

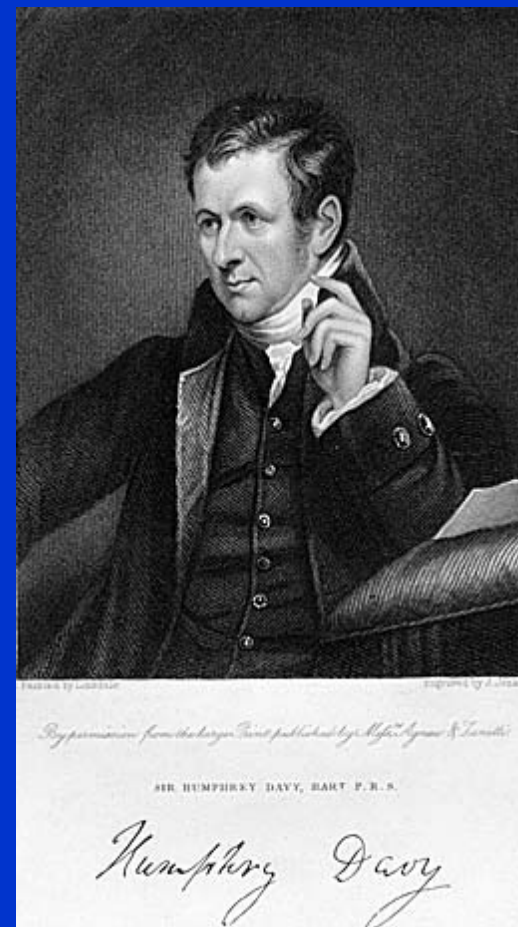
Vývoj znalostí o složení atomu

1807 Sloučeniny jsou drženy pohromadě elektrickými silami.

Elektrolýza taveniny $K_2CO_3 \rightarrow K$

Elektrolýza taveniny $NaCl \rightarrow Na$

Humphry Davy
(1778 - 1829)



Faradayův zákon

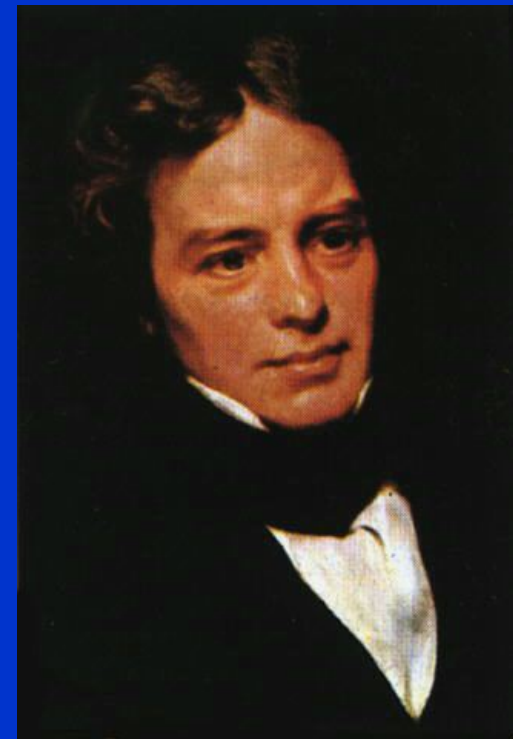
1833 Množství vyloučené látky při elektrolýze je přímo úměrné prošlému náboji

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

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

n molů M^{z+} $Q = I t$

$$m = \frac{MI t}{zF}$$



Michael Faraday
(1791 - 1867) 2

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

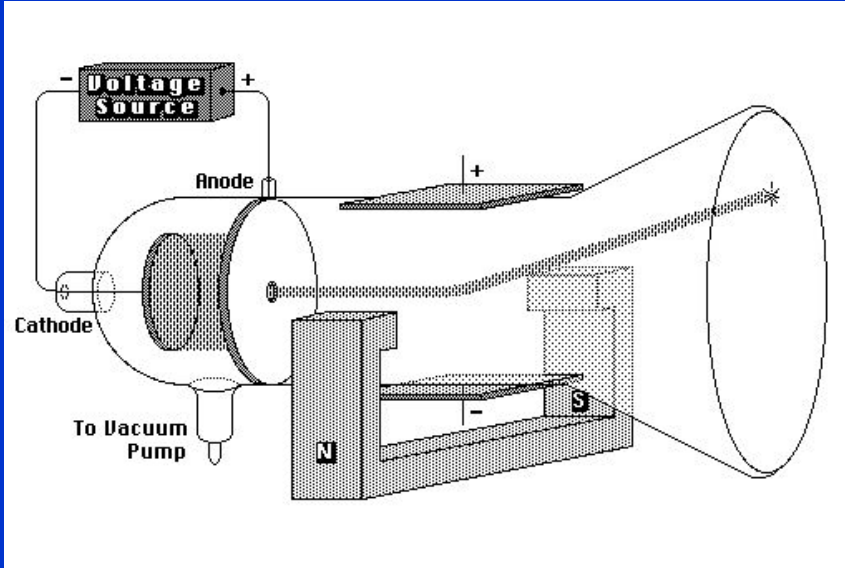
Specifický náboj

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

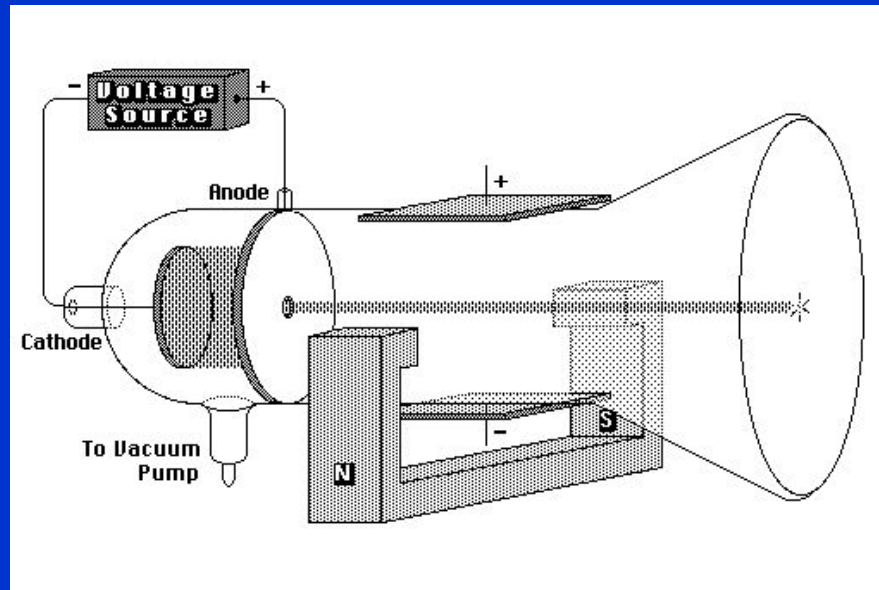
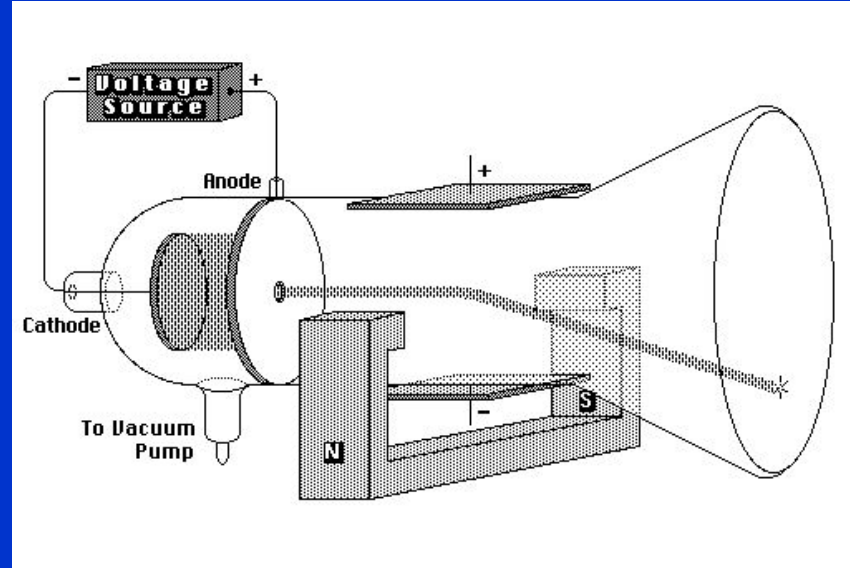
J. J. Thomson
(1856 - 1940)



Elektrické pole



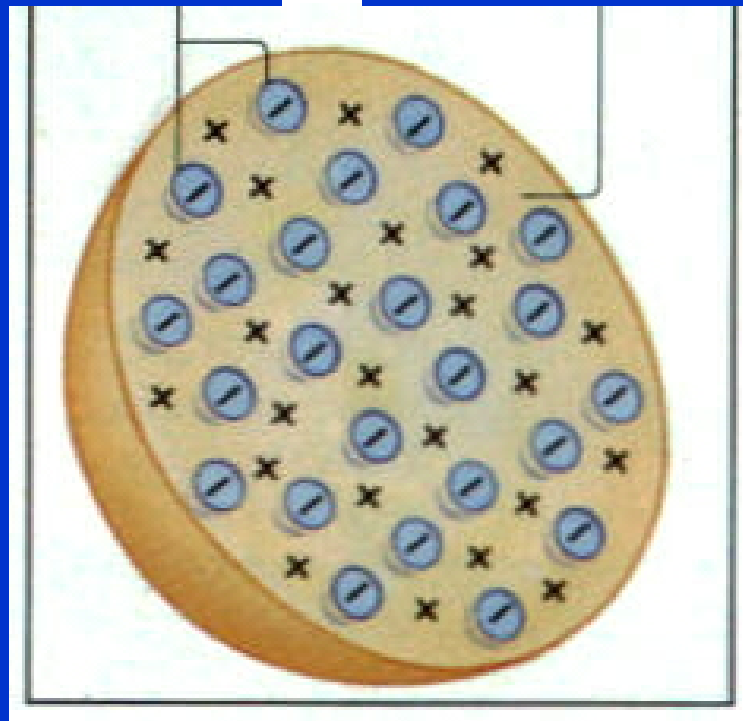
Magnetické pole



Thomsonův model atomu

Elektrony

Kladný náboj rozptýlený



Náboj a hmotnost elektronu

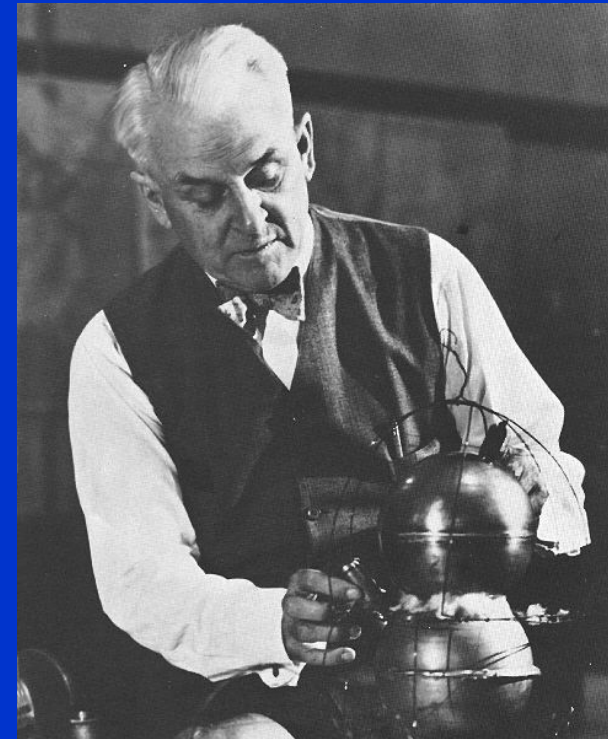
1911 změřil náboj elektronu
Pomocí mlžné komory

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

Elektrický náboj je kvantován

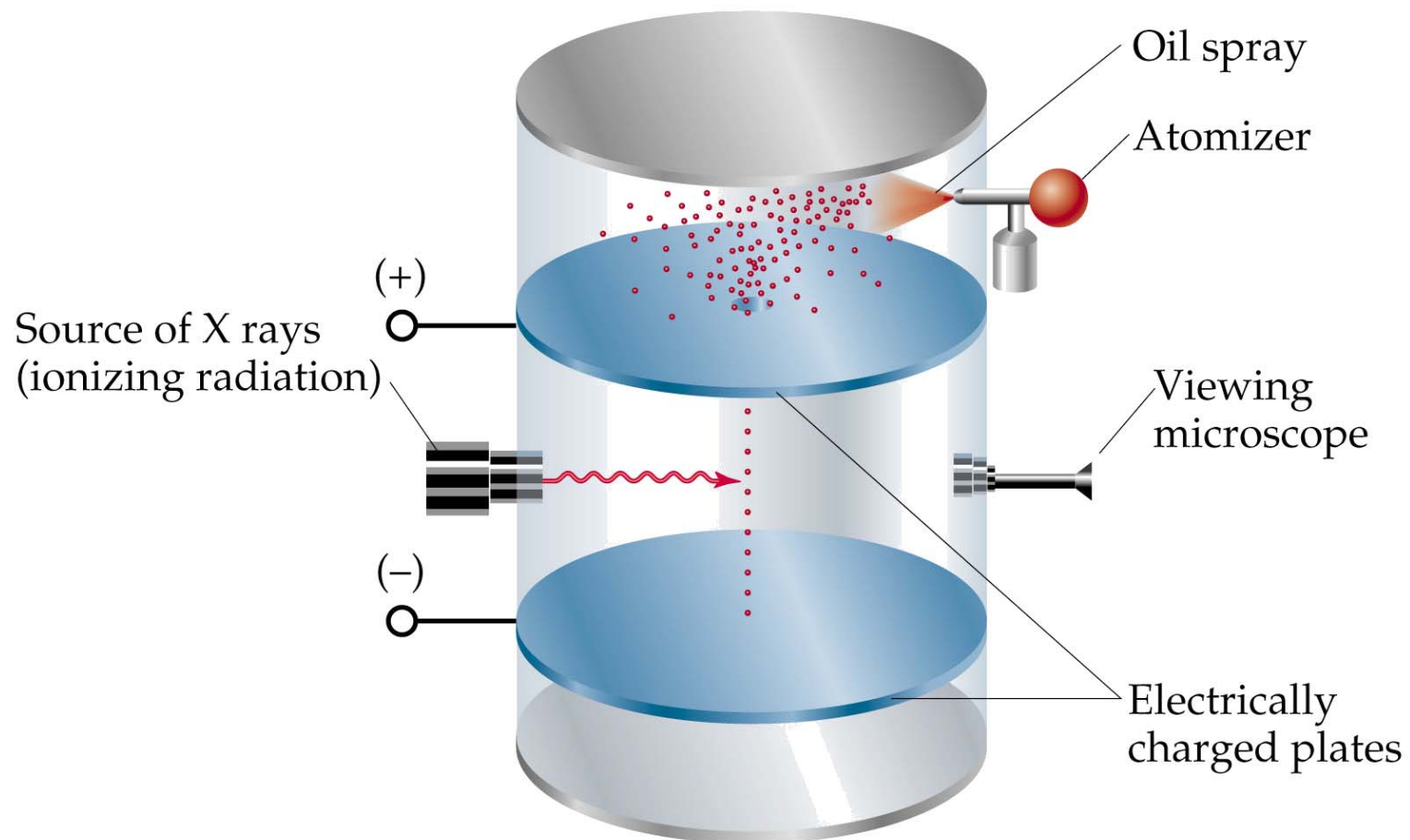
z q a q/m_e vypočetl hmotnost elektronu

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



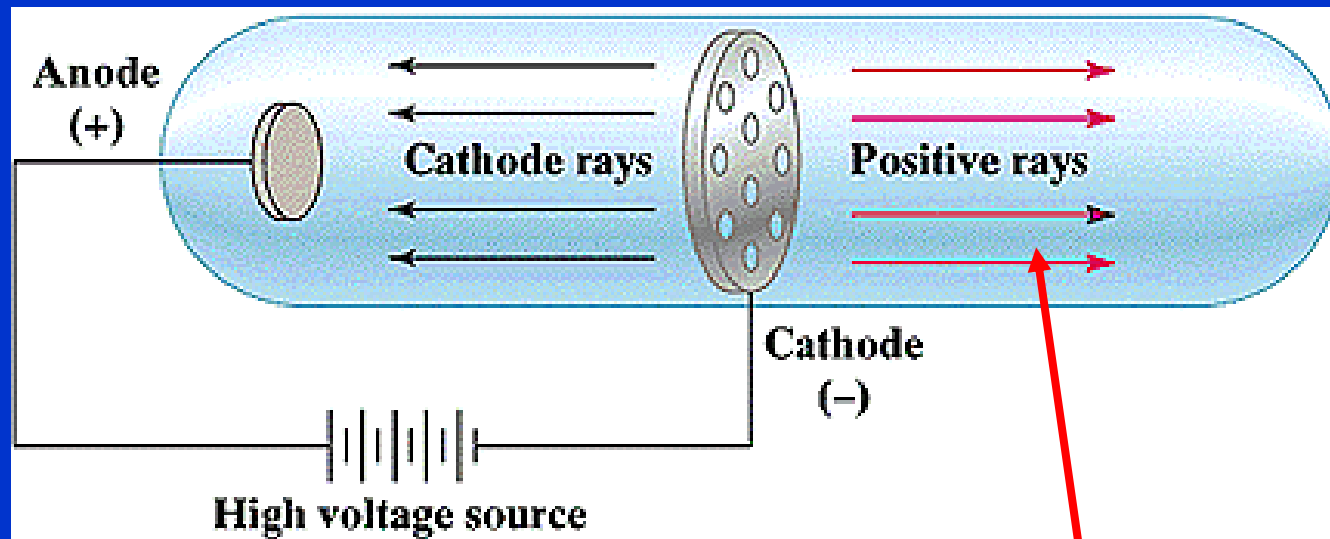
Robert Millikan
(1868 - 1953)
NP za fyziku 1923

Mlžná komora



Anodové (kanálové) paprsky

1886



Proton

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

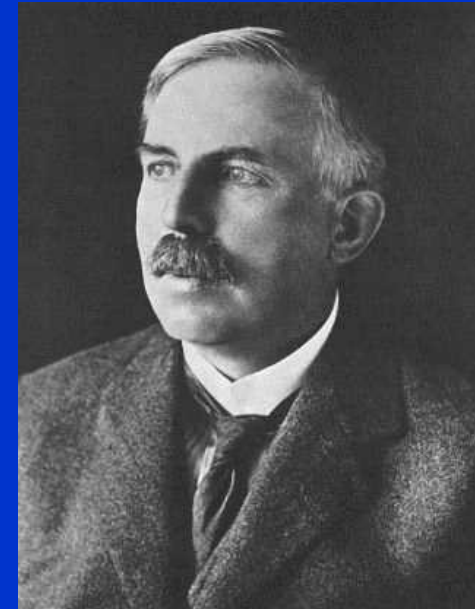
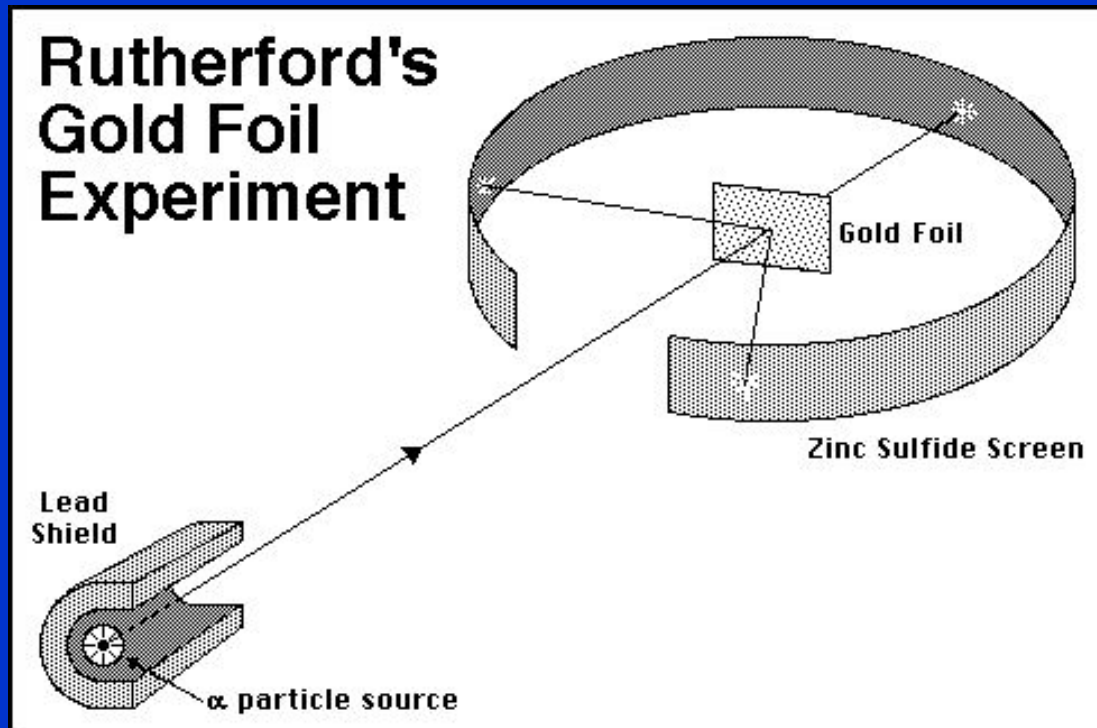
$$m_p = 1.672648 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

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

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

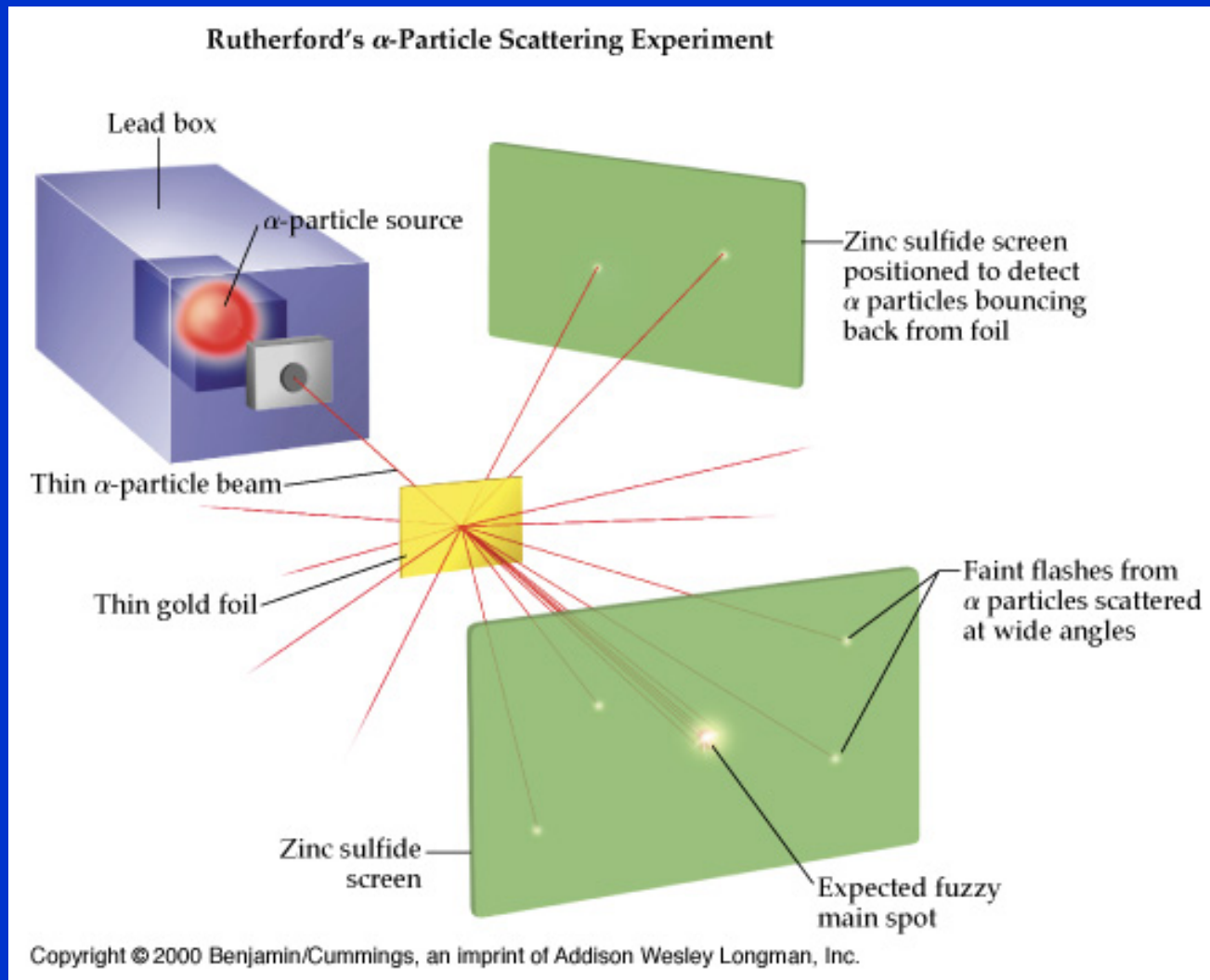
Nukleární model atomu

1911 Rozptyl α částic

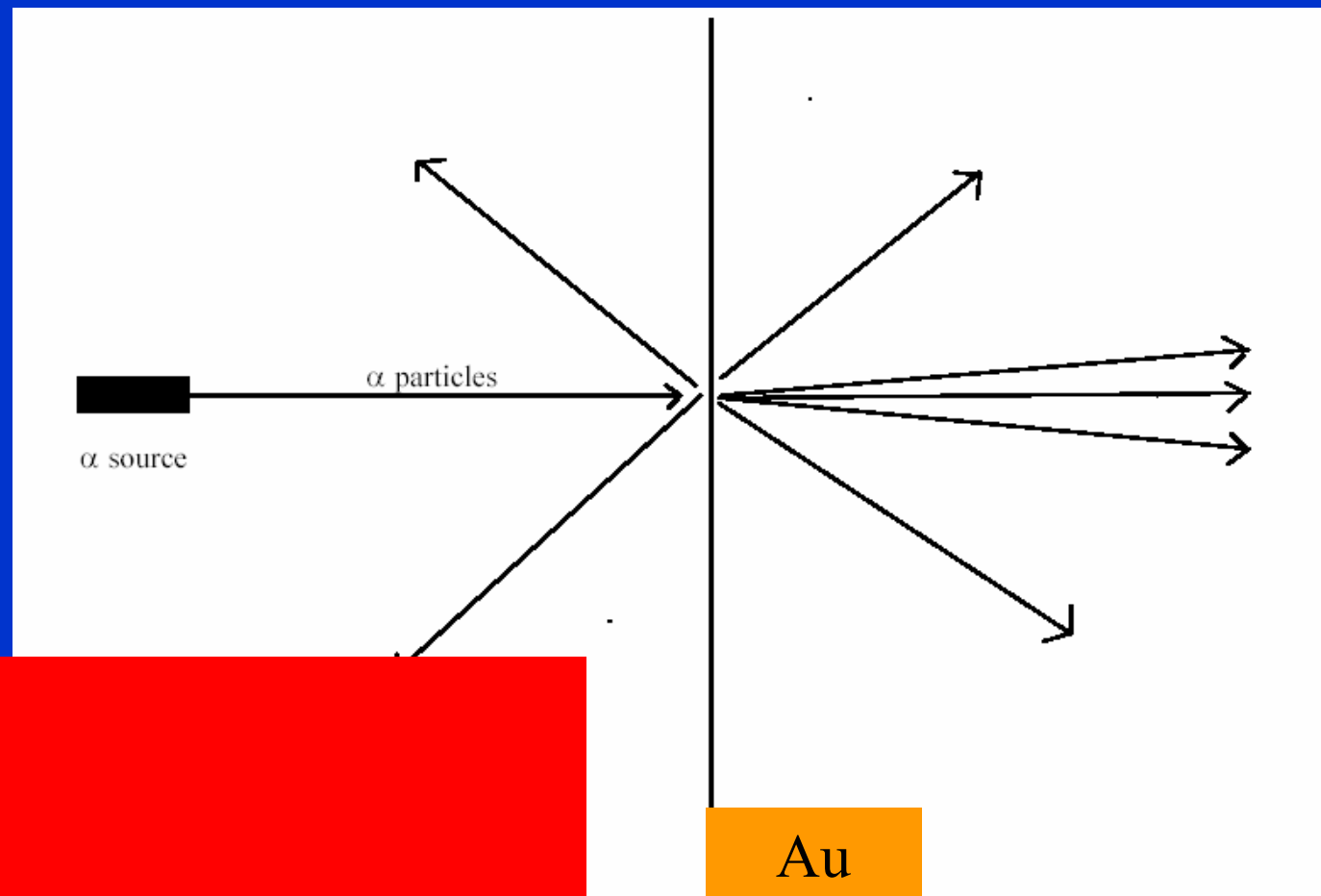


Ernest Rutherford
(1871-1937)
NP za chemii 1908

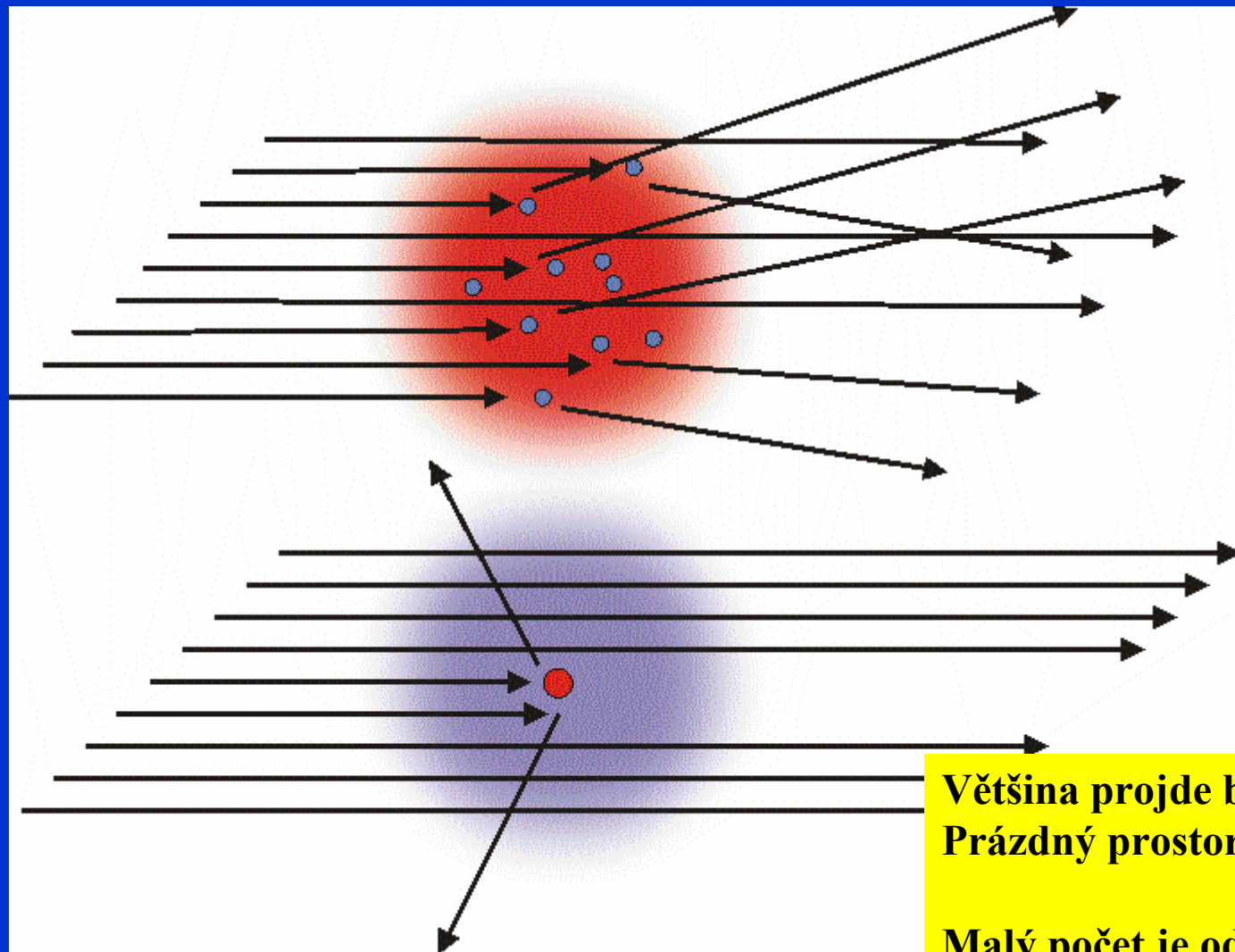
Nukleární model atomu



Rozptyl α částic



Experiment - rozptyl α částic



Model 1

Model 2

**Většina projde bezezměny směru
Prázdný prostor**

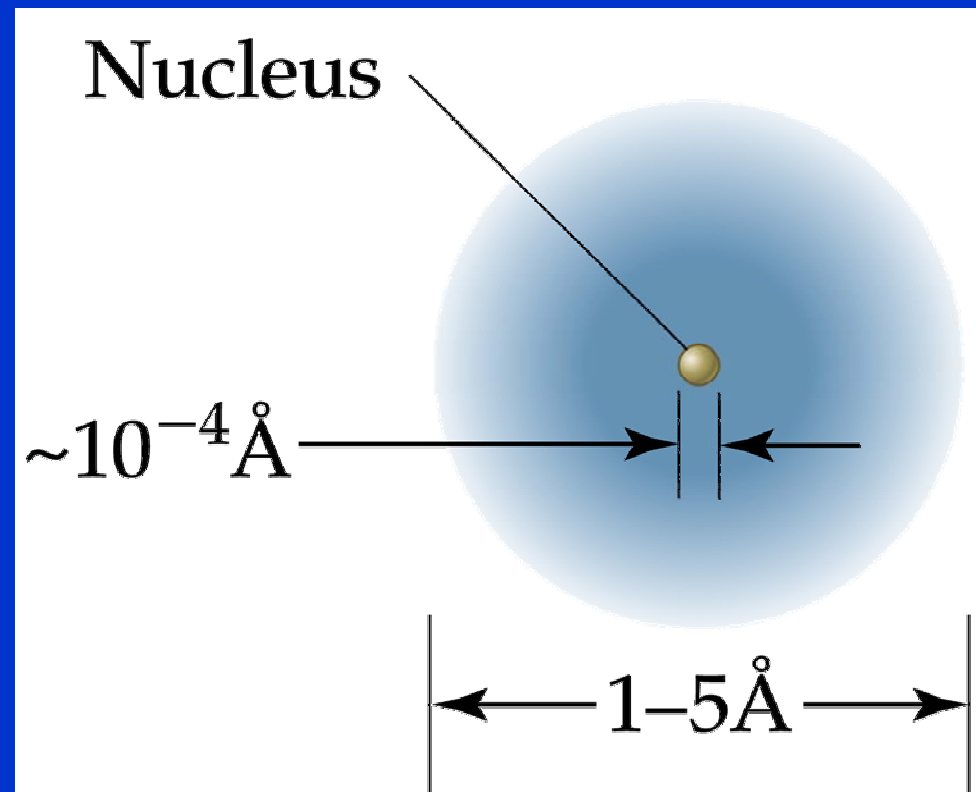
**Malý počet je odražen zpět
Srážka s masivní nabitou částicí = jádro**

Nukleární model atomu

Většinu objemu atomu tvoří oblak negativního náboje s malou hmotností

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

Hmotnost jádra činí 99.9% hmotnosti atomu



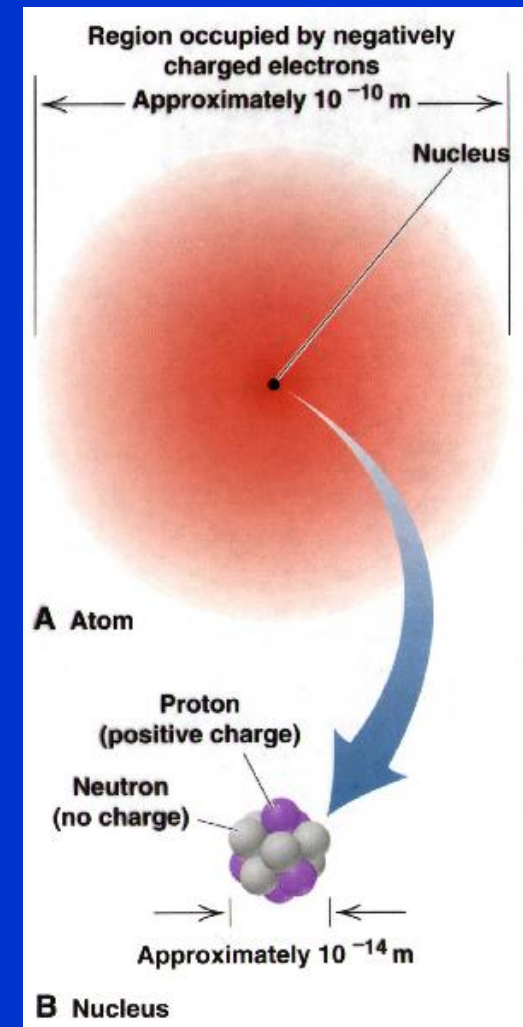
Nukleární model atomu

Průměr atomu $\sim 1 \text{ \AA}$

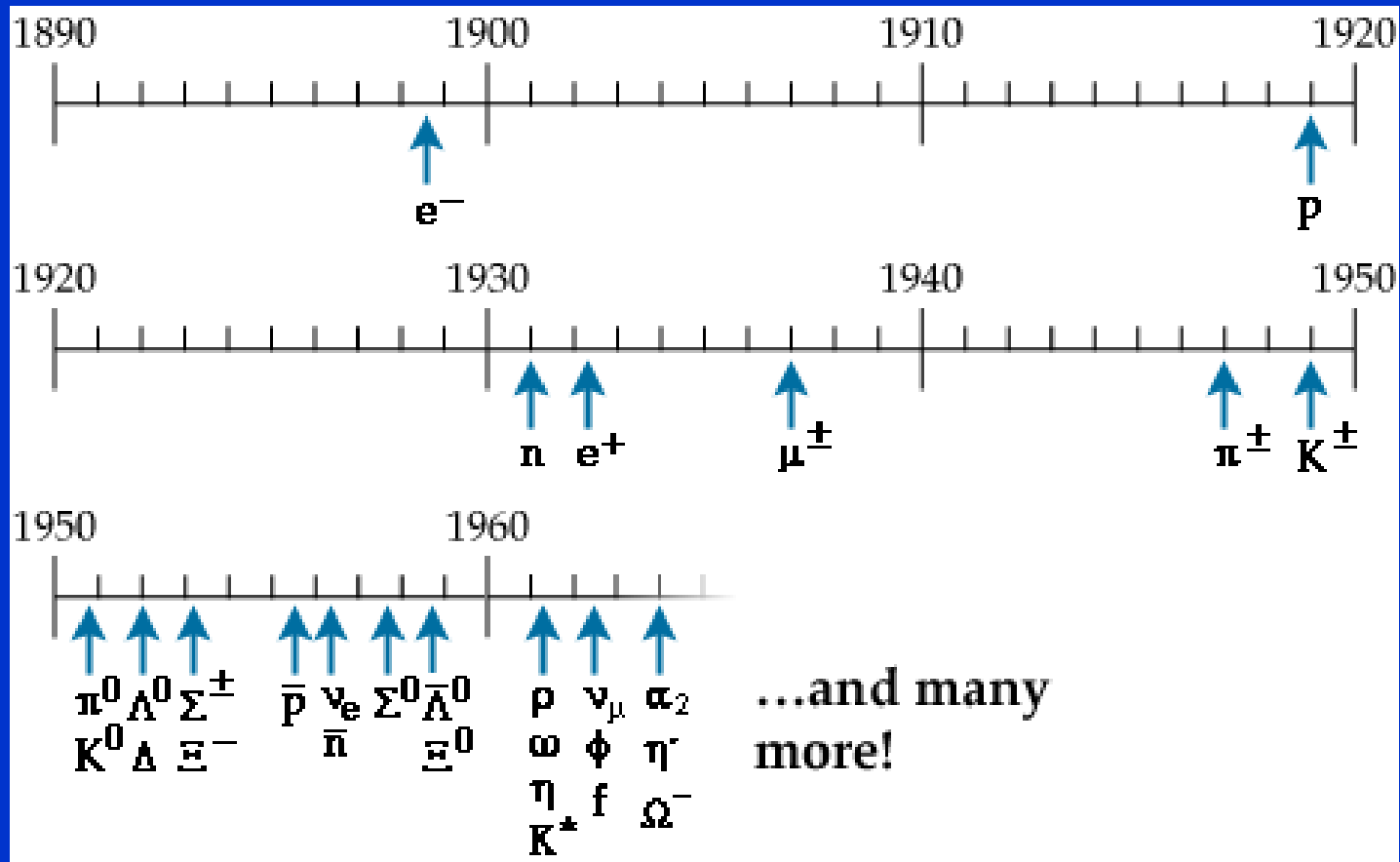
Průměr jádra $\sim 10^{-4} \text{ \AA}$

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

Hmotnost jádra $= 99.9\%$ hmotnosti atomu



Objevy elementárních částic



Elementární částice

Částice	Symbol	Elektrický 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

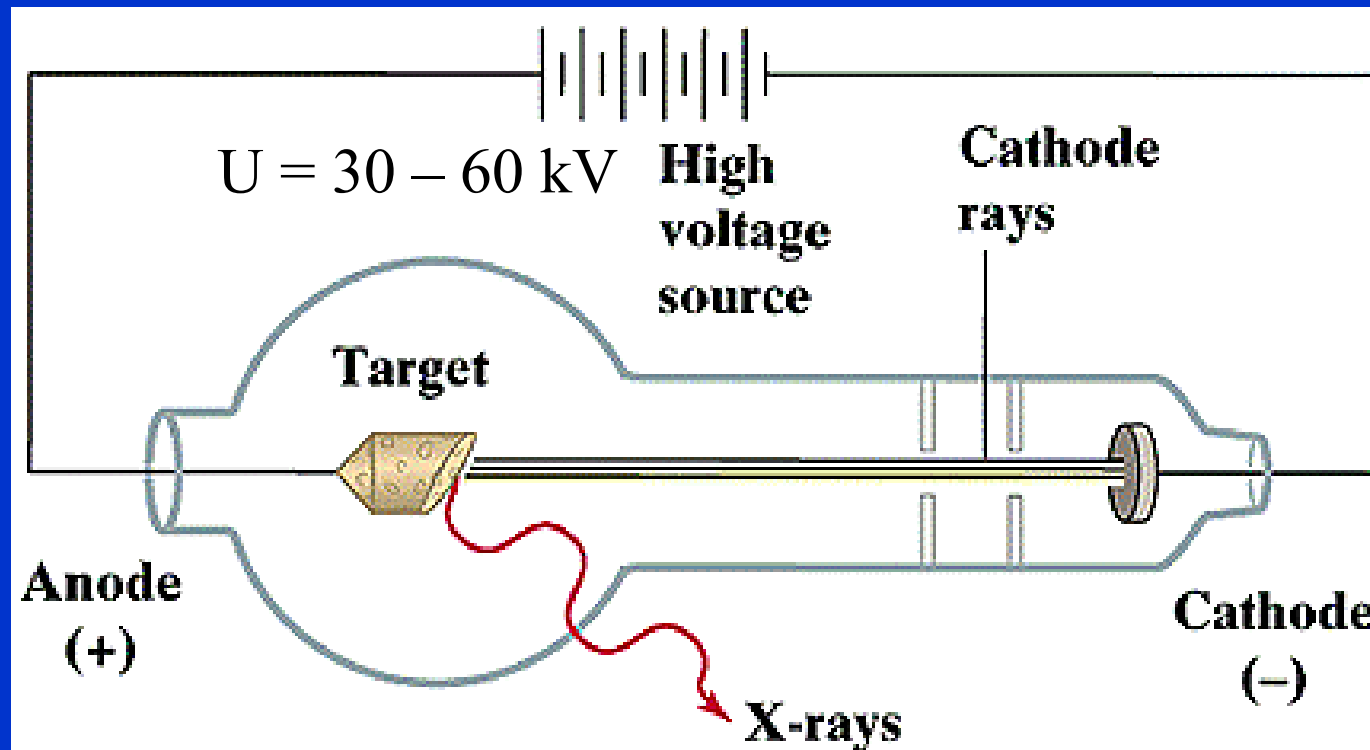
Rentgenovo záření

X záření pronikající hmotou



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

Rentgenovo záření



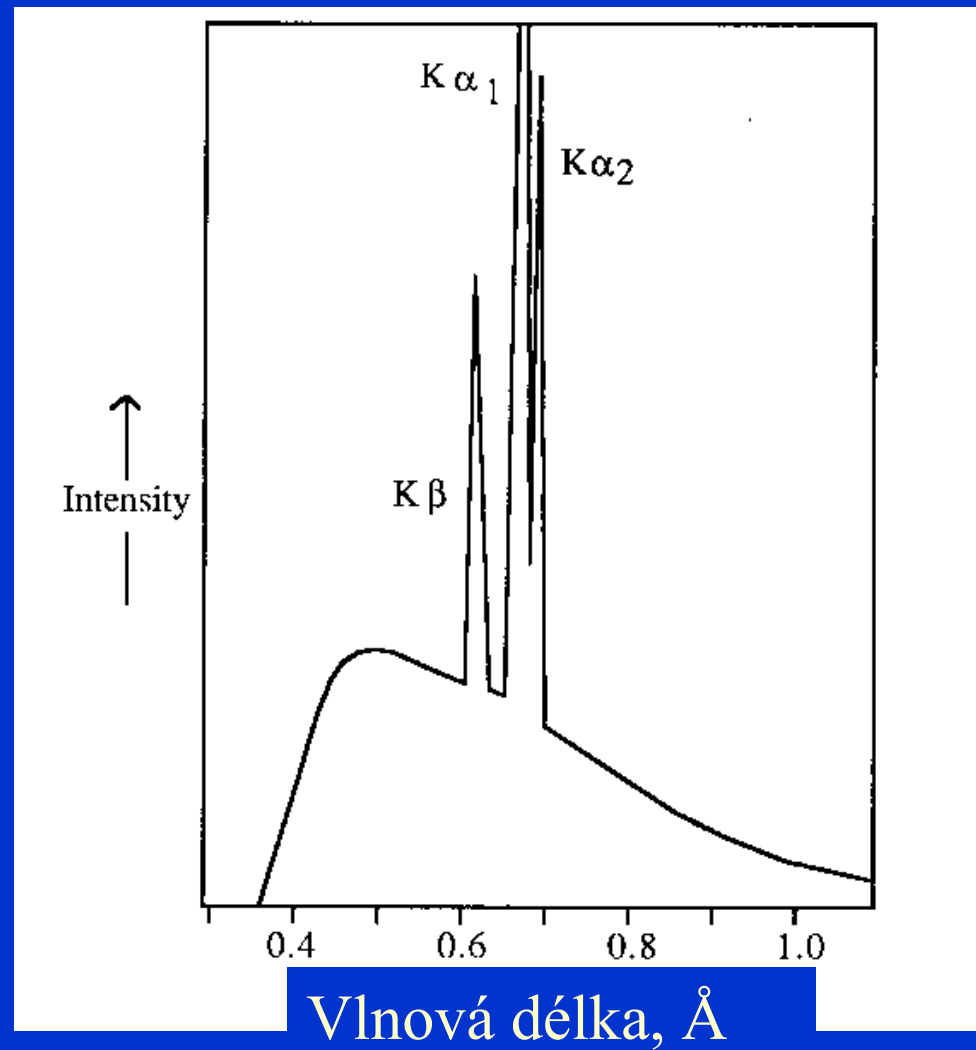
$\lambda = 0.1 - 100 \text{ \AA}$ podle druhu anody

Materiál anody Cu K_α

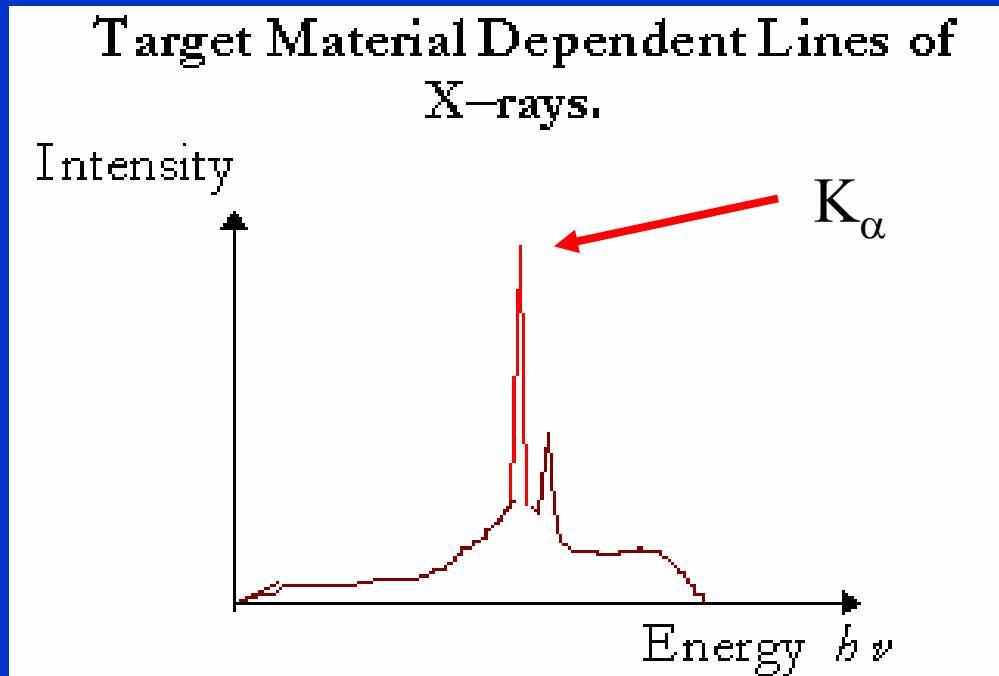
$E = 8.05 \text{ keV}$

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

Spektrum rentgenova záření



Moseleyho zákon

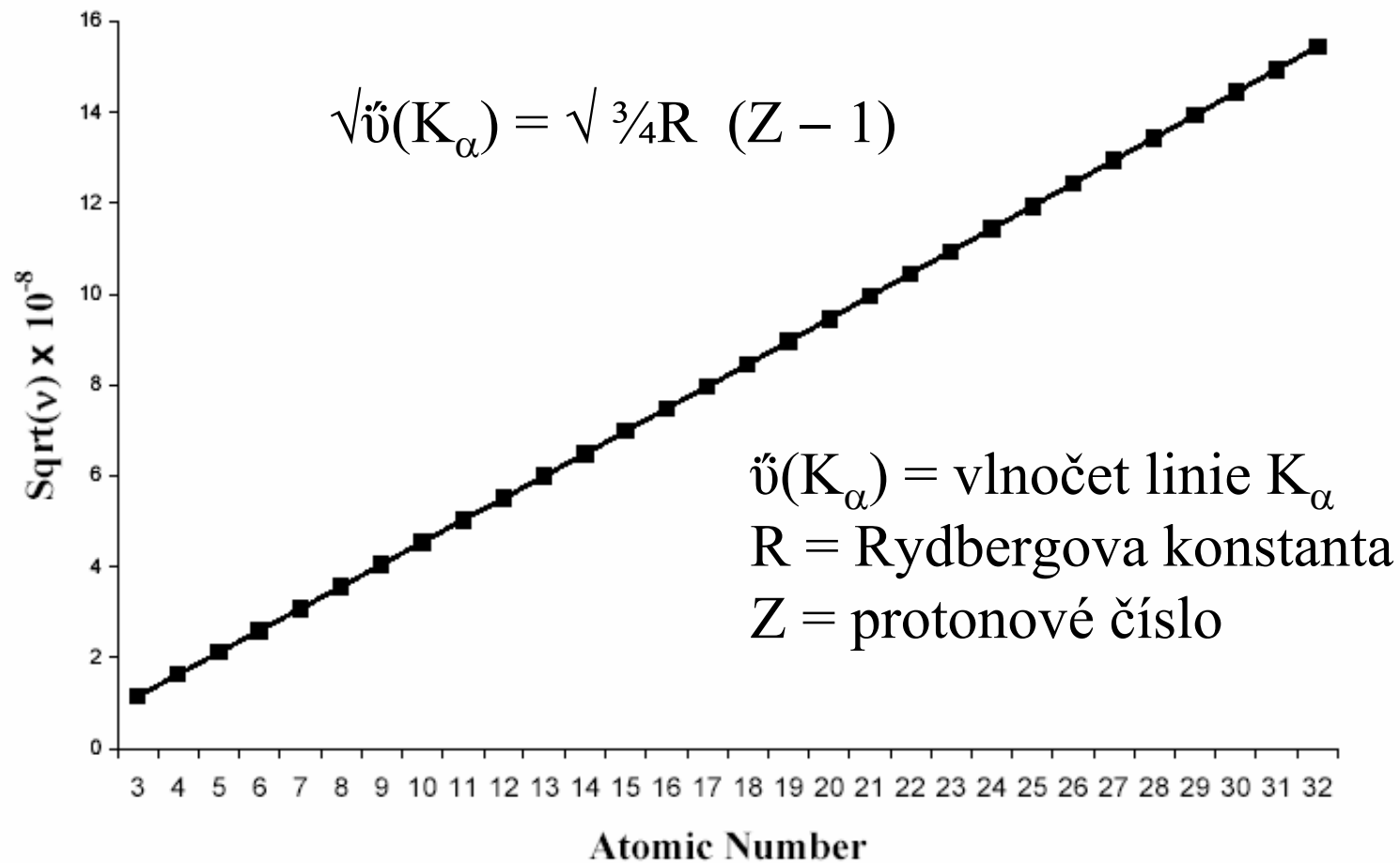


Henry Moseley
(1887-1915)
Zabit ostřelovačem

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

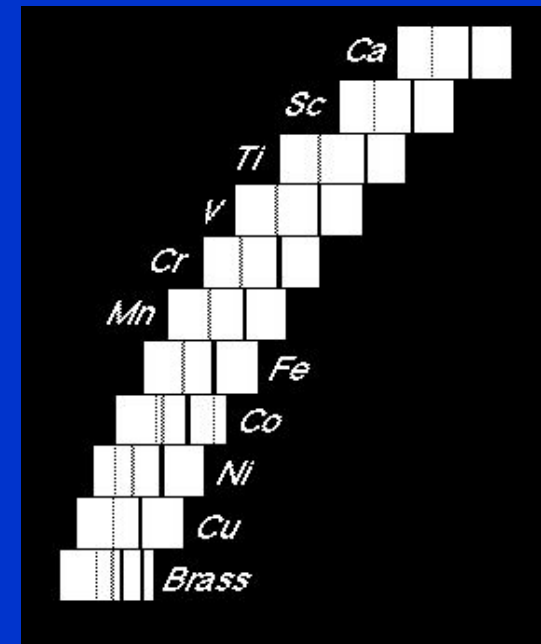
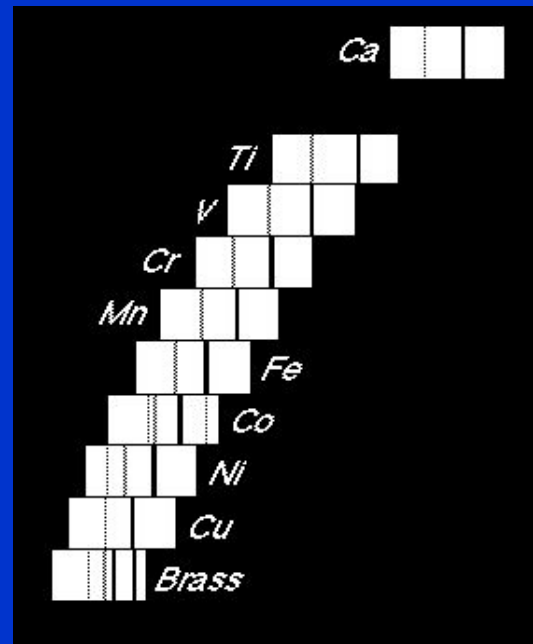
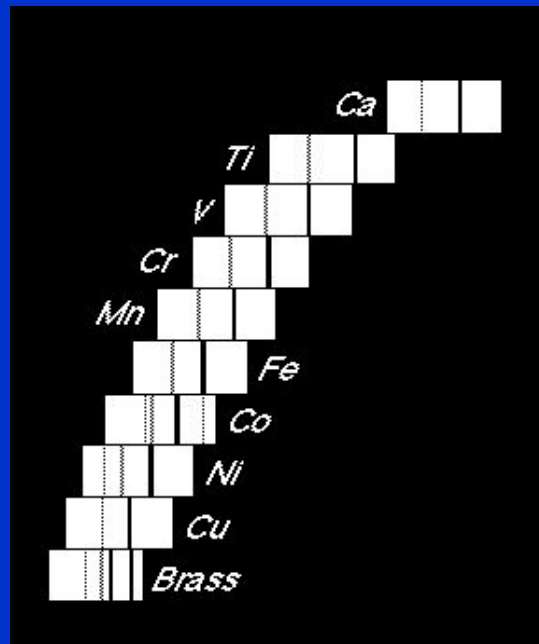
Ni 58.71

Předpověděl prvky:

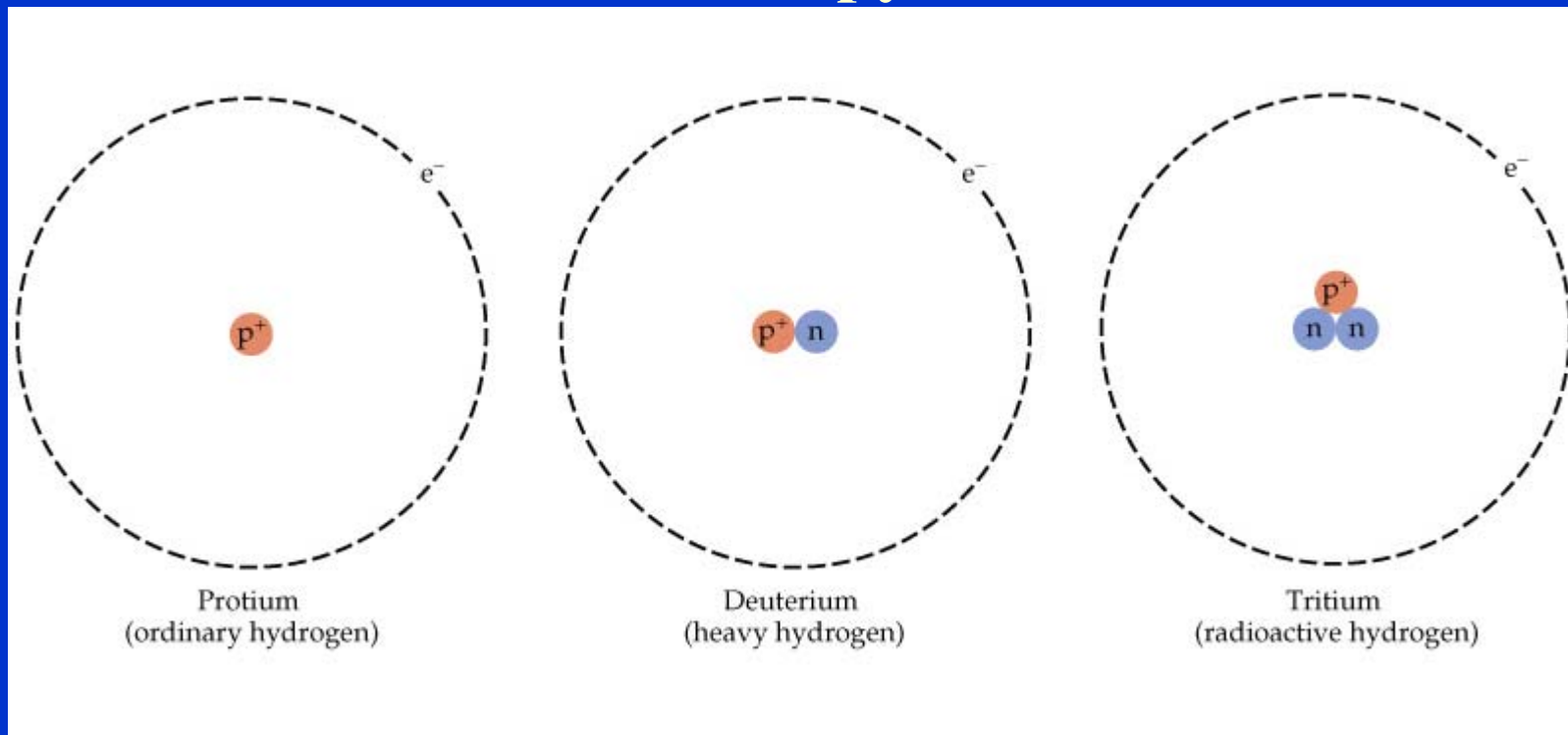
$Z = 43, 61, 75$

Vlastnosti prvku závisí na protonovém čísle a ne na atomové hmotnosti

Moseleyho zákon



Izotopy



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

Přírodní zastoupení, %

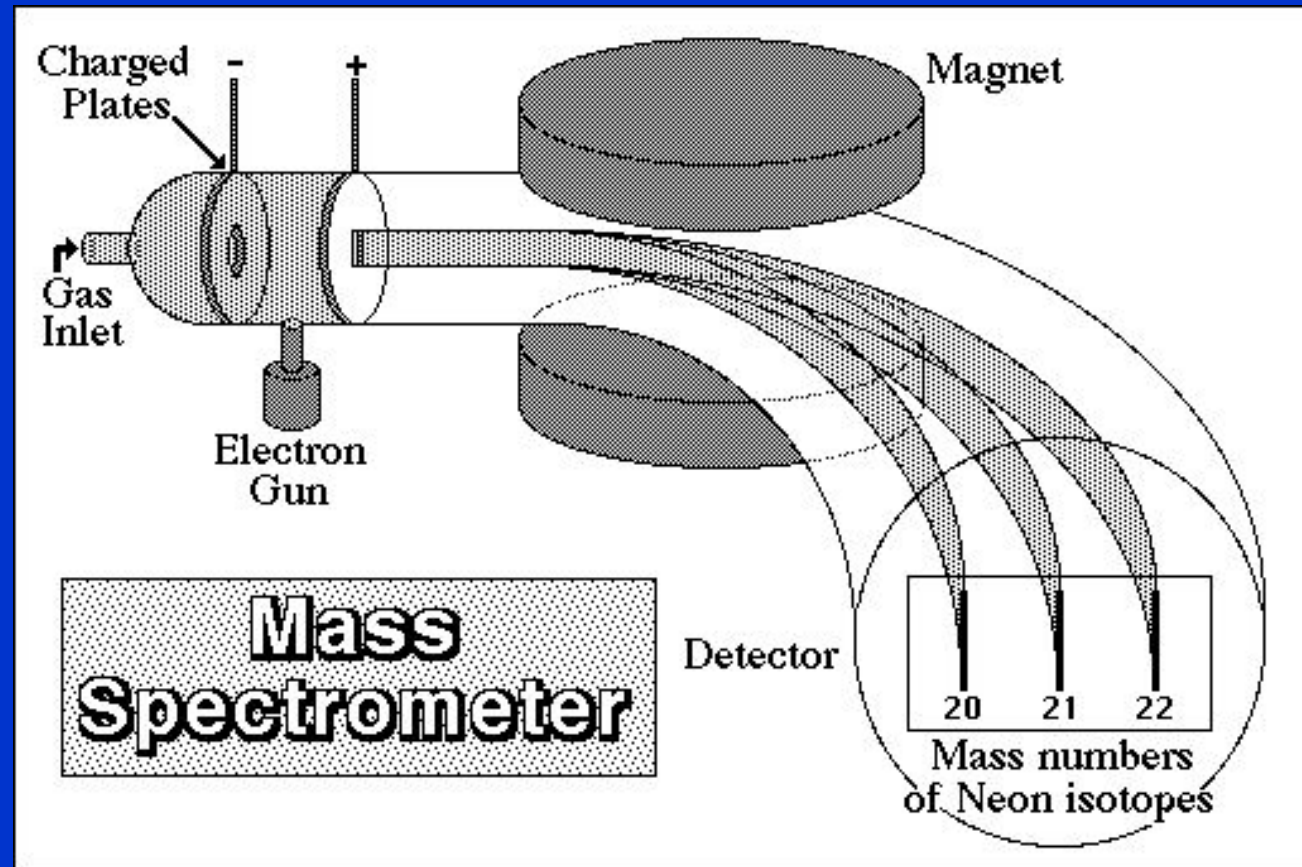
^{10}B	18.927 - 20.337	19.9 (7)
^{11}B	81.073 - 79.663	80.1 (7)
^{16}O	99.7384 - 99.7756	99.757 (16)
^{17}O	0.0399 - 0.0367	0.038 (1)
^{18}O	0.2217 - 0.1877	0.205 (14)

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

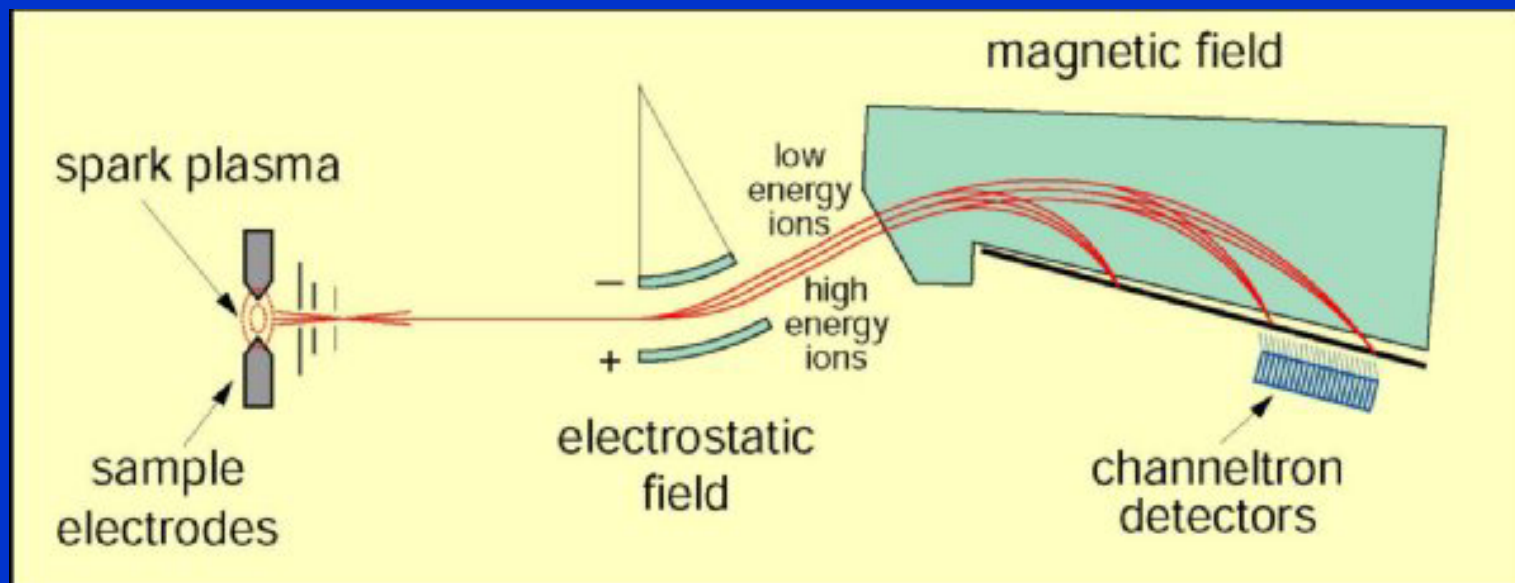


Nakresli si hmotnostní spektrum Neonu!

Hmotnostní spektrometrie

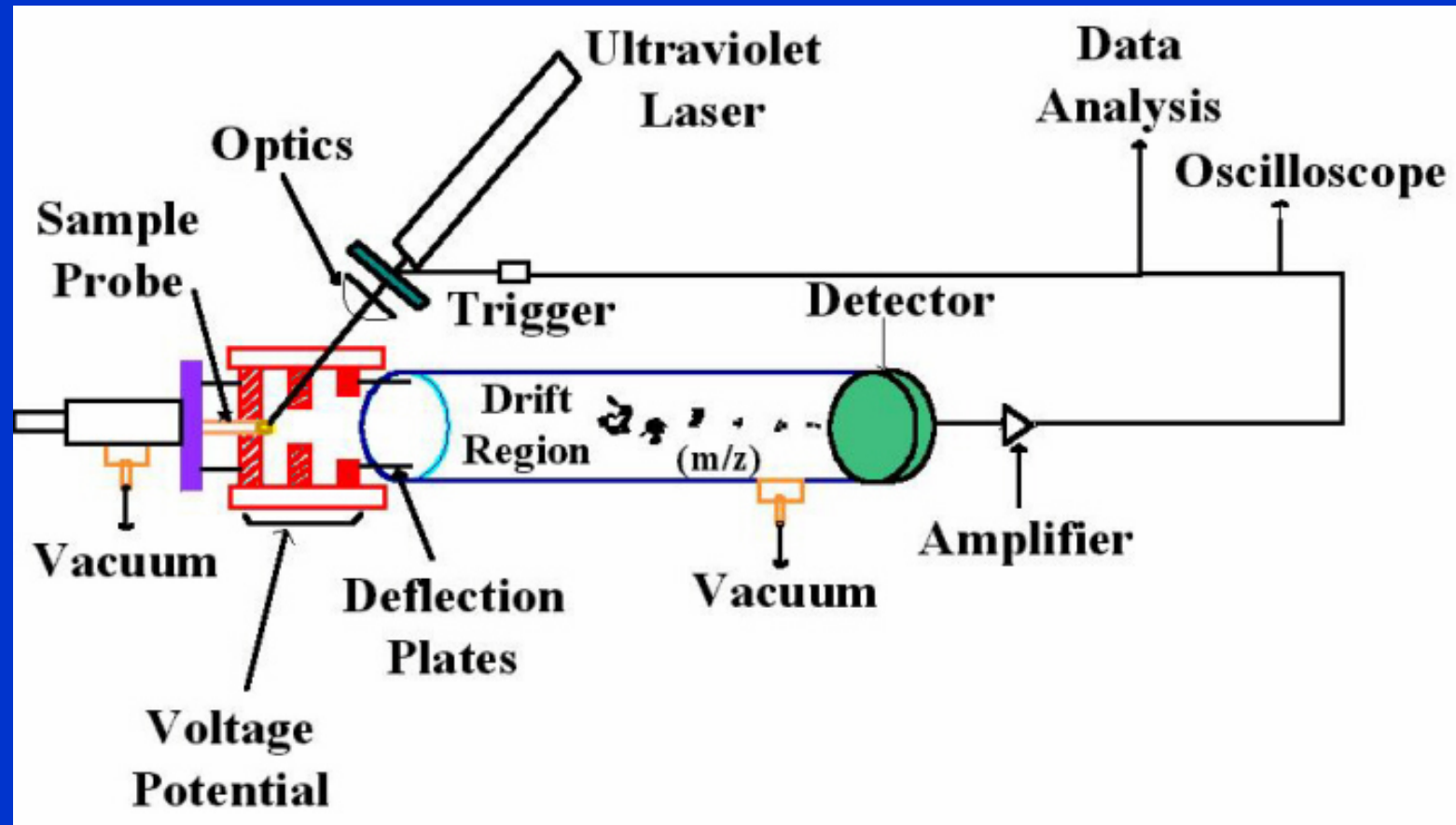
1. Ionizace

2. Rozdělení podle m/z



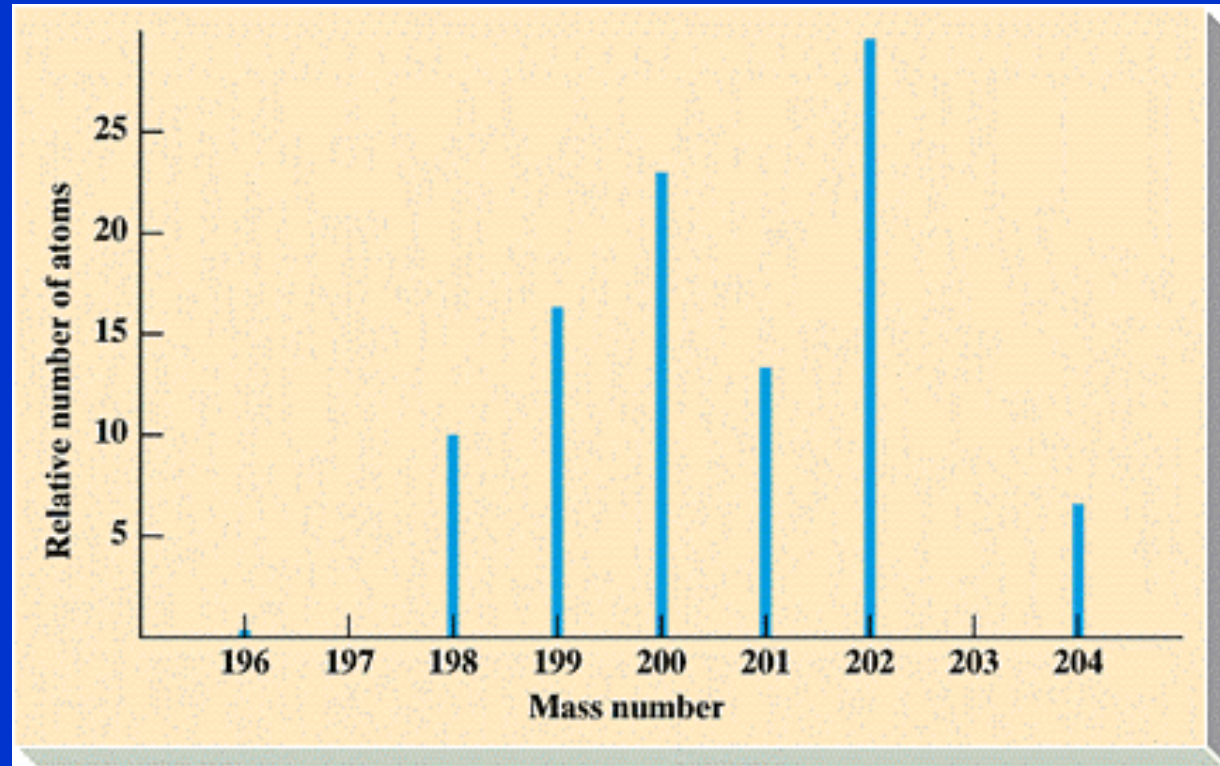
3. Detekce

Hmotnostní spektrometrie TOF

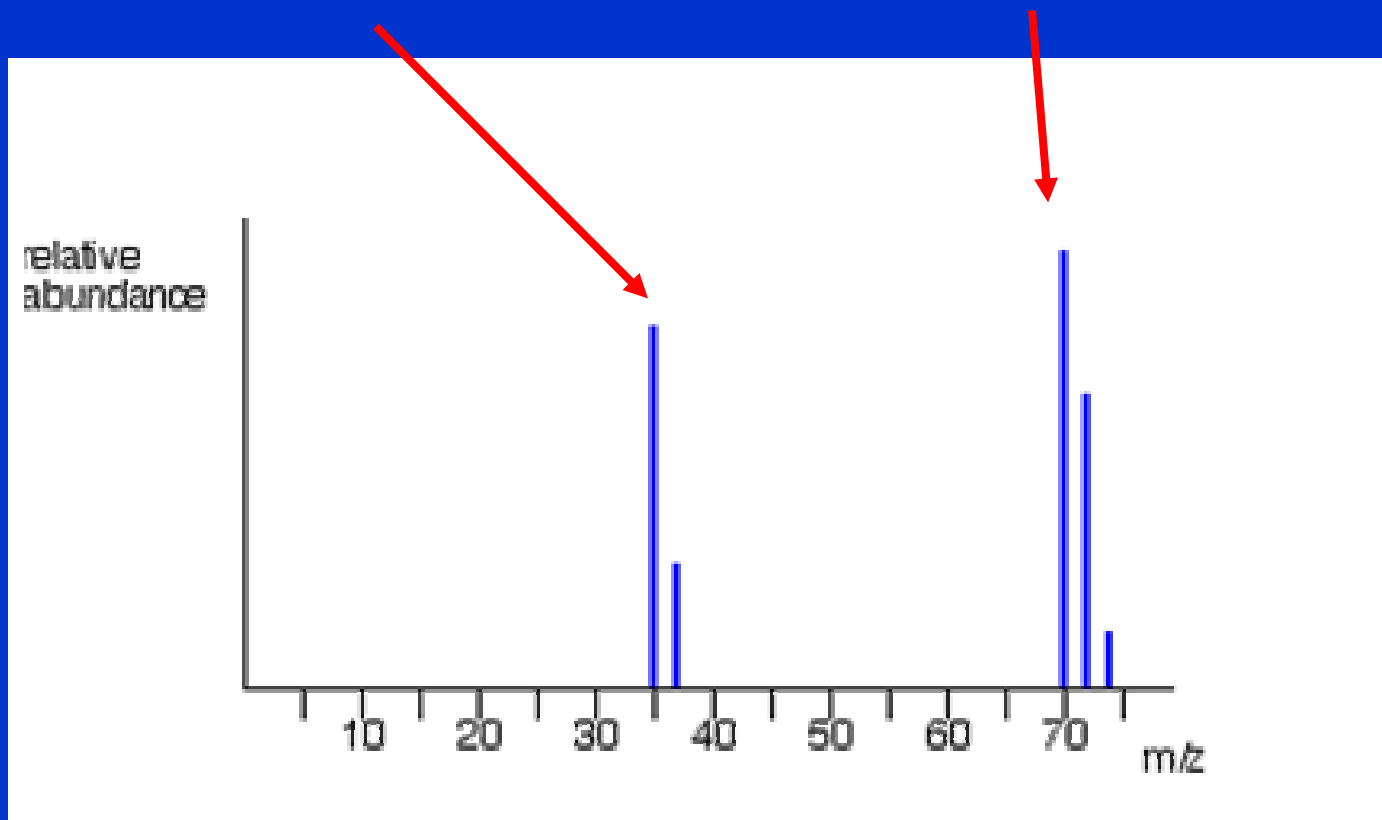


Hmotnostní spektrum Hg

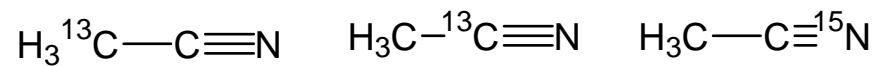
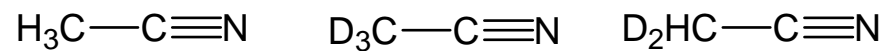
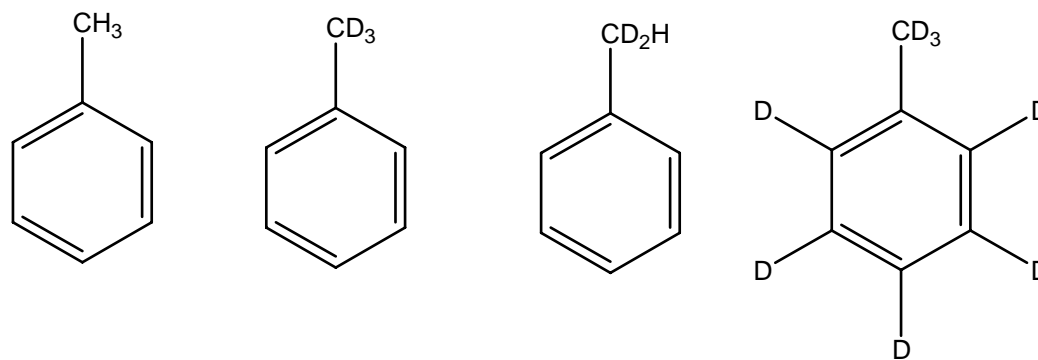
Hg	%
196	0.146
198	10.02
199	16.84
200	23.13
201	13.22
202	29.80
204	6.850



Hmotnostní spektrum Cl₂



Izotopomery



Izotopická substituce

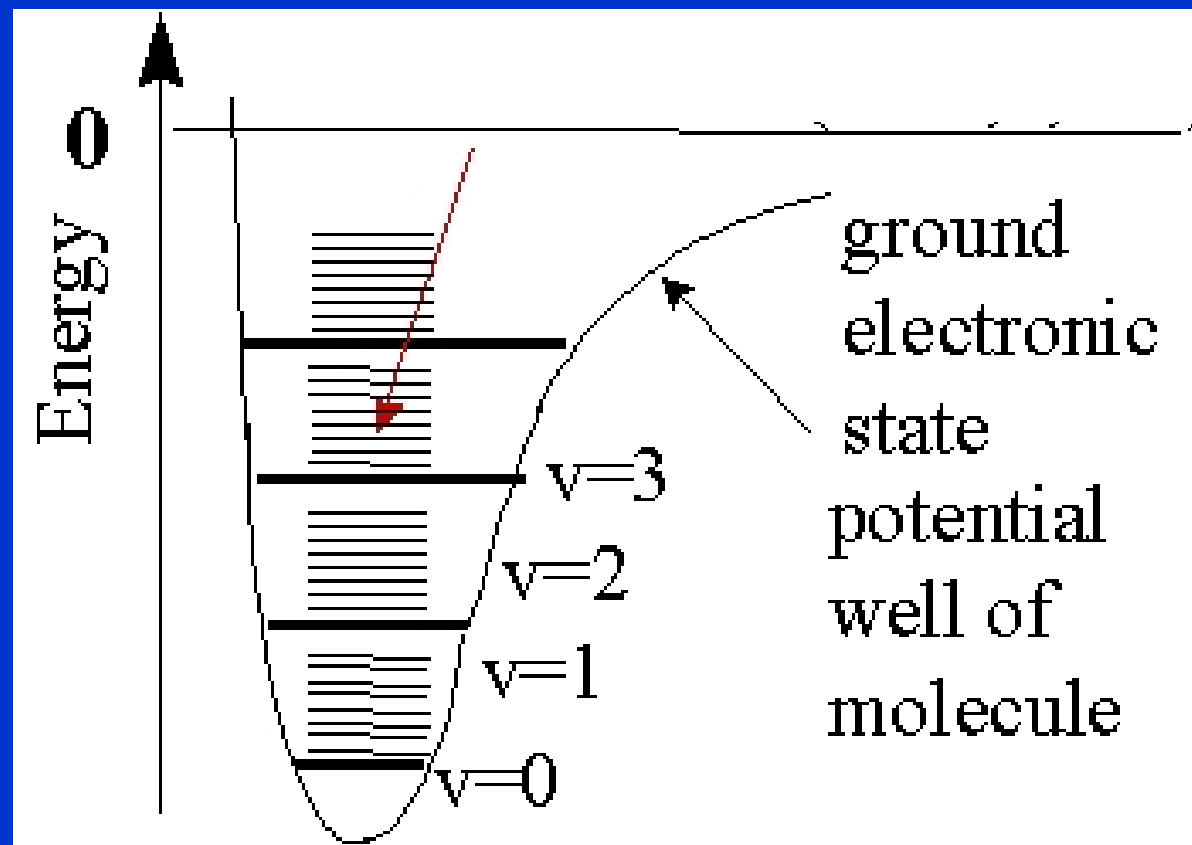
Značené sloučeniny $^{13}\text{C}/^{15}\text{N}$ peptidy

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

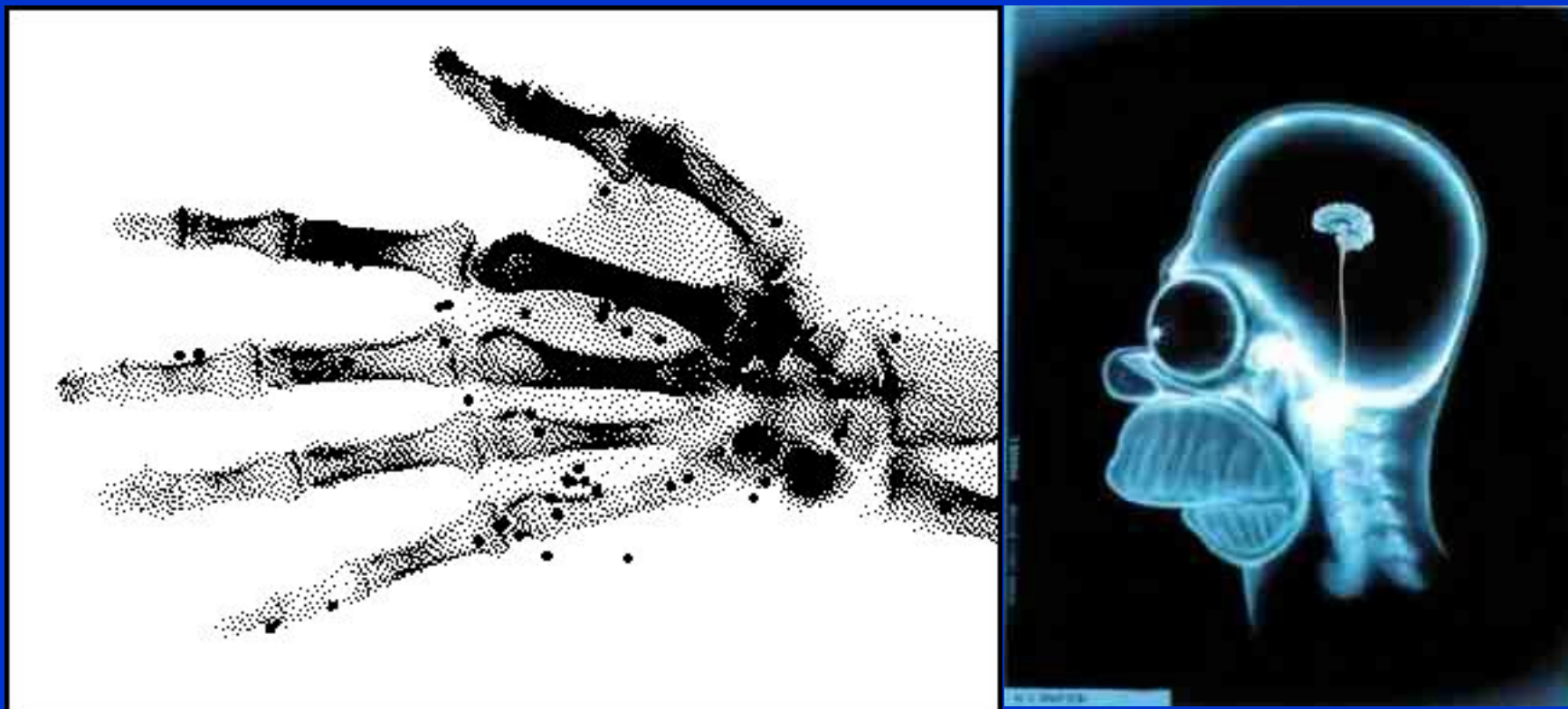
Redukovaná hmotnost: $m = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$

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

H/D kinetický izotopový efekt



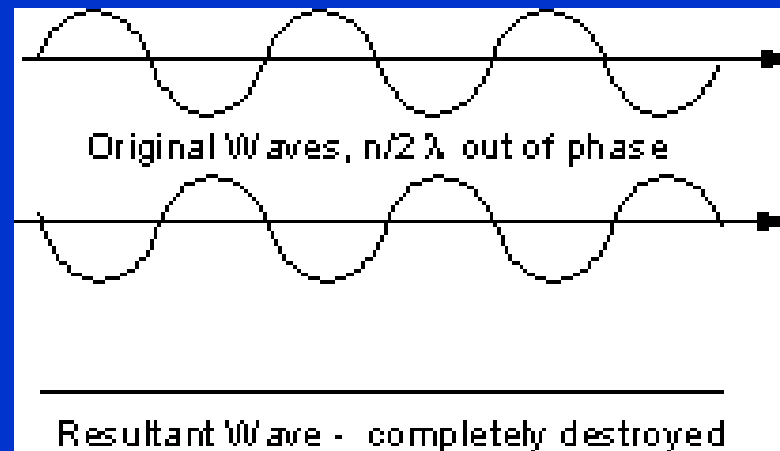
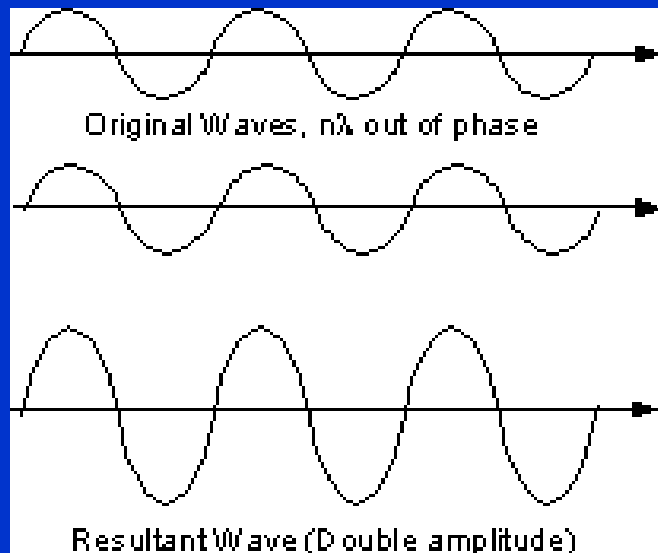
Rentgenovo záření v medicíně



Difrakce

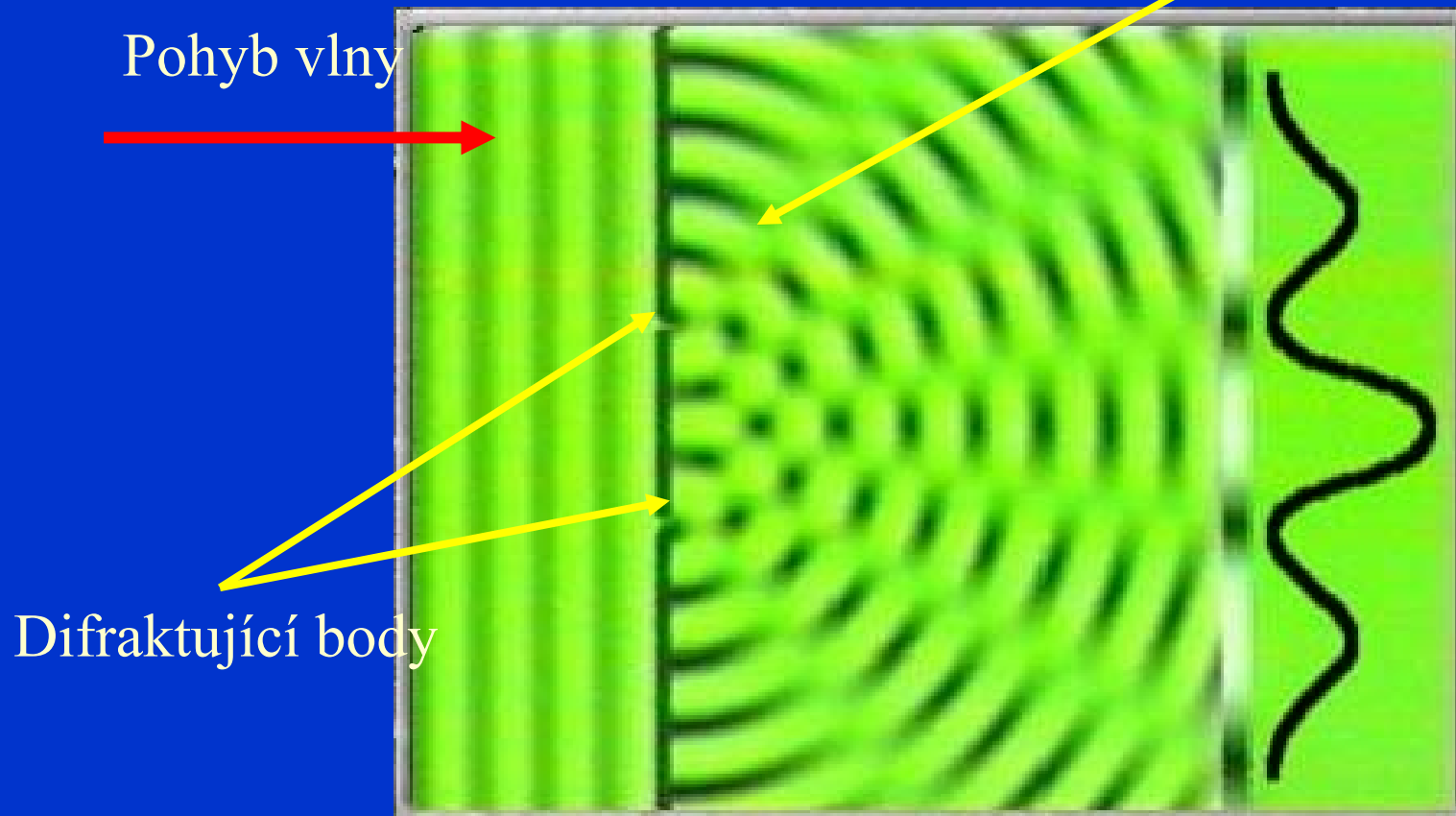
Spektroskopie – energetické hladiny, interpretace poskytne informace o vazebných parametrech

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



Difrakce záření

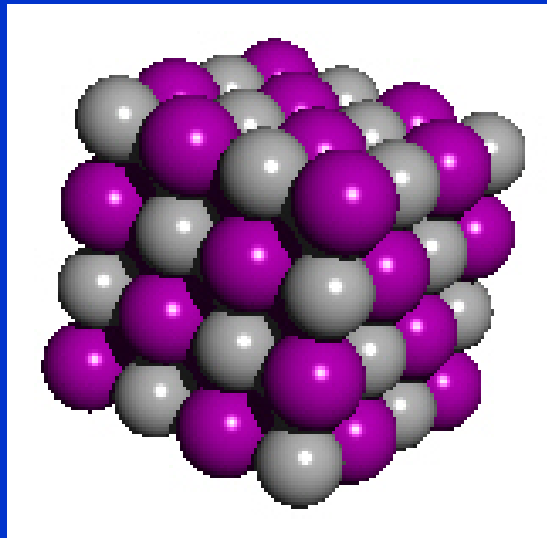
Vznikají kulové vlny
interferují = sčítají se
nebo odčítají



Difrakce

1912

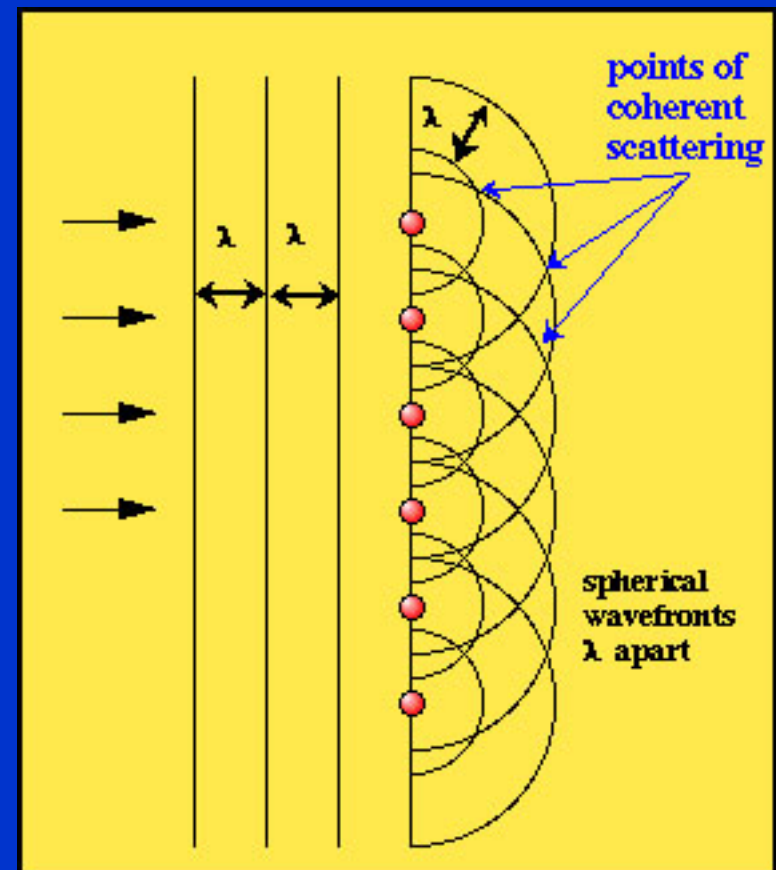
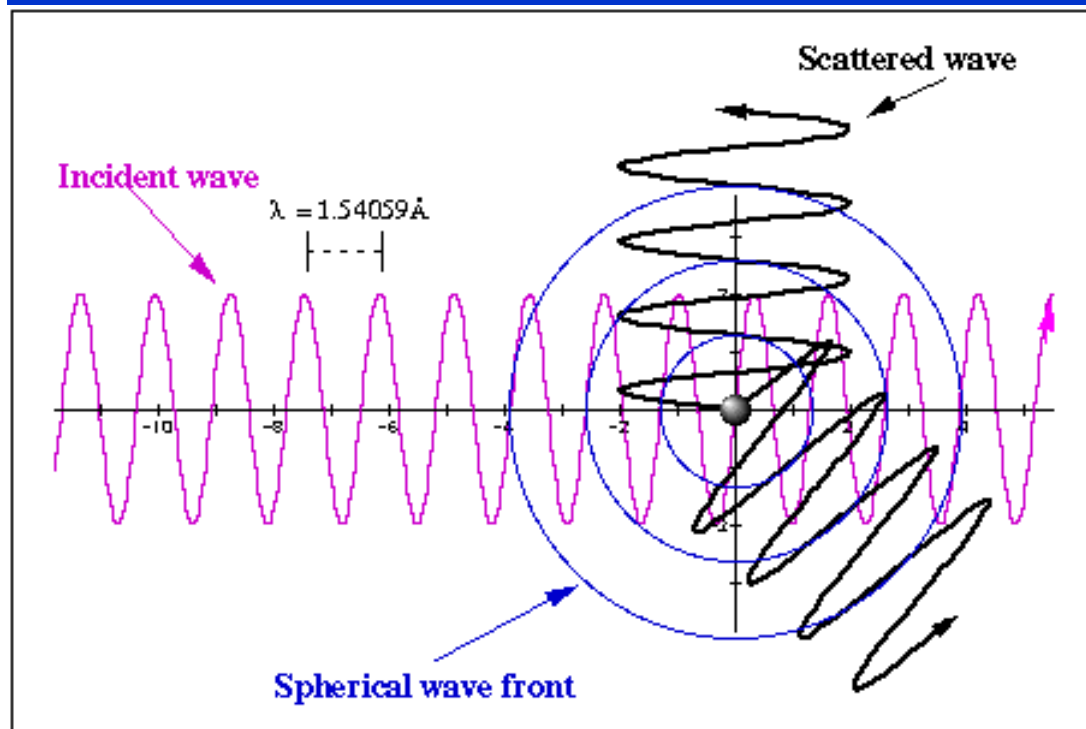
Přirozená mřížka = krystal, např. LiF, pravidelné uspořádání atomů. Vzdálenosti rovin (řádově jednotky Å) jsou srovnatelné s vlnovou délkou rentgenova záření.



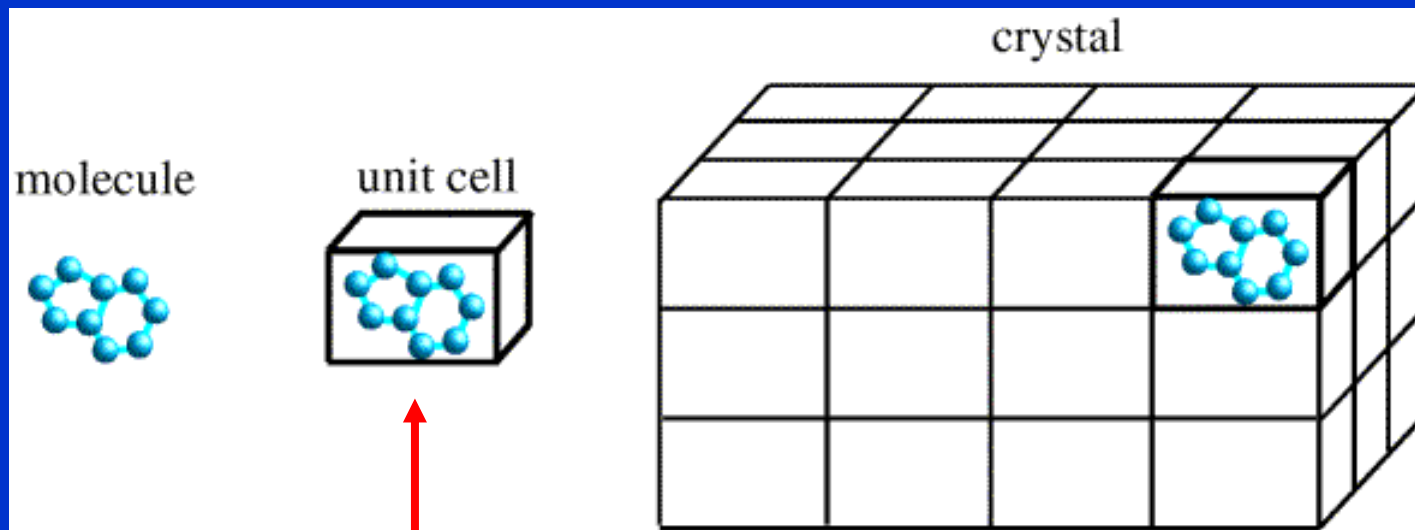
Max von Laue
(1879-1960)

NP za fyziku 1914 41

Difrakce na atomech

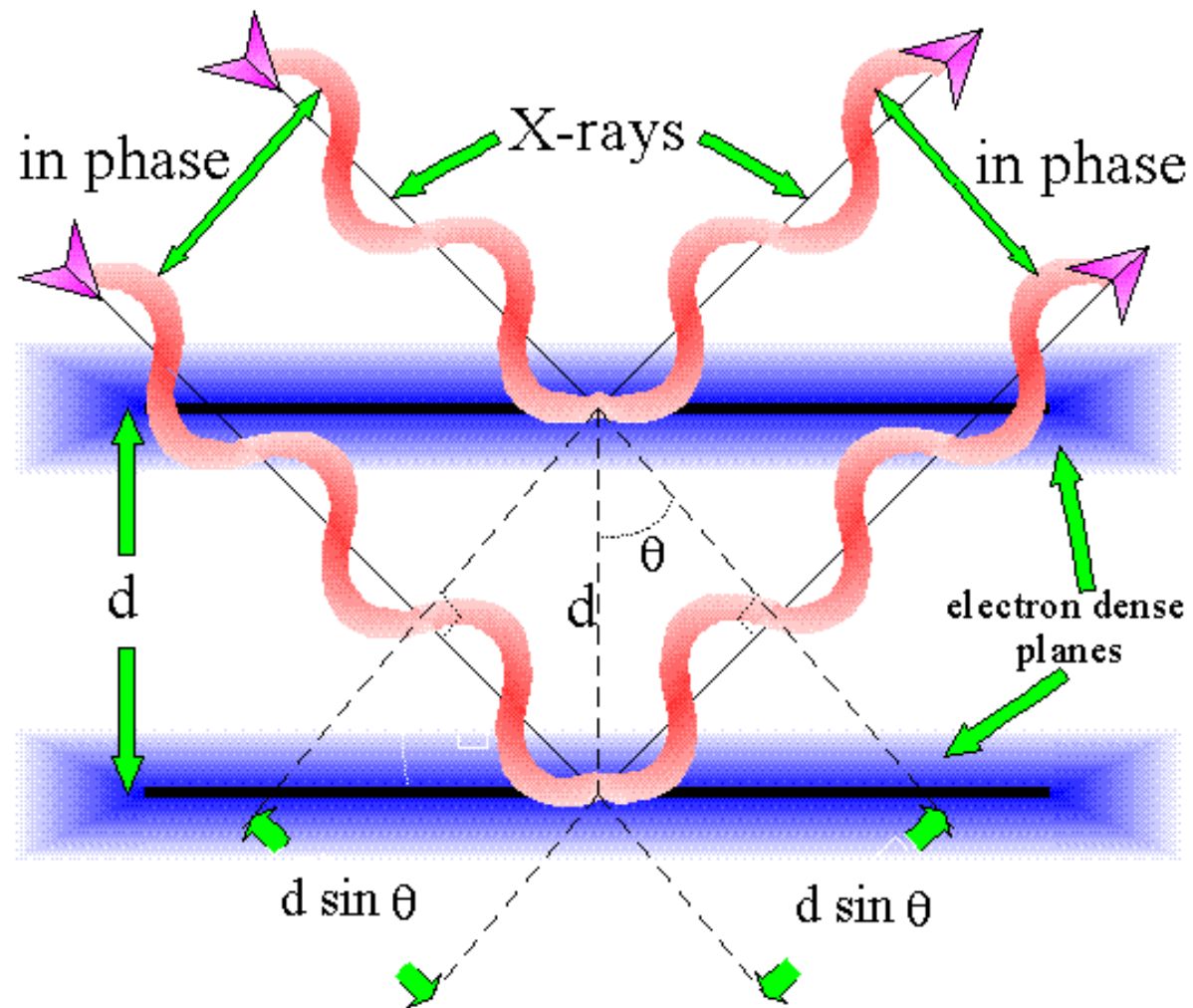


Krystal



Základní buňka

Difrakce na krystalových rovinách

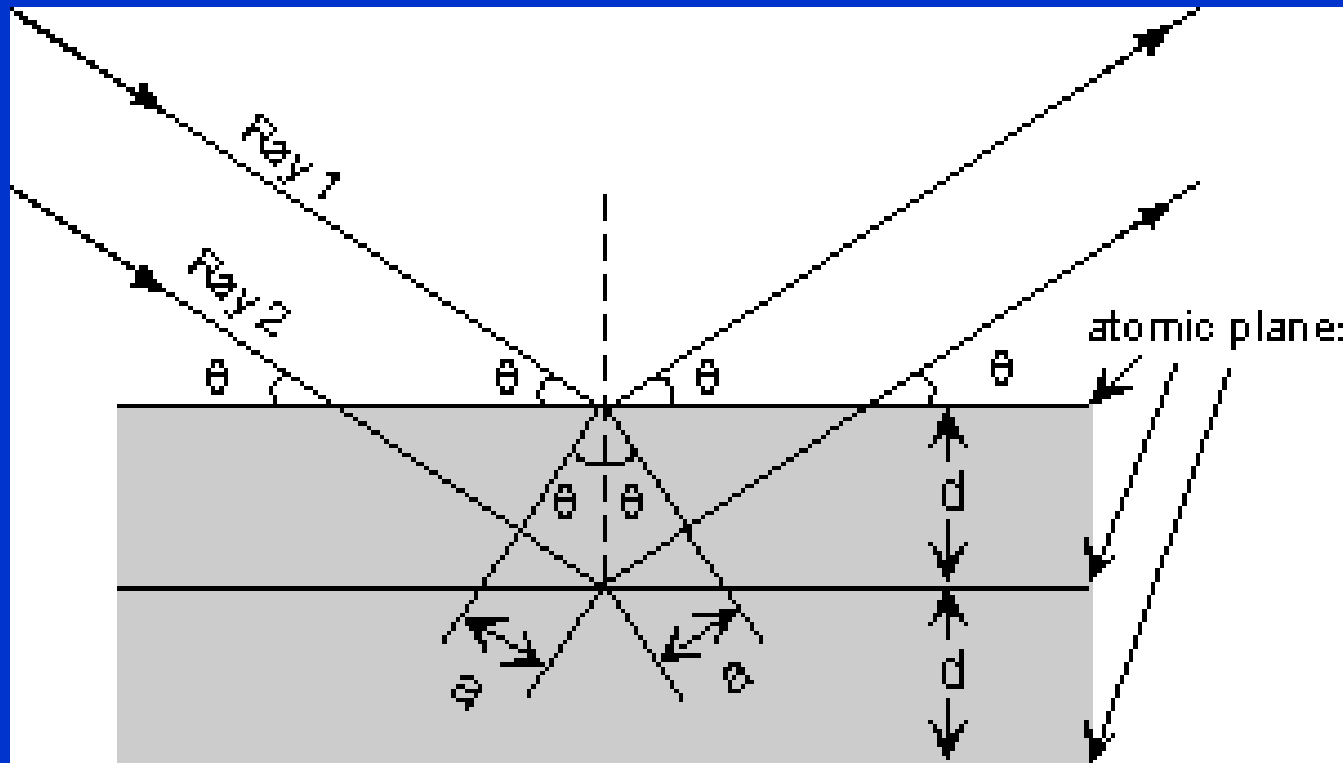


Braggův zákon

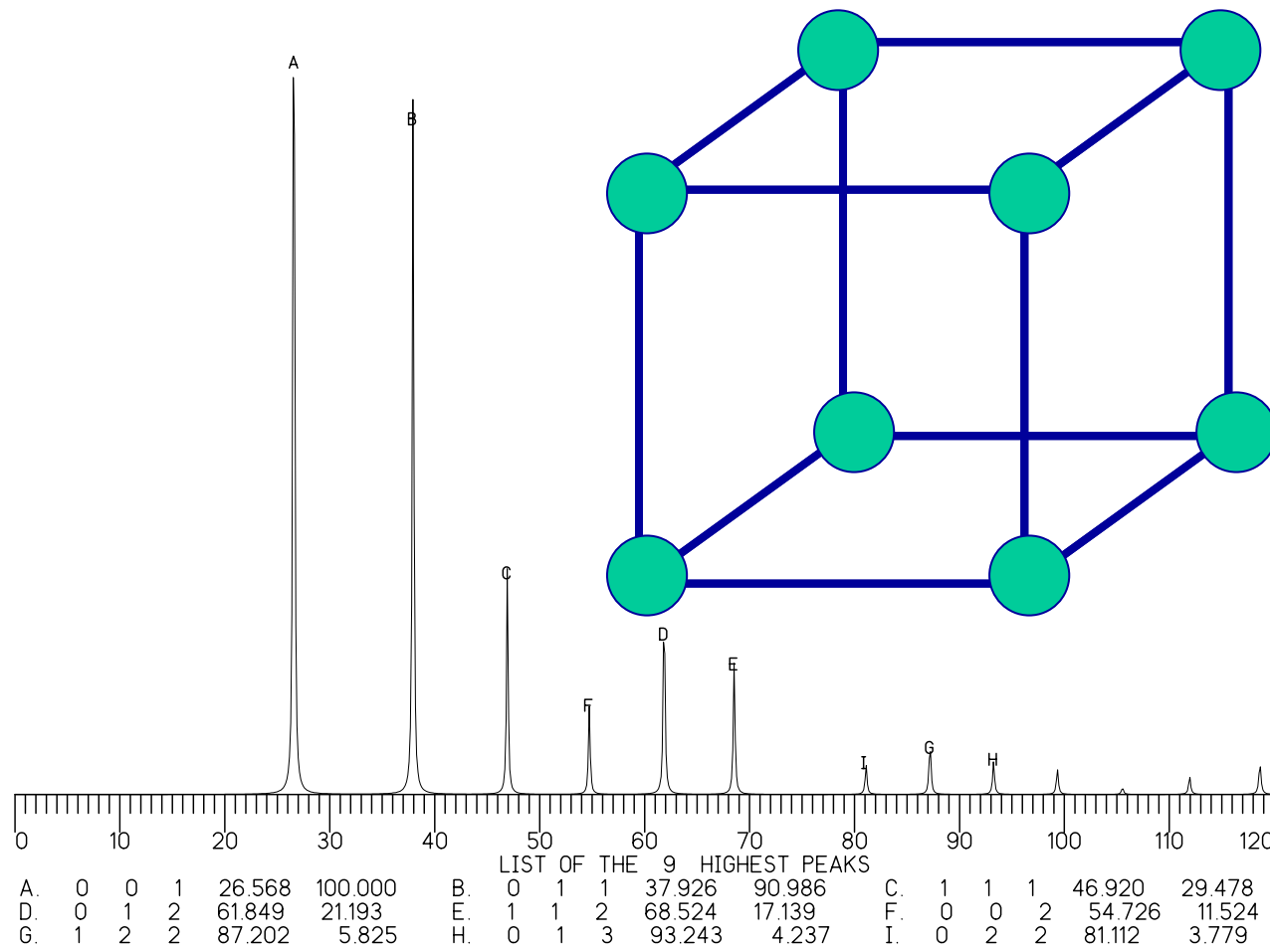


$$2 d \sin\theta = n\lambda$$

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



Prášková difrakce - Po



Rentgenová strukturní analýza



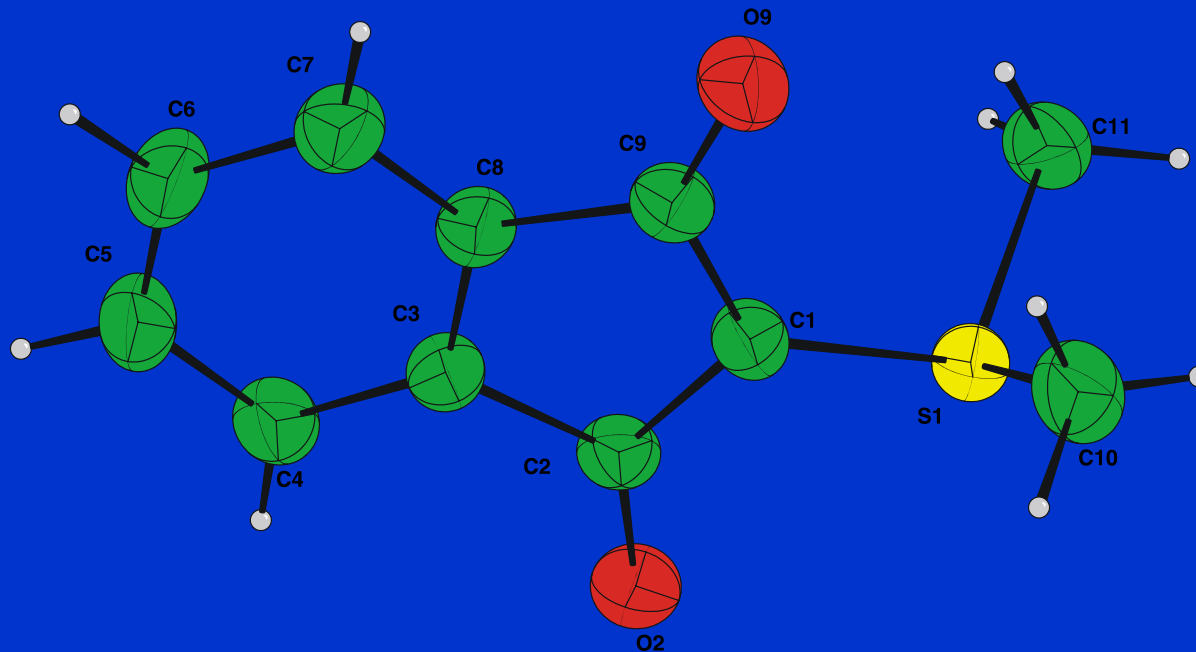
Rentgenová strukturní analýza

Mapa elektronové hustoty

Polohy atomů v elementární buňce

Vazebné délky a úhly

Vibrace



Hmotnost – mol – Avogadrova konstanta

Prvky se slučují ve stálých hmotnostních poměrech:

NaCl 23.0 g Na 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,...)

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

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 16 krát více než vodík

Kyslík tvoří sloučeniny s většinou prvků, standard O = 16

Chemická analýza dává průměrnou hmotnost

Hmotnostní spektrometrie dává izotopovou hmotnost



Relativní atomová hmotnost

1961 Atomová hmotnostní jednotka

1 amu = 1 u = 1 m_u = 1 d = 1 (Dalton) = 1/12 hmotnosti
atomu nuklidu ¹²C

1 amu = 1.6606 10⁻²⁷ kg

Hmotnost 1 atomu ¹²C je 12 amu (definice)

Nuklidová hmotnost

Atomová hmotnost prvku = průměr hmotností izotopů
vážený přirozeným zastoupením

Relativní atomová hmotnost = m(A) / amu [bezrozměrná]

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:

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

Střední atomová hmotnost

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

Střední relativní atomová hmotnost



1 atom (průměrný) Mg má hmotnost 24.305 amu

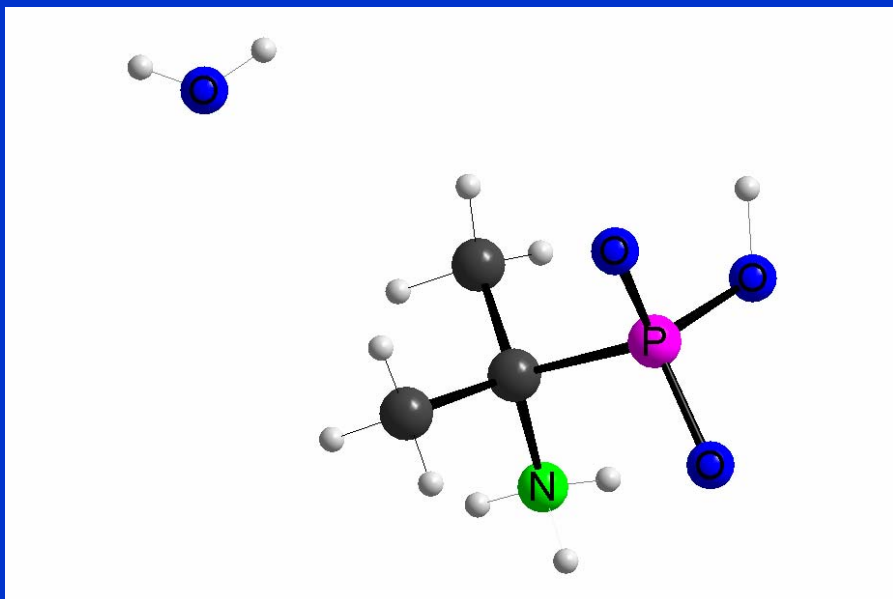
1 mol Mg má hmotnost 24.305 g

Výpočet M_r ze vzorce

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

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

Výpočet % složení ze vzorce



Výpočet empirického vzorce

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

NMR



Jaderný spin, I

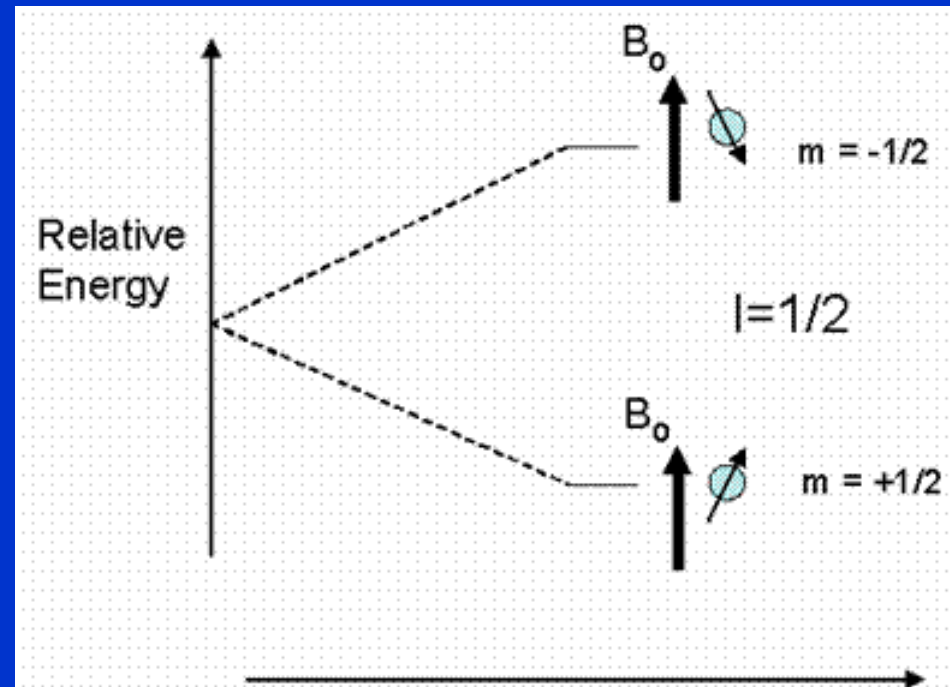
$I = 0$: ^{12}C , ^{16}O

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



Intenzita magnetického pole

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 C, ¹⁶ O	3/2	¹¹ B, ²³ Na, ³⁵ Cl, ³⁷ Cl
1/2	¹ H, ¹³ C, ¹⁵ N, ¹⁹ F, ²⁹ Si, ³¹ P	5/3	¹⁷ O, ²⁷ Al
1	² H, ¹⁴ N	3	¹⁰ B

NMR

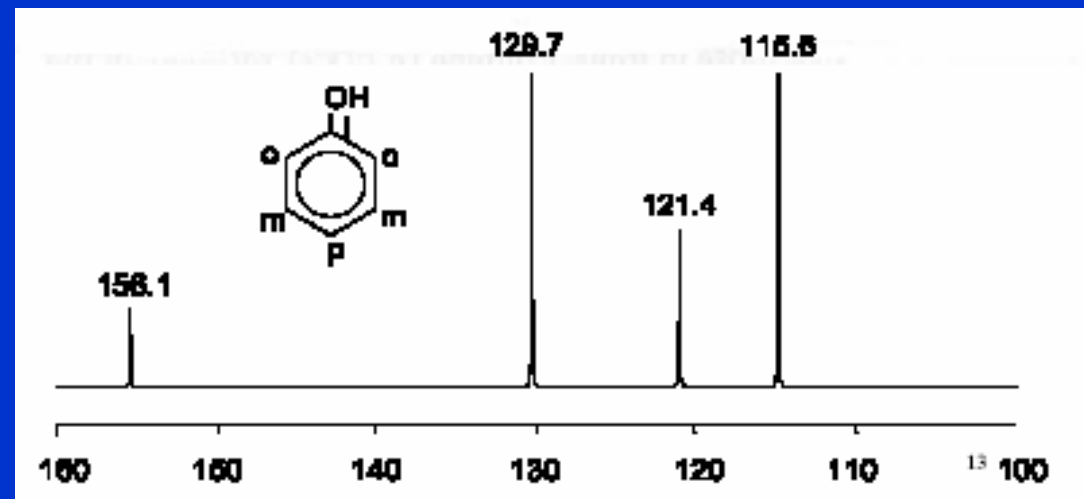
Rozliší

Geometricky (tedy i chemicky) odlišné atomy v molekule

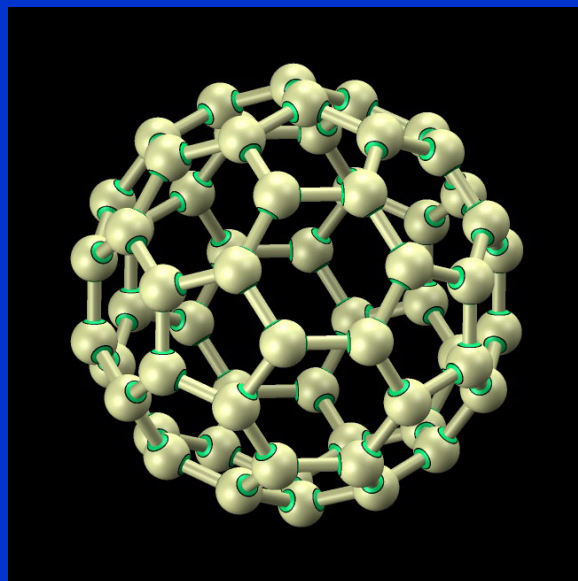
Intenzita signálu odpovídá počtu jader

Z interakcí lze zjistit propojení fragmentů v molekule

^{13}C NMR

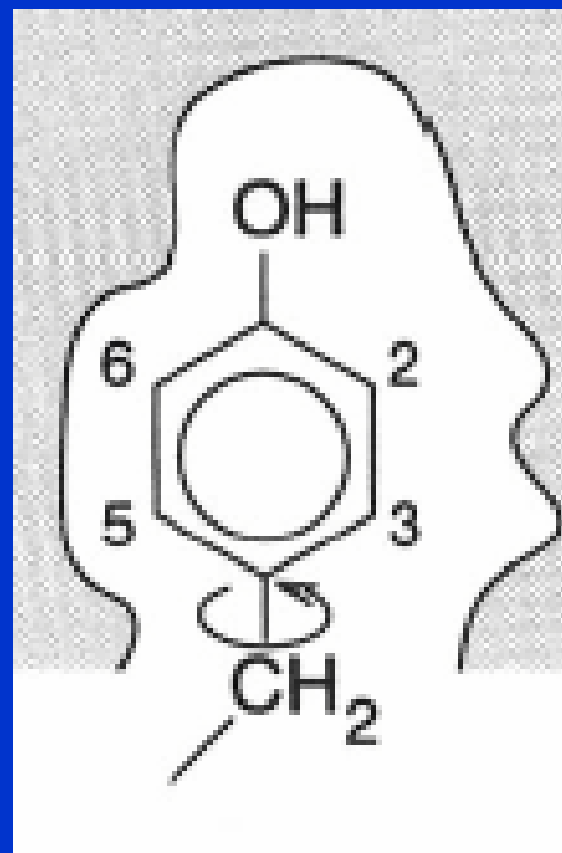
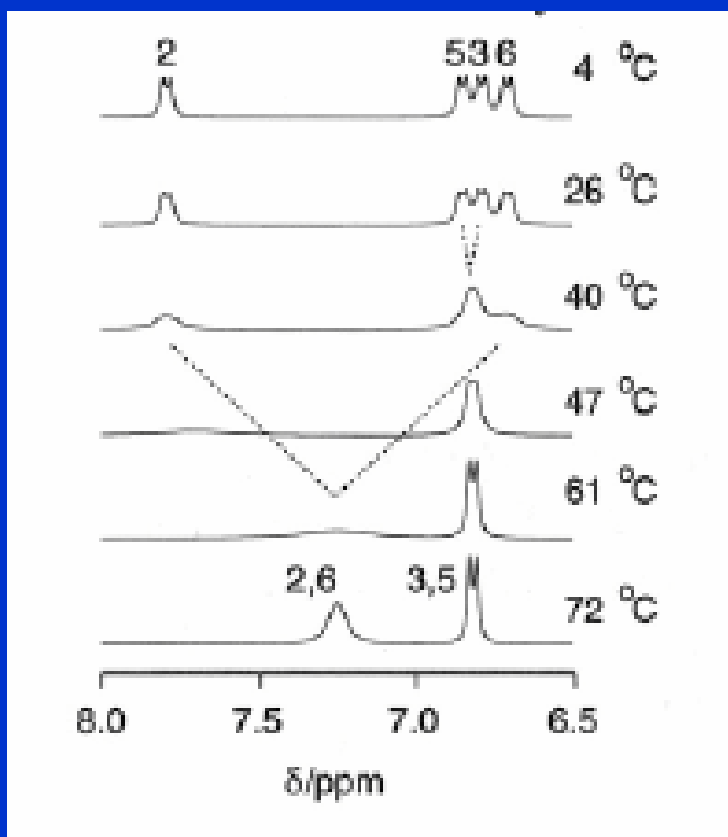


NMR

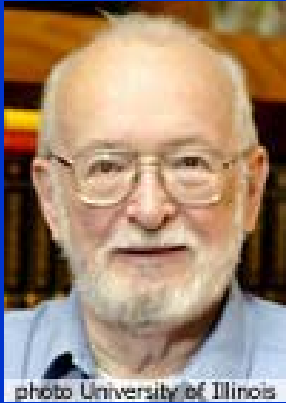


NMR

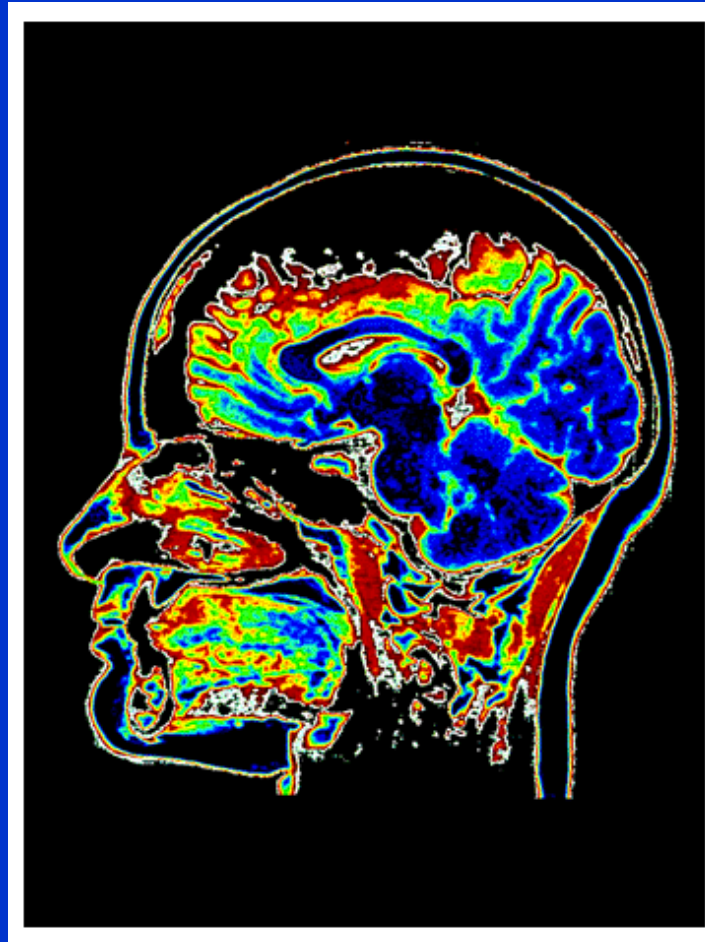
Dynamika pohybu molekul v závislosti na teplotě



MRI-Magnetic Resonance Imaging



Paul C. Lauterbur
(1929)



Sir Peter Mansfield
(1933)

