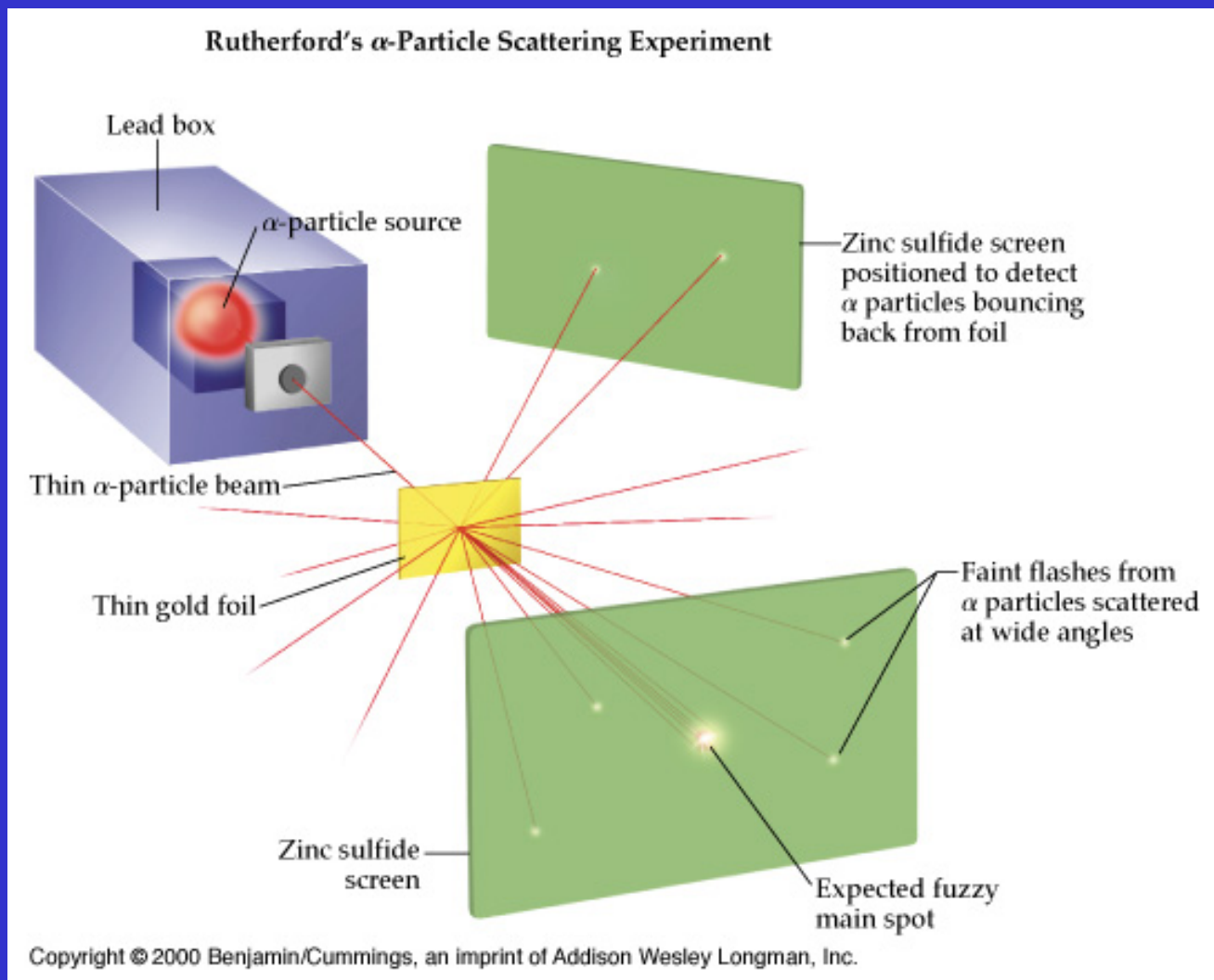
1911 Rozptyl  $\alpha$  částic na Au



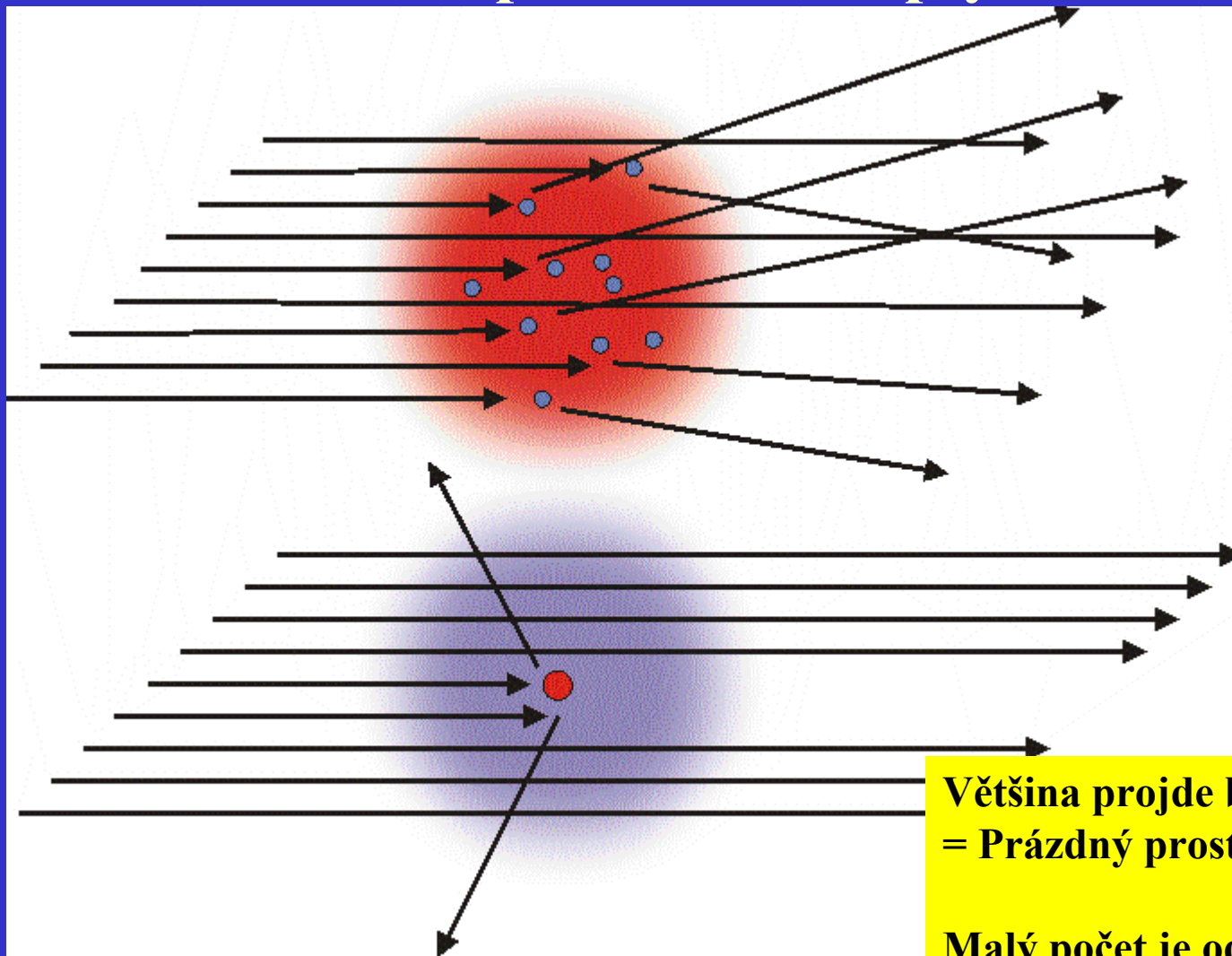
Ernest Rutherford  
(1871-1937)  
NP za chemii 1908

Radium – zdroj alfa částic

# Experiment - rozptyl $\alpha$ částic



## Experiment - rozptyl $\alpha$ částic



Model 1  
Thomson

Model 2  
Rutherford

Většina projde bez změny směru  
= Prázdňý prostor

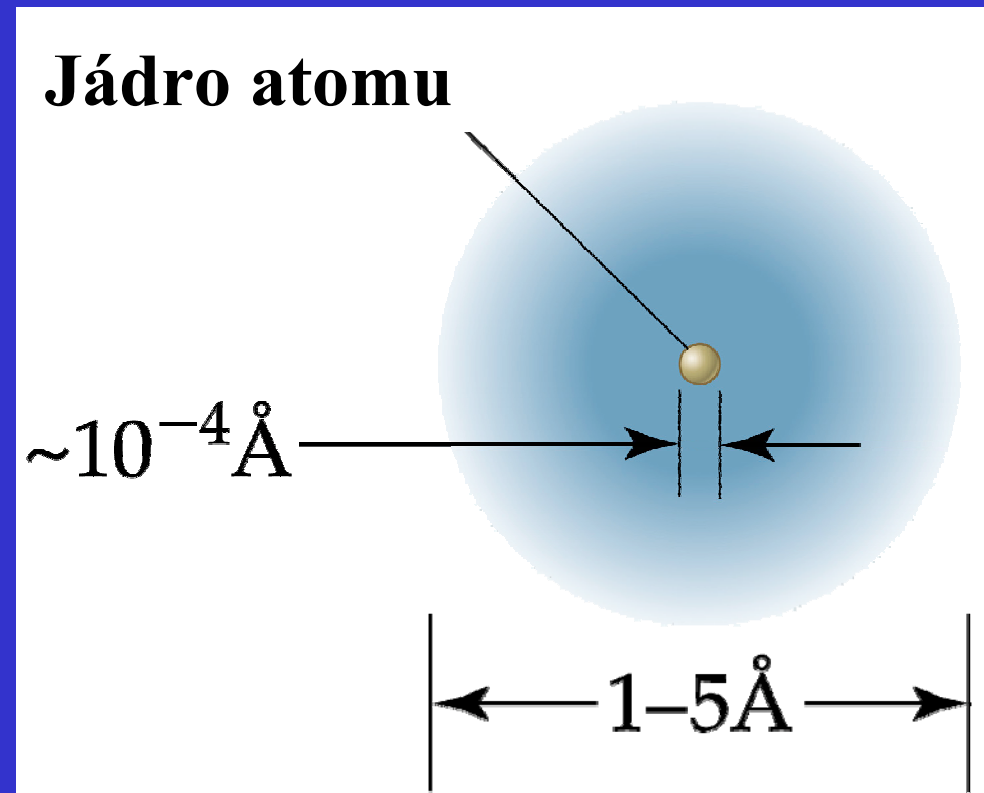
Malý počet je odražen zpět  
Srážka s masivní nabitou částicí = jádro

## Nukleární model atomu

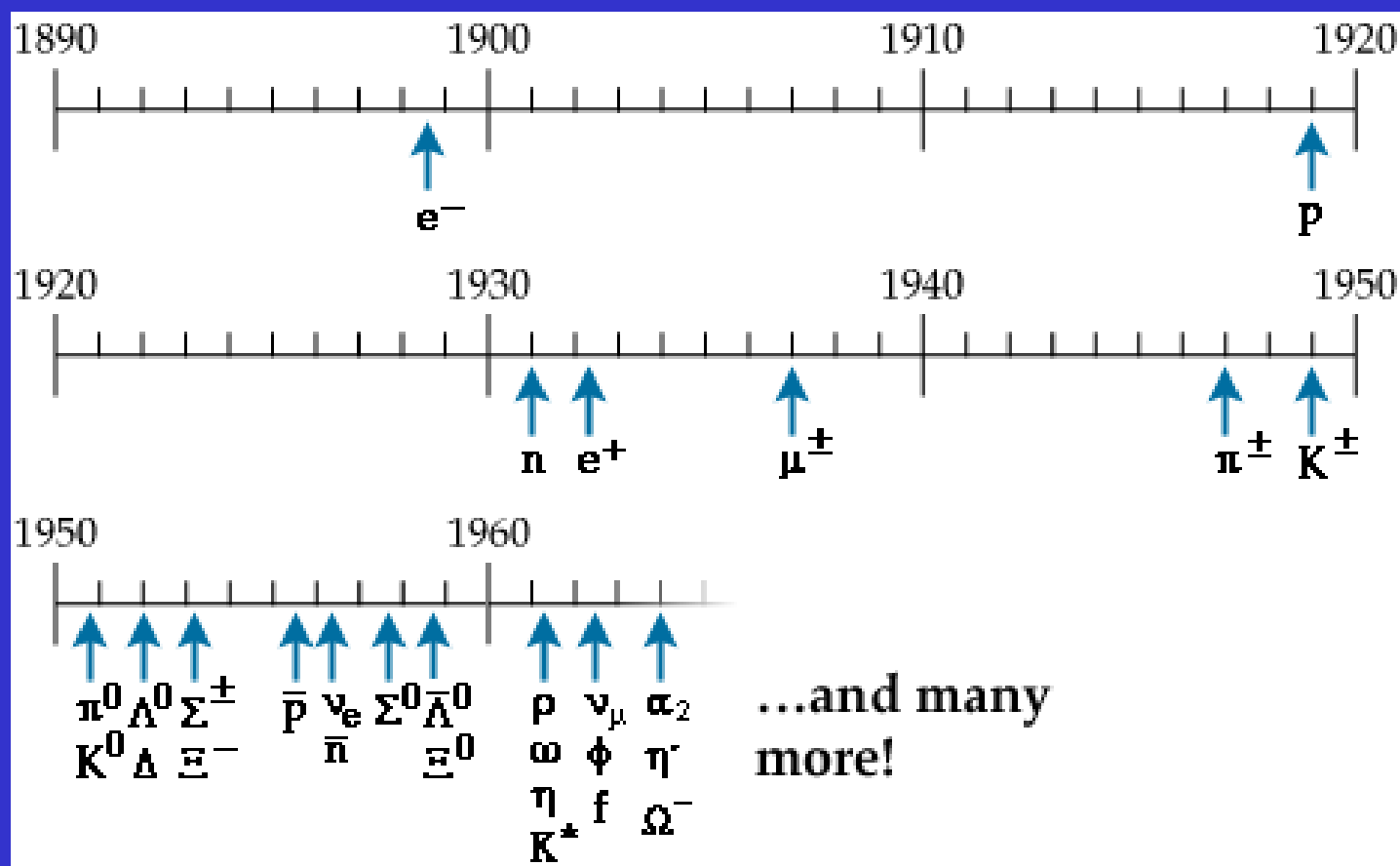
Většinu objemu atomu tvoří oblak negativního náboje s malou hmotností

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
<b>Elektron</b>	<b>e</b>	<b>-1</b>	$\frac{1}{2}$	$9.11 \cdot 10^{-31}$	<b>0.0005486</b>
<b>Proton</b>	<b>p</b>	<b>+1</b>	$\frac{1}{2}$	$1.673 \cdot 10^{-27}$	<b>1.007276</b>
<b>Neutron</b>	<b>n</b>	<b>0</b>	$\frac{1}{2}$	$1.675 \cdot 10^{-27}$	<b>1.008665</b>

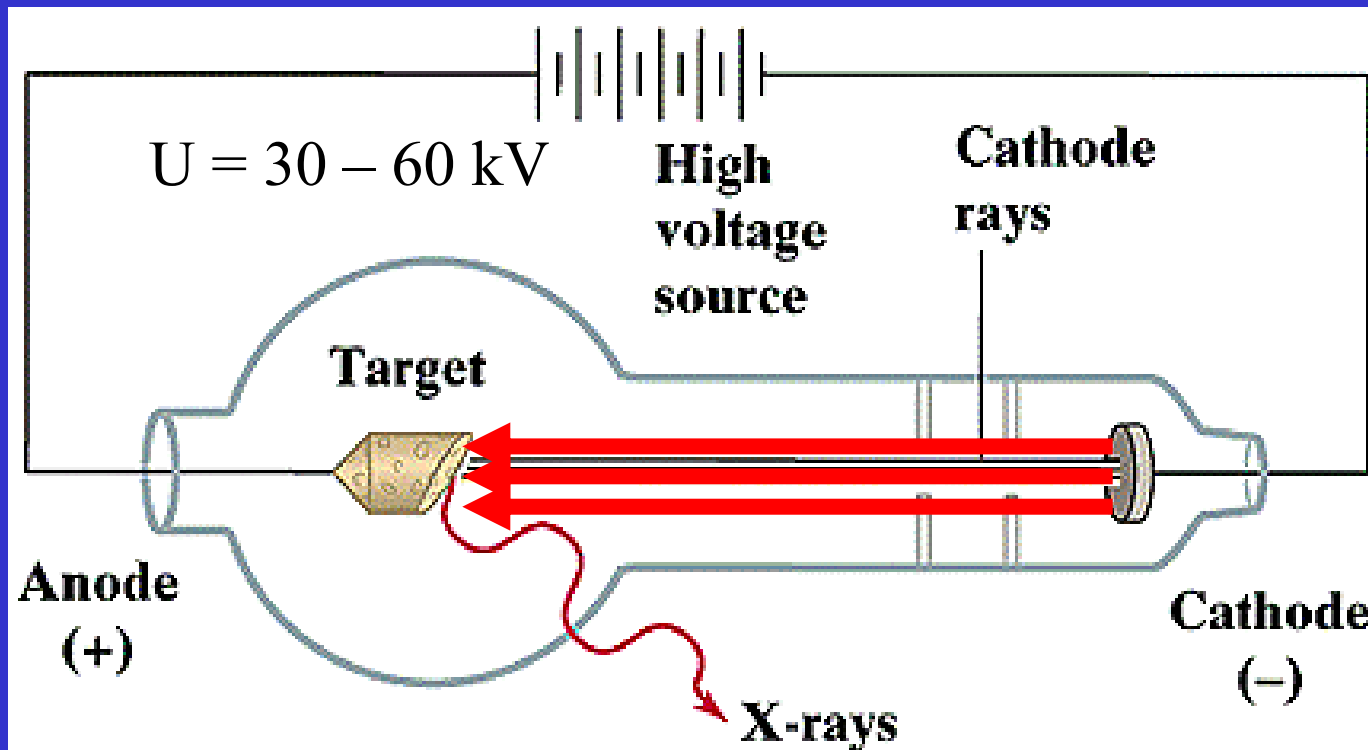
# Rentgenovo záření

Paprsky X - záření pronikající hmotou



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

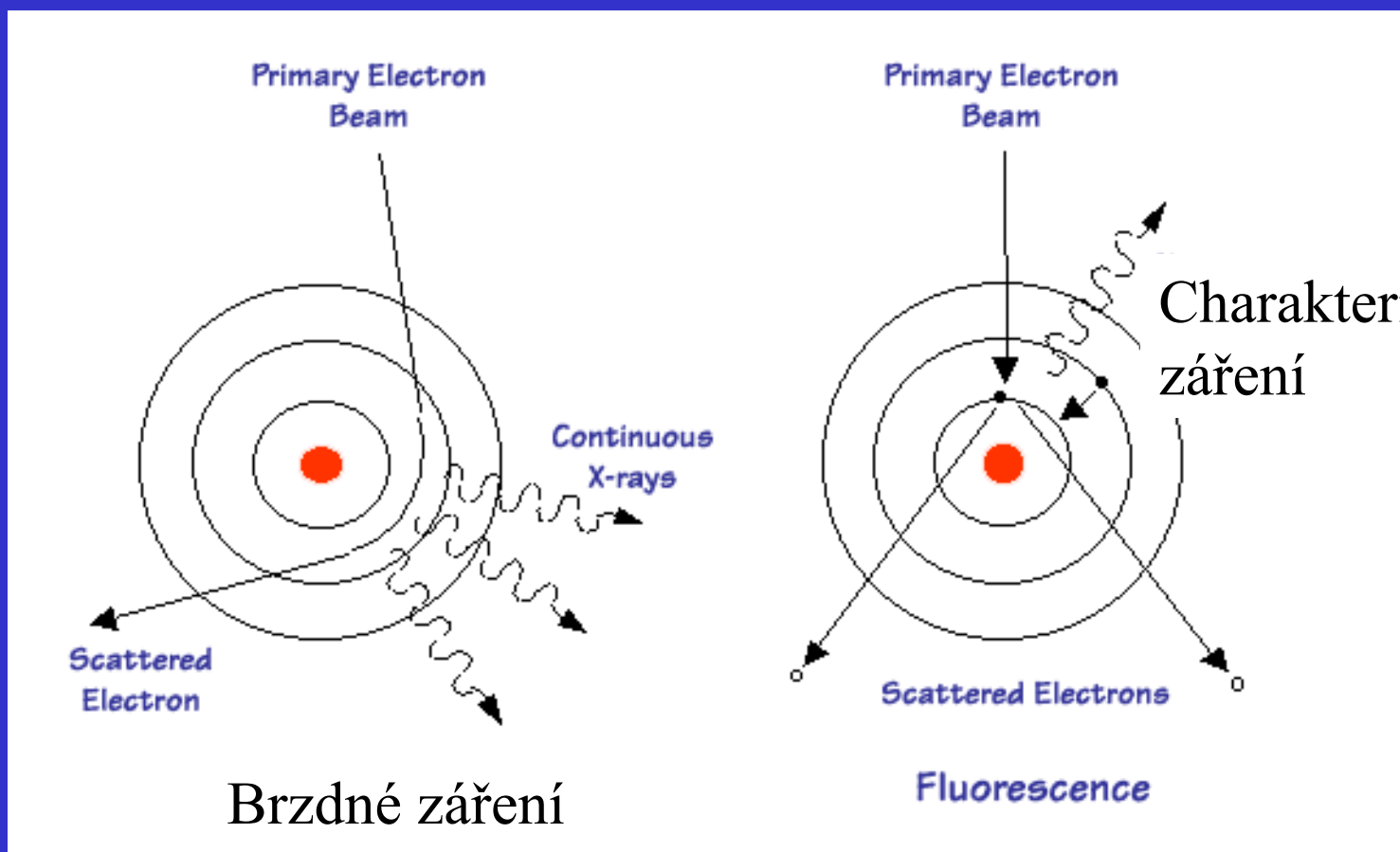
# Rentgenovo záření



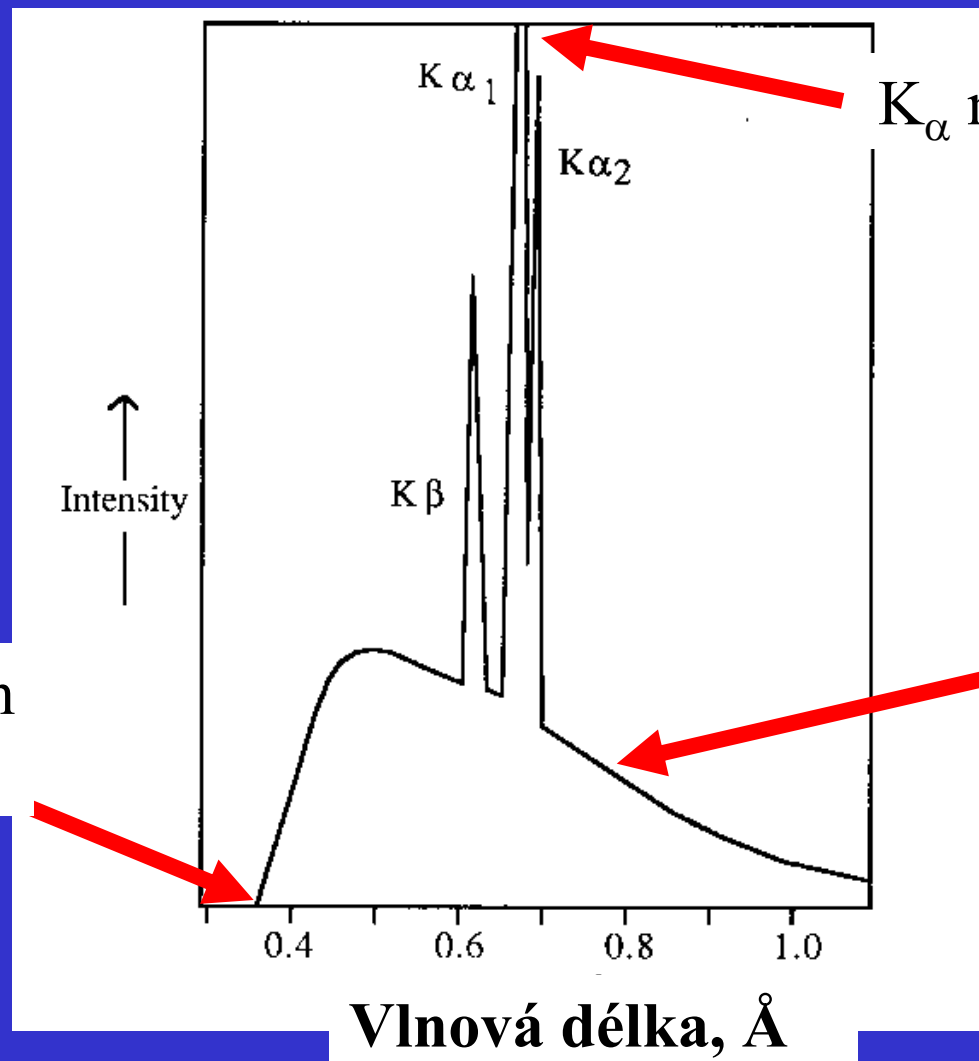
Vlnová délka  $\lambda = 0.1 - 100 \text{ \AA}$  podle druhu anody

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

# Vznik Rentgenova záření



# Spektrum rentgenova záření



$K_{\alpha}$  nejintenzivnější linie

Charakteristické čáry  
pro různé prvky

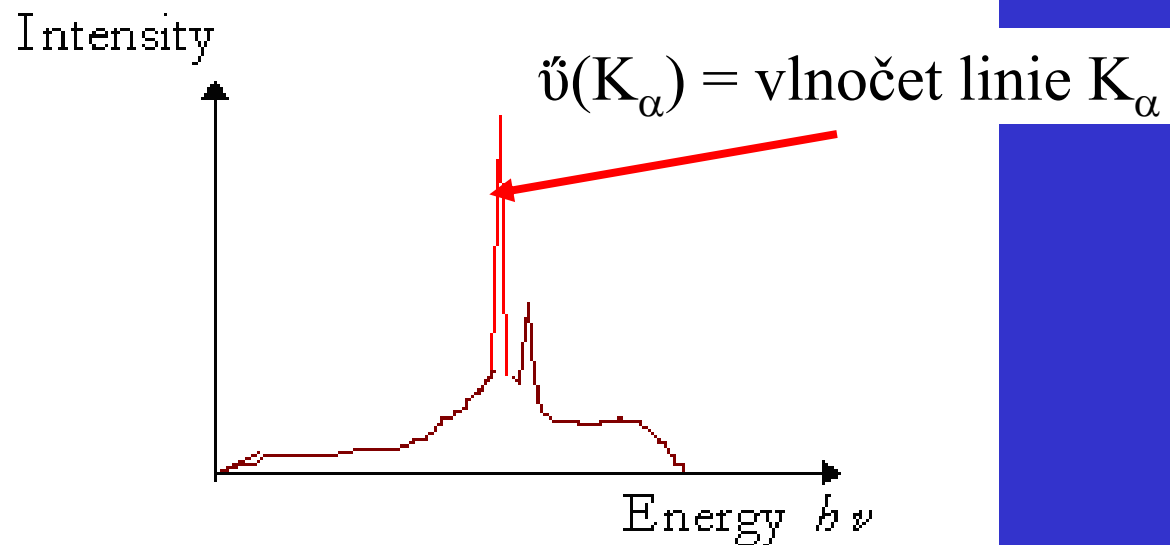
1 Ångström =  $10^{-10}$  m

Brzdné záření

Minimum  
 $eV = h\nu$

# Moseleyho zákon

Target Material Dependent Lines of X-rays.



Vlnóčet linie  $K_\alpha$  je různý pro různé prvky

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



Henry Moseley  
(1887-1915)  
Zabit ostřelovačem

## Atom



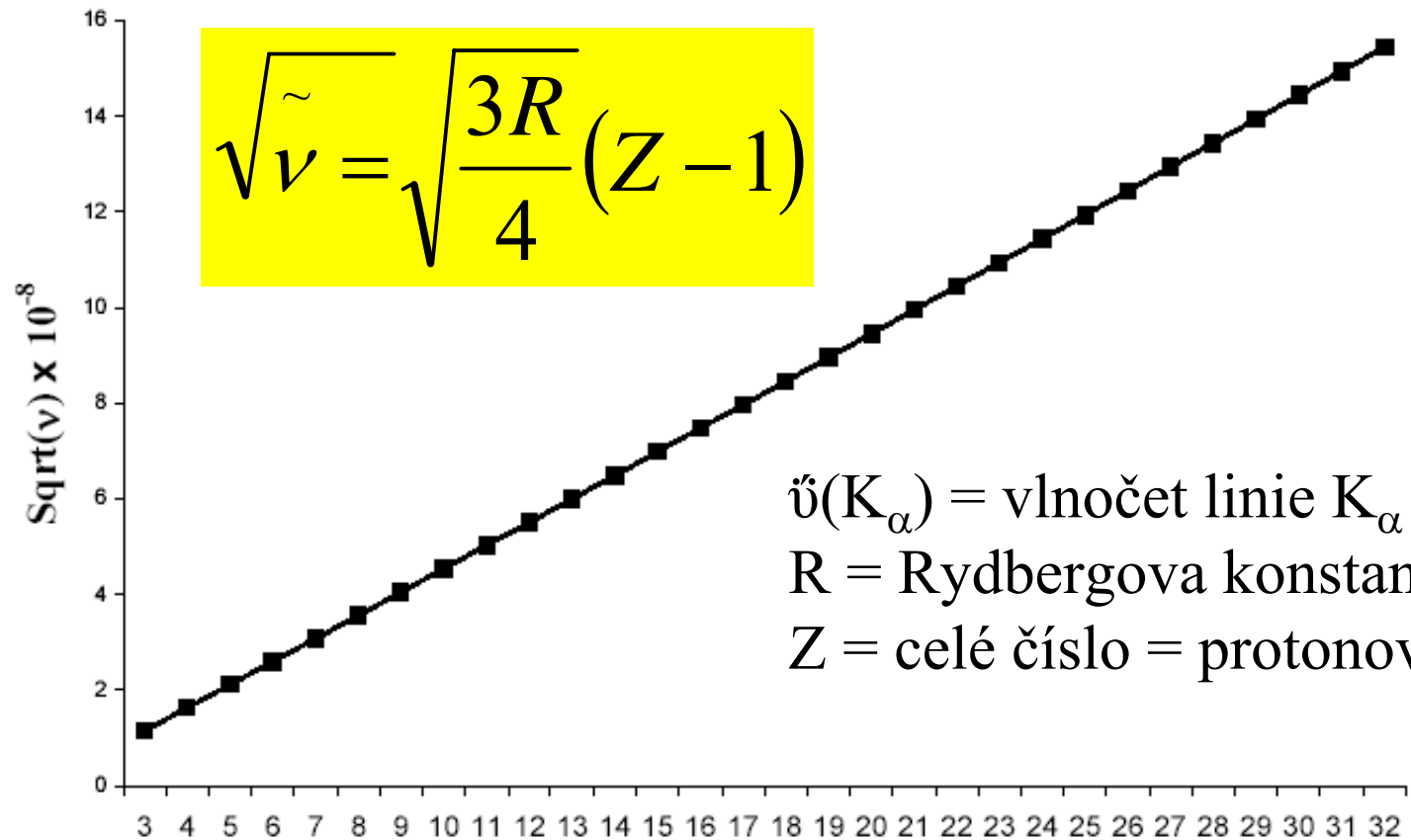
$$A = Z + N$$

**Nuklid = soubor atomů se stejným A a Z**

**Prvek = soubor atomů se stejným Z**

# Moseleyho zákon

X-Ray Frequencies vs. Atomic Number



$$\sqrt{\tilde{\nu}} = \sqrt{\frac{3R}{4}} (Z - 1)$$

$\tilde{\nu}(K_{\alpha})$  = vlnčet linie  $K_{\alpha}$   
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:

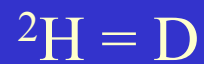
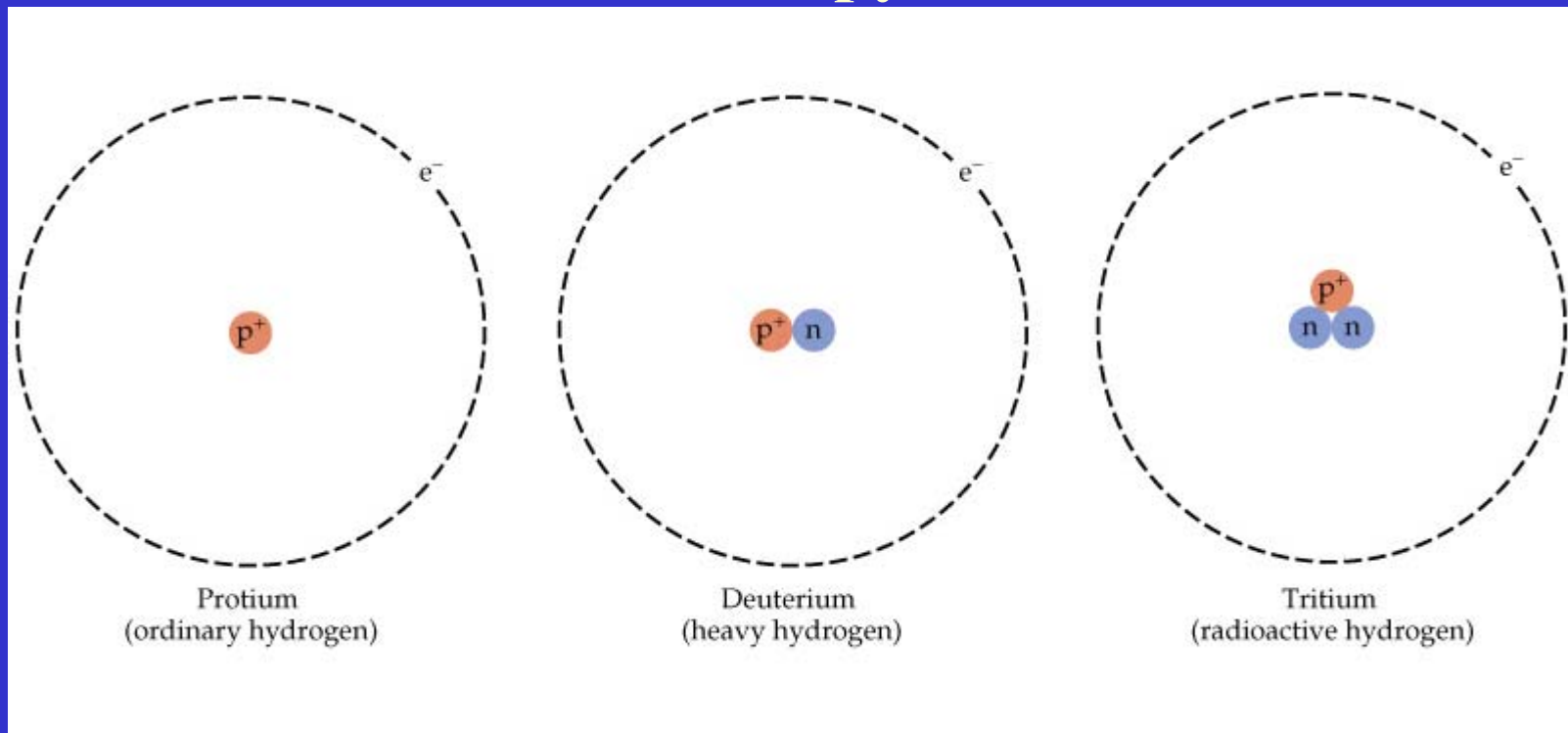
$Z = 43$  (Tc), 61 (Pm), 72 (Hf), 75 (Re)

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) :  $\text{H}_2$  20.4,  $\text{D}_2$  23.5,  $\text{T}_2$  25.0

## Přírodní zastoupení, %

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

## Kolísání přírodního zastoupení, %

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

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

# Hmotnostní spektrometrie

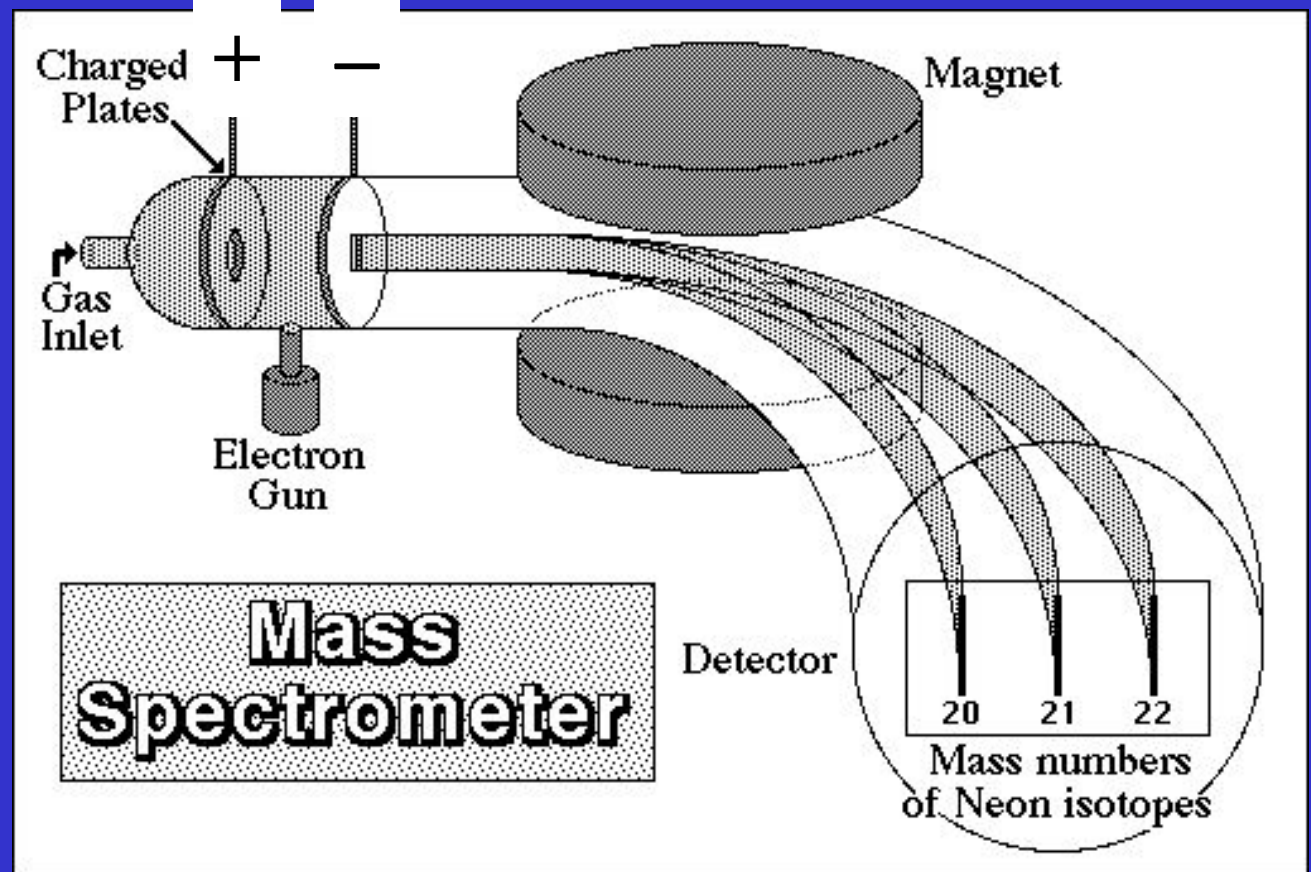


J. J. Thomson  
objevil dva  
izotopy Ne

$^{20}\text{Ne}$  90.48%

$^{21}\text{Ne}$  0.27%

$^{22}\text{Ne}$  9.25%

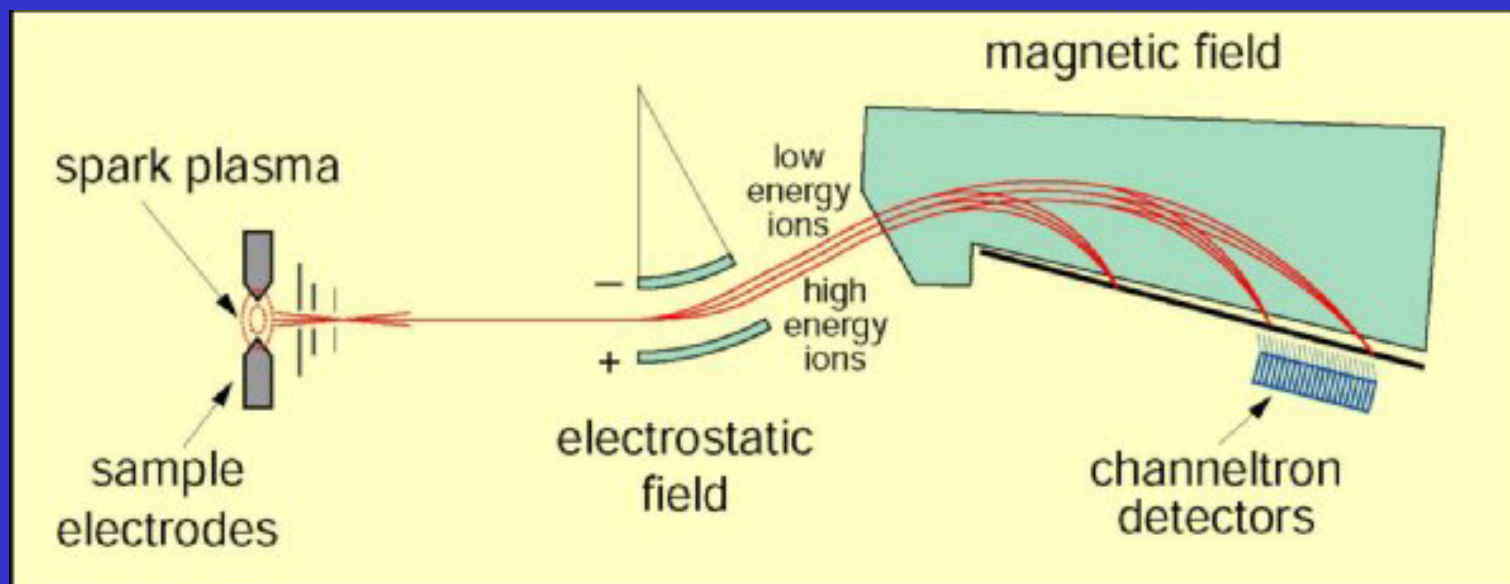


Nakresli si hmotnostní spektrum Neonu!

# Hmotnostní spektrometrie

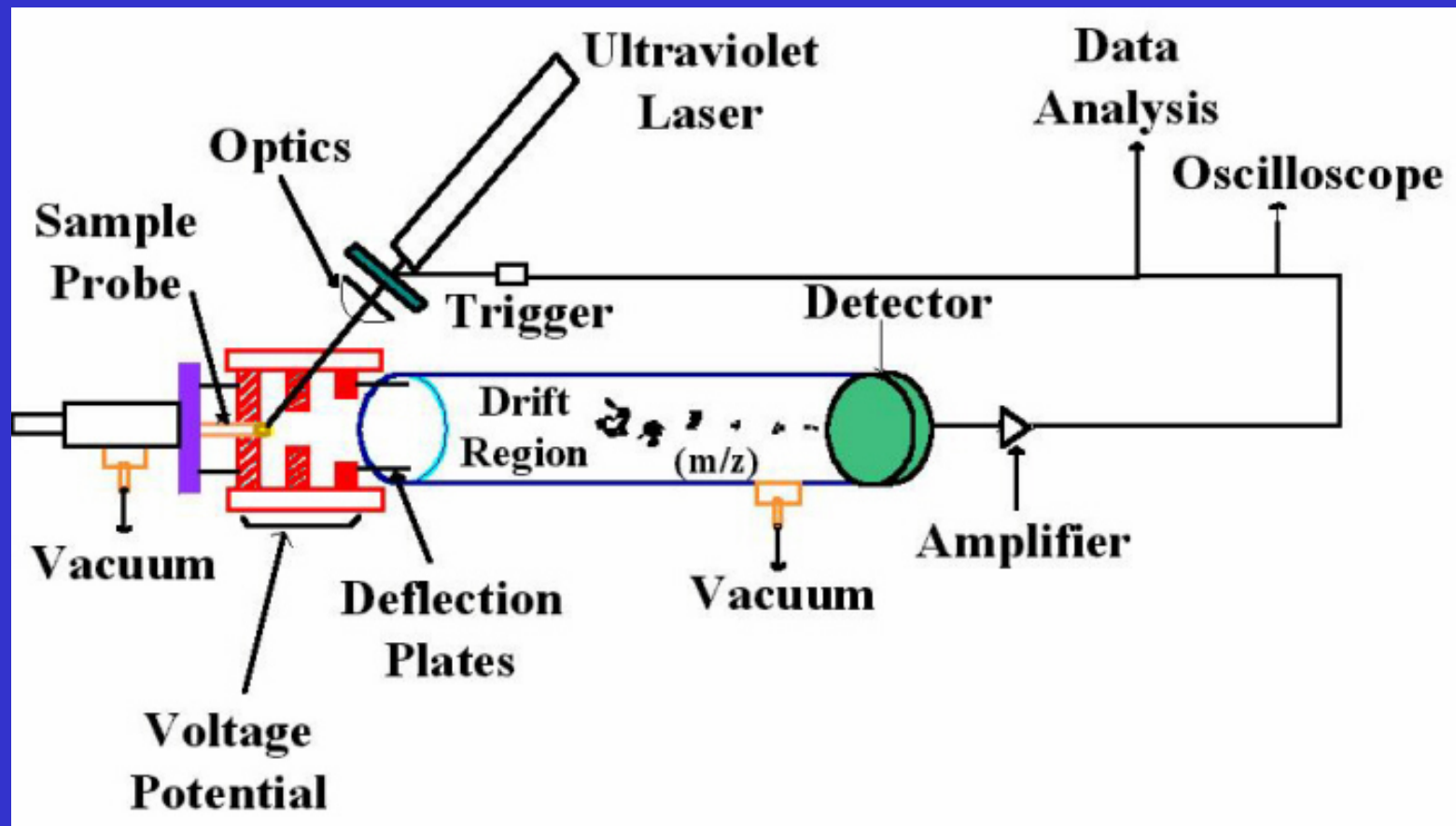
1. Ionizace

2. Rozdělení podle  $m/z$



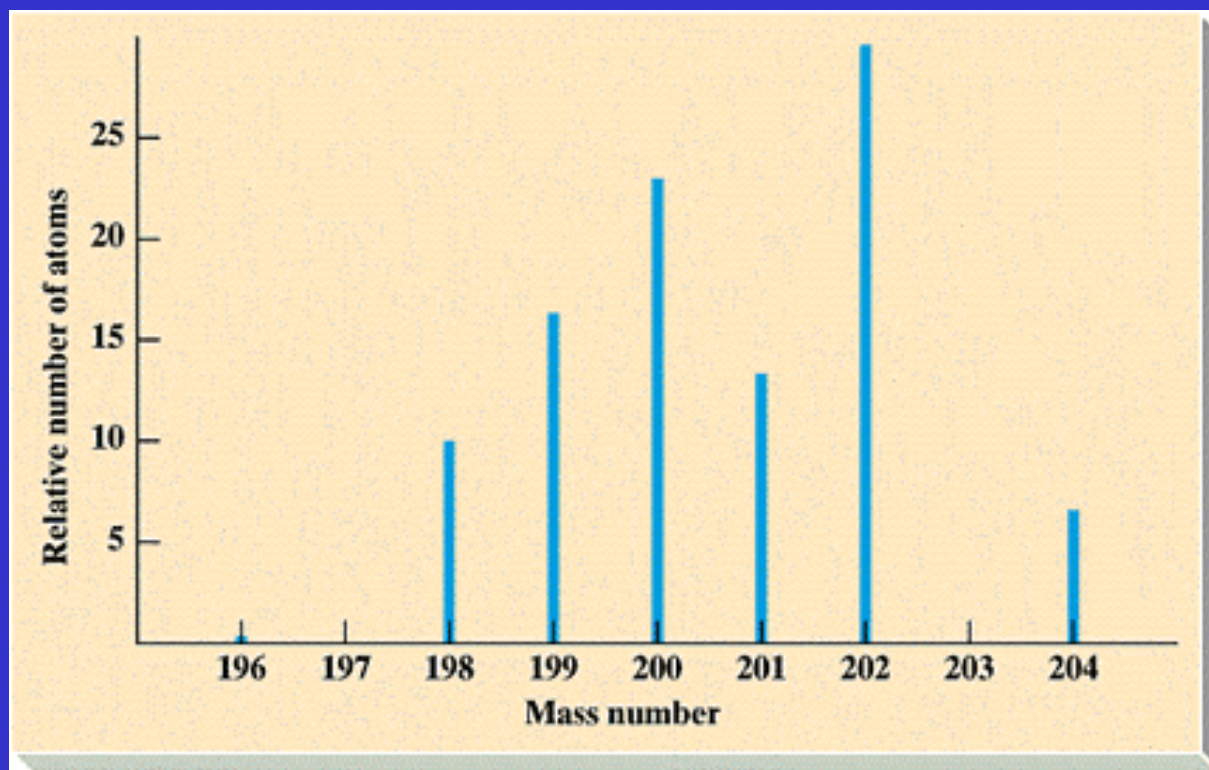
3. Detekce

# Hmotnostní spektrometrie TOF (Time-of-flight)



## Hmotnostní spektrum Hg

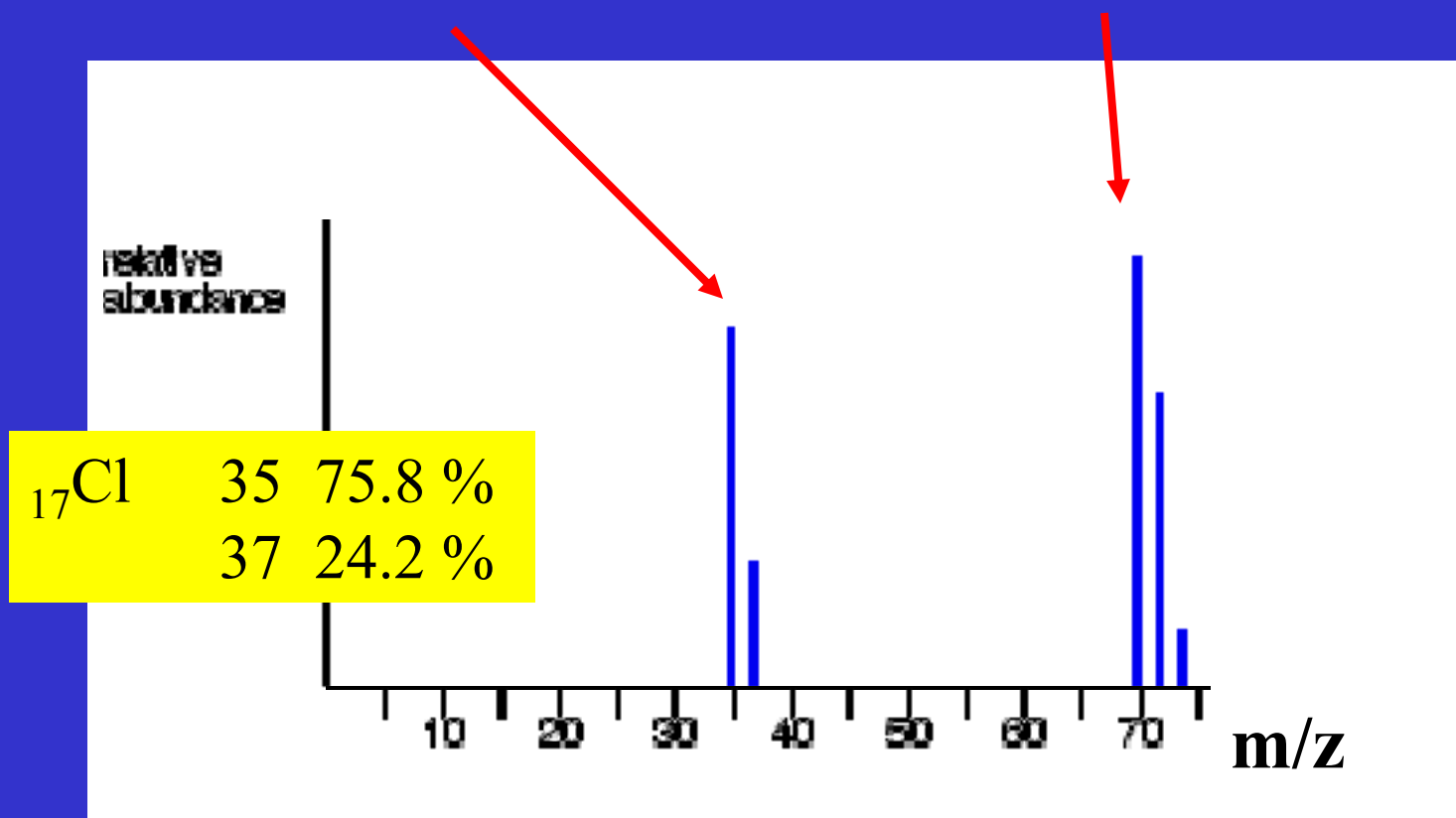
${}^{80}\text{A}\text{Hg}$	%
196	0.146
198	10.02
199	16.84
200	23.13
201	13.22
202	29.80
204	6.850



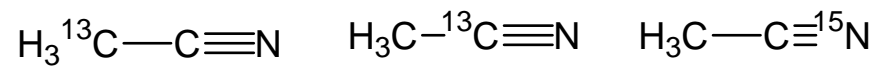
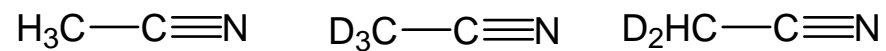
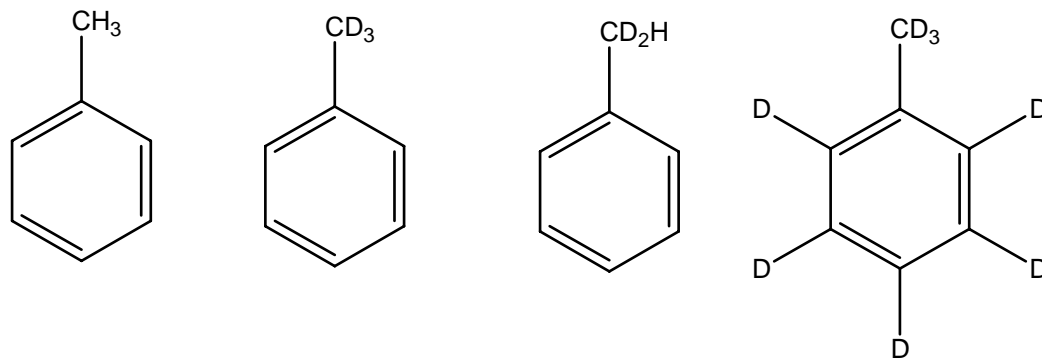


# Hmotnostní spektrum Cl<sub>2</sub>

$^{35}\text{Cl}^+$  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  $^{12}\text{C}$  je 12 amu (definice) =  $12 \times 1.6606 \cdot 10^{-27}$  kg**

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

**Hmotnost 1 molu  $^{12}\text{C}$  je 12 g přesně**

## Střední atomová hmotnost

Přírodní C:

98.892 %  $^{12}\text{C}$  1.108 %  $^{13}\text{C}$

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	<sup>3</sup> He	2	1	3	3.01603	0.00013	4.0026
	<sup>4</sup> He	2	2	4	4.00260	99.99987	
B	<sup>10</sup> B	5	5	10	10.01294	19.78	10.81
	<sup>11</sup> B	5	6	11	11.00931	80.22	
F	<sup>19</sup> 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

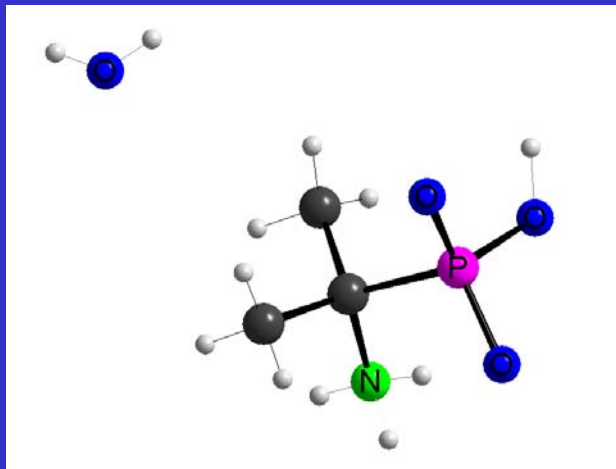
Výpočet  $M_r$  ze vzorce

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

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

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

## Výpočet % složení ze vzorce



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

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

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

$M_r(\text{C}_3\text{H}_{12}\text{O}_4\text{PN}) = 157.11$	.....	100%
$3 \times A_r(\text{C})$	.....	22.92%
$12 \times A_r(\text{H})$	.....	7.70%
$4 \times A_r(\text{O})$	.....	40.74%
$1 \times A_r(\text{P})$	.....	19.72%
$1 \times A_r(\text{N})$	.....	8.92%

## Výpočet empirického vzorce

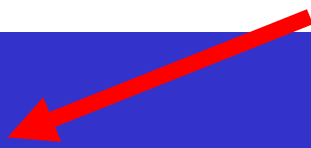
Vypočítejte stechiometrický vzorec sloučeniny, která se skládá z 26.58% K, 35.35% Cr a 38.07% O.

Hledáme stechiometrické koeficienty x, y, z

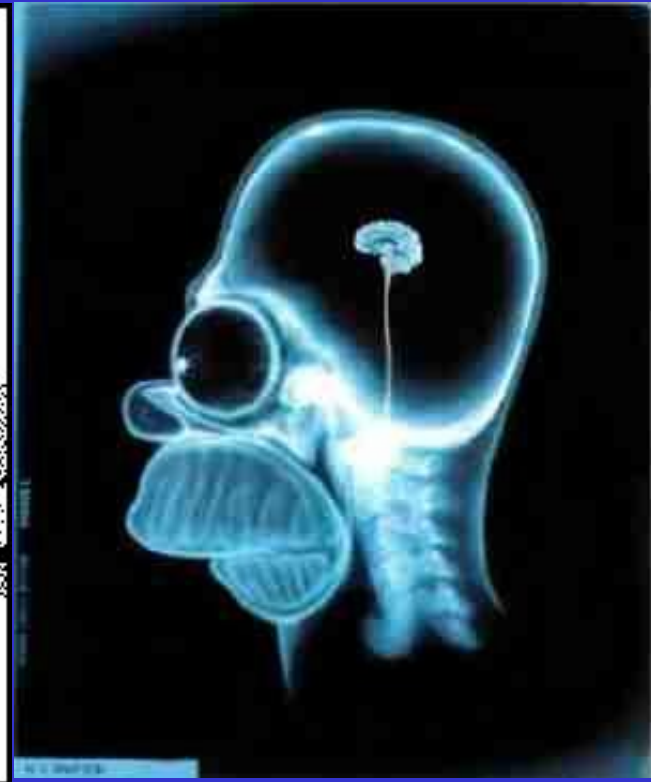


$$\begin{aligned}x &= \frac{26.58}{39.098} = 0.6798\dots\dots\dots 1 \\y &= \frac{35.35}{51.990} = 0.6799\dots\dots\dots 1.0001 \\z &= \frac{38.07}{15.999} = 2.3795\dots\dots\dots 3.4998\end{aligned}$$

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



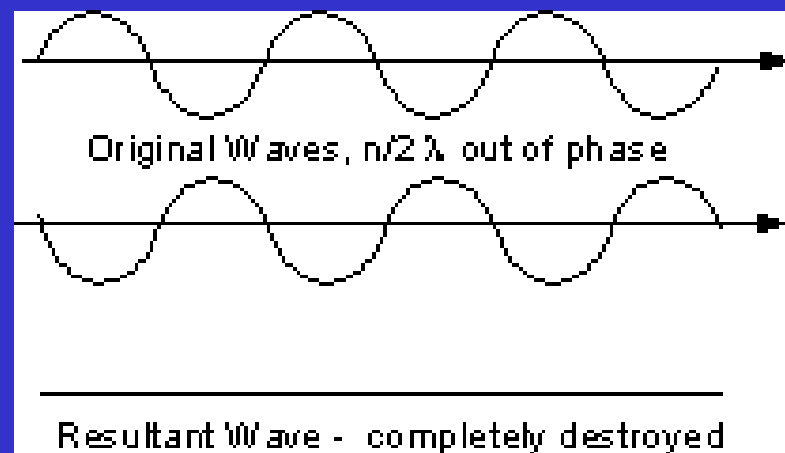
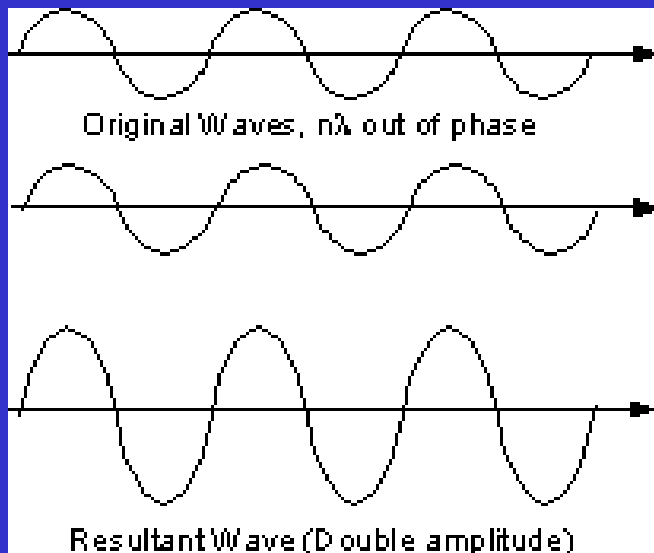
# Rentgenovo záření v medicíně a chemii



# Difrakce

Spektroskopie – energetické hladiny, interpretace poskytne informace o vazebných parametrech

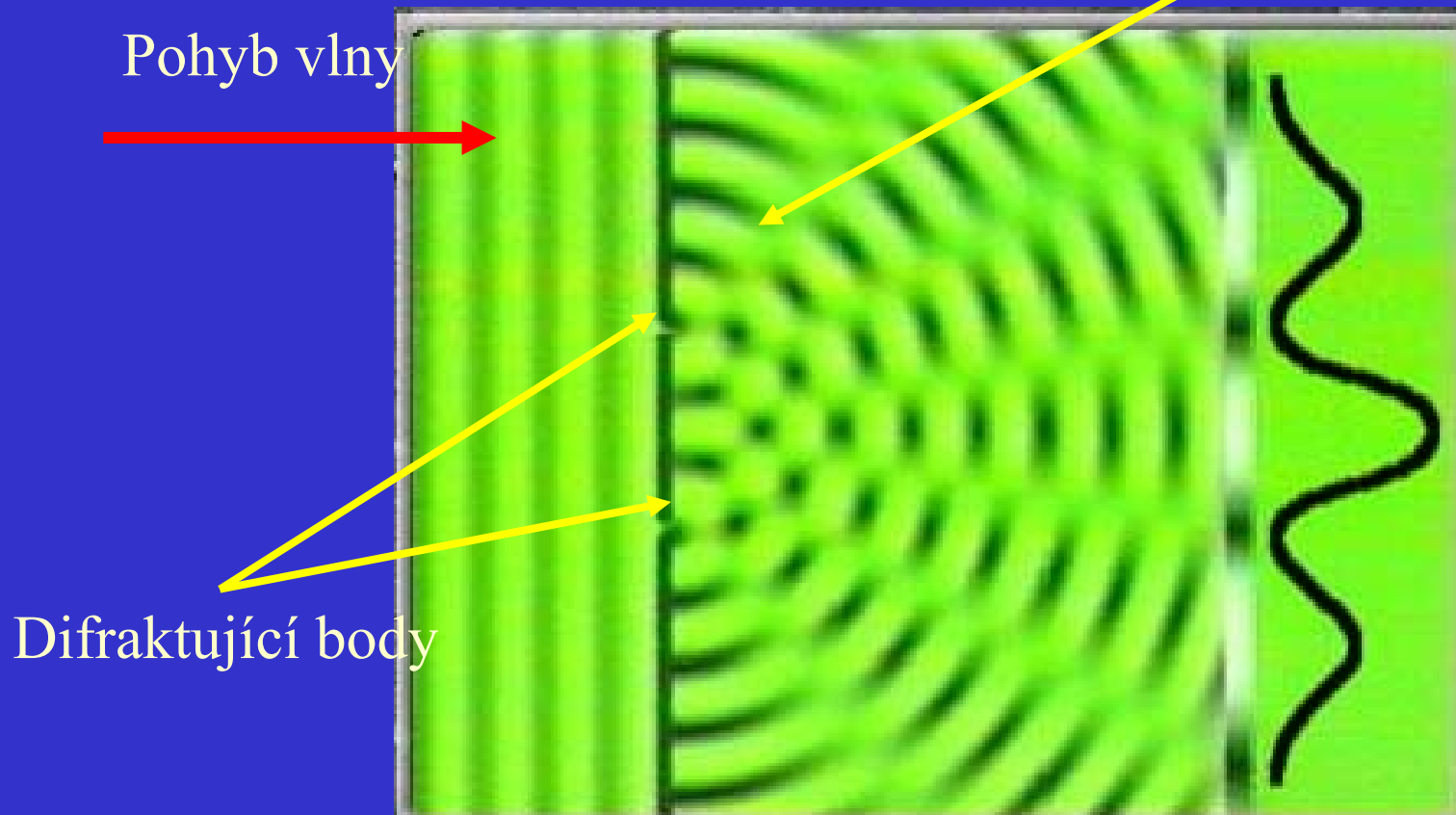
Difrakce – čistě geometrický jev, závisí na rozložení difraktujících bodů (atomů) a vlnové délce záření, poskytne přímé informace o rozložení atomů





## Difrakce záření

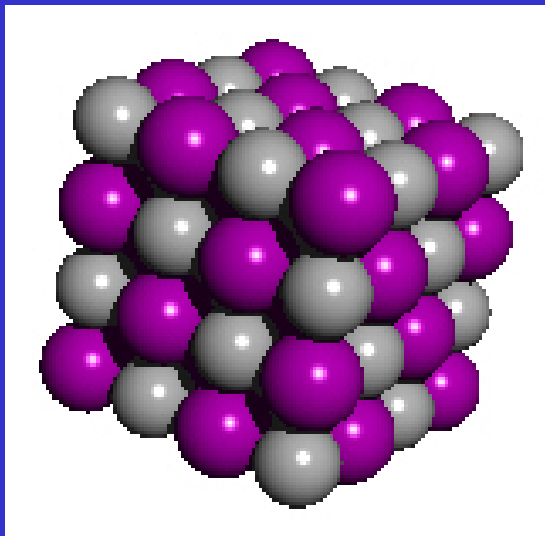
Vznikají kulové vlny  
interferují = sčítají se  
nebo odčítají



# Difrakce

1912 Difrakční experiment

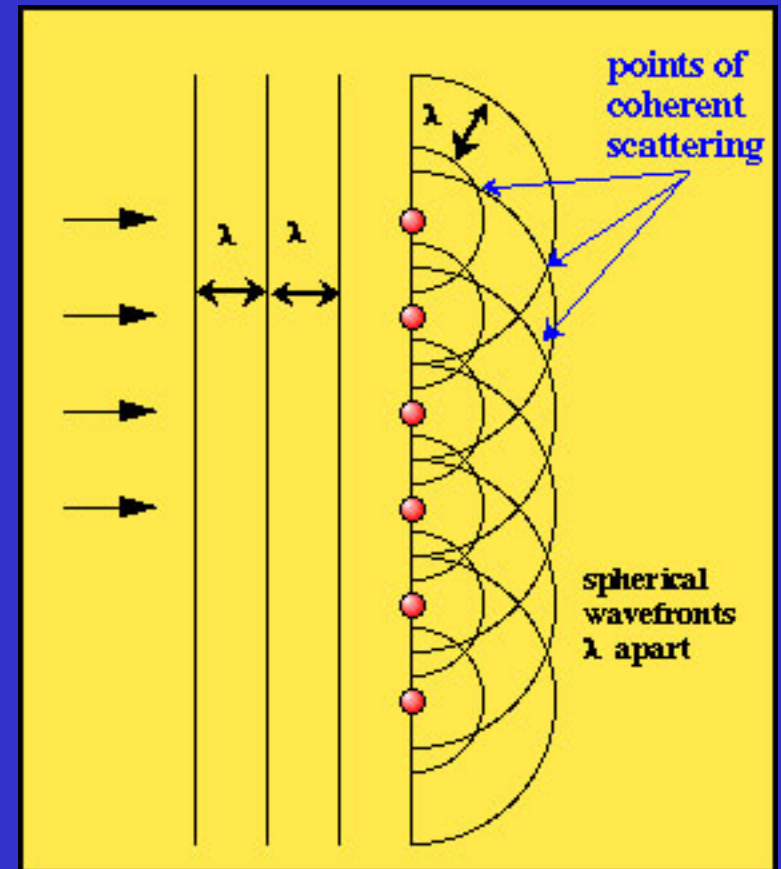
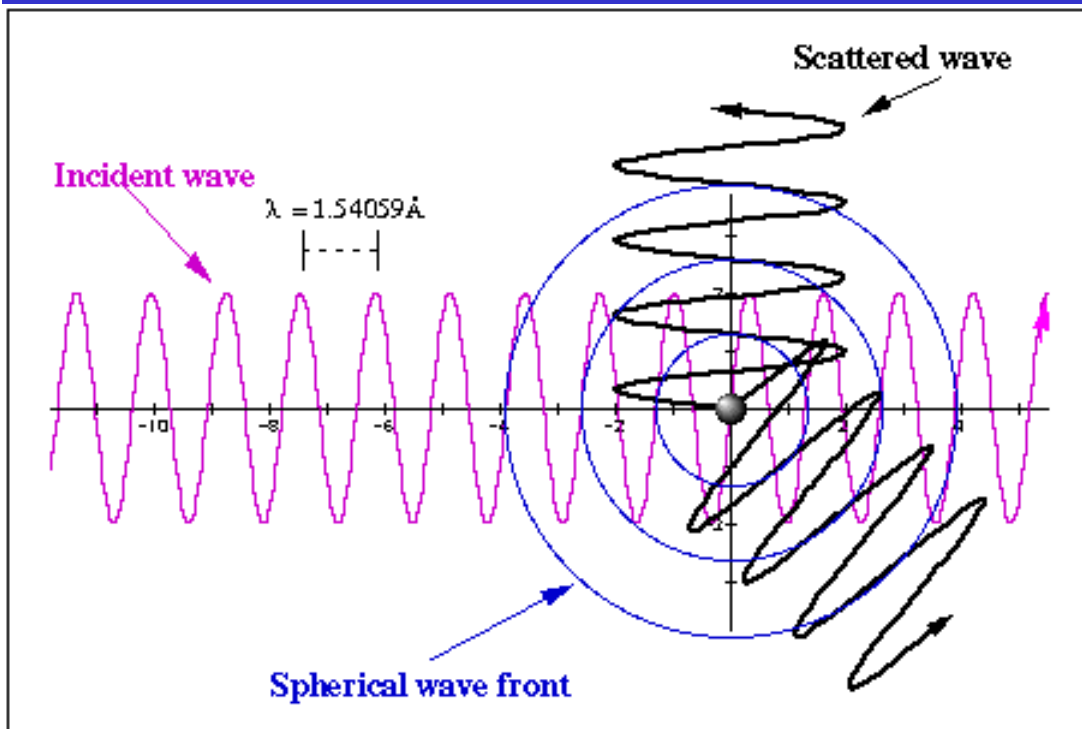
Přirozená mřížka = krystal, např. LiF, pravidelné uspořádání atomů. Vzdálenosti rovin (řádově jednotky Å) jsou srovnatelné s vlnovou délkou rentgenova záření.



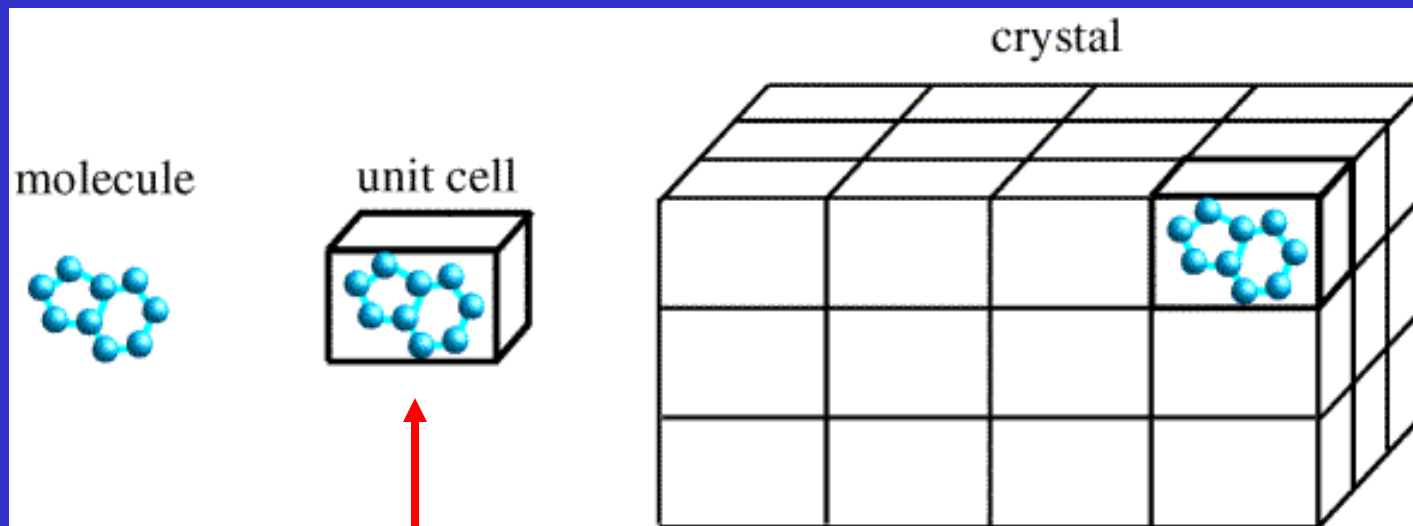
Max von Laue  
(1879-1960)

NP za fyziku 1914 42

# Difrakce na atomech

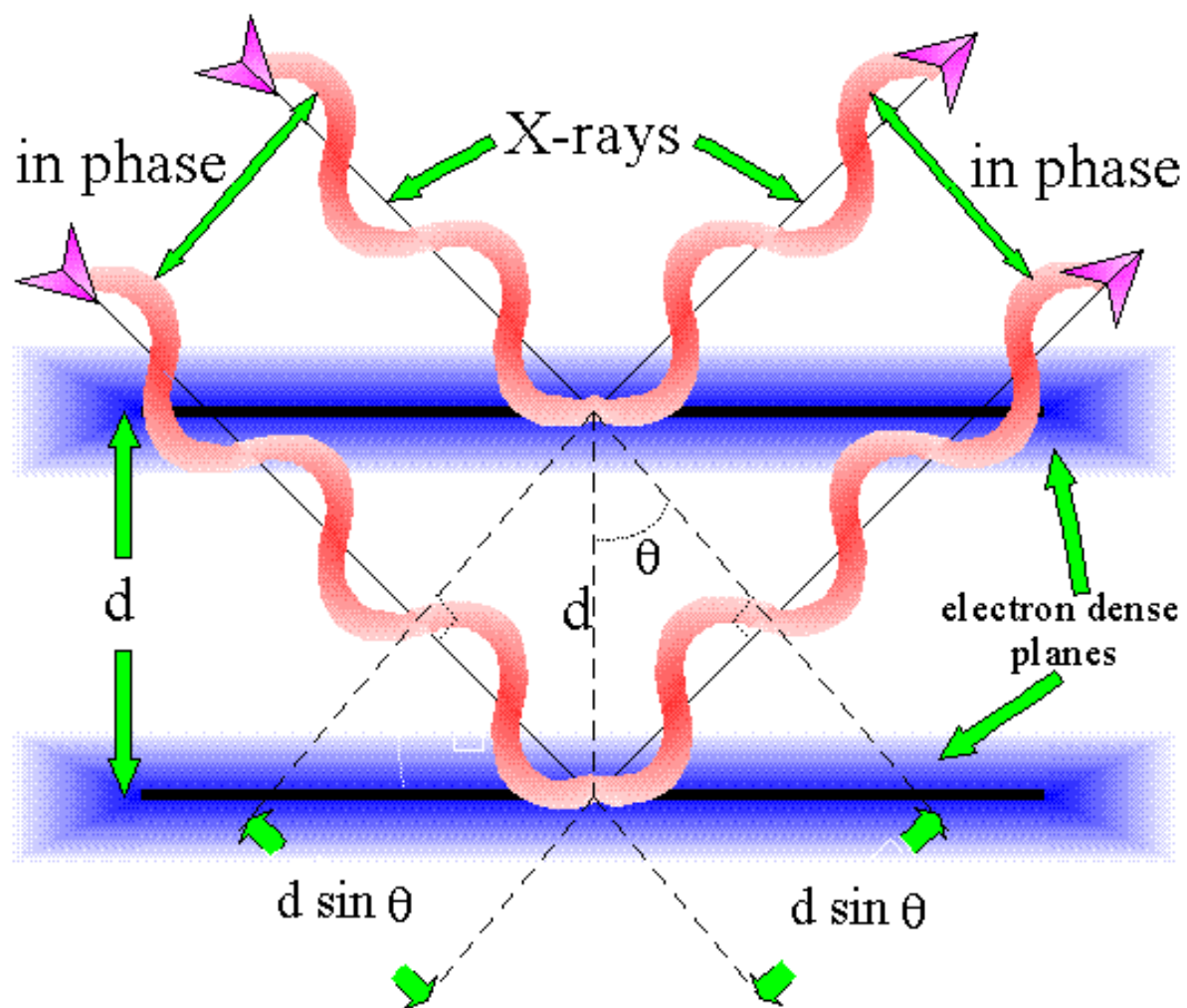


# Krystal



Základní buňka

# Difrakce na krystalových rovinách

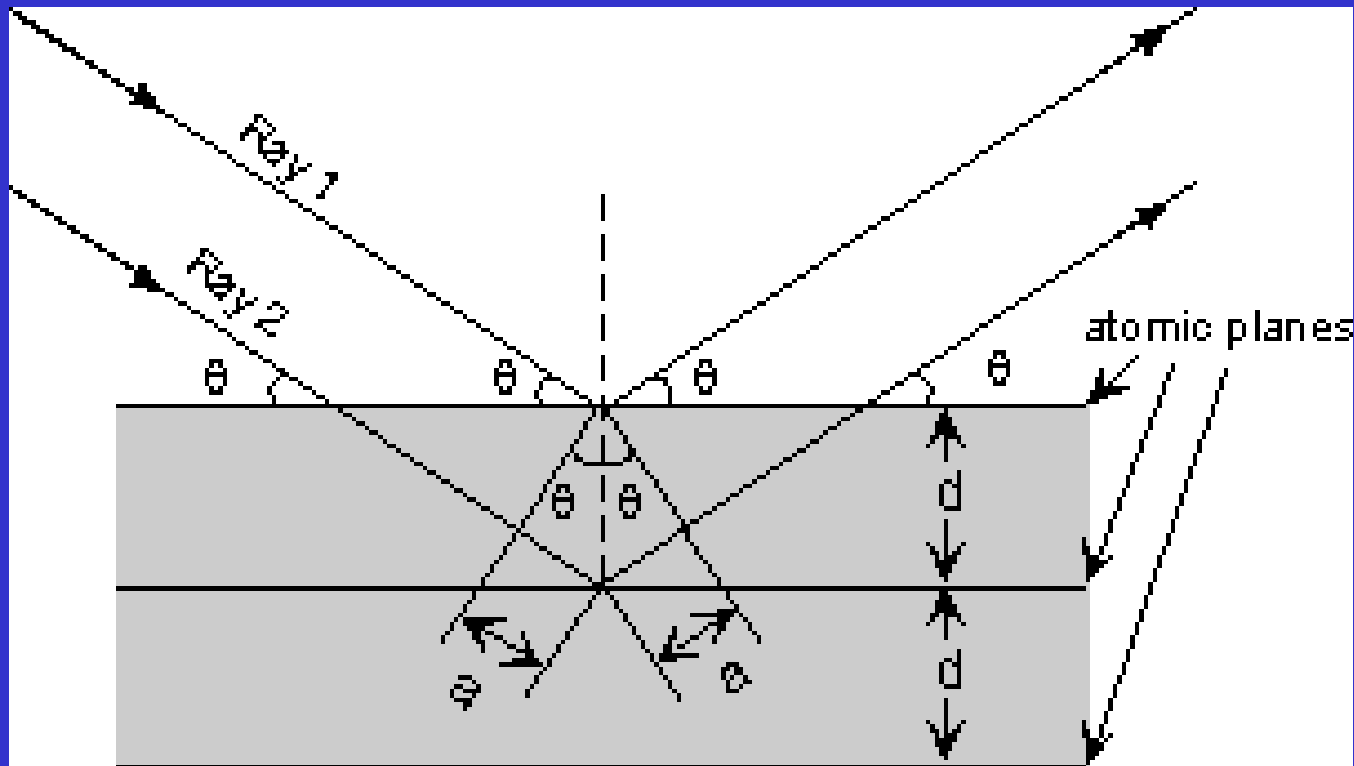


# Braggův zákon

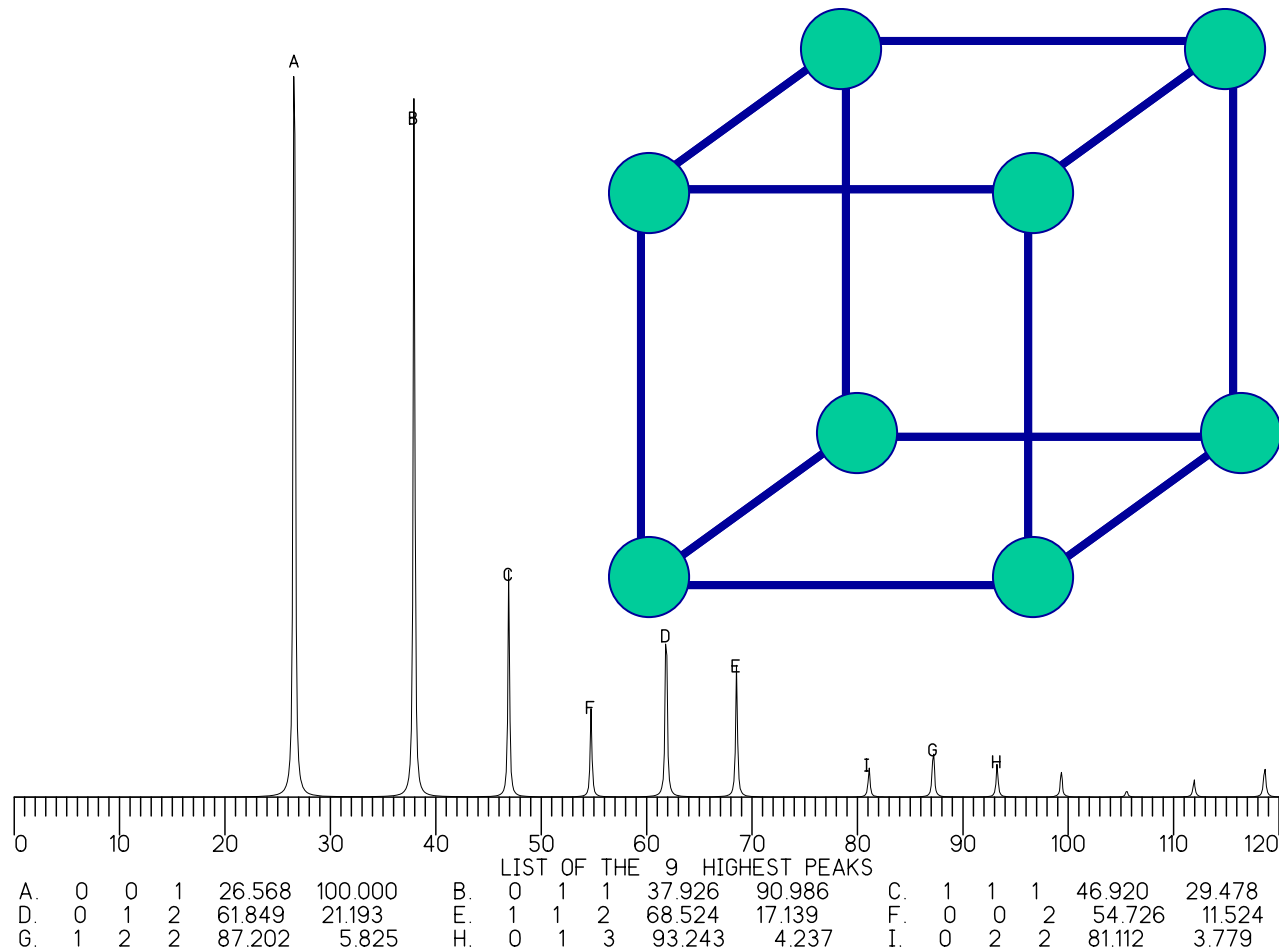


$$2 d \sin\theta = n\lambda$$

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



# Rentgenová prášková difrakce - Po



# Rentgenová strukturní analýza





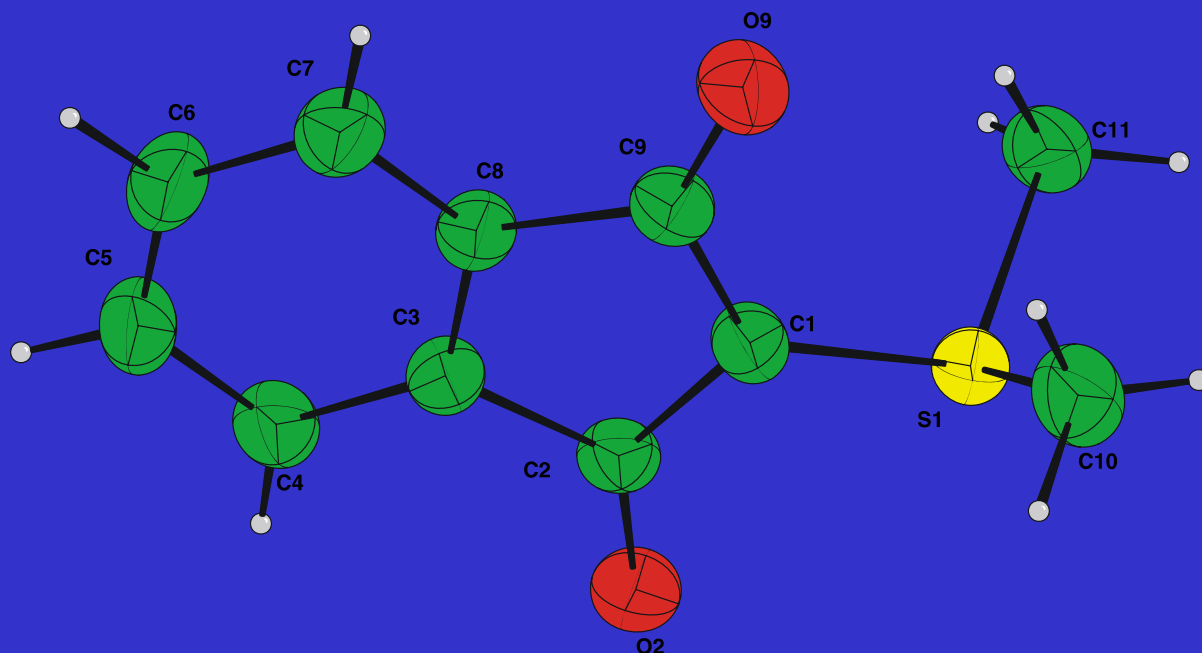
# Rentgenová strukturní analýza

Mapa elektronové hustoty

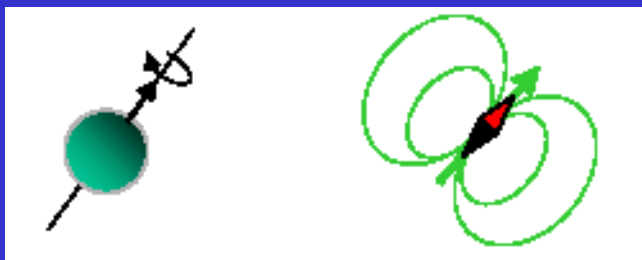
Polohy atomů v elementární buňce

Vazebné délky a úhly

Vibrace



# NMR



Jaderný spin,  $I$

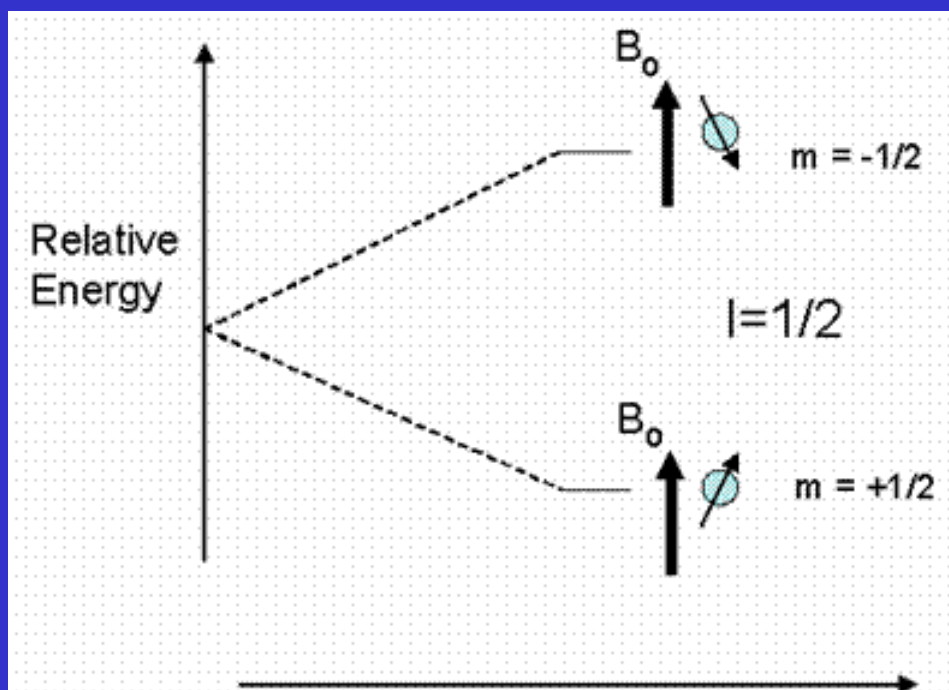
$I = 0$  :  $^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$  – sudo-sudá ( $Z/N$ )

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

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



## Proton ( $I = 1/2$ ) v magnetickém poli



Rozdíl v energiích hladin

Intenzita magnetického pole  $B_0$

## Periodic Table of the Elements

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



NMR active nuclei



Frequently measured nuclei



Not active nuclei

$I$	Nuclide	$I$	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	$^{10}\text{B}$

# NMR

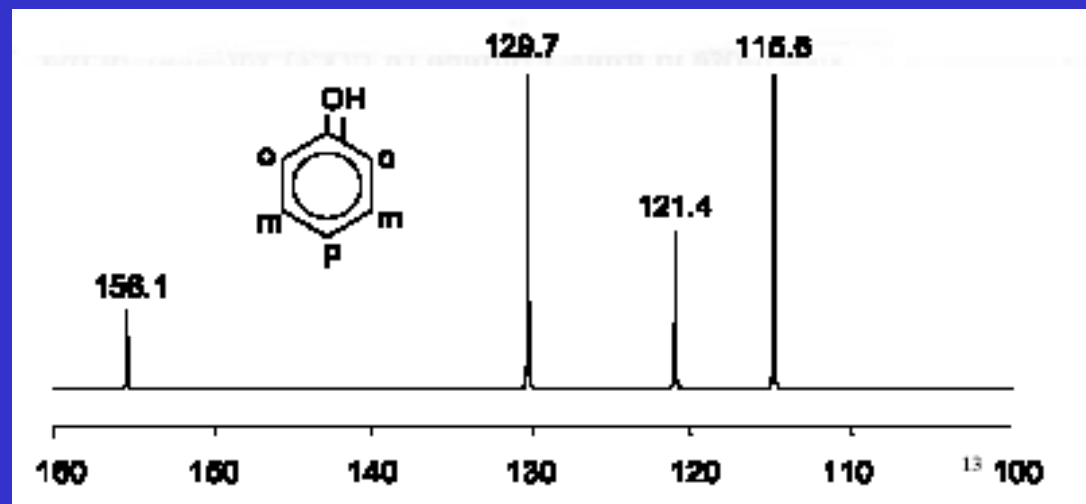
Rozliší

Geometricky (tedy i chemicky) odlišné atomy v molekule

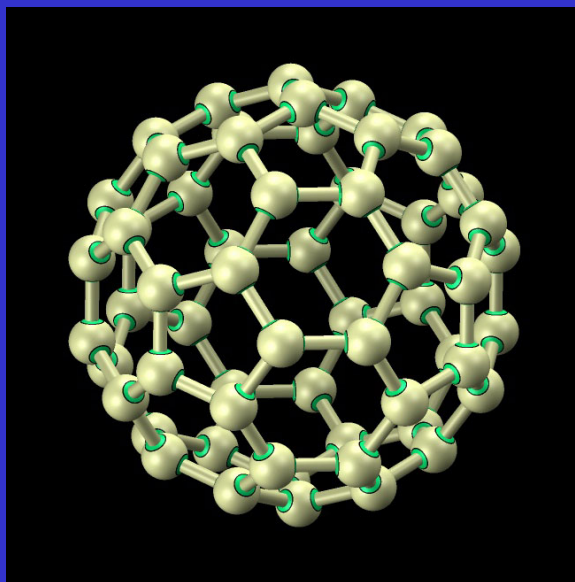
Intenzita signálu odpovídá počtu jader

Z interakcí lze zjistit propojení fragmentů v molekule

$^{13}\text{C}$  NMR



# NMR

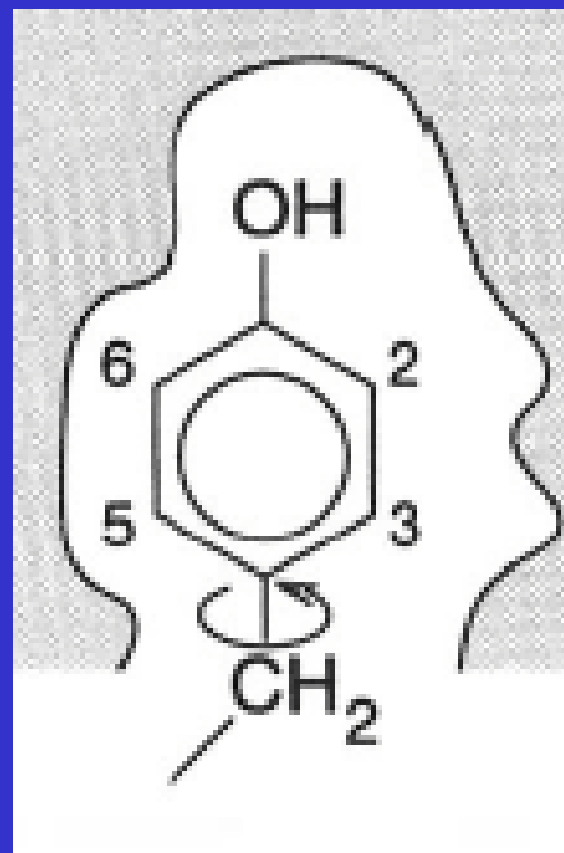
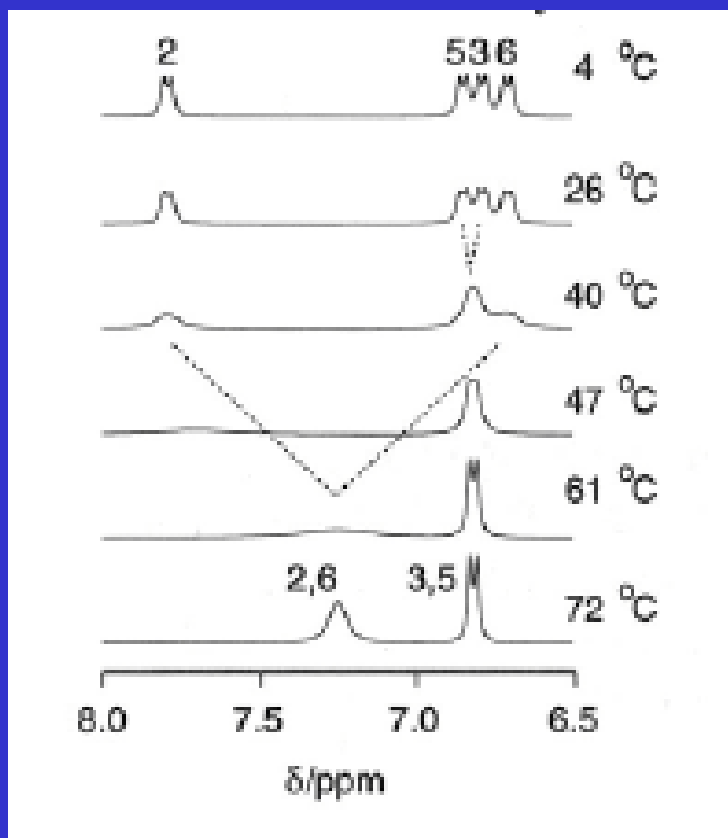


$C_{60}$  je vysoce symetrická molekula, všechny atomy jsou geometricky (tedy i chemicky) stejné.

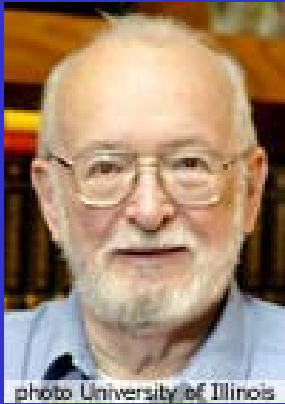
Jediný signál v  $^{13}C$  NMR spektru

# NMR

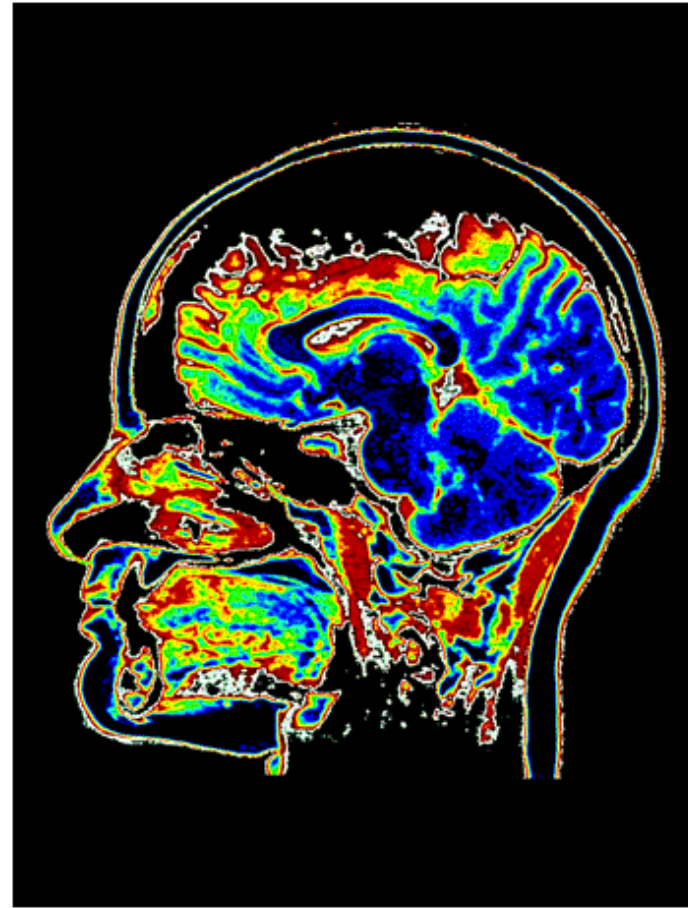
Dynamika pohybu molekul v závislosti na teplotě



# MRI-Magnetic Resonance Imaging



Paul C. Lauterbur  
(1929)



Sir Peter Mansfield  
(1933)