

GIÁO TRÌNH

TINH THỂ HỌC

(DÀNH CHO SINH VIÊN NGÀNH CÔNG NGHỆ HÓA HỌC)

MỤC LỤC

Chương 1: Kiến trúc tinh thể.....	3
1.1 Chất rắn vô định hình , chất rắn tinh thể	4
1.1.1 Chất rắn vô định hình	4
1.1.2 Tinh thể và các tính chất cơ bản của tinh thể	5
1.2 Ký hiệu mạng tinh thể	6
1.3 Sự đối xứng của tinh thể	8
1.3.1 Các yếu tố đối xứng định hướng	8
1.3.2 Các yếu tố đối xứng trong hình vô hạn	12
1.4 Ô mạng cơ sở - Các hệ tinh thể	14
1.5 Mười bốn kiểu mạng Bravais	15
1.6 Mật , khối lượng thể tích , độ chặt sít	16
1.7 Liên kết trong tinh thể	18
1.7.1 Quan hệ giữa hình dáng tinh thể và thành phần hóa học	18
1.7.2 Phân loại hóa học các tinh thể	19
Chương 2 : Cấu trúc tinh thể	22
2.1 Phương pháp diễn tả cấu trúc tinh thể	22
2.1.1 Nguyên lý xếp cầu	22
2.1.2 Các hồng trong 2 kiểu xếp cầu	22
2.1.3 Kích thước các hồng	23
2.1.4 Ý nghĩa của nguyên lý xếp cầu đối với hóa học tinh thể	23
2.2 Số phối trí và hình phối trí	24
2.3 Cấu trúc các đơn chất	26
2.3.1 Cấu trúc lập phương tâm diện	26
2.3.2 Cấu trúc lục phương	27
2.3.3 Cấu trúc lập phương tâm khối	28
2.3.4 Cấu trúc lập phương đơn giản	29
2.3.5 Cấu trúc kiểu kim cương	30
2.3.6 Cấu trúc grafit	31
2.3.7 Liên hệ giữa loại liên kết hóa học và kiểu cấu trúc	31
2.4 Cấu trúc các hợp chất ion hai nguyên tố	32
2.4.1 Cấu trúc kiểu clorua cesi (CsCl)	34
2.4.2 Cấu trúc kiểu clorua natri (NaCl)	35
2.4.3 Cấu trúc kiểu sfalerit (ZnS)	35
2.4.4 Cấu trúc kiểu Fluorin (CaF ₂)	36
2.4.5 Cấu trúc kiểu antifuorin	37
2.5 Cấu trúc của một số tinh thể phức tạp hơn	38
2.5.1 Phức chất K ₂ [PtCl ₆]	38
2.5.2 Cấu trúc kiểu Peropskit (CaTiO ₃)	38
Chương 3: Tính đa hình và đồng hình	41
3.1 Tính đa hình	41
3.2 Đồng hình và dung dịch rắn	42
Chương 4: Những t/c vật lý thông thường của tinh thể	45
4.1 Tính cắt khai hay tính dễ tách của tinh thể	45
4.2 Độ cứng	46
4.3 Tính dẫn nhiệt	47
4.4 Tính áp điện , hỏa điện , sắt điện	48
4.5 Quang tính	50

Chương 1 : Kiến trúc tinh thể

1.1 Chất rắn vô định hình và chất rắn tinh thể

Vật chất tồn tại dưới ba dạng cơ bản : Rắn , lỏng và khí . Người ta cũng gọi đây là 3 trạng thái ngưng tụ của các hạt vật chất . Hạt ở đây có thể là những nguyên tử , ion, phân tử . Ở trạng thái khí , các chất có những khoảng cách lớn giữa các hạt và các lực tương tác giữa chúng với nhau bé . Chúng có khả năng chiếm một thể tích bất kỳ mà ta dành cho nó , và tính chất chủ yếu của chúng được xác định bởi tính chất của các hạt riêng biệt . Còn ở trạng thái lỏng , các hạt của chất nằm cách nhau những khoảng bằng kích thước của chúng , lực tương tác giữa các hạt là đáng kể . Các hạt của chất thông nhất thành những tập hợp lớn , trong đó phân bố tương hỗ theo một trật tự nhất định và chuyển động có tính chất dao động (thứ tự gần) . Ở khoảng cách xa các trung tâm của tập hợp (thứ tự xa) , trật tự này bị phá vỡ . Độ bền của các liên kết giữa các tập hợp hạt trong chất lỏng không lớn , vì vậy ở trạng thái lỏng chất chiếm một thể tích xác định , nhưng có khả năng thay đổi hình dạng dưới tác dụng của trọng lực. Tính chất của chất ở trạng thái này được quyết định bởi tính chất của các hạt và các tập hợp hạt , cũng như bởi các tương tác giữa chúng với nhau .

Ở trạng thái rắn , các chất chẳng những có khả năng bảo toàn một thể tích xác định mà còn giữ nguyên hình dạng dưới tác dụng của trọng lực. Tính chất của chất được xác định bởi thành phần nguyên tố cũng như cấu trúc của nó

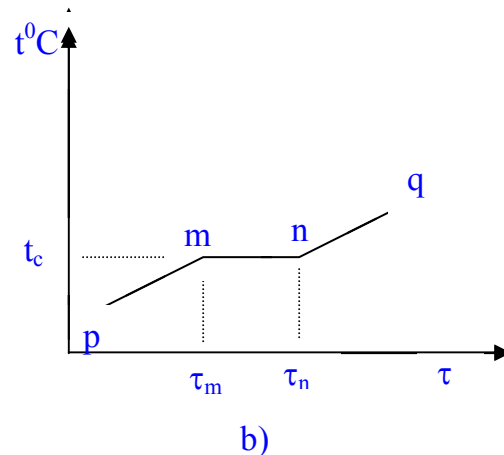
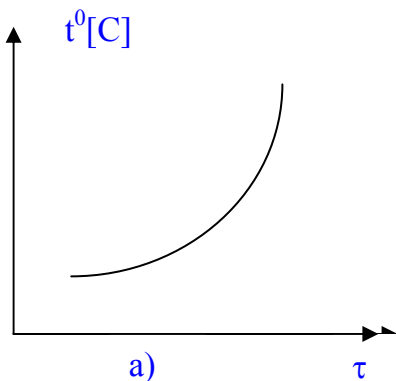
Cần phân biệt các chất rắn gồm các vi tinh thể (chất rắn tinh thể) và các chất ở trạng thái thủy tinh (chất rắn vô định hình) .

1.1.1 Chất rắn vô định hình

Về mặt cấu trúc có thể xếp chất rắn vô định hình vào trạng thái lỏng : Khi một thể lỏng bị đông đặc hết sức đột ngột , tính linh động của các hạt bị giảm mạnh , độ nhớt tăng vọt nhanh , các mầm kết tinh chưa kịp phát sinh và cấu trúc của thể lỏng như bị “ đông cứng lại “ . Thể lỏng đã chuyển sang thể vô định hình . Trạng thái vô định hình khác trạng thái lỏng ở một điểm nhỏ : Các hạt không dễ dàng di chuyển đối với nhau hay độ cứng (điều này là điểm giống duy nhất với vật rắn tinh thể) . Tất cả các tính chất khác nó giống như thể lỏng vì cấu trúc của nó là cấu trúc của thể lỏng , đặc trưng bởi sự mất trật tự của các hạt .

Có thể phân biệt dễ dàng vật thể vô định hình với vật thể kết tinh bằng những đặc điểm dễ quan sát của trạng thái lỏng mà vật thể vô định hình mang theo :

- Tính đẳng hướng : Các tính chất vật lý của nó như nhau theo các phương khác nhau .
- Phân biệt bằng đường nóng chảy - đường cong chỉ sự thay đổi nhiệt độ của vật thể theo thời gian khi vật thể được nung nóng cho tới điểm nóng chảy :



Tinh thể học

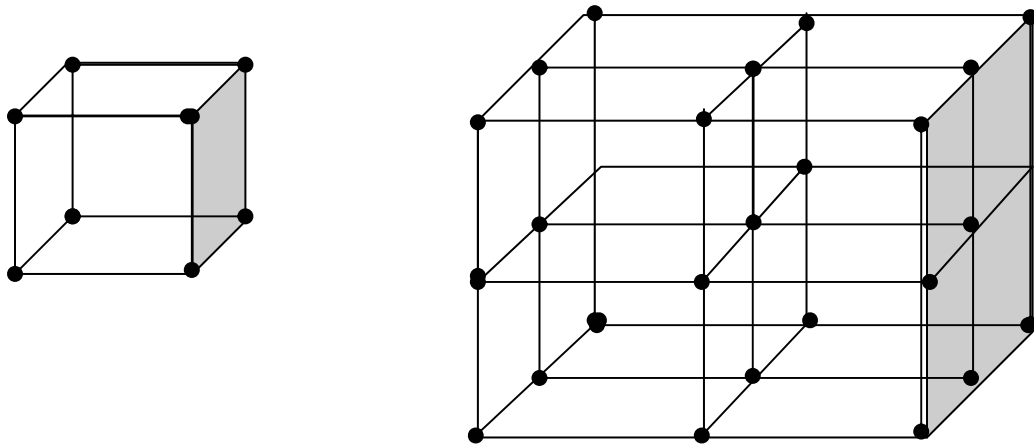
a) Vật thể vô định hình . Đường cong biến thiên liên tục không có điểm nóng chảy xác định - liên kết giữa các hạt khác nhau về lực .

b) Vật thể kết tinh . Đường nóng chảy của vật thể kết tinh có những điểm gãy m , n tương ứng với sự bắt đầu và kết thúc của quá trình chuyển từ cấu trúc tinh thể sang cấu trúc lỏng của vật chất (quá trình ngược lại là quá trình kết tinh) . Trong giai đoạn đun nóng , nhiệt độ của tinh thể tăng dần (pm) . Tới nhiệt độ nóng chảy của vật chất (t_c) nhiệt độ của vật ngừng tăng trong một thời gian (mn) . Thời gian này dài hay ngắn còn tùy thuộc lò nung nóng ít hay nhiều và khối lượng tinh thể lớn hay nhỏ . Suốt thời gian này (từ m đến n) nhiệt lượng cung cấp cho vật thể không dùng để tăng nhiệt độ của vật thể mà dùng để tăng nội năng cho nó bằng những phần năng lượng cần thiết phải có để phá vỡ các mối liên kết giữa các hạt trong cấu trúc mạng , đưa các hạt vào trạng thái dao động và di chuyển dễ dàng đối với nhau hơn - trạng thái lỏng

1.1.2 Tinh thể và các tính chất cơ bản của tinh thể

Tinh thể là vật rắn nếu kết tinh tốt có dạng nhiều mặt , cân đối hình học . Bên trong , các hạt vật chất nhỏ bé (nguyên tử , ion , phân tử) phân bố một cách có trật tự và tuần hoàn trong mạng không gian .

Để có khái niệm về mạng không gian ta hình dung có 1 hệ thống gồm vô hạn những hình hộp giống hệt nhau , sắp xếp cùng chiều và khít với nhau sao cho mỗi đỉnh trở thành đỉnh chung của 8 hộp , mỗi cạnh là cạnh chung của 4 hộp .



Hộp con này có tên là ô mạng cơ sở . (Ô mạng cơ sở là đơn vị tuần hoàn nhỏ bé nhất của mạng , thể hiện được đầy đủ tính đối xứng của mạng, tức nó phải cùng hệ với hệ của tinh thể)

Tất cả các đỉnh đều là các nút mạng . Tập hợp của tất cả các nút là mạng không gian .

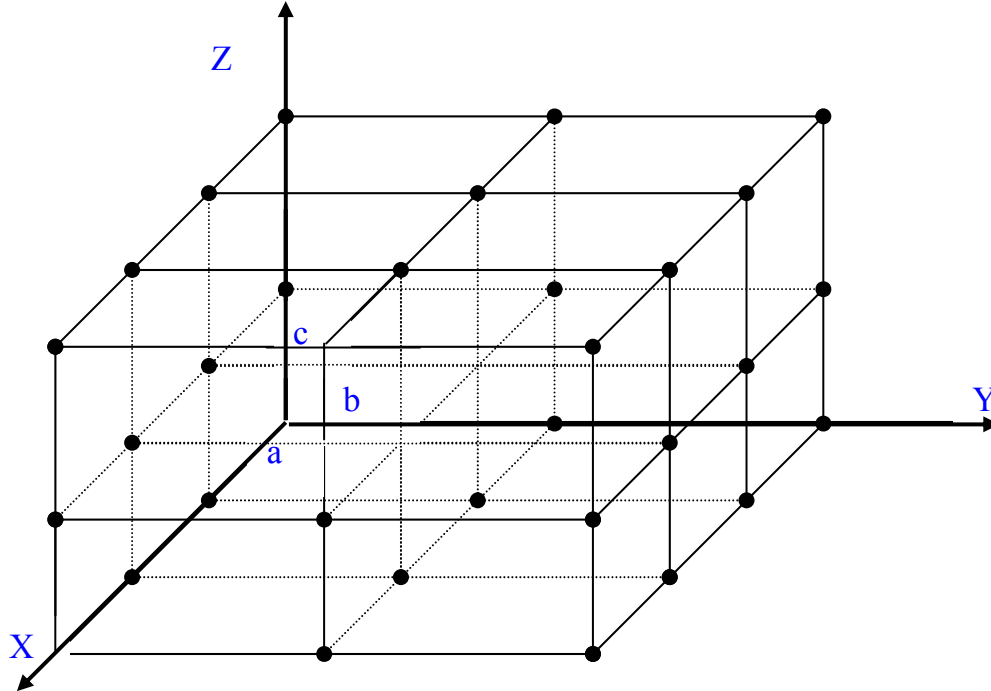
Các nút trên cùng 1 đường thẳng làm thành 1 hàng mạng (2 nút bất kỳ của mạng xác định 1 hàng mạng) . Khoảng cách giữa 2 nút mạng cạnh nhau trên cùng 1 hàng có trị số cố định và được gọi là thông số của hàng mạng đó . Các hàng mạng song song nhau có cùng thông số hàng, Ba nút không cùng trên 1 hàng mạng sẽ xác định một mặt mạng . Tất cả những mặt mạng song song nhau có cùng mật độ nút và hợp thành 1 họ mặt mạng . Khoảng cách giữa 2 mặt mạng cạnh nhau là 1 hằng số đối với cả họ mặt và được gọi là thông số của họ mặt mạng hay gọi tắt là thông số mặt mạng . Cấu trúc của 1 tinh thể bao giờ cũng thể hiện như 1 mạng không gian hay 1 số mạng không gian cùng kích thước lồng vào nhau . Các hạt vật chất giống nhau của tinh thể phân bố trên những nút của 1 mạng không gian .

Bài tập : Muối ăn NaCl gồm mấy mạng không gian cùng kích thước lồng vào nhau . Chúng lồng vào nhau như thế nào ? Đối với CsCl cũng vậy ?

Tinh thể học

Khoảng cách giữa các hạt cạnh nhau trong đa số các tinh thể rất nhỏ, khoảng 1 vài Å ($1\text{Å} = 10^{-8}\text{cm}$). Nghĩa là trên chiều dài 1 cm của không gian tinh thể có khoảng 10^8 hạt tương ứng với 10^8 nút. Do đó trong thực tế người ta thường coi mạng như 1 hệ thống gồm vô hạn các nút.

Để hiểu kỹ hơn về mạng không gian ta có thể dùng 3 vector tịnh tiến $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ không đồng phẳng tác dụng lên 1 điểm - 1 nút gốc của mạng, một cách tuần hoàn theo 3 chiều không gian ta sẽ nhận được một hệ thống nút, chính là đỉnh của một hệ thống vô hạn những ô mạng mà ta gọi là những ô mạng cơ sở ở trên với 3 cạnh là a, b, c .



Tất cả mọi nút của mạng đều suy được từ nút mạng gốc bằng những phép tịnh tiến:

$$\vec{T} = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c}.$$

Trong đó n_1, n_2, n_3 là những số nguyên nào đó. Nói một cách khác, hai nút bất kỳ của mạng có thể di chuyển tới chỗ của nhau bằng một phép tịnh tiến \vec{T} . Khi chúng tới chỗ của nhau, các nút còn lại của mạng cũng thế chỗ cho nhau. Vì mọi nút đều hoàn toàn tương đương nhau và vì mạng là một hình vô hạn nên sau khi cho mạng tịnh tiến như vậy ta không thể phân biệt được vị trí cuối cùng và vị trí đầu tiên của mạng. Nghĩa là toàn bộ mạng đã trở lại trùng với chính nó. Các phép tịnh tiến \vec{T} là các phép tịnh tiến bảo toàn mạng.

Tóm lại: Mạng không gian là vô hạn và có tính tuần hoàn 3 chiều.

Chính sự sắp xếp của các hạt vật chất theo qui luật mạng không gian đã tạo nên những tính chất rất đặc trưng cho tinh thể, đó là tính đồng nhất và dị hướng.

Tinh thể có tính đồng nhất: Trên toàn bộ thể tích tại những điểm khác nhau có những tính chất tương tự nhau. Nói rõ hơn, nếu nghiên cứu tinh thể theo những phương song song với nhau qua các điểm khác nhau trong tinh thể ta thấy chúng có cùng tính chất.

Tính đồng nhất này là kết quả tất nhiên của tính tuần hoàn của mạng: Những nút tương đương nhau lặp lại 1 cách tuần hoàn trong khắp không gian của mạng.

Tinh thể có tính dị hướng: Xét theo những phương khác nhau tinh thể có tính chất khác nhau. Tính dị hướng là hậu quả tất nhiên của việc phân bố các hạt theo qui luật mạng không gian. Theo những phương khác nhau khoảng cách và lực liên kết giữa các hạt thông thường khác nhau.

Tinh thể học

Ngược với tinh dị hướng trong tinh thể, chất lỏng và rắn vô định hình có tính đẳng hướng, vì trong chúng số lượng nguyên tử (phân tử) trung bình trên một đơn vị chiều dài và lực liên kết giữa chúng như nhau theo mọi hướng.

1.2 Ký hiệu mạng tinh thể

Nếu lấy một nút mạng làm gốc, chọn các trục chứa các vectơ \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} làm các trục tọa độ X, Y, Z; chọn các độ dài a, b, c làm các đơn vị trục, ta có qui ước về ký hiệu của 1 nút, 1 hàng mạng, 1 mặt mạng như sau:

- Ta biết một nút bất kỳ của 1 mạng liên hệ với gốc bằng 1 vectơ tịnh tiến $\vec{T} = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c}$. Nó có tọa độ trên 3 trục lần lượt là $n_1 a$, $n_2 b$, $n_3 c$. Nếu a, b, c là độ dài đơn vị của 3 trục thì tọa độ của nút trở thành n_1, n_2, n_3 . Ký hiệu của nút sẽ là $\{[n_1 n_2 n_3]\}$. Trường hợp nút có tọa độ rơi vào phần âm của trục tọa độ, chỉ số n tương ứng phải mang dấu âm trên đầu \bar{n} .

- Cách xác định ký hiệu cho 1 hàng mạng, 1 mặt mạng tương tự với cách xác định ký hiệu của 1 cạnh, 1 mặt tinh thể:

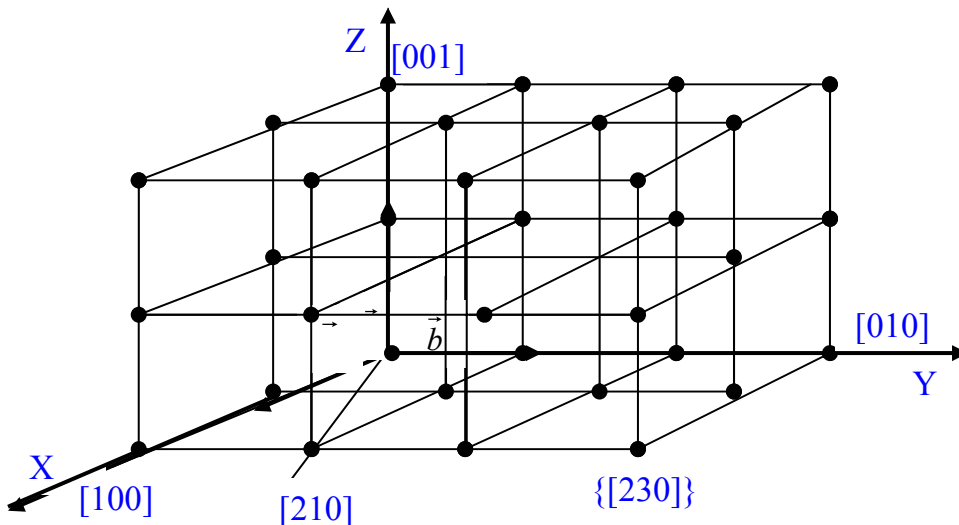
+ Ký hiệu hàng mạng: Qua gốc kẻ 1 đường thẳng song song với hàng mạng cần xác định. Ngoài gốc ra, nút gần với nút gốc nhất nằm trên đường thẳng này có ký hiệu $\{[n_1 n_2 n_3]\}$, thì ký hiệu của hàng mạng sẽ là $[n_1 n_2 n_3]$. Các hàng mạng song song nhau có cùng ký hiệu.

+ Ký hiệu mặt mạng hoặc 1 họ mặt mạng (dãy mặt mạng song song nhau trong mạng): Chọn mặt mạng nào (nằm trong họ mặt này) gần gốc nhất. Ví dụ: mặt này cắt 3 trục tọa độ theo 3 thông số $n_1 a$, $n_2 b$, $n_3 c$. Ta lập tỉ số kép:

$$\frac{a}{a n_1} : \frac{b}{b n_2} : \frac{c}{c n_3} = \frac{1}{n_1} : \frac{1}{n_2} : \frac{1}{n_3} = h : k : l$$

Tỷ số kép này bao giờ cũng rút gọn được thành tỷ số của 3 số nguyên đơn giản nhất là h:k:l. Vậy ký hiệu của mặt mạng cần xác định sẽ là (h k l). Nó cũng là ký hiệu chung cho cả họ mặt mạng. Các chỉ số hkl của 1 mặt mạng này còn gọi là chỉ số Miller.

Ví dụ:



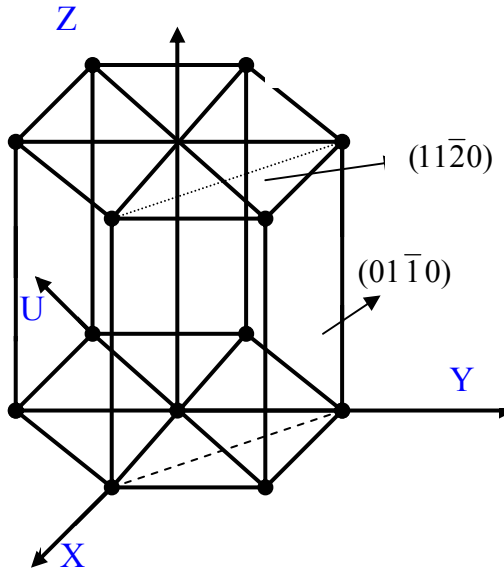
- Chỉ số Miller - Bravais trong hệ lục phương:

Chỉ số Miller trong hệ tọa độ 3 trục không thích hợp đối với tinh thể hệ lục phương, vì các phương hoặc mặt cùng họ có chỉ số khác nhau.

Để biểu diễn phương hoặc cạnh (hàng mạng), mặt (mặt mạng) tinh thể trong hệ lục phương phải dùng chỉ số Miller-Bravais, tương ứng với hệ tọa độ gồm 4 trục là 0X, 0Y, 0Z và 0U. Ba trục 0X, 0Y, 0U nằm trên cùng mặt phẳng đáy của ô cơ sở, từng cặp hợp với nhau 1

Tinh thể học

góc 120° và vuông góc với trục OZ . Góc tọa độ 0 là tâm của mặt đáy. Ký hiệu mặt với các chỉ số (hkl). $i = -(h+k)$. Cách xác định chỉ số Miller -Bravais hoàn toàn giống như trường hợp chỉ số Miller.



1.3 Sự đối xứng của tinh thể

Từ hơn 150 năm trước, các nhà tinh thể học đã biết cách phân loại các tinh thể dựa vào sự đối xứng về hình dạng bên ngoài (quyết định những tính chất vật lý của vật liệu) cũng như những sắp xếp thực tế giữa các nguyên tử, ion, phân tử tạo nên tinh thể.

Vậy sự đối xứng của tinh thể là gì? Là sự trùng lặp tinh thể với chính nó khi thực hiện một số thao tác thích hợp (dịch chuyển trong không gian)

Đó là sự trùng lặp theo qui luật các tính chất vật lý của tinh thể cũng như các phần tử giới hạn nó như mặt cạnh đỉnh. Để mô tả chính xác tính đối xứng, mức độ đối xứng của 1 hình hay 1 tinh thể nào đó người ta dùng những yếu tố đối xứng.

Yếu tố đối xứng là thao tác thích hợp hay phép toán từ biến 1 hình F thành 1 hình F' không phân biệt với F.

1.3.1 Các yếu tố đối xứng định hướng hay các yếu tố đối xứng trong hình hữu hạn

❶ Tâm đối xứng [C]:

Tâm đối xứng C sẽ làm trùng khít hình F với ảnh F' của nó bằng phép nghịch đảo so với điểm C đó. Hay:

Là 1 điểm trong hình có tính chất: bất kỳ đường thẳng nào qua nó đều cắt hình tại 2 điểm cách đều 2 bên nó.

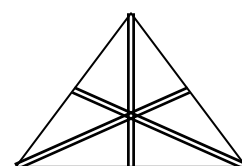
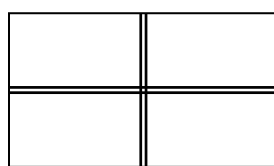
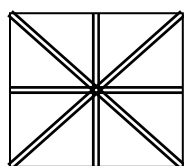
Nhận biết: Một đa diện có tâm C khi mỗi mặt bất kỳ của đa diện có 1 mặt tương ứng nằm ở phía xuyên tâm đối, song song, bằng nhau và trái chiều đối với nhau.

Liên hệ thấy tinh thể hình lập phương, lăng trụ lục phương có tâm C. Lăng trụ tam phương không có tâm C.

❷ Mặt đối xứng [P]

Mặt đối xứng là 1 mặt phẳng chia hình ra 2 phần bằng nhau, phần này đối với phần kia là ảnh của nhau qua gương.

Ứng dụng: Tìm các mặt đối xứng trong hình chữ nhật, hình vuông, hình tam giác

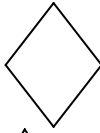


③ Trục đối xứng xoay L_n (n là 1 số nguyên)

Đó là những đường thẳng qua tâm điểm của hình mà khi xoay hình quanh nó đủ 1 vòng 360^0 bao giờ hình cũng chiếm những vị trí tương tự vị trí đầu tiên 1 số nguyên n lần . n được gọi là bậc trục . Góc xoay bé nhất để hình trở lại vị trí tương tự vị trí đầu tiên gọi là góc xoay cơ sở của trục . Nếu gọi góc xoay cơ sở là α thì bao giờ ta cũng có : $\alpha = 360^0/n$. Nghĩa là 1 vòng xoay 360^0 bao giờ cũng chứa 1 số nguyên lần góc α .

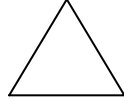
Như vậy :

Hình thoi



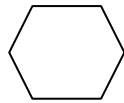
$$\alpha = 180^0 = 360^0/2 \rightarrow n = 2 \rightarrow L_2$$

Tam giác đều



$$\alpha = 120^0 = 360^0/3 \rightarrow n = 3 \rightarrow L_3$$

Lục giác đều



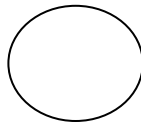
$$\alpha = 60^0 = 360^0/6 \rightarrow n = 6 \rightarrow L_6$$

Hình vuông



$$\alpha = 90^0 = 360^0/4 \rightarrow n = 4 \rightarrow L_4$$

Hình tròn



α nhỏ bao nhiêu cũng được .

$$\alpha = 360^0/\infty \Rightarrow \varepsilon \Rightarrow L_\infty$$

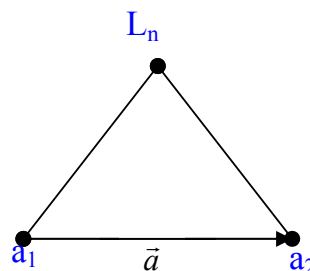
Trục đối xứng bậc 1 là trục có góc xoay cơ sở $\alpha = 360^0/1 = 360^0$. Một vật có hình dáng méo mó bất kỳ khi xoay quanh 1 đường thẳng bất kỳ bao giờ cũng trở lại vị trí đầu tiên , nên trục đối xứng bậc 1 không mang nội dung đối xứng nào .

Bài tập : Tìm các yếu tố đối xứng có trong các hình : Lăng trụ tam , tứ , lục phương ; hình bát diện ; hình lập phương ; hình tứ diện ...

Định lý : Trong tinh thể chỉ có các trục đối xứng bậc 1, 2, 3, 4 và 6

Nói cách khác , trong tinh thể không có trục đối xứng bậc 5 và bậc cao hơn 6

Ta đã biết mọi tinh thể đều được xây dựng từ những hạt vật chất phân bố một cách có trật tự trong không gian . Tất cả những hạt giống nhau phải phân bố trên những nút của cùng 1 mạng không gian . Tính chất cơ bản nhất của mạng không gian là tính chất tịnh tiến tuần hoàn . Chính tính chất này đã giới hạn số trục xoay cho phép có được trong mạng (và cũng là trong tinh thể) . Trước hết ta chứng minh định lý : Trong mạng luôn có phép tịnh tiến vuông góc với trục đối xứng xoay

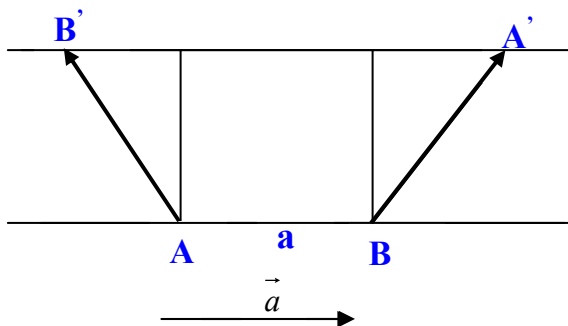


Tinh thể học

Cho trục L_n vuông góc với mặt hình vẽ. Lấy 1 nút mạng a_1 gần trục nhất nhưng không nằm trên trục. Xoay mạng quanh trục 1 góc $\alpha = 360^\circ/n$, a_1 phải tới vị trí nút a_2 . Phép tịnh tiến a_1a_2 hay \vec{a} là phép tịnh tiến bảo toàn mạng. \vec{a} vuông góc với L_n . Đó là điều phải chứng minh.

Chứng minh định lý: Vẽ mặt phẳng vuông góc với trục L_n cho trước và chứa 1 nút mạng a_1 . Vết xuyên của trục qua mặt phẳng là điểm A (điểm A không nhất thiết là nút mạng). Xoay a_1 quanh L_n 1 góc $\alpha = 360^\circ/n$. a_1 sẽ đến a_2 tương đương (theo định nghĩa trục đối xứng và tịnh tiến tuần hoàn của mạng). Qua tác dụng của phép tịnh tiến \vec{a} , điểm A phải cho điểm B tương đương. Qua điểm B cũng phải có trục L_n vuông góc với mặt phẳng. Xoay điểm B quanh A 1 góc $\alpha = 360^\circ/n$ được điểm B'. Xoay điểm A quanh B cũng 1 góc $\alpha = 360^\circ/n$ được điểm A'. B, B', A' là những điểm tương đương với điểm A.

Theo tính chất tịnh tiến tuần hoàn của mạng đường thẳng A'B' song song với đường AB phải có cùng thông số a (các hàng mạng song song nhau thì có cùng thông hàng). Nghĩa là khoảng cách giữa 2 điểm tương đương A gần nhau nhất trên mỗi đường thẳng này đều bằng a. Do đó khoảng cách giữa A' và B' phải bằng 1 số nguyên lần a.



$A'B' = xa$. Trong đó x là 1 số nguyên nào đó.

Trên hình vẽ ta sẽ thấy: $AB = BA' = AB' = a$

$A'B' = a + 2a \cos(\pi - \alpha) = a(1 - 2\cos\alpha) = xa$ hay $1 - 2\cos\alpha = x \rightarrow 2\cos\alpha = 1 - x = N \rightarrow \cos\alpha = N/2$

Điều kiện x là 1 số nguyên dẫn đến N cũng phải là số nguyên nhưng có thể là dương hoặc âm. Ngoài ra còn điều kiện các giá trị của $\cos\alpha$ nữa. Kết hợp các điều kiện ta lập bảng thống kê sau:

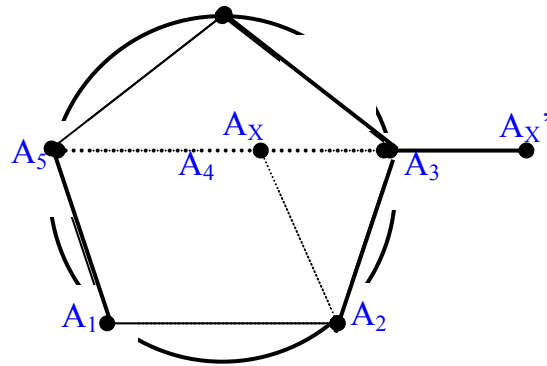
N	$\cos\alpha$	Góc xoay cơ sở $[\alpha]$	Bậc của trục xoay [n]
-2	-1	$\pi [180^\circ]$	2
-1	-1/2	120°	3
0	0	90°	4
1	1/2	60°	6
2	1	360°	1

Tóm lại trong tinh thể chỉ có các trục đối xứng bậc 1, 2, 3, 4, 6.

Để chứng minh không có trục bậc 5 và trục bậc lớn hơn 6 trong tinh thể còn có thể dùng cách khác.

Giả thiết trong mạng tinh thể có trục bậc 5 [L_5]. Ta lấy 1 nút A_1 gần trục nhất nhưng không nằm trên trục.

Vì tính chất của trục đối xứng xoay mạng phải lặp lại vị trí đầu tiên mỗi khi ta xoay mạng từng góc $360^\circ/5 = 72^\circ$. Điều này đòi hỏi mặt phẳng chứa A_1 vuông góc với L_5 là 1 mặt mạng và trong mặt này ngoài A_1 còn có A_2, A_3, A_4, A_5 tương đương với A_1 , cũng gần L_5 nhất, phân bố đều đặn



xung quanh L_5 . Kẻ 1 đường thẳng qua A_1 và A_2 ta được 1 hàng mạng thông số bằng A_1A_2 . Qua A_3 ta kẻ đường song song với A_1A_2 được 1 hàng mạng nữa có cùng thông số với hàng A_1A_2 .

Trên chuỗi mới, ở hai bên nút A_3 phải có 2 nút A_x và $A_{x'}$ cách A_3 những khoảng cách bằng $A_1A_2 = a$. Vì thực tế từ hình vẽ ta thấy nút A_x lại gần L_5 hơn nút A_1 , trái với điều kiện ban đầu ta đã nêu, do đó giả thiết về sự tồn tại trục L_5 trong tinh thể là không đúng.

Bằng cách tương tự, ta chứng minh được rằng trong tinh thể không thể có những trục bậc 7, 8 ... Tức là những trục bậc cao hơn 6.

Nếu dùng cách thiết lập này cho các giả thiết về trục bậc 2, 3, 4, 6 thì kết quả lại hoàn toàn khác, không đi đến những mâu thuẫn với giả thiết.

④ Trục đối xứng nghịch đảo : Lin (n là 1 số nguyên) hay trục đảo chuyển.

Là 1 tập hợp gồm 1 trục đối xứng và 1 tâm điểm tác dụng không riêng lẻ mà đồng thời. Nói cách khác, trục đảo chuyển được thiết lập nên sau khi cho hình quay 1 góc $\alpha = 360^\circ/n$ quanh trục đối xứng rồi cho đối xứng qua tâm điểm của hình thì hình trở lại vị trí tương tự vị trí đầu tiên.

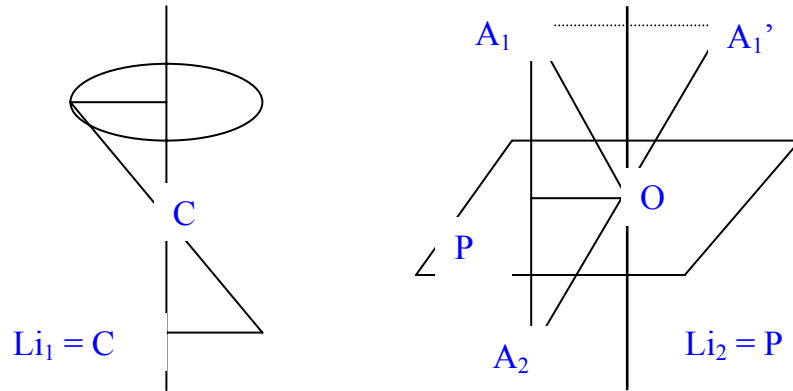
Ví dụ : Cho hình tứ diện tứ phương ABCD ($L_{i4}2L_22P$)

Mỗi mặt của hình là 1 tam giác cân với cạnh đáy hoặc AB hoặc CD. Đường thẳng qua điểm giữa của của AB và CD chính là trục đối xứng bậc 2 đồng thời là trục đảo chuyển bậc 4.

Nếu ta xoay hình quanh trục 1 góc $\alpha = 360^\circ/4$ hình sẽ sang vị trí mới $A_1B_1C_1D_1$. Cho hình $A_1B_1C_1D_1$ đối xứng nghịch đảo qua tâm điểm O. Các điểm A_1, B_1, C_1, D_1 theo thứ tự sẽ rời đến các điểm D, C, A, B ($A_1 \rightarrow D; B_1 \rightarrow C; C_1 \rightarrow A; D_1 \rightarrow B$). Nghĩa là hình lặp lại vị trí đầu tiên trong không gian. Ví dụ 2 : Cho lăng trụ tam phương có các đáy là tam giác đều. Trục L_3 đồng thời cũng là trục đảo chuyển bậc 6 (L_{i6}). Bởi vì sau khi cho hình quay quanh trục L_3 1 góc $\alpha = 360^\circ/6 = 60^\circ$ và đảo xứng qua tâm O thì hình trùng với vị trí ban đầu.

Vì ta có các trục đối xứng với $n = 1, 2, 3, 4, 6$ nên ta cũng có các trục nghịch đảo $L_{i1}; L_{i2}, L_{i3}, L_{i4}, L_{i6}$. Nhưng trục đối xứng L_{i1} cũng không khác gì 1 tâm C ($L_{i1} = C$), vì việc xoay hình quanh trục 1 góc 360° tương đương với việc không cần xoay.

Cho trục L_{i2} cũng không khác gì cho 1 mặt gương P đặt vuông góc với L_{i2} . Nhìn hình vẽ dưới đây ta có thể thấy 2 điểm tương đương A_1 và A_2 có thể suy ra lẫn nhau bằng phép đối xứng qua L_{i2} (xoay quanh L_{i2} góc 180° rồi cho nghịch đảo qua tâm O) hoặc bằng phép đối xứng qua mặt P (vuông góc với L_{i2} và chứa tâm O)



Tác dụng L_{i3} bằng tổng hợp tác dụng của trục L_3 và 1 tâm đối xứng C . Còn tác dụng của trục L_{i6} lại bằng tổng hợp tác dụng của L_3 và 1 mặt P vuông góc với L_3 . Có thể viết lại như sau : $L_{i1} = C$; $L_{i2} = P$; $L_{i3} = L_3C$; $L_{i6} = L_3P$.

Tóm lại, dạng đối xứng bên ngoài có thể thấy được của các tinh thể được diễn tả chủ yếu bằng các yếu tố đối xứng : $P, C, L_2, L_3, L_4, L_6, L_{i3}, L_{i4}, L_{i6}$

1.3.2 Những yếu tố đối xứng trong hình vô hạn hay các yếu tố đối xứng vị trí

Để nghiên cứu cấu trúc bên trong của tinh thể được thuận lợi, mạng tinh thể được coi là những hình vô hạn và trong hình này đối với mỗi yếu tố đối xứng trên có vô số yếu tố đối xứng cùng loại song song nhau.

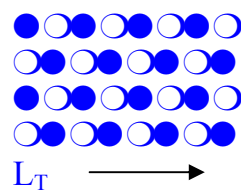
Ví dụ : Trong mạng tinh thể $NaCl$:

Ta có vô số trục L_4 và cả P nữa song song với nhau khi qua các ion Na^+ và Cl^- . Tuy nhiên ở hình vô hạn có thể có những yếu tố đối xứng mà trong hình hữu hạn không thể có được. Đó là trục tịnh tiến, mặt ảnh trượt, trục xoắn ốc.

+ Trục tịnh tiến : L_t

Là 1 phương trong hình mà khi ta tịnh tiến hình 1 đoạn thẳng nhất định song song với phương đó thì hình sẽ trở về vị trí tương tự vị trí cũ trong không gian và đoạn thẳng đó gọi là bước tịnh tiến hay chu kỳ tịnh tiến.

Ví dụ : Ta sử dụng mạng $NaCl$



Khi tịnh tiến toàn bộ mạng lưới $NaCl$ từ trái sang phải theo phương L_t một đoạn T bằng khoảng cách giữa 2 ion Na^+ hoặc Cl^- liền nhau thì mạng sẽ trùng với vị trí cũ.

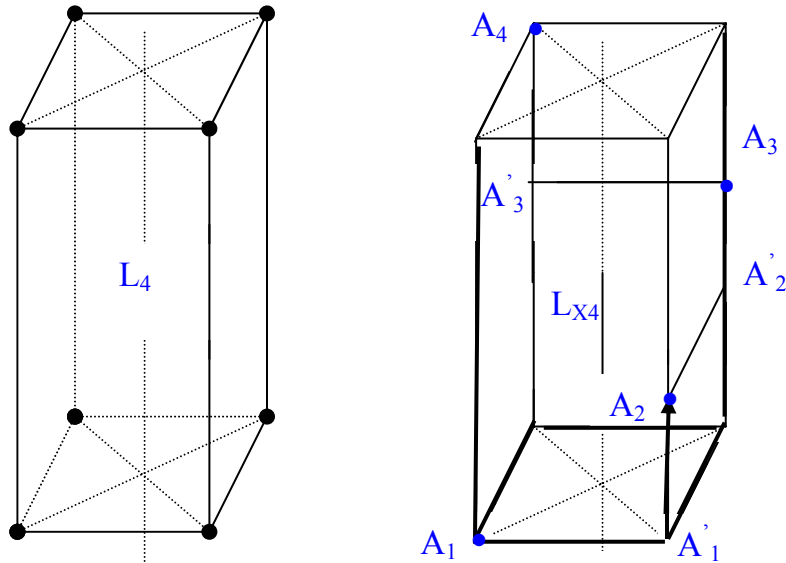
+ Mặt ảnh trượt : P_t

Là một tập hợp gồm 1 mặt đối xứng và 1 phép tịnh tiến song song với mặt đối xứng đó, chúng tác dụng không riêng lẻ mà đồng thời. Ở đây việc chuyển dịch bằng 1 nửa đoạn tịnh tiến cơ sở. Sử dụng mạng $NaCl$ trước sau đó cho đối xứng.

+ Trục xoắn ốc : L_{Xn}

Là một tập hợp gồm 1 trục đối xứng và 1 phép tịnh tiến song song trục đối xứng đó, chúng tác dụng không riêng lẻ mà đồng thời.

Ví dụ : Cho 1 hình gồm 1 hệ thống điểm $A_1, A_2, A_3, A_4, A_5 \dots$ Ở vị trí như hình vẽ



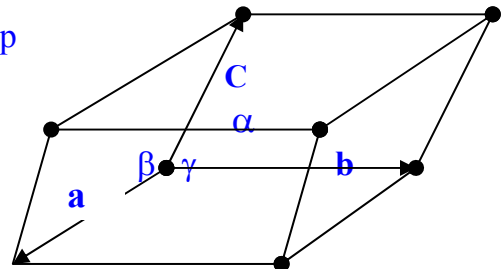
Ta có thể thấy ở hình này sẽ có trục bậc 4 (L_{x4}). Bởi vì : Khi làm theo định nghĩa , quay hình quanh trục L_{x4} một góc 90^0 và tịnh tiến 1 bước T thì hình trở lại vị trí tương tự vị trí đầu tiên . Hình b/ khi xoay 90^0 thì $A_1, A_2, A_3, A_4, A_5 \dots$ sẽ ở vị trí lần lượt $A'_1, A'_2, A'_3, A'_4 \dots$ tiếp đến tịnh tiến bước T thì A'_1 đến A_2 ; A_2 đến A_3, \dots
 Các điểm $A_1, A_2, A_3, A_4 \dots$ qua tác dụng của L_{x4} sẽ chuyển động theo 1 đường xoắn ốc . Nếu đường xoắn ốc theo chiều kim đồng hồ thì đó là trục xoắn ốc trái . Ngược lại ta có trục xoắn ốc phải .

Trục xoắn ốc có các loại : L_{x3}, L_{x4}, L_{x6} . Còn L_{x1} tương ứng với trục tịnh tiến . L_{x2} ứng với mặt ảnh trược .

1.4 Ô mạng cơ sở - các hệ tinh thể

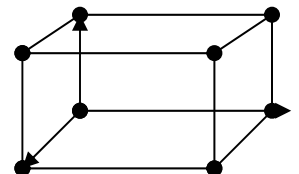
Ở tiết trước ta đã thấy 3 vectơ $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ hoàn toàn xác định 1 mạng . Đó là một hệ thống vô hạn những nút . Chúng chiếm vị trí đỉnh của những hình hộp nhỏ xác định bởi 3 cạnh a, b, c xếp khít nhau và kéo dài vô tận trong không gian . Mỗi hình hộp nhỏ có tên là ô mạng cơ sở và chỉ chứa 1 nút mạng . Ô mạng cơ sở là ô mạng thể hiện đầy đủ nhất tính đối xứng của mạng , đồng thời là đơn vị tuần hoàn nhỏ bé nhất của mạng . Có tất cả 7 dạng ô mạng cơ sở tương ứng với 7 hệ tinh thể :

- ❶ **Hệ 3 nghiêng** : Mức đối xứng hạng thấp
 Ô mạng cơ sở : hình bình hành lệch
 $a \neq b \neq c ; \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^0$
 Yếu tố đối xứng trong ô mạng : C



- ❷ **Hệ một nghiêng** : Mức đối xứng hạng thấp (yếu tố đối xứng trong tinh thể chỉ có thể là L_2 hoặc P hoặc L_2PC)

Ô mạng cơ sở : Lăng trụ đáy hình bình hành hay hình hộp lệch
 $a \neq b \neq c ; \alpha = \gamma = 90^0 \neq \beta$
 Yếu tố đối xứng của ô mạng : L_2PC



Tinh thể học

③ **Hệ trực thoi** : Mức đối xứng hạng thấp (yếu tố đối xứng trong tinh thể chỉ có thể là $3L_2$ hoặc L_22P hoặc $3L_23PC$)

Ô mạng cơ sở : Hình hộp diêm hay lăng trụ đáy chữ nhật

$a \neq b \neq c$; $\alpha = \gamma = 90^\circ = \beta$

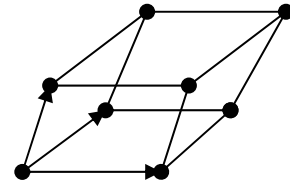
Yếu tố đối xứng của ô mạng : $3L_23PC$

④ **Hệ tam phương** : Mức đối xứng hạng trung (trong tinh thể luôn có 1 trục đối xứng bậc 3 và chỉ có 1 trục bậc 3 mà thôi)

Ô mạng cơ sở : Hình mặt thoi hay đa diện đáy thoi

$a = b = c$; $\alpha = \gamma = \beta \neq 90^\circ$

Yếu tố đối xứng của ô mạng : L_33L_23PC

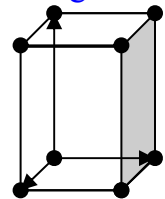


⑤ **Hệ tứ phương** : Mức đối xứng hạng trung . Thuộc hệ này là những tinh thể có trục đối xứng bậc cao nhất là L_4 và chỉ có 1 L_4 .

Ô mạng cơ sở : Lăng trụ đáy vuông hay lăng trụ tứ phương

$a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Yếu tố đối xứng có trong ô mạng : L_44L_25PC

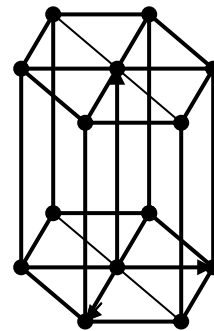


□ ⑥ **Hệ lục phương** : Mức đối xứng hạng trung . Thuộc hệ này là những tinh thể có trục đối xứng bậc cao nhất là L_6 và chỉ có 1 L_6 .

Ô mạng cơ sở : Lăng trụ lục phương .

(lăng trụ đáy thoi trong lăng trụ lục phương)

$a = b \neq c$; $\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$



Yếu tố đối xứng của ô mạng : L_66L_27PC

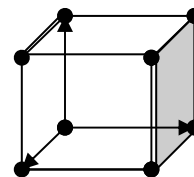
⑦ **Hệ lập phương** : Mức đối xứng hạng cao .

Thuộc hệ này là những tinh thể chứa $4L_3$

Ô mạng cơ sở : Lập phương

$a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Yếu tố đối xứng của ô mạng : $3L_44L_36L_29PC$.

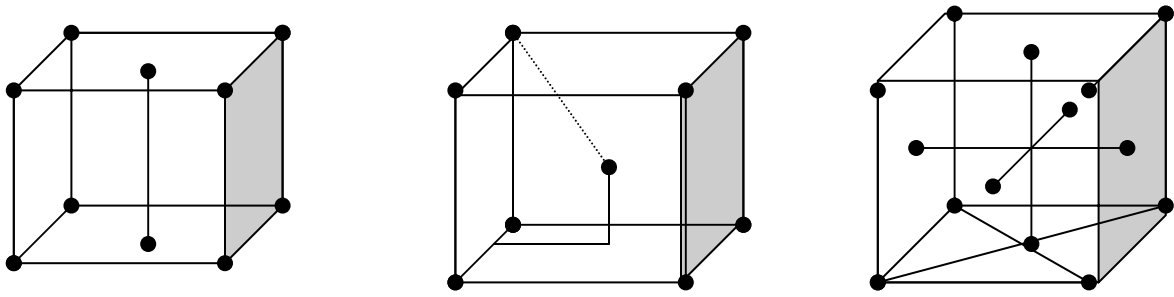


1.5 Mười bốn kiểu mạng Bravais

Tất cả 7 ô cơ sở ở trên cũng là ô cơ sở của các “ mạng Bravais thuộc 7 hệ tinh thể khác nhau . Nếu các nút mạng chỉ phân bố ở đỉnh của ô mạng , ta được những ô cơ sở của mạng Bravais loại nguyên thủy . Nếu ngoài vị trí đỉnh , các nút mạng còn :

- Phân bố ở tâm của 2 đáy nào đó của ô mạng ta được ô cơ sở loại tâm đáy
- Phân bố ở tâm của ô mạng ta được ô mạng cơ sở loại tâm khối .
- Phân bố ở tâm của các mặt ta được ô mạng cơ sở loại tâm diện

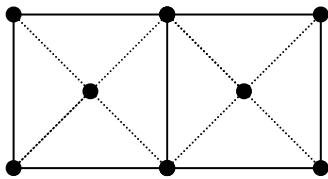
Tinh thể học



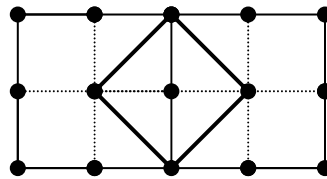
Có 7 hệ và 4 loại ô mạng khác nhau, như vậy theo tính toán đơn giản sẽ có tất cả $7 \times 4 = 28$ mạng Bravais khác nhau. Nhưng Bravais đã chứng minh chỉ có 14 (xem hình sau).

Ta có thể chứng minh rằng ở 1 số hệ đã khuyết đi 1 số loại. Ví dụ: Ở hệ tứ phương không có ô cơ sở Bravais tâm đáy và tâm mặt:

a) Giả sử hệ tứ phương có ô mạng tâm đáy. Ta hãy lấy 2 ô mạng cạnh nhau và biểu diễn chúng trên mặt phẳng vuông góc với trục đối xứng L_4 .



a)



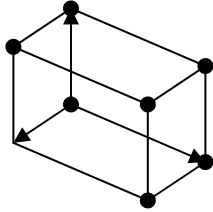
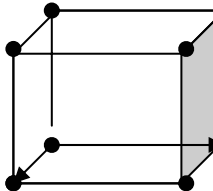
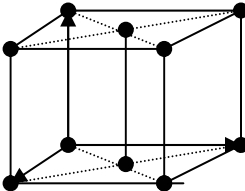
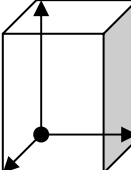
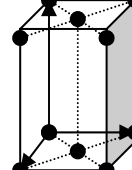
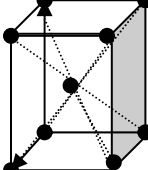
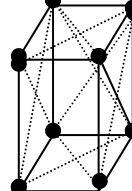
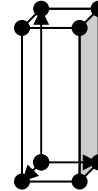
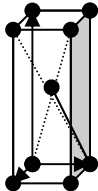
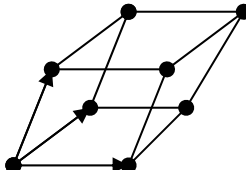
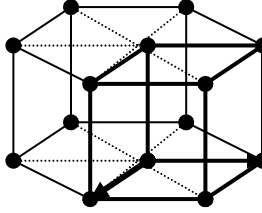
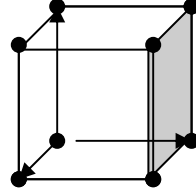
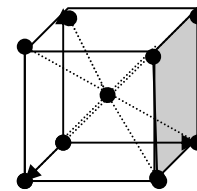
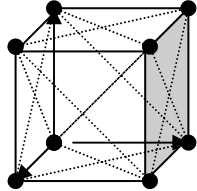
b)

Qua hình

a) ta nhận ra ngay: Ô nguyên thủy, có cạnh bằng nửa đường chéo đáy của ô tâm đáy mới là ô mạng cơ sở, vì thể tích của nó còn nhỏ hơn

Tương tự như vậy qua hình b) ta thấy mạng xây được từ ô mạng tứ phương tâm khối làm ô cơ sở.

14 mạng Bravais này là 14 “bộ khung” của tất cả các tinh thể

Hệ	Nguyên thủy (P)	Tâm đáy (C)	Tâm khối (I)	tâm diện (F)
Ba nghiêng				
Một nghiêng				
Trực thoi				
Tứ phương				
Tam phương				
Lục phương				
Lập phương				

1.6 Mặt , khối lượng thể tích , độ chặt sít

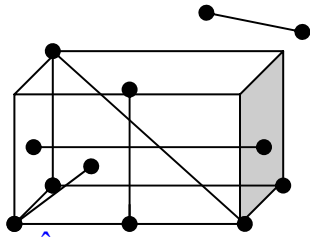
1.6.1 Mặt (Z)

❶ **Khái niệm** : Mặt là thực thể nhỏ nhất có thể phân biệt được và lặp lại 1 cách tuần hoàn trong không gian . Đối với tinh thể ở mức độ vi mô , mặt là 1 hạt (nguyên tử , ion , phân tử) .

Tinh thể học

Ví dụ : Trong kim loại đồng , mắt là 1 nguyên tử đồng . Trong CaCO_3 : Mắt là 1 kết hợp của 1 nguyên tử Ca, 1 nguyên tử C và 3 nguyên tử ôxy .

② Cách xác định số mắt trong ô mạng :



Hạt nằm ngoài : không tính
 Hạt nằm ở đỉnh : $1 \times 1/8 = 1/8$ mắt .
 Hạt nằm ở cạnh : $1 \times 1/4 = 1/4$ mắt .
 Hạt nằm ở mặt : $1 \times 1/2 = 1/2$ mắt
 Hạt nằm bên trong : 1 mắt

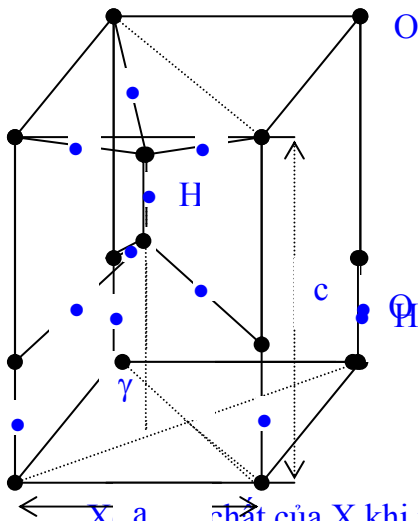
Ô mạng nguyên thủy : $Z = 8 \times 1/8 = 1$ mắt
 Ô mạng tâm khối $Z = 8 \times 1/8 + 1 = 2$ mắt
 Ô mạng tâm đáy $Z = 8 \times 1/8 + 2 \times 1/2 = 2$ mắt
 Ô mạng tâm diện $Z = 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$ mắt .

1.6.2 Khối lượng thể tích ρ_V

Khối lượng thể tích ρ_V của 1 chất là tỷ số giữa khối lượng m của vật và thể tích V mà nó chiếm hay cũng chính là : $\rho_V = \frac{MZ}{V \cdot N_A}$ Trong đó : V là thể tích của ô mạng . $V = a \cdot b \cdot c$ hoặc $V = a \cdot b \cdot c \cdot \sin \gamma$. M là khối lượng mol của mắt ; Z là số mắt ; N_A là số Avogadro bằng $6,02 \cdot 10^{23}$.

Bài tập ứng dụng

① Một chất rắn x chỉ chứa hiđrô và ôxy . Ở nhiệt độ $t^0 = 0^0\text{C}$ và dưới áp suất $p = 1\text{bar}$ nó kết tinh trong hệ lục phương . Ô mạng cơ sở của nó có dạng sau với các thông số : $a = 452\text{pm}$, $c = 739\text{pm}$.



1/xác định số nguyên tử của mỗi nguyên tố chứa trong ô mạng X .
 2/ Từ đó rút ra công thức H_xO_y của mắt và số mắt trong hợp chất này . Cho biết tên thông thường của chất rắn X .
 3/ Xác định khối lượng thể tích của X
 4/ Ở nhiệt độ $t^0 = 0^0\text{C}$, dưới áp suất $p = 1\text{bar}$ chất rắn này không phản ứng hóa học với nước lỏng khối lượng thể tích $\rho_{\text{nước}} = 1,00 \cdot 10^3 \text{kg/m}^3$.

← X a → chất của X khi nhúng trong nước :

- Ở $t^0 = 0^0\text{C}$, dưới áp suất $p = 1\text{bar}$.
- Nếu nhiệt độ tăng , dưới áp suất 1 bar
- Nếu áp suất tăng , ở nhiệt độ $t^0 = 0^0$.

Bài giải :

1/ Nguyên tử ôxi : $N_O = 8 \times 1/8 + 4 \times 1/4 + 2 \times 1 = 4$

Nguyên tử hiđrô $N_H = 4 \times 1/4 + 7 \times 1 = 8$

2/ Công thức tinh thể học hay công thức đơn vị cấu trúc : Nó là tập hợp tổng số nguyên tử trong ô mạng : H_8O_4 . Viết dưới dạng : $\text{H}_{Zx}\text{O}_{Zy}$. Suy ra $Z = 4 \rightarrow 4$ mắt H_2O . Vậy hợp chất X là nước đá .

Tinh thể học

3/ Ô mạng lục phương : Ở đây ô mạng là 1 lăng trụ thẳng đáy thoi (1/3 ô mạng lục phương) . $V_{\text{Nước đá}} = a.a.c.\sin\gamma = a.a.c.\sin 120^\circ = a.a.c.\frac{\sqrt{3}}{2} = (452.10^{-12})^2.739.10^{-12}.\frac{\sqrt{3}}{2} = 1,31.10^{-28} \text{ m}^3$

Khối lượng mol: $M_{\text{ND}} = 2M_{\text{H}} + M_{\text{O}} = 18 \text{ g/mol} = 18.10^{-3} \text{ kg/mol}$

$$\rho_v = \frac{Z.M}{V.Na} = \frac{4.18.10^{-3}}{1,31.10^{-28}.6,02.10^{23}} = 9,15.10^2 \text{ kg/m}^3$$

4/ a) Những điều kiện đặt ra là điều kiện nóng chảy nước đá . Pha nước đá kém đặc hơn nước ($\rho_{\text{ND}} < \rho_{\text{N}}$) nên nổi lên trên bề mặt pha lỏng .

b) Khi nhiệt độ tăng , nước đá nóng chảy và chuyển sang trạng thái lỏng .

d) Khi áp suất tăng mà nhiệt độ không đổi , thể tích sẽ giảm đi , do đó khối lượng thể tích tăng lên . Vì vậy nước đá chảy thành nước .

② /Dạng α của mangan kết tinh theo hệ tứ phương với các thông số $a=267\text{pm}$, $c=355\text{pm}$, $\rho_v=7,19.10^3 \text{ kgm}^{-3}$. Xác định số mắt của ô mạng và từ đó suy ra các kiểu mạng Bravais có thể của dạng mangan và độ chặt sít của kiểu cấu trúc ấy .

③ /Natri oleat $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$ có khối lượng thể tích $\rho_v=840 \text{ kgm}^{-3}$, kết tinh kiểu nguyên thủy P của hệ trục thoi . Các thông số của mạng là : $a=1,23\text{nm}$; $b=664\text{pm}$; $c=756\text{pm}$.

Xác định khối lượng mol của natri oleat xuất phát từ các dữ kiện cấu trúc .

1.6.3 Độ chặt sít (độ compac) : P

Là một số không thứ nguyên để đo tỷ lệ không gian bị chiếm bởi các nguyên tử hoặc ion đã được coi là dạng cầu trong ô mạng tinh thể . Do đó P có giá trị trong khoảng $0 \rightarrow 1$.

$P = \text{Thể tích bị chiếm} / \text{Thể tích có sẵn}$

$= \text{Thể tích của } n \text{ nguyên tử của ô mạng} / \text{thể tích của ô mạng}$

$$P = \frac{\sum_{j=1}^n \frac{4}{3} \pi R_j^3}{a \times b \times c} \text{ (tiết diện đáy vuông)}; P = \frac{\sum_{j=1}^n \frac{4}{3} \pi R_j^3}{a \times b \times c \sin \gamma} \text{ (tiết diện đáy thoi)}$$

1.7 Liên kết trong tinh thể

Ta biết rằng cấu trúc tinh thể thành tạo do lực tác dụng tương hỗ của các nguyên tử , các ion khi thế năng tương tác của chúng là nhỏ nhất . Trong các chất khác nhau , lực gắn kết các nguyên tử (ion) cũng thường khác nhau , làm cho tính chất của chúng không giống nhau . Người ta phân biệt các dạng liên kết chính sau :

- Liên kết ion
- Liên kết đồng hóa trị
- Liên kết kim loại
- Liên kết tàn dư Van-dec-Van

1.7.1 Quan hệ giữa hình dáng tinh thể và thành phần hóa học

Cấu tạo của mạng lưới tinh thể có thể liên quan với thành phần hóa học của chất . Quan hệ này có thể biểu thị nhiều hay ít ngay cả đối với hình dạng bên ngoài của tinh thể . Trong số những qui luật kinh nghiệm ta lưu ý tới 2 qui luật :

① Nói chung thành phần hóa học của chất mà càng đơn giản thì tinh thể của nó càng có tính đối xứng cao

Ví dụ : 50% nguyên tố và gần 70% hợp chất 2 nguyên tố hình thành những tinh thể dạng lập phương ; 74-85% hợp chất có 4-5 nguyên tố trong phân tử hình thành những tinh thể dạng tam phương và lục phương . Gần 80% hợp chất hữu cơ phức tạp hình thành tinh thể dạng trục thoi và đơn tà . Qui luật này có thể giải thích dễ dàng : Những hạt vật chất (những hợp phần) của mạng tinh thể mà càng giống nhau thì phân bố càng có trật tự trong không gian . Tuy nhiên không thể

Tinh thể học

loại trừ những trường hợp ngoại lệ . Chẳng hạn lưu huỳnh kết tinh theo hệ trục thoi và 1 nghiêng . trong khi đó 1 số hợp chất silicat có thành phần phức tạp lại kết tinh theo hệ lập phương .

② Những chất có cấu tạo giống nhau kết tinh thành những dạng tinh thể tương tự nhau . Đó là qui luật đồng hình của Mitscherlich . Ta sẽ xét sau .

1.7.2 Phân loại hóa học các tinh thể

Theo bản chất của các tiểu phân (hạt cấu trúc) và dạng liên kết hóa học giữa chúng có thể phân biệt các loại tinh thể sau :

① Tinh thể nguyên tử

Tiểu phân cấu tạo là những nguyên tử phân bố thật đều đặn tại những nút của mạng không gian và liên kết với nhau bằng lực liên kết cộng hóa trị . Liên kết này tạo ra khi 2 hoặc nhiều nguyên tử góp chung nhau 1 số điện tử để có đủ 8 điện tử lớp ngoài cùng (điện tử hóa trị) .

Liên kết cộng hóa trị có đặc điểm : + Liên kết có tính định hướng , nghĩa là xác suất tồn tại các điện tử tham gia liên kết lớn nhất theo phương nối tâm các nguyên tử . Hay nói cách khác là các electron được định vị ưu tiên theo hướng đến các nguyên tử gần nhất nên liên kết là cứng . Hệ quả : Liên kết cộng hóa trị là một liên kết mạnh

+ Cường độ liên kết phụ thuộc rất mạnh vào đặc tính liên kết giữa các điện tử hóa trị với hạt nhân . Ví dụ : Các bon ở dạng thù hình kim cương có liên kết cộng hóa trị rất mạnh vì 4 điện tử liên kết (điện tử hóa trị) trong tổng số 6 điện tử liên kết hầu như trực tiếp với hạt nhân ; trong khi đó Sn cùng nhóm với cacbon thể hiện tính liên kết cộng hóa trị rất yếu vì 4 điện tử hóa trị (trong tổng số 50 điện tử) nằm xa hạt nhân , do đó có lực liên kết yếu với hạt nhân . Vì vậy kim cương có nhiệt độ nóng chảy trên 3550°C , trong khi đó Sn nóng chảy ở 270°C .

+ Liên kết cộng hóa trị có thể xảy ra giữa các nguyên tố cùng loại như phân tử Cl_2 hoặc các tinh thể kim cương , silic , gecmani - Liên kết cộng hóa trị có thể xảy ra giữa các nguyên tử khác loại nhau gọi là liên kết cộng hóa trị phân cực . Kiểu này đặc trưng cho 1 số hợp chất hợp bởi những nguyên tố có độ âm điện gần nhau như SiC , GaAs , GaP ... (Tính âm điện là khả năng hút điện tử hóa trị của hạt nhân của nguyên tử). Ta còn có thể gặp loại liên kết cộng hóa trị thực hiện được nhờ đôi điện tử của riêng một nguyên tử - còn gọi là liên kết phối trí , nó là dạng đặc biệt của liên kết cộng hóa trị , mang tính chất trung gian giữa liên kết đồng hóa trị và liên kết ion . Ví dụ : Ở Sphalerit ZnS , để tạo thành 4 mỗi liên kết , một nguyên tử S đã bỏ ra 6 điện tử , mà nguyên tử kẽm chỉ bỏ ra 2 điện tử . Ở đây cũng xảy ra hiện tượng nhường điện tử , nhưng không phải nhường hẳn như trong trường hợp liên kết ion . Khi đóng vai trò liên kết các nguyên tử thành hợp chất , các điện tử ở dạng liên kết phối trí lúc thì chuyển động quanh nguyên tử này , lúc lại quay quanh nguyên tử kia ..

+ Mỗi nguyên tử chỉ tạo được một số có hạn các mỗi liên kết quanh nó .

② Tinh thể ion

Tiểu phân cấu tạo là những ion dương và âm phân bố luân phiên đều đặn tại những nút của mạng không gian và liên kết với nhau bằng lực liên kết ion . Liên kết ion tạo ra do lực hút tĩnh điện giữa các ion có điện tích trái dấu và do lực đẩy ở khoảng cách ngắn .

Ion có thể đơn giản như Cl^- , Na^+ , K^+ , Br^- ... hoặc phức tạp như NO_3^- , CO_3^{2-} ...

Liên kết ion có đặc điểm : Không bão hòa , không định hướng trong không gian vì điện trường ion hay sự đối xứng của mây electron thường là dạng cầu . Tinh thể ion được coi như tập hợp những quả cầu không bằng nhau và mang điện tích . Trong những tinh thể ion C_xA_y , độ ion của liên kết về lý thuyết là 100% nhưng hiếm có như vậy . Đặc tính ion càng rõ khi hiệu độ âm điện giữa A và B càng lớn ; liên kết ion đòi hỏi sự kết hợp của 1 nguyên tố có độ âm điện nhỏ (nằm ở dưới và phía trái của bảng tuần hoàn) với các nguyên tố âm điện mạnh (ở trên và phía phải) . Hai điều kiện này giải thích tại sao các halogenua kiềm là những tinh thể ion bền . Cũng giống như liên kết cộng hóa trị , liên kết ion càng mạnh (bền vững) khi các nguyên tử chứa ít điện tử , tức là

Tinh thể học

các điện tử cho hoặc nhận nằm gần hạt nhân .Ví dụ : Hydro (H) tạo với F,Cl,Br , I các hợp chất HF, HCl, HB_r , HI bằng năng lượng liên kết ion tương ứng là 5,81, 4,44, 3,75, và 3,06 eV/mol

Các tính chất : Các hạt tích điện ở đây là các ion (cation và anion) . Khối lượng và thể tích của chúng lớn hơn các electron rất nhiều (ion ³⁵Cl⁻ có khối lượng lớn hơn khối lượng electron khoảng 65000 lần) . Vì vậy chúng rất khó chuyển động trong mạng tinh thể . Ở trạng thái rắn , các hợp chất này có độ dẫn điện rất nhỏ , nhưng chúng là những chất dẫn điện tốt ở trạng thái nóng chảy hoặc trong dung dịch (chất điện ly)

Khảo sát trạng thái liên kết hóa học trong các hợp chất tự nhiên cho thấy :

-Tất cả các florua có liên kết gần như đơn thuần dạng ion , liên kết đồng cực chỉ ở mức độ từ 2% ở KF đến 20% ở AlF₃

-Một phần lớn các ôxyt có liên kết chủ yếu dạng ion , trừ thạch anh (SiO₂)và piroluzit (MnO₂) có liên kết đồng hóa trị vượt trội hơn (54% và 65%)

-Các sulfua chủ yếu là những hợp chất nguyên tử .Các selenua , telurua . acxenua , antimonua là những hợp chất có liên kết đồng hóa trị ở mức độ cao hơn

Thông thường những nguyên tố có giá trị độ âm điện mạnh nhất đóng vai trò quyết định trạng thái liên kết trong hợp chất . Theo Lêbêdev , những nguyên tố như F,O và Cl có khả năng tạo thành những hợp chất ion ; còn S , I , Te , As và Sb là những nguyên tố tạo hợp chất nguyên tử . Trong tự nhiên , hợp chất ion thường phổ biến hơn .

③ Tinh thể kim loại

Tiểu phân cấu tạo chiếm vị trí những nút của mạng không gian là những ion dương kim loại , tức là những nguyên tử kim loại đã mất bớt 1 số electron liên kết yếu của chúng . Những electron này có khả năng di động tương đối tự do trong mạng lưới kim loại (trong tinh thể) không thuộc hẳn nguyên tử nào , lúc liên kết với nguyên tử này , lúc liên kết với nguyên tử khác và bằng cách đó thực hiện liên kết giữa chúng .

Liên kết kim loại tạo ra do tương tác tĩnh điện giữa điện tích âm của các electron của đám mây điện tử và điện tích dương của các cation kim loại .

Tính chất : + Các electron tự do di chuyển trong toàn bộ tinh thể làm cho kim loại có độ dẫn điện và dẫn nhiệt cao .

+ Về mặt năng lượng , liên kết kim loại được coi là liên kết trung bình

+ Về mặt quang học , kim loại thể hiện khả năng phản chiếu đặc trưng do sự dịch chuyển electron trong miền năng lượng của ánh sáng nhìn thấy .

④ Tinh thể phân tử

Tiểu phân cấu tạo chiếm vị trí những nút của mạng lưới tinh thể là những phân tử nguyên vẹn có hóa trị đã bão hòa và liên kết với nhau bằng những lực yếu thường thuộc loại Van der Waals hoặc liên kết hydro . Liên kết trong phân tử của chúng thường là liên kết cộng hóa trị .

-Liên kết Van der Waals là liên kết do hiệu ứng hút nhau giữa các nguyên tử hoặc phân tử bị phân cực ở trạng thái rắn . Liên kết này thuộc loại yếu , rất dễ bị phá vỡ khi tăng nhiệt độ . Vì vậy những chất rắn trên cơ sở liên kết Van der Waals thường có nhiệt độ nóng chảy thấp , độ cứng nhỏ và độ giãn nở nhiệt đáng kể

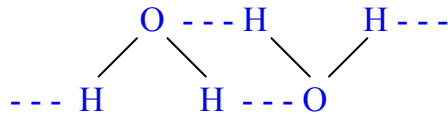
- Liên kết hydro là dạng trung gian giữa liên kết Van der Waals và ion. Nó thực hiện được nhờ nguyên tử hydro đứng giữa và gây ra lực hút hai nguyên tử mang điện âm . Thường được biểu diễn là A - H...B .

Ví dụ : Ở HF : F⁻ - H⁺ ... F⁻ - H⁺ tạo thành (HF)_n ; n = 2 (dung dịch) ; n=4 (thể rắn)

Nguyên nhân : Vì độ âm điện của F rất lớn nên trong mỗi liên kết H - F này electron bị hút lệch mạnh về phía F làm cho F tích điện âm ; nguyên tử H chỉ còn lại gần như trơ trọi hạt nhân mang điện dương nên có thể đến khá gần nguyên tử F và chui vào bên trong vỏ electron của nguyên tử F của phân tử HF khác và hình thành mỗi liên kết mới với nguyên tử F này .

Tương tự như vậy ở H₂O : (H₂O)_n n=2-3 là nước ; n=5 là nước đá

Tinh thể học



Năng lượng liên kết hydro nhỏ hơn liên kết cộng hóa trị hay ion 10 lần nhưng lại 10 lần lớn hơn năng lượng liên kết tàn dư .

⑤ Tinh thể thực

Bốn kiểu tinh thể với các kiểu liên kết nêu trên thực tế là những trường hợp giới hạn và là những cấu trúc mô hình . Trong hầu hết các hợp chất , người ta không gặp chỉ một dạng liên kết đơn thuần nhưng ta chỉ cần quan tâm nó nghiêng về dạng nào nhiều nhất .. Các tinh thể thực thường còn gặp các dạng liên kết có tính chất trung gian , có những mức độ chuyển tiếp khác nhau . Ví dụ : Dạng trung gian giữa liên kết kim loại và liên kết nguyên tử được gặp ở 1 số đơn chất có tính kim loại kém điển hình như As, Se . Hoặc những dạng trung gian giữa liên kết ion và cộng hóa trị (được gặp ở những tinh thể cấu tạo từ 2 nguyên tố mà sự khác nhau về độ âm điện của chúng chưa đủ để thực hiện liên kết ion nhưng đủ để hình thành liên kết cộng hóa trị phân cực) . Cho nên phân loại tinh thể theo tính chất của liên kết cũng không được dễ dàng . Hơn nữa , trong 1 tinh thể có thể tồn tại nhiều dạng liên kết khác nhau . Ví dụ : Tinh thể than chì có cấu trúc lớp ; trong mỗi lớp liên kết giữa các nguyên tử các bon là liên kết cộng hóa trị rất bền nhưng liên kết giữa các lớp là liên kết phân tử . Hoặc tinh thể muối ngậm nước có những dạng liên kết sau : Liên kết ion giữa các cation và anion của muối , liên kết cộng hóa trị phân cực trong phân tử nước và liên kết ion lưỡng cực giữa các ion và phân tử nước .

Chương 2 : Cấu trúc tinh thể

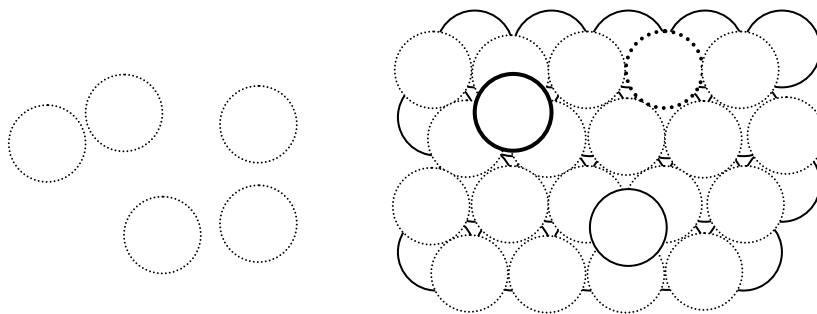
2.1 Phương pháp diễn tả cấu trúc tinh thể

2.1.1 Nguyên lý xếp cầu :

Để diễn tả cấu trúc tinh thể có nhiều phương pháp nhưng trong tinh thể học thường dùng qui tắc quả cầu chồng khít .

Giả sử ta có 1 số lớn các quả cầu kích thước như nhau , ta hãy xếp chúng vào 1 khoảng không gian giới hạn để cho các quả cầu đều tiếp xúc với nhau sao cho chặt sít nhất . Có thể có nhiều cách xếp cầu thỏa mãn điều kiện này , trong đó có 2 cách đơn giản và có tính chất cơ bản đối với tinh thể học .

Ta xếp từng lớp một . Trên một mặt phẳng khi các quả cầu xếp khít nhau thì cứ mỗi quả cầu sẽ tiếp giáp với tất cả 6 quả cầu khác xung quanh . Nếu có 1 lớp cầu tương tự , muốn xếp lên trên lớp thứ nhất cho khít , thì phải đặt sao cho cứ mỗi quả cầu của lớp thứ 2 lọt vào chỗ trống giữa 3 quả cầu của lớp thứ nhất và ngược lại mỗi quả cầu của lớp thứ nhất cũng lọt vào chỗ trống của 3 quả cầu lớp thứ 2 . Đó là vị trí cân bằng bền vững , khiến 2 lớp cầu không thể trượt lên nhau mà xô dịch được .



Nếu chỉ có 2 lớp cầu thì ta chỉ có một cách xếp duy nhất . Nhưng để xếp khít lớp thứ 3 lên 2 lớp này thì cũng như trên ta phải đặt sao cho mỗi quả cầu của lớp thứ 3 vào giữa 3 quả cầu lớp thứ 2 . Ta có 2 cách :

Cách thứ nhất: Dưới mỗi quả cầu của lớp thứ 3 sẽ có 1 quả cầu của lớp thứ nhất . Đó là kiểu xếp cầu lục phương (đặt quả cầu lớp thứ 3 vào hổng T).

Cách thứ 2 : Dưới mỗi quả cầu của lớp thứ 3 không có quả cầu nào của lớp thứ nhất . Đó là kiểu xếp cầu lập phương (đặt quả cầu lớp thứ 3 vào hổng B) .

Hai kiểu xếp cầu trên giống nhau ở tỷ lệ không gian bị chiếm 74,05% , mỗi quả cầu đều có 12 quả cầu tiếp giáp .

2.1.2 Các hổng trong hai kiểu xếp cầu

Dù xếp chặt nhất , các quả cầu cũng chỉ choán gần 3 / 4 không gian . Giữa chúng là các hổng trống . Có 2 loại hổng hình dạng khác nhau .

-Hổng tứ diện (T) tạo nên bởi 4 quả cầu . Nối tâm 4 quả cầu này ta sẽ được 1 hình tứ diện .

-Hổng bát diện (B) tạo nên bởi 6 quả cầu . Nối tâm 6 quả cầu này ta được một hình bát diện .

Hai kiểu xếp cầu cơ sở cùng có 1 số lượng hổng như nhau : Ứng với n quả cầu thì có n hổng bát diện và 2n hổng tứ diện . Qua hình trên cho thấy mỗi quả cầu có 6 hổng bát diện . Mặc khác mỗi hổng bát diện lại là chung cho 6 quả cầu , do đó mỗi hổng chỉ có 1/6 thuộc quả cầu đã cho . Như thế tính trên mỗi quả cầu ta có $1/6 \times 6 = 1$ hổng bát diện . Tiếp tục , quanh mỗi quả cầu có 8 hổng tứ diện . Mỗi hổng tứ diện lại chung cho 4 quả cầu nên mỗi hổng tứ diện chỉ có 1 / 4 thuộc quả cầu đã cho . Cho nên số hổng tứ diện tính trên mỗi quả cầu là $1/4 \cdot 8 = 2$.

Cũng có thể tính bằng cách khác . Ở cả 2 kiểu xếp cầu đều nhận thấy trên một mặt phẳng cứ 1 dãy hổng bát diện xen kẽ với 2 hổng tứ diện . Vì vậy số hổng tứ diện gấp đôi số hổng

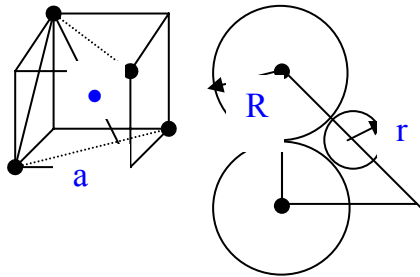
Tinh thể học

bát diện . Ngoài ra , các dãy hổng tứ diện khác nhau về định hướng : Cứ 1 dãy hướng đỉnh tứ diện lên trên lại nằm cạnh 1 dãy hướng đỉnh tứ diện xuống dưới .

Hai kiểu xếp cầu không giống nhau về vị trí tương đối của hổng bát diện và tứ diện . Nếu dọc hướng phân lớp dưới mỗi hổng bát diện là 2 hổng tứ diện thì đó là cách phân bố hổng trong hệ lập phương . Trường hợp sáu phương đặc trưng bằng những dãy hổng cùng loại dọc theo hướng phân lớp .

2.1.3 Kích thước các hổng : Kích thước hổng được đánh giá bằng bán kính quả cầu lớn nhất có thể đặt vào hổng đó .

Biểu diễn hổng tứ diện :



Ký hiệu bán kính nguyên tử là R , bán kính hổng là r qua hình vẽ ta có : $2R = a\sqrt{2}$ (1) ; $R+r = \frac{1}{2}a\sqrt{3}$ (2)

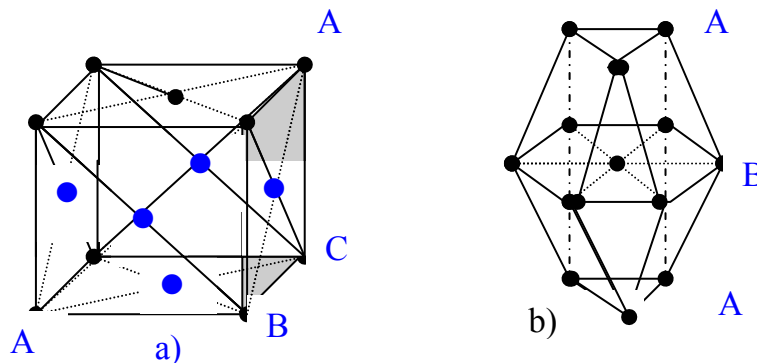
Thay a của (2) từ (1) ta có $R+r = \frac{1}{2} \frac{2R}{\sqrt{2}} \sqrt{3} = R \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} \rightarrow r = R \left(\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1 \right) = 0,225 R$

Tương tự như vậy ta tính kích thước hổng bát diện và hổng lập phương .

Các hổng có vai trò quan trọng trong nhiều trường hợp . Ví dụ : trong quá trình tạo thành hợp kim hoặc chuyển pha , trong những điều kiện xác định, một số nguyên tử của nguyên tố hợp kim chiếm chỗ trong các loại lỗ hổng khác nhau của mạng kim loại nền , nếu chúng có kích thước phù hợp , kết quả dẫn đến thay đổi cấu trúc và tính chất của vật liệu .

2.1.4 Ý nghĩa của nguyên lý xếp cầu đối với hóa học tinh thể

Nhiều nguyên tố hóa học có kiểu cấu trúc của 1 trong 2 loại xếp cầu ở trên . Ví dụ : Đồng , vàng, bạc có cấu trúc tinh thể chồng khít kiểu lập phương (hình a) . Còn Mg , Zn , Be ... các nguyên tử chồng khít kiểu lục phương (hình b).



Nguyên lý xếp cầu càng hữu hiệu khi áp dụng để mô tả các hợp chất ion . Trong cấu trúc của chúng những anion thường lớn hơn cation về kích thước và được xem là những quả cầu xếp khít nhau . Các cation kích thước bé hơn nằm ở các hổng . Trong từng trường hợp cụ thể , các cation có thể chiếm các loại hổng bằng những phương thức riêng . Ví dụ Trong cấu trúc NaCl , các anion Cl⁻ xếp theo kiểu lập phương , các cation Na⁺ bé hơn chiếm hết số hổng bát diện . Trong nikelin (NiAs) các cation niken cũng chiếm hết số hổng bát diện của kiểu xếp cầu lục phương do các ion asen tạo nên .

Trong các ví dụ trên tỷ số số lượng ion A :X trong đơn vị công thức đều là 1:1 . Việc các cation chiếm hết số hổng bát diện là phù hợp với số lượng các hổng này . Trong các trường hợp khác , tỷ số Anion : Cation vẫn 1:1 nhưng các cation trong cấu trúc lại không phân bố tại các hổng

Tinh thể học

bát diện mà tại các hồng tứ diện . Đương nhiên số hồng tứ diện chỉ bị chiếm một nửa . Đó là trường hợp của sulfua kẽm (ZnS) với kiểu xếp cầu lập phương (trong **sfalerit**) và kiểu xếp cầu lục phương (trong **vuazit**) của các nguyên tử lưu huỳnh . Hồng 4 mặt ở đây có 2 loại (khác nhau về hướng) , các cation kẽm đã lấp 1 trong 2 loại đó .

Ngoài ra, trong hợp chất loại AX các cation còn có thể chiếm 1 / 2 số hồng tứ diện bằng những cách khác , đó là 1 trong những nguyên nhân làm cho cấu trúc thêm đa dạng

Cấu trúc của các hợp chất loại AX₂ cũng có thể lấy 1 trong 2 kiểu xếp cầu của các anion làm nền tảng . Số cation (bằng 1 / 2) có thể chiếm 1 / 2 số hồng 8 mặt theo nhiều phương án khác nhau (chẳng hạn chúng chiếm theo dãy , cứ 1 dãy hồng chứa cation lại xen kẽ 1 dãy hồng trống ; hoặc theo lớp , cứ 1 lớp hồng chứa cation lại chồng lên 1 lớp hồng trống . Ví dụ : các cation Cd²⁺ trong CdCl₂ và CdI₂ choán các hồng bát diện thành từng lớp , khiến các hợp chất loại này càng phong phú về mặt cấu trúc .

Các hợp chất loại A₂X₃ , các cation có thể chiếm 2 / 3 số hồng bát diện do các anion tạo thành . Ví dụ : Al trong Al₂O₃ xếp theo kiểu sau: Dọc bất cứ dãy hồng bát diện nào , cứ một hồng chứa Al lại xen kẽ 2 hồng trống .

Các hợp chất công thức A₂X (Li₂O , Na₂O ...) có thể có cấu trúc như sau : Các anion xếp theo luật xếp cầu nào đó , các cation lấp đầy các hồng tứ diện .

Phép xếp cầu không chỉ sử dụng để mô tả những hợp chất thuộc 2 hệ tinh thể có tính đối xứng cao nhất mà những cấu trúc phức tạp của silicat cũng có thể mô tả được bằng phép xếp cầu (Pyroxen , amfibol ...)

Ngoài ra đối với những cấu trúc của các hợp chất phân tử phép xếp cầu vẫn áp dụng được ở chừng mực nhất định . Trường hợp này các phân tử được xem như có dạng cầu .

Phương pháp diễn tả theo nguyên lý xếp cầu này ưu việt ở chỗ không những cho ta khái niệm về sự phân bố của các anion mà còn cho biết qui luật phân bố của cation trong cấu trúc và mức độ chứa đầy cation trong không gian . Mặt khác nó có 1 ứng dụng quan trọng là góp phần xác định cấu trúc những hợp chất mới . Nhờ những suy luận đơn thuần hình học người ta có thể giả định nhiều sơ đồ cấu trúc cho hợp chất đang nghiên cứu . Những sơ đồ đó sẽ đem ra thử nghiệm để chọn lấy sơ đồ hợp lý . Tuy nhiên đây không phải là phương pháp chính xác vì các hạt cấu trúc không thực sự là dạng cầu

2.2 Số phối trí và hình phối trí

Trong một mạng giả thiết là vô hạn , một nguyên tử (hay ion) A_i sẽ được bao bọc bởi một số vô hạn các nguyên tử hay ion A_j khác, ở những khoảng cách (giữa các nguyên tử hay ion) d_j thay đổi . Giá trị nhỏ nhất d của d_j là khoảng cách giữa A_i với các láng giềng gần nhất . Trong mô hình cầu cứng , nó tương ứng với tổng bán kính 2 quả cầu tiếp xúc nhau . Số phối trí của nguyên tử hay ion A_i biểu thị số láng giềng gần nhất V , ký hiệu là x.

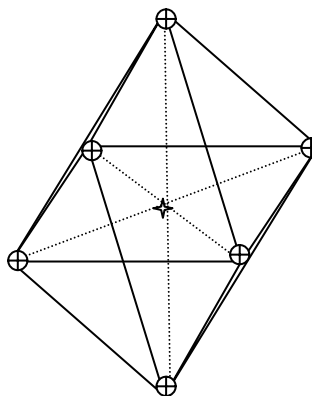
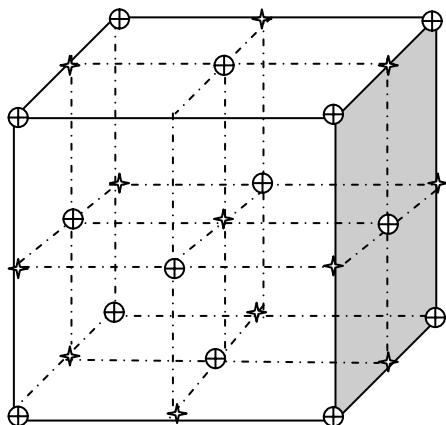
$$A/V = [x]$$

. Nối tâm các nguyên tử (ion) A_j vây quanh nguyên tử (ion) đã cho A_i bằng những đoạn thẳng sẽ nhận được hình phối trí của nguyên tử (ion) đó .

Số phối trí không có thứ nguyên và không phụ thuộc vào bản chất hóa học các láng giềng của nó . Đối với một hợp chất có công thức chung là A_mB_n , ta xác định các số phối trí của mỗi chất A hoặc B với chính nó (ví dụ A/A, B/B) và với chất khác (A/B hay B/A) Chỉ một trong ba khoảng cách d_{AA} , d_{BB}, hay d_{AB} tương ứng với khoảng cách d cho những láng giềng gần nhất .

Như vậy trong tinh thể muối ăn (halit) số phối trí Na⁺/Na⁺ ; Cl⁻/Cl⁻; Na⁺/Cl⁻; Cl⁻/Na⁺ bằng bao nhiêu và hình phối trí tương ứng là hình gì ? Biểu diễn sự phân bố ion trong mạng lưới NaCl :

Tinh thể học



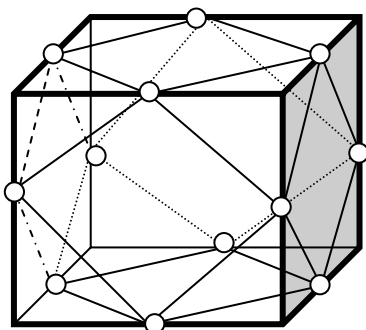
Ở đây mỗi ion Na^+ hay ion Cl^- được bọc quanh bởi 4 ion khác dấu, còn 2 ion nữa nằm bên trên và phía dưới ion trung tâm. Vậy trong tinh thể muối ăn số phối trí Na^+/Cl^- , Cl^-/Na^+ là 6 và hình phối trí là bát diện. Tương tự như vậy $\text{Na}^+/\text{Na}^+ = \text{Cl}^-/\text{Cl}^- = [12]$
 Trong các kiểu cấu trúc tinh thể ta hay gặp 1 số số phối trí như sau :

Sft	Đa diện phối trí
3	Tam giác đều
4	Tứ diện
6	Bát diện
8	Lập phương

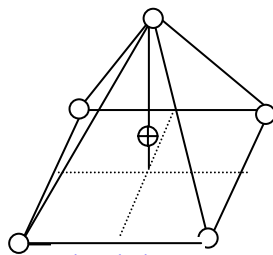
Trường hợp các ion cùng kích thước xếp rất sát đặc thì số phối trí cực đại là 12. Các kim loại dù xếp cầu loại gì cũng có sft = 12 và có hình phối trí là hình 14 mặt gồm 6 mặt vuông và 8 tam giác đều (hình a)

Hiếm hơn có số phối trí 2 và hình phối trí là hình 2 quả tạ đặc trưng cho 2 nguyên tử ôxy trong CO_2 kết tinh.

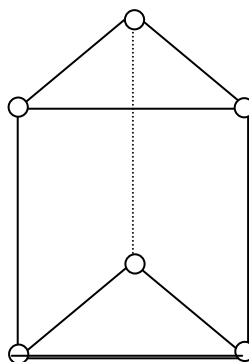
Hình phối trí đặc trưng cho sft = 5 là hình tháp tứ phương (hình b). Ví dụ : Khoáng millerit (NiS), các nguyên tử Ni nằm gần sát đáy vuông của tháp. Với sft = 6 nhưng Mo trong molipdenit MoS_2 có hình phối trí là lăng trụ tam phương (hình c). Còn Sb trong antimonit Sb_2S_3 có sft = 7 và hình phối trí do 1 lăng trụ tam phương và 1 tháp tứ phương ghép lại với nhau qua mặt gương (hình d).



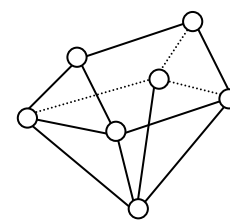
hình a



hình b



hình c



hình d

Ở đây ta chấp nhận giả thiết đơn giản hóa coi mỗi ion là 1 quả cầu cứng có bán kính xác định. Còn trong thực tế không phải vậy. Trị số bán kính ion không những phụ thuộc vào bản chất thiên nhiên của nguyên tử bị ion hóa mà còn phụ thuộc vào trạng thái ion trong mạng lưới tinh thể nhất định, chủ yếu là phụ thuộc vào điện tích ion.

$$\text{Ví dụ : } r_{\text{Mn}^{2+}} = 0,91 \text{ \AA}^0; r_{\text{Mn}^{3+}} = 0,67 \text{ \AA}^0; r_{\text{Mn}} = 0.52 \text{ \AA}^0$$

Tinh thể học

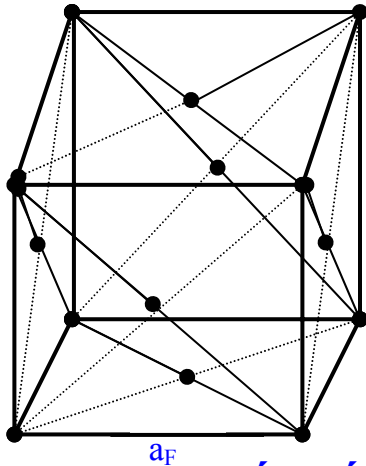
Tính chất phân cực của các ion bên cạnh trong tinh thể có ảnh hưởng lớn đến bán kính ion đã cho .

2.3 Cấu trúc các đơn chất

2.3.1 Cấu trúc lập phương tâm diện F

Cấu trúc này điển hình ở đồng , ngoài ra còn có ở nhiều kim loại khác : Kẽm thô trung gian (Ca,Sr) ; Kim loại cuối dãy chuyển tiếp nd^y (với y từ 6 đến 10) ví dụ Fe_{γ} ...Cu, Rh ... Ag , Ir ...Au ; các kim loại Al,Ce, Yb,Pb Th .và ở một số phi kim có liên kết phân tử (mọi khí quý ở trạng thái rắn) .

Ô mạng cơ sở : Lập phương tâm diện



Các nguyên tử đặt ở đỉnh và tâm các mặt hình lập phương với thông số a_F (chỉ số F để nhớ lại kiểu mạng Bravais) . Các mặt phẳng của những hình cầu tiếp xúc nhau được xếp chồng vuông góc với đường chéo của lập phương hay L_3 .

Thông số ô mạng $a_F = ?$

Xét mặt đáy lập phương , các nguyên tử hay quả cầu tiếp xúc nhau theo đường chéo của mặt lập phương . Vậy :

$$a_F \sqrt{2} = 4R \rightarrow a_F = \frac{4R}{\sqrt{2}} = 2R\sqrt{2}$$

Số phối trí [x]:

A/A = [12]

Số mắt Z :

$$Z = 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$$

Độ chặt sít P :

$$P = \frac{Z \frac{4}{3} \pi R^3}{a_F^3} = \frac{4 \frac{4}{3} \pi R^3}{(2R\sqrt{2})^3} = \frac{16}{3} \frac{\pi R^3}{16R^3 \sqrt{2}} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0,74$$

Ở đây không gian bị chiếm $\sim 74\%$ nên tồn tại các hổng tinh thể học ; đó là các hổng bát diện (B) và tứ diện (T). Hổng B nằm tại tâm lập phương và trung điểm của các cạnh

Số hổng B sẽ là : $N_B = 1 + 12/4 = 4$

Hổng tứ diện T nằm ở tâm của 8 lập phương con hay nằm trên 4 đường chéo của lập phương ($4L_3$)

. Số hổng T sẽ là : $N_T = 8 \cdot 1 = 8$

Nhận xét : - Số hổng B bằng số nguyên tử hay số mắt của ô mạng .

- Số hổng T gấp đôi số nguyên tử thành phần của ô mạng

- Các hổng T mô tả một tập hợp lập phương đơn giản với thông số $a = 1/2 a_F$

Kích thước hổng T,B được đánh giá bằng bán kính quả cầu lớn nhất có thể đặt vào hổng đó

Các hổng có vai trò quan trọng trong nhiều trường hợp . Ví dụ : trong quá trình tạo thành hợp kim hoặc chuyển pha , trong những điều kiện xác định, một số nguyên tử của nguyên tố hợp kim chiếm chỗ trong các loại lỗ hổng khác nhau của mạng kim loại nền , nếu chúng có kích thước phù hợp , kết quả dẫn đến thay đổi cấu trúc và tính chất của vật liệu .

2.3.2 Cấu trúc lục phương compact H

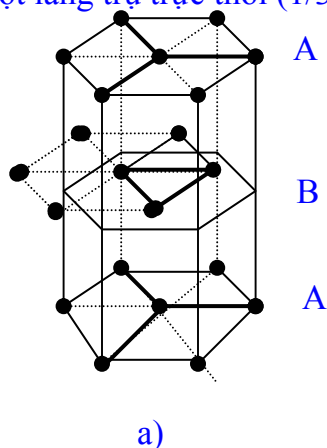
Đó là cấu trúc của rất nhiều kim loại : Các nguyên tố đầu tiên của cột 2 (Be,Mg) và cột 12 (Zn,Cd) , các nguyên tố chuyển tiếp (cột 3,4,7 và 8) và phần cuối của dãy lantan (Gd...Tm)

Ô mạng cơ sở : Trên cơ sở xếp cầu lục phương biểu diễn không gian dạng không compact của mạng H (hình a)

Ta thấy trong mỗi lớp xếp chồng , mỗi nguyên tử đều có 6 láng giềng rõ rệt . Lăng trụ lục phương là đa diện đặc trưng cho đối xứng lục phương . Tuy nhiên kiểu mô tả này chỉ là biểu diễn thuần túy quy ước về mạng . Vì ô mạng cơ sở phải có thể tích nhỏ nhất được lặp lại theo sự tịnh tiến từ

Tinh thể học

gốc không cho phép coi một lăng trụ như vậy là ô mạng cơ sở. Lăng trụ lục phương compact là một lăng trụ trực thoi (1/3 lăng trụ lục phương) (hình b). Đây là hình thoi IOKJ.



Các thông số của ô mạng :

Góc $\angle IOK = 120^\circ$

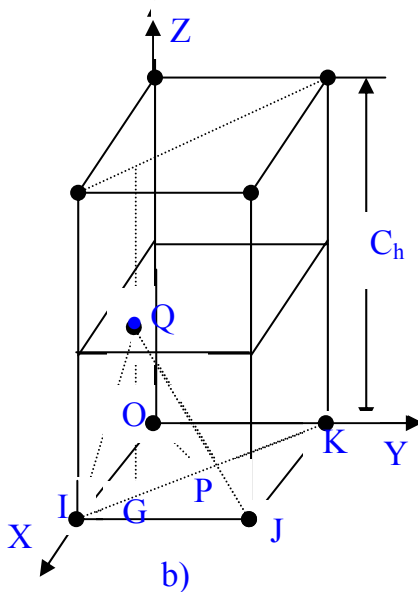
$IJ = JK = OK = OI = a_h$

Các quả cầu ở mặt đáy tiếp xúc nhau : $a_h = 2R$; $h = C_h/2 = QG$

G là tâm của tam giác đều IOJ .

Các quả cầu tiếp xúc nhau nên OQIJ là tứ diện .

$QI = QJ = QK = OI = OK = IJ = KJ = a_h$ nên



$QG = h =$

$$\sqrt{IQ^2 - IG^2} = \sqrt{IQ^2 - \left(\frac{2}{3}IP\right)^2} = \sqrt{a_h^2 - \left(\frac{2}{3}a_h \frac{\sqrt{3}}{2}\right)^2} = \sqrt{\frac{2}{3}a_h^2} = a_h \sqrt{\frac{2}{3}} = 2R \sqrt{\frac{2}{3}}$$

$$\rightarrow C_h = 2h = 2R \sqrt{\frac{3}{8}}$$

Hai thông số C_h và a_h liên hệ nhau theo hệ thức : $\frac{C_h}{a_h} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1,63$

Tỉ số C_h/a_h này là 1 đặc trưng để biết xem trong 1 tinh thể lục phương thực, việc xếp chồng các nguyên tử có là lý tưởng không. Thật vậy :

- Với Mg : $\frac{C_h}{a_h} = 1,63$ Sự xếp chồng các quả cầu là chặt sít lý tưởng
- Với Be : $\frac{C_h}{a_h} = 1,57$ Sự xếp chồng là chặt sít nhưng bị dẹt theo OZ .
- Với Zn : $\frac{C_h}{a_h} = 1,86$ Sự xếp chồng là chặt sít nhưng bị dãn dài theo OZ
- Với C : $\frac{C_h}{a_h} = 2,73$ Sự xếp chồng không chặt sít ở grafit .

Số mắt Z :

$$Z = 8 \cdot \frac{1}{8} + 1 = 2 \quad \text{hay} \quad Z = 4 \cdot \frac{1}{6} + 4 \cdot \frac{1}{12} + 1 = 2$$

Độ chặt sít P :

Tinh thể học

$$P = \frac{Z \frac{4\pi}{3} R^3}{a_h^2 C_h \sin 60^\circ} = \frac{2 \frac{4\pi}{3} R^3}{(2R)^2 2R \sqrt{\frac{8}{3} \frac{\sqrt{3}}{2}}} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74 \text{ (giống độ chặt sít của mạng lập }$$

phương tâm diện).

Sự tương tự giữa 2 tập hợp F và H :

Hai tập hợp này thực tế khác nhau về tính đối xứng vĩ mô của chúng , lập phương đối với F và lục phương đối với H do có 2 hay 3 lớp chồng nhau . Tuy nhiên chúng rất giống nhau vì cả 2 đều có độ chặt sít $P=0,74$ và chung số phối trí 12.

Sự giống nhau này cho phép xét tới sự có mặt các hổng xen kẽ kiểu bát diện B và tứ diện T trong mạng H với $Z=2$ cho 1 ô mạng . $N_B=2$ và $N_T = 4$ ở mỗi ô mạng .

Cấu trúc dạng lập phương tâm diện tạo thành nhiều mặt phẳng trượt (các mặt phẳng chứa những nguyên tử gần nhau nhất) . Đó là các mặt phẳng vuông góc với 4 trục đối xứng bậc 3 (bốn đường chéo của lập phương) . Nhờ sự trượt lên nhau của chúng mà có thể dát mỏng hay kéo dài một thanh kim loại .

Cấu trúc dạng lục phương chỉ có một loại mặt phẳng trượt (mặt phẳng vuông góc với trục đối xứng bậc 6) nên khả năng dát mỏng kéo sợi của chúng kém hơn .

Bài tập :

1/ Khối lượng thể tích của nhôm , kim loại kết tinh theo hệ lập phương kiểu mạng lập phương tâm diện là : $\rho_V=2,7 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$.

-Xác định thông số a_c của ô mạng nhôm

-Từ đó suy ra giá trị bán kính nguyên tử .

Giải : $\rho_V= 2,7 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3 \frac{ZM}{a^3 N_a} \rightarrow a = 405 \text{ pm}$

$$4R = a\sqrt{2} \rightarrow R = a\sqrt{2} / 4 = 143 \text{ pm}$$

2/ Coban , bán kính nguyên tử 125pm . Kết tinh theo hệ lục phương chặt sít .

- Xác định thông số a_h và C_h ô mạng

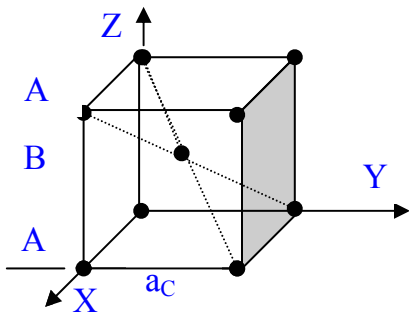
- Kiểm tra lại nếu khối lượng thể tích thực nghiệm $\rho_V= 8,9 \text{ g/cm}^3$ phù hợp với cơ sở tính toán không .

(Thay giá trị $R = 125 \text{ pm}$ vào công thức ở phần trên)

2.3.3 Cấu trúc lập phương tâm khối I

Cấu trúc này là của mọi kim loại kiềm (điển hình là Na) và của nhiều kim loại chuyển tiếp như $\alpha\text{-Fe}$, Eu , của V , Mo , W...

Ô mạng cơ sở :



Trong mạng I , tập hợp không còn là chặt sít nữa , các quả cầu không sát nhau trong một lớp nhưng sát nhau giữa các lớp . Với chồng khít kiểu ABAB .. mạng chấp nhận một ô mạng lập phương tâm khối , trong đó các quả cầu tiếp xúc nhau dọc trên đường chéo của hình lập phương .

$$a\sqrt{3} = 4R \rightarrow a = \frac{4R}{\sqrt{3}} = \frac{4R\sqrt{3}}{3}$$

Số mắt Z :

$$Z = 8 \cdot 1/8 + 1 = 2$$

Số phối trí : E/E = [8] (nhỏ hơn so với kiểu F và H)

Tinh thể học

Độ chặt sít P :
$$P = \frac{2 \frac{4}{3} \pi R^3}{(4R \frac{\sqrt{3}}{3})^3} = \pi \frac{\sqrt{3}}{8} = 0,68$$

Nhận xét :

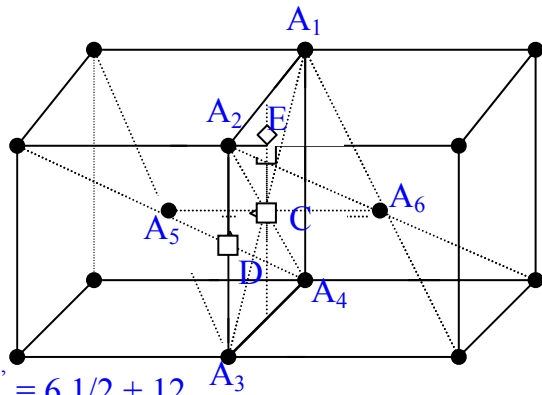
Giảm đồng thời độ chặt sít và số phối trí khi chuyển từ các ô mạng F và H sang I ; độ compact của ô mạng càng lớn khi số phối trí càng lớn và ngược lại

Dạng lập phương tâm khối có cấu trúc tương đối rỗng nên giòn dễ vỡ (V, Mo, W). Riêng đối với kim loại kiềm , chúng có bán kính lớn nhất so với các nguyên tố khác đứng sau nó trong cùng chu kỳ nên lực hút giữa các nguyên tử lân cận nhau yếu . Trong tinh thể các nguyên tử liên kết với nhau bằng liên kết kim loại yếu , do vậy mà các kim loại kiềm có : - Khối lượng riêng nhỏ (0,53g/cm³ ở Li đến 1,9 g/cm³ ở Cs .

- Nhiệt độ nóng chảy , nhiệt độ sôi thấp . Nhiệt độ nóng chảy nhỏ hơn 200⁰C
- Độ cứng thấp (có thể dùng dao cắt)
- Độ dẫn điện cao

Hồng tinh thể học :

Cũng như trong mạng F và mạng H , tập hợp mạng tâm khối có các hồng xen kẽ . Tuy nhiên , ngược với các tập hợp F và H , những đa diện phối trí ở I không còn đều nữa . Các hồng B và T bị biến dạng , gọi là B' (N_{B'} =6) và T' (N_{T'} =12) .



Vị trí C là hồng B' : Có 4 liên kết dài :

$CA_1 = CA_2 = CA_3 = CA_4 = \frac{a\sqrt{2}}{2}$ và 2 liên kết ngắn

$CA_5 = CA_6 = a/2$ (có 6 vị trí như vậy ở tâm của 6 mặt)

Vị trí D là hồng B' : Có 4 liên kết dài :

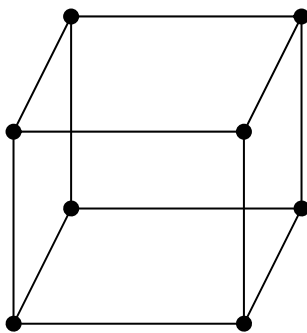
$DA_5 = DA_6 = \dots = CA_2$ và 2 liên kết ngắn là $DA_2 = DA_3 = a/2$ (có 12 vị trí như vậy ở trung điểm của 12 cạnh)

Như vậy số hồng B' :

$N_{B'} = 6.1/2 + 12.$

Vị trí E chính là hồng T' . $N_{T'} = 4.6.1/2 = 12.$

2.3.4 Cấu trúc lập phương đơn giản P



Thông số ô mạng a=2R

Số phối trí E/E = 6

Độ chặt sít :
$$P = \frac{4 \frac{4}{3} \pi R^3}{(2R)^3} = \frac{\pi}{6} = 0,52$$

Số hồng lập phương N_c = 1

Số mặt Z=1

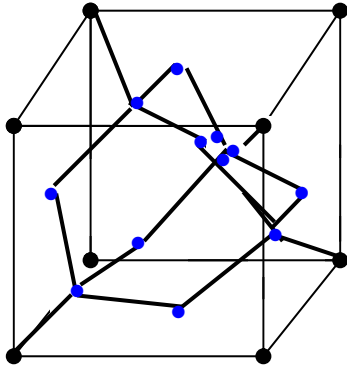
Trong thực tế không có đơn chất nào kết tinh dạng ô mạng lập phương đơn giản P .

2.3.5 Cấu trúc kiểu kim cương D

Đây là cấu trúc điển hình của các đơn chất : Si , Ge , Sn với cấu hình lớp ngoài ns²np².

Mô tả mạng : Trong cấu trúc kim cương , các nguyên tử cacbon chiếm đồng thời mọi vị trí của mạng lập phương tâm diện F và một nửa số hồng tứ diện của nó .

Tinh thể học



Số phối trí : Vì một số nguyên tử đặt ở các hổng tứ diện T, số phối trí của nguyên tử cacbon E/E=4
Số phối trí này là số phối trí của mọi nguyên tử của ô mạng vì những nguyên tử thuộc mạng F đã mất số phối trí thông thường [12] của nó ở tập hợp này .
Như vậy : Cấu trúc của kim cương gồm các tứ diện nối với nhau bởi các đỉnh chung .

Số mắt : $Z = 4 + 8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2 = 8$

Thông số mạng : Từ hình mô tả mạng ta thấy khoảng cách ngắn nhất giữa các nguyên tử cacbon ($d_{c-c}=2R$) là ở trên đường chéo chính của lập phương

$$d = a \frac{\sqrt{3}}{4} \rightarrow a = 4 \cdot 2R \frac{\sqrt{3}}{3} = 8R \frac{\sqrt{3}}{3}$$

Độ chặt sít P : $P = \frac{Z \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} = \frac{8 \cdot \frac{4}{3} \pi R^3}{(8R \frac{\sqrt{3}}{3})^3} = \pi \frac{\sqrt{3}}{16} = 0,34$ (Nhỏ hơn cả mạng P và I)

Kim cương kết tinh trong hệ lập phương kiểu mạng lập phương tâm diện nhưng tập hợp của nó là không compac . Kết quả này được giải thích như sau :

-Hổng T có kích thước giới hạn là $\frac{r}{R} \leq 0,225$ (coi r là bán kính quả cầu lớn nhất lọt vào hổng T hay kích thước hổng T , R là bán kính nguyên tử cacbon) , các nguyên tử cacbon xen vào ở đây quá lớn $\frac{r}{R} = 1$ sẽ đẩy các nguyên tử C chiếm các vị trí thông thường của mạng lập phương tâm diện ra xa , chúng không còn tiếp xúc với nhau nữa .

Hệ quả : Trong cấu trúc kiểu kim cương mọi nguyên tử đều có số phối trí bằng 4 (liên kết với 4 nguyên tử khác , là liên kết cực đại đoán được từ quy tắc bát tử : K=8-N cho các nguyên tố có 4 electron hóa trị) . Vì các nguyên tử là như nhau nên cùng độ âm điện , liên kết trong kim cương thuần túy cộng hóa trị với góc C-C-C chính xác là $109,47^\circ$, giá trị đặc trưng của cấu trúc tứ diện , tinh thể kim cương là một đại phân tử cộng hóa trị 3 chiều .

Vì mọi electron đều cặp đôi nên kim cương là một chất cách điện và nghịch từ . Chỉ số khúc xạ của nó là cao nhất . Năng lượng liên kết rất lớn làm cho kim cương có nhiệt độ nóng chảy cao ($> 3550^\circ\text{C}$) , độ cứng bằng 10 theo thang Mohs

Tính trong của nó được giải thích như sau : Năng lượng tia khả kiến không đủ mạnh để phá vỡ liên kết C-C để kích thích electron di chuyển trong tinh thể . Các nguyên tố cùng nhóm như Si , Ge , không như vậy ; chúng nhạy hơn với ánh sáng nên mờ đục và có thể dẫn điện (được dùng làm chất bán dẫn) ; Sn có tính chất kim loại rõ rệt (dẫn điện , dẫn nhiệt) . Nhiệt độ nóng chảy của thiếc thấp (270°C) .

2.3.6 Cấu trúc grafit G

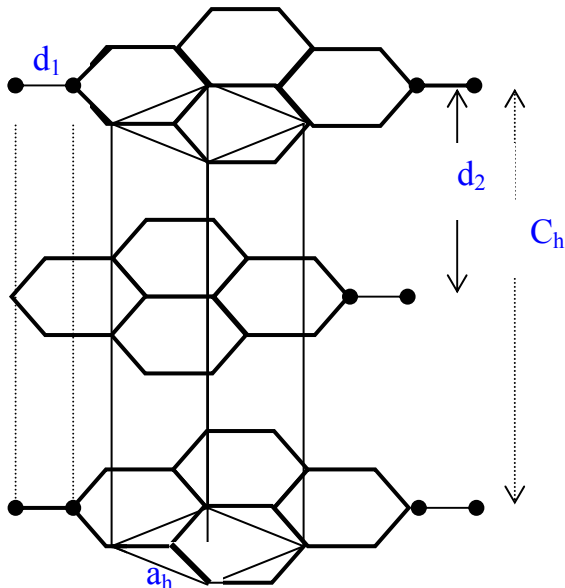
Grafit là một trong những dạng lục phương của cacbon , nó là ví dụ hoàn hảo về vật liệu 2 chiều với bản chất cấu trúc lớp .

Tinh thể học

Toàn bộ tinh thể có thể mô tả gồm những lớp cacbon xếp chồng lên nhau. Các nguyên tử cacbon trong mỗi lớp gần như nằm trên một mặt phẳng gồm những mắt lục giác đều. Hai lớp nguyên tử liền nhau không tương ứng về vị trí. Các mắt lưới không đối diện nhau. Các lớp phân bố có qui luật, có thể mô tả như sau: Lớp ở trên chịu sự tịnh tiến ngang 1 đoạn bằng về độ lớn và phương 1 liên kết C-C ($d_1=142\text{pm}$). Lớp thứ 3 tương ứng với lớp ban đầu.

- $d_1 = 142\text{pm} = 2R$; góc C-C-C là 120° đặc trưng cho cấu trúc tam giác đều.

$$d_1 = \frac{2}{3} a_h \sin 60^\circ = \frac{2}{3} \frac{\sqrt{3}}{2} a_h \rightarrow a_h = \frac{3d_1}{\sqrt{3}} = \frac{3 \cdot 142}{\sqrt{3}} = \frac{3}{\sqrt{3}} \cdot 142 = 246\text{pm}$$



- Khoảng cách giữa các nguyên tử cacbon ở 2 lớp cạnh nhau là rất lớn $d_2=335\text{pm}$, tỷ số $\frac{c_h}{a_h} = 2,73$ lớn hơn 1,633 nhiều chứng tỏ cấu trúc không chặt sít.

- Liên kết giữa các lớp là rất yếu, có bản chất tương tự như liên kết Van-der-van. Do đó than chì có tính chất lớp và mềm.

- Liên kết giữa các nguyên tử cacbon trong một lớp khá bền, có bản chất giống như liên kết trong benzen. Ở đây ta cũng phân biệt 2 dạng liên kết. Những electron δ được cặp đôi với nhau và hình thành

liên kết có cặp cố định, còn những electron π có thể chuyển động tự do trong mặt phẳng của những vòng 6 cacbon. Và như vậy ngược với kim cương, grafit dẫn điện và dẫn nhiệt mạnh theo phương song song với mặt phẳng XOY, lớn hơn 200 lần so với phương vuông góc.

- Qui luật xếp cầu chỉ thể hiện trong phạm vi từng lớp

2.3.7 Liên hệ giữa bản chất của liên kết hóa học và kiểu cấu trúc

Các đơn chất liên kết kim loại:

- + Kết tinh ở dạng mạng lập phương và lục phương.
- + Số phối trí lớn: ≥ 8
- + Độ chặt sít lớn

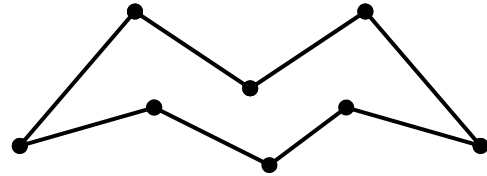
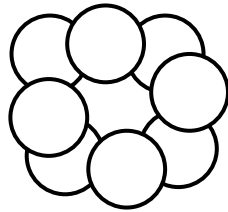
Các đơn chất á kim có dạng liên kết cộng hóa trị:

- + Cũng kết tinh ở dạng mạng lập phương và lục phương
- + Số phối trí nhỏ
- + Độ chặt sít nhỏ

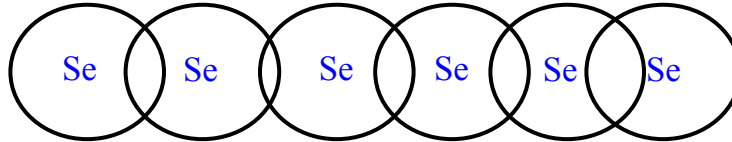
Nguyên nhân:

Mỗi nguyên tử của chất liên kết đồng cực chỉ có thể tạo thành số mỗi liên kết đồng cực tối đa là $K=8-N$ (N là số hiệu các phân nhóm của bảng tuần hoàn, đó là những nguyên tố thuộc các phân nhóm phụ ở nửa bên phải của bảng hệ thống tuần hoàn; như vậy N ở đây bằng 4, 5, 6, 7). Theo qui tắc bát tử này ta dễ dàng nhận được đặc điểm cấu trúc tinh thể của nhiều đơn chất. Chẳng hạn, cấu trúc tinh thể của hydro và của các halogen gồm những phân tử chỉ chứa 2 nguyên tử: Số mỗi liên kết $K = 8-7=1$. Trong cấu trúc tinh thể của các nguyên tố thuộc phân nhóm phụ 6, những phân tử của chúng thường có dạng vòng kín ở lưu huỳnh và dạng mạch ở selen. Mỗi nguyên tử lưu huỳnh hay selen chỉ tạo thành 2 mỗi liên kết đồng hóa trị.

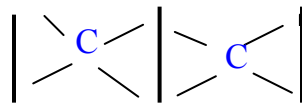
+ Cấu trúc của lưu huỳnh: Phân tử gồm 8 nguyên tử xếp trên 2 mặt phẳng song song tạo thành phân tử S_8 dạng vòng 2 tầng:



Các phân tử này nối với nhau bằng lực yếu, lực Vandecvan.
+ Cấu trúc của selen:



Tương tự, mỗi nguyên tử thuộc phân nhóm phụ IV (C, Si, Ge, Sn) đều có khả năng xây dựng 4 môi liên kết đồng cực với 4 nguyên tử khác cùng loại:



Do các môi liên kết đồng cực đều có hướng tạo với nhau thành những góc nhất định, vì vậy ở dạng liên kết này các nguyên tử thường có số phối trí thấp.

Khác với dạng liên kết đồng hóa trị, dạng liên kết kim loại không có định hướng. Lực liên kết của mỗi nguyên tử hướng về mọi phía với độ lớn như nhau (có đối xứng hình cầu). Vì thế, trong mạng tinh thể của nó, nguyên tử kim loại có xu hướng tập hợp quanh nó một số lớn nhất những nguyên tử kế cận. Xuất phát từ yếu tố hình học đơn thuần là tỉ số bán kính các hạt bằng 1:1 có thể thấy cấu trúc kim loại với dạng liên kết của nó đã đạt đến số phối trí cao nhất (thường là 12)

Về mặt liên kết không định hướng của kim loại lại tương tự liên kết ion. Nhưng tinh thể ion khác tinh thể kim loại ở chỗ: Lực liên kết ion là lực tương tác giữa những ion trái dấu, số lượng anion và cation trong đơn vị cấu trúc (công thức) xác định do sự cân bằng hóa trị, còn điện tích dương và âm trong tinh thể kim loại vốn đã cân bằng. Cũng vì thế, nguyên tử của các nguyên tố này có thể tạo thành những hợp chất thành phần không cố định - Các hợp kim. Những quan niệm thông thường về cân bằng hóa trị của các nguyên tố không cần nghĩa được thành phần hóa học của phần lớn các hợp kim. Thành phần của chúng không tuân theo định luật cân bằng hóa trị đơn giản và có thể biến đổi trong những giới hạn lớn.

2.4 Cấu trúc các hợp chất ion 2 nguyên tố

Công thức tổng quát: C_xA_y

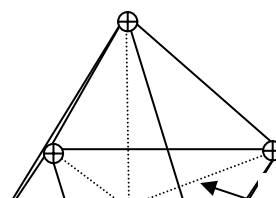
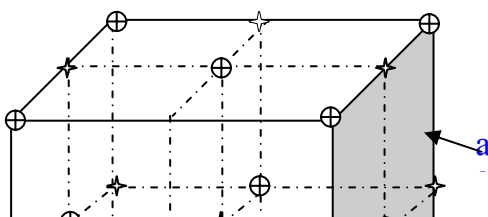
- Trong đó C là cation; A là anion.

- Trong tinh thể ion: Tổng những điện tích dương phải đúng bằng tổng những điện tích âm. Nghĩa là tinh thể trung hòa điện tích.

- Để cấu trúc bền vững các ion trái dấu phải tiếp xúc nhau. Các anion có thể tiếp xúc nhau hoặc cách nhau một khoảng xác định.

Các anion có bán kính lớn hơn cation nên các anion sẽ xếp cầu tạo mạng chủ, các cation điền vào các hổng trống. Kích thước các hổng trống ở đây có hơi khác với kích thước trong các đơn chất.

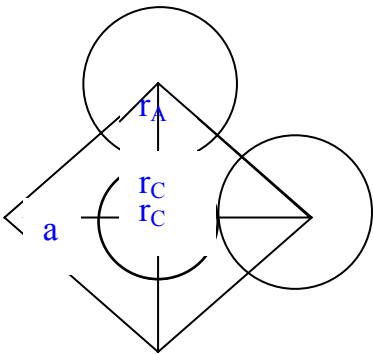
Xét cấu trúc tinh thể halit NaCl:



:

Ở đây mỗi ion Na^+ hay ion Cl^- được bọc quanh bởi 4 ion khác dấu, còn 2 ion nữa nằm bên trên và phía dưới ion trung tâm. Vậy trong tinh thể muối ăn số phối trí Na^+/Cl^- , Cl^-/Na^+ là 6 và hình phối trí là bát diện. Tương tự như vậy $\text{Na}^+/\text{Na}^+ = \text{Cl}^-/\text{Cl}^- = [12]$

Như vậy để có số phối trí 6 thì quan hệ của kích thước các ion như thế nào? hay nói cách khác điều kiện để có số phối trí 6? Hay kích thước các cation như thế nào để lọt vào hổng bát diện. Xét tiết diện của bát diện có chứa các đường chéo. Độ dài của đường chéo bằng cạnh a của lập phương. Cạnh của tiết diện bằng $a \cos 45^\circ = a \frac{\sqrt{2}}{2}$



Ta có : $2r_A \leq a \frac{\sqrt{2}}{2}$ (1). Điều kiện để các cation C và anion A tiếp xúc nhau là : $2(r_A + r_C) = a$ (2)

Từ (1) và (2) : $2r_A \leq \sqrt{2} (r_A + r_C)$ hay $1 \leq \frac{\sqrt{2}}{2} (1 + \frac{r_C}{r_A})$

$$\frac{r_C}{r_A} \geq \sqrt{2} - 1 \approx 0,414$$

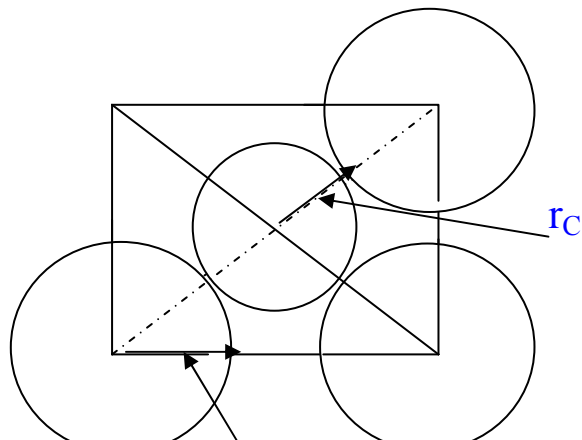
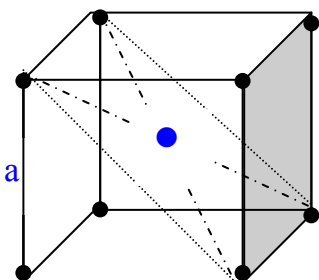
Trị số 0,414 là giới hạn dưới của tỷ

số bán kính đối với loại cấu trúc có 1 ion bọc quanh bằng 6 ion ngược dấu

Vậy giới hạn trên là bao nhiêu? và khi $r_C/r_A < 0,414$ thì sao?

Ta thấy rằng khi giữ nguyên bán kính ion vây quanh mà bán kính ion trung tâm giảm xuống thì cấu trúc tinh thể không bền vững, vì ta biết mạng tinh thể chỉ bền vững khi nào các ion khác dấu tiếp xúc chặt chẽ với nhau. Do đó khi $r_C/r_A < 0,414$ thì số ion khác dấu vây quanh phải giảm xuống và nó sẽ bền khi số phối trí bằng 4. Ngược lại, khi tăng bán kính ion trung tâm lên đến giá trị $r_C/r_A = 0,73$ thì ion trung tâm sẽ có 8 ion vây quanh xếp sít chặt, và ta nói số phối trí bền vững nhất trong trường hợp này là 8.

Cụ thể: Dùng hình phối trí của trường hợp số phối trí 8 để tính r_C/r_A . Ta biết ion có số phối trí 8 thì hình phối trí là lập phương



Tinh thể học

Giả thiết anion A ở các đỉnh của lập phương và có bán kính r_A . a là cạnh của lập phương. Ta có: $2r_A \leq a$ (1)

Gọi r_C là bán kính của cation C. Cation này ở tâm của lập phương. Điều kiện để cho các ion A và C tiếp xúc nhau là: $2(r_A + r_C) = a\sqrt{3}$ (2)

Từ (1) và (2) ta có:

$$2r_A \leq \frac{2}{\sqrt{3}}(r_A + r_C); \text{ chia 2 vế cho } 2r_A \text{ ta được } 1 \leq \frac{1}{\sqrt{3}}\left(1 + \frac{r_C}{r_A}\right) \rightarrow \frac{r_C}{r_A} \geq \sqrt{3} - 1 = 0,733$$

Trong các kiểu cấu trúc tinh thể ta hay gặp 1 số số phối trí như sau:

Sft	$\frac{r_C}{r_A}$	Đa diện phối trí
3	$0,15 \leq < 0,22$	Tam giác đều
4	$0,22 \leq < 0,41$	Tứ diện
6	$0,41 \leq < 0,73$	Bát diện
8	$0,73 \leq < 1$	Lập phương

Trường hợp các ion cùng kích thước xếp rất sát đặc thì số phối trí cực đại là 12. Các kim loại dù xếp cấu loại gì cũng có sft = 12 và có hình phối trí là hình 14 mặt gồm 6 mặt vuông và 8 tam giác đều.

Như vậy:

- Từ tỉ số $\frac{R_C}{R_A}$ nhận biết loại hổng mà cation chiếm chỗ:

+ $0,225 \leq \frac{R_C}{R_A} < 0,41$: Hổng tứ diện

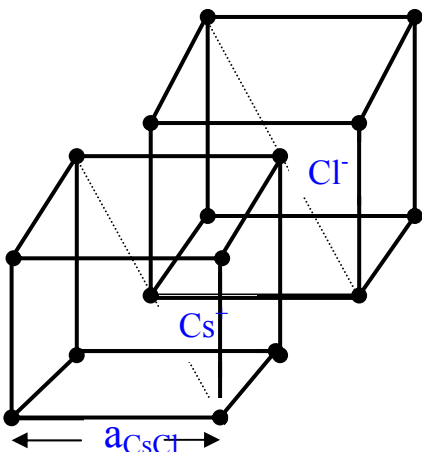
+ $0,41 \leq \frac{R_C}{R_A} < 0,73$: Hổng bát diện

+ $0,73 \leq \frac{R_C}{R_A} < 1$: Hổng lập phương

2.4.1 Cấu trúc kiểu Clorua cesi CsCl

Ta biết $R_{Cs^+} = 168\text{pm}$; $R_{Cl^-} = 181\text{pm}$; suy ra $\frac{R_C}{R_A} = \frac{169}{181} = 0,934 \rightarrow 0,73 < \frac{R_C}{R_A} < 1$

nên Cs^+ sẽ nằm trong hổng lập phương tạo bởi các anion Cl^- . Có thể biểu diễn theo hình vẽ sau:



Nhận xét: -Không theo qui luật xếp cầu cơ bản nào

- Không phải mạng lập phương tâm khối; mà do 2 mạng lập phương đơn giản cùng kích thước lồng vào nhau và cách nhau $1/2$ đường chéo khối của ô mạng.

- Số mắt CsCl là 1

- a_{CsCl} :

Sự tiếp xúc của cation Cs^+ và anion Cl^- dọc theo đường chéo của lập phương cho ta giá trị lý thuyết của thông số mạng

$$a_{CsCl} \sqrt{3} = 2(r_C + r_A) \Rightarrow a_{CsCl} = \frac{2}{\sqrt{3}}(r_C + r_A) = \frac{2}{\sqrt{3}}(169 + 181) = 404 \text{ pm}$$

- **Độ chặt sít P :**

$$P = \frac{\frac{4}{3}\pi r_C^3 + \frac{4}{3}\pi r_A^3}{a_{CsCl}^3} = \frac{4\pi}{3} \frac{(169^3 + 181^3)}{404^3} = 0,683 \quad (\text{lớn hơn ở mạng lập phương đơn giản})$$

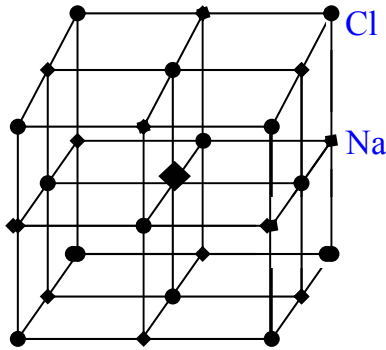
- **Số phối trí :** $Cs^+/Cl^- = Cl^-/Cs^+ = [8]$; $Cl^-/Cl^- = Cs^+/Cs^+ = [6]$

Cấu trúc kiểu CsCl là cấu trúc của các halogenua MX : Trong đó M là ion kiềm có kích thước lớn như Cs (trừ CsF), là NH_4^+ , là Ta (Tali) trừ TaF. Các oxyt và hidrua không có cấu trúc kiểu này.

2.4.2 Cấu trúc kiểu Clorua natri NaCl

$$R_{Na^+} = 97 \text{ pm}; R_{Cl^-} = 181 \text{ pm} \Rightarrow \frac{R_C}{R_A} = \frac{97}{181} = 0,536 \Rightarrow 0,41 < \frac{R_C}{R_A} < 0,73$$

Na^+ chiếm các hổng bát diện tạo bởi Cl^- . Biểu diễn như sau :



- Đây là 1 trong các kiểu cấu trúc phổ biến nhất
- Các anion phân bố theo qui luật xếp cầu lập phương ABCABC... các cation chiếm hết các hổng bát diện. Hay từ 2 mạng lập phương tâm diện (1 của Na^+ , 1 của Cl^-) cùng kích thước lồng vào nhau và lệch nhau 1/2 thông số mạng a

- **Số mắt NaCl : Z=4**

- **Thông số mạng a :** Vì các ion Na^+ và Cl^- tiếp xúc nhau dọc theo cạnh lập phương nên theo lý thuyết : $a_{NaCl} = 2 (R_{Na^+} + R_{Cl^-}) = 2(97+181) = 556 \text{ pm}$ (giá trị thực nghiệm 564,1 pm)

- **Độ chặt sít P :**

$$P = \frac{4\left(\frac{4}{3}\pi R_{Na^+}^3 + \frac{4}{3}\pi R_{Cl^-}^3\right)}{a_{NaCl}^3} = \frac{16\pi}{3} \frac{(97^3 + 181^3)}{556^3} = 0,667$$

(Giá trị này gần với giá trị của cấu trúc CsCl nhưng nhỏ hơn cấu trúc lập phương tâm diện)

- **Số phối trí :** $Na^+/Cl^- = Cl^-/Na^+ = [6]$; $Na^+/Na^+ = Cl^-/Cl^- = [12]$

Kiểu cấu trúc của halit đặc trưng cho các halogenua của kim loại kiềm (trừ halogenua Cesi), của bạc (trừ iốtđua bạc AgI), cho các oxyt , sulfua và selenua của kiềm thổ cũng như các sulfua , telurua chì , cùng nhiều hợp chất khác .

2.4.3 Cấu trúc kiểu Sphalerit (blende)

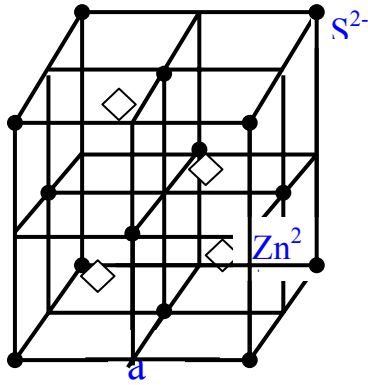
Sphalerit là 1 trong các dạng thù hình của kẽm sulfua ZnS . Mặc dù độ âm điện của kẽm và lưu huỳnh chênh lệch nhau không lớn nhưng ta cứ dùng các ion Zn^{2+} và S^{2-} để mô tả cấu trúc rồi sẽ bàn về chúng sau :

$$R_{Zn^{2+}} = 74 \text{ pm}; R_{S^{2-}} = 184 \text{ pm} \Rightarrow \frac{R_C}{R_A} = \frac{74}{184} = 0,401 \Rightarrow 0,225 < \frac{R_C}{R_A} < 0,41$$

Nên Zn^{2+} sẽ chiếm hổng tứ diện của một trong hai kiểu xếp cầu : Lục phương hoặc lập phương của S^{2-} . S^{2-} xếp cầu theo kiểu lục phương ta có Vuazit ; S^{2-} xếp cầu lập phương là sfalerit .

Tinh thể học

- **Mô tả cấu trúc :**



S^{2-} tạo mạng lập phương tâm diện . Số hạt S^{2-} trong ô cơ sở là 4 . Để đảm bảo trung hòa điện tích trong mạng bắt buộc chỉ được 4 hạt Zn^{2+} xếp vào 1/2 số hổng T. Hai hạt nằm ở 1/4 a ; hai hạt nằm ở 3/4 a .

Nhận xét : Giống cấu trúc kim cương . Chỉ khác : Ở hổng T là các hạt khác loại với các hạt xếp cầu ; còn ở kim cương toàn bộ đều là một loại C.

- Số mắt = 4

- Số phối trí : $Zn^{2+}/S^{2-} = S^{2-}/Zn^{2+} = [4]$; $S^{2-}/S^{2-} = Zn^{2+}/Zn^{2+} = [12]$

- Thông số mạng a:

Xét đường chéo của lập phương : Ta thấy 2 quả cầu S^{2-} và Zn^{2+} tiếp xúc nhau trên đường chéo lập

phương (d) với giá trị $R_{Zn^{2+}} + R_{S^{2-}} = \frac{1}{4}d = \frac{1}{4}a\sqrt{3} \Rightarrow a = \frac{4(R_{Zn^{2+}} + R_{S^{2-}})}{\sqrt{3}} = \frac{4}{\sqrt{3}}(74 + 184) = 596 pm$

- Giá trị thực a = 541,1pm . Sai lệch > 10% . Điều này dẫn đến không thể coi Sphalerit là hợp chất ion . Hiệu độ âm điện giữa kẽm và lưu huỳnh không đủ lớn để tạo liên kết ion . Liên kết Zn-S có đặc tính cộng hóa trị rõ hơn .

2.4.4 Cấu trúc kiểu Fluorin (huỳnh thạch) : CaF_2 (CA_2)

Là canxi florua . Nó còn có tên là huỳnh thạch chỉ sự phát huỳnh quang , nhưng khả năng này thể hiện yếu . Khoáng vật này mang tên la tinh là Fluorit có nghĩa là “ chảy “ vì nó tan chảy ngay ở nhiệt độ thấp . Ngày nay, công dụng của nó là giúp cho việc làm chảy quặng sắt khi luyện thép và là chất khử bọt , chất khử màu , chất làm tăng nhanh quá trình nấu trong công nghệ sản xuất thủy tinh .

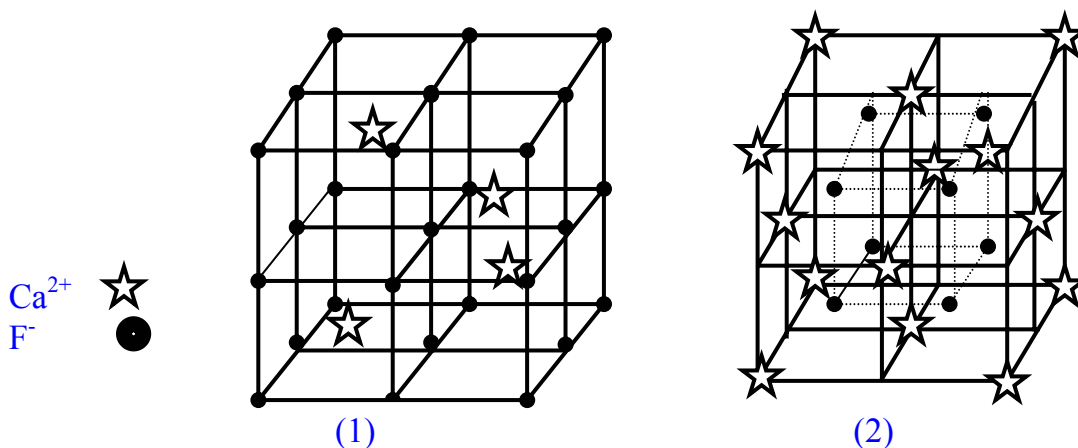
$$R_{Ca^{2+}} = 99 pm; R_{F^-} = 136 pm \Rightarrow \frac{R_C}{R_A} = \frac{99}{136} = 0,723 \approx 0,73 \Rightarrow 0,73 \leq \frac{R_C}{R_A} < 1$$

Suy ra :Số phối trí của $Ca^{2+}/F^- = [8]$.

Như vậy : - F^- tạo mạng lập phương nguyên thủy và Ca^{2+} lọt vào hổng lập phương tương tự CsCl .

- Số anion F^- gấp đôi số Ca^{2+} và điện tích của $F^- = -1$; của $Ca^{2+} = +2$

Dẫn đến , cấu trúc của CaF_2 có thể biểu diễn bằng 2 cách sau :



Tinh thể học

- Số hạt F^- trong cấu trúc ① : $8\frac{1}{8} + 6\frac{1}{2} + 12\frac{1}{4} + 1 = 8$
- Số hạt F^- trong cấu trúc ② : 8
- Số hạt Ca^{2+} trong cấu trúc ① : 4
- Số hạt Ca^{2+} trong cấu trúc ② : $8\frac{1}{8} + 6\frac{1}{2} = 4$

Vậy số mắt trong cả 2 kiểu đều như nhau : $Z = 4$

- Thông số mạng a :

Xét trên đường chéo lập phương : $(R_C + R_A) = \frac{1}{4}a\sqrt{3} \Rightarrow a = \frac{4(R_C + R_A)}{\sqrt{3}} = 543 \text{ pm}$

- Số phối trí : $Ca^{2+}/F^- = [8]$; $F^-/Ca^{2+} = [4]$
 $Ca^{2+}/Ca^{2+} = [12]$; $F^-/F^- = [6]$

CaF_2 bao gồm 3 mạng lập phương tâm diện cùng kích thước lồng vào nhau: Mạng thứ nhất với tọa độ nút đầu là $\{[000]\}$ do các ion Ca^{2+} chiếm ; mạng thứ 2 với tọa độ $\{[\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}]\}$ và

mạng thứ 3 $\{[\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}]\}$ do F^- chiếm .

Các Florua của Sn , Ba , Ra , Pb , Cd , Hg đều kết tinh theo kiểu cấu trúc này .

2.4.5 Cấu trúc của AntiFluorin

Tiền tố anti được dùng trong hóa học tinh thể biểu thị kiểu cấu trúc suy ra từ một kiểu cấu trúc khác khi đổi vị trí các anion bằng các cation . Đó là kiểu của hợp chất C_2A suy ra từ CA_2 . Trong đó C là các cation kiềm (Li , Na , K , Rb) còn A là ôxy .

- **Mô tả cấu trúc** : + oxy O^{2-} xếp cầu kiểu lập phương , tức tạo mạng lập phương tâm diện

+ Kiềm R^+ sẽ xếp vào hổng tứ diện với các thông số tương ứng $\sim O^{2-}$

$a'_{Li} = 463 \text{ pm}; a'_{Na} = 556 \text{ pm}; a'_{K} = 645 \text{ pm}; a'_{Rb} = 676 \text{ pm}$

-Cho $R_{Li^+} = 68 \text{ pm}; R_{Na^+} = 97 \text{ pm}; R_{K^+} = 133 \text{ pm}; R_{Rb^+} = 147 \text{ pm}$

- Xác định số phối trí : $R^+/O^{2-} = [4]$; $O^{2-}/R^+ = [8]$

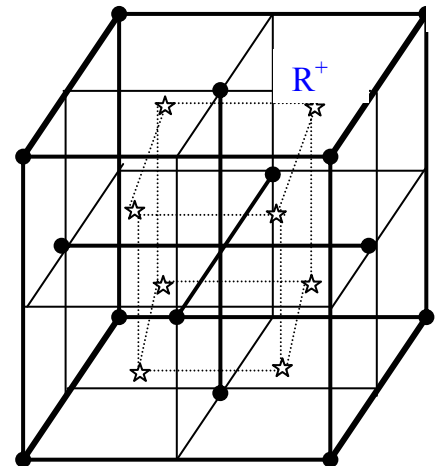
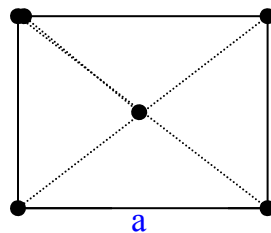
-Các ion O^{2-} có xếp chặt sít hay không ở 4 ôxyt kiềm trên ?

Ta thấy : Nếu xếp chặt sít thì các O^{2-} trong mỗi lớp sẽ sít nhau .

Nghĩa là : Ở mặt của ô mạng

$4R_{O^{2-}} = a\sqrt{2} \Rightarrow a = \frac{4R_{O^{2-}}}{\sqrt{2}} = 2R\sqrt{2}$

- Tính $R_{O^{2-}}$:



Xét đường chéo lập phương :

$(R_{O^{2-}} + R_{R^+}) = \frac{1}{4}a'\sqrt{3} \Rightarrow R_{O^{2-}} = \frac{a'\sqrt{3}}{4} - R_{R^+}; a' = \frac{4(R_{O^{2-}} + R_{R^+})}{\sqrt{3}}$

Lập bảng

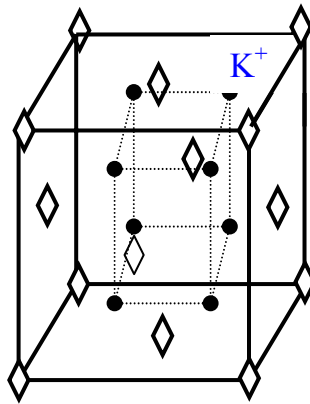
Hợp chất	$R_{O^{2-}}$ (pm)	$a = (2R_{O^{2-}}\sqrt{2})$	a'	mạng sít chặt	Ghi chú
Li_2O	132,24	373	483	không	$a < a'$
Na_2O	143,47	404	556	-	-
K_2O	146	412	645	-	-

Rb ₂ O	145	410	676	-	-
-------------------	-----	-----	-----	---	---

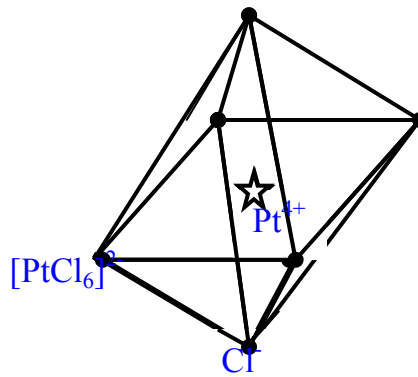
2.5 Cấu trúc của tinh thể phức tạp hơn

2.5.1 Phức chất K₂[PtCl₆]

Kết tinh trong hệ lập phương tương tự **Antifluorin**. Đơn vị cấu tạo là K⁺ và phức [PtCl₆]²⁻. Ion phức tạo mạng lập phương tâm diện còn K⁺ chiếm 8 hổng T (hình 1). Ion phức là 1 nhóm trong đó Pt⁴⁺ có 6Cl⁻ quay quanh chiếm ở 6 đỉnh bát diện (hình 2).



hình 1



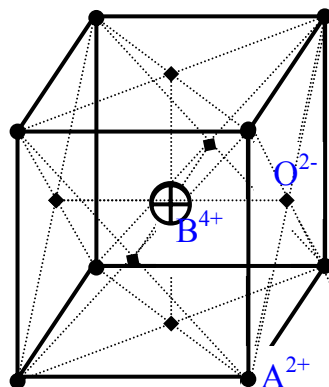
hình 2

Từ cấu trúc của phức ta không còn viết dưới dạng KCl.PtCl₄ nữa.

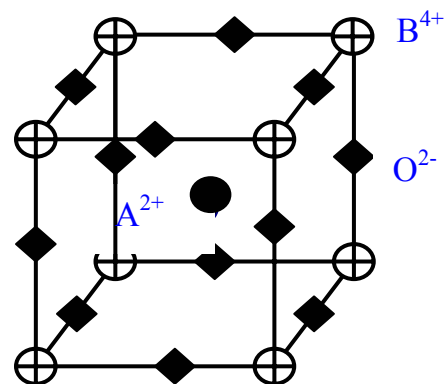
2.5.2 Cấu trúc của Perôpskit : CaTiO₃

Cấu trúc này đặc trưng cho một số hợp chất có công thức ABX₃. Nó hình thành trong trường hợp cation B có kích thước vừa đủ để phân bố trong các hổng bát diện do anion X tạo nên. Cation A cùng với X xây dựng mạng lập phương tâm diện. Như thế ion A và X phải giống nhau về kích thước. Thường X là ôxy; A là các cation hóa trị 2 như Ca²⁺, Ba²⁺, Sr²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺. B là các cation hóa trị 4 như Ti⁴⁺, Sn⁴⁺, Zr⁴⁺.

Biểu diễn cấu trúc như sau :



(1)



(2)

- Số hạt O^{2-} : $6 \cdot 1/2 = 3$ theo (1) hay $12 \cdot 1/4 = 3$ theo (2)
- Số hạt B^{4+} : 1 theo (1) hay $8 \cdot 1/8 = 1$ theo (2)
- Số hạt A^{2+} : $8 \cdot 1/8 = 1$ theo (1) hay 1 theo (2)

Số mắt ABX_3 : $Z = 1$

Xác định số phối trí và hình phối trí tương ứng :

$A^{2+}/O^{2-} = [12]$; hình phối trí là hình 14 mặt (6 mặt vuông và 8 tam giác đều)

$O^{2-}/A^{2+} = [4]$; hình phối trí là hình vuông

$B^{4+}/O^{2-} = [6]$; hình phối trí là hình bát diện

$O^{2-}/B^{4+} = [2]$

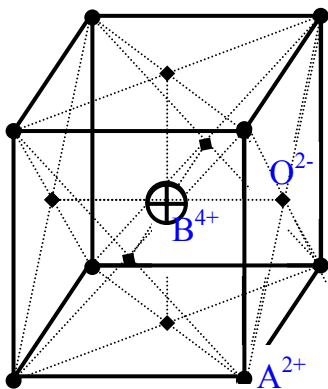
$A^{2+}/B^{4+} = B^{4+}/A^{2+} = [8]$; hình phối trí là hình lập phương

ABX_3 là cấu trúc của loại chất điện môi tartrat . Danh từ tartrat xuất phát từ tên gọi chất đầu tiên người ta đã phát hiện được những tính chất khác thường . Đó là muối kali-natri tartrat ($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$). Tính chất khác thường đó là :

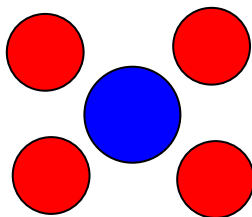
❶ Tính sắt điện : Đó là tính phân cực tự phát , tức là phân cực khi vắng mặt điện trường của chất điện môi . Tương tự như tính sắt từ ở vật liệu có từ tính vĩnh cửu . Trong vật liệu sắt điện phải tồn tại những lưỡng cực điện vĩnh cửu .

Ta thấy điều này rõ ràng nhất ở $BaTiO_3$: Ở nhiệt độ cao ($> 120^{\circ}C$) , $BaTiO_3$ kết tinh trong hệ lập phương kiểu $CaTiO_3$ (hình a). Nhưng trong ô mạng cơ sở , mỗi ion titan được 6 ion ôxy vây quanh mà khoảng cách giữa tâm của ion ôxy và titan lớn hơn tổng bán kính của chúng nên ion titan có thể dịch chuyển tự do trong khoảng cách giữa các ôxy (hình b) .Ở nhiệt độ cao cường độ chuyển động nhiệt đủ chuyển Ti^{4+} từ ion ôxy này đến ion ôxy khác và nếu vị trí trung bình của tâm ion titan trùng với tâm đối xứng của ô mạng thì trị số mômen điện của mỗi ô mạng sẽ bằng không do tính đối xứng của nó .

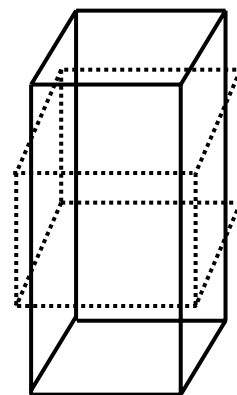
Ở nhiệt độ $< 120^{\circ}C$ năng lượng chuyển động nhiệt thông thường không đủ để chuyển Ti^{4+} qua lại giữa các ion ôxy bao quanh . Ti^{4+} thông thường gần 1 trong các ôxy và vị trí như vậy sẽ làm mất tính đối xứng của các ion tích điện , đồng thời trong ô mạng cơ sở sẽ xuất hiện mômen điện . Hình dạng của ô mạng cơ sở vào lúc này bị biến đổi , ô mạng kéo dài theo hướng của trục đi qua tâm của ôxy và titan gần nhau nhất và có dạng lăng trụ tứ phương (hình C)



Hình a)



Hình b)



Hình C)

Như vậy khi Ti^{4+} trong ô mạng cơ sở gần 1 trong các ion ôxy thì đồng thời bản thân nó và các ion cùng dấu khác gần nhau nhất cũng có tác động đến các ion titan trong những ô mạng cơ sở lân cận và làm cho sự chuyển dịch các Ti^{4+} nói chung được tiến hành nhịp nhàng và cùng phương. Chính sự chuyển dịch này dẫn đến việc tạo các miền phân cực tự phát. Trong mỗi một miền mômen điện của các ô mạng cơ sở hướng theo 1 chiều, nhưng trong các miền khác nhau mômen điện hướng theo các chiều khác nhau. Do vậy nên tinh thể không tạo bên ngoài mình một điện trường nào.

Sự phân cực hóa phụ thuộc vào nhiệt độ và tính chất phân cực chỉ thể hiện trong 1 khoảng nhiệt độ nhất định. Quá giới hạn đó, cấu trúc tinh thể sẽ biến đổi và tính chất phân cực sẽ mất đi; nhiệt độ này gọi là nhiệt độ Curi (hoặc điểm Curi). Tại nhiệt độ Curi trị số ϵ đạt cực đại.

Các chất sắt điện có hằng số điện môi ϵ cực kỳ cao ở các tần số điện trường tương đối thấp. Ví dụ: Ở nhiệt độ phòng hằng số điện môi ϵ của $BaTiO_3$ là 5000. Do vậy các tụ điện chế tạo bằng những vật liệu này có kích thước nhỏ hơn nhiều so với các tụ điện làm bằng vật liệu điện môi thông thường khác.

Chương 3 Tính đa hình và đồng hình

3.1 Tính đa hình :

Đa hình là hiện tượng trong đó các chất có cùng thành phần hóa học lại kết tinh theo những cấu trúc khác nhau. Ví dụ: cac bon kết tinh theo 2 kiểu cấu trúc khác nhau dẫn đến tính chất khác biệt nhau hoàn toàn. Đó là kim cương thuộc hệ lập phương và grafit thuộc hệ lục phương. Kim cương là 1 khoáng vật cứng nhất trong tất cả các khoáng vật. Tinh thể của nó trong suốt và không dẫn điện, tỷ trọng 3,51. Grafit mềm hơn, tinh thể màu đen và dẫn điện tốt, tỷ trọng 2,22. Người ta nói kim cương và grafit là 2 biến thể đa hình của cac bon.

Đa hình là hiện tượng rất phổ biến. Hầu như tất cả các chất đều có thể tồn tại ở những biến thể đa hình (dạng thù hình) khác nhau. Mỗi dạng thù hình có 1 phạm vi tồn tại (tùy điều kiện)

Tinh thể học

trên biểu đồ trạng thái . Khi biến thể này chuyển thành biến thể khác thì các tính chất của nó cũng thay đổi theo (phụ thuộc vào sự phân bố lại của các nguyên tử trong cấu trúc .

Sự chuyển biến giữa 2 biến thể đa hình có thể chỉ xảy ra 1 chiều , nghĩa là biến thể A có thể chuyển thành B nhưng biến thể B không thể chuyển thành A được . Tuy nhiên bên cạnh những chất có khả năng chuyển biến 1 chiều lại có những chất có thể chuyển biến 2 chiều .

Ví dụ : Thạch anh \Leftrightarrow tridimit \Leftrightarrow cristobalit

Kim cương có thể biến thành grafit . Trong 1 thời gian dài , quá trình này vẫn được coi là 1 chiều , nhưng rồi người ta đã biến được grafit thành kim cương dưới áp suất và nhiệt độ đủ cao - kim cương nhân tạo .

Sự chuyển biến 2 chiều không phải lúc nào cũng thực hiện được dễ dàng . Thường vẫn có một sự ngưng trệ nào đó . Trong một số trường hợp , trạng thái ổn định tạm thời của một chất có thể tồn tại khá lâu . Như thủy tinh có thể “tạm thời “ hàng trăm năm chưa chuyển về trạng thái bền vững của vật chất là trạng thái kết tinh

Trên quan điểm hóa học tinh thể , người ta phân biệt ra 4 loại biến đổi đa hình sau :

❶ Loại biến đổi đa hình có kèm theo sự thay đổi số phối trí . Ví dụ : ở điều kiện thường RbCl kết tinh theo kiểu NaCl (sft = 6) nhưng khi ở nhiệt độ thấp và áp suất cao thì tinh thể RbCl có cấu trúc kiểu CsCl với sft 8 . Bản thân CsCl ở nhiệt độ 445⁰C thì có cấu trúc kiểu NaCl . Trong trường hợp này hiện tượng biến đổi đa hình có liên quan đến mức độ phân cực của các ion cỡ lớn (Cs , Rb) khi điều kiện hóa lý thay đổi .

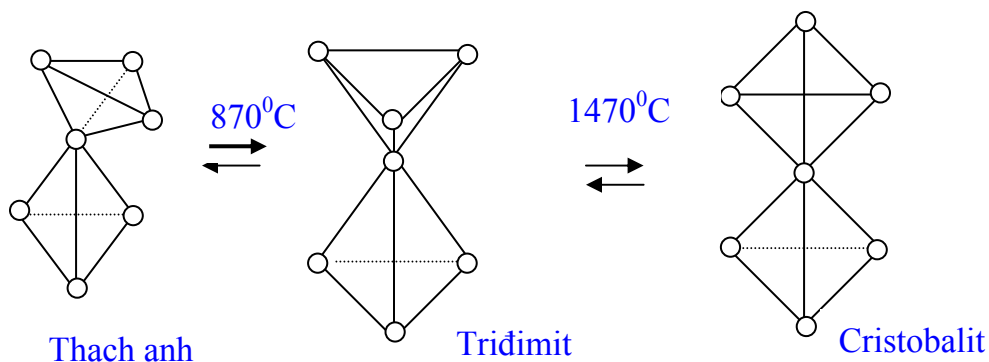
Buenger (Bua-ge) đã đưa ra qui luật chung cho các biến đổi đa hình chỉ liên quan đến số phối trí : “ Những cấu trúc với số phối trí lớn thường bền vững ở nhiệt độ thấp , áp suất cao và ngược lại . Số phối trí nhỏ thường đặc trưng cho các cấu trúc bền vững ở nhiệt độ cao hơn và áp suất thường” . Ví dụ : Al₂SiO₅ có 3 biến thể đa hình là silimanit , andaluzit và disten . Ba biến thể này khác nhau ở chỗ :

Ở silimanit : 1 / 2 số Al³⁺ có sft 6 và 1 / 2 số Al³⁺ có sft 4 ; tạo thành ở nhiệt độ cao

Ở Andaluzit : 1 / 2 số Al³⁺ có sft 6 và 1 / 2 số Al³⁺ có sft 5 ; tạo thành ở nhiệt độ thấp hơn

Ở Disten tất cả Al³⁺ đều có sft 6 ; tạo thành ở nhiệt độ thấp nhất .

❷ Khi chuyển đổi đa hình số phối trí luôn được bảo toàn nhưng cách thức gắn kết các hình phối trí của các cation thay đổi. Ví dụ : Trong 3 dạng thù hình của SiO₂ là thạch anh , tridimit . cristobalit thì nguyên tử Si đều có số phối trí 4 nhưng ở mỗi dạng thù hình hình phối trí tứ diện của Si gắn kết với nhau theo cách riêng . Nếu tách từng cặp tứ diện kề nhau thì trong Cristobalit hai hình đó đối xứng nhau qua tâm đối xứng . Trong tridimit chúng đối xứng nhau qua mặt đối xứng . Trong thạch anh chúng gắn kết theo đường xoắn ốc . Sự biến đổi 2 chiều giữa chúng diễn biến chậm theo sơ đồ sau :



❸ Biến đổi đa hình kèm theo sự thay đổi trật tự của các hạt cấu trúc . Hiện tượng này phổ biến trong các hợp kim hay trong trường thạch kali

Tinh thể học

④ **Loại biến đổi đa hình liên quan đến sự quay các phân tử (hay radican) trong tinh thể .**
Hiện tượng này phổ biến trong các hợp chất hữu cơ .

Ứng dụng của biến đổi đa hình : Tạo nên các tính chất kỹ thuật cần thiết . Ví dụ : Chế tạo kim cương nhân tạo . Chế tạo 1 số vật liệu có độ cứng cao ngoài kim cương để làm vật liệu mài như từ γ - Al_2O_3 (dạng bột mềm) sang α - Al_2O_3 (hạt mài côridôn) .

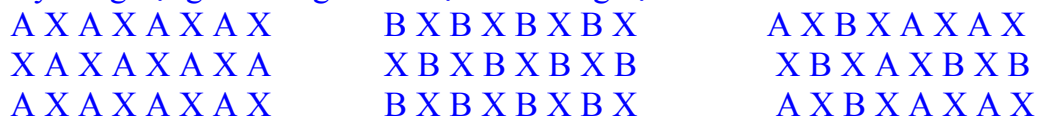
3.2 Đồng hình và dung dịch rắn

3.2.1 Khái niệm chung : Khái niệm đồng hình do Mitscherlich đưa ra năm 1818 để chỉ hiện tượng của các chất khác nhau về thành phần hóa học nhưng lại cùng hình dạng bên ngoài của tinh thể . Ông nhận thấy hai hợp chất KH_2PO_4 và KH_2AsO_4 kết tinh có dạng tinh thể giống nhau (chúng tạo thành những tinh thể dạng hình ghép của 1 lăng trụ và 1 lưỡng tháp tứ phương) . Hay các muối cacbonat của 1 loạt kim loại hóa trị 2 (ZnCO_3 , MgCO_3 , FeCO_3) , chúng có chung lớp đối xứng và cùng dạng tinh thể .

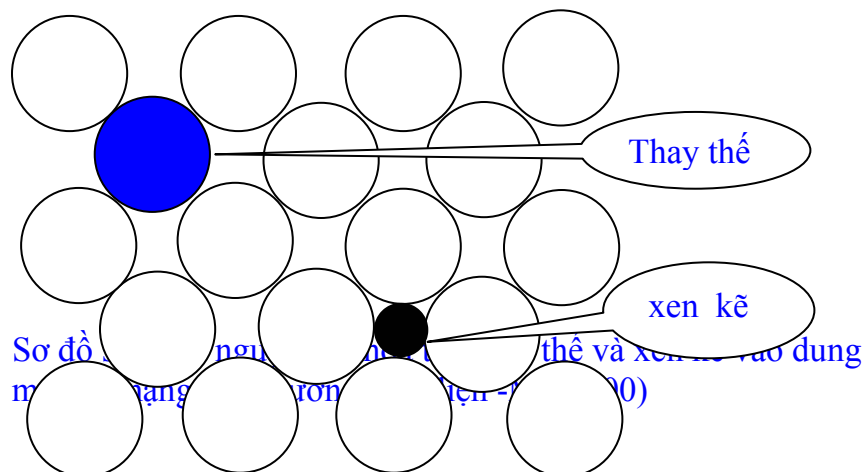
Từ 1913 áp dụng tia rơnggen để xác định cấu trúc tinh thể , người ta nhận thấy rằng những cacbonat trên còn có chung 1 cấu trúc tinh thể , thông số mạng lưới của chúng xấp xỉ nhau . Vậy những hợp chất đồng hình phải giống nhau về hình dạng bên ngoài và về cấu trúc bên trong . Cho nên đồng hình là sự tổng hợp của 3 hiện tượng sau : - Sự tương tự về cấu trúc tinh thể

- Sự tương tự về hóa học , được hiểu là 1 số nguyên tố của vật chất này có thể thay thế được bằng 1 số nguyên tố của vật chất kia . Những nguyên tử của của các nguyên tố ấy được gọi là những hạt thay thế đồng hình .

- Hai vật chất gọi là đồng hình thì phải có khả năng tạo nên những tinh thể hỗn hợp , nghĩa là trong cấu trúc của 1 tinh thể có mặt cả 2 vật chất trên-gọi là dung dịch rắn . Ví dụ : Hai hợp chất AX và BX có chung cấu trúc mạng và chung nguyên tố X , A và B có kích thước gần nhau , liên kết hóa lý cùng dạng . Chúng có thể tạo nên dung dịch rắn như sơ đồ sau :



Ở đây A , B là những hạt thay thế đồng hình .Dung dịch rắn loại này gọi là dung dịch rắn thay thế .Ta còn có thể gặp dạng dung dịch rắn gọi là dung dịch xen kẽ (xem sơ đồ sau)



Tinh thể học

Như vậy, trong dung dịch rắn thay thế, các nguyên tử hay ion chiếm chỗ hay thay thế đúng vị trí nút mạng (nguyên tử hay ion đồng hình với nó). Trường hợp dung dịch rắn xen kẽ, các hạt (nguyên tử hay ion) xen kẽ vào các hổng trống tạo bởi các nguyên tử hay ion dung môi (nếu trong dung dịch lỏng cấu tử nào nhiều hơn được gọi là dung môi và ít hơn là chất tan, thì trong dung dịch rắn cũng vậy). Ngoài ra người ta phân biệt chúng theo cách: Cấu tử nào giữ lại được kiểu mạng được gọi là dung môi, còn các nguyên tử hòa tan sắp xếp lại trong mạng của cấu tử dung môi).

3.2.2 Phân loại đồng hình :- Dựa vào tính chất của các hạt thay thế đồng hình ta chia ra làm 2 loại đồng hình:

❶ **Đồng hình đồng hóa trị**: trường hợp này dung dịch rắn tạo thành nhờ các ion cùng điện tích thay thế nhau trong mạng tinh thể.

Ví dụ: KCl - KBr; MgCO₃ - FeCO₃; CaCO₃ - MgCO₃

❷ **Đồng hình dị hóa trị**: Trường hợp các ion khác hóa trị thay thế lẫn nhau

Ví dụ: NaAlSi₃O₈ — CaAl₂Si₂O₈; FeCO₃ — ScBO₃

Ở đây sự thay thế đồng hình là sự thay thế của nhóm: Fe²⁺C⁴⁺ ⇌ Sc³⁺B³⁺ hoặc Na⁺Si⁴⁺ ⇌ Ca²⁺Al³⁺.

Dựa vào tỉ lệ khối lượng thay thế nhau của các hạt thay thế đồng hình ta lại phân làm 2 loại đồng hình: Đồng hình hoàn toàn và đồng hình bộ phận.

❶ **Đồng hình hoàn toàn**: xảy ra nếu như các hạt thay thế đồng hình có thể thay thế cho nhau trong mọi phạm vi của tỉ lệ, từ 0 -100%.

Ví dụ: Trường thạch natri (NaAlSi₃O₈) và trường thạch canxi (CaAl₂Si₂O₈) tạo nên 1 dãy đồng hình có tên là nhóm phụ Plagioclaz.

❷ **Đồng hình bộ phận**: Xảy ra khi các hạt thay thế đồng hình chỉ có thể thay thế cho nhau trong 1 phạm vi của tỉ lệ.

Ví dụ: trong dãy cacbonat CaCO₃ - MgCO₃ cho đolômit — CaCO₃.MgCO₃.

3.2.3 Điều kiện để có sự thay thế đồng hình

Quan sát hiện tượng đồng hình một cách kỹ càng dưới nhiều góc độ khác nhau ta thấy liên quan đến nhiều vấn đề.

❶ Kích thước của các hạt thay thế đồng hình không được chênh lệch nhau quá 15%.

Ví dụ: Mg²⁺ và Fe²⁺ thuộc những nhóm khác nhau của hệ thống nhưng cả 2 đều có hóa trị như nhau và kích thước tương tự. (Mg²⁺ 0,78 Å⁰, Fe²⁺ 0,83 Å⁰). KCl và LiCl hoặc KF và KBr giống nhau về mặt hóa học thì lại không có hiện tượng đồng hình. Đó là vì Li⁺ và K⁺ hoặc F⁻ và Br⁻ có kích thước khác nhau nhiều (Li⁺ 0,78, K⁺ 1,33, F⁻ 1,33, Br⁻ 1,96).

Sự xâm nhập của các hạt hòa tan tuy không làm thay đổi kiểu mạng tinh thể dung môi song sẽ làm xô lệch mạng tinh thể ở xung quanh các vị trí chúng chiếm chỗ. Như ta biết không có hai nguyên tố nào có đường kính nguyên tử giống hệt nhau, nên đối với dung dịch rắn thay thế, một trong các điều kiện quan trọng là sự gần giống nhau về kích thước các hạt thay thế đồng hình để đảm bảo cho mạng tinh thể dung môi không bị xô lệch quá mạnh dẫn đến mất ổn định. Sự sai khác này càng nhỏ càng tốt, lớn nhất cũng không thể vượt quá 15%. Trong trường hợp tạo thành dung dịch rắn xen kẽ thì yếu tố kích thước ở đây là hạt hòa tan có khả năng nằm gọn trong hổng trống. Mà các hổng trống đều rất nhỏ, nên dung dịch rắn xen kẽ chỉ hình thành khi các hạt hòa tan có kích thước rất nhỏ.

❷ Điều kiện bên ngoài, đặc biệt là nhiệt độ có ảnh hưởng lớn đến khả năng đồng hình của các chất. ví dụ: NaCl và KCl tạo nên hỗn hợp đồng hình ở nhiệt độ cao nhưng khi hạ nhiệt độ chúng tách rời nhau riêng biệt.

❸ Ảnh hưởng của thành phần anion: Ta thấy rằng Fe²⁺ và Mg²⁺ có thể tạo dãy đồng hình trong cacbonat và một loạt silicat nhưng trong sulfua chúng hoàn toàn không thay thế cho nhau được.

Tinh thể học

④ Ảnh hưởng của kích thước ô mạng cơ sở : Na^+ và Li^+ không thể thay thế đồng hình cho nhau trong những hợp chất đơn giản (như trong clorua) vì kích thước chúng khác nhau xa

$r_{\text{Na}^+} = 0,98 \text{ \AA}^0$; $r_{\text{Li}^+} = 0,68 \text{ \AA}^0$ nhưng cũng chính những ion này lại thay thế cho nhau trong những hợp chất phức tạp như LiMnPO_4 và NaMnPO_4 .

Sự chênh lệch về độ lớn của các ion Na^+ và Li^+ ảnh hưởng đến kích thước ô mạng NaCl và LiCl nhưng không làm cho thông số mạng của 2 phôt phát khác nhau đáng kể

Như vậy sự giống nhau về kích thước của các ion là điều kiện cần nhưng chưa đủ

⑤ **Dạng lực liên kết của các chất** : Trong thay thế đồng hình bản chất dạng liên kết của các chất cũng đóng vai trò đáng kể vì nó xác định kiểu cấu trúc và do đó cả dạng ngoài của tinh thể . Ví dụ : trong hợp chất MgO (periclaz) và ZnO (Zinkit) Mg^{2+} và Zn^{2+} có bán kính khá gần nhau (0,78 và 0,83) , nhưng MgO (periclaz) và ZnO (Zinkit) không có chung cấu trúc và Mg^{2+} , Zn^{2+} không thể thay thế đồng hình cho nhau , vì dạng liên kết trong periclaz là ion , trong Zinkit là cộng hóa trị đồng cực

Trong một số trường hợp không có hiện tượng thay thế đồng hình của các cấu tử nhưng vẫn có thể tạo được dung dịch rắn . Nguyên nhân là trong cấu trúc có những nút mạng bị khuyết và những hạt nguyên tố của những cấu tử khác có thể chiếm những chỗ này để tạo nên dung dịch rắn . Vấn đề này có ý nghĩa rất quan trọng trong thực tế , vì ở tinh thể thực các nguyên tử tại các nút mạng thường hay phân bố lệch so với đối xứng hình học của tinh thể và sự phân bố của chúng cũng không tuân theo 1 qui luật nào thật chặt chẽ .

Một điều đặc trưng nữa của hiện tượng đồng hình là hạt tinh thể của 1 chất đồng hình có thể làm mầm để khơi mào sự kết tinh từ dung dịch chậm đông của 1 chất khác đồng hình với nó .

Chương 4 : Những tính chất vật lý thông thường của tinh thể và mối liên quan giữa chúng với tính chất đối xứng hoặc cấu trúc của tinh thể

4.1 Tính cát khai hay tính dễ tách của tinh thể :

Tính cát khai của tinh thể là khả năng vỡ ra hay tách ra theo các mặt của nó dưới tác dụng của 1 lực cơ học . Tùy theo mức độ dễ tách và độ nhẵn của mặt cát khai người ta phân ra làm 6 loại :

- Cát khai rất hoàn toàn (slida)
- Cát khai hoàn toàn (amfibol)
- Cát khai (pyroxen)
- Cát khai không hoàn toàn (Ôlivin $[\text{Mg,Fe}]_2\text{SiO}_4$)
- Cát khai xấu (granat)
- Không cát khai (Thạch anh)

(Granat : $\text{A}_3\text{B}_2[\text{SiO}_4]_3$; A : Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} ... B : Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+})

Pyroxen : là nhóm khoáng vật quan trọng nhất . Nó là thành phần chính của nhiều loại đá được tạo thành ở nhiệt độ cao . Đó là các silicat có thành phần khác nhau đáng kể như điôpsit , enstatit .

Tinh thể học

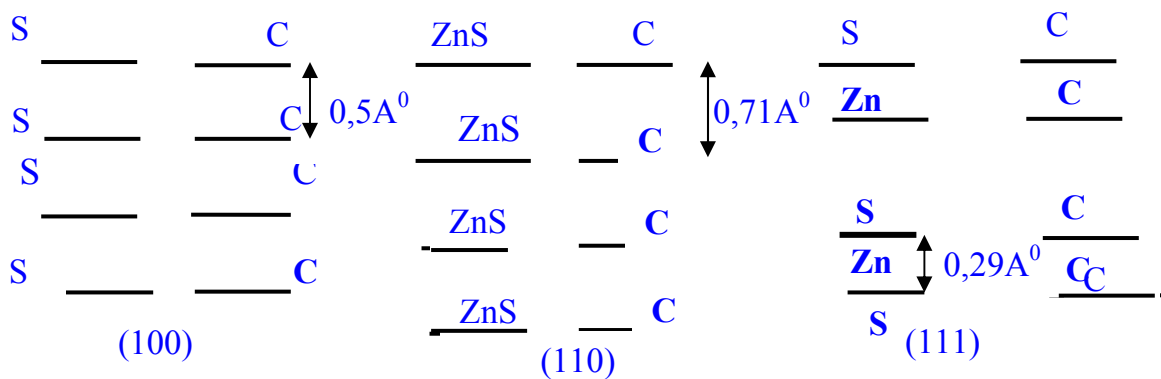
Amfibol : Là nhóm khoáng vật có quan hệ với pyrôxen và có vai trò to lớn trong thành phần đá . Đó là những silicat phức tạp .)

Tinh thể 1 chất có thể chỉ bị tách ra theo 1 mặt như mica , thạch cao ; theo 2 mặt như amfibol , pyrôxen ; theo 3 mặt như halit , canxit . Mức độ cát khai theo những mặt khác nhau có thể khác nhau .

Khả năng cát khai có quan hệ chặt chẽ với đặc điểm của cấu trúc tinh thể . Bravais là người đầu tiên cắt nghĩa hiện tượng này . Phát triển lý thuyết về mạng tinh thể , ông đã giả thiết rằng mặt cát khai thường song song với các mặt mạng có mật độ hạt lớn nhất , vì các mặt mạng này thường cách nhau những khoảng lớn nhất . Ta thấy ở grafit có tính cát khai theo lớp . Tương tự như grafit , những đơn chất có kiểu xếp cầu lục phương với tỉ số 2 thông số $c/a \geq 1,633$ thường có tính cát khai theo mặt (0001).

Để cắt nghĩa tính cát khai một cách trọn vẹn phải lưu ý đến các lực liên kết hóa học trong những tinh thể thực . Vulf là người đầu tiên nhận thấy điều này . Ông đã lấy Sfalerit và kim cương làm ví dụ

Kim cương và sfalerit có cấu trúc mạng lập phương tương tự nhưng chúng cát khai theo những mặt khác nhau .



Sfalerit cát khai theo (110) ; kim cương theo (111) . Ở sfalerit họ mặt {111} chỉ chứa 1 loại ion hoặc Zn^{2+} hoặc S^{2-} cho nên tuy những mặt mạng này cách xa nhau nhưng chúng gắn với nhau bằng lực hút những điện tích trái dấu . Trong khi đó theo {110} mỗi mặt mạng đều chứa đồng thời cả 2 loại ion nên trung hòa điện tích . Các mặt của họ mặt mạng này gắn kết với nhau bằng lực yếu hơn nên cát khai tốt hơn . Tương tự cho kim cương .

Nhờ lý thuyết của Bravais và Vulf mà đôi khi chỉ dựa vào tính cát khai - một hiện tượng cơ học đơn thuần - người ta có thể rút ra những kết luận nhất định về cấu trúc bên trong của một tinh thể

4.2 Độ cứng

Độ cứng của tinh thể là mức độ đề kháng của nó đối với các tác dụng cơ học

Có nhiều phương pháp xác định độ cứng của một tinh thể .

Trong thực tế phương pháp thường dùng nhất là phương pháp xác định gần đúng theo thang Mohs . Đây là phương pháp so sánh tương đối khả năng cào xước lên nhau của mẫu nghiên cứu với mẫu chuẩn của thang Mohs gồm 10 khoáng sau :

Độ cứng	Mẫu chuẩn
1 (2,4)	Tan (silicat manhe hydrôxyt $Mg_3(OH)_2[Si_4O_{10}]$)
2 (36)	Halit NaCl
3 (109)	Canxit $CaCO_3$
4 (189)	Fluorit CaF_2

Tinh thể học

5 (536)	Apatit	$\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$
6 (795)	Octoclaz	$\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$
7 (1120)	Thạch anh	SiO_2
8 (1427)	Tôpa - Silicat nhôm chứa F	$-\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F},\text{OH})_2$
9 (2060)	Côriđon	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
10(10060)	Kim cương	

Khi xác định, người ta dùng vật này cào lên vật kia. Nếu trên bề mặt mẫu nào có vết cào, chứng tỏ vật này mềm hơn vật kia và ngược lại. Thang độ cứng Mohs không chỉ rõ độ cứng tuyệt đối. Ví dụ: Không phải độ cứng 9 là cứng gấp 3 lần độ cứng 3. Nó chỉ có nghĩa là 1 khoáng nào đó có thể vạch được tất cả các khoáng vật xếp dưới nó trong thang độ cứng và ngược lại, sẽ bị các khoáng vật xếp trên nó vạch được. Hai khoáng vật có cùng độ cứng sẽ vạch được lẫn nhau. Ví dụ: Thạch anh vạch được tinh thể X nhưng ortocla không vạch nổi, thì tinh thể X có độ cứng nhỏ hơn 7 và lớn hơn 6 theo thang Mohs. Kết quả thu được không chính xác nhưng đơn giản. Để cho tiện, một số vật quen thuộc dùng giúp người ta xác định độ cứng 1 cách nhanh chóng như sau:

Móng tay có độ cứng : 2,5

Đồng xu bằng đồng : 3 ; Lưỡi dao hoặc kính : 5,5 . Dây thép : 6,5

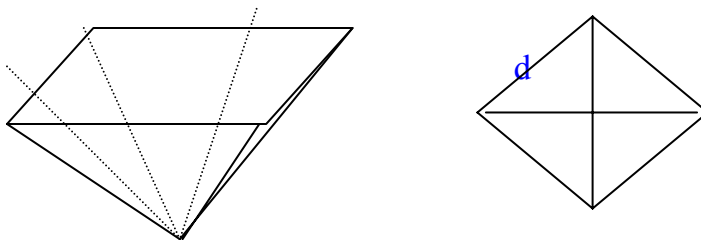
Để xác định độ cứng chính xác người ta dùng các phương pháp khác :

: **Độ cứng Brinen (HB)**: Được xác định khi ép 1 viên bi tiêu chuẩn dưới tải trọng P xác định lên bề mặt vật liệu, sau khi bỏ tải trọng bi sẽ để lại 1 vết lõm với diện tích mặt lõm F.

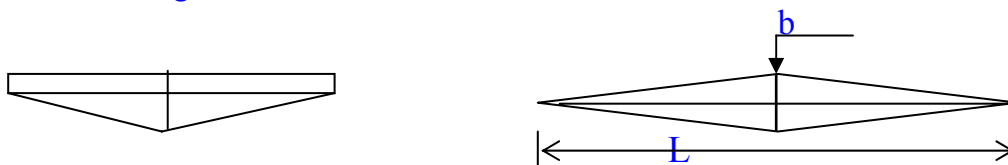
$$HB = \frac{P}{\frac{\pi D}{2}(D - \sqrt{D^2 - d^2})} = \frac{2P}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})} \quad [\text{kG/mm}^2]$$

-Độ cứng Vicke (HV): Dùng mũi nhọn bằng kim cương hình tháp tứ phương ấn xuống bề mặt dưới lực ép P. Độ lớn của đường chéo d của dấu ấn xác định bằng kính hiển vi.

Độ cứng $HV = 2 \sin \frac{\alpha}{2} \frac{P}{d^2}$; $\alpha = 136^\circ$ là góc giữa các mặt tháp.



-Độ cứng Knoop (HK): Cách đo giống như đo Vicke nhưng mũi đâm hình tháp có cấu tạo sao cho vết đo để lại có dạng hình thoi.



$$HK = P/F$$

Tinh thể học

-Độ cứng của tinh thể có tính dị hướng . Trong cùng 1 tinh thể nhưng độ cứng theo những hướng khác nhau thì khác nhau . Ví dụ : Tinh thể disten Al_2SiO_5 . Dọc theo chiều dài tinh thể có độ cứng bằng 4,5 nhưng vuông góc với phương đó cho độ cứng bằng 7 .

-Những mặt có mật độ nguyên tử lớn nhất sẽ có độ cứng lớn nhất (những mặt này cũng là những mặt cắt khai tốt nhất của tinh thể)

-Độ cứng của vật chất còn có quan hệ với tỉ trọng (độ chặt sít nguyên tử) của nó . Khảo sát những biến thể đa hình của 1 chất người ta thấy những biến thể có tỉ trọng lớn sẽ có độ cứng cao .

ví dụ : $CaCO_3 \rightarrow$ Can xit có tỉ trọng 2,72 , độ cứng 3

Aragonit 2,94 4

Đối với các tinh thể khác loại nhau có 2 nguyên nhân chủ yếu dẫn đến độ cứng khác nhau :

-Khi những điều kiện khác như nhau , độ cứng phụ thuộc vào khoảng cách giữa các mặt mạng . Khoảng cách này nhỏ độ cứng lớn .

-Độ cứng tăng cùng với số hóa trị : Ví dụ : dãy NaF , MgO , ScN , TiC có cấu trúc kiểu như nhau (NaCl) . và khoảng cách giữa các mặt mạng tương tự nhau , nhưng các hợp chất từ các ion với hóa trị khác nhau dẫn đến độ cứng khác nhau :

Hợp chất hóa học	NaF	MgO	ScN	TiC
Hóa trị các ion	1	2	3	4
Khoảng cách mạng (100)	2,31	2,1	2,23	2,23
Độ cứng theo Mohs	3,2	6,5	7,8	8,9

4.3 Tính dẫn nhiệt

Để minh họa tính dẫn nhiệt của tinh thể người ta làm nhiều thí nghiệm đơn giản . Lấy 1 tinh thể lập phương , phủ sáp ong lên một mặt của nó rồi châm 1 đầu kim đã được nung nóng (tạo điểm nhiệt) trên mặt tinh thể ., thấy lớp sáp ong xung quanh đầu kim nóng chảy tạo thành 1 vòng tròn . Cũng làm thí nghiệm tương tự với tinh thể các hệ khác , ngoài vòng tròn ra ta sẽ nhận được những đường elip. Những đường này cho ta khái niệm về tốc độ truyền nhiệt trên bề mặt tinh thể .

Tương tự có 1 nguồn nhiệt nằm trong tinh thể , từ điểm đó , nhiệt sẽ truyền ra xung quanh theo đủ mọi hướng . Nếu biểu diễn tốc độ dẫn nhiệt của tinh thể bằng các vectơ , gốc của chúng trùng với điểm nhiệt , thì đầu của chúng làm thành 1 mặt đẳng nhiệt .Như vậy :

-Tinh thể hệ lập phương và các chất vô định hình có mặt đẳng nhiệt dạng hình cầu (a) có nghĩa là tinh thể hệ lập phương đẳng hướng về tính dẫn nhiệt : Nhiệt truyền trong tinh thể mọi hướng đều như nhau .

-Tinh thể hạng trung có mặt đẳng nhiệt dạng elipxoit tròn xoay . Trục chính C (hay trục xoay) trùng trục đối xứng bậc cao trong tinh thể . Hình elipxoit tròn xoay được xác định bằng độ lớn của 2 bán trục : Bán trục C và bán trục ứng với bán kính của tiết diện tròn lớn nhất vuông góc với trục C . Nếu tốc độ dẫn nhiệt của tinh thể lớn nhất theo hướng trục C thì mặt đẳng nhiệt elipxoit tròn xoay có dạng kéo dài theo hướng C và ngược lại hình (b,c) .

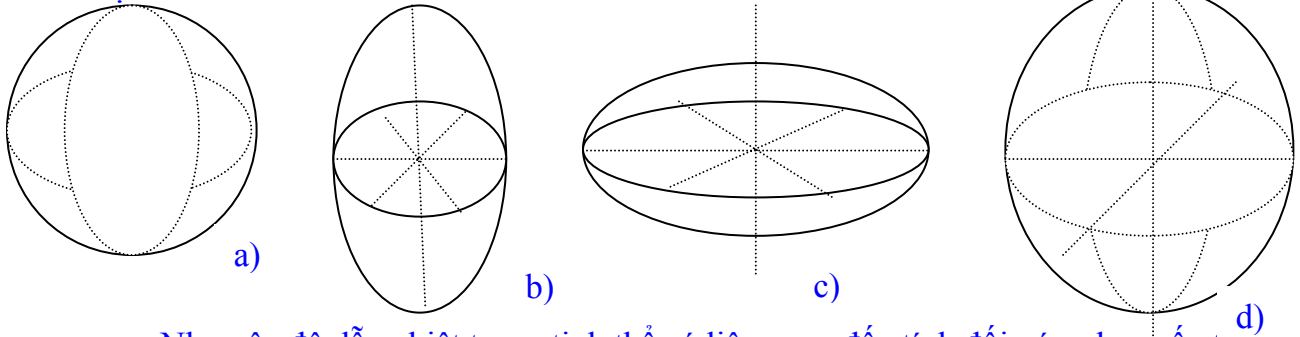
-Tinh thể hạng thấp có mặt đẳng nhiệt hình elipxoit 3 trục không bằng nhau , có 3 bán trục vuông góc với nhau và có độ dài khác nhau (hình d):

+ Tinh thể hệ 3 nghiêng : vị trí của mặt đẳng nhiệt không xác định . Mỗi tinh thể có 1 cách định hướng riêng của mặt elipxoit .

+Tinh thể hệ 1 nghiêng : có 1 bán trục trùng với L_2 , còn 2 bán trục kia nằm trong mặt phẳng vuông góc với bán trục thứ nhất .

+ Tinh thể hệ trục thoi : Mặt elipxoit này hoàn toàn được định hướng . 3 bán trục của nó trùng với 3 phương đơn(tức 3 trục đối xứng bậc 2 của tinh thể) của tinh thể .

Tinh thể học



Như vậy độ dẫn nhiệt trong tinh thể có liên quan đến tính đối xứng hay cấu trúc của tinh thể.

Trong tinh thể, những hướng có độ dẫn nhiệt lớn thường ứng với những hàng mạng có mật độ hạt lớn.

Tính dẫn nhiệt của tinh thể phụ thuộc nhiều vào mức độ sai hỏng trong cấu trúc của chúng. Cấu trúc càng nhiều sai hỏng tinh thể càng kém dẫn nhiệt. Ví dụ Muối ăn thiên nhiên có $\lambda = 0,015 \text{ cal/cm} \cdot \text{s} \cdot ^\circ\text{C}$; muối ăn tổng hợp có $\lambda = 0,021 \text{ cal/cm} \cdot \text{s} \cdot ^\circ\text{C}$. Các dung dịch rắn thường có độ dẫn nhiệt thấp hơn các tinh thể hợp phần.

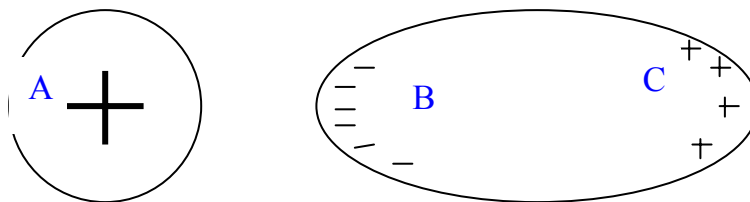
Một vật rắn ở trạng thái vô định hình có độ dẫn nhiệt thấp hơn khi nó ở trạng thái tinh thể. Ví dụ: Thủy tinh thạch anh (SiO_2) có $\lambda = 0,0032 \text{ cal/cm} \cdot \text{s} \cdot ^\circ\text{C}$; tinh thể thạch anh có $\lambda = 0,0325 \text{ cal/cm} \cdot \text{s} \cdot ^\circ\text{C}$. Điều này giúp ta dễ dàng phân biệt thủy tinh thạch anh và tinh thể thạch anh. Cầm ở tay một sẽ nóng lên, một không nóng vì nó truyền nhiệt nhanh vào toàn bộ thể tích tinh thể.

4.4 Tính áp điện, hỏa điện, sắt điện

Trong tinh thể các chất chỉ có tinh thể dạng liên kết kim loại có tính dẫn điện tốt, vì trong cấu trúc của chúng thường xuyên có mặt các điện tử tự do. Những tinh thể đặc trưng bằng dạng liên kết ion và cộng hóa trị thường là những tinh thể cách điện. Tuy nhiên bản chất cách điện của chúng không phải là vĩnh cửu, mà có thể thay đổi dưới tác dụng của bức xạ hồng ngoại, tử ngoại, của áp lực hay của nhiệt độ ...

Tính áp điện, hỏa điện, sắt điện là 3 tính chất điện tương đối quan trọng và mới ở 1 số vật liệu điện môi. Một mặt nó góp phần xác định tính đối xứng của tinh thể, mặt khác nó cho phép sử dụng tinh thể với những hiệu ứng đặc biệt đó để chế tạo những thiết bị đặc biệt trong kỹ thuật

(Điện môi hay chất cách điện khác vật dẫn cơ bản ở chỗ trong điện môi không có các điện tích tự do. Khi đặt 1 thanh điện môi BC trong điện trường của 1 vật mang điện A, nếu thanh điện môi là đồng nhất thì trên các mặt giới hạn BC sẽ xuất hiện những điện tích trái dấu. Nếu thanh điện môi không đồng nhất thì ngay trong lòng thanh điện môi cũng xuất hiện điện tích. Hiện tượng trên điện môi khi đặt trong điện trường có xuất hiện những điện tích được gọi là hiện tượng phân cực điện môi).

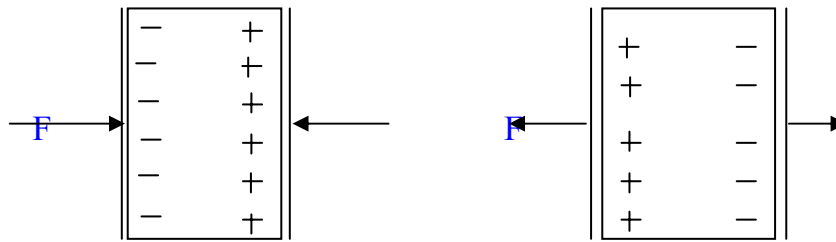


1/ Áp điện: là 1 tính chất khác thường của một vài vật liệu có cấu trúc tinh thể phức tạp và có tính đối xứng thấp như bari titanat (BaTiO_3), bari và chì zirconat (PbZrO_3), amonidihydrophosphat ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) và thạch anh ...

Tính chất này thể hiện: Khi nén hoặc kéo giãn 1 số tinh thể điện môi theo những phương đặc biệt trong tinh thể thì trên các mặt giới hạn của tinh thể có xuất hiện những điện tích trái dấu, tương tự như những điện tích trong hiện tượng phân cực điện môi. Hiện tượng này được gọi là

Tinh thể học

hiện tượng áp điện thuận .Nếu đổi dấu của lực tác dụng , ví dụ từ nén sang kéo hoặc ngược lại thì điện tích xuất hiện trên 2 mặt giới hạn cũng đổi theo . Do có điện tích trái dấu xuất hiện nên giữa 2 mặt giới hạn này có một hiệu điện thế .



Vật liệu áp điện được ứng dụng trong các linh kiện chuyển đổi năng lượng điện thành ứng suất cơ học và ngược lại như đầu ghi âm , micrôphon , máy phát siêu âm , đầu đo ứng suất , đầu thu âm . Trong 1 máy ghi âm , khi đầu kim dịch chuyển theo các rãnh trên 1 đĩa hát , biến thiên của áp suất lên vật liệu áp điện ở trong đầu âm chuyển đổi thành tín hiệu điện và được khuếch đại lên trước khi ra loa .

Ở tinh thể đã nêu trên còn gặp hiện tượng gọi là áp điện nghịch như sau :Nếu ta đặt lên 2 mặt của tinh thể một hiệu điện thế thì nó sẽ bị giãn hoặc nén . Nếu hiệu điện thế này là 1 hiệu điện thế xoay chiều thì bản tinh thể sẽ bị giãn , nén liên tiếp và dao động theo tần số của điện trường xoay chiều . Dao động cơ học của bản tinh thể tạo thành những sóng siêu âm truyền vào trong môi trường xung quanh . Tính chất này được ứng dụng để chế tạo các nguồn phát siêu âm . Các sóng này có thể truyền đi 1 khoảng đáng kể trong nước . Người ta sử dụng hiệu ứng này vào phương tiện thông tin giữa các tàu ngầm .

Nghiên cứu cấu trúc những tinh thể có tính áp điện người ta thấy rằng những tinh thể chứa tâm đối xứng không thể là vật liệu áp điện được . Hiệu ứng áp điện còn phụ thuộc vào nhiều yếu tố khác : Những tinh thể liên kết ion đơn giản như các halogenua không ngâm nước của các kim loại kiềm và kiềm thổ thường không có tính áp điện .Nhưng những tinh thể có chứa cả 2 dạng liên kết ion và đồng hóa trị thường là những vật liệu áp điện mạnh như Sfalerit (ZnS) . Hiệu ứng áp điện thường thấy trong một số muối như clorat , bromat , iodat . Ngày nay người ta đã nghiên cứu được hơn 500 chất áp điện khác nhau nhưng mới chỉ có khoảng 1/10 số đó được đem dùng trong thực tế . Trong đó thạch anh là vật liệu áp điện thường dùng nhất .

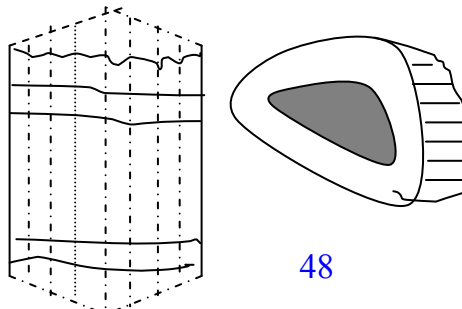
2/ Tính hỏa điện :

Là khả năng dẫn điện của tinh thể không dẫn điện khi bị tác dụng bởi nhiệt độ . Ví dụ : Khi nung nóng tinh thể tuamalin hình trụ thì 2 đầu của nó sẽ tích điện . Các điện cực sẽ đổi dấu cho nhau nếu ta làm lạnh tinh thể .

Hiệu ứng này chỉ phát sinh trong tinh thể theo những hướng hoàn toàn xác định . Đó là những hướng phân cực trùng với phương đơn (là phương được bảo toàn qua bất kỳ phép biến đổi đối xứng có trong tinh thể) của tinh thể và ở tinh thể không chứa tâm đối xứng .

Do hiệu ứng hỏa điện khi xuất hiện có kèm theo sự giãn nở nhiệt của tinh thể nên nó có thể coi là trường hợp đặc biệt của áp điện .

(Tuamalin là 1 loại silicat nhôm có công thức hóa học phức tạp đến nỗi Giôn Ruskin phải nói rằng “ công thức hóa học của nó giống cái đơn thuốc của ông thầy thuốc thời trung cổ hơn là công thức của 1 loại khoáng vật thực sự “).



3/ Tính sắt điện : Đó là tính phân cực tự phát tức là phân cực khi vắng mặt điện trường của chất điện môi . Tương tự như tính sắt từ ở vật liệu có từ tính vĩnh cửu . Trong các vật liệu sắt điện phải tồn tại những lưỡng cực điện vĩnh cửu . Ví dụ : Trong tinh thể $BaTiO_3$ (là chất sắt điện phổ thông nhất) , sự phân cực tự phát là hệ quả của sự sắp xếp vị trí các ion Ba^{2+} , Ti^{4+} , O^{2-} trong ô mạng cơ sở . Các ion Ba^{2+} nằm ở các đỉnh của ô cơ sở mang tính đối xứng tứ phương (Hình lập phương bị giãn nhẹ theo 1 phương). Mô men lưỡng cực sinh ra do sự xô dịch tương đối của các ion O^{2-} và Ti^{4+} ra khỏi vị trí đối xứng của chúng . Các ion O^{2-} nằm thấp xuống phía dưới 1 chút còn ion Ti^{4+} lại dịch lên trên so với tâm điểm của ô mạng cơ sở . Như vậy một mô men lưỡng cực ion vĩnh cửu gắn với 1 ô mạng cơ sở . Tuy nhiên khi nung nóng $BaTiO_3$ lên trên nhiệt độ Curie sắt điện của nó (120^0C) thì ô cơ sở sẽ trở lại khối lập phương và tất cả các ion đều theo đúng vị trí đối xứng trong ô cơ sở lập phương , vật liệu bây giờ có cấu trúc tinh thể kiểu Perôpskit và tính chất sắt điện biến mất . Sự xô dịch tương đối của các ion O^{2-} , Ti^{4+} đều theo cùng 1 hướng cho tất cả mọi ô mạng cơ sở ở trong 1 miền thể tích nhất định của hợp chất. Các chất sắt điện có hằng số điện môi cực kỳ cao ở các tần số điện trường tương đối thấp , ví dụ , ở nhiệt độ phòng hằng số điện môi của $BaTiO_3$ có thể cao tới 5000. Do vậy các tụ điện chế tạo bằng những vật liệu này có kích thước nhỏ hơn rất nhiều so với các tụ điện làm bằng vật liệu điện môi khác .

4.5 Quang tính

Tính chất quang học của tinh thể là do đặc điểm truyền ánh sáng trong môi trường này quyết định . Điều đó lại liên quan đến tính đối xứng của cấu trúc tinh thể .

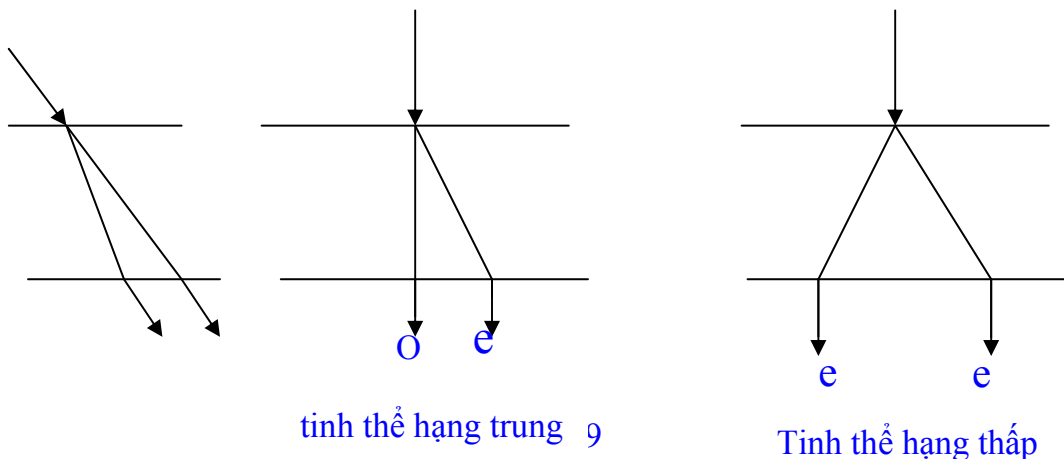
Về tính chất quang học vật rắn được phân làm 2 nhóm lớn : Chất đẳng hướng quang học và chất dị hướng quang học . Tinh thể thuộc hệ lập phương và chất vô định hình thuộc nhóm đẳng hướng quang học . Tinh thể của các hệ lục phương , tứ phương , tam phương , trục thoi , một nghiêng , ba nghiêng đều là dị hướng quang học . Trong môi trường đẳng hướng , sóng ánh sáng truyền đi theo các phương khác nhau với vận tốc như nhau . Trong môi trường dị hướng quang học, tốc độ truyền sóng ánh sáng sẽ khác nhau theo các phương khác nhau .

Khi đi qua mặt phân cách 2 môi trường đẳng hướng quang học ánh sáng bị khúc xạ tuân theo 2 định luật : 1- Tia tới và tia khúc xạ nằm trong cùng một mặt phẳng với pháp tuyến của mặt phân cách 2 môi trường tại điểm tới (điểm phản xạ)

2- Tỉ số của sin góc tới i_1 và góc khúc xạ i_2 là một đại lượng không đổi , không phụ thuộc vào độ lớn của góc tới đối với 2 môi trường đã cho :
$$\frac{\sin i_1}{\sin i_2} = n_{12}$$

Những vật thể đẳng hướng quang học (tinh thể hạng cao , chất vô định hình) chỉ có một đại lượng chiết suất .

Với tinh thể hạng trung và hạng thấp có khác . Một tia sáng chiếu vào chúng , nói chung thường tách thành 2 tia khúc xạ



Hai tia này truyền trong tinh thể với 2 tốc độ khác nhau , cả 2 sóng tương ứng với 2 tia này đều phân cực và có phương dao động vuông góc với nhau và vuông góc với phương truyền sóng .

Như vậy theo mỗi phương truyền cho trước tinh thể sẽ có 2 đại lượng chiết suất ứng với 2 tia khúc xạ . Đây là hiện tượng khúc xạ kép hay hiện tượng lưỡng chiết .Hiện tượng này thể hiện rất rõ ở tinh thể canxit trong suốt . Tốc độ của 2 sóng khúc xạ chênh nhau khá lớn nên ứng với 2 góc khúc xạ lệch khỏi nhau nhiều . Khi nhìn qua tinh thể canxit ta sẽ thấy 1 nét chữ thành 2 .

Sự khác nhau giữa tinh thể hạng trung và hạng thấp :

Ở tinh thể hạng trung có 1 trục quang học , nghĩa là có một phương mà khi ánh sáng truyền theo phương ấy sẽ không bị lưỡng chiết , còn theo các phương khác sẽ bị tách thành 2 tia , một tia thường (tuân theo định luật khúc xạ và phản xạ của Đề các) và một tia bất thường .Trục quang học trùng với trục đối xứng bậc cao nhất của tinh thể

Ở tinh thể hạng thấp có 2 trục quang học , nghĩa là có 2 phương mà khi ánh sáng truyền theo sẽ không bị lưỡng chiết , còn theo các phương khác sẽ bị tách thành 2 tia đều là tia bất thường