

ĐẠI HỌC QUỐC GIA THÀNH PHỐ HỒ CHÍ MINH
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN

HÓA ĐẠI CƯƠNG 1 CẤU TẠO CHẤT

Tổng hợp bởi Nguyễn Văn Lộc

Tổng hợp bởi Nguyễn Văn Lộc

Mục lục

1	Giới thiệu	5
1.1	Giới thiệu ngành Hóa học	5
1.2	Phương pháp nghiên cứu khoa học	5
2	Nguyên tử – Nguyên tố hóa học – Đồng vị	7
2.1	Sơ lược lịch sử Hóa học đến thế kỉ thứ XIX, khái niệm về nguyên tử, nguyên tố hóa học, đơn chất và hợp chất	7
2.1.1	Định luật bảo toàn khối lượng (1789)	7
2.1.2	Định luật thành phần không đổi (1799)	7
2.1.3	Định luật tỉ lệ bội (1803)	7
2.1.4	Thuyết nguyên tử của Dalton (1808)	7
2.2	Hóa học hiện đại – các thí nghiệm khám phá cấu tạo của nguyên tử	8
2.2.1	Thí nghiệm khám phá electron – Thuyết nguyên tử của Thomson	8
2.2.2	Hiện tượng phóng xạ tự nhiên	9
2.2.3	Thuyết cấu tạo nguyên tử theo Rutherford (1911)	9
2.2.4	Sự khám phá proton và neutron trong nhân nguyên tử	9
2.2.5	Cấu tạo và các đặc trưng căn bản của nguyên tử	9
2.3	Nguyên tố hóa học – đồng vị – nguyên tử lượng	10
2.3.1	Nguyên tố hóa học	10
2.3.2	Đồng vị (isotopes)	10
2.3.3	Xác định khối lượng nguyên tử – phổ khối lượng	10
2.3.4	Nguyên tử lượng của nguyên tố	10
2.3.5	Mole, khối lượng mole, số Avogadro	10
3	Cấu trúc electron trong nguyên tử	13
3.1	Một số khám phá vật lý quan trọng đầu thế kỷ XX	13
3.1.1	Sóng điện từ	13
3.1.2	Quang phổ	13
3.1.3	Khái niệm lượng tử ánh sáng của Max Planck	14
3.1.4	Hiện tượng quang điện và thuyết lưỡng nguyên ánh sáng của Albert Einstein	14
3.2	Mô hình nguyên tử H của Bohr	15
3.2.1	Mô hình nguyên tử H của Bohr	15
3.2.2	Nhược điểm của mô hình nguyên tử H của Bohr	15
3.3	Những luận điểm cơ sở và những ý tưởng chính dẫn đến thuyết cơ học lượng tử	15
3.3.1	Giả thiết của Louis de Broglie – Tính lưỡng nguyên của vật chất	15
3.3.2	Nguyên lý bất định Heisenberg	16
3.3.3	Phương trình sóng Schrodinger mô tả chuyển động của electron trong nguyên tử hydrogen	16
3.4	Mô hình nguyên tử hydrogen theo thuyết cơ học lượng tử	16

3.4.1	Kết quả giải phương trình Schrodinger cho nguyên tử hydrogen: ba số lượng tử, hàm sóng Ψ , và orbital nguyên tử	16
3.4.2	Ý nghĩa của Ψ – orbital nguyên tử	16
3.4.3	Spin của electron – số lượng tử thứ tư	17
3.4.4	Nguyên tử nhiều electron	17
3.4.5	Nguyên lý loại trừ Pauli – Quy tắc Hund – Quy tắc Klechkowski	17
4	Bảng hệ thống tuần hoàn và sự biến thiên tuần hoàn của tính chất của các nguyên tố hóa học	19
4.1	Tại sao lại cần bảng phân loại tuần hoàn?	19
4.2	Phân loại các nguyên tố theo Mendeleev	19
4.2.1	Phân loại các nguyên tố theo Mendeleev	19
4.2.2	Một vài điểm đáng lưu ý của cách sắp xếp theo Mendeleev	19
4.2.3	Các nhược điểm của cách sắp xếp theo Mendeleev	20
4.3	Bảng phân loại tuần hoàn hiện đại – mối liên quan giữa cấu hình electron nguyên tử và vị trí của các nguyên tố trong bảng phân loại tuần hoàn	20
4.3.1	Điện tích hạt nhân nguyên tử – cơ sở của định luật tuần hoàn hiện đại	20
4.3.2	Bảng phân loại tuần hoàn hiện đại	20
4.4	Tính chất hóa học cơ bản của các nguyên tố hóa học	21
4.4.1	Các nguyên tố <i>s</i> và <i>p</i>	21
4.4.2	Các nguyên tố <i>d</i>	21
4.5	Biến thiên tuần hoàn một số tính chất của nguyên tử (nguyên tố) trong Bảng phân loại tuần hoàn	22
4.5.1	Bán kính nguyên tử và biến thiên bán kính nguyên tử	22
4.5.2	Bán kính ion và biến thiên bán kính ion	23
4.5.3	Năng lượng ion hóa nguyên tử và biến thiên năng lượng ion hóa nguyên tử	23
4.5.4	Ái lực điện tử và biến thiên ái lực điện tử của nguyên tử	23
4.5.5	Độ âm điện và biến thiên độ âm điện của các nguyên tố	24
5	Liên kết hóa học và các mô hình liên kết hóa học đơn giản	25
5.1	Khái niệm cơ sở về liên kết hóa học và ba kiểu liên kết hóa học chính	25
5.1.1	Khái niệm cơ sở về liên kết hóa học	25
5.1.2	Ba kiểu liên kết hóa học chính	25
5.2	Liên kết trong kim loại – thuyết khí quyển electron	25
5.3	Hợp chất ion và liên kết trong hợp chất ion	26
5.3.1	Hợp chất ion và liên kết trong hợp chất ion	26
5.3.2	Thành phần của các hợp chất ion	26
5.3.3	Cấu trúc hợp chất ion – mạng tinh thể ion	26
5.3.4	Lực tương tác ion – năng lượng mạng tinh thể ion	27
5.3.5	Tính cộng hóa trị của hợp chất ion	28
5.4	Mô hình liên kết cộng hóa trị đơn giản trên cơ sở thuyết Lewis	28
5.4.1	Liên kết cộng hóa trị theo Lewis	28
5.4.2	Biểu diễn công thức phân tử theo Lewis	28
5.4.3	Liên kết cộng hóa trị phối trí	28
5.4.4	Hóa trị và số phối trí trong hợp chất cộng hóa trị	28
5.4.5	Công thức cộng hưởng	29
5.4.6	Các phân tử không theo đúng quy tắc bát tử của Lewis	29
5.4.7	Các phân tử thiếu electron	29
5.4.8	Hạn chế của quy tắc bát tử	29
5.4.9	Liên kết cộng hóa trị phân cực	29

5.4.10	Năng lượng, độ bền, bậc liên kết, độ dài liên kết và góc liên kết của liên kết cộng hóa trị	29
5.5	Cấu trúc không gian của các phân tử cộng hóa trị – Thuyết đẩy đôi điện tử tầng hóa trị	29
5.5.1	Thuyết đẩy đôi điện tử tầng hóa trị (Valence Shell Electron Pair Repulsion - VSEPR)	29
5.5.2	Các dạng hình học căn bản	30
5.5.3	Hình học của các phân tử cộng hóa trị	30
5.6	Moment lưỡng cực của phân tử cộng hóa trị	31
6	Các mô hình liên kết hóa học hiện đại	33
6.1	Thuyết VB – mô hình liên kết cộng hóa trị định chỗ	33
6.1.1	Sự tạo thành liên kết cộng hóa trị theo thuyết VB	33
6.1.2	Các luận điểm cơ bản của thuyết VB	33
6.1.3	Hai kiểu xen phủ căn bản	34
6.1.4	Đặc điểm của liên kết cộng hóa trị theo thuyết VB	34
6.1.5	Thuyết lai hóa (tạp chủng) vân đạo hóa trị	34
6.1.6	Hệ thống liên kết π bất định vị trong các phân tử có sự cộng hưởng	35
6.1.7	Acid và base Lewis	35
6.1.8	Liên kết cộng hóa trị trong mạng tinh thể – các "đại phân tử"	35
6.2	Thuyết orbital phân tử – mô hình liên kết cộng hóa trị với electron bất định chỗ	36
6.2.1	Hạn chế của thuyết VB	36
6.2.2	Sự tạo thành orbital phân tử theo thuyết MO	36
6.2.3	Tóm tắt nguyên tắc và quan điểm chung của thuyết MO	36
6.2.4	Các phân tử nhị nguyên đồng nhân thuộc chu kỳ 1	37
6.2.5	Các phân tử nhị nguyên đồng nhân thuộc chu kỳ 2	37
6.3	Thuyết dây – sự dẫn điện trong kim loại, bán dẫn và chất cách điện	37
7	Trạng thái khí	39
7.1	Sơ lược	39
7.2	Vài tính chất căn bản của chất khí	39
7.3	Các định luật về khí đơn giản	39
7.3.1	Định luật Boyle	39
7.3.2	Định luật Charles	40
7.3.3	Điều kiện tiêu chuẩn về nhiệt độ và áp suất của chất khí	40
7.3.4	Định luật Avogadro	40
7.4	Định luật khí lý tưởng	40
7.5	Hỗn hợp khí – định luật Dalton	40
7.6	Thuyết động học phân tử và sự phân bố tốc độ của các phân tử khí	41
7.6.1	Thuyết động học phân tử	41
7.6.2	Phân bố tốc độ của các phân tử khí – phương trình Maxwell	41
7.7	Sự khuếch tán và sự thoát khí qua lỗ nhỏ theo thuyết động học phân tử – định luật Graham	41
7.8	Khí thực – phương trình van der Waals	42
7.8.1	Khí thực	42
7.8.2	Phương trình van der Waals	42
8	Lực liên kết liên phân tử – Trạng thái lỏng – Trạng thái rắn	43
8.1	Lực liên kết liên phân tử	43
8.1.1	Lực tương tác van der Waals giữa các phân tử	43
8.1.2	Liên kết hydrogen	44

8.2	Một số tính chất của chất lỏng	45
8.2.1	Sức căng bề mặt và sự thấm ướt bề mặt của chất lỏng	45
8.2.2	Độ nhớt của chất lỏng	45
8.2.3	Sự bay hơi và áp suất hơi của chất lỏng	45
8.2.4	Nhiệt hóa hơi và nhiệt ngưng tụ của chất lỏng	46
8.2.5	Sự sôi và nhiệt độ sôi của chất lỏng	46
8.2.6	Điểm tới hạn của chất lỏng	46
8.3	Sự giới hạn và sự thăng hoa của chất rắn	46
8.3.1	Nhiệt nóng chảy và nhiệt độ nóng chảy của chất rắn	46
8.3.2	Sự thăng hoa của chất rắn	46
8.4	Giản đồ pha biểu diễn điều kiện tồn tại và chuyển pha giữa các pha rắn – lỏng – hơi	47
8.4.1	Giản đồ pha của CO_2	47
8.4.2	Sự hóa lỏng chất khí và trạng thái tới hạn	47
8.4.3	Giản đồ pha của nước	47
8.5	Phân loại chất rắn tinh thể theo đặc điểm liên kết trong tinh thể	47
8.6	Một số kiểu cấu trúc tinh thể	48
8.6.1	Sự xếp chặt các nguyên tử kim loại trong mạng tinh thể kim loại	48
8.6.2	Các cấu trúc xếp chặt khác trong mạng tinh thể kim loại	49
8.6.3	Một số cấu trúc của mạng tinh thể phân tử	49
9	Dung dịch và tính chất của dung dịch	51
9.1	Một số khái niệm và thuật ngữ	51
9.2	Nồng độ dung dịch	51
9.2.1	Nồng độ phần trăm theo khối lượng, phần trăm theo thể tích	51
9.2.2	Nồng độ ppm, ppb và ppt	51
9.2.3	Nồng độ phần mole và phần trăm mole	51
9.2.4	Nồng độ mole (molarity)	52
9.2.5	Nồng độ molal (molality)	52
9.3	Sự hòa tan và nhiệt hòa tan của các chất	52
9.3.1	Quá trình hòa tan và nhiệt hòa tan của các hợp chất phân tử	52
9.3.2	Sự hòa tan và nhiệt hòa tan các hợp chất ion trong nước	53
9.4	Cân bằng hòa tan – kết tủa và độ tan của hợp chất ion trong nước	53
9.4.1	Kết tinh muối từ dung dịch nước	53
9.4.2	Tinh chế chất rắn bằng phương pháp kết tinh phân đoạn	53
9.5	Độ tan của các khí trong dung dịch	54
9.5.1	Ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ tan của khí trong dung dịch	54
9.5.2	Ảnh hưởng của áp suất đến độ tan của khí trong dung dịch – Định luật Henry	54
9.6	Áp suất hơi của dung dịch và phương pháp chưng cất phân đoạn	54
9.6.1	Định luật Raoult	54
9.6.2	Cân bằng lỏng – hơi của dung dịch lý tưởng	54
9.6.3	Quá trình chưng cất phân đoạn dung dịch lý tưởng	54
9.6.4	Cân bằng lỏng – hơi của dung dịch không lý tưởng	54
9.7	Áp suất thẩm thấu của dung dịch	55
9.8	Độ hạ nhiệt độ đông đặc và độ tăng nhiệt độ sôi của các dung dịch	55
9.8.1	Dung dịch chứa chất tan không điện ly	55
9.8.2	Dung dịch chứa chất tan điện ly	55
9.9	Dung dịch keo	55

Chương 1

Giới thiệu

1.1 Giới thiệu ngành Hóa học

1.2 Phương pháp nghiên cứu khoa học

Tổng hợp bởi Nguyễn Văn Lộc

Tổng hợp bởi Nguyễn Văn Lộc

Chương 2

Nguyên tử – Nguyên tố hóa học – Đồng vị

2.1 Sơ lược lịch sử Hóa học đến thế kỉ thứ XIX, khái niệm về nguyên tử, nguyên tố hóa học, đơn chất và hợp chất

2.1.1 Định luật bảo toàn khối lượng (1789)

Antoine Lavoisier (1743 – 1794):

Tổng khối lượng các sản phẩm thu được đúng bằng với tổng khối lượng của các tác chất ban đầu.

2.1.2 Định luật thành phần không đổi (1799)

Joseph Proust (1754 – 1826):

Một hợp chất có thành phần không đổi cho dù điều chế bằng cách nào.

Ví dụ, khí CO_2 có thể được điều chế bằng cách đốt cháy than hoặc cho acid phản ứng với đá vôi, nhưng tỉ lệ khối lượng giữa C và O trong CO_2 luôn giống nhau, không phụ thuộc vào cách điều chế.

Định luật này chỉ áp dụng được cho chất khí, chất lỏng có khối lượng phân tử thấp.

Với chất rắn, do có sự xuất hiện của các *khuyết tật mạng tinh thể*, thành phần của chúng không nhất thiết không đổi.

2.1.3 Định luật tỉ lệ bội (1803)

John Dalton (1766 – 1844):

Nếu hai nguyên tố kết hợp với nhau cho một số hợp chất ứng với cùng một khối lượng nguyên tố này, các khối lượng nguyên tố kia tỉ lệ với nhau như những số nguyên đơn giản.

2.1.4 Thuyết nguyên tử của Dalton (1808)

- Vật chất được tạo thành từ những hạt rất nhỏ không thể phân chia thành những phần nhỏ hơn, cũng không phá hủy được chúng, các hạt rất nhỏ đó là *nguyên tử*.
- Các nguyên tử của cùng một nguyên tố thì giống nhau, các nguyên tố khác nhau có nguyên tử khác nhau.

- Nguyên tử của các nguyên tố khác nhau kết hợp với nhau theo những tỉ lệ xác định để tạo thành các hợp chất.
- Có sự sắp xếp lại của các nguyên tử trong các chất khi phản ứng hóa học xảy ra.

2.2 Hóa học hiện đại – các thí nghiệm khám phá cấu tạo của nguyên tử

2.2.1 Thí nghiệm khám phá electron – Thuyết nguyên tử của Thomson

Khám phá electron

Dụng cụ góp phần khám phá cấu tạo của nguyên tử là ống phát tia âm cực, còn được gọi là ống phát tia cathode (cathode-ray tube, CRT).

Kết quả thu được:

- Do chùm tia lệch về cực dương nên phải có điện tích âm, sau này gọi là electron.
- Thay đổi cường độ điện trường E, thay đổi độ lệch.
- Thomson tính được tỉ số:

$$\frac{m}{q} = -5.6857 \cdot 10^{-9} \left(\frac{\text{g}}{\text{C}} \right).$$

- Như vậy, người ta cho rằng tất cả các nguyên tử đều chứa electron.
- Mà nguyên tử lại không tích điện, vậy phải có hạt mang điện tích dương trong nguyên tử để trung hòa điện.

Mô hình nguyên tử của Thomson

Nguyên tử như một **đám mây hình cầu tích điện dương**, các **electron mang điện âm nằm rải rác** trong đám mây.

Đây chỉ là kết luận từ những nhận định đơn giản để đưa ra mô hình nguyên tử, cần phải được kiểm chứng bằng thực nghiệm.

Điện tích và khối lượng electron

Thí nghiệm giọt dầu rơi của Millikan năm 1909.

$$\frac{m}{q} = -5.6857 \cdot 10^{-9} \left(\frac{\text{g}}{\text{C}} \right).$$

$$m_e = 9.11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}.$$

$$q_e = -1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}.$$

2.2.2 Hiện tượng phóng xạ tự nhiên

- Tia α : là chùm các hạt mang điện tích $+2$ (He^{2+}), lệch về bản cực âm khi đi qua điện trường.
- Tia β : là chùm các electron tốc độ cao, lệch về bản cực dương khi đi qua điện trường.
- Tia γ : là chùm các sóng điện từ năng lượng cao, đi thẳng khi qua điện trường.

Hiện tượng phóng xạ tự nhiên đi kèm với sự thay đổi vật chất ở cấp độ nhỏ hơn nguyên tử, tức là nguyên tử được tạo thành từ các hạt nhỏ hơn.

2.2.3 Thuyết cấu tạo nguyên tử theo Rutherford (1911)

Mô hình nguyên tử theo kiểu đám mây hình cầu tích điện dương của Thomson không hợp lý, hay nói cách khác, nguyên tử phải "rỗng". Dựa vào kết quả thí nghiệm của mình và cộng sự, năm 1911, Rutherford đã đề nghị mô hình nguyên tử mới như sau:

- Nguyên tử gồm hạt nhân mang điện tích dương, có kích thước rất nhỏ và nằm ở tâm nguyên tử, phần không gian còn lại của nguyên tử là rỗng.
- Các electron mang điện tích âm chuyển động quanh nhân và ở khoảng cách khá xa so với hạt nhân nguyên tử.
- Các nguyên tử khác nhau có điện tích hạt nhân nguyên tử khác nhau, điện tích hạt nhân của nguyên tử bằng tổng điện tích của các electron trong nguyên tử, nhưng trái dấu, do đó **nguyên tử trung hòa điện**.

2.2.4 Sự khám phá proton và neutron trong nhân nguyên tử

Nghiên cứu tia X từ các nguyên tử khác nhau cho thấy rằng điện tích hạt nhân nguyên tử khác nhau từng đơn vị một, đơn vị đó bằng điện tích electron nhưng mang điện tích dương.

Năm 1918, Rutherford khám phá ra proton.

Năm 1932, Chadwick khám phá ra neutron.

Đến thập niên 1930, các nhà khoa học đã biết nhân nguyên tử có hai loại hạt chính là proton và neutron.

2.2.5 Cấu tạo và các đặc trưng căn bản của nguyên tử

Nguyên tử được cấu tạo từ: proton mang điện dương, electron mang điện âm và neutron không mang điện.

Trong ba loại hạt kể trên, electron được xem là một loại *hạt cơ bản* (1 trong 6 loại hạt *lepton*), tức là không thể phân chia thành các hạt nhỏ hơn. Tuy nhiên, Vật lý hiện đại không xem proton và neutron là các hạt cơ bản.

Khối lượng nguyên tử gần bằng tổng khối lượng các hạt proton và neutron trong nhân nguyên tử.

Số khối của nguyên tử (A) = số hạt proton (Z) + số hạt neutron (N).

2.3 Nguyên tố hóa học – đồng vị – nguyên tử lượng

2.3.1 Nguyên tố hóa học

- Tất cả các nguyên tử có cùng điện tích hạt nhân, tức là cùng số proton trong nhân và số electron ở lớp vỏ, đều có tính chất hóa học giống nhau.
- Những nguyên tử như vậy tạo thành một nguyên tố hóa học (gọi vắn tắt là nguyên tố).
- Mỗi nguyên tố được đặc trưng bởi số hiệu nguyên tử của nguyên tố đó, chính là điện tích hạt nhân (Z) của các nguyên tử tạo nên nguyên tố hóa học.

2.3.2 Đồng vị (isotopes)

- Các nguyên tử có cùng số proton nhưng khác số neutron.
- Do có cùng số proton nên chúng cùng thuộc một nguyên tố.
- Tập hợp các nguyên tử có cùng khối lượng của một nguyên tố được gọi là một **đồng vị** của nguyên tố đó.
- Thuật ngữ "đồng vị" có nghĩa là "cùng một vị trí" trong bảng phân loại tuần hoàn.
- Hầu hết các nguyên tố hóa học đều có nhiều đồng vị tự nhiên khác nhau.

2.3.3 Xác định khối lượng nguyên tử – phổ khối lượng

- Khối lượng chính xác của nguyên tử nhỏ hơn tổng khối lượng của các proton, neutron và electron.
- Sự khác biệt này được gọi là **độ hụt khối lượng** hay **độ hụt khối**.
- Giải thích cho hiện tượng này: do khi các proton và neutron kết hợp tạo thành hạt nhân nguyên tử, một phần khối lượng của các hạt được chuyển thành năng lượng liên kết hạt nhân.
- Vì vậy, khối lượng thực tế của nguyên tử phải xác định từ thực nghiệm.

2.3.4 Nguyên tử lượng của nguyên tố

Do mỗi nguyên tố trong tự nhiên thường là tập hợp của nhiều đồng vị nên khối lượng nguyên tử dùng để cân đong trong thực tế thường là khối lượng nguyên tử trung bình có tính đến thành phần của các đồng vị, được gọi là **nguyên tử lượng trung bình**, hay **nguyên tử lượng**.

2.3.5 Mole, khối lượng mole, số Avogadro

Mole

Là số hạt vi mô bằng với số lượng nguyên tử carbon có trong 12.00 g đồng vị ^{12}C .
Trong 12.00 g đồng vị ^{12}C có $N_A = 6.022137 \cdot 10^{23}$ nguyên tử carbon.

Số Avogadro

N_A là số Avogadro.

Khối lượng mol

Là khối lượng (tính bằng gram) của N_A tiểu phân của một chất.

Tổng hợp bởi Nguyễn Văn Lộc

Tổng hợp bởi Nguyễn Văn Lộc

Chương 3

Cấu trúc electron trong nguyên tử

3.1 Một số khám phá vật lý quan trọng đầu thế kỷ XX

3.1.1 Sóng điện từ

Bốn đặc trưng cơ bản của sóng điện từ:

- Tốc độ truyền sóng C ,
- Bước sóng λ ,
- Tần số ν ,
- Cường độ.

$$C = \lambda \cdot \nu.$$

Hiện tượng giao thoa ánh sáng và hiện tượng nhiễu xạ tia X là bằng chứng cho thấy bản chất sóng của sóng điện từ.

3.1.2 Quang phổ

Quang phổ ánh sáng khả kiến

Hiện tượng tán sắc ánh sáng: khi chiếu ánh sáng mặt trời qua lăng kính, tia sáng đỏ bị lệch hướng ít nhất, tia sáng tím bị lệch hướng nhiều nhất.

Quang phổ của ánh sáng khả kiến là quang phổ liên tục.

Quang phổ nguyên tử

Khi cho dòng điện phóng qua các ống chứa khí hay hơi nguyên tử, thu được bức xạ có bước sóng rời rạc.

- Mỗi loại khí có phổ vạch đặc trưng khác nhau, giống như mỗi người có dấu vân tay khác nhau.
- Quang phổ này do nguyên tử phát ra nên gọi là phổ nguyên tử, hay phổ phát xạ nguyên tử, hay phổ vạch.

Quang phổ phát ra từ các vật nóng

- Khi đốt nóng, các vật rắn phát ra bức xạ với bước sóng liên tục.
- Khi tăng nhiệt độ, bước sóng với cường độ cực đại di chuyển về phía sóng ngắn hơn.

3.1.3 Khái niệm lượng tử ánh sáng của Max Planck

Năng lượng có tính gián đoạn tương tự như vật chất.

Năng lượng lượng tử của sóng điện từ;

$$E = h\nu,$$

trong đó:

- ν : là tần số ánh sáng,
- h : là hằng số Planck, có giá trị là $6.626 \cdot 10^{-34}$ Js.

3.1.4 Hiện tượng quang điện và thuyết lượng nguyên ánh sáng của Albert Einstein**Hiện tượng quang điện**

Kết quả thí nghiệm cho thấy:

- Khi $\nu > \nu_0$ thì mới có sự thoát ra của electron, gọi là tần số ngưỡng quang điện.
- Cường độ dòng quang điện tăng theo cường độ ánh sáng chiếu vào.
- Động năng của electron tăng theo tần số ν của ánh sáng chiếu vào.
- Mỗi kim loại có tần số ngưỡng quang điện ν_0 khác nhau.

Thuyết lượng nguyên ánh sáng của Einstein

- Bức xạ điện từ không chỉ có tính sóng mà còn có tính hạt.
- Bức xạ điện từ là dòng các photon, mỗi photon có năng lượng nhất định $E = h\nu$.
- Những photon có $\nu > \nu_0$ thì electron mới tách khỏi nguyên tử.
- Khi cường độ photon tăng thì số lượng các photon càng nhiều, số lượng electron bật ra khỏi bề mặt kim loại càng nhiều, cường độ dòng quang điện càng lớn.
- Động năng của electron được tính như sau:

$$E_d = \frac{1}{2}mv^2 = E - E_0 = h\nu - h\nu_0.$$

- Photon không có khối lượng nghỉ, nhưng có khối lượng khi di chuyển. Năng lượng của photon được tính theo công thức:

$$E = mc^2.$$

- Khi chiếu chùm photon vào chùm electron, khi có va chạm photon chuyển một phần năng lượng cho electron. Như vậy, ánh sáng có tính lưỡng nguyên: sóng hạt.

3.2 Mô hình nguyên tử H của Bohr

3.2.1 Mô hình nguyên tử H của Bohr

Năm 1923, Niels Bohr kết hợp vật lý cổ điển với khái niệm lượng tử của Planck để đưa ra mô hình nguyên tử của H.

- Electron chỉ được phép chuyển động trên một số quỹ đạo nhất định, gọi là **quỹ đạo dừng**.
- Khi ở một trạng thái dừng nào đó, electron có năng lượng xác định. Electron trên quỹ đạo dừng chỉ mang moment góc:

$$mvr = \frac{nh}{2\pi}.$$

- Nguyên tử chỉ hấp thụ hay phát xạ năng lượng khi electron di chuyển từ quỹ đạo dừng này sang quỹ đạo dừng khác. Năng lượng hấp thụ hay phát xạ khi đó là:

$$\Delta E = E_{\text{trạng thái cuối}} - E_{\text{trạng thái đầu}}.$$

3.2.2 Nhược điểm của mô hình nguyên tử H của Bohr

- Kết quả không đúng với các nguyên tử khác.
- Mô hình Bohr là sự kết hợp thô sơ giữa các định luật vật lý cổ điển và không cổ điển mà không dựa trên cơ sở khoa học.

3.3 Những luận điểm cơ sở và những ý tưởng chính dẫn đến thuyết cơ học lượng tử

3.3.1 Giả thiết của Louis de Broglie – Tính lưỡng nguyên của vật chất

Nếu ánh sáng có cả tính sóng và hạt thì vật chất, đặc biệt là các hạt nhỏ, cũng có thể có đồng thời hai tính hạt và sóng.

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

trong đó:

- h : hằng số Planck,
- m : khối lượng của vật,
- v : vận tốc di chuyển của vật.

Hiện tượng nhiễu xạ electron chứng tỏ vật chất – hay ít nhất là electron – có tính sóng. Năng lượng vừa có tính sóng vừa có tính hạt; vật chất có tính hạt, cũng có tính sóng.

3.3.2 Nguyên lý bất định Heisenberg

Không thể xác định chính xác đồng thời tốc độ và vị trí của electron.

$$\Delta x \times \Delta p \geq \frac{h}{4\pi}.$$

Thế giới vi hạt tuân theo nguyên lý bất định Heisenberg vì chúng có cả hai đặc tính sóng và hạt.

3.3.3 Phương trình sóng Schrodinger mô tả chuyển động của electron trong nguyên tử hydrogen

Phương trình sóng Schrodinger cho nguyên tử H có một nhân mang điện tích dương và một electron mang điện tích âm có dạng sau:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \Psi.$$

3.4 Mô hình nguyên tử hydrogen theo thuyết cơ học lượng tử

3.4.1 Kết quả giải phương trình Schrodinger cho nguyên tử hydrogen: ba số lượng tử, hàm sóng Ψ , và orbital nguyên tử

Giải phương trình Schrodinger cho nguyên tử hydrogen dẫn đến các hàm sóng Ψ với ba tham số n, ℓ, m_ℓ , gọi là ba số lượng tử, đặc trưng cho các hàm sóng:

- n gọi là **số lượng tử chính**, nhận giá trị là các số tự nhiên dương 1, 2, 3, ...
- ℓ là **số lượng tử moment góc**, còn gọi là **số lượng tử phụ**, có các giá trị từ 0 đến $n - 1$.
- m_ℓ là **số lượng tử từ**, có giá trị từ $-\ell \rightarrow \ell$.

3.4.2 Ý nghĩa của Ψ – orbital nguyên tử

Ý nghĩa của hàm Ψ :

- Phương trình Ψ mô tả chuyển động của electron trong nguyên tử.
- Ψ^2 đặc trưng cho xác suất bắt gặp electron (chính xác hơn là mật độ electron) tại vị trí nào đó quanh nhân nguyên tử.
- Vùng không gian quanh nhân có khả năng tìm thấy điện tử nhiều nhất gọi là orbital nguyên tử (Atomic Orbital, AO), hay đám mây điện tử, vân đạo điện tử.
- Bộ ba số lượng tử n, ℓ, m_ℓ đặc trưng cho mỗi AO tương ứng.

Số lượng tử chính n :

- Đặc trưng cho **kích thước và năng lượng** của orbital.

- Các orbital có năng lượng bằng nhau gọi là **orbital suy biến năng lượng**.

Số lượng tử phụ ℓ :

- Đặc trưng cho **moment động lượng của electron** và **hình dạng của orbital**.
- Hình dạng của orbital được quy ước là hình dạng của vùng không gian có xác suất bắt gặp electron cao nhất.
- Các orbital có $\ell = 0$ (s) có dạng hình cầu, các orbital có $\ell = 1$ (p) có dạng hình số tám nổi, các orbital có $\ell = 2$ (d) có hình dạng phức tạp hơn.

Số lượng tử phụ m_ℓ :

- Đặc trưng cho **sự định hướng các orbital trong không gian**.

3.4.3 Spin của electron – số lượng tử thứ tư

Bản thân các electron có moment từ nội tại, có thể định hướng theo hai kiểu khác nhau dưới tác dụng của từ trường ngoài, gọi là *spin* của electron.

Do đó, ngoài ba số lượng tử xuất phát từ phương trình Schrodinger, cần có số lượng tử thứ tư biểu diễn cho đặc tính từ của electron, gọi là *số lượng tử spin*, ký hiệu là m_s .

3.4.4 Nguyên tử nhiều electron

- Tương tác của electron trong nguyên tử nhiều electron rất phức tạp.
- Không thể viết và giải phương trình Schrodinger một cách chính xác cho nguyên tử nhiều electron.
- Chỉ có thể thiết lập và giải gần đúng phương trình Schrodinger cho nguyên tử nhiều electron bằng nhiều phương pháp khác nhau.

Các electron trên orbital ns có mật độ electron gần nhân cao hơn electron trên orbital np và nd cùng lớp.

3.4.5 Nguyên lý loại trừ Pauli – Quy tắc Hund – Quy tắc Klechkowski

Nguyên lý loại trừ Pauli

Mỗi orbital nguyên tử chỉ có thể chứa tối đa hai electron với spin khác nhau. Để phân biệt hai electron này, ta dùng số lượng tử spin m_s .

Trong một nguyên tử **không thể có hai electron có cùng bốn số lượng tử**.

Quy tắc Hund

Các electron có khuynh hướng phân bố đều vào các orbital sao cho **tổng spin của các electron trong nguyên tử là cực đại** để tương tác đẩy giữa các electron trong cùng phân lớp là thấp nhất.

Quy tắc Klechkowski

Là quy tắc để ghi nhớ việc điền electron.

Tổng hợp bởi Nguyễn Văn Lộc

Chương 4

Bảng hệ thống tuần hoàn và sự biến thiên tuần hoàn của tính chất của các nguyên tố hóa học

4.1 Tại sao lại cần bảng phân loại tuần hoàn?

- Hiện nay, có rất nhiều các nguyên tố hóa học được tìm thấy.
- Do có nhiều nguyên tố như vậy khiến cho việc sắp xếp phân loại chúng theo các tính chất có tính tuần hoàn (ví dụ như tính chất lý hóa) rất cần thiết.
- Một trong các thành tựu quan trọng nhất của các nhà hóa học thế kỉ XIX, đó chính là sự phân loại các nguyên tố để hình thành bảng phân loại tuần hoàn nhằm thể hiện tính chất hóa học của các nguyên tố đó.

4.2 Phân loại các nguyên tố theo Mendeleev

4.2.1 Phân loại các nguyên tố theo Mendeleev

Mendeleev đã phân loại các nguyên tố thành bảng hệ thống tuần hoàn như sau:

- Tại thời điểm mà Mendeleev phân loại có 63 nguyên tố được tìm thấy theo chiều tăng của nguyên tử khối (khối lượng của nguyên tử).
- Ông xây dựng một bảng có 12 dòng, 9 cột (được đánh dấu là 0, I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII), gọi là các nhóm. Các nguyên tố có cùng tính chất giống nhau thì xếp chung một cột (chung một nhóm).

4.2.2 Một vài điểm đáng lưu ý của cách sắp xếp theo Mendeleev

Ở cách sắp xếp này, ta cần lưu ý một vài điểm như sau:

- Một vài chỗ đáng lẽ phải sắp xếp theo khối lượng nguyên tử tăng dần bị đổi để sắp xếp theo tính chất hóa lý của nguyên tố.
- Một vài chỗ bị bỏ trống để cho các nguyên tố chưa được tìm ra.

4.2.3 Các nhược điểm của cách sắp xếp theo Mendeleev

Cách sắp xếp này cũng bộc lộ nhiều nhược điểm như sau:

- Những nguyên tố có cùng tính chất lại được sắp xếp những nhóm khác nhau.
- Các nguyên tử có nguyên tử khối lớn hơn lại sắp ở vị trí nhỏ nhằm duy trì việc sắp xếp theo tính chất hóa học.
- Các đồng vị (các nguyên tố có cùng số proton nhưng khác số neutron) không được đề cập trong bảng.

4.3 Bảng phân loại tuần hoàn hiện đại – mối liên quan giữa cấu hình electron nguyên tử và vị trí của các nguyên tố trong bảng phân loại tuần hoàn

4.3.1 Điện tích hạt nhân nguyên tử – cơ sở của định luật tuần hoàn hiện đại

Henry Moseley (1887 – 1915) đã thực hiện các thí nghiệm về tia X. Ông nhận thấy rằng điện tích hạt nhân hay số hiệu nguyên tử của nguyên tố (Z) có liên quan trực tiếp đến tính chất của nguyên tử.

Từ đó, định luật tuần hoàn hiện đại được phát biểu như sau:

Tính chất hóa học và vật lý của các nguyên tố thay đổi một cách tuần hoàn theo số hiệu nguyên tử của chúng.

4.3.2 Bảng phân loại tuần hoàn hiện đại

Từ định luật tuần hoàn hiện đại, ta có cách sắp xếp sau đây cho Bảng phân loại tuần hoàn các nguyên tố hóa học:

- Các nguyên tố được sắp xếp theo chiều tăng dần điện tích hạt nhân nguyên tử, các nguyên tố cùng một nhóm có tính chất hóa học tương tự nhau.
- Bao gồm 7 chu kỳ (7 dòng) và 18 nhóm (18 cột).
- Nguyên tố đầu chu kỳ có cấu hình ns^1 , nguyên tố kết thúc chu kỳ có cấu hình ns^2np^6 .
- Theo bảng này ta có 3 khu vực:
 - Khu vực bên trái: nhóm 1 và nhóm 2 (IA, IIA) là các kim loại kiềm và kim loại kiềm thổ, hay còn gọi là nguyên tố s . Đây là các nguyên tố có tính kim loại mạnh nhất.
 - Khu vực bên phải: nhóm 13 đến nhóm 18 (IIIA - VIIIA) là các nguyên tố p , bao gồm phần lớn là các phi kim.
 - Khu vực chính giữa, chia thành hai phần: các nguyên tố d và các nguyên tố f .

Các chu kỳ

Các chu kỳ là các hàng ngang.

Các nguyên tố cùng chu kỳ tức là chúng cùng nằm trên một hàng ngang.

Các nhóm

Các nhóm và phân nhóm: Bảng phân loại tuần hoàn gồm 18 cột, chia thành 2 phân nhóm: phân nhóm chính A và phân nhóm phụ B.

Các nguyên tố s và p thuộc phân nhóm chính A.

- Cách đánh số cũ: IA \rightarrow VIIIA.
- Cách đánh số mới: 1, 2 và 13 \rightarrow 18.

Các nguyên tố d thuộc phân nhóm phụ B.

- Cách đánh số cũ: IB \rightarrow VIIIB.
- Cách đánh số mới: 3 \rightarrow 12.

4.4 Tính chất hóa học cơ bản của các nguyên tố hóa học

4.4.1 Các nguyên tố s và p

Các nguyên tố s và các nguyên tố p có các tính chất hóa học cơ bản sau:

- Các nguyên tố s thuộc nhóm 1 và 2 : là các kim loại hoạt động hóa học mạnh nhất. Dễ nhường electron tạo ion dương có lớp vỏ electron bão hòa, thể hiện tính khử.
- Các nguyên tố p có 3 – 4 electron lớp ngoài cùng: có thể nhường hay nhận electron, thể hiện cả tính oxi hóa và tính khử. Càng ở chu kỳ lớn, bán kính nguyên tử càng lớn, thể hiện tính khử càng rõ.
- Các nguyên tố p có 5 – 7 electron lớp ngoài cùng: có xu hướng nhận electron để tạo thành ion âm có lớp vỏ bão hòa.
- Các nguyên tố nhóm 18 (VIIIA) có cấu hình electron nguyên tử bão hòa với 8 electron lớp ngoài cùng: kém hoạt động hóa học.

4.4.2 Các nguyên tố d

Các nguyên tố d đều là kim loại, có các tính chất hóa học cơ bản sau:

- Lớp electron ngoài cùng của các nguyên tố d (ns) luôn chỉ có 1 hoặc 2 electron, các electron ns^{1-2} có năng lượng cao hơn các electron $(n-1)d^{1-10}$. Khi tham gia phản ứng, electron của phân lớp ns sẽ bị mất trước do phân lớp d chắn sức hút của hạt nhân lên phân lớp s .
- Các electron ở phân lớp d đang xây dựng cũng có khả năng tham gia tạo liên kết hóa học nên hóa tính của các kim loại nguyên tố d phức tạp hơn các kim loại nguyên tố s và p .
- Các nguyên tử nguyên tố d có thể tạo thành các ion dương với cấu hình d^x với x thay đổi trong khoảng từ 0 đến 10.

4.5 Biến thiên tuần hoàn một số tính chất của nguyên tử (nguyên tố) trong Bảng phân loại tuần hoàn

4.5.1 Bán kính nguyên tử và biến thiên bán kính nguyên tử

Trong một nhóm nguyên tử $s - p$, bán kính nguyên tử tăng

- Số lớp electron tăng làm bán kính tăng.
- Điện tích hạt nhân tăng, electron được nhân hút mạnh hơn làm bán kính giảm.

Yếu tố số lớp electron tăng ảnh hưởng mạnh hơn nên làm bán kính nguyên tử tăng.

Trong các chu kỳ ngắn, bán kính nguyên tử giảm

- Số lớp electron không tăng.
- Điện tích hạt nhân tăng, electron được nhân hút mạnh hơn, làm bán kính giảm.

Yếu tố điện tích hạt nhân ảnh hưởng mạnh hơn nên làm bán kính nguyên tử giảm.

Trong chu kỳ dài, các nguyên tố d và f có bán kính giảm rất ít

Lý do: electron điền vào các lớp bên trong $(n - 1)d$ hay $(n - 2)f$ làm chắn sức hút của hạt nhân lên nguyên tử ns bên ngoài, bán kính sẽ giảm chậm, gọi là hiệu ứng chắn (shielding effect).

- Hiện tượng bán kính nguyên tử giảm chậm trong dãy các nguyên tố d gọi là **hiện tượng co d** .
- Hiện tượng bán kính nguyên tử giảm chậm trong dãy các nguyên tố f gọi là **hiện tượng co f** .

Trong phân nhóm của các nguyên tố d

- Bán kính nguyên tử tăng ít từ chu kỳ 4 qua chu kỳ 5 (do điện tích hạt nhân nguyên tử tăng 18 đơn vị từ chu kỳ 4 qua chu kỳ 5).
- Bán kính nguyên tử của nguyên tố chu kỳ 5 và chu kỳ 6 gần như bằng nhau do điện tích hạt nhân tăng 32 đơn vị giữa hai chu kỳ.
- Hiện tượng bán kính nguyên tử của các nguyên tố d ở chu kỳ 5 và chu kỳ 6 bằng nhau cũng gọi là **hiện tượng co f** .

Bán kính Ga ở chu kỳ 4 hơi nhỏ hơn Al ở chu kỳ 3.

Hiện tượng này cũng gọi là sự co d : từ Al đến Ga tăng 18 điện tích hạt nhân, nhưng chỉ tăng một lớp electron, nên **bán kính nguyên tử hơi giảm**.

4.5. BIẾN THIÊN TUẦN HOÀN MỘT SỐ TÍNH CHẤT CỦA NGUYÊN TỬ (NGUYÊN TỐ) TRONG BẢNG

4.5.2 Bán kính ion và biến thiên bán kính ion

- Trong cùng một nhóm, các ion có điện tích ion tương tự: bán kính ion biến thiên tương tự bán kính nguyên tử, nghĩa là bán kính các ion cùng điện tích tăng dần trong nhóm.
- Các ion có số electron bằng nhau và cấu hình electron giống nhau được gọi là **các ion đẳng điện tử**. Các ion đẳng điện tử có bán kính giảm khi điện tích hạt nhân Z tăng.

4.5.3 Năng lượng ion hóa nguyên tử và biến thiên năng lượng ion hóa nguyên tử

Năng lượng ion hóa nguyên tử

Năng lượng ion hóa nguyên tử, gọi tắt là năng lượng ion hóa, là năng lượng cần cung cấp để lấy electron ra khỏi nguyên tử (hoặc ion) ở **trạng thái khí**.

Biến thiên năng lượng ion hóa nguyên tử

- Năng lượng ion hóa thứ nhất của các nguyên tố trong cùng một chu kỳ có xu hướng tăng dần. Do số lớp electron không tăng nhưng điện tích hạt nhân tăng. Nói cách khác là do bán kính nguyên tử giảm.
- Đối với các nguyên tố s và p trong cùng một nhóm, năng lượng ion hóa thứ nhất giảm do bán kính nguyên tử tăng.
- Các nguyên tố d trong cùng một nhóm có biến thiên năng lượng ion hóa thứ nhất lại tăng. Do bán kính các nguyên tố d trong cùng nhóm biến đổi ít hay không biến đổi mà điện tích hạt nhân lại tăng lên đáng kể.
- Cực đại nhỏ xảy ra ở những nguyên tố có cấu hình bán bão hòa, chỉ đề xét so với các nguyên tố kề cạnh nó.

4.5.4 Ái lực điện tử và biến thiên ái lực điện tử của nguyên tử

Ái lực điện tử

Ái lực điện tử đặc trưng cho xu hướng nhận thêm electron của nguyên tử, là năng lượng tương ứng với quá trình nguyên tử cô lập ở **trạng thái khí** kết hợp với electron để tạo thành ion âm.

Biến thiên ái lực điện tử của nguyên tử

- Trong một chu kỳ, ái lực điện tử của các nguyên tử tăng dần do bán kính giảm.
- Trong một nhóm, ái lực điện tử của các nguyên tử giảm dần do bán kính tăng.
- Ngoại lệ, các nguyên tử có cấu hình bão hòa hay bán bão hòa có ái lực kém.

4.5.5 Độ âm điện và biến thiên độ âm điện của các nguyên tố

Độ âm điện

Độ âm điện là đại lượng đặc trưng cho khả năng hút electron về phía mình của nguyên tử khi nó liên kết với nguyên tử khác.

Độ âm điện của các nguyên tố là một đại lượng hoàn toàn mang tính quy ước.

Đánh giá một cách tương đối

- Tính kim loại hay phi kim của nguyên tố: độ âm điện của nguyên tố càng cao, nguyên tố càng có tính phi kim cao.
- Tính ion hay cộng hóa trị của liên kết hóa học: liên kết hóa học tạo thành giữa các nguyên tố có chênh lệch độ âm điện cao sẽ có tính ion cao.

Chương 5

Liên kết hóa học và các mô hình liên kết hóa học đơn giản

5.1 Khái niệm cơ sở về liên kết hóa học và ba kiểu liên kết hóa học chính

5.1.1 Khái niệm cơ sở về liên kết hóa học

Các nguyên tử liên kết với nhau để tạo thành các chất có năng lượng thấp hơn.
Các nguyên tử liên kết với nhau bằng **liên kết hóa học**.

5.1.2 Ba kiểu liên kết hóa học chính

- Liên kết kim loại. Ví dụ: các kim loại như đồng, nhôm, ...
- Liên kết cộng hóa trị. Ví dụ: kim cương, graphite, ...
- Liên kết ion. Ví dụ: NaCl, $MgCl_2$, ...

5.2 Liên kết trong kim loại – thuyết khí quyển electron

- Mô hình: nguyên tử kim loại phóng thích electron hóa trị tạo thành các cation kim loại và electron tự do.
$$\text{Nguyên tử kim loại} \rightarrow \text{cation kim loại} + \text{electron tự do}$$
- Các electron di chuyển tự do trong toàn bộ tinh thể kim loại, chúng tạo thành **đám mây điện tử bất định** xữ liên kết các cation kim loại lại với nhau.
- Chính tương tác điện giữa electron tự do và mạng lưới ion dương giữ các nguyên tử kim loại lại với nhau.
- Tương tác này là tương tác mạnh nên kim loại có nhiệt độ nóng chảy cao.
- Mô hình này giúp giải thích: tính dẫn điện, tính dễ dát mỏng, tính ánh kim.

5.3 Hợp chất ion và liên kết trong hợp chất ion

5.3.1 Hợp chất ion và liên kết trong hợp chất ion

Lực liên kết giữa các ion trái dấu với nhau mang tính chất của tương tác tĩnh điện và được gọi là **liên kết ion**.

Đặc tính chung của các hợp chất ion:

- Là các chất rắn tinh thể, có nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi cao.
- Dẫn điện ở trạng thái nóng chảy.
- Thường dễ tan trong nước và dung dịch nước của chúng dẫn điện.

5.3.2 Thành phần của các hợp chất ion

Các loại cation, anion:

- Cation đơn giản: thường có số oxi hóa (điện tích ion) ≤ 3 , ví dụ Li^+ , Na^+ , Al^{3+} , ...
- Cation phức tạp: amonium (NH_4^+), titanyl (TiO_2^+), ...
- Anion đơn giản: F^- , S^{2-} , ...
- Anion phức tạp: SO_4^{2-} , ...

Thành phần các hợp chất ion:

- Các nguyên tử có thể nhường hoặc nhận thêm electron để tạo thành ion với cấu hình của khí hiếm.
- Các cation của nguyên tố s, p , có thể có cấu hình của khí hiếm hoặc giả khí hiếm (18 electron lớp ngoài cùng), hoặc cấu hình $18 + 2$ electron.
- Các cation của nguyên tố d : cấu hình electron đa dạng.

5.3.3 Cấu trúc hợp chất ion – mạng tinh thể ion

Các cation và anion xếp chặt vào nhau theo trật tự nhất định, sao cho tương tác đẩy giữa anion – anion và cation – cation là cực tiểu, tương tác hút giữa cation – anion trong mạng tinh thể là cực đại.

Tương tác giữa các ion với nhau là tương tác tĩnh điện.

Ô mạng cơ sở

Ô mạng tinh thể (basic cell) là phần không gian nhỏ nhất có cấu trúc đặc trưng cho tinh thể.

Ô mạng tinh thể gồm 6 thông số mạng:

- a, b, c là ba thông số cạnh của ô mạng.
- α, β, γ là ba thông số góc của ô mạng.

Số phối trí của các ion trong mạng tinh thể

Số phối trí của các ion trong mạng tinh thể là số lượng các ion trái dấu xung quanh nó.

Số nguyên tử hay ion trong mỗi ô mạng cơ sở

- Mỗi nguyên tử/ion ở đỉnh của ô mạng cơ sở đóng góp $\frac{1}{8}$ nguyên tử/ion vào ô mạng (do mỗi đỉnh là đỉnh chung của đúng 8 ô).
- Mỗi nguyên tử/ion ở mặt của ô mạng cơ sở đóng góp $\frac{1}{2}$ nguyên tử/ion vào ô mạng (do mỗi mặt là mặt chung của đúng 2 ô).
- Mỗi nguyên tử/ion ở cạnh của ô mạng cơ sở đóng góp $\frac{1}{4}$ nguyên tử/ion vào ô mạng (do mỗi cạnh là cạnh chung của đúng 4 ô).
- Mỗi nguyên tử/ion ở tâm của ô mạng cơ sở đóng góp 1 nguyên tử/ion vào ô mạng (do mỗi tâm là tâm của đúng 1 ô).

Những lưu ý quan trọng

- Các mạng tinh thể có cấu trúc khác nhau, nên không thể dự đoán sự phối trí, số nguyên tử/ion trong ô mạng cơ sở. **Phải dựa vào tính toán thực tế.**
- Không có khái niệm phân tử ion, chỉ có mạng tinh thể ion.
- Tỷ lệ nguyên tử giữa các ion tạo thành mạng tinh thể tạo nên công thức đơn giản của hợp chất ion.
- Lực tương tác ion có thể hình thành theo bất cứ phương nào trong không gian, tùy thuộc vào vị trí ion trong mạng tinh thể, tạo nên tính bất định hướng và bất bão hòa.

5.3.4 Lực tương tác ion – năng lượng mạng tinh thể ion

Năng lượng mạng tinh thể ion:

- Độ mạnh của lực liên kết ion, hay năng lượng liên kết ion, được đánh giá qua **năng lượng mạng tinh thể ion**.
- Năng lượng mạng tinh thể ion được quy ước là năng lượng phát ra khi hình thành 1 mole tinh thể ion từ các ion tương ứng ở trạng thái khí.
- Là quá trình tỏa nhiệt nên năng lượng mạng tinh thể ion mang dấu âm.
- $|U_{mtt}|$ càng lớn thì lực liên kết trong tinh thể ion càng mạnh, mạng tinh thể ion càng khó bị phá vỡ, hợp chất ion có nhiệt độ nóng chảy càng cao.

Chu trình Born – Haber

$$U_{mtt} = -k \frac{Z^+ Z^-}{r^+ + r^-}.$$

Nhận xét:

- Hằng số k phụ thuộc vào kiểu mạng tinh thể.
- Tích số $Z^+ Z^-$ ảnh hưởng mạnh lên U_{mtt} .
- Tổng số $r^+ + r^-$ ảnh hưởng lên U_{mtt} ít hơn tích số $Z^+ Z^-$.

5.3.5 Tính cộng hóa trị của hợp chất ion

Mô hình biến dạng ion: sự biến dạng lớp vỏ electron của ion làm tăng tính cộng hóa trị, giảm tính ion của hợp chất. **Nghĩa là không có liên kết ion 100%.**

Các yếu tố ảnh hưởng đến sự biến dạng ion

Các yếu tố ảnh hưởng đến sự biến dạng ion là:

- Mật độ điện tích q^+ , r^+ của cation: điện tích q^+ càng lớn, bán kính r^+ càng nhỏ thì cation có khả năng làm biến dạng anion càng nhanh.
- Cấu hình electron của cation: cation có lớp vỏ ngoài cùng càng nhiều electron thì càng dễ bị biến dạng.
- Kích thước anion: anion có kích thước càng lớn càng dễ bị biến dạng.

Việc so sánh và dự đoán nhiệt độ nóng chảy giữa các hợp chất ion cũng có giới hạn, chúng ta chỉ có thể so sánh và dự đoán với các dãy hợp chất tương tự nhau.

5.4 Mô hình liên kết cộng hóa trị đơn giản trên cơ sở thuyết Lewis

5.4.1 Liên kết cộng hóa trị theo Lewis

Các nguyên tử có khuynh hướng kết hợp với nhau để đạt tới cấu trúc lớp vỏ của các khí hiếm, lớp vỏ này thường có 8 electron (trừ khí hiếm He ở chu kỳ 1 có lớp vỏ 2 electron), còn được gọi là **thuyết bát tử**, hay **thuyết bát bộ**.

Cơ cấu bát tử cũng có thể đạt được khi các nguyên tử góp chung electron hóa trị thành các cặp electron dùng chung, còn gọi là các **cặp electron liên kết**.

Các cặp electron không dùng chung sẽ nằm ở từng nguyên tử và chỉ dùng cho nguyên tử đó, gọi là các **cặp electron không liên kết**. Do sự phân bố electron như vậy mô hình này được gọi là **mô hình electron định vị**.

5.4.2 Biểu diễn công thức phân tử theo Lewis

5.4.3 Liên kết cộng hóa trị phối trí

Cặp electron liên kết cũng có thể do một nguyên tử đóng góp, trong trường hợp này, liên kết cộng hóa trị gọi là **liên kết phối trí**, còn gọi là **liên kết cộng hóa trị cho – nhận**.

5.4.4 Hóa trị và số phối trí trong hợp chất cộng hóa trị

Hóa trị

Hóa trị là cộng hóa trị, là số liên kết cộng hóa trị mà một nguyên tử liên kết với các nguyên tử khác trong phân tử (hoặc trong mạng tinh thể nguyên tử).

Số phối trí

Số phối trí là số nguyên tử liên kết trực tiếp với một nguyên tử nào đó trong phân tử.

5.4.5 Công thức cộng hưởng

5.4.6 Các phân tử không theo đúng quy tắc bát tử của Lewis

5.4.7 Các phân tử thiếu electron

5.4.8 Hạn chế của quy tắc bát tử

- Quy tắc bát tử chỉ đúng đối với các nguyên tố ở chu kỳ 2. Do các nguyên tố này chỉ có tối đa 4 orbital hóa trị, nên tối đa xung quanh nguyên tử có 8 electron.
- Từ chu kỳ 3 trở đi, có sự xuất hiện thêm của orbital **nd** là orbital hóa trị. Nên các nguyên tử có thể có nhiều hơn 4 liên kết (nhiều hơn 8 electron).
- Các thuyết như VB hay MO sẽ giải thích được điều này, chúng ta sẽ tìm hiểu ở các chương sau.

5.4.9 Liên kết cộng hóa trị phân cực

Liên kết cộng hóa trị phân cực xảy ra khi các nguyên tử tạo liên kết cộng hóa trị với nhau có độ âm điện khác nhau. Tức là $\Delta_{\chi} \neq 0$.

5.4.10 Năng lượng, độ bền, bậc liên kết, độ dài liên kết và góc liên kết của liên kết cộng hóa trị

Năng lượng và độ bền

Năng lượng liên kết E là năng lượng cần thiết để cắt đứt liên kết thành các nguyên tử cô lập.

Bậc liên kết

Bậc liên kết dùng để chỉ số liên kết tạo được giữa hai nguyên tử đang xét. Bậc liên kết càng cao, liên kết càng bền.

Độ dài liên kết

Độ dài liên kết là khoảng cách cân bằng giữa hai hạt nhân của hai nguyên tử liên kết với nhau. Độ dài liên kết càng ngắn thì liên kết càng bền.

Góc liên kết

Góc liên kết là góc tạo thành bởi hai liên kết.

5.5 Cấu trúc không gian của các phân tử cộng hóa trị – Thuyết đẩy đôi điện tử tầng hóa trị

5.5.1 Thuyết đẩy đôi điện tử tầng hóa trị (Valence Shell Electron Pair Repulsion - VSEPR)

Các cặp electron liên kết và không liên kết trong phân tử chiếm các vùng không gian nhất định và phân bố sao cho **tương tác đẩy giữa chúng là ít nhất**.

Trong thuyết này ta sẽ chú ý đến: cặp electron liên kết và cặp electron không liên kết.
Thuyết đẩy đôi điện tử tăng hóa trị:

- Các cặp electron liên kết phân bố giữa hai nguyên tử nên ít tập trung trên nguyên tử trung tâm.
- Các cặp electron không liên kết tập trung gần nguyên tử trung tâm hơn, dẫn đến các cặp electron không liên kết chiếm vùng không gian lớn hơn các cặp electron liên kết, "ép" các cặp electron liên kết lại gần nhau hơn.
- Các nguyên tử biên có độ âm điện cao hơn nguyên tử trung tâm sẽ làm cặp electron liên kết phân bố lệch về phía các nguyên tử biên hơn, khi đó cặp electron không liên kết trên nguyên tử trung tâm có cơ hội chiếm vùng không gian rộng hơn, kết quả là góc nối giảm.

5.5.2 Các dạng hình học căn bản

- Dạng thẳng
- Tam giác đều
- Tứ diện đều
- Lưỡng tháp tam giác
- Bát diện đều

5.5.3 Hình học của các phân tử cộng hóa trị

Dạng thẳng

3 nguyên tử cùng nằm trên một đường thẳng. Phân tử AX_2 .

Dạng cơ bản tam giác phẳng

Phân tử AX_3 . Dạng hình học: tam giác phẳng.

Phân tử AX_2E . Dạng hình học: phân tử có góc.

Dạng cơ bản tứ diện

Phân tử AX_4 . Dạng hình học: tứ diện đều.

Phân tử AX_3E . Dạng hình học: tháp đáy tam giác.

Phân tử AX_2E_2 . Dạng hình học: phân tử có góc.

Dạng cơ bản lưỡng tháp tam giác

Phân tử AX_5 . Dạng hình học: lưỡng tháp tam giác.

Phân tử AX_4E . Dạng hình học: bập bênh (see-saw).

Phân tử AX_3E_2 . Dạng hình học: chữ T.

Phân tử AX_2E_3 . Dạng hình học: dạng thẳng.

Dạng cơ bản bát diện đều

Phân tử AX_6 . Dạng hình học: bát diện đều.

Phân tử AX_5E . Dạng hình học: tháp đáy vuông, có hình dạng như kim tự tháp.

Phân tử AX_4E_2 . Dạng hình học: vuông phẳng.

5.6 Moment lưỡng cực của phân tử cộng hóa trị

Tránh nhầm lẫn giữa phân tử phân cực và liên kết cộng hóa trị phân cực.

Tổng hợp bởi Nguyễn Văn Lộc

Tổng hợp bởi Nguyễn Văn Lộc

Chương 6

Các mô hình liên kết hóa học hiện đại

Các mô hình liên kết cộng hóa trị theo Lewis hay thuyết VSEPR không giúp giải thích được sự hình thành của các phân tử như SF_6 , PCl_5 , ... (nhiều hơn 8 electron).

Sự hình thành liên kết hóa học là do sự tham gia của các orbital nguyên tử, cần phải giải phương trình sóng Schrodinger cho các bài toán phân tử để xác định hàm sóng mô tả trạng thái các phân tử.

Việc giải các phương trình này quá khó, cần dùng đến các phương pháp gần đúng.

Có hai phương pháp chính:

- Phương pháp VB (Valence Bond)
- Phương pháp MO (Molecular Orbital)

6.1 Thuyết VB – mô hình liên kết cộng hóa trị định chỗ

6.1.1 Sự tạo thành liên kết cộng hóa trị theo thuyết VB

Liên kết hóa học tạo thành do sự xen phủ các orbital giữa các nguyên tử tham gia liên kết, liên kết tạo thành có hai electron trong vùng xen phủ.

6.1.2 Các luận điểm cơ bản của thuyết VB

Thuyết liên kết cộng hóa trị (Valence Bond – VB) có các luận điểm chính sau:

- Liên kết được hình thành do sự xen phủ của 2 orbital nguyên tử (AO) chứa 2 electron độc thân.
- Các electron liên kết phân bố ở vùng không gian giữa hai nguyên tử, nên mô hình VB được gọi là mô hình electron định vị (định chỗ, định xứ, khu trú).
- Liên kết cộng hóa trị còn được hình thành do sự xen phủ của một orbital nguyên tử chứa hai electron với một orbital trống (không chứa electron) của nguyên tử thứ hai, gọi là liên kết cộng hóa trị cho – nhận (liên kết phối trí).
- Các nguyên tử có thể kích thích các electron hóa trị ghép cặp lên các orbital hóa trị trống để tạo thành orbital chứa electron độc thân để xen phủ tạo liên kết → **giải thích được tại sao quy tắc bát bộ không còn đúng với các nguyên tố ở chu kỳ lớn.**

6.1.3 Hai kiểu xen phủ căn bản

Xen phủ σ – xen phủ trực

Liên kết σ được tạo thành do sự xen phủ dọc theo trục nối nhân của hai orbital hóa trị của hai nguyên tử tạo liên kết có hai electron trong vùng xen phủ, kiểu xen phủ như vậy còn được gọi là xen phủ trực.

Xen phủ π – xen phủ bên

Liên kết π được tạo thành do sự xen phủ bên (xen phủ hông) giữa hai orbital định hướng song song với nhau và vuông góc với trục nối nhân.

Dấu $+$, $-$ trong xen phủ bên là dấu trong hàm sóng Ψ . Hai hàm sóng ngược dấu sẽ triệt tiêu nhau, nên liên kết không hiệu quả.

Mật độ electron của xen phủ σ cao hơn xen phủ π do nó nằm trên đường nối hai hạt nhân, nên liên kết σ bền hơn liên kết π .

6.1.4 Đặc điểm của liên kết cộng hóa trị theo thuyết VB

Tính bão hòa: do việc xen phủ tạo liên kết cộng hóa trị bị giới hạn ở số orbital hóa trị nên liên kết cộng hóa trị có tính bão hòa. Các số phối trí thường gặp: 6, 4, 3, 2.

Tính định hướng:

- Muốn tạo liên kết cộng hóa trị bền thì sự xen phủ các orbital nguyên tử phải cực đại.
- Sự xen phủ cực đại chỉ xảy ra theo hướng nhất định nên liên kết cộng hóa trị mang tính định hướng, lực liên kết cộng hóa trị cũng chỉ mạnh theo hướng tạo liên kết mà thôi.
- Do tính định hướng, các phân tử cộng hóa trị có dạng hình học nhất định.

6.1.5 Thuyết lai hóa (tạp chủng) vân đạo hóa trị

Để giải thích sự tạo thành liên kết cộng hóa trị trong các phân tử cho phù hợp với dạng hình học của chúng, thuyết VB đã đề nghị cơ chế lai hóa (tạp chủng) của các orbital hóa trị tạo thành các orbital nguyên tử lai hóa có định hướng thích hợp cho sự xen phủ.

Nội dung cơ bản của thuyết lai hóa orbital hóa trị:

- Trong một nguyên tử, các orbital hóa trị có thể lai hóa với nhau để tạo thành các orbital lai hóa.
- Sự lai hóa chỉ xảy ra đối với các orbital của cùng một nguyên tử.
- Có bao nhiêu orbital nguyên tử tham gia lai hóa thì có bấy nhiêu orbital lai hóa tạo thành.
- Các orbital lai hóa tạo thành có hình dạng và năng lượng giống nhau, phân bố đối xứng trong không gian phù hợp với góc liên kết tạo thành.

Thuyết lai hóa là một thuyết con của thuyết VB.

Từ thuyết VSEPR có thể suy ra dạng lai hóa.

Phương trình hàm sóng Schrodinger cho 4 orbital sp^3 :

$$\Psi_{sp^3} = a\Psi_{2s} + b\Psi_{2px} + b\Psi_{2py} + b\Psi_{2pz}.$$

6.1.6 Hệ thống liên kết π bất định vị trong các phân tử có sự cộng hưởng

$$\text{Bậc liên kết trung bình} = \frac{\text{tổng số electron tham gia vào hệ liên kết}}{2 \text{ lần số liên kết } \sigma}.$$

6.1.7 Acid và base Lewis

Acid Lewis

Acid Lewis là những phân tử hay ion có orbital hóa trị trống có thể xen phủ được với orbital chứa hai electron của phân tử hay ion.

Base Lewis

Base Lewis là những phân tử hay ion có orbital chứa cặp electron chưa liên kết và có thể xen phủ với orbital trống của phân tử acid Lewis để tạo liên kết cộng hóa trị.

Sự tạo phức

6.1.8 Liên kết cộng hóa trị trong mạng tinh thể – các "đại phân tử"

Cách xác định trạng thái lai hóa của nguyên tử trung tâm

Cách 1: dựa vào công thức Lewis

$$\begin{aligned} \text{Trạng thái lai hóa (số AO của nguyên tử trung tâm tham gia lai hóa)} \\ = \text{số liên kết } \sigma + \text{số cặp electron không liên kết.} \end{aligned}$$

Cách 2: dùng công thức tính

$$\begin{aligned} \text{Tổng số cặp electron (liên kết + không liên kết)} \\ = \frac{1}{2} (\text{số electron hóa trị} + \text{số electron đóng góp} - \text{điện tích ion}) \end{aligned}$$

S, O là nguyên tử biên thì không đóng góp electron.

N đóng góp -1 electron.

Độ bền liên kết cộng hóa trị theo thuyết VB

Độ bền của liên kết cộng hóa trị càng lớn khi độ xen phủ của các orbital càng lớn, nghĩa là mật độ electron giữa hai hạt nhân là lớn nhất.

Độ xen phủ phụ thuộc vào: hình dạng, kích thước, năng lượng của các orbital, hướng xen phủ và kiểu xen phủ giữa chúng.

Tóm lại, liên kết cộng hóa trị càng bền khi:

- Đồng năng: các orbital liên kết có mức năng lượng càng gần nhau.
- Xen phủ: thể tích vùng xen phủ càng lớn.
- Mật độ: mật độ electron trong vùng xen phủ càng lớn.

Trong các yếu tố đó thì **mật độ electron là yếu tố quan trọng nhất.**

6.2 Thuyết orbital phân tử – mô hình liên kết cộng hóa trị với electron bất định chỗ

6.2.1 Hạn chế của thuyết VB

Ưu điểm:

- Giải thích được độ bền của liên kết cộng hóa trị (một cách định tính).
- Giải thích được hình dạng phân tử thông qua sự lai hóa.

Nhược điểm:

- Không giải thích được từ tính của oxygen.
- Không giải thích được sự tồn tại của phân tử H_2^+ .

6.2.2 Sự tạo thành orbital phân tử theo thuyết MO

Thuyết orbital phân tử là lý thuyết về cấu trúc điện tử của phân tử.

Orbital phân tử (molecular orbital) hình thành do sự tương tác của các orbital nguyên tử tham gia liên kết.

Orbital phân tử liên hệ với toàn bộ phân tử, không thuộc riêng nguyên tử nào.

Xác suất bắt gặp electron trong vùng nối hai hạt nhân của hàm sóng cùng pha cao hơn so với hàm sóng nghịch pha.

Electron trong MO **phản liên kết** sẽ hút hai hạt nhân lại và có năng lượng **cao hơn** so với orbital nguyên tử ban đầu.

Electron trong MO **liên kết** sẽ hút hai hạt nhân lại và có năng lượng **thấp hơn** so với orbital nguyên tử ban đầu.

Để có sự tạo liên kết hữu hiệu, các **orbital nguyên tử** tham gia liên kết phải:

- Có năng lượng xấp xỉ nhau, năng lượng quá chênh lệch thì sự liên kết không hiệu quả.
- Có tính đối xứng tương tự nhau qua trục liên kết.
- Phải gần nhau đáng kể để xen phủ hiệu quả.
- Chỉ có các AO hóa trị mới đóng góp hình thành MO.
- Các AO hóa trị không phù hợp tạo liên kết, được chuyển thẳng vào trong phân tử, trở thành MO không liên kết có năng lượng bằng với AO ban đầu.

6.2.3 Tóm tắt nguyên tắc và quan điểm chung của thuyết MO

- Các electron hóa trị bất định xứ trong toàn bộ phân tử, không bị giới hạn là nằm ở những nguyên tử hay liên kết riêng lẻ.
- Orbital phân tử (khác với orbital nguyên tử) được hình thành do sự tổ hợp tuyến tính của các orbital nguyên tử.
- Có bao nhiêu orbital nguyên tử tham gia tổ hợp sẽ tạo thành bấy nhiêu orbital phân tử.
- Các electron phân bố vào các MO có năng lượng từ thấp lên cao. Các quy tắc Hund, loại trừ Pauli được tuân thủ như trường hợp cái AO.

- Độ bền liên kết được đánh giá thông qua bậc liên kết:

$$\text{bậc liên kết} = \frac{1}{2} (\Sigma \text{electron trên orbital liên kết} - \Sigma \text{electron trên orbital phản liên kết}).$$

- Theo mô hình này:

Không có nguyên tử riêng biệt trong phân tử.

Các electron và MO thuộc về phân tử mà không thuộc về nguyên tử.

Mô hình này được gọi là mô hình electron bất định chỗ (bất định vị).

6.2.4 Các phân tử nhị nguyên đồng nhân thuộc chu kỳ 1

6.2.5 Các phân tử nhị nguyên đồng nhân thuộc chu kỳ 2

Lưu ý trường hợp $Z \leq 7$.

6.3 Thuyết dây – sự dẫn điện trong kim loại, bán dẫn và chất cách điện

Tổng hợp bởi Nguyễn Văn Lộc

Tổng hợp bởi Nguyễn Văn Lộc

Chương 7

Trạng thái khí

7.1 Sơ lược

Sự chuyển pha là sự chuyển trạng thái của các hợp chất từ trạng thái tập hợp này sang trạng thái tập hợp khác. Các sự chuyển pha mà ta sẽ xem xét:

- Sự nóng chảy: rắn sang lỏng.
- Sự đông đặc: lỏng sang rắn.
- Sự hóa hơi (bay hơi): lỏng sang khí.
- Sự ngưng tụ: khí sang lỏng/rắn.
- Sự thăng hoa: rắn sang khí.

7.2 Vài tính chất căn bản của chất khí

Khí có thể bị nén lại thành thể tích nhỏ hơn, có nghĩa là khối lượng riêng của chúng tăng lên.

- Chất khí có khả năng khuếch tán, luôn chiếm đầy bình chứa, do đó có thể tích và hình dạng của bình chứa.
- Khoảng cách giữa các tiểu phân lớn hơn nhiều so với kích thước của các tiểu phân, nên ta có thể nén chất khí một cách dễ dàng.
- Các tiểu phân va chạm vào thành bình tạo nên áp suất của chất khí. Các đơn vị đo áp suất của chất khí: atm, mmHg, torr, Bar, ...
- Các thông số quan trọng của chất khí: lượng khí (số mole khí), thể tích, nhiệt độ, áp suất.

7.3 Các định luật về khí đơn giản

7.3.1 Định luật Boyle

Định luật Boyle:

Đối với một lượng khí nhất định ở nhiệt độ không đổi, thể tích khí tỉ lệ nghịch với áp suất khí.

$$T = \text{const} \Rightarrow pV = \text{const}.$$

7.3.2 Định luật Charles

Định luật Charles:

Đối với một lượng khí nhất định ở áp suất không đổi, thể tích khí tỉ lệ thuận với nhiệt độ.

$$p = \text{const} \Rightarrow \frac{V}{T} = \text{const.}$$

7.3.3 Điều kiện tiêu chuẩn về nhiệt độ và áp suất của chất khí

Điều kiện tiêu chuẩn về nhiệt độ và áp suất của chất khí (STP):

$$0^\circ\text{C} \text{ và } 1\text{bar} = 10^5\text{Pa.}$$

7.3.4 Định luật Avogadro

Năm 1808, Gay-Lussac cho rằng các khí phản ứng với nhau theo các tỉ lệ thể tích nhất định.

Định luật Avogadro:

Ở nhiệt độ và áp suất nhất định, thể tích khí tỉ lệ thuận với số mole khí.

$$V = c \times n, \quad c = \text{const.}$$

7.4 Định luật khí lý tưởng

Ở áp suất không quá cao, nhiệt độ không quá thấp, các khí tuân theo định luật này được xem là *khí lý tưởng*.

Thể tích khí tỉ lệ thuận với số mole khí và nhiệt độ Kelvin, tỉ lệ nghịch với áp suất khí. Với cùng số mole khí n , ta có:

$$pV = nRT \Rightarrow \frac{pV}{T} = nR = \text{const.}$$

7.5 Hỗn hợp khí – định luật Dalton

Khi một hỗn hợp khí có tổng số mol khí là:

$$n_{\text{tổng}} = n_1 + n_2 + \dots + n_n.$$

Áp suất tổng là:

$$p_{\text{tổng}} = p_1 + p_2 + \dots + p_n = n_{\text{tổng}} \frac{RT}{V}.$$

Phần mole của mỗi khí là:

$$x_i = \frac{n_i}{n_{\text{tổng}}} = \frac{p_i}{p_{\text{tổng}}},$$

và $x_1 + x_2 + \dots + x_n = 1$.

Hỗn hợp khí mà các khí thành phần không có phản ứng với nhau ở điều kiện nhất định mới áp dụng được định luật này.

7.6 Thuyết động học phân tử và sự phân bố tốc độ của các phân tử khí

7.6.1 Thuyết động học phân tử

Thuyết động học phân tử có thể giải thích được các định luật Boyle, Charles và Avogadro. Nội dung của thuyết động học phân tử:

- Bất kỳ thể tích khí nào cũng chứa một lượng rất lớn các tiểu phân.
- Các tiểu phân có kích thước vô cùng nhỏ và chuyển động không ngừng theo mọi hướng.
- Trong một thể tích khí, các phân tử ở rất xa nhau, có thể xem các phân tử khí là các điểm có khối lượng nhưng không có thể tích.
- Khi va chạm, năng lượng của các phân tử khí có thể tăng hay giảm, nhưng nhiệt độ và áp suất của toàn bộ thể tích khí không thay đổi. Tức là **tổng năng lượng không thay đổi**.

7.6.2 Phân bố tốc độ của các phân tử khí – phương trình Maxwell

Sự phân bố tốc độ của các phân tử khí:

- Các phân tử trong một chất khí chuyển động với tốc độ khác nhau.
- Ta có thể dự đoán phần trăm các tiểu phân chuyển động ở một tốc độ nào đó.
- Từ đó, Maxwell đã đưa ra phương trình mô tả sự phân bố của tốc độ các phân tử khí u có khối lượng mole M ở nhiệt độ T .

$$F(u) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{\frac{3}{2}} u^2 e^{-\left(\frac{Mu^2}{2RT} \right)}.$$

7.7 Sự khuếch tán và sự thoát khí qua lỗ nhỏ theo thuyết động học phân tử – định luật Graham

Chất khí liên tục chuyển động theo mọi hướng trong không gian, gọi là sự khuếch tán (diffusion) ra không gian xung quanh và sự trộn lẫn các khí khi chúng tiếp xúc với nhau.

Sự thoát khí qua lỗ nhỏ (effusion). Các phân tử nhẹ hơn thoát ra với tốc độ cao hơn.

Tốc độ thoát khí R :

$$\frac{R_A}{R_B} = \frac{u_{rms.A}}{u_{rms.B}} = \sqrt{\frac{\frac{3RT}{M_A}}{\frac{3RT}{M_B}}} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}.$$

Định luật Graham chỉ đúng với trường hợp khí ở áp suất thấp thoát ra ở lỗ nhỏ, không dùng để định lượng sự khuếch tán vì có thể có sự khuếch tán ngược dòng.

7.8 Khí thực – phương trình van der Waals

7.8.1 Khí thực

Đối với khí lý tưởng:

$$pV = nRT \Rightarrow \frac{pV}{nRT} = 1,$$

tỉ số này gọi là hệ số nén.

- Ở áp suất thấp, khoảng dưới 1 atm, có thể xem các khí là khí lý tưởng.
- Ở áp suất cao, hệ số nén luôn khác 1, nghĩa là khí không còn lý tưởng.
- Ở áp suất trung bình, lực tương tác đủ lớn thì hệ số nén nhỏ hơn 1.
- Các khí chỉ biểu hiện là khí lý tưởng ở nhiệt độ khá cao, áp suất thấp.

7.8.2 Phương trình van der Waals

Phương trình van der Waals:

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT.$$

$p + \frac{an^2}{V^2}$ do có tương tác hút giữa các phân tử khí nên khí thực dễ nén hơn khí lý tưởng, khí thực tương tác lên thành bình yếu hơn khí lý tưởng, áp suất khí thực nhỏ hơn, $\frac{an^2}{V^2}$ biểu diễn cho tương tác giữa các phân tử khí thực.

$V - nb$ thì giá trị nb đại diện cho thể tích thực của khí khi hóa lỏng.

Giá trị a và b được gọi là hệ số van der Waals, được xác định bằng thực nghiệm.

Chương 8

Lực liên kết liên phân tử – Trạng thái lỏng – Trạng thái rắn

8.1 Lực liên kết liên phân tử

Do có sự có mặt của lực liên kết liên phân tử làm cho khí không ở trạng thái lý tưởng. Khi lực tương tác này đủ mạnh, chất khí sẽ ngưng tụ tạo thành chất lỏng hoặc chất rắn. Cũng chính lực tương tác này là nguyên nhân gây ra các tính chất của chất lỏng: nhiệt độ sôi, áp suất hơi, độ nhớt và nhiệt hóa hơi.

Lực tương tác này yếu hơn lực liên kết hóa học (cộng hóa trị, ion).

Nguồn gốc của lực này là do sự phân bố không đồng đều của electron trong các phân tử.

8.1.1 Lực tương tác van der Waals giữa các phân tử

Giữa các tiểu phân (phân tử, ion, gốc tự do, ...) dù đã bão hòa hóa trị hay chưa đều luôn luôn tồn tại một tương tác điện yếu được gọi là liên kết van der Waals hay lực liên kết liên phân tử. Electron trong các nguyên tử và phân tử không phân cực vẫn luôn luôn chuyển động.

Tương tác này gọi là tương tác phân tán (dispersion force), tương tác khuếch tán hay tương tác London.

Tương tác khuếch tán (tương tác London):

- Xuất hiện giữa các phân tử **phân cực hay không phân cực**.
- Các lưỡng cực luôn luôn xuất hiện, chuyển đổi, biến mất và tạo ra tương tác cảm ứng, nên các phân tử hút lẫn nhau.

Tương tác cảm ứng (tạm thời):

- Xuất hiện giữa các phân tử **phân cực hay không phân cực**.
- Các phân tử phân cực làm **phân cực tạm thời** các phân tử không phân cực, xuất hiện lực hút lẫn nhau giữa hai loại phân tử này.

Tương tác khuếch tán và tương tác cảm ứng thường đi với nhau.

Tương tác định hướng (tương tác lưỡng cực – lưỡng cực) (thường trực):

- Xuất hiện giữa các **phân tử phân cực**.
- Các phân tử này sắp xếp theo một hướng xác định.

Lực phân tán luôn luôn hiện diện giữa các phân tử cho dù phân tử có phân cực hay không.

Lực phân tán giữa các nguyên tử/phân tử tăng khi khả năng xuất hiện lưỡng cực (còn gọi là khả năng phân cực) của phân tử tăng.

Khả năng phân cực của phân tử tỉ lệ thuận với kích thước của phân tử và nói một cách không chính xác thì nó thường tăng theo khối lượng phân tử. Đây là yếu tố quan trọng nhất.

Tương tác khuếch tán (tương tác London) là quan trọng nhất.

Tổng quát

- Các phân tử có kích thước và khối lượng xấp xỉ nhau: phân tử càng có moment lưỡng cực lớn, nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi, nhiệt nóng chảy, nhiệt bay hơi của hóa chất càng cao.
- Các phân tử khác biệt đáng kể về kích thước và khối lượng: tương tác London là yếu tố quyết định nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi, nhiệt nóng chảy, nhiệt bay hơi của hóa chất.

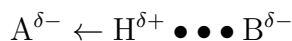
Tính chất liên kết van der Waals:

- Có bản chất bất định hướng và bất bão hòa.
- Là tương tác yếu có năng lượng liên kết $< 40\text{kJ/mol}$. Lực liên kết giảm rất nhanh khi khoảng cách giữa các phân tử tăng lên.

Cường độ liên kết van der Waals:

- Tương tác định hướng:
 - Vai trò quyết định đối với các phân tử phân cực.
 - Càng mạnh khi phân tử phân cực càng mạnh.
- Tương tác cảm ứng: thường yếu nên bỏ qua
- Tương tác khuếch tán:
 - Quan trọng đối với mọi phân tử (bất kể phân cực hay không phân cực).
 - Càng mạnh khi kích thước phân tử càng lớn.

8.1.2 Liên kết hydrogen



A là nguyên tố có độ âm điện lớn như F, O, N hay nguyên tử gắn với nguyên tử có độ âm điện lớn như F_3C^- , NC^- , ...

B là nguyên tố có độ âm điện lớn như F, O, N và Cl hay các nhóm có liên kết π như nối đôi, nhân thơm, ...

A có độ âm điện lớn nên có khả năng kéo điện tử về phía mình làm H thiếu điện tử và phân cực dương.

$H^{\delta+}$ tương tác tĩnh điện với B phân cực âm.

Liên kết này là trường hợp đặc biệt của liên kết van der Waals, gọi là liên kết hydrogen, ký hiệu là \cdots

Đây là liên kết vật lý yếu, không phải là liên kết hóa học.

Độ dài liên kết này dài hơn liên kết hóa học.

Liên kết hydrogen làm nhiệt độ sôi tăng lên một cách "bất thường".

Liên kết hydrogen được thực hiện giữa các phân tử khiến cho các phân tử này liên kết lại với nhau.

8.2 Một số tính chất của chất lỏng

8.2.1 Sức căng bề mặt và sự thấm ướt bề mặt của chất lỏng

Sức căng bề mặt

Các phân tử trong chất lỏng luôn luôn hút nhau bằng các lực liên phân tử.

Các phân tử trên bề mặt chất lỏng được các phân tử chung quanh và trong lòng chất lỏng hút, tạo thành lớp phân tử bề mặt liên kết chặt chẽ mà các vật bên ngoài phải bẻ gãy các liên kết này mới có thể rơi vào lòng chất lỏng.

Lực liên kết giữa các phân tử ở bề mặt chất lỏng được gọi là **sức căng bề mặt** của chất lỏng. Nói cách khác, sức căng bề mặt là năng lượng cần thiết để làm tăng diện tích bề mặt của chất lỏng.

Sự thấm ướt bề mặt

8.2.2 Độ nhớt của chất lỏng

Độ nhớt của chất lỏng là đại lượng đặc trưng cho tính **chống lại sự chảy**, cũng chính là ma sát nội của dòng chảy của chất lỏng.

Lực tương tác liên phân tử của chất lỏng càng mạnh, độ nhớt của chất lỏng càng cao.

8.2.3 Sự bay hơi và áp suất hơi của chất lỏng

Những yếu tố ảnh hưởng đến sự bay hơi của chất lỏng:

- Nhiệt độ: nhiệt độ càng cao thì càng nhiều phân tử có động năng đủ lớn để thắng lực tương tác liên phân tử, chất lỏng bay hơi càng mạnh.
- Diện tích bề mặt của chất lỏng: diện tích càng rộng thì càng nhiều phân tử ở bề mặt chất lỏng, khả năng thoát ra ngoài của các phân tử càng cao, làm chất lỏng bay hơi càng nhanh.
- Lực tương tác giữa các phân tử của chất lỏng: lực này càng nhỏ thì càng nhiều phân tử ở bề mặt chất lỏng dễ thoát ra, nên chất lỏng càng dễ bay hơi.

Quá trình bay hơi và ngưng tụ của chất lỏng trong bình kín là quá trình cân bằng.

Áp suất hơi:

- Các chất lỏng có áp suất hơi bão hòa ở nhiệt độ phòng cao được gọi là các chất lỏng dễ bay hơi.
- Áp suất hơi của chất lỏng chỉ phụ thuộc vào bản chất của chất lỏng và nhiệt độ.

Ở cùng một nhiệt độ, nếu lực tương tác liên phân tử của chất lỏng càng mạnh thì áp suất hơi của nó càng thấp. Phương trình Clausius – Clayperon:

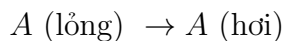
$$\ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) = -\frac{\Delta H_{\text{hóa hơi}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

8.2.4 Nhiệt hóa hơi và nhiệt ngưng tụ của chất lỏng

Phân biệt thuật ngữ: nhiệt và nhiệt độ.

Nhiệt (heat) để chỉ năng lượng khác với nhiệt độ.

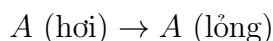
Nhiệt hóa hơi $\Delta H_{\text{hóa hơi}}$ chính là năng lượng ứng với quá trình chuyển 1 mole chất lỏng thành hơi ở nhiệt độ không đổi.



$$\Delta H_{\text{hóa hơi}} = H_{\text{hơi}} - H_{\text{lỏng}} > 0$$

Lực liên phân tử giữa các phân tử trong chất lỏng càng mạnh thì nhiệt hóa hơi của chất lỏng càng cao.

Nhiệt ngưng tụ $\Delta H_{\text{ngưng tụ}}$ chính là năng lượng ứng với quá trình chuyển 1 mole chất ở thể hơi thành lỏng ở nhiệt độ không đổi.



$$\Delta H_{\text{ngưng tụ}} = H_{\text{lỏng}} - H_{\text{hơi}} = -\Delta H_{\text{hóa hơi}} < 0$$

8.2.5 Sự sôi và nhiệt độ sôi của chất lỏng

Chất lỏng bắt đầu sôi khi áp suất hơi của nó bằng áp suất bên ngoài. Nhiệt độ khi $P_{\text{hơi}} = P_{\text{ngoài}}$ gọi là **nhiệt độ sôi**.

Khi áp suất bên ngoài càng cao thì nhiệt độ sôi càng cao.

Trong quá trình sôi, năng lượng cung cấp chỉ để chuyển chất lỏng thành hơi, nhiệt độ chất lỏng không đổi cho đến khi tất cả các phân tử chất lỏng chuyển thành hơi.

8.2.6 Điểm tới hạn của chất lỏng

Nhiệt độ T_c và áp suất P_c mà ở đó hai pha lỏng và hơi bắt đầu trở thành không thể phân biệt được gọi là **nhiệt độ tới hạn** và **áp suất tới hạn** của chất lỏng (chữ c ở đây là viết tắt của *critical*). Cặp giá trị này được gọi là **điểm tới hạn** của chất lỏng.

8.3 Sự giới hạn và sự thăng hoa của chất rắn

8.3.1 Nhiệt nóng chảy và nhiệt độ nóng chảy của chất rắn

Nhiệt nóng chảy là nhiệt lượng (năng lượng) cần thiết để làm nóng chảy một mole chất rắn ở nhiệt độ nóng chảy.

Tương tác giữa các tiểu phân bên trong chất rắn càng mạnh thì nhiệt độ nóng chảy càng cao.

8.3.2 Sự thăng hoa của chất rắn

Quá trình chuyển trực tiếp chất rắn thành hơi được gọi là thăng hoa.

Quá trình ngược lại, hơi chuyển thành rắn, được gọi là quá trình ngưng tụ.

$$\Delta H_{\text{thăng hoa}} = \Delta H_{\text{nóng chảy}} + \Delta H_{\text{hóa hơi}}$$

Phương trình Clausius – Clayperon có thể dùng cho cả quá trình bay hơi của chất lỏng và thăng hoa của chất rắn.

8.4 Giản đồ pha biểu diễn điều kiện tồn tại và chuyển pha giữa các pha rắn – lỏng – hơi

Giản đồ pha ở trong học phần Hóa đại cương 1 là giản đồ chuyển đổi giữa ba trạng thái: rắn, lỏng, khí.

Các quá trình chuyển đổi trạng thái là quá trình cân bằng.

Giản đồ pha được dùng để biểu diễn mối tương quan giữa các pha của vật chất trong khoảng nhiệt độ và áp suất chúng có thể tồn tại.

Pha là một phần giới hạn của vật chất mà trong đó tính chất của nó hoàn toàn đồng nhất, không có bề mặt phân cách trong một pha.

Trạng thái khí: luôn chỉ có một pha. Do các tính chất khuếch tán và đồng nhất.

Trạng thái rắn: các chất khác nhau có tính chất giống nhau là một pha, nếu như cùng một chất mà có dạng thù hình khác nhau được xem là các pha khác nhau.

Trạng thái lỏng: các chất lỏng khác nhau nhưng lại hòa tan vào nhau tạo thành dung dịch đồng nhất được xem là cùng một pha. Ngược lại, chúng được xem là các pha khác nhau.

8.4.1 Giản đồ pha của CO_2

8.4.2 Sự hóa lỏng chất khí và trạng thái tới hạn

Điểm mà tại đó tồn tại đồng thời cả ba pha rắn, lỏng và khí được gọi là **điểm ba**.

Điểm mà tại đó ứng với nhiệt độ cao nhất có thể hóa lỏng chất khí bằng cách nén ở áp suất cao, không phân biệt pha lỏng và pha khí được gọi là **điểm tới hạn**.

8.4.3 Giản đồ pha của nước

8.5 Phân loại chất rắn tinh thể theo đặc điểm liên kết trong tinh thể

Trạng thái rắn của vật chất còn được gọi là trạng thái liên kết.

Ở trạng thái rắn, các phần tử tạo nên chất rắn sắp xếp khá trật tự.

Nếu trật tự của các phần tử đó lặp lại trong khoảng không gian lớn, chất rắn đó được gọi là tinh thể (crystal).

Nếu trật tự trên chỉ giới hạn trong khoảng không gian hẹp, ta có chất rắn vô định hình.

Trạng thái rắn tinh thể luôn bền hơn trạng thái vô định hình.

Phân loại tinh thể dựa trên lực tương tác giữa các tiểu phân tạo nên mạng tinh thể: mạng tinh thể kim loại, mạng tinh thể ion, mạng tinh thể phân tử và mạng tinh thể nguyên tử.

Tính chất	Mạng tinh thể kim loại	Mạng tinh thể ion	Mạng tinh thể phân tử	Mạng tinh thể nguyên tử
Vị trí các nút mạng	Các nguyên tử kim loại	Các ion trái dấu	Phân tử	Nguyên tử
Loại liên kết	Liên kết kim loại	Liên kết ion	Liên kết van der Waals (hay liên kết hydrogen)	Liên kết cộng hóa trị
Độ mạnh yếu liên kết	Liên kết mạnh	Liên kết mạnh	Liên kết yếu	Liên kết mạnh
Điểm kim loại nóng chảy	Cung cấp năng lượng cắt đứt những liên kết này	Cung cấp năng lượng cắt đứt những liên kết này	Cung cấp năng lượng cắt đứt những liên kết này	Cung cấp năng lượng cắt đứt những liên kết này
Nhiệt độ nóng chảy	Cao	Cao	Thấp	Cao
Ví dụ	Cu, Ag, Au	NaCl, CuSO ₄	Kim cương, Si, SiO ₂	H ₂ , O ₂ , S ₈ , I ₂ , benzene

Bảng 8.1: Tóm tắt tính chất của bốn kiểu mạng tinh thể

8.6 Một số kiểu cấu trúc tinh thể

8.6.1 Sự xếp chặt các nguyên tử kim loại trong mạng tinh thể kim loại

Cấu trúc tinh thể của các kim loại, nguyên tử kim loại thường được xem như các quả cầu cứng có bán kính r .

Các nguyên tử kim loại trong mạng tinh thể là xếp chặt các quả cầu với nhau, còn gọi là sắp xếp đặc khít.

Có hai kiểu sắp xếp đặc khít chính:

- Xếp chặt lục phương (hcp).
- Xếp chặt lập phương (ccp).

Xếp chặt lục phương (hexagonal close packed - hcp)

Xếp chặt lập phương (cubic close packed - ccp)

Lỗ trống tứ diện và lỗ trống bát diện

8.6.2 Các cấu trúc xếp chặt khác trong mạng tinh thể kim loại

	Lập phương đơn giản (sc)	Lập phương chính tâm (bcc)	Lập phương tâm diện (fcc)
Số nguyên tử trong ô mạng cơ sở	1	2	4
Số phối trí	6	8	12
Hướng xếp chặt của nguyên tử	Cạnh của ô mạng cơ sở	Đường chéo tâm của ô mạng cơ sở	Đường chéo mặt của ô mạng cơ sở
Phần nguyên tử chiếm không gian	52%	68%	74%

Bảng 8.2: Ba kiểu sắp xếp căn bản của các nguyên tử kim loại trong ô mạng lập phương

8.6.3 Một số cấu trúc của mạng tinh thể phân tử

Vì một số phân tử không có đối xứng cầu, các phân tử có thể tạo thành các ô mạng cơ sở bị bóp méo so với ô mạng lập phương, trong đó các thông số góc của mạng tinh thể lệch khỏi 90° , và/hoặc chiều dài cạnh không bằng nhau.

Tổng hợp bởi Nguyễn Văn Lộc

Chương 9

Dung dịch và tính chất của dung dịch

9.1 Một số khái niệm và thuật ngữ

Dung dịch: là một hỗn hợp đồng thể, có thành phần và tính chất đồng nhất tại tất cả các điểm trong dung dịch.

Dung môi: chất với lượng nhiều hơn.

Chất tan: chất với lượng ít hơn.

Dung dịch loãng nếu nồng độ chất tan trong dung dịch tương đối thấp. **Dung dịch đặc** nếu nồng độ chất tan trong dung dịch tương đối cao.

Dung dịch khí: thường được gọi là hỗn hợp khí (các chất khí không có phản ứng với nhau, áp dụng được định luật Dalton).

Dung dịch rắn: ví dụ như các hợp kim (hai kim loại không có phản ứng với nhau).

9.2 Nồng độ dung dịch

9.2.1 Nồng độ phần trăm theo khối lượng, phần trăm theo thể tích

Nồng độ phần trăm theo khối lượng là lượng chất tan có trong 100 g dung dịch.

Nồng độ phần trăm theo thể tích là tỉ số giữa thể tích chất tan và thể tích dung dịch.

9.2.2 Nồng độ ppm, ppb và ppt

Nồng độ ppm, ppb và ppt là nồng độ phần trăm khối lượng hay phần trăm thể tích (với lượng chất tan thấp).

ppm (parts per million, phần triệu): $1 \text{ ppm} = 10^{-3} \text{ g/l}$.

ppb (parts per billion, phần tỷ): $1 \text{ ppb} = 10^{-6} \text{ g/l}$.

ppt (parts per trillion, phần nghìn tỷ): $1 \text{ ppt} = 10^{-9} \text{ g/l}$.

9.2.3 Nồng độ phần mole và phần trăm mole

$$x_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots + n_n}$$

$$x_1 + x_2 + \dots + x_n = 1.$$

9.2.4 Nồng độ mole (molarity)

Là số mole chất tan trong một đơn vị thể tích.

$$M = \frac{\text{số mol chất tan (mol)}}{\text{thể tích dung dịch (l)}}.$$

Phương pháp đo: dùng các dụng cụ để cân khối lượng và đo thể tích để pha dung dịch.

9.2.5 Nồng độ molal (molality)

Là số mole chất tan trong 1 kg dung môi.

$$\text{Molality} = \frac{\text{số mol chất tan (mol)}}{\text{Khối lượng dung môi (kg)}}.$$

Phương pháp đo: dùng cân để cân khối lượng của chất tan và dung môi.

9.3 Sự hòa tan và nhiệt hòa tan của các chất

9.3.1 Quá trình hòa tan và nhiệt hòa tan của các hợp chất phân tử

Các quá trình hòa tan thường kèm theo sự tỏa nhiệt hoặc thu nhiệt, gọi là nhiệt hòa tan, hay enthalpy hòa tan ($\Delta H_{\text{hòa tan}}$).

- Quá trình tách các phân tử dung môi ra khỏi nhau ($\Delta H_a > 0$);
- Quá trình tách các phân tử chất tan ra khỏi nhau ($\Delta H_b > 0$);
- Các phân tử chất tan và dung môi hút lẫn nhau để hòa tan vào nhau và tạo thành dung dịch ($\Delta H_c < 0$).

$$\Delta H_{\text{hòa tan}} = \Delta H_a + \Delta H_b + \Delta H_c.$$

Các trường hợp của $\Delta H_{\text{hòa tan}}$:

- $\Delta H_{\text{hòa tan}} = 0$: ta có thể dự đoán tính chất của dung dịch tạo thành qua tính chất của chất tan và dung môi tinh khiết, và dung dịch tạo thành được gọi là **dung dịch lý tưởng**.
- $\Delta H_{\text{hòa tan}} < 0$: quá trình hòa tan kèm theo sự tỏa nhiệt. Thông thường, không thể dự đoán tính chất của dung dịch tạo thành qua tính chất của chất tan và dung môi tinh khiết, và dung dịch tạo thành được gọi là **dung dịch không lý tưởng**.
- $\Delta H_{\text{hòa tan}} > 0$: quá trình hòa tan kèm theo sự thu nhiệt. Thông thường, không thể dự đoán tính chất của dung dịch tạo thành qua tính chất của chất tan và dung môi tinh khiết, và dung dịch tạo thành được gọi là **dung dịch không lý tưởng**.
- $\Delta H_{\text{hòa tan}} \gg 0$: các chất sẽ không hòa tan vào nhau được, tạo thành các lớp.

9.3.2 Sự hòa tan và nhiệt hòa tan các hợp chất ion trong nước

$$\Delta H_{\text{hòa tan}} = \Delta H_a + \Delta H_b,$$

trong đó:

- Quá trình phá vỡ mạng tinh thể ion, tạo thành các ion ở trạng thái khí ($\Delta H_a = -U_{mtt} > 0$).
- Quá trình hydrate hóa (solvate hóa) ion là quá trình chuyển các ion ở trạng thái khí thành dạng hydrate (solvate) ($\Delta H_b = \Delta H_{b+} + \Delta H_{b-} < 0$).

Quá trình hòa tan các hợp chất ion trong nước thuận lợi khi năng lượng mạng tinh thể ion không quá lớn.

9.4 Cân bằng hòa tan – kết tủa và độ tan của hợp chất ion trong nước

Quá trình cân bằng hòa tan \rightleftharpoons kết tủa là quá trình cân bằng động.

Lượng tan tối đa của chất tan trong nước hay trong dung môi nào đó ở nhiệt độ nhất định gọi là **độ tan**.

Khi $\Delta H_{\text{hòa tan}} < 0$, cân bằng dịch chuyển theo chiều nghịch khi tăng nhiệt độ (độ tan muối giảm).

Khi $\Delta H_{\text{hòa tan}} > 0$, cân bằng dịch chuyển theo chiều thuận khi tăng nhiệt độ (độ tan muối tăng).

9.4.1 Kết tinh muối từ dung dịch nước

Phương pháp kết tinh đa nhiệt (đối với muối có độ tan thay đổi lớn theo nhiệt độ)

Các bước kết tinh đa nhiệt:

- Tạo dung dịch bão hòa của muối ở nhiệt độ cao.
- Làm lạnh dung dịch tới nhiệt độ thích hợp, độ tan của muối giảm nên dung dịch trở thành quá bão hòa.
- Muối sẽ kết tinh cho tới khi dung dịch đạt bão hòa.
- Có thể đưa mầm tinh thể vào dung dịch quá bão hòa.

Phương pháp kết tinh đẳng nhiệt (đối với muối có độ tan ít thay đổi theo nhiệt độ)

Làm bay hơi dung môi ở nhiệt độ thích hợp.

9.4.2 Tinh chế chất rắn bằng phương pháp kết tinh phân đoạn

Nhằm thu được chất rắn có độ tinh khiết cao hơn ban đầu.

Chất cần tinh thể đạt điều kiện dung dịch bão hòa trước khi tạp chất đạt điều kiện dung dịch bão hòa.

Có thể lặp lại quá trình kết tinh lại nhiều lần để thu được chất rắn với độ tinh khiết cao.

Lựa chọn dung môi hữu cơ thích hợp để tinh chế các chất hữu cơ.

9.5 Độ tan của các khí trong dung dịch

9.5.1 Ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ tan của khí trong dung dịch

Hầu hết các khí có độ tan trong nước giảm khi nhiệt độ tăng.

Độ tan trong nước của các khí hiếm phức tạp hơn và thường giảm khi tăng tới nhiệt độ nào đó, sau đó độ tan các khí hiếm lại tăng theo nhiệt độ.

Độ tan các khí thường tăng theo nhiệt độ trong nhiều dung môi hữu cơ.

9.5.2 Ảnh hưởng của áp suất đến độ tan của khí trong dung dịch – Định luật Henry

Định luật Henry biểu diễn sự phụ thuộc áp suất một chất khí lên độ tan của nó trong dung dịch nước.

$$C = k \times P_{\text{khí}}.$$

9.6 Áp suất hơi của dung dịch và phương pháp chưng cất phân đoạn

9.6.1 Định luật Raoult

Khi các dung dịch chỉ chứa dung môi A và chất tan B, với A và B là các chất lỏng dễ bay hơi, áp suất hơi riêng phần của A và B trên dung dịch luôn luôn thấp hơn áp suất hơi của A và B tinh khiết.

$$P_A = x_A \times P_A^0.$$

Do $x_A + x_B = 1$ nên

$$x_B = \frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0}.$$

Định luật Raoult chỉ áp dụng đúng cho dung dịch lý tưởng và các thành phần có thể bay hơi trong dung dịch.

9.6.2 Cân bằng lỏng – hơi của dung dịch lý tưởng

Pha hơi luôn giàu chất dễ bay hơi hơn pha dung dịch.

9.6.3 Quá trình chưng cất phân đoạn dung dịch lý tưởng

Chưng cất phân đoạn là phương pháp dùng để tách các chất lỏng trong dung dịch ra khỏi nhau dựa vào khả năng bay hơi khác nhau của chúng.

9.6.4 Cân bằng lỏng – hơi của dung dịch không lý tưởng

Điểm hằng phi: là điểm mà thành phần dung dịch trong pha lỏng và pha hơi là bằng nhau.

Có thể tiến hành chưng cất cho đến khi thu được dung dịch hằng phi, khi đó ta không tiếp tục chưng cất được nữa.

9.7 Áp suất thẩm thấu của dung dịch

Hiện tượng các phân tử nước đi qua màng bán thấm làm thay đổi nồng độ dung dịch hai bên màng gọi là **hiện tượng thẩm thấu**.

Áp suất cần thiết để chặn không cho hiện tượng thẩm thấu xảy ra được gọi là **áp suất thẩm thấu**.

$$\pi = \frac{n}{V}RT = CRT.$$

9.8 Độ hạ nhiệt độ đông đặc và độ tăng nhiệt độ sôi của các dung dịch

9.8.1 Dung dịch chứa chất tan không điện ly

Dung dịch có nhiệt độ đông đặc thấp hơn và nhiệt độ sôi cao hơn dung môi của chúng.

Độ hạ nhiệt độ đông đặc: $\Delta T_f = -mK_f$.

Độ tăng nhiệt độ sôi: $\Delta T_b = mK_b$.

9.8.2 Dung dịch chứa chất tan điện ly

Trong dung dịch các chất tan điện ly tạo thành các ion âm và ion dương, do vậy phải tính nồng độ tổng cộng của các ion trong dung dịch.

$$\text{Hệ số van Hoff } i = \frac{\Delta T_{f \text{ thực tế}}}{\Delta T_{f \text{ dự đoán}}}$$

$$\pi = i \frac{n}{V}RT = iCRT.$$

$$\Delta T_f = -imK_f.$$

$$\Delta T_b = imK_b.$$

9.9 Dung dịch keo

Dung dịch keo là dung dịch có chất phân tán lơ lửng mà không lắng, có kích thước ít nhất một trong các chiều trong khoảng 10 – 1000nm.

Các hạt phân tán trong dung dịch keo được gọi là **các hạt keo**.

Các hạt keo có thể có hình cầu, hình đĩa, hoặc hình que, ...