

**ĐẠI HỌC SƯ PHẠM
NGUYỄN VĂN ĐÁNG**

Bài giảng
HÓA ĐẠI CƯƠNG 1

**ĐẠI HỌC SƯ PHẠM
NGUYỄN VĂN ĐÁNG**

Bài giảng

**HÓA ĐẠI CƯƠNG 1
(CƠ SỞ LÝ THUYẾT
CẤU TẠO CHẤT)**

ĐÀ NẴNG - 2011

CHƯƠNG 1

MỘT SỐ KHÁI NIỆM và ĐỊNH LUẬT HOÁ HỌC

1.1. CÁC KHÁI NIỆM :

- Từ thế kỷ V trước Công nguyên, người ta đã có ý niệm về nguyên tử : là hạt nhỏ nhất cấu thành nên vật chất.

- Vào cuối thế kỷ thứ XIX nguyên tử đã trở thành một thực tế thực nghiệm. Các nguyên tử có kích thước $\approx 1 \text{ \AA} (10^{-10} \text{ m})$ và có khối lượng vào khoảng 10^{-23} g .

- Cũng vào lúc này (cuối thế kỷ thứ XIX) người ta cũng đã biết nguyên tử có cấu tạo phức tạp - từ các cơ bản khác nhau.

1.1.1. Hạt cơ bản :

1.1.1.1. Electron (điện tử) :

Còn được gọi là negatron, là hạt cơ bản được khám phá đầu tiên.

Electron (e^-) mang một điện tích sơ đẳng : $-1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Coulomb}$

Và có khối lượng : $m_{e^-} = 0,91 \cdot 10^{-27} \text{ g} = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg} (=1/1837 \text{ đvC})$

1.1.1.2. Proton : Là hạt nhân nguyên tử H nhẹ (H^+), ký hiệu ${}_1^1p$ có :

- Khối lượng : $m_p = 1,672 \cdot 10^{-24} \text{ g} (=1,00728 \text{ đvC})$

- Mang điện tích dương sơ đẳng : $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ hay $+1$

1.1.1.3. Neutron (n) : ${}_0^1n$

- Khối lượng : $m_n = 1,675 \cdot 10^{-24} \text{ g} \approx m_p (=1,00867 \text{ đvC})$

- Không mang điện tích.

Ngoài ra còn có các hạt : positron : ${}_1^0e$; antiproton : ${}_{-1}^1p$; neutrino : ${}_0^0\nu$; photon : ${}_0^0\gamma$

1.1.2. Nguyên tử :

Từ 1807, Dalton cho rằng : Nguyên tử là hạt nhỏ nhất cấu tạo nên các chất, không thể chia nhỏ hơn nữa bằng các phản ứng hoá học.

Phân biệt nguyên tử và nguyên tố : Nguyên tố là tập hợp các nguyên tử có cùng điện tích hạt nhân, do vậy :

- Đặc trưng của nguyên tử là điện tích hạt nhân Z và khối lượng nguyên tử A

- Đặc trưng của nguyên tố là điện tích hạt nhân Z

Vì vậy mọi nguyên tử có khối lượng m và kích thước (đường kính d) khác nhau.

Về mặt cấu tạo, nguyên tử gồm 2 phần : nhân và lớp vỏ nguyên tử - các electron, nhân ở giữa, các electron ở chung quanh, trong nhân có nhiều phần tử nhỏ khác nhau.

Nguyên tử có kích thước và khối lượng rất nhỏ.

Nguyên tử hydro có $m_H = 1,67 \cdot 10^{-24} \text{ g}$ có $d_H \approx 1 \text{ \AA}$

1.1.3. Phân tử, chất :

Giả thiết về phân tử được Avogadro đưa ra vào năm 1811 :

Phân tử là phần tử nhỏ nhất của chất, có khả năng tồn tại độc lập, còn giữ nguyên tính chất hoá học của chất.

Chú ý : Giữ nguyên tính chất hoá học chứ không phải tính chất vật lý, phân tử không có tính chất vật lý.

Chất được đặc trưng bởi hai tính chất quan trọng là đồng nhất và có thành phần cố định. Vậy gỗ, bê tông, ... không phải là chất vì nó là hỗn hợp của nhiều cấu tử khác nhau. Còn nước đường, rượu, bia, ... cũng không phải là chất vì thành phần của nó có thể thay đổi chứ không cố định.

Chất được tạo nên từ phân tử - vì phân tử là phần tử đại diện của chất : chất còn chia ra làm 2 loại là đơn chất và hợp chất.

Đơn chất : là chất được tạo từ một nguyên tố như H_2, O_2, \dots

Hợp chất : là chất được tạo từ ít nhất hai nguyên tố như $H_2O, HCl, CH_3CHO, \dots$

1.1.4. Đơn vị đo trong hoá học :

1.1.4.1. Đơn vị đo khối lượng :

+ **Đơn vị cacbon** : Hiện nay thường gọi là đơn vị khối lượng nguyên tử.

Vì các hạt vi mô có khối lượng quá bé nên để tiện dụng người ta quy ước đơn vị nguyên tử (u) bằng 1/12 khối lượng của một nguyên tử ^{12}C

$$u = \frac{1}{12} m_{\text{C}} = \frac{1}{12} \cdot \frac{12\text{g}}{N} = 1,66056 \cdot 10^{-24}\text{g} \quad (\text{Với } N \text{ là số Avogadro, bằng } 6,022 \cdot 10^{23} \text{ hạt})$$

+ **Nguyên tử khối** : là khối lượng nguyên tử tương đối của nguyên tố nào đó so với (gấp bao nhiêu lần) đơn vị khối lượng nguyên tử. Vì vậy nó không có đơn vị.

Ví dụ : nguyên tử khối của H : 1,0079 (u) ; của C : 12 (u)

+ **Phân tử khối** : là khối lượng phân tử tương đối, vì vậy tương tự như nguyên tử khối.

Ví dụ : phân tử khối của H_2 là $1,0079 \times 2 = 2,0158$ (u)

+ **Mol** : là lượng chất chứa $6,022 \cdot 10^{23}$ (= N) hạt vi mô, vì vậy để chỉ rõ loại hạt vi mô người ta nói mol nguyên tử, mol phân tử, mol ion.

+ **Khối lượng mol** : khối lượng của 1 mol : về trị số đúng bằng nguyên tử khối (hay phân tử khối) còn đơn vị là g/mol (ký hiệu M).

$$\text{Vì vậy số mol : } n = \frac{m}{M} \quad (\text{số mol nguyên tử, phân tử, ion,....})$$

+ **Đương lượng** : khi nghiên cứu các khối lượng đã kết hợp với nhau của các nguyên tố trong nhiều hợp chất hoá học. Dalton nhận thấy các nguyên tố kết hợp với nhau theo những khối lượng nhất định, chứ không phải tùy ý.

Ví dụ : H_2O được tạo thành từ 16 phần khối lượng của Oxi và 2 phần khối lượng của Hidro trong các phản ứng hoá học. Dalton gọi các phần khối lượng tương đương với nhau là đương lượng. Ngày nay qua thuật ngữ mol tiện dụng, có thể nói 1 mol nguyên tử O tương đương với 2 mol nguyên tử H (hay 1/2 mol nguyên tử O tương đương với 1 mol nguyên tử H). Nên người ta phát biểu :

* Đương lượng của một nguyên tố là lượng nguyên tố đó có thể kết hợp hoặc thay thế một mol nguyên tử H trong phản ứng hoá học.

Ví dụ : trong HCl, NH_3 , CH_4 đương lượng của các nguyên tố Cl, N, C lần lượt là : 1 mol nguyên tử Cl, 1/3 mol nguyên tử N và 1/4 mol nguyên tử C.

* Mol đương lượng : là khối lượng của 1 đương lượng nguyên tố (ký hiệu Đ).

Như ví dụ trên, mol đương lượng của Cl, N và C lần lượt là : 35,5 g/mol ; 14/3 g/mol và 12/4 = 3 g/mol (Thuật ngữ này tương tự khối lượng mol)

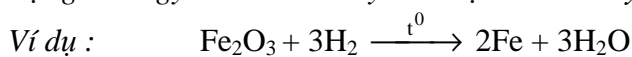
* Số mol đương lượng : cũng tương tự như số mol chất.

$$\text{Vì vậy số mol đương lượng : } n_{\text{Đ}} = \frac{m}{\text{Đ}}$$

Do đó nếu gọi n là hoá trị của nguyên tố đó thể hiện cụ thể trong một phản ứng nào đó thì ta luôn có : $\text{Đ} = \frac{M}{n}$ (Với M là khối lượng mol nguyên tố đó)

Khái niệm đương lượng, mol đương lượng, số mol đương lượng còn được áp dụng cho cả hợp chất :

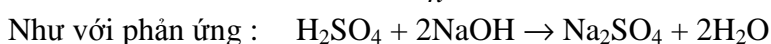
- Đương lượng của 1 hợp chất là lượng chất đó tương tác (hay thay thế) vừa đủ với 1 đương lượng của nguyên tử hidro hay của một chất bất kỳ.



Đương lượng của Fe_2O_3 bằng 1/6 mol phân tử Fe_2O_3 .

$$\text{Mol đương lượng của } \text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{160}{6} \text{ (g.mol}^{-1}\text{)}$$

* Với hợp chất ta vẫn có : $\text{Đ} = \frac{M}{n}$ (với n là hóa trị, nó phụ thuộc vào từng phản ứng.)



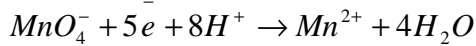
Trong phản ứng này ta thấy H_2SO_4 trao đổi (hoặc thay thế) 2 nguyên tử H.

Vậy mol đương lượng của H_2SO_4 trong phản ứng này : $\bar{D} = \frac{98}{2} = 49 \text{ (g.mol}^{-1}\text{)}$

Trong khi phản ứng : $H_2SO_4 + NaOH \rightarrow NaHSO_4 + H_2O$

Thì mol đương lượng của H_2SO_4 trong phản ứng này : $\bar{D} = \frac{98}{1} = 98 \text{ (g.mol}^{-1}\text{)}$

Với phản ứng oxi hóa khử : $2KMnO_4 + 5SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4$
thì $KMnO_4$ có hóa trị 5 vì trong phản ứng này mỗi phân tử $KMnO_4$ đã trao đổi 5 electron :



Vậy đối với phản ứng trao đổi hay trung hoà thì hoá trị n chính là tổng số đơn vị điện tích mà các chất trao đổi với nhau.

Còn đối với phản ứng oxi hoá khử thì hoá trị n chính là số electron mà một phân tử (nguyên tử) trao đổi trong phản ứng hoá học.

1.1.4.2. Đơn vị đo năng lượng, công :

Hệ đơn vị hợp pháp và thông dụng hiện nay là hệ SI. Từ các đơn vị cơ sở :

Chiều dài : m
Khối lượng : kg
Thời gian (giây) : s
Nhiệt độ : K
Lượng chất : mol
Cường độ dòng điện : A

Từ đó : $F = m \cdot \gamma \Rightarrow$ đơn vị của lực F : kg.m.s^{-2}

Công : $A = F \cdot s \Rightarrow$ đơn vị của công A : $\text{kg.m}^2.\text{s}^{-2} = \text{J (Joule)}$

Mà công, nhiệt lượng, đều thuộc về năng lượng nên đơn vị quốc tế SI của công, nhiệt lượng, năng lượng đều là J.

Do tính chất lịch sử, người ta còn dùng một số đơn vị phi SI :

erg = 10^{-7} J ; calor (cal) = 4,184 J
watt. giờ Wh = 3600 J ; eV = $1,602 \cdot 10^{-19}$ J

Người ta quy ước :
- Khi hệ toả nhiệt : $Q < 0$
- Khi hệ thu nhiệt : $Q > 0$

Mà khi hệ thu nhiệt thì sinh công nên khi sinh công $A < 0$, nhận công $A > 0$

Và áp suất $p = \frac{F}{s}$ có đơn vị : $\text{kg} \cdot \frac{1}{\text{s}^2} \cdot \frac{1}{\text{m}^2}$ là $\frac{\text{kg}}{\text{m.s}^2} = \frac{N}{\text{m}^2} = \text{Pa (Pascal)}$

$1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$; $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} \approx 1 \text{ atm}$; $1 \text{ mmHg} = \frac{1}{760} \text{ atm}$

1.1.4.3. Hệ thức Einstein về quan hệ giữa khối lượng và năng lượng

Khối lượng m và năng lượng E là những thuộc tính của vật chất. Nó có thể chuyển hoá lẫn nhau theo hệ thức : $E = m \cdot c^2$

(c : vận tốc ánh sáng trong chân không $\approx 2,9979 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ thường làm tròn là $3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$)

Từ hệ thức này ($E = m \cdot c^2$), nếu nói một cách nghiêm ngặt thì định luật Bảo toàn khối lượng không còn chính xác, vì khi một phản ứng xảy ra thì luôn kèm theo sự trao đổi năng lượng với môi trường ngoài, khi đó khối lượng chất sẽ thay đổi một lượng là $\Delta m = \frac{E}{c^2}$

Nhưng vì c quá lớn, nên khi có sự trao đổi năng lượng E rất lớn mới thấy sự biến đổi của khối lượng m . Trong các phản ứng hoá học, sự thu phát năng lượng E rất nhỏ nên sự biến thiên về khối lượng m không thể quan sát bằng thực nghiệm. Vì vậy hiện nay định luật Bảo toàn khối lượng vẫn còn hiệu lực trong các phản ứng hoá học.

Nhưng vì c quá lớn, nên khi có sự trao đổi năng lượng E rất lớn mới thấy sự biến đổi của khối lượng m . Trong các phản ứng hoá học, sự thu phát năng lượng E rất nhỏ nên sự biến thiên về khối lượng m không thể quan sát bằng thực nghiệm. Vì vậy hiện nay định luật Bảo toàn khối lượng vẫn còn hiệu lực trong các phản ứng hoá học.

1.2. CÁC ĐỊNH LUẬT CƠ BẢN CỦA HOÁ HỌC :

1.2.1. Định luật bảo toàn khối lượng :

Những phép tính định lượng của hoá học là dựa trên định luật này.

Định luật này do các nhà Bác học Lomonoxop (1756) và Lavoisier (1789) phát hiện một cách độc lập với nhau - nhờ thí nghiệm nung kim loại trong bình kín và cân đo bình trước và sau phản ứng, thấy rằng khối lượng không đổi trước và sau phản ứng.

Nội dung của định luật được phát biểu :

Khối lượng của các chất tham gia phản ứng bằng khối lượng các chất tạo thành sau phản ứng.

Định luật này đúng với các phản ứng hoá học, nhưng là giới hạn của phản ứng hạt nhân, do sự chuyển hoá vật chất thành năng lượng từ công thức Einstein : $E = mc^2$ đã đề cập từ phần trước.

Bảo toàn nguyên tố - một tên gọi khác cũng của định luật bảo toàn khối lượng do Lavoisier tìm ra, có thể phát biểu : *Khối lượng của nguyên tố trong các phản ứng luôn được bảo toàn.* Khi giải toán hóa, người ta thường dùng : *số mol nguyên tử được bảo toàn trong phản ứng hóa học.*

Thí dụ : Đốt cháy một chất hữu cơ X cần a mol O_2 thu được b mol CO_2 và c mol H_2O . Xác định công thức đơn giản của X.

Giải : Bảo toàn nguyên tố : $n_C = n_{CO_2} = b$; $n_H = 2n_{H_2O} = 2c$. Cũng bảo toàn nguyên tố (nguyên tố O) : $n_{O(X)} + n_{O(O_2)} = n_{O(CO_2)} + n_{O(H_2O)} \Rightarrow n_{O(X)} + 2a = 2b + c \Rightarrow n_{O(X)} = 2b + c - 2a$.

$n_C : n_H : n_O = b : 2c : (2b + c - 2a) \Rightarrow$ Công thức đơn giản của X

1.2.2. Định luật thành phần không đổi :

Ví dụ : 18g nước được tạo thành từ 2g hidro (lấy tròn) và 16g oxi.

Dù nước được điều chế theo bất cứ cách gì (tổng hợp từ H_2 và O_2 , hay bất kỳ cách nào khác) và bất kỳ ta điều chế ở nơi chốn nào thì thành phần định tính và định lượng ($m_H : m_O = 1 : 8$) vẫn không đổi.

Ngày nay ta xem đây là điều hiển nhiên nhưng các nhà bác học đã bỏ rất nhiều công sức, mảy mò theo dõi bằng rất nhiều thực nghiệm (dĩ nhiên các định luật đều từ thực nghiệm mà ra). Định luật này là do Proust tìm ra vào năm 1799 : *Mỗi một hợp chất hoá học đều có thành phần định tính và định lượng không đổi mà không phụ thuộc vào cách điều chế chất đó.*

Nếu khảo sát một cách nghiêm ngặt thì định luật này cũng bị vi phạm nếu thành phần đồng vị của chất thay đổi. Như H_2O khác D_2O (vì có thể tại thời điểm này, tại địa điểm khác thành phần đồng vị có thể khác nhau, dẫn đến thành phần khối lượng khác nhau).

Do vậy để chính xác hơn ta nên phát biểu : *Mỗi một hợp chất hoá học đều có thành phần định tính và định lượng không đổi mà không phụ thuộc vào cách điều chế chất đó nếu thành phần đồng vị của các chất tham gia phản ứng không đổi.*

Trong những phản ứng thông thường ta thường bỏ qua sự sai biệt nhỏ này.

1.2.3 Định luật tỉ lệ bội :

Khi khảo sát về các nguyên tố phản ứng với nhau có thể tạo thành nhiều sản phẩm khác nhau, Dalton đã đưa ra định luật này (1803) :

Nếu hai nguyên tố tạo thành với nhau nhiều hợp chất hoá học, thì những khối lượng của nguyên tố này để kết hợp với cùng khối lượng của nguyên tố kia trong các hợp chất đó tỉ lệ với nhau như những số nguyên nhỏ.

Dalton cũng là người có nhiều đóng góp cho thuyết nguyên tử, cũng như định luật đương lượng.

Ví dụ : Trong oxit cacbon : 12g C kết hợp với 16g oxi, tỉ lệ $m_C : m_O = 3 : 8$; còn trong cacbonic : thì cứ 12g C kết hợp với 32g oxi, tỉ lệ : $m_C : m_O = 3 : 8$

Ta thấy số phần khối lượng oxi kết hợp với cùng một phần khối lượng C trong hai chất ấy (oxit cacbon và cacbonic) tỉ lệ 1 : 2.

Cũng như trong axit hipocloro, axit cloro, axit cloric, axit percloric : số phần khối lượng của oxi kết hợp với cùng một phần khối lượng của H (hay của Cl) trong 4 hợp chất ấy lần lượt theo tỉ lệ : 1 : 2 : 3 : 4

Định luật này cũng bị vi phạm khi xét đến những hidrocacbon mạch dài.

Ví dụ : $C_{20}H_{42}$ với $C_{21}H_{44}$ chẳng hạn, ta thấy 2 hợp chất này vẫn tỉ lệ với nhau, nhưng không phải là số nguyên nhỏ.

1.2.4. Định luật Gay Lussac và định luật Avogadro :

Gay - Lussac là người đầu tiên nghiên cứu định lượng về phản ứng giữa các chất khí, ông nhận thấy thể tích các chất khí tham gia phản ứng (ở cùng điều kiện nhiệt độ, áp suất) và các chất khí tạo thành luôn tỉ lệ với nhau.

Như phản ứng giữa hidro và clo để cho khí clorua hidro : cứ một thể tích hidro phản ứng vừa đủ với một thể tích clo cho 2 thể tích clorua hidro....

Ông quy kết : *các thể tích các chất khí tham gia phản ứng tỉ lệ với nhau và tỉ lệ với các thể tích khí của các sản phẩm khí tạo thành như những số nguyên nhỏ.*

Avogadro sau khi quan sát các phản ứng khí đã đưa ra định luật : *Ở cùng điều kiện (nhiệt độ, áp suất) như nhau những thể tích bằng nhau của mọi chất khí đều chứa cùng một số phân tử.* (1811)

Định luật của Avogadro đã đưa đến một số hậu quả :

- Ông đã đưa ra khái niệm phân tử (là phần tử nhỏ nhất của chất). Ngoài ra ông còn nhấn mạnh : phân tử của đơn chất không đồng nhất với nguyên tử mà thường gồm một số nguyên tử.

- Số nguyên tử được bảo toàn.

- Và trên cơ sở đó, người ta giả thiết rằng với các chất khí phân tử gồm 2 nguyên tử.

Dựa vào đó có thể giải thích dễ dàng định luật tỉ số thể tích (Gay -Lussac)

Cũng từ định luật Avogadro kết hợp với định nghĩa về mol ta có thể nói : Một mol của bất kỳ chất khí nào cũng đều chiếm cùng một thể tích khí, khi nó cùng điều kiện nhiệt độ, áp suất. Và bằng cách cân 1 lít của bất kỳ chất khí nào ở điều kiện tiêu chuẩn (1atm, 0°C), mà người ta đã biết được khối lượng mol của nó. Từ đó dễ dàng suy ra : *1 mol của bất kỳ chất khí nào ở điều kiện tiêu chuẩn cũng chiếm một thể tích là 22,4 lít.*

1.2.5. Định luật đương lượng :

Từ định nghĩa của đương lượng ta thấy : 1 đương lượng chất này tác dụng vừa đủ với 1 đương lượng chất khác, hay n đương lượng chất này tác dụng vừa đủ với n đương lượng chất khác.

Dalton đưa ra định luật : *Các chất tác dụng với nhau theo những khối lượng tỉ lệ với đương lượng của chúng.*

Vậy nếu m_A gam chất A tác dụng vừa đủ với m_B gam chất B và nếu trong m_A gam chất A có n đương lượng chất A thì trong m_B gam chất B cũng có n đương lượng chất B. Nếu ta ký hiệu D_A và D_B lần lượt là mol đương lượng chất A và B.

Ta đã có : $m_A = n.D_A$ và $m_B = n.D_B$; suy ra : $\frac{D_A}{D_B} = \frac{m_A}{m_B}$

* Ví dụ :

- Hòa tan 16,86g kim loại cần 14,7g axit. Tính mol đương lượng của kim loại D_{KL} biết mol đương lượng của axit $D_{axit} = 49$

Giải : Từ $\frac{D_A}{D_B} = \frac{m_A}{m_B}$ suy ra $D_{KL} = 49 \cdot \frac{16,86}{14,7}$

- Xác định mol đương lượng của kim loại D_M biết MCl_3 chứa 28,2 % kim loại M và $D_{Cl} = 35,5$.

Giải : Từ $\frac{D_A}{D_B} = \frac{m_A}{m_B}$ suy ra $D_M = 35,5 \cdot \frac{28,2}{100 - 28,2}$

1.3. CÁC PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH KHỐI LƯỢNG PHÂN TỬ - NGUYÊN TỬ

1.3.1. Xác định khối lượng phân tử các chất khí và chất dễ bay hơi

Chúng ta có 2 cách, nhưng cả hai đều dựa trên định luật Avogadro :

1.3.1.1. Theo tỉ khối : Theo phương pháp này để xác định khối lượng phân tử M của chất khí cần xác định, dựa vào khối lượng phân tử M của chất đã biết. Nếu gọi chất chưa biết khối lượng mol là X, chất đã biết khối lượng mol là A. Trong cùng điều kiện nhiệt độ, áp suất, các thể tích bằng nhau của 2 chất khí có khối lượng là m_X và m_A và có khối lượng mol là

M_X và M_A . Theo Avogadro : $\frac{m_X}{M_X} = \frac{m_A}{M_A}$ hay $\frac{m_X}{m_A} = \frac{M_X}{M_A}$. Tỉ lệ khối lượng $\frac{m_X}{m_A}$ (ở cùng điều kiện nhiệt độ, áp suất) gọi là tỉ khối của chất khí X so với chất khí A - thường ký hiệu là $d_{X/A}$. Vậy $d_{X/A} = \frac{M_X}{M_A}$. Như vậy nếu biết $d_{X/A}$ và M_A ta xác định được M_X .

Xác định M_A và $d_{X/A}$ bằng cách là :

- M_A : chọn chất nào đã biết khối lượng mol, thông thường là H_2 ($M_{H_2} = 2$) hoặc không khí ($M_{KK} \approx 29$).

- $d_{X/A}$: cân 2 thể tích bằng nhau (ở cùng điều kiện) của chất khí X và khí A được m_X và m_A suy ra $d_{X/A} = \frac{m_X}{m_A}$

1.3.1.2.Theo thể tích mol :

Theo hệ quả của định luật Avogadro : Một mol của bất kỳ chất khí nào ở điều kiện tiêu chuẩn cũng chiếm 1 thể tích là : 22,4 lít. Như vậy cân V_0 lít khí cần xác định M ở điều kiện tiêu chuẩn được khối lượng m, suy ra $M = \frac{22,4m}{V_0}$

Hoặc xác định V lít khí ở điều kiện bất kỳ (dĩ nhiên phải biết áp suất p và nhiệt độ T lúc ấy) là m (g). Rồi nhờ vào phương trình trạng thái khí : $p.V = n.R.T = \frac{m}{M} . R.T$

Suy ra M (cần nhớ phương trình khí lý tưởng chỉ đúng khi áp suất p nhỏ).

1.3.2.Xác định khối lượng nguyên tử

1.3.2.1.Phương pháp Kannizzaro (1858) :

Phương pháp này tiến hành theo 3 bước :

- *Bước 1* : Xác định khối lượng phân tử các chất khí hoặc các chất dễ bay hơi có chứa nguyên tố cần xác định càng nhiều càng tốt (nhờ phương pháp xác định khối lượng phân tử ở phần 1.3.1).

- *Bước 2* : Bằng phương pháp phân tích (thực nghiệm), xác định hàm lượng của nguyên tố đó trong các phân tử của hợp chất đã xác định ở bước 1.

- *Bước 3* : Dựa vào các số liệu ở bước 1 và 2, xác định khối lượng của nguyên tố cần tìm trong từng hợp chất, con số nhỏ nhất (chính xác hơn là ước số chung lớn nhất) trong các con số nhận được chính là khối lượng nguyên tố cần tìm.

Ví dụ : Xác định khối lượng nguyên tử của C

Hợp chất	Bước 1 (Khối lượng phân tử)	Bước 2 (Hàm lượng nguyên tố (%))	Bước 3 (Khối lượng của nguyên tố trong 1 phân tử)
Cacbon dioxit	44	27,27	12
Cacbon (II) oxit	28	42,86	12
Axetilen	26	92,31	24
Benzen	78	92,31	72
Dietyl ete	74	64,86	48
Axeton	58	62,07	36

Như vậy khối lượng của nguyên tử C phải là : 12.

Phương pháp này chỉ cho phép xác định khối lượng nguyên tử mà các hợp chất của nó phải ở thể khí hoặc dễ bay hơi.

Còn các nguyên tố không tạo được các hợp chất khí (hoặc dễ bay hơi) thì phải dùng phương pháp khác như sau đây.

1.3.2.2. Phương pháp Dulong - Petit (1819)

Khi xác định nhiệt dung của các kim loại khác nhau hai ông nhận thấy rằng tích số của nhiệt dung riêng của đơn chất với khối lượng mol nguyên tử của nguyên tố đó nằm trong khoảng từ 20 - 29 J.mol⁻¹.K⁻¹, tức trung bình vào khoảng 26 J.mol⁻¹.K⁻¹.

Tích này : c.M = C gọi là nhiệt dung nguyên tử, đó là lượng nhiệt cần thiết để đun nóng 1 mol nguyên tử lên 1^o.

Như vậy để xác định khối lượng nguyên tử của các kim loại một cách gần đúng ta cần xác định nhiệt dung riêng c.

Ta có : $Q = m.c (T_2 - T_1)$.

Đo lượng nhiệt trao đổi Q của m (g) kim loại (cần xác định M) để kim loại đó từ nhiệt độ T₁ đến nhiệt độ T₂ ta suy ra được c. Suy ra khối lượng M_{KL} (gần đúng) = $\frac{26}{c}$

Ví dụ : Để xác định khối lượng nguyên tử chính xác của nguyên tố X, người ta làm các thí nghiệm sau :

+ Bằng phương pháp phân tích, người ta nhận thấy trong một loại oxit của X có chứa 68,4% (theo khối lượng) chất X.

+ Bằng phương pháp đo nhiệt lượng, người ta nhận thấy khi nung 10g chất X này từ 25^oC lên 30^oC thì cần một nhiệt lượng là 23 J.

Giải : Từ định luật đương lượng : $\frac{D_X}{D_O} = \frac{m_X}{m_O}$ suy ra $D_X = D_O \cdot \frac{68,4}{100 - 68,4}$

Suy ra $D_X = 17,316$.

Từ $Q = m.c (T_2 - T_1) \Leftrightarrow 23 = 10.c. (30 - 25)$ suy ra $c = 0,46$

Vậy khối lượng nguyên tử (KLNT) gần đúng (gđ) của X là :

$A_X (gđ) = \frac{26}{0,46} = 56,52$. Suy ra tỉ số : $\frac{KLNT}{D_X} = \frac{56,52}{17,316} = 3,264$.

Vậy hoá trị của X trong phản ứng với oxi là : 3

Suy ra khối lượng nguyên tử chính xác của X : $17,316.3 = 51,948$ g/mol.

1.3.2.3. Phương pháp khối phổ (MS) :

Hiện nay phương pháp này là phương pháp có độ tin cậy cao và nhanh chóng nhất.

Nguyên tắc : Cho kim loại muốn xác định KLNT vào buồng ion hoá, các ion dương tạo thành được đưa qua bộ phận chọn lọc sao cho những ion (+) có tốc độ giống nhau vẫn tiếp tục hoạt động. Khi đó các ion (+) này được tăng tốc bằng điện trường rồi cuối cùng đi qua từ trường. Dưới ảnh hưởng của từ trường, dòng ion (+) này chuyển động theo đường cong. Và khi biết được bán kính của đường cong, người ta sẽ xác định được khối lượng nguyên tử theo công

thức : $A = K.n.e.r^2 \cdot \frac{H^2}{V}h$

Với : K : hằng số ; n : số e bị tách ra khỏi nguyên tử khi bị ion hoá.

e : điện tích electron ; r : bán kính đường cong

H : cường độ từ trường ; V : hiệu thế từ trường.

Phương pháp này xác định được khối lượng các đồng vị.

BÀI TẬP

- 1) Dùng định luật đương lượng để giải các bài sau :
 - a) Oxit của một nguyên tố hoá trị 5 chứa 43,67% nguyên tố đó. Tính khối lượng nguyên tử của nguyên tố đó.
 - b) Xác định hoá trị của một kim loại. Biết khối lượng nguyên tử của kim loại bằng 204,4 và clorua của kim loại đó chứa 14,8% clor.
 - c) Từ 5,7g sulfat kim loại ta điều chế 2,6g hidroxit kim loại đó. Tính mol đương lượng kim loại đó.
- 2) Cho 220ml dung dịch HNO₃ tác dụng với 5g hỗn hợp Zn và Al. Phản ứng giải phóng ra 0,896 lít (đktc) hỗn hợp khí gồm NO và N₂O. Hỗn hợp khí đó có tỉ khối hơi so với H₂ là 16,75. Sau khi kết thúc phản ứng, đem lọc thu được 2,013g kim loại. Hỏi sau khi cô cạn cẩn thận dung dịch A thì thu được bao nhiêu gam muối khan ? Tính nồng độ HNO₃ trong dung dịch ban đầu.
- 3) Cân bằng các phương trình phản ứng sau theo phương pháp đại số :
 - a) $Fe_3O_4 + Cl_2 + H_2SO_4 \rightarrow HCl + \dots$
 - b) $Fe + KNO_3 \rightarrow Fe_2O_3 + N_2 + K_2O$
 - c) $Al + Fe_3O_4 \rightarrow Al_2O_3 + Fe$
 - d) $FeO + HNO_3 \rightarrow Fe(NO_3)_3 + NO + \dots$
- 4) Bổ túc và cân bằng các phương trình phản ứng sau theo phương pháp ion- electron :
 - a) $NaBr + NaBrO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Br_2 + Na_2SO_4 + \dots$
 - b) $K_2Cr_2O_7 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + \dots$
 - c) $Mg + NO_3^- + H^+ \rightarrow N_2 + Mg^{2+} + \dots$
 - d) $MnO_4^- + H_2C_2O_4 + H^+ \rightarrow Mn^{2+} + CO_2 + \dots$
 - e) $FeS_2 + H^+ + NO_3^- \rightarrow Fe^{3+} + SO_4^{2-} + NO_2 + \dots$
 - f) $MnO_4^- + C_6H_{12}O_6 \rightarrow Mn^{2+} + CO_2 + \dots$
 - g) $Fe_xO_y + SO_4^{2-} + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + SO_2 + \dots$
 - h) $As_2S_3 + HNO_3 \rightarrow H_3AsO_4 + NO_2 + \dots$
- 5) Đốt cháy 5,6g bột sắt nung đỏ trong bình oxi thu được 7,36g hỗn hợp A gồm Fe₂O₃, Fe₃O₄ và một phần Fe còn lại. Hoà tan hoàn toàn hỗn hợp A bằng dung dịch HNO₃ thu được V lít hỗn hợp khí B gồm NO₂ và NO có tỉ khối so với H₂ bằng 19.
 - a) Tính thể tích V (đktc).
 - b) Cho một bình kín dung tích không đổi 4 lít chứa 640ml nước (d = 1g/ml) và không khí (đktc) (80% N₂ và 20% O₂ về thể tích). Bơm tất cả khí B vào bình và lắc kĩ bình tới khi phản ứng xảy ra hoàn toàn ta thu được dung dịch X ở trong bình. Giả sử áp suất hơi nước ở trong bình không đáng kể. Tính nồng độ % của dung dịch X
- 6) A là hỗn hợp 3 hydrocarbon ở thể khí. B là hỗn hợp gồm O₂ và O₃. Trộn A và B theo tỉ lệ thể tích V_A : V_B = 1,5 : 3,2 rồi đốt cháy. Hỗn hợp sau phản ứng thu được chỉ gồm CO₂ và hơi nước có tỉ lệ thể tích là 1,3 : 1,2. Tính tỉ khối của hỗn hợp A so với H₂. Biết tỉ khối của hỗn hợp B so với H₂ là 19.
- 7) Hoà tan hoàn toàn 17,88g hỗn hợp X gồm hai kim loại kiềm A, B và kim loại kiềm thổ M vào nước thu được dung dịch C và 0,24 mol khí H₂ bay ra. Dung dịch D gồm H₂SO₄ và HCl trong đó số mol HCl gấp 4 lần số mol H₂SO₄. Để trung hòa 1/2 dung dịch C cần hết V lít dung dịch D. Tính tổng khối lượng muối tạo thành trong phản ứng trung hoà.
- 8) Cho hỗn hợp kim loại gồm có 0,03mol Fe và 0,01mol Mg phản ứng hoàn toàn với HNO₃ (dư 20% so với lượng cần thiết) tạo ra hỗn hợp khí gồm NO và NO₂ có tổng thể tích là 1,736 lít (đktc) và có tỉ khối so với H₂ là 21,3226. Tính số mol HNO₃ đã phản ứng.
- 9) Khi hoà tan 1,148g kim loại vào axit sunfuric loãng dư thu được 645 ml khí hydro ở 27^oC và 770 mmHg. Xác định khối lượng nguyên tử chính xác của kim loại. Biết nhiệt dung riêng của kim loại này bằng 0,11 cal.g⁻¹.độ⁻¹.
- 10) Hoà tan 16,35g kim loại M vào axit thu được 0,5g hidro. Cũng kim loại M này khi lấy 5g ở 80^oC nhúng vào 100g nước ở 25^oC thì sau một lúc thấy nhiệt độ cả khối là 25,25^oC. Xác định khối lượng mol nguyên tử của kim loại M đó. Biết nhiệt dung riêng của nước là 4,18 J.g⁻¹.K⁻¹.

CHƯƠNG 2

**CẤU TẠO NGUYÊN TỬ
 HẠT NHÂN NGUYÊN TỬ**

Từ cuối thế kỷ thứ 19 về trước, người ta nghĩ rằng nguyên tử là phần tử nhỏ nhất của chất và không thể chia cắt được. Nhưng đến cuối thế kỷ 19 do phát hiện hàng loạt hiện tượng như : tia âm cực, hiện tượng phóng xạ,...người ta biết rằng nguyên tử có cấu tạo phức tạp.

2.1.CẤU TRÚC NGUYÊN TỬ :

2.1.1.Nguyên tử :

Hiện nay, có thể xem nguyên tử được tạo bởi 2 phần là nhân và lớp vỏ electron.

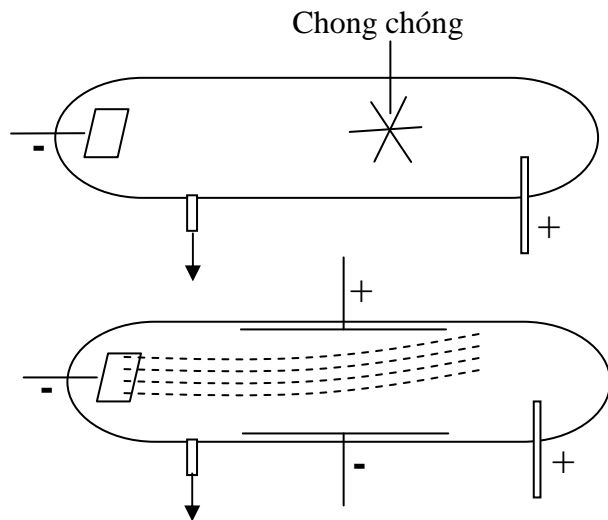
Vào cuối thế kỷ 19 khi nghiên cứu về hiện tượng phóng điện trong khí loãng, Crookes và Lenard đã tìm ra một loại hạt mới lúc bấy giờ, nhờ thí nghiệm sau :

+ Một ống thủy tinh kín dài khoảng 0,5m, chứa khí, ở hai đầu ống gắn 2 điện cực được nối với một hiệu thế lớn (vài chục kV). Ống được nối với một bơm hút.

+ Khi áp suất khí trong ống vào khoảng 6 mmHg, trong ống xuất hiện một dải sáng chạy từ cực âm đến cực dương.

+ Khi áp suất còn 0,01 mmHg thì dải sáng không còn, nhưng ở thành ống đối diện lại có vết sáng màu vàng lục.

+ Nếu trên đường đi để một chong chóng thì chong chóng bị quay, chứng tỏ tia này là một thông lượng vật chất (có động lượng $p = m.v$). Còn khi trên đường đi của tia để 2 bản cực thì tia bị lệch về phía cực dương, chứng tỏ dòng hạt này mang điện tích âm, nên gọi nó là tia âm cực.



Perrin đã chứng minh được rằng tia âm cực là những hạt vật chất có khối lượng m và điện tích xác định, gọi nó là electron.

Vậy electron phải là cấu tử của nguyên tử.

Vào năm 1911 Rutherford đã làm thí nghiệm là bắn tia α (He^{2+}) vào lá vàng dát mỏng (5.10^{-4} mm), ông nhận thấy đa phần là các tia α đi thẳng (98 - 99 %), còn một phần rất bé bị lệch hướng so với ban đầu. Vì vậy Rutherford cho rằng nguyên tử gồm 1 nhân ở giữa mang điện tích dương và xung quanh là các electron mang điện tích âm. Giữa electron và nhân là một khoảng chân không rất lớn so với kích thước hạt nhân và vì rằng nguyên tử trung hoà về điện, do đó trong nhân phải có số điện tích dương bằng với số electron chung quanh.

Sau này người ta đã cân đo chính xác được một số thông số của nguyên tử :

+ Khối lượng electron : $9,1.10^{-31}$ kg

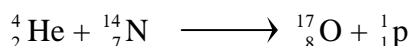
+ Electron có điện tích : $1,6.10^{-19}$ coulomb

+ Mỗi nguyên tử có khối lượng và kích thước khác nhau, nguyên tử nhỏ nhất và nhẹ nhất là H có : $m_H = 1,673.10^{-24}$ g và $d_H \approx 1,06 \text{ \AA}$

2.1.2 Thành phần và cấu trúc hạt nhân :

Hạt nhân nguyên tử được cấu tạo bởi 2 loại hạt cơ bản là : proton và neutron, gọi chung là nucleon.

2.1.2.1.Proton : được Rutherford tìm ra vào năm 1919 khi bắn chùm tia α (α là nhân của nguyên tử He) vào hạt nhân nguyên tử Nitơ, ông thấy xuất hiện hạt nhân nguyên tử oxi và 1 hạt có $m = 1u$ (đơn vị khối lượng nguyên tử) và có điện tích cơ bản : $1+$. Hạt này chính là proton.

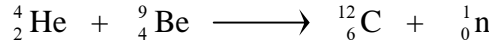


Đây cũng là lần đầu tiên con người đã biến nguyên tố này thành nguyên tố khác.

Proton có : $m_p = 1,00724 \text{ u} = 1,6725 \cdot 10^{-24} \text{ g}$

điện tích $q_p = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C} = +e$

2.1.2.2. Neutron : được Chadwick tìm ra vào năm 1932 khi bắn chùm tia α vào hạt nhân nguyên tử Be, ông thấy ngoài sự xuất hiện của C còn có hạt khác có $m \approx 1u$ và không mang điện gọi là neutron.



Neutron có : $m_n = 1,00865 \text{ u} = 1,67482 \cdot 10^{-24} \text{ g}$, điện tích $q_n = 0$

Z : số proton trong nhân. Vì $m_p \approx 1u$ nên khối lượng của Z proton là Z.

N : số neutron, tương tự khối lượng của N neutron là N

Vì vậy : $A = Z + N$ gọi là số khối của hạt nhân.

Vì $m_e \ll m_p, m_n$ nên A cũng coi là số khối của nguyên tử.

2.1.2.3. Đồng vị : Từ này nguyên nghĩa là ở cùng vị trí trong hệ thống tuần hoàn các nguyên tố hoá học, tức cùng chiếm 1 ô trong hệ thống tuần hoàn (cùng Z) và được định nghĩa đồng vị là những dạng khác nhau của cùng một nguyên tố mà nguyên tử có số neutron N khác nhau.

Đồng lượng : là hiện tượng khi các nguyên tố có cùng số khối A

Đồng trung : là hiện tượng khi các nguyên tố có cùng số neutron

Ví dụ : Clo có 2 đồng vị là : ${}^{35}\text{Cl}$ và ${}^{37}\text{Cl}$

Hydro có 3 đồng vị là : ${}^1_1\text{H}$; deuteri ${}^2_1\text{H}$; triti ${}^3_1\text{H}$

Triti ${}^3_1\text{H}$ đồng trung với ${}^4_2\text{He}$; còn ${}^{14}_6\text{C}$ và ${}^{14}_7\text{N}$ là đồng lượng.

2.1.2.4. Khối lượng và kích thước hạt nhân :

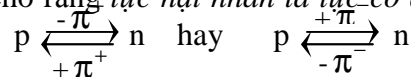
Ta đã biết $m_e \ll m_p, m_n$, nên một cách gần đúng, xem như khối lượng nguyên tử tập trung hết vào nhân và mỗi nguyên tử có số hạt khác nhau nên khối lượng nguyên tử (khối lượng hạt nhân) của mỗi nguyên tử phải khác nhau.

Số nucleon càng nhiều thì thể tích càng lớn, một cách gần đúng người ta xem bán kính hạt nhân $R = k \sqrt[3]{A}$

Với k là hằng số tỉ lệ : $k = 1,414 \cdot 10^{-5} \text{ m}$

A là số khối ; đường kính hạt nhân vào khoảng $10^{-4} \div 10^{-5}$ của nguyên tử. Vì vậy, tỉ khối của hạt nhân vô cùng lớn.

Hạt nhân có kích thước rất nhỏ, nhưng trong đó có chứa neutron trung tính và các proton có điện tích cùng dấu, vì vậy trong hạt nhân có 2 loại lực : lực đẩy tĩnh điện giữa các proton và lực hút giữa các nucleon - gọi là lực hạt nhân. Lực hạt nhân chỉ có tác dụng trong khoảng cách rất nhỏ và có cường độ rất lớn - lớn hơn lực tĩnh điện nhiều, khi khoảng cách tăng lên lực hạt nhân giảm nhanh. Người ta cho rằng lực hạt nhân là lực có được do sự trao đổi mezon π với nhau giữa các nucleon :



2.1.2.5. Cấu trúc hạt nhân : có một số mô hình về cấu trúc hạt nhân, nhưng chúng ta chỉ đề cập đến 2 mô hình : cấu trúc lớp và cấu trúc giọt.

* **Mô hình cấu trúc lớp** : Qua thực nghiệm người ta nhận thấy các hạt nhân có số proton hoặc số neutron bằng 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126 thì các hạt nhân này có tính bền vững khác thường (gọi các số nucleon này là số magic) người ta cho rằng các hạt nhân có số magic này có cấu trúc đặc biệt nào đó, vì vậy các hạt nhân như tạo thành từng lớp, khi các lớp trong hạt nhân đạt được số magic thì lớp đó "bão hòa", khi số nucleon vượt quá số magic thì năng lượng liên kết trong hạt nhân với nucleon cuối giảm đi, mô hình này coi hạt nhân như lớp vỏ electron : các nucleon được phân bố vào các lớp, các lớp có các mức năng lượng khác nhau và trường ở bên trong hạt nhân có tính đối xứng xuyên tâm.

* **Mô hình cấu trúc giọt** : theo mô hình này, hạt nhân nguyên tử được xem như những giọt chất lỏng và vì lực hạt nhân có tác dụng tầm ngắn và có tính bão hoà tức là mỗi nucleon chỉ tương tác với một số hạt gần nó nhất.

Ngoài ra còn có mẫu tập thể, mẫu quang học, mẫu khí Fermi.

2.1.2.6. Spin hạt nhân :

Mỗi nucleon có một momen động lượng riêng. Spin hạt nhân bằng tổng vector các momen động lượng của tất cả các nucleon trong nhân. Spin hạt nhân có giá trị được tính bằng hệ thức : $M_I = \frac{h}{2A} \sqrt{I(I+1)}$. Với I là số lượng tử hạt nhân spin. Nó nhận những giá trị nguyên và bán nguyên (0, 1/2, 1, 3/2,....)

Các hạt nhân có số khối A chẵn bao giờ cũng có spin nguyên (0,1,2,...).

2.1.2.7. Năng lượng liên kết hạt nhân :

Khi đo đạc chính xác khối lượng của các nucleon, người ta nhận thấy rằng khối lượng của hạt nhân lúc nào cũng nhỏ hơn tổng khối lượng của các nucleon tạo nên hạt nhân đó. Sự chênh lệch đó (giữa khối lượng hạt nhân $m_{nhân}$ và tổng khối lượng nucleon $m_{nucleon}$) gọi là sự hụt khối lượng :

$$\Delta m = \sum m_{nucleon} - m_{nhân}$$

Khối lượng hụt này ứng với một năng lượng rất lớn được liên hệ bằng hệ thức Einstein : $E = \Delta m.c^2$. Năng lượng E này gọi là năng lượng liên kết hạt nhân, nó đặc trưng cho tính ổn định của hạt nhân .

Ví dụ : với hạt nhân Heli : $m_{nhânHe} = 4,002602$

$$\sum m_{nucleon} = 2m_p + 2m_n = 2.1,00724 + 2.1,00865 = 4,03178$$

suy ra $\Delta m = 0,029177$. Nên : $E = \Delta m.c^2 = 0,029177.1,66056.10^{-24}.(3.10^{10})^2$ erg

$\Rightarrow E = 28,33$ MeV. Năng lượng này rất lớn so với năng lượng liên kết hoá học (với liên kết hoá học vào khoảng vài eV).

Như vậy trên cùng một đơn vị khối lượng, nguồn hạt nhân cho năng lượng gấp hàng triệu lần so với nguồn hoá học.

Năng lượng liên kết cho cả hạt nhân là E - là cả A hạt trong nhân, suy ra năng lượng trung bình cho mỗi nucleon là $E_r = \frac{E}{A}$. Trong đó E_r gọi là năng lượng liên kết riêng.

Khi năng lượng liên kết riêng E_r càng lớn thì hạt nhân càng bền. Các số liệu m_p , m_n , khối lượng nguyên tử từng nguyên tố đã có vì vậy dễ dàng tính khối lượng hụt Δm , từ đó tính năng lượng hạt nhân E cho từng nguyên tố suy ra năng lượng riêng E_r , rồi vẽ đường biểu diễn của E_r theo A, rút ra một số điều :

* E_r bắt đầu từ 0 cho ${}^1_1\text{H}$ tăng dần đến A = 56 thì E_r đạt cực đại rồi giảm dần đối với hạt nhân nặng.

* Những hạt nhân có số chẵn proton và số chẵn neutron bền nhất rồi đến những hạt nhân có số lẻ proton và số chẵn neutron (hay chẵn proton, lẻ neutron) và kém bền nhất đối với những hạt nhân có số lẻ proton và số lẻ neutron.

* Các hạt nhân có khối lượng trung bình bền hơn các hạt nhân nhẹ và các hạt nhân nặng. Điều này được giải thích do các hạt nhân nhẹ có kích thước nhỏ nên sức căng bề mặt nhỏ nên kém bền, còn hạt nhân nặng kém bền là do trong những hạt nhân nặng này có nhiều proton nên lực đẩy tĩnh điện lớn.

E_r càng lớn thì hạt nhân càng bền, tức năng lượng của hạt nhân đó càng thấp. Mà ta biết khi vật chất từ trạng thái năng lượng cao về trạng thái năng lượng thấp thì năng lượng được giải phóng. Vì vậy, để khai thác năng lượng hạt nhân người ta dựa trên nguyên lý này. Do đó có 2 cách để khai thác năng lượng hạt nhân :

- Từ hạt nhân nặng chuyển thành hạt nhân nhẹ hơn ; giải phóng năng lượng theo kiểu phân chia gọi là phản ứng phân hạch - thực tế đã được thực hiện là bom nguyên tử, là phản ứng hạt nhân.

- Từ hạt nhân nhẹ tổng hợp thành các hạt nhân trung bình : phản ứng nhiệt hạch. Thực tế ứng dụng là bom khinh khí - bom H.

2.2 SỰ BIẾN ĐỔI NGUYÊN TỐ HOÁ HỌC

2.2.1 Hiện tượng phóng xạ tự nhiên :

Là khả năng của chất chứa nguyên tố nào đó, không cần có tác động bên ngoài, tự phát ra bức xạ không trông thấy và sản phẩm có thành phần phức tạp. Tính phóng xạ tự nhiên lần

đầu tiên được khám phá vào năm 1896 bởi nhà bác học người Pháp là Antoine Henri Becquerel nhờ hiện tượng muối urani làm đen giấy ảnh

Sau này khi đi sâu nghiên cứu hiện tượng phóng xạ, Marie Curie đã chứng minh được *cường độ phóng xạ của một nguyên tố chỉ phụ thuộc vào khối lượng của nguyên tử của nguyên tố đó (tức là số nguyên tử của nguyên tố) mà không phụ thuộc vào những yếu tố khác như dạng hợp chất, nhiệt độ, áp suất. Vì vậy tính phóng xạ có tính nguyên tử.*

Nếu cho chùm tia bức xạ có tính phóng xạ qua từ trường thì nó được tách thành 3 phần :

- + Tia α hơi bị lệch về phía bản âm, chứng tỏ tia α mang điện tích dương.
- + Tia β bị lệch mạnh về phía bản dương, chứng tỏ tia β mang điện tích âm.
- + Tia γ đi thẳng không bị lệch về phía nào, chứng tỏ tia γ không mang điện tích.

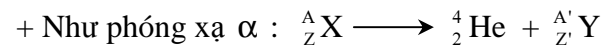
Các tia α sau này được Rutherford khám phá : nó chính là hạt nhân của ${}^4_2\text{He}^{2+}$. Tia α có khả năng đâm xuyên và khả năng ion hoá cao.

Các tia β là dòng electron vì nó giống tia âm cực, nó cũng có khả năng đâm xuyên và ion hoá.

Các tia γ là dòng các photon có năng lượng lớn. Nó có bản chất như ánh sáng hay các tia Roentgen.

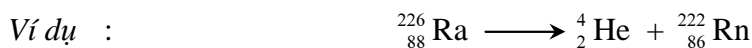
Trong quá trình phóng xạ ra tia α (${}^4_2\text{He}$), tia β (${}^0_{-1}\text{e}$) làm Z của nguyên tố thay đổi, nên trong khi phóng xạ thì các nguyên tố này biến đổi thành các nguyên tố khác theo một định luật xác định gọi là định luật chuyển dịch phóng xạ. Định luật chuyển dịch phóng xạ được Fajans, Soddy tìm ra vào năm 1913 : *Khi phóng xạ tia α điện tích dương của hạt nhân giảm đi hai đơn vị và khối lượng nguyên tử giảm đi bốn đơn vị, vì vậy trong hiện tượng phóng xạ tia α , ta được nguyên tố đứng trước nguyên tố cũ hai ô trong bảng tuần hoàn. Khi phóng xạ tia β khối lượng hạt nhân không đổi nhưng điện tích dương của hạt nhân tăng thêm một đơn vị, như vậy trong hiện tượng phóng xạ β ta được nguyên tố đứng sau nguyên tố cũ một ô trong bảng hệ thống tuần hoàn. Còn khi phóng xạ γ thực tế không làm thay đổi điện tích cũng như số khối của nguyên tử.*

Để dễ hiểu ta có thể nói *định luật dời chuyển cũng tuân theo sự bảo toàn các hạt : A và Z.*



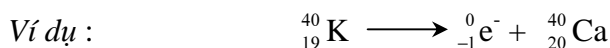
Bảo toàn A : $A = 4 + A' \Rightarrow A' = A - 4$

Bảo toàn Z : $Z = 2 + Z' \Rightarrow Z' = Z - 2$



Bảo toàn A : $A = 0 + A' \Rightarrow A' = A$

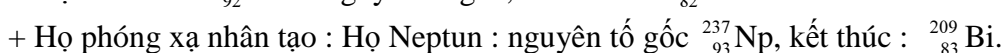
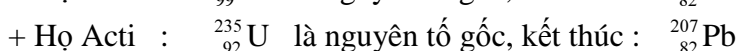
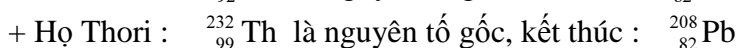
Bảo toàn Z : $Z = -1 + Z' \Rightarrow Z' = Z + 1$



Phóng xạ γ : Vì tia γ không có điện tích, không có khối lượng nên trong sự phóng xạ γ , sự biến đổi nguyên tố không xảy ra.

Các sản phẩm phân rã đến lượt chúng có thể lại có tính phóng xạ - làm xuất hiện những dãy phóng xạ - nguyên tố này sinh ra nguyên tố khác. Tập hợp các nguyên tố tạo thành một dãy gọi là họ phóng xạ. Nguyên tố bắt đầu cho một dãy phóng xạ gọi là nguyên tố gốc của họ phóng xạ.

- Có 3 họ phóng xạ tự nhiên và một họ phóng xạ nhân tạo.

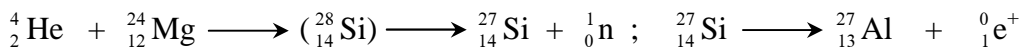
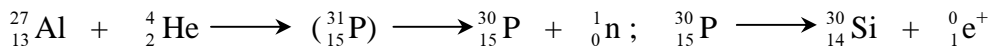
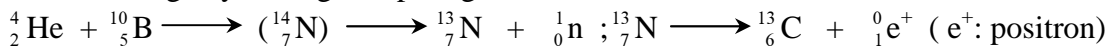


2.2.2 Hiện tượng phóng xạ nhân tạo :

Do hai nhà Bác học Pháp : Irène và Frédéric Joliot Curie khám phá ra vào năm 1934.

Họ đã bắn tia α vào các nguyên tố B, Al, Mg. Các nguyên tố mới tạo nên rất không bền và có tính phóng xạ.

Hiện tượng này được gọi là phóng xạ nhân tạo.



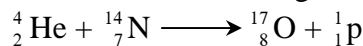
Một trong những ứng dụng của hiện tượng phóng xạ là xác định tuổi cổ vật : Ví dụ như trong quá trình trao đổi chất của các sinh vật đang tồn tại, người ta biết được rằng tỉ lệ giữa ${}^{14}\text{C}$ và ${}^{12}\text{C}$ luôn là một hằng số. Khi sinh vật bị chết đi, quá trình trao đổi chất ngưng lại, trong khi quá trình phóng xạ của ${}^{14}\text{C}$ vẫn tiếp diễn : ${}^{14}_6\text{C} \rightarrow {}^{14}_7\text{N} + {}^0_{-1}\text{e}$. Cho nên lúc ấy tỉ lệ giữa ${}^{14}\text{C}$ và ${}^{12}\text{C}$ không còn như khi đang sống. So sánh hai tỉ lệ này (cổ vật và sinh vật đang tồn tại) có thể biết được niên đại của cổ vật (vì người ta biết được thời gian phân hủy cho từng chất phóng xạ)

2.2.3 Phản ứng hạt nhân :

Khi bắn hạt nhân này vào các hạt nhân khác, tạo thành hạt nhân mới, hạt nhân mới này thường không bền tự phân rã và thành các hạt nhân khác. Đó là phản ứng hạt nhân.

Tùy theo điều kiện phản ứng mà có những kết quả khác nhau và phân loại thành 4 loại phản ứng hạt nhân : phản ứng đơn giản, phản ứng phân tán, phản ứng phân hạch và phản ứng nhiệt hạch.

Phản ứng đơn giản có được khi hạt bắn vào có năng lượng nhỏ và từ hạt nhân bị bắn sẽ phóng ra một số hạt cơ bản, như thí nghiệm lịch sử của Rutherford :



Còn phản ứng phân tán có được khi hạt bắn vào có năng lượng lớn hơn (vài trăm MeV), lúc ấy hạt nhân bị bắn sẽ phân rã cho nhiều hạt cơ bản và một số hạt nhân nhẹ.

Quan trọng hơn cả là phản ứng phân hạch và nhiệt hạch.

2.2.3.1. Phản ứng phân hạch :

Loại phản ứng này xảy ra khi cho neutron chậm vào các hạt nhân ${}^{235}_{92}\text{U}$, ${}^{238}_{92}\text{U}$, ${}^{239}_{94}\text{Pu}$. Các hạt nhân này bị phân thành 2 mảnh nhỏ hơn. Đồng thời khi bị tách thành 2 mảnh thì có 2, 3 neutron được giải phóng, các neutron mới sinh này sẽ bắn vào các hạt nhân khác gây ra phản ứng dây chuyền.

Phản ứng này (phân hạch) được giải thích là do khi neutron bị hạt nhân chiếm, thì năng lượng được phân bố theo tất cả thể tích làm gây ra các dao động, lúc ấy các proton do lực đẩy Coulomb gây dẫn xa hết mức, làm mất cân bằng với lực hạt nhân - là lực có tác dụng cực ngắn. Vì vậy hạt nhân bị đứt thành 2 phần.

Quá trình phân hạch do năng lượng liên kết riêng của các hạt nhân trước và sau phản ứng phân hạch có sự chênh lệch rất lớn nên khi ấy một năng lượng rất lớn được giải phóng.

Tùy thuộc vào mức độ can thiệp vào quá trình, người ta chia phản ứng phân hạch thành 2 loại : phản ứng phân hạch dây chuyền có điều khiển hay phản ứng phân hạch tự phát.

• Phản ứng phân hạch dây chuyền có điều khiển :

Đó là lò phản ứng hạt nhân.

Nguyên tắc của phản ứng này là bắn neutron vào ${}^{235}\text{U}$, trong quá trình phân hạch thành 2 mảnh nó giải phóng ra 3 neutron và bằng cách nào đó người ta hấp thụ 2 neutron và để cho 1 neutron còn lại bắn vào nhân ${}^{235}\text{U}$ khác và cứ thế phản ứng tiếp diễn.

Trong quá trình phản ứng nếu số neutron bị hấp thụ hết (hay bị bắn ra ngoài) thì dây chuyền sẽ bị đứt và phản ứng dừng lại.

Còn nếu số neutron bắn ra không được hấp thụ hết 2 neutron, thì các neutron sẽ bắn vào các nhân còn lại và số neutron sẽ tăng nhanh, sự phân hạch tăng nhanh làm năng lượng được tích lũy rất lớn sẽ gây ra phản ứng nổ.

• **Phản ứng phân hạch dây chuyền tự phát** : (bom nguyên tử)

Như trên đã đề cập, khi số neutron giải phóng trong quá trình phân mảnh không được hấp thụ thì các neutron đó sẽ bắn hết vào các nhân còn lại và cứ thế các lần phân hạch sẽ tăng lên đột ngột, sau một thời gian cực ngắn sẽ có một năng lượng khổng lồ được giải phóng - sẽ xảy ra một vụ nổ nguyên tử.

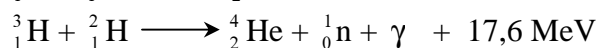
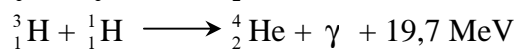
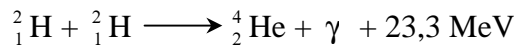
Muốn vậy thì phải làm sao cho ^{235}U (hoặc ^{239}Pu) thật tinh khiết vì nếu lẫn các tạp chất thì các tạp chất sẽ hấp thụ neutron. Mà trong thiên nhiên thì Uran ở dưới dạng 2 đồng vị là ^{235}U , ^{238}U , trong đó ^{238}U không phân mảnh khi nhận neutron lại chiếm 99,8 %. Do tính chất hoá học của các đồng vị hoàn toàn giống nhau, vì vậy việc tách ^{235}U (có hàm lượng cực thấp) ra khỏi ^{238}U (làm giàu ^{235}U) là điều rất khó khăn. Đây là trở ngại chính và lớn cho việc sản xuất vũ khí nguyên tử.

Giả sử đã có U 235 thì phải làm sao cho các neutron khi giải phóng phải bắn vào hết các hạt nhân U 235 khác, muốn vậy phải đòi hỏi phải có một lượng U 235 nhất định mới tạo thành vụ nổ nguyên tử - lượng tối thiểu để có vụ nổ được gọi là khối lượng tới hạn (nếu khối lượng uranium ít thì các neutron sẽ bị mất bớt ra ngoài, không bắn hết vào các nhân U 235 khác).

Vì vậy để tạo một quả bom nguyên tử thì người ta chia khối lượng U235 (trên giới hạn) ra làm nhiều khối nhỏ nằm riêng rẽ cách nhau, để khi muốn tạo một vụ nổ thì người ta kích nổ một khối thuốc nổ thường, cho các khối nhỏ U235 này gộp thành một khối duy nhất vượt quá khối lượng tới hạn.

2.2.3.2 Phản ứng nhiệt hạch :

Năng lượng hạt nhân có thể thu được từ sự tổng hợp các hạt nhân nhẹ có năng lượng liên kết riêng lớn (như He) từ các hạt nhân đơn giản hơn (có năng lượng liên kết riêng bé hơn) là ^1_1H , ^2_1H , ^3_1H :



Các phản ứng này rất khó xảy ra (dễ nhất là phản ứng thứ 3). Phản ứng chỉ xảy ra khi nhiệt độ rất cao (khoảng hàng chục triệu độ). Vì vậy người ta gọi loại phản ứng này là phản ứng nhiệt hạch. Như vậy muốn có phản ứng nhiệt hạch thì phải xảy ra vụ nổ nguyên tử để cung cấp nhiệt độ cho phản ứng nhiệt hạch. Nên hiện nay phản ứng nhiệt hạch chưa điều khiển được, chỉ dùng làm vũ khí - đó là bom H.

Trong khi nhiên liệu để điều chế ^2_1H lại từ nước biển. Bằng cách điện phân nước biển do H_2O bị điện phân trước, sau khi điện phân hết H_2O thì khi điện phân tiếp sẽ thu được ^2_1H . Người ta ước tính, nếu phản ứng tổng hợp được thực hiện thì một lít nước biển tương đương 400 lít dầu hoả và ^2_1H được sản xuất có giá thành vào khoảng 1% giá than ! Nước biển lại là nguồn nhiên liệu vô tận.

CHƯƠNG 3

ĐẠI CƯƠNG VỀ CƠ HỌC LƯỢNG TỬ

Lý thuyết về cơ học cổ điển không thể áp dụng cho hệ vi mô. Vì vậy cần phải có một lý thuyết mới ra đời để giải quyết những hạn chế của cơ học kinh điển. Đó là cơ học lượng tử.

Thế kỷ 19 có nhiều tiến bộ về khoa học - nhất là thực nghiệm - những dụng cụ đo đạc đã rất chính xác - chính nó giúp con người phát hiện những thiếu sót cơ bản và đỉnh điểm là cuối thế kỷ XIX - trong miền bước sóng nhỏ (ứng với miền tử ngoại), trên cơ sở các định luật cổ điển, giữa thực nghiệm và lý thuyết không phù hợp với nhau (gọi là sự khủng hoảng tử ngoại). Để đưa vật lý ra khỏi bế tắc, Max Planck - nhà Bác học người Đức, đã đưa ra một quan điểm khác hẳn với quan điểm của vật lý cổ điển.

3.1. THUYẾT LƯỢNG TỬ PLANCK :

3.1.1. Bức xạ điện từ và đại cương về quang phổ :

Khi cho chùm tia bức xạ qua lăng kính, do chiết suất của lăng kính phụ thuộc vào bước sóng λ nên khi qua lăng kính, chùm tia bức xạ có λ khác nhau sẽ bị phân li thành một dải. Bước sóng càng ngắn tia bức xạ càng bị lệch về phía đáy lăng kính. Cùng λ , tia bức xạ tụ vào một chỗ. Dải nhận được đó gọi là quang phổ.

+ Nếu chùm tia bức xạ được phân li gồm tất cả các bước sóng trong một miền nào đó, quang phổ thu được gồm một dải liên tục, gọi là *quang phổ liên tục*.

+ Nếu chùm tia bức xạ chỉ gồm những bức xạ với những bước sóng gián đoạn (cách nhau), quang phổ thu được gồm những vạch tương ứng với những λ trên, gọi là *quang phổ vạch*.

+ Nếu chùm tia bức xạ được phân li gồm những vạch nằm sát nhau tạo thành những dải hẹp, cách nhau (những dải cách nhau), gọi là *quang phổ đám*.

- Quang phổ phát xạ : là quang phổ thu được khi chùm tia bức xạ đi ra sau lăng kính do vật được đốt nóng phát ra.
- Quang phổ hấp thụ : có được khi chiếu một chùm tia gồm một dải liên tục qua một chất nào đó, chất này hấp thụ một số bức xạ, còn lại các tia không bị hấp thụ tạo thành quang phổ gọi là quang phổ hấp thụ

+ Quang phổ liên tục thu được khi đun nóng vật thể (rắn).

+ Quang phổ vạch thu được khi đun nóng chất khí ở trạng thái nguyên tử.

+ Quang phổ đám thu được khi đun nóng chất khí ở trạng thái phân tử.

Mỗi nguyên tố hoá học có một quang phổ vạch riêng, được phân biệt nhờ số vạch và mỗi vạch có bước sóng xác định. Quang phổ vạch như một lý lịch của nguyên tố hoá học.

3.1.2. Thuyết lượng tử Planck :

Theo vật lý học cổ điển thì tự nhiên không có những bước nhảy vọt, trong mọi trường hợp thì các đại lượng vật lý đều có thể biến thiên một cách liên tục, tức là có thể nhận bất kỳ giá trị nào, như sự chuyển động của một vật thể nào đó luôn là một đường liên tục, vì vậy ta có thể xác định chính xác được quỹ đạo, xác định chính xác được năng lượng của vật - năng lượng mà vật phát ra hay thu vào biến thiên liên tục,

Lý thuyết này không còn đúng nữa khi giải thích một số hiện tượng vật lý vừa phát kiến (vào cuối thế kỷ XIX). Để đưa vật lý ra khỏi sự bế tắc này, Planck cho rằng : *Một vật (dao động tử) khi dao động với tần số ν chỉ có thể phát xạ hay hấp thụ năng lượng từng đơn vị gián đoạn, từng lượng nhỏ nguyên vẹn - gọi là lượng tử năng lượng ϵ với $\epsilon = h\nu$.*

(h : hằng số Planck = $6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s)

Thuyết này càng được củng cố bằng những hiện tượng ngày càng nhiều như hiệu ứng quang điện, hiệu ứng Compton.

Ý nghĩa quan trọng của thuyết này là đã phát hiện ra *tính gián đoạn* còn gọi là tính lượng tử năng lượng của các hệ vi mô. *Năng lượng của vật chỉ có thể nhận những giá trị gián đoạn : $h\nu, 2h\nu, \dots$ Tức $E = nh\nu$ (Với $n \in \mathbb{N}^*$)*

Suy cho cùng chính năng lượng là thước đo vật chất cũng như biến hoá của nó. Vì vậy những giả thiết về năng lượng sẽ có ảnh hưởng sâu rộng đến rất nhiều lĩnh vực.

3.1.3. Lượng tính sóng, hạt của ánh sáng

- Từ cuối thế kỷ thứ 17 người ta đã tìm hiểu bản chất của ánh sáng, lúc ấy đã có 2 trường phái : một trường phái cho rằng ánh sáng có bản chất sóng mà người đứng đầu là Huygens, trường phái khác cho rằng bản chất của ánh sáng là hạt do Newton chủ xướng. Cuộc tranh luận về bản chất của ánh sáng kéo dài mãi đến giữa thế kỷ thứ 19 (1865) khi Maxwell - nhà bác học người Anh, lúc khảo sát về các sóng điện từ đã chứng minh được rằng vận tốc lan truyền của các sóng điện từ bằng vận tốc ánh sáng, từ đó ông đồng nhất ánh sáng với sóng điện từ và xây dựng nên thuyết mới về ánh sáng - Ánh sáng có bản chất là sóng điện từ lan truyền trong không gian theo phương thẳng góc với trường điện từ, thuyết này được chứng minh một cách vững chắc bằng hiện tượng giao thoa, nhiễu xạ, phân cực...

Hiện tượng giao thoa của ánh sáng : Từ thí nghiệm khe Young, khi có hai nguồn sáng kết hợp (là hai nguồn có cùng tần số, lệch pha nhau một lượng không đổi) giao nhau thì tạo ra những vân sáng tối xen kẽ nhau đều đặn, hình ảnh này giống như sự giao thoa của sóng cơ học. Như vậy ánh sáng có tính chất sóng.

Hiện tượng nhiễu xạ của ánh sáng : Hiện tượng ánh sáng lệch khỏi phương truyền thẳng trong môi trường đồng chất khi có vật cản trên đường truyền của nó. Hiện tượng này lại một lần nữa khẳng định tính chất sóng của ánh sáng. Hiện tượng nhiễu xạ có được khi ánh sáng đi qua một khe hẹp có kích thước cỡ bước sóng.

Các hiện tượng giao thoa và nhiễu xạ là đặc thù của quá trình sóng, các nhà vật lý thường nói ở đâu có xảy ra nhiễu xạ và giao thoa thì ở đó có quá trình sóng.

- Đến cuối thế kỷ thứ 19 người ta phát hiện ra hiệu ứng quang điện, hiệu ứng Compton ; các hiệu ứng này không thể giải thích bằng thuyết sóng điện từ.

Hiệu ứng quang điện : hiệu ứng này gây ra khi có ánh sáng làm đóng kín mạch điện.

Chiếu chùm tia sáng vào bản cực C bằng kim loại, khi có hiệu ứng quang điện thì điện kế G hoạt động. Chùm tia sáng $h\nu$ khi chiếu vào bản cực C trong điều kiện thích hợp, các electron sẽ bật ra khỏi bản cực C đi qua bản cực đối diện làm đóng mạch điện. Kết quả thực nghiệm khi nghiên cứu về hiệu ứng quang điện người ta nhận thấy :

- Đối với từng kim loại xác định, muốn có hiệu ứng quang điện thì chùm tia sáng chiếu vào phải có một tần số tối thiểu $\nu = \nu_0$. Khi $\nu < \nu_0$ không có hiệu ứng quang điện.

- Hiệu ứng quang điện không có quán tính, nghĩa là khi ν đã thích hợp thì lập tức có hiệu ứng quang điện (không phụ thuộc vào thời gian).

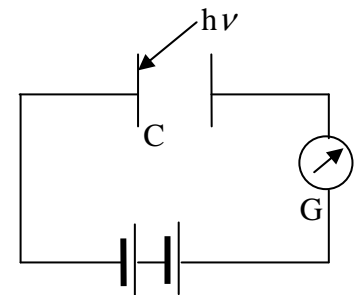
- Động năng của điện tử được phóng thích tỉ lệ với tần số bức xạ mà không phụ thuộc vào cường độ bức xạ.

- Số electron được phóng ra khỏi điện cực trong một đơn vị thời gian thì tỉ lệ với cường độ bức xạ.

Thuyết sóng điện từ về ánh sáng không giải thích được hiệu ứng này. Vì theo thuyết này, cường độ ánh sáng tỉ lệ với bình phương biên độ sóng. Nếu chiếu chùm sáng vào bản kim loại, chùm sáng sẽ cung cấp nhiệt lượng (do sóng mang) vào bản kim loại đến lúc điện tử nhận đủ năng lượng thì điện tử sẽ bật ra, người ta tính năng lượng do sóng mang để làm bật điện tử ra phải tốn một thời gian lâu.

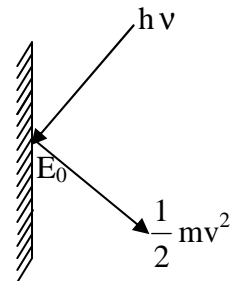
Còn với 2 nhận xét sau cùng, thì thuyết sóng thật sự là bế tắc vì theo thuyết sóng cường độ càng lớn thì động năng phải càng lớn.

Đến năm 1905, Einstein dựa vào thuyết lượng tử Planck đã đưa ra thuyết lượng tử ánh sáng. *Ánh sáng (hay bức xạ nói chung) được phát xạ, hấp thụ và truyền đi dưới dạng những hạt riêng biệt, gọi là lượng tử ánh sáng (hay photon). Mỗi photon mang một năng lượng xác định là $\epsilon = h\nu$.*



Trên cơ sở của thuyết hạt, Einstein đã giải thích thành công hiệu ứng quang điện. Photon là hạt mang năng lượng $\epsilon = h\nu$. Hạt photon rất nhỏ ($m \sim 0$) do đó khi photon đến gặp kim loại thì electron sẽ hấp thụ trọn vẹn từng photon cùng với năng lượng mà photon đó mang và khi ν đủ lớn ($\nu \geq \nu_0$) sẽ thắng năng lượng E_0 của electron liên kết trong kim loại. Khi ν càng lớn electron bật ra càng mạnh: $h\nu = E_0 + \frac{1}{2}mv_0^2$

E_0 : năng lượng cần thiết để tách electron ra khỏi kim loại; m, v_0 lần lượt là khối lượng và vận tốc đầu của electron. Chính phương trình $h\nu = E_0 + \frac{1}{2}mv_0^2$ đã giải thích được 3 nhận xét đầu của hiện tượng quang điện, còn nhận xét thứ tư thì theo thuyết hạt về ánh sáng thì cường độ ánh sáng tỉ lệ với số photon (số photon càng nhiều cường độ càng lớn), vì vậy số photon càng nhiều thì va chạm càng nhiều electron, dẫn đến số electron bật ra càng nhiều.



Các nhà bác học lại tranh cãi về bản chất của ánh sáng.

Đến năm 1924 Louis De Broglie, nhà bác học Pháp đã đứng ra thống nhất hai thuyết và chấm dứt sự tranh cãi. Theo ông tính hai mặt là bản chất của ánh sáng: *ánh sáng vừa có tính chất sóng vừa có tính chất hạt*. Ông cho rằng chính thuyết hạt đã thừa nhận tính chất sóng của ánh sáng, vì hệ thức $\epsilon = h\nu$, mà tần số ν là đại lượng đặc trưng cho bản chất sóng. Vậy: $\lambda = \frac{h}{mc}$ và $E = h\nu$

Như vậy: ánh sáng vừa có tính sóng, vừa có tính hạt. Ta nói rằng *ánh sáng có lưỡng tính sóng hạt*. Trong một số hiện tượng này ánh sáng biểu hiện rõ rệt tính chất sóng, ngược lại trong một số hiện tượng khác tính chất hạt lại thể hiện rõ rệt hơn

Rút ra một số vấn đề:

+ Thuyết sóng: cường độ ánh sáng tỉ lệ với bình phương biên độ sóng $|\psi|^2$

+ Thuyết hạt: cường độ ánh sáng tỉ lệ với số photon.

Vậy số photon tại một vị trí nào đó tỉ lệ với bình phương biên độ sóng - hay nói cách khác: *Bình phương biên độ sóng xác định mật độ xác suất tìm thấy photon*.

3.2. ĐAI CƯƠNG VỀ CƠ HỌC LƯỢNG TỬ:

Từ những vấn đề trên, chúng ta phải có một cái nhìn mới về bản chất của vật chất - nhất là hệ vi mô.

3.2.1. Sóng vật chất De Broglie (1924):

Khi thống nhất tính chất nhị nguyên của ánh sáng, Louis De Broglie còn cho rằng các hạt vật chất bất kỳ như electron, neutron, proton, hạt vi mô, ... khi chuyển động đều phải kết hợp với một quá trình sóng - gọi là sóng vật chất - Tính chất nhị nguyên cũng là tính chất của vật chất.

Theo De Broglie: *Một hạt chuyển động tự do với năng lượng E và động lượng $p = m.v$ đều kết hợp với một quá trình sóng có tần số ν , bước sóng λ liên hệ bằng hệ thức:*

$$\nu = \frac{E}{h} \text{ và } \lambda = \frac{h}{p}$$

Giả thiết này đã được chứng minh đúng đắn sau đó 3 năm bởi hai nhà bác học người Mỹ là Davisson và Germer: chiếu chùm tia electron qua mạng tinh thể Ni và nhận được hiện tượng nhiễu xạ - một hiện tượng "độc quyền" của sóng.

Từ $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$. Ta thấy khi m giảm thì λ tăng như vậy đối với hệ vi mô là hệ có m rất bé thì lúc bấy giờ chỉ để ý đến tính hạt thì liệu có đúng không?

Thí dụ: Tính bước sóng cho các trường hợp:

1) Một chiếc xe có khối lượng 1 tấn chạy với vận tốc 100km/giờ = 10^5 m/3600s

2) Electron trong nguyên tử chuyển động với vận tốc 10^6 m/s ($m_e = 9,1.10^{-31}$ kg).

Giải: Từ $\lambda = \frac{h}{mv}$. Thế các số liệu cho mỗi trường hợp:

$$1) \text{ Với chiếc xe : } \lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34}}{10^3 (10^5 / 3600)} = 2,38 \cdot 10^{-38} \text{ m}.$$

$$2) \text{ Với electron : } \lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34}}{9,1 \cdot 10^{-31} \cdot 10^6} = 7,27 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 7,27 \text{ \AA}.$$

Với trường hợp 1) ta thấy bước sóng này quá nhỏ, không có dụng cụ nào có thể phát hiện được, vì vậy đối với hệ vĩ mô tính sóng không quan trọng. Còn trong trường hợp 2) thì bước sóng này có cỡ của bước sóng tia X - hiện nay vẫn thường sử dụng, như vậy *đối với hệ vi mô, tính sóng cần phải chú ý đến.*

3.2.2. Nguyên lý bất định Heisenberg (1927)

Theo cơ học cổ điển, khi khảo sát chuyển động của hạt ta nói đến quỹ đạo - là nghĩ đến sự phụ thuộc tọa độ vào thời gian tức là xác nhận rằng tại một thời điểm xác định hạt có một tọa độ xác định và vận tốc xác định.

Và bây giờ ta đã biết hạt vi mô có tính nhị nguyên tức là khái niệm quỹ đạo đối với hạt vi mô không còn ý nghĩa. Thực vậy :

Theo De Broglie : $p = \frac{h}{\lambda}$. Tức là p là một hàm theo λ và ta thấy λ không thể nào là một hàm theo tọa độ hay thời gian (ta không thể nói : một sóng xác định tại điểm x_1 có bước sóng là λ_1 được) \Rightarrow p không thể là một hàm theo tọa độ được.

Nói khác đi, vận tốc và tọa độ x của hạt không thể đồng thời xác định trị số.

Bằng phương pháp ma trận Heisenberg đã đưa ra hệ thức :

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{h}{2\pi} \quad \text{hay} \quad \Delta x \cdot \Delta v_x \geq \frac{h}{2\pi m}$$

Với Δx , Δp_x , Δv_x lần lượt là sai số về vị trí trên trục x, sai số về động lượng theo phương x và sai số về vận tốc trên phương x

Theo hệ thức này ta thấy tọa độ của hạt càng được xác định (Δx càng nhỏ) thì vận tốc của hạt càng kém xác định (Δv càng lớn).

Ví dụ 1 : Một hạt bụi (vĩ mô) có $m \approx 10^{-12} \text{ g} = 10^{-15} \text{ kg}$, có $d \approx 10^{-6} \text{ m}$, $\Delta x = 10^{-9} \text{ m}$ (chính xác) $\Rightarrow \Delta v_x \geq \frac{h}{2\pi m \cdot \Delta x} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34}}{2,314 \cdot 10^{-15} \cdot 10^{-9}} = 10^{-10} \text{ m/s}$: sự sai số này quá nhỏ, ta có xem là chính xác. Vậy đối với hạt bụi (vĩ mô) *có thể xác định chính xác đồng thời vị trí và vận tốc.*

Ví dụ 2 : Kích thước nguyên tử $\approx 10^{-9} \text{ m}$, độ bất định (sai số) về vị trí của electron nhiều nhất : $\Delta x \approx 10^{-10} \text{ m} \Rightarrow \Delta v_x \geq \frac{6,62 \cdot 10^{-34}}{2,314 \cdot 9,1 \cdot 10^{-31} \cdot 10^{-10}} \approx 10^6 \text{ m/s}$.

Kết quả này so với vận tốc ánh sáng $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$, ta thấy sai số này quá lớn.

Do vậy đối với electron (vi mô) *không thể xác định chính xác đồng thời vị trí và vận tốc.*

Kết luận :

+ Nếu hạt có động lượng lớn (m lớn) : tính chất sóng không quan trọng, vì vậy hệ thức bất định không có ý nghĩa thực tế, ta mô tả chuyển động của hạt bằng quỹ đạo - tức là vẫn áp dụng được các định luật kinh điển.

+ Ngược lại - hệ thức bất định là một hệ thức đặc biệt cho riêng vi mô, nó là thuộc tính của vi mô.

Vậy *đối với hệ vi mô, khái niệm quỹ đạo không còn ý nghĩa.*

3.2.3. Tiên đề về hàm sóng và phương trình Schrodinger :

Đối với hệ vi mô qua một số vấn đề đã bàn ta thấy hệ vi mô có một số đặc điểm :

+ Tính nguyên tử : tính gián đoạn của các đại lượng vật lý (năng lượng, điện tích,....)

+ Tính thông kê : qua De Broglie và rồi Heisenberg, ta không thể hình dung được electron có một quỹ đạo nào đó mà chỉ nên nói xác suất tìm thấy electron tại một vị trí nào đó là bao nhiêu phần trăm. Đây là một thuộc tính của hệ vi mô.

+ Và cũng vì vậy lại nảy sinh đặc điểm thứ 3 là : Khi xây dựng công cụ của cơ lượng tử bao giờ cũng xuất phát từ cơ học cổ điển là giới hạn của cơ lượng tử khi $h \rightarrow 0$.

Trong điều kiện bức thiết như vậy phải có một nền cơ học mới ra đời - cho hệ vi mô - đó là cơ lượng tử. Một nền tảng mới phải dựa trên một số tiên đề, như hình học phẳng - trên tiên đề Euclide.

3.2.3.1. Tiên đề về hàm sóng :

Mỗi trạng thái của hệ vật lý vi mô được đặc trưng bởi một hàm xác định phụ thuộc vào tọa độ và thời gian $\Psi(r, t)$ được gọi là hàm sóng hay hàm trạng thái.

Mọi thông tin về hệ lượng tử chỉ có thể thu được từ hàm sóng $\Psi(r, t)$ mô tả trạng thái của hệ.

Như vậy phải hiểu là với 2 trạng thái khác nhau, sẽ có 2 hàm sóng khác nhau đặc trưng cho 2 trạng thái đó. Với cơ lượng tử hàm sóng $\Psi(r, t)$ và hàm $c\Psi(r, t)$ (c : hằng số) chỉ được kể là 1 hàm sóng.

3.2.3.2. Ý nghĩa về vật lý của hàm sóng :

$\Psi(r, t)$ chỉ có ý nghĩa về mặt toán học, ý nghĩa thực tế của hàm sóng chính là : $|\Psi|^2$ nó biểu diễn mật độ xác suất tìm thấy hạt (vi mô) tại tọa độ tương ứng.

3.2.3.3. Điều kiện của hàm sóng :

Để cho hàm sóng Ψ mà $|\Psi|^2$ có ý nghĩa như trên thì phải có một số điều kiện ràng buộc :

+ Tính chuẩn hoá : Nếu lấy tích phân của $|\Psi|^2$ trong toàn bộ không gian thì : $\int_{\infty} |\Psi|^2 dV = 1$. Vì rằng xác suất để tìm thấy hạt vi mô trong toàn bộ không gian phải bằng 100% tức = 1. Hàm sóng thỏa mãn điều kiện này gọi là hàm chuẩn hoá.

+ Tính đơn trị : Vì $|\Psi|^2$ biểu thị mật độ xác suất tại một điểm nào đó, nên tại điểm đó phải chỉ có 1 giá trị xác định duy nhất. Do đó Ψ phải là một hàm đơn trị.

+ Tính hữu hạn : Vì xác suất là có giới hạn (không thể vô hạn được) vì vậy Ψ phải là một hàm hữu hạn.

+ Tính liên tục : Vì trạng thái của hệ lượng tử phải biến đổi liên tục trong không gian nên Ψ phải là một hàm liên tục (do Ψ biểu diễn trạng thái của hệ). Chú ý : tính liên tục là của hàm toán học, còn các đại lượng vật lý vi mô thì không liên tục.

3.2.3.4. Nguyên lý chồng chất trạng thái :

Đây là một trong những nguyên lý cơ bản của cơ học lượng tử : Nếu một hệ lượng tử nào đó có thể ở những trạng thái được mô tả bởi những hàm sóng $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_n$ thì nó cũng có thể ở trạng thái biểu diễn bởi một hàm sóng Ψ viết dưới dạng tổ hợp tuyến tính của các hàm sóng trên : $\Psi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 + \dots + c_n\Psi_n$.

Với c_1, c_2, \dots, c_n là những hằng số tham gia trong tổ hợp.

Hệ quả của nguyên lý này là mỗi trạng thái bất kỳ được biểu diễn bởi hàm sóng Ψ thì có thể coi là sự chồng chất của các sóng vật chất De Broglie đặc trưng cho các trạng thái của các hạt.

3.2.3.5. Phương trình sóng Schrodinger :

Do thuộc tính của hệ vi mô, nên mọi thông tin từ hệ vi mô chỉ có thể lấy từ hàm sóng. Schrodinger khi khảo sát từ một hạt chuyển động có năng lượng E, động lượng p, bởi sóng phẳng De Boglie $\Psi(x, y, z, t)$.

Để đơn giản vấn đề, khi thiết lập phương trình sóng Schrodinger ta có thể đi từ phương trình sóng âm điều hoà :

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \Psi = 0$$

Thế $\lambda = \frac{h}{mv}$; $p = m.v \Rightarrow p^2 = 2m(E - E_T)$. Với E, E_T lần lượt là năng lượng toàn phần và thế năng của hạt.

Ta có :
$$\left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + E_T \right] \psi = E \psi$$

Đặt : $\hat{H} = \left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + E_T \right]$; \hat{H} : toán tử Hamilton (Hamiltonien)

\Rightarrow Phương trình sóng Schrodinger được viết gọn : $\hat{H}\psi = E\psi$

Phương trình này là phương trình cơ bản cho hệ vi mô, nó không những khảo sát cho nguyên tử mà sau đó Heitler - Londons và Hund - Muliken còn dùng nó làm công cụ để khảo sát các phân tử :

Việc giải phương trình sóng *Schrodinger* là một việc rất phức tạp và thông thường người ta chỉ khảo sát bằng bài toán áp dụng.

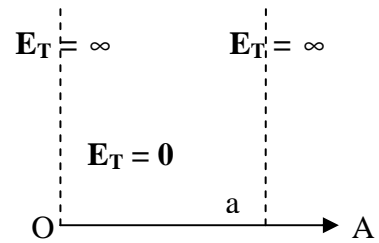
3.3. NGHIỆM CƠ LƯỢNG TỬ CHO MÔ HÌNH ELECTRON CHUYỂN ĐỘNG TRONG GIẾNG THỂ 1 CHIỀU :

3.3.1. Mô hình giếng thể 1 chiều :

Giếng thể một chiều là một mô hình tương tự.

Hạt chuyển động tự do, khi nó không chịu tác dụng một trường lực nào khác trong khoảng $OA = a$ trên phương Ox , nghĩa là khi hạt chuyển động trong đoạn OA thì $E_T = \text{const} = 0$. Ở O và A có $E_T = \infty$ tức hạt không thể vượt ra, lúc ấy phương

trình sóng *Schrodinger* sẽ đơn giản :
$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E \psi = 0$$



Vì việc giải phương trình sóng Schrodinger cho bài toán về nguyên tử rất phức tạp. Do đó trong cơ học lượng tử người ta đưa ra mô hình này và giải bài toán trong trường hợp đơn giản đó để

- Tập sử dụng các nguyên lý, tiên đề.
- Cụ thể hoá ý nghĩa và biết cách giải quyết vấn đề của cơ học lượng tử.

3.3.2. Kết quả của phép giải, kết luận : (Xem lời giải ở phụ lục 1)

Dùng phương trình sóng Schrodinger cho mô hình giếng thể một chiều, khi giải phương trình ta được các kết quả sau :

* **Hàm sóng :**
$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x \quad (1)$$
 với $n \in \mathbb{N}^*$ ($n \neq 0$ vì khi $n = 0$ thì ψ luôn luôn

bằng không, tức là $|\psi|^2 = 0 \Rightarrow$ trong giếng luôn luôn không có hạt : vô lý) và

* **Năng lượng :**
$$E_n = \frac{h^2}{8.m.a^2} n^2 \quad (2)$$

Thí dụ như :

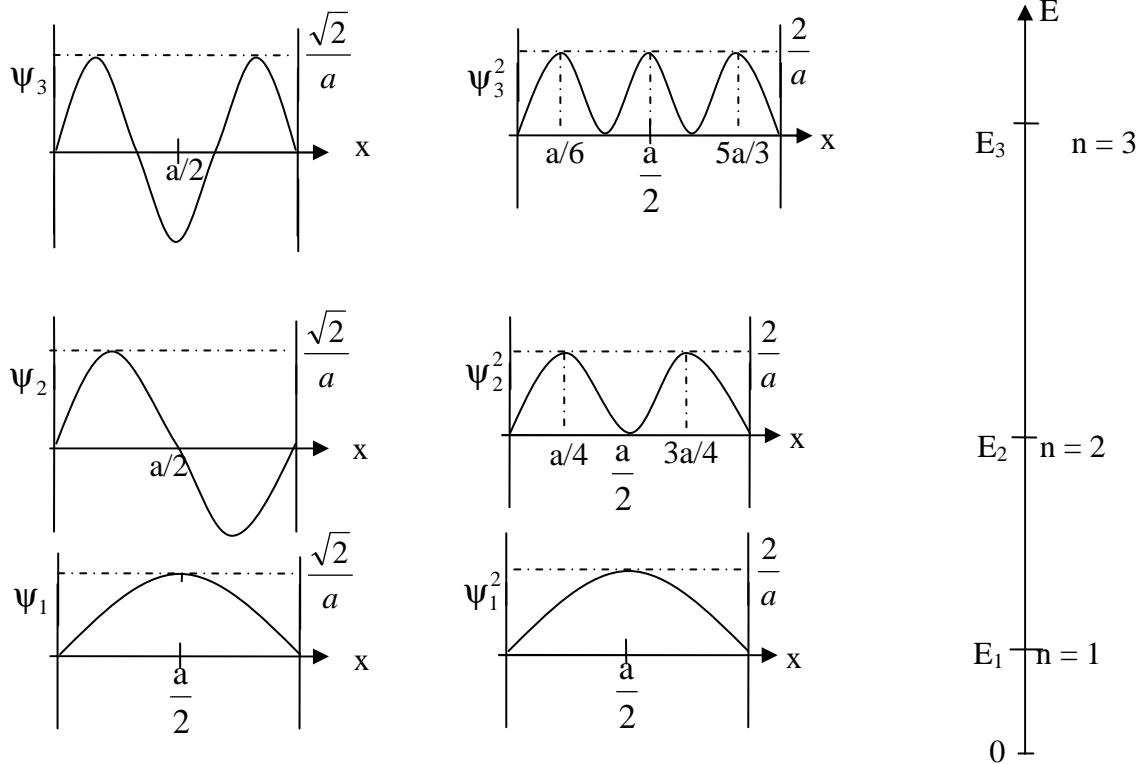
+ Với trạng thái $n = 1$, từ (1) $\Rightarrow \psi_1(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi}{a} x$ và từ (2) $\Rightarrow E_1 = \frac{h^2}{8.m.a^2}$

+ Với trạng thái $n = 2$, từ (1) $\Rightarrow \psi_2(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{2\pi}{a} x$ và từ (2) $\Rightarrow E_2 = \frac{h^2}{2.m.a^2} = 4 E_1$

+ Với trạng thái $n = 3$, từ (1) $\Rightarrow \psi_3(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{3\pi}{a} x$ và từ (2) $\Rightarrow E_3 = \frac{9h^2}{8.m.a^2} = 9 E_1$

+...

Từ đó ta có các đồ thị tương ứng với các hàm sóng ψ_i , các mật độ xác suất tìm thấy hạt vi mô ψ_i^2 và các mức năng lượng E_i tương ứng. Ở đây ta chỉ vẽ các đồ thị ứng với 3 trạng thái $n = 1, n = 2$ và $n = 3$:



Kết luận :

1/ Với hạt vi mô thì ứng với mỗi trạng thái có một sự phân bố xác suất của hạt xác định và có một giá trị năng lượng E xác định.

Ví dụ : Với $n = 2$ ta thấy xác suất của hạt cao nhất ở $a/4$ và $3a/4$, còn khi ở $a/2$ thì xác suất của hạt = 0.

2/ Các giá trị năng lượng phụ thuộc vào số nguyên nên gọi là số nguyên lượng hay số lượng tử, nó hợp thành phổ rời rạc.

Ví dụ : Từ mức E_1 có $n = 1$ sang mức E_2 có $n = 2$ là một khoảng cách năng lượng.

Giữa E_1 và E_2 không có 1 giá trị năng lượng nào nữa cả, chúng tỏ năng lượng E không liên tục.

3/ Khi m lớn thì thừa số $\frac{h^2}{8.m.a^2}$ nhỏ nên các mức năng lượng E nằm sát nhau, xem năng lượng biến thiên một cách liên tục. Cơ học lượng tử \rightarrow cơ học cổ điển.
 (Cơ học cổ điển là một trường hợp giới hạn của cơ học lượng tử).

BÀI TẬP

- 1) Phát biểu thuyết lượng tử Planck. Tính lượng tử năng lượng được phát ra từ một ion dao động với ($\nu = 10^{14} \text{s}^{-1}$).
- 2) Sự phá vỡ các liên kết I-I trong một mol iot đòi hỏi một năng lượng bằng 36 kcal. Năng lượng này có thể sử dụng dưới dạng ánh sáng. Hãy tính bước sóng của ánh sáng cần sử dụng trong quá trình đó.
- 3) Hãy xác định năng lượng và khối lượng của photon ứng với bước sóng phát xạ màu đỏ $\lambda = 6563 \text{ \AA}$
- 4) Tính bước sóng De Broglie của các trường hợp sau rồi rút ra kết luận cần thiết :
 - a) Chiếc xe nặng 1 tấn chuyển động với vận tốc 100 km/giờ.
 - b) Electron trong nguyên tử H với vận tốc khoảng 10^6 m/s
- 5) Xác định tốc độ và bước sóng De Broglie của electron có động năng là 1 keV ($1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$)
- 6) Khi chiếu một chùm ánh sáng với tần số $\nu = 2 \cdot 10^{16} \text{ Hz}$ xuống bề mặt kim loại M thì thấy electron bị bật ra khỏi bề mặt và chuyển động với động năng là $7,5 \cdot 10^{-18} \text{ J}$. Hãy xác định tần số ngưỡng quang điện ν_0 .
- 7) Khi chiếu ánh sáng với $\lambda = 4340 \text{ \AA}$ vào bề mặt các kim loại K, Ca, Zn thì kim loại nào sẽ xảy ra hiệu ứng quang điện ? Với trường hợp xảy ra hiệu ứng quang điện, hãy tính tốc độ electron bật ra khỏi bề mặt kim loại. Cho biết :

Kim loại	K	Ca	Zn
Ngưỡng quang điện $\nu_0 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$5,5 \cdot 10^{14}$	$7,1 \cdot 10^{14}$	$10,4 \cdot 10^{14}$

- 8) Hạt electron không vận tốc đầu được gia tốc qua một hiệu thế U. Tính U biết sau khi gia tốc, electron chuyển động ứng với bước sóng 1 \AA
- 9) Phát biểu nguyên lý bất định Heisenberg và cho biết những hệ quả được rút ra từ đó :
 - a) Tính độ bất định về vị trí của electron trong nguyên tử biết $\Delta v = 10^6 \text{ m/s}$.
 - b) Tính độ bất định về vị trí của electron trong tia âm cực với $v = 10^6 \text{ m/s}$ với độ chính xác (về vận tốc) là 0,01%.
 - c) Tính độ bất định về vận tốc của quả bóng bàn có khối lượng 10g khi bay có vị trí được xác định chính xác 0,01mm.

Với các số liệu tham khảo :

 - Kích thước của electron vào khoảng 10^{-13} m , của nguyên tử vào khoảng 10^{-10} m
 - Kích thước của quả bóng bàn vào khoảng 5cm.
- 10) Hạt vĩ mô có độ bất định về động lượng bằng 1% động lượng của nó. Tính tỉ số giữa bước sóng De Broglie và độ bất định về tọa độ Δx của hạt đó.
- 11) Cho biết độ bất định về tọa độ của hạt vĩ mô bằng bước sóng De Broglie của nó. Tính $\Delta p/p$ của hạt
- 12) Giải phương trình sóng Schrodinger cho hộp thế 1 chiều :
 - a) Hãy cho biết ý nghĩa của các nghiệm.
 - b) Các nghiệm đều phụ thuộc vào số nguyên. Cho biết nguồn gốc của số nguyên.
- 13) Hạt ở trong hố thế 1 chiều với chiều dài : a với khi $0 < x < a$ thì $E_T = 0$ và khi $x \leq 0$ và $x \geq a$ thì $E_T = \infty$.
 - a) Khi hạt ở trạng thái $n = 2$. Xác định những vị trí ứng với cực đại và cực tiểu của mật độ xác suất tìm thấy hạt.
 - b) Ứng với $n = 2$ hãy tính xác suất tìm thấy hạt có vị trí trong khoảng : $a/3 \leq x \leq 2a/3$.
 - c) Tìm vị trí x tại đó xác suất tìm thấy hạt ở các trạng thái $n = 1$ và $n = 2$ là như nhau.

CHƯƠNG 4

**NGUYÊN TỬ MỘT ELECTRON :
HYDRO và ION GIỐNG HYDRO**

Đây là hệ vi mô có thật và đơn giản nhất : hệ có một nhân và một electron. Dĩ nhiên mọi thông tin từ hệ này cũng phải từ phương trình sóng Schrodinger, nhưng việc giải phương trình sóng là một điều vô cùng phức tạp, ta chỉ lấy kết quả của việc giải phương trình và từ kết quả đó để làm cơ sở để suy ra với nguyên tử nhiều electron.

4.1 NGUYÊN TẮC PHÉP GIẢI PHƯƠNG TRÌNH SÓNG SCHRODINGER ĐỐI VỚI NGUYÊN TỬ H

$$\text{Từ } \hat{H} \psi = E\psi \text{ hay } \left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + E_T \psi \right] = E\psi$$

Với sự gần đúng có thể xem là nhân nguyên tử đứng yên và như vậy thế năng của hệ $E_T = -\frac{Ze^2}{r}$ với Z : là điện tích hạt nhân ; e : điện tích của electron ; r : khoảng cách từ tâm (nhân) đến electron.

Thông thường trong trường xuyên tâm (là khi thế năng chỉ phụ thuộc vào khoảng cách r giữa một điểm nào đó - gọi là tâm với hạt đang xét) để đơn giản người ta thường giải phương trình sóng dưới dạng tọa độ cầu.

Với : O, M lần lượt là nhân và electron của nguyên tử H

$$x = r \sin \theta \cos \varphi$$

$$y = r \sin \theta \sin \varphi$$

$$z = r \cos \theta$$

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2$$

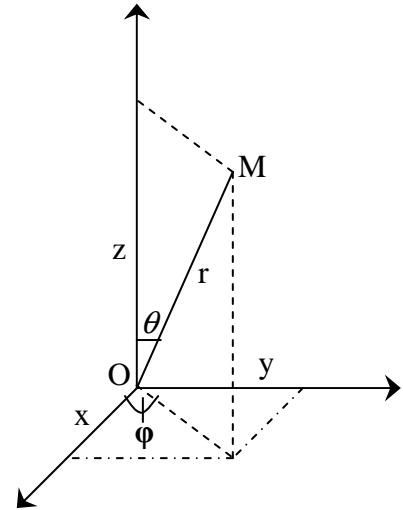
$$\text{tg } \varphi = \frac{y}{x} \text{ và các điều kiện : } 0 \leq r \leq \infty$$

$$0 \leq \theta \leq \pi$$

$$0 \leq \varphi \leq 2\pi$$

Lúc ấy hàm ψ theo các biến số : r, θ , φ

Phương trình sóng Schrodinger trở thành :



$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \left(\frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \right) \right] \psi + E_T \psi = E\psi$$

Phương trình này rất phức tạp, để giải nó, người ta tách phương trình thành hai hàm :

$$\psi(r, \theta, \varphi) = N \mathfrak{R}_{n,l}(r) \cdot \phi_{l,m}(\theta, \varphi)$$

$$\text{Với N : hệ số chuẩn hóa tức để : } \int_0^\infty |\psi(r, \theta, \varphi)|^2 dv = 1$$

$\mathfrak{R}_{n,l}(r)$: là hàm chỉ phụ thuộc vào r nên được gọi là hàm bán kính hay hàm xuyên tâm.

$\phi_{l,m}(\theta, \varphi)$: là hàm chỉ phụ thuộc vào các góc nên còn gọi là hàm góc.

Vì $E_T = -\frac{Ze^2}{r}$ nên thế năng chỉ phụ thuộc vào hàm xuyên tâm mà không phụ thuộc vào hàm góc nên khi Z thay đổi thì hàm xuyên tâm thay đổi theo một tỷ lệ với Z.

Giải các phương trình này ta được vô số các nghiệm, nhưng chỉ lấy những nghiệm nào thoả mãn 4 điều kiện : chuẩn hoá, đơn trị, liên tục và hữu hạn (xem điều kiện của hàm sóng trong chương 3). Nghiệm tổng quát $\psi_{n,l,m}$ tìm được sẽ là nghiệm của phương trình sóng Schrodinger gọi là orbital nguyên tử (AO từ Atomic Orbital).

4.2. NGHIỆM CỦA CÁC PHƯƠNG TRÌNH – CÁC KẾT QUẢ THU ĐƯỢC :

4.2.1. Các mức E : Từ phương trình Schrodinger ta được : $\int \psi^* \hat{H} \Psi dv = E \int \psi^* \Psi dv$

Với Ψ^* là hàm liên hợp với hàm Ψ . Được $E = -\frac{2\pi^2 \cdot m \cdot e^4}{h^2} \cdot \frac{Z^2}{n^2} = -13,6 \cdot \frac{Z^2}{n^2}$ (eV)

Với m : khối lượng của electron = $9,1 \cdot 10^{-31}$ kg = $9,1 \cdot 10^{-28}$ g

e : điện tích của electron = $4,8 \cdot 10^{-10}$ GGSE ; h : $6,62 \cdot 10^{-34}$ Js = $6,62 \cdot 10^{-27}$ erg.s

1eV = $1,6 \cdot 10^{-12}$ erg ; n \in N* : số lượng tử chính

Ứng với một giá trị của n có 1 mức năng lượng E và ta thấy càng gần nhân, năng lượng càng thấp.

4.2.2. Hàm AO $\Psi_{n,l,m}$:

Các số lượng tử			Kí hiệu	Phần xuyên tâm	Phần góc
n	l	m	AO	$\mathfrak{R}_{n,l}(r)$	$\phi_{l,m}(\theta, \varphi)$
1	0	0	1s	$2 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\rho}$	$1 / 2\sqrt{\pi}$
2	0	0	2s	$\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{\frac{3}{2}} (2 - \rho) e^{-\rho/2}$	$1 / 2\sqrt{\pi}$
2	1	0	2p _z	$\frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \rho e^{-\rho/2}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$
	1	+1	2 p _x		$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \varphi$
	1	-1	2p _y		$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \varphi$
3	0	0	3s	$\frac{2}{81\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} (27 - 18\rho + 2\rho^2) e^{-\rho/3}$	$\frac{1}{2} \sqrt{\pi}$
3	1	0	3p _z	$\frac{4}{81\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} (6\rho - \rho^2) e^{-\rho/3}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$
		1	3p _x		$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \varphi$
		-1	3p _y		$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \varphi$
3	2	0	3d _{z²}	$\frac{4}{81\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \rho^2 e^{-\rho/3}$	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2 \theta - 1)$
		1	3d _{xz}		$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin \theta \cos \theta \cos \varphi$
		-1	3d _{yz}		$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin \theta \cos \theta \sin \varphi$
		2	3d _{x²-y²}		$\sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \theta \cos 2\varphi$
		-2	3d _{xy}		$\sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \theta \cos \varphi \sin \varphi$

Ghi chú : $a_0 = 0,53 \text{ \AA}$ (là bán kính nguyên tử H ở trạng thái bình thường) Và $\rho = \frac{Zr}{a_0}$

4.2.3. Momen động lượng orbital nguyên tử (AO) M, hình chiếu m, momen từ orbital :

Đây cũng là đại lượng đặc trưng cho trạng thái của electron trong nguyên tử như năng lượng.. Giá trị của M được xác định bằng : $M = \sqrt{l(l+1)} \cdot \frac{h}{2\pi}$

Với $l \in \mathbb{N}$: số lượng tử phụ (số lượng tử orbital) là hình chiếu của momen động lượng trên một phương nào đó, như trục z chẳng hạn : $M_z = m \cdot \frac{h}{2\pi}$ ($m \in \mathbb{Z}$: số lượng tử từ)

Vì do ảnh hưởng của từ trường ngoài mà từ những giá trị n, l có thể như nhau về năng lượng E trở thành có nhiều mức năng lượng khác nhau \Rightarrow dưới ảnh hưởng của từ trường đám mây electron đã quay theo những góc khác nhau (định hướng khác nhau trong không gian).

4.3. QUANG PHỔ PHÁT XẠ CỦA NGUYÊN TỬ H

Tại sao khi đun nóng vật nói chung, nguyên tử H nói riêng phát ra bức xạ ? Tại sao quang phổ phát xạ của nguyên tử H là quang phổ vạch ?

Nguyên tử chỉ phát ra bức xạ khi electron được chuyển từ mức năng lượng cao về mức năng lượng thấp.

Ở điều kiện thường, electron duy nhất của H ở trạng thái năng lượng thấp nhất ứng với $n = 1$ (trạng thái cơ bản). Khi cung cấp năng lượng (đun nóng) cho nguyên tử, thì electron nhận năng lượng đó để chuyển từ mức $n = 1$ lên mức cao hơn (những mức năng lượng xa hạt nhân hơn). Khi đó (electron ở mức $n \geq 2$) ta gọi nguyên tử ở trạng thái kích thích. Những trạng thái kích thích này thật không bền vững, electron có xu hướng trở về trạng thái bền vững hơn, tức là trở về với những mức năng lượng thấp hơn và cuối cùng trở về với trạng thái ban đầu ($n=1$). Ứng với mọi bước nhảy về của electron, nguyên tử phát ra 1 bức xạ và ta thu được 1 vạch trên quang phổ và ta thấy một nguyên tử có nhiều mức năng lượng, do đó có rất nhiều bước nhảy. Vì vậy quang phổ gồm nhiều vạch.

Năng lượng $h\nu$ của bức xạ phát ra chính bằng hiệu số năng lượng của 2 mức năng lượng cao (E_c) và năng lượng thấp (E_t). Nên : $h\nu = E_c - E_t = \frac{2\pi^2 \cdot m \cdot e^4}{h^2} \left(\frac{1}{n_t^2} - \frac{1}{n_c^2} \right)$

Mà $\nu = \frac{c}{\lambda}$ và đặt $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ ($\bar{\nu}$: số sóng)

Đặt : $\frac{2\pi^2 \cdot m \cdot e^4}{h^3 c} = R_H$ Với R_H hằng Rydberg = 109.678 cm^{-1}

\Rightarrow số sóng $\bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{n_t^2} - \frac{1}{n_c^2} \right)$ hay $\lambda = \frac{1}{\bar{\nu}} = \frac{1}{R_H} \left(\frac{n_t^2 \cdot n_c^2}{n_c^2 - n_t^2} \right)$

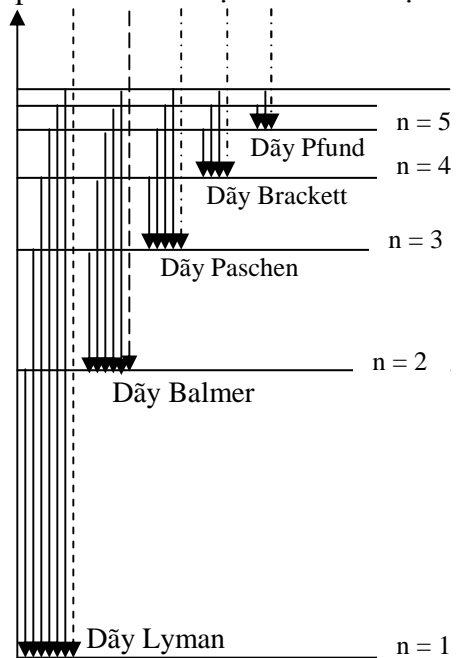
Tùy theo bước nhảy của electron trở về, người ta phân biệt các dãy quang phổ vạch khác nhau :

+ Dãy Lyman : những bức xạ phát ra do sự chuyển electron từ $n \geq 2$ về $n = 1$

$\Rightarrow \bar{\nu} = R_H \left(1 - \frac{1}{n_c^2} \right) \Rightarrow \Delta E = hc \cdot R_H \left(1 - \frac{1}{n_c^2} \right); \quad \lambda = \frac{1}{\bar{\nu}}$ với $n_c \geq 2$ ta tính được λ nhỏ :

ứng với các bước sóng trong miền tử ngoại .

- + Dãy Balmer : từ $n > 3 \rightarrow n = 2$, lúc ấy λ tính được ứng với miền khả kiến.
- + Dãy Paschen : từ $n \geq 4 \rightarrow n = 3$, lúc ấy λ tính được ứng với miền hồng ngoại
- + Dãy Brackett : từ $n \geq 5 \rightarrow n = 4 \dots$
- + Dãy Pfund : từ $n \geq 6 \rightarrow n = 5 \dots$



4.4. CÁC SỐ LƯỢNG TỬ n, l, m :

Khi giải phương trình sóng Schrodinger cho nguyên tử H, các số n, l, m xuất hiện một cách tự nhiên.

4.4.1.Số lượng tử chính n :

$$n \in \mathbb{N}^*, n \text{ có mặt trong biểu thức tính năng lượng : } E = -\frac{2\pi^2 \cdot m \cdot e^4}{h^2} \cdot \frac{Z^2}{n^2} = -13,6 \frac{Z^2}{n^2} (eV)$$

Vậy số lượng tử chính n xác định mức năng lượng trong nguyên tử, n càng lớn mức năng lượng E càng cao. Người ta cũng dùng giá trị của n để chỉ lớp orbital (K, L, M, N,...). Vì vậy cũng có thể nói n biểu diễn kích thước của nguyên tử. Do n càng lớn thì khoảng cách trung bình của electron đến hạt nhân càng lớn.

4.4.2.Số lượng tử phụ l :

Nó phụ thuộc vào lượng tử chính n, ứng với 1 giá trị của số lượng tử chính n có n giá trị của số lượng tử phụ l và l biến thiên từ : 0, 1,...,n-1 (l ∈ N).

Ứng với l = 0 ta có orbital nguyên tử s (viết tắt là : AOs) ; l = 1 là AOp ; l = 2 là AOd ; l = 3 là AOf

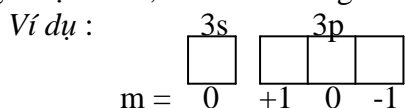
Số lượng tử l xác định hình dạng của các orbital nguyên tử (AO) : Tức là các AOs dù 1s, 2s, 3s,...cũng đều có dạng hình cầu, nhưng dĩ nhiên kích thước khác nhau, số lượng tử phụ l còn xác định momen động lượng orbital của electron. $M = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi}$. Vì vậy số lượng tử phụ l còn gọi là số lượng tử momen động lượng orbital. Và khi orbital có cùng n và l thì các AO đó có năng lượng bằng nhau. Theo thói quen cũ người ta gọi AO là phân lớp (phân lớp s, phân lớp p,...)

4.4.3.Số lượng tử từ m :

Số lượng tử từ m phụ thuộc vào số lượng tử phụ l, ứng với 1 giá trị của số lượng tử phụ l có (2l + 1) giá trị của số lượng tử từ m, nó biến thiên từ (-l...0.....+l) ; số lượng tử từ m xác định sự định hướng trong không gian của các AO. Khi có từ trường ngoài thì vectơ momen động lượng \vec{M} ở trên sẽ có (2l + 1) cách định hướng và giá trị hình chiếu trên 1 phương như phương z là : $M_z = m_l \cdot \frac{h}{2\pi}$

Những giá trị của m trong cùng một giá trị của l đều có cùng năng lượng.

Một AO được xác định bởi tổ hợp của 3 số lượng tử n, l, m. Xác định AO như địa chỉ nhà. Để tiện trong những biểu diễn trực quan người ta ký hiệu \square gọi là ô lượng tử là ký hiệu của 1 giá trị của m, khi các ô đồng năng (có cùng năng lượng) thì dính liền nhau.



4.5.HÀM XÁC SUẤT PHÂN BỐ ELECTRON, BIỂU DIỄN AO VÀ HÌNH DÁNG AO.

4.5.1.Hàm xác suất phân bố electron :

Từ chương trước đã biết $|\psi|^2$ biểu diễn mật độ xác suất tìm thấy electron quanh một điểm nào đó tức là ở một tọa độ nào đó và vì đã chọn tâm nhân nguyên tử làm gốc tọa độ, nên vậy nếu nói chính xác về $|\psi|^2$ thì phải nói : đó là mật độ xác suất tìm thấy electron tại 1 điểm nào đó cách nhân một khoảng r là bao nhiêu phần trăm. Điều đó dẫn đến khi nói mật độ xác suất tìm thấy electron thì liên quan nhiều đến hàm xuyên tâm, lúc ấy xem như θ, φ không đổi.

$|\psi|^2$ là mật độ xác suất tìm thấy electron trong thể tích dV. Vậy xác suất tìm thấy electron trong thể tích dV là $d\omega = |\psi|^2 dV$. Điểm đó cách nhân một khoảng r và có chiều dày dr thì diện tích lớp cầu là $4\pi \cdot r^2$. Nên thể tích lớp cầu là $dV = 4\pi \cdot r^2 dr$. Suy ra xác suất tìm thấy electron tại lớp cầu đó : $d\omega = \psi^2 \cdot 4\pi \cdot r^2 dr$. Vậy để biết xác suất tìm thấy electron theo r thì vẽ $d\omega = \psi^2 \cdot 4\pi \cdot r^2 dr$ theo r.

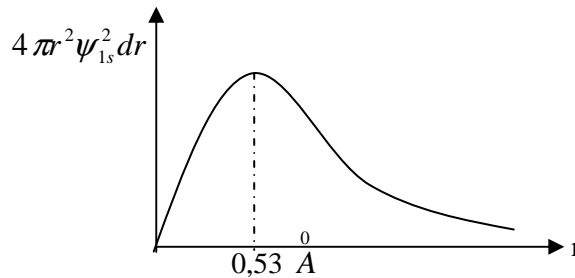
Ví dụ : với hàm : $\psi_{1s} = 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\rho} \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$. Với H có $Z = 1$ và thế $\rho = \frac{Zr}{a_0}$ vào thì :

$$\psi_{1s} = \frac{2}{\sqrt{a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}} \cdot \frac{1}{2\sqrt{\pi}} = \frac{e^{-\frac{r}{a_0}}}{\sqrt{\pi a_0^3}} \Rightarrow |\psi_{1s}|^2 = \frac{e^{-\frac{2r}{a_0}}}{\pi a_0^3}$$

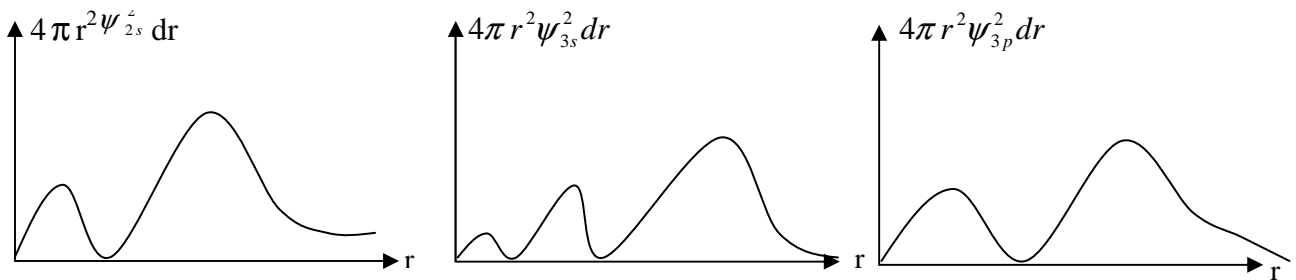
Vậy xác suất tìm thấy electron trong nguyên

tử thể tích dV đối với hàm 1s là : $d\omega = 4\pi r^2 |\psi_{1s}|^2 dr$. Vậy : $d\omega = \frac{4\pi r^2}{\pi a_0^3} \cdot e^{-\frac{2r}{a_0}} dr = \frac{4}{a_0^3} r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} dr$.

Vẽ hàm này theo r ta được đồ thị hàm xác suất phân bố electron của hàm 1s theo r :



Cũng tương tự, ta có các hàm $\Psi_{2s}, \Psi_{3s}, \Psi_{3p}$:



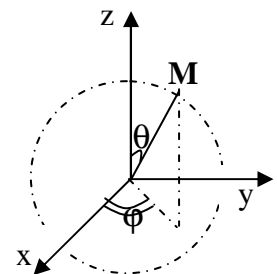
4.5.2. Biểu diễn AO và hình dáng các AO :

Hình dáng các AO phụ thuộc vào hàm góc. Khi r không đổi và θ, φ thay đổi, lúc ấy ta có mặt giới hạn mà tại đó xác suất tìm thấy electron là lớn nhất. Ta sẽ xét 2 hàm góc s và $2p_z$.

Nhận xét : khi hàm góc có cùng trị của l và m thì hàm góc có cùng 1 giá trị

* Với các hàm s : đều có $\psi_s = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$: hằng số đối với mọi phương

Nếu ta chọn 1 góc θ, φ bất kỳ, kẻ OM có chiều dài tỉ lệ với giá trị của \mathfrak{R} (lúc ấy OM không đổi) và vì hàm này không phụ thuộc vào θ, φ nên không ưu tiên theo phương nào. Vì vậy mọi điểm M đều cách O một khoảng OM không đổi nên tập hợp các điểm M là mặt cầu tâm O. Vậy hàm Ψ_s có đối xứng cầu. Nếu ta chọn điểm M mà OM = r bằng với khoảng cách mà xác suất gặp electron nhiều nhất thì mặt cầu đó chính là mặt giới hạn mà trên đó xác suất tìm thấy electron là lớn nhất.



* Với hàm $\psi_{p_z} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta = OM$. Với O là tâm hạt nhân, M là vị trí của electron. Hình dạng của AO_{p_z} là quỹ tích của M

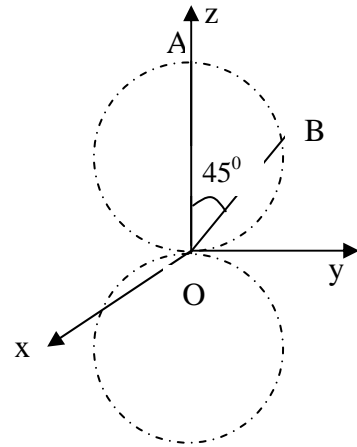
- Khi $\theta = 0 \Rightarrow \cos \theta = 1 \Rightarrow \psi_{p_z} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}$ điểm M khi đó trùng với A và $OA = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}$

- Khi $\theta = 90^\circ \Rightarrow \cos \theta = 0 \Rightarrow \psi_{p_z} = 0 \rightarrow M$ nằm ở O

- Khi $\theta = 45^\circ \Rightarrow \cos \theta = \frac{\sqrt{2}}{2} \Rightarrow \psi_{p_z} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} x \frac{\sqrt{2}}{2} = OB$

Ta gọi điểm M lúc ấy là B và ta thấy $OB = OA \cdot \frac{\sqrt{2}}{2}$

Vậy B nằm giữa cung OA của hình tròn đường kính OA. Khi θ biến thiên từ 0° đến 90° thì M vẽ lên nửa đường tròn OA, nếu ta cho hình vẽ xoay quanh trục Oz ($\varphi: 0-2\pi$) \rightarrow vẽ được hình cầu đường kính OA. Tương tự khi θ biến thiên từ $90^\circ - 180^\circ$ ta sẽ có hình cầu đối xứng với hình cầu trên qua mặt phẳng xOy.



Đó là mặt giới hạn của xác suất tìm thấy electron nhiều nhất của ψ_{p_z} còn gọi là AO p_z .

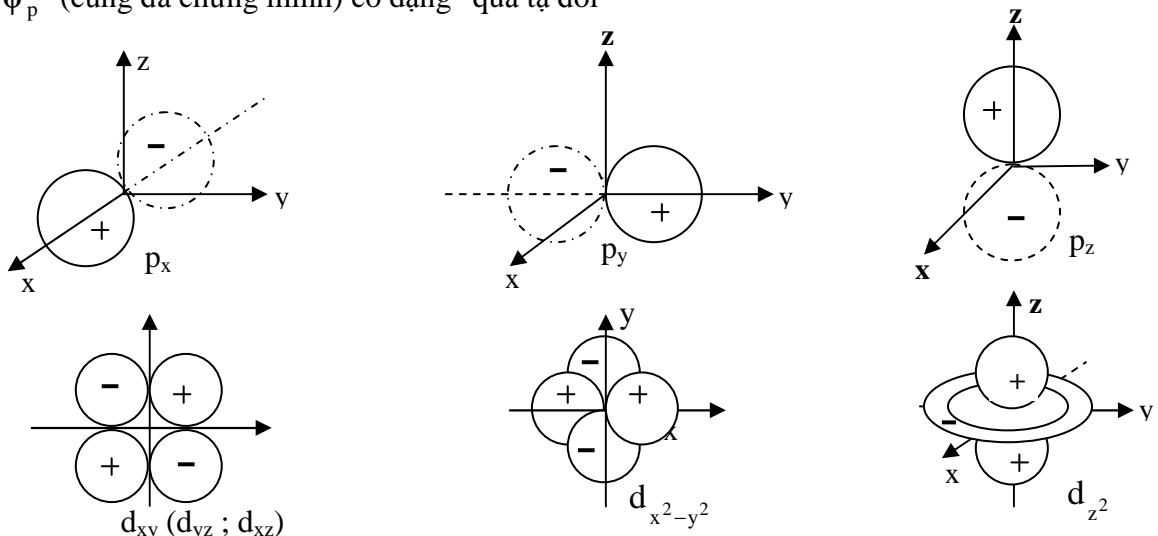
Hàm sóng $\psi_{n,l,m}$ là tích của hai hàm \mathcal{R} và ϕ gọi là AO, chính là nghiệm của phương trình sóng Schrodinger.

Mỗi trạng thái của electron được xác định bằng một hàm ψ và ứng với mỗi hàm sóng này có một sự phân bố xác suất của electron trong không gian chung quanh. Vì vậy có thể nói *Orbital nguyên tử là mặt giới hạn khoảng không gian mà trong đó xác suất tìm thấy electron là lớn nhất ($> 90^\circ$)*.

Vì vậy dạng của AO là dạng của hàm góc, còn độ lớn của AO lại phụ thuộc vào hàm \mathcal{R} .

+ ψ_s thường gọi tắt là hàm s (như trên đã chứng minh) có dạng hình cầu.

+ ψ_p (cũng đã chứng minh) có dạng "quả tạ đôi"



Hình dạng các AOp và các AOd

4.6. SPIN CỦA ELECTRON

Khi giải phương trình sóng Schrodinger cho nguyên tử H không xuất hiện số lượng tử thứ tư : spin m_s . Giả thiết về spin được Uhlenbeck và Goudsmit đưa ra vào năm 1925 để giải thích các dữ kiện thực nghiệm - vạch kép của quang phổ phát xạ nguyên tử.

Vào năm 1928 Dirac, nhà Bác học Anh, đã dựa vào thuyết tương đối của Einstein, tương đối hoá cơ lượng tử và giải thích được sự tồn tại của spin electron, nó có momen spin $M_s = \sqrt{s(s+1)} \frac{h}{2\pi}$ với $s = \frac{1}{2}$. Và hình chiếu của momen spin trên một trục định hướng (như z

chẳng hạn) có độ lớn : $M_{s(z)} = m_s \cdot \frac{h}{2\pi}$ với $m_s = \pm s = \pm \frac{1}{2}$

Vậy mômen động lượng spin chỉ có thể có 2 giá trị định hướng. Vậy trạng thái của electron trong nguyên tử được xác định đầy đủ bởi 4 số lượng tử : n, l, m và m_s .

Vì vậy đã có thêm khái niệm về toạ độ spin σ (σ có 2 giá trị : $\sigma = +\frac{1}{2}$ và $\sigma = -\frac{1}{2}$)

Cho nên hàm sóng toàn phần mô tả trạng thái của electron còn phụ thuộc vào toạ độ spin σ : $\psi = \psi(r, \theta, \varphi, \sigma)$. Có thể viết : $\psi(r, \theta, \varphi, \sigma) = \psi(r, \theta, \varphi) \chi(\sigma)$
(toàn phần) (không gian) (hàm spin)

BÀI TẬP

Cho $e = 4,8 \cdot 10^{-10}$ đơn vị điện tích CGS ; $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Joule.

1) Hãy chứng minh : Thế năng của electron trong nguyên tử H được tính theo hệ thức :

$$U = \frac{-e^2}{r}$$

- 2) a) Tính năng lượng ion hoá bằng erg, bằng eV cần dùng để ion hoá một nguyên tử Hidro (tức năng lượng cần thiết để đem electron từ $n = 1$ đến $n = \infty$).
b) Tính năng lượng ấy bằng kcal cho 1 mol nguyên tử hidro.
c) Xác định bước sóng của vạch quang phổ thứ ba trong dãy Balmer.
d) Xác định bước sóng lớn nhất và bước sóng nhỏ nhất trong dãy hồng ngoại của quang phổ H (dãy Paschen).
e) Tính năng lượng bức xạ khi electron trong nguyên tử H chuyển từ mức E_3 về mức E_1 .
- 3) Trong trường hợp đối với nguyên tử H, hãy xác định các đại lượng sau :
a) Năng lượng kích thích dùng để chuyển e từ trạng thái cơ bản lên trạng thái ứng với $n = 3$
b) Năng lượng ion hoá để tách electron ở $n = 3$ (tới xa ∞).
c) Bước sóng λ khi electron chuyển từ $n = 3$ về $n = 2$
- 4) Hãy xác định công thức tổng quát để tính các vạch giới hạn cho ion hydrogenoid (ion giống hidro). Ứng dụng để tính các vạch giới hạn cho các dãy phổ Lyman, Balmer, Paschen của nguyên tử H. Từ các kết quả thu được hãy rút ra kết luận về sự dịch chuyển của phổ.
- 5) a) Khi nguyên tử Li bị mất 2 electron sẽ trở thành ion Li^{2+} . Hãy xác định độ dài sóng đối với vạch phổ đầu tiên thuộc dãy Balmer.
b) Hãy tính năng lượng cần thiết tối thiểu theo eV để làm bứt electron còn lại của ion Li^{2+} khỏi trạng thái cơ bản.
- 6) Cho năng lượng ion hoá của một ion hydrogenoid là 54,4 eV.
a) Hãy xác định số thứ tự hạt nhân Z của ion đó.
b) Khi biết vạch giới hạn cuối của phổ phát xạ đối với ion đó có bước sóng $\lambda = 2050 \text{ \AA}$. Hãy xác định số thứ tự n của mức năng lượng mà electron chuyển tới.
- 7) Một photon có năng lượng 16,5 eV làm bay electron ra khỏi nguyên tử H đang ở trạng thái cơ bản. Tính vận tốc của electron khi bay ra khỏi nguyên tử đó.
- 8) Trong một thí nghiệm người ta cung cấp một năng lượng gấp 1,5 lần năng lượng tối thiểu để làm bứt một electron ra khỏi trạng thái cơ bản của nguyên tử hydro. Hỏi bước sóng $\lambda (\text{ \AA})$ bức xạ trong trường hợp này bằng bao nhiêu ?
- 9) Đối với nguyên tử H khảo sát các AO sau : $\psi_{1,0,0}$, $\psi_{2,1,0}$, $\psi_{3,2,1}$.
a) Hãy vẽ hình dạng các AO tương ứng ở trên.
b) Tính năng lượng và momen động lượng cho các AO đó.
- 10) Tìm khoảng cách r ứng với giá trị lớn nhất của xác suất tìm electron của nguyên tử H ở trạng thái cơ bản.

11) Hàm sóng mô tả electron của nguyên tử H ở trạng thái 2s là : $\psi_{2,0,0} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} (2 - \rho) e^{-\frac{\rho}{2}}$.

Với $\rho = r/a_0$ và $a_0 = 0,53 \text{ \AA}$. Xác định những điểm cực trị của xác suất. Vẽ đồ thị của $\rho^2 |\psi|^2$ theo ρ .

CHƯƠNG 5

**NGUYÊN TỬ
NHIỀU ELECTRON**

5.1.NHỮNG TRẠNG THÁI CHUNG CỦA LỚP VỎ ELECTRON

Ta đã biết khi khảo sát hệ vi mô, tất cả các thông tin đều chỉ có thể lấy từ phương trình sóng Schrodinger. Phương trình sóng Schrodinger chỉ có thể giải chính xác cho hệ một electron, một hạt nhân.

Đối với nguyên tử nhiều electron, nhiệm vụ của cơ lượng tử cũng là việc xác định các hàm ψ mô tả những trạng thái chung của toàn bộ hệ thống electron của cả lớp vỏ electron và những giá trị năng lượng E tương ứng.

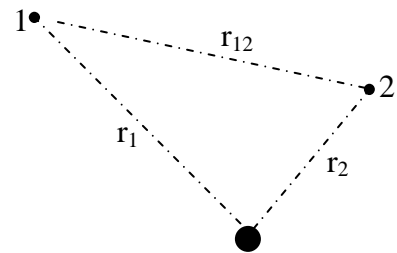
Nguyên tử nhiều electron đơn giản nhất là He. Từ phương trình sóng Schrodinger :

$\hat{H} \psi = E \psi$. Lúc ấy toán tử Hamilton :

$$\hat{H} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + U_1 + U_2 + U_{12} \quad \text{Với : } \hat{T}_1 = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla_1^2$$

(∇^2 là toán tử Laplace, $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$)

$$\hat{T}_2 = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla_2^2 ; U_1 = -\frac{Ze^2}{r_1} ; U_2 = -\frac{Ze^2}{r_2} \quad (U_1 \text{ và } U_2 \text{ lần lượt}$$



là thế năng của electron 1 và 2 trong trường lực của hạt nhân) ; $U_{12} = \frac{e^2}{r_{12}}$: thế năng tương tác tĩnh điện giữa 2 electron

Ta thấy trong biểu thức, toán tử \hat{H} phức tạp hơn trong trường hợp nguyên tử H nhiều.

Trong nguyên tử không thể có trạng thái cá thể của từng electron, mỗi electron đều có những tương tác của nó với hạt nhân và những tương tác giữa nó với các electron khác. Vì vậy khi khảo sát cho nguyên tử nhiều electron (như He : có 2 electron) thì người ta phải xét toàn bộ electron (với He phải xét cho cả 2 electron). Những trạng thái chung cho toàn bộ electron phải được mô tả bởi những hàm sóng phụ thuộc vào tọa độ của tất cả các electron.

Như He : hàm không gian cho He (chung 2 electron của He - cũng là của nguyên tử He - do một cách gần đúng xem nhân đứng yên) là : $\psi = \psi(n_1, l_1, m_1, n_2, l_2, m_2) = \psi(1,2)$

hoặc biểu diễn dưới dạng tọa độ cầu : $\psi = \psi(r_1, \theta_1, \phi_1, r_2, \theta_2, \phi_2) = \psi(1,2)$

Còn hàm sóng toàn phần của He có dạng : $\psi = \psi(r_1, \theta_1, \phi_1, \sigma_1, r_2, \theta_2, \phi_2, \sigma_2)$

Phương trình sóng Schrodinger không thể giải chính xác cho nguyên tử nhiều electron - ngay cả He. Do vậy người ta phải đưa ra một mô hình nào đó để giải quyết khó khăn này.

5.2.MỘT SỐ CƠ SỞ :

5.2.1.Mô hình hạt độc lập

Trong trường hợp chung, muốn đưa ra một mô hình nào đó, không thể đưa ra một cách tùy tiện. Một mô hình cho một vấn đề nào đó phải ít nhất đạt được một số yêu cầu : Phải phản ánh được đặc điểm cơ bản của vấn đề và đồng thời đưa ra được tính khả thi của mô hình.

Với nguyên tử nhiều electron, một số nhà Bác học như Bohr, Slater, Hartree, Fock, Pauli, đã xây dựng nên mô hình về các hạt độc lập hay mô hình trường xuyên tâm, mô hình này một mặt phản ánh được những đặc điểm cơ bản của nguyên tử phức tạp, mặt khác để phương trình Schrodinger có thể giải được. Kết quả của nguyên tử nhiều electron mà hiện nay thường dùng là thành quả của mô hình này.

Các hạt độc lập : người ta xem mỗi electron chuyển động độc lập với các electron khác - mỗi electron chỉ phụ thuộc vào một trường trung bình - trường trung bình này là trường tổng hợp của hạt nhân và các electron khác. Như vậy sự tương tác giữa các electron (còn lại so với

electron đang xét), người ta đã gộp với hạt nhân nguyên tử. Các electron khác (còn lại) tạo lực đẩy tổng cộng S (còn gọi là hiệu ứng chắn), còn hạt nhân gây lực hút Z.

Trường trung bình là hợp lực của hai lực này là : $Z' = Z - S$. Lúc ấy người ta xem electron đang xét chỉ chịu tác dụng bởi một lực duy nhất là trường trung bình (tức hợp lực này). Trên cơ sở đó, người ta khảo sát từng electron nhờ vào phương trình sóng Schrodinger để tìm ra những hàm sóng được gọi là *hàm sóng một hạt*, tức là những trạng thái đơn electron - những orbital nguyên tử (AO).

5.2.2. Nguyên lý không phân biệt các hạt cùng loại – Nguyên lý Pauli

Đối với các hạt vĩ mô, chúng ta xác định chính xác được quỹ đạo của nó, như vậy tại mọi thời điểm chúng ta đều theo dõi được nó - tức là ta có thể phân biệt giữa hạt này với hạt khác mặc dù chúng giống y như nhau - ta nói các hạt vĩ mô có thể phân biệt được.

Còn đối với hạt vi mô. Từ Heisenberg - ta đã không thể nào xác định được quỹ đạo của nó - như vậy ta không thể theo dõi được sự chuyển động của chúng, dù là về nguyên tắc - thế là ta không thể phân biệt các hạt vi mô cùng loại (các hạt đều là điện tử, các hạt đều là proton,...). Đó chính là nội dung của nguyên lý không thể phân biệt các hạt cùng loại.

Nguyên lý này có một hệ quả rất quan trọng trong việc xây dựng lý thuyết về cấu tạo nguyên tử của các nguyên tử có từ hai điện tử trở lên.

Vì rằng các hạt vi mô cùng loại là không thể phân biệt được, nên *tính chất vật lý của hệ phải không thay đổi khi ta hoán vị các hạt* - vì nếu chỉ cần có một tính chất nào đó thay đổi chẳng hoá ra ta đã phân biệt được các hạt cùng loại !

$$\text{Thế thì : } |\psi(q_1, q_2)|^2 = |\psi(q_2, q_1)|^2$$

Với : ψ là hàm sóng của toàn bộ nguyên tử có 2 điện tử, q_1, q_2 lần lượt là vị trí của điện tử e_1 và e_2 . $\Rightarrow \psi(q_1, q_2) = \pm \psi(q_2, q_1)$

Trường hợp : $\psi(q_1, q_2) = +\psi(q_2, q_1)$, ta nói là *hàm sóng đối xứng*, vì khi hoán vị 2 hạt hàm không đổi dấu.

Còn trong trường hợp : $\psi(q_1, q_2) = -\psi(q_2, q_1)$, ta nói *hàm sóng phản đối xứng*, vì khi hoán vị 2 hạt hàm đổi dấu.

Vậy *hàm sóng toàn phần mô tả trạng thái của hệ nhiều hạt chỉ có thể là hàm đối xứng hoặc chỉ có thể là hàm phản đối xứng*.

Lý thuyết cơ lượng tử không cho biết loại hạt vi mô nào (điện tử, proton,...) nghiệm đúng loại đối xứng, loại hạt vi mô nào nghiệm đúng loại phản đối xứng.

Thực nghiệm cho biết : *những hàm sóng toàn phần mô tả những hệ điện tử phải là những hàm phản đối xứng*. Như vậy, đối với He chẳng hạn : $\psi(q_1, q_2) = -\psi(q_2, q_1)$.

Từ biểu thức này, dẫn đến hậu quả là : *Trong một nguyên tử nhiều điện tử, ở mỗi trạng thái đơn điện tử (đặc trưng bởi 4 số lượng tử) chỉ có thể có 1 điện tử duy nhất*. Điều đó có nghĩa là trạng thái của điện tử thứ 2 (hoặc thứ $n \neq 1$) trong cùng một nguyên tử phải khác với trạng thái của điện tử thứ nhất - vì rằng giả sử có 2 điện tử giống y như nhau 4 số lượng tử thì trạng thái của nó phải không đổi dấu khi ta hoán vị vị trí 2 hạt.

Chú ý rằng : *mỗi trạng thái đơn điện tử tức là một hàm sóng - biểu diễn về mặt toán học, còn tính chất vật lý vẫn không đổi khi ta hoán vị vị trí 2 hạt*.

Điều suy ra này, vào năm 1925 bằng thực nghiệm Pauli đã đưa ra nguyên lý - gọi là nguyên lý ngoại trừ mang tên ông - trước khi lý thuyết phương trình sóng Schrodinger ra đời (1926). Đó là : *Trong một nguyên tử nhiều điện tử không thể có 2 điện tử mà trạng thái của chúng được đặc trưng bởi cùng tập hợp 4 số lượng tử n, l, m, m_s như nhau*.

Ta thấy nguyên lý ngoại trừ Pauli chỉ là một hệ quả của tính chất phản đối xứng của hàm sóng toàn phần.

Tóm lại :

Mỗi điện tử trong nguyên tử nhiều điện tử, một cách gần đúng có thể xem là độc lập trong một trường lực chung là $Z' = Z - S$. Khi ấy ta nói điện tử ở trạng thái đơn điện tử (mỗi trạng thái được đặc trưng bằng 4 số lượng tử). Tức là xem điện tử đang khảo sát như là điện tử duy nhất và nhân có lực hút Z' . *Mỗi trạng thái đơn điện tử được biểu diễn bởi một hàm ψ* .

Nếu gọi $\psi_1(q_1)$ là hàm sóng toàn phần của điện tử e_1 ở vị trí q_1 (n_1, l_1, m_1, m_{s1}).

$\psi_2(q_2)$ là hàm sóng toàn phần của điện tử e_2 ở vị trí q_2 (n_2, l_2, m_2, m_{s2}).

$\psi(q_1, q_2)$ là hàm sóng toàn phần.

Theo định luật xác suất : $|\psi(q_1, q_2)|^2 = |\psi_1(q_1)|^2 |\psi_2(q_2)|^2$.

Vậy $\psi(q_1, q_2) = \pm \psi_1(q_1) \cdot \psi_2(q_2)$

Theo hệ quả của nguyên lý không phân biệt các hạt cùng loại :

$$\psi(q_1, q_2) = -\psi(q_2, q_1) = -\psi_1(q_2) \cdot \psi_2(q_1)$$

Theo nguyên lý chồng chất trạng thái thì nghiệm toàn phần là :

$$\psi(q_1, q_2) = N[\psi_1(q_1) \cdot \psi_2(q_2) - \psi_1(q_2) \psi_2(q_1)].$$

Dùng điều kiện chuẩn hoá, chứng minh được hệ số chuẩn hoá $N = \frac{1}{\sqrt{2}}$.

Vậy hàm sóng chung : $\psi(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(q_1) \cdot \psi_2(q_2) - \psi_1(q_2) \psi_2(q_1)]$

(Từ hàm sóng toàn phần này ta thấy khi 2 điện tử có cùng chung 4 số lượng tử tức là $\psi_1(q_1) = \psi_2(q_2)$ thì $\psi(q_1, q_2) = 0 \Rightarrow$ Mật độ điện tử luôn luôn bằng 0 : vô lý)

Hàm sóng chung mô tả trạng thái của cả lớp vỏ electron bằng tích các hàm đơn electron ở trên.

Còn năng lượng E của toàn bộ các electron trong nguyên tử - chính là năng lượng của nguyên tử - sẽ bằng tổng năng lượng các electron E_i : $E = \sum E_i = E_1 + E_2 + \dots + E_n$

Nói tóm lại, phương pháp gần đúng này đã cho phép đưa việc giải phương trình Schrodinger cho hệ n electron thành việc giải n phương trình sóng Schrodinger cho hệ đơn electron (như H).

Vì vậy, cũng như H, các hàm sóng đơn electron cũng được gọi là AO. Hàm $\psi(r, \theta, \varphi)$ cho mỗi trạng thái đơn electron cũng được tách thành 2 phần : phần xuyên tâm và phần góc (như H), vì vậy các AO cũng có hình dạng tương tự như H (AOs : có dạng hình cầu, AOp : có dạng hình quả tạ, ...).

Cũng như H, để xác định một AO cũng cần 3 số lượng tử : n, l, m lần lượt là số lượng tử chính, phụ và từ. Các số lượng tử n, l, m cũng biểu diễn số lớp, phân lớp và sự định hướng của AO trong không gian.

Còn để xác định trạng thái của electron, ngoài 3 số lượng tử trên cần có số lượng tử thứ tư - số lượng tử spin m_s , số này có 2 giá trị là : $+\frac{1}{2}$ và $-\frac{1}{2}$.

5.3. GIẢI ĐỒ CÁC MỨC NĂNG LƯỢNG TRONG NGUYÊN TỬ NHIỀU ELECTRON

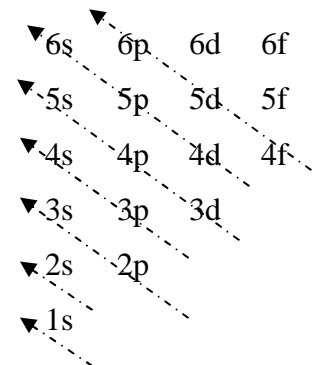
Trong nguyên tử nhiều electron, các electron chuyển động trong một trường thế U không phải là trường Coulomb nên năng lượng của chúng không những phụ thuộc vào số lượng tử n mà còn phụ thuộc vào độ lớn của momen động lượng - tức là phụ thuộc vào số lượng tử phụ l nữa.

Độ lớn của các mức năng lượng E được xác định bằng quang phổ nghiệm và giản đồ năng lượng của các AO tuân theo quy tắc Klechkowski sau :

Vì vậy các AO sắp theo thứ tự năng lượng tăng dần sẽ là :

1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d...

Quy tắc Klechkowski còn gọi là quy tắc $n + 1$: tức là khi AO nào có $(n + 1)$ càng nhỏ thì mức năng lượng của nó càng thấp, khi $(n + 1)$ bằng nhau thì mức năng lượng thấp hơn là mức có n nhỏ hơn. Thí dụ như mức 3d có $n + 1 = 3 + 2 = 5$, trong khi mức 4s có $n + 1 = 4 + 0 = 4$, vì vậy điện tử sẽ vào 4s trước khi vào 3d. Mức 3d và 4p đều có $n + 1 = 5$, nhưng điện tử sẽ vào 3d (có $n = 3$) trước 4p (có $n = 4$)



5.4. CẤU TẠO ELECTRON CỦA NGUYÊN TỬ

Sự phân bố các electron vào các phân lớp (nl) gọi là cấu hình electron, người ta biểu diễn mỗi AO (không gian) bằng một ô vuông, khi các AO có năng lượng khác nhau thì các ô vuông - còn gọi là ô lượng tử - được vẽ rời ra, còn khi các AO đồng năng - có năng lượng như nhau - thì các ô vuông được vẽ dính liền nhau. Để biểu diễn một electron người ta vẽ một mũi tên đi lên (↑) hoặc đi xuống (↓) vào trong AO. Và theo quy tắc (Hund 2) electron vào trước thì có spin = + 1/2 nghĩa là có mũi tên đi lên trước.

Cấu hình electron là sự phân bố các electron vào các AO sẽ tuân theo một số nguyên lý và quy tắc sau :

5.4.1. Nguyên lý vững bền :

Trong một nguyên tử nhiều electron , các electron sẽ điền vào các AO theo thứ tự năng lượng từ thấp đến cao.

(Thứ tự năng lượng tuân theo quy tắc Klechkowski).

Ví dụ : điện tử vào 4s trước, khi 4s đã đầy điện tử thì mới vào 3d).

5.4.2. Hệ quả của nguyên lý không phân biệt các hạt cùng loại - Nguyên lý ngoại trừ Pauli

Trong một nguyên tử nhiều electron, không thể có hai electron có cùng chung 4 số lượng tử.

Nghĩa là nếu có 2 electron đã giống y như nhau 3 số lượng tử thì buộc số lượng tử thứ 4 phải khác nhau. Điều này dẫn đến *một AO chỉ chứa tối đa 2 electron với spin ngược chiều*

Cũng nhờ nguyên lý này, chúng ta có thể tính số electron tối đa trong một lớp :

- Ta biết ứng với một lớp thứ n có n phân lớp l, l có giá trị từ 0, 1, ... (n - 1)
- Một phân lớp l có (2l + 1) AO (ô lượng tử)
- Vậy ứng với một lớp thứ n thì số AO trong lớp n sẽ là :

$$\sum_{l=0}^n (2l+1) = 1+3+5+\dots+(2n-1).$$

Đây là cấp số cộng với công sai là 2, có n số hạng, số hạng đầu $u_1 = 1$, số hạng cuối $u_n = 2n-1$. Nên tổng số AO trong một lớp n là : $S = \frac{n(u_1 + u_n)}{2} = \frac{n(1 + 2n-1)}{2} = n^2$.

- Mà một AO chứa tối đa 2 electron.

Vậy số electron tối đa trong một lớp n là : $2n^2$

5.4.3. Quy tắc Hund :

Khi electron phân bố vào các AO đồng năng thì electron sẽ điền như thế nào để tổng spin cực đại.

Ví dụ : $2p^2$:

↑	↑	
---	---	--

5.4.4. Trạng thái bền của cấu hình bão hoà

Người ta nhận thấy rằng các khí hiếm (trừ He) đều có cấu hình electron ở lớp ngoài cùng là : $ns^2 np^6$. Vì vậy người ta gọi những nguyên tử có cấu hình 8 electron ở lớp ngoài thì rất bền - nó tuân theo quy tắc bát tử : có 8 electron ở lớp ngoài cùng, đây là cấu hình bền nhất mà các nguyên tử muốn đạt được.

Dựa trên sự nhận xét về cấu hình của các nguyên tử và các ion người ta nhận thấy các cấu hình electron bền :

- + Lớp ngoài cùng có 8electron : $ns^2 np^6$: bền nhất
- + Lớp ngoài cùng có 18electron : $ns^2 np^6 nd^{10}$ (hay $(n-1)d^{10}$)
- + Phân lớp bão hoà : phân lớp chứa đầy electron : p^6, d^{10}, \dots
- + Phân lớp bán bão hoà : phân lớp chứa 1/2 số electron tối đa: p^3, d^5, \dots

5.4.5. Cấu hình electron : Sự phân bố electron vào các AO tuân theo các nguyên lý và quy tắc ở trên, cần chú ý là khi viết theo thứ tự năng lượng không hẳn là đã đúng với cấu hình electron, *cấu hình electron phải sắp xếp theo thứ tự lớp từ trong ra ngoài* và khi nguyên tử mất electron nó sẽ mất electron ở lớp ngoài trước chứ không phải mất electron ở mức năng lượng cao nhất.

Trong một số trường hợp, để được trạng thái cấu hình electron bền, có thể phá vỡ một số nguyên lý, qui tắc trên.

Ví dụ như viết cấu hình electron của Cu ($Z = 29$). Trước tiên ta viết theo đúng quy tắc Klechkowski (theo mức năng lượng tăng dần : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$). Cấu hình electron phải là : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9 4s^2$. Nhưng mức năng lượng của $3d$ xấp xỉ $4s$ và để cho năng lượng của cả nguyên tử được cực tiểu (bền nhất) thì lúc ấy 1 electron từ $4s$ sẽ nhảy sang $3d$ để được cấu hình đúng của Cu (ở trạng thái cơ bản) là : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$. Lúc này ta thấy ở $3d$ của Cu đạt được *phân lớp bão hòa* sẽ bền hơn cấu hình cũ. Khi Cu mất 1 electron, nó sẽ mất electron ở phân lớp $4s$ và có cấu hình $Cu^+ : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$. Tương tự, để đạt cấu hình *bán bão hòa* ở $3d$ thì cấu hình electron của Cr ($Z = 24$) ở trạng thái cơ bản sẽ là : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$.

Chú ý là trong một nguyên tử, để đạt cấu hình bền electron có thể chuyển từ mức năng lượng này sang mức năng lượng khác khi các mức năng lượng đó *xấp xỉ nhau*, thông thường là $(n - 1)d \rightleftharpoons ns$ hoặc $(n - 2)f \rightleftharpoons (n-1)d$ và *chỉ chuyển được 1 electron*

Cấu hình electron và tính chất hóa học của nguyên tử có mối liên hệ rất là khăng khít : Khi nguyên tử này phản ứng (hoặc không phản ứng) với nguyên tử khác thì buộc các nguyên tử phải tiến gần lại với nhau, nhưng gần ở mức độ nào ? Các nguyên tử không thể xâm nhập sâu vào nhau được vì như vậy các electron (mang điện tích âm) của các nguyên tử sẽ đẩy nhau theo lực tĩnh điện, như vậy chúng chỉ đủ gần để lớp ngoài, cùng lắm là lớp sát bên ngoài tiếp xúc nhau, lúc ấy sẽ có hai trường hợp xảy ra : hoặc là có sự phân bố lại các electron, nhất là lớp electron ngoài cùng sao cho năng lượng toàn phần của chúng giảm - lúc ấy ta nói chúng phản ứng với nhau, hoặc là các electron của các nguyên tử không thể phân bố lại để giảm thiểu năng lượng toàn phần - chúng không phản ứng, chúng sẽ đẩy nhau. Như vậy ta thấy *tính chất của nguyên tử phụ thuộc hoàn toàn vào cấu hình electron, nhất là lớp electron ngoài cùng*, vì vậy chỉ cần biết số điện tích hạt nhân Z của nguyên tử nào đó, qua đó viết cấu hình electron, rồi dựa vào cấu hình electron ta có thể dự đoán tính chất hóa học của nguyên tử đó mà không hề có nguyên tử đó "trong tay". Vậy *tính chất hóa học của một nguyên tử phụ thuộc vào 2 yếu tố* :

- *Cấu hình electron, nhất là lớp electron ngoài cùng*
- *Năng lượng liên kết của electron ngoài cùng với nhân*, nếu năng lượng liên kết này càng lớn thì electron ngoài cùng càng bị nhân giữ chặt, nguyên tử sẽ khó mất electron và ngược lại. Yếu tố này lại phụ thuộc vào lực hút của hạt nhân và số lớp n .

Ví dụ : Một nguyên tố M có $Z = 11$. Hãy cho biết bộ số lượng tử của electron có mức năng lượng cao nhất và tính chất hóa học chính của M ?

M ($Z = 11$) có cấu hình electron : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ ↑

Electron có năng lượng cao nhất rơi vào $3s^1$ nên electron này có các số lượng tử : $n = 3$, $l = 0$, $m = 0$, $m_s = +1/2$

Vì M có 1 electron ở lớp ngoài cùng nên M dễ dàng mất 1 electron này để có cấu hình lớp ngoài ($n = 2$) được 8 electron, vì vậy M có tính chất của một kim loại điển hình, tức có tính khử mạnh và có hóa trị 1

5.5. PHƯƠNG PHÁP SLATER XÁC ĐỊNH AO và NĂNG LƯỢNG ELECTRON

Từ thực nghiệm, Slater đã tìm ra những hệ thức gần đúng để xác định hàm bán kính

$$\mathfrak{R}_{n,l}(r) = c \cdot r^{n^*-1} \cdot e^{-\frac{Z' \cdot r}{n^* \cdot a_0}} \quad \text{và} \quad E = -\frac{(Z')^2 \cdot e^2}{(n^*)^2 \cdot 2a_0}$$

n^* : số lượng tử hiệu chỉnh ; $Z' = Z - S$ (Z : điện tích hạt nhân, S : tổng hiệu ứng chắn), Z' : điện tích hiệu dụng

c : hằng số ; $a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 \cdot m \cdot e^2} \approx 0,53 \text{ \AA}$ (bán kính nguyên tử H theo Bohr)

Nếu tính năng lượng theo eV thì : $E = -13,6 \cdot \frac{(Z')^2}{(n^*)^2}$ (eV)

Bằng cách biến thiên các giá trị của n^* và S , sao cho E có giá trị cực tiểu, Slater đã đưa ra các giá trị :

- Với n^* phụ thuộc vào số lượng tử chính n như sau :

n	1	2	3	4	5	6
n^*	1	2	3	3,7	4	4,2

- Hằng số chắn S bằng tổng các hệ số chắn do từng electron gây ra : $S = \sum \sigma_i$

Với σ_i : hệ số chắn cho từng electron còn lại lên electron đang xét. Nếu gọi e_j là electron đang xét, thì e_i là các electron còn lại trong nguyên tử. Mỗi electron e_i gây nên hiệu ứng chắn σ_i được tính như sau :

- Trước tiên chia các electron trong các AO theo các nhóm sau :

1s	2s 2p	3s 3p	3d	4s 4p	4d	4f	5s 5p
----	-------	-------	----	-------	----	----	-------

Như vậy ns và np : cùng một nhóm ; nd : riêng một nhóm ; nf : riêng một nhóm, ví dụ như nhóm $3s$ $3p$ ở phía trong nhóm $3d$, nhóm $3d$ lại ở phía trong nhóm $4s$, $4p$.

- Hiệu ứng chắn của các electron i lên electron j đang khảo sát được tính :

* Các điện tử e_i ở phía ngoài electron đang khảo sát e_j không gây hiệu ứng chắn nào cho các electron ở bên trong nghĩa là các e_i ở nhóm ngoài của e_j thì $\sigma_i = 0$.

* Mỗi electron e_i cùng nhóm với electron đang khảo sát e_j sẽ gây ra hiệu ứng chắn $\sigma_i = 0,35$ trừ khi e_i và e_j cùng thuộc nhóm $1s$ thì electron này gây ra hiệu ứng chắn cho electron kia là $\sigma_i = 0,3$

* Mỗi electron e_i ở nhóm phía trong của electron e_j đang khảo sát sẽ gây ra hiệu ứng chắn là $\sigma_i = 1$. Trừ khi thỏa mãn cả 2 điều kiện : electron đang khảo sát e_j thuộc AOs hoặc AOp và các electron e_i ở ngay lớp liền kề với electron đang khảo sát e_j (tức $\Delta n = 1$, với n là số lượng tử chính) thì sẽ gây ra hiệu ứng chắn là $\sigma_i = 0,85$

Ví dụ :

1/ Viết cấu hình electron của Argon ($Z = 18$)

2/ Kali có $Z = 19$ - cấu hình electron của Kali được suy từ Argon khi thêm tiếp một electron .

a/ Tính năng lượng của điện tử thêm vào nếu điện tử ấy vào AO $3d$

b/ Tính năng lượng của điện tử thêm vào nếu điện tử ấy vào AO $4s$

c/ Suy ra cấu hình điện tử bên của K.

Giải : 1/ Cấu hình electron của Ar : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

2/ Với K :

a/ Nếu điện tử thêm vào ở AO $3d$: Electron đang xét là electron $3d$ thuộc nhóm ngoài cùng và có 18 electron ở trong đều gây nên hiệu ứng chắn $\sigma_i = 1$ nên $S = \sum \sigma_i = 18.1 = 18$

Nên : $Z' = Z - S = 19 - 18 = 1$; còn $n^* = 3$

Vậy năng lượng nếu electron thêm vào thuộc AO $3d$:

$$E_{3d} = -\frac{(Z')^2}{(n^*)^2} \cdot 13,6 = -\frac{1^2}{3^2} \cdot 13,6 = -1,51 eV$$

b/ Nếu điện tử thêm vào ở AO $4s$: $e_j \in 4s$

- Có 8 điện tử ở $3s$ và $3p$ có $\Delta n = 1$ nên mỗi electron gây ra một hiệu ứng chắn $\sigma_i = 0,85$

- Còn lại 10 electron có $\Delta n \geq 2$ nên mỗi electron gây ra một hiệu ứng chắn $\sigma_i = 1$

Nên $S = 8 \times 0,85 + 10 \times 1 = 16,8 \Rightarrow Z' = Z - S = 19 - 16,8 = 2,2$

Electron e_j ở $4s$ nên $n^* = 3,7 \Rightarrow$ năng lượng nếu electron thêm vào thuộc AO $4s$ là :

$$E_{4s} = -13,6 \cdot \frac{(Z')^2}{(n^*)^2} = -13,6 \cdot \left(\frac{2,2}{3,7}\right)^2 = -4,93 eV$$

c/ Vậy : điện tử cuối của K sẽ vào AO 4s do $E_{4s} < E_{3d}$

BÀI TẬP

- 1) Ứng với nguyên tử nào, orbital 4s, 4p, 4d có cùng năng lượng, nguyên tử nào các orbital đó có năng lượng khác nhau ?
- 2) Trạng thái của mỗi điện tử sau, trạng thái nào có thể chấp nhận được :
 - a) $n = 3 ; l = 0 ; m = 1 ; m_s = - 1/2$
 - b) $n = 2 ; l = 2 ; m = 0 ; m_s = + 1/2$.
 - c) $n = 4 ; l = 3 ; m = -4 ; m_s = - 1/2$
 - d) $n = 5 ; l = 2 ; m = 2 ; m_s = + 1/2$
 - e) $n = 3 ; l = 2 ; m = -2 ; m_s = - 3/2$
- 3) Trong một nguyên tử có tối đa bao nhiêu electron ứng với :
 - a) $n = 2$
 - b) $n = 2, l = 1$
 - c) $n = 3, l = 1, m = 0$
 - d) $n = 4, l = 2, m = 1, m_s = + 1/2$
- 4) Chỉ rõ sự khác biệt giữa 2 electron cuối của mỗi nguyên tử sau : Na, Mg, F, Ne
- 5) Một nguyên tử có 2 electron K, 8 electron L và 5 electron M. Xác định :
 - a) Số thứ tự nguyên tử.
 - b) Số electron s, p, d.
 - c) Số proton trong nhân.
- 6) Điện tử cuối của những nguyên tố có lần lượt các số lượng tử sau, xác định các nguyên tố đó :
 - a) $n = 2, l = 0, m = 0, m_s = - 1/2$
 - b) $n = 2, l = 0, m = 0, m_s = - 1/2$
 - c) $n = 3, l = 1, m = + 1, m_s = - 1/2$
- 7) Viết cấu hình electron của Br, Br^+ , Br^- . So sánh độ bền của Br^+ và Br^- . Bằng thực nghiệm độ bền ấy được nhận thấy như thế nào ?
- 8) Ion M^{3+} có cấu hình electron lớp ngoài cùng là : $\dots 3d^5$. Xác định Z của M.
- 9) Tính điện tích hiệu dụng đối với điện tử cuối của nguyên tử Na ($Z = 11$) và của nguyên tử Mg ($Z = 12$). Từ đó so sánh bán kính của 2 nguyên tử đó.
- 10) Cho Ni ($Z = 28$) và Cu ($Z = 29$)
 - a) Viết cấu hình điện tử của Ni và Cu.
 - b) Tính điện tích hiệu dụng của 2 nguyên tử đó đối với điện tử ngoài cùng.
 - c) So sánh bán kính của 2 nguyên tử đó.
- 11) Dùng quy tắc Slater tính năng lượng của điện tử ngoài cùng của Na ($Z = 11$) và K ($Z = 19$). Từ đó so sánh tính kim loại của 2 nguyên tử đó.

CHƯƠNG 6

**HỆ THỐNG TUẦN HOÀN
CÁC NGUYÊN TỐ HOÁ HỌC**

Từ thế kỷ XIX khi người ta biết được khoảng hơn một nửa số nguyên tố so với hiện nay, người ta nhận thấy tính chất của một số nguyên tố có tính tương tự, lại có phần khác hẳn nhau. Người ta cố gắng phân loại chúng, muốn tìm sự liên quan giữa tính chất của nguyên tố với một thuộc tính nào đó của nguyên tố. Nói theo góc cạnh toán học, người ta muốn tìm một hàm số là tính chất của các nguyên tố theo một biến số nào đó và người ta đã cố gắng tìm kiếm biến số này. Đến Mendeleev, ông đã chọn biến số là khối lượng nguyên tử, và phát biểu định luật mang tên ông ; bảng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố hóa học (HTTH) ngày nay cũng trên cơ sở của bảng do ông đề nghị.

6.1. ĐỊNH LUẬT TUẦN HOÀN :

6.1.1. Định luật tuần hoàn Mendeleev :

Tính chất của các nguyên tố cũng như thành phần và tính chất của các hợp chất của chúng phụ thuộc một cách tuần hoàn vào trọng lượng nguyên tử của chúng.

Từ ngữ “ trọng lượng ” lúc ấy để chỉ khối lượng.

Như vậy nếu sắp xếp các nguyên tố theo chiều tăng dần khối lượng nguyên tố thì qua một số nguyên tố nhất định, có sự lặp lại những tính chất hoá học cơ bản. Nhưng nếu lấy chiều tăng dần của khối lượng nguyên tử làm nguyên tắc sắp xếp thì trong một số trường hợp phải đổi chỗ một số nguyên tố để đảm bảo tính tuần hoàn như Te và I, Ar và K, Co và Ni.

Vì vậy mỗi nguyên tố phải có một vị trí nhất định cho phù hợp với tính chất của nguyên tố. Số chỉ vị trí của nguyên tố này trong HTTH gọi là số thứ tự hay số hiệu nguyên tử Z.

Đến năm 1913 Van Del Brook nêu lên giả thiết là điện tích hạt nhân của bất kỳ nguyên tố nào cũng bằng số thứ tự trong HTTH. Cũng năm đó Moseley đã chứng minh được rằng độ dài sóng của tia X phụ thuộc vào số thứ tự của nguyên tố trong HTTH và đúng bằng Z, cũng đúng bằng giá trị điện tích dương của hạt nhân nguyên tử của nguyên tố. Vậy thì các nguyên tố được sắp xếp theo chiều tăng của Z và định luật tuần hoàn hiện nay ra đời.

6.1.2. Định luật tuần hoàn hiện nay :

Tính chất của các nguyên tố cũng như thành phần và tính chất của các nguyên tố và hợp chất của nó phụ thuộc tuần hoàn vào số điện tích hạt nhân nguyên tử (cũng là số thứ tự) của nguyên tố đó.

Ta thấy khi Z tăng thì số neutron cũng tăng, dẫn đến khối lượng tăng nên Mendeleev đã đưa ra như định luật của ông, nhưng vì số proton và neutron không tăng theo một tỉ lệ nhất định nên có những ngoại lệ mà ta đã ghi nhận.

Dựa vào số điện tích hạt nhân nguyên tử - đó là điều cực kỳ quan trọng, người ta xác định được các nguyên tố còn chưa tìm ra, như biết chắc giữa H có số khối bằng 1 (có Z = 1) và He có số khối bằng 4 (có Z = 2) không thể có một nguyên tử nào khác

Nhưng khi xác định tính chất của các nguyên tố biến đổi tuần hoàn theo Z cũng chưa phải là đã khám phá ra nguyên nhân của hiện tượng tuần hoàn.

Tại sao tính chất của các nguyên tố lại biến đổi tuần hoàn theo Z ? Trong khi Z lại biến đổi đồng biến từ nguyên tố này sang nguyên tố khác từ 1 đến 110 ?

Một nguyên tố trung hoà điện thì tổng số electron bằng Z. Vậy thì phải chăng tính chất hoá học của nguyên tố là do lớp vỏ electron ? Từ các chương trước ta cũng đã biết, tính chất của các nguyên tố phụ thuộc vào cấu hình electron và năng lượng liên kết của electron với nhân, nhất là lớp vỏ electron ngoài cùng. Thế thì liệu tính chất tuần hoàn của nguyên tố phải chăng phụ thuộc vào cấu hình electron của lớp ngoài cùng ? Theo thuyết cấu tạo nguyên tử, ta lại thấy số electron của lớp ngoài cùng cứ lặp đi lặp lại từ 1 - 8 electron (chỉ có số lớp tăng) khi Z tăng – phù hợp với tính tuần hoàn (lặp đi lặp lại) tính chất của các nguyên tố.

Vậy thì sự *biến đổi tuần hoàn tính chất của các nguyên tố là do sự lặp đi lặp lại tuần hoàn cấu tạo lớp electron ngoài cùng* hay nói cách khác : kiến trúc electron của nguyên tử của các nguyên tố là cơ sở để xây dựng HTTH.

Dựa trên định luật và tuân theo một số nguyên tắc nhất định, người ta đã đưa ra 5 dạng bảng :

- + Dạng ngắn kiểu ô cờ :
- + Dạng dài kiểu ô cờ : Hai dạng này được in trên bìa cứng và dùng phổ biến hiện nay.
- + Dạng bậc thang
- + Dạng vòng xòe
- + Dạng tròn ốc. Ba dạng sau này tuy có một số ưu điểm riêng nhưng ít được dùng vì không thuận tiện khi sử dụng

6.1.3. Nguyên tắc xây dựng HTTH :

Nguyên nhân của sự tuần hoàn tính chất của các nguyên tố ta đã biết là do lớp electron ngoài cùng quyết định, nên dù là theo bất kỳ dạng bảng nào, khi xây dựng bảng HTTH, cũng phải chú ý đến lớp vỏ electron vì vậy luôn tuân thủ theo 3 nguyên tắc :

- a) Mỗi nguyên tố chiếm một ô theo thứ tự Z tăng dần từ trái sang phải và từ trên xuống dưới.
- b) Các nguyên tố mà nguyên tử của chúng có cùng số lớp electron (cùng số lượng tử chính n) được xếp cùng một hàng (chu kỳ)
- c) Các nguyên tố mà nguyên tử của chúng có số electron hóa trị bằng nhau được xếp thành một cột. Mỗi cột là một nhóm

(Số electron hóa trị là số electron có thể tham gia trong phản ứng hóa học, được tính theo 1 trong 2 cách sau : 1) nếu electron cuối cùng thuộc AOs hay AOp thì số electron hoá trị bằng tổng số electron ở lớp ngoài cùng. 2) còn khi electron cuối cùng rơi vào AOd hoặc AOf thì số electron hóa trị bằng tổng số electron ở lớp ngoài cùng và số electron ở phân lớp có mức năng lượng cao nhất)

6.1.4. Cấu trúc của bảng HTTH :

Nếu cắt 110 nguyên tố theo thứ tự từ 1 – 110 theo chu kỳ lặp lại các tính chất ta sẽ được 7 hàng, hàng gọi là chu kỳ.

Vậy chu kỳ là một dãy các nguyên tố sắp xếp theo số thứ tự tăng dần, mở đầu là một kim loại điển hình, cuối là một phi kim điển hình và kết thúc là khí hiếm.

Nếu nói theo thuyết cấu tạo nguyên tử thì chu kỳ là tập hợp các nguyên tố mà nguyên tử của chúng có cùng số lớp n.

n = 1 : Chu kỳ 1 (lớp K) ; n = 2 : chu kỳ 2 (lớp L) ; n = 3 : chu kỳ 3 (lớp M) ; n = 4 : chu kỳ 4 (lớp N), ... Số thứ tự của chu kỳ được viết bằng số Ả rập.

Ví dụ : nguyên tố Cl (Z = 17) có cấu hình electron : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ nên nó ở chu kỳ 3 của HTTH vì nó có 3 lớp electron

Số nguyên tố trong từng chu kỳ : Vì kiến trúc của HTTH như trên đã đề cập, trên cơ sở của cấu hình electron, nên mỗi chu kỳ có một số nguyên tố nhất định (xem giải thích trong phần 6.2. Sự tuần hoàn trong kiến trúc electron của các nguyên tố)

Chu kỳ 1 chỉ có 2 nguyên tố ứng với cấu hình $1s^1$ và $1s^2$.

Chu kỳ 2, 3 mỗi chu kỳ có 8 nguyên tố. Chu kỳ 4, 5 mỗi chu kỳ có 18 nguyên tố. Chu kỳ 6 có 32 nguyên tố. Chu kỳ 7 đang dở dang

Nhóm : Các nguyên tố có tính chất giống nhau được xếp thành cột dọc, gọi là nhóm, ký hiệu bằng số La mã. HTTH được chia thành 8 nhóm trùng với số electron nhiều nhất của lớp ngoài cùng.

Nhóm là tập hợp các nguyên tố có mức oxi hoá dương cao nhất bằng nhau. Mỗi nhóm chia làm 2 phân nhóm, phân nhóm là tập hợp các nguyên tố trong một nhóm có tính chất hoá học giống nhau.

Theo thuyết cấu tạo nguyên tử : *nhóm là tập hợp các nguyên tố mà nguyên tử của chúng có cùng số electron hoá trị.*

Phân nhóm là tập hợp các nguyên tố mà nguyên tử của chúng có cấu hình electron ở lớp ngoài giống nhau (chỉ khác nhau số lớp)

6.2. SỰ TUẦN HOÀN TRONG KIẾN TRÚC ELECTRON CỦA CÁC NGUYÊN TỐ :

- Vì chu kỳ gồm những nguyên tố mà nguyên tử của chúng có cùng số lớp electron, chỉ khác nhau ở số electron của các lớp bên ngoài, nên mỗi khi hình thành một lớp electron mới lại xuất hiện một chu kỳ mới. Số thứ tự chu kỳ trùng với số lớp electron. Vì vậy mỗi chu kỳ phải gồm một số nguyên tố nhất định ứng với số electron điền vào lớp bên ngoài từ ns^1 đến np^6 . Nên ta dễ dàng giải thích tại sao chu kỳ 1 có 2 nguyên tố, chu kỳ 2, 3 mỗi chu kỳ 8 nguyên tố; chu kỳ 4, 5 mỗi chu kỳ 18 nguyên tố, chu kỳ 6 có 32 nguyên tố.

- Nhóm là tập hợp các nguyên tố mà nguyên tử của chúng có cùng số electron hoá trị. Vì vậy các nguyên tố có mức oxi hoá cao nhất như nhau thì xếp cùng một nhóm. Trong một nhóm lại chia thành 2 phân nhóm.

Trong cùng một phân nhóm thì lớp electron bên ngoài (có cấu hình ngoài) được xây dựng giống nhau, nên trong cùng một phân nhóm, tính chất hoá học giống nhau

* Phân nhóm chính : được ký hiệu là A, khi electron có mức năng lượng cao nhất (ở trạng thái cơ bản) rơi vào AOs (họ s) hoặc AOp (họ p). Vì phân lớp s và p có 8 electron nên HTTH có 8 phân nhóm chính

* Phân nhóm phụ : ký hiệu B, khi electron có mức năng lượng cao nhất rơi vào AOd hoặc AOf. Phân nhóm phụ lại được chia thành phân nhóm phụ loại 1 và phân nhóm phụ loại 2.

+ Phân nhóm phụ loại 1 gồm các nguyên tố mà nguyên tử của chúng có electron cuối cùng rơi vào phân lớp $(n-1)d$ - các nguyên tố họ d. Phân lớp d có tối đa 10 electron nên có 10 phân nhóm phụ loại 1. Nhưng vì tính chất của các nguyên tố có cấu hình electron : $(n-1)d^6 ns^2$; $(n-1)d^7 ns^2$ và $(n-1)d^8 ns^2$ lại rất giống nhau, nên người ta lại ghép 3 nguyên tố cùng chu kỳ và có cấu hình $s^2 d^6$, $s^2 d^7$, $s^2 d^8$ (nhóm tam tố) vào một nhóm là nhóm VIIIB. Vậy phân nhóm phụ nhóm VIII là một ngoại lệ : riêng phân nhóm này có 3 cột. Nhiều hóa học gia đã cho rằng đây là điểm yếu của HTTH.

+ Phân nhóm phụ loại 2 là các nguyên tố họ f : các nguyên tố mà nguyên tử của nó có cấu hình $(n-2)f^{1-14} (n-1)d^{0-1} ns^2$, gồm có 14 phân nhóm phụ loại 2, nhưng vì tính chất của từng nhóm 14 nguyên tố giống nguyên tố đầu trong cùng chu kỳ, nên người ta gọi là họ Lantan (có $n=6$) và họ Acti (có $n=7$) được xếp vào cuối bảng HTTH

Các chu kỳ từ 1 đến 5 khi tuân theo nguyên tắc sắp xếp (trong phần 6.1.3.) ta dễ dàng hiểu được sự hình thành HTTH của các chu kỳ đó. Nhưng trong chu kỳ 6, có một số điểm cần lưu ý, sau khi nguyên tố mà electron cuối được điền vào phân lớp 6s xong thì (nguyên tố mà) electron kế tiếp rơi vào $5d^1$, lúc ấy do mức năng lượng của 4f thấp hơn nên electron kế tiếp (electron cuối của nguyên tố thứ 58) lại rơi vào $4f^1$ và cứ thế với 13 nguyên tố kế tiếp các electron sẽ từ $4f^2$ đến $4f^{14}$. Như vậy có 14 nguyên tố thuộc họ Lantan được xếp vào cuối bảng, được coi như thuộc phân nhóm IIIB vì có 3 electron hoá trị $5d^1 6s^2$ còn các electron thuộc lớp f tại sao không được tính đến ? vì các electron này bị "chôn sâu" ở trong do điền vào lớp thứ 3 kể từ ngoài vào nên khó tham gia phản ứng.

Tương tự như chu kỳ 6, chu kỳ 7 cũng sắp xếp như trên. Họ Acti bắt đầu từ nguyên tố thứ 90 có cấu hình $6d^2 7s^2$ đến nguyên tố thứ 103 có cấu hình $5f^{14} 6d^1 7s^2$ cũng được xếp vào cuối bảng dưới họ Lantan.

Ví dụ : Ta xét mối quan hệ giữa nguyên tố (Z) và vị trí của nó trong HTTH :

1) O ($Z=8$) có cấu hình electron : $1s^2 2s^2 2p^4$. Nên O thuộc chu kỳ 2 (lớp L) vì có 2 lớp electron, thuộc phân nhóm VIA vì ở lớp ngoài cùng ($n=2$) có tổng số electron là 6 (thuộc nhóm VI) và electron có mức năng lượng cao nhất rơi vào 2p (nên thuộc phân nhóm A).

2) Ngược lại, ta thử xác định nguyên tố M (tức là xác định Z) khi biết M ở chu kỳ 4, nhóm VIB : M ở chu kỳ 4 nên có 4 lớp electron, thuộc nhóm VI nên ở lớp thứ tư này có 6 electron hóa trị và thuộc phân nhóm B nên electron có mức năng lượng cao nhất rơi vào d hoặc f. Từ các dữ kiện đó, ta suy ra cấu hình electron ở lớp ngoài cùng của M : $3d^5 4s^1$. Vậy M có $Z=2+8+8+6=24$. \Rightarrow M ở ô thứ 24 của HTTH

6.3. QUAN HỆ GIỮA CẤU HÌNH ELECTRON và TÍNH CHẤT CÁC NGUYÊN TỐ

6.3.1. Bán kính nguyên tử :

Theo cơ lượng tử : electron không thể xác định được vị trí thì không thể nói đến bán kính, nhưng khoảng cách giữa 2 nguyên tử luôn luôn là một hằng số, để tiện dụng cho việc tính toán người ta xem bán kính nguyên tử bằng một nửa khoảng cách từ nhân nguyên tử này đến nhân nguyên tử kia trong cùng một phân tử nhị nguyên tử (X_2)

Tương tự người ta cũng tính được bán kính ion (xem chương sau)

Sự biến thiên của bán kính của các nguyên tử trong HTTH :

- Trong cùng một chu kỳ khi đi từ trái sang phải do số lớp không tăng mà Z' (điện tích hiệu dụng) tăng nên lực hút của nhân lên electron ngoài cùng tăng, lực hút tăng dẫn đến electron ngoài cùng bị hút mạnh về phía nhân nên electron ngoài cùng gần lại với nhân hơn - tức bán kính nguyên tử giảm. Nhưng khi đi từ nhóm VIIA sang nhóm VIIIA (trong cùng chu kỳ) thì bán kính nguyên tử lại tăng lên, điều này được giải thích là do khi nguyên tử có cấu hình $ns^2 np^6$ - có đối xứng cầu, làm lực hút của nhân lên lớp electron ngoài cùng bị "chia sẻ" đều nên yếu đi làm khoảng cách giữa nhân và lớp electron ngoài cùng tăng lên.

- Trong cùng một phân nhóm chính khi đi từ trên xuống dưới do Z' không thay đổi bao nhiêu trong khi số lớp tăng dẫn đến lực hút của nhân so với electron ngoài cùng giảm nên electron ngoài cùng càng bị xa ra so với nhân - tức bán kính tăng.

- Còn phân nhóm phụ khi đi từ chu kỳ 4 đến chu kỳ 5 bán kính có tăng lên (giải thích như trong phân nhóm chính) trong khi từ chu kỳ 5 đến chu kỳ 6 (trong cùng một phân nhóm) bán kính ít thay đổi hoặc giảm chút ít, hiện tượng này được giải thích là do sự *co lantanit*.

Sự co lantanit có được do khi nguyên tử ở chu kỳ 6 cùng phân nhóm B với chu kỳ 5, thì nguyên tử ở chu kỳ 6 do thực tế bị dời vị trí về phía trước tới 14 ô so với lẽ ra nó phải có (vì 14 ô giữa nó : họ lantan bị đem xuống cuối bảng). Mà trong cùng chu kỳ khi đi từ trái sang phải bán kính giảm, nên nguyên tử tại vị trí này phải có bán kính nhỏ hơn.

Sự biến thiên của bán kính ion cũng tương tự, riêng các ion đẳng điện tử (các ion có số electron bằng nhau) thì bán kính càng giảm khi Z càng tăng, như O_2^{2-} , F^- , Ne , Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} đều có 10 electron nhưng bán kính giảm khi đi từ trái sang phải, điều này dễ hiểu vì có cùng số electron nhưng điện tích hạt nhân khác nhau thì hạt nhân nào có điện tích càng lớn thì hút electron lớp ngoài càng mạnh - bán kính càng giảm.

6.3.2. Năng lượng ion hoá : Còn gọi là thế ion hoá (ký hiệu I).

- Là năng lượng cần thiết để tách electron ra khỏi nguyên tử, nguyên tử này phải ở trạng thái cơ bản và cô lập.

Cần chú ý đến cả về sau : nguyên tử ở trạng thái cơ bản và cô lập, nếu năng lượng để tách electron ra khỏi nguyên tử ở trạng thái kích thích, hoặc nguyên tử trong phân tử thì năng lượng tiêu tốn ấy không phải là năng lượng ion hóa.

Thế ion hoá I_1, I_2, I_3, \dots là năng lượng để tách e_1, e_2, e_3, \dots ra khỏi nguyên tử, ion $+$, ion $2+, \dots$

- *Sự biến đổi năng lượng ion hóa trong HTTH :*

* Trong cùng chu kỳ, khi đi từ trái sang phải, I_1 thông thường tăng dần. Điều này được giải thích tương tự như phần bán kính nguyên tử : số lớp không đổi trong khi điện tích hiệu dụng Z' tăng, nên lực hút của nhân lên electron ngoài cùng tăng, do vậy càng khó tách electron - tức I_1 tăng (cách giải thích này sẽ còn được dùng cho những tính chất sau)

Nhưng có các điểm bất thường : khi trong cùng chu kỳ, đi từ phân nhóm IIA sang phân nhóm IIIA : I_1 giảm, VA đến VIA : I_1 cũng giảm, điều này được giải thích là do cấu hình electron của nguyên tử thuộc nhóm IIA có phân lớp (ns^2) bảo hòa, nên việc tách 1 electron ra khỏi phân lớp bảo hòa sẽ khó hơn việc tách 1 electron của nguyên tử ở nhóm IIIA để được phân lớp bảo hòa, tương tự việc tách 1 electron ra khỏi phân lớp bán bảo hòa (np^3) sẽ khó hơn việc tách 1 electron để được cấu hình bán bảo hòa.

* Trong cùng một phân nhóm chính khi đi từ trên xuống dưới, thế ion hóa giảm, giải thích tương tự như trong phần bán kính nguyên tử (Z' ít thay đổi trong khi số lớp tăng, electron ít bị giữ chặt hơn, vì vậy việc tách electron ngoài cùng cần ít năng lượng hơn).

* Trong phân nhóm phụ, thông thường khi đi từ chu kỳ 4 sang chu kỳ 5 thì thế ion hóa ít thay đổi có khi còn giảm chút ít, còn khi đi từ chu kỳ 5 sang 6 thì thế ion hóa tăng : cũng được giải thích như trong phần bán kính nguyên tử

Như vậy qua 2 tính chất vừa xét ta thấy tính chất của nguyên tử phụ thuộc vào 2 yếu tố :
 - Lực liên kết của electron ngoài cùng với nhân, yếu tố này lại phụ thuộc vào số lớp electron và điện tích hiệu dụng

- Cấu hình electron, nhất là lớp electron ngoài cùng.

Chính 2 yếu tố này là vấn đề cơ bản để giải thích những tính chất tuần hoàn của nguyên tử

6.3.3.Ái lực electron : (ký hiệu : **A)**

Là năng lượng tỏa ra hay thu vào khi nguyên tử tự do nhận thêm một electron để trở thành ion âm.

(Khi nguyên tử cần năng lượng để có thể nhận electron thì $A > 0$)

Nhận xét : Khi electron từ ngoài đi vào nguyên tử, nó sẽ bị tác dụng bởi 2 lực : một lực hút của nhân và lực đẩy của các electron quanh nhân. Như vậy khi lực hút thắng lực đẩy thì sự hút electron là thuận lợi, nên $A < 0$ và ngược lại. Còn một yếu tố rất quan trọng - đó là cấu hình electron : Nếu nguyên tử hút electron vào để làm bão hòa (hay bán bão hòa) lớp hay phân lớp electron thì ái lực electron rất quan trọng. Còn khi lớp hay phân lớp bão hòa (hay bán bão hòa) thì nguyên tử rất khó hút thêm electron, nên $A > 0$. Thêm 1 electron vào tức là tăng thêm sức đẩy, do vậy khi nguyên tử hút thêm electron thứ 2 là vấn đề khó thể, nghĩa là $A \gg 0$. Nói cách khác, những ion như O^{2-} , N^{3-} trên thực tế không tồn tại, mà chỉ để diễn tả một cách gần đúng thô sơ

Ái lực electron của các nguyên tố rất khó xác định bằng thực nghiệm, chỉ được suy ra từ chu trình Born – Haber (xem 12.5.2.3 , *chương 12*)

Ái lực electron của các halogen tương đối lớn vì nó chỉ cần nhận thêm một electron để đạt cấu hình khí hiếm.

Những nguyên tố đứng trước nguyên tố có phân lớp bão hòa hay bán bão hòa có ái lực electron tương đối lớn (như ái lực điện tử của các nguyên tố thuộc phân nhóm IA lớn hơn ái lực điện tử của các nguyên tố thuộc phân nhóm IIA ở cùng chu kỳ, ái lực điện tử của các nguyên tố thuộc phân nhóm IVA lớn hơn ái lực điện tử của các nguyên tố thuộc phân nhóm VA trong cùng chu kỳ) : do khi các nguyên tố này khi thu thêm 1 electron thì được phân lớp bão hòa hay bán bão hòa.

Cũng chú ý các nguyên tố đầu nhóm (thuộc chu kỳ 2) có ái lực electron nhỏ hơn các nguyên tố dưới cùng nhóm – giải thích do : các nguyên tố đầu nhóm luôn có bán kính nhỏ nhất nên mật độ điện tích âm (electron) lớn, nên khó thu thêm electron nữa.

6.3.4.Độ âm điện :

Khái niệm về độ âm điện được Pauling đề nghị năm 1932 để giải thích sự khác nhau về năng lượng liên kết trong phân tử

- *Độ âm điện của một nguyên tử trong phân tử là khả năng mà nguyên tử đó hút electron về phía mình.*

Chú ý : Khái niệm độ âm điện chỉ bàn đến khi nguyên tử tồn tại trong phân tử chứ không phải nguyên tử ở trạng thái độc lập.

Cũng cần phân biệt giữa độ âm điện và ái lực electron, chú ý rằng độ âm điện là nói đến khả năng hút electron của nguyên tử trong phân tử, chứ không phải đã hút electron rồi.

- *Cách xác định độ âm điện theo Pauling :*

Khi một liên kết cộng hóa trị được thực hiện giữa A-A và B-B thì có sự phóng thích năng lượng là E_{A-A} và E_{B-B} . Vậy khi A và B hóa hợp để tạo liên kết A-B, người ta dự đoán năng lượng phóng thích sẽ là trung bình cộng của 2 năng lượng E_{A-A} và E_{B-B} : $\frac{1}{2}(E_{A-A} + E_{B-B})$

Điều dự đoán trên đúng cho một số trường hợp như Cl-Br, Br-I. Nhưng phần lớn trường hợp

khác, thực nghiệm cho biết : $E_{A-B} > \frac{1}{2}(E_{A-A} + E_{B-B})$. Theo Pauling sự sai biệt này là do sự cộng hưởng của A-B gọi là Δ . [$\Delta = E_{A-B} - \frac{1}{2}(E_{A-A} + E_{B-B})$] :

A-B (dạng a) \rightleftharpoons A⁺ B⁻ (dạng b) \rightleftharpoons A⁻ B⁺ (dạng c). Nếu dạng b nhiều thì dạng c xem như bỏ qua và dạng b càng nhiều B càng có khuynh hướng hút electron mạnh và ngược lại. Như vậy sự sai biệt năng lượng có thể được dùng để đo khả năng hút electron - tức độ âm điện.

Nếu gọi x_A và x_B lần lượt là độ âm điện của A và B. Từ đó : $x_B - x_A = k\Delta$. Về sau, khi khảo sát trên nhiều dữ liệu thực nghiệm, để có được số liệu chính xác hơn (xem bảng sau), Pauling đề nghị thay trung bình cộng : $\frac{1}{2}(E_{A-A} + E_{B-B})$ bằng trung bình nhân : $\sqrt{E_{A-A} \cdot E_{B-B}}$.

Vì vậy lúc ấy, năng lượng cộng hưởng sẽ là : $\Delta = E_{A-B} - \sqrt{E_{A-A} \cdot E_{B-B}}$

Để tìm sự tỉ lệ ta dựa trên các giá trị thực nghiệm : Năng lượng (Kcal/mol) của các liên kết :

A	B	E _{A-A}	E _{B-B}	$\sqrt{E_{A-A} \cdot E_{B-B}}$	E _{A-B}	Δ	$\sqrt{\Delta}$
F	Br	37	46	41	57	16	4
Si	F	42	37	40	129	89	9,2
Si	Br	42	46	44	69	25	5

$$\text{Mà : } x_F - x_{Br} = (x_F - x_{Si}) - (x_{Br} - x_{Si}) \quad (*)$$

Trong trường hợp $x_A - x_B = \Delta$ thì hệ thức (*) không phải là một đẳng thức. Nhưng nếu lấy $x_A - x_B = \sqrt{\Delta}$ thì hệ thức (*) thỏa. Vì vậy : $x_A - x_B = K\sqrt{\Delta}$. Với $K = \frac{1}{\sqrt{23}}$ để đổi đơn

vị từ Kcal/mol sang eV. Như vậy độ âm điện x tính bằng eV và Δ tính bằng Kcal/mol. Ta thấy thang Pauling là độ âm điện tương đối. Chọn $x_F = 4$, từ đó suy ra độ âm điện của các nguyên tố khác

- Cách xác định độ âm điện theo Muliken :

Muliken lấy thế ion hóa và ái lực electron để tính độ âm điện :

Nguyên tử A có thể mất 1 electron để cho A⁺ : $A \rightarrow A^+ + 1e + I_A$

Nguyên tử A có thể nhận 1 electron để cho A⁻ : $A + 1e \rightarrow A^- - \mathbf{A}$ (Giữa I và **A** thường ngược dấu). Từ hai nguyên tử A và B, giả sử cho được A⁻B⁺ thì năng lượng cần dùng là : $I_B - \mathbf{A}_A$. Tương tự giữa A và B nếu tạo được A⁺B⁻ thì năng lượng cần dùng : $I_A - \mathbf{A}_B$. Nếu khả năng hút electron về phía mình của 2 nguyên tử A và B bằng nhau (tức độ âm điện bằng nhau) thì : $I_B - \mathbf{A}_A = I_A - \mathbf{A}_B$. Hay : $I_A + \mathbf{A}_A = I_B + \mathbf{A}_B$.

Như vậy hệ thức $I + \mathbf{A}$ có thể dùng để đo khả năng mà nguyên tử hút electron về phía mình, tức là hệ thức $I + \mathbf{A}$ để chỉ độ âm điện của một nguyên tử. Muliken chọn trung bình cộng của I và **A** làm trị số của độ âm điện của một nguyên tử. $x_M = \frac{1}{2}(I + \mathbf{A})$.

Chia x_M (độ âm điện theo Muliken) cho 2,8 thấy phù hợp với thang độ âm điện của Pauling. $x_M = 2,8 \cdot x_P$.

- Sự biến thiên độ âm điện theo chu kỳ, phân nhóm : Trong một chu kỳ khi đi từ trái sang phải độ âm điện tăng dần, trong cùng một phân nhóm khi đi từ trên xuống dưới độ âm điện giảm (giải thích như các mục trước)

6.3.5. Tính kim loại, phi kim :

- Tính chất đặc trưng của kim loại trên góc độ hóa học là tính khử (cho electron trong phản ứng hóa học), trong khi phi kim vừa có tính oxi hóa vừa có tính khử.

- Sự biến thiên tính kim loại theo chu kỳ, phân nhóm.

Trong một chu kỳ khi đi từ trái sang phải tính kim loại giảm dần (tính phi kim tăng dần), còn trong một phân nhóm khi đi từ trên xuống dưới tính kim loại tăng dần (tính phi kim giảm dần). Giải thích như trên.

Chú ý :

Một kim loại mạnh thì dễ phản ứng với chất khác, ta nói kim loại đó có tính hoạt động hóa học và *thường* tính kim loại tỉ lệ thuận với tính hoạt động hóa học của nó nhưng hai khái niệm này không đồng nhất, thí dụ như trong nhóm IA tính kim loại tăng dần từ trên xuống dưới, nghĩa là kim loại Li là kim loại yếu nhất trong nhóm, nhưng Li lại có hoạt tính hóa học mạnh nhất nhóm vì tính hoạt động hóa học của một kim loại không những phụ thuộc vào bản chất của kim loại mà còn một số tính chất khác như năng lượng hydrat hóa, kiểu liên kết giữa các nguyên tử kim loại,...

Cũng cần phân biệt rõ ràng giữa tính kim loại và thế ion hoá I, thông thường một kim loại mạnh thì thế ion hóa của nó nhỏ, nhưng không phải luôn luôn đồng nhất, thí dụ như Mg có tính kim loại mạnh hơn Al trong khi Mg lại có thế ion hóa I_1 nhỏ hơn thế ion hóa I_1 của nhôm. Lý do là thế ion hóa là một đại lượng của *nguyên tử tự do*, trong khi tính kim loại lại nói đến tính chất của *đơn chất*. Điều này có nghĩa *tính chất của nguyên tử không phải bao giờ cũng trùng với tính chất của đơn chất*. Ta cũng thấy nguyên tử N có độ âm điện mạnh xếp thứ ba trong tất cả các nguyên tố, nhưng ở điều kiện thường nitơ “trơ” - khó phản ứng với chất khác ngay cả với kim loại mạnh, (điều này ta đã biết là do trong N_2 có liên kết 3 cần phải tốn nhiều năng lượng mới phá vỡ được phân tử N_2).

6.3.6. Tính oxi hoá, tính khử :

Để diễn tả điện tích của một nguyên tử, người ta thường dùng một tính chất gọi là mức (số) oxi hóa. Một cách khái quát, nếu trong hợp chất cộng hóa trị ta chỉ định đôi electron thuộc nguyên tử có độ âm điện mạnh hơn thì mỗi nguyên tử trong hợp chất sẽ trở thành một ion giả tưởng. Điện tích của các ion giả tưởng này gọi là mức oxi hóa của nguyên tử trong hợp chất. Còn trong hợp chất ion, hẳn nhiên mức oxi hóa của nguyên tử bằng đúng với điện tích của ion đó (xem chương điện hóa phần Hóa đại cương 2)

Electron hoá trị và số oxi hoá :

Theo quy ước về mức oxi hoá người ta xem phân tử như được tạo thành từ các ion, nên số oxi hoá của các nguyên tố ứng với khuynh hướng mất đi hay thu thêm electron để có cấu hình $ns^2 np^6$ hay $ns^2 np^6 nd^{10}$.

Vì vậy :

- Mức oxi hoá dương cao nhất của một nguyên tố bằng số electron hóa trị của nó tức bằng với số thứ tự nhóm mà nguyên tố đó ở.
- Mức oxi hoá âm thấp nhất của phi kim bằng số electron hoá trị - 8 (tức bằng số nhóm - 8), còn các kim loại có mức oxi hoá thấp nhất bằng 0.
- Một nguyên tố có nhiều mức oxi hoá, nên ngoài mức oxi hoá cao nhất và mức oxi hoá thấp nhất còn có các mức oxi hoá trung gian.

Thí dụ : như S ở nhóm VIA nên S có mức oxi hoá thấp nhất = - 2 (như trong H_2S, \dots), mức oxi hóa cao nhất = + 6 (như trong H_2SO_4, \dots) và có các mức oxi hoá trung gian là 0, +2, +4 (nhưng trên thực tế người ta chưa thấy có mức oxi hoá +2)

Các nguyên tố trong cùng một phân nhóm thì có mức oxi hoá giống nhau nên :

- + Mức oxi hoá của các nguyên tố thuộc phân nhóm IA : +1, 0
- + Mức oxi hoá của các nguyên tố thuộc phân nhóm IIA : +2, 0
- + Mức oxi hoá của các nguyên tố thuộc phân nhóm IIIA : +3, 0

Riêng Tl còn có mức oxh +1, người ta giải thích do cặp electron ngoài cùng ns^2 có tính trơ nên Tl có mức +1.

- + Mức oxi hoá của các nguyên tố thuộc phân nhóm IVA : +4, +2, 0, -4

Các nguyên tố ở dưới (như Sn, Pb) có mức +2 bền hơn với 2 nguyên tố trên (C, S).

- + Mức oxi hoá của các nguyên tố thuộc phân nhóm VA : -3, 0, +3, +5

Cũng theo quy luật đối với Bi mức oxh +3 bền hơn +5.

- + Mức oxi hoá của các nguyên tố thuộc phân nhóm VIA : -2, 0, +2, +4, +6

Riêng Oxi không có mức +6 và +4, chỉ có mức oxh cao nhất +2 trong hợp chất duy nhất : OF_2 do độ âm điện của O chỉ thua có F, cũng theo quy luật như trên Po có mức +4 bền hơn +6.

- + Mức oxi hoá của các nguyên tố thuộc phân nhóm VIIA : -1, +1, +3, +5, +7

Riêng F chỉ có các mức oxi hoá là 0 và -1 vì F có độ âm điện mạnh nhất, không thể có mức oxi hóa dương

+ Mức oxi hóa của các khí hiếm : hiện nay người ta có thể điều chế được các hợp chất của khí hiếm có các mức oxi hóa : +2, +4, +6, +8 (dĩ nhiên còn có mức oxi hóa = 0 trong đơn chất).

+ Mức oxi hóa của các nguyên tố chuyển tiếp : Các nguyên tố chuyển tiếp có nhiều mức oxi hóa, trong đó mức oxi hóa thấp nhất của nó trong các hợp chất thường là +2, cao nhất thường bằng số nhóm, có tất cả các mức oxi hóa trung gian cách nhau từng đơn vị, trong đó mức oxi hóa bền thường ứng với số oxi hóa cao nhất, nhưng có một số ngoại lệ :

- Ở phân nhóm IB có nguyên tố có mức oxi hóa cao nhất là +3
- Phân nhóm VIIIB các nguyên tố thường có mức oxi hóa cao nhất không bằng số nhóm, hiện nay người ta chỉ thấy có 2 nguyên tố Ru (Z = 44) và Os (Z = 76) có mức oxi hóa cao nhất = +8, còn các nguyên tố khác trong cùng phân nhóm có mức oxi hóa cao nhất không quá +6

BÀI TẬP

- 1) Dựa vào đâu để xác định số nguyên tố trong một chu kỳ ?
- 2) Nguyên nhân của sự biến thiên tuần hoàn tính chất các nguyên tố khi điện tích hạt nhân tăng ?
- 3) Dựa vào cấu hình electron, xác định vị trí của các nguyên tố sau trong HTTH (chu kỳ, phân nhóm) : Cr (Z= 24) ; Cu(Z = 29) ; Se (Z = 34) ; I (Z = 53).
- 4) Viết cấu hình electron của các nguyên tố thuộc chu kỳ 3, chu kỳ 4, thuộc phân nhóm chính nhóm VI, nhóm VII.
- 5) Vì sao lại xếp các nguyên tố Cu, Ag, Au vào cùng một nhóm với các kim loại kiềm ? Xếp Mn, Tc, Re vào cùng nhóm với halogen ? So sánh tính chất hoá học của chúng.
- 6) Lấy một vài thí dụ để chứng tỏ rằng tính chất của các nguyên tử tự do của một nguyên tố có khác với tính chất của đơn chất của cùng nguyên tố đó.
- 7) I_1, I_2, I_3 là năng lượng ion hoá thứ nhất, thứ hai, thứ ba. Những phương trình nào sau đây ghi không đúng ý nghĩa của năng lượng ion hoá :
 a) $H_2 - 1e \rightarrow H_2^+ - I_1$
 b) $Ca - 2e \rightarrow Ca^{2+} - I_2$ c) $Na(r) - 1e \rightarrow Na^+ - I_1$ d) $Ca - 2e \rightarrow Ca^{2+} - (I_1 + I_2)$
 e) $Ca - 1e \rightarrow Ca^+ - I_1$ f) $H_2 - 2e \rightarrow 2H^+ - 2I_1$ g) $Al - 1e \rightarrow Al^+ - I_1$
- 8) Nhận xét sau đây có đúng không ? "Trong HTTH khi tính phi kim của các nguyên tố tăng thì tính axit của các hidrua của các phi kim đó cũng tăng" Giải thích.
- 9) Quy luật sau đây có đúng không ? "Trong HTTH khi tính phi kim của các nguyên tố tăng lên thì tính axit của các hidroxit tương ứng cũng tăng". Dẫn chứng.
- 10) Viết cấu hình electron của các nguyên tố có Z = 25, 30, 35, 37 và xác định :

- Chương 6 HỆ THỐNG TUẦN HOÀN
- a) Chu kỳ, phân nhóm, nguyên tố nào là kim loại, phi kim (dựa vào cấu hình electron), số oxi hoá thấp nhất và cao nhất của từng nguyên tố.
- b) Cation hay anion nào dễ được tạo thành nhất khi các nguyên tố $Z = 35$ và 37 tham gia phản ứng oxi hoá khử. Viết cấu hình electron của các ion đó.
- 11) Nguyên tố X ở chu kỳ 4 tạo thành được phân tử XH_2 trong đó X thể hiện số oxi hoá thấp nhất là âm. Hãy xác định phân nhóm của X và điện tích hạt nhân Z của nó.
- 12) Nguyên tố X là kim loại, tạo thành được X_2O_7 trong đó X có số oxi hoá dương cao nhất, nguyên tử của nó có 4 lớp electron. Xác định chu kỳ, phân nhóm và viết cấu hình electron nguyên tử của nó.
- 13) Y^{3+} có phân lớp electron ngoài cùng : $3d^2$.
- a) Viết cấu hình electron của nguyên tử Y và Y^{3+} .
- b) Xác định Z của Y^{3+} , chu kỳ, phân nhóm của Y.
- c) Hai electron $3d^2$ ứng với những giá trị nào của số lượng tử chính n, phụ l, từ m và spin m_s ?
- 14) A^{2+} có phân lớp electron ngoài cùng là $3p^6$. Hãy:
- a) Xác định Z của nó, chu kỳ, phân nhóm của A.
- b) Viết công thức oxit ứng với số oxi hoá dương cao nhất của A, công thức phân tử với H
- 15) Tính độ âm điện của các nguyên tử của các nguyên tố F, Cl, Br, I. Biết : độ âm điện của H là $\chi = 2,2$ và bảng sau :

Hợp chất	H_2	F_2	Cl_2	Br_2	I_2	HF	HCl	HBr	HI
Năng lượng liên kết E (kcal. mol ⁻¹)	104,2	37,5	58	46,1	36,1	135	103,1	87,4	71,1

- 16) Dự đoán các oxit sau, oxit nào thuộc loại oxit bazơ, oxit axit, oxit lưỡng tính : B_2O_3 , Al_2O_3 , VO , V_2O_3 , VO_2 , V_2O_5
- 17) Hãy sắp xếp (có giải thích) các hạt vi mô sau theo chiều giảm dần bán kính hạt : $Rb^+(Z=37)$, $Y^{3+}(39)$, $Kr(36)$, $Br^-(35)$, $Se^{2-}(34)$, $Sr^{2+}(38)$.
- 18) Một hợp chất được tạo thành từ các ion M^+ và X_2^{2-} . Trong phân tử M_2X_2 có tổng số hạt proton, neutron, electron bằng 164, trong đó số hạt mang điện nhiều hơn số hạt không mang điện là 52. Số khối của M lớn hơn số khối của X là 23 đơn vị. Tổng số hạt proton, neutron, electron trong M^+ nhiều hơn trong X_2^{2-} là 7 hạt.
- a) Xác định các nguyên tố M, X và công thức phân tử M_2X_2 . Viết cấu hình electron của M^+ .
- b) Cho M_2X tác dụng với H_2O . Viết phương trình phản ứng xảy ra và nhận biết sản phẩm bằng phương pháp hoá học.
- 19) Hợp chất A được tạo thành từ các ion đều có cấu hình electron : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. Trong một phân tử A có tổng số hạt proton, neutron và electron bằng 164.
- a) Xác định công thức phân tử của A. Biết A tác dụng được với một nguyên tố đã có trong thành phần của A theo tỉ lệ mol là 1 : 1 tạo thành chất B.
- b) Cho A và B tác dụng vừa đủ với Br_2 đều thu được chất rắn X. Mặt khác cho m gam kim loại Y chỉ có hoá trị n tác dụng hết với O_2 thu được a gam oxit, nếu cho m gam kim loại Y tác dụng hết với X thu được b gam muối. Biết $a = 0,68b$. Y là kim loại gì ?

CHƯƠNG 7

KHÁI QUÁT VỀ PHÂN TỬ và LIÊN KẾT HOÁ HỌC

7.1 SỰ HÌNH THÀNH PHÂN TỬ TỪ NGUYÊN TỬ, ĐẶC TRƯNG CỦA LIÊN KẾT HOÁ HỌC

- Hạt nhỏ nhất đại diện cho chất là phân tử, chứ không phải là nguyên tử, tính chất của phân tử đồng nhân cũng không giống với nguyên tử tạo phân tử như O_2 và O . Vì vậy những kiến thức về phân tử - đứng trên góc độ hoá học có lẽ cần thiết hơn là nguyên tử nữa.

- Phân tử lại được tạo thành từ nguyên tử, tính chất của phân tử lại hoàn toàn khác với tính chất của nguyên tử tạo nên nó ví dụ như tính chất của HCl khác hẳn với H_2 và Cl_2 ... Vậy liên kết trong phân tử không phải đơn giản là sự nối kết giữa nguyên tử này với nguyên tử khác. Như vậy nếu hiểu được liên kết thì mới có thể hiểu được những vấn đề cơ bản của hoá học như : Cơ chế tạo thành chất, cấu tạo chất và khả năng phản ứng của nó, thành phần, tính đa dạng của chất ...

- Liên kết hoá học có các đặc trưng :

* **Độ dài liên kết** : Là khoảng cách giữa hai hạt nhân nguyên tử. Độ dài liên kết không những phụ thuộc vào bản chất của nguyên tử tạo ra nó mà còn phụ thuộc vào rất nhiều yếu tố khác như kiểu liên kết, trạng thái hóa trị của nguyên tử tạo phân tử, của các nguyên tử khác trong phân tử ... Hiện nay, người ta đã xác định chính xác độ dài liên kết cho từng liên kết trong mỗi phân tử bằng các phương pháp như nhiễu xạ electron, quang phổ phân tử, phân tích cấu trúc bằng tia Roentgen ...

* **Góc hoá trị** là góc tạo bởi 2 liên kết xuất phát từ nguyên tử trung tâm đến 2 nguyên tử khác. Trong một phân tử có nhiều liên kết nên có nhiều góc hoá trị. Độ lớn của góc hoá trị phụ thuộc trước hết vào bản chất của 3 nguyên tử tạo nên góc đó, ngoài ra còn phụ thuộc nhiều vào các nguyên tử khác trong phân tử, kiểu hợp chất, cấu hình không gian của phân tử.

Biết được góc hoá trị ta có thể suy ra một số tính chất của phân tử như momen lưỡng cực, cấu dạng của phân tử ...

Ví dụ : \widehat{HOH} trong H_2O bằng $104,5^\circ$ nên momen lưỡng cực μ của $H_2O \neq 0$;
 \widehat{OCO} trong $CO_2 = 180^\circ$ nên $\mu_{CO_2} = 0$, ...

* **Năng lượng liên kết** :

Bằng thực nghiệm, người ta nhận thấy khi tạo được liên kết thì luôn luôn giải phóng ra năng lượng và ngược lại khi bẻ gãy một liên kết để cho ra các nguyên tử tương ứng thì cần phải cung cấp năng lượng. Vì vậy người ta định nghĩa **năng lượng liên kết là năng lượng cần thiết để phá hủy một liên kết**.

Nếu liên kết càng bền thì phải cần nhiều năng lượng mới phá vỡ được, năng lượng liên kết càng lớn.

Năng lượng liên kết phụ thuộc vào bản chất của liên kết, tức phụ thuộc vào bản chất của nguyên tử cấu thành nên liên kết, nó còn phụ thuộc vào bậc của liên kết (bậc liên kết là số liên kết quanh nguyên tử đó) - Bậc liên kết càng cao thì năng lượng liên kết càng lớn.

7.2 THUYẾT ELECTRON VỀ LIÊN KẾT CÔNG HOÁ TRỊ :

Thuyết này ra đời vào năm 1916, nghĩa là sau mẫu nguyên tử của Bohr (1913) nhưng trước khi có cơ học lượng tử (1926 - Schrodinger), nên đã biết cấu hình electron của các nguyên tử.

Người ta nhận thấy các nguyên tố khí hiếm (bây giờ là khí trơ) - là những nguyên tố có tính trơ - tính bền - về mặt hoá học - đều có cấu hình electron ở lớp ngoài cùng là $s^2 p^6$ (trừ He

: $1s^2$). Vì vậy người ta nghĩ đến cấu trúc với 8 electron ở lớp ngoài cùng là cơ cấu đặc biệt bền vững : qui tắc bát tử.

Vì vậy Lewis đã đưa ra lý thuyết về liên kết cộng hoá trị là loại liên kết góp chung electron - là loại liên kết xảy ra giữa các phi kim - khác với loại liên kết ion do Kossel đề ra trước đó cũng vào năm 1916 - loại liên kết giữa kim loại và phi kim.

Thuyết Lewis dựa trên nguyên tắc :

- Bất cứ nguyên tử nào cũng đều muốn đạt đến quy tắc bát tử (tức có 8 electron ở lớp ngoài cùng).

- Để đạt quy tắc đó, mỗi nguyên tử bỏ ra 1 electron và đôi electron (của 2 nguyên tử) này sẽ dùng chung cho cả 2 nguyên tử.

Như Cl : ... $3s^2 3p^5$ ($\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow\uparrow$) tức còn 1 electron độc thân và mỗi Cl sẽ bỏ ra một electron, vậy giữa 2 nguyên tử có 1 đôi electron chung nên tạo thành phân tử Cl_2 .

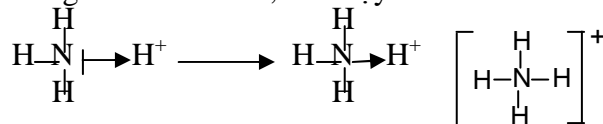
Để tiện sử dụng, người ta biểu diễn 1 cặp electron bằng một vạch : $|\overline{Cl}-\overline{Cl}|$

Như vậy xung quanh mỗi nguyên tử clo trong phân tử đều có 8 electron (4 cặp electron). Vì giữa 2 nguyên tử clo có 1 liên kết - 1 đôi electron dùng chung nên ta nói trong phân tử Cl_2 , mỗi nguyên tử Cl có hoá trị 1. $:\ddot{Cl} \cdot \cdot \ddot{Cl} : \longrightarrow : \ddot{Cl} : \ddot{Cl} :$

Với phân tử H_2O , nguyên tử oxi có cấu hình electron : $2s^2 2p^4$ có 6 electron ngoài cùng, oxi bỏ ra 2 electron, 2 nguyên tử H, mỗi nguyên tử H bỏ ra 1 electron. Vậy tạo thành 2 cặp electron dùng chung quanh nguyên tử oxi $H-\underline{O}-H$. Xung quanh nguyên tử oxi có 8 electron vậy oxi có hoá trị 2 vì tạo 2 liên kết. Tương tự với NH_3 ta có : $H-\overline{N}-H$, nên N có hoá trị 3.

Vậy hoá trị của một nguyên tố là số liên kết cộng hoá trị giữa nguyên tử của nguyên tố đó với các nguyên tử khác.

Sau này để giải thích một số trường hợp khác - là trường hợp cũng là liên kết cộng hoá trị mà đôi electron dùng chung lại chỉ do một nguyên tử bỏ ra - liên kết như vậy gọi là liên kết phối trí, như phân tử NH_3 , trên N còn 1 cặp electron không tạo liên kết, là của riêng nguyên tử N, khi có ion H^+ tiến lại gần, thì đôi electron riêng của N có thể tạo liên kết với H^+ và đôi electron này dùng chung cho cả N và H, như vậy đã hình thành nên liên kết.

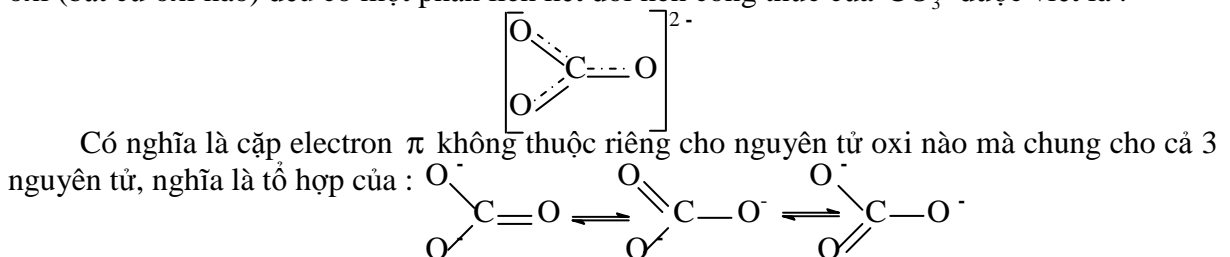


Sau khi tạo liên kết phối trí, 4 đôi electron quanh N đều có chung một tính chất, độ dài liên kết như nhau, độ bền liên kết như nhau, nên người ta viết :

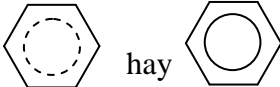
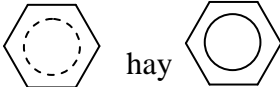
Khi giữa 2 nguyên tử trong một phân tử tạo được 2 liên kết thì gọi là liên kết đôi như :

$O=C=O$, tạo được 3 liên kết thì gọi là liên kết 3 như trong phân tử N_2 : $|N \equiv N|$

Trong ion CO_3^{2-} : $\left[\begin{array}{c} \overline{O}-C-\overline{O} \\ || \\ O \end{array} \right]^{2-}$ đây là công thức Lewis. Nhưng sau này người ta biết rằng, độ dài liên kết giữa C và 3 nguyên tử oxi đều bằng nhau, nên người ta nói rằng giữa C và mỗi oxi (bất cứ oxi nào) đều có một phần liên kết đôi nên công thức của CO_3^{2-} được viết là :



Ta nói CO_3^{2-} có 3 công thức cộng hưởng. Như vậy mỗi công thức cộng hưởng chỉ biểu diễn cho một phần của phân tử. Vậy liên kết trong phân tử là tập hợp của các công thức cộng hưởng.

Tương tự các công thức cộng hưởng của Bezen :  hay 

Khi khảo sát một số phân tử phức tạp hơn thì người ta nhận thấy qui tắc bát tử không phù hợp nữa như PCl_5 , SF_6 ,... quanh P, S có lần lượt 5 đôi (tức 10 electron), 6 đôi (12 electron).

Hạn chế của thuyết :

- Quá đơn giản, không có một lý thuyết hoàn chỉnh, chúng ta thấy thuyết này đã "lúng túng" khi giải thích các liên kết trong CO_3^{2-} , C_6H_6 ... Ngoài ra cơ sở của phương pháp là "bát tử" mà quy tắc bát tử đã bị vi phạm nghiêm trọng như trong PCl_5 , SF_6 , ...
- Thuyết cho rằng đôi electron dùng chung ở giữa 2 nguyên tử, nhưng thực tế do tính sóng của electron - electron không thể có mặt cố định ở một nơi nào đó, nghĩa là các electron tạo liên kết hay không tạo liên kết cũng không định cư, mà đều là của chung cho cả phân tử.
- Thuyết không giải thích được bản chất của liên kết cộng hoá trị, thuyết đã không giải thích được lực gì đã gắn bó 2 nguyên tử lại.
- Thuyết dựa trên đôi electron dùng chung, nhưng ta biết có những phân tử được hình thành bởi số lẻ electron như H_2^+ , He_2^{2+} .
- Không giải thích được tính định hướng của liên kết cộng hoá trị.

7.3. CẤU TRÚC HÌNH HỌC CỦA CÁC HỢP CHẤT CỘNG HOÁ TRỊ :

Với các hợp chất cộng hoá trị, mỗi phân tử có một cấu trúc hình học xác định, bằng thực nghiệm, người ta thường gặp các cấu trúc sau :

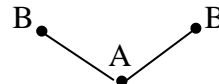
7.3.1. Một số cấu trúc hình học :

a. Phân tử loại AB_2 : có 2 dạng

- Dạng đường thẳng : $\text{B}\hat{\text{A}}\text{B} = 180^\circ$: 

Một số chất thuộc loại này có : BeCl_2 , CO_2 , ...

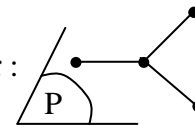
- Dạng chữ V hay dạng góc :



Phân tử không thẳng hàng thuộc loại này có : SnCl_2 , H_2O , OF_2 , SO_2 , NO_2 , ...

b. Phân tử loại AB_3 có các dạng :

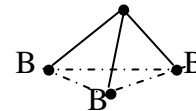
- Dạng phẳng : Cả 4 nguyên tử đều nằm trong mặt phẳng như : BF_3 , BCl_3 , BI_3



- Tháp tam giác : A ở đỉnh, 3 B ở đáy tam giác như AH_3 , AX_3

Với A : N, P, As, Sb, Bi

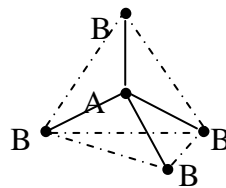
B : Halogen



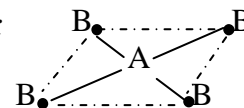
c. Phân tử loại AB_4 có các dạng

- Tìr diện : AH_4 với A : C, Si, Ge, Sn

EH_4^- , EX_4^- : E : B, Al, Ga



- Vuông phẳng : cả 5 nguyên tử đều nằm trong mặt phẳng như XeF_4 , $[\text{NiCN}_4]^{2-}$, ICl_4^- , BrF_4^- .



d. Phân tử loại AB_5 có các dạng :

- *Lưỡng tháp tam giác* : Nguyên tử A và 3B nằm trong mặt phẳng còn 2 nguyên tử B kia nằm thẳng góc với mặt phẳng có : PX_5 với X : F, Cl, CH_3

- *Tháp vuông* : Loại này thường không bền dễ chuyển hoá thành lưỡng tháp tam giác.

e. AB_6 : Có dạng bát diện :

Như SF_6 , AlF_6^{3-} , SiF_6^{2-} , PF_6^- , SeF_6 , TeF_6 , ...

f. *Một số dạng khác như* : C_2H_2 , H_2O_2 , Cyclohexan, benzen, ...

7.3.2. Thuyết đẩy các cặp electron hoá trị (Valence Shell Electron Pairs Repulsion).

Còn gọi là VSEPR.

Thuyết này được dùng để dự đoán cấu hình các phân tử đơn giản như AB_n và AB_nK_m .

Với A là nguyên tử trung tâm ; n là số nguyên tử B chung quanh, B còn gọi là phối tử ; K : đôi electron không liên kết của riêng A và m là số cặp electron không liên kết đó.

Thuyết do Gillespie và Nyholin đề nghị. Theo thuyết này sự sắp xếp các liên kết quanh nguyên tử trung tâm A phụ thuộc vào số đôi electron hoá trị của nguyên tử này. Các đôi electron hóa trị (cả đôi electron liên kết và không liên kết) được phân bố quanh nguyên tử trung tâm A sao cho năng lượng đẩy của các cặp electron đó cực tiểu, muốn vậy các cặp electron này, nếu được sẽ xa nhau nhất, lúc ấy phân tử sẽ có cấu hình bền nhất.

Sự tương tác giữa các cặp electron chỉ đáng kể khi góc hóa trị $< 120^\circ$. Còn khi góc hóa trị $\geq 120^\circ$ thì có thể xem lực đẩy bằng 0.

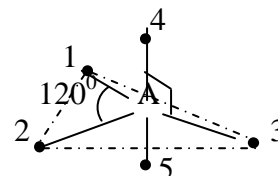
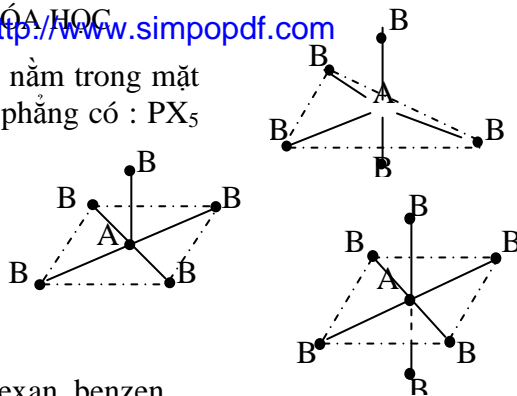
Để hiểu rõ về sự đẩy của các đôi electron, ta cần phải thấy sự không tương đương giữa đôi electron liên kết (L) và đôi electron không liên kết (KL) : đôi electron không liên kết là đôi electron hóa trị nhưng không tạo liên kết nên chỉ thuộc riêng cho nguyên tử nào đó mang nó (của nguyên tử trung tâm A chẳng hạn) còn đôi electron liên kết là đôi electron thuộc về cả 2 nguyên tử (A và B), dù đôi electron này có thể bị lệch về phía nguyên tử nào đó có độ âm điện mạnh hơn, thì đôi electron L vẫn thuộc về cả 2 nguyên tử nên phải ở xa nguyên tử trung tâm A hơn là đôi electron KL của A, mà khi các đôi electron KL càng gần A thì lực đẩy tĩnh điện cùng dấu sẽ càng mạnh hơn đôi electron L, hậu quả là đôi electron KL chiếm vùng không gian lớn hơn đôi electron L. Vì vậy : tương tác của các cặp electron giảm dần theo : không liên kết - không liên kết (KL-KL) > không liên kết - liên kết (KL-L) > liên kết - liên kết (L-L).

Thí dụ như phân tử AB_3K_2 , quanh A có 5 đôi electron hóa trị : trong đó có 3 đôi electron liên kết với 3 phối tử B, còn 2 đôi electron không liên kết của riêng A. Lúc ấy theo thuyết đẩy các cặp electron hóa trị để cho các cặp electron hóa trị xa nhau nhất thì các cặp này sẽ phân phối theo dạng lưỡng tháp tam giác. Nhưng sự phân phối 5 đôi electron hóa trị không đẳng giá (có 2 loại : L và KL) này lên hình lưỡng tháp tam giác sẽ như thế nào ? Ta cũng để ý rằng dạng lưỡng tháp tam giác có 2 loại góc : loại 120° cho 3 vị trí đẳng giá nằm trong mặt phẳng (1, 2, 3) và loại 90° cho 2 vị trí đẳng giá thẳng góc với mặt phẳng (4, 5). Khi đó :

- Nếu cặp electron hóa trị ở vị trí 1 (hoặc 2, hoặc 3) thì chịu hai lực đẩy ở 4 và 5 (có góc $= 90^\circ$) còn lực đẩy ở 2 và 3 lên 1 có thể bỏ qua (vì góc $= 120^\circ$).
- Nếu cặp electron hóa trị ở vị trí 4 (hoặc 5) thì do ở vị trí đó nó tạo với các vị trí 1, 2, 3 một góc 90° nên ở vị trí 4 (hoặc 5) sẽ có 3 lực đẩy ở 1, 2 và 3.

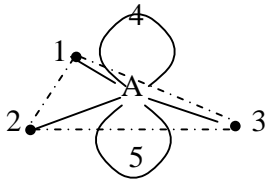
Như vậy sự phân phối có thể có :

a) *Dạng a* : Cả ba cặp L đều nằm trong mặt phẳng tức ở các vị trí 1, 2, 3 còn hai cặp KL ở 4, 5.



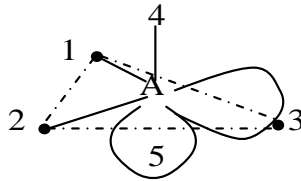
b) *Dạng b* : Có hai cặp L ở trong mặt phẳng (1, 2 chẳng hạn), một cặp L ở ngoài mặt phẳng (4 chẳng hạn), còn hai cặp KL thì một nằm trong mặt phẳng ở 3, còn một nằm ngoài mặt phẳng ở 5.

c) *Dạng c* : Một cặp L nằm trong mặt phẳng ở 1 chẳng hạn, hai cặp L còn lại nằm ngoài mặt phẳng ở 4, 5. còn hai cặp KL nằm trong mặt phẳng ở 2, 3



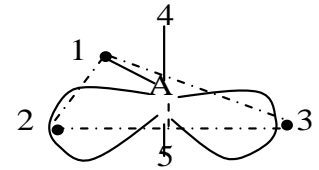
Dạng a

KL-KL : không có lực đẩy
 KL-L : có 6 lực đẩy
 L-L : không có lực đẩy



Dạng b

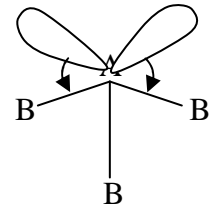
KL-KL : có 1 lực đẩy
 KL-L : có 3 lực đẩy
 L-L : có 2 lực đẩy



Dạng c

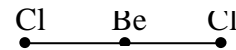
KL-KL : không có lực đẩy
 KL-L : có 4 lực đẩy
 L-L : có 2 lực đẩy

Như trên đã nói, lực đẩy giữa KL-KL mạnh nhất nên so sánh cả 3 dạng ta thấy *dạng c* có sức đẩy nhỏ nhất. Vậy đối với AB_3K_2 , phân tử tồn tại dưới *dạng c*. Nên phân tử AB_3K_2 có dạng hình chữ T (chỉ kể đến 4 nguyên tử A và B), nhưng vì sự đẩy giữa đôi electron KL mạnh hơn đôi electron L nên phân tử có dạng hình chữ T hơi bị sụp xuống có dạng như sau (hình 7.3.1)



Hình 7.3.1

Trên cơ sở ví dụ vừa xét đó, lập luận tương tự, cấu hình của các phân tử được khảo sát như vậy, sẽ có một số dạng sau :



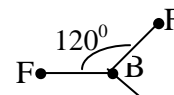
Hình 7.3.2

a. **Hai đôi electron hoá trị** : AB_2 : $BeCl_2, CaCl_2, CaBr_2 \dots$

Để sự tương tác nhỏ nhất thì các phân tử đó phải thẳng hàng (hình 7.3.2)

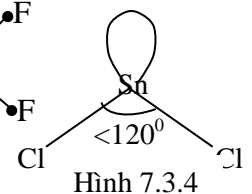
b. **Ba đôi electron hoá trị** :

- AB_3 : BF_3, BCl_3, BI_3 : có cấu hình phẳng. (hình 7.3.3)



Hình 7.3.3

- AB_2K : $SnCl_2, PbCl_2$: hình chữ V vì A còn 1 cặp

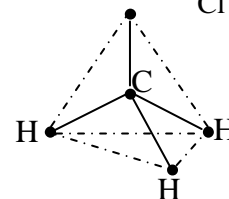


Hình 7.3.4

electron không liên kết nó chiếm vùng không gian lớn hơn vì $KL-L > L-L$. (Hình 7.3.4)

c. **Bốn đôi electron hoá trị** :

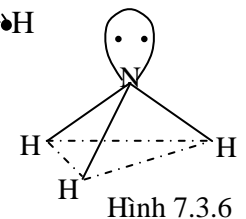
- AB_4 : CH_4, CX_4, \dots : Để cho lực đẩy giữa các đôi electron nhỏ nhất, các phân tử loại này có cấu hình tứ diện (Hình 7.3.5)



Hình 7.3.5

- AB_3K : AH_3, AX_3 với

A : N, P, As, Sb, Bi
 X : Halogen

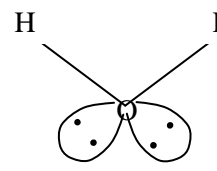


Hình 7.3.6

Có cấu hình chóp đáy tam giác. (Hình 7.3.6)

- AB_2K_2 : $H_2O, OF_2, OCl_2 \dots$

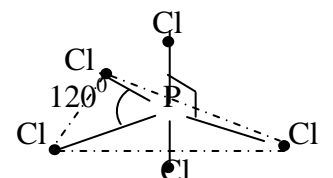
Phân tử có dạng hình chữ V. (Hình 7.3.7)



Hình 7.3.7

d. **Năm đôi electron hoá trị** :

- AB_5 : $PX_5, PX_4CH_3 \dots$ Sự phân bố tối ưu khi các phân tử có cấu hình lưỡng tháp tam giác. (Hình 7.3.8)

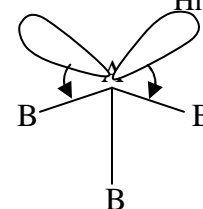


Hình 7.3.8

- AB_3K_2 : ClF_3, BrF_3

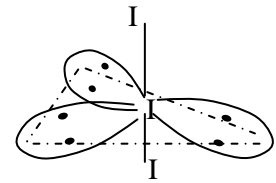
Xem phần *thí dụ ở trên* (hình 7.3.1)

Để cho sự tương tác giữa các electron hoá trị nhỏ nhất thì cấu hình được chọn là hình chữ T hơi bị sụp xuống. (Hình 7.3.1)



Hình 7.3.1

- AB_2K_3 : Như I_3^- : Phân tử thuộc loại này có dạng đường thẳng (cũng lý luận như phần thí dụ ở trên). (Hình 7.3.9)



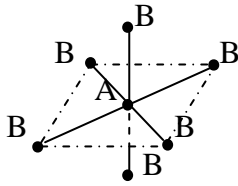
Hình 7.3.9

e. Sáu đôi electron hoá trị :

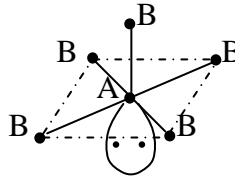
- AB_6 : AlF_6^{3-} , SiF_6^{2-} , PF_6^- , SF_6 , SeF_6 , TeF_6 , GeF_6^{2-} , $SnCl_6^{2-}$, ... Có cấu hình bát diện (Hình 7.3.10)

- AB_5K : SbF_5^{2-} , TeF_5^- , IF_5 , XeF_5^+ : Quanh A có 6 đôi electron hóa trị, để có năng lượng cực tiểu, phân tử loại này có 4B nằm trong mặt phẳng, 1B nằm thẳng góc mặt phẳng, 1KL nằm vuông góc với mặt phẳng (Hình 7.3.11)

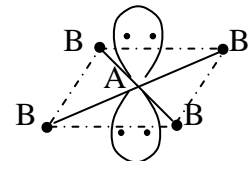
- AB_4K_2 : XeF_4 , ICl_4^- , BrF_4^- : có 6 đôi electron hóa trị quanh A, cũng lập luận như phần thí dụ, ta được cấu hình vuông phẳng (Hình 7.3.12)



Hình 7.3.10



Hình 7.3.11

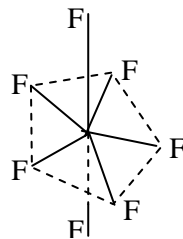


Hình 7.3.12

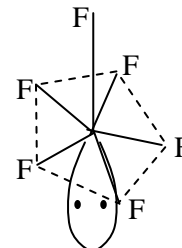
f. Bảy đôi electron hoá trị :

- AB_7 : IF_7 Có cấu hình lưỡng tháp ngũ giác (Hình 7.3.13)

- AB_6K : $SeCl_6^{2-}$, $SeBr_6^{2-}$, $TeCl_6^{2-}$, $TeBr_6^{2-}$ A ở tâm của hình ngũ giác, 5 B ở 5 đỉnh của hình ngũ giác này, 1B ở trên và thẳng góc với mặt phẳng, còn 1KL nằm dưới mặt phẳng. (Hình 7.3.14)



Hình 7.3.13



Hình 7.3.14

g. Trong phân tử có nối đa : Cấu trúc hình học được quyết định bởi các electron σ , các nối đa làm cho : độ dài liên kết ngắn lại và các liên kết π thường chiếm vùng không gian lớn hơn, vì vậy góc có liên quan đến electron π thường lớn hơn, điều này được giải thích do mật độ điện tích âm cao gây ra lực đẩy mạnh hơn.

7.4 MỘT SỐ TÍNH CHẤT CỦA PHÂN TỬ :

7.4.1. Momen lưỡng cực :

Khi 2 nguyên tử càng có sự chênh lệch về độ âm điện thì liên kết càng phân cực.

Như trong phân tử HCl, đôi electron liên kết không được phân bố đều cho 2 nguyên tử. Vì vậy đã phát sinh ra lưỡng cực. Người ta hình dung có một trọng tâm cho các hạt mang điện tích dương và có một trọng tâm cho các hạt mang điện tích âm. Nếu 2 trọng tâm đó trùng nhau ta nói phân tử không có cực, còn khi 2 trọng tâm lệch nhau - tức đã hình thành nên lưỡng cực - ta nói phân tử bị phân cực - và phân tử có momen lưỡng cực.

Momen lưỡng cực μ là tích số điện tích δ của một cực với khoảng cách d giữa 2 cực :

$$\mu = \delta d$$

Nếu δ được tính theo 10^{-10} đơn vị điện tích (điện tích của 1 điện tử = $4,8 \cdot 10^{-10}$ đvdt) ; d tính bằng $\overset{0}{\text{Å}}$ ($1 \overset{0}{\text{Å}} = 10^{-10} m$). Thì đơn vị của μ là D (Debye).

Thí dụ : Phân tử A^+B^- (A mất hẳn 1 electron, B nhận hẳn 1 electron) $e = 4,8 \cdot 10^{-10}$ đvdt, nếu $d_{A-B} = 1 \overset{0}{\text{Å}}$. Thì $\delta = 4,8 \cdot 1 = 4,8D$. Còn nếu tính theo hệ SI :

$$\delta = 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 10^{-10} = 1,6 \cdot 10^{-29} \text{Cm. Vậy } 1D = \frac{1,6 \cdot 10^{-29}}{4,8} = \frac{10^{-29}}{3} \text{Cm} \quad (\text{C : coulomb ; m : mét})$$

Momen lưỡng cực được biểu diễn bằng một vectơ từ cực dương sang cực âm như $\overrightarrow{H-Cl}$.

Nếu một phân tử có nhiều nguyên tử thì từng liên kết một có momen liên kết và momen lưỡng cực sẽ bằng tổng các vectơ momen liên kết (theo quy tắc cộng vectơ).

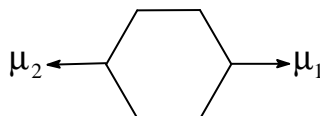
Ví dụ như phân tử CO_2 có cấu hình thẳng, từng liên kết có momen liên kết lớn (do O có độ âm điện lớn hơn C nhiều) nhưng momen lưỡng cực của phân tử $CO_2 : \mu_{CO_2} = 0$ $\overleftarrow{\ominus} \overrightarrow{\oplus}$

Như vậy giữa momen lưỡng cực và cấu hình của phân tử có mối tương quan chặt chẽ.

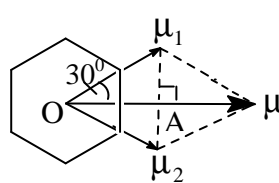
Phân tử H_2O có momen lưỡng cực $\mu \neq 0$ vì vậy trong phân tử H_2O không thể có cấu tạo thẳng hàng mà phải có dạng góc.

Tương tự như vậy đối với sản phẩm 2 lần thế vào nhân benzen như dinitrobenzen, hoặc nitrophenol, ... nếu đo được momen lưỡng cực ta có thể biết 2 nhóm thế này dính vào ở vị trí nào đối với nhau trong nhân benzen (orto, meta, para).

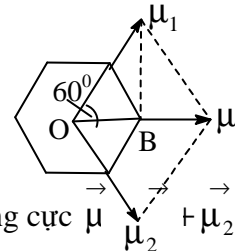
Ví dụ như diclobenzen nếu $\mu = 0$ thì 2 nhóm Cl ở vị trí para còn nếu đo được momen lưỡng cực lớn thì 2 nhóm Cl ở vị trí orto, còn nhỏ hơn thì 2 nhóm ở vị trí meta vì :



Hình 7.4.1.1



* Ở vị trí Hình 7.4.1.2 (1) : momen lưỡng cực $\mu = \mu_1 + \mu_2$. Trong trường



Hình 7.4.1.3

* Ở orto (Hình 7.4.1.2) : trong trường hợp này 2 vectơ momen liên kết $\vec{\mu}_1$ và $\vec{\mu}_2$ tạo với nhau một góc 60° và khi nó có trị tuyệt đối bằng

nhau, thì vectơ momen lưỡng cực $\vec{\mu}$ ở trên đường phân giác của $\mu_1 \hat{\ } \mu_2$ và giá trị của momen lưỡng cực là : $\mu = 2OA = 2\mu_1 \cos 30^\circ = \sqrt{3} \mu_1$

* Khi 2 nhóm thế ở vị trí meta (Hình 7.4.1.3), lúc ấy 2 vectơ $\vec{\mu}_1$ và $\vec{\mu}_2$ tạo với nhau một góc là 120° và vì có cùng giá trị (cùng nguyên tử Cl) nên vectơ momen lưỡng cực tổng $\vec{\mu}$ nằm trên đường phân giác của góc $\mu_1 \hat{\ } \mu_2$ nên giá trị của μ là : $\mu = 2OB = 2\mu_1 \cos 60^\circ = \mu_1$

7.4.2. Tính chất quang học :

Khi bức xạ điện từ tương tác với các phân tử, lúc ấy có thể xảy ra theo 2 cách là : trạng thái năng lượng của phân tử thay đổi hay không thay đổi phụ thuộc vào bức xạ chiếu đến.

Khi có bức xạ thích hợp thì phân tử hấp thụ năng lượng ΔE để phân tử từ mức năng lượng E_1 chuyển thành E_2 . $E_2 = E_1 + \Delta E$

Lượng năng lượng ΔE này sẽ làm thay đổi trạng thái của phân tử dưới các hình thức : làm cho phân tử quay, làm cho phân tử dao động (tịnh tiến) hoặc kích thích electron trong phân tử.

Mỗi một hình thức đều hấp thụ một năng lượng riêng mà $\Delta E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$. Điều đó có nghĩa, mỗi hình thức đòi hỏi một bức xạ điện từ có tần số ν nhất định (suy ra có λ nhất định). Các bức xạ này tương ứng với $\lambda : 1mm - 1000 \text{ \AA} (10^{-7} m)$. Các bước sóng này nằm trong vùng vi sóng, hồng ngoại, khả kiến và tử ngoại.

- Ở miền vi sóng, hồng ngoại : có ν nhỏ nên năng lượng ΔE nhỏ chỉ đủ để làm phân tử quay - quang phổ tương ứng là quang phổ quay.

- Ở miền khả kiến : năng lượng tương ứng sẽ làm phân tử dao động - quang phổ tương ứng là quang phổ dao động.

- Ở miền tử ngoại : λ nhỏ suy ra ν lớn nên năng lượng lớn hơn 2 miền kia mới đủ năng lượng để kích thích electron trong phân tử lên mức có năng lượng cao hơn - quang phổ tương ứng là quang phổ điện tử phân tử.

7.4.3. Từ tính :

Một phân tử có thể có các từ tính : thuận từ, nghịch từ hay sắt từ.

- Một phân tử có tính thuận từ khi phân tử bị hút bởi nam châm và người ta nhận thấy loại phân tử này có electron độc thân. Còn khi phân tử bị đẩy bởi từ trường ngoài - phân tử đó có tính nghịch từ - loại phân tử này có các electron đã ghép cặp hết. Còn tính sắt từ là tính thuận từ ở cường độ rất mạnh.

Sở dĩ các phân tử có từ tính như vậy là do phân tử có momen từ vĩnh cửu hay không.

- Momen từ vĩnh cửu có được chỉ khi phân tử có electron độc thân vì khi một hạt bất kỳ nào có mang điện tích, lúc đó hạt chuyển động sẽ sinh ra momen từ không phụ thuộc vào việc có từ trường ngoài hay không.

♦ Electron mang điện tích âm, được spin hoá (chuyển động quay chung quanh nó) nên sinh ra momen từ spin $\mu_s : \mu_s = g\sqrt{s(s+1)} \mu_B$

với g : Tỷ số từ quay = $\frac{\text{moment từ}}{\text{momengóc}} \approx 2$;

μ_B : Đơn vị từ tính gọi là Magneton Bohr với $\mu_B = \frac{eh}{2mc}$

(e : điện tích electron ; h : hằng số Planck ; m : khối lượng electron ; c : vận tốc ánh sáng).

Thí dụ : với 1 electron có : $\mu = 2\sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1)} = 1,73\mu_B$

♦ Electron khi chuyển động trên orbital sẽ gây ra momen từ orbital μ_l .

Kết quả của 2 momen từ này gây ra từ tính của chất (có electron độc thân) và có $\mu = \mu_s + \mu_l$. Nhưng thường $\mu_l \ll \mu_s$.

- Thuận từ : Khi một chất đã có momen từ vĩnh cửu dưới tác dụng của từ trường ngoài thì momen từ vĩnh cửu sẽ định hướng theo từ trường ngoài - Vì vậy nó bị hút bởi nam châm.

- Nghịch từ : Khi phân tử không có electron độc thân thì phân tử không có momen từ lúc không có từ trường ngoài. Khi có từ trường ngoài tác dụng lên phân tử, thì phân tử sẽ sinh ra một momen từ cảm ứng ngược chiều với từ trường ngoài. Momen từ cảm ứng này chỉ do momen từ orbital gây ra - nên momen cảm ứng rất nhỏ - còn momen spin thì không bị ảnh

hướng do nó đã ghép cặp nên đã bù trừ lẫn nhau. Do momen từ cảm ứng ngược chiều với từ trường nên bị đẩy bởi từ trường ngoài - gọi là nghịch từ.

7.5. SỰ PHÂN CỰC CỦA LIÊN KẾT CÔNG HOÁ TRỊ:

Nếu phân tử được tạo bởi 2 nguyên tử đồng nhân thì đôi electron dùng chung sẽ nằm giữa 2 nguyên tử một cách đối xứng - ta nói liên kết cộng hoá trị không cực. Còn khi liên kết giữa những nguyên tử của các nguyên tố khác nhau, ít nhiều đều luôn có cực, ta nói liên kết cộng hoá trị có cực - Đó là do sự khác nhau về kích thước và độ âm điện của các nguyên tử. Ví dụ như trong HCl thì H bị phân cực dương + δ còn Cl bị phân cực âm - δ lượng δ này gọi là điện tích hiệu dụng $\delta < 1$. Thước đo độ phân cực này gọi là momen lưỡng cực .

Nếu nguyên tử clo trong phân tử HCl lấy hoàn toàn đôi điện tử dùng chung, nó trở thành Cl⁻, ngược lại H trở thành H⁺ - lúc ấy điện tích hiệu dụng bằng điện tích của điện tử. Và độ dài liên kết H-Cl là 1,275 Å nên $\mu = 4,8.1,275 = 6,11D$. Nhưng thực nghiệm cho biết HCl có $\mu_m = 1,03D$, vì vậy % ion của liên kết $= \frac{\mu_m}{\mu}.100 = 17\%$ có nghĩa trong phân tử HCl có khoảng 17% tính ion của liên kết.

Để dàng thấy rằng sự phân cực của liên kết càng lớn khi μ càng lớn mà $\mu = \delta d$ (Xem 7.4.1.). Vậy sự phân cực rõ ràng phụ thuộc vào khoảng cách và độ âm điện của 2 nguyên tử - chính xác hơn là phụ thuộc vào khoảng cách và sự chênh lệch độ âm điện của 2 nguyên tử tạo liên kết.

- Độ phân cực để giải thích một số tính chất của phân tử như :

- ♦ Tính hoà tan : Chất tan phân cực sẽ dễ tan trong dung môi phân cực và chất tan không phân cực sẽ tan trong dung môi không phân cực.
- ♦ So sánh độ bền của phân tử.
- ♦ So sánh tính axit, bazơ, ...

BÀI TẬP

1) Xác định các ion tạo thành từ nguyên tử Calci và oxi. Chúng có cấu hình electron của khí hiếm nào ? Viết công thức của hợp chất ion tạo thành giữa Calci và oxi.

- 2) Xét 2 nguyên tử M ($Z = 20$) và X ($Z = 17$).
 - a) Viết cấu hình electron của M và X.
 - b) Cho biết khuynh hướng ion hoá của M và X.
 - c) Cho biết công thức hoá chất tạo thành giữa M và X.
 - d) Hợp chất này có đặc tính cộng hoá trị hay ion ? Dự đoán trạng thái hoá chất ở nhiệt độ thường. Chất này có hoà tan trong nước không ? Chất này có hoà tan trong alcol không ?
- 3) Xét Mn có $Z = 25$.
 - a) Viết công thức electron của Mn, qua đó cho biết vị trí của nó trong HTTH.
 - b) Nguyên tố Mn thuộc loại nguyên tố gì ?
 - c) Cho biết 1 hoá trị bền của Mn và giải thích các hợp chất có hoá trị khác như 7, 6, 4 sẽ có đặc tính gì ?
- 4) Xét Fe ($Z = 26$).
 - a) Viết cơ cấu electron của Fe, vị trí trong HTTH
 - b) Cho biết hai hoá trị thường thấy của Fe. Hoá trị nào khá bền ?
 - c) Nước thiên nhiên (ao, hồ, sông, giếng...) để lâu thấy có lớp màu nâu hay đỏ lắng xuống đáy bình. Giải thích.
- 5) Viết công thức Lewis của : CO_2 , SO_2 , H_2O , SO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , PO_4^{3-} , CH_3NCS , HClO_4 , Pb_3O_4 , Fe_3O_4 , Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
- 6) Acetilen là 1 phân tử thẳng hàng. Viết công thức Lewis của acetilen. So sánh bề dài liên kết C-C trong acetilen và etilen. Acetilen là phân tử phân cực hay không phân cực ? So sánh độ hoà tan của acetilen trong nước và trong benzen.
- 7) Viết công thức Lewis của PF_3O . Giải thích tại sao có PF_5 mà không có NF_5 .
- 8) Hãy cho biết thế nào là một lưỡng cực, momen lưỡng cực. Cho biết chiều của vectơ momen lưỡng cực.

CHƯƠNG 8

THUYẾT LIÊN KẾT HOÁ TRỊ

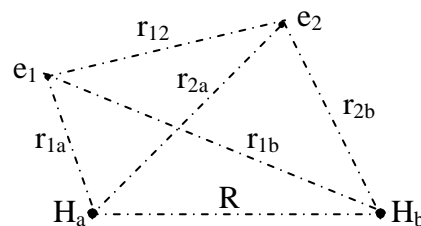
Chúng ta biết theo tiên đề 1 của cơ học lượng tử, thì mọi thông tin về hệ vi mô chỉ có thể được rút ra từ phương trình sóng mà cụ thể là phương trình sóng Schrodinger, nhưng chúng ta cũng đã biết phương trình sóng Schrodinger chỉ giải chính xác cho nguyên tử H (hoặc ion hydrogenoid). Với nguyên tử nhiều electron, cũng đã nhờ phương pháp gần đúng, đó là mô hình trường xuyên tâm đã nghiên cứu trong các chương trước. Còn đối với phân tử (là hệ ít nhất có 2 nhân) thì hệ lại càng phức tạp. Thí dụ như phân tử H₂ :

Từ phương trình sóng Schrodinger : $\hat{H}\psi = E\psi$

Đối với phân tử H₂ thì :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla_2^2 - \frac{2e^2}{R} \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1a}} - \frac{1}{r_{1b}} - \frac{1}{r_{2a}} - \frac{1}{r_{2b}} \right)$$

Với : $\nabla_1^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2}$ và $\nabla_2^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2}$



Phương trình sóng Schrodinger không thể giải được, phải dựa trên phương pháp gần đúng. Cũng năm 1927 đồng thời có 2 trường phái theo hai kiểu gần đúng : đó là thuyết liên kết hóa trị (gọi tắt VB) và thuyết orbital phân tử (MO).

Trong chương sau, chúng ta sẽ nghiên cứu MO, bây giờ chúng ta sẽ tiếp cận thuyết liên kết hoá trị (VB) và dù là phương pháp nào đi nữa, cũng nằm trong hệ thống cơ học lượng tử - có nghĩa vẫn áp dụng những lý thuyết cơ bản về hệ vi mô đó là : Thuyết lượng tử Planck, lưỡng tính sóng hạt của hệ vi mô : De broglie, tiên đề về hàm sóng, nguyên lý chồng chất các trạng thái, nguyên lý không phân biệt các hạt cùng loại cũng như hệ quả của nó, ...

8.1. PHƯƠNG PHÁP HEITLER - LONDON VÀ PHÂN TỬ H₂

Thuyết liên kết hóa trị còn có tên thuyết VB (do từ tiếng Anh : Valence Bond), có tên gọi khác là thuyết cặp, hoặc mang tên của hai nhà bác học : Heitler - London - người đã khảo sát phân tử H₂

Đầu tiên theo hai ông thì *khí tạo thành phân tử, trong phân tử vẫn còn cá tính của nguyên tử* - có nghĩa các AO vẫn còn tồn tại và mỗi electron của nguyên tử H ở trạng thái cơ bản vẫn thuộc AO 1s và *trong phân tử các electron vẫn chuyển động độc lập với nhau*.

Gọi H_a có hàm sóng không gian - AO có hàm sóng $\psi_a \equiv 1s_a$ chứa electron (1), còn H_b là ψ_b chứa electron (2).

- Mới đầu khi 2 nguyên tử ở xa nhau (khoảng cách H_a - H_b = ∞) thì do mật độ xác suất tìm thấy cả 2 electron (1 và 2) của cả 2 nguyên tử H_a và H_b là $\psi_I^2 = \psi_a^2(1) \cdot \psi_b^2(2)$. Nên hàm sóng không gian của phân tử là $\psi_I = \psi_a(1) \cdot \psi_b(2)$

- Khi 2 nguyên tử tiến lại gần nhau (để tạo thành phân tử) do tính không phân biệt các hạt cùng loại ta lại có 1 hàm sóng khác hoàn toàn tương đương, đó là : $\psi_{II} = \psi_a(2) \cdot \psi_b(1)$.

- Ta thấy ψ_I và ψ_{II} là 2 nghiệm của hệ, nên theo nguyên lý chồng chất các trạng thái ta lại có nghiệm : $\psi = c_1 \psi_I + c_2 \psi_{II}$. Vì hàm ψ_I và ψ_{II} hoàn toàn tương đương nên mật độ xác suất tham gia cả 2 hàm là như nhau nên $c_1^2 = c_2^2 \Rightarrow c_1 = \pm c_2$

Gọi $c_1 = \pm c_2 = \pm N_{\pm}$ (ta sẽ tìm N_± sau).

Vì vậy :
$$\psi_+ = N_+(\psi_I + \psi_{II}) = N_+[\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1)]$$

 Và
$$\psi_- = N_-(\psi_I - \psi_{II}) = N_-[\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1)]$$

Hai hàm ψ_+ và ψ_- là hàm không gian hay orbital phân tử. Khi ta hoán vị 2 electron cho nhau thì hàm ψ_+ không đổi dấu nên nó là hàm đối xứng, còn ngược lại ψ_- là hàm phản đối xứng vì khi ta hoán vị 2 electron cho nhau thì hàm ψ_- bị đổi dấu.

Từ chương trước đã biết là *hàm sóng toàn phần* (là tích của hàm không gian ψ với hàm spin $\chi(\sigma)$) của hệ electron phải là *hàm phản đối xứng* (từ hệ quả của nguyên lý không phân biệt các hạt cùng loại hay từ nguyên lý ngoại trừ Pauli).

Mà hàm sóng không gian ψ_+ đối xứng nên hàm spin $\chi(\sigma)$ phải phản đối xứng, tức spin phải đối song ($\uparrow\downarrow$). Tương tự như vậy : hàm sóng không gian ψ_- là phản đối xứng nên hàm spin phải phản đối xứng, tức spin phải song song ($\uparrow\uparrow$).

Tức là *đối với hàm ψ_+ thì spin phải đối song ($\uparrow\downarrow$) và đối với hàm ψ_- thì spin phải song song ($\uparrow\uparrow$)*

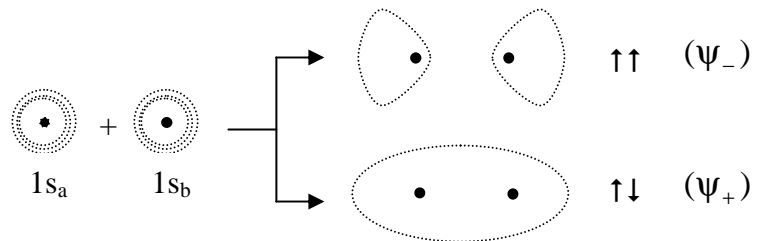
Để biết ý nghĩa của ψ_+ và ψ_- ta thử xét mật độ electron trong phân tử :

$$\psi_+^2 = N_+^2(\psi_I^2 + \psi_{II}^2 + 2\psi_I \cdot \psi_{II}) = N_+^2[\psi_a^2(1)\psi_b^2(2) + \psi_a^2(2)\psi_b^2(1) + 2\psi_a(1)\psi_b(1)\psi_a(2)\psi_b(2)]$$

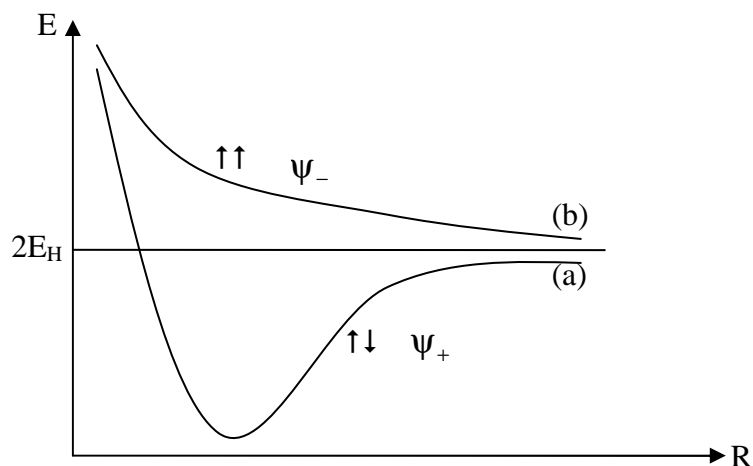
$$\psi_-^2 = N_-^2(\psi_I^2 + \psi_{II}^2 - 2\psi_I \cdot \psi_{II}) = N_-^2[\psi_a^2(1)\psi_b^2(2) + \psi_a^2(2)\psi_b^2(1) - 2\psi_a(1)\psi_b(1)\psi_a(2)\psi_b(2)]$$

$\psi_a(1)\psi_b(1)$: có nghĩa e₁ vừa ở AO H_a vừa ở AO H_b tức là AO H_a phủ với AO H_b.

Ta thấy đối với hàm ψ_+ (khi spin đối song) thì mật độ electron tăng lên giữa 2 nhân (lợi thêm đại lượng $2\psi_I \cdot \psi_{II}$), còn ψ_- (khi spin song song) thì mật độ electron giảm giữa 2 nhân. Vì vậy ta nói hàm ψ_+ (khi spin đối song) tạo được liên kết và người ta cũng tính được năng lượng lúc ấy của hệ giảm, còn hàm ψ_- (khi spin song song) không tạo được liên kết vì có năng lượng cao.



Năng lượng của hệ thoát ra càng nhiều thì liên kết càng bền, lúc ấy 2 electron của 2 nguyên tử phải có spin đối song và sự phủ giữa các AO càng nhiều càng tốt (phủ cực đại) làm mật độ electron giữa 2 nhân tăng lên.



Năng lượng của H₂ khi 2 nguyên tử H tiến tới :

- Đường (a) : spin đối song
- Đường (b) : spin song song

Tính N_{\pm} : Ta luôn có: $\int_{-\infty}^{\infty} N_{\pm}^2 (\psi_I \pm \psi_{II})^2 dV = 1$ (điều kiện chuẩn hoá)

$$\Rightarrow N_{\pm}^2 \int \psi_I^2 dV + \psi_{II}^2 dV \pm 2\psi_I \psi_{II} dV = 1$$

Mà vì ψ_I và ψ_{II} đã chuẩn hoá nên ($\int \psi_I^2 dV = \int \psi_{II}^2 dV = 1$) $\Rightarrow N_{\pm}^2 (2 \pm 2 \int \psi_I \psi_{II} dV) = 1$

Mà $\psi_I \psi_{II} dV = \psi_a(1)\psi_b(2)\psi_a(2)\psi_b(1)dV = \psi_a(1)\psi_b(1)\psi_a(2)\psi_b(2)dV$

Cụm $\psi_a(1)\psi_b(1)$: có nghĩa electron (1) vừa ở AO của ψ_a vừa ở AO ψ_b có nghĩa 2 AO H_a (ψ_a) và H_b (ψ_b) phủ lên nhau nên gọi $\int \psi_a(1)\psi_b(1)dV = S$: Tích phân phủ.

Và vì các electron (1) và (2) là đẳng giá nên :

$$\int \psi_a(1)\psi_b(1)dV = \int \psi_a(2)\psi_b(2)dV = S$$

$$\text{Nên : } N_{\pm}^2 \cdot 2(1 \pm S^2) = 1 \Rightarrow$$

$$N_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S^2)}}$$

Tích phân phủ S có thể lớn hơn 0, hoặc nhỏ hơn 0, cũng có thể bằng 0 :

$S > 0$: Các electron tạo liên kết tập trung giữa 2 nhân, lúc ấy tạo được liên kết giữa 2 nguyên tử.

$S < 0$: mật độ electron ở giữa 2 nhân giảm làm lực đẩy giữa 2 nhân tăng.

$S = 0$: không có tương tác hút hay đẩy.

Tóm lại : Theo Heitler - London, đối với phân tử H_2 và sau này mở rộng một cách định tính đối với các phân tử khác, để tạo được liên kết thì :

- Mỗi nguyên tử phải có ít nhất 1 AO chứa electron độc thân và 2 electron (của 2 nguyên tử) phải có spin đối song (do đó thuyết còn có tên là thuyết cặp).

- Để liên kết càng bền thì 2 AO đó của 2 nguyên tử phải phủ lên nhau càng nhiều càng tốt (phủ cực đại) và lúc ấy mật độ xác suất tìm thấy electron giữa 2 nhân cao nhất.

Từ những điều cơ bản đó, ta rút ra được các hệ quả sau :

- ♦ Trả lời được bản chất của liên kết cộng hoá trị.
- ♦ Hoá trị của các nguyên tố và giải thích nó.
- ♦ Tính định hướng của liên kết cộng hoá trị và giải thích thành công một số phân tử đơn giản.

8.2. BẢN CHẤT CỦA LIÊN KẾT CỘNG HOÁ TRỊ THEO VB :

Từ trên đã có đề cập đến qui tắc phủ cực đại - làm cho mật độ xác suất tìm thấy electron giữa 2 nhân cao nhất - khi ấy người ta thường nói : đôi electron được định vị giữa 2 nhân và hệ quả là làm cho 2 nhân (đều mang điện tích dương) không những không đẩy nhau mà phải hút nhau nhờ lớp điện tích âm (2 electron) ở giữa như đưa hai đầu thanh nam châm cùng một cực vào 2 bên mảnh sắt sẽ thay vì 2 thanh nam châm đẩy nhau lại hút nhau nhờ trung gian mảnh sắt.

Vì vậy theo thuyết này, bản chất của liên kết cộng hoá trị cũng là lực tĩnh điện.

8.3. HOÁ TRỊ CỦA CÁC NGUYÊN TỐ : (Quy tắc hoá trị spin)

Cũng từ nội dung trên, ta thấy để tạo được phân tử thì mỗi electron độc thân (nằm trong AO của mỗi nguyên tử) có khả năng tạo được 1 liên kết. Vậy thì một nguyên tử có bao nhiêu electron độc thân sẽ có khả năng tạo bấy nhiêu liên kết như H, Cl có thể tạo được 1 liên kết, N có thể tạo được 3 liên kết, ... Vì cấu hình electron của Cl : ... $3s^2 3p^5$

↑↓	↑↓	↑
----	----	---

 do Cl

có 1 electron độc thân, còn cấu hình electron của N : ... 2s² 2p³ $\begin{array}{|c|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$ có 3 electron độc thân, còn C : ... 2s² 2p² $\begin{array}{|c|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$ có 2 electron độc thân. Ta thấy chỉ có 2 electron độc thân, nhưng C lại thường có hoá trị 4. Điều này được giải thích như thế nào ? Để tạo được phân tử thì trước đó C nhận năng lượng từ môi trường ngoài (ánh sáng, đun nóng chẳng hạn) và một electron ở 2s sẽ nhảy lên 2p - lúc ấy ta gọi C ở trạng thái kích thích :

C* : ... 2s¹ 2p³ $\begin{array}{|c|c|c|c|} \hline \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$ Như vậy C lại có 4 electron độc thân, cho nên C lại có hóa trị 4

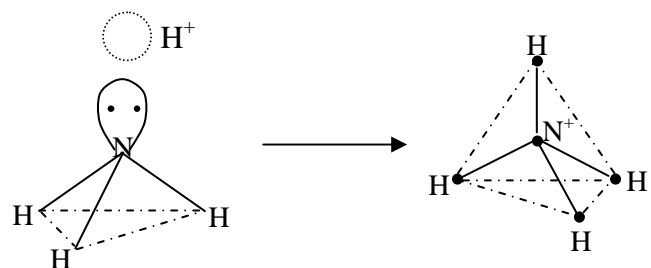
(Để tạo thành CH₄ chẳng hạn, thì trước đó C phải nhận năng lượng để có 4 electron độc thân, rồi các AO 2s và 2p (mỗi AO chứa 1 electron độc thân) phủ lên 4 AO 1s của 4 H (cũng chứa electron độc thân). Vậy phân tử CH₄ tạo thành phải có năng lượng cao hơn các chất ban đầu (C, H₂) sao ? Không phải như vậy, CH₄ được tạo nên chắc chắn phải có năng lượng thấp hơn C và H₂ ban đầu. Điều này được giải thích là sau khi tạo được 4 liên kết giữa C và H, lúc ấy năng lượng được phóng thích sẽ đền bù thừa thãi cho năng lượng cần để kích thích lúc ban đầu, nghĩa là phân tử CH₄ được tạo nên chắc chắn phải có năng lượng thấp hơn C và H₂ ban đầu.)

Từ phần nguyên tử đã nghiên cứu, ta đã biết khi cung cấp năng lượng càng cao thì electron ở trạng thái cơ bản sẽ nhảy lên ở những mức năng lượng càng cao ($[\Delta E = -13,6.Z^2(\frac{1}{n_c^2} - \frac{1}{n_t^2})]$), nhưng trong các phản ứng hoá học thì năng lượng này là có hạn,

thông thường năng lượng này chỉ đủ để kích thích sang những mức có năng lượng xấp xỉ thí dụ như từ (n-1)d \rightleftharpoons ns hay ns \rightarrow np \rightarrow nd. Điều này giải thích tại sao N và P có số electron lớp ngoài như nhau, nhưng ở N có hoá trị 3 cùng lắm là 4 (có 1 phối trí) còn P có thể đạt hoá trị 5 : P* : ... 3s¹ 3p³ 3d¹ (Vì N $\begin{array}{|c|c|c|c|} \hline \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$ ở chu kỳ 2 không có AOD như P).

Về sau thuyết này mở rộng thêm rằng không nhất thiết phải mỗi nguyên tử bỏ ra 1 electron mà đôi electron ($\uparrow\downarrow$) có thể chỉ do 1 nguyên tử bỏ ra sẽ phủ với AO trống (không chứa electron nào cả) của nguyên tử kia - đó là liên kết phối trí. Thí dụ như để giải thích liên kết trong H₃O⁺, NH₄⁺ :

Vì vậy hoá trị của một nguyên tố sẽ do số electron độc thân của nguyên tố đó (kể cả khi kích thích) hoặc do số AO lớp ngoài (các AO hoá trị). Như vậy các nguyên tố chu kỳ 2 chỉ có hoá trị tối đa là 4. Còn các nguyên tố ở từ chu kỳ 3 trở đi có thể có hoá trị cao nhất (nguyên tắc) đến 9 (do : 1AO ns + 3AO np + 5AO nd), nhưng trên thực tế, thông thường các nguyên tố có hoá trị đến 6 (cũng có hoá trị 8 như Os trong OsO₄, nhưng không phổ biến) - có lẽ do hiệu ứng không gian vì trở ngại lập thể nên số nguyên tử bao quanh một nguyên tử khác không thể quá nhiều.



8.4.TÍNH ĐỊNH HƯỚNG CỦA LIÊN KẾT CỘNG HOÁ TRỊ :

Đây cũng là hệ quả của nguyên lý xen phủ cực đại.

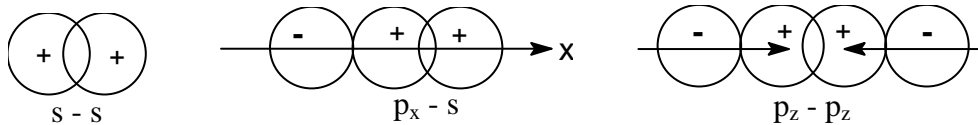
Tức là 2AO của 2 nguyên tử phải phủ lên nhau càng nhiều càng tốt để đôi electron đối song có mật độ xác suất cao nhất giữa 2 nhân. Để hiểu phủ thế nào là cực đại, chúng ta sẽ xem giữa các AO có các cách phủ như thế nào

8.4.1.Liên kết σ, π, δ :

- Cách phủ tốt nhất (cực đại) khi 2AO phủ trực diện - tức là phủ dọc theo trục nối 2 nhân sẽ được liên kết σ (phủ theo trục)

Thí dụ :

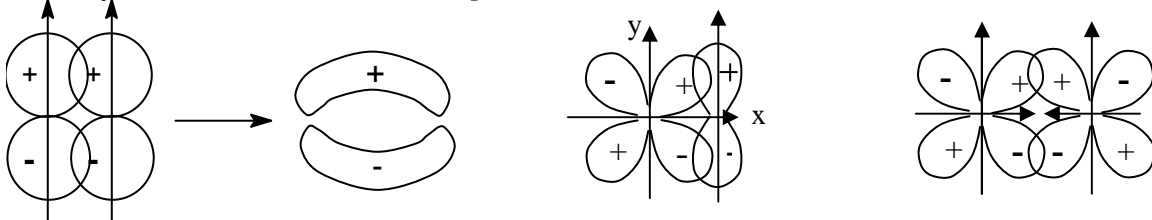
- Khi 2 nguyên tử tiến lại gần nhau nếu tạo được liên kết thì nó luôn luôn "chọn được" cách phủ theo trục : σ .



- Liên kết π : Nếu 2 nguyên tử đã tạo được liên kết σ rồi, nhưng nếu cả 2 nguyên tử đó còn hội đủ điều kiện* để tạo được liên kết thêm nữa thì lúc ấy nó sẽ tạo được liên kết π .

Liên kết π được tạo nên khi 2AO của 2 nguyên tử phủ bên với nhau nghĩa là 2AO này thẳng góc với trục nối 2 nhân nguyên tử.

Vì vậy để tạo liên kết π chỉ có AOp và AOd.

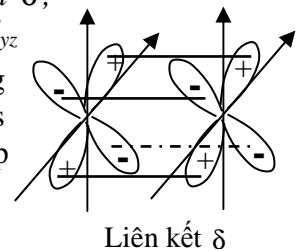


Các liên kết π giữa : $p - p$; $d_{xy} - p_y$ $d_{xy} - d_{xy}$

* Điều kiện để tạo liên kết π là : 2 AO của 2 nguyên tử phải nằm trên 2 trục song song nhau (như $p_x - p_x$) và mỗi AO chứa 1 electron hay 1AO chứa 1 đôi, AO kia không có electron.

- Liên kết δ : Cũng tương tự như vậy, "ưu tiên 3" mới đến liên kết δ , loại liên kết này chỉ tạo bởi các AOd : $d_{xy} - d_{xy}$ hoặc $d_{xz} - d_{xz}$ hoặc $d_{yz} - d_{yz}$

Nếu giữa 2 nguyên tử khi phủ lên nhau bằng các AOs thì không có gì phải bàn vì các AOs không ưu tiên theo phương nào vậy các AOs chỉ tạo được liên kết σ . Nhưng khi nguyên tử tạo liên kết σ bằng AO p hay d với các nguyên tử khác thì phân tử có một cấu hình không gian xác định.

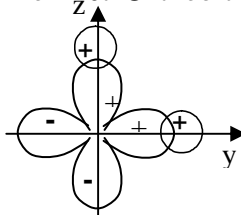
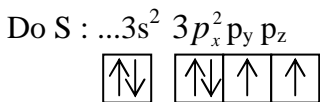


8.4.2. Sự định hướng của liên kết công hoá trị :

- Đối với phân tử HCl do quy tắc phủ cực đại, để tạo liên kết σ_{s-p} nên buộc tâm nguyên tử H phải nằm trên trục của AOp của Cl.

- Với phân tử Cl_2 , nếu nó tạo liên kết σ theo trục z thì các trục z của 2 nguyên tử Cl phải trùng nhau.

- Còn H_2S, H_2Se, PH_3, \dots ?



Trên mỗi AO $3p_y$ và $3p_z$ còn 1 electron độc thân (nhớ rằng p_y vuông góc với p_z). Vì vậy 2 AO 1s của 2 H phải tiến đến trên trục Oy và Oz để phủ với 2AOp tương ứng của S, nên phân tử H_2S có dạng hình chữ V. Lẽ ra $\widehat{HSH} = 90^\circ$ nhưng vì đôi electron giữa S và H bị lệch về phía S (S có độ âm điện mạnh hơn H) nên giữa 2 liên kết này có mật độ electron ở góc lớn, nên nó đẩy nhau làm góc \widehat{HSH} nở ra một ít và bằng 92° .

Tương tự ta cũng có thể giải thích cấu trúc hình học của $H_2Se, PH_3 \dots$ Nhưng còn NH_3, H_2O, CH_4 ? Nếu giải thích tương tự thì các góc $\widehat{HNH} \approx \widehat{HOH} \approx \widehat{HCH} \approx 90^\circ$. Nhưng trên thực tế các góc này lần lượt bằng $107,3^\circ, 104,5^\circ$ và $109,28^\circ$. Các góc này khác quá xa so với 90° . Do vậy đòi hỏi có một cách giải thích khác.

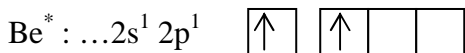
8.5.SỰ LAI HOÁ VÀ CẤU TRÚC LẬP THỂ CỦA PHÂN TỬ :

Để giải thích cấu trúc lập thể của một số phân tử - để bổ sung những bề tặc ở trên, trong khuôn khổ thuyết VB, khi khảo sát phân tử BeH₂, Pauling đã đề xuất ra thuyết lai hoá.

Trên nguyên tắc chung, ông cho rằng để tạo thành phân tử, các nguyên tử không dùng các AO thuần túy (s, p, d ...) để phủ lên nhau. Mà trước đó có sự pha trộn giữa các AO s, p, d của cùng 1 nguyên tử để tạo ra các AO mới, các AO mới này đều có một phần tính s, tính p, ... phụ thuộc vào từng dạng lai hóa) - Ông gọi các AO mới này là các AO lai hoá. Chúng ta sẽ xét từng dạng lai hoá.

8.5.1.Lai hoá sp : Xét phân tử BeH₂. Trong phân tử này có 2 liên kết giữa Be-H và 2 liên kết này đẳng giá.

Be có cấu hình electron : 1s² 2s² để tạo được liên kết Be bị kích thích sẽ có cấu hình :

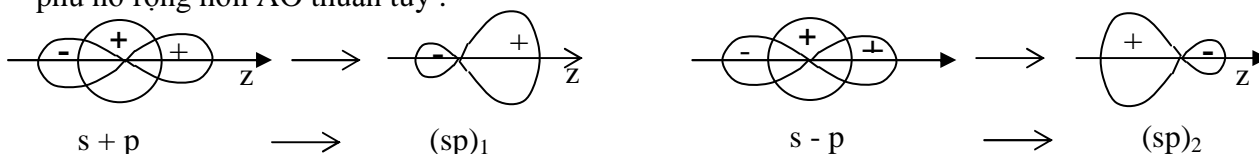


Hàm ψ_{2s} (AO 2s) và ψ_{2p} (AO 2p) là những nghiệm của phương trình sóng Schrodinger nên theo nguyên lý chồng chất các trạng thái thì tổ hợp tuyến tính của nó cũng là nghiệm của phương trình sóng : $\psi_{sp} = c_1\psi_{2s} + c_2\psi_{2p}$ (Với c₁ và c₂ lần lượt là hệ số tham gia của hàm ψ_{2s} và ψ_{2p}). Vì khả năng đóng góp vào hàm ψ_{sp} của ψ_{2s} và ψ_{2p} là như nhau nên c₁² = c₂² và cũng vì tính chuẩn hóa của hàm mới ψ_{sp} ($\int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dV = 1$) nên : c₁² + c₂² = 1 ⇒ c₁ = ±c₂ = $\frac{1}{\sqrt{2}}$ nên khi 2AO 2s và 2p tổ hợp với nhau ta sẽ được 2 AO mới là

$$\psi_{sp_1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{2s} + \psi_{2p}) \text{ và } \psi_{sp_2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{2s} - \psi_{2p}).$$

Các hàm mới do sự tổ hợp từ các hàm cũ (các AO thuần túy 2s, 2p) được gọi là các AO lai hóa. Như vậy AO lai hóa là sự lai tạp giữa các hàm thuần túy.

Vậy thì hai AO ψ_{sp_1} và ψ_{sp_2} là hai AO lai hoá sp, hai AO lai hóa này hướng về hai phía của đường thẳng, mỗi AO lai hoá chứa 1 electron, với nhân Be ở giữa. Các AO lai hoá có múi phủ nở rộng hơn AO thuần túy :



Sau đó Be dùng 2 AO lai hoá này để phủ với 2AO 1s của 2 nguyên tử H tạo thành 2 liên kết σ. Vậy phân tử BeH₂ có dạng đường thẳng HBeH = 180° và có 2 liên kết σ :



Trạng thái lai hoá chỉ có được khi các AO để lai hoá phải có năng lượng không khác nhau nhiều.

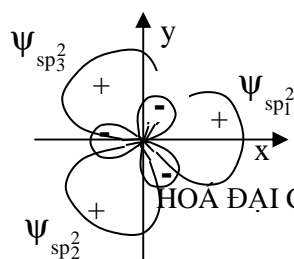
8.5.2.Lai hoá sp² :

Là sự tổ hợp tuyến tính của 1 AO ψ_s và 2AO ψ_p có năng lượng xấp xỉ nhau để tạo thành 3AO lai hoá sp² hướng về 3 đỉnh của hình tam giác đều với nhân nguyên tử ở trọng tâm của tam giác.

* Các phương hình tổ hợp :

$$\psi_{sp_1^2} = \frac{1}{\sqrt{3}}(\psi_s + \sqrt{2}\psi_{px})$$

$$\psi_{sp_2^2} = \frac{1}{\sqrt{3}}(\psi_s - \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_{px} - \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{py})$$



$$\psi_{sp^2} = \frac{1}{\sqrt{3}}(\psi_s - \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_{px} - \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{py})$$

Các phân tử : BF₃, SO₂, SO₃... thuộc dạng lai hoá này.

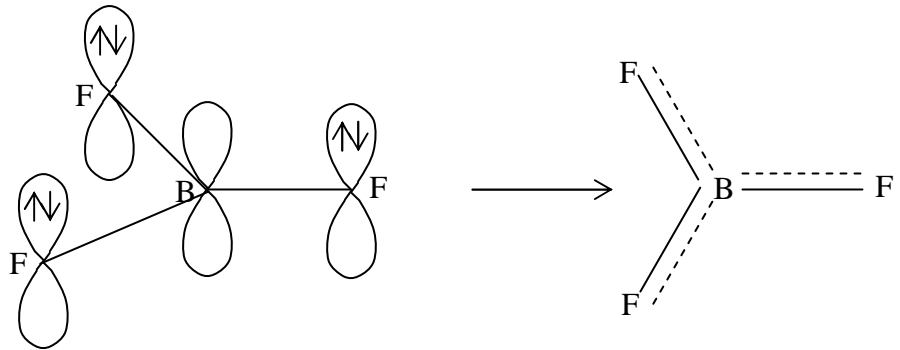
Thí dụ thử mô tả lai hoá trong BF₃



Để tạo được phân tử BF₃ trước đó B phải ở trạng thái kích thích : B* : 2s¹ 2p²

B dùng 1AO 2s và 2AO 2p (2_{px}, 2_{py}) lai hoá với nhau để tạo thành 3 AO lai hoá sp² hướng về 3 đỉnh của tam giác đều, mỗi AO lai hoá chứa 1 electron. Nhân B ở tâm của hình tam giác - nằm trong mặt phẳng xOy.

B dùng 3 AO lai hoá này để phủ với 3AO 2_{px} (hoặc 2_{py}) của 3 nguyên tử F để tạo thành 3 liên kết σ. Trên B còn lại 1 AO 2_{pz} thuần túy trống (không có electron) song song với 3 AO 2_{pz} (Mỗi AO đều chứa đôi electron). Vì vậy các AO 2_{pz} của B có thể phủ bên với 2_{pz} của F. Các AO 2_{pz} của 3 nguyên tử F đều đẳng giá nên khi thì 2_{pz} của B phủ với F này khi thì phủ với F kia hay nói cách khác giữa mỗi B-F có một phần liên kết π.



Thực nghiệm cho biết độ dài liên kết B-F ngắn hơn độ dài liên kết đơn B-F theo lý thuyết - điều này minh chứng cho liên kết B-F có một phần liên kết đôi.

8.5.3. Lai hoá sp³ :

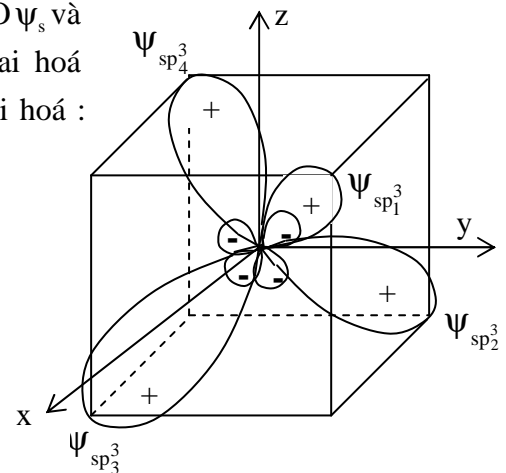
Tương tự, đó là sự tổ hợp tuyến tính của 1AOψ_s và 3AOψ_p có năng lượng xấp xỉ nhau để tạo thành 4AO lai hoá hướng về 4 đỉnh của hình tứ diện đều, các góc của AO lai hoá : 109°28'. Các phương trình tổ hợp :

$$\psi_{sp^3_1} = \frac{1}{2}\psi_s + \frac{1}{2}(\psi_{px} + \psi_{py} + \psi_{pz})$$

$$\psi_{sp^3_2} = \frac{1}{2}\psi_s + \frac{1}{2}(-\psi_{px} + \psi_{py} - \psi_{pz})$$

$$\psi_{sp^3_3} = \frac{1}{2}\psi_s + \frac{1}{2}(\psi_{px} - \psi_{py} - \psi_{pz})$$

$$\psi_{sp^3_4} = \frac{1}{2}\psi_s + \frac{1}{2}(-\psi_{px} - \psi_{py} + \psi_{pz})$$



Các phân tử CH₄, CX₄, H₂O, NH₃ thuộc dạng lai hoá này. Ngoài ra còn có các dạng lai hoá sp²d (hay dsp²), sp³d (hay dsp³), sp³d² (hay d²sp³).

* Một số dạng lai hoá quan trọng :

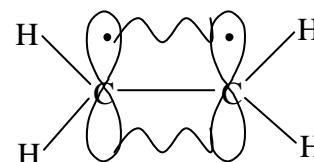
Dạng lai hoá	Kiểu hình học	Hình dạng phân tử	Một số phân tử
sp	Thẳng (180°)	AB ₂ : thẳng	BeX ₂
sp ²	Phẳng (120°)	AB ₃ : phẳng	BX ₃ , SO ₃ , NO ₃ ⁻

		AB ₂ : chữ V	SO ₂ , NO ₂ , NO ₂ ⁻
sp ³	Tứ diện (109°28')	AB ₄ : tứ diện AB ₃ : tháp tam giác	CH ₄ , CX ₄ , BF ₄ ⁻ NH ₃ , PX ₃
sp ² d	Vuông phẳng (90°)	AB ₄ : vuông phẳng	XeF ₄ , [Ni(CN ₄)] ²⁻
sp ³ d	Lưỡng tháp tam giác (120° và 90°)	AB ₅ : Lưỡng tháp tam giác AB ₃ : chữ T AB ₂ : đường thẳng	PX ₅ ICl ₃ , IF ₃ , BrF ₃ ... I ₃ ⁻
sp ³ d ²	Bát diện (90°)	AB ₆ : bát diện	SF ₆ , PCl ₆ ⁻
		AB ₅ : chóp đáy vuông	IF ₅

8.5.4. Cấu trúc lập thể của một số phân tử phức tạp :

a. Phân tử C₂H₄ :

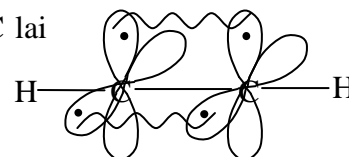
Mỗi C lai hoá sp², mỗi C dùng 2 trong số 3AO lai hoá để phủ với 2AO 1s của 2H, trên mỗi C còn lại 1AO lai hoá sp² sẽ phủ với nhau.



Trên mỗi C còn lại AO 2p_z thuần túy (chứa electron độc thân) song song với nhau nên phủ bên để tạo 1 liên kết π. Vậy phân tử C₂H₄ cả 6 nguyên tử đều ở trong mặt phẳng, các góc HCH = HC₁C₂ = ... = 120°, phân tử có 1 liên kết πC=C.

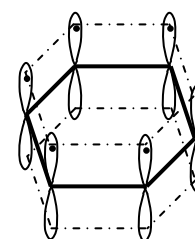
b. Phân tử C₂H₂ :

Tương tự như trên, nhưng thay vì lai hóa sp², ở đây mỗi C lai hoá sp có dạng đường thẳng. Trong trường hợp này trên mỗi C còn 2AO 2p_x và 2p_y song song với nhau từng đôi một, nên từng cặp phủ bên với nhau để tạo 2 liên kết π



c. Phân tử C₆H₆ :

Mỗi nguyên tử C sau khi đã kích thích, nó lai hoá sp², sau đó mỗi C dùng 1AO lai hoá sp² để phủ với AO 1s của 1 H. Trên mỗi C còn 2AO lai hoá còn lại phủ với 2 C ở hai bên. Còn 1AO 2p_z thuần túy thẳng góc với mặt phẳng bezen (tức các AO 2p_z song song với nhau) do đó từng cặp phủ bên với nhau. Nên mỗi liên kết C-C đều có một phần liên kết đôi và 3 đôi electron π không định cư.



Thuyết lai hóa không cho ta biết tại sao trong các phân tử AB₄K, AB₃K₂ và AB₂K₃ Các đôi electron không liên kết K luôn luôn chiếm cứ vùng không gian lớn. Thuyết cũng không giải thích được vì sao trong phân tử dạng AB₄K₂ có cơ cấu vuông phẳng. Những nhược điểm đó có thể khắc phục được nếu ta vận dụng thuyết VSEPR cùng với thuyết lai hóa

8.5.5. Dự đoán cấu trúc hình học của các phân tử không thuộc loại hợp chất phối trí:

a) Dự đoán trạng thái lai hóa của nguyên tử trung tâm

Trên cơ sở thuyết lai hóa và thuyết VSEPR, ta có thể dự đoán được cấu hình không gian của các phân tử đơn giản. Gọi công thức phân tử của chất là : [ML_nO_m]^{p±} và x là số electron hóa trị riêng của M (thường bằng số thứ tự nhóm của M trong HTTH)

Với : M là nguyên tử trung tâm ; L là phối tử hóa trị 1 và có n nhóm L ; O là phối tử hóa trị 2 và có m nhóm O ; p là số điện tích của phân tử.

Trước hết chú ý rằng chỉ có liên kết σ mới quy định nên dạng hình học của phân tử, còn liên kết π không ảnh hưởng nhiều đến hình dạng của phân tử, nó chỉ làm liên kết ngắn lại và góc hóa trị lớn hơn khi không có liên kết π . Vì vậy quanh M có bao nhiêu nhóm hóa trị 2 thì M cũng mất chừng ấy electron hóa trị riêng x của mình để tạo liên kết π nên số electron hóa trị riêng của M có khả năng để tạo liên kết σ là : $x - m$

Vậy số electron hóa trị quanh M có khả năng tạo liên kết σ sẽ bằng số electron hóa trị của riêng M để tạo liên kết σ cộng với số electron mà mỗi phối tử đóng góp (tạo liên kết σ), tức là :

$$\text{Số electron hóa trị quanh M có khả năng tạo liên kết } \sigma = (x - m) + n + m = x + n.$$

Nếu là ion phân tử thì khi :

- Phân tử mang p điện tích (+), chúng tỏ phân tử mất p electron hóa trị vì vậy số electron còn lại phải trừ bớt p, nghĩa là : Số electron hóa trị quanh M (có khả năng tạo σ) = $x + n - p$

- Phân tử mang p điện tích (-), phân tử nhận p electron hóa trị, vì thế :

$$\text{Số electron hóa trị quanh M (có khả năng tạo } \sigma) = x + n + p.$$

Tóm lại với : $[\text{ML}_n\text{O}_m]^{p\pm}$ thì :

$$\text{Số electron hóa trị quanh M (có khả năng tạo } \sigma) = x + n \mp p$$

Ta biết cứ 2 electron sẽ chiếm cứ 1 AO dù thuần túy hoặc lai hóa, nên :

$$\text{Số AO hóa trị của M (có khả năng tạo } \sigma) \text{ phải là : } \frac{x + n \mp p}{2}.$$

Chú ý : dấu (-) ứng với ion dương $[\text{ML}_n\text{O}_m]^{p+}$, dấu (+) ứng với ion âm $[\text{ML}_n\text{O}_m]^{p-}$

Nếu số AO hóa trị của M sau khi được tính như trên có giá trị là :

- 2 thì trạng thái lai hóa của M sẽ là sp
- 3 thì trạng thái lai hóa của M là sp^2
- 4 là lai hóa sp^3
- 5 là lai hóa dsp^3 (hay sp^3d)
- 6 là lai hóa d^2sp^3 hay sp^3d^2
- 7 là lai hóa d^3sp^3 hay sp^3d
- Còn khi giá trị tính theo biểu thức trên là bán nguyên (như 1,5 ; 2,5 ; 3,5 ; 4,5...), thì ta làm tròn lên như : 2,5 sẽ được làm tròn lên 3. Vì 1 electron vẫn phải chiếm 1 AO, (1 AO không thể chứa quá 2 điện tử : theo Pauli)

Để ý là trong "công thức" tính số AO hóa trị của M không có mặt số phối tử hóa trị 2.

Nếu phối tử có hóa trị 3 tức nguyên tử trung tâm phải mất đi 2 electron để tạo liên kết π , cũng lập luận như trên, ta sẽ dễ dàng tìm được trạng thái lai hóa thích hợp

Thí dụ : Dự đoán trạng thái lai hóa của N trong NO_2^+ , NO_2 , NO_2^- , của I trong I_3^-

- Trong NO_2^+ : N có 5 electron hóa trị riêng, quanh nó không có phối tử hóa trị 1, chỉ có phối tử hóa trị 2. Vậy : Số AO hóa trị của N phải là : $\frac{x + n \mp p}{2} = \frac{5 + 0 - 1}{2} = 2$. Vậy trong NO_2^+ , N có trạng thái lai hóa là sp

- Trong NO_2 : Số AO hóa trị của N phải là : $\frac{x + n \mp p}{2} = \frac{5 + 0}{2} = 2,5 \rightarrow 3$. Trạng thái lai hóa của N trong NO_2 là sp^2 .

- Trong NO_2^- : Số AO hóa trị của N phải là : $\frac{x+n+p}{2} = \frac{5+0+1}{2} = 3$. N lai hóa sp^2
- Trong I_3^- : Số AO hóa trị của I phải là : $\frac{x+n+p}{2} = \frac{7+2+1}{2} = 5 \Rightarrow$ I lai hóa sp^3d

b) Dự đoán góc hóa trị và cấu trúc hình học của một số phân tử :


Sau khi đã biết trạng thái lai hóa của nguyên tử trung tâm rồi, dùng thuyết VSEPR⁽¹⁾ kết hợp với hiệu ứng không gian⁽²⁾ và sự chênh lệch về độ âm điện⁽³⁾ giữa nguyên tử trung tâm và phối tử ta có thể dự đoán góc hóa trị, qua đó dự đoán cơ cấu không gian của các phân tử :

⁽¹⁾ : Khi đã biết kiểu hình học ứng với trạng thái lai hóa, dựa trên thuyết VSEPR, trong đó chú ý đến kiểu hình học có góc hóa trị không bằng nhau như sp^3d (dsp^3) thì có nhiều cấu hình có thể có ứng với một phân tử không đối xứng, ta chọn ưu tiên sao cho sự đẩy của các đôi electron là cực tiểu. Chi tiết hơn, nếu trong AO không liên kết (KL) chỉ chứa 1 electron, do mật độ điện tích âm bé hơn thì sự đẩy dĩ nhiên phải nhỏ hơn AO liên kết (L) (có một đôi electron).

Thí dụ 1 : Xét phân tử IF_3 (Dạng AB_3K_2) :

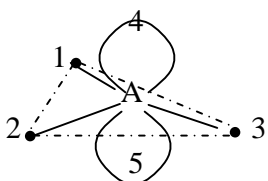
(Như trên, ta dự đoán được trạng thái lai hóa của nguyên tử trung tâm I là $\frac{7+3}{2} = 5$.

Vậy lai hóa sp^3d)

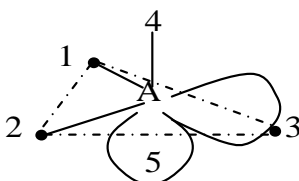
I : $\dots 5s^2 5p^5 5d^0$. Ở trạng thái kích thích $\text{I}^* : \dots 5s^2 5p^4 5d^1$ 

I dùng 1 AO5s, 3AO5p và 1AO5d lai hóa với nhau để tạo ra 5AO lai hoá sp^3d hướng về 5 đỉnh của hình lưỡng tháp tam giác với I ở tâm của hình, trong số đó có 2AO lai hoá mỗi AO lai hoá có 1 đôi electron, 3AO lai hoá còn lại mỗi AO chứa 1 electron, I dùng 3 AO lai hoá (chứa electron độc thân) phủ với 3AO 2p của 3 nguyên tử F để tạo 3 liên kết σ (L), còn 2AO (chứa đôi electron) không tạo liên kết chỉ thuộc riêng của I - gọi là AO không liên kết (KL)

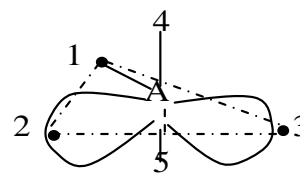
Vì vậy cấu hình có thể là :



Dạng a



Dạng b



Dạng c

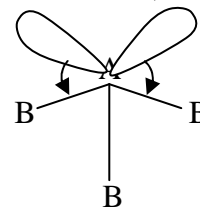
Nếu vận dụng lý thuyết VSEPR ta thấy : (Khi các đôi electron nằm trong 2 AO tạo với nhau một góc nhỏ hơn 120° thì sẽ gây ra lực đẩy đáng kể - do cùng mang điện tích âm).

Ở (a) có : 0 lực đẩy KL-KL (vì 2 AO không liên kết (KL) tạo với nhau một góc 180°) ; 6 lực đẩy KL-L (vì 2 AO liên kết (L) tạo với nhau một góc 90°) và 0 lực đẩy L-L (vì 2 AO L tạo với nhau một góc 120°).

Ở (b) có : 1 lực đẩy KL-KL ; 3 lực đẩy KL-L và 2 lực đẩy L-L.

Ở (c) có : 0 lực đẩy KL-KL ; 4 lực đẩy KL-L và 2 lực đẩy L-L.


Ta thấy ở cấu hình (c) lực đẩy ít nhất. Vậy phân tử IF_3 có dạng hình chữ T hơi bị sụp xuống do sự đẩy giữa đôi electron KL lên L mạnh hơn L-L.



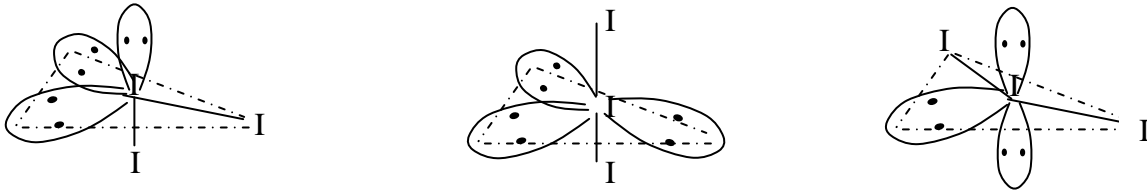
Thí dụ 2 : Xét phân tử I_3^- (Dạng AB_2K_3) :

(Cũng tính toán như trên ta dự đoán được nguyên tử I trung tâm thuộc dạng lai hóa sp^3d).

Xem nguyên tử trung tâm là I có cấu hình electron :

I : $\dots 5s^2 5p^6 5d^0$. Ở trạng thái kích thích $\text{I}^* : \dots 5s^2 5p^5 5d^1$ 

I dùng 1 AO5s, 3AO5p và 1AO5d lai hóa với nhau để tạo ra 5AO lai hoá sp^3d hướng về 5 đỉnh của hình lưỡng tháp tam giác với I ở tâm của hình, trong số đó có 3AO lai hoá mỗi AO lai hoá có 1 đôi electron, 2AO lai hoá còn lại mỗi AO chứa 1 electron, I dùng 2 AO lai hoá (chứa electron độc thân) phủ với 2AO 5p của 2 nguyên tử I để tạo 2 liên kết σ (L), còn



3AO (chứa đôi electron) không tạo liên kết chỉ thuộc riêng của I - gọi là AO không liên kết (KL). Vì vậy cấu hình có thể là :

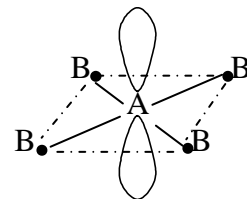
Dạng (a)

Dạng (b)

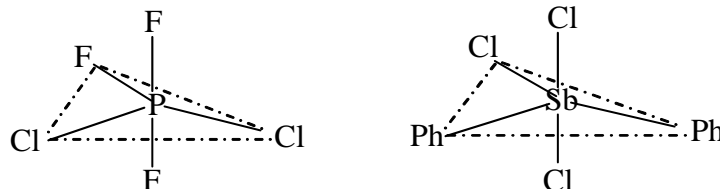
Dạng (c)

Vận dụng thuyết VSEPR như trên, để năng lượng thấp nhất thì cấu hình được chọn phải là dạng (b). Vì vậy mặc dù trạng thái lai hóa của nguyên tử trung tâm trong trường hợp này là sp^3d nhưng phân tử I_3^- lại có cấu trúc hình học là đường thẳng.

Tương tự nếu tổ hợp cả hai thuyết ta cũng dễ dàng thấy rằng với các phân tử dạng AB_4K_2 đều có cấu hình lưỡng tháp tam giác :



⁽²⁾ : Về hiệu ứng không gian, ta dễ dàng thấy rằng các phối tử có kích thước lớn cũng như các phối tử có nhiều nguyên tử sẽ phải chiếm vùng không gian lớn hơn (để sự đẩy giữa các AO đạt cực tiểu). Thí dụ như các phân tử PF_3Cl_2 , $SbPh_2Cl_3$ (Ph : $C_6H_5^-$), ... đều lai hóa sp^3d , mỗi phân tử về lý thuyết đều có 3 cấu hình có thể có, nhưng khi xét về hiệu ứng không gian thì trong PF_3Cl_2 , 2 nguyên tử Cl vì có kích thước lớn hơn (F) nên cấu hình ưu tiên là 2 nguyên tử Cl nằm trong mặt phẳng của hình tam giác, trong khi với $SbPh_2Cl_3$ thì 2 góc phenyl (Ph) phải nằm trong mặt phẳng.



⁽³⁾ : Về sự chênh lệch độ âm điện : đôi electron liên kết L sẽ gần nguyên tử có độ âm điện mạnh hơn. Nếu đôi electron L càng gần nguyên tử trung tâm thì mật độ điện tích âm ở gần nguyên tử trung tâm càng lớn, sự đẩy tĩnh điện càng lớn, góc có chứa L này sẽ lớn hơn. Ngược lại khi đôi electron liên kết L' càng xa nguyên tử trung tâm thì góc có đôi electron L' này càng nhỏ. Thí dụ như phân tử OX_2 với X là F, Cl, Br. Các phân tử đều có cùng nguyên tử trung tâm O lai hóa sp^3 , nhưng vì độ âm điện giảm dần từ F đến Br nên đôi electron càng gần nguyên tử trung tâm O khi phối tử đi từ F đến Br, do vậy sự đẩy giữa các cặp L-L càng tăng, hậu quả là góc hóa trị tăng dần : $\hat{FOF} < \hat{ClOCl} < \hat{BrOBr}$

BÀI TẬP

- 1) Trên cơ sở của thuyết VB hãy giải thích :
 - a) Bản chất lực liên kết cộng hoá trị.
 - b) Tại sao một nguyên tử H chỉ có thể liên kết với một nguyên tử H khác ?
 - c) Tại sao góc liên kết trong phân tử (H_2S chẳng hạn) luôn luôn cố định và bằng 92° ?
 - d) Mô tả sự hình thành các liên kết trong các phân tử Cl_2 , N_2 , HCl
- 2) Điều kiện tạo thành liên kết cộng hoá trị và liên kết cho nhận.
- 3) Hãy giải thích tại sao chỉ có phân tử X_2 ($X \in VIIA$) mà không thể có phân tử X_3 , $X_4 \dots$?
- 4) Một nguyên tố có thể có nhiều hoá trị không ? Cho thí dụ. F, O có như vậy không ? Hãy giải thích.
- 5) Thế nào là liên kết σ, π, δ . Liên kết nào bền hơn ? Cho thí dụ.
- 6) B có 3e hoá trị, N có 5e hoá trị và chúng đều ở chu kỳ 2. Cho biết hoá trị có thể có của chúng. Giải thích.
- 7) Cho biết cấu hình không gian (cơ cấu lập thể) của : CCl_4 , C_2H_4 , C_2H_2 , SCl_2 , PF_3Cl_2 , $PF_3(CH_3)_2$, $SbPh_2Cl_3$, $BiPh_3Cl_2$, BrF_3 , SO_2 , SO_3 , NO_2 , NO_2^+ , NO_2^- .
- 8) B và Al đều ở IIIA. Giải thích tại sao có Al_2Cl_6 mà không có B_2Cl_6 .
- 9) Cho các hợp chất sau : $CHCl_3$, CCl_4 , PH_3 , $BeCl_2$. Hãy cho biết (có giải thích) phân tử nào phân cực, phân tử nào không ?
- 10) Người ta nhận thấy KI dễ tan trong nước có chứa I_2 hơn là trong nước tinh khiết.
 - a) Viết phương trình phản ứng giải thích.
 - b) Cho biết cơ cấu lập thể của anion này.
- 11) a) ở trạng thái rắn, PCl_5 tồn tại một phần dưới dạng PCl_6^- và PCl_4^+ . Cho biết cấu hình không gian của 2 ion đó.
 - b) ở trạng thái rắn, PBr_5 không cho các ion tương tự như trên mà lại phân li một phần cho PBr_4^+ và Br^- . Giải thích.
- 12) So sánh các góc XOX trong phân tử OX_2 với X là : F, Cl, Br.
- 13) So sánh các góc trong F_2CO ; Cl_2CO ; $(NH_2)_2CO$.
- 14) Xét 2 phân tử Cl_2O và ClO_2 .
 - a) Giả sử O dùng 2AO 2p để tạo liên kết σ với 2 AO của 2 Cl để tạo thành Cl_2O thì góc $ClOCl$ là bao nhiêu . Điều giả sử trên có đúng không ? Nếu không hãy cho biết cơ cấu lập thể của Cl_2O .
 - b) Cho biết cơ cấu lập thể của ClO_2 và so sánh góc $OCIO$ với góc $ClOCl$ của 2 phân tử ClO_2 và Cl_2O .
 - c) Giải thích tại sao ClO_2 có khuynh hướng nhị hợp cho Cl_2O_4 .

Thực nghiệm cho biết góc $ClOCl = 111^\circ$ (trong Cl_2O) và góc $OCIO = 116^\circ$ (trong ClO_2)
- 15) Cho các hợp chất sau : OF_2 , NF_3 , BF_3 . Biết các góc của FOF , FNF , FBF tương ứng là $103^\circ 15'$, $109^\circ 28'$, 120° . Hãy :
 - a) Cho biết cấu trúc không gian của từng hợp chất.
 - b) Giải thích tại sao góc hoá trị tăng dần từ phân tử OF_2 đến BF_3 .
- 16) Theo số liệu thực nghiệm, khoảng cách giữa hạt nhân trong phân tử $AlCl_3$ là : $r_{Al-Cl} = 0,206nm$, $r_{Cl-Cl} = 0,357nm$. Hãy chứng minh dạng hình học của phân tử của $AlCl_3$ (tại sao là dạng phẳng và góc hoá trị là 120°).

Thuyết này do Hund và Muliken đưa ra vào năm 30 của thế kỷ 20 - gọi tắt là MO (Molecular Orbital)

9.1.LUẬN ĐIỂM CƠ BẢN CỦA THUYẾT MO

Theo phương pháp này, các ông xem *phân tử như là một khối thống nhất được tạo nên từ các tâm (các nhân nguyên tử) và các electron*. Lúc ấy trong phân tử không còn cá tính của nguyên tử mà tất cả các electron và các nhân cũng đều thuộc về phân tử. Các electron di chuyển xung quanh các hạt nhân (khác về cơ bản với VB), *xem phân tử như là một nguyên tử có nhiều tâm*. Như vậy những tính chất của phân tử là tính chất của nguyên tử có nhiều tâm (thay vì một tâm) nên nó kế thừa và áp dụng tất cả những thành quả của nguyên tử. Như vậy :

1. Trong phân tử, trạng thái của mỗi electron được mô tả bởi hàm sóng ψ - gọi là Orbital phân tử (MO). Suy ra $\int \psi^2 dV$ cũng biểu diễn xác suất tìm thấy electron trong thể tích dV của phân tử.

2. Mỗi ψ phân tử cũng được xác định bằng bộ số lượng tử.

3. Mỗi MO cũng có một giá trị năng lượng xác định.

4. Việc phân bố các electron vào phân tử cũng tuân theo các nguyên lý, qui tắc mà các nguyên tử đã áp dụng :

a. Nguyên lý ngoại trừ Pauli : mỗi MO cũng chứa tối đa 2 electron với spin ngược chiều (đối song).

b. Nguyên lý vững bền : Các electron cũng vào những MO theo thứ tự năng lượng từ thấp lên cao.

c. Quy tắc Hund : Khi các electron vào những MO có cùng năng lượng thì cũng sắp xếp thế nào để tổng spin cực đại.

5. Hàm sóng ψ của phân tử sẽ là tích của các hàm sóng của các electron.

$$\psi_{\text{phân tử}} = \psi_1 \cdot \psi_2 \dots \psi_n$$

Trong đó :

$\psi_{\text{phân tử}}$ là MO của tất cả các electron trong phân tử đó

ψ_1 là MO của electron 1 (e_1) thuộc phân tử đó

ψ_2 là MO của electron 2 (e_2) thuộc phân tử đó

... ..

ψ_n là MO của electron n (e_n) thuộc phân tử đó

Như vậy vấn đề là phải tìm các hàm $\psi_1, \psi_2 \dots \psi_n$. Cách tìm có nhiều phương pháp, nhưng phương pháp thường được dùng nhiều nhất là phương pháp "tổ hợp tuyến tính các Orbital nguyên tử thành Orbital phân tử" - Gọi tắt là LCAO - MO (Linear Combination of Atomic Orbital - Molecular Orbital).

9.2.THUYẾT LCAO - MO :

Việc giải chính xác phương trình sóng Schrodinger cho phân tử là điều không thể được, do đó phải dựa trên phương pháp gần đúng - như thuyết VB chúng ta đã nghiên cứu cũng là phương pháp gần đúng. Phương pháp LCAO - MO cũng là phương pháp gần đúng nhưng theo một cách khác.

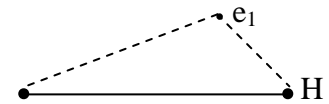
9.2.1.Nguyên tắc của LCAO - MO :

Trong phân tử, khi electron di chuyển gần một hạt nhân nguyên tử nào đó thì tương tác giữa electron này và các hạt nhân khác được coi như không đáng kể, trường lực tác dụng lên electron đó được coi là trường lực của nguyên tử tương ứng và khi đó một cách gần đúng có thể coi MO của electron đó chính là AO của electron đó của nguyên tử trên. Từ đó ψ_{MO} của 1 electron đó sẽ là tổ hợp tuyến tính của ψ_{AO} và như vậy cứ n AO tổ hợp với nhau để tạo thành n MO.

9.2.2. Khảo sát phân tử H_2^+ :

a. Hàm sóng :

Đây là một ion có thật, nó có độ dài liên kết $d = 1,06 \text{ \AA}$ và năng lượng $E = -2,99 \text{ eV}$ - cũng chính ion này là hạn chế của thuyết VB - là thuyết cặp không thể chứng minh được rằng có 1 electron là đủ hình thành nên 1 liên kết.



Theo MO $\psi_{\text{phân tử}} = \psi_1 \cdot \psi_2 \dots \psi_n$

Nhưng vì ion phân tử này chỉ có 1 electron nên $\psi_{\text{phân tử}} = \psi_1$. Vậy vấn đề bây giờ là tìm ψ_1 - là orbital phân tử (MO) của e_1 này.

Như phần nguyên tắc đã trình bày ở trên, khi electron duy nhất này lúc gần nhân H_a , electron lúc ấy sẽ xử sự như đang nằm trong AO của H_a , lúc ấy $\psi_1 = \psi_{1sa} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_a}$

Tương tự như vậy khi electron gần nhân H_b hơn thì lúc ấy : $\psi_1 = \psi_{1sb} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_b}$

(Với r_a, r_b lần lượt là khoảng cách từ electron đó đến nhân H_a, H_b)

Do đó theo nguyên lý chồng chất các trạng thái thì : $\psi_{\text{phân tử}} = \psi_1 = c_1 \psi_{1sa} + c_2 \psi_{1sb}$

(c_1, c_2 là hằng số tham gia trong tổ hợp)

Vì 2 AO ψ_{1sa} và ψ_{1sb} đều cùng là AO 1s của H nên xác suất tham gia là như nhau tức là $c_1^2 = c_2^2 \Rightarrow c_1 = \pm c_2 = N_{\pm}$

Vậy $\psi_{\text{phân tử}} = \psi_1 = N_+ (\psi_{1sa} + \psi_{1sb})$ (1)

Và $\psi_{\text{phân tử}} = \psi_1^* = N_- (\psi_{1sa} - \psi_{1sb})$ (2)

Ta có thể tìm N_+, N_- một cách đơn giản :

Với N_+ : Theo điều kiện chuẩn hoá $\int \psi_1^2 d\tau = 1 \Rightarrow \int N_+^2 (\psi_{1sa} + \psi_{1sb})^2 dV = 1$

$\Rightarrow N_+^2 \left[\int \psi_{1sa}^2 dV + \int \psi_{1sb}^2 dV + 2 \int \psi_{1sa} \cdot \psi_{1sb} \cdot dV \right] = 1$

Lưu ý rằng ψ_{1sa}, ψ_{1sb} đã được chuẩn hoá (tức là $\int \psi_{1sa}^2 dV = \int \psi_{1sb}^2 dV = 1$) do đó :

$N_+^2 = \frac{1}{2 + 2 \int \psi_{1sa} \cdot \psi_{1sb} \cdot dV}$. Tích phân $\int \psi_{1sa} \cdot \psi_{1sb} \cdot dV$ gọi là tích phân xen phủ được ký hiệu là S .

Từ đó : $N_+ = \pm \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}$. Vì $S \ll 1$ nên người ta thường viết $N_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}$.

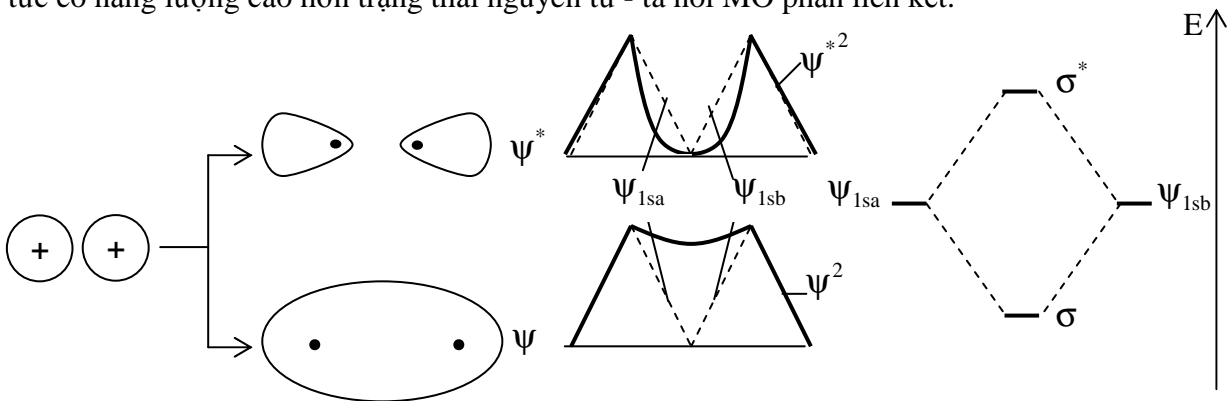
Chứng minh tương tự ta cũng có : $N_- = -\frac{1}{\sqrt{2}}$

Hàm (1) là hàm đối xứng - vì khi hoán vị các số hạng, ψ không đổi dấu - hàm này có năng lượng thấp, hàm (2) là hàm phản đối xứng có năng lượng cao. (Ta lại thấy : 2 AO tổ hợp để cho 2 MO trong đó 1 có năng lượng thấp được gọi là MO liên kết (ký hiệu ψ) và 1 có năng lượng cao gọi là phản liên kết thường ký hiệu ψ^*).

Từ phương trình (1) ta suy ra xác suất tìm thấy electron giữa 2 nhân ψ^2 là :

$\psi_1^2 = N_+^2(\psi_{1sa}^2 + \psi_{1sb}^2 + 2\psi_{1sa}\psi_{1sb})$. Ta thấy có sự tăng mật độ xác suất electron ($2\psi_{1sa}\psi_{1sb}$) giữa 2 nhân so với trạng thái ban đầu (khi chưa tạo thành phân tử), vì vậy ta nói lúc ấy phân tử tạo được liên kết.

Tương tự với hàm ψ_2^2 ta thấy có sự giảm mật độ xác suất electron ($-2\psi_{1sa}\psi_{1sb}$) giữa 2 nhân, tức có năng lượng cao hơn trạng thái nguyên tử - ta nói MO phản liên kết.



b. Năng lượng : Từ phương trình sóng Schrodinger $\hat{H}\psi = E\psi$

Nhân 2 vế với ψ^* , rồi lấy tích phân 2 vế : $\Rightarrow E = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi dV}{\int \psi^* \psi dV}$. Hàm ψ đã chuẩn hoá do

vậy:

$$\int \psi^* \psi dV = 1 \Rightarrow E = \int \psi^* \hat{H} \psi dV. \text{ Thế } \psi = \psi_1 \text{ (hàm đối xứng)} \Rightarrow E = \int \psi_1^* \hat{H} \psi_1 dV$$

$$E_+ = \frac{1}{2(1+S)} \int (\psi_a + \psi_b) \hat{H} (\psi_a + \psi_b) dV$$

$$= \frac{1}{2(1+S)} \int \psi_a \hat{H} \psi_a dV + \frac{1}{2(1+S)} \int \psi_b \hat{H} \psi_b dV + \frac{1}{2(1+S)} \int \psi_a \hat{H} \psi_b dV + \frac{1}{2(1+S)} \int \psi_b \hat{H} \psi_a dV$$

Gọi

$$\int \psi_a \hat{H} \psi_a dV = Q_a; \int \psi_b \hat{H} \psi_b dV = Q_b \quad \int \psi_a \hat{H} \psi_b dV = \beta_1; \int \psi_b \hat{H} \psi_a dV = \beta_2$$

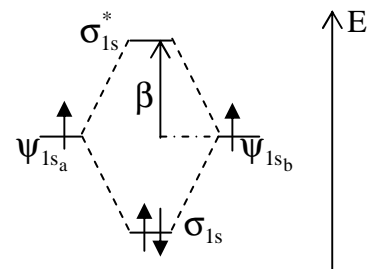
Nhưng vì ψ_a, ψ_b đều là AO 1s của nguyên tử H nên : $Q_a = Q_b = Q$ và $\beta_1 = \beta_2 = \beta$

$$\text{Vậy } E_+ = \frac{Q+\beta}{1+S} \text{ và tương tự } E_- = \frac{Q-\beta}{1-S}$$

Q : là tích phân Coulomb chính là năng lượng của nguyên tử H ở trạng thái cơ bản 1s, nên $Q < 0$

β : Tích phân trao đổi - còn gọi là tích phân cộng hưởng, nó chính là năng lượng tương tác giữa các orbital ψ_a với ψ_b . Theo sự tính toán cho biết : $\beta < 0$

Vậy E_+ có năng lượng thấp và E_- có năng lượng cao và giản đồ năng lượng của phân tử H_2 được vẽ :



9.2.3. Sự xen phủ các AO :

Bài toán về H_2^+ là bài toán cơ bản của thuyết MO. Từ đó rút ra một số nguyên tắc về sự xen phủ các AO để tạo MO để áp dụng cho các phân tử nói chung.

- Cứ 2 AO tổ hợp với nhau để tạo thành 2 MO, một có năng lượng thấp và một có năng lượng cao. MO có năng lượng thấp khi sự xen phủ dương ($S > 0$) - Đó là các AO xen phủ cùng dấu. Còn MO có năng lượng cao khi sự xen phủ âm ($S < 0$) - là các AO xen phủ khác dấu.

Mở rộng có thể nói cứ n AO tổ hợp cho n MO phân tử trong đó có m MO có năng lượng thấp, thường có m MO có năng lượng cao và có $(n - 2m)$ MO có năng lượng không đổi - do không có AO "trương ứng" để xen phủ.

Vậy thế nào là tương ứng ? Đó chính là điều kiện để các AO tổ hợp.

- Điều kiện để các AO tổ hợp cho MO.

* Các AO của các nguyên tử phải có năng lượng xấp xỉ nhau (tạm gọi là điều kiện 1). Ví dụ như AO 1s của H khó thể tổ hợp với AO 2s của F do AO 2s của F có năng lượng quá thấp so với AO 1s của H, mà AO 1s của H chỉ có thể tổ hợp với AO 2p của F.

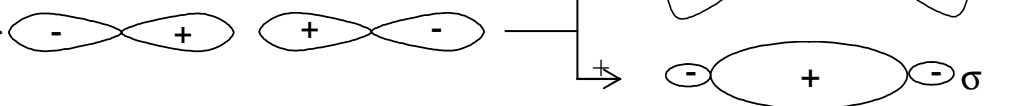
* Các AO của nguyên tử này phải xen phủ nhiều với AO của nguyên tử kia (điều kiện 2). Như vậy theo điều kiện này chỉ có các AO hoá trị mới tổ hợp được, vì chỉ có các AO hoá trị này (các AO ở bên ngoài) mới phủ lên được với các AO hoá trị khác. Còn các AO khác còn lại do bị "chôn sâu" phía trong nên khó phủ với các AO khác, như AO 1s, 2s, 2p của Cl này khó lòng xen phủ với AO 1s, 2s, 2p của Cl kia. Đó chỉ là một cách nói, thực tế khi hai (hay nhiều) nguyên tử tiến lại gần nhau để tạo thành phân tử, thì chỉ lại gần nhau đến mức độ lớp ngoài tiếp xúc nhau - tức là các AO hoá trị phủ lên nhau, các nguyên tử không thể xâm nhập sâu vào nhau cho đến lớp bên trong vì sự đẩy tĩnh điện giữa các điện tích cùng dấu của các electron của hai nguyên tử

* Các AO của các nguyên tử muốn tổ hợp được phải cùng kiểu đối xứng (điều kiện 3). Điều kiện này rất quan trọng, nó giúp ta biết những AO nào tổ hợp được với nhau.

Ví dụ như khi hai nguyên tử tiến lại gần nhau - Giả sử chọn trục z là trục liên nhân và cũng giả sử là hai nguyên tử này ở chu kỳ 2. Vậy các AO có thể tổ hợp với nhau (theo điều kiện 2) là : 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z (của mỗi nguyên tử).

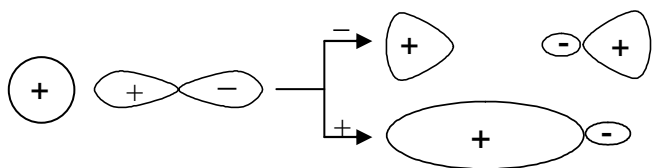
♦ 2s_a với 2s_b có cùng kiểu đối xứng nên tổ hợp được với nhau để cho 2MO, một có năng lượng thấp σ và một có năng lượng cao σ^* . (Tương tự như H, xem hình vẽ phần 9.2.2.a))

♦ 2p_{zA} và 2p_{zB}.



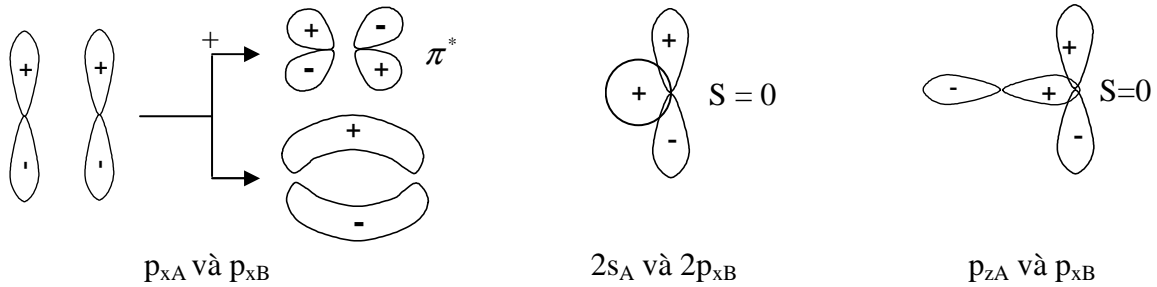
♦ Cũng có thể 2s_A tổ hợp với 2p_{zB}

(nếu thoả mãn 2 điều kiện còn lại) vì 2AO này có cùng kiểu đối xứng đối với trục liên nhân (và ngược lại) :



♦ p_{xA} (p_{yA}) và p_{xB} (p_{yB}) vì đã chọn trục z làm trục liên nhân nên các AO (x, y) vuông góc với Oz nên chúng song song và có cùng kiểu đối xứng nên tổ hợp cho π và π^* .

- ♦ Còn $2s_A$ với $2p_{xB}$ và $2p_{yB}$ thì không thể tổ hợp vì $S = 0$ nên gọi là MO^{KL} (KL : không liên kết) (tương tự $2p_{xA}$ và $2p_{yA}$ không tổ hợp được với $2s_B$)
- ♦ p_{zA} thẳng góc với với p_{xB} và p_{yB} , nên không tổ hợp được
- ♦ Tương tự p_{xA} không tổ hợp được với p_{yB} và p_{zB} .



9.3. CẤU HÌNH ELECTRON CỦA PHÂN TỬ 2 NGUYÊN TỬ ĐỒNG NHÂN :

9.3.1. Sự hình thành các MO :

Để tạo được các MO từ các AO, cần nhớ lại 3 điều kiện để tổ hợp.

Thí dụ như đối với các nguyên tử thuộc chu kỳ 2 - chọn trục z làm trục liên nhân.

- Từ điều kiện 2 : Ta chỉ chú ý đến các AO hóa trị : $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$.
- Với điều kiện 3 : (tổ hợp của các AO cùng kiểu đối xứng) $2s$ của A_1 có thể tổ hợp với cả $2s$ và $2p_z$ của A_2

Nhưng do điều kiện 1 (các AO tổ hợp phải có năng lượng xấp xỉ) thì $2s$ của A_1 tổ hợp với $2s$ của A_2 sẽ hiệu quả hơn là $2s_{A1}$ với $2p_z$ của A_2 . Vì vậy sự tham gia của $2p_z$ của A_2 vào tổ hợp với xác suất ít, đó là các nguyên tố từ Li đến N.

Còn với các nguyên tố O và F thì do sự chênh lệch năng lượng giữa $2s$ và $2p$ lớn (với O thì $\Delta E = 15,6 eV$; F có $\Delta E = 20,8 eV$ còn N có $\Delta E = 10,9 eV$) nên ở Oxi và Flo $2p_z$ của A_1 không tổ hợp được với $2s_{A2}$ và ngược lại.

Như vậy có thể xem :

$$\begin{cases} \sigma_s = \frac{1}{\sqrt{2}}(2s_{A1} + 2s_{A2}) \\ \sigma_s^* = \frac{1}{\sqrt{2}}(2s_{A1} - 2s_{A2}) \end{cases} \quad (\text{Bỏ qua tích phân phủ } S)$$

$$\bullet 2p_{zA1} \text{ với } 2p_{zA2} \text{ cho } 2 \text{ MO : } \sigma_z = \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{zA1} + 2p_{zA2}) \text{ và } \sigma_z^* = \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{zA1} - 2p_{zA2})$$

$$\bullet 2p_{xA1} \text{ với } 2p_{xA2} \text{ cho } 2 \text{ MO : } \pi_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{xA1} + 2p_{xA2}) \text{ và } \pi_x^* = \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{xA1} - 2p_{xA2})$$

$$\bullet 2p_{yA1} \text{ với } 2p_{yA2} \text{ cho } 2 \text{ MO : } \pi_y = \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{yA1} + 2p_{yA2}) \text{ và } \pi_y^* = \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{yA1} - 2p_{yA2})$$

Các MO tạo nên từ các AO, mà các AO ban đầu có năng lượng khác nhau vì vậy các MO tạo nên cũng có năng lượng khác nhau và sự điền các electron của phân tử vào các MO như đã nói ở trên, cũng tuân theo nguyên lý ngoại trừ Pauli, nguyên lý vững bền, quy tắc Hund.

Theo nguyên lý vững bền ta có thứ tự năng lượng của các MO, thứ tự năng lượng được biểu diễn bằng sơ đồ - gọi là giản đồ năng lượng

9.3.2. Giản đồ năng lượng và cấu hình electron của phân tử nhị nguyên tử đồng nhân

A_2 :

* Với các nguyên tố từ Li đến N do mức năng lượng của 2s và 2p_z chênh lệch ít nên 2p_z có tham gia vào tổ hợp của 2s và ngược lại (2s tham gia vào tổ hợp 2p_z) nên giản đồ năng lượng như hình bên :

Còn cấu hình electron phân tử của A₂ :

$$\sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \frac{\pi_x}{\pi_y} < \sigma_z < \frac{\pi_x^*}{\pi_y^*} < \sigma_z^* \xrightarrow{E}$$

Ví dụ 1 : Với N₂ (14 e⁻) có cấu hình electron như sau : $\sigma_{1s}^2 < \sigma_{1s}^{*2} < \sigma_{2s}^2 < \sigma_{2s}^{*2} < \frac{\pi_x^2}{\pi_y^2} < \sigma_z^2$.

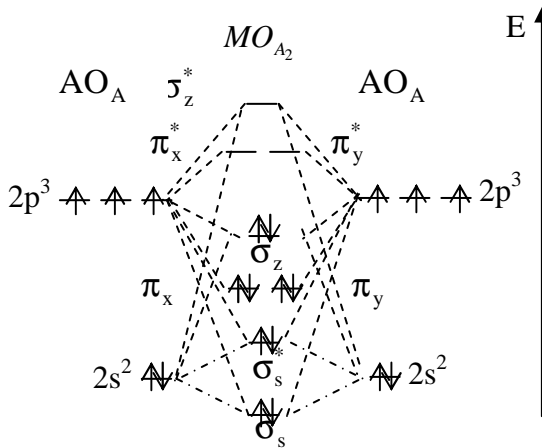
Còn giản đồ năng lượng, ta điền tổng số electron vào giản đồ tổng quát ở trên :

* Với các nguyên tố O và F, do có sự chênh lệch nhiều về năng lượng của 2s và 2p nên 2p_z không tham gia vào tổ hợp của 2s và ngược lại (2s cũng không tham gia vào tổ hợp 2p_z) nên giản đồ năng lượng có thứ tự :

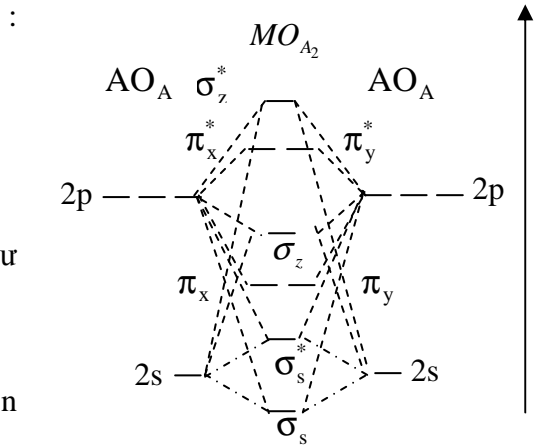
$$\sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_z < \frac{\pi_x}{\pi_y} < \frac{\pi_x^*}{\pi_y^*} < \sigma_z^* \xrightarrow{E}$$

Ví dụ 2 : O₂ (16 e⁻) có cấu hình electron : $\sigma_{1s}^2 < \sigma_{1s}^{*2} < \sigma_{2s}^2 < \sigma_{2s}^{*2} < \sigma_z^2 < \frac{\pi_x^2}{\pi_y^2} < \frac{\pi_x^{*1}}{\pi_y^{*1}}$

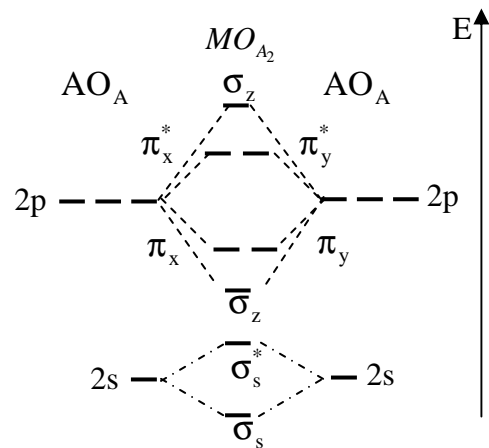
Giản đồ năng lượng của O₂ ta điền theo hình bên và tuân theo đúng 3 nguyên lý, qui tắc đã nói ở trên.



Giản đồ năng lượng của N₂



Giản đồ năng lượng của A₂
Với A : Li - N



Giản đồ năng lượng của A₂
Với A : O hoặc F

Từ ví dụ 1 và ví dụ 2 ta thấy N₂ có tính nghịch từ, vì trong N₂ các electron đều đã kết đôi hết (không còn electron độc thân).

Trong khi với O₂ ta thấy O₂ có 2 electron ở 2MO π_x^{*1} và π_y^{*1} nên phân tử O₂ có tính thuận từ. Đây chính là thành công MO, trong khi các thuyết khác đều không giải thích được vì sao O₂ có tính thuận từ như đã đo được bằng thực nghiệm.

Để phù hợp với lý thuyết kinh điển người ta gọi bậc liên kết β là $\beta = \frac{\sum ne_{LK} - \sum ne^*}{2}$.

(Với ne_{LK} : số electron liên kết ; ne^* : số electron phản liên kết).

Khi bậc liên kết β càng lớn thì phân tử càng bền và độ dài liên kết càng ngắn.

$\beta_{N_2} = \frac{10-4}{2} = 3 \Rightarrow N_2$ có 3 liên kết, vì vậy độ dài liên kết N-N ngắn, N_2 rất bền - thể hiện ở nhiệt độ thường nó không có hoạt tính hoá học.

Tương tự $\beta_{O_2} = \frac{10-6}{4} = 2$ Vậy O_2 có liên kết đôi.

$$\text{Với } Ne_2 (20e^-) : \sigma_{2s}^2 < \sigma_{2s}^{*2} < \sigma_z^2 < \frac{\pi_x^2}{\pi_y^2} < \frac{\pi_x^{*2}}{\pi_y^{*2}} < \sigma_z^{*2}$$

—————→ E

Ta thấy : $\beta_{Ne_2} = \frac{8-8}{2} = 0$. Điều đó có nghĩa phân tử Ne_2 không tồn tại, nó chỉ ở dạng nguyên tử, tác dụng của phản liên kết đã làm triệt tiêu tác dụng của liên kết.

Tương tự như vậy MO cũng chứng minh được Be_2 không tồn tại.

Đối với các nguyên tử khác ở các chu kỳ khác cũng tương tự.

9.4. CẤU HÌNH ELECTRON CỦA PHÂN TỬ GỒM 2 NGUYÊN TỬ DỊ NHÂN :

Tương tự như phân tử gồm 2 nguyên tử đồng nhân, khi tổ hợp các AO nhớ tuân thủ theo 3 điều kiện đã nói (trong phần 9.2.3), cần chú ý là nguyên tử nào có độ âm điện thấp hơn thì mức năng lượng của nguyên tử đó thấp hơn. Vì vậy các electron (thuộc MO) liên kết sẽ gần nguyên tử có độ âm điện mạnh hơn đó.

9.4.1. Các nguyên tố mà nguyên tử của chúng có độ âm điện không lệch nhau nhiều :

- Như BO, CN, CO^+ các nguyên tố cấu thành đều thuộc chu kỳ 2 và cùng có 13 electron nên có

cùng cấu hình electron : $\sigma_{2s}^2 < \sigma_{2s}^{*2} < \frac{\pi_x^2}{\pi_y^2} < \sigma_z^1$

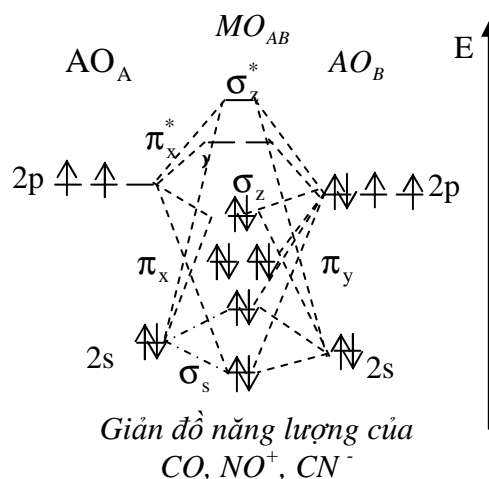
—————→ E

- CO, NO^+ , CN^- đều có 14 electron nên cấu

hình : $\sigma_{2s}^2 < \sigma_{2s}^{*2} < \frac{\pi_x^2}{\pi_y^2} < \sigma_z^2$

—————→ E

Có $\beta = \frac{8-2}{2} = 3$ nên phân tử bền



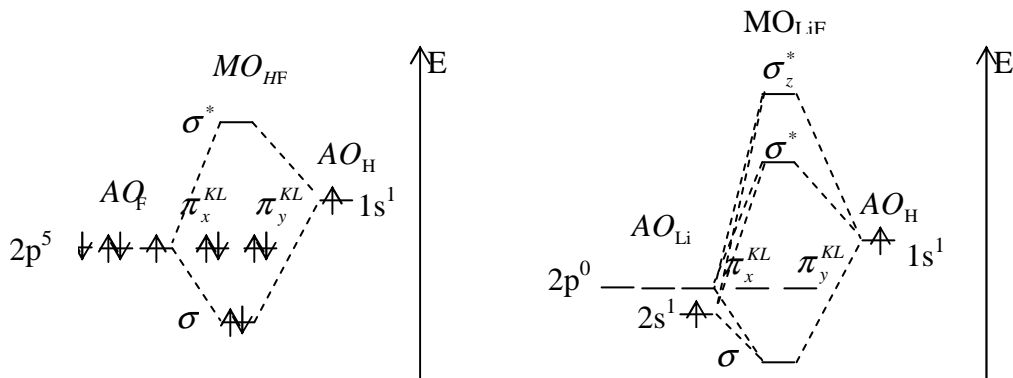
9.4.2. Với các nguyên tố có độ âm điện chênh lệch :

- Như HF : F có độ âm điện lớn hơn H nhiều, nên mức 2p thấp hơn 1s của H. Vì vậy mức 2s của F sẽ thấp hơn mức 1s của H nhiều hơn nữa, nên dù 2s của F có cùng kiểu đối xứng với 1s vẫn không tổ hợp được, chỉ có 2p_z của F (nếu giả sử 2 nguyên tử tiến đến theo trục z) tổ hợp với 1s của H để cho 2MO : 1σ và 1σ*, còn AO 2p_x và 2p_y của F không cùng kiểu đối xứng với AO 1s của H nên không tổ hợp được. Vì vậy nó tạo thành 2 MO không liên kết π_x^{KL} và π_y^{KL}. Ta cũng thấy trong phân tử này có bậc liên kết $\beta = \frac{2}{2} = 1$.

- Như LiH :

Li có 2s và 2p có mức năng lượng gần nhau nên 1s của H sẽ tổ hợp với AO 2s và 2p_z của Li để cho 3MO : σ, σ_s* và σ_z* có cấu hình electron : σ²

Còn 2p_x và 2p_y của Li không cùng kiểu đối xứng với AO 1s của H nên không tổ hợp, tạo thành 2 MO không liên.



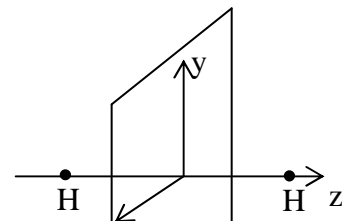
9.5. THUYẾT MO VÀ PHÂN TỬ NHIỀU NGUYÊN TỬ - MÔ HÌNH LIÊN KẾT :

Các phân tử đã phức tạp, khi khảo sát các phân tử này theo MO ta phải biết cấu trúc hình học của phân tử, sau đó ta sẽ "chọn hướng" để cho sự tổ hợp được dễ dàng.

Dưới đây ta sẽ khảo sát các phân tử BeH₂, BeF₂.

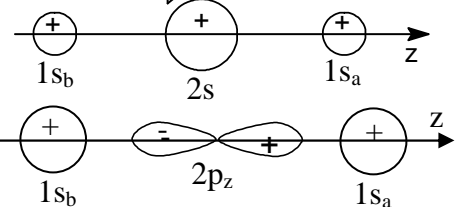
9.5.1. Mô hình liên kết không định cư :

Đây là mô hình ban đầu của thuyết MO : các electron đều thuộc hết cho phân tử - không có electron nào cho riêng từng nguyên tử.



BeH₂ : Phân tử BeH₂ thẳng hàng, chọn trục liên nhân là trục z. Vậy thì mặt xOy sẽ là mặt đối xứng của phân tử.

- Các AO để tổ hợp là các AO hoá trị đó là : 2s, 2p_z, 2p_x và 2p_y : đối với Be.



Còn 2H dĩ nhiên là 2AO : 1s_a và 1s_b.

- Các AO cùng kiểu đối xứng để phù là : 2s và 2p_z của Be với 1s_a và 1s_b của 2H. Vì vậy :

* 2s tổ hợp với (1s_a + 1s_b) để tạo thành 2 MO :

$$\sigma_s = c_1 2s + c_2 (1s_a + 1s_b)$$

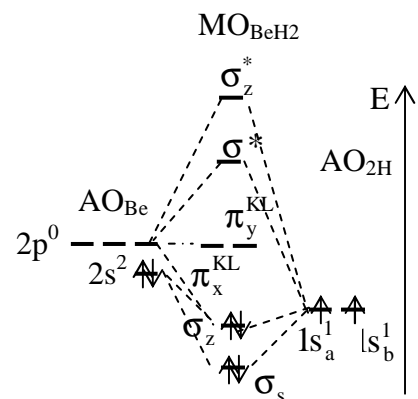
$$\sigma_s^* = c_3 2s - c_4 (1s_a + 1s_b)$$

* 2p_z tổ hợp với (1s_a - 1s_b) để tạo thành 2 MO :

$$\sigma_z = c_5 2p_z + c_6 (1s_a - 1s_b)$$

$$\sigma_z^* = c_7 2p_z - c_8 (1s_a - 1s_b)$$

- Còn các AO 2p_y và 2p_x của Be không có AO của H thích hợp để tổ hợp nên nó trở thành các MO không liên kết (KL) và các MO KL này gọi là π_x^{KL} và π_y^{KL} .



- Còn AO 1s của Be do có năng lượng thấp so với 1s của H, và lại nó ở sâu bên trong không thể phủ với 1s của H được nên nó trở thành σ_{1s}^{KL}

Cấu hình electron của BeH₂ : $\sigma_s^2 \sigma_z^2$ có bậc liên kết $\beta = \frac{4}{2} = 2$

Nhưng cả 2 liên kết này đều thuộc chung cho phân tử BeH_2 , không có liên kết nào (σ_s hay σ_z) là riêng cho Be-H_a hay Be-H_b . Như ta thấy ở trên là σ_s hay σ_z cũng đều tổ hợp từ AO của Be và cả 2 AO $1s_a$ và $1s_b$. Vì vậy ta nói liên kết không định cư.

Với phân tử BeF_2 .

* Do độ âm điện của F lớn hơn của Be nên 2p của F đã thấp hơn 2s của Be. Vì vậy 2s của F sẽ thấp hơn 2s của Be nhiều nên không tổ hợp được. Vậy các AO có thể tổ hợp : của Be : $2s, 2p_z, 2p_x, 2p_y$ còn của 2F có : $2(2p_z, 2p_x, 2p_y)$.

* Chọn trục z làm trục liên nhân do đó : (a, b là từng nguyên tử F)

- ♦ 2s của Be tổ hợp với $(2p_{za} + 2p_{zb})$ được 2MO : σ_s và σ_s^*
- ♦ $2p_z$ của Be tổ hợp với $(2p_{za} - 2p_{zb})$ được 2MO : σ_z và σ_z^*
- ♦ $2p_x$ của Be tổ hợp với $(2p_{xa} + 2p_{xb})$ được 2MO : π_x và π_x^*
- ♦ $2p_y$ của Be tổ hợp với $(2p_{ya} + 2p_{yb})$ được 2MO : π_y và π_y^*
- ♦ Còn lại $(2p_{xa} - 2p_{xb})$ và $(2p_{ya} - 2p_{yb})$ không có AO nào của Be tương ứng tạo nên π_x^{KL} và π_y^{KL} .

9.5.2. Mô hình liên kết định cư :

Theo nguyên tắc của MO thì liên kết là không định cư giữa 2 nguyên tử xác định. Tuy nhiên trong nhiều trường hợp, các electron hoá trị lại có xác suất cao giữa 2 nguyên tử nào đó. Trong trường hợp đó bằng một số phương pháp biến đổi đơn giản người ta có thể biến các liên kết không định cư thành các liên kết định cư.

Ta lấy BeH_2 làm thí dụ :

Từ trên ta đã có : $\sigma_s = c_1 2s + c_2(1s_a + 1s_b)$

Và : $\sigma_z = c_5 2p_z + c_6(1s_a - 1s_b)$

Nếu thừa nhận phần đóng góp của 2AO 2s và $2p_z$ của Be để tạo liên kết là như nhau tức $c_1 = c_5$, tương tự $c_2 = c_6$.

Vậy thì : $\sigma_s = c_1 2s + c_2(1s_a + 1s_b)$

$\sigma_z = c_1 2p_z + c_2(1s_a - 1s_b)$

Theo nguyên lý chồng chất các trạng thái ta có thể có 2MO tương đương (là tổ hợp của 2MO σ_s và σ_z) :

$$\sigma_1 = \sigma_s + \sigma_z = c_1(2s + 2p_z) + 2c_2 1s_a$$

$$\text{Và } \sigma_2 = \sigma_s - \sigma_z = c_1(2s - 2p_z) + 2c_2 1s_b$$

Ta thấy σ_1 chỉ chứa $1s_a$ và σ_2 chỉ chứa $1s_b$, như vậy σ_1 là liên kết của Be và H_a , trong khi σ_2 là liên kết của Be với H_b . Đó là các MO định cư (như VB).

Ngược lại trong biểu thức của σ_1 và σ_2 cũng đều chứa cả 2s và $2p_z$ của Be - Hay nói cách khác để tạo được 2 liên kết σ_1 và σ_2 thì Be dùng 2s và $2p_z$ tổ hợp với nhau rồi phủ với $1s_a$ và $1s_b$. Đó chính là sự lai hoá ta đã nghiên cứu.

Như vậy có thể hiểu MO định cư là trước đó các AO của 1 nguyên tử (thường là trung tâm) lai hoá với nhau, sau đó sẽ tổ hợp các AO lai hoá này với các AO thích hợp của các phối tử để cho MO.

BÀI TẬP

- 1) Hãy cho biết luận điểm cơ bản của thuyết MO. Trên cơ sở đó hãy giải thích tại sao hai nguyên tử H lại liên kết với nhau tạo thành phân tử H_2 .
- 2) Hãy lập giản đồ MO cho phân tử Cl_2 . Khi phân tử này mất 1 electron thì khoảng cách giữa 2 nguyên tử trong phân tử sẽ biến đổi như thế nào ?
- 3) Viết công thức electron và vẽ giản đồ năng lượng của : FO , FO^+ và FO^- . Tính bậc liên kết, từ tính, so sánh độ bền của các chất đó.
- 4) Xét các chất : H_2^+ , Ne_2 , Be_2 , O_2 . Chất nào tồn tại được theo VB, theo MO. Chất nào tồn tại được hãy cho biết từ tính của nó theo từng thuyết.
- 5) Phân tích sự tạo thành phân tử N_2 và ion NO^+ bằng các phương pháp VB và MO. Từ đó so sánh các đặc trưng liên kết và tính chất hoá học của N_2 và NO^+ . So sánh các kết quả thu được theo 2 phương pháp .
- 6) Xét phân tử HX ($X : F, Cl, Br, I$).
 - a) Bằng phương pháp MO, hãy mô tả sự hình thành liên kết của các phân tử này.
 - b) Từ kết quả trên, hãy giải thích sự thay đổi độ bền của liên kết HX khi thay đổi từ F đến I.
- 7) Xét phân tử CO_2 :
 - a) Cho biết trạng thái lai hoá của C và O khi tham gia liên kết
 - b) Trên phương pháp MO hãy xây dựng giản đồ cho phân tử.
- 8) Xét các cặp sau : C_2 , C_2^- và CN , CN^- .
 - a) Bằng phương pháp MO hãy xây dựng giản đồ MO cho từng cặp phân tử và viết cấu hình electron của chúng.
 - b) So sánh độ bền cho từng cặp.

CHƯƠNG 10

TƯƠNG TÁC GIỮA CÁC PHÂN TỬ

Giữa nguyên tử này và nguyên tử khác trong một phân tử có lực liên kết mạnh để hình thành phân tử là liên kết cộng hoá trị hay liên kết ion - Năng lượng của các liên kết này lớn hơn 200kJ/mol. Giữa các phân tử vẫn có liên kết, nhưng yếu hơn nhiều thường nhỏ hơn 10kJ/mol, đó là lực Vander Walls, liên kết H.

10.1.LỰC VANDER WALLS :

Lực giữa các phân tử cũng là lực tĩnh điện Coulomb. Vì các electron của một phân tử nào đó ngoài việc có liên kết mạnh mẽ bởi các nhân trong phân tử, nó vẫn bị hút yếu bởi các hạt nhân của các phân tử bên cạnh, đồng thời các electron cũng như các hạt nhân của các phân tử cạnh nhau thì đẩy nhau.

Người ta gọi tương tác giữa các phân tử là lực Vander Walls để nhớ đến nhà Bác học Hà Lan, người đầu tiên tìm cách giải thích lực giữa các phân tử một cách định lượng phụ thuộc vào tương tác ban đầu mà người ta gọi 3 loại lực Vander Walls.

10.1.1.Lực định hướng :

Lực này gây ra bởi các phân tử có momen lưỡng cực $\mu \neq 0$. Phân tử tồn tại dưới dạng lưỡng cực, nên các cực cùng dấu đẩy nhau, các cực khác dấu hút nhau, vì vậy các phân tử được sắp xếp theo một hướng nhất định (để năng lượng cực tiểu) và năng lượng của nó :

$$E_{dh} = -\frac{2\mu^4}{3kTr^6} \quad (\text{do Keesom tìm ra}).$$

Với : μ : Momen lưỡng cực của phân tử ; k : Hằng số Boltzmann

$$k = \frac{R}{N_A} = 1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1} ; T : \text{Nhiệt độ Kelvin} ; r : \text{Khoảng cách giữa 2 phân tử}.$$

Nhìn vào biểu thức ta thấy rõ là : Lực định hướng tỷ lệ với momen lưỡng cực và khi nhiệt độ tăng thì lực định hướng giảm dần, nhất là phụ thuộc vào khoảng cách, như vậy lực định hướng có tác dụng trong khoảng cách ngắn.

10.1.2.Lực cảm ứng : Lực này để giải thích tương tác giữa phân tử có cực với phân tử không cực. Khi phân tử không cực lại gần phân tử có cực, dưới tác dụng điện trường của phân tử có cực, phân tử không cực sẽ bị phân cực, tức là phân tử không cực sẽ xuất hiện momen lưỡng cực dưới tác dụng của trường phân tử có cực lân cận.

Khả năng phân cực của phân tử dưới tác dụng của điện trường ngoài gọi là độ phân cực α - là bằng độ biến dạng tương đối của phân tử. Theo Debye : $E_{cu} = -\frac{2\alpha\mu^2}{r^6}$

So sánh 2 biểu thức ta thấy lực cảm ứng nhỏ hơn lực định hướng.

10.1.3.Lực khuếch tán :

Các phân tử không phân cực, nhưng do các electron chuyển động không ngừng, trong một thời điểm nào đó mật độ điện tích ở nơi này cao hơn nơi khác làm phân tử trở thành bất đối xứng - như vậy đã trở thành lưỡng cực tức thời. Lưỡng cực tức thời này sẽ cảm ứng phân tử lân cận, dẫn đến một trường đồng bộ cho toàn hệ - Hiệu ứng này gọi là lực khuếch tán do

London đưa ra vào năm 1930 bằng hệ thức : $E_{kt} = -\frac{3\alpha^2 h \nu_o}{4r^6}$

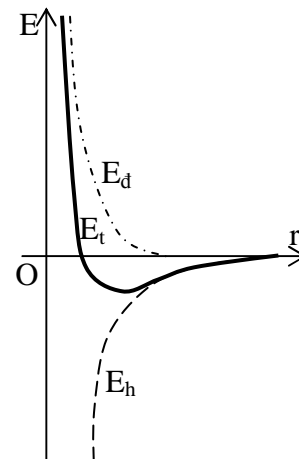
Với $\frac{h\nu_o}{2}$ là năng lượng dao động của các nguyên tử ở 0K với tần số ν_o ;

α : hệ số phân cực trung bình

Lực khuếch tán này rất yếu, nó dễ bị phá vỡ dưới tác dụng của chuyển động nhiệt. Nếu giữa các phân tử chỉ có lực khuếch tán thì nhiệt độ hoá lỏng và nhiệt độ đông đặc sẽ rất thấp.

Như ta thấy trên cả 3 biểu thức của lực Vander Walls, năng lượng hút E_h đều tỷ lệ nghịch với lũy thừa sáu khoảng cách giữa các phân tử, nên lực Vander Walls chỉ có tác dụng khi các phân tử nằm gần nhau - Khi khoảng cách tăng lên gấp 2 lần thì năng lượng tương tác giảm đi 64 lần.

Nếu chỉ tồn tại các lực hút Vander Walls thì không thể giải thích sự tồn tại khoảng cách cân bằng giữa các phân tử. Như vậy phải có lực đẩy giữa các phân tử. Lực đẩy chỉ xuất hiện giữa các phân tử khi chúng tiếp xúc với nhau - Khi đó lớp vỏ electron của các phân tử bắt đầu đẩy nhau. Năng lượng đẩy E_d được tính theo hàm số mũ : $E_d = be^{-ar}$ (trong đó a, b là các hằng số, phụ thuộc vào bản chất của mỗi phân tử) và khoảng cách cân bằng giữa lực Vander Walls và lực đẩy vào khoảng 4-7 Å - lúc bấy giờ năng lượng của hệ cực tiểu. Năng lượng toàn phần của hệ sẽ là : $E_t = E_h + E_d$



Giản đồ năng lượng của hệ
 —: Năng lượng toàn phần (E_t)
 - - - - : Năng lượng đẩy (E_d)
 - · - · - : Năng lượng hút (E_h)

10.1.4. Ảnh hưởng của liên kết Vander Walls đến tính chất các chất :

Ảnh hưởng đầu tiên ta có thể dễ dàng thấy ngay được là độ sôi và độ nóng chảy.

Lực Vander Walls càng mạnh thì các phân tử càng gần nhau - đó là điều kiện đầu tiên để cho chất ở trạng thái rắn. Vì vậy khi lực Vander Walls càng mạnh thì độ sôi và độ nóng chảy càng cao. Lực Vander Walls càng mạnh khi phân tử có cực hoặc dễ bị phân cực - mà dễ bị phân cực khi kích thước (thể tích) của phân tử càng lớn - Vì vậy người ta thường nói : độ sôi, độ nóng chảy của chất tỷ lệ với khối lượng mol của phân tử (vì thông thường thể tích tỷ lệ thuận với số electron - Vì vậy tỷ lệ với khối lượng mol).

Liên kết Vander Walls còn dùng để giải thích hiện tượng hấp thụ vật lý gây nên sự gắn kết giữa chất rắn (như Ni, Pt, Pd, ...) với chất khí.

10.2. LIÊN KẾT HIDRO :

- Người ta nhận thấy NH_3 , H_2O , HF có độ sôi bất thường so với các Hidrua của phi kim ở cùng phân nhóm.

Độ sôi của HF , HCl , HBr , HI lần lượt là 19,5, -85, -66, -35°C

Độ sôi của H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te lần lượt là 100, -61, -42, -2°C

Độ sôi của NH_3 , PH_3 , AsH_3 , SbH_3 lần lượt là -33, -87,5, -55, -18°C

Điều này mâu thuẫn với lực Vander Walls. Vì theo Vander Walls sự phân cực từ HF đến HI tăng dần (do khối lượng mol) dẫn đến lực Vander Walls càng tăng và làm cho độ sôi tăng, điều này đúng cho các hidrua của nguyên tố từ chu kỳ 3 trở đi trong cùng phân nhóm. Như vậy ở NH_3 , H_2O , HF có sự bất thường ta đã thấy, để giải thích điều này, người ta nói đến liên kết H.

- Điều kiện để có liên kết H : Phải có H nhưng chưa đủ, muốn có được liên kết H thì H đó phải liên kết cộng hoá trị với nguyên tố X có độ âm điện mạnh và sau đó H mới tạo được liên kết H với nguyên tố Y phải giàu (thật giàu) electron.

Lúc ấy $X-H \dots Y$; Với : X, Y : F, O, N, Cl.

(Trong một số trường hợp người ta thấy có liên kết H khi Y có liên kết π giàu electron).

Điều kiện để có liên kết H được giải thích là do liên kết X-H bị phân cực mạnh : $X-\overset{+\delta}{H}$, do X có độ âm điện mạnh nên H thiếu electron nhiều, hơn nữa H là nguyên tố nhỏ nhất lại chỉ có 1 electron duy nhất nên $H^{+\delta}$ dễ len lỏi vào vùng có mật độ electron lớn và $H^{+\delta}$ gần như không còn electron nào nên không có lực đẩy điện tích âm - điện tích âm của Y.

- Năng lượng của liên kết H nhỏ hơn liên kết cộng hoá trị hoặc liên kết ion, nhưng lớn hơn lực Vander Walls nhiều.

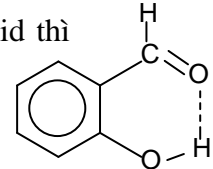
- Bản chất của liên kết H là lực tĩnh điện, hiện nay người ta còn cho rằng liên kết H không chỉ là tĩnh điện mà còn có một phần tính cộng hoá trị (kiểu liên kết 3 tâm) - chính xác hơn là liên kết phối trí do sự phủ lên giữa các MO* không chứa electron của HX với MO có chứa đôi electron của phân tử có chứa Y, do vậy Y ... H-X thẳng hàng (trừ F ...H-F). Điều này giải thích tại sao liên kết H có độ bền (năng lượng) cao hơn lực Van der Walls

- Ảnh hưởng của liên kết H :

♦ Độ sôi, độ nóng chảy của chất :

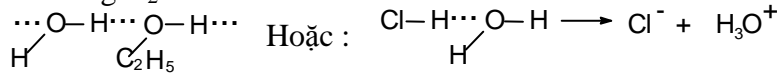
Khi có liên kết H liên phân tử sẽ làm cho khối lượng mol phân tử tăng lên nên độ sôi, độ nóng chảy của chất tăng cao như độ sôi của H_2O so với H_2S , H_2Se , H_2Te ta đã xét từ trước.

Nhưng khi có liên kết H nội phân tử như phân tử o hidroxi benzaldehyd thì phân tử trở nên "gọn" hơn. Vì vậy làm giảm độ sôi, độ nóng chảy.



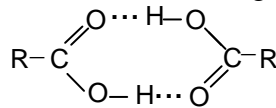
♦ Độ tan trong H_2O :

Nhờ có liên kết H giữa phân tử nào đó (như C_2H_5-OH) với H_2O nên chất đó sẽ tan trong H_2O .



♦ Tập hợp phân tử :

Người ta nhận thấy các axit hữu cơ khi ở trong dung môi không phân cực, thì các axit tồn tại dưới dạng nhị phân tử :



CHƯƠNG 11

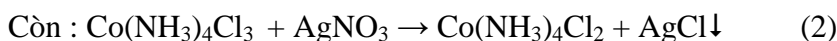
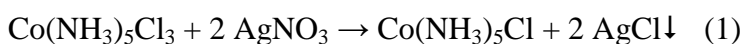
LIÊN KẾT TRONG PHÂN TỬ PHỨC CHẤT

11.1. ĐẠI CƯƠNG VỀ PHỨC CHẤT:

Khi cho AgCl vào dung dịch amoniac, người ta nhận thấy AgCl tan ra và thu được hợp chất $[Ag(NH_3)_2]Cl$, chất này không phân li riêng rẽ cho Ag^+ , Cl^- , NH_3 mà là $[Ag(NH_3)_2]^+$ và Cl^- . Ta thấy số liên kết quanh Ag^+ đã vượt quá hoá trị thông thường - số loại chất như vậy ngày càng nhiều. Và người ta phải xếp nó thuộc một loại khác trong hoá học - Đó là phức chất - hợp chất phức tạp.

Phức chất để chỉ các phân tử hay ion trong đó một nguyên tử được gắn với các nguyên tử (hay nhóm nguyên tử) khác vượt quá mức oxi hóa tương ứng của nguyên tử đó.

Khi nghiên cứu các phản ứng của phức, người ta nhận thấy rằng : trong một phức có phối tử tạo liên kết bền với nhân, có phối tử tạo liên kết yếu, mặc dù có khi là cùng loại phối tử. Thí dụ như, khi cho $Co(NH_3)_5Cl_3$ và $Co(NH_3)_4Cl_3$ tác dụng với $AgNO_3$ dư, người ta nhận thấy lượng kết tủa AgCl của 2 chất khác nhau dù trong mỗi phân tử đều có 3 nguyên tử Cl :



Từ đó Alfred Werner đưa ra khái niệm cầu nội, cầu ngoại

- Những ion tạo liên kết ion với nguyên tử trung tâm (các ion dễ xảy ra phản ứng trao đổi với những ion khác) nằm ở cầu ngoại
- Các ion hoặc phân tử còn lại tạo liên kết bền vững hơn với ion trung tâm được xếp trong cầu nội. Các ion, phân tử trong cầu nội được đặt trong dấu móc vuông ($[]$). Các ion cầu ngoại nằm ở ngoài dấu móc vuông

Như các thí dụ ở trên, ở phản ứng (1) có 2 ion Cl^- dễ phản ứng nên có 2 Cl ở cầu ngoại, vì vậy phức chất trong phản ứng (1) được viết $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ và khi trong dung môi phân cực :



Còn ở phản ứng (2) chỉ có 1 ion Cl^- tạo kết tủa, nên phân tử được viết : $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$, trong dung môi phân cực : $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl \rightarrow [Co(NH_3)_4Cl_2]^+ + Cl^-$

Với một phức có cầu nội như : $[ML_n]^{m\pm}$. Trong đó M là hạt tạo phức - còn gọi là nguyên tử hay ion trung tâm hoặc còn gọi là nhân - thường là các ion của kim loại chuyển tiếp. L (ligand) là phối tử - là những nguyên tử hay nhóm nguyên tử gắn trực tiếp vào ion trung tâm ; n : số phối trí - là số phối tử gắn trực tiếp vào nhân ; m : số điện tích dương (+) hay âm (-)

Đọc tên :

1. Viết : Phức chất là muối thì viết cation trước, anion sau. Trong ion phức chất thì nguyên tử trung tâm viết trước, rồi đến phối tử theo thứ tự anion, trung tính và cuối cùng là cation và ion phức được đặt trong dấu $[]$.

Thí dụ : $K_4[Ni(CN)_4]$; $[CoCl(NO_2)(NH_3)_4]NO_3$

2. Đọc :

♦ Với muối, ta đọc cation trước rồi đến anion như 2 thí dụ trên, ở thí dụ 1 đọc Kali trước rồi đến phức, ở thí dụ 2 đọc phức trước rồi đến NO_3^- .

♦ Đọc phức : Đọc phối tử trước, nguyên tử hay ion trung tâm đọc sau kèm theo mức oxi hoá, mức oxi hóa viết bằng số La mã đặt trong ngoặc đơn.

♦ Phối tử đọc theo thứ tự : anion, trung tính, cation theo thứ tự alphabet (a, b, c ...)

♦ Khi một số phối tử trùng nhau thì thêm tiếp đầu ngữ vào phối tử trùng như : số phối tử trùng thì thêm tiếp đầu ngữ : 2 : di ; 3 : tri ; 4 : tetra ; 5 : penta, 6 : hexa. Khi các phối tử có cấu trúc phức tạp mà trong phân tử đã được dùng các tiếp đầu ngữ di, tri,...thì để chỉ số phối tử phức tạp đó, người ta dùng các tiếp đầu ngữ : bis, tris, tetrakis, pentakis,...để chỉ sự trùng lặp của 2, 3, 4, 5,...và các phối tử này phải nằm trong ngoặc đơn (xem thí dụ cuối)

♦ Phối tử là anion khi đọc và viết đều phải thêm tiếp vĩ ngữ "o" như : Cl^- : Cloro, O_2^{2-} : peroxo, CN^- : ciano, SO_4^{2-} : Sunfato, OH^- : hidroxo, O^{2-} : oxo, CH_3O^- : metoxo.

♦ Phối tử là trung tính hoặc cation chưa có quy ước, nhưng có vài thông lệ :

H_2O : aquo, NH_3 : amin.

♦ Nếu phức là anion thì nguyên tử trung tâm phải đọc theo tiếng Latinh và có thêm đuôi at, như Pt : Platinat ; Cu : Cuprat ; Zn : Zincat ; Al : aluminat.

Thí dụ : $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$: Hexaammin Crom (III) clorua.

$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$: Sodium tetracacbonylferat (II).

$[\text{CoCl}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3$: Cloronitrotetraammin cobalt (III) nitrat.

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]\text{Cl}_3$: Tris (etilendiamin) cobalt(III) clorua


11.2. THUYẾT VB TRONG PHỨC :

Theo thuyết này liên kết trong phức chất được giải thích là sự phối trí, trong đó phối tử là chất cho (do có dư đôi electron) còn chất nhận các cặp electron đó là nguyên tử trung tâm do trên nguyên tử trung tâm còn các AO trống.

Trước khi nhận từng cặp electron của từng phối tử, các ion trung tâm phải lai hoá. Tùy theo số phối trí và phối tử mà nguyên tử trung tâm có các dạng lai hoá khác nhau. Cách mô tả như đã đề cập trong chương liên kết hoá trị.

Số phối tử	Sự lai hoá	Cấu hình	Thí dụ
2	sp	thẳng	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$
3	sp^2	phẳng	$[\text{Ag}(\text{PR}_3)_3]^+$
4	sp^3	tứ diện	$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$; $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
4	dsp^2 (hoặc sp^2d)	vuông phẳng	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
5	dsp^3 (hoặc sp^3d)	Lưỡng tháp tam giác	$[\text{CuCl}_5]^{3-}$
6	sp^3d^2 (hoặc sp^3d^2)	bát diện	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$

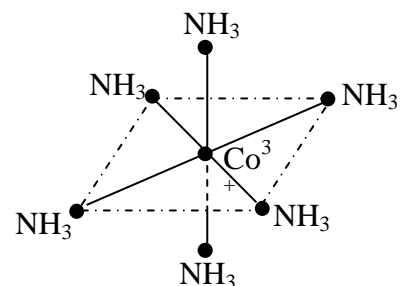
Chúng ta thử xét 2 phức : $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ và $[\text{CoF}_6]^{3-}$

Cấu hình electron của Co^{3+} : ... $3s^2 3p^6 3d^6$ 

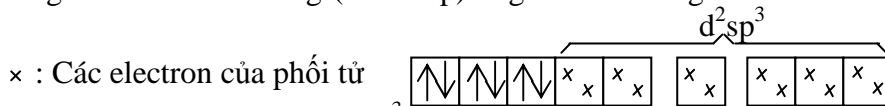
Thực nghiệm cho biết phức $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ có spin thấp (tức số electron độc thân ít) nên trước khi lai hoá : Co^{3+} : ... $3s^2 3p^6 3d^6 4s^0 4p^0$ 2 electron độc thân trong 3d nhảy sang ghép đôi, còn lại 2 AO d trống : $3d^6$ $4s^0$ $4p^0$



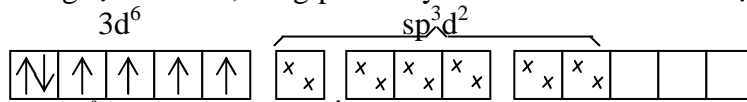
Sau đó Co^{3+} dùng 2AO 3d, AO 4s và 3AO 4p không chứa electron, lai hoá với nhau để tạo thành 6AO lai hoá hướng về 6 đỉnh của hình bát diện đều với nhân Co^{3+} ở tâm hình bát diện, các AO lai hoá đều không chứa electron. Khi 6 phân tử NH_3 tiến đến, nó dùng 6AO lai hoá trống này để xen phủ với 6 Orbital có cặp electron không liên kết của 6 NH_3 để



Chuong 11. LIÊN KẾT TRONG PHỨC
 tạo 6 liên kết σ . Vì vậy $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ có dạng bát diện đều. Sự lai hoá này là sự lai hoá trong
 tức dùng các AO 3d ở trong (4s và 4p). Người ta thường mô tả dưới dạng các ô lượng tử :



- Một thí dụ khác : $[\text{CoF}_6]^{3-}$ biệt phức có spin cao (tức số electron độc thân nhiều).
 Trong trường hợp này người ta giải thích Co^{3+} sẽ dùng các AO : 4s, 3AO 4p và 2AO 4d lai
 hoá với nhau và cũng tương tự như trên, song phức này vì còn tới 4 electron độc thân nên có
 tính thuận từ mạnh.



Thuyết VB này dùng để giải thích được cấu hình không gian của phức, nó lại đơn giản
 dễ hiểu, nhưng lại có những khuyết điểm rất lớn khi đi sâu vào phức chất. Như VB không thể
 giải thích định lượng, ngay như 2 thí dụ ở trên, VB cũng không đưa ra được lý do để giải
 thích lai hoá ngoài hay lai hoá trong, cũng không giải thích được quang phổ của phức chất ...

11.3. THUYẾT TRƯỜNG PHỐI TỬ :

11.3.1. Cơ sở lý thuyết :

Thuyết coi liên kết giữa ion trung tâm và phối tử là *lực tĩnh điện, nhưng có chú ý đến ảnh hưởng của phối tử lên các AO hoá trị của nguyên tử trung tâm*. Lực này được cân bằng bởi các tương tác hút và đẩy :

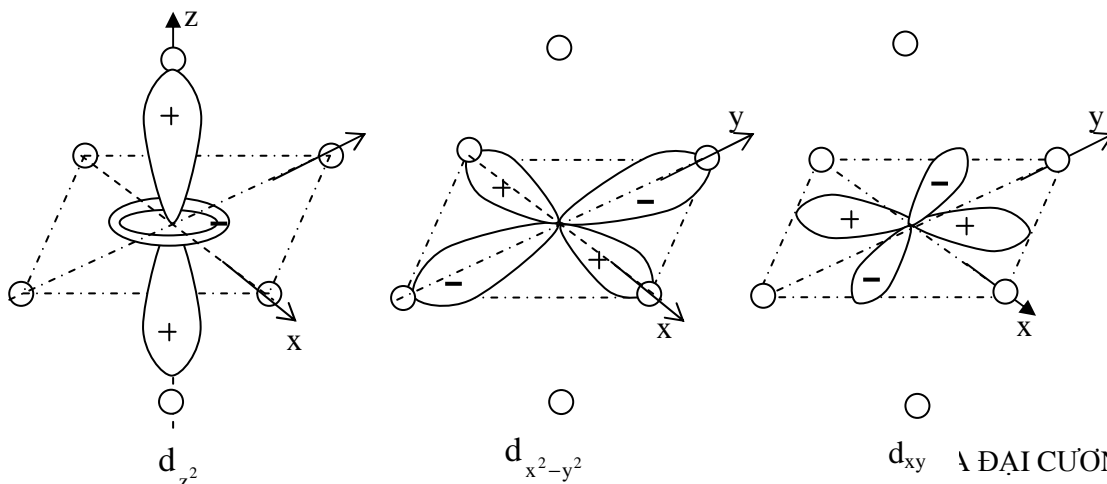
Tương tác hút : giữa ion trung tâm mang điện tích dương với anion hoặc phần âm của phối tử.

Tương tác đẩy : giữa các electron của nguyên tử (ion) trung tâm với phần âm của phối tử.

Và do tương tác của các phối tử này lên nguyên tử trung tâm nên các AO d của nguyên tử trung tâm bị tách ra.

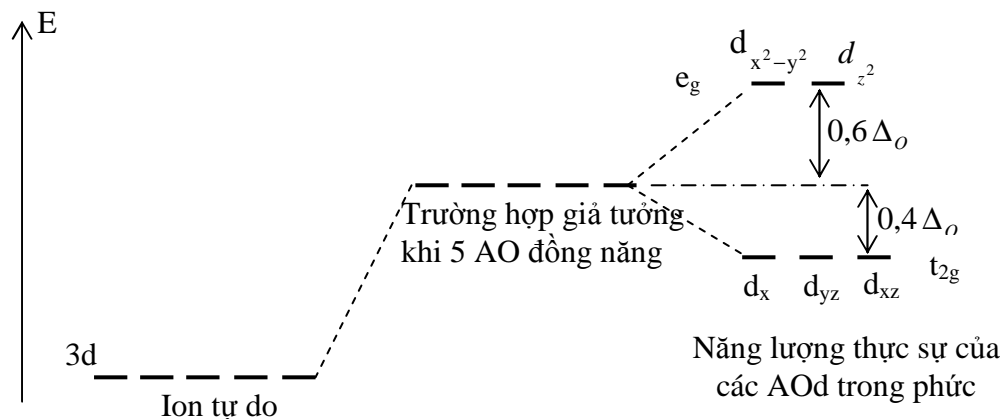
11.3.2. Sự tách các mức d của phức bát diện :

Phức bát diện tức có 6 phối tử, 6 phối tử này sẽ tiến đến nguyên tử (ion) trung tâm trên 3 trục xx', yy', zz' (với gốc tọa độ Descartes chính là nhân nguyên tử trung tâm). Mà 5AO d của nguyên tử trung tâm có sự định hướng khác nhau, có AO d đối diện trực tiếp với phối tử, có AO d bị lệch một bên so với phối tử. Vì vậy các *phối tử mang điện tích âm sẽ gây ra các trường* (Vì vậy gọi là trường phối tử) khác nhau lên các AO. Những AO d nào trực diện với phối tử sẽ có năng lượng E lớn, còn AO d nào bị lệch với phối tử sẽ có năng lượng thấp hơn. Lúc ấy 5AO d của nguyên tử trung tâm không còn đồng năng nữa (tức năng lượng của 5 AOd không còn suy biến) mà bị tách thành 2 mức E khác nhau : 3 AO d ở mức thấp gọi là t_{2g} , còn 2AO d ở mức cao là e_g . Khoảng chênh lệch năng lượng giữa t_{2g} và e_g gọi là năng lượng tách Δ . Đối với phức bát diện gọi là Δ_o (o : octet). 3AO d có năng lượng thấp, 2 AO d có năng lượng cao là những AO nào ? Để dễ thấy ta xét :



Từ hình vẽ trên, đối với AO d_{z^2} ta thấy có 2 phối tử tiến đến trực diện, nên gây ra lực đẩy trực tiếp lên AO d_{z^2} vì vậy AO d_{z^2} phải có năng lượng cao, tương tự như vậy với AO $d_{x^2-y^2}$ có 4 phối tử đến trực diện nên AO $d_{x^2-y^2}$ cũng có năng lượng cao như d_{z^2} . Trong khi với 3 AO : d_{xy} , d_{yz} và d_{xz} như trên hình vẽ của d_{xy} , các AO này bị lệch so với phối tử (một góc 45°), nên các AO này bị đẩy tĩnh điện ít hơn, hậu quả các AO này (d_{xy} , d_{yz} và d_{xz}) có năng lượng thấp hơn 2 AO $d_{x^2-y^2}$ và d_{z^2} . Như vậy khi các phối tử tiến đến để tạo phức thì các AOD không còn suy biến nữa, mà bị phân thành 2 mức năng lượng khác nhau t_{2g} và e_g như đã nói ở trên. (xem hình vẽ dưới)

Khi ion trung tâm có 1 electron d thì dĩ nhiên electron này sẽ phân bố vào AO của nhóm t_{2g} , như vậy hệ thống sẽ lợi hơn một năng lượng là $0,4 \Delta_o$ so với trường hợp bị suy biến.



Ta có thể dễ dàng tính được năng lượng tách của phức khi 1 electron vào t_{2g} nó lợi một năng lượng là $0,4 \Delta_o$ còn khi electron vào e_g thì sẽ bị hao một năng lượng là $0,6 \Delta_o$.

Nếu có lần lượt 2, 3 electron d thì năng lượng được lợi sẽ là $0,8 \Delta_o$ và $1,2 \Delta_o$. Nhưng đến electron thứ tư của d (gọi tắt d^4) thì sao ?

Lúc ấy phụ thuộc vào sự chênh lệch của năng lượng tách Δ_o và năng lượng cặp đôi P.

Khi 2 electron vào cùng 1 AO thì nó có khuynh hướng đẩy nhau (lực tĩnh điện) vì vậy hệ sẽ tiêu tốn một năng lượng gọi là năng lượng cặp đôi P.

Nếu khi $\Delta_o < P$ tức là năng lượng cặp đôi lớn hơn năng lượng tách, lúc ấy electron thứ 4, thứ 5 sẽ vào các AO e_g (vì hệ sẽ được lợi năng lượng hơn) lúc ấy số electron độc thân lớn - Ta nói trường (Δ_o) thấp (so với P) - nên spin cao. Như vậy ta thấy với cấu hình d^4 , d^5 , d^6 , d^7 có 2 cách sắp xếp phụ thuộc vào trường yếu (spin cao) hay trường mạnh (spin thấp). Còn các cấu hình khác thì trường mạnh hay trường yếu không ảnh hưởng đến cách sắp xếp.

Ví dụ nếu d^6 thuộc :

* Trường yếu : $\Delta_o = 4 \times 0,4 - 2 \times 0,6 = 0,4$.

* Trường cao : $\Delta_o = 6 \times 0,4 = 2,4$.

Năng lượng ghép đôi P phụ thuộc vào nguyên tử trung tâm, còn năng lượng tách Δ_o phụ thuộc vào nhiều yếu tố.

11.3.3. Các yếu tố ảnh hưởng đến Δ_o :

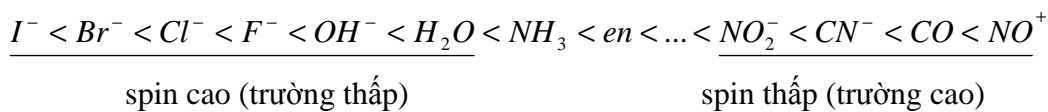
Sau khi khảo sát hàng loạt các mức, người ta nhận thấy nhiều yếu tố ảnh hưởng đến năng lượng tách Δ_o , đó là :

- *Bản chất và mức oxi hoá của ion trung tâm* : ion trung tâm có điện tích hiệu dụng Z' lớn và bán kính nhỏ thì lực hút càng mạnh, phối tử (mang điện tích âm) vào càng sâu, trường do phối tử gây ra càng lớn thì Δ_o càng lớn. Cùng một ion trung tâm nếu mức oxi hoá càng lớn, ion trung tâm càng có lực hút lên phối tử mạnh, Δ_o càng lớn. Ngoài ra Δ_o còn phụ thuộc vào cấu trúc hình học của phức nữa.

- *Nhất là phối tử* : Phối tử có ảnh hưởng rất lớn đến Δ_o . Có một số phối tử quyết định trạng thái spin bất chấp nguyên tử trung tâm. Ví dụ : Phối tử halogenur, OH^- , H_2O dù đi với bất kỳ ion trung tâm nào vẫn là spin cao tức trường thấp.

Ngược lại có một số phối tử như NO_2^-, CN^-, CO, NO^+ khi tạo phức luôn luôn là spin thấp tức trường cao với mọi ion trung tâm.

Giá trị của Δ được xác định bằng phương pháp quang phổ, nên gọi là dãy hoá học quang phổ, dãy này có Δ tăng dần :



11.3.4. Thuyết trường phối tử và sự giải thích một vài tính chất của phức :

a. Màu sắc của phức :

Ta biết một vật nào đó khi bị ánh sáng chiếu vào thì nó sẽ hấp thụ bức xạ để chuyển từ mức thấp lên mức cao. Các tia sáng thấy được (trong vùng khả kiến) có bước sóng đúng trong vùng Δ , tức là đúng bằng mức năng lượng để chuyển electron từ t_{2g} lên e_g . Vì vậy những phức nào ở nhóm e_g còn có thể nhận electron thì phức đó có màu. Ví dụ như $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ có 1 electron d, do đó hợp chất này chỉ có một cực đại hấp thụ trong vùng trông thấy ở 510 nm để chuyển từ t_{2g} lên e_g (có màu tím nhạt).

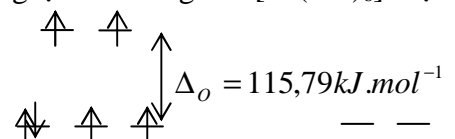
Một số ion tạo phức như $Cu^+, Ag^+, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}$ có cấu hình d^{10} nên electron không thể chuyển dời được - không hấp thụ ánh sáng - phân tử phức không màu.

b. Từ tính của phức :

Hợp chất cộng hoá trị thông thường có tính nghịch từ do các electron thường đã ghép cặp.

Trong khi các phức chất thường có electron d độc thân nên có tính thuận từ, nhưng cũng rất nhiều phức lại có tính nghịch từ. Thuyết trường phối tử đã giải thích thành công về từ tính của phức. Như đã giải thích tại sao $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ lại có tính nghịch từ trong khi $[Fe(CN)_6]^{4-}$ lại có tính thuận từ : Cấu hình electron của $Fe^{2+} : \dots 3d^6$

Vì H_2O là phối tử có năng lượng tách nhỏ $\Delta_o < P$ nên có spin cao



Trong khi CN^- có năng lượng tách lớn $\Delta_o = 394,17 \text{ kJ.mol}^{-1}$ nên có spin thấp.

11.3.5. Sự tách các mức d ở phức tứ diện :

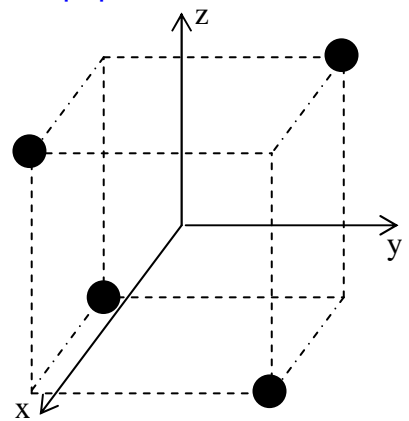
Các phối tử ở 4 đỉnh của hình lập phương (xem hình bên), tâm của hình lập phương trùng với gốc tọa độ, 3 trục x'x, y'y và z'z thẳng góc với các mặt của hình lập phương. Như vậy trong trường hợp này ta thấy các phối tử đều không trực diện như trong trường hợp phức bát diện, nên năng lượng tách sẽ nhỏ hơn so với phức bát diện, nhưng trong đó có các AO d_{xy}, d_{yz} và d_{xz} còn gần với phối tử hơn là các AO : $d_{x^2-y^2}$ và d_{z^2} - các AO này bị chệch hẳn ra

Hậu quả là ngược với phức bát diện các AO d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} có năng lượng cao hơn $d_{x^2-y^2}$ và d_{z^2}

Trong trường của phức tứ diện, người ta gọi năng lượng tách là Δ_t và các AO có năng lượng thấp là t_2 ($d_{x^2-y^2}$ và d_{z^2}), mức cao là e.

Trong phức chất tứ diện có số lượng phối tử ít hơn trong phức chất bát diện, nên năng lượng tách Δ_t sẽ nhỏ hơn Δ_o . Các tính toán đối với phức tứ diện và phức chất bát diện với cùng loại ion trung tâm và phối tử, người ta xác định được $\Delta_t = \frac{4}{9}\Delta_o$

Do năng lượng tách Δ_t nhỏ nên trong phức chất tứ diện phần lớn đều là spin cao.



11.4. THUYẾT MO CHO PHỨC :

11.4.1. Cơ sở lý thuyết :

Trên cơ sở thuyết tổ hợp tuyến tính các orbital nguyên tử thành orbital phân tử (LCAO MO) đã nghiên cứu. Đối với phức chất cũng vậy, vấn đề các AO nào của nguyên tử trung tâm tổ hợp với các AO nào của phối tử và tổ hợp ra sao? Trả lời câu hỏi này làm ta nhớ lại điều kiện để tổ hợp. Chính thế, các AO tổ hợp được khi có năng lượng xấp xỉ và phải phủ lên nhau càng nhiều càng tốt. Thoả mãn 2 điều kiện này chỉ có các AO ở lớp ngoài cùng n và AO có năng lượng cao nhất, đó là : 5AO (n-1)d, 1AO ns và 3AO np (hoặc ns, np và nd), còn các AO của phối tử cũng phải là các AO ở bên ngoài có chứa đôi electron tự do (chưa liên kết) - tạm gọi là các đôi σ_i . Nhưng để tổ hợp được chúng ta còn phải nhớ đến một điều kiện nữa là các AO chỉ tổ hợp với nhau được khi nó có cùng kiểu đối xứng.

11.4.2. Khảo sát phức bát diện :

Như $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ có spin thấp, không có liên kết π

- Mỗi phối tử NH_3 còn một cặp electron tự do chiếm cứ AO lai hoá sp^3 của nguyên tử N, AO sp^3 này có thể tham gia tổ hợp với các AO của nguyên tử trung tâm, để cho gọn ta gọi các đôi electron này là $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4, \sigma_5$ và σ_6 .

- Cấu hình electron của ion Co^{3+} : ... $3d^6 4s^0 3p^0$

- Ta nhớ lại hình dạng, hướng và dấu của các AO $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}, d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, s, p_x, p_y$ và p_z phân bố trên trục toạ độ, với nhân Co^{3+} ở gốc toạ độ.

- Ta gọi các AO $\sigma_1 \rightarrow \sigma_6$ của 6 phối tử phân bố trên hệ toạ trục theo hình bên.

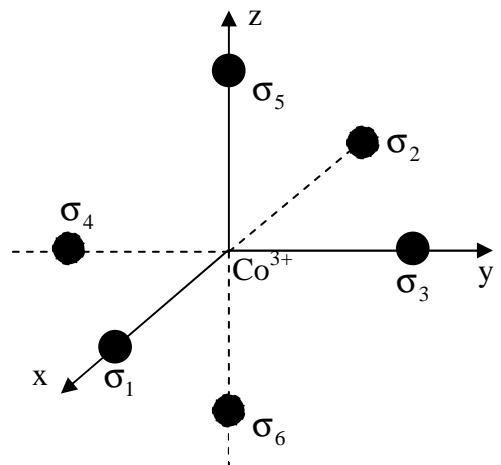
Theo điều kiện đối xứng cùng kiểu ta có các tổ hợp :

* $d_{x^2-y^2}$ tổ hợp với $+(\sigma_1 + \sigma_2) - (\sigma_3 - \sigma_4)$ cho $\sigma_{x^2-y^2}$ và $\sigma_{x^2-y^2}^*$

* d_{z^2} tổ hợp với 6AO : $+(\sigma_5 + \sigma_6) - (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4)$ cho σ_{z^2} và $\sigma_{z^2}^*$

* d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} : Không có AO nào của phối tử có tính đối xứng tương ứng nên trở thành các MO không liên kết (KL).

* 4s với 6AO : $+(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$ cho σ_s và σ_s^*



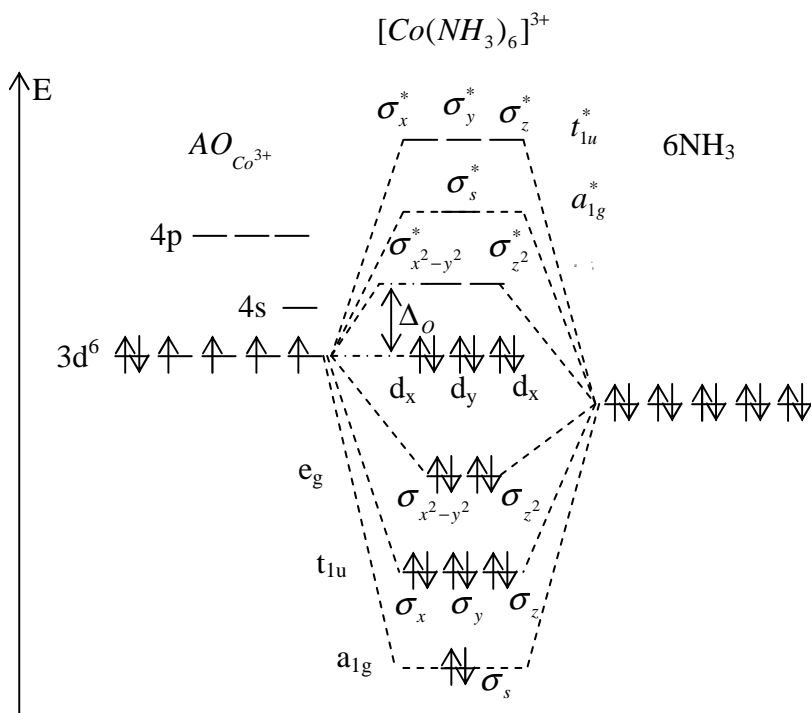
* $4p_x$ với 2AO : $(\sigma_1 - \sigma_2)$ cho σ_x và σ_x^*

* $4p_y$ với 2AO : $(\sigma_3 - \sigma_4)$ cho σ_y và σ_y^*

* $4p_z$ với 2AO : $(\sigma_5 - \sigma_6)$ cho σ_z và σ_z^*

Giải đồ năng lượng của phức :

Từ giản đồ năng lượng này ta thấy ở trạng thái cơ bản, mức năng lượng cao nhất có electron là d_{xy} , d_{yz} và d_{xz} và mức năng lượng thấp không có electron là $\sigma_{x^2-y^2}^*$ và $\sigma_{z^2}^*$. Hiệu 2 mức năng lượng này là Δ_0 . Khi nhận năng lượng, electron từ các MO d bị kích thích sẽ nhảy lên mức e* g. Bước sóng tương ứng với E này thuộc miền khả kiến. Vì vậy phức chất có màu. Ta thấy thuyết MO như bao hàm cả thuyết trường phối tử.



BÀI TẬP

- Theo VB hãy mô tả sự hình thành liên kết của :
 - $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ và $[\text{FeF}_6]^{3-}$ biết rằng tương tác giữa Fe^{3+} và CN^- mạnh hơn giữa Fe^{3+} và F^-
 - $[\text{BeF}_4]^{2-}$ biết nó có cấu trúc tứ diện và $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ biết nó có cấu trúc vuông phẳng.
- Phức $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ hấp thụ ở bước sóng $\lambda = 5495 \text{ \AA}$. Hãy xác định hiệu năng lượng giữa hai mức mà electron bị kích thích.
- Năng lượng tách mức của phức $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ là $394,2 \text{ kJ/mol}$. Hãy xác định bước sóng λ khi electron bị kích thích chuyển từ mức năng lượng thấp lên cao.
- Trên AO-d của ion trung tâm Ti^{3+} thuộc phức $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ có một electron duy nhất. Khi bị kích thích electron này sẽ chuyển lên mức năng lượng cao hơn và xuất hiện quang phổ hấp thụ với bước sóng $\lambda = 4926 \text{ \AA}$. Dựa vào thuyết trường phối tử. Hãy :
 - Mô tả quá trình tách mức năng lượng trong phức bằng sơ đồ, biết rằng phức này là phức bát diện.
 - Tính ΔE giữa hai mức năng lượng.
- Cho năng lượng tách $\Delta_0 = 155,1 \text{ kJ/mol}$ đối với phức $[\text{CoF}_6]^{3-}$ và $\Delta_0 = 275,1 \text{ kJ/mol}$ đối với phức $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Đối với hai phức này năng lượng ghép đôi các electron có giá trị $P = 250,8 \text{ kJ/mol}$.
 - Hãy lập giản đồ năng lượng, cho biết sự phân bố electron trong hai phức.
 - Giải thích sự hình thành phức spin thấp và phức spin cao cho từng trường hợp, biết rằng cả hai phức kể trên đều có cấu hình bát diện.

TRẠNG THÁI CỦA CÁC CHẤT

Chương 12

CÁC HỆ NGUNG TỤ LIÊN KẾT VÀ CẤU TRÚC PHÂN TỬ

12.1. Khái quát về những trạng thái tập hợp của chất.

Bản chất của liên kết hoá học giữa các nguyên tử quyết định tính chất hoá học của chất, nhưng không giải thích nguyên nhân gây ra trạng thái của chất. Đó là trạng thái khí, lỏng, rắn.

Chất mà chúng ta thường tiếp xúc là tổ hợp của một số khổng lồ các tiểu phân hoá học : nguyên tử, phân tử, ion. Tùy theo tính chất của các tiểu phân đó ở trong tập thể khổng lồ của chúng, tùy theo điều kiện mà vật thể có thể nằm ở một trạng thái nào đó.

Đối với mỗi trạng thái của chất được đặc trưng bằng mối tương quan giữa thế năng và động năng của các phân tử trong chất. Ở trạng thái rắn, thế năng trung bình của các phân tử lớn hơn động năng trung bình của chúng - như vậy ở trạng thái rắn, các phân tử chiếm các vị trí xác định và chỉ dao động ở gần vị trí đó. Ngược lại đối với trạng thái khí, các phân tử khí chuyển động hỗn loạn và lực liên kết giữa chúng không đáng kể nên chất khí luôn chiếm toàn bộ thể tích bình chứa. Trạng thái lỏng được xem là trung gian giữa trạng thái rắn và khí. Trạng thái của chất được xác định bởi cấu trúc của nó và đặc điểm tương tác giữa các nguyên tử và phân tử - cho phép chúng ta giải thích tất cả các tính chất vật lý và một số tính chất hoá lý của chất.

12.2. Trạng thái khí

- Như trên đã đề cập, khi động năng trung bình của các phân tử lớn hơn thế năng trung bình của chúng, lúc ấy các phân tử chuyển động hỗn loạn, lực liên kết giữa chúng không đáng kể - chất ở trạng thái khí.

- Khi ở trạng thái khí, tương tác giữa các phân tử yếu, khi lực hút giữa các phân tử càng yếu thì ngay khi ở nhiệt độ thấp chất cũng ở trạng thái khí - đó là các khí hiếm - khí càng tiến đến lý tưởng.

- Ở một nhiệt độ xác định vận tốc trung bình của chất khí phụ thuộc vào khối lượng mol, khi khối lượng mol M càng lớn thì vận tốc trung bình càng nhỏ và như vậy càng phải cần nhiều năng lượng để vận tốc tăng lên. Vận tốc còn phụ thuộc vào nhiệt độ và áp suất.

- Sự chuyển động nhiệt của các phân tử gây ra khả năng khuếch tán chất - là khả năng chiếm hết thể tích bình chứa và trong quá trình chuyển động nó va chạm vào nhau và va chạm vào thành bình - chính điều này gây ra áp suất.

- Từ những điều đó ta thấy chất khí phụ thuộc vào các thông số : áp suất p , nhiệt độ T và thể tích bình chứa V . Mối quan hệ giữa các thông số của khí lý tưởng được hợp nhất bằng phương trình trạng thái khí lý tưởng : $pV = nRT = \frac{m}{M} RT$.

- Đối với khí thực : chỉ được xem là lý tưởng khi ở áp suất tiến đến không ($p \rightarrow 0$) sự sai biệt của khí thực và khí lý tưởng càng nhiều khi áp suất tăng và nhiệt độ giảm. Vì khi ấy (p tăng, T giảm) các phân tử khí sẽ tương tác với nhau và khí thực có thể tích riêng xác định nên khi áp suất tăng các phân tử khí càng gần nhau làm co nén thể tích riêng của khí nên sinh ra tác dụng chống lại sự nén - dẫn đến áp suất khí thực tăng nhanh hơn so với áp suất tính được theo khí lý tưởng.

Van der Waals đã đề ra các số hạng bổ sung cho phương trình trạng thái khí lý tưởng để áp dụng cho 1 mol khí thực :

$$\left(p + \frac{a}{V_0^2}\right) (V - b) = RT$$

Với V_0 là thể tích mol của khí, a , b các hằng số Van der Waals phụ thuộc vào bản chất của từng khí. $\frac{a}{V_0^2}$ được hiểu là độ hiệu chỉnh, nó tính đến lực hút tương hỗ của các phân tử - lực này làm giảm áp suất của khí.

12.3. Trạng thái lỏng :

Với trạng thái lỏng, động năng và thế năng của các phân tử gần như nhau - các phân tử có liên kết với nhau, nhưng không chặt chẽ, vì vậy ở trạng thái lỏng chất có tính linh động, nhưng có thể tích không đổi ở một nhiệt độ xác định.

Về cấu trúc, trạng thái lỏng tương tự như chất vô định hình - người ta nói nó có *trật tự gần* - là số phân tử gần nhất của mỗi phân tử có sự sắp xếp tương hỗ gần giống nhau. Trật tự này phụ thuộc vào bản chất từng chất lỏng.

Đối với một chất lỏng khi ở nhiệt độ thấp gần với nhiệt độ nóng chảy thì sự sắp xếp các phân tử có độ trật tự cao. Khi nhiệt độ tăng độ hỗn loạn tăng và nhiệt độ càng cao thì càng tiến đến chất khí.

- Ngược lại khi từ khí sang lỏng thì lúc ấy liên kết giữa các phân tử được hình thành nên lực tương tác giữa các phân tử lớn hơn năng lượng chuyển động nhiệt lúc ấy.

- Mặc dù trạng thái lỏng là trạng thái trung gian giữa trạng thái khí và trạng thái rắn, nhưng nhìn vào cấu trúc và đặc điểm tương tác giữa các phân tử thì trạng thái lỏng giống rắn hơn.

- Phụ thuộc vào lực liên kết giữa các phân tử người ta phân biệt chất lỏng không cực và chất lỏng có cực :

- Chất lỏng không cực : lực tương tác giữa các phân tử là lực khuếch tán (do phân tử không có cực) như các hidrocarbon, ... và khi có khối lượng mol càng lớn thì độ sôi càng cao.

- Chất lỏng có cực : do phân tử có cực nên tương tác giữa các phân tử là lực định hướng hoặc liên kết H (nếu được) - chất lỏng loại này có tính định hướng và thường có độ sôi cao hơn là chất lỏng không cực nếu cùng khối lượng mol (xem lại lực Van der Waals)

- Do các phân tử nằm sâu trong lòng chất lỏng và nằm trên bề mặt chất lỏng chịu lực hút không đều từ các phân tử lân cận : phân tử nằm trong lòng chất lỏng chịu lực hút của các phân tử lân cận chung quanh và lực tương tác lên phân tử đó cân bằng với nhau. Còn phân tử ở trên bề mặt chất lỏng chỉ chịu lực hút từ bên trong nên các phân tử trên bề mặt có xu hướng vào bên trong - đó là lý do gây ra sức căng bề mặt của chất lỏng. Sức căng bề mặt phụ thuộc vào bản chất từng chất vì mỗi phân tử chất khác nhau có lực tương tác khác nhau.

- Độ nhớt chất lỏng : được hiểu như độ "ma sát" của chất lỏng - là sự cản lại sự chuyển động của lớp chất lỏng này với lớp khác. Nếu gọi F là lực cần thiết để làm chuyển dịch lớp này so với lớp khác, η : độ nhớt, S : diện tích tiếp xúc giữa các lớp, Δv : tốc độ chuyển động, Δl : khoảng

cách giữa 2 lớp thì :
$$F = \eta S \frac{\Delta v}{\Delta l}$$

Độ nhớt η phụ thuộc vào bản chất của chất (lực tương tác giữa các phân tử càng mạnh thì độ nhớt càng cao), vào nhiệt độ (nhiệt độ càng cao thì η càng thấp)

12.4.Đại cương về tinh thể :

Khi động năng của các phân tử nhỏ hơn thế năng của chúng, lúc ấy các phân tử chỉ dao động quanh một vị trí nào đó - chất ở trạng thái rắn.

Khi hoá rắn, hầu hết các chất tồn tại dưới dạng tinh thể, tính chất của các chất rắn - khi ở dưới dạng tinh thể phụ thuộc rất nhiều vào cấu tạo tinh thể của chúng.

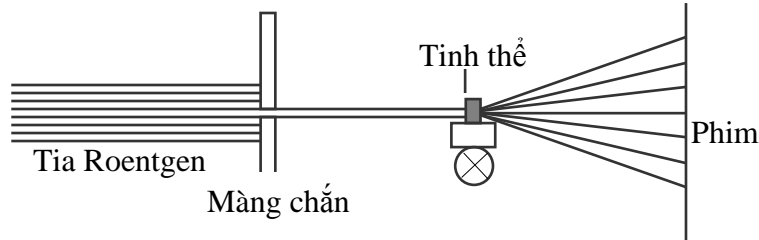
12.4.1 .Đặc trưng về tinh thể :

Trong tinh thể các đơn vị cấu trúc (các nguyên tử, các ion, các phân tử) được sắp xếp một cách tuần hoàn, đều đặn dẫn đến sự tồn tại các mặt và các góc xác định giữa các mặt đó - Điều này dẫn đến một số tính chất vật lý sẽ khác nhau khi phương tác dụng lên tinh thể khác nhau. Thí dụ như độ cứng của một tinh thể sẽ khác nhau khi phương tác dụng của lực lên tinh thể khác nhau - Những tính chất như vậy gọi là tính dị hướng.

Tính dị hướng không phải cho tất cả mọi tác động lý học, mà cho một số tính chất nào đó. Sở dĩ có tính dị hướng vì trong một tinh thể xác định nó có một hình dáng xác định, vì vậy khoảng cách giữa các đơn vị cấu trúc theo chiều này sẽ khác với chiều khác, góc của các mặt khác nhau, ... Nhưng tinh thể luôn có độ nóng chảy xác định (khác với chất rắn vô định hình).

12.4.2.Phương pháp nhiễu xạ tia X

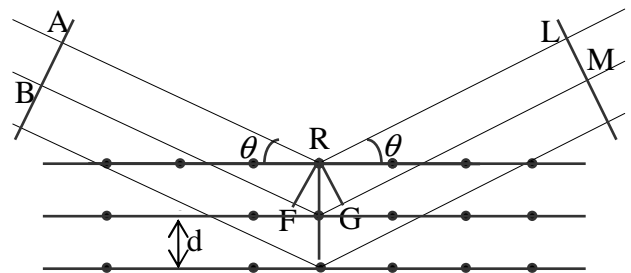
- Tia X : còn gọi là tia Roentgen, là bức xạ điện từ có bước sóng λ trong khoảng 10^{-3} - 50 \AA , được phát sinh khi bắn chùm tia electron (đã được gia tốc) vào đối âm cực.
- Nguyên tắc : gồm :
 - + Nguồn tia Roentgen
 - + Thiết bị đặt mẫu (tinh thể) và xoay mẫu (để đổi hướng)
 - + Bộ phận thu nhận bức xạ do mẫu khuếch tán. Bộ phận thu bức xạ là kính ảnh (hay máy đếm lượng tử Roentgen)



Khi qua tinh thể và được phản xạ từ các nút mạng (đơn vị cấu trúc), tia Roentgen đi lệch hướng và giao thoa. Hình ảnh nhiễu xạ sẽ thể hiện trên kính ảnh thành một tập hợp các vết - đó là các cực đại giao thoa của các tia X. (Nhắc lại : cực đại giao thoa có được khi các sóng phản xạ cùng nằm trong 1 pha)

Để có cực đại giao thoa chỉ khi các tia Roentgen bị phản xạ dưới những góc xác định. Các góc này phụ thuộc vào bước sóng λ của tia X và khoảng cách d giữa các mặt trong tinh thể. Thật vậy :

- Đường nằm ngang là các mặt phẳng trong tinh thể cách nhau một khoảng d . Trên đường thẳng có các • là các nút.
- Chùm tia AR, BS là tia X đơn sắc song song với nhau tạo với mặt phẳng của tinh thể 1 góc θ
- RL, SM là các tia phản xạ



Để có cực đại giao thoa ở L, M khi các sóng ở L, M cùng nằm trong 1 pha - tức là hiệu số của tia tới + tia phản xạ của tia khác (ARL) phải bằng bội số nguyên của bước sóng λ . Tức là : $BSM - ARL = n\lambda$.

Kẻ RF thẳng góc với BS và RG thẳng góc với SM. Dễ dàng thấy rằng :

$$BSM - ARL = FS + SG \quad \text{Với } RS = d$$

$$\Rightarrow FS + SG = n\lambda \quad \text{lại có } FS = SG = d \sin \theta$$

$$\text{Vậy } n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{với } n \in \mathbb{N}^*)$$

Đây là phương trình Bragg - phương trình biểu diễn mối quan hệ giữa khoảng cách d của các mặt phẳng tinh thể và góc θ mà tại đó có giao thoa của tia X.

- Ứng dụng của tia X : Căn cứ vào vị trí các vết trên ảnh chụp bằng tia X do sự phản xạ của tia sáng khi gặp nút mạng, những tia phản xạ song song (do các nút nằm trên các mặt phẳng song song) giao thoa với nhau và các cực đại giao thoa được ghi trên phim, nhờ đó xác định được khoảng cách giữa các nút - tức cạnh của tinh thể, xác định cách sắp xếp không gian của các hạt trong tinh thể. Khi đi sâu vào chi tiết hơn về kỹ thuật chụp bằng tia X, người ta xác định được các thông số mạng tinh thể : khoảng cách giữa các nút, bán kính của các nút, ...

12.4.3. Mạng tinh thể

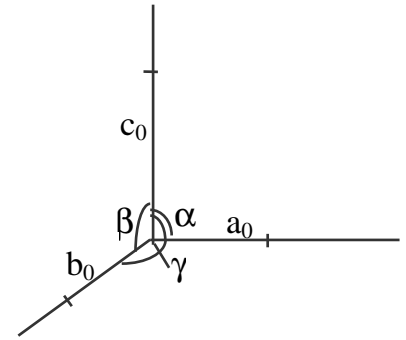
Mạng tinh thể là từ gọi tắt của cấu trúc tinh thể.

Mạng tinh thể là hình dạng hình học ba chiều có được khi nối tâm của các đơn vị cấu trúc bằng các đường thẳng. Giao điểm của các đường này chính là đơn vị cấu trúc - người ta gọi là các

nút của mạng tinh thể. Như vậy một mạng tinh thể có vô số hình hộp. Mỗi hình hộp là 1 ô mạng cơ sở (hay tế bào sơ đẳng). Như vậy ô mạng cơ sở là hình khối nhỏ nhất sao cho khi tịnh tiến ô mạng cơ sở theo các cạnh của nó sẽ được mạng tinh thể.

- Từ đó ta thấy một ô mạng cơ sở phải thỏa mãn điều kiện :
 - o có đối xứng cao nhất
 - o có số góc vuông nhiều nhất
 - o có thể tích bé nhất
- Hệ trục tọa độ được chọn là :

o Giao điểm của 3 trục là điểm mạng (nút)
 o 3 trục trùng với 3 cạnh của ô mạng cơ sở, chiều dài 3 cạnh của ô mạng cơ sở thường được ký hiệu là a_0, b_0, c_0 . Cụ thể các phương và các góc được qui định như hình vẽ



Phụ thuộc vào các cạnh a_0, b_0, c_0 và các góc α, β, γ người ta phân loại có 7 hệ tinh thể :

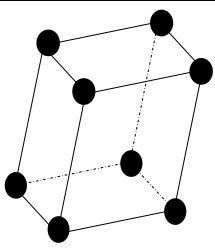
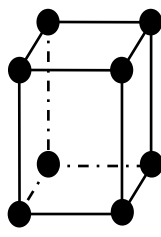
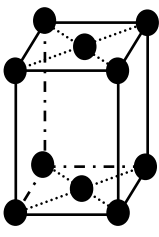
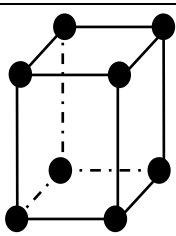
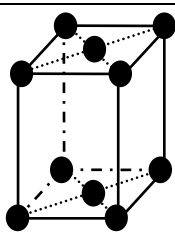
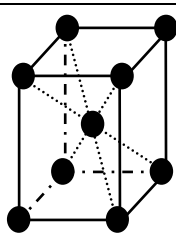
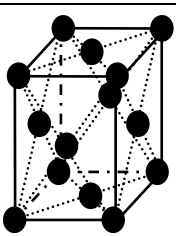
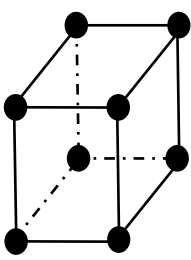
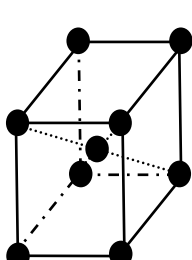
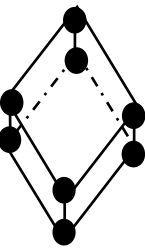
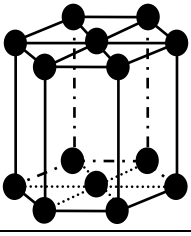
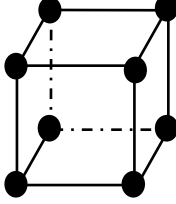
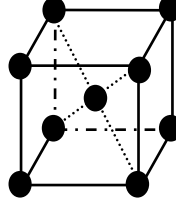
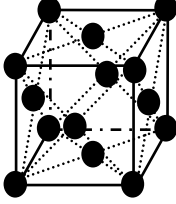
Số thứ tự	Hệ tinh thể	Hình dáng của ô mạng cơ sở	Các cạnh	Các góc
1	Tam tà (ba xiên)	Hình hộp bất kỳ	$a_0 \neq b_0 \neq c_0$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
2	Đơn tà (một xiên)	Lăng trụ nghiêng đáy chữ nhật	$a_0 \neq b_0 \neq c_0$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
3	Trục thoi	Lăng trụ thẳng đáy chữ nhật	$a_0 \neq b_0 \neq c_0$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
4	Mặt thoi	Hình hộp mặt thoi	$a_0 = b_0 = c_0$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
5	Lục phương (sáu phương)	Lăng trụ thẳng đáy thoi	$a_0 = b_0 \neq c_0$	$\alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma = 120^\circ$
6	Tứ phương	Lăng trụ thẳng đáy vuông	$a_0 = b_0 \neq c_0$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
7	Lập phương	Hình lập phương	$a_0 = b_0 = c_0$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Các hệ tinh thể

12.4.3.1. Mạng Bravais

Mỗi một hệ tinh thể có 1 ô mạng cơ sở tương ứng (và khi tịnh tiến mỗi ô mạng cơ sở theo 3 chiều tương ứng với 3 cạnh ta được tinh thể tương ứng), mỗi đỉnh của một ô mạng cơ sở có một đơn vị cấu trúc - loại này gọi là mạng lưới tịnh tiến Bravais đơn giản (loại ô mạng cơ sở khi chứa tổng các đơn vị cấu trúc bằng 1 nút là thuộc loại đơn giản, còn chứa hơn 1 nút là thuộc loại phức tạp : mỗi đơn vị cấu trúc ở đỉnh của hình lập phương là thuộc 8 mạng, suy ra mỗi ô mạng cơ sở chỉ sở hữu 1/8 nút ở đỉnh - hình lập phương có 8 đỉnh nên mỗi ô mạng cơ sở có $8 \times 1/8 = 1$ nút) - loại ô mạng đơn giản ký hiệu là P (primitive). Như vậy ta có 7 ô mạng đơn giản P ở trên. Ngoài ra còn 7 mạng lưới tịnh tiến Bravais phức tạp là các mạng lưới mà ô mạng cơ sở ngoài việc có các nút ở các đỉnh, còn có các ô mạng mà các nút còn ở tâm của ô mạng gọi là ô mạng tâm khối - ký hiệu I (interior), còn có nút ở tâm các mặt gọi là ô mạng tâm mặt (hay tâm diện) - ký hiệu F (face), còn có nút ở tâm đáy - C. (ký hiệu C liên quan đến ký hiệu về sự đối xứng trong phân tử - là trục đối xứng thẳng góc với đáy)

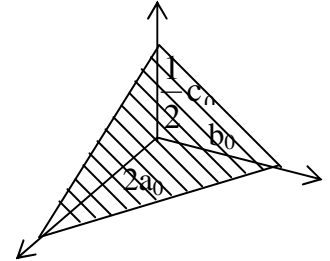
Như vậy có tất cả 14 kiểu ô mạng cơ sở để mô tả cấu trúc của tất cả các tinh thể - gọi là mạng Bravais

Hệ	Đơn giản (P)	Tâm đáy (C)	Tâm khối (I)	Mặt tâm
Tam tà (ba xiên)				
Đơn tà (một xiên)				
Trực thoi				
Tứ phương (bốn phương)				
Mặt thoi (ba phương)				
Lục phương (sáu phương)				
Lập phương				

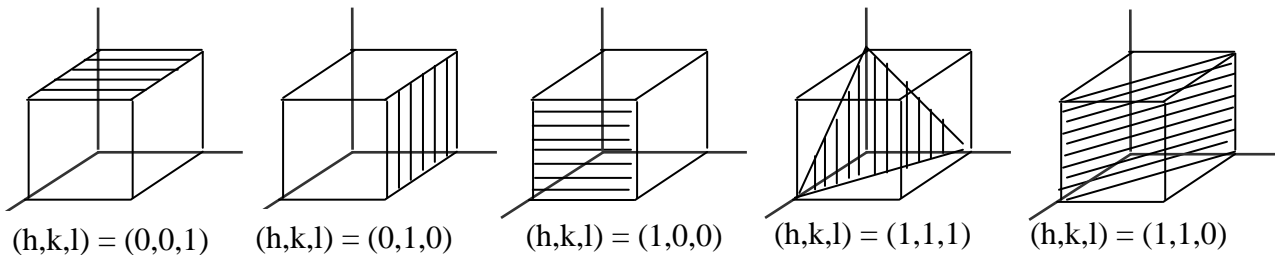
12.4.3.2. Chỉ số Miller

Miller cho rằng có thể ký hiệu mỗi mặt tinh thể bằng 3 số nguyên, thể hiện mối quan hệ giữa mặt tinh thể với trục tọa độ, chọn chiều dài 3 cạnh của ô mạng cơ sở là a_0, b_0, c_0 làm đơn vị. Để thiết lập được chỉ số Miller ta qua các bước :

- Giả sử mặt tinh thể cắt trục a tại $2a_0$, trục b tại b_0 và trục c tại $1/2c_0$.
- Lấy nghịch đảo các khoảng cách trên trục a, b, c tương ứng là : $1/2, 1/1$ và $2/1$
- Tìm bội số chung nhỏ nhất của mẫu số (là 2 đối với thí dụ này), rồi lấy trị đó nhân với các giá trị nghịch đảo vừa tìm ta được các chỉ số Miller tương ứng là : 1, 2, 4 và ghi là $(hkl) = (124)$
- Nếu mặt tinh thể không cắt trục tương ứng ta có điểm tương ứng là 0
- Còn nếu mặt tinh thể cắt ở phần âm của trục, lúc ấy trục đó có



ký hiệu có ghi dấu (-) trên đầu (như \bar{k})



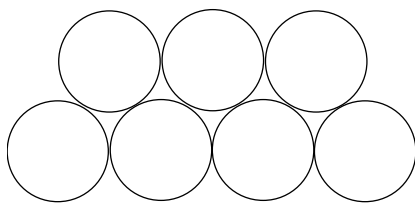
Chỉ số Miller của một số mặt tinh thể của mạng lập phương

12.4.4. Cấu trúc tinh thể, sự sắp xếp quả cầu đặc khít

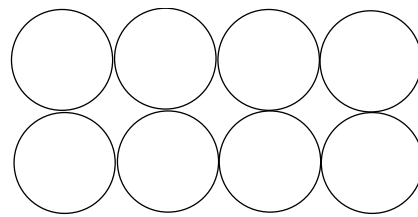
- Người ta xem các đơn vị cấu trúc (nguyên tử, phân tử, ion) là các quả cầu đồng nhất và cứng nhắc

- Để được sự sắp xếp là khít nhất, ở mỗi lớp, mỗi quả cầu phải tiếp xúc với 6 quả cầu khác. Muốn vậy, trong mỗi lớp được chia thành nhiều hàng, mỗi hàng gồm các quả cầu nằm sát nhau và tâm các quả cầu này nằm trên một đường thẳng. Sau khi sắp xong hàng thứ nhất, ta xếp hàng thứ hai sát vào hàng thứ nhất sao cho mỗi quả cầu của hàng này phải tiếp xúc cùng với 2 quả cầu của hàng thứ nhất.

Hàng thứ 3 sát vào hàng thứ 2 và cũng sắp xếp tương tự hàng thứ hai và cứ thế... Ta thấy rõ là mỗi quả cầu đều tiếp xúc với 6 quả cầu khác.



Sắp sát nhất



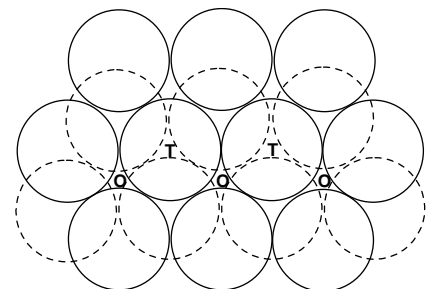
Sắp không sát nhất

- Lớp thứ hai sẽ được xếp trên các lỗ trống giữa 3 quả cầu của lớp thứ nhất.

- Bây giờ ta quan sát kỹ các khoảng trống tạo thành giữa 2 lớp (hình bên), ta thấy có 2 loại khoảng trống nằm xen kẽ nhau được ký hiệu là T và O.

• Khoảng trống T : là khoảng trống tạo bởi 4 quả cầu (của 2 lớp) mà tâm của nó nằm trên các đỉnh của hình tứ diện đều nên gọi là khoảng trống tứ diện T

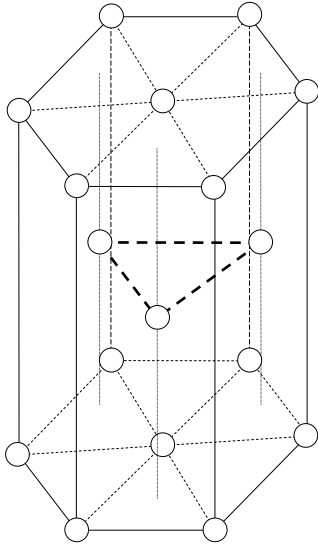
• Khoảng trống O : là khoảng trống giữa 2 bộ ba quả cầu quay ngược nhau 180° - gọi là khoảng trống bát diện O - vì tâm của 6 quả cầu này tạo thành hình 8 mặt (mỗi mặt là hình tam giác)



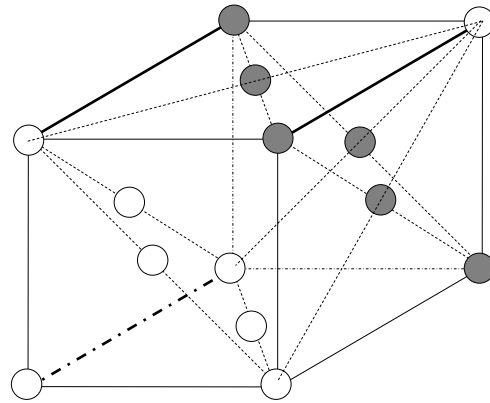
Sự phân bố của 2 lớp cầu

Phụ thuộc vào các quả cầu của lớp thứ 3 nằm ở khoảng trống T hay O, ta có 2 kiểu xếp chặt nhất của các quả cầu :

- Nếu các quả cầu của lớp thứ 3 nằm trên khoảng trống tứ diện T, thì các quả cầu của lớp thứ 3 này nằm đúng trên lớp thứ nhất - và lớp thứ 4 lại nằm đúng trên lớp thứ 2. Sắp xếp theo kiểu này - là kiểu 2 lớp - sẽ tạo thành mạng tinh thể lục phương (sáu phương)



Lục phương (sáu phương)



Lập phương tâm diện

● : các quả cầu trong một lớp

- Nếu các quả cầu của lớp thứ 3 nằm trên khoảng trống bát diện O, lớp thứ 4 sẽ nằm đúng trên lớp thứ nhất. Cứ thế lặp lại ta có kiểu xếp 3 lớp - sẽ tạo thành mạng tinh thể lập phương tâm diện. Theo kiểu này các lớp cầu thẳng góc với đường chéo của hình lập phương (xem hình sau)

12.5. Tinh thể ion

12.5.1. Cấu trúc của tinh thể ion

12.5.1.1. Điều kiện bền của tinh thể ion

Một hợp chất ion bất kỳ sẽ kết tinh theo một dạng tinh thể xác định - để như thế nào cho năng lượng của hệ là cực tiểu. Người ta xem các ion như là các quả cầu cứng chắc chiếm các nút mạng. Để cho năng lượng cực tiểu thì quanh một ion càng nhiều ion ngược dấu càng tốt (vì liên kết ion không có tính định hướng) - số lượng các ion ngược dấu bao quanh một ion gọi là số phối trí - nhưng không thể quanh một ion có kích thước bé lại có nhiều ion ngược dấu có kích thước lớn, khi ấy các ion cùng dấu có kích thước lớn sẽ tiếp xúc nhau, gây ra lực đẩy tĩnh điện - lúc ấy năng lượng không thể là cực tiểu được. Hay nói cách khác với một hợp chất ion xác định có số phối trí xác định phụ thuộc vào tỉ số bán kính.

Sự phụ thuộc của số phối trí vào tỉ số bán kính, chúng ta sẽ chứng minh dễ dàng khi khảo sát từng loại mạng ở sau.

Đứng trên góc độ tinh thể học, hợp chất ion thường được chia thành 4 loại :

- Hợp chất AB (tỉ lệ ion ngược dấu : 1:1)
- Hợp chất AB₂ (tỉ lệ ion ngược dấu : 1:2)
- Hợp chất ABO₃ (tỉ lệ các ion : 1:1:3)
- Hợp chất AB₂O₄ (tỉ lệ các ion : 1:2:4)

Dưới đây ta sẽ khảo sát 2 loại hợp chất thường gặp : AB và AB₂

12.5.1.2. Hợp chất AB

Như NaCl, CsCl, ZnS,... mặc dù có tỉ lệ ion như nhau : 1:1, nhưng kiểu mạng lưới khác nhau, chỉ số phối trí khác nhau, vì như trên đã nói kiểu mạng lưới phụ thuộc vào yếu tố hình học, tức là phụ thuộc vào tỉ số bán kính $r_c : r_a$ (Với r_c, r_a lần lượt là bán kính cation và anion)

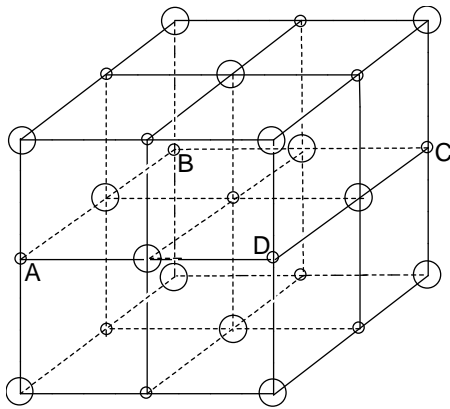
- Mạng tinh thể NaCl

Mỗi loại ion tạo thành một mạng lưới lập phương mặt tâm có kích thước bằng nhau. Hai mạng lưới của 2 ion lồng vào nhau sao cho khi tịnh tiến một mạng lưới đi một khoảng $a/2$ (a là cạnh

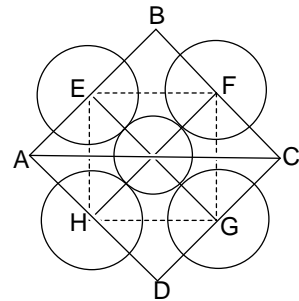
của hình lập phương của một mạng) thì chồng khít lên mạng kia, vì vậy loại mạng NaCl có chỉ số phối trí 6, nghĩa là quanh 1 ion Na^+ có 6 ion Cl^- và ngược lại

Như đã nói từ trước, kiểu mạng lưới nào đó phụ thuộc vào tỉ số bán kính của các ion tạo nên mạng. Thật vậy, để cho năng lượng cực tiểu thì các ion khác nhau tiếp xúc nhau tức là

$$EG = a = 2r_a + 2r_c \quad (*)$$



○ : Cl^- ○ : Na^+



$$AB = BC = CD = DA = a$$

(Với a là cạnh của hình lập phương ; r_a, r_c lần lượt là bán kính của anion và cation). Các ion cùng dấu phải tách rời nhau nghĩa là $2r_a < EF$

$$\text{mà } EF = \frac{1}{2} AC = \frac{1}{2} a\sqrt{2} \Rightarrow 2\sqrt{2} r_a \leq a.$$

$$\text{So sánh với } (*) \Rightarrow 2\sqrt{2} r_a \leq 2r_a + 2r_c \Rightarrow \frac{r_c}{r_a} \geq 0,4142.$$

Tỉ số $\frac{r_c}{r_a}$ thuộc loại mạng lưới này còn có giới hạn trên là : $\frac{r_c}{r_a} < 0,7321$ mà chúng ta sẽ chứng minh trong phần mạng tinh thể CsCl.

Vậy khi hợp chất ion nào có : $0,4142 \leq \frac{r_c}{r_a} \leq 0,7321$ thì hợp chất ion đó có kiểu mạng lưới

như NaCl. Với NaCl có $\frac{r_{\text{Na}^+}}{r_{\text{Cl}^-}} = \frac{0,95}{1,81} = 0,54$

- Mạng tinh thể CsCl

- Mỗi ion tạo thành mạng lưới lập phương đơn giản
- Hai mạng lưới của 2 ion ngược dấu lồng vào nhau sao cho đỉnh của mạng này nằm ở tâm của mạng kia - Như vậy ta thấy đối với loại mạng tinh thể CsCl thì quanh một ion dương (như Cs^+) có đến 8 ion âm (như Cl^-) và ngược lại - ta nói mạng này có chỉ số phối trí 8

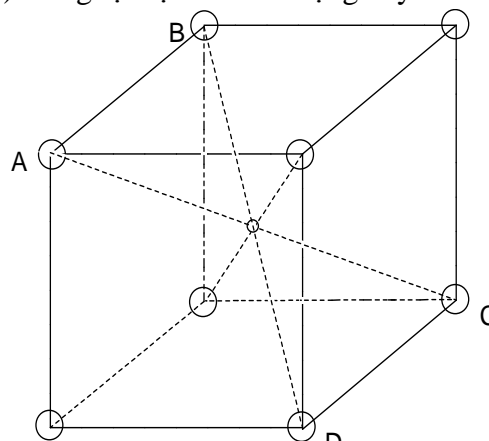
Như hình vẽ bên, cation ở tâm của hình lập phương, nó tiếp xúc với 8 anion, vì vậy đường chéo của hình lập phương

$$AC = BD = a\sqrt{3}, \text{ nên :}$$

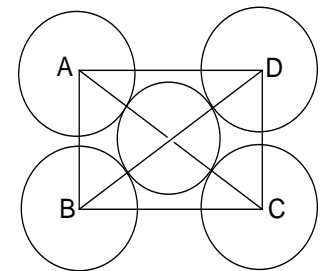
$$AC = BD = 2(r_c + r_a) = a\sqrt{3}$$

Để năng lượng cực tiểu 2 anion không tiếp xúc nhau, tức là :

$AB = a > r_c + r_a$. So sánh 2 đẳng thức này, cuối



○ : Cs^+ ; ○ : Cl^-

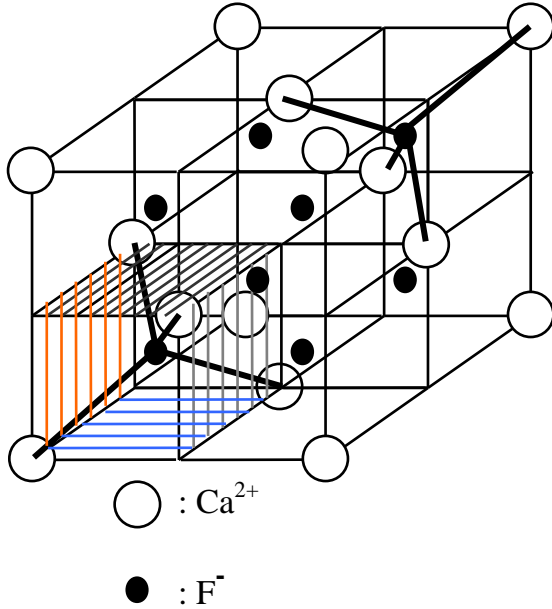


$$AB = CD = a ; AC = BD = a\sqrt{3}$$

cùng ta có $\frac{r_c}{r_a} > 0,7321$. Vậy khi hợp chất ion nào có $\frac{r_c}{r_a} > 0,7321$ thì hợp chất ion đó có kiểu mạng

lưới CsCl. Với CsCl có $\frac{r_{Cs^+}}{r_{Cl^-}} = \frac{1,69}{1,81} = 0,934$

12.5.1.3. Hợp chất AB₂



- Kiểu florit (quặng CaF₂) : Có $\frac{r_{Ca^{2+}}}{r_{F^-}} = \frac{0,99}{1,36} = 0,73$ nên số phối trí của Ca²⁺ là 8

và vì điện tích của Ca²⁺ gấp đôi F⁻ nên chỉ số phối trí của F⁻ là 4. Vì vậy kiểu mạng lưới florit được phân bố : Các ion Ca²⁺ (14 ion) nằm ở các nút của lập phương mặt tâm. Từ hình lập phương này chia thành 8 hình lập phương nhỏ bằng nhau, tại tâm của hình lập phương nhỏ này được ion F⁻ chiếm.

12.5.1.4. Bán kính ion

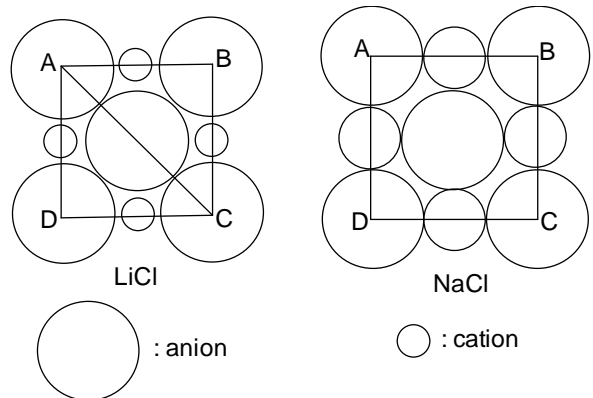
Theo cơ học lượng tử không thể xác định chính xác được vị trí của electron, nên không thể có được khoảng cách chính xác từ nhân nguyên tử đến lớp electron ngoài cùng - tức bán kính nguyên tử (hay ion), nhưng vì khoảng cách giữa 2 nguyên tử trong một phân tử xác định là

không đổi nên người ta vẫn dùng thuật ngữ bán kính nguyên tử (hay ion) - người ta xem nguyên tử (hay ion) là các quả cầu cứng nhắc.

Ta đã biết liên kết ion là lực tĩnh điện - không có tính định hướng nên không thể có từng phân tử ion riêng lẻ mà các ion được tập hợp trong mạng tinh thể. Để cho năng lượng của hệ cực tiểu thì các quả cầu (ion) ngược dấu tiếp xúc nhau còn các quả cầu cùng dấu phải tách rời nhau, nhưng thường là bán kính cation r_c nhỏ hơn bán kính anion r_a, khi r_c quá bé như Li⁺ thì quả cầu Li⁺ sẽ không thể tiếp xúc cùng lúc với 6 quả cầu anion được, nó "lọt thỏm" vào vùng không gian của 6 quả cầu anion - lúc ấy, người ta xem các quả cầu anion tiếp xúc nhau - chính nhờ trường hợp đặc biệt này ta sẽ tính được bán kính r_a - và qua đó sẽ tính được các r_c.

Nhờ một số phương pháp vật lý (nhiều xạ tia X, nhiều xạ electron, nhiều xạ neutron,...), người ta đã xác định được mạng Bravais và cạnh của ô mạng cơ sở cho từng tinh thể, thí dụ như xác định được ô mạng cơ sở của các muối halogenua của các kim loại kiềm đều thuộc về mạng lập phương mặt tâm (trừ muối của Cs⁺), đồng thời đã có được kích thước (cạnh) của hình lập phương :

Các ion	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺
Cl ⁻	5,14	5,62	6,28
Br ⁻	5,5	5,96	6,58
I ⁻	6,04	6,46	7,06



Gọi cạnh của ô mạng cơ sở AB = BC = a
⇒ AC = a√2

Đối với mạng tinh thể LiCl như đã nói ở trên

- 3 quả cầu anion X⁻ tiếp xúc với nhau theo đường chéo của hình lập phương nên : 4 r_a = AC = a√2

⇒ r_a = $\frac{a\sqrt{2}}{4}$ (r_a : bán kính anion).

Thế các giá trị a của bảng trên ta được : r_{Cl⁻} = 1,81 Å ; r_{Br⁻} = 1,94 Å ; r_{I⁻} = 2,44 Å.

Với các tinh thể NaX, KX (X : halogen) thì các ion trái dấu tiếp xúc nhau theo cạnh của hình lập phương nên: $r_{Na^+} + r_{Cl^-} = a$. Lại thế các giá trị của a ở bảng trên ta sẽ lần lượt tìm được r_{Na^+} , r_{Cl^-}

12.5.2. Liên kết hoá học trong tinh thể ion

Liên kết ion là một trường hợp giới hạn của liên kết hoá học, được tạo nên khi một nguyên tử mất hẳn electron và nguyên tử khác nhận hẳn electron này để tạo thành các ion ngược dấu nên gây ra lực tĩnh điện và đến một khoảng cách nhất định lực hút cân bằng với lực đẩy, lực đẩy do các electron của 2 ion ngược dấu. Mô hình này để giải thích các hợp chất được tạo bởi các kim loại điển hình (IA) và phi kim điển hình (VIIA) (khi có sự chênh lệch lớn về độ âm điện).

Ta cũng biết loại liên kết này không có tính định hướng nên các ion thường tạo nên tinh thể, khi tạo nên mạng tinh thể chúng giải phóng năng lượng - gọi là *năng lượng mạng tinh thể*: đó là *năng lượng giải phóng ra khi 1 mol các ion riêng lẻ tập hợp để hình thành tinh thể*. Có một số cách để tính năng lượng mạng tinh thể:

12.5.2.1. Hệ thức Born - Landé

Lấy tinh thể NaCl để minh hoạ.

Với Na^+ , Cl^- có điện tích $Z = 1$ nên thế năng của phân tử NaCl là $U = -\frac{e^2}{r}$.

Khi 1 ion (Na^+ chẳng hạn) nằm trong mạng lưới lập phương có cạnh r ($r = r_{Na^+} + r_{Cl^-}$) thì quanh 1 ion Na^+ bất kỳ gần nhất có 6 ion Cl^- với khoảng cách r gây nên lực hút (dấu -), xa hơn một ít có 12 ion Na^+ với khoảng cách là $r\sqrt{2}$ gây nên lực đẩy ($= +\frac{e^2}{r\sqrt{2}} \cdot 12$), xa hơn một ít nữa ở khoảng cách $r\sqrt{3}$ lại có 8 ion Cl^- ($= -\frac{e^2}{r\sqrt{3}} \cdot 8$), cách khoảng $r\sqrt{4}$ có 6 ion Na^+ ($= +\frac{e^2}{r\sqrt{4}} \cdot 6$), cách khoảng $r\sqrt{5}$ có 24 ion Cl^- ($= -\frac{e^2}{r\sqrt{5}} \cdot 24$),...

$$\Rightarrow \text{Tổng thế năng: } U_1 = -\frac{e^2}{r} \left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} \dots \right).$$

Đặt $A = \left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} \dots \right)$. Gọi là hằng số Madelung - đó là một chuỗi hội tụ. Với tinh thể kiểu NaCl thì $A = 1,748$; tinh thể kiểu CsCl có $A = 1,763$.

Nên: $U_1 = -A \frac{e^2}{r}$. Trong trường hợp tổng quát khi ion có điện tích Z và đối với 1 mol

$$U_1 = -\frac{NAZ^2 e^2}{r}. \quad \text{Với N : số Avogadro}$$

Tinh thể được tạo nên khi có sự cân bằng giữa lực hút U_1 này và lực đẩy U_2 do các đám mây electron của các ion - lực đẩy chỉ thể hiện trong khoảng cách rất ngắn và là: $U_2 = \frac{NB}{r^n}$.

Với B là hằng số > 0 ta sẽ xác định được ở sau

$n > 1$: hệ số Born được xác định bằng thực nghiệm phụ thuộc vào cặp ion (như LiF có $n = 5,9$; NaCl có $n = 9,1, \dots$).

$$\text{Vậy năng lượng mạng tinh thể } U = U_1 + U_2 = -\frac{NAZ^2 e^2}{r} + \frac{NB}{r^n}.$$

Để năng lượng cực tiểu thì $\frac{dU}{dr} = 0$.

$$\text{Tức là: } \frac{NAZ^2 e^2}{r^2} - \frac{NB.n}{r^{n+1}} = 0 \quad \Rightarrow \quad B = \frac{AZ^2 e^2}{n} r^{n-1}$$

$$\Rightarrow U = -\frac{NAZ^2 e^2}{r} + \frac{NAZ^2 e^2}{nr^n} r^{n-1}$$

Hay:

$$U = -\frac{NAZ^2 e^2}{r} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

12.5.2.2. Công thức Kapustinski

Công thức Born - Landé là công thức nửa lý thuyết, nửa thực nghiệm (hệ số Born n : thực nghiệm) mà lại phức tạp, nên *Kapustinski bằng kinh nghiệm* đã đưa ra công thức đơn giản hơn :

$$U = - 256,1 \frac{Z_c Z_a \Sigma v}{r_c + r_a} \text{ (Kcal/mol)}$$

Với : 256,1 : hằng số kinh nghiệm

Z_c, Z_a : lần lượt là điện tích của cation và anion

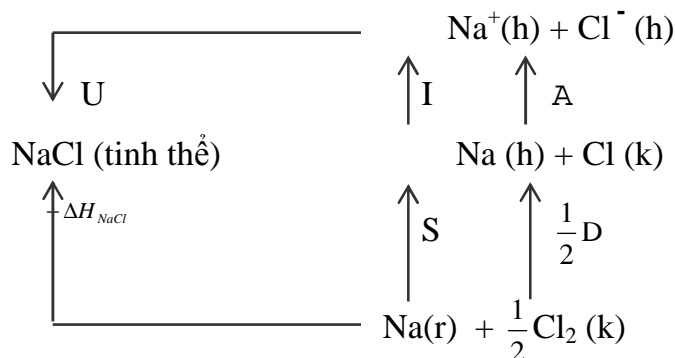
Σv : tổng số ion trong một đơn vị công thức (như trong CaF_2 thì $\Sigma v = 1 + 2 = 3$)

r_c, r_a : bán kính cation và anion.

12.5.2.3 Chu trình Born - Haber

Sự xác định trực tiếp năng lượng mạng tinh thể U bằng thực nghiệm hầu như không thể được. Born và Haber đề nghị xác định U bằng cách thiết lập một chu trình (biến đổi kín), sao cho hiệu ứng nhiệt ΔH trong từng giai đoạn có thể xác định được, từ đó nhờ nguyên lý I của nhiệt động học (sẽ nghiên cứu trong sau, trong phần lý thuyết các quá trình hóa học) ta có thể tính được U .

Thí dụ như xác định U của NaCl



Theo định luật bảo toàn năng lượng : $-\Delta H_{\text{NaCl}} = U + S + \frac{1}{2}D + I + A$

Với U : năng lượng mạng tinh thể

ΔH_{NaCl} : sinh nhiệt của NaCl (là lượng nhiệt toả ra khi tạo thành 1 mol NaCl đi từ các đơn chất ở điều kiện tiêu chuẩn)

S : nhiệt thăng hoa của Na

D : năng lượng phân li của Cl_2

I : Thế ion hoá của Na

A : ái lực điện tử của Cl

12.5.2.4. Tính chất của tinh thể ion

Trong tinh thể ion các đơn vị cấu trúc là các ion và liên kết giữa chúng là liên kết ion - là loại liên kết mạnh, nên nó có một số tính chất :

- Dễ tan trong dung môi phân cực (như nước)
- Độ sôi và độ nóng chảy cao, vì cần phải tốn nhiều năng lượng để phá vỡ mạng tinh thể, ta dễ dàng thấy rằng khi U càng lớn thì độ sôi và độ nóng chảy càng cao.
- Ở trạng thái rắn, hợp chất ion không dẫn điện vì các electron được định cư cho từng ion, không lan toả khắp tinh thể (khác với kim loại), còn khi ở trạng thái nóng chảy hoặc trong dung dịch, nó tồn tại dưới dạng ion - hạt mang điện tích lại linh động nên dẫn điện được.

12.6. Tinh thể kim loại

12.6.1. Cấu trúc của tinh thể kim loại

Một mảnh kim loại thật là tập hợp của rất nhiều tinh thể hạt được sắp xếp theo những hướng khác nhau. Trong một hạt tinh thể (tinh thể rất bé) mới có sự sắp xếp lý tưởng như trong cấu trúc tinh thể đã mô tả ở trước.

Trong cấu trúc tinh thể kim loại có các đặc tính :

- Các đơn vị cấu trúc (nút mạng) giống y như nhau
- Lực liên kết trong kim loại không định hướng
- Các nguyên tử kim loại đều có AOs hoặc AOP còn trống nên có thể phủ lên nhau càng nhiều càng tốt để cho năng lượng cực tiểu.

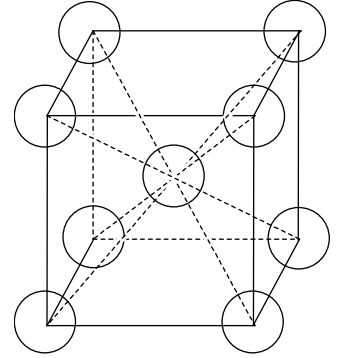
Từ các đặc tính đó, trong tinh thể kim loại thông thường các quả cầu được sắp xếp khít nhất, tức có số phối trí cao nhất : 12 hoặc 8 và ta được 3 cấu trúc thường gặp :

- Cấu trúc lập phương tâm diện
- Cấu trúc lục phương
- Cấu trúc lập phương tâm khối

Hai cấu trúc đầu có số phối trí 12, sự sắp xếp như đã mô tả trong phần 12.4.4

Còn cấu trúc lập phương tâm khối là cấu trúc mà các đơn vị cấu trúc (nguyên tử kim loại) ở các đỉnh của hình lập phương, ngoài ra còn một nguyên tử ở tâm của ô mạng nữa.

Một số kim loại chỉ có 1 cấu trúc trong 3 cấu trúc trên, tuy nhiên cũng có một số kim loại khác có thể có nhiều cấu trúc phụ thuộc vào nhiệt độ : thường là khi tăng nhiệt độ, kim loại chuyển từ cấu trúc có chỉ số phối trí cao sang số phối trí thấp hơn. Các kim loại kiềm kết tinh theo cấu trúc này.



12.6.2. Liên kết hoá học trong tinh thể kim loại

Tính dẫn điện và nhiệt rất tốt của các kim loại chứng tỏ kim loại có những MO lan cùng khắp khối kim loại, nhờ đó các electron tự do có thể di chuyển dễ dàng. Điều này cho thấy liên kết trong kim loại phải khác với một số liên kết cơ bản đã học : như liên kết ion, liên kết cộng hoá trị. Có nhiều thuyết đã được đưa ra để giải thích loại liên kết này - liên kết kim loại, như : thuyết khí electron, thuyết cộng hưởng của Pauling, thuyết vùng,...

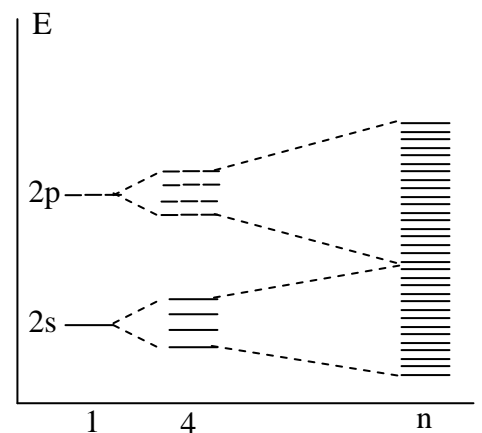
12.6.2.1. Thuyết khí electron

Do Drude và Lorentz đề xướng : kim loại là những chất dễ cho electron hoá trị để thành những ion dương, các ion dương này chìm trong đám mây electron hoá trị, đám mây electron này di chuyển tự do khắp cả khối kim loại như chất khí chiếm hết thể tích bình chứa (nên gọi là khí electron).

Thuyết Drude - Lorentz đã giải thích được một số tính chất của kim loại, nhất là tính dẫn điện và nhiệt, nhưng thuyết này có những khuyết điểm là cho rằng tất cả các electron hoá trị đều là electron tự do - mâu thuẫn với thực nghiệm (như định luật Dulong - Petit : nhiệt dung mol của các kim loại ít thay đổi, nằm trong khoảng từ 20 - 29 J.mol⁻¹) là chỉ một phần nhỏ các electron hoá trị di chuyển tự do.

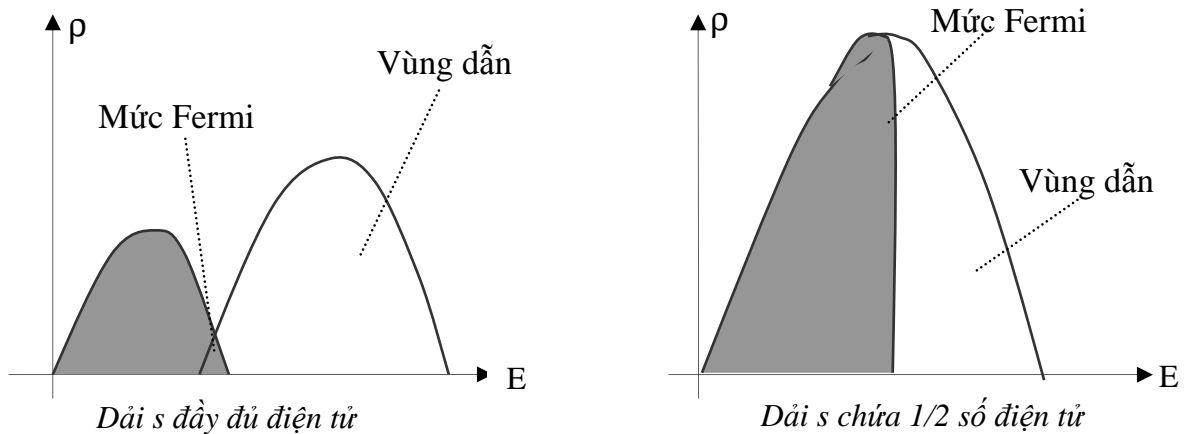
12.6.2.2. Thuyết vùng

Để giải thích liên kết trong kim loại, hiện nay người ta dùng thuyết vùng. Trên cơ sở của thuyết MO : Năng lượng của các AO trong nguyên tử cô lập khác hẳn năng lượng khi nguyên tử ấy nằm trong tinh thể. Khi các nguyên tử kim loại ở xa nhau, các AO giống nhau (như AO hoá trị chẳng hạn) của các nguyên tử có cùng một mức năng lượng như nhau. Khi các nguyên tử tiến lại gần nhau, sẽ có sự phủ giữa các AO để tạo ra các MO có năng lượng khác hơn năng lượng của các AO ban đầu. Hai AO của 2 nguyên tử tổ hợp với nhau để cho 2 MO : 1 MO liên kết có năng lượng thấp và 1 MO* có năng lượng cao...



Trong khối kim loại có n nguyên tử kim loại (n rất lớn) vì vậy n AO có cùng kiểu đối xứng (và là AO hoá trị) sẽ tổ hợp cho n MO có năng lượng chênh lệch rất ít, n mức năng lượng này hợp thành một dải (vùng) - gọi là dải (vùng) năng lượng. Các AO 1s cho dải 1s, AO 2p cho dải 2p,... Các dải năng lượng có bề rộng khác nhau, khi các AO càng phủ lên nhau nhiều bề rộng của dải càng lớn. Dải ở bên trong hẹp hơn dải ở bên ngoài, nhất là dải hoá trị có bề rộng lớn nhất. Do sự nở rộng của dải, làm cho các dải ở bên ngoài có thể phủ lên nhau, như với Be có dải 2p phủ một ít lên dải 2s, còn với Mg dải 3p phủ lên dải 3s nhiều hơn (so với Be).

Trong một tinh thể có nhiều dải năng lượng, các electron điền vào các dải năng lượng theo đúng nguyên lý ngoại trừ Pauli, nguyên lý vững bền và qui tắc Hund. Các electron có thể di chuyển dễ dàng trong cùng 1 dải. *Giữa dải năng lượng có chứa electron này với dải năng lượng có chứa electron khác là vùng trống không chứa electron gọi là dải (vùng) cấm.* Có vùng cấm rộng phải cần rất nhiều năng lượng, electron mới băng qua được (nếu dải năng lượng trên còn trống) - trường hợp này tương ứng với các phi kim. Có vùng cấm hẹp, đòi hỏi năng lượng ít để điện tử có thể băng qua - tương ứng với các chất bán dẫn. Chỉ có vùng hoá trị thì các electron mới có điều kiện để nhảy lên dải trên. *Mức năng lượng cao nhất của các electron trong dải hoá trị gọi là mức Fermi. Vùng không chứa electron có năng lượng thấp nhất (nằm ngay trên mức Fermi) là vùng dẫn điện*



12.6.2.3. Giải thích tính dẫn điện của kim loại

Từ cấu trúc tinh thể kim loại và thuyết vùng có thể giải thích một số tính chất như : tỉ khối, độ nóng chảy, tính cơ học (dai, biến dạng). Trong phạm vi chương trình ta chỉ đề cập đến tính dẫn điện của kim loại và tính không dẫn điện của các chất cách điện.

Một electron chỉ có thể di chuyển dễ dàng từ nguyên tử này sang nguyên tử khác khi điện tử đó có đủ năng lượng để vượt qua sức hút của nhân - các electron đó nằm trong dải dẫn điện. Từ trên ta đã biết dải dẫn điện là dải kế tiếp dải chứa electron hoá trị, nó sát cận mức Fermi. Nếu giữa dải dẫn điện và dải hoá trị không có vùng cấm và mức Fermi càng cao thì kim loại dẫn điện càng tốt.

Để rõ hơn ta xét các trường hợp :

- Kim loại có dải hoá trị chưa đầy đủ điện tử

Đó là những kim loại có số lẻ electron ở lớp ngoài cùng (IA, IB, IIIA,...). Dải hoá trị khi ấy chưa đầy đủ electron, các electron chỉ điền vào các mức năng lượng thấp của dải hoá trị. Dải dẫn điện lúc ấy nằm trong dải hoá trị và gồm những mức năng lượng còn lại của dải hoá trị, nên mật độ ở mức Fermi rất cao nên chỉ cần một năng lượng rất nhỏ (khoảng 10^{-10} eV) là các electron có năng lượng cao nhất (gần mức Fermi) sẽ dễ dàng nhảy qua dải dẫn điện. Vì vậy các kim loại thuộc nhóm này dẫn điện rất tốt (như Cu, Ag, Al, Au,...) (xem hình trên)

- Kim loại có dải hoá trị chứa đầy electron

Đó là các kim loại có số chẵn electron ở lớp ngoài cùng (IIA, IIB). Dải hoá trị ns đã đầy đủ electron, dải dẫn điện là dải np (xem hình trên). Trong trường hợp này sở dĩ kim loại dẫn điện là do sự nối rộng của các dải - phần dưới dải np phủ lên dải ns, mức Fermi là giao của dải np và ns nên mật độ electron ρ ở mức Fermi bé hơn trong trường hợp trước, nên các kim loại nhóm này dẫn điện kém hơn nhóm trước.

- Kim loại chuyển tiếp

Ta xét các kim loại thuộc nhóm 3d (Fe, Co, Ni). Dải dẫn điện là một phần của dải 4s. Dải 4s này rất rộng bao trùm lên dải 3d (dải 3d chưa đầy đủ điện tử). Do vậy khi nhận năng lượng một số electron ở dải 4s sẽ di chuyển vào các mức năng lượng trống của dải 3d - làm cho số electron tự do giảm, nên các kim loại chuyển tiếp có tính dẫn điện kém hơn các kim loại khác.

- Phi kim

Các phi kim có tính dẫn điện rất kém, vì vùng cấm có năng lượng lớn (trong kim cương, vùng cấm ≈ 7 eV). Như vậy phải cần rất nhiều năng lượng, các electron mới có đủ năng lượng để nhảy sang dải dẫn điện.

Trong trường hợp cacbon trong kim cương, tại sao dải 2p mới chứa một nửa số electron ($2p^2$), cacbon trong kim cương lại dẫn điện rất kém? Người ta cho rằng, đối với cacbon trong kim cương có sự tổ hợp giữa AO 2s và 3 AO 2p cho ra 2 dải: dải chứa 4n electron (n là số nguyên tử C trong tinh thể kim cương) là dải dưới - dải hoá trị, còn dải kia là dải dẫn điện - nằm trên, không chứa electron, khoảng cách giữa 2 dải - vùng cấm - có năng lượng lớn nên các electron khó vượt qua.

- Chất bán dẫn

Đây là trường hợp trung gian về tính dẫn điện. Các chất này có tính dẫn điện tốt hơn phi kim, nhưng lại kém hơn các kim loại, đó là các đơn chất như Si, Ge,...

Với loại này thì vùng cấm nhỏ hơn vùng cấm của phi kim, nên chỉ cần một năng lượng tương đối thì điện tử có thể từ dải hoá trị băng qua vùng cấm và đến dải dẫn.

Người ta nhận thấy, đối với chất bán dẫn, nếu thêm vào một ít chất lạ có số electron hoá trị khác với chất bán dẫn đó thì tính dẫn điện tăng lên rất nhiều.

12.7. Tinh thể nguyên tử

Trong loại tinh thể này các nút của mạng lưới được chiếm bởi các nguyên tử, liên kết giữa các nguyên tử là liên kết cộng hoá trị nên tinh thể nguyên tử còn gọi là tinh thể cộng hoá trị. Phụ thuộc vào dạng tập hợp, người ta phân biệt 3 kiểu tinh thể nguyên tử: Cấu trúc 3 chiều mà đại diện là kim cương, cấu trúc lớp như than chì và cấu trúc sợi.

12.7.1 Tinh thể kim cương

Mỗi C đều lai hoá sp^3 và liên kết với 4 nguyên tử C khác gần nhất ở 4 đỉnh của hình tứ diện đều, nên số phối trí bằng 4.

Ô mạng cơ sở là mạng lưới lập phương tâm diện và các ô mạng lồng vào nhau với vectơ tịnh tiến

$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ nghĩa là ngoài các nguyên tử C ở 8 đỉnh,

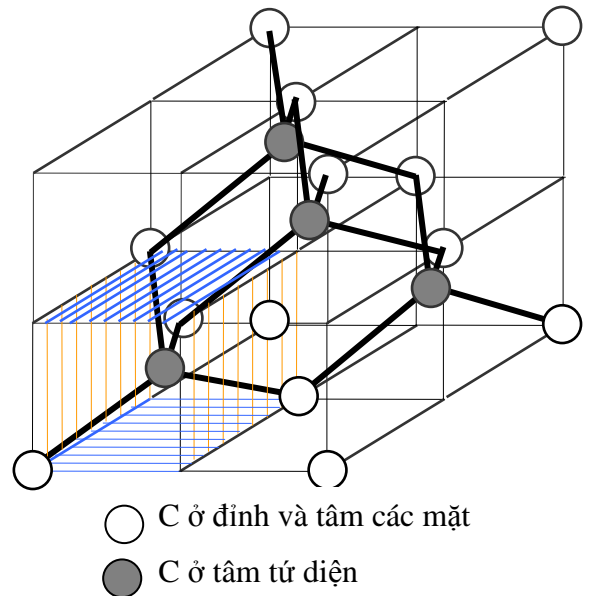
6 ở tâm mặt, còn có 4 nguyên tử C thuộc hẳn vào mạng lập phương ở các hốc tứ diện (chia hình lập phương đó thành 8 hình lập phương nhỏ bằng nhau và cứ hai hình lập phương nhỏ có 1 hình chứa C ở tâm hình đó).

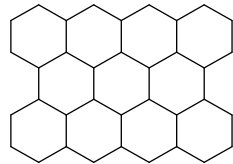
12.7.2. Tinh thể than chì

Một dạng thù hình khác của C là graphite, nó có cấu trúc lớp, tức trong cùng một lớp có liên kết chặt chẽ bởi liên kết cộng hoá trị, mỗi C lai hoá sp^2 , 6 nguyên tử C tạo thành một lục giác đều (mỗi cạnh $1,42 \text{ \AA}$). Lớp này cách lớp khác với khoảng cách lớn

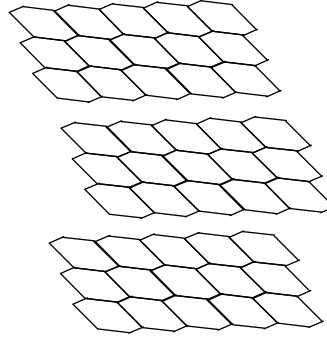
đến $3,35 \text{ \AA}$ (gần 2 lần rưỡi khoảng cách giữa 2 C trong cùng một lớp). Lực liên kết giữa 2 lớp là lực Van der Waals. Trên mỗi C còn 1 điện tử tự do nằm trong AO không lai hoá ($2p_z$ chẳng hạn), thẳng góc với mặt phẳng lục giác - các electron này không định cư, có thể giải toả khắp tinh thể. Vì vậy than chì dẫn điện được trong khi kim cương thì không.

Từ cấu trúc của kim cương và than chì, ở kim cương chỉ có liên kết cộng hoá trị là loại liên kết mạnh, nên tinh thể kim cương có độ cứng cao, tỉ khối lớn, điểm nóng chảy cao. Trong khi than chì có cấu trúc lớp nên lớp này dễ trượt lên lớp khác nên graphite mềm, tỉ khối bé hơn kim cương, dễ cháy, dẫn điện tốt...





Tinh thể than chì
(trong một lớp)



Tinh thể than chì
(các lớp xếp lên nhau)

12.8. Tinh thể phân tử

Các nút mạng được chiếm bởi các phân tử hay nguyên tử khí hiếm. Lực liên kết trong tinh thể là lực Van der Waals nên là liên kết yếu, do vậy năng lượng mạng tinh thể bé, làm cho nhiệt nóng chảy hay thăng hoa của các tinh thể phân tử thường thấp. Vì liên kết trong tinh thể là lực Van der Waals nên các electron vẫn chỉ thuộc về phân tử - không giải tỏa trên mạng tinh thể vì vậy tinh thể phân tử không dẫn điện.

Về cấu trúc tinh thể thì với các khí hiếm đều kết tinh dưới dạng các quả cầu xếp khít nhất, tức là theo hệ lục phương hay lập phương tâm mặt - đều có số phối trí bằng 12.

Còn các phân tử khác có phân tử kết tinh theo hệ tứ phương, có phân tử kết tinh theo hệ trực thoi, có phân tử kết tinh theo hệ lập phương ...

12.9. Chất rắn vô định hình và tinh thể lỏng

12.9.1. Chất rắn vô định hình

Như tên gọi của nó - vô định hình - chất rắn không có hình dạng xác định, hình dạng của chúng phụ thuộc vào cách chế tạo. Chất rắn vô định hình có một số đặc điểm :

- Có tính đẳng hướng như chất lỏng (khác với tinh thể)
- Không có nhiệt độ nóng chảy xác định. Khi đun nóng chảy, chất rắn vô định hình dần dần nhão ra và sau cùng trở nên hoàn toàn lỏng (khác hẳn với tinh thể : có độ nóng chảy xác định), có một số chất rắn vô định hình chảy được như chất lỏng khi tác dụng lâu một lực tương đối nhỏ (như nhựa)

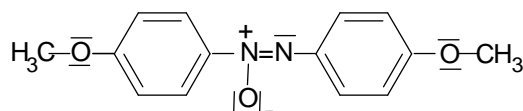
Sự khác nhau giữa chất vô định hình và chất rắn tinh thể do cấu trúc trong chất. Như ta đã biết đối với tinh thể có một trật tự xa, nghĩa là có sự phân bố đều đặn các đơn vị cấu trúc có trật tự trong phạm vi lớn của tinh thể. Còn trong chất rắn vô định hình - có trật tự gần - là sự sắp xếp các đơn vị cấu trúc có trật tự trong phạm vi rất nhỏ. Trong một số chất vô định hình, trật tự gần nhiều lúc cũng bị vi phạm

Thủy tinh silicat (là hỗn hợp nhiều silicat) là đặc trưng của chất vô định hình nên người ta còn gọi trạng thái vô định hình là trạng thái thủy tinh

Có một số chất có thể tồn tại ở cả 2 dạng : tinh thể và vô định hình, như SiO_2 có thể tồn tại dưới dạng tinh thể thạch anh, cũng có thể ở dưới dạng vô định hình (trong đá lửa), người ta nhận thấy chất ở trạng thái tinh thể luôn bền hơn ở trạng thái vô định hình.

12.9.2. Tinh thể lỏng

Có một số chất hữu cơ ở trạng thái tinh thể khi nóng chảy nó qua một trạng thái trung gian : ở thể lỏng đục có tính dị hướng, khi đun nóng tiếp nó trở thành chất lỏng đẳng hướng, những chất khi ở trạng thái trung gian đó gọi là tinh thể lỏng. Để có thể trở thành tinh thể lỏng thì các chất phải có dạng rất dài và phải có momen lưỡng cực vĩnh cửu (hay momen cảm ứng). Sở dĩ như vậy vì các phân tử dài này song song với nhau nên khi một số phân tử quay sẽ bị cản trở bởi các phân tử khác. Ví dụ như phân tử :

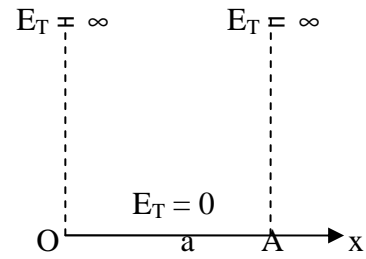


PHỤ LỤC 1

Bài toán hạt chuyển động tự do trong hộp thế một chiều

Đây là vi hạt, do vậy để giải quyết bài toán này cũng phải dựa trên tiên đề về hàm sóng - cụ thể trên phương trình sóng Schrodinger. Tức là chúng ta cần xác định :

- Hàm sóng ψ của hạt theo phương x
- Tìm hiểu mật độ xác suất tìm thấy hạt trong khoảng OA đó.
- Mức năng lượng của hạt ứng với một số trạng thái của hạt.



Với $E_T = 0$, phương trình sóng Schrodinger sẽ là : $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E \psi = 0$.

Đặt $\frac{8\pi^2 m E}{h^2} = k^2$. Lúc ấy phương trình sóng Schrodinger trở thành : $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + k^2 \psi = 0$. Đây là phương trình vi phân cấp hai và các nghiệm của nó là : $\psi_1 = a \cos kx$ và $\psi_2 = b \sin kx$.

Theo nguyên lý chồng chất thì nghiệm của nó sẽ là : $\psi = A \cos kx + B \sin kx$. (1)

Với A, B là hằng số tham gia vào hàm số. Bây giờ ta xác định A và B để tìm ψ .

Theo giả thiết : khi $x = 0$ thì $\psi(0) = 0$ và khi $x = a$ thì $\psi(a) = 0$. (Vì theo giả thiết : ngoài đoạn OA không có hạt tức ở ngoài $x = 0$ và ngoài $x = a$ thì xác suất của hạt bằng không. Vì $|\psi|^2 = 0$ nên $\psi = 0$).

* Khi $x = 0$ thì $\psi(0) = 0$. Nên : $A \cos 0 + B \sin 0 = 0$. Do $\cos 0 = 1$, nên $A = 0$. Lúc ấy (1) trở thành : $\psi = B \sin kx$ (2)

* Khi $x = a$ thì $\psi(a) = 0$, nên $B \sin ka = 0$, tức là $ka = n\pi$ với $n \in \mathbb{N}^*$ (n phải $\neq 0$ vì khi $n = 0$ thì ψ luôn luôn bằng 0, tức là $|\psi|^2 = 0$, vậy trong hộp không có hạt : vô lý) $\Rightarrow k = \frac{n\pi}{a}$.

Lúc ấy phương trình (2) trở thành : $\psi = B \sin \frac{n\pi}{a} x$ (3).

Áp dụng điều kiện chuẩn hoá : $\int_0^a |\psi|^2 dx = 1$

$$\Rightarrow \int_0^a B^2 \sin^2 \frac{n\pi}{a} x dx = 1 \Leftrightarrow B^2 \int_0^a \left(\frac{1 - \cos \frac{2n\pi}{a} x}{2} \right) dx = 1 \text{ hay } \frac{B^2}{2} \int_0^a (1 - \cos \frac{2n\pi}{a} x) dx = 1$$

$$\Rightarrow \frac{B^2}{2} \left(x - \frac{a}{2n\pi} \sin \frac{2n\pi}{a} x \right) \Big|_0^a = 1 \Rightarrow \frac{B^2}{2} (x)_0^a = 1 \Rightarrow B = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

Vậy hàm sóng ψ của hạt theo phương x là : $\psi_{(x)} = \sqrt{\frac{2}{a}} \cdot \sin \frac{n\pi}{a} x$ (4). Với $n \in \mathbb{N}^*$.

Từ trên : $\frac{8\pi^2 m E}{h^2} = k^2$ Và cũng đã chứng minh $k = \frac{n\pi}{a}$. Vậy : $E = \frac{n^2 \pi^2}{a^2} \cdot \frac{h^2}{8\pi^2 m}$.

Tức là mức năng lượng của hạt ứng với trạng thái n là : $E_n = \frac{h^2}{8ma^2} \cdot n^2$ (5).

Mật độ xác suất tìm thấy hạt trong khoảng OA đó là

$$|\psi_{(x)}|^2 = \frac{2}{a} \sin^2 \frac{n\pi}{a} x. \text{ Hay : } |\psi_{(x)}|^2 = \frac{2}{a} (1 - \cos \frac{2n\pi}{a} x) \quad (6)$$

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Hoàng Nhâm. Hóa học vô cơ, tập 1. NXB Giáo dục 1994.
2. Đặng Trần Phách. Hóa cơ sở, tập 1. NXB Giáo dục 1990
3. Nguyễn Đình Soa. Hóa đại cương, tập 1. Trường ĐH Bách Khoa TP HCM, 1989.
4. Chu Phạm Ngọc Sơn. Cơ sở lý thuyết HĐC, phần 1. ĐHKH Tự nhiên TP HCM
5. Đào Đình Thúc. Cấu tạo nguyên tử và liên kết hóa học, tập 1, 2. NXB Đại học và trung học chuyên nghiệp, Hà Nội 1980.
6. Đào Đình Thúc. Cấu tạo nguyên tử và liên kết hóa học, NXB Giáo dục 1997
7. F. Cotton - Wilkinson. Cơ sở hóa học vô cơ, phần 1. NXB Đại học và trung học chuyên nghiệp, Hà Nội 1984. (Người dịch Lê Mậu Quyền - Lê Chí Kiên)
8. René Didier. Hóa đại cương, tập ba. NXB Giáo Dục 1997. (Người dịch Nguyễn Đình Bảng - Vũ Đăng Độ - Lê Chí Kiên - Trần Ngọc Mai - Phan Văn Tùng)
9. N. X. Acmetop. Hóa vô cơ, phần I. NXB Đại học và trung học chuyên nghiệp HN 1976. (Người dịch : Tập thể cán bộ giảng dạy bộ môn Hóa vô cơ Khoa Hóa, trường Đại học Tổng hợp HN)
10. N. I. Kariakin, K.N. Buxtrov, P. X. Kireev. Sách tra cứu tóm tắt về vật lý. NXB Khoa học và kỹ thuật Hà Nội 1978. (Người dịch Đặng Quang Khang)
11. L. Nicolaiev. Chimie Moderne. Editions Mir Moscou 1981
12. Glinka. General Chemistry, vol 1. Mir Publishers Moscow 1981