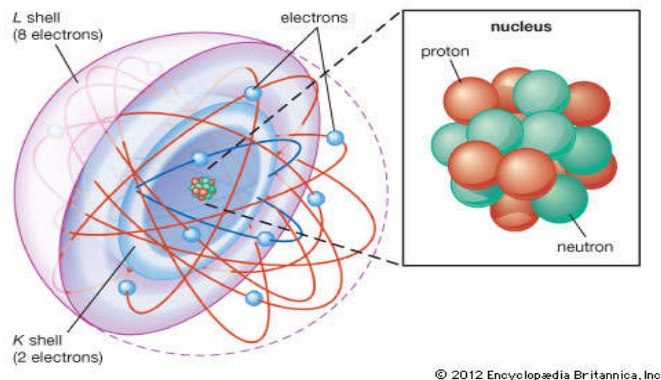


Chương II. CẤU TẠO NGUYÊN TỬ

I. NGUYÊN TỬ VÀ QUANG PHỔ NGUYÊN TỬ:

1. Nguyên tử và các hạt cơ bản:

- ❖ Nguyên tử là **hạt cơ bản** cấu tạo nên vật chất, cũng là đơn vị nhỏ nhất có đầy đủ tính chất của một chất. Chúng có khối lượng, kích thước rất nhỏ bé nhưng có cấu tạo rất phức tạp.
- ❖ Cấu tạo nguyên tử:



Hình 2.1. Mô hình cấu tạo nguyên tử

- Hạt nhân: tích điện dương (+), chiếm gần trọn khối lượng nguyên tử, chứa các hạt chủ yếu là proton và neutron.
- Lớp vỏ điện tử: tích điện âm (-), khối lượng không đáng kể, chỉ chứa hạt electron.

* Nguyên tử trung hòa điện tích.

- Các hạt cơ bản cấu tạo nguyên tử:

Tên	Ký hiệu	Khối lượng		Điện tích	
		kg	đvC(amu)	Coulomb(C)	đve
Electron	e	$9,1095 \cdot 10^{-31}$	0,000549	$-1,60219 \cdot 10^{-19}$	- 1
Proton	p	$1,6726 \cdot 10^{-27}$	1,007276	$+1,60219 \cdot 10^{-19}$	+ 1
Neutron	n	$1,6745 \cdot 10^{-27}$	1,008665	0	0

❖ Ký hiệu nguyên tử:



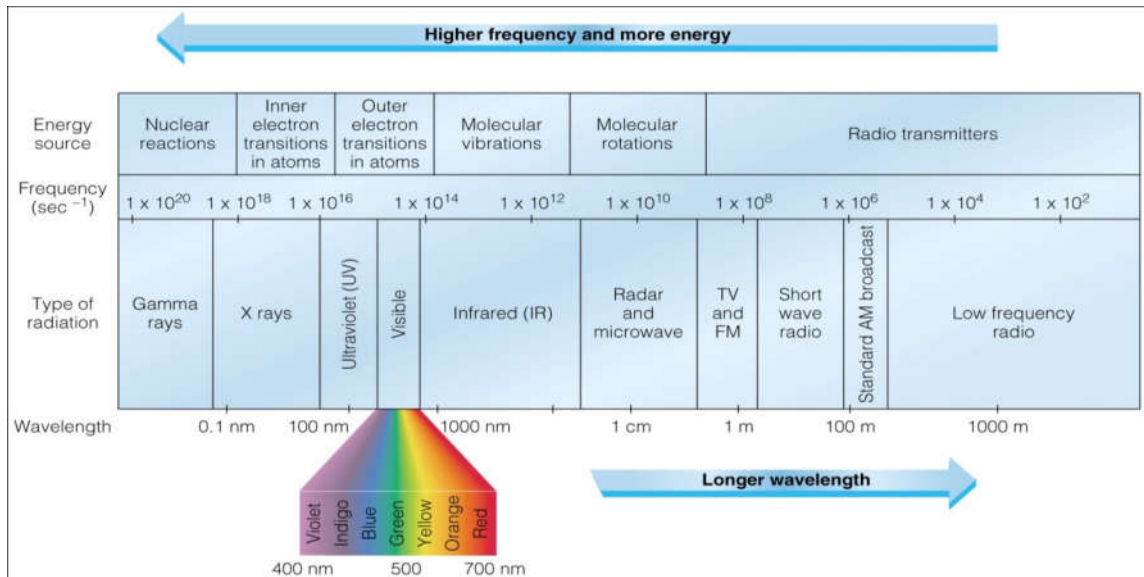
.X : ký hiệu nguyên tử.

.Z : nguyên tử số = điện tích hạt nhân = số p = số e.

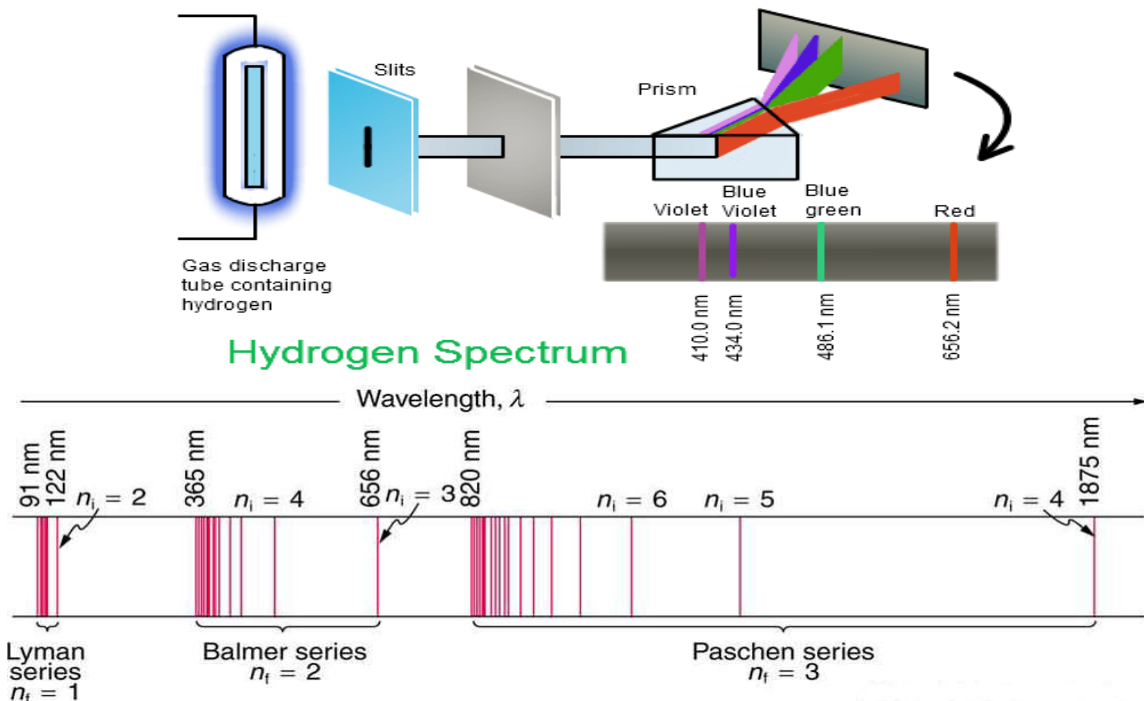
.A : số khối = số p + số n.

2. Quang phổ nguyên tử:

- Quang phổ của ánh sáng là quang phổ liên tục.
- **Quang phổ nguyên tử là quang phổ vạch.** Mỗi vạch ứng với một bức xạ có bước sóng xác định và năng lượng xác định. Toàn thể các vạch tạo thành các dãy quang phổ đặc trưng cho nguyên tử đó.
- *Ví dụ:* Khí Hydrogen loãng khi bị phóng điện sẽ phát ra ánh sáng gồm những tia có bước sóng khác nhau (phổ). Phổ hydro trong vùng khả kiến gồm 4 vạch

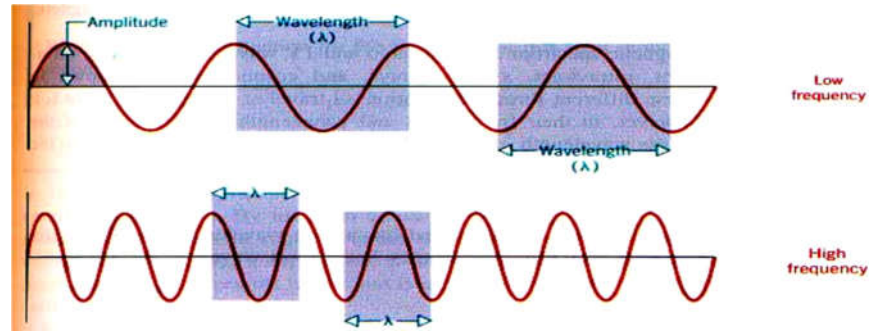


Hình 2.2. Phổ bức xạ điện từ (electromagnetic-spectrum)



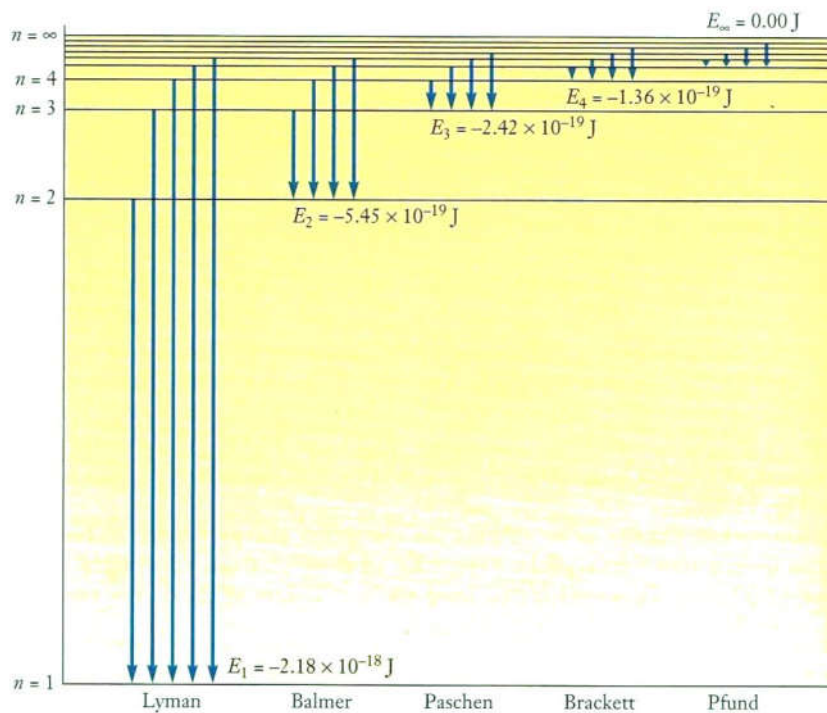
Hình 2.3. Quang phổ phát xạ(emission spectrum) dạng vạch của nguyên tử hydro

- Sóng tương ứng với các tia bức xạ được đặc trưng bởi biên độ sóng A (amplitude), bước sóng λ (wavelength), tần số ν (frequency).



Hình 2.4. Các thông số sóng

* Giải thích quang phổ vạch của nguyên tử H :



Hình 2.5. Các mức năng lượng và dãy quang phổ phát xạ của nguyên tử hydro.

- Ở điều kiện bình thường electron ở mức năng lượng thấp nhất (mức bền nhất): *mức cơ bản*.
- Khi hấp thụ năng lượng, electron sẽ chuyển lên mức cao hơn (*mức kích thích*), kém bền hơn (chỉ tồn tại khoảng $10^{-10} - 10^{-8}$ sec), electron sẽ nhanh chóng chuyển về mức năng lượng thấp hơn, khi đó nó phát ra một phần năng lượng đã hấp thụ dưới dạng các bức xạ:

$$\Delta E = E_{kt} - E_{cb} = \frac{hc}{\lambda} = h\nu$$

- Khi e chuyển từ mức $n > 1$ trở về mức $n = 1$ ta có dãy Lyman (vùng tử ngoại-UV), từ mức $n > 2$ về mức $n = 2$ tương ứng dãy Balmer (ánh sáng thấy được-VIS), từ mức $n > 3$ về mức $n = 3$ là dãy Paschen (hồng ngoại IR)

- Công thức **Rydberg**:
$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = RZ^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$
 Với:

- ♦ $\bar{\nu}$: số sóng ứng với một đơn vị chiều dài (1cm).
- ♦ Z: điện tích hạt nhân của H hoặc ion hydrogenoid
- ♦ R: (hằng số Rydberg) $= 1,097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$.
- ♦ Dãy: (Lyman: $n_1=1; n_2 \geq 2$); (Balmer: $n_1=2; n_2 \geq 3$); (Paschen: $n_1=3; n_2 \geq 4$)...

II. CẤU TẠO NGUYÊN TỬ THEO THUYẾT CƠ HỌC LƯỢNG TỬ

1. Luận điểm 1: Bản chất sóng và hạt của các hạt vi mô (bản chất nhị nguyên):

- Cơ học lượng tử quan niệm rằng các hạt vi mô có cả bản chất hạt và bản chất sóng.

- *Bản chất hạt*: các hạt vi mô đều có khối lượng m, kích thước r và chuyển động với một tốc độ v xác định.
- *Bản chất sóng*: khi hạt vi mô chuyển động sẽ tạo ra một sóng, đặc trưng bởi bước sóng λ . Tính chất sóng được thể hiện qua hiện tượng giao thoa và nhiễu xạ.

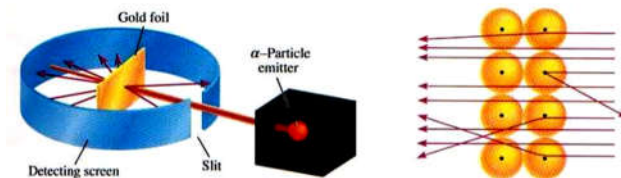
- Quan hệ giữa tính sóng và hạt của các **hạt vi mô** được thể hiện qua hệ thức De Broglie:

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

- h - hằng số Planck $= 6,625 \cdot 10^{-27} \text{ erg.s}$
- m - khối lượng tĩnh của hạt vi mô.
- v - tốc độ hạt vi mô.

- Ví dụ:

- Đối với electron: $m = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$, chuyển động với tốc độ giả định là $v = 10^6 \text{ cm/s}$ sẽ tạo nên sóng với bước sóng $\lambda = 7,3 \cdot 10^{-10} \text{ m}$. Có thể dùng mạng tinh thể chất rắn làm mạng nhiễu xạ để phát hiện sóng này:



Hình 2.6: Thí nghiệm nhiễu xạ

- Đối với hạt vĩ mô: $m = 1\text{g}$, chuyển động với tốc độ $v = 1\text{cm/s}$ sẽ tạo nên sóng $6,6 \cdot 10^{-29}\text{m}$. bước sóng quá bé, không phát hiện được.

2. Luận điểm 2: Nguyên lý bất định Heisenberg (uncertainty principle) :

- Bản chất sóng - hạt đưa tới hệ quả quan trọng về sự chuyển động của hạt vi mô, thể hiện trong nguyên lý do Heisenberg đưa ra năm 1927:
- **"Ta không thể đồng thời xác định chính xác cả vị trí và tốc độ (hay động lượng) của các hạt vi mô."**

$$\Delta x \cdot \Delta v \geq \frac{h}{m} = \frac{h}{2\pi m}$$

* Δx - độ bất định về vị trí

* Δv - độ bất định về tốc độ.

=> Đối với hạt vi mô xác định, $\frac{h}{m}$ là hằng số nên khi tọa độ của nó được xác định càng chính xác (Δx càng nhỏ) thì tốc độ của hạt càng được xác định kém chính xác (Δv càng lớn) và ngược lại. ($\Delta x \rightarrow 0, \Delta v \rightarrow \infty$) ; ($\Delta v \rightarrow 0, \Delta x \rightarrow \infty$).

Hệ quả : Khi xác định tương đối chính xác tốc độ chuyển động của electron chúng ta không thể nói đến đường đi chính xác của nó, mà chỉ có thể nói đến xác suất có mặt của nó ở chỗ nào đó trong không gian. Đối với cơ học lượng tử, trạng thái của electron trong nguyên tử được khảo sát thông qua hai khái niệm sau :

***Khái niệm đám mây electron và orbital nguyên tử(AO).**

- Khi chuyển động xung quanh hạt nhân nguyên tử, electron đã tạo ra một vùng không gian bao quanh hạt nhân mà nó có thể có mặt ở bất kỳ thời điểm nào với xác suất có mặt khác nhau. Vùng không gian đó được gọi là **đám mây electron**. Nơi nào electron thường xuất hiện thì mật độ electron dày đặc hơn, như vậy mật độ của đám mây tỷ lệ thuận với xác suất có mặt của electron và được xác định bằng đại lượng Ψ^2 .
- Theo tính toán của cơ học lượng tử thì đám mây electron là vô cùng, không có ranh giới xác định, vì electron có thể tiến lại rất gần hạt nhân, cũng có thể ra xa vô cùng. Vì thế để tiện khảo sát : Quy ước: orbital nguyên tử(AO) (:atomic orbital) là vùng không gian quanh hạt nhân chứa khoảng 90% xác suất có mặt của electron. Hình dạng của **AO** được biểu diễn bằng bề mặt giới hạn bởi những điểm có mật độ xác suất bằng nhau của vùng không gian đó, cũng là ranh giới với vùng không gian còn lại.

3. Luận điểm 3 : Phương trình sóng Schrödinger :

Phương trình sóng Schrödinger cơ bản mô tả sự chuyển động của hạt vi mô trong trường thế năng đối với trường hợp trạng thái của hệ không thay đổi theo thời gian (trạng thái dừng).

**Phương trình sóng Schrödinger được xem là phương trình cơ học lượng tử nền tảng dùng khảo sát sự chuyển động của các hạt vi mô. Phương trình được xây dựng theo các bước:*

>Chọn phương trình sóng dừng để mô tả trạng thái chuyển động của electron trong nguyên tử .

>Cân bằng lực hút hạt nhân-electron và lực ly tâm .

Kết quả là thu được phương trình vi phân riêng phần bậc hai phức tạp :

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

Trong đó:

- ∂ (teta)- vi phân riêng phần
- m - khối lượng hạt vi mô
- h – hằng số Planck
- E – năng lượng toàn phần của hạt vi mô (tổng động năng và thế năng)
- U - thế năng của hạt vi mô, phụ thuộc vào tọa độ x, y, z
- Ψ (psi) - hàm sóng với các biến x, y, z mô tả sự chuyển động của hạt vi mô ở điểm có tọa độ x, y, z trong hệ tọa độ trục Oxyz.

***Nghiệm của phương trình : E và Ψ .**

*Điều kiện của Ψ : xác định, liên tục, đơn trị và chuẩn hóa .

Ψ^2 – mật độ xác suất hiện diện của e tại điểm có tọa độ x, y, z.

$\Psi^2 dV$ – xác suất hiện diện của e trong vùng không gian vi cấp dV.

“Chuẩn hóa” có nghĩa là: nếu có sự tồn tại electron thì xác suất tìm thấy electron đó trong toàn không gian là 100%, về phương diện toán học người ta biểu diễn :

$$\int_0^\infty \Psi^2 dV = 1$$

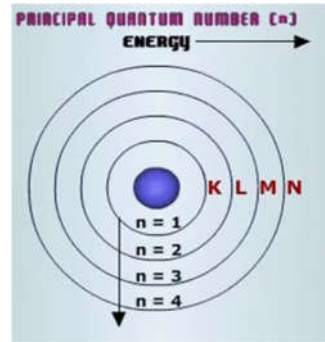
- Khi giải phương trình sóng Schrödinger cho các hệ nguyên tử khác nhau người ta thấy xuất hiện 4 đại lượng không thứ nguyên trong hai nghiệm E và Ψ mà giá trị của chúng đủ giúp xác định trạng thái của electron trong nguyên tử. **Đó là 4 số lượng tử.**

Chú ý: Phương trình sóng Schrödinger chỉ giải được chính xác cho trường hợp hệ nguyên tử H(một hạt nhân và một e). Đối với các hệ vi mô phức tạp hơn phải giải bằng phương pháp gần đúng.

4. **Bốn số lượng tử (quantum numbers) :**

a. **Số lượng tử chính n và các mức năng lượng của electron:**

- Giá trị: $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$.
- Ý nghĩa: n xác định:
 - + Mức năng lượng của electron (chỉ đúng đối với nguyên tử H và ion hydrogenoid có 1e duy nhất).
 - + Kích thước trung bình của AO.



Ví dụ: đối với H:

Hình 2.7: Các lớp e theo n

$$E_n = -13.6 \frac{Z^2}{n^2} (\text{eV}) \quad (1\text{eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{J})$$

$$\bar{r} = \frac{a_0 n^2}{Z} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right] \right\}$$

***n càng tăng thì E và r càng lớn, electron càng xa nhân**

- Trạng thái năng lượng của electron tương ứng với mỗi giá trị của n được gọi là một **mức năng lượng** E_n (trong nguyên tử H, E_n chỉ phụ thuộc vào n)

n	1	2	3	...	∞
Mức năng lượng E_n	E_1	E_2	E_3	...	E_∞

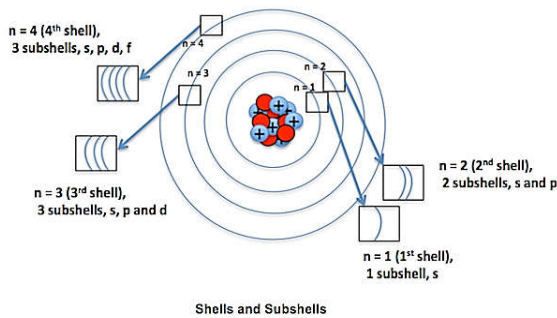
- Các electron nằm trên cùng một mức năng lượng n hợp thành một **lớp e**.

n	1	2	3	4	5	6	7
Lớp e	K	L	M	N	O	P	Q

b. Số lượng tử orbital (phụ) l và hình dạng AO:

- Giá trị: ứng với 1 giá trị của n có n giá trị của l gồm: **$l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$** .
- Ý nghĩa: l xác định:
 - Năng lượng của AO trong nguyên tử nhiều electron. Trong nguyên tử nhiều electron: các mức năng lượng bị tách ra thành nhiều *phân mức năng lượng*. Mỗi phân mức năng lượng được đặc trưng bởi một số lượng tử orbital l , l càng tăng, năng lượng của các phân mức càng lớn.
 - Hình dạng các AO. Cụ thể như sau:
 - . $l = 0$: AO có dạng khối cầu, ký hiệu là **s** (sphere).
 - . $l = 1$: AO có dạng 2 khối cầu biến dạng tiếp xúc, ký hiệu là **p** (principle).
 - . $l = 2$: AO có dạng 4 khối cầu biến dạng tiếp xúc, ký hiệu là **d** (differential).
 - . $l = 3$: AO có dạng 8 khối cầu biến dạng tiếp xúc, ký hiệu là **f** (fundamental).
 - . $l = 4, 5 \dots$: AO có dạng càng phức tạp, ký hiệu lần lượt là **g, h, ...** (trong thực tế người ta thấy dù ở nguyên tử lớn nhất e cũng chỉ phân bố đến f)

- Các electron có **cùng cặp giá trị (n, ℓ)** hợp thành một **phân lớp e**. Như vậy lớp e thứ n sẽ có n phân lớp e.



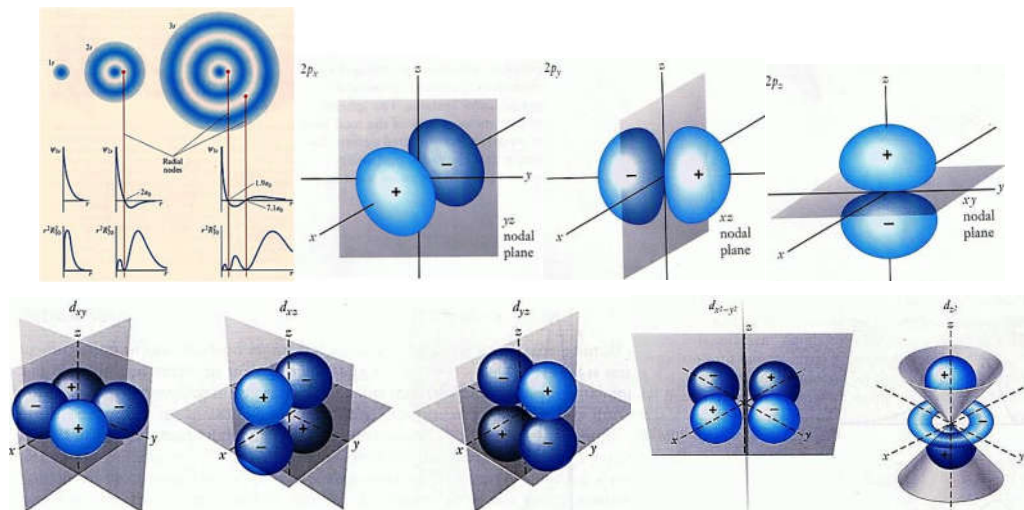
- $n = 1 : \longrightarrow \ell = 0$: phân lớp 1s
- $n = 2 : \longrightarrow \ell = 0$: phân lớp 2s
 $\longrightarrow \ell = 1$: phân lớp 2p
- $n = 3 : \longrightarrow \ell = 0$: phân lớp 3s
 $\longrightarrow \ell = 1$: phân lớp 3p
 $\longrightarrow \ell = 2$: phân lớp 3d.

Hình 2.8: Các phân lớp e theo ℓ

c. Số lượng tử từ m_ℓ và các orbital nguyên tử(AO):

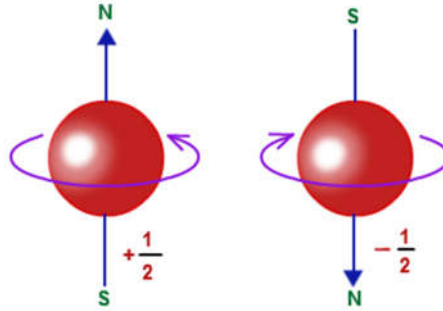
- Giá trị: ứng với 1 giá trị của ℓ có $(2\ell + 1)$ giá trị của m_ℓ : $m_\ell = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell$.
- Ý nghĩa : **m_ℓ đặc trưng cho sự phân bố định hướng trong không gian khác nhau của các AO đồng năng trong cùng một phân lớp**. Mỗi giá trị của m_ℓ ứng với một cách định hướng của một AO.
- Một tổ hợp 3 giá trị của **ba số lượng tử (n, ℓ, m_ℓ) xác định một AO**. Như vậy **một phân lớp (n, ℓ) có $(2\ell + 1)$ AO**.

Phân lớp	s	p	d	f
ℓ	0	1	2	3
m_ℓ	0	-1, 0, +1	-2, -1, 0, +1, +2	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3
Số AO	1	3	5	7



Hình 2.9. Hình dạng và định hướng không gian của các AO s, p, d.

d. Số lượng tử spin m_s



Hình 2.10: Trạng thái tự xoay của e

- Qui ước biểu diễn e : $\uparrow : m_s = +\frac{1}{2}$ (e xoay cùng chiều kim đồng hồ)
 $\downarrow : m_s = -\frac{1}{2}$ (e xoay ngược chiều kim đồng hồ)
- Ý nghĩa: m_s đặc trưng sự tự quay quanh trục của electron. Electron tích điện nên khi tự xoay sẽ phát sinh từ trường, chiều của vector moment từ μ theo qui tắc vặn nút chai.
- Giá trị: $m_s = \pm \frac{1}{2}$ ứng với hai chiều quay thuận và nghịch với chiều kim đồng hồ. (vì chỉ có hai chiều tự xoay nên m_s chỉ có hai giá trị)
- Bộ 4 số lượng tử **n, l, m_l, m_s xác định một electron** trong nguyên tử.

III. NGUYÊN TỬ NHIỀU ELECTRON

1. Trạng thái của electron trong nguyên tử nhiều electron- Hiệu ứng chắn và hiệu ứng xâm nhập.

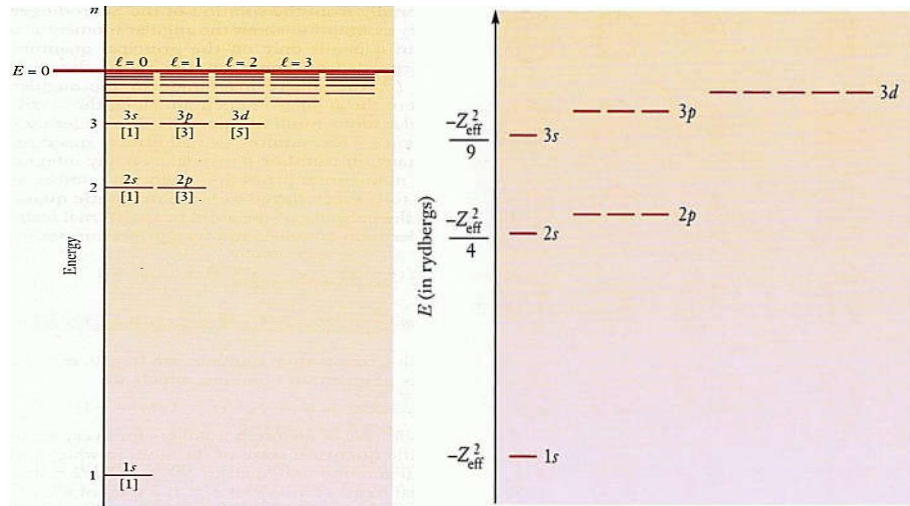
- Đối với hệ nguyên tử đa e , cơ học lượng tử cũng bắt đầu khảo sát bằng việc giải phương trình sóng Schrödinger, nhưng chỉ giải bằng phương pháp gần đúng là: xem hàm số sóng nguyên tử đa e là tổng của các hàm sóng mỗi e .
- Kết quả là trạng thái của e trong nguyên tử đa e :

* **Giống** e trong nguyên tử 1 e :

-Cũng được xác định bằng 4 số lượng tử **n, l, m_l, m_s** .

-Hình dạng, độ lớn, phân bố định hướng của các AO .

***Khác nhau** giữa nguyên tử 1 e và đa e :



Hình 2-12: Giản đồ mức năng lượng của nguyên tử H và nguyên tử đa e.

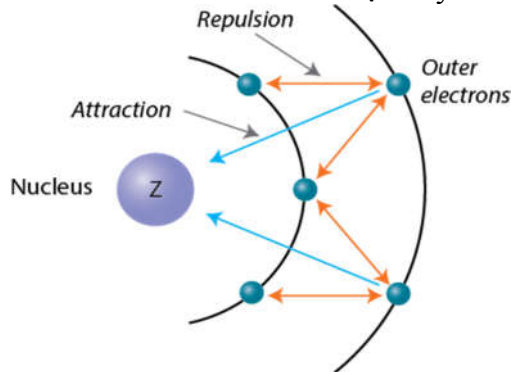
- Năng lượng e trong nguyên tử đa e phụ thuộc vào cả **n** và **l** (tức là phụ thuộc vào phân lớp e) còn nguyên tử 1e chỉ phụ thuộc vào **n** (lớp e).

$$E_{n,\ell} = -13,6 \cdot \frac{Z'^2}{n^2} (eV) . \text{ Với : } Z' = Z - S \quad (S \text{ là hiệu ứng chắn Slater phụ thuộc vào phân lớp tức là phụ thuộc vào } \mathbf{n} \text{ và } \mathbf{l})$$

- Trong nguyên tử đa e có 2 lực tương tác:

* lực hút hạt nhân \leftarrow electron.

và * lực đẩy $e \leftrightarrow e$.



Hình 2.13: Tương tác hút và đẩy trong nguyên tử đa e

Tương tác đẩy giữa các electron làm xuất hiện **hiệu ứng chắn** và **hiệu ứng xâm nhập**

- **Hiệu ứng chắn (shielding effect):** là hiệu ứng gây nên bởi các electron bên trong đẩy lên các electron bên ngoài hình thành một màn chắn tưởng tượng làm suy yếu lực hút của hạt nhân lên các electron bên ngoài.

*Đặc điểm của hiệu ứng chắn:

- Các electron bên trong chắn mạnh đối với các electron bên ngoài, ngược lại các electron bên ngoài gây hiệu ứng chắn không đáng kể đối với các electron bên trong.

- Các electron trên cùng một lớp chắn nhau yếu hơn so với khác lớp. Trong cùng một phân lớp chắn nhau càng yếu.
- Trên cùng một lớp n , nếu l tăng thì hiệu ứng chắn giảm. Hiệu ứng chắn giảm dần theo dãy $s > p > d > f$.
- Với cùng một loại AO (cùng l), n tăng hiệu ứng chắn giảm.
- Cấu hình bão hòa hoặc bán bão hòa có tác dụng chắn rất lớn.

***Tóm lại:**

- **Đối với e bên ngoài bị chắn:** n và l của nó càng lớn thì bị chắn càng nhiều.
- **Đối với e bên trong gây ra hiệu ứng chắn:** n và l của nó càng nhỏ thì chắn càng nhiều.
- **Hiệu ứng xâm nhập:** đặc trưng cho khả năng đâm xuyên của các electron bên ngoài vào các lớp electron bên trong để xâm nhập vào gần hạt nhân hơn, chịu lực hút của hạt nhân nhiều hơn.
 - Theo chiều tăng l , hiệu ứng xâm nhập giảm dần: $s > p > d > f$
 - n càng lớn, khả năng xâm nhập càng giảm.

Do sự xuất hiện hiệu ứng chắn và hiệu ứng xâm nhập nên trật tự năng lượng của các phân lớp trong nguyên tử nhiều e có sự thay đổi so với hệ 1 electron:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 5f \approx 6d$$

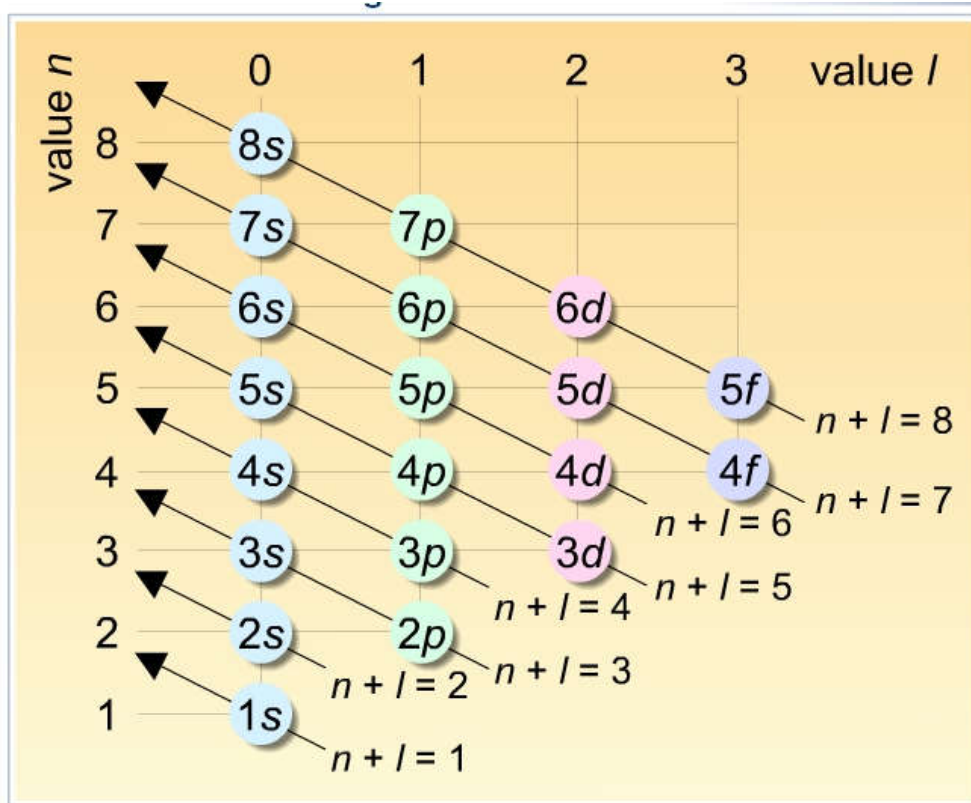
2. Các quy luật phân bố electron vào nguyên tử nhiều e

a. Nguyên lý vững bền

Trạng thái bền vững nhất của electron trong nguyên tử là trạng thái tương ứng với năng lượng nhỏ nhất. Các electron sẽ sắp xếp vào các phân lớp có mức năng lượng từ thấp đến cao.

b. Quy tắc Klechkowski:

- Trong một nguyên tử nhiều electron, trật tự điền các electron vào các phân lớp (đặc trưng bởi n và l) sao cho tổng $(n + l)$ tăng dần.
- Khi hai phân lớp khác nhau có cùng giá trị $(n + l)$ thì electron được xếp vào phân lớp có n tăng dần.



Hình 2.14: Quy tắc Klechkowski

Phân lớp: 1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p 7s 5f 6d

(n + l) 1 2 3 3 4 4 5 5 5 6 6 6 7 7 7 7 8 8

c. Nguyên lý ngoại trừ Pauli

Trong một nguyên tử không thể có hai electron có cùng giá trị 4 số lượng tử.

Hệ quả: giúp tính được số e tối đa có ở một AO, một phân lớp và một lớp e:

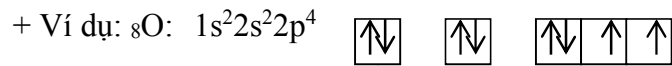
Nếu có 2 electron đã có cùng giá trị 3 số lượng tử (n, l, m_l) tức là cùng một AO thì số lượng tử thứ tư là m_s phải khác nhau, mà m_s chỉ có 2 giá trị $m_s = \pm 1/2$ nên một AO chứa tối đa 2e với spin m_s ngược dấu nhau.

Phân lớp	s	p	d	f
Số AO	1	3	5	7
Số e tối đa	2	6	10	14

Số e tối đa có ở lớp thứ n là: $2n^2$. (\Rightarrow Số AO ở lớp thứ n là n^2)

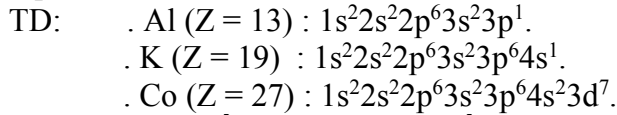
d. Quy tắc Hund:

Khi phân bố electron vào các AO đồng năng trong cùng một phân lớp để đạt trạng thái bền vững nhất phải phân bố sao cho tổng spin trong phân lớp phải cực đại hay số electron độc thân là tối đa (nghĩa là mỗi AO một e có spin dương \uparrow trước, sau đó mới ghép đôi e thứ hai có spin âm \downarrow vào).

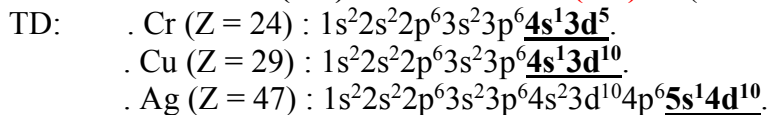


3. Công thức electron nguyên tử.(câu hình electron nguyên tử).

Công thức e nguyên tử cho biết sự phân bố e vào các phân lớp theo thứ tự mức năng lượng tăng dần từ trái sang phải (theo đúng qui tắc Klechkowski), số mũ trên mỗi phân lớp là số electron .



* Chú ý: Cấu hình e không bền \rightarrow Cấu hình e bền hơn
 $ns^2 (n-1)d^4 \rightarrow ns^1 (n-1)d^5$ (bán bão hòa, bền). (PNVIB)
 $ns^2 (n-1)d^9 \rightarrow ns^1 (n-1)d^{10}$ (bão hòa, bền nhất). (PNIB)

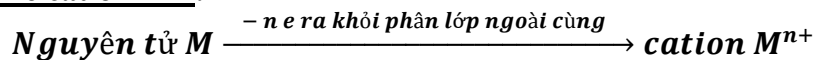


* Cách viết cấu hình electron của ion:

Trước hết cần phân biệt hai loại phân lớp :

- Phân lớp ngoài cùng: là phân lớp có số lượng tử chính n lớn nhất trong cấu hình e nguyên tử .
- Phân lớp cuối cùng: là phân lớp chứa e cuối cùng có năng lượng cao nhất (viết theo qui tắc Klechkowski).

° Cấu hình e cation M^{n+} :



° Cấu hình e anion X^{m-} :

