



Hóa đại cương



Lời nói đầu

Sau một số năm dạy môn hóa đại cương, tôi có soạn phần giáo khoa của môn học này. Hiện nay các trường đại học ở Việt Nam đang chuyển sang hệ tín chỉ, thời lượng lên lớp bị bớt đi, thời gian dành để sinh viên tự học nhiều hơn. Tôi nghĩ giáo trình hóa đại cương này giúp các bạn sinh viên tự học dễ dàng hơn. Các kiến thức trong phần bài soạn này không phải của riêng người soạn mà tôi chỉ nhiệm vụ thu thập của nhiều Thầy, Cô, thế hệ đi trước, các sách vở đã xuất bản và các tài liệu rất phong phú trên mạng. Về phần sách tiếng Việt tôi tham khảo chủ yếu sách Hóa Đại Cương của Thầy Chu Phạm Ngọc Sơn, Thầy Nguyễn Hữu Tính, Thầy Nguyễn Huy Ngọc, xuất bản đã rất lâu (mà cái bìa đã mất, nên có thể họ, chữ lót của các Thầy có thể tôi nhớ sai, xin quý Thầy bỏ qua). Tôi chi tiết hóa, cụ thể hóa, chứng minh những vấn đề có thể chứng minh được, giải thích rõ hơn để các bạn sinh viên dễ đọc và hiểu được kết quả có được và cập nhật các thông tin mới. Phần hình ảnh và nhiều kiến thức tôi tham khảo trên mạng. Vì không liên hệ được trực tiếp các tác giả, xin quý vị thứ lỗi. Tôi nghĩ kiến thức cần được phổ biến để người đi sau tham khảo và bổ sung chỉnh sửa, điều này là có lợi ích cho cộng đồng hơn.

Có gì sai sót, chưa chính xác, xin độc giả góp ý sửa đổi để giáo trình được cập nhật và chính xác hơn.

Trân trọng.

Chương 1

CẤU TẠO NGUYÊN TỬ

I. Các cấu tử chính của nguyên tử

Quan niệm về vật chất đã có từ thời cổ Hy Lạp, cách đây khoảng 2 500 năm. Empedocles (492 – 400 trước công nguyên) kết hợp ý kiến của các triết gia trước đó, ông cho rằng mọi vật chất đều được tạo thành từ bốn nguyên tố là lửa, không khí, nước và đất và hai lực tương tác là ái lực (lực hút) và xung lực (lực đẩy). Aristote (Aristotle, 384-322 trước công nguyên) dẫn đầu trường phái cho rằng vật chất có tính liên tục. Còn Leucippe (Leucippus, Leucippos) và Democrite (Democristus, Democristos, là học trò của Leucippe) (sinh thời hai ông này trong khoảng 460-362 trước công nguyên) thì dẫn đầu trường phái cho rằng vật chất có tính chất bất liên tục, nó được tạo bởi những đơn vị vô cùng nhỏ, không thể chia cắt được, gọi là nguyên tử (atomos, tiếng Hy Lạp có nghĩa là không chia cắt được).

Tuy nhiên vì chưa có thực nghiệm rõ ràng nên chưa có học thuyết nào được chấp nhận hẳn. Năm 1797, Joseph Louis Proust (1754 – 1826, nhà hóa học người Pháp) với Định luật Tỷ lệ Xác định (The Law of Definite Proportions) hay còn gọi là Định luật Thành phần Không đổi (The Law of Constant Composition). Nội dung của định luật này là một hợp chất dù được điều chế bằng nào thì cũng có tỉ lệ khối lượng nguyên tử các nguyên tố trong chất đó không đổi. Năm 1808, John Dalton (1766 – 1844, Anh) đưa ra Thuyết Nguyên tử (Dalton's Atomic Theory) với các ý chính như sau:

- Vật chất được tạo bởi các hạt, không chia cắt được, gọi là nguyên tử (atom).
- Mỗi nguyên tố hóa học (chemical element) gồm loại nguyên tử đặc trưng của nguyên tố đó. Như vậy có bao nhiêu loại nguyên tử thì có bấy nhiêu nguyên tố. Những nguyên tử của cùng một nguyên tố thì hoàn toàn giống nhau.
- Các nguyên tử không thay đổi.

- Khi các nguyên tố kết hợp để tạo hợp chất hóa học (chemical compound) thì phần nhỏ nhất của hợp chất là một nhóm gồm các nguyên tử của các nguyên tố với số nguyên tử không đổi. (Mà sau này, phần nhỏ nhất này được gọi là phân tử, molecule).
- Trong phản ứng hóa học, các nguyên tử không được tạo ra hay bị phá hủy, chúng chỉ được sắp xếp lại mà thôi.

Có tài liệu cho rằng thuyết nguyên tử do William Higgins (1763 – 1825, nhà hóa học người Ireland) đưa ra trước Dalton.

Năm 1808, Thomas Thomson (1773 – 1852, người Scotland) và William Hyde Wollaston (1766 – 1866, người Anh) đã đưa ra Định luật Tỷ lệ bội (The Law of Multiple Proportions). Định luật này cho rằng tỷ lệ số nguyên tử giữa hai nguyên tố trong các hợp chất khác nhau tỷ lệ với nhau bằng các số nguyên đơn giản. Thí dụ giữa hai nguyên tố N và O có các hợp chất là N_2O , NO, N_2O_3 , NO_2 , N_2O_5 thì có tỷ lệ số nguyên tử giữa hai nguyên tố N và O lần lượt là 2 : 1; 1 : 1; 2 : 3; 1 : 2; 2 : 5.

Amedeo Avogadro (1776 – 1856, người Ý), năm 1811, cho rằng trong cùng điều kiện về nhiệt độ và áp suất thì các thể tích khí bằng nhau đều chứa số phân tử khí bằng nhau.

Các thực nghiệm này dựa vào thuyết nguyên tử có thể giải thích được. Như vậy quan niệm về vật chất khá rõ ràng: Vật chất có tính bất liên tục và được cấu tạo bởi sự kết hợp của những đơn vị vô cùng nhỏ, gọi là nguyên tử.

Cho đến giữa thế kỷ XIX, người ta vẫn nghĩ rằng nguyên tử là phần nhỏ nhất cấu tạo nên vật chất. Tuy nhiên một số đông hiện tượng được khám phá như sự điện ly (Faraday, 1833), hiệu ứng quang điện, và nhất là sự phóng xạ (Becquerel, 1896),... chứng tỏ nguyên tử không phải là cấu tử nhỏ nhất, mà nó có cơ cấu phức tạp, gồm các cấu tử khác nhỏ hơn tạo nên.

Khi phóng điện qua khí loãng, Johann Wilhem Hittorf (vật lý gia, người Đức, 1824-1914) đã phát hiện các tia mang năng lượng phát ra từ cực âm. William Crookes (1832-1919, nhà vật lý và hóa học, người Anh) và Eugene Goldstein (1850- 1930, nhà vật lý, người Đức) xác định đó là những dòng hạt mang điện tích âm và Goldstein đã đặt tên dòng hạt này là tia âm cực (Cathode rays, 1886). Năm 1891, George Johnstone Stoney (1826-1911, nhà vật lý người Ái Nhĩ Lan, Ireland) đặt tên cho đơn vị điện tích âm này là electron (điện tử). Năm 1897, Joseph John Thomson (1856-1940, nhà vật lý người Anh) đã đo được tỉ số giữa khối lượng và điện tích của hạt tạo thành tia âm cực và đó là electron mà Stoney đã đặt tên trước đó. Năm 1910, Robert Andrews Millikan (1868-1953, nhà vật lý, người Mỹ) đã làm thí nghiệm giọt dầu và đã xác định được điện tích cũng như khối lượng của điện tử. Như vậy coi như đến năm 1910, người ta đã xác định trong nguyên tử có chứa điện tử và đã biết được khối lượng cũng như điện tích của cấu tử này.

Từ 1906 đến 1911, Ernest Rutherford (người Anh gốc New Zealand, 1871 - 1937) đã thực hiện các thí nghiệm và phát hiện ra nhân nguyên tử. Năm 1919, cũng Rutherford, đã tách được proton (nhân của nguyên tử đồng vị hydrogen 1_1H). Đến năm 1932, Chadwick (người Anh) đã khám phá ra hạt neutron (trung hòa từ).

Hiện nay, người ta biết rằng nguyên tử gồm có các điện tử (electron) có khối lượng không đáng kể so với khối lượng của cả nguyên tử. Điện tử mang điện tích âm di chuyển quanh một nhân. Nhân nguyên tử có khối lượng hầu như bằng khối lượng của nguyên tử. Nhân

có kích thước rất nhỏ so với kích thước của cả nguyên tử. Đường kính nguyên tử khoảng 10^{-10} m (1 \AA), còn đường kính của nhân nguyên tử khoảng 10^{-14} m (10^{-4} \AA). Đường kính nhân nguyên tử nhỏ hơn đường kính nguyên tử khoảng 10 000 lần. Trong nhân có hai cấu tử chính là proton và neutron.

Proton có khối lượng lớn hơn điện tử khoảng 1836 lần, proton mang điện tích dương, có trị số tuyệt đối bằng điện tích của điện tử. Neutron (trung hòa tử) có khối lượng xấp xỉ so với proton (hơi lớn hơn so với proton). Neutron có khối lượng nhiều gấp 1839 khối lượng điện tử. Neutron không mang điện tích. Ngoài ra trong nhân nguyên tử còn có rất nhiều các cấu tử khác, như neutrino, positron, pion, muon, gluon, lepton... nhưng các cấu tử này không bền.

Sau đây là khối lượng và điện tích của các cấu tử chính bên của nguyên tử:

Cấu tử chính	Khối lượng		Điện tích	
	gam	đvC (u, amu)	Coulomb	đvtdCGS
Electron (Điện tử, e)	$9,109390 \cdot 10^{-28}$	$5,485799 \cdot 10^{-4}$	$-1,6021773 \cdot 10^{-19}$	$-4,8 \cdot 10^{-10}$
Proton (p)	$1,672623 \cdot 10^{-24}$	1,007276	$+1,6021773 \cdot 10^{-19}$	$+4,8 \cdot 10^{-10}$
Neutron (Trung hòa tử, n)	$1,674954 \cdot 10^{-24}$	1,00866490	0	0

đvC: đơn vị carbon (đơn vị khối lượng nguyên tử)

u (universal atomic mass unit): đơn vị khối lượng nguyên tử chung (quốc tế)

amu (atomic mass unit): đơn vị khối lượng nguyên tử

đvtdCGS: đơn vị tính điện CGS (chiều dài: cm; khối lượng: gam; thời gian: giây, second)

$1 \text{ đvC} = 1 \text{ u} = 1 \text{ amu} = 1 \text{ đơn vị khối lượng nguyên tử} = \frac{1}{12}$ khối lượng của một nguyên

tử đồng vị $^{12}_6\text{C} = \frac{1}{6,022 \cdot 10^{23}} \text{ gam}$

II. Cách biểu thị nguyên tử. Nguyên tử đồng vị

II.1. Cách biểu thị nguyên tử

Để biết được các cấu tử chính, bên, có trong một nguyên tử, người ta dùng ký hiệu sau đây để biểu thị nguyên tử:



X: Ký hiệu nguyên tử của nguyên tố hóa học (như Na, H, Fe, Cl)

Z: số thứ tự nguyên tử (atomic number), bậc số nguyên tử, số hiệu nguyên tử, số điện tích hạt nhân. Có Z proton trong nhân nguyên tử. Có Z điện tử ở ngoài nhân (nếu không là một ion). Nguyên tố X ở ô thứ Z trong bảng phân loại tuần hoàn.

A: Số khối (Số khối lượng, mass number), có A proton và neutron trong nhân nguyên tử. Có (A - Z) neutron trong nhân.

Do hiện nay người ta sắp xếp các nguyên tố hóa học theo thứ tự tăng dần của Z, vì thế Z được gọi là số thứ tự nguyên tử hay bậc số nguyên tử. Các nguyên tử của cùng một nguyên tố thì có cùng số thứ tự nguyên tử Z, căn cứ vào Z ta biết đó là nguyên tử của nguyên tố nào, nên Z còn được gọi là số hiệu (số nhân hiệu, đặc hiệu). Điện tích của

một proton là điện tích nhỏ nhất được biết hiện nay, nên Z còn được gọi là điện tích hạt nhân.

Do khối lượng của electron ở ngoài nhân và có khối lượng không đáng kể so với khối lượng của proton, neutron trong nhân nguyên tử, nên khối lượng nguyên tử coi như bằng khối lượng của nguyên tử. Do đó nguyên tử chứa càng nhiều proton, neutron thì khối lượng nguyên tử càng lớn. Vì thế tổng số số proton và neutron (A) được gọi là số khối của nguyên tử. Nguyên tử nào có số khối A càng lớn thì nguyên tử đó càng nặng.

Thí dụ: Nguyên tử carbon có 6 proton và 6 neutron trong nhân được biểu thị như sau:



Natri (Natrium, Na) được biểu thị: ${}_{11}^{23}\text{Na}$ cho thấy Na ở ô thứ 11 trong bảng phân loại tuần hoàn, Na có 11 proton, 11 electron, $A - p = 23 - 11 = 12$ neutron. Nguyên tử Na này coi như có khối lượng nguyên tử bằng 23 đvC (hay 23 u).

Với biểu thị: ${}_{17}^{35}\text{Cl}$ cho biết nguyên tố clor ở ô thứ 17 trong bảng phân loại tuần hoàn, nguyên tử clor có 17 proton trong nhân, có 17 điện tử ngoài nhân. Nguyên tử clor này có $35 - 17 = 18$ neutron trong nhân. Nguyên tử này coi như có khối lượng nguyên tử là 35 đơn vị carbon (35 đơn vị khối lượng nguyên tử, 35 u)

Chú ý:

- Số điện tử chỉ bằng số proton (Z) khi là nguyên tử. Còn với một ion dương (cation) thì do nguyên tử đã mất điện tử nên số điện tử của ion dương bằng số proton trừ bớt số điện tử đã mất để tạo ion dương. Với ion âm (anion) do nguyên tử đã nhận thêm điện tử nên số điện tử của ion âm bằng số proton cộng thêm số điện tử để tạo ion âm. Một điện tử mất sẽ tạo một ion dương mang một điện tích dương, 2 điện tử mất tạo ion dương mang 2 điện tích dương,...; Một điện tử nhận vào sẽ tạo ion âm mang một điện tích âm, 2 điện tử nhận vào sẽ tạo ion âm mang 2 điện tích âm,...
- Do khối lượng của điện tử rất nhỏ so với khối lượng của proton và neutron nên có thể coi khối lượng của ion cũng bằng khối lượng của các nguyên tử tạo nên ion (khối lượng của các điện tử mất đi hoặc nhận vào, để tạo ion, không đáng kể so với khối lượng nguyên tử, nên có thể bỏ qua).

Thí dụ: ${}_{11}^{23}\text{Na}$: 11 proton; 11 electron; 23 đvC (23 u)

${}_{11}^{23}\text{Na}^{+}$: 11 proton; 10 electron; 23 đvC (23 u)

${}_{17}^{35}\text{Cl}$: 17 proton; 17 electron; 35 đvC

${}_{17}^{35}\text{Cl}^{-}$: 17 proton; 18 electron; 35 đvC

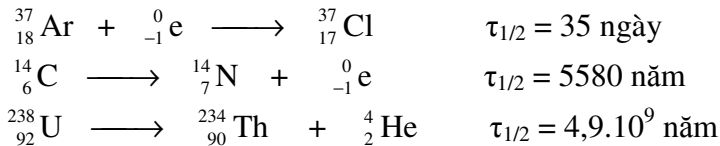
${}_{26}^{56}\text{Fe}$: 26 proton; 26 electron; 56 đvC

${}_{26}^{56}\text{Fe}^{3+}$: 26 proton; 23 electron; 56 đvC

${}_{8}^{16}\text{O}$: 8 proton; 8 electron; 16 đvC

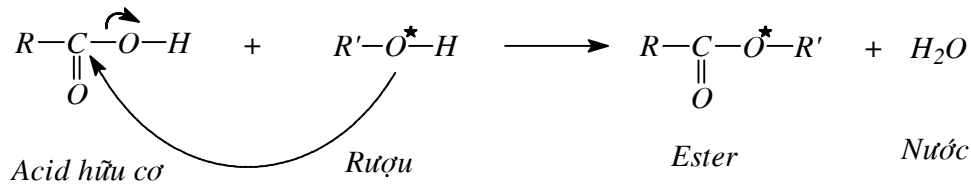
${}_{8}^{16}\text{O}^{2-}$: 8 proton; 10 electron; 16 đvC

II.2. Nguyên tử đồng vị (Isotope)



Các nguyên tử đồng vị phóng xạ cũng như không phóng xạ có rất nhiều ứng dụng trong công nghiệp, nông nghiệp, y học, cũng như trong nghiên cứu khoa học cơ bản. Các nhà hóa học thường sử dụng các nguyên tử đồng vị không phóng xạ như ^{13}C , ^{18}O , ^{15}N để đánh dấu những phân tử hóa chất, nhằm mục đích tìm hiểu cơ chế phản ứng hóa học hay theo dõi sự biến đổi sinh hóa của hóa chất trong cơ thể động, thực vật.

Thí dụ: Để biết phản ứng ester hóa giữa acid hữu cơ RCOOH với rượu $\text{R}'\text{OH}$ tạo ra ester RCOOR' và H_2O là do sự cắt đứt liên kết O-H của acid hữu cơ hoặc C-O của phân tử acid hữu cơ, thì người ta dùng rượu chứa O được đánh dấu ^{18}O (O^*) ($\text{R}'\text{O}^*\text{H}$) và sau phản ứng, nhận thấy O^* có trong phân tử ester. Điều này chứng tỏ trong phản ứng ester hóa này có sự cắt đứt liên kết C-O của acid hữu cơ, còn phân tử rượu thì có sự cắt đứt liên kết O-H.



Những đồng vị phóng xạ thường được dùng để trị bệnh, cũng như để theo dõi một số bệnh tật trong cơ thể, để thay đổi gen (gene), tạo giống mới, hay được dùng để định tuổi cổ vật...

Thí dụ: Dùng nguyên tử đồng vị phóng xạ $^{131}_{53}\text{I}$ để đo khả năng thu nhận iod của tuyến giáp trạng. Đồng vị phóng xạ $^{60}_{27}\text{Co}$ được dùng để điều trị tiêu diệt các u ác tính (xạ trị trong trị bệnh ung thư). Căn cứ vào lượng nguyên tử đồng vị $^{14}_6\text{C}$ còn lại trong cổ vật để xác định tuổi cổ vật...

Chú ý:

- Vì khối lượng của điện tử rất nhỏ so với khối lượng của proton, neutron và khối lượng 1 proton \approx khối lượng 1 neutron \approx 1 u, nên một cách gần đúng có thể coi số khối A của một nguyên tử đồng vị như là khối lượng nguyên tử của nguyên tử đồng vị đó. Thật ra số khối A là tổng số số proton và neutron có trong nhân, luôn luôn là một số nguyên còn khối lượng nguyên tử thường là một số thập phân.
- Khối lượng nguyên tử của một nguyên tố hóa học, được dùng để tính toán trong hóa học là khối lượng nguyên tử trung bình của nguyên tử đồng vị nguyên tố đó hiện diện trong tự nhiên với tỉ lệ xác định.

Thí dụ:

Nguyên tố clor (chlorine, Cl) có hai đồng vị bền trong tự nhiên là $^{35}_{17}\text{Cl}$ (chiếm 75% số nguyên tử) và $^{37}_{17}\text{Cl}$ (chiếm 25% số nguyên tử). Do đó khối lượng nguyên tử của clor là khối lượng nguyên tử trung bình của hai nguyên tử đồng vị clor này trong tự nhiên:

$$M_{\text{Cl}} = \overline{M}_{\text{các đồng vị của Cl}} = \frac{35(75) + 37(25)}{100} = 35,5 \text{ u}$$

(Một cách gần đúng, coi khối lượng nguyên tử đồng vị bằng số khối A của nó)

Còn nếu theo số liệu chính xác hơn thì: $^{35}_{17}\text{Cl}$ chiếm 75,76% ($^{35}_{17}\text{Cl}$ có khối lượng nguyên tử 34,96885 u); $^{37}_{17}\text{Cl}$ chiếm 24,24% ($^{37}_{17}\text{Cl}$ có khối lượng nguyên tử là 36,96590 u)

$$M_{\text{Cl}} = \frac{34,96885(75,76) + 36,96590(24,24)}{100} = 35,45293 \text{ u} \approx 35,453 \text{ u}$$

Silic (Silicium, Silicon, Si) hiện diện ba đồng vị bền trong tự nhiên là: $^{28}_{14}\text{Si}$ chiếm 92,23% số nguyên tử (khối lượng nguyên tử của đồng vị này là 27,97693 u); $^{29}_{14}\text{Si}$ chiếm 4,67% số nguyên tử (khối lượng nguyên tử của đồng vị này là 28,97649 u) và $^{30}_{14}\text{Si}$ chiếm 3,10% số nguyên tử (khối lượng nguyên tử của đồng vị này là 29,97376 u)

$$M_{\text{Si}} = \overline{M}_{\text{Các đồng vị của Si}} = \frac{27,97693(92,23) + 28,97649(4,67) + 29,97376(3,10)}{100} \approx 28,0855 \text{ u}$$

III. Mẫu nguyên tử (Atomic model)

Sau khi đã biết nguyên tử gồm có các cấu tử bền là proton, neutron nằm trong nhân và điện tử di chuyển ở bên ngoài nhân, người ta tìm cách đưa ra một kiểu mẫu nguyên tử mô tả cách sắp đặt điện tử ngoài nhân như thế nào để phù hợp với đặc tính nhận thấy được của vật chất.

Thực nghiệm cho thấy các nguyên tử đồng vị có tính chất hóa học giống nhau. Điều này chứng tỏ tính chất hóa học của nguyên tử chỉ liên hệ đến số điện tử ngoài nhân, mà hình như không liên hệ đến nhân nguyên tử. Số điện tử ngoài nhân bằng nhau thì sẽ có tính chất hóa học giống nhau, không liên hệ đến nhân nguyên tử nặng hay nhẹ.

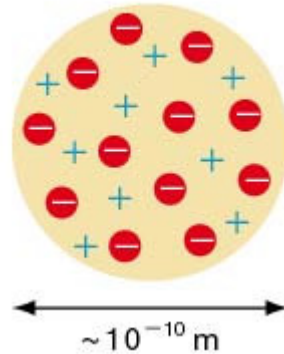
Thực nghiệm cũng cho thấy có các nguyên tử của các nguyên tố có số điện tử ngoài nhân rất khác nhau, nhưng lại có tính chất hóa học cơ bản giống nhau. Thí dụ, các nguyên tử Li (3 điện tử), Na (có 11 điện tử), K (có 19 điện tử), Rb (có 37 điện tử), Cs (có 55 điện tử) có tính chất hóa học giống nhau, như chúng đều tác dụng được dễ dàng với nước và hòa tan trong nước tạo khí H_2 , đều thu được dung dịch có tính baz (base); Các đơn chất này đều tác dụng mãnh liệt với Cl_2 để tạo muối clorua (clorua, chloride)... Hoặc F (có 9 điện tử), Cl (có 17 điện tử), Br (có 35 điện tử), I (có 53 điện tử) có tính chất hóa học giống nhau, chúng đều có tính oxid hóa mạnh, đều tác dụng với kim loại để tạo muối,... Điều này chứng tỏ không phải tất cả điện tử ở ngoài nhân đều tham gia phản ứng hóa học mà hình như chỉ có một số điện tử nào đó mà thôi. Số điện tử này bằng nhau thì sẽ có tính chất hóa học giống nhau (như chúng ta đã biết, đó chính là các điện tử hóa trị ở lớp điện tử ngoài cùng). Kiểu mẫu nguyên tử phù hợp phải thể hiện được điều này.

III. 1. Mẫu nguyên tử Thomson (1903)

Đây là mẫu nguyên tử đầu tiên. Sau khi Thomson xác nhận chùm tia âm cực gồm các electron mang điện tích âm và xác định được tỉ lệ điện tích trên khối lượng của điện tử (vào năm 1897) thì Thomson cho rằng nguyên tử trung hòa điện tích mà trong đó có điện tử mang điện tích âm nên cũng phải có phân mang điện tích dương để trung hòa vừa đủ điện tích âm của điện tử. Thomson cho rằng nguyên tử là một khối cầu trong đó điện tử mang điện tích âm rải rác trong khối cầu này và phần còn lại của khối cầu là phân mang điện tích dương, hai điện tích âm dương này trung hòa vừa đủ nhau. Thomson hình tượng nguyên tử như một cái bánh pudding, trong đó điện tử là các hạt nho khô rải rác ở trong bánh, ruột bánh mang điện tích dương. Do đó mẫu nguyên tử của Thomson còn được gọi là mẫu “bánh mì nho khô” (the raisin bread model) hay “mẫu bánh pudding” (a plum pudding model). Hoặc có thể hình tượng, coi mẫu nguyên tử của Thomson như một trái dưa hấu mà hạt dưa là điện tử mang

điện tích âm, còn phần ruột dưa mang điện tích dương. Như vậy mẫu nguyên tử của Thomson là một khối cầu đặc ruột. Mô hình nguyên tử đặc ruột này của Thomson bị bác bỏ bởi thí nghiệm của Rutherford vài năm sau đó.

Thomson's atomic model



Hình mẫu nguyên tử theo Thomson

(Nguồn: http://www2.kutl.kyushu-u.ac.jp/seminar/MicroWorld1_E/Part2_E/P24_E/Thomson_model_E.htm)

III.2. Mẫu nguyên tử theo Rutherford (1911)

III.2.1. Thí nghiệm Rutherford và mẫu nguyên tử theo Rutherford

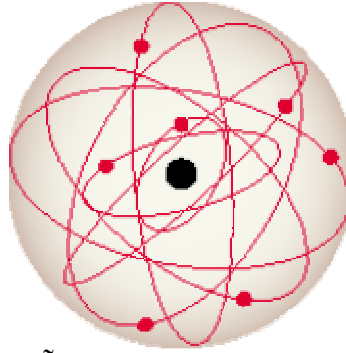
Ernest Rutherford (1871 – 1937) cho bắn một số hạt alpha (α) có mang điện tích dương (đó là những nhân He^{2+}) vào lá kim loại vàng rất mỏng (có bề dày khoảng $6 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 6 \cdot 10^{-4} \text{ mm} = 6000 \text{ \AA}$). Vì nguyên tử vàng có đường kính $d \approx 3 \text{ \AA} = 3 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, cho nên lá vàng trên tuy mỏng nhưng cũng chứa đựng khoảng 2 000 lớp nguyên tử vàng. Vậy nếu nguyên tử là một khối đặc liên tục thì những hạt α dù với vận tốc khá lớn (khoảng 16 000 km/giây) cũng không thể nào xuyên qua được 2 000 lớp nguyên tử vàng này.

Thí nghiệm của Rutherford cho thấy hầu hết những hạt α đều xuyên thẳng qua lá vàng như chỗ trống không và chỉ có một số rất ít bị lệch hướng hoặc dội ngược trở lại (tỉ lệ này khoảng 1/8 000)

Thí nghiệm này xác nhận hai điểm:

- Trong nguyên tử có rất nhiều khoảng trống, do đó khối lượng nguyên tử phải được tụ hội lại, tạo thành một khối rất nặng trong một kích thước rất nhỏ so với kích thước của cả nguyên tử. Nếu nguyên tử là một hình cầu đường kính 10 m thì hạt nhân nguyên tử chỉ bằng một mũi kim. Bán kính nguyên tử gấp 10 000 bán kính của nhân nguyên tử. Nếu xếp hạt nhân các nguyên tử lại với nhau, hạt nọ sát hạt kia thì 1 cm^3 hạt nhân có khối lượng 114 triệu tấn.
- Vì hạt α mang điện tích dương nên khi hạt này bị lệch hướng hoặc bị dội ngược trở lại có nghĩa những hạt đó tiến gần đến những khối cũng mang điện tích dương khá lớn, vì thế hạt α mới bị đẩy ra theo định luật Coulomb (cùng dấu thì đẩy nhau, khác dấu thì hút nhau).

Dựa vào những nhận xét ấy, Rutherford cho rằng nguyên tử gồm một nhân mang điện tích dương rất nặng, có kích thước rất nhỏ (so với khối lượng và kích thước của cả nguyên tử) và những điện tử mang điện tích âm di chuyển trên những quỹ đạo tròn quanh nhân làm thành mặt ngoài của nguyên tử. Điện tích dương của nhân và điện tích âm của điện tử trung hòa nhau. Giữa nhân và các điện tử là khoảng trống rất lớn.



Hình mẫu nguyên tử theo Rutherford

(Nguồn: http://www2.kutl.kyushu-u.ac.jp/seminar/MicroWorld1_E/Part2_E/P25_E/Rutherford_model_E.htm)

III.2.2. Năng lượng của điện tử của nguyên tử hidrogen và các ion giống hidrogen (ion hydrogenoid, hydrogen-like ion) theo Rutherford

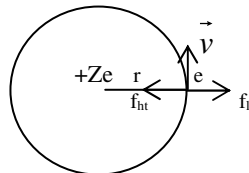
Nguyên tử hidrogen và ion hydrogenoid (ion giống hidrogen) giống nhau ở chỗ chỉ có một điện tử duy nhất ngoài nhân. Điện tử này có khối lượng m , di chuyển với vận tốc v và ở cách nhân mang điện tích dương $+Ze$ ($Z = 1$ cho H; $Z = 2$ cho He^+ ; $Z = 3$ cho Li^{2+} ; $Z = 4$ cho Be^{3+} ;...) một khoảng r (bán kính quỹ đạo tròn r).

Năng lượng toàn phần (cơ năng) của điện tử bằng động năng E_C cộng thế năng E_p của điện tử.

$$E = E_C + E_p$$

Mà động năng của điện tử: $E_C = \frac{1}{2}mv^2$

Khi điện tử chạy trên quỹ đạo tròn có bán kính r thì có sự cân bằng giữa lực ly tâm f_{lt} và lực hướng tâm f_{ht} (thì điện tử mới không bị văng ra xa nhân, cũng như không bị hút vào nhân)



Lực ly tâm f_{lt} của điện tử có khối lượng m chuyển động tròn đều vận tốc v trên quỹ đạo tròn bán kính r , gia tốc a

$$f_{lt} = ma = m \frac{v^2}{r}$$

Lực hướng tâm f_{ht} do điện tử có điện tích $-e$ bị nhân mang điện tích $+Ze$ hút ở khoảng cách r (r : bán kính quỹ đạo tròn) theo định luật Coulomb:

$$f_{ht} = K \frac{q \cdot q'}{d^2} = \frac{Ze \cdot e}{r^2} = \frac{Ze^2}{r^2}$$

(Bỏ qua dấu. Hằng số $K = 1$ trong hệ đơn vị CGS)

$$\begin{aligned} f_{lt} &= f_{ht} \\ \Rightarrow m \frac{v^2}{r} &= \frac{Ze^2}{r^2} \\ \Rightarrow mv^2 &= \frac{Ze^2}{r} \end{aligned}$$

$$\text{Động năng } E_C = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2} \frac{Ze^2}{r} \quad \Rightarrow \quad \boxed{E_C = \frac{1}{2} \frac{Ze^2}{r}} \quad (\text{I.1})$$

Trong đó động E_C tính bằng erg; Điện tích một điện tử $e = 4,8 \cdot 10^{-10}$ đơn vị tính điện CGS (e cũng là điện tích một proton, nếu không xét dấu); Bán kính quỹ đạo tròn r được tính bằng cm.

Còn thế năng E_p của điện tử ở cách nhân một khoảng r , theo định nghĩa, là công mà điện tử có được do lực hút của nhân đối với điện tử khi điện tử di chuyển từ một nơi rất xa (∞) về đến cách nhân một khoảng r .

$$\text{Với lực hút } f = f_{ht} = \frac{Ze^2}{r^2}$$

Công ứng với sự di chuyển của điện tử về nhân một khoảng rất nhỏ dr là: $dW = fdr$

$$\Rightarrow E_p = W = \int_{\infty}^r fdr = \int_{\infty}^r \frac{Ze^2}{r^2} dr = Ze^2 \left[-\frac{1}{r} \right]_{\infty}^r = Ze^2 \left[-\frac{1}{r} - \left(-\frac{1}{\infty} \right) \right] = -\frac{Ze^2}{r}$$

$$\Rightarrow \boxed{E_p = -\frac{Ze^2}{r}} \quad (\text{I.2}) \quad (E_p: \text{erg}; e = 4,8 \cdot 10^{-10} \text{ đvtđ CGS}; r: \text{cm})$$

Như vậy thế năng có trị số âm. Nghĩa là thế năng lớn nhất bằng 0 khi điện tử ở xa vô cực và khi điện tử về gần nhân hơn thì thế năng của điện tử giảm nên thế năng của điện tử có trị số âm.

Năng lượng toàn phần (cơ năng) E của điện tử là:

$$E = E_C + E_p$$

$$\Rightarrow E = \frac{1}{2} \frac{Ze^2}{r} - \frac{Ze^2}{r} = -\frac{1}{2} \frac{Ze^2}{r}$$

$$\boxed{E = -\frac{1}{2} \frac{Ze^2}{r}} \quad (\text{I.3})$$

$$Z = 1 (\text{H}); Z = 2 (\text{He}^+); Z = 3 (\text{Li}^{2+}); Z = 4 (\text{Be}^{3+})$$

Như vậy năng lượng của điện tử có trị số âm, năng lượng của điện tử lớn nhất của điện tử bằng 0 khi điện tử cách xa nhân vô cực, còn khi điện tử về gần nhân hơn thì năng lượng của điện tử giảm nên năng lượng của điện tử có trị số âm.

Theo công thức (I.3), r giảm thì $|E|$ lớn $\Rightarrow E$ giảm
 r tăng thì $|E|$ nhỏ $\Rightarrow E$ tăng

Mẫu nguyên tử của Rutherford không thích hợp (bị chống đối) vì những nhận xét sau:

- Theo điện động lực học cổ điển, thì khi một hạt tử mang điện tích âm di chuyển quanh một hạt tử mang điện tích dương cố định thì sẽ có sự phóng thích năng lượng dưới dạng bức xạ từ hạt tử đang di chuyển. Như vậy, theo trên, điện tử sẽ mất dần năng lượng dưới dạng bức xạ. Nghĩa là khoảng cách r sẽ giảm vì năng lượng của điện tử giảm. Do đó sau một thời gian ngắn, điện tử sẽ rơi vào nhân của nó và như thế nguyên tử sẽ không tồn tại như mô hình đã đưa ra.

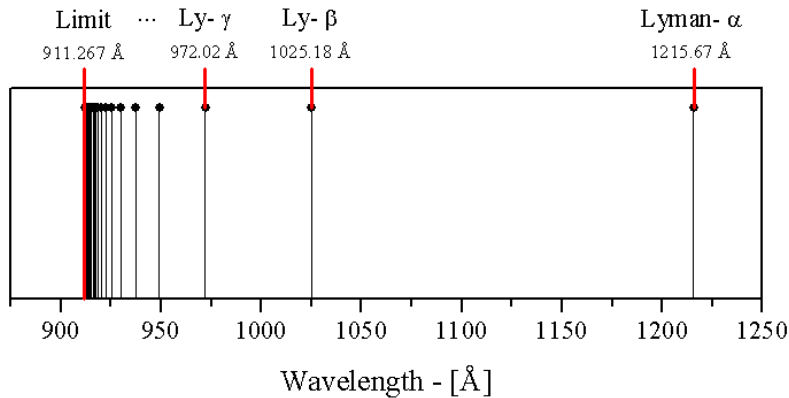
- Và nếu năng lượng của điện tử giảm một cách liên tục khi điện tử đi theo đường xoắn ốc về gần nhân sẽ đưa đến hậu quả là những bức xạ phóng thích ra sẽ có bước sóng (λ , độ dài sóng) hay tần số ($\nu = \frac{c}{\lambda}$) thay đổi một cách liên tục. Thực nghiệm cho thấy phổ phát xạ của nguyên tử hydro là phổ bất liên tục gồm một số vạch cách quãng mà số sóng ($\bar{\nu}$) được cho bởi công thức thực nghiệm Rydberg:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right)$$

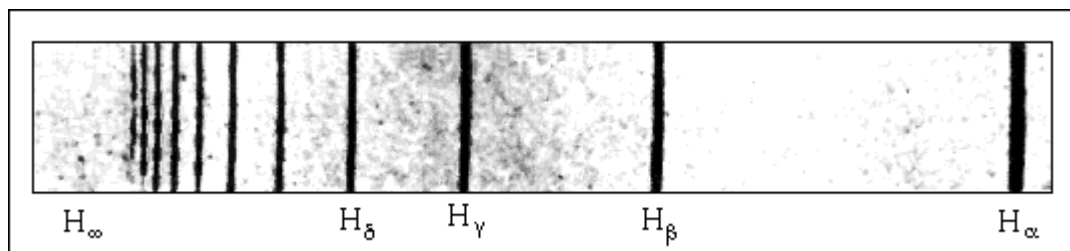
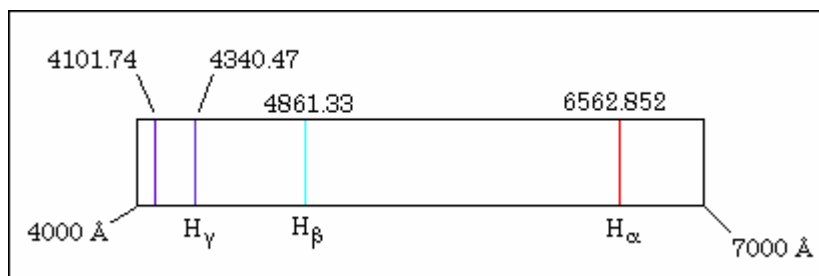
$\bar{\nu}$: số sóng, số bước sóng trong một đơn vị chiều dài, số λ trong 1cm

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{cT} = \frac{1}{c} = \frac{\nu}{c} \Rightarrow \nu = c\bar{\nu}$$

$R_H = 109\,677,58 \text{ cm}^{-1}$: hằng số Rydberg
 n, n' : các số nguyên, $n < n'$



Hình chuỗi dãy Lyman của quang phổ hydro
 (Nguồn: <http://content.answers.com/main/content/wp/en/a/a8/LymanSeries1.gif>)



Hình chuỗi dãy Balmer (vùng khả kiến) của quang phổ hydro
 (Nguồn: <http://dbhs.wvusd.k12.ca.us/webdocs/Electrons/Hydrogen-Spectrum.html>)

III.3. Mẫu nguyên tử Bohr (1911)

Bohr vẫn giữ nguyên mẫu nguyên tử như Rutherford, nhưng ông đưa ra hai định đề, tức là yêu cầu chấp nhận, không chứng minh.

Định đề 1: Bohr cho rằng điện tử di chuyển trên các quỹ đạo tròn ổn định (bền, đặc biệt, cho phép, stable orbits, special orbits, allowed orbits) mà trên các quỹ đạo này điện tử không bị mất năng lượng do phát bức xạ. Bán kính quỹ đạo tròn ổn định này như thế nào để momen động p ($p = mvr$) của điện tử là bội số nguyên của $h/2\pi$, với h là hằng số Planck.

$$p = mvr = n \frac{h}{2\pi}$$

(p : momen động; m : khối lượng của điện tử; v : vận tốc của điện tử; r : bán kính quỹ đạo tròn ổn định; n : số nguyên = 1, 2, 3,...số thứ tự quỹ đạo ổn định; h : hằng số Planck; π : số pi $\approx 3,1416$)

Định đề 1 của Bohr để giải thích sự bền của mô hình nguyên tử này. Nghĩa là khi điện tử di chuyển trên các quỹ đạo ổn định (bền hay cho phép) này thì điện tử không bị mất năng lượng, nên điện tử không bị rơi vào nhân, như sự chống đối lúc bấy giờ đối với mẫu nguyên tử của Rutherford. Và từ định đề này có thể xác định được bán kính r các quỹ đạo tròn ổn định, trên đó điện tử di chuyển.

Định đề 2: Dựa vào thuyết lượng tử của Planck, Bohr cho rằng khi điện tử nhảy từ quỹ đạo ổn định xa nhân n' (có mức năng lượng cao) về quỹ đạo ổn định gần nhân n (có mức năng lượng thấp hơn) thì có sự phóng thích năng lượng dưới dạng phát bức xạ; còn ngược lại nếu điện tử nhảy từ quỹ đạo gần nhân (mức năng lượng thấp) lên quỹ đạo xa nhân hơn (mức năng lượng cao) thì điện tử cần hấp thụ năng lượng dưới dạng cần chiếu bức xạ. Bức xạ phát ra hay cần thu vào có tần số ν (có bước sóng $\lambda = cT$

$$= \frac{c}{\lambda}, \text{ hay số sóng } \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{cT} = \frac{\nu}{c}) \text{ được cho bởi:}$$

$$\Delta E = |E_{n'} - E_n| = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = hc\bar{\nu}$$

Tần số ν là số sóng trong một đơn vị thời gian, nếu đơn vị thời gian là giây, thì tần số là số chu kỳ hay số sóng trong thời gian 1 giây (hertz); Chu kỳ T là thời gian để thực hiện một sóng (số giây để tạo 1 sóng, thời gian để sóng di chuyển một đoạn đường là một độ dài sóng hay bước sóng λ); Độ dài sóng (bước sóng) là chiều dài của một sóng; Số sóng $\bar{\nu}$ là số bước sóng λ có trong một đơn vị chiều dài, nếu đơn vị chiều dài là cm thì số sóng là số bước sóng λ trong 1 cm.

Như vậy định đề 2 của Bohr giải thích được quang phổ phát xạ bất liên tục của hydrogên được biết thời bấy giờ. Vì các quỹ đạo ổn định n, n' có mức năng lượng không liên tục và ΔE không liên tục nên bức xạ phát ra có tần số ν hay bước sóng λ không liên tục.

Và đặc biệt từ hai định đề này, Bohr chứng minh được công thức thực nghiệm của Rydberg đưa ra trước đó để tính toán bước sóng λ của quang phổ phát xạ nguyên tử hydrogên.

Các tính toán này dựa vào kết quả mẫu nguyên tử Rutherford, hai định đề của Bohr của nguyên tử hydrogên và các ion hydrogênoid, nghĩa là chỉ có 1 điện tử duy nhất ngoài nhân.

$$\text{Động năng } E_C = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{1}{2} \frac{Ze^2}{r} \Rightarrow v^2 = \frac{Ze^2}{mr} \quad (*)$$

Theo định đề 1 của Bohr: $\rho = mvr = n \frac{h}{2\pi} \Rightarrow v = \frac{nh}{2\pi mr} \Rightarrow v^2 = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m^2 r^2}$ (**)

So sánh (*), (**) $\Rightarrow \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m^2 r^2} = \frac{Ze^2}{mr} \Rightarrow r = \frac{n^2 h^2}{Ze^2 4\pi^2 m} = \frac{n^2}{Z} \left(\frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} \right)$

Đặt:

$$a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} = \frac{(6,626076 \cdot 10^{-27} \text{ erg.s})^2}{4(3,1415923)^2 (9,10939 \cdot 10^{-28} \text{ g})(4,8 \cdot 10^{-10} \text{ dyCGS})^2} \approx 0,529 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 0,529 \text{ \AA}$$

$$r = \frac{n^2}{Z} (a_0) \Rightarrow \boxed{r = \frac{n^2}{Z} (0,529 \text{ \AA})}$$

Với H ($Z = 1$), khi điện tử ở quỹ đạo gần nhân nhất ($n = 1$), có mức năng lượng thấp nhất (trạng thái cơ bản) thì:

$$r = \frac{1^2}{1} (a_0) = a_0 = 0,529 \text{ \AA} . \text{ Vậy } a_0 = 0,529 \text{ \AA} \text{ là bán kính quỹ đạo ổn định của nguyên tử}$$

hydrogen khi nó ở trạng thái cơ bản (quỹ đạo gần nhân nhất, có mức năng lượng thấp nhất)

Năng lượng E của nguyên tử H và ion giống H (ion hydrogenoid, hydrogen-like ions, chỉ có 1 điện tử):

$$E = -\frac{1}{2} \cdot \frac{Ze^2}{r} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{Ze^2}{\frac{n^2}{Z} \left(\frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} \right)} = \frac{Z^2 2\pi^2 m e^4}{n^2 h^2} = -\frac{Z^2}{n^2} \left(\frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \right)$$

$$\text{Đặt: } K = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} = \frac{2(3,1416)^2 (9,109 \cdot 10^{-28})(4,8 \cdot 10^{-10})^4}{(6,626 \cdot 10^{-27})^2} \approx 2,178 \cdot 10^{-11} \text{ erg}$$

$$K = 2,178 \cdot 10^{-11} \text{ erg} = 2,178 \cdot 10^{-18} \text{ Joule} = 13,6 \text{ eV} = 313,64 \text{ kcal/mol}$$

Dùng sự liên hệ dưới đây để đổi đơn vị trên:

1 eV = $1,6 \cdot 10^{-12}$ erg = $1,6 \cdot 10^{-19}$ Joule; 1 Joule = 10^7 erg; 1 cal = 4,184 Joule; 1 kcal = 10^3 cal

1 mol nguyên tử (phân tử, ion) = $6,022 \cdot 10^{23}$ nguyên tử (phân tử, ion)

1 \AA = 10^{-8} cm = 10^{-10} m

$$\boxed{E = -\frac{Z^2}{n^2} (13,6 \text{ eV}) = -\frac{Z^2}{n^2} (313,64 \text{ kcal/mol}) = -\frac{Z^2}{n^2} (2,178 \cdot 10^{-11} \text{ erg}) = -\frac{Z^2}{n^2} (2,178 \cdot 10^{-18} \text{ Joule})}$$

Chú ý là trong công thức trên, trường hợp 313,64 kcal/mol hiểu là ứng với 1 mol nguyên tử H hay 1 mol ion giống H, còn các trường hợp khác hiểu là ứng với 1 nguyên tử H hay 1 ion giống H (chứ không phải của 1 mol)

Với nguyên tử H khi điện tử của nó ở trạng thái cơ bản, có năng lượng thấp nhất, điện tử ở quỹ đạo gần nhân nhất ($n = 1$), thì:

$$E = -\frac{Z^2}{n^2} (13,6 \text{ eV}) = -\frac{1^2}{1^2} (13,6 \text{ eV}) = -13,6 \text{ eV} = -313,64 \text{ kcal/mol}$$

Như vậy 13,6 eV hay 313,64 kcal/mol là năng lượng của H khi nó ở trạng thái cơ bản.

Khi điện tử di chuyển từ quỹ đạo n' xa nhân (có năng lượng cao) về quỹ đạo n gần nhân hơn (có năng lượng thấp hơn) thì năng lượng phóng thích là:

$$\Delta E = E_{n'} - E_n = -\frac{Z^2}{n'^2} \left(\frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \right) - \left(-\frac{Z^2}{n^2} \left(\frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \right) \right) = \frac{Z^2 2\pi^2 m e^4}{h^2} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right)$$

$$\text{Mà: } \Delta E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = hc\bar{\nu} \Rightarrow hc\bar{\nu} = \frac{Z^2 2\pi^2 m e^4}{h^2} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right) \Rightarrow \bar{\nu} = \frac{Z^2 2\pi^2 m e^4}{h^3 c} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right)$$

$$\text{Đặt: } R_H = \frac{Z^2 2\pi^2 m e^4}{h^3 c}$$

Với nguyên tử H: thế $Z = 1$; $\pi = 3,14159$; $m = 9,109.10^{-28}$ gam (khối lượng điện tử); $e = 4,8.10^{-10}$ đvtdCGS (điện tích của electron); $h = 6,626.10^{-27}$ erg.s (hằng số Planck); $c = 3.10^{10}$ cm/s (vận tốc bức xạ trong chân không) vào biểu thức tính R_H trên, ta được:

$$R_H = \frac{Z^2 2\pi^2 m e^4}{h^3 c} = \frac{1^2 \cdot 2 \cdot (3,14159)^2 \cdot 9,109.10^{-28} \cdot (4,8.10^{-10})^4}{(6,626.10^{-27})^3 \cdot 3.10^{10}} \approx 109737 \text{ cm}^{-1}$$

Đây chính là hằng số Rydberg trong công thức thực nghiệm tính bước sóng λ của phổ phát xạ nguyên tử hydrogen của Rydberg. Hằng số ở đây hơi khác với hằng số $109677,58 \text{ cm}^{-1}$ trong công thức Rydberg. Nếu ta thay khối lượng m của điện tử bằng khối lượng thu gọn μ của hệ, chú ý đến khối lượng của điện tử m lần khối lượng của nhân nguyên tử $H m'$, $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m} + \frac{1}{m'}$, thì:

$$R_H = \frac{Z^2 2\pi^2 \mu e^4}{h^3 c} \text{ cm}^{-1} = 109677,58 \text{ cm}^{-1}$$

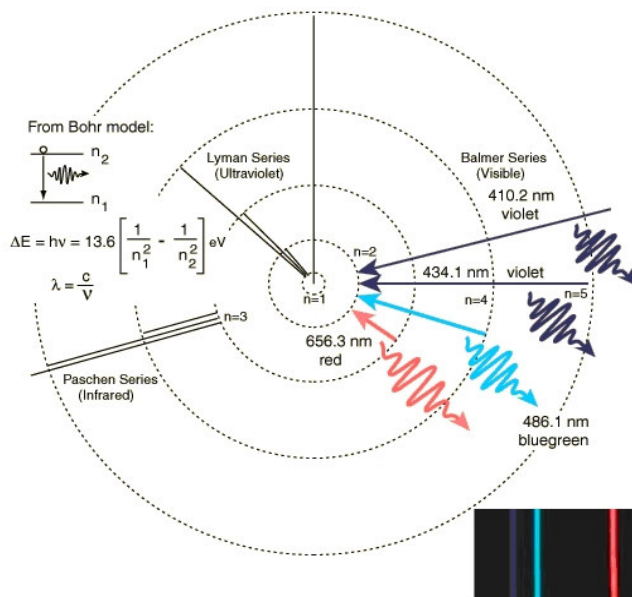
$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right)$$

$$R_H = 109677,58 \text{ cm}^{-1}$$

Như vậy, từ hai định đề của Bohr, ta chứng minh được công thức thực nghiệm Rydberg.

Lý thuyết của Bohr rất phù hợp với kết quả thực nghiệm về quang phổ.

Những vạch trong dãy Lyman của quang phổ hydrogen được sinh ra khi điện tử nhảy từ các quỹ đạo $n \geq 2$ về quỹ đạo $n = 1$; Dãy Balmer do điện tử nhảy từ quỹ đạo $n \geq 3$ về quỹ đạo $n = 2$; Dãy Paschen sinh ra khi điện tử từ quỹ đạo $n \geq 4$ về quỹ đạo $n = 3$; Dãy Brackett do điện tử từ quỹ đạo $n \geq 4$ về quỹ đạo $n = 3$; Dãy Pfund có được là do điện tử từ quỹ đạo $n \geq 5$ nhảy về quỹ đạo $n = 4$.



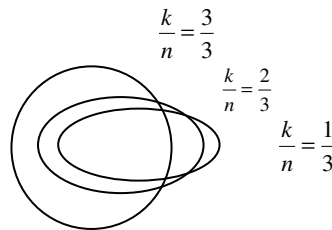
(Nguồn: <http://metadatta.files.wordpress.com/2007/02/hspec.jpg>) Các chuỗi dãy bức xạ của H.

III.4. Mẫu nguyên tử Bohr-Sommerfeld (1916)

Khi dùng quang phổ kế có năng suất phân giải cao hơn, người ta thấy rằng nhiều vạch quang phổ của nguyên tử hydro, thí dụ các vạch của chuỗi Balmer, thật ra là một tập hợp nhiều vạch nhỏ. Cơ cấu thanh này chỉ có thể giải thích được nếu ứng với một quỹ đạo ổn định thứ n có nhiều mức năng lượng hơn.

Năm 1916, Sommerfeld bổ túc thuyết của Bohr, ông cho rằng điện tử di chuyển trên những quỹ đạo elip (ellipse) mà một trong hai tiêu điểm của elip là nhân nguyên tử. Quỹ đạo tròn của Bohr trở thành một trường hợp đặc biệt của quỹ đạo elip khi độ dài của trục chính (trục lớn) và trục phụ (trục nhỏ) bằng nhau.

Các elip của mẫu nguyên tử Bohr – Sommerfeld có trục chính dài bằng đường kính của quỹ đạo tròn ở trạng thái n . Tỉ số độ dài giữa trục phụ với trục chính là $\frac{k}{n}$. Ứng với một trị số của n có n trị số của k là: 1, 2, 3,..., n . Thí dụ, $n = 3 \Rightarrow k = 1, 2, 3 \Rightarrow \frac{k}{n} = \frac{1}{3}; \frac{2}{3}; \frac{3}{3}$. Như vậy ứng với quỹ đạo ổn định thứ 3 của Bohr, có ba quỹ đạo theo Sommerfeld, gồm 2 quỹ đạo elip và 1 quỹ đạo tròn.



Hình: Các quỹ đạo ứng với $n = 3$ theo Sommerfeld

Nếu $n = 4 \Rightarrow \frac{k}{n} = \frac{1}{4}; \frac{2}{4}; \frac{3}{4}; \frac{4}{4} \Rightarrow$ có bốn quỹ đạo, gồm ba elip và một hình tròn.

Như vậy, tuy có cùng trị số n , nhưng quỹ đạo có k nhỏ nhất ($k = 1$) len lõi tới gần được nhân hơn nên có năng lượng hơi thấp hơn. Do đó, mẫu nguyên tử này đã giải thích được cơ cấu thanh (tinh vi) của các vạch trong quang phổ nguyên tử hydro, điều mà mẫu Bohr không giải thích được.

Tuy nhiên mẫu nguyên tử Bohr – Sommerfeld đã không giải thích được một cách định lượng phổ phát xạ của những nguyên tử phức tạp hơn, có nhiều điện tử quanh nhân, cũng như không giải thích được một cách thỏa mãn sự tạo liên kết hóa học. Vì vậy, mẫu nguyên tử được chấp nhận hiện tại và được dùng làm căn bản để giải thích đặc tính của hóa chất là mẫu nguyên tử theo cơ học lượng tử.

III.5. Mẫu nguyên tử theo thuyết cơ học lượng tử (cơ học nguyên lượng, cơ học ba động, cơ học sóng, quantum mechanics)

III.5.1. Bản chất sóng và hạt của các hạt vi mô (1924)

Photon (Quang tử) có bản chất sóng, nghĩa là có tần số dao động ν (nu) và vận tốc chuyển động c . Photon lại có bản chất hạt, nghĩa là coi như nó có khối lượng m khi chuyển động với vận tốc c .

Theo hệ thức tương quan giữa khối lượng và năng lượng của Einstein:

$$E = mc^2$$

và theo thuyết lượng tử của Planck:

$$E = hv = h \frac{c}{\lambda}$$

$$\Rightarrow hv = mc^2$$

$$\Rightarrow h \frac{c}{\lambda} = mc^2 \Rightarrow \frac{h}{\lambda} = mc \Rightarrow \boxed{\lambda = \frac{h}{mc}}$$

λ : bước sóng (độ dài sóng) của photon (quang tử, hạt ánh sáng)

h : hằng số Planck

m : coi như khối lượng của photon khi di chuyển vận tốc c

c : vận tốc của bức xạ (ánh sáng, có thể hiểu bức xạ là nói chung, còn nói ánh sáng là các bức xạ trong vùng thấy được hay khả kiến) trong chân không

Hệ thức $\lambda = \frac{h}{mc}$ cho thấy bản chất sóng và hạt của ánh sáng (bức xạ), một bức xạ khi di chuyển với vận tốc c , độ dài sóng (bước sóng) λ , coi như tương đương với một hạt có khối lượng m .

Năm 1924, Louis De Broglie (nhà vật lý người Pháp, 1892-1987) nêu lên giả thuyết cho rằng không phải chỉ có photon mới có bản chất sóng mà các hạt vi mô, như điện tử, cũng có tính chất đó. Chuyển động của các hạt này có thể xem như chuyển động sóng, mà bước sóng của chúng tuân theo hệ thức giống như hệ thức của photon và được gọi là hệ thức De Broglie:

$$\boxed{\lambda = \frac{h}{mv}}$$

hay $\lambda = \frac{h}{p}$ với $p = mv$

v : vận tốc của hạt

p : động lượng (xung lượng) của hạt

h : hằng số Planck, $h = 6,626 \cdot 10^{-27} \text{ erg.s} = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$

m : khối lượng của hạt

Thí dụ: điện tử có khối lượng $m = 9,109 \cdot 10^{-28} \text{ gam}$ ở 27°C (300K) chuyển động với vận tốc $v = 120 \text{ km/s} = 1,2 \cdot 10^7 \text{ cm/s}$ sẽ có bước sóng là:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6,626 \cdot 10^{-27}}{9,109 \cdot 10^{-28} \cdot 1,2 \cdot 10^7} = 0,606 \cdot 10^{-6} \text{ cm} \approx 61 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 61 \text{ \AA}$$

Với những hạt vĩ mô, nghĩa là mắt thường trông thấy được, chẳng hạn hòn bi hay cả đến những hạt bụi, do khối lượng của chúng quá lớn so với điện tử nên bước sóng của chúng nhỏ đến mức không thể đo được nên coi chúng có chuyển động thẳng ($\lambda \rightarrow 0$).

Thí dụ một hạt bụi có khối lượng $m = 0,01 \text{ mg} = 0,01 \cdot 10^{-3} \text{ gam}$, di chuyển với vận tốc $v = 1 \text{ mm/s} = 0,1 \text{ cm/s}$ sẽ có bước sóng:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6,626 \cdot 10^{-27}}{0,01 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1} = 6626 \cdot 10^{-24} \text{ cm} \approx 6,6 \cdot 10^{-21} \text{ cm}$$

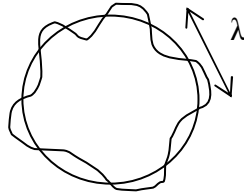
\Rightarrow bước sóng λ quá nhỏ (coi như $\lambda = 0$)

Năm 1927, Davison và Germer đã kiểm chứng thực nghiệm ý kiến của De Broglie bằng cách cho một chùm hạt điện tử đi qua tinh thể Nickel (Ni) thì thấy có hiện tượng nhiễu xạ (diffraction) tương tự như tia X, điều này đã chứng minh được tính chất sóng của điện tử.

Ngày nay, hiện tượng nhiễu xạ của chùm điện tử đã trở thành một phương tiện được dùng rộng rãi để nghiên cứu cấu trúc các chất. Hiện tượng nhiễu xạ của điện tử cũng như hiện tượng giao thoa của nó chỉ có thể giải thích được khi thừa nhận bản chất sóng của điện tử. Vậy điện tử cũng có bản chất sóng - hạt như ánh sáng (photon).

Với thuyết sóng kết hợp của Louis De Broglie, người ta tìm lại được điều kiện cho quỹ đạo ổn định của Bohr.

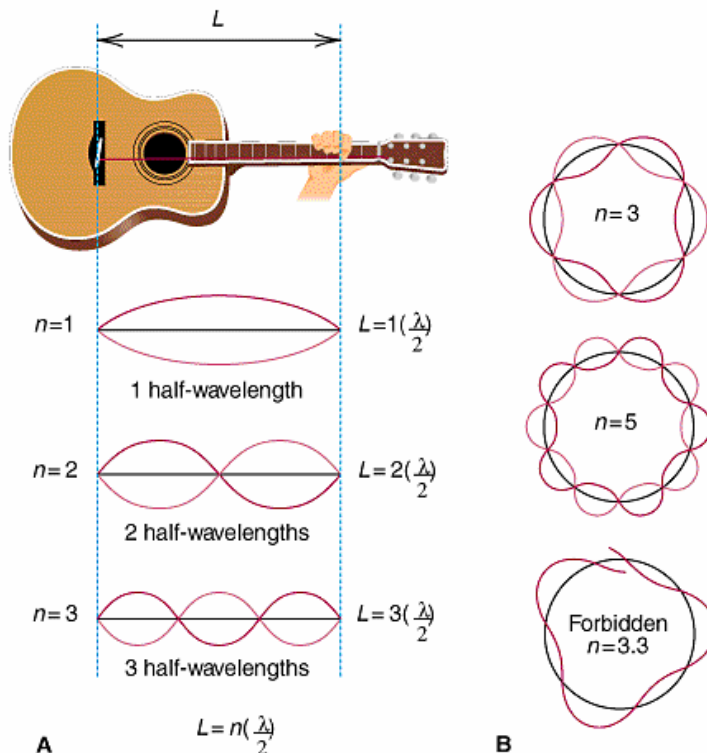
Khi điện tử di chuyển trên quỹ đạo tròn, muốn sóng kết hợp không bị hủy thì chu vi của quỹ đạo tròn phải là một bội số nguyên của bước sóng λ .



Chu vi (quỹ đạo tròn bán kính ổn định r) = $2\pi r = n\lambda$ (bội số nguyên của độ dài sóng λ)

$$\begin{aligned} \text{Mà: } \lambda &= \frac{h}{mv} \Rightarrow 2\pi r = n \frac{h}{mv} \\ \Rightarrow mvr &= n \frac{h}{2\pi} \end{aligned}$$

(tức là momen động $p = mvr =$ bội số nguyên của $h/2\pi$, định đề 1 của Bohr)



(Nguồn: http://www.chem.ufl.edu/~itl/2045_s00/lectures/lec_10.html)

III.5.2. Nguyên lý bất định Heisenberg (The Heisenberg uncertainty principle, 1927)

Heisenberg (nhà vật lý người Đức, 1901-1976) cho rằng không thể xác định chính xác đồng thời vận tốc và vị trí của một vật, đặc biệt là các vật nhỏ như điện tử.

$$\Delta v_x \cdot \Delta x \geq \frac{h}{4\pi m}$$

Δv_x : sai số tuyệt đối của vận tốc theo phương x

Δx : sai số tuyệt đối của vị trí trên phương x

h: hằng số Planck = $6,62607095 \cdot 10^{-34}$ J.s

m: khối lượng của hạt

π : số pi ($\approx 3,14159$)

Hay:
$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$
 với $p = mv \Rightarrow \Delta p = m \cdot \Delta v$; $\hbar = \frac{h}{2\pi}$; p: động lượng (xung lượng)

Nguyên lý trên có ý nghĩa nếu sai số về vận tốc càng nhỏ (vận tốc càng biết chính xác, $\Delta v \rightarrow 0$) thì sai số về vị trí càng lớn (tức càng không xác định chính xác vị trí của hạt, $\Delta x \rightarrow \infty$) và ngược lại, nếu biết chính xác vị trí thì không chính xác vận tốc.

Người ta có thể xác định được năng lượng (động lượng $p = mv$) của điện tử, tức biết được vận tốc của điện tử, nên theo nguyên lý bất định Heisenberg ta không thể biết được chính xác vị trí của điện tử. Thực tế điện tử có kích thước quá nhỏ và di chuyển với vận tốc rất lớn nên ta khó xác định được đúng vị trí của điện tử trong nguyên tử. Các mẫu nguyên tử của Rutherford, Bohr đã vi phạm nguyên lý bất định Heisenberg vì đã xác định được cả năng lượng lẫn vị trí của điện tử.

Tổng quát, nguyên lý bất định Heisenberg đúng cho mọi vật chuyển động. Tuy nhiên đối với những vật vĩ mô, có khối lượng m lớn, di chuyển không quá nhanh, có thể xác định được vận tốc của vật lẫn vị trí của vật.

$\Delta x \cdot \Delta v > \frac{h}{4\pi m} \rightarrow 0$, (do h có trị số nhỏ và nếu m có trị số lớn thì tỉ số này tiến về zero) nghĩa

là sai số của vật rất không đáng kể so với kích thước của vật, có thể bỏ qua. Người có thể xác định được tọa độ lẫn vận tốc của vật, tức vẽ được quỹ đạo chuyển động của vật. Nhưng đối với hạt có kích thước quá nhỏ và di chuyển rất nhanh như điện tử thì không thể xác định được chính xác quỹ đạo của điện tử.

III.5.3. Phương trình sóng Schrodinger (The Schrodinger wave equation, 1926)

Thuyết sóng kết hợp của Louis De Broglie (1924) đã đặt nền móng cho một môn cơ học mới gọi là cơ học lượng tử (quantum mechanics). Cơ học lượng tử nghiên cứu sự chuyển động của các hạt vi mô, nó khác với môn cơ học nghiên cứu sự chuyển động của các hạt vĩ mô, được gọi là cơ học cổ điển (classical mechanics) hay cơ học Newton. Cơ sở của cơ học cổ điển là các định luật Newton. Còn cơ sở của cơ học lượng tử là phương trình sóng do Schrodinger (nhà vật lý người Áo, 1887-1961) đưa ra năm 1926. Toàn bộ lý thuyết hiện đại về nguyên tử và phân tử là giải phương trình sóng Schrodinger cho các hệ đó. Phương trình Schrodinger mô tả chuyển động của một hạt trong không gian có dạng như sau:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0$$

Hay thu gọn lại, nó có dạng: $H\psi = E\psi$

Với: $H = -\frac{h^2}{8\pi^2m} \nabla^2 + V$: Toán tử Hamilton

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} : \text{Toán tử Laplace}$$

h : hằng số Planck

m : khối lượng của hạt

V : thế năng của hạt

E : năng lượng toàn phần của hạt

x, y, z : các biến số chỉ vị trí của hạt trong tọa độ Descartes

ψ : hàm số sóng (hàm số xác suất)

ψ không có ý nghĩa vật lý gì, nhưng $\psi^2_{(x,y,z)}$ có ý nghĩa là xác suất đi qua tọa độ (x,y,z) .

$\psi^2_{(x,y,z)} d\tau$: cho biết xác suất tìm thấy hạt trong vùng không gian $d\tau$ bao quanh điểm (x,y,z) ,

cũng là xác suất hạt đã đi qua vùng không gian $d\tau$ bao quanh tọa độ (x,y,z) . Nếu $d\tau \rightarrow \infty$, tức tất cả không gian, thì xác suất này bằng 1 (tức 100% tìm thấy hạt).

Với nguyên tử hydrogên và các ion hydrogenoid (chỉ có 1 điện tử), thì phương trình sóng Schrodinger mô tả sự chuyển động của điện tử này là:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) \psi = 0 \quad \text{Do thế năng } V = E_p = -\frac{Ze^2}{r}$$

Hay dạng thu gọn của phương trình sóng Schrodinger là:

$$H\psi = E\psi$$

H : toán tử Hamilton

ψ : hàm số sóng

E : năng lượng của điện tử

m : khối lượng điện tử

E : năng lượng của điện tử

r : khoảng cách từ điện tử đến nhân

$Z = 1$ (nếu là H); $Z = 2$ (nếu là He^+); $Z = 3$ (nếu là Li^{2+});...

Phương trình Schrodinger chỉ có thể giải được một cách chính xác cho trường hợp nguyên tử hydrogên và các ion hydrogenoid, nghĩa là chỉ có 1 điện tử và 1 hạt nhân. Còn đối với các nguyên tử và phân tử có nhiều điện tử, phương trình Schrodinger trở nên rất phức tạp (vì ngoài tương tác hút giữa điện tử với hạt nhân, còn có lực đẩy giữa điện tử với điện tử) và người ta chỉ có thể giải một cách gần đúng. Các kết quả tìm được đều khá phù hợp với thực nghiệm. Và đây là ưu điểm của mô hình này đối với các mô hình nguyên tử khác trước đó.

Giải phương trình sóng trên, tìm các hàm số ψ thích hợp và trị số năng lượng E tương ứng. Với hệ một điện tử, người ta giải được phương trình sóng Schrodinger và đặc biệt tìm lại được biểu thức tính năng lượng E như mẫu nguyên tử Bohr:

$$E = -\frac{Z^2}{n^2} (13,6eV) = -\frac{Z^2}{n^2} (2,178 \cdot 10^{-18} J) = -\frac{Z^2}{n^2} (313,64kcal/mol)$$

Tuy nhiên trong công thức trên, n có ý nghĩa là số lượng tử chính hay số nguyên lượng chính (principal quantum number); còn n trong công thức của Bohr có nghĩa là số thứ tự quỹ đạo ổn định. Như vậy, năng lượng của nguyên tử H và các ion giống H chỉ phụ thuộc vào số lượng tử

chính n (chứ không phụ thuộc vào các số lượng tử khác). Số lượng tử chính n nhỏ thì năng lượng thấp, n lớn thì năng lượng cao.

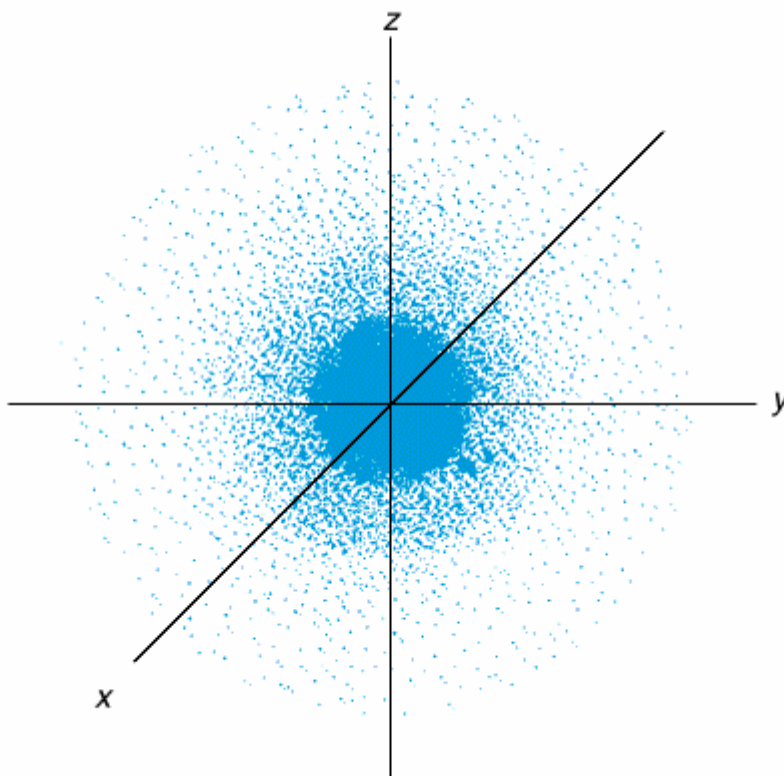
Để có thể hiểu xác suất nói trên, giả sử ta có thể thực hiện thí nghiệm theo đó chụp được ảnh vị trí của điện tử ở nhiều thời điểm khác nhau. Trên mỗi ảnh, vị trí điện tử được chỉ định bằng một chấm. Chụp các ảnh lại với nhau, các vị trí điện tử sẽ có dạng như một đám mây, chỗ nào dày đặc thì chỗ đó xác suất hiện diện điện tử lớn. Nguyên tử không có bán kính xác định, vì đám mây điện tử không có giới hạn xác định. Hình ảnh như thế khó sử dụng để giải thích sự hiện diện của phân tử do sự hóa hợp của các nguyên tử. Do đó người ta chọn một giới hạn qui ước cho sự di chuyển của điện tử quanh nhân. Giới hạn đó là những đường cong giới hạn một vùng không gian bao quanh nhân nguyên tử mà trong vùng không gian này chứa khoảng 90% mật độ điện tử (90% điện tử khảo sát của nguyên tử nằm trong vùng không gian này).

Đường cong này có ý nghĩa như sau: nếu ta thực hiện được thí nghiệm theo đó có thể xác định vị trí của điện tử và trong 100 lần tìm điện tử thì 90 lần tìm thấy điện tử trong vùng không gian đó.,

Như vậy có thể xem điện tử hầu như di chuyển trong vùng không gian giới hạn quanh nhân trên. Vùng không gian giới hạn bao quanh nhân này cũng như hàm số xác suất ψ hiện diện điện tử được gọi là orbital nguyên tử (atomic orbital, obitan nguyên tử, vân đạo nguyên tử).

Một orbital nguyên tử:

- Về phương diện toán học được biểu diễn bằng một hàm số xác suất ψ .
- Về phương diện hình ảnh được biểu diễn bằng một vùng không gian bao quanh nhân nguyên tử, trong đó xác suất tìm thấy điện tử khoảng 90%



Hình: orbital (Nguồn: <http://images.google.com.vn/imgres?imgurl=http://www.chem.ufl.edu>)

Nghiệm số ψ tìm được của phương trình $H\psi = E\psi$ còn phụ thuộc vào 3 thông số (tham số, parameter) là các số nguyên, được gọi là số lượng tử hay số nguyên lượng (quantum number)

$\psi_{n, l, m}$.

Ý nghĩa của các số lượng tử:

- **Số lượng tử chính n** (principal quantum number, primary quantum number): n là các số nguyên dương khác 0. $n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$. Số lượng tử chính xác định mức năng lượng và kích thước của orbital. Số lượng tử chính n càng lớn, năng lượng orbital càng cao, kích thước orbital càng lớn. Số lượng tử chính xác định số lớp điện tử (tầng điện tử, main shell of electrons, electron shell)

Số lượng tử chính n	1	2	3	4	5	6	7...
Tên lớp điện tử	K	L	M	N	O	P	Q...

- **Số lượng tử phụ l** (azimuthal quantum number, orbital angular momentum quantum number, second quantum number): số lượng tử phụ phụ thuộc vào số lượng tử chính n. Ứng với số lượng tử chính n, số lượng tử phụ l có trị số: $0, 1, 2, \dots, (n-1)$. Nghĩa là ứng với số lượng tử chính n thì có n trị số số lượng tử phụ l, biến thiên từ 0, 1, 2, ... đến (n-1). Số lượng tử phụ l xác định dạng của hàm số sóng ψ (dạng của orbital) và cho biết ứng với lớp điện tử thứ n ta có n phân lớp (phụ tầng, subshell) có l biến thiên từ 0...đến (n-1)

Số lượng tử phụ l	0	1	2	3	4	5	6	7...
Tên phân lớp	s	p	d	f	g	h	i	j....

Thí dụ: $n = 1 \Rightarrow l = 0$ (ở lớp 1, lớp K, chỉ có một phân lớp, đó là phân lớp s)

$n = 2 \Rightarrow l = 0, 1$ (ở lớp 2, lớp L, có hai phân lớp, đó là phân lớp s và phân lớp p)

$n = 3 \Rightarrow l = 0, 1, 2$ (lớp 3 có 3 phân lớp: s, p, d)

$n = 4 \Rightarrow l = 0, 1, 2, 3$ (lớp 4 có 4 phân lớp: s, p, d, f)

$n = 5 \Rightarrow l = 0, 1, 2, 3, 4$ (lớp 5 có 5 phân lớp: s, p, d, f, g)

- **Số lượng tử từ m** (magnetic quantum number): số lượng tử từ m phụ thuộc vào số lượng tử phụ l. Ứng với số lượng tử phụ l, ta có các trị số của số lượng tử từ m là: $-l; -(l-1); -(l-2); \dots; 0; +1; \dots; +(l-1); +l$. Như vậy ứng với số lượng tử phụ l ta có $(2l+1)$ trị số của m. Số lượng tử m cho biết hướng của orbital, nó cũng cho biết có $(2l+1)$ orbital trong một phân lớp. Tổng quát có bao nhiêu trị số của m là có bấy nhiêu orbital.

Thí dụ:

$l = 0 \Rightarrow m_s = 0$ (phân lớp s có 1 orbital)

$l = 1 \Rightarrow m_s = -1; 0; +1$ (phân lớp p có 3 orbital)

$l = 2 \Rightarrow m_s = -2; -1; 0; +1; +2$ (phân lớp d có 5 orbital)

$l = 3 \Rightarrow m_s = -3; -2; -1; 0; +1; +2; +3$ (phân lớp f có 7 orbital)

$n = 2; l = 1; m = +1 \Rightarrow \psi_{2,1,+1} = 2p_x$

$n = 2; l = 1; m = 0 \Rightarrow \psi_{2,1,0} = 2p_z$

$n = 2; l = 1; m = -1 \Rightarrow \psi_{2,1,-1} = 2p_y$

$n = 3; l = 2; m = +2 \Rightarrow \psi_{3,2,+2} = 3d_{x^2-y^2}$

- **Số lượng tử spin m_s** (spin quantum number): Trong nghiệm ψ của phương trình Schrodinger không có số lượng tử này. Để giải thích sự phức tạp của phổ phát xạ nguyên tử dưới tác dụng của từ trường, Ulenbeck và Goudsmit còn phát biểu định đề cho rằng điện tử còn tự quay quanh nó (spin) và gây ra một momen góc spin. Momen góc cũng được lượng tử hóa và chỉ có trị số $\frac{1}{2}(\frac{h}{2\pi})$. Momen góc spin có thể cùng

chiều hay ngược chiều với từ trường định hướng bên ngoài, do đó số lượng tử spin m_s có hai trị số là $+\frac{1}{2}$ và $-\frac{1}{2}$.

Như vậy để xác định một orbital ta cần phải xác định bộ ba số lượng tử (n, l, m) , một ba số lượng tử thích hợp này xác định một orbital (một $\psi_{n,l,m}$). Còn để xác định một điện tử ta cần biết bộ bốn số lượng tử (n, l, m, m_s) .

Sau đây là dạng của một số orbital nguyên tử:

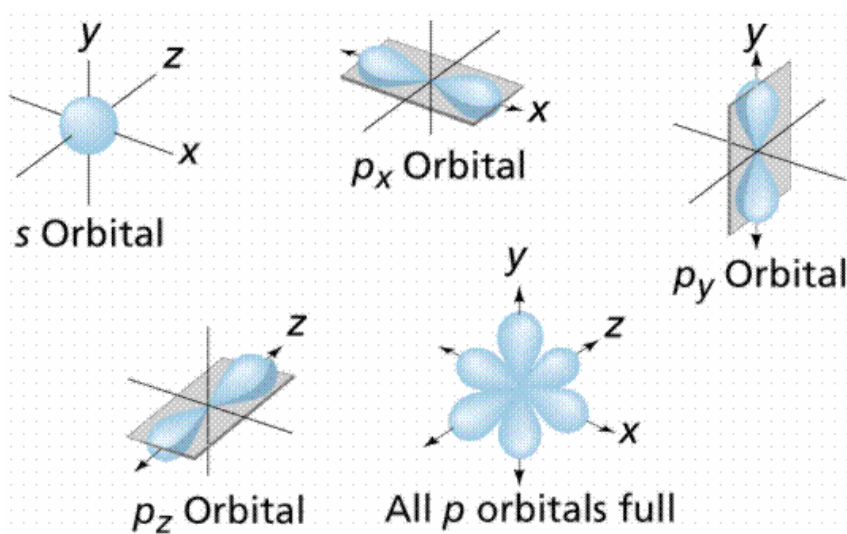
Nơi nào múi nở rộng thì nơi xác suất hiện diện điện tử cao.

Thí dụ:

các orbital s hình cầu, tâm là nhân nguyên tử, thì đi theo bất cứ hướng nào xác suất gặp điện tử là như nhau.

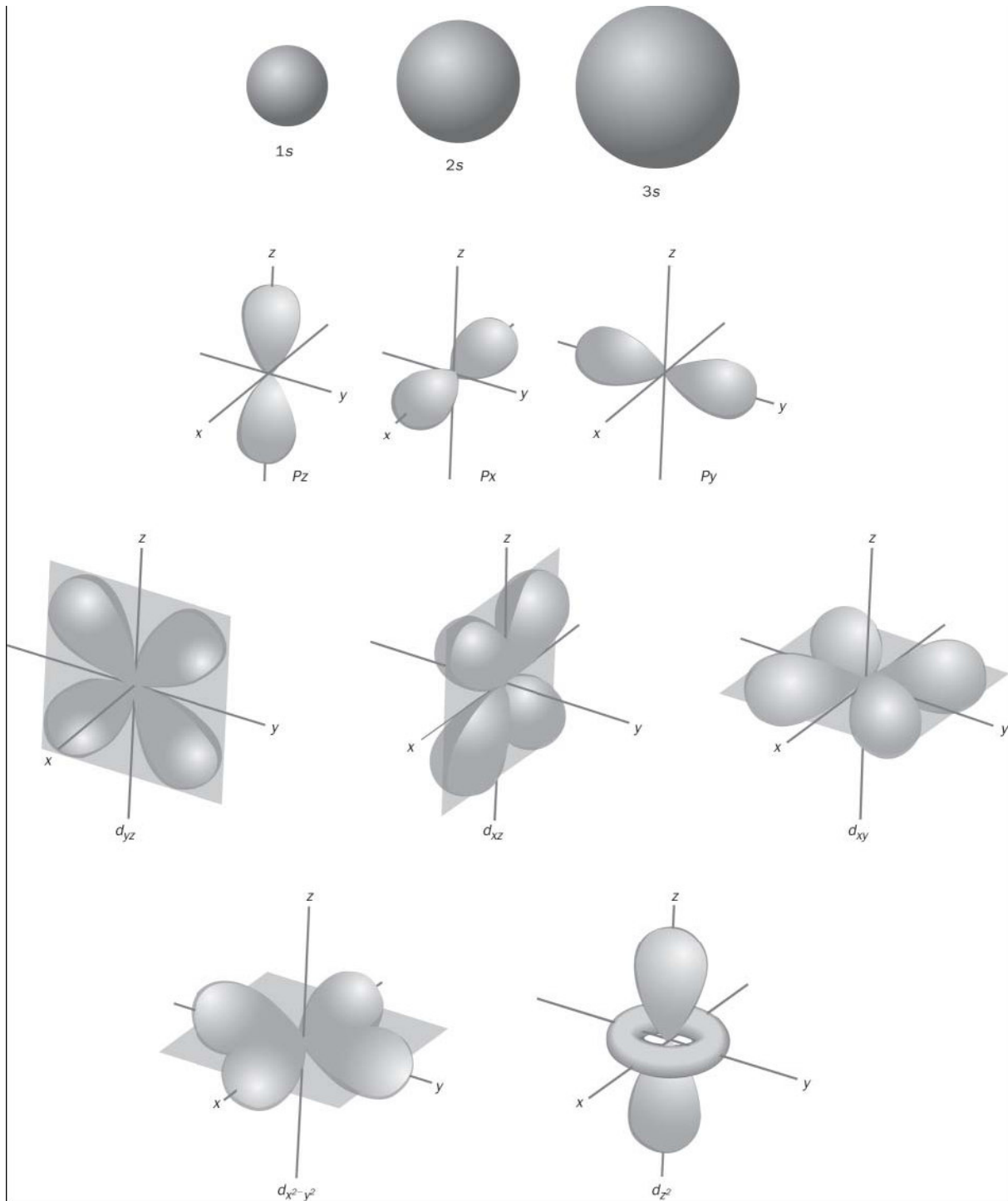
Còn orbital $2p_x$: thì dọc theo trục x hiện diện điện tử nhiều nhất, đi theo trục y, trục z thì sẽ không gặp điện tử của orbital này.

Với orbital $3d_{xy}$ thì dọc theo đường phân giác của trục x với trục y xác suất hiện diện điện tử nhiều nhất, nếu đi dọc theo trục x, trục y sẽ không gặp điện tử trong orbital này hoặc nếu đi theo các hướng khác cũng không gặp điện tử tối đa.



Hình orbital s, p_x, p_y, p_z

(Nguồn: <http://www.emc.maricopa.edu/faculty/farabee/BIOBK/orbitals.gif>)



Hình của các orbital nguyên tử: $1s$, $2s$, $3s$, p_z , p_x , p_y , d_{yz} , d_{xz} , d_{xy} , $d_{x^2 - y^2}$, d_{z^2}
 (nguồn: Trích từ sách: Chemistry Foundation And Applications của J.J. Lagowski)

(Còn tiếp)