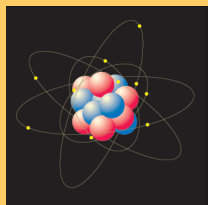


Repetitorium chemie I.

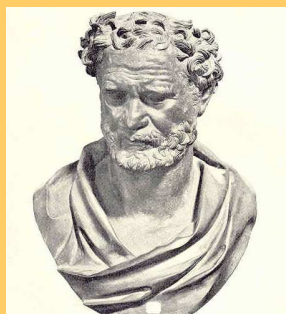


$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\mathbf{r})+V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})=E\psi(\mathbf{r})$$

Atomy, prvky, obecná chemie
(2016)

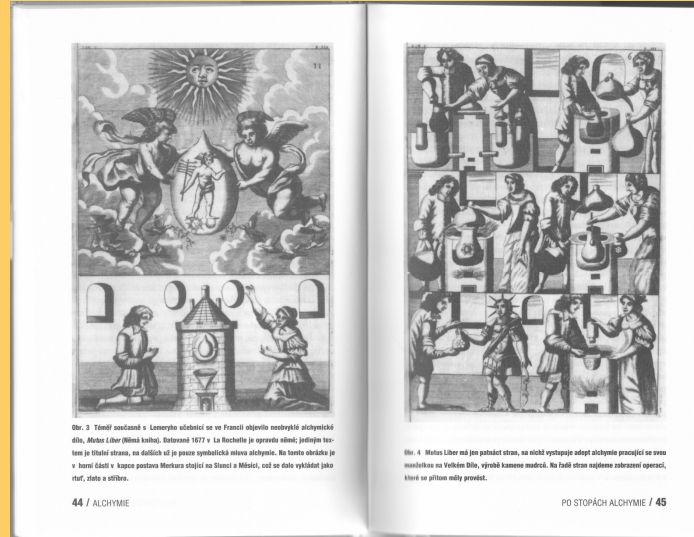
Historické ohlédnutí: „nejmenší částčky hmoty“

- 5. stol. př.n.l. – Leukippos z Milétu, Demokritos z Abdér
škola atomistů, později zapomenuto
- Izák Caban: *Existentia atomorum* (Wittenberg 1667)
(*vůně rozmarýnu / Španělsko, hřebíček / Zanzibar*)



Démokritos z Abdér završuje Leukippovo učení tím, že zavádí do filozofie (a vědy) **pojem atom** - atomem je přitom podle Démokrita **základní, dále již nedělitelná částice látky** - právě jen z těchto částic (a z prázdna, které je obklopuje) je pak vytvořen celý svět.

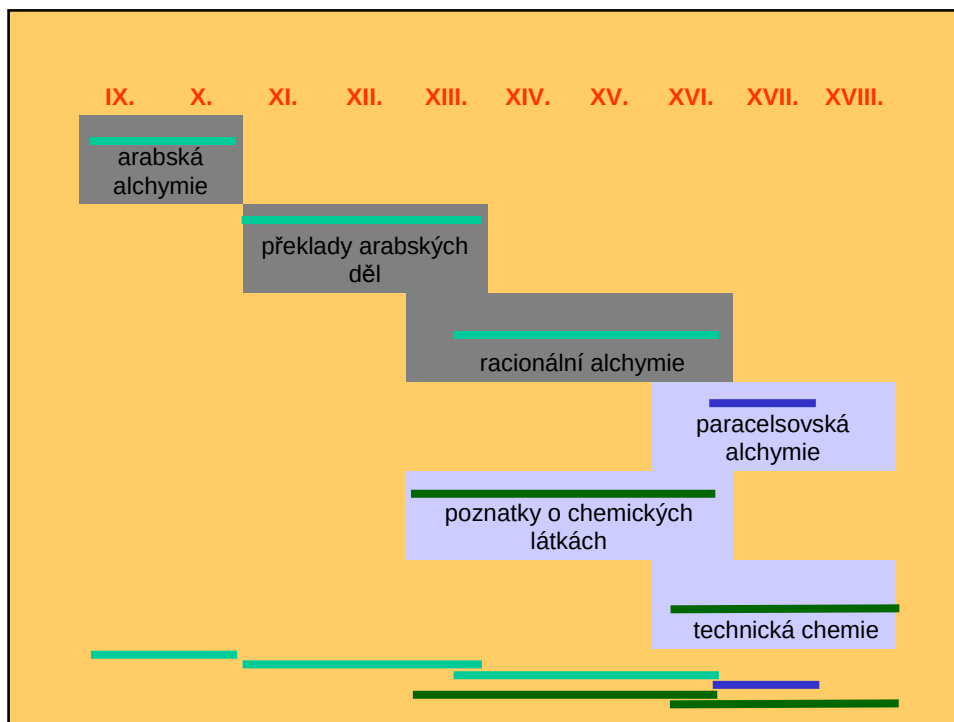
Historické ohlédnutí: „nejmenší částčky hmoty“



Alchymie: období hledání a nalézání



Věčné dilema evropské alchymie: kde hledat pravdu, v knihovně, anebo v laboratoři



Historické ohlédnutí: „nejmenší částčky hmoty“



Zakladatel „**iatrochemie**“

„Nikoli jako oni říkají: alchymie dělej zlato, dělej stříbro. Zde je ručení: dělej léky a obracej je proti nemocem“

Velké ranhojičství (Ulm 1536)
 Liber Paramirum
 Herbarius
 Knihy o tartarických onemocněních
 Knihy o dlouhém životě
 Archidoxis
 Liber Paragranum
 Knihy o otravách horníků
 Philosophia sagax (Astronomia Magna)

Theophrastus Philippus Aureolus von Hohenheim (1493/4-1541)
řečený Paracelsus

Historické ohlédnutí: „nejmenší částčky hmoty“

- Počátek 18. století: novodobý atomismus, založený na experimentech
- 1738 Bernoulli: kinetická teorie plynů, matematicky odvodil závislost tlaku a objemu plynu (**Boylův-Mariottův zákon**)

$$p \cdot V = \text{konst.}$$

abbé Edmé Mariott:
 $T = \text{konst.}$



Robert Boyle
(1627-1691)

Historické ohlédnutí: „nejmenší částčky hmoty“

- Dalton počátkem 19. století formuloval základní poučky atomové teorie:

1. Prvky se skládají z hmotných atomů
2. Je tolik druhů atomů, kolik je prvků
3. Atomy jednoho prvku mají všechny vlastnosti stejné
4. Atomy se mohou chemicky slučovat

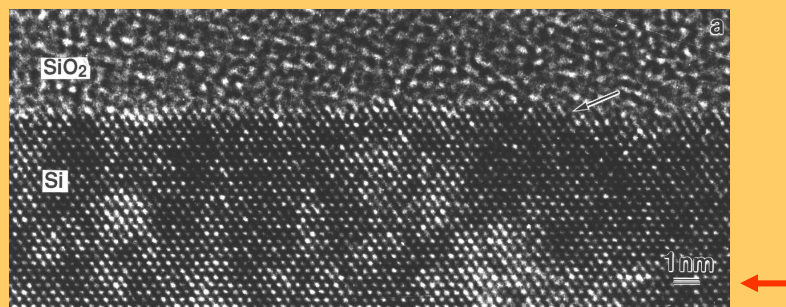


6. 9. 1766 - 27. 7. 1844

V roce 1794 Dalton jako první vědecky vysvětlil podstatu barvosleposti - sám barvoslepostí trpěl. Na jeho počest byla barvoslepost pojmenována *daltonismus*.

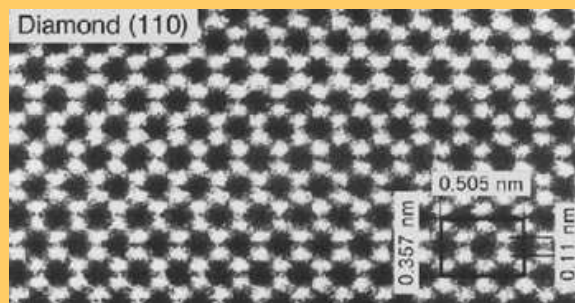
Atomy

- Velikost: hrana krystalu mědi o délce 1 mm obsahuje 4 miliony atomů.
- Na obrázku: povrch křemíku (**úsečka** představuje velikost 1 nm)

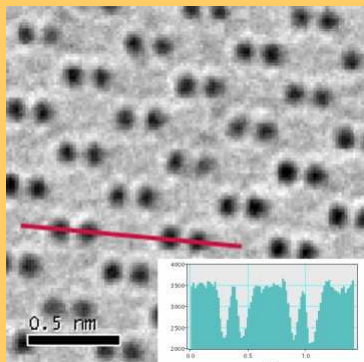


Atomy

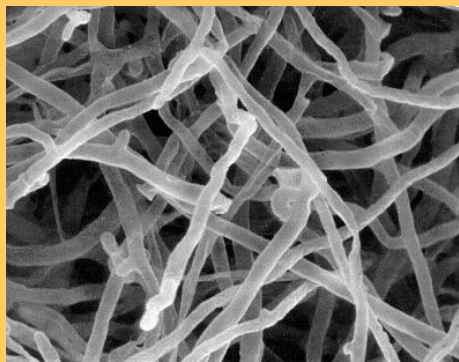
- Nejmenší hmotnost má atom vodíku ($1,67 \cdot 10^{-27}$)
- Relativní atomová hmotnost: základem je 1/12 hmotnosti isotopu $^{12}_6\text{C}$



Ještě elektronová mikroskopie



atomy germania



hyfy (vlákna) hlívy ústříčné

Ještě elektronová mikroskopie



Atomy

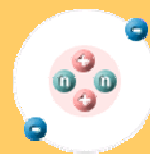
- 1 mol kteréhokoliv prvku obsahuje vždy stejný počet atomů $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$ Avogadrova konstanta
- 1 mol plynu má objem 22,4 l (molární objem)



Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro di Quaregna e Cerreto (1776-1856)

Atomy: atomové jádro

- Atom je elektroneutrální částice (jádro + elektronový obal)
- Jádro je složeno z protonů a neutronů
- Hmotnostní číslo udává počet protonů a neutronů v jádře, např. ^{23}Na
- Počet protonů je shodný s pořadovým číslem prvku v periodické tabulce, např. $_{11}\text{Na}$



Atomy: periodická tabulka prvků

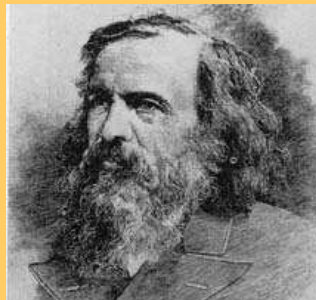
- 1829 J. W. Döbereiner: „Pokus seskupit elementární látky podle jejich podoby“ – triády (např. Li, Na, K, nebo S, Se, Te, nebo Cl, Br, I)
- 1850 M. von Pettenkofer zjistil, že ve skupinách může být více látek než tři
- 1863-1866 J. A. R. Newlands: zákon oktáv (vlastnosti prvků se opakují po každém osmém)

Atomy: periodická tabulka prvků

- 1. Kongres chemiků v Karlsruhe (1860):
„... je třeba odstranit chaos v oboru atomových vah“
- D. I. Mendělejev seřadil prvky podle atomových hmotností do period tak, aby v řádkách byly prvky podobných vlastností (nyní se píší do sloupců pod sebe).

Atomy: periodická tabulka prvků

- „věšteců sen“ 17. února 1869
- 6. března 1869 byl čten na zasedání Ruské chemické společnosti rukopis Mendělejevovy práce zabývající se „vztahem mezi vlastnostmi a atomovou vahou prvků“
- 1870 vychází tiskem práce „Přirozená soustava prvků a její použití k udání vlastností dosud neobjevených prvků“



(1834-1907)

ОПЫТЪ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ.

ОСНОВАННОЙ НА ВѢСЪ АТОМНОГО ВѢСЪ И ХИМИЧЕСКОМУ СХОДСТВУ.

			Ti=50	Zr=90	?=180.
			V=51	Nb=94	Ta=182.
			Cr=52	Mo=96	W=186.
			Mn=55	Rh=104,4	Pt=197,1.
			Fe=56	Ru=104,4	Ir=198.
			Ni=Co=59	Pd=106,6	Os=199.
			Cu=63,4	Ag=108	Hg=200.
H=1	Be=9,4	Mg=24	Zn=65,2	Cd=112	
	B=11	Al=27,1	?=68	U=118	As=197?
	C=12	Si=28	?=70	Sn=118	
	N=14	P=31	As=75	Sb=122	Bi=210?
	O=16	S=32	Se=79,4	Te=128?	
	F=19	Cl=35,5	Br=80	I=127	
Li=7	Na=23	K=39	Rb=85,4	Cs=133	Tl=204.
		Ca=40	Sr=87,6	Ba=137	Pb=207.
		?=45	Ce=92		
		?Er=56	La=94		
		?Yt=60	Di=95		
		?In=75,6	Th=118?		

Д. Менделѣевъ

Atomy: atomové jádro, isotopy

- Některé prvky mají více druhů atomů (mají stejné protonové číslo, ale různé hmotnostní, tj. mohou mít různý počet neutronů)
- Z řečtiny *isos topos* = stejné místo (v tabulce)
- ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O , ^{14}N , ^{15}N , atd.

Radioaktivita

- Atomy některých prvků nejsou stálé, vyzařují ze svého jádra částice a tím se přeměňují v atomy jiných prvků

Empirická pravidla:

- lehké prvky jsou stabilní při poměru p/n 1:1
- těžší prvky jsou stabilní při poměru p/n 2:3

Radioaktivita

- Při přeměnách jader dochází k vyzařování tří hlavních druhů záření:

Označení	hmotnost (p)	náboj
• α - jádra helia	4	+2
• β - elektrony	1/1836	-1
• γ - záření	0	0

Radioaktivita

- Druh záření a bezpečnost práce:

Označení	ochrana
• α - jádra helia	2 cm vzduchu, mikrotén
• β - elektrony	5 mm plexisklo
• γ - záření*	olověné cihly, Ba/beton

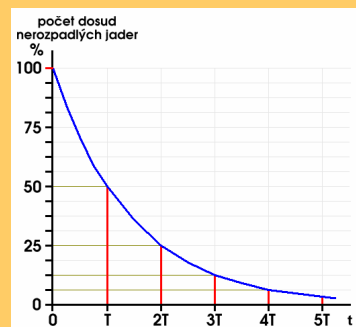
*(vždy záleží na energii)

Radioaktivita

N ... počet dosud nerozpadlých jader
N₀ ... počet původních nerozpadlých jader
t ... čas
T ... poločas rozpadu

$$N = N_0 \cdot 2^{-t/T}$$

- Aktivita vzorku je dána rychlostí, s níž se jeho atomy přeměňují (aktivita klesá exponenciálně s časem).
- Poločas rozpadu je doba, za kterou se přemění polovina všech na počátku přítomných radioaktivních atomů.



http://www.walter-fendt.de/ph14cz/lawdecay_cz.htm

Radioaktivita – fyzikální jednotky

- **Becquerel** (zkratka Bq) je jednotka radioaktivity, definovaná jako aktivita množství radioaktivního materiálu ve kterém se jedno jádro rozkládá za sekundu (rozměr je s⁻¹).
- Starší jednotka radioaktivity byla **Curie** (Ci).
1 Bq = 2.7 × 10⁻¹¹ Ci.



Radioaktivita

- Příklady poločasů rozpadu:

• ^{14}C	5730 let	beta
• ^{60}Co	5,26 let	beta, gama
• ^{40}K	$1,26 \cdot 10^9$ let	beta
• ^{238}U	$4,51 \cdot 10^9$ roků	rozpadové řady
• ^{18}F	110 min	(gama, detekce nádorů)
• ^{99}Tc	6 hodin	(gama, scintigrafie ledvin, jater, plic, srdce, mozku a dalších orgánů, jakož i v nádorové diagnostice)

Radioaktivita

Zákon rozpadu (přeměny):

$$N_{(t)} = N_{(0)} \cdot 2^{-t/T}$$

N = počet částic

t = aktuální čas

T = poločas rozpadu

Radioaktivita

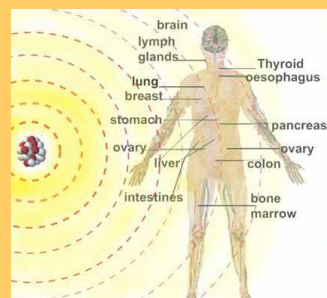
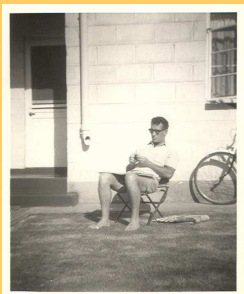
- Nejběžnější isotopy v biologické laboratoři:

• ^{14}C	5730 let	beta
• ^3H	12,26 let	beta
• ^{32}P	14,3 dne	beta
• ^{35}S	87,1 dne	beta
• ^{131}I	8,14 dne	beta, gama

Radioaktivita – jednotky biologického účinku

- **Absorbovaná dávka** (zkráceně jen "dávka") D je energie ionizujícího záření absorbovaná v daném místě ozařované látky na jednotku hmotnosti.
- Jednotkou absorbované dávky je 1 J / kg , která se nazývá **1 Gray** (dílčí jednotky pak $1 \text{ mGy} = 10^{-3} \text{ Gy}$ a $1 \mu\text{Gy} = 10^{-6} \text{ Gy}$).

Louis Harold Gray,
britský lékař - radiolog
10.11.1905 – 9.7.1965



Radioaktivita – jednotky biologického účinku

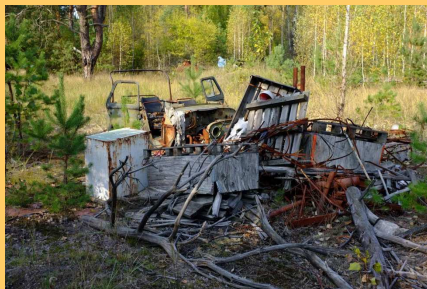
- **Dávkový ekvivalent** (ekvivalentní dávka) v uvažované tkáni je dána součinem absorbované dávky D v daném místě a jakostního faktoru Q :
 $H = Q \cdot D$
- Jednotkou dávkového ekvivalentu je **1 Sievert [Sv]**. Dávka **1 Sv jakéhokoli záření** má stejné biologické účinky jako dávka **1 Gy rentgenového nebo gama záření** (pro které je jakostní faktor stanoven 1).



Kiev / Černobyl 2013



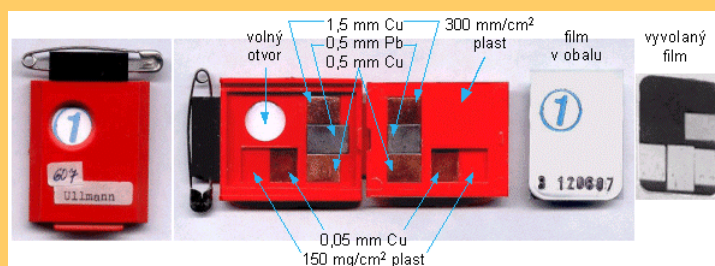
Kiev / Černobyl 2013



Kiev / Černobyl 2013

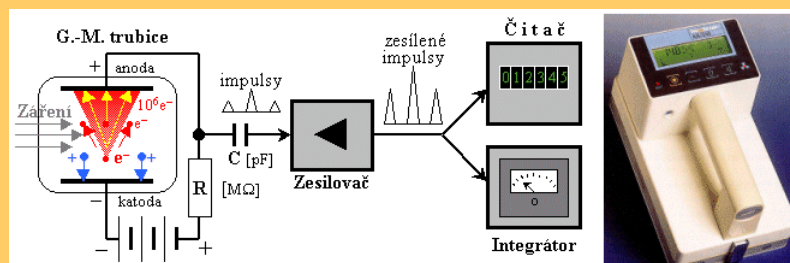


Radioaktivita – dozimetry



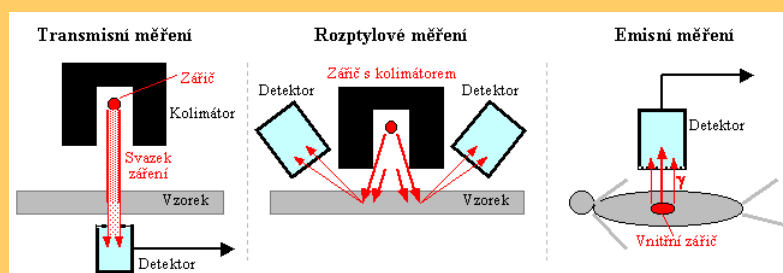
Osobní dozimetry, založené na expozici filmu

Radioaktivita – dozimetry



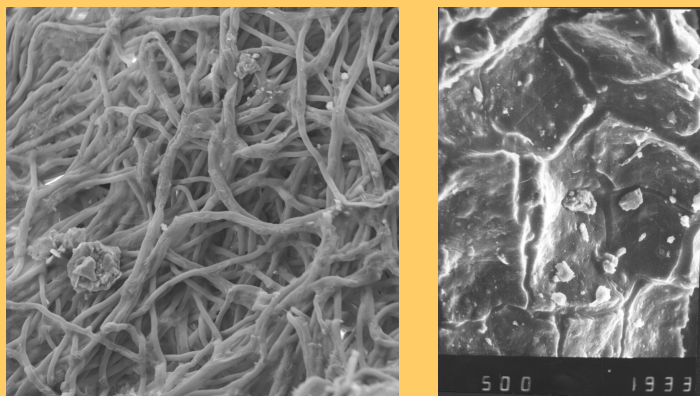
Geiger-Müllerovy dozimetry, založené na ionizaci plynu

Radioaktivita – aplikace v biologii



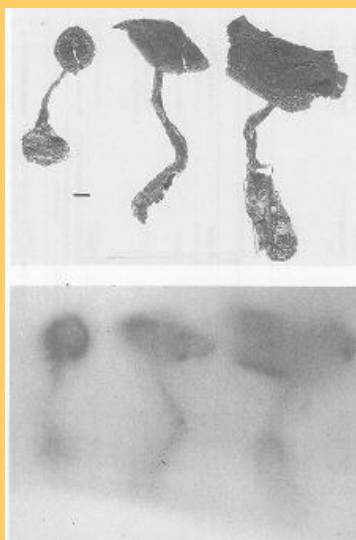
Detekce značených molekul (emisní měření)
Sterilizace materiálu (kobalt)

Biologická vsuvka: bioakumulace prvků (isotopů) v přírodě



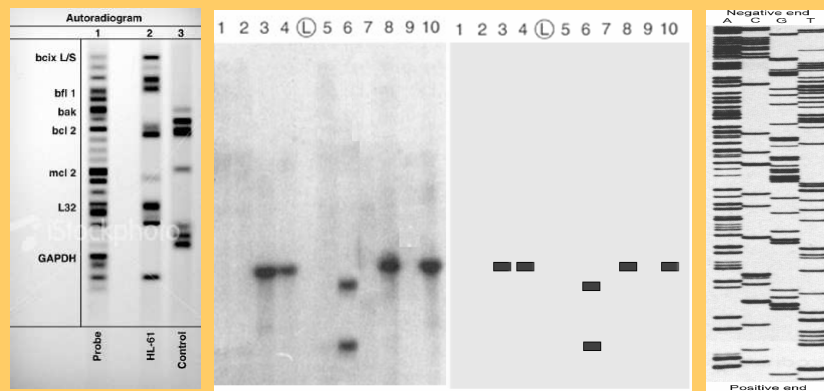
Povrch plodnice houby klanolístky obecné (vlevo) a troudnatce pásovaného (vpravo) s částicemi atmosférické depozice.

Biologická vsuvka: bioakumulace prvků (isotopů) v přírodě



Plodnice pavučince (*Cortinarius* sp.), sbírané ve Finsku r. 1987 (rok po Černobylské havárii).
Fotografie zobrazují plodnice hub – nahoře a jejich autoradiogramy – dole).

Biologická vsuvka: autoradiogramy v elektroforéze



Radioaktivita – předpisy pro praxi

Státní úřad pro jadernou bezpečnost v Praze (SÚJB)

- S radioaktivním materiálem mohou pracovat pouze odborně proškolené osoby
- Práci řídí osoby s atestem SÚJB
- Evidence pohybu radioizotopů (příjem – užití – odpad)
- Evidence pravidelného proměřování pracoviště
- Evidence pracovníků a jejich zdravotních prohlídek

Atomy: elektronový obal

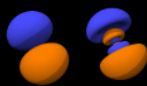
- Elektron má hmotnost 1836x menší než proton
- V obalu atomu může existovat jen v určitých oblastech (orbitech)
- V jednom orbitu může být 1, max. 2 elektrony, lišící se spinem
- **Podle tvaru se atomové orbity označují s (koule, 2e), p (činky, 6e), d (čtyřlístek, 10e), f (komplexní, 14e)**
- Orbity tvoří vrstvy, neboli sféry (K L M N O P)
- Počet vrstev v elektronovém obalu se shoduje s číslem periody v periodické tabulce

Typy orbitalů :

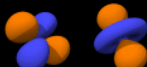
s



p



d



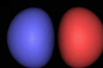
f



s



p_x



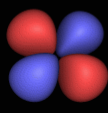
p_y



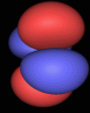
p_z



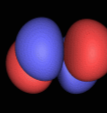
d_{xy}



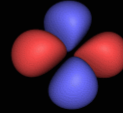
d_{xz}



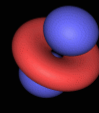
d_{yz}



$d_{x^2-y^2}$



d_{z^2}



Malá vsuvka z kvantové (vlnové) mechaniky

- Proč mají orbity zrovna tvary koule, činky...?
- Po krátkém připomenutí základních vztahů z fyziky (energie a hybnost) se lehce dopravujeme k „vlnové funkci systému“ a ke „zlatému hřebu“ aplikace kvantové mechaniky v chemii:

Schrödingerově rovnici

Malá vsuvka z kvantové (vlnové) mechaniky

- Proč „vlnová“ mechanika?

De Broglie (1924) zjistil, že paprsek elektronů se na mřížce ohýbá, tj. má nejen vlastnosti hmotných částic, ale i záření („vln“).

Dosud platilo: p (hybnost částice) = $m \cdot v$

Malá vsuvka z kvantové (vlnové) mechaniky

- De Broglie odvodil, že pro hybnost elektronového paprsku platí vztah:

$$p = h / \lambda$$

kde λ je vlnová délka ($1/\lambda = \nu$, vlnočet)
 h je tzv. Planckova konstanta

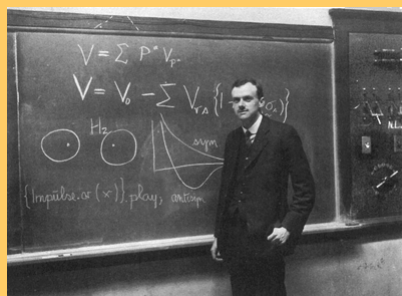


Luis de Broglie

40/55

Malá vsuvka z kvantové (vlnové) mechaniky

$\hbar = h / 2\pi$... $1.024 \cdot 10^{-34}$ J.s (zavedl P. Dirac)



Paul Adrien Maurice Dirac
(8. srpna 1902 – 20. října 1984)
byl britský teoretický fyzik,
který se zabýval kvantovou
teorií, obecnou teorií relativity
a kosmologií. Za svoji základní
práci v kvantové fyzice získal
v roce 1933 společně s Erwinem
Schrödingerem Nobelovu cenu.

Malá vsuvka z kvantové (vlnové) mechaniky

- Základní myšlenka vlnové mechaniky:
- U malých těles (e) nelze říci, kde se nalézá a zároveň, kterým směrem se bude v daném okamžiku pohybovat:

- 1927 Heisenbergův princip neurčitosti:

$$\Delta p_x \cdot \Delta x \approx \hbar$$

Malá vsuvka z kvantové (vlnové) mechaniky

- Základní myšlenka vlnové mechaniky:
- Můžeme pouze určit relativní pravděpodobnost P , že v určitém čase bude částice (e) v daném místě a bude mít danou hybnost

$$P = \Psi \cdot \Psi^*$$

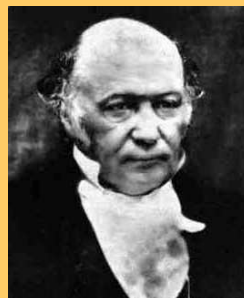
Kde Ψ je „vlnová funkce“ a
 Ψ^* je funkce komplexně sdružená

Malá vsuvka z kvantové (vlnové) mechaniky

Schrödingerova rovnice:

Určitý způsob vyjádření
celkové energie systému = číselná hodnota energie

$$\mathbf{H \Psi = E \Psi}$$



Sir William Rowan Hamilton

v klasické mechanice:

$H = T + V$ (součet kinetické a potenciální energie)

Malá vsuvka z kvantové (vlnové) mechaniky

v klasické mechanice:

$H = T + V$ (součet kinetické a potenciální energie)

$T = \frac{1}{2} mv^2 = p^2/2m$ (po dosazení vzorečku pro hybnost)

$V = -e^2/r$ (uvažuje se pouze elektrostatická interakce)

$$\mathbf{H = p^2/2m - e^2/r}$$

„vlnová funkce“ klasické mechaniky („Hamiltonián“)

Malá vsuvka z kvantové (vlnové) mechaniky

Limitní přechod a hybnost:
klasická mechanika $\leftrightarrow$ vlnová mechanika

hybnost p nahradíme operátorem hybnosti

$$\hat{p} = -i \hbar \nabla$$

kde „nabla“ $\nabla = (\partial/\partial x + \partial/\partial y + \partial/\partial z)$
je operátor derivace funkce podle souřadnic

Malá vsuvka z kvantové (vlnové) mechaniky

Po dosazení dostaneme pro vodíkový atom
Schrödingerovu rovnici ve tvaru:

$$[(-\hbar^2/2m) \Delta - e^2/r] \Psi = E \Psi$$

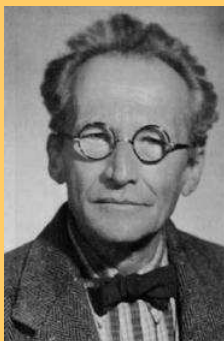
kde „lapla“ $\Delta = (\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2)$
je operátor druhé derivace funkce podle souřadnic
(Laplaceův operátor)

Řešení této rovnice dává matematické funkce,
popisující tvary atomových orbitů

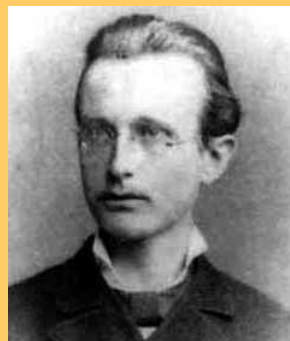
Malá vsuvka z kvantové (vlnové) mechaniky
otcové zakladatelé:



Werner Karl Heisenberg
(1901-1976)



Erwin Schrödinger
(1887-1961)



Max Planck
(1858-1947)

Malá vsuvka z kvantové (vlnové) mechaniky
otcové (matky) zakladatelé(-ky):



Emma Noetherová
(1882-1935)

Z invariance (neměnnosti) přírodních dějů vůči
libovolnému
posunutí:

V prostoru $\Rightarrow$ zákon zachování hybnosti

V čase $\Rightarrow$ zákon zachování energie

pootočení

V prostoru $\Rightarrow$ zákon zachování momentu
hybnosti

„Je-li daný fyzikální systém symetrický vzhledem k nějaké
Lieově grupě o n spojitých parametrech, pak tento systém
vykazuje zachování n nezávislých fyzikálních veličin“

Molekuly

- Molekula je skupina atomů schopných samostatné existence
- 1 atom (He, kovy)
- 2 atomy (N_2)
- 3 atomy (O_3)
- více atomů (P_4 , S_8 , Fe_{60})
- Molekulová hmotnost je součet atomových hmotností



50/55

Chemická vazba - iontová

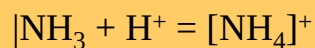
- Prakticky se rozeznávají vazba iontová, kovalentní, koordinačně-kovalentní a kovová
- Ionty: vznikají z atomů odštěpením e (kation, Na^+), nebo přijetím e (anion, Cl^-)
- Oba prvky si ve sloučenině vzniklé iontovou vazbou upravují své elektronové obaly na konfiguraci podobnou inertním plynům

Chemická vazba - kovalentní

- Některé dvojice atomů mohou elektrony sdílet, čímž dojde také k úpravě obalu na konfiguraci podobnou inertním plynům
- H:H (H-H), <O=C=O>, |N≡N|
- Do dvojných či trojných vazeb vstupují dva druhy elektronů: σ a π

Chemická vazba – koordinačně-kovalentní

- Elektronová dvojice (nutná pro kovalentní vazbu) může být poskytnuta pouze jedním atomem:



- Též např. voda může poskytnout volný elektronový pár:



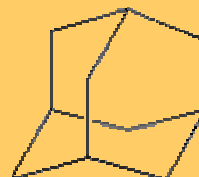
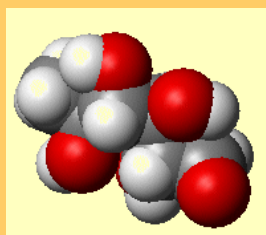
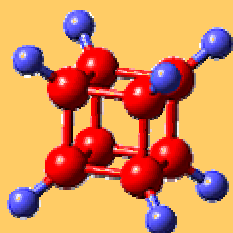
Chemická vazba – vazba kovová, vazba polární

- Kovy snadno uvolňují elektrony, které zůstávají volně pohyblivé (vodivost elektřiny)
- Polární vazba představuje přechod mezi vazbou iontovou a kovalentní

(Elektrony nejsou v molekule rozmístěny tak jednoduše, jak naznačují valenční čárky, nýbrž pravděpodobnostně podle pravidel vlnové mechaniky)

54/55

Chemická vazba – modely, vzorce



O sloučeninách a jejich vlastnostech více příště...

Tento materiál je určen pouze pro výuku studentů.

This presentation has been scheduled for educational purposes only.

Pokud má někdo dojem, že použité obrázky (jiné než moje vlastní) jsou kryty copyrightem, necht' mi dá vědět.

If somebody believes, that pictures or figures in this presentation are covered by copyright, please let me know.

Jiří Gabriel (gabriel@biomed.cas.cz)