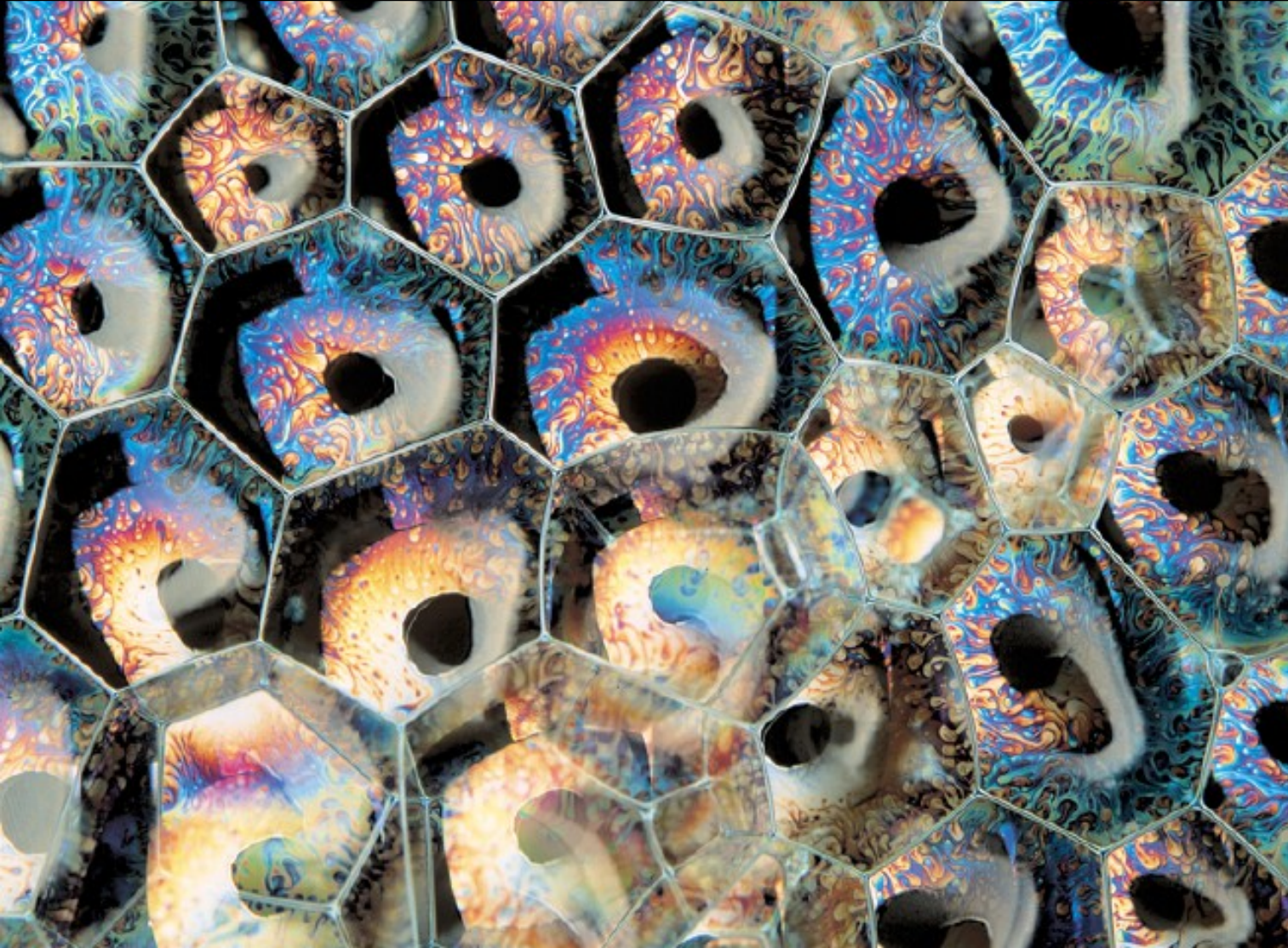
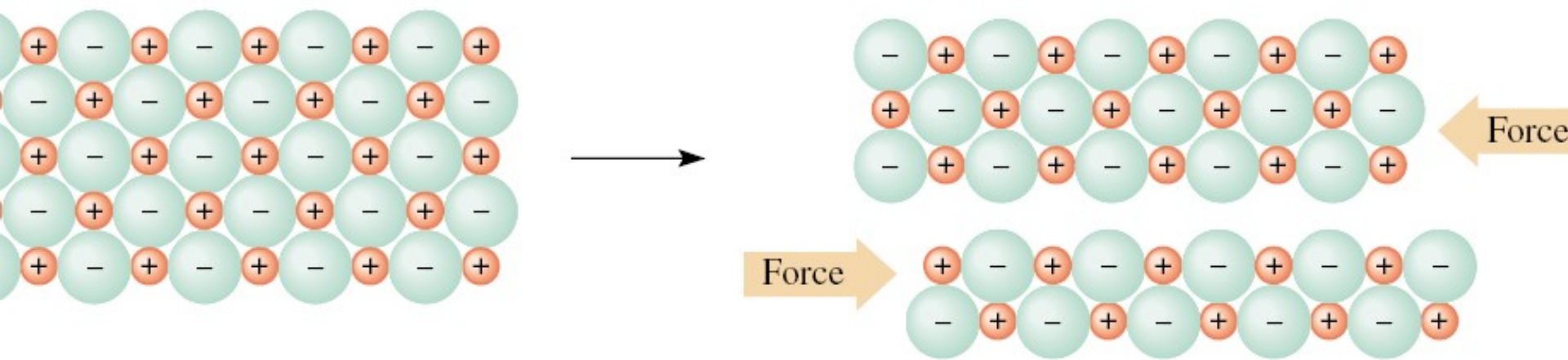
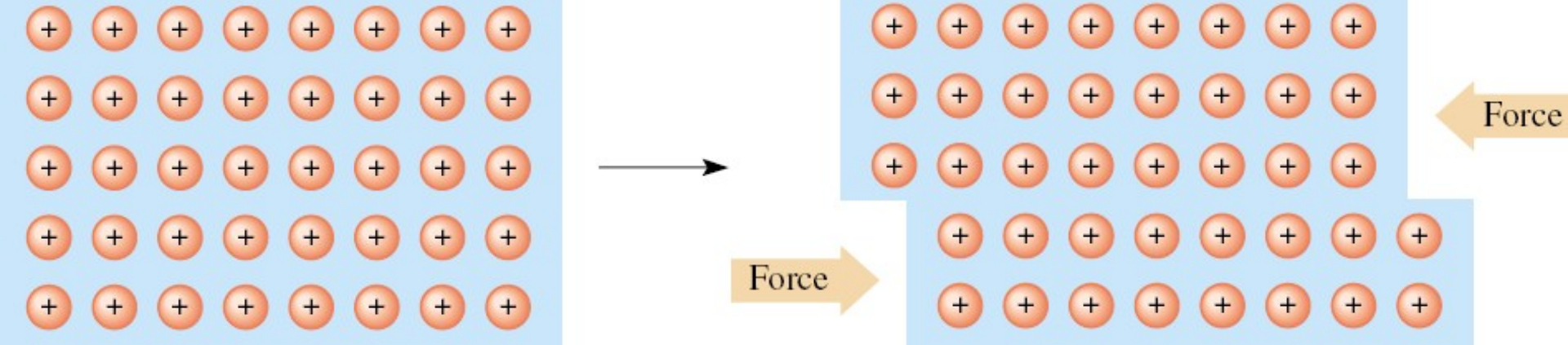


TABLE 13-10 *Characteristics of Types of Solids*

| | Metallic | Ionic | Molecular | Covalent |
|--------------------------------|---|--|---|--|
| Particles of unit cell | Metal ions in “electron cloud” | Anions, cations | Molecules (or atoms) | Atoms |
| Strongest interparticle forces | Metallic bonds attraction between cations and e^- 's) | Electrostatic | Dispersion, dipole–dipole, and/or hydrogen bonds | Covalent bonds |
| Properties | Soft to very hard; good thermal and electrical conductors; wide range of melting points (–39 to 3400°C) | Hard; brittle; poor thermal and electrical conductors; high melting points (400 to 3000°C) | Soft; poor thermal and electrical conductors; low melting points (–272 to 400°C) | Very hard; poor thermal and electrical conductors;* high melting points (1200 to 4000°C) |
| Examples | Li, K, Ca, Cu, Cr, Ni (metals) | NaCl, CaBr ₂ , K ₂ SO ₄ (typical salts) | CH ₄ (methane), P ₄ , O ₂ , Ar, CO ₂ , H ₂ O, S ₈ | C (diamond), SiO ₂ (quartz) |

NĂNG LƯỢNG LIÊN KẾT KIM LOẠI

$$\Delta H_a$$




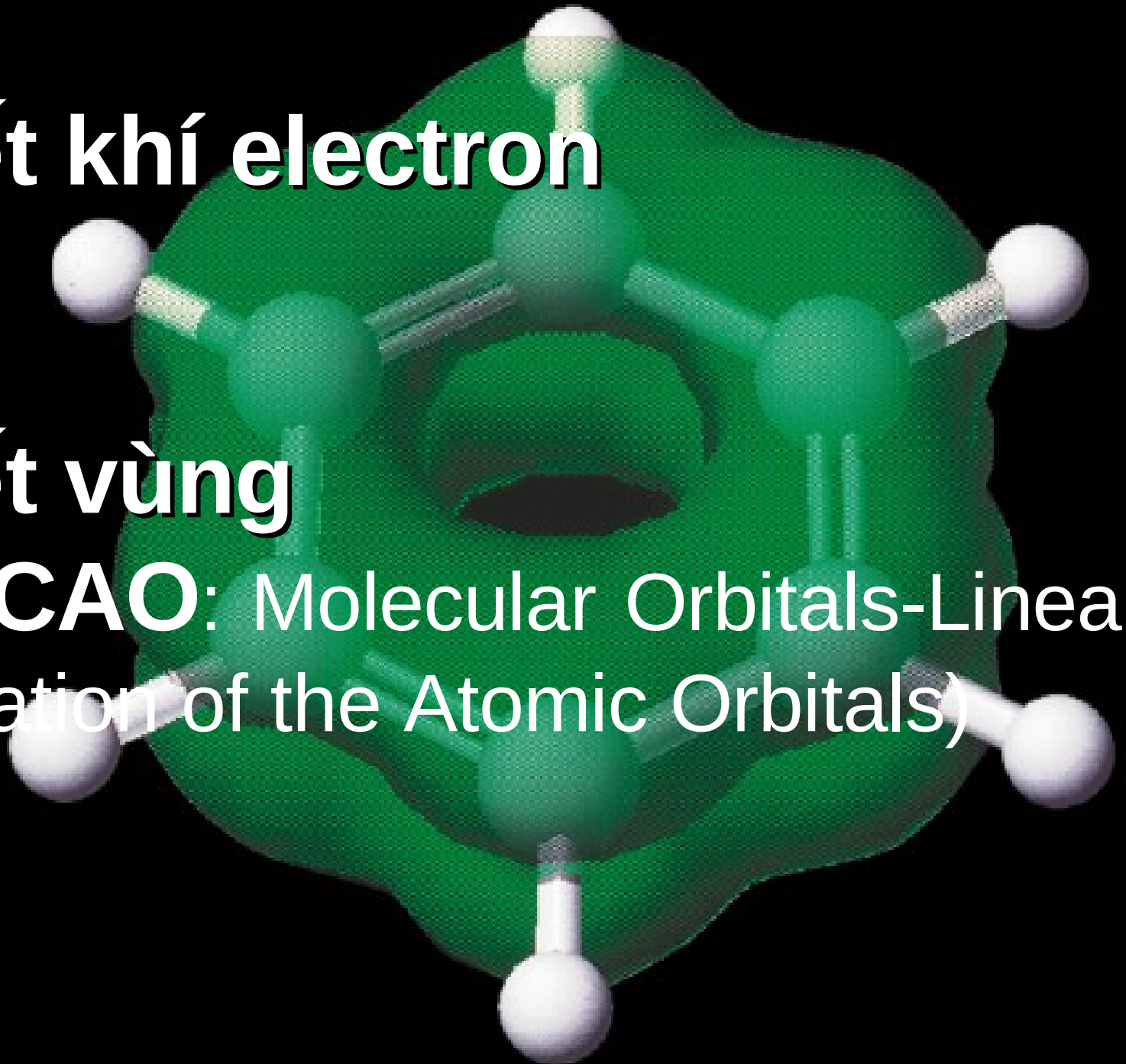
- **Có khả năng dẫn điện**
- **Có khả năng dẫn nhiệt**
- **Có ánh kim**
- **Kéo dài, dát mỏng...**



Thuyết khí electron

Thuyết vùng

(MO-LCAO: Molecular Orbitals-Linear
Combination of the Atomic Orbitals)



Thuyết khí electron

1. Mạng lưới kim loại gồm các ion dương kim loại.

2. Các e hóa trị chuyển động tự do trong toàn mạng lưới như phần tử khí.

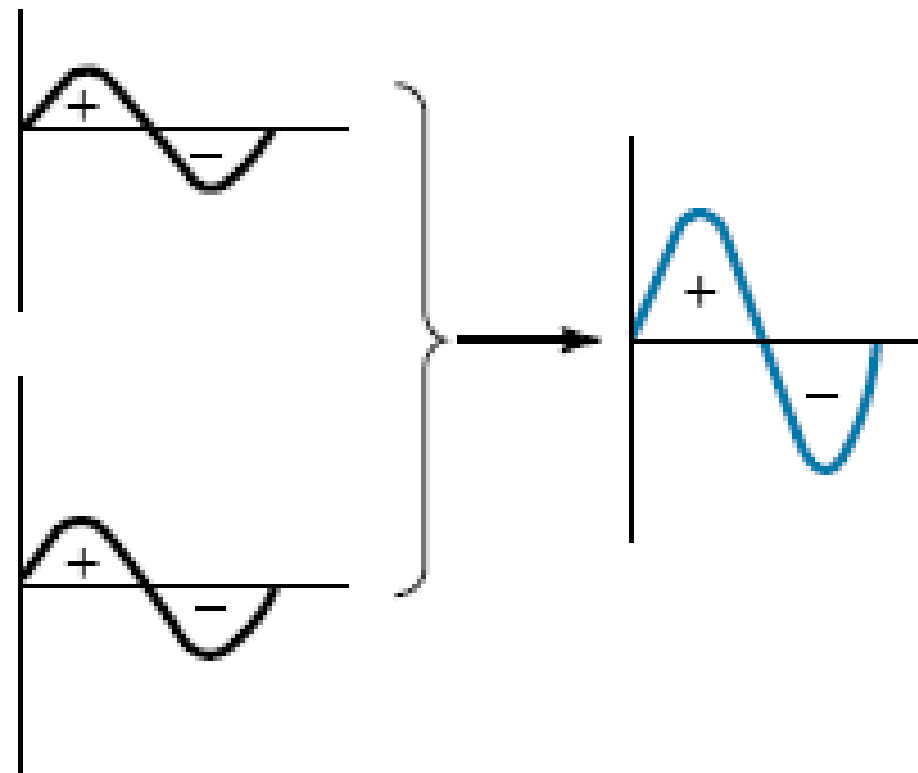
→ Giúp giải thích định tính được tính chất vật lý chung của kim loại

→ Hạn chế do e không đóng vai trò nhiệt dung nguyên tử nên mâu thuẫn.

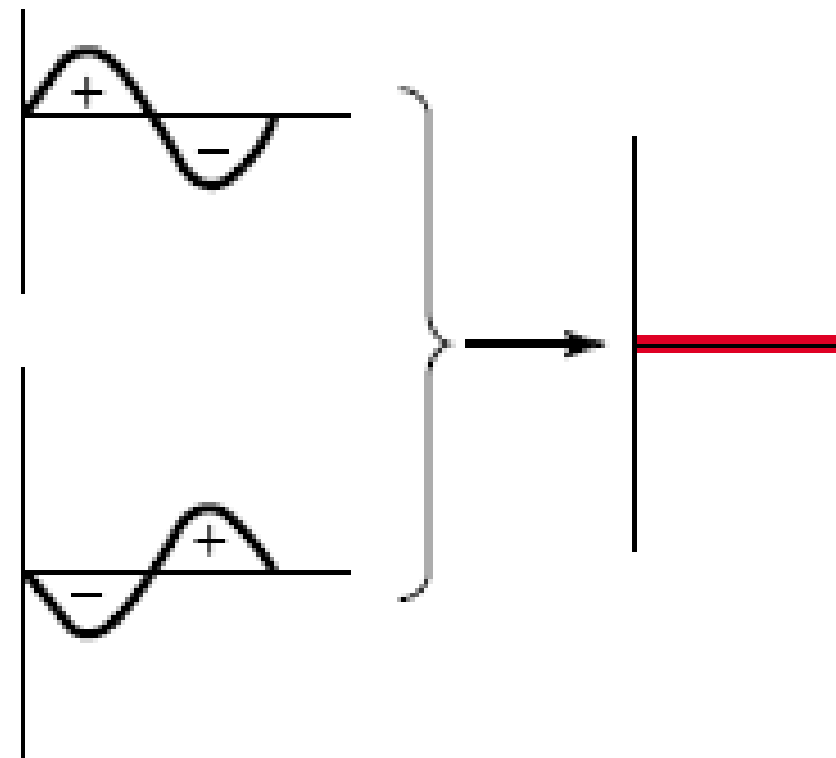
Thuyết vùng

1. Kim loại là hệ nhiều nhân.
2. Trạng thái e trong hệ giống như trạng thái của e trong phân tử.
3. Các e không là hóa trị ở trong trường hạt nhân riêng của nguyên tử.
4. Các e hóa trị ở trong trường chung của tất cả hạt nhân nguyên tử kim loại.
5. Trạng thái của e hóa trị được mô tả bằng orbital phân tử - MO.
6. MO trong kim loại thuộc về nhiều nguyên tử \rightarrow MO không định chỗ

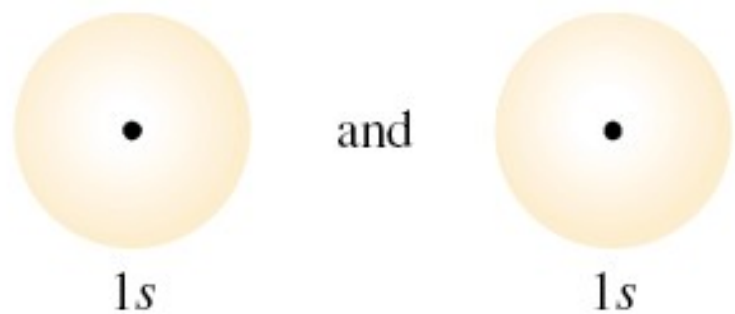
MO-LCAO: Molecular Orbitals-Linear Combination of the Atomic Orbitals



(a) In-phase overlap (add)

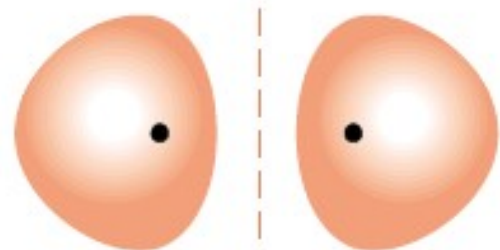


(b) Out-of-phase overlap (subtract)

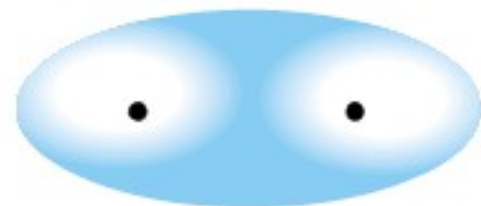


Out-of-phase overlap (subtract)

In-phase overlap (add)

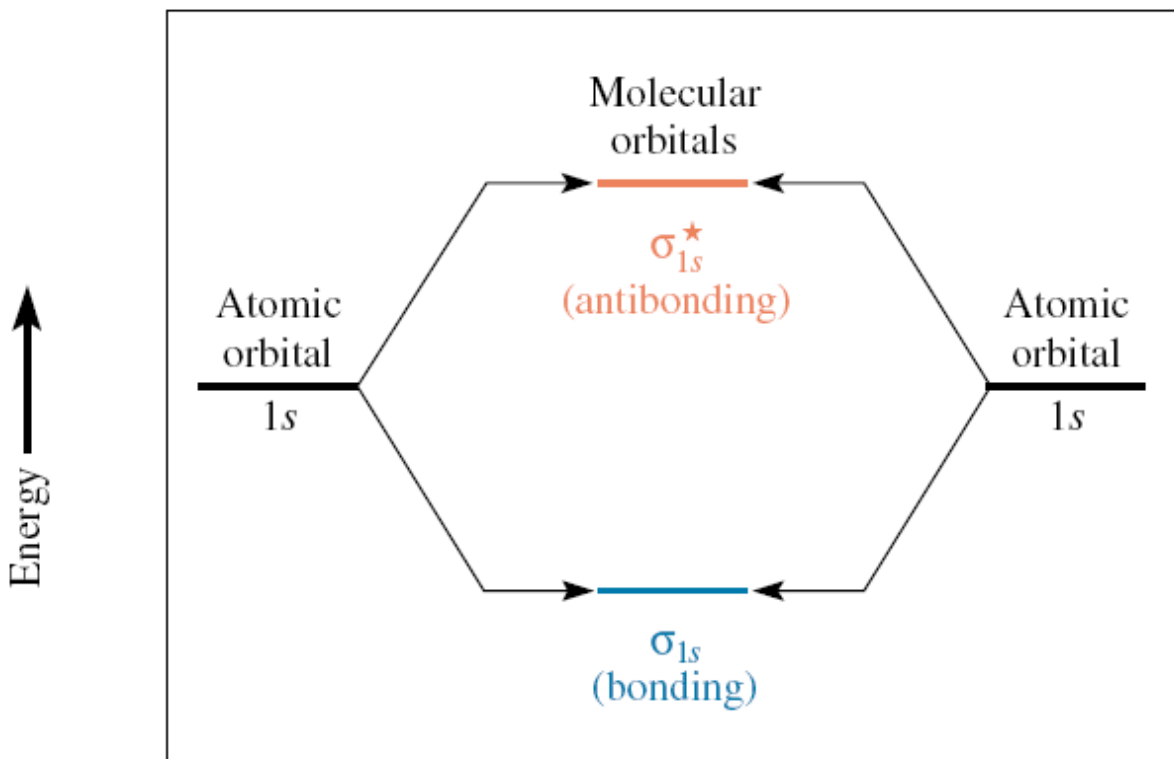


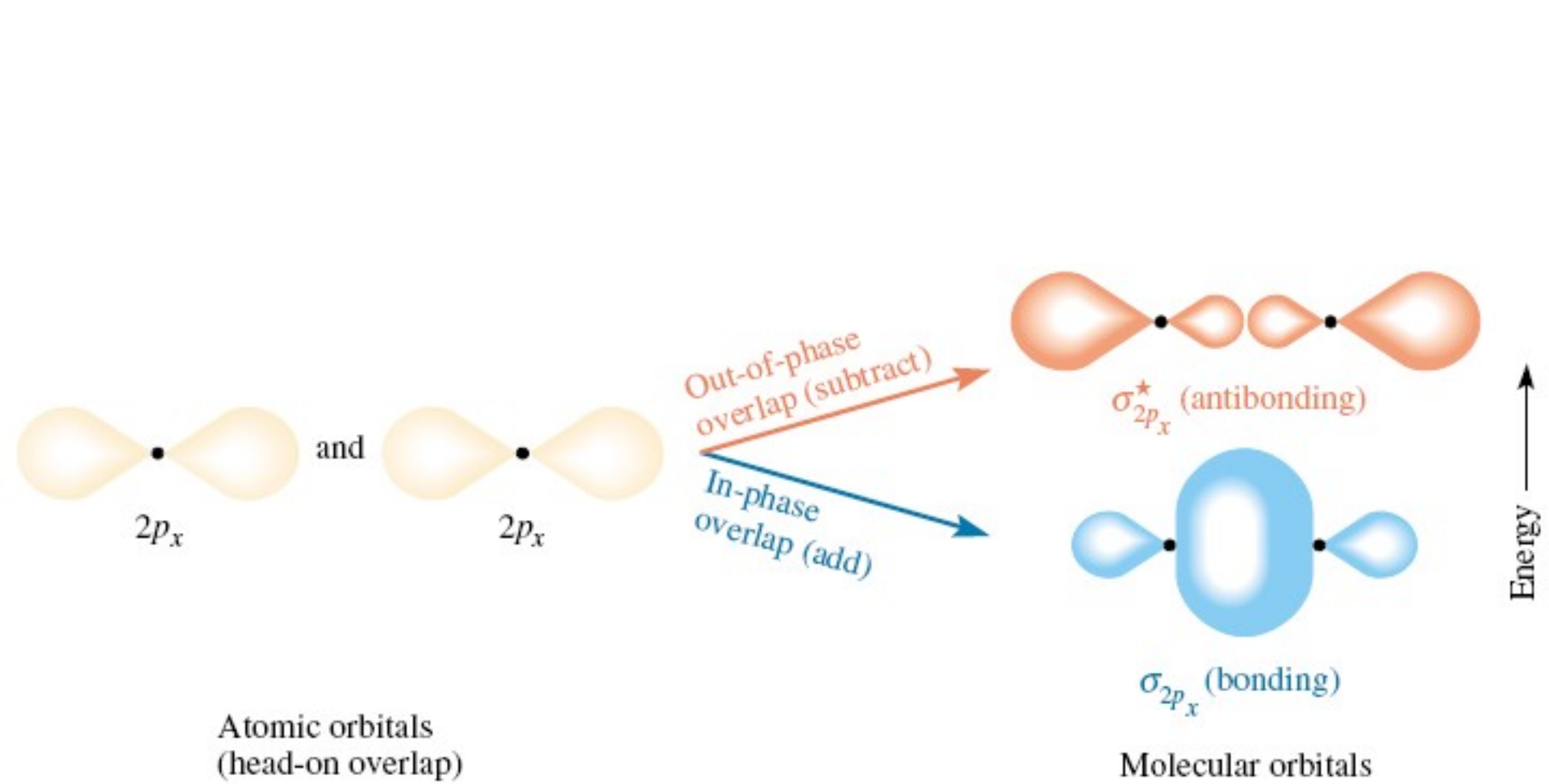
σ_{1s}^* (antibonding)

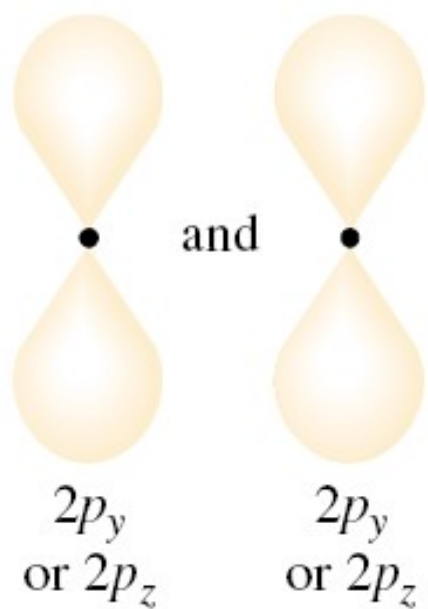


σ_{1s} (bonding)

Molecular orbitals

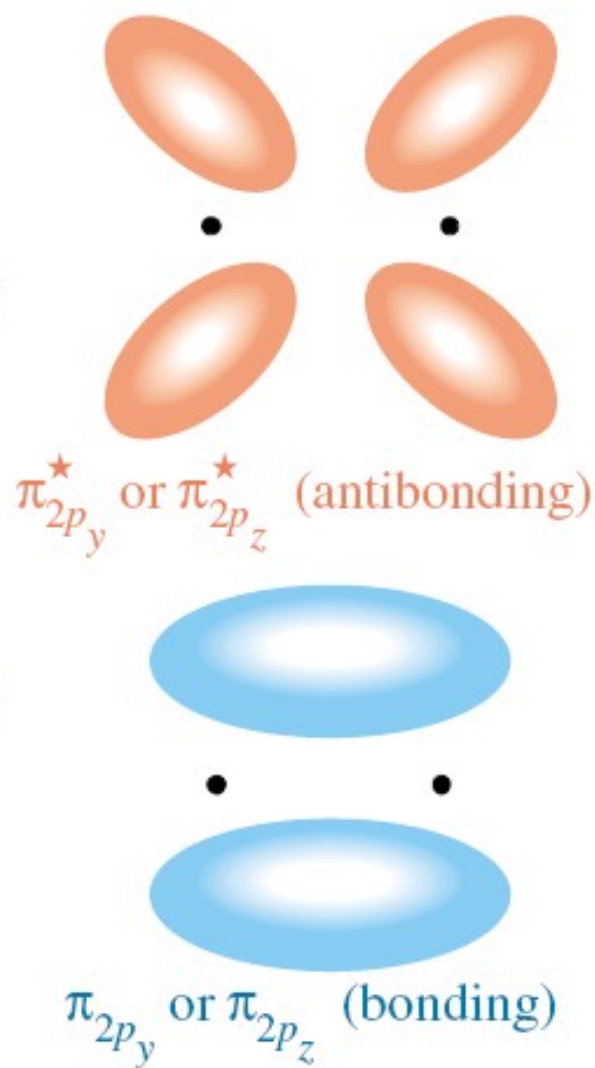






Out-of-phase
overlap (subtract)

In-phase
overlap (add)

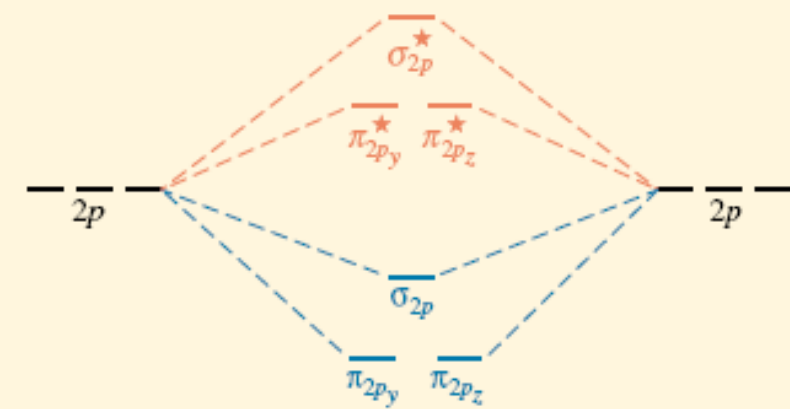


Energy

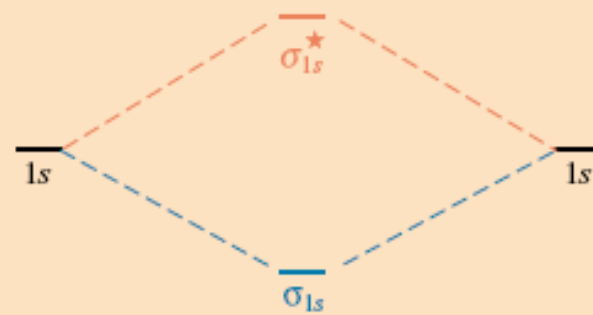
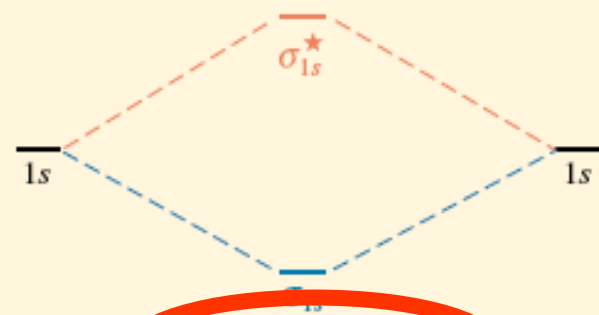
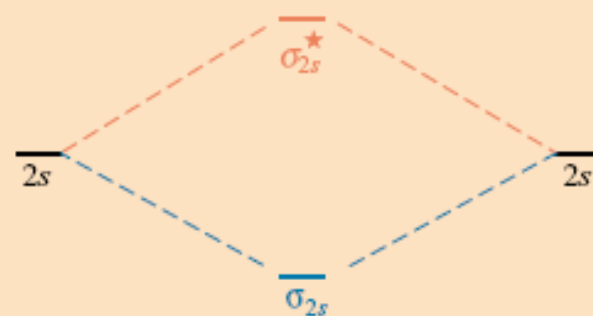
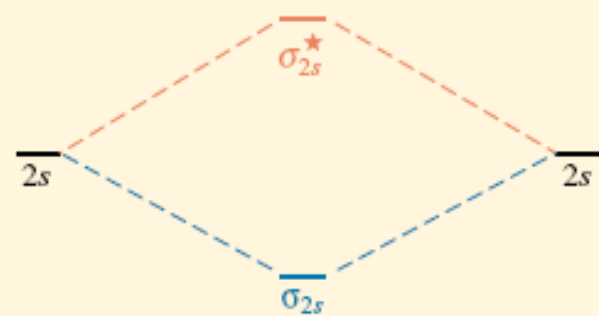
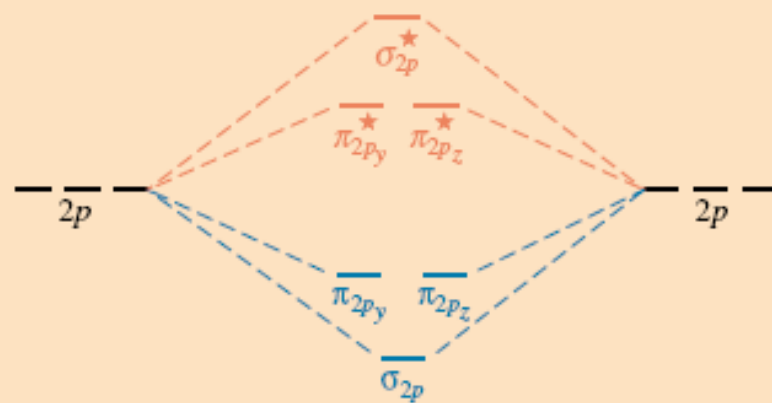
Atomic orbitals
(side-on overlap)

Molecular orbitals

Atomic orbitals Molecular orbitals Atomic orbitals



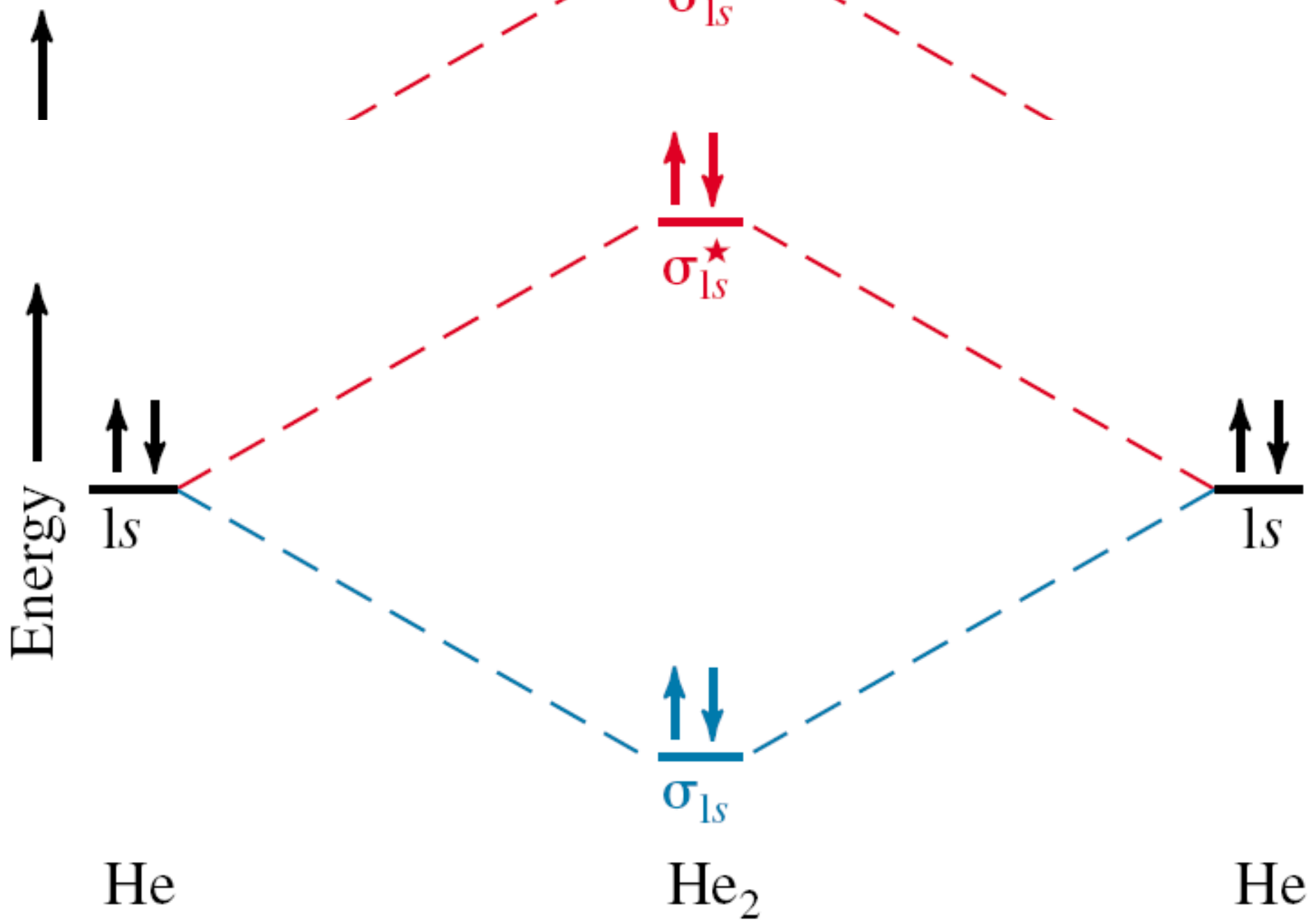
Atomic orbitals Molecular orbitals Atomic orbitals



H₂ through N₂

(b)

O₂ through Ne₂



TÍNH CHẤT TỪ

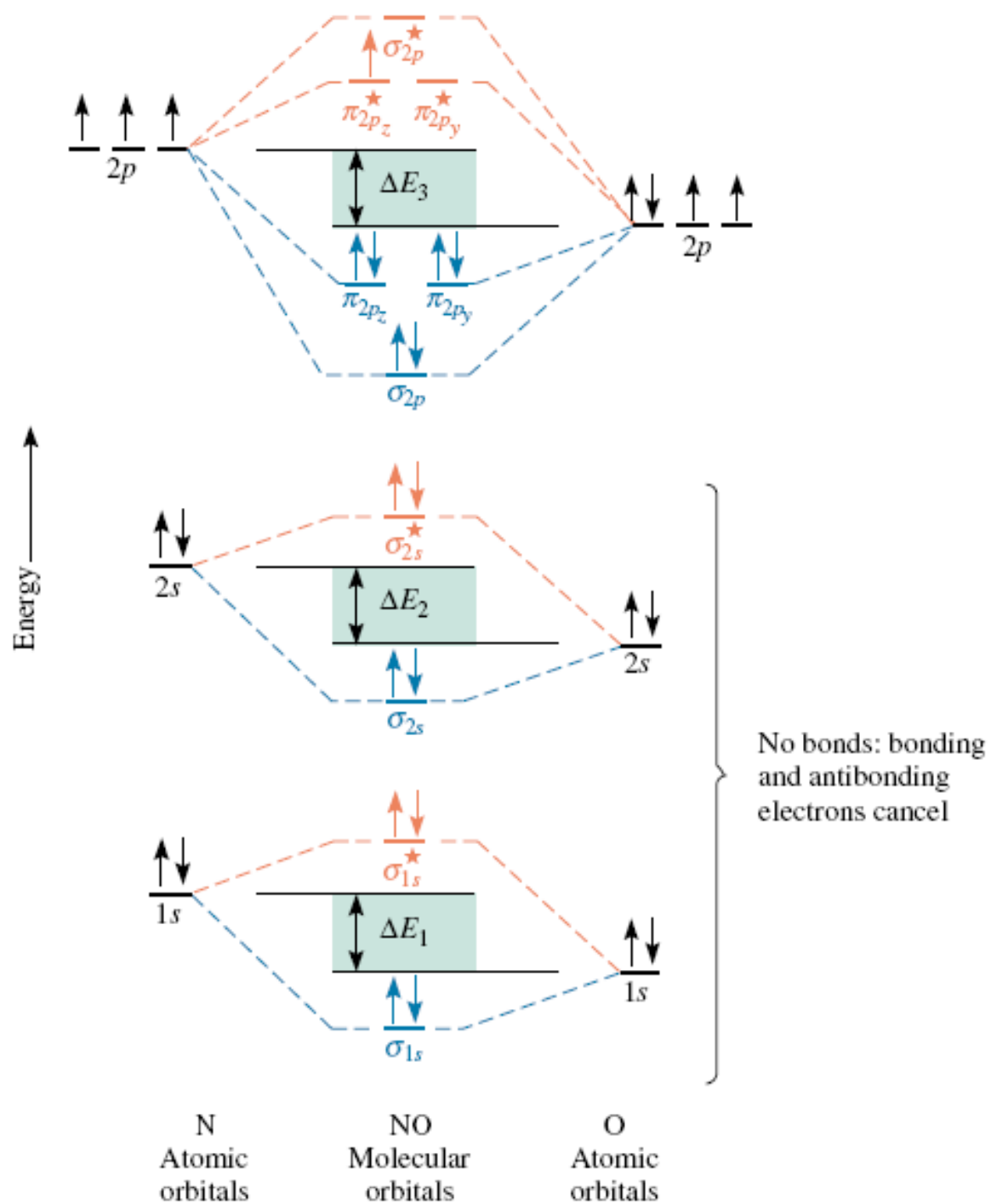
TABLE 9-1 *Molecular Orbitals for First- and Second-Period (Row) Diatomic Molecules^a*

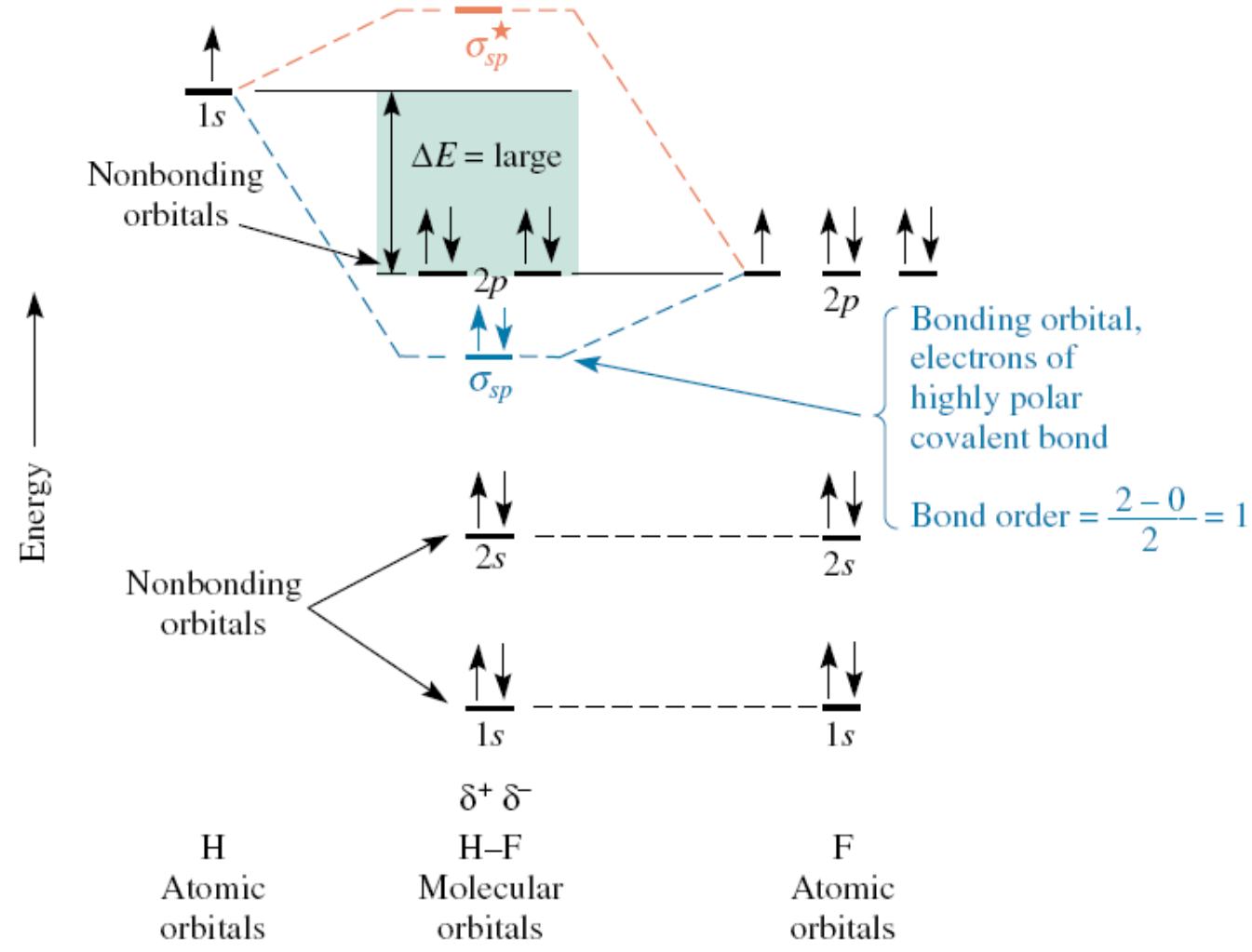
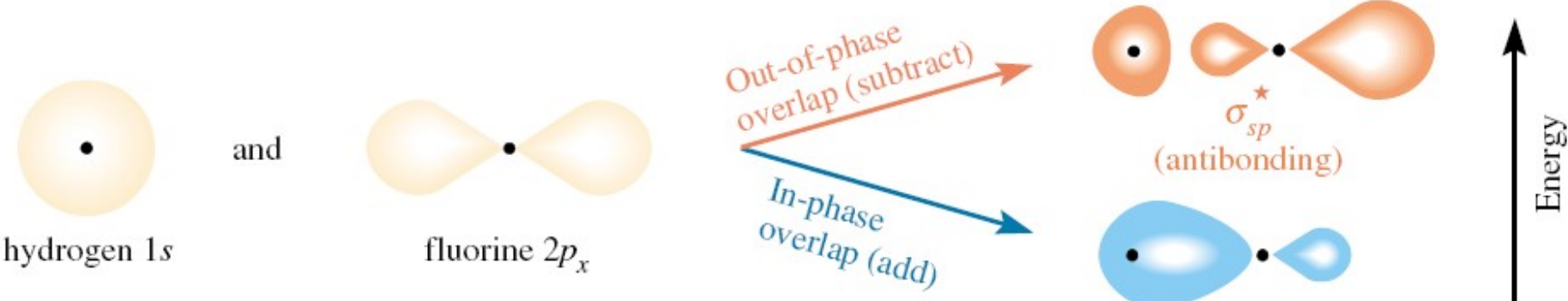
| | H ₂ | He ₂ ^c | Li ₂ ^b | Be ₂ ^c | B ₂ ^b | C ₂ ^b | N ₂ | O ₂ | F ₂ | Ne ₂ ^c |
|-------------------------------------|----------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------|----------------|----------------|------------------------------|
| Increasing energy (not to scale) | | | | | | | | | | |
| σ_{2p}^* | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| $\pi_{2p_y}^*$ $\pi_{2p_z}^*$ | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| σ_{2p} | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| π_{2p_y} π_{2p_z} | — | — | — | — | ↑ ↑ | ↑↓ ↑↓ | ↑↓ ↑↓ | ↑↓ ↑↓ | ↑↓ ↑↓ | ↑↓ ↑↓ |
| σ_{2s}^* | — | — | — | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ |
| σ_{2s} | — | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ |
| σ_{1s}^* | — | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ |
| σ_{1s} | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ |
| Paramagnetic? | no | no | no | no | yes | no | no | yes | no | no |
| Bond order | 1 | 0 | 1 | 0 | 1 | 2 | 3 | 2 | 1 | 0 |
| Observed bond length (Å) | 0.74 | — | 2.67 | — | 1.59 | 1.31 | 1.09 | 1.21 | 1.43 | — |
| Observed bond energy (kJ/mol) | 436 | — | 110 | 9 | ≈270 | 602 | 945 | 498 | 155 | — |

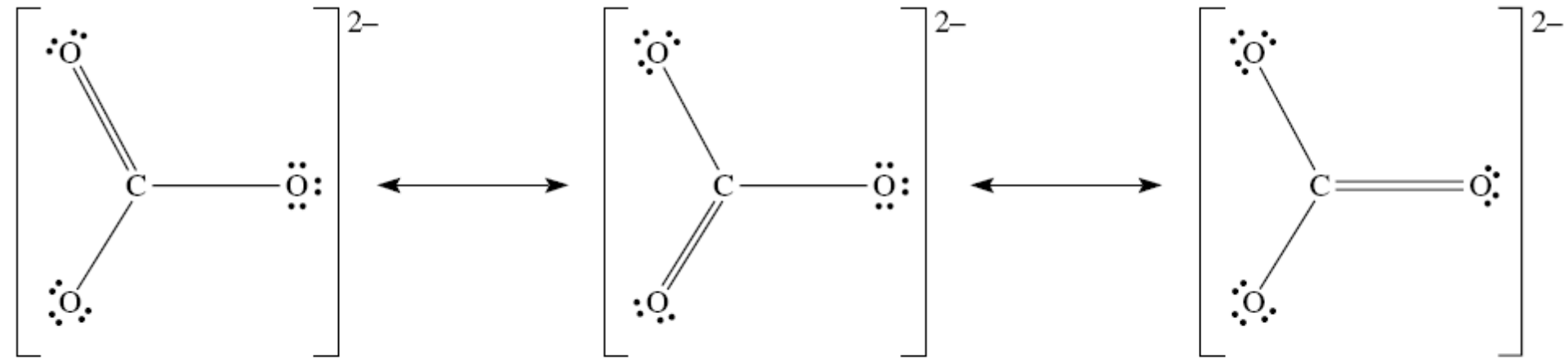
^aElectron distribution in molecular orbitals, bond order, bond length, and bond energy of homonuclear diatomic molecules of the first- and second-period elements. Note that nitrogen molecules, N₂, have the highest bond energies listed; they have a bond order of three. The species C₂ and O₂, with a bond order of two, have the next highest bond energies.

^bExists only in the vapor state at elevated temperatures.

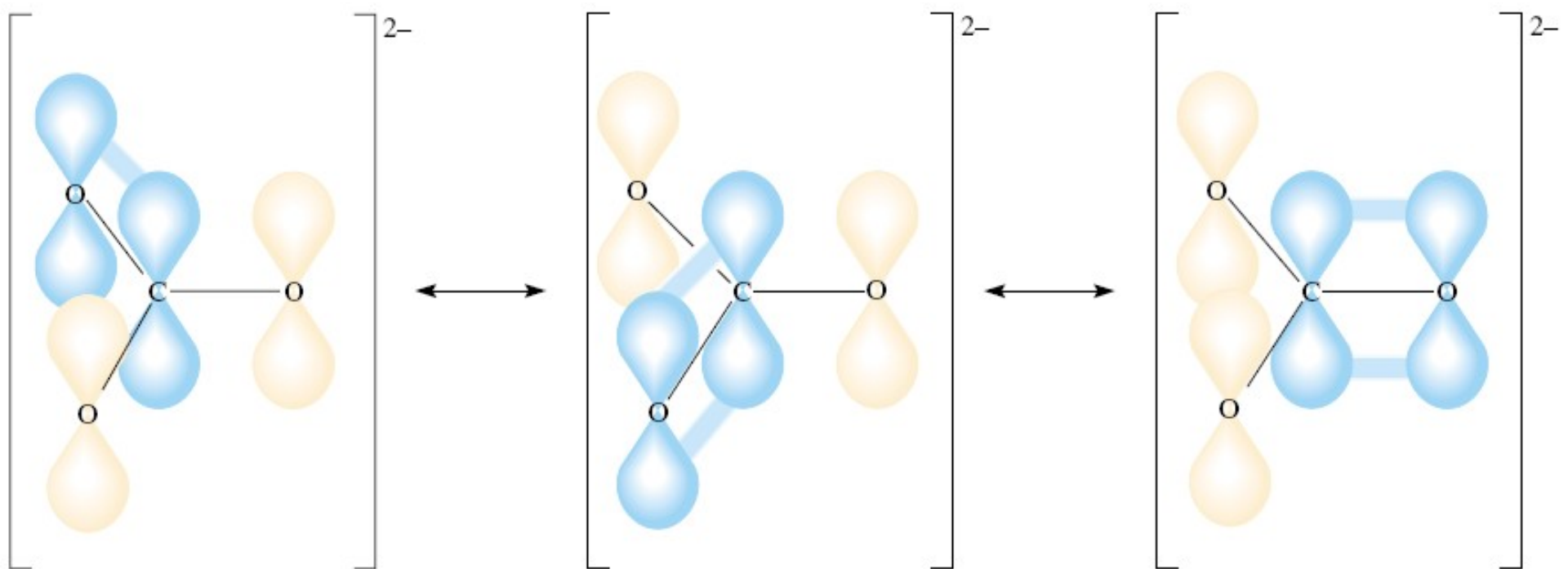
^cUnknown species.



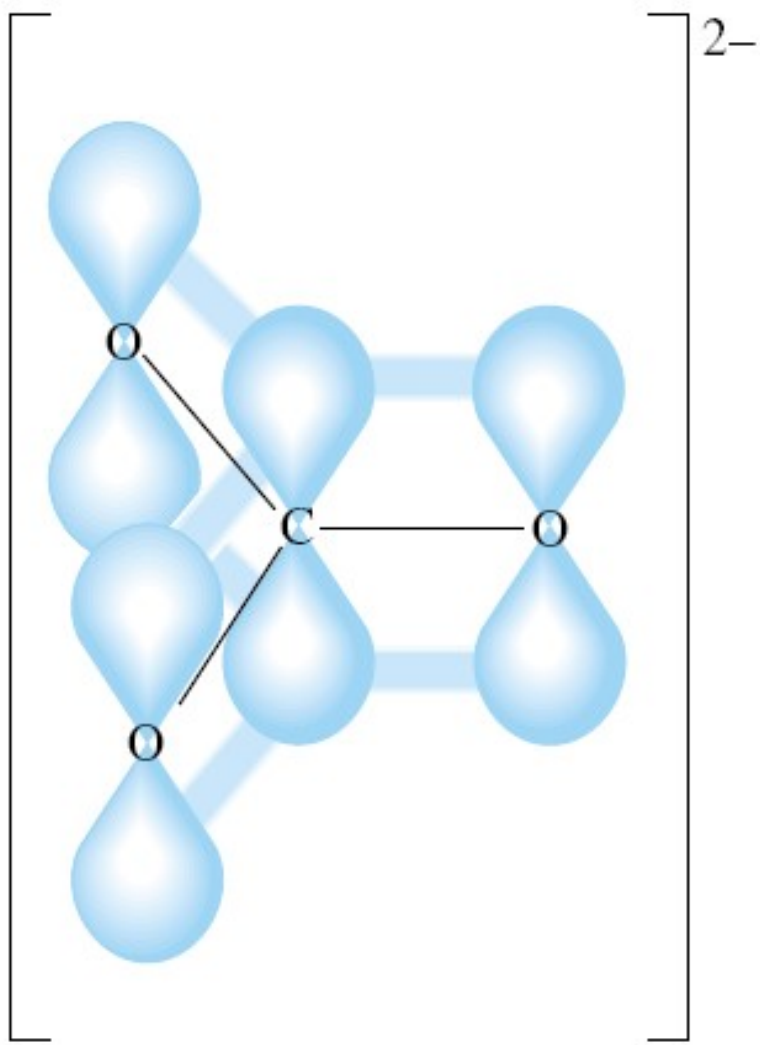




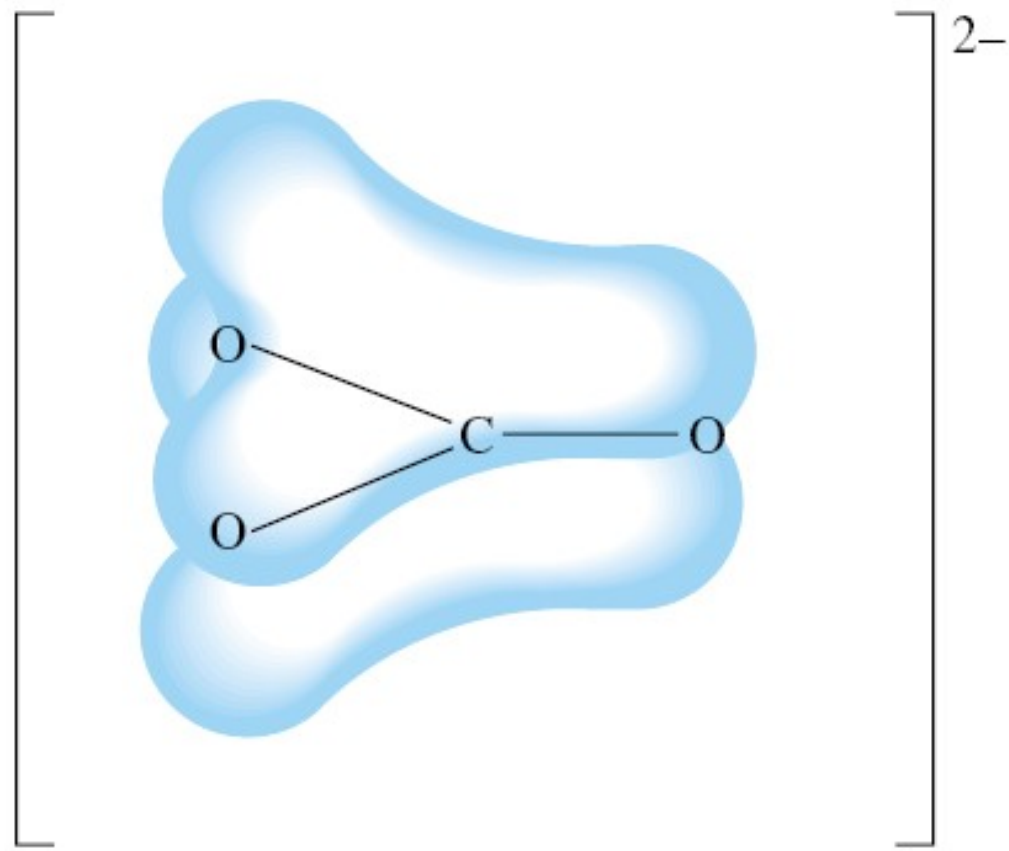
(a) Lewis formulas for valence bond resonance structures



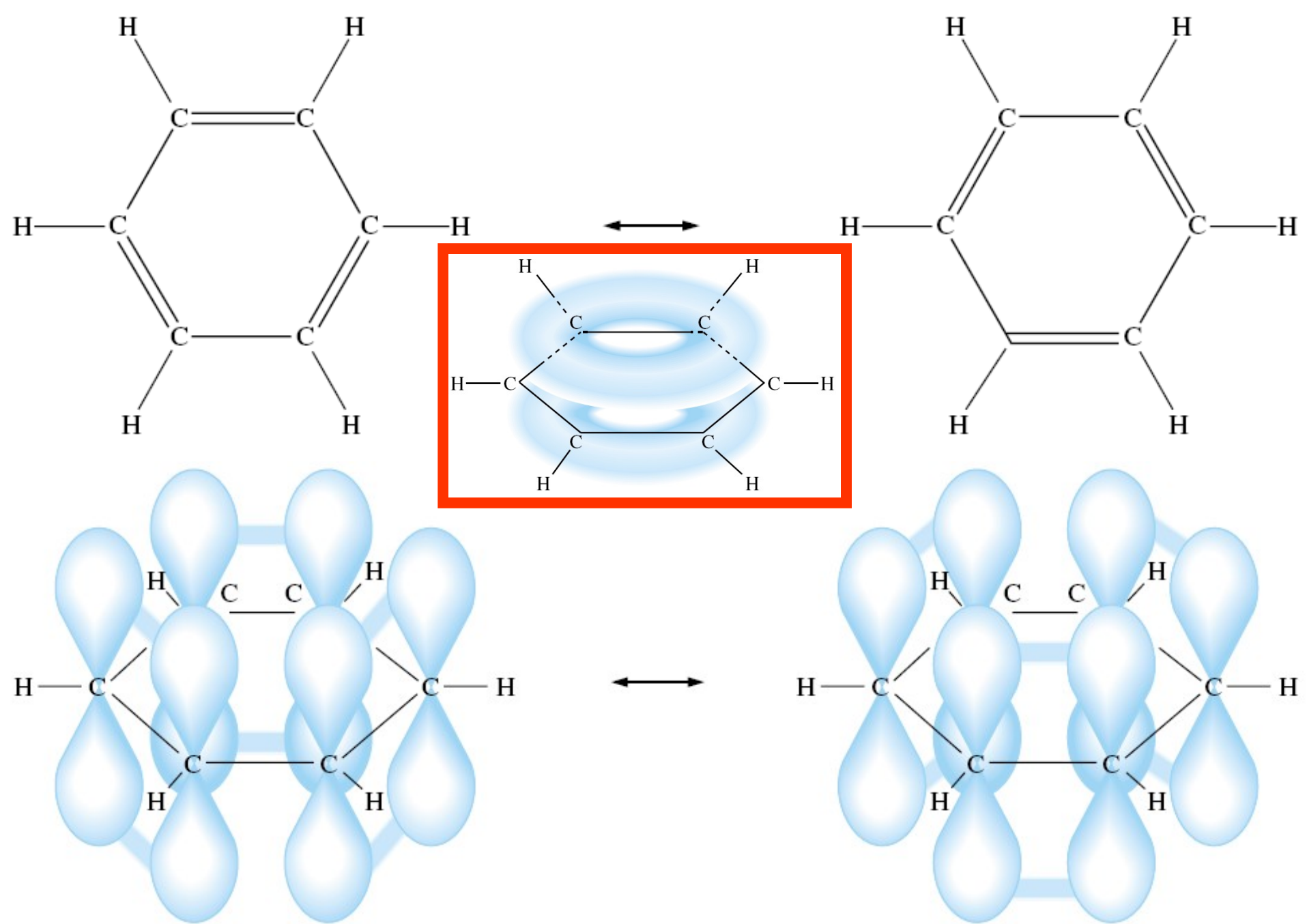
(b) *p*-Orbital overlap in valence bond resonance



or

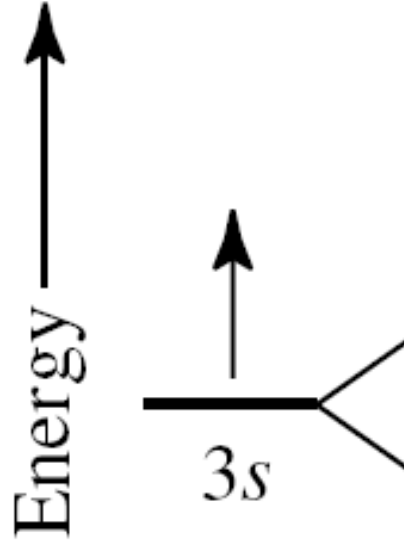


(c) Delocalized MO representation



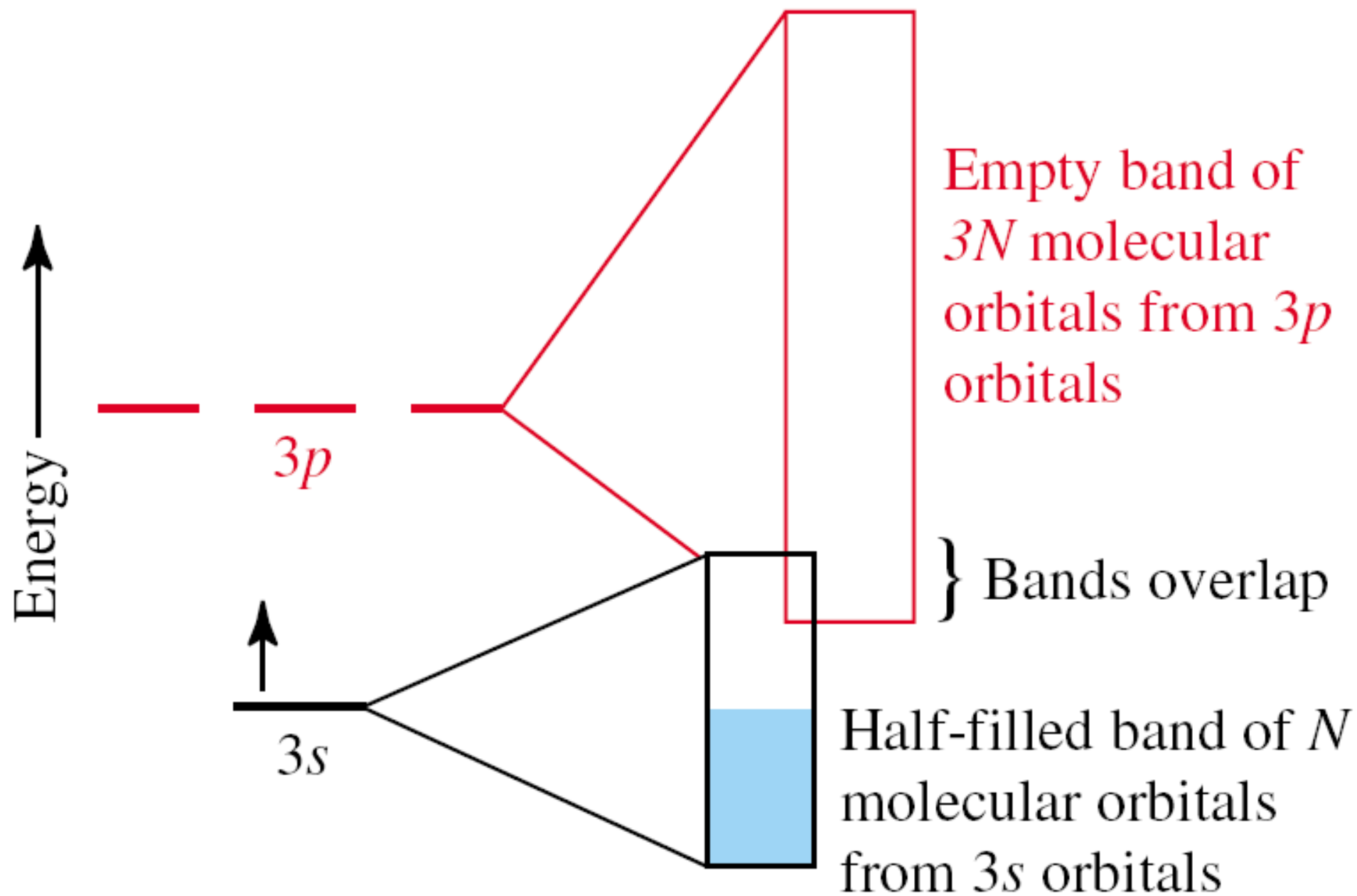
(b) p -orbital overlap in valence bond resonance structures

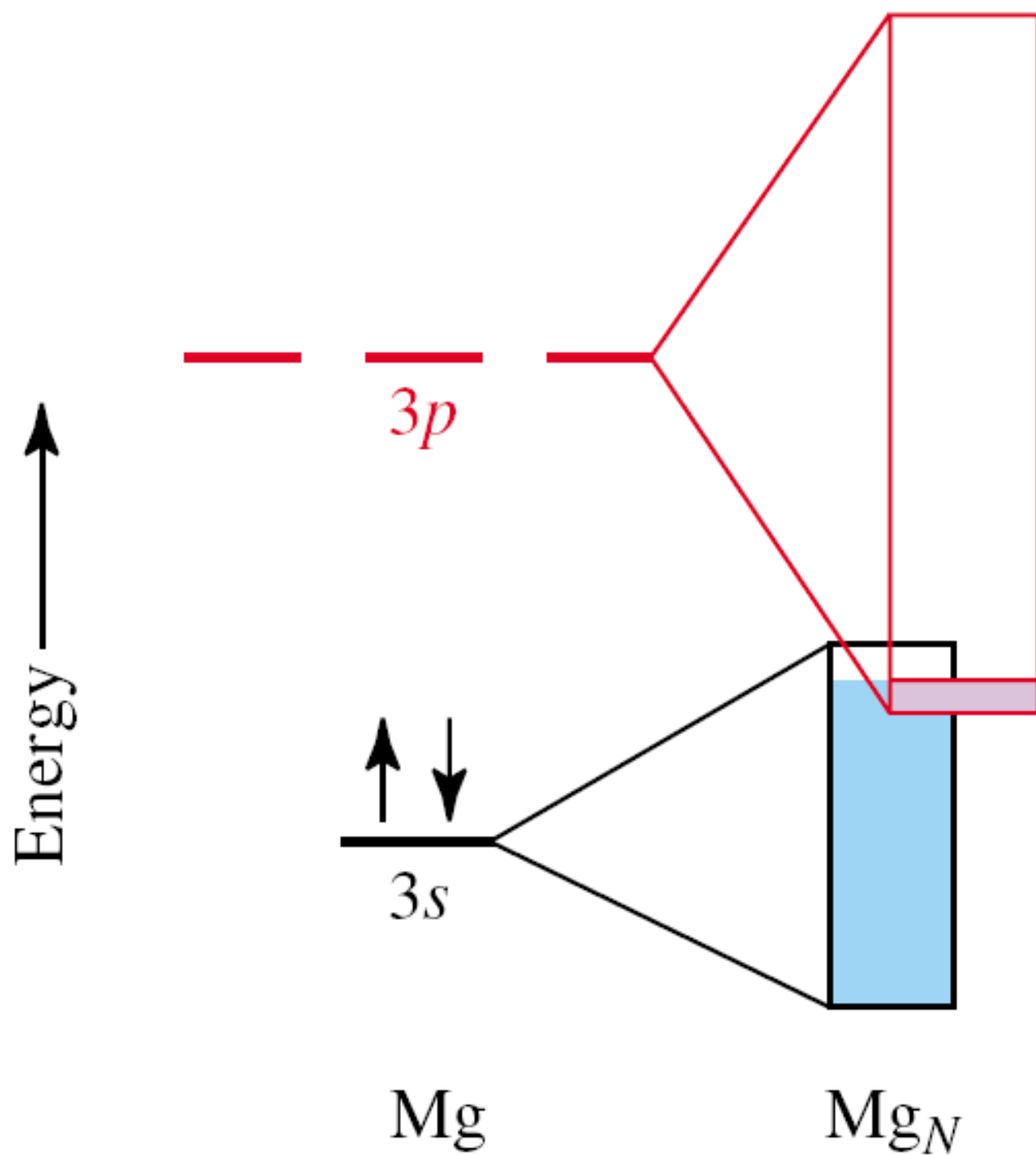
Thuyết vùng



N

1





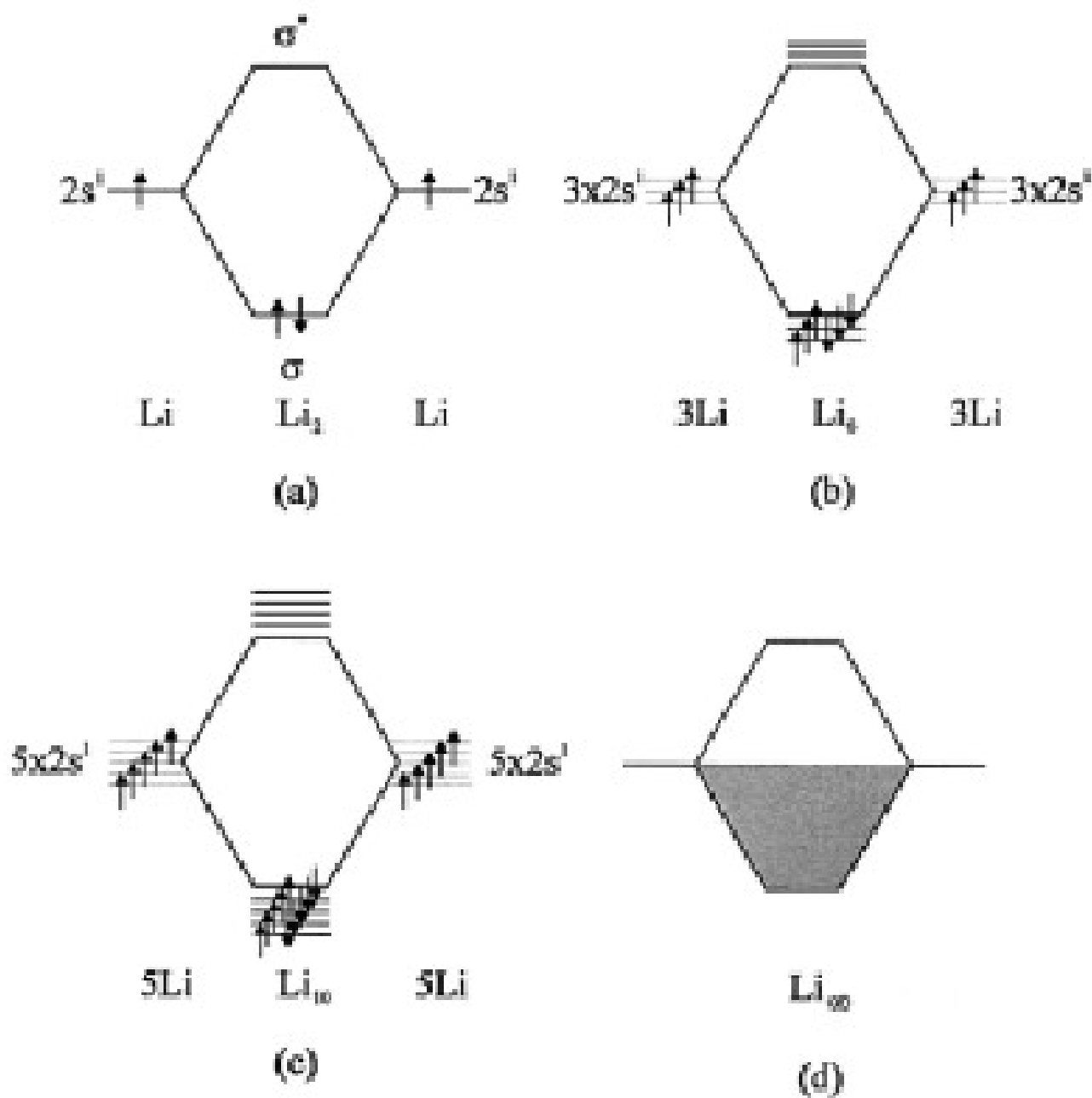


FIGURE 2.1 Formation of a metallic state, exemplified by lithium.

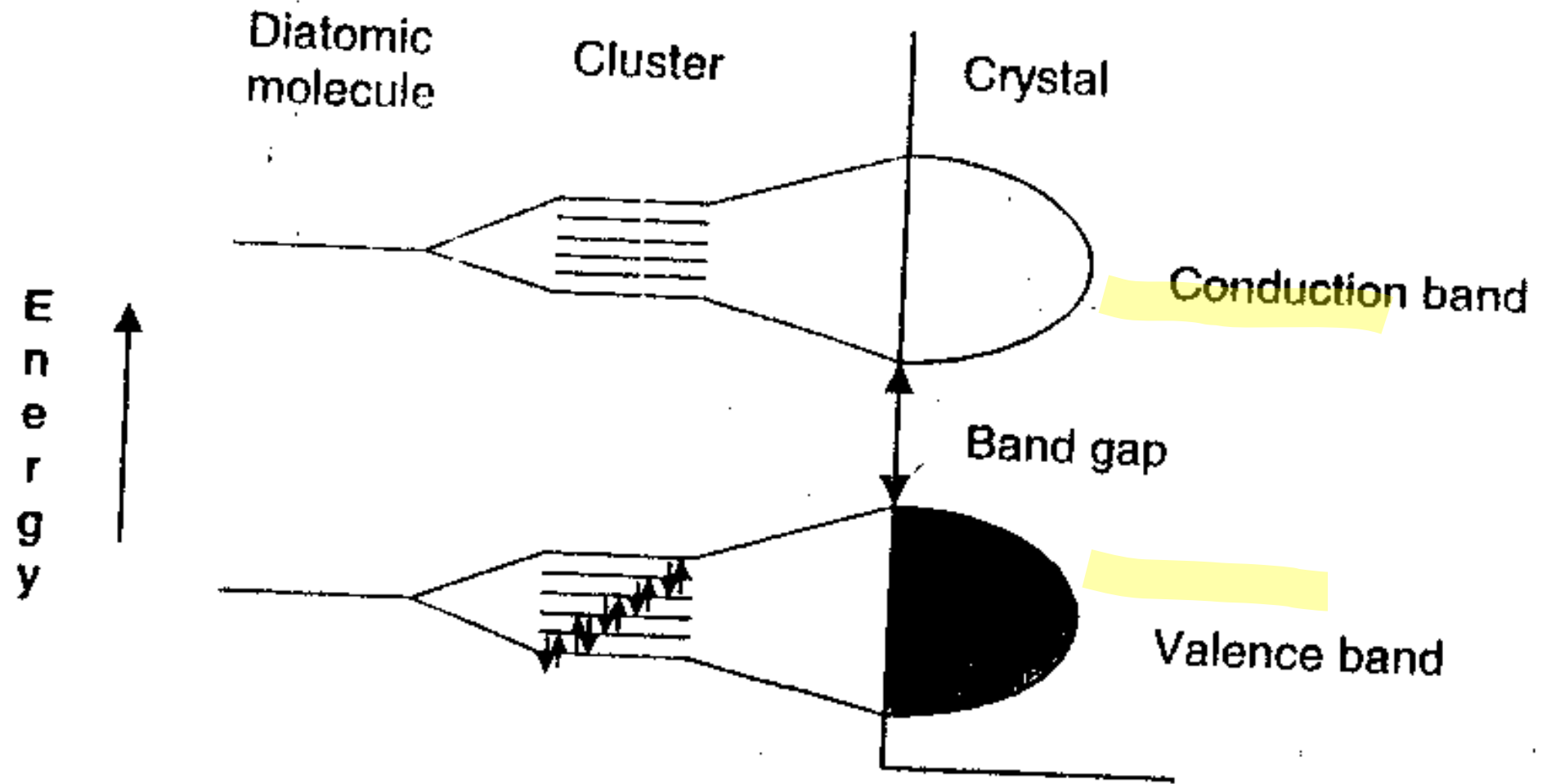


Figure 1.2

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_\infty\hbar^2}{m_0e^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right)$$

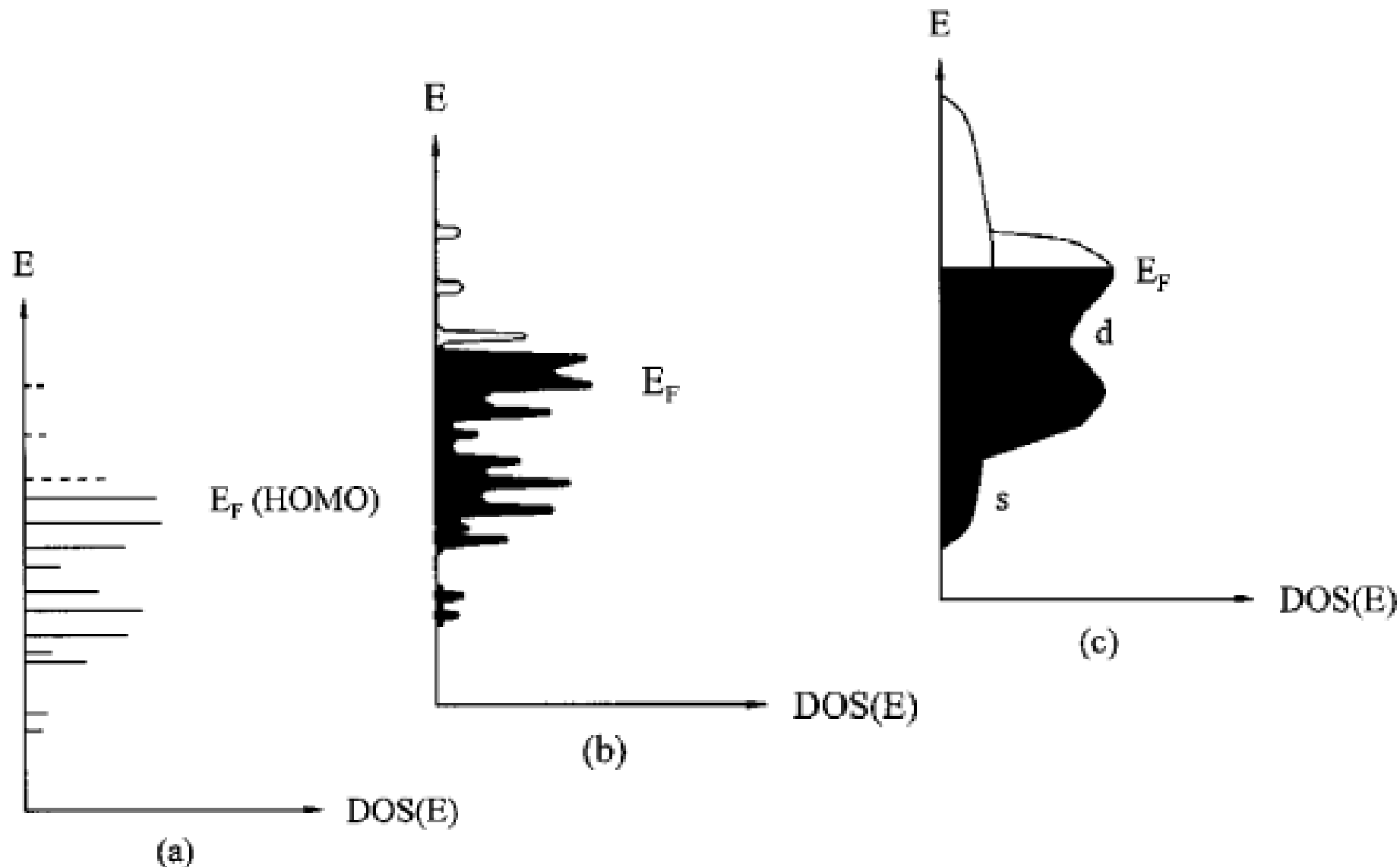
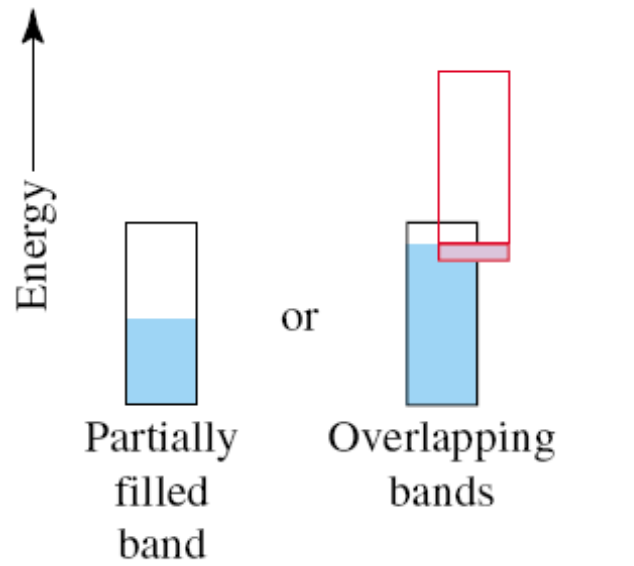


FIGURE 2.2 Formation of a band structure (a) from a molecular state, (b) from a nanosized particle with broadened energy states, and (c) the fully developed band structure consisting of s and d band. E_F = Fermi energy; DOS = density of states. In (a) E_F corresponds to the highest occupied molecular orbital (HOMO).

DẪN ĐIỆN

$< 0,1 \text{ eV}$



1. We have just accounted for the *ability of metals to conduct electricity*.
2. Metals are also *conductors of heat*. They can absorb heat as electrons become thermally excited to low-lying vacant orbitals in a conduction band. The reverse process accompanies the release of heat.
3. Metals have a *lustrous appearance* because the mobile electrons can absorb a wide range of wavelengths of radiant energy as they jump to higher energy levels. Then they emit photons of visible light and fall back to lower levels within the conduction band.

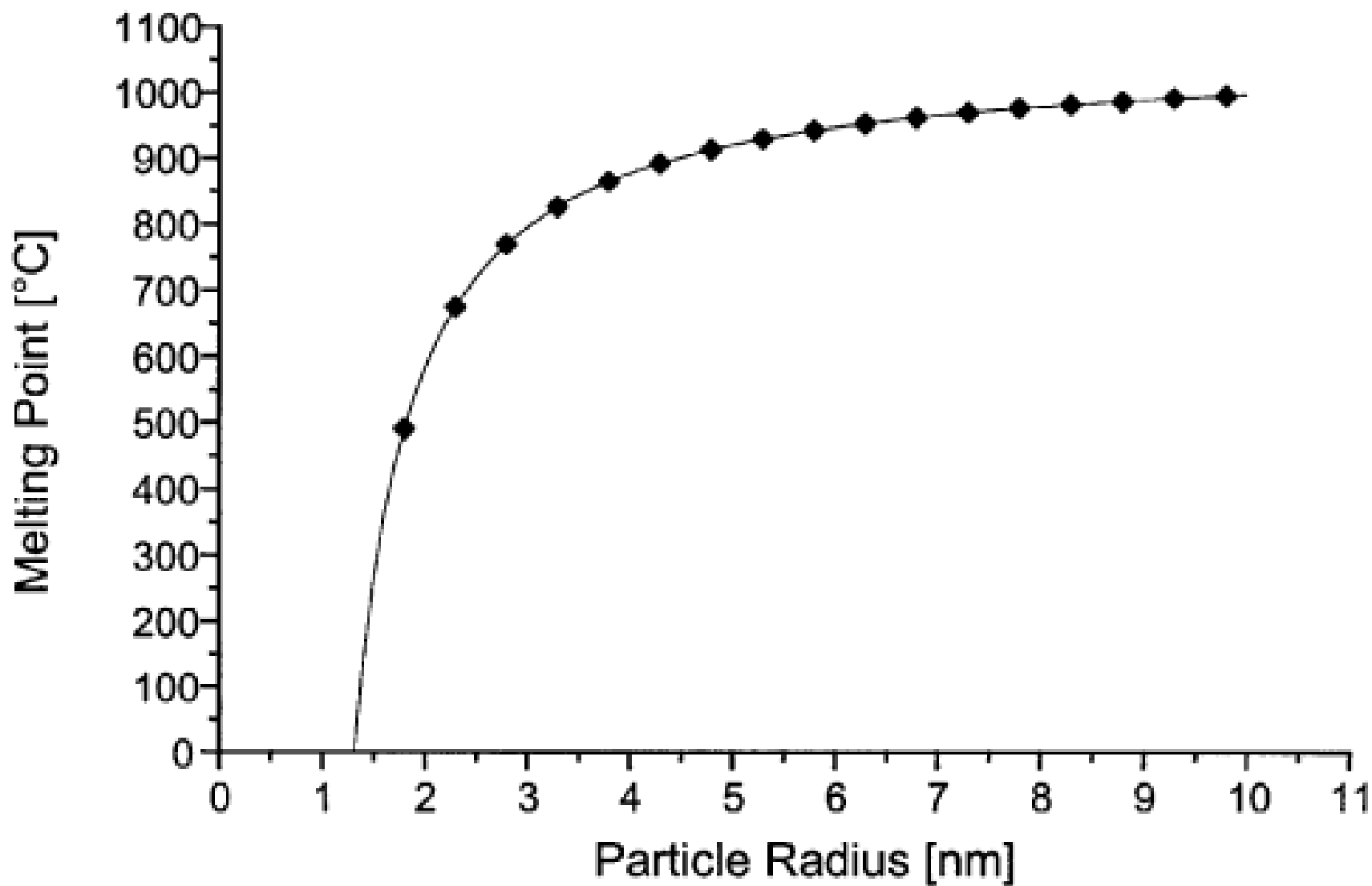
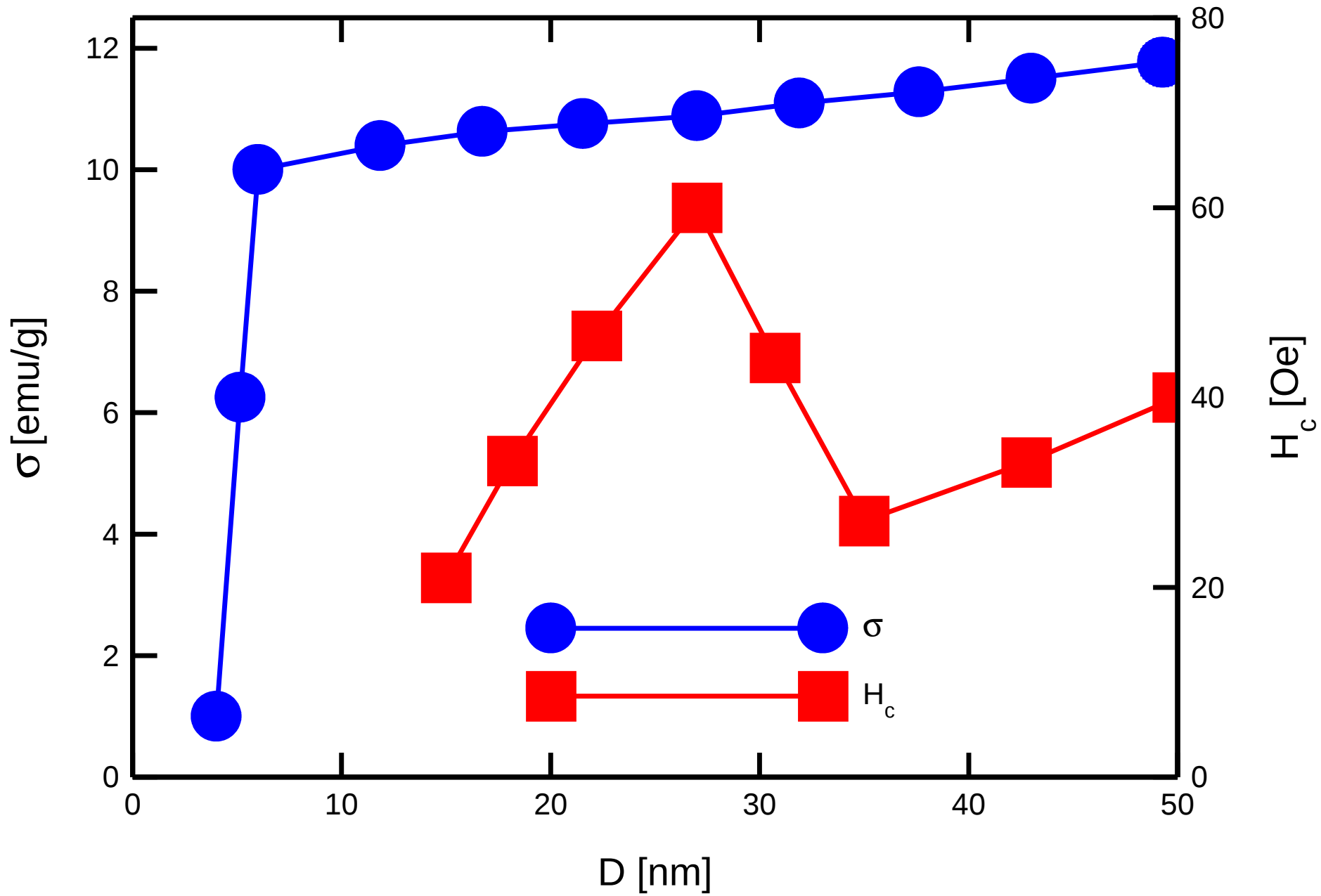


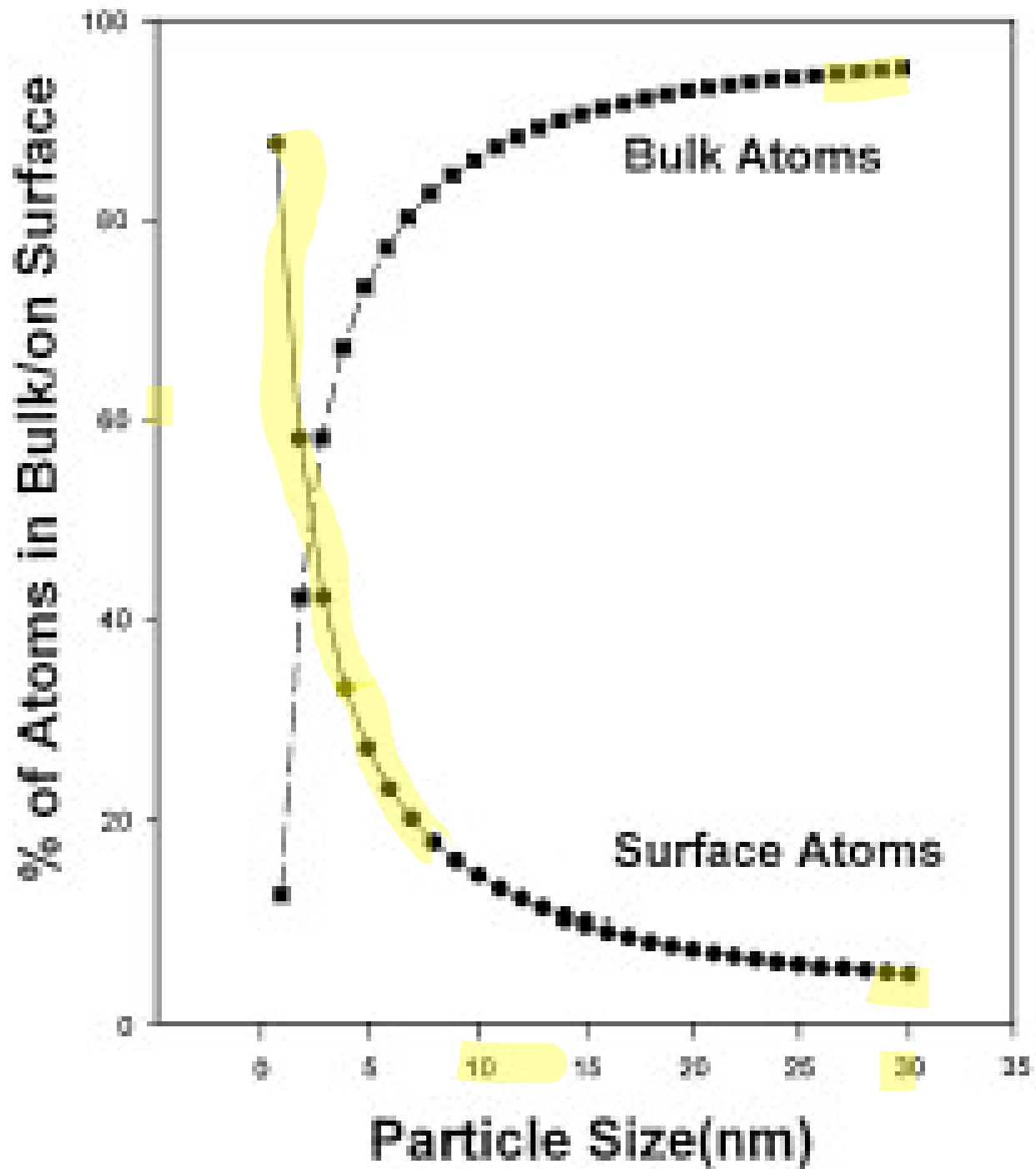
FIGURE 2.6 Relation between the size of gold particles and their melting point.

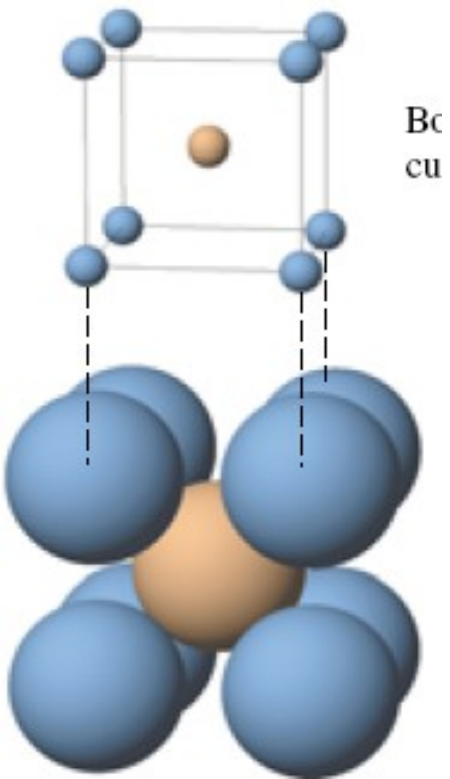


Tỉ số bề mặt trên thể tích

| Full-shell Clusters | Total Number of Atoms | Surface Atoms (%) |
|---------------------|-----------------------|-------------------|
| 1 Shell | 13 | 92 |
| 2 Shells | 55 | 76 |
| 3 Shells | 147 | 63 |
| 4 Shells | 309 | 52 |
| 5 Shells | 561 | 45 |
| 7 Shells | 1415 | 35 |

- Xuất phát từ kim loại :
chồng khít kiểu 2 lớp (sáu phương) và 3 lớp (lập phương tâm mặt) với số phối trí = 12 , các nguyên tử nằm trên bề mặt hạt có số phối trí = 9 hoặc nhỏ hơn tùy thuộc nằm trên mặt nào , cạnh và đỉnh
- Khi kích thước hạt giảm, % số nguyên tử nằm trên bề mặt tăng.
- Dùng mô hình giọt chất lỏng (Psaras P.A and Langford HD /Ed 1987) Advancing materials Research Washington DC National Academy Press, p 203

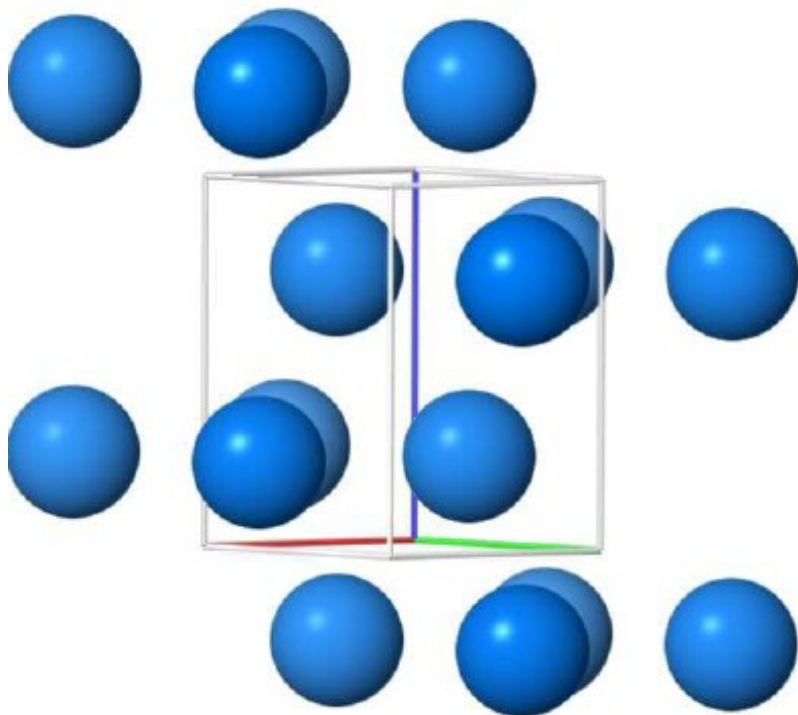




Bc
cu

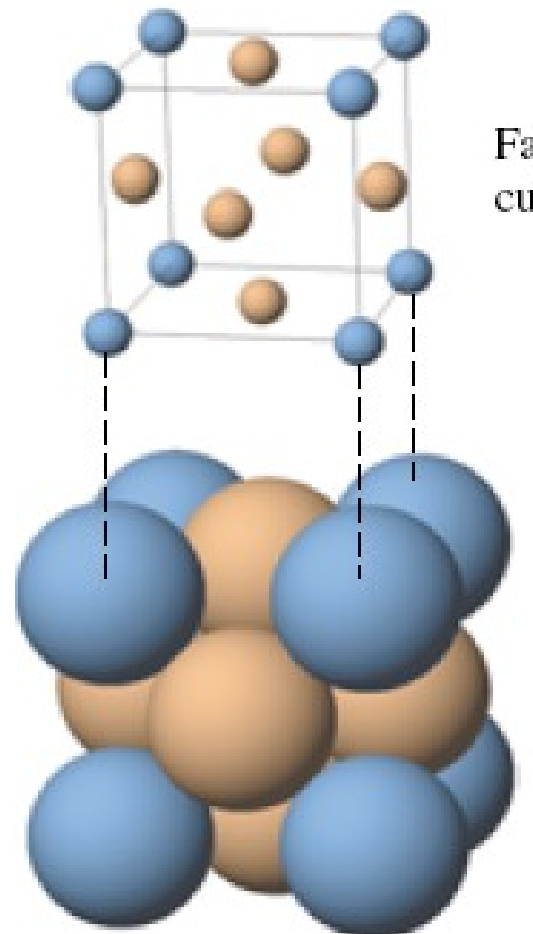
bcc

IA, Fe, Ba...



hcp

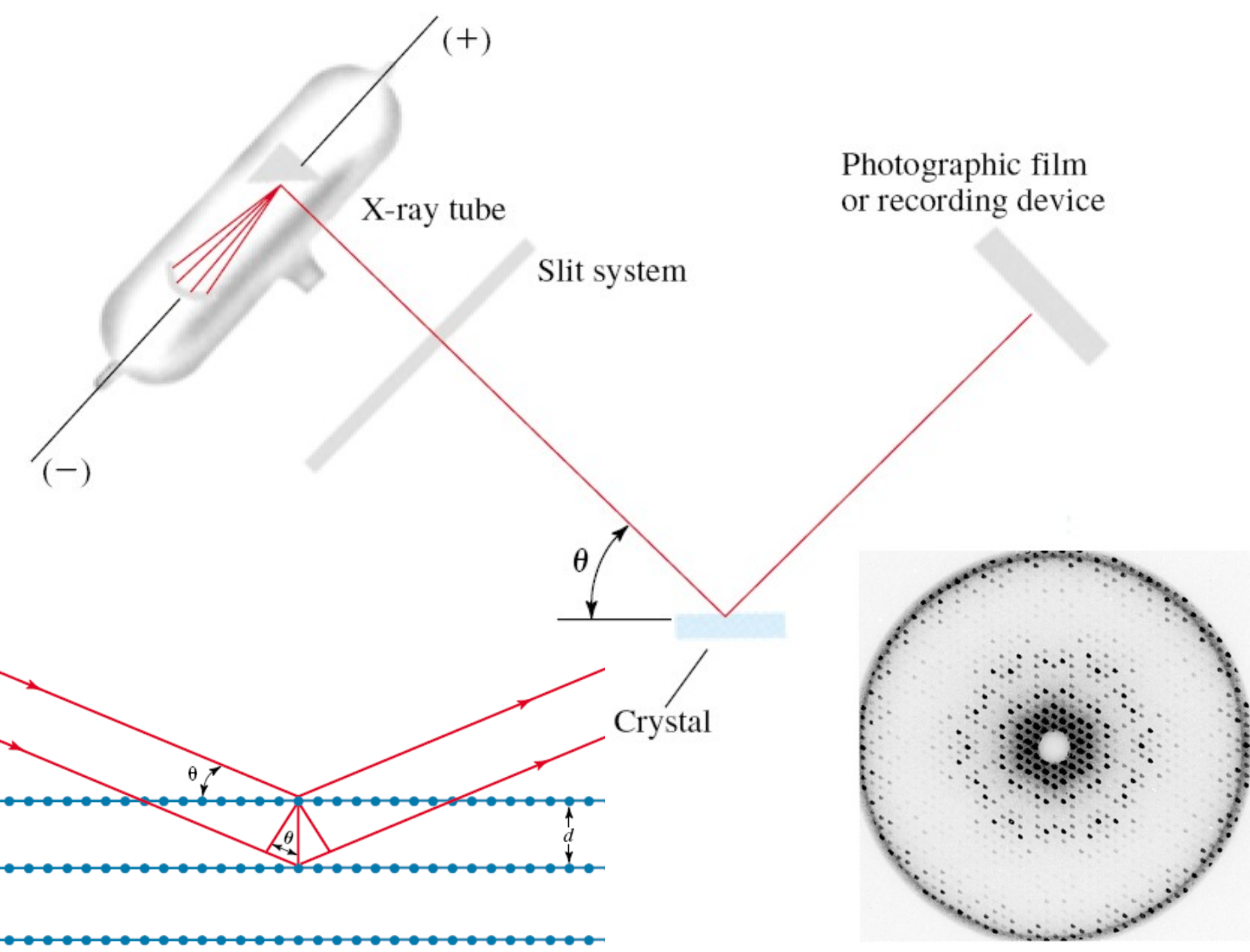
Be, Mg, Zn...



Fa
cu

fcc

Ca, Cu, Ag, Al...



- 1. ΔH_a đều lớn, lớn nhất là W, nhỏ nhất là Hg.**
- 2. ΔH_a của kim loại d nói chung cao hơn kim loại không d.**
- 3. Từ trái sang phải trong dãy d, ΔH_a tăng theo số e hóa trị $(n-1)d$ và đạt cực đại ở giữa dãy.**
- 4. Từ trên xuống trong nhóm A, ΔH_a giảm, còn trong nhóm B thì ΔH_a tăng.**

NĂNG LƯỢNG SOLVAT HÓA

Năng lượng solvat hóa ion là năng lượng tỏa ra khi 1 mol ion ở thể khí tan vào dung môi thành dung dịch vô cùng loãng. Khi dung môi là nước, gọi là năng lượng hydrat hóa.

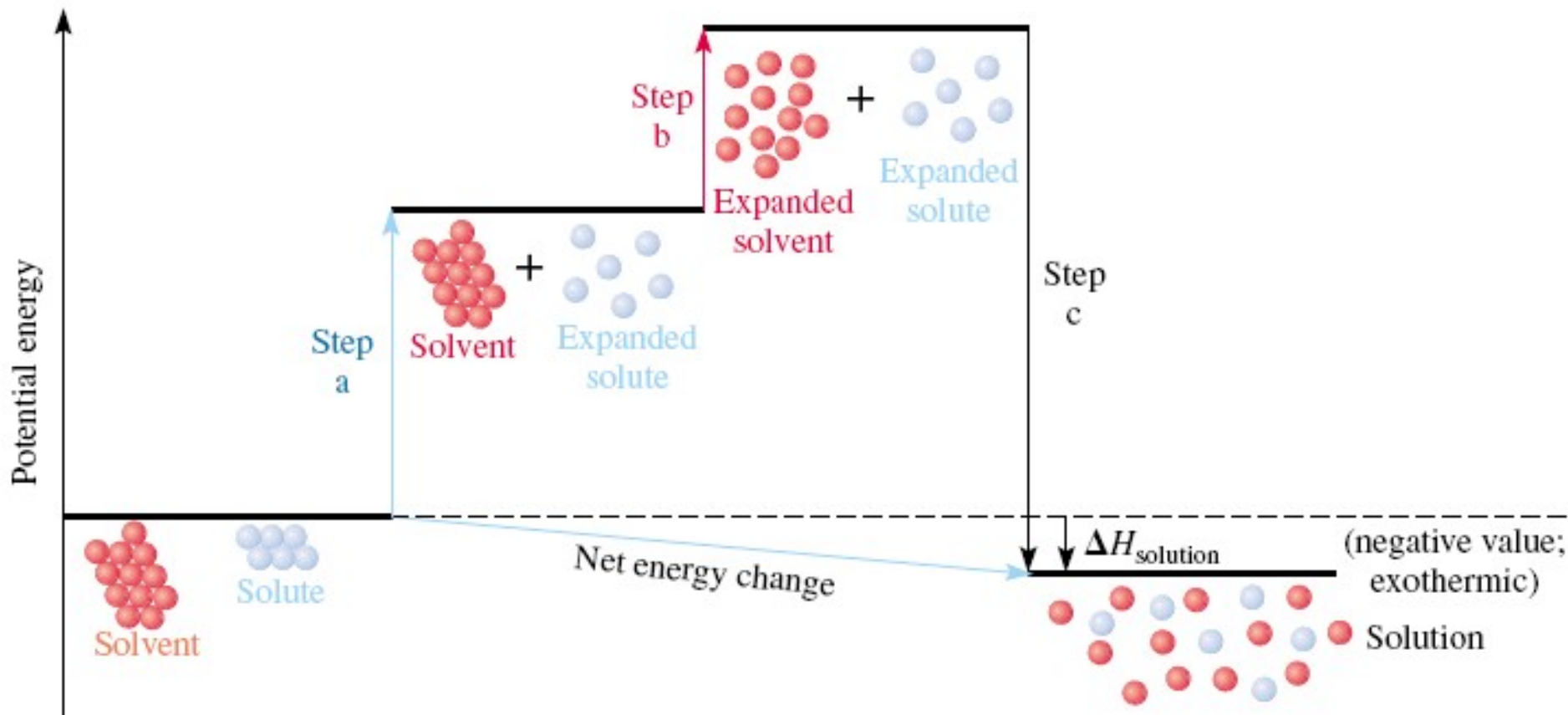
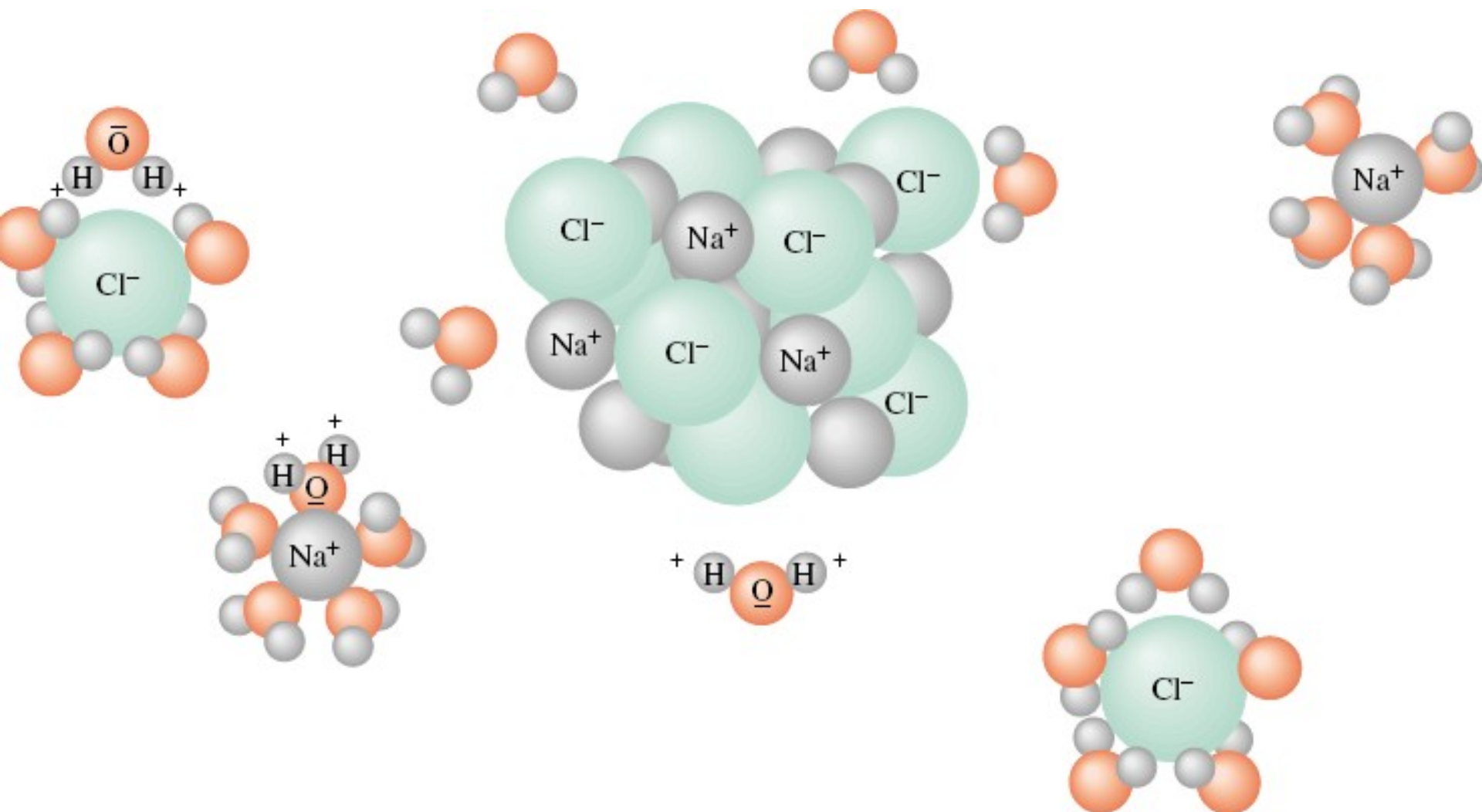


TABLE 14-1*Ionic Radii, Charge/Radius Ratios, and Hydration Energies for Some Cations*

| Ion | Ionic Radius (Å) | Charge/Radius Ratio | Hydration Energy (kJ/mol) |
|------------------|------------------|---------------------|---------------------------|
| K ⁺ | 1.52 | 0.66 | -351 |
| Na ⁺ | 1.16 | 0.86 | -435 |
| Li ⁺ | 0.90 | 1.11 | -544 |
| Ca ²⁺ | 1.14 | 1.75 | -1650 |
| Fe ²⁺ | 0.76 | 2.63 | -1980 |
| Zn ²⁺ | 0.74 | 2.70 | -2100 |
| Cu ²⁺ | 0.72 | 2.78 | -2160 |
| Fe ³⁺ | 0.64 | 4.69 | -4340 |
| Cr ³⁺ | 0.62 | 4.84 | -4370 |
| Al ³⁺ | 0.68 | 4.41 | -4750 |



Phương trình Born:

$$\Delta G_s = \Delta H_s - T \Delta S_s = -k \frac{Z^2 e^2 N}{2r} - \frac{1}{\epsilon}$$

ϵ – hằng số điện môi của dung môi

k – hằng số phụ thuộc đơn vị sử dụng

ΔH_s – nhiệt solvat hóa ion

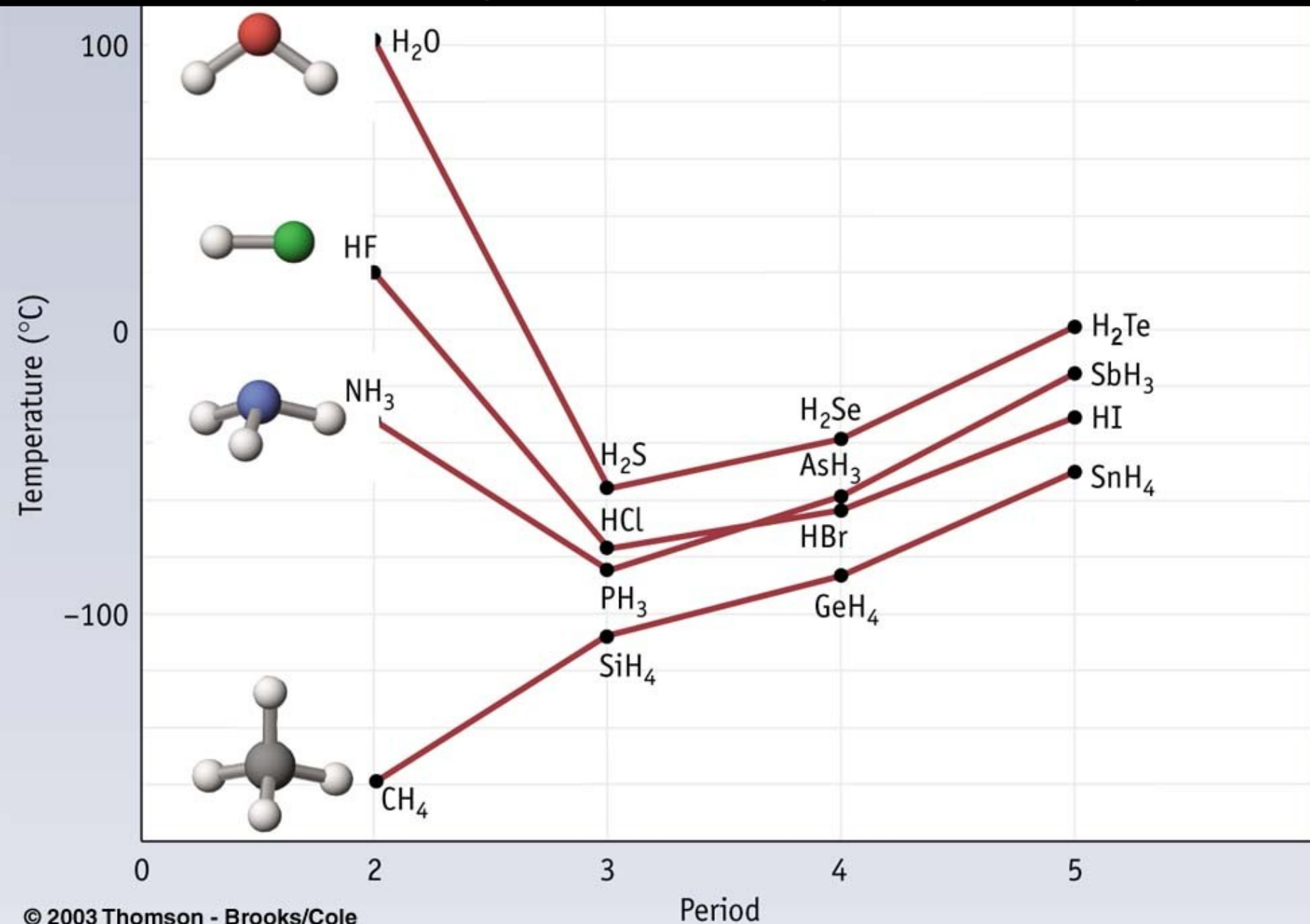
ΔS_s – sự biến thiên entropi solvat hóa ion

ΔG_s – sự biến thiên thế đẳng áp solvat hóa cation hay anion (năng lượng solvat hóa ion).

Z_+ , Z_- - điện tích dương, âm của cation và anion

r_+ , r_- - bán kính của cation và anion

Effect of Hydrogen-Bonding on Boiling Point

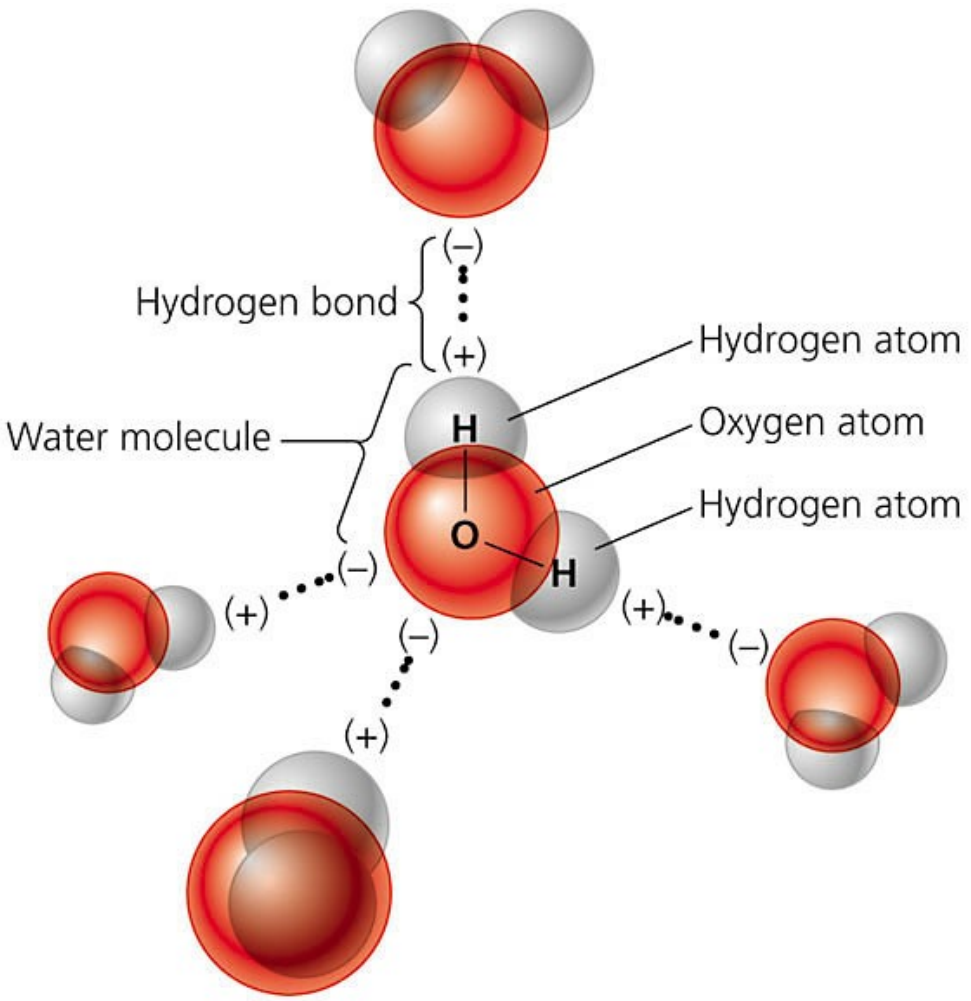


Năng lượng liên kết yếu Năng lượng liên kết hydro E_{hyd}

H khi đã liên kết với nguyên tử của nguyên tố có độ âm điện lớn (F, O, N) còn có khả năng liên kết phụ với nguyên tử khác trong phân tử. Liên kết phụ này gọi là liên kết hydro, biểu diễn bằng dấu chấm.

Năng lượng liên kết hydro phụ thuộc chủ yếu vào độ âm điện của nguyên tử liên kết với nó. Độ âm điện càng lớn \rightarrow năng lượng liên kết hydro càng lớn.

Năng lượng liên kết hydro nhỏ hơn rất nhiều so với năng lượng liên kết ion và liên kết cộng hóa trị, giá trị của nó trong khoảng 4 – 40 kJ/mol, lớn nhất là 113 kJ/mol trong $F \cdots HF$



Áng lượng liên kết yếu

Áng lượng tương tác Van der Waals (1837-1923) U_{vdv}

U_{vdv} là lực tương tác giữa các phân tử, nguyên tử trung hòa
là tương tác hút khi các vỏ e chưa xâm nhập vào nhau

$$U_{dh} = - \frac{2\mu^4}{3R^6 kT} \frac{1}{(4\pi\epsilon_o)^2}$$

V. Keesom 1912

Z

$$U_{cu} = \frac{2\alpha\mu^2}{R^6} \frac{1}{(4\pi\epsilon_o)^2}$$

Dobai 1920

$$U_{kt} = - \frac{3h\nu_o \alpha^2}{4R^6} \frac{1}{(4\pi\epsilon_o)^2}$$

London 1930

μ – momen lưỡng cực của phân tử [Cm] U_{vdv}

k – hằng số Boltzmann, $1.3805 \cdot 10^{-23}$ [J/K]

T – nhiệt độ [K]

R – khoảng cách giữa 2 phân tử [m]

ϵ_o – hằng số điện môi của chân không, $8.85 \cdot 10^{-12}$ [SI]

α – độ phân cực (biến dạng) của phân tử

h – hằng số Plank, $6.626 \cdot 10^{-34}$ [Js]

ν_o – tần số dao động ứng với năng lượng ở $T = 0$ K

Covalent and van der Waals radii

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

