Fyzikální chemie – struktura hmoty

Adam Jaroš

Pedagogická fakulta Univerzity Karlovy

LS 2025/2026



PEDAGOGICKÁ
FAKULTA
Univerzita Karlova

1. Částice a jejich popis
2. Počátky spektroskopie
3. Stará kvantová teorie
4. Kvantová teorie a relativita
5. Chemická vazba

1 Částice a jejich popis

2 Počátky spektroskopie

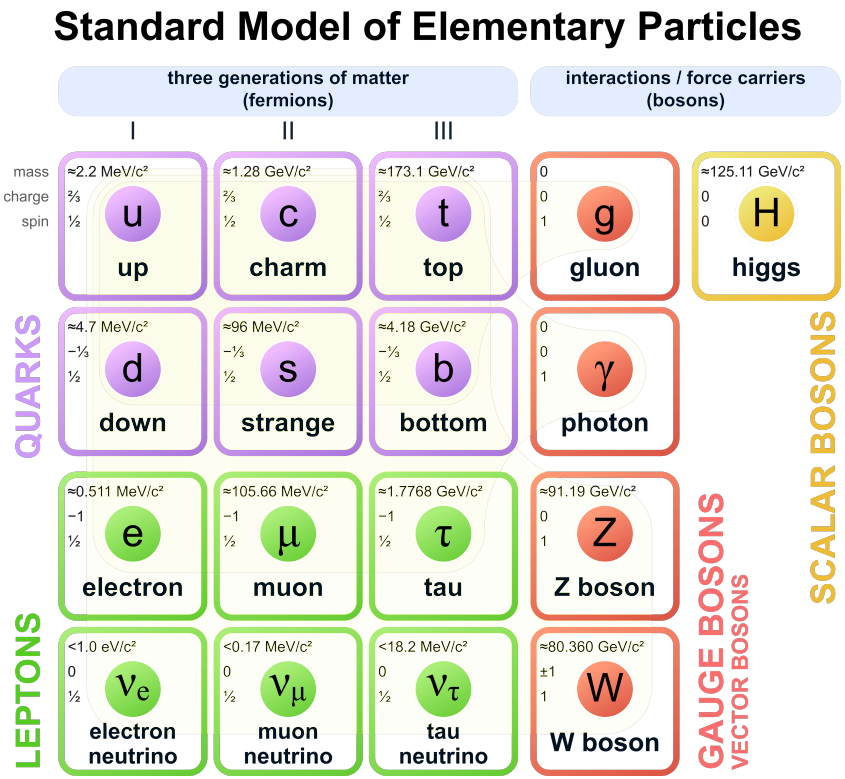
3 Stará kvantová teorie

4 Kvantová teorie a relativita

5 Chemická vazba

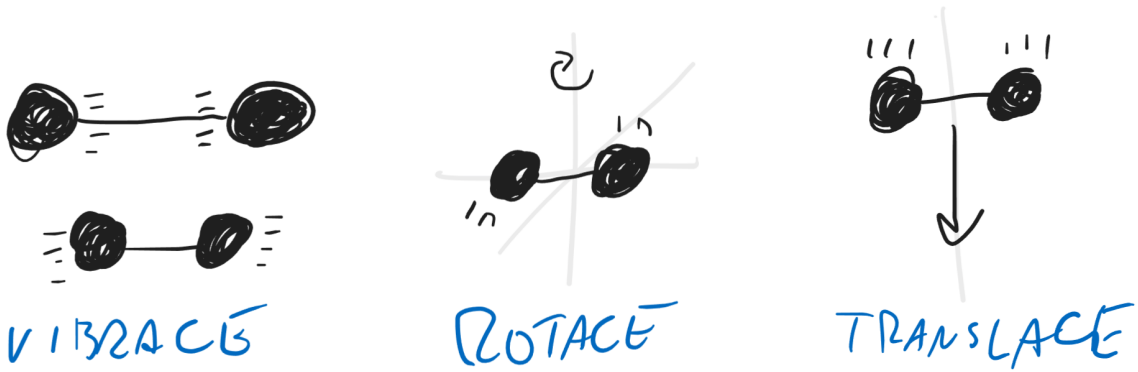
Standardní model

- Hmota se skládá z částic
- Částice mají základní vlastnosti – hmotnost, náboj a spin
- Standardní model částic (fundamentální, elementární)



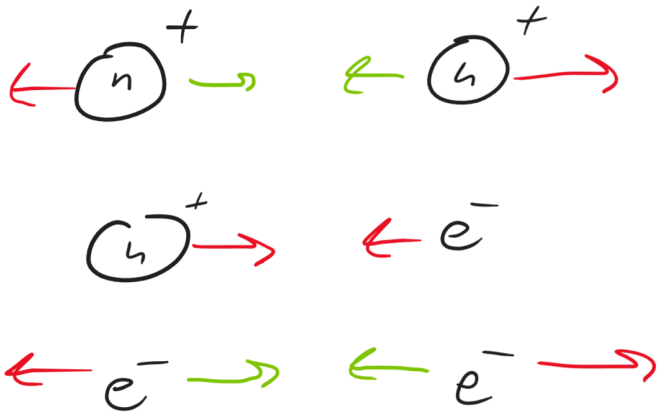
Pohyb částic

- Částice se pohybují
  - Translace - elementární částice, atomy, molekuly
  - Vibrace - atomy v rámci vazby
  - Rotace - molekuly
  - Každý pohyb odpovídá příslušné kinetické energii
  - Každá možnost pohybu odpovídá příslušné potenciální energii



Interakce částic

- Silné jaderné síly drží pohromadě protony a neutrony
- Slabé jaderné síly jsou zodpovědné za přeměny částic
- Interakce mezi
  - jádry – odpudivá (a přitažlivá)
  - jádry a elektrony – přitažlivá
  - elektrony – odpudivá (a přitažlivá)



Klasické teorie

- 17. století – gravitace, kinematika, dynamika (Newton, Leibniz, Euler)

$$F = \mathrm{G}\frac{m_1 m_2}{r^2}, F = ma, p = mv$$

- 18. století – elektřina a magnetismus (Coulomb, Faraday, Maxwell)

$$|F| = \mathrm{k_e}\frac{|q_1||q_2|}{r^2}$$

- 19. století – další popisy mechaniky (Lagrange, Hamilton) Lagrangián, Hamiltonián – energie místo sil, zobecnění souřadnic
- Do začátku 20. století byla fyzika vyřešena...
  ...až na pár drobností.

1 Částice a jejich popis

2 Počátky spektroskopie

3 Stará kvantová teorie

4 Kvantová teorie a relativita

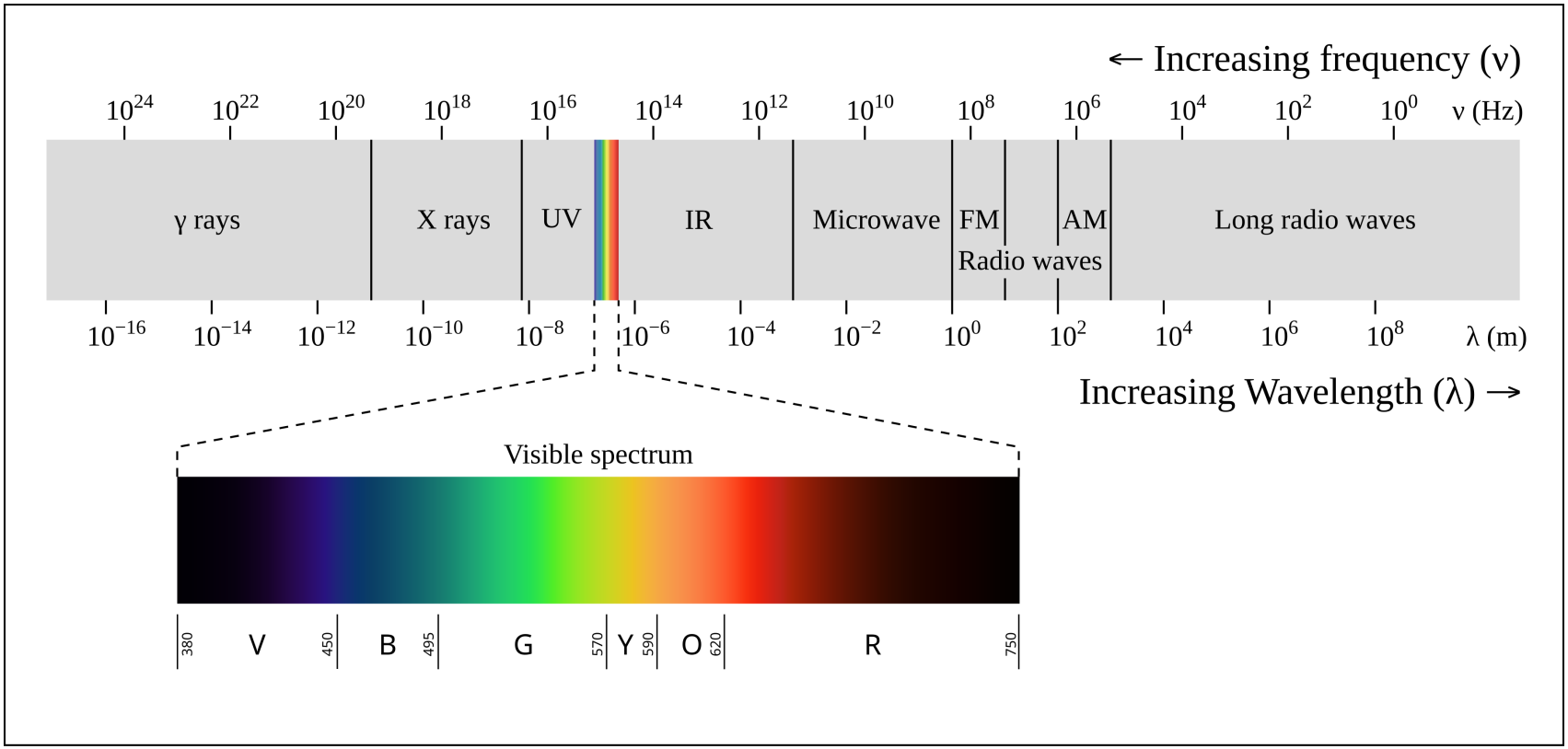
5 Chemická vazba

Počátky spektroskopie

- 1672 – spektrum světla (Newton)
- 1802 – spektrální čáry ve spektru světla (Wollaston)
- 1859 – charakteristická spektra prvků (Bunsen, Kirchhoff)
- 1890 – matematický popis spektra vodíku (Balmer, Rydberg)

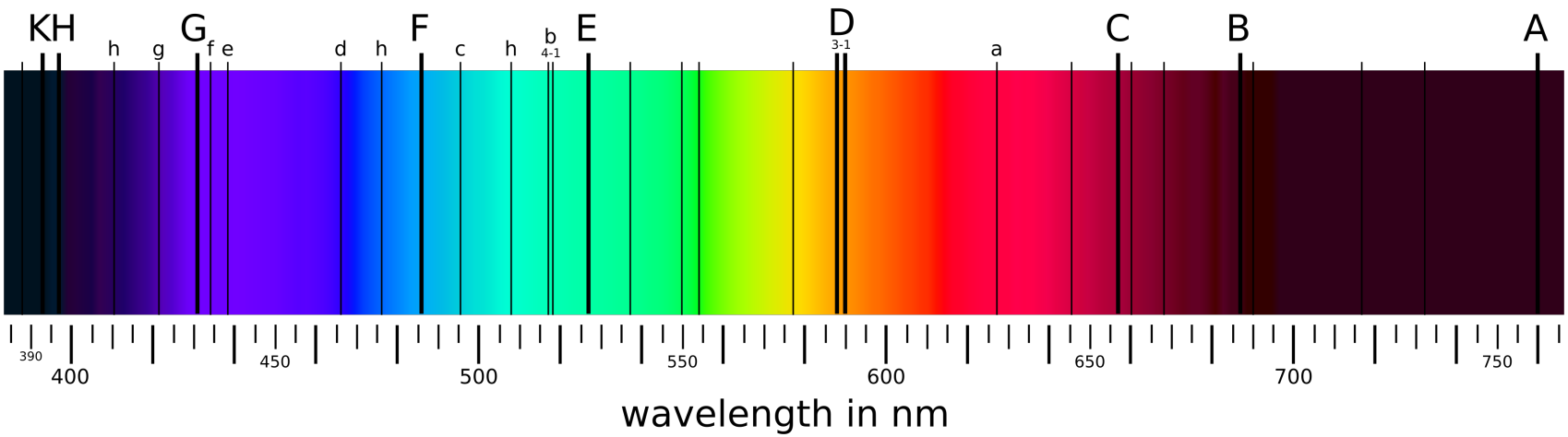
Spektrum světla

- Newton rozdělil viditelné světlo pomocí skleněného hranolu



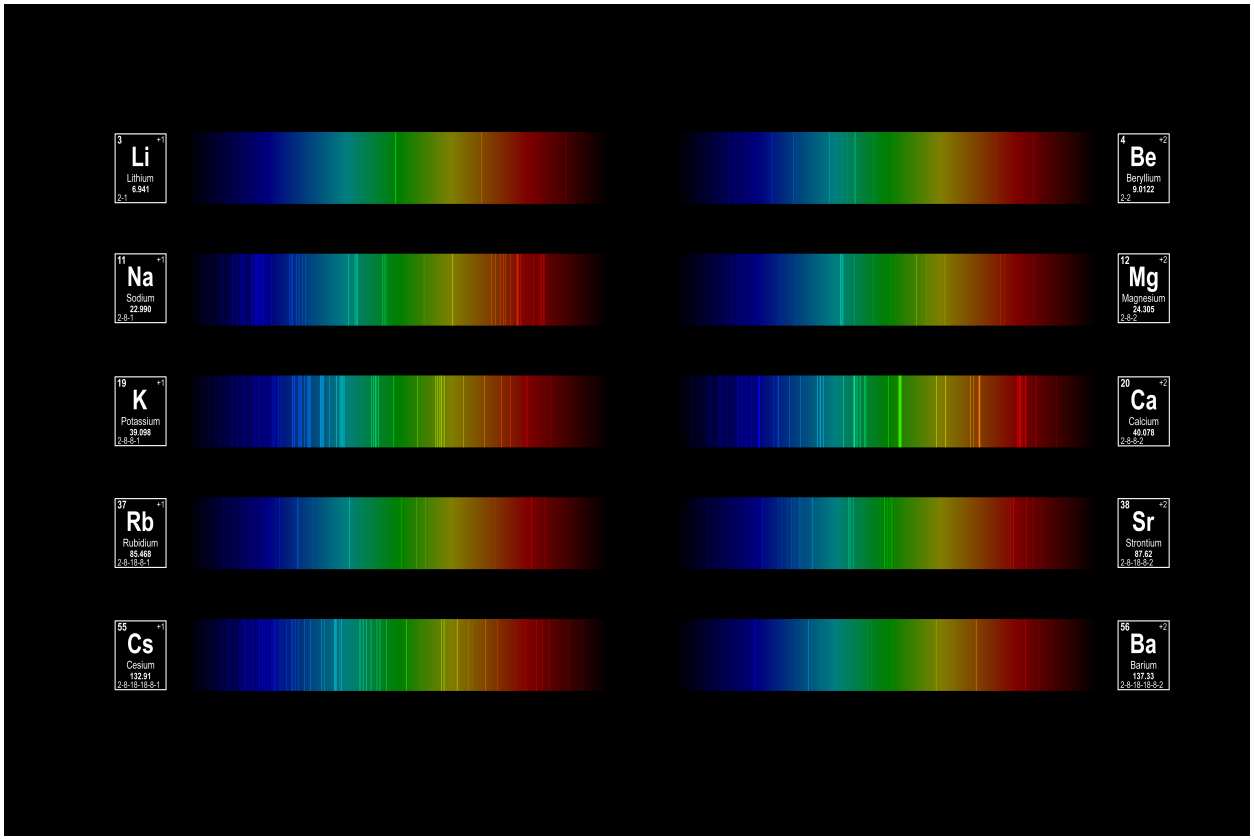
Spektrální čáry Slunce

- Detailnější pohled na spektrum viditelného světla odhaluje chybějící vlnové délky



Spektra prvků

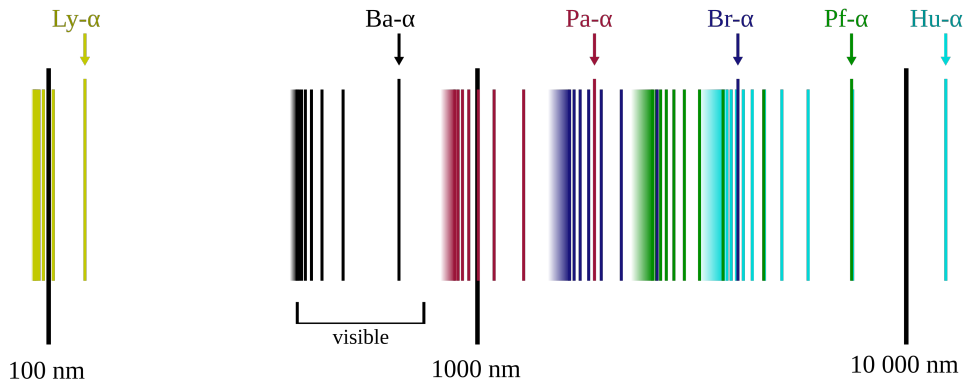
- V absorpčním módu lze vidět chybějící čáry (AAS)
- V emisním módu lze vidět pouze charakteristické čáry (AES)



Spektrum atomu vodíku

- Nejjednodušší prvek – jeden proton a jeden elektron
- Pozorování v různých částech spektra (nejen Vis)
- Rydbergova rovnice

$$\frac{1}{\lambda} = R_{\mathrm{H}} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$



Aplikace Rydbergovy rovnice

- Jaká bude vlnová délka spektrální čáry pro libovolnou kombinaci n?
- $R_{\mathrm{H}} = 1{,}09677583 \times 10^{7}\,\mathrm{m}^{-1}$
- Například $n_1 = 1$ a $n_2 = 2$

$$\frac{1}{\lambda} = R_{\mathrm{H}} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$\frac{1}{\lambda} = 1{,}09677583 \times 10^{7} \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right)$$

$$\frac{1}{\lambda} = 1{,}09677583 \times 10^{7} \times 0{,}75$$

$$\frac{1}{\lambda} = 8{,}22581873 \times 10^{6}$$

$$\lambda = (8{,}22581873 \times 10^{6})^{-1}$$

$$\lambda = 121{,}568446\,\mathrm{nm}$$

1 Částice a jejich popis

2 Počátky spektroskopie

3 Stará kvantová teorie

4 Kvantová teorie a relativita

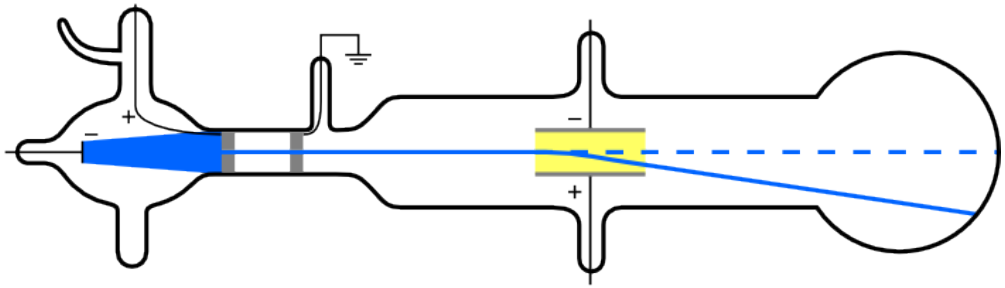
5 Chemická vazba

Stará kvantová teorie

- 1897 – objev elektronu (Thomson)
- 1900 – záření černého tělesa (Planck)
- 1905 – fotoelektrický jev (Einstein)
- 1905 – speciální teorie relativity (Einstein)
- 1908–1913 – objev jádra (Rutherford, Geiger, Marsden)
- 1913 – planetární model atomu (Bohr)
- 1916 – rozšířený planetární model atomu (Sommerfeld)
- 1916 – teorie chemické vazby (Lewis)
- 1920 – objev protonu (Rutherford)
- 1922 – objev spinu (Stern, Gerlach)
- 1924 – koncept částicově-vlnové duality (de Broglie)

Objev elektronu

- Katodové záření v evakuované skleněné trubici
- Z hmoty se musí něco uvolňovat
- Paprsek záření lze ovlivnit elektromagneticky
  https://www.youtube.com/watch?v=FWwSBCA6xgY

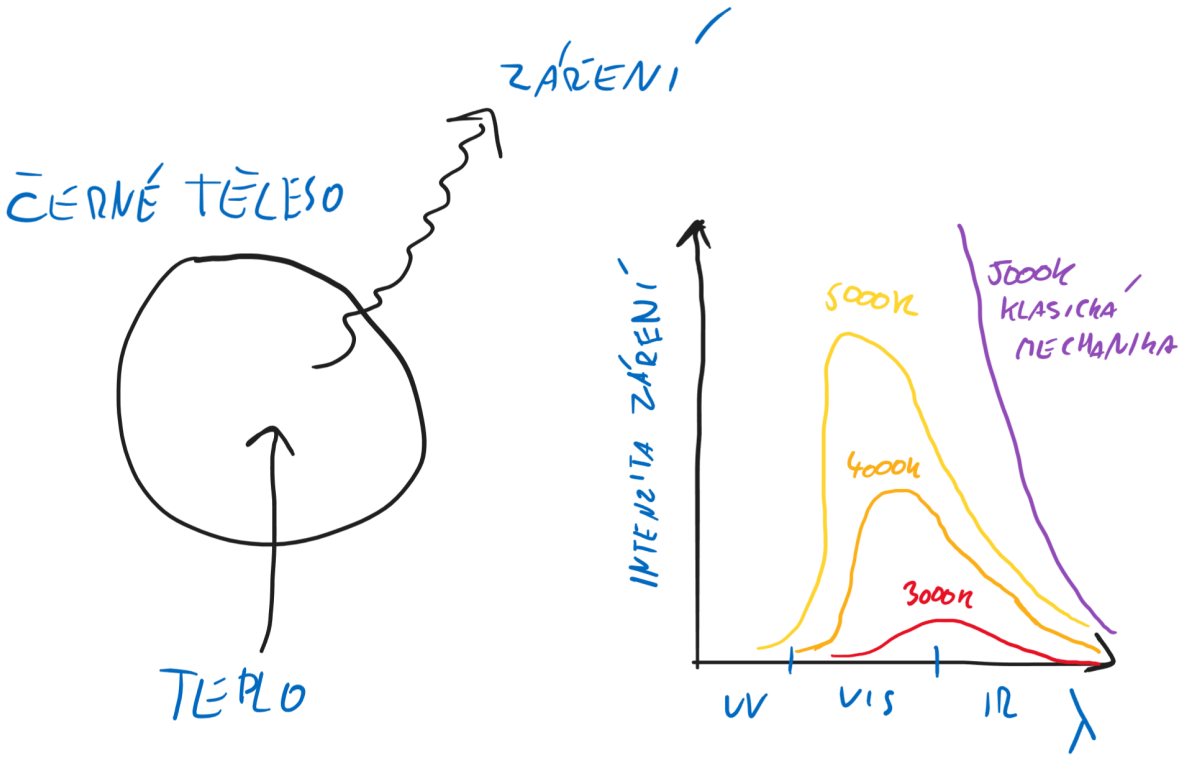


- Pokud je elektron záporně nabitý, v hmotě musí být kladný náboj
- Thomsonův model na začátku předpokládal rovnoměrné rozprostření náboje v atomech, později kladně nabité centrum atomu

Záření černého tělesa

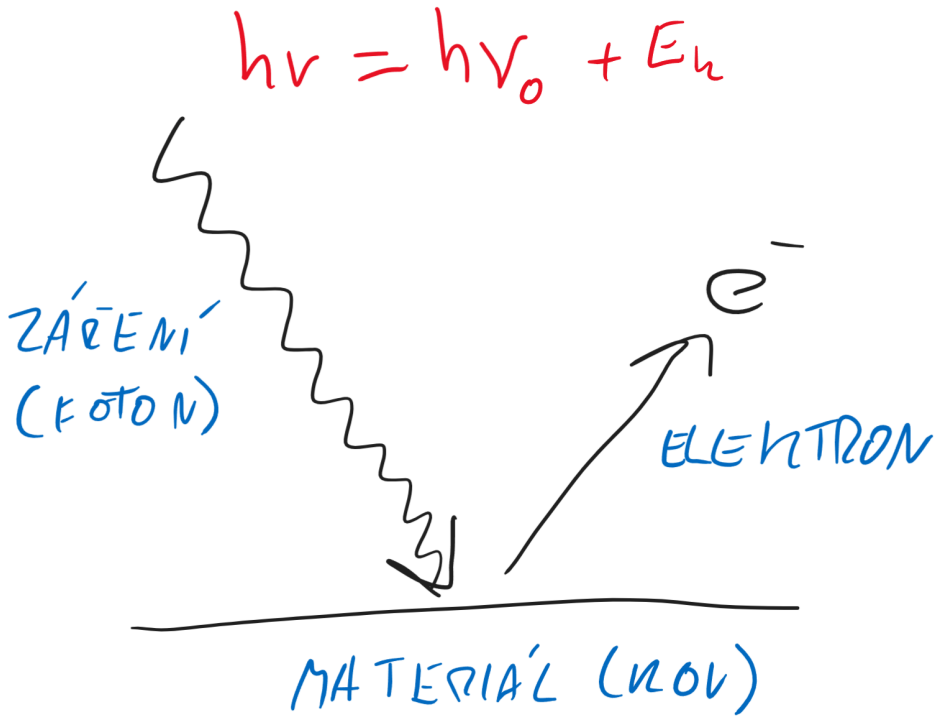
- 1900 – záření černého tělesa $\rightarrow$ kvantování

$$E = \mathrm{h}\nu$$



Fotoelektrický jev

- 1905 – fotoelektrický jev → kvantování



Speciální teorie relativity

- Ve všech incerciálních vtažných soustavách probíhají fyzikální děje stejně.
- Rychlost světla ve vakuu je konstantní (a maximální dosažitelná).

$$E = \gamma m c^2$$

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

- Pro $v \approx 0$ tedy platí

$$E = mc^2$$

Relativistická hmotnost elektronu

- Klidová hmotnost elektronu a rychlost světla

$$m_{e,0} = 9{,}1094 \times 10^{-31}\,\mathrm{kg}$$
$$c = 3 \times 10^{8}\,\mathrm{m\,s^{-1}}$$

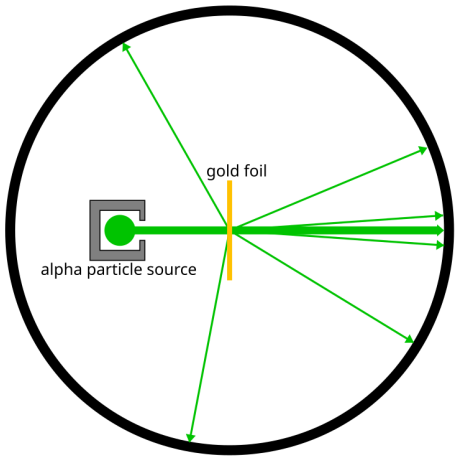
- Lorentzův faktor aplikovaný na hmotnost

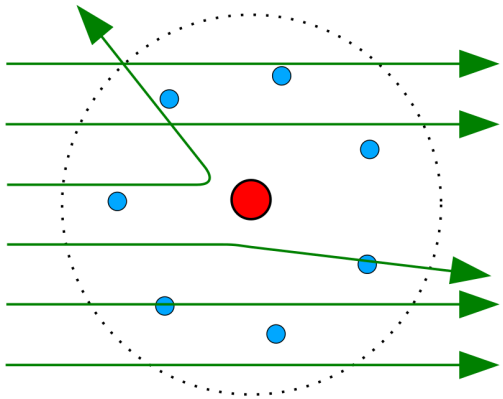
$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

- Jak se změní hmotnost elektronu při 50 % rychlosti světla?
- Jak se změní hmotnost elektronu při 90 % rychlosti světla?

Objev atomového jádra

- Alfa částice ($^4_2\mathrm{He}$) interagující se zlatou fólií
- Většina částic prošla skrz a byla detekována za fólií
  https://www.youtube.com/watch?v=XBqHkraf8iE





- Těžší a kladně nabité jádro musí být v centru atomu
- Stále nevíme, kde přesně jsou elektrony kolem něj a z čeho se skládá

Planetární model atomu vodíku

- Jádro je uprostřed atomu, elektrony někde kolem
- Předpoklad – elektron se pohybuje po kruhové dráze kolem protonu
- Přitažlivá síla – Coulombův zákon

$$F_e = k_e \frac{e^2}{r^2}$$

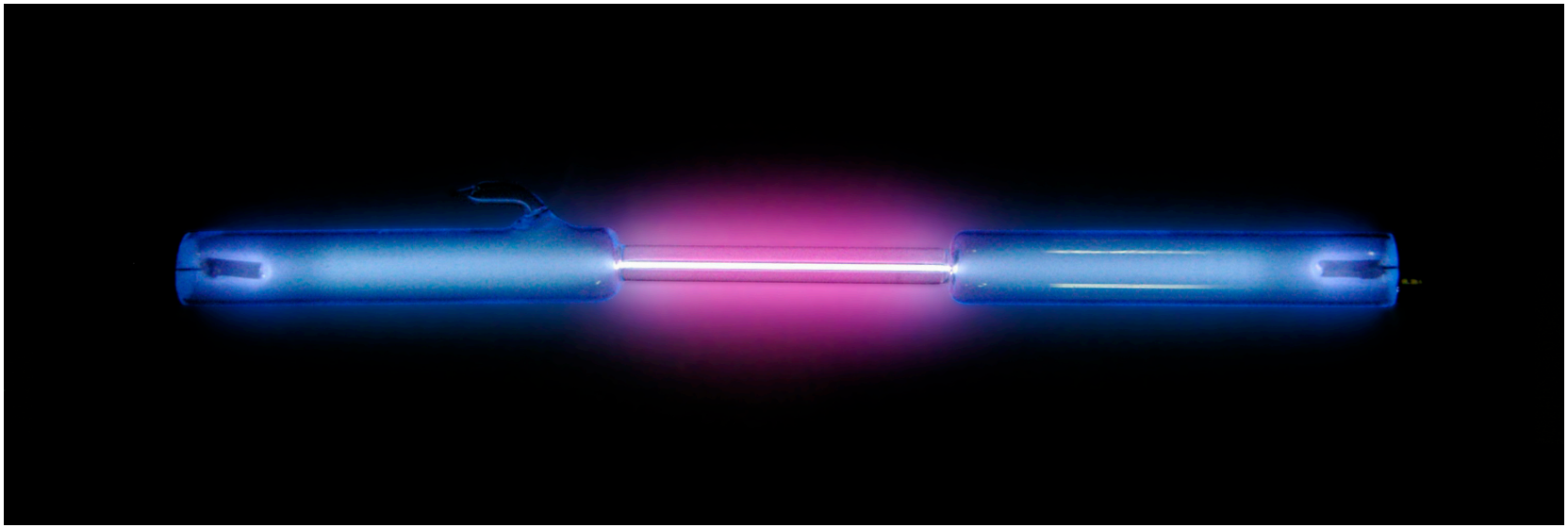
- Odpudivá síla – odstředivá síla plynoucí z rotace

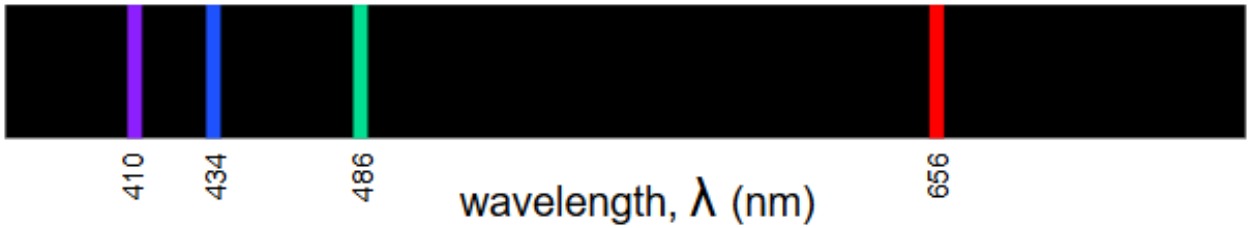
$$F_o = \frac{m_e v^2}{r}$$

- Aby elektron neuletěl, musí být síly v rovnováze

$$k_e \frac{e^2}{r^2} = \frac{m_e v^2}{r}$$

Spektrum atomu vodíku





Planetární model atomu vodíku

- Pokud kvantování vysvětluje záření černého tělesa a fotoelektrický jev, můžeme také kvantovat další věci?
- Moment hybnosti a kvantování

$$L = m_e v r = \frac{\mathrm{h}}{2\pi} n$$

- Síly v rovnováze

$$k_e \frac{e^2}{r^2} = \frac{m_e v^2}{r}$$

- Poloměr a rychlost lze po vyjádřit jako

$$r = \frac{n^2 \mathrm{h}^2}{4\pi^2 k_e m_e e^2}, v = \frac{\mathrm{h} n}{2\pi m_e r}$$

Planetární model atomu vodíku

- Jaký je poloměr oběhu na první hladině ($n = 1$)?

$$r = \frac{n^2 \mathrm{h}^2}{4\pi^2 k_e m_e e^2}$$

$$r = \frac{1^2 \times (6{,}63 \times 10^{-34})^2}{4 \times 3{,}14^2 \times 8{,}99 \times 10^9 \times 9{,}11 \times 10^{-31} \times (1{,}60 \times 10^{-19})^2}$$

$$r = 52{,}9\,\mathrm{pm}$$

Planetární model atomu vodíku

- Jaká je energie elektronu na jednotlivých hladinách?
- Síly jsou v rovnováze – uvažujeme jen kinetickou energii

$$E_n = -\frac{1}{2} m_e v^2$$

$$E_n = -\frac{1}{2} m_e \frac{\mathrm{h}^2 n^2}{4\pi^2 m_e^2 r^2}$$

$$E_n = -\frac{2\pi^2 k_e^2 m_e e^4}{n^2 \mathrm{h}^2}$$

- Dává to smysl?

Planetární model atomu vodíku

- Energetický rozdíl mezi hladinami

$$E_2 = -5{,}4 \times 10^{-19}\ \mathrm{J}$$
$$E_3 = -2{,}4 \times 10^{-19}\ \mathrm{J}$$
$$\Delta E = |E_3 - E_2|$$
$$\Delta E = 3{,}0 \times 10^{-19}\ \mathrm{J}$$

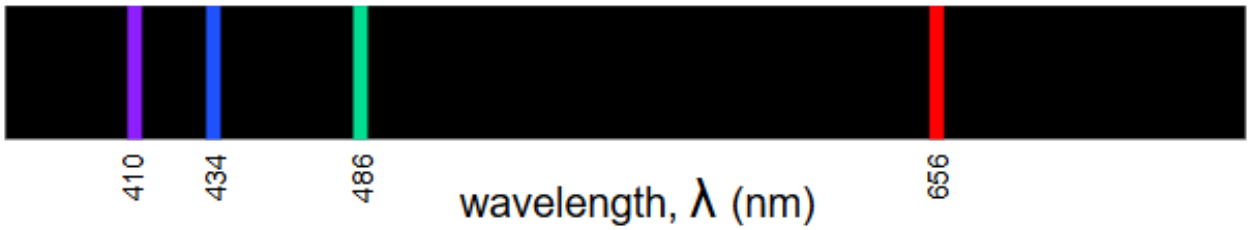
- Vlnová délka z rozdílu energií

$$\lambda = \frac{\mathrm{h}c}{\Delta E}$$
$$\lambda = \frac{6{,}63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^{8}}{3{,}0 \times 10^{-19}}$$
$$\lambda = 663\,\mathrm{nm}$$

Planetární model atomu vodíku

- Přechod mezi druhou a třetí hladinou odpovídá

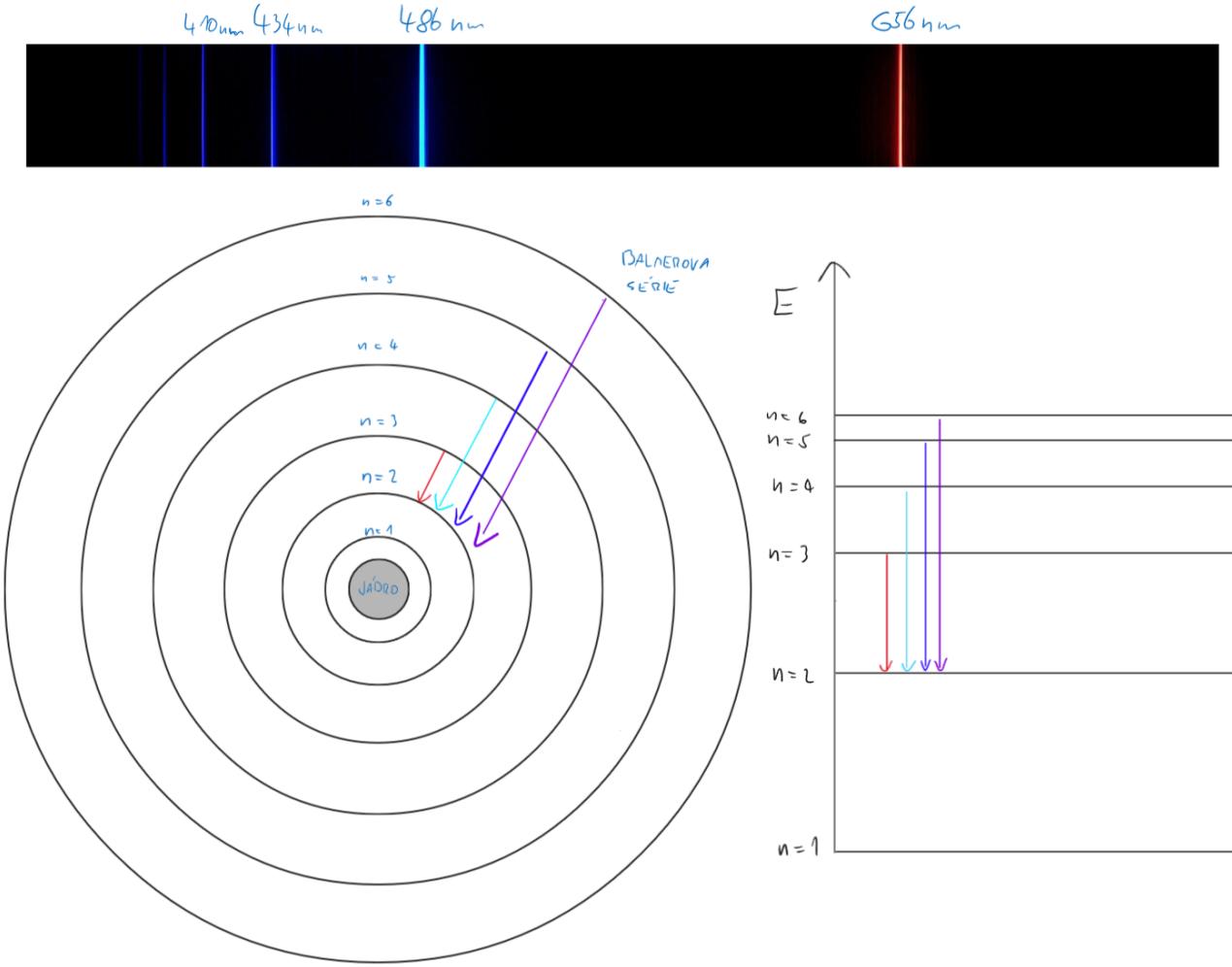
$$\lambda = 663\,\mathrm{nm}$$



- Dokázali jsme z jednoduchého modelu elektronu na kružnici odvodit spektrální čáru!
- A když nebudeme tolik zaokrouhlovat, vyjde to i líp.

Planetární model atomu vodíku

- Každá linie odpovídá přechodu elektronu mezi hladinami

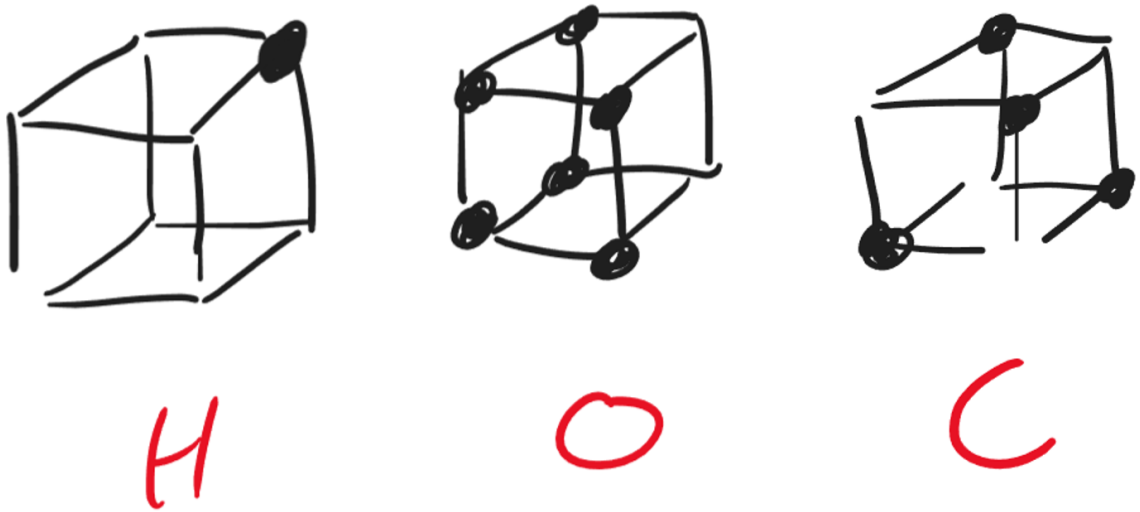


Planetární model atomu vodíku

- Model dokázal vysvětlit spektrum atomu vodíku, ale selhal u víceelektronových atomů
- Sommerfeld navrhl eliptické dráhy (azimutální parametr, l)
- Model stále nebyl uspokojivý
  - Zhroucení elektronu do jádra
  - Jemná a hyperjemná struktura
  - Více-elektronové systémy
  - Absence spinu v popisu částic

Lewisův atom

- Kubický atom s 8 elektrony ve vrcholech – elektronový oktet
- Párování elektronů mezi atomy – chemická vazba
- Model přímo odporoval Bohrovu modelu a fyzikálním představám
- Chemická intuice



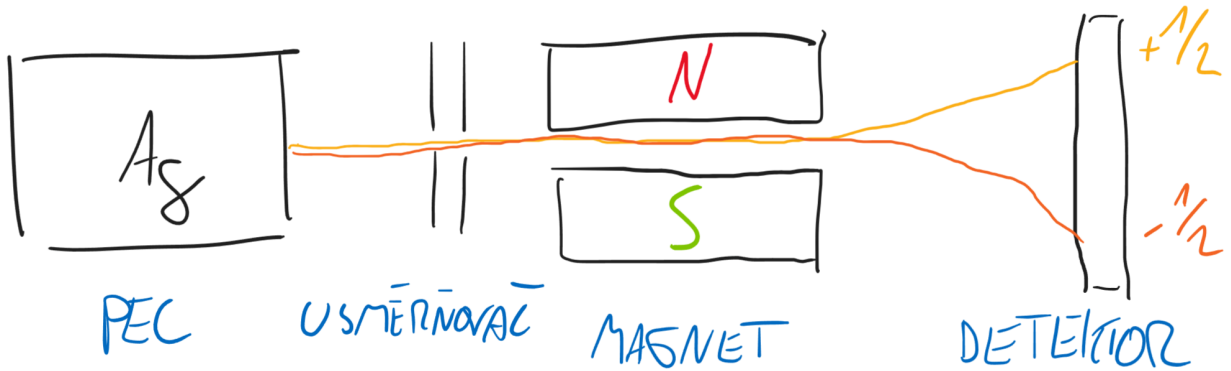
Objev protonu

- "Dělostřelecké" experimenty s radioaktivitou
- Dusík byl ostřelován alfa částicemi
- Detekované vylétající částice odpovídali hmotnosti jádra atomu vodíku
- Název pochází z řečtiny – první

$$^{14}\mathrm{N} + {}^{4}\mathrm{He} \longrightarrow {}^{17}\mathrm{O} + {}^{1}\mathrm{p}$$

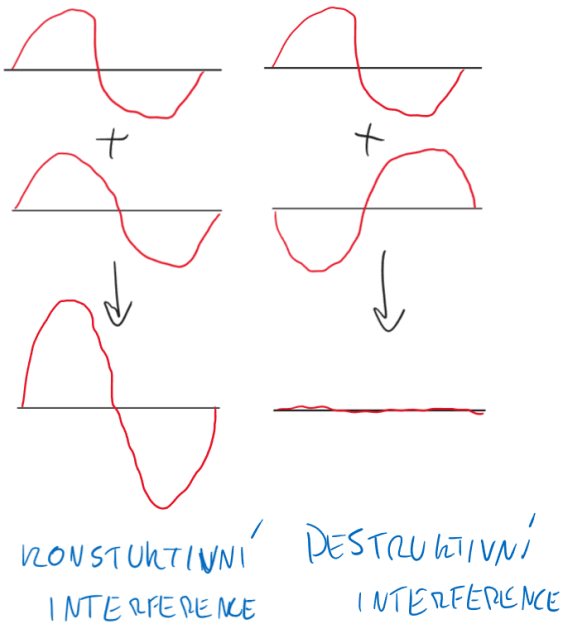
Objev spinu

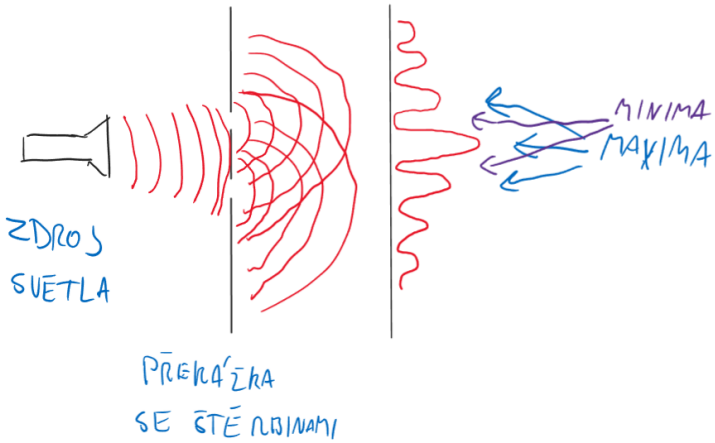
- Atomy stříbra byly vypařovány z pece a usměrněny skrz magnetické pole
- Na detektoru nebyl vidět přímý průlet, ale dvě místa dopadu
- Každý atom má svůj vlastní magnetický moment – spin
- Spin je kvantován do dvou možných hodnot – $\frac{1}{2}\hbar$ a $-\frac{1}{2}\hbar$



Vlnově-částicový dualismus

- Experimenty se světlem a elementárními částicemi ukázali vlnové chování





- De Broglie spojil vlnovou délku s hybností přes kvantování

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

1 Částice a jejich popis

2 Počátky spektroskopie

3 Stará kvantová teorie

4 Kvantová teorie a relativita

5 Chemická vazba

Vývoj popisu částic a hmoty – relativistická kvantová teorie

- 1926 – kvantová mechanika (Born, Heisenberg, Schrödinger)
- 1927 – Bornova–Oppenheimerova aproximace
- 1927 – teorie valenční vazby (Heitler, London)
- 1928 – spojení teorie relativity a kvantové teorie (Dirac)
- 1930 – víceelektronové systémy (Slater, Hartree, Fock)
- 1931 – hybridizace a rezonance (Pauling)
- 1932 – teorie molekulových orbitalů (Hund, Mulliken)
- 1932 – objev neutronu (Chadwick)



Elektron jako vlna

- Pokud se elektrony chovají jako vlny a jejich hybnost lze spojit s vlnovou délkou...
- ...lze strukturu atomů popisovat pomocí vln?

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

- Hamiltonův operátor, $\hat{H}$
  - Operátor kinetické energie, $\hat{T}$
  - Operátor potenciální energie, $\hat{V}$

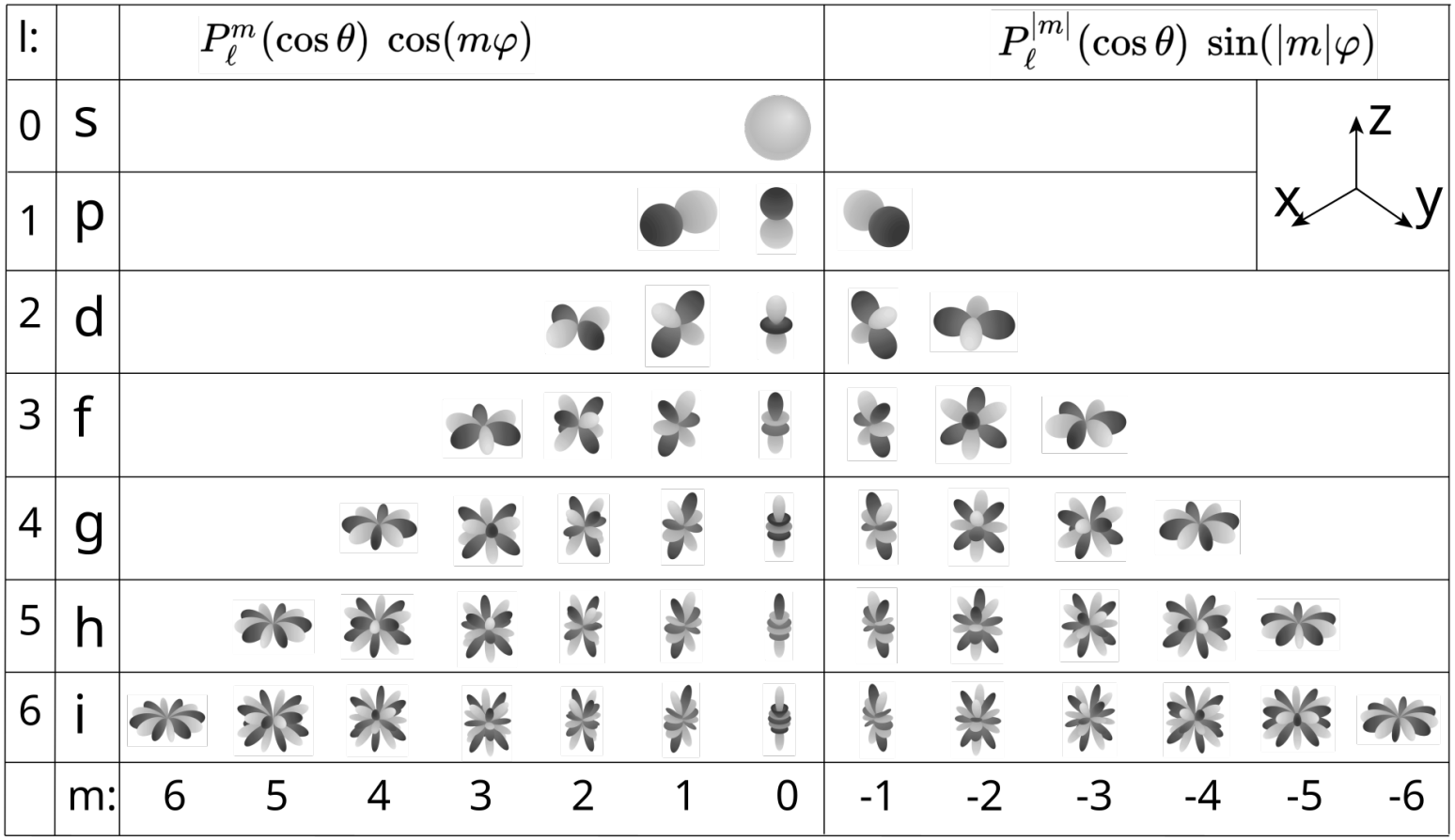
Kvantový model atomu vodíku

- Pro jednoelektronový systém existuje analytické řešení vlnové rovnice (sférická harmonika)

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\phi)$$

- Závislost na třech proměnných, n, l, m
- n – hlavní kvantové číslo (vzdálenost od jádra)
- l – vedlejší (azimutální) kvantové číslo (tvar v prostoru)
- m – magnetické kvantové číslo (interakce s magnetickým polem, orientace v prostoru)

Kvantový model atomu vodíku



Kvantový model atomu vodíku

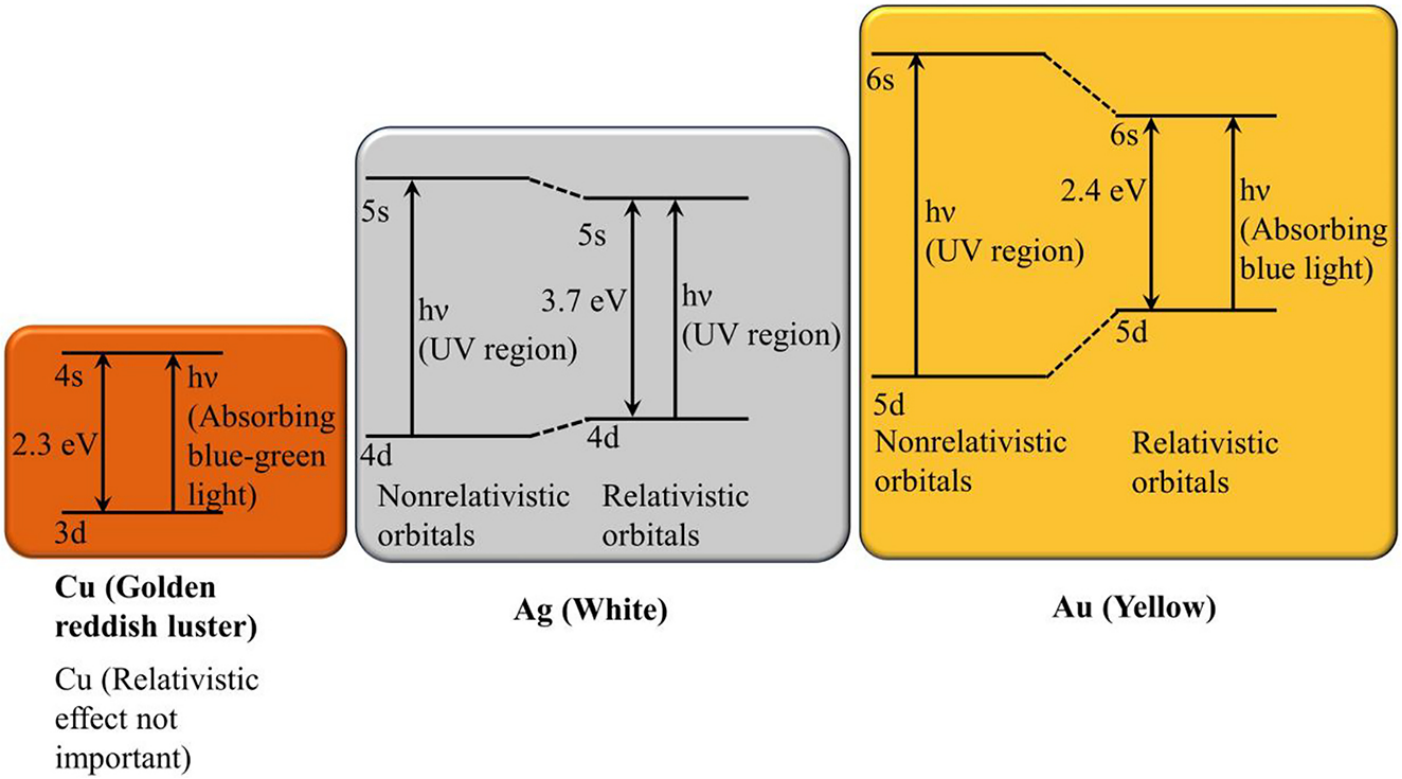
- Z řešení vlnové rovnice nevyplývá spin
- Řešení funguje pouze pro jednoelektronové systémy
- Lze vyřešit další atomy alespoň přibližně?
- Slaterův determinant, Hartreeho-Fockova metoda
  - Iterativní řešení se zahrnutím spinu
  - Aplikovatelné na libovolné atomy
- Atomy každého prvku lze popsat pomocí kvantových čísel – elektronová konfigurace

Kvantově-relativistický model atomu

- Kombinace vlnové rovnice a limity pro rychlost světla
- Vlnová funkce má 4 komponenty
  - Elektron se spinem $\frac{1}{2}$
  - Elektron se spinem $-\frac{1}{2}$
  - Pozitivní elektron se spinem $\frac{1}{2}$
  - Pozitivní elektron se spinem $-\frac{1}{2}$
- Z kombinace vyplývá poslední dílek skládačky – spin
- Kombinace ale také predikuje existenci pozitronů (antihmota)

Důsledky relativity v chemii

- U jader těžkých atomů se elektrony pohybují rychlostmi blízkými rychlosti světla
- Kontrakce a expanze orbitalů – důsledek na vlastnosti
  - Žlutost zlata, kapalnost rtuti, elektrochemický potenciál olova



1 Částice a jejich popis

2 Počátky spektroskopie

3 Stará kvantová teorie

4 Kvantová teorie a relativita

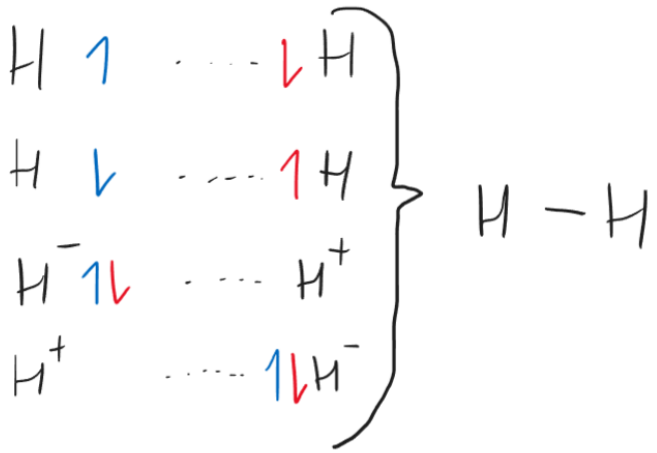
5 Chemická vazba

Aplikace kvantové teorie na chemickou vazbu

- 1927 – teorie valenční vazby (Heitler, London)
- 1931 – hybridizace a rezonance (Pauling)
- 1932 – teorie molekulových orbitalů (Hund, Mulliken)

Teorie valenční vazby

- Aplikace kvantového řešení atomů na molekuly
- Opora v Lewisově představě párování valenčních elektronů



- Párování elektronů souhlasí s letitou intuicí chemických experimentů
- Některé atomy však neodpovídají počtem nepárových valenčních elektronů jejich vaznosti

Hybridizace

- Hybridizace – matematická transformace atomových orbitalů tak, aby počet nepárových elektronů seděl (HO)

$$2\,s^2 2\,p^2 \longrightarrow sp^3$$

$$2\,s^2 2\,p^2 \longrightarrow sp^2 + p_x$$

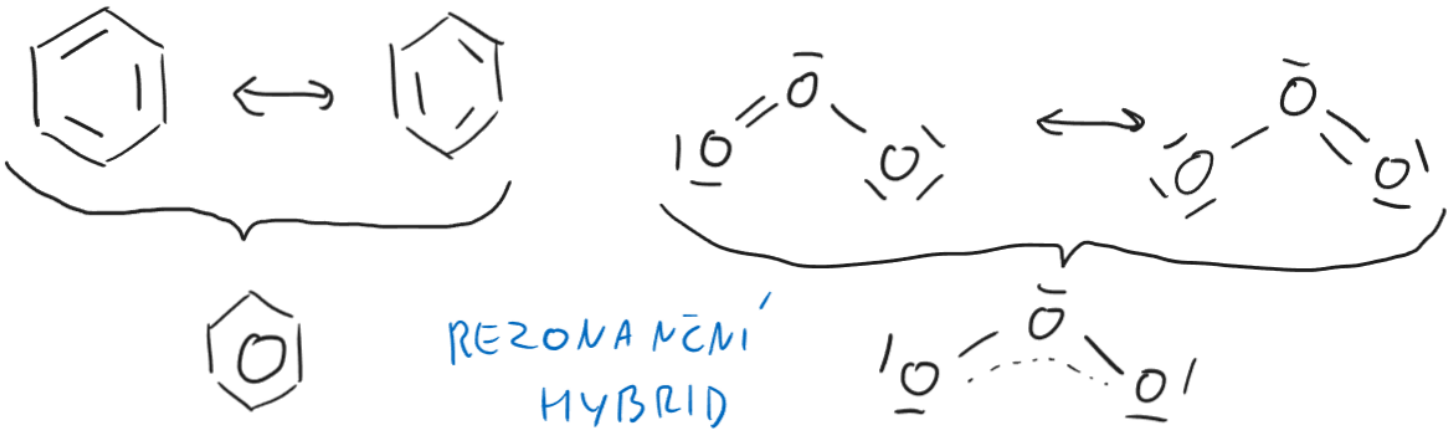
$$2\,s^2 2\,p^2 \longrightarrow sp + p_x + p_y$$



- Hybridizace umožňuje předpovědět tvary dle vaznosti atomů

Resonance

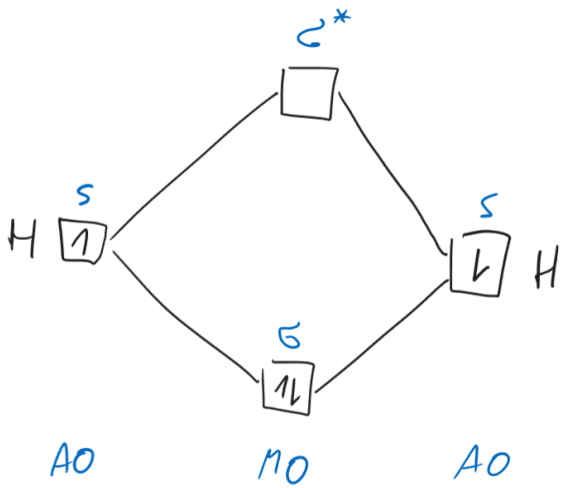
- Variace možností valenční vazby vede k rezonančním hybridům
- Předpověď struktury a vlastností složitějších molekul

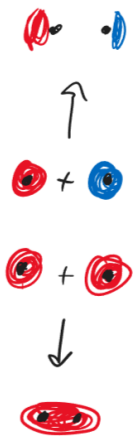


- Benzen s kolečkem lépe vystihuje delokalizované π elektrony

Teorie molekulových orbitalů

- Teorie valenční vazby spolu s hybridizací a rezonancí vychází z jednoduchého konceptu párování elektronů na základě atomových orbitalů
- Teorie molekulových orbitalů kombinuje atomové orbitaly jednotlivých atomů (LCAO)
  - Konstruktivní interference – vazebné orbitaly
  - Destruktivní interference – protivazebné orbitaly

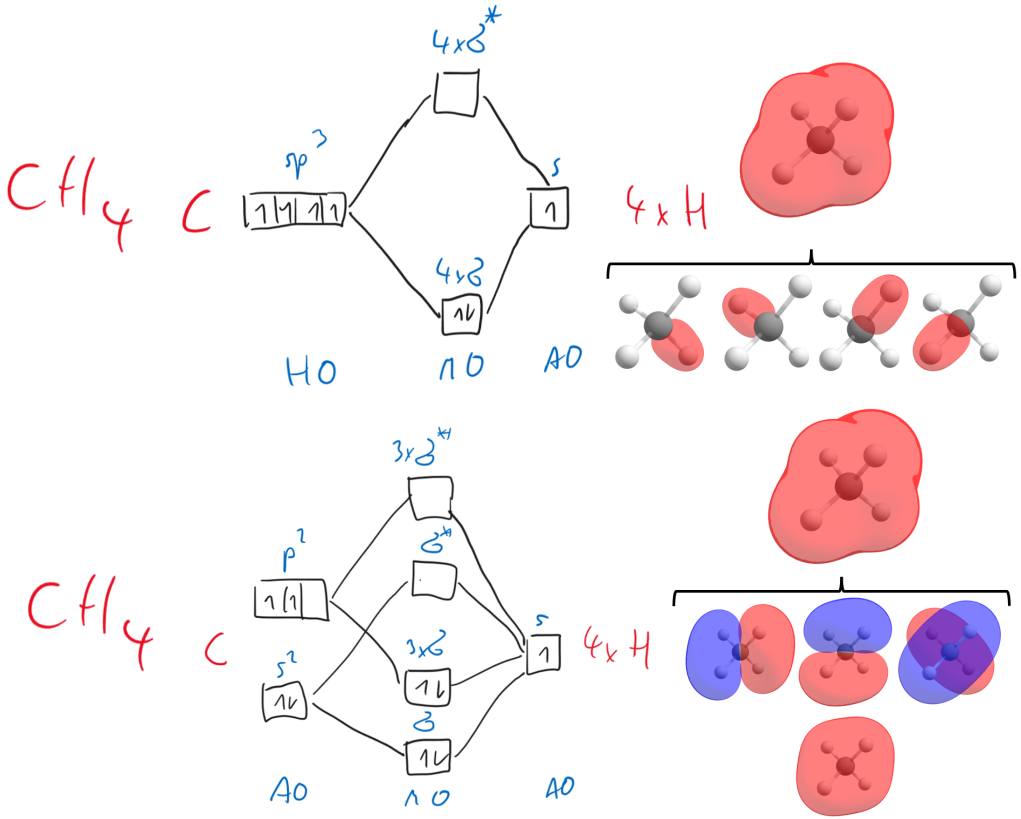




$$BO = \frac{\sigma - \sigma^*}{2}$$

Která teorie je lepší?

- Obě popisují stejnou fyzikální realitu, jen trochu jinak
- Obě mají výhody a nevýhody – v moderní chemii se používá převážně MO



Kvantový popis chemické vazby

- Vhled do struktury molekul
- Vhled do reaktivity molekul – alkeny vs areny
- Vhled do vlastností molekul – paramagnetismus molekuly kyslíku
- Vhled do spekter molekul
- Možnost predikcí a vysvětlení – výpočetní chemie
- Vysvětlení slabých vazebných interakcí – disperze