

Bài 2

Liên kết trong tinh thể

I. Bản chất của các lực tương tác trong tinh thể

- Khi đưa hai nguyên tử A và B lại gần nhau chúng bắt đầu tương tác với nhau.

- >> nếu năng lượng của hệ giảm, lực hút giữa các nguyên tử thắng \rightarrow chúng có thể tạo nên phân tử AB ổn định.

- >> nếu năng lượng của hệ tăng, chúng đẩy nhau \rightarrow chúng không thể tạo thành phân tử.

- Giữa các nguyên tử có thể có lực hấp dẫn, lực từ và điện tác dụng.

- Đánh giá năng lượng hút giữa hai nguyên tử ở cách nhau khoảng a do các loại lực nói trên đi đến kết luận :

Năng lượng hút giữa hai nguyên tử là lực điện .

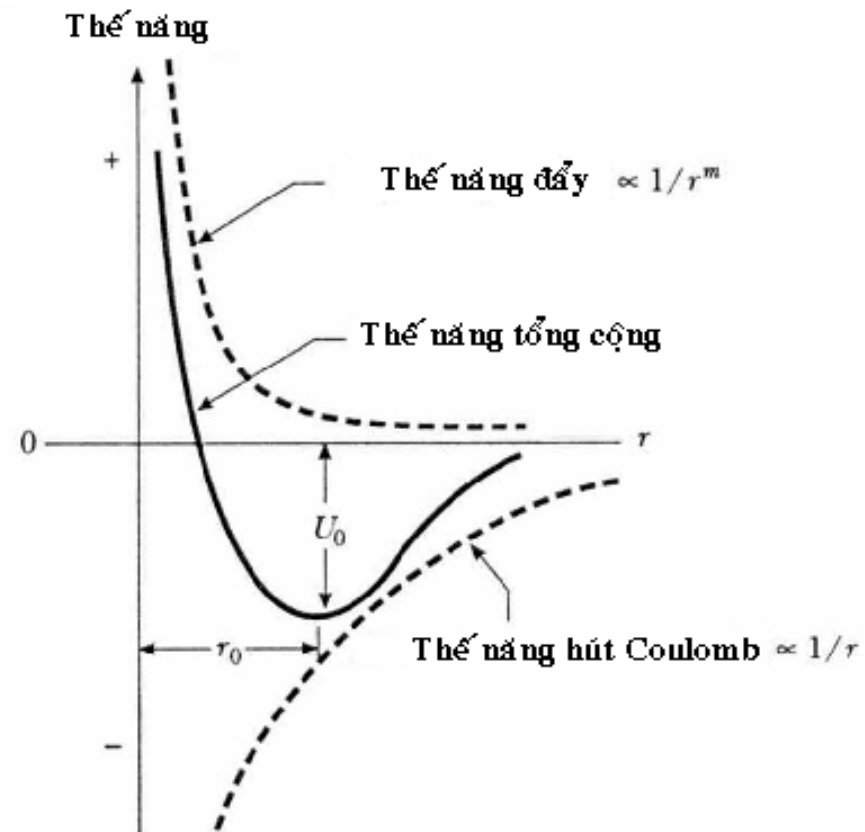
Năng lượng hút có dạng $U_{\text{hút}} = A/r$ với A là một hằng số

- Muốn tạo các hệ ổn định từ các nguyên tử hoặc phân tử, giữa chúng không những cần có lực hút mà còn cần có lực đẩy. Tuy có thể có nguồn gốc khác nhau, các lực đẩy có một đặc điểm chung là giảm nhanh theo khoảng cách r giữa các nguyên tử : năng lượng đẩy có dạng $U_{\text{đẩy}} = B/r^n$ với B là một hằng số và $n \gg 1$.

Nói chung, năng lượng tương tác giữa hai nguyên tử trong tinh thể là một hàm của khoảng cách r giữa chúng, gồm có hai phần

$$U(r) = U_{\text{hút}} + U_{\text{đẩy}}.$$

Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của U vào r có dạng điển hình như ở hình bên



II. Các loại liên kết trong chất rắn

◆ Sự khác nhau giữa các loại liên kết trong tinh thể không phải do bản chất của tương tác mà ở sự khác nhau trong sự phân bố của electron trong các nguyên tử . Khi đưa các nguyên tử lại gần nhau để tạo nên tinh thể chất rắn, do tương tác giữa chúng có sự phân bố lại của các electron trong các nguyên tử .

◆ Quá trình phân bố lại điện tích khi đó thỏa mãn điều kiện bảo toàn điện tích trong toàn hệ và có xu hướng sao cho các nguyên tử có lớp vỏ ngoài cùng đầy electron.

◆ Các nguyên tử thực hiện sự phân bố lại điện tích bằng cách nhường hoặc thu electron , tập thể hoá các electron (một phần, toàn bộ) hay chỉ do sự biến dạng các lớp vỏ electron .

Các loại liên kết : liên kết sơ cấp

- **Liên kết sơ cấp** : electron hoán đổi hoặc góp chung electron . Liên kết mạnh (100 -1000 KJ/mol hoặc 1 -10 eV/nguyên tử)
- **Liên kết Ion**: tương tác Coulomb mạnh giữa các ion âm (nguyên tử nhận thêm electron) và các ion dương (các nguyên tử mất electron) Ví dụ - $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$
- **Liên kết đồng hóa trị**: các phân tử góp chung electron để bão hòa hóa trị . Ví dụ H_2
- **Liên kết kim loại** : các nguyên tử bị ion hóa, mất một vài electron từ vùng hóa trị. Các electron tạo thành một biển electron , giữ cho các gốc nguyên tử ở đúng vị trí.

1) Liên kết ion

- Sự tạo thành liên kết ion :

1. Sự ion hóa xuất hiện do sự chuyển electron từ nguyên tử này sang nguyên tử khác

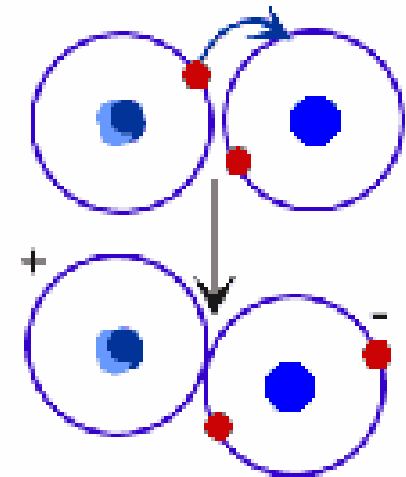
Ion = nguyên tử tích điện

Anion = nguyên tử tích điện âm

Cation = nguyên tử tích điện dương

2. Các ion trái dấu hút nhau bởi lực tương tác Coulomb mạnh :

3. Liên kết ion không có hướng : các nguyên tử có thể bị hút vào nhau từ bất kỳ hướng nào.

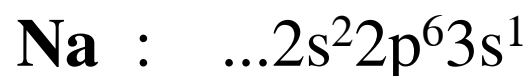


Liên kết ion

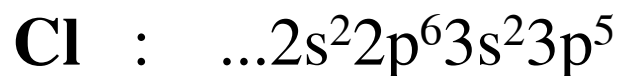
Liên kết ion

Liên kết ion là sự liên kết giữa các ion trái dấu. Sự xuất hiện của các ion do các nguyên tử khác loại nhường và thu điện tử khi được lại gần nhau .

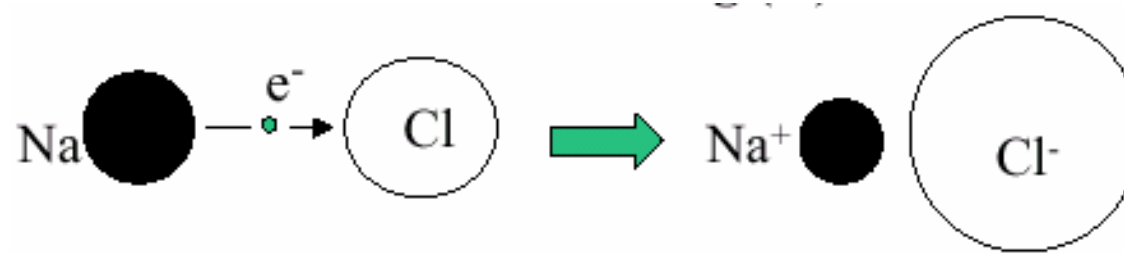
Ví dụ : nguyên tử Na nhường một electron cho nguyên tử Cl và trở thành ion dương với lớp vỏ ngoài 8 electron :



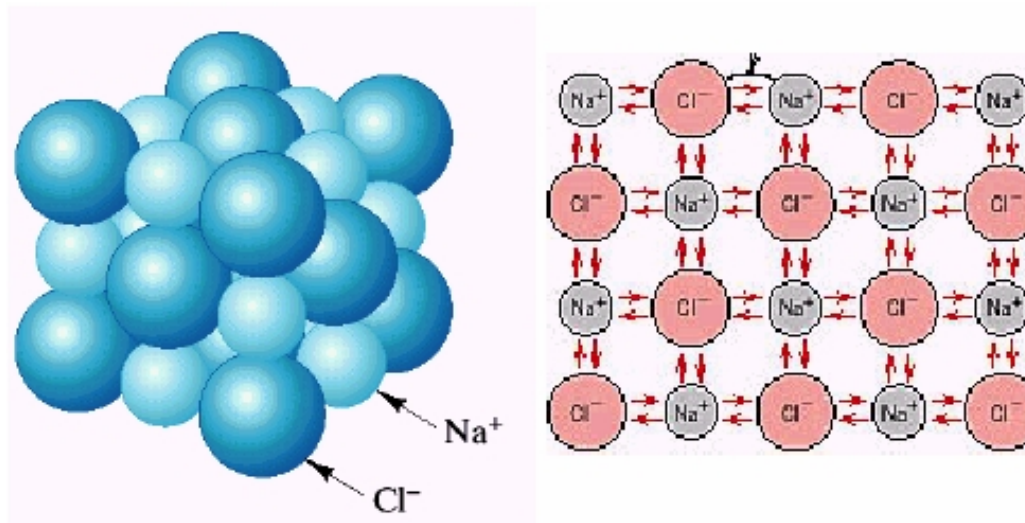
trong khi đó nguyên tử Cl khi nhận thêm một electron trở thành ion âm với lớp vỏ ngoài cùng có 8 electron :



Liên kết ion



- Sự chuyển electron làm giảm năng lượng của hệ nguyên tử , nghĩa là sự chuyển electron là có lợi về mặt năng lượng.
- Chú ý kích thước tương đối của các ion : Na co lại và Cl nở ra.



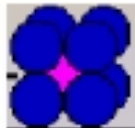


Liên kết ion : rất mạnh, không định hướng

Liên kết ion

Mỗi ion với lớp vỏ ngoài đầy electron được xem như một quả cầu rắn với bán kính ion xác định . Chúng có xu hướng kéo đến mình tối đa các ion ngược dấu.

Số ion tối đa đó được quy định bởi tỷ số r_+ / r_- .

Số ion - bao quanh ion + (k)	Cấu hình (Sự sắp xếp của các ion -)	r_+ / r_-
4	4 mặt 	$\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 = 0,22$
6	8 mặt 	$\sqrt{2} - 1 = 0,41$
8	lập phương 	$ \sqrt{3} - 1 = 0,73$
12	xếp chặt	1,0

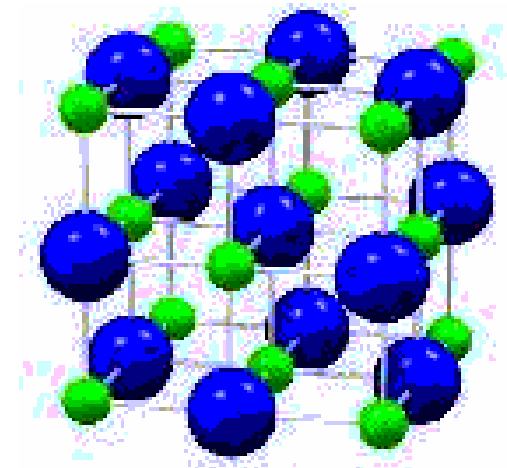
Bán kính ion (\AA)

Li⁺ : 0,68	Na⁺ : 0,95	K⁺ : 1,33	Rb⁺ : 1,48
Cs⁺ : 1,67			
F⁻ : 1,36	Cl⁻ : 1,81	Br⁻ : 1,95	I⁻ : 2,16

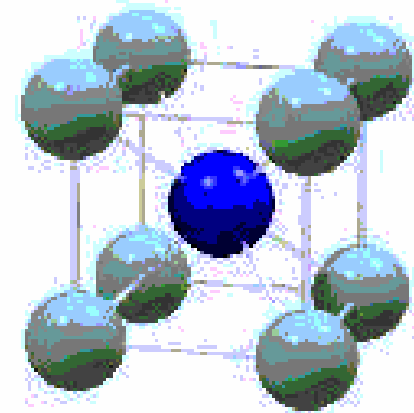
Khi tạo thành tinh thể , mỗi ion có xu hướng kéo đến mình tối đa các ion ngược dấu.

Số ion tối đa đó được quy định bởi tỷ số của các bán kính ion . Các cấu hình sẽ mất tính ổn định nếu các ion dương quá nhỏ (các ion + có thể dịch chuyển dễ dàng theo các chỗ hổng). Ngược lại, nếu tỷ số r_+ / r_- tăng đến một mức nào đó sẽ làm thay đổi cấu hình theo chiều tăng của số phối trí k .

Ví dụ : Với **NaCl**, tỷ số $r_{\text{Na}}/r_{\text{Cl}} = 0,54$:
quanh Na^+ có 6 ion Cl^- ($k = 6$) dẫn
đến cấu trúc tinh thể như hình bên.
(Quanh một ion Cl^- có 12 ion Cl^-).



Với **CsCl**, tỷ số $r_{\text{Cs}}/r_{\text{Cl}} = 0,92$:
quanh ion dương Cs^+ có 8 ion Cl^-
bao quanh \rightarrow cấu hình lập phương



Tinh thể ion

Các tinh thể ion không dẫn điện .

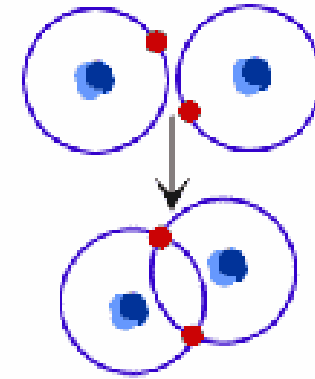
Lực tĩnh điện giữa các ion tương đối mạnh.

Chất rắn ion cứng , có điểm nóng chảy cao

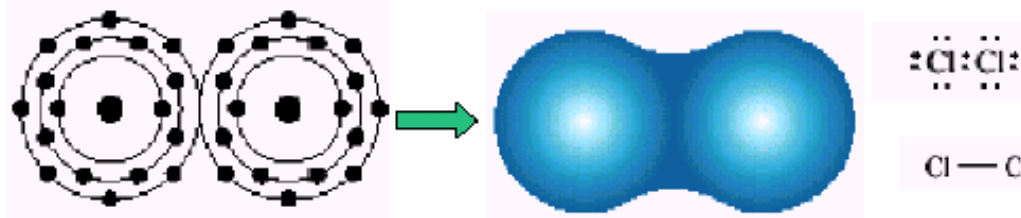
2) Liên kết đồng hóa trị

- Trong liên kết đồng hóa trị, các electron góp chung giữa các nguyên tử.

Ví dụ đơn giản nhất là phân tử H_2 , trong đó electron chuyển động ở giữa các hạt nhân nhiều hơn là trong từng nguyên tử, nhờ đó tạo ra liên kết giữa hai nguyên tử.



Liên kết đồng hóa trị



Sự tạo thành liên kết đồng hóa trị :

Chia sẻ các electron hóa trị

- Có thể mô tả bởi sự phủ của các quỹ đạo
- Liên kết đồng hóa trị có tính định hướng CAO.
Liên kết - theo chiều các quỹ đạo phủ nhau nhiều nhất

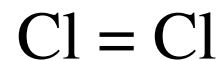
Liên kết đồng hóa trị

Một nguyên tử với N' electron hóa trị có thể có số liên kết đồng hóa trị tối đa bằng $8 - N'$.

Ví dụ :

❖ Nguyên tử Cl có $Z_{\text{Cl}} = 17$ ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$)

$N' = 7$, $8 - N' = 1 \rightarrow$ chỉ có thể tạo một liên kết đồng hóa trị tạo thành phân tử Cl_2



❖ Nguyên tử Si có 4 electron hóa trị $N' = 4$, $8 - N' = 4$. Do đó nguyên tử Si có thể tạo 4 liên kết đồng hóa trị.

Tinh thể đồng hóa trị

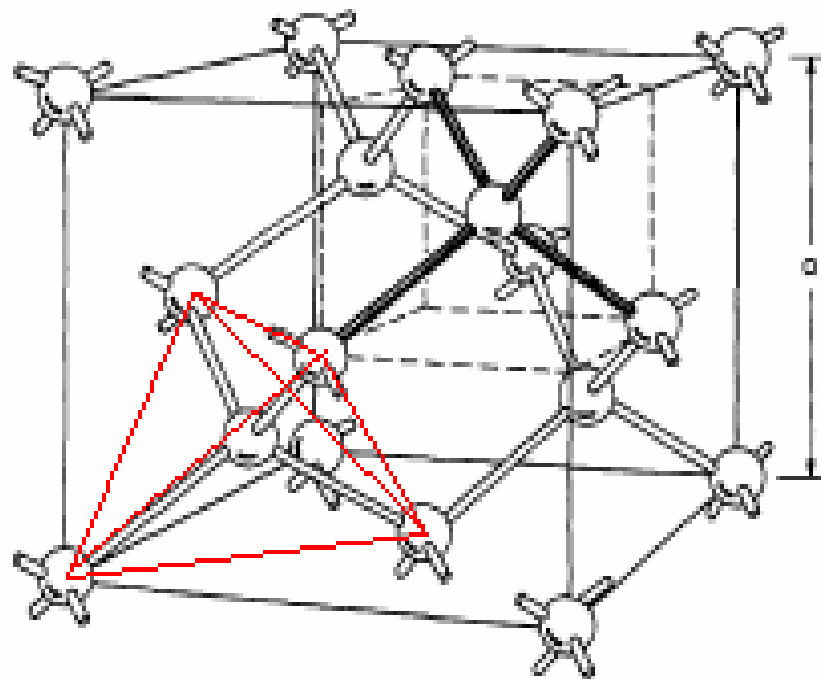
Các nguyên tố thuộc nhóm IV của Bảng Tuần hoàn có 4 electron ở lớp vỏ ngoài cùng :

C : ... $2s^2 2p^2$

Si : ... $3s^2 3p^2$

Ge : ... $4s^2 4p^2$

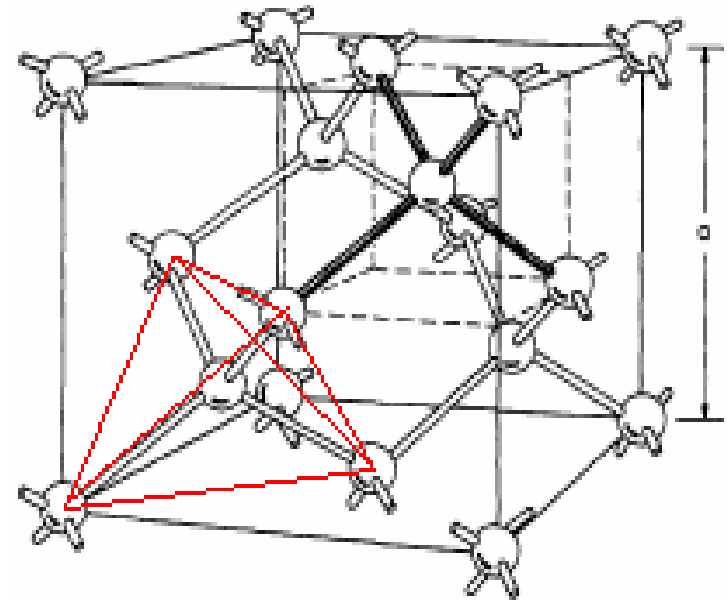
α -Sn : ... $5s^2 5p^2$



Xu hướng chung của các nguyên tử này khi tạo thành chất rắn là tạo với 4 nguyên tử lân cận 4 mỗi liên kết đồng hóa trị (bằng cách góp chung các electron ngoài). Các liên kết đó định hướng dưới góc $109^{\circ}5'$ đối với nhau.

Tinh thể đồng hóa trị

Quanh 1 nguyên tử bất kì có 4 nguyên tử nằm ở đỉnh của các tứ diện đều và nguyên tử đang xét nằm ở tâm của tứ diện đó. Cách sắp xếp như vậy của các nguyên tử C dẫn đến mạng kiểu kim cương.



Đặc điểm nổi bật của liên kết đồng hóa trị là tính định hướng. Các tinh thể nguyên tử (đồng hóa trị) thường giòn do liên kết đồng hóa trị không cho phép các nguyên tử dịch chuyển tương đối mà không làm đứt liên kết giữa chúng. Các tinh thể đồng hóa trị có nhiệt độ nóng chảy cao, độ rắn và độ bền cao.

Phần liên kết ion của liên kết trong các tinh thể 2 thành phần

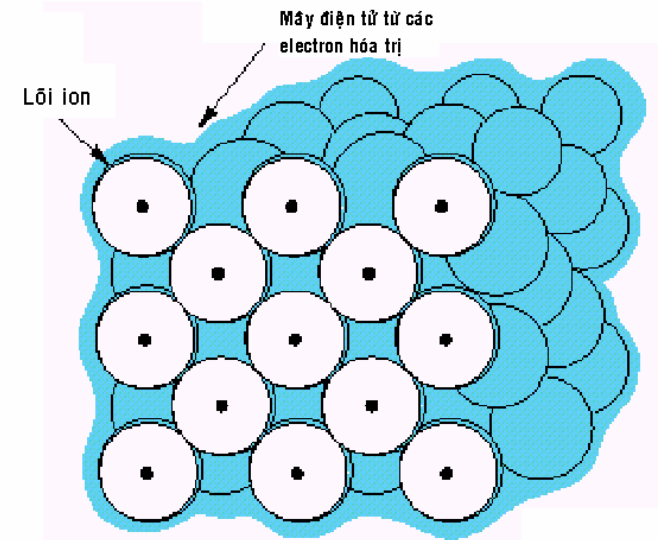
Trên thực tế , rất ít tinh thể có liên kết thuần ion hoặc thuần đồng hóa trị . Nói chung, các tinh thể có liên kết pha lẫn (liên kết lai).

Ở bảng bên cho thấy phần trăm của liên kết ion trong liên kết lai của một số tinh thể.

Tinh thể	Phần ion	Tinh thể	Phần ion
Si	0,00	CuCl	0,75
SiC	0,18	CuBr	0,74
Ge	0,00		
ZnO	0,62	AgCl	0,86
ZnS	0,62	AgBr	0,85
ZnSe	0,63	AgI	0,77
ZnTe	0,61		
CdO	0,79	MgO	0,84
CdS	0,69	MgS	0,79
CdSe	0,70	MgSe	0,79
CdTe	0,67		
InP	0,44	LiF	0,92
InAs	0,35	NaCl	0,94
InSb	0,32	RbF	0,96
GaAs	0,32		
GaSb	0,26		

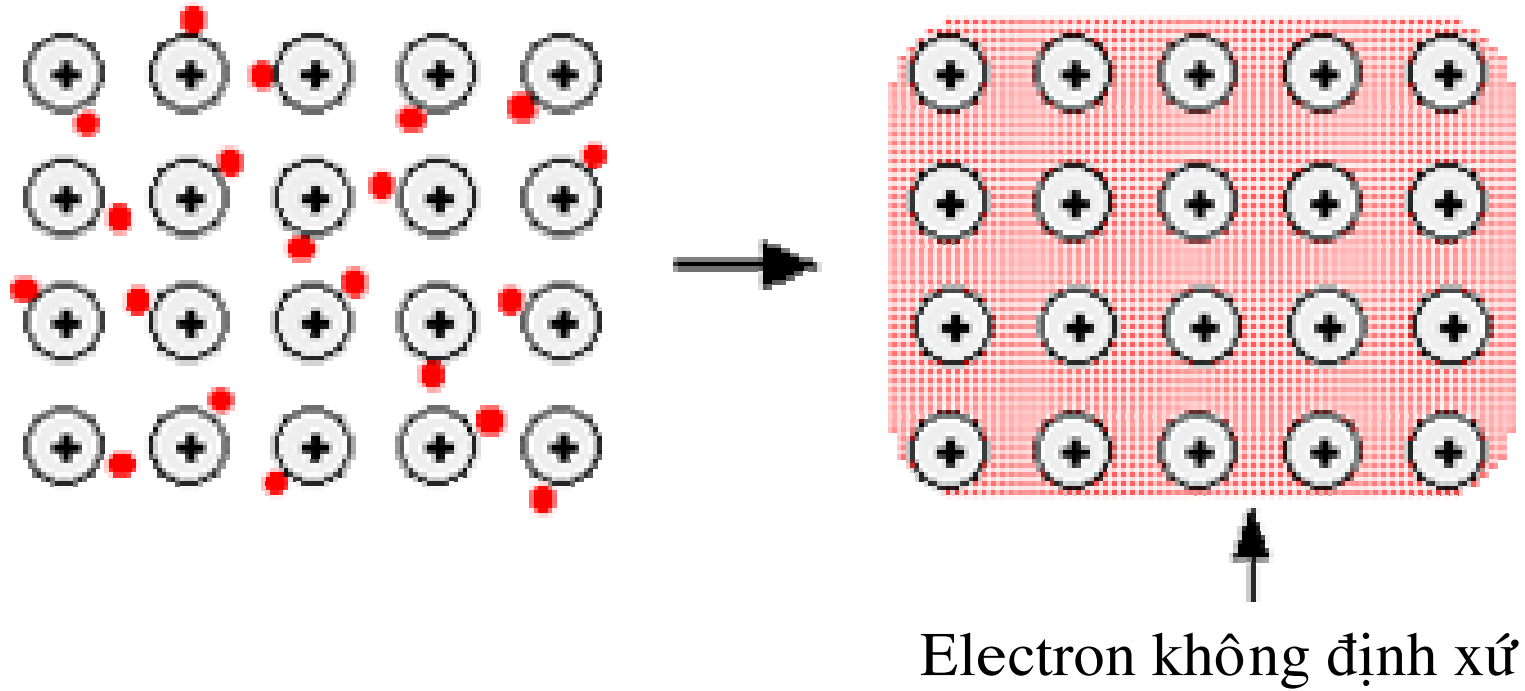
3) Liên kết kim loại

▪ Các nguyên tố đứng đầu các Chu kì của Bảng Tuần hoàn có electron ngoài liên kết tương đối yếu với hạt nhân. Khi đưa các nguyên tử lại gần nhau, các electron ngoài thoát khỏi các nguyên tử (do có sự phủ của các hàm sóng) và dịch chuyển tự do trong toàn mạng tinh thể .



- Sự phân bố các điện tích âm khá đồng đều . Sự liên kết xuất hiện do tương tác của các ion dương với khí electron bao quanh chúng.
- Để có lợi về mặt năng lượng , mỗi nguyên tử kéo về mình tối đa các nguyên tử khác dẫn đến sự hình thành cấu trúc xếp chặt , $k = 12$.

Liên kết kim loại trong Na



Liên kết kim loại trong Mg

- Magnesium có cấu trúc electron ở lớp vỏ ngoài $3s^2$. Cả hai electron đó đều trở nên không định xứ nên “biển electron” có mật độ gấp đôi so với Na. Các ion còn lại cũng có điện tích dương gấp đôi \rightarrow lực hút giữa các ion và biển electron mạnh hơn.
- Các nguyên tử Magnesium có bán kính hơi nhỏ hơn các nguyên tử Na và do đó các electron không định xứ nằm gần các hạt nhân hơn. Mỗi nguyên tử Mg có 12 lân cận gần nhất (Na chỉ có 8 lân cận gần nhất). Cả hai điều đó làm cho liên kết giữa các Mg mạnh lên nhiều.

Mg có nhiệt độ nóng chảy cao.

Liên kết kim loại trong các nguyên tố chuyển tiếp

Các electron không định xứ trong các kim loại chuyển tiếp có thể là các electron 3d và 4s. Càng có nhiều electron được giải phóng liên kết càng mạnh.

Các kim loại chuyển tiếp có nhiệt độ nóng chảy cao và điểm sôi cao.

Tinh thể kim loại

- Tinh thể kim loại dẫn điện tốt
- Liên kết kim loại cho phép các ion ở các nút mạng dịch chuyển tương đối xa mà không phá vỡ liên kết : kim loại có độ dẻo cao (dễ kéo thành sợi)
- Các kim loại nặng có liên kết rất chắc. Chúng có nhiệt độ nóng chảy cao và độ bền cơ học lớn .

4) Liên kết thứ cấp

Liên kết thứ cấp (liên kết van der Waals) là liên kết vật lý (trái với liên kết hóa học trong đó có sự di chuyển electron) được tạo thành do tương tác của các lưỡng cực điện của nguyên tử hoặc phân tử .

Liên kết này yếu, $\sim 0,1$ eV/nguyên tử hay ~ 10 kJ/mol.

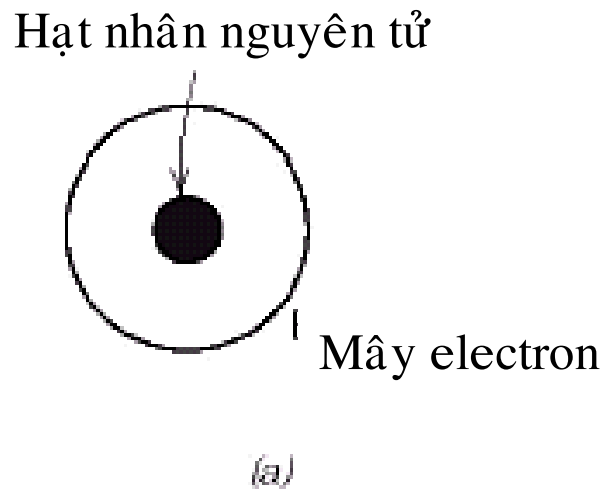


Liên kết van der Waals

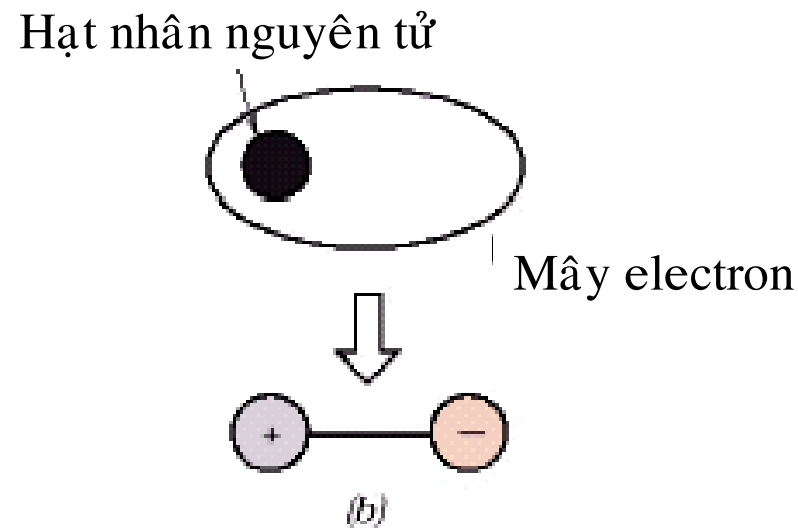
tương tác giữa hai lưỡng cực điện

Liên kết giữa các phân tử : lực van der Waals

Các loại lưỡng cực điện



Nguyên tử đối xứng
về mặt điện tích



Lưỡng cực điện cảm ứng
Lưỡng cực do biến dạng

Nguồn gốc của lực van der Waals

Lưỡng cực thăng giáng tức thời

Trong phân tử đối xứng như H_2 nói chung không có biến dạng điện để tạo thành các miền mang điện dương và âm. Điều đó đúng khi xét trung bình.



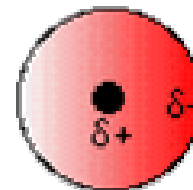
Vì electrons chuyển động và ở một thời điểm nào đó chúng ở một đầu của phân tử làm cho đầu đó mang điện δ^- còn đầu kia tạm thời thiếu sẽ mang điện δ^+ .



hoặc



Điều đó cũng xảy ra với các phân tử đơn nguyên tử – các phân tử khí trơ (He, Ne, ...) Nếu cả hai electrons của He đồng thời nằm về cùng một phía của nguyên tử, hạt nhân không còn bị che phủ bởi electron ở thời điểm đó.



Các lưỡng cực tức thời sinh ra lực hút giữa các phân tử

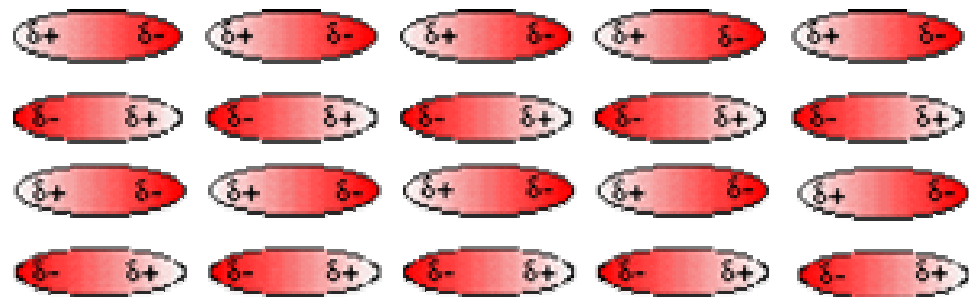
Một phân tử có lưỡng cực điện tức thời khi ở gần một phân tử không phân cực ở thời điểm đó nó sẽ tạo lưỡng cực điện cảm ứng cho phân tử này



Hình bên cho thấy lực van der Waals có thể liên kết các phân tử để tạo nên chất rắn.

Tất nhiên, ở thời điểm sau đó, có sự sắp xếp khác của sự phân bố electron do chúng chuyển động, nhưng luôn luôn đồng bộ.

Lưỡng cực
tức thời cảm ứng

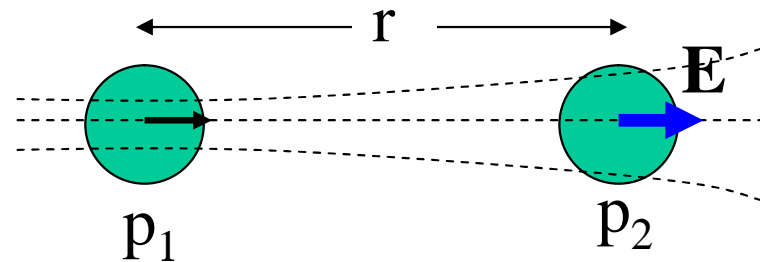


Tương tác Van der Waals - London

Theo lý thuyết cổ điển, có thể giải thích lực hút giữa các nguyên tử khí trơ trung hòa như sau.

Giả sử ở thời điểm t nguyên tử 1 có lưỡng cực điện tức thời p_1 . Lưỡng cực này tạo ở tâm của nguyên tử 2 cách nguyên tử 1 một khoảng r điện trường.

$$E = \frac{2p_1}{r^3}$$



Điện trường này cảm ứng mômen lưỡng cực điện tức thời p_2 ở nguyên tử thứ 2

$$p_2 = \alpha E = \frac{2\alpha p_1}{r^3}$$

trong đó α là độ phân cực electron.

Thế năng hút của hai lưỡng cực điện p_1 và p_2

$$U(r) \approx -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2p_1 p_2}{r^3} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{4\alpha p_1^2}{r^6}$$

Tương tác theo cơ chế này luôn luôn là tương tác hút, nguyên tử càng ở gần nhau thì liên kết càng mạnh.

Tương tác này, được gọi là *tương tác Van der Waals - London*, đóng vai trò chính trong sự duy trì mạng tinh thể khí trơ.

Khi đưa các nguyên tử lại gần nhau hơn, lực đẩy giữa chúng tăng lên. Kết quả thực nghiệm cho hay thế đẩy có dạng

$$U_{\text{đẩy}}(r) = \frac{A}{r^{12}}$$

$$U(r) = U_{\text{hút}}(r) + U_{\text{đẩy}}(r) = -\frac{C}{r^6} + \frac{A}{r^{12}}$$

Một số tính chất của các tinh thể khí trơ.

Với loại liên kết nói trên, các nguyên tử có xu hướng kéo về phía mình số nguyên tử lân cận tối đa dẫn đến hình thành các tinh thể có **cấu trúc xếp chặt** : Lập phương tâm mặt cho đa số các tinh thể khí trơ và lục giác xếp chặt với tinh thể He .

Các tinh thể khí trơ là chất điện môi trong suốt có năng lượng liên kết nhỏ và nhiệt độ nóng chảy thấp

Điểm nóng chảy của các tinh thể khí trơ

helium	-269°C
neon	-246°C
argon	-186°C
krypton	-152°C
xenon	-108°C
radon	-62°C

Năng lượng liên kết và nhiệt độ nóng chảy của một số chất

loại liên kết	chất	năng lượng liên kết		nhiệt độ nóng chảy (°C)
		<i>kJ/mol</i> (<i>kcal/mol</i>)	<i>eV/Atom,</i> <i>Ion, Molecule</i>	
ion	NaCl	640 (153)	3.3	801
	MgO	1000 (239)	5.2	2800
đồng hóa trị	Si	450 (108)	4.7	1410
	C (diamond)	713 (170)	7.4	>3550
kim loại	Hg	68 (16)	0.7	-39
	Al	324 (77)	3.4	660
	Fe	406 (97)	4.2	1538
	W	849 (203)	8.8	3410
van der Waals	Ar	7.7 (1.8)	0.08	-189
	Cl ₂	31 (7.4)	0.32	-101
Hydro	NH ₃	35 (8.4)	0.36	-78
	H ₂ O	51 (12.2)	0.52	0