

HÓA ĐẠI CƯƠNG – PHẦN CẤU TẠO

Chương 3 CẤU TRÚC VỎ NGUYÊN TỬ THEO CƠ HỌC LƯỢNG TỬ

Đại học Khoa Học Tự Nhiên tp HCM
2012

NHỮNG KHÁM PHÁ VẬT LÝ QUAN TRỌNG (đầu thế kỷ XX)

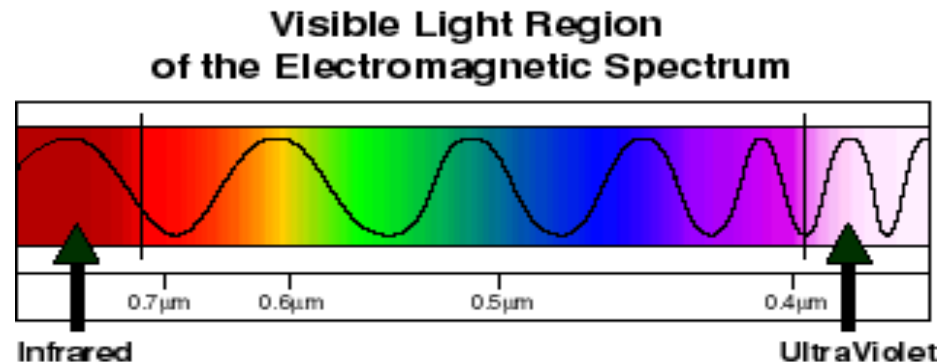
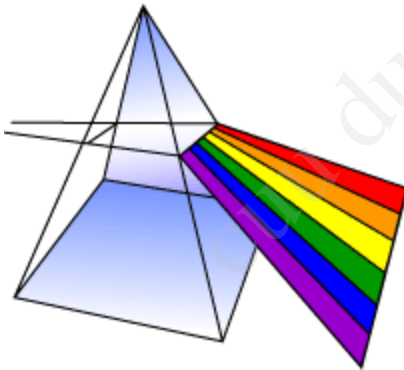
3.1 Bức xạ điện từ

3.1.1 Bản chất sóng của bức xạ điện từ

Năng lượng truyền dưới dạng sóng điện từ:

- Vận tốc = vận tốc ánh sáng: $c = 2,9979 \cdot 10^8 \text{ m/s}$
- Quan hệ: $c = \lambda \nu$

Ánh sáng mặt trời: phổ liên tục \rightarrow năng lượng là liên tục



<http://science.hq.nasa.gov/kids/imagers/ems/visible.html>

Thí nghiệm đặc trưng cho tính sóng: Giao thoa ánh sáng (nhiều xạ)

3.1.2 Các đại lượng đo bức xạ điện từ

- Bước sóng λ (m, cm, μm , nm, \AA)
- Tần số ν (s^{-1} , Hz)
- Số sóng $\bar{\nu}$ (m^{-1})

3.1.3. Bản chất hạt của bức xạ điện từ

Thí nghiệm quang điện:

- Khi thay đổi tần số ánh sáng ν chiếu vào kim loại \rightarrow chỉ có electron phát ra khi tần số ánh sáng lớn hơn tần số giới hạn ν_0
- Số electron phát ra tăng theo cường độ ánh sáng
- Động năng của electron phát ra tăng theo tần số ánh sáng

$$\rightarrow E = h\nu = h\nu_0 + \frac{1}{2}mv^2$$

\rightarrow Bức xạ gồm các hạt năng lượng gọi là photon

$$E = h\nu = hc/\lambda$$

3.1.4. Bản chất nhị nguyên sóng – hạt của bức xạ điện từ (thuyết lưỡng nguyên của ánh sáng)

→ **thuyết lưỡng nguyên ánh sáng** của Einstein: bức xạ điện từ là dòng photon với năng lượng $E = h\nu$.

Quan hệ giữa khối lượng và năng lượng: $E = mc^2$

→ $E = h\nu = hc/\lambda = mc^2$

→ **Ánh sáng vừa có tính sóng, vừa có tính hạt**

Thí nghiệm xác định tính hạt của photon: chiếu chùm photon vào electron (thí nghiệm Compton – 1922)

3.1.4bis Tính lưỡng nguyên của vật chất

- **Giả thuyết Louis de Broglie** (1923): vật chất khi di chuyển cũng phát ra sóng kết hợp có $\lambda = h/mv$
- Thí nghiệm chứng minh tính sóng của vật chất: nhiễu xạ electron (Bell, Davison và Germer – 1927)

Ví dụ: Tính bước sóng kết hợp phát ra khi:

1. Quả banh 0,1 kg di chuyển với vận tốc 35 m/s. $\rightarrow \lambda_b = 1,9 \cdot 10^{-34} \text{ m}$
2. Electron có khối lượng $9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ di chuyển với vận tốc $10^7 \text{ m/s} \rightarrow \lambda_e = 7,3 \cdot 10^{-11} \text{ m}$

\rightarrow Ý nghĩa:

Vật lớn \rightarrow tính hạt trội hơn, vật bé \rightarrow tính sóng trội hơn

Electron vừa có tính sóng, vừa có tính hạt

Như vậy: vật chất vừa là sóng, vừa là hạt

3.1.5 Nguyên lý bất định Heisenberg

- Không thể xác định hoàn toàn chính xác đồng thời tọa độ và vận tốc của hạt vi mô.

$$\rightarrow \Delta x \cdot \Delta v_x \geq h/4\pi m$$

Δx : sai số phép đo tọa độ theo trục x

Δv_x : sai số phép đo vận tốc theo trục x

→ Vật vĩ mô: độ bất định về tọa độ, cũng như độ bất định về tốc độ là không đáng kể.

3.2 Mô hình nguyên tử Bohr

3.2.1 Lượng tử năng lượng và quang phổ vạch

Quan điểm vật lý cổ điển (cuối thế kỷ XIX)

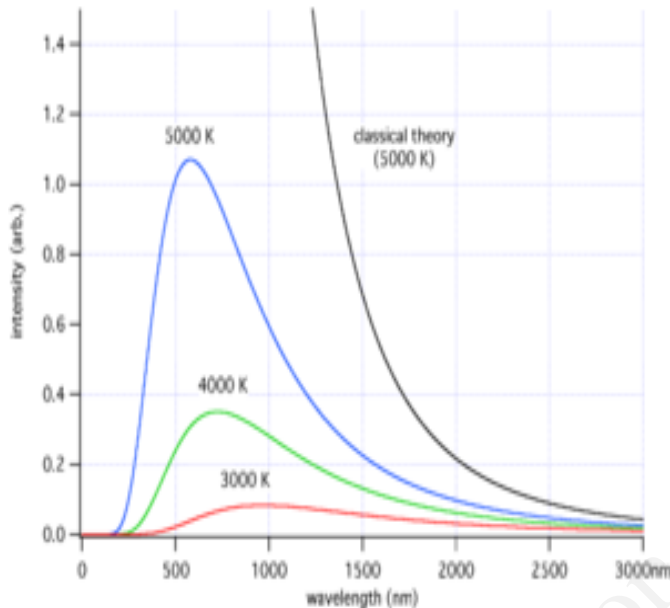
Vật chất \neq Năng lượng

```
graph TD; A[Vật chất ≠ Năng lượng] --> B[Bản chất hạt]; A --> C[Bản chất sóng]; B --> D["- Có khối lượng, vị trí nhất định"]; B --> E["- Gián đoạn"]; C --> F["- Không xác định được vị trí, khối lượng"]; C --> G["- Liên tục"];
```

- Bản chất hạt
- Có khối lượng, vị trí nhất định
- Gián đoạn

- Bản chất sóng
- Không xác định được vị trí, khối lượng
- Liên tục

Khái niệm lượng tử ánh sáng của Max Planck



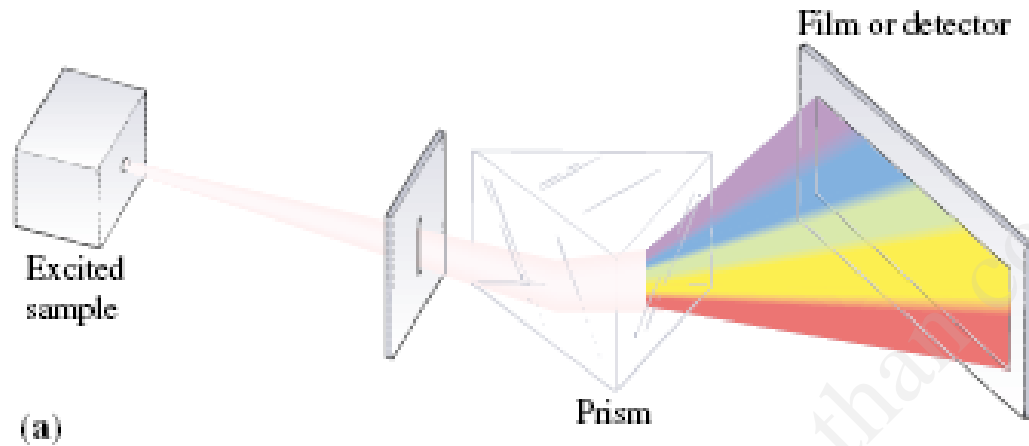
- Bức xạ phát ra khi đốt nóng sáng các vật rắn:
- - Không phụ thuộc bản chất vật đốt nóng: có cực đại
- - Tăng nhiệt độ → cực đại chuyển về sóng ngắn

→ năng lượng chỉ có thể hấp thu hay bức xạ từng lượng nhỏ (lượng tử năng lượng):

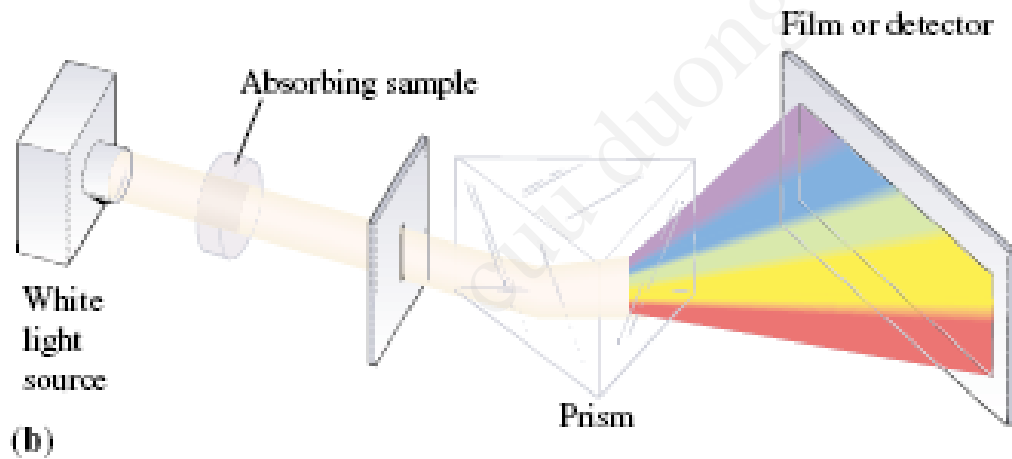
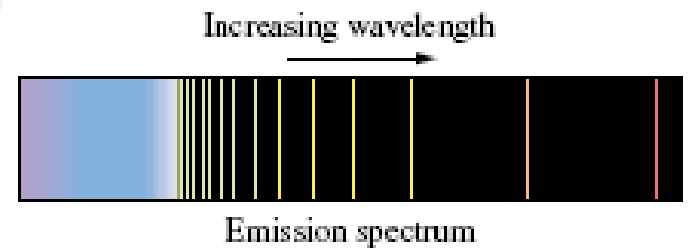
$$E = n h \nu = n h c / \lambda = n h c \bar{\nu}$$

h: hằng số Planck ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J s, $6,626 \cdot 10^{-27}$ erg.s)

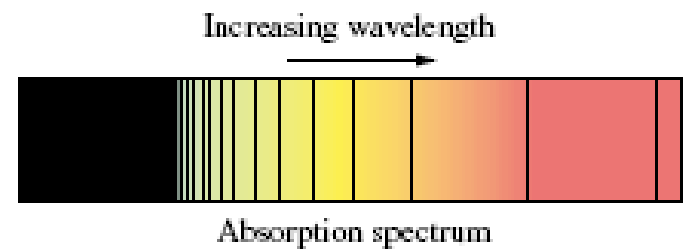
Phổ Nguyên tử



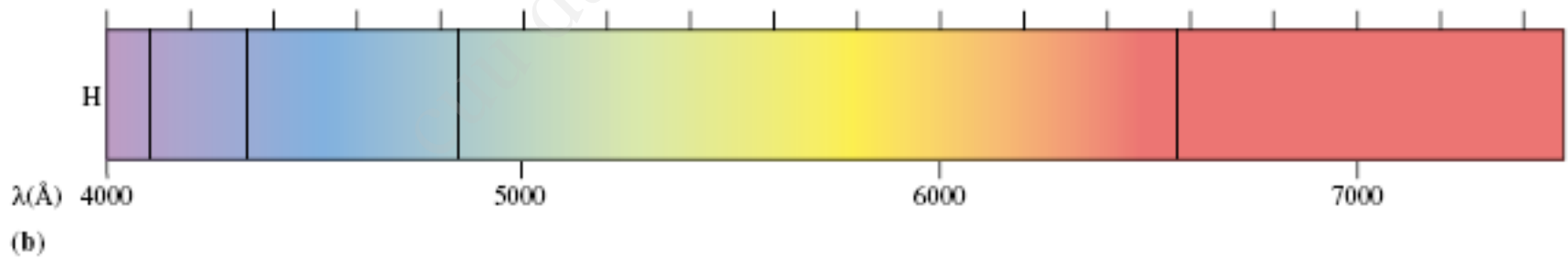
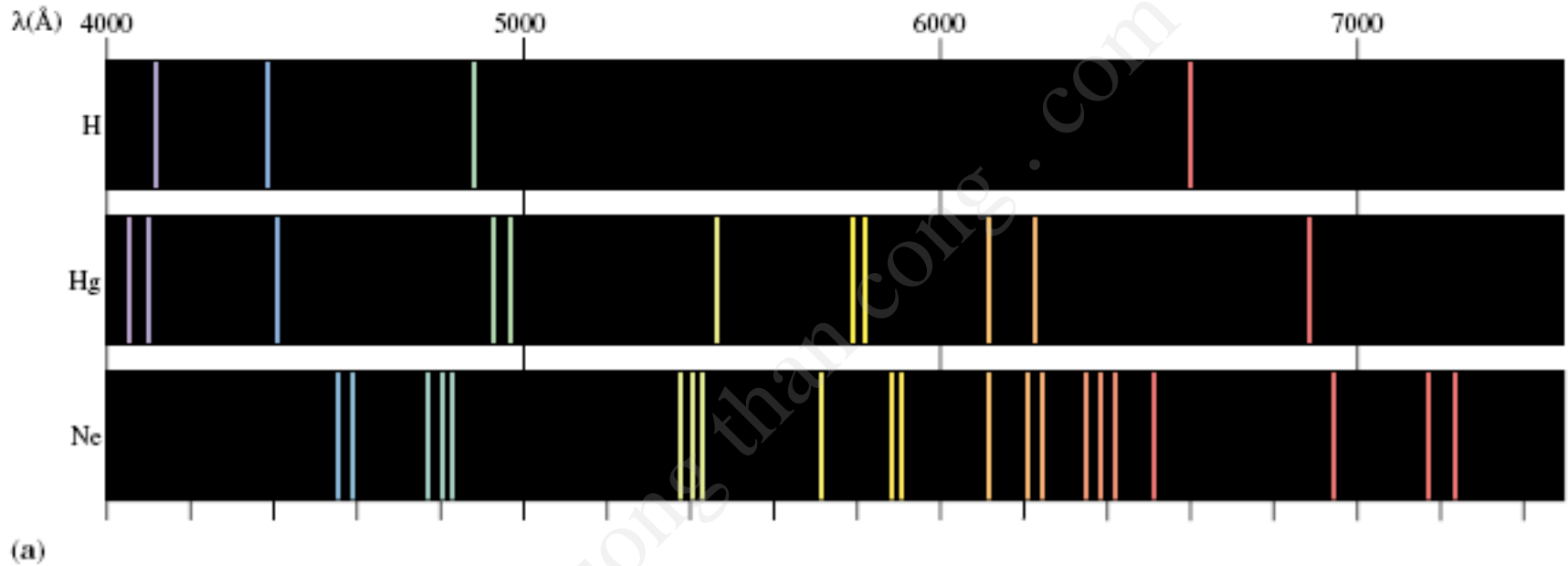
Phổ phát xạ



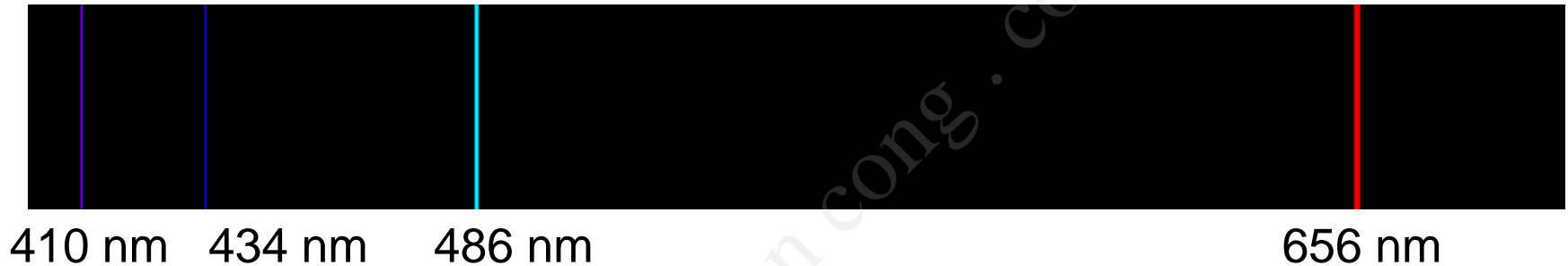
Phổ hấp thụ



Quang phổ nguyên tử



PHỔ VẠCH CỦA NGUYÊN TỬ HYDROGEN VÀ CÔNG THỨC RYDBERG



$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

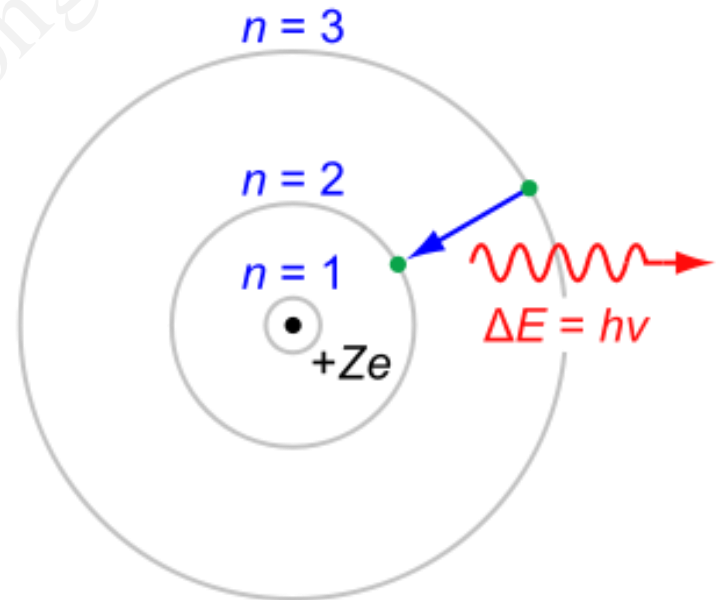
R_H : hằng số Rydberg cho nguyên tử H: $1,097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$

n : các số nguyên tự nhiên lớn hơn 2

3.2. Thuyết cấu tạo nguyên tử của Bohr

- Electron quay quanh hạt nhân trên các quỹ đạo tròn, đồng tâm, có bán kính xác định và năng lượng nhất định, gọi là các trạng thái bền
- Khi ở trên các quỹ đạo này, năng lượng của điện tử được bảo toàn, nghĩa là các điện tử không có sự hấp thụ hay phát xạ năng lượng.
- Năng lượng chỉ phát ra hay thu vào khi có sự chuyển electron từ quỹ đạo này sang quỹ đạo khác:

$$\Delta E = E_c - E_d = h\nu$$



Bohr: Nguyên tử hydrogen

- Lực: hướng tâm = ly tâm

- Năng lượng: động năng + thế năng

- Moment góc: $m v r = n \frac{h}{2\pi}$

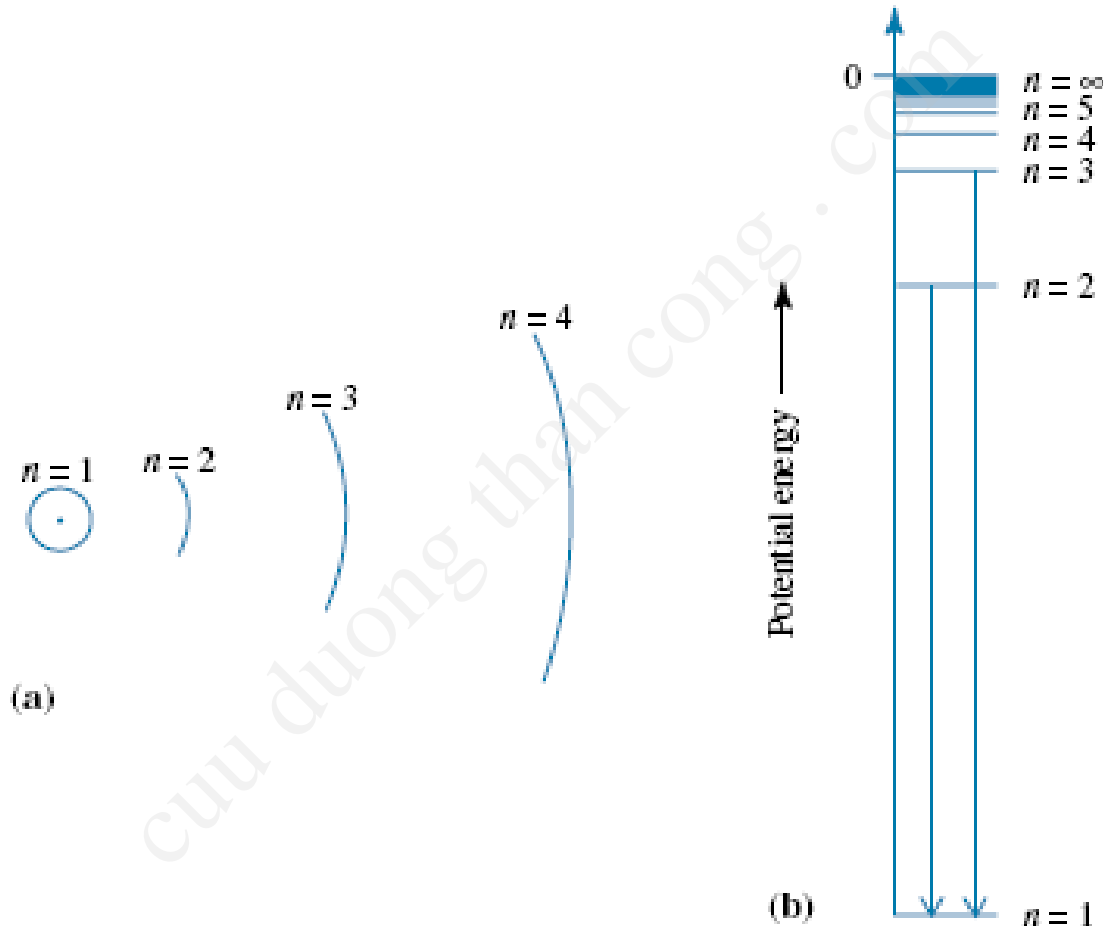
→ Năng lượng trên quỹ đạo bền:

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{m e^4}{8 \pi^2 \hbar^2}$$

$$\frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0 r^2} = \frac{m v^2}{r}$$

$$E = \frac{m v^2}{2} - \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0 r}$$

Bohr: Năng lượng trong nguyên tử hydrogen



$$E_n = \frac{1}{n^2} \frac{m e^4}{8 \pi^2 \hbar^2} = \frac{13,6}{n^2} eV = \frac{2,178.10^{-18}}{n^2} J$$

Bohr: Giải thích quang phổ nguyên tử hydrogen

Năng lượng của quá trình dịch chuyển điện tử:

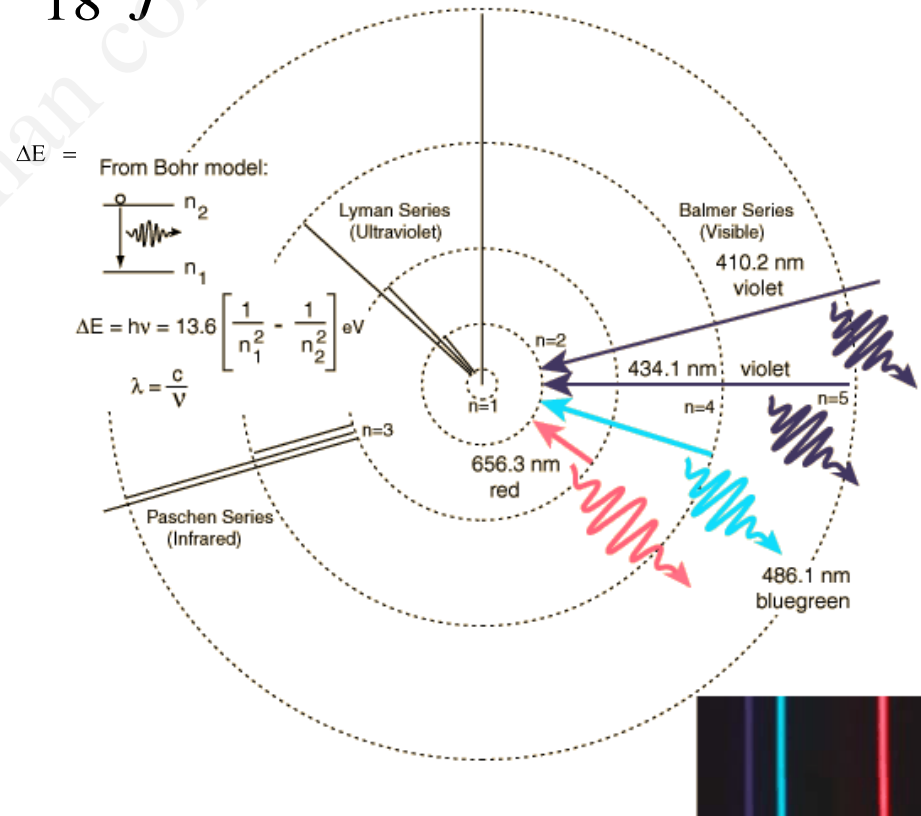
$$\Delta E = E_c - E_d = -R_H \left(\frac{1}{n_c^2} - \frac{1}{n_d^2} \right) J$$

$$R_H = 2,178 \cdot 10^{-18} J$$

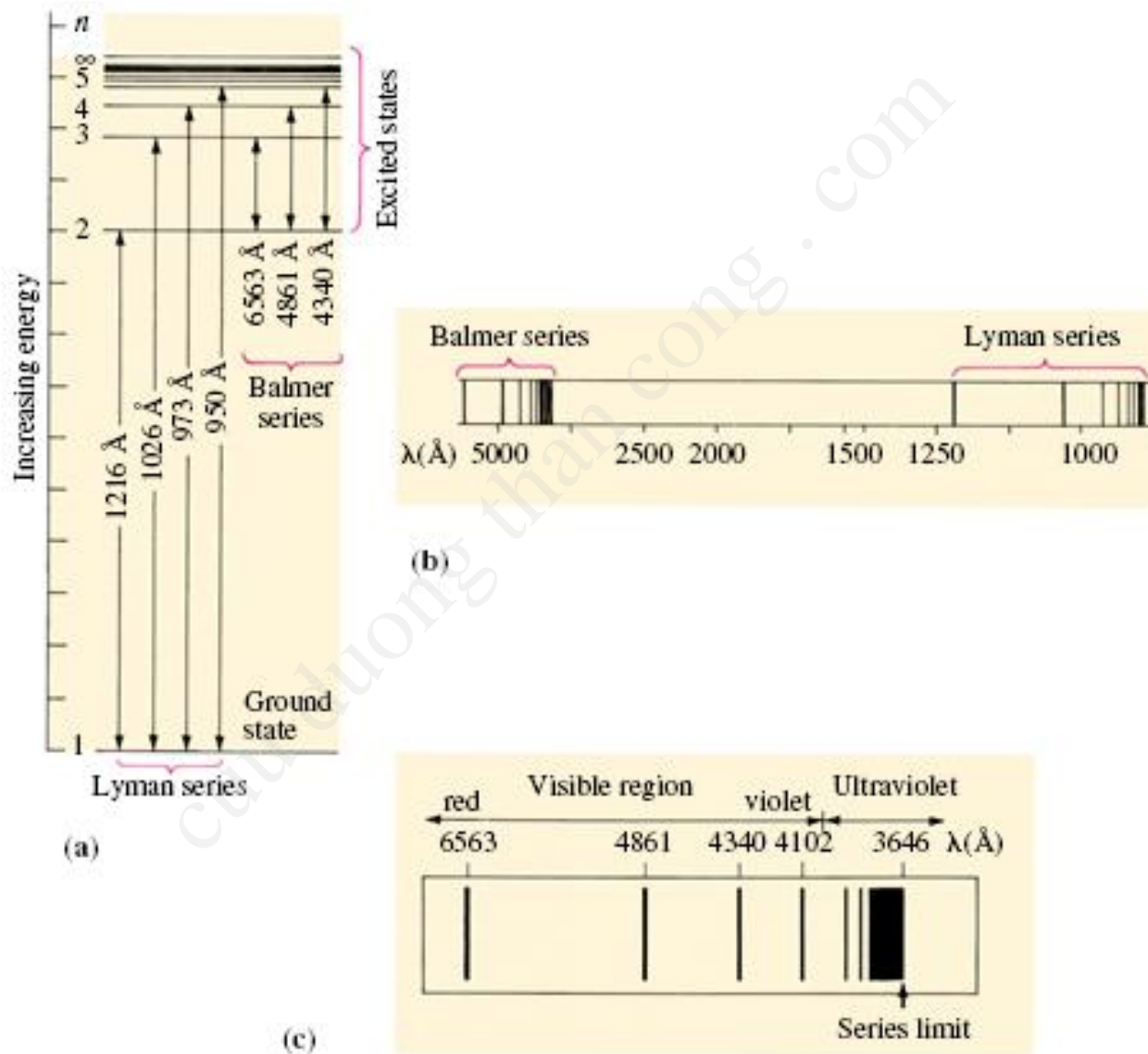
Lưu ý: $|\Delta E| = h\nu$

$\Delta E > 0$: hấp thụ năng lượng

$\Delta E < 0$: phóng thích năng lượng



Bohr: Dự đoán quang phổ nguyên tử hydrogen



3.3. Hàm sóng và phương trình Schrodinger

Thuyết cơ học lượng tử:

- Mục tiêu: giải thích chuyển động của electron và năng lượng của nó trong nguyên tử
- Các luận điểm chính:
 - Giả thiết Louis de Broglie: sóng kết hợp của vật chất:
 $\lambda = h/mv$
 - Phương trình Schrödinger: trạng thái electron trong nguyên tử: dạng sóng

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

- Nguyên lý bất định Heisenberg: không thể xác định chính xác đồng thời vị trí và vận tốc của electron trong nguyên tử: $\Delta x \cdot \Delta v \geq h/4\pi m$

- Hàm $\Psi \rightarrow$ Chuyển động của electron trong nguyên tử: phức tạp
- Xác suất bắt gặp electron tại vị trí nào đó quanh điểm q : $|\Psi(q)|^2 dq$
 - \rightarrow Tập hợp vùng không gian có khả năng tìm thấy electron cao nhất (90%): Orbital nguyên tử (Atomic orbital – AO)
 - \rightarrow Mỗi hàm Ψ có năng lượng nhất định \rightarrow AO tương ứng

3.4 Các số lượng tử

Kết quả giải phương trình Schrödinger cho nguyên tử H

- Gồm: **hàm sóng Ψ** và **năng lượng** tương ứng
- Mỗi hàm Ψ có 3 thông số: n, l, m_l (3 số lượng tử, quantum numbers)
 - n : số lượng tử chính (principal quantum number):
1, 2, 3, ...
K L M (dùng trong phổ học)
 - l : số lượng tử phụ (angular momentum quantum number):
0, 1, 2, 3, ..., $(n-1)$
s, p, d, f
 - m_l : số lượng tử từ (magnetic quantum number):
- l , ..., 0, ..., + l

Hàm Ψ của nguyên tử H

TABLE 12.1 Solutions of the Schrödinger Wave Equation for a One-Electron Atom

n	ℓ	m_ℓ	Orbital	Solution
1	0	0	$1s$	$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\sigma}$
2	0	0	$2s$	$\psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (2 - \sigma) e^{-\sigma/2}$
2	1	0	$2p_z$	$\psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2} \cos \theta$
2	1	± 1	$\begin{cases} 2p_x \\ 2p_y \end{cases}$	$\psi_{2p_x} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2} \sin \theta \cos \phi$ $\psi_{2p_y} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2} \sin \theta \sin \phi$

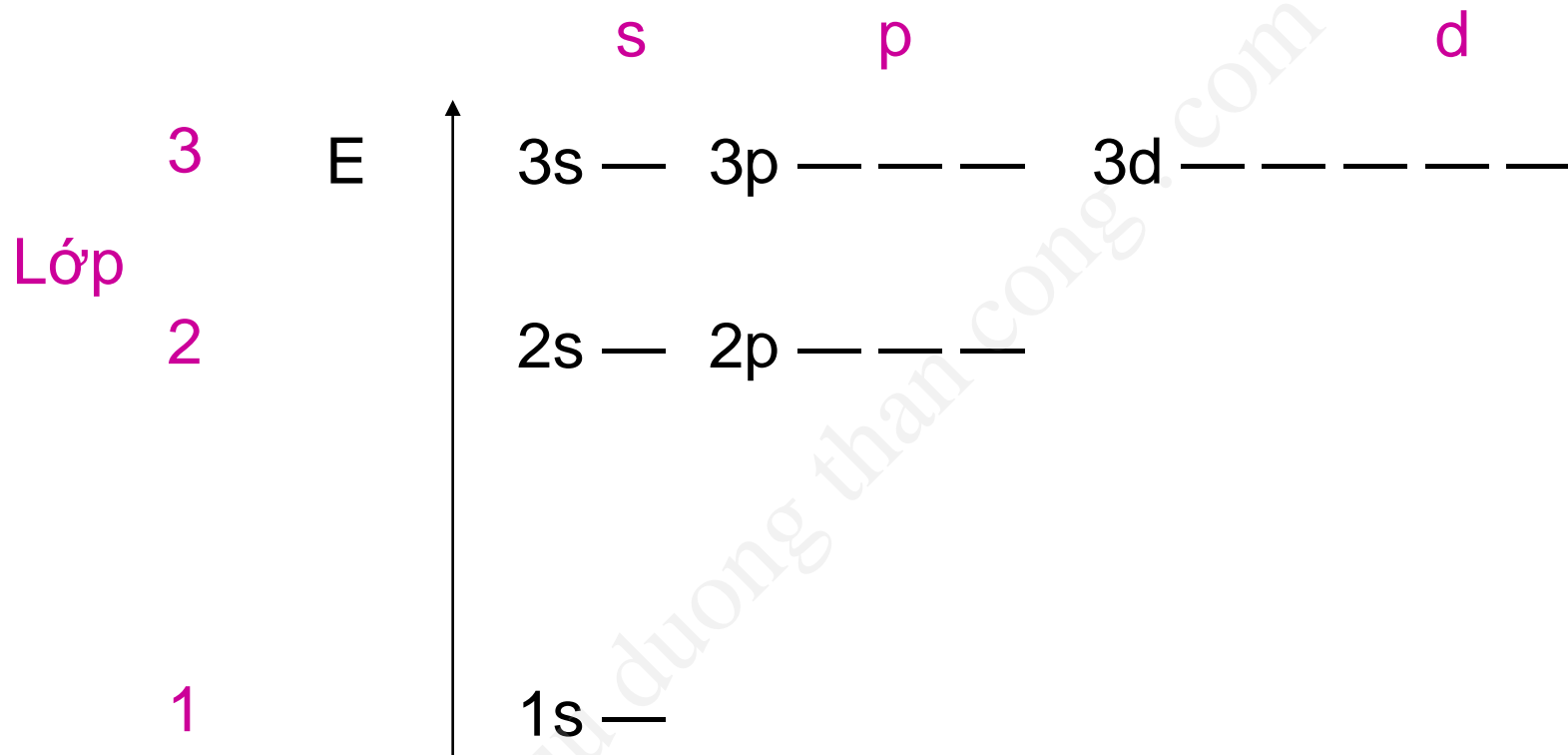
Note: $\sigma = Zr/a_0$ where $Z = 1$ for hydrogen; $a_0 = \epsilon_0 h^2 / \pi m e^2 = 5.29 \times 10^{-11}$ m.

Số lượng tử và orbital tương ứng

n	ℓ	Orbital Designation	m_ℓ	Number of Orbitals
1	0	1s	0	1
2	0	2s	0	1
	1	2p	-1, 0, +1	3
3	0	3s	0	1
	1	3p	-1, 0, 1	3
	2	3d	-2, -1, 0, 1, 2	5
4	0	4s	0	1
	1	4p	-1, 0, 1	3
	2	4d	-2, -1, 0, 1, 2	5
	3	4f	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	7

Nguyên tử H: AO và số lượng tử chính (n)

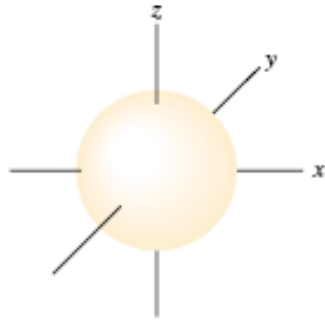
Phân lớp



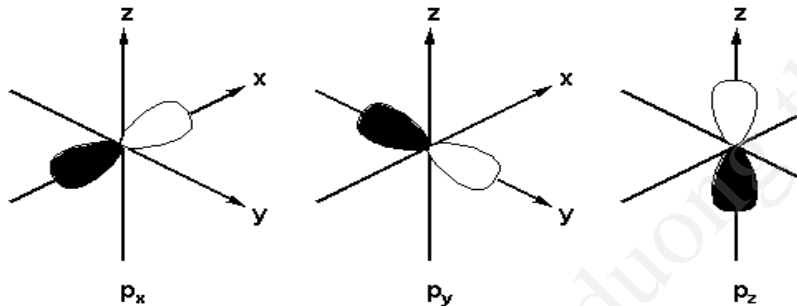
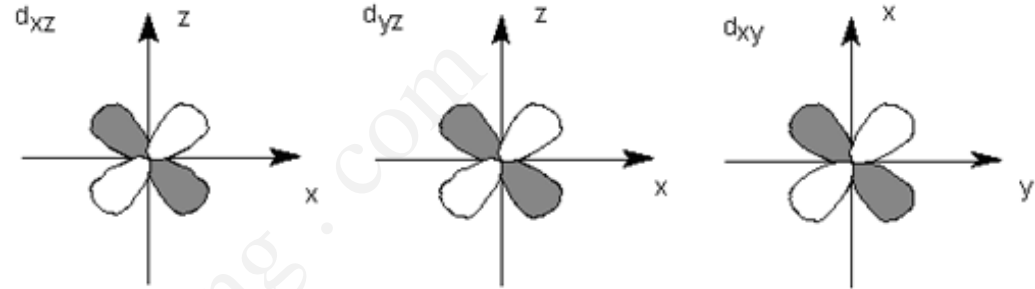
Số lượng tử chính:

- kích thước orbital (xác suất bắt gặp electron cao nhất)
- năng lượng của electron trong AO

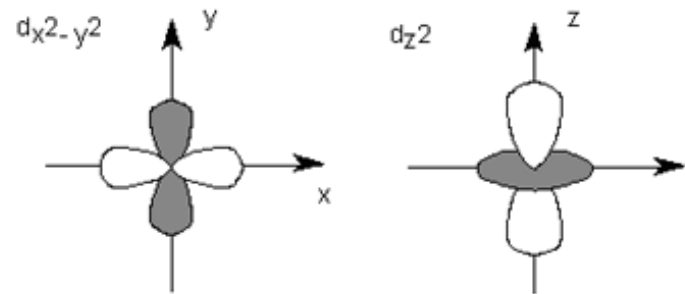
AO, số lượng tử phụ (l), và số lượng tử từ (m_l)



Orbital s



Orbital p



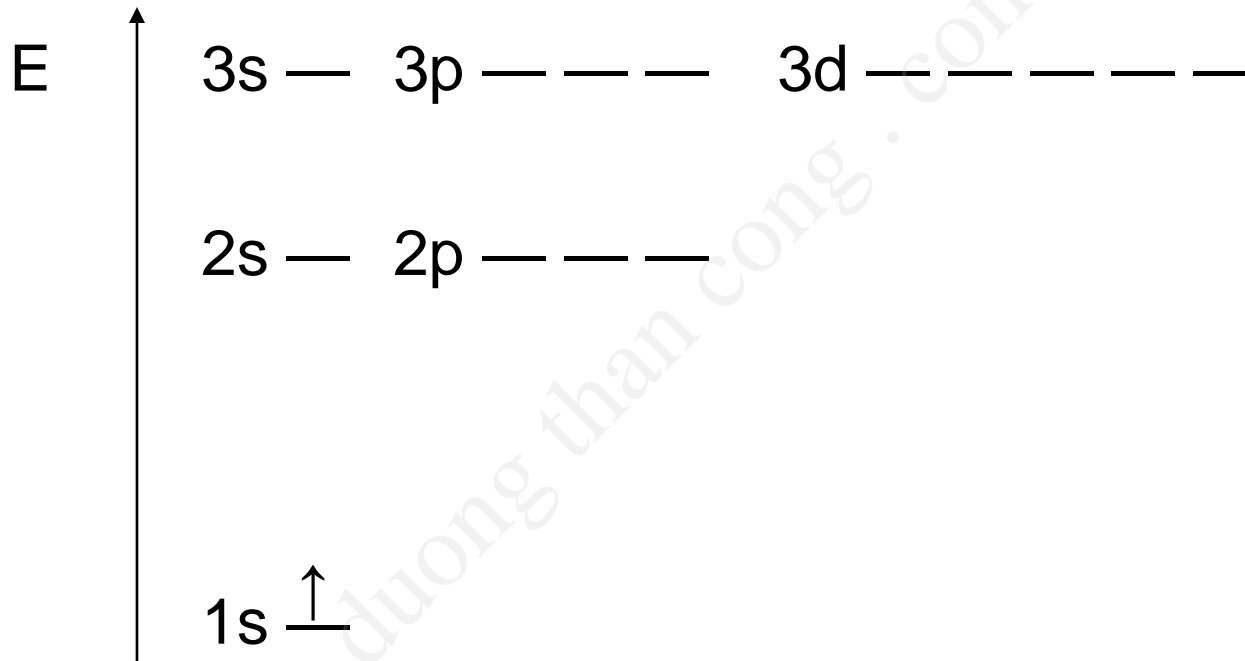
Orbital d

- Số lượng tử phụ: hình dạng orbital
 - Số lượng tử từ: định hướng của các orbital
- Một vân đạo được biểu thị bằng 3 số lượng tử n , l , m_l

Số vân đạo trong một lớp:

1. Lớp thứ n có n phân lớp
2. Phân lớp thứ l có $(2l + 1)$ vân đạo
3. Lớp thứ n có n^2 vân đạo

Năng lượng của electron trong nguyên tử H



Nguyên tử H ở trạng thái tự do (trạng thái cơ bản, trạng thái nền)

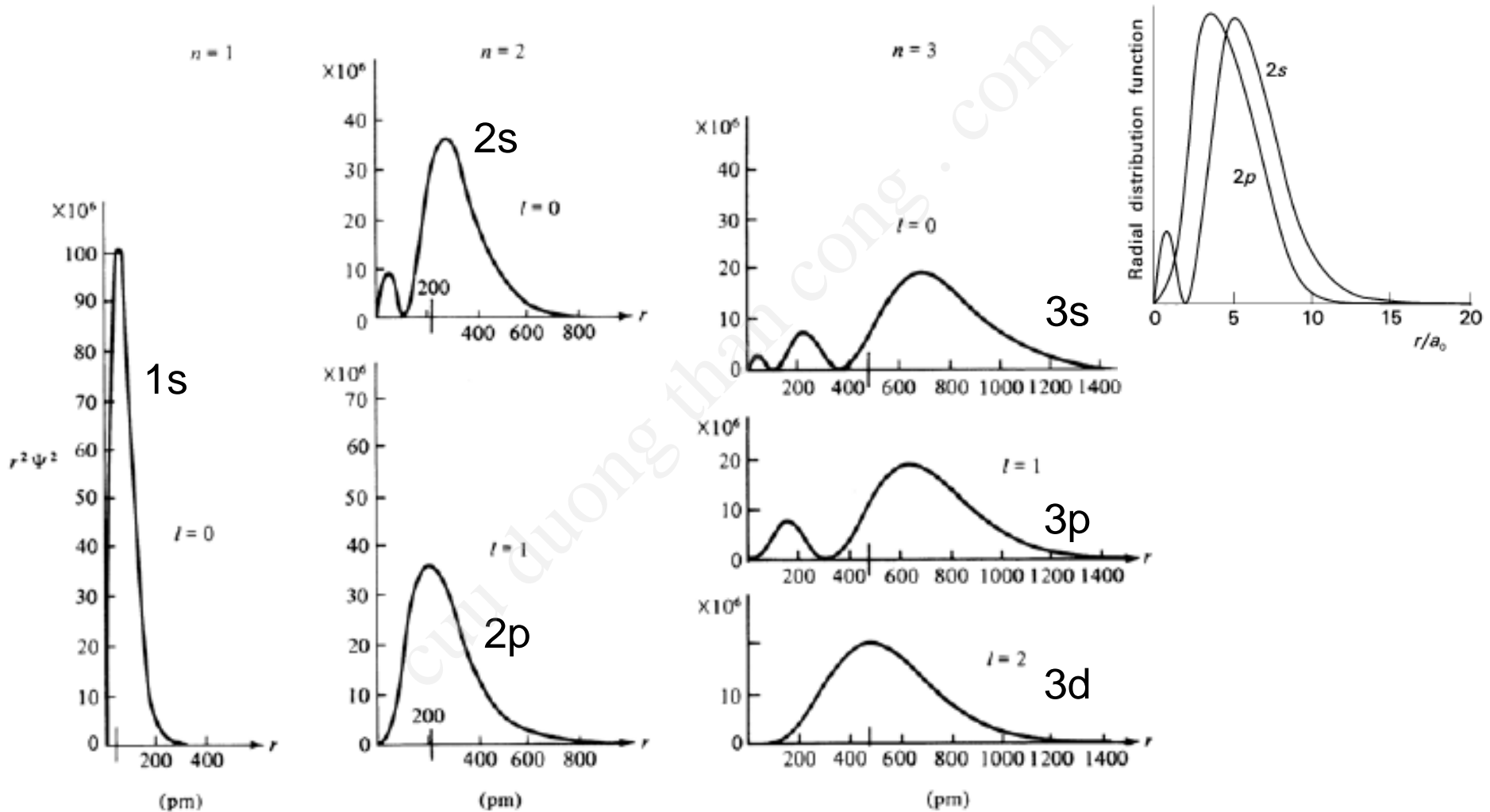
Cấu hình electron của nguyên tử H ở trạng thái cơ bản:



3.5. Nguyên tử nhiều điện tử

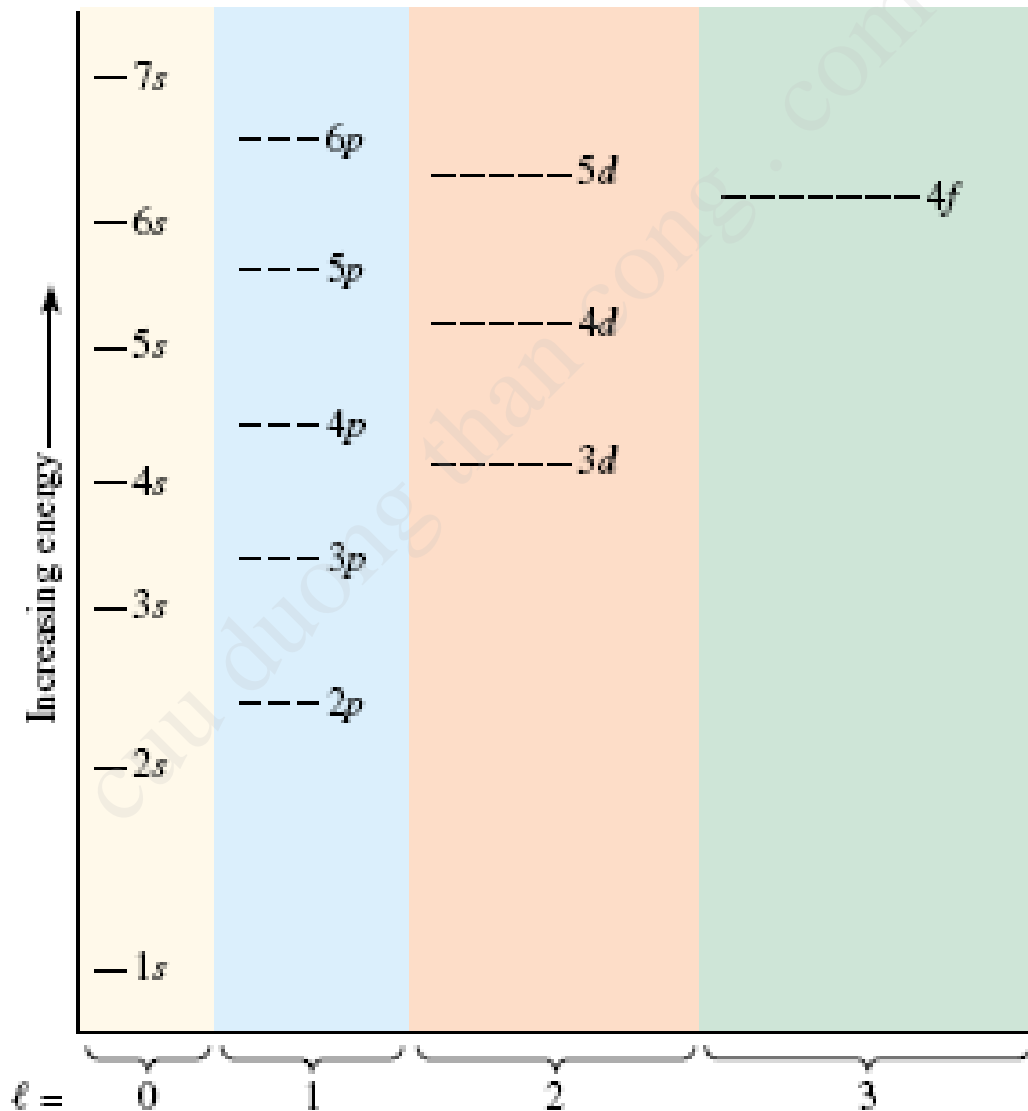
- Tương tự như đối với nguyên tử H, nhưng tương tác electron và nhân phức tạp → **chỉ giải gần đúng**
- Mô hình: chỉ xét tương tác giữa 1 electron và “nhân”: tập hợp nhân và các electron nằm gần nhân hơn → electron đang xét bị “nhân” hút với Z^* (hay điện tích hiệu dụng $Z_{\text{eff}} < Z$ → electron bên ngoài bị các electron bên trong “chắn” (→ hiệu ứng chắn: shielding effect)
- Tiêu chuẩn để giải phương trình sóng: năng lượng phù hợp với thực tế
- Kết quả:
 - các AO tương tự như nguyên tử H
 - Do hiệu ứng xuyên thấu (penetration) của các electron trên các AO là khác nhau: các electron trên vân đạo 2s xuyên thấu vào nhân nhiều hơn 2p xuyên thấu vào nhân → các vân đạo 2s, 2p không đồng năng

Biểu diễn sự phân bố mật độ electron



Electron trên 2s xuyên thấu vào nhân nhiều hơn trên 2p → Năng lượng 2s < 2p

Năng lượng của các AO trong nguyên tử nhiều electron



Thuyết cơ học lượng tử

Nguyên tử nhiều electron

- Từ dữ kiện phổ nguyên tử khi có mặt từ trường \rightarrow số lượng tử thứ 4: số lượng tử spin (m_s , spin quantum number):

- * chỉ đặc trưng cho electron

- * giá trị: $+1/2$ và $-1/2$ (spin khác nhau)

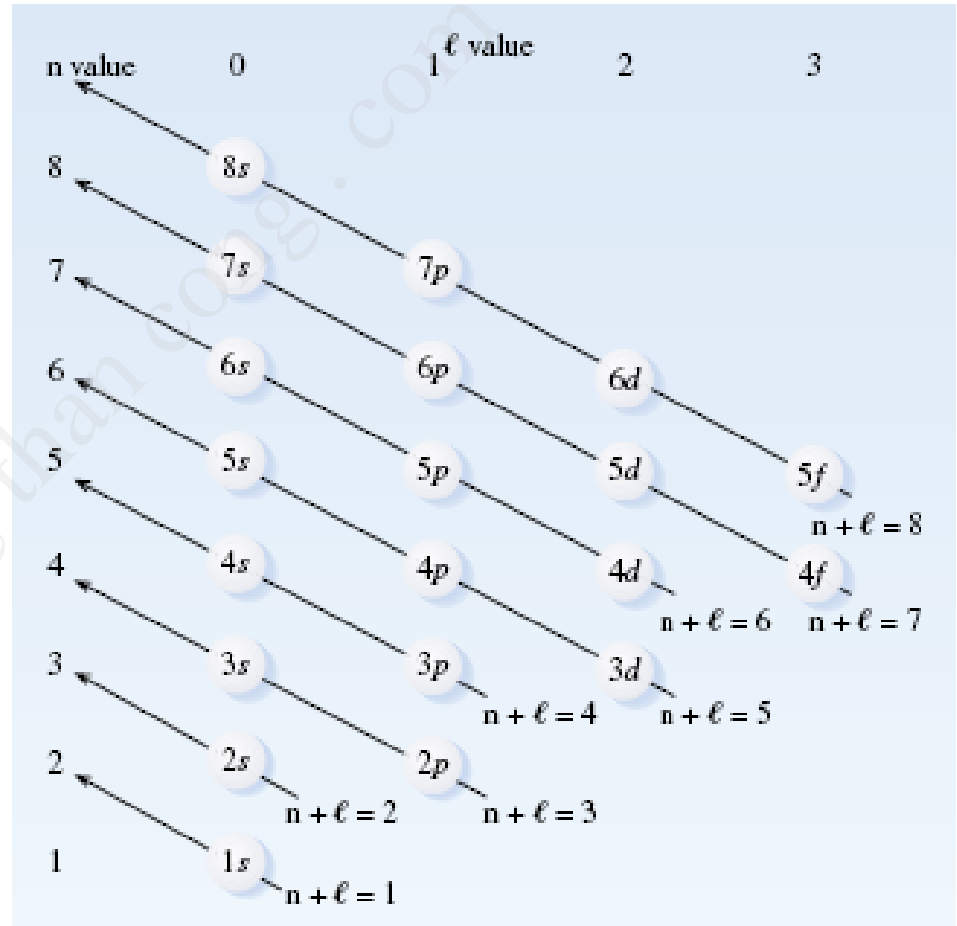
- Electron trong nguyên tử nhiều electron được đặc trưng bởi 4 số lượng tử (n, l, m_l, m_s)

- Nguyên lý loại trừ Pauli: trong một nguyên tử không thể có 2 electron có cùng 4 số lượng tử

Phân bố electron trong nguyên tử nhiều electron

1. Qui tắc bền vững:
trạng thái nền (trạng
thái cơ bản): electron
chiếm các orbital có
năng lượng thấp
trước, cao sau.

→ Qui tắc kinh nghiệm
Klechkopski

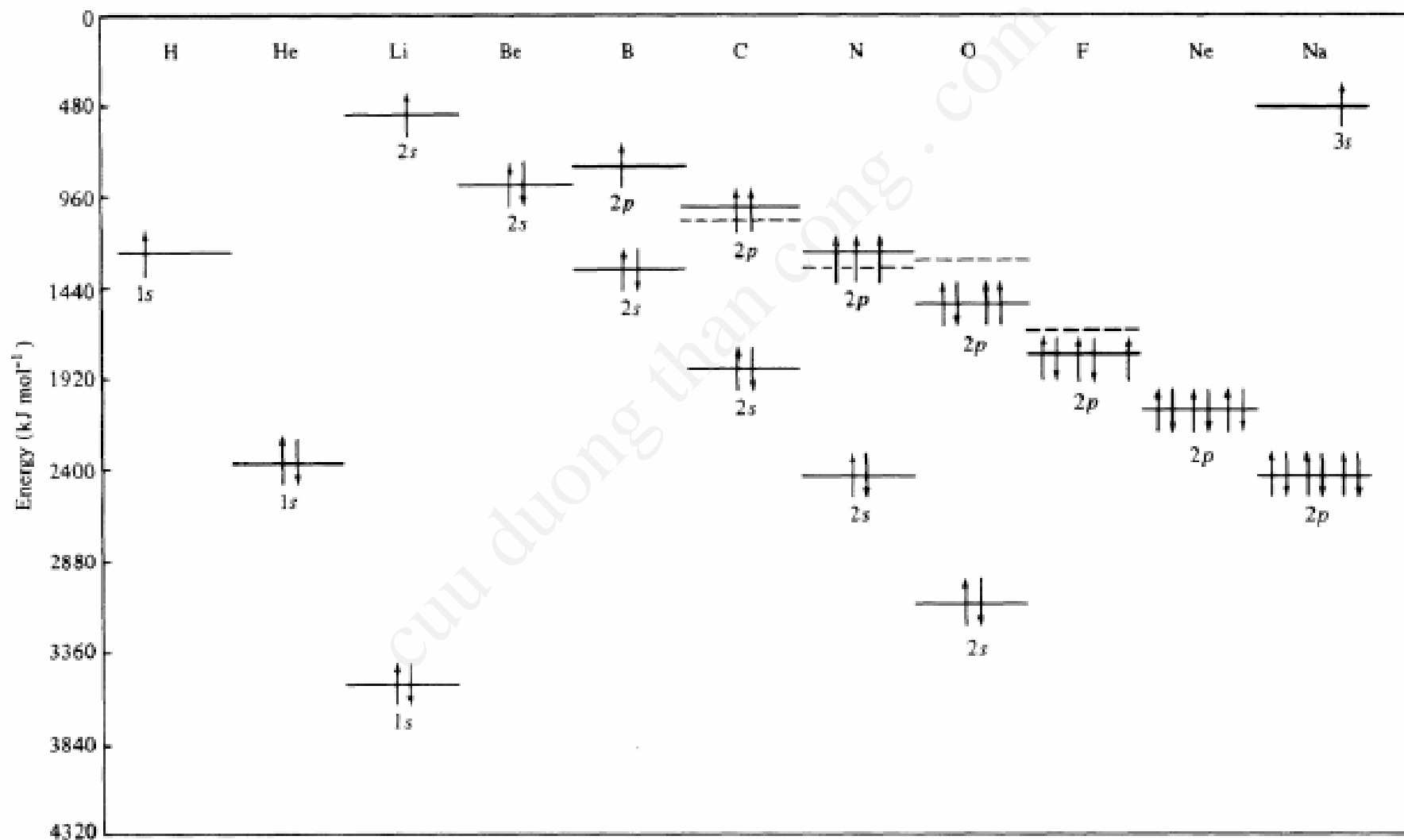


Phân bố electron trong nguyên tử nhiều electron

2. Nguyên tắc loại trừ Pauli (Pauli Exclusion Principle): trong 1 nguyên tử, không có 2 electron có cùng 4 số lượng tử \rightarrow mỗi vân đạo chứa tối đa 2 electron.
3. Qui tắc Hund (Hund's rule): cùng phân lớp năng lượng \rightarrow tổng spin của electron là cực đại

\rightarrow viết cấu hình electron nguyên tử

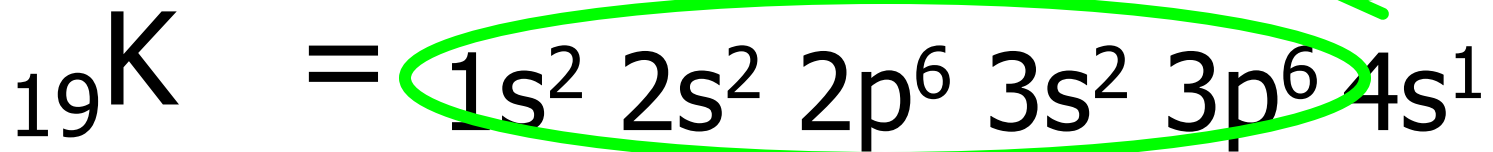
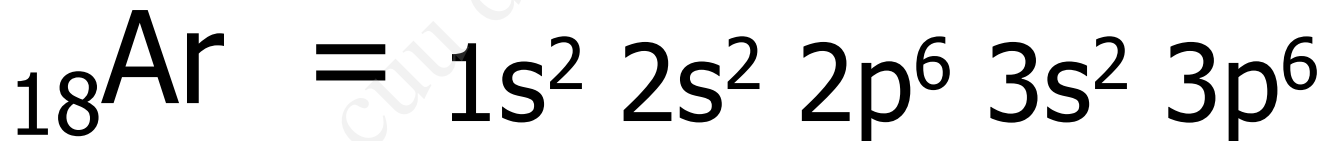
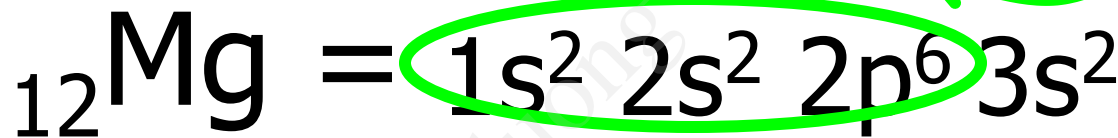
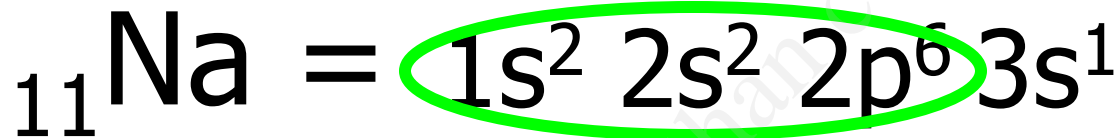
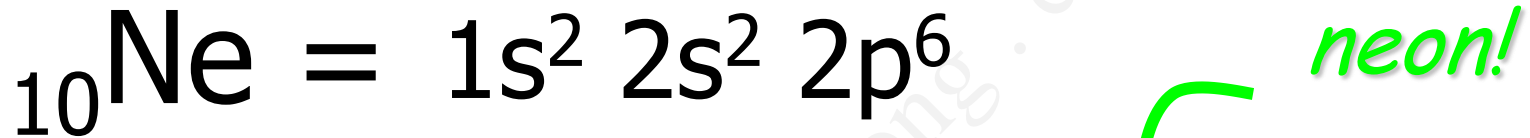
Năng lượng electron trong nguyên tử



Một số định nghĩa

- Electron độc thân, ghép cặp – tính thuận từ, nghịch từ, tổng spin S của nguyên tử
- Vân đạo lớp ngoài cùng, electron lớp ngoài cùng
- Vân đạo phân lớp đang xây dựng, electron phân lớp đang xây dựng
- 4 loại nguyên tố: s, p, d, f
- Vân đạo hóa trị, electron hóa trị

Cấu hình electron nguyên tử (Electron configuration)



Cấu hình electron nguyên tử Viết thu gọn

