

BỘ Y TẾ

HÓA ĐẠI CƯƠNG - VÔ CƠ

Tập 1

SÁCH ĐÀO TẠO DƯỢC SĨ ĐẠI HỌC

Chủ biên: PGS.TSKH. Lê Thành Phước



NHÀ XUẤT BẢN Y HỌC

BỘ Y TẾ

HOÁ ĐẠI CƯƠNG - VÔ CƠ

TẬP 1

CẤU TẠO CHẤT VÀ NHIỆT ĐỘNG HOÁ HỌC

SÁCH ĐÀO TẠO DƯỢC SĨ ĐẠI HỌC

Mã số: Đ.20.X.05

Chủ biên: PGS.TSKH. LÊ THÀNH PHƯỚC

(Tái bản lần thứ nhất có sửa chữa và bổ sung)

NHÀ XUẤT BẢN Y HỌC

HÀ NỘI – 2012

CHỈ ĐẠO BIÊN SOẠN:

Vụ Khoa học & Đào tạo, Bộ Y tế

CHỦ BIÊN:

PGS.TSKH. Lê Thành Phước

NHỮNG NGƯỜI BIÊN SOẠN:

1. PGS.TSKH. Lê Thành Phước
2. PGS.TS. Phan Túy
3. CN. Nguyễn Nhật Thị

THAM GIA TỔ CHỨC BẢN THẢO:

1. ThS. Phí Văn Thâm
2. TS. Nguyễn Mạnh Pha

© Bản quyền thuộc Bộ Y tế (Vụ Khoa học và Đào tạo)

LỜI GIỚI THIỆU

Thực hiện một số điều của Luật Giáo dục, Bộ Giáo dục & Đào tạo và Bộ Y tế đã ban hành chương trình khung đào tạo Dược sĩ đại học. Bộ Y tế tổ chức biên soạn tài liệu dạy – học các môn học chuyên môn, cơ bản chuyên ngành theo chương trình trên nhằm từng bước xây dựng bộ tài liệu dạy – học chuẩn về chuyên môn để đảm bảo chất lượng đào tạo nhân lực y tế.

Sách *“Hoá đại cương – vô cơ”* được biên soạn dựa vào chương trình giáo dục đại học của trường Đại học Dược Hà Nội trên cơ sở chương trình khung đã được phê duyệt. Sách được biên soạn theo phương châm: kiến thức cơ bản, hệ thống; nội dung chính xác, khoa học, cập nhật các tiến bộ khoa học, kỹ thuật hiện đại và thực tiễn Việt Nam.

Sách *“Hoá đại cương – vô cơ”* đã được biên soạn bởi các nhà giáo giàu kinh nghiệm và tâm huyết của bộ môn *Hoá đại cương – vô cơ*, trường Đại học Dược Hà Nội. Sách *“Hoá đại cương – vô cơ”* đã được Hội đồng chuyên môn của Bộ Y tế thẩm định năm 2007. Bộ Y tế ban hành tài liệu đạt chuẩn chuyên môn này để sử dụng cho ngành trong giai đoạn hiện nay. Trong quá trình sử dụng, sách phải được chỉnh lý, bổ sung và cập nhật.

Bộ Y tế xin chân thành cảm ơn PGS. TSKH. Lê Thành Phước, các chuyên gia của trường đại học Dược Hà Nội đã dành nhiều công sức biên soạn cuốn sách. Cảm ơn PGS. Ngô Sĩ Lương và GS. Đàm Trung Bảo đã đọc phản biện để cuốn sách sớm hoàn thành kịp thời phục vụ cho công tác đào tạo nhân lực y tế.

Vì lần đầu xuất bản, chúng tôi mong nhận được ý kiến đóng góp của đồng nghiệp, các bạn sinh viên và các độc giả để lần xuất bản sau sách được hoàn thiện hơn.

VỤ KHOA HỌC VÀ ĐÀO TẠO

BỘ Y TẾ

LỜI NÓI ĐẦU

Hoá đại cương và vô cơ là môn học trong chương trình đào tạo Dược sĩ đại học. Theo quy định của chương trình khung, phần lý thuyết Hoá đại cương và vô cơ được giảng dạy năm thứ nhất cho sinh viên Dược hệ chính quy.

Để đáp ứng yêu cầu chung về nâng cao chất lượng đào tạo đại học và phương pháp giảng dạy tích cực, chúng tôi biên soạn giáo trình Hoá đại cương - vô cơ theo hướng tạo điều kiện cho sinh viên tự chủ nhiều hơn trong học tập. Theo đó, những kiến thức của khoa hoá học được sắp xếp, trình bày một cách hợp lý và hệ thống, vừa cơ bản - hiện đại, vừa thiết thực trong vận dụng, kể cả liên hệ với kiến thức Sinh - Y - Dược học.

Mục tiêu của môn học mà sinh viên cần phải đạt là:

1. Trình bày và giải thích được cấu tạo và tính chất của các hệ vật chất (nguyên tử, nguyên tố, phân tử, phức chất, vật thể) nhờ những kiến thức cơ bản nhất về Cơ học lượng tử.

2. Xác định và lý giải được chiều hướng, giới hạn của các quá trình hoá học nhờ vận dụng các nguyên lý của Nhiệt động học.

3. Giải thích được cơ chế và các điều kiện phản ứng dựa trên những định luật cơ bản của hoá học.

4. Chỉ ra được cách phân loại, giải thích được tính chất, vai trò và độc tính của các nguyên tố và hợp chất vô cơ, đặc biệt là những chất được quan tâm trong Y - Dược.

Tài liệu này chia làm 2 tập:

- Tập 1 gồm có 6 chương, nhằm giúp cho sinh viên thực hiện mục tiêu 1 và mục tiêu 2.
- Tập 2 gồm có 5 chương, nhằm giúp cho sinh viên thực hiện mục tiêu 3 và mục tiêu 4.

Cuối mỗi quyển có kèm theo các phụ lục để người đọc tiện tra cứu nhiều hằng số, đại lượng hoặc khái niệm thường dùng trong hoá học, kể cả danh pháp chất vô cơ theo Dược điển Việt Nam.

Trong quá trình biên soạn, các tác giả đã rất cố gắng. Dù vậy, nhiều khiếm khuyết chắc chắn vẫn còn. Chúng tôi rất mong nhận được ý kiến đóng góp và phê bình của các đồng nghiệp, sinh viên và bạn đọc để lần xuất bản sau tài liệu có chất lượng cao hơn.

Hà Nội, Tháng 10 năm 2012

Chủ biên

PGS.TSKH. LÊ THÀNH PHƯỚC

MỤC LỤC

CHƯƠNG 1. NHỮNG KHÁI NIỆM VÀ ĐỊNH LUẬT CƠ BẢN TRONG HÓA HỌC 11

PGS. TSKH. Lê Thành Phước

1. Đối tượng. Lược sử hoá học	11
2. Khái niệm cơ bản về đặc tính và phân loại các chất	13
2.1. Tính chất của vật chất	13
2.2. Ba trạng thái của vật chất	14
2.3. Năng lượng trong nghiên cứu vật chất	15
2.4. Nguyên tố, hợp chất và hỗn hợp. Tổng quan về nguyên tử	16
3. Các định luật cơ bản của hoá học. Thuyết nguyên tử của Dalton	19
3.1. Định luật bảo toàn khối lượng của Lavoisier và Lomonoxov	19
3.2. Định luật thành phần không đổi của Proust	20
3.3. Định luật tỷ lệ bội của John Dalton	21
3.4. Thuyết nguyên tử của Dalton	22
3.5. Tranh luận về khối lượng nguyên tử. Định luật Gay-Lussac và Avogadro.	23
4. Một số đơn vị của hệ SI quan trọng trong hoá học	25
5. Số hiệu nguyên tử, số khối, ký hiệu hoá học	29
6. Đồng vị và khối lượng nguyên tử của các nguyên tố	30
6.1. Đồng vị	30
6.2. Khối lượng nguyên tử	31
6.3. Khối lượng nguyên tử đồng vị và khối lượng nguyên tử của nguyên tố	31
7. Mol	32
8. Các định luật về trạng thái khí lý tưởng. Thể tích mol của các chất khí	36
9. đương lượng	39

CHƯƠNG 2. CẤU TẠO NGUYÊN TỬ - HỆ THỐNG TUẦN HOÀN CÁC NGUYÊN TỐ HOÁ HỌC 42

PGS. TSKH. Lê Thành Phước, CN. Nguyễn Nhật Thị

1. Cấu tạo nguyên tử	42
1.1. Thành phần chính của nguyên tử	42

1.2. Mẫu nguyên tử trước cơ học lượng tử	43
1.3. Mẫu nguyên tử theo cơ học lượng tử	51
2. Hệ thống tuần hoàn các nguyên tố hoá học	90
2.1. Định luật tuần hoàn và hệ thống tuần hoàn các nguyên tố hoá học	90
2.2. Một số tính chất tuần hoàn của các nguyên tố	100
CHƯƠNG 3. LIÊN KẾT HOÁ HỌC VÀ CẤU TẠO PHÂN TỬ	109
<i>PGS. TS. Phan Tuý</i>	
1. Liên kết hoá học không dựa trên cơ học lượng tử	109
1.1. Những thuyết về liên kết hoá học	109
1.2. Một số tính chất của phân tử	113
2. Liên kết hoá học theo cơ học lượng tử	118
2.1. Phương pháp cặp electron hóa trị - phương pháp VB	119
2.2. Phương pháp orbital phân tử - phương pháp MO	142
2.3. Orbital phân tử định xứ, phản định xứ và phương pháp MO – Huckel	153
CHƯƠNG 4. PHỨC CHẤT	159
<i>PGS. TS. Phan Tuý</i>	
1. Định nghĩa và các thành phần của phức chất	159
2. Phân loại phức chất	161
3. Đồng phân của phức	162
4. Danh pháp phức chất	163
5. Sự điện ly và hằng số không bền của phức chất	164
6. Liên kết hoá học trong phức chất	165
6.1. Thuyết liên kết hoá trị (thuyết VB)	165
6.2. Thuyết trường tinh thể	167
6.3. Thuyết MO và liên kết trong phức chất	175
CHƯƠNG 5. CẤU TẠO VẬT THỂ - PHÂN CỤC ION	180
<i>PGS. TSKH. Lê Thành Phước</i>	
1. Liên kết giữa các phân tử	180
1.1. Liên kết Van der Waals	180
1.2. Liên kết hydro	185
2. Các trạng thái tập hợp chất	190
2.1. Trạng thái khí	191
2.2. Trạng thái lỏng	192

2.3. Chất rắn	193
3. Phân cực ion	207
3.1. Đại cương	207
3.2. Ảnh hưởng của phân cực ion đến tính chất các hợp chất	209
CHƯƠNG 6. NHIỆT ĐỘNG HOÁ HỌC	225
<i>PGS. TSKH. Lê Thành Phước</i>	
1. Nhiệt hoá học	225
1.1. Nội năng	226
1.2. Enthalpy	231
1.3. Hiệu ứng nhiệt của các quá trình hoá học	235
1.4. Sự phụ thuộc của hiệu ứng nhiệt vào nhiệt độ. Định luật Kirchoff	239
1.5. Phương pháp xác định hiệu ứng nhiệt của phản ứng. Định luật Hess	245
1.6. Sinh nhiệt ΔH_f^0	251
1.7. Nhiệt cháy ΔH_{comb}^0	253
1.8. Nhiệt biến đổi trạng thái	255
1.9. Năng lượng liên kết cộng hoá trị	257
1.10. Nhiệt hydrat hoá của ion	263
2. Vận dụng Nguyên lý II của Nhiệt động học để xét chiều hướng và giới hạn của các quá trình hoá học	264
2.1. Entropy (S)	265
2.2. Entropy, Năng lượng tự do Gibbs và Công	283
3. Thế hoá học μ	295
PHỤ LỤC	299
<i>PGS. TSKH. Lê Thành Phước (Phụ lục 3, 4, 7)</i>	
<i>CN. Nguyễn Nhật Thị (Phụ lục 1, 2, 5, 6)</i>	
Phụ lục 1. Một số thông tin về các nguyên tố hoá học	299
Phụ lục 2. Hàm lượng tương đối của các nguyên tố trong vỏ quả đất	306
Phụ lục 3. Các giá trị ΔH_f^0, ΔG_f^0, S^0 của các chất và ion	307
Phụ lục 4. Danh pháp chất vô cơ theo Dược điển Việt Nam	317
Phụ lục 5. Hệ thống đơn vị quốc tế SI	325
Phụ lục 6. Các hằng số vật lý	329
Phụ lục 7. Sự không chắc chắn trong đo lường. Chữ số có nghĩa trong hoá học. Sự chính xác, độ chính xác và sai số	330

Chương 1

NHỮNG KHÁI NIỆM VÀ ĐỊNH LUẬT CƠ BẢN TRONG HOÁ HỌC

MỤC TIÊU

1. Trình bày được nội dung và ý nghĩa của các định luật cơ bản đã đặt nền móng cho hóa học hiện đại.
2. Phân tích được chính xác các khái niệm: nguyên tử, nguyên tố, đồng vị, phân tử, mol, đương lượng.

1. ĐỐI TƯỢNG - LƯỢC SỬ HOÁ HỌC

Hoá học là khoa học nghiên cứu cấu tạo và tính chất của vật chất, các quá trình biến đổi mà các chất phải trải qua cùng với năng lượng đi kèm những quá trình đó.

Hoá học có một lịch sử phong phú, nhiều màu sắc. Những nét chính về các đột phá ban đầu, kể cả những sai lầm được giới thiệu dưới đây sẽ cung cấp cho chúng ta cái nhìn về sự khởi nguồn của hoá học hiện đại và khoa học này đã phát triển ra sao.

* Thời kỳ tiền hoá học: gồm 3 thời kỳ chồng lấn nhau là giả kim thuật, y học và công nghệ.

– Thời kỳ giả kim thuật:

Những nghiên cứu huyền bí về tự nhiên của những người Hy Lạp ở Bắc Ai Cập thế kỷ thứ I sau Công nguyên mà mãi sau này vẫn còn nổi tiếng với cái tên giả kim thuật (alchemy). Những nghiên cứu đó loang rộng từ Cận Đông tới châu Âu, sau đó còn ảnh hưởng đến suy nghĩ của phương Tây cho đến tận thế kỷ XVI. Ý tưởng của những người Hy Lạp cho rằng vật chất biến đổi một cách tự nhiên để trở nên hoàn hảo; có thể tìm cách biến các chất ít giá trị, ví dụ như chì, thành những chất quý giá, ví dụ như vàng. Từ đó, họ cũng tin rằng có thể điều chế được thuốc trường sinh, hy vọng kéo dài mãi tuổi thanh xuân. Những suy nghĩ không có căn cứ tất nhiên không đưa đến kết quả nào. Những gì khoa hoá học thừa kế của giả kim thuật chỉ là sự khuyến khích quan sát và thực

nghiệm, thay cho những nhà triết học trước đó nghiên cứu tự nhiên chỉ bằng con đường duy lý.

– Thời kỳ y học:

Các nhà giả kim thuật có ảnh hưởng lớn đến y học ở châu Âu thời Trung Cổ. Từ thế kỷ XIII người ta đã chưng cất rễ, cây cỏ và các thực vật khác để làm nguồn thuốc. Paracelus (1493 - 1541) là một nhà hoá học tích cực và nhà vật lý quan trọng trong thời gian này. Những tài liệu của ông để lại khó hiểu, nhưng dường như ông tin rằng cơ thể con người là một hệ hoá học mà sự cân bằng các chất trong nó có thể phục hồi nhờ điều trị bằng y học. Những học trò của ông đã chế ra một số thuốc khoáng chất cho các hiệu thuốc vào thế kỷ XVII. Mặc dù một số trong các thuốc này không có ích và một số có hại, nhưng sau đó các nhà thực hành đã áp dụng các thuốc khoáng chất khác và đã thành công. Từ đó bắt đầu một mối quan hệ y học và hoá học phát triển mạnh mẽ cho tới ngày nay.

– Thời kỳ công nghệ:

Trong hàng ngàn năm, con người đã phát triển nhiều kỹ xảo công nghệ để thực hiện những biến đổi vật chất. Làm đồ gốm, thuốc nhuộm và đặc biệt là luyện kim (bắt đầu cách đây khoảng 7000 năm) đã góp phần to lớn vào sự hiểu biết của chúng ta về tính chất của vật chất. Trong thời kỳ Trung Cổ và Phục Hưng, kỹ nghệ phát triển hưng thịnh, có một số công trình nghiên cứu đã ghi lại về luyện kim. Các tài liệu này mô tả cách tinh chế, định lượng; cách đúc bạc và vàng; cách sử dụng cân, lò nung, nồi nấu kim loại; cách chế tạo thủy tinh, đồ gốm, thuốc nhuộm, thuốc súng... Nhiều sáng tạo của thợ thủ công thời kỳ này vẫn còn lại đến ngày nay. Một số tài liệu còn cho thấy đã có sự quan tâm tìm hiểu tại sao một chất biến đổi và làm cách nào để tiên đoán sự biến đổi của vật chất.

Tuy nhiên, trong thời kỳ này có một lý thuyết sai lầm (dấu ấn từ thời alchemy), đó là thuyết phlogiston. Mặc dù lửa đã được sử dụng từ thời tiền sử, nhưng không có một giải thích nào hợp lý về nguyên nhân tại sao một số chất lại cháy mà những chất khác thì không, hoặc điều gì sẽ xảy ra khi một chất cháy. Thuyết phlogiston cho rằng, các chất cháy được là do chứa phlogiston (một chất nhẹ không thể phát hiện được) và phlogiston sẽ giải phóng ra khi chất cháy. Chất dễ cháy chứa nhiều phlogiston, chất cháy ít hoặc không cháy thì chứa ít hoặc không có phlogiston. Rồi để giải thích những mâu thuẫn với thực nghiệm, thuyết này còn cho rằng phlogiston có khối lượng âm! Thuyết phlogiston sai lầm, nhưng nó đã thống trị suy nghĩ về sự cháy trong gần 100 năm. Cho đến khi nhà hoá học trẻ người Pháp Antoine Lavoisier (1743 - 1794) chứng minh rằng, bản chất của sự cháy là quá trình kết hợp của các chất với oxy, một thành phần của không khí. Thuyết của Lavoisier về sự cháy thành công vì nó giải thích được mọi điều quan sát một cách rõ ràng và vững chắc. Quan trọng là thuyết mới này dựa trên những đo lường định lượng chứ không phải dựa trên các tính chất kỳ lạ của những chất không thể phát hiện được. Vì

hướng tiếp cận này là trung tâm của khoa học nên nhiều người cho rằng, khoa học hoá học đã bắt đầu với Lavoisier và Lomonoxov (Mikhail Vasilyevich Lomonoxov, nhà hoá học người Nga, 1711 - 1765), vì hai ông đã độc lập thiết lập được định luật bảo toàn khối lượng (mà chúng ta sẽ đề cập tới ở phần sau).

* Từ Lavoisier và Lomonoxov, có thể coi thời kỳ tiền hoá học đã chấm dứt và hoá học hiện đại bắt đầu với hàng loạt các định luật cơ bản được phát minh: định luật bảo toàn khối lượng, định luật thành phần không đổi, định luật đương lượng, định luật Avogadro, định luật tuần hoàn các nguyên tố của Mendeleev, các nguyên lý của Nhiệt động học. Những định luật này lại đặt nền móng cho sự ra đời học thuyết về nguyên tử, phân tử mà những người có công đầu xây dựng là các nhà hoá học nổi tiếng: Dalton, Gay Lussac, Robert Boyle, Berzelius, Avogadro, Cannizzaro...

* Sang đầu thế kỷ XX, các nhà vật lý đi tiên phong đã khám phá cấu tạo bên trong nguyên tử, đưa ra các mô hình nguyên tử, và sau đó đã xây dựng cả một lý thuyết hùng mạnh để con người tiến công vào thế giới vi mô, đó là Cơ học lượng tử. Cơ học lượng tử ra đời nhờ công lao của cả một lớp các nhà bác học xuất sắc: Max Planck, Niels Bohr, Werner Heisenberg, Erwin Schrödinger, Louis de Broglie, Albert Einstein, Paul Dirac, Max Born, Enrico Fermi, Wolfgang Pauli... Nhờ Cơ học lượng tử, ngày nay chúng ta hiểu biết sâu sắc và biện chứng ở cả định tính và định lượng các quy luật hoặc vấn đề: đám mây phải thay cho quỹ đạo electron; trạng thái của electron trong nguyên tử phải được đặc trưng bằng 4 số lượng tử; quy luật về sự tuần hoàn các nguyên tố; bản chất các loại liên kết hoá học; cấu trúc phân tử của chất sống; quang phổ; laser; vật lý chất rắn; điện trở và siêu dẫn; vi mạch điện tử; cấu tạo hạt nhân nguyên tử; hiện tượng phân rã phóng xạ; sự hình thành, cấu tạo và tương tác của các hạt cơ bản.

2. KHÁI NIỆM CƠ BẢN VỀ ĐẶC TÍNH VÀ PHÂN LOẠI CÁC CHẤT

Hoá học gắn liền với một đối tượng khổng lồ - đó là toàn bộ vật chất của vũ trụ. Để suy nghĩ được minh bạch, cần bắt đầu với các khái niệm và định nghĩa cơ bản, cho dù có những định nghĩa đã quen thuộc với một số người.

2.1. Tính chất của vật chất

Vật chất là chất liệu của vũ trụ. Bất cứ vật nào cũng có *thể tích* và *khối lượng*. Hai đại lượng này được định nghĩa dựa trên cách đo lường chúng: thể tích (V) là phần không gian mà vật chiếm giữ, khối lượng (m) là lượng vật chất chứa trong một vật. Điều quan tâm đặc biệt của nhà hoá học là *thành phần* của vật chất: loại nào và số lượng bao nhiêu các chất đơn giản đã cấu tạo nên một mẫu vật.

Chúng ta nghiên cứu vật chất bằng cách quan sát các *tính chất* của nó. Mỗi chất, mỗi vật có một số *tính chất đặc trưng* khiến cho nó có *một đặc điểm nhận dạng duy nhất*. Có 2 loại tính chất: tính chất vật lý và tính chất hoá học, đó là 2 loại biến đổi có liên quan chặt chẽ mà vật chất phải trải qua.

Tính chất vật lý là những tính chất mà một chất thể hiện khi không có tương tác với chất khác. Ví dụ: màu sắc, điểm nóng chảy, điểm sôi, độ dẫn điện, tỷ trọng. Một **biến đổi vật lý** xảy ra khi một chất thay đổi trạng thái hay hình dạng nhưng không thay đổi thành phần. Ví dụ, khi nước đá nóng chảy thì có một số tính chất vật lý thay đổi như độ cứng, tỷ trọng, tính linh động... nhưng nó vẫn là nước.

Tính chất hoá học là những tính chất của một chất thể hiện khi tương tác với chất khác, hoặc khi tự biến đổi thành chất khác. Ví dụ, tính dễ cháy, tính bị ăn mòn, khả năng phản ứng với acid. Một **biến đổi hoá học**, còn gọi là **phản ứng hoá học**, xảy ra khi một chất (hoặc nhiều chất) chuyển thành một chất (hoặc nhiều chất) khác có thành phần và tính chất khác với chất ban đầu. Ví dụ, khi dòng điện chạy qua nước gây ra một phản ứng hoá học, nước bị phân huỷ thành 2 chất là khí hydro và khí oxy. Hai khí này có tính chất vật lý và tính chất hoá học khác nhau và khác với nước ban đầu.

Một chất được xác định bởi một tập hợp các tính chất vật lý và hoá học đặc trưng. Ví dụ, một số tính chất của đồng ở Bảng 1-1 cho thấy: chất với tập hợp các tính chất như vậy chỉ có thể là đồng.

Bảng 1.1. Một số tính chất đặc trưng của đồng kim loại

Tính chất vật lý	Tính chất hoá học
Màu đỏ nâu, ánh kim.	Chuyển dần thành hợp chất carbonat màu xanh trong không khí ẩm.
Dễ dát mỏng, kéo dài.	Phản ứng với acid HNO_3 , H_2SO_4 .
Dẫn nhiệt và dẫn điện tốt.	Chuyển dần thành màu xanh đậm trong nước amoniac.
Khi nóng chảy có thể hỗn hợp với kẽm tạo ra đồng thau.	
Khối lượng riêng = $8,95 \text{ g/cm}^3$.	
Điểm nóng chảy = 1083°C .	
Điểm sôi = 2570°C .	

2.2. Ba trạng thái của vật chất

Vật chất tồn tại ở 3 dạng, hay 3 trạng thái vật lý: rắn, lỏng, khí. Mỗi trạng thái được xác định bởi cách vật chất làm đầy bình chứa. **Chất rắn** có hình dạng cố định, không nhất thiết phải phù hợp với thành bình. Lưu ý: chất rắn không định nghĩa bởi độ rắn chắc hay độ cứng: sắt rất rắn chắc, chì rắn linh động hơn, còn sáp ong rắn nhưng mềm dẻo. **Chất lỏng** phù hợp với hình dạng của bình chứa bằng thể tích của nó, vì vậy chất lỏng tạo thành một bề mặt. **Chất khí** cũng phù hợp với bình chứa, nhưng nó làm đầy toàn bộ thể tích của bình, vì vậy chất khí không tạo thành bề mặt.

Nhiều chất có thể tồn tại ở cả 3 trạng thái vật lý và có thể biến đổi qua các trạng thái tùy thuộc nhiệt độ và áp suất môi trường. Khi nhiệt độ tăng, nước đá nóng chảy thành nước lỏng và khi nước sôi thì tạo thành nước khí (hơi nước). Quá trình ngược lại xảy ra khi hạ nhiệt độ: hơi nước ngưng tụ thành nước lỏng và sẽ đóng băng. Nhiều chất khác cũng biến đổi tương tự: sắt rắn nóng chảy thành sắt lỏng và ở nhiệt độ sôi biến thành hơi sắt. Làm lạnh hơi sắt lại thu được sắt lỏng rồi đến sắt rắn. Lưu ý là *biến đổi vật lý có thể chuyển đổi hai chiều theo nhiệt độ, nhưng biến đổi hoá học thì không*. Đốt nóng thường gây ra một biến đổi hoá học mà làm lạnh không thể đảo ngược được. Chẳng hạn, nếu đốt nóng sắt trong không khí ẩm thì một phản ứng hoá học xảy ra, tạo thành một chất màu nâu, vụn là gỉ sắt (sắt oxyd). Quá trình làm lạnh gỉ sắt không thể tạo lại sắt rắn ban đầu. Cần có một hoặc một chuỗi phản ứng khác mới thực hiện được quá trình này. Hoặc tương tự, ở nhiệt độ cao đá vôi (calci carbonat) phân huỷ thành vôi (calci oxyd) và khí carbonic; nhưng không thể trộn vôi với khí carbonic để tạo ra toàn bộ đá vôi ban đầu chỉ bằng cách làm lạnh hỗn hợp đó.

2.3. Năng lượng trong nghiên cứu vật chất

Mọi biến đổi vật lý và hoá học đều đi kèm sự biến đổi năng lượng. *Năng lượng được định nghĩa là khả năng sinh công, là thước đo mức độ vận động của vật chất.*

Năng lượng toàn phần của một vật bằng tổng động năng và thế năng của nó. *Thế năng* là năng lượng có được do vị trí của vật. *Động năng* là năng lượng có được do chuyển động của vật. Vật ở thế năng cao hơn là trạng thái ít ổn định hơn, ở thế năng thấp hơn là trạng thái ổn định hơn. Để khái niệm gần với hoá học, ta lấy ví dụ 2 quả bóng được gắn với nhau bởi một lò xo. Khi ta kéo quả bóng về một phía, năng lượng kéo của tay ta làm căng lò xo, tức là làm tăng thế năng của nó. Lúc này lò xo kém ổn định hơn (do năng lượng cao hơn) so với trạng thái giãn tự do. Nếu ta thả tay ra, các quả bóng chuyển động lại gần nhau, thế năng đã chuyển thành động năng. Ta cũng có thể làm tăng thế năng bằng cách nén 2 quả bóng lại, tức là ép lò xo lại. Khi thả tay, 2 quả bóng sẽ chuyển động xa nhau ra, sự thay đổi thế năng lại chuyển thành động năng.

Dĩ nhiên không có cái lò xo trong một chất nào đó, nhưng một hệ hoá học cũng tương tự như vậy về mặt năng lượng. Khi thực hiện tách tiểu phân tích điện âm ra khỏi tiểu phân tích điện dương (giống như khi kéo căng lò xo) thì thế năng của các tiểu phân tăng. Thế năng được giải phóng sẽ chuyển thành động năng khi các tiểu phân chuyển động lại gần nhau. Khi hai tiểu phân cùng dấu điện tích bị đẩy lại gần nhau (giống như khi nén lò xo) thì thế năng cũng tăng, và khi để chúng được chuyển động xa nhau ra thì thế năng được giải phóng và chuyển thành động năng. Hai tiểu phân khác dấu điện tích ở gần nhau, hoặc hai tiểu phân cùng dấu điện tích ở xa nhau là lúc hệ cực tiểu về thế năng (trạng thái năng lượng thấp hơn) nên bền hơn.

Một số chất giàu năng lượng hoá học hơn các chất khác là do vị trí tương đối và sự tương tác giữa các tiểu phân của chúng. Những chất như thế được sử dụng làm nhiên liệu hay thức ăn, chúng chứa nhiều thế năng hơn các chất thải được tạo thành. Khi đốt cháy xăng trong động cơ ô tô, các chất có thế năng hoá học cao hơn (xăng và oxy của không khí) được chuyển thành các chất có thế năng hoá học thấp hơn (khí thải, trong đó có CO_2 và H_2O). Sự khác nhau về thế năng này (bằng thế năng được giải phóng) chuyển thành động năng làm xe chạy, làm nóng không khí xung quanh, làm đèn bật sáng v.v... Cũng tương tự, sự khác nhau về thế năng giữa thức ăn và oxy không khí chúng ta thở vào so với các chất thải bài tiết ra được sử dụng để cơ thể vận động, sinh trưởng, giữ ấm, tư duy v.v...

Cần nhớ là năng lượng luôn được bảo toàn: nó không tự sinh ra hoặc mất đi mà chỉ chuyển từ dạng này sang dạng khác. *Một hệ kém bền chuyển thành hệ bền hơn khi một phần thế năng chuyển thành động năng, năng lượng này để thực hiện công.*

2.4. Nguyên tố, hợp chất và hỗn hợp. Tổng quan về nguyên tử

Vật chất có thể phân chia rộng rãi thành 3 loại chất, trong đó có 2 loại: nguyên tố và hợp chất được xem là những *chất tinh khiết* vì có thành phần ổn định, loại thứ ba gọi là hỗn hợp vì có thành phần không cố định.

- *Nguyên tố* (element) là loại chất đơn giản nhất có các tính chất hoá học và vật lý duy nhất. Mỗi nguyên tố chỉ gồm một loại nguyên tử, nó không bị phá vỡ thành những chất đơn giản hơn bởi các phương tiện vật lý hay hoá học thông thường. Mỗi nguyên tố có một tên và một ký hiệu riêng, như carbon (C), oxy (O), đồng (Cu) v.v... Một mẫu carbon chỉ gồm các nguyên tử carbon, có các tính chất riêng về màu sắc, tỷ trọng, tính dễ cháy... khác với một mẫu đồng, bởi vì tính chất của các nguyên tử carbon khác với tính chất của các nguyên tử đồng. Do đó mỗi nguyên tố có tính duy nhất.

Hầu hết các nguyên tố tồn tại trong tự nhiên dưới dạng tập hợp lớn của các đơn nguyên tử (Hình 1.1A), nhưng cũng có một số nguyên tố tồn tại dưới dạng phân tử: mỗi phân tử là một cấu trúc gồm hai hay nhiều nguyên tử liên kết hoá học với nhau tạo thành một đơn vị độc lập (chẳng hạn khí oxy, nitơ trong không khí dưới dạng 2 nguyên tử; Hình 1.1B). Người ta cũng gọi chất do những nguyên tử cùng loại cấu tạo nên là *đơn chất* (thực chất là nguyên tố).

- *Hợp chất* (compound) là những chất được tạo thành bởi hai hay nhiều nguyên tố kết hợp với nhau. Các nguyên tố trong hợp chất không phải được trộn lẫn với nhau, mà là được liên kết hoá học với nhau để tạo thành một hợp chất mới (Hình 1.1C). Amoniac, nước, carbon dioxyd là những hợp chất phổ biến. Một đặc điểm rõ ràng của hợp chất là các nguyên tố có mặt trong hợp chất với những phần cố định theo khối lượng (tỷ lệ khối lượng cố định). Có được tỷ lệ này vì hợp chất gồm một tỷ lệ cố định số nguyên tử của các nguyên tố tạo thành nó. Ví dụ, khối lượng của bất cứ mẫu amoniac nào cũng đều gồm 14 phần khối lượng nitơ và 3 phần khối lượng hydro. Một nguyên tử nitơ có khối lượng gấp 14 lần khối lượng 1 nguyên tử hydro, vì vậy 1 phân tử amoniac gồm 1 nguyên tử nitơ và 3 nguyên tử hydro.

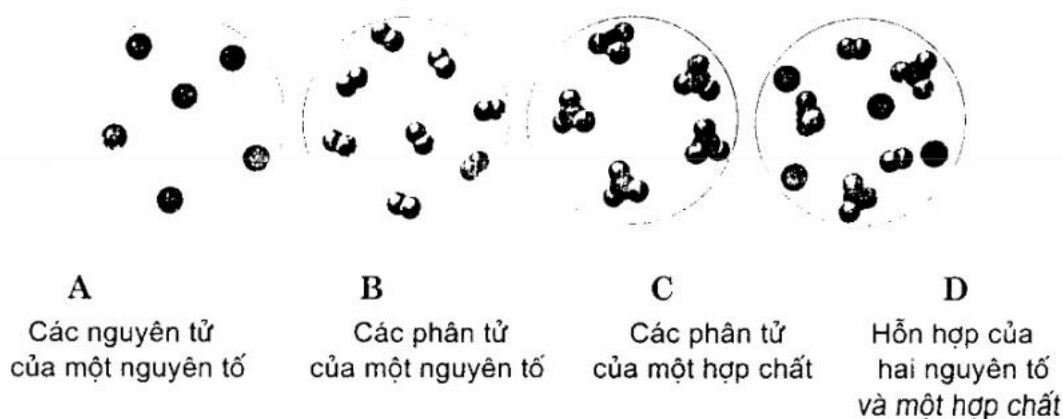
Một đặc điểm rõ ràng nữa của hợp chất là tính chất của nó khác với tính chất của các nguyên tố thành phần. Ví dụ, kim loại natri màu trắng bạc, phản ứng mãnh liệt với nước, và khí clor độc, màu vàng xanh có tính chất rất khác với hợp chất mà chúng tạo thành là tinh thể muối ăn (natri clorid) màu trắng, vị mặn, không độc.

Hợp chất có thể bị phá vỡ thành các nguyên tố thành phần khi xảy ra những biến đổi hoá học, chẳng hạn khi phân huỷ muối ăn (NaCl) bằng dòng điện sẽ tạo thành natri kim loại và khí clor. Bảng 1.2 cho thấy sự khác nhau về tính chất giữa hợp chất và các nguyên tố thành phần.

Bảng 1.2. Một số tính chất của natri, clor và natri clorid

Tính chất	Natri	+	Clor	→	Natri clorid
Điểm nóng chảy	97,8°C		-101°C		801°C
Điểm sôi	881,4°C		-34°C		1413°C
Màu	ánh bạc		vàng xanh		không màu (trắng)
Khối lượng riêng	0,97 g/cm ³		0,0032 g/cm ³		2,16 g/cm ³
Với nước	phản ứng mãnh liệt		ít hoà tan		hoà tan nhiều

- **Hỗn hợp** (mixture) là một tập hợp gồm hai hay nhiều nguyên tố và/hoặc hợp chất được trộn lẫn với nhau về mặt vật lý (Hình 1.1D). Ngược với hợp chất, thành phần của hỗn hợp có thể thay đổi rất rộng theo phân khối lượng. Vì hỗn hợp là sự trộn lẫn vật lý các chất, chứ không phải bằng các liên kết hoá học, nên hỗn hợp vẫn mang các tính chất của các thành phần của nó. Như nước muối chẳng hạn, không màu như nước và có vị mặn như muối. Khác với hợp chất, hỗn hợp có thể bị chia tách thành các thành phần của nó nhờ những biến đổi vật lý, chứ không cần nhờ đến biến đổi hoá học. Ví dụ, nước muối có thể tách ra các thành phần nhờ quá trình bay hơi nước, để lại muối natri rắn kết tinh.

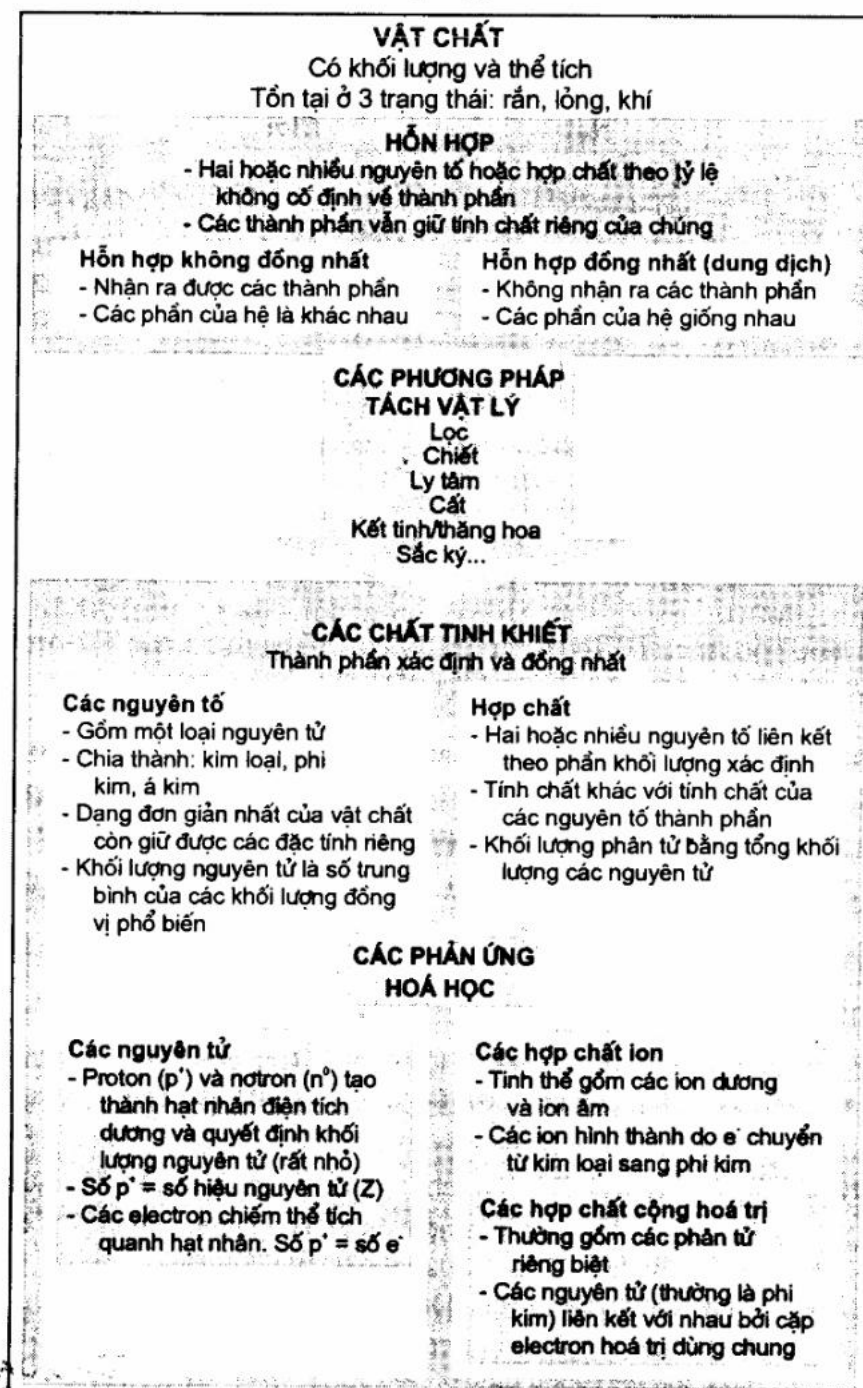


Hình 1.1. Các nguyên tố, hợp chất và hỗn hợp theo cấp độ nguyên tử

- Một nguyên tố gồm các nguyên tử giống nhau, nhưng chỉ có một số nguyên tố tồn tại dưới dạng những nguyên tử riêng biệt.
- Một số nguyên tố khác tồn tại ở dạng các phân tử.
- Một phân tử của một hợp chất bao gồm một số nhất định các nguyên tử của hai hay nhiều nguyên tố.
- Một hỗn hợp chứa những thành phần riêng biệt của hai hay nhiều nguyên tố và/hoặc các hợp chất được trộn lẫn một cách vật lý với nhau.

Hình 1.2 là tổng quan về cách phân loại vật chất theo quan điểm hoá học. Những dạng đặc biệt khác của vật chất hoặc những trạng thái trung gian của các chất chưa đề cập ở đây.

- Các phương pháp vật lý tách hỗn hợp thành các nguyên tố và các hợp chất.
- Phản ứng hoá học biến đổi các nguyên tố thành các hợp chất, và ngược lại; hoặc các hợp chất thành những hợp chất khác.



Hình 1.2. Phân loại vật chất theo hoá học

3. CÁC ĐỊNH LUẬT CƠ BẢN CỦA HOÁ HỌC - THUYẾT NGUYÊN TỬ CỦA DALTON

Các định luật cơ bản đặt nền móng cho học thuyết nguyên tử - phân tử hiện đại mà Dalton (John Dalton, nhà hoá học và vật lý người Anh, 1766 - 1844) là người đầu tiên đề xuất. Nhờ các định luật cơ bản và học thuyết nguyên tử - phân tử chúng ta mới có những cơ sở để tính toán định lượng trong khoa hoá học.

3.1. Định luật bảo toàn khối lượng của Lavoisier và Lơmanoxov

- *Khối lượng tổng cộng của các chất không đổi trong một phản ứng hoá học.* Số lượng các chất và tính chất của chúng có thể thay đổi, nhưng khối lượng của các chất thì giữ nguyên không đổi trước và sau phản ứng. Ngay cả những biến đổi sinh học phức tạp trong cơ thể có liên quan đến nhiều phản ứng thì khối lượng vẫn được bảo toàn:

180g glucose + 192g khí oxy $\rightarrow$ 264g carbon dioxyd + 108g nước
(372g nguyên liệu trước phản ứng $\rightarrow$ 372g chất sau biến đổi)

- Năm 1905, A. Einstein (Nhà vật lý Đức, 1879 - 1955) đưa ra hệ thức về mối quan hệ giữa khối lượng (m) của vật và năng lượng (E) của nó:

$$E = mc^2 \quad (1-1)$$

Ở đây: c là tốc độ ánh sáng trong chân không bằng $2,997925 \cdot 10^8$ m/s (gần bằng 300.000 km/s).

Như vậy, định luật bảo toàn khối lượng chỉ hoàn toàn đúng cho phản ứng không thu hoặc phát ra năng lượng. Trong trường hợp ngược lại, khối lượng các chất có thể tăng (khi hấp thụ lượng nhiệt Q) hoặc giảm (khi toả ra lượng nhiệt Q) tương ứng với biến thiên khối lượng (Δm):

$$\Delta m = \frac{Q (= \Delta E)}{c^2} \quad (1-2)$$

Tuy nhiên, vì c^2 là rất lớn, biến đổi khối lượng của chất theo năng lượng trong các phản ứng hoá học là rất nhỏ, nên thực tế *khối lượng vẫn được bảo toàn*.

[Người ta tính rằng, khi 100g carbon cháy với oxy, chỉ có 0,000000036g ($= 3,6 \cdot 10^{-8}$ g) khối lượng chất biến thành năng lượng - sự thay đổi khối lượng này là vô cùng nhỏ mà những cái cân hiện đại nhất hiện nay cũng không thể phát hiện được. Tuy nhiên, năng lượng biến đổi trong các phản ứng hạt nhân nguyên tử là đủ lớn để khối lượng biến đổi có thể đo được].

- Nhờ định luật bảo toàn khối lượng mà chúng ta có thể cân bằng các phương trình hoá học và tính được khối lượng của các chất tham gia phản ứng và các chất sản phẩm theo tương quan tỷ lệ thuận khi dựa vào phương trình phản ứng đã cân bằng.

3.2. Định luật thành phần không đổi của Proust (Nhà hoá học người Pháp, 1754 - 1826)

- Một hợp chất nhất định dù được điều chế bằng cách nào thì vẫn bao gồm cùng một loại các nguyên tố và cùng tỷ số khối lượng của các nguyên tố trong hợp chất.
- Các kết quả sau đây thu được về thành phần khối lượng của các nguyên tố trong 20,0 g calci carbonat:

Phân tích theo khối lượng	Số phần khối lượng	Phần trăm khối lượng
8,0g calci	0,40 calci	40%
2,4g carbon	0,12 carbon	12%
9,6g oxy	0,48 oxy	48%
20,0g	1,00 phần khối lượng	100% khối lượng

Định luật thành phần không đổi cho ta biết rằng, calci carbonat tinh khiết thu được từ đá hoa cương ở một ngọn núi, từ san hô ngầm dưới biển, hoặc từ bất kỳ một nguồn nào khác, thì vẫn tìm thấy cùng các loại nguyên tố tạo thành (calci, carbon, oxy) và cùng một số phần trăm như đã cho biết ở bảng trên.

- Như vậy, nhờ định luật thành phần không đổi mà mỗi hợp chất xác định được biểu thị bằng một công thức hoá học nhất định.

Có thể suy ra khối lượng nguyên tố từ tỷ lệ khối lượng của nó trong hợp chất:

$$\text{Khối lượng nguyên tố} = \text{Khối lượng hợp chất} \times \frac{\text{Số phần khối lượng nguyên tố}}{\text{1 phần khối lượng hợp chất}}$$

Chúng ta có thể biểu diễn phần khối lượng theo bất kỳ đơn vị đo khối lượng nào nếu tiện dùng cho tính toán.

- Cũng cần chú ý là thành phần không đổi chỉ hoàn toàn đúng cho những hợp chất có khối lượng phân tử nhỏ ở trạng thái khí và lỏng. Đối với chất rắn hoặc polymer, do những khuyết tật trong mạng tinh thể hoặc trong chuỗi dài phân tử, thành phần của hợp chất thường không ứng đúng với một công thức hoá học xác định. Ví dụ, tỷ lệ oxy/titan trong titan oxyd điều chế bằng các phương pháp khác nhau dao động từ 0,58 đến 1,33; công thức của sắt sulfid có thể viết Fe_{1-x}S với x dao động từ 0 đến 0,005; phân tử glycogen trong các tế bào gan và cơ có thể gồm 1000 đến 500000 đơn vị glucose; v.v...

3.3. Định luật tỷ lệ bội của John Dalton (Nhà hoá học người Anh, 1766-1844)

- Nếu hai nguyên tố A và B kết hợp với nhau tạo thành một số hợp chất hoá học thì các khối lượng khác nhau của B kết hợp với một khối lượng cố định của A có thể biểu thị dưới dạng tỷ lệ của các số nguyên nhỏ.
- Ví dụ, xét 2 hợp chất được tạo thành từ 2 nguyên tố carbon và oxy, và gọi là carbon oxyd I và carbon oxyd II. Ở cùng nhiệt độ và áp suất, khối lượng riêng của I là 1,25 g/l; của II là 1,98 g/l. Ngoài ra I là chất độc và dễ cháy; II không độc và không cháy. Vì đây là các hợp chất khác nhau nên thành phần khối lượng của chúng cũng khác nhau. Kết quả phân tích cho thấy:

Carbon oxyd I: 57,1 % khối lượng oxy và 42,9 % khối lượng carbon.

Carbon oxyd II: 72,7 % khối lượng oxy và 27,3 % khối lượng carbon.

Để hiểu rõ hiện tượng tỷ lệ bội số, ta dùng % khối lượng của carbon và oxy trong mỗi hợp chất để tính ra khối lượng của các nguyên tố này trong một khối lượng đã biết, chẳng hạn 100g của hợp chất. Sau đó là chia khối lượng oxy cho khối lượng carbon trong mỗi hợp chất để xác định khối lượng oxy kết hợp với 1 khối lượng xác định của carbon:

	<u>Carbon oxyd I</u>	<u>Carbon oxyd II</u>
g oxy/100g hợp chất:	57,1	72,7
g carbon/100g hợp chất:	42,9	27,3
g oxy/g carbon:	$\frac{57,1}{42,9} = 1,33$	$\frac{72,7}{27,3} = 2,66$

Chia tỷ lệ số g oxy/g carbon trong hợp chất II cho hợp chất I, ta thu được:

$$\frac{2,66 \text{ g oxy/g carbon trong hợp chất II}}{1,33 \text{ g oxy/g carbon trong hợp chất I}} = \frac{2}{1}$$

Định luật tỷ lệ bội cho chúng ta biết rằng, trong hai hợp chất được tạo nên từ cùng các nguyên tố, thì số phần khối lượng của một nguyên tố so với một phần khối lượng của nguyên tố kia phải thay đổi theo những số gia là những số nguyên, chứ không phải thay đổi một cách liên tục, nghĩa là chất II chứa khối lượng oxy gấp 2 lần ở chất I, chứ không phải là 1,5 hay 1,7 lần, hay bất cứ một giá trị trung gian nào khác.

Nếu hai nguyên tố tạo thành nhiều hơn hai hợp chất, quy luật vẫn đúng như vậy. Ví dụ, 7 g nitơ (một khối lượng cố định) sẽ kết hợp với những khối lượng khác nhau của oxy để tạo thành 5 oxyd như thể hiện dưới đây:

N_2O	NO	N_2O_3	NO_2	N_2O_5
g oxy:4g	8g	12g	16g	20g

Tỷ lệ những số nguyên đơn giản sẽ là:

$$4 : 8 : 12 : 16 : 20 = 1 : 2 : 3 : 4 : 5$$

3.4. Thuyết nguyên tử của Dalton

Các định luật về khối lượng giúp các nhà hoá học tư duy về một mẫu nguyên tử - bởi vì vật chất tồn tại dưới dạng những đơn vị không thể phá vỡ được, mỗi đơn vị có một khối lượng đặc trưng. John Dalton là người tạo ra cú đột phá khi ông trình bày thuyết nguyên tử về vật chất năm 1808.

Dalton đưa ra lý thuyết của mình trong một chuỗi những điều được mặc nhiên thừa nhận. Những điều đó được trình bày lại dưới đây theo các thuật ngữ khoa học hiện đại và sắp xếp lại để tiện cho việc thảo luận. Những nội dung trong ngoặc chỉ ra sự khác nhau chủ yếu giữa những điều mặc nhiên thừa nhận của Dalton và những hiểu biết của chúng ta ngày nay.

1. Vật chất gồm các nguyên tử là những tiểu phân rất nhỏ bé không thể chia cắt của một nguyên tố. Nguyên tử không thể tạo ra hay phá huỷ (ngày nay chúng ta biết rằng nguyên tử không thể chia nhỏ nhưng được cấu tạo từ những phần tử nhỏ hơn gọi là các hạt dưới nguyên tử).

2. Nguyên tử của một nguyên tố không thể chuyển thành nguyên tử của nguyên tố khác. Trong phản ứng hoá học, các chất ban đầu tách ra thành những nguyên tử, sau đó lại tái kết hợp để tạo thành những chất khác (ngày nay chúng ta biết rằng trong phản ứng hạt nhân, nguyên tử của một số nguyên tố có thể chuyển thành nguyên tử của nguyên tố khác, nhưng điều này không xảy ra trong phản ứng hoá học).

3. Nguyên tử của cùng một nguyên tố thì tương tự nhau về khối lượng và tính chất, nhưng khác với nguyên tử của bất kỳ nguyên tố nào khác (ngày nay chúng ta biết rằng các nguyên tử của một nguyên tố có thể khác nhau về khối lượng - các đồng vị, nhưng nhìn chung sự khác nhau này là nhỏ).

4. Hợp chất được tạo thành từ sự kết hợp hoá học các nguyên tử của các nguyên tố khác nhau với tỷ lệ nhất định (ngày nay chúng ta biết rằng có một số hợp chất có sự khác nhau nhỏ về tỷ lệ các nguyên tử của chúng, nhưng điều mặc nhiên thừa nhận này về cơ bản vẫn không thay đổi).

Theo những mặc nhiên nêu trên, Dalton đã giải thích các định luật về khối lượng:

- Sự bảo toàn khối lượng. Nguyên tử không thể được tạo ra hoặc phá huỷ (mặc nhiên 1) hay chuyển thành loại nguyên tử khác (mặc nhiên 2). Vì mỗi loại nguyên tử có một khối lượng xác định (mặc nhiên 3), nên trong một phản ứng hoá học mà ở đó các nguyên tử được sắp xếp lại thì không thể gây ra sự biến đổi về khối lượng.
- Thành phần không đổi. Hợp chất là sự kết hợp các nguyên tử theo một tỷ lệ nhất định (mặc nhiên 4), mỗi nguyên tử lại có khối lượng xác định (mặc nhiên 3). Vì vậy mỗi nguyên tố trong hợp chất luôn chiếm phần cố định so với khối lượng toàn thể.

- Tỷ lệ bội. Các nguyên tử của một nguyên tố có cùng khối lượng (mặc nhiên 3) và không thể chia cắt được (mặc nhiên 1). Do số nguyên tử B khác nhau có thể kết hợp với mỗi nguyên tử A trong hai hợp chất nên tỷ lệ khối lượng của nguyên tố B kết hợp với một khối lượng xác định của nguyên tố A là một số nguyên nhỏ.

3.5. Tranh luận về khối lượng nguyên tử. Định luật Gay-Lussac và Avogadro

- Sau khi thuyết nguyên tử ra đời, nhiều nhà nghiên cứu đã cố gắng xác định khối lượng nguyên tử các nguyên tố từ tỷ lệ khối lượng của nguyên tố trong hợp chất. Vì mỗi nguyên tử quá nhỏ bé nên ta chỉ có thể xác định khối lượng nguyên tử của một nguyên tố trong hợp chất so với khối lượng những nguyên tố khác. Để làm cơ sở cho những khối lượng nguyên tử tương đối này, Dalton đã ấn định khối lượng nguyên tử là 1 đối với hydro, một chất đã biết được rõ ràng. Trước đó Lavoisier đã chỉ ra rằng nước gồm 8g oxy với 1g hydro, vì vậy Dalton mặc định khối lượng nguyên tử tương đối của oxy là 8. Tuy nhiên, khối lượng tương đối này chỉ đúng nếu số nguyên tử oxy (trong 8g oxy) bằng số nguyên tử hydro (trong 1g hydro), theo đó một phân tử nước chỉ gồm 1 nguyên tử oxy kết hợp với 1 nguyên tử hydro (Ký hiệu HO).
- Cũng vào thời gian này, nhà hoá học người Pháp Gay-Lussac (1778 - 1850) tiến hành một loạt các thí nghiệm nghiên cứu về tỷ lệ nguyên tử của nước. Thay bằng việc đo khối lượng thì ông lại đo các thể tích khí hydro kết hợp với khí oxy để tạo thành hơi nước. Gay-Lussac thấy rằng trong cùng điều kiện nhiệt độ và áp suất thì cứ 2 lít khí hydro kết hợp vừa đủ với 1 lít khí oxy để tạo thành 2 lít hơi nước. Cùng với kết quả thí nghiệm ở nhiều chất khí khác nữa đã cho phép Gay-Lussac phát biểu **định luật tỷ lệ thể tích**:

Các thể tích của các chất khí tham gia phản ứng tỷ lệ với nhau và tỷ lệ với thể tích của các sản phẩm khí tạo thành theo những số nguyên nhỏ.

- Kết hợp giả thiết của Dalton về thành phần của phân tử nước và định luật tỷ lệ thể tích của Gay-Lussac, ta có các kết quả mong đợi và kết quả thực tế như sau:

Nếu nước là HO: 1 lít khí hydro + 1 lít khí oxy → 1 lít hơi nước

Nếu nước là H₂O: 2 lít khí hydro + 1 lít khí oxy → 1 lít hơi nước

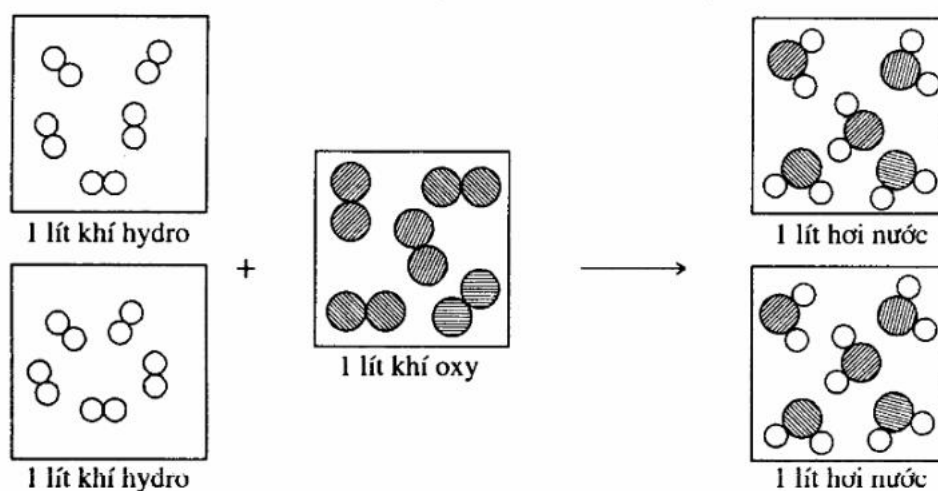
Thực tế là: 2 lít khí hydro + 1 lít khí oxy → 2 lít hơi nước

Khi đó, hầu hết các nhà nghiên cứu cho rằng tất cả các nguyên tố, bao gồm cả hydro và oxy dạng khí, đều tồn tại tự nhiên dưới dạng các nguyên tử riêng biệt. Vì vậy, kết quả quan sát được của Gay-Lussac tỏ ra không có ý nghĩa, bởi vì như thế thì mỗi nguyên tử oxy đã chia đôi để tạo thành 2 phân tử nước. Chính Dalton đã rất phản đối các kết quả và kỹ thuật đo của Gay-Lussac.

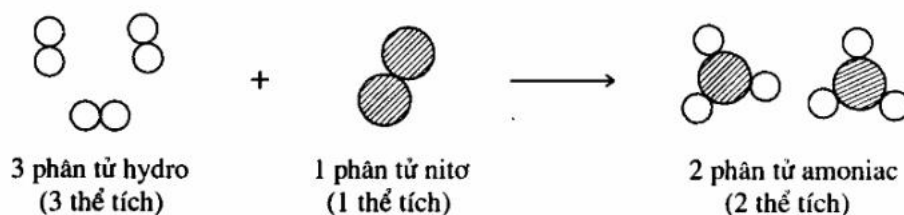
- Năm 1811, nhà vật lý người Ý là Avogadro (1776 - 1856) đã giải thích được các tỷ lệ đơn giản giữa các thể tích của chất khí quan sát thấy trong các phản ứng hoá học, sau khi ông thiết lập được định luật - **Định luật Avogadro**:

Các thể tích bằng nhau của các chất khí bất kỳ lấy ở cùng nhiệt độ và áp suất đều chứa cùng một số phân tử.

Như vậy, mỗi tiểu phân khí hydro và khí oxy thực chất là một phân tử gồm 2 nguyên tử. Những phân tử này, chứ không phải là những nguyên tử, bị chia ra từng phần và những nguyên tử riêng rẽ sau đó mới tái kết hợp để tạo thành phân tử hơi nước. Vì vậy, 2 lít khí hydro chứa số tiểu phân khí gấp 2 lần 1 lít khí oxy và cùng số tiểu phân như trong 2 lít hơi nước. Hình 1.3 minh hoạ cách giải thích những kết quả của Gay-Lussac theo định luật Avogadro (1.3A cho tạo thành hơi nước và 1.3B cho tạo thành amoniac).



Hình 1.3A. Các thể tích kết hợp của hydro và oxy để tạo thành hơi nước



Hình 1.3B. Các thể tích kết hợp của hydro và nitơ để tạo thành khí amoniac

Mặc dù cách giải thích của Avogadro là đúng, nhưng thời đó chưa dễ được chấp nhận, bởi vì ông đã dùng những thuật ngữ khó hiểu và phép tính toán phức tạp. Khoảng 50 năm sau đó ý tưởng của Avogadro mới được thừa nhận và dẫn đến việc xác định khối lượng tương đối đúng đắn của oxy là 16. Vì tỷ lệ khối lượng của nước là 8g oxy với 1g hydro, vậy tỷ lệ của các thể tích kết hợp có ý nghĩa là 1 nguyên tử oxy nặng gấp 16 lần so với nguyên tử hydro:

$$(\text{Tỷ lệ thể tích}) \frac{1 \text{ oxy (16)}}{2 \text{ hydro (1 cho mỗi nguyên tử)}} \Rightarrow \frac{16}{2} = \frac{8}{1} (\text{tỷ lệ khối lượng})$$

- Thuyết nguyên tử của Dalton đã giải thích khối lượng của các nguyên tố, các phản ứng theo nguyên tử, thúc đẩy việc xác định khối lượng của các nguyên tử và các công thức hoá học (như NH_3 cho amoniac, H_2O cho nước...) do đó đã có ảnh hưởng sâu sắc đến sự phát triển của hoá học. Tuy nhiên, mô hình nguyên tử Dalton sớm tỏ ra có nhiều hạn chế. Nó không giải thích được tại sao các nguyên tố lại kết hợp với nhau theo những tỷ lệ số nguyên tử nhất định. Chẳng hạn đối với phân tử nước, tại sao lại là 2 chứ không phải là 3 nguyên tử hydro kết hợp với 1 nguyên tử oxy. Cũng như vậy, cái nhìn tròn trịa như hòn bi cứng nhắc về nguyên tử đã không giải thích được hiện tượng các tiểu phân tích điện trong các thí nghiệm sau đó. Cần có một mô hình nguyên tử phức tạp hơn để giải thích số liên kết giữa các nguyên tử, sự hình thành các ion... Nhưng đó là sự nghiệp của thế hệ các nhà khoa học tiếp theo ở những năm cuối thế kỷ XIX đầu thế kỷ XX (xem chương 2: cấu tạo nguyên tử và định luật tuần hoàn các nguyên tố). Hình 1.4 (ở mục 1.5) là khắc hoạ đại cương về cấu tạo nguyên tử hiện đại.

4. MỘT SỐ ĐƠN VỊ CỦA HỆ SI QUAN TRỌNG TRONG HOÁ HỌC

- Từ năm 1960, hệ đơn vị quốc tế SI (chữ viết tắt bắt nguồn từ tiếng Pháp: *Système International d'Unités*) được các nhà khoa học toàn cầu thống nhất sử dụng.

Hệ SI dựa trên 7 đơn vị đo lường cơ bản, mỗi đơn vị xác định một số đo chuẩn của một đại lượng vật lý (Bảng 1.3).

Bảng 1.3. Các đơn vị cơ bản của hệ SI

Đại lượng vật lý	Tên đơn vị	Viết tắt đơn vị
Khối lượng	Kilogam	kg
Độ dài	Met	m
Thời gian	Giây	s
Nhiệt độ	Kelvin	K
Lượng chất	Mole	mol
Cường độ dòng điện	Ampe	A
Cường độ sáng	Candela	Cd

Các đơn vị khác gọi là đơn vị dẫn xuất do sự kết hợp của 7 đơn vị cơ bản nêu trên.

Với các đại lượng nhỏ hơn hoặc lớn hơn so với đơn vị cơ bản, người ta sử dụng các tiếp đầu ngữ thập phân hay hệ thống ký hiệu theo hàm số mũ (Bảng 1.4).

Bảng 1.4. Các tiếp đầu ngữ thập phân của hệ SI

Tiếp đầu	Ký hiệu tiếp đầu	Ý nghĩa		Số lũy thừa
		Bảng số	Bảng chữ	
tera	T	1.000.000.000.000	nghìn tỉ	10^{12}
giga	G	1.000.000.000	tỉ	10^9
mega	M	1.000.000	triệu	10^6
kilo	k	1.000	nghìn	10^3
hecto	h	100	trăm	10^2
deka	da	10	mười	10^1
-	-	1	một (đơn vị)	10^0
deci	d	0,1	phần mười	10^{-1}
centi	c	0,01	phần trăm	10^{-2}
milli	m	0,001	phần nghìn	10^{-3}
micro	μ	0,000001	phần triệu	10^{-6}
nano	n	0,000000001	phần tỉ	10^{-9}
pico	p	0,000000000001	phần nghìn tỉ	10^{-12}
femto	f	0,000000000000001	phần triệu tỉ	10^{-15}

(Những tiếp đầu in đậm thường được dùng trong hoá học)

- Một số đơn vị SI quan trọng trong hoá học
- *Chiều dài*: đơn vị cơ bản là mét (m). Trong cấu tạo nguyên tử, phân tử thường dùng các đơn vị nhỏ hơn nhiều, ví dụ: micromet ($1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{m}$), nanomet ($1 \text{nm} = 10^{-9} \text{m}$).
- *Thể tích*: bất kỳ mẫu vật chất nào cũng có thể tích, là phần không gian mà nó chiếm chỗ. Đơn vị cơ bản là mét khối (m^3). Trong hoá học, đơn vị quan trọng nhất của thể tích là lít (L) và mililit (mL):

$$1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3 \approx 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$1 \text{ mL} = 1 \text{ cm}^3 = 10^{-3} \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ L} = 10^{-6} \text{ m}^3$$

- *Khối lượng*: là số lượng vật chất trong một vật. Đơn vị cơ bản là kilogam (kg) - đơn vị cơ bản duy nhất có một tiếp đầu ngữ (kilo). Thuật ngữ khối lượng và trọng lượng có nghĩa phân biệt. Vì số lượng vật chất của một vật không thay đổi nên khối lượng là hằng số. Trọng lượng của một vật phụ thuộc vào khối lượng của nó và lực hút của trường hấp dẫn tác dụng lên nó. Do trường hấp dẫn thay đổi theo độ cao so với bề mặt trái đất nên trọng lượng của một vật cũng thay đổi theo độ cao (ví dụ, một vật nhẹ hơn một chút ở trên đỉnh núi cao so với trên mặt biển; hoặc nặng hơn một chút khi đặt vật ở bắc cực hay nam cực so với vật ấy đặt ở xích đạo xa

tâm trái đất hơn). Tuy nhiên, khối lượng được xác định bằng cân nên sẽ không phụ thuộc vào trường hấp dẫn, vì cái cân được thiết kế để đo khối lượng chứ không phải đo trọng lượng. Cái cân tự động so sánh khối lượng chưa biết của vật với những khối lượng đã được thiết kế bên trong cân, nên trường hấp dẫn tại chỗ đo tác động lên chúng tương đương nhau. Cân phân tích điện xác định khối lượng bằng cách tạo ra một điện trường chống lại trường hấp dẫn tại chỗ. Độ lớn của dòng điện cần thiết sẽ đưa đĩa cân về vị trí 0 rồi mới đo khối lượng của vật.

- **Nhiệt độ:** là số đo mức độ nóng hay lạnh của một chất này so với chất khác. Đơn vị cơ bản là độ kelvin (K). Để tránh nhầm với các hằng số cân bằng K người ta cũng viết tắt là $^{\circ}\text{K}$. Lưu ý đừng nhầm về nghĩa của hai thuật ngữ nhiệt (Q) và nhiệt độ (T). Nhiệt là năng lượng truyền giữa các vật có nhiệt độ khác nhau. Nhiệt gắn liền với hướng truyền: nhiệt truyền từ vật có nhiệt độ cao sang vật có nhiệt độ thấp hơn cho đến khi nhiệt độ của chúng bằng nhau (cục đá trong tay ta, cái "lạnh" dường như truyền sang bàn tay, thực ra là nhiệt từ tay ta truyền sang cục đá). Nhiệt có tính bao quát (như thể tích chẳng hạn), nhưng nhiệt độ có tính tập trung (như tỷ trọng chẳng hạn): một thùng nước sôi chứa nhiều nhiệt (năng lượng) hơn một cốc nước sôi, nhưng nhiệt độ của chúng bằng nhau. Các thiết bị thông thường trong phòng thí nghiệm để đo nhiệt độ là nhiệt kế, nó chứa một chất dịch có khả năng mở rộng khi được gia nhiệt. Khi bầu nhiệt kế được nhúng chìm trong một chất nóng hơn nó thì nhiệt sẽ truyền từ chất này qua thủy tinh vào chất dịch, làm nó giãn nở và dâng lên trong ống nhiệt kế. Nếu chất được đo lạnh hơn nhiệt kế, nhiệt sẽ bị kéo ra khỏi chất dịch làm cho nó co lại trong ống nhiệt kế.

Có 3 thang nhiệt độ hay gặp: Celsius gọi là độ bách phân ($^{\circ}\text{C}$); Kelvin (K) và Fahrenheit ($^{\circ}\text{F}$). Đơn vị cơ bản của hệ SI là thang Kelvin (chú ý rằng, theo quy ước quốc tế thì Kelvin không có ký hiệu độ ($^{\circ}$)). Thang Kelvin gọi là thang tuyệt đối được ưa chuộng hơn trong các tính toán khoa học, mặc dù thang Celsius cũng hay được dùng; thang Fahrenheit còn hay sử dụng ở Hoa Kỳ. Ba thang này khác nhau về độ lớn của độ và/hoặc nhiệt độ của điểm 0 (zero). Thang Celsius được dùng từ thế kỷ XVIII do nhà thiên văn học Thụy Điển Anders Celsius (1701 - 1744) đề xuất, dựa trên sự thay đổi trạng thái vật lý của nước: 0°C là điểm bắt đầu đóng băng của nước và 100°C là điểm sôi của nó (ở áp suất khí quyển bình thường). Thang Kelvin (tuyệt đối) do nhà vật lý người Anh William Thomson, còn được biết với tên Lord Kelvin (1824 - 1907) đề xuất năm 1854, có cùng độ lớn về độ với thang Celsius, nghĩa là độ bằng 1/100 của khoảng giữa điểm đóng băng và điểm sôi của nước, nhưng khác nhau về điểm 0 (zero). Nhiệt độ số 0K (độ 0 tuyệt đối) là $-273,15^{\circ}\text{C}$, vì thế nước đóng băng ở $273,15\text{ K}$ (0°C) và sôi ở $373,15\text{ K}$ (100°C). Vì vậy, cách chuyển đổi giữa hai thang Celsius và Kelvin như sau:

$$T (\text{K}) = t (^{\circ}\text{C}) + 273,15 \quad (1-3)$$

$$t (^{\circ}\text{C}) = T (\text{K}) - 273,15 \quad (1-4)$$

Thang Fahrenheit khác hai thang kia ở điểm 0 và độ lớn của độ. Nước đóng băng ở 32°F và sôi ở 212°F . Vì thế, 180°F ($212^{\circ}\text{F} - 32^{\circ}\text{F}$) đại diện cho cùng một sự thay đổi nhiệt độ tương ứng với 100°C (hay 100 K), vậy:

$$1^{\circ}\text{C} = \left(\frac{180}{100}\right)^{\circ}\text{F} = \left(\frac{9}{5}\right)^{\circ}\text{F} = 1,8^{\circ}\text{F} \quad (1-5)$$

Để chuyển $^{\circ}\text{C}$ thành $^{\circ}\text{F}$, trước tiên chuyển độ lớn của độ và sau đó điều chỉnh điểm 0:

$$T(^{\circ}\text{F}) = \frac{9}{5} t(^{\circ}\text{C}) + 32 \quad (1-6)$$

Để chuyển $^{\circ}\text{F}$ thành $^{\circ}\text{C}$, trước hết điều chỉnh điểm 0 và sau đó điều chỉnh độ lớn của độ:

$$t(^{\circ}\text{C}) = [T(^{\circ}\text{F}) - 32] \times \frac{5}{9} \quad (1-7)$$

(Chỉ có duy nhất một nhiệt độ mà tại đó 2 thang Celsius và Fahrenheit trùng nhau là -40° , nghĩa là $-40^{\circ}\text{F} = -40^{\circ}\text{C}$).

* Bài tập vận dụng:

Thân nhiệt của một đứa trẻ đo được là $101,7^{\circ}\text{F}$.

a. Nếu thân nhiệt bình thường là 37°C , vậy đứa trẻ có bị sốt?

b. Nhiệt độ của đứa trẻ đó theo độ Kelvin là bao nhiêu?

Giải:

a. Chuyển nhiệt độ từ $^{\circ}\text{F}$ sang $^{\circ}\text{C}$ theo phương trình (1-7):

$$t(^{\circ}\text{C}) = [101,7^{\circ}\text{F} - 32] \times 5/9 = 38,7^{\circ}\text{C}$$

Vậy, đứa trẻ bị sốt (vì thân nhiệt cao hơn 37°C).

b. Chuyển từ $^{\circ}\text{C}$ sang K theo phương trình (1-3):

$$T(\text{K}) = 38,7^{\circ}\text{C} + 273,15 = 311,8\text{ K}$$

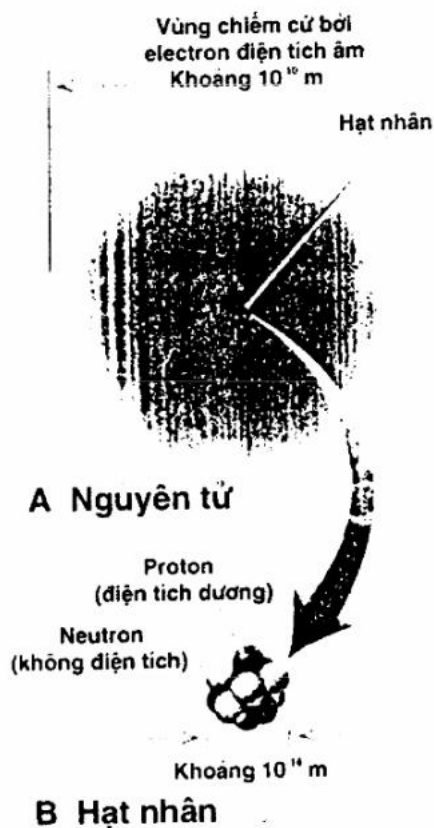
Vậy, những đứa trẻ có thân nhiệt $311,8\text{ K}$ phải xem là bị sốt.

- Thời gian: đơn vị cơ bản là giây (s). Hiện nay thời gian được đo dựa trên tiêu chuẩn nguyên tử: tính theo sự phát xạ vi sóng từ nguyên tử cesium (Cs) bị kích thích. Một phản ứng hoá học nhanh xảy ra trong vài nano giây (10^{-9} s), trong khi những phản ứng chậm, như quá trình gỉ của sắt hay sự già sinh học ở người, xảy ra trong thời gian dài được đo bằng tháng, năm.

Nhiều nhà hoá học hiện đang dùng tia laser để nghiên cứu những biến đổi hoá học xảy ra trong vài pico giây (10^{-12} s) hoặc thậm chí chỉ vài femto giây (10^{-15} s).

5. SỐ HIỆU NGUYÊN TỬ, SỐ KHỐI, KÝ HIỆU HOÁ HỌC

- Hình ảnh đại cương về nguyên tử hiện đại được thể hiện ở Hình 1.4.



Hình 1.4. Cấu tạo đại cương của nguyên tử hiện nay

A. Một mây của các electron tích điện âm đang chuyển động nhanh và chiếm cứ hầu như toàn bộ thể tích nguyên tử và xung quanh một hạt nhân rất nhỏ bé nằm ở trung tâm.

B. Hạt nhân mang hầu như toàn bộ khối lượng của nguyên tử, gồm các proton tích điện dương và neutron không điện tích. Kích thước hạt nhân vô cùng nhỏ [nếu phóng to đường kính hạt nhân bằng khoảng 1 cm, như hình vẽ ở đây, thì đường kính nguyên tử sẽ khoảng 100 m - dài hơn một sân bóng đá].

- Bảng 1.5 tóm tắt đặc trưng của các hạt dưới nguyên tử có trong nguyên tử các nguyên tố.

Bảng 1.5. Những đặc trưng của các hạt cơ bản tạo thành nguyên tử

Tên (Ký hiệu)	Điện tích		Khối lượng		Vị trí trong nguyên tử
	Tương đối	Tuyệt đối	Tương đối	Tuyệt đối	
Proton (P^+)	1+	$1,602 \times 10^{-19} \text{ C}^*$	1	$1,673 \times 10^{-24} \text{ g}$	Hạt nhân
Neutron (n^0)	0	0	1	$1,675 \times 10^{-24} \text{ g}$	Hạt nhân
Electron (e^-)	1-	$-1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$	1/1837	$9,109 \times 10^{-28} \text{ g}$	Quanh hạt nhân

(* Culong (C) là đơn vị điện tích của hệ SI)

- Số hiệu nguyên tử (Z) của một nguyên tố bằng số proton trong hạt nhân của mỗi nguyên tử của nguyên tố đó, và khác số hiệu nguyên tử của các nguyên tố khác. Z cũng bằng số electron trong nguyên tử và bằng số thứ

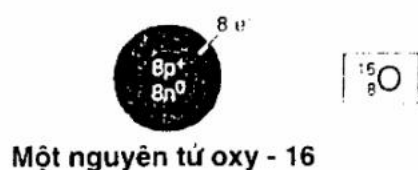
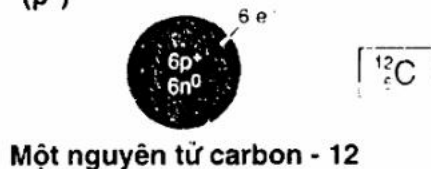
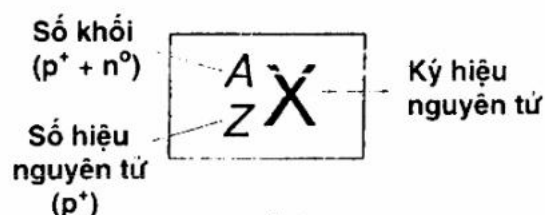
tự của nguyên tố trong Bảng tuần hoàn. Ví dụ, tất cả các nguyên tử carbon ($Z = 6$) có $6p^+$, 6 electron và là nguyên tố thứ 6 trong Bảng tuần hoàn; các nguyên tử oxy ($Z = 8$) có $8p^+$, 8 electron và là nguyên tố thứ 8 trong Bảng tuần hoàn v.v...

- **Số khối (A)** là tổng số các proton (Z) và các neutron (N) trong một nguyên tử. Vì mỗi proton hoặc mỗi neutron có khối lượng xấp xỉ bằng một đơn vị khối lượng nguyên tử, nên:

$$A = Z + N \quad (1-8)$$

có giá trị gần đúng (hoặc trị số đã được làm tròn) của khối lượng nguyên tử (có thể bỏ qua khối lượng của electron vì nó rất nhỏ, chỉ bằng $1/1837$ khối lượng của proton hoặc neutron). Ví dụ, hạt nhân của carbon có 6 proton và 6 neutron, nên số khối A hay khối lượng nguyên tử của carbon bằng 12; một nguyên tử uranium chứa 92 proton và 146 neutron trong hạt nhân nên số khối A hay khối lượng nguyên tử của uranium là 238.

- **Ký hiệu nguyên tử (hoặc ký hiệu nguyên tố):** mỗi nguyên tố có một ký hiệu dựa theo tên gọi tiếng Anh hoặc tiếng Latin hoặc Hy Lạp của nó, chẳng hạn C cho carbon, O cho oxygen, S cho sulfur (lưu huỳnh)... Người ta ghi thêm số khối (A) phía trên và số proton (Z) phía dưới vào bên trái của ký hiệu nguyên tố. Muốn tìm số neutron của hạt nhân thì đổi về phương trình 1-8 để được $N = A - Z$. Ví dụ, nguyên tử clor được ký hiệu $^{35}_{17}\text{Cl}$, vậy $A = 35$, $Z = 17$ và $N = 35 - 17 = 18$. Hình 1.5 minh họa cách biểu thị chung cho nguyên tử X bất kỳ và riêng cho ba nguyên tử cụ thể.



Hình 1.5. Cách biểu thị nguyên tử của các nguyên tố

6. ĐỒNG VỊ VÀ KHỐI LƯỢNG NGUYÊN TỬ CỦA CÁC NGUYÊN TỐ

6.1. Đồng vị

Các nguyên tử của một nguyên tố không hoàn toàn đồng nhất về khối lượng. Tất cả các nguyên tử carbon có 6 proton trong hạt nhân, nhưng chỉ

98,89% số nguyên tử carbon tồn tại trong thiên nhiên có 6 neutron ($A = 12$), còn 1,11% có 7 neutron ($A = 13$) và 8 neutron ($A = 14$).

Các đồng vị của một nguyên tố là những nguyên tử có số neutron khác nhau và do đó khác nhau về số khối.

Carbon có 3 đồng vị ^{12}C , ^{13}C , ^{14}C tồn tại trong thiên nhiên và 4 đồng vị ^{10}C , ^{11}C , ^{15}C và ^{16}C được sinh ra trong các biến đổi hạt nhân. Tất cả 7 đồng vị của carbon đều có 6 proton và 6 electron, chỉ khác nhau số neutron. Tính chất hoá học của một nguyên tố về cơ bản được quyết định bởi số electron, do đó các đồng vị có hầu hết các tính chất hoá học giống nhau.

6.2. Khối lượng nguyên tử

Vì khối lượng nguyên tử vô cùng nhỏ nên không thể đo bằng các đơn vị khối lượng thông thường. Mọi đo lường cần phải có chuẩn đo. *Chuẩn khối lượng nguyên tử hiện nay là nguyên tử carbon - 12 (^{12}C)* và khối lượng của nó được quy định chính xác là 12 đơn vị khối lượng nguyên tử. Như vậy, *đơn vị khối lượng nguyên tử là 1/12 khối lượng của một nguyên tử carbon - 12* (tạm quy ước viết tắt là: đv ^{12}C). Theo chuẩn này, một nguyên tử ^1H có khối lượng 1,008 đv ^{12}C ; nói cách khác, một nguyên tử ^{12}C có khối lượng lớn hơn gần 12 lần khối lượng của một nguyên tử ^1H . Gần đây người ta đề nghị gọi đơn vị khối lượng nguyên tử (đv ^{12}C) là *Dalton (D)*, theo đó một nguyên tử ^{12}C có khối lượng 12 dalton (12 D).

6.3. Khối lượng nguyên tử đồng vị và khối lượng nguyên tử của nguyên tố

Các đồng vị của một nguyên tố được xác định bằng khối phổ (mass spectrometry), một phương pháp đo các khối lượng tương đối của các tiểu phân trong một mẫu rất chính xác. Ví dụ, sử dụng máy khối phổ, chúng ta đo được tỷ số khối lượng giữa nguyên tử ^{28}Si và ^{12}C là:

$$\frac{\text{Khối lượng của nguyên tử } ^{28}\text{Si}}{\text{Khối lượng của chuẩn } ^{12}\text{C}} = 2,331411$$

Từ tỷ số khối lượng, ta tìm thấy khối lượng đồng vị của nguyên tử ^{28}Si so với đồng vị chuẩn carbon - 12:

$$\begin{aligned}\text{Khối lượng đồng vị của } ^{28}\text{Si} &= \text{Tỷ số khối lượng đo được} \times \text{Khối lượng của } ^{12}\text{C} \\ &= 2,331411 \times 12 \text{ đv}^{12}\text{C} = 27,97693 \text{ đv}^{12}\text{C}\end{aligned}$$

Máy khối phổ có thể đo được hợp phần của mỗi đồng vị trong một mẫu nguyên tố. Cách đo này là phương pháp để tìm khối lượng nguyên tử của một nguyên tố. Vậy, *khối lượng nguyên tử của một nguyên tố là giá trị trung bình các khối lượng của các đồng vị tự nhiên của nguyên tố đó.*

* Ví dụ: Bạc (Ag; Z = 47) có 16 đồng vị, nhưng chỉ có 2 đồng vị ^{107}Ag và ^{109}Ag tồn tại trong thiên nhiên (số còn lại là quan sát được trong phòng thí nghiệm ở các biến đổi hoá học khác nhau). Các số liệu cho biết từ máy khối phổ như sau:

<u>Đồng vị</u>	<u>Khối lượng (đv ^{12}C)</u>	<u>Tỷ lệ phần trăm (%) trong mẫu</u>
^{107}Ag	106,90509	51,84
^{109}Ag	108,90476	48,16

Vậy:

$$\begin{aligned}\text{với } ^{107}\text{Ag: Phần khối lượng nguyên tử} &= \text{Khối lượng đồng vị} \times \text{Tỷ lệ trong mẫu} \\ &= 106,90509 \text{ đv}^{12}\text{C} \times 0,5184 \\ &= 55,42 \text{ đv}^{12}\text{C}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{với } ^{109}\text{Ag: Phần khối lượng nguyên tử} &= 108,90476 \text{ đv}^{12}\text{C} \times 0,4816 \\ &= 52,45 \text{ đv}^{12}\text{C}\end{aligned}$$

Từ đó tìm thấy khối lượng nguyên tử của bạc là:

$$\begin{aligned}\text{Khối lượng nguyên tử của Ag} &= 55,42 \text{ đv}^{12}\text{C} + 52,48 \text{ đv}^{12}\text{C} \\ &= 107,87 \text{ đv}^{12}\text{C}\end{aligned}$$

Kết quả này được ghi vào Bảng tuần hoàn cho nguyên tố Ag. Ví dụ vừa nêu có tầm quan trọng để hiểu thấu đáo rằng, không có một nguyên tử bạc riêng lẻ nào của kim loại bạc lại có khối lượng đúng bằng 107,87 đv ^{12}C . Song, để tính toán trong nghiên cứu, chúng ta *xem như nguyên tố gồm các nguyên tử có khối lượng trung bình tìm thấy* (ví dụ, Ag = 107,87).

- *Khối lượng phân tử* của một chất là khối lượng của một phân tử chất đó tính bằng đv ^{12}C và bằng tổng khối lượng các nguyên tử của các nguyên tố có trong phân tử. Ví dụ, phân tử H_2O có khối lượng phân tử bằng 18,015 đv ^{12}C , của glucose $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ là 180,16 đv ^{12}C .

(chú ý: thường người ta không ghi kèm khối lượng nguyên tử hay phân tử chữ đv ^{12}C , nhưng ta luôn phải hiểu là tính theo đơn vị đó).

7. MOL (viết tắt của Mole là một trong 7 đơn vị cơ bản của hệ SI)

- Định nghĩa: mol là lượng chất chứa số phân tử cùng cấu trúc (nguyên tử, phân tử, ion, đơn vị công thức) bằng số nguyên tử trong chính xác 12g carbon - 12.

Số này được gọi là số Avogadro, đó là con số khổng lồ: 1 mol chứa $6,022 \cdot 10^{23}$ phân tử cùng cấu trúc (với 4 chữ số có nghĩa). Vì vậy, 1 mol các nguyên tử carbon - 12 chứa $6,022 \cdot 10^{23}$ nguyên tử; 1 mol phân tử H_2O chứa $6,022 \cdot 10^{23}$ phân tử và 1 mol đơn vị công thức NaCl chứa $6,022 \cdot 10^{23}$ đơn vị công thức. Người ta cũng nói 1 mol electron chứa $6,022 \cdot 10^{23}$ electron; 1 mol proton chứa $6,022 \cdot 10^{23}$ proton; 1 mol ánh sáng chứa $6,022 \cdot 10^{23}$ photon.

Lượng chất tính theo mol chỉ dùng cho các hạt vi mô và cần chỉ ra chính xác đơn vị cấu trúc cụ thể là gì. Ví dụ, cần phân biệt mol nguyên tử Cl, mol phân tử Cl_2 và mol ion Cl^- , hoặc mol đơn vị công thức (liên kết) C–C, mol đơn vị công thức (liên kết) C=C và mol đơn vị công thức (liên kết) $\text{C}\equiv\text{C}$.

[Không thể dùng khái niệm mol cho các vật thể bình thường vì sẽ tương đương với một lượng chất lớn khó tưởng tượng. Ví dụ, 1 mol của các dấu chấm (.) xếp gần nhau sẽ dài bằng đường bán kính của dải ngân hà; 1 mol các hòn bi thủy tinh mà trẻ con chơi đáo xếp chồng sít lên nhau sẽ vùi lấp cả diện tích châu Âu dưới độ sâu $62 \text{ dặm} \times 1,61 \text{ km/dặm} \approx 100 \text{ km!}$].

- Một mol tiểu phân của một chất đã biết có một khối lượng xác định. Vì khối lượng nguyên tử là cố định, mol cho ta cách xác định số nguyên tử, số phân tử hay đơn vị công thức trong một mẫu khi đem cân.

Đối với nguyên tố, cần nhớ 2 điểm đã nêu phía trước:

- Khối lượng nguyên tử của một nguyên tố là số trung bình cân được của các khối lượng các đồng vị tự nhiên của nguyên tố đó.
- Để tiến hành cân được, tất cả các nguyên tử của một nguyên tố được xem là có cùng khối lượng nguyên tử. Nghĩa là, tất cả các nguyên tử lưu huỳnh đều có khối lượng $32,07 \text{ đv}^{12}\text{C}$; tất cả các nguyên tử sắt đều có khối lượng nguyên tử là $55,85 \text{ đv}^{12}\text{C}$; v.v...

Mối quan hệ chủ yếu giữa khối lượng của một nguyên tử và khối lượng của 1 mol nguyên tử đó, là: *khối lượng nguyên tử của một nguyên tố được biểu thị bằng $\text{đv}^{12}\text{C}$ có cùng giá trị về số với khối lượng mol nguyên tử của nguyên tố đó được biểu thị bằng gam.*

Điều này có nghĩa là một nguyên tử lưu huỳnh có khối lượng $32,07 \text{ đv}^{12}\text{C}$, và 1 mol nguyên tử lưu huỳnh có khối lượng $32,07 \text{ gam}$. Tương tự, một nguyên tử sắt có khối lượng $55,85 \text{ đv}^{12}\text{C}$, và 1 mol nguyên tử sắt có khối lượng $55,85 \text{ gam}$. Từ đó có thể suy ra, 1 nguyên tử lưu huỳnh nặng bằng $32,07/55,85$ nguyên tử sắt, và 1 mol nguyên tử lưu huỳnh nặng bằng $32,07/55,85$ một mol nguyên tử sắt.

Đối với các hợp chất mối quan hệ cũng tương tự: *khối lượng phân tử của một hợp chất biểu thị bằng $\text{đv}^{12}\text{C}$ bằng về mặt số với khối lượng 1 mol của hợp chất đó biểu thị bằng gam.* Ví dụ, khối lượng phân tử nước là $18,02 \text{ đv}^{12}\text{C}$, và 1 mol nước ($6,022 \cdot 10^{23}$ phân tử) có khối lượng $18,02 \text{ gam}$; khối lượng phân tử của NaCl là $58,44 \text{ đv}^{12}\text{C}$, và 1 mol NaCl ($6,022 \cdot 10^{23}$ đơn vị công thức) có khối lượng $58,44 \text{ gam}$.

Mol là đơn vị rất hữu ích vì nó gắn liền số lượng các phần tử hoá học cùng cấu trúc với khối lượng của một mẫu của các phần tử này. [Một người bán hàng không thể tính 1 tá trứng bằng cách cân vì các quả trứng có khối lượng khác nhau. Ngược lại, một nhà hoá học có thể thu được 1 mol nguyên tử đồng (chứa $6,022 \cdot 10^{23}$ nguyên tử), hay bất kỳ một tỷ lệ nào của con số ấy, chỉ đơn giản bằng cách cân $63,55 \text{ gam}$ đồng, hay bất kỳ một tỷ lệ nào của khối lượng ấy].

Mặt khác, chúng ta có thể sử dụng mối quan hệ nói trên để tính khối lượng bằng gam của một đơn vị khối lượng nguyên tử:

$$\begin{aligned} 1 \text{ đv}^{12}\text{C} &= \frac{1 \text{ nguyên tử } ^{12}\text{C}}{12} \times \frac{1 \text{ mol } ^{12}\text{C}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ nguyên tử } ^{12}\text{C}} \times \frac{12\text{g}}{1 \text{ mol } ^{12}\text{C}} \\ &= 1,661 \cdot 10^{-24} \text{ gam} \end{aligned}$$

Và vì thế, số Avogadro của đơn vị khối lượng nguyên tử là lượng chất có khối lượng 1 gam:

$$(6,022 \cdot 10^{23} \text{ đv}^{12}\text{C}) \times (1,661 \cdot 10^{-24} \text{ g/đv}^{12}\text{C}) = 1,000 \text{ gam}$$

* Chuyển khối lượng và số lượng ra mol

Khối lượng mol (ký hiệu M) của một chất là khối lượng của 1 mol phần tử cùng cấu trúc (nguyên tử, phân tử, ion, đơn vị công thức) của chất đó và có đơn vị là g/mol. Chẳng hạn khối lượng mol của sắt là 55,85 g/mol, của nước là 18,02 g/mol. Bảng 1.6 tổng kết các thuật ngữ biểu thị khối lượng nguyên tử và thang đo lớn hơn.

Bảng 1.6. Tổng kết các thuật ngữ khối lượng

Thuật ngữ	Định nghĩa	Đơn vị
Khối lượng đồng vị	Khối lượng của một đồng vị của một nguyên tố	đv ¹² C (Đơn vị khối lượng nguyên tử)
Khối lượng nguyên tử	Số trung bình của các khối lượng của các đồng vị tồn tại tự nhiên của một nguyên tố	đv ¹² C
Khối lượng phân tử	Tổng các khối lượng của các nguyên tử (hoặc ion) trong một phân tử (hoặc trong đơn vị công thức)	đv ¹² C
Khối lượng mol (M)	Khối lượng của 1 mol của các phần tử hoá học cùng cấu trúc (các nguyên tử, các phân tử, các ion, các đơn vị công thức)	g/mol

Chú ý:

- Tất cả các thuật ngữ đều dựa trên chuẩn carbon - 12:

1 đơn vị khối lượng nguyên tử (đv¹²C) = 1/12 khối lượng của 1 nguyên tử ¹²C

- Giá trị khối lượng ghi trong Bảng tuần hoàn là không đơn vị, vì đó là khối lượng nguyên tử tương đối cho bởi khối lượng nguyên tử của một nguyên tố so với 1/12 khối lượng của 1 nguyên tử ¹²C:

$$\text{Khối lượng nguyên tử tương đối} = \frac{\text{Khối lượng nguyên tử (đv}^{12}\text{C)}}{1/12 \text{ khối lượng của } ^{12}\text{C (đv}^{12}\text{C)}}$$

- Ngày nay, đại lượng mol được thay thế cho nguyên tử gam, phân tử gam, ion gam vì đó là đại lượng tổng quát hơn nhiều.

Mol là đơn vị cho phép tính được khối lượng hay số lượng các phần tử hoá học cùng cấu trúc trong một mẫu vật chất cho trước. Ngược lại, biết khối lượng

hay số lượng phần tử hoá học cùng cấu trúc của một chất cho trước ta tính được số mol. Có thể viết ra một số công thức dưới đây:

$$\text{Khối lượng (g)} = \text{Số mol} \times \frac{\text{Số gam (của mol)}}{1 \text{ mol}} \quad (1-9)$$

$$\text{Số mol} = \text{Khối lượng (g)} \times \frac{1 \text{ mol}}{\text{Số gam (của mol)}} \quad (1-10)$$

$$\text{Số phần tử cùng cấu trúc} = \text{Số mol} \times \frac{6,022 \cdot 10^{23} \text{ phần tử cùng cấu trúc}}{1 \text{ mol}} \quad (1-11)$$

$$\text{Số mol} = \text{Số phần tử cùng cấu trúc} \times \frac{1 \text{ mol}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ phần tử cùng cấu trúc}} \quad (1-12)$$

* Ví dụ vận dụng 1:

a) Có mấy gam bạc (Ag) trong 0,0342 mol Ag?

b) Có mấy nguyên tử Ag trong 0,0342 mol Ag?

Giải:

a) Vận dụng công thức 1-9, ta có:

$$\text{Khối lượng (g) Ag} = 0,0342 \text{ mol Ag} \times \frac{107,9 \text{ g Ag}}{1 \text{ mol Ag}} = 3,69 \text{ g Ag}$$

b) Vận dụng công thức 1-11, ta có:

$$\begin{aligned} \text{Số nguyên tử Ag} &= 0,0342 \text{ mol Ag} \times \frac{6,022 \cdot 10^{23} \text{ nguyên tử Ag}}{1 \text{ mol Ag}} \\ &= 2,06 \cdot 10^{22} \text{ nguyên tử Ag} \end{aligned}$$

* Ví dụ vận dụng 2: có bao nhiêu nguyên tử sắt (Fe) trong một mẫu sắt nặng 95,8g?

Giải:

Vận dụng công thức 1-10, ta được:

$$\text{Số mol Fe} = 95,8 \text{ g Fe} \times \frac{1 \text{ mol Fe}}{55,85 \text{ g Fe}} = 1,72 \text{ mol Fe}$$

Vận dụng công thức 1-11, ta có kết quả:

$$\begin{aligned} \text{Số nguyên tử Fe} &= 1,72 \text{ mol Fe} \times \frac{6,022 \cdot 10^{23} \text{ nguyên tử Fe}}{1 \text{ mol Fe}} \\ &= 1,04 \cdot 10^{24} \text{ nguyên tử Fe} \end{aligned}$$

* Ví dụ vận dụng 3: Mangan (Mn) là nguyên tố chuyển tiếp, thiết yếu cho sự trưởng thành của các xương. Khối lượng của $3,22 \cdot 10^{20}$ nguyên tử Mn là bao nhiêu? (Đây là số lượng nguyên tử Mn cần để xây dựng 1 kg xương người đủ rắn chắc).

Giải:

Kết hợp công thức 1-12 và 1-10 ta tìm được đáp số:

$$\begin{aligned}\text{Khối lượng (g) Mn} &= 3,22 \cdot 10^{20} \text{ nguyên tử Mn} \times \frac{1 \text{ mol Mn}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ nguyên tử Mn}} \times \frac{54,94 \text{ g Mn}}{1 \text{ mol Mn}} \\ &= 2,94 \cdot 10^{-2} \text{ g Mn}\end{aligned}$$

* Ví dụ vận dụng 4: khối lượng mol của một hợp chất là tổng các khối lượng mol của các nguyên tố có trong công thức hoá học. Từ đó, ta có các thông tin định lượng theo công thức của glucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) được thể hiện ở Bảng 1.7.

Bảng 1.7. Thông tin chứa trong công thức hoá học của glucose $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$
($M = 180,6 \text{ g/mol}$)

	Carbon (C)	Hydro (H)	Oxy (O)
Số nguyên tử/phân tử của hợp chất	6 nguyên tử	12 nguyên tử	6 nguyên tử
Số mol nguyên tử/mol của hợp chất	6 mol nguyên tử	12 mol nguyên tử	6 mol nguyên tử
Số nguyên tử/mol của hợp chất	$6 \cdot (6,022 \cdot 10^{23})$ nguyên tử	$12 \cdot (6,022 \cdot 10^{23})$ nguyên tử	$6 \cdot (6,022 \cdot 10^{23})$ nguyên tử
Khối lượng/phân tử của hợp chất	$6 \cdot (12,01 \text{ đv}^{12}\text{C})$ $= 72,06 \text{ đv}^{12}\text{C}$	$12 \cdot (1,008 \text{ đv}^{12}\text{C})$ $= 12,10 \text{ đv}^{12}\text{C}$	$6 \cdot (16,00 \text{ đv}^{12}\text{C})$ $= 96,00 \text{ đv}^{12}\text{C}$
Khối lượng/mol của hợp chất	72,06 g	12,10 g	96,00 g

Qua các ví dụ nêu trên, ta lưu ý:

- + Khối lượng của một mẫu và số phân tử cùng cấu trúc mà nó chứa đều có liên hệ trực tiếp với mol nhưng không có liên hệ với nhau. Vì vậy, để chuyển đổi giữa chúng, trước hết phải chuyển sang số mol.
- + Khi giải quyết những vấn đề liên quan đến mối quan hệ: khối lượng - mol - số phân tử, chúng ta sử dụng:
 - Khối lượng mol (M tính theo g/mol) để chuyển giữa mol và khối lượng.
 - Số Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23}$ nguyên tử/mol) để chuyển giữa mol và số nguyên tử.

8. CÁC ĐỊNH LUẬT VỀ TRẠNG THÁI KHÍ LÝ TƯỢNG - THỂ TÍCH MOL CỦA CÁC CHẤT KHÍ

- Khí lý tưởng (phân tử là chất điểm, giữa các phân tử không có tương tác) có các tính chất tuân theo phương trình trạng thái của **Clapeyron - Mendeleev**:

$$P V = n R T \quad (1-13)$$

với P là áp suất khí; V - thể tích của khí; T - nhiệt độ thang Kelvin; R - hằng số khí; n - số mol khí. Nhiều khí thực nồng độ tương đối loãng và ở áp suất, nhiệt độ không quá xa điều kiện thường cũng có tính chất tuân theo phương trình trên.

Từ định luật chung theo phương trình 1-13, có một số trường hợp riêng khi hai thông số trạng thái được cố định.

- Khi T và $n = \text{const}$ (**Định luật Boyle**) thì:

$$PV = nRT = \text{const}$$

$$\text{hoặc } P_1V_1 = P_2V_2, \text{ từ đó } V_2 = V_1 \times \frac{P_1}{P_2} \quad (1-14)$$

Ở đây, P_1, V_1 là những giá trị đầu

P_2, V_2 là những giá trị cuối

- Khi P và $n = \text{const}$ (**Định luật Charles**) thì:

$$\frac{V}{T} = \frac{nR}{P} = \text{const}$$

$$\text{hoặc } \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}, \text{ từ đó } V_2 = V_1 \times \frac{T_2}{T_1} \quad (1-15)$$

Ở đây, T_1 là nhiệt độ đầu; T_2 là nhiệt độ cuối

- Khi V và $n = \text{const}$ (**Định luật Gay - Lussac**) thì:

$$\frac{P}{T} = \frac{nR}{V} = \text{const}$$

$$\text{hoặc } \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}, \text{ từ đó } P_2 = P_1 \times \frac{T_2}{T_1} \quad (1-16)$$

- Khi P và $T = \text{const}$ (**Định luật Avogadro**: ở áp suất và nhiệt độ nhất định, những thể tích bằng nhau của mọi chất khí đều chứa cùng một số phân tử), vậy:

$$\frac{V}{n} = \frac{RT}{P} = \text{const}$$

$$\text{hoặc } \frac{V_1}{n_1} = \frac{V_2}{n_2}, \text{ từ đó } V_2 = V_1 \times \frac{n_2}{n_1} \quad (1-17)$$

Chú ý: hằng số khí R trong phương trình trạng thái của khí lý tưởng có các giá trị bằng số khác nhau tùy thuộc vào đơn vị tính của P, V, n và T . Ví dụ, ở điều kiện chuẩn với $T = 273,15^\circ\text{K}$ (0°C) và 1 atm (760 Tor hay 760 mmHg), thì:

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{1 \text{ atm} \times 22,414 \text{ L}}{1 \text{ mol} \times 273,15^\circ\text{K}} = 0,08206 \frac{\text{atm.L}}{\text{mol.}^\circ\text{K}}$$

Hoặc trong các đơn vị khác của P hoặc V thì R có những giá trị bằng số với các đơn vị là:

$$R = 62,36 \frac{\text{mmHg.L}}{\text{mol.}^\circ\text{K}} ; \quad R = 62400 \frac{\text{mmHg.mL}}{\text{mol.}^\circ\text{K}}$$

$$R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol.}^\circ\text{K}} ; \quad R = 1,987 \frac{\text{cal}}{\text{mol.}^\circ\text{K}}$$

- Thể tích mol của các khí: từ định luật Avogadro có thể suy ra rằng, một mol của bất kỳ khí nào (đơn chất, hợp chất, kể cả hỗn hợp khí) đều chiếm một thể tích như nhau dưới cùng điều kiện áp suất và nhiệt độ. Ở điều kiện tiêu chuẩn, thể tích ấy là:

$$V_0 = \frac{nRT}{P} = \frac{1 \text{ mol} \times 0,08206 \text{ L.atm/mol.}^\circ\text{K} \times 273,15^\circ\text{K}}{1 \text{ atm}}$$

$$= 22,4 \text{ lít (chính xác là 22,414 L).}$$

Thể tích này được gọi là thể tích mol tiêu chuẩn của khí.

* Định luật Dalton về áp suất riêng phần

Áp suất toàn phần của một hỗn hợp khí không tương tác với nhau là tổng các áp suất riêng phần của mỗi khí:

$$P_{\text{tổng}} = P_1 + P_2 + \dots + P_i \quad (1-18)$$

Gọi n_i là số mol của khí i trong hỗn hợp. Vậy, tổng số mol khí của hỗn hợp là:

$$n = \sum_{i=1}^k n_i$$

Nhờ định luật Dalton, ta có thể thay n và n_i vào phương trình trạng thái khí lý tưởng (phương trình 1-13) để thu được:

$$P_{\text{tổng}} = \sum_{i=1}^k n_i \frac{RT}{V} \quad (1-19)$$

và
$$P_i = n_i \frac{RT}{V} \quad (1-20)$$

Ở đây, $P_{\text{tổng}}$ là áp suất chung của hỗn hợp khí; V là thể tích chung của hỗn hợp đó; P_i là áp suất riêng phần của khí i trong hỗn hợp.

Lập tỷ số giữa P_i và $P_{\text{tổng}}$, ta có:

$$\frac{P_i}{P_{\text{tổng}}} = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^k n_i} = N_i \quad (1-21)$$

Rút ra:
$$P_i = N_i \cdot P_{\text{tổng}} \quad (1-22)$$

Ở đây, N_i là nồng độ phần mol của khí i trong hỗn hợp.

Vậy, *áp suất riêng phần của mỗi khí tỷ lệ với nồng độ phần mol của nó trong hỗn hợp.*

9. ĐƯƠNG LƯỢNG

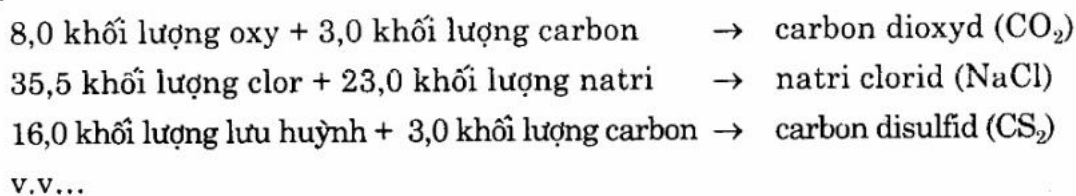
Từ định luật thành phần không đổi ta thấy rằng các nguyên tố kết hợp với nhau theo các tỷ lệ về lượng xác định nghiêm ngặt. Do đó, người ta đưa vào hoá học khái niệm đương lượng, tương tự như khái niệm khối lượng nguyên tử và khối lượng phân tử.

* Định nghĩa:

Thực nghiệm hoá học xác định rằng: 1,008 khối lượng hydro tác dụng vừa đủ với:

8,0	khối lượng oxy	để tạo thành nước (H_2O)
35,5	clo	hydro clorid (HCl)
23,0	natri	natri hydrid (NaH)
16,0	lưu huỳnh	hydro sulfid (H_2S)
3,0	carbon	metan (CH_4)
v.v...		

Số phần khối lượng mà các nguyên tố tác dụng vừa đủ với 1,008 phần khối lượng hydro lại tác dụng vừa đủ với nhau để tạo thành các hợp chất khác. Ví dụ:



Người ta gọi số phần khối lượng mà các nguyên tố tác dụng vừa đủ với 1,008 phần khối lượng hydro (và lại tác dụng vừa đủ với nhau) là đương lượng của các nguyên tố, ký hiệu là E (equivalence), và viết: $E_H = 1,008$; $E_O = 8$; $E_{Cl} = 35,5$; $E_S = 16$; v.v... chú ý rằng, đương lượng là số phần khối lượng tương đương giữa các chất trong phản ứng nên có thể sử dụng bất kỳ đơn vị khối lượng nào để biểu thị nó (mg, g, kg...).

Do chính từ khái niệm đương lượng nêu trên mà việc xác định đương lượng của một nguyên tố hay của một hợp chất không nhất thiết phải xuất phát từ hợp chất của chúng với hydro. Ví dụ, để tìm đương lượng của kẽm (Zn) không thể xuất phát từ phản ứng của kẽm với hydro, vì ở điều kiện thường phản ứng này không xảy ra. Tuy nhiên, thực nghiệm dễ dàng cho thấy: 32,5 khối lượng kẽm tác dụng vừa đủ với 8 khối lượng oxy ($1E_O$) để tạo thành kẽm oxyd (ZnO), vậy, $E_{Zn} = 32,5$. Hoặc để tìm đương lượng H_2SO_4 không thể bằng cách cho acid này tác dụng với hydro hoặc oxy, nhưng thực nghiệm cho biết: 49

khối lượng H_2SO_4 tác dụng vừa đủ với 32,5 khối lượng kẽm ($1E_{Zn}$), vậy $E_{H_2SO_4} = 49$.

Từ đây, có thể đưa ra định nghĩa chung cho đương lượng:

Đương lượng của một nguyên tố hay hợp chất là số phần khối lượng của nguyên tố hay hợp chất đó kết hợp hoặc thay thế vừa đủ với 1,008 phần khối lượng hydro hoặc 8 phần khối lượng oxy hoặc với một đương lượng của bất kỳ chất nào khác đã biết.

- Trong thực tế người ta thường dùng *đương lượng gam*, với quy ước:

Đương lượng gam của một chất là lượng chất đó được tính bằng gam và có trị số bằng đương lượng của nó.

$$\begin{aligned} \text{Như vậy, } E_H &= 1,008 \text{ g}; & E_O &= 8 \text{ g}; & E_{Na} &= 23 \text{ g} \\ E_{Zn} &= 32,5 \text{ g}; & E_{H_2SO_4} &= 49 \text{ g} \end{aligned}$$

- Định luật đương lượng của Dalton:

Các chất tác dụng với nhau theo các khối lượng tỷ lệ với đương lượng của chúng.

Nói cách khác: số đương lượng của các chất trong phản ứng phải bằng nhau.

Định luật được thể hiện qua hệ thức đơn giản:

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{E_A}{E_B} \quad \text{hoặc} \quad \frac{m_A}{E_A} = \frac{m_B}{E_B} \quad (1-23)$$

Ở đây: m_A, m_B là khối lượng tính bằng gam của chất A và chất B trong phản ứng

E_A, E_B là đương lượng gam của chất A và B

- Định luật đương lượng cho phép tính khối lượng một chất trong phản ứng nếu biết đương lượng của các chất và khối lượng tác dụng của chất kia. Ví dụ, tính khối lượng khí clor tác dụng hết với 3,45g natri, biết $E_{Na} = 23$; $E_{Cl} = 35,5$. Áp dụng phương trình (1-23) dễ dàng tìm thấy:

$$\frac{3,45\text{g}}{23} = \frac{m_{Cl}}{35,5} \Rightarrow m_{Cl} = \frac{3,45\text{g} \times 35,5}{23} = 5,33\text{g}$$

- Với khái niệm *nồng độ đương lượng* là số đương lượng gam chất tan có trong 1 lít dung dịch (ký hiệu N viết sau trị số đương lượng), định luật đương lượng được sử dụng rộng rãi trong phép phân tích chuẩn độ. Chẳng hạn, cần bao nhiêu ml dung dịch kiềm B (đặt là V_B) để trung hoà hết V_A ml dung dịch acid A có nồng độ đương lượng là N_A . Biết nồng độ đương lượng của dung dịch kiềm B là N_B .

Áp dụng định luật đương lượng: số đương lượng của các chất trong phản ứng phải bằng nhau, ta có:

$$\frac{V_A}{1000} \times N_A = \frac{V_B}{1000} \times N_B \Rightarrow V_B = \frac{V_A \times N_A}{N_B} \quad (1-24)$$

Phương trình (1-24) được áp dụng cho tất cả các phương pháp phân tích thể tích (phương pháp acid - base; phương pháp kết tủa; phương pháp phức chất; phương pháp oxy hoá - khử).

- Ý nghĩa hoá học của khái niệm đương lượng liên quan trực tiếp đến khái niệm hoá trị của các nguyên tố. Trước đây, người ta coi hoá trị là khả năng của một nguyên tử của nguyên tố có thể kết hợp hoặc thay thế bao nhiêu nguyên tử hydro hoặc bao nhiêu nguyên tử khác tương đương. Như vậy, đương lượng của một nguyên tố là số đơn vị khối lượng (số phần khối lượng) của nguyên tố ấy tương ứng với một đơn vị hoá trị. Giữa đương lượng (E), hoá trị (n) và khối lượng nguyên tử (A) của nguyên tố có mối tương quan sau:

$$E = \frac{A}{n} \quad (1-25)$$

Ví dụ, oxy có hoá trị 2, khối lượng nguyên tử 16, nên:

$$E_O = \frac{16}{2} = 8$$

Nếu nguyên tố có nhiều hoá trị thì đương lượng của nó cũng thay đổi tùy thuộc vào hoá trị mà nó thể hiện trong sản phẩm tạo thành sau phản ứng. Ví dụ, carbon có hoá trị 2 và 4. Ở phản ứng: $2C + O_2 = 2CO$, carbon thể hiện hoá trị 2, nên $E_C = \frac{12}{2} = 6$. Còn ở phản ứng: $C + O_2 = CO_2$, carbon thể hiện

hoá trị 4, nên $E_C = \frac{12}{4} = 3$.

Mở rộng khái niệm đương lượng cho các hợp chất, ta vẫn nhận ra ý nghĩa hoá học của nó là phần khối lượng tương ứng với một đơn vị hoá trị mà hợp chất đem trao đổi hoặc kết hợp với các hợp chất khác trong phản ứng. Chẳng hạn $H_3PO_4 = 98$. Nếu trong phản ứng, phân tử H_3PO_4 chỉ trao đổi 1 proton, hợp chất được xem như thể hiện hoá trị 1, thì $E_{H_3PO_4} = 98/1 = 98$; nếu trao đổi 2 proton, hợp chất được xem như thể hiện hoá trị 2, thì $E_{H_3PO_4} = 98/2 = 49$; còn nếu trao đổi cả 3 proton thì hợp chất H_3PO_4 được coi là có hoá trị 3 và phần khối lượng tương ứng với 1 đơn vị hoá trị (tức đương lượng của nó) trong trường hợp này là: $E_{H_3PO_4} = 98/3 = 32,7$.

Các nhà hoá học hiện tại quan niệm: *hoá trị của một nguyên tố là số liên kết hoá học mà một nguyên tử của nguyên tố đó có thể tạo ra để kết hợp với các nguyên tử khác trong phân tử.*

Cùng với khái niệm hoá trị, người ta cũng dùng khái niệm số oxy hoá cho các ion hoặc cho các nguyên tố trong hợp chất. Tuy không có ý nghĩa vật lý rõ ràng, nhất là trong các phân tử phức tạp, nhưng số oxy hoá khá tiện dụng cho nhiều mặt thực hành hoá học.

Chính vì khái niệm hoá trị phát triển và mở rộng để gần với bản chất nhiều loại liên kết, nên theo đó, khái niệm đương lượng cũng cần được cụ thể cho các trường hợp (cách tính đương lượng của các hợp chất được trình bày trong chương 8 về Dung dịch).

CẤU TẠO NGUYÊN TỬ - HỆ THỐNG TUẦN HOÀN CÁC NGUYÊN TỐ HOÁ HỌC

MỤC TIÊU

1. Phân tích được nội dung và ý nghĩa của hệ thức De Broglie và hệ thức bất định Heisenberg.
2. Trình bày được các giá trị, ý nghĩa và mối quan hệ của 4 số lượng tử để mô tả trạng thái của electron trong mẫu nguyên tử theo cơ học lượng tử.
3. Viết được cấu hình electron, vẽ được sơ đồ ô lượng tử của các nguyên tử, từ đó suy đoán được cấu tạo và tính chất của các nguyên tố hóa học.
4. Chỉ ra được nguyên nhân hình thành các chu kỳ, nhóm nguyên tố và sự tuần hoàn về bán kính nguyên tử, thế ion hóa, ái lực electron và độ âm điện của các nguyên tố.

1. CẤU TẠO NGUYÊN TỬ

1.1. Thành phần chính của nguyên tử

Nhà triết học Hy Lạp Leucippe là người đầu tiên tưởng tượng ra sự tồn tại của nguyên tử. Ông sống vào khoảng năm 490 đến năm 370 trước công nguyên. Ông giải thích rằng khi chia nhỏ một vật thành những phần nhỏ dần, cuối cùng được những phần không thể chia nhỏ thêm được nữa. Ông đặt tên cho chúng là atomos. Theo tiếng Hy Lạp, atomos có nghĩa là không chia nhỏ được. Chúng ta gọi atomos là nguyên tử. Ông đã từng cho rằng nếu có sự khác biệt rõ rệt giữa tất cả những gì tồn tại trong vũ trụ là bởi vì mỗi vật, mỗi sinh vật được cấu tạo nên từ những nguyên tử khác nhau liên kết lại.

Mãi tới năm 1808, dựa trên cơ sở thực nghiệm, nhà khoa học Anh, Dalton đã nêu ra giả thuyết nguyên tử gọi là thuyết nguyên tử Dalton: nguyên tử là hạt nhỏ nhất cấu tạo nên các chất, không thể chia nhỏ hơn nữa bằng các phương pháp hoá học (xem mục 3, Chương 1).

Sau đó, nhờ những thí nghiệm khoa học, người ta phát hiện ra rằng nguyên tử không phải là hạt vật chất cuối cùng mà nó được cấu tạo nên từ các hạt vật chất nhỏ hơn là electron, proton, neutron (xem Bảng 1.5, Chương 1), chứng tỏ nguyên tử có cấu tạo phức tạp.

1.2. Mẫu nguyên tử trước cơ học lượng tử

1.2.1. Mẫu nguyên tử Thomson

Sau khi người ta phát hiện ra electron tích điện âm là thành phần của nguyên tử, người đầu tiên nêu ra mẫu nguyên tử là Thomson, người Anh, vào năm 1904. Mẫu này cho rằng điện tích dương được phân bố đều trong toàn thể tích của nguyên tử và được trung hoà bởi các electron kết chặt trong "bể điện dương" ấy.

Là mẫu đầu tiên còn sơ sài và sớm được thay thế bằng mẫu hành tinh nguyên tử Rutherford.

1.2.2. Mẫu hành tinh nguyên tử Rutherford

Từ kết quả của thí nghiệm bắn phá lá kim loại bằng đạn α (${}^4\text{He}^{2+}$), năm 1911, Rutherford nêu ra mẫu hành tinh nguyên tử. Mẫu này coi nguyên tử gồm một hạt nhân tích điện dương tập trung hầu hết khối lượng của nguyên tử ở trung tâm và các electron quay xung quanh hạt nhân. Do sự quay của các electron xung quanh hạt nhân giống như các hành tinh quay xung quanh mặt trời trong hệ hành tinh của chúng ta, nên mẫu này được gọi là mẫu hành tinh nguyên tử Rutherford.

Mẫu hành tinh nguyên tử có giá trị quan trọng trên con đường xây dựng thuyết cấu tạo nguyên tử. Tuy nhiên mẫu này còn mâu thuẫn với thực tế về sự tồn tại vững bền của nguyên tử hydro, về quang phổ vạch có thể quan sát được bằng mắt của nguyên tử hydro mà Balmer đã tìm ra năm 1885.

Vì theo thuyết điện từ học cổ điển thì khi electron quay quanh hạt nhân phải liên tục phát ra năng lượng dưới dạng sóng điện từ. Do đó dẫn tới hai hệ quả:

- Bán kính quỹ đạo của electron phải giảm liên tục, cuối cùng electron chập vào hạt nhân. Nguyên tử diệt vong. Trong khi đó, nguyên tử vẫn tồn tại vững bền.
- Do bán kính quỹ đạo của electron giảm liên tục nên tốc độ góc tăng liên tục, tần số chuyển động của electron (số vòng quay trong 1 giây) tăng liên tục, bức xạ điện từ của nguyên tử hydro phải gồm dãy các tia có bước sóng giảm liên tục, tức quang phổ phát xạ của nguyên tử hydro phải là quang phổ liên tục. Trong khi đó thực tế quang phổ phát xạ của nguyên tử hydro là quang phổ vạch.

Những hạn chế trong mẫu hành tinh nguyên tử của thầy Rutherford sớm được người học trò của ông là Niels Bohr, người Đan Mạch giải quyết.

1.2.3. Mẫu nguyên tử Bohr (Niels Bohr)

Xuất phát từ mẫu hành tinh nguyên tử (năm 1911) và từ thuyết lượng tử Planck (năm 1900), Bohr đã nêu ra mẫu nguyên tử được gọi là mẫu nguyên tử

Bohr. Mẫu này gồm hai tiên đề là cơ sở để giải thích được sự tồn tại vững bền của nguyên tử hydro và quang phổ vạch phát xạ của nguyên tử hydro. Trước khi vào hai tiên đề của mẫu Bohr ta hãy tìm hiểu thuyết lượng tử Planck, một trong hai điểm xuất phát của Bohr.

*** Thuyết lượng tử Planck**

Một vật rắn bị đốt nóng sẽ phát ra bức xạ nhiệt do dao động của các hạt tích điện (electron, ion...). Phổ thu được trong trường hợp này gọi là phổ bức xạ nhiệt. Để giải thích phổ bức xạ nhiệt, nhà vật lý Đức, Max Planck năm 1900 đã nêu ra thuyết lượng tử được gọi là thuyết lượng tử Planck như sau:

Một dao động tử dao động với tần số ν (nuy) chỉ có thể bức xạ (phát ra) hay hấp thụ năng lượng với từng lượng nhỏ xác định gọi là lượng tử năng lượng E. Lượng tử năng lượng E tỷ lệ với tần số ν của dao động tử:

$$E = h\nu \quad (2-1)$$

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

Năng lượng của dao động tử phát ra hay hấp thụ ở dạng bức xạ điện từ. Ánh sáng cũng là bức xạ điện từ được Maxwell chỉ ra vào năm 1865. Bởi thế thuyết lượng tử Planck sau đó được Einstein phát triển thành thuyết photon ánh sáng.

Tóm lại theo thuyết lượng tử Planck thì ánh sáng nói riêng hay bức xạ điện từ nói chung là tập hợp những lượng tử năng lượng $E = h\nu$.

Tia γ , tia Roentgen, tia tử ngoại, ánh sáng trông thấy, tia hồng ngoại, bức xạ vi sóng, bức xạ sóng radio đều là các bức xạ điện từ. Chúng chỉ khác nhau về bước sóng mà thôi. Bước sóng của tia γ cỡ 10^{-2} Å, của bức xạ vi sóng cỡ 1 m, của sóng radio cỡ 1000 m.

Thuyết lượng tử Planck có ý nghĩa rất quan trọng. Nó phản ánh được năng lượng (một dạng tồn tại của vật chất) có tính chất gián đoạn.

*** Tiên đề 1 của Bohr.** Bán kính quỹ đạo, tốc độ chuyển động và năng lượng của electron trong nguyên tử hydro

Dựa trên quan niệm năng lượng gồm những lượng tử xác định của Planck, Bohr đã đưa ra giả thuyết rằng electron trong nguyên tử hydro không thể có những giá trị năng lượng bất kỳ, mà chỉ có một số giá trị xác định, tức năng lượng của electron là gián đoạn. Từ quan niệm này, Bohr nêu ra tiên đề 1 như sau:

Electron chuyển động xung quanh hạt nhân nguyên tử hydro theo một số quỹ đạo cho phép, không phát và không thu năng lượng. Những quỹ đạo cho phép có bán kính thoả mãn điều kiện: mômen động lượng quỹ đạo của electron trong nguyên tử phải bằng số nguyên (n) lần lượng tử mômen ($\frac{h}{2\pi}$).

Phương trình của tiên đề 1:

$$m \cdot v \cdot r = n \cdot \frac{h}{2 \cdot \pi} \quad (2-2)$$

Ở đây m = khối lượng của electron = $9,109 \cdot 10^{-28}$ g

v = tốc độ chuyển động của electron, cm.s^{-1}

r = bán kính quỹ đạo của electron, cm

n = những số nguyên dương, chỉ rõ thứ tự quỹ đạo. Sau này gọi là số lượng tử chính.

h = hằng số Planck = $6,626 \cdot 10^{-27}$ erg.s = $6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s = $6,626 \cdot 10^{-34}$ $\text{kg.m}^2.\text{s}^{-1}$

π = số pi = 3,1416

mvr = mômen động lượng quỹ đạo của electron

$$\frac{h}{2\pi} = 1,0544 \cdot 10^{-27} \text{ erg.s là lượng tử mômen.}$$

Trong phương trình (2-2) có hai đại lượng v , r chưa biết. Để xác định được hai đại lượng này cần xây dựng thêm một phương trình nữa sau đây.

Theo điện động học cổ điển, khi electron chuyển động trên quỹ đạo tròn một cách bền vững thì tổng lực ly tâm và lực hướng tâm của electron phải bằng 0. Trong nguyên tử hydro, lực ly tâm của electron được xác định bằng năng lượng chuyển động của nó và bằng bán kính r của quỹ đạo mà electron chuyển động trên đó. Nó bằng $\frac{m \cdot v^2}{r}$. Còn lực hướng tâm của electron được xác định bằng lực hút tĩnh điện của electron với hạt nhân. Nó bằng $-\frac{e^2}{r^2}$. Như vậy ta có phương trình:

$$\frac{m \cdot v^2}{r} + \left(-\frac{e^2}{r^2}\right) = 0 \quad (2-3)$$

Ở đây m = khối lượng tĩnh của electron, g

v = tốc độ chuyển động của electron, cm.s^{-1}

r = bán kính quỹ đạo của electron, cm

e = điện tích của electron = $4,80286 \cdot 10^{-10}$ đvtd (đơn vị tĩnh điện)

Giải hệ phương trình (2-2) và (2-3) được:

$$r = \frac{h^2}{4 \cdot \pi^2 \cdot e^2 \cdot m} \cdot n^2 \quad (\text{cm}) \quad (2-4)$$

$$\text{và } v = \frac{2 \cdot \pi \cdot e^2}{h \cdot n} \quad (\text{cm.s}^{-1}) \quad (2-5)$$

Thay các giá trị đã biết (h , π , e , m) vào (2-4) và (2-5) được biểu thức bán kính quỹ đạo của electron:

$$\begin{aligned} r &= 0,529 \cdot 10^{-8} \cdot n^2 \text{ (cm)} \approx 0,53 \cdot 10^{-8} \cdot n^2 \text{ (cm)} = 0,53 \cdot n^2 \text{ (Å)} \\ r &= 0,53 \cdot n^2 \text{ (Å)} \end{aligned} \quad (2-6)$$

và biểu thức tốc độ chuyển động của electron:

$$v = \frac{1,90349 \cdot 10^8}{n} \text{ (cm.s}^{-1}\text{)} \quad (2-7)$$

Trong (2-6) và (2-7), n là số lượng tử chính, có thể có các giá trị 1, 2, 3, ..., ∞ .

- Theo (2-6) ta thấy ngay bán kính quỹ đạo tỷ lệ với bình phương số thứ tự quỹ đạo. Thành thử so với bán kính quỹ đạo thứ nhất ($n = 1$) thì bán kính quỹ đạo thứ hai ($n = 2$) gấp 4 lần, bán kính quỹ đạo thứ 3 ($n = 3$) gấp 9 lần, ...

Quỹ đạo thứ nhất có bán kính $r = 0,53 \text{ Å}$ được gọi là *bán kính Bohr*. Trị số $0,53 \text{ Å}$ này thường được dùng làm đơn vị dài trong các bài toán về nguyên tử, phân tử.

- Theo (2-7) ta thấy ở quỹ đạo càng xa hạt nhân thì tốc độ chuyển động của electron càng nhỏ. Thí dụ tốc độ của electron ở quỹ đạo thứ nhất ($n = 1$) là $1,90349 \times 10^8 \text{ cm.s}^{-1} = 1903,490 \text{ km.s}^{-1}$, còn ở quỹ đạo thứ năm ($n = 5$) là $0,38069 \times 10^8 \text{ cm.s}^{-1} = 380,690 \text{ km.s}^{-1}$.

- Năng lượng của electron trong nguyên tử hydro:

Như ta đã biết, theo thuyết điện động học cổ điển, thế năng của hai vật thể có điện tích bằng nhau (q) nhưng ngược dấu (q và $-q$) đặt cách nhau một khoảng r được xác định bằng biểu thức $-\frac{q^2}{r}$. Còn động năng của một vật thể có khối lượng m ,

chuyển động với tốc độ v được xác định bằng biểu thức $\frac{m \cdot v^2}{2}$.

Áp dụng vào trường hợp nguyên tử hydro, ta có: thế năng của electron là $-\frac{e^2}{r}$ và động năng của electron là $\frac{m \cdot v^2}{2}$.

Năng lượng chung (toàn phần) của electron bằng tổng động năng và thế năng. Gọi năng lượng chung của electron ở quỹ đạo n là E_n , ta có:

$$E_n = \frac{m \cdot v^2}{2} + \left(-\frac{e^2}{r}\right) \quad (2-8)$$

Thay r và v từ (2-4) và (2-5) vào (2-8) được hệ thức năng lượng toàn phần của electron ở quỹ đạo n là:

$$E_n = \frac{-2 \cdot \pi^2 \cdot m \cdot e^4}{h^2 \cdot n^2} \quad (2-9)$$

Thay $\pi = 3,1416$; $m = 9,1096 \cdot 10^{-28}$ g; $e = -4,80286 \cdot 10^{-10}$ đvtd;
 $h = 6,625 \cdot 10^{-27}$ erg.s vào (2-9) được:

$$E_n = \frac{-21,799788 \cdot 10^{-12}}{n^2} \quad (\text{erg}) \quad (2-10)$$

Do $1 \text{ erg} = 0,624146 \cdot 10^{12} \text{ eV}$ nên (2-10) trở thành:

$$E_n = \frac{-13,6074}{n^2} \quad (\text{eV})$$

lấy tròn được:

$$E_n = \frac{-13,60}{n^2} \quad (\text{eV}) \quad (2-11)$$

Ở đây n là số thứ tự quỹ đạo. Ở quỹ đạo thứ nhất ($n = 1$), electron có năng lượng là $-13,6 \text{ eV}$. Đó cũng là trạng thái cơ bản, bền vững của nguyên tử hydro.

Sở dĩ năng lượng có dấu âm là do quy ước chọn mức thế năng của electron ở khoảng cách vô cùng (biên nguyên tử) bằng 0.

Với $n = 2$ thì $E = -3,4 \text{ eV}$

Với $n = 4$ thì $E = -0,85 \text{ eV}$

Ở các quỹ đạo càng xa hạt nhân, năng lượng của electron càng lớn, tiến dần tới 0.

* Tiên đề 2 của Bohr. Quang phổ phát xạ nguyên tử hydro

Năm 1885, Balmer đã tìm ra dãy quang phổ phát xạ nguyên tử hydro đầu tiên. Nó nằm trong vùng nhìn thấy, được gọi là dãy Balmer. Năm 1908, Paschen lại tìm thấy dãy nữa, gọi là dãy Paschen. Cả hai dãy đều là quang phổ vạch (gồm nhiều vạch xếp cách nhau). Để mẫu nguyên tử của mình là cơ sở giải thích được quang phổ vạch nguyên tử hydro, Bohr đã nêu ra tiên đề 2 dưới đây.

Khi electron chuyển từ quỹ đạo xa vào quỹ đạo gần hạt nhân hơn sẽ phát ra lượng tử năng lượng E dưới dạng bức xạ điện từ. Ngược lại, nếu electron nhận được lượng tử năng lượng E ấy thì sẽ chuyển từ quỹ đạo gần ra quỹ đạo xa tương ứng.

Lượng tử năng lượng E bằng hiệu số năng lượng của electron ở quỹ đạo xa (E_x) và ở quỹ đạo gần (E_g):

$$E = E_x - E_g \quad (2-12)$$

Theo thuyết lượng tử Planck, ta có: $E = h \cdot \nu$ nên:

$$h\nu = E_x - E_g \quad (2-13)$$

Thay biểu thức năng lượng (2-9) vào (2-13) được:

$$h\nu = \frac{-2\pi^2 me^4}{h^2 n_x^2} - \frac{-2\pi^2 me^4}{h^2 n_g^2} \quad (2-14)$$

Biến đổi (2-14) được:

$$\nu = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3} \left(\frac{1}{n_g^2} - \frac{1}{n_x^2} \right) \quad (s^{-1}) \quad (2-15)$$

Ta còn có các hệ thức (2-16), (2-17), (2-18) dưới đây:

$$\nu = \frac{1}{T} \quad (2-16)$$

T = chu kỳ = thời gian cần thiết để dao động tử thực hiện được 1 dao động, đơn vị là s^{-1} .

$$T = \frac{\lambda}{C} \quad (2-17)$$

Ở đây λ (lamda) = bước sóng (độ dài sóng) = đoạn đường lan truyền trong 1 chu kỳ, đơn vị là cm.

C = tốc độ ánh sáng trong chân không = $2,998.10^{10} \text{ cm.s}^{-1}$

$$\lambda = \frac{1}{\bar{\nu}} \quad (2-18)$$

$\bar{\nu}$ (nuy ngang) = số sóng = nghịch đảo bước sóng, đơn vị là cm^{-1}

Dựa vào (2-16), (2-17), (2-18) biến đổi (2-15) được:

$$\bar{\nu} = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3 C} \left(\frac{1}{n_g^2} - \frac{1}{n_x^2} \right) \quad (\text{cm}^{-1}) \quad (2-19)$$

$$\text{Đặt} \quad R_H = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3 C} \quad (2-20)$$

Thay các giá trị đã biết vào (2-20) thì:

$$R_H = 109761,039 \text{ cm}^{-1}$$

làm tròn số được:

$$R_H = 109761 \text{ cm}^{-1} \quad (2-21)$$

(2-20) là biểu thức hằng số Rydberg đối với nguyên tử hydro, (2-21) là trị số hằng số Rydberg đối với nguyên tử hydro.

Vậy (2-19) được viết như sau, khi thay trị số R_H vào:

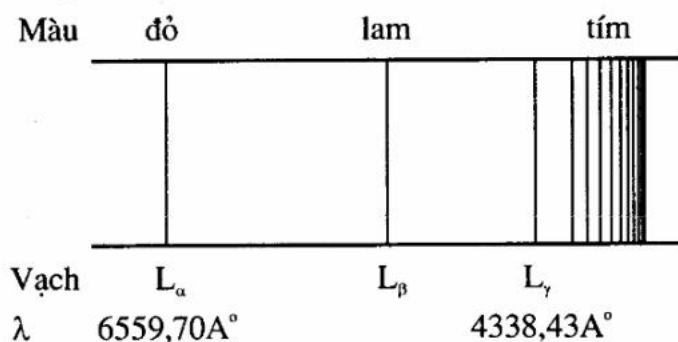
$$\bar{\nu} = 109761 \cdot \left(\frac{1}{n_g^2} - \frac{1}{n_x^2} \right) \quad (\text{cm}^{-1}) \quad (2-22)$$

(2-22) được dùng để tính số sóng của vạch quang phổ nguyên tử ứng với hai quỹ đạo bất kỳ n_g và n_x .

Vận dụng tiên đề 2 của Bohr để giải thích các dãy quang phổ nguyên tử hydro.

Quang phổ vạch nguyên tử hydro thu được khi kích thích các nguyên tử hydro bằng đốt nóng, phóng điện qua, ... các electron sẽ chuyển từ trạng thái cơ bản ($n=1$) lên các quỹ đạo có $n=2, 3, 4, 5, \dots$ có năng lượng lớn hơn, lúc này nguyên tử bị kích thích. Ở trạng thái kích thích, nguyên tử không bền, có đời sống trung bình cỡ 10^{-8} s. Nghĩa là các electron từ mức kích thích chuyển về các quỹ đạo gần hạt nhân hơn, phát ra bức xạ điện từ, tạo ra quang phổ vạch phát xạ nguyên tử hydro. Tới nay người ta đã thu được các dãy sau đây:

* Dãy Balmer (Balmer tìm ra năm 1885):



Hình 2.1. Dãy Balmer của quang phổ phát xạ nguyên tử hydro

Dãy Balmer gồm các vạch ứng với sự chuyển electron từ các quỹ đạo có $n \geq 3$ về cùng quỹ đạo $n=2$.

Số sóng của các bức xạ thuộc dãy này tính theo công thức:

$$\bar{\nu} = 109761 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_x^2} \right) \quad (\text{cm}^{-1})$$

với $n_x = 3, 4, 5, \dots, \infty$

Vạch L_α (electron từ $n=3$ về $n=2$) có:

$$\bar{\nu} = 10976 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) = 15244,5833 \text{ cm}^{-1}$$

(có $\lambda = 6559,70 \times 10^{-8} \text{ cm} = 6559,70 \text{ A}^\circ$)

Vạch L_γ (từ $n=5$ về $n=2$) có:

$$\bar{\nu} = 109761 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{5^2} \right) = 23049,81 \text{ cm}^{-1}$$

(có $\lambda = 4338,43 \times 10^{-8} \text{ cm} = 4338,43 \text{ A}^\circ$)

Các bức xạ này nhìn thấy được do miền nhìn thấy của mắt người bình thường có bước sóng từ 3900 A° tới 7700 A°.

* Dãy Paschen (Paschen tìm ra năm 1908):

Những bức xạ tạo ra dãy này nằm trong miền hồng ngoại, ứng với sự chuyển electron từ các quỹ đạo xa về cùng quỹ đạo $n = 3$. Số sóng của chúng tính theo công thức:

$$\bar{\nu} = 109761 \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n_x^2} \right) \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

với $n_x = 4, 5, 6, \dots, \infty$

* Dãy Lyman (Lyman tìm ra năm 1916):

Những bức xạ tạo ra dãy này nằm trong miền tử ngoại, ứng với sự chuyển electron từ các quỹ đạo xa vào cùng quỹ đạo $n = 1$. Số sóng của chúng tính theo công thức:

$$\bar{\nu} = 109761 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n_x^2} \right) \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

với $n_x = 2, 3, 4, \dots, \infty$

Khi $n_x = \infty$ ứng với sự chuyển electron từ quỹ đạo xa nhất vào quỹ đạo $n = 1$, bức xạ electron này có số sóng là 109761 cm^{-1} , có năng lượng là $E = E_\infty - E_1 = h \times c \times \bar{\nu} = 21,80045 \times 10^{-12} \text{ erg} = 13,60 \text{ eV}$. Giá trị $13,60 \text{ eV}$ chính là năng lượng liên kết của electron ở trạng thái cơ bản. Ở trạng thái cơ bản mà electron nhận được $13,60 \text{ eV}$ sẽ tách khỏi nguyên tử hydro. Do đó $13,60 \text{ eV}$ là năng lượng ion hoá thứ 1 của nguyên tử hydro.

* Dãy Brackett (Brackett tìm ra năm 1922):

Những bức xạ tạo ra dãy này nằm trong miền hồng ngoại xa, ứng với sự chuyển electron từ các quỹ đạo xa vào cùng quỹ đạo $n = 4$. Số sóng của chúng tính theo công thức:

$$\bar{\nu} = 109761 \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n_x^2} \right) \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

với $n_x = 5, 6, 7, \dots, \infty$

* Dãy Pfund (Pfund tìm ra năm 1924):

Những bức xạ tạo ra dãy này nằm trong miền hồng ngoại xa, ứng với sự chuyển electron từ các quỹ đạo xa vào cùng quỹ đạo $n = 5$. Số sóng của chúng tính theo công thức:

$$\bar{\nu} = 109761 \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n_x^2} \right) \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

với $n_x = 6, 7, 8, \dots, \infty$

Người ta còn gọi quỹ đạo thứ 1, 2, 3, 4, 5... là quỹ đạo L, M, N, O, P... và gọi dãy quang phổ theo tên quỹ đạo mà các electron cùng chuyển về quỹ đạo

ấy để tạo ra dãy. Do đó các dãy Lyman, Balmer, Paschen, Brackett, Pfund còn được gọi tương ứng là dãy L, M, N, O, P.

Mẫu Bohr tiếp tục phát triển. Năm 1916, Sommerfeld cho rằng ngoài các quỹ đạo tròn của Bohr, trong nguyên tử hydro còn có các quỹ đạo elip. Số lượng tử chính n có giá trị bao nhiêu thì có bấy nhiêu quỹ đạo (trong đó có 1 quỹ đạo tròn còn lại là elip). Các quỹ đạo này có cùng trị số năng lượng E_n . Để đặc trưng cho các quỹ đạo khác nhau, nhưng có cùng số lượng tử chính n , người ta bổ sung thêm số lượng tử ℓ gọi là số lượng tử phụ, ℓ có các giá trị $0, 1, 2, \dots, (n - 1)$.

Thí dụ: $n = 3$ có 3 quỹ đạo electron, có các giá trị ℓ là $0, 1, 2$. Cả 3 quỹ đạo có cùng giá trị năng lượng là $E_3 = \frac{-13,6}{9} \text{ eV}$.

Do xuất hiện số lượng tử phụ ℓ nên số lượng tử chính n trước đây cho biết quỹ đạo thứ mấy thì nay cho biết lớp quỹ đạo thứ mấy.

Tiếp theo, người ta thấy ứng với một giá trị xác định số lượng tử phụ ℓ , có thể có $(2\ell + 1)$ phương trong không gian của các quỹ đạo electron. Để đặc trưng cho các phương khác nhau người ta bổ sung số lượng tử m gọi là số lượng tử từ. m có các giá trị $0, \pm 1, \dots, \pm \ell$. Thí dụ $\ell = 2$ thì $m = -2, -1, 0, +1, +2$. Do xuất hiện số lượng tử từ m nên số lượng tử phụ ℓ cho biết phân lớp quỹ đạo. Khi $\ell = 0, 1, 2, 3, 4$ người ta gọi là phân lớp quỹ đạo s, p, d, f tương ứng.

Cuối cùng, năm 1925, hai nhà vật lý Hà Lan Uhlenbeck và Goudsmidt đã bổ sung số lượng tử s gọi là số lượng tử spin. Số lượng tử spin đặc trưng cho chuyển động riêng (tự quay) của electron. Số lượng tử spin chỉ có hai giá trị là $+\frac{1}{2}$ và $-\frac{1}{2}$. Chúng cũng khác nhau 1 đơn vị như các số lượng tử n, ℓ, m_ℓ .

Bộ 4 số lượng tử như thế là điều kiện cần và đủ để xác định đầy đủ sự chuyển động của electron. Do electron có 4 độ tự do, 3 độ rời chỗ trong không gian ứng với 3 trục tọa độ và 1 độ nữa là sự tự quay của nó. Mỗi tổ hợp xác định 4 số lượng tử n, ℓ, m_ℓ, m_s đặc trưng cho một quỹ đạo xác định của electron trong nguyên tử hydro. Mẫu Bohr như vậy còn gọi là mẫu Bohr - Sommerfeld.

Nhờ vận dụng thuyết lượng tử năng lượng, mẫu Bohr đã giải thích được thực tế quang phổ phát xạ nguyên tử Hydro và một vài ion có 1 electron giống Hydro. Tuy nhiên, mẫu Bohr còn nhiều sai lầm nên nó không giải thích được quang phổ của các nguyên tố khác, thậm chí là đối với Heli có cấu tạo chỉ phức tạp hơn Hydro một chút.

Dẫu vậy, trong bức tranh về nguyên tử, mẫu Bohr đã đóng góp to lớn, như chúng ta sẽ không thấy trong mô hình hiện đại, là *sự tồn tại của các mức năng lượng riêng biệt*.

1.3. Mẫu nguyên tử theo cơ học lượng tử

Cơ học lượng tử là gì?

Vật lý học đã phát hiện được hai dạng của vật chất là hạt và sóng (còn gọi là dạng chất và dạng trường). Trong lịch sử phát triển của mình, một thời gian dài, Vật lý học cổ điển quan niệm hai dạng hạt và sóng tách rời nhau, đối lập nhau. Chẳng hạn hạt có thể sinh ra va chạm nhưng không dẫn đến hiện tượng nhiễu xạ và giao thoa đặc trưng cho sóng. Còn sóng có thể sinh ra hiện tượng nhiễu xạ và giao thoa nhưng không thể sinh ra hiện tượng va chạm đặc trưng cho hạt. Sau đó, Cơ học lượng tử quan niệm hai dạng hạt và sóng là thống nhất trong mọi chuyển động của mọi hạt vật chất (vì mô cũng như vĩ mô). Nhờ có quan niệm mới về bản chất lưỡng tính sóng - hạt của vật chất mà Cơ học lượng tử vừa giải thích được tính chất hạt vừa giải thích được tính chất sóng trong chuyển động của mọi hạt. Do giải thích được tính chất sóng nên Cơ học lượng tử còn được gọi là Cơ học sóng.

Cơ học lượng tử ra đời vào những thập kỷ đầu của thế kỷ XX. Nó dựa trên hai cơ sở:

- + Cơ học và điện động học cổ điển.
- + Cơ sở toán học gồm đại số các toán tử tuyến tính trong không gian Hilbert và biểu diễn nhóm.

Cơ học lượng tử là môn vật lý lý thuyết. Nó gồm một số tiên đề cơ sở. Từ những tiên đề này, bằng con đường suy diễn toán học mà người ta thu được các kết luận. Các kết luận ấy được kiểm chứng qua thực tiễn. Dưới đây là một số tiên đề của cơ học lượng tử trình bày ở dạng đơn giản, dễ hiểu.

1.3.1. Sóng vật chất De Broglie

Bản chất lưỡng tính sóng - hạt của vật chất được khẳng định đầu tiên đối với ánh sáng. Đi tới khẳng định này là một quá trình tranh luận lâu dài giữa các nhà khoa học.

Năm 1690, nhà vật lý Hà Lan, Huygens đã công bố công trình "Khảo luận về ánh sáng". Đó là thuyết đầu tiên về ánh sáng. Trong thuyết này, ông cho rằng ánh sáng có bản chất sóng. Ánh sáng là xung đàn hồi lan truyền trong môi trường đặc biệt gọi là "ete". Ete lấp đầy toàn bộ không gian và thấm được vào các chất. Như vậy sóng ánh sáng trong ete được hình dung như sóng âm trong không khí. Vài năm sau đó, nhà vật lý vĩ đại Anh, Newton lại đưa ra thuyết hạt về ánh sáng. Trong thuyết này, ông coi ánh sáng gồm những hạt vật chất phát ra từ nguồn sáng, chuyển động thẳng trong môi trường đồng nhất và tuân theo các định luật của cơ học cổ điển. Cả một thời gian dài, hai thuyết đối lập nhau về ánh sáng vẫn tồn tại.

Đầu thế kỷ XIX, nhà vật lý Pháp, Fresnel dựa vào thuyết sóng ánh sáng của Huygens giải thích thành công hiện tượng giao thoa của ánh sáng (do Young phát hiện năm 1802) và hiện tượng nhiễu xạ của ánh sáng.

Năm 1865, nhà vật lý Scotlen, Maxwell đã chứng minh rằng các trường điện từ biến thiên lan truyền trong không gian với vận tốc của ánh sáng. Như

3.3. Định luật tỷ lệ bội của John Dalton (Nhà hoá học người Anh, 1766-1844)

- Nếu hai nguyên tố A và B kết hợp với nhau tạo thành một số hợp chất hoá học thì các khối lượng khác nhau của B kết hợp với một khối lượng cố định của A có thể biểu thị dưới dạng tỷ lệ của các số nguyên nhỏ.
- Ví dụ, xét 2 hợp chất được tạo thành từ 2 nguyên tố carbon và oxy, và gọi là carbon oxyd I và carbon oxyd II. Ở cùng nhiệt độ và áp suất, khối lượng riêng của I là 1,25 g/l; của II là 1,98 g/l. Ngoài ra I là chất độc và dễ cháy; II không độc và không cháy. Vì đây là các hợp chất khác nhau nên thành phần khối lượng của chúng cũng khác nhau. Kết quả phân tích cho thấy:

Carbon oxyd I: 57,1 % khối lượng oxy và 42,9 % khối lượng carbon.

Carbon oxyd II: 72,7 % khối lượng oxy và 27,3 % khối lượng carbon.

Để hiểu rõ hiện tượng tỷ lệ bội số, ta dùng % khối lượng của carbon và oxy trong mỗi hợp chất để tính ra khối lượng của các nguyên tố này trong một khối lượng đã biết, chẳng hạn 100g của hợp chất. Sau đó là chia khối lượng oxy cho khối lượng carbon trong mỗi hợp chất để xác định khối lượng oxy kết hợp với 1 khối lượng xác định của carbon:

	<u>Carbon oxyd I</u>	<u>Carbon oxyd II</u>
g oxy/100g hợp chất:	57,1	72,7
g carbon/100g hợp chất:	42,9	27,3
g oxy/g carbon:	$\frac{57,1}{42,9} = 1,33$	$\frac{72,7}{27,3} = 2,66$

Chia tỷ lệ số g oxy/g carbon trong hợp chất II cho hợp chất I, ta thu được:

$$\frac{2,66 \text{ g oxy/g carbon trong hợp chất II}}{1,33 \text{ g oxy/g carbon trong hợp chất I}} = \frac{2}{1}$$

Định luật tỷ lệ bội cho chúng ta biết rằng, trong hai hợp chất được tạo nên từ cùng các nguyên tố, thì số phần khối lượng của một nguyên tố so với một phần khối lượng của nguyên tố kia phải thay đổi theo những số gia là những số nguyên, chứ không phải thay đổi một cách liên tục, nghĩa là chất II chứa khối lượng oxy gấp 2 lần ở chất I, chứ không phải là 1,5 hay 1,7 lần, hay bất cứ một giá trị trung gian nào khác.

Nếu hai nguyên tố tạo thành nhiều hơn hai hợp chất, quy luật vẫn đúng như vậy. Ví dụ, 7 g nitơ (một khối lượng cố định) sẽ kết hợp với những khối lượng khác nhau của oxy để tạo thành 5 oxyd như thể hiện dưới đây:

N_2O	NO	N_2O_3	NO_2	N_2O_5
g oxy: 4g	8g	12g	16g	20g

Tỷ lệ những số nguyên đơn giản sẽ là:

$$4 : 8 : 12 : 16 : 20 = 1 : 2 : 3 : 4 : 5$$

3.4. Thuyết nguyên tử của Dalton

Các định luật về khối lượng giúp các nhà hoá học tư duy về một mẫu nguyên tử - bởi vì vật chất tồn tại dưới dạng những đơn vị không thể phá vỡ được, mỗi đơn vị có một khối lượng đặc trưng. John Dalton là người tạo ra cú đột phá khi ông trình bày thuyết nguyên tử về vật chất năm 1808.

Dalton đưa ra lý thuyết của mình trong một chuỗi những điều được mặc nhiên thừa nhận. Những điều đó được trình bày lại dưới đây theo các thuật ngữ khoa học hiện đại và sắp xếp lại để tiện cho việc thảo luận. Những nội dung trong ngoặc chỉ ra sự khác nhau chủ yếu giữa những điều mặc nhiên thừa nhận của Dalton và những hiểu biết của chúng ta ngày nay.

1. Vật chất gồm các nguyên tử là những tiểu phân rất nhỏ bé không thể chia cắt của một nguyên tố. Nguyên tử không thể tạo ra hay phá huỷ (ngày nay chúng ta biết rằng nguyên tử không thể chia nhỏ nhưng được cấu tạo từ những phần tử nhỏ hơn gọi là các hạt dưới nguyên tử).

2. Nguyên tử của một nguyên tố không thể chuyển thành nguyên tử của nguyên tố khác. Trong phản ứng hoá học, các chất ban đầu tách ra thành những nguyên tử, sau đó lại tái kết hợp để tạo thành những chất khác (ngày nay chúng ta biết rằng trong phản ứng hạt nhân, nguyên tử của một số nguyên tố có thể chuyển thành nguyên tử của nguyên tố khác, nhưng điều này không xảy ra trong phản ứng hoá học).

3. Nguyên tử của cùng một nguyên tố thì tương tự nhau về khối lượng và tính chất, nhưng khác với nguyên tử của bất kỳ nguyên tố nào khác (ngày nay chúng ta biết rằng các nguyên tử của một nguyên tố có thể khác nhau về khối lượng - các đồng vị, nhưng nhìn chung sự khác nhau này là nhỏ).

4. Hợp chất được tạo thành từ sự kết hợp hoá học các nguyên tử của các nguyên tố khác nhau với tỷ lệ nhất định (ngày nay chúng ta biết rằng có một số hợp chất có sự khác nhau nhỏ về tỷ lệ các nguyên tử của chúng, nhưng điều mặc nhiên thừa nhận này về cơ bản vẫn không thay đổi).

Theo những mặc nhiên nêu trên, Dalton đã giải thích các định luật về khối lượng:

- Sự bảo toàn khối lượng. Nguyên tử không thể được tạo ra hoặc phá huỷ (mặc nhiên 1) hay chuyển thành loại nguyên tử khác (mặc nhiên 2). Vì mỗi loại nguyên tử có một khối lượng xác định (mặc nhiên 3), nên trong một phản ứng hoá học mà ở đó các nguyên tử được sắp xếp lại thì không thể gây ra sự biến đổi về khối lượng.
- Thành phần không đổi. Hợp chất là sự kết hợp các nguyên tử theo một tỷ lệ nhất định (mặc nhiên 4), mỗi nguyên tử lại có khối lượng xác định (mặc nhiên 3). Vì vậy mỗi nguyên tố trong hợp chất luôn chiếm phần cố định so với khối lượng toàn thể.

- Tỷ lệ bội. Các nguyên tử của một nguyên tố có cùng khối lượng (mặc nhiên 3) và không thể chia cắt được (mặc nhiên 1). Do số nguyên tử B khác nhau có thể kết hợp với mỗi nguyên tử A trong hai hợp chất nên tỷ lệ khối lượng của nguyên tố B kết hợp với một khối lượng xác định của nguyên tố A là một số nguyên nhỏ.

3.5. Tranh luận về khối lượng nguyên tử. Định luật Gay-Lussac và Avogadro

- Sau khi thuyết nguyên tử ra đời, nhiều nhà nghiên cứu đã cố gắng xác định khối lượng nguyên tử các nguyên tố từ tỷ lệ khối lượng của nguyên tố trong hợp chất. Vì mỗi nguyên tử quá nhỏ bé nên ta chỉ có thể xác định khối lượng nguyên tử của một nguyên tố trong hợp chất so với khối lượng những nguyên tố khác. Để làm cơ sở cho những khối lượng nguyên tử tương đối này, Dalton đã ấn định khối lượng nguyên tử là 1 đối với hydro, một chất đã biết được rõ ràng. Trước đó Lavoisier đã chỉ ra rằng nước gồm 8g oxy với 1g hydro, vì vậy Dalton mặc định khối lượng nguyên tử tương đối của oxy là 8. Tuy nhiên, khối lượng tương đối này chỉ đúng nếu số nguyên tử oxy (trong 8g oxy) bằng số nguyên tử hydro (trong 1g hydro), theo đó một phân tử nước chỉ gồm 1 nguyên tử oxy kết hợp với 1 nguyên tử hydro (Ký hiệu HO).
- Cũng vào thời gian này, nhà hoá học người Pháp Gay-Lussac (1778 - 1850) tiến hành một loạt các thí nghiệm nghiên cứu về tỷ lệ nguyên tử của nước. Thay bằng việc đo khối lượng thì ông lại đo các thể tích khí hydro kết hợp với khí oxy để tạo thành hơi nước. Gay-Lussac thấy rằng trong cùng điều kiện nhiệt độ và áp suất thì cứ 2 lít khí hydro kết hợp vừa đủ với 1 lít khí oxy để tạo thành 2 lít hơi nước. Cùng với kết quả thí nghiệm ở nhiều chất khí khác nữa đã cho phép Gay-Lussac phát biểu **định luật tỷ lệ thể tích**:

Các thể tích của các chất khí tham gia phản ứng tỷ lệ với nhau và tỷ lệ với thể tích của các sản phẩm khí tạo thành theo những số nguyên nhỏ.

- Kết hợp giả thiết của Dalton về thành phần của phân tử nước và định luật tỷ lệ thể tích của Gay-Lussac, ta có các kết quả mong đợi và kết quả thực tế như sau:

Nếu nước là HO: 1 lít khí hydro + 1 lít khí oxy → 1 lít hơi nước

Nếu nước là H₂O: 2 lít khí hydro + 1 lít khí oxy → 1 lít hơi nước

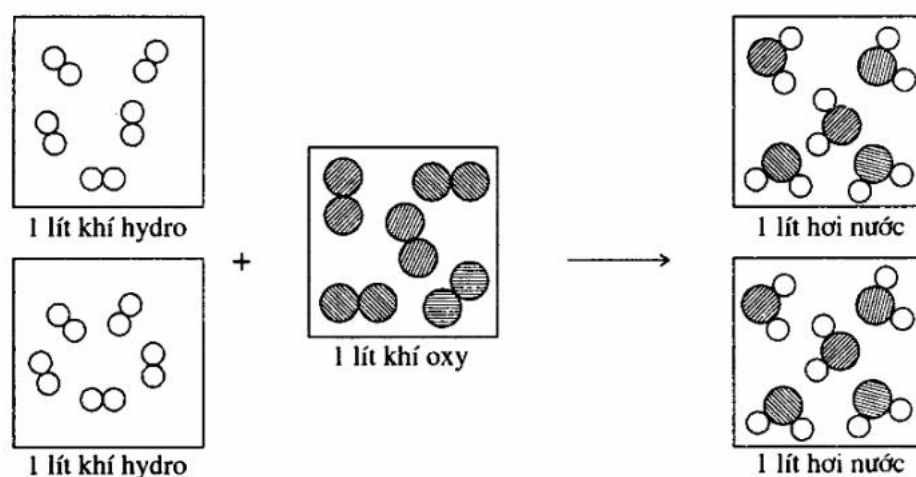
Thực tế là: 2 lít khí hydro + 1 lít khí oxy → 2 lít hơi nước

Khi đó, hầu hết các nhà nghiên cứu cho rằng tất cả các nguyên tố, bao gồm cả hydro và oxy dạng khí, đều tồn tại tự nhiên dưới dạng các nguyên tử riêng biệt. Vì vậy, kết quả quan sát được của Gay-Lussac tỏ ra không có ý nghĩa, bởi vì như thế thì mỗi nguyên tử oxy đã chia đôi để tạo thành 2 phân tử nước. Chính Dalton đã rất phản đối các kết quả và kỹ thuật đo của Gay-Lussac.

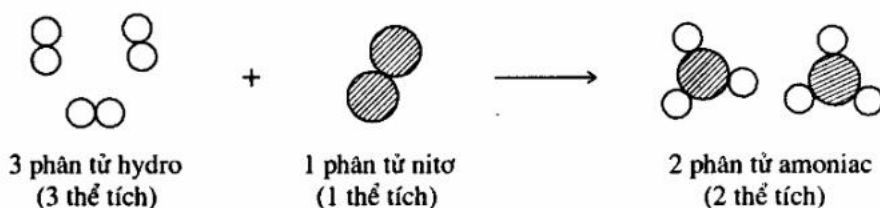
- Năm 1811, nhà vật lý người Ý là Avogadro (1776 - 1856) đã giải thích được các tỷ lệ đơn giản giữa các thể tích của chất khí quan sát thấy trong các phản ứng hoá học, sau khi ông thiết lập được định luật - **Định luật Avogadro**:

Các thể tích bằng nhau của các chất khí bất kỳ lấy ở cùng nhiệt độ và áp suất đều chứa cùng một số phân tử.

Như vậy, mỗi tiểu phân khí hydro và khí oxy thực chất là một phân tử gồm 2 nguyên tử. Những phân tử này, chứ không phải là những nguyên tử, bị chia ra từng phần và những nguyên tử riêng rẽ sau đó mới tái kết hợp để tạo thành phân tử hơi nước. Vì vậy, 2 lít khí hydro chứa số tiểu phân khí gấp 2 lần 1 lít khí oxy và cùng số tiểu phân như trong 2 lít hơi nước. Hình 1.3 minh họa cách giải thích những kết quả của Gay-Lussac theo định luật Avogadro (1.3A cho tạo thành hơi nước và 1.3B cho tạo thành amoniac).



Hình 1.3A. Các thể tích kết hợp của hydro và oxy để tạo thành hơi nước



Hình 1.3B. Các thể tích kết hợp của hydro và nitơ để tạo thành khí amoniac

Mặc dù cách giải thích của Avogadro là đúng, nhưng thời đó chưa dễ được chấp nhận, bởi vì ông đã dùng những thuật ngữ khó hiểu và phép tính toán phức tạp. Khoảng 50 năm sau đó ý tưởng của Avogadro mới được thừa nhận và dẫn đến việc xác định khối lượng tương đối đúng đắn của oxy là 16. Vì tỷ lệ khối lượng của nước là 8g oxy với 1g hydro, vậy tỷ lệ của các thể tích kết hợp có ý nghĩa là 1 nguyên tử oxy nặng gấp 16 lần so với nguyên tử hydro:

$$(\text{Tỷ lệ thể tích}) \frac{1 \text{ oxy (16)}}{2 \text{ hydro (1 cho mỗi nguyên tử)}} \Rightarrow \frac{16}{2} = \frac{8}{1} (\text{tỷ lệ khối lượng})$$

- Thuyết nguyên tử của Dalton đã giải thích khối lượng của các nguyên tố, các phản ứng theo nguyên tử, thúc đẩy việc xác định khối lượng của các nguyên tử và các công thức hoá học (như NH_3 cho amoniac, H_2O cho nước...) do đó đã có ảnh hưởng sâu sắc đến sự phát triển của hoá học. Tuy nhiên, mô hình nguyên tử Dalton sớm tỏ ra có nhiều hạn chế. Nó không giải thích được tại sao các nguyên tố lại kết hợp với nhau theo những tỷ lệ số nguyên tử nhất định. Chẳng hạn đối với phân tử nước, tại sao lại là 2 chứ không phải là 3 nguyên tử hydro kết hợp với 1 nguyên tử oxy. Cũng như vậy, cái nhìn tròn trịa như hòn bi cứng nhắc về nguyên tử đã không giải thích được hiện tượng các tiểu phân tích điện trong các thí nghiệm sau đó. Cần có một mô hình nguyên tử phức tạp hơn để giải thích số liên kết giữa các nguyên tử, sự hình thành các ion... Nhưng đó là sự nghiệp của thế hệ các nhà khoa học tiếp theo ở những năm cuối thế kỷ XIX đầu thế kỷ XX (xem chương 2: cấu tạo nguyên tử và định luật tuần hoàn các nguyên tố). Hình 1.4 (ở mục 1.5) là khắc hoạ đại cương về cấu tạo nguyên tử hiện đại.

4. MỘT SỐ ĐƠN VỊ CỦA HỆ SI QUAN TRỌNG TRONG HOÁ HỌC

- Từ năm 1960, hệ đơn vị quốc tế SI (chữ viết tắt bắt nguồn từ tiếng Pháp: *Système International d'Unités*) được các nhà khoa học toàn cầu thống nhất sử dụng.

Hệ SI dựa trên 7 đơn vị đo lường cơ bản, mỗi đơn vị xác định một số đo chuẩn của một đại lượng vật lý (Bảng 1.3).

Bảng 1.3. Các đơn vị cơ bản của hệ SI

Đại lượng vật lý	Tên đơn vị	Viết tắt đơn vị
Khối lượng	Kilogram	kg
Độ dài	Met	m
Thời gian	Giây	s
Nhiệt độ	Kelvin	K
Lượng chất	Mole	mol
Cường độ dòng điện	Ampe	A
Cường độ sáng	Candela	Cd

Các đơn vị khác gọi là đơn vị dẫn xuất do sự kết hợp của 7 đơn vị cơ bản nêu trên.

Với các đại lượng nhỏ hơn hoặc lớn hơn so với đơn vị cơ bản, người ta sử dụng các tiền tố thập phân hay hệ thống ký hiệu theo hàm số mũ (Bảng 1.4).

Bảng 1.4. Các tiếp đầu ngữ thập phân của hệ SI

Tiếp đầu	Ký hiệu tiếp đầu	Ý nghĩa		Số lũy thừa
		Bảng số	Bảng chữ	
tera	T	1.000.000.000.000	nghìn tỉ	10^{12}
giga	G	1.000.000.000	tỉ	10^9
mega	M	1.000.000	triệu	10^6
kilo	k	1.000	nghìn	10^3
hecto	h	100	trăm	10^2
deka	da	10	mười	10^1
-	-	1	một (đơn vị)	10^0
deci	d	0,1	phần mười	10^{-1}
centi	c	0,01	phần trăm	10^{-2}
milli	m	0,001	phần nghìn	10^{-3}
micro	μ	0,000001	phần triệu	10^{-6}
nano	n	0,000000001	phần tỉ	10^{-9}
pico	p	0,000000000001	phần nghìn tỉ	10^{-12}
femto	f	0,000000000000001	phần triệu tỉ	10^{-15}

(Những tiếp đầu in đậm thường được dùng trong hoá học)

- Một số đơn vị SI quan trọng trong hoá học
- *Chiều dài*: đơn vị cơ bản là mét (m). Trong cấu tạo nguyên tử, phân tử thường dùng các đơn vị nhỏ hơn nhiều, ví dụ: micromet ($1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{m}$), nanomet ($1 \text{nm} = 10^{-9} \text{m}$).
- *Thể tích*: bất kỳ mẫu vật chất nào cũng có thể tích, là phần không gian mà nó chiếm chỗ. Đơn vị cơ bản là mét khối (m^3). Trong hoá học, đơn vị quan trọng nhất của thể tích là lít (L) và mililit (mL):

$$1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3 \cong 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$1 \text{ mL} = 1 \text{ cm}^3 = 10^{-3} \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ L} = 10^{-6} \text{ m}^3$$

- *Khối lượng*: là số lượng vật chất trong một vật. Đơn vị cơ bản là kilogam (kg) - đơn vị cơ bản duy nhất có một tiếp đầu ngữ (kilo). Thuật ngữ khối lượng và trọng lượng có nghĩa phân biệt. Vì số lượng vật chất của một vật không thay đổi nên khối lượng là hằng số. Trọng lượng của một vật phụ thuộc vào khối lượng của nó và lực hút của trường hấp dẫn tác dụng lên nó. Do trường hấp dẫn thay đổi theo độ cao so với bề mặt trái đất nên trọng lượng của một vật cũng thay đổi theo độ cao (ví dụ, một vật nhẹ hơn một chút ở trên đỉnh núi cao so với trên mặt biển; hoặc nặng hơn một chút khi đặt vật ở bắc cực hay nam cực so với vật ấy đặt ở xích đạo xa

tâm trái đất hơn). Tuy nhiên, khối lượng được xác định bằng cân nên sẽ không phụ thuộc vào trường hấp dẫn, vì cái cân được thiết kế để đo khối lượng chứ không phải đo trọng lượng. Cái cân tự động so sánh khối lượng chưa biết của vật với những khối lượng đã được thiết kế bên trong cân, nên trường hấp dẫn tại chỗ do tác động lên chúng tương đương nhau. Cân phân tích điện xác định khối lượng bằng cách tạo ra một điện trường chống lại trường hấp dẫn tại chỗ. Độ lớn của dòng điện cần thiết sẽ đưa đĩa cân về vị trí 0 rồi mới đo khối lượng của vật.

- **Nhiệt độ:** là số đo mức độ nóng hay lạnh của một chất này so với chất khác. Đơn vị cơ bản là độ kelvin (K). Để tránh nhầm với các hằng số cân bằng K người ta cũng viết tắt là $^{\circ}\text{K}$. Lưu ý đừng nhầm về nghĩa của hai thuật ngữ nhiệt (Q) và nhiệt độ (T). Nhiệt là năng lượng truyền giữa các vật có nhiệt độ khác nhau. Nhiệt gắn liền với hướng truyền: nhiệt truyền từ vật có nhiệt độ cao sang vật có nhiệt độ thấp hơn cho đến khi nhiệt độ của chúng bằng nhau (cục đá trong tay ta, cái "lạnh" dường như truyền sang bàn tay, thực ra là nhiệt từ tay ta truyền sang cục đá). Nhiệt có tính bao quát (như thể tích chẳng hạn), nhưng nhiệt độ có tính tập trung (như tỷ trọng chẳng hạn): một thùng nước sôi chứa nhiều nhiệt (năng lượng) hơn một cốc nước sôi, nhưng nhiệt độ của chúng bằng nhau. Các thiết bị thông thường trong phòng thí nghiệm để đo nhiệt độ là nhiệt kế, nó chứa một chất dịch có khả năng mở rộng khi được gia nhiệt. Khi bầu nhiệt kế được nhúng chìm trong một chất nóng hơn nó thì nhiệt sẽ truyền từ chất này qua thủy tinh vào chất dịch, làm nó giãn nở và dâng lên trong ống nhiệt kế. Nếu chất được đo lạnh hơn nhiệt kế, nhiệt sẽ bị kéo ra khỏi chất dịch làm cho nó co lại trong ống nhiệt kế.

Có 3 thang nhiệt độ hay gộp: Celsius gọi là độ bách phân ($^{\circ}\text{C}$); Kelvin (K) và Fahrenheit ($^{\circ}\text{F}$). Đơn vị cơ bản của hệ SI là thang Kelvin (chú ý rằng, theo quy ước quốc tế thì Kelvin không có ký hiệu độ ($^{\circ}$)). Thang Kelvin gọi là thang tuyệt đối được ưa chuộng hơn trong các tính toán khoa học, mặc dù thang Celsius cũng hay được dùng; thang Fahrenheit còn hay sử dụng ở Hoa Kỳ. Ba thang này khác nhau về độ lớn của độ và/hoặc nhiệt độ của điểm 0 (zero). Thang Celsius được dùng từ thế kỷ XVIII do nhà thiên văn học Thụy Điển Anders Celsius (1701 - 1744) đề xuất, dựa trên sự thay đổi trạng thái vật lý của nước: 0°C là điểm bắt đầu đóng băng của nước và 100°C là điểm sôi của nó (ở áp suất khí quyển bình thường). Thang Kelvin (tuyệt đối) do nhà vật lý người Anh William Thomson, còn được biết với tên Lord Kelvin (1824 - 1907) đề xuất năm 1854, có cùng độ lớn về độ với thang Celsius, nghĩa là độ bằng 1/100 của khoảng giữa điểm đóng băng và điểm sôi của nước, nhưng khác nhau về điểm 0 (zero). Nhiệt độ số 0K (độ 0 tuyệt đối) là $-273,15^{\circ}\text{C}$, vì thế nước đóng băng ở $273,15\text{ K}$ (0°C) và sôi ở $373,15\text{ K}$ (100°C). Vì vậy, cách chuyển đổi giữa hai thang Celsius và Kelvin như sau:

$$T (\text{K}) = t (^{\circ}\text{C}) + 273,15 \quad (1-3)$$

$$t (^{\circ}\text{C}) = T (\text{K}) - 273,15 \quad (1-4)$$

Thang Fahrenheit khác hai thang kia ở điểm 0 và độ lớn của độ. Nước đóng băng ở 32°F và sôi ở 212°F . Vì thế, 180°F ($212^{\circ}\text{F} - 32^{\circ}\text{F}$) đại diện cho cùng một sự thay đổi nhiệt độ tương ứng với 100°C (hay 100 K), vậy:

$$1^{\circ}\text{C} = \left(\frac{180}{100}\right)^{\circ}\text{F} = \left(\frac{9}{5}\right)^{\circ}\text{F} = 1,8^{\circ}\text{F} \quad (1-5)$$

Để chuyển $^{\circ}\text{C}$ thành $^{\circ}\text{F}$, trước tiên chuyển độ lớn của độ và sau đó điều chỉnh điểm 0:

$$T(^{\circ}\text{F}) = \frac{9}{5} t(^{\circ}\text{C}) + 32 \quad (1-6)$$

Để chuyển $^{\circ}\text{F}$ thành $^{\circ}\text{C}$, trước hết điều chỉnh điểm 0 và sau đó điều chỉnh độ lớn của độ:

$$t(^{\circ}\text{C}) = [T(^{\circ}\text{F}) - 32] \times \frac{5}{9} \quad (1-7)$$

(Chỉ có duy nhất một nhiệt độ mà tại đó 2 thang Celsius và Fahrenheit trùng nhau là -40° , nghĩa là $-40^{\circ}\text{F} = -40^{\circ}\text{C}$).

* Bài tập vận dụng:

Thân nhiệt của một đứa trẻ đo được là $101,7^{\circ}\text{F}$.

a. Nếu thân nhiệt bình thường là 37°C , vậy đứa trẻ có bị sốt?

b. Nhiệt độ của đứa trẻ đó theo độ Kelvin là bao nhiêu?

Giải:

a. Chuyển nhiệt độ từ $^{\circ}\text{F}$ sang $^{\circ}\text{C}$ theo phương trình (1-7):

$$t(^{\circ}\text{C}) = [101,7^{\circ}\text{F} - 32] \times 5/9 = 38,7^{\circ}\text{C}$$

Vậy, đứa trẻ bị sốt (vì thân nhiệt cao hơn 37°C).

b. Chuyển từ $^{\circ}\text{C}$ sang K theo phương trình (1-3):

$$T(\text{K}) = 38,7^{\circ}\text{C} + 273,15 = 311,8 \text{ K}$$

Vậy, những đứa trẻ có thân nhiệt 311,8 K phải xem là bị sốt.

- Thời gian: đơn vị cơ bản là giây (s). Hiện nay thời gian được đo dựa trên tiêu chuẩn nguyên tử: tính theo sự phát xạ vi sóng từ nguyên tử cesium (Cs) bị kích thích. Một phản ứng hoá học nhanh xảy ra trong vài nano giây (10^{-9} s), trong khi những phản ứng chậm, như quá trình gỉ của sắt hay sự già sinh học ở người, xảy ra trong thời gian dài được đo bằng tháng, năm.

Nhiều nhà hoá học hiện đang dùng tia laser để nghiên cứu những biến đổi hoá học xảy ra trong vài pico giây (10^{-12} s) hoặc thậm chí chỉ vài femto giây (10^{-15} s).

Đây là dạng hàm thoả mãn phương trình Schrödinger cho hạt trong hộp. Khi so sánh dạng tổng quát của phương trình Schrödinger (2) với (3) ta thấy:

$$-k^2 = -\frac{2mE}{\hbar^2} \quad (4)$$

Sắp xếp lại biểu thức (4) ta có biểu thức của năng lượng:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (5)$$

Biểu thức này có ý nghĩa gì? chúng ta đã giả thiết đơn giản A và k là hằng số. Vậy các hằng số đó có thể nhận những giá trị nào? Chú ý rằng nếu A, k có bất kỳ giá trị nào thì biểu thức (5) dẫn đến vô hạn các giá trị năng lượng có thể có - nghĩa là có sự phân bố liên tục của các mức năng lượng. Tuy nhiên, điều này không đúng vì những lý do được thảo luận dưới đây. Chúng ta sẽ thấy: chỉ có một số giá trị năng lượng cho phép, nghĩa là hệ được lượng tử hoá (thực ra, cơ học sóng trước đây có khả năng giải thích được bản chất của sự lượng tử hoá năng lượng mà lúc đầu người ta không nghĩ tới do tách rời hạt và sóng).

Sự lượng tử hoá xuất hiện khi mô tả hạt trong hộp theo cơ học sóng nhờ những điều kiện biên. Bởi vì chúng ta phải mô tả sao cho hệ tự nhiên có ý nghĩa vật lý (giống như khi mô tả dung dịch nước chứa một acid gặp biểu thức toán $[H_3O^+]^2 = 9,0 \times 10^{-6} M^2$, được nghiệm là $[H_3O^+] = 3,0 \times 10^{-3} M$ và $[H_3O^+] = -3,0 \times 10^{-3} M$, ta tự động loại bỏ nghiệm thứ hai, vì nồng độ âm không có ý nghĩa vật lý. Ở đây ta sẽ áp dụng điều kiện biên kiểu này cho tình huống đang xét).

Điều kiện biên cho hạt trong hộp có những đặc điểm sau:

- 1) Hạt không thể ngoài hộp - hạt bị buộc trong hộp.
- 2) Trong một trạng thái cho trước, tổng xác suất tìm thấy hạt trong hộp phải bằng 1.
- 3) Hàm sóng phải liên tục (có giá trị ở mọi điểm xét).

Như đã thấy ở trên, hàm $\psi = A.\sin(kx)$ thoả mãn phương trình $\hat{H}\psi = E\psi$. Bây giờ chúng ta xác định hằng số k, A để phương trình này thoả mãn các điều kiện biên kể trên. Vì hạt phải trong hộp và vì hàm sóng phải liên tục, nên giá trị của $\psi(x)$ phải bằng 0 tại mỗi bức tường, nghĩa là $\psi(0) = 0$ và $\psi(L) = 0$. Lưu ý là hàm sin bằng 0 ở các giá trị góc 0° ; 180° (π); 360° (2π) và v.v... Vì vậy hàm $A.\sin(kx) = 0$ khi $x = 0$.

Yêu cầu hàm sóng phải bằng 0 tại mỗi bức tường có thể biểu thị như sau: $\psi(L) = A.\sin(kL) = 0$, nghĩa là k chỉ có một số giá trị hạn chế, cụ thể là $k = n\pi/L$ với n là những số nguyên (1, 2, 3...), nghĩa là:

$$\psi_{(x)} = A.\sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right), \text{ và do đó:}$$

$$\psi_{(L)} = A.\sin\left(\frac{n\pi}{L}L\right) = A.\sin(n\pi) = 0$$

Để gán một giá trị cho hằng số A, ta cần triển khai một khái niệm mới. Khi ứng dụng cơ học sóng để mô tả vật chất các nhà khoa học đã kết hợp bình phương của hàm sóng với xác suất. Với mô hình hạt trong hộp đang xét thì bình phương giá trị hàm sóng ở một điểm cho trước $[\psi_{(x)}^2]$ cho ta biết xác suất tìm thấy hạt tại điểm đó, và xác suất tìm thấy hạt trên một đoạn trục x có chiều dài dx xung quanh điểm x là $\psi_{(x)}^2 dx$. Bởi vì chỉ có 1 hạt trong hộp nên

tổng xác suất dọc theo trục x từ $x = 0$ đến $x = L$ phải bằng 1, nghĩa là hạt phải được tìm thấy trong hộp (điều kiện biên đã nêu trên). Tổng tất cả các giá trị xác suất này theo chiều dài của hộp (từ $0 \rightarrow L$) bằng tổng xác suất tìm thấy hạt trong hộp là: $\int_0^L \psi_{(x)}^2 dx = 1$. Thay $\psi(x) =$

$A \cdot \sin[(n\pi/L)x]$, ta có:

$$\int_0^L \psi_{(x)}^2 dx = \int_0^L A^2 \sin^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right) dx = 1 \quad (6)$$

$$\int_0^L \sin^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right) dx = \frac{1}{A^2} \quad (7)$$

Chú ý là giá trị của tích phân (7) cũng bằng $L/2$, nghĩa là: $L/2 = 1/A^2$, và $A = \sqrt{2/L}$.

Với các giá trị của k và A như trên, hàm sóng của hạt trong hộp được viết:

$$\psi_{(x)} = \sqrt{\frac{2}{L}} \cdot \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)$$

Thay k vào biểu thức năng lượng (5), được:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 (n\pi/L)^2}{2m}$$

Thay $\hbar = h/2\pi$, có: $E = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$ với $n = 1, 2, 3, 4, \dots$

Cách phân tích này đưa đến một loạt nghiệm của phương trình Schrödinger, trong đó mỗi hàm sóng tương ứng với một trạng thái năng lượng riêng:

Bảng 2.1. Một số hàm sóng và năng lượng tương ứng của hạt trong hộp một chiều

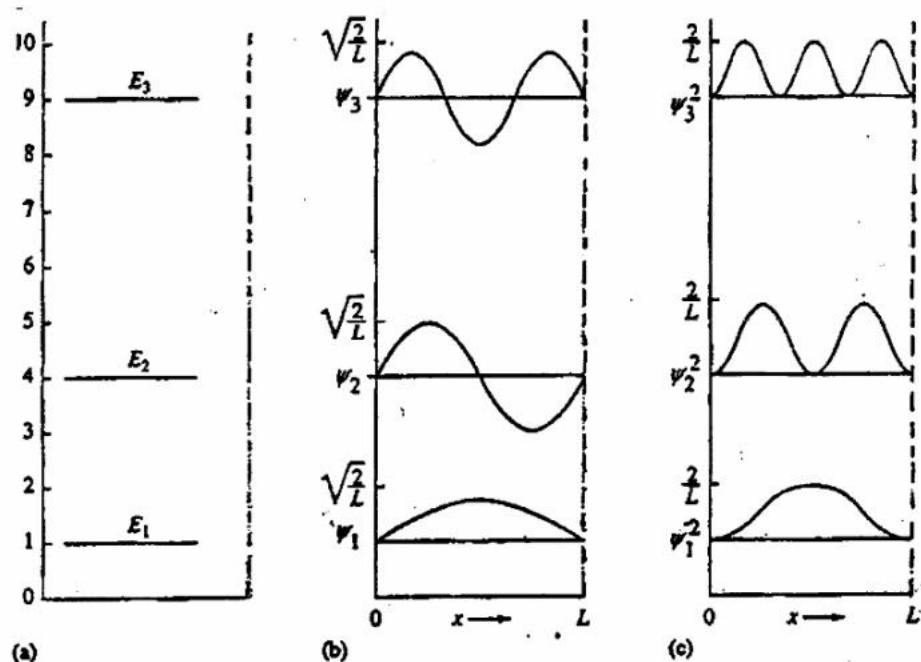
n	Hàm	Năng lượng
1	$\psi_1 = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi}{L}x\right)$	$E_1 = \frac{h^2}{8mL^2}$
2	$\psi_2 = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{2\pi}{L}x\right)$	$E_2 = \frac{4h^2}{8mL^2} = \frac{h^2}{2mL^2}$
3	$\psi_3 = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{3\pi}{L}x\right)$	$E_3 = \frac{9h^2}{8mL^2}$
4	$\psi_4 = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{4\pi}{L}x\right)$	$E_4 = \frac{16h^2}{8mL^2} = \frac{2h^2}{mL^2}$
• • •	• • •	• • •

Như vậy, việc ứng dụng điều kiện biên dẫn đến một loạt các mức năng lượng được lượng tử hoá. Nghĩa là, chỉ có một số mức năng lượng cho phép đối với hạt bị buộc trong hộp. Kết quả này rất phù hợp với thực nghiệm (chẳng hạn với phổ phát xạ của nguyên tử hydro) và là tự nhiên không cho phép các mức năng lượng liên tục cho những hệ được buộc cố định, như vật lý cổ điển đã từng chỉ ra. Chú ý rằng năng lượng được lượng tử hoá vì điều kiện biên đã gán cho n chỉ nhận những giá trị nguyên. Vì vậy, chúng ta gọi n là số lượng tử của hệ.

Chúng ta có thể lập sơ đồ các nghiệm của bài toán hạt trong hộp bằng cách vẽ hàm sóng tương ứng với mỗi trạng thái năng lượng. Mức năng lượng, hàm sóng, sự phân bố xác suất được trình bày ở Hình 2.4 cho 3 mức đầu tiên.

Chú ý rằng mỗi hàm sóng tiến tới 0 ở rìa hộp, như yêu cầu đặt ra ở điều kiện biên. Nói cách khác, sóng dừng đặc trưng cho hạt phải có một số nguyên lần nửa bước sóng tương đương chính xác với kích thước của hộp. Những bước sóng với chiều dài bất kỳ sẽ không tồn tại vì không thoả mãn điều kiện vừa nêu.

Cũng trên Hình 2.4 cho thấy, sự phân bố xác suất tìm thấy hạt là khác nhau đáng kể giữa 3 mức năng lượng. Với $n = 1$ (mức năng lượng thấp nhất hay trạng thái cơ bản) hạt hầu như được tìm thấy ở trung tâm của hộp. Ngược lại, với $n = 2$ hạt có xác suất tìm thấy bằng 0 ở trung tâm hộp. Điểm O gọi là điểm nút. Số điểm nút tăng cùng với sự tăng n .



Hình 2.4. a) Ba mức năng lượng đầu tiên đối với hạt trong hộp một chiều theo sự gia tăng của $h^2/(8mL^2)$.

b) Các hàm sóng của 3 mức đầu tiên được vẽ cho mỗi hàm của x với các giá trị cực đại là $\sqrt{2/L}$ cho mỗi trường hợp.

c) Bình phương các hàm sóng của 3 mức đầu tiên được vẽ cho mỗi hàm của x với giá trị cực đại là $2/L$ cho mỗi trường hợp.

Một điểm rất quan trọng nữa của hạt trong hộp là hạt không thể có năng lượng bằng 0. Bởi vì, nếu $n = 1$ thì $\psi_0 = 0$ ở mọi điểm trong hộp (vì $\sin 0 = 0$). Điều này cũng có nghĩa là $\psi_0^2 = 0$, dẫn đến kết luận không tìm thấy hạt trong hộp, mâu thuẫn với điều kiện biên (hạt

được phải trong hộp). Đặc điểm có năng lượng khác 0 ở trạng thái cơ bản là điểm đặc trưng cho tất cả các hạt có năng lượng được lượng tử hoá. Nếu hạt trong hộp có giá trị năng lượng bằng 0 có nghĩa là hạt đứng yên (vì động năng bằng 0). Điều này vi phạm nguyên lý bất định Heisenberg, bởi vì chúng ta đồng thời biết chính xác vận tốc (bằng 0) và vị trí của hạt (đứng yên). Như vậy, tất cả các hạt lượng tử phải có một năng lượng tối thiểu, thường gọi là năng lượng điểm 0.

Không giống như hạt trong hộp một chiều, electron của nguyên tử hydro di chuyển trong không gian 3 chiều và có thế năng, bởi vì nó bị hấp dẫn bởi hạt nhân mang điện tích dương ở trung tâm nguyên tử. Sự khác nhau này thể hiện trong đạo hàm bậc 2 cả 3 chiều của tọa độ Decartes và thêm số hạng thế năng của electron vào phương trình Schrödinger. Ngược lại mô hình hạt trong hộp một chiều chỉ có một số lượng tử xuất hiện từ kết quả toán học, nguyên tử Hydro trong không gian 3 chiều làm xuất hiện 3 số lượng tử - như được thấy ở phần tiếp sau.

* Hướng giải phương trình Schrödinger

Cơ học lượng tử vẫn giữ mô hình nguyên tử hydro gồm một hạt nhân (hạt proton) tích điện e_0 ở trung tâm và một electron tích điện $-e_0$ chuyển động xung quanh tâm. Theo thuyết điện động học cổ điển, thế năng của electron là

$U = \frac{-e^2}{r}$. Thay $U = \frac{-e^2}{r}$ vào phương trình (2-29) ta được phương trình Schrödinger cho bài toán về nguyên tử hydro ở những trạng thái dừng:

$$\frac{h^2}{8\pi^2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + \left(E + \frac{e^2}{r} \right) \psi = 0 \quad (2-36)$$

Do thế năng U chỉ phụ thuộc biến số r (khoảng cách từ electron tới tâm nguyên tử) nên trường thế ở đây là trường xuyên tâm. Để thuận tiện cho việc tính toán, người ta sử dụng hệ tọa độ cầu để xác định vị trí của electron trong nguyên tử hydro.

Trong hệ tọa độ cầu, toán tử Laplace có dạng:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \times \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \Lambda \quad (2-37)$$

$$\text{Ở đây } \Lambda = \frac{1}{\sin\theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \times \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (2-38)$$

Thay (2-38) và (2-37) vào (2-36) được:

$$\frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \Lambda \psi + \frac{8\pi^2m}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) \psi = 0 \quad (2-39)$$

Trong tọa độ cầu, hàm trạng thái $\psi(r, \theta, \varphi)$ có thể được viết sang dạng tích của hàm bán kính $R(r)$ chỉ phụ thuộc vào biến số r và hàm cầu $Y(\theta, \varphi)$ chỉ phụ thuộc vào các tọa độ góc θ, φ :

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \times Y(\theta, \varphi) \quad (2-40)$$

Thay (2-40) vào (2-39), rồi dùng phương pháp phân li biến số để tách phương trình (2-39) thành hai phương trình đơn giản hơn:

- + Phương trình bán kính chỉ chứa biến số r và
- + Phương trình góc chỉ chứa các toạ độ góc θ, φ .

Tiến hành giải phương trình bán kính và phương trình góc được các nghiệm của chúng.

Nghiệm của phương trình bán kính là các hàm bán kính phụ thuộc vào hai số nguyên n và ℓ , nên ta kí hiệu chúng là $R_{n\ell}(r)$.

Nghiệm của phương trình góc là các hàm cầu phụ thuộc vào hai số nguyên ℓ và m , nên ta kí hiệu chúng là $Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$.

Tương tự trong thuyết Bohr - Sommerfeld trước đây, ở đây n gọi là số lượng tử chính, ℓ gọi là số lượng tử phụ, m gọi là số lượng tử từ. Chúng cũng nhận các giá trị như trong thuyết Bohr - Sommerfeld. Chỉ khác ở chỗ các số lượng tử ở đây có được là nhờ việc giải phương trình Schrödinger.

Nhân nghiệm của phương trình bán kính với nghiệm của phương trình góc một cách tương ứng (tức hai nghiệm này có cùng giá trị số lượng tử ℓ), ta được nghiệm của phương trình Schrödinger (2-39) là các hàm trạng thái $\psi_{n\ell m}$:

$$\psi_{n\ell m} = R_{n\ell}(r) \cdot Y_{\ell m}(\theta, \varphi) \quad (2-41)$$

Các hàm trạng thái $\psi_{n\ell m}$ đặc trưng cho các trạng thái của electron trong nguyên tử hydro. Lúc này người ta gọi các hàm trạng thái $\psi_{n\ell m}$ là các orbital nguyên tử (viết tắt là AO). Khi $\ell = 0, 1, 2, 3$ ta có các orbital nguyên tử tương ứng là s, p, d, f viết tắt tương ứng là AO-s, AO-p, AO-d, AO-f. Khi $\ell = 4$ trở lên ta gọi các orbital tương ứng bằng các chữ cái tiếp theo sau chữ f theo thứ tự các chữ trong bảng chữ cái, đó là các chữ g, h, i, ...

Bảng 2.2 cho biết mối quan hệ giữa 3 số lượng tử trong sự xác định một orbital nguyên tử, đồng thời ghi chú tóm tắt tên, ý nghĩa, các giá trị được phép cho mỗi số lượng tử và ký hiệu các AO.

Bảng 2.2. Quan hệ giữa 3 số lượng tử (SLT) xác định một orbital nguyên tử (AO)

n SLT chính (kích thước, năng lượng) 1, 2, 3, 4...	ℓ SLT phụ (hình dạng) 0 đến (n-1)	m SLT từ (định hướng) -ℓ 0 +ℓ	Tên AO	Ký hiệu AO $\Psi_{n\ell m}$	Tổng số AO (cho mỗi giá trị n) $= n^2$
1	0 (s)	0	1s	Ψ_{100}	$1 = 1^2$
2	0 (s) 1 (p)	0 -1 0 +1	2s 2py 2pz 2px	Ψ_{200} Ψ_{21-1} Ψ_{210} Ψ_{21+1}	$4 = 2^2$
3	0 (s) 1 (p) 2 (d)	0 -1 0 +1 -2 -1 0 +1 +2	3s 3py 3pz 3px 3dx ² -y ² 3dyz 3dz ² 3dxz 3dxy	Ψ_{300} Ψ_{31-1} Ψ_{310} Ψ_{31+1} Ψ_{32-2} Ψ_{32-1} Ψ_{320} Ψ_{32+1} Ψ_{32+2}	$9 = 3^2$
4	0 (s) 1 (p) 2 (d) 3 (f)	0 -1 0 +1 -2 -1 0 +1 +2 -3 -2 -1 0 +1 +2 +3	4s 4py 4pz 4px 4dx ² -y ² 4dyz 4dz ² 4dxz 4dxy 4fx ³ -3/5x 4fxyz 4fx(z ² -y ²) 4fz ³ -3/5z 4fz(x ² -y ²) 4fy(x ² -y ²) 4fy ³ -3/5y	Ψ_{400} Ψ_{41-1} Ψ_{410} Ψ_{41+1} Ψ_{42-2} Ψ_{42-1} Ψ_{420} Ψ_{42+1} Ψ_{42+2} Ψ_{43-3} Ψ_{43-2} Ψ_{43-1} Ψ_{430} Ψ_{43+1} Ψ_{43+2} Ψ_{43+3}	$16 = 4^2$

Bảng 2.3 ghi một số nghiệm của phương trình sóng Schrödinger cho nguyên tử hydro.

Bảng 2.3. Một số hàm trạng thái của electron trong nguyên tử hydro

Tên orbital nguyên tử	Hàm bán kính R_{nl} (thành phần bán kính)	Hàm cầu Y_{lm} (thành phần góc)	$\Psi_{nlm} = R_{nl} \cdot Y_{lm}$
Ψ_{100} hay 1s	$2.e^{-r}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	$\frac{1}{\sqrt{\pi}}.e^{-r}$
Ψ_{200} hay 2s	$\frac{1}{2\sqrt{2}}.(2-r).e^{-\frac{r}{2}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}.(2-r).e^{-\frac{r}{2}}$
Ψ_{21-1} hay 2p _y	$\frac{1}{2\sqrt{6}}.r.e^{-\frac{r}{2}}$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}(\frac{y}{r})$	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}.y.e^{-\frac{r}{2}}$
Ψ_{210} hay 2p _z	nt	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}(\frac{z}{r})$	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}.z.e^{-\frac{r}{2}}$
Ψ_{21+1} hay 2p _x	nt	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}(\frac{x}{r})$	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}.x.e^{-\frac{r}{2}}$
Ψ_{300} hay 3s	$\frac{2}{81\sqrt{3}}.(27-18r+2r^2).e^{-\frac{r}{3}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	$\frac{1}{81\sqrt{3\pi}}.(27-18r+2r^2).e^{-\frac{r}{3}}$
Ψ_{31-1} hay 3p _y	$\frac{4}{81\sqrt{6}}.(r^2-6r).e^{-\frac{r}{3}}$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}(\frac{y}{r})$	$\frac{2}{81\sqrt{2\pi}}.(r-6).y.e^{-\frac{r}{3}}$
Ψ_{310} hay 3p _z	nt	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}(\frac{z}{r})$	$\frac{2}{81\sqrt{2\pi}}.(r-6).z.e^{-\frac{r}{3}}$
Ψ_{31+1} hay 3p _x	nt	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}(\frac{x}{r})$	$\frac{2}{81\sqrt{2\pi}}.(r-6).x.e^{-\frac{r}{3}}$
Ψ_{32-2} hay 3d _{x²-y²}	$\frac{4}{81\sqrt{30}}.r^2.e^{-\frac{r}{3}}$	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}}(\frac{x^2-y^2}{r^2})$	$\frac{1}{81\sqrt{2\pi}}.(x^2-y^2).e^{-\frac{r}{3}}$
Ψ_{32-1} hay 3d _{yz}	nt	$\frac{\sqrt{30}}{2\sqrt{2\pi}}(\frac{yz}{r^2})$	$\frac{2}{81\sqrt{2\pi}}.y.z.e^{-\frac{r}{3}}$
Ψ_{320} hay 3d _{z²}	nt	$\frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{\pi}}(\frac{3z^2-r^2}{r^2})$	$\frac{1}{81\sqrt{6\pi}}.(2z^2-x^2-y^2).e^{-\frac{r}{3}}$
Ψ_{32+1} hay 3d _{xz}	nt	$\frac{\sqrt{30}}{2\sqrt{2\pi}}(\frac{xz}{r^2})$	$\frac{2}{81\sqrt{2\pi}}.x.z.e^{-\frac{r}{3}}$
Ψ_{32+2} hay 3d _{xy}	nt	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}}(\frac{xy}{r^2})$	$\frac{2}{81\sqrt{2\pi}}.x.y.e^{-\frac{r}{3}}$
Ở đây đơn vị dài là bán kính Bohr $0,53\text{\AA} = a_0$ e là cơ số logarit tự nhiên = 2,7182.			$N.P.e^{-\frac{r}{n}}$

Như vậy, có thể viết dạng nghiệm tổng quát của phương trình Schrödinger cho nguyên tử hydro:

$$\psi_{nlm} = N.P.e^{-r/n} \quad (2-42)$$

N - thừa số chuẩn hoá (hằng số)

P - đa thức của các tọa độ

r - khoảng cách từ gốc tọa độ (hạt nhân nguyên tử) đến điểm đang xét

n - một số nguyên (số lượng tử chính) 1, 2, 3...

* Ý nghĩa vật lý của hàm sóng

Nhắc lại rằng, ψ là một hàm toán học không có tính chất miêu tả vật lý, nhưng ψ^2 lại có tính chất ấy. Giả sử có 2 vị trí trong không gian, một vị trí được xác định bởi tọa độ r_1, θ_1, φ_1 và vị trí kia bởi tọa độ r_2, θ_2, φ_2 . Xác suất tương đối tìm thấy electron gần vị trí 1 và 2 được xác định bằng cách thay các giá trị của r, θ và φ của hai điểm vào hàm sóng, bình phương giá trị của hàm sóng, và tính tỷ số sau:

$$\frac{[\Psi(r_1, \theta_1, \varphi_1)]^2 dV_1}{[\Psi(r_2, \theta_2, \varphi_2)]^2 dV_2} = \frac{N_1}{N_2}$$

Tỷ số N_1/N_2 là tỷ lệ xác suất tìm thấy electron trong thể tích vô cùng nhỏ dV_1 và dV_2 gần điểm 1 và 2. Ví dụ nếu tỷ số N_1/N_2 là 100, nghĩa là electron được tìm thấy trong dV_1 với xác suất lớn gấp 100 lần trong dV_2 . Trường hợp xét $dV_1 \approx dV_2$ thì tỷ số N_1/N_2 là tỷ lệ xác suất tìm thấy electron ở vị trí 1 và 2, khi ấy electron được tìm thấy ở vị trí 1 với xác suất lớn gấp 100 lần vị trí 2. Lưu ý là mô hình này không cho chúng ta thông tin về việc khi nào thì electron ở vị trí 1 hay 2 hoặc nó di chuyển giữa hai vị trí ấy như thế nào. Tình trạng mơ hồ này phù hợp với nguyên lý bất định của Heisenberg. Bình phương hàm sóng chỉ biểu thị sự phân bố xác suất.

Một cách khái quát thì:

ψ^2 tỷ lệ với mật độ xác suất, nghĩa là xác suất tìm thấy electron tại một điểm trong không gian; và $\psi^2 dV$ tỷ lệ với xác suất tìm thấy electron trong yếu tố thể tích dV .

* Biểu diễn hàm sóng

Với một mức năng lượng đưa ra, chúng ta có thể biểu diễn hàm ψ dễ hiểu hơn nhờ hình ảnh của các biểu đồ, đồ thị hoặc mô hình. Có 3 cách biểu diễn thường dùng.

1/ *Biểu đồ và đồ thị mật độ electron* để biểu diễn xác suất tìm thấy electron tại một điểm (ψ^2) trong không gian cách hạt nhân một khoảng r. Chúng ta không thể xác định được electron ở đâu tại mỗi thời điểm, nhưng có thể xác định được nó có khả năng tồn tại ở đâu, nghĩa là phần lớn thời gian nó

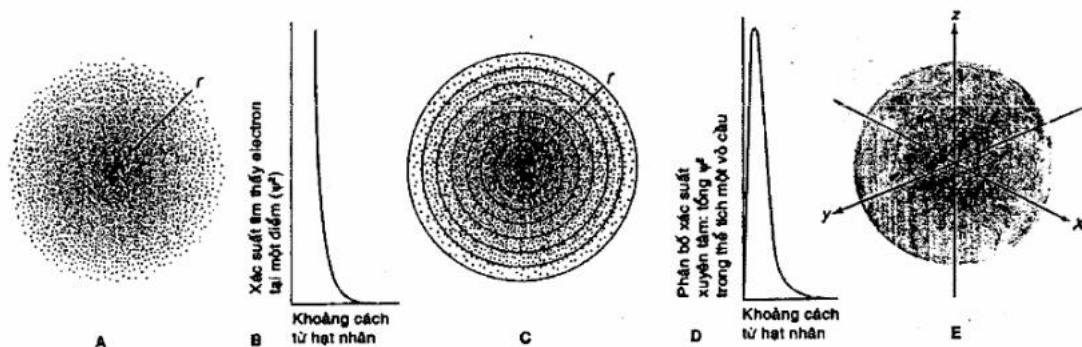
có mặt ở đâu. Nếu có thể thống kê lại tất cả các vị trí của electron tại mọi thời điểm nó chuyển động sóng xung quanh hạt nhân, hình ảnh thu được có thể cảm nhận như là đám mây các vị trí của electron.

2/ *Mây electron* để biểu diễn miền không gian gần hạt nhân nguyên tử được giới hạn bằng một bề mặt, trong đó chứa 90% tổng xác suất tìm thấy electron. Nghĩa là 90% thời gian electron có mặt trong miền không gian này. Lưu ý rằng đám mây electron là hình ảnh không có thực - không có nghĩa là electron khuếch tán khắp đám mây. Mây electron chính là cách biểu diễn kích thước tương đối của orbital được định nghĩa một cách quy ước, đồng thời cho thấy hình dạng khác nhau của các orbital nguyên tử.

3/ *Biểu đồ và đồ thị phân bố xác suất xuyên tâm* để biểu diễn tổng xác suất tìm thấy electron ở một khoảng cách r nào đó từ hạt nhân. Để làm được điều này, chúng ta chia phần thể tích ngoài hạt nhân ra thành nhiều phần nhỏ, mỏng, đồng tâm, hình cầu (giống như các lớp áo của củ hành) và tìm tổng giá trị ψ^2 trong mỗi vỏ cầu.

* Biểu diễn các orbital của nguyên tử hydro

– *Orbital 1s* (ψ_{100}). Hình 2.5 cho thấy 3 cách biểu diễn orbital này.



Hình 2.5. Biểu diễn xác suất tìm thấy electron trong nguyên tử H ở trạng thái cơ bản / orbital 1s.

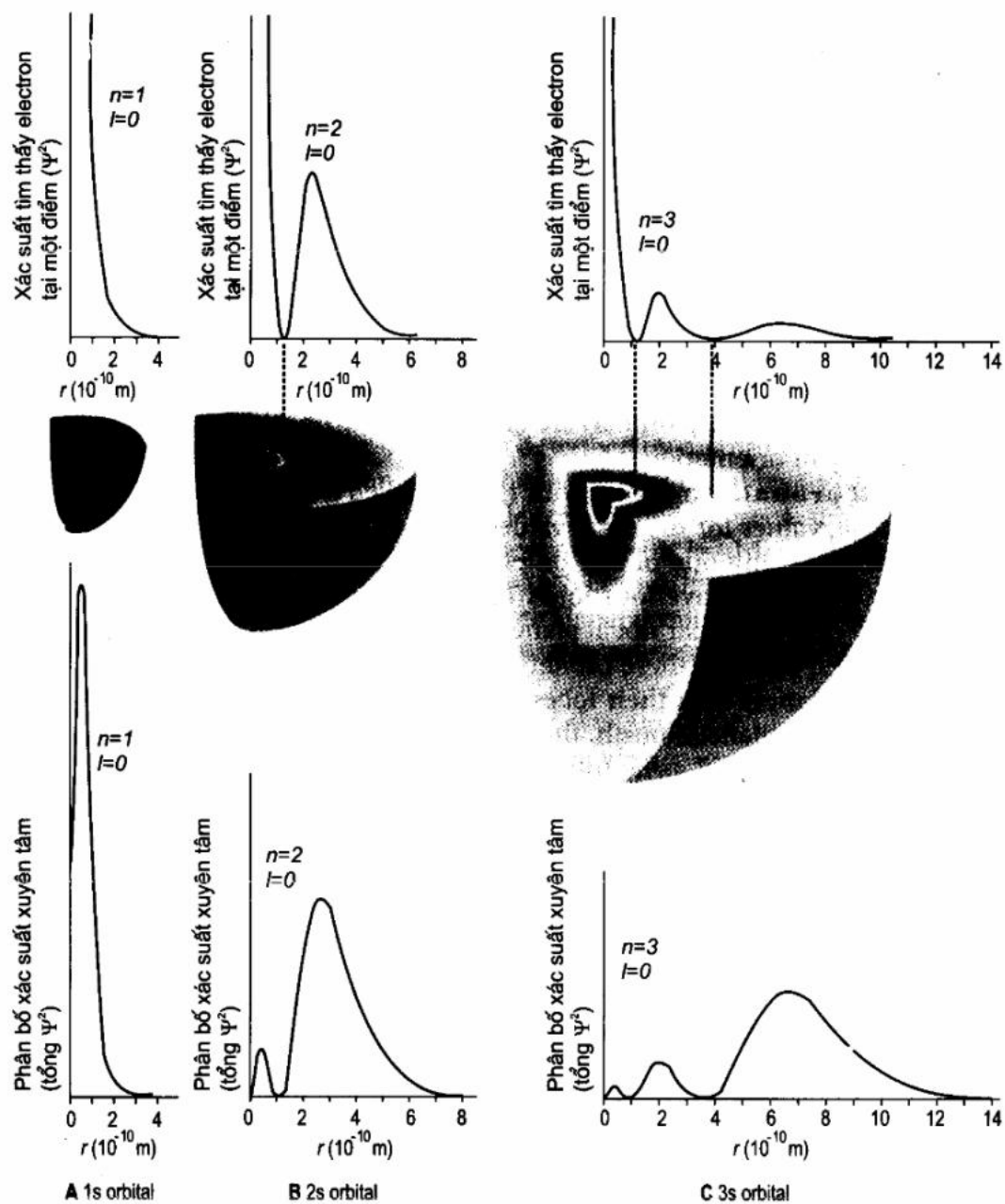
- Biểu đồ mật độ electron trên mặt cắt ngang nguyên tử H. Mỗi chấm miêu tả xác suất tìm thấy electron tại một điểm ngoài hạt nhân (hoặc một thể tích vô cùng nhỏ).
- Đồ thị mật độ electron (vẽ theo thông tin từ A) cho thấy mật độ giảm khi r tăng nhưng không bao giờ bằng 0.
- Chia thể tích nguyên tử thành chuỗi vỏ cầu đồng tâm (ở đây là mặt cắt ngang) và (giả thiết) đếm các điểm trong thể tích mỗi vỏ cầu.
- Đồ thị phân bố xác suất xuyên tâm (vẽ theo thông tin từ C) cho thấy tổng mật độ electron (tổng ψ^2) trong thể tích mỗi vỏ cầu. Vì mật độ electron giảm chậm hơn sự tăng thể tích của vỏ cầu, đồ thị có đỉnh.
- Mây electron hay hình dạng orbital 1s (theo định nghĩa đã đưa) là một quả cầu có bán kính $1,4a^0$.

Kết quả trình bày ở Hình 2.5A và B là biểu diễn xác suất ở mỗi điểm dọc theo một đường liên tục được vẽ bất kỳ theo phương nào từ hạt nhân. Do đặc

tính của hàm ψ_{100} (xem biểu thức của hàm trong bảng 2.3) chỉ phụ thuộc r , xác suất tìm thấy electron tại một điểm nào đó (ψ^2) sẽ lớn nhất ở gần hạt nhân và giảm nhanh khi khoảng cách tới hạt nhân tăng. Bởi vì xác suất không bao giờ bằng 0 nên kích thước của orbital cũng không được xác định. Vì ψ^2 (cùng ý nghĩa với mật độ electron) phân bố đối xứng cầu quanh hạt nhân (do chỉ phụ thuộc r) nên kích thước tương đối của orbital 1s của nguyên tử H được định nghĩa là một quả cầu chứa 90% tổng xác suất tìm thấy electron. Nghĩa là 90% thời gian electron có mặt trong quả cầu này. Áp dụng quy ước vừa nêu và tính, ta thu được quả cầu có bán kính $2,6a_0$, hay $1,4 \cdot 10^{-10} \text{m} = 1,4\text{\AA} = 140\text{pm}$.

Đồ thị ở Hình 2.5D vẽ tổng xác suất tìm thấy electron trong mỗi vỏ cầu (ghi trên trục tung) theo khoảng cách r từ hạt nhân (ghi trên trục hoành). Đó chính là cách biểu diễn $4\pi r^2 \Psi_{100}^2 dr$ theo r . Ở đây dr là bề dày của vỏ cầu. Đồ thị có cực đại do 2 ảnh hưởng đối lập nhau. Xác suất tìm thấy electron ở một vị trí nào đó sẽ lớn nhất ở gần hạt nhân, nhưng thể tích vỏ cầu lại tăng theo khoảng cách từ hạt nhân. Vì vậy, khi di chuyển ra xa hạt nhân, xác suất tìm thấy electron ở một vị trí nào đó sẽ giảm, nhưng thể tích của vỏ cầu lại tăng chứa được nhiều vị trí hơn. Suy ra, tổng xác suất tăng theo bán kính r và sau đó giảm vì xác suất tìm thấy electron ở mỗi điểm trở nên rất nhỏ. Về mặt toán học, sẽ xảy ra cực đại vì hàm $4\pi r^2 \Psi_{100}^2$ có r^2 tăng theo r trong khi Ψ_{100}^2 giảm theo r . Đối với nguyên tử H, xác suất xuyên tâm cực đại của orbital 1s xảy ra ở khoảng cách $5,29 \cdot 10^{-11} \text{m}$ hay $0,529\text{\AA}$ từ hạt nhân. Điều đặc biệt là khoảng cách này đúng bằng bán kính quỹ đạo trong cùng mà Bohr đưa ra, vì vậy gọi là bán kính Bohr, ký hiệu a_0 .

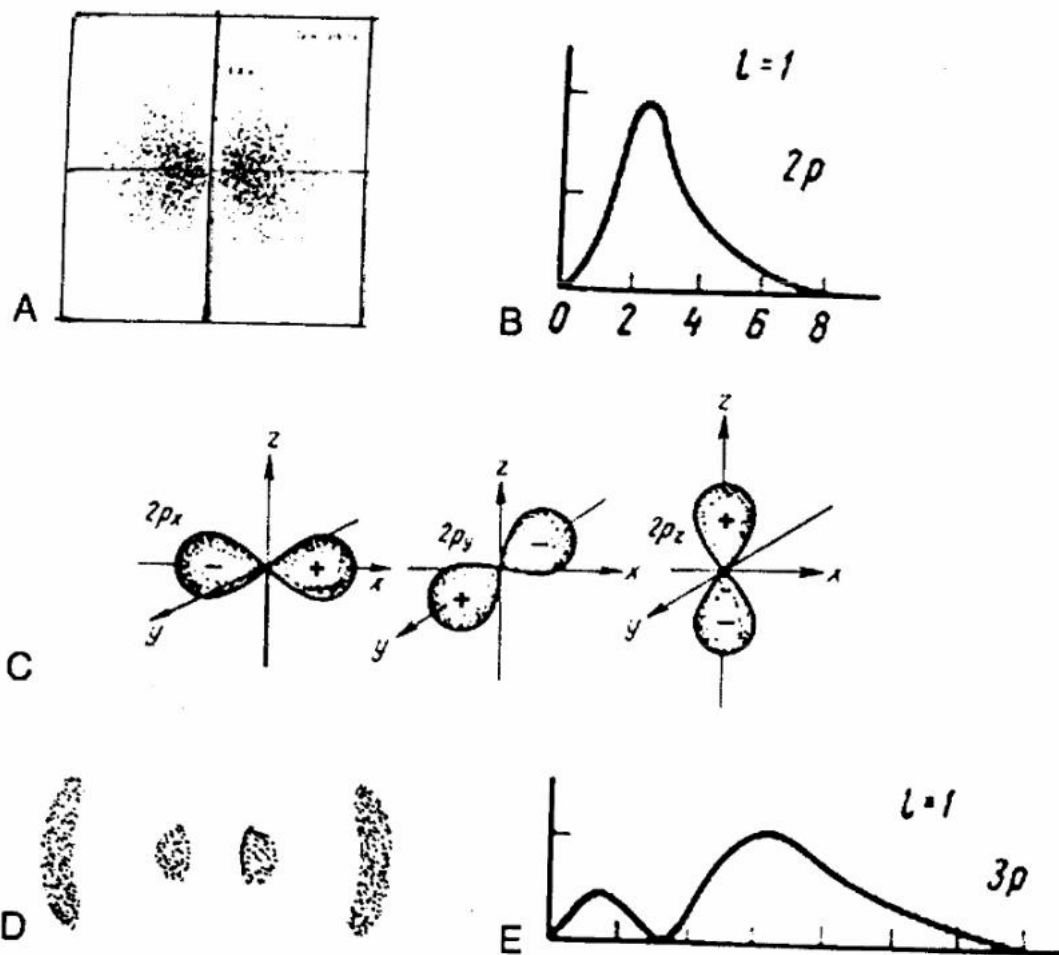
- *Orbital 2s, 3s* (Hình 2.6) đều có dạng hình cầu đặc trưng của orbital 1s, nhưng lớn hơn dạng cầu 1s do giá trị n tăng. Các orbital 2s, 3s có 2 vùng, 3 vùng mật độ electron lớn, có cực đại, ở khoảng cách xa từ hạt nhân. Giữa các vùng bị ngăn cách bởi những nút hình cầu, ở đó xác suất phân bố bằng 0 ($\psi^2 = 0$ ở nút, tương tự như biên độ của một sóng). Số nút tăng khi n tăng. Đối với orbital ns số nút bằng $n-1$.
- *Orbital p* được trình bày ở Hình 2.7 với một số cách biểu diễn. Vì giá trị của các orbital p vừa phụ thuộc vào tọa độ x, y, z vừa phụ thuộc vào r (xem Bảng 2.3) nên để $|\psi_p|^2$ lớn thì hoặc $|x|$, hoặc $|y|$ hay $|z|$ phải lớn và r nhỏ. Do đó mây electron của chúng có hình dạng như quả tạ đôi (2 thùy hình cầu) trải dọc các trục x , hoặc y , hoặc z của hệ tọa độ Decartes. Giữa hai thùy được ngăn cách bởi một nút ở hạt nhân, có thể thêm các nút khác tùy giá trị của n . Cần nhớ rằng, các orbital nguyên tử là những hàm toán học, chúng có dấu (giống như hàm sin dao động từ phần dương sang phần âm). Các hàm của orbital ns luôn dương trong không gian 3 chiều, nghĩa là giá trị của hàm ở bất kỳ điểm nào trong không gian đều cho kết quả là một số dương. Ngược lại, các hàm orbital p có dấu khác nhau ở các vùng khác nhau trong không gian.



Hình 2.6. Đồ thị mật độ electron (phía trên); một phần mây electron (giữa); và đồ thị phân bố xác suất xuyên tâm (phía dưới) của ba orbital s.

A) Orbital 1s B) Orbital 2s C) Orbital 3s

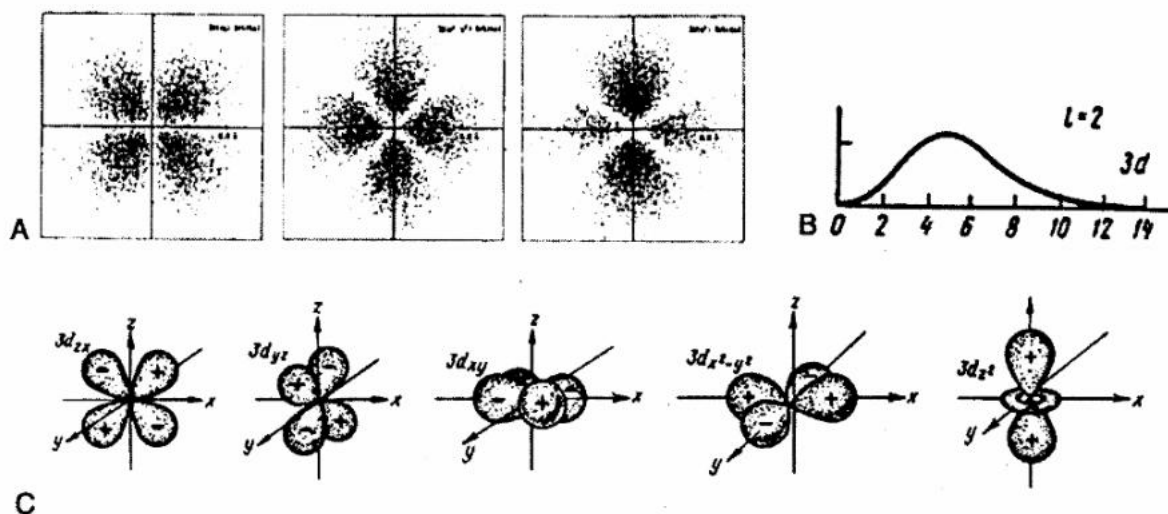
(Đơn vị của trục ngang là bán kính Bohr = $0,529 \cdot 10^{-10}$ m)



Hình 2.7. Biểu diễn các orbital p

- A. Biểu diễn mật độ electron của orbital $2p_x$
 - B. Đồ thị phân bố xác suất xuyên tâm orbital $2p$
 - C. Hình dạng và sự định hướng của các mây electron $2p$
 - D. Biểu diễn mật độ electron $3p$ trên một mặt cắt ngang nguyên tử
 - E. Đồ thị phân bố xác suất xuyên tâm của orbital $3p$
- Orbital d với một số cách biểu diễn được trình bày ở Hình 2.8. Lưu ý rằng orbital d đầu tiên xuất hiện chỉ ở giá trị số lượng tử $n = 3$. Năm orbital d có 2 hình dạng cơ bản khác nhau: dạng 4 thùy (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} , $d_{x^2-y^2}$) và dạng 2 thùy kèm theo một "thắt lưng" (d_{z^2}). Dấu của orbital d được chỉ ra trong các bề mặt giới hạn.

Chú ý là dấu + hay - ghi trong các dạng mây electron chỉ có ý nghĩa là giá trị của hàm trạng thái ψ hoặc > 0 hoặc < 0 tương ứng mà thôi. Điều đó có lợi cho giải thích sự hình thành liên kết hoá học sau này.



Hình 2.8. Biểu diễn các orbital 3d

- A. Biểu diễn mật độ electron
 B. Đồ thị phân bố xác suất xuyên tâm
 C. Hình dạng và sự định hướng của các mây electron

(Lưu ý: 4 thùy của orbital dxz , dyz và dxy ở trung tâm các mặt phẳng và nằm giữa các trục tương ứng.

4 thùy của orbital $d_{x^2-y^2}$ ở trung tâm mặt phẳng xy và nằm dọc theo các trục x và y .

Orbital d_{z^2} có 2 thùy dọc theo trục z và một vành nằm ở trung tâm mặt phẳng xy).

* Các số lượng tử của các electron trong các nguyên tử

Các số lượng tử đặc trưng cho sự chuyển động của các electron không những trong nguyên tử hydro mà còn trong các nguyên tử khác bất kì. Những đặc trưng này rất quan trọng để hiểu biết những tính chất của các chất và bản chất của liên kết hoá học. Do đó chúng ta đề cập đến ý nghĩa của các số lượng tử chi tiết hơn.

a. Số lượng tử chính n

n có thể có các giá trị nguyên dương 1, 2, ..., ∞ .

n cho biết lớp orbital, kích thước mây electron (orbital), năng lượng của electron, số mặt nút của orbital.

Nếu trong thuyết Bohr - Sommerfeld, n cho biết lớp quỹ đạo thì theo cơ học lượng tử n cho biết lớp orbital. n bằng bao nhiêu thì lớp orbital ấy có n^2 orbital. Thí dụ $n = 3$, lớp orbital này có $3^2 = 9$ orbital.

Theo cơ học lượng tử, electron trong nguyên tử có thể thấy ở khoảng cách bất kì tới hạt nhân, nhưng xác suất tìm thấy ở những khoảng cách khác nhau

là khác nhau. Khi biết mật độ phân bố của electron, chúng ta có thể tính được khoảng cách trung bình (r_{tb}) từ vị trí của electron tới hạt nhân. Khoảng cách này đặc trưng cho kích thước của mây electron. Lấy tích phân hàm bán kính sẽ thu được r_{tb} . Giá trị r_{tb} được xác định bằng các giá trị n và l . Đối với electron trong nguyên tử hydro và những ion giống hydro (những ion có một electron, một hạt nhân như He^+ , Li^{2+} , Be^{3+}), hệ thức tính r_{tb} là:

$$r_{tb} = \frac{a_0 \cdot n^2}{Z} \cdot \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right] \right\} \quad (2-43)$$

Ở đây a_0 = bán kính quỹ đạo Bohr thứ nhất ($0,53\text{\AA}$)

Z = điện tích hạt nhân của hạt.

Từ (2-43) chúng ta thấy r_{tb} xấp xỉ tỉ lệ với n^2 . Suy ra n xác định kích thước mây electron, n tăng, kích thước mây tăng. Thí dụ kích thước mây $3s > 2s > 1s$, kích thước mây $3p > 2p$.

Từ trên ta thấy, trong nguyên tử hydro, đối với các trạng thái $1s, 2p, 3d...$ tại các khoảng cách trùng với bán kính quỹ đạo Bohr tương ứng, xác suất tìm thấy electron là cực đại (xem Hình 2.5, 2.6, 2.7, 2.8).

Năng lượng của electron trong nguyên tử hydro chỉ phụ thuộc vào giá trị số lượng tử chính n . Giải phương trình Schrödinger (2-39) được hệ thức năng lượng của electron trong nguyên tử hydro:

$$E_n = \frac{-2\pi^2 m e^4}{h^2 n^2} \quad (2-44)$$

Hệ thức năng lượng (2-44) trong cơ học lượng tử trùng với hệ thức năng lượng (2-9) trong thuyết Bohr. Khác thuyết Bohr ở chỗ cơ học lượng tử thu được kết quả này không cần dựa vào những giả thiết rằng electron chỉ có thể chuyển động trong những quỹ đạo xác định. Theo (2-44) ta thấy khi n tăng thì năng lượng tăng.

Do n xác định năng lượng của electron, một đặc trưng chính của electron trong nguyên tử nên n được gọi là số lượng tử chính.

Số lượng tử n còn cho biết số loại mặt nút của orbital. Thí dụ $n = 2$ có hai loại mặt nút.

Mỗi mặt nút là quỹ tích những điểm có $\psi = 0$. Do $\psi = 0$ nên $\psi^2 = 0$. Vì vậy mật độ mây electron ở mặt nút bằng 0. Mặt di dời vô hạn khỏi hạt nhân cũng là mặt nút do trong trường hợp này khoảng cách $r = \infty$ nên ψ cũng bằng 0.

Sự hiện hữu của các mặt nút trong sự phân bố mật độ electron nảy sinh từ các định luật của thế giới vi mô. Sự chuyển động của các hạt được miêu tả bằng các phương trình tương tự như các phương trình của chuyển động sóng. Trong mỗi một sóng có những điểm ở đó biên độ dao động bằng 0. Nếu dao động ba chiều thì tổng những điểm này tạo thành mặt nút. Các mặt nút của

các orbital có hai loại: một loại không đi qua hạt nhân, một loại có đi qua hạt nhân. Loại thứ nhất là những mặt cầu, tâm của chúng trùng với hạt nhân. Loại thứ hai là các mặt phẳng hay mặt nón, chúng đi qua hạt nhân (xem Hình 2.9). Sự có mặt của mặt nút cầu được chỉ ra trong thành phần bán kính của hàm sóng - ở khoảng cách r xác định có $\psi = 0$. Điều này dễ thấy trong Hình 2.6, 2.7.

b. Số lượng tử phụ ℓ

Số lượng tử phụ ℓ quyết định giá trị của mômen động lượng orbital của electron. Gọi mômen này là M , cơ học lượng tử đã xác định được hệ thức sau:

$$M = \sqrt{\ell(\ell+1)} \frac{h}{2\pi} \quad (2-45)$$

Ở đây M = mômen động lượng orbital của electron

ℓ = số lượng tử phụ có các giá trị 0, 1, ..., (n-1). Thí dụ $n = 3$ thì $\ell = 0, 1, 2$.

h = hằng số Planck.

Các electron ở cùng lớp hay khác lớp orbital nhưng có cùng giá trị số lượng tử ℓ thì có cùng giá trị M . Thí dụ các electron ns (đều có $\ell = 0$ nhưng $n = 1, 2, 3, \dots$) thì đều có:

$$M = \sqrt{0(0+1)} \frac{h}{2\pi} = 0$$

Các electron np (đều có $\ell = 1$ nhưng $n = 1, 2, 3, \dots$) thì đều có:

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

Bởi các electron có cùng giá trị ℓ thì có cùng giá trị M nên số lượng tử ℓ còn được gọi là số lượng tử orbital.

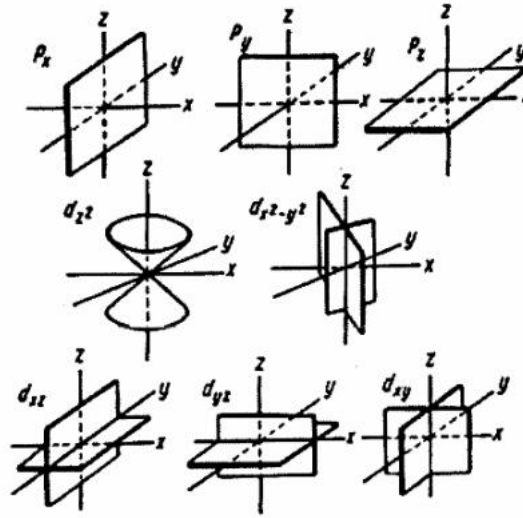
ℓ cho biết dạng hình học của mây electron. Khi $\ell = 0$, mây có dạng hình cầu; $\ell = 1$, mây có dạng quả tạ đôi; $\ell = 2$, mây có dạng hoa thị bốn cánh, ...

ℓ cho biết phân lớp orbital. Điều này sẽ giới thiệu trong phần số lượng tử từ dưới đây.

ℓ cho biết có bao nhiêu mặt nút của hàm sóng đi qua hạt nhân, xem Hình 2.9. Như ta đã biết ở trên, một trong số các mặt nút luôn luôn ở khoảng cách r vô hạn tới hạt nhân. Do đó mà ℓ biến thiên từ 0 tới $(n - 1)$.

c. Số lượng tử từ m

Cơ học lượng tử cho thấy những orbital có cùng giá trị ℓ sẽ có cùng giá trị momen động lượng orbital M , nhưng được phân bố trong không gian theo $(2\ell + 1)$ phương khác nhau. Các phương orbital này được đặc trưng bằng số lượng tử từ m . Giá trị m được xác định như sau.



Hình 2.9. Vị trí của các mặt nút đối với những trạng thái khác nhau của electron

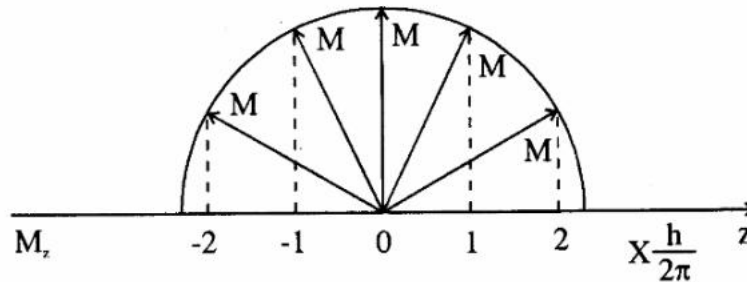
Do M là đại lượng vectơ, khi chiếu các vectơ này xuống một trục, chẳng hạn trục z (hình chiếu của M chỉ xác định trên một trục, vì theo nguyên lý bất định Heisenberg thì các hình chiếu khác không thể xác định được) thì các giá trị hình chiếu của chúng, kí hiệu M_z , được xác định bằng hệ thức:

$$M_z = m \cdot \frac{h}{2\pi} \quad (2-46)$$

Ở đây M_z = giá trị hình chiếu của momen động lượng orbital, còn gọi là momen từ orbital của electron.

m = số lượng tử.

m có các giá trị $0, \pm 1, \dots, \pm \ell$.



Hình 2.10. Các giá trị hình chiếu M_z của momen từ orbital của các electron có cùng $\ell = 2$,

cùng $M = \sqrt{6} \cdot \frac{h}{2\pi}$ xuống trục z

Thí dụ các orbital có $\ell = 2$, có cùng momen orbital $M = \sqrt{6} \cdot \frac{h}{2\pi}$, nhưng có 5 giá trị hình chiếu khác nhau M_z xuống trục z là: $-2 \frac{h}{2\pi}$; $-\frac{h}{2\pi}$; 0 ; $\frac{h}{2\pi}$;

$2\frac{h}{2\pi}$. Điều đó có nghĩa có 5 orbital đều có $\ell = 2$, nhưng 5 orbital này có 5 phương khác nhau được đặc trưng bằng các giá trị khác nhau của m là - 2, - 1, 0, 1, 2 (xem Hình 2.10).

Tới đây ta thấy trong lớp orbital n có n^2 orbital là hiển nhiên. Bởi vì ứng với giá trị n xác định có n giá trị ℓ . Với một giá trị ℓ lại có $(2\ell + 1)$ giá trị m tức có $(2\ell + 1)$ orbital.

Thí dụ $n = 2$ có $2^2 = 4$ orbital.

$$n = 2 \rightarrow \ell = \begin{cases} 0 \rightarrow m = 0 & \text{có orbital } \psi_{200} \\ 1 \rightarrow m = \begin{cases} -1 & - \psi_{21-1} \\ 0 & - \psi_{210} \\ 1 & - \psi_{211} \end{cases} \end{cases}$$

4 orbital

d. Số lượng tử spin s . Orbital toàn phần

Trong thuyết Bohr - Sommerfeld đã đề cập tới tổ hợp 4 số lượng tử n , ℓ , m , s đặc trưng đầy đủ cho sự chuyển động của electron theo các quỹ đạo xác định. Tới cơ học lượng tử, khi giải phương trình Schrödinger phi tương đối (2-39) cho nguyên tử hydro đã thu được các số lượng tử n , ℓ , m , chưa thấy xuất hiện số lượng tử thứ tư (số lượng tử spin) do độ tự do thứ tư như đã được gọi là "spin" của electron mà có. Spin chính là sự xoắn, sự quay quanh trục của mình, hay sự tự quay. Spin của electron có được là nhờ momen động lượng vốn có, còn gọi là momen riêng, momen spin của nó. Spin của electron cũng là một đặc trưng cơ bản giống như điện tích và khối lượng của electron.

Năm 1928, Dirac, nhà vật lí Anh đã hiệu chỉnh khối lượng hạt theo thuyết tương đối Einstein, lúc này phương trình Schrödinger trở thành phương trình tương đối hoá. Việc giải phương trình đã thu được hệ thức xác định momen spin của electron:

$$M_s = \sqrt{s(s+1)} \frac{h}{2\pi} \quad (2-47)$$

$$\text{với } s = \frac{1}{2}$$

M_s = Momen spin của electron.

Hình chiếu M_s xuống một trục, thí dụ trục z có độ lớn $M_{s(z)}$:

$$M_{s(z)} = m_s \frac{h}{2\pi} \quad (2-48)$$

Ở đây $M_{s(z)}$ = hình chiếu của vectơ momen spin của electron xuống trục z.

m_s = số lượng tử spin. m_s chỉ có hai giá trị là $\pm s$ tức $+\frac{1}{2}$ và $-\frac{1}{2}$. Thường người ta kí hiệu số lượng tử spin là s thay cho m_s .

Momen động lượng toàn phần của electron bằng tổng hai momen thành phần: momen động lượng orbital và momen spin. Độ lớn của momen động lượng toàn phần, kí hiệu M_j được xác định bằng số lượng tử j , gọi là số lượng tử nội:

$$M_j = \sqrt{j(j+1)} \frac{h}{2\pi} \quad (2-49)$$

Ở đây M_j = momen động lượng toàn phần của electron.

$$j = \text{số lượng tử nội} = \ell \pm s = \ell \pm \frac{1}{2}.$$

Trường hợp $(\ell + \frac{1}{2})$ được gọi là hai momen thành phần song song, còn $(\ell - \frac{1}{2})$ là hai momen thành phần đối song.

Tổ hợp 4 số lượng tử n, ℓ, m, s mô tả đầy đủ sự chuyển động của electron trong nguyên tử. Sự chuyển động này không còn một đặc tính nào khác mà không phụ thuộc vào 4 số lượng tử này. Nói khác đi, tổ hợp 4 số lượng tử là điều kiện cần và đủ để mô tả trạng thái của electron. 4 số lượng tử đặc trưng cho 4 độ tự do của electron. Các orbital ψ_{nlm} liên quan tới 3 độ tự do dời chỗ trong không gian nên ψ_{nlm} được gọi là *orbital không gian*. Còn độ tự do thứ tư liên quan tới s nên orbital mô tả đầy đủ electron được gọi là *orbital toàn phần*, phụ thuộc vào n, ℓ, m, s , được kí hiệu $\psi_{n\ell ms}$. Do s có chỉ hai giá trị $+\frac{1}{2}$ và $-\frac{1}{2}$ nên ứng với mỗi orbital không gian có hai orbital toàn phần. Thí dụ orbital không gian là ψ_{210} có hai orbital toàn phần là $\psi_{210-\frac{1}{2}}$ và $\psi_{210+\frac{1}{2}}$.

Như vậy trong lớp orbital n có n^2 orbital không gian và $2n^2$ orbital toàn phần. Điều này có nghĩa trong lớp orbital n có thể có $2n^2$ trạng thái khác nhau tức có thể có $2n^2$ electron.

* Năng lượng của electron và quang phổ phát xạ của nguyên tử hydro

Theo Bohr cũng như khi giải phương trình Schrödinger phi tương đối hoá (2-39) được cùng một hệ thức năng lượng của electron trong nguyên tử hydro là:

$$E_n = \frac{-2\pi^2 m e^4}{h^2 n^2} \quad (\text{Xem 2-44})$$

Sau đó, với phương trình Schrödinger tương đối hoá ta được hệ thức năng lượng của electron trong nguyên tử hydro là:

$$E_{nj} = \frac{-2\pi^2 me^4}{n^2 h^2} \left[1 + \frac{\alpha^2}{n} \left(\frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} \right) \right] \quad (2-50)$$

Ở đây E_{nj} = năng lượng của electron trong nguyên tử hydro

n = số lượng tử chính

h = hằng số Planck

j = số lượng tử nội = $\ell \pm s = \ell \pm \frac{1}{2}$.

$$\alpha = \frac{2\pi e^2}{hc} \approx \frac{1}{137}, \text{ gọi là hằng số cấu trúc tinh vi.}$$

Theo (2-44) năng lượng của electron trong nguyên tử hydro được xác định bằng số lượng tử n và không phụ thuộc gì vào những số lượng tử ℓ , m , s . Như vậy có nghĩa có thể có một số trạng thái khác nhau (những trạng thái này có cùng giá trị n nhưng do từng số lượng tử ℓ , m , s có giá trị khác nhau) có cùng giá trị năng lượng. Hiện tượng này gọi là *sự suy biến*. Sự suy biến biến mất khi nguyên tử đặt trong điện trường hay từ trường nào đó. Do lúc này các electron trong các trạng thái cùng n nhưng các giá trị ℓ , m , s khác nhau chịu tác động khác nhau của điện từ trường ngoài, kết quả là những năng lượng của những trạng thái này trở nên khác nhau, tuân theo hệ thức (2-50). Hiện tượng này gọi là *phân suy biến*. Điều này giải thích được sự phân giải của các vạch quang phổ (tức một vạch có thể tách thành một số vạch sát nhau), khi nguồn phát xạ đặt trong điện trường hay từ trường.

1.3.6. Ứng dụng phương trình Schrödinger vào những hệ giống hydro (chỉ có một electron)

Hiển nhiên mọi điều nói về nguyên tử hydro hoàn toàn áp dụng được đối với những hệ chỉ có một electron như He^+ ($Z = 2$), Li^{2+} ($Z = 3$), Be^{3+} ($Z = 4$).

Năng lượng của electron trong những trường hợp này là:

$$E_n = \frac{-2\pi^2 me^4 Z^2}{h^2 n^2} = \frac{-13,6 \cdot Z^2}{n^2} \text{ (eV)} \quad (2-51)$$

Biểu thức (2-51) tính năng lượng của electron trong các hệ giống hydro chỉ khác biểu thức (2-9) tính năng lượng của electron trong nguyên tử hydro ở chỗ là trong (2-51) có thêm đại lượng Z do $Z > 1$, còn trong (2-9) không có Z do hydro có $Z = 1$.

Số sóng của các vạch quang phổ trong những trường hợp này là:

$$\bar{\nu} = R_\infty \cdot Z^2 \left(\frac{1}{n_g^2} - \frac{1}{n_x^2} \right) \text{ (cm}^{-1}\text{)} \quad (2-52)$$

Ở đây Z = số điện tích hạt nhân của hạt. Thí dụ Li^{2+} có $Z = 3$, He^+ có $Z = 2$.

R_x = hằng số Rydberg đối với nguyên tử X . Thí dụ $R_{\text{He}} = 109722,2 \text{ cm}^{-1}$.

Số sóng của các vạch quang phổ của ion He^+ là:

$$\bar{\nu} = 109722,2 \times 4 \times \left(\frac{1}{n_g^2} - \frac{1}{n_x^2} \right) \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

1.3.7. Ứng dụng phương trình Schrödinger vào nguyên tử nhiều electron

* Phương pháp gần đúng xác định hàm trạng thái của đơn electron trong nguyên tử nhiều electron

Đối với những nguyên tử có hai electron trở lên, việc giải phương trình Schrödinger để thu được các hàm sóng ψ mô tả trạng thái chung của toàn bộ vỏ electron là bất khả. Do đó người ta phải xây dựng phương pháp gần đúng. Sự gần đúng ở chỗ phương pháp này dựa trên một mô hình gần đúng do người ta đưa ra và chấp nhận, sao cho kết quả thu được từ mô hình này phù hợp với thực tế. Mô hình gần đúng này thu được khi người ta đơn giản hoá nguyên tử nhiều electron về dạng nguyên tử một electron như nguyên tử hydro. Cụ thể, trong nguyên tử nhiều electron, người ta coi mỗi electron chuyển động độc lập với các electron khác trong một trường thế trung bình có đối xứng cầu. Trường thế trung bình này được tạo ra bởi hạt nhân nguyên tử và các electron còn lại. Như vậy sự chuyển động của mỗi electron ở đây tương tự như sự chuyển động của electron trong nguyên tử hydro. Thành thử phương trình Schrödinger cho đơn electron trong nguyên tử nhiều electron trở nên tương tự như phương trình Schrödinger cho nguyên tử hydro (xem 2-36) và (2-39)). Bởi những lẽ trên mà người ta gọi mô hình gần đúng này là mô hình về các hạt độc lập, mô hình trường xuyên tâm hay mô hình dạng nguyên tử hydro.

Các hàm sóng đơn electron thu được khi giải phương trình Schrödinger ở đây cũng gọi là các orbital nguyên tử (AO) hay các quỹ hàm. Do trường thế cũng có đối xứng cầu nên hàm không gian $\psi(r, \theta, \varphi)$ cũng được viết dưới dạng tích của hàm bán kính $R_{n\ell}(r)$ và hàm cầu như (2-41):

$$\psi_{n\ell m} = R_{n\ell}(r) \cdot Y_{\ell m}(\theta, \varphi) \quad (2-53)$$

n, ℓ, m ở đây cũng như trong nguyên tử hydro.

n là số lượng tử chính, có thể có các giá trị 1, 2, ..., ∞ , đặc trưng cho lớp orbital, kích thước mây electron, năng lượng của electron.

ℓ là số lượng tử phụ có các giá trị 0, 1, ..., $(n - 1)$, đặc trưng cho phân lớp orbital, hình dạng mây electron. $\ell = 0$ gọi là phân lớp orbital s hay electron s, mây s; $\ell = 1$ - phân lớp p, electron p, mây p; $\ell = 2$ - phân lớp d, electron d, mây d.

m là số lượng tử từ có các giá trị 0, ± 1 , ..., $\pm \ell$, đặc trưng cho sự định hướng trong không gian của các orbital.

Lớp orbital n có n phân lớp orbital. Phân lớp orbital ℓ có $(2\ell + 1)$ orbital không gian $\psi_{n\ell m}$. Mỗi orbital không gian $\psi_{n\ell m}$ có hai orbital toàn phần $\psi_{n\ell m - \frac{1}{2}}$ và $\psi_{n\ell m + \frac{1}{2}}$. Do đó lớp orbital n có n^2 orbital không gian và $2n^2$ orbital toàn phần (có thể chứa được $2n^2$ electron khác nhau).

Để xác định hàm không gian $\psi_{n\ell m}$ (2-53) cần xác định hàm bán kính $R_{n\ell(r)}$, còn hàm cầu $Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$ đã biết (xem bảng 2-3).

Xuất phát từ những dữ kiện thực nghiệm và tính toán lý thuyết, năm 1930, Slater đã nêu ra những hệ thức gần đúng xác định hàm bán kính $R_{n\ell(r)}$ và năng lượng $E_{n\ell}$ của đơn electron trong nguyên tử nhiều electron và thường được gọi là phương pháp gần đúng Slater dưới đây:

$$\text{Hàm bán kính: } R_{n\ell(r)} = c \cdot r^{(n^*-1)} \cdot e^{\frac{-Z^*r}{(n^*)^2 a_0}} \quad (2-54)$$

$$\text{Năng lượng của electron: } E_{n\ell} = \frac{-(Z^*)^2 \cdot e^2}{(n^*)^2 \cdot 2a_0} \quad (2-55)$$

Trong (2-54) và (2-55):

$R_{n\ell(r)}$ = hàm bán kính.

$E_{n\ell}$ = năng lượng electron.

c = hằng số.

r = khoảng cách từ electron đang xét tới hạt nhân.

n^* = số lượng tử hiệu dụng (hữu hiệu).

$Z^* = Z - b$ = số điện tích hiệu dụng (hữu hiệu).

Z = số điện tích hạt nhân

b = hằng số chắn.

e trong (2-54) là cơ số logarit tự nhiên = 2,7182.

e trong (2-55) là điện tích electron = $-4,80286 \cdot 10^{-10}$ đvtd.

$$a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} \approx 0,53 \text{ \AA} \text{ (bán kính Bohr)}$$

Khi lấy a_0 làm đơn vị dài thì (2-54) và (2-55) trở thành:

$$R_{n\ell(r)} = c \cdot r^{(n^*-1)} \cdot e^{\frac{-Z^*r}{n^*}} \quad (2-56)$$

$$E_{n\ell} = \frac{-(Z^*)^2 \cdot e^2}{2(n^*)^2} = \frac{-13,6 (Z^*)^2}{(n^*)^2} \text{ (eV)} \quad (2-57)$$

Bằng cách biến thiên các giá trị của n^* và b (liên quan tới Z^*) sao cho năng lượng E_{n^*} có giá trị cực tiểu, Slater đã tìm ra được những qui tắc xác định n^* và b dưới đây:

a. Xác định số lượng tử hiệu dụng n^*

Số lượng tử hiệu dụng n^* liên quan với số lượng tử chính n như sau:

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

b. Xác định hằng số chắn b

Hằng số chắn b là phần số điện tích hạt nhân bị chắn. Trong nguyên tử nhiều electron thì không phải toàn bộ số điện tích hạt nhân Z tác dụng lên electron đang xét mà một phần số điện tích này đã bị chắn bởi các electron còn lại (ở mọi nhóm orbital phía trong hay cùng nhóm orbital với electron đang xét). Phần số điện tích hạt nhân bị chắn này gọi là hằng số chắn b . Như vậy số điện tích hạt nhân tác dụng lên electron đang xét là $(Z - b) = Z^*$, được gọi là số điện tích hiệu dụng.

Hằng số chắn b bằng tổng số độ chắn của mỗi electron gây chắn. Độ chắn của mỗi electron gây chắn phụ thuộc vào vị trí của nó và vào vị trí của electron đang xét, nói khác đi là phụ thuộc vào nhóm orbital chứa chúng. Slater xác định độ chắn của các electron như sau:

Ông chia các electron (các orbital) thành các nhóm orbital:

<u>1s</u>
<u>2s2p</u>
<u>3s3p</u>
<u>3d</u>
<u>4s4p</u>
<u>4d</u>
<u>4f</u>

Độ chắn của các electron là:

- + Các electron ở các nhóm orbital nằm ngoài nhóm orbital có electron đang xét, có độ chắn = 0. Nói khác đi là chúng không gây chắn.
- + Mỗi electron còn lại trong nhóm orbital có electron đang xét có độ chắn = 0,35. Nếu electron đang xét ở nhóm 1s thì thay 0,35 bằng 0,3.
- + Nếu electron đang xét là electron s hay p thì mỗi electron trong nhóm orbital liền trong (so với nhóm orbital chứa electron đang xét) có độ chắn = 0,85; mỗi electron trong mọi nhóm orbital còn lại ở phía trong nữa đều có độ chắn = 1,00.

- + Nếu electron đang xét là electron d hay f thì mỗi electron trong mỗi nhóm orbital nằm phía trong (ngay cả khi cùng lớp n) nhóm orbital có electron đang xét đều có độ chắn = 1,00.

Lấy việc xác định hàm bán kính $R_{nl(r)}$ và năng lượng E_{nl} của các electron trong nguyên tử carbon làm thí dụ.

C ($Z=6$) có 6 electron, chia thành các nhóm orbital theo Slater: ($1s^2$); ($2s^2 2p^2$).

- Hằng số chắn b và điện tích hiệu dụng Z^* :

Đối với orbital 1s (electron 1s): $b = 0,3$; $Z = 6 - 0,3 = 5,7$.

Đối với orbital 2s hay 2p (electron 2s hay 2p):

$$b = 0,35 \times 3 + 0,85 \times 2 = 2,75$$

$$Z^* = 6 - 2,75 = 3,25$$

- Hàm bán kính $R_{nl(r)}$:

$$R_{1s} = c \cdot e^{-5,7r}$$

$$R_{2s} = R_{2p} = c \cdot r \cdot e^{-1,625r}$$

- Năng lượng E_{nl} :

$$E_{1s} = -441,8 \text{ eV}$$

$$E_{2s} = E_{2p} = -35,9 \text{ eV}$$

Năng lượng chung của các electron trong nguyên tử bằng tổng năng lượng của mỗi electron.

Trong nguyên tử carbon, $E_{\text{chung}} = -1027,2 \text{ eV}$.

Các hàm ψ tìm được theo phương pháp Slater đối với những nguyên tử nhiều electron có dạng giống như các hàm ψ tìm được trong nguyên tử hydro. Do đó nếu cùng trạng thái s hay p hay d thì hình dạng mây electron giống nhau, nhưng năng lượng và kích thước mây giảm khi số điện tích hạt nhân nguyên tử tăng. Lấy trường hợp electron 1s làm thí dụ dưới đây.

$$\text{Với nguyên tử hydro có: } \psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-r} \quad (\text{a}) \quad (\text{xem Bảng 2.3}).$$

Với nguyên tử nhiều electron có $Z > 1$, theo biểu thức (2-56), trong trường hợp này $n^* = n = 1$ nên:

$$R_{10} = c \cdot e^{-Z^*r} \quad (2-56')$$

$$\text{Nhân (2-56')} \text{ với hàm cầu } Y_{00} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \quad (\text{xem Bảng 2.3}), \text{ ta được:}$$

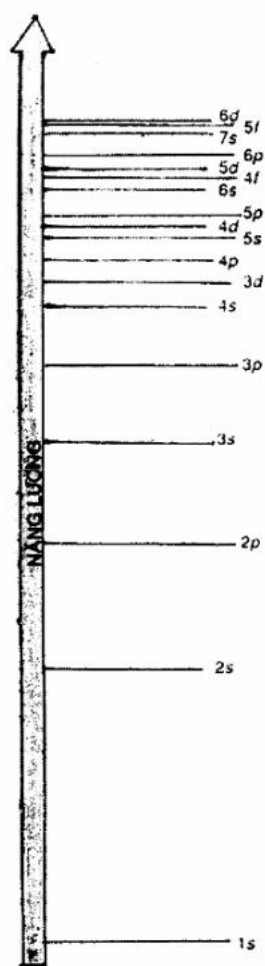
$$\psi_{100} = \frac{c}{2\sqrt{\pi}} \cdot e^{Z^*r} \quad (\text{b})$$

So sánh (a) với (b) khi $c = 2$ trong (b) ta thấy 2 orbital 1s chỉ khác nhau phần lũy thừa của e . Do $Z^*r > r$ nên trường hợp (b) có ψ dần tới 0 nhanh hơn trường hợp (a), tức ψ^2 hay mật độ xác suất giảm nhanh hơn khi xa hạt nhân. Do đó kích thước mây electron cũng như năng lượng electron của electron 1s trong nguyên tử nhiều electron nhỏ hơn trong nguyên tử hydro. Khi số điện tích hạt nhân Z càng tăng thì kích thước mây và năng lượng electron càng giảm nếu cùng trạng thái. Như vậy kích thước mây và năng lượng của electron:

$$1s(H) > 1s(He) > 1s(Li) > \dots$$

$$2p(H) > 2p(He) > 2p(Li) > \dots$$

Người ta thấy với trạng thái s, kích thước mây và năng lượng của electron giảm chậm, với trạng thái p giảm nhanh hơn, với trạng thái d giảm nhanh hơn nữa khi Z tăng dần.



* Trình tự các mức năng lượng của các orbital hay các electron trong nguyên tử

Các trạng thái đơn electron thường được kí hiệu vắn tắt bởi các số lượng tử n và l . Một electron ở trạng thái nl cũng được gọi là electron nl . Thí dụ electron ở trạng thái 3d cũng gọi là electron 3d.

Dựa vào quang phổ nghiệm và tính toán lí thuyết, người ta đã xác lập được trình tự các mức năng lượng trong nguyên tử nhiều electron. Trình tự này được phản ánh ở qui tắc Klechkowski: *năng lượng tăng khi giá trị $(n + l)$ tăng. Trường hợp hai mức cùng giá trị $(n + l)$ thì mức nào có n nhỏ hơn là nhỏ hơn.* Thí dụ $E_{40} < E_{32}$; $E_{31} < E_{40}$.

Trình tự các mức năng lượng là:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s$$

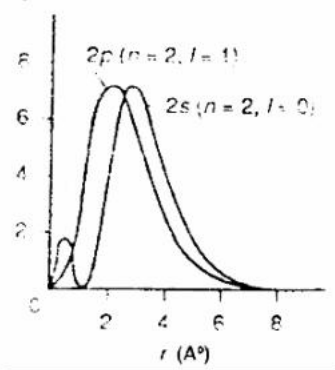
$$< 4f < 5d < 6p < 7s < 5f < 6d$$

Trình tự này được thể hiện rõ ràng hơn trên sơ đồ ở Hình 2.11.

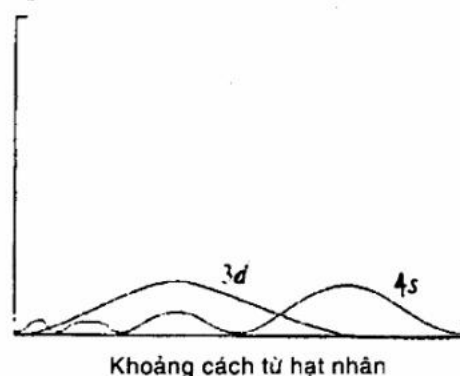
Hình 2.11. Trình tự các mức và phân mức năng lượng trong nguyên tử nhiều electron. Năng lượng tương đối của các phân lớp tăng lên theo số lượng tử chính n ($1 < 2 < 3 \dots$) và số lượng tử phụ l ($s < p < d < f$). Với một giá trị n xác định, năng lượng của các electron tăng dần theo thứ tự $ns < np < nd < nf$. Khi giá trị n tăng, năng lượng của các phân lớp càng sát gần nhau.

Cần chú ý một hiệu ứng quan trọng giữa hình dạng orbital (giá trị của ℓ) với năng lượng của electron. Chẳng hạn, một cách trung bình thì electron 2s ở xa hạt nhân hơn electron 2p một chút, nhưng đừng xem rằng electron 2s bị hút yếu hơn và có năng lượng cao hơn. Hãy chú ý từ sơ đồ ở Hình 2.12: electron 2s thâm nhập vào vùng rất gần hạt nhân (phân bố xác suất xuyên tâm không có nút qua hạt nhân), trong khi electron 2p không bao giờ đến gần hạt nhân được (do có nút ở hạt nhân). Hiệu ứng thâm nhập này làm tăng lực hút của hạt nhân với electron 2s. Vì thế orbital 2s có năng lượng thấp hơn orbital 2p.

Tương tự, mặc dù electron trong AO-3d có xác suất xuyên tâm lớn nhất ở gần hạt nhân hơn electron thuộc AO-4s, nhưng vì electron 4s xâm nhập vào bên trong tốt hơn nên có mức năng lượng thấp hơn 3d (Hình 2.11 và 2.13).



Hình 2.12. Đồ thị phân bố xác suất xuyên tâm của orbital 2s và 2p



Hình 2.13. Đồ thị phân bố xác suất xuyên tâm của orbital 4s và 3d

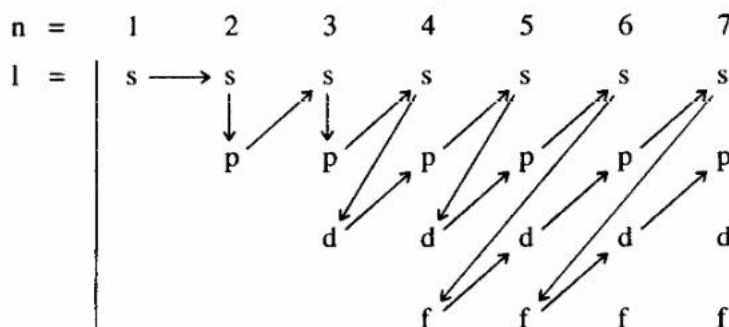
1.3.8. Quy luật phân bố electron trong nguyên tử

Trong nguyên tử nhiều electron, trình tự phân bố electron vào các orbital phải tuân theo các nguyên lý và quy tắc dưới đây.

a) Nguyên lý vững bền

Trong nguyên tử ở trạng thái cơ bản, các electron phân bố lần lượt vào các orbital có phân mức năng lượng từ thấp lên cao.

Theo đó, dựa vào trình tự các phân mức năng lượng (Hình 2.11), electron được lần lượt điền vào các orbital theo hướng mũi tên trong hình 2.14.



Hình 2.14. Trình tự điền electron vào các phân lớp orbital

b) Nguyên lý loại trừ Pauli

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

Nói khác đi, trong một nguyên tử, mỗi orbital toàn phần hay mỗi tổ hợp xác định 4 số lượng tử (n, l, m, s) chỉ đặc trưng cho một electron. Suy ra, mỗi orbital nguyên tử $\psi_{n,l,m}$ có tối đa hai electron và chúng phải có spin đối song.

c) Quy tắc Hundt

Trong cùng một phân lớp, các electron có khuynh hướng phân bố sao cho tổng spin của chúng là cực đại. Điều đó có nghĩa, các electron ưu tiên phân bố độc thân với spin song song trong các orbital của một phân lớp.

1.3.9. Các cách biểu diễn nguyên tử

Đến đây ta đã thấy cấu tạo nguyên tử là như thế nào. Nguyên tử gồm có hạt nhân với số điện tích là Z , đồng thời có Z electron phân bố xung quanh. Các electron này chuyển động theo những định luật của cơ học lượng tử. Không thể nói tới quỹ đạo của electron mà chỉ có thể nói tới mật độ xác suất tìm thấy electron ở chỗ này chỗ khác là lớn hay nhỏ. Sự phân bố các electron có qui luật. Để dễ hiểu, người ta thường biểu diễn nguyên tử bằng cấu hình electron, sơ đồ ô lượng tử (sơ đồ electron, sơ đồ năng lượng), sơ đồ mây electron.

a. Cấu hình electron

Cấu hình electron của nguyên tử được biểu diễn bằng các số lượng tử n, l như sau:

$$\ell^a n^1 \ell'^b n'' \ell''^c \dots$$

trong đó: n, n', n'' là các giá trị số lượng tử chính;

ℓ, ℓ', ℓ'' - các giá trị số lượng tử phụ;

a, b, c - số electron có trong phân lớp.

Khi $\ell = 0$ có phân lớp s hay electron s

$\ell = 1$ có phân lớp p hay electron p.

Dưới đây là ví dụ viết cấu hình electron của nguyên tử một số nguyên tố.

- Hydro, H ($Z = 1$), cấu hình electron là $1s^1$.
- Heli, He ($Z = 2$), cấu hình electron là $1s^2$. Công thức vắn tắt này không cho biết thông tin về giá trị spin electron. Tuy nhiên, dựa vào nguyên lý loại trừ Pauli, người đọc hoàn toàn có thể suy luận được 2 electron trong $1s^2$ đã ghép đôi (đối song) và tổng spin nguyên tử bằng 0.
- Oxy, O ($Z = 8$), được biểu diễn:

Cấu hình electron đầy đủ: $1s^2 2s^2 2p^4$.

Cấu hình electron tóm tắt: $[\text{He}] 2s^2 2p^4$ hoặc $2s^2 2p^4$. Ở đây, $[\text{He}]$ thay thế cho $[1s^2]$ là cấu hình electron của khí trơ heli tạo lõi electron bền vững phía trong.

Cấu hình electron có lưu ý đến quy tắc Hund với 3 orbital p suy biến:

$$2s^2 2p_y^2 2p_z^1 2p_x^1 \leftrightarrow 2s^2 2p_y^1 2p_z^2 2p_x^1 \leftrightarrow 2s^2 2p_y^1 2p_z^1 2p_x^2$$

- Mangan, Mn ($Z=25$), được biểu diễn:

Cấu hình electron đầy đủ: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$

Cấu hình electron tóm tắt (chỉ giữ lại lớp orbital ngoài cùng và phân lớp liền trong là những orbital có electron hoá trị): $[\text{Ar}] 4s^2 3d^5$ hoặc $3d^5 4s^2$. Ở đây, $[\text{Ar}]$ thay thế cho $[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6]$ là cấu hình electron của khí trơ Argon (18 electron) tạo lõi electron bền vững phía trong. Sự chuyển đổi $4s^2 3d^5 \rightarrow 3d^5 4s^2$ được giải thích là do hiện tượng co lại của phân lớp d hoặc phân lớp f (trình bày ở phía sau).

Cấu hình electron có lưu ý đến quy tắc Hundt với 5 orbital d suy biến:
 $3d_{x^2-y^2}^1 3d_{yz}^1 3d_{z^2}^1 3d_{xz}^1 3d_{xy}^1 4s^2$.

b) Sơ đồ ô lượng tử hay giản đồ orbital

Mỗi orbital không gian $\psi_{n,l,m}$ được biểu diễn bằng một ô vuông (hay một vòng tròn, hoặc đơn giản chỉ là một dòng kẻ) gọi là ô lượng tử. Các orbital cùng phân lớp được vẽ liền nhau, khác phân lớp rời nhau (đương nhiên cùng lớp). Trong ô lượng tử, một electron được ký hiệu bằng một mũi tên. Nếu trong một ô có đủ 2 electron thì 2 mũi tên có hướng ngược nhau (lên và xuống) để chỉ rõ 2 electron này có spin khác nhau ($+\frac{1}{2}$ và $-\frac{1}{2}$) và được gọi là *electron đã ghép đôi*, có spin triệt tiêu. Nếu trong một ô mới chỉ có một electron thì gọi đó là *electron độc thân*. Các electron độc thân trong các ô lượng tử có mũi tên cùng hướng lên trên và quy ước đều có spin $+\frac{1}{2}$, theo đó tổng spin của chúng là cực đại. Electron thứ hai vào ô lượng tử để ghép đôi được ký hiệu là mũi tên hướng xuống và có spin $-\frac{1}{2}$.

Mỗi ô lượng tử được ký hiệu như sau:

Orbital s: $\ell = 0 \Rightarrow m = 0$ ứng với một ô



Orbital p: $\ell = 1 \Rightarrow m = -1, 0, +1$ lần lượt ứng với 3 ô liền nhau

p_y	p_z	p_x
-1	0	+1

Orbital d: $\ell = 2 \Rightarrow m = -2, -1, 0, +1, +2$ lần lượt ứng với 5 ô liên nhau

$d_{x^2-y^2}$	d_{yz}	d_{z^2}	d_{xz}	d_{xy}
-2	-1	0	+1	+2

Orbital f: $\ell = 3$ ứng với 7 ô liên nhau

$m = -3$	-2	-1	0	$+1$	$+2$	$+3$

Sơ đồ ô lượng tử biểu diễn tất cả các orbital trong một lớp n (chứ không phải chỉ các phân lớp có electron) và được bố trí theo hàng ngang hoặc thẳng đứng với trật tự các phân mức năng lượng từ thấp đến cao. Để đơn giản, sơ đồ ô lượng tử thường chỉ biểu diễn lớp orbital hoá trị ngoài cùng hoặc liên ngoài.

Nếu điền electron đúng quy tắc và quy định vào cấu hình electron và sơ đồ ô lượng tử, ta có thể xác định được *bộ số lượng tử* riêng cho mỗi electron trong một nguyên tử để thể hiện nguyên lý loại trừ của Pauli.

Dưới đây là một số ví dụ:

- Hydro, H ($Z = 1$): cấu hình electron $1s^1$

sơ đồ ô lượng tử

$\uparrow$
1s

bộ số lượng tử $n = 1, \ell = 0, m = 0, s = +\frac{1}{2}$

ứng với orbital toàn phần $\psi_{100+\frac{1}{2}}$

- Heli, He ($Z = 2$): cấu hình electron $1s^2$

sơ đồ ô lượng tử

$\uparrow\downarrow$
1s

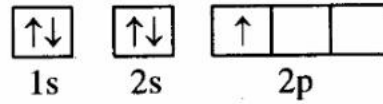
bộ số lượng tử cho electron thứ nhất: $n = 1, \ell = 0, m = 0, s = +\frac{1}{2}$,

và cho electron thứ hai: $n = 1, \ell = 0, m = 0, s = -\frac{1}{2}$,

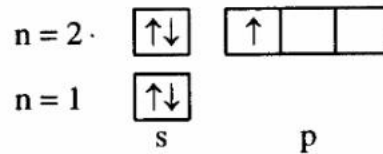
ứng với 2 orbital toàn phần: $\psi_{100+\frac{1}{2}}$ và $\psi_{100-\frac{1}{2}}$

- Bor, B ($Z = 5$): $1s^2 2s^2 2p^1$

sơ đồ ngang:



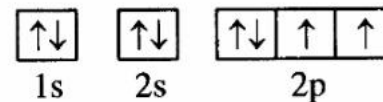
sơ đồ thẳng đứng:



bộ số lượng tử, hay orbital toàn phần, ví dụ cho: electron cuối cùng, thứ năm theo trình tự điền vào là $\psi_{21-1+\frac{1}{2}}$ / electron thứ tư theo trình tự điền vào

là $\psi_{200-\frac{1}{2}}$ / v.v...

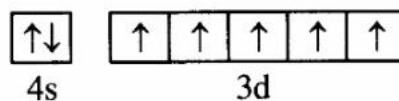
- Oxy, O ($Z = 8$): $1s^2 2s^2 2p^4 \Rightarrow$



bộ số lượng tử cho electron thứ tám (cuối cùng) được điền vào là $n = 2, \ell = 1, m = -1, s = -\frac{1}{2} \Rightarrow \psi_{21-1-\frac{1}{2}}$ / cho electron thứ sáu theo trình tự điền là $n = 2, \ell = 1, m = 0, s = +\frac{1}{2} \Rightarrow \psi_{210+\frac{1}{2}}$ / v.v...

- Mangan, Mn ($Z = 25$): $[\text{Ar}] 4s^2 3d^5$

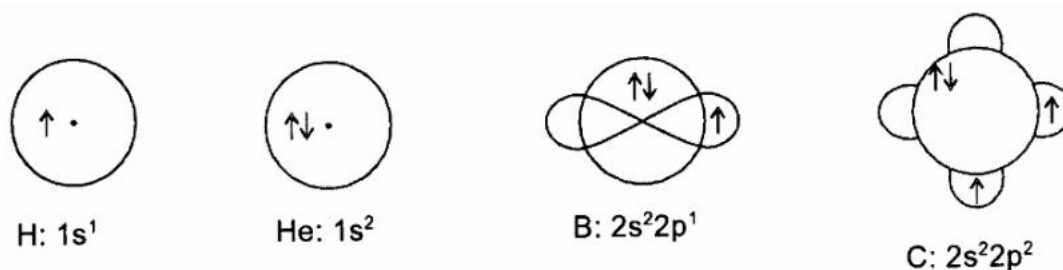
Dạng rút gọn:



bộ số lượng tử cho electron cuối cùng điền vào là: $n = 3, \ell = 2, m = +2, s = +\frac{1}{2} \Rightarrow \psi_{32+2+\frac{1}{2}}$ / cho electron thứ 20 điền vào là: $n = 4, \ell = 0, m = 0, s = -\frac{1}{2} \Rightarrow \psi_{400-\frac{1}{2}}$ / v.v...

c. Sơ đồ mây electron

Trong sơ đồ này, electron cũng được kí hiệu bằng mũi tên, nếu ghép đôi thì hướng 2 mũi tên ngược nhau. Thường chỉ giữ lại các mây thuộc lớp orbital hoá trị (xem Hình 2.15).



Hình 2.15. Sơ đồ mây electron của các nguyên tử hydro, heli, bor, carbon

2. HỆ THỐNG TUẦN HOÀN CÁC NGUYÊN TỐ HOÁ HỌC

2.1. Định luật tuần hoàn và hệ thống tuần hoàn các nguyên tố hoá học

2.1.1. Một số bảng các nguyên tố công bố trước Mendeleev

Như ta đã biết mãi tới cuối thế kỉ XIX, đầu thế kỉ XX người ta mới biết nguyên tử có cấu tạo phức tạp. Trước đó, nguyên tử được coi là hạt vật chất cuối cùng tạo nên mọi vật thể. Tuy nhiên khi đã phát hiện được một số nguyên tố, xác định được khối lượng nguyên tử của chúng người ta đã tiến hành nghiên cứu mối quan hệ giữa tính chất và khối lượng nguyên tử của các nguyên tố, cố gắng đưa ra bảng các nguyên tố phản ánh mối quan hệ này. Người đầu tiên bắt tay làm việc này là Dobereiner từ năm 1817. Năm 1829 ông công bố bảng bộ ba (xem Bảng 2.4).

Bảng 2.4. Bảng bộ ba các nguyên tố của Dobereiner

Li	Ca	P	S	Cl
Na	Sr	As	Se	Br
K	Ba	Sb	Te	I

Trong mỗi bộ gồm các nguyên tố có tính chất giống nhau, khối lượng nguyên tử của nguyên tố ở giữa là trung bình cộng của hai nguyên tử còn lại.

Năm 1863, Chancourtois (người Pháp) đã xếp các nguyên tố có khối lượng nguyên tử tăng dần theo đường xoắn ốc lượn quanh hình trụ. Phần lớn các trường hợp các nguyên tố có tính chất giống nhau được xếp trên cùng một đường sinh.

Năm 1864, Mayer công bố hệ thống các nguyên tố (xem Bảng 2.5).

Cũng năm 1864, Odling cũng công bố một hệ thống nguyên tố.

Năm 1865, Newlands cũng công bố một hệ thống trong đó các nguyên tố cũng xếp theo khối lượng nguyên tử tăng dần.

Bảng 2.5. Hệ thống các nguyên tố của Mayer

-	-	-	-	Li	(Be)
C	N	O	F	Na	Mg
Si	P	S	Cl	K	Ca
-	As	Se	Br	Rb	Sn
Sn	Sb	Te	I	Cs	Ba
Pb	Bi	-	-		

2.1.2. Định luật tuần hoàn và hệ thống tuần hoàn các nguyên tố hoá học của D.I. Mendeleev

Công trình của D.I. Mendeleev (1834-1907), nhà hoá học Nga là đầy đủ và thành công hơn cả. Tháng 2 năm 1869 ông công bố một hệ thống gồm 62 nguyên tố. Năm 1871 ông trình bày chi tiết định luật tuần hoàn và công bố một hệ thống gồm 60 nguyên tố hoàn chỉnh và hợp lý hơn (xem Bảng 2.6). Lúc bấy giờ người ta đã phát hiện được 63 nguyên tố trên mặt đất và 1 nguyên tố trên mặt trời là heli (He). Heli được phát hiện bởi Janssen người Pháp và Lockyer người Anh. Hai ông đã quan sát được một vạch màu vàng trên mặt trời nhân nhật thực toàn phần ngày 1/08/1868 qua kính thiên văn. Vạch màu vàng này không tương ứng với một nguyên tố nào đã biết nên hai ông đặt tên cho nguyên tố có vạch màu vàng này là heli. Tiếng Hilạp là Helios có nghĩa thuộc mặt trời. Hệ thống của Mendeleev chỉ vắng 4 nguyên tố đã biết: xeri (Ce), 1803; tecbi (Tb), 1843; eribi (Er), 1843; heli (He), 1868.

*** Nội dung định luật tuần hoàn của Mendeleev**

Tính chất các nguyên tố và các hợp chất của chúng biến thiên tuần hoàn theo chiều tăng dần của khối lượng nguyên tử các nguyên tố.

Ông cho rằng tính chất của một nguyên tố nào đó được phản ánh qua 4 nguyên tố xung quanh (1 trước, 1 sau, 1 trên, 1 dưới). Dựa vào định luật của mình, ông đã tiên đoán sự tồn tại của một số nguyên tố chưa được phát hiện khi ấy và mô tả tính chất của chúng. Ông mô tả kĩ tính chất 3 nguyên tố chưa biết, có khối lượng nguyên tử cỡ 44; 68; 72. Ông đặt tên cho chúng tương ứng là ekanhôm, ekabo, ekasilic (eka là giống). Ít năm sau người ta phát hiện ra 3 nguyên tố này. Năm 1875, nhà hoá học Pháp, Lecoq de Boisbaudran phát hiện ra ekabo, đặt tên là gali (tên cũ của nước Pháp). Năm 1879, hai nhà hoá học Thụy Điển, L. Nilssol và P. Cleve phát hiện ra ekanhôm, đặt tên là scandi (tên vùng đất có 3 nước Thụy Điển, Na Uy, Đan Mạch). Năm 1886, nhà hoá học Đức, C. Wilklen phát hiện ra ekasilic, đặt tên là germani (tên cũ của nước Đức). Các thông số thực nghiệm thu được từ 3 nguyên tố này phù hợp hoặc sai lệch rất ít so với sự tiên đoán của Mendeleev. Thí dụ khối lượng nguyên tử tiên đoán là 44; 68; 72, còn thực nghiệm tương ứng là 45,1; 69,7; 72,32.

Những phát hiện nguyên tố mới phù hợp với sự tiên đoán ấy đã củng cố tính chất đúng đắn của định luật tuần hoàn. Do đó định luật đã trở thành cơ sở khoa học để các nhà khoa học vạch ra con đường phát hiện ra những nguyên tố ứng với các ô còn trống trong bảng hệ thống các nguyên tố hoá học.

Bảng 2.6. Hệ thống tuần hoàn các nguyên tố hoá học của Mendeleev năm 1871

	Nhóm I	Nhóm II	Nhóm III	Nhóm IV	Nhóm V	Nhóm VI	Nhóm VII	Nhóm VIII chuyển tiếp tới nhóm I
Các nguyên tố điển hình	H Li 7	Be 9,4	B 11	C 12	N 14	O 16	F 19	
Chu kỳ nhất	Dãy 1 Na 23	Mg 24	Al 27,3	Si 28	P 31	S 32	Cl 35,5	
	Dãy 2 K 39	Ca 40	– 44	Ti 50?	V 51	Cr 52	Mn 55	Fe 56 Co 59 Ni 59 Cu 63
	Dãy 3 (Cu) (63)	Zn 65	– 68	– 72	As 75	Se 78	Br 80	
Chu kỳ hai	Dãy 4 Rb 85	Sr 87	(Y) (887)	Zr 90	Nb 94	Mo 96	– 100	Ru 104 Rh 104 Pd 104 Ag 108
Chu kỳ ba	Dãy 5 (Ag) (108)	Cd 112	In 113	Sn 118	Sb 122	Te 128?	J 127	
	Dãy 6 Cs 133	Ba 137	– 137	Ca 138?	–	–	–	–
Chu kỳ bốn	Dãy 7 –	–	–	–	–	–	–	–
	Dãy 8 –	–	–	–	Ta 182	W 184	–	Os 199? Ir 198? Rt 197 Au 197

Chu kỳ năm	Dãy 9	(Au) (197)	Hg 200	Tl 204	Pb 207	Bi 208	-	-	
	Dãy 10	-	-	-	Th 232	-	U 240		
Oxyd cao nhất tạo ra muối		R ₂ O	B ₂ O ₂ hoặc RO	R ₂ O ₃	R ₂ O ₆ hoặc RO ₂	R ₂ O ₅	R ₂ O ₆ hoặc RO ₃	R ₂ O ₇	R ₂ O ₄ hoặc RO ₄
Hợp chất chứa hydrogen nhiều nhất				(RH ₅)	RH ₄	RH ₃	RH ₂	RH	

Mendeleev tin vào định luật và dữ kiện thực nghiệm nên đã xếp đúng thứ tự nhiều nguyên tố có khối lượng nguyên tử bằng nhau, thậm chí có trường hợp khối lượng nguyên tử lớn hơn lại đứng trước như sau đây:

Co (59)	Ni (59)	
Ru (104)	Rh (104)	Pd (104)
Te (128)	I (127)	
Os (199)	Ir (198)	Pt (197)

Sự xếp này sang thế kỉ XX mới được chứng minh là đúng. Do có dụng cụ chính xác hơn, xác định chính xác hơn khối lượng nguyên tử, kết quả xác định lại được:

Co (58,9)	Ni (58,7)	
Ru 101,07)	Rb (102,9)	Pd (106,4)
Te (127,6)	I (126,9)	
Os (190,2)	Ir (192,2)	Pt (195,09)

Các trường hợp Co trước Ni, Te trước I do hiện tượng đồng vị. Các đồng vị của Co đều có số điện tích hạt nhân 26, nhỏ hơn số điện tích hạt nhân các đồng vị của Ni là 27, nhưng ở Co có nhiều đồng vị nặng hơn ở Ni do hạt nhân nhiều hạt nơtron hơn. Trường hợp Te và I cũng tương tự.

* Bước đường hoàn thiện dần hệ thống tuần hoàn các nguyên tố hoá học

Cùng với những phát hiện ra các nguyên tố mới và sự tiến bộ của khoa học, hệ thống tuần hoàn các nguyên tố hoá học ngày càng được hoàn thiện.

a. Bổ sung nhóm O (Nhóm VIII A)

Năm 1894, J. Rayleigh và W. Ramsay phát hiện ra argon (Ar) trong không khí. Năm 1895, W. Ramsay phát hiện ra heli (He) ở mặt đất bằng cách

quan sát quang phổ của khí thoát ra khi đun nóng quặng clêvêit chứa uran và Thori với acid. Lúc bấy giờ người ta chưa phát hiện ra các hợp chất của He và Ar, nên chúng được coi là khí trơ, không có hoạt tính hoá học. Vị trí của chúng là ở chỗ nào trong bảng tuần hoàn? Đó là một vấn đề rắc rối. Mendeleev coi chúng không phải là nguyên tố hoá học nên không có chỗ trong bảng. Vì theo ông nếu là một nguyên tố phải thể hiện được tính chất hoá học của mình. Ngược lại, Ramsay tin rằng chúng phải có chỗ trong bảng. Cuối cùng Ramsay đề nghị xếp chúng vào giữa nhóm halogen và nhóm kim loại kiềm. Thế là nhóm O (hay nhóm VIII A) xuất hiện. Ramsay còn tiên đoán giữa He và Ar phải có một nguyên tử khí trơ nữa. Ông cùng với cộng tác viên của mình là M. Travers đã hoá lỏng không khí, tách phân đoạn, trong cùng năm 1898 phát hiện thêm 3 khí trơ nữa: krypton (Kr), neon (Ne) và xenon (Xe). Tiếng Hi Lạp, kryptos là ẩn giấu; neon là mới; xenon là xa lạ. Sang năm 1899, E. Rutherford cùng cộng tác viên của mình đã phát hiện ra khí trơ có tính phóng xạ là radon (Rn). Nó là sản phẩm phân rã tự nhiên của quặng radi.

Cả 6 khí trơ đều có trong không khí, nhưng hàm lượng rất nhỏ. 1m³ không khí chứa 9,8 lít Ar; 18ml Ne; 5ml He; 1ml Kr; 0,08ml Xe. Còn Rn chỉ chiếm 6.10⁻¹⁸%V. Hàm lượng ít và tính trơ của các khí này là nguyên nhân của việc phát hiện chúng muộn.

b. Tách nhóm thành phân nhóm

Năm 1905, sau khi nghiên cứu tính chất của các nguyên tố cùng nhóm, Verner thấy một số nguyên tố có tính chất giống nhau, nhưng những tính chất này lại không thấy có ở những nguyên tố còn lại. Ông đề nghị tách mỗi nhóm (từ nhóm I tới VII) trong bảng của Mendeleev thành 2 nhóm: chính, phụ hay A, B.

c. Phát hiện các nguyên tố phóng xạ. Hoàn thành họ Actinid

Việc tìm ra các nguyên tố hoá học phụ thuộc nhiều vào hàm lượng, dạng tồn tại trong vỏ trái đất và tính chất của chúng.

Trong lịch sử tìm ra các nguyên tố hoá học thì năm 1896 là cái mốc quan trọng. Năm ấy, nhà bác học Pháp, Becquerel phát hiện ra tính phóng xạ tự nhiên của các hợp chất của uran. Sau khi nghiên cứu kĩ hiện tượng phóng xạ tự nhiên, người ta thấy có 2 loại nguyên tử (đồng vị). Một loại có hạt nhân bền vững. Đó là nguyên tử của các nguyên tố có số thứ tự ≤ 83 (từ ${}^1_1\text{H}$ tới ${}^{83}_{83}\text{Bi}$). Các nguyên tố này được gọi là các nguyên tố bền. Một loại có hạt nhân không bền vững. Hạt nhân nguyên tử loại này tự phân rã phát ra các hạt alpha (α) là hạt nhân của heli, ${}^4_2\text{He}$; hạt beta (β) là electron và tia gamma (γ) là bức xạ điện từ. Hiện tượng phóng xạ tự nhiên chính là sự phân rã này. Đó là nguyên tử của các nguyên tố có số thứ tự ≥ 84 (từ ${}^{84}_{84}\text{Po}$ về sau). Trong số các nguyên tố phóng xạ tự nhiên, cá biệt có 2 nguyên tố có số thứ tự < 83 . Đó là techneti (${}^{43}_{43}\text{Tc}$) và promethi (${}^{61}_{61}\text{Pm}$).

Các nguyên tố bền được phát hiện sớm do chúng không tự biến mất nên hàm lượng trong vỏ trái đất của chúng đủ lớn. Hai nguyên tố bền được phát

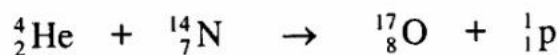
hiện muộn màng là hafni ($_{72}\text{Hf}$) vào năm 1923 và rheni ($_{75}\text{Re}$) vào năm 1925, do hàm lượng của chúng quá ít, việc tách chúng khỏi quặng quá khó khăn.

Các nguyên tố phóng xạ tự nhiên, hầu hết nguyên tử của chúng có chu kỳ bán huỷ (T) nhỏ hay cực nhỏ, thí dụ $^{215}_{83}\text{At}$ có $T = 10^{-4}\text{s}$, nên chúng sinh ra lại biến mất ngay. Vì thế hàm lượng của chúng trong vỏ trái đất rất ít, thậm chí chỉ hàng gam. Thí dụ, theo tính toán của các nhà khoa học thì ^{61}Pm có 780 gam, ^{87}Fr có 24,5 gam. Riêng 2 nguyên tố uran ($_{92}\text{U}$) và thori ($_{90}\text{Th}$) tuy phóng xạ tự nhiên nhưng gồm các nguyên tử có chu kỳ bán huỷ T lớn nên hàm lượng của chúng lớn. Bởi thế chúng được phát hiện sớm bằng phương pháp hoá học thông thường như việc phát hiện các nguyên tố bền. Uran được phát hiện năm 1789 từ quặng uran và thori được phát hiện năm 1828 từ quặng thorisilicat. Tính phóng xạ tự nhiên của chúng là điều bí mật hoàn toàn, mãi tới năm 1896 mới bị Becquerel phát hiện đối với uran. Nối tiếp Becquerel, bà Marie Sklodowska (1867-1934) cùng chồng là Pierre Curie (1859-1906) đã đi sâu nghiên cứu hiện tượng phóng xạ tự nhiên, xây dựng phương pháp đo độ phóng xạ để xác định nguyên tố phóng xạ. Ông bà đã phát hiện ra 2 nguyên tố phóng xạ tự nhiên là poloni ($_{84}\text{Po}$, năm 1898) và radi ($_{88}\text{Ra}$, năm 1898) đều có mặt trong quặng uran. Theo chỉ dẫn của ông bà, năm 1899, nhà hoá học Pháp, A. Debierne phát hiện ra nguyên tố actini ($_{89}\text{Ac}$) từ quặng uran.

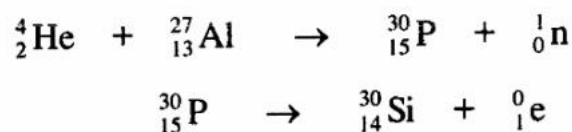
Năm 1918, nguyên tố phóng xạ tự nhiên protactini ($_{91}\text{Pa}$) được phát hiện từ quặng uran.

Các nguyên tố phóng xạ tự nhiên còn lại đều được phát hiện sau năm 1934.

Nhớ lại, năm 1919, Rutherford thực hiện phản ứng hạt nhân đầu tiên trên thế giới. Trong phản ứng này, hạt nhân nguyên tử nitơ bền, biến thành hạt nhân nguyên tử oxy bền:



Đến năm 1934, Irene Curie (con gái của ông bà Curie) cùng chồng là Fredric Joliot phát minh ra hiện tượng phóng xạ nhân tạo, khi thực hiện phản ứng hạt nhân. Ông bà dùng đạn α bắn bia $^{27}_{13}\text{Al}$. Lần này sản phẩm là đồng vị không bền $^{30}_{15}\text{P}$, tự phân rã thành đồng vị bền $^{30}_{14}\text{Si}$. Phương trình phản ứng như sau:



Đồng vị sinh ra nhân tạo như $^{30}_{15}\text{P}$ được gọi là đồng vị phóng xạ nhân tạo. Hiện tượng đồng vị phóng xạ nhân tạo tự phân rã thành đồng vị khác được gọi là hiện tượng phóng xạ nhân tạo.

Phát minh này mở đường cho việc tổng hợp hạt nhân nhân tạo các nguyên tố mới.

Để có đạn mạnh, nhà bác học Mỹ, E. Lawrence phát minh ra máy gia tốc hạt xyclotron. Máy này hoạt động đầu tiên trên hành tinh chúng ta vào năm 1936 trong Trường Đại học Tổng hợp California ở thành phố Berkeley nước Mỹ. Nhờ máy này mà lần đầu tiên con người đã thành công trong việc điều chế nhân tạo nguyên tố phóng xạ techneti ($_{43}\text{Tc}$) vào năm 1937. Technique có nghĩa là kĩ thuật. Tc sinh ra khi nhà vật lí Ý, E. Segre dùng đạn ^2_1H đã được gia tốc hoá bắn phá nguyên tử của nguyên tố bền bên cạnh là molybden ($_{42}\text{Mo}$). Thực hiện tương tự, năm 1940, Segre lại thành công trong việc tạo ra nguyên tố phóng xạ tự nhiên astatin ($_{85}\text{At}$).

Nguyên tố phóng xạ tự nhiên promethi ($_{61}\text{Pm}$) được người ta tách ra từ bã phân huỷ hạt nhân trong lò phản ứng hạt nhân vào năm 1945. Nguyên tố phóng xạ tự nhiên franci ($_{87}\text{Fr}$) do bà M. Perly người Pháp phát hiện ra khi nghiên cứu sự phân rã của $^{227}_{89}\text{Ac}$.

Các nguyên tố từ 93 tới 103 (các nguyên tố siêu uran) đều được tổng hợp hạt nhân nhân tạo tương tự như $_{43}\text{Tc}$. Đó là $_{93}\text{Np}$, 1940; $_{94}\text{Pu}$, 1940; $_{95}\text{Am}$, 1945; $_{96}\text{Cm}$, 1944; $_{97}\text{Bk}$, 1950; $_{98}\text{Cf}$, 1950; $_{99}\text{Es}$, 1952; $_{100}\text{Fm}$, 1952; $_{101}\text{Md}$, 1955; $_{102}\text{No}$, 1963-1966; $_{103}\text{Lr}$, 1961.

Như vậy, tới năm 1966, họ actinid từ nguyên tố 90 tới 103 đã được phát hiện đầy đủ. Tiếp theo là những nguyên tố không thuộc họ này nữa. Nguyên tố thứ 104 là kusatôvi ($_{104}\text{Ku}$), thứ 105 là ninxbori ($_{105}\text{Ns}$) lần lượt được tổng hợp vào năm 1964 và năm 1970. Sau năm 1970, người ta còn tổng hợp tiếp được các nguyên tố 106, 107, 108, 109, 110.

Nhìn vào các bảng tuần hoàn các nguyên tố ta thấy có sự khác nhau về ký hiệu và tên các nguyên tố từ thứ 104 về sau. Sở dĩ như vậy do có sự tranh chấp quyền tác giả và quyền đặt tên các nguyên tố ấy giữa một số trung tâm khoa học trên thế giới. Để dẹp tình trạng này, hội nghị của Hiệp hội quốc tế Hoá học cơ bản và ứng dụng (IUPAC) diễn ra tại Geneve vào tháng 8 năm 1997 đã ra quyết định đặt tên các nguyên tố ấy như sau:

Nguyên tố 104 tên là rutherford, ký hiệu là Rf. Đó là tên nhà bác học Anh đã phát hiện ra hạt nhân nguyên tử.

Nguyên tố 105 tên là dubnium, ký hiệu là Db. Đó là tên địa danh ở Nga nơi có phòng thí nghiệm Dubna.

Nguyên tố 106 tên là seaborgium, ký hiệu là Sg. Đó là tên nhà bác học lãnh đạo phòng thí nghiệm Berkeley (ở Mỹ), nơi đã tổng hợp được những nguyên tố siêu uran. Đây là trường hợp đầu tiên trên thế giới, tên của một nhà khoa học đang còn sống được lấy để đặt tên cho nguyên tố hoá học.

Nguyên tố 107 tên là bohrium, ký hiệu là Bh. Đó là tên nhà bác học Đan Mạch, người đã có công đặt nền móng cho lý thuyết cấu tạo nguyên tử.

Nguyên tố 108 tên là hassium, ký hiệu là Hs. Đó là tên địa danh Hass ở Đức nơi có trung tâm nghiên cứu các nguyên tố siêu nặng.

Nguyên tố 109 tên là meitnerium, ký hiệu là Mr. Đó là tên nhà bác học Đức, người cộng tác với Otto Hahn trong công trình phản ứng phân chia hạt nhân.

Từ nguyên tố 110 - 118 tạm thời đặt tên theo hệ thống các con số (nil là 0, un là 1, bi là 2, tri là 3, quad là 4, ...), thêm tiếp vị ngữ ium. Như vậy:

Nguyên tố 110 được mang tên là ununnilium (Uun).

Nguyên tố 111 được mang tên là unununium (Uuu).

Nguyên tố 112 được mang tên là ununbium (Uub).

Nguyên tố 113 được mang tên là ununtrium (Uut).

Nguyên tố 114 được mang tên là ununquadium (Uuq).

Nguyên tố 115 được mang tên là ununpentium (Uup).

Nguyên tố 116 được mang tên là ununhexium (Uuh).

Nguyên tố 117 được mang tên là ununseptium (Uus).

Nguyên tố 118 được mang tên là ununoctium (Uuo).

Dưới đây là tóm tắt thời gian phát hiện ra các nguyên tố hoá học.

Thời thượng cổ phát hiện 9 nguyên tố: C, S, Au, Ag, Cu, Fe, Pb, Sn, Hg.
Thời trung cổ phát hiện 5 nguyên tố: Zn, P, As, Sb, Bi. Trong thế kỉ XVIII phát hiện 20 nguyên tố: Co, Ni, Pt, H, N, O, F, Cl, Mn, Ba, Sr, Be, Cr, Mo, W, Te, Y, U, Ti, Zr. Từ đầu thế kỉ XIX tới năm 1869 phát hiện 29 nguyên tố: Na, Li, K, Rb, Cs, Mg, Ca, B, Al, Tl, In, Si, Se, La, Ce, Tb, Er, V, Nb, Ta, Br, I, Pd, Rh, Os, Ir, Ru, Cd, Th. Từ năm 1870 đến đầu thế kỉ XX phát hiện 22 nguyên tố: Ga, Sc, Ge, He (1868 ở mặt trời, 1895 ở mặt đất), Ar, Kr, Xe, Rn, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb, Tm, Ho, Eu, Lu, Po, Ra, Ac. Trong 70 năm đầu thế kỉ XX phát hiện 20 nguyên tố: Pa, Hf, Re, Tc, Pm, At, Fr, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, Mo, Lr, Ku, Ns.

Ngày nay chúng ta có hệ thống tuần hoàn các nguyên tố hoá học (xem Bảng 2.7).

d. Cấu tạo bảng tuần hoàn các nguyên tố hoá học

Bảy chu kì: Chu kì 1 có 2 nguyên tố.

Chu kì 2, 3 đều có 8 nguyên tố.

Chu kì 4, 5 đều có 18 nguyên tố.

Chu kì 6, 7 đều có 32 nguyên tố. Nhưng chu kì 7 chưa đầy đủ, chắc chắn sẽ phát hiện tiếp các nguyên tố ngày nay chưa biết.

Tám nhóm, mỗi nhóm chia làm hai phân nhóm A, B.

Nhóm VIII chia ra VIII A và VIII B có 3 cột.

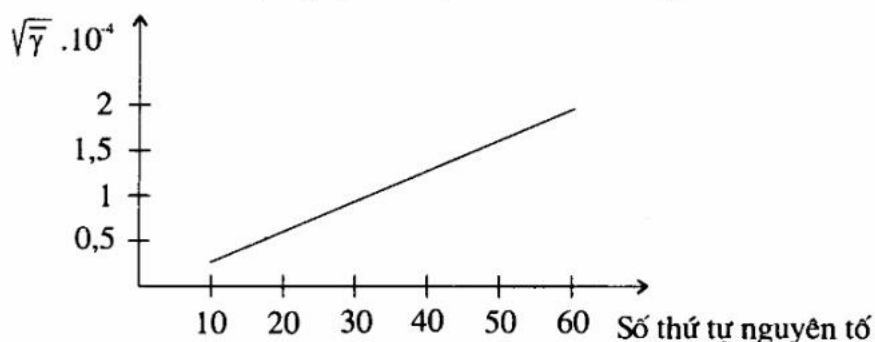
Hai dãy dưới bảng là họ lanthanid và actinid.

Bảng 2.7. Hệ thống tuần hoàn các nguyên tố hoá học⁽¹⁾

e. Nguyên nhân của định luật tuần hoàn

Tác giả của định luật tuần hoàn (Mendeleev) năm 1889 còn viết: "chúng tôi không hiểu nguyên nhân của định luật tuần hoàn". Sở dĩ như vậy vì định luật của ông mới dựa trên cơ sở thực nghiệm, chưa có cơ sở lí thuyết. Lúc bấy giờ người ta chưa biết nguyên tử gồm có hạt nhân và electron. Nguyên nhân này chỉ được biết rõ sau khi người ta phát hiện ra electron (1894), hạt nhân nguyên tử (1911), xây dựng nên thuyết cấu tạo nguyên tử trong hai thập kỉ đầu của thế kỉ XX.

Năm 1895, Rơnghen phát hiện ra tia Roentgen khi nghiên cứu tính chất của tia âm cực. Tia này chính là bức xạ điện từ. Tới năm 1912, Moseley nghiên cứu một cách có hệ thống quang phổ tia Roentgen thu được từ các đối âm cực làm bằng các đơn chất khác nhau. Kết quả cho thấy số sóng của một vạch nào đó, thí dụ vạch α trong dãy xác định nào đó, thí dụ dãy K thay đổi đều đặn theo sự tăng dần của số thứ tự nguyên tố (xem Hình 2.16).



Hình 2.16. Sự phụ thuộc của số sóng vào số thứ tự nguyên tố

Phương trình biểu diễn sự phụ thuộc của số sóng vào số hiệu nguyên tử là:

$$\sqrt{\gamma} = a(Z - b) \quad (2-58)$$

ở đây γ = số sóng.

a, b = các hằng số thực nghiệm đối với từng vạch xác định của dãy quang phổ Rơnghen xác định.

Z = số hiệu nguyên tử = số điện tích hạt nhân.

Theo (2-58), bằng thực nghiệm đo số sóng, tính được Z tương ứng. Hoá ra số thứ tự các nguyên tố trong bảng tuần hoàn bằng số điện tích hạt nhân của nguyên tử các nguyên tố tương ứng. Thành thử định luật tuần hoàn được phát biểu dựa vào điện tích hạt nhân, thay cho dựa vào khối lượng nguyên tử trước đây, như sau: *tính chất của các nguyên tố và các hợp chất của chúng biến thiên tuần hoàn theo chiều tăng dần của số điện tích hạt nhân nguyên tử các nguyên tố.*

Khi số điện tích hạt nhân tăng từ 1 lên thì số electron cũng tăng từ 1 lên do trong mỗi nguyên tử số electron = số điện tích hạt nhân. Các electron phân bố vào các lớp, phân lớp orbital một cách tuần hoàn. Sự tuần hoàn về phân bố này là nguyên nhân của sự tuần hoàn về tính chất của các nguyên tố và các hợp chất của chúng. Trình tự sắp xếp các nguyên tố trùng với trình tự làm đầy electron vào các lớp, phân lớp orbital. Thành thử có thể nói *bảng tuần hoàn các nguyên tố là ảnh của sự phân bố electron trong các nguyên tử*. Nếu thay các kí hiệu nguyên tố hoá học bằng các cấu hình electron của nguyên tử ta có một bảng tuần hoàn về cấu hình electron tương ứng; trong đó, số lượng tử chính n = số thứ tự chu kỳ = số lớp electron = lớp năng lượng cao nhất của nguyên tố (xem Bảng 2.8).

Bảng 2.8. Bảng tuần hoàn về cấu hình electron các nguyên tử

Phân nhóm Chu kỳ	I A	II A	III B		IV B	... VIII B	I B	II B	III A ...	VIII A
1	1s ¹									1s ²
2	2s ¹⁻²								2p ¹⁻⁵	2p ⁶
3	3s ¹⁻²								3p ¹⁻⁵	3p ⁶
4	4s ¹⁻²		3d ¹		3d ²	3d ³⁻⁹	3d ¹⁰		4p ¹⁻⁵	4p ⁶
5	5s ¹⁻²		4d ¹		4d ²	4d ³⁻⁹	4d ¹⁰		5p ¹⁻⁵	5p ⁶
6	6s ¹⁻²		5d ¹	4f ¹⁻¹⁴ (Họ lanthanid)	5d ²	5d ³⁻⁹	5d ¹⁰		6p ¹⁻⁵	6p ⁶
7	7s ¹⁻²		6d ¹	5f ¹⁻¹⁴ (Họ actinid)	6d ²	6d ³⁻⁹	6d ¹⁰		7p ¹⁻	

Vậy chúng ta đã hiểu nguyên nhân của định luật tuần hoàn là gì.

2.2. Một số tính chất tuần hoàn của các nguyên tố

2.2.1. Tuần hoàn về cấu hình electron

Bảng 2.8 đã nêu đại cương về sự tuần hoàn này. Ở đây cụ thể hơn.

a. Cấu hình electron các nguyên tố chính (nguyên tố A, nguyên tố s, p)
(xem bảng 2.9).

Bảng 2.9. Cấu hình electron các nguyên tố A

Phân nhóm Chu kỳ	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
1	H 1s ¹							He 1s ²
2	Li 2s ¹	Be 2s ²	B 2s ² 2p ¹	C 2s ² 2p ²	N 2s ² 2p ³	O 2s ² 2p ⁴	F 2s ² 2p ⁵	Ne 2s ² 2p ⁶
3	Na 3s ¹	Mg 3s ²	Al 3s ² 3p ¹	Si 3s ² 3p ²	P 3s ² 3p ³	S 3s ² 3p ⁴	Cl 3s ² 3p ⁵	Ar 3s ² 3p ⁶
4	K 4s ¹	Ca 4s ²	Ga 4s ² 4p ¹	Ge 4s ² 4p ²	As 4s ² 4p ³	Se 4s ² 4p ⁴	Br 4s ² 4p ⁵	Kr 4s ² 4p ⁶
5	Rb 5s ¹	Sr 5s ²	In 5s ² 5p ¹	Sn 5s ² 5p ²	Sb 5s ² 5p ³	Te 5s ² 5p ⁴	I 5s ² 5p ⁵	Xe 5s ² 5p ⁶
6	Cs 6s ¹	Ba 6s ²	Tl 6s ² 6p ¹	Pb 6s ² 6p ²	Bi 6s ² 6p ³	Po 6s ² 6p ⁴	At 6s ² 6p ⁵	Rn 6s ² 6p ⁶
7	Fr 7s ¹	Ra 7s ²						

Electron hoá trị là electron dễ tham gia vào sự hình thành liên kết hoá học. Đối với nguyên tố A, các *electron lớp ngoài cùng* $ns^a np^b$ là các *electron hoá trị*. $(a + b) =$ số thứ tự nhóm của nguyên tố. Các nguyên tố cùng nhóm có cùng cấu hình electron nên tính chất của chúng tương tự nhau (lặp lại).

b. Cấu hình electron các nguyên tố chuyển tiếp (nguyên tố B, nguyên tố d, f)
(xem Bảng 2.10 và Bảng 2.11).

Bảng 2.10. Cấu hình electron các nguyên tố d

Phân nhóm Chu kỳ	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B			IB	IIB
4	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
5	Y	Zr	Nb d ⁴ s ¹	Mo	Tc d ⁵ s ¹	Ru d ⁷ s ¹	Rh d ⁸ s ¹	Pd d ⁹ s ¹	Ag	Cd
6	La	Hf	Ta d ⁴ s ²	W d ⁴ s ²	Re	Os	Ir	Pt d ⁹ s ¹	Au	Hg
7	Ac	Ku	Ns	106	107	108	109	110		
Cấu hình electron	d ¹ s ¹	d ² s ²	d ³ s ²	d ⁵ s ¹	d ⁵ s ²	d ⁶ s ²	d ⁷ s ²	d ⁸ s ²	d ¹⁰ s ¹	d ¹⁰ s ²

Các nguyên tố d có cấu hình electron $(n-1)d^xns^2$ với $x = 1, \dots, 10$; $n \geq 3$ do $n = 3$ mới bắt đầu có trạng thái d. Vì mức năng lượng ns và $(n-1)d$ sát nhau, hơn nữa *cấu hình nửa bão hoà hay bão hoà phân lớp d là cấu hình bền vững* nên ta thấy có cấu hình d^5s^1 và $d^{10}s^1$ ở Cr, Mo và ở Cu, Ag, Au tương ứng.

Do có cấu hình electron tương tự nên các nguyên tố d cùng phân nhóm có tính chất tương tự.

Bảng 2.11. Cấu hình electron các nguyên tố f.

Họ lanthanid	$_{58}\text{Ce}$	Pr	Nd	Pm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	$_{71}\text{Lu}$
Họ actinid	$_{89}\text{Th}$	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Md	No	$_{103}\text{Lr}$

Các nguyên tố f có cấu hình electron $(n-2)f^i(n-1)d^1ns^2$. Họ lanthanid có $n = 6$, họ actinid có $n = 7$; $i = 1, 2, \dots, 14$ (trong cả hai họ).

Nhìn chung trong cùng một họ, cấu hình electron của các nguyên tử chỉ khác nhau về số lượng electron ở phân lớp f thuộc lớp thứ 3 từ ngoài vào. Vì vậy tính chất hoá học của chúng giống nhau và họ lanthanid giống lanthan ($_{57}\text{La}$), họ actinid giống actini ($_{89}\text{Ac}$). Do đó có khi người ta tính cả lanthan vào họ lanthanid và actini vào họ actinid. Lúc này mỗi họ có 15 nguyên tố.

2.2.2. Tuần hoàn về bán kính nguyên tử

- Kích thước orbital và kích thước của nguyên tử không được xác định một cách chính xác. Thực tế, người ta đo khoảng cách giữa hai hạt nhân của hai nguyên tử giống hệt nhau và nằm cạnh nhau, bán kính nguyên tử được xác định bằng một nửa khoảng cách đó. Có hai định nghĩa phổ biến:

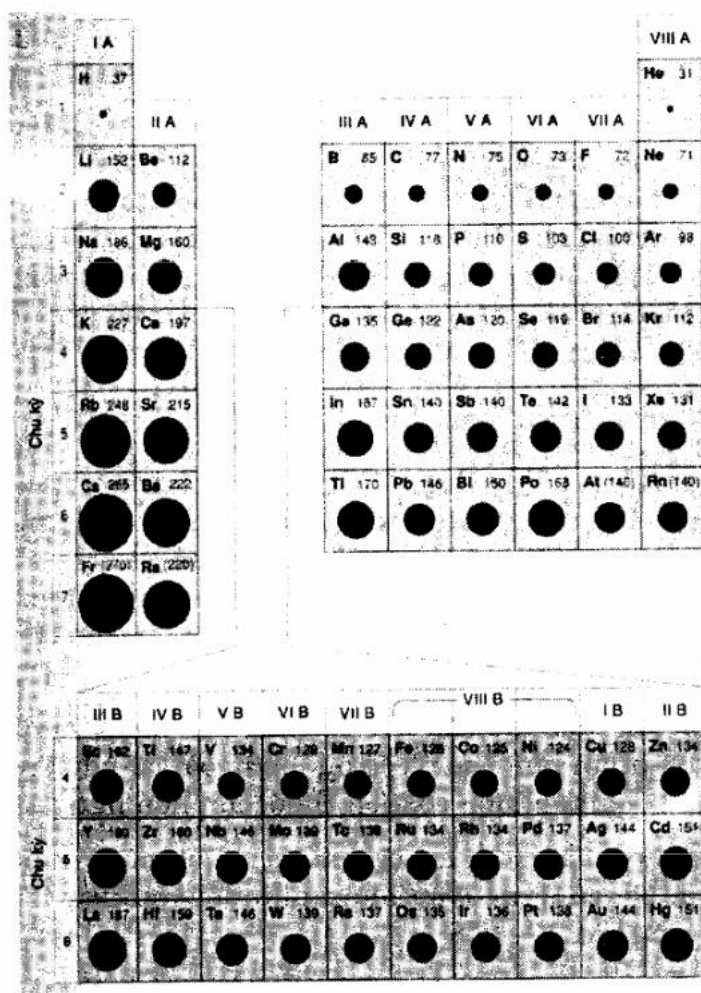
Bán kính kim loại là một nửa khoảng cách giữa hai hạt nhân của hai nguyên tử kim loại ngay cạnh nhau trong tinh thể kim loại.

Ví dụ, trong tinh thể nhôm kim loại, khoảng cách giữa hai hạt nhân gần nhau nhất đo được là 286 pm. Vậy bán kính nguyên tử Al bằng 143 pm.

Bán kính cộng hoá trị là một nửa khoảng cách giữa hai hạt nhân đồng nhất của hai nguyên tử có liên kết cộng hoá trị.

Ví dụ, trong phân tử Br_2 , khoảng cách giữa hai hạt nhân nguyên tử là 228 pm. Vậy, bán kính nguyên tử Br bằng 114 pm.

Những giá trị bán kính tìm thấy theo cách này thường nhỏ hơn giá trị mong đợi từ đường viền 90% tổng xác suất tìm thấy electron; bởi vì khi các nguyên tử hình thành liên kết, mây electron của chúng che phủ nhau. Tuy nhiên, những giá trị này rất hữu ích để mô tả khuynh hướng biến đổi của kích thước nguyên tử. Từ Hình 2.17 ta có thể thấy những xu hướng biến thiên tuần hoàn của bán kính nguyên tử theo chu kỳ và nhóm nguyên tố.



Hình 2.17. Bán kính nguyên tử ($\text{pm} = 10^{-12}\text{m}$) của các nguyên tố nhóm chính A và chuyển tiếp B.

- Khi đi ngang qua từ trái sang phải một chu kỳ, bán kính nguyên tử nói chung giảm.

Đối với nguyên tố thuộc các phân nhóm chính A, bán kính nguyên tử giảm đều. Bởi vì, electron đang điền vào cùng một lớp ngoài, chần nhau ít, trong khi sự chần bởi các electron lớp trong không thay đổi; theo đó Z^* tăng đều và hút mạnh electron lớp ngoài, bán kính nguyên tử giảm đều đặn khi ngang qua một chu kỳ. Trái lại, đối với các nguyên tố chuyển tiếp B, phân lớp electron d (hoặc f) bên trong đang được lấp đầy nên chần mạnh lực hút của hạt nhân đối với electron lớp ngoài; theo đó, bán kính nguyên tử ổn định, ít thay đổi khi ngang qua một chu kỳ. Ví dụ, V ($Z = 23$) và Zn ($Z = 30$) có cùng bán kính, mặc dù chúng đứng ở gần đầu dãy và cuối dãy chuyển tiếp của chu kỳ 4.

- Khi đi dọc từ trên xuống một phân nhóm chính A, bán kính nguyên tử tăng đều đặn; bởi vì số lớp electron bên trong tăng gây hiệu ứng chần rất mạnh lên lớp electron ngoài cùng, mặc dù điện tích hạt nhân cũng tăng theo. Tính toán cho biết, Z^* chỉ tăng rất ít nên ảnh hưởng cũng rất nhỏ

đến electron lớp ngoài; vì vậy bán kính nguyên tử tăng đều như ta mong đợi ứng với các giá trị cao hơn của n .

Tuy nhiên, khi đi từ trên xuống trong các nhóm B, bán kính nguyên tử chỉ tăng chậm từ nguyên tố chu kỳ 4 đến nguyên tố chu kỳ 5, nhưng hầu như không tăng từ nguyên tố chu kỳ 5 sang nguyên tố chu kỳ 6. Lý do là các nguyên tố chuyển tiếp chu kỳ 6 có phân lớp electron f ở sâu phía trong đang xây dựng đã gây hiệu ứng co f gần như cân bằng với sự tăng của n [Hiệu ứng co f là hiện tượng electron được phân bố độc thân trên các orbital f ở xa nhau, chắn nhau ít nên bị hạt nhân hút mạnh và co lại].

* Bán kính ion là sự ước lượng kích thước của cation và anion thông qua sự đo lường trong tinh thể hợp chất ion. Từ mối quan hệ giữa Z^* và kích thước nguyên tử, ta cũng có thể dự đoán kích thước ion so với kích thước nguyên tử tạo ra chúng. Khi một cation hình thành, các electron lớp ngoài bị mất đi, kết quả là lực đẩy giữa các electron giảm, hạt nhân sẽ kéo các electron còn lại gần nó hơn, kích thước cation vì vậy luôn bé hơn kích thước nguyên tử tương ứng. Nếu nguyên tố tạo ra nhiều cation, điện tích cation nào càng lớn, kích thước của nó càng bé.

Khi một anion được tạo ra, các electron được thêm vào lớp ngoài; sự tăng lực đẩy là nguyên nhân làm cho electron lớp ngoài cư ngụ trong khoảng không gian lớn hơn. Do đó, anion luôn có kích thước lớn hơn nguyên tử sinh ra nó.

Có thể suy luận, kích thước cation và anion cùng kiểu đều tăng khi đi xuống một nhóm bởi cùng nguyên nhân như đối với kích thước nguyên tử: do số lớp electron tăng.

Ngang qua từ trái sang phải một chu kỳ: kích thước cation giảm một lượng nhỏ, nhưng kích thước anion thì tăng đột biến so với những nguyên tử của các nguyên tố tạo ra chúng.

2.2.3. Tuần hoàn về năng lượng ion hoá (I)

- Năng lượng ion hoá là năng lượng cần thiết để tách một electron ra khỏi nguyên tử hoặc ion ở thể khí:

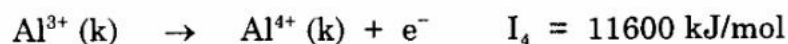
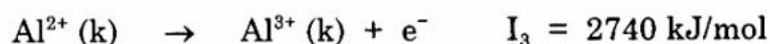
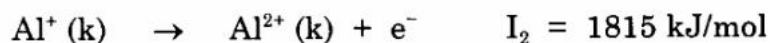
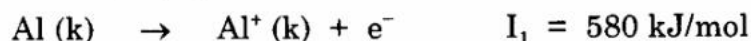


Đơn vị năng lượng là kJ khi tính cho 1 mol nguyên tử, là eV khi tính cho 1 nguyên tử.

Năng lượng ion hoá của mỗi electron cho ta biết năng lượng của orbital trong nguyên tử mà từ đó electron được tách ra.

Đối với một nguyên tố, nếu năng lượng để tách electron thứ nhất (từ nguyên tử ở trạng thái cơ bản) là I_1 , tách electron thứ 2 là I_2 , tách electron thứ 3 là I_3 ... thì trình tự luôn là $I_1 < I_2 < I_3$... do mỗi electron bị tách ra sau là từ một ion có điện tích dương ngày càng lớn hơn.

Ví dụ, các năng lượng ion hoá đối với nguyên tử Al ở thể khí như sau:



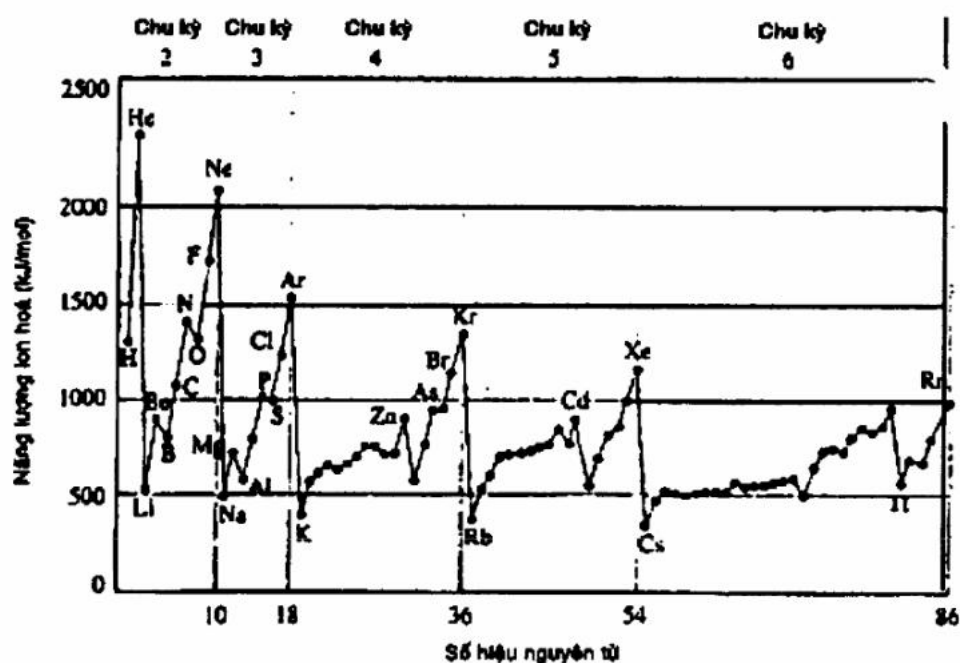
Năng lượng ion hoá thứ nhất (I_1) là năng lượng để tách electron 3p có mức năng lượng cao nhất trong nguyên tử (Al có cấu hình electron: $[\text{Ne}] 3s^2 3p^1$). Sự tăng từ $I_1 \rightarrow I_2$ là hợp lý, vì năng lượng I_2 dùng để tách electron 3s có mức năng lượng thấp hơn và từ ion Al^+ . Có sự nhảy mức năng lượng lớn từ $I_3 \rightarrow I_4$, vì ngoài lý do tăng mạnh điện tích dương ở ion Al^{3+} , việc tách electron thứ tư từ lõi electron (Al^{3+} có cấu hình: $1s^2 2s^2 2p^6$) bền vững cần tiêu tốn một năng lượng lớn đột biến.

Giá trị năng lượng ion thứ nhất cho các nguyên tố ở 5 chu kỳ đầu trong Bảng hệ thống tuần hoàn được chỉ ra ở Hình 2.18.

- *Khi đi từ trái sang phải một chu kỳ, năng lượng ion hoá thứ nhất tăng lên.* Nguyên nhân ở chỗ, các electron bị tách ra có cùng số lượng tử chính n , chúng chắn nhau không nhiều, nên khi Z tăng chúng liên kết chặt chẽ hơn với hạt nhân từ trái sang phải của chu kỳ (biểu hiện ở bán kính nguyên tử giảm), có nghĩa là năng lượng ion hoá tăng.

Tuy nhiên, năng lượng ion hoá còn phụ thuộc vào cấu hình electron. Vì vậy ta thấy có những gián đoạn giá trị I_1 khi ngang qua một chu kỳ. Chẳng hạn, năng lượng ion hoá giảm từ Be ($1s^2 2s^2$) đến B ($1s^2 2s^2 2p^1$) là do electron trong AO-2s chắn hiệu quả tới electron 2p, tạo lực đẩy lớn, nên electron 2p của B được tách ra dễ hơn so với tách electron 2s (có nhiều thời gian ở gần hạt nhân hơn) của Be. Hoặc sự giảm năng lượng ion hoá khi đi từ N ($1s^2 2s^2 2p^3$) đến O ($1s^2 2s^2 2p^4$) được giải thích: ở N, mỗi electron 2p chiếm một orbital riêng rẽ. Khi thêm 1 electron vào O thì 1 orbital 2p sẽ chứa cặp electron ghép đôi. Lực đẩy giữa những electron ghép đôi làm cho electron kia dễ dàng tách ra, nghĩa là I_1 của O nhỏ hơn I_1 của N.

- *Khi đi từ trên xuống dưới trong một nhóm, năng lượng ion hoá thứ nhất giảm xuống.* Nguyên nhân là khoảng cách từ electron đến hạt nhân tăng dần (khi n tăng) nên electron dễ dàng được tách ra.



Hình 2.18. Các giá trị năng lượng ion hoá thứ nhất của các nguyên tố thuộc 5 chu kỳ đầu trong Bảng hệ thống tuần hoàn

2.2.4. Tuần hoàn về ái lực electron (E)

Ái electron là năng lượng biến đổi khi thêm 1 electron vào nguyên tử hay ion ở trạng thái khí:



Tương tự như năng lượng ion hoá, sẽ có $E_1, E_2, \dots$. Trong hầu hết các trường hợp, năng lượng sẽ được giải phóng khi electron đầu tiên được thêm vào nguyên tử vì nó bị hấp dẫn bởi điện tích dương của hạt nhân, nghĩa là $E_1 < 0$ (toả năng lượng). Trái lại, từ ái lực electron thứ hai trở đi lại luôn dương ($E_2, E_3, \dots > 0$) vì đòi hỏi được cấp năng lượng để thêm electron tiếp theo vào một ion âm.

Hình 2.19 chỉ ra giá trị ái lực electron thứ nhất của các nguyên tố nhóm chính A.

- Mặc dù ái lực electron thường âm hơn khi đi từ trái sang phải trong một chu kỳ, nhưng cũng có những bất thường và ngoại lệ do phụ thuộc nhiều yếu tố. Chẳng hạn, một electron điền vào nguyên tử N ($1s^2 2s^2 2p^3$) để tạo anion N^- ($1s^2 2s^2 2p^4$) thì phải điền vào AO-2p đã chứa sẵn một electron. Lực đẩy giữa 2 electron ghép đôi này trong một orbital làm cho ion $N^-(k)$ rất kém bền ($E_1 = 0$). Ngược lại, khi thêm 1 electron vào C (k) ($1s^2 2s^2 2p^2$) tạo ion $C^-(k)$ ($1s^2 2s^2 2p^3$) sẽ không có lực đẩy giữa các electron, vì vậy ion $C^-(k)$ bền, tồn tại ($E_1 = -122 \text{ kJ/mol}$).
- Khi đi từ trên xuống dưới trong một nhóm, ái lực electron dương hơn (năng lượng toả ra ít hơn, kể cả cần cấp thêm năng lượng) vì electron

điền vào ở xa hạt nhân hơn (do giá trị n tăng). Tuy nhiên, chiều hướng biến đổi này không thật rõ ràng và có nhiều ngoại lệ cần được lý giải. Chẳng hạn ngay ở nhóm phi kim điển hình, trong khi Cl, Br, I tuân theo quy luật chung thì ái lực electron của F lại nhỏ hơn dự đoán. Có thể giải thích rằng, vì AO-2p của F có kích thước quá nhỏ nên những electron chiếm cứ cùng một orbital có lực đẩy lớn bất thường giữa electron - electron, ái lực electron vì thế nhỏ hơn.

I A								VIII A
H								He
-72,8	II A	III A	IV A	V A	VI A	VII A		(+21)
Li	Be	B	C	N	O	F		Ne
-59,6	(+241)	-26,7	-122	0	-141	-328		(+29)
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl		Ar
-52,9	(+230)	-42,5	-134	-72,0	-200	-349		(+34)
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr
-48,5	(+156)	-28,9	-119	-78,2	-195	-325		(+39)
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I		Xe
-46,9	(+167)	-28,9	-107	-103	-190	-295		(+40)
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn
-45,5	(+52)	-19,3	-35	-91,3	-103	-270		(+41)

Hình 2.19. Ái lực electron (kJ/mol) của các nguyên tố nhóm chính

2.2.5. Tuần hoàn về độ âm điện (X)

Ái lực electron khác nhau của các nguyên tử đối với electron trong liên kết được mô tả bằng một đại lượng gọi là *độ âm điện* (ký hiệu X) đặc trưng cho *khả năng của nguyên tử trong phân tử hút đôi electron dùng chung về phía mình*.

Phương pháp được chấp nhận rộng rãi để xác định độ âm điện là phương pháp của Linus Pauling (nhà hoá học Mỹ, 1901 - 1995) đưa ra năm 1923 dựa vào năng lượng liên kết hoá học như dưới đây.

Giả sử có 2 nguyên tố hoá học A và B. Các nguyên tử của chúng có thể tạo được các phân tử A-A, B-B, A-B. Năng lượng liên kết hoá học của chúng lần lượt là E_{A-A} , E_{B-B} , E_{A-B} . Gọi độ âm điện của các nguyên tố A, B lần lượt là X_A , X_B . Theo Pauling thì:

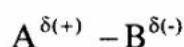
$$X_A - X_B = 0,102\sqrt{\Delta} \quad (2-59)$$

$$\Delta = E_{A-B} - \sqrt{E_{A-A} \cdot E_{B-B}} \quad (2-60)$$

Ở đây, năng lượng liên kết hoá học E đo được bằng thực nghiệm tính theo kJ/mol, là năng lượng cần thiết để phá vỡ 1 mol liên kết.

Nếu A-B, A-A, B-B là những phân tử giống nhau thì năng lượng liên kết E của chúng bằng nhau, theo đó $\Delta = 0$ và $X_A = X_B$, đôi electron dùng chung sẽ không bị hút về phía nào cả.

Trường hợp, chẳng hạn nếu $X_B > X_A$ thì đôi electron dùng chung lệch về nguyên tử B, phân tử A-B sẽ phân cực với sự phân bố điện tích như sau:



Lực hút tĩnh điện giữa hai phần tích điện trong phân tử AB dẫn tới liên kết A-B bền hơn, năng lượng liên kết E_{A-B} lớn hơn năng lượng liên kết trung bình $\sqrt{E_{A-A} \cdot E_{B-B}}$. Sự khác nhau về độ âm điện của các nguyên tử càng lớn, tính ion của các liên kết càng lớn và giá trị của Δ càng lớn.

Theo 2-60 có thể xác định được Δ . Nhưng từ 2-59 chỉ tính được hiệu số độ âm điện, không xác định được giá trị độ âm điện của từng nguyên tố là bao nhiêu. Để có được hệ thống độ âm điện so sánh, Pauling chọn giá trị độ âm điện của nguyên tố F (Fluor) làm mốc và ấn định $X_F = 4$ (kJ/mol)^{1/2}. Từ đó dễ dàng xác định được giá trị độ âm điện của các nguyên tố khác. Hệ thống độ âm điện này được gọi là hệ thống theo thang fluor hay hệ thống Pauling (Bảng 2.12).

Bảng 2.12. Độ âm điện của các nguyên tố theo thang fluor

Phân nhóm Chú ý	I A	II A	II B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII ₁	VIII ₂	VIII ₃	I B	II B	III A	IV A	V A	VI A	VII A
1	H 2,1																
2	Li 1	Be 1,5											B 2	C 2,5	N 3	O 3,5	F 4
3	Na 0,9	Mg 1,2											Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3
4	K 0,8	Ca 1	Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,8	Ni 1,8	Cu 1,9	Zn 1,5	Ga 1,5	Ge 1,8	As 2	Se 2,4	Br 2,8
5	Rb 0,8	Sr 1	Y 1	Zr 1,4	Nb 1,6	Mo 1,8	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,2	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,5	In 1,5	Sn 1,8	Sb 1,8	Te 2,1	I 2,4
6	Cs 0,7	Ba 0,9	La-Lu 1,4-1,2	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,4	Hg 1,8	Tl 1,5	Pb 1,6	Bi 1,8	Po 2	At 2,2
7	Fr 0,7	Ra 0,9															

Đối với các nguyên tố nhóm chính A, độ âm điện tăng khi đi từ trái sang phải của một chu kỳ, và giảm khi đi xuống dưới trong một nhóm. Đối với các nguyên tố chuyển tiếp B, quy luật biến thiên vừa kể không thật chặt chẽ.

Giới hạn của độ âm điện là từ 4,0 (đối với F, một phi kim mạnh nhất) đến 0,7 (đối với Fr, một kim loại mạnh nhất).

Từ sự tuần hoàn về 5 đặc tính cơ bản của nguyên tử như đã trình bày trên, ta có thể suy ra sự tuần hoàn về các tính chất khác của nguyên tố theo chu kỳ và nhóm, như tuần hoàn về tính kim loại và tính phi kim; tuần hoàn về tính oxy hoá khử; tuần hoàn về tính acid - base của các oxyd; ...