

ĐẠI HỌC  
ĐẠI HỌC

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM



GT.0000025814

# GIÁO TRÌNH HOÁ HỌC ĐẠI CƯƠNG I

DÀNH CHO SINH VIÊN NGÀNH HOÁ HỌC



NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC VIỆT NAM



ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

TS. NGUYỄN THỊ HIỀN LAN

GIÁO TRÌNH

# HÓA HỌC ĐẠI CƯƠNG I

(DÀNH CHO SINH VIÊN NGÀNH HÓA HỌC)

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC VIỆT NAM



# LỜI NÓI ĐẦU

**Hoá học đại cương I** là môn học dành cho sinh viên năm thứ nhất ở các trường đại học. Để có thêm tài liệu phục vụ cho việc giảng dạy và học tập môn Hoá học, tác giả biên soạn Giáo trình **Hoá học đại cương I** theo quan điểm cơ bản, cập nhật và ngắn gọn. Nội dung giáo trình phù hợp với chương trình đào tạo của Trường Đại học Sư phạm – Đại học Thái Nguyên.

Nội dung cuốn sách gồm 4 chương:

**Chương 1.** Những khái niệm và định luật cơ bản của hoá học

**Chương 2.** Cấu tạo nguyên tử. Bảng tuần hoàn các nguyên tố hoá học

**Chương 3.** Cấu tạo phân tử, liên kết hoá học

**Chương 4.** Liên kết và cấu trúc trong các hệ ngưng tụ

Vi phân tử, nguyên tử là các hệ hạt vi mô nên lí thuyết về cấu tạo nguyên tử và liên kết hoá học phải được xây dựng trên cơ sở của cơ học lượng tử. Tuy nhiên, với đối tượng là sinh viên năm thứ nhất, giáo trình này chỉ trình bày các vấn đề liên quan đến cơ học lượng tử mang tính chất lí giải để nêu được ý nghĩa vật lí và kết quả của các vấn đề nghiên cứu mà không đi sâu vào cơ chế tính toán.

Đối tượng phục vụ chủ yếu của cuốn giáo trình này là sinh viên và cán bộ giảng dạy chuyên ngành Hoá học của Trường Đại học Sư phạm – Đại học Thái Nguyên. Ngoài ra, cuốn giáo trình này cũng có thể là tài liệu tham khảo cho sinh viên các trường đại học và cao đẳng có học môn Hoá học đại cương.

Trong quá trình biên soạn giáo trình, tác giả đã cố gắng tổng hợp, hệ thống hoá kiến thức, trình bày ngắn gọn. Tuy nhiên, việc biên soạn không tránh khỏi những thiếu sót, tác giả rất mong nhận được sự góp ý xây dựng của bạn đọc.

*Tác giả*



# MỤC LỤC

## LỜI NÓI ĐẦU

<b>Chương 1. NHỮNG KHÁI NIỆM VÀ ĐỊNH LUẬT CƠ BẢN TRONG HOÁ HỌC</b>	<b>7</b>
1.1. Nguyên tử – Phân tử	7
1.2. Nguyên tố hoá học, đơn chất, hợp chất, nguyên chất và hỗn hợp	8
1.3. Các định luật cơ bản trong hoá học	9
1.4. Khối lượng nguyên tử, khối lượng phân tử, khái niệm mol, khối lượng mol nguyên tử, khối lượng mol phân tử	10
1.5. Đương lượng	11
1.6. Hoá trị, phương trình hoá học	13
<b>Câu hỏi và bài tập</b>	<b>13</b>
<b>Chương 2. CẤU TẠO NGUYÊN TỬ, BẢNG TUẦN HOÀN CÁC NGUYÊN TỐ HOÁ HỌC</b>	<b>15</b>
2.1. Thuyết lượng tử Plăng (Planck)	15
2.2. Đại cương về cơ học lượng tử	20
2.3. Nguyên tử hidro	27
2.4. Nguyên tử nhiều electron	37
2.5. Hạt nhân nguyên tử	44
2.6. Bảng tuần hoàn các nguyên tố hoá học	51
<b>Câu hỏi và bài tập</b>	<b>61</b>
<b>Chương 3. CẤU TẠO PHÂN TỬ VÀ LIÊN KẾT HOÁ HỌC</b>	<b>64</b>
3.1. Khái quát về phân tử và liên kết hoá học	64
3.2. Thuyết liên kết hoá trị	76
3.3. Thuyết obitan phân tử (thuyết MO)	92
3.4. Liên kết ion trong phân tử	111
3.5. Tương tác giữa các phân tử	115

3.6. Liên kết trong phân tử phức chất	117
Câu hỏi và bài tập	131
<b>Chương 4. LIÊN KẾT VÀ CẤU TRÚC TRONG</b>	
<b>CÁC HỆ NGỪNG TỰ</b>	133
4.1. Đại cương về tinh thể	133
4.2. Tinh thể ion	139
4.3. Tinh thể kim loại	144
4.4. Tinh thể nguyên tử	148
4.5. Tinh thể phân tử	150
4.6. Chất rắn vô định hình, tinh thể lỏng, trạng thái lỏng	151
Câu hỏi và bài tập	153
<b>TÀI LIỆU THAM KHẢO</b>	154



# Chương 1

## NHỮNG KHÁI NIỆM VÀ ĐỊNH LUẬT CƠ BẢN TRONG HOÁ HỌC

### 1.1. NGUYÊN TỬ - PHÂN TỬ

#### 1.1.1. Nguyên tử

Nguyên tử là hạt nhỏ nhất của một nguyên tố hoá học cấu tạo nên các chất, không thể chia nhỏ hơn được nữa bằng các phương pháp hoá học.

Nguyên tử được cấu tạo bởi hạt nhân và các electron. Khối lượng và điện tích của các hạt cấu tạo nên nguyên tử được trình bày trong bảng 1.1.

Bảng 1.1. Khối lượng và điện tích của các hạt trong nguyên tử

Tên	Kí hiệu	Khối lượng (kg)	Điện tích (C)
Proton	p	$1,6727 \cdot 10^{-27}$	$+1,602 \cdot 10^{-19}$
Notron	n	$1,6750 \cdot 10^{-27}$	0
Electron	e	$9,1095 \cdot 10^{-31}$	$-1,602 \cdot 10^{-19}$

Proton và electron có độ lớn điện tích bằng nhau nhưng ngược dấu. Vì khối lượng của electron rất nhỏ so với khối lượng của proton và khối lượng của notron ( $m_e = m_p/1836$ ), nên khối lượng của nguyên tử tập trung chủ yếu ở hạt nhân. Tổng số proton và notron được gọi là số khối và nó quyết định khối lượng của nguyên tử. Ta có biểu thức sau:

$$A = Z + N$$

Trong đó: A là số khối của hạt nhân (thường coi A là số khối của nguyên tử).

Z là tổng số proton.

N là tổng số notron.

#### 1.1.2. Phân tử

Phân tử là phân tử nhỏ nhất của một chất (đơn chất hay hợp chất) có đầy đủ những tính chất hoá học của chất đó.

Như vậy, nguyên tử, phân tử là các hệ vi mô phức tạp của các phần tử sơ cấp chuyển động. Chúng gồm một hạt nhân tích điện dương (đối với nguyên tử) hay nhiều hạt nhân (đối với phân tử) và các electron tích điện âm.

## 1.2. NGUYÊN TỐ HOÁ HỌC, ĐƠN CHẤT, HỢP CHẤT, NGUYÊN CHẤT VÀ HỖN HỢP

### 1.2.1. Nguyên tố hoá học

Nguyên tố hoá học là tập hợp các nguyên tử có cùng điện tích hạt nhân.

- **Đồng vị**

Đồng vị là những dạng khác nhau của cùng một nguyên tố mà nguyên tử của chúng có số neutron  $N$  khác nhau nên có số khối  $A$  khác nhau.

Ví dụ, hiđro có ba đồng vị:  $^1_1\text{H}$ ;  $^2_1\text{H}$  (D) và  $^3_1\text{H}$  (T), trong đó đồng vị  $^1_1\text{H}$  chiếm tỉ lệ lớn nhất trong hiđro tự nhiên ( $\sim 99,98\%$ ), hạt nhân không có neutron.

- **Chất**

Chất có hai đặc tính quan trọng là đồng nhất và có thành phần xác định. Tính đồng nhất được hiểu là tính chất của chất trong toàn bộ hệ là như nhau.

Chẳng hạn, bê tông, thép không có tính đồng nhất nên không phải là chất mà là vật liệu. Dầu hoả là chất lỏng đồng nhất nhưng không phải là chất vì không có thành phần xác định, nó là hỗn hợp của nhiều hidrocarbon, các hidrocarbon này có thể được tách riêng từng chất khi chưng cất.

### 1.2.2. Đơn chất

Đơn chất là chất được tạo thành từ nguyên tử của cùng một nguyên tố.

Một nguyên tố hoá học có thể cho nhiều đơn chất. Khi đó nguyên tố được coi là có tính thù hình. Các đơn chất được tạo ra từ cùng một nguyên tố được gọi là các dạng thù hình của nguyên tố.

Ví dụ: oxi và ozon là hai dạng thù hình của nhau.

### 1.2.3. Hợp chất

Hợp chất là chất được cấu tạo từ những nguyên tử của các nguyên tố khác nhau.

#### 1.2.4. Nguyên chất và hỗn hợp

Nguyên chất: trong thành phần chỉ có một chất duy nhất (đơn chất hoặc hợp chất).

Hỗn hợp: là sự trộn lẫn nhiều chất khác nhau.

### 1.3. CÁC ĐỊNH LUẬT CƠ BẢN TRONG HOÁ HỌC

#### 1.3.1. Định luật bảo toàn khối lượng (Lomonoxop, 1756)

Trong một phản ứng hoá học, tổng khối lượng của các chất sản phẩm bằng tổng khối lượng của các chất tham gia phản ứng.

#### 1.3.2. Định luật thành phần không đổi (Prut, 1801)

Thành phần về khối lượng của các nguyên tố trong một hợp chất là xác định và không đổi, không phụ thuộc vào phương pháp hình thành nên hợp chất.

Định luật này cho phép phân biệt một hợp chất hoá học và một hỗn hợp, vì thành phần của hỗn hợp thay đổi theo phương pháp điều chế nó.

Tuy nhiên, định luật này chỉ hoàn toàn đúng khi hợp chất có cấu trúc phân tử hay cấu trúc tinh thể hoàn chỉnh, đồng thời thành phần đồng vị của các nguyên tố là cố định trong mọi chất. Định luật này sẽ không còn đúng với các hợp chất không hợp thức như các hiđrua kim loại, cacbua kim loại, sunfua kim loại có thành phần thay đổi trong những giới hạn xác định.

#### 1.3.3. Định luật các tỉ lệ bội (Danton, 1804)

Khi hai nguyên tố kết hợp với nhau cho được nhiều hợp chất, những khối lượng của nguyên tố này kết hợp với cùng một khối lượng của nguyên tố kia tỉ lệ với nhau như những số nguyên nhỏ.

Ví dụ: cacbon kết hợp với oxi cho hai hợp chất CO và CO<sub>2</sub>, thì tỉ số giữa những khối lượng của oxi kết hợp với cùng một khối lượng của cacbon là 1:2.

Định luật này chỉ đúng khi các hợp chất hình thành từ hai nguyên tố tuân theo đúng định luật thành phần không đổi.

#### 1.3.4. Định luật Gay – Luytxác (Gay – Lussac, 1808)

Trong cùng điều kiện về nhiệt độ và áp suất, các thể tích của các khí tham gia và hình thành trong phản ứng hoá học tỉ lệ với nhau như những số nguyên nhỏ.

### 1.3.5. Định luật Avôgađrô (Avogadro, 1811)

Để giải thích các nội dung của định luật Gay-Luytxắc, năm 1811 nhà vật lý học người Italia Avôgađrô đã đưa ra định luật Avôgađrô như sau:

Trong cùng điều kiện về nhiệt độ và áp suất, những thể tích bằng nhau của các khí khác nhau đều chứa cùng một số phân tử.

## 1.4. KHỐI LƯỢNG NGUYÊN TỬ, KHỐI LƯỢNG PHÂN TỬ, KHÁI NIỆM MOL, KHỐI LƯỢNG MOL NGUYÊN TỬ, KHỐI LƯỢNG MOL PHÂN TỬ

### *Số Avôgađrô*

Số nguyên tử  $^{12}\text{C}$  có trong 12 gam cacbon đồng vị 12 gọi là số Avôgađrô, kí hiệu là N.

Số Avôgađrô N có giá trị bằng  $6,02 \cdot 10^{23}$ .

### *Đơn vị khối lượng nguyên tử*

Đơn vị khối lượng nguyên tử (u) bằng 1/12 khối lượng của một nguyên tử cacbon đồng vị 12 ( $^{12}\text{C}$ ).

$$u = \frac{1}{12} m_c = \frac{1}{12} \times \frac{12g}{N} = \frac{1g}{N} = 1,66056 \cdot 10^{-24} g$$

Đơn vị khối lượng nguyên tử còn được gọi là đơn vị cacbon (đvC).

#### 1.4.1. Khối lượng nguyên tử

Khối lượng nguyên tử là khối lượng của một nguyên tử của nguyên tố đó biểu thị bằng đơn vị cacbon.

Ví dụ: khối lượng 1 nguyên tử oxi bằng 8 đvC, nói cách khác, khối lượng 1 nguyên tử oxi nặng gấp 8 lần 1/12 khối lượng của 1 nguyên tử  $^{12}\text{C}$ .

#### 1.4.2. Khối lượng phân tử

Khối lượng phân tử của một đơn chất hay hợp chất là khối lượng của một phân tử đó biểu thị bằng đơn vị cacbon.

Ví dụ: khối lượng 1 phân tử nitơ bằng 28 đvC, nói cách khác, khối lượng 1 phân tử nitơ nặng gấp 28 lần 1/12 khối lượng của một nguyên tử  $^{12}\text{C}$ .



### 1.4.3. Khái niệm mol

Mol là lượng chất chứa  $6,02 \cdot 10^{23}$  hạt vi mô (hạt vi mô có thể là nguyên tử, phân tử, ion...).

Ví dụ: 1 mol nguyên tử Zn có  $6,02 \cdot 10^{23}$  nguyên tử Zn.

1 mol phân tử NaCl có  $6,02 \cdot 10^{23}$  phân tử NaCl

1 mol ion  $K^+$  có  $6,02 \cdot 10^{23}$  ion  $K^+$ .

### 1.4.4. Khối lượng mol nguyên tử

Khối lượng mol nguyên tử là khối lượng của  $6,02 \cdot 10^{23}$  nguyên tử, khối lượng mol nguyên tử có đơn vị là g/mol.

### 1.4.5. Khối lượng mol phân tử

Khối lượng mol phân tử là khối lượng của  $6,02 \cdot 10^{23}$  phân tử, khối lượng mol phân tử có đơn vị là g/mol.

## 1.5. ĐƯƠNG LƯỢNG

### 1.5.1. Đương lượng của một nguyên tố

Đương lượng của một nguyên tố là số phần khối lượng của nguyên tố đó kết hợp hay thay thế với 1,008 phần khối lượng của hidro hoặc 8 phần khối lượng của oxi ở trong hợp chất. Đương lượng được kí hiệu là D.

Ví dụ, đương lượng của hidro là 1,008; của oxi là 8,0; của nhôm là 9,0; của natri là 23,0 ...

### 1.5.2. Định luật đương lượng (Đanton đề ra năm 1792)

Trong các phản ứng hoá học, các nguyên tố kết hợp với nhau hoặc thay thế nhau theo các khối lượng tỉ lệ với đương lượng của chúng.

Ví dụ, khi oxi hóa cân thận 0,506 gam Mg, được 0,840 gam MgO. Hãy tính đương lượng của magie.

Theo định luật đương lượng, ta có:  $\frac{m_{Mg}}{m_O} = \frac{D_{Mg}}{D_O}$ . Vì 0,506 gam magie kết hợp với  $(0,840 - 0,506 = 0,334)$  gam oxi và đương lượng của oxi là 8, nên đương lượng của magie là:  $\frac{8 \times 0,506}{0,334} = 12,12$ .

Có những nguyên tố khi kết hợp với nguyên tố khác có thể cho hai hay nhiều hợp chất khác nhau thì nguyên tố đó có hai hay nhiều đương lượng.

Ví dụ, đương lượng của C trong phân tử CO là 6, trong phân tử CO<sub>2</sub> là 3; đương lượng của Cu trong phân tử CuO là 31,8, trong phân tử Cu<sub>2</sub>O là 63,6.

Khái niệm đương lượng cũng được mở rộng cho hợp chất.

### 1.5.3. Đương lượng của hợp chất

Đương lượng của một hợp chất là số phần khối lượng của hợp chất đó phản ứng vừa đủ với đương lượng của một hợp chất khác.

• Dưới đây là quy tắc xác định đương lượng của một số loại hợp chất trong các phản ứng trao đổi.

#### Đương lượng của oxit kim loại

Đương lượng của một oxit kim loại bằng khối lượng phân tử của oxit đó chia cho tổng hoá trị của kim loại trong oxit đó.

Ví dụ, đương lượng của Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> là  $\frac{160}{2 \times 3} = 26,67$ .

#### Đương lượng của axit

Đương lượng của một axit bằng khối lượng phân tử của axit đó chia cho số nguyên tử hydro được thay thế trong phân tử của axit đó.

Ví dụ, đương lượng của H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> khi 2 nguyên tử H bị thay thế trong phân tử axit là  $\frac{98}{2} = 49$  và khi 1 nguyên tử H bị thay thế là 98.

#### Đương lượng của bazơ

Đương lượng của một bazơ bằng khối lượng phân tử của bazơ chia cho hoá trị của kim loại có trong bazơ.

Ví dụ, đương lượng của Ba(OH)<sub>2</sub> là  $\frac{171}{2} = 85,5$ .

#### Đương lượng của muối

Đương lượng của một muối bằng khối lượng phân tử của muối đó chia cho tổng hoá trị của các kim loại có trong muối.

Ví dụ, đương lượng của  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  là  $\frac{242}{3} = 80,67$ .

• **Trong các phản ứng oxi hoá – khử**

Trong các phản ứng oxi hoá – khử đương lượng của một hợp chất bằng khối lượng phân tử của chất đó chia cho số electron trao đổi.

Ví dụ, đương lượng của  $\text{KMnO}_4$  khi  $\text{MnO}_4^-$  bị khử đến  $\text{Mn}^{2+}$  là  $\frac{158}{5} = 31,6$ .

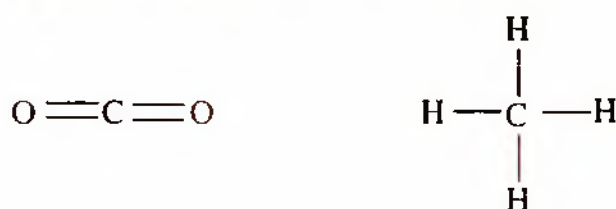
## 1.6. HOÁ TRỊ, PHƯƠNG TRÌNH HOÁ HỌC

### 1.6.1. Khái niệm hoá trị

*Hoá trị của một nguyên tố được xác định bằng số liên kết hoá học mà một nguyên tử của nguyên tố đó thực hiện với các nguyên tử khác trong phân tử.*

Ví dụ, trong phân tử  $\text{CH}_4$ , C có hóa trị 4, H có hóa trị 1;

trong phân tử  $\text{CO}_2$ , C có hóa trị 4, O có hóa trị 2



### 1.6.2. Phương trình hoá học

*Phản ứng hoá học là quá trình biến đổi những chất này thành những chất khác có thành phần và cấu tạo khác với chất ban đầu. Những chất ban đầu gọi là chất phản ứng, chất tạo thành gọi là sản phẩm phản ứng. Theo định luật bảo toàn khối lượng, trong bất kì phản ứng hoá học nào thì tổng khối lượng của các chất tham gia phản ứng bằng tổng khối lượng của các chất tạo thành, nên phản ứng hoá học được biểu diễn bằng một phương trình hoá học.*

## CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

1. Trình bày các khái niệm và định luật cơ bản của hoá học.
2. Khi điện phân nước, người ta xác định được là ứng với 1 gam hidro sẽ thu được 7,936 g oxi, hỏi:

- a) Một nguyên tử oxi có khối lượng gấp bao nhiêu lần một nguyên tử hidro.
- b) Theo quy ước, nếu chọn khối lượng nguyên tử hidro làm đơn vị, thì nguyên tử oxi có khối lượng là bao nhiêu?
- c) Nếu chọn  $1/16$  khối lượng nguyên tử oxi làm đơn vị, thì nguyên tử hidro có khối lượng là bao nhiêu?
3. Biết rằng khối lượng của nguyên tử Na bằng 22,99 và khi điện phân 75,97 g NaCl người ta thu được 29,89 g Na. Hãy xác định khối lượng nguyên tử của Cl.
4. Khi hòa tan 3,06 g kim loại M trong axit, giải phóng 2,8 lít hidro ở điều kiện tiêu chuẩn. Tính đương lượng của kim loại đó. Biết đương lượng của hidro bằng 1,008.
5. Một nguyên tử X có bán kính là  $1,44 \text{ \AA}$ ,  $d$  của tinh thể là  $19,36 \text{ g/cm}^3$ . Nguyên tử chỉ chiếm 74% thể tích của tinh thể, phần còn lại là trống rỗng. Hãy cho biết:
- a)  $d$  thực có của toàn nguyên tử. Từ đó xác định khối lượng mol nguyên tử.
- b) Biết nguyên tử X có 118 notron, hãy xác định số proton.
6. Trong một thí nghiệm quang hợp, khí oxi sinh ra được thu qua nước. Thể tích khí thu được ở  $22^\circ\text{C}$  và dưới áp suất khí quyển 760 mmHg là 186ml. Tính khối lượng oxi, biết áp suất hơi nước ở  $22^\circ\text{C}$  là 19,8 mmHg.
7. Kim loại M tác dụng vừa đủ với 4,032 lít khí clo ở điều kiện tiêu chuẩn thu được 16,02 g  $\text{MCl}_3$  theo phương trình  $2\text{M} + 3\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{MCl}_3$ .
- a) Xác định khối lượng nguyên tử của M.
- b) Tính khối lượng riêng của M, suy ra tỉ lệ phần trăm của thể tích thực và thể tích của tinh thể. Biết nguyên tử M có bán kính  $r = 1,43 \text{ \AA}$ , khối lượng riêng của tinh thể là  $2,7 \text{ g/cm}^3$ .



## Chương 2

# CẤU TẠO NGUYÊN TỬ, BẢNG TUẦN HOÀN CÁC NGUYÊN TỐ HOÁ HỌC

### 2.1. THUYẾT LƯỢNG TỬ PLĂNG (Planck)

#### 2.1.1. Bức xạ điện từ và đại cương về quang phổ

##### 2.1.1.1. Bức xạ điện từ

Theo thuyết điện từ của Maxoen (Maxwell) thì mỗi biến thiên của điện trường đều làm phát sinh một từ trường và ngược lại. Như vậy khi một điện tích dao động với tần số  $\nu$  sẽ làm xuất hiện một điện trường  $\vec{E}$  và một từ trường  $\vec{H}$  biến thiên cùng tần số  $\nu$ . Trường tổng hợp của điện trường và từ trường gọi là trường điện từ (hình 2.1).

Trong sóng điện từ, điện trường  $\vec{E}$  và từ trường  $\vec{H}$  luôn có phương vuông góc với nhau và vuông góc với phương truyền của sóng điện từ.

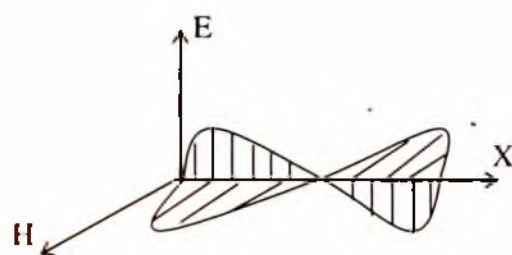
Quãng đường mà sóng điện từ chuyển dời trong một chu kỳ  $T$  (hay sau mỗi dao động đầy đủ) gọi là bước sóng hay độ dài sóng  $\lambda$ . Gọi  $c$  là vận tốc truyền sóng, ta có hệ thức:

$$\lambda = c.T = \frac{c}{\nu} = \frac{1}{\bar{\nu}}$$

do đó:  $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$

Trong đó:  $\nu$  là tần số

$\bar{\nu}$  là số sóng ( $\text{cm}^{-1}$ )



Hình 2.1. Sóng điện từ

##### 2.1.1.2. Đại cương về quang phổ

Người ta chia quang phổ làm hai nhóm chính là quang phổ phát xạ và quang phổ hấp thụ.

### • Quang phổ phát xạ

Khi cung cấp năng lượng cho một chất rắn hay một chất lỏng để chuyển chúng đến trạng thái hơi bằng cách đốt nóng hoặc phóng điện qua, thì những chất này sẽ phát ra bức xạ. Khi cho bức xạ qua một máy quang phổ phát xạ thì thu được quang phổ của chất đó. Quang phổ thu được gọi là quang phổ phát xạ vì nó được phát ra từ các chất. Dựa vào đặc điểm của quang phổ phát xạ, người ta chia thành quang phổ liên tục, quang phổ vạch và quang phổ đám.

#### *Quang phổ liên tục*

Nếu chùm ánh sáng được phân li gồm tất cả các bước sóng trong một miền nào đó thì phổ thu được là một dải liên tục và gọi là quang phổ liên tục. Ví dụ, sau lăng kính và thấu kính buồng tối của máy quang phổ, chùm ánh sáng mặt trời được tách thành những tia có màu sắc của cầu vồng: đỏ, da cam, vàng, lục, lam, chàm, tím. Nghĩa là quang phổ gồm một dãy liên nhau của mọi bước sóng thuộc vùng trông thấy, hồng ngoại và tử ngoại.

#### *Quang phổ vạch*

Chùm bức xạ được phân li chỉ gồm những bức xạ với những bước sóng xác định, gián đoạn,... thì phổ thu được sẽ xuất hiện những vạch ứng với những bước sóng trên và gọi là quang phổ vạch.

Những nguyên tử tự do ở trạng thái khí hay hơi khi được đốt nóng hoặc phóng điện qua, chúng phát ra quang phổ gồm một số vạch đặc trưng, mỗi vạch ứng với một bước sóng xác định, vì vậy quang phổ vạch còn gọi là quang phổ nguyên tử. Ví dụ, một trong các vạch quang phổ của nguyên tử Na là vạch vàng có  $\lambda = 5893 \text{ \AA}$ .

Phương pháp phân tích quang phổ dựa vào quang phổ vạch đặc trưng của các nguyên tố có thể xác định định tính và định lượng thành phần của một chất.

#### *Quang phổ đám*

Trong trường hợp trung gian, phổ gồm nhiều đám vạch nằm sát với nhau tạo thành những băng hẹp nằm cách biệt nhau gọi là quang phổ đám.

Chất khí ở trạng thái phân tử thì quang phổ thu được là quang phổ đám, vì vậy quang phổ đám còn được gọi là quang phổ phân tử.

### • Quang phổ hấp thụ

Khi cho ánh sáng có quang phổ liên tục đi qua hơi của một chất cần nghiên cứu, thì trên nền của phổ liên tục sẽ biến mất những bước sóng nhất định (sẽ quan sát thấy những vạch hấp thụ tối).

Theo định luật Kiêcxôp (Kirchoff) thì các nguyên tử hấp thụ đúng những bước sóng mà chúng có khả năng phát xạ.

## 2.1.2. Thuyết lượng tử Plăng (Planck), cấu tạo nguyên tử hiđro theo Bo (Borh)

### 2.1.2.1. Thuyết lượng tử Plăng

Thuyết sóng ánh sáng giải thích được những hiện tượng liên quan đến sự truyền sóng như hiện tượng nhiễu xạ và giao thoa ánh sáng, nhưng không giải thích được những hiện tượng về sự hấp thụ và phát ra ánh sáng khi đi qua môi trường vật chất. Để giải thích đặc điểm này của ánh sáng, nhà vật lí người Đức Plăng đã đưa ra giả thuyết gọi là thuyết lượng tử Plăng.

*Năng lượng của ánh sáng hay bức xạ nói chung không có tính chất liên tục mà gồm từng lượng riêng biệt nhỏ nhất gọi là lượng tử. Mỗi lượng tử có năng lượng tỉ lệ với tần số của bức xạ.*

$$E = h \cdot \nu$$

Trong đó: E là năng lượng của photon

$\nu$  là tần số của bức xạ

h là hằng số Plăng

Thuyết lượng tử của Plăng nói lên bản chất hạt của ánh sáng. Năm 1905, nhà vật lí người Đức Anhxtanh (Einstein) áp dụng thuyết lượng tử đã giải thích thành công hiện tượng quang điện.

### 2.1.2.2. Mẫu nguyên tử hiđro của Bo

Năm 1913, Bo – Nhà vật lí người Đan Mạch đưa ra mẫu nguyên tử hiđro với ba định đề sau:

1- Trong nguyên tử, electron chỉ quay quanh hạt nhân theo các quỹ đạo “đứng” xác định, gọi là những quỹ đạo “được phép”. Mỗi quỹ đạo “được phép” ứng với một giá trị năng lượng xác định.

2- Khi quay trên các quỹ đạo “được phép”, electron không mất năng lượng, nghĩa là không phát ra bức xạ. Nó chỉ phát ra bức xạ khi electron chuyển từ

quỹ đạo có năng lượng cao về quỹ đạo có năng lượng thấp, năng lượng  $h\nu$  của bức xạ bằng hiệu hai mức năng lượng đó.

$$h \cdot \nu = E_2 - E_1$$

3- Khi quay theo các quỹ đạo được phép, electron có mômen động lượng là các giá trị gián đoạn:

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

Trong đó:  $m$  là khối lượng electron.

$v$  là vận tốc chuyển động của electron.

$r$  là bán kính quỹ đạo được phép.

$h$  là hằng số Planck.

$n$  nhận các giá trị 1, 2, 3, ...

Lý thuyết của Bo áp dụng thành công nhất cho nguyên tử hydro và các hệ giống hydro.

Bán kính các quỹ đạo được phép và năng lượng của electron trên các quỹ đạo đó được tính theo công thức sau:

Bán kính  $r$  của các quỹ đạo

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m e^2}$$

Năng lượng  $E$  của các quỹ đạo

$$E = - \frac{2\pi^2 m e^4}{n^2 h^2}$$

Hệ thức tính năng lượng cho thấy, chỉ có một số giá trị nhất định của năng lượng trong nguyên tử. Các năng lượng này đều có giá trị âm.

Nguyên tử hydro ở trạng thái cơ bản có năng lượng thấp nhất ứng với  $n = 1$ . Khi nguyên tử hydro ở trạng thái kích thích thì electron sẽ chuyển từ quỹ đạo có năng lượng thấp lên quỹ đạo có năng lượng cao hơn. Ở trạng thái kích thích rất không bền, electron luôn có xu hướng chuyển về trạng thái bền ứng với quỹ đạo có năng lượng thấp hơn. Theo định đề thứ hai của Bo, quá trình electron chuyển về như vậy sẽ phát ra năng lượng dưới dạng bức xạ, do đó xuất hiện các vạch phổ. Lý thuyết của Bo rất phù hợp với kết quả thực nghiệm về quang phổ.



Những vạch phổ trong dãy Laiman (Liman) được sinh ra khi electron chuyển từ quỹ đạo ứng với  $n \geq 2$  về quỹ đạo có  $n = 1$ . Những bức xạ thuộc dãy này nằm trong vùng tử ngoại.

Những vạch trong dãy Banme (Balmer) được sinh ra khi electron chuyển từ quỹ đạo ứng với  $n \geq 3$  về quỹ đạo có  $n = 2$ . Những bức xạ thuộc dãy này nằm trong vùng nhìn thấy, có 4 vạch rõ.

Những vạch trong dãy Pasen (Paschen) được sinh ra khi electron chuyển từ quỹ đạo ứng với  $n \geq 4$  về quỹ đạo có  $n = 3$ . Những bức xạ thuộc dãy này nằm trong vùng hồng ngoại.

Những vạch trong dãy Brăcket (Brackett) được sinh ra khi electron chuyển từ quỹ đạo ứng với  $n \geq 5$  về quỹ đạo có  $n = 4$ . Những bức xạ thuộc dãy này nằm trong vùng hồng ngoại xa.

Những vạch trong dãy Pofun (Pfund) được sinh ra khi electron chuyển từ quỹ đạo ứng với  $n \geq 6$  về quỹ đạo có  $n = 5$ . Những bức xạ thuộc dãy này nằm trong vùng hồng ngoại xa.

### ***Đánh giá lí thuyết của Bo***

Lí thuyết của Bo đã giải thích rất thành công quang phổ của nguyên tử hiđro, cho phép tính kích thước của nguyên tử và các mức năng lượng của electron. Tuy nhiên, thuyết Bo không áp dụng được với các hệ nhiều electron. Bởi vì, tuy các tiên đề của Bo có tính chất lượng tử nhưng các quỹ đạo dừng và các năng lượng được phép lại được tính toán bằng phương pháp của cơ học cổ điển nên chúng chỉ được áp dụng cho hệ một electron. Thuyết cũng không cho phép tính cường độ các vạch phổ. Vì vậy mẫu nguyên tử của Bo cần được thay thế bằng những quan điểm hiện đại trong cơ học lượng tử.

### **2.1.3. Bản chất sóng hạt của ánh sáng**

Photon vừa có bản chất sóng (có tần số dao động  $\nu$ , tốc độ chuyển động  $c$ ), vừa có tính chất hạt (có khối lượng  $m$ , tốc độ chuyển động  $c$ ).

Vì theo thuyết của Anhtanh, mỗi hạt ánh sáng có năng lượng  $E = mc^2$  và theo thuyết lượng tử của Plăng, mỗi photon có năng lượng  $E = h\nu$ . Do đó  $\lambda = \frac{h}{mc}$ , trong đó  $\lambda$  đặc trưng cho tính chất sóng của ánh sáng (thể hiện ở hiện

tượng nhiễu xạ và giao thoa ánh sáng),  $m$  đặc trưng cho tính chất hạt của ánh sáng (thể hiện ở hiệu ứng quang điện). Điều đó có nghĩa là *ánh sáng vừa có tính chất sóng vừa có tính chất hạt*.

## 2.2. ĐẠI CƯƠNG VỀ CƠ HỌC LƯỢNG TỬ

### 2.2.1. Sóng vật chất Đơ Broi (De Broglie), hiện tượng nhiễu xạ của sóng vật chất

#### 2.2.1.1. Sóng vật chất Đơ Broi

Năm 1924, nhà vật lý người Pháp Đơ Broi đã đưa ra giả thuyết mới mở rộng quan điểm về sự thống nhất giữa tính chất sóng và tính chất hạt của ánh sáng cho các hạt vật chất khác, đưa ra khái niệm về sóng vật chất và hệ thức cơ bản của nó đặt nền móng cho một ngành cơ học mới là cơ học lượng tử. Giả thuyết Đơ Broi có nội dung sau:

Sự chuyển động của mọi hạt vật chất có khối lượng  $m$  và vận tốc  $v$  đều liên kết với một sóng có bước sóng  $\lambda$  xác định bởi hệ thức

$$\lambda = \frac{h}{m v}$$

$$\text{hay } \lambda = \frac{h}{p}$$

Trong đó:  $h$  là hằng số Planck

$p$  là xung lượng

Không phải chỉ có photon mới có tính chất sóng mà mọi hạt vật chất khác (vĩ mô và vi mô) đều có tính chất đó. Tuy nhiên đối với các vật thể vĩ mô, vì khối lượng của chúng quá lớn, nên bước sóng  $\lambda$  của sóng liên kết tính theo hệ thức trên là vô cùng nhỏ nên tính chất sóng của chúng trở nên vô nghĩa.

Ví dụ sau cho thấy hệ thức Đơ Broi chỉ áp dụng cho các vi hạt. Khi tính sóng liên kết  $\lambda$  cho một electron có khối lượng  $m = 9,1 \cdot 10^{-31}$  kg, chuyển động với vận tốc  $v = 10^6$  m/s và cho một xe tải có khối lượng 1 tấn, chuyển động với vận tốc 100km/h thì bước sóng  $\lambda$  xác định được lần lượt là  $7,3 \text{ \AA}$  và  $2,4 \cdot 10^{-28} \text{ \AA}$ . Như vậy, đối với xe tải, sóng liên kết xác định được rất nhỏ, nó hoàn toàn vô nghĩa.

### 2.2.1.2. Hiện tượng nhiễu xạ của sóng vật chất

Hiện tượng nhiễu xạ là một đặc trưng cho các sóng.

Chẳng hạn, khi cho một chùm ánh sáng nhìn thấy qua một lỗ hẹp O có kích thước khoảng bằng bước sóng của ánh sáng thì trên



Hình 2.2. Nhiễu xạ ánh sáng

phông đặt phía sau ta quan sát thấy những vòng tròn đồng tâm sáng tối gọi là những vân nhiễu xạ (hình 2.2). Hoặc là, khi cho tia X đi qua một tinh thể (vì khoảng cách mạng lưới tinh thể có kích thước tương đương kích thước của bước sóng tia X) người ta cũng thu được những vân nhiễu xạ, gọi là hiện tượng nhiễu xạ tia X.

Năm 1927, Đêvixơn (Davisson) và Giecmơ (Germer) đã thực hiện thí nghiệm nhiễu xạ electron qua tinh thể niken và thấy rằng hiện tượng nhiễu xạ electron giống như hiện tượng nhiễu xạ ánh sáng hay nhiễu xạ tia X.

Các kết quả thực nghiệm thấy rằng, bước sóng  $\lambda$  xác định được hoàn toàn phù hợp với trị số lí thuyết tính theo hệ thức của Đơ Broi

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2meu}}$$

Trong đó:  $u$  là hiệu điện thế giữa hai cực của ống phóng điện.

### 2.2.2. Nguyên lí bất định Hâyxenbe (Heisenberg)

Trong cơ học cổ điển, mọi hạt vĩ mô đều có vị trí (tọa độ của trọng tâm vật thể) xác định trong không gian và có xung lượng (động lượng) xác định. Trạng thái của các hệ nhiều hạt trong cơ học cổ điển cũng hoàn toàn được xác định bởi tọa độ và xung lượng tương ứng. Tuy nhiên đối với các hạt vi mô, do có tính chất sóng hạt nên năm 1927 Hâyxenbe đã đưa ra nguyên lí bất định với nội dung như sau:

*Không thể đồng thời xác định chính xác tọa độ và động lượng của hạt vi mô (biến số này có giá trị xác định thì biến số kia có giá trị bất định, hoặc cả hai cùng bất định).*

Nguyên lí này được biểu diễn qua một hệ thức gọi là hệ thức bất định Hâyxenbe:

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

Trong đó:  $\Delta x$  là độ bất định về tọa độ theo phương x.

$\Delta p_x$  là độ bất định về động lượng theo phương x.

$h$  là hằng số Plăng.

$m$  là khối lượng của hạt.

Vì  $\frac{h}{m}$  là một hằng số, nên nếu  $\Delta x$  càng nhỏ (tọa độ càng chính xác) thì  $\Delta v_x$  càng lớn (tốc độ theo phương x càng bất định). Nếu  $\Delta x \rightarrow 0$  (tọa độ hoàn toàn chính xác) thì  $\Delta v_x \rightarrow \infty$  (tốc độ theo phương x hoàn toàn bất định) và ngược lại. Vì động lượng và tọa độ không đồng thời có giá trị xác định nên không xác định được quỹ đạo chuyển động của các hạt vi mô nói chung và của electron trong nguyên tử nói riêng. Vì vậy, trong lý thuyết hiện đại về nguyên tử không tồn tại quỹ đạo chuyển động của electron mà chỉ nói đến mật độ xác suất có mặt của electron trong nguyên tử.

### **2.2.3. Sự hình thành cơ học lượng tử – hàm sóng – phương trình Scrôđingơ (Schroedinger)**

#### **2.2.3.1. Sự hình thành cơ học lượng tử**

Cơ học cổ điển nghiên cứu chuyển động của các hạt vĩ mô. Cơ sở của cơ học cổ điển là những định luật của Niuton (Newton). Còn các hạt vi mô có tính chất hạt và tính chất sóng, sự chuyển động của các hạt vi mô không tuân theo các định luật của cơ học cổ điển, điều đó dẫn đến sự hình thành một ngành cơ học mới áp dụng cho các hệ vi mô gọi là cơ học sóng hay cơ học lượng tử. Ngành cơ học này xây dựng dựa trên bản chất sóng ngoài bản chất hạt của các vi hạt đặc biệt là tính lượng tử. Năm 1926, Scrôđingơ đã tìm ra phương trình cơ bản của cơ học lượng tử gọi là phương trình Scrôđingơ.

#### **2.2.3.2. Hàm sóng**

Do bản chất của các vi hạt vừa có tính chất sóng vừa có tính chất hạt nên nó phải tuân theo nguyên lý bất định Hâyxenbe, nghĩa là sự chuyển động của các vi hạt không vẽ nên quỹ đạo mà trong cơ học lượng tử người ta mô tả trạng thái của một vi hạt bằng một hàm của tọa độ  $\Psi(x,y,z)$  hay  $\Psi(r,\theta,\varphi)$  gọi là hàm sóng hay hàm trạng thái.

Hàm này có thể đặc trưng đầy đủ cho trạng thái của vi hạt, là hàm xác định, đơn trị, hữu hạn, liên tục.



Hàm sóng thể hiện tính chất sóng của vi hạt (giá trị của hàm theo biến số đối dấu khi qua nút, thể hiện tính chất tuần hoàn).

Bình phương môđun của hàm sóng  $|\psi|^2 = \psi \cdot \psi^*$  ( $\psi^*$  là liên hợp phức của  $\psi$ ) biểu thị xác suất tìm thấy vi hạt trong một đơn vị thể tích tại vị trí tương ứng.

$|\psi|^2 dV = |\psi|^2 dx dy dz$  biểu thị xác suất tìm thấy vi hạt ở yếu tố thể tích  $dV$  tâm là điểm  $M(x, y, z)$ .

Xác suất tìm thấy vi hạt trong toàn bộ không gian phải bằng 1 (biến cố chắc chắn), ta có:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^2 dV = 1$$

Đây là điều kiện chuẩn hoá của hàm sóng, hàm sóng thỏa mãn điều kiện này gọi là hàm sóng chuẩn hóa. Hàm sóng phải thỏa mãn một số điều kiện như: đơn trị, hữu hạn, liên tục.

### 2.2.3.3. Phương trình Scrôđingơ

Ta chỉ xét hệ vi hạt ở trạng thái dừng, nghĩa là năng lượng của hệ không phụ thuộc vào thời gian  $t$ , hàm sóng  $\psi$  của hệ cũng không phụ thuộc vào thời gian  $t$ . Phương trình Scrôđingơ viết cho một hạt có khối lượng  $m$  chuyển động trong một trường có thế năng  $U$  là

$$\left( -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + U \right) \Psi = E \cdot \Psi$$

$\Psi$  viết ở dạng tổng quát:  $\hat{H}\Psi = E \Psi$

Trong đó:  $E$  là năng lượng toàn phần của hạt

$\hat{H}$  là toán tử Haminton

$h$  là hằng số Plăng

$U$  là thế năng của hạt

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

Phương trình Scrôđingơ là phương trình trị riêng của hạt,  $\psi$  là hàm riêng và  $E$  là trị riêng. Sau khi giải phương trình Scrôđingơ ta được:

– Một tập hợp các hàm riêng  $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots, \psi_n$  mô tả các trạng thái khác nhau của hạt.

– Một tập hợp các trị riêng năng lượng  $E_1, E_2, E_3, \dots, E_n$  tương ứng với các trạng thái khác nhau của hạt.

Việc giải phương trình Scrôđingơ cho các bài toán về nguyên tử hay phân tử rất phức tạp về mặt toán học. Vì vậy, người ta đưa ra những bài toán đơn giản để việc giải phương trình Scrôđingơ được thực hiện một cách dễ dàng. Qua đó ta có thể hiểu được ý nghĩa của phương trình Scrôđingơ, các hàm sóng và các số lượng tử.

#### 2.2.3.4. Bài toán một hạt

Ta chỉ xét hệ hạt ở trạng thái dừng  $E = \text{const.}$

##### • Hạt trong giếng thế (hộp thế một chiều)

Ta giả thiết có một vi hạt (electron) chuyển động tự do theo một phương  $x$  trên một đoạn thẳng  $OA = a$ , giới hạn bởi  $x = 0$  và  $x = a$ , thế năng không đổi  $U = 0$ , ở  $O$  và  $A$  là thành của giếng có  $U = \infty$ . Do đó, hạt chỉ có thể chuyển động tự do trong khoảng  $OA$  trong giếng (hình 2.3).

Bài toán này gọi là bài toán “hạt trong giếng thế” hay “hộp thế một chiều”.

Ta sẽ giải bài toán này.

Phương trình Scrôđingơ có dạng:

$$\nabla^2 \Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - U) \Psi = 0 \quad (1)$$

Trong đó:  $U = 0$  và  $\nabla = \frac{d^2}{dx^2}$  (vì

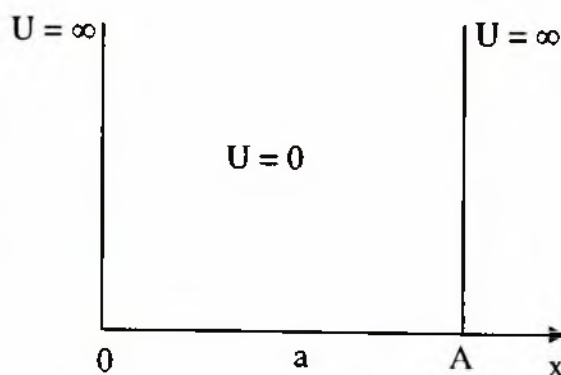
hạt chỉ chuyển động trên phương  $x$ ).

Phương trình (1) có dạng:

$$\frac{d^2 \Psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E \Psi = 0$$

$$\text{Đặt } k^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2} E \quad (2)$$

$$\text{ta có: } \frac{d^2 \Psi}{dx^2} + k^2 \Psi = 0.$$



Hình 2.3. Hộp thế một chiều

Đây là phương trình vi phân cấp hai, nghiệm của phương trình có dạng:

$$\psi_{(x)} = A \sin kx + B \cos kx \quad (3)$$

Biểu thức này phù hợp với mô hình trên với điều kiện biên  $0 \leq x \leq a$  và tại  $x = 0$  và  $x = a$  không có hạt, nghĩa là  $|\psi_{(x)}|^2 = 0$ , do đó  $\psi_{(x)} = 0$ .

$$a) \quad x = 0 \rightarrow \psi = 0 \text{ hay } \psi_{(0)} = A \sin k \cdot 0 + B \cos k \cdot 0 = 0.$$

Vì  $\sin(0) = 0$  và  $\cos(0) = 1$  nên  $B = 0$ .

$$\text{Phương trình (3) có dạng: } \psi_{(x)} = A \sin kx \quad (4)$$

$$b) \quad x = a \rightarrow \psi = 0 \text{ hay } \psi_{(a)} = A \sin ka = 0, \text{ do đó } k \cdot a = n\pi$$

$$\text{hay } k = \frac{n\pi}{a} \quad (n = 1, 2, 3, \dots, n) \quad (5)$$

$$\text{Như vậy (3) trở thành: } \psi_{(x)} = A \sin \frac{n\pi}{a} x \quad (6)$$

$A$  là một số bất kì, tuy nhiên nó phải được chọn sao cho nghiệm phải thỏa mãn điều kiện chuẩn hoá của hàm sóng:

$$\int_0^a \psi_{(x)}^2 dx = 1 \quad \text{hay} \quad A^2 \int_0^a \sin^2 \frac{n\pi}{a} x dx = 1 \quad (7)$$

Đặt  $\varphi = \frac{\pi}{a} x$  làm biến mới.  $x = \frac{\varphi \cdot a}{\pi}$ ;  $dx = \frac{a}{\pi} d\varphi$ . Thay vào (7) ta có:

$$1 = A^2 \int_0^{\pi} \sin^2 \left( \frac{n\pi}{a} \right) \left( \frac{\varphi \cdot a}{\pi} \right) \left( \frac{a}{\pi} \right) d\varphi = \frac{A^2 \cdot a}{\pi} \int_0^{\pi} \sin^2 n \varphi d\varphi$$

$$\text{Mà } \int_0^{\pi} \sin^2 n \varphi d\varphi = \frac{\pi}{2}$$

$$\text{Do đó: } A^2 = \frac{2}{a} \rightarrow A = \sqrt{\frac{2}{a}} \quad \text{và} \quad \psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin n \frac{\pi x}{a}$$

Hàm sóng  $\psi_n(x)$  phụ thuộc vào số nguyên  $n = 1, 2, 3, \dots$ , gọi là số lượng tử.

$$\text{Từ (5) ta có } k^2 = \frac{n^2 \pi^2}{a^2}, \text{ kết hợp với (2) } E = \frac{k^2 \hbar^2}{8\pi^2 m} \text{ ta được } E = \frac{n^2 \hbar^2}{8ma^2}.$$

Ta thấy năng lượng  $E$  của hạt trong giếng thế phụ thuộc vào số nguyên  $n$ . Do đó,  $E$  chỉ nhận những giá trị gián đoạn, rời rạc, nghĩa là năng lượng của hạt bị lượng tử hóa.

Sự xuất hiện số lượng tử  $n$  và sự lượng tử hoá năng lượng là hệ quả tất yếu của việc giải phương trình Schrödinger trong trường hợp có điều kiện biên.

Như vậy, với một giá trị của  $n$  ta có một hàm sóng  $\psi_n$  đặc trưng cho một trạng thái của hạt và có một sự phân bố mật độ xác suất xác định ứng với một giá trị năng lượng  $E$  xác định.

### • Mô hình hộp thế ba chiều

Theo mô hình này, hạt vi mô chuyển động tự do trong một không gian hữu hạn hình hộp có các cạnh là  $a, b, c$ . Ngoài khu vực này thế năng tăng vô tận, do đó hạt không vượt khỏi giới hạn đó. Khi đó, vận tốc  $v$  có thể phân tích thành 3 thành phần  $\vec{v}_x, \vec{v}_y, \vec{v}_z$  và năng lượng được coi bằng tổng của ba số hạng và mỗi số hạng chỉ phụ thuộc vào một tọa độ:  $E = E_x + E_y + E_z$ .

Từ đó có thể đặt  $\psi(x, y, z) = \psi(x) \cdot \psi(y) \cdot \psi(z)$

Thay tích trên vào phương trình:

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

Ta có:

$$\psi_{(y)} \psi_{(z)} \frac{d^2 \psi_{(x)}}{dx^2} + \psi_{(z)} \psi_{(x)} \frac{d^2 \psi_{(y)}}{dy^2} + \psi_{(x)} \psi_{(y)} \frac{d^2 \psi_{(z)}}{dz^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E_x + E_y + E_z) \psi_{(x)} \psi_{(y)} \psi_{(z)} = 0$$

Chia tất cả cho  $\psi_{(x)} \psi_{(y)} \psi_{(z)}$  ta có:

$$\frac{1}{\psi_{(x)}} \frac{d^2 \psi_{(x)}}{dx^2} + \frac{1}{\psi_{(y)}} \frac{d^2 \psi_{(y)}}{dy^2} + \frac{1}{\psi_{(z)}} \frac{d^2 \psi_{(z)}}{dz^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E_x + E_y + E_z) = 0$$

Phương trình này coi như là tổng của ba phương trình giống như phương trình của bài toán hộp thế một chiều đã xét.

$$\frac{d^2 \psi_{(x)}}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E_x \psi_{(x)} = 0$$

$$\frac{d^2 \psi_{(y)}}{dy^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E_y \psi_{(y)} = 0$$

$$\frac{d^2\psi_{(z)}}{dz^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2} E_z \psi_{(z)} = 0$$

Ba phương trình trên có nghiệm lần lượt là:

$$\psi_{n_x(x)} = A_x \cdot \sin \frac{n_x \pi x}{a}; \quad E_n = \frac{n_x^2 h^2}{8ma^2} \quad (n_x = 1, 2, 3...)$$

$$\psi_{n_y(y)} = A_y \cdot \sin \frac{n_y \pi y}{b}; \quad E_n = \frac{n_y^2 h^2}{8mb^2} \quad (n_y = 1, 2, 3...)$$

$$\psi_{n_z(z)} = A_z \cdot \sin \frac{n_z \pi z}{c}; \quad E_n = \frac{n_z^2 h^2}{8mc^2} \quad (n_z = 1, 2, 3...)$$

Do đó:  $\psi_{n_x, n_y, n_z(x, y, z)} = \psi_{n_x(x)} \cdot \psi_{n_y(y)} \cdot \psi_{n_z(z)}$  và

$$E = E_x + E_y + E_z = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)$$

Như vậy, hàm sóng và năng lượng của hạt trong hộp thể ba chiều phụ thuộc vào ba số lượng tử  $n_x, n_y, n_z$ . Số các số lượng tử bằng số bậc tự do nghĩa là bằng số thành phần độc lập của chuyển động. Điều này lí giải tại sao khi xét bài toán về electron trong nguyên tử (không gian ba chiều) lại thấy xuất hiện ba số lượng tử ( $n, l, m$ ).

## 2.3. NGUYÊN TỬ HIĐRO

### 2.3.1. Phương trình Scrôđingơ cho nguyên tử hiđro và các ion giống hiđro

#### 2.3.1.1. Phương trình Scrôđingơ

Đối với hệ một hạt, phương trình Scrôđingơ có dạng:

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

Do tương tác tĩnh điện với proton nên electron có một thế năng

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

Vì thế năng  $U(r)$  chỉ phụ thuộc vào biến  $r$  tức là chỉ phụ thuộc vào khoảng cách từ electron đến tâm nguyên tử nên trường thế ở đây là trường xuyên tâm (trường có đối xứng cầu). Thay giá trị của  $U$  vào biểu thức trên ta có:



$$\nabla^2 \Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left( E + \frac{e^2}{r} \right) \Psi = 0$$

Vì trường thế có đối xứng cầu nên để thuận tiện tính toán người ta sử dụng hệ tọa độ cầu để xác định các vị trí trong nguyên tử mà tâm của hệ tọa độ cầu trùng với hạt nhân nguyên tử. Trong hệ tọa độ cầu, vị trí của hạt được xác định bởi bán kính  $r$  ( $0 \leq r \leq +\infty$ ), góc  $\theta$  ( $0 \leq \theta \leq \pi$ ), góc  $\varphi$  ( $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ ).

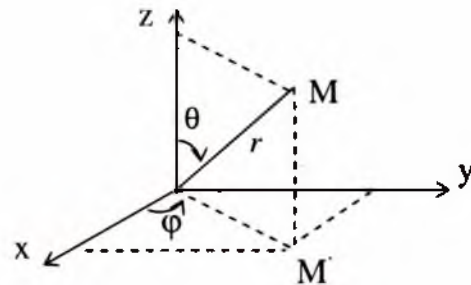
Giữa hệ tọa độ cầu và tọa độ Đềcác có mối liên hệ như sau:

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

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

$$z = r \cos \theta$$

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



Hình 2.4. Hệ tọa độ cầu và hệ tọa độ Đềcác

Phương trình Scrôđingơ viết cho bài toán một hạt có dạng sau:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \Delta \Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left( E + \frac{e^2}{r} \right) \Psi = 0 (*)$$

$$\text{Với } \Delta = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}.$$

### 2.3.1.2. Các đại lượng cần xác định

Cần xác định năng lượng  $E$ , mômen động lượng  $M$  và hình chiếu của mômen động lượng  $M_z$

Cần xác định các hàm  $\psi(r, \theta, \varphi)$  mô tả các trạng thái của electron trong nguyên tử, để từ đó xác định được mật độ xác suất có mặt của electron trong nguyên tử.

### 2.3.2. Phương hướng giải phương trình Scrôđingơ

Đây là phương trình vi phân đạo hàm riêng nên việc giải phương trình này rất phức tạp, do đó ta chỉ xét khái quát phương hướng giải theo các bước sau:

– Hàm sóng  $\psi(r, \theta, \varphi)$  được viết dưới dạng tích của hai hàm:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot Y(\theta, \varphi)$$

Trong đó:  $R(r)$  phụ thuộc vào biến số  $r$ , gọi là hàm bán kính.

$Y(\theta, \varphi)$  phụ thuộc vào các tọa độ góc  $\theta, \varphi$ , gọi là hàm góc.

– Thay  $\psi(r, \theta, \varphi)$  bằng tích  $R(r) \cdot Y(\theta, \varphi)$  vào phương trình (\*) và bằng phương pháp phân li biến số ta tách phương trình (\*) thành hai phương trình đơn giản:

+ Phương trình bán kính chỉ chứa biến số  $r$ .

+ Phương trình góc chỉ chứa các tọa độ góc  $(\theta, \varphi)$ .

– Nghiệm của phương trình góc là hàm cầu  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  với sự xuất hiện hai số nguyên  $l, m$ . Biến đổi phương trình bán kính về dạng phương trình Laguerre (Laguerre) mà các nghiệm là các đa thức Laguerre. Đa thức Laguerre phụ thuộc vào hai số nguyên  $n, l$  vì vậy hàm bán kính cũng phụ thuộc  $n$  và  $l$ .

– Nhân hàm  $R_{nl}(r)$  với hàm cầu tương ứng  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  ta thu được các nghiệm của phương trình (\*), tức là các hàm sóng obitan nguyên tử

$$R_{nl}(r) \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi) = \psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$$

– Hàm sóng thu được phụ thuộc vào ba số lượng tử  $n, l, m$ . Đó là ba số nguyên xuất hiện trong quá trình giải phương trình Schrödinger khi đặt các điều kiện vật lý cho hàm sóng. Điều này tương tự như việc giải bài toán hộp thế ba chiều dẫn đến sự xuất hiện ba số nguyên  $n_x, n_y, n_z$ .

### 2.3.3. Kết quả giải phương trình Schrödinger

#### 2.3.3.1. Các obitan nguyên tử

Khi giải phương trình bán kính ta được các hàm bán kính  $R_{nl}(r)$ , ví dụ:

$$R_{10} = 2 \cdot e^{-r}$$

$$R_{20} = \frac{1}{2\sqrt{2}} (2 - r) e^{-\frac{r}{2}}$$

$$R_{21} = \frac{1}{2\sqrt{6}} r \cdot e^{-\frac{r}{2}}$$

Khi giải phương trình góc ta được các hàm cầu  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ . Ví dụ:

$$Y_{10} = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{4\pi}} \cos \theta$$

$$Y_{00} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$$

$$Y_{20} = \frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{\pi}} (3\cos^2 \theta - 1)$$

Nhân hàm bán kính  $R_{nl}(r)$  với hàm cầu  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  tương ứng, ta được hàm sóng  $\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$  là nghiệm của phương trình Schrödinger.

Ví dụ:  $\Psi_{100} = R_{10} \cdot Y_{00} = 2 \cdot e^{-r} \cdot \frac{1}{2\sqrt{\pi}} = \frac{e^{-r}}{\sqrt{\pi}}$

$$\Psi_{210} = R_{21} Y_{10} = \frac{1}{2\sqrt{6}} r \cdot e^{-\frac{r}{2}} \cdot \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{4\pi}} \cos \theta = \frac{r e^{-\frac{r}{2}} \cos \theta}{4\sqrt{2\pi}}$$

Các hàm sóng thu được phụ thuộc vào ba số lượng tử, giữa các số lượng tử có mối quan hệ:

$n$  gọi là số lượng tử chính,  $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$

$l$  gọi là số lượng tử phụ,  $l = 1, 2, 3, \dots, (n-1)$

$m$  gọi là số lượng tử từ,  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$

Những hàm  $\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$  là nghiệm của phương trình Schrödinger mô tả những trạng thái khác nhau của electron trong nguyên tử gọi là các obitan nguyên tử (AO).

### 2.3.3.2. Cách biểu diễn đồ thị của hàm obitan nguyên tử

Vì hàm sóng  $\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot Y(\theta, \varphi)$ , nên xác suất tìm thấy electron trong yếu tố thể tích  $dV$  là:

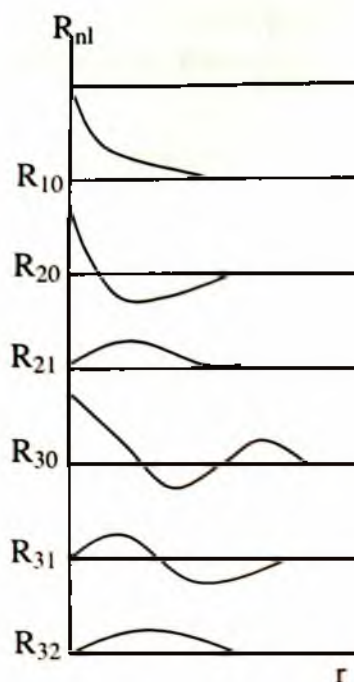
$$|\Psi_{r, \theta, \varphi}|^2 dV = |R_{(r)}|^2 r^2 dr |Y_{(\theta, \varphi)}|^2 \sin \theta d\theta d\varphi.$$

Cách biểu diễn đồ thị obitan như sau:

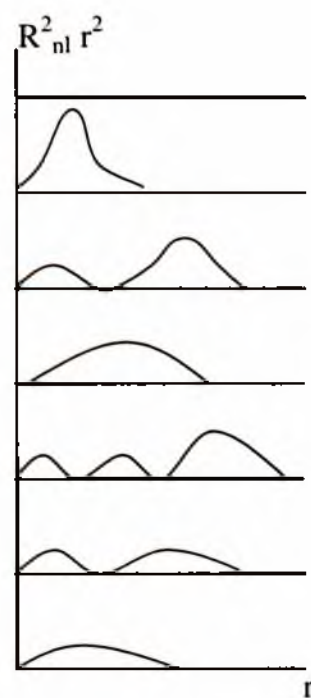
**Hàm bán kính:** Hàm bán kính thể hiện tính chất sóng là có những nút (là điểm tại đó hàm sóng bị triệt tiêu qua đó hàm sóng đổi dấu).

Đồ thị biểu diễn một số hàm bán kính và hàm mật độ xác suất theo bán kính được trình bày ở hình 2.5 và 2.6 tương ứng.





Hình 2.5. Đồ thị của hàm  $R_{nl}$



Hình 2.6. Đồ thị của hàm  $R^2_{nl} r^2$

Ta thấy với  $l = 0$ , không có nút tại  $r = 0$ .

Với  $l \neq 0$  có nút tại  $r = 0$ .

Nếu không kể nút tại  $r = 0$  và  $r \rightarrow \infty$  thì hàm  $R_{nl}(r)$  có  $(n - l - 1)$  nút.

Số cực đại của mật độ xác suất theo bán kính  $R^2_{nl}(r) r^2$  là  $(n - l)$ .

Với cùng giá trị  $n$  số cực đại giảm khi  $l$  tăng. Ví dụ:  $R_{30}$   $R_{31}$   $R_{32}$  số cực đại giảm theo 3, 2, 1. Các obitan có cực đại khi gần nhân gọi là obitan thâm nhập.

**Hàm góc:** Hàm cầu  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  thể hiện tính chất sóng ở các thùy đôi dấu (+) sang (-) khi qua nút hay mặt nút.

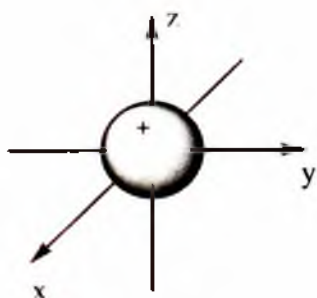
$|Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 \sin\theta d\theta d\varphi$  biểu thị xác suất có mặt của electron theo hướng trong không gian.

Khi  $l = 0$  (trạng thái s):  $Y_{00} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} = \text{const}$ , đồ thị của  $Y_{00}$  là một hình

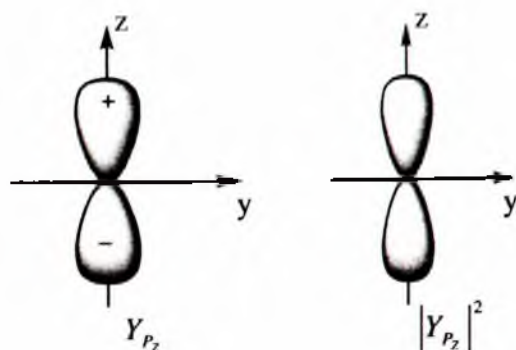
cầu bán kính bằng  $\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$ , có dấu (+), đồ thị có dạng như hình 2.7. Mật độ xác suất

theo góc  $|Y_{00}|^2 = \frac{1}{4\pi}$  không phụ thuộc góc.

Khi  $l = 1$  (trạng thái p):  $Y_{10} = Y_{p_z} = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{4\pi}} \cos \theta$  và mật độ xác suất theo góc  $|Y_{p_z}|^2 = \frac{3}{4\pi} \cos^2 \theta$ , đồ thị của chúng có dạng như hình 2.8.



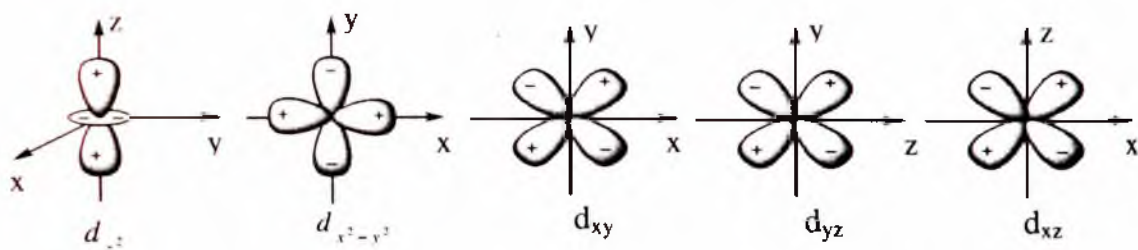
Hình 2.7. Hình dạng obitan s



Hình 2.8. Hình dạng obitan p và mây electron p

Với các hàm  $Y_{p_x}, Y_{p_y}$ , và mật độ xác suất theo góc  $|Y_{p_x}|^2, |Y_{p_y}|^2$  cũng có dạng như trên nhưng nằm trên các trục x và y tương ứng.

Khi  $l = 2$  (trạng thái d): có 5 hàm  $Y_{20}, Y_{22}, Y_{2-2}, Y_{21}, Y_{2-1}$ , đồ thị của chúng có dạng như ở hình 2.9.



Hình 2.9. Hình dạng 5 obitan d

Mật độ xác suất theo góc của các hàm này đều có dạng tương tự nhưng các thùy thon hơn và đều không có dấu.

Người ta dùng hình dạng của các hàm cầu là hình dạng của các obitan tương ứng.

Về nguyên tắc, kết hợp đồ thị hàm bán kính và hàm cầu tương ứng cho ta đồ thị của hàm  $\psi(r, \theta, \phi)$  và từ đó suy ra đồ thị của hàm  $\psi^2(r, \theta, \phi)$ , do đó biết

được sự phân bố mật độ xác suất có mặt của electron trong nguyên tử ứng với mỗi hàm sóng  $\psi$ . Kết quả là khi các obitan nguyên tử được biểu diễn bằng một mặt cong giới hạn thì trên đó bao gồm phần lớn xác suất có mặt của electron. Vì vậy, khi nói đến hình dạng của các obitan nguyên tử thì đó chính là hình dạng của các đám mây electron.

### 2.3.3.3. Ý nghĩa các số lượng tử

#### • Số lượng tử chính $n$

$n$  nhận các giá trị 1, 2, 3, ...,  $\infty$ .

$n$  đặc trưng cho lớp electron. Thường dùng các chữ cái in hoa đặt tên cho các lớp:

$n$	1	2	3	4	....
Tên lớp	K	L	M	N	....

Số lượng tử  $n$  xác định các mức năng lượng của electron trong nguyên tử hydro và các ion tương tự theo công thức:

$$E_n = -\frac{2\pi^2 me^4}{n^2 h^2} \text{ (erg) hoặc } E_n = -\frac{13,6}{n^2} \text{ (eV)}$$

$n^2$  xác định số obitan trong một lớp;  $(n-1)$  xác định số mặt cầu có mật độ xác suất tìm thấy electron lớn nhất của  $R_{nl}(r)$ .

#### • Số lượng tử phụ $l$

$l$  nhận các giá trị 0, 1, 2, ...,  $(n-1)$ . Ứng với một giá trị của  $n$  có  $n$  giá trị của  $l$ .

Trong cùng một lớp, các obitan có các giá trị  $l$  khác nhau thì thuộc các phân lớp khác nhau. Như vậy, lớp  $n$  có  $n$  phân lớp. Thường kí hiệu các phân lớp là các chữ cái nhỏ.

$l$	0	1	2	3
Tên phân lớp	s	p	d	f

Số lượng tử  $l$  quy định hình dạng của các obitan nguyên tử. Các obitan trong cùng một phân lớp có hình dạng cơ bản giống nhau không kể thuộc lớp nào.

Số lượng tử  $l$  xác định độ dài vectơ mômen động lượng của electron.

$$\overline{M} = \frac{h}{2\pi} \sqrt{l(l+1)}$$

Vì  $l$  nhận các giá trị 0, 1, 2, ... (n-1) nên mômen động lượng  $M$  chỉ nhận các giá trị gián đoạn.

• **Số lượng tử từ  $m$**

$m$  nhận các giá trị: 0,  $\pm 1$ ,  $\pm 2$ , ...,  $\pm l$ .

Ứng với một giá trị của  $l$  có  $(2l+1)$  giá trị của  $m$ . Có nghĩa là phân lớp  $l$  có  $(2l+1)$  obitan. Ứng với một giá trị của  $n$  có  $n^2$  giá trị của  $m$ . Có nghĩa là lớp  $n$  có  $n^2$  obitan.

Số lượng tử từ xác định hình chiếu của mômen động lượng trên một phương có giá trị:

$$M_z = \frac{mh}{2\pi}$$

Số lượng tử từ xác định sự định hướng trong không gian của các obitan.

## 2.3.4. Giản đồ năng lượng và phổ phát xạ của nguyên tử hydro

### 2.3.4.1. Các trạng thái năng lượng của electron trong nguyên tử hydro

Việc giải phương trình Scrôđingơ thu được biểu thức tính năng lượng của electron trong nguyên tử hydro:

$$E_n = - \frac{2\pi^2 mc^4}{n^2 h^2} \text{ (erg) hoặc } E_n = - \frac{13,6}{n^2} \text{ (eV)}$$

Với  $n = 1$  thì  $E_1 = -13,6 \text{ eV}$ , electron ở trạng thái cơ bản có năng lượng = -13,6 eV (dấu âm là do quy ước chọn mốc của thế năng  $U = 0$  khi electron ở ngoài nguyên tử:  $U_\infty = 0$ ).

Với  $n = 2$  thì  $E_2 = -13,6/4 = -3,4 \text{ eV}$

Với  $n = 3$  thì  $E_3 = -13,6/9 = -1,5 \text{ eV}$

Với  $n = 4$  thì  $E_4 = -13,6/16 = -0,85 \text{ eV}$

### 2.3.4.2. Các dãy phổ phát xạ của nguyên tử hydro

Ở điều kiện bình thường, electron ở trạng thái cơ bản 1s, khi được kích thích electron chuyển lên một obitan bên ngoài có năng lượng cao hơn. Tuy nhiên, trạng thái kích thích này không bền, chỉ sau một thời gian rất ngắn electron lại

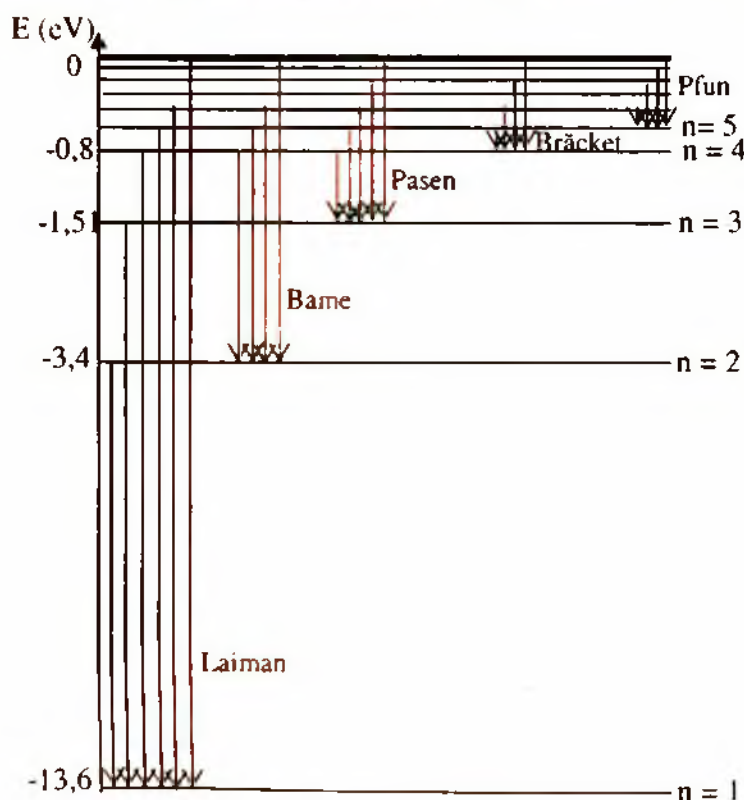
chuyển về những trạng thái có năng lượng thấp hơn, có thể qua nhiều bước nhảy và cuối cùng lại trở về trạng thái cơ bản.

Khi chuyển từ mức năng lượng cao ( $E_c$ ) về mức năng lượng thấp ( $E_t$ ), năng lượng của electron giảm  $\Delta E = E_c - E_t$ . Năng lượng  $\Delta E$  này đúng bằng năng lượng mà electron đã phóng đi  $\Delta E = h\nu$ , mà  $\Delta E = h\nu = hc/\lambda$  nên

$$\begin{aligned}\frac{1}{\lambda} &= \frac{\Delta E}{hc} = \frac{E_c - E_t}{hc} = \frac{2\pi^2 me^4}{n_t^2 h^3 c} - \frac{2\pi^2 me^4}{n_c^2 h^3 c} \\ &= \frac{2\pi^2 me^4}{h^3 c} \left( \frac{1}{n_t^2} - \frac{1}{n_c^2} \right) = R \left( \frac{1}{n_t^2} - \frac{1}{n_c^2} \right)\end{aligned}$$

Trong đó:  $R$  là hằng số (Ritbe) Rydberg  $= 109678 \text{ cm}^{-1}$ .

Ứng với mỗi bước nhảy xác định  $n_c \rightarrow n_t$ , nguyên tử hidro phát ra một bức xạ đơn sắc có số sóng được tính theo công thức trên. Khi qua máy quang phổ, mỗi bức xạ đơn sắc cho một vạch phổ, tập hợp nhiều vạch phổ cho một dãy phổ. Quang phổ phát xạ của nguyên tử hidro cho 5 dãy phổ cơ bản (hình 2.10).



Hình 2.10. Giản đồ năng lượng và sự xuất hiện các dãy phổ phát xạ của hidro



Dãy Lyman nằm trong vùng tử ngoại.

Dãy Balmer nằm trong vùng khả kiến, đây là dãy phổ quan trọng của hidro, gồm 4 vạch cơ bản:

$H_{\alpha}$ : có màu đỏ,  $\lambda = 6562,8 \text{ \AA}$

$H_{\beta}$ : có màu lam,  $\lambda = 4861,3 \text{ \AA}$

$H_{\gamma}$ : có màu chàm,  $\lambda = 4340,5 \text{ \AA}$

$H_{\delta}$ : có màu tím,  $\lambda = 4010,7 \text{ \AA}$

Dãy Pasen nằm trong vùng hồng ngoại.

Dãy Brackett nằm trong vùng hồng ngoại xa.

Dãy Pfund nằm trong vùng hồng ngoại xa.

### 2.3.5. Những ion giống hidro

Những ion giống hidro là những hệ có một electron. Ví dụ:  $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^{2+}$ ,  $\text{Be}^{3+}$ .

Những hệ này có năng lượng được tính theo công thức:

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m e^4 z^2}{n^2 h^2} \text{ (erg) hoặc } E_n = -\frac{13,6 z^2}{n^2} \text{ (eV)}$$

Số sóng của các vạch phổ được tính theo công thức:

$$\bar{\nu} = R_{\infty} z^2 \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Trong đó:  $R_{\infty} \neq R_H$  vì khối lượng của hạt nhân của các ion này khác với của hidro, ví dụ đối với hệ  $\text{He}^+$  thì  $R = 109722,2 \text{ cm}^{-1}$ .

### 2.3.6. Spin của electron

#### 2.3.6.1. Spin

Để giải thích các dữ kiện thực nghiệm về quang phổ phát xạ nguyên tử, năm 1922 hai nhà bác học Ulenbêch (Uhlenbeck) và Gaoxmit (Goudsmit) đã đưa ra giả thuyết về spin, đó là: trong sự chuyển động của electron, ngoài mômen động lượng xác định bằng số lượng tử  $l$ , thì electron còn có mômen động lượng riêng gọi là mômen spin ( $M_s$ ), mômen spin có được nhờ sự tự quay của electron. Vì có sự tồn tại của spin nên người ta cũng phát hiện ra là ba số lượng tử  $n$ ,  $l$ ,  $m$  chưa xác định được đầy đủ trạng thái của electron trong nguyên tử mà phải có

thêm một số lượng tử thứ tư đặc trưng cho spin của electron. Tuy nhiên, số lượng tử này không được phát hiện trong quá trình giải phương trình sóng Schrödinger.

Mômen spin có giá trị:  $|M_s| = \frac{h}{2\pi} \sqrt{m_s(m_s + 1)}$

Trong đó:  $m_s$  là số lượng tử spin.

Hình chiếu của mômen spin trên một trục z có giá trị:

$$M_z^s = m_s \frac{h}{2\pi}$$

Trong đó:  $m_s = \pm \frac{1}{2}$

Như vậy, số lượng tử spin chỉ nhận hai giá trị  $m_s = 1/2$  và  $m_s = -1/2$ .

Mômen động lượng toàn phần của electron bằng tổng các mômen obitan và mômen spin của electron. Độ lớn của nó xác định bằng số lượng tử j, gọi là số lượng tử nội.

$$M_{tp} = \sqrt{j(j+1)} \frac{h}{2\pi} \quad \text{với } j = l \pm m_s$$

Với một giá trị của l cho hai giá trị của j.

Khi  $j = l + m_s$  thì mômen động lượng obitan và mômen spin song song.

Khi  $j = l - m_s$  thì mômen động lượng obitan và mômen spin đối song.

### 2.3.6.2. Spin và obitan toàn phần

Hàm sóng  $\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$  mô tả trạng thái của electron trong nguyên tử gọi là hàm sóng hay obitan không gian, nhưng hàm sóng toàn phần mô tả đầy đủ trạng thái của electron phải được đặc trưng thêm bằng một số lượng tử spin và chứa thêm một biến số nữa gọi là tọa độ spin  $\Psi_{nlmm_s}(r, \theta, \varphi, \delta)$  ( $m_s = \pm 1/2$ ). Hàm sóng này gọi là hàm toàn phần. Như vậy, ứng với một hàm không gian có hai hàm toàn phần. Do đó, ở lớp electron thứ n có  $n^2$  hàm không gian và có  $2n^2$  hàm toàn phần.

## 2.4. NGUYÊN TỬ NHIỀU ELECTRON

### 2.4.1. Những trạng thái chung của lớp vỏ electron

Trong nguyên tử nhiều electron, ngoài những lực tương tác giữa electron và hạt nhân còn có những lực tương tác giữa các electron với nhau. Toàn bộ hệ

electron như vậy tạo thành cấu trúc thống nhất. Trong nguyên tử không có trạng thái cá thể của từng electron mà chỉ có những trạng thái chung của toàn bộ lớp vỏ electron (trạng thái chung của toàn bộ nguyên tử). Những trạng thái này được mô tả bởi những hàm sóng phụ thuộc vào tọa độ của tất cả electron.

Ví dụ: nguyên tử He có 2 electron nên hàm không gian có dạng

$$\psi = \psi(r_1, \theta_1, \varphi_1, r_2, \theta_2, \varphi_2)$$

và hàm toàn phần có dạng:  $\Psi = \Psi(r_1, \theta_1, \varphi_1, r_2, \theta_2, \varphi_2, \delta_2)$

Phương trình Scrôđingơ được viết:

$$\hat{H}\Psi = E.\Psi$$

$$\text{với } \hat{H} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + U = -\frac{h^2}{8\pi^2m}\nabla_1^2 - \frac{h^2}{8\pi^2m}\nabla_2^2 + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2}$$

Việc giải phương trình Scrôđingơ cho bài toán nhiều electron rất phức tạp, vì vậy người ta sử dụng phương pháp gần đúng dựa trên mô hình gần đúng thích hợp.

#### 2.4.2. Mô hình về các hạt độc lập

Việc giải phương trình Scrôđingơ cho hệ nhiều hạt là không chính xác nên người ta sử dụng phương pháp gần đúng dựa vào mô hình gần đúng thích hợp, phản ánh được những đặc điểm cơ bản của nguyên tử nhiều electron đó là mô hình về các hạt độc lập. Mô hình này người ta thừa nhận là trong nguyên tử nhiều electron, mỗi electron chuyển động độc lập với các electron khác trong một trường trung bình có tính đối xứng cầu tạo bởi hạt nhân và các electron khác. Phương pháp này cho phép đưa việc giải phương trình Scrôđingơ cho hệ N electron về việc giải N phương trình Scrôđingơ cho hệ đơn electron giống như trường hợp nguyên tử hiđrô. Nên mô hình này gọi là mô hình gần đúng dạng hiđrô.

Ví dụ: ta xét nguyên tử He, phương trình Scrôđingơ cho hệ hai electron có dạng:

$$\left( -\frac{h^2}{8\pi^2m}\nabla_1^2 - \frac{h^2}{8\pi^2m}\nabla_2^2 + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} \right) \Psi = E.\Psi$$

Dựa theo mô hình gần đúng, ta có:



đối với electron thứ nhất:  $\left( -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla_1^2 + U_1 \right) \Psi_1 = E_1 \cdot \Psi_1$

đối với electron thứ hai:  $\left( -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla_2^2 + U_2 \right) \Psi_2 = E_2 \cdot \Psi_2$

Trong đó:  $U_1$  là thế năng của electron thứ nhất.

$U_2$  là thế năng của electron thứ hai.

Trong trường hợp chung đối với nguyên tử có N electron ta có N phương trình:

$$\left( -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla_i^2 + U_i \right) \Psi_i = E_i \cdot \Psi_i \quad (i = 1 \div N)$$

Ta cần xác định hàm  $\Psi_i$  và các năng lượng  $E_i$  của mỗi electron. Năng lượng toàn bộ các electron trong nguyên tử bằng tổng các năng lượng trên

$$E_{nt} = E_1 + E_2 + E_3 + \dots + E_i$$

Hàm sóng chung mô tả trạng thái của cả lớp vỏ electron sẽ là

$$\Psi_{nt} = \Psi_1 \cdot \Psi_2 \cdot \Psi_3 \dots \Psi_i$$

### 2.4.3. Các obitan nguyên tử và giản đồ năng lượng của các electron

#### 2.4.3.1. Các obitan nguyên tử

Một cách định tính, ta có thể hình dung trong nguyên tử nhiều electron có N electron và điện tích  $+Ze$  như là một hạt nhân  $+Ze$  và (N-1) electron tạo ra một trường xuyên tâm hiệu dụng  $Z_1^*e$  xung quanh nó có 1 electron thứ i chuyển động. Bài toán 1 electron trong trường xuyên tâm hiệu dụng tương tự bài toán của nguyên tử hydro và các ion tương tự. Giải bài toán đó được kết quả sau: Các hàm không gian  $\psi(r, \theta, \varphi)$  cũng được viết dưới dạng tích của hàm bán kính và hàm cầu. Phần hàm cầu giống như trong nguyên tử 1 electron, chỉ khác phần hàm bán kính (do trong nguyên tử N electron có thế năng hiệu dụng  $V_i$ ). Hàm bán kính được xác định bằng phương pháp trường tự hợp và phương pháp gần đúng Xi-lây-tơ (Slater), do đó hình dạng của các hàm  $\psi_{n,l,m}$  của nguyên tử nhiều electron cũng giống như hình dạng của obitan nguyên tử hydro, chỉ khác về độ lớn và năng lượng. Các hàm này cũng được xác định bằng các số lượng tử  $n, l, m$  giống như trường hợp hydro.

Hình dạng của các obitan hay hình dạng các đám mây electron được quyết định bởi hàm cầu  $Y(\theta, \varphi)$ , nên trong nguyên tử nhiều electron ta cũng có các obitan s với sự phân bố mật độ xác suất tìm thấy electron có tính đối xứng cầu, obitan p với sự phân bố mật độ xác suất tìm thấy electron có tính đối xứng trục.

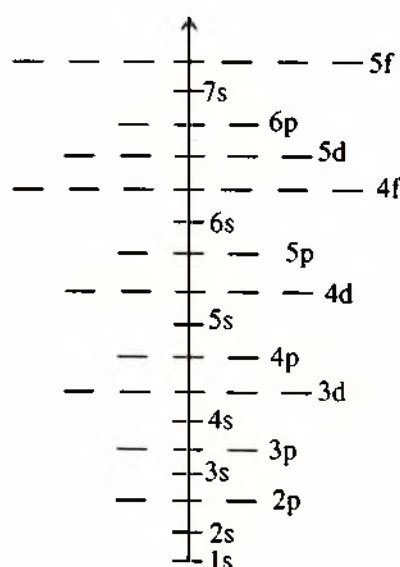
Số lượng tử chính  $n$  đặc trưng cho các lớp electron, số lượng tử phụ  $l$  đặc trưng cho các phân lớp, số lượng tử từ  $m$  đặc trưng cho sự định hướng trong không gian của các obitan.

Lớp thứ  $n$  có  $n$  phân lớp, phân lớp  $l$  có  $(2l + 1)$  obitan không gian  $\psi(r, \theta, \varphi)$ , ứng với một obitan không gian có hai obitan toàn phần  $\psi(r, \theta, \varphi, \delta)$  với hai giá trị khác nhau của spin. Lớp thứ  $n$  có  $n^2$  obitan không gian hay  $2n^2$  obitan toàn phần.

#### 2.4.3.2. Giản đồ năng lượng của các electron

Trong nguyên tử nhiều electron, năng lượng của các electron phụ thuộc vào số lượng tử  $n$  và phụ thuộc vào độ lớn của mômen động lượng tức là phụ thuộc cả vào số lượng tử  $l$ .

Giản đồ các mức năng lượng trong nguyên tử nhiều electron được xác định bằng quang phổ nghiệm và bằng tính toán lí thuyết, có dạng như hình 2.11.



Hình 2.11. Giản đồ các mức năng lượng trong nguyên tử nhiều electron

#### 2.4.4. Nguyên lí vững bền, nguyên lí Paoli (Pauli), quy tắc Hun (Hund) và cấu hình electron của nguyên tử

Cấu hình electron của nguyên tử là sự phân bố các electron trên các phân lớp ứng với tổ hợp các số lượng tử  $n$  và  $l$  khác nhau.

Cấu hình electron thường biểu diễn dưới dạng  $n l^x$ ,  $n' l'^y$  với  $x, y$  là số electron trên phân lớp tương ứng. Ngoài ra, người ta còn biểu diễn các obitan bằng các ô vuông gọi là ô lượng tử.

Mỗi electron trên một obitan được biểu diễn bằng một mũi tên trong ô lượng tử tương ứng. Những electron có spin giống nhau được biểu diễn bằng mũi tên cùng chiều. Những electron có spin khác nhau được biểu diễn bằng các mũi tên khác chiều. Sự phân bố các electron trên các obitan ở trạng thái cơ bản tuân theo các nguyên lí và quy tắc sau.

- **Nguyên lí vững bền**

Trong nguyên tử, các electron sẽ chiếm lần lượt các obitan có năng lượng từ thấp đến cao.

- **Nguyên lí Paoli**

Trong nguyên tử nhiều electron, không thể có hai hay nhiều electron mà trạng thái của chúng được đặc trưng bởi cùng tập hợp bốn số lượng tử  $n, l, m, m_s$  như nhau. Có nghĩa là trong nguyên tử không thể có hai hay nhiều electron cùng được mô tả bằng một obitan toàn phần hay cùng được mô tả bởi một trạng thái giống hệt nhau.

Như vậy, ứng với một obitan toàn phần chỉ có một electron, nên một obitan không gian chỉ có thể có tối đa hai electron với spin khác nhau.

- **Quy tắc Hun**

Trong cùng một phân lớp, ứng với cùng một mức năng lượng xác định, các electron sẽ được phân bố như thế nào đó để tổng spin của chúng là cực đại.

Điều đó có nghĩa là trong phân lớp các electron sẽ được phân bố như thế nào đó để có số electron độc thân là tối đa và các electron độc thân phải có spin cùng dấu.

## 2.4.5. Phương pháp gần đúng Xlâytor (Slater) xác định các obitan và năng lượng electron

• Hàm bán kính  $R_{nl}(r)$  của hàm không gian  $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$  của nguyên tử nhiều electron và các mức năng lượng  $E_{nl}$  của electron khi electron ở trạng thái được mô tả bằng hàm sóng tương ứng, được xác định bằng phương pháp gần đúng Xlâytor

$$R_{nl} = c \cdot r^{n^*-1} \cdot e^{-\frac{z^*r}{n^*a_0}}$$

$$E_{nl} = -\frac{z^{*2}e^2}{n^{*2}2a_0}$$

Trong đó:  $n^*$  là số lượng tử hiệu dụng

$z^* = z - b$  là số điện tích hiệu dụng

$c$  là hằng số

$$a_0 = h^2 / 4\pi^2 mc^2 \approx 0,53 \text{ \AA}$$

(bán kính quỹ đạo trong cùng của Bo)

Người ta thường dùng  $a_0$  làm đơn vị dài và ta có các hệ thức sau:

$$R_{nl}(r) = c \cdot r^{n^*-1} \cdot e^{-\frac{z^*r}{n^*}}$$

$$E_{nl} = -\frac{z^{*2}e^2}{n^{*2}2} \text{ (erg)}$$

Nếu tính  $E$  theo eV thì ta có:  $E_{nl} = -\frac{13,6z^{*2}}{n^{*2}} \text{ (eV)}$

Trong các biểu thức trên, cần xác định  $n^*$  và  $b$  sao cho  $E$  có giá trị cực tiểu. Xlâytor đã thiết lập cách xác định  $n^*$  và  $b$  gọi là quy tắc Xlâytor.

### • Quy tắc Xlâytor

Xác định số lượng tử hiệu dụng  $n^*$

Tùy thuộc số lượng tử chính  $n$  mà  $n^*$  có những giá trị sau:

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

Hằng số chắn  $b$

Trong nguyên tử nhiều electron, không phải tất cả các điện tích dương của hạt nhân đều tác dụng lên electron cần xét mà một phần điện tích dương đã

bị chắn bởi các electron khác. Số điện tích bị chắn này gọi là những hằng số chắn  $b$ . Số điện tích còn lại thực tế có tác dụng lên electron cần xét là  $z^* = z - b$  và gọi là điện tích hiệu dụng. Hiệu ứng chắn này bằng tổng hiệu ứng chắn của mỗi electron trừ electron đang xét. Mỗi electron chắn có một số hạng góp  $b'$  vào  $b$  ( $b = \sum b'$ ). Số hạng  $b'$  không những phụ thuộc vào electron chắn mà còn phụ thuộc vào electron đang xét.

Khi xác định  $b$ , người ta chia các obitan thành các nhóm:

$$(1s); (2s, 2p); (3s, 3p); (3d); (4s, 4p); (4d); (4f).$$

Số hạng góp  $b'$  của các electron được tính như sau:

Những electron thuộc các nhóm obitan nằm phía ngoài của obitan chứa electron cần xét không có đóng góp vào  $b$ .

Mỗi electron trên các obitan thuộc cùng nhóm với obitan chứa electron đang xét thì có số hạng góp  $b' = 0,35$ ; riêng nhóm  $1s$  có  $b' = 0,3$ .

Nếu obitan đang xét là  $ns$  hay  $np$  thì mỗi electron ở obitan có  $n' = (n-1)$  có số hạng góp  $b' = 0,85$ ; mỗi electron trên những obitan nằm sâu hơn có  $n' < (n-1)$  có số hạng góp  $b' = 1$ .

Nếu obitan đang xét là  $d$  hay  $f$  thì mỗi electron ở obitan lớp bên trong có số hạng góp  $b' = 1$ .

Ví dụ: Xét nguyên tử O có  $Z = 8$

– Xác định hằng số chắn  $b$  và điện tích hiệu dụng  $z^*$ :

+ Đối với electron trên obitan  $1s$ :

$$b = 0,3 ; z^* = 8 - 0,3 = 7,7.$$

+ Đối với electron trên obitan  $2s$  hoặc  $2p$ :

$$b = 0,85 \times 2 + 0,35 \times 5 = 3,45 ; z^* = 4,55$$

– Năng lượng:  $E_{1s} = -13,6 \times 7,7^2 = -806,344 \text{ eV}$ .

$$E_{2s} = E_{2p} = -\frac{13,6 \times 4,55^2}{4} = -70,388 \text{ eV}.$$

– Hàm  $R_{nl}$ :  $R_{1s} = c \times e^{\frac{-7,7 \times r}{a_0}}$

$$R_{2s} = R_{2p} = c \times r \times e^{\frac{-4,55 \times r}{2 \times a_0}}$$



## 2.5. HẠT NHÂN NGUYÊN TỬ

### 2.5.1. Khái quát về hạt nhân nguyên tử – Năng lượng liên kết trong hạt nhân

#### 2.5.1.1. Khái quát về hạt nhân

Hạt nhân nguyên tử là phần cơ bản của nguyên tử, ở đó gần như tập trung toàn bộ khối lượng của nguyên tử.

Nếu như lớp vỏ electron giữ vai trò quyết định tính chất hoá học của nguyên tố thì hạt nhân thể hiện tính đặc thù của nguyên tố, nghĩa là khi hạt nhân còn nguyên vẹn thì tính chất của nguyên tố được bảo toàn. Trong quá trình phóng xạ tự nhiên hay nhân tạo, tức là gây nên phản ứng hạt nhân thì nguyên tố này biến đổi thành nguyên tố khác.

Hạt nhân nguyên tử có các đặc trưng sau:

#### *Thành phần hạt nhân*

Hạt nhân được cấu tạo từ hai loại hạt: proton (p) và neutron (n), chúng được gọi là nucleon hay hạch tử.

#### *Khối lượng và điện tích hạt nhân*

$$m_p = 1,0072 \text{ u} = 1,6727 \cdot 10^{-24} \text{ g}; \quad q_p = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C} = +e_0$$

$$m_n = 1,0086 \text{ u} = 1,6750 \cdot 10^{-24} \text{ g}; \quad q_n = 0$$

Khối lượng của hạt nhân bằng tổng số khối lượng của proton và khối lượng của neutron.

#### *Bán kính và tỉ trọng của hạt nhân*

Kết quả thực nghiệm cho thấy thể tích của hạt nhân xấp xỉ tỉ lệ với số nucleon của nó. Do đó, bán kính hạt nhân cũng xấp xỉ tỉ lệ với căn bậc ba của số khối.

$$R = k \cdot A^{1/3}, \text{ trong đó } k \text{ là hệ số tỉ lệ } = 1,2 \cdot 10^{-13} \text{ cm} \rightarrow 1,5 \cdot 10^{-13} \text{ cm}.$$

Do vậy, bán kính của hạt nhân nhỏ hơn bán kính của nguyên tử từ  $10^4$  đến  $10^5$  lần.

Vì khối lượng của nguyên tử tập trung chủ yếu ở hạt nhân, mà hạt nhân có thể tích vô cùng nhỏ so với thể tích của nguyên tử nên hạt nhân có tỉ khối vô cùng lớn.

Ví dụ:  $1 \text{ cm}^3$  hạt nhân của  $\text{U}^{238}$  nặng 116 triệu tấn.

#### *Spin của hạt nhân*

Trong hạt nhân, mỗi nucleon có một mômen động lượng riêng.

Spin hạt nhân bằng tổng véc-tơ các mômen động lượng của tất cả các nucleon có trong hạt nhân. Spin hạt nhân được tính bằng công thức:

$$|\vec{M}| = \frac{h}{2\pi} \sqrt{I(I+1)}$$

Trong đó:  $I$  là số lượng tử spin có thể nhận những giá trị nguyên hay nửa nguyên.

Từ thực nghiệm, người ta xác định được những hạt nhân với số khối chẵn có  $I$  là số nguyên và những hạt nhân có số khối lẻ có  $I$  là nửa số nguyên.

Spin của hạt nhân gây ra một mômen từ có ảnh hưởng tới chuyển động của lớp vỏ electron và là một nguyên nhân phụ gây nên hiện tượng tách những vạch phổ của nguyên tử.

### 2.5.1.2. Năng lượng liên kết trong hạt nhân

Bằng phương pháp phổ khối kí, người ta xác định được chính xác khối lượng của hạt nhân và khối lượng của các nucleon trong hạt nhân. Thực nghiệm cho thấy khối lượng của hạt nhân luôn nhỏ hơn tổng khối lượng các nucleon tạo thành. Đó là sự hụt khối lượng ứng với năng lượng liên kết trong hạt nhân. Năng lượng này được tính theo công thức:

$$\Delta E = \Delta m \cdot c^2$$

Trong đó:  $c$  là tốc độ của ánh sáng.

Ví dụ  ${}^2_1D$  có  $m_D = 2,013671 \text{ u}$

$$m_p = 1,007238 \text{ u}$$

$$m_n = 1,008612 \text{ u.}$$

Sự hụt khối lượng  $\Delta m = (1,007238 + 1,008612) - 2,013671 = 0,002179 \text{ u}$

$$\Delta E = \Delta m \cdot c^2 = 0,002179 \times 1,66056 \times 10^{-24} \times (3 \cdot 10^{10})^2 = 3,23 \cdot 10^{-6} \text{ erg.}$$

Đây là năng lượng giải phóng khi hình thành hạt nhân từ các nucleon, năng lượng này cũng đặc trưng cho năng lượng cần phải cung cấp để phá vỡ các lực liên kết trong hạt nhân và gọi là năng lượng liên kết hạt nhân.

Năng lượng liên kết riêng  $E_r$  là năng lượng liên kết của một nucleon trong hạt nhân nguyên tử:  $E_r = \Delta E/A$

Trong đó:  $A$  là số khối.

## 2.5.2. Sự biến đổi các nguyên tố hóa học và hiện tượng phóng xạ tự nhiên

### 2.5.2.1. Hiện tượng phóng xạ

Năm 1896, nhà bác học người Pháp Hăngri Becquerel (Henri Becquerel) đã phát hiện ra rằng những hợp chất của uran luôn phóng ra những tia đặc biệt có thể đi qua giấy đen và tác dụng lên kính ảnh. Tính chất này được gọi là tính phóng xạ và hiện tượng này gọi là hiện tượng phóng xạ.

### 2.5.2.2. Các tia phóng xạ

#### • Bản chất tia phóng xạ

Khi để một hợp chất của radi trong một hộp chì, hở về phía trên và đặt hộp chì trong một điện trường hay một từ trường, chùm tia phóng xạ tách thành ba tia (hình 2.12).

Tia  $\alpha$  (anpha) đi về phía bản cực âm, đó là một thông lượng các hạt nhân của  ${}^4_2\text{He}$ , vận tốc trung bình 17000 km/s, năng lượng trung bình  $6 \cdot 10^6$  eV, khả năng đâm xuyên tương đối nhỏ, qua được một lớp nhôm dày  $10^{-2}$  mm.

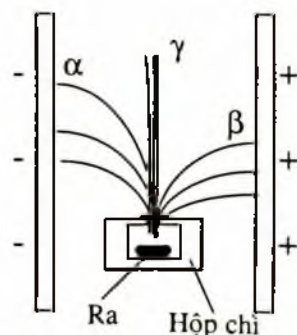
Tia  $\beta$  (bêta) đi lệch về phía bản cực dương, đó là một thông lượng các electron. Vận tốc ban đầu xấp xỉ vận tốc ánh sáng, năng lượng trung bình  $10^6$  eV, động năng lớn, khả năng đâm xuyên lớn.

Tia  $\gamma$  (gamma) đi thẳng, không chịu tác dụng của từ trường hay điện trường, có vận tốc xấp xỉ vận tốc của ánh sáng, năng lượng trung bình  $10^6$  eV, động năng lớn, có thể xuyên qua tấm nhôm dày 1 mm.

Các tia phóng xạ phát ra từ hạt nhân nguyên tử, khi đó hạt nhân biến đổi thành nguyên tố khác. Đó là hiện tượng biến đổi nguyên tố tự nhiên (quá trình tự diễn biến).

#### • Tác dụng của tia phóng xạ

Khi các tia phóng xạ đi qua vật chất hầu như chúng chỉ gặp lớp vỏ electron nguyên tử, đưa các electron lên mức năng lượng cao hơn. Sau một thời gian rất ngắn ( $10^{-8}$ s), electron trở về trạng thái ban đầu, giải phóng năng lượng dưới hình thức ánh sáng, hay gây nên phản ứng hoá học.

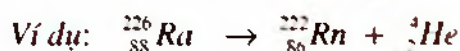


Hình 2.12. Các tia phóng xạ

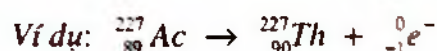
### • Định luật chuyển dịch phóng xạ Fajan – Sôđi (Fajans – Soddy)

Trong bảng tuần hoàn các nguyên tố hoá học, các nguyên tố có điện tích hạt nhân lớn hơn Bi như Po, At, Rn, Fr,... là những nguyên tố phóng xạ. Sự phóng xạ của các nguyên tố tuân theo định luật Fajan – Sôđi. Định luật này có các nội dung như sau:

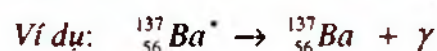
**Phóng xạ  $\alpha$ :** Khi phóng xạ  $\alpha$ , số điện tích hạt nhân của nguyên tố phóng xạ giảm 2 đơn vị và số khối giảm 4 đơn vị, ta được một nguyên tố đứng trước nguyên tố ban đầu hai ô trong bảng tuần hoàn.



**Phóng xạ  $\beta$ :** Khi phóng xạ từ hạt nhân bắn đi một electron, electron này xuất hiện do sự chuyển hoá từ một neutron sang một proton nên số khối A không đổi và điện tích hạt nhân tăng một đơn vị. Ta được một nguyên tố đứng sau nguyên tố ban đầu một ô trong bảng tuần hoàn.



**Phóng xạ  $\gamma$ :** Trong quá trình phóng xạ  $\alpha$  hoặc  $\beta$ , các hạt nhân thường bị kích thích, khi chuyển về trạng thái có năng lượng thấp hơn hạt nhân phát ra các photon có năng lượng rất nhỏ, bức xạ đó tạo ra tia  $\gamma$ . Như vậy, phóng xạ  $\gamma$  là một hiệu ứng phụ trong quá trình phóng xạ  $\alpha$  hoặc  $\beta$ . Phóng xạ  $\gamma$  không làm thay đổi số khối cũng như số điện tích hạt nhân nghĩa là không gây nên sự biến đổi nguyên tố.



### • Các họ phóng xạ

Trong quá trình phóng xạ, đa số các sản phẩm tạo thành lại có tính phóng xạ. Sự phân huỷ nối tiếp nhau tạo thành những dãy gọi là họ phóng xạ. Nguyên tố cuối cùng của dãy là một đồng vị bền. Có 4 họ phóng xạ chính.

#### Họ phóng xạ Thori

Bắt đầu bằng đồng vị  ${}_{90}^{232}\text{Th}$  và chấm dứt bằng đồng vị chì  ${}_{82}^{208}\text{Pb}$ , gọi là chì thori. Số khối của các đồng vị họ này là:  $A_{\text{Th}} = 4k + 0$  ( $k = 58 \rightarrow 52$ ).

#### Họ phóng xạ Neptuni

Bắt đầu bằng đồng vị  ${}_{93}^{237}\text{Np}$  và chấm dứt bằng đồng vị  ${}_{83}^{209}\text{Bi}$ . Số khối của các đồng vị họ này là:  $A_{\text{Np}} = 4k + 1$  ( $k = 59 \rightarrow 52$ ).



### *Họ phóng xạ Uran*

Bắt đầu bằng đồng vị  $^{238}_{92}\text{U}$  và chấm dứt bằng đồng vị  $^{206}_{82}\text{Pb}$ , được gọi là chì uran. Số khối của các đồng vị họ này là:  $A_U = 4k + 2$  ( $k = 59 \rightarrow 51$ ).

### *Họ phóng xạ Actini*

Bắt đầu bằng đồng vị  $^{235}_{92}\text{U}$  gọi là Actino – uran và chấm dứt bằng đồng vị  $^{207}_{82}\text{Pb}$ , được gọi là chì actini. Số khối của các đồng vị họ này là:  $A_{Ac} = 4k + 3$  ( $k = 58 \rightarrow 51$ ).

## **2.5.3. Sự biến đổi nhân tạo các nguyên tố, hiện tượng phóng xạ nhân tạo, phản ứng hạt nhân**

### **• Sự biến đổi nhân tạo các nguyên tố**

Sự biến đổi nhân tạo một nguyên tố thực chất là làm thay đổi số proton trong hạt nhân nguyên tố để được một nguyên tố khác. Đó là phản ứng hạt nhân.

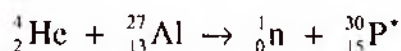
Những viên đạn bắn phá hạt nhân thường dùng là neutron  $^1_0\text{n}$ , proton  $^1_1\text{H}^+$ , deuteron  $^2_1\text{H}^+$ , helion  $^4_2\text{He}^{++}$  vì những hạt này dễ xâm nhập vào hạt nhân bia.

Ví dụ:  $^4_2\text{He} + ^{14}_7\text{N} \rightarrow ^{17}_8\text{O} + ^1_1\text{H}$

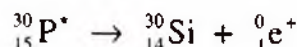
### **• Hiện tượng phóng xạ nhân tạo**

Đa số các nguyên tố mới điều chế nhân tạo được là những nguyên tố không bền, và có tính phóng xạ. Đó là hiện tượng phóng xạ nhân tạo.

Ví dụ: Khi bắn tia  $\alpha$  vào nhôm, thấy xuất hiện photpho.



$^{30}_{15}\text{P}^*$  là một đồng vị phóng xạ phân huỷ thành silic và positron



Sau đó, người ta điều chế ra hàng loạt các đồng vị phóng xạ khác nhau với rất nhiều ứng dụng quan trọng.

### **• Các loại phản ứng hạt nhân**

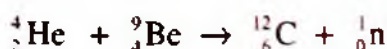
Có 4 loại phản ứng hạt nhân:



### Phản ứng đơn giản

Nếu hạt đạn có năng lượng nhỏ thì những hạt đạn này thường được hấp thụ và từ hạt nhân bị oanh tạc bắn ra 1 hoặc 2 hạt cơ bản.

Ví dụ:



### Phản ứng phân tán hạt nhân

Nếu hạt đạn có năng lượng lớn thì từ hạt nhân bị oanh tạc bị bắn đi một số lớn các nucleon và các hạt nhân nhẹ.

Ví dụ: Khi bắn phá hạt nhân  ${}^{235}\text{U}$  hoặc  ${}^{238}\text{U}$  bằng tia  $\alpha$  có năng lượng  $\approx 400 \text{ MeV}$ , người ta thấy xuất hiện tất cả các đồng vị có điện tích hạt nhân từ  $25 \rightarrow 92$ .

### Phản ứng phân hạch

Phản ứng phân hạch là loại phản ứng mà hạt nhân của nguyên tố bị bắn phá thường phân chia ra thành 2 hạt nhân nhỏ hơn.

Vì năng lượng liên kết riêng của những sản phẩm được tạo thành lớn hơn năng lượng liên kết riêng của nguyên tố ban đầu nên phản ứng phân hạch là một nguồn năng lượng vô cùng lớn. Người ta có thể sử dụng được nguồn năng lượng này nếu có sự điều khiển và khống chế phản ứng. Có 2 loại phản ứng dây chuyền:

– Phản ứng phân hạch dây chuyền có điều khiển - lò phản ứng hạt nhân:

Ví dụ: Khi cho neutron chậm tác dụng vào uran tự nhiên (bao gồm  $99,3\% {}^{238}\text{U} + 0,7\% {}^{235}\text{U}$ ) thì sẽ xảy ra hai phản ứng:



Phản ứng (2) xảy ra dễ dàng nếu neutron có năng lượng lớn xấp xỉ  $25 \text{ eV}$ .

Phản ứng (1) xảy ra dễ dàng nếu neutron có năng lượng thấp xấp xỉ  $0,025 \text{ eV}$ .

Muốn cho neutron tạo ra ở phản ứng (1) ít bị hấp thụ bởi phản ứng (2), người ta phải dùng chất hấp thụ để giảm động năng của neutron từ  $10^6 \text{ eV}$  xuống dưới  $25 \text{ eV}$ .

Phản ứng dây chuyền có điều khiển được thực hiện trong lò phản ứng hạt nhân còn gọi là pin nguyên tử.

Đối với các pin nguyên tử, người ta đưa ra thừa số nhân  $k$ :

$$k = n_1 / n_s$$

Trong đó:

$n_1$  là số neutron còn lại sau khi đã trừ số neutron bị hấp thụ và thoát ra ngoài;

$n_s$  là số neutron sử dụng trong hệ phản ứng;

Nếu  $k < 1$  thì dây chuyền bị đứt, lò phản ứng bị ngừng hoạt động;

Nếu  $k > 1$  thì số neutron tăng nhanh từ thế hệ phản ứng này đến thế hệ phản ứng khác và sẽ dẫn đến hiện tượng nổ, nên cần khống chế cho  $k$  xấp xỉ 1.

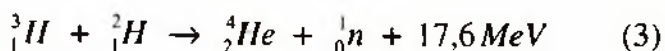
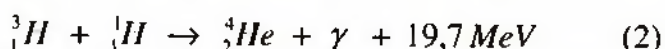
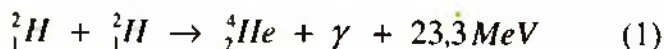
Muốn cho lò phản ứng chạy đều, thì  $k$  luôn luôn bằng 1. Muốn vậy, người ta dùng các thanh cadimi được tự động đưa vào lò hay kéo ra để hấp thụ các neutron thừa.

– Phản ứng phân hạch dây chuyền tự phát – bom nguyên tử:

Khi  $k > 1$  thì neutron sinh ra tăng nhanh, từ thế hệ phản ứng này đến thế hệ phản ứng khác, dẫn đến hiện tượng nổ. Điều đó phụ thuộc vào khối lượng tới hạn của  ${}_{92}^{235}\text{U}$  (khoảng 10 kg). Khi vượt khối lượng tới hạn của  ${}_{92}^{235}\text{U}$  thì xảy ra sinh tức thời phản ứng dây chuyền và gây nổ. Người ta dùng  ${}_{92}^{235}\text{U}$  hay  ${}_{94}^{239}\text{Pu}$  nguyên chất làm bom nguyên tử.

*Phản ứng nhiệt hạch*

Năng lượng hạt nhân còn được khai thác bằng con đường tổng hợp các hạt nhân nhẹ có năng lượng liên kết riêng lớn từ các hạt nhân đơn giản  ${}_1^1\text{H}$ ,  ${}_1^2\text{H}$ ,  ${}_1^3\text{H}$ . Những phản ứng nhiệt hạch quan trọng là:



Trong đó, phản ứng (3) xảy ra dễ dàng nhất và nhanh nhất. Các phản ứng trên chỉ xảy ra khi các hạt tương tác có động năng rất lớn, muốn vậy người ta phải thực hiện ở nhiệt độ rất cao (khoảng  $10 \cdot 10^6$  °C).

Hiện nay, phản ứng nhiệt hạch chỉ xảy ra dưới dạng bom nổ (bom hiđro). Bom hiđro được chế tạo theo nguyên tắc sau: người ta bọc quả bom nguyên tử bằng một hỗn hợp đồng vị đơtri và triti của hiđro, sau khi bom nguyên tử nổ, nhiệt độ lên đến hàng trăm triệu độ, ở nhiệt độ này phản ứng tổng hợp xảy ra. Sức mạnh của bom này gấp hàng nghìn lần bom nguyên tử.

## **2.6. BẢNG TUẦN HOÀN CÁC NGUYÊN TỐ HOÁ HỌC – CẤU HÌNH ELECTRON**

### **2.6.1. Bảng tuần hoàn các nguyên tố hoá học**

#### **2.6.1.1. Định luật tuần hoàn**

*Tính chất của các nguyên tố cũng như thành phần và tính chất của các đơn chất và hợp chất tạo nên từ nguyên tố đó biến thiên tuần hoàn theo chiều tăng của điện tích hạt nhân nguyên tử.*

#### **2.6.1.2. Nguyên tắc sắp xếp các nguyên tố trong bảng tuần hoàn**

- Các nguyên tố được sắp xếp theo thứ tự tăng dần của số điện tích hạt nhân. Số thứ tự của nguyên tố cho biết số electron trong nguyên tử.
- Các nguyên tố có tính chất tương tự nhau được xếp trong cùng một cột (một nhóm). Đó là các nguyên tố có cùng số electron hoá trị (trừ trường hợp của heli).
- Các nguyên tố có số lớp electron như nhau được xếp vào một hàng (một chu kì). Mỗi chu kì đều bắt đầu bằng một kim loại kiềm (trừ chu kì 1) và kết thúc bằng một khí hiếm. Đó là các nguyên tố có số lớp electron như nhau. Số lớp electron trùng với số thứ tự của chu kì.

#### **2.6.1.3. Cấu trúc của bảng tuần hoàn**

Bảng tuần hoàn gồm 7 chu kì. Số lượng các nguyên tố trong mỗi chu kì được trình bày ở bảng 2.1.

**Bảng 2.1. Cấu hình electron và số nguyên tố trong mỗi chu kì**

<i>Chu kì</i>	<i>Cấu hình electron</i>	<i>Điện tích hạt nhân</i>	<i>Số nguyên tố trong chu kì</i>
1	$1s^{1 \rightarrow 2}$	1,2	2
2	$[\text{He}] 2s^{1 \rightarrow 2} 2p^{1 \rightarrow 6}$	3...10	8
3	$[\text{Ne}] 3s^{1 \rightarrow 2} 3p^{1 \rightarrow 6}$	11...18	8
4	$[\text{Ar}] 3d^{1 \rightarrow 10} 4s^{1 \rightarrow 2} 4p^{1 \rightarrow 6}$	19...36	18
5	$[\text{Kr}] 4d^{1 \rightarrow 10} 5s^{1 \rightarrow 2} 5p^{1 \rightarrow 6}$	37...54	18
6	$[\text{Xe}] 4f^{1 \rightarrow 14} 5d^{1 \rightarrow 10} 6s^{1 \rightarrow 2} 6p^{1 \rightarrow 6}$	55...86	32
7	$[\text{Rn}] 5f^{1 \rightarrow 14} 6d^{1 \rightarrow 10} 7s^{1 \rightarrow 2}$	87...112	26

Từ bảng 2.1, ta thấy:

Chu kì 1 có 2 nguyên tố; Chu kì 2 và chu kì 3: mỗi chu kì có 8 nguyên tố. Các chu kì 1, 2 và 3 gọi là các chu kì ngắn.

Chu kì 4 và chu kì 5: mỗi chu kì có 18 nguyên tố; Chu kì 6 có 32 nguyên tố; Chu kì 7 có 26 nguyên tố (chưa hoàn thành, về quy luật nó tương tự như chu kì 6). Các chu kì 4, 5, 6 và 7 gọi là các chu kì dài.

Bảng tuần hoàn gồm 8 nhóm, mỗi nhóm được chia làm phân nhóm chính (nhóm A) và phân nhóm phụ (nhóm B).

Nhóm A gồm các nguyên tố họ s (là các nguyên tố mà sự xây dựng lớp vỏ electron đang được thực hiện trên phân lớp ns) và họ p (là các nguyên tố mà sự xây dựng lớp vỏ electron đang được thực hiện trên phân lớp np), chúng thuộc các chu kì nhỏ và các chu kì lớn.

Nhóm B gồm các nguyên tố họ d (là các nguyên tố mà sự xây dựng lớp vỏ electron đang được thực hiện trên phân lớp (n-1)d) và họ f (là các nguyên tố mà sự xây dựng lớp vỏ electron đang được thực hiện trên phân lớp (n-2)f), chúng chỉ thuộc các chu kì lớn.

## **2.6.2. Cấu hình electron nguyên tử của các nguyên tố**

### **2.6.2.1. Cấu hình electron nguyên tử của các nguyên tố xếp theo chu kì**

Cấu hình electron nguyên tử của các nguyên tố trong mỗi chu kì được trình bày ở bảng 2.2.



Bảng 2.2. Cấu hình electron nguyên tử của các nguyên tố xếp theo chu kì

Chu kì 1	$Z = 1; 2$	$H 1s^1$	$He 1s^2$
Chu kì 2	$3 \leq z \leq 10$	$\underbrace{Li, Be}_{[He]2s^{1 \rightarrow 2}}$	$\underbrace{B, C, N, O, F, Ne}_{2p^{1 \rightarrow 6}}$
Chu kì 3	$11 \leq z \leq 18$	$\underbrace{Na, Mg}_{[Ne]3s^{1 \rightarrow 2}}$	$\underbrace{Al, Si, P, S, Cl, Ar}_{[Ne]3s^2 3p^{1 \rightarrow 6}}$
Chu kì 4	$19 \leq z \leq 36$	$\underbrace{K, Ca}_{[Ar]4s^{1 \rightarrow 2}}$	$\underbrace{Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn}_{[Ar]3d^{1 \rightarrow 10} 4s^2}$ $\underbrace{Ga, Ge, As, Se, Br, Kr}_{[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^{1 \rightarrow 6}}$
Chu kì 5	$37 \leq z \leq 54$	$\underbrace{Rb, Sr}_{[Kr]5s^{1 \rightarrow 2}}$	$\underbrace{Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd}_{[Kr]4d^{1 \rightarrow 10} 5s^2}$ $\underbrace{In, Sn, Sb, Te, I, Xe}_{[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^{1 \rightarrow 6}}$
Chu kì 6	$55 \leq z \leq 86$	$\underbrace{Cs, Ba}_{[Xe]6s^{1 \rightarrow 2}}$ $\underbrace{La^*}_{[Xe]5d^1 6s^2}$	$\underbrace{Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg}_{[Xe]4f^{14} 5d^{2 \rightarrow 10} 6s^2}$ $\underbrace{Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn}_{[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^{1 \rightarrow 6}}$
Chu kì 7	$87 \leq z \leq 112$	$\underbrace{Fr, Ra}_{[Rn]7s^{1 \rightarrow 2}}$ $\underbrace{Ac^*}_{[Rn]6d^1 7s^2}$	$\underbrace{Rf, Db, Sg, Bh, Hs, Mt, Uun, Uuu, Uub}_{[Rn]5f^{14} 6d^{2 \rightarrow 10} 7s^2}$

**La\*:** Sau nguyên tố lantan là 14 nguyên tố họ 4f, gọi là họ Lantanit:

$\underbrace{Ce, \dots, Lu}_{[Xe]4f^{1 \rightarrow 14} 5d^{0(1)} 6s^2}$ , điện tích hạt nhân tương ứng  $58 \leq z \leq 71$ .

**Ac\*:** Sau nguyên tố actini là 14 nguyên tố họ 5f, gọi là họ Actinit:

$\underbrace{Th, \dots, Lr}_{[Rn]5f^{1 \rightarrow 14} 6d^{0(1)} 7s^2}$ , điện tích hạt nhân tương ứng  $90 \leq z \leq 103$ .

### Nhận xét

Chu kì 1 có 2 nguyên tố họ s (H, He);

Chu kì 2 có 8 nguyên tố, gồm 2 nguyên tố họ s (Li, Be) và 6 nguyên tố họ p (B, C, N, O, F, Ne);

Chu kì 3 có 8 nguyên tố, gồm 2 nguyên tố họ s (Na, Mg) và 6 nguyên tố họ p (Al, Si, P, S, Cl, Ar) (tương tự chu kì 2);

Chu kì 4 có 18 nguyên tố, gồm 2 nguyên tố họ s (K, Ca); 10 nguyên tố họ d (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) và 6 nguyên tố họ p (Ga, Ge, As, Se, Br, Kr).



Chu kì 5 có 18 nguyên tố, gồm 2 nguyên tố họ s (Rb, Sr), 10 nguyên tố họ d (Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd) và 6 nguyên tố họ p (In, Sn, Sb, Te, I, Xe).

Chu kì 6 có 32 nguyên tố, gồm 2 nguyên tố họ s (Cs, Ba), 14 nguyên tố họ f (Ce...Lu), 10 nguyên tố họ d (La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg) và 6 nguyên tố họ p (Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn).

Cấu hình electron lớp ngoài cùng của các nguyên tố được lặp đi lặp lại trong các chu kì, đó là nguyên nhân sự biến thiên tuần hoàn tính chất của các nguyên tố.

### 2.6.2.2. Cấu hình electron nguyên tử của các nguyên tố xếp theo nhóm

#### • Các nguyên tố thuộc nhóm A

Cấu hình electron nguyên tử của các nguyên tố trong nhóm A được trình bày ở bảng 2.3.

Bảng 2.3. Cấu hình electron nguyên tử của các nguyên tố nhóm A

Nhóm	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII
Chu kì 1	H $1s^1$						(H)	H $1s^1$
Chu kì 2	Li $[He]2s^1$	Be $[He]2s^2$	B $[He]2s^22p^1$	C $[He]2s^22p^2$	N $[He]2s^22p^3$	O $[He]2s^22p^4$	F $[He]2s^22p^5$	N $[He]2s^22p^3$
Chu kì 3	Na $[Ne]3s^1$	Mg $[Ne]3s^2$	Al $[Ne]3s^23p^1$	Si $[Ne]3s^23p^2$	P $[Ne]3s^23p^3$	S $[Ne]3s^23p^4$	Cl $[Ne]3s^23p^5$	Ar $[Ne]3s^23p^6$
Chu kì 4	K $[Ar]4s^1$	Ca $[Ar]4s^2$	Ga $[Ar]4s^24p^1$	Ge $[Ar]4s^24p^2$	As $[Ar]4s^24p^3$	Se $[Ar]4s^24p^4$	Br $[Ar]4s^24p^5$	Kr $[Ar]4s^24p^6$
Chu kì 5	Rb $[Kr]5s^1$	Sr $[Kr]5s^2$	In $[Kr]5s^25p^1$	Sn $[Kr]5s^25p^2$	Sb $[Kr]5s^25p^3$	Te $[Kr]5s^25p^4$	I $[Kr]5s^25p^5$	Xe $[Kr]5s^25p^6$
Chu kì 6	Cs $[Xe]6s^1$	Ba $[Xe]6s^2$	Tl $[Xe]6s^26p^1$	Pb $[Xe]6s^26p^2$	Bi $[Xe]6s^26p^3$	Po $[Xe]6s^26p^4$	At $[Xe]6s^26p^5$	Rn $[Xe]6s^26p^6$
Chu kì 7	Fr $[Rn]7s^1$	Ra $[Rn]7s^2$						

### Nhận xét

Các nguyên tố nhóm A có số thứ tự của nhóm bằng tổng số electron trên phân lớp ns và phân lớp np (trừ heli).

Các nguyên tố cùng nhóm có cấu hình electron lớp ngoài cùng giống nhau. Vì sự giống nhau này mà chúng có tính chất hoá học tương tự nhau.

Helium không có cấu hình electron lớp ngoài cùng là  $ns^2np^6$  nhưng có sự bão hòa electron trên lớp 1s nên nó cũng có tính chất của các khí hiếm khác.

Hydro có cấu hình electron  $1s^1$  (dễ nhường 1 electron trong các phản ứng hoá học) nên có tính chất gần giống với các kim loại kiềm, do đó được xếp vào nhóm IA, tuy nhiên nó cũng có khả năng nhận thêm 1 electron để đạt cấu hình bền vững của khí hiếm heli (gần giống với tính chất của các halogen), nên nó còn có thể được xếp vào nhóm VIIA.

### • Các nguyên tố thuộc nhóm B

Cấu hình electron hóa trị của các nguyên tố trong nhóm B được trình bày ở bảng 2.4.

Bảng 2.4. Cấu hình electron hóa trị của các nguyên tố nhóm B

Nhóm	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B			IB	IIB
Chu kỳ 4	Sc $3d^1 4s^2$	Ti $3d^2 4s^2$	V $3d^3 4s^2$	Cr $3d^5 4s^1$	Mn $3d^5 4s^2$	Fe $3d^6 4s^2$	Co $3d^7 4s^2$	Ni $3d^8 4s^2$	Cu $3d^{10} 4s^1$	Zn $3d^{10} 4s^2$
Chu kỳ 5	Y $4d^1 5s^2$	Zr $4d^2 5s^2$	Nb $4d^4 5s^1$	Mo $4d^5 5s^1$	Tc $4d^5 5s^2$	Ru $4d^7 5s^1$	Rh $4d^8 5s^1$	Pd $4d^{10} 5s^0$	Ag $4d^{10} 5s^1$	Cd $4d^{10} 5s^2$
Chu kỳ 6	La $5d^1 6s^2$	Hf $5d^2 6s^2$	Ta $5d^3 6s^2$	W $5d^4 6s^2$	Re $5d^5 6s^2$	Os $5d^6 6s^2$	Ir $5d^7 6s^2$	Pt $5d^9 6s^1$	Au $5d^{10} 6s^1$	Hg $5d^{10} 6s^2$
Chu kỳ 7	Ac $6d^1 7s^2$	Rf $6d^2 7s^2$	Db $6d^3 7s^2$	Sg $6d^4 7s^2$	Bh $6d^5 7s^2$	Hs $6d^6 7s^2$	Mt $6d^7 7s^2$	Uub $6d^8 7s^2$	Uuu $6d^{10} 7s^1$	Uub $6d^{10} 7s^2$

### Nhận xét

Nhìn chung các nguyên tố có cấu hình electron  $(n-1)d^{1-10}ns^{1(2)}$ . Vì các mức năng lượng của các phân lớp ns và  $(n-1)d$  rất gần nhau, nên tùy từng cấu hình của các nguyên tố cụ thể mà các electron ở phân lớp ns chuyển sang phân lớp  $(n-1)d$ .

Cấu hình electron bão hòa và nửa bão hòa là các cấu hình bền nên các nguyên tố nhóm VIB có cấu hình electron  $(n-1)d^5ns^1$  (trừ W) và các nguyên tố nhóm IB có cấu hình electron  $(n-1)d^{10}ns^1$ .

Vì có năng lượng tương đối cao nên các electron d có khả năng hình thành các liên kết hoá học nên chúng cũng được coi là các electron hoá trị.

Số thứ tự của nhóm bằng tổng số electron trên phân lớp ns và phân lớp  $(n-1)d$ .

Đối với những nguyên tố có cấu hình electron  $(n-1)d^{10}ns^1$  và  $(n-1)d^{10}ns^2$ , vì phân lớp d bão hòa electron rất bền vững, nên trong trường hợp chung tính chất hoá học của chúng do các electron trên phân lớp s quyết định. Do đó, chúng được xếp vào các nhóm IB và IIB tương ứng.

Đối với các nguyên tố lantanit và actinit, trong trường hợp chung, các nguyên tố này có cấu hình electron  $(n-2)f^{1 \rightarrow 14}(n-1)d^{0(1)}ns^2$ , như vậy trong cùng một họ cấu hình electron của các nguyên tố chỉ khác nhau ở phân lớp f là phân lớp nằm sâu bên trong (lớp thứ ba kể từ ngoài vào). Vì vậy, tính chất hoá học của chúng rất giống nhau và giống với tính chất của lantan nên được xếp vào họ lantanit hoặc giống với tính chất của actini nên được xếp vào họ actinit.

### 2.6.3. Sự biến thiên tuần hoàn một số tính chất của các nguyên tố

#### 2.6.3.1. Bán kính nguyên tử

##### • Khái niệm bán kính nguyên tử

Như đã biết, sự chuyển động của các electron trong nguyên tử là chuyển động sóng. Vì vậy, người ta không thể xác định được ranh giới rõ rệt giữa nguyên tử và không gian xung quanh. Tuy nhiên, qua kết quả của thực nghiệm người ta nhận thấy rằng khoảng cách giữa hai nguyên tử nhất định nằm cạnh nhau trong phân tử (ví dụ  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ...) hay trong tinh thể (ví dụ tinh thể kim loại Na, Cu,...) có một giá trị xác định.

Vì vậy, một cách gần đúng người ta coi khoảng cách  $d$  giữa hai hạt nhân (độ dài liên kết) là tổng bán kính của hai nguyên tử cạnh nhau. Gọi bán kính nguyên tử là  $r$ , ta có  $r = d/2$ .

Ví dụ: Độ dài liên kết đơn H – H của phân tử  $H_2 = 0,74 \text{ \AA}$ , do đó bán kính cộng hoá trị  $r_H = 0,37 \text{ \AA}$ .

- **Sự biến thiên bán kính nguyên tử của các nguyên tố**

Trong một chu kì, khi điện tích hạt nhân tăng thì bán kính nguyên tử giảm do sự tăng lực hút của hạt nhân với các electron.

Ví dụ, bán kính nguyên tử của các nguyên tố thuộc chu kì 2 giảm dần theo chiều điện tích hạt nhân tăng như sau:

Nguyên tố	Li	Be	B	C	N	O	F
Bán kính nguyên tử ( $\text{\AA}$ )	1,55	1,3	0,98	0,77	0,7	0,66	0,64

Trong một nhóm chính, khi điện tích hạt nhân tăng thì bán kính nguyên tử tăng do sự tăng số lớp electron.

Ví dụ, bán kính nguyên tử của các nguyên tố trong nhóm IA tăng dần theo chiều tăng điện tích hạt nhân như sau:

Nguyên tố	Li	Na	K	Rb	Cs
Bán kính nguyên tử ( $\text{\AA}$ )	1,55	1,8	2,36	2,48	2,68

Trong một nhóm phụ, khi điện tích hạt nhân tăng thì bán kính nguyên tử thay đổi không đáng kể do hiện tượng co d, hoặc co f.

Đối với những ion có cùng điện tích, sự biến thiên bán kính ion tương tự như sự biến thiên bán kính nguyên tử tương ứng.

### 2.6.3.2. Năng lượng ion hoá nguyên tử

- **Khái niệm năng lượng ion hoá nguyên tử**

Năng lượng ion hoá nguyên tử là năng lượng tối thiểu cần cung cấp để tách electron ra khỏi nguyên tử hoặc ion ở trạng thái cơ bản.

Năng lượng ion hoá thứ nhất ( $I_1$ ) của nguyên tử là năng lượng tối thiểu cần cung cấp để tách một electron ra khỏi nguyên tử ở trạng thái cơ bản.

Năng lượng ion hoá thứ hai ( $I_2$ ), thứ ba ( $I_3$ )... là năng lượng cần thiết để tách electron thứ hai, thứ ba ra khỏi ion ở trạng thái cơ bản.

- **Sự biến thiên năng lượng ion hoá của các nguyên tử**

Trong một chu kì, khi điện tích hạt nhân nguyên tử của các nguyên tố tăng thì năng lượng ion hoá thứ nhất tăng.



Đó là do các nguyên tử trong một chu kì có số lớp electron không thay đổi còn điện tích hạt nhân thì tăng dần.

Tuy nhiên có một số ngoại lệ, ví dụ trong chu kì 2: Be có năng lượng ion hoá thứ nhất ( $I_1 = 215 \text{ kcal/mol}$ ) lớn hơn năng lượng ion hoá thứ nhất của B ( $I_1 = 191 \text{ kcal/mol}$ ). Trường hợp này được giải thích là do lực liên kết với hạt nhân của một electron trong obitan 2p của nguyên tử B nhỏ hơn lực liên kết với hạt nhân của một electron trong obitan 2s của nguyên tử Be (hai electron hoá trị trong obitan 2s của Be đã ghép đôi).

*Trong một nhóm chính, khi điện tích hạt nhân của các nguyên tử tăng thì năng lượng ion hoá thứ nhất giảm.* Đó là do trong một nhóm, theo chiều tăng của điện tích hạt nhân, số lớp electron tăng dần, làm tăng khoảng cách từ hạt nhân tới electron lớp ngoài cùng.

*Trong một nhóm phụ, khi điện tích hạt nhân của các nguyên tử tăng thì năng lượng ion hoá thứ nhất giảm.* Điều này có thể được giải thích bởi hiệu ứng “co d” và “co f” hay hiệu ứng xuyên của các electron vào gần hạt nhân.

### 2.6.3.3. Ái lực electron

• **Khái niệm:** Ái lực electron là năng lượng được giải phóng khi nguyên tử nhận thêm electron để trở thành một ion âm.

Ví dụ:  $F + e \rightarrow F^-$ ;  $-E = 3,45 \text{ eV}$ .

Ái lực electron của nguyên tử M về trị số bằng năng lượng ion hóa của ion  $M^+$  nhưng ngược dấu.

#### • Sự biến thiên ái lực electron của các nguyên tử

Nhìn chung, giá trị ái lực electron của các nguyên tử có xu hướng biến đổi tuần hoàn như năng lượng ion hóa thứ nhất, tức là *giá trị ái lực electron của các nguyên tử giảm khi điện tích hạt nhân tăng trong nhóm A và giá trị ái lực electron tăng khi điện tích hạt nhân tăng trong chu kì.* Như vậy, so với các nguyên tố trong cùng chu kì, các halogen có ái lực electron lớn nhất vì khi thu thêm một electron nó có cấu hình bền vững của khí hiếm. Tương tự, những nguyên tố có cấu hình electron lớp ngoài gần nửa bão hòa  $ns^2 np^2$  cũng có ái lực electron tương đối lớn, hay oxi, lưu huỳnh cũng có ái lực electron lớn.

Ngược lại, các khí hiếm có cấu hình electron bền có ái lực electron âm, những nguyên tố có cấu hình lớp ngoài nửa bão hòa  $ns^2 np^3$  (nitơ, photpho) cũng có ái lực electron âm.



#### 2.6.3.4. Độ âm điện

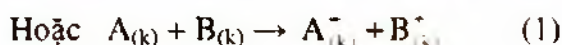
##### • Khái niệm

Độ âm điện (kí hiệu  $\chi$ ) của một nguyên tố là khả năng nguyên tử của nguyên tố trong phân tử hút electron về phía mình.

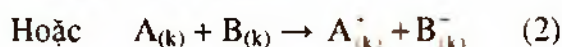
Có thể tính độ âm điện theo một số phương pháp khác nhau. Ở đây ta sẽ đề cập tới hai hệ thống độ âm điện, đó là hệ thống độ âm điện của Muliken (Mulliken) và hệ thống độ âm điện của Paolinh (Pauling).

– Hệ thống độ âm điện của Muliken (Mulliken) dựa trên cơ sở của năng lượng ion hóa (I) và ái lực electron (E) của nguyên tử.

Giả sử xảy ra phản ứng giữa nguyên tử A và nguyên tử B, sẽ có hai khả năng:



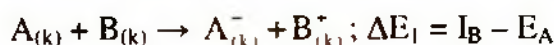
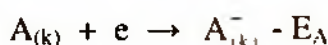
Trong trường hợp này, nguyên tử của nguyên tố A âm điện hơn B.



Trong trường hợp này, nguyên tử của nguyên tố B có độ âm điện lớn hơn A.

Gọi  $I_A$  và  $I_B$  là năng lượng ion hóa của nguyên tử A và B,  $E_A$  và  $E_B$  là ái lực electron của nguyên tử A và B tương ứng.

Phản ứng (1) là tổng của hai quá trình sau:



Tương tự với phản ứng (2), ta có  $\Delta E_2 = I_A - E_B$

Nếu phản ứng (1) xảy ra dễ hơn (2) thì  $\Delta E_1 < \Delta E_2$ , khi đó nguyên tử A âm điện hơn nguyên tử B, ta có:

$$\Delta E_1 < \Delta E_2 \leftrightarrow (I_B - E_A) < (I_A - E_B) \text{ hay } (I_B + E_B) < (I_A + E_A).$$

Điều này chứng tỏ giá trị của tổng  $(I + E)$  của nguyên tử đồng biến với độ âm điện của nguyên tử. Vì vậy, Muliken đã đề xuất công thức tính độ âm điện của nguyên tử như sau:  $\chi = \frac{1}{2}(I + E)$ .

Như vậy, từ các giá trị năng lượng ion hóa  $I$  và ái lực electron  $E$  của một nguyên tố có thể tính được giá trị độ âm điện của nguyên tố đó. Ví dụ, độ âm điện của một số nguyên tố được trình bày ở bảng 2.5.

Bảng 2.5. Độ âm điện của một số nguyên tố

Nguyên tố	$I(\text{eV})$	$E(\text{eV})$	$\chi(\text{eV})$
Li	5,4	0,54	2,47
H	13,6	0,75	7,17
Cl	13,0	3,61	8,31
F	17,4	3,45	10,42

– Hệ thống độ âm điện của Paolinh dựa trên cơ sở của năng lượng phân li liên kết.

Các biểu thức tính độ âm điện như sau:

$$\chi_A - \chi_B = k\sqrt{\Delta}$$

$$\Delta = E_{D(AB)} - \sqrt{E_{D(A-A)} \cdot E_{D(B-B)}}$$

Trong đó:  $\chi_A, \chi_B$  là độ âm điện của nguyên tử của nguyên tố A và B trong phân tử AB;  $E_{D(AB)}$ ;  $E_{D(A-A)}$ ;  $E_{D(B-B)}$  là năng lượng phân li của A-B; A-A; B-B tương ứng; k là hệ số tỉ lệ.

Trên cơ sở đó, Paolinh thành lập độ âm điện của các nguyên tố với sự thừa nhận độ âm điện của flo bằng 4.

Nhìn chung, các hệ thống độ âm điện đều cho những thang độ âm điện tương đối phù hợp với nhau.

#### • Sự biến thiên độ âm điện của các nguyên tố

Trong một phân nhóm chính, khi điện tích hạt nhân của các nguyên tử tăng thì độ âm điện của các nguyên tố giảm.

Trong một chu kì, khi điện tích hạt nhân của các nguyên tử tăng thì độ âm điện của các nguyên tố tăng.

### 2.6.3.5. Tính axit, bazơ

– Trong một chu kì, khi điện tích hạt nhân của các nguyên tử tăng thì tính bazơ của các hidroxit tương ứng của các nguyên tố giảm.

– Trong một phân nhóm chính, khi điện tích hạt nhân của các nguyên tử tăng thì tính bazơ của các hidroxit tương ứng của các nguyên tố tăng.

## CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

### 1. Trình bày nội dung thuyết lượng tử Plăng.

Dựa vào thuyết lượng tử Plăng, hãy xác định năng lượng theo Jun và khối lượng theo kg của photon ứng với bước sóng phát xạ màu đỏ  $\lambda = 6563 \text{ Å}$ .

Biết  $c = 3.10^8 \text{ m/s}$  ;  $h = 6,62 .10^{-34} \text{ J.s}$ .

### 2. Trình bày nội dung sóng vật chất Đơ Broi.

Dựa vào biểu thức Đơ Broi, hãy xác định độ dài bước sóng  $\lambda$  theo đơn vị mét cho các trường hợp sau:

a) Một chiếc xe tải nặng một tấn chuyển động với vận tốc 100 km/h.

b) Một hạt proton có khối lượng bằng  $1,67 .10^{-27} \text{ kg}$  và động năng bằng 1000 eV.

c) Từ các kết quả thu được của  $\lambda$ , hãy cho biết các nhận xét.

### 3. Trình bày nội dung nguyên lí bất định Hâyxenbe.

Cho biết một viên bi có khối lượng 1 g và 1 electron có khối lượng  $9,1.10^{-31} \text{ kg}$  chuyển động với độ bất định về vị trí là  $1 \text{ Å}$ . Căn cứ vào nguyên lí bất định Hâyxenbe, hãy tính độ bất định cho hai vật thể nói trên và cho biết nhận xét từ kết quả thu được.

### 4. Nêu phương trình Scrôđingơ.

### 5. Nêu phương hướng giải phương trình Scrôđingơ.

### 6. Trình bày khái niệm obitan nguyên tử; Khái niệm mây electron.

### 7. Nêu ý nghĩa các số lượng tử $n, l, m, m_s$ .

8. Đối với phổ phát xạ của nguyên tử hydro, người ta thu được các dãy phổ quan trọng như: Lyman, Balmer, Paschen.

a) Hãy tính độ dài bước sóng  $\lambda$  (Å) lớn nhất nằm trong vùng trông thấy.

b) Hãy tính độ dài bước sóng  $\lambda$  (Å) nhỏ nhất nằm trong vùng phổ UV.

c) Xác định bước chuyển đối với vạch phổ ứng với  $\lambda$  bằng 4330 Å.

Cho  $R_H = 1,1 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$

9. a) Cho biết hàm sóng  $\psi$  của phương trình Schrödinger phụ thuộc vào những số lượng tử nào và quan hệ giữa các số lượng tử ấy.

b) Căn cứ vào các số lượng tử, hãy tính số trạng thái hoặc số orbital có thể có tương ứng với cùng số lượng tử chính  $n$ . Cho ví dụ minh họa.

10. Biết lớp electron M ứng với  $n = 3$ . Hãy cho biết:

a) Các số lượng tử  $l, m$ , có thể có đối với lớp M.

b) Cho biết có bao nhiêu orbital tương ứng và vẽ các orbital đó ứng với hàm  $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ .

c) Tính số electron tối đa trên lớp M và cho biết có bao nhiêu orbital toàn phần.

11. Trong nguyên tử, các electron phân bố trên các phân lớp theo các nguyên lý và quy tắc nào? Hãy phát biểu những nguyên lý và quy tắc đó.

12. Trên cơ sở của quy tắc gần đúng Xlâytr, hãy xác định các điện tích hiệu dụng  $z^*$  ứng với các nhóm phân lớp tương ứng có thể có của nguyên tử clo ở trạng thái cơ bản.

13. Nêu nội dung định luật tuần hoàn. Giải thích nội dung định luật.

14. Cho biết nguyên tắc sắp xếp của Bảng tuần hoàn và sự biến thiên tuần hoàn tính chất của các nguyên tố.

15. Cho biết cấu hình electron của các nguyên tố trong các chu kỳ và các nhóm.

16. Cho các nguyên tố có số thứ tự sau: 12, 13, 20, 25, 27, 29, 30, 35.

Hãy cho biết:

- a) Cấu hình electron các nguyên tử của các nguyên tố trên.
  - b) Chúng là kim loại hay phi kim.
  - c) Ion nào của các nguyên tử ứng với cấu hình electron bền vững nhất?
  - d) Số oxi hoá dương cao nhất của các nguyên tố.
17. a) Tại sao nguyên tố Zn ( $Z = 30$ ) và Ca ( $Z = 20$ ) có cùng cấu hình electron lớp ngoài cùng như nhau nhưng lại không thuộc cùng một phân nhóm?
- b) Tại sao Pb ( $Z = 82$ ) và cacbon ( $Z = 6$ ) thuộc cùng một nhóm trong Bảng tuần hoàn mà Pb là kim loại mà C là phi kim?
- Hai nguyên tố này giống nhau ở những điểm gì?



## Chương 3

# CẤU TẠO PHÂN TỬ VÀ LIÊN KẾT HOÁ HỌC

### 3.1. KHÁI QUÁT VỀ PHÂN TỬ VÀ LIÊN KẾT HOÁ HỌC

#### 3.1.1. Khái quát về phân tử, thuyết electron về hoá trị

##### 3.1.1.1. Khái quát về phân tử

Để có một quan niệm chính xác về phân tử, ta xét sự hình thành phân tử  $H_2$  từ hai nguyên tử H. Khi hai nguyên tử H tiến lại gần nhau thì sự tương tác giữa các hạt này dẫn đến sự hình thành một cấu trúc mới tức là phân tử  $H_2$  có năng lượng cực tiểu, thấp hơn tổng năng lượng của hai nguyên tử H riêng rẽ  $H_a$  và  $H_b$ . Trong phân tử  $H_2$ , hai electron không chuyển động riêng rẽ trong trường lực của một hạt nhân, mà cùng chuyển động trong trường lực của cả hai hạt nhân, trong không gian chung của cả phân tử. Như vậy, trong phân tử không tồn tại những nguyên tử xuất phát với cấu trúc ban đầu. Do đó, phân tử gồm một số giới hạn các hạt nhân nguyên tử và các electron tương tác với nhau, chúng được phân bố một cách xác định trong không gian tạo thành một cấu trúc vững bền. Hiểu theo nghĩa rộng, khái niệm phân tử không chỉ áp dụng với những phân tử chung hòa về điện, mà còn gồm cả những phân tử ion ( $NO_3^-$ ,  $H_2^+$ ...), những ion phức ( $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ...) và những gốc tự do ( $\cdot OH$ ,  $\cdot CH_3$ ...).

Trong các tinh thể (tinh thể Na, tinh thể NaCl...) số nguyên tử hay ion là vô hạn, chúng không tồn tại các phân tử độc lập, những phân tử riêng lẻ ( $Na_2$ , NaCl...) chỉ tồn tại ở nhiệt độ cao.

##### 3.1.1.2. Thuyết electron về hoá trị

Thuyết electron về hoá trị xuất hiện sau khi có mô hình nguyên tử của Bo và trước khi có cơ học lượng tử vì vậy thuyết này được coi là thuyết kinh điển hay phi cơ học lượng tử.

Xét về cấu trúc, các khí hiếm có cấu trúc bền, mặt khác thực nghiệm chứng minh rằng các khí hiếm rất ít khả năng hoạt động hoá học, nói cách khác 8 electron lớp ngoài cùng trong lớp vỏ nguyên tử của khí hiếm là cấu trúc đặc biệt vững bền.

Theo quy tắc bát tử, các nguyên tử của các nguyên tố luôn có khuynh hướng liên kết với các nguyên tử khác để đạt được cấu trúc electron vững bền của các khí hiếm với 8 electron (hoặc như heli là 2 electron) ở lớp ngoài cùng.

Tuỳ theo tương quan về tính chất của các nguyên tử tham gia liên kết, có hai cách đạt được cấu trúc bền của các khí hiếm:

- Sự chuyển electron từ nguyên tử này sang nguyên tử khác để hình thành liên kết (liên kết ion của Côtxen (Kossel)).

- Sự góp chung các electron hoá trị để hình thành một hay nhiều cặp electron dùng chung để hình thành liên kết (liên kết cộng hoá trị của Liuyt (Lewis)).

Kết hợp giữa quy tắc bát tử, giả thuyết về sự hình thành liên kết ion của Côtxen và giả thuyết về sự hình thành liên kết cộng hoá trị của Liuyt, Lăngmuya (Langmuir) đã phát triển thành thuyết electron về hoá trị. Lăngmuya phân biệt hai loại hoá trị.

- Hoá trị ion của một nguyên tố là số electron mà nguyên tử của nguyên tố đó đã bỏ ra (hoá trị dương) hay thu thêm (hoá trị âm).

- Cộng hoá trị của một nguyên tố là số cặp electron chung mà nguyên tử tương ứng có chung với các nguyên tử khác.

### 3.1.2. Sự phân loại các liên kết, hạn chế của lí thuyết cổ điển về liên kết

#### 3.1.2.1. Sự phân loại các liên kết

##### • Liên kết ion

Xuất phát từ quy tắc bát tử, Côtxen (người Đức) cho rằng có một loại liên kết được hình thành nhờ sự chuyển electron từ nguyên tử này sang nguyên tử khác và chúng trở thành các ion mang điện trái dấu, chúng hút nhau bằng lực hút tĩnh điện.

Lực hút tĩnh điện giữa các ion không có tính định hướng, một ion dương có thể tương tác hút với nhiều ion âm và ngược lại. Vì vậy, hợp chất ion thường tồn tại ở dạng tinh thể. Các phân tử ion riêng rẽ chỉ tồn tại ở nhiệt độ cao (phân tử NaCl riêng rẽ tồn tại ở  $1440^{\circ}\text{C}$ ). Loại liên kết này chỉ được hình thành giữa một kim loại điển hình và một phi kim điển hình, chúng có hiệu độ âm điện lớn hơn hoặc bằng 1,7.

Hoá trị của một nguyên tố trong hợp chất ion được gọi là điện hoá trị hay hoá trị ion của nguyên tố đó.

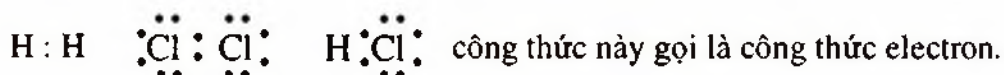
Ví dụ, trong hợp chất  $MgCl_2$ , Mg có hoá trị ion là +2, Cl có hoá trị ion là -1.

### • Liên kết cộng hoá trị

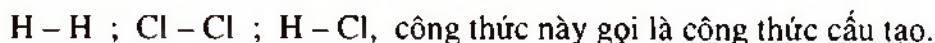
Lí thuyết của Côtxen không giải thích được sự tạo thành một số rất lớn các phân tử được tạo nên bởi những nguyên tử của cùng một nguyên tố (ví dụ các phân tử:  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$ ...) hoặc các phân tử được tạo nên bởi những nguyên tử của các nguyên tố gần giống nhau về độ âm điện (ví dụ các phân tử:  $SO_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,...).

Năm 1916, nhà bác học người Mỹ Liuyt cũng xuất phát từ chỗ các nguyên tử có xu hướng đạt đến cấu hình electron bền của khí hiếm, nhưng cho rằng liên kết được tạo nên bằng cách các nguyên tử tham gia liên kết đưa ra những electron hoá trị của mình để tạo thành 1 hay 2 hay 3 cặp electron chung cho cả hai nguyên tử. Loại liên kết này gọi là liên kết cộng hoá trị hay liên kết nguyên tử.

Ví dụ, sự hình thành liên kết cộng hóa trị trong các phân tử hai nguyên tử  $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $HCl$  được mô tả bằng các sơ đồ sau:

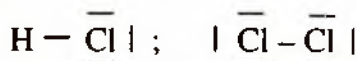


Người ta kí hiệu một cặp electron là 1 vạch, nên công thức các phân tử trên được biểu diễn là:

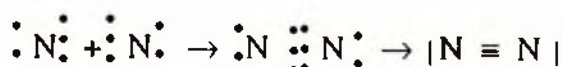


Trong các công thức electron, ngoài electron tham gia liên kết còn có các cặp electron hoá trị không tham gia liên kết và được gọi là cặp electron không liên kết hay electron tự do.

Ví dụ:



Ngoài liên kết đơn còn có sự hình thành liên kết đôi, liên kết ba. Ví dụ, sự hình thành liên kết đôi và liên kết ba trong phân tử  $CO_2$  và  $N_2$  như sau:

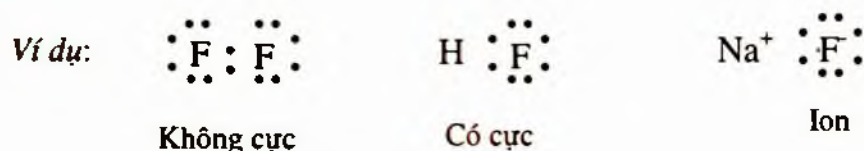


Số liên kết giữa hai nguyên tử gọi là bậc liên kết. Từ đó dẫn đến định nghĩa về hoá trị: *Hoá trị của một nguyên tố trong hợp chất cộng hoá trị là số liên kết được hình thành giữa nguyên tử của nguyên tố đó với các nguyên tử khác trong phân tử.*

– Nếu cặp electron chung ở giữa hai nguyên tử tham gia liên kết thì tạo ra liên kết cộng hoá trị không cực.

– Nếu cặp electron chung bị lệch về phía nguyên tử có độ âm điện lớn hơn thì tạo ra liên kết cộng hoá trị có cực.

Thật ra không có ranh giới rõ rệt giữa liên kết cộng hoá trị không cực, có cực, và ion. Có thể hình dung rằng, trong mọi trường hợp, mỗi liên kết được tạo thành trước tiên bằng những cặp electron, những cặp electron sẽ dùng chung cho cả hai nguyên tử hoặc dịch về hoặc chuyển hẳn về một trong hai nguyên tử tham gia liên kết.



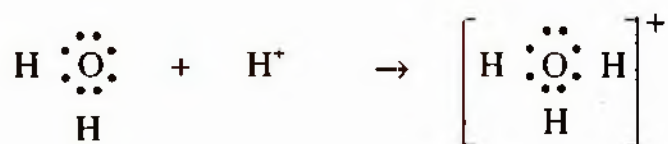
Như vậy, có thể coi liên kết cộng hoá trị có cực là giới hạn giữa liên kết cộng hoá trị không cực và liên kết ion. Thực tế, các phân tử cộng hoá trị không cực cũng như phân tử thuần túy ion là rất ít, đại đa số là các hợp chất mà phân tử có liên kết cộng hoá trị có cực nghĩa là mang một phần liên kết ion.

Trong trường hợp đặc biệt, cặp electron chỉ xuất phát từ một nguyên tử



(trong đó A là nguyên tử cho, B là nguyên tử nhận) hình thành liên kết cho – nhận hay liên kết phối trí.

Ví dụ: Phản ứng giữa  $\text{H}_2\text{O}$  và  $\text{H}^+$  tạo ra  $\text{H}_3\text{O}^+$  với sự hình thành liên kết phối trí như sau:





### 3.1.2.2. *Đánh giá lí thuyết cổ điển về liên kết*

#### • *Ưu điểm*

Với quy tắc bát tử, thuyết electron về hoá trị đã cho phép xác định công thức cấu tạo của nhiều hợp chất và từ đó có thể giải thích định tính một số tính chất của phân tử.

Thuyết cổ điển về liên kết đã đưa ra sự phân loại liên kết mà hiện nay vẫn còn sử dụng để xây dựng các mô hình khảo sát các chất. Đặc biệt thuyết tĩnh điện của Côtxen đã giải thích thoả đáng bản chất của liên kết ion.

• *Tuy nhiên vì thiếu cơ sở lí thuyết vững chắc về các hạt vi mô nên thuyết này còn có một số hạn chế*

Ở liên kết cộng hoá trị, liên kết tồn tại trong phân tử nhờ những cặp electron dùng chung, nhưng không giải thích được những vấn đề cơ bản của liên kết như: bản chất lực liên kết cộng hoá trị, tính định hướng của liên kết cộng hoá trị cũng như hoá trị của nhiều nguyên tố. Vì vậy thuyết cổ điển về liên kết không giải thích được những tính chất cơ bản của phân tử.

Thuyết electron về hoá trị giải thích liên kết được hình thành nhờ các cặp electron chung, nhưng thực tế có nhiều phân tử được hình thành với một hoặc một số lẻ electron. Ví dụ: phân tử  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{He}_2^+$ ...

Hiện nay vẫn sử dụng quy tắc bát tử để viết công thức cấu tạo của nhiều hợp chất, tuy nhiên trong nhiều trường hợp quy tắc này không nghiệm đúng. Ví dụ: trong các phân tử  $\text{PCl}_5$  và  $\text{SF}_6$ , xung quanh P và S là 10 electron và 12 electron tương ứng.

Theo lí thuyết cổ điển thì trong liên kết ion có sự tồn tại những ion dương và những ion âm hình cầu, xuất hiện do sự chuyển electron từ nguyên tử kim loại mạnh sang nguyên tử phi kim mạnh. Tuy nhiên trong thực tế, không tồn tại những quả cầu ion lí tưởng, do bản chất sóng của electron nên xác suất có mặt của electron hoá trị ở gần ion dương không hoàn toàn triệt tiêu, mà luôn có giá trị khác không.

Lí thuyết cổ điển giải thích liên kết trong phân tử ion bằng tương tác hút giữa các ion mang điện trái dấu. Tuy nhiên, giữa các ion luôn có khoảng cách không đổi, chúng tỏ có sự cân bằng giữa lực hút và lực đẩy. Nguồn gốc lực đẩy chỉ được giải thích bằng cơ sở của cơ học lượng tử.



### 3.1.3. Liên kết, đặc trưng của liên kết, tính chất phân tử

#### 3.1.3.1. Đặc trưng của liên kết

##### • Năng lượng liên kết

Quá trình hình thành phân tử từ các nguyên tử luôn gắn liền với sự giải phóng năng lượng, năng lượng này gọi là năng lượng hình thành phân tử.

Ngược lại, sự phá vỡ phân tử thành những nguyên tử riêng rẽ cần cung cấp một năng lượng, liên kết càng bền thì năng lượng cần cung cấp để phá vỡ liên kết càng lớn, năng lượng này gọi là năng lượng nguyên tử hoá hay năng lượng phân li.

Về trị số tuyệt đối năng lượng phân li bằng năng lượng hình thành liên kết.

Như vậy, năng lượng liên kết hoá học là năng lượng cần thiết cung cấp để phá vỡ liên kết đó, để tạo thành các nguyên tử ở thể khí. Vậy *nhiệt phân li (nhiệt nguyên tử hoá) của một chất bằng tổng năng lượng liên kết hoá học của tất cả các liên kết trong phân tử của chất đó.*

Qua việc tổng hợp các dữ liệu thực nghiệm, người ta xác định một giá trị trung bình về năng lượng phân li liên kết cho một loại liên kết xác định và gọi đó là năng lượng liên kết A – B. Từ đó thấy rằng, năng lượng liên kết giữa hai nguyên tử xác định tăng cùng với sự tăng bậc liên kết.

Đối với những phân tử  $AB_n$ , năng lượng liên kết trung bình của liên kết A – B có giá trị bằng  $1/n$  năng lượng tạo thành phân tử đó ở trạng thái khí.

Ví dụ, năng lượng tạo thành của quá trình  $C + 4H \rightarrow CH_4$  là  $-1659 \text{ kJ/mol}$ , do đó năng lượng trung bình của mỗi liên kết C – H trong  $CH_4 = 1659/4 = 414,75 \text{ kJ/mol}$ .

##### • Độ dài liên kết

Độ dài liên kết là khoảng cách giữa hai hạt nhân của hai nguyên tử liên kết trực tiếp với nhau.

Độ dài liên kết không tính toán được bằng lý thuyết mà chỉ xác định được bằng thực nghiệm. Độ dài liên kết giảm xuống khi độ bội liên kết tăng.

##### *Bán kính cộng hoá trị và bán kính ion*

##### *Bán kính cộng hóa trị*

Do bản chất sóng của electron nên một nguyên tử không thể có ranh giới hoàn toàn xác định bởi vậy không thể tách riêng từng nguyên tử để đo kích thước

tuyệt đối của chúng. Thực tế kích thước của một nguyên tử phụ thuộc vào nhiều yếu tố: kiểu liên kết hoá học, độ bội liên kết, số oxi hoá và kiểu kiến trúc tinh thể. Bởi vậy, kích thước nguyên tử gắn liền với một kiểu liên kết hoá học nhất định và để biểu diễn một cách chính xác người ta thường xác định bán kính cộng hoá trị và bán kính ion.

Bán kính cộng hoá trị của nguyên tử xác định bằng  $1/2$  độ dài của liên kết cộng hoá trị đơn tạo nên giữa hai nguyên tử giống nhau tham gia tạo liên kết.

Ví dụ, bán kính cộng hoá trị của nguyên tử F là  $0,71 \text{ \AA} = 1/2 d_{\text{F-F}}^0 (1,42 \text{ \AA})$ .

Trường hợp liên kết cộng hoá trị được tạo nên giữa hai nguyên tử có độ âm điện khác nhau nhiều thì phải áp dụng công thức:

$$r_{AB} = r_A + r_B - 0,09 (\chi_A - \chi_B).$$

Trong đó:  $\chi_A$  và  $\chi_B$  là độ âm điện của nguyên tử A và nguyên tử B.

#### Bán kính ion

Để xác định bán kính ion, người ta coi khoảng cách giữa hai hạt nhân của cation và anion ở trong tinh thể bằng tổng các bán kính của cation và anion. Khoảng cách giữa hai hạt nhân của hai ion cạnh nhau trong tinh thể phụ thuộc vào sự phân bố electron và điện tích của các ion, kiểu kiến trúc của tinh thể và tỉ số bán kính giữa cation và anion.

Đối với những cặp ion trong đó cation và anion có số electron giống nhau, ví dụ: NaCl, KBr, thì những yếu tố ảnh hưởng đến kích thước ion được coi là như nhau. Pauling giả thiết bán kính của ion tỉ lệ nghịch với điện tích hiệu dụng của hạt nhân tác dụng lên lớp ngoài cùng.

$$r_{\text{ion}} = \frac{C_n}{z-b}$$

Trong đó:  $C_n$  là hằng số, chỉ phụ thuộc giá trị n của lớp electron ngoài cùng; z là điện tích hạt nhân; s là hằng số chắn.

Do đó tỉ số bán kính của ion là:  $\frac{r_c}{r_a} = \frac{z_a - b}{z_c - b}$

Biết khoảng cách của 2 ion, ta xác định được bán kính của từng ion.

Ví dụ, trong tinh thể muối NaF, khoảng cách Na-F đo được là  $2,31 \text{ \AA}$ . Hằng số chắn b trong ion  $\text{Na}^+$  và ion  $\text{F}^-$  = 4,15. Hãy xác định bán kính của các ion.

$$\frac{r_{\text{Na}^+}}{r_{\text{F}}} = \frac{9 - 4,15}{11 - 4,15} = 0,71$$

$$r_{\text{Na}^+} + r_{\text{F}} = 2,31$$

$$\Rightarrow r_{\text{F}} = 1,35 \text{ \AA} ; r_{\text{Na}^+} = 0,96 \text{ \AA}.$$

### 3.1.3.2. Tính chất phân tử

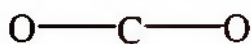
#### • Góc liên kết

Góc liên kết hay góc hoá trị là góc tạo bởi hai nửa đường thẳng xuất phát từ hạt nhân của một nguyên tử và đi qua hạt nhân của hai nguyên tử khác liên kết trực tiếp với nguyên tử trên. Ví dụ, góc liên kết HOH trong phân tử  $\text{H}_2\text{O}$  bằng  $104^\circ 30'$ .

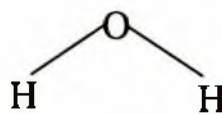
#### • Cấu hình hình học của một số loại phân tử

##### Phân tử loại $\text{AB}_2$

Phân tử loại  $\text{AB}_2$  có hai dạng: Dạng thẳng, ví dụ  $\text{CO}_2$  (hình 3.1) và dạng góc (chữ V), ví dụ  $\text{H}_2\text{O}$  (hình 3.2).



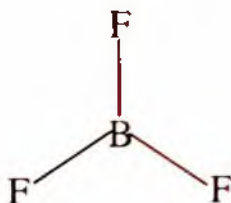
Hình 3.1



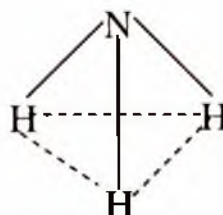
Hình 3.2

##### Phân tử loại $\text{AB}_3$

Phân tử loại  $\text{AB}_3$  có 2 dạng: Dạng tam giác phẳng, ví dụ  $\text{BF}_3$  (hình 3.3) và dạng tháp tam giác, ví dụ  $\text{NH}_3$  (hình 3.4).



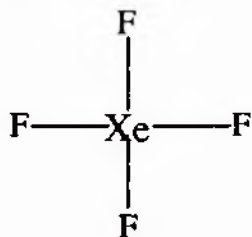
Hình 3.3



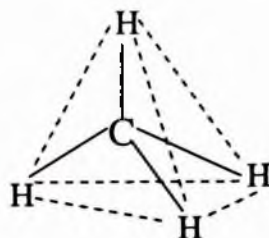
Hình 3.4

### Phân tử loại $AB_4$

Phân tử loại  $AB_4$  có 2 dạng: Dạng vuông phẳng, ví dụ  $XeF_4$  (hình 3.5) và dạng tứ diện, ví dụ  $CH_4$  (hình 3.6).



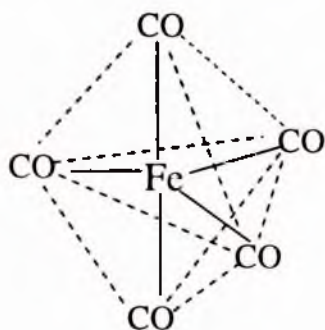
Hình 3.5



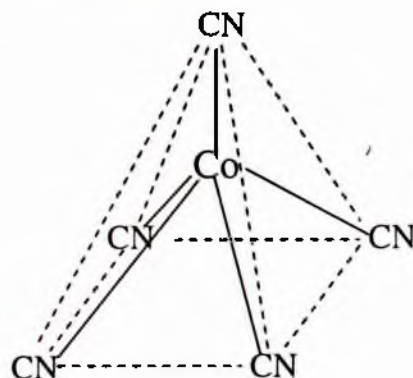
Hình 3.6

### Phân tử loại $AB_5$

Phân tử loại  $AB_5$  có 2 dạng: Dạng lưỡng chóp tam giác, ví dụ  $Fe(CO)_5$  (hình 3.7) và hình chóp đáy vuông, ví dụ  $Co(CN)_5^{3-}$  (hình 3.8).



Hình 3.7

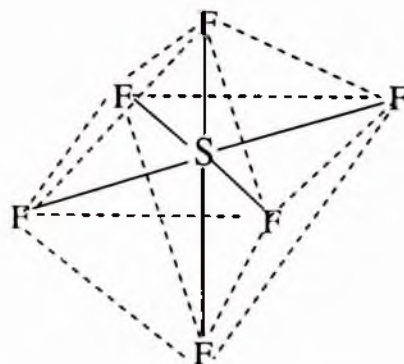


Hình 3.8

### Phân tử loại $AB_6$

Phân tử loại  $AB_6$  thường có kiến trúc bát diện.

Ví dụ  $SF_6$  (hình 3.9).



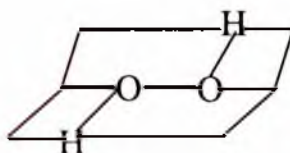
Hình 3.9

### Phân tử loại $A_2B_2$

Phân tử loại  $A_2B_2$  có hai dạng: Dạng phẳng, ví dụ  $C_2H_2$  (hình 3.10) và dạng không phẳng, ví dụ  $H_2O_2$  (hình 3.11).



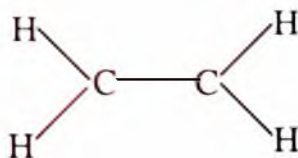
Hình 3.10



Hình 3.11

### Phân tử loại $A_2B_4$

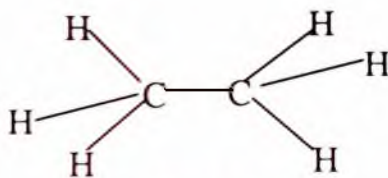
Ví dụ: Phân tử  $C_2H_4$  có các góc liên kết bằng  $120^\circ$  (hình 3.12).



Hình 3.12

### Phân tử loại $A_2B_6$

Ví dụ: Phân tử  $C_2H_6$  có các góc liên kết đều là góc tứ diện (hình 3.13).



Hình 3.13

#### • Mômen lưỡng cực phân tử

Phân tử cũng trung hoà về điện như nguyên tử nhưng khác nguyên tử ở đặc điểm: Trong nguyên tử, các electron xung quanh hạt nhân được phân bố hoàn toàn đối xứng khắp mọi phía nên tâm phân bố điện tích âm của electron trùng với tâm hạt nhân điện tích dương của nguyên tử. Còn trong phân tử, tâm phân bố điện tích âm của các electron và tâm phân bố điện tích dương của các hạt nhân có thể trùng nhau hoặc không trùng nhau. Trường hợp trùng nhau xảy ra với các phân tử  $O_2$ ,  $F_2$ ,  $Cl_2$ ... Trường hợp không trùng nhau xảy ra với các phân tử  $HCl$ ,  $HF$ ...



do đó những phân tử này trở nên có cực. Nguyên nhân gây nên sự cực hoá là do phía các nguyên tử có độ âm điện lớn hơn sẽ dư điện tích âm và phía còn lại sẽ dư điện tích dương, nghĩa là hai đầu phân tử tích điện bằng nhau nhưng ngược dấu. Phân tử đó gọi là lưỡng cực điện và khoảng cách giữa tâm của điện tích dương và tâm của điện tích âm là độ dài lưỡng cực.

### Khái niệm lưỡng cực điện

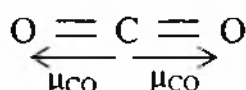
Lưỡng cực điện là một hệ gồm hai điện tích  $-q$  và  $+q$  đứng cách nhau một khoảng  $l$  nào đó. Đại lượng đo bằng tích của điện tích  $q$  và tay đòn  $l$  của lưỡng cực gọi là mômen lưỡng cực điện:  $\vec{\mu} = \vec{q} \wedge \vec{l}$ .

Mômen lưỡng cực điện được biểu diễn bằng một vectơ hướng từ điện tích dương đến điện tích âm.

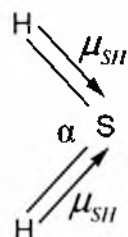
Mômen lưỡng cực điện thường tính ra đơn vị Đobai (Debye (D)).

Như vậy, sự có mặt của các liên kết có cực trong phân tử có thể làm cho phân tử có cực, nghĩa là có mômen lưỡng cực. Đối với phân tử hai nguyên tử mômen lưỡng cực của phân tử cũng là mômen lưỡng cực của liên kết. Đối với phân tử nhiều nguyên tử, mỗi liên kết riêng rẽ có một mômen liên kết. Áp dụng nguyên lí cộng tính, mômen lưỡng cực của phân tử được coi bằng tổng vectơ các mômen lưỡng cực của các liên kết. Sau đây là một số ví dụ:

Phân tử  $\text{CO}_2$  có mômen lưỡng cực phân tử ( $\mu_{\text{CO}_2}$ ) bằng 0, vì:



Phân tử  $\text{H}_2\text{S}$  có mômen lưỡng cực phân tử ( $\mu_{\text{H}_2\text{S}}$ ) khác 0, vì:



$$\mu_{\text{H}_2\text{S}} = 2 \cdot \mu_{\text{SH}} \cdot \cos \frac{\alpha}{2} = 0,780 \text{ D}$$

Mômen lưỡng cực của phân tử xác định được bằng thực nghiệm. Do đó, nếu biết góc liên kết trong phân tử thì có thể xác định được mômen lưỡng cực của

liên kết. Ví dụ, biết góc liên kết trong phân tử  $\text{H}_2\text{S}$  bằng  $92,2^\circ$ , mômen lưỡng cực của mỗi liên kết S-H bằng:

$$\mu_{\text{SH}} = \frac{\mu_{\text{H}_2\text{S}}}{2 \cdot \cos \frac{\alpha}{2}} = \frac{0,78}{2 \cdot \cos 46,1^\circ} = 0,56 \text{ D}$$

#### • Sự phân cực hoá phân tử

##### *Phân cực hoá biến dạng*

Một phân tử có cực hay không cực nếu được đặt trong điện trường thì dưới tác dụng của điện trường sẽ có sự xô dịch đám mây electron so với các hạt nhân nguyên tử và từ đó có sự xô dịch tương đối các hạt nhân trong phân tử. Như vậy, điện trường có tác dụng phân cực hoá phân tử và do đó làm xuất hiện trong phân tử một mômen lưỡng cực cảm ứng. Sự phân cực này được gọi là sự phân cực hoá cảm ứng hay sự phân cực hoá biến dạng.

##### *Sự phân cực hoá định hướng*

Đối với phân tử đã có sẵn một mômen lưỡng cực thì dưới tác dụng của điện trường ngoài, các lưỡng cực được định hướng ứng với hướng của điện trường ngoài. Hiện tượng này được gọi là sự phân cực hoá định hướng.

Như vậy, khi phân tử có sẵn một mômen lưỡng cực thì sẽ xảy ra đồng thời cả sự phân cực hoá cảm ứng và sự phân cực hoá định hướng.

#### • Từ tính của phân tử

Dựa vào khả năng chất chịu tác dụng như thế nào của từ trường, người ta chia các chất làm hai dạng chất nghịch từ và chất thuận từ.

Chất nghịch từ là chất cản trở đường sức của từ trường mạnh hơn so với chân không nên bị từ trường đẩy. Khi đặt chất nghịch từ vào giữa hai cực của một nam châm, nó nằm theo phương vuông góc với đường sức của từ trường. Trong phân tử chất nghịch từ không còn electron độc thân.

Chất thuận từ là chất cho đường sức của từ trường đi qua dễ dàng hơn so với chân không. Khi đặt chất thuận từ vào giữa hai cực của nam châm, nó được định hướng cùng với hướng đường sức của từ trường. Trong phân tử chất thuận từ phải có electron độc thân.

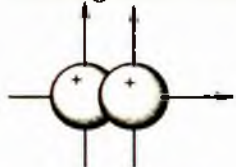
## 3.2. THUYẾT LIÊN KẾT HOÁ TRỊ

### 3.2.1. Khái quát về sự khảo sát phân tử bằng cơ học lượng tử

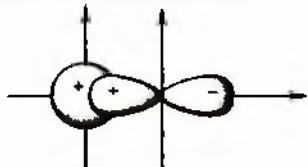
Ta biết phân tử là một hệ thống các vi hạt, vì vậy lý thuyết phân tử phải được xây dựng trên cơ sở của cơ học lượng tử. Về nguyên tắc, việc giải phương trình Schrödinger cho các phân tử sẽ cho phép xác định những hàm sóng mô tả các trạng thái của phân tử, các trị riêng năng lượng tương ứng và có thể giải thích mọi hiện tượng về phân tử. Tuy nhiên, phân tử là một hệ phức tạp nên việc giải chính xác phương trình Schrödinger cho phân tử là không thực hiện được. Vì vậy, việc khảo sát cơ học lượng tử về phân tử phải chuẩn hoá theo hai phương pháp gần đúng là phương pháp liên kết hoá trị (phương pháp VB) và phương pháp obitan phân tử (phương pháp MO).

Thuyết VB xuất phát từ luận điểm cho rằng khi tạo thành phân tử các nguyên tử vẫn giữ nguyên kiến trúc electron của mình và liên kết được hình thành nhờ sự trao đổi các electron hoá trị. Còn thuyết MO coi phân tử là hạt thống nhất trong đó có các electron chung chuyển động trong phân tử tương tự như trong nguyên tử. Cả hai thuyết đều lấy mức độ che phủ của các obitan nguyên tử làm tiêu chuẩn quan trọng để mô tả liên kết.

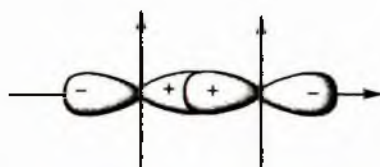
#### • Những kiểu xen phủ của các obitan



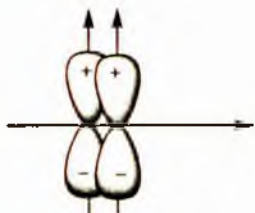
Hình 3.14. Xen phủ s-s



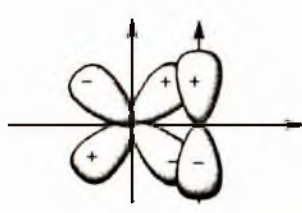
Hình 3.15. Xen phủ s-p



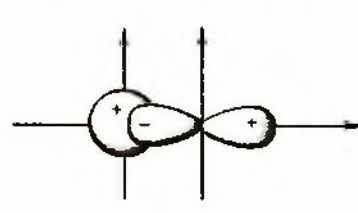
Hình 3.16. Xen phủ p-p



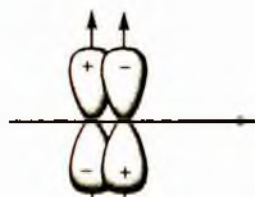
Hình 3.17. Xen phủ p-p



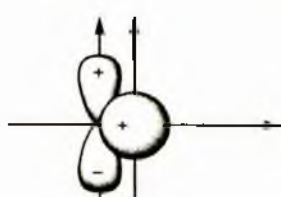
Hình 3.18. Xen phủ d-p



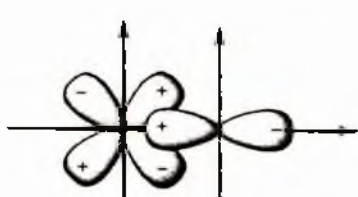
Hình 3.19. Xen phủ s-p



Hình 3.20. xen phủ p-p



Hình 3.21. Xen phủ p-s



Hình 3.22. Xen phủ d-p

Các hình từ 3.14 đến 3.18 biểu diễn kiểu xen phù dương. Kiểu xen phù này làm tăng xác suất tìm thấy electron trong vùng nằm giữa hai hạt nhân nguyên tử, do đó dẫn đến sự hút nhau giữa hai hạt nhân và tạo nên liên kết.

Các hình 3.19, 3.20 biểu diễn kiểu xen phù âm. Kiểu xen phù này làm giảm xác suất tìm thấy electron trong vùng nằm giữa hai hạt nhân nguyên tử, do đó dẫn đến sự đẩy nhau giữa hai hạt nhân và không tạo nên liên kết.

Các hình 3.21, 3.22 biểu diễn kiểu xen phù không, nghĩa là tuy có sự xen phù của các obitan nguyên tử, nhưng không đưa đến lực hút cũng như lực đẩy giữa hai nguyên tử, do đó nguyên tử ở trạng thái không liên kết.

### 3.2.2. Phương pháp Haile – Lândơn (Heiler – London) và phân tử $H_2$

Năm 1927, Haile đã vận dụng những nguyên lí của cơ học lượng tử để giải bài toán về phân tử  $H_2$ .

Phương trình Scrôđingơ viết cho phân tử  $H_2$  có dạng:

$$\hat{H} \Psi = E \cdot \Psi$$

Trong đó:

$$\hat{H} = \hat{T} + U = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla_1^2 - \frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla_2^2 + e^2 \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1a}} - \frac{1}{r_{2a}} - \frac{1}{r_{2b}} - \frac{1}{r_{1b}} \right)$$

Phương trình này không thể giải một cách chính xác, nên Haile và Lândơn đã xác định hàm sóng  $\Psi$ , và năng lượng  $E$  của hệ hai electron bằng phương pháp gần đúng. Trong phương pháp gần đúng, hai ông đã thừa nhận trong phân tử  $H_2$  vẫn tồn tại các obitan nguyên tử với cấu hình  $s_a^1 s_b^1$  tức là coi mỗi obitan  $s$  của nguyên tử  $H_a$  và nguyên tử  $H_b$  có một electron.

Vì các electron được coi là chuyển động độc lập với nhau, nên hàm sóng của hệ có dạng:

$$\Psi_I = \Psi_{s_a}(1) \cdot \Psi_{s_b}(2).$$

Kí hiệu:  $\Psi_{s_a}$  là  $s_a$ ,  $\Psi_{s_b}$  là  $s_b$ , ta có:  $\Psi_I = s_a(1) s_b(2)$ .

Do tính không phân biệt các hạt cùng loại, ta có một hàm gần đúng khác hoàn toàn tương đương:

$$\Psi_{II} = s_a(2) s_b(1).$$



Tổ hợp của hai hàm  $\Psi_I$  và  $\Psi_{II}$  được coi là những nghiệm gần đúng mô tả các trạng thái của hệ electron trong phân tử:

$$\psi_+ = \psi_I + \psi_{II} = s_a(1).s_b(2) + s_a(2).s_b(1).$$

$$\psi_- = \psi_I - \psi_{II} = s_a(1).s_b(2) - s_a(2).s_b(1).$$

Khi hoán vị electron cho nhau thì hàm  $\psi_+$  không đổi dấu, tức là hàm  $\psi_+$  là hàm đối xứng. Ứng với hàm đối xứng này hai electron có spin ngược nhau. Còn khi hoán vị hai electron cho nhau thì hàm  $\psi_-$  đổi dấu, tức là hàm  $\psi_-$  là hàm phản đối xứng. Ứng với hàm này hai electron có spin cùng chiều.

Bình phương các hàm  $\psi_+$  và  $\psi_-$  cho biết sự phân bố mật độ xác suất có mặt của electron.

$$\psi_+^2 = \psi_I^2 + \psi_{II}^2 + 2\psi_I \psi_{II}.$$

$$\psi_-^2 = \psi_I^2 + \psi_{II}^2 - 2\psi_I \psi_{II}.$$

Kết quả là ứng với hàm  $\psi_+$  có sự tăng mật độ electron ở khoảng giữa hai hạt nhân, do đó hai nguyên tử bị hút lại gần nhau và liên kết được tạo thành. Ứng với hàm  $\psi_-$  có sự giảm mật độ electron ở khoảng giữa hai hạt nhân, do đó có lực đẩy giữa hai nguyên tử và liên kết hoá học không được hình thành.

### *Về năng lượng*

Trường hợp hai electron có spin đối song, khi hai nguyên tử tiến lại gần nhau thì có sự giảm năng lượng của hệ và năng lượng này có giá trị cực tiểu ở một khoảng cách xác định.

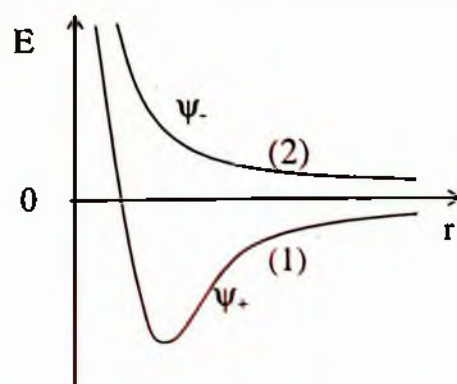
Ngược lại, với trường hợp hai electron có spin song song thì khi hai nguyên tử tiến lại gần nhau, năng lượng của hệ tăng liên tục.

### **• Tóm tắt kết quả và ý nghĩa**

Trong trường hợp hai electron có spin đối song, khi hai nguyên tử tiến lại gần nhau có sự giảm năng lượng của hệ, nghĩa là dẫn đến sự bền vững của hệ, do đó hình thành phân tử  $H_2$ . Khoảng cách ứng với giá trị cực tiểu của năng lượng là khoảng cách của hai hạt nhân ở trạng thái cân bằng, đó chính là độ dài của liên kết  $H - H = 0.896 \text{ \AA}$  và năng lượng cực tiểu chính là năng lượng của liên kết  $H - H = 303 \text{ kJ/mol}$  (hình 3.23).

(Giá trị của thực nghiệm:  $d_{H-H} = 0.7411 \text{ \AA}$ ,  $E_{H-H} = 456 \text{ kJ/mol}$ )





Hình 3.23. Năng lượng của hệ hai nguyên tử hidro

(1): trường hợp hai electron có spin đối song.

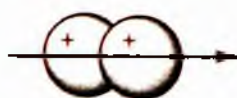
(2): trường hợp hai electron có spin song song

Kết quả này khá phù hợp với thực nghiệm.

Có sự giảm năng lượng của hệ là do có sự tăng mật độ xác suất có mặt của electron ở khoảng giữa hai hạt nhân. Ngoài lực đẩy của hạt nhân, mỗi proton còn chịu một lực hút tổng hợp của các electron hướng về tâm phân tử. Ở khoảng cách trên hai lực này cân bằng nhau, ta thấy lực liên kết hoá học cũng có nguồn gốc tĩnh điện.

Với kết quả trên, Haile và Lândon đã giải thích tính bão hòa của liên kết cộng hoá trị. Đó là, sự kết hợp thêm nguyên tử H thứ ba vào phân tử  $H_2$  là không thể xảy ra, vì trong phân tử  $H_2$  hai electron đã có spin ngược chiều, nên electron của nguyên tử H thứ ba sẽ có spin cùng chiều với spin của một trong hai electron trên và do đó nguyên tử H thứ ba và phân tử  $H_2$  sẽ có tương tác đẩy giữa hai nguyên tử H có spin cùng chiều khi chúng tiến lại gần nhau.

Hàm  $\psi_+ = s_a(1) \cdot s_b(2) + s_a(2) \cdot s_b(1)$ , mô tả trạng thái liên kết trong phân tử  $H_2$  mà trong đó hai electron được ghép đôi có spin ngược dấu. Vì hàm  $\psi_+$  mô tả trạng thái của cặp electron hoá trị xuất phát từ hai nguyên tử H nên hàm này được đặc trưng bằng sơ đồ H – H giống với sơ đồ liên kết hoá trị của Lewis. Hàm  $\psi_+$  được thành lập từ các obitan  $s_a$  và  $s_b$  nên liên kết trong phân tử  $H_2$  được mô tả một cách định tính bằng sự xen phủ của hai obitan  $s_a$  và  $s_b$ .



H – H

### 3.2.3. Thuyết VB và sự giải thích định tính các vấn đề về liên kết

Phương pháp Haile – Lândon khảo sát phân tử  $H_2$  được phát triển và mở rộng thành phương pháp liên kết hoá trị áp dụng cho mọi phân tử. Phương pháp này đã giải thích một cách định tính những tính chất cơ bản của liên kết cộng hoá trị và cấu trúc của một số lớn các phân tử. Tuy phương pháp này còn một số hạn chế trong việc mô tả cấu trúc và tính chất của một số phân tử, nhưng nó vẫn giữ một vai trò quan trọng trong việc giải thích tính chất và sự hình thành liên kết cộng hoá trị của các phân tử. Ngày nay lý thuyết này vẫn còn nguyên giá trị.

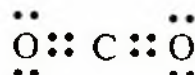
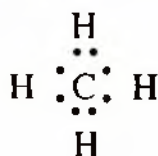
#### • Nội dung cơ bản của thuyết VB

Trong trường hợp chung, mỗi liên kết cộng hoá trị được mô tả một cách định tính bằng sự xen phủ giữa hai obitan hoá trị có electron độc thân (hay một liên kết cộng hoá trị được đảm bảo bởi một cặp electron có spin đối song) của hai nguyên tử tham gia liên kết.

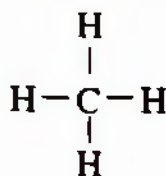
Liên kết giữa hai nguyên tử càng bền nếu mức độ xen phủ các obitan càng lớn (năng lượng liên kết càng lớn nếu tích  $\psi_a\psi_b$  càng lớn). Vì vậy sự xen phủ các obitan tuân theo một nguyên lý gọi là nguyên lý xen phủ cực đại. Theo nguyên lý này thì liên kết sẽ được phân bố theo hướng nào đó có mức độ xen phủ các obitan liên kết là cực đại. Miền có sự xen phủ cực đại nằm dọc một phương xác định đối với hai nguyên tử liên kết. Ví dụ: đối với liên kết H – Cl thì tâm của nguyên tử H phải nằm trên trục của obitan p tham gia liên kết của nguyên tử Cl, còn đối với liên kết Cl – Cl thì trục của hai obitan  $p_z$  của 2 nguyên tử Cl phải trùng nhau để có mức độ xen phủ của các obitan tham gia hình thành liên kết là lớn nhất. Vì vậy trong phân tử nhiều nguyên tử, góc liên kết luôn có một giá trị xác định để đảm bảo theo hướng đó mức độ xen phủ của các obitan tạo ra liên kết là cực đại, đặc tính này gọi là tính định hướng của liên kết cộng hoá trị.

Liên kết cộng hoá trị có tính định vị, nghĩa là cặp electron liên kết chỉ di chuyển trong vùng không gian bao phủ hai hạt nhân của hai nguyên tử liên kết. Do đó liên kết cộng hoá trị còn được gọi là liên kết hai tâm, hai electron.

Cấu hình electron của các phân tử thể hiện các liên kết hai tâm hai electron được gọi là sơ đồ hoá trị. Ví dụ, cấu hình electron của các phân tử  $CH_4$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$  được biểu diễn bằng sơ đồ sau:



Trong các công thức cấu tạo, mỗi liên kết được biểu diễn bằng một vạch hoá trị, ta có công thức cấu tạo của  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  như sau:



So sánh với thuyết liên kết cộng hoá trị của Liuyt, về cơ bản, nội dung của thuyết liên kết hoá trị là sự chuyển thuyết Liuyt sang ngôn ngữ hiện đại của cơ học lượng tử.

### • Thuyết VB và hoá trị của các nguyên tố

Mỗi liên kết cộng hoá trị được hình thành nhờ sự xen phủ của hai obitan có electron độc thân của hai nguyên tử tham gia liên kết. Nếu một nguyên tử nào đó có  $n$  electron độc thân thì nó có khả năng hình thành  $n$  liên kết và có hoá trị  $n$ . Tức là hoá trị của một nguyên tố do số electron độc thân của nguyên tử đó quyết định.

*Ví dụ:* Ở trạng thái cơ bản, flo có 1 electron độc thân nên có hoá trị 1 (ví dụ trong hợp chất HF); oxi có 2 electron độc thân nên có hoá trị 2 (ví dụ trong hợp chất  $\text{SO}_2$ ); cacbon có 2 electron độc thân nên có hoá trị 2 (ví dụ trong hợp chất CO).

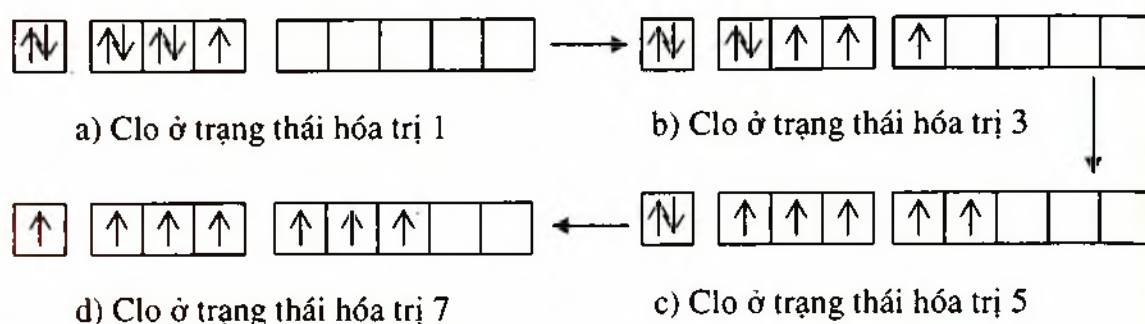
Tuy nhiên, có những trường hợp cấu hình electron của nguyên tử có thể bị biến đổi khi hình thành liên kết, nếu năng lượng tiêu tốn cung cấp cho nguyên tử chuyển từ trạng thái cơ bản lên trạng thái kích thích được bù lại bằng năng lượng được giải phóng khi tạo thành liên kết hoá học. Khi đó, hoá trị của nguyên tố sẽ do số electron độc thân ở trạng thái kích thích quyết định. Như vậy, hoá trị của một nguyên tố được tính bằng số electron độc thân trong nguyên tử của nó ở trạng thái cơ bản hoặc trạng thái kích thích. *Ví dụ,* cacbon ở trạng thái kích thích ( $\text{C}^*$ ) có 4 electron độc thân, nên trong một số hợp chất nó có hoá trị 4 (ví dụ trong các hợp chất  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ...).

Tổng số các liên kết cộng hoá trị mà một nguyên tử có thể tạo ra là có giới hạn. Số này được xác định bằng tổng số các obitan hoá trị (là các obitan mà sự dùng chúng để tạo các liên kết cộng hoá trị là thuận lợi về mặt năng lượng). Nghĩa là hoá trị của một nguyên tố không vượt quá tổng số obitan hoá trị. *Ví dụ,* các nguyên tử của các nguyên tố thuộc chu kỳ II có 4 obitan hoá trị, nên các nguyên tố này có cộng hoá trị không vượt quá 4. Các nguyên tử của các nguyên tố



thuộc chu kì III có 9 obitan hoá trị thuộc 3 phân lớp (4s, 4p, 3d) nên cộng hoá trị của các nguyên tố này có thể cao hơn 4.

Ví dụ: Cl có thể có hoá trị 1, 3, 5, 7 (hình 3.24).



Hình 3.24. Các trạng thái hóa trị của clo

Khả năng chỉ tạo ra được một số giới hạn các liên kết cộng hóa trị của các nguyên tử đã giải thích tính bão hòa của liên kết cộng hóa trị.

#### • Sự lai hoá các obitan

##### *Những luận điểm cơ bản của thuyết lai hoá*

Lai hoá là sự tổ hợp tuyến tính các obitan nguyên tử. Trạng thái lai hoá là trạng thái suy biến. Các obitan lai hoá có năng lượng tương đương nhau, chúng chỉ khác nhau cách định hướng trong không gian.

Số các obitan lai hoá được tạo thành bằng số các obitan nguyên tử tham gia lai hoá. Các obitan tham gia lai hoá phải có năng lượng xấp xỉ nhau.

Các obitan lai hoá có hướng mạnh. Chúng được kéo dài theo một hướng nhiều hơn so với các obitan nguyên tử thuần khiết, nên liên kết được tạo ra bởi các obitan lai hoá bền vững hơn các obitan không lai hoá.

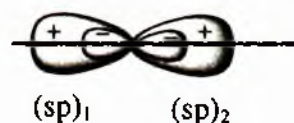
Trạng thái lai hoá của một nguyên tử cũng được coi là trạng thái kích thích. Muốn chuyển nguyên tử từ trạng thái cơ bản sang trạng thái lai hoá phải tốn một năng lượng kích thích. Năng lượng này được bù bởi năng lượng giải phóng ra khi liên kết được hình thành. Như vậy, một trạng thái lai hoá sẽ càng bền vững khi hiệu các mức năng lượng của các obitan nguyên tử tinh khiết tham gia lai hoá càng bé và năng lượng của liên kết tạo ra bởi obitan lai hoá càng lớn. Do đó, trong một chu kì khả năng hình thành các trạng thái lai hoá giữa các obitan của các nguyên tố giảm dần theo chiều tăng của điện tích hạt nhân nguyên tử. Trong một

nhóm A khả năng hình thành trạng thái lai hoá giữa các obitan của các nguyên tố cũng giảm theo chiều tăng của điện tích hạt nhân.

### • Các dạng lai hoá

#### Lai hoá $sp$

Là sự tổ hợp tuyến tính giữa một obitan  $s$  và một obitan  $p$  tạo ra hai obitan lai hoá  $sp$  nằm trên một đường thẳng (hình 3.25).

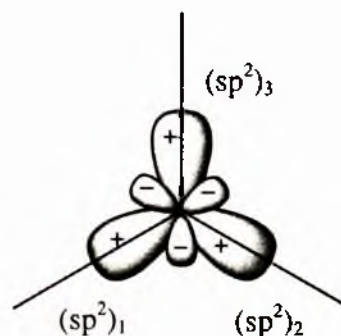


Hình 3.25. Lai hóa  $sp$

Trong hóa học, người ta dùng sự lai hóa  $sp$  để giải thích cấu trúc thẳng của các phân tử:  $C_2H_2$ ,  $BeX_2$ ,  $ZnX_2$ ,  $CdX_2$ ,  $HgX_2$ ,  $[Cu(NH_3)_2]^+$ ...

#### Lai hoá $sp^2$

Là sự tổ hợp tuyến tính giữa một obitan  $s$  và hai obitan  $p$  tạo ra ba obitan lai hoá  $sp^2$  nằm trong một mặt phẳng hướng về ba đỉnh của một tam giác đều. Trục của ba obitan lai hoá  $sp^2$  tạo với nhau các góc  $120^\circ$  (hình 3.26).

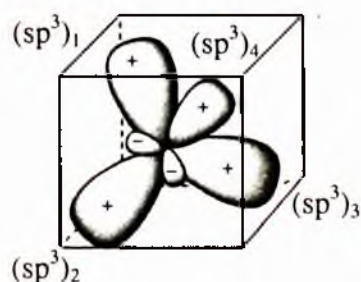


Hình 3.26. Lai hóa  $sp^2$

Người ta dùng sự lai hóa  $sp^2$  để giải thích cấu trúc của các phân tử:  $BCl_3$ ,  $BF_3$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $C_2H_4$ ...

#### Lai hoá $sp^3$

Là sự tổ hợp tuyến tính giữa một obitan  $s$  và ba obitan  $p$  tạo ra bốn obitan lai hoá  $sp^3$  hướng về bốn đỉnh của một hình tứ diện đều. Trục của bốn obitan lai hoá  $sp^3$  tạo với nhau các góc  $109^\circ 28'$  (hình 3.27).



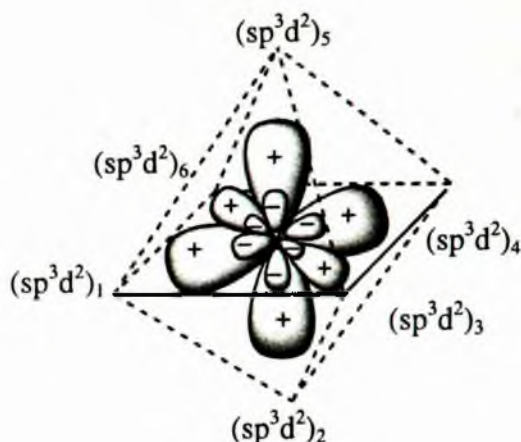
Hình 3.27. Lai hóa  $sp^3$

Người ta dùng sự lai hóa  $sp^3$  để giải thích cấu trúc của các phân tử:  $CH_4$ ,  $NH_3$ ,  $H_2O$ ...



### Lai hoá $d^2sp^3$ hoặc $sp^3d^2$

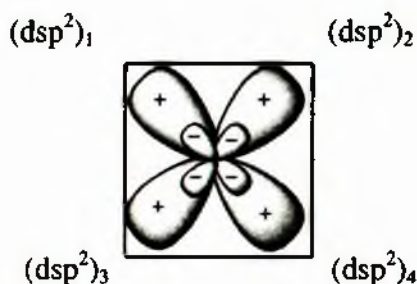
Là sự tổ hợp tuyến tính giữa một obitan s, ba obitan p và hai obitan d ( $d_{x^2-y^2}$  và  $d_{z^2}$ ) tạo ra 6 obitan lai hoá  $sp^3d^2$  hoặc  $d^2sp^3$  hướng về sáu đỉnh của một hình bát diện. Trục của sáu obitan lai hoá tạo với nhau các góc  $90^\circ$  (hình 3.28). Sự lai hóa này được dùng để giải thích cấu trúc của các phân tử  $SF_6$ ,  $XeF_4$ ,  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ...



Hình 3.28. Lai hóa  $sp^3d^2$

### Lai hoá $dsp^2$

Là sự tổ hợp tuyến tính giữa một obitan d ( $d_{x^2-y^2}$ ), một obitan s và hai obitan p ( $p_x$ ;  $p_y$ ) tạo ra 4 obitan lai hoá  $dsp^2$  hướng về bốn đỉnh của một hình vuông phẳng (hình 3.29). Sự lai hóa này được dùng để giải thích cấu trúc của các phân tử:  $[PtCl_4]^{2-}$ ,  $[Ni(CN)_4]^{2-}$ ...

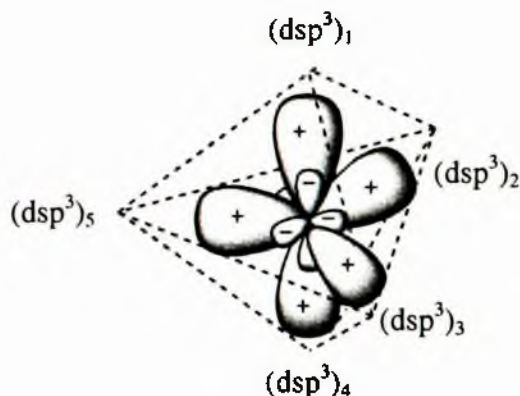


Hình 3.29. Lai hóa  $dsp^2$

### Lai hoá $dsp^3$

Là sự tổ hợp tuyến tính giữa một obitan d ( $d_{z^2}$ ), một obitan s và ba obitan p tạo ra 5 obitan lai hoá  $dsp^3$  hướng về năm đỉnh của một hình lưỡng chóp tam giác (hình 3.30).

Sự lai hóa này được dùng để giải thích cấu trúc của các phân tử:  $PCl_5$ ,  $AsCl_5$ ...



Hình 3.30. Lai hoá  $dsp^3$

• Liên kết  $\sigma$ , liên kết  $\pi$ , liên kết  $\delta$

Tuỳ theo tính đối xứng của sự phân bố mật độ xác suất có mặt của mây electron liên kết đối với trục liên kết, người ta chia các liên kết làm ba loại: liên kết  $\sigma$ , liên kết  $\pi$ , liên kết  $\delta$ .

**Liên kết  $\sigma$**

Liên kết  $\sigma$  là liên kết mà mây electron liên kết có đối xứng xung quanh trục liên kết. Nói cách khác, liên kết  $\sigma$  có mây electron liên kết nhận trục liên kết làm trục đối xứng (trục liên kết là đường nối hai hạt nhân nguyên tử) (hình 3.31).

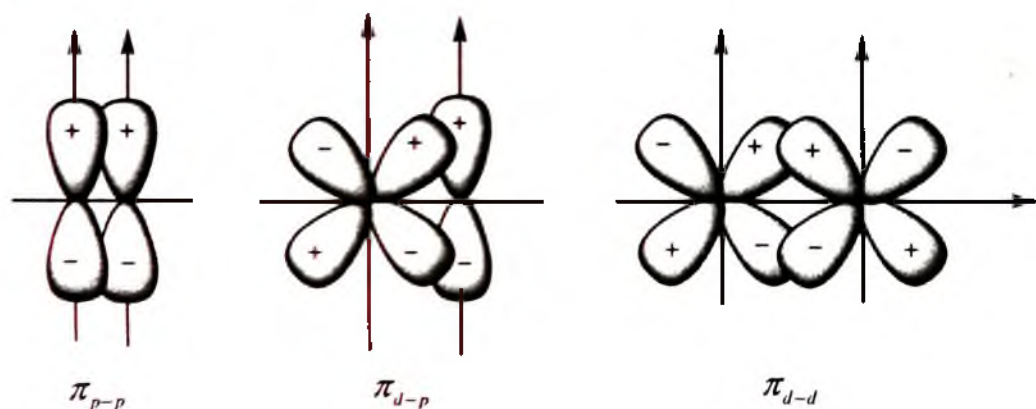


Hình 3.31. Liên kết  $\sigma$

Do đặc điểm của liên kết  $\sigma$  mà trong phân tử nhiều nguyên tử, các liên kết  $\sigma$  định hướng một cách xác định đối với nhau, chúng tạo ra bộ khung phân tử và quyết định tính chất hình học của phân tử.

**Liên kết  $\pi$**

Liên kết  $\pi$  là liên kết mà sự xen phủ của các orbital nguyên tử xảy ra ở hai bên trục liên kết. Nói cách khác, liên kết  $\pi$  có mây electron liên kết có mặt phẳng đối xứng chứa trục liên kết (hình 3.32).



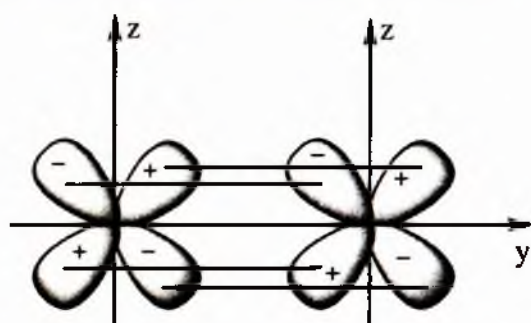
Hình 3.32. Liên kết  $\pi$

Mức độ xen phủ của các obitan trong trường hợp liên kết  $\pi$  nhỏ hơn và miền xen phủ cũng ở xa hạt nhân hơn so với trường hợp liên kết  $\sigma$ . Vì vậy liên kết  $\pi$  kém bền hơn liên kết  $\sigma$ .

Đối với các phân tử có liên kết  $\pi$ , sự có mặt của các liên kết  $\pi$  làm cho độ dài liên kết ngắn lại, độ bền liên kết tăng lên. Do đó, nếu các liên kết  $\sigma$  quyết định bộ khung của phân tử, thì các liên kết  $\pi$  làm tăng tính bền vững của bộ khung phân tử.

### *Liên kết $\delta$*

Liên kết  $\delta$  là liên kết mà mây electron liên kết có hai mặt phẳng đối xứng vuông góc với nhau và chứa trục liên kết (sự xen phủ các obitan liên kết xảy ra ở cả bốn phía của obitan d) (hình 3.33).



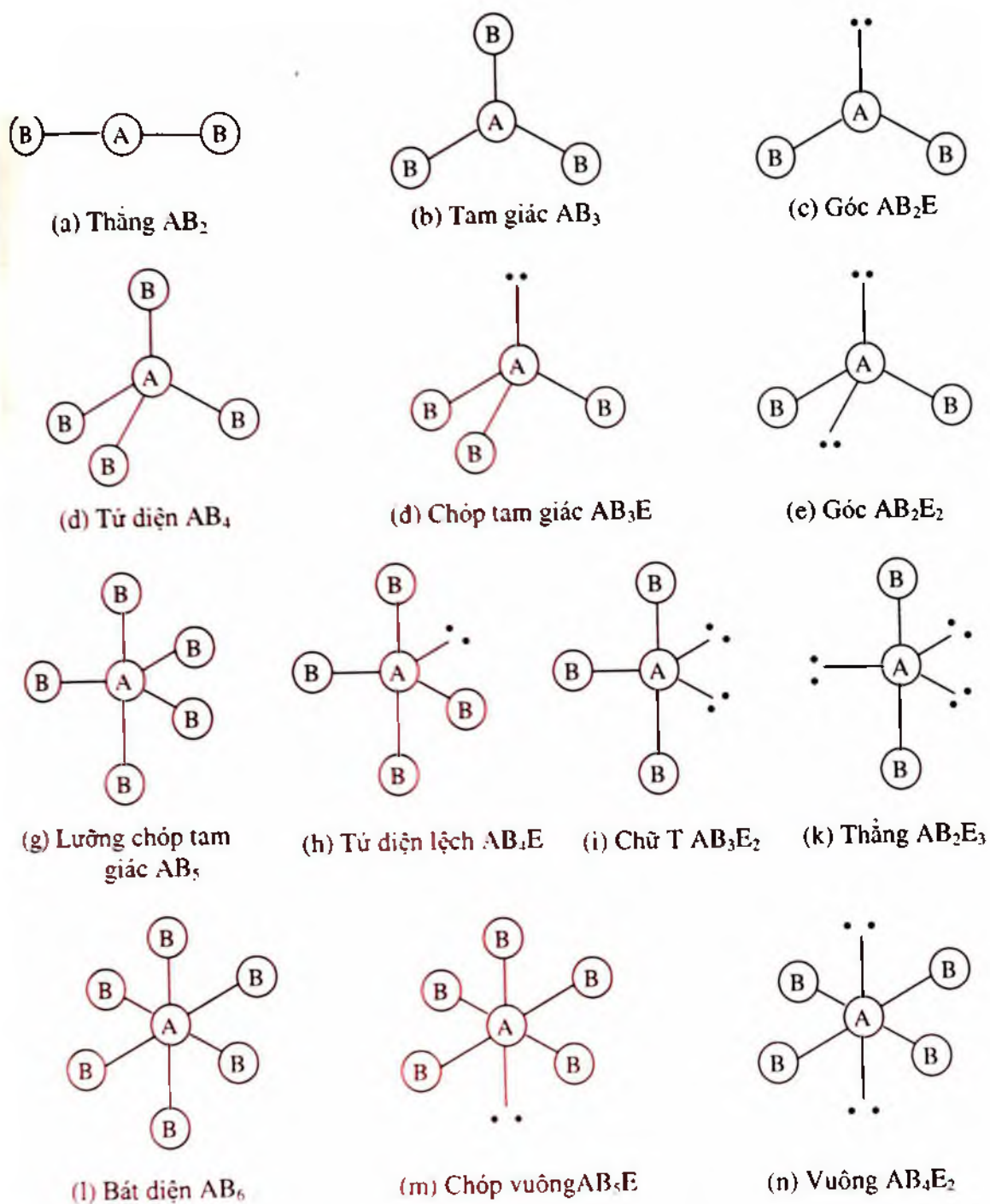
Hình 3.33. Liên kết  $\delta$

### **• Thuyết về sự đẩy của các cặp electron**

Cấu hình của phân tử cũng có thể được giải thích bằng thuyết về sự đẩy của các cặp electron. Thuyết này là một phương tiện tư duy đơn giản, có thể xác định cấu trúc hình học của phân tử dựa theo mô hình của Liuyt về liên kết cộng hóa trị.

Nội dung cơ bản của thuyết này là sự sắp xếp các liên kết xung quanh một nguyên tử trung tâm phụ thuộc vào cách phân bố tất cả các cặp electron ở lớp vỏ ngoài của nguyên tử đó. Chúng phải phân bố như thế nào đó để năng lượng tương tác đẩy giữa các cặp electron là cực tiểu. Cách phân bố này phụ thuộc trước hết vào tổng số các cặp electron đó.

Trên cơ sở giả thuyết đó, đối với các phân tử  $AB_m$  chỉ chứa các liên kết đơn, ta có thể đưa ra mối quan hệ giữa số cặp electron định vị và cấu hình không gian của phân tử  $AB_mE_n$  ( $E$  là số cặp electron không liên kết) được trình bày ở hình 3.34 và bảng 3.1.



Hình 3.34. Ảnh hưởng của các cặp electron định vị đến cấu trúc phân tử



Bảng 3.1. Số cặp electron xung quanh nguyên tử trung tâm và cấu hình không gian của phân tử  $AB_mE_n$  (E: số cặp electron không liên kết)

Tổng số cặp electron xung quanh nguyên tử A	Hình dạng tương tác đẩy	Số cặp electron liên kết	Số cặp electron không liên kết (E)	Dạng hình học và thành phần phân tử	Ví dụ
2	Thẳng	2	0	Thẳng $AB_2$	$BeH_2$
3	Tam giác	3	0	Tam giác phẳng $AB_3$	$BF_3$
		2	1	Góc $AB_2E$	$SnCl_2$
4	Tứ diện	4	0	Tứ diện $AB_4$	$CCl_4$ ; $CH_4$
		3	1	Chóp tam giác $AB_3E$	$NH_3$ ; $NF_3$
		2	2	Góc $AB_2E_2$	$H_2O$
5	Lưỡng chóp tam giác	5	0	Lưỡng chóp tam giác $AB_5$	$PCl_5$
		4	1	Tứ diện lệch $AB_4E$	$SF_4$
		3	2	Hình chữ T $AB_3E_2$	$ClF_3$
		2	3	Thẳng $AB_2E_3$	$XeF_2$
6	Bát diện	6	0	Bát diện $AB_6$	$SF_6$
		5	1	Chóp vuông $AB_5E$	$IF_5$
		4	2	Vuông phẳng $AB_4E_2$	$XeF_4$
7	Lưỡng chóp ngũ giác	7	0	Lưỡng chóp ngũ giác $AB_7$	$IF_7$
		6	1	Bát diện lệch $AB_6E$	$XeF_6$



Từ các vấn đề được trình bày ở trên ta có các kết luận sau:

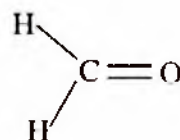
– Cấu trúc hình học của phân tử chỉ phụ thuộc vào tổng số cặp electron liên kết và cặp electron không liên kết.

Một cặp electron không liên kết chiếm vùng không gian lớn hơn cặp electron liên kết vì vậy tương tác đẩy giữa hai cặp electron không liên kết là lớn nhất, rồi đến tương tác đẩy giữa một cặp electron liên kết và một cặp electron không liên kết, nhỏ nhất là tương tác đẩy giữa hai cặp electron liên kết. Do đó, sự có mặt của các cặp electron tự do (không liên kết) đã gây ra sự giảm góc liên kết trong các phân tử. Có thể minh họa kết luận này bằng ví dụ ở bảng 3.2.

**Bảng 3.2.** Mối quan hệ giữa số cặp electron không liên kết và góc liên kết trong phân tử  $AB_mE_n$  (E: số cặp electron không liên kết)

Phân tử	Kiểu phân tử	Số cặp electron không liên kết	Góc liên kết
$CH_4$	$AB_4$	0	$109^{\circ}28'$
$NH_3$	$AB_3E$	1	$107^{\circ}$
$H_2O$	$AB_2E_2$	2	$104^{\circ}30'$

Lập luận tương tự như trên, ta thấy nếu trong phân tử, nguyên tử trung tâm tạo ra một liên kết đôi và các liên kết đơn thì góc giữa các liên kết đơn sẽ nhỏ lại, vì mây electron công kênh của liên kết đôi buộc các cặp electron của các liên kết đơn xích lại gần nhau. Ví dụ, trong phân tử  $HCHO$ , góc  $\angle HCH = 116^{\circ}$ , các góc  $\angle OCH = 122^{\circ}$ .



Ở các liên kết đơn có cực, mây electron sẽ bị biến dạng và chiếm một thể tích tương đối nhỏ ở gần nguyên tử có độ âm điện nhỏ hơn. Nếu đó lại là nguyên tử trung tâm thì các mây electron của các liên kết đơn có thể bị nén lại bởi tác dụng công kênh của một cặp electron không liên kết hay của một liên kết đôi. Điều này giải thích tại sao hai phân tử  $NH_3$  và  $NF_3$  có cùng cấu hình, nhưng góc  $\angle HNH = 107^{\circ}30'$ , còn góc  $\angle FNF = 102^{\circ}$ .

#### • Liên kết trong một số phân tử quan trọng

##### Phân tử $C_2H_6$

Trong phân tử này, mỗi nguyên tử C có cấu hình electron  $1s^2 2s^2 2p^2$  ở trạng thái cơ bản và cấu hình electron  $1s^2 2s^1 2p^3$  ở trạng thái kích thích. Ở mỗi

nguyên tử cacbon có sự tổ hợp của 1 obitan 2s và 3 obitan 2p tạo ra 4 obitan lai hoá  $sp^3$ , có trục tạo với nhau các góc  $109^{\circ}28'$ .

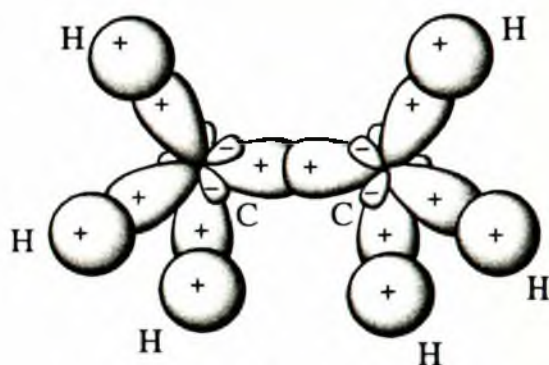
Liên kết  $\sigma_{C-C}$  được tạo ra do sự xen phủ giữa 2 obitan  $sp^3$  chứa electron độc thân của 2 nguyên tử C. Mỗi nguyên tử C còn 3 obitan lai hoá có electron độc thân sẽ xen phủ với 3 obitan 1s có electron độc thân của 3 nguyên tử hydro tạo ra 3 liên kết  $\sigma$  C-H. Các góc liên kết đều bằng  $109^{\circ}28'$  (hình 3.35).

### Phân tử $NH_3$

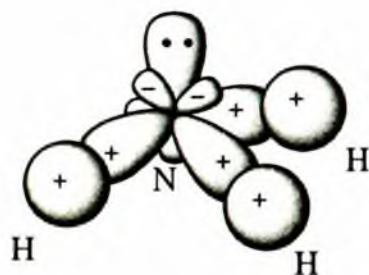
Nguyên tử N có cấu hình electron  $1s^2 2s^2 2p^3$ . Ở nguyên tử nitơ có sự tổ hợp của 1 obitan 2s và 3 obitan 2p tạo ra 4 obitan lai hoá  $sp^3$ . Trên 4 obitan lai hoá của nitơ có 3 obitan có electron độc thân và 1 obitan có 1 cặp electron. 3 obitan có electron độc thân của nitơ xen phủ với 3 obitan 1s của 3 nguyên tử hydro tạo ra 3 liên kết  $\sigma$  N-H. Vì ở nguyên tử nitơ còn có 1 obitan lai hoá chứa cặp electron không liên kết nên gây lực đẩy làm cho góc liên kết  $= 107^{\circ}$  ( $< 109^{\circ}28'$ ). Phân tử có cấu trúc chóp tam giác (hình 3.36).

### Phân tử $C_2H_4$

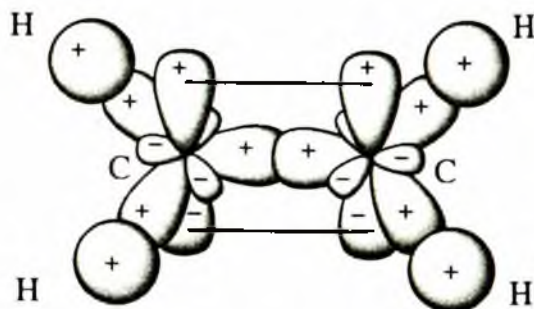
Trong phân tử này, mỗi nguyên tử cacbon ở trạng thái kích thích  $1s^2 2s^1 2p^3$  và ở trạng thái lai hoá



Hình 3.35. Cấu trúc phân tử  $C_2H_6$



Hình 3.36. Cấu trúc phân tử  $NH_3$

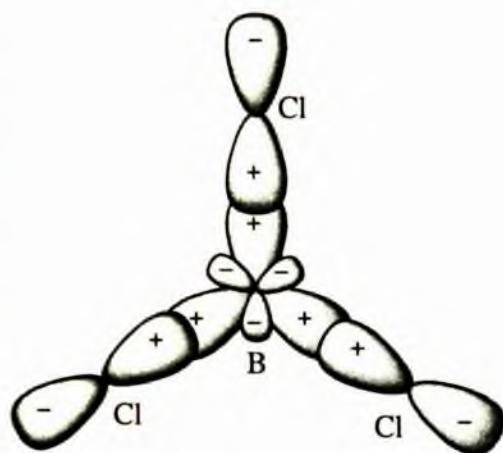


Hình 3.37. Cấu trúc phân tử  $C_2H_4$

$sp^2$ . Liên kết  $\sigma_{C-C}$  được tạo ra do sự xen phủ giữa 2 obitan  $sp^2$  chứa electron độc thân của 2 nguyên tử C. Mỗi nguyên tử C còn 2 obitan  $sp^2$  chứa electron độc thân sẽ xen phủ với 2 obitan  $1s$  chứa electron độc thân của 2 nguyên tử H tạo ra 2 liên kết  $\sigma_{C-H}$ . Các trục của liên kết  $\sigma_{C-C}$  và bốn liên kết  $\sigma_{C-H}$  nằm trên một mặt phẳng. Góc liên kết  $\angle HCH$  và góc liên kết  $\angle HCC$  đều bằng  $120^\circ$ . Mỗi nguyên tử cacbon còn 1 obitan  $2p$  thuần khiết chưa lai hóa, chúng xen phủ bên với nhau tạo nên liên kết  $\pi_{C-C}$  (hình 3.37).

### Phân tử $BCl_3$

Ở trạng thái cơ bản, B có cấu hình electron  $1s^2 2s^2 2p^1$ , ở trạng thái kích thích B có cấu hình  $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1$ . Ở B có sự tổ hợp 1 obitan  $2s$  và 2 obitan  $2p$  tạo ra 3 obitan lai hóa  $sp^2$  có trục tạo với nhau các góc  $120^\circ$ . Mỗi obitan lai hóa  $sp^2$  chứa electron độc thân xen phủ với 1 obitan  $3p$  có electron độc thân của nguyên tử Cl tạo ra liên kết  $\sigma_{B-Cl}$ . Phân tử có cấu trúc tam giác phẳng với 3 liên kết  $\sigma$  và các góc liên kết đều bằng  $120^\circ$  (hình 3.38).

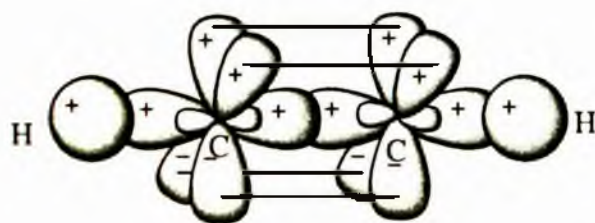


Hình 3.38. Cấu trúc phân tử  $BCl_3$

### Phân tử $C_2H_2$

Trong phân tử này, mỗi nguyên tử cacbon ở trạng thái kích thích  $1s^2 2s^1 2p^3$  và ở trạng thái lai hoá  $sp$ . Liên kết  $\sigma_{C-C}$  được tạo ra do sự xen phủ giữa 2 obitan  $sp$  chứa electron độc thân của 2 nguyên tử C.

Mỗi nguyên tử C còn 1 obitan  $sp$  chứa electron độc thân sẽ xen phủ với 1 obitan  $1s$  chứa electron độc thân của nguyên tử H tạo ra liên kết  $\sigma_{C-H}$ . Các trục của liên kết  $\sigma_{C-C}$  và liên kết  $\sigma_{C-H}$  nằm trên một đường thẳng. Mỗi nguyên tử



Hình 3.39. Cấu trúc phân tử  $C_2H_2$



carbon còn 2 obitan 2p thuần khiết chưa lai hóa, chúng xen phủ bên với nhau từng đôi một tạo nên 2 liên kết  $\pi_{C-C}$  (hình 3.39).

### Phân tử $ZnCl_2$

Ở trạng thái cơ bản, Zn có cấu hình electron  $[Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^0$ , ở trạng thái kích thích Zn có cấu hình electron  $[Ar] 3d^{10} 4s^1 4p^1$  và trong phân tử này Zn ở trạng thái lai hóa sp.



Hình 3.40. Cấu trúc phân tử  $ZnCl_2$

Hai obitan lai hóa sp nằm trên một đường thẳng có trục tạo với nhau góc  $180^\circ$ , mỗi obitan sp có 1 electron xen phủ với 1 obitan 3p có electron độc thân của nguyên tử Cl tạo ra liên kết  $\sigma_{Zn-Cl}$ . Phân tử có cấu trúc thẳng với góc liên kết  $< ClZnCl = 180^\circ$  (hình 3.40).

## 3.3. THUYẾT OBITAN PHÂN TỬ (THUYẾT MO)

### 3.3.1. Những luận điểm cơ bản của thuyết MO

- Trong phân tử, trạng thái của mỗi electron được mô tả bằng một hàm sóng  $\psi$  hay obitan phân tử. Khác với các obitan nguyên tử, các obitan phân tử là các obitan nhiều tâm (nó thuộc hệ nhiều hạt nhân), nhưng ý nghĩa vật lý của chúng là giống nhau: Đại lượng  $\psi^2 \cdot dV$  cho biết xác suất tìm thấy electron ở nguyên tố thể tích  $dV$  trong phân tử. Phương pháp biểu diễn hình học của các obitan phân tử (các MO) là thiết lập các mặt giới hạn trong đó có sự tập trung hầu như toàn bộ mây điện tích electron.

- Tương ứng với mỗi MO là tập hợp ba số lượng tử. Chúng quyết định hình dạng và năng lượng của các MO.

- Trong phân tử sự phân bố các electron trong các MO cũng tuân theo nguyên lý vững bền, nguyên lý Paoli và quy tắc Hun.

- Các MO được thành lập từ sự tổ hợp tuyến tính các AO, sự tổ hợp  $n$  AO tạo ra  $n$  MO. Các AO được sử dụng để thành lập các MO phải thỏa mãn điều kiện sau:

Có năng lượng gần bằng nhau.

Có mức độ xen phủ rõ rệt.

Có tính đối xứng giống nhau đối với trục nối giữa các hạt nhân nguyên tử.

Trong phương pháp MO bậc liên kết được tính theo công thức sau:

$$N = \frac{1}{2} (\text{số electron trên MO liên kết} - \text{số electron trên MO phản liên kết})$$

Nếu MO được thành lập từ sự tổ hợp các AO của hai nguyên tử cạnh nhau trong phân tử thì được gọi là các MO định cư hai tâm và tạo ra các liên kết định cư.

Nếu MO được tổ hợp từ các AO thuộc nhiều nguyên tử khác nhau trong phân tử thì được gọi là các MO không định cư nhiều tâm và tạo ra liên kết không định cư.

### 3.3.2. Thuyết MO và phân tử $H_2^+$

Phân tử  $H_2^+$  là đối tượng nghiên cứu cơ bản và đơn giản nhất của phương pháp MO.

Trong phân tử, electron chuyển động trong toàn bộ miền không gian bao quanh cả hai hạt nhân. Tuy nhiên, khi electron ở gần hạt nhân a thì lực tác dụng vào electron có thể coi là trường lực chỉ của riêng hạt nhân a. Trạng thái đó của electron được mô tả bởi hàm sóng  $\psi_{sa}(S_a)$

$$S_a = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_a}$$

Còn khi electron chuyển động gần hạt nhân b thì lực tác dụng vào electron có thể coi là trường lực chỉ của riêng hạt nhân b. Trạng thái đó của electron được mô tả bởi hàm sóng  $\psi_{sb}(S_b)$

$$S_b = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_b}$$

Như vậy, trong những trường hợp giới hạn trên trạng thái của electron có thể được mô tả bởi hàm  $S_a$  hoặc  $S_b$ , nên tổ hợp tuyến tính của hai hàm trên là hàm sóng mô tả trạng thái của electron trong toàn không gian của phân tử.

$$\psi_{MO} = C_a S_a + C_b S_b$$

Vì hai AO  $S_a$  và  $S_b$  giống nhau nên chúng cùng tham gia vào hàm sóng chung với một lượng thông kê như nhau.

$$C_a^2 = C_b^2 \Rightarrow C_a = \pm C_b$$



Như vậy, phân tử  $H_2^+$  có hai MO

$$\psi_+ = C_+ (S_a + S_b)$$

$$\psi_- = C_- (S_a - S_b)$$

Trong đó  $C_+$  và  $C_-$  là các thừa số chung ứng với tổ hợp (+) và (-), chúng được xác định từ điều kiện chuẩn hoá của hàm sóng.

Đối với hàm  $\psi_+$  ta có:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_+^2 dV = 1 = C_+^2 \left[ \int_{-\infty}^{\infty} S_a^2 dV + 2 \int_{-\infty}^{\infty} S_a S_b dV + \int_{-\infty}^{\infty} S_b^2 dV \right]$$

Vì  $S_a$  và  $S_b$  là những hàm sóng chuẩn hóa, nên ta có:

$$\int_{-\infty}^{\infty} S_a^2 dV = 1; \int_{-\infty}^{\infty} S_b^2 dV = 1, \text{ do đó } 1 = C_+^2 \left[ 1 + 2 \int_{-\infty}^{\infty} S_a S_b dV + 1 \right]$$

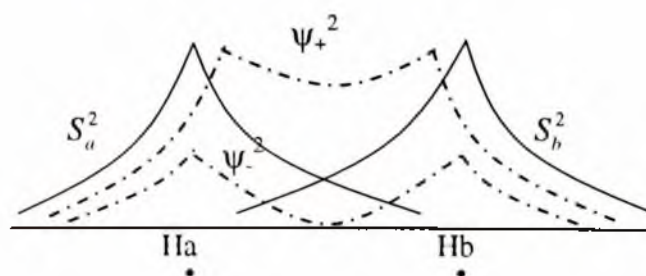
Trong đó tích phân  $\int_{-\infty}^{\infty} S_a S_b dV$  được gọi là tích phân xen phủ, kí hiệu là  $S$ .

Trong các phép tính gần đúng, người ta có thể bỏ qua giá trị của tích phân này và giá trị  $C_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}$ . Tương tự, ta cũng có  $C_- = \frac{1}{\sqrt{2}}$ , do đó ta có hai MO:

$$\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (S_a + S_b)$$

$$\psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} (S_a - S_b)$$

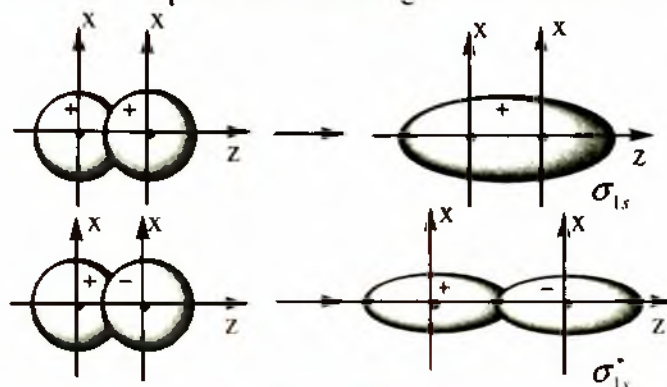
Để hiểu bản chất vật lí, ta phân tích các đồ thị trên hình 3.41.



Hình 3.41. Sự phân bố mật độ xác suất tìm thấy electron trên các AO và các MO

### Ý nghĩa của các MO

Hàm sóng  $\psi_+$  ứng với sự tăng mật độ electron ở khoảng giữa hai hạt nhân, vì vậy hàm sóng  $\psi_+$  gọi là MO liên kết, electron ở trạng thái này có năng lượng thấp hơn trong nguyên tử. Còn hàm  $\psi_-$  ứng với sự giảm mật độ electron ở khoảng giữa hai hạt nhân, ở vào MO này electron bị chuyển khỏi miền giữa hai hạt nhân. Các hạt nhân không bị chấn bởi electron sẽ đẩy nhau rất mạnh, dẫn đến phá vỡ liên kết, nên MO này gọi là MO phản liên kết, electron ở vào trạng thái này có năng lượng cao hơn trong nguyên tử. Có thể biểu diễn quá trình hình thành các orbital phân tử liên kết và phản liên kết bằng sơ đồ ở hình 3.42.



Hình 3.42. Sơ đồ hình thành các orbital phân tử liên kết và phản liên kết

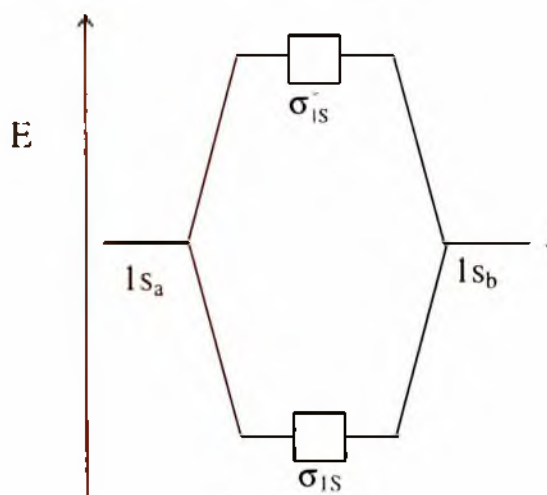
### Giản đồ năng lượng các MO và cấu hình electron của phân tử

Giản đồ năng lượng các MO được trình bày ở hình 3.43.

Trong ion phân tử  $H_2^+$ , một electron duy nhất sẽ phân bố trên MO  $\sigma_{1s}$ , do đó cấu hình electron của ion phân tử  $H_2^+$  là  $\sigma_{1s}^1$ .

Số liên kết (bậc liên kết) trong ion phân tử  $H_2^+$  bằng:

$$N = \frac{1-0}{2} = \frac{1}{2}$$



Hình 3.43. Giản đồ năng lượng các MO trong ion phân tử  $H_2^+$

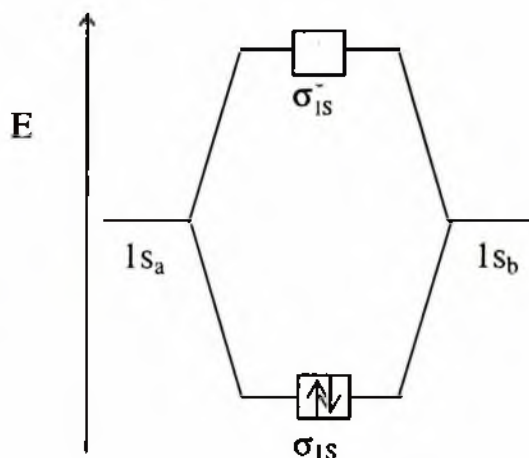
### 3.3.3. Thuyết MO và phân tử hai nguyên tử

#### 3.3.3.1. Các phân tử $A_2$ thuộc chu kì 1

Nguyên tử của các nguyên tố ở chu kì 1 có một obitan hóa trị  $1s$ . Sự tổ hợp 2 obitan hóa trị này cho 2 MO: MO liên kết  $\sigma_{1s}$  và MO phản liên kết  $\sigma_{1s}^*$ . Giản đồ năng lượng các obitan phân tử đã được thiết lập ở hình 3.43.

- **Phân tử  $H_2$**

Trong phân tử  $H_2$ , electron thứ hai được phân bố vào MO  $\sigma_{1s}$  nhưng có spin đối song với electron thứ nhất (hình 3.44), cấu hình electron của phân tử có dạng  $\sigma_{1s}^2$ , phân tử có 1 liên kết (bậc liên kết bằng 1), đây là liên kết  $\sigma$ .



Hình 3.44. Giản đồ năng lượng các MO trong phân tử  $H_2$

- **Phân tử  $H_2^+$**

Cấu hình electron của ion này là  $\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*1}$ . Việc thêm 1 electron vào MO phản liên kết  $\sigma_{1s}^*$  đã làm giảm tính bền vững của liên kết giữa hai hạt nhân, do đó ion  $H_2^+$  kém bền hơn phân tử  $H_2$ .

$$\text{Số liên kết } N = \frac{2-1}{2} = \frac{1}{2}$$

- **Phân tử  $He_2$**

Cấu hình electron của phân tử này có dạng  $\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2}$ .

Số liên kết  $N = \frac{2-2}{2} = 0$ . Phân tử này không tồn tại ở điều kiện thường vì số liên kết bằng không.

#### 3.3.3.2. Các phân tử $A_2$ thuộc chu kì 2

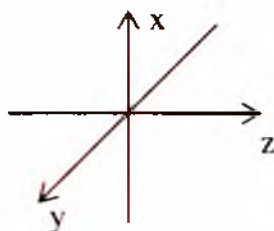
- **Sự hình thành MO từ sự tổ hợp các obitan hoá trị**

Các nguyên tử của các nguyên tố ở chu kì 2 có các obitan hóa trị:

$$2s, 2p_z, 2p_x, 2p_y$$

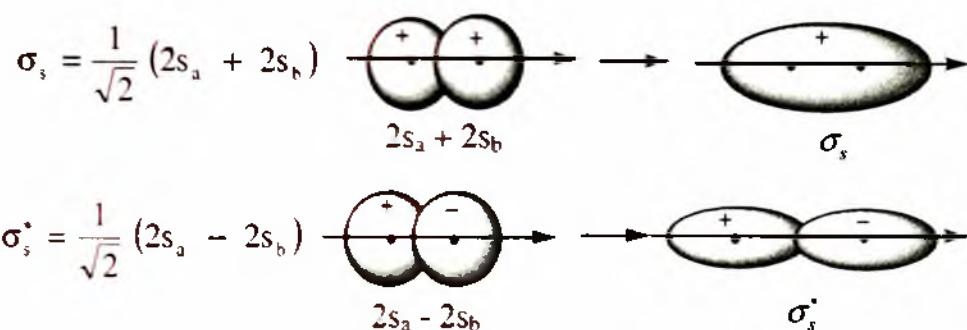
Các MO được thành lập từ sự tổ hợp tuyến tính các AO có tính đối xứng giống nhau.

Hệ tọa độ được quy ước như ở hình 3.45. Gốc tọa độ được chọn là tâm của các nguyên tử.



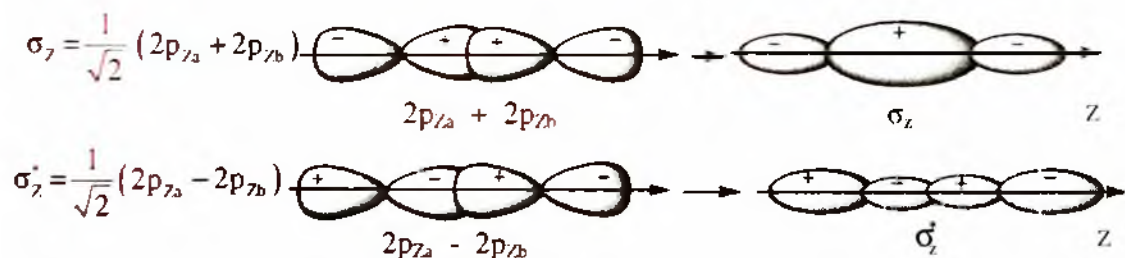
Hình 3.45. Hệ tọa độ quy ước

Tổ hợp  $2s_a$  và  $2s_b$  cho MO liên kết  $\sigma_s$  và MO phản liên kết  $\sigma_s^*$  (hình 3.46)



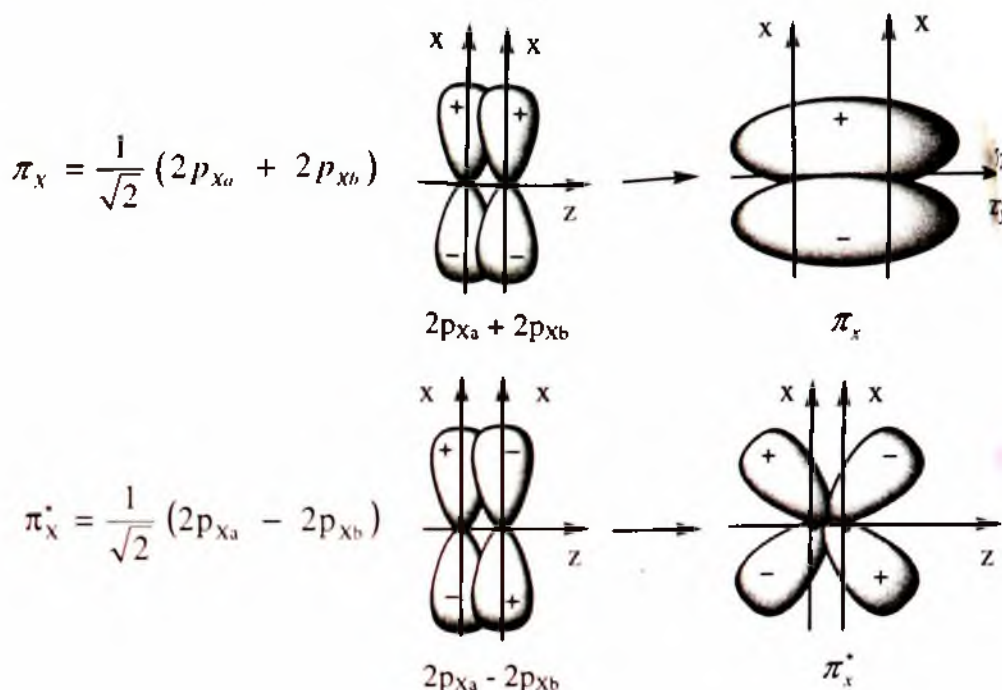
Hình 3.46. Sự tổ hợp hai AO  $2s_a$  và  $2s_b$

Tổ hợp  $2p_{za}$  và  $2p_{zb}$  cho MO liên kết  $\sigma_z$  và MO phản liên kết  $\sigma_z^*$  (Vì chọn trục z là trục phân tử nên các MO được hình thành cũng có đối xứng trục thuộc loại  $\sigma$ ) (hình 3.47).



Hình 3.47. Sự tổ hợp hai AO  $2p_{za}$  và  $2p_{zb}$

Tổ hợp  $2p_{x_a}$  và  $2p_{x_b}$  cho MO liên kết  $\pi_x$  và MO phản liên kết  $\pi_x^*$  (tức là trục phân tử, các orbital  $p_x$  có trục vuông góc với trục  $z$ , nên tổ hợp  $2p_{x_b}$  cho hai MO thuộc loại  $\pi$ ) (hình 3.48).



Hình 3.48. Sự tổ hợp hai AO  $2p_{x_a}$  và  $2p_{x_b}$

Tương tự như trên, tổ hợp  $2p_{y_a}$  và  $2p_{y_b}$  cho MO liên kết  $\pi_y$  và MO phản liên kết  $\pi_y^*$

$$\pi_y = \frac{1}{\sqrt{2}} (2p_{y_a} + 2p_{y_b})$$

$$\pi_y^* = \frac{1}{\sqrt{2}} (2p_{y_a} - 2p_{y_b})$$

Các MO  $\pi_x$  và  $\pi_y$ ;  $\pi_x^*$  và  $\pi_y^*$  có năng lượng bằng nhau, chỉ khác nhau về sự định hướng trong không gian.

- **Giản đồ năng lượng các phân tử  $\Lambda_2$  thuộc chu kì 2**

*Các phân tử  $F_2$ ,  $O_2$*

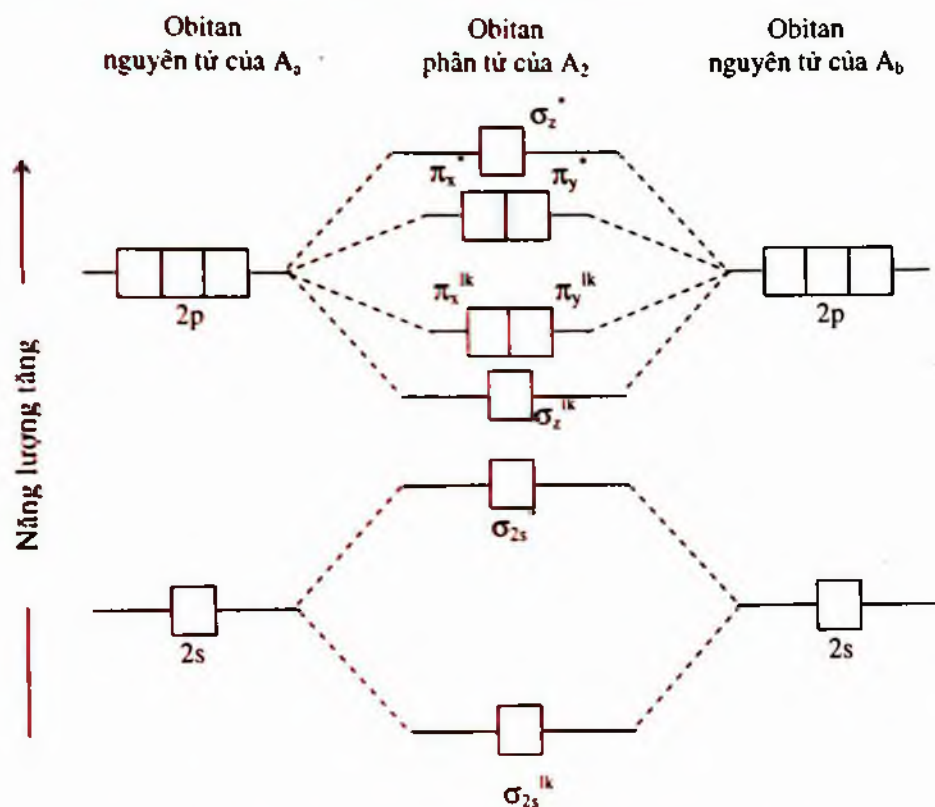
Trong một chu kì, hiệu mức năng lượng của phân lớp  $2s$  và  $2p$  tăng dần từ nhóm I đến nhóm VIII. Quang phổ nghiệm cho thấy, đối với flo và oxi hiệu năng



Do hai phân lớp 2s và 2p khá lớn, do đó các obitan 2s và 2p<sub>z</sub> mặc dù có cùng trục z nhưng obitan 2s không thể tham gia tổ hợp để hình thành MO liên kết  $\sigma_z$  và MO phản liên kết  $\sigma_z^*$  và ngược lại, obitan 2p<sub>x</sub> và 2p<sub>y</sub> không thể tham gia tổ hợp trong sự hình thành MO liên kết  $\sigma_x$  và MO phản liên kết  $\sigma_x^*$ . Đối với phân tử F<sub>2</sub> và O<sub>2</sub>, theo các dữ kiện quang phổ, các mức năng lượng của các MO tăng dần theo thứ tự sau:

$$\sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_z < \pi_x = \pi_y < \pi_x^* = \pi_y^* < \sigma_z^*$$

Giản đồ năng lượng được biểu diễn như hình 3.49.



Hình 3.49. Giản đồ năng lượng các MO của phân tử F<sub>2</sub> và O<sub>2</sub>

### Phân tử F<sub>2</sub>

Vì sự xen phủ của obitan 1s là không đáng kể nên có thể coi các obitan này là không liên kết, chúng chỉ thuộc về các nguyên tử, cấu hình electron của phân tử F<sub>2</sub> có thể biểu diễn như sau: F<sub>2</sub>:  $\sigma_1^2 \sigma_1^{*2} \sigma_2^2 \pi_x^2 \pi_y^2 \pi_x^{*2} \pi_y^{*2}$

Bậc liên kết  $N = \frac{8-6}{2} = 1$ , công thức biểu diễn F-F.

### Phân tử $O_2$

Cấu hình electron của  $O_2$ :  $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^2 \pi_y^2 \pi_x^{*1} \pi_y^{*1}$

Phân tử có 2 electron độc thân trên hai MO phản liên kết  $\pi_x^*$  và  $\pi_y^*$  có spin song song. Đây là một thành công của thuyết MO khi giải thích về tính thuận từ của  $O_2$ . Kết quả này hoàn toàn phù hợp với thực nghiệm.

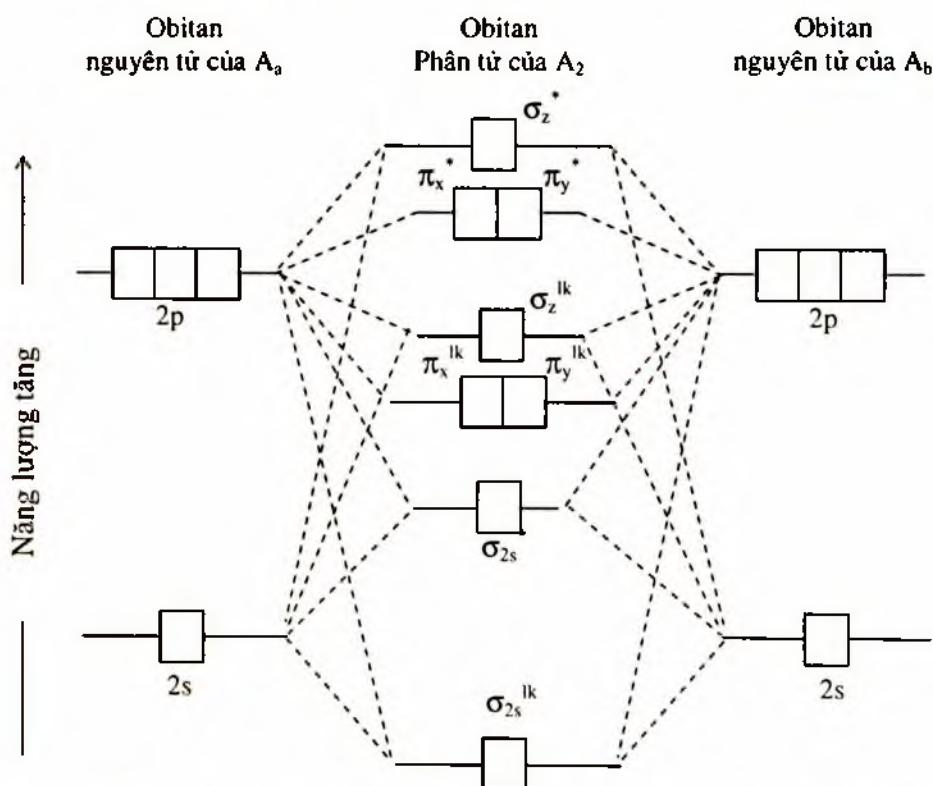
Bậc liên kết  $N = \frac{8-4}{2} = 2$ ; Công thức biểu diễn  $O = O$ .

### Các phân tử $Li_2, Be_2, B_2, C_2, N_2$

Đối với các nguyên tử Li, Be, B, C, N, hiệu mức năng lượng của phân lớp 2s và 2p là không lớn, do đó khi xây dựng các MO  $\sigma$  phải tính đến sự có mặt đồng thời của chúng trong các tổ hợp. Nghĩa là, AO 2s cũng tham gia vào tổ hợp tạo MO  $\sigma_z$  và  $\sigma_z^*$  và AO 2p<sub>z</sub> cũng tham gia vào tổ hợp tạo MO  $\sigma_s$  và  $\sigma_s^*$ . Trật tự năng lượng các MO tăng dần theo thứ tự sau:

$$\sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \pi_x = \pi_y < \sigma_z < \pi_x^* = \pi_y^* < \sigma_z^*.$$

Giản đồ năng lượng được biểu diễn như hình 3.50.



Hình 3.50. Giản đồ năng lượng các MO của phân tử  $Li_2, Be_2, B_2, C_2, N_2$

### ***Phân tử Li<sub>2</sub>***

Cấu hình electron của Li<sub>2</sub>:  $\sigma_s^2$

Bậc liên kết:  $N = \frac{2-2}{2} = 1$ , công thức biểu diễn Li – Li.

### ***Phân tử Be<sub>2</sub>***

Cấu hình electron của Be<sub>2</sub>:  $\sigma_s^2\sigma_s^{*2}$

Bậc liên kết:  $N = \frac{2-2}{2} = 0$ , phân tử Be<sub>2</sub> không tồn tại.

### ***Phân tử B<sub>2</sub>***

Cấu hình electron của B<sub>2</sub>:  $\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\pi_x^1\pi_y^1$

Bậc liên kết:  $N = \frac{4-2}{2} = 1$ , công thức biểu diễn B – B.

### ***Phân tử C<sub>2</sub>***

Cấu hình electron của C<sub>2</sub>:  $\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\pi_x^2\pi_y^2$

Bậc liên kết:  $N = \frac{6-2}{2} = 2$ , công thức biểu diễn C = C.

### ***Phân tử N<sub>2</sub>***

Cấu hình electron của N<sub>2</sub>:  $\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\pi_x^2\pi_y^2\sigma_z^2$

Bậc liên kết:  $N = \frac{8-2}{2} = 3$ , công thức biểu diễn N  $\equiv$  N.

Đây là bậc liên kết cao nhất có thể có giữa hai nguyên tử tham gia liên kết, do đó phân tử N<sub>2</sub> có độ dài liên kết nhỏ, năng lượng liên kết lớn, phân tử bền và kém hoạt động hóa học.

#### ***3.3.3.3. Các phân tử dị hạch AB thuộc chu kì 2***

Đối với các phân tử dị hạch AB, vì độ âm điện của hai nguyên tố là khác nhau nên năng lượng của các obitan nguyên tử có cùng tính chất đối xứng của hai nguyên tố cũng khác nhau. Do đó phần đóng góp tương đối của chúng vào các MO cũng khác nhau. Obitan của nguyên tử có độ âm điện lớn hơn sẽ đóng góp nhiều vào MO liên kết và ít vào MO phản liên kết. Obitan của nguyên tử có độ âm

điện nhỏ hơn sẽ xảy ra hiện tượng ngược lại. MO liên kết có năng lượng gần với năng lượng của obitan của nguyên tử có độ âm điện lớn, MO phản liên kết có năng lượng gần với năng lượng của obitan của nguyên tử có độ âm điện nhỏ hơn. Vì vậy electron liên kết thường có mặt ở gần nguyên tử có độ âm điện lớn, đó là nguyên nhân của sự phân cực của liên kết. Hình 3.51 là giản đồ năng lượng của MO của các phân tử AB, trong đó A, B là các nguyên tố thuộc chu kỳ 2, giả sử B âm điện hơn A.

Hệ thống các MO ở phân tử này giống hệ thống MO của phân tử  $A_2$  của các nguyên tố đầu chu kỳ 2 ( $Li_2$ ,  $Be_2$ ,  $B_2$ ,  $C_2$ ,  $N_2$ ).

### **Phân tử CN, $CO^+$**

Các phân tử này đều có 9 electron hóa trị, cấu hình electron của phân tử ở trạng thái cơ bản là:

$$\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \pi_x^2 \pi_y^2 \sigma_z^1 \text{ với bậc liên kết } N = \frac{7-2}{2} = 2,5.$$

Spin của phân tử  $S = 1/2$  nên phân tử có tính thuận từ.

### **Phân tử CO, CN**

Các phân tử này đều có 10 electron hóa trị, cấu hình electron của phân tử ở trạng thái cơ bản là:

$$\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \pi_x^2 \pi_y^2 \sigma_z^2 \text{ với bậc liên kết } N = \frac{8-2}{2} = 3.$$

Hai phân tử này đều có bậc liên kết bằng 3 (giống như  $N_2$ ). Vì có số liên kết và có số electron hóa trị như nhau nên  $N_2$  và CO có nhiều tính chất giống nhau.

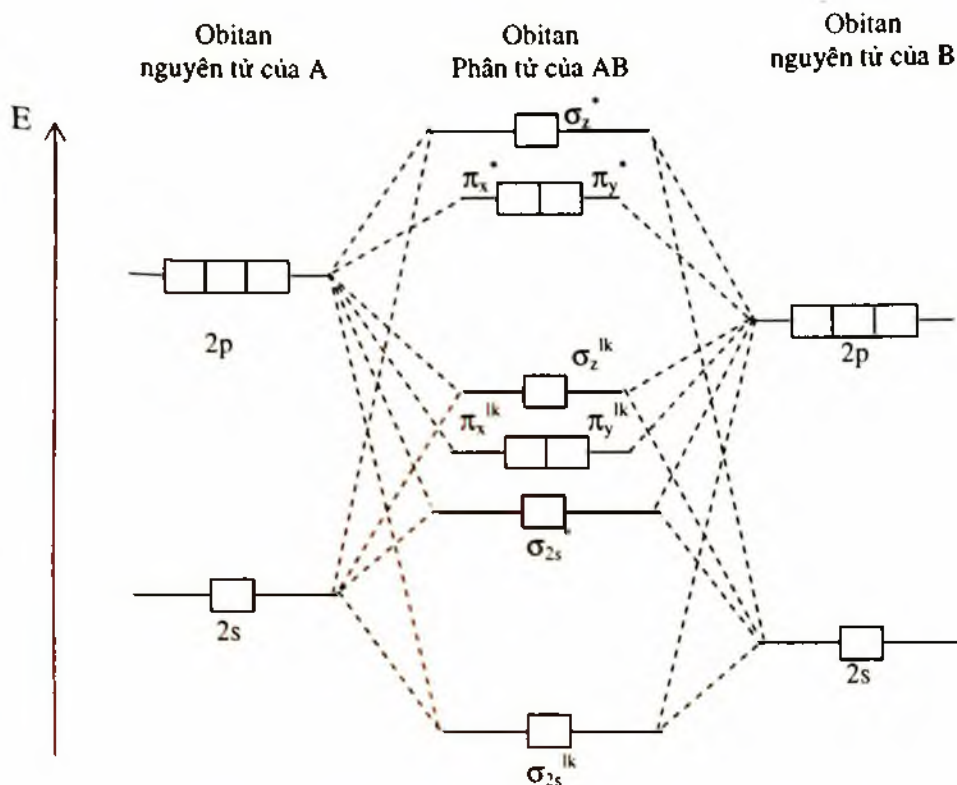
### **Phân tử NO**

Phân tử này có 11 electron hóa trị, cấu hình electron của phân tử ở trạng thái cơ bản là:

$$\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \pi_x^2 \pi_y^2 \sigma_z^2 \pi_x^{*1} \text{ với bậc liên kết } N = \frac{8-3}{2} = 2,5.$$

Phân tử NO tuy có một electron độc thân nhưng rất bền, vì electron này không định vị ở obitan nguyên tử của một nguyên tử mà ở vào một obitan phân tử. Sự tách electron này ra khỏi phân tử sẽ làm tăng độ bền của hệ. Độ dài liên kết trong  $NO^+$  ngắn hơn độ dài liên kết trong NO.





Hình 3.51. Biểu đồ năng lượng các MO của phân tử AB

#### 3.3.3.4. Một số phân tử dị hạch AB thuộc các chu kỳ khác nhau

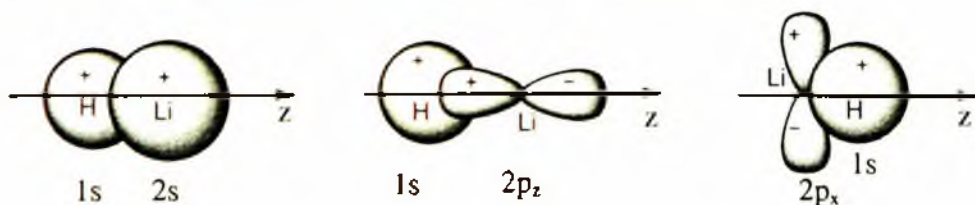
- **Phân tử LiH**

Cấu hình electron của Li:  $1s^2 2s^1$ ; Cấu hình electron của H:  $1s^1$

Các orbital hóa trị của Li:  $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ ; Orbital hóa trị của H:  $1s$

##### **Sự hình thành MO từ các AO hóa trị**

Li sử dụng hai orbital hóa trị  $2s$  và  $2p_z$  xen phủ với một orbital hóa trị  $1s$  của H tạo ra ba MO  $\sigma$ . Trong quá trình tạo ra MO  $\sigma$ , vì mức năng lượng của phân lớp  $2s$  thấp hơn  $2p$  nên có thể coi MO liên kết được tạo ra chủ yếu từ orbital  $1s$  của H và orbital  $2s$  của Li. Sự xen phủ giữa hai orbital  $2p_x$  và  $2p_y$  của Li với orbital  $1s$  của H là sự xen phủ không và tạo ra MO không liên kết (hình 3.52).



Hình 3.52. Sự xen phủ giữa orbital  $1s$  của H và các orbital hóa trị của Li



Biểu thức của MO  $\sigma$  liên kết có dạng:  $\psi_{(\sigma)} = C_1 1s + C_2 2s + C_3 2p_z$

Trong hàm  $\psi_{(\sigma)}$  phần đóng góp của hàm  $1s$  lớn hơn hàm  $2s$ , phần đóng góp của hàm  $2s$  lớn hơn hàm  $2p_z$  ( $C_1 > C_2 > C_3$ ).

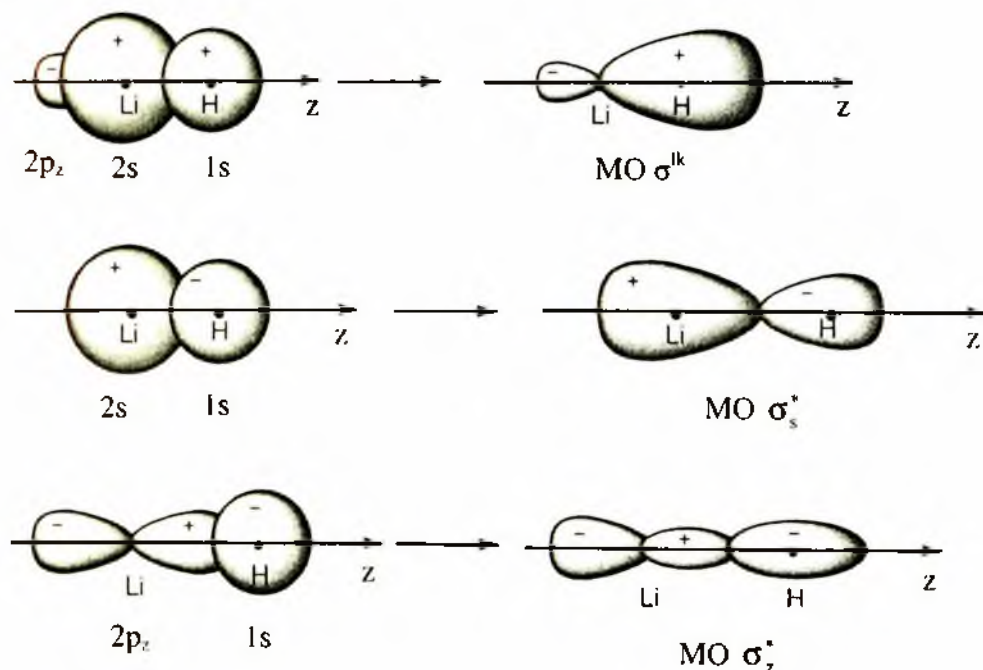
Vì orbital  $1s$  của H có năng lượng thấp hơn nhiều orbital  $2s$  của Li, nên khi electron ở vào MO  $\sigma$  liên kết, nó thường có mặt ở gần nguyên tử H.

Ngoài MO  $\sigma$  liên kết, phân tử còn có 2 MO phản liên kết  $\sigma^*$ , chúng được phân bố chủ yếu ở gần nguyên tử Li. Các hàm sóng của chúng được biểu diễn dưới dạng:

$$\psi_{(\sigma_s^*)} = C_4 2s - C_5 1s \quad (C_4 > C_5)$$

$$\psi_{(\sigma_z^*)} = C_6 2p_z - C_7 1s \quad (C_6 > C_7).$$

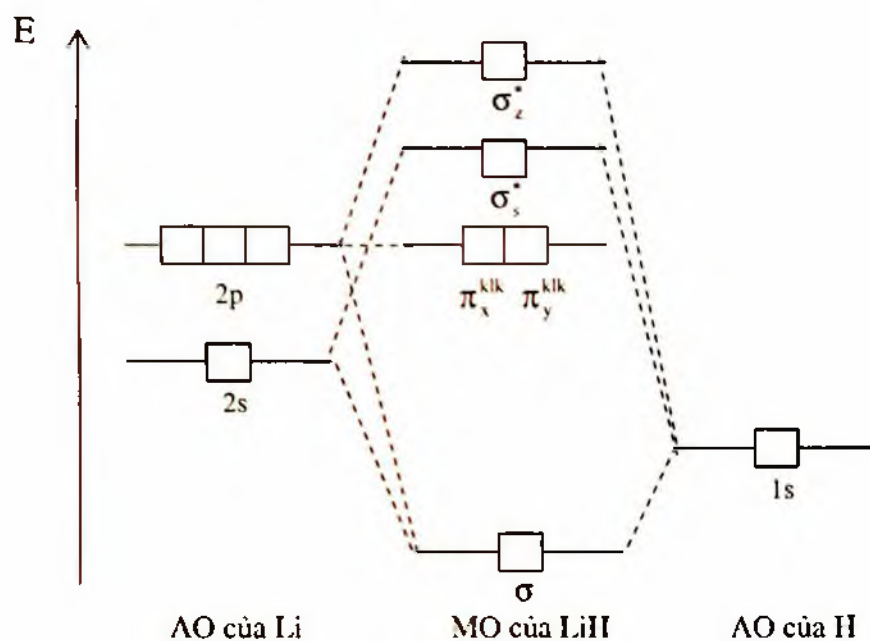
Các mặt giới hạn của các MO liên kết  $\sigma^{lk}$ , MO phản liên kết  $\sigma^{plk}$  được trình bày trên hình 3.53.



Hình 3.53. Các MO liên kết  $\sigma^{lk}$  và phản liên kết  $\sigma^{plk}$  của phân tử LiH

### Giản đồ năng lượng các MO và cấu hình electron của phân tử LiH

Giản đồ năng lượng các MO của phân tử LiH được trình bày ở hình 3.54.



Hình 3.54. Giản đồ năng lượng các MO của phân tử LiH

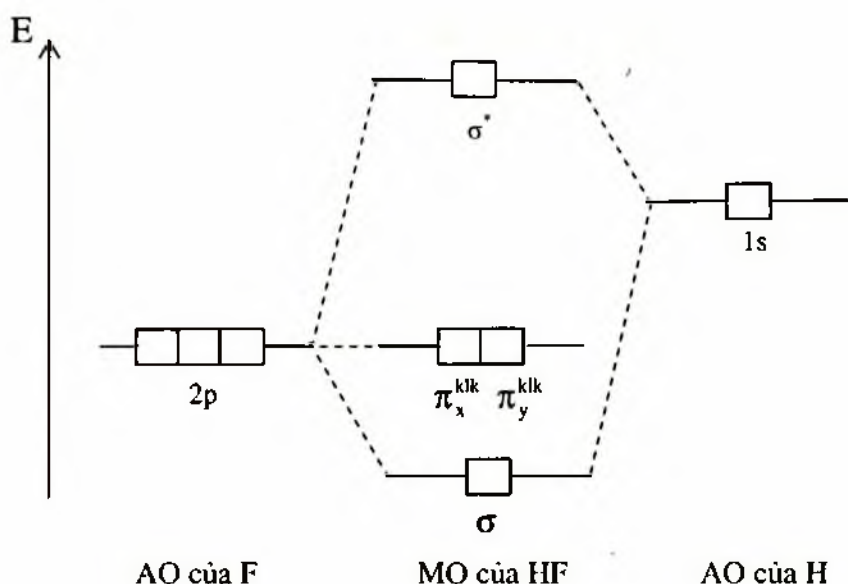
Ở trạng thái cơ bản, hai electron hóa trị của Li và H ở vào MO  $\sigma^{klk}$ , cấu hình electron của LiH ở trạng thái này là  $\sigma^2$ , bậc liên kết bằng 1.

Liên kết Li – H là liên kết có cực, mômen lưỡng cực bằng 5,88 D.

#### • Phân tử HF

Vì F có độ âm điện rất lớn so với H nên mức năng lượng của 2p của F thấp hơn mức năng lượng của 1s của H rất nhiều, do đó một cách gần đúng ta có thể coi obitan 1s của H chỉ xen phủ với một trong ba obitan 2p của F tạo thành MO liên kết  $\sigma$  và MO phản liên kết  $\sigma^*$ .

Giản đồ năng lượng các MO của phân tử HF được trình bày ở hình 3.55.



Hình 3.55. Giản đồ năng lượng các MO của phân tử HF

Ở trạng thái cơ bản, sáu electron hóa trị của F và H ở vào ba MO:  $\sigma$ ,  $\pi_x^{\text{klk}}$  và  $\pi_y^{\text{klk}}$ . Cấu hình electron của phân tử HF có dạng:  $\sigma^2 (\pi_x^{\text{klk}})^2 (\pi_y^{\text{klk}})^2$ . Bậc liên kết bằng 1.

### 3.3.4. Phân tử nhiều nguyên tử

#### 3.3.4.1. Phân tử $\text{BeH}_2$

Phân tử có mặt phẳng đối xứng  $\sigma_{xy}$  (đối với mặt phẳng đó mật độ xác suất có mặt của electron được phân bố một cách đối xứng, hình 3.56).

Be có các obitan hoá trị  $2s$ ,  $2p_z$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ .

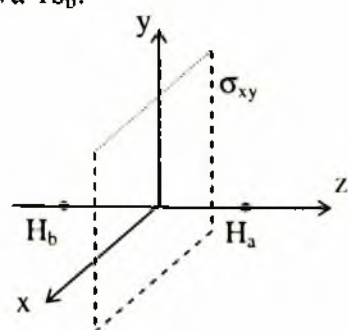
Nguyên tử  $\text{H}_a$  và  $\text{H}_b$  có các obitan hoá trị  $1s_a$  và  $1s_b$ .

- Sự hình thành MO từ các AO hóa trị**

Vì obitan  $2s$  của Be có tính đối xứng đối với mặt phẳng đối xứng  $\sigma_{xy}$  nên nó chỉ tổ hợp với tổ hợp  $(1s_a + 1s_b)$  của hai obitan  $1s$  của hai nguyên tử H và cho MO liên kết  $\sigma_s$  và MO phản liên kết  $\sigma_s^*$ .

$$\sigma_s = c_1 2s + c_2 (1s_a + 1s_b)$$

$$\sigma_s^* = c_1 2s - c_2 (1s_a + 1s_b)$$



Hình 3.56. Phân tử  $\text{BeH}_2$  và mặt đối xứng

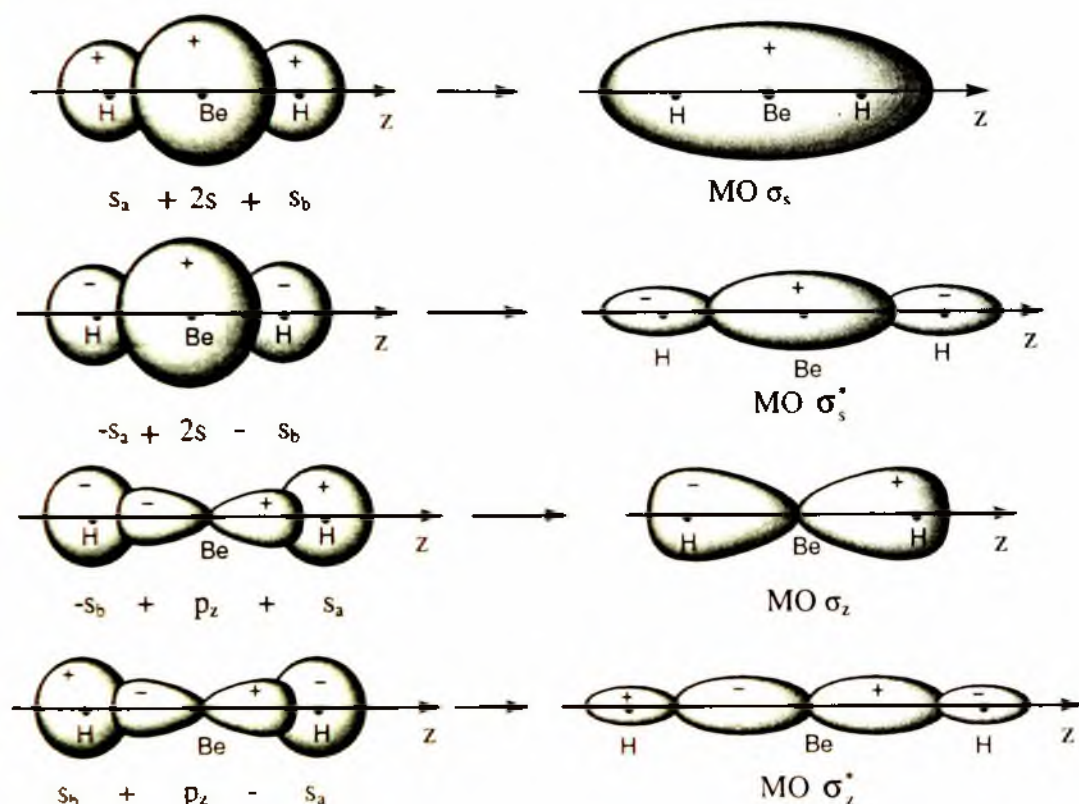
Vì orbital  $2p_z$  của Be có tính phản đối xứng đối với mặt phẳng  $\sigma_{xy}$  nên chỉ có thể tổ hợp với tổ hợp phản đối xứng của 2 orbital  $1s_a$  và  $1s_b$  cho MO liên kết  $\sigma_z$  và MO phản liên kết  $\sigma_z^*$

$$\sigma_z = c_3 2p_z + c_4 (1s_a - 1s_b)$$

$$\sigma_z^* = c_3 2p_z - c_4 (1s_a - 1s_b)$$

Các orbital của  $2p_x$  và  $2p_y$  của Be có trục vuông góc với trục phân tử nên không xen phủ với các orbital  $1s$  của  $H_a$  và  $H_b$  nên cho những MO  $\pi_x$ ,  $\pi_y$  không liên kết.

Các mặt giới hạn của các MO liên kết  $\sigma^{lk}$ , MO phản liên kết  $\sigma^{plk}$  được trình bày trên hình 3.57.

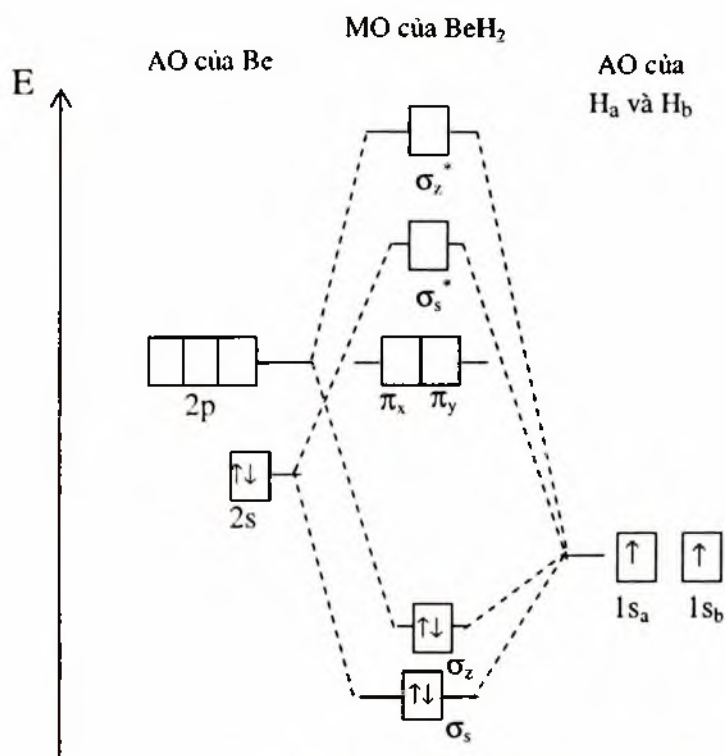


Hình 3.57. Các MO liên kết  $\sigma^{lk}$  và phản liên kết  $\sigma^{plk}$  của phân tử

- **Giản đồ năng lượng các MO và cấu hình electron của phân tử BeH<sub>2</sub>**

Giản đồ năng lượng các MO của phân tử BeH<sub>2</sub> được biểu diễn như hình 3.58.



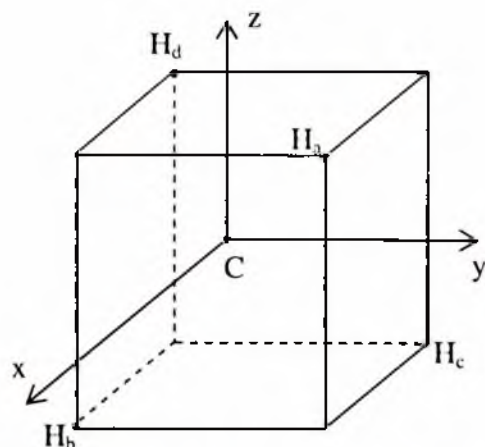


Hình 3.58. Giản đồ năng lượng các MO của phân tử BeH<sub>2</sub>

Ở trạng thái cơ bản, 2 electron của Be và 2 electron của H được phân bố trên 2 MO  $\sigma_s$  và  $\sigma_z$ . Cấu hình electron của BeH<sub>2</sub> là  $\sigma_s^2 \sigma_z^2$ . Bậc liên kết bằng 2.

### 3.3.4.2. Phân tử CH<sub>4</sub>

Phân tử CH<sub>4</sub> có cấu trúc tứ diện đều. Hệ tọa độ cho phân tử được trình bày ở hình 3.59.



Hình 3.59. Hệ tọa độ đối với phân tử CH<sub>4</sub>

Các obitan hóa trị của C:  $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ .

Các obitan hóa trị của các nguyên tử H:  $1s_a, 1s_b, 1s_c, 1s_d$ .

- **Sự hình thành MO từ các AO hóa trị**

Tổ hợp tuyến tính giữa obitan  $2s$  của C với tổ hợp  $(1s_a + 1s_b + 1s_c + 1s_d)$  cho ta MO liên kết  $\sigma_s$  và MO phản liên kết  $\sigma_s^*$ .

$$\sigma_s = c_1 2s + c_2 (1s_a + 1s_b + 1s_c + 1s_d)$$

$$\sigma_s^* = c_1 2s - c_2 (1s_a + 1s_b + 1s_c + 1s_d).$$

Tổ hợp tuyến tính giữa obitan  $2p_z$  của C với tổ hợp  $(1s_a - 1s_b - 1s_c + 1s_d)$  cho ta MO liên kết  $\sigma_z$  và MO phản liên kết  $\sigma_z^*$ .

$$\sigma_z = c_3 2p_z + c_4 (1s_a - 1s_b - 1s_c + 1s_d)$$

$$\sigma_z^* = c_3 2p_z - c_4 (1s_a - 1s_b - 1s_c + 1s_d).$$

Tổ hợp tuyến tính giữa obitan  $2p_x$  của C với tổ hợp  $(1s_a + 1s_b - 1s_c - 1s_d)$  cho ta MO liên kết  $\sigma_x$  và MO phản liên kết  $\sigma_x^*$ .

$$\sigma_x = c_5 2p_x + c_6 (1s_a + 1s_b - 1s_c - 1s_d)$$

$$\sigma_x^* = c_5 2p_x - c_6 (1s_a + 1s_b - 1s_c - 1s_d).$$

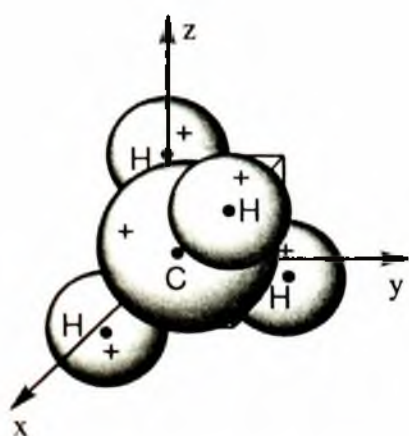
Tổ hợp tuyến tính giữa obitan  $2p_y$  của C với tổ hợp  $(1s_a - 1s_b + 1s_c - 1s_d)$  cho ta MO liên kết  $\sigma_y$  và MO phản liên kết  $\sigma_y^*$ .

$$\sigma_y = c_7 2p_y + c_8 (1s_a - 1s_b + 1s_c - 1s_d).$$

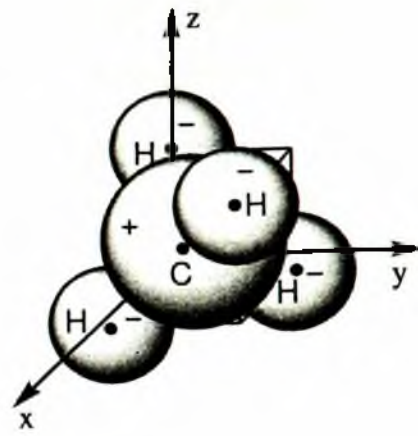
$$\sigma_y^* = c_7 2p_y - c_8 (1s_a - 1s_b + 1s_c - 1s_d).$$

Các MO liên kết  $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$  có năng lượng như nhau. Các MO phản liên kết  $\sigma_x^*, \sigma_y^*, \sigma_z^*$  cũng có năng lượng bằng nhau.

Hình ảnh xen phù giữa các obitan hóa trị của C và bốn obitan  $1s$  của bốn nguyên tử H để tạo MO liên kết  $\sigma$  và phản liên kết  $\sigma^*$  được trình bày ở hình 3.60 và 3.61.

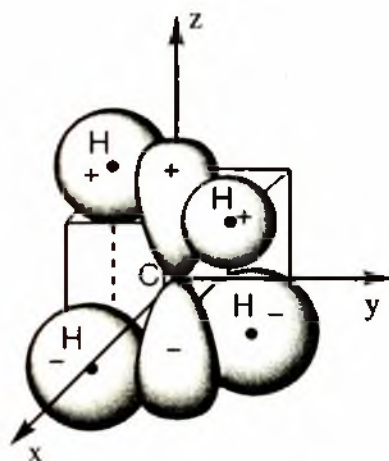


$$2s + (1s_a + 1s_b + 1s_c + 1s_d) \\ \text{MO}\sigma_s$$

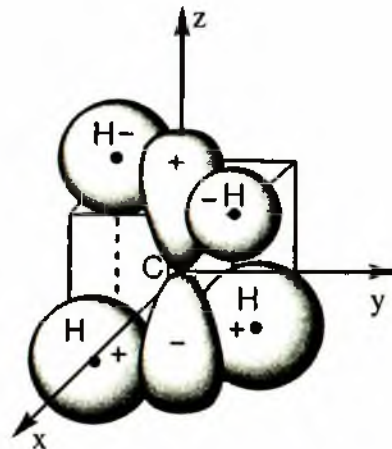


$$2s - (1s_a + 1s_b + 1s_c + 1s_d) \\ \text{MO}\sigma_s^*$$

Hình 3.60. Sự xen phủ của orbital 2s của nguyên tử C với các orbital 1s của các nguyên tử H



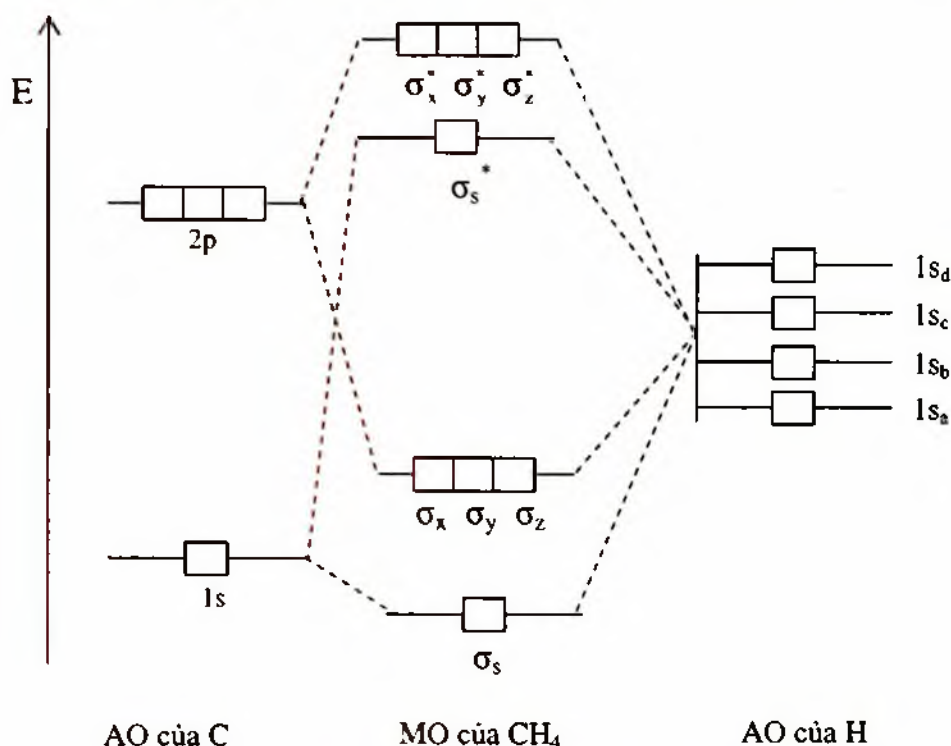
$$2p_z + (1s_a - 1s_b - 1s_c + 1s_d) \\ \text{MO}\sigma_z$$



$$2p_z - (1s_a - 1s_b - 1s_c + 1s_d) \\ \text{MO}\sigma_z^*$$

Hình 3.61. Sự xen phủ của orbital 2p<sub>z</sub> của nguyên tử C với các orbital 1s của các nguyên tử H

- **Giản đồ năng lượng các MO và cấu hình electron của phân tử  $\text{CH}_4$**   
Giản đồ năng lượng các MO của phân tử  $\text{CH}_4$  được trình bày ở hình 3.62.



Hình 3.62. Giản đồ năng lượng các MO của phân tử  $\text{CH}_4$

Bốn electron hóa trị của C và bốn electron hóa trị của bốn nguyên tử H được phân bố ở các MO liên kết. Cấu hình electron của phân tử  $\text{CH}_4$  có dạng:  $\sigma_s^2 \sigma_x^2 \sigma_y^2 \sigma_z^2$ . Bậc liên kết bằng 4.

### 3.4. LIÊN KẾT ION TRONG PHÂN TỬ

#### 3.4.1. Tính chất ion của liên kết

##### 3.4.1.1. Liên kết ion trong phân tử

Khi độ âm điện của hai nguyên tử tham gia liên kết khác nhau nhiều thì có sự chuyển electron từ nguyên tử có tính khử mạnh sang nguyên tử có tính oxi hoá mạnh, chúng trở thành các ion mang điện trái dấu, hút nhau bằng lực hút tĩnh điện và liên kết ion được hình thành. Tuy nhiên, thực tế không tồn tại những phân tử ion lí tưởng tức liên kết ion thuần khiết là không có. Nó mang một phần tính



cộng hoá trị, nghĩa là xác suất có mặt của electron hoá trị ở gần ion dương không hoàn toàn triệt tiêu mà luôn có giá trị khác không. Các ion có thể đơn giản:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  hoặc có thể phức tạp:  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{OH}^-$ ... Có thể nói liên kết là liên kết ion nếu tương tác giữa hai nguyên tử hay nhóm nguyên tử chủ yếu là tương tác tĩnh điện.

Khác với các liên kết cộng hoá trị, liên kết ion không có tính định hướng. Mỗi ion có thể hút về phía mình các ion trái dấu theo một phương nào đó, vì điện trường do mỗi ion tạo ra có tính đối xứng cầu, lực tương tác không phụ thuộc vào phương tương tác. Mặt khác, vì trường lực do mỗi ion tạo ra được phân bố đồng đều theo mọi phương trong không gian mà sự tương tác giữa hai ion trái dấu không thể dẫn đến sự bù trừ hoàn toàn các trường lực của chúng. Vì vậy, chúng vẫn còn khả năng hút các ion khác theo các phương khác nên liên kết ion không có tính bão hoà. Do hai tính chất trên nên các phân tử ion có khuynh hướng tự kết hợp lại mạnh mẽ, chúng luôn luôn tồn tại ở dạng tinh thể. Toàn bộ tinh thể được coi là một phân tử khổng lồ, các phân tử ion riêng rẽ chỉ tồn tại ở nhiệt độ cao.

#### • Sự phân cực hoá ion

Liên kết ion thuần khiết là không có. Mức độ cộng hoá trị của liên kết tùy thuộc bản chất của mỗi nguyên tử tham gia liên kết. Vì vậy, không phải mọi tinh thể ion đều rắn chắc, có nhiệt độ sôi, nhiệt độ nóng chảy cao, không tan trong dung môi hữu cơ và dễ điện li trong nước. Ví dụ:  $\text{LiI}$  có nhiệt độ nóng chảy  $440^\circ\text{C}$ , nhiệt độ sôi  $1190^\circ\text{C}$ ,  $\text{LiI}$  dễ tan trong rượu etylic hơn  $\text{NaCl}$ , sờ dĩ như vậy vì giữa hai ion  $\text{Li}^+$  và  $\text{I}^-$  có sự phân cực.

Xét tổng quát, khi hai ion  $\text{A}^+$  và  $\text{B}^-$  tương tác với nhau ở khoảng cách cân bằng trong mạng tinh thể. Nếu ta coi mỗi ion như một điện tích điểm và tính cường độ điện trường  $E$  ở khoảng cách  $r = 2 \cdot 10^{-10}\text{cm}$  (bán kính trung bình của các ion) thì đối với ion mang điện tích  $+1$  ta có :

$$E = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{1,602 \cdot 10^{-19}}{4,314,886 \cdot 10^{-12} \cdot (2 \cdot 10^{-10})^2} = 3,6 \cdot 10^{10} \text{ V/m}$$

Đây là một giá trị rất lớn vì vậy dưới tác dụng của điện trường gây ra bởi các ion lân cận thì mỗi ion đều bị biến dạng so với hình dạng có thể có nếu nó đứng riêng lẻ. Các ion dương sẽ hút mây electron hoá trị của ion âm về phía mình và đẩy hạt nhân ra xa. Ở ion âm xảy ra hiện tượng ngược lại. Kết quả là ở mỗi ion đều xuất hiện một lưỡng cực. Các lưỡng cực này tương tác với nhau sẽ dẫn đến sự phân cực nhiều hơn các ion. Ta nói các ion đã phân cực lẫn nhau. Sự cực hoá giữa

các ion bao gồm khả năng của một ion này cực hoá ion khác và khả năng của ion đó bị ion khác cực hoá.

Khả năng bị cực hoá ở mỗi ion phụ thuộc vào cấu hình electron, điện tích và kích thước của nó.

Các nguyên tố cùng nhóm trong bảng tuần hoàn có khả năng bị cực hoá tăng theo kích thước của ion. Vì khi kích thước ion tăng, số lớp electron tăng, làm tăng tác dụng chắn của lớp electron bên trong đối với electron lớp ngoài.

Đối với một nguyên tố, ion có điện tích càng lớn thì càng khó bị cực hoá. Vì sự tăng điện tích làm giảm kích thước của ion và tăng lực hút của hạt nhân với electron.

Vì khả năng cực hoá của mỗi ion phụ thuộc vào cấu hình electron, điện tích và kích thước của nó, nên ion với cấu hình càng bền, điện tích càng lớn, kích thước càng bé thì có khả năng cực hoá càng mạnh. Anion thường có kích thước lớn, điện tích bé nên khả năng cực hoá kém hơn cation. Thực tế thường bỏ qua tác dụng cực hoá của anion đối với cation và chỉ chú ý đến tác dụng cực hoá của cation đối với anion.

Khi một cation cực hoá một anion ở mức độ rõ rệt, vỏ electron của anion bị biến dạng một phần, điện tích electron được chuyển ngược lại từ anion đến cation và liên kết có một phần cộng hoá trị. Do đó độ dài liên kết, năng lượng liên kết, mômen lưỡng cực bị biến đổi, vì vậy sự cực hoá ion ảnh hưởng nhiều đến tính chất của một chất.

### 3.4.1.2. Tính ion của liên kết

Chúng ta thừa nhận tính chất của liên kết trong một phân tử hai nguyên tử được phản ánh bằng mômen lưỡng cực phân tử.

Giả sử một liên kết là liên kết ion thuần túy, mômen lưỡng cực phân tử được tính bằng:  $\mu_{ion} = n.e.d$

Trong đó  $e$ : điện tích sơ đẳng.

$n$ : số điện tích sơ đẳng.

$d$ : độ dài liên kết.

Nếu gọi  $\mu_{i,n}$  là mômen lưỡng cực phân tử xác định được từ thực nghiệm thì  $n = \frac{\mu_{i,n}}{ed}$  được gọi là số điện tích sơ đẳng hiệu dụng.

Tỉ số  $\frac{n'}{n}$  được gọi là tính ion của liên kết.

Ví dụ: phân tử LiF có  $d = 1,56 \cdot 10^{-8}$  cm ;  $n = 1$ ; giá trị mômen lưỡng cực lí thuyết là 7,49 D. Thực tế phân tử LiF có mômen lưỡng cực bằng 6,5 D. Do đó  $\frac{n'}{n} < 1$  hay  $\frac{n'}{n} = 0,87$ . Như vậy, tính ion của LiF bằng 0,87.

### 3.4.2. Năng lượng liên kết trong phân tử ion

Năng lượng liên kết  $E_{AB}$  thường được coi là năng lượng phân li phân tử thành những nguyên tử trung hoà, đó cũng chính là năng lượng nguyên tử hoá ứng với quá trình :  $AB \rightarrow A + B$ .

Nếu gọi  $I_A$  là năng lượng ion hoá của nguyên tử A.

$E_B$  là ái lực electron của nguyên tử B.

$E_i$  là năng lượng phân li phân tử thành những ion.

$E_{AB}$  là năng lượng liên kết.

Ta có:  $E_i = E_{AB} + I_A + E_B$  hay  $E_{AB} = E_i - E_B - I_A$ .

Mà năng lượng tương tác giữa các ion trong phân tử ion ( $U_0$ ) được tính theo công thức :

$$U_0 = -\frac{e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) ; \text{ Do đó ta có } E_{AB} = \frac{e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \cdot E_B - I_A$$

Ví dụ: Tính năng lượng liên kết của phân tử KCl, biết  $r_0 = 2,67 \text{ \AA}$ ,

$I_K = 4,34 \text{ eV}$ ;  $E_{Cl} = -3,81 \text{ eV}$ ;  $n = 9$ .

$$E_i = \frac{(4,8 \cdot 10^{-10})^2}{(2,67 \cdot 10^{-8})} \cdot \frac{1}{1,6 \cdot 10^{-12}} \left(1 - \frac{1}{9}\right) = 4,78 \text{ eV} ,$$

trong đó  $\frac{1}{1,6 \cdot 10^{-12}}$  là thừa số chuyển từ đơn vị erg sang đơn vị eV.

Từ đó ta có:  $E_{KCl} = 4,78 + 3,81 - 4,34 = 4,25 \text{ eV} = 410 \text{ kJ / mol}$ .

Hệ thức trên được xây dựng trên cơ sở thừa nhận phân tử AB là phân tử ion lí tưởng. Tuy nhiên, thực tế không có phân tử ion lí tưởng nên hệ thức này chỉ cho kết quả gần đúng.

### 3.5. TƯƠNG TÁC GIỮA CÁC PHÂN TỬ

#### 3.5.1. Tương tác Van Der Waals (Vanderwalls)

- **Định nghĩa**

Các lực Van der Waals là các loại lực tương tác giữa các phân tử (hoặc nguyên tử đối với khí hiếm) mà sự phát sinh ra chúng không kèm theo sự truyền electron giữa các nguyên tử. Bản chất của liên kết Van der Waals là tương tác tĩnh điện giữa các lưỡng cực phân tử.

- **Nguồn gốc**

***Tương tác định hướng hay tương tác lưỡng cực – lưỡng cực***

Tương tác này xuất hiện giữa các phân tử có cực. Do chuyển động nhiệt hỗn loạn của các phân tử, khi chúng tiến lại gần nhau các đầu tích điện cùng dấu của lưỡng cực đẩy nhau, còn các đầu tích điện trái dấu hút nhau. Phân tử càng có cực thì tương tác định hướng càng mạnh.

***Tương tác cảm ứng***

Tương tác này thực hiện nhờ các lưỡng cực cảm ứng của chúng, khi một phân tử có cực tới gần một phân tử không cực thì nó sẽ làm biến dạng phân tử không có cực này và một lưỡng cực cảm ứng xuất hiện ở đó. Hai lưỡng cực vĩnh cửu và lưỡng cực cảm ứng sẽ tương tác với nhau và thế năng của chúng giảm xuống.

***Tương tác khuếch tán***

Hai loại tương tác trên hoàn toàn không có giữa các nguyên tử khí trơ và các phân tử không cực. Tuy nhiên khi giảm hoặc tăng áp suất đến một giá trị thích hợp các chất này vẫn chuyển sang trạng thái ngưng tụ, lỏng, rắn nghĩa là vẫn có sự tương tác giữa các phân tử.

Vì các nguyên tử và phân tử nói trên xét toàn bộ là trung hoà về điện nhưng do chuyển động của electron mà trong các phân tử có sự phân bố điện tích mất tính đối xứng tạm thời, do đó xuất hiện những lưỡng cực tạm thời. Chúng có thể cảm ứng những phân tử hay nguyên tử lân cận và sau đó các lưỡng cực này tương tác với nhau. Tương tác này gọi là tương tác khuếch tán. Đây là tương tác Van der Waals phổ biến nhất.

- Lực Van der Waals càng mạnh khi độ phân cực của phân tử càng lớn, khoảng cách giữa các phân tử càng nhỏ và khối lượng phân tử càng lớn.

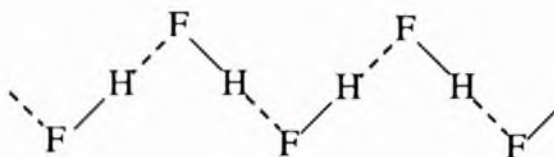


### 3.5.2. Liên kết hidro

- **Định nghĩa**

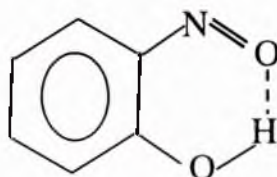
Liên kết hidro là liên kết giữa nguyên tử hidro với một nguyên tử khác có độ âm điện lớn và kích thước nhỏ (B) khi nguyên tử hidro đã có mối liên kết thứ nhất với nguyên tử của nguyên tố khác (A) theo sơ đồ sau:  $A - H \dots B$ . Trong đó A, B là những nguyên tố có độ âm điện lớn (như: F, O, N), liên kết  $A - H$  là liên kết cộng hóa trị thông thường.

– Nếu A, B, thuộc các phân tử khác nhau thì gọi là liên kết hidro liên phân tử. Ví dụ, liên kết hidro liên phân tử xảy ra giữa các phân tử HF theo sơ đồ sau:



– Nếu A, B thuộc cùng một phân tử gọi là liên kết hidro nội phân tử.

Ví dụ, liên kết hidro nội phân tử xảy ra trong phân tử o-nitrophenol như sau:



- **Bản chất của liên kết hidro**

Bản chất của liên kết hidro được mô tả dựa trên hai cơ sở:

1. Tương tác tĩnh điện lưỡng cực – lưỡng cực. Ở đây các cặp electron tự do có ảnh hưởng quan trọng đến độ bền và sự định hướng của liên kết hidro.

2. Tương tác cho – nhận. Vì nguyên tử hidro bị phân cực dương mạnh nên orbital 1s của nó bị trống một phần, do đó có thể nhận một phần bổ sung nào đó từ cặp electron tự do. Liên kết hidro hình thành mang tính chất cho – nhận.

- **Liên kết hidro và tính chất phân tử**

Sự hình thành liên kết hidro giữa các phân tử giải thích tại sao ở thể hơi hoặc trong dung dịch một số hợp chất luôn luôn ở trạng thái đa phân tử.

Ví dụ, ở thể lỏng axit axetic luôn ở trạng thái dimer:



Nếu có các phân tử hữu cơ phức tạp phối trí thì thêm các đầu ngữ: bis (số phối trí 2), tris (số phối trí 3), tetrakis (số phối trí 4), chữ mono thường được bỏ.

### **Tên phối tử**

Phối tử gồm có phối tử anion và phối tử trung hòa. Tên gọi của tất cả các phối tử là anion đều tận cùng bằng chữ "o" (cloro, bromo, sunfato, oxalato...), trừ phối tử là các gốc (metyl-, phenyl-,...). Tên gọi các phối tử trung hòa không có đuôi gì đặc trưng. Phối tử amoniac gọi là ammin, phối tử nước gọi là aquo.

Nếu phức chất có nhiều loại phối tử thì gọi tên các phối tử theo thứ tự: phối tử là anion, phối tử trung hòa, phối tử cation. Công thức của ion phức được viết theo trình tự ngược lại. Ion phức được đặt trong hai dấu móc vuông.

### **Tên ion kim loại**

Đối với các phức chất trung hòa và cation, người ta dùng tên thông thường của kim loại. Nếu là phức chất anion thì tên ion kim loại có đuôi "at". Số oxi hoá của ion trung tâm được kí hiệu bằng chữ số La Mã để trong dấu ngoặc đơn sau tên ion trung tâm.

*Ví dụ:*

$K_3Fe(CN)_6$  - kali hexaxianoferrat (III)

$[Ag(NH_3)_2]Cl$  - điammin bạc(I) clorua

$[Co(NH_3)_3Cl_3]$  - triclortriammin coban(III)

$[CoEn_2Cl_2]NO_3$  - điclorobisetylendiamin coban(III) nitrat

### **• Hằng số cân bằng tạo phức**

Gọi M là ion trung tâm; L là phối tử.

Giả sử giữa M và L tạo phức chất  $ML_n$ . Cân bằng tạo phức được biểu diễn

như sau:  $M + nL \rightleftharpoons ML_n$  với  $K_{cb} = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$

Khi phức chất càng bền thì cân bằng càng chuyển dịch về bên phải do đó  $K_{cb}$  càng lớn,  $K_{cb}$  còn được gọi là hằng số bền của phức chất và kí hiệu  $K_b$ .

Đại lượng nghịch đảo của  $K_b$  tức hằng số của quá trình:



đặc trưng cho quá trình phân li của phức chất nên gọi là hằng số không bền của phức chất ( $K_{kb}$ ).

### 3.6.2. Các thuyết về liên kết trong phức chất

#### 3.6.2.1. Thuyết liên kết hoá trị (VB)

Trên cơ sở thuyết liên kết hoá trị, Paolinh giải thích liên kết giữa ion trung tâm và phối tử là liên kết cho – nhận. Nghĩa là các phối tử với các AO không liên kết chứa các cặp electron tự do xen phủ với các AO lai hoá trống của ion kim loại tạo ra liên kết cho – nhận.

Tùy theo cách lai hoá của các AO của ion trung tâm mà tạo ra các phức chất với các kiểu cấu trúc khác nhau. Mỗi quan hệ này được trình bày ở bảng 3.3.

Bảng 3.3. Các kiểu lai hoá phổ biến và cấu trúc không gian của các phức chất

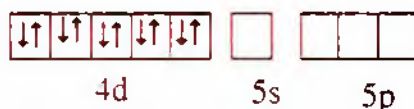
Số phối trí	Các obitan lai hóa	Cấu trúc của các phức chất	Ví dụ
2	sp	đường thẳng	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ , $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$
3	$\text{sp}^2$	tam giác	$\text{NO}_3^-$
4	$\text{sp}^3$	tứ diện	$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
	$\text{dsp}^2$	vuông phẳng	$[\text{PtCl}_4]^{2-}$ , $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
5	$\text{dsp}^3$	lường chóp tam giác	$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$
6	$\text{d}^2\text{sp}^3$ hoặc $\text{sp}^3\text{d}^2$	bát diện	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $\text{K}_4\text{FeF}_6$

Ta xét các trường hợp sau:

- Phức chất có số phối trí 2**

Ví dụ, phân tử phức chất  $[\text{AgCl}_2]^-$

Cấu hình electron hóa trị của  $\text{Ag}^+$ :  $4\text{d}^{10} 5\text{s}^0 5\text{p}^0$



Ở  $\text{Ag}^+$  có sự tổ hợp một AO 5s và một AO 5p tạo ra hai AO lai hoá sp nằm trên một đường thẳng. Hai AO này xen phủ với hai AO chứa cặp electron không phân chia của hai phối tử  $\text{Cl}^-$  tạo ra hai liên kết phối trí. Phức chất có cấu trúc thẳng (hình 3.63).





Hình 3.63. Phân tử  $[\text{AgCl}_2]^-$

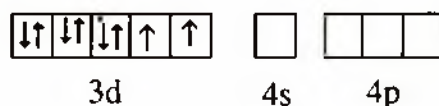
- Phức chất có số phối trí 4**

Với sự phối trí của bốn phối tử xung quanh ion trung tâm, có hai kiểu cấu trúc phức chất được hình thành: cấu trúc tứ diện và cấu trúc vuông phẳng.

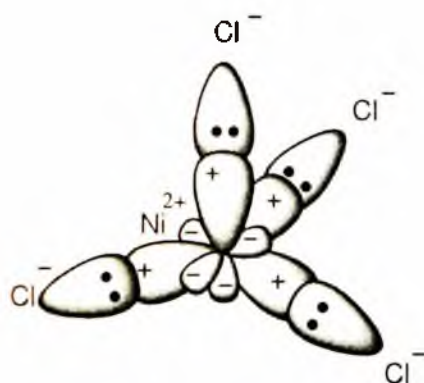
**Phức chất có cấu trúc tứ diện**

Ví dụ, phân tử phức chất  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$

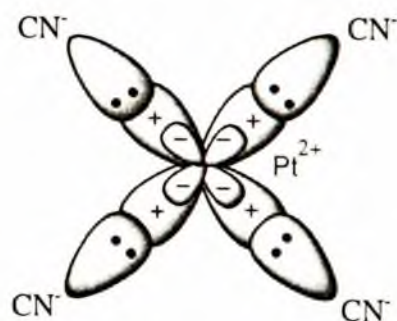
Cấu hình electron hóa trị của  $\text{Ni}^{2+}$ :  $3d^8 4s^0 4p^0$



Ở  $\text{Ni}^{2+}$  có sự tổ hợp một AO 4s và 3AO 4p tạo ra 4 AO lai hoá  $sp^3$  hướng về 4 đỉnh của hình tứ diện đều. Bốn AO này xen phủ với bốn AO chứa cặp electron không phân chia của 4 phối tử  $\text{Cl}^-$  tạo 4 liên kết phối trí. Phức chất có cấu trúc tứ diện (hình 3.64) và có tính thuận từ.



Hình 3.64. Phân tử  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$



Hình 3.65. Phân tử  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$

### Phức chất có cấu trúc vuông phẳng

Ví dụ, phân tử phức chất  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$

Cấu hình electron hóa trị của  $\text{Pt}^{2+}$ :  $5d^8 6s^0$



Khi tạo thành phân tử phức chất, hai electron độc thân trên obitan 5d của  $\text{Pt}^{2+}$  được ghép đôi lại. Ở  $\text{Pt}^{2+}$  có sự tổ hợp một AO 5d, một AO 6s và hai AO 6p tạo ra 4AO lai hoá  $dsp^2$  nằm trên bốn đỉnh của một hình vuông. Bốn AO lai hoá  $dsp^2$  xen phủ với bốn AO chứa cặp electron không phân chia của bốn phối tử  $\text{CN}^-$  tạo ra bốn liên kết phối trí. Phức chất có cấu trúc vuông phẳng (hình 3.65) và có tính nghịch từ.

- **Phức chất có số phối trí 6**

Với sự phối trí của sáu phối tử xung quanh ion trung tâm tạo nên phức chất có cấu trúc bát diện.

### Phức chất có kiểu lai hoá trong

Ví dụ, phân tử phức chất  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

Cấu hình electron hóa trị của  $\text{Co}^{3+}$ :  $3d^6 4s^0 4p^0$

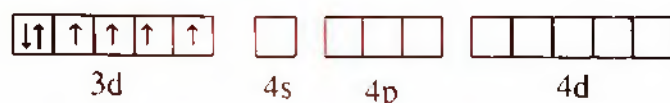


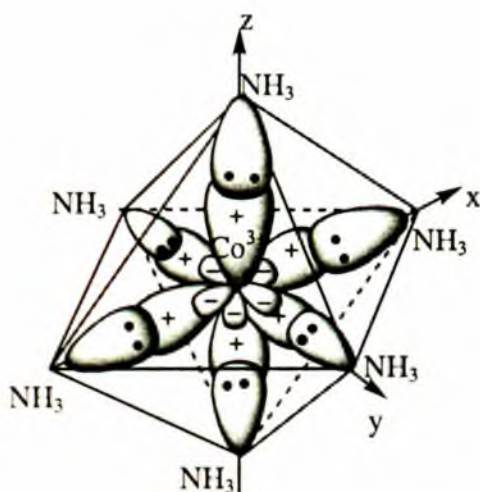
Vì phối tử  $\text{NH}_3$  được coi là phối tử trường mạnh. Nên khi tạo thành phân tử phức 6 electron trên obitan 3d của  $\text{Co}^{3+}$  được ghép đôi lại. Ở  $\text{Co}^{3+}$  có sự tổ hợp 2AO 3d, 1AO 4s và 3AO 4p tạo ra 6 AO lai hoá  $d^2sp^3$  hướng về 6 đỉnh của hình bát diện. Sáu AO này xen phủ với sáu AO chứa cặp electron không phân chia của 6 phối tử  $\text{NH}_3$  tạo 6 liên kết phối trí. Phức có cấu trúc bát diện (hình 3.66) và có tính nghịch từ.

### Phức chất có kiểu lai hoá ngoài

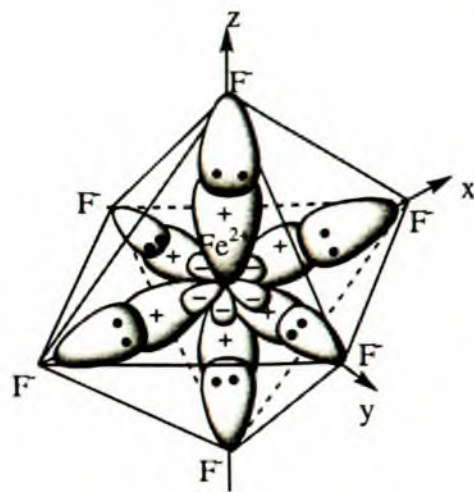
Ví dụ, phân tử phức chất  $[\text{FeF}_6]^{4-}$ .

Cấu hình electron hóa trị của  $\text{Fe}^{2+}$ :  $3d^6 4s^0 4p^0$





Hình 3.66. Phân tử  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$



Hình 3.67. Phân tử  $[\text{FeF}_6]^{4-}$

Ở  $\text{Fe}^{2+}$  có sự tổ hợp 1AO 4s, 3AO 4p và 2AO 4d tạo ra 6 AO lai hoá  $\text{sp}^3\text{d}^2$  hướng về 6 đỉnh của hình bát diện. Sáu AO này xen phủ với sáu AO chứa cặp electron không phân chia của 6 phối tử  $\text{F}^-$  tạo 6 liên kết phối trí. Phức có cấu trúc bát diện (hình 3.67) và có tính thuận từ.

- **Đánh giá thuyết liên kết hoá trị khi áp dụng vào lĩnh vực phức chất**

*Ưu điểm*

- Thuyết này cho phép giải thích được cấu trúc của phức chất.
- Giải thích được từ tính của phức chất một cách đơn giản.

*Nhược điểm*

- Coi liên kết trong phức chất thuần túy là liên kết cho – nhận.
- Không giải thích được màu sắc và tiên đoán các tính chất từ chi tiết của phức chất (sự bất đẳng hướng của độ cảm từ, cộng hưởng thuận từ...).
- Không giải thích được sự tách năng lượng của các phân mức d, do đó không giải thích được quang phổ hấp thụ của các phức chất.

### 3.6.2.2. Thuyết trường tinh thể

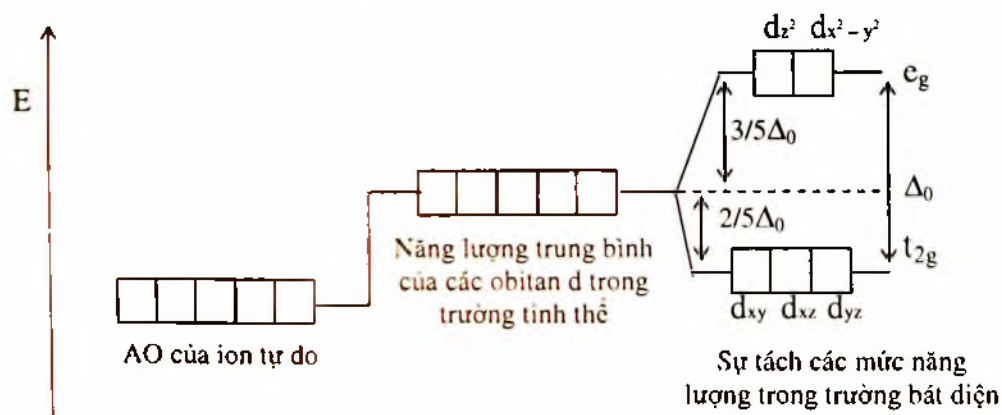
Khác với thuyết liên kết hoá trị, thuyết trường tinh thể không dựa vào khả năng lai hoá và sự tạo thành liên kết cho – nhận trong phân tử phức, mà coi sự tạo phức là tương tác tĩnh điện giữa hạt tạo phức và phối tử. Thuyết này xét vị trí của các obitan d trong không gian của nguyên tử trung tâm và xét lực đẩy của phối tử lên những electron trên những obitan đó. Thuyết này không chú ý đến cấu tạo và kích thước của

phối tử mà coi phối tử là các điện tích điểm hay lưỡng cực, chúng được sắp xếp trong không gian như thế nào đó để năng lượng đầy trên các điện tích điểm đó là cực tiểu. Nếu thuyết liên kết hoá trị coi sự tạo phức là do các obitan lai hoá của ion trung tâm xen phủ với các obitan của phối tử thì thuyết trường tinh thể cho rằng, trong phức chất những obitan của nguyên tử trung tâm bị những điện tích điểm của phối tử đẩy sẽ sắp xếp như thế nào đó để tương tác giữa chúng là cực tiểu. Vậy cơ sở của thuyết này là tương tác tĩnh điện giữa các electron của phối tử và của nguyên tử trung tâm.

Trong nguyên tử tự do cũng như ion tự do, năm obitan d có năng lượng như nhau. Nếu phối tử tạo quanh ion kim loại một trường đối xứng cầu thì sự suy biến về năng lượng là không đổi, nghĩa là năm obitan d vẫn có năng lượng như nhau, mặc dù chúng cùng bị tăng năng lượng do cùng bị phối tử đẩy. Nhưng trong trường không đối xứng cầu như trường bát diện hay tứ diện của phức chất, thì những obitan d ở gần phối tử sẽ bị đẩy mạnh, nên năng lượng tăng lên nhiều. Còn những obitan d ở xa phối tử bị đẩy yếu nên năng lượng tăng lên ít. Như vậy, khi tạo phức năng lượng của các obitan d đều tăng nhưng tăng không đều.

#### • Trong phức chất bát diện

Trong phức chất bát diện, năm obitan d ở nguyên tử trung tâm thì obitan  $d_{z^2}$  và  $d_{x^2-y^2}$  ở gần phối tử hơn vì cùng nằm trên trục tương ứng nên bị đẩy mạnh và có năng lượng cao. Còn 3 obitan  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$ , nằm trên đường phân giác của các trục Ox, Oy, Oz tương ứng nên ở xa phối tử hơn, vì vậy bị đẩy yếu và có năng lượng thấp hơn. Như vậy trong trường phối tử bát diện, 5 obitan d bị tách thành hai mức năng lượng là  $t_{2g}$  và  $e_g$ . Mức  $t_{2g}$  bị suy biến ba lần và mức  $e_g$  bị suy biến hai lần. Hình ảnh tách năng lượng được biểu diễn như ở hình 3.68.



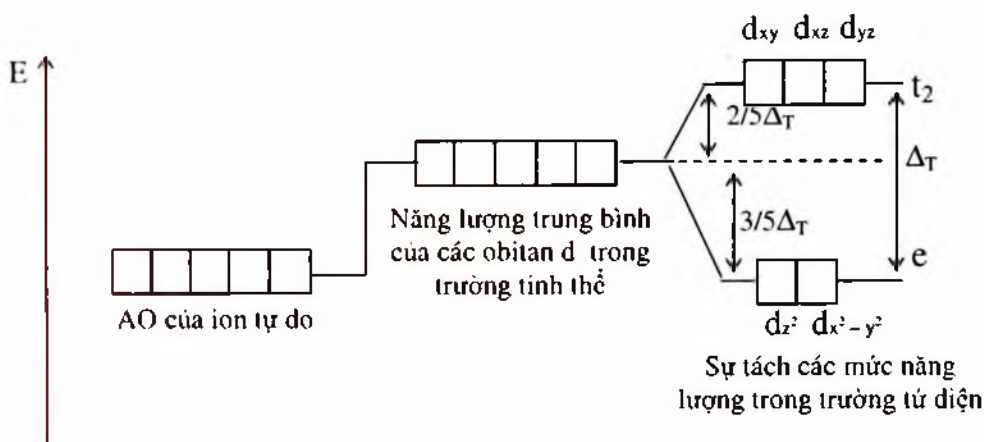
Hình 3.68. Sự tách các mức năng lượng của obitan d trong trường phối tử bát diện



- **Trong phức chất tứ diện**

Trong phức tứ diện, hiện tượng tách năng lượng của các obitan d xảy ra ngược lại với phức chất bát diện. Nghĩa là, trong trường phối tử tứ diện, các obitan  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  hướng thẳng vào các phối tử nên các electron ở trên các obitan này sẽ bị các phối tử đẩy với lực lớn hơn là khi electron ở trên các obitan  $d_{x^2-y^2}$  và  $d_{z^2}$ . Do đó, 5 obitan d bị tách thành hai mức năng lượng là mức e có năng lượng thấp (gồm 2 obitan  $d_{x^2-y^2}$  và  $d_{z^2}$ ) và mức  $t_2$  có năng lượng cao (gồm 3 obitan  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ). Mức e bị suy biến hai lần và mức  $t_2$  bị suy biến ba lần.

Hình ảnh tách năng lượng của các obitan d được biểu diễn như ở hình 3.69



Hình 3.69. Sự tách các mức năng lượng của obitan d trong trường phối tử tứ diện

- **Thông số tách năng lượng**

Hiệu mức năng lượng của obitan d có năng lượng cao và obitan d có năng lượng thấp gọi là thông số tách năng lượng. Kí hiệu là  $\Delta_0$  (trong trường bát diện) và  $\Delta_T$  (trong trường tứ diện).

Thông số tách năng lượng phụ thuộc cấu trúc của phức chất, bản chất của ion trung tâm và bản chất của phối tử.

Nếu các phức có cùng phối tử và ion trung tâm thì phức tứ diện có  $\Delta_T = 4/9\Delta_0$  của phức bát diện

Điện tích của ion trung tâm ảnh hưởng đến thông số tách năng lượng. Ion trung tâm có điện tích lớn thì thông số tách có giá trị lớn. Vì ion trung tâm có



điện tích lớn sẽ hút mạnh phối tử về phía nó và electron của phối tử sẽ đẩy mạnh các electron d gây nên sự tách với mức độ lớn.

Kích thước của ion trung tâm ảnh hưởng đến thông số tách. Ví dụ: ion phức của  $\text{Cr}^{3+}$  có thông số tách bé hơn ion phức tương tự của  $\text{Rh}^{3+}$  và  $\text{Ir}^{3+}$ .

Phối tử có ảnh hưởng đến thông số tách: dựa vào kết quả thực nghiệm người ta xác định được thông số tách trong các phức chất bát diện và đã sắp xếp các phối tử theo thứ tự lực trường tinh thể như sau:



Thứ tự trên gọi là dãy phổ hoá học.

- **Giải thích từ tính của phức chất theo thuyết trường tinh thể**

Đối với phức chất bát diện, khi sắp xếp các electron vào các obitan ta thấy, đối với cấu hình electron  $d^1$  đến  $d^3$  chỉ có một cách sắp xếp thỏa mãn quy tắc Hund với cấu hình electron tương ứng là  $t_{2g}^1; t_{2g}^2; t_{2g}^3$  với số electron độc thân tương ứng là 1; 2; 3. Hoàn toàn tương tự với cấu hình  $d^8$  và  $d^9$  luôn luôn có cấu hình duy nhất là  $t_{2g}^6 e_g^2 (d^8)$  và  $t_{2g}^6 e_g^3 (d^9)$ . Tuy nhiên, với các cấu hình từ  $d^4$  đến  $d^7$  có thể có hai cách sắp xếp electron khác nhau. Khi đó, trạng thái electron của hệ phụ thuộc vào mối quan hệ giữa năng lượng ghép đôi  $P$  và thông số tách năng lượng  $\Delta$ . Năng lượng ghép đôi  $P$  là năng lượng tiêu tốn để chuyển hai electron từ trạng thái ở đó chúng chiếm hai obitan có năng lượng đồng nhất với hai spin song song sang trạng thái có các spin đối song trên cùng một obitan. Sự ghép đôi các electron là quá trình không thuận lợi về mặt năng lượng, vì khi đó lực đẩy tĩnh điện sẽ tăng lên do các electron buộc phải nằm trong cùng một vùng không gian ( $P$  còn gọi là lực đẩy lẫn nhau giữa các electron). Nếu  $P < \Delta$ , lực đẩy giữa các electron không đủ mạnh để đưa electron lên chiếm các obitan  $e_g$ , nó nằm lại nhóm obitan  $t_{2g}$ . Nếu  $P > \Delta$ , lực đẩy giữa các electron sẽ đẩy electron lên chiếm các obitan  $e_g$ . Trường hợp  $P < \Delta$  gọi là trường hợp trường mạnh,  $P > \Delta$  gọi là trường hợp trường yếu. Nói chung, trong trường hợp trường yếu, sự sắp xếp các electron tuân theo quy tắc Hund, số electron độc thân là cực đại, momen từ có giá trị lớn nhất, do đó phức chất trường yếu gọi là phức chất spin cao và ngược lại trong trường hợp trường mạnh gọi là phức chất spin thấp.

Ví dụ, hai ion phức  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  và  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  có:

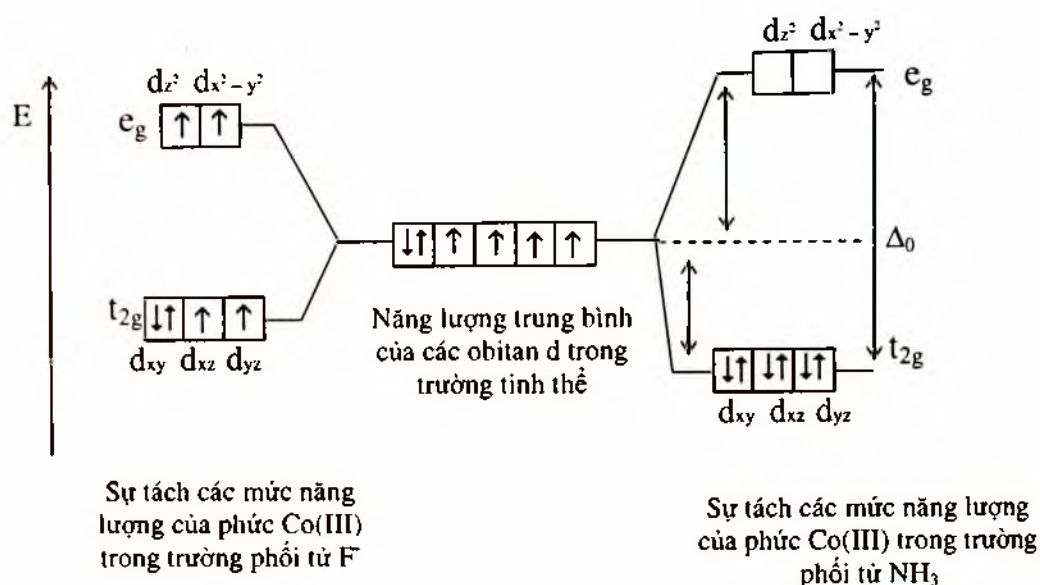
$$P = 251 \text{ kJ/mol}$$

$\Delta_0$  của phức chất  $[\text{CoF}_6]^{3-} = 156 \text{ kJ/mol}$ .

$\Delta_0$  của phức chất  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} = 256 \text{ kJ/mol}$ .

Đối với phức chất  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  vì  $P > \Delta$  nên đây là phức chất có spin cao.

Đối với phức chất  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  vì  $P < \Delta$  nên đây là phức chất có spin thấp. Sự tách các mức năng lượng bởi các trường phối tử của 2 phức chất được biểu diễn trên hình 3.70.



Hình 3.70. Sự tách các mức năng lượng của phức  $\text{Co(III)}$  trong các trường phối tử khác nhau

### • Giải thích màu sắc của phức chất theo thuyết trường tinh thể

Một đặc trưng của kim loại chuyển tiếp họ d là hợp chất của chúng có màu. Về phương diện vật lý một hợp chất có màu khi nó hấp thụ chọn lọc ánh sáng vùng trông thấy, do đó nó có phổ hấp thụ đặc trưng. Năng lượng của các tia sáng bị hấp thụ được dùng để electron thực hiện sự chuyển mức giữa các obitan d nên gọi là *phổ hấp thụ electron*.

Điểm nổi bật của thuyết trường tinh thể là giải thích nguyên nhân sinh ra màu của các phức chất kim loại chuyển tiếp. Vì khi được chiếu sáng, các phân tử phức được cung cấp năng lượng, nó sẽ hấp thụ năng lượng cần thiết cho sự chuyển dời electron từ các obitan d có mức năng lượng thấp lên các obitan d có

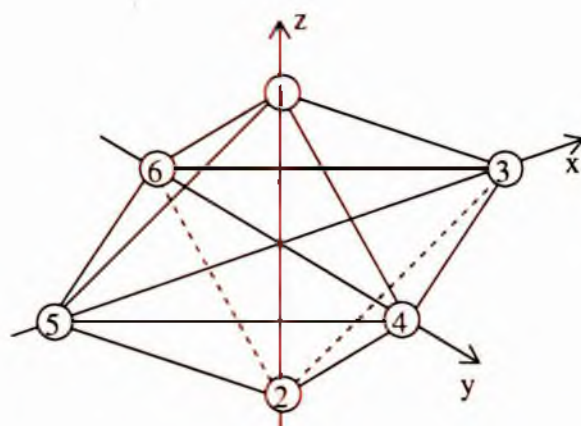
mức năng lượng cao hơn. Màu sắc mà ta nhìn thấy là màu phụ với màu mà phức hấp thụ.

Ví dụ, phức chất  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  có màu tím vì khi được chiếu ánh sáng trắng, phức chất hấp thụ ánh sáng màu lục ( $\lambda = 4926 \text{ \AA}$ ). Bước sóng này ứng với năng lượng cần cung cấp để phức hấp thụ cho sự chuyển một electron 3d của  $\text{Ti}^{3+}$  từ mức năng lượng thấp ( $t_{2g}$ ) lên mức năng lượng cao ( $e_g$ ).

### 3.6.2.3. Thuyết MO

Ở đây, chúng ta chỉ khảo sát phức chất bát diện không có liên kết  $\pi$ . Khi đó việc khảo sát phân tử phức chất giống như việc khảo sát phân tử nhiều nguyên tử (đã trình bày ở mục 3.3.4).

Hệ tọa độ của phức chất  $\text{ML}_6$  được quy định như ở hình 3.71.



Hình 3.71. Hệ tọa độ của phức chất  $\text{ML}_6$

Mỗi phối tử (L) đều có các obitan chứa cặp electron tự do có thể tham gia tổ hợp với các obitan của ion trung tâm tạo ra các obitan phân tử của phức chất. Vì các obitan của phối tử có khả năng hình thành liên kết  $\sigma$  nên kí hiệu chúng là  $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_6$ , ion trung tâm có các obitan hóa trị là  $ns, np, (n-1)d_{xy}, (n-1)d_{xz}, (n-1)d_{yz}, (n-1)d_{x^2-y^2}$  và  $(n-1)d_{z^2}$ .

Các MO được thành lập từ các tổ hợp tuyến tính của các obitan  $\sigma$  của phối tử có cùng tính đối xứng với các obitan của ion trung tâm. Quá trình tổ hợp sẽ tạo ra các MO liên kết và các MO phản liên kết.

Orbitan  $ns$  của kim loại M có thể xen phủ với cả 6 obitan  $\sigma$ .

Tổ hợp  $ns \pm (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$  cho MO liên kết  $\sigma_s$  và MO phản liên kết  $\sigma_s^*$ :

$$\sigma_s = c_1 ns + c_2 (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$$

$$\sigma_s^* = c_1 ns - c_2 (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6).$$

Mỗi obitan np của M có thể xen phủ với hai obitan  $\sigma$ .

Ba tổ hợp  $np_x \pm (\sigma_3 - \sigma_5)$ ;  $np_y \pm (\sigma_4 - \sigma_6)$ ;  $np_z \pm (\sigma_1 - \sigma_2)$  cho sáu MO gồm ba MO liên kết có năng lượng bằng nhau  $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$  và ba MO phản liên kết  $\sigma_x^*, \sigma_y^*, \sigma_z^*$  cũng có năng lượng bằng nhau:

$$\sigma_x = c_3 np_x + c_4 (\sigma_3 - \sigma_5)$$

$$\sigma_x^* = c_3 np_x - c_4 (\sigma_3 - \sigma_5)$$

$$\sigma_y = c_5 np_y + c_6 (\sigma_4 - \sigma_6)$$

$$\sigma_y^* = c_5 np_y - c_6 (\sigma_4 - \sigma_6)$$

$$\sigma_z = c_7 np_z + c_8 (\sigma_1 - \sigma_2)$$

$$\sigma_z^* = c_7 np_z - c_8 (\sigma_1 - \sigma_2).$$

Orbitan  $(n-1)d_{z^2}$  cũng xen phủ được với cả sáu obitan  $\sigma$ .

Tổ hợp  $(n-1)d_{z^2} \pm (\sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4 - \sigma_5 - \sigma_6)$  cho MO liên kết  $\sigma_z$  và MO phản liên kết  $\sigma_z^*$ :

$$\sigma_{z^2} = c_9 (n-1)d_{z^2} + c_{10} (2\sigma_1 + 2\sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4 - \sigma_5 - \sigma_6)$$

$$\sigma_{z^2}^* = c_9 (n-1)d_{z^2} - c_{10} (2\sigma_1 + 2\sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4 - \sigma_5 - \sigma_6).$$

Orbitan  $(n-1)d_{x^2-y^2}$  chỉ xen phủ được với bốn obitan  $\sigma$ .

Tổ hợp  $(n-1)d_{x^2-y^2} \pm (\sigma_3 - \sigma_4 + \sigma_5 - \sigma_6)$  cho MO liên kết  $\sigma_{x^2-y^2}$  và MO phản liên kết  $\sigma_{x^2-y^2}^*$ :

$$\sigma_{x^2-y^2} = c_{12} (n-1)d_{x^2-y^2} + c_{13} (\sigma_3 - \sigma_4 + \sigma_5 - \sigma_6)$$

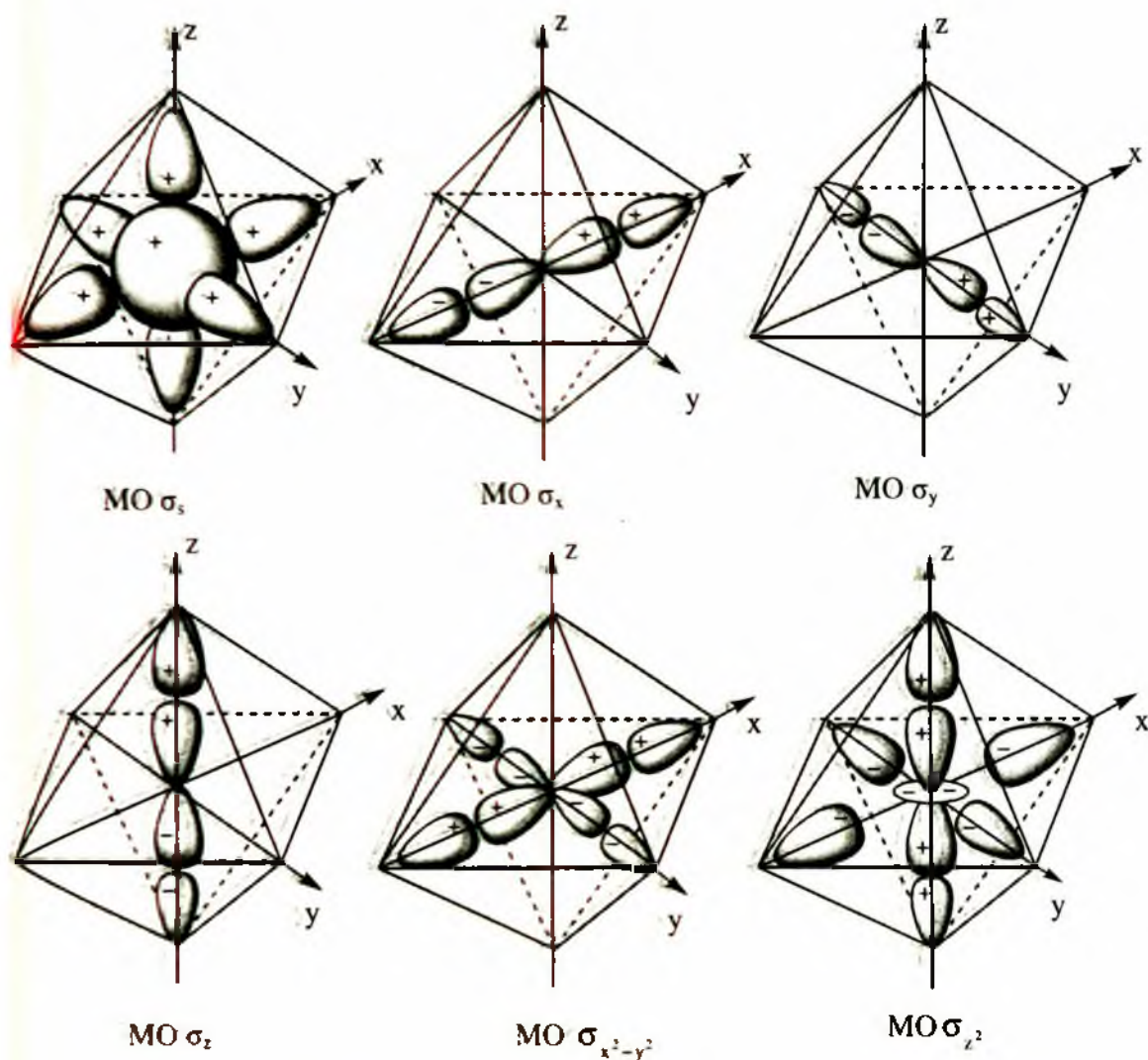
$$\sigma_{x^2-y^2}^* = c_{12} (n-1)d_{x^2-y^2} - c_{13} (\sigma_3 - \sigma_4 + \sigma_5 - \sigma_6).$$

Các obitan  $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$  không xen phủ được với các obitan  $\sigma$ , vì không có obitan thích hợp trong việc hình thành MO. Trong phức chất, chúng là các AO một



tâm, không liên kết và định vị ở ion trung tâm. Gọi là các các obitan không liên kết  $\pi_{xy}$ ,  $\pi_{xz}$ ,  $\pi_{yz}$ . Sơ đồ hình thành các MO được trình bày ở hình 3.72.

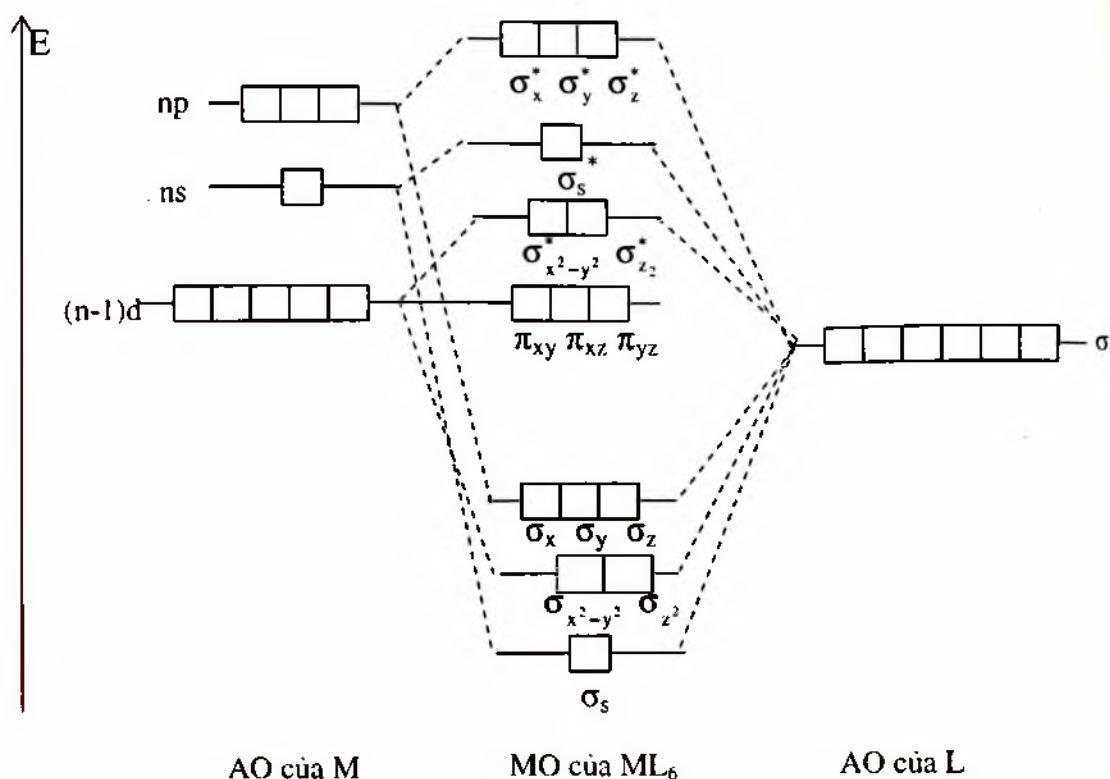
Giản đồ năng lượng các MO của phức chất bát diện không có liên kết  $\pi$  được trình bày ở hình 3.73.



Hình 3.72. Sự hình thành các MO liên kết  $\sigma$

Trong giản đồ, hiệu năng lượng giữa mức  $\pi_d$  ( $\pi_{xy}$ ,  $\pi_{xz}$ ,  $\pi_{yz}$ ) và mức  $\sigma_d^*$  ( $\sigma_{x^2-y^2}^*$ ,  $\sigma_{z^2}^*$ ) gọi là thông số tách năng lượng  $\Delta$ .





Hình 3.73. Giản đồ năng lượng các MO của phức chất  $ML_6$

Thông số tách năng lượng ở các phức chất khác nhau là khác nhau, vì mức độ xen phủ giữa các obitan càng lớn thì các MO liên kết càng bền, có năng lượng càng thấp, còn các MO phản liên kết càng kém bền, có năng lượng càng cao, do đó giá trị thông số tách càng lớn.

Thuyết MO giải thích thỏa đáng màu sắc của phức chất. Ví dụ, phức chất  $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$  có 13 electron hóa trị (gồm 1 electron của  $Ti^{3+}$  và 12 electron của sáu phối tử nước) phân bố trên các MO như sau:

$$\sigma_s^2 \sigma_{x^2-y^2}^2 \sigma_z^2 \sigma_x^2 \sigma_y^2 \sigma_z^2 \pi_{xy}^1$$

Từ cấu hình electron của phức chất  $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$  cho thấy rằng có một electron trên MO  $\pi_{xy}$  (MO  $\pi_d$ ), do đó khi được chiếu ánh sáng khả kiến, phức chất sẽ hấp thụ năng lượng (có bước sóng tương ứng  $\lambda = 495$  nm) cần thiết cho sự chuyển dời của electron từ MO  $\pi_d$  lên MO  $\sigma_d^*$ , vì vậy phức chất  $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$  có màu tím đỏ.

*Quan hệ giữa ba lý thuyết về giải thích liên kết trong phức chất: thuyết MO, thuyết liên kết hóa trị và thuyết trường tinh thể.*

Từ giản đồ năng lượng thấy rằng sáu MO liên kết của thuyết MO tương ứng với sáu orbital lai hóa  $d^2sp^3$  của thuyết liên kết hóa trị. Tuy nhiên, thuyết liên kết hóa trị không giải thích được tính chất màu sắc của phức chất.

Các mức năng lượng  $t_{2g}$  và  $e_g$  trong thuyết trường tinh thể tương ứng với các mức năng lượng  $\pi_d$  và  $\sigma_d^*$  trong thuyết MO.

## CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

1. Trình bày nội dung thuyết liên kết cộng hoá trị của Liuyt và liên kết ion của Cotxen.
2. Nêu đặc trưng của liên kết và tính chất phân tử.
3. Nêu nội dung thuyết VB và sự giải thích các vấn đề về liên kết.
4. Trình bày khái niệm về lai hoá, các dạng lai hoá  $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ ,  $sp^3d^2$ ,  $dsp^2$ , khái niệm về liên kết  $\sigma$ , liên kết  $\pi$ , liên kết  $\delta$ .
5. Sử dụng thuyết VB để giải thích liên kết trong các phân tử:  $Cl_2$ ,  $HCl$ ,  $BF_3$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_6H_6$ ,  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $ZnCl_2$ ,  $BeCl_2$ ,  $O_2$ .
6. Hai phân tử  $NH_3$  và  $NF_3$  đều có cấu trúc tháp tam giác.
  - a) Hãy cho biết trạng thái lai hoá của nitơ trong cả hai trường hợp và biểu diễn chúng bằng sơ đồ.
  - b) Giải thích tại sao mômen lưỡng cực của phân tử  $NH_3$  (1,46 D) lớn hơn nhiều so với giá trị tương ứng của  $NF_3$  (0,2 D).
7. Những luận điểm cơ bản của phương pháp MO.
8. Bằng phương pháp MO hãy vẽ giản đồ năng lượng, viết cấu hình electron, tính bậc liên kết của các phân tử  $H_2^+$ ,  $H_2$ ,  $He_2$ .
9. Bằng phương pháp MO, hãy vẽ giản đồ năng lượng, viết cấu hình electron, tính bậc liên kết và cho biết từ tính của các phân tử  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO$ ,  $NO$ ,  $CN$ ,  $CN^-$ .
10. Hãy giải thích sự hình thành liên kết trong các phức chất theo thuyết VB; Giải thích sự hình thành liên kết trong các ion phức  $[Ni(CN)_4]^{2-}$  và  $[NiCl_4]^{2-}$ . Cho biết từ tính của chúng. Biết rằng tương tác giữa  $Ni^{2+}$  và  $CN^-$  mạnh hơn giữa  $Ni^{2+}$  và  $Cl^-$ .

11. Căn cứ vào thuyết VB, hãy cho biết :

- a) Sự hình thành liên kết trong phức chất anion  $[\text{BeF}_4]^{2-}$  có cấu trúc tứ diện.
- b) Sự hình thành liên kết trong phức chất anion  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  có cấu trúc vuông phẳng.
- c) Sự hình thành liên kết trong phân tử hai phức anion  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  và  $[\text{FeF}_6]^{3-}$ , biết rằng tương tác giữa  $\text{Fe}^{3+}$  và  $\text{CN}^-$  mạnh hơn giữa  $\text{Fe}^{3+}$  và  $\text{F}^-$ .

12. Biết rằng năng lượng tách mức  $\Delta_0$  của các phức chất  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  và  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  lần lượt bằng  $39,42 \cdot 10^4 \text{ J/mol}$  và  $124,146 \text{ kJ/mol}$ . Năng lượng cần thiết để ghép electron là  $210,254 \text{ kJ/mol}$ . Sử dụng thuyết trường tinh thể, hãy vẽ giản đồ tách các mức năng lượng và cho biết sự phân bố electron trên các mức năng lượng của hai phức nói trên và cho biết từ tính của chúng.

## Chương 4

# LIÊN KẾT VÀ CẤU TRÚC TRONG CÁC HỆ NGƯNG TỰ

### 4.1. ĐẠI CƯƠNG VỀ TINH THỂ

#### 4.1.1. Đại cương về cấu trúc vĩ mô và vi mô của tinh thể

Đặc điểm của tinh thể là các đơn vị cấu trúc nên tinh thể được phân bố một cách tuần hoàn tạo thành một mạng lưới không gian đều đặn.

Dấu hiệu đặc trưng bên ngoài của các chất tinh thể là có dạng của một đa diện, giới hạn bởi những mặt phẳng. Ví dụ: tinh thể muối ăn có dạng hình lập phương, tinh thể phenol có dạng hình tám mặt. Mỗi đơn vị tinh thể đều được giới hạn bởi các mặt ranh giới phẳng, hai mặt liên tiếp gặp nhau ở các cạnh, 3 mặt hay nhiều hơn có chung 1 điểm là đỉnh. Đối với một chất xác định, hình dạng các mặt ranh giới có thể khác nhau tùy theo điều kiện hình thành tinh thể, nhưng góc giữa hai mặt liên tiếp thì không bao giờ thay đổi và là một hằng số.

Các chất tinh thể có nhiệt độ nóng chảy xác định. Nhiệt độ này được giữ nguyên trong suốt quá trình nóng chảy.

Các chất tinh thể luôn có tính dị hướng (có tính chất khác nhau theo các phương khác nhau), mặc dù có thể đẳng hướng đối với một vài tính chất nào đó. Ví dụ: tinh thể muối ăn đẳng hướng về tính chất quang học, nhưng lại dị hướng về tính chất cơ học, tính dẫn điện.

#### 4.1.2. Các hệ tinh thể, mạng lưới Bravais (Bravais), chỉ số Miller (Miller)

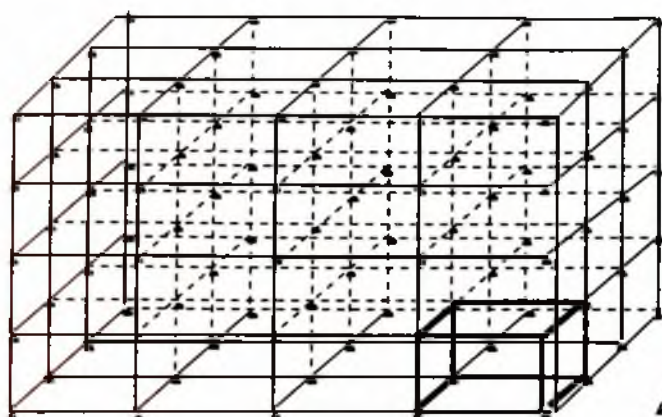
- *Mạng lưới tinh thể*

Nguồn gốc của tính dị hướng và hình dạng khác nhau của tinh thể là cách sắp xếp khác nhau của các hạt trong nguyên tử (ion hay phân tử) ở trong tinh thể. Trên hình vẽ, người ta thường dùng các điểm để biểu diễn các hạt đó, các điểm được gọi là mắt mạng lưới, giữa điểm này và điểm kia có những khoảng cách nối liền nhau bởi những đoạn thẳng. Những đoạn thẳng đó gọi là đường mạng lưới, tập hợp các mắt mạng lưới và đường mạng lưới gọi là mạng lưới tinh thể (hình 4.1).

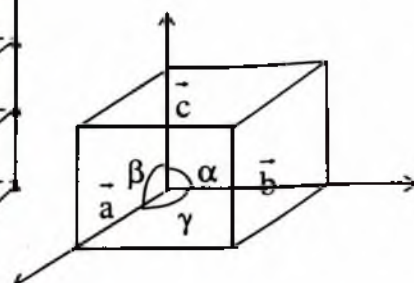
Mạng lưới tinh thể nhỏ nhất trong tinh thể gọi là tế bào cơ bản (ô mạng cơ sở). Tế bào cơ bản là một hình hộp tạo nên từ ba vectơ  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  có hướng khác nhau và xuất phát từ một gốc. Mỗi tế bào cơ bản được xác định bởi ba vectơ



$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  và các góc  $\alpha, \beta, \gamma$ . Chiều dài các vectơ tịnh tiến  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  và các góc  $\alpha, \beta, \gamma$  là các hằng số mạng (hình 4.2).



Hình 4.1. Mạng lưới tinh thể



Hình 4.2. Tế bào cơ bản

#### • Các hệ tinh thể và 14 mạng lưới Bravais

Việc nghiên cứu lý thuyết đối xứng đã đưa ra 7 hệ thống tinh thể theo bản chất của tế bào cơ bản (bảng 4.1). Mỗi hệ tinh thể được quy định bởi các giá trị của hằng số mạng.

Bảng 4.1. Bảy hệ tinh thể theo bản chất của tế bào cơ bản

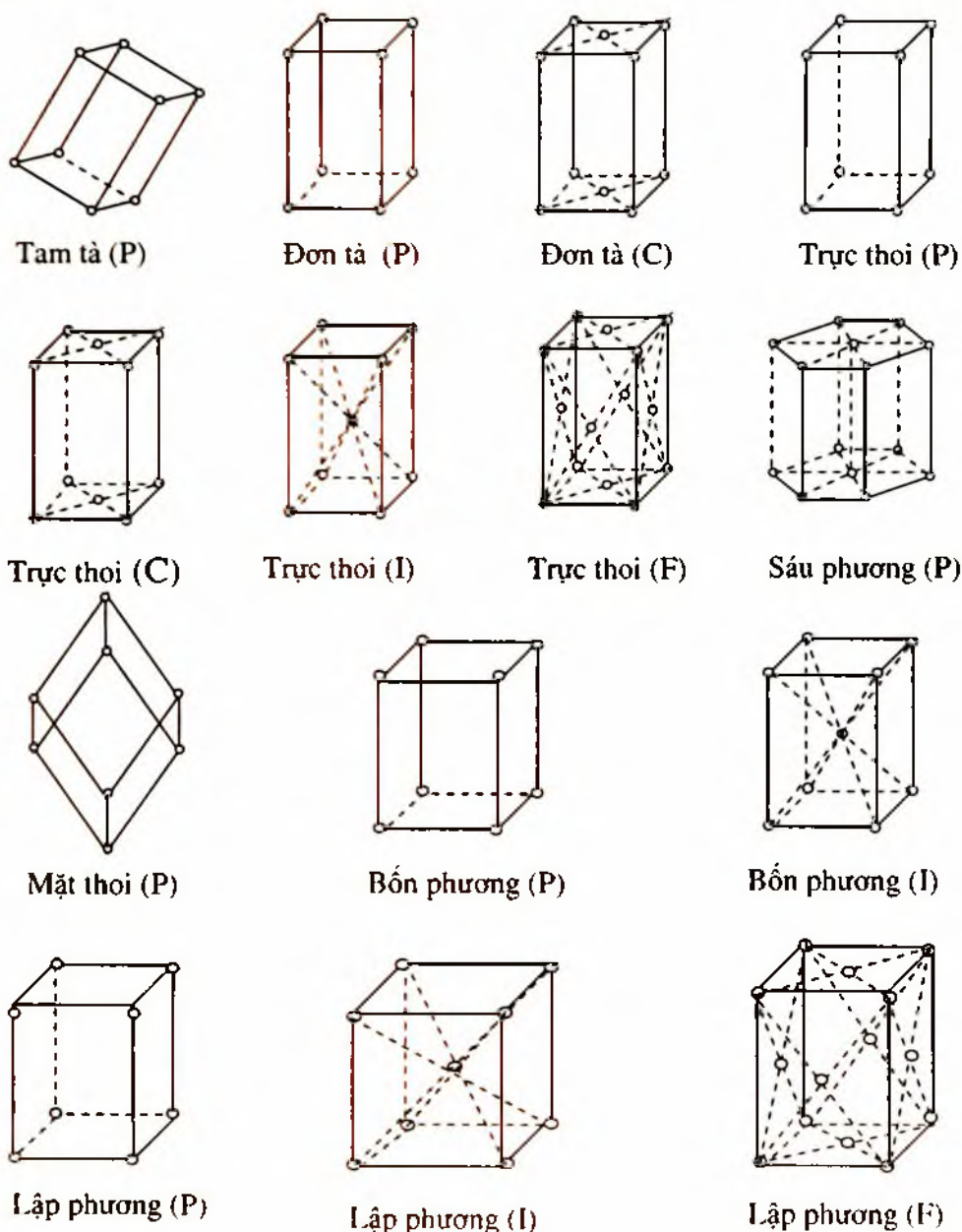
Hệ tinh thể	Bản chất của tế bào	Hằng số mạng
Lập phương	Hình lập phương	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Bốn phương	Hình lăng trụ thẳng đáy vuông.	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trục thoi	Hình lăng trụ thẳng đáy chữ nhật.	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Sáu phương	Hình lăng trụ thẳng đáy thoi.	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
Đơn tà (1 nghiêng hay 1 xiên)	Hình lăng trụ nghiêng đáy chữ nhật.	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma \neq 90^\circ$
Tam tà (3 xiên hay 3 nghiêng)	Hình hộp bất kì.	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Mặt thoi	Hình hộp mặt thoi (tất cả các mặt đều là mặt thoi)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$



Bảy hệ tinh thể trên là những tế bào cơ bản đơn giản, kí hiệu là P.

Tế bào cơ bản tâm đáy kí hiệu là C. Tế bào cơ bản tâm khối kí hiệu là I.  
Tế bào cơ bản tâm diện kí hiệu là F.

Năm 1850, Bravais đưa ra 14 kiểu mạng lưới tinh thể khác nhau, được trình bày ở hình 4.3.



Hình 4.3. 14 kiểu mạng lưới tinh thể

- **Chỉ số Mile**

Mặt lưới là mặt phẳng đi qua ba nút không trên cùng một dây điểm.

Họ mặt lưới là tập hợp các mặt lưới song song.

Một mặt lưới được kí hiệu bởi một bộ ba  $(h, k, l)$  được gọi là chỉ số Mile.

Ví dụ: Mặt lưới AMN có chỉ số Mile là  $(6, 2, 3)$ .

Cách tìm chỉ số Mile như sau:

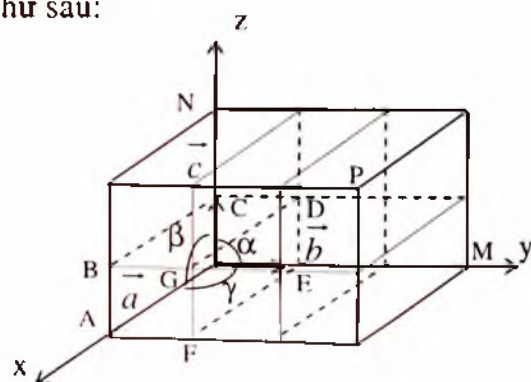
– Lấy tọa độ các điểm của mặt lưới AMN với các trục chính theo  $x, y, z$  là  $(1, 2, 3)$ .

– Lấy nghịch đảo các tọa độ này và quy đồng mẫu số với mẫu số chung nhỏ nhất, ta được  $6/6, 2/6, 3/6$ .

Các tử số là chỉ số Mile.

Nếu điểm cắt tại một điểm nào đó ở vô cực, nghĩa là song song với trục trên thì chỉ số tương ứng là 0. Ví dụ: chỉ số Mile của một số mặt lưới trong mạng lưới lập phương (hình 4.4) được biểu diễn như sau:

Mặt lưới	Chỉ số Mile
BCDG	$(0, 0, 1)$
ABGF	$(1, 0, 0)$
GDEF	$(0, 1, 0)$
ACE	$(1, 1, 1)$



Hình 4.4. Mặt lưới và họ mặt lưới

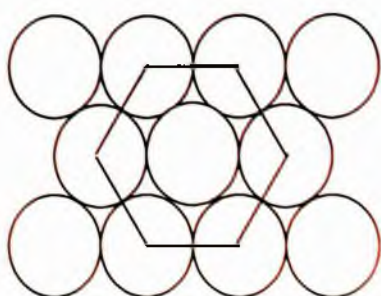
#### 4.1.3. Cấu trúc tinh thể – sự sắp xếp các quả cầu khít nhất

Theo nguyên lí sắp xếp khít nhất, khi không có điều kiện định hướng của lực liên kết, các cầu tử của tinh thể luôn có khuynh hướng sắp xếp sao cho khoảng không gian tự do có thể tích nhỏ nhất.

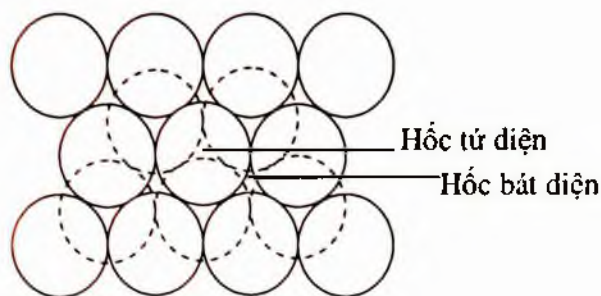
Nếu các cầu tử được coi là những quả cầu đồng nhất thì có hai cách sắp xếp khít nhất, đó là sáu phương khít nhất và lập phương khít nhất.

Để có sự sắp xếp khít nhất, đối với cả hai loại sắp xếp ở trên, các quả cầu trên mỗi lớp được phân bố sao cho mỗi quả cầu tiếp xúc với 6 quả cầu khác như được trình bày trong hình 4.5.

Để sắp xếp là khít nhất thì các quả cầu ở lớp thứ hai sẽ chồng lên lớp thứ nhất sao cho các quả cầu lớp trên đều nằm vào chỗ hõm của ba quả cầu lớp dưới:



Hình 4.5. Sự phân bố các quả cầu trên một lớp



Hình 4.6. Vị trí hốc tứ diện và hốc bát diện

Khi đó sẽ xuất hiện hai loại “hốc” (khoảng không gian trống là hốc tứ diện T và hốc bát diện O (hình 4.6).

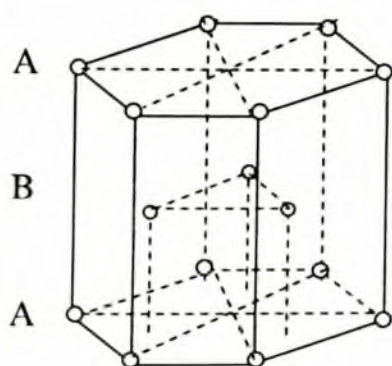
Hốc tứ diện T giới hạn bởi bốn nguyên tử (3 nguyên tử ở lớp thứ nhất và 1 nguyên tử ở lớp thứ hai). Hốc bát diện O giới hạn bởi sáu nguyên tử (3 nguyên tử ở lớp thứ nhất và 3 nguyên tử ở lớp thứ hai).

Như vậy, sự sắp xếp sáu phương đặc khít đã làm xuất hiện hai loại hốc tứ diện T và hốc bát diện O. Hai dãy hốc T và O xen kẽ nhau, hốc T và hốc O ở cạnh nhau thì cách nhau đúng bằng bán kính của quả cầu.

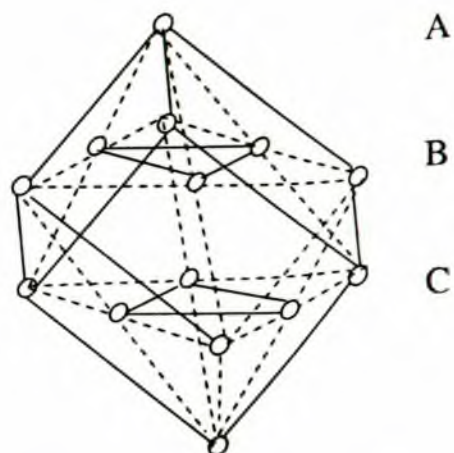
Do đó, cách sắp xếp của các quả cầu ở lớp thứ ba lên lớp thứ hai có hai cách sắp xếp, hoặc là xếp vào các hốc tứ diện T hoặc là xếp vào các hốc bát diện O.

Nếu các quả cầu lớp thứ ba xếp lên các hốc tứ diện T, tức là chồng lên trùng đúng với lớp thứ nhất (lớp A), tiếp theo, các quả cầu lớp thứ tư xếp chồng lên trùng đúng với lớp thứ hai (lớp B) ta được cấu trúc tinh thể sáu phương đặc khít (hình 4.7).

Thứ tự các lớp có thể kí hiệu là AB AB AB...



Hình 4.7. Sự sắp xếp các quả cầu sáu phương đặc khí



Hình 4.8. Vị trí các lớp trong tế bào cơ bản lập phương tâm mặt

Nếu các quả cầu lớp thứ ba (lớp C) xếp lên các hốc bát diện O sẽ được cấu trúc lập phương tâm diện. Trong trường hợp này, lớp thứ ba xếp chồng lên lớp thứ hai sao cho các quả cầu ở lớp này không nằm chồng lên trùng đúng với lớp thứ nhất mà nằm trên hốc bát diện O của lớp thứ hai và lớp thứ ba. Các quả cầu thuộc lớp thứ tư sẽ nằm chồng lên trùng đúng với lớp thứ nhất. Thứ tự các lớp được kí hiệu là ABC ABC ABC... (hình 4.8).

#### 4.1.4. Một số đại lượng đặc trưng về cấu trúc tinh thể

- **Mật độ sắp xếp tương đối (độ đặc khí)**

Mật độ sắp xếp tương đối là tỉ số giữa thể tích chiếm bởi các quả cầu trong một tế bào cơ bản và thể tích của toàn bộ tế bào cơ bản.

$$P = \frac{nV_c}{V_{tb}}$$

Trong đó: P là mật độ sắp xếp tương đối

n là số quả cầu trong một tế bào cơ bản

$V_c$  là thể tích của quả cầu

$V_{tb}$  là thể tích của toàn bộ tế bào cơ bản

- **Số đơn vị cấu trúc trong một tế bào cơ bản**

Ở đây coi đơn vị cấu trúc là quả cầu. Tế bào cơ bản sáu phương không xét ở đây. Các tế bào cơ bản còn lại có thể xét chung được như sau: quả cầu ở đỉnh



của tế bào đóng góp 1/8 cho tế bào cơ bản ấy. Quả cầu ở cạnh của tế bào đóng góp 1/4. Quả cầu ở mặt của tế bào đóng góp 1/2. Quả cầu ở bên trong tế bào cơ bản có phần đóng góp là 1.

- **Chỉ số phối trí (số phối trí)**

Chỉ số phối trí  $I_c$  là số quả cầu giống nhau bao quanh và cách đều một quả cầu khác gọi là chỉ số phối trí. Ví dụ, chỉ số phối trí của tế bào cơ bản lập phương là 8, của bát diện là 6, của tứ diện là 4.

- **Khối lượng riêng của tinh thể**

$$d = \frac{n \cdot M}{N \cdot V_{tb}}$$

Trong đó:  $n$  là số đơn vị cấu trúc trong một tế bào cơ bản.

$M$  là khối lượng mol của đơn vị cấu trúc.

$V_{tb}$  là thể tích của tế bào cơ bản.

$N$  là số Avôgadrô

#### 4.1.5. Các loại giới hạn về liên kết trong tinh thể

Các vật thể rắn cấu tạo từ những nguyên tử, phân tử hay ion, giữa các cấu tử cơ bản này có những tương tác xác định. Nếu những tương tác này dẫn đến sự phân bố các hạt một cách tuần hoàn theo những quy luật nhất định tạo thành một mạng lưới không gian đều đặn thì ta sẽ có trạng thái tinh thể.

Dựa vào bản chất của liên kết trong tinh thể, hình thành các loại tinh thể theo mô hình sau: tinh thể ion, tinh thể kim loại, tinh thể nguyên tử và tinh thể phân tử.

### 4.2. TINH THỂ ION

#### 4.2.1. Cấu trúc của các hợp chất ion

- Trong điều kiện thường, các hợp chất ion là những chất tinh thể. Trong các tinh thể ion, thành phần của chúng tạo ra các mạng ba chiều. Ở đó các ion được sắp xếp như thế nào đó để một mặt mỗi ion được bao bọc bởi một số cực đại các ion trái dấu sao cho tương tác hút là lớn nhất. Số các ion trái dấu bao quanh một ion như vậy gọi là số phối trí của ion. Như vậy, khi số phối trí cực đại thì sự ổn định của mạng ion là lớn nhất. Người ta chia các hợp chất ion làm bốn loại:



- Hợp chất AB: NaCl, CsCl, ZnS,...
- Hợp chất AB<sub>2</sub>: CaF<sub>2</sub> (Florit), TiO<sub>2</sub> (Rutin),...
- Hợp chất ABO<sub>3</sub>: CaTiO<sub>3</sub>,...
- Hợp chất AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Trong đó, có hai loại thường gặp là AB và AB<sub>2</sub>.

Xét theo quan điểm tĩnh điện thì một cấu trúc ion sẽ bền nhất nếu các ion tiếp xúc với nhau và được phân bố đối xứng. Nghĩa là, số lượng các ion và kích thước của chúng quyết định cấu trúc của ion. Khi xét kích thước của các ion, người ta xét tỉ số giữa các bán kính của cation và anion. Vì một ion càng lớn thì số các ion trái dấu tiếp xúc với nó càng lớn, nên tỉ số trên quyết định số lượng và cách sắp xếp các ion này quanh một ion khác trong mạng tinh thể. Nói cách khác, tỉ số này quyết định số phối trí và kiểu phối trí (cấu trúc mạng lưới) của các ion trong mạng tinh thể. Điều này được thể hiện ở bảng 4.2.

Bảng 4.2. Điều kiện bền của cấu trúc tinh thể

Điều kiện bền	Cấu trúc mạng lưới	Chỉ số phối trí
$0,732 < \frac{r_c}{r_a} < 1$	Lập phương đơn giản	8
$0,414 < \frac{r_c}{r_a} < 0,732$	Lập phương tâm diện	6
$0,225 < \frac{r_c}{r_a} < 0,414$	Sáu phương đặc khít lí tưởng. Lập phương tâm diện Lập phương tâm khối	4

#### • Hợp chất AB

##### Mạng lưới CsCl

$$\text{Ta có tỉ số } \frac{r_{\text{Cs}^+}}{r_{\text{Cl}^-}} = \frac{1,69 \text{ \AA}}{1,81 \text{ \AA}} = 0,934$$

Theo điều kiện bền của tinh thể suy ra mạng lưới CsCl là lập phương đơn giản (hình 4.9).

Chỉ số phối trí cho cả cation và anion là 8. Lập phương cation Cs<sup>+</sup> lồng vào lập phương của anion Cl<sup>-</sup>.  
anion là 8. Lập phương cation Cs<sup>+</sup> lồng

Số đơn vị cấu trúc trong một tế bào cơ bản là:

$$\begin{cases} n\text{Cs}^+ = 1 \times 1 = 1 \\ n\text{Cl}^- = 8 \times 1/8 = 1. \end{cases}$$

Như vậy là tồn tại một đơn vị công thức phân tử CsCl trong một tế bào cơ bản. Cùng loại mạng lưới CsCl có các tinh thể CsBr, CsI, TlCl, TlBr,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

### Mạng lưới NaCl

$$\frac{r_{\text{Na}^+}}{r_{\text{Cl}^-}} = \frac{0,95}{1,81} = 0,525$$

Tỉ lệ này cho phép dự đoán cấu trúc mạng lưới NaCl là lập phương tâm diện kép. Lập phương tâm diện của cation  $\text{Na}^+$  lồng vào lập phương tâm diện của anion  $\text{Cl}^-$  (hình 4.10).

Số đơn vị cấu trúc trong một tế bào cơ bản là:

$$\begin{cases} n\text{Cl}^- = 8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2 = 4\text{Cl}^- \\ n\text{Na}^+ = 12 \cdot 1/4 + 1 \cdot 1 = 4\text{Na}^+ \end{cases}$$

Như vậy là có 4 NaCl trong một tế bào cơ bản.

Số phối trí của cation  $\text{Na}^+$  và anion  $\text{Cl}^-$  là 6 - 6.

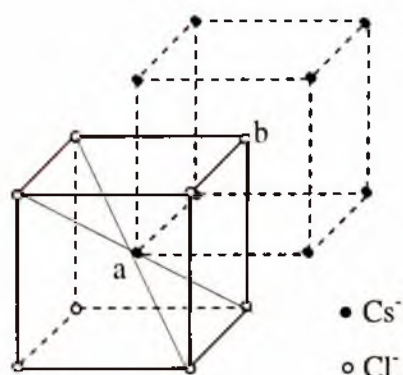
Cùng loại mạng lưới NaCl có LiCl,  $\text{NH}_4\text{I}$ , KCl, CaO, FeO, NiO.

### Hai dạng đa hình của ZnS

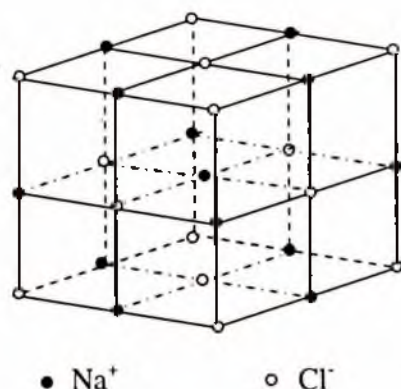
ZnS có hai kiểu cấu trúc: cấu trúc Blendơ và cấu trúc Wurtzit.

$$\text{Tỉ số } \frac{r_{\text{Zn}^{2+}}}{r_{\text{S}^{2-}}} = \frac{0,74}{1,84} = 0,402.$$

Theo điều kiện bền, ta có thể đưa ra dự đoán cấu trúc mạng lưới của ZnS có thể là sáu phương đặc khít, lập phương tâm diện hoặc lập phương tâm khối.



Hình 4.9. Cấu trúc mạng lưới tinh thể CsCl



Hình 4.10. Cấu trúc mạng lưới tinh thể NaCl

Cấu trúc Blendơ của ZnS là lập phương tâm diện với anion  $S^{2-}$ , 4 ion  $Zn^{2+}$  chiếm ở 4 hốc tứ diện của mạng lưới  $S^{2-}$  (hình 4.11).

Số đơn vị cấu trúc trong một tế bào cơ bản:  $nS^{2-} = 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4S^{2-}$ .

$$nZn^{2+} = 4 \times 1 = 4 Zn^{2+}.$$

Như vậy, có 4 ZnS trong một tế bào cơ bản.

Chỉ số phối trí là 4 – 4.

Cấu trúc Wurtzit của ZnS là sáu phương đặc khít kép của anion  $S^{2-}$  và cation  $Zn^{2+}$  (hình 4.12).

Hai cấu trúc này lồng nhau.

Mỗi ion  $S^{2-}$  bao quanh tứ diện bởi 4 ion  $Zn^{2+}$  và ngược lại, số phối trí của hai ion là 4 – 4.

Số đơn vị cấu trúc trong một tế bào cơ bản:

$$nS^{2-} = 1 \times 1 + (2 \times 1/12 + 2 \times 1/6) \times 2 = 2S^{2-}.$$

$$nZn^{2+} = 1 \times 1 + (1/6 + 1/3) \times 2 = 2Zn^{2+}.$$

Như vậy, trong một tế bào cơ bản có hai ZnS.

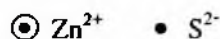
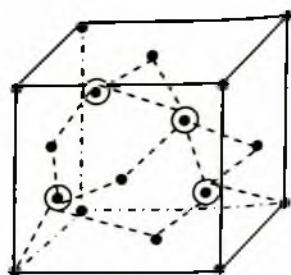
Những hợp chất có cùng kiểu mạng lưới Wurtzit có AlN, GaN, BeO, ZnO.

- **Hợp chất  $AB_2$**

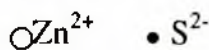
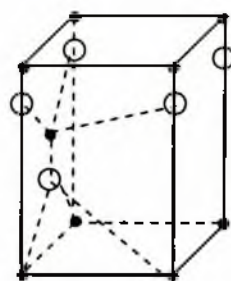
Ta chỉ xét hợp chất  $CaF_2$ , nó có dạng florit.

$$\text{Tỉ số } \frac{r_{Ca^{2+}}}{r_{F^-}} = \frac{0,99}{1,36} = 0,723.$$

Theo điều kiện bền thì  $CaF_2$  thuộc tinh thể mạng lưới lập phương tâm diện, điều này hoàn toàn phù hợp với thực nghiệm. Đó là mạng lưới lập phương tâm diện của các cation  $Ca^{2+}$ , các anion  $F^-$  chiếm ở tất cả các hốc tứ diện (hình 4.13).



Hình 4.11. Cấu trúc mạng lưới Blendơ tinh thể ZnS



Hình 4.12. Cấu trúc mạng lưới Wurtzit của ZnS

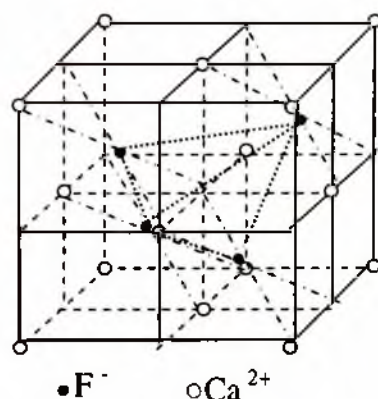
Số đơn vị cấu trúc trong một tế bào cơ bản:

$$n\text{Ca}^{2+} = 6 \times 1/2 + 8 \times 1/8 = 4\text{Ca}^{2+}$$

$$n\text{F}^{-} = 8 \times 1 = 8\text{F}^{-}$$

Như vậy là có 4  $\text{CaF}_2$  trong một đơn vị tế bào.

Chỉ số phối trí của  $\text{F}^{-}$  và  $\text{Ca}^{2+}$  là 4 – 8.



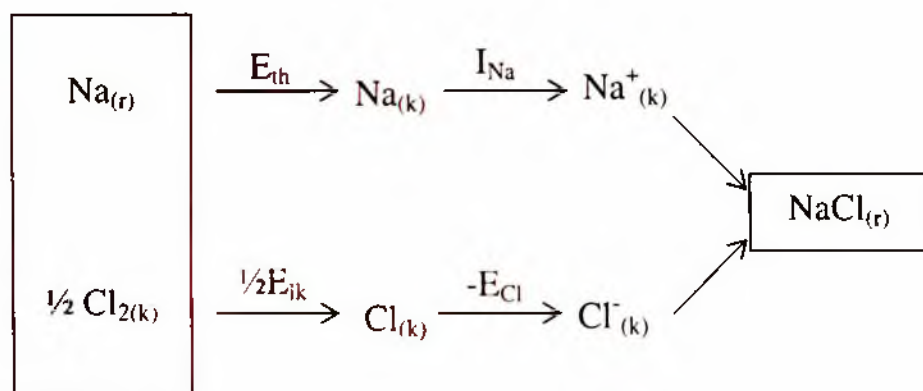
Hình 4.13. Cấu trúc mạng lưới  $\text{CaF}_2$

#### 4.2.2. Liên kết hoá học trong tinh thể ion

Hợp chất ion thường có cấu trúc tinh thể. Trong mạng ion không có ranh giới giữa các phân tử. Mỗi tinh thể được coi như một phân tử, nên để hiểu một cách đầy đủ người ta không dùng năng lượng liên kết ion mà dùng năng lượng mạng lưới tinh thể.

Năng lượng mạng lưới tinh thể kí hiệu  $U$ , là năng lượng được giải phóng ra trong quá trình hình thành một mol tinh thể từ những ion cách biệt nhau (ở trạng thái hơi).

Năng lượng mạng lưới không xác định được trực tiếp từ thực nghiệm mà phải tính toán lí thuyết trên cơ sở một số dữ liệu thực nghiệm bằng một chu trình gọi là chu trình Boocnơ – Habe (Born – Haber). Chúng ta lấy ví dụ muối  $\text{NaCl}$  để phân tích chu trình đó (hình 4.14).



Hình 4.14. Chu trình Boocnơ – Habe đối với  $\text{NaCl}$



Theo định nghĩa năng lượng mạng lưới, khi tạo thành NaCl rắn từ  $\text{Na}^+$  ở trạng thái khí và  $\text{Cl}^-$  cũng ở trạng thái khí thì năng lượng giải phóng chính là năng lượng mạng lưới  $U$ . Để có ion  $\text{Na}^+_{(k)}$ , cần chuyển Na rắn về Na hơi và về ion  $\text{Na}^+$  ở thể khí. Các quá trình này tiêu thụ một năng lượng gọi là nhiệt thăng hoa ( $E_{th}$ ) và năng lượng ion hóa tương ứng ( $I_{Na}$ ). Để có ion  $\text{Cl}^-_{(k)}$ , trước hết cần làm đứt liên kết Cl-Cl trong phân tử  $\text{Cl}_2$ , rồi kết hợp một electron đã tách ra từ nguyên tử Na vào nguyên tử Cl. Quá trình đứt liên kết tiêu thụ một năng lượng bằng  $\frac{1}{2}$  năng lượng liên kết ( $\frac{1}{2}E_{lk}$ ) và quá trình kết hợp thêm một electron tỏa ra một năng lượng là ái lực electron ( $-E_{Cl}$ ).

Cách thứ hai là đi trực tiếp từ clo và natri ở trạng thái bền đến thăng NaCl rắn. Nhiệt của quá trình này có thể đo được và là hiệu ứng nhiệt  $\Delta H$  của phản ứng:



Theo định luật của nhiệt hóa học (sẽ xét sau), năng lượng tổng cộng của quá trình thứ nhất bằng năng lượng của quá trình xảy ra theo cách thứ hai, nghĩa là:

$$\Delta H = E_{th} + I_{Na} + \frac{1}{2}E_{lk} - E_{Cl} - U.$$

$$\text{Do đó ta có: } U = E_{th} + I_{Na} + \frac{1}{2}E_{lk} - E_{Cl} - \Delta H$$

Các đại lượng ở vế phải đều xác định được bằng thực nghiệm, vì vậy có thể tính được năng lượng mạng lưới  $U$ .

### 4.3. Tinh thể kim loại

#### 4.3.1. Liên kết trong tinh thể kim loại

Trong mạng tinh thể kim loại, nằm tại các mắt mạng là các ion dương, trong toàn khoảng không gian giữa các mắt mạng là các electron tự do chuyển động, chúng tạo thành một khí electron tương tác hút với các ion dương nằm tại các mắt mạng tạo nên liên kết kim loại.

#### 4.3.2. Cấu trúc và tính chất các tinh thể kim loại

Trong bảng tuần hoàn các nguyên tố hoá học, có 3/4 các nguyên tố là kim loại, 90% các kim loại kết tinh theo ba kiểu cấu trúc: lập phương tâm khối, lập phương tâm diện và sáu phương.

- **Cấu trúc mạng lưới lập phương tâm khối**

Tế bào cơ bản này được xác định bởi cạnh  $a$  và các góc  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Tám nguyên tử ở tám đỉnh và một nguyên tử ở tâm tế bào cơ bản (hình 4.15).



Số đơn vị cấu trúc trong một tế bào cơ bản là  $n = 8 \times 1/8 + 1 \times 1 = 2$ .

Mật độ sắp xếp tương đối:

$$P = \frac{n \cdot V_c}{V_{TB}} = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi \left( \frac{a\sqrt{3}}{4} \right)^3}{a^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} \approx 0,68$$

Chỉ số phối trí là 8.

Trong cấu trúc này có hai loại hốc tứ diện và hốc bát diện (hình 4.16).

Hốc tứ diện tồn tại giữa các nguyên tử 2, 3, 5, 6.

Hốc bát diện tồn tại giữa các nguyên tử 1, 2, 3, 4, 5, 6.

Cấu trúc này có các kim loại: kim loại kiềm, Ba, V, Cr, Fe ...

- Cấu trúc mạng lưới lập phương tâm diện**

Tế bào cơ bản được xác định bởi cạnh  $a$  và các góc  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Các nguyên tử chiếm ở tám đỉnh và ở các tâm sáu mặt (hình 4.17).

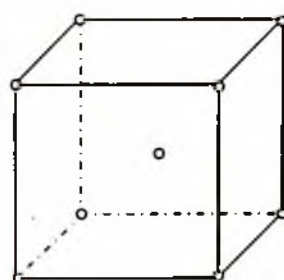
Số nguyên tử trong một tế bào cơ bản là

$$8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$$

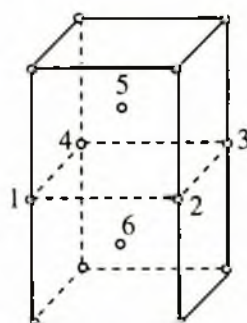
Mật độ sắp xếp tương đối  $P$  là:

$$P = \frac{n \cdot V_c}{V_{TB}} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi \left( \frac{a\sqrt{2}}{4} \right)^3}{a^3} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} \approx 0,74$$

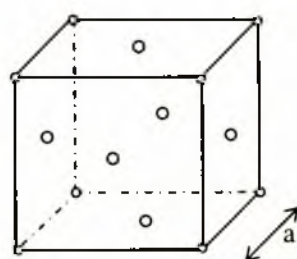
Chỉ số phối trí  $I_c = 12$



Hình 4.15. Tế bào cơ bản của mạng lưới lập phương tâm khối



Hình 4.16. Vị trí các hốc tứ diện và bát diện

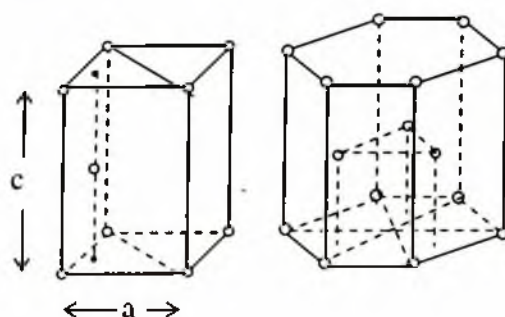


Hình 4.17. Tế bào cơ bản của mạng lưới lập phương tâm diện

Cấu trúc này có các kim loại : Ni, Cu, Ag, Au, Al,...

- **Cấu trúc mạng lưới sáu phương đặc khít**

Tế bào cơ bản được xác định bởi cạnh  $a$  (cạnh của hình thoi ở đáy), cạnh  $c$  (chiều cao của tế bào cơ bản),  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$  (hình 4.18).



Hình 4.18. Tế bào cơ bản của mạng lưới sáu phương đặc khít

Số nguyên tử trong một tế bào cơ bản là:

$$n = 1 \times 1 + (2 \times 1/12 + 2 \times 1/6) \times 2 = 2$$

Trong tế bào này có 2 nguyên tử.

Chỉ số phối trí của tế bào này là 12.

Mật độ sắp xếp tương đối  $P$  là:

$$P = \frac{2\pi}{3\sqrt{3}} \times \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} = 0,74$$

Cấu trúc mạng lưới này gồm có Be, Mg, Zn, Cd,...

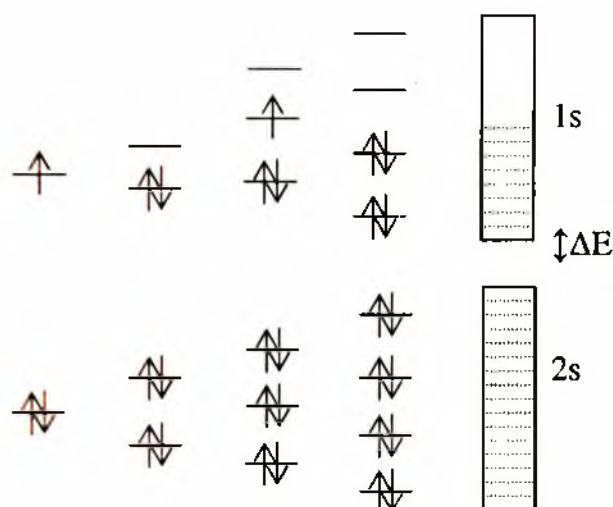
### 4.3.3. Mô hình dải năng lượng (thuyết vùng)

Thuyết vùng là một mô hình áp dụng cho cấu trúc electron các chất rắn sắp xếp trật tự và liên tục (ví dụ như kim loại, tinh thể nguyên tử).

Thuyết vùng là thuyết MO áp dụng cho các hệ chứa một số lớn nguyên tử.

Theo thuyết MO, sự tổ hợp  $N$  AO để xây dựng MO ta thu được  $N/2$  MO liên kết ở mức năng lượng thấp và  $N/2$  MO phản liên kết ở mức năng lượng cao. Đối với tinh thể kim loại, số nguyên tử là rất lớn nên số AO cũng rất lớn.

Số nguyên tử	1	2	3	4	...	N
Số electron	3	6	9	12	...	3N



Hình 4.19. Mô hình dải năng lượng của tinh thể Li

Sự tổ hợp các AO này sẽ cho một số rất lớn các MO liên kết và MO phản liên kết nên các MO có năng lượng rất gần nhau và tạo thành một dải năng lượng gần như liên tục. Hình 4.19 là mô hình dải năng lượng của tinh thể Li.

Cột 1 là cấu hình electron của Li; cột 2 là sơ đồ MO của phân tử  $\text{Li}_2$ ; cột 3, 4, ..., N là sơ đồ MO tương ứng với tinh thể Li tạo nên bởi 3, 4, ..., N nguyên tử, cột cuối cùng là các dải năng lượng của N nguyên tử Li. Dải 1s bị chiếm bởi 2N electron đã đầy. Dải 2s bị chiếm bởi N electron nên đầy một nửa. Hai dải cách nhau bởi vùng cấm, được xác định bởi  $\Delta E$ .

Như vậy, trên cơ sở mô hình dải năng lượng, ta thấy liên kết kim loại được đặc trưng bởi sự hình thành các MO không định chỗ dải tỏa trong toàn tinh thể. Do vậy, mỗi electron hóa trị đều tương tác với tất cả các nguyên tử trong tinh thể và lực liên kết bắt nguồn từ tương tác đó không có tính định hướng.

- Giải thích tính chất dẫn điện, cách điện và bán dẫn**

Tính chất dẫn điện khác nhau, tính chất cách điện và tính bán dẫn của kim loại có thể giải thích dựa trên cơ sở mô hình dải năng lượng.

Theo mô hình dải năng lượng (hình 4.19), tinh thể kim loại luôn tồn tại dải năng lượng chưa bão hòa electron (tức là còn các MO trống). Khi có một năng

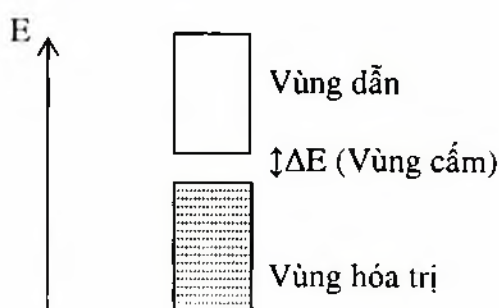
lượng điện tác động vào tinh thể kim loại, các electron nhận năng lượng chuyển lên các MO trống ở dải năng lượng chưa bão hòa và chuyển động theo hướng của điện trường một cách dễ dàng.

Như vậy, theo thuyết vùng thì trong các chất rắn tinh thể có hai dải năng lượng: dải có năng lượng thấp gọi là dải hóa trị (vùng hóa trị) và dải có năng lượng cao gọi là dải dẫn (vùng dẫn), chúng cách nhau bởi vùng cấm (hình 4.20).

Đối với các kim loại dẫn điện tốt thì dải hóa trị chưa lấp đầy electron, nếu electron đã lấp đầy thì có  $\Delta E = 0$ .

Đối với chất cách điện thì dải hóa trị đã lấp đầy electron và có vùng cấm quá rộng, do đó dưới tác dụng của năng lượng điện, các electron không chuyển được lên vùng dẫn. Ở điều kiện bình thường, một chất được gọi là cách điện khi có độ rộng vùng cấm khoảng 3eV hay lớn hơn.

Chất bán dẫn có vùng cấm nhỏ hơn chất cách điện. Tuy nhiên, không có ranh giới rõ ràng giữa chất cách điện và chất bán dẫn.



Hình 4.20. Mô hình dải năng lượng của tinh thể cộng hóa trị

## 4.4. TINH THỂ NGUYÊN TỬ

### 4.4.1. Liên kết trong tinh thể nguyên tử

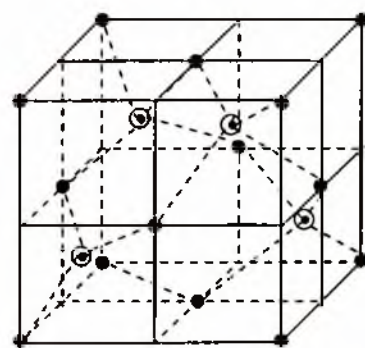
Trong tinh thể nguyên tử, các đơn vị cấu trúc chiếm ở các nút của mạng lưới là những nguyên tử trung hòa, chúng liên kết với nhau bằng liên kết cộng hoá trị. Do đó, số phối trí và cấu trúc tinh thể được quyết định bởi đặc điểm của liên kết mà không phụ thuộc điều kiện sắp xếp trong không gian của các nguyên tử.



#### 4.4.2. Cấu trúc mạng lưới kim cương, than chì

- **Cấu trúc mạng lưới kim cương**

Tinh thể kim cương là một dạng thù hình của cacbon, trong đó nguyên tử cacbon ở trạng thái lai hoá tứ diện  $sp^3$ , liên kết giữa các nguyên tử cacbon là liên kết cộng hoá trị, góc liên kết là  $109^{\circ}28'$ . Các tứ diện  $sp^3$  của mỗi nguyên tử cacbon nối với nhau trong không gian thành mạng tinh thể kim cương (hình 4.21).



Hình 4.21. Cấu trúc mạng lưới tinh thể kim cương

Theo lý thuyết về tinh thể thì cấu trúc kim cương là cấu trúc lập phương tâm diện cộng thêm 4 nguyên tử cacbon ở 4 hốc tứ diện bên trong. Như vậy, số nguyên tử cacbon trong một tế bào cơ bản lập phương tâm diện là:

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

Chỉ số phối trí của cacbon là 4, độ dài liên kết bằng  $1,54 \text{ \AA}$ . Do có cấu trúc trên nên kim cương có tính cứng nhất trong các dạng vật chất, có tỉ khối lớn ( $d = 3,51 \text{ g/cm}^3$ ) và nhiệt độ nóng chảy cao ( $3600^{\circ}\text{C}$ ).

- **Cấu trúc mạng lưới tinh thể than chì**

Than chì cũng là một dạng thù hình của cacbon. Khác với kim cương, than chì có cấu tạo lớp. Trong một lớp liên kết giữa các nguyên tử cacbon là liên kết cộng hoá trị (mỗi nguyên tử cacbon ở trạng thái lai hoá  $sp^2$  tạo cấu trúc sáu cạnh đều và phẳng như trong benzen). Như vậy, mỗi nguyên tử cacbon còn có một AO  $2p$  thuần khiết tạo liên kết  $\pi$  giải toả trên toàn bộ một lớp, nên khác với kim cương, than chì dẫn điện và dùng làm điện cực, khoảng cách C – C bằng  $1,42 \text{ \AA}$ . Giữa các lớp liên kết với nhau bằng liên kết Van der Waals, nên thực chất, than chì không hoàn toàn thuộc loại tinh thể nguyên tử. Khoảng cách giữa hai lớp bằng  $3,35 \text{ \AA}$ . Tùy theo cách sắp xếp các lớp đối với nhau mà than chì có hai dạng tinh thể là lục phương và mặt thoi. Trong than chì lục phương, mỗi nguyên tử cacbon ở lớp thứ nhất không nằm đúng nguyên tử cacbon ở lớp dưới mà nằm đúng nguyên tử cacbon ở lớp dưới nữa. Nghĩa là lớp thứ một trùng lớp thứ ba, trùng lớp thứ năm, lớp thứ hai trùng lớp thứ tư, trùng lớp thứ sáu. Trong than chì mặt thoi, nguyên tử

carbon ở lớp thứ một trùng lớp thứ tư trùng lớp thứ bảy. Do có cấu trúc lớp nên than chì khác kim cương ở nhiều tính chất, như: mềm, dẫn điện tốt, hấp thụ ánh sáng mạnh và có tỉ khối nhỏ.

## 4.5. TINH THỂ PHÂN TỬ

### 4.5.1. Liên kết trong tinh thể phân tử

Trong tinh thể phân tử, các phân tử chiếm ở các nút của mạng tinh thể. Lực liên kết của mạng lưới là lực hút yếu giữa các phân tử (Van der Waan). Vì lực liên kết phân tử yếu nên nhiệt nóng chảy và nhiệt thăng hoa của tinh thể phân tử thấp. Chúng thường mềm, tinh thể phân tử là những chất cách điện.

### 4.5.2. Cấu trúc của tinh thể phân tử

- Cấu trúc của tinh thể phân tử có liên kết Van der Waan**

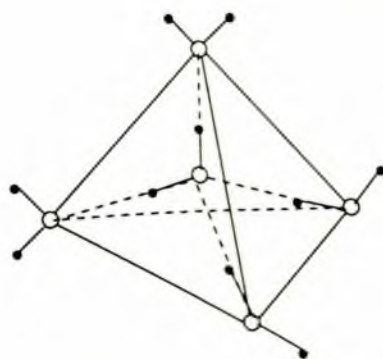
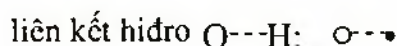
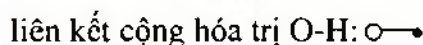
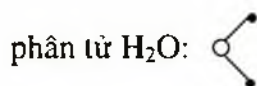
Tinh thể khí trơ là những phân tử đơn nguyên tử có dạng hình cầu, lực tương tác Van der Waan là lực khuếch tán không định hướng nên tinh thể khí trơ tương tự như tinh thể kim loại. Trừ heli là tinh thể sáu phương, các khí trơ khác có tinh thể lập phương tâm diện.

Một số dạng tinh thể phân tử khác như: tinh thể  $H_2$  kết tinh ở mạng lưới sáu phương,  $Cl_2$  ở hệ tinh thể bốn phương,  $Br_2$  và  $I_2$  ở hệ tinh thể trực thoi,  $CO_2$  kết tinh ở hệ tinh thể lập phương tâm diện.

- Tinh thể phân tử có liên kết hidro**

Điển hình của loại phân tử có liên kết hidro là tinh thể nước đá. Trong cấu trúc sáu phương, mỗi phân tử nước được bao quanh kiểu tứ diện bởi bốn phân tử nước khác (hình 4.22).

Ở hình 4.22, kí hiệu như sau:



Hình 4.22. Cấu trúc của tinh thể nước đá

## 4.6. CHẤT RẮN VÔ ĐỊNH HÌNH, TINH THỂ LÔNG, TRẠNG THÁI LÔNG

### 4.6.1. Chất rắn vô định hình

Chất rắn vô định hình được tạo nên khi hạ nhiệt độ nhanh xuống quá nhiệt độ nóng chảy, chất lỏng trở nên nhớt dần và cuối cùng chuyển thành chất rắn vô cùng nhớt, chất rắn này ở trạng thái vô định hình hay ở trạng thái thủy tinh.

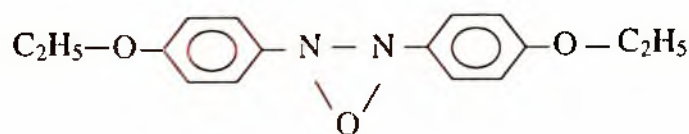
Như vậy, trong chất rắn vô định hình các phân tử ở trạng thái vô trật tự như trong chất lỏng, nhưng nó lại ở trạng thái năng lượng cực tiểu nên nó dần dần ở vào trạng thái tinh thể bền hơn. Đặc điểm của chất rắn vô định hình là không có nhiệt độ nóng chảy xác định. Ví dụ: với thủy tinh, khi tăng nhiệt độ nó mềm dần ( $500^{\circ}\text{C}$ ) rồi hơi chảy và cuối cùng hoá lỏng hoàn toàn ( $1000^{\circ}\text{C}$ ). Để lâu dài, hàng trăm năm, thủy tinh kém trong suốt, mờ dần và trở thành tinh thể.

Chất rắn vô định hình khác chất rắn tinh thể là không cạnh, không mặt, không chóp, có tính đẳng hướng (tính chất vật lí như điện trở, chỉ số khúc xạ, độ dẫn điện như nhau theo mọi hướng).

### 4.6.2. Tinh thể lông

Tinh thể lông là chất lỏng trật tự, là những chất ở trạng thái trung gian giữa chất rắn tinh thể và chất lỏng. Thường gặp nhiều ở các chất hữu cơ. Hiện tượng này được phát hiện từ năm 1889 và các chất thu được đầu tiên ở trạng thái tinh thể lông là cholesteryl benzoat, n-azoxiphetenol. Phân tử của các chất ở vào trạng thái này có dạng kéo dài.

Ví dụ, phân tử n-azoxiphetenol có công thức cấu tạo như sau:



Trong công thức cấu tạo của phân tử, các trục dài của chúng đều song song với một trục. Hình dạng kéo dài của chúng làm cho sự quay của các phân tử trong chất lỏng gặp khó khăn.

Tinh thể lông có thể tạo thành giọt, có hình dạng của bình đựng và có độ linh động cao. Giọt của tinh thể lông dài hơn trạng thái lỏng và chúng cũng có thể chập lại với nhau (tính chất đặc trưng cho chất lỏng), tinh thể lông có tính dị

hướng về quang điện và từ (tính chất đặc trưng cho chất rắn tinh thể). Tinh thể lỏng là trạng thái trung gian giữa trạng thái tinh thể và trạng thái lỏng.

Trạng thái tinh thể lỏng hình thành trong một điều kiện xác định về nhiệt độ, dưới nhiệt độ đó thì chất giống trạng thái rắn tinh thể và trên nhiệt độ đó chất giống trạng thái lỏng.

#### 4.6.3. Chất lỏng

Trạng thái lỏng là trạng thái trung gian giữa trạng thái khí và trạng thái rắn. Ở nhiệt độ cao nó có tính chất gần với trạng thái khí và ở nhiệt độ thấp có tính chất gần với tinh thể rắn. Chất lỏng có hai đặc trưng cơ bản là độ nhớt và sức căng mặt ngoài.

- **Độ nhớt**

Tính nhớt của chất lỏng gây nên bởi sự cản trở chuyển động của các hạt chất lỏng đối với nhau. Tính nhớt giảm xuống khi nhiệt độ tăng. Một trong những phương pháp đo độ nhớt của chất lỏng là dựa vào việc đo tốc độ chuyển động của chất lỏng qua ống mao dẫn của nhớt kế. Thường lấy độ nhớt của nước ở  $20^{\circ}\text{C}$  làm đơn vị, từ đó xác định được độ nhớt của các chất lỏng khác.

Ví dụ: độ nhớt của axeton = 0,322; của benzen = 0,65;...

- **Sức căng bề mặt**

Sức căng bề mặt là một tính chất đặc biệt của chất lỏng gây nên bởi sự hút lẫn nhau của các hạt và xuất hiện trên bề mặt phân cách giữa hai pha ( $l - l$ ,  $l - k$ ,  $l - r$ ). Do các phân tử nằm trong lòng chất lỏng chịu tác dụng khác với các phân tử nằm trên bề mặt phân cách pha. Cụ thể, các phân tử nằm trong lòng chất lỏng chịu các lực tương tác như nhau của các phân tử khác, nghĩa là hợp lực bằng không. Còn trên bề mặt phân cách pha hợp lực của những lực tương tác đó hướng xuống dưới, vì vậy những phân tử trên bề mặt phân cách pha có xu hướng bị kéo vào phía trong của chất lỏng và liên tục ở vào trạng thái của một sức căng, đó là sức căng bề mặt. Các chất lỏng có xu hướng giảm sức căng bề mặt bằng cách giảm diện tích bề mặt của chúng. Với cùng một thể tích như nhau thì khối hình cầu có diện tích bề mặt bé nhất, nên các chất lỏng dễ tạo ra những giọt, và những nhỏ lại dễ dàng dính với nhau tạo thành những giọt lớn hơn.



## CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

1. Cho biết các khái niệm: tế bào cơ sở, chỉ số Mile, tên bảy hệ tinh thể.
2. Phân tử CuCl kết tinh dưới dạng lập phương mặt tâm.
  - a) Hãy biểu diễn ô mạng cơ sở của phân tử này.
  - b) Tính số ion  $\text{Cu}^+$  và  $\text{Cl}^-$  rồi suy ra số phân tử CuCl chứa trong mạng tinh thể cơ sở.
  - c) Xác định bán kính ion của  $\text{Cu}^+$

Cho biết:  $d_{\text{CuCl}} = 4,136 \text{ g/cm}^3$ ;  $r_{\text{Cl}^-} = 1,84 \text{ \AA}$ ;  $\text{Cu} = 63,5$ ;  
 $\text{Cl} = 35,5$ ;  $N = 6,02 \cdot 10^{23}$
3. Tinh thể CsCl kết tinh dạng mạng lưới lập phương đơn giản. Các ion  $\text{Cs}^+$  và  $\text{Cl}^-$  có bán kính tương ứng  $r_+ = 1,69 \text{ \AA}$  và  $r_- = 1,81 \text{ \AA}$ .  
 Hãy mô tả ô mạng cơ sở và tính cạnh của ô mạng cơ sở trong tinh thể CsCl.
4. Tinh thể NaCl kết tinh dạng lập phương tâm mặt, có khối lượng riêng  $d = 2,165 \text{ g/cm}^3$ . Hãy mô tả ô mạng cơ sở và tính tổng bán kính  $r_+ + r_-$ .  
 $(\text{NaCl} = 58,44 ; N = 6,02 \cdot 10^{23})$ .
5. Đối với cấu trúc tinh thể kim cương:
  - a) Hãy mô tả cấu trúc của tinh thể theo lý thuyết lai hoá và lý thuyết tinh thể. Cho biết có bao nhiêu nguyên tử cacbon trong mỗi tế bào cơ bản.
  - b) Hãy tính khối lượng riêng  $d \text{ (g/cm}^3\text{)}$  của tinh thể kim cương.  
 Biết khoảng cách gần nhất giữa 2 nguyên tử cacbon trong mạng kim cương là  $d_{\text{C-C}} = 1,54 \text{ \AA}$  và  $d_{\text{C-C}} = \frac{a\sqrt{3}}{4}$  ( $a$  là hằng số mạng).
6. Kim loại đồng (Cu) kết tinh dưới dạng lập phương tâm mặt.
  - a) Hãy vẽ cấu trúc mạng cơ sở và cho biết số nguyên tử Cu chứa trong tế bào sơ đẳng này.
  - b) Tính cạnh lập phương  $a \text{ ( \AA )}$  của mạng tinh thể, biết rằng nguyên tử đồng có bán kính bằng  $1,28 \text{ \AA}$ .
  - c) Xác định độ xếp khít tương đối của tinh thể.
  - d) Tính khối lượng riêng  $d$  của đồng  $(\text{g/cm}^3)$ . Biết  $\text{Cu} = 64$ ;  $N = 6,023 \cdot 10^{23}$ .

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Đức Chuy, *Hoá học đại cương*, NXB Giáo dục, 1998.
2. Glinka, *Hoá học đại cương - Tập 1*, NXB Đại học và Trung học chuyên nghiệp.
3. Hoàng Nhâm, *Hoá vô cơ, Tập 1*, NXB Giáo dục, 1994.
4. Đặng Trần Phách, *Hoá cơ sở, Tập 1*, NXB Giáo dục, 1992.
5. Đào Đình Thúc, *Hoá học đại cương*, Tập 1, NXB Đại học Quốc gia, Hà Nội, 2010.
6. Lâm Ngọc Thiềm – Trần Hiệp Hải, *Bài tập hoá học đại cương*, NXB Giáo dục, 2004.

*Chịu trách nhiệm xuất bản:*

Chủ tịch Hội đồng Thành viên kiêm Tổng Giám đốc NGÔ TRẦN ÁI  
Tổng biên tập kiêm Phó Tổng Giám đốc NGUYỄN QUÝ THAO

*Tổ chức ban thảo và chịu trách nhiệm nội dung:*

Phó Tổng biên tập NGÔ ÁNH TUYẾT  
Giám đốc Công ty Cổ phần Sách Giáo dục tại Tp. Hà Nội CÁN HỮU HẢI

*Biên tập nội dung:*

NGUYỄN BÍCH LAN

*Thiết kế bìa:*

NGUYỄN NGÔ TRÁNG KIẾN

*Chế bản và sửa bản in:*

CÔNG TY CP. SÁCH GIÁO DỤC TẠI THÀNH PHỐ HÀ NỘI

*Công ty CP. SGD tại thành phố Hà Nội – Nhà xuất bản Giáo dục Việt Nam  
giữ quyền công bố tác phẩm*

---

**GIÁO TRÌNH HOÁ HỌC ĐẠI CƯƠNG I  
(Dành cho sinh viên ngành Hóa học)**

Mã số: 7K013S3 – TJS

**Số đăng ký KHXB: 784 – 2013/CXB/8 – 894/GD.**

**In 500 bản (QĐ: 48TK), khổ 17 x 24 cm.**

**Tại Công ty Cổ phần In và truyền thông Kết Thành.**

**In xong và nộp lưu chiểu tháng 06 năm 2013.**



