

**PGS.TS. CAO CỰ GIÁC**

**GIÁO TRÌNH  
BỒI DƯỠNG HỌC SINH GIỎI HÓA HỌC  
TRUNG HỌC PHỔ THÔNG**

**NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC VINH**

---

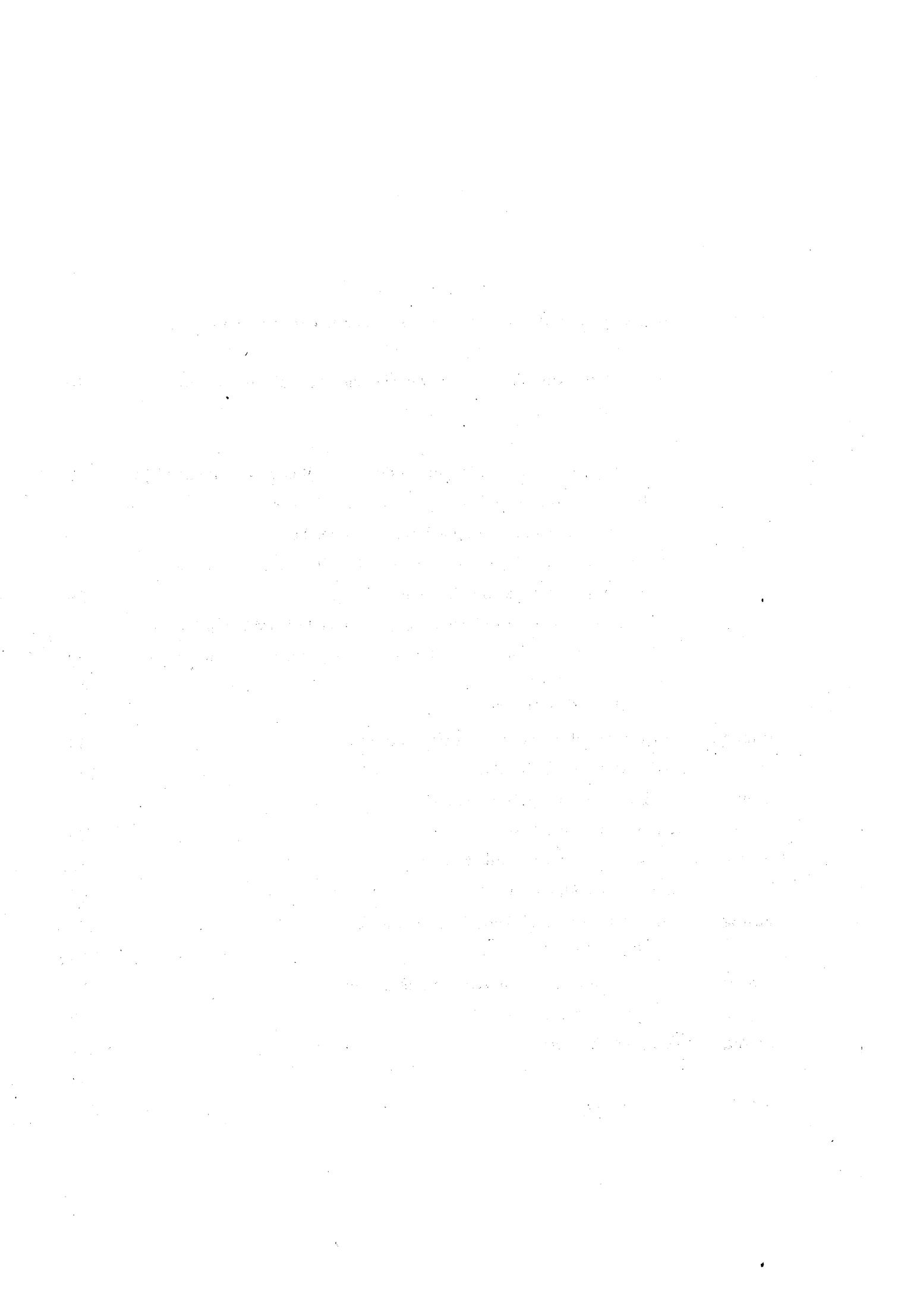
ISBN 978-604-923-084-4

Trường Đại học Vinh © Nhà xuất bản Đại học Vinh

Không được in ấn, sao chụp, phát hành dưới mọi hình thức khi chưa có văn bản  
cho phép của Trường Đại học Vinh hoặc Nhà xuất bản Đại học Vinh.

## MỤC LỤC

	<i>Trang</i>
<b>LỜI NÓI ĐẦU</b>	5
<b>Chương 1 . Tổng quan về bồi dưỡng học sinh giỏi hóa học ở trường phổ thông</b>	7
1.1. Một số quan niệm về học sinh giỏi	7
1.2. Bồi dưỡng học sinh giỏi với việc đào tạo nhân tài cho đất nước	10
1.3. Mục tiêu bồi dưỡng học sinh giỏi	13
1.4. Giáo dục học sinh giỏi	14
1.5. Những phẩm chất và năng lực tư duy của một học sinh giỏi hoá học	18
1.6. Biện pháp tổ chức bồi dưỡng học sinh giỏi hóa học	20
1.7. Tuyển chọn và bồi dưỡng giáo viên giỏi hóa học	28
1.8. Xây dựng, sử dụng, bảo quản cơ sở vật chất và thiết bị dạy học	29
1.9. Xã hội hóa công tác bồi dưỡng học sinh giỏi	29
1.10. Tổ chức đánh giá và khen thưởng công tác bồi dưỡng học sinh giỏi	29
1.11. Giới thiệu về các kì thi Olympic Hoá học Quốc tế, khu vực, quốc gia và các tỉnh thành	30
<b>BÀI TẬP CUỐI CHƯƠNG</b>	42
<b>Chương 2 . Nguyên tử - Phân tử và Cấu trúc tinh thể</b>	43
BÀI TẬP CUỐI CHƯƠNG	158
<b>Chương 3 . Lý thuyết các quá trình hóa học</b>	164
BÀI TẬP CUỐI CHƯƠNG	209
<b>Chương 4 . Cơ chế phản ứng hóa học hữu cơ</b>	218
BÀI TẬP CUỐI CHƯƠNG	289
<b>Chương 5 . Phản ứng chuyển vị trong hóa học hữu cơ</b>	292
BÀI TẬP CUỐI CHƯƠNG	365
<b>Chương 6 . Phản ứng hữu cơ mang tên các nhà hóa học</b>	368
BÀI TẬP CUỐI CHƯƠNG	410
<b>Chương 7 . Tổng hợp hữu cơ</b>	417
BÀI TẬP CUỐI CHƯƠNG	452
<b>TÀI LIỆU THAM KHẢO</b>	454



## LỜI NÓI ĐẦU

Trường Đại học Vinh là một trong những cơ sở đào tạo sau đại học các ngành sư phạm lớn nhất nước hiện nay trong đó chuyên ngành *Lí luận và Phương pháp dạy học bộ môn Hóa học* đã có bề dày hơn 20 năm đào tạo hệ Cao học Thạc sĩ và đã đào tạo thành công hàng trăm Thạc sĩ, bổ sung nguồn giáo viên hóa học có trình độ cao cho mọi miền đất nước.

Để hiện đại hóa chương trình đào tạo trong thời kì hội nhập và phát triển, bộ môn đã và đang cập nhật, biên soạn mới tất cả các học phần theo học chế tín chỉ. Cuốn giáo trình "*Bồi dưỡng học sinh giỏi hóa học Trung học phổ thông*" là một trong những tài liệu đó. Nội dung của giáo trình, được biên soạn dựa trên bài giảng chuyên đề "*Bồi dưỡng học sinh giỏi hóa học ở trường trung học phổ thông*" với thời lượng 3 tín chỉ, mà tác giả đã trực tiếp giảng dạy cho các lớp cao học của chuyên ngành *Lí luận và Phương pháp dạy học bộ môn Hóa học* trong nhiều năm qua tại Trường Đại học Vinh, Đại học Sài Gòn và Đại học Đồng Tháp cũng như nhiều khóa bồi dưỡng giáo viên và học sinh giỏi các trường chuyên trên toàn quốc. Giáo trình còn là tài liệu bổ ích cho giáo viên, sinh viên sư phạm ngành hóa học và các em học sinh tham gia đội tuyển học sinh giỏi hóa học quốc gia cũng như đội tuyển dự thi Olympic hóa học Quốc tế (International Chemistry Olympiad, viết tắt IChO).

Mặc dù đã biên soạn cẩn thận, song khó tránh khỏi những thiếu sót ngoài ý muốn. Tác giả mong nhận được những đóng góp xây dựng từ phía bạn đọc để những lần tái bản sau giáo trình được hoàn thiện hơn. Tác giả chân thành cảm ơn PGS.TS. Nguyễn Xuân Trường (Đại học Sư phạm Hà Nội) và TS. Lê Danh Bình (Đại học Vinh) đã đọc bản thảo và viết nhận xét phản biện giáo trình. Cũng nhân dịp này, cảm ơn Hội đồng nghiệm thu giáo trình trường Đại học Vinh và Nhà xuất bản Đại học Vinh đã tổ chức nghiệm thu và xuất bản cuốn sách. Một lần nữa, chúng tôi rất mong nhận được những ý kiến đóng góp của bạn đọc xa gần.

TÁC GIẢ



## CHƯƠNG 1

# **TỔNG QUAN VỀ BỒI DƯỠNG HỌC SINH GIỎI HÓA HỌC Ở TRƯỜNG PHỔ THÔNG**

### **1.1. Một số quan niệm về học sinh giỏi**

#### **1.1.1. Ở các nước**

Trên thế giới việc phát hiện và bồi dưỡng học sinh giỏi đã có từ rất lâu. Ở Trung Quốc, từ đời nhà Đường những trẻ em có tài đặc biệt được mời đến sân Rồng để học tập và được giáo dục bằng những hình thức đặc biệt.

Trong tác phẩm phương Tây, Plato cũng đã nêu lên các hình thức giáo dục đặc biệt cho học sinh giỏi. Ở châu Âu trong suốt thời Phục Hưng, những người có tài năng về nghệ thuật, kiến trúc, văn học... đều được nhà nước và các tổ chức cá nhân bảo trợ, giúp đỡ. Đầu tiên là hình thức giáo dục linh hoạt tại trường St. Public Schools Louis 1868. Sau đó lần lượt là các trường Woburn, MA năm 1884, Elizabet, NJ năm 1886 và ở Cambridge, MA năm 1891. Trường St.Louis từ đó đã cho phép học sinh giỏi học chương trình sáu năm trong vòng bốn năm.

Đến năm 1920 có tới hai phần ba thành phố lớn của Hoa Kì đã thực hiện chương trình giáo dục học sinh giỏi. Trong suốt thế kỷ XX, học sinh giỏi đã trở thành một vấn đề của nước Mỹ. Hàng loạt các tổ chức và các trung tâm nghiên cứu, bồi dưỡng học sinh giỏi ra đời như: Mensa (năm 1946), The American Association for Gifted (năm 1953), The Department of Education Publishes: A Case for Developing America's Talen (năm 1993). Năm 2002 có 38 bang của Hoa Kì có đạo luật về giáo dục học sinh giỏi (Gifted & Talented Student Education Act) trong đó 28 bang có thể đáp ứng đầy đủ cho việc giáo dục học sinh giỏi.

Ở Châu Âu, viện quốc tế Aurino với nhiệm vụ nhận diện, khảo sát học sinh giỏi và học sinh tài năng trên khắp thế giới (website <http://www.worldclassarena.org>). Nước Anh thành lập cả một viện hàn lâm quốc gia dành cho học sinh giỏi và tài năng trẻ (The National Academy for Gifted and Talented Youth, website <http://www.nagty.ac.uk>) và Hội quốc gia dành cho học sinh giỏi (The National Association for Gifted Children, website <http://www.nagcbritian.org.uk>) và website hướng dẫn giáo viên dạy học sinh giỏi và học sinh tài năng (Guidance for Teacher in Teachinh Gifted and Talented Student, website <http://www.nc.uk.net/gt/>). Từ năm 2001 chính quyền New Zealand đã phê chuẩn kế hoạch phát triển chiến lược học sinh giỏi (website <http://dghk.de/welcom.html>). Cộng hòa Liên bang Đức có Hiệp hội dành cho học sinh giỏi và tài năng Đức.

## Chương 1: TỔNG QUAN VỀ BỒI DƯỠNG HỌC SINH GIỎI HÓA HỌC Ở TRƯỜNG PHỔ THÔNG

Giáo dục phổ thông Hàn Quốc có một chương trình đặc biệt dành cho học sinh giỏi nhằm giúp chính quyền phát hiện học sinh tài năng từ rất sớm. Năm 1994 đã có khoảng 57/174 cơ sở giáo dục Hàn Quốc tổ chức chương trình đặc biệt dành cho học sinh giỏi ([www.inca.org.uk](http://www.inca.org.uk)). Singapore có hẳn chương trình giáo dục học sinh giỏi (Gifted Education Prorgame). Từ năm 1985, Trung Quốc thừa nhận phải có một chương trình giáo dục đặc biệt dành cho hai loại đối tượng học sinh yếu kém và học sinh giỏi, trong đó cho phép các học sinh giỏi có thể vượt lớp. Một trong mươi lăm mục tiêu ưu tiên của Viện quốc gia nghiên cứu giáo dục và đào tạo Ấn Độ là phát hiện và bồi dưỡng HS tài năng.

*“Học sinh giỏi là học sinh chứng minh được trí tuệ ở trình độ cao và có khả năng sáng tạo, thể hiện một động cơ học tập mãnh liệt, đạt xuất sắc trong lĩnh vực lý thuyết, khoa học; người cần một sự giáo dục đặc biệt và sự phục vụ đặc biệt để đạt được trình độ tương ứng với năng lực của người đó” - (Georgia Law).*

Cơ quan giáo dục Hoa Kì miêu tả khái niệm “học sinh giỏi” như sau: *Đó là những học sinh có khả năng thể hiện xuất sắc hoặc năng lực nổi trội trong các lĩnh vực trí tuệ, sự sáng tạo, khả năng lãnh đạo, nghệ thuật, hoặc các lĩnh vực lý thuyết chuyên biệt. Những học sinh này thể hiện tài năng đặc biệt của mình từ tất cả các bình diện xã hội, văn hóa và kinh tế”.*

Nhìn chung các nước đều dùng hai thuật ngữ chính là gift (giỏi, có năng khiếu) và talent (tài năng). Nhiều nước quan niệm: *“Học sinh giỏi là những đứa trẻ có năng lực trong các lĩnh vực trí tuệ, sáng tạo, nghệ thuật và năng lực lãnh đạo hoặc lĩnh vực lý thuyết. Những học sinh này cần có sự phục vụ và những hoạt động không theo những điều kiện thông thường của nhà trường nhằm phát triển đầy đủ các năng lực vừa nêu trên”.*

Tuy vậy, cũng có một số nước không có trường lớp chuyên cho học sinh giỏi như Nhật Bản và một số bang của Hoa Kì. Chẳng hạn từ năm 2001, với đạo luật “Không một đứa trẻ nào bị bỏ rơi” (No Child Left Behind) giáo dục học sinh giỏi ở Georgia về cơ bản bị phá bỏ. Nhiều trường không còn là trường riêng, lớp riêng cho học sinh giỏi, với tư tưởng các học sinh giỏi cần có trong các lớp bình thường nhằm giúp các trường lắp lỗ hỏng về chất lượng và nhà trường có thể đáp ứng nhu cầu giáo dục học sinh giỏi thông qua các nhóm và các course học với trình độ cao.

Chính vì thế, vấn đề bồi dưỡng học sinh giỏi đã trở thành vấn đề thời sự, gây nhiều tranh luận. Nhiều nhà giáo dục đề nghị đưa học sinh giỏi vào các lớp bình thường với nhiều học sinh có trình độ và khả năng khác nhau, với một phương pháp giáo dục như nhau.

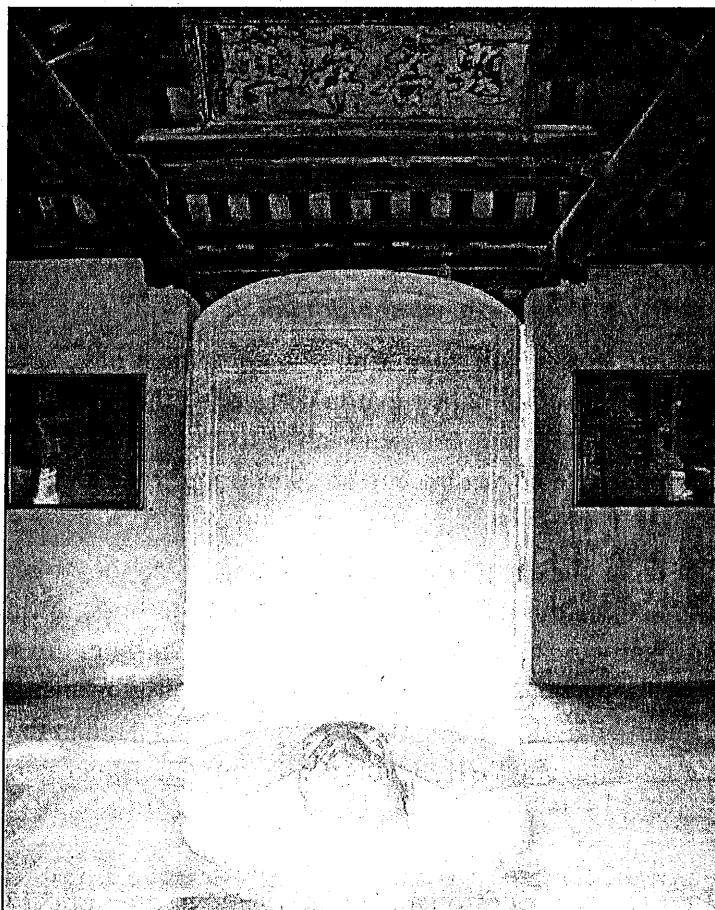
Tuy nhiên nhiều dấu hiệu chứng tỏ rằng, giáo viên các lớp bình thường không được đào tạo và giúp đỡ tương xứng với chương trình dạy cho học sinh giỏi. Nhiều nhà giáo dục cũng cho rằng những học sinh dân tộc ít người và không có điều kiện kinh tế cũng không tiếp nhận được chương trình giáo dục dành cho học sinh giỏi. Trong khi quỹ ngân sách dành cho giáo dục chung là có hạn nên sẽ ảnh hưởng nhiều tới hiệu quả đào tạo tài năng và học sinh giỏi.

### 1.1.2. Ở Việt Nam

Năm Hồng Đức thứ 15 (1484), Thân Nhân Trung cùng các quan bộ lễ khác tiến hành viết các bài văn bia để khắc vào các bia tiền sỹ đầu tiên của Việt Nam, các bia này hiện đặt tại Văn

Miêu - Quốc Tử Giám, ghi lại mục đích lập mỗi khoa thi nho học, hoàn cảnh lịch sử các khoa thi được khắc bia, hoàn cảnh ra đời của văn bia, và nội dung quan trọng nhất là đề danh các tiến sĩ đỗ đại khoa trong khoa thi đó. Thân Nhân Trung được giao soạn bài văn bia cho bia tiến sĩ đầu tiên khoa Nhâm Tuất (1442). Khi viết về mục đích các khoa thi nho học, trong bài văn bia này, Thân Nhân Trung đã nêu bật được tầm quan trọng của giáo dục nhân tài đối với việc hưng thịnh của đất nước:

*“... Hiền tài là nguyên khí của quốc gia, nguyên khí thịnh thì thế nước mạnh mà hưng thịnh, nguyên khí suy thì thế nước yếu mà thấp hèn. Vì thế các bậc đế vương thánh minh không đời nào không coi việc giáo dục nhân tài, kén chọn kẻ sĩ, vun trồng nguyên khí quốc gia làm công việc cần thiết ...”*



**Hình 1.1. Bia tiến sĩ khoa thi nho học năm Nhâm Tuất (1442),  
do Thân Nhân Trung soạn lời văn**

Đến năm 1966, hệ thống Trung học phổ thông chuyên được lập ra, bắt đầu với những lớp chuyên Toán tại các trường đại học lớn về khoa học cơ bản, sau đó các trường chuyên được thiết lập rộng rãi tại tất cả các tỉnh thành. Mục đích ban đầu của hệ thống trường chuyên, như các nhà khoa học khởi xướng Lê Văn Thiêm, Hoàng Tụy, Tạ Quang Bửu, Ngụy Như Kon tum,... mong đợi, là nơi phát triển các tài năng đặc biệt xuất sắc trong các lĩnh vực khoa học cơ bản.

## Chương 1: TỔNG QUAN VỀ BỒI DƯỠNG HỌC SINH GIỎI HÓA HỌC Ở TRƯỜNG PHỔ THÔNG

Trong thời kì đầu của hệ thống trường chuyên, khi chỉ mới hình thành một vài lớp phổ thông chuyên tại các trường đại học, mục tiêu này đã được theo sát và đạt được thành tựu khi mà phần lớn các học sinh chuyên Toán khi đó tiếp tục theo đuổi các lĩnh vực Toán học, Vật lý, Tin học (máy tính)... Đây là giai đoạn mà hệ thống trường chuyên làm đúng nhất trách nhiệm của nó. Những học sinh chuyên trong thời kì này hiện đang nắm giữ các vị trí lãnh đạo chủ chốt tại các trường đại học lớn, các viện nghiên cứu của Việt Nam và nhiều nước khác cũng như là những cá nhân tiêu biểu nhất của nền khoa học nước nhà. Cũng từ hệ thống trường chuyên này, Việt Nam tham dự các kì Olympic khoa học quốc tế đạt nhiều đỉnh cao hơn. Thành tích của các trường chuyên trong kì thi học sinh giỏi các cấp, kì thi tốt nghiệp Trung học phổ thông và kì thi tuyển sinh vào đại học và cao đẳng vẫn thường rất cao. Tuy nhiên, nhiều người cho rằng lý do chính cho những thành tích này không phải là chất lượng giáo dục mà là phương pháp luyện thi. Tỉ lệ học sinh các trường chuyên tiếp tục theo đuổi khoa học hay các lĩnh vực liên quan cũng ngày càng thấp, và khiến cho giới khoa học Việt Nam không khỏi quan ngại.

Để được vào học tại các trường chuyên, học sinh tốt nghiệp THCS phải thoả mãn các điều kiện về học lực, hạnh kiểm và đặc biệt là phải vượt qua các kì thi tuyển chọn đầu vào tương đối cạnh tranh của các trường này.

### **1.2. Bồi dưỡng học sinh giỏi với việc đào tạo nhân tài cho đất nước**

#### **1.2.1. Chính sách của Đảng, Nhà nước và ngành giáo dục**

Trong xu thế toàn cầu hoá và hội nhập kinh tế quốc tế hiện nay, với sự phát triển như vũ bão của cách mạng khoa học - công nghệ, nhất là công nghệ thông tin và truyền thông; với sự phổ biến của Internet và sự tiến nhanh đến nền kinh tế tri thức... thì vấn đề đào tạo, bồi dưỡng nhân tài, đặc biệt là tài năng trẻ có vai trò cực kì quan trọng trong tiến trình công nghiệp hóa, hiện đại hóa đất nước.

Xuất phát từ quan điểm chỉ đạo của Đảng về giáo dục - đào tạo, thực hiện chiến lược phát triển giáo dục 2001 - 2010, ngành giáo dục đang tích cực từng bước đổi mới nội dung chương trình đổi mới phương pháp dạy học, đổi mới phương pháp dạy học, đổi mới công tác quản lý giáo dục nâng cao chất lượng quản lý dạy bồi dưỡng học sinh giỏi nhằm nâng cao chất lượng giáo dục và đào tạo, nhằm hoàn thành mục tiêu: "Nâng cao dân trí, đào tạo nhân lực, bồi dưỡng nhân tài". Cũng trong nghị quyết TW II khoá VIII đã nêu những giải pháp phát triển giáo dục cùng với việc cải tiến các vấn đề về công tác giáo dục toàn diện học sinh cả mặt tri thức lẫn đạo đức học sinh.

Từ năm 2012, Bộ Giáo dục và Đào tạo đã quyết định, học sinh đoạt giải trong kì thi chọn học sinh giỏi quốc gia và đã tốt nghiệp THPT được xét tuyển vào các trường đại học và cao đẳng như sau: Người học đoạt từ giải Ba trở lên được tuyển thẳng vào đại học và cao đẳng theo đúng ngành và nhóm ngành do Bộ trưởng Bộ Giáo dục và Đào tạo quy định cho từng môn thi. Người học đoạt giải Khuyến khích được tuyển thẳng vào cao đẳng theo đúng ngành và nhóm ngành do Bộ trưởng Bộ Giáo dục và Đào tạo quy định cho từng môn thi. Trường hợp không sử dụng quyền được tuyển thẳng, người học đoạt giải đăng ký dự thi tuyển sinh đại học, cao đẳng hệ chính quy theo khối thi có môn đoạt giải (môn Tin học được xem như môn Toán khi xét khối thi), có kết quả thi từ điểm sàn trở lên và không có môn nào bị điểm 0 được tuyển vào đại

học (đối với người học đoạt từ giải ba trở lên) và cao đẳng (đối với người học đoạt từ giải khuyến khích trở lên). Người học dự kì thi chọn đội tuyển Olympic Quốc tế được đặc cách xét tốt nghiệp Trung học phổ thông. Người học trong đội tuyển Olympic quốc tế và khu vực được tuyển thẳng vào các trường đại học theo nguyện vọng đăng ký và được ưu tiên đi đào tạo đại học ở nước ngoài bằng nguồn học bổng của Nhà nước.

Ngày 4/11/2013, Tổng Bí thư Nguyễn Phú Trọng đã ký ban hành nghị quyết Hội nghị lần thứ 8, Ban chấp hành Trung ương khóa XI (nghị quyết số 29-NQ/TW) về đổi mới căn bản, toàn diện giáo dục và đào tạo. Nghị quyết ban hành nhằm đáp ứng yêu cầu công nghiệp hóa, hiện đại hóa trong điều kiện kinh tế thị trường định hướng xã hội chủ nghĩa và hội nhập quốc tế. Nghị quyết nêu rõ đã đánh giá tình hình và nguyên nhân về những bất cập và yếu kém trong giáo dục. Đồng thời Nghị quyết cũng đưa ra định hướng đổi mới căn bản, toàn diện giáo dục và đào tạo.

Nhận thức sâu sắc tầm quan trọng của vấn đề nêu trên, Đảng và Nhà nước ta đã thường xuyên quan tâm đến công tác phát hiện, bồi dưỡng và đào tạo nhân tài; đầu tư đổi mới hệ thống giáo dục và đào tạo cá về nội dung, phương pháp nhằm nâng cao chất lượng giáo dục toàn diện; tích cực tuyển chọn, gửi nhiều tài năng trẻ đi học tập, nghiên cứu ở nước ngoài, để họ nhanh chóng tiếp cận các công nghệ hiện đại, tiên tiến của thế giới; có chính sách đãi ngộ đặc biệt đối với các nhà khoa học có công trình nghiên cứu xuất sắc, các văn nghệ sĩ tài năng, các cán bộ khoa học trẻ; thực hiện chiến lược phát triển khoa học và công nghệ, xây dựng các khu công nghiệp, khu công nghệ cao và hệ thống phòng thí nghiệm trọng điểm quốc gia; từng bước hoàn thiện hệ thống pháp luật, thực hiện bảo hộ sở hữu trí tuệ; tạo mọi điều kiện thuận lợi để các tài năng cống hiến trưởng thành.

Thực tiễn nhiều năm qua cho thấy ngành giáo dục và đào tạo nước ta đã có những chủ trương, biện pháp quan trọng phát hiện, bồi dưỡng nhân tài và đến nay đã thu được những kết quả nhất định. Nhiều tài năng trẻ đã được bồi dưỡng và phát triển nhanh chóng. Hàng năm số học sinh năm cuối của các trường Trung học phổ thông khối năng khiếu thi đỗ đại học đạt tỷ lệ khoảng trên 80%. Khối trường, lớp chuyên đã có những đóng góp rất lớn trong việc phát hiện, bồi dưỡng nhân tài, tạo nguồn nhân lực chất lượng cao cho đất nước, đồng thời, góp phần tích cực nâng cao chất lượng và thành tích của các kì thi học sinh giỏi quốc gia, các cuộc thi Olympic quốc tế về toán học, tin học, vật lý, hoá học và sinh học. Số học sinh đoạt giải trong các kì thi học sinh giỏi quốc gia, quốc tế ngày càng tăng. Nhiều học sinh được tuyển thẳng đại học hoặc đạt điểm cao trong các kì thi tuyển sinh đại học, đã được lựa chọn vào các hệ đào tạo cử nhân tài năng, chương trình tiên tiến, ... và trưởng thành nhanh chóng.

Nhiều địa phương đã có những chính sách riêng khuyến học, khuyến tài, tạo điều kiện thuận lợi để thu hút, trọng dụng nhân tài. Chẳng hạn, thành phố Hà Nội đã thông qua “Quy định tạm thời về ưu đãi, khuyến khích các nhà khoa học đầu ngành, chuyên gia giỏi, người có công hiến cho sự nghiệp xây dựng và phát triển Thủ đô” và “Quy định tạm thời về thu hút, sử dụng, đào tạo, bồi dưỡng tài năng trẻ và nguồn nhân lực chất lượng cao”. Thành phố Đà Nẵng, tỉnh Bình Dương đã ban hành quy định chính sách đào tạo, thu hút nguồn nhân lực trình độ cao về công tác tại địa phương. Thành phố Hồ Chí Minh có chương trình đầu tư lớn cho “Vườn ươm tài năng” v.v...

## Chương 1: TỔNG QUAN VỀ BỒI DƯỠNG HỌC SINH GIỎI HÓA HỌC Ở TRƯỜNG PHỔ THÔNG

Cùng với việc nâng cao dân trí, đào tạo nhân lực, việc bồi dưỡng nhân tài không chỉ là một quốc sách mà còn là quốc sách hàng đầu, là nhiệm vụ có tính chiến lược quan trọng trong quá trình phát triển đất nước. Phát hiện, đào tạo, bồi dưỡng và trọng dụng nhân tài, trong đó có tài năng trẻ là chính sách nhất quán của Đảng, Nhà nước ta trong hơn nửa thế kỷ qua. Nhiều tài năng trẻ đã được Đảng và Nhà nước chăm lo, trưởng thành, trở thành người có danh tiếng trong nước và trên trường quốc tế, đã và đang phụng sự đắc lực cho Tổ quốc, cho nhân dân. Một số chủ trương của ngành về công tác bồi dưỡng học sinh giỏi các cấp:

- Ngành giáo dục đã tập trung chỉ đạo công tác phát hiện, bồi dưỡng học sinh giỏi ở các cấp học trên cơ sở bảo đảm các yêu cầu thực hiện mục tiêu giáo dục toàn diện; tổ chức tốt các kì thi chọn học sinh giỏi gắn liền với việc xây dựng, nâng cao chất lượng đội ngũ nhà giáo.

- Công tác tổ chức thi chọn học sinh giỏi tiểu học, THCS và THPT tiếp tục được cải tiến phù hợp với tình hình thực tế, đánh giá được chất lượng, kết quả học tập của học sinh trên cơ sở mở rộng tư duy, đào sâu kiến thức cơ bản ở từng bộ môn. Ngành giáo dục - đào tạo tổ chức các kì thi chọn học sinh giỏi cấp quận, huyện, cấp tỉnh thành đối với lớp 5 bậc tiểu học, lớp 9 bậc THCS và lớp 12 bậc THPT.

- Công tác bồi dưỡng giáo viên dạy học sinh giỏi đã được Sở Giáo dục và Đào tạo quan tâm chỉ đạo. Giáo viên được bồi dưỡng về nội dung, phương pháp dạy bồi dưỡng học sinh giỏi theo các chuyên đề của từng môn học, là lực lượng nòng cốt để tổ chức dạy cho học sinh giỏi ở các nhà trường.

- Với các trường phổ thông, công tác bồi dưỡng học sinh giỏi được xác định là một trong những nhiệm vụ trọng tâm, góp phần khẳng định chất lượng giáo dục và vị thế, uy tín của nhà trường. Do vậy, tất cả các trường đều đã tham gia tích cực; ưu tiên bố trí giáo viên có năng lực chuyên môn, có kinh nghiệm và tâm huyết để bồi dưỡng học sinh giỏi; ưu tiên bố trí cơ sở vật chất, tạo điều kiện thuận lợi để giáo viên và học sinh được ôn luyện. Đồng thời tổ chức thi chọn học sinh giỏi cấp trường, trên cơ sở đó thành lập các đội tuyển tham gia ôn luyện thi học sinh giỏi cấp cao hơn. Đội ngũ giáo viên nhiệt tình, tâm huyết trong việc phát hiện, bồi dưỡng lòng đam mê và khơi nguồn sáng tạo, phát triển tư duy cho học sinh. Các trường cần có nhiều cố gắng trong công tác lựa chọn, bồi dưỡng học sinh giỏi, nâng số học sinh đạt giải học sinh giỏi cấp quận, huyện, cấp tỉnh, thành phố tăng hơn so với năm trước cả về số lượng và chất lượng giải.

- Việc tổ chức các kì thi chọn học sinh giỏi các cấp luôn được ngành Giáo dục và Đào tạo tổ chức nghiêm túc, khách quan, công bằng, phản ánh đúng chất lượng học tập của học sinh.

### **1.2.2. Đào tạo nhân tài cho đất nước - Trách nhiệm và lợi ích của quốc gia**

- Với khẩu hiệu "Tài năng trẻ Việt Nam kết nối toàn cầu, dựng xây đất nước", Đại hội Tài năng trẻ Việt Nam lần thứ nhất (12/9/2009) hướng tới thành lập Hội đồng bảo trợ tài năng trẻ Việt Nam; thành lập Hội đồng kết nối tài năng trẻ Việt Nam toàn cầu và xây dựng hệ thống cơ sở dữ liệu tài năng trẻ quốc gia để tập hợp, quản lý có hệ thống các thông tin về đội ngũ tài năng trẻ Việt Nam theo các địa bàn và lĩnh vực cụ thể, làm cơ sở triển khai các hoạt động bồi dưỡng, hỗ trợ và phát huy sử dụng tài năng trẻ. Nhân tài là một nguồn lực quan trọng của đất nước. Các tài năng trẻ đều có khát vọng được vươn lên, được cống hiến cho đất nước. Do đó,

việc phát hiện, bồi dưỡng, đào tạo, tập hợp, phát huy tài năng trẻ cần sự quan tâm, tạo điều kiện của các cơ quan, tổ chức và toàn xã hội.

- Đào tạo, bồi dưỡng học sinh giỏi là tạo nguồn nhân tài tương lai.
- Phải xác định rõ việc đào tạo nhân tài là nhằm phục vụ chiến lược lâu dài, không chỉ là việc tham gia các kì thi học sinh giỏi mà còn để sau này khi học lên các bậc học cao hơn, học sinh có đủ sức chiếm lĩnh được tri thức khoa học - công nghệ, trở thành những người có ích cho gia đình và cho xã hội.
- Nhận thức sâu sắc tầm quan trọng của giáo dục mũi nhọn và bồi dưỡng nhân tài, trong những năm qua ngành Giáo dục - Đào tạo đã và đang tập trung chỉ đạo đến toàn thể cán bộ quản lý và đội ngũ giáo viên trong toàn ngành quyết tâm duy trì và nâng cao chất lượng giáo dục toàn diện, coi trọng công tác phát hiện, tuyển chọn và bồi dưỡng học sinh giỏi các cấp, vòng khu vực và quốc gia, đồng thời tạo điều kiện cho các trường phổ thông thực hiện tốt nhiệm vụ bồi dưỡng học sinh giỏi.
- Công tác đào tạo, bồi dưỡng học sinh giỏi là một công việc đòi hỏi phải có sự chung tay, góp sức của toàn ngành, của phụ huynh và học sinh. Đây là một nhiệm vụ cần thiết và quan trọng trong việc chỉ đạo cho các trường nâng cao chất lượng mũi nhọn nên trong thời gian tới, cố gắng duy trì và nâng cao chất lượng học sinh giỏi của nước nhà, góp phần đào tạo, bồi dưỡng nguồn nhân tài cho đất nước.
- Quan tâm bồi dưỡng, xây dựng đội ngũ giáo viên cốt cán dạy học sinh giỏi của các nhà trường, cử giáo viên đi đào tạo, bồi dưỡng trong nước, ngoài nước; bồi dưỡng nâng cao năng lực chuyên môn, nghiệp vụ, tin học và ngoại ngữ cho giáo viên, trọng tâm là bồi dưỡng về đổi mới phương pháp dạy học, đổi mới kiểm tra đánh giá, nâng cao năng lực phát triển chương trình, tài liệu dạy học sinh giỏi, tăng cường các hoạt động trao đổi kinh nghiệm với các trường, các cơ sở giáo dục có bồi dưỡng học sinh năng khiếu trong cả nước.
- Đầu tư hiện đại hoá trường THPT Chuyên tiến tới trường chuẩn quốc tế, nhằm xây dựng các điều kiện để thực hiện nhiệm vụ phát hiện những học sinh có tư chất thông minh, đạt kết quả xuất sắc trong học tập để tổ chức, hướng dẫn, bồi dưỡng, tạo nguồn tiếp tục đào tạo thành nhân tài. Tăng cường huy động các nguồn lực để đầu tư cơ sở vật chất, động viên, khuyến khích đội ngũ giáo viên dạy học sinh giỏi và học sinh giỏi; tổ chức theo dõi việc học tập của các học sinh đạt giải học sinh giỏi sau khi ra trường.
- Tăng cường quản lý nhà nước về công tác đào tạo bồi dưỡng tài năng trẻ. Xây dựng hệ thống chính sách tài năng trẻ, tạo khung pháp lý để đưa công tác quản lý nhà nước về vấn đề này ngày càng hiệu quả. Nghiên cứu đổi mới quy trình phát hiện, tuyển chọn và bồi dưỡng năng khiếu cho học sinh từ mẫu giáo đến hết Trung học phổ thông, trên cơ sở đó quy hoạch phát triển mạng lưới phát hiện và bồi dưỡng năng khiếu ở độ tuổi trước khi bước vào trường Đại học, tạo nguồn tài năng trẻ dồi dào cho đất nước.

### 1.3. Mục tiêu bồi dưỡng học sinh giỏi

Mục tiêu bồi dưỡng học sinh giỏi và học sinh tài năng nhìn chung các nước đều khá giống nhau, bao gồm các mục tiêu chính sau:

## Chương 1: TỔNG QUAN VỀ BỒI DƯỠNG HỌC SINH GIỎI HÓA HỌC Ở TRƯỜNG PHỔ THÔNG

- Phát triển phương pháp tư duy ở trình độ cao phù hợp với khả năng trí tuệ của học sinh.
- Bồi dưỡng sự lao động, làm việc sáng tạo.
- Phát triển các kỹ năng, phương pháp và thái độ tự học suốt đời.
- Nâng cao ý thức và khát vọng của học sinh về sự tự chịu trách nhiệm.
- Khuyến khích sự phát triển về lương tâm và ý thức trách nhiệm trong đóng góp xã hội.
- Phát triển phẩm chất lãnh đạo.

### 1.4. Giáo dục học sinh giỏi

Có thể nói, hầu như tất cả các nước đều coi trọng vấn đề đào tạo và bồi dưỡng học sinh giỏi trong chiến lược phát triển chương trình giáo dục phổ thông. Nhiều nước ghi riêng thành một mục dành cho học sinh giỏi, một số nước coi đó là một dạng của giáo dục đặc biệt hoặc chương trình đặc biệt.

Nhiều nghiên cứu khẳng định: Học sinh giỏi có thể học bằng nhiều cách khác nhau và tốc độ nhanh hơn so với các bạn cùng lớp vì thế cần có một chương trình bồi dưỡng học sinh giỏi để phát triển và đáp ứng tài năng của họ.

Từ điển bách khoa Wikipedia trong mục giáo dục học sinh giỏi (gifted education) nêu lên các hình thức sau đây:

- *Lớp riêng biệt*: Học sinh giỏi được rèn luyện trong một lớp hoặc một trường học riêng, thường gọi là lớp chuyên, lớp năng khiếu.
- *Phương pháp Mông-te-xo-ri*: Trong một lớp học sinh chia thành ba nhóm tuổi, nhà trường mang lại cho học sinh những cơ hội vượt lên so với các bạn cùng nhóm tuổi. Phương pháp này hết sức có lợi cho những học sinh giỏi trong hình thức học tập với tốc độ cao.
- *Tăng gia tốc*: Những học sinh xuất sắc xếp vào một lớp có trình độ cao hơn với nhiều tài liệu tương ứng với khả năng của mỗi học sinh.
- *Học tách rời*: Một phần thời gian theo học lớp học sinh giỏi, phần còn lại học lớp thường.
- *Làm giàu tri thức*: Toàn bộ thời gian học sinh học theo lớp bình thường, nhưng nhận tài liệu mở rộng để thử sức, tự học ở nhà.
- *Dạy ở nhà*: Một nửa thời gian học tại nhà, học lớp, nhóm, học có cố vấn hoặc một thầy một trò và không cần dạy.
- *Trường mùa hè*: Bao gồm nhiều khóa học được tổ chức vào mùa hè.
- *Sở thích riêng*: Một số môn thể thao như cờ vua được tổ chức dành riêng cho học sinh thủ trí tuệ sau giờ học ở trường.

Phần lớn các nước đều chú ý bồi dưỡng học sinh giỏi từ bậc học tiểu học. Cách tổ chức dạy học cũng rất đa dạng: có nước tổ chức thành lớp, trường riêng, ... một số nước tổ chức dưới hình thức tự chọn hoặc khóa học mùa hè, một số nước do các trung tâm tư nhân hoặc các trường đại học đảm nhận, ...

Ở Việt Nam, học sinh giỏi chủ yếu được bồi dưỡng, học tập trong một lớp hoặc một trường học riêng, thường gọi là lớp chuyên, lớp năng khiếu hoặc trường chuyên. Từ năm 1998 trở về

trước, ở tất cả các cấp học đều có các trường năng khiếu. Hiện nay chỉ duy trì một số các trường năng khiếu ở cấp THCS còn ở cấp THPT thì phổ biến nhất là các trường THPT chuyên thuộc các trường đại học lớn trên toàn quốc. Hầu hết ở mỗi tỉnh, thành phố đều có một trường THCS năng khiếu và một trường THPT chuyên để đáp ứng nhu cầu học tập của các học sinh giỏi, học sinh có năng khiếu. Ngoài ra, một số ít học sinh giỏi được học tập trong các lớp chuyên (lớp khối) ở các trường THPT không chuyên. Với hình thức học tập này, học sinh vẫn theo học chương trình THPT bình thường hoặc phân ban, ngoài ra được bồi dưỡng nâng cao thêm với các buổi học tự chọn, phụ đạo. Các kiến thức giáo viên giảng dạy về cơ bản đáp ứng được nhu cầu học tập, tìm hiểu của học sinh nhưng không thể cung cấp đầy đủ nền tảng lý thuyết chuyên sâu như ở các trường THPT chuyên.

Sau đây là danh sách một số các trường THPT chuyên trên toàn quốc:

Tên trường	Tỉnh/ Thành phố	Quận/Huyện/ Thành phố/Thị xã
Trường Trung học phổ thông Chuyên Đại học Sư phạm Hà Nội	Hà Nội	Cầu Giấy
Trường Trung học phổ thông chuyên Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội	Hà Nội	Thanh Xuân
Trường Trung học phổ thông chuyên ngoại ngữ, Đại học Quốc gia Hà Nội	Hà Nội	Cầu Giấy
Trường Trung học phổ thông chuyên Hà Nội - Amsterdam	Hà Nội	Cầu Giấy
Trường Trung học phổ thông Chu Văn An, Hà Nội	Hà Nội	Tây Hồ
Trường Trung học phổ thông Sơn Tây	Hà Nội	Sơn Tây
Trường Trung học phổ thông chuyên Nguyễn Huệ	Hà Nội	Hà Đông
Trường Phổ thông Năng khiếu, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh	Thành phố Hồ Chí Minh	Quận 10
Trường Trung học thực hành, Đại học Sư Phạm Thành phố Hồ Chí Minh	Thành phố Hồ Chí Minh	Quận 5
Trường Trung học phổ thông chuyên Lê Hồng Phong, Thành phố Hồ Chí Minh	Thành phố Hồ Chí Minh	Quận 5
Trường Trung học phổ thông Nguyễn Thượng Hiền, Thành phố Hồ Chí Minh	Thành phố Hồ Chí Minh	Tân Bình
Trường Trung học phổ thông Gia Định	Thành phố Hồ Chí Minh	Quận Bình Thạnh

**Chương 1: TỔNG QUAN VỀ BỒI DƯỠNG HỌC SINH GIỎI HÓA HỌC Ở TRƯỜNG PHỔ THÔNG**

Trường Trung học phổ thông chuyên Trần Đại Nghĩa	Thành phố Hồ Chí Minh	Quận 1
Trường Trung học phổ thông chuyên Thoại Ngọc Hầu	An Giang	TP.Long Xuyên
Trường Trung học phổ thông chuyên Thủ Khoa Nghĩa	An Giang	TP.Châu Đốc
Trường Trung học phổ thông chuyên Trần Phú, Hải Phòng	Hải Phòng	Ngô Quyền
Trường Trung học phổ thông chuyên Lê Quý Đôn	Đà Nẵng	Sơn Trà
Trường Trung học phổ thông chuyên Lý Tự Trọng	Cần Thơ	Q.Bình Thủy
Trường Trung học phổ thông chuyên Nguyễn Tất Thành, Yên Bái	Yên Bái	Yên Bái
Trường Trung học phổ thông chuyên Thái Bình	Thái Bình	TP Thái Bình
Trường Trung học phổ thông chuyên Lương Văn Tụy, Ninh Bình	Ninh Bình	Ninh Bình
Trường Trung học phổ thông chuyên Vĩnh Phúc	Vĩnh Phúc	Vĩnh Yên
Trường Trung học phổ thông chuyên Bắc Giang	Bắc Giang	TP Bắc Giang
Trường Trung học phổ thông chuyên Bắc Kạn	Bắc Kạn	Bắc Kạn
Trường Trung học phổ thông chuyên Bắc Ninh	Bắc Ninh	Bắc Ninh
Trường Trung học phổ thông chuyên Cao Bằng	Cao Bằng	Cao Bằng
Trường Trung học phổ thông chuyên Nguyễn Trãi	Hải Dương	TP Hải Dương
Trường Trung học phổ thông chuyên Lào Cai	Lào Cai	Lào Cai (thành phố)
Trường Trung học phổ thông chuyên Hoàng Văn Thụ	Hòa Bình	Hòa Bình (thành phố)
Trường Trung học phổ thông chuyên Tuyên Quang	Tuyên Quang	Tuyên Quang (thành phố)
Trường Trung học phổ thông chuyên Hà Giang	Hà Giang	Hà Giang (thành phố)
Trường Trung học phổ thông chuyên Chu Văn An	Lạng Sơn	Lạng Sơn (thành phố)
Trường Trung học phổ thông chuyên Lê Quý Đôn	Điện Biên	Điện Biên Phủ
Trường Trung học phổ thông chuyên Lê Quý Đôn	Lai Châu	Lai Châu (thị xã)
Trường Trung học phổ thông chuyên Sơn La	Sơn La	Sơn La (thành phố)
Trường Trung học phổ thông chuyên Thái Nguyên	Thái Nguyên	P.Quang Trung

Trường Trung học phổ thông chuyên Hùng Vương, Phú Thọ	Phú Thọ	Việt Trì
Trường Trung học phổ thông chuyên Lê Hồng Phong, Nam Định	Nam Định	Nam Định
Trường Trung học phổ thông chuyên Biên Hòa	Hà Nam	Phủ Lý
Trường Trung học phổ thông chuyên Hạ Long	Quảng Ninh	TP Hạ Long
Trường Trung học phổ thông chuyên Hưng Yên	Hưng Yên	Hưng Yên
Trường Trung học phổ thông chuyên Lam Sơn, Thanh Hóa	Thanh Hóa	Thanh Hóa
Trường Trung học phổ thông chuyên Phan Bội Châu, Nghệ An	Nghệ An	Vinh
Trường Trung học phổ thông chuyên, Trường Đại học Vinh, Nghệ An	Nghệ An	Vinh
Trường Trung học phổ thông năng khiếu Hà Tĩnh	Hà Tĩnh	Hà Tĩnh
Trường Trung học phổ thông chuyên Quảng Bình	Quảng Bình	Đồng Hới
Trường Trung học phổ thông chuyên Lê Quý Đôn, Quảng Trị	Quảng Trị	Đông Hà
Quốc Học Huế	Thừa Thiên-Huế	Huế
Trường Trung học phổ thông chuyên Bắc Quảng Nam	Quảng Nam	Hội An
Trường Trung học phổ thông chuyên Nguyễn Bỉnh Khiêm	Quảng Nam	Tam Kỳ
Trường Trung học phổ thông chuyên Lê Khiết	Quảng Ngãi	Quảng Ngãi (thành phố)
Trường Trung học phổ thông chuyên Lê Quý Đôn, Bình Định	Bình Định	Quy Nhơn
Trường Trung học phổ thông chuyên Lương Văn Chánh	Phú Yên	Tuy Hòa
Trường Trung học phổ thông chuyên Lê Quý Đôn, Khánh Hòa	Khánh Hòa	Nha Trang
Trường Trung học phổ thông chuyên Lê Quý Đôn, Ninh Thuận	Ninh Thuận	Phan Rang - Tháp Chàm
Trường Trung học phổ thông chuyên Trần Hưng Đạo, Bình Thuận	Bình Thuận	Phan Thiết
Trường Trung học phổ thông chuyên Thăng Long - Đà Lạt	Lâm Đồng	TP. Đà Lạt
Trường Trung học phổ thông chuyên Nguyễn Du, Đăk Lăk	Đăk Lăk	Buôn Ma Thuột

**Chương 1: TỔNG QUAN VỀ BỒI DƯỠNG HỌC SINH GIỎI HÓA HỌC Ở TRƯỜNG PHỔ THÔNG**

Trường Trung học phổ thông chuyên Hùng Vương	Gia Lai	Pleiku
Trường Trung học phổ thông chuyên Nguyễn Tất Thành, Kon Tum	Kon Tum	Kon Tum (thành phố)
Trường Trung học phổ thông chuyên Lương Thế Vinh, Đồng Nai	Đồng Nai	Biên Hòa
Trường Trung học phổ thông chuyên Lê Quý Đôn, Vũng Tàu	Bà Rịa - Vũng Tàu	Vũng Tàu
Trường Trung học phổ thông chuyên Bến Tre	Bến Tre	Bến Tre
Trường Trung học phổ thông Chuyên Quang Trung, Bình Phước	Bình Phước	Đồng Xoài
Trường Trung học phổ thông chuyên Tiền Giang	Tiền Giang	Mỹ Tho
Trường Trung học phổ thông chuyên Vị Thanh	Hậu Giang	Vị Thanh
Trường Trung học phổ thông chuyên Bạc Liêu	Bạc Liêu	Bạc Liêu (thành phố)
Trường Trung học phổ thông chuyên Phan Ngọc Hiển	Cà Mau	Cà Mau
Trường Trung học phổ thông chuyên Hùng Vương	Bình Dương	Thủ Dầu Một
Trường Trung học phổ thông chuyên Huỳnh Mẫn Đạt	Kiên Giang	Rạch Giá
Trường Trung học phổ thông chuyên Nguyễn Bỉnh Khiêm	Vĩnh Long	Vĩnh Long
Trường Trung học phổ thông chuyên Nguyễn Thịện Thành	Trà Vinh	Trà Vinh (thành phố)
Trường Trung học phổ thông chuyên Hoàng Lệ Kha	Tây Ninh	Tây Ninh (thị xã)
Trường Trung học phổ thông chuyên Nguyễn Thị Minh Khai	Sóc Trăng	Sóc Trăng (thành phố)
Trường Trung học phổ thông chuyên Nguyễn Quang Diêu	Đồng Tháp	Cao Lãnh (thành phố)
Trường Trung học phổ thông chuyên Nguyễn Đình Chiểu	Đồng Tháp	Sa Đéc (thị xã)
Trường Trung học phổ thông chuyên Long An	Long An	Tân An

### **1.5. Những phẩm chất và năng lực tư duy của một học sinh giỏi hóa học**

*Theo PGS.Bùi Long Biên (ĐHBK) thì:* “Học sinh giỏi hóa học phải là người nắm vững bản chất hiện tượng hóa học, nắm vững các kiến thức cơ bản đã được học, vận dụng tối ưu các kiến thức cơ bản đã được học để giải quyết một hay nhiều vấn đề mới (do chưa được học hoặc chưa gặp bao giờ) trong các kì thi đưa ra”.

*Theo PGS.TS. Trần Thành Hué (ĐHSP Hà Nội):* Căn cứ vào kết quả bài thi để đánh giá thì một HSG hóa học cần hội tụ đủ các yếu tố sau:

- Có kiến thức cơ bản tốt, thể hiện nắm vững các khái niệm, định nghĩa, định luật, quy tắc đã được quy định trong chương trình, không thể hiện thiếu sót công thức, phương trình hóa học.
- Vận dụng sắc bén, có sáng tạo, đúng kiến thức cơ bản.
- Tiếp thu và dùng được ngay một số ít vấn đề mới do đầu bài đưa ra. Những vấn đề mới này là những vấn đề chưa được cập nhật hoặc đã đề cập đến mức độ nào đó trong chương trình hóa học phổ thông nhưng nhất thiết vấn đề đó phải liên hệ mật thiết với các nội dung của chương trình.
- Bài làm cần được trình bày rõ ràng, khoa học.

*Theo PGS.TS. Cao Cự Giác (Đại học Vinh):* Một học sinh giỏi hóa học phải hội đủ “ba có”:

- Có kiến thức cơ bản tốt, thể hiện nắm vững kiến thức cơ bản một cách sâu sắc có hệ thống.
- Có khả năng tư duy tốt và tính sáng tạo cao: trình bày và giải quyết vấn đề một cách linh hoạt, rõ ràng, khoa học và tối ưu.
- Có khả năng thực hành thí nghiệm tốt: Hóa học là khoa học vừa lý thuyết vừa thực nghiệm, không thể tách rời lý thuyết với thực nghiệm. Phải biết vận dụng lý thuyết để điều khiển thực nghiệm và từ thực nghiệm kiểm tra các vấn đề của lý thuyết, hoàn thiện lý thuyết.

*Theo các tài liệu về tâm lý học, phương pháp dạy học hóa học, những bài viết về vấn đề học sinh giỏi hóa học* thì những phẩm chất và năng lực tư duy mà học sinh giỏi hóa học cần có là:

- Năng lực tiếp thu kiến thức.
- Năng lực suy luận logic.
- Năng lực đặc biệt.
- Năng lực lao động sáng tạo.
- Năng lực kiểm chứng.
- Năng lực thực hành.

Như vậy, những phẩm chất và năng lực tư duy quan trọng cần có của một học sinh giỏi hóa học đó là:

- Phải có kiến thức cơ bản vững vàng, sâu sắc, có hệ thống. Từ những kiến thức có được, một học sinh giỏi hóa học cần biết vận dụng linh hoạt các kiến thức cơ bản vào giải quyết các vấn đề đặt ra, biết áp dụng “kiến thức cũ” trong các “tình huống mới”.
- Có năng lực tư duy sáng tạo (biết phân tích tổng hợp và so sánh, khái quát hóa, có khả năng sử dụng các phương pháp phán đoán mới: quy nạp, diễn dịch, nội suy...).
- Kỹ năng thực hành là một yếu tố không thể thiếu đối với học sinh giỏi hóa, để từ đó kết hợp tốt các kỹ năng thực hành với các phương pháp nghiên cứu khoa học hóa học (biết nêu ra những dự đoán, lí luận cho các hiện tượng xảy ra trong thực tế, biết cách dùng thực nghiệm để kiểm chứng lại những lí luận trên và biết dùng lí thuyết để giải thích các hiện tượng đã được kiểm chứng).

## Chương 1: TỔNG QUAN VỀ BỒI DƯỠNG HỌC SINH GIỎI HÓA HỌC Ở TRƯỜNG PHỔ THÔNG

- Suy luận logic là một trong những phẩm chất rất cần có đối với một học sinh giỏi. Có năng lực suy luận logic, học sinh sẽ có cái nhìn bao quát về các khả năng có thể xảy ra đối với một vấn đề, từ đó có cách giải quyết cũng như lựa chọn phương án giải quyết. Ngoài ra học sinh có thể phát hiện vấn đề nhận thức mới trên cơ sở kiến thức đã có.

- Có năng lực suy nghĩ độc lập tự nhìn thấy vấn đề và phát hiện được vấn đề, đặt vấn đề và giải quyết vấn đề, kiểm tra và đánh giá được cách giải quyết của bản thân, phê phán cách đặt và cách giải quyết vấn đề của người khác.

- Có năng lực suy nghĩ linh hoạt, sáng tạo, phát hiện được mối liên hệ khăng khít giữa những sự kiện đã có trong thực nghiệm, trong bài tập hoặc trong thực tế sản xuất, đời sống để tìm ra phương pháp đúng, hợp lý, độc đáo để giải quyết vấn đề đặt ra.

Như vậy, một học sinh học giỏi hóa học sẽ nắm được kiến thức cơ bản về hoá học một cách chính xác, hành động tự giác: hiểu, nhớ, vận dụng tốt những kiến thức đó trong học tập và đời sống.

### **1.6. Biện pháp tổ chức bồi dưỡng học sinh giỏi hóa học**

#### **1.6.1. Quán triệt nhận thức tầm quan trọng của công tác bồi dưỡng học sinh giỏi nói chung cũng như môn hóa học nói riêng ở bậc THPT**

Đây là một biện pháp đầu tiên vô cùng quan trọng. Nó quyết định việc tổ chức bồi dưỡng môn hóa học cho học sinh giỏi đi đúng hướng và có hiệu quả. Việc phát hiện và bồi dưỡng nhân tài là trách nhiệm của cả ba môi trường: Gia đình - Nhà trường - Xã hội.

Tất cả cán bộ, giáo viên cần được học tập và quán triệt để thông suốt chủ trương chính sách của Đảng và Nhà nước về công tác bồi dưỡng nhân tài.

Đồng thời cũng cần xây dựng sự hiểu biết của các bậc phụ huynh học sinh về công tác bồi dưỡng nhân tài thông qua các sinh hoạt chính trị, vận động tuyên truyền, tuyên dương thành tích.

#### **1.6.2. Xây dựng kế hoạch bồi dưỡng học sinh giỏi môn hóa học**

Việc xây dựng kế hoạch bồi dưỡng môn hóa học cho học sinh giỏi là khâu hết sức quan trọng. Nó là kim chỉ nam để hoạt động bồi dưỡng học sinh giỏi hóa học đi đúng hướng theo chương trình. Trong kế hoạch cần thể hiện rõ một số vấn đề như:

- Mục tiêu của kế hoạch: Tùy theo điều kiện thực tế mà xây dựng mục tiêu của kế hoạch.
- Thời gian thực hiện: Trong suốt thời gian của năm học. Tuy nhiên, trên thực tế dạy học ở các trường thì chỉ ở trường chuyên, việc bồi dưỡng học sinh giỏi mới được thực hiện thường xuyên liên tục. Còn ở các trường THPT không chuyên thì thông thường đội tuyển học sinh giỏi được bồi dưỡng từ 3-5 tháng trước khi tham dự kì thi học sinh giỏi cấp tỉnh.
- Chương trình thực hiện: Tùy theo khối lớp và điều kiện thực tế mà xây chương trình thực hiện.
- Cơ sở vật chất thiết bị có liên quan:
  - Giáo án, tập bài giảng, sách giáo khoa và các tài liệu tham khảo khác.
  - Hệ thống đề thi học sinh giỏi các khối lớp, các cấp.

- Thiết bị, hóa chất của phòng thí nghiệm.
- Máy chiếu, máy tính, các phần mềm hóa học ứng dụng.
- Nội dung bồi dưỡng: Tùy theo khối lớp, năng lực học sinh mà xây dựng nội dung bồi dưỡng phù hợp.

- Các lực lượng giáo dục tham gia:

- Ban giám hiệu, hội đồng giáo dục nhà trường, tổ chức chuyên môn, giáo viên giảng dạy bộ môn hóa học, giáo viên được phân công phụ trách đội tuyển.
- Các đoàn thể (Đoàn thanh niên, chi đoàn, hội phụ huynh, ...)

- Chỉ tiêu về số lượng và chất lượng cần đạt: Tùy theo năng lực của học sinh và mục đích phấn đấu của nhà trường để xác định chỉ tiêu phù hợp cụ thể:

- Số học sinh đạt học sinh giỏi cấp tỉnh, quốc gia và quốc tế; số học sinh đạt giải nhất, nhì, ba và khuyến khích.

- Tỉ lệ % đạt giải.

### **1.6.3. Phát hiện, tuyển chọn và bồi dưỡng học sinh giỏi hóa học**

Đây là quá trình lâu dài và liên tục, giáo viên cần phải phát hiện, tuyển chọn và bồi dưỡng học sinh ngay từ lớp đầu cấp THPT (lớp 10).

#### *a) Dấu hiệu nhận biết học sinh giỏi hóa học*

- Ngôn ngữ hóa học phát triển cao hơn so với trẻ cùng lứa: thích phát biểu và đóng góp xây dựng bài.

- Đọc nhiều và có khả năng đọc sách không dành cho lứa tuổi. Ví như học sinh thắc mắc với giáo viên những vấn đề cao hơn mà em biết do tự đọc sách nhưng chưa hiểu biết thấu đáo.

- Luôn muốn tự giải quyết công việc riêng và dễ dàng đạt tới kết quả cao. Các em hay tự làm thêm bài tập, thích làm thí nghiệm....

- Không bằng lòng với kết quả và nhịp điệu làm việc, muốn đạt tới sự hoàn hảo.

- Quan tâm tới nhiều vấn đề của hóa học: lúc nào các em cũng đặt câu hỏi tại sao, thích tham gia các diễn đàn hóa học trên mạng, giải các đề thi về học sinh giỏi hóa học,...

- Có xu hướng tìm bạn ngang bằng năng lực, thường là hơn tuổi.

- Tinh thần trách nhiệm cao, trung thực.

#### *b) Tổ chức phát hiện học sinh giỏi hóa học*

Để phát hiện được những cá nhân học giỏi; nhà trường, giáo viên phụ trách thông qua:

- Hồ sơ cá nhân học sinh (học bạ):

- Kết quả học tập môn hóa (kể cả các môn khoa học tự nhiên) ở bậc THCS (đối với học sinh lớp 10); hoặc ở năm học trước (đối với học sinh lớp 11,12).

- Các kì thi học sinh giỏi môn hóa mà học sinh tham gia: Học sinh giỏi cấp trường, cấp huyện, cấp tỉnh.

- Truyền thống gia đình, ảnh hưởng giáo dục từ gia đình.

## Chương 1: TỔNG QUAN VỀ BỒI DƯỠNG HỌC SINH GIỎI HÓA HỌC Ở TRƯỜNG PHỔ THÔNG

- Biểu hiện của học sinh trong các hoạt động giáo dục chính khóa, ngoại khóa:
  - Có khả năng tư duy toán học, khả năng quan sát nhận thức vấn đề nhanh rõ ràng.
  - Luôn hào hứng trong các tiết học, nắm bài mới nhanh, trả lời được các câu hỏi khó giáo viên đưa ra và tự đặt ra các câu hỏi hay để tham gia thảo luận trên lớp.
  - Lĩnh hội và vận dụng tốt các khái niệm, định luật hóa học. Giải các bài toán hóa học đúng, nhanh và sáng tạo. Vận dụng thành thạo các phương pháp giải bài tập và đề xuất được các phương pháp giải mới.
  - Tiến hành thí nghiệm đúng trình tự, khoa học. Thao tác thí nghiệm rõ ràng, dứt khoát, khéo léo.
  - Các bài kiểm tra, bài thi đều đạt điểm cao.
  - Tham gia tích cực và đạt kết quả tốt các buổi ngoại khóa hóa học, các cuộc thi của Câu lạc bộ Hóa học do nhà trường tổ chức, các bài thi trên các tạp chí chuyên môn (Tạp chí Hóa học ứng dụng, Tập san nhà trường).
- Căn cứ vào các tiêu chí về học sinh giỏi hóa học như đã nêu trên, giáo viên bồi dưỡng học sinh giỏi cần phải xác định được:
  - Mức độ nắm vững kiến thức, kỹ năng một cách đầy đủ, chính xác của học sinh so với yêu cầu của chương trình hóa học phổ thông.
  - Mức độ tư duy của từng học sinh và đặc biệt là đánh giá được khả năng vận dụng kiến thức của học sinh một cách linh hoạt, sáng tạo.
  - Trong quá trình dạy học hóa học, giáo viên cần:
    - Làm rõ mức độ đầy đủ chính xác của kiến thức, kỹ năng theo chuẩn kiến thức kỹ năng của chương trình và sách giáo khoa. Muốn vậy, cần phải kiểm tra học sinh ở nhiều phần của chương trình, kiểm tra cả kiến thức lý thuyết, bài tập và thực hành. Có thể linh hoạt thay đổi một vài phần trong chương trình, nhằm mục đích đo khả năng tiếp thu của mỗi học sinh trong lớp. Và dạy học lý thuyết là một quá trình trang bị cho học sinh vốn kiến thức tối thiểu (phần cứng) trên cơ sở đó mới phát hiện được năng lực sẵn có của một vài học sinh thông qua các câu hỏi cung cấp, nghiên cứu, các lời phát biểu, ...
    - Làm rõ trình độ nhận thức và mức độ tư duy của từng học sinh bằng nhiều phương pháp và nhiều tình huống. Tạo ra nhiều tình huống về lý thuyết và thực nghiệm để đo mức độ tư duy của từng học sinh. Đặc biệt đánh giá khả năng vận dụng kiến thức một cách linh hoạt, sáng tạo.
    - Soạn thảo và lựa chọn một số bài tập đáp ứng hai yêu cầu trên để phát triển học sinh có năng lực trở thành học sinh giỏi hóa học.
      - Thông qua bài kiểm tra, giáo viên có thể phát hiện học sinh giỏi hóa học theo các tiêu chí:
      - Mức độ đầy đủ, rõ ràng về mặt kiến thức.
      - Tính logic trong bài làm của học sinh đối với từng yêu cầu cụ thể.

- Tính khoa học, chi tiết, độc đáo được thể hiện trong bài làm của học sinh.
- Tính mới, tính sáng tạo (những đề xuất mới, những giải pháp có tính mới về mặt bản chất, cách giải bài tập hay, ngắn gọn...).
- Mức độ làm rõ nội dung chủ yếu phải đạt được của toàn bài kiểm tra.
- Thời gian hoàn thành bài kiểm tra.

c) *Tuyển chọn học sinh giỏi hóa học*

Việc tuyển chọn cần dựa trên chỉ tiêu cụ thể của công tác bồi dưỡng học sinh giỏi môn hóa học.

Cần tổ chức thi chọn lọc qua vài vòng loại để lựa chọn chính xác đối tượng học sinh vào bồi dưỡng.

Giáo viên cần đánh giá học sinh một cách khách quan, chính xác, không chỉ qua bài thi mà cả qua việc học tập bồi dưỡng hằng ngày.

Việc lựa chọn đúng không chỉ nâng cao hiệu quả bồi dưỡng mà còn tránh bỏ sót học sinh giỏi và không bị quá sức đối với những em không có tố chất.

d) *Thành lập đội tuyển*

Sau khi có kết quả học sinh giỏi cấp trường, quận (huyện), thành phố (tỉnh) hoặc cấp quốc gia, chúng ta sẽ thành lập đội tuyển chuẩn bị cho kì thi cấp cao hơn. Đội tuyển thường có từ 6 - 10 em và được tuyển chọn công khai dựa trên kết quả học tập và thi học sinh giỏi các cấp. Sau đó sẽ thông báo cho phụ huynh để có kế hoạch phối hợp giữa nhà trường và gia đình trong quá trình bồi dưỡng đội tuyển. Đội tuyển được thành lập trên cơ sở năng lực chuyên môn và hoàn toàn tự nguyện.

e) *Tổ chức bồi dưỡng đội tuyển*

(1) *Kế hoạch tổ chức bồi dưỡng*

Học sinh các lớp chuyên được học theo chương trình do Bộ Giáo dục và Đào tạo biên soạn. Các em được học toàn diện về các môn như các học sinh trường THPT khác. Tuy nhiên, để tăng thời lượng cho các môn chuyên, một số môn học khác được sắp xếp giảng dạy rút gọn, học đủ kiến thức trong thời gian ngắn hơn.

Sau khi học hết học kì I của lớp 10, các giáo viên phát hiện những học sinh giỏi của lớp chuyên, tách các học sinh này theo nhóm để dạy nâng cao.

Nhóm học sinh xuất sắc được bồi dưỡng thêm kiến thức, khuyến khích tự học, đẩy nhanh quá trình tích lũy kiến thức để sang lớp 11 có đủ kiến thức của lớp 12 tham gia thi học sinh giỏi quốc gia 12.

Nhóm thứ hai được bồi dưỡng ở mức độ chậm hơn, chắc chắn và chuyên sâu sẽ tham gia thi học sinh giỏi quốc gia khi các em sang học lớp 12.

Việc bồi dưỡng học sinh giỏi được chia thành 2 giai đoạn:

+ Giai đoạn 1: cuối lớp 10, học các kiến thức cơ bản, sâu của chương trình THPT.

+ Giai đoạn 2: Bồi dưỡng nâng cao tiếp cận với các vấn đề của kì thi học sinh giỏi quốc gia.

## Chương 1: TỔNG QUAN VỀ BỒI DƯỠNG HỌC SINH GIỎI HÓA HỌC Ở TRƯỜNG PHỔ THÔNG

### *(2) Phương pháp bồi dưỡng*

- Hướng dẫn học sinh tự học, tự đọc: dựa vào những mặt mạnh của từng học sinh có thể giao chuyên đề cho từng học sinh làm sau đó trao đổi với các bạn khác trong đội.

- Với học sinh mới vào lớp 10 thì giáo viên cần phải giới thiệu tài liệu cho học sinh tham khảo, hướng dẫn cách đọc sách theo từng chuyên đề (giáo viên có thể cho dàn ý để học sinh tập làm quen với việc đọc sách và biết cách thu hoạch những vấn đề mình nghiên cứu).

- Sau mỗi một năm học những học sinh đội tuyển sắp xếp lại các chuyên đề mình đã học rồi nộp vào thư viện của trường cho các khóa sau tham khảo.

- Lập kế hoạch bồi dưỡng từng tuần: Phân công giáo viên giảng dạy từng chuyên đề, thống nhất nội dung kiến thức, kỹ năng cần rèn luyện.

- Sau khi lập đội tuyển một thời gian phải có kế hoạch bồi dưỡng mũi nhọn, nâng mặt bằng chung của đội tuyển. Có thể mời các chuyên gia đầu ngành về hóa học đặc biệt những người có kinh nghiệm trong bồi dưỡng học sinh giỏi ở các trường chuyên, trường Đại học tham gia giảng dạy các chuyên đề nâng cao.

- Ra đề kiểm tra thường xuyên hàng tuần để học sinh rèn kỹ năng làm bài, rèn khả năng chịu áp lực thi cử. Phân công giáo viên chấm, chữa bài rút kinh nghiệm cho học sinh. Hàng tuần có phần thưởng khuyến khích những học sinh có kết quả làm bài cao nhất.

- Sàng lọc đội tuyển: Đây là khâu quan trọng có tính quyết định sự thành bại của đội tuyển.

#### **Chú ý:**

+ Phân công giáo viên có kinh nghiệm bồi dưỡng học sinh giỏi sàng lọc đối tượng học sinh, biên chế vào các đội tuyển căn cứ vào kết quả học tập bộ môn của năm học trước.

+ Đầu vào của các lớp 10 chuyên tại trường luôn sàng lọc thật kỹ để chỉ chọn ra 25 -30 học sinh có điểm số cao nhất theo học lớp bồi dưỡng.

Sử dụng phương pháp dạy học hợp lý sao cho học sinh không cảm thấy căng thẳng, mệt mỏi và quá tải đồng thời phát huy được tối đa tính tích cực, tính sáng tạo và nội lực tự học tiềm ẩn trong mỗi học sinh; như: thuyết trình, thảo luận, tự học, tự nghiên cứu,...

### *(3) Kích thích động cơ học tập của học sinh*

Để việc bồi dưỡng học sinh giỏi có hiệu quả thì không thể không chú ý tới việc kích thích động cơ học tập của học sinh tham gia vào đội tuyển học sinh giỏi. Giáo viên dạy đội tuyển học sinh giỏi có thể tham khảo các đề xuất sau:

• Hoàn thiện những yêu cầu cơ bản:

- Tạo môi trường dạy - học phù hợp.

- Thường xuyên quan tâm tới đội tuyển.

- Giao các nhiệm vụ vừa sức cho học sinh và làm cho các nhiệm vụ đó trở nên thực sự có ý nghĩa với bản thân người học.

• Xây dựng niềm tin và những kì vọng tích cực trong mỗi học sinh

- Bắt đầu công việc học tập, công việc nghiên cứu vừa sức đối với học sinh.

- Làm cho học sinh thấy mục tiêu học tập rõ ràng, cụ thể và có thể đạt tới được.

- Thông báo cho học sinh rằng năng lực học tập của các em có thể được nâng cao hoặc đã được nâng cao. Đề nghị các em cần cố gắng hơn nữa.

- Làm cho học sinh tự nhận thức được lợi ích, giá trị của việc được chọn vào đội tuyển học sinh giỏi.

- Việc học trong đội tuyển trở thành niềm vui, niềm vinh dự.

- Tác dụng của phương pháp học tập, khối lượng kiến thức thu được khi tham gia đội tuyển có tác dụng như thế nào đối với môn hóa học ở trên lớp, với các môn học khác và với cuộc sống hằng ngày.

- Giải thích mối liên quan giữa việc học hóa học hiện tại và việc học hóa học mai sau.

- Sự ưu ái của gia đình, nhà trường, thầy cô và phần thưởng giành cho các học sinh đạt giải.

#### (4) Xây dựng chương trình

Nhà trường xây dựng chương trình bồi dưỡng môn hóa học cho học sinh giỏi. Trên cơ sở đó, giáo viên trực tiếp giảng dạy xây dựng chương trình bồi dưỡng môn hóa học dưới sự chỉ đạo và giám sát của hội đồng giáo dục nhà trường.

Hiện nay, có rất nhiều sách nâng cao và các tài liệu tham khảo, internet... song chương trình bồi dưỡng chưa có sách hướng dẫn chi tiết, cụ thể từng tiết, từng buổi học như trong chương trình chính khóa. Vì thế soạn thảo chương trình bồi dưỡng là một việc làm hết sức quan trọng và rất khó khăn nếu như chúng ta không có sự tham khảo, tìm tòi và chọn lọc tốt. Giáo viên cần soạn thảo nội dung bồi dưỡng dẫn dắt học sinh từ kiến thức cơ bản của nội dung chương trình học chính khóa, tiến dần tới chương trình nâng cao (tức là trước hết phải khắc sâu kiến thức cơ bản của nội dung học chính khóa, từ đó vận dụng để mở rộng và nâng cao dần).

Cần soạn thảo chương trình theo vòng xoáy: từ cơ bản tới nâng cao, từ đơn giản tới phức tạp. Đồng thời cũng phải có ôn tập củng cố.

Soạn thảo một tiết học bồi dưỡng môn hóa học, gồm có:

- Kiểm tra, nhận xét kết quả học tập ở nhà.

- Kiến thức cần truyền đạt (lý thuyết, ví dụ từ kiến thức cơ bản đến nâng cao).

- Bài tập vận dụng.

- Tổng kết và giao nhiệm vụ học tập ở nhà (bài tập về nhà luyện tập thêm, tương tự bài ở lớp).

Một số giờ ôn tập, giáo viên cần giúp các em tổng hợp các dạng bài, các phương pháp giải theo hệ thống. Vì hầu hết các em chưa tự mình hệ thống được mà đòi hỏi phải có sự trợ giúp của giáo viên.

Điều cần thiết, giáo viên cần đầu tư thời gian tham khảo nhiều tài liệu để đúc rút, soạn thảo cẩn thận nội dung chương trình bồi dưỡng. Cần lưu ý rằng: Tùy thuộc vào thời gian bồi dưỡng, khả năng tiếp thu của học sinh mà lựa chọn mức độ bài khó và từng dạng luyện tập nhiều hay ít.

## Chương 1: TỔNG QUAN VỀ BỒI DƯỠNG HỌC SINH GIỎI HÓA HỌC Ở TRƯỜNG PHỔ THÔNG

Đối với trường THPT chuyên, học sinh các lớp chuyên được học theo chương trình do Bộ Giáo dục và Đào tạo biên soạn. Các em được học toàn diện về các môn như các học sinh trường THPT không chuyên khác. Tuy nhiên, để tăng thời lượng cho các môn chuyên, một số môn học khác được xếp giảng dạy rút gọn, học đủ kiến thức trong thời gian ngắn hơn.

### (5) Nội dung bồi dưỡng

Giáo viên cần phải tổng kết và đúc rút những nội dung chính mà các bài thi học sinh giỏi tỉnh và học sinh giỏi quốc gia môn hóa học thường đề cập để giúp học sinh có định hướng một cách khái quát. Ví dụ:

- Phản hóa đại cương:

- Cấu tạo nguyên tử.
- Hóa học hạt nhân.
- Cấu tạo phân tử và liên kết hóa học.
- Nhiệt động hóa học (đề cập tới cân bằng hóa học).
- Động hóa học (chủ yếu cho vòng 2 học sinh giỏi tỉnh và học sinh giỏi quốc gia).
- Dung dịch và dung dịch điện li.

- Phản ứng oxi hóa - khử.
- Điện hóa (về pin điện, điện phân).

- Phản hóa vô cơ:

- Phản ứng của các chất vô cơ.
- Lý thuyết phức chất.
- Nhận biết các chất vô cơ.
- Một số các bài toán vô cơ.

- Phản hóa hữu cơ:

- Hóa lập thể chất hữu cơ (chú trọng: gluxit, peptit và protein).
- Cấu trúc và tính chất vật lý.
- Cấu trúc và tính chất axit - bazơ.
- Nhận biết các chất hữu cơ.
- Phản ứng hữu cơ và cơ chế phản ứng.
- Xác định cấu tạo chất hữu cơ (từ tính chất).
- Tổng hợp hữu cơ (sơ đồ).
- Một số các bài toán hữu cơ.

Tùy theo từng giai đoạn cụ thể, từng khối lớp mà giáo viên soạn thảo nội dung bồi dưỡng phù hợp. Nội dung dạy học gồm hệ thống lý thuyết và hệ thống bài tập tương ứng. Trong đó, hệ thống lý thuyết phải được biên soạn đầy đủ, ngắn gọn, dễ hiểu, bám sát yêu cầu của chương trình; soạn thảo, lựa chọn hệ thống bài tập phong phú, đa dạng giúp học sinh nắm vững kiến thức, đào sâu kiến thức, rèn luyện kỹ năng và đồng thời phát triển được tư duy cho học sinh.

- *Khái niệm về chuyên đề bồi dưỡng học sinh giỏi*

Theo Từ điển Tiếng Việt, Hoàng Phê (chủ biên), NXB Đà Nẵng 2003; định nghĩa: “Chuyên đề là vấn đề chuyên môn có giới hạn được nghiên cứu riêng”.

Như vậy, ta có thể hiểu chuyên đề hóa học là những vấn đề hóa học được nghiên cứu riêng. Trong dạy học hóa học, việc biên soạn chuyên đề nâng cao dùng để bồi dưỡng học sinh giỏi có ý nghĩa và tác dụng vô cùng to lớn:

- Giúp giáo viên có cái nhìn toàn diện, tổng quát về các vấn đề nâng cao cần được bồi dưỡng cho học sinh.

- Giúp giáo viên khai quát, đào sâu, mở rộng được một vấn đề nâng cao cụ thể.

- Các chuyên đề là giáo án, tài liệu quý báu phục vụ công tác công tác dạy học và bồi dưỡng học sinh giỏi của giáo viên.

- Qua quá trình biên soạn chuyên đề, giáo viên rèn luyện được phương pháp tự học, tự nghiên cứu; nâng cao được khả năng tìm tòi và sáng tạo. Nhờ đó mà giáo viên phát triển được chuyên môn.

- Nhiệm vụ biên soạn chuyên đề gắn liền với trao đổi góp ý được xem là hoạt động sinh hoạt chuyên môn hữu ích trong nhà trường THPT.

- Việc trao đổi góp ý trong quá trình biên soạn và nhận bản các chuyên đề đã được biên soạn cẩn thận góp phần vào công tác bồi dưỡng và tự bồi dưỡng của giáo viên.

- Các chuyên đề đã biên soạn là thành quả lao động của giáo viên được học sinh, đồng nghiệp và nhà trường ghi nhận; giúp tạo hứng thú, kích thích niềm say mê với sự nghiệp dạy học và bồi dưỡng học sinh giỏi ở mỗi giáo viên.

- Giáo viên sử dụng chuyên đề trong quá trình bồi dưỡng HSG, sẽ giúp học sinh có những hiểu biết đầy đủ nhất về các vấn đề nâng cao. Các em sẽ hứng thú học tập, tìm tòi, sáng tạo... Điều này giúp đem lại hiệu quả cao cho tiết học bồi dưỡng và nâng cao được chất lượng của đội tuyển học sinh giỏi.

- Các chuyên đề nâng cao (đã được biên soạn cẩn thận) là tài liệu học tập, tự học, tự bồi dưỡng quý báu cho các em học sinh.

- *Nguyên tắc biên soạn chuyên đề bồi dưỡng học sinh giỏi hóa học*

Qua kinh nghiệm thực tế biên soạn, chúng tôi đề xuất các nguyên tắc biên soạn chuyên đề bồi dưỡng học sinh giỏi hóa học sau đây:

- Lựa chọn các nội dung kiến thức nâng cao cần biên soạn thành chuyên đề bồi dưỡng học sinh giỏi:

- + Các nội dung tương đối khó, mới đối với cả giáo viên và học sinh.

- + Các nội dung mà SGK chưa đề cập hoặc đề cập đến một cách sơ lược.

- + Các nội dung mang tính chất tổng hợp, bao quát nhiều phần của chương trình.

- + Các nội dung cần bồi dưỡng cho học sinh giỏi, thường gặp trong các đề thi học sinh giỏi.

- Xây dựng được đề cương chi tiết của chuyên đề:

- + Tên chuyên đề.

## Chương 1: TỔNG QUAN VỀ BỒI DƯỠNG HỌC SINH GIỎI HÓA HỌC Ở TRƯỜNG PHỔ THÔNG

- + Loại chuyên đề: bắt buộc, tham khảo, tự học...
- + Mục tiêu của chuyên đề: Về kiến thức, kỹ năng và thái độ học sinh cần đạt được.
- + Mô tả vấn tắt nội dung chuyên đề.
- + Nội dung chi tiết của chuyên đề.
- + Tài liệu tham khảo.
  - Biên soạn chuyên đề phải nêu lên được:
  - + Các kiến thức cơ bản.
  - + Các kiến thức mở rộng, nâng cao.
  - + Các ví dụ minh họa, các bài tập vận dụng.
  - + Hệ thống bài tập chọn lọc, bài tập để nghị.
  - + Các tài liệu liên quan để học sinh có thể tham khảo.
- Giáo viên phải xác định được hướng sử dụng của chuyên đề:
  - + Giáo viên sử dụng chuyên đề để dạy học như thế nào?
  - + Hướng dẫn học sinh sử dụng chuyên đề để tự học ra sao?
- Thường xuyên cập nhật, bổ sung thêm các kiến thức mới, ví dụ, bài tập hay để hoàn thiện chuyên đề hơn nữa.

### *(6) Hướng dẫn học sinh tự học và tổng kết*

Trong quá trình bồi dưỡng, giáo viên yêu cầu học sinh: Đọc trước các phần lý thuyết cơ bản trong SGK, trong một số tài liệu tham khảo, tập hợp lý thuyết cơ bản để hỗ trợ giải quyết các vấn đề theo các chủ điểm liên quan. Tiếp tục xây dựng các câu hỏi và bài tập theo các nội dung lý thuyết đã học.

Giao các bài tập nhỏ, bài tập lớn, bài tập chuyên đề cho cá nhân và nhóm học sinh.

Tài liệu giúp học sinh giỏi tự học tốt nhất là vở của các học sinh giỏi năm trước được giữ lại cho các học sinh giỏi năm sau. Các đề thi Olympic, học sinh giỏi tỉnh, quốc gia, quốc tế và các tài liệu chuyên khảo đặc biệt được do các chuyên gia bồi dưỡng học sinh giỏi hóa học biên soạn. Hướng dẫn học sinh thu thập các tài liệu qua nhiều kênh, tạp chí hóa học, hóa học ứng dụng, internet, ... Nhờ đó, giáo viên đã rèn luyện cho học sinh ý thức và phương pháp tự học, tự nghiên cứu, khả năng sáng tạo, tính tư duy độc lập. Khuyến khích các em trong đội tuyển đọc và nghiên cứu tài liệu hóa học bằng tiếng Anh.

Tất cả các học sinh giỏi đều phải viết các bài tổng kết lớn đối với các kiến thức đã học dưới sự hướng dẫn của giáo viên. Nhờ công việc này, mỗi học sinh được rèn luyện các khả năng phân tích và tổng hợp. Nhiều học sinh có thể xây dựng được các bài tập khó để bước đầu rèn luyện khả năng sáng tạo.

### **1.7. Tuyển chọn và bồi dưỡng giáo viên giỏi hóa học**

Chất lượng học sinh giỏi phụ thuộc nhiều vào chất lượng đội ngũ giáo viên tham gia giảng dạy và trực tiếp bồi dưỡng. Những giáo viên dạy hóa học từ lớp 10 phải có khả năng phát hiện, tuyển chọn những em vừa có năng khiếu về hóa học vừa có niềm đam mê và động lực học tập lớn để hình thành đội tuyển có chất lượng.

### 1.7.1. Một số tiêu chuẩn tuyển chọn giáo viên

- Có năng lực, trình độ chuyên môn và nghiệp vụ cao, có nhiệt huyết với công việc.
- Có kiến thức và kỹ năng sư phạm, kỹ năng tự tìm tòi và học hỏi, tự bồi dưỡng và có tinh thần cầu tiến.
- Có trình độ tiếng Anh cơ bản về chuyên ngành hóa học và ứng dụng tốt công nghệ thông tin trong dạy học, biên soạn tài liệu.
- Có sức khỏe, tự tin, thông minh và có kinh nghiệm dạy học hóa học cho học sinh giỏi.

### 1.7.2. Nội dung bồi dưỡng giáo viên dạy hóa học

- Các chuyên đề hóa học nâng cao, các lý thuyết hóa học hiện đại liên quan đến nội dung cần bồi dưỡng cho học sinh giỏi.
- Phương pháp bồi dưỡng và kiểm tra, đánh giá học sinh giỏi.
- Thao tác, kỹ năng thực hành thí nghiệm.
- Bồi dưỡng năng lực sử dụng tiếng Anh và công nghệ thông tin trong dạy học hóa học.

### 1.7.3. Hình thức bồi dưỡng giáo viên

- Bồi dưỡng ngắn hạn và dài hạn.
- Bồi dưỡng thông qua hội thảo, học tập chuyên đề.
- Bồi dưỡng thông qua sinh hoạt chuyên môn.
- Bồi dưỡng thông qua kèm cặp: nhà trường bố trí giáo viên có kinh nghiệm hướng dẫn chuyên môn cho giáo viên trẻ.
- Bồi dưỡng qua tham quan thực tế, giao lưu học tập với các trường có bề dày thành tích.
- Bồi dưỡng thông qua tự học.

### 1.8. Xây dựng, sử dụng, bảo quản cơ sở vật chất và thiết bị dạy học

Việc sử dụng thiết bị dạy học trong bồi dưỡng môn hóa cho học sinh giỏi là một việc làm cần thiết (vì hóa học là bộ môn khoa học thực nghiệm). Vì vậy, mỗi nhà trường cần có kế hoạch xây dựng, sử dụng và bảo quản cơ sở vật chất thiết bị dạy học sao cho có hiệu quả.

Trong công việc sinh hoạt chuyên môn hằng ngày, tập thể giáo viên cùng nhau đưa ra phương án sử dụng thiết bị dạy học có hiệu quả và khuyến khích làm đồ dùng dạy học.

### 1.9. Xã hội hóa công tác bồi dưỡng học sinh giỏi

Kết quả bồi dưỡng học sinh giỏi còn phụ thuộc rất nhiều vào các lực lượng giáo dục trong xã hội. Vì vậy, nhà trường cần có kế hoạch hoạt động để thu hút các lực lượng này quan tâm tạo điều kiện và cùng tham gia vào công tác bồi dưỡng học sinh giỏi. Cụ thể là:

- Tạo niềm tin cho các bậc phụ huynh, các cấp lãnh đạo.
- Tuyên truyền sâu rộng trong xã hội.
- Tham mưu với các cấp chính quyền địa phương.
- Thực hiện tốt việc dân chủ hóa trong nhà trường.

### 1.10. Tổ chức đánh giá và khen thưởng công tác bồi dưỡng học sinh giỏi

#### 1.10.1. Đối với học sinh

Những học sinh có thành tích cao trong các kì thi học sinh giỏi các cấp cần được tuyên dương kịp thời và nhận phần thưởng xứng đáng với thành tích đạt được.

## Chương 1: TỔNG QUAN VỀ BỒI DƯỠNG HỌC SINH GIỎI HÓA HỌC Ở TRƯỜNG PHỔ THÔNG

Từ năm 2012, có bổ sung quyền lợi của học sinh giỏi quốc gia như: Tuyển thẳng học sinh giỏi quốc gia đạt giải nhất, nhì, ba vào đại học và giải khuyến khích vào cao đẳng các ngành đúng hoặc ngành gần đúng theo môn học sinh đạt giải, ... Việc này khích lệ rất lớn tới phong trào học tập trong nhà trường.

### **1.10.2. Đối với giáo viên**

Những giáo viên có thành tích cao trong các đợt hội thi giáo viên giỏi, giáo viên có thành tích trong công tác bồi dưỡng học sinh giỏi đều được nhận những phần thưởng về vật chất và tinh thần tương xứng với công sức bỏ ra dành cho công tác giáo dục. Đây là việc làm cần thiết để đẩy mạnh phong trào thi đua “dạy tốt học tốt” trong tập thể sư phạm nhà trường.

### **1.10.3. Đối với tập thể nhà trường**

Những tập thể nhà trường có thành tích cao trong bồi dưỡng học sinh giỏi thì được Bộ Giáo dục và Đào tạo, Sở Giáo dục và Đào tạo, Ủy ban nhân dân tỉnh,...khen thưởng.

Ngoài ra, hàng năm sau mỗi kì thi học sinh giỏi quốc tế, khu vực, quốc gia, học sinh giỏi tỉnh đều có thống kê kết quả thi của các trường. Điều này giúp khích lệ sự phấn đấu, thi đua giữa các trường, giúp đẩy mạnh phong trào bồi dưỡng học sinh giỏi trên toàn quốc.

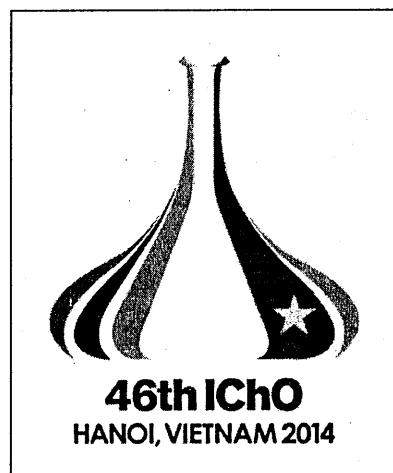
## **1.11. Giới thiệu về các kì thi Olympic Hóa học Quốc tế, khu vực, quốc gia và các tỉnh thành**

### **1.11.1. Kỳ thi Olympic Hóa học Quốc tế (IChO)**

Olympic Hóa học Quốc tế (tiếng Anh: International Chemistry Olympiad, viết tắt là IChO) là một kì thi học thuật quốc tế hóa học hàng năm dành cho các học sinh THPT.

#### **a) Lịch sử kì thi**

IChO lần đầu tiên được tổ chức ở Prague - Tiệp Khắc vào năm 1968 với mục đích tăng số lượng liên lạc quốc tế và trao đổi thông tin giữa các quốc gia, giúp tăng cường quan hệ hữu nghị giữa thanh thiếu niên từ các quốc gia khác nhau, khuyến khích hợp tác và hiểu biết quốc tế. Từ đó kì thi được tổ chức hàng năm trừ năm 1971. Các đoàn đại biểu tham dự lần đầu tiên hầu hết là các nước thuộc khối phía Đông cũ. Cho đến năm 1980, Olympic Hóa học Quốc tế lần thứ 12 được tổ chức bên ngoài khối, ở Áo. IChO lần thứ 45 (năm 2013) đã được tổ chức Mát-xcơ-va, Nga vào cuối tháng 7 vừa qua với 72 quốc gia tham dự.



**Hình 1.2. Huy chương vàng IChO và logo kì thi IChO lần thứ 46**

- IChO lần thứ 47 sẽ được tổ chức ở [Tây Ban Nha] vào năm 2015
- IChO lần thứ 46 sẽ được tổ chức ở Hà Nội, Việt Nam vào năm 2014.
- IChO lần thứ 45 đã được tổ chức ở Nga vào năm 2013.
- IChO lần thứ 44 đã được tổ chức ở Washington, D.C., Hoa Kỳ vào năm 2012.
- IChO lần thứ 43 đã được tổ chức ở Ankara, Thổ Nhĩ Kỳ vào năm 2011.
- IChO lần thứ 42 đã được tổ chức ở Tokyo, Nhật Bản, 19-28 tháng 7 năm 2010.
- IChO lần thứ 41 đã được tổ chức ở Cambridge, Anh, Vương quốc Anh tháng Bảy 18-27 2009.
- IChO lần thứ 40 đã được tổ chức ở Budapest, Hungary, tháng Bảy 12-21 2008.
- IChO lần thứ 39 đã được tổ chức ở Mát-xcơ-va, Nga, tháng Bảy 15-24 2007.
- IChO lần thứ 38 đã được tổ chức ở Gyeongsan, Nam Hàn, tháng Bảy 1-11 2006.
- IChO lần thứ 37 đã được tổ chức ở Taipei, Đài Loan, tháng Bảy 16-25 2005.
- IChO lần thứ 36 đã được tổ chức ở Kiel, Đức, tháng Bảy 18-27 2004.
- IChO lần thứ 35 đã được tổ chức ở Athens, Hy Lạp, tháng Bảy 5-14 2003.
- IChO lần thứ 34 đã được tổ chức ở Groningen, Hà Lan, tháng Bảy 5-14 2002.
- IChO lần thứ 33 đã được tổ chức ở Mumbai, Ấn Độ, tháng Bảy 6-15 2001.
- IChO lần thứ 32 đã được tổ chức ở Copenhagen, Đan Mạch, tháng Bảy 2-11 2000.
- IChO lần thứ 31 đã được tổ chức ở Bangkok, Thái Lan, tháng Bảy 4-11 1999.
- IChO lần thứ 30 đã được tổ chức ở Melbourne, Australia, tháng Bảy 5-14 1998.
- IChO lần thứ 29 đã được tổ chức ở Montreal, Canada tháng Bảy 13-22 1997.
- IChO lần thứ 28 đã được tổ chức ở Mát-xcơ-va, Nga, tháng Bảy 14-23 1996.
- IChO lần thứ 27 đã được tổ chức ở Bắc Kinh, Trung Quốc, tháng Bảy 13-20 1995.
- IChO lần thứ 26 đã được tổ chức ở Oslo, Na Uy, tháng Bảy 3-11 1994.
- IChO lần thứ 25 đã được tổ chức ở Perugia, Italy, tháng Bảy 11-22 1993,
- IChO lần thứ 24 đã được tổ chức ở Pittsburgh và Washington, D.C., Hoa Kỳ, tháng Bảy 11-22 1992.
- IChO lần thứ 23 đã được tổ chức ở Łódź, Ba Lan, tháng Bảy 7-15 1991.
- IChO lần thứ 22 đã được tổ chức ở Paris, Pháp, tháng Bảy 8-17 1990.
- IChO lần thứ 21 đã được tổ chức ở Halle, Cộng hòa Dân chủ Đức, tháng Bảy 2-10 1989.
- IChO lần thứ 20 đã được tổ chức ở Espoo, Phần Lan, tháng Bảy 2-9 1988.
- IChO lần thứ 19 đã được tổ chức ở Veszprém, Hungary, tháng Bảy 6-15 1987.
- IChO lần thứ 18 đã được tổ chức ở Leiden, Hà Lan, tháng Bảy 6-15 1986.
- IChO lần thứ 17 đã được tổ chức ở Bratislava, Czechoslovakia, tháng Bảy 1-8 1985.
- IChO lần thứ 16 đã được tổ chức ở Frankfurt, Tây Đức, tháng Bảy 1-10 1984.

## Chương 1: TỔNG QUAN VỀ BỒI DƯỠNG HỌC SINH GIỎI HÓA HỌC Ở TRƯỜNG PHỔ THÔNG

- IChO lần thứ 15 đã được tổ chức ở Timișoara, Romania, tháng Bảy 2-11 1983.
- IChO lần thứ 14 đã được tổ chức ở Stockholm, Thụy Điển, tháng Bảy 3-12, 1982.
- IChO lần thứ 13 đã được tổ chức ở Burgas, Bulgaria, tháng Bảy 13-23 1981.
- IChO lần thứ 12 đã được tổ chức ở Linz, Austria, tháng Bảy 13-23 1980.
- IChO lần thứ 11 đã được tổ chức ở Leningrad, Liên bang Xô Viết, tháng Bảy 2-11, 1979.
- IChO lần thứ 10 đã được tổ chức ở Toruń, Ba Lan, tháng Bảy 3-13 1978.
- IChO lần thứ 09 đã được tổ chức ở Bratislava, Czechoslovakia, tháng Bảy 4-14 1977.
- IChO lần thứ 08 đã được tổ chức ở Halle, Cộng hòa Dân chủ Đức, tháng Bảy 10-19 1976.
- IChO lần thứ 07 đã được tổ chức ở Veszprém, Hungary, tháng Bảy 1-10 1975.
- IChO lần thứ 06 đã được tổ chức ở Bucharest, Romania, tháng Bảy 1-10 1974.
- IChO lần thứ 05 đã được tổ chức ở Sofia, Bulgaria, tháng Bảy 1-10 1973.
- IChO lần thứ 04 đã được tổ chức ở Mát-xcơ-va, Liên bang Xô Viết, tháng Bảy 1-10 1972.
- IChO không được tổ chức vào năm 1971.
- IChO lần thứ 03 đã được tổ chức ở Budapest, Hungary, tháng Bảy 1-5 1970.
- IChO lần thứ 02 đã được tổ chức ở Katowice, Ba Lan, tháng Sáu 16-20 1969.
- IChO lần thứ 01 đã được tổ chức ở Praha, Czechoslovakia tháng Sáu 18-21 1968.

### b) Thành phần đoàn dự thi mỗi nước

Mỗi đoàn đại biểu gồm tối đa bốn học sinh và hai cố vấn. Học sinh phải dưới 20 tuổi và không được ghi danh là sinh viên chính quy trong các tổ chức giáo dục sau trung học. Trung tâm Thông tin Quốc tế của Olympic Hóa học quốc tế có trụ sở tại Bratislava, Slovakia.

Các nước muốn tham gia IChO phải gửi các quan sát viên đến hai kì Olympic liên tiếp trước khi học sinh nước họ có thể tham gia vào sự kiện này. Tổng cộng có 72 quốc gia đã tham gia vào IChO lần thứ 44 ở Mỹ năm 2012.

### c) Nội dung thi, ban giám khảo và giải thưởng

Kì thi bao gồm hai phần thi là một bài kiểm tra lý thuyết và một bài kiểm tra thực hành. Cả hai phần đều có thời gian thi là 5 giờ và được tổ chức vào những ngày riêng biệt. Bài kiểm tra thực hành thường diễn ra trước khi kiểm tra lý thuyết. Việc kiểm tra lý thuyết có giá trị là 60 điểm và kiểm tra thực hành có giá trị là 40 điểm. Mỗi bài kiểm tra được đánh giá độc lập, tổng điểm các phần thi là kết quả chung cuộc của thí sinh. Một bồi thẩm đoàn khoa học được thành lập bởi nước chủ nhà, sẽ đề nghị các đề thi. Ban giám khảo quốc tế, trong đó bao gồm 2 cố vấn từ mỗi nước tham gia, sẽ thảo luận về những đề thi và dịch chúng sang ngôn ngữ mẹ đẻ của học sinh nước họ. Học sinh sẽ nhận được đề thi đã được dịch sang tiếng mẹ đẻ. Nhiệm vụ của cố vấn là dịch đề thi từ tiếng Anh trước khi chúng được trao cho thí sinh. Sau khi kì thi được tổ chức và đánh giá bởi một ủy ban do nước chủ nhà chỉ định và trước khi trao giải, các cố vấn sẽ thảo luận về việc thẩm định các bài thi với các giám khảo của Ủy ban để đảm bảo công bằng trong việc thẩm định của họ. Bởi vì các cố vấn xem xét lại đề thi trước khi chúng được trao cho

thí sinh, nên trước khi hoàn tất cả hai phần thi, bất kì thông tin liên lạc nào giữa các cố vấn và học sinh đều bị nghiêm cấm. Các học sinh được yêu cầu phải gửi lại nhà tổ chức tất cả điện thoại di động và máy tính xách tay họ có. Bài thi chấm công khai, không rọc phách. Hội đồng chấm thi của nước chủ nhà chấm tất cả các bài thi. Các nước tự chấm bài thi của thí sinh nước mình, khớp điểm và tranh luận với Hội đồng chấm thi nước chủ nhà để thống nhất điểm số. Tổng số điểm 100, thường chia làm 400 điểm nhỏ, các điểm nhỏ cho cả số thập phân, điểm chung có thể cho đến hai chữ số sau dấu phẩy.

Nội dung thi bao gồm nhiều môn thuộc các lĩnh vực khác nhau trong hóa học gồm hóa hữu cơ, hóa vô cơ, hóa lý, hóa phân tích, hóa sinh và quang phổ học. Mặc dù đa số các môn này đã được bao gồm trong hầu hết các chương trình hóa học trung học, nhưng chúng được đánh giá ở mức độ sâu hơn và nhiều môn có thể đòi hỏi trình độ kiến thức và sự hiểu biết tương đương giáo dục sau trung học. Ngoài ra, hàng năm nước chủ nhà IChO sẽ đưa ra một tập hợp các bài toán chuẩn bị cho Olympic, trước khi kì thi này diễn ra. Việc chuẩn bị cho Olympic Hóa học quốc tế đòi hỏi trình độ cao về sự hiểu biết và sự quan tâm đến hóa học, cũng như khả năng xuất sắc để có thể liên kết các chuyên ngành hóa học với nhau và với thế giới thực tế.

Tất cả thí sinh được xếp hạng dựa theo điểm cá nhân của họ và không có điểm chính thức cho đội. Huy chương Vàng được trao cho 10% số học sinh đạt điểm cao nhất, Huy chương Bạc được trao cho 20% số học sinh tiếp theo, và Huy chương Đồng được trao cho 30% số học sinh tiếp đó. Tổng số huy chương  $\leq 60\%$  số thí sinh dự thi. Bằng danh dự được trao cho thí sinh mà không giành được huy chương, nhưng đạt điểm số tối đa một bài toán trong phần thi lý thuyết hoặc phần thi thực hành. Một giải đặc biệt được trao cho thí sinh có tổng điểm cao nhất. Hai giải thưởng riêng đặc biệt được dành cho những thí sinh có được điểm số tốt nhất trong các phần thi lý thuyết và thực hành. Thỉnh thoảng, một giải thưởng đặc biệt khác được trao cho nữ thí sinh đạt điểm cao nhất.

Kì thi cũng là cơ hội cho học sinh xuất sắc gặp gỡ mọi người từ khắp nơi trên thế giới, chia sẻ những sở thích chung, đi thăm những nơi khác nhau và để liên lạc với các nền văn hóa khác. Vì mục đích của kì thi là *giúp tăng cường quan hệ hữu nghị giữa thanh thiếu niên từ các quốc gia khác nhau, khuyến khích hợp tác và hiểu biết quốc tế*.

#### d) Việt Nam tại Olympic Hóa học Quốc tế

Việt Nam bắt đầu tham dự kì thi Olympic Hóa học Quốc tế từ năm 1996 (lần thứ 28), tương đối muộn. Tuy vậy những năm gần đây, đoàn Việt Nam luôn ở nhóm các quốc gia có kết quả thi cao nhất.

Từ khi tham gia đến nay, đoàn học sinh Việt Nam đã giành được tổng số 13 huy chương vàng, 30 huy chương bạc, 22 huy chương đồng, 2 giải khuyến khích, 3 bằng khen và một giấy chứng nhận đặc biệt.

Trong kì thi IChO lần thứ 45 (năm 2013) tổ chức tại Nga, đội tuyển học sinh Việt Nam đã hoàn thành xuất sắc nhiệm vụ, cả bốn học sinh trong đội đều đoạt được huy chương với một Huy chương vàng và ba Huy chương bạc. Trong đó, Huy chương vàng thuộc về Phan Quang Dũng, Trường THPT chuyên Khoa học tự nhiên (KHTN), Trường đại học KHTN, Đại học

## Chương 1: TỔNG QUAN VỀ BỐI DƯỜNG HỌC SINH GIỎI HÓA HỌC Ở TRƯỜNG PHỔ THÔNG

---

Quốc Gia Hà Nội (ĐHQG HN). Ba Huy chương bạc thuộc về Lê Đức Việt Trường THPT chuyên Trần Phú, Hải Phòng; Hồ Quang Khải và Nguyễn Quốc Anh đều là học sinh Trường THPT chuyên KHTN, Trường ĐH KHTN, ĐHQG HN.

IChO lần thứ 46 sẽ được tổ chức ở Việt Nam vào năm 2014. Đây là lần thứ ba Việt Nam đăng cai tổ chức một kì thi Olympic Khoa học Quốc tế dành cho học sinh Trung học phổ thông. Trước đó Việt Nam đã tổ chức Olympic Toán học vào năm 2007 và Olympic Vật lý vào năm 2008.

Kết quả của đoàn Việt Nam tham dự các kì thi Olympic Hóa học Quốc tế:

<b>IChO lần thứ</b>	<b>Địa điểm</b>	<b>Học sinh</b>	<b>Trường</b>	<b>Giải thưởng</b>
28 (1996)	Moskva, Nga	Nghiêm Đức Long	THPT chuyên Hà Nội - Amsterdam	HCB
28 (1996)		Nguyễn Duy Hùng	THPT chuyên Lam Sơn, Thanh Hóa	HCB
28 (1996)		Nguyễn Minh Ngọc	THPT Năng khiếu Ngô Sĩ Liên, Bắc Giang	HCB
28 (1996)		Nguyễn Như Thông	THPT chuyên Lam Sơn, Thanh Hóa	KK
29 (1997)	Montreal, Canada	Nguyễn Ngọc Bảo	THPT chuyên KHTN, ĐHQG Hà Nội	HCB
29 (1997)		Quách Vũ Đạt	THPT chuyên Lê Hồng Phong, TP HCM	HCB
29 (1997)		Lương Văn Huân	THPT chuyên Lê Hồng Phong, Nam Định	HCB
29 (1997)		Đỗ Hoàng Tùng	THPT chuyên Lam Sơn, Thanh Hóa	Bằng khen
30 (1998)	Melbourne, Australia	Vi Anh Tuấn	THPT Cẩm Phả, Cẩm Phả, Quảng Ninh	HCB
30 (1998)		Vũ Thị Lan Hương	THPT chuyên Lam Sơn, Thanh Hóa	HCB
30 (1998)		Nguyễn Hữu Thọ	THPT chuyên Hùng Vương, Phú Thọ	HCB
30 (1998)		Nguyễn Thu Hiền	THPT chuyên KHTN, ĐHQG Hà Nội (lớp 12 chuyên Hóa)	Giấy chứng nhận đặc biệt
31 (1999)	Băng Cốc, Thái Lan	Nguyễn Ngọc Mạnh		HCB
31 (1999)		Nguyễn Cao Nhã	THPT chuyên Lê Hồng Phong, TP HCM	HCB

PGS.TS. CAO CỨ GIÁC      GIÁO TRÌNH BỒI DƯỠNG HỌC SINH GIỎI HÓA HỌC TRUNG HỌC PHỔ THÔNG

31 (1999)		Đào Vĩnh Ninh	THPT chuyên Lam Sơn, Thanh Hóa	HCB
31 (1999)		Nguyễn Minh Hiếu	THPT chuyên Hùng Vương, Phú Thọ	HCD
32 (2000)	Copenhagen, Đan Mạch	Nguyễn Hải Bình	THPT Năng khiếu Trần Phú, Hải Phòng (lớp 12)	HCV
32 (2000)		Nguyễn Thành Vinh	THPT chuyên Lam Sơn, Thanh Hóa (lớp 12)	HCB
32 (2000)		Nguyễn Thị Minh Thoa	Lớp 12 chuyên Hóa, hệ dự bị Đại học Quốc gia	HCB
32 (2000)		Nguyễn Thị Hạnh Thùy	THPT chuyên Lê Hồng Phong, TP HCM (lớp 11)	HCD
33 (2001)	Mumbai, Ấn Độ	Nguyễn Thị Hạnh Thùy	THPT chuyên Lê Hồng Phong, TP HCM (lớp 12)	HCB
33 (2001)		Nguyễn Văn Khiêm	THPT chuyên Nguyễn Trãi, Hải Dương	HCB
33 (2001)		Lê Tuấn Anh	THPT chuyên Lam Sơn, Thanh Hóa	HCD
33 (2001)		Phạm Thị Nam Bình	THPT chuyên Lương Văn Tụy, Ninh Bình	Bằng khen
34 (2002)	Hà Lan	Lê Hoài Nam	THPT Năng khiếu Hàn Thuyên, Bắc Ninh (lớp 12)	HCB
34 (2002)		Đào Thanh Hải	THPT Phan Bội Châu, Nghệ An (lớp 12)	HCB
34 (2002)		Cao Thị Phương Anh	THPT Năng khiếu Trần Phú, Hải Phòng (lớp 11)	HCD
34 (2002)		Bùi Hữu Tài	THPT chuyên Nguyễn Trãi, Hải Dương (lớp 12)	Bằng khen
35 (2003)	Athens, Hy Lạp	Cao Thị Phương Anh	THPT Năng khiếu Trần Phú, Hải Phòng (lớp 12)	HCV
35 (2003)		Vũ Việt Cường	THPT chuyên KHTN, ĐHQG Hà Nội (lớp 11 chuyên Hóa)	HCD
35 (2003)		Nguyễn Thị Thu Hà	THPT chuyên Lương Văn Tụy, Ninh Bình (lớp 12)	HCD
35 (2003)		Lê Thanh Tùng	THPT chuyên Nguyễn Trãi, Hải Dương (lớp 12)	HCD

**Chương 1: TỔNG QUAN VỀ BỒI DƯỠNG HỌC SINH GIỎI HÓA HỌC Ở TRƯỜNG PHỔ THÔNG**

36 (2004)	Cộng hòa Liên bang Đức	Vũ Việt Cường	THPT chuyên KHTN, ĐHQG Hà Nội (lớp 12 chuyên Hóa)	HCB
36 (2004)		Nguyễn Mai Luân	THPT chuyên KHTN, ĐHQG Hà Nội (lớp 11 chuyên Hóa)	HCB
36 (2004)		Trần Ngọc Tân	THPT Chuyên tỉnh Thái Bình (lớp 12 chuyên Hóa)	HCB
36 (2004)		Hà Minh Tú	THPT chuyên KHTN, ĐHQG Hà Nội (lớp 11 chuyên Hóa)	HCĐ
37 (2005)	Đài Loan	Nguyễn Mai Luân	THPT chuyên KHTN, ĐHQG Hà Nội (lớp 12 chuyên Hóa)	HCV
37 (2005)		Nguyễn Hoàng Minh	THPT chuyên KHTN, ĐHQG Hà Nội (lớp 11 chuyên Hóa)	HCV
37 (2005)		Ngô Xuân Hoàng	THPT chuyên Nguyễn Trãi, Hải Dương (lớp 12)	HCV
37 (2005)		Nguyễn Huy Việt	THPT chuyên KHTN, ĐHQG Hà Nội (lớp 11 chuyên Hóa)	HCB
38 (2006)	Hàn Quốc	Đặng Tiến Đức	THPT chuyên KHTN, ĐHQG Hà Nội (lớp 12 chuyên Hóa)	HCV
38 (2006)		Tù Ngọc Ly Lan	THPT chuyên KHTN, ĐHQG Hà Nội (lớp 12 chuyên Hóa)	HCV
38 (2006)		Nguyễn Hoàng Minh	THPT chuyên KHTN, ĐHQG Hà Nội (lớp 12 chuyên Hóa)	HCB
38 (2006)		Trần Nam Trung	THPT Năng khiếu Trần Phú, Hải Phòng (lớp 12)	HCB
39 (2007)	Cộng hòa Liên bang Nga	Nguyễn Thị Ngọc Minh	THPT chuyên KHTN, ĐHQG Hà Nội (lớp 12)	HCV
39 (2007)		Phan Trần Hồng Hà	THPT Năng khiếu Trần Phú, Hải Phòng	HCB
39 (2007)		Bùi Lê Linh	THPT Năng khiếu Trần Phú, Hải Phòng	HCB

39 (2007)		Lê Đình Mạnh	THPT chuyên Hùng Vương, Phú Thọ	KK
40 (2008)	Hungary	Vũ Minh Châu	THPT chuyên KHTN, ĐHQG Hà Nội (lớp 11 chuyên Hóa)	HCV
40 (2008)		Bùi Tuấn Linh	THPT chuyên Hà Nội - Amsterdam	HCV
40 (2008)		Chu Thị Ngọc Anh	THPT Năng khiếu Trần Phú, Hải Phòng	HCĐ
40 (2008)		Phạm Anh Tuấn	THPT chuyên KHTN ĐHQGHN (chuyên Hóa)	HCĐ
41 (2009)	Anh	Vũ Minh Châu	THPT chuyên KHTN, ĐHQG Hà Nội (lớp 12 chuyên Hóa)	HCV
41 (2009)		Lê Đức Anh	THPT Năng khiếu Trần Phú, Hải Phòng (lớp 12 chuyên Hóa)	HCB
41 (2009)		Lưu Nguyễn Hồng Quang	Phổ thông Năng khiếu, ĐHQG Tp HCM (lớp 11 chuyên Hóa)	HCB
41 (2009)		Lê Thu Hương	THPT chuyên Hưng Yên (lớp 12)	HCĐ
42 (2010)	Nhật Bản	Lưu Nguyễn Hồng Quang	Phổ thông Năng khiếu, ĐHQG Tp HCM (lớp 12 chuyên Hóa)	HCB
42 (2010)		Nguyễn Đức Bình	THPT chuyên Lam Sơn, Thanh Hóa	HCB
42 (2010)		Lê Anh Tuấn	THPT chuyên Trần Phú, Hải Phòng	HCĐ
42 (2010)		Mai Thu Cúc	THPT chuyên Nguyễn Trãi, Hải Dương	HCĐ
43 (2011)	Thổ Nhĩ Kỳ	Trần Thị Ngọc Quý	Phổ thông Năng khiếu, ĐHQG Tp HCM (lớp 12 chuyên Hóa)	HCB
43 (2011)		Phan Đăng Huy	THPT chuyên năng khiếu Trần Phú, Hải Phòng	HCB
44 (2012)	Hoa Kỳ	Phan Đăng Huy	THPT chuyên năng khiếu Trần Phú, Hải Phòng	HCV

**Chương 1: TỔNG QUAN VỀ BỒI DƯỠNG HỌC SINH GIỎI HÓA HỌC Ở TRƯỜNG PHỔ THÔNG**

44 (2012)		Nguyễn Văn Phương	THPT chuyên Nguyễn Huệ, Hà Đông, Hà Nội	HCB
44 (2012)		Nguyễn Việt Hoàng	THPT chuyên Hà Nội - Amsterdam	HCB
44 (2012)		Trần Thị Mai Hương	THPT chuyên Lê Hồng Phong, Nam Định	HCĐ
45 (2013)	Nga	Phan Quang Dũng	THPT chuyên -KHTN - ĐHQGHN	HCV
45 (2013)		Lê Đức Việt	THPT chuyên năng khiếu Trần Phú, Hải Phòng	HCB
45 (2013)		Hồ Quang Khải	THPT chuyên -KHTN - ĐHQGHN	HCB
45 (2013)		Nguyễn Quốc Anh	THPT chuyên -KHTN - ĐHQGHN	HCB

**1.11.2. Kì thi học sinh giỏi Quốc gia**

Kì thi chọn học sinh giỏi quốc gia THPT là kì thi dành cho học sinh lớp 11 và lớp 12 do Bộ Giáo dục và Đào tạo tổ chức vào tháng 1 hàng năm. Kì thi này có ý nghĩa rất quan trọng trong việc đánh giá chất lượng học tập giữa học sinh các tỉnh thành ở Việt Nam.

Môn Hóa học là một môn thi được tổ chức hằng năm trong kì thi học sinh giỏi Quốc gia.

**a) Mục đích kì thi**

- Thi chọn học sinh giỏi nhằm động viên, khuyến khích người dạy và người học phát huy năng lực sáng tạo, dạy giỏi, học giỏi
- Góp phần thúc đẩy việc cải tiến, nâng cao chất lượng dạy và học, chất lượng công tác quản lý, chỉ đạo của các cấp quản lý giáo dục
- Phát hiện người học có năng khiếu về môn học để tạo nguồn bồi dưỡng, thực hiện mục tiêu đào tạo nhân tài cho địa phương, đất nước.
- Chọn học sinh giỏi cấp quốc gia bậc học Trung học phổ thông của Việt Nam.
- Chọn đội tuyển dự thi Olympic quốc tế trong số những người đạt giải cao nhất.

**b) Đối tượng dự thi, thời gian và địa điểm tổ chức kì thi**

Đối tượng dự thi là học sinh đang học lớp 11 hoặc lớp 12 ở Việt Nam đã tham gia kì thi chọn học sinh giỏi cấp cơ sở (tỉnh, thành phố trực thuộc trung ương và một số trường THPT chuyên thuộc các trường Đại học) và được chọn vào đội tuyển của đơn vị dự thi. Đối với kì thi chọn học sinh giỏi quốc gia, đội tuyển mỗi môn thi của từng đơn vị dự thi có tối đa 06 thí sinh. Các đội tuyển có không dưới 06 thí sinh dự thi và có 80% số thí sinh trở lên đoạt giải trong 02 kì thi chọn học sinh giỏi quốc gia liên tiếp ngay trước năm tổ chức kì thi, được Bộ Giáo dục và Đào tạo tạo xét tăng đến tối đa 10 thí sinh.

Kì thi chọn học sinh giỏi quốc gia có 02 buổi thi cho các môn có thi quốc tế, 01 buổi thi cho các môn còn lại. Các môn Hóa học, Vật lí và Sinh học có thêm buổi thi thực hành. Thời gian làm bài thi là 180 phút đối với mỗi môn thi tự luận, 90 phút đối với mỗi môn thi trắc nghiệm, 90 phút tự luận và 45 phút trắc nghiệm đối với môn thi có cả tự luận và trắc nghiệm.

Kì thi được tổ chức thi tại đơn vị dự thi hoặc các đơn vị dự thi liên kết tổ chức thi chung tại một địa điểm.

*c) Các môn thi, nội dung thi, cán bộ coi thi và ban giám khảo*

Các môn thi gồm có: Toán học, Vật lý, Hóa học, Sinh học, Tin học, Ngữ văn, Lịch sử, Địa lý, Tiếng Anh, Tiếng Nga, Tiếng Pháp, Tiếng Trung Quốc.

Nội dung thi được thực hiện theo hướng dẫn nội dung dạy học các môn chuyên trường Trung học phổ thông chuyên do Bộ Giáo dục và Đào tạo ban hành, áp dụng từ năm học 2001-2002.

Trước đây, các đơn vị dự thi được sắp xếp vào 2 bảng A và B. Đề thi bảng A nói chung khó hơn đề thi bảng B. Hiện nay, để bảo đảm tính công bằng và để chọn ra học sinh thực sự giỏi, Bộ Giáo dục và Đào tạo đã huỷ bỏ cơ chế chia bảng. Tất cả các thí sinh ở các tỉnh thành đều làm chung một đề. Mỗi thí sinh chỉ tham dự một môn thi.

Cán bộ coi thi là các giáo viên Trung học phổ thông của các tỉnh. Cán bộ coi thi tỉnh này được cử đi coi thi tỉnh khác.

Trưởng ban là lãnh đạo Cục Khảo thí và Kiểm định chất lượng giáo dục.

Phó Trưởng ban là Phó Cục trưởng Cục Khảo thí và Kiểm định chất lượng giáo dục hoặc lãnh đạo Vụ Giáo dục Trung học.

Các giám khảo là các chuyên gia khoa học, chuyên viên, giảng viên có uy tín khoa học và năng lực chuyên môn ở một số đại học, học viện, trường đại học, cơ quan, cơ sở giáo dục ở Trung ương. Mỗi môn thi có một Trưởng môn châm thi phụ trách.

*c) Giải thưởng và quyền lợi của người đạt giải*

Có các giải thưởng sau: giải Nhất, giải Nhì, giải Ba và giải Khuyến khích. Chỉ xếp giải cá nhân theo từng môn thi. Người đạt các giải Nhất, Nhì, Ba, Khuyến khích trong kì thi này được Bộ Giáo dục và Đào tạo Việt Nam cấp bằng chứng nhận Học sinh giỏi cấp quốc gia Trung học phổ thông.

Những người đạt giải Nhất, Nhì, Ba trong kì thi này được ưu tuyển vào trường đại học có khối ngành phù hợp với môn đã dự thi. Những người đạt giải Khuyến khích trong kì thi này được ưu tiên tuyển vào trường cao đẳng, trung cấp chuyên nghiệp nào có khối ngành phù hợp với môn đã dự thi.

### **1.11.3. Kì thi Olympic truyền thống 30-4**

Kì thi Olympic truyền thống 30 tháng 4 là một kì thi học sinh giỏi hàng năm dành cho học sinh khối 10 và 11 của các tỉnh phía Nam (từ Quảng Bình đến Cà Mau). Kì thi này do trường Trung học phổ thông chuyên Lê Hồng Phong (Thành phố Hồ Chí Minh) sáng lập và được tổ chức lần đầu tiên vào năm 1995 tại chính ngôi trường này.

Môn Hóa học là một trong số 10 môn thi được tổ chức hàng năm trong kì thi Olympic 30/4 này.

## Chương 1: TỔNG QUAN VỀ BỒI DƯỠNG HỌC SINH GIỎI HÓA HỌC Ở TRƯỜNG PHỔ THÔNG

### a) Mục đích kì thi

Kì thi được tổ chức với mục đích phát hiện các học sinh có năng khiếu thuộc các khối lớp 10 và 11, tạo điều kiện giao lưu giữa các học sinh giỏi và trao đổi chuyên môn giữa các thầy cô dạy lớp chuyên của các tỉnh phía Nam, chuẩn bị đội ngũ cho kì thi học sinh giỏi quốc gia, đồng thời cũng để nhằm kỷ niệm ngày 30 tháng 4, giải phóng miền Nam, thống nhất đất nước.

### b) Thời gian, địa điểm tổ chức kì thi

Kì thi Olympic 30-4 được tổ chức mỗi năm vào các ngày thứ Sáu, thứ Bảy và Chủ nhật trong tuần lễ đầu tiên của tháng 4 tại trường THPT đăng cai.

Trong 17 lần tổ chức từ 1995 đến 2011 thì có 13 lần tổ chức tại trường THPT chuyên Lê Hồng Phong, Thành phố Hồ Chí Minh, 1 lần tại trường Quốc học Huế năm 2007, 2 lần tại trường THPT chuyên Lê Quý Đôn, Đà Nẵng vào năm 2005 và 2006, 1 lần tại trường Trung học phổ thông chuyên Lý Tự Trọng, Cần Thơ năm 2011. Kì thi lần thứ 18 sẽ diễn ra tại Vũng Tàu.

### c) Cách thức thi và trao giải thưởng

Cuộc thi gồm có 10 môn: Toán, Văn, Tiếng Anh, Lý, Hóa, Sinh, Sử, Địa, Tin và Tiếng Pháp. Mỗi trường chỉ được cử tối đa 3 học sinh thuộc tham gia thi mỗi môn mỗi khối. Vì vậy, mỗi trường có thể tham dự tối đa là 60 học sinh (30 học sinh lớp 10 và 30 học sinh lớp 11). Mỗi trường sẽ cử một giáo viên phụ trách một môn cho cả hai khối 10 và 11, nên mỗi trường sẽ có tối đa 10 giáo viên phụ trách 10 bộ môn.

Hội đồng ra đề của mỗi môn gồm có 6 người, phụ trách ra đề môn đó cho cả 2 khối 10 và 11. 6 thành viên của hội đồng này sẽ do các giáo viên phụ trách bộ môn đó của tất cả các trường tham gia chọn ra vào mỗi năm. Do đó, có tổng cộng 60 người thuộc hội đồng ra đề và có thể thay đổi hàng năm. Hội đồng chấm thi của mỗi môn có số thành viên không nhất định. Con số này phụ thuộc vào lượng học sinh tham gia dự thi môn đó và thay đổi theo các năm. Các thành viên này cũng do hội đồng giáo viên phụ trách bộ môn đó chọn ra.

Giải thưởng có 3 loại huy chương: vàng, bạc và đồng. Ở mỗi môn của mỗi khối, huy chương vàng được trao cho 10% số học sinh dự thi có điểm cao nhất, huy chương bạc là 15% và huy chương đồng là 15%.

Cũng ở mỗi môn của mỗi khối, 3 học sinh cao điểm nhất sẽ được tặng danh hiệu Thủ khoa, Á khoa và Tam khoa. Vì vậy một môn thi sẽ có 2 Thủ khoa, 2 Á khoa và 2 Tam khoa của 2 khối 10 và 11. Đồng thời, cũng ở mỗi môn của mỗi khối, ban tổ chức sẽ trao danh hiệu tập thể xuất sắc nhất môn ... của khối ... cho nhóm 3 học sinh dự thi cùng một môn của một trường, thuộc cùng một khối và có tổng điểm thi cao nhất trong tất cả các nhóm dự thi cùng môn, cùng khối đó của các trường dự thi.

### d) Giới thiệu về một số kì thi Olympic 30-4

Năm học 1994-1995 (lần I), lần đầu tiên kì thi được tổ chức thí điểm tại trường THPT Chuyên Lê Hồng Phong, Thành phố Hồ Chí Minh. Lúc đó, ngoài trường đăng cai chỉ có các trường THPT Chuyên của một số tỉnh, thành phố phía Nam tham dự.

Rút kinh nghiệm ở kì thi thứ nhất, kì thi Olympic 30-4 lần thứ hai (lần II) vẫn được tổ chức

ở trường THPT Chuyên Lê Hồng Phong, Thành phố Hồ Chí Minh nhưng mở rộng đối tượng dự thi đến các trường THPT Chuyên và không chuyên thuộc các tỉnh, thành phố khu vực miền Trung - Tây Nguyên.

Năm học 2005 - 2006, kì thi Olympic 30/4 lần thứ XII được tổ chức tại trường THPT Chuyên Lê Quý Đôn, Thành phố Đà Nẵng. Đây là lần thứ hai, trường THPT Chuyên Lê Quý Đôn đăng cai tổ chức (lần đầu tiên tổ chức năm 1998 - 1999, lần V). Ở kì thi lần này có 60 trường THPT Chuyên và không chuyên từ 28 tỉnh, thành phố tham dự; với 2109 học sinh ở cả hai khối lớp 10, 11 và tổ chức thi đủ 10 môn. Tổng số huy chương được trao là 838, trong đó có 212 Huy chương Vàng, 314 Huy chương Bạc và 314 Huy chương Đồng. Riêng bộ môn Hóa học, có 12 Huy chương Vàng, 34 Huy chương Bạc và 38 Huy chương Đồng đã được trao thưởng.

Năm học 2009 - 2010, kì thi Olympic 30/4 lần thứ XVI lại được tổ chức tại trường THPT Chuyên Lê Hồng Phong, Thành phố Hồ chí Minh. Kì thi này có quy mô rất lớn gồm 2900 thí sinh của 90 trường thuộc 30 tỉnh thành tham gia tranh tài đủ 10 môn thi.

Tháng 4 năm 2011 (năm học 2010 - 2011), kì thi Olympic 30/4 lần thứ XVII được tổ chức tại trường THPT Chuyên Lý Tự Trọng, Thành phố Cần Thơ. Ở kì thi này, có 3257 học sinh tham dự đại diện cho 94 trường THPT Chuyên và không chuyên tranh tài đủ 10 môn thi.

Năm học 2011 - 2012, kì thi Olympic 30/4 lần thứ XVIII được tổ chức tại trường THPT Chuyên Lê Quý Đôn, Thành phố Vũng Tàu. Kì thi này có quy mô rất lớn gồm 3856 thí sinh của 114 trường tham gia tranh tài đủ 10 môn thi.

Năm học 2012 - 2013 kì thi Olympic 30/4 lần thứ XIX tiếp tục được tổ chức tại trường THPT Chuyên Lê Hồng Phong, Thành phố Hồ chí Minh. Kì thi năm nay có 55 tỉnh thành thuộc khu vực miền Nam, miền Trung và Tây Nguyên (59 trường tại TP HCM và 54 trường tỉnh) với 3.759 thí sinh tham gia.

## **BÀI TẬP CUỐI CHƯƠNG**

1. Trình bày khái quát một số quan niệm về học sinh giỏi của các nước và Việt Nam. Thảo luận quan điểm của bạn.
2. Thảo luận về mục tiêu và phương pháp giáo dục học sinh giỏi.
3. Thảo luận về phẩm chất và năng lực tư duy của học sinh giỏi hóa học.
4. Trình bày biện pháp phát hiện và tổ chức bồi dưỡng học sinh giỏi hóa học.
5. Phân tích những dấu hiệu nhận biết một học sinh giỏi hóa học.

## CHƯƠNG 2

# NGUYÊN TỬ - PHÂN TỬ VÀ CẤU TRÚC TINH THỂ

### 1. Hóa học hạt nhân

#### 1.1. Một số công thức cơ bản

- *Năng lượng hạt nhân* tính theo hệ thức Einstein:

$$\Delta E = \Delta m \cdot c^2 \quad (2.1)$$

$\Delta m$  - độ hụt khối tính theo biểu thức:

$$\Delta m = [Zm_p + (A - Z)m_n] - m_{\text{hạt nhân}} \quad (2.2)$$

A - số nucleon (số khối)

c - tốc độ ánh sáng trong chân không ( $c = 3.10^8$  m/s)

- *Hệ thức tương đối* của Einstein:

$$m_v = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (2.3)$$

$m_v$  - khối lượng của hạt khi chuyển động

$m_0$  - khối lượng của hạt khi đứng yên

v - tốc độ chuyển động của hạt

- *Năng lượng riêng* của hạt nhân:

$$E_r = \frac{E}{A} \quad (2.4)$$

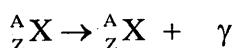
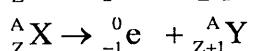
E - năng lượng hạt nhân

A - số nucleon (số khối)

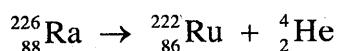
- *Tốc độ phân hủy* (hay phân rã) phóng xạ là số nguyên tử bị phân hủy trong một đơn vị thời gian.

- *Chu kỳ bán hủy* của những hạt nhân phóng xạ là thời gian để phân hủy được một nửa số nguyên tử ban đầu (hay một nửa lượng ban đầu).

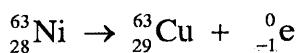
- *Định luật chuyển dịch phóng xạ Fajans - Soddy*:



- *Phóng xạ kiểu  $\alpha$*  là quá trình phóng xạ xảy ra khi hạt nhân nguyên tử phóng ra hạt nhân heli  ${}_2^4 He^{2+}$ . Khi đó phần còn lại có số khối giảm đi 4 đơn vị và có số hiệu nguyên tử giảm đi 2 đơn vị. Chẳng hạn:



- *Phóng xạ kiểu  $\beta$*  là quá trình phóng xạ xảy ra khi hạt nhân nguyên tử phóng ra hạt electron  ${}_{-1}^0 e$ . Khi đó số khối hạt nhân vẫn không đổi nhưng số hiệu nguyên tử tăng lên 1 đơn vị. Chẳng hạn:



- *Công thức tính chu kỳ bán hủy ( $t_{1/2}$ )* của các hạt nhân phóng xạ theo hằng số phóng xạ ( $k$ ):

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k} \quad (2.5)$$

- *Công thức tính lượng chất phóng xạ* (tính theo đơn vị khối lượng) còn lại sau thời gian  $t$  là:

$$\lg\left(\frac{A_o}{A}\right) = \frac{kt}{2,303} \quad (2.6)$$

trong đó:  $A_o$  là lượng chất phóng xạ có mặt ban đầu.

$A$  là lượng chất phóng xạ còn lại ở thời điểm  $t$ .

- *Nếu  $N_o$  là tốc độ phóng xạ ban đầu* (tức là số nguyên tử bị phân hủy trong một đơn vị thời gian ở thời điểm ban đầu) thì  $N$  là tốc độ phóng xạ ở thời điểm  $t$ . Khi đó ta có hệ thức:

$$\lg\left(\frac{N_o}{N}\right) = \frac{kt}{2,303} \quad (2.7)$$

- *Định luật Moseley:*

$$\sqrt{v} = a(Z - b) \quad (2.8)$$

$a, b$  - hằng số

$Z$  - điện tích hạt nhân

$v$  - số sóng

- *Xác định niên đại* (tuổi) của những di vật khảo cổ bằng các chất phóng xạ:

$$t = \frac{2,303}{k} \cdot \lg\left(\frac{N_o}{N}\right) \quad (2.9)$$

## 1.2. Định luật chuyển dịch phóng xạ

- Khi phân rã  $\alpha$  số khối giảm 4 còn số thứ tự giảm 2 đơn vị ( $A' = A - 4$ ;  $Z' = Z - 2$ ).
- Khi phân rã  $\beta^-$  số khối không thay đổi, số thứ tự tăng 1 đơn vị.

Các đồng vị thuộc cùng họ phóng xạ có số khối khác nhau  $4n$  ( $n$ ).

**Bảng 2.1. Họ thori ( $A = 4n$ )**

Hạt nhân	Thời gian bán huỷ	Dạng phân rã	Năng lượng bức xạ cực đại (MeV)
$^{232}\text{Th}$	$1,41 \cdot 10^{10}$ năm	$\alpha$	4,01
$^{228}\text{Ra}(\text{MsTh}_1)$	5,57 năm	$\beta^-$	0,014
$^{228}\text{Ac}(\text{MsTh}_2)$	6,13 h	$\beta^-$	2,11
$^{228}\text{Th}(\text{RdTh})$	1,91 năm	$\alpha$	5,42
$^{224}\text{Ra}(\text{ThX})$	3,66 ngày	$\alpha$	5,69
$^{220}\text{Rn}(\text{Tn})$	55,6 s	$\alpha$	6,29
$^{216}\text{Po}(\text{ThA})$	0,15 s	$\alpha$	6,78
$^{212}\text{Pb}(\text{ThB})$	10,64h	$\beta^-$	0,57
$^{212}\text{Bi}(\text{ThC})$	60,6 min	$\alpha, \beta^-$	$\alpha: 6,09; \beta: 2,25$
$^{212}\text{Po}(\text{ThC}')$	$3,05 \cdot 10^{-7}$ s	$\alpha$	8,79
$^{208}\text{Tl}(\text{ThC}'')$	3,07 min	$\beta^-$	1,80
$^{208}\text{Pb}(\text{ThD})$	Bền		

**Bảng 2.2. Họ urani-radi ( $A = 4n + 2$ )**

Hạt nhân	Thời gian bán huỷ	Dạng phân rã	Năng lượng bức xạ cực đại (MeV)
$^{238}\text{U}(\text{UI})$	$4,47 \cdot 10^9$ năm	$\alpha$	4,20
$^{234}\text{Th}(\text{UX}_1)$	24,1 ngày	$\beta^-$	0,199
$^{234m}\text{Pa}(\text{UX}_2)$	1,17 min	$\beta^-$	2,30
$^{234}\text{Pa}(\text{UZ})$	6,7 h	$\beta^-$	1,2
$^{234}\text{U}(\text{UII})$	$2,44 \cdot 10^5$ năm	$\alpha$	4,78
$^{230}\text{Th}(\text{Io})$	$7,7 \cdot 10^4$ năm	$\alpha$	4,69
$^{226}\text{Ra}$	1600 năm	$\alpha$	4,78
$^{222}\text{Rn}$	3,82 ngày	$\alpha$	5,49
$^{218}\text{Po}(\text{RaA})$	3,05 min	$\alpha, \beta^{-1)}$	$\alpha: 6,00$
$^{214}\text{Pb}(\text{RaB})$	2,68 min	$\beta^-$	1,02
$^{218}\text{At}$	$\approx 2$ s	$\alpha, \beta^{-1)}$	$\alpha: 6,76$
$^{218}\text{Rn}$	0,035s	$\alpha$	7,13
$^{214}\text{Bi}(\text{RaC})$	19,8 min	$\alpha^{1)}, \beta^-$	$\alpha: 5,51; \beta: 3,27$
$^{214}\text{Po}(\text{RaC}')$	$1,64 \cdot 10^{-4}$ s	$\alpha$	7,69
$^{210}\text{Tl}(\text{RaC}'')$	1,3 min	$\beta^-$	2,34
$^{210}\text{Pb}(\text{RaD})$	22,3 năm	$\alpha^{1)}, \beta^-$	$\alpha: 3,72; \beta: 0,061$
$^{206}\text{Hg}$	8,15 min	$\beta^-$	1,31
$^{210}\text{Bi}(\text{RaE})$	5,01 ngày	$\alpha^{1)}, \beta^-$	$\alpha: 4,69; \beta: 1,16$
$^{206}\text{Tl}(\text{RaE}'')$	4,2 min	$\beta^-$	1,53
$^{210}\text{Po}(\text{RaF})$	138,4 ngày	$\alpha$	5,31
$^{206}\text{Pb}(\text{RaG})$	Bền		

<sup>1)</sup> < 0,1%

Bảng 2.3. Họ actini ( $A = 4n + 3$ )

Hạt nhân	Thời gian bán huỷ	Dạng phân rã	Năng lượng bức xạ cực đại (MeV)
$^{235}_{\text{U}}(\text{AcU})$	$7,04 \cdot 10^8$ năm	$\alpha$	4,60
$^{231}_{\text{Th}}(\text{UY})$	25,5h	$\beta$	0,31
$^{231}_{\text{Pa}}$	$3,28 \cdot 10^4$ năm	$\alpha$	5,03
$^{227}_{\text{Ac}}$	21,6 năm	$\alpha^1, \beta$	$\alpha: 4,95; \beta: 0,046$
$^{227}_{\text{Th}}(\text{RdAc})$	18,72 ngày	$\alpha$	6,04
$^{223}_{\text{Fr}}(\text{AcK})$	22 min	$\alpha^1, \beta$	$\alpha: 5,34; \beta: 1,15$
$^{223}_{\text{Ra}}(\text{AcX})$	11,43 ngày	$\alpha$	5,75
$^{219}_{\text{At}}$	0,9 min	$\alpha, \beta^1)$	$\alpha: 6,28$
$^{219}_{\text{Rn}}(\text{An})$	4,0 s	$\alpha$	6,82
$^{215}_{\text{Bi}}$	7 min	$\beta$	2,2
$^{215}_{\text{Po}}(\text{AcA})$	$1,78 \cdot 10^{-3}$ s	$\alpha, \beta^1)$	$\alpha: 7,38$
$^{211}_{\text{Pb}}(\text{AcB})$	36,1 min	$\beta$	1,38
$^{215}_{\text{At}}$	$\approx 10^4$ s	$\alpha$	8,01
$^{211}_{\text{Bi}}(\text{AcC})$	2,13 min	$\alpha, \beta^1)$	$\alpha: 6,62; \beta: 0,29$
$^{211m}_{\text{Po}}$	25,5 s	$\alpha$	8,87
$^{211}_{\text{Po}}(\text{AcC}')$	0,56 s	$\alpha$	7,45
$^{207}_{\text{Tl}}(\text{AcC}')$	4,77 min	$\beta$	1,44
$^{207}_{\text{Pb}}(\text{AcD})$		Bền	

<sup>1)</sup> < 5%

Bảng 2.4. Họ neptuni ( $A = 4n + 1$ )

Hạt nhân	Thời gian bán huỷ	Dạng phân rã	Năng lượng bức xạ cực đại (MeV)
$^{237}_{\text{Np}}$	$2,14 \cdot 10^6$ năm	$\alpha$	4,87
$^{233}_{\text{Pa}}$	27,0 ngày	$\beta$	0,25
$^{233}_{\text{U}}$	$1,59 \cdot 10^5$ năm	$\alpha$	4,82
$^{229}_{\text{Th}}$	$7,34 \cdot 10^3$ năm	$\alpha$	4,89
$^{225}_{\text{Ra}}$	14,8 ngày	$\beta$	0,32
$^{225}_{\text{Ac}}$	10,0 ngày	$\alpha$	5,83
$^{221}_{\text{Fr}}$	4,8 min	$\alpha$	6,34
$^{217}_{\text{At}}$	0,032 s	$\alpha$	7,07
$^{213}_{\text{Bi}}$	45,65 min	$\alpha^1, \beta$	$\alpha: 5,87; \beta: 1,42$
$^{213}_{\text{Po}}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$ s	$\alpha$	8,38
$^{209}_{\text{Tl}}$	2,2 min	$\beta$	1,83
$^{209}_{\text{Pb}}$	3,3 h	$\beta$	0,64
$^{209}_{\text{Bi}}$		Bền	

<sup>1)</sup> < 2,2%

### 1.3. Năng lượng học của phản rã phóng xạ và phản ứng hạt nhân

Trên cơ sở nguyên lý II của nhiệt động lực học, ta biết rằng một quá trình hoá học chỉ có thể tự diễn ra khi nó làm cho hệ chuyển sang trạng thái bền vững hơn về mặt năng lượng, nghĩa là trong chuyển hoá ấy, hệ giải phóng một năng lượng dương cho môi trường. Quy luật ấy cũng áp dụng cho sự phản rã phóng xạ.

Sự phản rã phóng xạ có thể biểu diễn bởi phương trình phản ứng tổng quát:



Phương trình này cho biết rằng một nguyên tử A chuyển hoá thành nguyên tử B phát ra một hạt x và giải phóng năng lượng  $\Delta E$ . Sự tính  $\Delta E$  cho biết khả năng tự diễn ra phản ứng (2.10).  $\Delta E > 0$  nghĩa là sự phản rã là có khả năng tự xảy ra. Còn  $\Delta E < 0$  thì ngược lại.

$\Delta E$  là kết quả của sự chuyển hoá độ hụt khối  $\Delta M$  thành năng lượng. Như thế, một nuclit có thể tự phân rã nếu khối lượng của các sản phẩm của phản ứng phản rã nhỏ hơn khối lượng của nuclit ban đầu. Năng lượng giải phóng  $\Delta E$  được chia cho hạt nhân B và hạt x. Hạt x nhận được phần năng lượng lớn hơn nhiều vì nó có khối lượng nhỏ. Trường hợp x là electron (phản rã  $\beta^-$ ) hoặc lượng tử  $\gamma$  cũng được biểu diễn bởi phương trình chung (2.10). Khi  $x =$  lượng tử  $\gamma$ , các nguyên tử A và B chỉ khác nhau về mức năng lượng, quá trình được gọi là phản rã đồng phân (isomere).

Vì:

$$\Delta m = m_A - (m_B + m_x) \quad (2.11)$$

Nên theo phương trình Einstein ta có:

$$\Delta E = \Delta m \cdot c^2 \quad (2.12)$$

Chú ý rằng  $1\text{d.v.C} = 1,660566 \cdot 10^{-24}\text{g}$ ;  $c = 2,997925 \cdot 10^8 \text{ms}^{-1}$ , nên theo (2.12), sự hụt khối 1d.v.C phát sinh một năng lượng  $\Delta E = 1,49244 \cdot 10^{-10}\text{J}$ .

Trong khoa học hạt nhân người ta thường sử dụng đơn vị năng lượng eV, khi đó:

$$1\text{eV} = 1,60219 \cdot 10^{-19}\text{J} \rightarrow 1\text{d.v.C} = 931,5 \text{ MeV} \quad (2.13)$$

Khi  $\Delta m$  được biểu thị qua  $u$  (d.v.C), thì:

$$\Delta E = \Delta m \cdot 931,5 \text{ MeV} = \Delta m \cdot 931,5 \times 1,602 \cdot 10^{-13}\text{J}$$

(1) *Năng lượng  $\Delta E$  của phản rã  $\alpha$  tính theo độ hụt khối dựa vào phương trình Einstein:*

$$\Delta E = (m_1 - m_2 - m_\alpha)c^2 \quad (2.14)$$

trong đó  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $m_\alpha$  lần lượt là khối lượng của hạt nhân mẹ, con, hạt  $\alpha$ . Để tính  $\Delta E$  người ta cũng thường sử dụng nguyên tử khói ( $M = m + Zm_e$ ) của các nuclit mẹ, con và heli:

$$\Delta E = (M_1 - M_2 - M_{He})c^2 \quad (2.15)$$

(2) *Năng lượng của sự phản rã  $\beta^-$  cũng được tính dựa vào phương trình Einstein:*

$$\Delta E = (m_1 - m_2 - m_e)c^2 \quad (2.16)$$

trong đó  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $m_e$  lần lượt là khối lượng của hạt nhân mẹ, con và electron. Khối lượng của phản neutrino có thể bỏ qua ( $< 2 \cdot 10^{-7}\text{d.v.C}$ ). Khi thay khối lượng hạt nhân bằng nguyên tử khói, (2.16) trở thành:

$$\Delta E = [M_1 - Z_1 m_e - M_2 + (Z_1 + 1)m_e - m_e] = (M_1 - M_2)c^2 \quad (2.17)$$

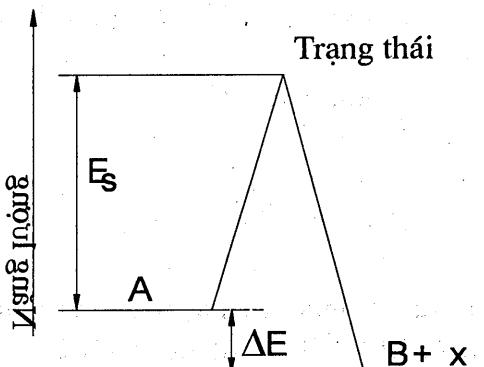
(3) *Phóng xạ  $\beta^+$ .* Khi ấy, một proton trong hạt nhân biến đổi thành một neutron, một pozitron và một neutrino, số thứ tự giảm một đơn vị còn số khối không thay đổi. Năng lượng phản rã được tính tương tự như trường hợp phản rã  $\beta^-$ , nhưng vì  $Z_2 = Z_1 - 1$  nên ta có:

$$\Delta E = [M_1 - Z_1 m_e - M_2 + (Z_1 - 1) m_e - m_e] = (M_1 - M_2 - 2m_e) c^2 \quad (2.18)$$

Như vậy, nếu chênh lệch nguyên tử khói của mè và con không lớn hơn 2 lần khói lượng electron (tính theo u) thì phóng xạ  $\beta^+$  không tự diến biến được.

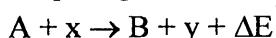
Nhưng ngay cả khi  $\Delta E > 0$ , sự phân rã có diễn ra hay không lại còn là vấn đề khác. Năng lượng học của phản ứng (2.10) được mô tả bởi sơ đồ ở hình 2.1, ở đó sự chênh lệch về năng lượng của hạt nhân mè (A) và sản phẩm phân rã ( $B + x$ ) là  $\Delta E$ . Cũng giống như trong phản ứng hóa học, các hạt nhân không bền (A) phải vượt qua một hàng rào thế có chiều cao  $E_S$  để chuyển hoá thành sản phẩm phân rã ( $B + x$ ). Chỉ những hạt nhân nào có năng lượng cao hơn một lượng  $E_S$  so với năng lượng trung bình kêt  $E_A$  của tập hợp các hạt nhân A mới vượt qua được hàng rào thế và phân rã được. Chiều cao của hàng rào thế càng thấp, xác suất phân rã càng cao, tức là tốc độ của sự phân rã phóng xạ càng lớn.

Tuy nhiên, sự phân rã phóng xạ không giống hoàn toàn với phản ứng hóa học. Trong phân rã  $\alpha$ , hạt nhân có thể không cần phải vượt qua đỉnh hàng rào thế mà xuyên qua hàng rào nhờ hiệu ứng đường hầm. Xác suất của việc xuyên qua hàng rào thế như vậy sẽ càng cao khi  $\Delta E$  càng lớn.



Hình 2.1. Hàng rào thế trong phân rã phóng xạ

Phân rã phóng xạ là một trường hợp riêng của phản ứng hạt nhân:



$$\Delta E = (m_A + m_x - m_B - m_y)c^2 \quad (m \text{ là khói lượng hạt nhân})$$

Thay  $m = M - Zm_e$  ta có:

$$\Delta E = (M_A + M_x - M_B - M_y)c^2$$

Khi khói lượng nguyên tử được biểu diễn qua  $u$  (đ.v.C) thì:

$$\Delta E = (M_A + M_x - M_B - M_y) \cdot 931,5 \text{ MeV} = (M_A + M_x - M_B - M_y) \cdot 1,602 \cdot 10^{-13} \cdot 931,5 \text{ J}$$

#### 1.4. Động học phóng xạ

Phân rã phóng xạ tuân theo quy luật động học bậc nhất

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (2.19)$$

$N$  là số nguyên tử của nuclit phóng xạ đang khảo sát,  $\lambda$  là hằng số tốc độ phân rã,  $N_0$  là số nguyên tử của nuclit phóng xạ ở thời điểm  $t = 0$ .

Thời điểm ở đó một nửa số nguyên tử ban đầu đã bị phân rã ( $N = N_0/2$ ), gọi là thời gian bán huỷ  $t_{1/2}$ , có thể tính được bằng cách lấy logarit 2 vé của biểu thức:

$$\frac{N}{N_0} = 1/2 = e^{-\lambda t_{1/2}} \quad (2.20)$$

và thu được:

$$t_{1/2} = \ln 2 / \lambda = 0,69315 / \lambda \quad (2.21)$$

hoặc:

$$\lambda = \ln 2 / t_{1/2} \quad (2.22)$$

Đưa (2.22) vào (2.19) ta có:

$$N = N_0 (1/2)^{\lambda t_{1/2}} \quad (2.23)$$

Từ phương trình (2.23) dễ thấy rằng số nguyên tử phóng xạ sau 1 lần thời gian bán huỷ còn lại 1/2, sau 2 lần  $t_{1/2}$  còn 1/4, sau 7 lần  $t_{1/2}$  còn 1/128 (tức là ít hơn 1%), sau 10 lần  $t_{1/2}$  còn 1/1024 (ít hơn 1 phần nghìn) so với lượng ban đầu.

Một đại lượng cũng thường được sử dụng là đời sống trung bình của hạt nhân phóng xạ  $\tau$ , được định nghĩa theo cách thông thường của các giá trị trung bình:

$$\tau = \frac{1}{N_0} \int_0^{\infty} N dt \quad (2.24)$$

Đưa (2.19) vào (2.24) ta có:

$$\tau = \int_0^{\infty} e^{-\lambda t} dt = \frac{1}{\lambda} \quad (2.25)$$

So sánh các biểu thức (2.25) và (2.21) dễ thấy rằng  $\tau$  bằng 1,443 lần thời gian bán huỷ.

Đặt giá trị  $t = \tau = 1/\lambda$  vào (2.19) ta thu được  $N_\tau = N_0/e$  và đưa ra nhận xét sau đây: *thời gian sống trung bình  $\tau$  là khoảng thời gian cần thiết để số nguyên tử phóng xạ giảm đi e lần.*

Sự khác biệt quan trọng giữa động học của quá trình phân rã phóng xạ với các quá trình hoá học là ở *chỗ hằng số tốc độ phân rã, thời gian bán huỷ hoặc thời gian sống trung bình của các đồng vị phóng xạ nói chung không phụ thuộc vào các điều kiện bên ngoài như nhiệt độ, áp suất, trạng thái vật lí hoặc liên kết hóa học.*

### 1.5. Hoạt độ và khối lượng

Tốc độ phân rã tính bằng số phân rã, tức là số biến đổi hạt nhân, trong 1 giây cũng được gọi là *hoạt độ phóng xạ A*:

$$A = -dN/dt = \lambda N \quad (2.26)$$

Vì thế, quy luật thay đổi hoạt độ phóng xạ theo thời gian cũng chính là quy luật động học đã khảo sát ở mục 1.4.

$$A = A_0 e^{-\lambda t} = A_0 (1/2)^{t/t_{1/2}} \quad (2.27)$$

trong đó  $A_0$  là hoạt độ phóng xạ ban đầu.

Trong hệ SI đơn vị hoạt độ phóng xạ là Becquerel, viết tắt là Bq, được định nghĩa là 1 phân rã trong 1 giây, nghĩa là:  $1\text{Bq} = 1\text{s}^{-1}$ .

Trong thực tế, để đo hoạt độ phóng xạ người ta thường sử dụng đơn vị curi, các ước số và cả các bội số của nó:  $1\text{Ci} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{Bq}$ .

Phương trình (2.26) cũng cho biết quan hệ giữa hoạt độ và khối lượng chất phóng xạ, nó cho phép xác định được khối lượng chất phóng xạ khi đo hoạt độ phóng xạ của nó, hoặc lượng chất phóng xạ cần dùng để đạt được một hoạt độ phóng xạ cho trước. Từ các biểu thức (2.22) và (2.26) rút ra:

$$N = \frac{A}{\lambda} = \frac{A}{\ln 2} \cdot t_{1/2} \quad (2.28)$$

hay:  $m = \frac{N \cdot M}{N_{Av}} = \frac{A \cdot M}{N_{Av} \cdot \ln 2} \cdot t_{1/2}$  (2.29)

với M là nguyên tử khói,  $N_{Av}$  là số Avogadro.

**Ví dụ:** Tính khối lượng  $^{32}\text{P}$  cần thiết để có hoạt độ phóng xạ 1Ci, cho  $t_{1/2}$  của đồng vị này bằng 14,3 ngày.

**Hướng dẫn:** Số nguyên tử  $^{32}\text{P}$  cần thiết để có hoạt độ phóng xạ 1Ci là

$$N = \frac{3,7 \cdot 10^{10}}{\ln 2} \cdot 14,3 \cdot 24 \cdot 3600 = 6,6 \cdot 10^{16}$$

Suy ra khối lượng  $^{32}\text{P}$  cần có là:

$$m = \frac{32 \cdot 6,6 \cdot 10^{16}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 3,5 \cdot 10^{-6} \text{ g} = 3,5 \mu\text{g}$$

Một đại lượng quan trọng khác là *hoạt độ riêng*  $A_s$  của một nguyên tố phóng xạ, được định nghĩa là hoạt độ phóng xạ của 1 đơn vị khối lượng, thường là 1g, nguyên tố (bao gồm cả khối lượng các đồng vị phóng xạ và không phóng xạ):

$$A_s = \frac{A}{m} \left[ \frac{\text{Bq}}{\text{g}} \right] \text{ hoặc } \left[ \frac{\text{Ci}}{\text{g}} \right] \quad (2.30)$$

Đôi khi hoạt độ phóng xạ riêng được quy về một mol hợp chất hoá học chứa nguyên tố phóng xạ:

$$A_s = \frac{A}{n} \left[ \frac{\text{Bq}}{\text{mol}} \right] \text{ hoặc } \left[ \frac{\text{Ci}}{\text{mol}} \right] \quad (2.31)$$

Chẳng hạn hoạt độ phóng xạ riêng của benzen được đánh dấu bởi  $^{14}\text{C}$  thường được cho theo đơn vị mCi/mmol = Ci/mol.

Sự thay đổi hoạt độ phóng xạ riêng theo thời gian cũng tuân theo phương trình (2.27):

$$A_s = A_{s_0} \cdot e^{-\lambda t} = A_{s_0} \left( \frac{1}{2} \right)^{t/t_{1/2}} \quad (2.32)$$

trong đó  $A_{s_0}$  là hoạt độ phóng xạ riêng tại thời điểm  $t = 0$  (hoạt độ phóng xạ riêng ban đầu).

Trong hoá học thông thường người ta chỉ quan tâm đến khối lượng các chất có mặt trong hệ, nhưng trong hoá phóng xạ, cũng như trong các ứng dụng chất phóng xạ, bên cạnh khối lượng, hoạt độ phóng xạ riêng là thông tin rất quan trọng. Ngoài ra, bằng cách đồng thời xác định khối lượng và hoạt độ phóng xạ người ta có thể nhận được những thông tin quan trọng về các quá trình biến đổi vật chất trong hệ khảo sát.

## 1.6. Cân bằng phóng xạ

### 1.6.1. Khái niệm

Khái niệm cân bằng phóng xạ về thực chất không đồng nhất với khái niệm cân bằng hoá học. Để hiểu rõ khái niệm này chúng ta khảo sát trường hợp quan trọng và thường gặp trong

hoá phóng xạ, ở đó một đồng vị mẹ phân rã thành đồng vị con, rồi đồng vị con này lại phân rã tiếp tục. Những biến đổi như vậy được biểu diễn bằng sơ đồ:



Tốc độ tích luỹ nuclit con (2) là hiệu giữa tốc độ hình thành đồng vị này do sự phân rã của nuclit mẹ (1) và tốc độ phân rã của con:

$$dN_2/dt = - dN_1/dt - \lambda_2 N_2 = \lambda_1 N_1 - \lambda_2 N_2 \quad (2.34)$$

Thay vào (2.34) biểu thức của  $N_1$  rút ra từ (2.19) ta có:

$$dN_2/dt + \lambda_2 N_2 - \lambda_1 N_1^0 e^{-\lambda_1 t} = 0 \quad (2.35)$$

Giải phương trình vi phân tuyến tính (2.35) người ta thu được:

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_1^0 \left( e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t} \right) + N_2^0 e^{-\lambda_2 t} \quad (2.36)$$

Giả định rằng ở thời điểm  $t = 0$  nuclit con đã được tách hoàn toàn khỏi nuclit mẹ, tức là  $N_2^0 = 0$  thì (2.36) trở thành:

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_1^0 \left( e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t} \right) \quad (2.37)$$

Rút ra:  $N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_1^0 e^{-\lambda_1 t} \left[ 1 - e^{-(\lambda_2 - \lambda_1)t} \right] \quad (2.38)$

hay:  $N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_1 \left[ 1 - e^{-(\lambda_2 - \lambda_1)t} \right] \quad (2.39)$

Từ (2.39) dễ dàng nhận thấy rằng trong trường hợp  $\lambda_2 > \lambda_1$  sau một thời gian  $t$  đủ lớn có thể chấp nhận:

$$e^{-(\lambda_2 - \lambda_1)t} \approx 0 \quad (2.40)$$

và (2.39) trở thành:  $N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_1 \quad (2.41)$

nghĩa là:  $\frac{N_2}{N_1} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} = \text{const} \quad (2.42)$

*Trạng thái ở đó tỷ số nồng độ nuclit mẹ và nuclit con trung gian không thay đổi theo thời gian gọi trạng thái cân bằng phóng xạ.* Sự khác nhau căn bản giữa cân bằng phóng xạ với cân bằng hóa học nằm ở chỗ cân bằng phóng xạ không phải là trạng thái của một quá trình thuận nghịch.

Từ điều kiện để có các biểu thức (2.41) và (2.42) có thể đưa ra 4 trường hợp sau đây:

(1)  $\lambda_2 \gg \lambda_1$  cũng có nghĩa là thời gian bán huỷ của nuclit mẹ  $t_{1/2}(1)$  rất lớn so với thời gian bán huỷ của nuclit con  $t_{1/2}(2)$ , hệ sẽ nhanh chóng đạt được cân bằng phóng xạ. Đây là trường hợp cân bằng thế kỉ.

(2)  $\lambda_2 > \lambda_1$  nghĩa là thời gian bán huỷ của nuclit mẹ  $t_{1/2}(1)$  tuy lớn so với thời gian bán huỷ của nuclit con  $t_{1/2}(2)$  nhưng tốc độ phân rã của mẹ cũng không thể bỏ qua. Đó là trường hợp cân bằng tạm thời.

(3)  $\lambda_2 < \lambda_1$  nghĩa là thời gian bán huỷ của nuclit mẹ  $t_{1/2}(1)$  nhỏ hơn so với thời gian bán huỷ của nuclit con  $t_{1/2}(2)$ , khi ấy không thể rút gọn (2.39) thành (2.41) và (2.42), hệ không thể đi đến trạng thái cân bằng phóng xạ.

(4) Và cuối cùng là trường hợp  $\lambda_2 \approx \lambda_1$  nghĩa là  $t_{1/2}(1) \approx t_{1/2}(2)$ .

Sau đây, từng trường hợp nói trên sẽ được mô tả chi tiết hơn.

### 1.6.2. Cân bằng phóng xạ thế kỉ

Khi  $t_{1/2}(2) \ll t_{1/2}(1)$  tức là  $\lambda_2 \gg \lambda_1$  có thể chấp nhận  $\lambda_2 - \lambda_1 \approx \lambda_2$  và phương trình (2.39) trở thành:

$$N_2 / N_1 = \lambda_1 / \lambda_2 = t_{1/2}(2) / t_{1/2}(1) \quad (2.43)$$

Từ (2.43) rút ra:

$$\lambda_2 N_2 = \lambda_1 N_1 \quad (2.44)$$

hay:

$$A_2 = A_1 \quad (2.45)$$

ở đây  $A_2 = \lambda_2 N_2$ ;  $A_1 = \lambda_1 N_1$  là hoạt độ phóng xạ.

Như thế khi đạt đến cân bằng phóng xạ, tỉ số giữa số nguyên tử của nuclit con và mẹ luôn luôn là hằng số và *hoạt độ phóng xạ của mẹ và con luôn luôn bằng nhau. Cân bằng phóng xạ như vậy được gọi là cân bằng thế kỉ.*

Vì  $\lambda_1 \ll \lambda_2$ , nghĩa là sự phân rã của nuclit mẹ có tốc độ rất nhỏ, trong một khoảng thời gian nhất định có thể xem số nguyên tử của nuclit mẹ là không thay đổi:

$$N_1 = N_1^0 = \text{const} \quad (2.46)$$

Suy ra:  $N_2 = N_1 \lambda_1 / \lambda_2 = N_1^0 \lambda_1 / \lambda_2 = \text{const}$  (2.47)

Như vậy, khi đạt đến cân bằng phóng xạ, trong một khoảng thời gian nhất định có thể xem số nguyên tử của nuclit mẹ, số nguyên tử của nuclit con, hoạt độ phóng xạ của mẹ và con là không thay đổi.

Các phương trình (2.43) và (2.45) có nhiều ứng dụng thực tế rất quan trọng bởi vì nó không chỉ đúng cho các nuclit con trực tiếp mà cho các nuclit con cháu bất kỳ của một dãy phóng xạ, nếu các điều kiện để có cân bằng phóng xạ được thoả mãn.

(1). Tính thời gian bán huỷ của các nuclit có thời gian bán huỷ quá dài, khi mà việc xác định thời gian bán huỷ gặp khó khăn do sự thay đổi hoạt độ phóng xạ không thể đo được bằng thực nghiệm.

$$t_{1/2}(1) = \frac{N_1}{N_2} t_{1/2}(2) \quad (2.48)$$

(2). Tính hàm lượng của các nuclit nằm trong cân bằng phóng xạ của một dãy.

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{M_2}{M_1} \cdot \frac{N_2}{N_1} = \frac{M_2}{M_1} \cdot \frac{t_{1/2}(2)}{t_{1/2}(1)} \quad (2.49)$$

trong đó  $M_1, M_2$  là nguyên tử lượng.

(3). Ứng dụng trong phân tích, chẳng hạn xác định hàm lượng đồng vị mẹ trong khoáng vật thông qua đo hoạt độ phóng xạ của nuclit con. Để xác định hàm lượng urani trong quặng người ta có thể tiến hành đo hoạt độ của Th-234 hoặc Pa-234m (Pa là kí hiệu của nguyên tố protactini).

Hàm lượng radio trong mẫu có thể được xác định với độ nhạy rất cao nhờ đo radon nằm ở cân bằng phóng xạ với radio.

Công thức tính khối lượng của nuclit mẹ từ hoạt độ phóng xạ của nuclit con có thể rút ra trực tiếp từ các phương trình (2.26) và (2.45):

$$m_1 = \frac{M_1}{N_{Av}} \cdot \frac{A_2}{\ln 2} \cdot t_{1/2}(1) \quad (2.50)$$

### 1.6.3. Cân bằng phóng xạ tạm thời

Cân bằng phóng xạ tạm thời xảy ra khi  $\lambda_2 > \lambda_1$  nghĩa là thời gian bán huỷ của nuclit mẹ  $t_{1/2}(1)$  tuy lớn so với thời gian bán huỷ của nuclit con  $t_{1/2}(2)$  nhưng tốc độ phân rã của mẹ cũng không thể bỏ qua.

Để tiện lập luận chúng ta nhắc lại với giả thiết tại  $t = 0$  nuclit con được tách hoàn toàn khỏi nuclit mẹ, tức là  $N_2^0 = 0$  và trở lại với phương trình (2.39)

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_1 [1 - e^{-(\lambda_2 - \lambda_1)t}]$$

Khi  $t$  là đủ lớn, trong thực tế thường lấy  $t > 10 \frac{t_{1/2}(1) \cdot t_{1/2}(2)}{t_{1/2}(1) - t_{1/2}(2)}$ ,

$e^{-(\lambda_2 - \lambda_1)t}$  trở thành đủ nhỏ so với 1, ta có:

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_1 \quad (2.51)$$

và rút ra:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} = \frac{t_{1/2}(2)}{t_{1/2}(1) - t_{1/2}(2)} \quad (2.52)$$

Như vậy tỷ số giữa số nguyên tử (cũng là tỷ số khối lượng) của hai nuclit mẹ và con trở thành hằng số, không thay đổi theo thời gian, hệ đã đạt được cân bằng phóng xạ.

Dựa vào định nghĩa hoạt độ phóng xạ cho bởi phương trình (2.26) và phương trình (2.52) dễ dàng tìm thấy:

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{\lambda_1 N_1}{\lambda_2 N_2} = 1 - \frac{\lambda_1}{\lambda_2} = 1 - \frac{t_{1/2}(2)}{t_{1/2}(1)} \quad (2.53)$$

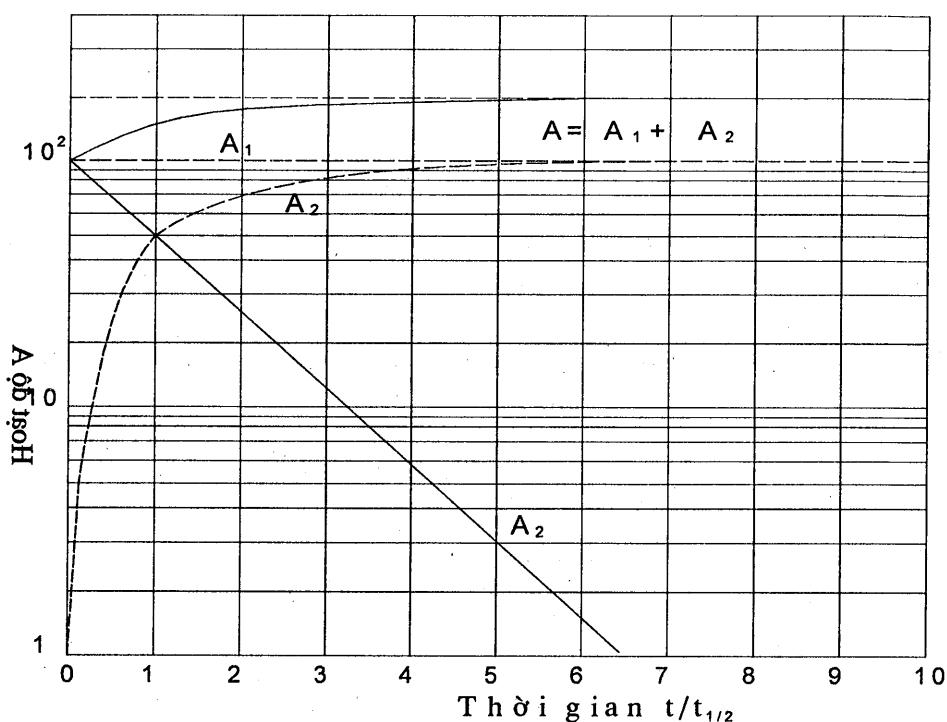
Có thể thấy rằng khác nhau cơ bản của cân bằng tạm thời với cân bằng thế kỉ là ở chỗ khi đạt đến cân bằng tạm thời hoạt độ của nuclit mẹ luôn nhỏ hơn hoạt độ phóng xạ của nuclit con, trong khi ở cân bằng thế kỉ hai hoạt độ phóng xạ này luôn bằng nhau.

Các biểu thức rút ra được từ việc nghiên cứu trạng thái cân bằng phóng xạ tạm thời cũng có các ứng dụng tương tự như trường hợp cân bằng thế kỉ, sự khác nhau chỉ ở dạng cụ thể của các phương trình tính toán mà thôi. Thay cho các phương trình (2.48), (2.49) và (2.50), ở đây ta có:

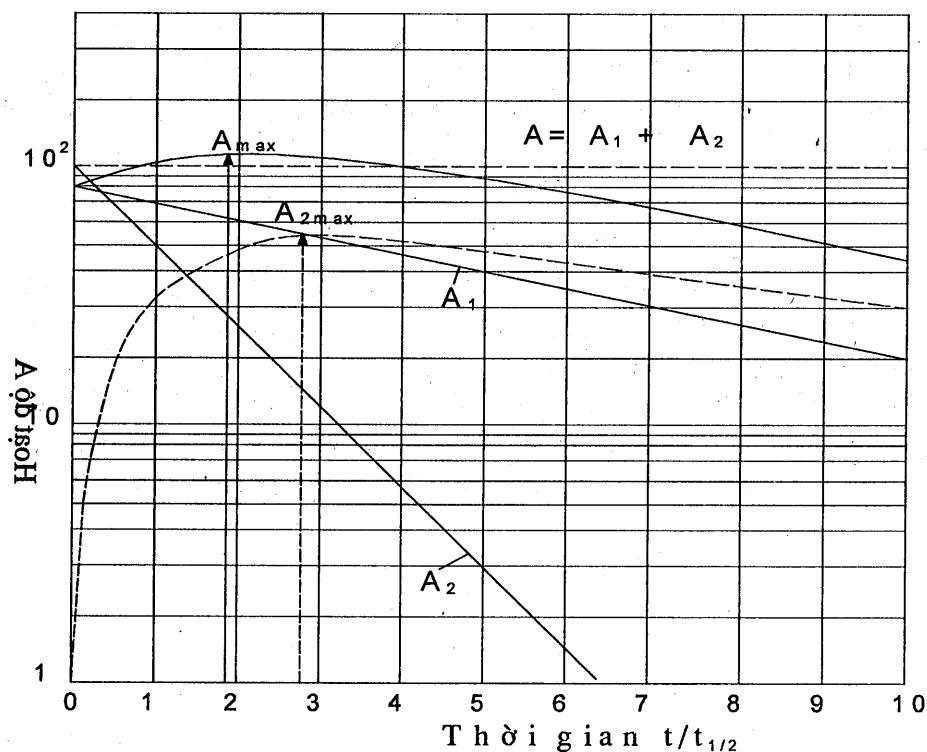
$$t_{1/2}(1) = t_{1/2}(2) \left( \frac{N_1}{N_2} + 1 \right) \quad (2.54)$$

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{M_2}{M_1} \cdot \frac{N_2}{N_1} = \frac{M_2}{M_1} \cdot \frac{t_{1/2}(2)}{t_{1/2}(1) - t_{1/2}(2)} \quad (2.55)$$

$$m_1 = \frac{M_1}{N_{Av}} \cdot \frac{A_2}{\ln 2} \cdot [t_{1/2}(1) - t_{1/2}(2)] \quad (2.56)$$



**Hình 2.2.** Sự phụ thuộc thời gian của hoạt độ phóng xạ tổng cộng và hoạt độ phóng xạ riêng rẽ của các nuclit trong cân bằng thế kỉ



**Hình 2.3.** Sự phụ thuộc thời gian của hoạt độ phóng xạ tổng cộng và hoạt độ phóng xạ riêng rẽ của các nuclit trong cân bằng tạm thời

Hình 2.2 và 2.3 cho thấy rõ sự khác nhau căn bản của cân bằng thế kỉ và cân bằng tạm thời. Khi đạt đến cân bằng thế kỉ hoạt độ phóng xạ của các đồng vị mẹ và con luôn luôn bằng nhau và không thay đổi. Trong trường hợp của cân bằng tạm thời, đường biến thiên hoạt độ  $A_1$  chỉ cắt  $A_2$  tại 1 điểm  $A_{2\max}$ , còn khi đạt tới cân bằng, các hoạt độ này không bằng nhau và luôn luôn giảm.

**Chú ý:** Trục tung của các đồ thị được chia theo thang logarit.

#### 1.6.4. Phân rã nối tiếp trong trường hợp tổng quát

Đối với trường hợp một dãy phóng xạ có n nuclit, phân rã theo sơ đồ tổng quát sau:

$$\text{Nuclit } 1 \rightarrow \text{Nuclit } 2 \rightarrow \text{Nuclit } 3 \rightarrow \text{Nuclit } 4 \dots \rightarrow \text{Nuclit } n \quad (2.57)$$

Nếu thời gian bán huỷ của nuclit mẹ là rất lớn hơn so với các nuclit con cháu, tức là:

$$\lambda_1 \ll \lambda_2, \lambda_3, \dots, \lambda_n,$$

Có thể chứng minh được các phương trình đã đưa ra trong mục 1.6.2 khi nghiên cứu cân bằng thế kỉ:

$$\frac{N_n}{N_1} = \frac{\lambda_1}{\lambda_n} = \frac{t_{1/2}(n)}{t_{1/2}(1)} \quad (2.58)$$

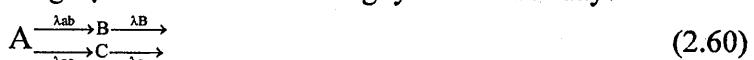
và:

$$A_n = A_1 \quad (2.59)$$

Như thế các phương trình (2.43) và (2.45) về trạng thái cân bằng thế kỉ không chỉ áp dụng cho nuclit con trực tiếp mà cho bất kỳ con cháu nào của họ phóng xạ bao gồm các phân rã nối tiếp nhau. Các ứng dụng trình bày trong mục 1.6.3 cũng đúng cho các con cháu không trực tiếp này.

#### 1.6.5. Động học của phân rã rẽ nhánh

Phân rã rẽ nhánh là sự phân rã phóng xạ diễn ra theo sơ đồ nguyên tắc dưới đây:



$\lambda_{ab}$  là tốc độ phân rã của nuclit A theo hướng tạo thành nuclit B;  $\lambda_{ac}$  là tốc độ phân rã theo hướng tạo thành C;  $\lambda_B$ ;  $\lambda_C$  là các hằng số tốc độ phân rã của các nuclit B và C. Tốc độ phân rã của A bằng tổng các tốc độ phân rã theo các hướng tạo thành B và C:

$$-\frac{dN_A}{dt} = \lambda_{ab} N_A + \lambda_{ac} N_A = (\lambda_{ab} + \lambda_{ac}) N_A = \lambda_A N_A \quad (2.61)$$

Sự tích phân phương trình vi phân (2.61) cho ta:

$$N_A = N_A^0 e^{-(\lambda_{ab} + \lambda_{ac})t} \quad (2.62)$$

A có thể phân rã theo nhiều nhánh khác nhau với các tốc độ riêng rẽ khác nhau, nhưng A chỉ có một thời gian bán huỷ  $t_{1/2}(A)$ :

$$t_{1/2}(A) = \frac{\ln 2}{\lambda_A} = \frac{\ln 2}{\lambda_{ab} + \lambda_{ac}} \quad (2.63)$$

Tốc độ tích luỹ của nuclit B và C bằng hiệu số giữa tốc độ hình thành (do sự phân rã của A) với tốc độ phân rã của chúng:

$$\frac{dN_B}{dt} = \lambda_{ab} N_A - \lambda_B N_B \quad (2.64)$$

Với nuclit C ta cũng có phương trình tương tự:

$$\frac{dN_C}{dt} = \lambda_{ac} N_A - \lambda_C N_C \quad (2.65)$$

Thay (2.62) vào (2.65) ta được phương trình:

$$\frac{dN_B}{dt} = \lambda_{ab} N_A^0 e^{-(\lambda_{ab} + \lambda_{ac})t} - \lambda_B N_B \quad (2.66)$$

Sự tích phân phương trình vi phân (2.66) với các điều kiện đầu  $N_B = 0$  khi  $t = 0$  cho ta:

$$N_B = \frac{\lambda_{ab}}{\lambda_B - (\lambda_{ab} + \lambda_{ac})} N_A^0 [e^{-(\lambda_{ab} + \lambda_{ac})t} - e^{-\lambda_B t}] \quad (2.67)$$

Phương trình (2.67) có dạng hoàn toàn tương tự với phương trình (2.37) của trường hợp phân rã không rẽ nhánh đã khảo sát ở mục 1.6.

Với nuclit C ta cũng có phương trình tương tự.

Khi nuclit mẹ có đời sống dài hơn nhiều so với nuclit con, tức là khi

$\lambda_{ab} + \lambda_{ac} = \lambda_A \ll \lambda_B$ , phương trình (2.67) có thể rút gọn thành:

$$N_B = \frac{\lambda_{ab}}{\lambda_B} N_A [1 - e^{-\lambda_B t}] \quad (2.68)$$

Sau một thời gian t đủ lớn,  $e^{-\lambda_B t} \ll 1$ , từ (2.68) rút ra:

$$N_B/N_A = \lambda_{ab}/\lambda_B = \text{const} \quad (2.69)$$

Tương tự như vậy, đối với nuclit C ta cũng có:

$$N_C/N_A = \lambda_{ac}/\lambda_C = \text{const} \quad (2.70)$$

(2.69), (2.70) cho thấy rằng hệ đã đạt đến cân bằng phóng xạ.

Nuclit A chỉ có một thời gian bán huỷ  $t_{1/2}(A)$ . Tuy nhiên, một cách hình thức, ta có thể đưa ra khái niệm thời gian bán huỷ riêng phần  $t_{1/2}(A)_B$  và  $t_{1/2}(A)_C$  được định nghĩa như sau:

$$t_{1/2}(A)_B = \ln 2 / \lambda_{ab} \text{ và } t_{1/2}(A)_C = \ln 2 / \lambda_{ac} \quad (2.71)$$

Khi ấy, (2.69) và (2.70) có thể viết lại như sau:

$$N_B/N_A = \lambda_{ab}/\lambda_B = t_{1/2}(B) / t_{1/2}(A)_B = \text{const} \quad (2.72)$$

$$\text{và } N_C/N_A = \lambda_{ac}/\lambda_C = t_{1/2}(C) / t_{1/2}(A)_C = \text{const} \quad (2.73)$$

Trong trường hợp nuclit con là đồng vị bền hoặc có thời gian sống lâu hơn nuclit mẹ, nghĩa là  $\lambda_{ab} + \lambda_{ac} = \lambda_A \gg \lambda_B$  và  $\lambda_{ab} + \lambda_{ac} = \lambda_A \gg \lambda_C$ , phương trình (2.67) có thể rút gọn thành:

$$N_B = \frac{\lambda_{ab}}{\lambda_{ab} + \lambda_{ac}} N_A [e^{(\lambda_{ab} + \lambda_{ac})t} - 1] \quad (2.74)$$

hoặc tương tự, đối với nuclit C:

$$N_C = \frac{\lambda_{ac}}{\lambda_{ab} + \lambda_{ac}} N_A [e^{(\lambda_{ab} + \lambda_{ac})t} - 1] \quad (2.75)$$

Chia 2 vế của (2.74) cho (2.75) ta có:

$$N_B/N_C = \lambda_{ab}/\lambda_{ac} \quad (2.76)$$

ở  $t \ll t_{1/2}(A)$  có thể khai triển  $e^{(\lambda_{ab} + \lambda_{ac})t}$  thành một chuỗi:

$$e^{(\lambda_{ab} + \lambda_{ac})t} = 1 + (\lambda_{ab} + \lambda_{ac})t \quad (2.77)$$

và từ (2.74) và (2.75) người ta thu được:

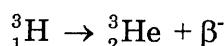
$$N_B/N_A = \lambda_{ab}t \text{ và } N_C/N_A = \lambda_{ac}t \quad (2.78)$$

**Ví dụ 1:** Triti ( ${}^3\text{H}$ ) phân rã  $\beta^-$  với thời gian bán huỷ của  $t_{1/2}({}^3\text{H}) = 12,33$  năm). Một mẫu triti có hoạt độ phóng xạ 1 MBq.

- a) Viết phương trình biểu diễn sự phân rã phóng xạ của triti.
- b) Đổi hoạt độ phóng xạ nói trên ra Ci.
- c) Tính số nguyên tử và khối lượng triti của mẫu.
- d) Tính hoạt độ phóng xạ riêng của triti (chỉ chứa triti).

*Hướng dẫn:*

- a) Phương trình biểu diễn sự phân rã phóng xạ của triti:



- b) Hoạt độ phóng xạ tính ra Ci:

$$10^6 / 3,7 \times 10^{10} \approx 27 \mu\text{Ci}$$

- c) Số nguyên tử triti trong mẫu:

$$\begin{aligned} N &= A/\lambda = A/(0,693/t_{1/2}) = 10^6/\text{s} / (0,693/12,33 \times 24 \times 3600 \times 365 \text{ s}) \\ &= 5,59 \times 10^{14} \text{ nguyên tử.} \end{aligned}$$

Khối lượng triti của mẫu:

$$m = 3N/6,02 \times 10^{23} = 2,78 \times 10^{-9} \text{ g}$$

- d) Hoạt độ phóng xạ riêng của triti (chỉ chứa liti):

$$As = (10^6/\text{s}) / (2,78 \times 10^{-9} \text{ g})$$

**Ví dụ 2:** Triti phân rã theo quy luật bậc nhất với chu kỳ bán rã là 12,5 năm. Mất bao nhiêu năm để hoạt độ của mẫu triti giảm đi còn lại 15% so với ban đầu?

*Hướng dẫn:*

Từ phương trình động học của sự phân rã phóng xạ:  $A = A_0 \cdot e^{-\lambda t}$

$$\text{rút ra } t = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{A_0}{A} = \frac{t_{1/2}}{\ln 2} \cdot \ln \frac{A_0}{A} = \frac{12,5}{\ln 2} \cdot \ln \frac{100}{15} = 34,2 \text{ năm.}$$

**Ví dụ 3:** Đồng vị phóng xạ  ${}^{13}\text{N}$  có chu kỳ bán rã là 10 phút, thường được dùng để chụp các bộ phận trong cơ thể. Nếu tiêm một mẫu  ${}^{13}\text{N}$  có hoạt độ phóng xạ là  $40 \mu\text{Ci}$  vào cơ thể, hoạt độ phóng xạ của nó trong cơ thể sau 25 phút sẽ còn lại bao nhiêu?

*Hướng dẫn:*

Hoạt độ phóng xạ là số phân rã phóng xạ trong một đơn vị thời gian. Đơn vị đo hoạt độ thường là Becquerel (Bq) và Curie (Ci).

$$1 \text{ Bq} = 1 \text{ phân rã/giây} = 1 \text{ s}^{-1}$$

$$1 \text{ Ci} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ Bq.}$$

$$A = \frac{dN}{dt} = \lambda \cdot N_0 \cdot e^{-\lambda t} = \lambda \cdot N$$

$$A_0 = \lambda \cdot N_0$$

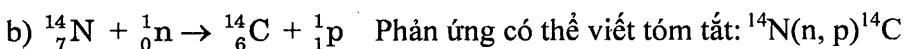
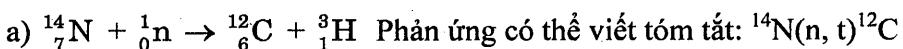
$$\Rightarrow A = A_0 \cdot e^{-\lambda t} = A_0 \cdot e^{-\frac{\ln 2}{10} \cdot 25} = 40 \cdot e^{-2,5 \cdot \ln 2} = 7,01 \mu\text{Ci.}$$

**Ví dụ 4:**

a) Dưới tác động của nôtron năng lượng cao trong tia vũ trụ, hạt nhân N-14 biến đổi thành hạt nhân C-12 cùng với sự tạo thành hạt nhân triti. Hãy viết phương trình của phản ứng hạt nhân nói trên.

b) Dưới tác động của nôtron nhiệt trong tia vũ trụ, hạt nhân N-14 biến đổi thành hạt nhân C-14 cùng với sự tạo thành hạt nhân  $^1\text{H}$ . Hãy viết phương trình của phản ứng hạt nhân nói trên.

*Hướng dẫn:*



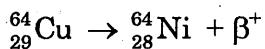
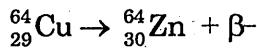
**Ví dụ 5:** 2,00g  $^{64}_{29}\text{Cu}$  có chu kì bán huỷ 12,7h được lưu giữ trong một buồng chì, cho đến khi thu được 0,39g  $^{64}_{28}\text{Ni}$  và 0,61g  $^{64}_{30}\text{Zn}$ , cả hai đều là các đồng vị bền.

a) Viết phương trình biểu diễn sự phân rã của  $^{64}_{29}\text{Cu}$ .

b) Mẫu  $^{64}_{29}\text{Cu}$  đã được lưu giữ bao lâu? (Giả định rằng các phép cân ở phòng thí nghiệm này không đủ nhạy để phát hiện được sự hụt khói trong quá trình phân rã phóng xạ).

c) Tính hằng số tốc độ của các quá trình phân rã của  $^{64}_{29}\text{Cu}$  tạo thành  $^{64}_{28}\text{Ni}$  và  $^{64}_{30}\text{Zn}$ .

*Hướng dẫn:* a) Các phương trình:



b) Các phân rã  $\beta$  không thay đổi khối lượng của hệ (khi không kể đến sự hụt khói). Khối lượng của Ni và Zn được tạo thành bằng độ giảm khối lượng của đồng:

$$m_{\text{Zn}} + m_{\text{Ni}} = 1,00\text{g}$$

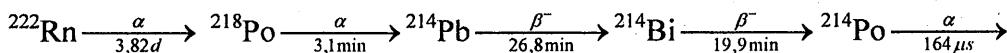
Khối lượng của  $^{64}_{29}\text{Cu}$  giảm đi một nửa. Thời gian lưu giữ mẫu đúng bằng chu kì bán huỷ: 12,7h.

c)  $\lambda({}^{64}\text{Cu}) = \ln 2 / 12,7 \text{ h} = 5,46 \cdot 10^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$

$$\lambda({}^{64}\text{Cu}) = \lambda_{\beta^+} + \lambda_{\beta^-} = \lambda_{\beta^+} + (39/61) \cdot \lambda_{\beta^+}$$

$$\lambda_{\beta^+} = 3,33 \cdot 10^{-2} \cdot \text{h}^{-1}; \quad \lambda_{\beta^-} = 2,13 \cdot 10^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$$

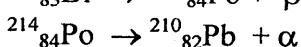
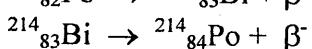
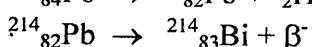
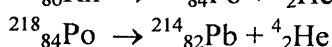
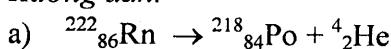
**Ví dụ 6:** Cho dãy phóng xạ sau:



Giả thiết rằng ban đầu chỉ có một mảnh radon trong mẫu nghiên cứu với hoạt độ phóng xạ  $3,7 \cdot 10^4 \text{ Bq}$ ,

- a) Viết các phương trình biểu diễn các phân rã phóng xạ trong dãy trên.
- b) Tại  $t = 240 \text{ min}$  (phút) hoạt độ phóng xạ của  $^{222}\text{Rn}$  bằng bao nhiêu?
- c) Cũng tại  $t = 240 \text{ min}$  hoạt độ phóng xạ của  $^{218}\text{Po}$  bằng bao nhiêu?
- d) Tại  $t = 240 \text{ min}$  hoạt độ phóng xạ chung lớn hơn, nhỏ hơn hay bằng hoạt độ phóng xạ ban đầu của  $^{222}\text{Rn}$ ?

*Hướng dẫn:*



$$3,7 \cdot 10^4 \text{ Bq} = 1 \mu\text{Ci}, 240 \text{ min} = 4 \text{ h.}$$

b)  $A_I = A_{01} e^{-\lambda t} = 1 \mu\text{Ci} \cdot e^{-\ln 2 \cdot 4 / 24,3,82} = 0,97 \mu\text{Ci}$

c)  $t = 240 \text{ min} > 10 t_{1/2}(\text{Po})$ , hệ đã đạt được cân bằng phóng xạ tạm thời, nên

$$A_1/A_2 = 1 - t_{1/2}(2)/t_{1/2}(1) \rightarrow A_2 = A_1/[1 - 3,1/(3,82 \cdot 24,60)] = 0,9705 \mu\text{Ci.}$$

Nếu quan niệm gần đúng rằng có cân bằng thế kỉ ( $\lambda_1 \ll \lambda_2$ ) ta sẽ có:

$$A_2 = A_1 = 0,97 \mu\text{Ci.}$$

Kết quả này có thể không được cho đủ điểm nhưng có điểm.

d)  $A = A_1 + A_2 + \dots > A_{01}$ .

**Ví dụ 7:** Trong 1kg urani ở cân bằng phóng xạ có chứa  $0,34 \text{ mg } ^{226}\text{Ra}$  có  $t_{1/2} = 1600 \text{ năm.}$   
Tính thời gian bán huỷ của  $^{238}\text{U}$ .

*Hướng dẫn:*  $t_{1/2}(1) = \frac{N_1}{N_2} t_{1/2}(2) = \frac{10^6}{0,34} \cdot \frac{226}{238} \cdot 1600 = 4,5 \cdot 10^9 \text{ nm}$

**Ví dụ 8:** Tính lượng  $^{228}\text{Ra}$  có  $t_{1/2}(2)$  là  $5,75 \text{ năm}$  có trong  $1 \text{ g } ^{232}\text{Th}$  có  $t_{1/2}(1)$  là  $1,41 \cdot 10^{10} \text{ năm.}$

*Hướng dẫn:*  $m_2 = m_1 \frac{M_2}{M_1} \cdot \frac{t_{1/2}(2)}{t_{1/2}(1)} = \frac{228}{232} \cdot \frac{5,75}{1,42 \cdot 10^{10}} = 4,01 \cdot 10^{-10} \text{ g}$

Ví dụ 7 và 8 có tầm quan trọng lớn trong công nghệ xử lý quặng urani và thori, nó cung cấp thông tin về lượng bã thải phóng xạ cần được xử lý và quản lý.

**Ví dụ 9:** Để xác định hàm lượng axit aspartic trong sản phẩm thuỷ phân một protein, người ta thêm vào dung dịch thuỷ phân  $5,0 \text{ mg}$  axit aspartic đánh dấu có hoạt độ phóng xạ riêng  $0,46 \mu\text{Ci}/\text{mg}$ . Sau đó, người ta tách ra  $0,21 \text{ mg}$  axit aspartic nguyên chất có hoạt độ phóng xạ riêng  $0,01 \mu\text{Ci}/\text{mg}$ . Tính lượng axit aspartic có trong mẫu dung dịch thuỷ phân ban đầu.

Chú thích: Axit aspartic là một amino axit có trong cơ thể động thực vật, có nhiều trong mật mía, củ cải đường, công thức phân tử  $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_4$ .

*Hướng dẫn:*

Gọi  $x$  là khối lượng axit aspartic (mg) có trong dung dịch thuỷ phân,

$y$  là lượng axit (đánh dấu) đưa thêm vào,

$D$  là hoạt độ phóng xạ,

$A_{s1}$  là hoạt độ phóng xạ riêng của chất đánh dấu ban đầu,

$A_{s2}$  là hoạt độ dung dịch sau khi đánh dấu, ta có:

$$A_{s1} = D/y \quad (1)$$

$$A_{s2} = D/(x+y) \quad (2)$$

Chia (1) cho (2) và biến đổi một cách đơn giản:

$$x = y(A_{s1}/A_{s2} - 1) \quad (3)$$

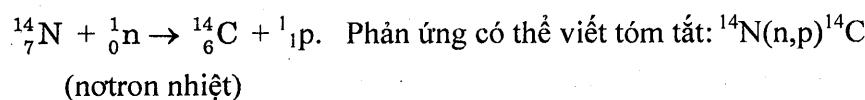
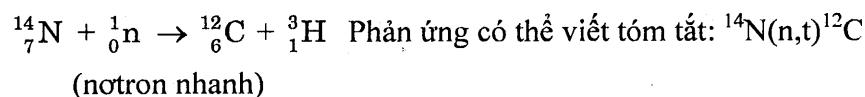
Thay số vào (3), thu được:  $x = 225 \text{ mg.}$

**Ví dụ 10:** Khi nghiên cứu một mẫu cổ vật nguồn gốc hữu cơ chứa 1 mg C, người ta thấy rằng tỉ lệ đồng vị  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  của mẫu là  $1,2 \times 10^{-14}$ .

- a) Có bao nhiêu nguyên tử  $^{14}\text{C}$  có trong mẫu?
- b) Tốc độ phân rã của  $^{14}\text{C}$  trong mẫu bằng bao nhiêu?
- c) Tuổi của mẫu nghiên cứu bằng bao nhiêu?

Cho  $t_{1/2}(^{14}\text{C}) = 5730$  năm, hoạt độ phóng xạ riêng của cacbon thời xưa có các hoạt động hạt nhân của con người là 227 Bq/kgC.

*Hướng dẫn:*



a) Tổng số nguyên tử C trong mẫu cổ vật =  $(10^{-3}\text{g}/12\text{g/ngtg}) \times 6,02 \times 10^{23} \text{ngt/ngtg} = 5,02 \times 10^{19} \text{ngt}$

Số nguyên tử  $^{14}\text{C}$  là  $N \approx (1,2 \times 10^{-14})(5,02 \times 10^{19}) = 6,02 \times 10^5 \text{ngt}$ .

b)  $A = (\ln 2/5730 \times 365 \times 24 \times 3600 \text{s}) \times 6,02 \times 10^5 = 2,3 \times 10^{-6} \text{Bq}$ .

c) tuổi  $t = [\ln(227 \times 10^{-6}/2,3 \times 10^{-6})]/(\ln 2)/5730 \text{năm} = 38\,000 \text{năm}$ .

## 2. Định luật bảo toàn khối lượng

Năm 1756, lần đầu tiên, nhà bác học người Nga Lomonosov, sau đó vào năm 1789 nhà bác học lỗi lạc người Pháp Lavoisier độc lập với nhau đều đưa ra nội dung của định luật bảo toàn khối lượng:

*Tổng khối lượng của các chất tham gia phản ứng và hình thành trong một quá trình hóa học là luôn luôn không đổi.*

Xét về mặt lí thuyết, trong một quá trình hóa học nào đó, khối lượng các chất tham gia phản ứng không thực sự được bảo toàn mà nó biến đổi vì phản ứng xảy ra luôn kèm theo sự giải phóng hoặc hấp thụ năng lượng, nghĩa là nó có sự chuyển hóa qua lại giữa năng lượng và khối lượng. Vì vậy, ở một góc độ nào đó, các định luật bảo toàn năng lượng và khối lượng không thật hoàn toàn chính xác. Theo Einstein, quan hệ giữa khối lượng và năng lượng của một vật thể có thể được biểu diễn bằng hệ thức:

$$E = mc^2$$

trong đó c là tốc độ ánh sáng trong chân không ( $c \approx 3.10^8 \text{m/s}$ ).

Với bất kì một quá trình nào, sự biến thiên về năng lượng  $\Delta E$  luôn kèm theo sự biến thiên về khối lượng  $\Delta m$  của hệ. Ta có:

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

Theo hệ thức này, vì c có giá trị rất lớn, nên sự biến thiên khối lượng  $\Delta m$  chỉ đáng kể trong những quá trình có kèm theo sự biến thiên năng lượng  $\Delta E$  lớn, như trong các phản ứng hạt nhân. Đối với các quá trình thông thường, chẳng hạn phản ứng hóa học, có  $\Delta E$  nhỏ thì sự biến thiên  $\Delta m$  là không đáng kể. Do đó, trong thực tế, định luật bảo toàn khối lượng vẫn được chấp nhận.

### 3. Vỏ nguyên tử

Trong vỏ nguyên tử, các electron chịu lực hút bởi hạt nhân. Do electron chuyển động xung quanh hạt nhân có thể ở gần hay xa nhân mà năng lượng của chúng khác nhau. Những electron ở *gần hạt nhân nhất* liên kết với hạt nhân *chặt chẽ nhất*, có trạng thái *bền vững nhất*, ta nói chúng có *mức năng lượng thấp nhất*. Ngược lại những electron ở *càng xa hạt nhân*, liên kết với hạt nhân *càng yếu, độ bền càng kém*, ta nói chúng có *năng lượng cao*.

#### 3.1. Lớp electron (mức năng lượng)

Tùy theo mức năng lượng cao hay thấp mà các electron được phân bố theo từng lớp electron. Các electron trong một lớp có *mức năng lượng gần bằng nhau*. Có tối đa 7 lớp được đánh số từ trong ra ngoài theo *thứ tự năng lượng tăng dần* và được kí hiệu:

Lớp e (n)	1	2	3	4	5	6	7
Tên lớp e	K	L	M	N	O	P	Q

#### 3.2. Phân lớp electron (phân mức năng lượng)

- Mỗi lớp electron có thể gồm một hay nhiều phân lớp.
- Các electron trong mỗi phân lớp có *mức năng lượng bằng nhau*.
- Electron ở phân lớp nào có tên của phân lớp ấy.
- Các phân lớp được kí hiệu bằng các chữ thường s, p, d, f, ...
- Số phân lớp trong mỗi lớp bằng số thứ tự của lớp đó (n).

Ví dụ:  $n = 1 \Rightarrow$  lớp K  $\Rightarrow$  có 1 phân lớp 1s.

$n = 2 \Rightarrow$  lớp L  $\Rightarrow$  có 2 phân lớp 2s, 2p.

$n = 3 \Rightarrow$  lớp M  $\Rightarrow$  có 3 phân lớp 3s, 3p, 3d.

#### 3.3. Obitan nguyên tử (Atomic Orbital - AO)

- AO là khu vực không gian xung quanh hạt nhân nguyên tử mà ở đó khả năng có mặt của electron là lớn nhất (khoảng 90%).
- Trong một nguyên tử có thể chứa một hay nhiều AO.
- Số lượng và hình dạng các AO phụ thuộc vào đặc điểm của phân lớp nhưng *mỗi AO chỉ chứa tối đa 2 electron (nguyên lý Pauli)*.

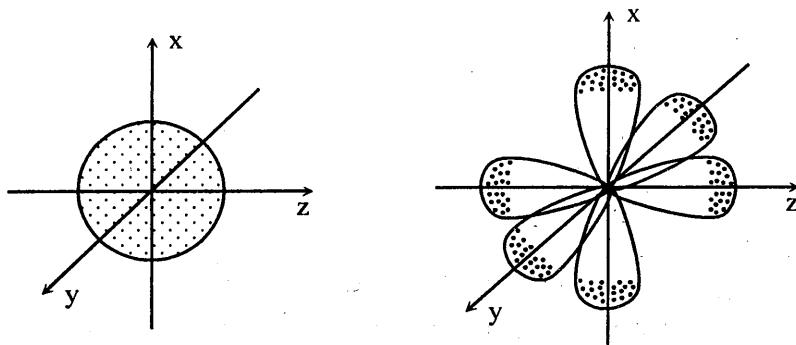
Phân lớp	s	p	d	f
Số AO	1	3	5	7

• Người ta kí hiệu AO bằng một ô vuông (ô lượng tử), nếu không có electron gọi là AO trống  $\square$

• Nếu AO chứa đủ 2 electron thì gọi là các *electron đã ghép đôi* (thường không tham gia vào việc tạo thành liên kết hóa học):  $\uparrow\downarrow$

• Nếu AO chỉ chứa một electron thì gọi là *electron độc thân* (có khả năng tham gia vào việc tạo thành liên kết hóa học):  $\uparrow$

• *Hình dạng một số AO s, p, d*: Mặt giới hạn trong không gian của AO<sub>s</sub> là mặt cầu, của 3 AO<sub>p</sub> (p<sub>x</sub>, p<sub>y</sub>, p<sub>z</sub>) là mặt dạng hình số 8 nối phân bố trên ba trục tọa độ vuông góc nhau:



Hình 2.1. Hình dạng các AO<sub>s</sub>, p<sub>x</sub>, p<sub>y</sub>, p<sub>z</sub>

- Các AO d và f có hình dạng, phức tạp.

#### 3.4. Số electron tối đa trong một phân lớp và trong một lớp

- Từ số electron tối đa trong một AO cho phép chúng ta suy ra số electron tối đa trong một phân lớp và trong một lớp:

Lớp	K (n = 1)	K (n = 2)		M (n = 3)			N (n = 4)			
Phân lớp	s	s	p	s	p	d	s	p	d	f
Số AO	1	1	3	1	3	5	1	3	5	7
Số e tối đa của phân lớp	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14
Số e tối đa của lớp	2	8		18			32			

- Mỗi lớp n đã chứa đủ số e tối đa ( $2n^2$ ) gọi là *lớp electron bão hòa*.

#### 4. Các số lượng tử và ý nghĩa của chúng

Trạng thái của electron trong nguyên tử được xác định bằng tổ hợp số lượng tử: số lượng tử chính (n), số lượng tử phụ hay còn gọi là số lượng tử obitan ( $l$ ), số lượng tử từ ( $m_l$ ) và số lượng tử spin ( $m_s$ ).

##### • Số lượng tử chính $n$

- Số lượng tử chính  $n$  nhận các giá trị nguyên tử 1, 2, ... tương ứng với số thứ tự của lớp electron. Giá trị  $n$  quy định mức năng lượng của một electron trong nguyên tử.

- Khi  $n = 1 \Rightarrow$  electron có mức *năng lượng thấp nhất* (trạng thái cơ bản). Khi  $n$  có giá trị càng lớn, electron có mức năng lượng càng cao và liên kết với hạt nhân càng kẽm chặt chẽ.

- Giá trị  $n$  cũng quy định kích thước của một obitan:  $n$  càng lớn thì kích thước của các AO càng lớn  $\Rightarrow$  mật độ electron càng loãng.

##### • Số lượng tử phụ $l$

- Ứng với mỗi giá trị của  $n$  thì  $l$  nhận các giá trị từ 0 đến ( $n - 1$ ).

- Số lượng tử  $l$  quy định hình dạng obitan hay kiểu obitan, mỗi giá trị của  $l$  ứng với một kiểu obitan:

Giá trị $l$	0	1	2	3 ...
Kí hiệu AO	s	p	d	f ...

Ví dụ:

Ở lớp thứ nhất ( $n = 1$ )  $\Rightarrow l$  có 1 giá trị ( $l = 0$ )  $\Rightarrow$  1 kiểu AO: AOs.

Ở lớp thứ hai ( $n = 2$ )  $\Rightarrow l$  có 2 giá trị ( $l = 0, 1$ )  $\Rightarrow$  2 kiểu AO: AOs và AOp.

Ở lớp thứ ba ( $n = 3$ )  $\Rightarrow l$  có 3 giá trị ( $l = 0, 1, 2$ )  $\Rightarrow$  3 kiểu AO: AOs, AOp và AOd.

Ở lớp thứ tư ( $n = 4$ )  $\rightarrow l$  có 4 giá trị ( $l = 0, 1, 2, 3$ )  $\Rightarrow$  4 kiểu AO: AOs, AOp, AOd và AOf.

- Trong một lớp  $n$ , năng lượng các electron tăng dần theo thứ tự: ns < np < nd < nf

- **Số lượng tử từ  $m_l$**

- Số lượng tử từ  $m_l$  xác định sự định hướng các AO trong không gian, nó quy định số AO trong cùng một phân lớp.

- Số lượng tử từ  $m_l$  nhận các giá trị từ  $-l, \dots, 0, \dots, +l$ .

- Mỗi giá trị của  $m_l$  ứng với một AO.

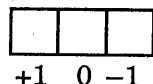
Ví dụ:

$l = 0 \rightarrow m_l$  chỉ có 1 giá trị ( $m_l = 0$ )  $\Rightarrow$  có 1 AOs:



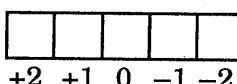
0

$l = 1 \rightarrow m_l$  có 3 giá trị ( $m_l = 0, \pm 1$ )  $\Rightarrow$  có 3 AOp:



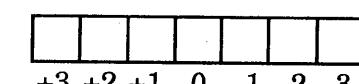
+1 0 -1

$l = 2 \rightarrow m_l$  có 5 giá trị ( $m_l = 0, \pm 1, \pm 2$ )  $\Rightarrow$  có 5 AOd:



+2 +1 0 -1 -2

$l = 3 \rightarrow m_l$  có 7 giá trị ( $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$ )  $\Rightarrow$  có 7 AOf:



+3 +2 +1 0 -1 -2 -3

- **Số lượng tử spin  $s$  và số lượng tử từ spin  $m_s$**

- Theo lí thuyết về spin thì momen spin có giá trị tuyệt đối:

$$M_s = \sqrt{s(s+1)}\hbar / 2\pi \text{ với } s = 1/2 \text{ (giá trị duy nhất) gọi là số lượng tử spin.}$$

Tương ứng với  $s$  có 2 giá trị khác nhau liên quan đến hình chiếu của momen spin trên trục định hướng z (xác định từ trường ngoài) gọi là số lượng tử từ spin  $m_s = \pm 1/2$ .

- Để có thể mô tả đầy đủ trạng thái electron trong nguyên tử, người ta xét thêm số lượng tử từ spin  $m_s$ , đặc trưng cho chuyển động riêng của electron.

Số lượng tử từ spin  $m_s$  có hai giá trị  $+\frac{1}{2}$  và  $-\frac{1}{2}$  kí hiệu bằng mũi tên ( $\uparrow$ ) và mũi tên xuống ( $\downarrow$ ) trong một AO.

- **Số lượng AO và kí hiệu AO ứng với  $n = 1 \rightarrow 3$**

$n$	1	$m_l$	Tổng số AO ( $n^2$ )	Kí hiệu AO
1	0	0	1	1s
2	0	0	1	2s
	1	+1, 0, -1	3	2p <sub>x</sub> , 2p <sub>y</sub> , 2p <sub>z</sub>
3	0	0	1	3s
	1	+1, 0, -1	3	3p <sub>x</sub> , 3p <sub>y</sub> , 3p <sub>z</sub>
	2	+2, +1, 0, -1, -2	5	3d <sub>xy</sub> , 3d <sub>xz</sub> , 3d <sub>yz</sub> , 3d <sub>z<sup>2</sup></sub> , 3d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>

## 5. Cấu hình electron và các nguyên tắc viết cấu hình electron

a) **Cấu hình electron** dùng để biểu diễn sự phân bố các electron trong nguyên tử theo thứ tự tăng dần của các lớp electron ( $n = 1, 2, \dots$ ) và trong mỗi lớp theo thứ tự từng phân lớp (s, p, d, f).

### b) Các nguyên tắc viết cấu hình:

- **Nguyên lý vững bền:** trong nguyên tử các electron lần lượt chiếm các mức năng lượng từ thấp đến cao.

- **Quy tắc Klechkowski<sup>(\*)</sup>:** Trong nguyên tử nhiều electron, năng lượng các AO tăng dần được xếp theo thứ tự sao cho tổng giá trị số lượng tử ( $n + l$ ) tăng dần, nếu có cùng giá trị ( $n + l$ ) thì theo thứ tự tăng giá trị  $n$ .

Từ quy tắc trên ta có thể lập bảng thứ tự năng lượng các AO.

$l = 3$							4f	5f
$l = 2$					3d	4d	5d	6d
$l = 1$		2p	3p	4p	5p	6p	7p	
$l = 0$	1s → 2s	3s	4s	5s	6s	7s		
$n + l$	1	2	3	4	5	6	7	8

Theo quy tắc này, ta có dãy thứ tự năng lượng tăng dần các AO như sau:

$$1s \ 2s \ 2p \ 3s \ 3p \ 4s \ 3d \ 4p \ 5s \ 4d \ 5p \ 6s \ 4f \ 5d \ 6p \ 7s \ 5f \ 6d \ 7p \rightarrow E$$

- **Nguyên lý Pauli:** Trong một nguyên tử không thể tồn tại hai electron có cùng chung bộ bốn số lượng tử ( $n, l, m_l, m_s$ ).

⇒ Trong 1 AO có nhiều nhất 2 electron.

⇒ Có thể tính được số electron tối đa trong một phân lớp và trong một lớp.

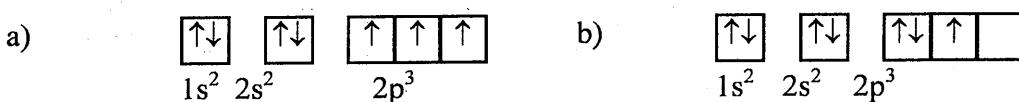
- Số electron cực đại trong một phân lớp bằng 2 lần số AO =  $2(2l + 1)$ :

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

- Số electron tối đa của cả lớp tính theo công thức:  $\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l + 1) = 2n^2$

- **Quy tắc Hund:** Trong một phân lớp chưa bão hòa, các electron có khuynh hướng phân bố đều vào các AO sao cho tổng số spin của chúng là cực đại ⇒ Số electron *độc thân* trong một phân lớp phải nhiều nhất.

Ví dụ: Nguyên tử N ( $Z = 7$ ) có hai cách biểu diễn các AO:



(\*) Một số tài liệu còn dùng tên tiếng Đức là *nguyên lí Aufbau* với nghĩa là nguyên lí xây dựng.

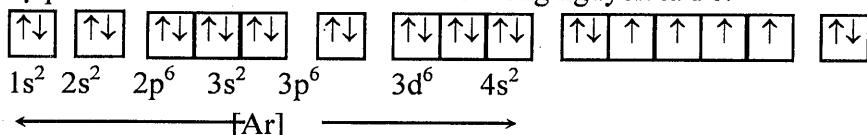
Chỉ có cách biểu diễn a) là phù hợp với quy tắc Hund nên được chấp nhận.

Từ các quy tắc trên, nếu biết được số điện tích hạt nhân (số thứ tự) Z của bất kì một nguyên tố nào ta cũng có thể viết được cấu hình electron của chúng.

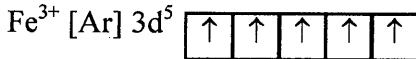
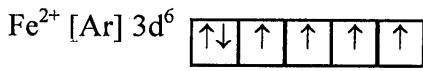
*Ví dụ:* Cấu hình electron của nguyên tử Fe ( $Z = 26$ ) và các ion:

- Thứ tự phân mức năng lượng;  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$
- Cấu hình electron  $\underbrace{1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6}_{[Ar]} 3d^6 4s^2$  hay  $[Ar] 3d^6 4s^2$

- Sự phân bố các electron theo các AO trong nguyên tử Fe:



- Cấu hình electron của ion  $Fe^{2+}$  và  $Fe^{3+}$ :



**Chú ý:** Với các nguyên tố có  $Z \geq 21$ , cấu hình electron có sự khác với thứ tự phân mức năng lượng theo quy tắc Klechkowski. Nguyên nhân là vì trong nguyên tử nhiều electron xảy ra hiệu ứng chấn và hiệu ứng thâm nhập electron.

### c) Quy tắc sóm bão hòa và sóm nửa bão hòa

- Cấu hình bền của phân lớp d ứng với trạng thái bão hòa ( $10e$ ) hay *nửa bão hòa* ( $5e$ ). Vì vậy, khi vỏ ngoài của nguyên tử, ở phân lớp d có 9 hoặc 4 electron, thì có sự nhảy electron từ phân lớp s của lớp kè liền bên ngoài để ở phân lớp d đạt trạng thái bão hòa hay nửa bão hòa bền vững. Hiện tượng đó gọi là *sóm bão hòa* và *sóm nửa bão hòa*.
- Hiện tượng này thường xảy ra đối với một số nguyên tố thuộc nhóm IB và VI B trong bảng tuần hoàn.

*Ví dụ:* Cu ( $Z = 29$ ):  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9 4s^2$

Thực tế là:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$  (sóm bão hòa).

Cr ( $Z = 24$ ):  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$

Thực tế là:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$  (sóm nửa bão hòa)

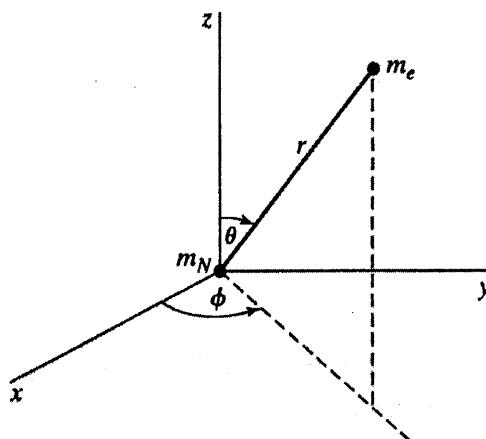
## 6. Phân loại nguyên tố dựa vào cấu hình electron

- *Nguyên tố s* là những nguyên tố mà nguyên tử có electron cuối cùng được điền vào phân lớp s. Ví dụ: Li, Be, Na, Mg, K, Ca, ...
- *Nguyên tố p* là những nguyên tố mà nguyên tử có electron cuối cùng được điền vào phân lớp p. Ví dụ: B, C, N, O, F, Ne, Al, Si, ...
- *Nguyên tố d* là những nguyên tố mà nguyên tử có electron cuối cùng được điền vào phân lớp d. Ví dụ: Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, ...
- *Nguyên tố f* là những nguyên tố mà nguyên tử có electron cuối cùng được điền vào phân lớp f. Ví dụ: Ce, Pr, Nd, ...

### 7. Đặc điểm của lớp electron ngoài cùng

- Đối với nguyên tử của tất cả các nguyên tố, lớp electron ngoài cùng có nhiều nhất là 8 electron.
- Các nguyên tử có 8 electron ở lớp ngoài cùng ( $ns^2np^6$ ) và nguyên tử heli ( $1s^2$ ) không tham gia vào các phản ứng hóa học (trừ một số điều kiện đặc biệt) vì cấu hình electron của các nguyên tử này rất bền. Đó là các nguyên tử của *nguyên tố khí hiếm*. Trong tự nhiên, phân tử khí hiếm chỉ có một nguyên tử.
- Các nguyên tử có 1, 2, 3 electron ở lớp ngoài cùng dễ nhường electron là nguyên tử của các *nguyên tố kim loại* (trừ H, He, B).
- Các nguyên tử có 5, 6, 7 electron ở lớp ngoài cùng dễ nhận electron thường là nguyên tử của các *nguyên tố phi kim*.
- Các nguyên tử có 4 electron ở lớp electron ngoài cùng có thể là nguyên tử của *nguyên tố kim loại hoặc phi kim*.

### 8. Hàm sóng và biểu thức năng lượng của hệ một electron một hạt nhân



Hình 2.2. Tọa độ electron trong trường hạt nhân

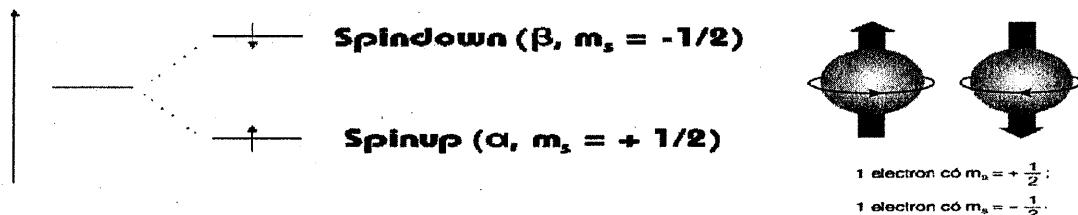
Giải phương trình Schrodinger cho hệ một electron một hạt nhân thu được kết quả:

- Hàm sóng  $\psi_{nlm_l}(\vec{r}, \theta, \phi) \rightarrow$  obitan nguyên tử (AO)

$$\psi_{nlm_l}(\vec{r}, \theta, \phi) = R_{nl}(r) \cdot Y_{lm_l}(\theta, \phi)$$

- Hàm sóng toàn phần  $\psi_{nlm_lm_s}(\vec{r}, \sigma) \rightarrow$  hàm obitan spin (ASO - Atomic Spin Orbital)

$$\psi_{nlm_lm_s}(\vec{r}, \sigma) = R_{nl}(r) \cdot Y_{lm_l}(\theta, \phi) \cdot \eta_{m_s}(\sigma)$$



Hình 2.3. Sơ đồ năng lượng spindown và spinup

$\Rightarrow$  Số AO là  $n^2$  thì số ASO là  $2n^2$

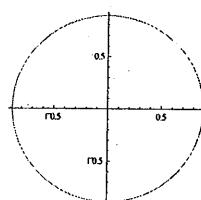
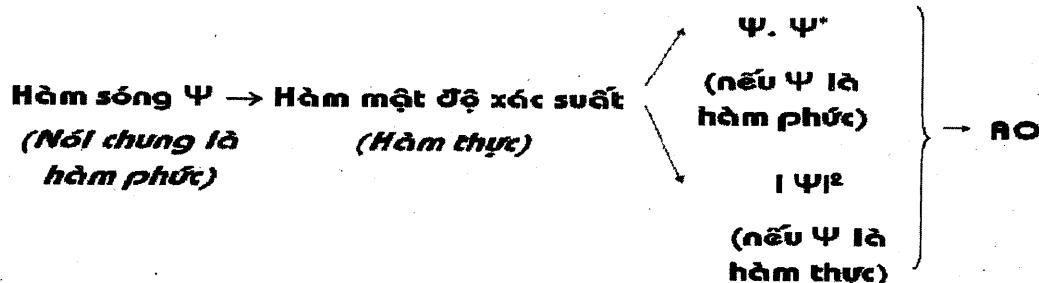
$\Rightarrow$  Giá trị 4 số lượng tử ( $n, l, m_l, m_s$ ) đặc trưng cho trạng thái electron trong nguyên tử.

**Bảng 2.1. Một số hàm  $\psi_{nlm_l}(\vec{r})$  của hệ một electron một hạt nhân**

Số lượng tử $n \ l \ m_l$	Hàm bán kính $R_n(r)$	Hàm cầu $Y_{lm_l}(\theta, \phi)$
1 0 0	$2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{a_0}}$	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
2 0 0	$\frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \times \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
2 1 0	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{5}{2}} r e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$
2 1 1	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{5}{2}} r e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$	$\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{i\phi}$
2 1 -1	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{5}{2}} r e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$	$\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{-i\phi}$

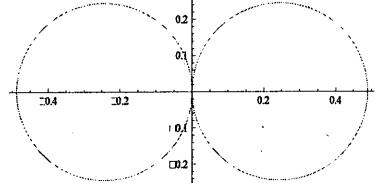
• Hàm  $R(r)$  là hàm thực nhưng hàm  $Y(\theta, \phi)$  nói chung là hàm phức (trừ  $m_l = 0$ )  $\Rightarrow$  hàm sóng  $\psi(\vec{r})$  nói chung là hàm phức với  $\forall m_l \neq 0$ .

• Để mô tả chuyển động thực của electron ta phải chuyển các hàm cầu phức thành hàm cầu thực:

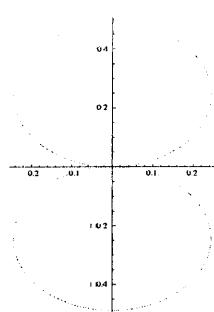


$$s = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

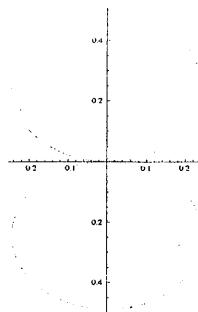
Chương 2: NGUYÊN TỬ - PHÂN TỬ VÀ CẤU TRÚC TINH THỂ



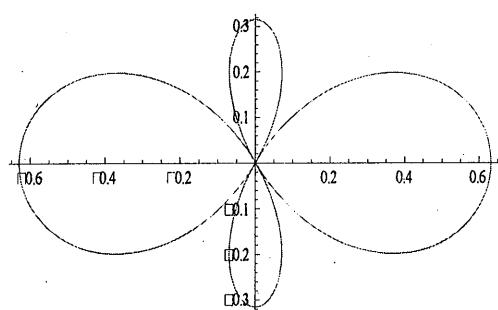
$$p_z = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$



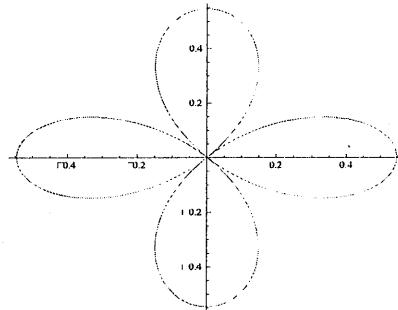
$$p_x = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \phi$$



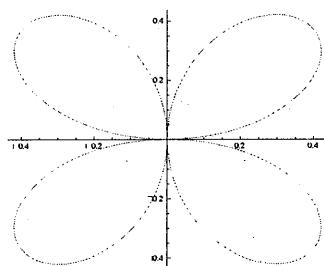
$$p_y = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \phi$$



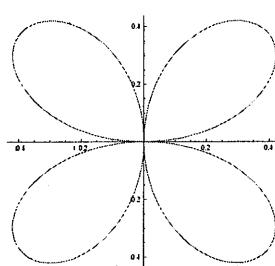
$$d_{z^2} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$$



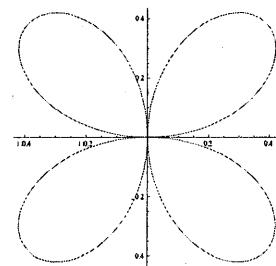
$$d_{x^2-y^2} = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \theta (\cos^2 \phi - \sin^2 \phi)$$



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



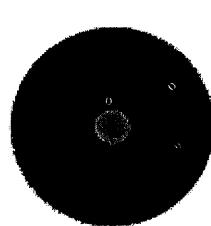
$$p_x = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \phi$$



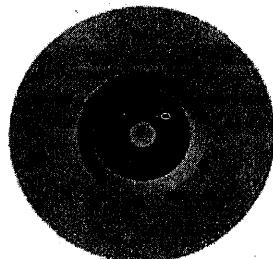
$$p_y = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \phi$$



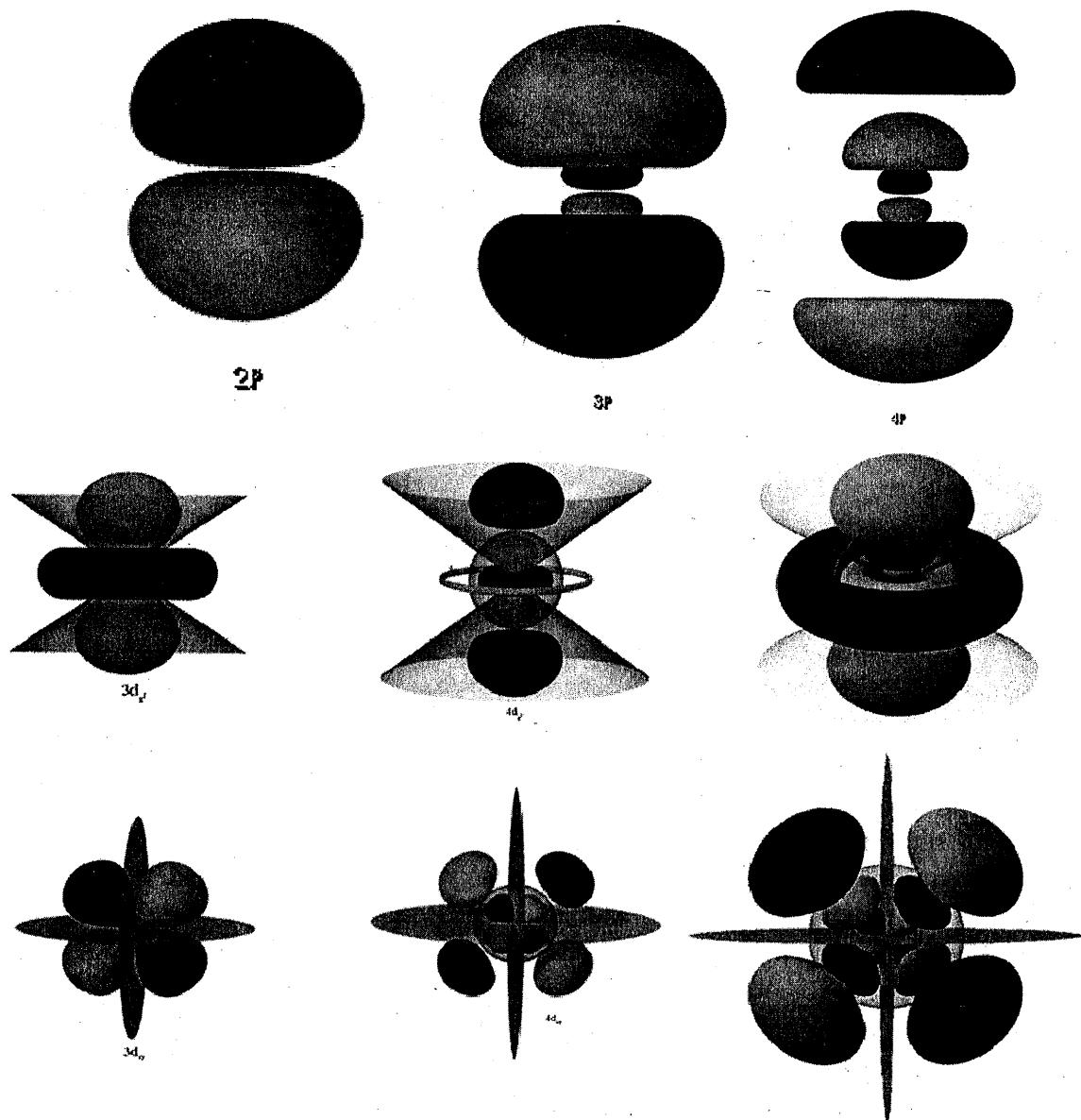
1S



2S



3S

**Hình 2.4. Hình ảnh các AO**

- Năng lượng:  $E_n = -\frac{mZ^2e^4}{2n^2\hbar^2}$  (eV) trong đó  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  (hằng số Planck thu gọn)

$h = 6,625 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$  gọi là hằng số Planck

Với hệ đơn vị nguyên tử chấp nhận:

$$\hbar = 1, e = 1, m = 1 \rightarrow E_n = -\frac{Z^2}{2n^2} \text{ (au)}$$

Khi  $Z = 1$  ta có:

$$E_n = -13,6 \frac{Z^2}{n^2} \text{ (eV)} = -\frac{Z^2}{2n^2} \text{ (au)} \Leftrightarrow 1 \text{ au} = 27,2 \text{ eV}$$



Hình 2.5. Chân dung các nhà bác học Vật lí và Hóa học lượng tử

### 9. Hệ nhiều electron - Phương pháp gần đúng một electron

- Phương pháp coi hàm sóng của một hệ nhiều electron như là tích những hàm sóng chỉ mô tả mỗi electron riêng biệt được gọi là *gần đúng một electron* hoặc *gần đúng obitan*. Mỗi hàm sóng một electron được gọi là một obitan (AO), kí hiệu  $\Psi_i$ .

- Hoàn toàn bỏ qua tương tác đẩy giữa các electron là một cách gần đúng rất thô. Để hoàn thiện thêm, người ta cải tiến biều thức thể năng một electron trên cơ sở sau: *mỗi electron, ngoài việc chịu tác dụng của trường lực hấp dẫn của hạt nhân, còn chịu tác dụng của trường đẩy của các electron khác, xét trung bình trường đẩy này có đối xứng cầu*.

- Theo phương pháp gần đúng Slater thì có thể coi mỗi electron như là chịu tác dụng của hạt nhân mà điện tích không còn là Z nữa mà là  $(Z - \sigma)$  với  $\sigma$  là một hằng số gọi là *hằng số chẵn*, nó biều thị hiệu ứng trung bình gây ra bởi các electron khác.

- Đại lượng  $(Z - \sigma)$  gọi là *số điện tích hiệu dụng* (còn gọi là *diện tích hiệu dụng*) và kí hiệu là  $Z^*$ . Một electron *bên trong* thực tế không “bị chẵn” bởi các electron *bên ngoài*, ngược lại, một electron *bên ngoài* bị chẵn mạnh bởi các electron *bên trong*.

- Có thể tính bằng số chẵn  $\sigma$  theo *quy tắc bán kính nghiệm Slater*:

(1) Phân chia các AO thành nhiều nhóm xếp theo trật tự sau:

(1s); (2s, 2p); (3s, 3p); (3d); (4s, 4p); (4d); (4f); (5s, 5p); (5d);...

(2) Hằng số chẵn  $\sigma_i$  của electron chiếm AO  $\Psi_i$  đã cho được tính bằng cách cộng những thừa số chẵn  $\sigma_{j \rightarrow i}$  thể hiện “sự chẵn” gây ra bởi những electron thuộc cùng một nhóm hoặc những nhóm dưới. Những thừa số chẵn  $\sigma_{j \rightarrow i}$  được tính theo quy ước sau:

Electron j	Electron i	1s	ns, np	nd, nf
$n' < n - 1$	-	1		1
$n' = n - 1$	-	0,85		1
$n' = n$	0,30	0,35		0,35 <sup>(*)</sup>
$n' > n$	0	0		0

(\*) Trừ khi electron có tác dụng chẵn lại thuộc vào 1 AO s hoặc p có cùng n, khi đó  $\sigma_{j \rightarrow i} = 1$ .

- Đối với một electron chiếm AO 1s, sự chấn gây ra bởi một electron 1s khác tương ứng với thửa số chấn  $\sigma_{j \rightarrow i}$  bằng 0,30.

- Đối với một electron chiếm AO ns hoặc np, sự chấn gây ra bởi một electron ở AO có số lượng tử chính  $n'$  tương ứng với thửa số chấn  $\sigma_{j \rightarrow i}$  sao cho:

$\sigma_{j \rightarrow i} = 1$  nếu  $n' < n - 1 \Rightarrow$  chấn toàn phần;

$\sigma_{j \rightarrow i} = 0,85$  nếu  $n' = n - 1 \Rightarrow$  chấn mạnh;

$\sigma_{j \rightarrow i} = 0,35$  nếu  $n' = n \Rightarrow$  chấn yếu;

$\sigma_{j \rightarrow i} = 0$  nếu  $n' > n \Rightarrow$  không chấn.

- Đối với một electron AO nd hoặc nf, sự chấn gây ra bởi một electron cùng nhóm ứng với thửa số chấn  $\sigma_{j \rightarrow i} = 0,35$ . Với mọi electron thuộc những nhóm dưới thì  $\sigma_{j \rightarrow i} = 1$ .

- Tương tự như với các ion dạng hiđro, Slater đã gán cho mỗi AO  $n l$  một năng lượng  $\epsilon$  gọi là *năng lượng obitan*, tính theo công thức:

$$\epsilon_{nl} = -13,6 \left( \frac{Z^*}{n^*} \right)^2 \text{ (eV)}$$

Đại lượng  $n^*$  được gọi là *số lượng tử chính hiệu dụng* và được tính theo n:

n	1	2	3	4	5	6
$n^*$	1,0	2,0	3,0	3,7	4,0	4,2

*Chú ý:* Cần phân biệt  $\epsilon_{nl}$  và  $E_n$ :  $\epsilon_{nl}$  là năng lượng 1 electron ở phân lớp  $n l$  còn  $E_n$  là năng lượng lớp electron. Nhưng, trái với trường hợp dạng hiđro,  $\epsilon_{nl}$  không đặc trưng một AO vì sự chấn do đó điện tích hiệu dụng  $Z^*$  thay đổi theo cấu hình electron và  $\epsilon$  cũng vậy.

## 10. Số hạng quang phổ nguyên tử (SHQPNT)

*Đặt vấn đề:* Tại sao nguyên tố vonfram ( $Z = 74$ ) cùng ở nhóm VIB với nguyên tố crom ( $Z = 24$ ) nhưng cấu hình electron lại không tương tự nhau? Tức là:

Cr [Ar]3d<sup>5</sup>4s<sup>1</sup> nhưng W [Xe]4f<sup>14</sup>5d<sup>4</sup>6s<sup>2</sup> chứ không phải 5d<sup>5</sup>6s<sup>1</sup> tương tự Cr?

*Giải quyết:* Để viết đúng đắn được cấu hình electron của nguyên tử các nguyên tố, ngoài những nguyên lý và quy tắc đã trình bày ở trên cần có thêm các dữ kiện về SHQPNT.

### 10.1. Trạng thái của nguyên tử nhiều electron

Trạng thái năng lượng của nguyên tử nhiều electron không những được xác định bởi những số lượng tử của các electron riêng biệt mà cả bởi sự tương tác của các momen obitan và momen spin của chúng trong không gian. Chủ yếu bao gồm:

- Tương tác giữa các momen obitan  $l_i$  của các electron sinh ra momen obitan tổng  $L$  của nguyên tử  $\rightarrow L$  gọi là *số lượng tử obitan của nguyên tử*.  $L$  chỉ nhận các giá trị *nguyên, không âm, bắt đầu từ giá trị lớn nhất*:

$$L = (\sum l_i), (\sum l_i - 1), (\sum l_i - 2), \dots$$

- Tương tác giữa các momen spin  $s_i$  với nhau tạo ra momen spin tổng  $S$  của nguyên tử  $\rightarrow S$  gọi là *số lượng tử spin của nguyên tử*.  $S$  chỉ nhận các giá trị *nguyên hay bán nguyên, không âm, bắt đầu từ giá trị lớn nhất*:

$$S = (\sum s_i), (\sum s_i - 1), (\sum s_i - 2), \dots$$

- Sau đó L và S lại tương tác với nhau sinh ra momen động lượng toàn phần J của nguyên tử  $\rightarrow J$  được gọi là số lượng tử nội của nguyên tử. J nhận các giá trị nguyên hay bán nguyên, không âm từ  $J_{\max} = L + S$  đến  $J_{\min} = |L - S|$ .

**Chú ý:**

- Khi  $L \geq S \rightarrow J$  có  $2S + 1$  trị khác nhau từ  $L + S$  đến  $L - S$ .
- Khi  $L < S \rightarrow J$  có  $2L + 1$  trị khác nhau từ  $S + L$  đến  $S - L$ .
- J chỉ có 1 giá trị duy nhất trong 2 trường hợp:
  - Khi  $S = 0 \rightarrow J_{\max} = J_{\min} = L$ .
  - Khi  $L = 0 \rightarrow J_{\max} = J_{\min} = S$ .

- Đối với hệ gồm n electron ta có:

$$M_L = m_{l1} + m_{l2} + \dots + m_{ln}$$

(trong đó  $M_L$  là số lượng tử từ của nguyên tử)

$$M_S = m_{s1} + m_{s2} + \dots + m_{sn}$$

(trong đó  $M_S$  là số lượng tử từ spin của nguyên tử)

Ngoài ra giữa L và  $M_L$ , S và  $M_S$ , J và  $M_J$  có quan hệ:

$$M_L = L, L-1, L-2, \dots, -L$$

$$M_S = S, S-1, S-2, \dots, -S$$

$$M_J = J, J-1, J-2, \dots, J$$

### 10.2. Định nghĩa SHQPNT

Cấu hình electron của nguyên tử mới chỉ xác định sự phân bố electron theo n, l do đó chưa xác định đầy đủ của các electron (muốn xác định đầy đủ cần có 4 số lượng tử n, l,  $m_l$  và  $m_s$  đối với mỗi electron)  $\rightarrow$  cùng một cấu hình electron có thể có rất nhiều trạng thái khác nhau của các nguyên tử ứng với các giá trị khác nhau có thể có của  $m_l$  và  $m_s$  đối với mỗi electron. Chẳng hạn, cấu hình electron của lớp np<sup>2</sup> có 15 trạng thái khác nhau.

- Khi chưa tính đến tương tác đầy đủ giữa các electron thì tất cả các trạng thái khác nhau của cùng một cấu hình electron của nguyên tử đều có cùng năng lượng.

- Khi tính đến tương tác đầy đủ tĩnh điện giữa các electron thì những nhóm trạng thái này tách ra thành những số hạng nguyên tử (đầy đủ là số hạng quang phổ nguyên tử) có năng lượng khác nhau  $\rightarrow$  mỗi SHQPNT có L, S xác định và năng lượng  $E_{LS}$  xác định.

Vậy SHQPNT là một tập hợp trạng thái electron của nguyên tử, có cùng L và S và có cùng năng lượng  $E_{LS}$  thuộc cùng một cấu hình electron của nguyên tử (tập hợp có thể chỉ có một trạng thái).

**Chú ý phân biệt:** Năng lượng của số hạng  $E_{LS}$  (năng lượng electron của toàn nguyên tử) với năng lượng của từng orbital riêng rẽ.

### 10.3. Kí hiệu SHQPNT

SHQPNT kí hiệu là:  $^g L_J$  hay  $^{2S+1} L_J$

Trạng thái có L =	0	1	2	3	4	5	6	7
Được kí hiệu là	S	P	D	F	G	H	I	K

- Chỉ số g =  $2S + 1$  gọi là độ bội của số hạng (xác định qua việc nghiên cứu quang phổ).

- Biết độ bội của số hạng  $\rightarrow$  Số electron độc thân trong nguyên tử:

$$S = \sum s_i = N \cdot \frac{1}{2} \rightarrow N = 2S$$

(N là số electron độc thân)

$\Rightarrow$  Số electron độc thân trong nguyên tử bằng độ bội giảm đi 1 đơn vị.

- Số lượng tử nội J được xác định bằng quy tắc Hund-3.

#### 10.4. Cách xác định SHQPNT

##### a) Phân lớp bão hòa (lớp vỏ kín)

- Các phân lớp hay các lớp bão hòa như  $s^2, p^6, d^{10}, \dots$  ( $m_s = \pm 1/2$ )  $\rightarrow S = 0$ . Mặt khác  $M_L = 0$

$\rightarrow L = 0 \rightarrow J = 0 \rightarrow$  SHQPNT duy nhất  ${}^1S$  (hay  ${}^1S_0$  nếu xét cả J). Ví dụ khí tro và kim loại kiềm thổ.

• Vì đối với các phân lớp hoặc lớp bão hòa ta đều có  $S = 0, L = 0 \rightarrow$  Khi xét SHQPNT của một cấu hình chỉ cần xét các lớp hay các phân lớp không bão hòa.

##### b) Cấu hình gồm các electron không tương đương

- Đó là các electron khác nhau ít nhất n hoặc l, ví dụ  $2p^13p^1$ .

• Vì các electron đã có ít nhất một số lượng tử khác nhau nên không bị hạn chế bởi nguyên lí Pauli  $\rightarrow$  có thể tổ hợp một cách tùy ý các giá trị của L và S. Chẳng hạn, xét cấu hình  $2p^13p^1$ , ta có:

$$L = (l_1 + l_2), \dots, |l_1 - l_2| = 2, 1, 0$$

$$S = (s_1 + s_2), \dots, |s_1 - s_2| = 1, 0$$

$\rightarrow$  Tổ hợp L và S ta có 6 số hạng:  ${}^3D, {}^1D, {}^3P, {}^1P, {}^3S, {}^1S$ .

$\rightarrow$  Ứng với mỗi số hạng ta có  $(2L + 1)(2S + 1)$  trạng thái suy biến. Ví dụ,  ${}^1D$  ( $L = 2, S = 0$ ) vì  $M_L = -2, -1, 0, +1, +2$  và  $M_S = 0 \rightarrow$  có 5 trạng thái suy biến.

##### c) Cấu hình gồm các electron tương đương

- Đó là các electron có n và l giống nhau, ví dụ  $np^2$  (hay  $np^1np^1$ ).

• Trong trường hợp này phải chú ý nguyên lí Pauli  $\rightarrow$  không thể tổ hợp một cách tùy ý các giá trị L và S. Đối với trường hợp 2 electron ( $p^2$  hoặc  $d^2$ ) ta có quy tắc: “*L chẵn thì S cũng chẵn và L lẻ thì S cũng lẻ*”.

• Chẳng hạn xét cấu hình  $np^2$  ta có tương tự trên:  $L = 2, 1, 0$  và  $S = 1, 0 \rightarrow$  có 3 số hạng tồn tại là  ${}^1D, {}^3P$  và  ${}^1S$  (các số hạng  ${}^3S, {}^3D$  và  ${}^1P$  không tồn tại vì vi phạm nguyên lí Pauli).

• Đối với cấu hình nhiều electron, người ta cũng xác định các số hạng một cách tương tự. Tuy nhiên phải lưu ý nguyên lí Pauli để loại trừ các tổ hợp bị cấm.

• Như đã trình bày ở trên, đối với các phân lớp bão hòa ta có  $L = 0, S = 0$  vì tổng tất cả  $m_l$  cũng như  $m_s$  đều bằng 0. Điều đó cũng có nghĩa là sự có mặt hay sự vắng thiếu một electron trên một phân lớp đều có phần đóng góp như nhau vào giá trị của tổng momen orbital hay của tổng momen spin. Từ đó ta có định lí Pauli: “*Trường hợp thiếu một số electron ở một trạng thái nào đó tương đương với trường hợp có đúng số electron ấy ở cùng trạng thái, nghĩa là có những SHQPNT như nhau*”.

**Bảng 2.2. Các số hạng ứng với các cấu hình của các electron p và d tương đương**

Cấu hình	Các SHQPNT
p <sup>1</sup> , p <sup>5</sup>	<sup>2</sup> P
p <sup>2</sup> , p <sup>4</sup>	<sup>1</sup> S, <sup>1</sup> D, <sup>3</sup> P
p <sup>3</sup>	<sup>2</sup> P, <sup>2</sup> D, <sup>4</sup> S
d <sup>1</sup> , d <sup>9</sup>	<sup>2</sup> D
d <sup>2</sup> , d <sup>8</sup>	<sup>1</sup> S, <sup>1</sup> D, <sup>1</sup> G, <sup>3</sup> P, <sup>3</sup> F
d <sup>3</sup> , d <sup>7</sup>	<sup>2</sup> P, <sup>2</sup> D, <sup>2</sup> F, <sup>2</sup> G, <sup>2</sup> H, <sup>4</sup> P, <sup>4</sup> F
d <sup>4</sup> , d <sup>6</sup>	<sup>1</sup> S, <sup>1</sup> D, <sup>1</sup> F, <sup>1</sup> G, <sup>1</sup> I, <sup>3</sup> P, <sup>3</sup> D, <sup>3</sup> F, <sup>3</sup> G, <sup>3</sup> H
d <sup>5</sup>	<sup>2</sup> S, <sup>2</sup> P, <sup>2</sup> D, <sup>2</sup> F, <sup>2</sup> G, <sup>2</sup> H, <sup>2</sup> I, <sup>4</sup> P, <sup>4</sup> D, <sup>4</sup> F, <sup>4</sup> G, <sup>6</sup> S

### 10.5. Xác định SHQPNT cơ bản - Quy tắc Hund

Năm 1925, bằng thực nghiệm F.Hund đã đề xuất 3 quy tắc cho phép xác định số hạng có năng lượng thấp nhất (số hạng cơ bản) của một cấu hình electron đã cho:

- **Quy tắc Hund-1:** Số hạng có năng lượng thấp nhất là số hạng có spin tổng S lớn nhất, tức là độ bội g = 2S + 1 lớn nhất hay số electron độc thân có spin song song lớn nhất.

- **Quy tắc Hund-2:** Với cùng trị số S, số hạng có năng lượng thấp nhất là số hạng có số lượng tử obitan tổng L lớn nhất.

- **Quy tắc Hund-3:** Với cùng trị số L và S thì:

✓ Nếu số electron nhỏ hơn nửa bão hòa ( $n < \frac{n_{\max}}{2}$ ) → năng lượng sẽ tăng khi J tăng →

Số hạng có năng lượng thấp nhất ứng với số lượng tử nội  $J_{\min} = L - S$ .

✓ Nếu số electron lớn hơn hoặc bằng nửa bão hòa ( $n \geq \frac{n_{\max}}{2}$ ) → năng lượng sẽ giảm

khi J tăng → Số hạng có năng lượng thấp nhất ứng với số lượng tử nội  $J_{\max} = L + S$ .

Ví dụ, ứng với cấu hình p<sup>2</sup> thì số hạng <sup>3</sup>P là số hạng cơ bản. Tuy nhiên khi chú ý đến tương tác điện từ thì số hạng này được tách ra thành các thành phần <sup>3</sup>P<sub>2</sub>, <sup>3</sup>P<sub>1</sub>, <sup>3</sup>P<sub>0</sub>. Với 2 electron phân lớp p chưa đầy quá nửa ( $6/2 = 3$ ) nên SHQPNT cơ bản là <sup>3</sup>P<sub>0</sub> (<sup>3</sup>P<sub>0</sub> < <sup>3</sup>P<sub>1</sub> < <sup>3</sup>P<sub>2</sub>).

Theo định lí Pauli, cấu hình p<sup>4</sup> có các số hạng giống như p<sup>2</sup>. Tuy nhiên trong trường hợp này số electron phân lớp p lớn hơn số electron ở phân lớp nửa bão hòa nên ta có thứ tự năng lượng ngược lại (<sup>3</sup>P<sub>2</sub> < <sup>3</sup>P<sub>1</sub> < <sup>3</sup>P<sub>0</sub>), nghĩa là SHQPNT cơ bản trong trường hợp này là <sup>3</sup>P<sub>2</sub>.

**Bảng 2.3. Số hạng quang phổ ở trạng thái cơ bản của các nguyên tố nhóm A**

Nhóm	Nguyên tố	SHQPNT cơ bản
I	Hiđro, kim loại kiềm (Na → Cs)	<sup>2</sup> S <sub>1/2</sub>
II	Be → Ba	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>
III	B → Tl	<sup>2</sup> P <sub>1/2</sub>
IV	C → Pb	<sup>3</sup> P <sub>0</sub>
V	N → Bi	<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub>
VI	O → Po	<sup>3</sup> P <sub>2</sub>
VII	F → I	<sup>3</sup> P <sub>3/2</sub>
VIII	He → Rn	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>

**Bảng 2.4. Các trạng thái cơ bản đối với các electron tương đương s, p, d**

Electron tương đương	SHQPNT cơ bản	Electron tương đương	SHQPNT cơ bản
s <sup>1</sup>	<sup>2</sup> S	d <sup>1</sup> hay d <sup>9</sup>	<sup>2</sup> D
s <sup>2</sup>	<sup>1</sup> S	d <sup>2</sup> hay d <sup>8</sup>	<sup>3</sup> F
p <sup>1</sup> hay p <sup>5</sup>	<sup>2</sup> P	d <sup>3</sup> hay d <sup>7</sup>	<sup>4</sup> F
p <sup>2</sup> hay p <sup>4</sup>	<sup>3</sup> P	d <sup>4</sup> hay d <sup>6</sup>	<sup>5</sup> D
p <sup>3</sup>	<sup>4</sup> S	d <sup>5</sup>	<sup>6</sup> S
p <sup>6</sup>	<sup>1</sup> S	d <sup>10</sup>	

**10.6. Sự tách các mức năng lượng**

• Xét mô hình về các hạt độc lập ứng với cấu hình xác định, nguyên tử được coi là có một năng lượng xác định. Năng lượng này được tính bằng tổng năng lượng của các electron ứng với cấu hình đó. Ví dụ, ứng với cấu hình p<sup>2</sup> ta có E = 2E<sub>p</sub>.

• Khi xét đến tương tác tĩnh điện giữa các electron thì ứng với một cấu hình ta có một số các số hạng có mức năng lượng khác nhau. Ví dụ, với cấu hình p<sup>2</sup> ta có các số hạng <sup>3</sup>P, <sup>1</sup>D, <sup>1</sup>S. Mỗi số hạng suy biến (2L + 1)(2S + 1) lần → 3 số hạng trên có độ suy biến lần lượt là 9, 5, 1.

Mỗi số hạng gồm các trạng thái có L và S giống nhau → Khi chú ý đến tương tác tĩnh điện giữa các electron, ứng với mỗi cấu hình có một số các số hạng <sup>2S+1</sup>L có năng lượng khác nhau.

• Trong nguyên tử ngoài tương tác tĩnh điện còn có tương tác điện từ do ảnh hưởng lẫn nhau giữa momen từ obitan và momen từ spin. Tương tác này được chú ý đến khi xét đến momen toàn phần của nguyên tử:

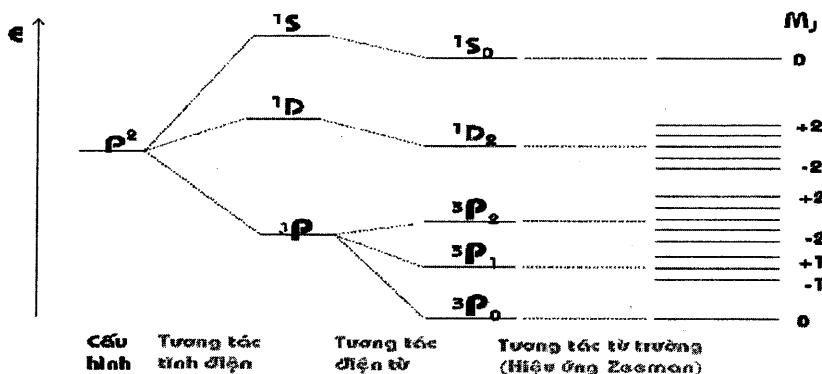
$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

và momen toàn phần này có độ lớn khác nhau ứng với các định hướng khác nhau giữa  $\vec{L}$  và  $\vec{S}$ .

Độ lớn của momen toàn phần của nguyên tử được xác định bởi số lượng tử nội J và ứng với mỗi giá trị của S có 2S + 1 trị khác nhau của J nghĩa là có 2S + 1 cách định hướng khác nhau giữa L và S. Tùy vào các giá trị của J mà nguyên tử có các mức năng lượng khác nhau → Khi chú ý đến tương tác điện từ mỗi số hạng <sup>2S+1</sup>L lại được tách thành 2S + 1 thành phần <sup>2S+1</sup>L<sub>J</sub>, gọi là SHQPNT có năng lượng khác nhau.

Các SHQPNT <sup>2S+1</sup>L<sub>J</sub> còn được gọi là số hạng LSJ (J nhận các giá trị từ L+S, L+S-1, ..., |L - S|).

• Mỗi hệ electron khi có một momen động lượng khác không thì cũng có một momen tương ứng. Momen từ này có tác dụng tương hỗ với từ trường ngoài. Khi đưa nguyên tử vào trong một từ trường ngoài thì do tác dụng tương hỗ nói trên mà có sự tách mức năng lượng <sup>2S+1</sup>L<sub>J</sub> thành 2J + 1 trạng thái ứng với các giá trị của M<sub>J</sub> khác nhau → Từ trường ngoài làm mất hoàn toàn trạng thái suy biến. Mỗi mức năng lượng <sup>2S+1</sup>L<sub>J</sub> được tách thành 2J + 1 mức khác nhau gọi là mức Zeeman.



Hình 2.6. Sự tách các mức năng lượng ứng với cấu hình  $p^2$

## 11. Sự biến đổi tuần hoàn tính chất của các nguyên tố hóa học

### 11.1. Những tính chất biến đổi tuần hoàn

- Cấu hình electron của nguyên tử
- Bán kính nguyên tử
- Năng lượng ion hóa
- Ái lực electron
- Độ âm điện
- Tính kim loại, tính phi kim
- Tính bazơ-axit của oxit và hiđroxít
- Hóa trị cao nhất nhất của nguyên tố với oxi và hóa trị của nguyên tố với hiđro.

### 11.2. Giải thích sự biến đổi tuần hoàn các tính chất:

#### a) Bán kính nguyên tử

Bảng 2.5. Bán kính nguyên tử của một số nguyên tố nhóm A tính theo nm

Nhóm Chu kì \	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
2	<b>Li</b> 0,123	<b>Be</b> 0,089	<b>B</b> 0,080	<b>C</b> 0,077	<b>N</b> 0,070	<b>O</b> 0,066	<b>F</b> 0,064
3	<b>Na</b> 0,157	<b>Mg</b> 0,136	<b>Al</b> 0,125	<b>Si</b> 0,117	<b>P</b> 0,110	<b>S</b> 0,104	<b>Cl</b> 0,099
4	<b>K</b> 0,203	<b>Ca</b> 0,174	<b>Ga</b> 0,125	<b>Ge</b> 0,122	<b>As</b> 0,121	<b>Se</b> 0,117	<b>Br</b> 0,114
5	<b>Rb</b> 0,216	<b>Sr</b> 0,191	<b>In</b> 0,150	<b>Sn</b> 0,140	<b>Sb</b> 0,140	<b>Te</b> 0,137	<b>I</b> 0,133

- Trong một chu kì, bán kính nguyên tử của các nguyên tố giảm dần từ trái qua phải. Nguyên nhân là vì trong một chu kì, số lớp electron của các nguyên tử như nhau, trong khi đó đi từ nguyên tố này đến nguyên tố kia, điện tích hạt nhân tăng lên một đơn vị và electron tăng thêm được điền vào lớp n đang xây dựng dở. Kết quả là các electron bị hút về phía các hạt nhân mạnh hơn làm cho bán kính nguyên tử giảm đi.

- Trong nhóm A, bán kính nguyên tử của các nguyên tố *tăng dần* từ trên xuống dưới, vì theo đó, tuy diện tích hạt nhân có *tăng* nhưng số lớp electron cũng *tăng lên* làm giảm sức hút của hạt nhân với các electron, làm cho bán kính nguyên tử *tăng lên*.

- Khi một nguyên tử mất electron để tạo thành ion dương (cation) thì kích thước giảm đi rất nhiều  $\Rightarrow$  *Bán kính của cation bao giờ cũng nhỏ hơn bán kính của nguyên tử tương ứng.*

Cùng một nguyên tử, nếu *diện tích ion càng lớn* thì bán kính *càng nhỏ*.

*Ví dụ:*  $r_{Fe} > r_{Fe^{2+}} > r_{Fe^{3+}}$

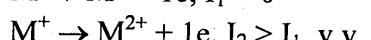
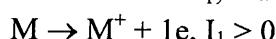
- Khi một nguyên tử nhận thêm electron để tạo thành ion âm (anion) thì kích thước ion *tăng lên* vì electron nhận thêm vào làm *tăng* tương tác đẩy electron - electron  $\Rightarrow$  *Bán kính của anion bao giờ cũng lớn hơn bán kính của nguyên tử tương ứng.*

*Ví dụ:*  $r_{Cl^-} > r_{Cl} > r_{Cl^+}$

#### b) *Năng lượng ion hóa*

- Năng lượng ion hóa* ( $I$ ) là *năng lượng tối thiểu cần tiêu thụ để tách một electron ra khỏi nguyên tử ở thế khí và biến thành ion dương.*

- Nguyên tử càng dễ nhường electron (tính kim loại càng mạnh) thì giá trị  $I$  càng nhỏ.
- Phân biệt *năng lượng ion hóa thứ nhất*  $I_1$ , *thứ hai*  $I_2$ , ...



- Quy tắc Koopmans:** *Năng lượng ion hóa thứ nhất*  $I_1$  của nguyên tử là *bằng đối* của *năng lượng* của *orbitan* mà electron bị tách đó *đã chiếm*.

**Bảng 2.6. Năng lượng ion hóa thứ nhất (kJ/mol) của nguyên tử các nguyên tố nhóm A**

Nhóm Chu kì \	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
1	H 1312							He 2372
2	Li 520	Be 899	B 801	C 1086	N 1402	O 1314	F 1681	Ne 2081
3	Na 497	Mg 738	Al 578	Si 786	P 1012	S 1000	Cl 1251	Ar 1521
4	K 419	Ca 590	Ga 579	Ge 762	As 947	Se 941	Br 1008	Kr 1351
5	Rb 403	Sr 549	In 558	Sn 709	Sb 834	Te 869	I 1140	Xe 1170
6	Cs 376	Ba 503	Tl 589	Pb 716	Bi 703	Po 812	At 920	Rn 1037

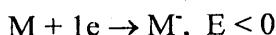
- Trong một chu kì, theo chiều tăng của diện tích hạt nhân, lực liên kết giữa hạt nhân và electron lớp ngoài cùng tăng, làm cho *năng lượng ion hóa nói chung cũng tăng theo*.

Ngoại lệ khi đi từ nhóm VA sang nhóm VIA của các chu kì 2, 3 và 4 thì *năng lượng ion hóa thứ nhất* ( $I_1$ ) giảm do hiệu ứng chấn và cấu hình bán bão hòa bền của phân lớp p.

- Trong cùng một nhóm A, theo chiều tăng của diện tích hạt nhân, bán kính nguyên tử tăng, lực liên kết giữa electron lớp ngoài cùng và hạt nhân giảm, do đó *năng lượng ion hóa nói chung giảm*.

c) *Ai lực electron (E)*

- *Ai lực electron* là *năng lượng giải phóng* khi một nguyên tử ở thế khí kết hợp một electron vào để biến thành ion âm:



- Nguyên tử có khả năng thu electron càng mạnh (tính phi kim càng mạnh thì giá trị  $E$  càng âm).

• *Ai lực electron mạnh nhất* ở các nguyên tử của nguyên tố nhóm VIIA. *Ai lực electron yếu nhất* ở các nguyên tử có phân lớp electron ngoài cùng là  $ns^2$  và  $np^6$  (các phân lớp ns đã đầy) hoặc  $nd^5$  (phân lớp nd đầy một nửa số electron với spin song song).

• Trong một chu kỳ, nhìn chung *ái lực electron* càng âm theo chiều tăng dần điện tích hạt nhân. Tuy nhiên các khí hiếm lại có *ái lực electron dương*.

• Trong các nhóm A, theo chiều tăng dần điện tích hạt nhân, phần lớn *ái lực electron kém âm dần* (giá trị tuyệt đối của  $E$  giảm dần).

d) *Độ âm điện ( $\chi$  - đọc là *khi*)*

- Độ âm điện của một nguyên tử đặc trưng cho khả năng hút electron của nguyên tử đó khi tạo thành liên kết hóa học.

Bảng 2.7. Giá trị độ âm điện của nguyên tử các nguyên tố nhóm A theo Pau-linh

Nhóm Chu kỳ \	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
1	H 2,20						
2	Li 0,98	Be 1,57	B 2,04	C 2,55	N 3,04	O 3,44	F 3,98
3	Na 0,93	Mg 1,31	Al 1,61	Si 1,90	P 2,19	S 2,58	Cl 3,16
4	K 0,82	Ca 1,00	Ga 1,81	Ge 2,01	As 2,18	Se 2,55	Br 2,96
5	Rb 0,82	Sr 0,95	In 1,78	Sn 1,96	Sb 2,05	Te 2,10	I 2,66
6	Cs 0,79	Ba 0,89	Tl 1,62	Pb 2,33	Bi 2,02	Po 2,00	At 2,20

- Độ âm điện của nguyên tử nguyên tố càng lớn thì tính phi kim của nguyên tố đó càng mạnh. Ngược lại, độ âm điện của nguyên tố càng nhỏ thì tính kim loại của nguyên tố đó càng mạnh.

• Vì nguyên tố flo là phi kim mạnh nhất, Pau-linh quy ước độ âm điện của F bằng 3,98 để xác định độ âm điện tương đối của nguyên tử các nguyên tố khác.

• Trong một chu kỳ, theo chiều tăng dần của điện tích hạt nhân, độ âm điện của nguyên tử các nguyên tố *tăng dần*.

• Trong cùng một nhóm A, theo chiều tăng dần của điện tích hạt nhân, độ âm điện của nguyên tử các nguyên tố *giảm dần*.

*e) Tính kim loại, tính phi kim*

- Tính kim loại là tính chất của một nguyên tố mà nguyên tử của nó dễ nhường electron để trở thành ion dương  $\Rightarrow$  nguyên tử của nguyên tố nào càng dễ nhường electron, tính kim loại của nguyên tố đó càng mạnh.

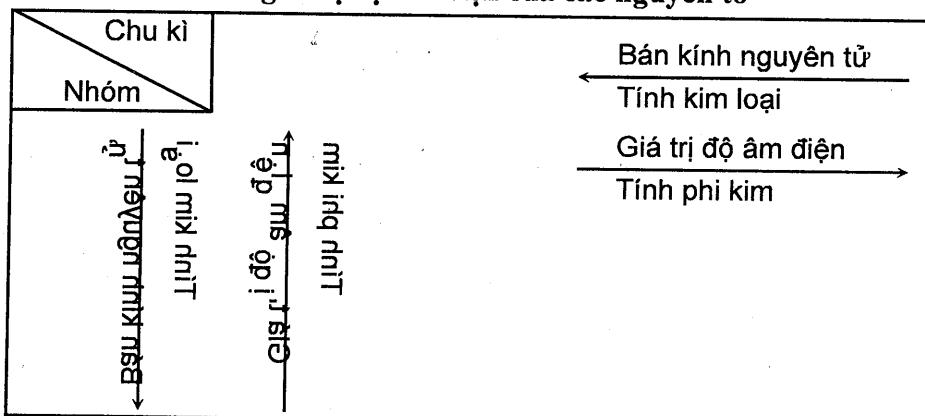
- Tính phi kim là tính chất của một nguyên tố mà nguyên tử của nó dễ nhận thêm electron để trở thành ion âm  $\Rightarrow$  nguyên tử của nguyên tố nào càng dễ nhận electron, tính phi kim của nguyên tố đó càng mạnh.

- Trong bảng tuần hoàn, *kim loại chiếm phần dưới bên trái và phi kim chiếm phần trên bên phải* mà giới hạn không rõ rệt là đường chéo kể từ góc trên bên trái.

- Trong một chu kì, theo chiều tăng của điện tích hạt nhân, tính kim loại của các nguyên tố giảm dần, đồng thời tính phi kim tăng dần.

- Trong một nhóm A, theo chiều tăng của điện tích hạt nhân, tính kim loại của các nguyên tố tăng dần, đồng thời tính phi kim giảm dần.

**Bảng 2.8. Bảng tóm tắt sự biến đổi tuần hoàn tính kim loại, tính phi kim, bán kính nguyên tử và giá trị độ âm điện của các nguyên tố**

*f) Sự biến đổi về hóa trị của các nguyên tố*

- Hóa trị cao nhất của một nguyên tố với oxi, hóa trị với hiđro của các phi kim biến đổi tuần hoàn theo chiều tăng của điện tích hạt nhân.

- Trong một chu kì, đi từ trái sang phải, hóa trị cao nhất của các nguyên tố với oxi tăng lần lượt từ 1 đến 7, còn hóa trị với hiđro của các phi kim giảm từ 4 đến 1.

**Bảng 2.9. Sự biến đổi tuần hoàn hóa trị của các nguyên tố nhóm A**

Nhóm	IA	IIA	IIIA	IVA	VIA	VIA	VIIA
Hợp chất với oxi	$Na_2O$ $K_2O$	$MgO$ $CaO$	$Al_2O_3$ $Ga_2O_3$	$SiO_2$ $GeO_2$	$P_2O_5$ $As_2O_5$	$SO_3$ $SeO_3$	$Cl_2O_7$ $Br_2O_7$
Hóa trị cao nhất với oxi	1	2	3	4	5	6	7
Hợp chất khí với hiđro				$SiH_4$ $GeH_4$	$PH_3$ $AsH_3$	$H_2S$ $H_2Se$	$HCl$ $HBr$
Hóa trị với hiđro				4	3	2	1

g) Sự biến đổi tính axit-bazo của oxit và hidroxit

- Oxit và hidroxit của kim loại thể hiện tính bazơ, oxit và hidroxit của phi kim thể hiện tính axit. Tính axit-bazo của chúng mạnh yếu phụ thuộc vào độ mạnh yếu của kim loại và phi kim tương ứng.

- Hidroxit kim loại  $M(OH)_n$  có tính bazơ vì:



$M$  là nguyên tố kim loại, có xu hướng nhường electron, tương đương với tác dụng đẩy electron mạnh  $\rightarrow$  làm cho sự phân cực liên kết  $M-O$  tăng và sự phân cực liên kết  $O-H$  giảm  $\rightarrow$  liên kết  $M-O$  phân cực mạnh hơn, kém bền, dễ đứt để cho ion  $OH^-$   $\rightarrow$  thể hiện tính bazơ.

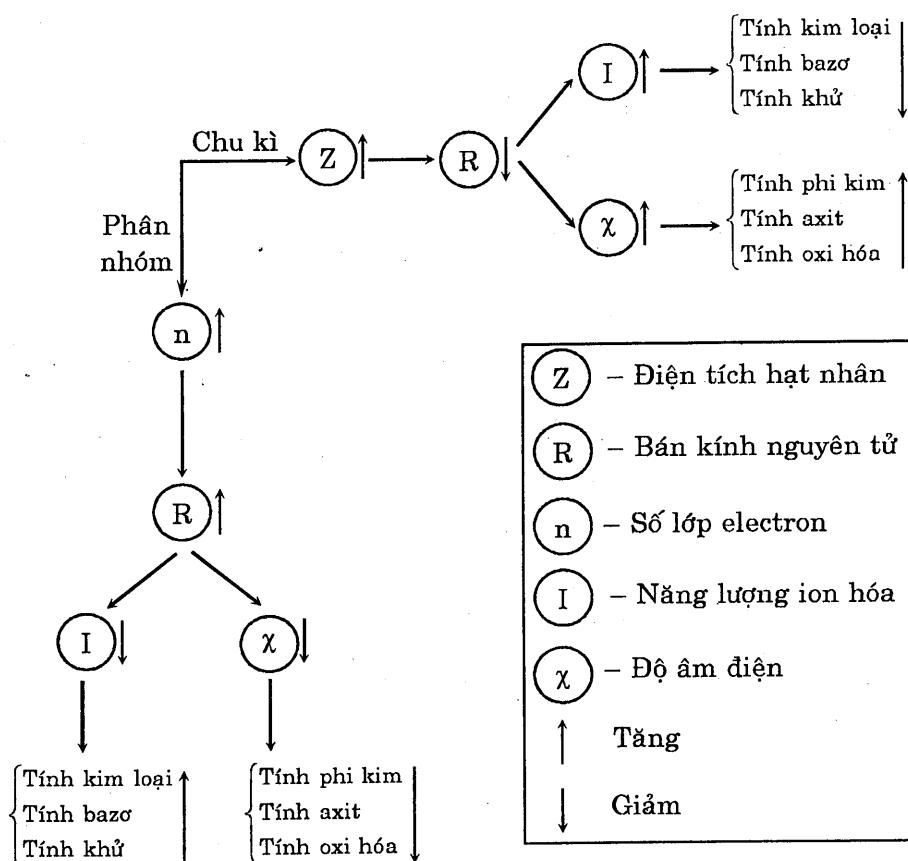
- Hidroxit phi kim  $R(OH)_n$  có tính axit vì:



$R$  là nguyên tố phi kim, có xu hướng nhận electron, tương đương với tác dụng hút electron mạnh  $\rightarrow$  giảm sự phân cực liên kết  $R-O$  và tăng sự phân cực liên kết  $O-H$   $\rightarrow$  liên kết  $O-H$  phân cực mạnh hơn, kém bền, dễ bị đứt để cho ion  $H^+$   $\rightarrow$  thể hiện tính axit mạnh.

- Trong một chu kỳ, theo chiều tăng của điện tích hạt nhân, tính bazơ của oxit và hidroxit tương ứng giảm dần, đồng thời tính axit của chúng giảm dần.

Bảng 2.10. Sự biến đổi tính chất theo chu kỳ và phân nhóm

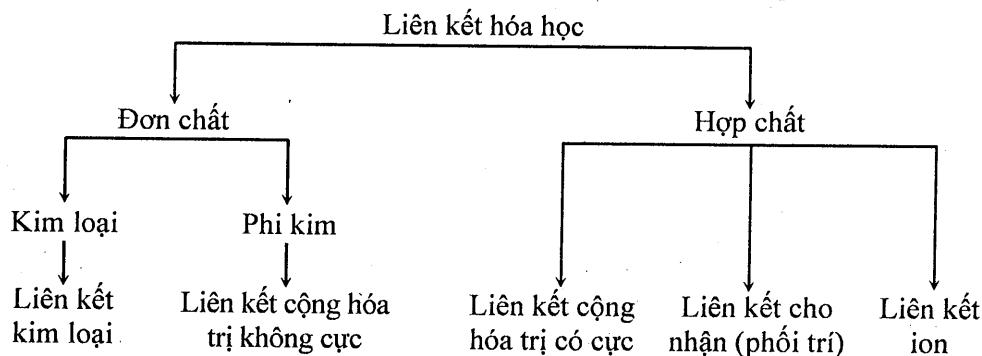


## 12. Sự tạo thành liên kết hóa học và phân loại liên kết hóa học

1. Những nguyên tử mà ở lớp ngoài cùng có 8 electron đều rất bền vững, chúng không có khả năng liên kết với nhau. Đó là những nguyên tử khí hiếm (trừ He có 2e).

2. Những nguyên tử mà ở lớp ngoài cùng chưa đạt tới cấu trúc electron bền vững của khí hiếm thì có khả năng liên kết với nhau để đạt tới cấu hình electron của khí hiếm bền vững hơn khi nguyên tử ở trạng thái độc lập. Phân tử được hình thành là do các liên kết hóa học.

3. Tùy cách thức các nguyên tử liên kết với nhau mà người ta chia thành 3 loại liên kết hóa học cơ bản: *liên kết ion*, *liên kết cộng hóa trị* và *liên kết kim loại*. Sơ đồ phân loại liên kết hóa học



4. *Thuyết Lewis*: Trong liên kết cộng hóa trị, những cặp electron kết hợp hai nguyên tử tạo ra bằng cách dùng chung các electron hóa trị và chúng có thể được lấy ra từ hai nguyên tử (liên kết cộng hóa trị) hoặc từ một nguyên tử (liên kết phối trí):



- Trong hai kiểu liên kết này, khi liên kết A-B được hình thành ta không thể tìm lại được nguồn gốc của các electron trong cặp electron góp chung (*nguyên lý không phân biệt được*).

- Số liên kết cộng hóa trị có khả năng tạo ra được bởi một nguyên tử phụ thuộc không những vào số electron độc thân mà còn vào số cặp electron và các orbital trống (*liên kết phối trí*).

### 5. Một số dạng liên kết chính

Dạng liên kết	Ví dụ	Đặc điểm liên kết
<i>Liên kết cộng hóa trị</i>	Không phân cực Cl : Cl	Cặp e dùng chung nằm giữa hai nguyên tử.
	Phân cực H : Cl	Cặp e dùng chung lệch phía nguyên tử có độ âm điện lớn hơn.
	Cho nhận (phối trí) $\begin{array}{c} H \\   \\ H-N \cdot \rightarrow H^+ \\   \\ H \end{array}$	Cặp e dùng chung chỉ do một nguyên tử đơn phương cung cấp.
<i>Liên kết ion</i>	$Na^+ Cl^-$	Electron chuyển hẳn về một nguyên tử trong phân tử tạo thành các ion.

### 6. Hiệu độ âm điện và liên kết hóa học

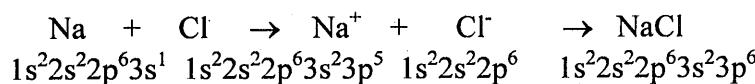
Hiệu độ âm điện ( $\Delta\chi$ ) cho phép phân loại một cách tương đối về liên kết hóa học. Dự đoán này còn phải được xác minh độ đúng đắn bởi nhiều phương pháp thực nghiệm khác.

Hiệu độ âm điện	Loại liên kết
$0,0 \leq \Delta\chi < 0,4$	Liên kết cộng hóa trị không cực
$0,4 \leq \Delta\chi < 1,7$	Liên kết cộng hóa trị có cực
$\Delta\chi \geq 1,7$	Liên kết ion

### 7. Thuyết tĩnh điện về liên kết ion

Tương tác hóa học xảy ra gồm hai giai đoạn:

- Các nguyên tử trao đổi e cho nhau tạo thành ion.
- Các ion trái dấu hút nhau theo lực hút tĩnh điện.



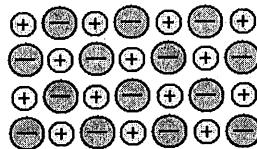
### 8. Khả năng tạo liên kết ion của các nguyên tố

- Khả năng tạo liên kết ion phụ thuộc vào khả năng tạo ion của các nguyên tố:
- Các nguyên tố có năng lượng ion hóa càng nhỏ (kim loại kiềm, kiềm thổ) càng dễ tạo cation
- Các nguyên tố có ái lực e càng âm (halogen) càng dễ tạo anion
- Chênh lệch độ âm điện của các nguyên tử càng lớn liên kết tạo thành có độ ion càng lớn:

### 9. Tính chất của liên kết ion

Do các ion được xem như các quả cầu tích điện có trường điện phân bố đồng đều về mọi hướng nên có các tính chất là:

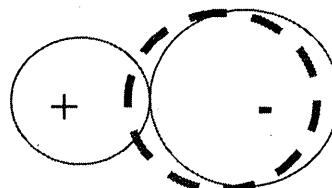
- Không bão hòa
- Không định hướng
- Phân cực rất mạnh



Hình 2.7. Tinh thể ion

### 10. Sự phân cực ion:

- Định nghĩa:** Sự phân cực ion là sự chuyển dịch đám mây e ngoài cùng so với hạt nhân của một ion dưới tác dụng của điện trường của ion khác.



Hình 2.8. Sự phân cực ion

Do sự phân cực ion này mà các đám mây của cation và anion không hoàn toàn tách rời nhau mà che phủ nhau một phần → Không có liên kết ion 100%. Trong liên kết ion có một phần liên kết cộng hóa trị.

• **Các yếu tố ảnh hưởng đến sự phân cực ion:** Sự phân cực của các ion xảy ra với mức độ khác nhau phụ thuộc vào điện tích, kích thước và cấu hình e của chúng.

- *Khả năng bị phân cực* của ion càng lớn khi lực hút của hạt nhân tới e ngoài cùng càng yếu, sự bị phân cực xảy ra mạnh chủ yếu đối với anion.

▪ Độ bị phân cực sẽ nhỏ nhất ở các ion có cấu hình khí trơ  $8e^-$ :  $ns^2np^6$ .

▪ Độ bị phân cực sẽ lớn nhất ở các ion có cấu hình  $18e^-$ :  $ns^2(n-1)d^{10}np^6$ .

- *Tác dụng phân cực* của ion càng lớn khi điện trường của nó tạo ra càng mạnh, tác dụng phân cực chủ yếu xét đối với cation.

▪ Điện tích ion q tăng → mật độ điện tích tăng → độ phân cực tăng.

▪ Kích thước ion tăng → mật độ điện tích giảm → độ phân cực giảm.

• **Ảnh hưởng của sự phân cực ion đến tính chất các hợp chất ion**

- Độ điện li: Sự phân cực ion tăng → tính cộng hóa trị tăng → tính ion giảm → độ điện li giảm.

- Độ bền: Sự phân cực ion tăng → tính cộng hóa trị tăng → điện tích hiệu dụng ion giảm → lực hút giữa các ion giảm → năng lượng mạng lưới ion U giảm → độ bền của tinh thể ion giảm, nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ phân li giảm.

- Độ tan của hợp chất ion phụ thuộc chủ yếu vào: năng lượng mạng lưới tinh thể U và năng lượng hiđrat hóa của cation ( $E_h$ ).

➤ U tăng → độ tan giảm.

➤ Khả năng phân cực trong nước của cation tăng → lực hút tĩnh điện giữa cation và lưỡng cực nước tăng →  $E_h$  tăng → độ tan tăng.

### 13. Khảo sát liên kết hoá học bằng phương pháp VB và MO

Hiện nay có hai phương pháp cơ học lượng tử để khảo sát liên kết hoá học là *phương pháp liên kết hoá trị* hay *phương pháp cặp electron* (viết tắt VB - Valence Bond) và *phương pháp orbital phân tử* (viết tắt MO - Molecular Orbital).

#### 13.1. Phương pháp VB

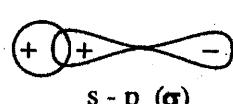
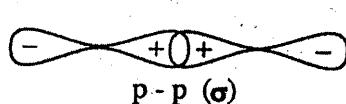
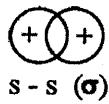
##### a) Nội dung cơ bản

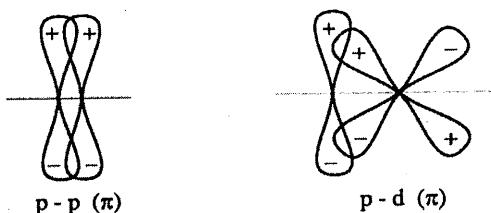
• Phương pháp VB cho rằng trong phân tử các electron vẫn chuyển động trên các orbital nguyên tử (viết tắt AO - Atomic Orbital). Sự phân bố electron vào các AO đó tạo nên cấu hình electron của phân tử.

• Mỗi liên kết cộng hoá trị được hình thành do sự ghép đôi hai electron có spin đối song mà mỗi electron này trước khi tham gia liên kết thuộc một nguyên tử (trường hợp chung).

• Trong sự hình thành liên kết hoá học có sự xen phủ hai AO tham gia liên kết. Sự xen phủ này được ưu tiên theo trục nối hai hạt nhân nguyên tử (tính định hướng của liên kết cộng hoá trị) và được phân bố theo hướng có sự xen phủ lớn nhất (nguyên lý xen phủ cực đại).

• Độ xen phủ các AO hoá trị càng lớn thì liên kết càng bền (độ xen phủ càng lớn khi năng lượng và hiệu năng lượng các AO hoá trị càng nhỏ).

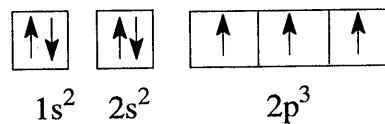




Hình 2.9. Sự xen phủ  $\sigma$  và  $\pi$  của các AO

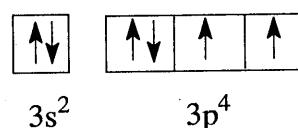
b) *Hoá trị của nguyên tố theo phương pháp VB*

- Hóa trị của một nguyên tố có thể bằng số electron độc thân trong nguyên tử của nó (chỉ xét nhóm A) ở trạng thái cơ bản và trạng thái kích thích (nếu có). Một số ví dụ:
  - N ( $Z = 7$ )  $1s^2 2s^2 2p^3$



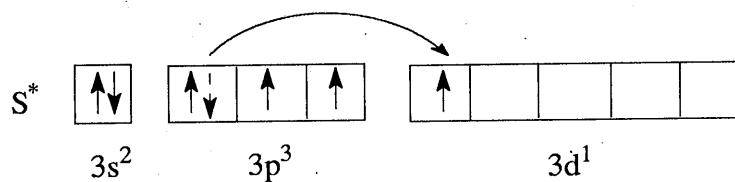
→ N có 3 electron độc thân ở trạng thái cơ bản, nên có hóa trị 3 (trong  $\text{NH}_3$ ).

- S ( $Z = 16$ )  $[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$

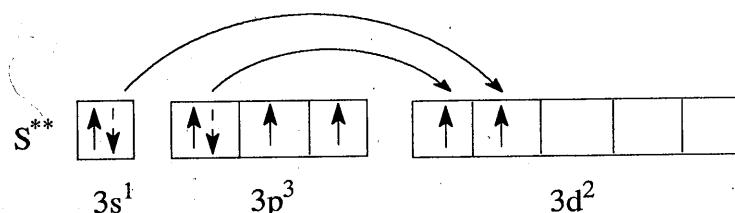


→ S có 2 electron độc thân ở trạng thái cơ bản, nên có hóa trị 2 (trong  $\text{H}_2\text{S}$ ).

→ Ở lớp ngoài cùng ( $n = 3$ ) nguyên tử S còn 5 AO 3d trống, các electron đã ghép đôi ở các AO trong cùng một lớp đó có thể nhảy ra AO 3d làm cho số electron độc thân của S tăng lên 4 hoặc 6. Ta nói S ở trạng thái kích thích có hóa trị 4 và 6.



→ 4 e độc thân → hóa trị 4 (trong  $\text{SF}_4$ ).



→ 6e độc thân → hóa trị 6 (trong  $\text{SF}_6$ ).

- Từ cách giải thích trên, bạn đọc có thể chứng minh tồn tại phân tử  $\text{PCl}_5$  trong khi đó N cùng nhóm với P nhưng không tồn tại phân tử  $\text{NCl}_5 \rightarrow$  liên kết cộng hóa trị có tính bão hòa.
- Xét theo số electron độc thân, N có hóa trị 3 (trong  $\text{NH}_3$ ) nhưng lại có hóa trị 4 (trong  $\text{NH}_4^+$ ) → Sự tạo liên kết phối trí (cho nhận) đã làm tăng hóa trị của nguyên tố. Để phân biệt hai

trường hợp ta nói rằng N có hóa trị 3 nhưng có cộng hóa trị là 4 (đây là cộng hóa trị cao nhất của N vì N chỉ có 4 AO hóa trị là 1 AO 2s và 3 AO 2p, mỗi AO hóa trị chỉ có thể tạo được một liên kết cộng hóa trị) → *Cộng hóa trị lớn nhất của một nguyên tử bằng đúng số AO hóa trị (kể cả độc thân và cặp đôi).*

c) *Liên kết σ và π*

Cả hai đều là liên kết cộng hóa trị, chỉ khác:

- Liên kết  $\sigma$  là liên kết được tạo thành do sự xen phủ các AO hóa trị dọc theo trục liên kết (Hình 2.10) ⇒ Xen phủ trục “đầu với đầu” (head to head).
- Liên kết  $\pi$  được tạo thành so sánh xen phủ các AO hóa trị ở hai bên của trục liên kết (Hình 2.10) ⇒ Xen phủ “bên với bên” (side to side).

⇒ Liên kết  $\sigma$  bền hơn liên kết  $\pi$ .

*Chú ý:* Giữa hai nguyên tử liên kết với nhau trong phân tử bao giờ cũng chỉ tồn tại 1 liên kết  $\sigma$ , còn số liên kết  $\pi$  có thể bằng 0, 1 hoặc 2.

d) *Độ bội liên kết theo phương pháp VB*

- *Theo phương pháp VB:* độ bội liên kết giữa 2 nguyên tử bằng số liên kết giữa chúng, nghĩa là bằng số cặp electron liên kết giữa hai nguyên tử.
- Độ bội liên kết càng lớn thì liên kết càng bền và độ dài liên kết càng ngắn. Ngoài ra độ bội liên kết còn phụ thuộc vào độ xen phủ AO hóa trị.

e) *Sự lai hóa AO*

- Thuyết lai hóa cho phép giải thích được bản chất liên kết cộng hóa trị cho nhiều phân tử hữu cơ và phức chất, giải quyết được hai khó khăn của phương pháp VB: dạng hình học của phân tử và độ bền của các liên kết.

• Sự lai hóa của một nguyên tử là sự tổ hợp các AO hóa trị của nguyên tử đó ở trạng thái cơ bản hoặc kích thích sao cho tạo được số AO lai hóa bằng đúng số AO tổ hợp nhưng có năng lượng tương đương nhau (*sự san bằng năng lượng*), tạo điều kiện thuận lợi cho việc xen phủ với AO hóa trị của các nguyên tử xung quanh để hình thành các liên kết cộng hóa trị bền vững (xem mục 14).

### 13.2. Phương pháp MO

a) *Nội dung cơ bản*

- Phương pháp MO cho rằng phân tử không tồn tại các AO mà các electron của phân tử chuyển động trên các *orbitan chung* của phân tử được gọi là MO. Về nguyên tắc, liên kết hóa học theo phương pháp MO là liên kết giải tỏa (chung cho cả phân tử).

• Orbitan chung của phân tử được hình thành do sự tổ hợp tuyến tính các orbitan phân tử có một electron. Người ta hình dung lấy orbitan phân tử một electron như sau: *Khi một electron chuyển động gần hạt nhân hơn so với các hạt nhân khác thì AO mô tả chuyển động của electron đó gọi là orbitan phân tử (MO) một electron.*

⇒ MO chung tổ hợp tuyến tính được viết như sau:

$$\psi = \sum_{i=1}^{\infty} C_i \psi_i$$

- Người ta gọi đó là sự gần đúng MO - LCAO (Molecular Orbital is the Linear Combination of Atomic Orbitals).

- Về nguyên tắc phải lấy vô số hàm cơ sở ( $i = 1 \rightarrow \infty$ ) thì kết quả tính trên mới thật sự tin cậy. Tuy nhiên sẽ gặp trở ngại về thời gian tính toán vì vậy người ta lấy một số hữu hạn ( $i = 1 \rightarrow k$ ) hàm cơ sở:

$$\Psi = \sum_{i=1}^k C_i \psi_i$$

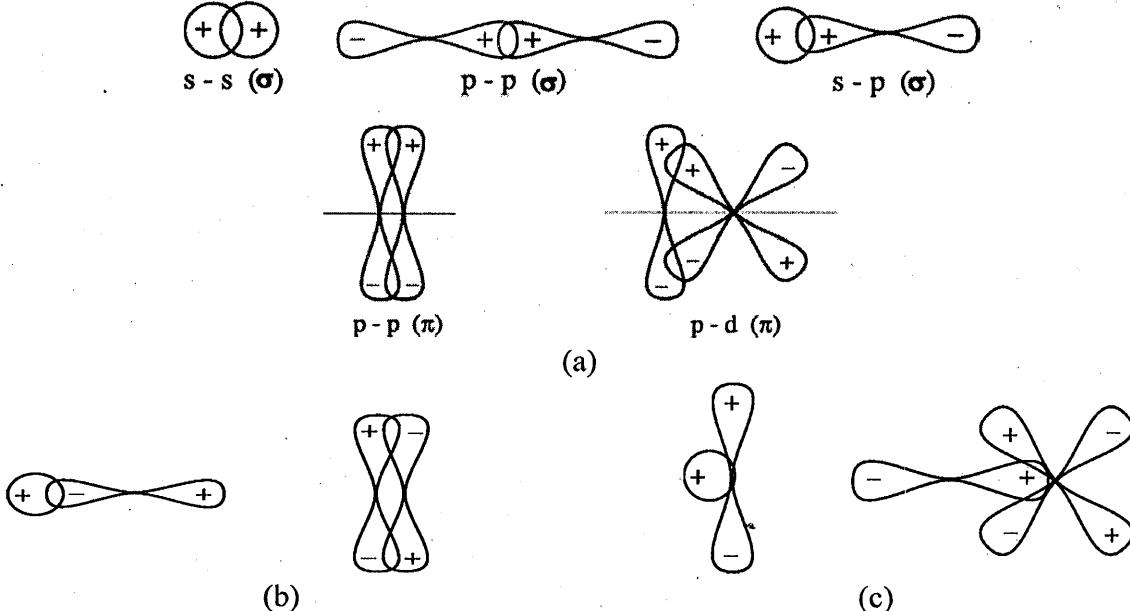
Đặt  $\Psi$  vào phương trình Schrodinger rồi giải ra sẽ tìm được hàm  $\Psi$  và năng lượng  $E$  tương ứng. Về nguyên tắc, số MO thu được bằng tổng số AO tham gia tổ hợp. Các MO này gồm 2 loại: *MO liên kết* (năng lượng thấp) và *MO phản liên kết* (năng lượng cao).

- Sự di chuyển electron vào các MO đó (tuân theo nguyên lý vững bền, nguyên lý loại trừ Pauli, quy tắc Hund) cho ta *cấu hình electron của phân tử*.

b) *Điều kiện tổ hợp có hiệu quả các AO*

- Các AO phải có cùng tính chất đối xứng.
- Năng lượng các AO phải xấp xỉ nhau.
- Các AO phải xen phủ nhau rõ rệt.

Về mặt định tính, để biết được các AO có cùng tính chất đối xứng hay không, có thể dựa vào sự xen phủ dương, âm hoặc bằng không của các AO:



Hình 2.10. Sự xen phủ dương (a), âm (b) và bằng không (c) của các AO

- *Sự xen phủ dương* nếu miền xen phủ của 2AO đều cùng dấu (Hình 2.10a).
- *Sự xen phủ âm* nếu miền xen phủ của 2AO khác dấu (Hình 2.10b).
- *Sự xen phủ bằng không* khi các miền xen phủ dương và âm bằng nhau (Hình 2.10c).

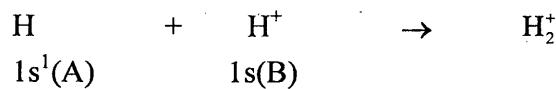
⇒ Chỉ có sự xen phủ dương mới có thể tạo được liên kết và trong trường hợp này các AO mới có cùng tính chất đối xứng, nghĩa là chúng mới tổ hợp được với nhau. Tuy nhiên việc tổ hợp có hiệu quả hay không còn phụ thuộc vào hai điều kiện còn lại.

c) Giải đồ năng lượng các MO đối với  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{He}_2^+$ ,  $\text{He}_2$

- Vì hai nguyên tử trong phân tử giống nhau nên các AO hoá trị của chúng đều giống nhau, nghĩa là chúng có cùng tính chất đối xứng.

- Trong trường hợp này sự tổ hợp n AO sẽ cho ta  $\frac{n}{2}$  MO liên kết có năng lượng thấp hơn năng lượng các AO đơn tổ hợp và cho  $\frac{n}{2}$  MO phản liên kết (kí hiệu  $\text{MO}^*$ ) có năng lượng cao hơn các AO trong tổ hợp.

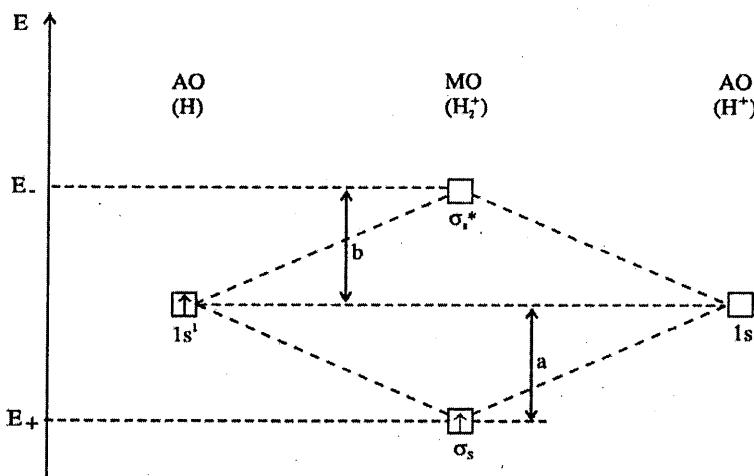
- Ví dụ:



$$\psi = C_1 \Psi_{1s(A)} + C_2 \Psi_{1s(B)}$$

Giải phương trình Schrodinger với hàm  $\psi$  ta thu được:

$$\begin{aligned} \psi_- &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{1s(A)} - \Psi_{1s(B)}) && (\text{MO}^*, \text{kí hiệu } \sigma_s^* \text{ có năng lượng } E) \\ \psi_+ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{1s(A)} + \Psi_{1s(B)}) && (\text{MO}_{(lk)}, \text{kí hiệu } \sigma_s \text{ có năng lượng } E_l) \end{aligned}$$



Hình 2.11. Giải đồ năng lượng các MO của ion  $\text{H}_2^+$

Trong giải đồ trên:

$\sigma_s$  là MO $_\sigma$  liên kết,

$\sigma_s^*$  là MO phản liên kết dạng  $\sigma$ ,

$\sigma$  là liên kết  $\sigma_{\text{H}-\text{H}^+}$

s là liên kết tạo thành từ AOs.

$\Rightarrow$  Cấu hình electron của ion  $\text{H}_2^+$ :  $\sigma_s^1$  (có một electron trên MO liên kết  $\sigma_s$ ).

*Chú ý:* Từ giản đồ hình 2.11 ta thấy rằng khi tạo ion  $H_2^+$  từ H và  $H^+$ , năng lượng giảm xuống một giá trị a nghĩa là hệ  $H_2^+$  bền hơn hệ H và  $H^+$  riêng biệt. Phương pháp VB không giải thích được sự tồn tại của ion  $H_2^+$  này.

- Giản đồ năng lượng các MO của hệ  $H_2$ ,  $He_2^+$  và  $He_2$  tương tự Hình 2.11.

Nhưng phân tử  $H_2$  có  $2e$   $\Rightarrow$  cấu hình electron của  $H_2$ :  $\sigma_s^2$

ion  $He_2^+$  có  $3e$   $\Rightarrow$  cấu hình electron của  $He_2^+$ :  $\sigma_s^2 \sigma_s^{*1}$

ion  $He_2$  có  $4e$   $\Rightarrow$  cấu hình electron của  $He_2$ :  $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2}$

$\Rightarrow$  Phân tử  $He_2$  không tồn tại vì  $2e$  chiếm  $\sigma_s$  làm năng lượng của hệ giảm xuống không bù cho năng lượng của hệ tăng lên do  $2e$  chiếm MO phản liên kết  $\sigma^*$  (Hình 2.11).

- d) Giản đồ năng lượng MO của các phân tử  $A_2$  thuộc chu kì 2

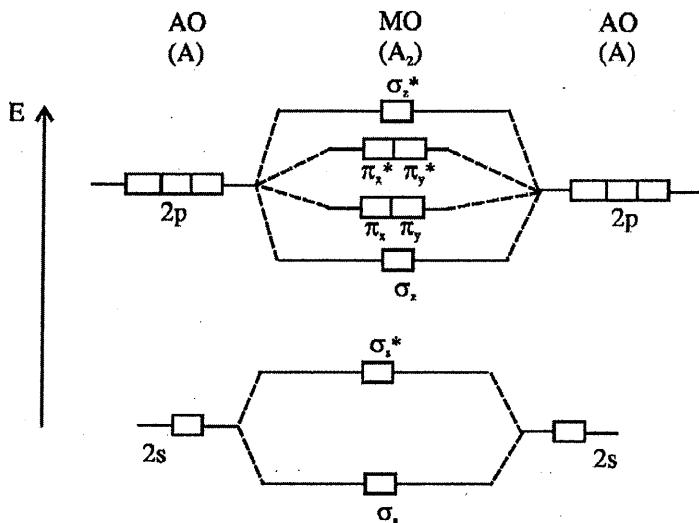
Bao gồm:  $Li_2$ ,  $Be_2$ ,  $B_2$ ,  $C_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $F_2$  và  $Ne_2$ .

- Các nguyên tử ở chu kì 2 đều có 4 AO hoá trị khi tạo thành phân tử  $A_2$  bằng các tổ hợp sau:

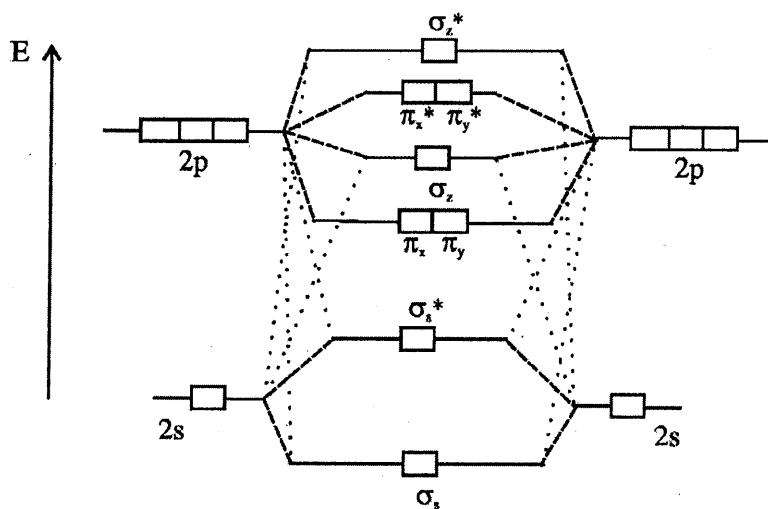
$$\begin{aligned} \Psi_s &= C_1 \Psi_{s_1} + C_2 \Psi_{s_2} && \xrightarrow{\text{MO}^* \text{ dạng } \sigma_s^*} \\ &&& \xrightarrow{\text{MO}_{lk} \text{ dạng } \sigma_s} \\ \Psi_z &= C_3 \Psi_{z_1} + C_4 \Psi_{z_2} && \xrightarrow{\text{MO}^* \text{ dạng } \sigma_z^*} \\ &&& \xrightarrow{\text{MO}_{lk} \text{ dạng } \sigma_z} \\ \Psi_x &= C_5 \Psi_{x_1} + C_6 \Psi_{x_2} && \xrightarrow{\text{MO}^* \text{ dạng } \pi_x^*} \\ &&& \xrightarrow{\text{MO}_{lk} \text{ dạng } \pi_x} \\ \Psi_y &= C_7 \Psi_{y_1} + C_8 \Psi_{y_2} && \xrightarrow{\text{MO}^* \text{ dạng } \pi_y^*} \\ &&& \xrightarrow{\text{MO}_{lk} \text{ dạng } \pi_y} \end{aligned}$$

Kết quả tổ hợp thu được 8 MO được tạo thành từ 8 AO hoá trị của hai nguyên tử. Giản đồ năng lượng các MO với các phân tử  $A_2$  của chu kì 2 được trình bày ở Hình 2.12.

a)



b)



**Hình 2.12. Hai giản đồ năng lượng các MO  
của các phân tử  $A_2$  thuộc chu kì 2**

- Giản đồ 2.12a là của các phân tử cuối chu kì:  $O_2$ ,  $F_2$  và  $Ne_2$ . Trong các trường hợp này, hiệu ứng năng lượng  $E_{np} - E_{ns}$  ở các nguyên tử lớn nên không có sự tương tác  $\sigma_s - \sigma_z$ .

⇒ Cấu hình electron của các phân tử  $O_2$ ,  $F_2$  và  $Ne_2$  có dạng:

$$(KK) \sigma_s \sigma_s^* \sigma_z (\pi_x = \pi_y) (\pi_x^* = \pi_y^*) \sigma_z^* \quad (\text{Hình 2.12a})$$

- Giản đồ 2.12b là của các phân tử đầu chu kì:  $Li_2$ ,  $Be_2$ ,  $B_2$ ,  $C_2$  và  $N_2$ . Trong các trường hợp này, hiệu ứng năng lượng  $E_{np} - E_{ns}$  tương đối nhỏ nên khi tạo thành phân tử  $A_2$  có sự tương tác  $\sigma_s - \sigma_z$  làm cho thứ tự mức năng lượng các MO  $\sigma_z$  và  $\pi_x, \pi_y$  thay đổi so với giản đồ 1.10.a của các phân tử cuối chu kì.

⇒ Cấu hình electron của các phân tử  $Li_2$ ,  $Be_2$ ,  $B_2$ ,  $C_2$  và  $N_2$  là:

$$(KK) \sigma_s \sigma_s^* (\pi_x = \pi_y) \sigma_z (\pi_x^* = \pi_y^*) \sigma_z^* \quad (\text{Hình 2.12b})$$

**Chú ý:** Kí hiệu (KK) ở đây chỉ rằng có  $4e$   $1s^2$  của hai nguyên tử của lớp K không tham gia tạo thành MO.

- Dựa vào thứ tự mức năng lượng các MO ở trên, ta có thể viết cấu hình electron của phân tử  $A_2$  bắt kì của chu kì 2. Cách điền electron vào các MO tương tự như cách điền vào các AO, nghĩa là phải tuân theo *nguyên lí vững bền* (diền vào MO có năng lượng thấp trước), *nguyên lí Pauli* (mỗi MO có nhiều nhất 2e với spin đối song) và *quy tắc Hund* (các electron phân bố vào các MO cùng mức năng lượng sao cho có số electron độc thân với spin song song là lớn nhất).

- Ví dụ: Cấu hình electron của phân tử

$$B_2 \text{ là: } (KK) \sigma_s^2 \sigma_s^2 \pi_x^1 = \pi_y^1$$

$$O_2 \text{ là: } (KK) \sigma_s^2 \sigma_s^2 \sigma_z^2 \pi_x^2 = \pi_y^2 \pi_x^1 = \pi_y^1.$$

⇒ Trong phân tử  $B_2$  và  $O_2$  đều có 2 electron độc thân nên chúng có *tính thuận từ* (phương pháp VB không giải thích được điều này).

e) *Bậc (độ bội) liên kết theo phương pháp MO*

- Theo phương pháp này, bậc liên kết đôi với phân tử hai nguyên tử được tính theo công thức:

$$N = \frac{n - n^*}{2}$$

trong đó: N - bậc (độ bội) liên kết;

n - số electron trên MO liên kết;

$n^*$  - số electron trên MO phản liên kết.

Ví dụ: Độ bội liên kết của

- Phân tử  $B_2$ :  $N = \frac{4-2}{2} = 1$ .

- Phân tử  $O_2$ :  $N = \frac{8-4}{2} = 2$ .

⇒ Những kết quả này phù hợp với phương pháp VB. Theo phương pháp MO bậc liên kết có thể là số thập phân.

Ví dụ:  $O_2 \rightarrow O_2^+ + 1e^-$  (KK)  $\sigma_s^2 \sigma_s^2 \sigma_z^2 \pi_x^2 = \pi_y^2 \pi_x^1$ .

$$\Rightarrow N_{(O_2^+)} = \frac{8-3}{2} = 2,5$$

Nhận xét: Bậc liên kết trong  $O_2^+$  lớn hơn trong  $O_2$  nên độ bền liên kết trong  $O_2^+$  lớn hơn và độ dài liên kết trong  $O_2^+$  nhỏ hơn trong  $O_2$ .

f) *Giản đồ năng lượng các MO của phân tử AB (có hai hạt nhân khác nhau)*

- Về nguyên tắc cách xây dựng các MO đối với phân tử dạng AB tương tự dạng  $A_2$ . Khác nhau ở chỗ, do trong phân tử AB, các AO có tính đối xứng khác nhau nên phần xen phủ để tạo thành MO là khác nhau. Vì vậy chỉ có các AO có cùng tính đối xứng mới tham gia tạo liên kết. Trong hai nguyên tử A và B thì nguyên tử nào có độ âm điện lớn hơn sẽ có mức năng lượng AO bền hơn và được biểu diễn thấp hơn trên giản đồ MO.

• Nếu tổng số electron hoá trị của phân tử AB lớn hơn hoặc bằng 12e (tương tự  $O_2$ ,  $F_2$ ,  $Ne_2$ ) ⇒ theo giản đồ Hình 2.12a.

• Nếu tổng số electron hoá trị nhỏ hơn 12e (tương tự các phân tử  $A_2$  ở đầu chu kì 2) ⇒ theo giản đồ Hình 2.12b.

## 14. Dạng hình học của phân tử - Dự đoán kiểu lai hóa

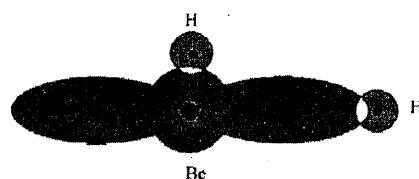
### 14.1. Khái niệm về dạng hình học phân tử

Một phân tử hình thành là nhờ kết quả của tương tác giữa hạt nhân và electron có trong phân tử đó. Phân tử chỉ tồn tại khi tương tác đó dẫn đến một năng lượng của hệ là cực tiểu (nhỏ hơn năng lượng của hệ ban đầu). Trong phân tử có sự phân bố vị trí tương đối giữa các hạt nhân nguyên tử nên có được hình dạng không gian của phân tử với độ dài liên kết và góc xác định.

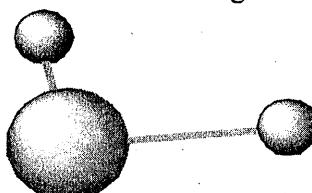
### 14.2. Sự lai hóa

Xét phân tử  $BeH_2$

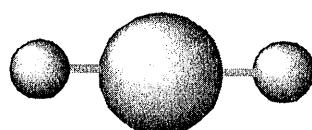




Theo suy luận ta có cấu trúc của  $\text{BeH}_2$  là cấu trúc góc:



Tuy nhiên trong thực nghiệm thì ta có cấu trúc  $\text{BeH}_2$  là một đường thẳng:



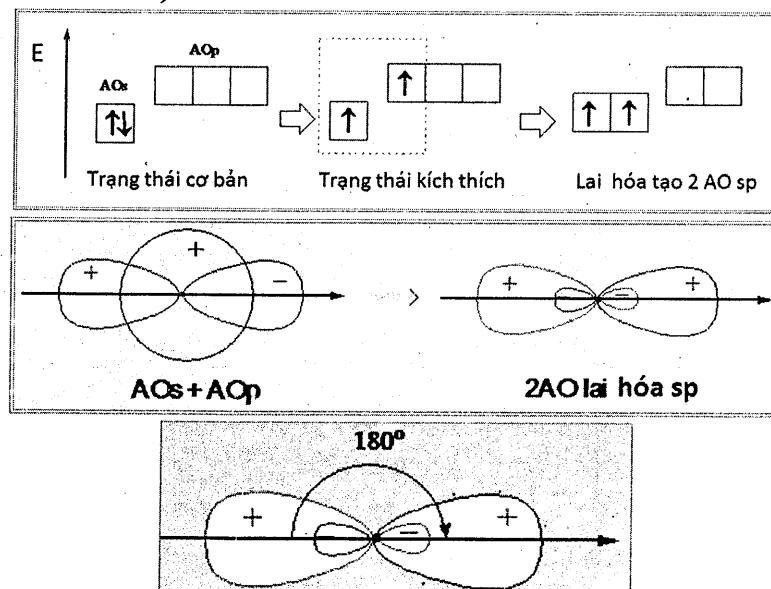
Các nguyên tử trong phân tử khi tương tác với nhau không chỉ sử dụng những orbital s, p, d “thuần khiết” để xen phủ mà trong nhiều trường hợp, những orbital khác nhau này được tổ hợp thành những orbital mới có năng lượng, kích thước, hình dạng giống nhau. Sau đó, chúng tiến hành xen phủ tạo liên kết. Sự tổ hợp này gọi là sự lai hóa.

#### Điều kiện lai hóa:

- + Năng lượng các AO tham gia lai hóa thấp và xấp xỉ bằng nhau.
- + Độ xen phủ các AO lai hóa với các AO nguyên tử khác tham gia liên kết phải lớn.

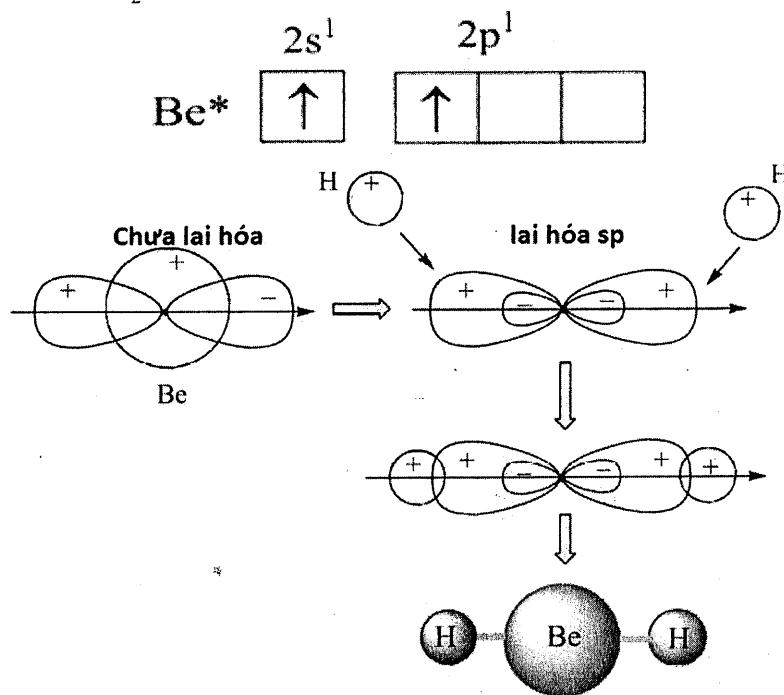
#### a) Lai hóa sp

Được tổ hợp từ 1 AO s với 1 AO p (của cùng một nguyên tử) hình thành nên 2 AO lai hóa sp thẳng hàng (góc lai hóa  $180^\circ$ ):



Hình 2.13. Sơ đồ lai hóa sp

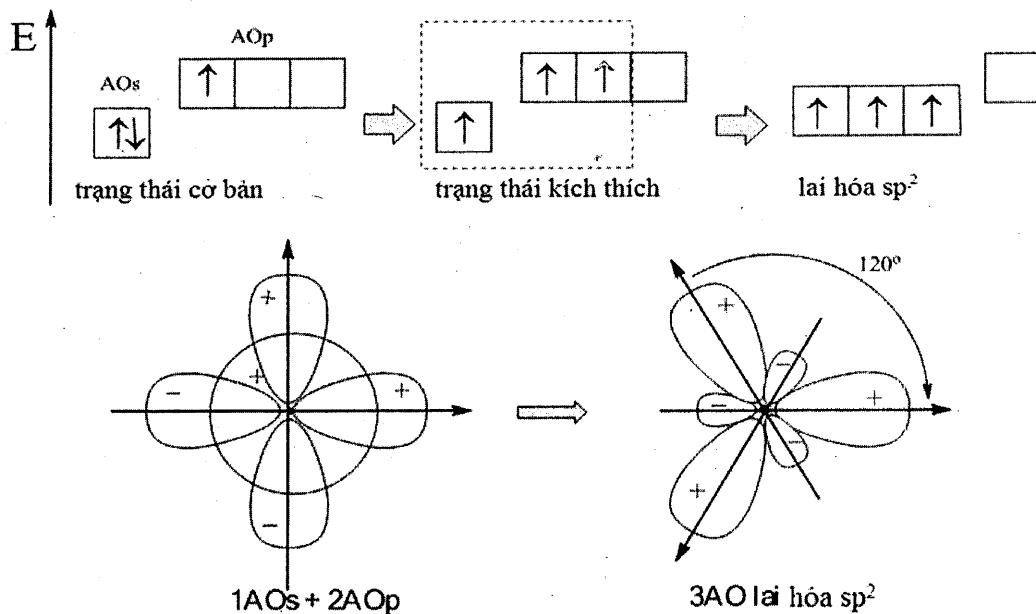
Ví dụ: Với phân tử BeH<sub>2</sub>



Hình 2.14. Sơ đồ cấu tạo phân tử BeH<sub>2</sub>

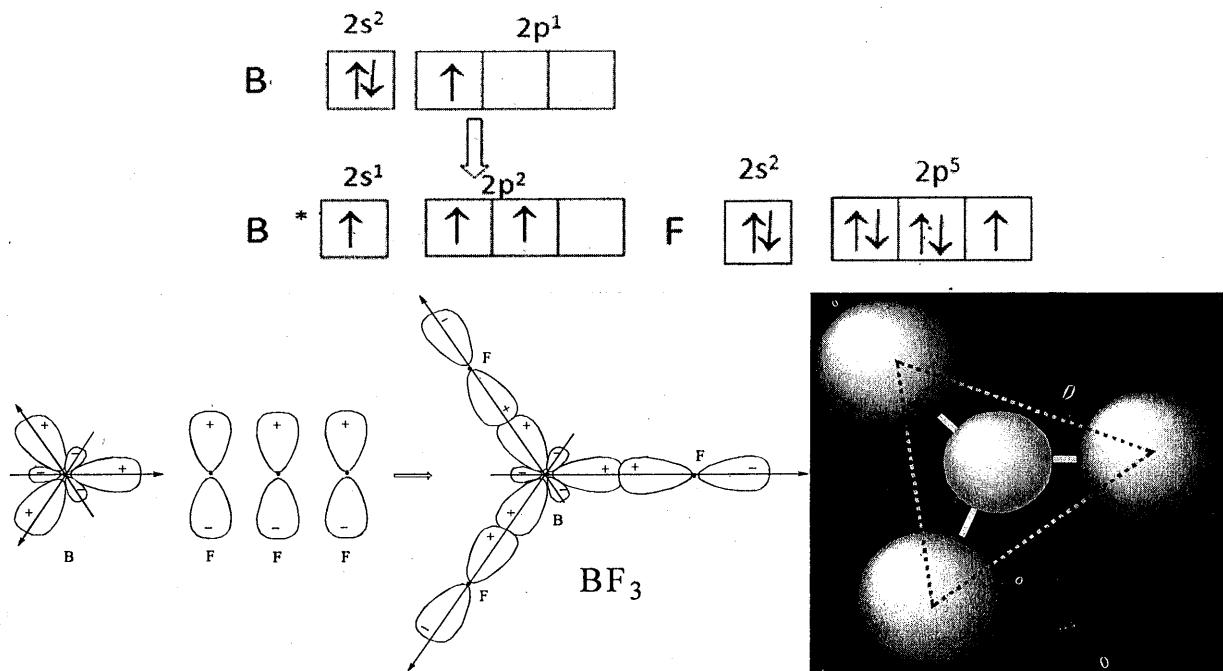
### b) Lai hóa sp<sup>2</sup>

Do sự tổ hợp giữa 1 AO s với 2 AO p cho 3 AO lai hóa sp<sup>2</sup> nằm cùng mặt phẳng hướng về 3 đỉnh một tam giác đều (góc lai hóa 120°).



Hình 2.15. Sơ đồ lai hóa sp<sup>2</sup>

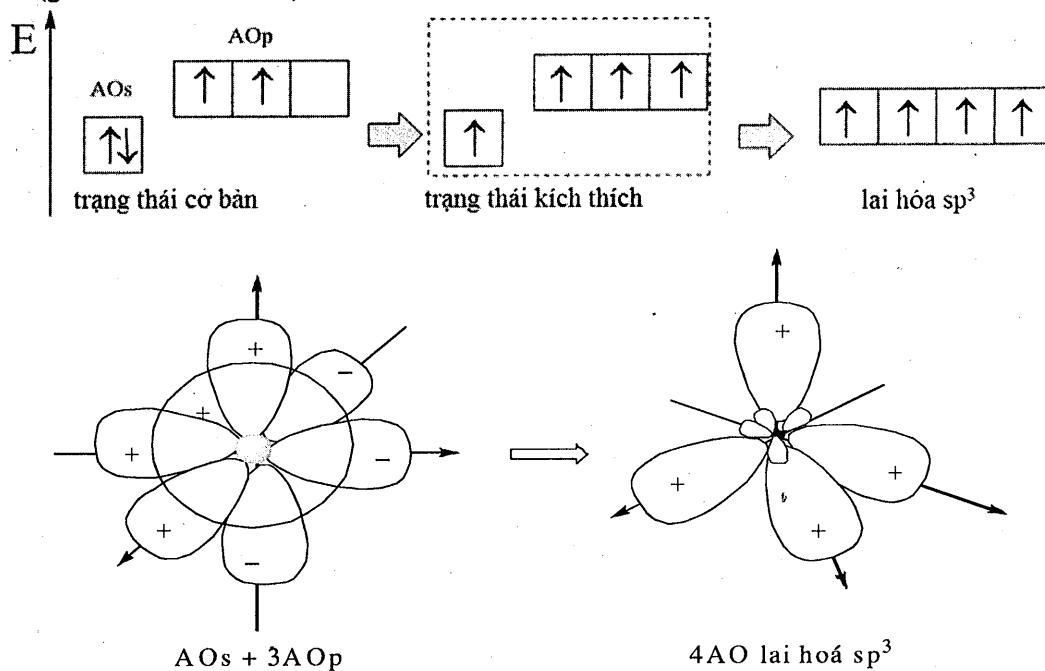
Ví dụ: Với phân tử  $\text{BF}_3$



Hình 2.16. Sơ đồ cấu tạo phân tử  $\text{BF}_3$

c) *Lai hóa  $\text{sp}^3$*

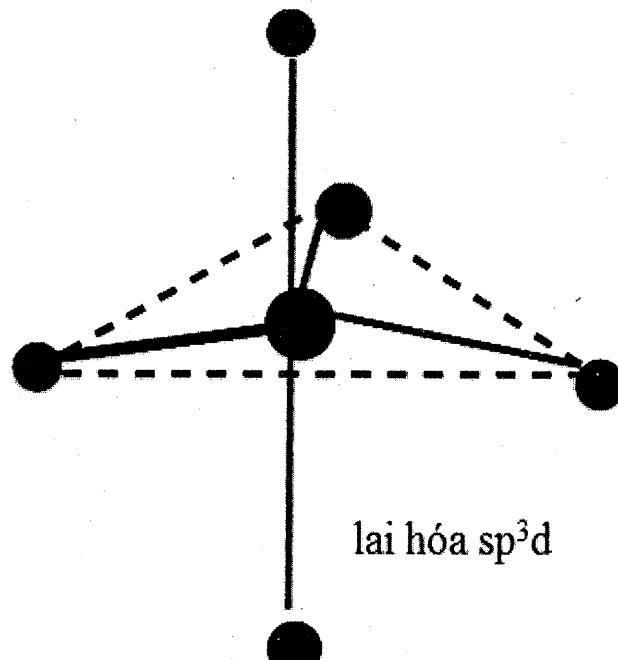
Do sự tổ hợp giữa 1 AOs với 3 AOp hình thành 4 AO lai hóa  $\text{sp}^3$  hướng về 4 đỉnh của tứ diện đều (góc lai hóa  $109^{\circ}28'$ ):



Hình 2.17. Sơ đồ lai hóa  $\text{sp}^3$

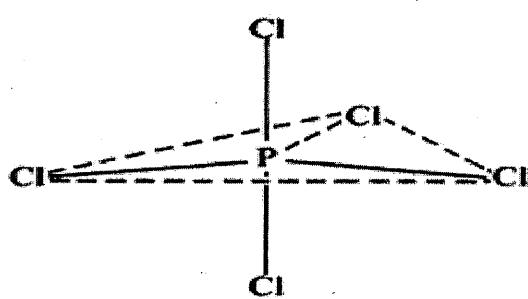
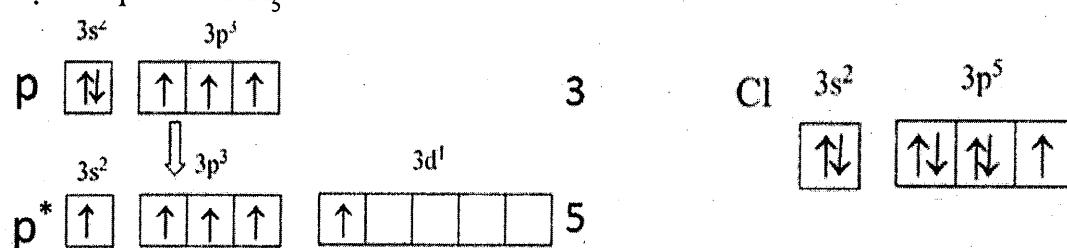
d) Lai hóa  $sp^3d$

Do sự tổ hợp từ 1 AO s, 3 AO p, và 1 AO d hình thành 5 AO lai hóa  $sp^3d$  hướng về 5 đỉnh của lưỡng tháp tam giác.



Hình 2.18. Dạng hình học lai hóa  $sp^3d$

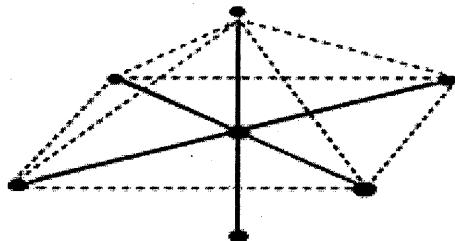
Ví dụ: Với phân tử  $PCl_5$



Hình 2.19. Sơ đồ cấu tạo phân tử  $PCl_5$

**e) Lai hóa  $sp^3d^2$** 

Được tổ hợp từ 1AO s, 3AO p và 2AO d hình thành 6 AO lai hóa hướng về 6 đỉnh của một bát diện đều:

Hình 2.20. Dạng hình học lai hóa  $sp^3d^2$ **14.3. Dự đoán kiểu lai hóa**

a) Xét phân tử  $AX_nE_m$  (A là nguyên tử trung tâm, X liên kết với A bằng những liên kết  $\sigma$  và n cặp electron tự do hay không liên kết E):

- $n + m = 2 \rightarrow A$  lai hóa  $sp \rightarrow$  phân tử thẳng
- $n + m = 3 \rightarrow A$  lai hóa  $sp^2 \rightarrow$  phân tử phẳng tam giác
- $n + m = 4 \rightarrow A$  lai hóa  $sp^3 \rightarrow$  phân tử tứ diện
- $n + m = 5 \rightarrow A$  lai hóa  $sp^3d \rightarrow$  phân tử tháp đôi đáy tam giác
- $n + m = 6 \rightarrow A$  lai hóa  $sp^3d^2 \rightarrow$  phân tử bát diện

$$m = \frac{X - Y - Z}{2}$$

Trong đó:

X: tổng số electron hóa trị của các nguyên tử trong phân tử

Y: số electron hóa trị bão hòa của nguyên tử liên kết

Z: điện tích phân tử

**b) Sức đẩy giữa các cặp electron hóa trị**

- Thứ tự lực đẩy giữa các cặp electron như sau:

$$E - E > E - X > X - X$$

(E chỉ cặp electron tự do, X chỉ cặp electron liên kết)

- Một electron độc thân đẩy yếu hơn một cặp electron.
- Trong trường hợp tồn tại các dạng cộng hưởng (mesome) thì dạng hình học của một chất chính là dạng hình học của sự lai hóa cộng hưởng khá dĩ nhât.

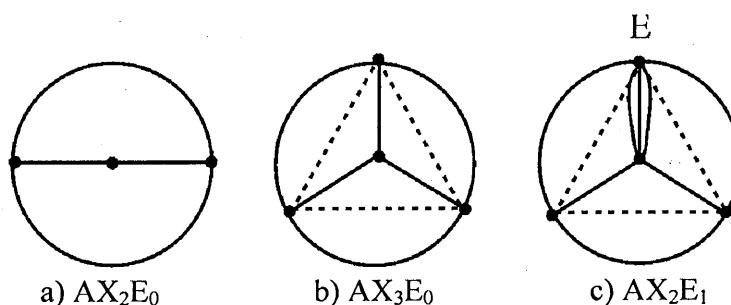
• *Góc liên kết:* Sự có mặt của các cặp E ở nguyên tử trung tâm A của phân tử  $AX_n$  nói chung sẽ kéo theo một biến dạng phân tử. Các cặp E chiếm thể tích lớn hơn thể tích của một cặp X do đó làm mở góc liên kết EAX và làm khép góc liên kết XAX.

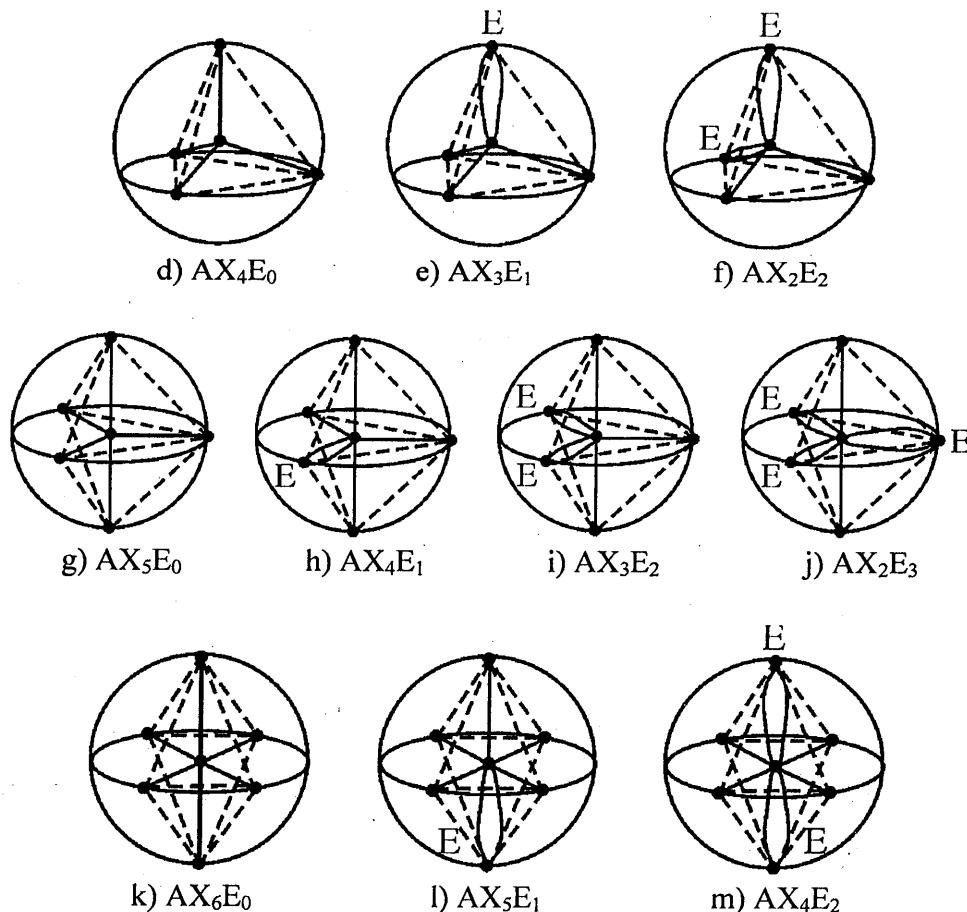
• *Phân cực hóa phân tử:* Phân tử là phân cực khi có trung tâm điện tích dương và âm không trùng với nguyên tử trung tâm A, đó là trường hợp khi A mang các ligand (phối tử) X và X' khác nhau, hoặc mang các cặp E không liên kết (trừ trường hợp  $AX_2E_3$  và  $AX_4E_2$ )<sup>(\*)</sup>.

(\*) Xem thêm: Cao Cự Giác: Tuyển tập bài giảng hóa học vô cơ, Nxb Đại học Sư phạm, Hà Nội, 2005.

Bảng 2.1. Dạng hình học một số phân tử  $AX_mE_n$

$m + n$	Đa diện phối trí $X_mE_n$	Công thức cấu trúc	Sơ đồ đa diện (Hình 2.21)	Dạng phân tử $AX_m$	Phân tử liên kết đơn	Phân tử liên kết bội
2	đoạn thẳng	$AX_2E_0$	(a)	thẳng	$BeH_2$ $BeCl_2$	$CO_2$ $HCN$
3	tam giác đều	$AX_3E_0$	(b)	tam giác đều	$BH_3$ $AlCl_3$	$SO_3$ , $NO_3^-$ , $HClO_2$
		$AX_2E_1$	(c)	gấp khúc	$SnCl_2$	$SO_2$ , $NO_2$ , $NOCl$
4	tứ diện	$AX_4E_0$	(d)	tứ diện	$CH_4$ $NH_4^+$	$SO_4^{2-}$ $POCl_3$
		$AX_3E_1$	(e)	tháp đáy tam giác	$NH_3$ $OH_3^+$	$SOBr_2$ $ClO_3^-$
		$AX_2E_2$	(f)	gấp khúc	$OF_2$ $NH_2^-$	$ClO_2^-$
5	tháp đôi ba phương	$AX_5E_0$	(g)	tháp đôi ba phương	$PCl_5$ $AsF_5$	$SOF_4$ $Fe(CO)_5$
		$AX_4E_1$	(h)	tứ diện không đều	$IF_4^+$ $TeCl_4$	$IOF_3$ $XeF_2O_2$
		$AX_3E_2$	(i)	dạng T	$BrF_3$ $ICl_2(C_6H_5)$	-
		$AX_2E_3$	(j)	thẳng	$I_3^-$ , $XeF_2$	-
6	bát diện	$AX_6E_0$	(k)	bát diện	$SF_6$	$IF_5O$ $[IO_2(OH)_4^-]$
		$AX_5E_1$	(l)	tháp đáy vuông	$BrF_5$ $SbCl_5^-$	$XeF_4O$
		$AX_4E_2$	(m)	vuông	$ICl_4^-$ $XeF_4$	-



Hình 2.21. Sơ đồ đa diện một số phân tử  $\text{AX}_m\text{E}_n$ **13.4. Hình học phân tử cộng hóa trị  $\text{AX}_n$  với A-nghuyên tử trung tâm và X-nghuyên tử liên kết**

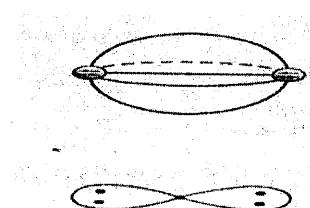
Sau khi xen phủ để tạo liên kết cộng hóa trị, các liên kết này sẽ được phân bố trong không gian theo mô hình thuyết đầy các cặp electron hóa trị. Tuân theo 2 quy tắc sau:

- Các cặp electron hóa trị phải được phân bố cách xa nhau nhất để lực đẩy giữa chúng là nhỏ nhất.

- Lực đẩy giữa hai cặp electron không liên kết lớp hơn lực đẩy giữa cặp electron liên kết và cặp electron không liên kết; Lực đẩy giữa cặp electron liên kết và cặp electron không liên kết lớn hơn lực đẩy giữa hai cặp electron liên kết.

a) *Trường hợp nguyên tử trung tâm A không có cặp electron tự do*

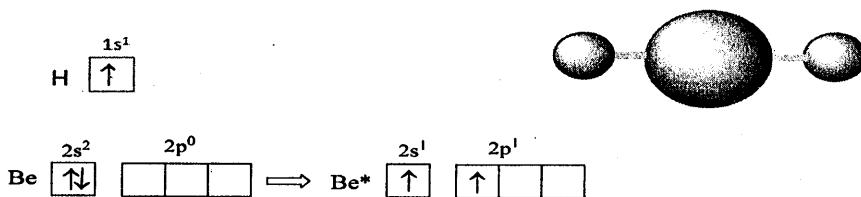
- Khi  $n = 2$ :

Hình 2.22. Dạng hình học lai hóa  $\text{sp}^3\text{d}^2$

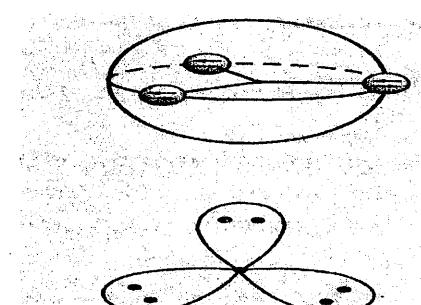
Chương 2: NGUYÊN TỬ - PHÂN TỬ VÀ CẤU TRÚC TINH THẾ

Phân tử  $AX_2$  phân bố trên đường thẳng, góc hóa trị  $XAX = 180^\circ$ .

Ví dụ: Phân tử  $BeH_2$



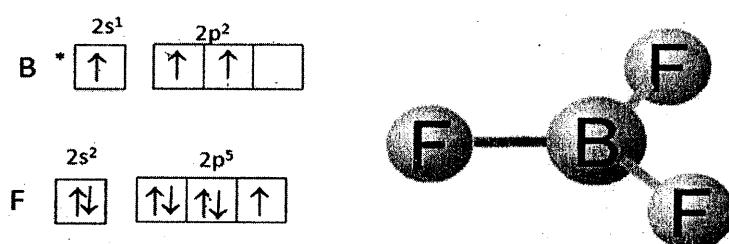
• Khi  $n = 3$ :



Hình 2.24. Dạng hình học phân tử  $AX_3$

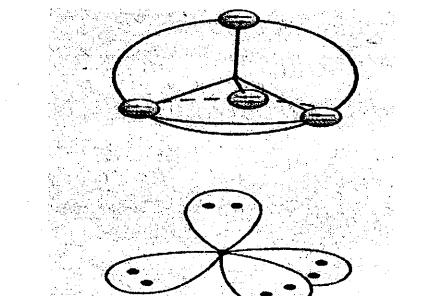
$AX_3$  phân bố trên một tam giác phẳng, góc hóa trị  $XAX = 120^\circ$ .

Ví dụ: Phân tử  $BF_3$



Hình 2.25. Dạng hình học phân tử  $BF_3$

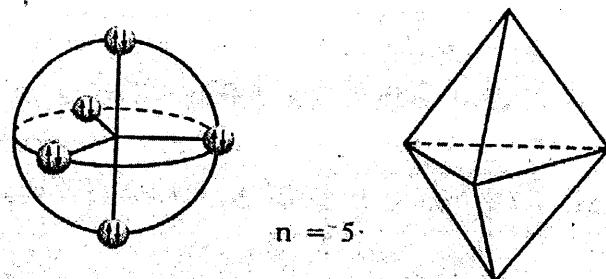
• Khi  $n = 4$ :



Hình 2.26. Dạng hình học phân tử  $AX_4$

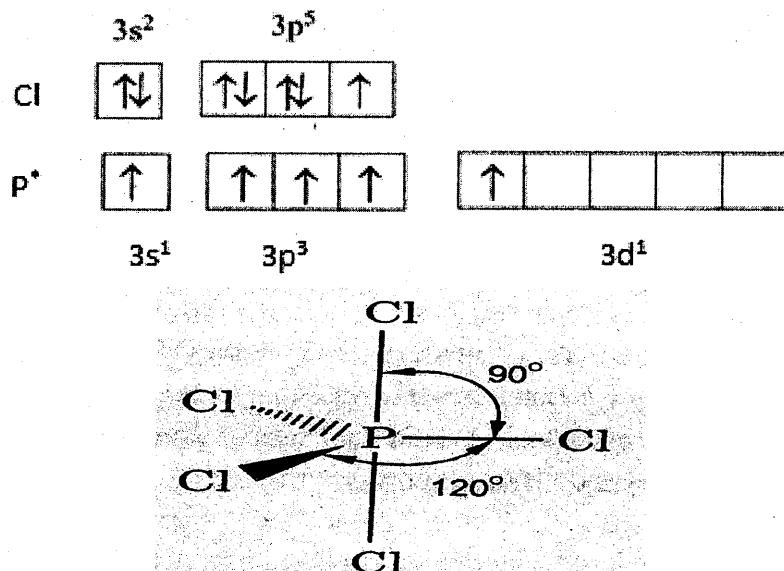
$AX_4$  phân bố theo hình tứ diện, góc hóa trị  $XAX = 109,5^\circ$ .

- Khi  $n = 5$ :

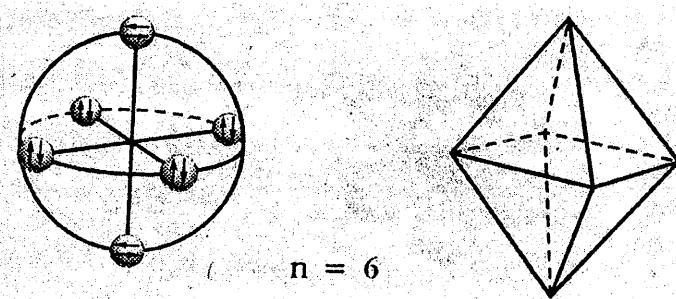
Hình 2.27. Dạng hình học phân tử  $AX_5$ 

$AX_5$  phân bố theo hình lưỡng tháp tam giác.

Ví dụ: Phân tử  $PCl_5$

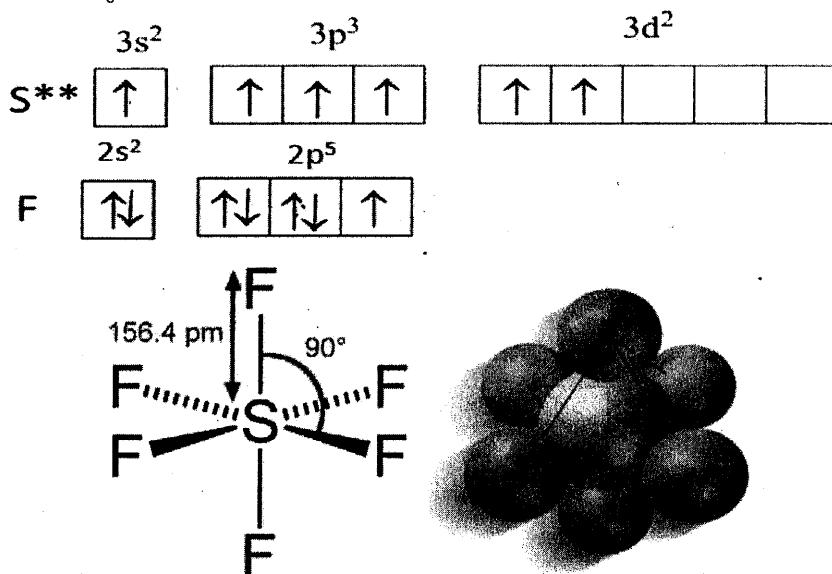
Hình 2.28. Dạng hình học phân tử  $PCl_5$ 

- Khi  $n = 6$ :

Hình 2.29. Dạng hình học phân tử  $AX_6$ 

$AX_6$  phân bố theo hình bát diện, góc hóa trị  $XAX = 90^\circ$ .

Ví dụ: phân tử SF<sub>6</sub>



Hình 2.30. Dạng hình học phân tử SF<sub>6</sub>

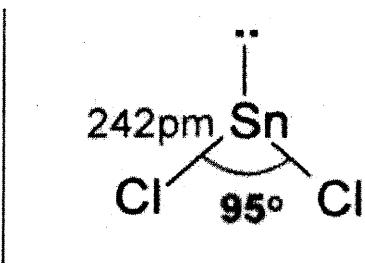
b) Trường hợp nguyên tử trung tâm A có một hay nhiều cặp electron không liên kết (electron tự do)

Phân bố không gian của AX<sub>n</sub> phụ thuộc vào tổng số cặp electron liên kết và cặp electron tự do của nguyên tử trung tâm A vừa có n cặp electron liên kết vừa có m cặp electron riêng (kí hiệu là E) và ở đây có sự không tương đương giữa mảng electron liên kết với cặp electron riêng, cụ thể cặp electron riêng chiếm khoảng không gian rộng hơn. Do vậy, hai trường hợp AX<sub>n</sub> và AX<sub>n</sub>E<sub>m</sub> có cùng cặp liên kết nhưng hình dạng hai phân tử đó hoàn toàn không giống nhau. Xét một số trường hợp thường gặp:

- Phân tử AX<sub>2</sub>E

Ba phân tử A, X, X không còn nằm trên đường thẳng như AX<sub>2</sub>, lúc này phân tử dạng góc do có sự đẩy của cặp electron không liên kết.

Ví dụ: Dạng hình học của SnCl<sub>2</sub><sup>-</sup>

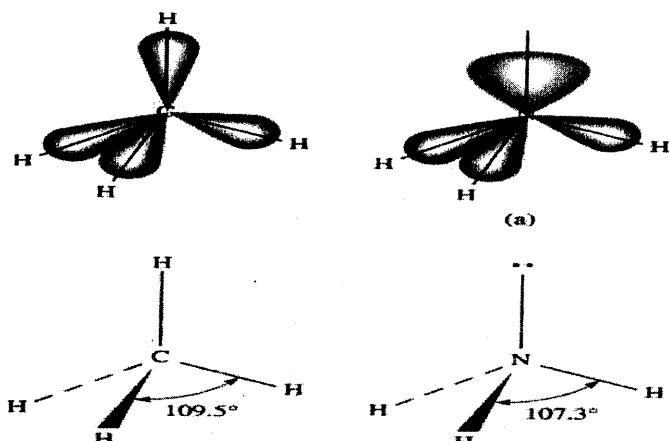


Hình 2.31. Dạng hình học phân tử SnCl<sub>2</sub><sup>-</sup>

- Phân tử AX<sub>3</sub>E

Nguyên tử trung tâm A có tổng cộng bốn cặp electron nhưng phân tử không có dạng tứ diện như AX<sub>4</sub> (CH<sub>4</sub>) mà có dạng tháp tam giác:

Ví dụ: Hình dạng phân tử  $\text{NH}_3$  so với  $\text{CH}_4$



Hình 2.32. Dạng hình học phân tử  $\text{CH}_4$  và  $\text{NH}_3$

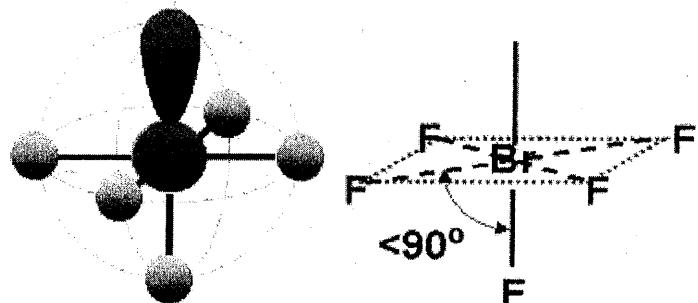
- Phân tử  $\text{AX}_4\text{E}$

Sự phân bố bốn cặp electron liên kết được mô tả như hình cái bập bênh.

- Phân tử  $\text{AX}_5\text{E}$

Phân tử dạng hình tháp vuông.

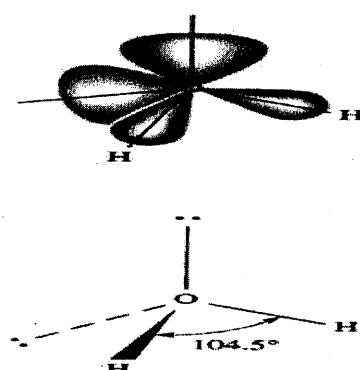
Ví dụ:  $\text{BrF}_5$



Hình 2.33. Dạng hình học phân tử  $\text{BrF}_5$

- Phân tử  $\text{AX}_2\text{E}_2$ : Phân tử có góc gần với góc tứ diện.

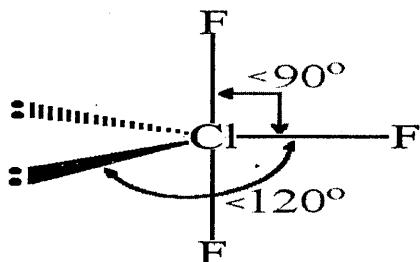
Ví dụ:  $\text{H}_2\text{O}$



Hình 2.34. Dạng hình học phân tử  $\text{H}_2\text{O}$

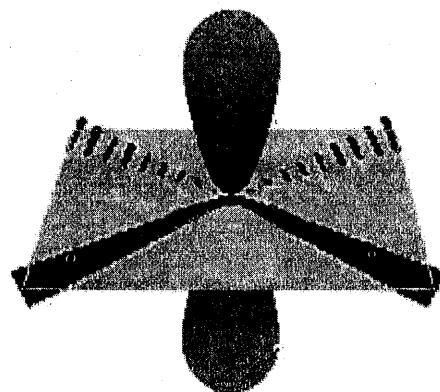
- Phân tử  $AX_3E_2$ : Phân tử có dạng hình chữ T.

Ví dụ:  $ClF_3$



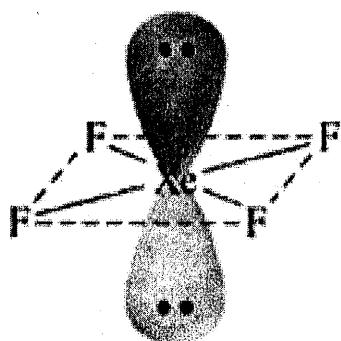
Hình 2.35. Dạng hình học phân tử  $ClF_3$

- Phân tử  $AX_4E_2$ : Phân tử dạng vuông phẳng.



Hình 2.36. Dạng hình học phân tử  $AX_4E_2$

Ví dụ:  $XeF_4$



Hình 2.37. Dạng hình học phân tử  $XeF_4$

## 14. Liên kết hóa học trong phức chất

### 14.1. Thuyết liên kết hóa trị

Liên kết giữa hạt tạo phức và các phối tử là liên kết cho nhận (phối trí):

- Nguyên tử kim loại phải có obitan trống để tạo liên kết với các obitan chứa cặp electron tự do của phối tử.

- Khi đó các obitan trống của nguyên tử kim loại tạo phức được tổ hợp thành những obitan lai hoá với sự định hướng không gian xác định ứng với sự hình thành các liên kết giữa hạt tạo phức và phối tử trong phức chất.

- Liên kết phối trí được hình thành do sự xen phủ của các obitan lai hoá còn trống của kim loại với cặp electron tự do của phối tử.

- Sự xen phủ của các obitan càng lớn, liên kết càng bền.

- Cấu hình không gian của phức chất phụ thuộc vào dạng lai hoá.

- Các obitan muôn lai hoá được với nhau phải năng lượng gần nhau và phải có cấu hình hình học và sự định hướng của obitan trong không gian.

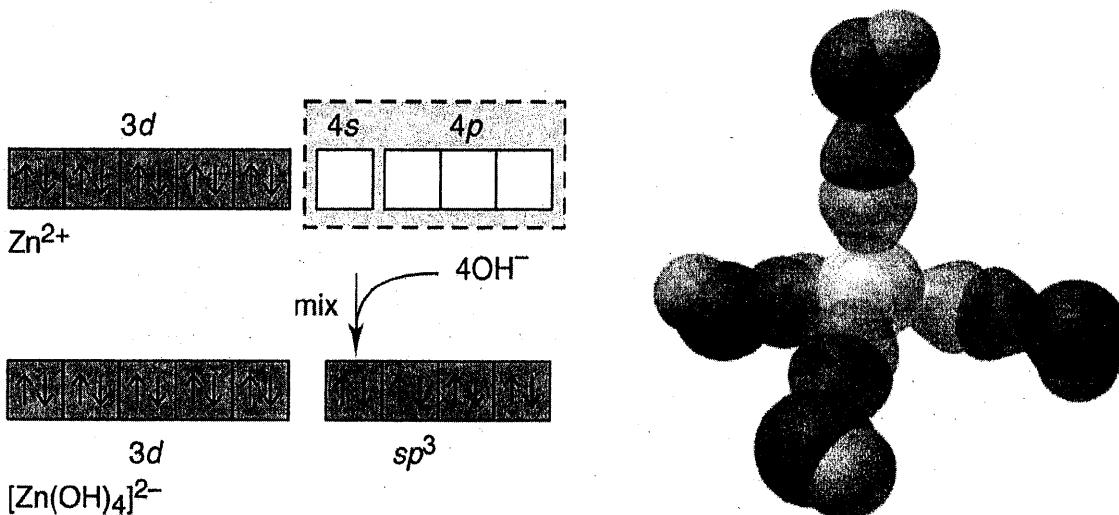
- Các dạng lai hoá và sự phân bố hình học của phối tử trong phức chất xác định chủ yếu bởi cấu hình electron của ion trung tâm. Ngoài ra chúng còn phụ thuộc vào bản chất của các phối tử.

- Một số dạng lai hóa thường gặp trong phức chất và dạng hình học phân tử của chúng:

a) *Lai hóa sp*: Điện hình là ion phức  $[Ag(NH_3)_2]^+$  hay  $[Cu(NH_3)_2]^+$ . Ion trung tâm ở trạng thái lai hóa sp tạo thành 2AO lai hóa sp hướng về hai phía của đường thẳng. Sự xen phủ của mỗi obitan lai hóa sp với một obitan phan tử  $sp^3$  của phan tử  $NH_3$  tạo ra một liên kết phối trí  $\sigma \rightarrow$  Phân tử có cấu trúc thẳng.

b) *Lai hóa  $sp^2$* : Phân tử có dạng tam giác và ion trung tâm ở dạng lai hóa  $sp^2$ , điện hình là ion phức  $HgI_3^-$ . Sự xen phủ của mỗi obitan lai hóa  $sp^2$  với obitan nguyên tử của iot tạo ra một liên kết phối trí  $\sigma$ .

c) *Lai hóa  $sp^3$* : Trường hợp này phổ biến hơn, điện hình là các ion phức  $BeF_4^{2-}$ ,  $BF_4^-$ ,  $ZnCl_4^{2-}$ ,  $Cd(CN)_4^{2-}$ ,  $Cu(NH_3)_4^{2+}$ ,  $Zn(NH_3)_4^{2+}$ ,  $Zn(OH)_4^{2-}$ , ... Các ion trung tâm ở trạng thái lai hóa  $sp^3$  với 4 AO lai hóa hướng về 4 đỉnh của một tứ diện đều. Mỗi AO lai hóa  $sp^3$  xen phủ với một AO phối tử (như  $F^-$ ,  $Cl^-$ ) hay MO (như  $CN^-$ ,  $OH^-$ ,  $NH_3$ ) tạo ra một liên kết phối trí  $\sigma$ .

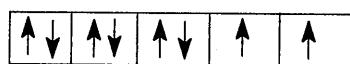


Hình 2.38. Dạng hình học ion phức  $[Zn(OH)_4]^{2-}$

d) Lai hóa có AO\_d tham gia

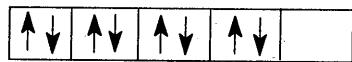
\* Lai hóa trong  $dsp^2$ ,  $d^2sp^3$ : Trong trường hợp này, các AO ( $n-1$ )d và ns của ion trung tâm lai hóa với nhau  $\rightarrow$  AO\_d tham gia vào lai hóa là AO thuộc lớp bên trong của AO\_s và AO\_p nên gọi là lai hóa trong. Vì AO ( $n-1$ )d có năng lượng gần với năng lượng ns và np nên sự lai hóa này tỏ ra thuận lợi.

**Ví dụ 1:** Xét ion phức  $[Ni(CN)_4]^{2-}$ . Thực nghiệm cho biết ion phức này có cấu trúc vuông phẳng, nghịch từ. Ion trung tâm  $Ni^{2+}$  có cấu hình electron là  $[Ar]3d^8$  với sự phân bố 8 electron trong 5 obitan d như sau:

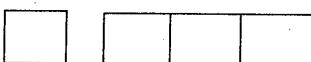


$3d^8$

Do đó, nếu trong ion  $[Ni(CN)_4]^{2-}$ , ion  $Ni^{2+}$  vẫn bảo lưu cấu hình electron đó thì ion phức này phải thuận từ vì có 2 electron độc thân, trái với kết quả thực nghiệm. Sự giải thích hợp lý ở đây là có sự dồn electron của  $3d^8$  để chúng đều ghép đôi, tức là:



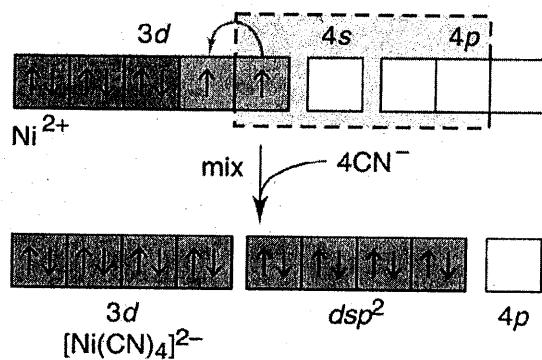
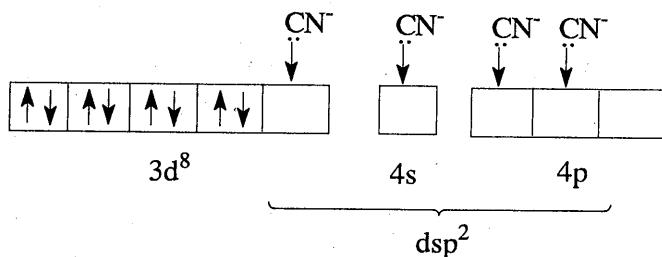
$3d^8$



4s

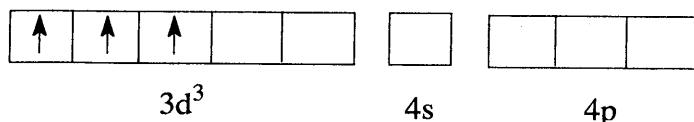
4p

Khi đó,  $Ni^{2+}$  còn 1 AO\_3d trống sẽ tổ hợp tuyển tính 1 AO\_4s và 2 AO\_4p tạo ra 4 AO lai hóa  $dsp^2$  tương đương nhau về mặt năng lượng. Trục của 4 AO\_dsp<sup>2</sup> nằm trong cùng một mặt phẳng với 4 đỉnh của 4 AO này tạo ra 4 đỉnh của một hình vuông có tâm là  $Ni^{2+}$ . Mỗi phối tử CN<sup>-</sup> có một liên kết phối trí 1 AO\_dsp<sup>2</sup> trống  $\rightarrow$  Ion phức này có cấu trúc vuông phẳng và nghịch từ.

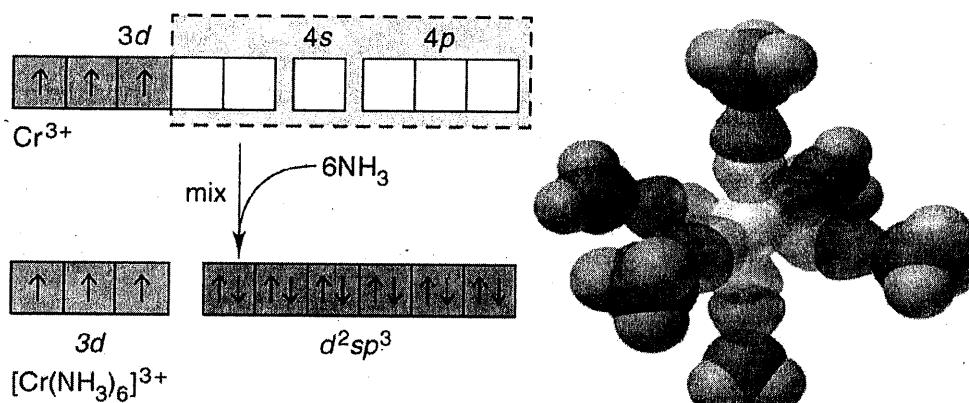
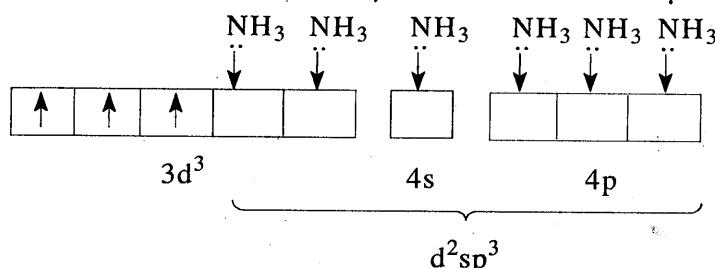


Hình 2.39. Dạng hình học ion phức  $[Ni(CN)_4]^{2-}$

**Ví dụ 2:** Xét ion phức  $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ . Thực nghiệm cho biết ion phức này có cấu trúc bát diện đều và thuận từ. Ion trung tâm  $Cr^{3+}$  có cấu hình electron  $[Ar]3d^3$  với sự phân bố 3 electron trong 5 obitan d như sau:



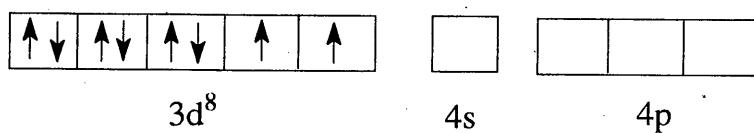
Khi tạo phức 2 AO\_3d trống sẽ lai hóa với AO\_4s và 3 AO\_4p theo kiểu lai hóa trong  $d^2sp^3$  tạo thành 6 AO lai hóa tương đương, hướng đến 6 đỉnh của một hình bát diện đều. Cả 6 AO lai hóa này đều trống do đó tạo 6 liên kết phối trí với 6 phân tử  $NH_3 \rightarrow$  Ion phức  $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$  có cấu tạo bát diện đều và có tính thuận từ vì có 3 electron độc thân.



Hình 2.40. Dạng hình học ion phức  $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$

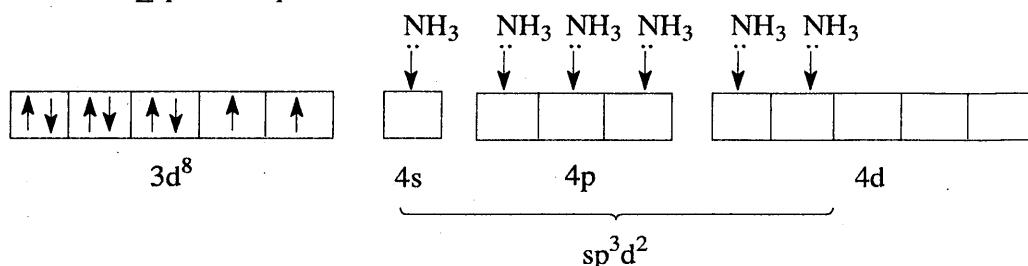
\* *Lai hóa ngoài sp<sup>3</sup>d<sup>2</sup>:* Trong trường hợp này các AO\_ns, np và nd tổ hợp tuyến tính với nhau tạo ra các AO đẳng giá, là các AO lai hóa ngoài. Từ “ngoài” được hiểu là do các AO\_nd tham gia lai hóa ở phía ngoài so với các AO\_ns và np. Vì AO\_nd có năng lượng cao hơn năng lượng AO\_ns và np nên sự lai hóa ngoài thường khó thực hiện hơn so với lai hóa trong đã xét ở trên. Tuy nhiên, sự lai hóa ngoài cũng được áp dụng để giải thích kết quả thực nghiệm về dạng hình học phân tử và từ tính của phức chất.

**Ví dụ 3:** Xét ion phức  $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ . Thực nghiệm cho biết ion phức này có cấu trúc bát diện đều và thuận từ. Ion trung tâm  $Ni^{2+}$  có cấu hình electron  $[Ar]3d^8$  với sự phân bố 8 electron trong 5 obitan d như sau:

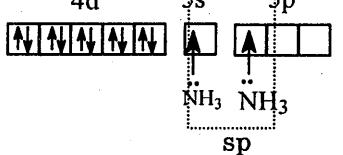
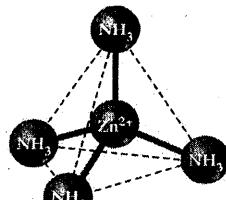
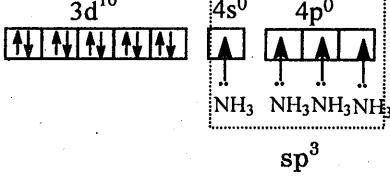
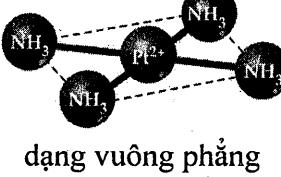
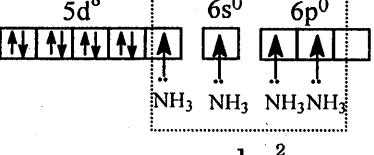
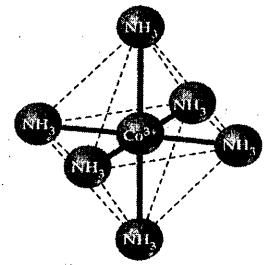
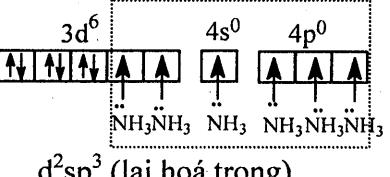


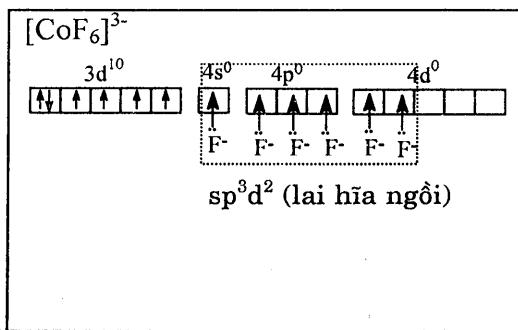
Chương 2: NGUYÊN TỬ - PHÂN TỬ VÀ CẤU TRÚC TRÍNH THẾ

Vì phức này thuận từ nên không có sự dồn electron của ion trung tâm như  $[Ni(CN)_4]^{2-}$  ở ví dụ 1. Cấu tạo bát diện đều được giải thích bởi sự định hướng của 6 AO lai hóa ngoài  $d^2sp^3$  tạo từ 1 AO\_4s, 3 AO\_4p và 2 AO\_4d của  $Ni^{2+}$ . Cả 6 AO lai hóa này đều trống sẽ tạo 6 liên kết phối trí với 6 MO\_sp<sup>3</sup> của 6 phối tử NH<sub>3</sub>.



Bảng 2.2. Dạng hình học và kiểu lai hóa một số phức chất thường gặp

Spt	Cấu trúc hình học	Dạng lai hoá	Phức thường gặp
2	 dạng đường thẳng	$[Ag(NH_3)_2]^+$ $4d^{10} \quad 5s^0 \quad 5p^0$ 	Phức của các ion Ag <sup>+</sup> , Cu <sup>+</sup> , Au <sup>+</sup> , Hg <sup>2+</sup> . Ví dụ: $[Ag(NH_3)_2]^+$ , $[Cu(NH_3)_2]^+$ , ...
4	 dạng tứ diện	$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ $3d^{10} \quad 4s^0 \quad 4p^0$ 	Các ion kim loại nhóm B nhưng đứng ở bên phải dãy d: Zn <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> ... Ví dụ: $[CoCl_4]^{2-}$ , $[NiCl_4]^2-$ , $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ , ...
5	 dạng vuông phẳng	$[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ $5d^8 \quad 6s^0 \quad 6p^0$ 	Phức của các ion Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Pd <sup>2+</sup> , Au <sup>3+</sup> , Pt <sup>2+</sup> ... Ví dụ: $[PtCl_4]^-$ , $[Ni(CN)_4]^{2-}$ , $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ , ...
6	 dạng bát diện	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$ $3d^6 \quad 4s^0 \quad 4p^0$ 	Đa số các cation tạo phức ML <sub>6</sub> . <ul style="list-style-type: none"> <li>Sự lai hóa trong thường xảy ra đối với các phối tử trường mạnh, như: CN<sup>-</sup>, en, ...</li> </ul> Ví dụ: $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ , $[Fe(CN)_6]^{3-}$ , ...



- Sự lai hoá ngoài thường xảy ra đối với các phối tử trường yếu, như: F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O, ...

Ví dụ: [CoF<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>, [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>, [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>...

Qua các ví dụ trên, cho thấy thuyết liên kết hóa trị giải thích một cách đơn giản và thỏa đáng thành phần, cấu trúc và một số tính chất khác của phức chất. Tuy nhiên lí thuyết này không cho phép giải thích được phô hấp thụ electron, các tính chất nhiệt động học và nhiều tính chất tinh vi khác về cấu tạo và tính chất của các phức chất. Dù sao, thuyết này cũng áp dụng một cách có hiệu quả trong việc phân tích dạng hình học phân tử của phức chất cho kết quả phù hợp với thực nghiệm.

#### 14.2. Thuyết trường tinh thể

Năm 1929 nhà Vật lí người Đức H. Bethe đưa ra mô hình để giải thích màu đỏ của ngọc ruby. Ruby là những tinh thể α - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trong suốt chứa một lượng nhỏ tạp chất Cr(III), trong đó ion Cr<sup>3+</sup> thay thế một phần các ion Al<sup>3+</sup> trong các lỗ trống bát diện của mạng lưới tinh thể lục phương chặt khít của các ion O<sup>2-</sup>. Mô hình này được đặt tên là *lý thuyết trường tinh thể*. Theo đó, màu của ngọc rubi là hệ quả của sự tách các mức năng lượng của các AO\_d của Cr<sup>3+</sup> dưới tác động của trường tĩnh điện được tạo ra bởi các ion O<sup>2-</sup> phối trí xung quanh. Cho đến khoảng những năm 50 của thế kỉ XX, nhà Vật lí Van Vleck cùng các nhà hóa học như L. Orgel, K. Ballhausen, C. Jorgensen đã hoàn thiện và áp dụng mô hình này cho việc giải thích cấu tạo và tính chất của các phức chất. Đây là thời kì phát triển của lý thuyết trường tinh thể. Hai luận điểm chính của thuyết trường tinh thể là:

- Các phức chất tồn tại nhờ tương tác tĩnh điện của ion trung tâm và các phối tử. Hệ quả trực tiếp của tương tác tĩnh điện giữa các phối tử và các electron của ion trung tâm là *sự tách các mức năng lượng của các obitan của ion trung tâm trong trường phối tử*.
- Mỗi phối tử (ion âm hay phân tử trung hòa) được xem như một trung tâm tích điện âm, còn ion trung tâm được xét cấu tạo electron chi tiết.

##### 14.2.1. Sự tách các obitan d theo quan điểm của thuyết trường tinh thể

Thuyết khảo sát ảnh hưởng của trường phối tử đến các obitan d của hạt tạo phức, sự tương tác giữa các obitan d với các phối tử âm điện là tương tác tĩnh điện, dựa trên thế năng cỗ điển:  $E = q_1 q_2 / r$

- q<sub>1</sub>, q<sub>2</sub> là điện tích của electron tương tác.

- r là khoảng cách các trọng tâm của các ion tương tác.

Kết quả làm tăng năng lượng của các electron d, tác động của các phối tử tới các electron d không giống nhau, những electron d nào nằm gần phối tử thì nó bị đẩy mạnh hơn do đó năng lượng của nó tăng lên nhiều, còn những electron d nằm xa phối tử thì bị đẩy ít hơn và do đó sự tăng năng lượng của nó cũng ít hơn kết quả làm tách mức năng lượng của các electron d.

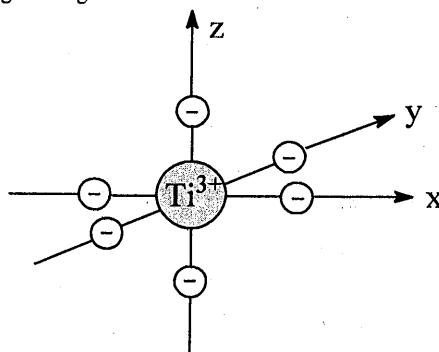
a) *Sự tách các mức năng lượng d trong trường bát diện đều*

- Xét phức chất bát diện:  $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ ,  $Ti^{3+}$ :  $[Ar]3d^1$
- Tương tác của các phối tử lân cận các obitan  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  (các obitan  $t_{2g}$ ) là như nhau làm cho năng lượng electron tăng lên nhau.
- Các obitan  $d_{z^2}$  và  $d_{x^2-y^2}$  (các obitan  $e_g$ ) tương đương nhau nên tương tác của các phối tử lân cận các electron ở các obitan đó là như nhau do đó năng lượng electron tăng lên nhau.
- Trong 5 obitan d thì các obitan  $d_{z^2}$  và  $d_{x^2-y^2}$  hướng thẳng vào phối tử, nên chịu tương tác trực tiếp của trường phối tử, vì vậy năng lượng của các obitan  $d_{z^2}$  và  $d_{x^2-y^2}$  tăng lên cao hơn so với năng lượng của các obitan  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  (vì các obitan  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  nằm trên đường phân giác nên chịu sự tương tác của trường phối tử yếu hơn, năng lượng tăng ít hơn).
- Kết quả các mức năng lượng d suy biến 5 lần ở ion tự do thì ở trường bát diện bị tách làm đôi. Đó là:

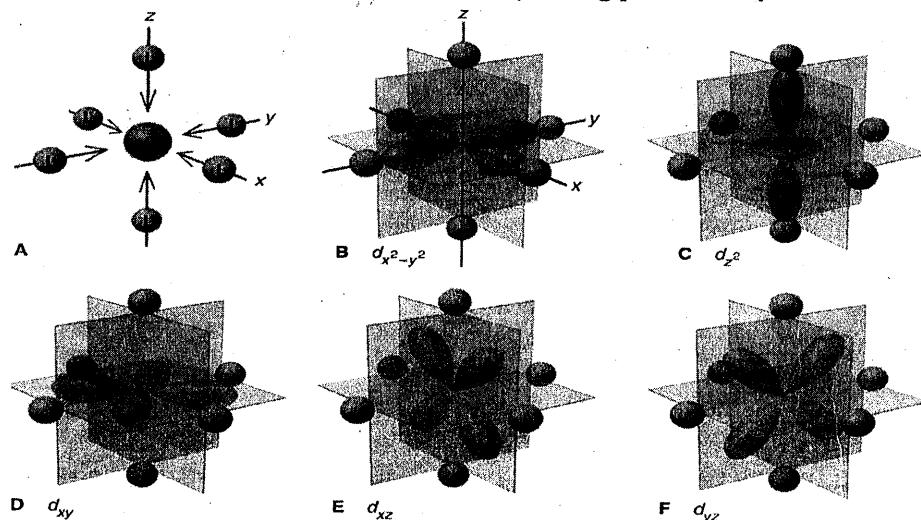
$e_g$  :  $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$

$t_{2g}$  :  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$

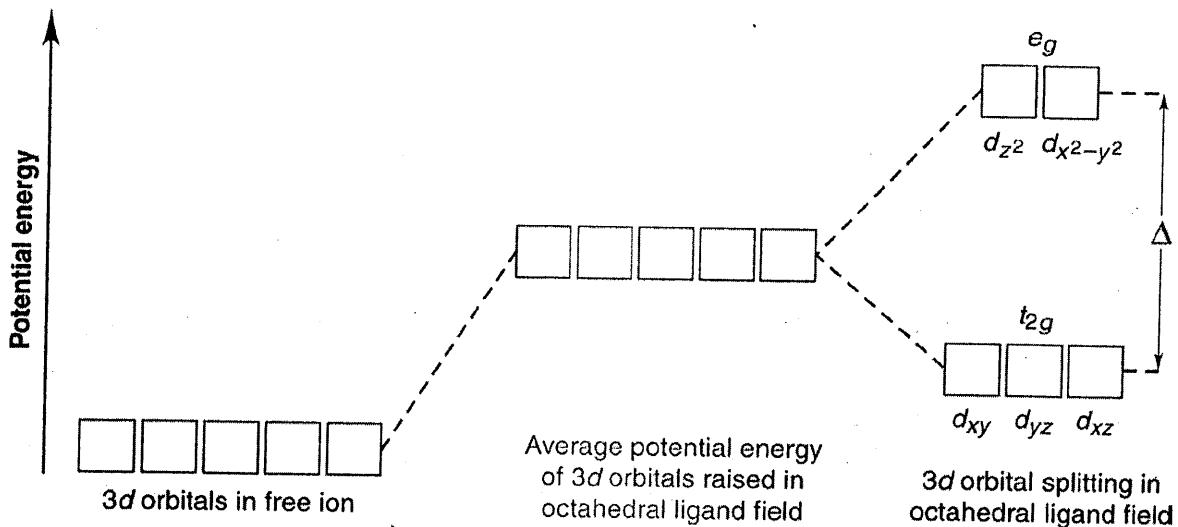
Năng lượng tách:  $\Delta = Ee_g - Et_{2g}$



Hình 2.41. Sự sắp xếp 6 phối tử âm điện trong phức bát diện của  $Ti^{3+}$

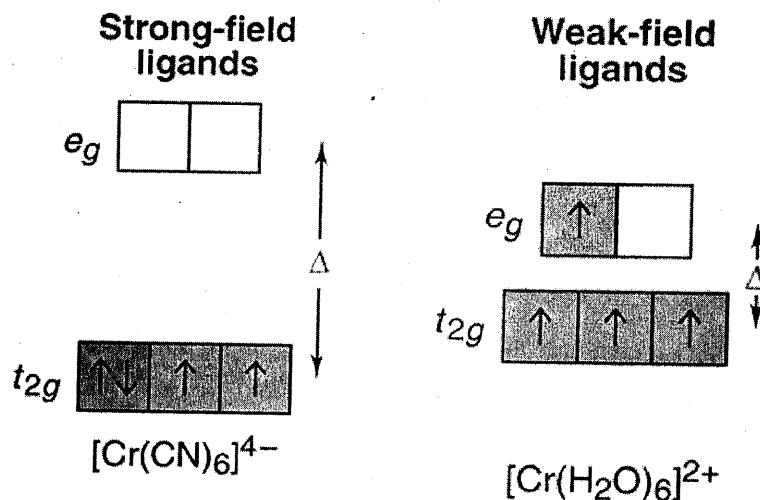


Hình 2.42. Ảnh hưởng của trường bát diện với các phối tử



Hình 2.43. Năng lượng tách AO\_d trong trường bát diện của các phối tử

Các phối tử trường càng mạnh dẫn đến năng lượng tách càng lớn :



Hình 2.44. So sánh năng lượng tách của phối tử trường mạnh và trường yếu

- Dãy phổ hoá học (spectrochemical series):

$I^- < Br^- \sim Cl^- \sim SCN^- < NO_3^- < F^- < \text{thio} \sim OH^- \sim HCOO^- < C_2O_4^{2-} < H_2O < EDTA^{4-} < Py \sim NH_3 < En < DipY < Phen < NO_2^- < CN^- \sim NO^+ \sim CO.$

- b) Sự tách các mức năng lượng d trong trường bát diện biến dạng

- Trường bát diện bẹt

Khi 2 phối tử trên trục z đứng gần ion trung tâm hơn 4 phối tử khác nằm trục x, y; do đó tương tác của trường phối tử lên obitan  $d_{z^2}$  sẽ mạnh hơn so với obitan  $d_{x^2-y^2}$  và năng lượng của chúng sẽ cao hơn so với obitan  $d_{x^2-y^2}$ , kết quả mức  $e_g$  bị tách làm hai mức và mất suy biến.

Cũng tương tự như vậy, các obitan  $d_{xz}$  và  $d_{yz}$  phân bố gần các phối tử hơn obitan  $d_{xy}$  nên nó

chịu tương tác của trường phôi tử mạnh hơn, năng lượng của chúng sẽ cao hơn, kết quả mức  $t_{2g}$  bị tách thành 2 mức.

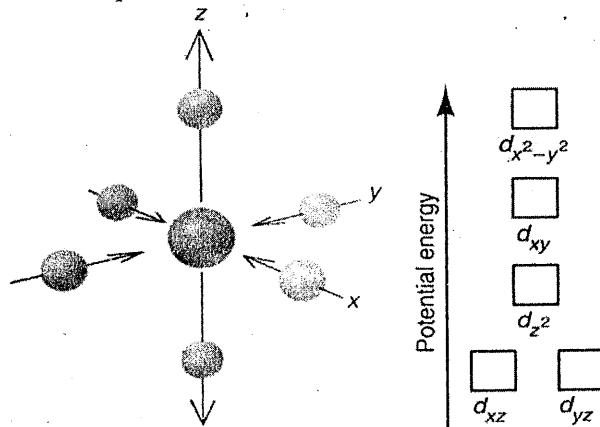
- *Trường tứ phương (bát diện kéo dài)*

Trong trường tứ phương 2 phôi tử trên trục z đứng xa ion trung tâm hơn 4 phôi tử khác nằm trục x, y; do đó tương tác của trường phôi tử lên obitan  $d_{x^2-y^2}$  sẽ mạnh hơn so với obitan

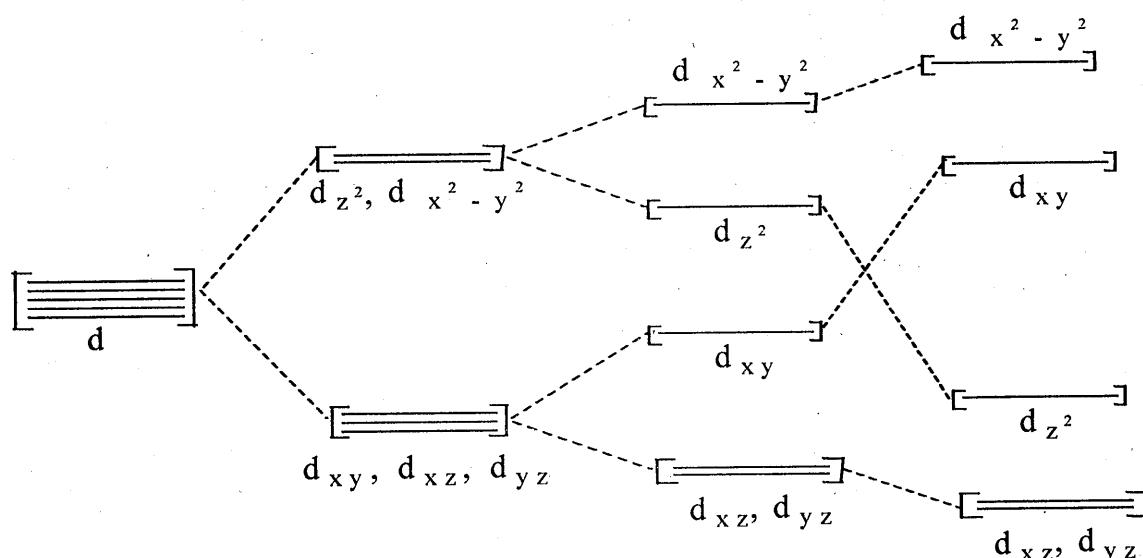
$d_{z^2}$  và năng lượng của chúng sẽ cao hơn so với obitan  $d_{z^2}$ , kết quả mức  $e_g$  bị tách làm hai mức và mất suy biến. Do obitan  $d_{xy}$  phân bố gần các phôi tử hơn các obitan  $d_{xz}, d_{yz}$  nên nó chịu tương tác của trường phôi tử mạnh hơn, năng lượng của chúng sẽ cao hơn, kết quả mức  $t_{2g}$  bị tách mức và giảm bậc suy biến.

- *Trường hợp giới hạn (phức vuông phẳng)*

Khi mật độ electron trên trục z đủ lớn, hằng số chấn lún làm giảm lực liên kết, các phôi tử trên trục z bị tách hoàn toàn khỏi phác bát diện thành phác vuông phẳng.



Hình 2.45. Sự tách mức d của ion trung tâm trong trường vuông phẳng



Ion tự do

Trường bát diện  $[MX_6]$

Trường tứ phương

Trường vuông phẳng

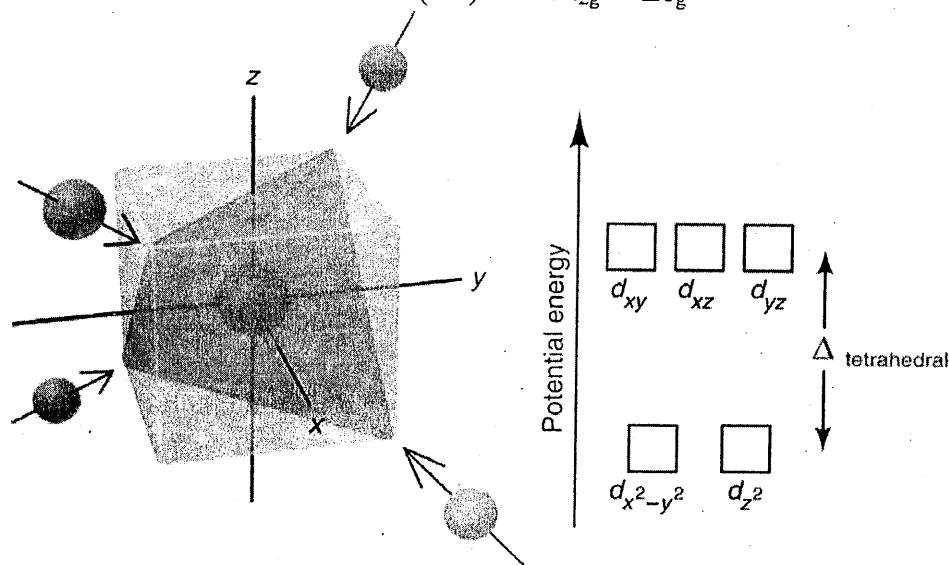
Hình 2.46. Sự tách mức d của ion trung tâm trong các trường đối xứng khác nhau

• *Sự tách các mức năng lượng d trong trường tứ diện*

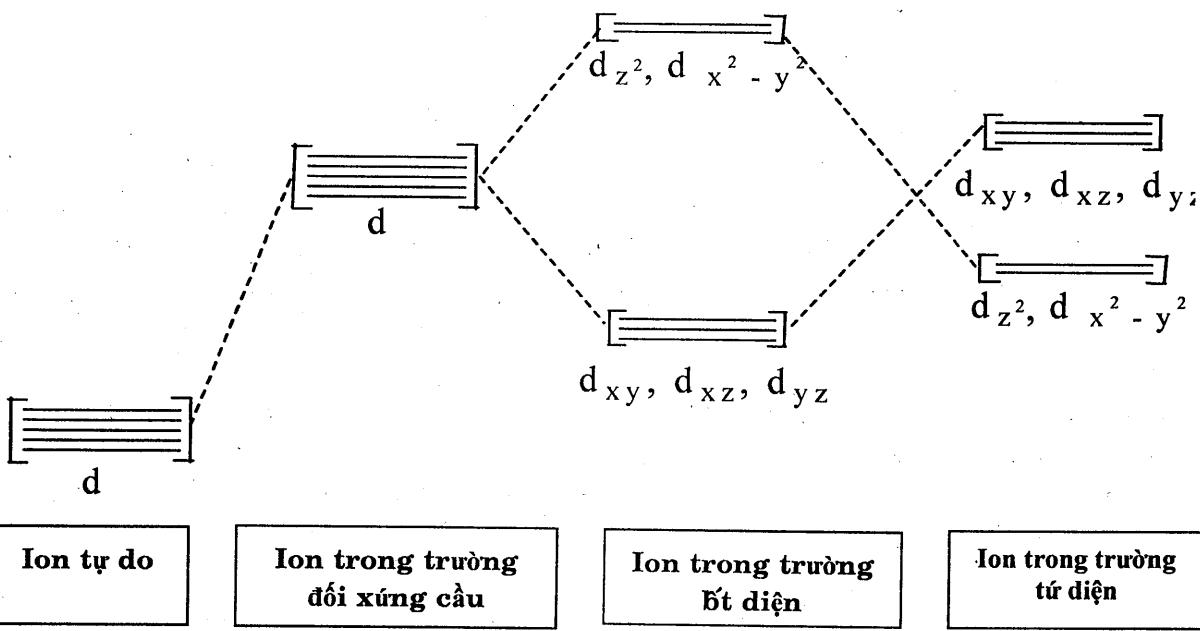
- Trong trường tứ diện các obitan  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  nằm trên đường phân giác của góc vuông hướng thẳng vào phôi tử, nên chịu tương tác trực tiếp của trường phôi tử, vì vậy năng lượng tăng lên cao hơn so với năng lượng của các obitan  $d_{z^2}$  và  $d_{x^2-y^2}$ .

Do  $d_{z^2}$  và  $d_{x^2-y^2}$  nằm trên trục toạ độ nên chịu sự tương tác của trường phôi tử yếu hơn, năng lượng tăng ít hơn. Kết quả các mức năng lượng d ở trường tứ diện bị tách làm đôi nhưng theo thứ tự ngược lại với trường bát diện.

$$T = (4/9)\Delta = E_{t_{2g}} - E_{e_g}$$



Hình 2.47. Sự tách mức d của ion trung tâm trong trường tứ diện



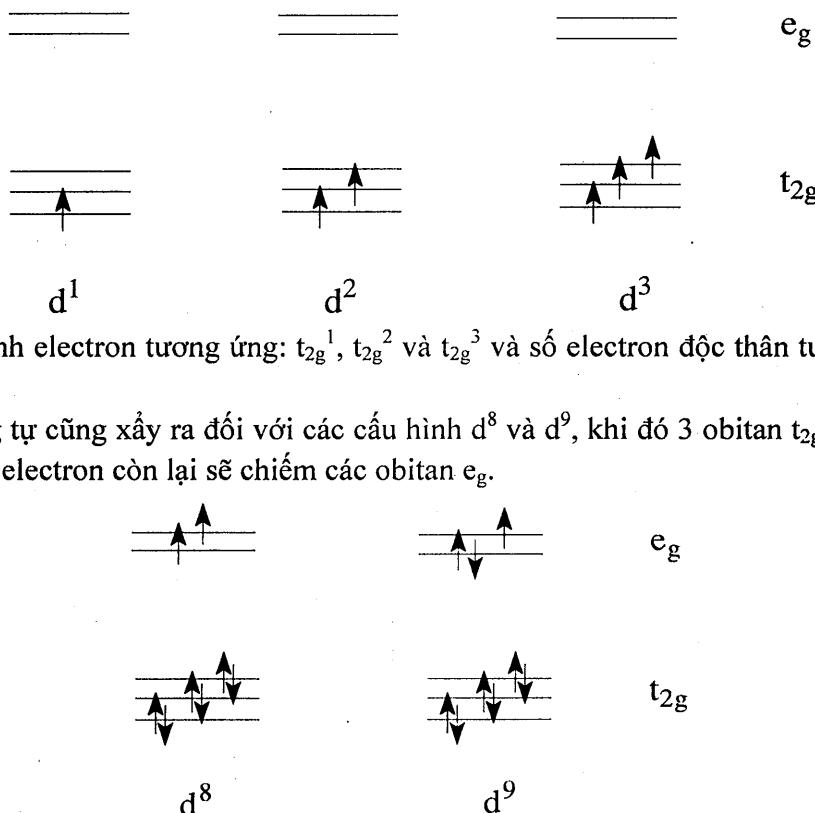
Hình 2.48. Tách mức d bởi các trường phôi tử có đối xứng khác nhau

14.2.2. Hệ quả của sự tách các mức năng lượng của các obitan d

a) Từ tính của pherc chất

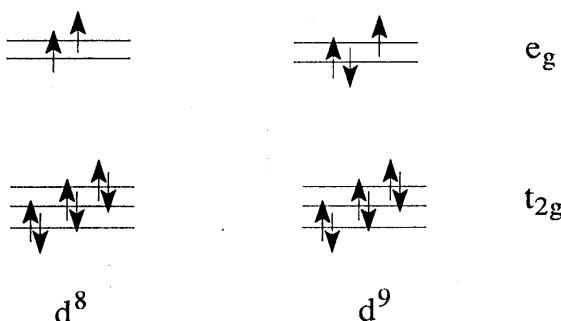
Như đã biết, từ tính của pherc chất được xác định bởi sự có mặt của các electron không cặp đôi (electron độc thân). Trong khi đó sự tách mức năng lượng ở obitan d có ảnh hưởng trực tiếp đến sự phân bố electron độc thân hay từ tính của pherc chất.

Đối với pherc chất bát diện, khi sắp xếp các electron vào các obitan cho thấy rằng, với các cấu hình electron từ  $d^1$  đến  $d^3$  chỉ có một cách sắp xếp thỏa mãn quy tắc Hund là các electron lần lượt chiếm từ 1 đến 3 obitan  $t_{2g}$ .



→ Cấu hình electron tương ứng:  $t_{2g}^1$ ,  $t_{2g}^2$  và  $t_{2g}^3$  và số electron độc thân tương ứng là 1, 2 và 3.

Điều tương tự cũng xảy ra đối với các cấu hình  $d^8$  và  $d^9$ , khi đó 3 obitan  $t_{2g}$  luôn chứa đủ 6 electron, 2 và 3 electron còn lại sẽ chiếm các obitan  $e_g$ .



→ Cấu hình electron tương ứng:  $t_{2g}^6 e_g^2$  ( $d^8$ ) và  $t_{2g}^6 e_g^3$  ( $d^9$ ).

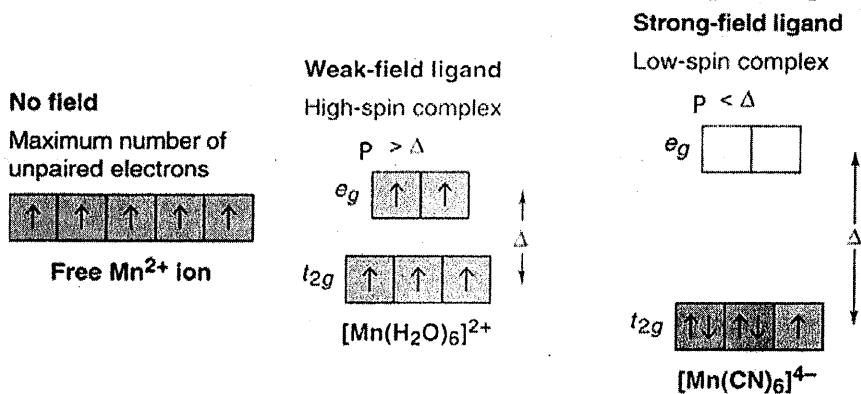
Tuy nhiên, đối với các cấu hình từ  $d^4$  đến  $d^7$  có thể có 2 cách sắp xếp electron khác nhau. Chẳng hạn, xét trường hợp  $d^4$ . Trước hết 3 electron đầu tiên sẽ chiếm 3 obitan  $t_{2g}$ . Đối với electron thứ tư các tình huống có thể xảy ra ở đây là electron này sẽ nằm lại obitan  $t_{2g}$  hay nhảy lên chiếm các obitan  $e_g$ ? Với giả thiết thứ nhất, cấu hình electron sẽ là  $t_{2g}^4$ , nghĩa là electron thứ tư phải cặp đôi với một electron trên một obitan nào đó của nhóm  $t_{2g}$ , lúc đó nó sẽ chịu một lực đẩy P lẫn nhau giữa các electron. Khi đó:

- Nếu  $P < \Delta$ , tức là lực đẩy giữa các electron không đủ mạnh để đưa electron thứ tư lên chiếm các obitan  $e_g$  và nó phải nằm lại nhóm obitan  $t_{2g}$  → cấu hình electron sẽ là  $t_{2g}^4$  với 2 electron độc thân.

- Nếu  $P > \Delta$ , lực đẩy giữa các electron sẽ dư sức để “đẩy” electron thứ tư lên chiếm các obitan  $e_g$  → cấu hình electron sẽ là  $t_{2g}^3 e_g^1$  với 4 electron độc thân.

Như vậy, trạng thái electron của hệ phụ thuộc về quan hệ về độ lớn giữa  $P$  và  $\Delta$ . Trường hợp  $\Delta < P$  được gọi là trường hợp *trường yếu* (*Weak-field ligand*). Ngược lại,  $\Delta > P$  gọi là trường hợp *trường mạnh* (*Strong-field ligand*).

Nói chung, trong trường hợp trường yếu, sự sắp xếp các electron tuân theo các quy tắc Hund (số electron độc thân là cực đại, momen từ có giá trị lớn nhất). Ngược lại trong trường hợp trường mạnh, các electron cặp đôi ở mức tối đa, số electron độc thân là tối thiểu, momen từ có giá trị bé nhất. Do đó các phức chất trường yếu được gọi là các *phức chất spin cao* (*High-spin complex*), còn các phức chất trường mạnh được gọi là phức chất *spin thấp* (*Low-spin complex*).



Hình 2.49. Các ion phức bát diện spin cao và spin thấp của  $\text{Mn}^{2+}$

Bảng 2.3. Sự sắp xếp electron của các cấu hình  $d^4 - d^7$  trong các trường hợp trường yếu và trường mạnh

Cấu hình electron	Trường yếu	Trường mạnh
$d^4$	$t_{2g}^3 e_g^1$ (4 electron độc thân)	$t_{2g}^4 e_g^0$ (2 electron độc thân)
$d^5$	$t_{2g}^3 e_g^2$ (5 electron độc thân)	$t_{2g}^5 e_g^0$ (1 electron độc thân)
$d^6$	$t_{2g}^4 e_g^2$ (4 electron độc thân)	$t_{2g}^6 e_g^0$ (0 electron độc thân)
$d^7$	$t_{2g}^5 e_g^2$ (3 electron độc thân)	$t_{2g}^6 e_g^1$ (1 electron độc thân)

Trạng thái spin dự đoán theo lí thuyết trường tinh thể thường cho kết quả phù hợp với trạng thái quan sát được bằng thực nghiệm.

Bảng 2.4. Trạng thái spin của một số phức chất với cấu hình electron từ  $d^4$  đến  $d^7$

Cấu hình	Ion	$P$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Phối tử	$\Delta$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Trạng thái spin	
					Dự đoán	Thực nghiệm
$d^4$	$\text{Cr}^{2+}$	23 500	$6\text{H}_2\text{O}$	13 900	cao	cao
	$\text{Mn}^{3+}$	28 000	$6\text{H}_2\text{O}$	21 000	cao	cao
$d^5$	$\text{Mn}^{2+}$	25 500	$6\text{H}_2\text{O}$	7 800	cao	cao
	$\text{Fe}^{3+}$	30 000	$6\text{H}_2\text{O}$	13 700	cao	cao
$d^6$	$\text{Fe}^{2+}$	17 600	$6\text{H}_2\text{O}$	10 400	cao	cao
			$6\text{CN}^-$	33 000	thấp	thấp
$d^7$	$\text{Co}^{3+}$	21 000	$6\text{F}^-$	13 000	cao	cao
			$6\text{NH}_3$	23 000	thấp	thấp

b) *Phổ hấp thụ electron của các phức chất kim loại chuyển tiếp họ d*

Một đặc trưng quan trọng của các kim loại chuyển tiếp họ d là nhiều hợp chất của chúng có màu. Về lý thuyết màu cho thấy một hợp chất có màu khi nó hấp thụ chọn lọc ánh sáng trong vùng nhìn thấy (vùng khả kiến), do đó nó có *phổ hấp thụ* đặc trưng. Năng lượng của các tia sáng bị hấp thụ được dùng để thực hiện sự chuyển mức giữa các obitan d nên còn được gọi là *phổ hấp thụ electron* (phổ chuyển d - d). Ngoài ra, các chuyển mức d - d thường hấp thụ ánh sáng trong vùng nhìn thấy và từ ngoại nén các phổ này còn được gọi là *phổ UV - VIS*.

### 14.3. *Thuyết MO trong phức chất*

Thuyết obitan phân tử coi phân tử phức chất cũng như phân tử hợp chất đơn giản, là một hạt thống nhất bao gồm nguyên tử trung tâm và phối tử. Chuyển động của electron trong phân tử được mô tả bằng hàm sóng gọi là obitan phân tử (MO). Sự tổ hợp tuyến tính các obitan nguyên tử của nguyên tử trung tâm và phối tử cho ta các *obitan phân tử liên kết* (Molk) và *obitan phân tử phản liên kết* (MOplk). Điều kiện để các obitan nguyên tử tổ hợp với nhau là chúng có thể xen phủ nhau, nghĩa là có cùng kiểu đối xứng.

#### 14.3.1. *Phức chất bát diện*

a) *Phức chất bát diện không có liên kết*

Xét ion phức bát diện  $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ ;  $Ti^{3+}$ : [Ar]3d<sup>1</sup>

Các obitan hoá trị của  $Ti^{3+}$ :  $3d_{z^2}$ ,  $3d_{x^2-y^2}$ ,  $3d_{xy}$ ,  $3d_{xz}$ ,  $3d_{yz}$ ,  $4s$ ,  $4p_x$ ,  $4p_y$ ,  $4p_z$  và 6 phân tử  $H_2O$  cấp 6 obitan i (i là obitan hoá trị MO-i, có thể coi là một trong 2 obitan lai hoá  $sp^3$  chứa cặp electron tự do của O trong phân tử  $H_2O$ ).

Obitan 4s của  $Ti^{3+}$  tổ hợp với các obitan  $\sigma_i$  của  $H_2O$ :

$$4s + S\sigma_i \quad (i = 1-6)$$

• Hàm sóng trong trường hợp này có dạng:

$$y(\sigma_s^{lk}) = c_1 + c_2 i \quad (i = 1-6)$$

$$y(\sigma_s^*) = c_1 - c_2 i \quad (i = 1-6)$$

Ba obitan  $4p_x$ ,  $4p_y$ ,  $4p_z$  của  $Ti^{3+}$ , mỗi obitan tổ hợp với 2 obitan i của  $H_2O$ :

$$\bullet \quad y(xlk) = c_3 4px + c_4 (\sigma_1 - \sigma_3)$$

$$\bullet \quad y(x^*) = c_3 4px - c_4 (\sigma_1 - \sigma_3)$$

$$\bullet \quad y(ylk) = c_3 4py + c_4 (\sigma_2 - \sigma_4)$$

$$\bullet \quad y(y^*) = c_3 4py - c_4 (\sigma_2 - \sigma_4)$$

$$\bullet \quad y(zlk) = c_3 4pz + c_4 (\sigma_5 - \sigma_6)$$

$$\bullet \quad y(z^*) = c_3 4pz - c_4 (\sigma_5 - \sigma_6)$$

Hai obitan  $3d_{z^2}$  và  $3d_{x^2-y^2}$  của  $Ti^{3+}$ , mỗi obitan tổ hợp với 2 obitan i của  $H_2O$ :

$$\bullet \quad y(\sigma_{z2}^{lk}) = c_5 3d(z)^2 + 2c_6 (\sigma_5 + \sigma_6) - c_6 (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4)$$

$$\bullet \quad y(\sigma_{z2}^*) = c_5 3d(z)_2 - 2c_6 (\sigma_5 + \sigma_6) + c_6 (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4)$$

$$\bullet \quad y(\sigma_{(x2-y2)}^{lk}) = c_7 3d_{(x2-y2)} + c_8 (\sigma_1 + \sigma_3 - \sigma_2 - \sigma_4)$$

$$\bullet \quad y(\sigma_{(x2-y2)}^*) = c_7 3d_{(x2-y2)} - c_8 (\sigma_1 + \sigma_3 - \sigma_2 - \sigma_4)$$

Các obitan  $3d_{xy}$ ,  $3d_{xz}$ ,  $3d_{yz}$  của  $Ti^{3+}$  thuận lợi cho việc xen phủ với obitan thích hợp của phối tử hình thành MO- $\pi_d$ , nhưng phân tử nước không có obitan thích hợp đó, nên chúng tồn tại trong phức chất dưới dạng MO- $\pi_d^0$  không liên kết.

*b) Phức chất bát diện có liên kết  $\pi$* 

Khi phối tử có obitan  $\pi$  có thể xen phủ với các obitan  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  thì giản đồ năng lượng các MO của phân tử phức chất trở lên phức tạp hơn nhiều: ngoài các obitan MO- ó *liên kết và phản liên kết* còn có các MO-  $\pi$  *liên kết và phản liên kết* nữa và hiệu năng lượng cũng biến đổi

Những obitan của phối tử có thể là những obitan  $p\pi$  đơn giản như  $\text{Cl}^-$ , những obitan dp đơn giản như  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$  hay là những MO-  $\pi$  của các phối tử nhiều nguyên tử như  $\text{CO}$ ,  $\text{CN}^-$ . Trong phức chất bát diện với phối tử  $\text{Cl}^-$  thì mỗi obitan dp của ion trung tâm sẽ xen phủ với các obitan của 4 phối tử. Trên các obitan liên kết có sự chuyển dịch mật độ electron từ clo đến kim loại và gọi là liên kết từ phối tử đến kim loại ( $L \rightarrow M$ ).

Trong những điều kiện xác định, phối tử  $\text{CN}^-$  có thể có 2 kiểu liên kết. Vì ion  $\text{CN}^-$  có obitan  $p^{\text{lk}}$  chứa đầy electron và  $p^*$  còn trống [cấu hình  $\text{CN}^-$ :  $(\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2 (\pi_{(x,y)})^4 (\sigma_z)^2 (\pi_{x,y}^*)^0 (\sigma_z^*)^0$ ] nên các obitan lk của phối tử xen phủ với obitan trống của kim loại hình thành liên kết (kiểu  $L \rightarrow M$ ). Ngoài ra còn có thể có sự xen phủ các obitan chứa cặp electron của kim loại với obitan  $\pi^*$  còn trống của phối tử  $\text{CN}^-$  tạo liên kết  $\pi$  ( $M \rightarrow L$ ).

*c) Phức chất vuông phẳng*• Phức chất  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 

Các obitan hóa trị của kim loại có thể tham gia hình thành các MO-ó là  $5d_{x^2-y^2}$ ,  $5d_{z^2}$ ,  $6p_x$ ,  $6p_y$ . Trong hai hai obitan  $5d_{z^2}$ ,  $5d_{x^2-y^2}$ , thì obitan  $5d_{z^2}$  tương tác với bốn obitan hóa trị của phối tử yếu hơn obitan  $5d_{x^2-y^2}$  vì phần lớn obitan  $5d_{z^2}$  hướng theo trục Z. Các obitan  $5d_{xy}$ ,  $5d_{xz}$ ,  $5d_{yz}$  chỉ có thể tham gia hình thành các MO-  $\pi$ . Trong 3 obitan thì obitan  $5d_{xy}$  có thể tương tác với các obitan hóa trị của phối tử; trong khi đó, hai obitan  $5d_{xz}$ ,  $5d_{yz}$  chỉ tương tác với 2 phối tử.

Các obitan có năng lượng thấp nhất là các MO-ó (4 obitan), những obitan này tập trung chủ yếu ở các nguyên tử clo. Tiếp theo là các MO-  $\pi$  (8 obitan). Những MO phản liên kết xuất phát từ các obitan d chiếm phần giữa giản đồ, trong các obitan này thì obitan có năng lượng cao nhất là obitan phản liên kết mạnh  $\sigma_{(x^2-y^2)}^*$ , ngoài ra obitan  $(\pi_{xy})^*$  có năng lượng cao hơn các obitan  $(\pi_{xz})^*$ ,  $(\pi_{yz})^*$  (vì obitan  $d_{xy}$  tương tác với cả 4 phối tử). Obitan  $(\sigma_{z^2})^*$  có tính phản liên kết yếu chiếm vị trí trung gian giữa  $(\pi_{xy})^*$  và  $(\pi_{xz})^*$ ,  $(\pi_{yz})^*$ .

• Phức chất  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ :  $(4\text{MO-}\sigma)^8 (8\text{MO-}\pi)^{16} (\pi_{xz}^*)^2, (\pi_{yz}^*)^2 (\sigma_{z^2})^2 (\pi_{xy})^2$ .

Từ giản đồ năng lượng ta thấy cấu hình  $d^8$  thuận lợi với cấu tạo vuông phẳng. Trên thực tế những ion kim loại như  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$  và  $\text{Au}^{3+}$ ... (cấu hình  $d^8$ ) tạo thành một số lớn phức chất vuông phẳng.

### 15. Các loại tinh thể

	Tinh thể ion	Tinh thể nguyên tử	Tinh thể phân tử	Tinh thể kim loại
Khái niệm	Được hình thành từ những ion mang điện tích trái dấu, gồm các cation và anion ở nút mạng tinh thể.	Được hình thành từ các nguyên tử	Được hình thành từ các phân tử	Được hình thành từ những ion nguyên tử kim loại và các electron tự do.
Ví dụ	Muối ăn	Kim cương	Iot, nước đá	Na, Fe, Cu, ...
Đặc tính	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Lực liên kết có bản chất tĩnh điện</li> <li>- Rất bền.</li> <li>- Khó nóng chảy.</li> <li>- Khó bay hơi</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Lực liên kết có bản chất cộng hóa trị.</li> <li>- Nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi cao.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Lực liên kết là lực tương tác phân tử.</li> <li>- Kém bền.</li> <li>- Độ cứng nhỏ</li> <li>- Nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi thấp.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ánh kim</li> <li>- Dẫn điện, dẫn nhiệt tốt.</li> <li>- Dẻo, dễ dát mỏng, kéo sợi, ...</li> </ul>

#### 15.1. Mạng tinh thể (cấu trúc tinh thể)

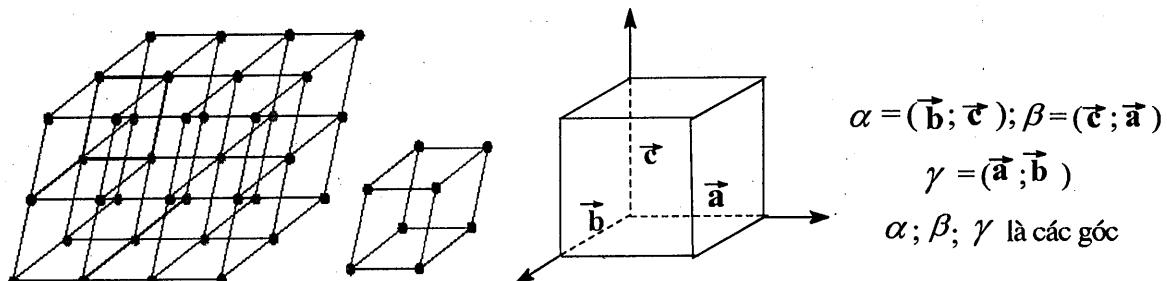
Là mạng lưới không gian 3 chiều trong đó các nút mạng là các đơn vị cấu trúc (nguyên tử, phân tử, ion).

#### 15.2. Các loại cấu trúc tinh thể

- Tinh thể kim loại.
- Tinh thể ion.
- Tinh thể nguyên tử (tinh thể cộng hóa trị).
- Tinh thể phân tử.

#### 15.3. Ô mạng cơ sở (tế bào cơ bản)

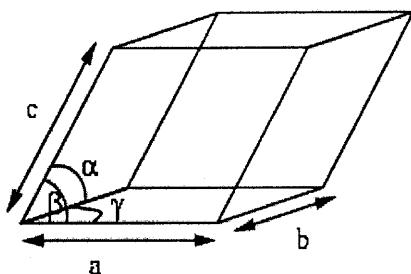
Ô mạng cơ sở (unit cell) là hình khối nhỏ nhất, vẫn giữ nguyên được toàn bộ tính đối xứng khi tịnh tiến nó trong không gian. Ví dụ, ô tế bào lập phương:



Hình 2.50. Mạng và Ô mạng cơ sở

Ô mạng sơ cấp (primitive cell) là dạng hình học khi được lặp lại vô tận trong không gian 3 chiều sẽ lấp đầy không gian và tương đương với 1 nguyên tử.

Ô mạng cơ sở trong không gian ba chiều là một hình khối bình hành, có các chiều dài cạnh và các góc được định nghĩa như trên hình 1.5. Theo qui ước, góc giữa a và b là  $\gamma$ , giữa b và c là  $\alpha$  và giữa a và c là  $\beta$ . Các giá trị a, b, c,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  được gọi là thông số mạng hoặc hằng số mạng (lattice parameter).



Hình 2.51. Ô mạng cơ sở trong không gian ba chiều

Mỗi ô cơ sở được đặc trưng bởi:

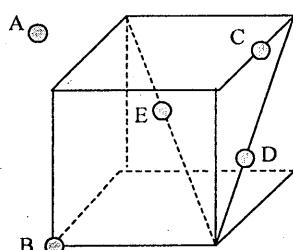
- Hằng số mạng: a, b, c,  $\alpha$ ;  $\beta$ ;  $\gamma$
- Số đơn vị cấu trúc: n
- Số phối trí :  $I_c$
- Độ đặc khít (PD: Packing Density): Là tỉ số của thể tích chiếm bởi các tiểu phân trong ô mạng trên thể tích của toàn ô mạng:  $PD = \frac{V_o}{V}$ , trong đó  $V_o$  là thể tích bị chiếm bởi các quả cầu và V là thể tích toàn bộ ô mạng.

Nếu ô mạng chỉ chứa các tiểu phân cùng loại thì mật độ đặc khít của các ô mạng SC, BCC và FCC lần lượt là 52%, 68% và 74%.

- Số nguyên tử trong một ô mạng

Kiểu mạng lập phương đơn giản sc chỉ chứa 1 nguyên tử nguyên vẹn trong 1 ô mạng, trong khi ô mạng lập phương tâm khối BCC và ô mạng lập phương tâm diện FCC chứa lần lượt 2 và 4 nguyên tử nguyên vẹn.

#### 15.4. Tính số đơn vị cấu trúc



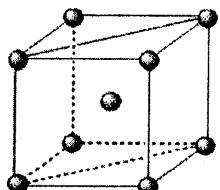
Hình 2.52. Sự đóng góp của các đơn vị cấu trúc

- Quả cầu A không thuộc ô mạng  $\rightarrow$  đóng góp 0 phần cho ô mạng.
- Quả cầu B ở đỉnh  $\rightarrow$  đóng góp  $1/8$  cho ô mạng.
- Quả cầu C ở cạnh  $\rightarrow$  đóng góp  $1/4$  cho ô mạng.
- Quả cầu D ở mặt  $\rightarrow$  đóng góp  $1/2$  cho ô mạng.
- Quả cầu E nằm trong ô mạng  $\rightarrow$  đóng góp 1.

#### 15.5. Tính khối lượng riêng

$$D = \frac{n.M}{N_A \cdot V_{tb}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

**Áp dụng:** Na kết tinh theo kiểu mạng lptk,  $r_{\text{Na}} = 1,89 \text{ Å}^0$ . Tính  $a_{\text{Na}}$  và  $d_{\text{Na}}$  ( $\text{g/cm}^3$ ) ?.



$$a = \frac{4r\sqrt{3}}{3} = 4,36 \text{ Å}^0 ; n = 2$$

$$d_{\text{Na}} = \frac{2,23}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot (4,36 \cdot 10^{-8})^3} = 0,92 \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

### 15.6. Các cấu trúc tinh thể đơn giản

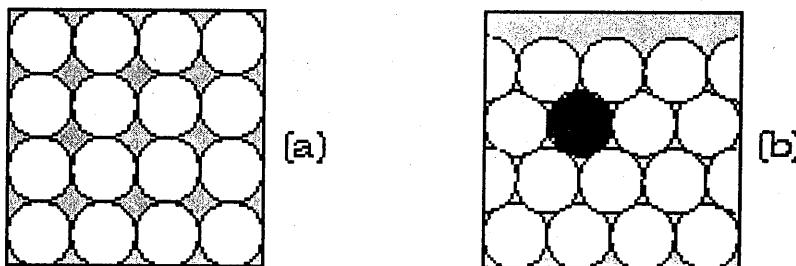
#### 15.6.1. Tính chất của các chất rắn tinh thể và chất rắn vô định hình

**Chất tinh thể (crystal):** Các tiêu phân (các ion, nguyên tử, phân tử) sắp xếp theo hình dạng và trật tự xác định, có nhiệt độ nóng chảy xác định, có tính định hướng, các tính chất như độ bền cơ học, sự khúc xạ ánh sáng, tính dẫn điện, tính dẫn nhiệt, tốc độ hòa tan, tốc độ kết tinh ... theo những phương tinh thể khác nhau cũng sẽ khác nhau. Ở chỗ đập vỡ của một tinh thể có thể nhìn thấy rõ hơn những tinh thể nhỏ sắp xếp dưới các góc cạnh khác nhau.

**Chất vô định hình (amorphe):** Ngược với các chất tinh thể, các tiêu phân trong chất vô định hình sắp xếp hỗn độn không trật tự, có nhiệt độ nóng chảy không xác định rõ ràng, không có tính định hướng, các tính chất lý - hóa theo mọi phương của chất vô định hình là như nhau. Ở chỗ vỡ của các chất vô định hình thường rất nhẵn, không phẳng và hơi khom khom.

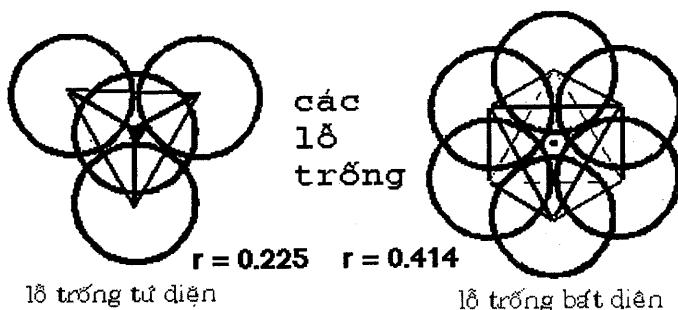
#### 15.6.2. Sự sắp xếp các quả cầu khít nhất (closest packed)

Có hai cách sắp xếp các quả cầu trên một lớp: cách thứ nhất là theo hình bốn phương (hình 2.53a) và cách thứ hai là theo hình sáu phương (hình 2.53b). Cách sắp xếp theo hình sáu phương đạt được mật độ sắp xếp khít nhất.



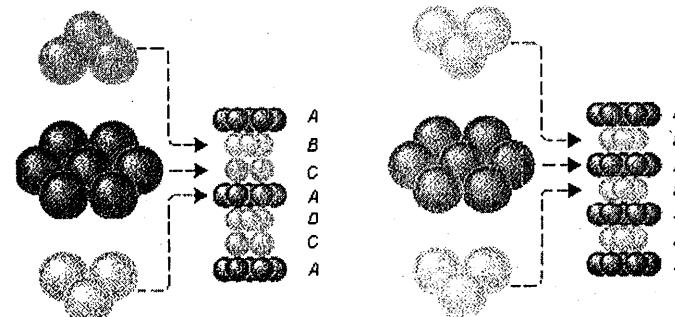
Hình 2.53. Hai cách sắp xếp các quả cầu trong tinh thể

Xét trường hợp sắp xếp sáu phương đặc khít (lục phương đặc khít HCP): hình thành 2 loại hố (khoảng không gian trống - hole) là hố tứ diện T và hố bát diện O (hình 2.54). Hố tứ diện T (tetrahedral) là khoảng trống nằm giữa 4 quả cầu tiếp xúc với nhau mà tâm của chúng nằm ở 4 đỉnh của hình tứ diện đều. Hố bát diện O (octahedral) là khoảng trống tạo bởi 6 quả cầu tiếp xúc với nhau mà tâm của chúng nằm ở 6 đỉnh của hình bát diện đều. Tính toán cho thấy nếu coi bán kính của các quả cầu là  $r$  thì hố tứ diện có thể chứa được một quả cầu khác với bán kính là  $0,225r$  [tức là  $\left(\frac{\sqrt{6}}{2} - 1\right)r$ ]; còn hố bát diện thì chứa được quả cầu có bán kính là  $0,414r$  [tức là  $(\sqrt{2} - 1)r$ ].



Hình 2.54. Sự hình thành các lỗ trống bát diện và tứ diện

Có thể minh họa sự sắp xếp lục phương đặc khít HCP và lập phương đặc khít CCP bằng mô hình lập thể như hình 2.55. Kiểu xếp ABAB... tạo ra cấu trúc lập phương đặc khít (BCC) và kiểu xếp ABCABC... tạo ra cấu trúc lập phương tâm diện (FCC) đều cho cùng một số lượng hố: ứng với  $n$  quả cầu thì có  $n$  hố bát diện và  $2n$  hố tứ diện.



Hình 2.55. Minh họa lập thể cho sự sắp xếp CCP và HCP

### 15.6.3. Các hệ tinh thể

Trong bảng 2.5 trình bày các hệ tinh thể (hiện nay chưa có sự thống nhất chung về cách gọi tên các hệ tinh thể). Ứng với 7 hệ tinh thể ta có 7 kiểu mạng Bravais đơn giản, trong đó chỉ có các đỉnh của ô mạng cơ sở mới bị chiếm chỗ.

Bảng 2.5. Các hệ tinh thể

Hệ tinh thể	Tương quan giữa các thông số mạng	Ô mạng cơ sở	Thí dụ
Lập phương (cubic)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		$\text{NaCl}, \text{MgAl}_2\text{O}_4, \text{C}_60\text{K}_3$
Tứ phương (tetragonal)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		$\text{K}_2\text{NiF}_4, \text{TiO}_2$
Trực giao (orthorhombic)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Đơn tà (monoclinic)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$		$\text{KH}_2\text{PO}_4$
Tam tà (triclinic)	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$		
Lục giác (hexagonal)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$		$\text{LiNbO}_3$
Mặt thoi (rhombohedral)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$		$\text{BaTiO}_3$ ở dưới $-80^\circ\text{C}$

Ở bảng 2.6 giới thiệu 14 ô mạng cơ sở (ứng với 14 kiểu mạng Bravais) và 7 ô mạng sơ cấp (ứng với 7 hệ tinh thể). Ngoài 14 kiểu mạng Bravais này thì không còn một kiểu mạng Bravais nào khác.

Bảng 2.6. Kiểu mạng Bravais

Hệ tinh thể	Kiểu sơ cấp	Kiểu tâm khôi	Kiểu tâm điện	Kiểu tâm đáy
Lập phương				
Tứ phương				
Trục giao				
Đơn tà				
Tam tà				
Lục giác				
Mặt thoi				

### 15.7. Liên kết hóa học trong các chất rắn tinh thể

Có bốn kiểu tinh thể là tinh thể ion, tinh thể cộng hóa trị, tinh thể kim loại và tinh thể phân tử, tương ứng với các kiểu liên kết ion, cộng hóa trị, kim loại và Van der Waals.

#### 15.7.1. Tinh thể ion

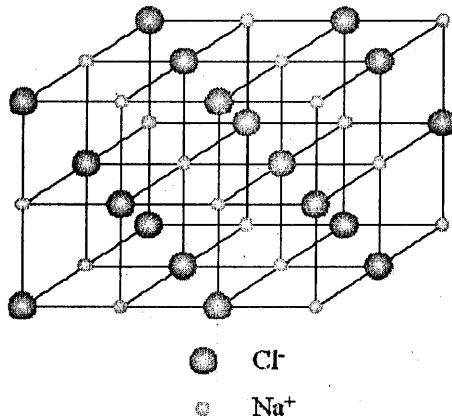
##### a) Năng lượng mạng tinh thể

Năng lượng mạng tinh thể  $U$  của một hợp chất ion là năng lượng được phỏng thích trong quá trình hình thành 1 mol tinh thể từ những ion riêng rẽ.

Giá trị của năng lượng mạng tinh thể  $U$  quyết định độ bền, độ hòa tan cũng như nhiều tính chất khác của tinh thể. Năng lượng mạng tinh thể có thể được tính toán gián tiếp từ lý thuyết và từ các dữ kiện thực nghiệm khác.

Để tính năng lượng mạng lưới, thử xét một trong những ion  $\text{Na}^+$  trong mạng lưới tinh thể  $\text{NaCl}$ :

- Mỗi ion  $\text{Na}^+$  được bao quanh bởi 6 ion  $\text{Cl}^-$  với khoảng cách là  $r$ , tiếp theo là 12 ion  $\text{Na}^+$  với khoảng cách  $r\sqrt{2}$ , 8 ion  $\text{Cl}^-$  với khoảng cách là  $r\sqrt{3}$ , 6 ion  $\text{Na}^+$  với khoảng cách là  $2r$ , 24 ion  $\text{Cl}^-$  với khoảng cách  $r\sqrt{5}$  và sau đó nữa là những ion  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  ở những khoảng cách xác định xa hơn (xem hình 2.56).



Hình 2.56. Mạng lưới tinh thể  $\text{NaCl}$

- Trong mạng lưới tinh thể  $\text{NaCl}$ , năng lượng tương tác Coulomb giữa một ion này với những ion khác được tính theo hệ thức:  $U = -\frac{e^2}{r} \left( 6 \cdot \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} \cdot \frac{6}{2} + \frac{24}{\sqrt{5}} \dots \right)$ . Về mặt toán học, biểu thức trong ngoặc là một chuỗi hội tụ và có giá trị giới hạn là 1,748. Như vậy với hệ tinh thể  $\text{NaCl}$  ta có:  $U = -1,748 \frac{e^2}{r}$ .

Trong trường hợp tổng quát, đối với 1 mol các tinh thể ion dạng  $\text{A}^{z+}\text{B}^{z-}$  thì biểu thức trên trở thành:  $U = -\frac{\text{NAZ}^2 e^2}{r}$ . Hằng số A được gọi là hằng số Madelung, chỉ phụ thuộc vào cấu trúc tinh thể. Hằng số Madelung và khoảng cách  $r$  trong các tinh thể ion có thể được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X.

Thật ra, lực đẩy tương hỗ giữa các ion cùng dấu giảm rất nhanh khi khoảng cách giữa

chúng gia tăng nên khi tính năng lượng đây chỉ cần lưu ý đến những ion cùng dấu lân cận gần nhất. Do đó, trong thực tế, nhằm đơn giản hóa cách tính năng lượng mạng tinh thể, người ta còn dùng một số hệ thức gần đúng để tính  $U$ , ví dụ như công thức Kapustinski:

$$U = -256,1 \frac{z_c z_a \sum v}{r_c + r_a} \text{ (kcal/mol).}$$

trong đó:  $z_a, z_c$  là hóa trị của anion và cation,  
 $r_a, r_c$  là bán kính của anion và cation,

$\sum v$  là số các ion trong đơn vị công thức (ví dụ với  $MgCl_2$  thì  $\sum v = 3$ ).

Năm 1943, Kapustinski đưa ra công thức hiệu chỉnh chi tiết hơn như sau:

$$U = -287,2 \frac{z_c z_a \sum v}{r_c + r_a} \left( 1 - \frac{0,345}{r_c + r_a} \right) \text{ (kcal/mol).}$$

Kapustinski cũng ghi nhận rằng đối với các loại tinh thể ion khác nhau, tỉ số  $\frac{A}{\sum v}$  gần như không đổi [9,13-15].

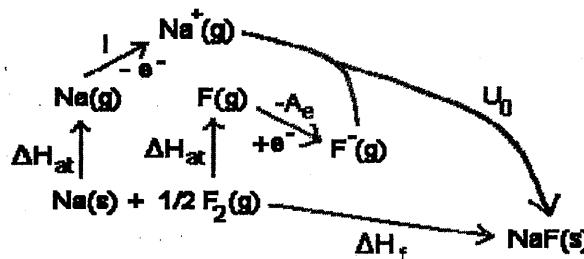
b) Chu trình Born - Haber tính năng lượng mạng tinh thể

Việc xác định trực tiếp năng lượng mạng tinh thể bằng thực nghiệm có nhiều khó khăn, thường chỉ được tính toán qua các dạng năng lượng khác có thể xác định bằng thực nghiệm. Năm 1919, Born - Haber đã đưa ra một phương pháp tính toán  $U$  từ các giá trị năng lượng thực nghiệm khác được gọi là chu trình Born - Haber. Để cụ thể hóa, có thể lấy  $NaF$  làm ví dụ (hình 2.57).

Phản ứng	Kí hiệu	Năng lượng (kJ/mol)
$Na$ (kim loại) $\rightarrow$ $Na$ (khí)	$DH_{at,Na}$	+ 108
$Na$ (khí) $\rightarrow Na^+ (khí) + e^-$	$I_{Na}$	+ 496
$\frac{1}{2} [F_2 (khí) \rightarrow 2F (khí)]$	$DH_{at,F_2}$ hoặc $D_o(F_2)/2$	+ 78
$e^- + F (khí) \rightarrow F^-$	$-A_e (F)$	- 328
$Na^+ (khí) + F^- (khí) \rightarrow NaF$ (rắn)	$U_0$	x?
$Na$ (kim loại) + $\frac{1}{2} F_2$ (khí) $\rightarrow$ $NaF$ (rắn)	$DH_{f,NaF(s)}$	- 569

Năng lượng mạng tinh thể của  $NaF$  có thể tính như sau:

$$x = 569 + 108 + 496 + 78 - 328 = 923 \text{ kJ/mol}$$



Hình 2.57. Chu trình Born - Haber đối với  $NaF$

c) *Bán kính ion*

Một yếu tố quan trọng phải xem xét trong các tinh thể ion là bán kính ion. Thật ra, do bản chất sóng của các vi hạt nén trong các nguyên tử hay các ion, các electron không có một không gian định xứ xác định và như vậy thì không thể nói đến bán kính nguyên tử lẫn bán kính ion. Tuy nhiên, một cách gần đúng, trong các tinh thể ion nếu xem các ion là những quả cầu cứng nhắc với bán kính xác định thì có thể đưa ra một khái niệm về bán kính ion. Bảng 2.7 trình bày sự tương quan giữa tỉ số bán kính cation/anion và cấu trúc:

**Bảng 2.7. Tương quan giữa tỉ số bán kính cation/anion và cấu trúc**

Tỉ lệ bán kính	Số phối trí	Kiểu cấu trúc bậc hai (kiểu AB)
$\frac{r_+}{r_-} = 1$	12	Chưa được biết
$1 > \frac{r_+}{r_-} > 0,732$	8	CsCl
$0,732 > \frac{r_+}{r_-} > 0,414$	6	NaCl
$0,414 > \frac{r_+}{r_-} > 0,225$	4	ZnS

**15.7.2. Tinh thể kim loại. Lý thuyết vùng (dải) năng lượng**

a) *Sự sắp xếp các nguyên tử kim loại*

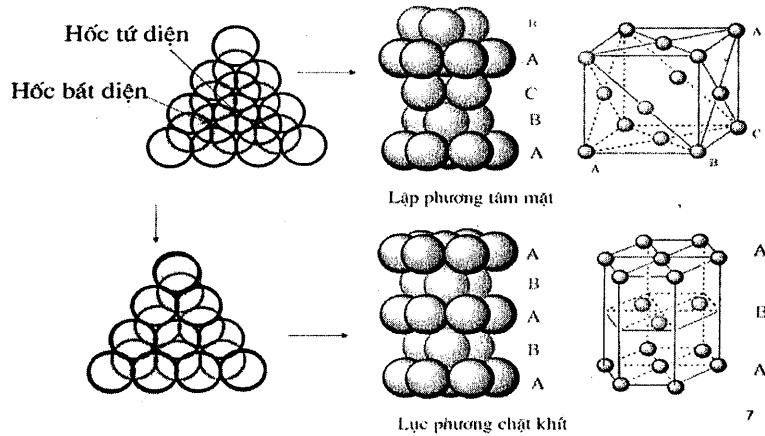
Các kim loại nguyên chất đều là chất rắn tinh thể. Đa số các kim loại có khối lượng riêng lớn chúng tỏ ở mạng tinh thể của chúng các nguyên tố kim loại được sắp xếp chặt khít, tức là sự sắp xếp sao cho các khoảng trống còn lại là nhỏ nhất. Nếu xem các nguyên tố kim loại như những quả cầu có bán kính bằng nhau, thì sự sắp xếp các quả cầu thành mặt phẳng sao cho khoảng trống trên mặt phẳng là nhỏ nhất. Khi đó chỉ có một cách sắp xếp là mỗi quả cầu được tiếp xúc với 6 quả cầu bao quanh (láng giềng).

Tinh thể kim loại có thể tạo nên bằng cách chồng các lớp cầu đó lên nhau. Để cho sự sắp xếp là chặt khít thì mỗi quả cầu là lớp thứ hai (kí hiệu lớp B) phải nằm vào chỗ lõm tạo ra bởi 3 quả cầu của lớp thứ nhất (kí hiệu lớp A). Các quả cầu lớp B được vẽ bằng lớp màu xanh và cứ 2 chỗ lõm thì sử dụng một chỗ. Có 2 cách sắp xếp lớp cầu thứ ba lên lớp thứ hai sao cho đảm bảo mức độ chặt khít giữa các quả cầu:

- Cách thứ nhất, mỗi quả cầu lớp thứ ba nằm phía trên quả cầu của lớp thứ nhất, tức là lớp thứ nhất trùng với lớp thứ ba về hình chiếu đúng. Cách sắp xếp theo kiểu **ABAB...** dẫn đến mạng tinh thể *lục phương chật khít*.

- Cách thứ hai, các quả cầu của lớp thứ ba không nằm đúng trên các quả cầu của lớp thứ nhất, cũng như lớp thứ hai. Hình chiếu đúng của lớp thứ ba (kí hiệu lớp C) rơi đúng vào khoảng trống tạo ra 3 quả cầu của lớp thứ nhất. Cách sắp xếp theo kiểu **ABCABC...** dẫn đến mạng tinh thể *chặt khít lục phương tâm mặt*.

Cả hai cấu trúc này đều là *chặt khít* với số *phối trí* bằng 12 và phần không gian bị chiếm bởi các nguyên tử là lớn nhất bằng 74%.

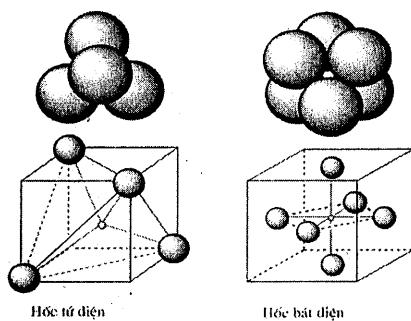


Hình 2.58. Các kiểu sắp xếp nguyên tử kim loại

### b) Hốc tứ diện và hốc bát diện

Chúng ta thấy rằng ở các cấu trúc lục phương chật khít và lập phương chật khít, các quả cầu đã được sắp xếp chật khít cũng chỉ chiếm gần 3/4 không gian. Giữa các quả cầu còn khoảng trống được gọi là các hốc (lỗ trống). Có 2 loại hốc là hốc bát diện và hốc tứ diện.

- *Hốc bát diện* (kí hiệu chữ O) là khoảng trống bao quanh bởi 6 quả cầu tiếp xúc nhau mà tâm của chúng nằm ở 6 đỉnh của hình bát diện đều. Tâm của bát diện này cũng là điểm chính giữa của hốc O.
- *Hốc tứ diện* (kí hiệu chữ T) là khoảng trống nằm giữa 4 quả cầu tiếp xúc với nhau mà tâm của chúng nằm ở 4 đỉnh của hình tứ diện. Tâm của tứ diện này là điểm chính giữa của hốc T.



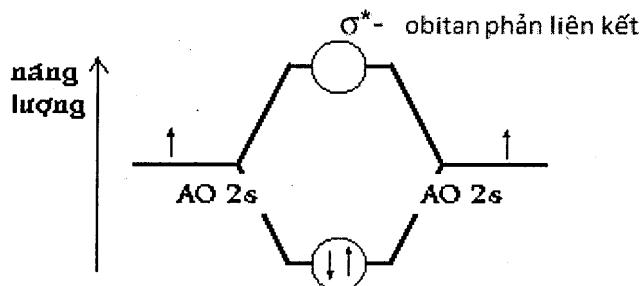
Hình 2.59. Các loại hốc trong tinh thể

Thể tích hốc bát diện lớn hơn thể tích của hốc tứ diện. Kết quả tính toán với kiểu lục phương chật khít và lập phương tâm mặt đều có cùng số hốc tứ diện và bát diện: *với n quả cầu thì có n hốc bát diện và 2n hốc tứ diện*.

### c) Lý thuyết vùng (dải) năng lượng

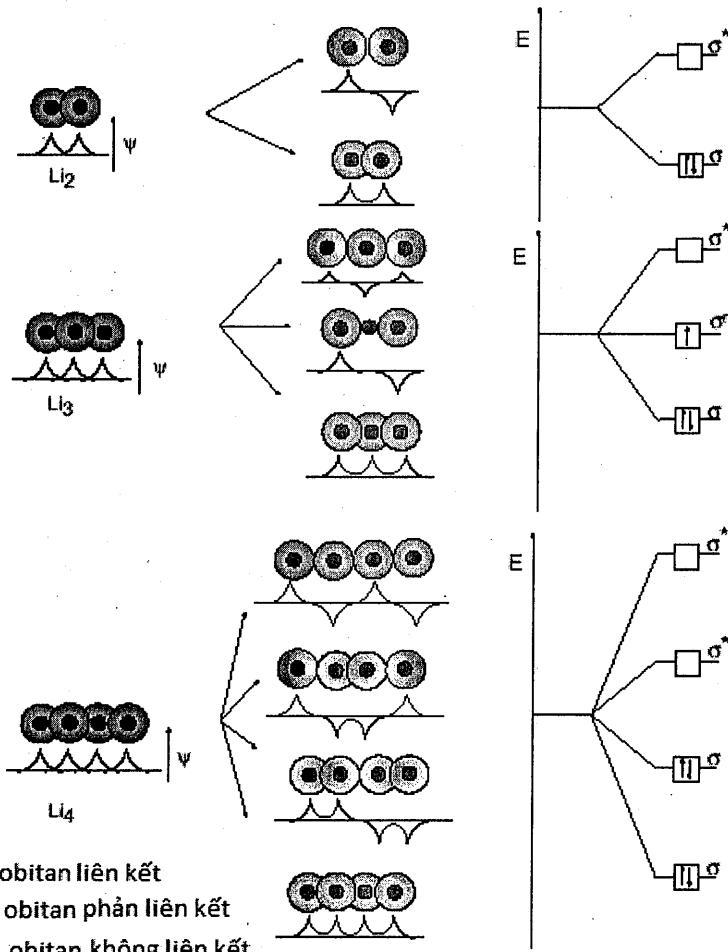
Các tinh thể kim loại có những đặc tính chung như có vẻ sáng đặc biệt, có độ dẫn nhiệt và điện tốt, dễ kéo sợi, dễ dát mỏng, lực liên kết trong kim loại không có tính định hướng. Do đó khuynh hướng của kim loại là phân bố các cấu tử theo cách sắp xếp các quả cầu khít nhất, ứng với số phối trí cực đại.

Để giải thích các tính chất của kim loại, người ta thường dùng lý thuyết vùng (thuyết miền năng lượng - band theory), thực chất là thuyết MO - LCAO áp dụng cho hệ liên kết kim loại. Theo thuyết obitan phân tử - tổ hợp tuyến tính các obitan nguyên tử (MO - LCAO), cứ 2 obitan nguyên tử AO (atomic orbital) tổ hợp tuyến tính với nhau tạo thành 2 obitan phân tử MO (molecular orbital) gồm 1 MO liên kết (ký hiệu  $\sigma$ ) và 1 MO phản liên kết (ký hiệu  $\sigma^*$ ). Hình 2.60 biểu diễn giản đồ năng lượng của các MO trong phân tử  $\text{Li}_2$ :



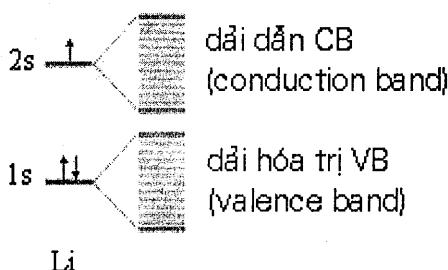
Hình 2.60. Sự hình thành các MO từ các AO của phân tử  $\text{Li}_2$

Tương tự như vậy, với 4 AO sẽ cho ra 4 MO với các mức năng lượng khác nhau (hình 2.61):



Hình 2.61. Sự hình thành các MO từ các AO của phân tử  $\text{Li}_2$ ,  $\text{Li}_3$ ,  $\text{Li}_4$

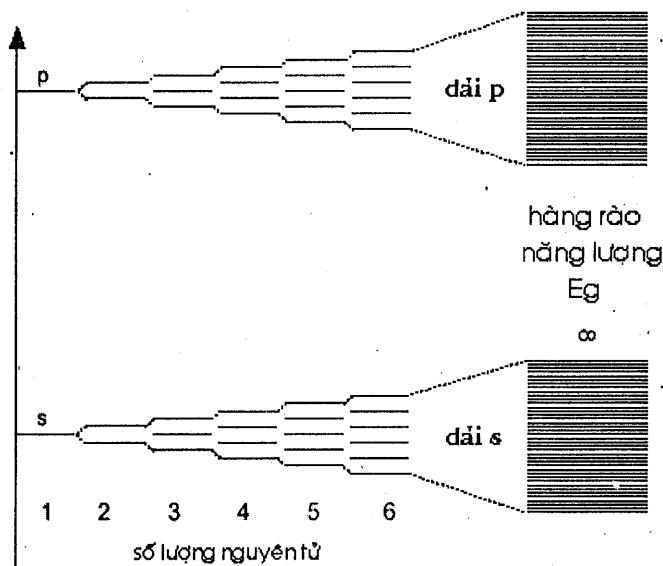
Trong một khối kim loại số nguyên tử hay ion kim loại tham gia tương tác rất lớn (trong 1 cm<sup>3</sup> kim loại có khoảng 10<sup>22</sup> - 10<sup>23</sup> nguyên tử kim loại), do đó số AO cũng vô cùng lớn. Sự tổ hợp các AO này sẽ tạo thành một số vô cùng lớn các MO liên kết và các MO phản liên kết và vì vậy hiệu các mức năng lượng trở nên vô cùng nhỏ. Khi đó, sự phân bố các mức năng lượng gần như liên tục và tập hợp các mức năng lượng nằm sát nhau này gọi là dải năng lượng (energy band) (hình 2.62).



Hình 2.62. Sự hình thành các MO của phân tử Li<sub>n</sub> khi n tăng dần

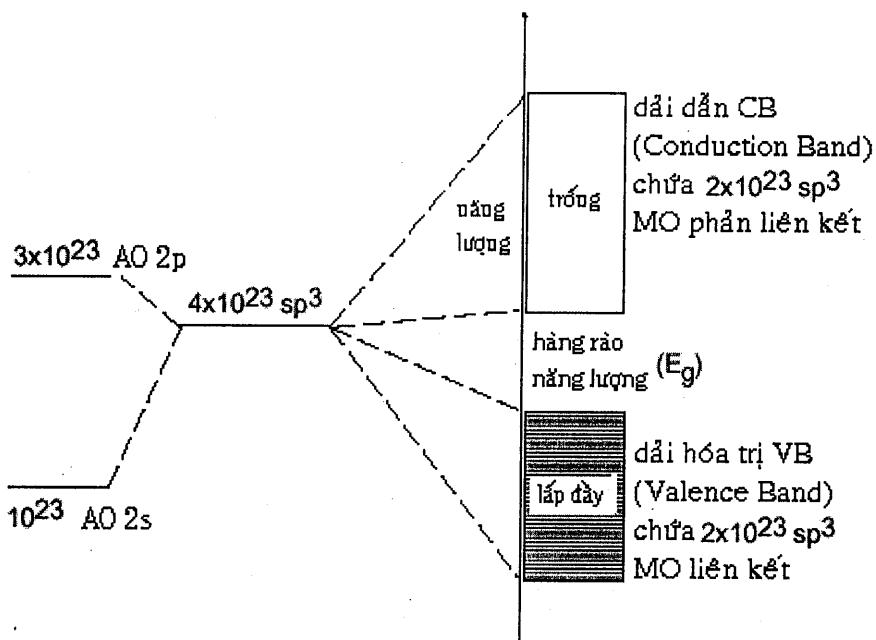
Hình 2.63 mô tả sự tạo thành dải năng lượng trong tinh thể Li (cấu hình electron 1s<sup>2</sup>2s<sup>1</sup>). Giả sử có N nguyên tử kết hợp tạo thành tinh thể thì số electron có trên các phân lớp như sau:

- Trên phân lớp s có 2N electron,
- Trên phân lớp p có 6N electron,
- Trên phân lớp d có 10N electron.



Hình 2.63. Các dải năng lượng tạo bởi các MO không định xứ trong tinh thể Li

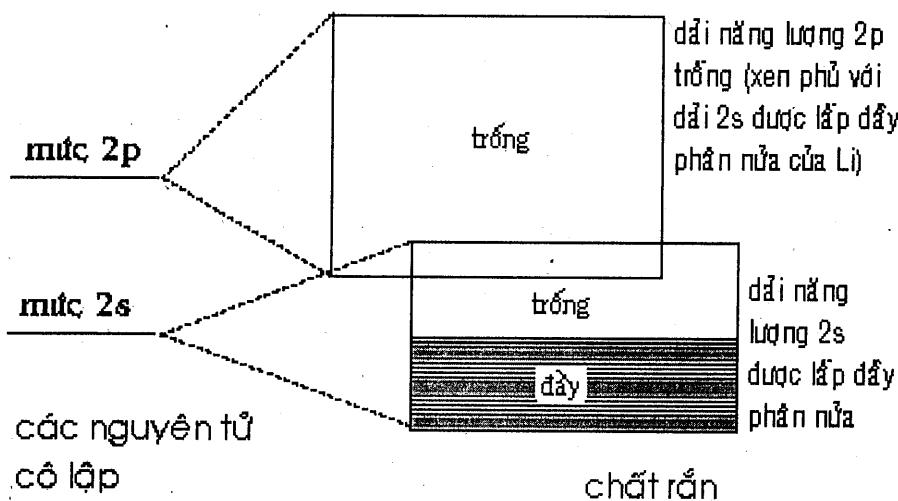
Các MO thu được tạo thành các vùng năng lượng được phân bố như trên hình 2.64. Miền chứa các electron bảo đảm sự hình thành liên kết gọi là dải hóa trị (VB - Valence Band) có năng lượng thấp hơn. Miền trống gồm các MO có năng lượng cao hơn (thường không chứa electron) được gọi là dải dẫn (CB - Conduction Band).



Hình 2.64. Sự phân bố các vùng năng lượng trong tinh thể Li

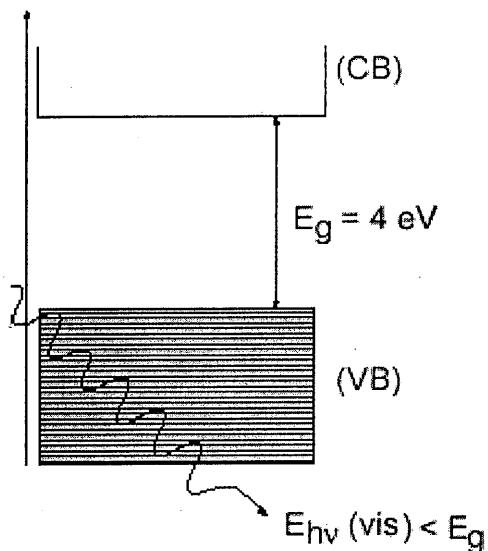
Tùy thuộc vào cấu trúc và tính đối xứng của từng loại tinh thể mà dải hóa trị và dải dẫn có thể xen phủ lẫn nhau hoặc cách xa nhau bởi một miền cấm (band gap) tương ứng với năng lượng  $E_g$ .

Một kim loại dẫn điện (conductor) tốt cần phải có dải hóa trị chưa bão hòa (trường hợp các kim loại kiềm nhóm IA) hoặc có dải dẫn xen phủ một phần với dải hóa trị (trường hợp các kim loại kiềm thổ nhóm IIA) (hình 2.65).



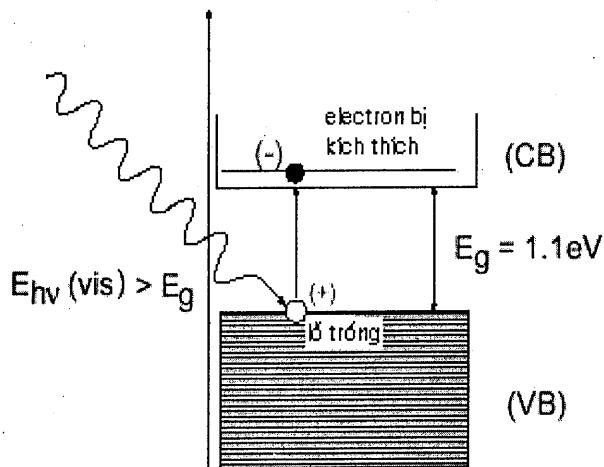
Hình 2.65. Sự xen phủ một phần giữa dải hóa trị và dải dẫn trong tinh thể kim loại kiềm

Các chất cách điện (insulator) có dải hóa trị không xen phủ với dải dẫn và năng lượng  $E_g$  của miền cấm khá lớn (thường từ 4 eV trở lên) (xem hình 2.66).



Hình 2.66. Sự phân bố các dải năng lượng của kim cương (chất cách điện)

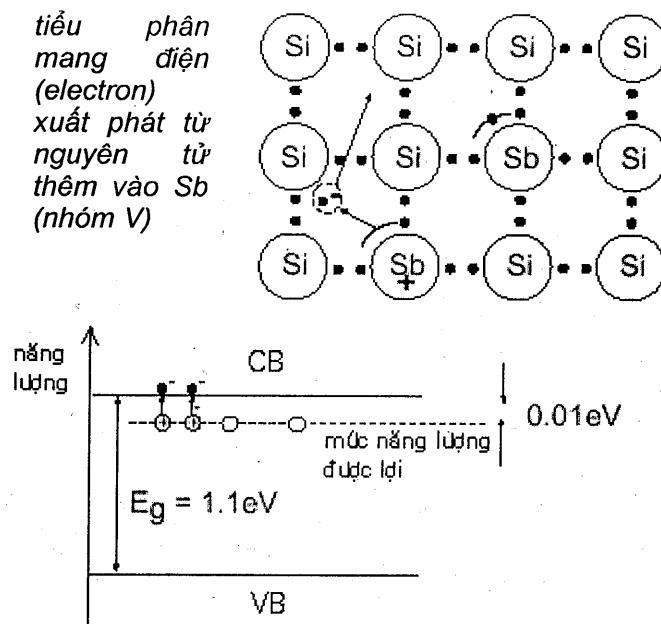
Ở chất bán dẫn (semiconductor), dải hóa trị đã bao hòa electron, nhưng năng lượng miền cảm  $E_g$  tương đối nhỏ nên khi bị kích thích (đốt nóng hay chiếu sáng) thì các electron hóa trị được cung cấp đủ năng lượng vượt qua miền cảm để vào dải dẫn làm cho chất này trở nên dẫn điện (hình 2.67). Tuy nhiên, giữa chất cách điện và chất bán dẫn không có ranh giới rõ ràng.



Hình 2.67. Sự phân bố các dải năng lượng của Si (chất bán dẫn)

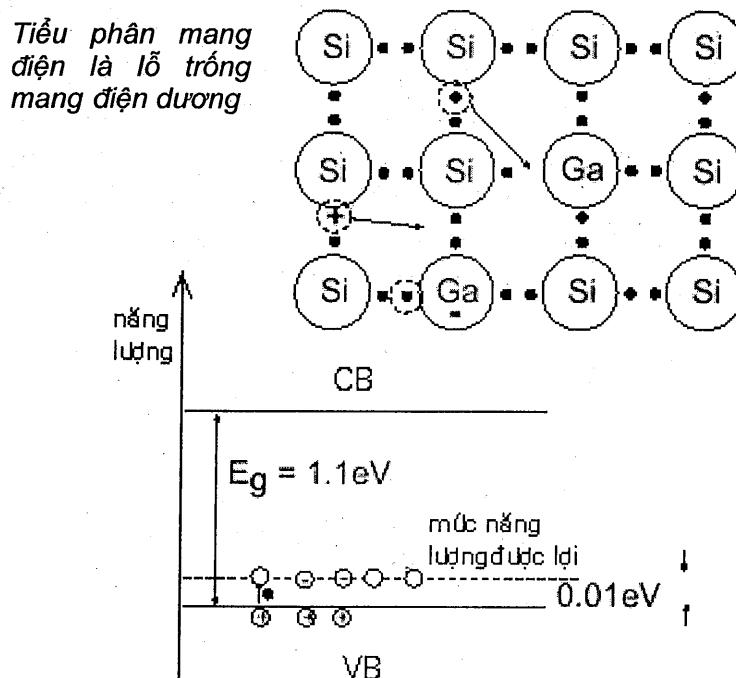
Việc thêm các chất doping có thể làm tăng độ dẫn điện của chất bán dẫn. Tùy thuộc cấu trúc electron của chất thêm vào so với chất nền ban đầu, người ta phân biệt chất bán dẫn kiểu p- và chất bán dẫn kiểu n-.

Các nguyên tố thêm vào thuộc nhóm V khi cho vào chất nền Si sẽ tạo nên chất bán dẫn ngoại lai kiểu n- (extrinsic semiconductor n-type), khi đó tác nhân tải điện là các electron thừa ra do sự thay thế 1 nguyên tử Si (có 4 electron hóa trị) bằng 1 nguyên tử Sb (có 5 electron hóa trị) (hình 2.68).



Hình 2.68. Chất bán dẫn Si kiểu n- (chất thêm là Sb)

Ngược lại, nếu chất thêm vào được sử dụng là Ga (nhóm III), tác nhân tải điện được xem như là những lỗ trống mang điện tích dương (để cân bằng với sự thiếu hụt 1 electron do việc thay thế 1 nguyên tử Si nhóm IV với 3 electron hóa trị bằng 1 nguyên tử Ga nhóm III với 3 electron hóa trị) (hình 2.69).



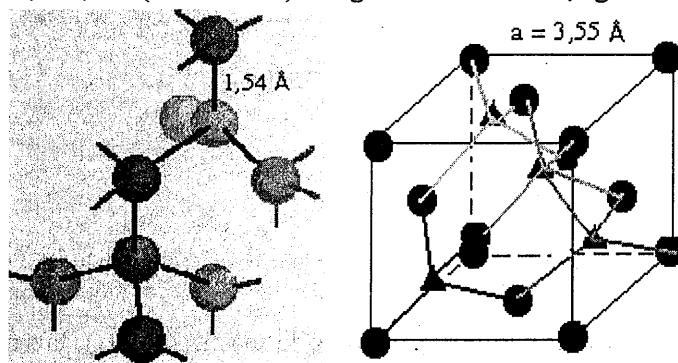
Hình 2.69. Chất bán dẫn Si kiểu p-

### 15.7.3. Tinh thể nguyên tử

Trong các tinh thể nguyên tử, nút mạng do các nguyên tử chiếm giữ. Liên kết trong tinh thể nguyên tử thường là liên kết cộng hóa trị (vì vậy tinh thể nguyên tử còn được gọi là tinh thể cộng hóa trị), khá bền và có tính định hướng cao.

#### a) Cấu trúc mạng tinh thể kim cương

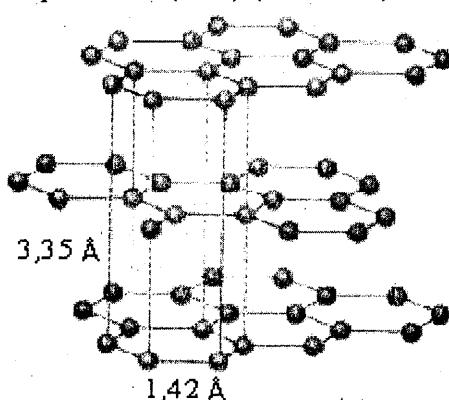
Cấu trúc điển hình của các tinh thể nguyên tử là mạng lưới kim cương. Mỗi ô mạng cơ sở lập phương có 8 nguyên tử C trong đó 4 nguyên tử chiếm các đỉnh và tâm các mặt, 4 nguyên tử nằm ở tâm của 4 trong số 8 hình lập phương nhỏ (hình 2.70). Như vậy, mỗi nguyên tử được bao quanh bởi 4 nguyên tử khác nằm ở các đỉnh của tứ diện đều. Ô mạng có cạnh là  $a = 3,55$  và  $d_{C-C} = 1,54$ . Các nguyên tố Si, Ge, Sn (nhóm IVA) cũng kết tinh theo mạng lưới kim cương.



Hình 2.70. Cấu trúc tinh thể nguyên tử kim cương

#### b) Cấu trúc mạng lưới graphit

Tinh thể graphit cũng được cấu tạo bởi các nguyên tử cacbon, tuy nhiên liên kết trong graphit không thuần túy là liên kết cộng hóa trị mà còn mang một phần tính chất của liên kết kim loại (do hệ electron không định xứ lan tỏa trong toàn bộ hệ tinh thể) và một phần tính chất của liên kết Van der Waals (liên kết giữa các lớp). Do đó, cấu trúc graphit không phải là cấu trúc điển hình cho tinh thể nguyên tử. Cấu trúc của graphit thuộc loại cấu trúc lớp, trong mỗi lớp có các vòng 6 cacbon với  $d_{C-C} = 1,42$ . Khoảng cách này dài hơn  $d_{C-C}$  trong benzen (1,39) nhưng ngắn hơn  $d_{C-C}$  trong hiđrocacbon no (1,54). Do liên kết giữa các lớp là liên kết Van der Waals nên khoảng cách giữa các lớp khá lớn (3,35) (hình 2.71).



Hình 2.71. Cấu trúc mạng lưới graphit

### 15.7.4. Tinh thể phân tử

Ở các nút mạng tinh thể phân tử là các phân tử cộng hóa trị như  $\text{CO}_2$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{CCl}_4$ , ... hoặc các nguyên tử của các khí trơ. Nói chung liên kết trong tinh thể phân tử là liên kết Van der Waals. Liên kết Van der Waals có năng lượng khá nhỏ nên tinh thể phân tử cũng có năng lượng mạng tinh thể nhỏ, nhất là các tinh thể khí trơ. Các tinh thể phân tử thường kém bền, nhiệt độ nóng chảy thấp.

### 15.8. Một số dạng bài tập về cấu trúc mạng tinh thể

#### Dạng 1: Xác định hằng số mạng $a, c$

- Từ công thức thể tích mol:

$$V_{\text{mol}} = \frac{N_A}{n} \cdot a^3 = \frac{M_{\text{mol}}}{D} \Rightarrow a = \sqrt[3]{\frac{n \cdot M_{\text{mol}}}{N_A \cdot D}} = \sqrt[3]{\frac{n \cdot V_{\text{mol}}}{N_A}}$$

- Từ công thức thể tích một ô mạng:

$$V_{\text{1 ô}} = \frac{n \cdot M_{\text{mol}}}{D \cdot N_A} = a^3 \Rightarrow a = \sqrt[3]{V_{\text{1 ô}}} = \sqrt[3]{\frac{n \cdot M_{\text{mol}}}{D \cdot N_A}}$$

- Từ cấu trúc mạng tinh thể:

- Cấu trúc lục phương:  $a = 2r$ ;  $c = \frac{2a\sqrt{6}}{3}$ ;  $n = 1$ . Ví dụ: Co, ...

- Cấu trúc FCC (hay còn gọi là cấu trúc mạng tinh thể lập phương tâm mặt hay tâm diện):

$$a\sqrt{2} = 4r \Rightarrow a = \frac{4r}{\sqrt{2}}; n = 4. \text{ Ví dụ: Ni, Al, ...}$$

- Cấu trúc BCC (cấu trúc lập phương tâm thể hay tâm khối):

$$a\sqrt{3} = 4r \Rightarrow a = \frac{4r}{\sqrt{3}}; n = 2. \text{ Ví dụ: Cr, Mo, Th, Eu, ...}$$

- Cấu trúc mạng tinh thể kim cương:  $a\sqrt{3} = 8r \Rightarrow a = \frac{8r}{\sqrt{3}}$ ;  $n = 8$ . Ví dụ: kim cương, ...

Trong đó:  $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$  (hạt/mol);  $n$  số nguyên tử trong một ô mạng;  $M_{\text{mol}}$  là khối lượng mol nguyên tử (g/mol);  $D$  là khối lượng riêng;  $r$  là bán kính nguyên tử kim loại

**Ví dụ 1:** Xác định hằng số mạng của Ni ở nhiệt độ phòng. Biết Ni có khối lượng mol 58,71 g/mol; khối lượng riêng 8,90 g/cm<sup>3</sup>; cấu trúc FCC.

*Hướng dẫn:*

Với Ni:  $M_{\text{mol}} = 58,71$  g/mol;  $D = 8,90$  g/cm<sup>3</sup>; Cấu trúc FCC  $\Rightarrow n = 4$  nguyên tử/ô mạng

Từ công thức tính thể tích mol ta suy ra hằng số mạng:

$$a = \sqrt[3]{\frac{n \cdot M_{\text{mol}}}{N_A \cdot D}} = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot 58,71}{6,023 \cdot 10^{23} \cdot 8,90}} = 3,53 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

**Ví dụ 2:** Xác định hằng số mạng của Cr ở nhiệt độ phòng. Biết Cr có: khối lượng mol 51,966 g/mol; khối lượng riêng 7,19 g/cm<sup>3</sup>; cấu trúc BCC.

*Hướng dẫn:*

Với Cr:  $M_{\text{mol}} = 51,966 \text{ g/mol}$ ;  $D = 7,19 \text{ g/cm}^3$ ; Cấu trúc BCC  $\Rightarrow n = 2$  nguyên tử/ô mạng

Từ công thức tính thể tích mol ta suy ra hằng số mạng:

$$a = \sqrt[3]{\frac{n \cdot M_{\text{mol}}}{N_A \cdot D}} = \sqrt[3]{\frac{2 \cdot 51,966}{6,023 \cdot 10^{23} \cdot 7,19}} = 2,88 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

**Ví dụ 3.** Coban có bán kính nguyên tử là  $r = 1,25 \text{ \AA}^\circ$  kết tinh theo kiểu lục phương. Xác định các hằng số mạng  $a, c$ .

*Hướng dẫn:*

Với Co:  $M_{\text{mol}} = 58,93 \text{ g/mol}$ ;  $r = 1,25 \text{ \AA}^\circ$ ; Cấu trúc lục phương  $\Rightarrow n = 1$  nguyên tử/ô mạng

$$\text{Hằng số mạng } a = 2r = 2,5 \text{ \AA}^\circ \text{ và hằng số mạng } c = \frac{2a\sqrt{6}}{3} = 4,08 \text{ \AA}^\circ$$

**Dạng 2: Xác định bán kính nguyên tử kim loại, thể tích**

*Các cách xác định bán kính nguyên tử kim loại r:*

- Từ công thức thể tích nguyên tử:

$$V_{\text{1 nguyên tử}} = \frac{4}{3}\pi r^3 \Rightarrow r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot V_{\text{1 nguyên tử}}}{4\pi}}$$

- Từ cấu trúc mạng tinh thể:

$$\text{- Cấu trúc lục phương: } a = 2r \Rightarrow r = \frac{a}{2}$$

$$\text{- Cấu trúc FCC: } a\sqrt{2} = 4r \Rightarrow r = \frac{a\sqrt{2}}{4}$$

$$\text{- Cấu trúc BCC: } a\sqrt{3} = 4r \Rightarrow r = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

$$\text{- Cấu trúc mạng tinh thể kim cương: } a\sqrt{3} = 8r \Rightarrow r = \frac{a\sqrt{3}}{8}$$

*Các cách xác định thể tích:*

- Thể tích mol:  $V_{\text{mol}} = \frac{N_A}{n} \cdot a^3 = \frac{M_{\text{mol}}}{D}$

- Thể tích ô mạng:  $V_{\text{1 ô}} = \frac{n \cdot M_{\text{mol}}}{D \cdot N_A} = a^3$

- Thể tích nguyên tử:  $V_{\text{1 nguyên tử}} = \frac{V_{\text{mol}}}{N_A} = \frac{M_{\text{mol}}}{D \cdot N_A}$

*Cách xác định thể tích thực:*  $V_{\text{thực}} = V \cdot PD$

Trong đó: PD là độ đặc khít,  $\pi = 3,14$ .

**Ví dụ 1:** Xác định bán kính nguyên tử của Mo. Biết Mo có: khối lượng mol 95,94 g/mol; khối lượng riêng 10,2 g/cm<sup>3</sup>; cấu trúc BCC.

*Hướng dẫn:*

Với Mo: M<sub>mol</sub> = 95,94 g/mol; D = 10,2 g/cm<sup>3</sup>; Cấu trúc BCC  $\Rightarrow$  n = 2 nguyên tử/ô mạng.

Từ công thức tính thể tích mol ta suy ra hằng số mạng:

$$a = \sqrt[3]{\frac{n \cdot M_{\text{mol}}}{N_A \cdot D}} = \sqrt[3]{\frac{2.95,94}{6,023 \cdot 10^{23} \cdot 10,2}} = 3,15 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

Từ cấu trúc BCC:  $a\sqrt{3} = 4r$  ta suy ra bán kính nguyên tử Mo là

$$r = \frac{a\sqrt{3}}{4} = \frac{3,15 \cdot 10^{-8} \cdot \sqrt{3}}{4} = 1,36 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

**Ví dụ 2:** Xác định bán kính nguyên tử của Au ở 300K (xem các nguyên tử vàng như những quả cầu cứng). Biết Au có: thể tích mol 10,2 cm<sup>3</sup>/mol; cấu trúc FCC.

*Hướng dẫn:*

Với Au: V<sub>mol</sub> = 10,2 cm<sup>3</sup>/mol; Cấu trúc FCC  $\Rightarrow$  n = 4 nguyên tử/ô mạng

Từ công thức tính thể tích mol ta suy ra hằng số mạng:

$$a = \sqrt[3]{\frac{n \cdot V_{\text{mol}}}{N_A}} = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot 10,2}{6,023 \cdot 10^{23}}} = 4,08 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

Từ cấu trúc FCC:  $a\sqrt{2} = 4r$  ta suy ra bán kính nguyên tử Au là

$$r = \frac{a\sqrt{2}}{4} = \frac{4,08 \cdot 10^{-8} \cdot \sqrt{2}}{4} = 1,44 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

**Ví dụ 3:** Silic có cấu trúc tinh thể giống kim cương.

a) Tính bán kính nguyên tử silic. Cho khối lượng riêng của silic tinh thể bằng 2,33 g/cm<sup>3</sup>; khối lượng mol nguyên tử của Si bằng 28,1 g/mol.

b) So sánh bán kính nguyên tử của silic với cacbon (r<sub>C</sub> = 0,077 nm) và giải thích.

*Hướng dẫn:*

a) Với Si: M<sub>mol</sub> = 28,1 g/mol; D = 2,33 g/cm<sup>3</sup>; Cấu trúc mạng tinh thể kim cương  $\Rightarrow$  n = 8 nguyên tử/ô mạng.

Từ công thức tính thể tích một ô mạng ta suy ra hằng số mạng

$$a = \sqrt[3]{\frac{n \cdot M_{\text{mol}}}{N_A \cdot D}} = \sqrt[3]{\frac{8 \cdot 28,1}{6,023 \cdot 10^{23} \cdot 2,33}} = 5,43 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

Từ cấu trúc mạng tinh thể kim cương:  $a\sqrt{3} = 8r$  ta suy ra bán kính nguyên tử Si là

$$r = \frac{a\sqrt{3}}{8} = \frac{5,43 \cdot 10^{-8} \cdot \sqrt{3}}{8} = 1,18 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 0,118 \text{ nm}$$

b) Ta thấy: r<sub>Si</sub> (0,118 nm) > r<sub>C</sub> (0,077 nm). Điều này phù hợp với quy luật biến đổi bán kính nguyên tử trong một phân nhóm chính.

**Ví dụ 4:** Tính thể tích thực và bán kính gần đúng của Cu biết khối lượng riêng là 8,9 g/cm<sup>3</sup>, nguyên tử khói là 63,546u, thể tích thực chiếm bởi các nguyên tử Cu bằng 74% thể tích tinh thể, còn lại là khe trống.

*Hướng dẫn:*

Với Cu: M<sub>mol</sub> = 63,546 g/mol; D = 8,9 g/cm<sup>3</sup>; PD = 74% = 0,74

Thể tích thực của nguyên tử Cu là:

$$V_{\text{1 nguyên tử thực}} = V_{\text{1 nguyên tử}} \cdot PD = \frac{M_{\text{mol}}}{D \cdot N_A} \cdot PD = \frac{63,546 \cdot 0,74}{8,9 \cdot 6,023 \cdot 10^{23}} = 8,77 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$$

Bán kính gần đúng của nguyên tử Cu là:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot V_{\text{1 nguyên tử thực}}}{4\pi}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot M_{\text{mol}} \cdot PD}{4\pi D \cdot N_A}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 63,546 \cdot 0,74}{4 \cdot 3,14 \cdot 8,9 \cdot 6,023 \cdot 10^{23}}} = 1,28 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

**Dạng 3: Xác định khối lượng mol nguyên tử, khối lượng nguyên tử**

*Cách xác định khối lượng mol nguyên tử:*

$$\text{Từ công thức: } D = \frac{n \cdot M_{\text{mol}}}{N_A \cdot V_{1\hat{o}}} \Rightarrow M_{\text{mol}} = \frac{D \cdot N_A \cdot V_{1\hat{o}}}{n} = \frac{D \cdot N_A \cdot a^3}{n}$$

*Cách xác định khối lượng nguyên tử:*

$$M_{\text{1 nguyên tử}} = \frac{M_{\text{mol}}}{N_A} = \frac{D \cdot V_{1\hat{o}}}{n} = \frac{D \cdot a^3}{n}$$

trong đó M<sub>1 nguyên tử</sub> là khối lượng 1 nguyên tử.

**Ví dụ 1:** Một kim loại X có cấu trúc BCC với hằng số mạng là 3,31 Å và khối lượng riêng là 16,6 g/cm<sup>3</sup>. Xác định khối lượng mol nguyên tử và khối lượng nguyên tử của X.

*Hướng dẫn:*

Với X: Cấu trúc BCC  $\Rightarrow n = 2$  nguyên tử/ô mạng;  $a = 3,31 \text{ Å} = 3,31 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ ;  $D = 16,6 \text{ g/cm}^3$   
Khối lượng mol nguyên tử X là:

$$M_{\text{mol}} = \frac{D \cdot N_A \cdot a^3}{n} = \frac{16,6 \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \cdot (3,31 \cdot 10^{-8})^3}{2} = 181,29 \text{ g/mol}$$

Khối lượng nguyên tử X là:

$$M_{\text{1 nguyên tử}} = \frac{D \cdot a^3}{n} = \frac{16,6 \cdot (3,31 \cdot 10^{-8})^3}{2} = 3,01 \cdot 10^{-22} \text{ g}$$

**Ví dụ 2:** Xác định nguyên tố X, biết X có bán kính nguyên tử là 1,36 Å và đơn chất kết tinh theo kiểu lập phương tâm diện, khối lượng riêng D = 22,4 g/cm<sup>3</sup>.

*Hướng dẫn:*

Với X: Cấu trúc lập phương tâm diện  $\Rightarrow n = 4$  nguyên tử/ô mạng;  $r = 1,36 \text{ Å} = 1,36 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ ;  $D = 22,4 \text{ g/cm}^3$

Từ cấu trúc lập phương tâm diện:  $a\sqrt{2} = 4r$  ta suy ra hằng số mạng:

$$a = \frac{4r}{\sqrt{2}} = \frac{4 \cdot 3,655 \cdot 10^{-8}}{\sqrt{2}} = 3,85 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

Khối lượng mol nguyên tử X là:

$$M_{\text{mol}} = \frac{D \cdot N_A \cdot a^3}{n} = \frac{22,4 \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \cdot (3,85 \cdot 10^{-8})^3}{4} = 192,48 \text{ g/mol} \Rightarrow X: \text{Ir}$$

#### Dạng 4: Xác định khối lượng riêng

**Cách xác định khối lượng riêng:**  $D = \frac{n \cdot M_{\text{mol}}}{N_A \cdot V_{1\text{o}}} = \frac{n \cdot M_{\text{mol}}}{N_A \cdot a^3} = \frac{3 \cdot M_{\text{mol}}}{4\pi r^3 \cdot N_A}$

**Cách xác định khối lượng riêng thực:**  $D_{\text{thực}} = D \cdot PD$

**Ví dụ 1:** Tính khối lượng riêng của

- a) Cu ở  $100^\circ\text{C}$  biết Cu có hằng số mạng là  $3,655 \text{ \AA}$ , nguyên tử khối là  $63,55\text{u}$ , cấu trúc FCC.
- b) FeO biết FeO có cấu trúc mạng tinh thể lập phương tâm diện kiểu NaCl với thông số mạng  $0,432 \text{ nm}$ , nguyên tử khối của Fe và O lần lượt  $55,85\text{u}$  và  $15,999\text{u}$ .

*Hướng dẫn:*

a) Với Cu: Cấu trúc FCC  $\Rightarrow n = 4$  nguyên tử/ô mạng;  $M_{\text{mol}} = 63,55 \text{ g/mol}$ ;  $a = 3,655 \text{ \AA} = 3,655 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$

Khối lượng riêng của Cu ở  $100^\circ\text{C}$  là:

$$D = \frac{n \cdot M_{\text{mol}}}{N_A \cdot a^3} = \frac{4 \cdot 63,55}{6,023 \cdot 10^{23} \cdot (3,655 \cdot 10^{-8})^3} = 8,64 \text{ g/cm}^3$$

b) Với FeO: Cấu trúc lập phương tâm diện  $\Rightarrow n = 4$  nguyên tử/ô mạng;  $M_{\text{FeO}} = M_{\text{Fe}} + M_{\text{O}} = 55,85 + 15,999 = 71,849 \text{ g/mol}$ ;  $a = 0,432 \text{ nm} = 4,320 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$

Khối lượng riêng của FeO là:

$$D = \frac{n \cdot M_{\text{mol}}}{N_A \cdot a^3} = \frac{4 \cdot 71,849}{6,023 \cdot 10^{23} \cdot (4,320 \cdot 10^{-8})^3} = 5,92 \text{ g/cm}^3$$

**Ví dụ 2:** Một hợp kim bạc - vàng tương ứng với một thành phần đặc biệt và được kết tinh dưới dạng lập phương tâm mặt với hằng số mạng thu được bằng phương pháp nhiễu xạ tia X là  $4,08 \text{ \AA}$ . Biết trong hợp kim, vàng chiếm  $0,1$  phần khối lượng.

a) Tính hàm lượng phần trăm của vàng trong hợp kim.

b) Xác định khối lượng riêng của hợp kim khảo sát.

Cho nguyên tử khối của Au và Ag lần lượt là  $197\text{u}$  và  $108\text{u}$ .

*Hướng dẫn:*

Giả sử trong 1 mol Au, tương ứng có x mol Ag, vậy hợp kim có (1 + x) mol.

a) Theo đầu bài:  $\frac{197}{197 + 108x} = 0,1 \Rightarrow x = 16,4$

Vậy lượng % của Au trong hợp kim là:  $\%_{\text{Au}} = \frac{1}{1 + 16,4} \cdot 100 = 5,74\%$

b) Khối lượng trung bình của hợp kim là:

$$\bar{M} = \frac{197 + 108x}{x + 1} = 113,11 \text{ đvC } (x = 16,4)$$

Với Ag-Au: Cấu trúc lập phương mặt tâm  $\Rightarrow n = 4$  nguyên tử/ô mạng;  $\bar{M} = 113,11$  g/mol;  $a = 4,08 \text{ \AA} = 4,08 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$

Khối lượng riêng của hợp kim Ag-Au là:

$$D = \frac{n \cdot \bar{M}}{N_A \cdot a^3} = \frac{4 \cdot 113,11}{6,023 \cdot 10^{23} \cdot (4,08 \cdot 10^{-8})^3} = 11,06 \text{ g/cm}^3$$

**Ví dụ 3:** Tính khối lượng riêng của

a) Ni biết Ni kết tinh theo mạng tinh thể lập phương tâm mặt, độ đặc khít 74%, bán kính là  $1,24 \text{ \AA}^0$ , nguyên tử khối là 58,71u.

b) Fe biết bán kính nguyên tử và khối lượng mol nguyên tử của Fe lần lượt là  $1,28 \text{ \AA}^0$  và 56 g/mol. Trong tinh thể, các nguyên tử sắt chỉ chiếm 74% thể tích, còn lại là phần rỗng.

c) Na, Mg, K và cho nhận xét.

*Hướng dẫn:*

a) Với Ni: Cấu trúc lập phương tâm mặt  $\Rightarrow n = 4$  nguyên tử/ô mạng;  $M_{\text{mol}} = 58,71 \text{ g/mol}$ ;  $a = 1,24 \text{ \AA}^0 = 1,24 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ ; PD = 74% = 0,74

Khối lượng riêng thực của Ni là:

$$D_{\text{thực}} = D \cdot PD = \frac{3 \cdot M_{\text{mol}}}{4\pi r^3 \cdot N_A} = \frac{3 \cdot 58,71 \cdot 0,74}{4 \cdot 3,14 \cdot (1,24 \cdot 10^{-8})^3 \cdot 6,023 \cdot 10^{23}} = 9,04 \text{ g/cm}^3$$

b) Với Fe:  $M_{\text{mol}} = 56 \text{ g/mol}$ ;  $r = 1,28 \text{ \AA}^0 = 1,28 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$

Khối lượng riêng thực của Fe là:

$$D_{\text{thực}} = D \cdot PD = \frac{3 \cdot M_{\text{mol}}}{4\pi r^3 \cdot N_A} = \frac{3 \cdot 56 \cdot 0,74}{4 \cdot 3,14 \cdot (1,28 \cdot 10^{-8})^3 \cdot 6,023 \cdot 10^{23}} = 7,84 \text{ g/cm}^3$$

c)

Kim loại	Na	Mg	Al
Nguyên tử khối (dvC)	22,99	24,31	26,98
Bán kính nguyên tử ( $\text{\AA}^0$ )	1,89	1,6	1,43
Mạng tinh thể	Lptk	Lpck	Lptm
Độ đặc khít	0,68	0,74	0,74
Khối lượng riêng lý thuyết ( $\text{g/cm}^3$ )	0,918	1,742	2,708
Khối lượng riêng thực nghiệm ( $\text{g/cm}^3$ )	0,97	1,74	2,7

Nhận xét: Khối lượng riêng tăng theo thứ tự:  $D_{\text{Na}} < D_{\text{Mg}} < D_{\text{Al}}$ . Là do sự biến đổi cấu trúc mạng tinh thể kim loại, độ đặc khít tăng dần và khối lượng mol nguyên tử tăng dần.

**Ví dụ 4:** Nguyên tử kẽm có bán kính  $r = 1,35 \cdot 10^{-1}$  nm và có nguyên tử khối là 65  $\mu$ .

a) Tính khối lượng riêng của nguyên tử kẽm.

b) Thực tế hầu như toàn bộ khối lượng nguyên tử tập trung ở hạt nhân với bán kính  $r = 2 \cdot 10^{-6}$  nm. Tính khối lượng riêng của hạt nhân nguyên tử kẽm. Biết  $V_{\text{hình cầu}} = \frac{4}{3} \pi r^3$ .

c) Biết kẽm không phải là khối đặc mà có khoảng trống, thể tích thực của kẽm chỉ bằng 72,5% thể tích tinh thể đo được. Tính khối lượng riêng thực của kẽm?

*Hướng dẫn:*

a) Với Zn:  $M_{\text{mol}} = 65 \text{ g/mol}$ ;  $r = 1,35 \cdot 10^{-1} \text{ nm} = 1,35 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$

Khối lượng riêng của Zn là:

$$D = \frac{3 \cdot M_{\text{mol}}}{4\pi r^3 \cdot N_A} = \frac{3 \cdot 65}{4 \cdot 3,14 \cdot (1,35 \cdot 10^{-8})^3 \cdot 6,023 \cdot 10^{23}} = 10,48 \text{ g/cm}^3$$

Nhận xét: Nếu các nguyên tử Zn được xếp khít vào nhau không còn chỗ trống nào trong tinh thể thì khối lượng riêng của Zn sẽ là  $10,48 \text{ g/cm}^3$  như kết quả phép tính trên. Nhưng trong tinh thể, các nguyên tử Zn chỉ chiếm hơn 70% thể tích, phần còn lại là rỗng, nên thực tế khối lượng riêng của Zn là  $7,1 \text{ g/cm}^3$ .

b) Với hạt nhân Zn:  $M_{\text{mol}} = 65 \text{ g/mol}$ ;  $r = 2 \cdot 10^{-6} \text{ nm} = 2 \cdot 10^{-13} \text{ cm}$

Khối lượng riêng của hạt nhân nguyên tử Zn là:

$$D = \frac{3 \cdot M_{\text{mol}}}{4\pi r^3 \cdot N_A} = \frac{3 \cdot 65}{4 \cdot 3,14 \cdot (2 \cdot 10^{-13})^3 \cdot 6,023 \cdot 10^{23}} = 3,22 \cdot 10^{15} \text{ g/cm}^3$$

Nhận xét:  $D = 3,22 \cdot 10^{15} \text{ g/cm}^3 = 3,22 \cdot 10^9 \text{ tấn/cm}^3$  (hơn 3 tỉ tấn/ $\text{cm}^3$ ) là khối lượng riêng rất lớn.

c) Khối lượng riêng thực của Zn là:

$$D_{\text{thực}} = D \cdot PD = D = \frac{3 \cdot M_{\text{mol}}}{4\pi r^3 \cdot N_A} = \frac{3 \cdot 65 \cdot 0,725}{4 \cdot 3,14 \cdot (1,35 \cdot 10^{-8})^3 \cdot 6,023 \cdot 10^{23}} = 7,60 \text{ g/cm}^3$$

**Dạng 5: Xác định khoảng cách lân cận gần nhất, số lân cận gần nhất**

**Cách xác định khoảng cách lân cận gần nhất, số lân cận gần nhất:**

- Cấu trúc SC:

- Khoảng cách giữa các lân cận gần nhất thứ nhất bằng  $a$ .
- Số lân cận gần nhất là 6.

- Cấu trúc FCC:

- Khoảng cách giữa các lân cận gần nhất thứ nhất bằng  $2r = \frac{a\sqrt{2}}{2}$ .

- Khoảng cách giữa các lân cận gần nhất thứ hai bằng  $a$ .

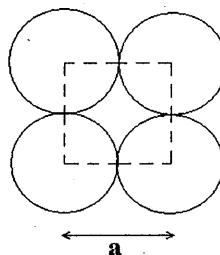
Số lân cận gần nhất là 12 (6 nằm trên cùng một mặt phẳng và 3 nằm ở mặt phẳng bên trên, 3 nằm ở mặt phẳng bên dưới).

**Ví dụ 1:** Mangan kim loại kết tinh theo mạng lập phương đơn giản, mỗi ô cơ sở là một hình lập phương có cạnh là  $6,30 \text{ \AA}^0$ , trong đó mỗi nguyên tử mangan chiếm một đỉnh.

- Hỏi khoảng cách ngắn nhất giữa tâm của các nguyên tử mangan lân cận nhau là bao nhiêu?
- Mỗi nguyên tử mangan có bao nhiêu nguyên tử khác ở gần nó nhất?

**Hướng dẫn:**

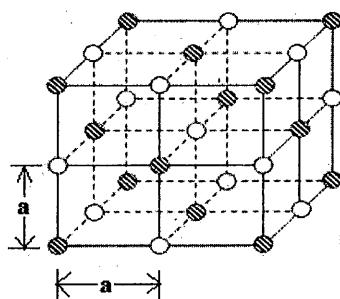
a)



**Hình 2.72. Một mặt của ô cơ sở mạng tinh thể lập phương đơn giản**

Hình trên biểu diễn một ô cơ sở của mạng lập phương đơn giản. Các nguyên tử gần nhau nhất cách nhau một khoảng cách là  $a = 6,30 \text{ \AA}^0$ .

b)



**Hình 2.73. Nhiều ô cơ sở (các nguyên tử được vẽ nhỏ hơn để dễ nhìn)**

Hình trên biểu diễn 8 ô cơ sở của mạng lập phương đơn giản. Để dễ nhìn, ở đây các nguyên tử được vẽ nhỏ hơn. Xét nguyên tử ở tâm (giao của 8 ô cơ sở) ta thấy có 6 nguyên tử ở gần nó nhất, do đó nó có số phối trí là 6.

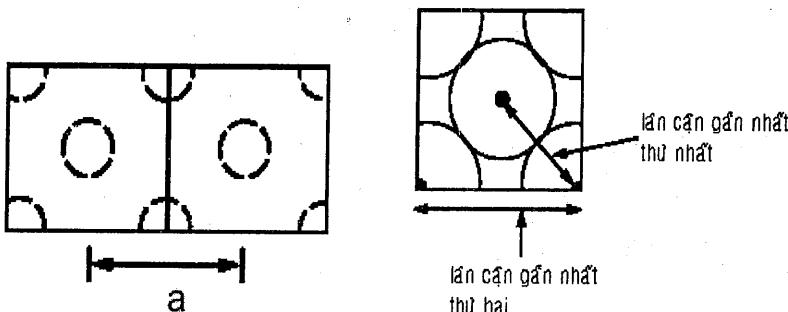
**Ví dụ 2:** Ni có khối lượng mol nguyên tử là 58,7 g/mol và khối lượng riêng là 8,86 g/cm<sup>3</sup> ở 90°C.

a) Tính khoảng cách đến lân cận gần nhất thứ hai (dùng đơn vị m) của Ni.

b) Tính số lân cận gần nhất của Ni.

*Hướng dẫn:*

Để giải bài này, lưu ý là theo phân lý thuyết đã học, khoảng cách giữa các lân cận gần nhất thứ hai trong Ni (cấu trúc FCC) là a. Khi đặt 2 ô mạng cơ sở ở cạnh nhau, ta xác định được a là khoảng cách đến lân cận gần nhất tiếp theo. Bài toán trở thành là tìm cách xác định hằng số mạng a.



a) Với Ni:  $M_{\text{mol}} = 58,7 \text{ g/mol}$ ;  $D = 8,86 \text{ g/cm}^3$ ; Cấu trúc FCC  $\Rightarrow n = 4$  nguyên tử/ô mạng  
Với cấu trúc FCC, khoảng cách giữa các lân cận gần nhất thứ hai bằng a.

Khoảng cách lân cận thứ hai gần nhất là:

$$a = \sqrt[3]{\frac{n \cdot M_{\text{mol}}}{N_A \cdot D}} = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot 58,7}{6,023 \cdot 10^{23} \cdot 8,86}} = 3,53 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 3,53 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

b) FCC là cấu trúc sắp xếp đặc khít với 12 lân cận gần nhất: 6 nằm trên cùng một mặt phẳng và 3 nằm ở mặt phẳng bên trên, 3 nằm ở mặt phẳng bên dưới.

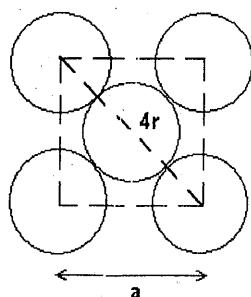
**Ví dụ 3:** Vàng kết tinh theo mạng lập phương tâm diện, độ dài của mỗi cạnh là 4,10 Å.

a) Khoảng cách giữa tâm của hai nguyên tử vàng gần nhau nhất là bao nhiêu?

b) Mỗi nguyên tử vàng có bao nhiêu nguyên tử gần nó nhất?

*Hướng dẫn:*

a)



Hình 2.74. Một mặt của ô cơ sở mạng tinh thể lập phương tâm diện

Hình trên biểu diễn một mặt của ô cơ sở mạng tinh thể lập phương tâm diện trong đó các nguyên tử tiếp xúc với nhau. Các nguyên tử ở gần nhau nhất đều nằm trên đường chéo các mặt của khối lập phương.

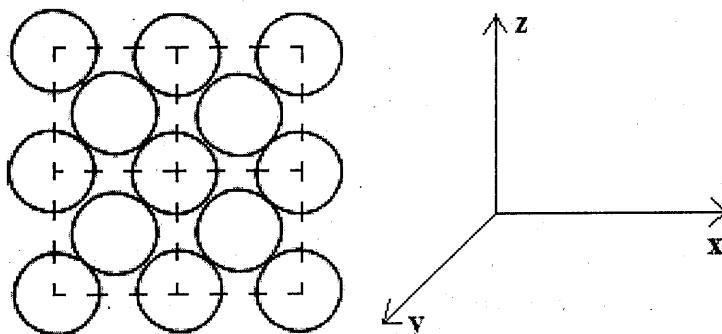
Ta thấy rằng mặt khối lập phương được tạo nên bởi hai tam giác cân có chung cạnh huyền là  $h$  và mỗi cạnh có độ dài  $a = 4,10 \text{ \AA}^{\circ}$ . Cạnh huyền bằng hai lần khoảng cách giữa tâm của hai nguyên tử.

$$\text{Theo định lý Pitago ta có: } h = \sqrt{2a^2} = \sqrt{2(4,10 \text{ \AA}^{\circ})^2} = 5,80 \text{ \AA}^{\circ}$$

Do đó khoảng cách giữa tâm của hai nguyên tử vàng nằm kề nhau là:

$$2r = \frac{h}{2} = \frac{a\sqrt{2}}{2} = \frac{4,10\sqrt{2}}{2} = 2,90 \text{ \AA}^{\circ}$$

b)



Hình 2.75. Một mặt của bốn ô cơ sở kề nhau

Hình trên biểu diễn một mặt của bốn ô cơ sở kề nhau. Qua hình vẽ ta thấy nguyên tử ở tâm có bốn nguyên tử gần nhất trên cùng mặt phẳng (mặt phẳng x-y); có bốn nguyên tử khác gần nhất trên mặt phẳng x-z (thẳng góc với mặt phẳng x-y) và thêm bốn nguyên tử nữa trên mặt phẳng y-z (cũng thẳng góc với mặt phẳng x-y).

Như vậy tổng số có 12 nguyên tử gần nó nhất (có số phối trí 12).

#### Dạng 6: Xác định độ đặc khít của các hệ

*Cách xác định độ đặc khít của các hệ:*

Mật độ đặc khít của các hệ là:

$$PD = \frac{V_{KL}}{V_{TT}} = \frac{n \cdot \frac{4}{3}\pi r^3}{a^3} = \frac{D_{thực}}{D}$$

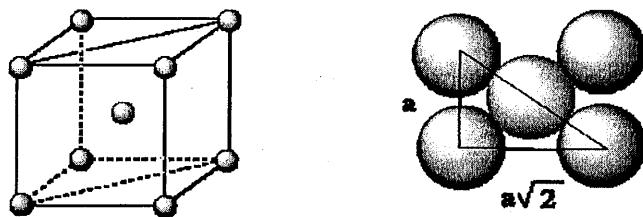
Trong đó:  $V_{KL} = n \cdot \frac{4}{3}\pi r^3$  là thể tích choán chỗ của các nguyên tử kim loại trong ô vuông đơn vị;  $V_{TT} = a^3$  là thể tích mạng tinh thể

**Ví dụ 1:** Hãy xác định độ đặc khít của các hệ cấu trúc (giả sử các nguyên tử được xem như những quả cầu cứng)

- a) Lập phương tâm thể.
- b) Lập phương tâm mặt.

*Hướng dẫn:*

a)



$$a\sqrt{3} = 4r$$

Xét một đơn vị mạng lưới tinh thể lập phương tâm khối có cạnh là  $a$ . Thể tích mạng tinh thể là:  $V_{TT} = a^3$

Mỗi nguyên tử kim loại tại đỉnh của khối lập phương là chung cho 8 khối lập phương sát cạnh nhau, nên số nguyên tử kim loại thực sự có trong một đơn vị khối lập phương là:

$$1 + 8 \cdot \frac{1}{8} = 2 \text{ (nguyên tử)}$$

Các nguyên tử kim loại xếp sát nhau theo đường chéo của khối lập phương nên:

$$4r = a\sqrt{3} \Rightarrow r = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

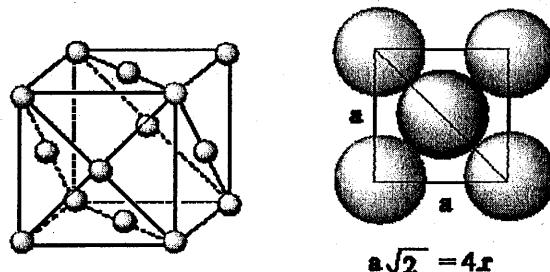
Thể tích choán chỗ của hai nguyên tử kim loại trong ô vuông đơn vị:

$$V_{KL} = 2 \cdot \frac{4}{3} \pi \left( \frac{a\sqrt{3}}{4} \right)^3$$

Vậy độ đặc khít của hệ cấu trúc lập phương tâm khối là:

$$PD = \frac{V_{KL}}{V_{TT}} = \frac{2 \cdot \frac{4}{3} \pi \left( \frac{a\sqrt{3}}{4} \right)^3}{a^3} = 0,68 = 68\%$$

b)



$$a\sqrt{2} = 4r$$

Xét một đơn vị mạng lưới tinh thể lập phương tâm diện có cạnh là  $a$ . Thể tích mạng tinh thể là:  $V_{TT} = a^3$ .

Mỗi nguyên tử kim loại tại đỉnh của khối lập phương là chung cho 8 khối lập phương sát cạnh nhau. Mỗi nguyên tử ở các mặt là chung cho 2 đơn vị, nên số nguyên tử kim loại thực sự có trong một đơn vị khối lập phương là:  $6 \cdot \frac{1}{2} + 8 \cdot \frac{1}{8} = 4$  (nguyên tử).

Các nguyên tử kim loại xếp sát nhau theo đường chéo của khối lập phương nên:

$$4r = a\sqrt{2} \Rightarrow r = \frac{a\sqrt{2}}{4}$$

Thể tích choán chỗ của bốn nguyên tử kim loại trong ô vuông đơn vị:

$$V_{KL} = 4 \cdot \frac{4}{3}\pi \left( \frac{a\sqrt{2}}{4} \right)^3$$

Vậy độ đặc khít của hệ cấu trúc lập phương tâm diện là:

$$PD = \frac{V_{KL}}{V_{TT}} = \frac{4 \cdot \frac{4}{3}\pi \left( \frac{a\sqrt{2}}{4} \right)^3}{a^3} = 0,74 = 74\%$$

**Ví dụ 2.** Nguyên tử vàng (Au) có bán kính và khối lượng mol lần lượt là  $1,44 \text{ \AA}^\circ$  và  $197 \text{ g/mol}$ . Biết rằng khối lượng riêng thực của vàng kim loại là  $19,36 \text{ g/cm}^3$ . Hỏi các nguyên tử vàng chiếm bao nhiêu phần trăm thể tích trong tinh thể?

*Hướng dẫn:*

Với Au:  $M_{\text{mol}} = 197 \text{ g/mol}$ ;  $r = 1,44 \text{ \AA}^\circ = 1,44 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ ;  $D_{\text{thực}} = 19,36 \text{ g/cm}^3$

Khối lượng riêng của vàng kim loại là:

$$D = \frac{3 \cdot M_{\text{mol}}}{4\pi r^3 \cdot N_A} = \frac{3 \cdot 197}{4 \cdot 3,14 \cdot (1,44 \cdot 10^{-8})^3 \cdot 6,023 \cdot 10^{23}} = 26,16 \text{ g/cm}^3$$

→ % thể tích nguyên tử Au chiếm chỗ hay độ đặc khít của Au là:

$$PD = \frac{D_{\text{thực}}}{D} = \frac{19,36}{26,16} = 0,74 = 74\%$$

#### Dạng 7: Xác định cấu trúc tinh thể

*Cách xác định cấu trúc tinh thể:*

- Nhiệt độ nóng chảy: Tinh thể phân tử có nhiệt độ nóng chảy thấp; tinh thể ion có nhiệt độ nóng chảy cao.

- Quy tắc Engel và Brewer: Cấu trúc tinh thể kim loại hoặc hợp kim phụ thuộc vào số e s và p độc thân trung bình trên một nguyên tử kim loại ở trạng thái kích thích: a.

$a < 1,5$ : lập phương tâm khối (lptk)

$1,7 < a < 2,1$ : lục phương chặt khít (lpck)

$2,5 < a < 3,2$ : lập phương tâm mặt (lptm)

$a \sim 4$ : mạng tinh thể kim cương

- Quy tắc Roser: Cấu trúc tinh thể của metalit phụ thuộc vào tỉ lệ số electron hóa trị của nguyên tử so với tổng số nguyên tử. Nếu tỉ lệ là:

$\frac{21}{12} = 1,75 \rightarrow$  Tinh thể metalit có cấu trúc lục phương

$\frac{21}{14} = 1,50 \rightarrow$  Tinh thể metalit có cấu trúc lập phương tâm khối

- Tương quan giữa tỉ số bán kính cation/anion và cấu trúc:

Tỉ lệ bán kính	Kiểu cấu trúc bậc hai (kiểu AB)
$\frac{r_+}{r_-} = 1$	Chưa được biết
$1 > \frac{r_+}{r_-} > 0,732$	CsCl
$0,732 > \frac{r_+}{r_-} > 0,414$	NaCl
$0,414 > \frac{r_+}{r_-} > 0,225$	ZnS

**Ví dụ 1:** Hãy dự đoán xem các chất sau đây ở trạng thái rắn thuộc mạng tinh thể gì? Giải thích ngắn gọn.

- a) Nước,  $H_2O$  ( $t_{nc}^0 = 0^\circ C$ )      b) Muối ăn,  $NaCl$  ( $t_{nc}^0 = 801^\circ C$ )  
 c) Băng phiến,  $C_{10}H_8$  ( $t_{nc}^0 = 80^\circ C$ )      d) *n*-Butan,  $C_4H_{10}$  ( $t_{nc}^0 = -138^\circ C$ )  
 e) Benzen,  $C_6H_6$  ( $t_{nc}^0 = 5,5^\circ C$ )      f) Canxi clorua,  $CaCl_2$  ( $t_{nc}^0 = 772^\circ C$ )  
 g) Cacbon tetrachlorua,  $CCl_4$  ( $t_{nc}^0 = -23^\circ C$ )

*Hướng dẫn:*

Dựa vào nhiệt độ nóng chảy, suy ra: a), c), d), e) và g) là tinh thể phân tử vì  $t_{nc}^0$  thấp; b) và f) là tinh thể ion vì  $t_{nc}^0$  cao.

**Ví dụ 2:** Dùng quy tắc Engel và Brewer xác định cấu trúc tinh thể của Na, Mg, Al.

*Hướng dẫn:*

Na:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 \rightarrow a = 1 \rightarrow$  tinh thể mạng lptk

Mg:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^1 \rightarrow a = 2 \rightarrow$  tinh thể mạng lpeck

Al:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1 \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^2 \rightarrow a = 3 \rightarrow$  tinh thể mạng lptm

**Ví dụ 3:** 1. Metalit là thuật ngữ chỉ chung cho những hợp chất hóa học tạo thành gián tiếp giữa các kim loại. Ngoài ra những dung dịch rắn tạo ra giữa các kim loại cũng được gọi là dung dịch metalit.

a) Dựa trên cơ sở nào để xác định cấu trúc tinh thể, thành phần và công thức của các metalit?

b) Tinh thể các metalit sau đây có cấu trúc mạng tinh thể như thế nào?

-  $AgZn$ ,  $AuMg$ ,  $Cu_3Al$ ,  $CuZn_3$ .

-  $Ag_{13}Sb_3$ ,  $Cd_3Li$ ,  $Cu_3Si$ ,  $Ag_5Al_3$ .

2. Hãy thiết lập công thức các metalit có 2 dạng cấu trúc như sau:

a) Các metalit tạo ra từ các kim loại sau đây đều có cấu trúc lục phương:

- Cu - Ge, Cu - Sn, Cu - Sb, Cu - Be.

- Ag - Zn, Ag - Cd, Ag - Al, Ag - Sn.

- Au - Zn, Au - Cd, Au - Al.

b) Các metalit tạo ra từ các kim loại sau đây đều có cấu trúc lập phương tâm khói:

- Cu - Be, Cu - Al, Cu - Zn, Cu - Sn.
- Ag - Mg, Ag - Cd, Au - Zn, Au - Cd.

*Hướng dẫn:*

1. a) Quy tắc Roser (1926): Cấu trúc tinh thể của metalit phụ thuộc vào tỉ lệ số electron hóa trị của nguyên tử so với tổng số nguyên tử. Nếu tỉ lệ là:

-  $\frac{21}{12} = 1,75 \rightarrow$  Tinh thể metalit có cấu trúc lục phương.

-  $\frac{21}{14} = 1,50 \rightarrow$  Tinh thể metalit có cấu trúc lập phương tâm khói.

Ví dụ:

+ Tinh thể metalit AgZn: Ag có 1 electron hóa trị, Zn có 2 electron hóa trị. Ta có:

$$\frac{\text{Tổng số electron hóa trị}}{\text{Tổng số nguyên tử}} = \frac{3}{2} = 1,5 \rightarrow \text{AgZn có cấu trúc lập phương tâm khói.}$$

+ Tinh thể metalit  $\text{Ag}_5\text{Al}_3$ :  $\frac{\text{Tổng số electron hóa trị}}{\text{Tổng số nguyên tử}} = \frac{5+9}{8} = 1,75 \rightarrow \text{Ag}_5\text{Al}_3$  có cấu

trúc lục phương.

Cần chú ý rằng, quy tắc trên chỉ phù hợp với đa số trường hợp khi mà hợp chất có thành phần xác định, hoặc được dùng để thiết lập công thức lí tưởng của metalit. Đa số các metalit, đặc biệt là các kim loại họ d lại có phần phức tạp hơn, do đó thành phần và cấu trúc các metalit của chúng không thể áp dụng các quy tắc trên mà phải xác lập bằng phương pháp thực nghiệm.

Để xác định thành phần và công thức của các metalit, có thể:

- Dựa vào thực nghiệm (xác định thành phần định lượng, thiết lập giản đồ trạng thái rồi từ đó xác định thành phần và công thức).
- Dựa vào quy tắc Roser để biết cấu trúc tinh thể của metalit sau đó tìm được công thức và thành phần của metalit.

b) Áp dụng quy tắc Roser:

-  $\text{AgZn}$ ,  $\text{AuMg}$ ,  $\text{Cu}_3\text{Al}$ ,  $\text{CuZn}_3$ : có cấu trúc lập phương tâm khói.

-  $\text{Ag}_{13}\text{Sb}_3$ ,  $\text{Cd}_3\text{Li}$ ,  $\text{Cu}_3\text{Si}$ ,  $\text{Ag}_5\text{Al}_3$ : có cấu trúc lục phương.

2. a) Công thức metalit có cấu trúc lục phương:

-  $\text{Cu}_3\text{Ge}$ ,  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ ,  $\text{Cu}_{13}\text{Sb}_3$ ,  $\text{CuBe}_3$ .

-  $\text{AgZn}_3$ ,  $\text{AgCd}_3$ ,  $\text{Ag}_5\text{Al}_3$ ,  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ .

-  $\text{AuZn}_3$ ,  $\text{AuCd}_3$ ,  $\text{Ag}_{13}\text{Sb}_2$ .

Ví dụ: Đặt công thức  $\text{Cu}_x\text{Ge}_y$ , ta có:  $\frac{12x + 4y}{x + y} = 1,75 \rightarrow \frac{x}{y} = \frac{3}{1} \rightarrow \text{Cu}_3\text{Ge}$ .

b) Công thức các metalit có cấu trúc lập phương tâm khói:

-  $\text{CuBe}$ ,  $\text{Cu}_3\text{Al}$ ,  $\text{CuZn}$ ,  $\text{Cu}_5\text{Sn}$ .

-  $\text{AgMg}$ ,  $\text{AgCd}$ ,  $\text{AuZn}$ ,  $\text{AuCd}$ .

**Ví dụ 4:**  $\text{CaCl}_2$  có kiểu cấu trúc tinh thể nào? Biết:

$$r_{\text{Ca}^{2+}} \approx 120 \text{ pm}; r_{\text{Cl}^-} \approx 167 \text{ pm}.$$

*Hướng dẫn:*

Tỉ lệ bán kính là  $\frac{r_{\text{Ca}^{2+}}}{r_{\text{Cl}^-}} = 0,719$ . Vậy kiểu tinh thể sẽ là kiểu  $\text{NaCl}$ .

**Ví dụ 5:** Bán kính nguyên tử crom được ước lượng là 126 pm. Khối lượng riêng của crom là  $7,14 \text{ g/cm}^3$ . Crom tinh thể có cấu trúc mạng tinh thể lập phương. Xác định kiểu mạng tinh thể của crom.

*Hướng dẫn:*

Với Cr:  $M_{\text{mol}} = 51,966 \text{ g/mol}$ ;  $r = 126 \text{ pm} = 1,26 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ ;  $D = 7,14 \text{ g/cm}^3$ .

Trong một hệ lập phương chúng ta có các kiểu mạng lập phương đơn giản, lập phương tâm mặt và lập phương tâm khối. Tất cả các ô mạng cơ sở này chứa 1, 4 hay 2 nguyên tử tương ứng. Chúng ta có thể xác định xem kiểu tinh thể thuộc loại nào phụ thuộc vào giá trị bán kính kim loại áp dụng cho trường hợp các nguyên tử tiếp xúc nhau. Chúng ta sẽ thu được các biểu thức đổi với mạng lập phương đơn giản là  $a = 2r$ , với lptm thì  $a = 2r\sqrt{2}$ , với lptk thì  $a = 4r\sqrt{3}$ .

Nếu ô mạng tinh thể là lập phương đơn giản thì chúng ta có 1 nguyên tử trong ô mạng cơ sở. Hằng số mạng tinh thể lúc này là

$$a = 3\sqrt{\frac{n \cdot M_{\text{mol}}}{N_A \cdot D}} = 3\sqrt{\frac{1,51,966}{6,023 \cdot 10^{23} \cdot 7,14}} = 2,29 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 229 \text{ pm}.$$

Tuy nhiên giá trị này không đồng nhất với 252 pm ( $a = 2r$ ) đổi với một ô mạng lập phương đơn giản.

Nếu ô mạng tinh thể là FCC thì chúng ta có 4 nguyên tử trong ô mạng cơ sở. Hằng số mạng tinh thể lúc này là

$$a = 3\sqrt{\frac{n \cdot M_{\text{mol}}}{N_A \cdot D}} = 3\sqrt{\frac{4,51,966}{6,023 \cdot 10^{23} \cdot 7,14}} = 3,64 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 364 \text{ pm}.$$

Tuy nhiên giá trị này không đồng nhất với 356 pm ( $a = 2r\sqrt{2}$ ) đổi với FCC.

Nếu ô mạng tinh thể là BCC thì chúng ta có 2 nguyên tử trong ô mạng cơ sở. Hằng số mạng tinh thể lúc này là

$$a = 3\sqrt{\frac{n \cdot M_{\text{mol}}}{N_A \cdot D}} = 3\sqrt{\frac{2,51,966}{6,023 \cdot 10^{23} \cdot 7,14}} = 2,89 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 289 \text{ pm}$$

gần khớp với giá trị thực đổi với ô mạng BCC là  $a = 4r\sqrt{3} = 291 \text{ pm}$ . Như vậy kiểu mạng tinh thể của crom là lập phương tâm khối.

#### **Dạng 8. Xác định năng lượng mạng tinh thể**

**Ví dụ 1:** Xác định năng lượng mạng lưới ion theo chu trình Born - Haber của tinh thể ion  $\text{NaF}$ . Cho:  $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$  hạt/mol;  $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$  và bảng số liệu sau:

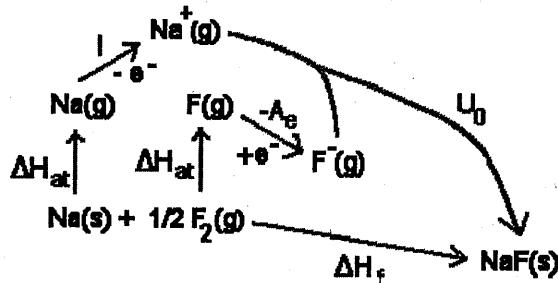
Chương 2: NGUYÊN TỬ - PHÂN TỬ VÀ CẤU TRÚC TINH THỂ

Phản ứng	Kí hiệu	Năng lượng (kJ/mol)
$\text{Na}(\text{kim loại}) \rightarrow \text{Na}(\text{khí})$	$\Delta H_{\text{at},\text{Na}}$	+ 108
$\text{Na}(\text{khí}) \rightarrow \text{Na}^+(\text{khí}) + e^-$	$I_{\text{Na}}$	+ 496
$\frac{1}{2} [\text{F}_2(\text{khí}) \rightarrow 2\text{F}(\text{khí})]$	$\Delta H_{\text{at},\text{F}_2}$ hoặc $D_0(\text{F}_2)/2$	+ 78
$e^- + \text{F}(\text{khí}) \rightarrow \text{F}^-$	$-A_e(\text{F})$	- 328
$\text{Na}^+(\text{khí}) + \text{F}^-(\text{khí}) \rightarrow \text{NaF}(\text{rắn})$	$U_0$	x?
$\text{Na}(\text{kim loại}) + \frac{1}{2} \text{F}_2(\text{khí}) \rightarrow \text{NaF}(\text{rắn})$	$\Delta H_{f,\text{NaF(s)}}$	- 569

Hướng dẫn:

Năng lượng mạng tinh thể của NaF có thể tính như sau:

$$x = 569 + 108 + 496 + 78 - 328 = 923 \text{ kJ/mol}$$



Chu trình Born - Haber đối với NaF

Ví dụ 2: Dựa vào các số liệu cho dưới đây đối với tinh thể ion LiCl hãy:

a) Xác định năng lượng mạng lưới ion theo chu trình Born - Haber.

b) Dùng công thức kinh nghiệm Kapustinski để tính đại lượng trên. Từ các kết quả tính trên đây hãy cho biết nhận xét.

Biết: Entanpi thăng hoa

$$\text{Li(r)} \rightarrow \text{Li(k)} \text{ là } 159 \text{ kJ/mol; } r_{\text{Li}^+} = 0,63 \text{ Å; } r_{\text{Cl}^-} = 1,84 \text{ Å.}$$

Năng lượng ion hóa của Li là 5,40 eV; Ái lực với electron của Cl là -3,84 eV.

Năng lượng phân ly liên kết Cl<sub>2</sub> là 242 kJ/mol. Nhiệt hình thành LiCl là -402 kJ/mol.

Cho: N<sub>A</sub> = 6,023.10<sup>23</sup> hạt/mol; 1 eV = 1,6.10<sup>-19</sup> J.

Hướng dẫn:

a) Theo định luật Hess áp dụng cho trường hợp chu trình Born - Haber ta có:

$$\Delta H_f = \Delta H_s + \frac{1}{2} \Delta H_D + I + E + U_0$$

$$U_0 = \Delta H_f - \Delta H_s - \frac{1}{2} \Delta H_D - I - E$$

Thay số ta có:

$$U_0 = -402 - 159 - \frac{242}{2} - 5,40 + 3,84 - 682 - 1,56 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \cdot 10^{-3} = -832,26 \text{ kJ/mol}$$

b) Theo Kapustinski:

$$U_0 = -287,2 \frac{Z^+ Z^- \sum v}{r^+ + r^-} \left( 1 - \frac{0,345}{r^+ + r^-} \right)$$

$$\text{Thay số ta có: } U_0 = -287,2 \frac{2}{0,63 + 1,84} \left( 1 - \frac{0,345}{0,63 + 1,84} \right) = -200,06 \text{ kcal/mol.}$$

$$U_0 = -200,06 \cdot 4,184 = -837,08 \text{ kJ/mol}$$

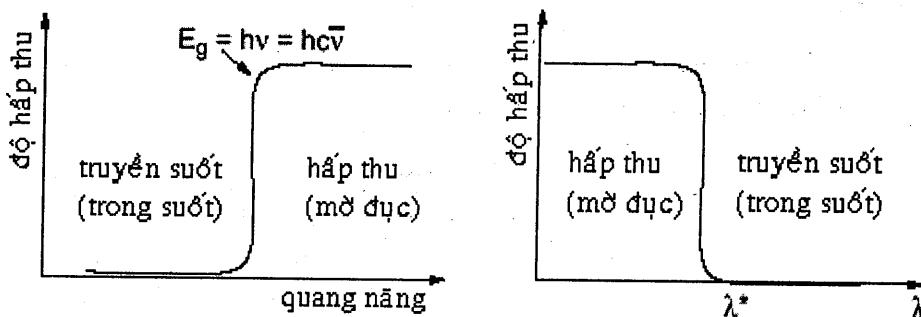
Kết quả tính theo chu trình Born - Haber và theo công thức bán kính nghiệm của Kapustinski đều chấp nhận được vì sự sai lệch giữa 2 cách tính đều nằm trong giới hạn cho phép.

#### Dạng 9. Bài tập lý thuyết vùng (dải)

**Ví dụ 1.** Một chất rắn có hố năng lượng (vùng cấm)  $E_g$  là 3 eV. Chất rắn này có màu gì dưới ánh sáng mặt trời?

**Hướng dẫn:** Trước hết, cần xem lại tính chất quang học của những chất có chiều rộng vùng cấm năng lượng  $E_g$  nhỏ hơn 4eV (theo qui ước, đó là những chất bán dẫn).  $E_g$  có thể được hiểu là một hàng rào quang học mà vượt quá đó các photon sẽ kích thích các electron từ dãy hóa trị (vb) chuyển lên dãy dẫn (cb).

$$\frac{hc}{\lambda^*} = E_{hv} = E_g$$



Trong trường hợp này:

$$E_g = 3 \text{ eV} \frac{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{\text{eV}} = 4,8 \cdot 10^{-19} \text{ J} = \frac{hc}{\lambda^*}$$

$$\lambda^* = \frac{hc}{4,8 \cdot 10^{-19}} = 4,14 \cdot 10^{-7} \text{ m}$$

Hàng rào quang học là 4140, có nghĩa là trong phổ ánh sáng ban ngày (ánh sáng mặt trời), mọi bước sóng  $\lambda$  nhỏ hơn 4140 đều bị hấp thu, còn mọi bước sóng  $\lambda$  lớn hơn 4140 đều được truyền suốt. Phổ thấy được (VIS) có bước sóng nằm trong khoảng từ 4000 đến 8000 (theo một số tài liệu từ 4200 đến 7200). Như vậy, bước sóng  $\lambda$  này nằm trong vùng cuối của màu tím, tiếp giáp với vùng UV. Điều này có nghĩa là vật liệu này trong suốt đối với các bức xạ thấy được và ánh sáng truyền qua vật liệu này nhuộm màu cam nhạt [điều này chỉ đúng nếu như vật liệu này không có tạp chất và vật liệu không có các sai khuyết (defect) trong cấu trúc tinh thể].

**Ví dụ 2:** Một chất rắn truyền suốt về mặt quang học có màu lục dưới ánh sáng mặt trời. Hãy dự đoán chiều rộng vùng cấm  $E_g$  của chất rắn này (tính bằng eV).

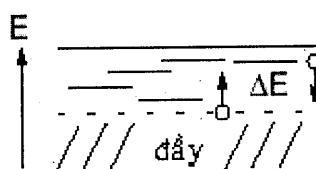
**Hướng dẫn:** Lời giải cho bài này cũng giống như bài trên. Giả sử vật liệu là chất rắn tinh khiết không sai khuyết, như vậy màu sắc chỉ bị kiểm soát bởi sự dịch chuyển từ vùng dẫn (cb) sang vùng hóa trị (vb). Một vật liệu thể hiện ánh sáng màu lục trong ánh sáng truyền suốt sẽ hấp thu trong vùng đỏ (cho đi qua vàng + lục + xanh  $\rightarrow$  lục). Lượng sắc xanh có trong màu lục được quyết định bởi vị trí của vạch đỏ bị hấp thu. Nếu chọn rào quang học ở vùng giữa màu đỏ ( $\lambda^* \sim \pm 6500$ ), ta sẽ có giá trị  $E_g$  là:

$$E_g = E_{hv} = \frac{hc}{\lambda^*} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{6,5 \cdot 10^{-7}} = 3,06 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 1,9 \text{ eV.}$$

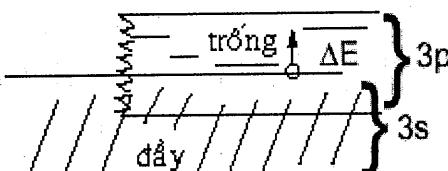
**Ví dụ 3:** Mô tả tính dẫn điện của (a) Na, (b) Mg trên cơ sở các giàn đồ năng lượng tương ứng.

**Hướng dẫn:**

(a) Na: dãy hóa trị 3s được lắp đầy phân nửa. Các electron có thể nhận năng lượng bổ sung và chuyển lên trên (vùng dẫn).



(b) Mg: dãy hóa trị 3s được lắp đầy hoàn toàn, tuy nhiên dãy 3p vẫn còn trống sẽ không phủ một phần dãy hóa trị đã lắp đầy và tạo nên tính dẫn điện.



**Ví dụ 4:** Kali (K) và beri (Be) là những kim loại có tính dẫn điện rất tốt. Trên cơ sở lý thuyết dãy, hãy giải thích nguyên nhân của tính dẫn điện này.

**Hướng dẫn:**

Trong K, mỗi nguyên tử đóng góp 1 electron và 1 orbital vào dãy dẫn (dãy 4s). Theo nguyên lý ngoại trừ Pauli, mỗi "vận đạo phân tử" tạo thành trong dãy có thể chứa 2 electron.

Do đó dãy dẫn chỉ được lắp đầy  $\frac{1}{2}$  số electron nên thể hiện tính dẫn điện.

Trong Be, mỗi nguyên tử đóng góp 2 electron và 1 orbital vào dãy dẫn (dãy 2s). Với 2 electron trên mỗi orbital, như vậy dãy dẫn 2s đã được lắp đầy. Tính dẫn điện sơ dĩ có được ở Be là do sự xen phủ chồng lên của dãy 2p còn trống, cần thiết cho sự dẫn điện.

**Ví dụ 5:** Số cặp electron - lỗ trống trong chất bán dẫn nội tại Ge được cho bởi công thức:

$$n_i = 9,7 \cdot 10^{15} T^2 e^{\frac{-E_g}{kT}} [\text{cm}^3] \text{ với } E_g = 0,72 \text{ eV.}$$

a) Mật độ của các cặp ở 20°C là bao nhiêu?

b) Ge (không có chất lạ thêm vào) có thể là một chất dẫn điện tốt ở 200°C không? (nếu có phải giải thích lý do).

*Hướng dẫn:*

Trong các quá trình gia nhiệt, T phải sử dụng thang nhiệt độ tuyệt đối Kelvin:

$$T(K) = 273,16 + t^{\circ}C$$

$$\text{Hằng số Boltzmann } k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

$$a) n_i = 9,7 \cdot 10^{15} \cdot (293,16)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{-0,72 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}}{2 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293,16}} = 9,7 \cdot 10^{15} \cdot 5019,6 \cdot 6 \cdot 10^{-7}$$

$$n_i = 3,21 \cdot 10^{13} \text{ cặp/cm}^3$$

$$b) Ở 200^{\circ}C: 200^{\circ}C = 473,16 \text{ K}$$

$$n_i = 9,7 \cdot 10^{15} \cdot (473,16)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{-0,72 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}}{2 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 473,16}}$$

$$n_i = 1,47 \cdot 10^{16} \text{ cặp/cm}^3$$

$$n_i(200^{\circ}C) = 9,7 \cdot 10^{15} \cdot 1,03 \cdot 10^4 \cdot 147 \cdot 10^{-4}$$

$$n_i = 1,47 \cdot 10^{16} \text{ cặp/cm}^3$$

Số electron tham gia dẫn điện (trong dãy dãy) nhỏ hơn  $10^5$  lần so với một chất dẫn điện tốt.

Như vậy Ge không phải là một chất dẫn điện tốt tại nhiệt độ 200°C.

**Ví dụ 6:** Các chất bán dẫn dạng đơn tinh thể thường được sản xuất bằng cách hóa rắn từ tinh thể nóng chảy. Để có được tính bán dẫn ngoại lai, người ta thêm vào tinh thể nóng chảy những nguyên tố thêm vào (doping elements), hay có thể gọi là những nguyên tố kết hợp thay thế. Những nguyên tố thêm vào này sẽ thay thế thí dụ như một nguyên tử Si trong tinh thể có cấu trúc trật tự. Nếu nguyên tố thêm vào là P (có 5 electron hóa trị) và thay thế cho 1 nguyên tử Si (có 4 electron hóa trị bị cố định do phải tham gia tạo liên kết), mỗi nguyên tử P có khả năng đóng góp 1 electron vào độ dẫn điện, còn 4 electron hóa trị khác của nó tham gia vào việc tạo thành liên kết. Giả sử ta thêm 3 mg P vào 50 gam Si và tạo thành một tinh thể, trong đó các nguyên tử P được phân bố đều. Hãy tính số electron dẫn điện trong mỗi  $\text{cm}^3$  của tinh thể đã được tạo thành (có thể bỏ qua thể tích của các nguyên tử Si được thay thế và giả sử rằng chỉ có các electron từ các nguyên tử P mới đóng góp vào độ dẫn điện).

*Hướng dẫn:*

Trước hết cần xác định thể tích của 50 gam Si và số nguyên tử P có trong 3 mg =  $3 \cdot 10^{-3}$  gam P.

Khối lượng riêng của Si là  $\rho_{Si} = 2,33 \text{ g/cm}^3$

$$\Rightarrow \text{Thể tích của 50 gam Si là } \frac{50 \text{ g}}{2,33 \text{ g/cm}^3} = 21,46 \text{ cm}^3$$

Khối lượng nguyên tử của P = 30,79 gam ( $6,02 \cdot 10^{23}$  nguyên tử). Số nguyên tử P có trong 3 mg P ( $3 \cdot 10^{-3}$  g) là  $\frac{6,023 \cdot 10^{23} \cdot 3 \cdot 10^{-3}}{30,97} = 5,83 \cdot 10^{19}$  nguyên tử.

$$\text{Số nguyên tử P trong mỗi } \text{cm}^3 \text{ Si là } \frac{5,83 \cdot 10^{19}}{21,46} = 2,7 \cdot 10^{18} \text{ nguyên tử/cm}^3$$

**Ví dụ 7:** Kết quả phân tích hóa học cho thấy một tinh thể silic nặng 100 gam có chứa 28 mg bor (là nguyên tố kết hợp thay thế, có nghĩa là các nguyên tử bor thay thế các nguyên tử silic trong tinh thể), ngoài ra không còn tạp chất nào khác trong tinh thể silic.

a) Tinh thể này thuộc kiểu n- hay kiểu p-? Giải thích.

b) Số tiêu phân tích điện ngoại lai trong mỗi  $\text{cm}^3$  của tinh thể này là bao nhiêu?

*Hướng dẫn:*

a) Tinh thể này thuộc loại chất bán dẫn ngoại lai kiểu p-, nghĩa là các lỗ trống trong vùng hóa trị (chiếm phần lớn các tiêu phân tải điện) gây nên sự dẫn điện. Tính dẫn điện kiểu p- có được là do nguyên tố thêm vào thay thế B chỉ có 3 electron hóa trị. Khi tổ hợp vào mạng tinh thể, B có khuynh hướng kéo 1 electron từ ma trận tinh thể (vùng hóa trị) để bảo đảm yêu cầu về mặt liên kết (tạo thành 4 liên kết hóa trị). Khi đó, mỗi nguyên tử B mang 1 điện tích âm (diện tích này không linh động), đồng thời tạo ra một lỗ trống linh động liên hợp kèm theo.

b) Khối lượng nguyên tử của B: 10,81 g/mol

Khối lượng riêng của Si: 2,33 g/ $\text{cm}^3$

$$\text{Thể tích của } 100 \text{ gam Si: } \frac{100}{2,33} = 42,9 \text{ cm}^3$$

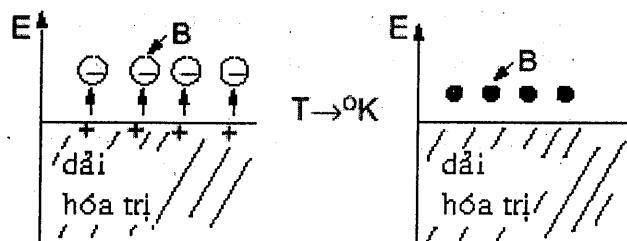
Trước hết cần xác định số nguyên tử có trong 28 mg bor và thể tích của 100 gam Si:

$$\frac{6,02 \cdot 10^{23}}{10,81} \cdot 28 \cdot 10^{-3} = 1,56 \cdot 10^{21}$$

Khi được kết hợp đồng đều vào 42,9 cm<sup>3</sup> Si thì số nguyên tử B trong mỗi cm<sup>3</sup> (cũng là số tiêu phân tải điện ngoại lai hoặc số lỗ trống sinh ra) là:

$$\frac{1,56 \cdot 10^{21}}{42,9} = 3,6 \cdot 10^{19}$$

Lưu ý rằng đây là số có được ở nhiệt độ phòng. Nếu nhiệt độ tiến đến 0 K thì số tiêu phân tải điện ngoại lai cũng tiến đến 0 vì với một lượng hữu hạn (~ 0,01 eV) mức độ tạp chất phía trên dải hóa trị và điện tích có được sẽ giảm xuống đến trạng thái năng lượng thấp nhất có thể có.



#### Dạng 10. Bài tập tổng hợp

**Ví dụ 1:** Từ nhiệt độ phòng đến 1185K sắt tồn tại ở dạng  $\text{Fe}_\alpha$  với cấu trúc lập phương tâm khồi, từ 1185K đến 1667K ở dạng  $\text{Fe}_\gamma$  với cấu trúc lập phương tâm điện. Ở 293 K sắt có khối lượng riêng  $D = 7,874 \text{ g/cm}^3$ .

a) Hãy tính bán kính của nguyên tử sắt.

b) Tính khối lượng riêng của sắt ở 1250 K (bỏ qua ảnh hưởng không đáng kể do sự dẫn nở nhiệt).

Thép là hợp kim của sắt và cacbon, trong đó một số khoáng trống giữa các nguyên tử sắt bị chiếm bởi nguyên tử cacbon. Trong lò luyện thép (lò thổi) sắt dễ nóng chảy khi chứa 4,3% cacbon về khối lượng. Nếu được làm lạnh nhanh thì các nguyên tử cacbon vẫn được phân tán trong mạng lưới lập phương nội tâm, hợp kim được gọi là martensite cứng và dòn. Kích thước của tế bào sơ đẳng của  $Fe_\alpha$  không đổi.

c) Hãy tính số nguyên tử trung bình của C trong mỗi tế bào sơ đẳng của  $Fe_\alpha$  với hàm lượng của C là 4,3%.

d) Hãy tính khối lượng riêng của martensite (cho Fe = 55,847; C = 12,011; số N =  $6,023 \cdot 10^{23}$ ).

*Hướng dẫn:*

Với  $Fe:M = 55,847 \text{ g/mol}$

$$D_{293 \text{ K}} = 7,874 \text{ g/cm}^3$$

$Fe_\alpha$  với cấu trúc lập phương tâm khói ( $n = 2$  nguyên tử/ô mạng).

$Fe_\gamma$  với cấu trúc lập phương tâm diện ( $n = 4$  nguyên tử/ô mạng).

$$\text{a)} a = \sqrt[3]{\frac{n \cdot M}{N_A \cdot D_{293 \text{ K}}}} = \sqrt[3]{\frac{2,55,847}{6,023 \cdot 10^{23} \cdot 7,874}} = 2,87 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 2,87 \text{ \AA}$$

$$r = \frac{a\sqrt{3}}{4} = \frac{2,87 \cdot \sqrt{3}}{4} = 1,24 \text{ \AA}$$

b) Ở nhiệt độ 1250K sắt tồn tại dạng  $Fe_\gamma$  với cấu trúc mạng lập phương tâm diện

$$a = 2\sqrt{2} \cdot r = 2\sqrt{2} \cdot 1,24 = 3,51 \text{ \AA}$$

$$D_{1250 \text{ K}} = \frac{4,55,847}{6,023 \cdot 10^{23} \cdot (3,51 \cdot 10^{-8})^3} = 8,58 \text{ g/cm}^3$$

c) Số nguyên tử trung bình của C trong mỗi tế bào sơ đẳng của  $Fe_\alpha$  là:

$$\frac{m_C}{12,011} = \frac{\%C \cdot m_{Fe}}{\%Fe \cdot 12,011} = \frac{4,3 \cdot 2,55,847}{95,7 \cdot 12,011} = 0,418$$

d) Khối lượng riêng của martensite:

$$D_{\text{martensite}} = \frac{2,55,847 + 0,418 \cdot 12,011}{6,023 \cdot 10^{23} \cdot (2,87 \cdot 10^{-8})^3} = 8,20 \text{ g/cm}^3$$

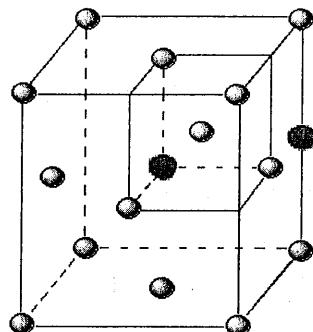
**Ví dụ 2:**  $Fe-\gamma$  kết tinh dưới dạng lập phương tâm mặt với thông số mạng là a:

a) Tính số hốc (lỗ) trống tâm mặt và bốn mặt thuộc về một ô mạng cơ sở.

b) Xác định bán kính r của  $Fe-\gamma$ , biết rằng khối lượng riêng của  $Fe-\gamma$  là  $D = 7,87 \text{ g/cm}^3$

c) Gang là hợp kim của Fe chứa một lượng nhỏ C. Hỏi cacbon với bán kính  $r = 0,077 \text{ nm}$  có thể chui được vào các hốc 8 mặt và 4 mặt của ô mạng  $Fe-\gamma$  nhưng không làm biến dạng tinh thể  $Fe-\gamma$  không?  $M_{Fe} = 55,85 \text{ g/mol}$ .

Hướng dẫn:



a) Giữa mỗi cạnh  $a$  là một hốc 8 mặt (kí hiệu là O) thuộc về 4 ô mạng. Số hốc 8 mặt ở giữa 12 cạnh thuộc về một ô mạng là:  $\frac{12}{4} = 3$ .

Ở chính tâm của ô mạng có một hốc 8 mặt. Tổng số hốc 8 mặt thuộc về một ô mạng:  $3 + 1 = 4$ .

Nếu chia ô mạng cơ sở thành 8 hình lập phương con bằng nhau thì ở tâm của mỗi hình lập phương con là 1 hốc 4 mặt. Vậy tất cả 8 hốc 4 mặt thuộc về một ô mạng.

b) Khối lượng riêng của Fe- $\gamma$ :  $D = \frac{m}{N_A \cdot a^3}$ ;  $m$  là khối lượng mol của các nguyên tử Fe trong 1 ô mạng.

$$\text{Số nguyên tử Fe trong 1 ô mạng: } \frac{8}{8} + \frac{6}{2} = 4$$

$$\text{Bán kính } r \text{ của Fe-}\gamma: (4r)^2 = 2a^2 \Rightarrow r = \frac{a\sqrt{2}}{4} \Rightarrow a = \frac{4r}{\sqrt{2}} = 2r\sqrt{2}$$

$$D = \frac{4M}{N_A (2r\sqrt{2})^3} = \frac{M}{4N_A r^3 \sqrt{2}}$$

$$\Rightarrow r = \sqrt[3]{\frac{M}{4DN_A \sqrt{2}}} = \sqrt[3]{\frac{55,85}{4,787,6,022 \cdot 10^{23} \cdot \sqrt{2}}} = 1,28 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 0,128 \text{ nm}$$

c) Bán kính  $r_8$  của hốc 8 mặt.

Xét hốc 8 mặt ở tâm của ô mạng:

$$r + r_8 = \frac{a}{2} \Rightarrow r_8 = \frac{a}{2} - r = 0,128\sqrt{2} - 0,128 = 0,053 \text{ nm} < r_C$$

Vậy C khi chui được vào hốc 8 mặt sẽ làm biến dạng tinh thể Fe- $\gamma$ .

Bán kính hốc 4 mặt  $r_4$ : Xét đường chéo  $d$  của hình lập phương con cạnh  $\frac{a}{2}$ :

$$\frac{d}{2} = \frac{a\sqrt{3}}{4} = \frac{2r\sqrt{2} \cdot \sqrt{3}}{4} = r\sqrt{\frac{3}{2}}$$

$$\frac{d}{2} = r + r_4 \Rightarrow r_4 \leq \frac{d}{2} - r$$

khi chui vào hố 4 mặt mới không làm biến dạng tinh thể Fe- $\gamma$ :

$$r_4 = r \left( \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right) = 0,128 \left( \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right) = 0,029 \text{ nm} < r_C$$

Vậy khi cacbon chui vào hố 4 mặt cũng làm biến dạng tinh thể Fe- $\gamma$ .

**Ví dụ 3.** Mạng tinh thể lập phương mặt tâm đã được xác lập cho đồng (Cu). Hãy:

- a) Vẽ cấu trúc mạng tinh thể bào cơ sở và cho biết số nguyên tử Cu chứa trong tinh thể bào sơ đẳng này.
- b) Tính cạnh lập phương  $a(\text{Å})$  của mạng tinh thể, biết rằng nguyên tử đồng có bán kính bằng  $1,28 \text{ } \overset{\circ}{\text{A}}$ .

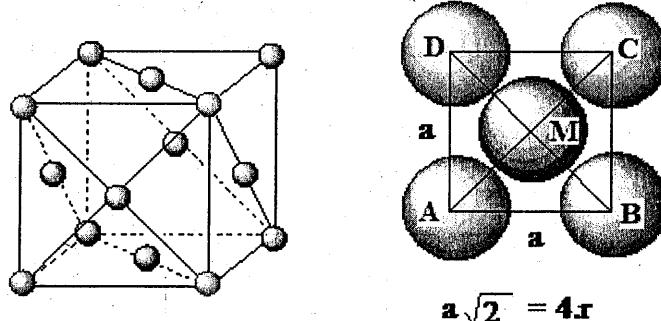
c) Xác định khoảng cách gần nhất giữa 2 nguyên tử đồng trong mạng.

d) Tính khối lượng riêng của Cu theo  $\text{g/cm}^3$ .

Cho: Cu = 64;  $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$  hạt/mol.

*Hướng dẫn:*

- a) Mạng tinh thể bào cơ sở của Cu:



Theo hình vẽ, số nguyên tử Cu là:

Ở tám đỉnh lập phương  $8 \cdot \frac{1}{8} = 1$  nguyên tử Cu.

Ở sáu mặt lập phương  $6 \cdot \frac{1}{2} = 3$  nguyên tử Cu.

Vậy tổng số  $N_{\text{Cu}} = 4$  nguyên tử.

b) Xét mặt ABCD ta có:  $AC = a\sqrt{2} = 4r \Rightarrow a = \frac{4r}{\sqrt{2}} = \frac{4 \cdot 1,28}{\sqrt{2}} = 3,63 \text{ } \overset{\circ}{\text{A}}$

c) Theo hình vẽ khoảng cách ngắn nhất giữa 2 nguyên tử Cu là đoạn AM. Vậy:

$$AM = \frac{AC}{2} = \frac{a\sqrt{2}}{2} = 2,55 \text{ } \overset{\circ}{\text{A}}$$

$$\text{d)} \text{ Áp dụng công thức: } d = N \cdot \frac{M}{N_A \cdot a^3} = 4 \cdot \frac{64}{6,023 \cdot 10^{23} \cdot (3,63 \cdot 10^{-8})^3}$$

Vậy:  $d = 8,89 \text{ g/cm}^3$ .

**Ví dụ 4:** Khối lượng riêng của rhodi là  $d = 12,4 \text{ g/cm}^3$ . Mạng tinh thể của nó là lập phương tâm diện, hằng số mạng  $a = 3,8 \text{ \AA}^\circ$ ,  $M_{\text{Rh}} = 103 \text{ g/mol}$ .

- a) Suy ra giá trị gần đúng Avogadro.
- b) Tính bán kính cực đại  $r$  của một nguyên tử phải có để chiếm hốc bát diện mà không làm thay đổi cấu trúc của mạng.
- c) Xác định độ chặt khít của cấu trúc mạng khi chiếm tất cả các hốc bát diện bằng các quả cầu có bán kính  $r$  vừa tìm được ở trên.

*Bài giải:*

a)  $N_A = 6,055 \cdot 10^{23}$ ; sai số 0,53%.

b)  $r_{\text{max}} = 0,555 \text{ \AA}^\circ$ .

c) Ta có:  $n_{\text{Rh}} = 4$ ,  $N_o = 4 = n_E$ .

$$\text{Ta có: } P = \frac{4 \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (R^3 + r^3)}{a^3} = 0,786.$$

**Ví dụ 5:** Đồng và europi đều kết tinh theo mạng lập phương. Ở trạng thái rắn, các kim loại này có thể cho một hợp kim có công thức CuEu cũng đổi xứng lập phương.

- a) Tính bán kính nguyên tử của Cu, Eu.
- b) Xác định kiểu cấu trúc ion của hợp kim CuEu.
- c) Tính khoảng cách Cu - Eu. Bình luận giá trị này theo kết quả ở câu hỏi a. Biết:

	Cu	Eu	CuEu
$d (\text{g/cm}^3)$	8,92	5,26	8,59
$a (\text{\AA}^\circ)$	3,62	4,56	3,48
$M (\text{g/mol})$	64	152	216

*Hướng dẫn:*

a) \*Cu:  $d_{\text{Cu}} = \frac{n \cdot M_{\text{Cu}}}{N_A \cdot a^3} \Rightarrow n = 4,0$

$\Rightarrow$  Cu kết tinh theo kiểu mạng lập phương tâm diện

$$\rightarrow a_{\text{Cu}} = \frac{4r_{\text{Cu}}}{\sqrt{2}} \Rightarrow r_{\text{Cu}} = 1,28 \text{ \AA}^\circ$$

\* Eu:  $d_{\text{Eu}} = \frac{n \cdot M_{\text{Eu}}}{N_A \cdot a^3} \Rightarrow n = 2,0$

$\Rightarrow$  Eu kết tinh theo kiểu mạng lập phương tâm khối

$$\rightarrow a_{\text{Eu}} = \frac{4r_{\text{Eu}}}{\sqrt{3}} \Rightarrow r_{\text{Eu}} = 1,97 \text{ \AA}^\circ$$

$$b) Ta có: d_{CuEu} = \frac{n \cdot M_{CuEu}}{N_A \cdot a^3} \Rightarrow n = 1,01.$$

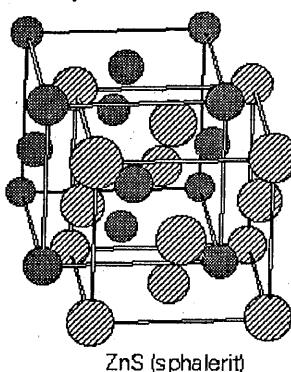
$\Rightarrow$  CuEu kết tinh theo kiểu mạng lập phương đơn giản (kiểu CsCl)

$$c) Khoảng cách giữa Cu - Eu là: d_{Cu-Eu} = \frac{a\sqrt{3}}{2} = 3,01 \text{ \AA}^\circ$$

$$\text{So sánh với: } d_0 = r_{Cu} + r_{Eu} = 3,25 \text{ \AA}^\circ$$

$\Rightarrow$  Liên kết trong tinh thể CuEu thể hiện tính cộng hóa trị.

**Ví dụ 6:** Cấu trúc sphalerit của ZnS được biểu diễn như hình vẽ:



Biết  $R_{Zn^{2+}} = 0,74 \text{ \AA}^\circ$ ;  $R_{S^{2-}} = 1,84 \text{ \AA}^\circ$ . Mô tả cấu trúc của ZnS- $\alpha$ , xác định hằng số mạng, số phối trí, độ đắt khít của cấu trúc đã cho.

*Hướng dẫn:*

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

Hằng số mạng: Gọi  $a$  là cạnh của tứ diện đều chứa hốc T

$$\Rightarrow a_{ZnS} = 2a \text{ do đó ta có: } a_{ZnS} = \frac{4}{\sqrt{3}}(r + R) = 5,96 \text{ \AA}^\circ$$

$$\text{Độ đặc khít: } P = \frac{4 \left( \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 + \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3 \right)}{a_{ZnS}^3} = 0,525.$$

**Ví dụ 7:** Dùng phương pháp nhiễu xạ tia X để khảo sát cấu trúc tinh thể NH<sub>4</sub>Cl người ta nhận thấy rằng:

Ở 20°C phân tử NH<sub>4</sub>Cl kết tinh dưới dạng lập phương có  $a = 3,88 \text{ \AA}^\circ$ ;  $d = 1,5 \text{ g/cm}^3$ .

Ở 250°C phân tử NH<sub>4</sub>Cl lại kết tinh dưới dạng lập phương có  $a = 6,53 \text{ \AA}^\circ$ ;  $d = 1,3 \text{ g/cm}^3$ .

Từ các dữ liệu nêu trên hãy cho biết:

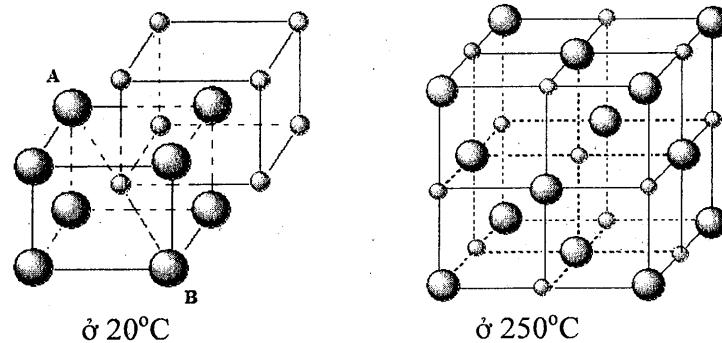
a) Kiểu tinh thể lập phương hình thành ở 20°C và 250°C.

b) Khoảng cách N - Cl theo  $\text{\AA}^\circ$  cho từng kiểu tinh thể đã xác định ở câu a.

Cho: H = 1; N = 14; Cl = 35,5;  $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$  hạt/mol.

Hướng dẫn:

a)



$$n_1 = \frac{1,5 \cdot 10^3 \cdot 6,023 \cdot 10^{23} (3,88 \cdot 10^{-10})^3}{53,5 \cdot 10^{-3}} = 0,99 \approx 1$$

Ở 20°C: lập phương đơn giản.

$$n_2 = \frac{1,3 \cdot 10^3 \cdot 6,023 \cdot 10^{23} (6,53 \cdot 10^{-10})^3}{53,5 \cdot 10^{-3}} = 4,08 \approx 4$$

Ở 250°C: lập phương tâm diện.

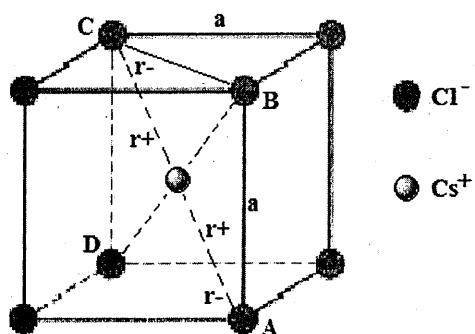
b) Ở 20°C: N - Cl =  $\frac{AB}{2} = \frac{a\sqrt{3}}{2} = 3,36 \text{ \AA}$

Ở 250°C: N - Cl =  $\frac{a}{2} = \frac{6,53}{2} = 3,27 \text{ \AA}$ .

**Ví dụ 8:** a) Tính tỉ số bán kính cation và bán kính anion  $\left(\frac{r_+}{r_-}\right)$  cho trường hợp tinh thể CsCl.

b) Cho bán kính của các ion  $r_{\text{Cs}^+} = 1,67 \text{ \AA}$ ;  $r_{\text{I}^-} = 2,19 \text{ \AA}$ . Hãy cho biết dạng cấu trúc tinh thể CsI. Mỗi tế bào sơ đẳng của CsI có mấy ion  $\text{Cs}^+$  và  $\text{I}^-$ ? Tính khối lượng tế bào sơ đẳng đó ra gam. Cho  $\text{Cs} = 133$ ;  $\text{I} = 127$ .

Hướng dẫn:



a) Xét mặt ABCD của lập phương CsCl:

$$AC = 2(r_+ + r_-) = a\sqrt{3} \Rightarrow a = \frac{2}{\sqrt{3}}(r_+ + r_-)$$

Mặt khác, muốn đạt được cực tiểu năng lượng (đặc khít nhất):  $2r_- \leq a$

$$\text{Do đó, ta có: } 2r_- \leq \frac{2}{\sqrt{3}}(r_+ + r_-) \Rightarrow \frac{r_+}{r_-} \geq 0,732.$$

b) Đối với CsI có:  $\frac{r_+}{r_-} = \frac{1,67 \text{ Å}}{2,19 \text{ Å}} = 0,762$

$\Rightarrow$  CsI có cấu tạo kiểu CsCl

Mỗi tế bào cơ bản có:  $8 \cdot \frac{1}{8} = 1$  ion  $I^-$  và 1 ion  $Cs^+$  (ở tâm)

Khối lượng mỗi tế bào cơ bản của CsI:  $(133+127) \cdot 1,6605 \cdot 10^{-24} \text{ g} = 4,32 \cdot 10^{-22} \text{ g}$

## BÀI TẬP CUỐI CHƯƠNG

1. Căn cứ vào đâu mà người ta biết chắc chắn rằng giữa nguyên tố hiđro ( $Z = 1$ ) và nguyên tố urani ( $Z = 92$ ) chỉ có 90 nguyên tố?
2. Hãy viết cấu hình electron tương ứng với chất đầu và sản phẩm trong mỗi quá trình oxi hóa và khử sau đây:
  - a)  $\text{Cu}^{2+}$  ( $Z = 29$ ) nhận thêm  $2e^-$ .
  - b)  $\text{Fe}^{2+}$  ( $Z = 26$ ) nhường bớt  $1e^-$ .
  - c)  $\overset{\circ}{\text{Br}}$  ( $Z = 35$ ) nhận thêm  $1e^-$ .
  - d)  $\overset{\circ}{\text{Hg}}$  ( $Z = 80$ ) nhường bớt  $2e^-$ .
3. Một nguyên tố tạo được ion đơn nguyên tử mang hai điện tích có tổng số hạt cơ bản ( $p, n, e$ ) trong ion đó bằng 80. Trong nguyên tử của nguyên tố đó có số hạt mang điện nhiều hơn số hạt không mang điện là 22. Xác định cấu hình electron của nguyên tử nguyên tố đó.
4. Nguyên tử của nguyên tố X có tổng số hạt cơ bản ( $p, n, e$ ) bằng 180. Trong đó tổng số các hạt mang điện chiếm 58,89% tổng số hạt. Viết cấu hình electron của X.
5. Biết tổng số hạt ( $p, n, e$ ) của nguyên tử X là 126, trong đó số neutron nhiều hơn số electron là 12 hạt.
  - a) Tính số proton và số khối A của X.
  - b) Viết cấu hình electron của X.
6. Hợp chất có công thức  $\text{MX}_2$  trong đó M chiếm 46,67% về khối lượng. Trong hạt nhân M có số neutron nhiều hơn số proton là 4 hạt. Trong hạt nhân X số neutron bằng số proton. Tổng số proton trong  $\text{MX}_2$  là 58.
  - a) Tìm số khối của M và X.
  - b) Xác định công thức phân tử  $\text{MX}_2$ .
7. Một hợp chất ion  $\text{M}_2\text{X}$  (tạo từ ion  $\text{M}^+$  và  $\text{X}^{2-}$ ). Tổng số hạt ( $p, n, e$ ) trong  $\text{M}_2\text{X}$  là 140 hạt, trong đó số hạt mang điện nhiều hơn số hạt không mang điện là 44 hạt. Số khối của ion  $\text{M}^+$  lớn hơn số khối của ion  $\text{X}^{2-}$  là 23. Tổng số hạt ( $p, n, e$ ) trong ion  $\text{M}^+$  nhiều hơn trong ion  $\text{X}^{2-}$  là 31 hạt.
  - a) Viết cấu hình electron của các ion  $\text{M}^+$ ,  $\text{X}^{2-}$  và của nguyên tử M.
  - b) Xác định công thức phân tử  $\text{M}_2\text{X}$ .
8. Viết cấu hình electron của nguyên tử, trong đó electron cuối cùng có bộ 4 số lượng tử như sau:
  - a)  $n = 2, l = 0, m_l = 0, m_s = +\frac{1}{2}$
  - b)  $n = 2, l = 1, m_l = 0, m_s = +\frac{1}{2}$
  - c)  $n = 3, l = 1, m_l = 0, m_s = -\frac{1}{2}$
  - d)  $n = 4, l = 2, m_l = +2, m_s = -\frac{1}{2}$
  - e)  $n = 4, l = 2, m_l = -2, m_s = +\frac{1}{2}$

9. Nguyên tử A có electron sau cùng với tổng đại số bốn số lượng tử bằng 4,5. Hiệu số lượng tử phụ và số lượng tử từ bằng 0. Viết cấu hình electron của A.
10. Cho hai nguyên tố A và B đứng kế tiếp nhau trong bảng tuần hoàn có tổng số lượng tử ( $n + l$ ) bằng nhau, trong đó số lượng tử chính của A lớn hơn số lượng tử chính của B. Tổng đại số của bộ bốn số lượng tử của electron cuối cùng của nguyên tử B là 4,5.
- Hãy xác định bộ bốn số lượng tử ( $n, l, m_l, m_s$ ) của electron cuối cùng của A và B.
  - Viết cấu hình electron nguyên tử của A và B.
11. Phân tử  $MX_3$  có tổng số hạt cơ bản ( $p, n, e$ ) bằng 196, trong đó số hạt mang điện nhiều hơn số hạt không mang điện là 60. Số hạt mang điện trong nguyên tử M ít hơn số hạt mang điện trong nguyên tử X là 16 hạt.
- Xác định hợp chất  $MX_3$ .
  - Viết cấu hình electron của M và X.
12. Hợp chất A được tạo thành từ cation  $X^+$  và anion  $Y^-$ . Phân tử A chứa 9 nguyên tử, gồm 3 nguyên tố phi kim, tỉ lệ nguyên tử của mỗi nguyên tố là 2 : 3 : 4. Tổng số proton trong A là 42 và trong ion  $Y^-$  chứa hai nguyên tố cùng chung nhưng thuộc hai phân nhóm chính liên tiếp.
- Viết công thức phân tử và gọi tên của A.
  - Viết công thức electron và công thức cấu tạo của A.
13. Cấu hình electron phân lớp ngoài cùng của một nguyên tố X là  $5p^5$ . Tỉ số số hạt neutron và điện tích hạt nhân bằng 1,3962. Số neutron trong nguyên tử X gấp 3,7 lần số neutron của nguyên tử nguyên tố Y. Khi cho 1,0725g Y tác dụng với lượng dư X thu được 4,565g sản phẩm có công thức XY.
- Viết đầy đủ cấu hình electron nguyên tử nguyên tố X.
  - Xác định số hiệu nguyên tử, số khối và tên của X, Y.
  - X và Y chất nào là kim loại, là phi kim?
14. Hợp chất ion MX được tạo bởi ion  $M^{2+}$  và  $X^{2-}$ . Biết tổng các hạt cơ bản ( $p, n, e$ ) trong MX là 84. Số neutron và số proton trong các hạt nhân nguyên tử của M và X bằng nhau. Số khối của  $X^{2-}$  lớn hơn số khối của  $M^{2+}$  là 8.
- Hãy viết cấu hình electron của  $M^{2+}$ ,  $X^{2-}$  và X.
  - Viết công thức của MX.
15. Hãy xác định kiểu phóng xạ ở mỗi giai đoạn và viết phương trình phân huỷ phóng xạ tương ứng:
- $$\begin{array}{ccccccc} {}^{238}_{92}\text{U} & \longrightarrow & {}^{234}_{90}\text{Th} & \longrightarrow & {}^{234}_{91}\text{Pa} & \longrightarrow & {}^{234}_{92}\text{U} \\ & & & & & & \longrightarrow \\ & & & & & & {}^{230}_{90}\text{Th} \\ & & & & & & \longrightarrow \\ & & & & & & {}^{226}_{88}\text{Ra} \end{array}$$
16. Coban-60 được dùng trong Y học để điều trị một số bệnh ung thư vì nó có khả năng phát ra tia  $\alpha$  để hủy diệt các tế bào ung thư. Coban-60 khi phân rã phát ra hạt  $\beta$  và tia  $\gamma$  có chu kỳ bán hủy là 5,27 năm:



Giả sử mẫu ban đầu có 3,42mg Coban-60 thì sau 30 năm còn lại bao nhiêu gam?

17. Iot-131 là đồng vị phóng xạ được dùng dưới dạng natri iotua để điều trị ung thư tuyến giáp trạng. Chất này phóng xạ á với chu kỳ bán hủy 8,05 ngày.
- Viết phương trình hóa học của phản ứng phân rã hạt nhân I-131.
  - Nếu mẫu ban đầu có chứa 1,0 microgam I-131 thì trong mỗi phút bao nhiêu hạt á được phóng ra?
18. Một chất thải phóng xạ chu kỳ bán hủy là 200 năm được chứa trong thùng kín và chôn dưới đất. Phải trong thời gian bao lâu thì tốc độ phân rã giảm từ  $6,50 \cdot 10^{12}$  nguyên tử /phút xuống còn  $3,00 \cdot 10^{13}$  nguyên tử /phút?
19. Stronti-90 là một đồng vị phóng xạ có chu kỳ bán hủy là 28 năm được sinh ra khi nổ bom nguyên tử. Nó là một đồng vị phóng xạ khá bền và có xu hướng tích tụ vào tủy xương nên đặc biệt nguy hiểm cho người và động vật.
- Viết và cân bằng phương trình hóa học của phản ứng phân hủy phóng xạ biết đây là đồng vị phóng xạ  $\beta$ .
  - Một mẫu Sr-90 phóng xạ 2000 hạt  $\beta$  trong 1 phút. Hỏi cần bao nhiêu năm sự phóng xạ mới giảm xuống 125 hạt  $\beta$  trong 1 phút.
20. Khi nghiên cứu một mảnh gỗ lấy từ một hang động của dãy Hy Mã Lạp Sơn người ta thấy tốc độ phân rã (đối với mỗi gam cacbon) chỉ bằng 0,636 lần tốc độ phân rã của cacbon trong gỗ ngày nay. Hãy xác định tuổi của mảnh gỗ đó biết rằng C-14 phóng xạ á có chu kỳ bán hủy là 5730 năm.
21. Cerium-137 tham gia phản ứng trong lò phản ứng hạt nhân, có chu kỳ bán hủy 30,2 năm. Ce-137 là một trong những đồng vị bị phát tán mạnh ở nhiều vùng của châu Âu sau một vụ tai nạn hạt nhân. Sau bao lâu lượng chất độc này còn 1% kể từ lúc sự cố tai nạn xảy ra?
22. Hoạt tính phóng xạ của đồng vị  $^{210}_{84}\text{Po}$  giảm đi 6,85% sau 14 ngày. Xác định hằng số tốc độ của quá trình phân rã, chu kỳ bán hủy và thời gian để cho nó bị phân rã 90%.
23. Một mẫu đá uranynit có tỉ lệ khôi lượng  $^{206}\text{Pb} : {}^{238}\text{U} = 0,0435$ . Biết chu kỳ bán hủy của  ${}^{238}\text{U}$  là  $4,55921 \cdot 10^9$  năm. Tính tuổi của mẫu đá đó.
24. Một trong các chuỗi phân hủy phóng xạ tự nhiên bắt đầu với  ${}^{232}_{90}\text{Th}$  và kết thúc với đồng vị bền  ${}^{208}_{82}\text{Pb}$ .
- Tính số phân hủy  $\beta^-$  xảy ra trong chuỗi này.
  - Tính năng lượng (MeV) giải phóng trong toàn chuỗi.
  - ${}^{228}\text{Th}$  là một phần tử trong chuỗi Thorium. Chu kỳ bán hủy của tất cả các hạt nhân trung gian là rất ngắn so với chu kỳ bán hủy của  ${}^{228}\text{Th}$ . Thể tích của He ( $\text{cm}^3$ ) tại  $0^\circ\text{C}$  và 1 atm thu được là bao nhiêu khi 1,0g  ${}^{228}\text{Th}$  (chu kỳ bán hủy 1,91 năm) được chứa trong bình trong 20 năm?

d) Một phần tử trong chuỗi Thorium, sau khi tách riêng, thấy có chứa  $1,5 \cdot 10^{10}$  nguyên tử của một hạt nhân và phân hủy với tốc độ 3440 phân rã mỗi phút. Tính chu kỳ bán hủy theo năm.

Biết:

$${}_{\frac{2}{2}}^4 \text{He} = 4,0026 \text{u}; {}_{\frac{82}{82}}^{208} \text{Pb} = 207,97664 \text{u}; {}_{\frac{90}{90}}^{232} \text{Th} = 232,03805 \text{u}$$

$$1 \text{u} = 931,5 \text{MeV}$$

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Thể tích mol của khí lí tưởng tại  $0^\circ\text{C}$  và 1 atm là 22,4 lít/mol.

25. Xuất phát từ hệ thức tương đối của Einstein biểu thị mối quan hệ giữa khối lượng nghỉ và khối lượng chuyển động của một vật thể, giải thích tại sao không thể tồn tại loại vật chuyển động có tốc độ lớn hơn tốc độ ánh sáng?

26. Lý thuyết lượng tử dự đoán được sự tồn tại của obitan ứng với số lượng tử phụ  $l = 4$  ( $g$  là kí hiệu của số lượng tử phụ  $l = 4$ ).

a) Hãy cho biết số electron tối đa mà phân lớp ng có thể có.

b) Dự đoán sau phân mức năng lượng nào thì đến phân mức ng.

c) Nguyên tử có electron đầu tiên ở phân mức ng này thuộc nguyên tố có số thứ tự  $Z$  bằng bao nhiêu?

27. Chỉ xét các mức sau đây với quang phổ nguyên tử hiđro:

$$n = 4 \text{ -----}$$

$$n = 3 \text{ -----}$$

$$n = 2 \text{ -----}$$

$$n = 1 \text{ -----}$$

Quang phổ phát xạ của nguyên tử hiđro bị kích thích là do sự chuyển dịch electron giữa các mức năng lượng.

a) Nếu chỉ xét 4 mức năng lượng thì có thể có bao nhiêu vạch?

b) Photon có mức năng lượng cao nhất được phát ra là do sự nhảy của electron từ mức năng lượng  $n = ?$  về mức năng lượng  $n = ?$

c) Vạch có bước sóng dài nhất, có bước sóng ngắn nhất ứng với sự nhảy từ mức năng lượng  $n = ?$  về mức năng lượng  $n = ?$

28. Biết  $E_n = -13,6 \frac{Z^2}{n^2}$  (eV)

với  $n$  là số lượng tử chính,  $Z$  là số đơn vị điện tích hạt nhân.

a) Tính năng lượng 1 e trong trường lực một hạt nhân của mỗi hệ  $\text{N}^{6+}$ ,  $\text{C}^{5+}$ ,  $\text{O}^{7+}$ .

b) Quy luật liên hệ giữa  $E_n$  với  $Z$  tính được ở trên phản ánh mối liên hệ nào giữa hạt nhân với electron trong các hệ đó?

c) Trị số năng lượng tính được có quan hệ với năng lượng ion hoá của mỗi hệ trên hay không? Tính năng lượng ion hoá của mỗi hệ.

29. a) Viết cấu hình electron của nguyên tử crom ( $Z = 24$ ), biết SHQPNT của nó ở trạng thái cơ bản là  $^7S_3$ .  
 b) Viết cấu hình electron của nguyên tử molipđen ( $Z = 42$ ), biết SHQPNT của nó ở trạng thái cơ bản là  $^7S_3$ .  
 c) Viết cấu hình electron của nguyên tử vonfram ( $Z = 74$ ), biết SHQPNT của nó ở trạng thái cơ bản là  $^5D_0$ .
30. Các lantanit hay đất hiếm chỉ còn là “nguyên tố hiếm vừa”. Viết cấu hình electron của các nguyên tố sau:  
 a) Europi ( $_{63}Eu$ :  $^8S_{7/2}$ ) là nguyên tố đất nhất trong các số nguyên tố đất hiếm, giá mỗi gam Eu từ 50 đến 100\$ Mỹ.  
 b) Ytecpi ( $_{70}Yb$ :  $^1S_0$ ) được đặt tên theo tên của một làng ở Thụy Điển, nơi đầu tiên tìm thấy nguyên tố này, giá rẻ hơn Eu, chỉ 15\$ Mỹ/gam.
31. Đồng (I) clorua ( $CuCl$ ) kết tinh theo kiểu mạng sphalerit và có khối lượng riêng là  $3,41 \text{ g/cm}^3$ .  
 a) Tính hằng số mạng  $a$  và khoảng cách ngắn nhất giữa ion  $Cu^+$  và ion  $Cl^-$ .  
 b) Bán kính ion clorua ( $R$ ) là  $1,81 \text{ \AA}$ . Tính bán kính ion  $Cu^+$ .
32. Các oxit  $MgO$  và  $CoO$  có cấu trúc tinh thể ion, ô mạng có đối xứng lục phương.  
 a) Xác định và mô tả tóm tắt cấu trúc của chúng biết rằng số phôi trí của các ion  $Mg^{2+}$  và  $Co^{2+}$  đối với  $O^{2-}$  đều bằng 6.  
 b) Hằng số mạng của  $MgO$  là  $a_{MgO} = 4,2 \text{ \AA}$ . Tính giá trị gần đúng bán kính ion  $O^{2-}$ , biết  $r_{Mg^{2+}} = 0,7 \text{ \AA}$ . Dự đoán hằng số mạng gần đúng của  $CoO$ , biết  $r_{Co^{2+}} = 0,78 \text{ \AA}$ .
33. Chứng minh độ đắt khít của:  
 a) Mạng tinh thể lập phương tâm khối là 0,68.  
 b) Mạng tinh thể lập phương tâm diện là 0,74.
34. Cho các phân tử và ion sau:  $H_2$ ,  $H_2^+$ ,  $He^{2+}$ ,  $He_2$ .  
 Lập giản đồ MO cho phân tử  $H_2$  rồi suy ra:  
 a) Cấu hình electron các phân tử và ion đã cho.  
 b) Độ bội liên kết.  
 c) So sánh độ bền của chúng.
35. Từ giản đồ MO chung cho phân tử kiểu  $A_2$  và  $AB$ , hãy:  
 a) Viết cấu hình e của  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO$ ,  $NO$  và cho biết từ tính của các phân tử này.  
 b) So sánh độ bền của các phân tử trên.
- Biết:

Phân tử	$N_2$	$O_2$	$CO$	$NO$
$d(\text{\AA})$	1,097	1,207	1,128	1,150

36. Trên cơ sở giản đồ MO cho phân tử  $O_2$  ở trạng thái cơ bản, hãy:
- Viết cấu hình electron cho phân tử và ion:  $O_2$ ,  $O_2^+$ ,  $O_2^-$ ,  $O_2^{2-}$ .
  - Tính độ bội liên kết, từ đó so sánh độ dài liên kết và rút ra kết luận về độ bền phân tử.
  - Cho biết từ tính của các phân tử và ion trên.
37. Hãy lập giản đồ MO cho phân tử  $Cl_2$ . Khi phân tử này mất một electron thì khoảng cách giữa 2 nguyên tử trong phân tử sẽ thay đổi như thế nào?
38. a) Xuất phát từ cấu hình e của nguyên tử F và O, hãy lập giản đồ MO cho phân tử FO.  
 b) Từ giản đồ MO của phân tử FO, hãy viết cấu hình electron của ion  $FO^-$  và  $FO^+$ . Cho biết từ tính của từng phân tử và so sánh khoảng cách giữa các nguyên tử của các hợp chất trên.
39. Cho phân tử HX (X: F, Cl, Br, I).
- Bằng phương pháp MO, hãy mô tả sự hình thành liên kết của các phân tử này.
  - Từ kết quả thu được ở trên hãy giải thích sự thay đổi độ bền của liên kết H - X khi X thay đổi từ F đến I.
40. Tại sao phức  $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$  có màu tím?
41. Phân loại theo cấu hình electron:  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Tl^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Rh^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Br^{3+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Sn^{4+}$ . Xét khả năng tạo phức của mỗi loại và cho ví dụ.
42. Sự hình thành liên kết, hình dạng và từ tính của các phức  $[Ni(CN)_4]^{2-}$  và  $[NiCl_4]^{2-}$  có khác nhau không? Giải thích.
43. Dựa vào thuyết liên kết hoá trị hãy khảo sát các phức:  $[PtCl_4]^{2-}$  vuông phẳng;  $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$  tứ diện;  $[Ni(CN)_6]^{4-}$ ;  $[Ni(CN)_4]^{2-}$  nghịch từ; các phức spin cao  $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ ,  $[FeF_6]^{3-}$ ;  $[PtCl_4]^{2-}$  nghịch từ; các phức spin thấp  $[Co(NO_2)_6]^{3-}$ ,  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ,  $[Mn(CN)_6]^{4-}$ ,  $[PtCl_6]^{2-}$ ; phức tứ diện  $[CoCl_4]^{2-}$ ; phức thẳng  $[CuCl_2]^-$ .
44. Phức  $[Pt(CN)_4]^{2-}$  là phức vuông phẳng,  $[CoCl_4]^{2-}$  là phức tứ diện. Dựa vào thuyết trường tinh thể hãy viết cấu hình electron của các phức, dự đoán độ bền nhiệt động của chúng.
45. Phức spin cao  $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$  và spin thấp  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  có  $K_{kb}$  tương ứng bằng  $1.10^{-10}$  và  $1.10^{-44}$ . Dựa vào thuyết obitan phân tử, hãy mô tả sự tạo liên kết  $\pi$  giữa kim loại và phối tử trong 2 phức trên, giải thích sự khác nhau về độ bền giữa 2 phức đó.