

HỌC VIỆN CÔNG NGHỆ BƯU CHÍNH VIỄN THÔNG

BÀI GIẢNG
HÓA HỌC

(Dành cho sinh viên chính quy)

NGƯỜI BIÊN SOẠN: THS. TỪ ANH PHONG

Hà Nội, 2014

MỞ ĐẦU	8
CHƯƠNG I CẤU TẠO NGUYÊN TỬ	8
1. THÀNH PHẦN CẤU TẠO NGUYÊN TỬ	8
2. NHỮNG MẪU NGUYÊN TỬ CỔ ĐIỂN	8
2.1. Mẫu Rutherford (Rozof - Anh)	8
2.2. Mẫu Bohr (Bo – Đan Mạch)	8
3. NHỮNG TIỀN ĐỀ CƠ BẢN CỦA CƠ HỌC LƯỢNG TỬ	10
3.1. Thuyết lượng tử Planck (Plăng – Đức).....	10
3.2. Tính chất sóng - hạt của hạt vi mô	10
3.3. Nguyên lý bất định Heisenberg (1926)	11
4. KHÁI NIỆM CƠ BẢN VỀ CƠ HỌC LƯỢNG TỬ	11
4.1. Hàm sóng Ψ	11
4.2. Phương trình sóng Schrodinger.....	12
5. NGUYÊN TỬ HYDRO VÀ NHỮNG ION GIỐNG HYDRO.....	13
5.1. Phương trình Schrodinger đối với nguyên tử hydro	13
5.2. Kết quả giải phương trình Schrodinger	13
6. NGUYÊN TỬ NHIỀU ELECTRON	17
6.1 Mô hình về các hạt độc lập hay mô hình dạng hydro	17
6.2. Quy luật phân bố electron trong nguyên tử nhiều electron.	17
CHƯƠNG 2 LIÊN KẾT HÓA HỌC VÀ CẤU TẠO PHÂN TỬ	20
1. MỘT SỐ ĐẠI LƯỢNG CÓ LIÊN QUAN ĐẾN LIÊN KẾT	20
1.1. Độ âm điện của nguyên tố χ	20
1.2. Năng lượng liên kết	20
1.3. Độ dài liên kết	20
1.4. Độ bội của liên kết.....	21
1.5. Góc liên kết (góc hóa trị)	21
2. CÁC LOẠI LIÊN KẾT HÓA HỌC CỔ ĐIỂN	21
2.1. Liên kết ion.....	21
2.2. Liên kết cộng hóa trị.....	22

2.3. Liên kết phối trí	23
2.4. Liên kết hidro	25
3. THUYẾT LIÊN KẾT HÓA TRỊ (VB).....	26
3.1. Sự hình thành liên kết trong phân tử H_2	26
3.2. Những luận điểm cơ bản của thuyết VB.	27
3.3. Sự định hướng liên kết. Liên kết σ (xích ma) và liên kết π (pi).....	27
4. SỰ LẠI HÓA CÁC AO TRONG LIÊN KẾT.....	28
4.1. Lai hóa sp	29
4.2. Lai hóa sp^2	29
4.3. Lai hóa sp^3	30
5. THUYẾT ORBITAL PHÂN TỬ (MO).....	30
5.1. Luận điểm cơ bản của thuyết MO	30
5.2. Khái niệm về MO liên kết và MO phản liên kết.....	31
5.3. Cấu hình electron của phân tử.....	32
CHƯƠNG 3 NHIỆT ĐỘNG HỌC HÓA HỌC.....	38
1. MỘT SỐ KHÁI NIỆM VÀ ĐỊNH NGHĨA	38
1.1. Hệ nhiệt động học.....	38
1.2. Hàm số trạng thái:.....	38
1.3. Quá trình nhiệt động	38
2. NGUYÊN LÝ THỨ NHẤT CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC	38
2.1. Nội dung và cách phát biểu.....	38
2.2. Nội năng - Biểu thức của nguyên lý I	39
2.3. Enthalpy	41
3. NHIỆT HÓA HỌC	41
3.1. Hiệu ứng nhiệt của phản ứng (nhiệt phản ứng)	41
3.2. Định luật Hess	42
3.3. Tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng dựa vào nhiệt sinh	42
3.4. Xác định hiệu ứng nhiệt của phản ứng dựa vào nhiệt cháy.....	44
3.5. Những tính toán dựa vào nhiệt nguyên tử hóa và năng lượng liên kết	45
4. NGUYÊN LÝ THỨ II CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC.....	47

4.1. Nội dung và các cách phát biểu.....	47
4.2. Khái niệm về entropy.....	48
4.3. Năng lượng tự do và tiêu chuẩn tự diễn biến của một quá trình	50
4.4. Các phương pháp tính biến thiên năng lượng tự do của phản ứng	52
4.5. Sự phụ thuộc của biến thiên năng lượng tự do và nồng độ	53
CHƯƠNG 4 ĐỘNG HÓA HỌC	56
1.MỘT SỐ KHÁI NIỆM.....	56
1.1. Tốc độ phản ứng	56
1.2. Phản ứng đơn giản và phản ứng phức tạp	56
2. ẢNH HƯỞNG CỦA NỒNG ĐỘ ĐẾN TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG	57
2.1. Định luật tác dụng khối lượng.....	57
2.2. Bậc và phân tử số của phản ứng.....	58
3. PHƯƠNG TRÌNH ĐỘNG HỌC CỦA CÁC PHẢN ỨNG	58
3.1. Phản ứng bậc 1	59
3.2. Phản ứng bậc 2	60
3.3. Phản ứng bậc 3	62
3.4. Phản ứng bậc 0	62
3.5. Phương pháp xác định bậc và hằng số tốc độ của phản ứng	63
4. ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ ĐẾN TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG.....	64
4.1. Qui tắc Van't Hoff (Van Hốp)	65
4.2. Biểu thức Arrhenius (Arêniux)	65
4.3. Thuyết va chạm hoạt động và năng lượng hoạt hóa	66
5. ẢNH HƯỞNG CỦA XÚC TÁC ĐẾN TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG	69
5.1. Một số khái niệm về xúc tác	69
5.2. Cơ chế và vai trò của xúc tác	69
5.3. Một số đặc điểm của chất xúc tác	71
6. CÂN BẰNG HÓA HỌC	71
6.1. Phản ứng thuận nghịch - Hằng số cân bằng	71
6.2. Nguyên lí chuyển dịch cân bằng Le Chatelier.....	73
CHƯƠNG 5 ĐẠI CƯƠNG VỀ DUNG DỊCH	76

1. ĐỊNH NGHĨA VÀ PHÂN LOẠI DUNG DỊCH.....	76
2. NỒNG ĐỘ DUNG DỊCH.....	76
2.1. Nồng độ phần trăm	76
2.2. Nồng độ mol hay mol/lít.....	77
2.3. Nồng độ đương lượng.....	77
2.4. Nồng độ molan	79
2.5. Nồng độ phần mol hay nồng độ mol riêng phần.....	79
3. NHIỆT ĐỘ SÔI VÀ NHIỆT ĐỘ ĐÔNG CỦA DUNG DỊCH.....	79
3.1. Áp suất hơi của dung dịch.....	79
3.2. Nhiệt độ sôi của dung dịch.....	80
3.3. Nhiệt độ đông đặc của dung dịch.....	80
3.4. Định luật Raoult (Raoult - Pháp, 1886).....	80
1. MỘT SỐ KHÁI NIỆM VÀ ĐẠI LƯỢNG VỀ DUNG DỊCH CHẤT ĐIỆN LI..	83
1.1. Thuyết điện li. Arrhenius (Arêxniux - Thụy Điển, 1884)	83
1.2. Hằng số điện li.....	83
1.3. Độ điện li.....	84
1.4. Khái niệm về hoạt độ của ion - Lực ion của dung dịch	86
1.5. Sự điện li của nước - Tích số ion của nước -pH	87
1.6. Chất chỉ thị pH.....	87
2. AXÍT VÀ BASE	89
2.1. Thuyết proton về axit - base của Bronsted (Bronsted-1923-Đan Mạch)....	89
2.2. Thuyết electron về axit - base của Lewis (Liuyt)	89
2.3. Sự điện li của axit và base trong nước.....	89
2.4. Sự điện li của các axit hay base yếu nhiều nấc.....	92
2.5. Sự điện li của các amin axit	94
2.6. pH của dung dịch axit mạnh, base mạnh.....	95
2.7. pH của dung dịch axit yếu	96
2.8. pH của dung dịch base yếu	96
3. PH CỦA DUNG DỊCH MUỐI.....	97
4. DUNG DỊCH ĐỆM.....	99

4.1. Định nghĩa.....	99
4.2. Thành phần của dung dịch đệm và cơ chế tác dụng đệm.....	99
4.3. pH của dung dịch đệm	99
5. DUNG DỊCH CÁC CHẤT ĐIỆN LI MẠNH ÍT TAN. TÍCH SỐ TAN..	101
6. SỰ ĐIỆN LI CỦA PHỨC CHẤT TRONG DUNG DỊCH - HẰNG SỐ KHÔNG BỀN	103
6.1. Khái niệm về phức chất	103
6.2. Cấu tạo của phức chất.....	103
6.3. Hằng số không bền của phức chất.....	105
CHƯƠNG 7 ĐIỆN HÓA HỌC	109
1. PHẢN ỨNG OXY - HÓA KHỬ	109
1.1. Định nghĩa:.....	109
1.2. Số oxy-hóa.....	109
1.3. Cân bằng phản ứng oxy-hóa khử	110
1.4. Đương lượng gam của chất trong phản ứng oxy-hóa khử.....	110
1.5. Thế oxy-hóa khử và chiều hướng của phản ứng oxy-hóa khử	110
2. PIN HAY CÁC NGUYÊN TỐ GANVANIC	113
2.1. Pin Danien - Jacobi (Daniells - Icaob)	113
2.2. Sự xuất hiện thế điện cực.....	114
2.3. Công thức Nec (Nernst).....	114
2.4. Sức điện động của pin.....	115
2.5. Nguyên tố nồng độ (pin nồng độ)	116
3. MỘT SỐ LOẠI ĐIỆN CỰC	116
3.1. Điện cực kim loại: Me/Me^{n+}	116
3.2. Điện cực khí	117
3.3. Điện cực oxy-hóa khử:.....	119
3.4. Điện cực kim loại cân bằng với anion muối khó tan của nó	120
3.5. Điện cực thủy tinh	121
4. ỨNG DỤNG CỦA CÁC NGUYÊN TỐ GANVANI	122
4.1. Xác định thế oxy-hóa khử tiêu chuẩn của các cặp oxy-hóa khử	122
4.2. Xác định pH bằng phương pháp điện hóa học.....	123

4.3. Xác định biến thiên năng lượng tự do tiêu chuẩn ΔG^0 của một phản ứng	124
4.4. Phương pháp chuẩn độ đo thế	124
4.5. Nguồn điện một chiều	125
5. SỰ ĐIỆN PHÂN	127
5.1. Định nghĩa:	127
5.2. Điện phân nóng chảy	128
5.3. Điện phân dung dịch	128
5.4. Định luật về điện phân	130
6. THỂ PHÂN CỰC, THỂ PHÂN GIẢI VÀ QUÁ THỂ	130
TÀI LIỆU THAM KHẢO	134

Bài giảng Hóa học được biên soạn để phục vụ việc giảng dạy và học tập môn Hóa học đại cương đối với sinh viên Học viện Công nghệ và bưu chính viễn thông đồng thời đây là tài liệu tham khảo dùng cho sinh viên thuộc các chuyên ngành đào tạo khác.

Bài giảng Hóa học gồm 7 chương nhằm cung cấp cho sinh viên những kiến thức cơ bản và phổ thông về lí thuyết hóa học. Với thời lượng 2 tín chỉ, bài giảng hóa học chỉ trình bày những kiến thức cơ bản và cần thiết để sinh viên có thể theo học tiếp những môn học chuyên ngành. Những kiến thức đó rất cần cho đối với người cán bộ kĩ thuật, nó là cơ sở giúp sinh viên nắm được một số nguyên lí của hóa học để học các môn chuyên ngành, vận dụng vào các hoạt động thực tiễn có liên quan đến hóa học. Đồng thời việc hiểu biết đúng đắn các qui luật biến đổi của vật chất và những tính chất cơ bản của chúng sẽ giúp cho người học làm việc chủ động và sáng tạo hơn.

Bài giảng được biên soạn lần đầu nên không tránh khỏi những thiếu sót tác giả rất mong nhận được những ý kiến đóng góp của các bạn đồng nghiệp và các độc giả.

Xin chân thành cảm ơn!

Hà nội 10/2014

Thay mặt nhóm biên soạn

Từ Anh Phong

Mở đầu

Khái niệm nguyên tử (atomos) đã được Democritus đưa ra từ thế kỷ thứ 5 trước công nguyên, nhưng đó mới chỉ là một khái niệm triết học. Đến đầu thế kỷ 19, khi học thuyết nguyên tử do Dalton đề xuất và trở thành nền tảng của hóa học thì các nhà hóa học vẫn coi nguyên tử là hạt nhỏ nhất của vật chất, không thể phân chia về mặt hóa học. Chỉ đến cuối thế kỷ 19 và đầu thế kỷ 20, với những thành tựu của vật lý thì các thành phần cấu tạo nên nguyên tử mới lần lượt được phát hiện.

1. THÀNH PHẦN CẤU TẠO NGUYÊN TỬ

Về mặt vật lý, nguyên tử không phải là hạt nhỏ nhất mà có cấu tạo phức tạp gồm hạt nhân và các electron. Trong hạt nhân nguyên tử có 2 hạt cơ bản: proton và notron.

Proton (p) có khối lượng bằng $1,673.10^{-27}$ kg và có điện tích bằng $+1,6.10^{-19}$ culong.

Notron (n) có khối lượng bằng $1,675.10^{-27}$ kg và không mang điện.

Electron (e) có khối lượng rất nhỏ, bằng $9,1.10^{-31}$ kg (nhỏ hơn 1837 lần khối lượng của proton) và có điện tích bằng $-1,6.10^{-19}$ culong.

Điện tích của electron là nhỏ nhất và được lấy làm đơn vị điện tích, ta nói e mang 1 đơn vị điện tích âm (-e) còn proton mang 1 đơn vị điện tích dương (+e). Do nguyên tử trung hòa về điện nên số đơn vị điện tích dương của hạt nhân đúng bằng số electron trong nguyên tử.

2. NHỮNG MẪU NGUYÊN TỬ CỔ ĐIỂN**2.1. Mẫu Rutherford (Rozof - Anh)**

Năm 1911 Rutherford, từ thí nghiệm bắn các hạt α qua một lá vàng mỏng, đã đưa ra mẫu nguyên tử hành tinh:

- Nguyên tử gồm một hạt nhân ở giữa và các electron quay quanh hạt nhân giống như các hành tinh quay quanh mặt trời.

- Hạt nhân mang điện tích dương, có kích thước rất nhỏ so với kích thước của nguyên tử nhưng lại tập trung hầu như toàn bộ khối lượng nguyên tử.

Mẫu Rutherford đã giải thích được kết quả thí nghiệm trên và cho phép hình dung một cách đơn giản về cấu tạo nguyên tử. Tuy nhiên mô hình này không giải thích được sự tồn tại của nguyên tử cũng như hiện tượng quang phổ vạch của nguyên tử.

2.2. Mẫu Bohr (Bo – Đan Mạch)

Năm 1913, Bohr dựa vào thuyết lượng tử của Planck (Plăng) đã đưa ra hai định đề sau:

Định đề 1: Trong nguyên tử chỉ có một số quỹ đạo, trên đó electron chuyển động mà không tổn thất năng lượng, gọi là quỹ đạo lượng tử.

Quỹ đạo lượng tử là quỹ đạo thỏa mãn điều kiện lượng tử sau: Động lượng quay phải là bội nguyên của lượng tử tác dụng h .

$$mvr_n = n \frac{h}{2\pi} \quad (1.1)$$

Trong đó: $n = 1, 2, 3 \dots$ gọi là số lượng tử chính

Từ điều kiện lượng tử này rút ra được tính chất gián đoạn của các mức năng lượng trong nguyên tử (sự lượng tử hóa các mức năng lượng).

Quỹ đạo bền chỉ tồn tại khi lực hướng tâm bằng lực ly tâm.

$$\frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_n^2} = \frac{mv^2}{r_n} \quad (1.2)$$

Từ (1.1, 1.2,) tìm được công thức tính bán kính quỹ đạo

$$r_n = n^2 \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2 z} \quad (1.3)$$

Vậy bán kính quỹ đạo tỷ lệ với nhau theo bình phương những số nguyên.

Khi $z = 1$

$$n = 1 \quad r_1 = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} = 0,529 A^0 \quad (1A^0 = 10^{-8} \text{ cm})$$

$$n = 2 \quad r_2 = 2^2 \cdot r_1$$

.....

Năng lượng E của electron bằng tổng động năng và thế năng

$$E = \frac{mv^2}{2} - \frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1.4)$$

Từ các phương trình 1.3, 1.4, và 1.5 ta có:

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{m e^4 z^2}{8 h^2 \epsilon_0^2} \quad (1.5)$$

Vậy mỗi quỹ đạo lượng tử ứng với một mức năng lượng, các mức năng lượng ấy được đặc trưng bởi giá trị của n . Vì n chỉ nhận những giá trị nguyên dương nên các mức năng lượng hợp thành một dãy giá trị gián đoạn.

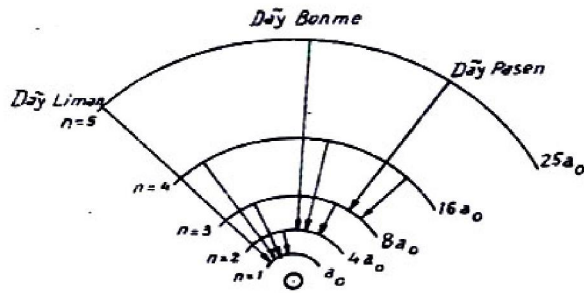
Định đề 2: Electron chuyển từ quỹ đạo này sang quỹ đạo khác bao giờ cũng có hiện tượng thu hoặc phát ra năng lượng. Electron chuyển từ mức năng lượng thấp sang mức năng lượng cao hơn thì phải hấp thụ năng lượng còn electron chuyển từ mức năng lượng cao sang mức năng lượng thấp sẽ giải phóng năng lượng dưới dạng quang năng (phát sáng). Tia sáng phát ra có tần số γ ứng đúng với hệ thức của Planck.

$$\Delta E = E_{n'} - E_n = h \cdot \gamma \quad (1.6)$$

Từ (1.6) tính được

$$\gamma = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right) \quad (1.7)$$

$$\text{ở đây } R = \frac{2\pi^2 m e^4 z^2}{ch^3} \quad (1.8)$$



Hình 1.1: Giản đồ mô tả nguyên nhân xuất hiện các dãy vạch trong quang phổ hydro

R là hằng số Rydber (Ritbe). Thay số vào tìm được $R = 109737,303 \text{ cm}^{-1}$. Giá trị này tương đối phù hợp với giá trị thực nghiệm của Balmer.

Thuyết Bohr đã cho phép giải thích quang phổ hydro, cho phép tính toán kích thước của nguyên tử và các mức năng lượng của electron. Nhưng thuyết Bohr có một số nhược điểm: không giải thích được quang phổ của các nguyên tử phức tạp cũng như sự tách các vạch quang phổ dưới tác dụng của điện trường và từ trường.

Điều đó cho thấy rằng muốn nghiên cứu những hạt hay hệ vi mô như electron thì phải dựa vào những quan niệm của cơ học lượng tử.

3. NHỮNG TIỀN ĐỀ CƠ BẢN CỦA CƠ HỌC LƯỢNG TỬ

3.1. Thuyết lượng tử Planck (Plăng – Đức)

Planck cho rằng: Năng lượng cũng có cấu tạo gián đoạn, nghĩa là được phát ra hoặc hấp thụ dưới dạng từng lượng tử. Mỗi lượng tử năng lượng có giá trị là:

$$\epsilon = h\gamma \quad (1.9)$$

Hằng số tỷ lệ h, một trong những hằng số cơ bản của tự nhiên, được gọi là hằng số Plăng và bằng $6,620 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$; còn γ là tần số của bức xạ (s^{-1}) và được xác định bởi hệ thức:

$$\gamma = \frac{c}{\lambda}.$$

Trong đó: c là tốc độ ánh sáng trong chân không, λ là bước sóng của bức xạ.

3.2. Tính chất sóng - hạt của hạt vi mô

Trên cơ sở thuyết sóng – hạt của ánh sáng, năm 1924 De Broglie (Đơ Broi - Pháp) đã đề ra thuyết sóng – hạt của vật chất:

Mọi hạt vật chất chuyển động đều liên kết với một sóng gọi là sóng vật chất hay sóng liên kết có bước sóng λ tính theo hệ thức:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (1.10)$$

Trong đó: m – khối lượng; v – vận tốc chuyển động của hạt;

Electron có khối lượng và điện tích xác định chứng tỏ có tính chất hạt, còn tính chất sóng thể hiện qua hiện tượng nhiễu xạ, giao thoa.

Electron có khối lượng $9,1 \cdot 10^{-31}$ kg, vận tốc bằng 10^6 ms^{-1} thì có độ dài sóng:

$$\lambda = \frac{6,62 \cdot 10^{-34}}{9,1 \cdot 10^{-31} \cdot 10^6} = 7,3 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

Nếu vật có khối lượng lớn (vật vĩ mô) thì λ rất nhỏ, ta có thể bỏ qua tính chất sóng.

Ví dụ: Một hạt có khối lượng 0,01 mg chuyển động với vận tốc 1 mms^{-1} có độ dài bước sóng bằng:

$$\lambda = \frac{6,62 \cdot 10^{-34}}{0,01 \cdot 10^{-6} \cdot 1 \cdot 10^{-3}} = 6,62 \cdot 10^{-22} \text{ m}$$

Trị số này vô cùng nhỏ bé, bé hơn kích thước nguyên tử nên có thể bỏ qua.

3.3. Nguyên lý bất định Heisenberg (1926)

Phát biểu: Không thể xác định chính xác đồng thời cả vận tốc và tọa độ của hạt vi mô.

$$\Delta_x \cdot \Delta_v \geq \frac{h}{2\pi m} \quad (1.11)$$

Trong đó: Δ_x – độ bất định về tọa độ ; m – khối lượng của hạt

Δ_v – độ bất định về vận tốc ; h – hằng số Plăng

Ví dụ:

Đối tượng	$V_x (\text{cms}^{-1})$	$\Delta_v (\text{cm s}^{-1})$	$\Delta_x (\text{cm})$
Hạt có $m = 1 \text{ gam}$	100	$1 \cdot 10^{-14}$	$6 \cdot 10^{-13}$
e trong nguyên tử hydro	210^8	$5 \cdot 10^8$	$1 \cdot 10^8$

Đối với các vật thể vĩ mô, những sai lệch đầu quá bé không nhận thấy được bằng thực nghiệm nên tuân theo những định luật vật lý cổ điển.

Đối với các hạt vi mô các độ bất định đều lớn $\Delta_x > 0,529 \text{ A}^0$; $\Delta_v > 2 \cdot 10^8 \text{ cms}^{-1}$. Chứng tỏ electron chuyển động không trên quỹ đạo xác định nên các định luật vật lý cổ điển không áp dụng được, đòi hỏi lý thuyết mới ra đời: thuyết cơ học lượng tử.

4. KHÁI NIỆM CƠ BẢN VỀ CƠ HỌC LƯỢNG TỬ

4.1. Hàm sóng Ψ

Người ta mô tả trạng thái của một hệ vi mô bằng một hàm gọi là hàm trạng thái, đó là hàm của tọa độ không gian và thời gian. Vì các đối tượng vi mô có tính chất sóng

nên hàm đó được gọi là hàm sóng. Phương trình sóng mô tả trạng thái chuyển động của đối tượng vi mô có dạng:

$$\Psi_{(x,y,z,t)} = \Phi_{(x,y,z)} \cdot e^{i.2\pi\gamma t} \quad (1.12)$$

Trong đó: ψ - hàm sóng ; Φ - biên độ hàm sóng
 e – cơ số logarit ; i – hệ số ảo; γ - tần số

Giả sử hạt có thể ở n trạng thái khác nhau $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ thì hạt cũng có thể ở trạng thái ψ , mà ψ là tổ hợp tuyến tính của các hàm sóng nói trên.

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \dots c_n\psi_n \quad (1.13)$$

Trong đó: $c_1, c_2, \dots, c_n$ là hằng số

Đây là nội dung nguyên lý chồng chất trạng thái và là một nguyên lý cơ bản của cơ học lượng tử.

Hàm sóng không có ý nghĩa trực tiếp, nhưng bình phương của nó có ý nghĩa vật lý như sau: Giá trị $|\psi|^2 dV$ cho biết xác suất phát hiện electron trong thể tích dV còn $|\psi|^2$ là mật độ xác suất, nghĩa là xác suất tìm thấy electron tại một điểm trong không gian.

Ứng với ý nghĩa vật lý của Ψ^2 thì hàm sóng Ψ phải thỏa mãn một số điều kiện:

- Ψ phải là hàm liên tục, đơn trị, hữu hạn và bằng không ở những chỗ mà electron không có mặt.

- Ψ phải được chuẩn hóa: $\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 d\tau = 1$ nghĩa là xác suất tìm thấy electron trong toàn bộ không gian là 1.

4.2. Phương trình sóng Schrodinger

Năm 1926 Schrodinger đã thiết lập một phương trình liên hệ năng lượng của hạt vi mô và chuyển động sóng của nó. Phương trình sóng này được gọi là phương trình Schrodinger, nó không phụ thuộc vào thời gian và ở trạng thái dừng có dạng đơn giản như sau:

$$H\Psi = E\Psi \quad (1.14)$$

Trong đó: E – giá trị bằng số của năng lượng
 Ψ - hàm số mô tả trạng thái của hạt
 H – toán tử Haminton hay toán tử năng lượng

$$\text{Với } H = -\frac{h^2}{8\pi^2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V$$

Trong đó: m – khối lượng của hạt ; V – thế năng của hạt

Giải phương trình Schrodinger sẽ tìm được các nghiệm của Ψ , E của hệ, Nói chung phương trình Schrodinger trong đa số trường hợp giải gần đúng, chỉ một số trường hợp đơn giản mới giải chính xác.

5. NGUYÊN TỬ HYDRO VÀ NHỮNG ION GIỐNG HYDRO

5.1. Phương trình Schrodinger đối với nguyên tử hydro

Nguyên tử hydro gồm một electron và proton. Khối lượng của electron nhỏ hơn khối lượng của proton chừng 1840 lần.

Để đơn giản có thể coi rằng proton không chuyển động. Tương tác điện giữa các phần tử này được mô tả bởi định luật Culong. Thế năng của hệ được tính theo biểu thức.

$$V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Khi đó phương trình Schrodinger được viết như sau:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi - \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \Psi = E\Psi \quad (1.15)$$

5.2. Kết quả giải phương trình Schrodinger

Ở đây chúng ta không xét cách biến đổi và giải phương trình (1.15) mà chỉ đưa ra những kết luận rút ra từ việc giải đó.

5.2.1. Các mức năng lượng:

Giải phương trình Schrodinger, người ta tìm được biểu thức năng lượng của electron như sau:

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{me^4}{8h^2 \epsilon_0^2} \quad (1.16)$$

Trong đó: m – khối lượng của electron; ϵ_0 – hằng số điện môi

e – điện tích của electron; n – số lượng tử chính có thể nhận giá trị nguyên dương từ 1 đến ∞ ; h – hằng số Planck.

Từ (1.16) cho thấy ở gần hạt nhân electron có năng lượng thấp, càng xa hạt nhân năng lượng của electron càng cao.

5.2.2. Các số lượng tử:

Giải phương trình sóng tìm được các hàm sóng hữu hạn liên tục và đơn trị xuất hiện 3 số lượng tử. Đó là số lượng tử chính n , số lượng tử orbital l , số lượng tử từ m , các giá trị của chúng có thể nhận được có liên quan với nhau.

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

Mỗi hàm sóng thường được gọi là orbital được xác định bởi tập hợp ba số lượng tử và được ký hiệu bằng $\Psi_{n,l,m}$. Ý nghĩa của các số lượng tử:

- Số lượng tử chính n:

+ Số lượng tử chính n xác định mức năng lượng electron trong nguyên tử theo công thức (1.16) nếu biểu diễn ra eV ta có công thức:

$$E_n = \frac{-13,6}{n^2} \text{ eV} \quad (1.17)$$

Ứng với mỗi giá trị của n ta có một mức năng lượng, khi n càng lớn số E_n càng cao (càng gần 0).

+ Mỗi giá trị của n ứng với một lớp electron như sau:

n	:	1	2	3	4 ...
Lớp electron	:	K	L	M	N ...

+ Kích thước mây electron: n càng lớn thì kích thước mây electron càng lớn và tốc độ mây electron càng loãng.

- Số lượng tử orbital l:

+ Số lượng tử l xác định mômen động lượng (xung lượng) M của electron trong mỗi orbital xác định. Cơ học lượng tử thiết lập được công thức tính như sau:

$$|\vec{M}| = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi} \quad (1.18)$$

Từ (1.18) rút ra các kết quả sau:

* Độ lớn của mômen động lượng orbital chỉ có thể nhận những giá trị gián đoạn với những giá trị gián đoạn của l.

* Mômen động lượng orbital (M) là một vectơ trong trục tọa độ x, y, z được ký hiệu bằng ba thành phần M_x , M_y , M_z .

Cơ học lượng tử khẳng định không thể xác định chính xác đồng thời cả ba thành phần, nghĩa là không xác định đầy đủ vectơ M mà chỉ xác định được độ lớn $|\vec{M}|$ và một trong ba hình chiếu đó.

+ Mỗi lớp electron gồm một hoặc một số phân lớp, mỗi phân lớp electron trong lớp được đặc trưng bằng một giá trị của l. Để ký hiệu các phân lớp electron người ta dùng các chữ sau:

l	:	0	1	2	3
Ký hiệu	:	s	p	d	f

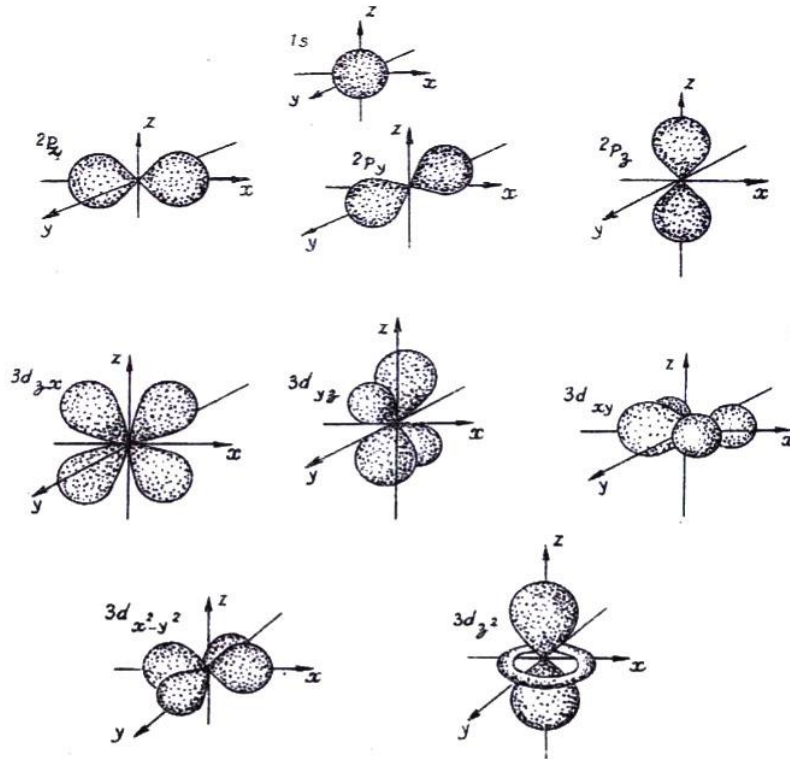
Muốn chỉ phân lớp electron thuộc lớp nào người ra viết thêm hệ số có giá trị bằng n của lớp đó trước ký hiệu phân lớp.

Ví dụ: 2s chỉ phân lớp $l = 0$ của lớp $n = 2$
 3d chỉ phân lớp $l = 2$ của lớp $n = 3$

.....

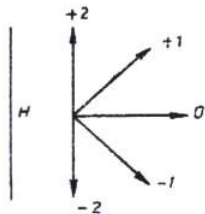
+ Hình dạng mây electron phụ thuộc vào số lượng tử l .

Ví dụ: Mây electron s có dạng hình cầu, mây electron p có dạng hình khối số 8, mây electron d và f có dạng phức tạp hơn (hình 1.2)



Hình 1.2. Hình dạng và sự định hướng của các mây electron s, p và d
 - Số lượng tử từ m :

Mômen động lượng của electron là một đại lượng vector. Khi hệ (nguyên tử) được đặt trong một từ trường ngoài, vector mômen động lượng của orbital trong cùng một phân lớp sẽ định hướng khác nhau. Trên hình (1.3) trình bày các cách định hướng có thể có trong trường ngoài H của vector mômen động lượng của 5 orbital d. Số cách định hướng bằng số các giá trị của m .



Hình 1.3. Những sự định hướng lượng tử của mômen động lượng trong trường ngoài H

Hình chiếu mômen động lượng orbital trên trục z (M_z) được tính bằng công thức:

$$M_z = m \frac{h}{2\pi} \quad (1.19)$$

Như vậy các orbital khác nhau có M_z khác nhau (có m khác nhau) sẽ định hướng khác nhau trong không gian, m quyết định hướng của orbital hay hướng của mây electron.

Phân lớp s $l = 0$ $m = 0$ chỉ có một cách định hướng.

Phân lớp p $l = 1$ $m = -1, 0, +1$ có 3 cách định hướng tương ứng p_x, p_z, p_y .

Phân lớp d $l = 2$ $m = -2, -1, 0, +1, +2$ có 5 cách định hướng tương ứng $d_{xy}, d_{yz}, d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, d_{zx}$.

- Số lượng tử spin m_s :

Kết quả thực nghiệm quang phổ cho thấy ngoài mômen động lượng orbital, electron còn có mômen động lượng riêng là đặc trưng nội tại của hạt. Electron ngoài chuyển động quanh nhân còn quay quanh trục của mình, chuyển động này được gọi là chuyển động spin. Độ lớn của mômen động lượng spin được xác định bằng công thức:

$$\left| \vec{M}_s \right| = \sqrt{s(s+1)} \frac{h}{2\pi} \quad (1.20)$$

Trong đó: $s = 1/2$ và được gọi là số lượng tử spin.

Số lượng tử spin xác định độ lớn của mômen động lượng spin là một đặc trưng cơ bản của hạt, với mỗi hạt s chỉ có một giá trị xác định. Như vậy $\left| \vec{M}_s \right|$ luôn luôn có một trị số không đổi. Vector $\vec{M}_s$ chỉ có thể định hướng theo hai cách xác định trong không gian sao cho hình chiếu của nó lên trục z có giá trị bằng:

$$M_{sz} = m_s \frac{h}{2\pi} \quad (1.21)$$

Trong đó: m_s là số lượng tử hình chiếu mômen spin hay số lượng tử spin có thể nhận một trong hai giá trị $+1/2$ và $-1/2$.

Tóm lại: Trạng thái chuyển động của electron trong nguyên tử có một electron duy nhất được xác định bởi giá trị của 4 đại lượng vật lý:

- Năng lượng
- Độ lớn của mômen động lượng orbital
- Hình chiếu của mômen động lượng orbital
- Hình chiếu của mômen động lượng spin

Trị số của 4 đại lượng vật lý này được xác định bởi trị số của 4 số lượng tử: n , l , m , m_s . Các số lượng tử n , l , m xuất hiện một cách tự nhiên khi giải phương trình Schrodinger.

5.2.3. Mây electron:

Mây electron được quy ước là miền không gian gần hạt nhân nguyên tử, trong đó xác suất có mặt electron khoảng 90%, mỗi mây electron được xác định bằng một bề mặt gồm các điểm có mật độ xác suất bằng nhau.

Khi giải phương trình Schrodinger người ta xác định được hàm sóng $\Psi_{n,l,m}$. Mỗi hàm sóng này được gọi là một orbital nguyên tử (AO). Vậy orbital nguyên tử là một hàm sóng mô tả trạng thái chuyển động trong không gian (hay còn gọi là chuyển động orbital) của một electron trong nguyên tử.

Khi biết $\Psi_{n,l,m}$ tính được $|\Psi_{n,l,m}|^2$ tức là tìm được mật độ xác suất có mặt của electron tại những điểm khác nhau trong không gian, từ đó xác định kích thước và hình dạng các mây electron ở trạng thái đó. Hình dạng và kích thước mây electron thuộc vào trạng thái orbital của electron tức là phụ thuộc vào 3 số lượng tử n , l , m . Hình dáng và sự định hướng các mây electron $1s$, $2p$, $3d$ được mô tả ở hình (1.2).

6. NGUYÊN TỬ NHIỀU ELECTRON

6.1 Mô hình về các hạt độc lập hay mô hình dạng hydro

Khác với nguyên tử hydro, trong nguyên tử nhiều electron ngoài tương tác giữa electron với hạt nhân còn có tương tác giữa các electron với nhau. Trong trường hợp này rất khó xác định lực đẩy giữa các electron nên phương trình Schrodinger không thể giải chính xác được. Vì vậy người ta phải sử dụng một phương pháp giải gần đúng dựa trên một mô hình gần đúng thích hợp gọi là mô hình các hạt độc lập:

Trong nguyên tử nhiều electron, mỗi electron chuyển động độc lập với các electron khác trong một trường trung bình có đối xứng cầu tạo bởi hạt nhân và các electron còn lại.

Trên cơ sở đó người ta xét riêng từng electron và bằng phương pháp này người ta đã chuyển từ một bài toán N electron thành N bài toán 1 electron giống như trường hợp nguyên tử hydro. Nghĩa là các orbital trong nguyên tử nhiều electron cũng được đặc trưng bằng các số lượng tử n , l , m , m_s và có hình dạng tương tự như ở nguyên tử hydro, chỉ khác kích thước và năng lượng.

6.2. Quy luật phân bố electron trong nguyên tử nhiều electron.

6.2.1. Nguyên lý Pauli (1925)

Trong một nguyên tử không thể có hai electron giống nhau cả 4 số lượng tử.

Theo nguyên lý này, mỗi orbital nguyên tử chỉ có hai electron có spin ngược nhau. Hai electron như vậy được gọi là ghép đôi. Nếu orbital mới chỉ có một electron thì electron này là độc thân.

Trong một phân lớp ứng với số lượng tử l có $(2l + 1)$ ô lượng tử nên có tối đa $2(2l+1)$ electron. Số electron tối đa của các phân lớp như sau:

Phân lớp	:	s	p	d	f
Số ô lượng tử	:	1	3	5	7
Số electron tối đa	:	2	6	10	14

Mỗi lớp ứng với số lượng tử chính n , có n phân lớp. Mỗi phân lớp có tối đa $2(2l+1)$ electron nên số electron có tối đa trong cả lớp là:

$$\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2n^2 \quad (1.22)$$

6.2.2. Nguyên lý vững bền

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

Bằng phương pháp tính và phương pháp quang phổ nghiệm người ta đã xác định được thứ tự tăng dần năng lượng của các AO theo dãy sau:



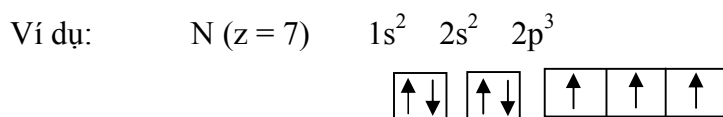
Dãy năng lượng này do nhà bác học Nga - Klechkowski đề xuất theo một số quy tắc:

- Electron được điền trước tiên vào các orbital có giá trị $(n+l)$ nhỏ.
- Nếu hai orbital cùng giá trị $(n+l)$ thì electron sẽ điền vào orbital có l lớn trước.

Khi dùng các kết quả trên vào việc xây dựng cấu hình electron của nguyên tử cần chú ý: Các orbital nd và orbital $(n+1)s$ có năng lượng xấp xỉ nhau.

6.2.3. Quy tắc Hund

Trong một phân lớp các electron có khuynh hướng phân bố đều vào các ô lượng tử sao cho số electron độc thân là cực đại.



Kết luận: Sự phân bố các electron trong nguyên tử tuân theo nguyên lý Pauli nguyên lý vững bền và quy tắc Hund.

6.2.4. Viết cấu hình electron của nguyên tử:

Người ta có thể viết cấu hình electron của nguyên tử dưới dạng chữ hay dưới dạng ô lượng tử. Muốn viết cấu hình electron nguyên tử dưới dạng chữ cần biết:

- Số electron trong nguyên tử (bằng z)
- Thứ tự điền electron trong nguyên tử (nguyên lý vững bền)
- Số electron nhiều nhất ở các phân lớp (nguyên lý Pauli).

Muốn viết cấu hình electron nguyên tử dưới dạng ô lượng tử cần phải:- Viết cấu hình electron dưới dạng chữ.

- Sau đó dựa vào cấu hình dạng chữ để viết dạng ô lượng tử và phải tuân theo quy tắc Hund.

Câu hỏi và bài tập:

1.1. Phát biểu hai định đề của Bohr. Hãy nêu những ưu điểm và hạn chế của thuyết Bohr về cấu tạo nguyên tử.

1.2. Nội dung và biểu thức của nguyên lý bất định Heisenberg. Áp dụng biểu thức Heisenberg hãy tính Δx hoặc Δv trong các trường hợp sau và cho nhận xét:

Quả bóng bàn bay, biết $m = 10\text{g}$, $\Delta x = 0,01\text{mm}$

Electron trong nguyên tử, biết $\Delta v = 10^6\text{ m/s}$

1.3. Nội dung của thuyết sóng vật chất và hệ thức De broglie. Tính bước sóng λ của sóng liên kết với:

Chuyển động của một ô tô, khối lượng $m = 1\text{ tấn}$, tốc độ $v = 100\text{ km/h}$

Chuyển động của electron trong nguyên tử với tốc độ $v = 10^6\text{ m/s}$.

Cho nhận xét.

1.4. Tại sao người ta nói phương trình Schrodinger là phương trình cơ bản của cơ học lượng tử ? Hãy cho biết khái niệm về hàm sóng Ψ và ý nghĩa vật lý của Ψ^2 .

1.5. Viết phương trình Schrodinger đối với nguyên tử hydro. Giải thích các kí tự trong phương trình.

1.6. Hãy viết những biểu thức tính năng lượng, momen động lượng, hình chiếu của momen động lượng (trên một phương xác định) của electron trong nguyên tử hydro và cho biết ý nghĩa của các số lượng tử.

1.7. Tính năng lượng mà nguyên tử hydro hấp thu khi electron chuyển từ trạng thái có $n = 1$ lên trạng thái có $n = 2$.

1.8. Hãy cho biết hình dạng của các đám mây electron $2s$; $2p_x$; $3d_{xz}$; $3d_{x^2-y^2}$ và chỉ rõ đặc điểm của các đám mây đó. Sự khác nhau giữa các đám mây $3s$ và $2s$; $3p_z$ và $2p_z$.

1.9. Cho các orbital nguyên tử: $1s$; $2s$; $2p_x$; $2p_y$; $2p_z$. Hãy viết các ký hiệu AO tương ứng với các số lượng tử $\Psi_{n,l,m}$.

1.10. Hãy cho biết nội dung, ý nghĩa của nguyên lý vững bền và nguyên lý Pauli

1.11. Phát biểu qui tắc Hund và nêu ý nghĩa của qui tắc này.

1.12. Viết cấu hình electron của các nguyên tố có số thứ tự $z = 28$; 36 ; 37 ; 42 ; 47 ; 53 ; 56 .

1.13. Giải thích vì sao

O ($z=8$) có hóa trị 2 còn S ($z=16$) lại có các hóa trị 2,4,6.

N ($z=7$) có hóa trị 3 còn P ($z=15$) lại có các hóa trị 3,5

F ($z=9$) có hóa trị 1 còn Cl ($z=17$) lại có các hóa trị 1,3,5,7.

1.14. Viết cấu hình electron của các ion: Cu^+ , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{7+} .