

## Náboj a hmotnost elektronu

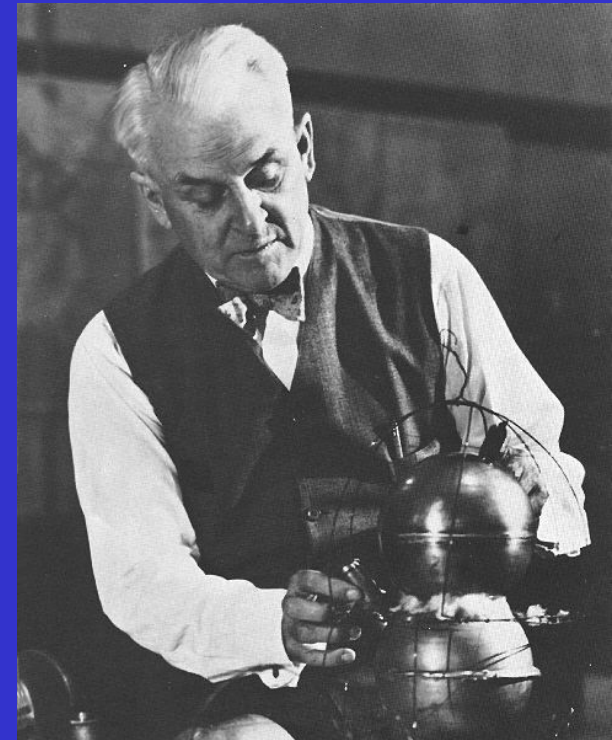
1911 určení náboje elektronu  $q$   
pomocí mlžné komory

$$q = -1,602\,177\,10^{-19}\text{ C}$$

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

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

$$m_e = 9,109\,39\,10^{-31}\text{ kg}$$

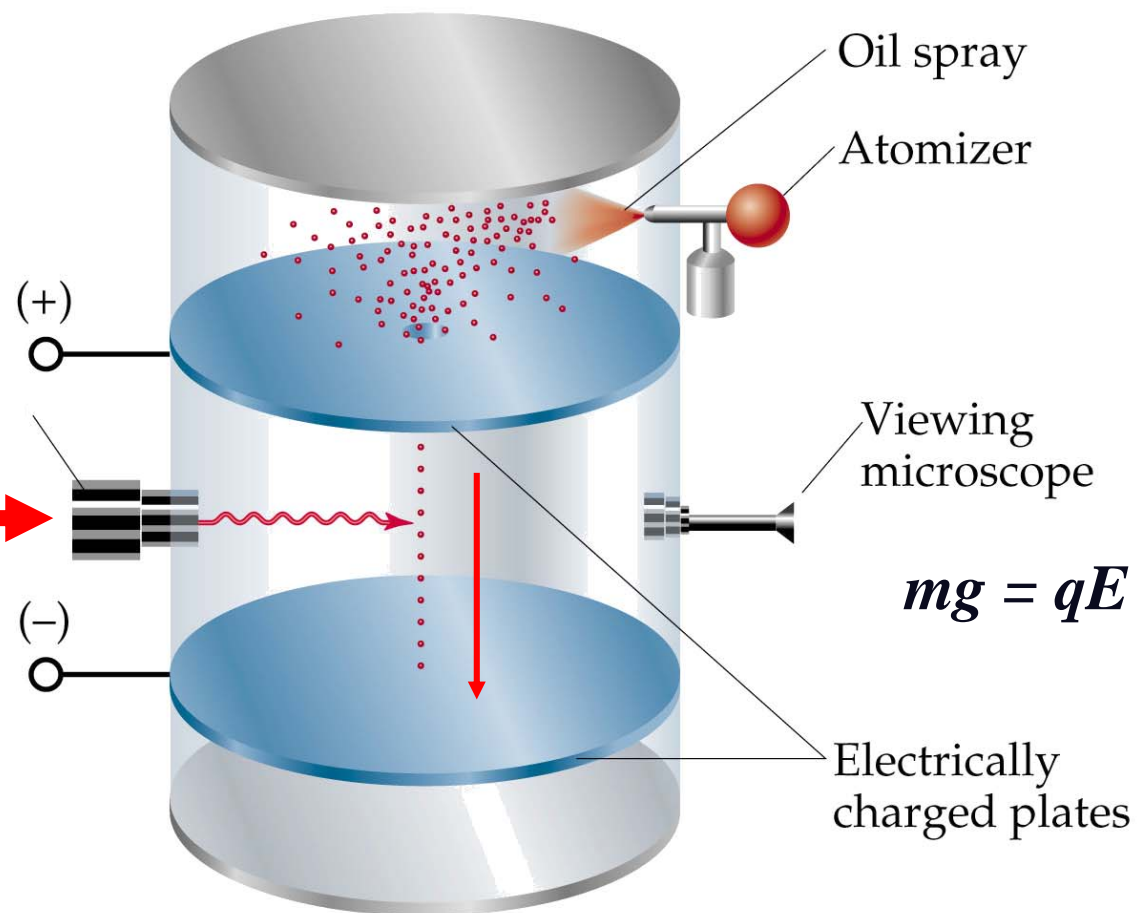


Robert A. Millikan  
(1868 - 1953)  
NP za fyziku 1923

# Mlžná komora

Měření rychlosti pádu kapiček při různém napětí na deskách

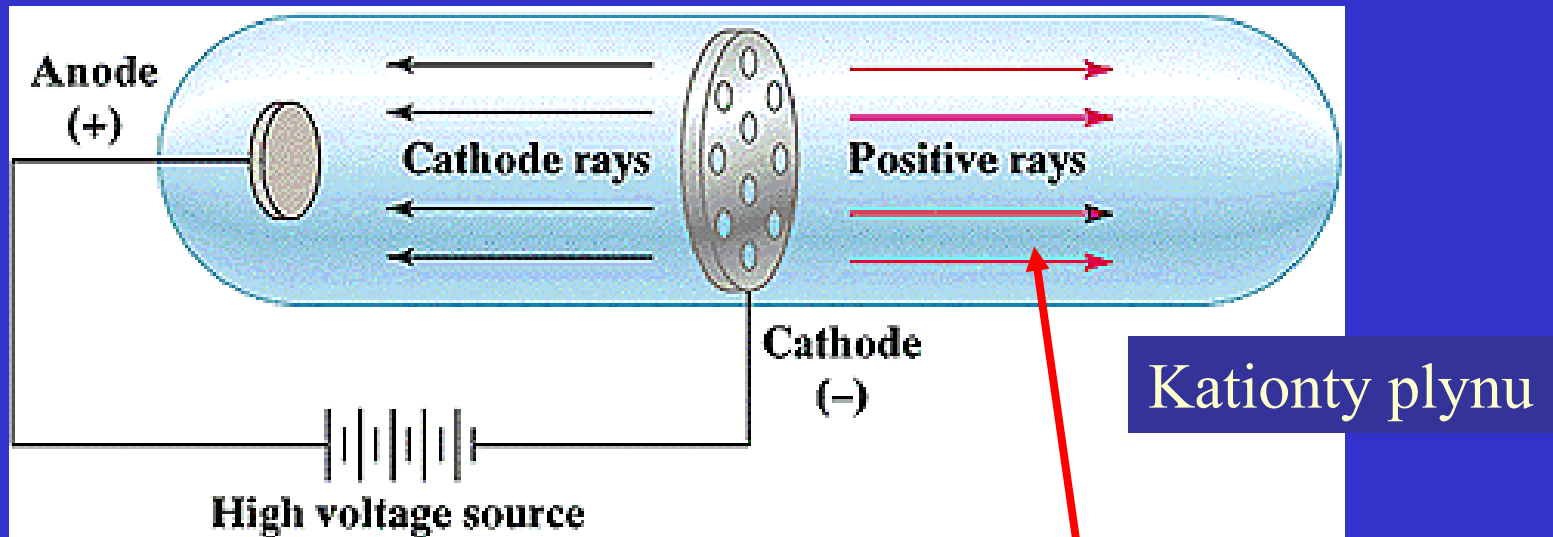
Zdroj ionizujícího záření



Hmotnost olejových kapiček

## Anodové (kanálové) paprsky

1886



Proton

$$q/m_p = 9,579 \cdot 10^7 \text{ C g}^{-1}$$

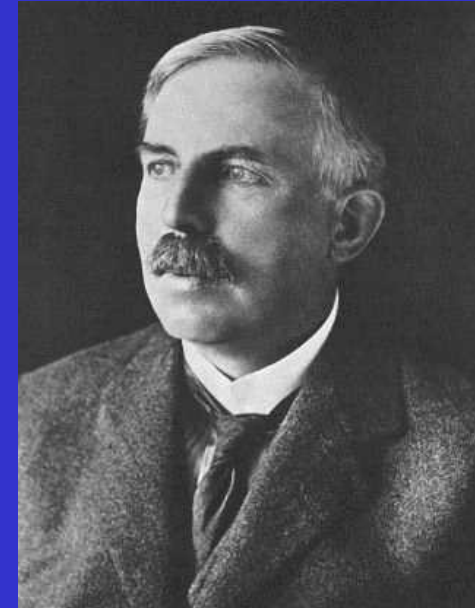
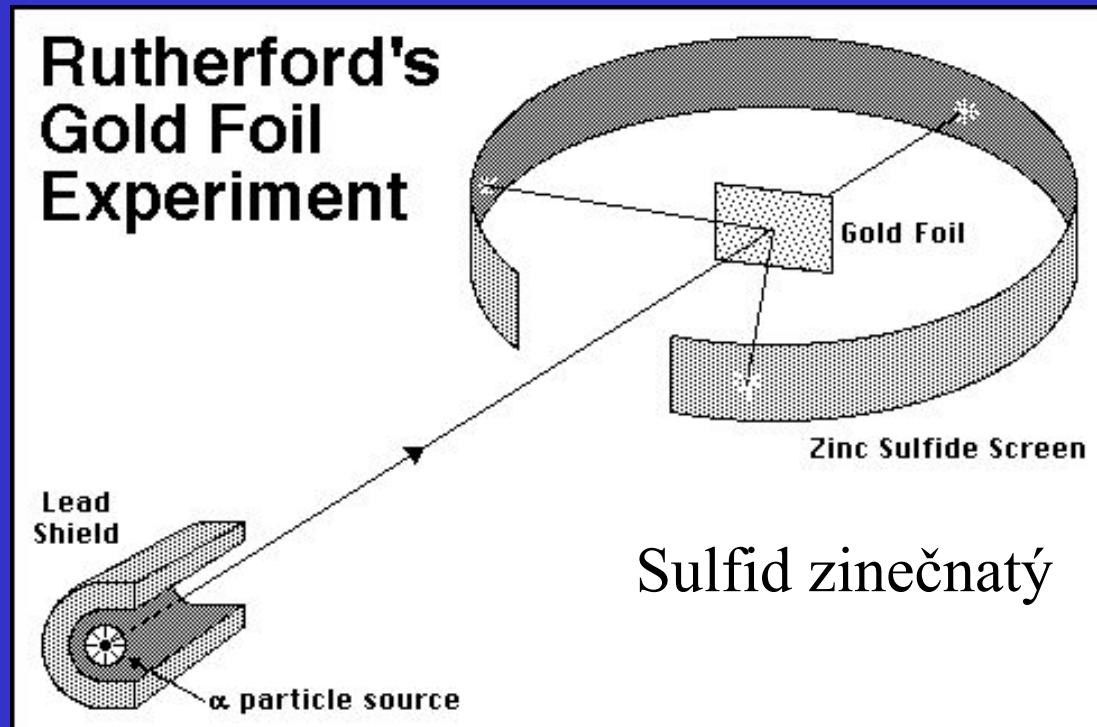
$$m_p = 1,672648 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$q_p = - \text{elementární náboj} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

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

# Nukleární model atomu

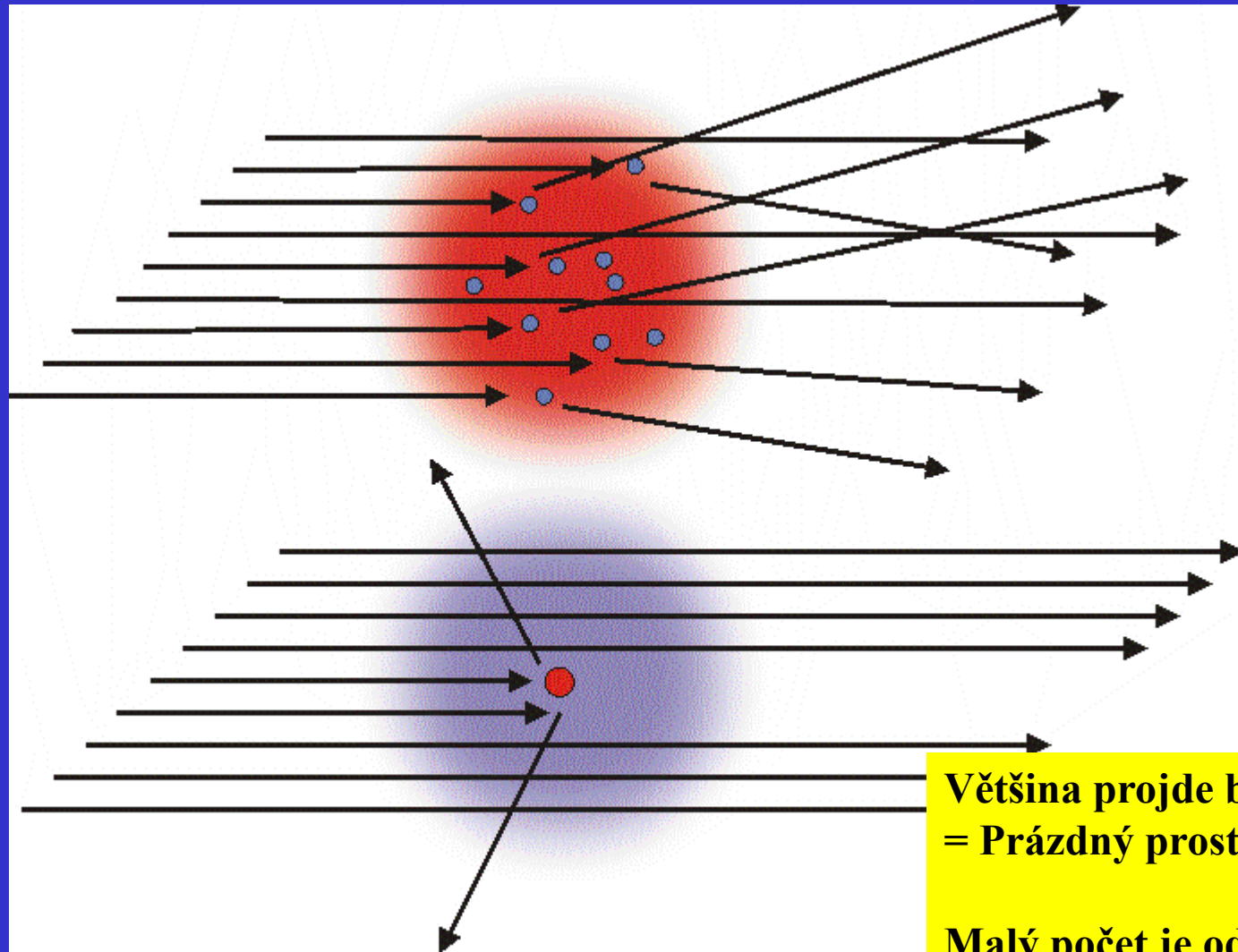
1911 Rozptyl  $\alpha$  částic na Au



Ernest Rutherford  
(1871 - 1937)  
NP za chemii 1908

Radium – zdroj alfa částic  
1898 - Marie a Pierre Curie

## Experiment - rozptyl $\alpha$ částic



Model 1  
Thomson

Model 2  
Rutherford

**Většina projde bez změny směru  
= Prázdný prostor**

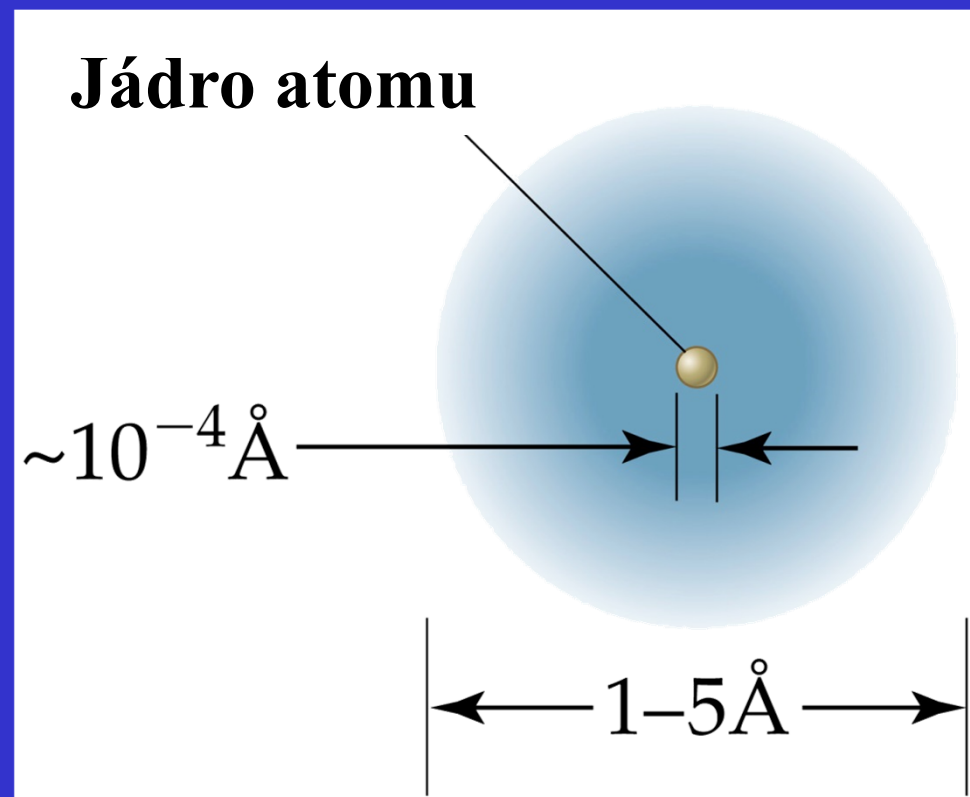
**Malý počet je odražen zpět  
Srážka s masivní nabitou částicí = jádro**

## Nukleární model atomu

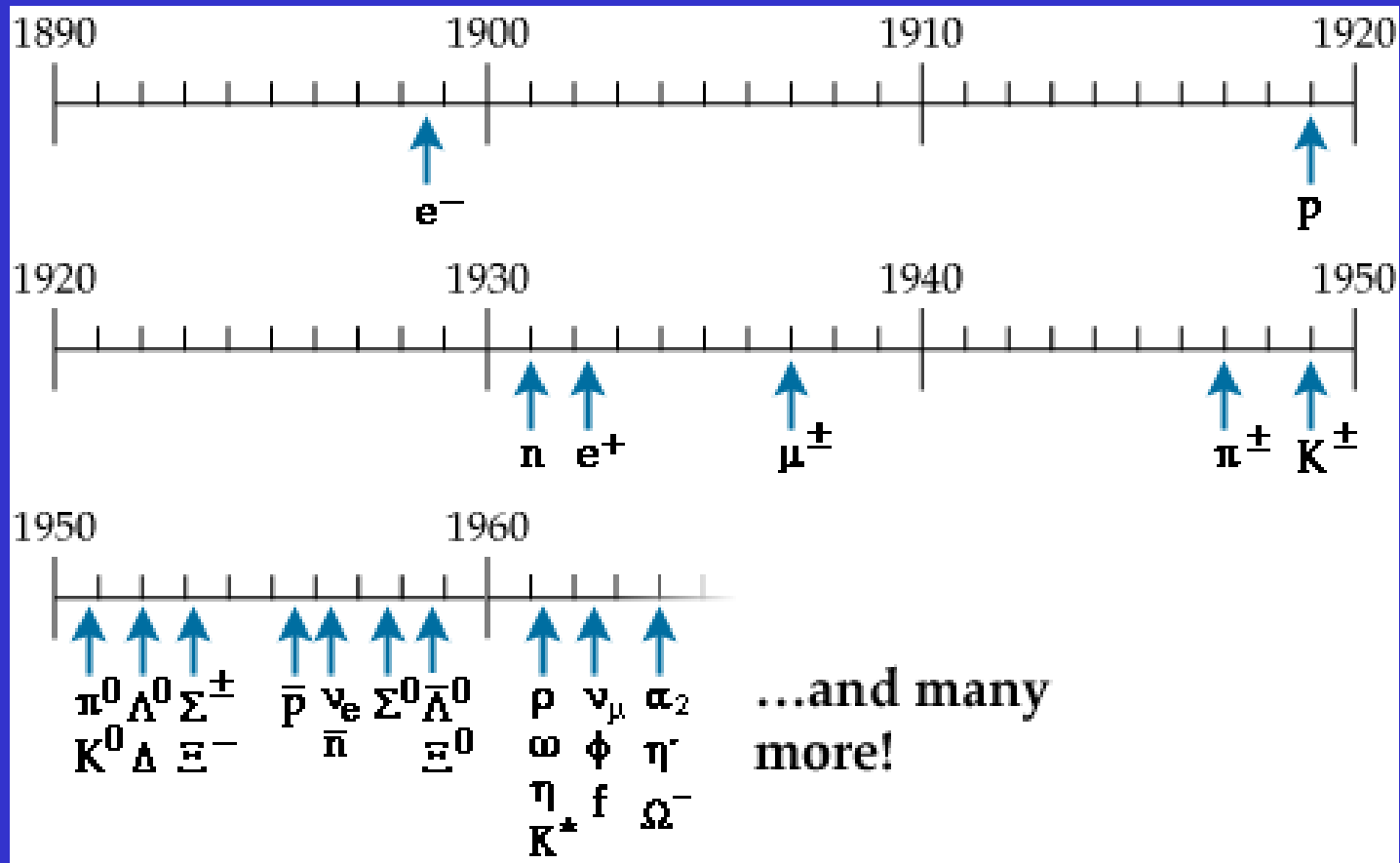
Většinu objemu atomu tvoří oblak negativního náboje s malou hmotností

Jádro atomu sestává z pozitivního náboje a má vysokou hustotu  
 $1,6 \cdot 10^{14} \text{ g cm}^{-3}$

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

$$1 \text{ amu} = 1,6606 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$



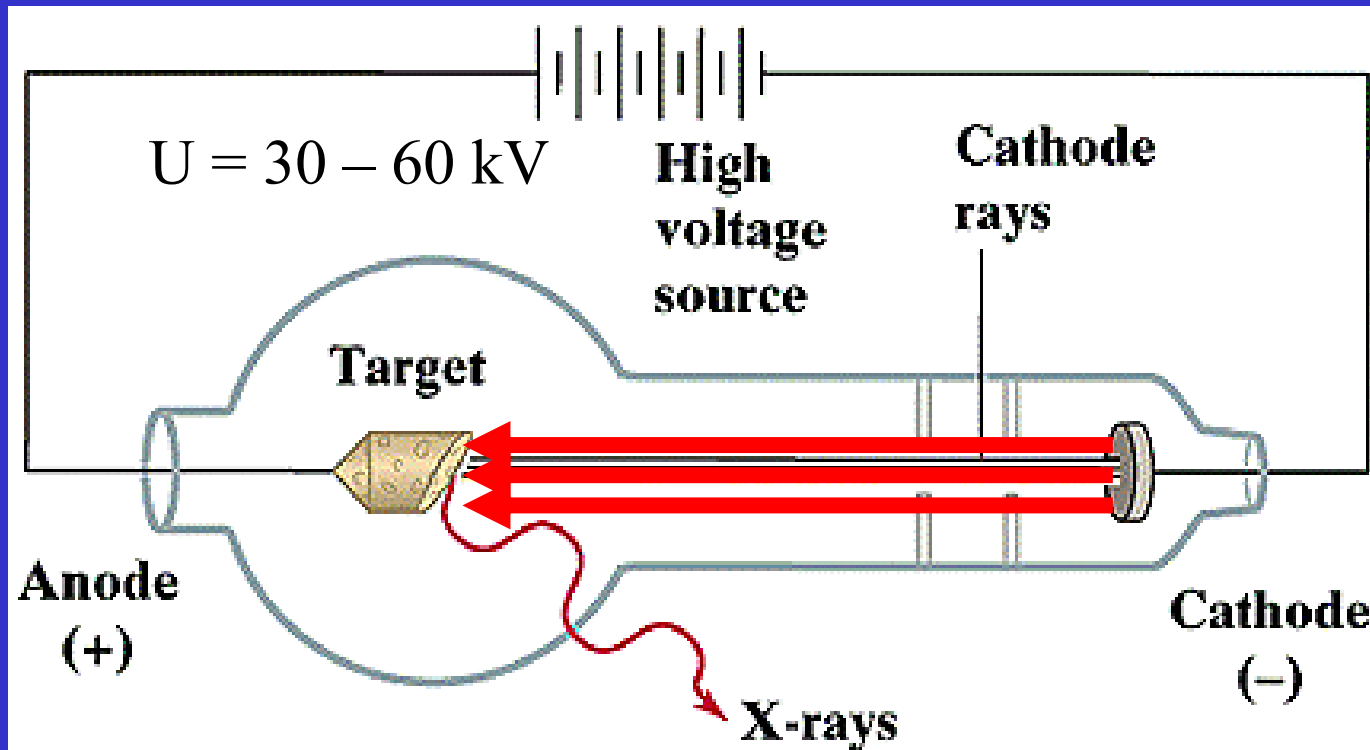
# Rentgenovo záření

Paprsky X - záření pronikající hmotou



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

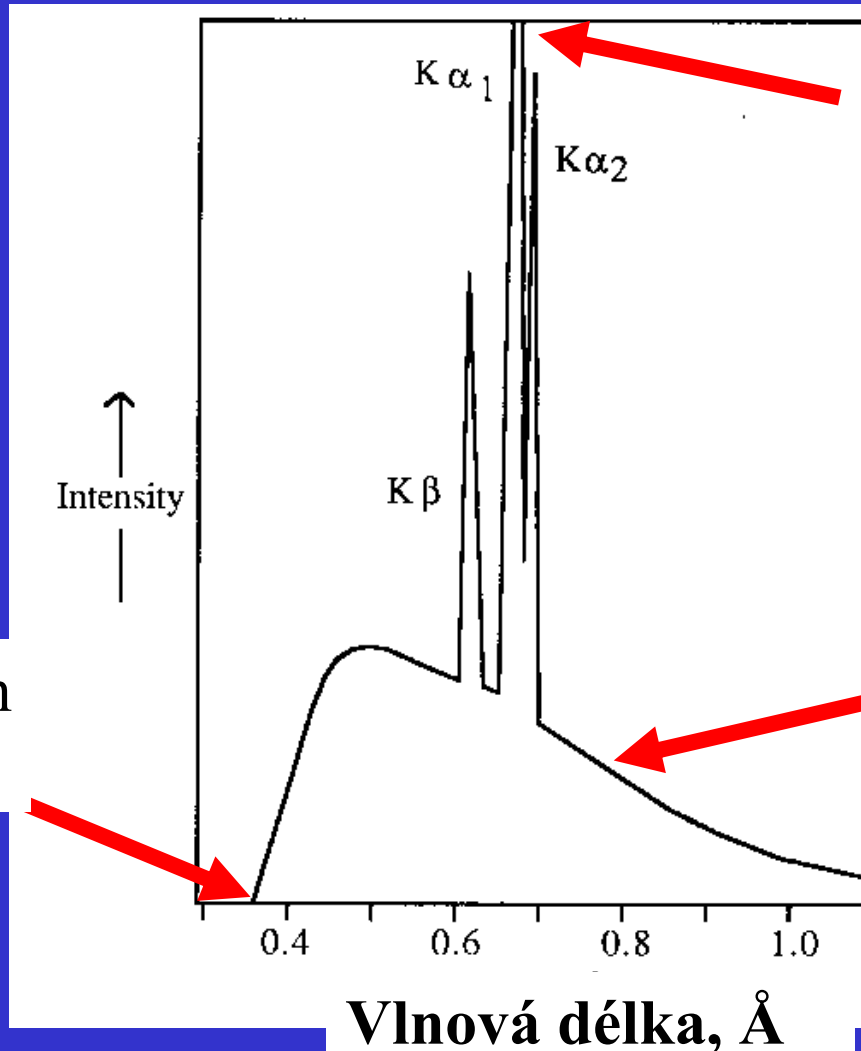
## Vznik Rentgenova záření



Vlnová délka  $\lambda = 0,1 - 100 \text{ \AA}$  podle druhu anody

Materiál anody Cu  $K_{\alpha}$        $E = 8,05 \text{ keV}$        $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$

# Spektrum Rentgenova záření



$K_{\alpha}$  nejintenzivnější linie

Charakteristické čáry  
pro různé prvky

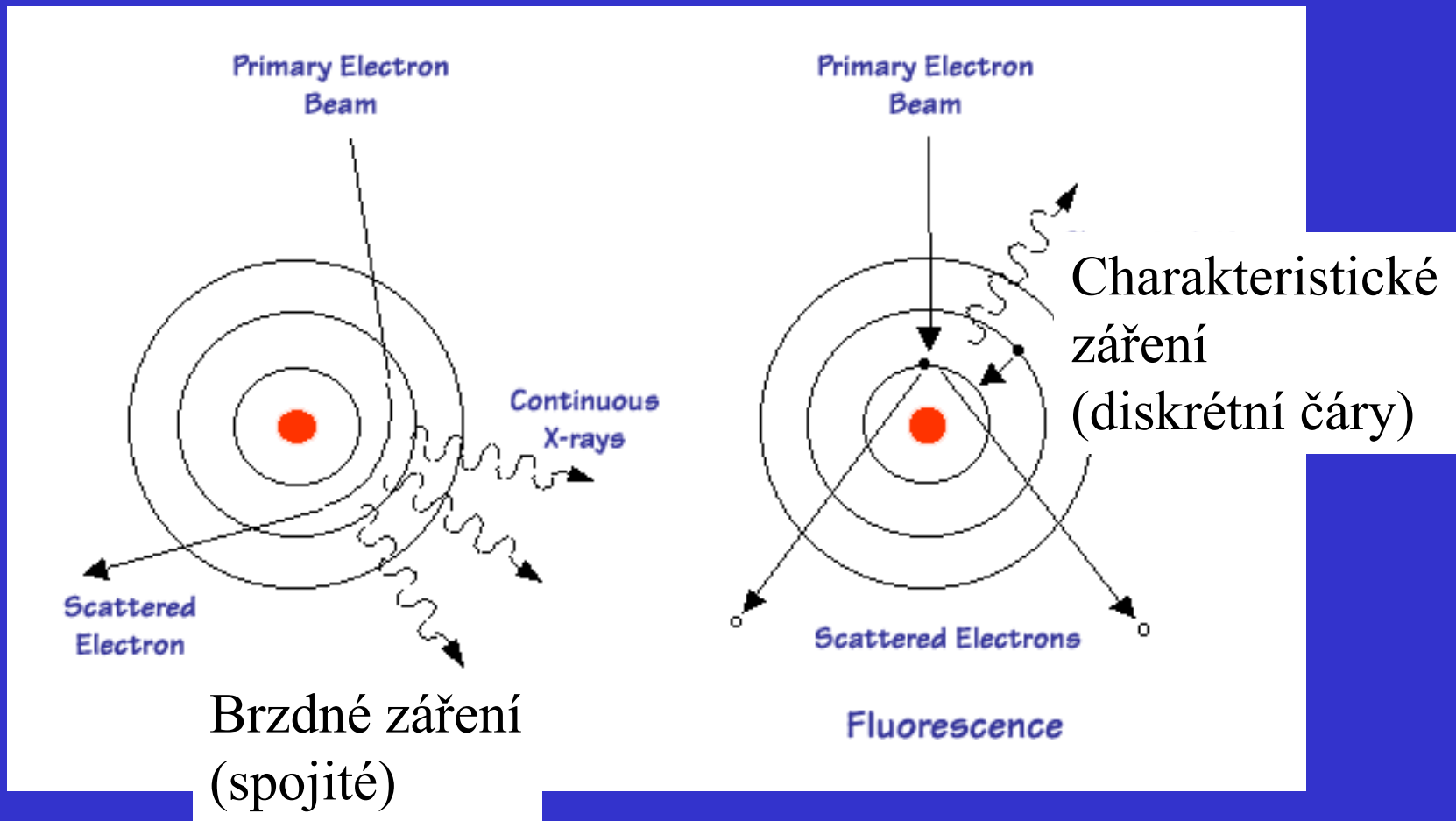
1 Ångström =  $10^{-10}$  m

Brzdné záření  
(spojité)

Minimum  
 $eV = hv$

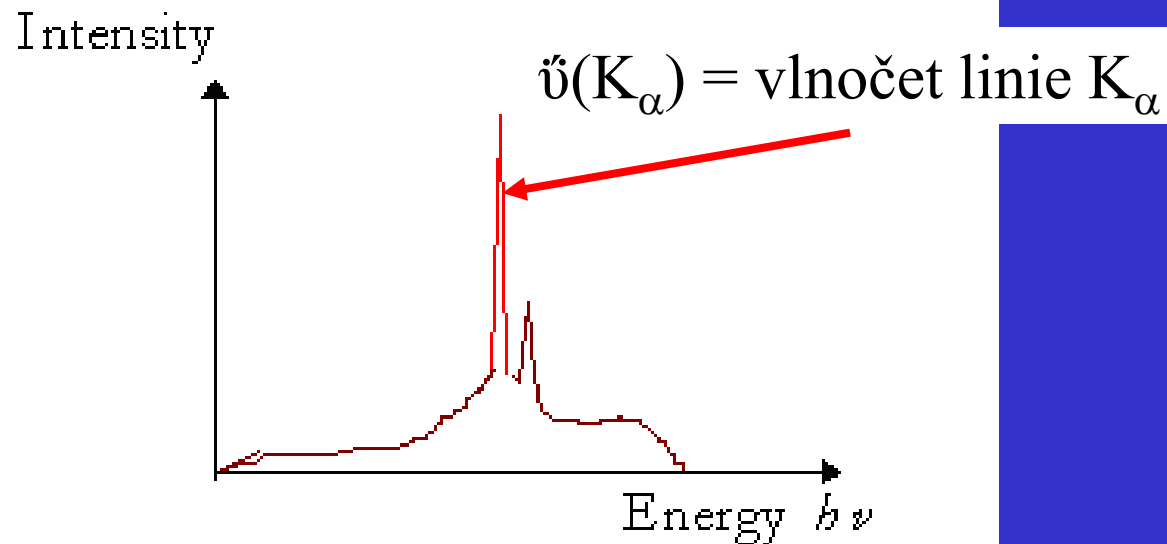
Vlnová délka, Å

# Dva druhy Rentgenova záření



# Moseleyho zákon

Target Material Dependent Lines of X-rays.



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

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



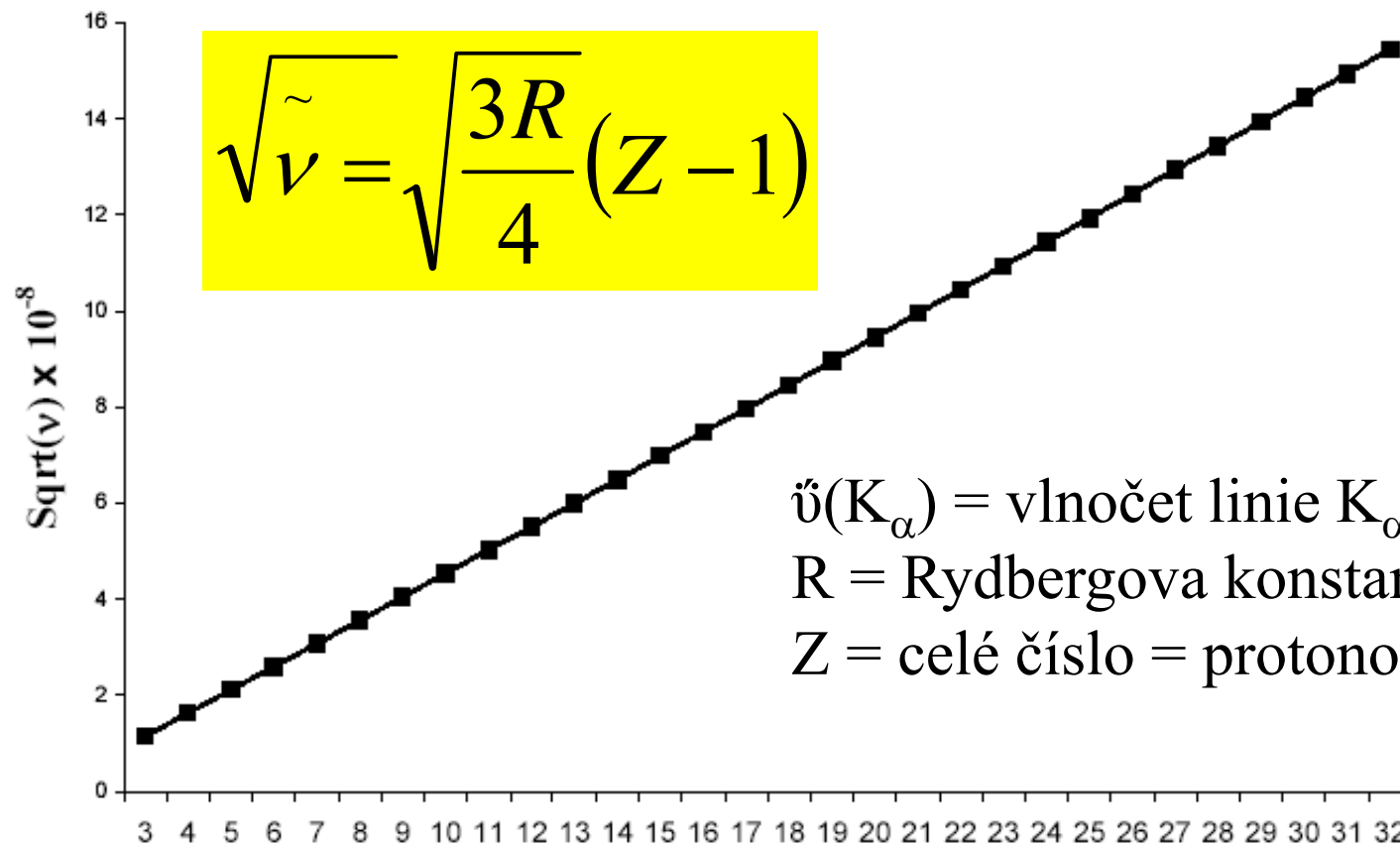
Henry Moseley  
(1887 - 1915)

Dobrovolník

Zabit ostřelovačem  
u Gallipoli, nedostal  
proto NP 1915

# Moseleyho zákon

X-Ray Frequencies vs. Atomic Number



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

Protonové číslo

## Moseleyho zákon

1913

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)

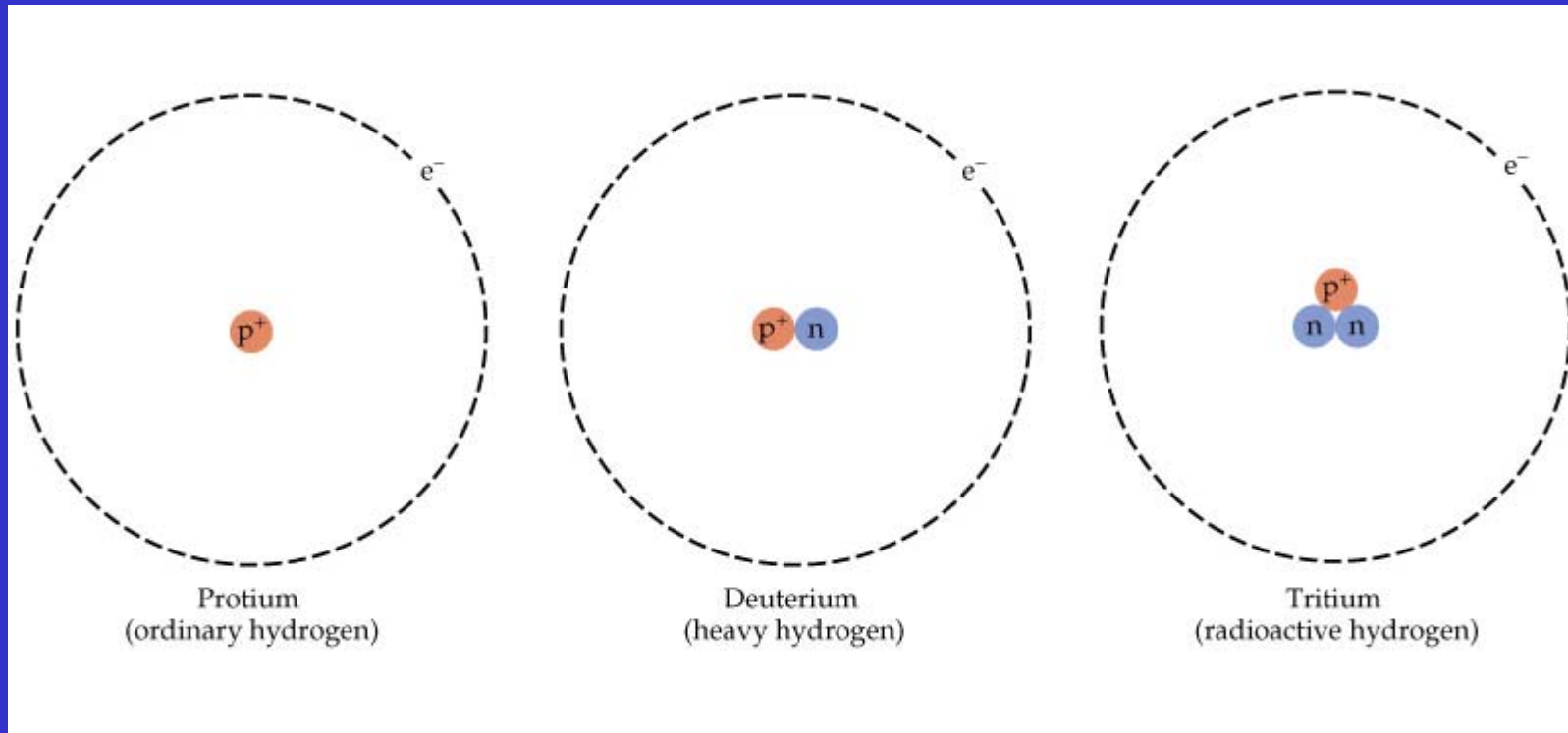
Ukázal, že je 15 lanthanoidů od La po Lu

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



Protium  
(ordinary hydrogen)

Deuterium  
(heavy hydrogen)

Tritium  
(radioactive hydrogen)



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)

Platné číslice u atomových hmotností?

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

# Hmotnostní spektrometrie

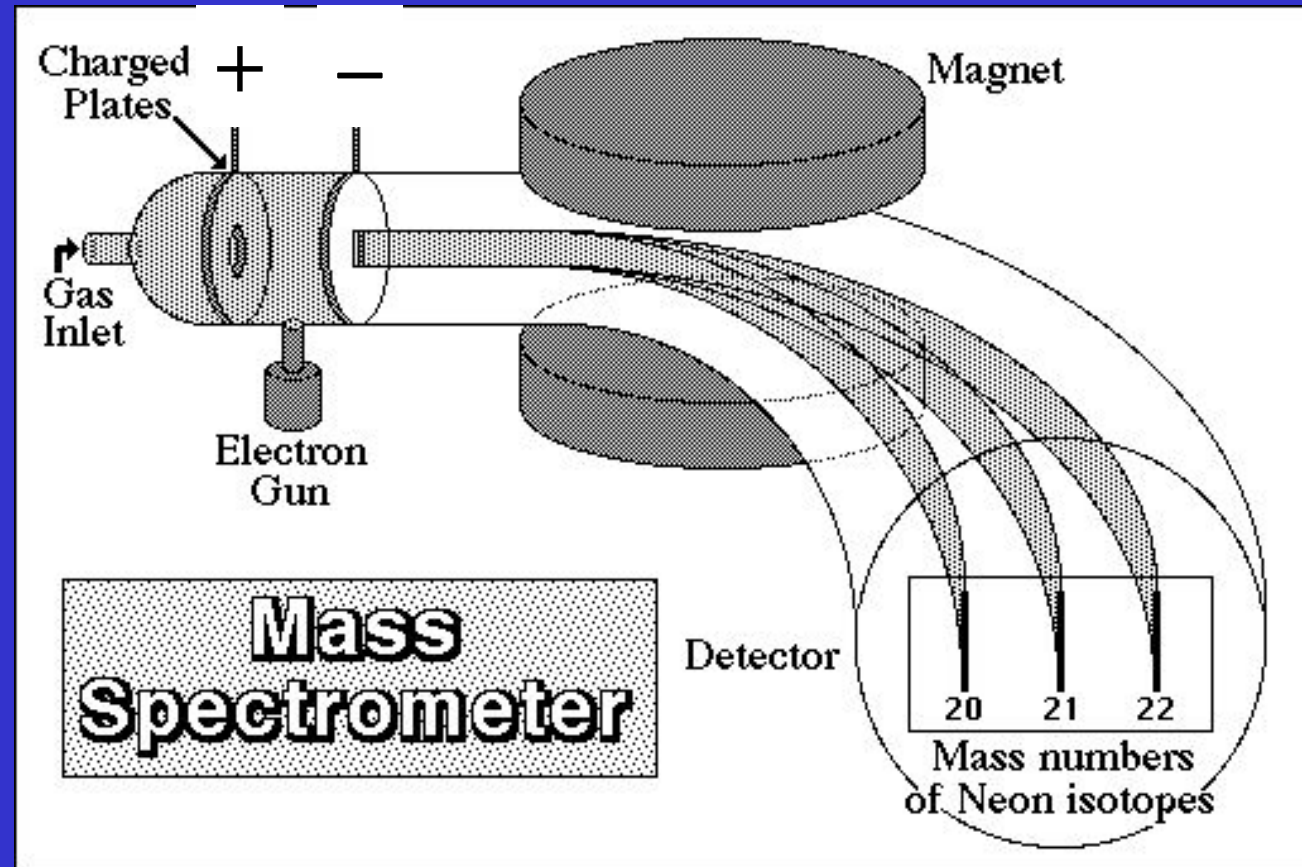


J. J. Thomson  
objevil dva  
izotopy Ne

$^{20}\text{Ne}$  90,48%

$^{21}\text{Ne}$  0,27%

$^{22}\text{Ne}$  9,25%



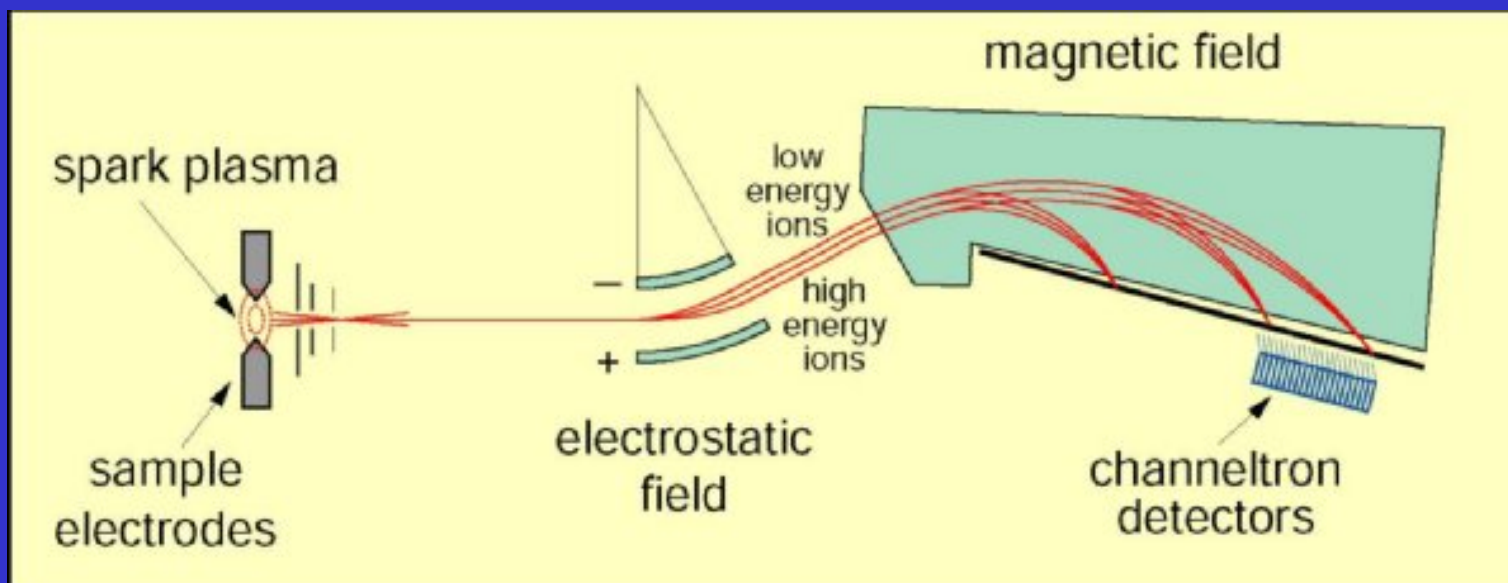
Nakresli si hmotnostní spektrum Neonu!

# Hmotnostní spektrometrie

3 části hmotnostního spektrometru

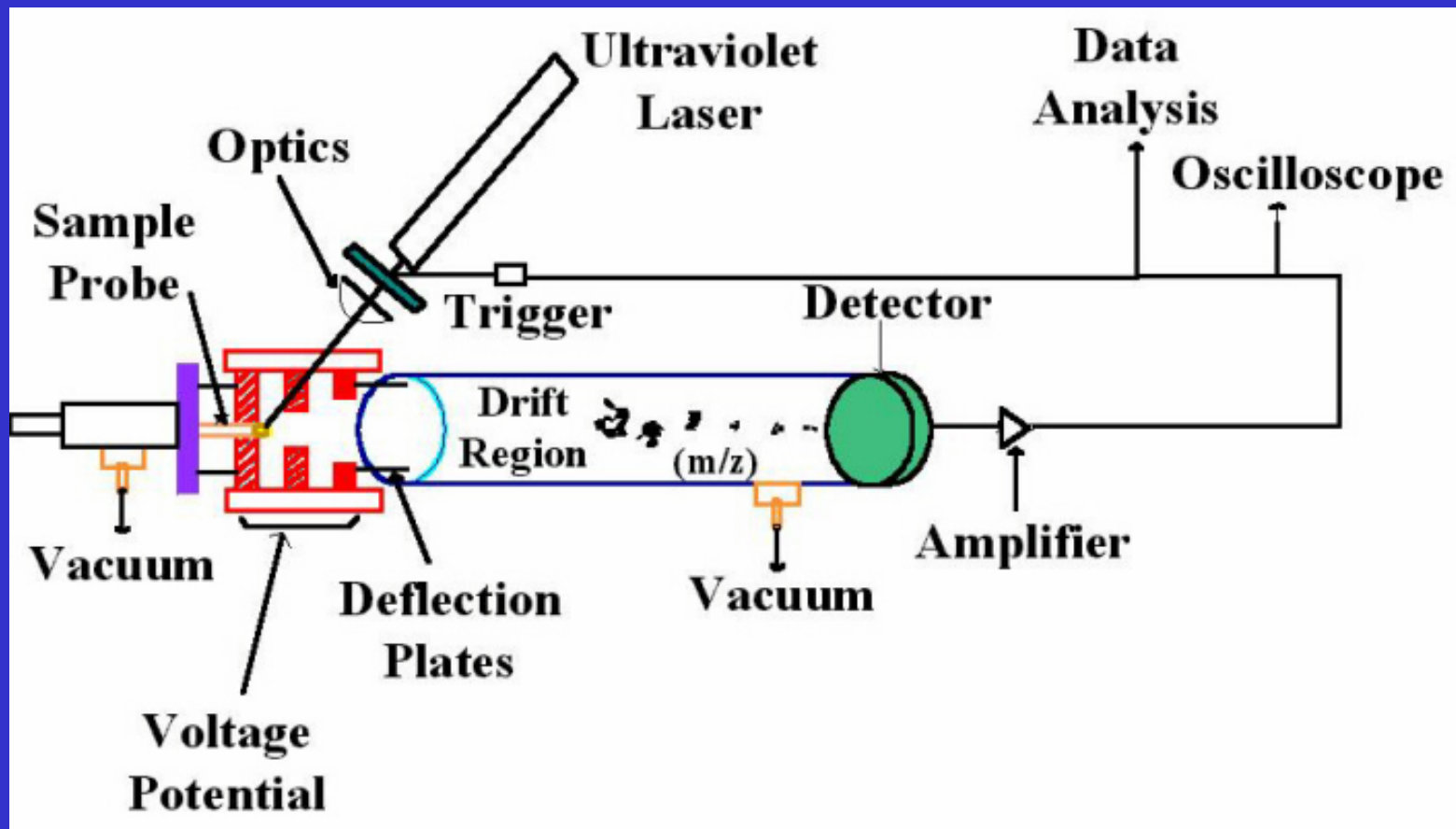
1. Ionizace vzorku

2. Rozdělení iontů podle  $m/z$



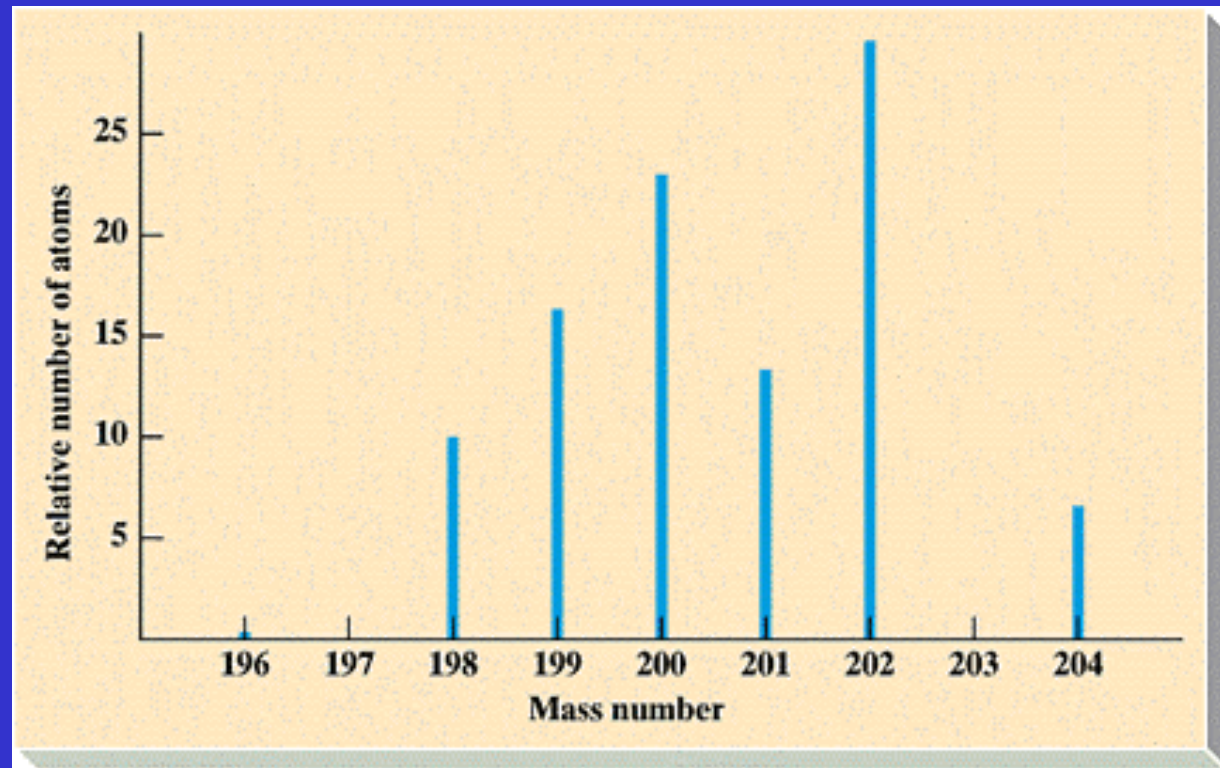
3. Detekce počtu iontů  
pro jednotlivé  $m/z$

# Hmotnostní spektrometrie TOF (Time-of-flight)

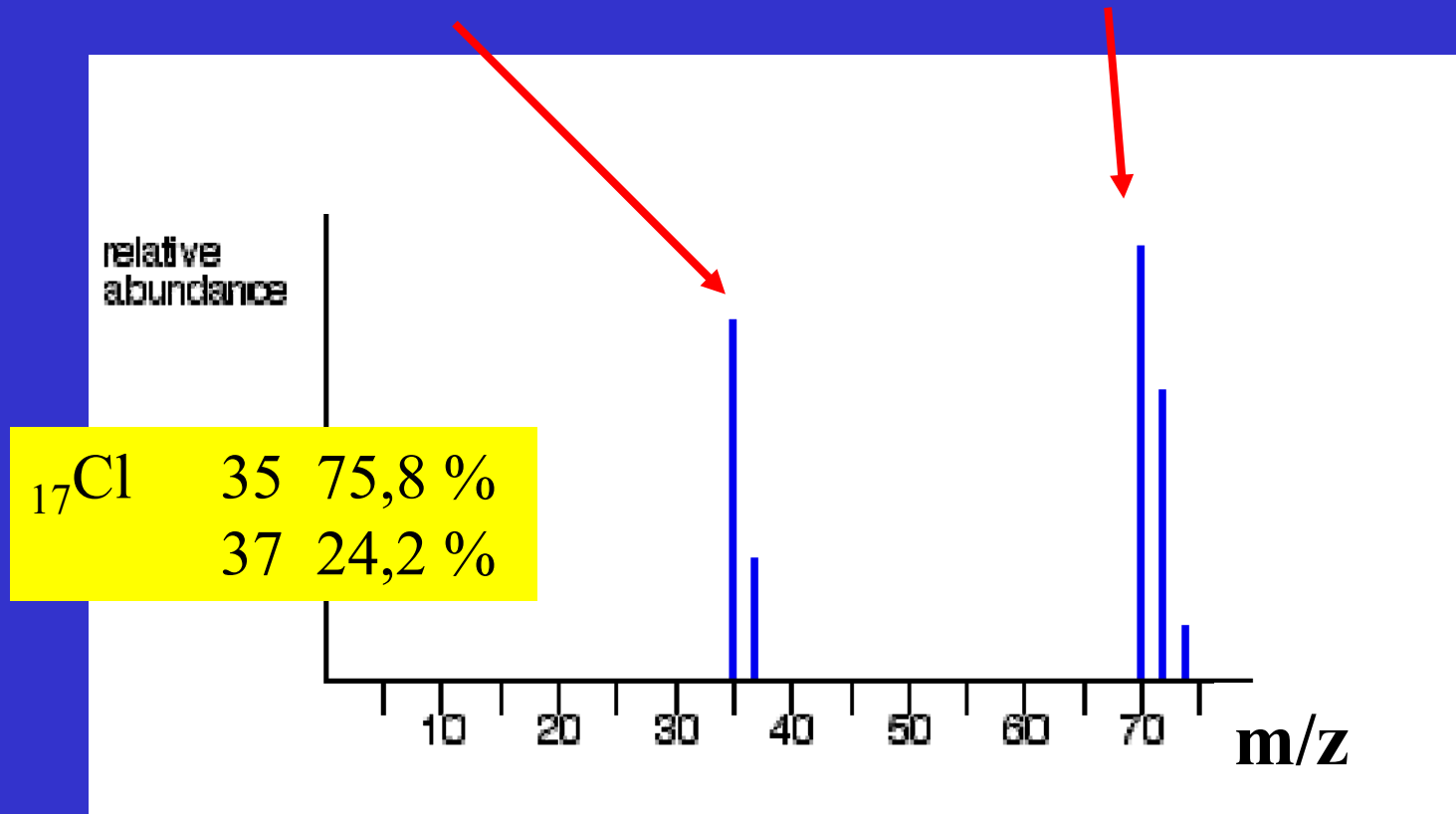


## Hmotnostní spektrum Hg

${}^{80}\text{A}\text{Hg}$	%
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>



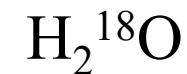
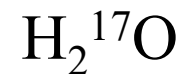
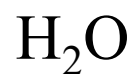
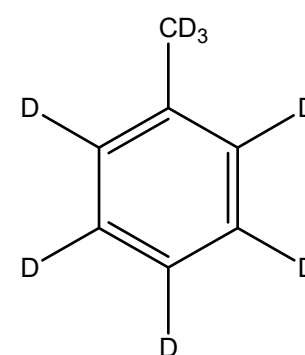
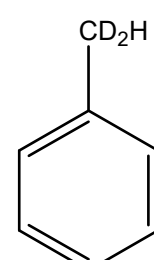
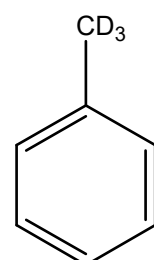
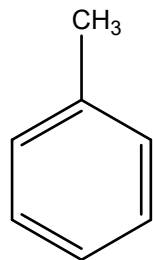
# Izotopology a Izotopomery

## Izotopology

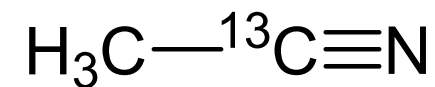
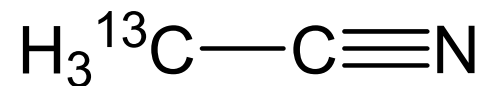
různé  
izotopické  
složení

## Izotopomery

stejně  
izotopické  
složení, různá  
místa v  
molekule



Která je nejdražší?





## Izotopická substituce

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

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

## 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 (stejně objemy)

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  $^{12}C$

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

$= 1/12 \text{ hmotnosti atomu nuklidu } ^{12}C$

$1 \text{ amu} = 1,6606 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

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

$m = 12 \times 1,6606 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 1,9927 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$

**Hmotnost 1 molu  $^{12}C$  je 12 g přesně (Počet platných číslic?)**<sub>27</sub>

**Atomární úroveň  
1 atom**

Atomová hmotnostní jednotka,  
 $u = 1,6606 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

$$M_r = \frac{m_M}{u}$$

Relativní molekulová hmotnost,  $M_r$ , bezrozměrná

**Molární úroveň  
1 mol**

Počet částic,  $N$   
 $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

$$\frac{N}{N_A} = n = \frac{m}{M_m}$$

Hmotnost,  $m$ , g  
Molární hmotnost,  $M_m$ ,  $\text{g mol}^{-1}$

$$n = \frac{N}{N_A}$$

Látkové množství,  $n$ , mol

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

## Relativní atomová hmotnost

**Nuklidová hmotnost** = hmotnost čistého izotopu

**Hmotnost 1 atomu  $^{12}\text{C}$  je 12 amu (definice)**

$$m(\text{C}) = 12 \times 1,6606 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 1,9927 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

**Relativní atomová hmotnost** [bezrozměrná]

$$1 \text{ amu} = 1,6606 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

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

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

$$m = 1,9927 \cdot 10^{-26} \text{ kg} \times N_{\text{A}} = 0,012 \text{ kg mol}^{-1}$$

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

## Relativní atomová hmotnost

**Nuklidová hmotnost** = hmotnost čistého izotopu

Hmotnost 1 atomu nuklidu vodíku  $^1\text{H}$   $m = 1,67355 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

**Relativní atomová hmotnost** [bezrozměrná]

1 amu =  $1,6606 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

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

**Relativní atomová hmotnost**  $^1\text{H} = 1,0078$

**Hmotnost 1 molu**  $^1\text{H}$

$m = 1,67355 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \times N_A = 0,0010078 \text{ kg mol}^{-1}$

## Střední atomová hmotnost

**Střední atomová hmotnost prvku** = průměr hmotností izotopů vážený přirozeným zastoupením

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

$$A_{\text{str}} = 95,94$$

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

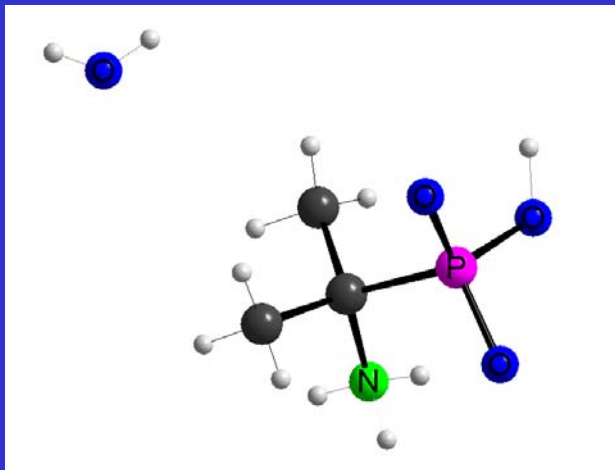
Výpočet  $M_r$  ze vzorce

$$M_r(\text{CO}_2) = A_r(\text{C}) + 2 \times A_r(\text{O}) = 44,01$$

$$\begin{aligned} M_r(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) &= \\ &= A_r(\text{Cu}) + A_r(\text{S}) + (4 + 5) \times A_r(\text{O}) + 10 \times A_r(\text{H}) \\ &= 249,68 \end{aligned}$$

$$\text{Molární hmotnost } \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 249,68 \text{ g mol}^{-1}$$

## Výpočet % složení ze vzorce



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

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

$$+ 1 \times A_r(\text{P}) + 1 \times A_r(\text{N}) = 157,11$$

$$M_r(\text{C}_3\text{H}_{12}\text{O}_4\text{PN}) = 157,11 \dots\dots\dots 100\%$$

$$3 \times A_r(\text{C}) \dots\dots\dots 22,92\%$$

$$12 \times A_r(\text{H}) \dots\dots\dots 7,70\%$$

$$4 \times A_r(\text{O}) \dots\dots\dots 40,74\%$$

$$1 \times A_r(\text{P}) \dots\dots\dots 19,72\%$$

$$1 \times A_r(\text{N}) \dots\dots\dots 8,92\%$$

## Výpočet empirického vzorce

Vypočítejte stechiometrický vzorec sloučeniny, která se skládá z 26,58% K, 35,35% Cr a 38,07% O.

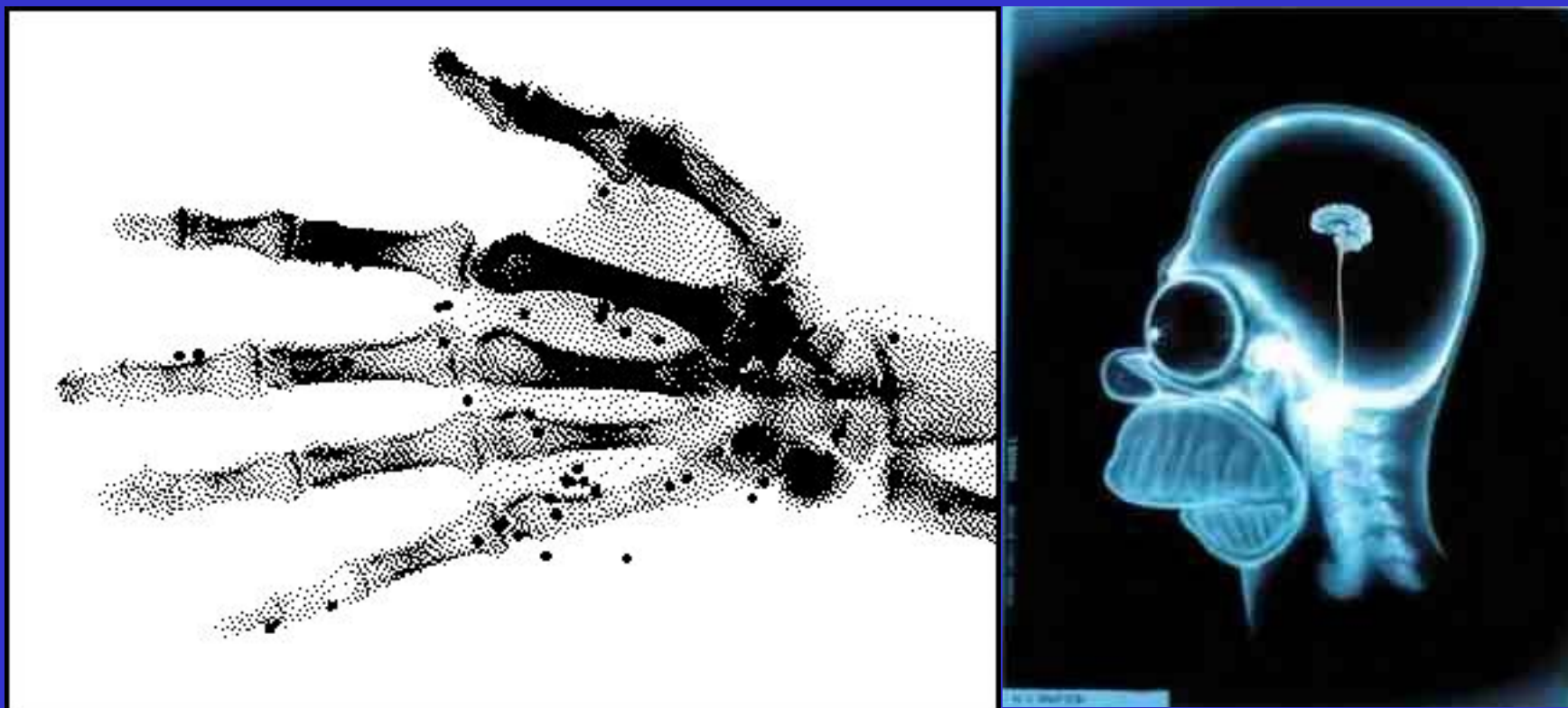
Hledáme stechiometrické koeficienty  $x$ ,  $y$ ,  $z$  ve vzorci  $K_xCr_yO_z$   
= Hledáme látková množství K, Cr a O

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

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



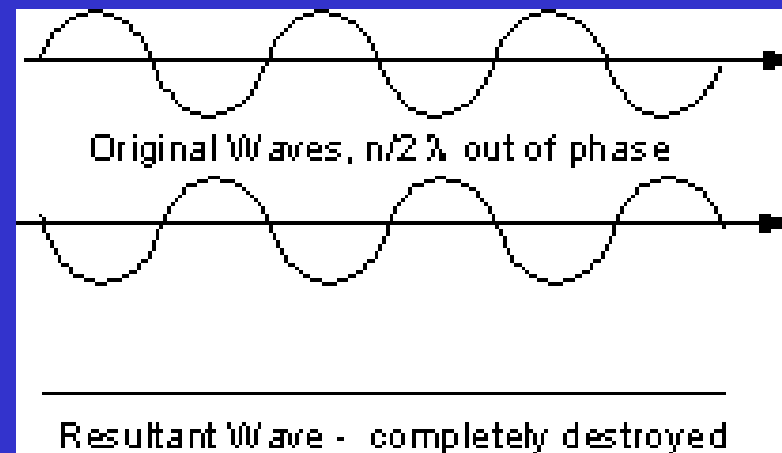
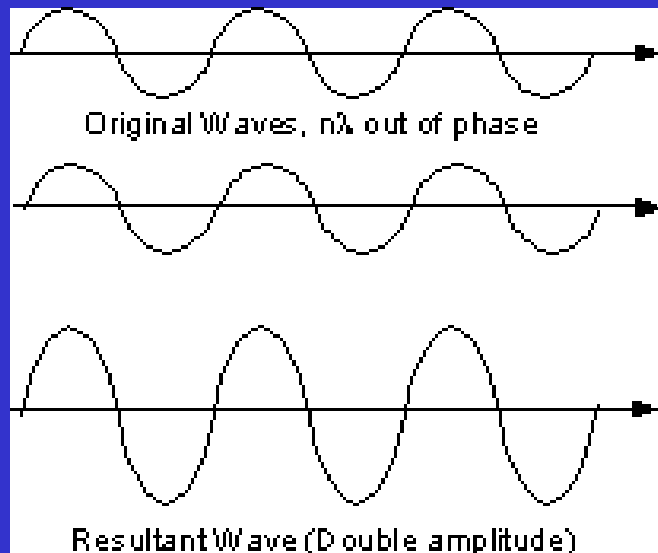
# Rentgenovo záření v medicíně a chemii



# Difrakce

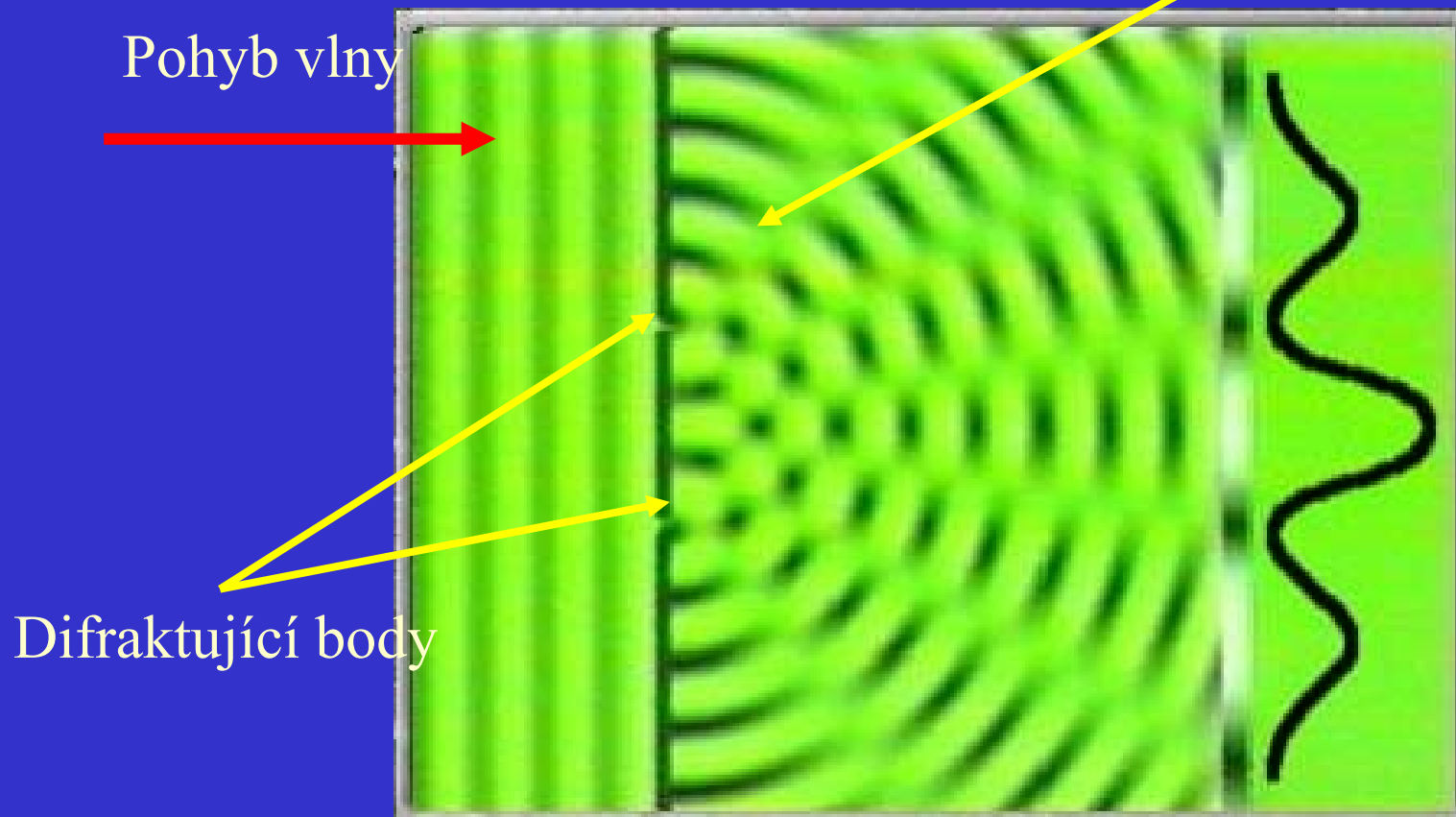
**Spektroskopie** – energetické hladiny, interpretace poskytne informace o vazebných parametrech

**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



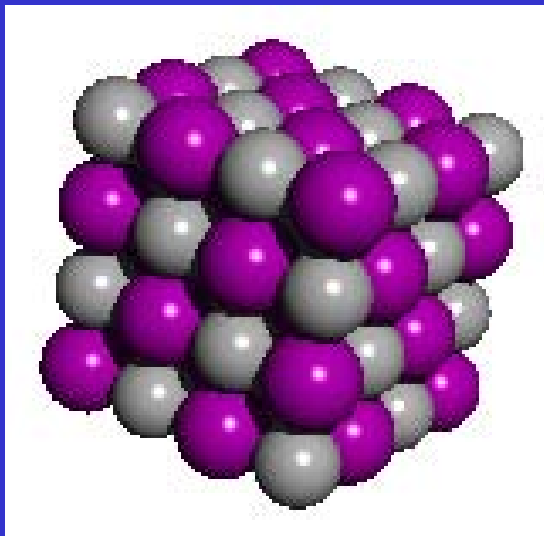


# Difrakce

1912 Difrakční experiment

Přirozená mřížka = krystal, např. LiF, pravidelné uspořádání atomů

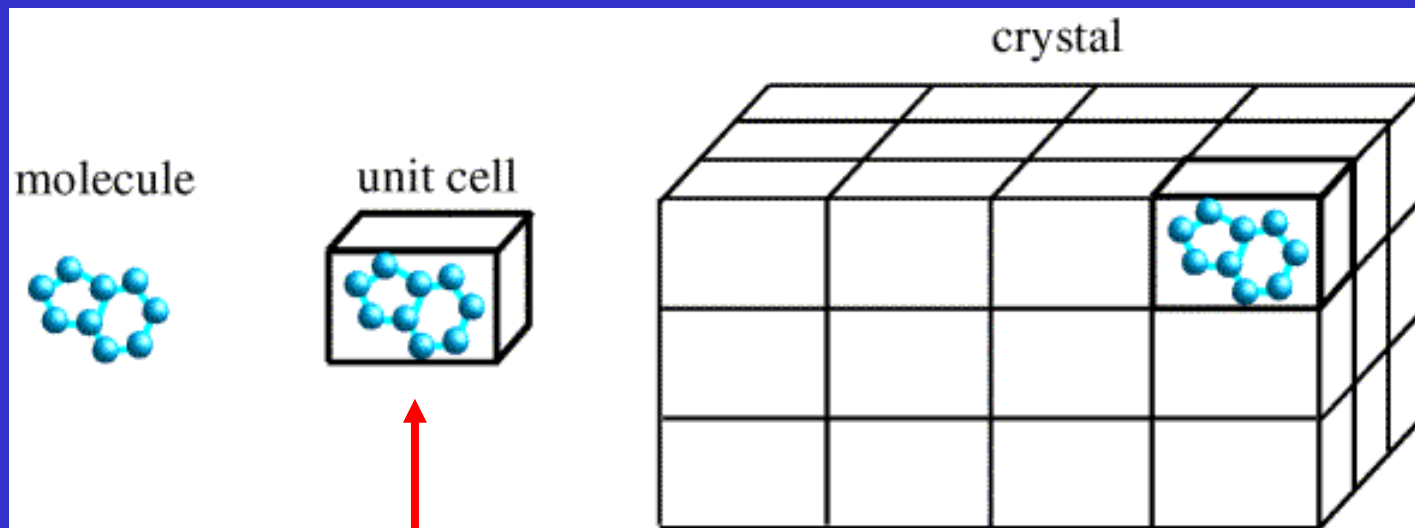
Vzdálenosti rovin (řádově jednotky Å) jsou srovnatelné s vlnovou délkou rentgenova záření



Max von Laue  
(1879 - 1960)

NP za fyziku 1914 41

# Krystal



Základní buňka

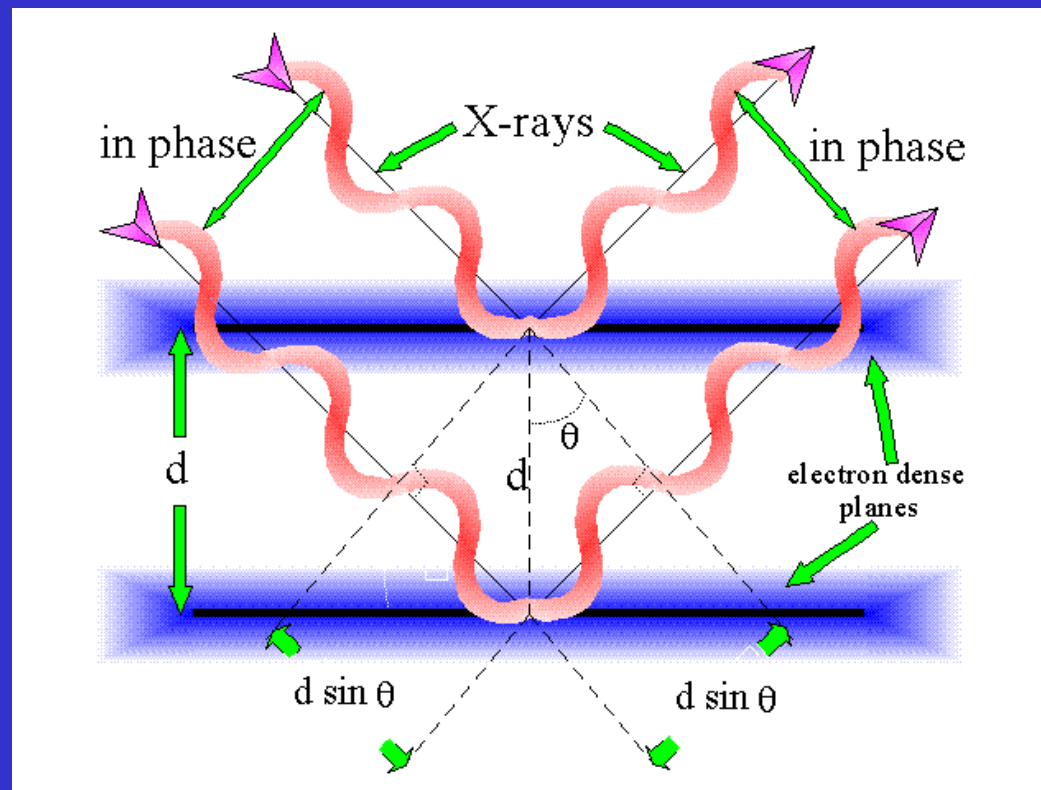
# Braggův zákon



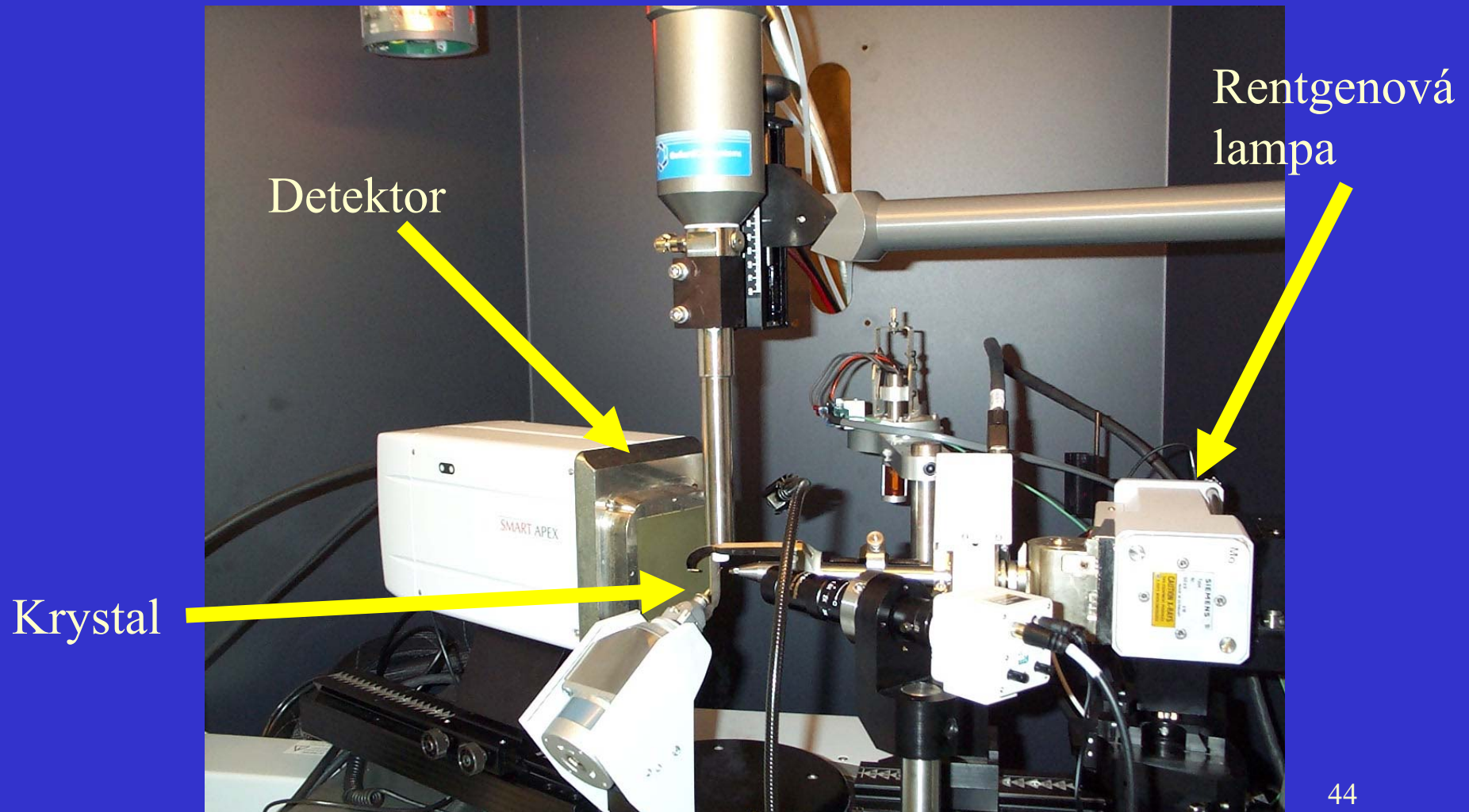
$$2 d \sin \theta = n \lambda$$

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

Difrakce na krystalových rovinách



# Rentgenová strukturní analýza



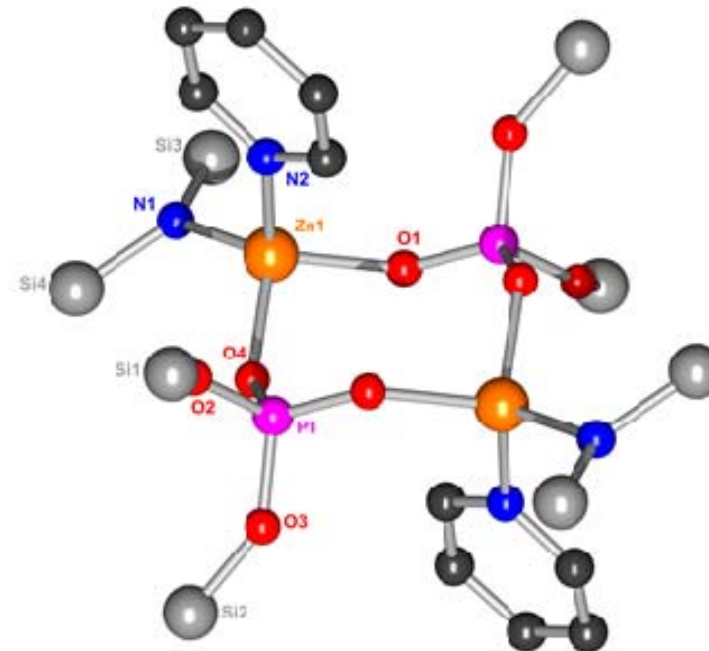
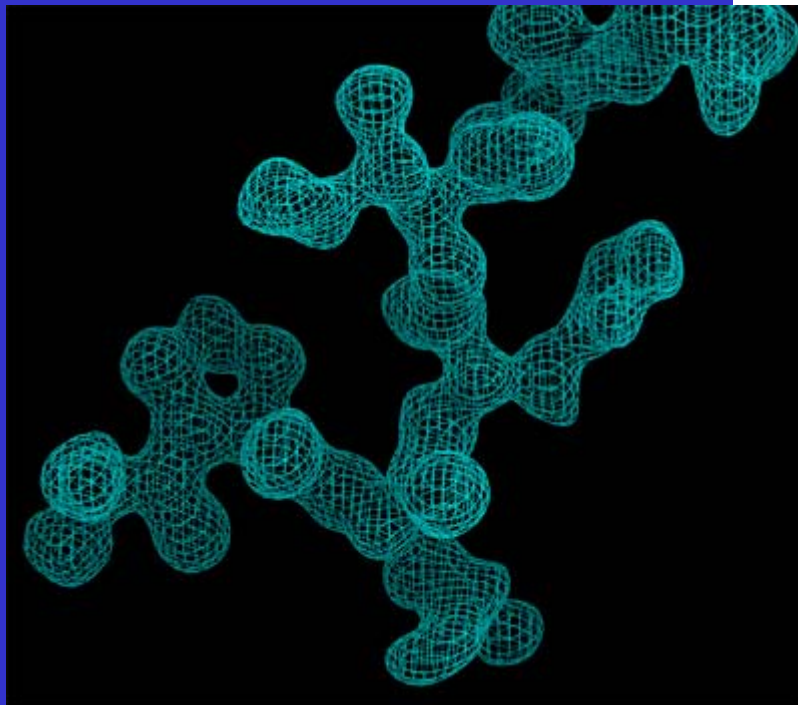
# Rentgenová strukturní analýza

Mapa elektronové hustoty

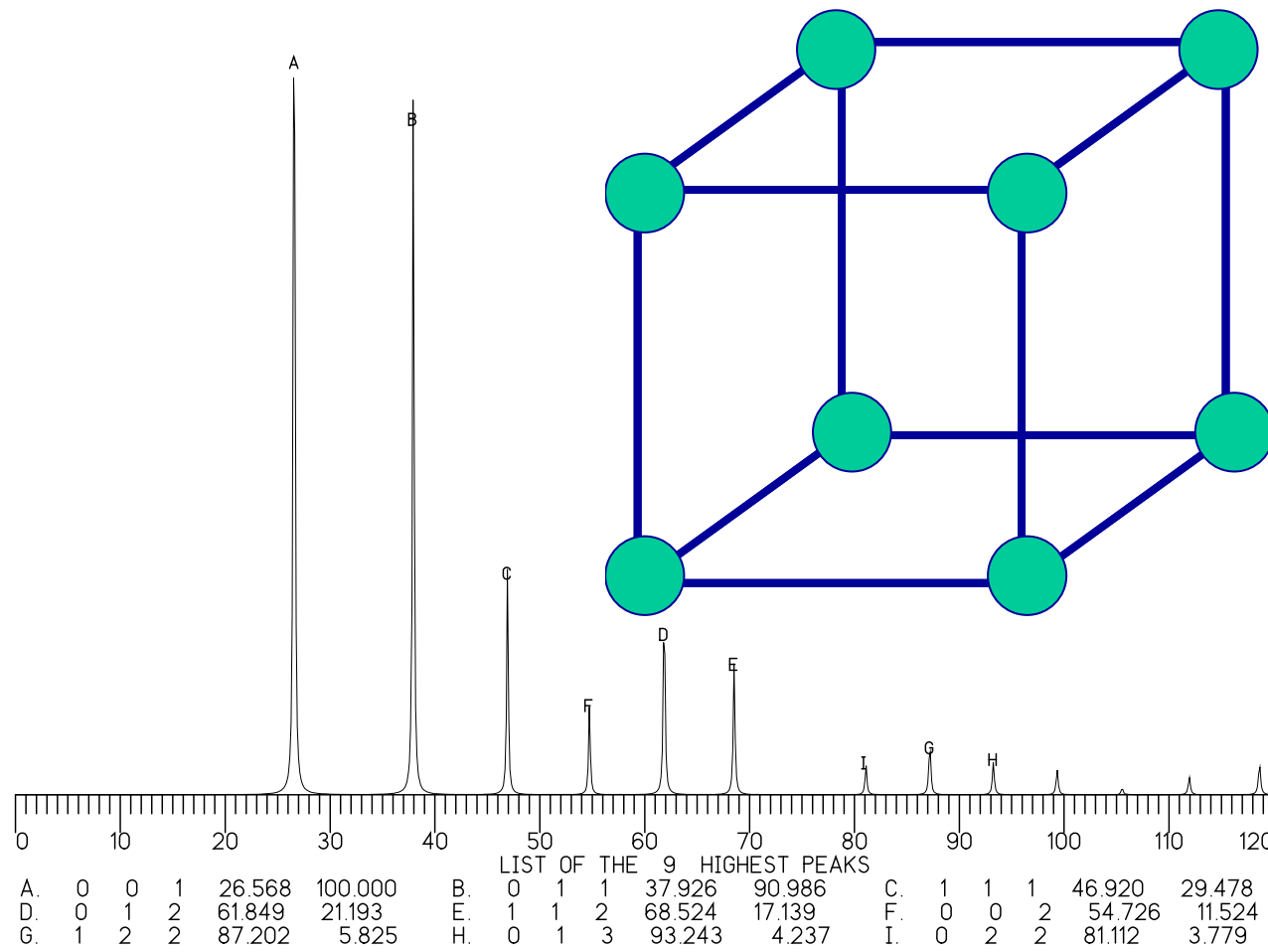
Polohy atomů v elementární buňce

Vazebné délky a úhly

Vibrace



# Rentgenová prášková difrakce - Po



# NMR – nukleární magnetická resonance



Národní NMR centrum  
Josefa Dadoka

Jaderný spin,  $I$

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

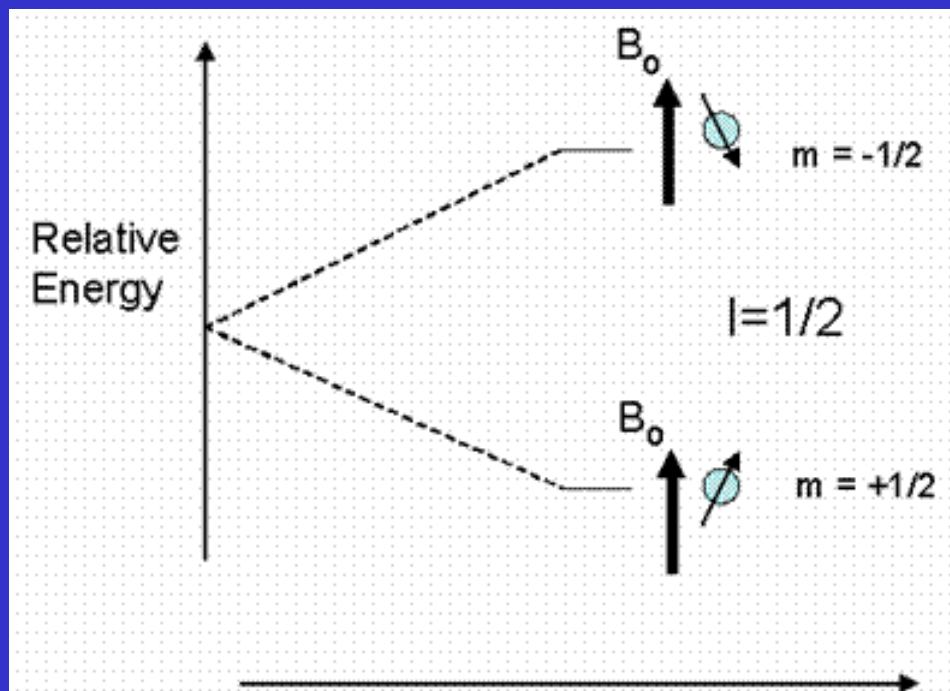
$I = \frac{1}{2}$  :  $n$ ,  $p$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{29}\text{Si}$

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



Magnetické pole 22,3 T

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

# NMR – nukleární magnetická resonance

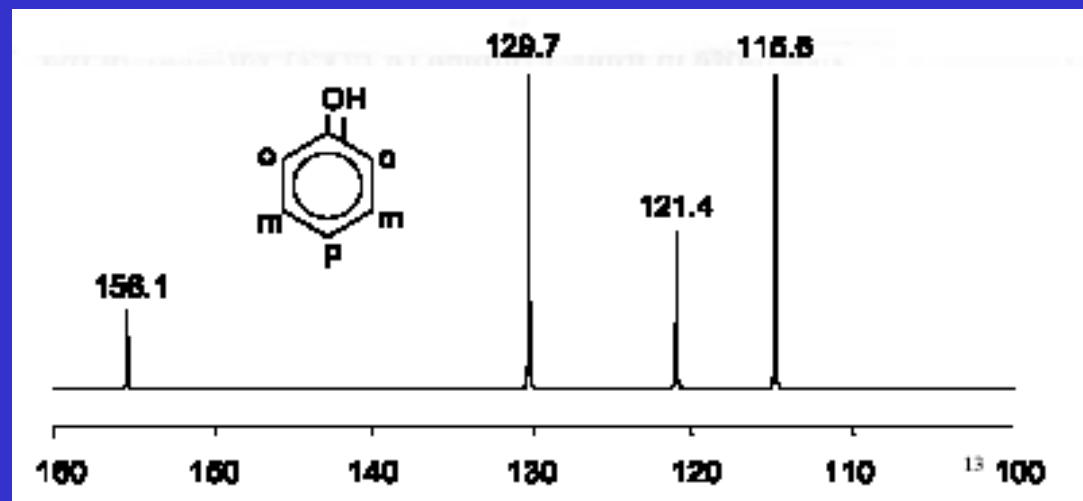
Rozliší

Geometricky (tedy i chemicky) odlišné atomy v molekule

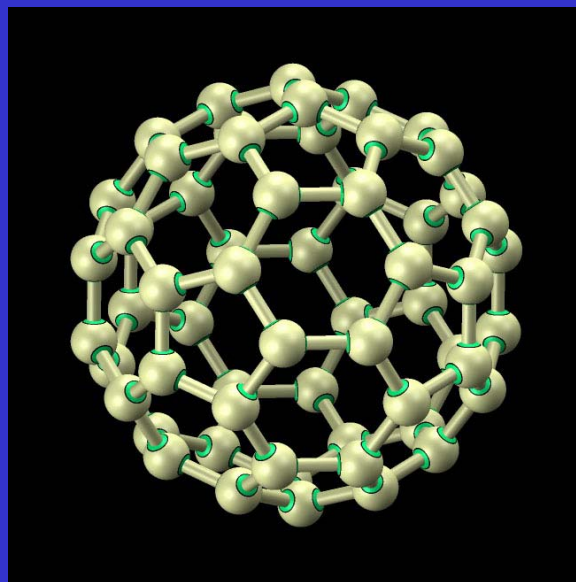
Intenzita signálu odpovídá počtu jader

Z interakcí lze zjistit propojení fragmentů v molekule

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



## NMR – nukleární magnetická resonance



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

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