

# PHẦN II

## HÓA HỌC TINH THỂ

- Bán kính nguyên tử và bán kính ion
- Định luật Gônsmi
- Các dạng liên kết trong chất rắn tinh thể
- Phân loại các kiểu cấu trúc cơ bản của chất rắn
- Các cấu trúc tinh thể điển hình của chất rắn

# BÁN KÍNH ION VÀ BÁN KÍNH NGUYÊN TỬ

- Quan niệm nguyên tử dạng cầu có kích thước xác định chỉ đúng với từng nhóm hợp chất xác định
- Mỗi nguyên tử có thể có nhiều trạng thái điện tử khác nhau, tùy loại hợp chất hóa học mà nó tham gia, do đó nó có thể có kích thước khác nhau. Do đó *bán kính nguyên tử và bán kính ion khác xa nhau về giá trị*

VD: kích thước Na hay Cu trong tinh thể natri hay đồng có thể khác xa kích thước của chúng trong hợp chất NaCl hay CuCl

# BÁN KÍNH ION VÀ BÁN KÍNH NGUYÊN TỬ

- Phần lớn bán kính anion (ion âm) không thể nhỏ hơn bán kính cation (ion dương)
- Các ion có bán kính lớn sẽ tạo thành mạng tinh thể (thường là anion), các ion có bán kính bé sẽ chiếm vị trí trong các lỗ hổng của mạng tinh thể trên
- Dạng lỗ hổng nào bị chiếm còn tùy thuộc vào tỷ số bán kính của ion tạo lỗ hổng và ion chiếm lỗ hổng

# ĐỊNH LUẬT GOLDSCHMIDT

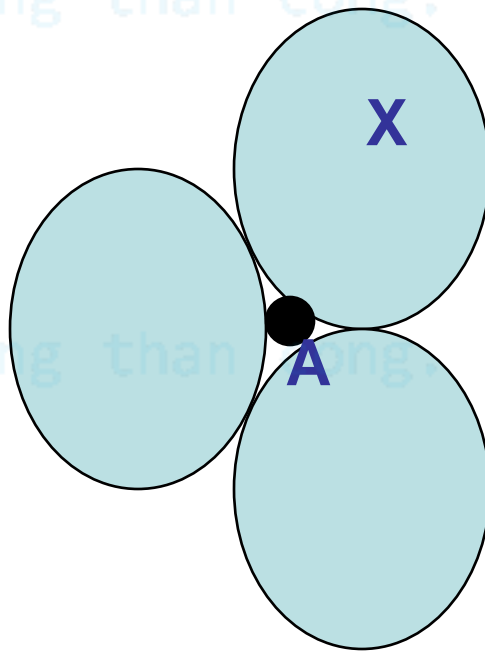
Cho một hợp chất có công thức AX, A sẽ sắp xếp vào các dạng lỗ hổng như sau

$$0.15 \leq r_A : r_X < 0.22$$

Lỗ hổng tạo bởi

3 anion X

VD: BN



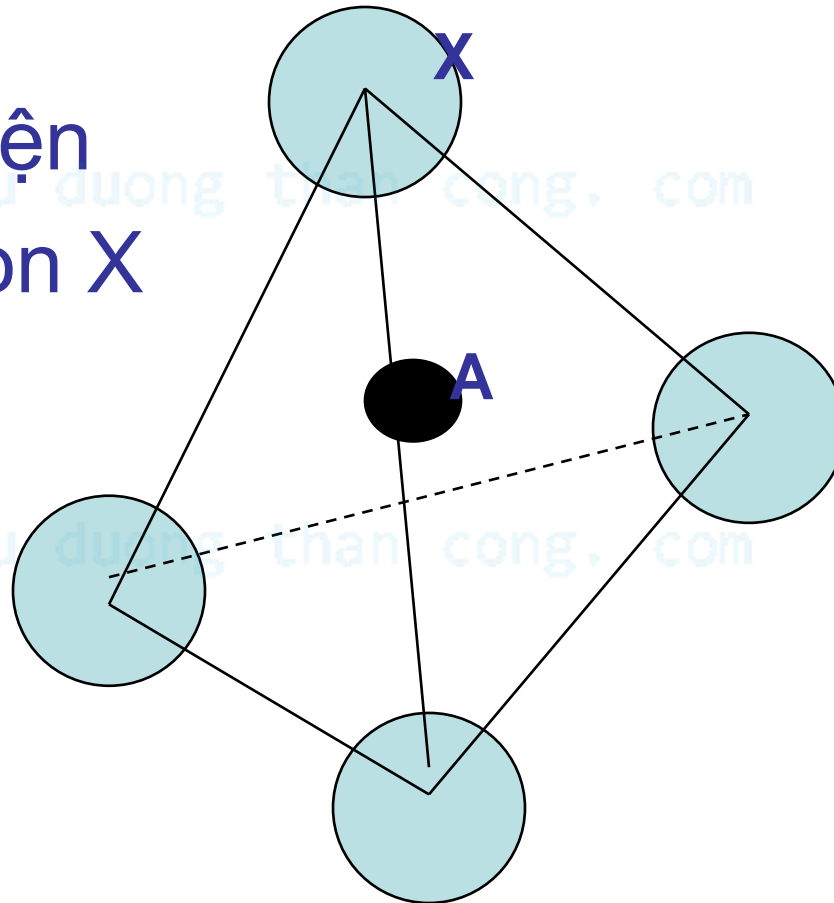
# ĐỊNH LUẬT GOLDSCHMIDT

$$0.22 \leq r_A : r_X < 0.41$$

Lỗ hổng tứ diện  
tạo bởi 4 anion X

VD: MgTe,

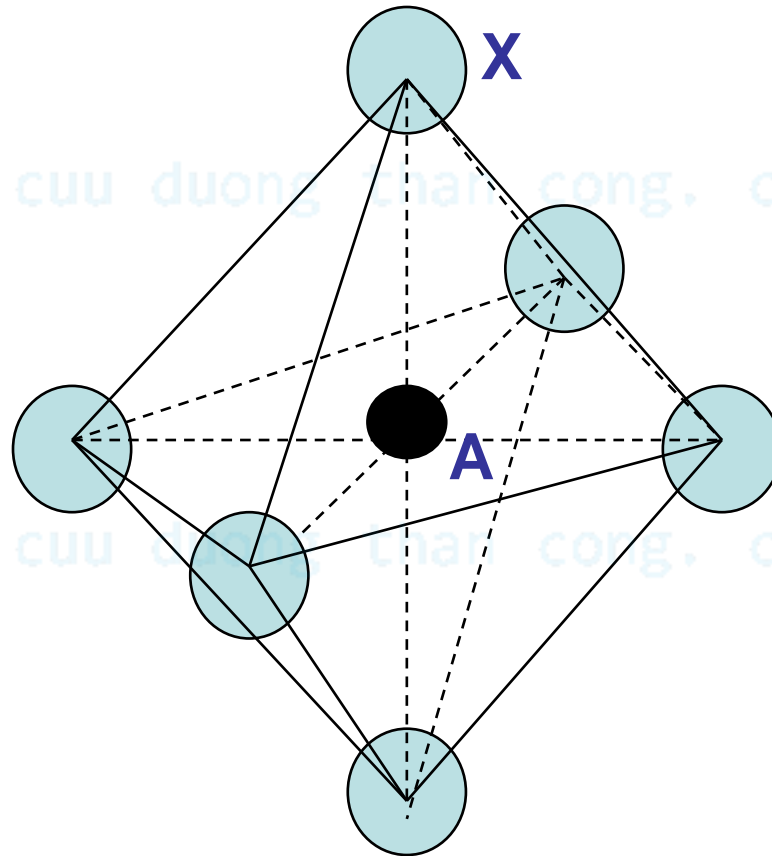
BeO...



# ĐỊNH LUẬT GOLDSCHMIDT

$$0.41 \leq r_A : r_X < 0.73$$

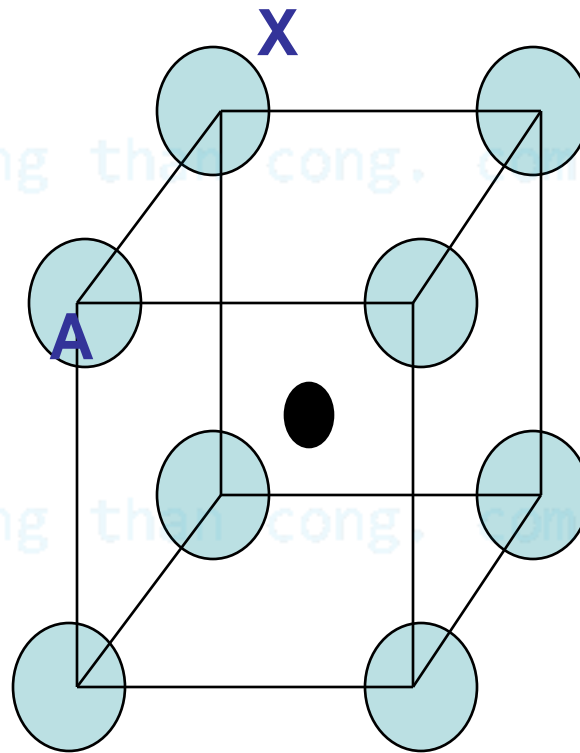
lỗ hổng bát  
diện tạo bởi  
6 anion X  
VD: RbCl  
SrS, CaS,  
MgO  
NaCl, LiCl...



# ĐỊNH LUẬT GOLDSCHMIDT

$$r_A : r_X \geq 0.73$$

Lỗ hổng hình  
khối tạo bởi  
8 anion X  
VD: CsCl  
CsBr, CsI...



# ĐỊNH LUẬT GOLDSCHMIDT

- Những hợp chất loại  $MX_2$  cũng tuân theo quy luật trên
- Với những hợp chất gồm 3 loại nguyên tử phải tính đến 2 tỷ số bán kính

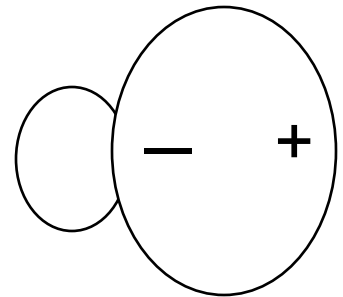
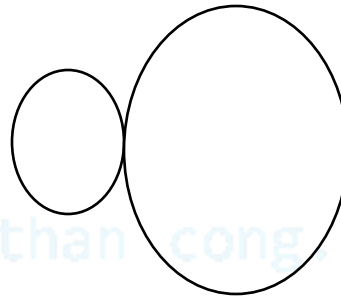
VD:  $CuFeS_2$  phải tính đến  $r_{Cu}: r_S$  và  $r_{Fe}: r_S$



# ĐỊNH LUẬT GOLDSCHMIDT

- Khi có sự phân cực xảy ra, ion sẽ bị biến dạng và không còn dạng cầu nữa khi tạo mạng tinh thể, do đó khoảng cách giữa hai ion trở nên nhỏ hơn tổng bán kính của chúng

$$A - X < r_A + r_X$$



Các chất có hiện tượng trên thường là các halogenua bạc: AgF, AgCl, AgBr, AgI (đều có kiểu cấu trúc NaCl)

# ĐỊNH LUẬT GOLDSCHMIDT

*Do đó “cấu trúc một tinh thể xác định bởi số đơn vị cấu trúc, bởi tỷ số kích thước, và tính phân cực của các đơn vị cấu trúc*

# CÁC DẠNG LIÊN KẾT CỦA CẤU TRÚC TINH THỂ

- Liên kết ion (dị cực)
- Liên kết đồng hóa trị
- Liên kết kim loại
- Liên kết tàn dư Van der Waals

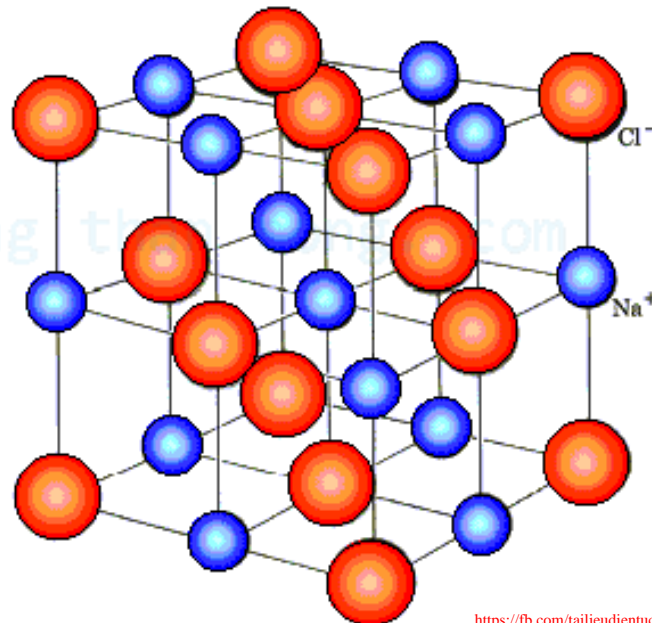
# LIÊN KẾT ION CỦA CẤU TRÚC TINH THỂ

- Lực liên kết là lực hút tĩnh điện của các ion trái dấu nhau và không định hướng
- Mỗi ion có xu hướng tập hợp quanh nó một số lượng lớn các ion trái dấu, do đó mạng có độ xếp chặt và tính đối xứng cao nhất
- Năng lượng mạng ion bằng và ngược dấu với công cần thiết để phá hủy hoàn toàn một cấu trúc tinh thể

# LIÊN KẾT ION CỦA CẤU TRÚC TINH THỂ

- Mạng tinh thể ion thường được tạo nên trên cơ sở các anion, các cation sẽ chiếm vị trí lỗ hổng mạng
- Các mạng tinh thể ion có công thức hóa học xác định với thành phần không đổi. Các mạng thường gặp là:  $MX$ ,  $MX_2$ ,  $M_2X$ ...

mạng của NaCl



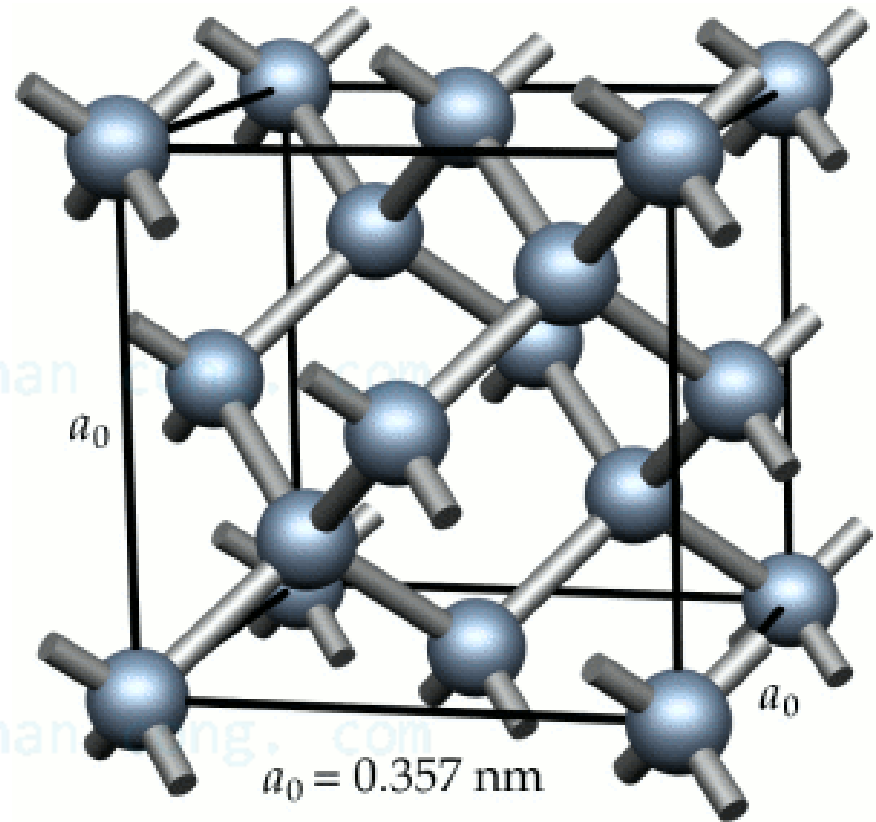
# LIÊN KẾT ĐỒNG HÓA TRỊ CỦA CẤU TRÚC TINH THỂ

- Các nguyên tử liên kết với nhau để tạo thành chất rắn tinh thể bằng những đôi điện tử dùng chung để đạt được lớp vỏ điện tử ổn định (2, 8, 18...)
- Liên kết đồng cực là dạng liên kết có hướng, vì vậy ở dạng liên kết này các nguyên tử thường có số phối trí thấp

Mỗi nguyên tử chỉ có thể tạo số mối liên kết tối đa là  $K=8-N$

N-số hiệu các phân nhóm của bảng tuần hoàn

VD: mạng kim cương



# LIÊN KẾT KIM LOẠI CỦA CẤU TRÚC TINH THỂ

- Liên kết kim loại là dạng liên kết không định hướng của đám mây điện tử tự do với các ion dương tại nút mạng (các nguyên tử mất điện tử nên mang dấu dương)
- Do liên kết không định hướng nên lực liên kết hướng về mọi phía với độ lớn như nhau, cũng vì thế các nguyên tử kim loại có xu hướng tập hợp quanh nó một số lớn nhất các nguyên tử kế cận-số phối trí lớn
- Điện tích dương và âm luôn cân bằng trong mạng tinh thể nên nguyên tử của các nguyên tố kim loại có thể tạo thành những hợp chất thành phần không cố định (dung dịch rắn)



# LIÊN KẾT KIM LOẠI CỦA CẤU TRÚC TINH THỂ

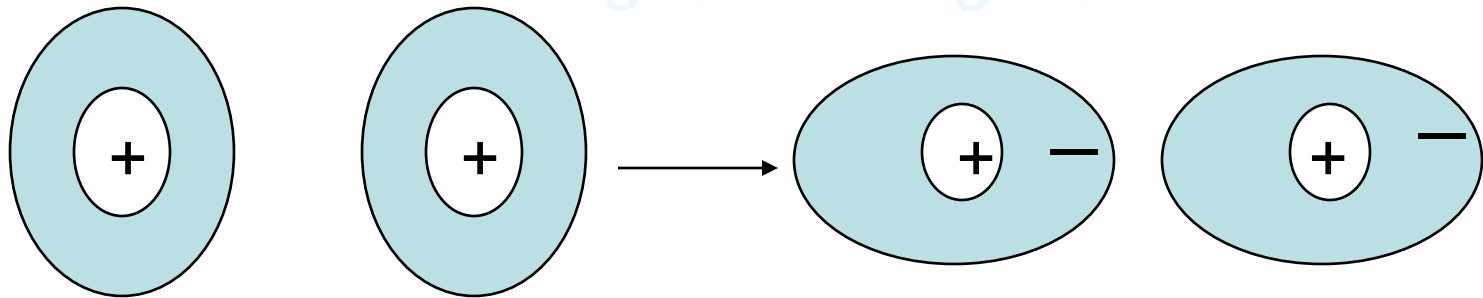
- Các dạng cấu trúc thường gặp là A1, A2, A3

mạng fcc



# LIÊN KẾT VAN DER WAALS

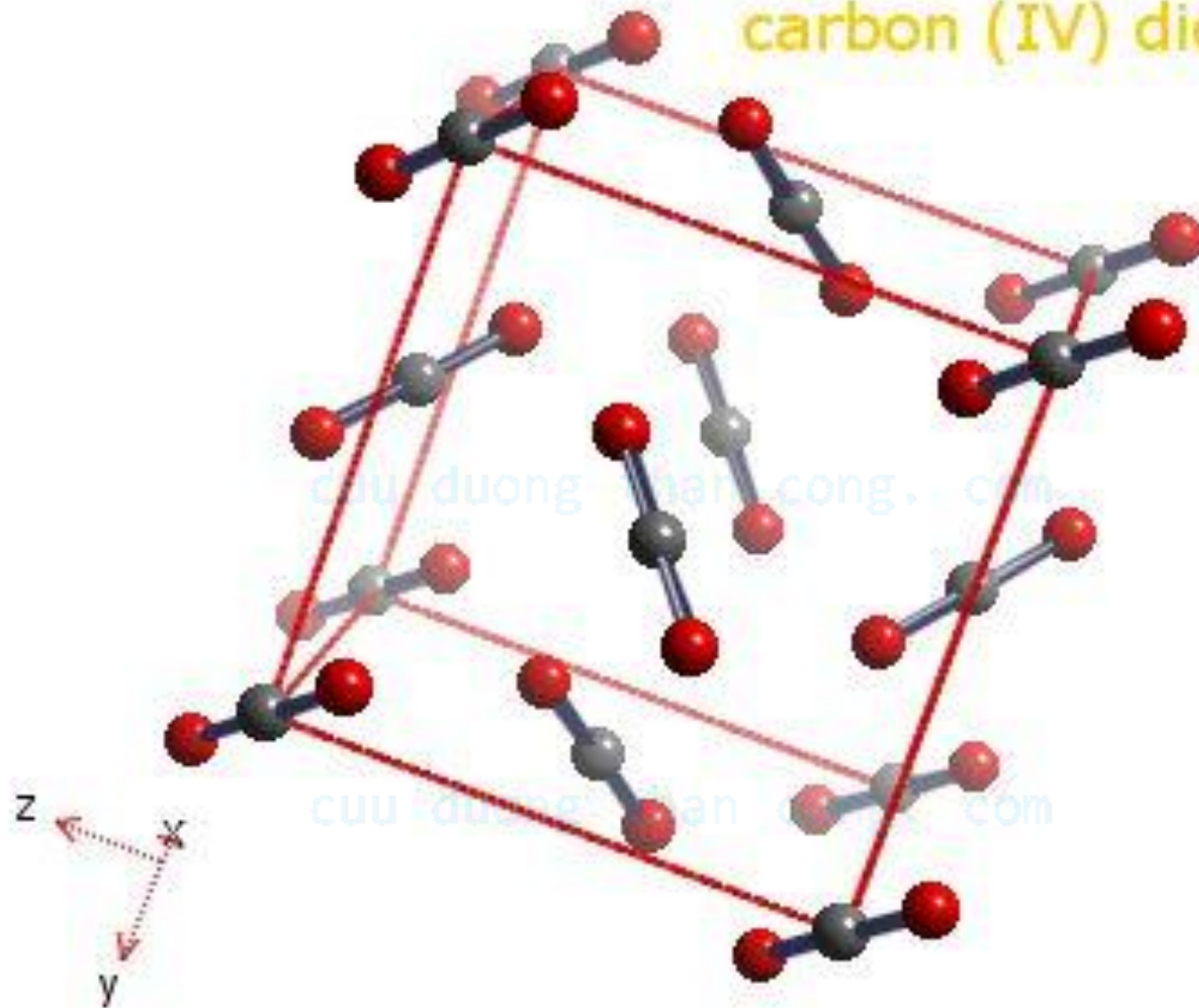
- Liên kết Van Der Waals là liên kết do hiệu ứng hút nhau giữa các nguyên tử hay phân tử bị phân cực ở trạng thái rắn



# LIÊN KẾT VAN DER WAALS

- Như vậy trong tinh thể có liên kết van der waals tại nút mạng phân bố các nguyên tử khí trơ nhóm 8 hoặc các phân tử (các chất hữu cơ,  $O_2$ ,  $H_2$ ...)
- Liên kết yếu nên các tinh thể này có nhiệt độ nóng chảy thấp, độ cứng bé, dẫn nhiệt đáng kể

## carbon (IV) dioxide



# PHÂN LOẠI CÁC KIỂU CẤU TRÚC CƠ BẢN, CÁC CẤU TRÚC TINH THỂ ĐIỂN HÌNH CỦA CHẤT RẮN

Dựa vào đặc điểm phân bố khoảng các nguyên tử trong cấu trúc tinh thể, có các loại cấu trúc sau đây

- Cấu trúc khung
- Cấu trúc lớp
- Cấu trúc mạch
- Cấu trúc đảo

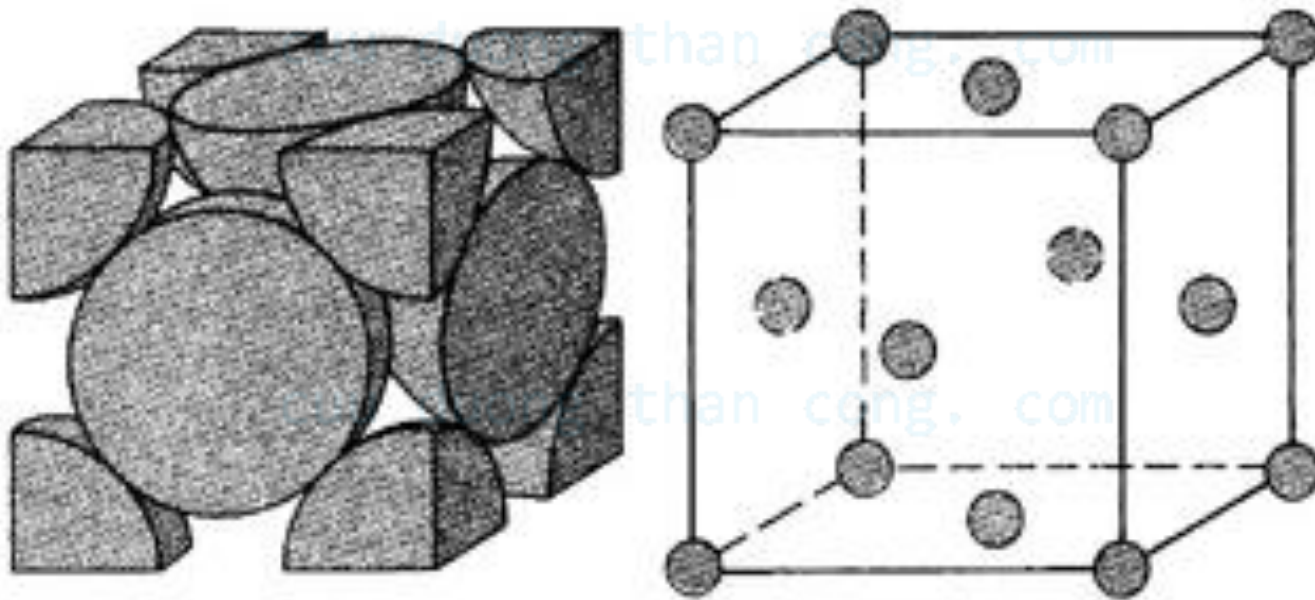
# CẤU TRÚC KHUNG

- Các nguyên tử (hoặc ion) cách nhau những khoảng cách tương đối đồng đều trong không gian ba chiều
- Phần lớn hình thành trên cơ sở các quy luật xếp cầu

# CẤU TRÚC KHUNG

- Mạng A1 – lập phương tâm diện fcc: Cu, Au, Ag, Pb, Ni...

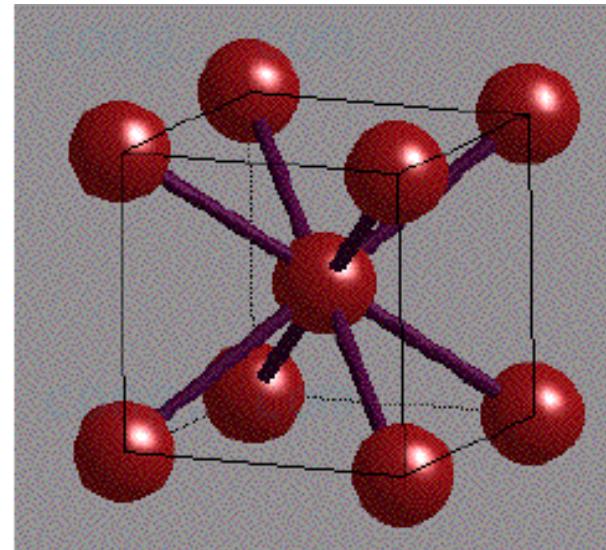
Phân tích và xác định cơ sở ô mạng?



# CẤU TRÚC KHUNG

- Mạng A2 – lập phương tâm khối bcc:  $\alpha$  Fe, K, Rb, Cs, Ba...

Phân tích và xác định cơ sở ô mạng?



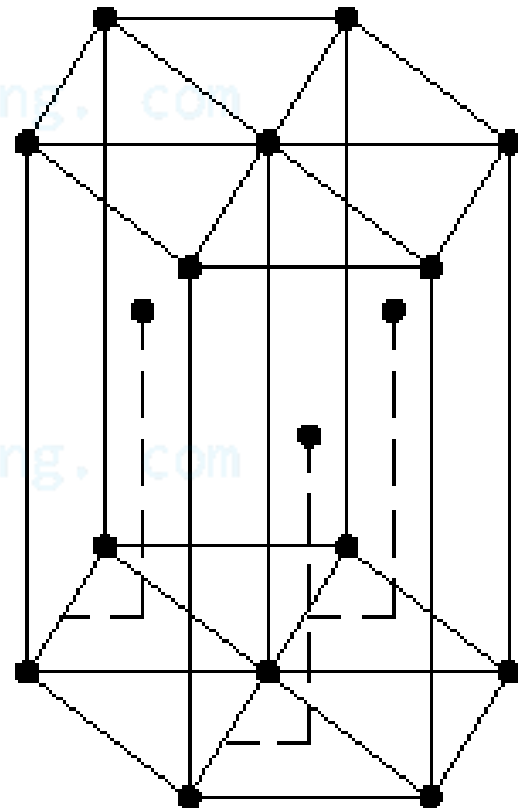
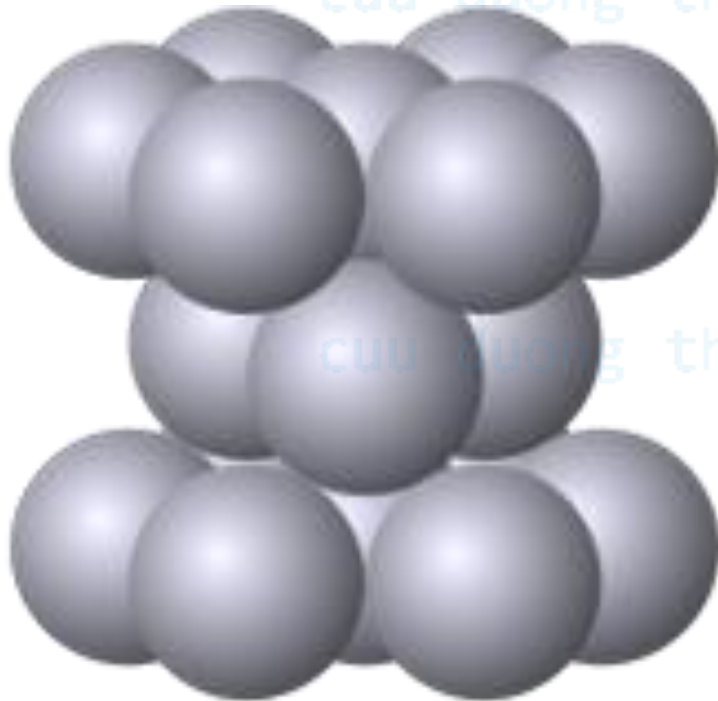
**BCC** Body-Centred Cubic



# CẤU TRÚC KHUNG

- Mạng A3 – sáu phương xếp chặt hcp: Mg, Be, Zn, Cd, Y...

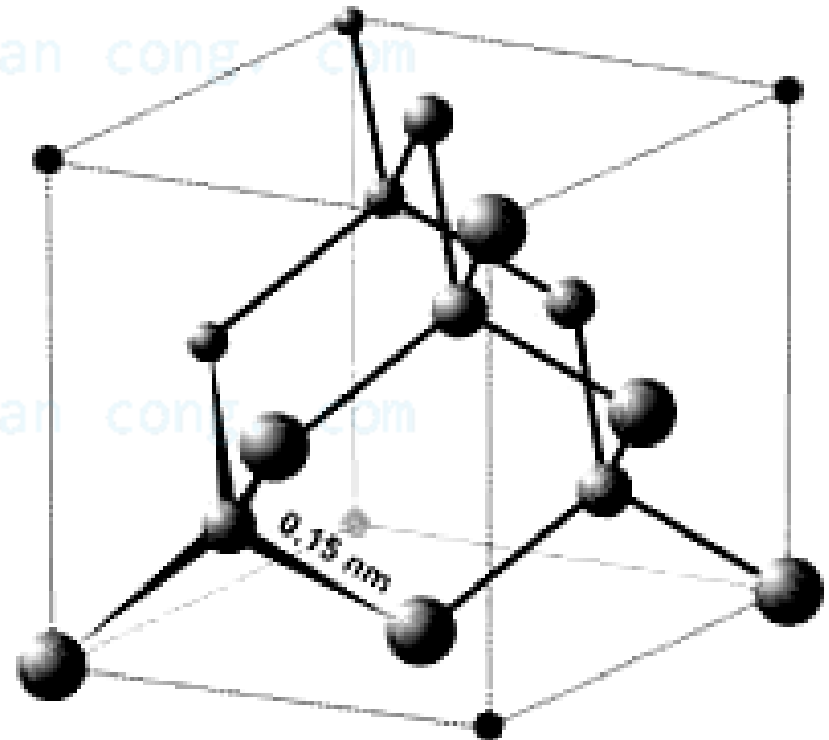
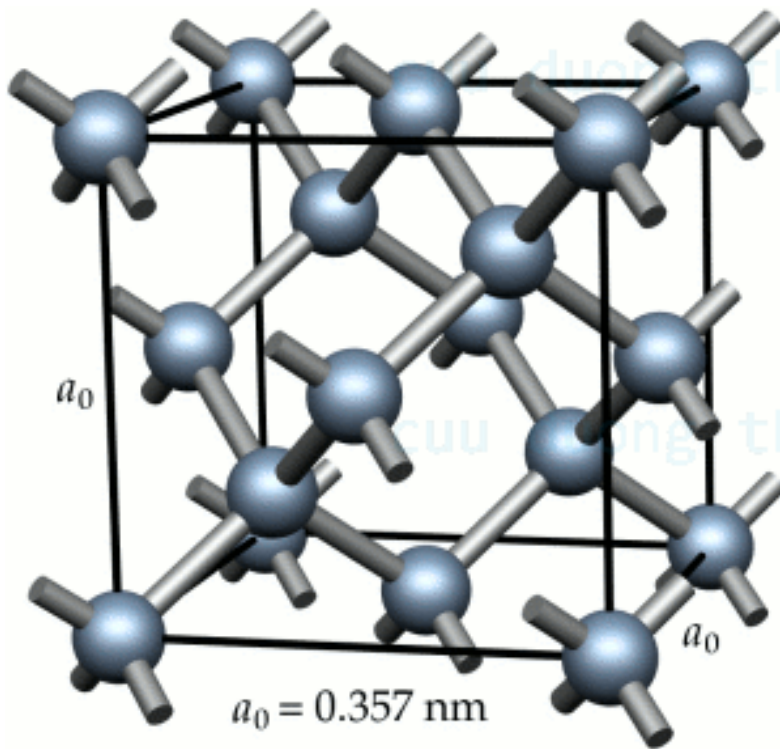
Phân tích và xác định cơ sở ô mạng?



# CẤU TRÚC KHUNG

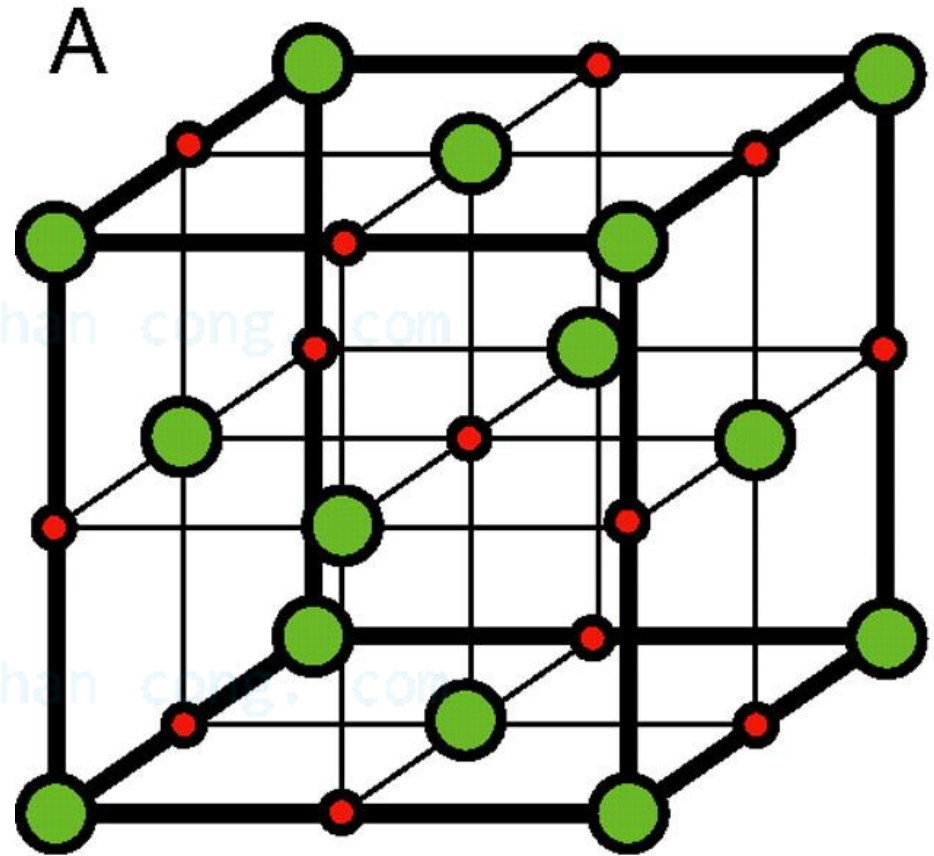
- Mạng kim cương A4: những á kim cùng nhóm

Phân tích và xác định cơ sở ô mạng?



# CẤU TRÚC KHUNG

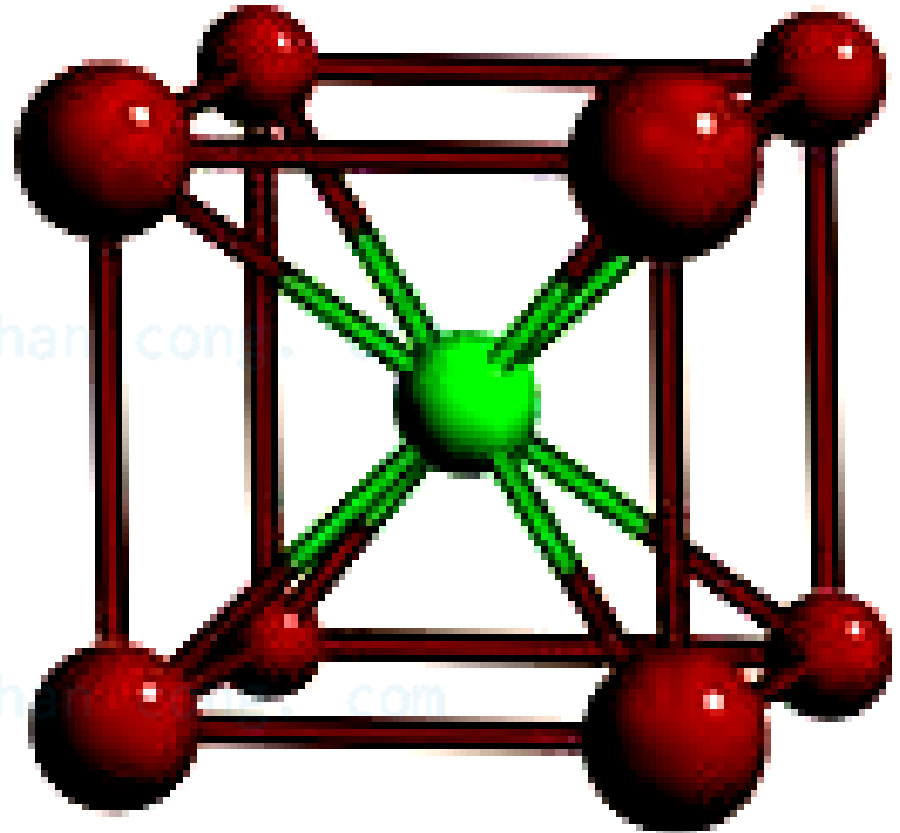
- Mạng NaCl B1: các halogenua kiềm (trừ Cs), halogenua Ag (trừ AgI), các oxyt, sunfua và selenua của kiềm thổ...  
Phân tích và xác định cơ sở ô mạng?



# CẤU TRÚC KHUNG

- Cấu trúc CsCl B2: các halogenua của Cs (trừ CsF), halogenua Tali (trừ TaF)

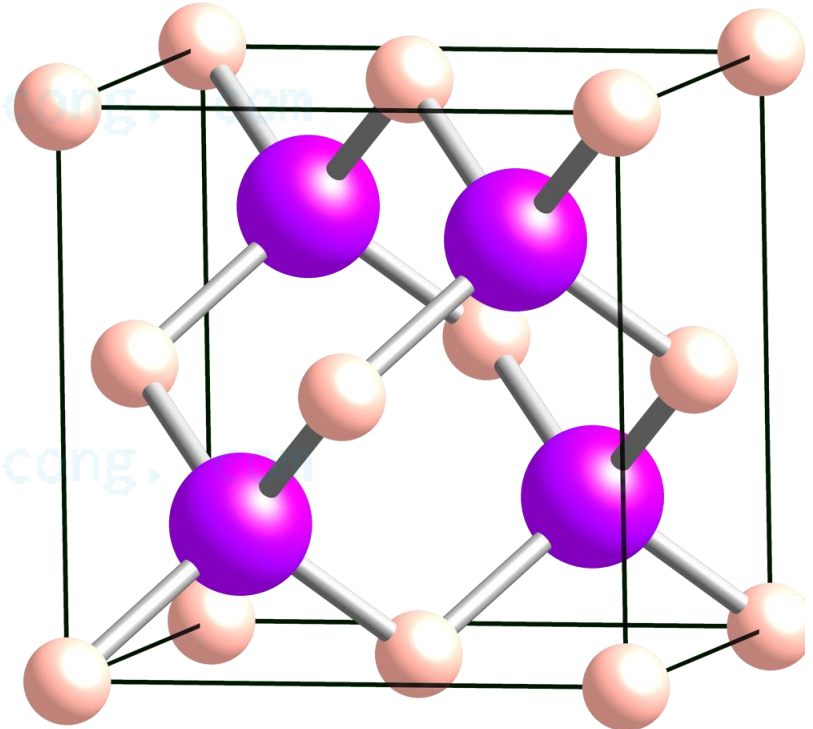
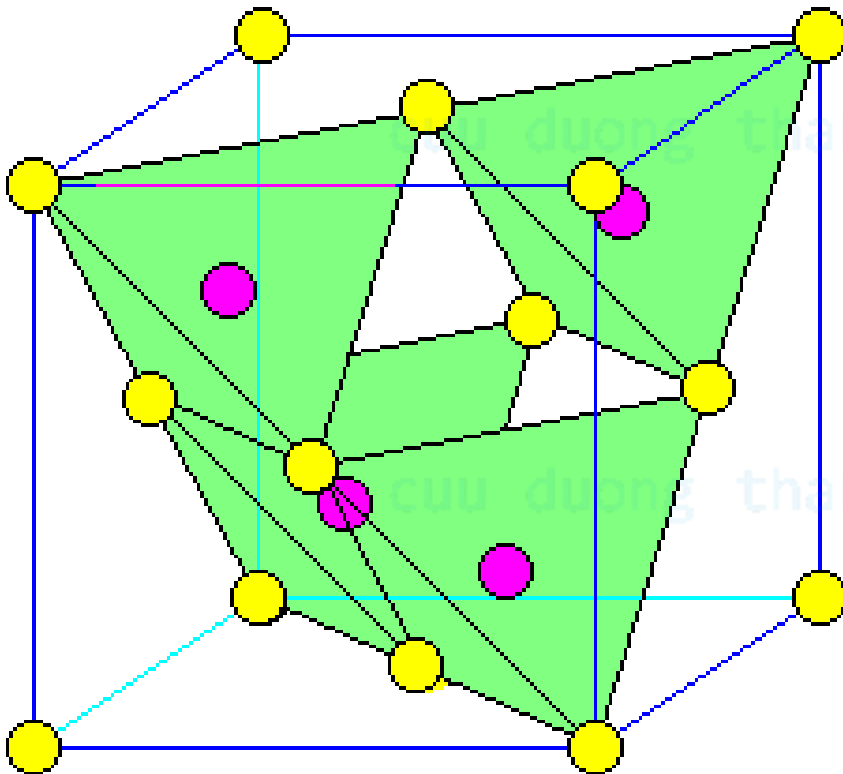
Phân tích và xác định cơ sở ô mạng?



# CẤU TRÚC KHUNG

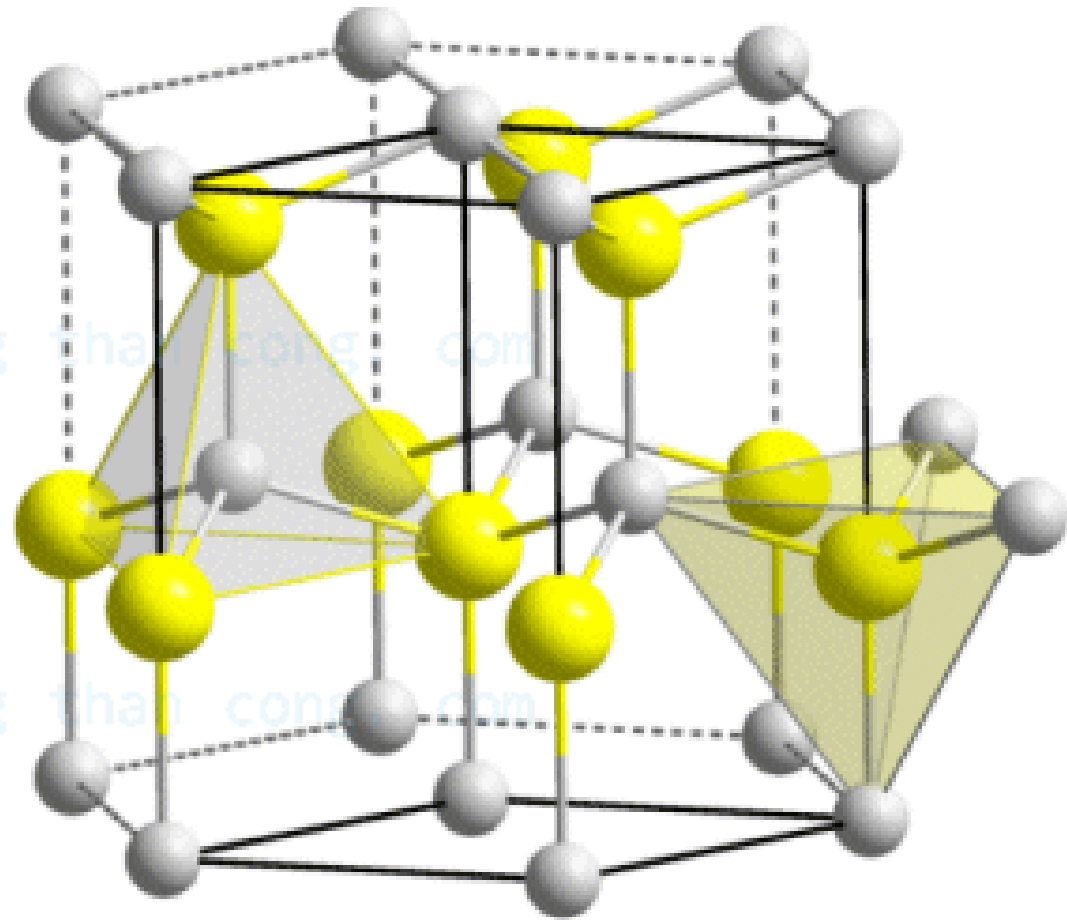
- Cấu trúc sphalerite ZnS

Phân tích và xác định cơ sở ô mạng?



# CẤU TRÚC KHUNG

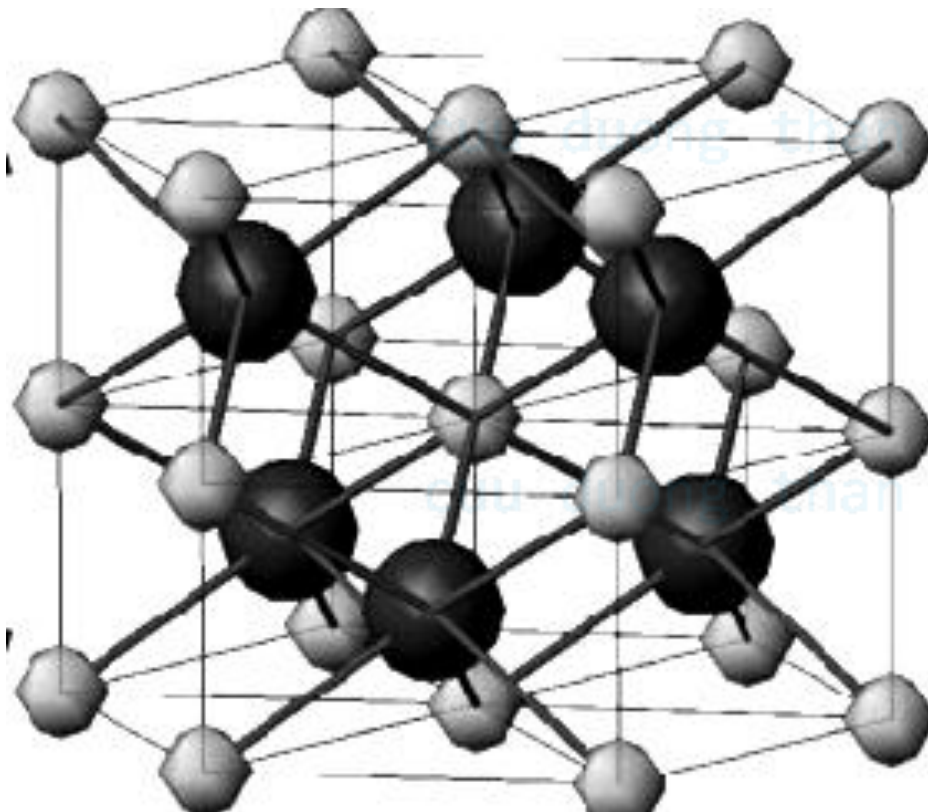
- Cấu trúc wurtzite  
ZnS: CdS, ZnO,  
MgTe,  
CdSe...các ion  
kẽm dịch một  
đoạn  $\frac{3}{8}c$  so với  
S. Phân tích và  
xác định cơ sở ô  
mạng?



# CẤU TRÚC KHUNG

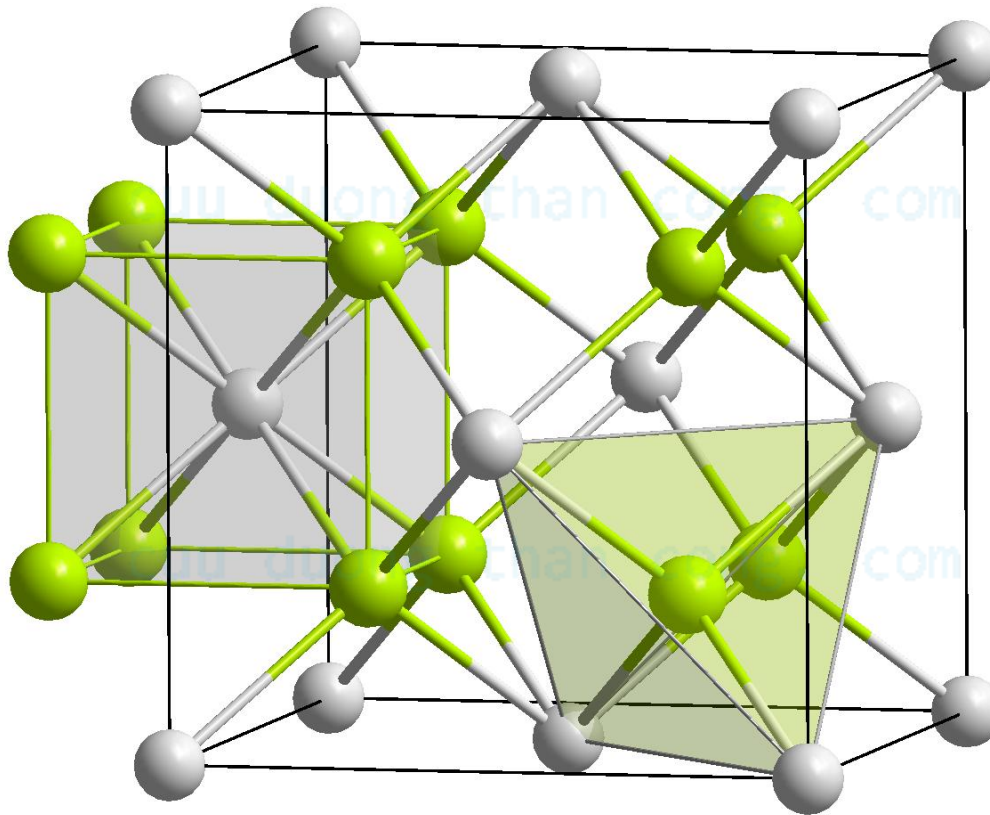
- Cấu trúc kiểu nikelin NiAs: MnAs, TiSb, CrSb, FeSb, NiSb, NiBi, MnBi...

Phân tích và xác định cơ sở ô mạng?



# CẤU TRÚC KHUNG

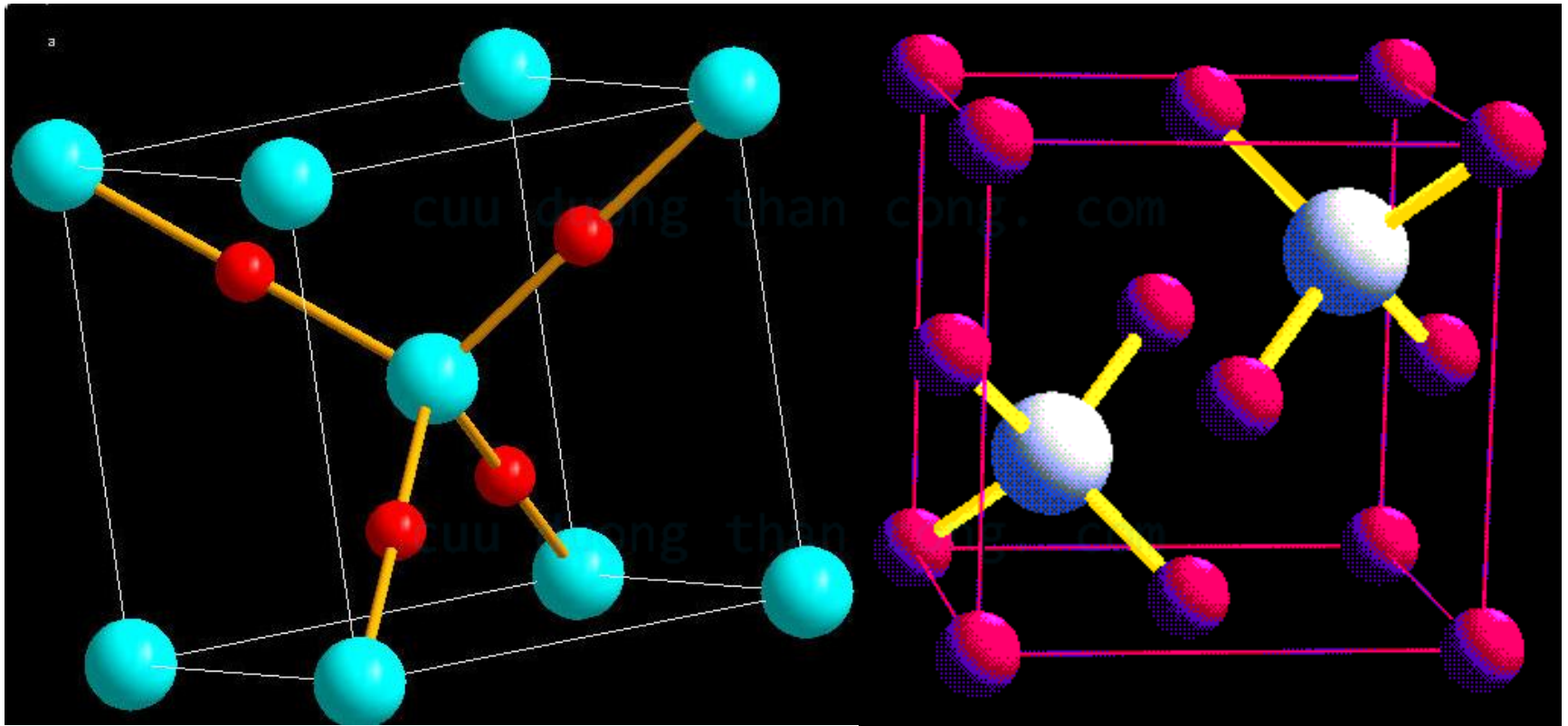
- Mạng flourit  $\text{CaF}_2$  (C1): forua của Sn, Ba, Ra... Phân tích và xác định cơ sở ô mạng?





# CẤU TRÚC KHUNG

- Mạng tinh thể cuprit  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Phân tích và xác định cơ sở ô mạng?



# CẤU TRÚC KHUNG

- Cấu trúc kiểu Perovskite  $\text{CaTiO}_3$ : đặc trưng cho một số hợp chất lớn có công thức hóa học dạng  $\text{ABX}_3$ . B phân bố trong lỗ hổng 8 mặt, A và X xây dựng kiểu xếp cầu lập phương nên A và X phải có kích thước giống nhau

Thường X là oxy

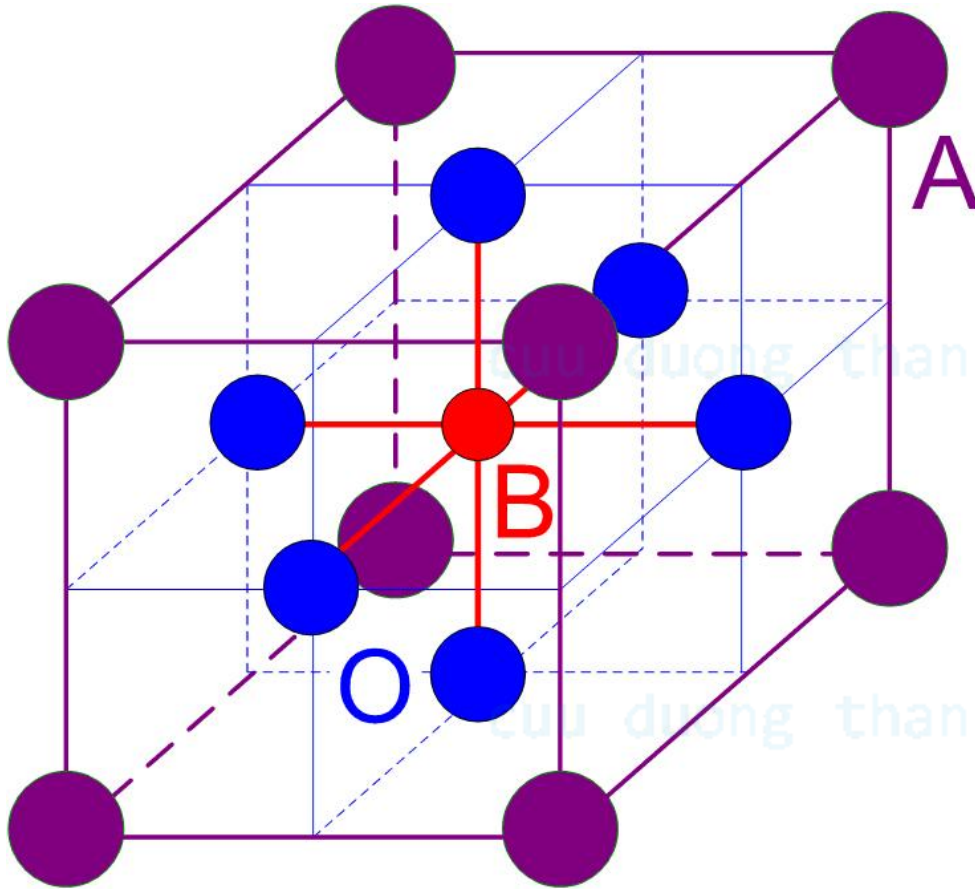
A là các cation hóa trị 2: Ca, Sr, Ba, Pb...

B là các cation hóa trị 4: Ti, Th, Zr, Hf, Sn...

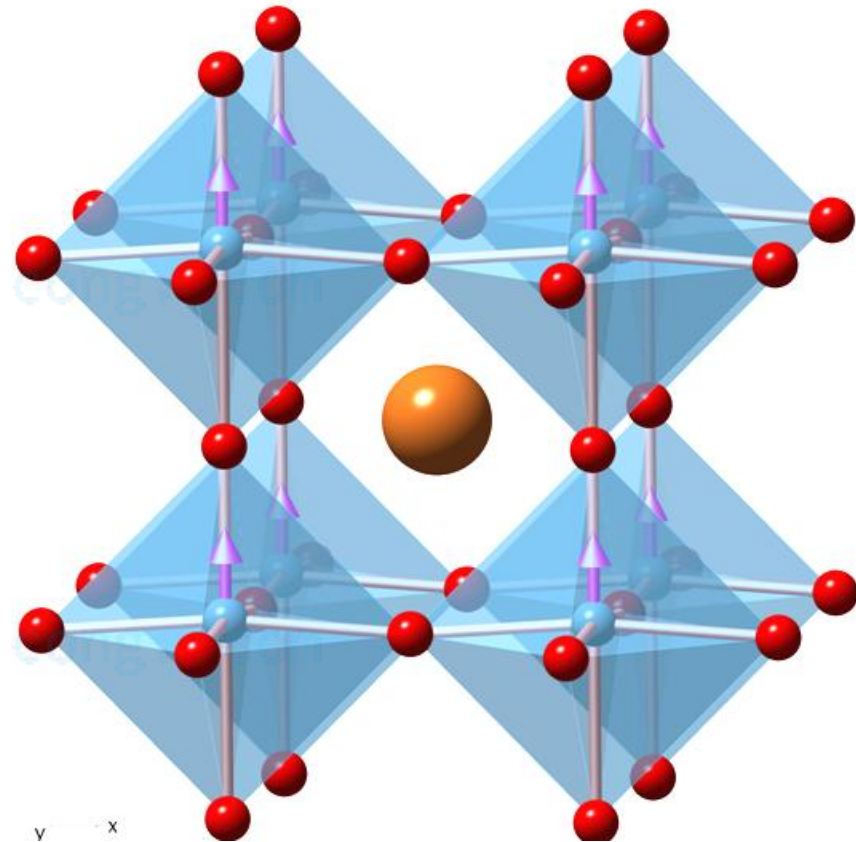
- Cũng có dạng cấu trúc kiểu này với A và B đều hóa trị 3:  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{La}(\text{Cr, Fe, Ga, Mn})\text{O}_3$
- Cũng có thể A hóa trị 1 và B hóa trị 5:  $\text{NaCrO}_3$ ,  $\text{NaWO}_3$ ,  $\text{NaTaO}_3$ ,  $(\text{Li, Na, K})\text{NbO}_3$

# CẤU TRÚC KHUNG

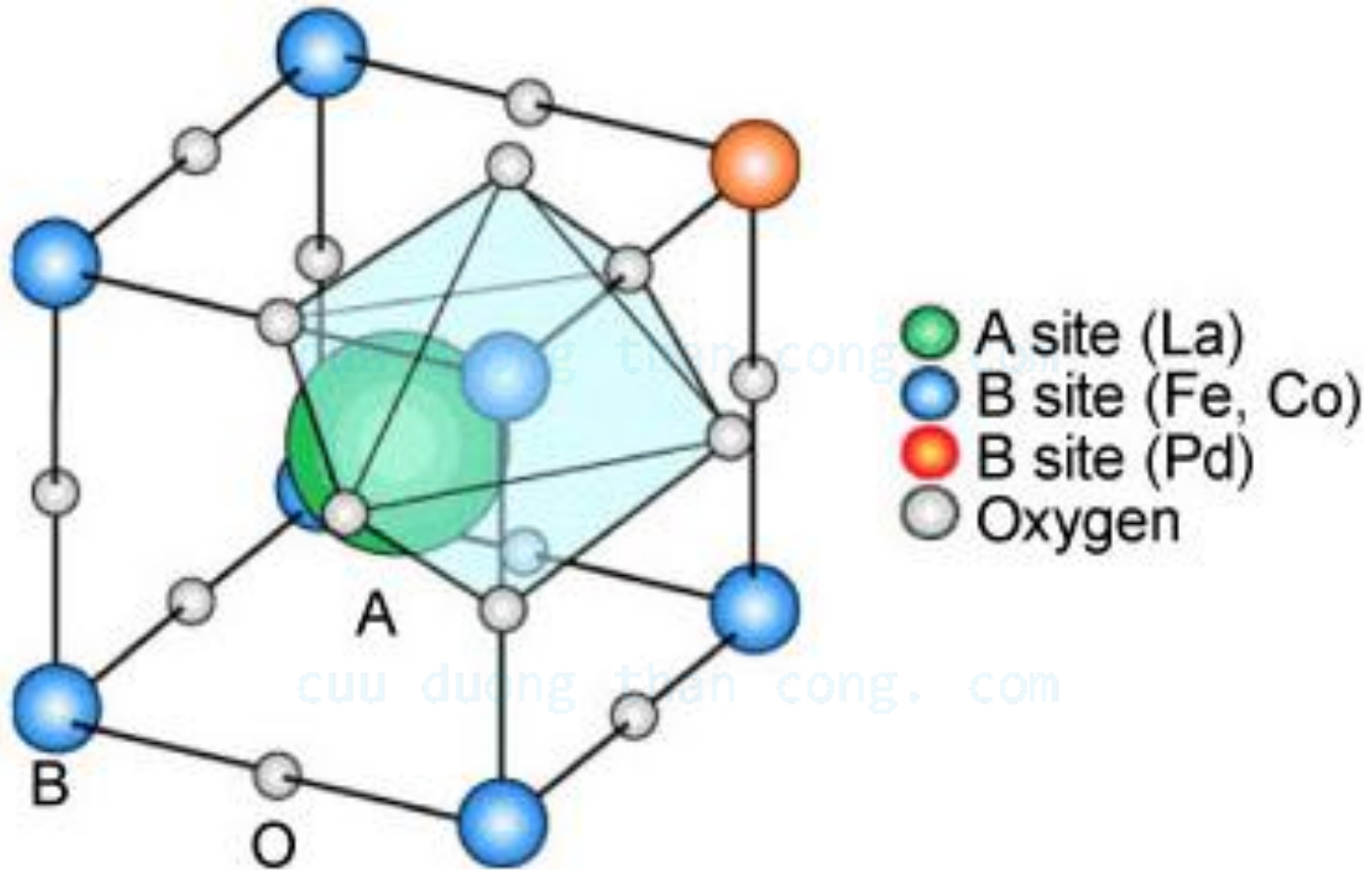
- $ABO_3$



Barium Titanate - Perovskite Structure



# CẤU TRÚC KHUNG



# CẤU TRÚC KHUNG

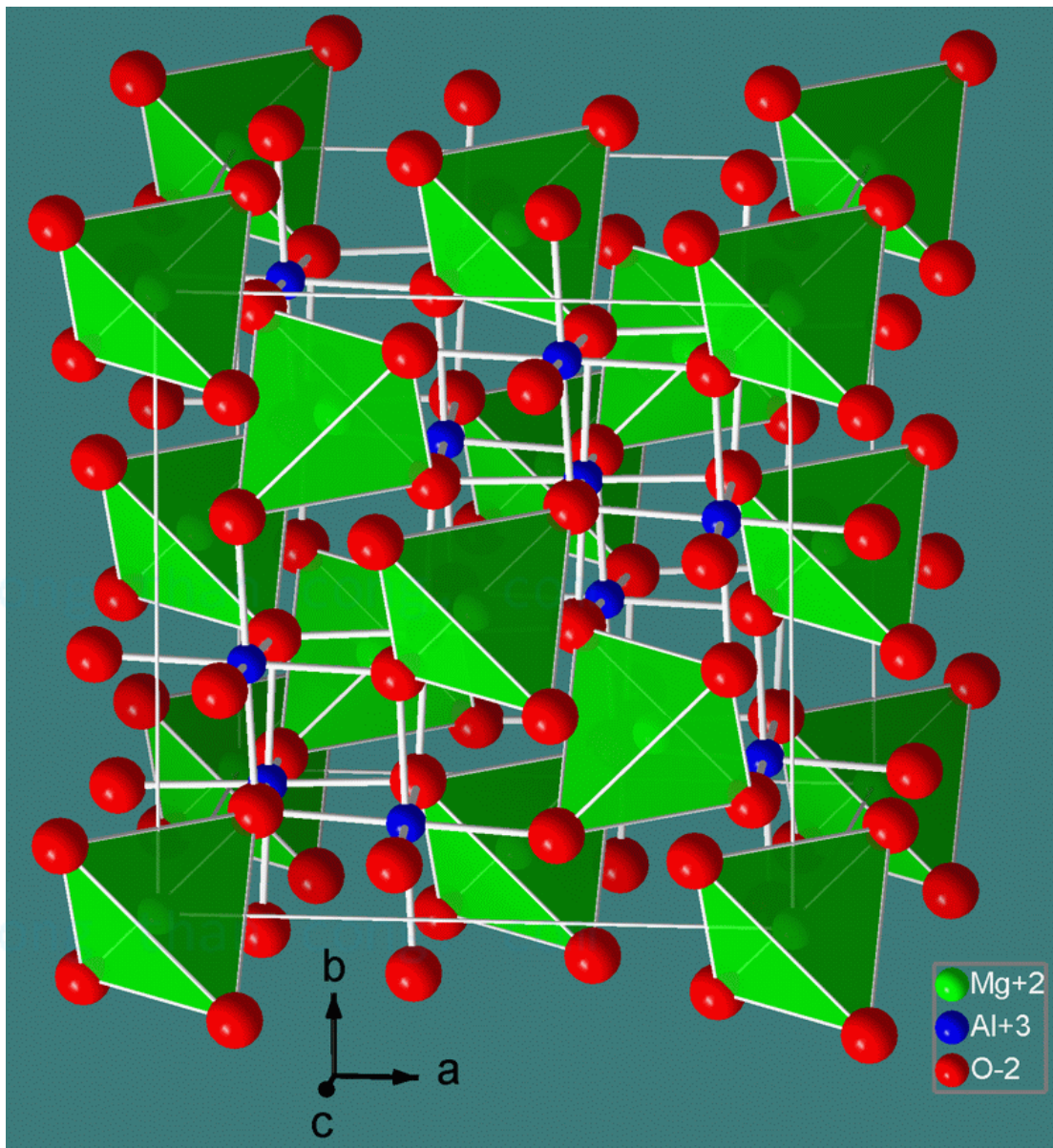
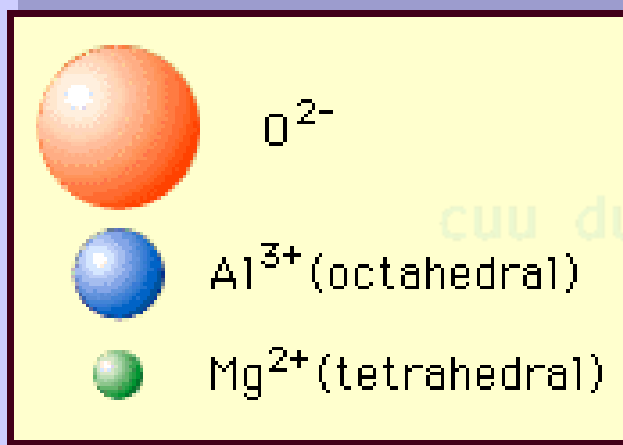
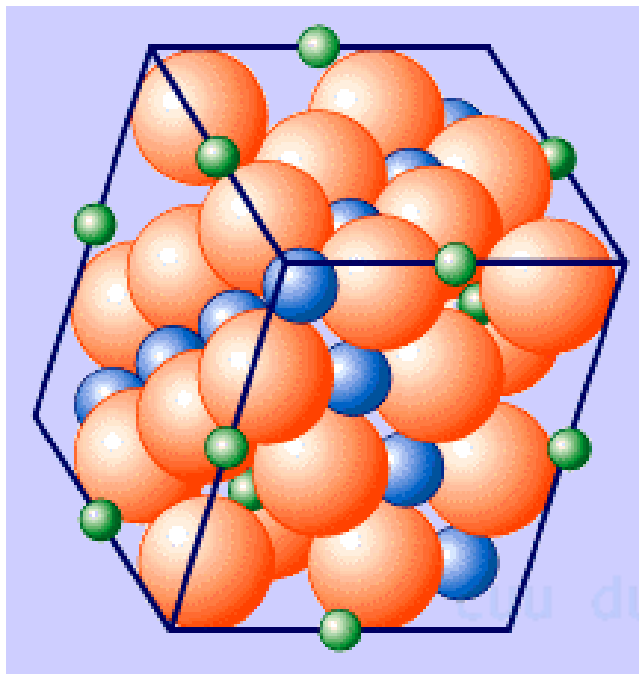
- Cấu trúc Spinel  $A^{2+}B^{3+}O_4$ :  $A^{2+}$ : Mg, Fe, Zn, Mn;  $B^{3+}$ : Al, Fe, Mn, Cr

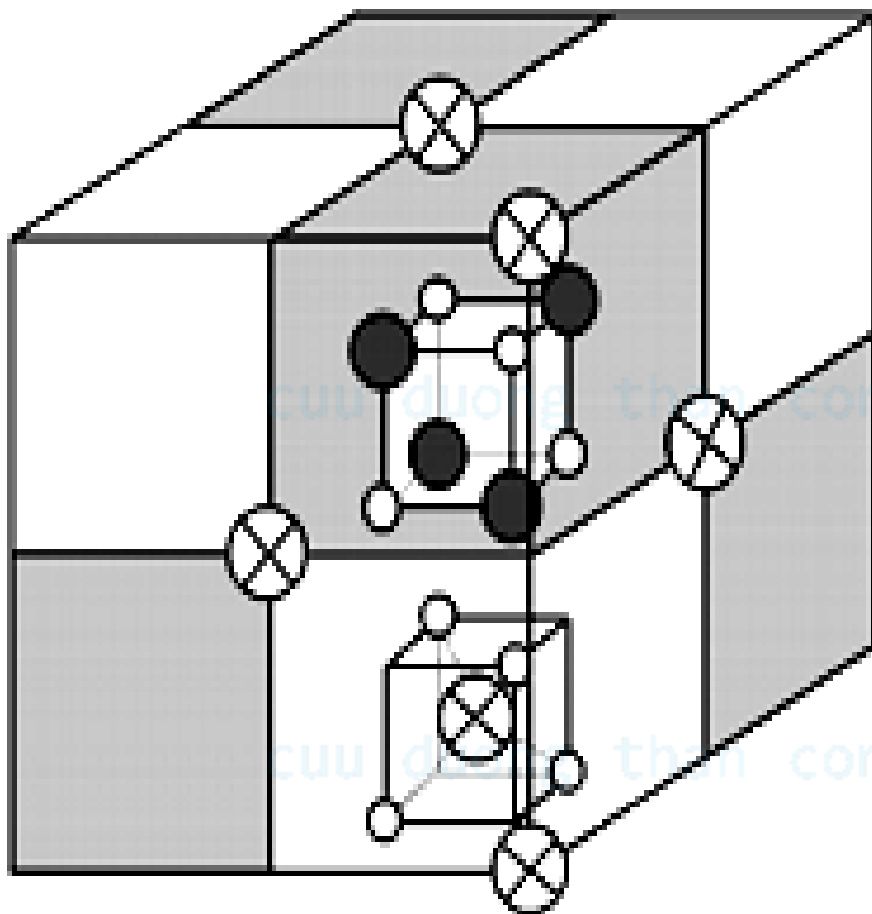
Oxy phân bố theo quy luật xếp cầu lập phương

A chiếm  $1/8$  số lỗ hổng 4 mặt

B chiếm  $1/2$  số lỗ hổng 8 mặt







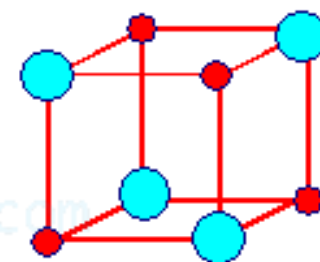
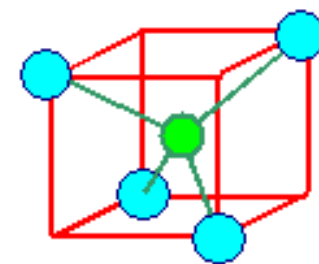
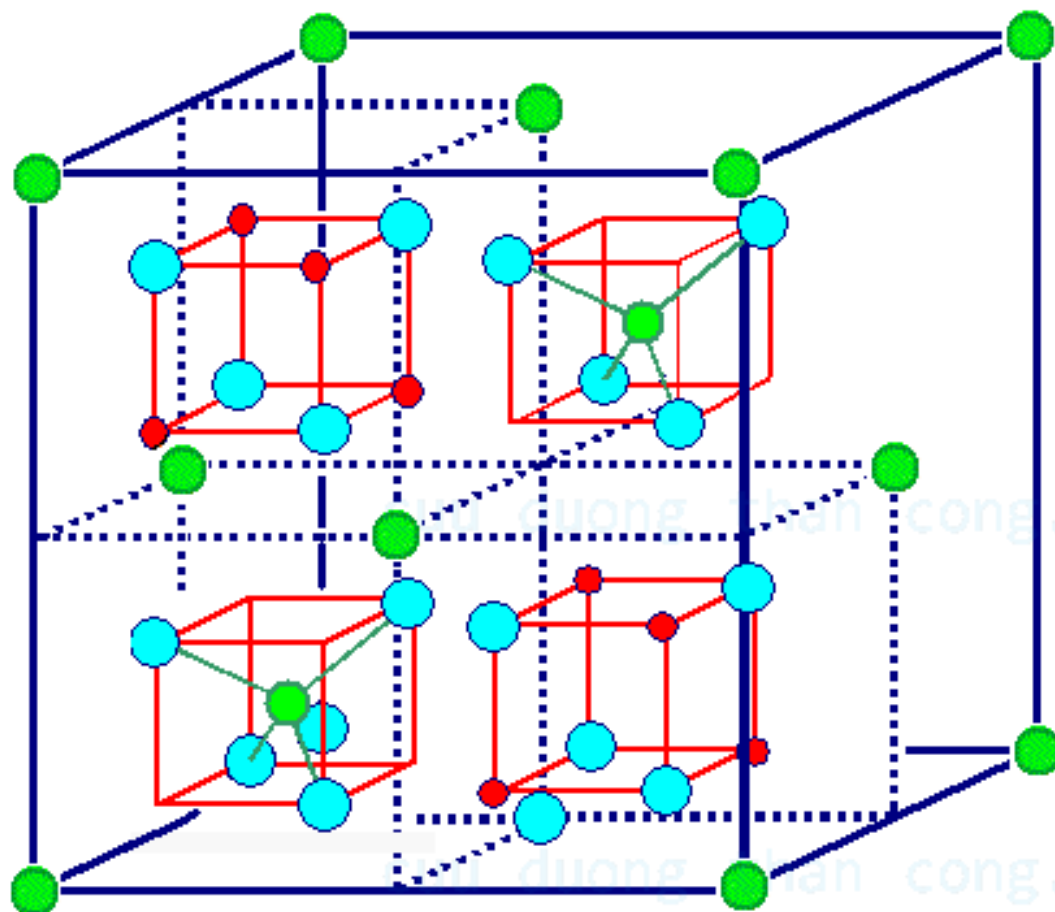
**A**






**B**



**OXY**



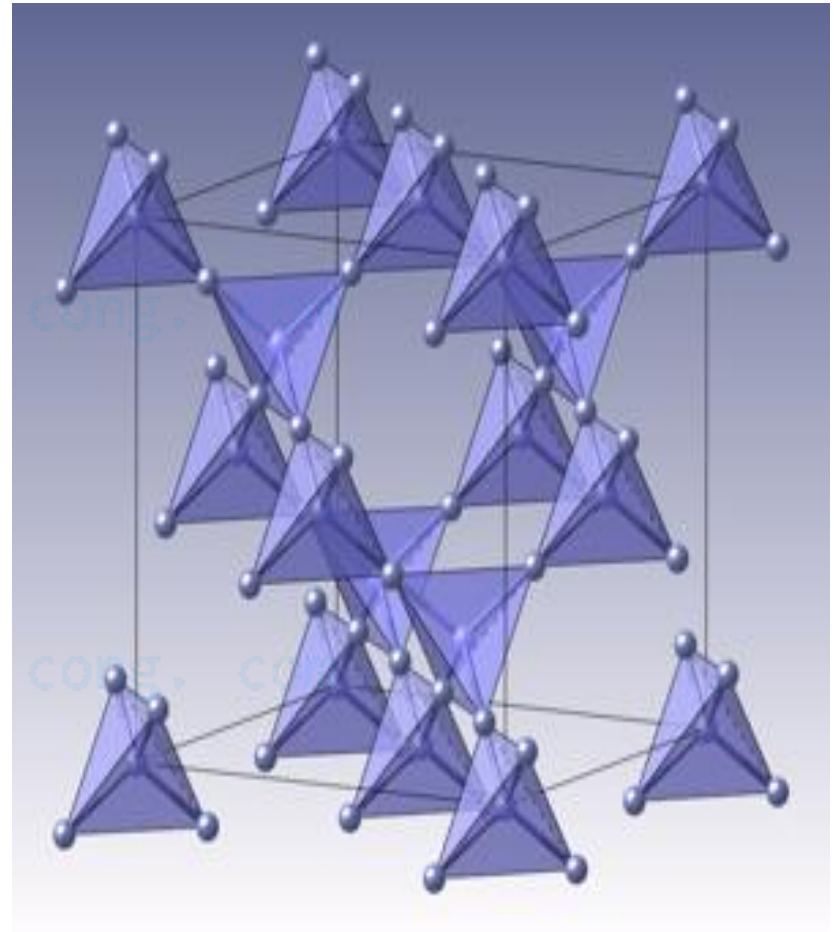
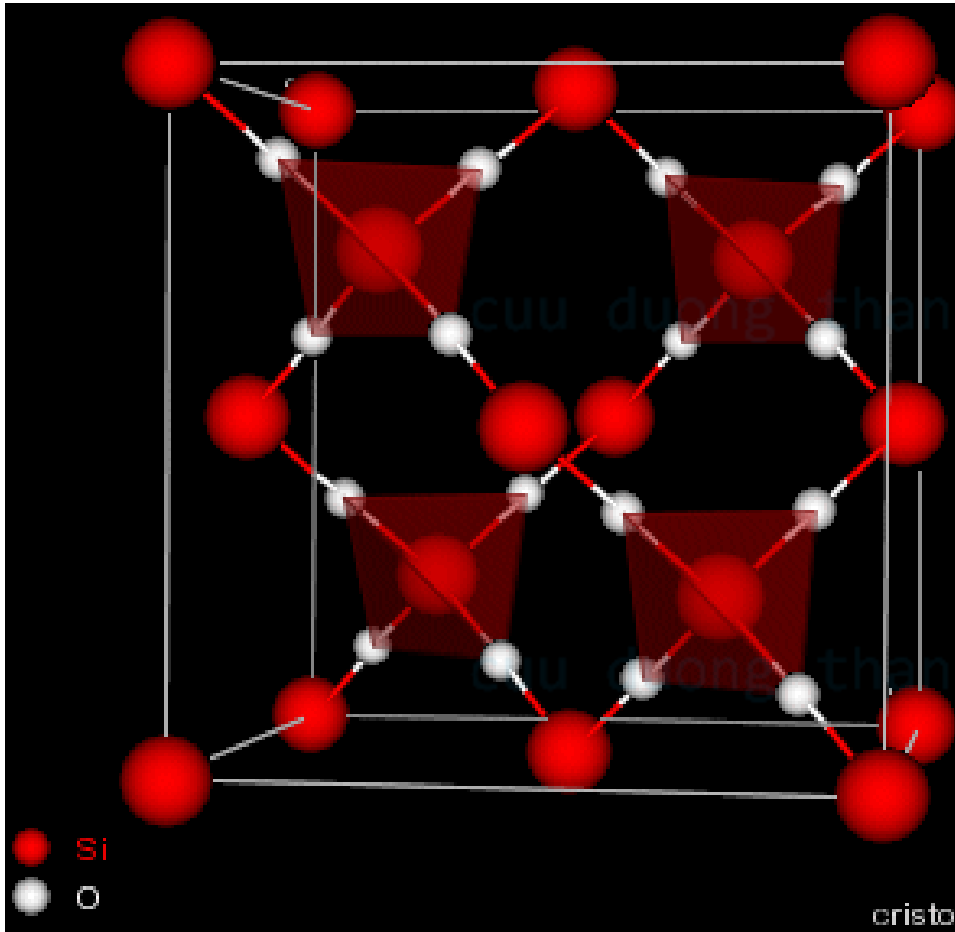
-  Oxygen
-  B-atoms  
octahedral sites
-  A-atoms  
tetrahedral sites

**$AB_2O_4$  spinel** The red cubes are also contained in the back half of the unit cell



# CẤU TRÚC KHUNG

- Cấu trúc của Cristobalite  $\text{SiO}_2$ :

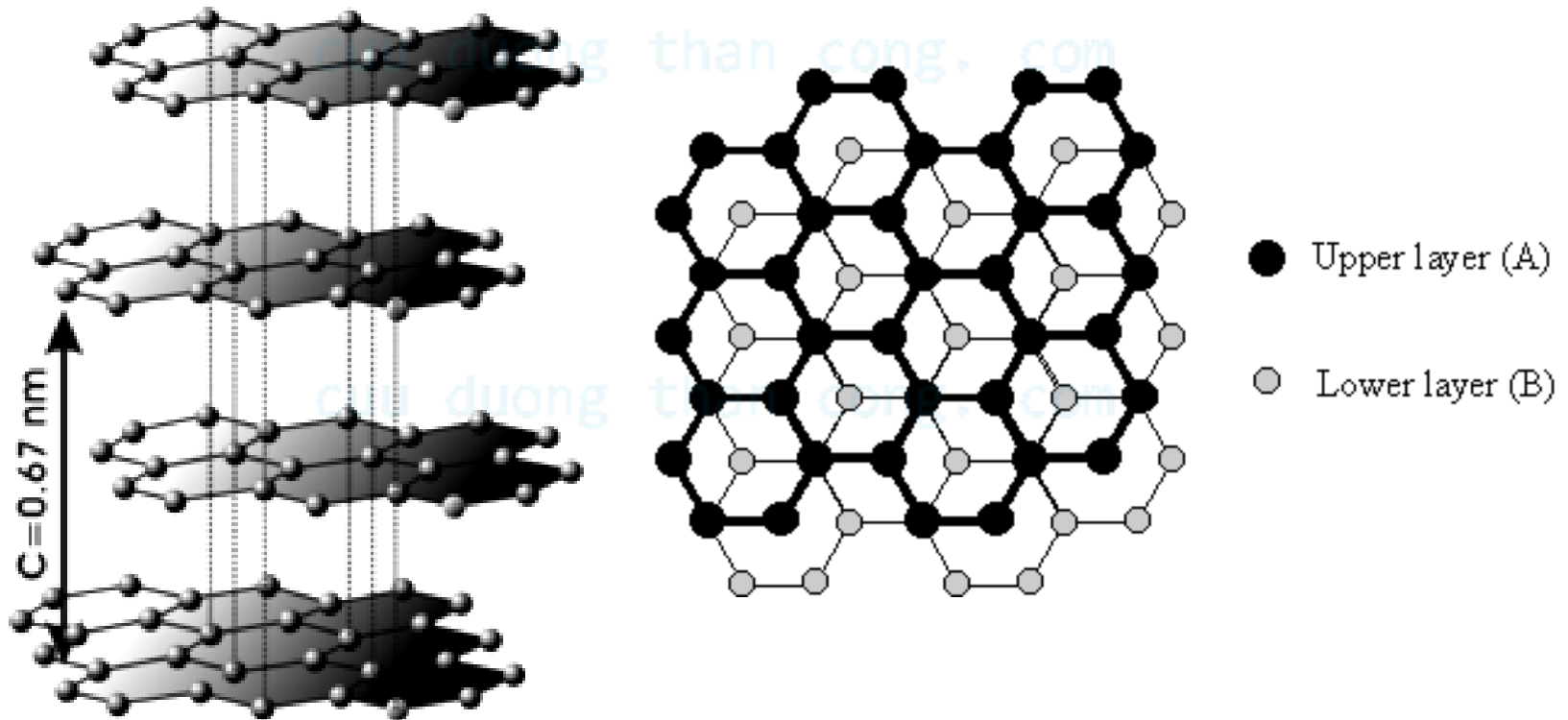


# CẤU TRÚC LỚP

- Khoảng cách giữa những nguyên tử (hoặc ion) trong cùng một lớp tương đối đồng đều và nhỏ hơn hẳn so với khoảng cách giữa 2 đơn vị cấu trúc khác lớp
- Lực liên kết trong cùng một lớp mạnh hơn hẳn so với lực liên kết giữa các lớp
- Quy luật xếp cầu chỉ được bảo toàn trong phạm vi từng lớp

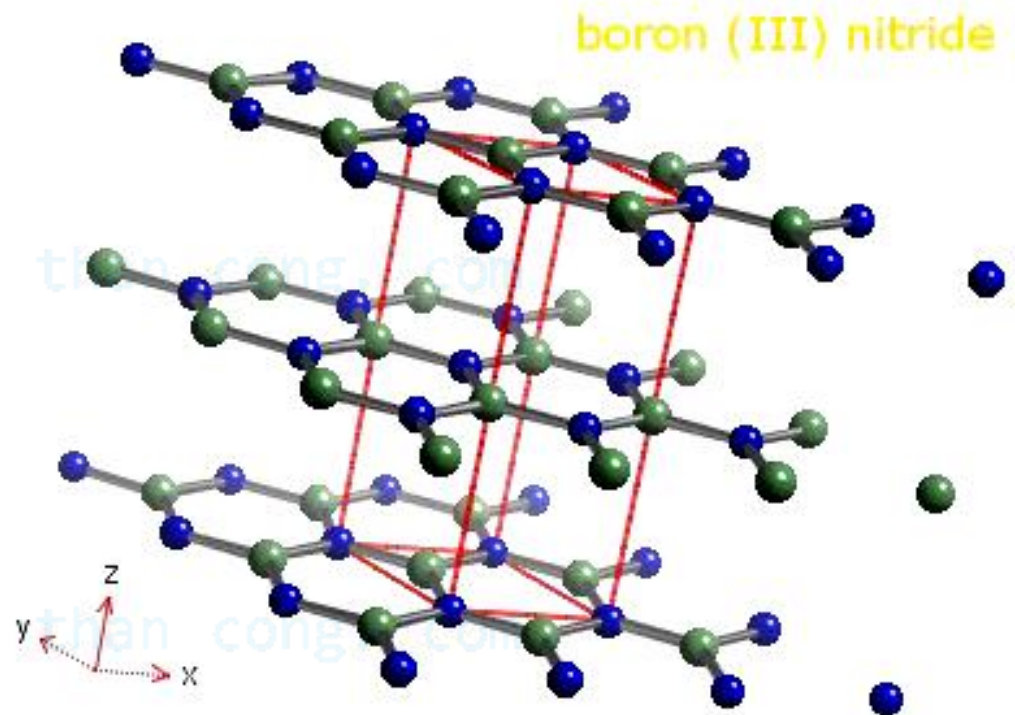
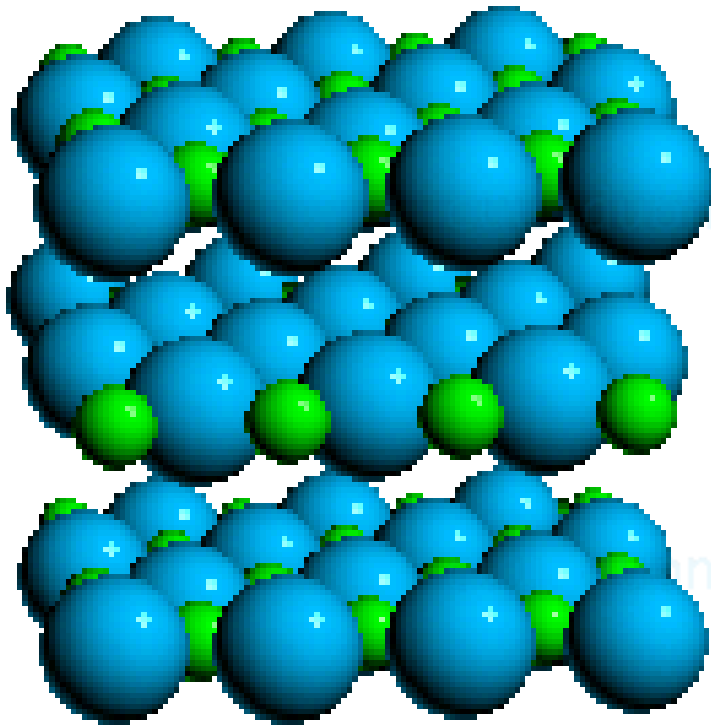
# CẤU TRÚC LỚP

- Cấu trúc của graphite: thuộc hệ 6 phương, các lớp không giống nhau về vị trí, các mặt lưới không đối diện nhau



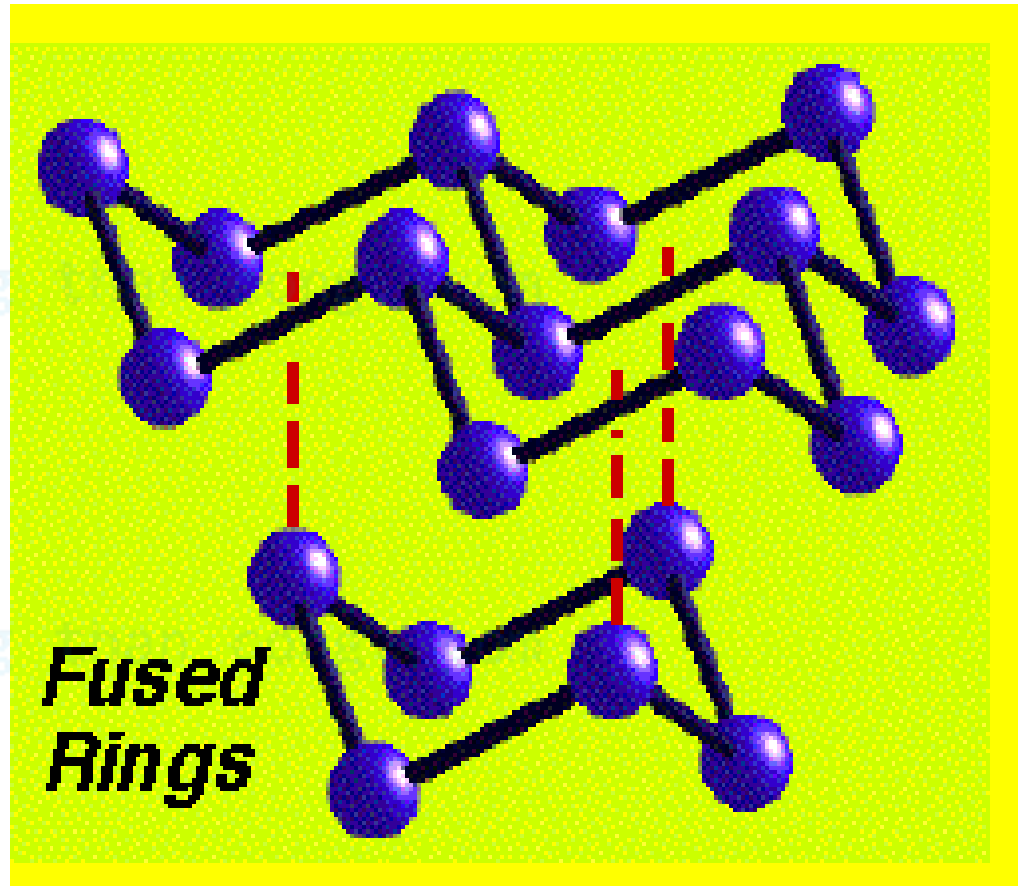
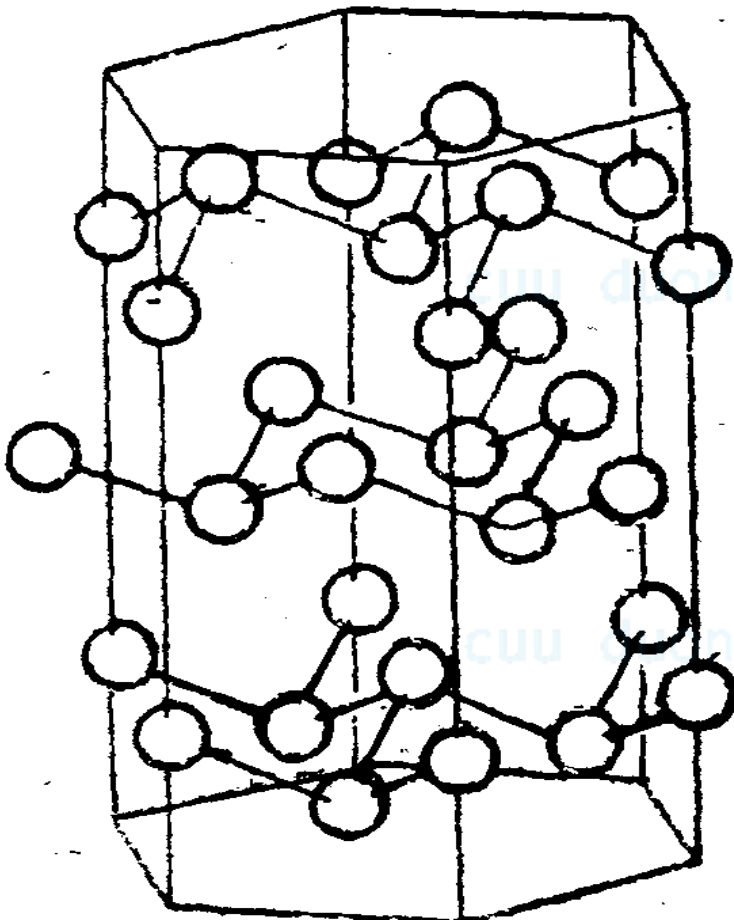
# CẤU TRÚC LỚP

- Cấu trúc của BN: thuộc hệ 6 phương



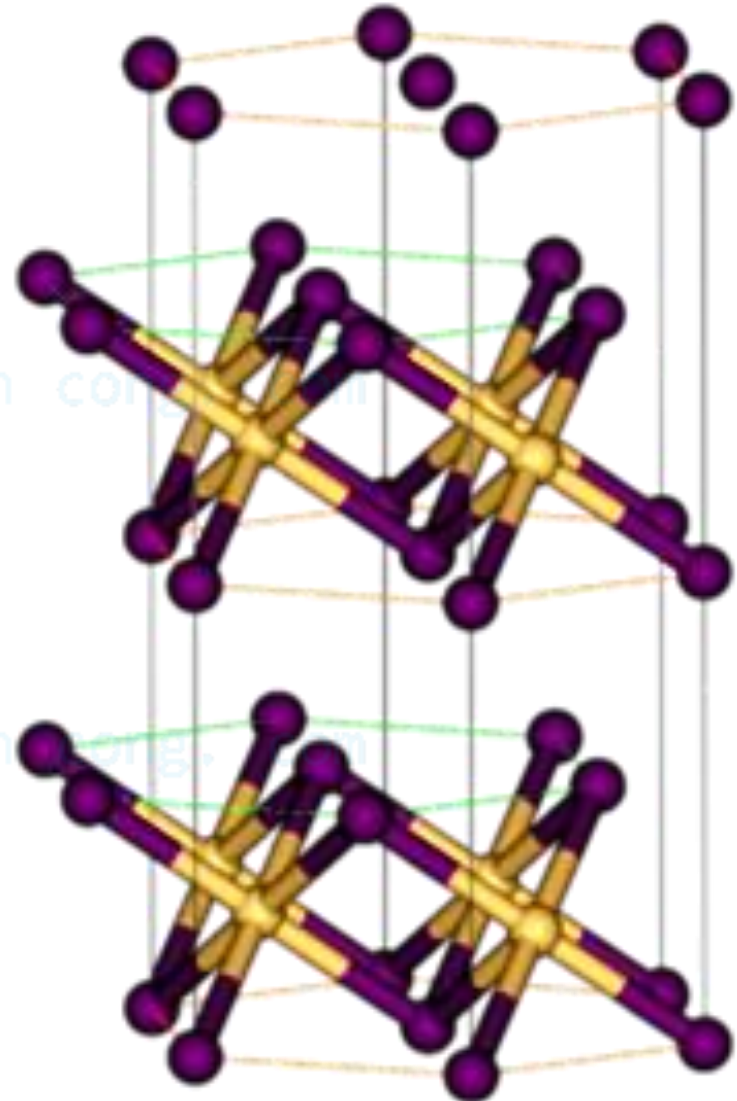
# CẤU TRÚC LỚP

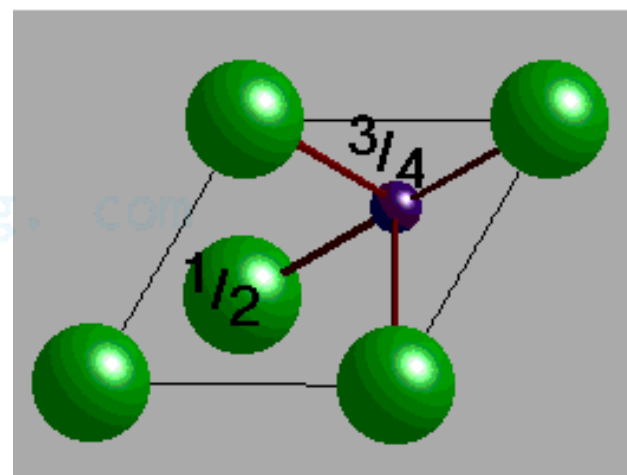
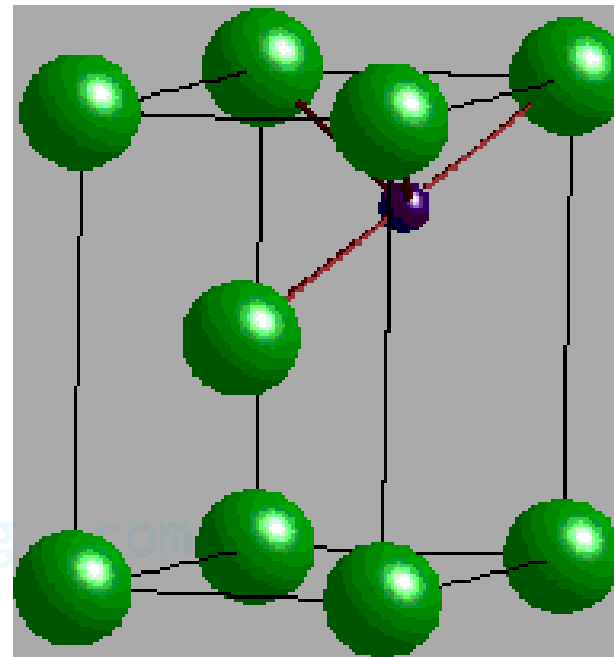
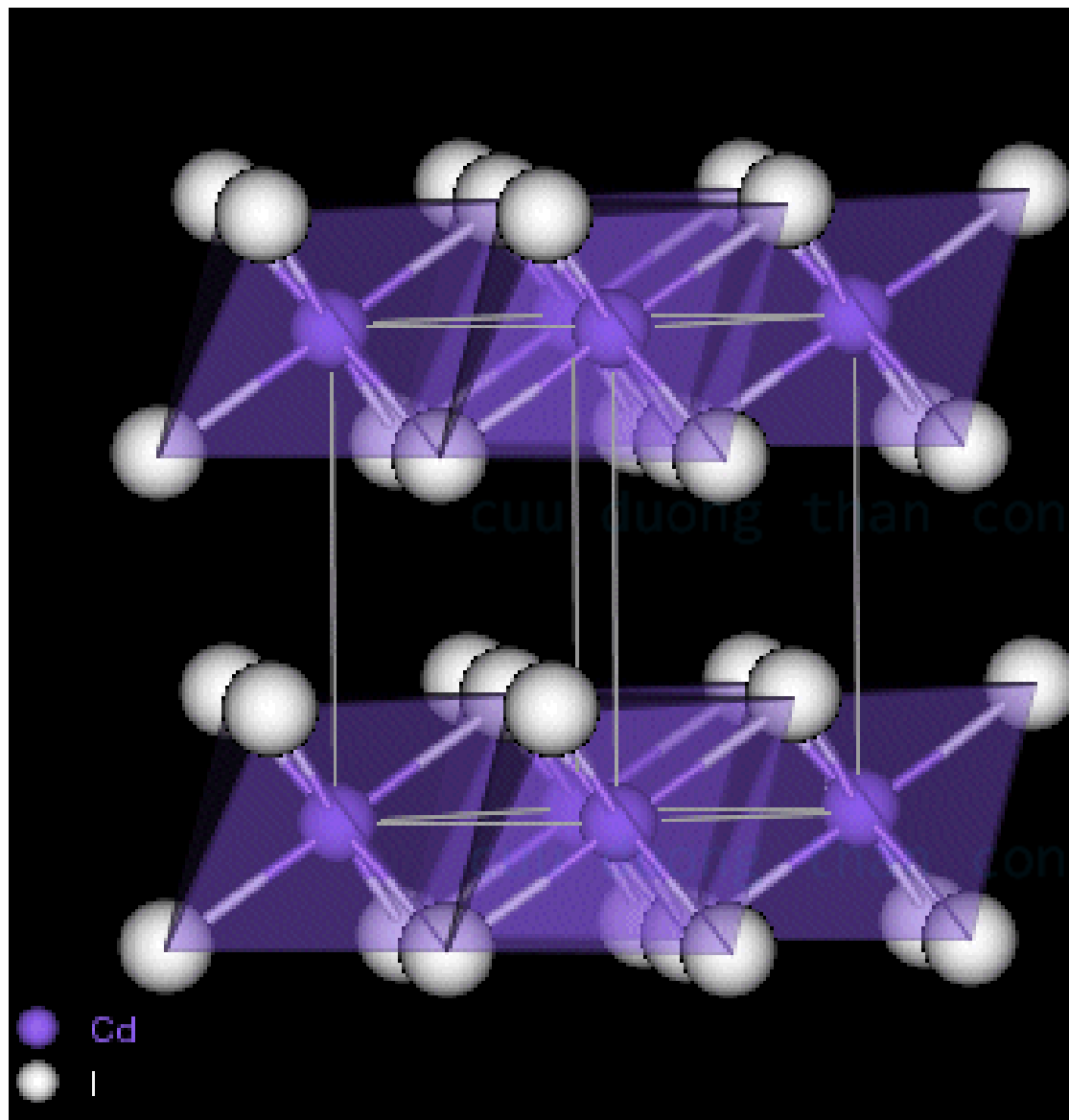
- Cấu trúc As: có cấu trúc sáu phương



# CẤU TRÚC LỚP

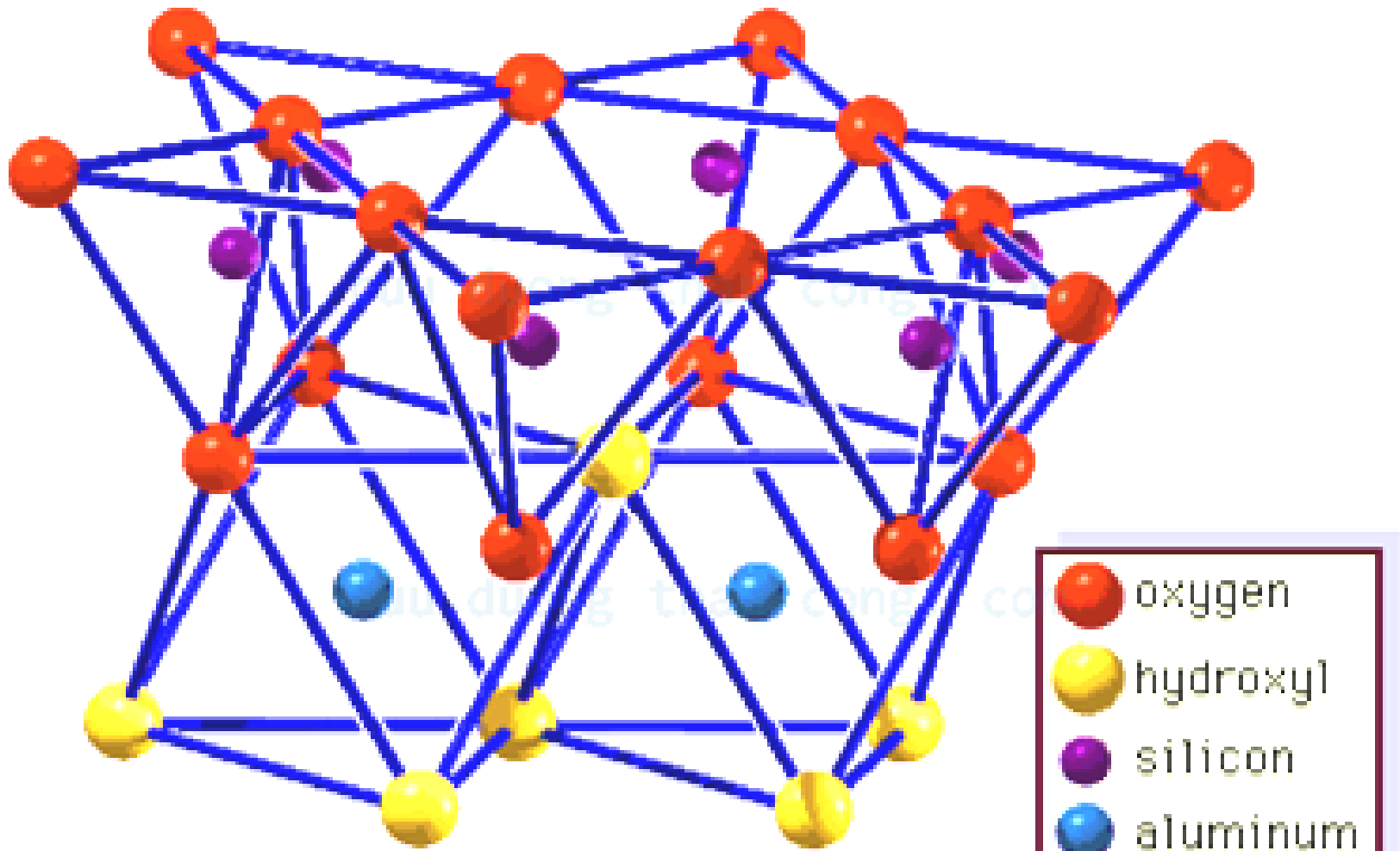
- Cấu trúc  $\text{CdI}_2$ : mạng 6 phương của iốt, các cation chiếm nửa số lỗ hổng 8 mặt
- Iôđua (Mg, Ca, Mn, Fe...)
- Bromua (Mg, Mn, Fe, Co)
- Sunfua, selenua, telurua (Ti, Zn, Sn, Ta, Pt)...



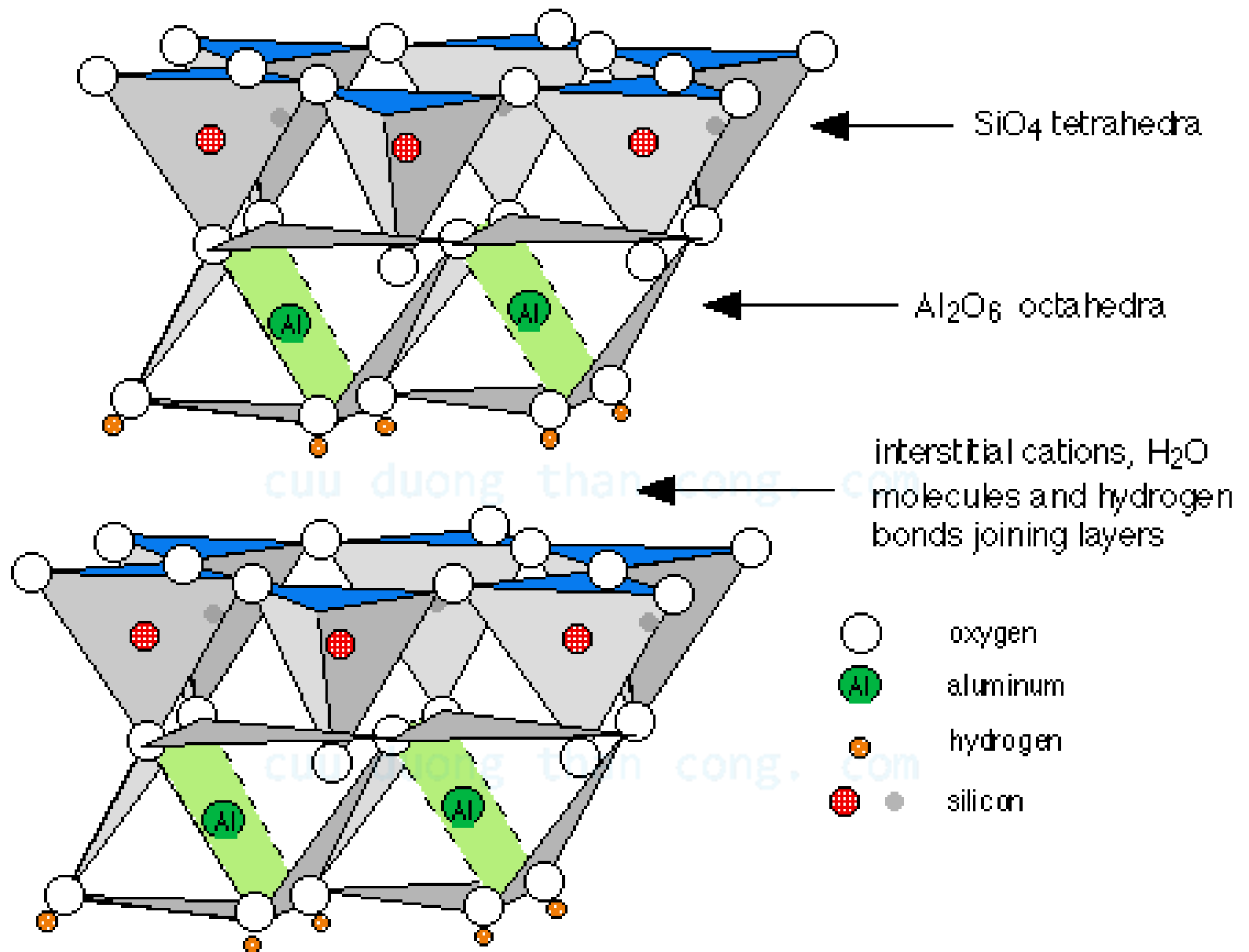


# CẤU TRÚC LỚP

- Cấu trúc Caolinite

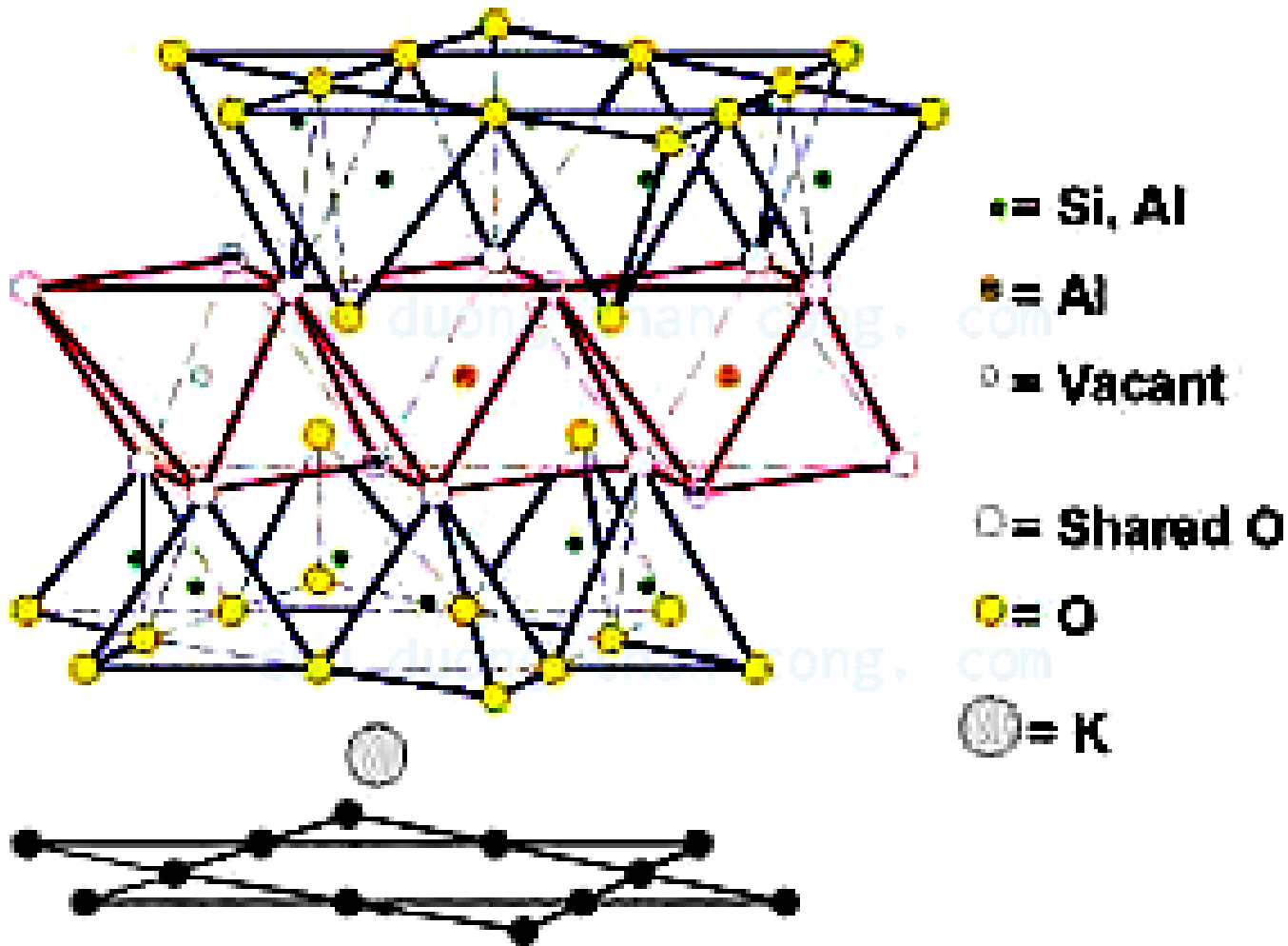






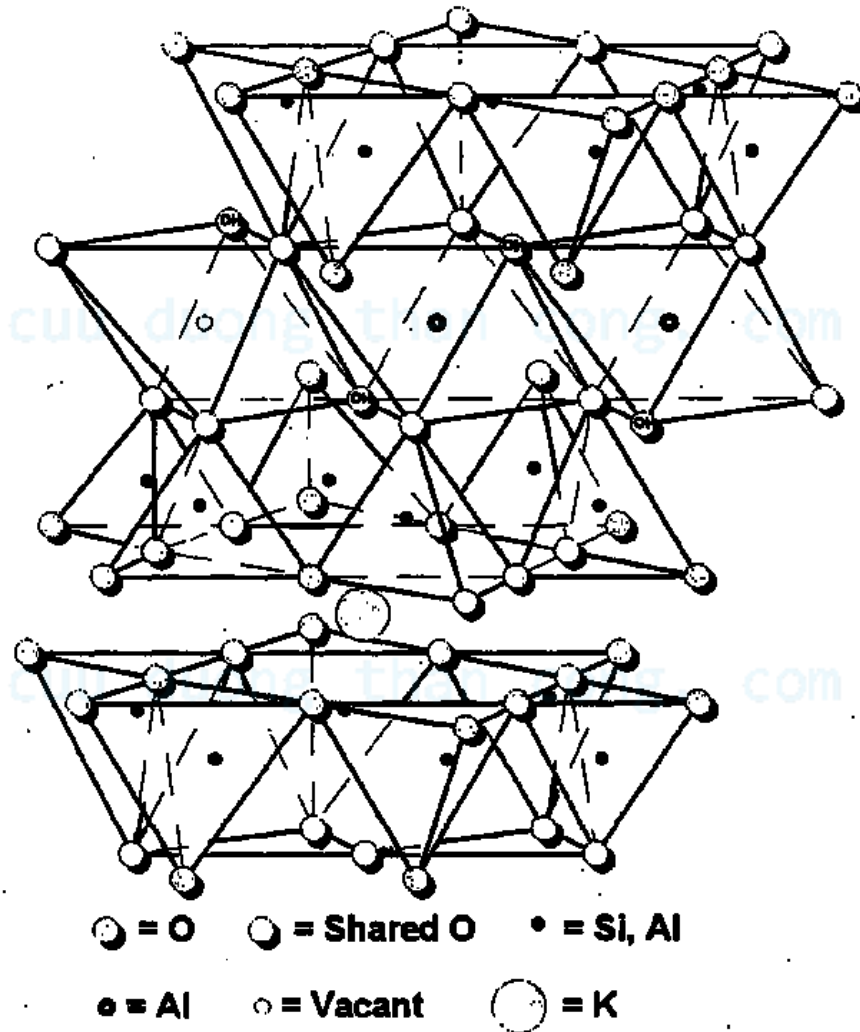
# CẤU TRÚC LỚP

- Cấu trúc của pirofilit:



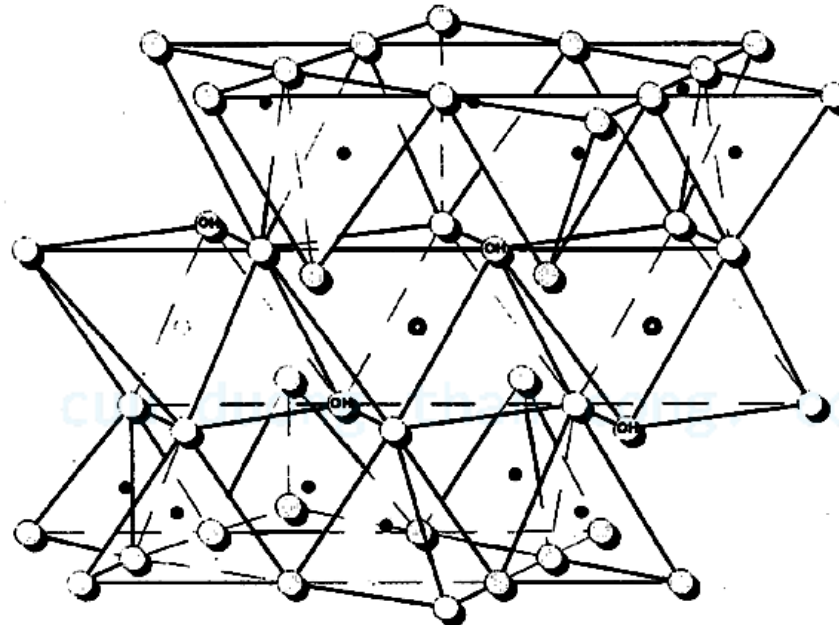
# CẤU TRÚC LỚP

- Cấu trúc của Muscovite:

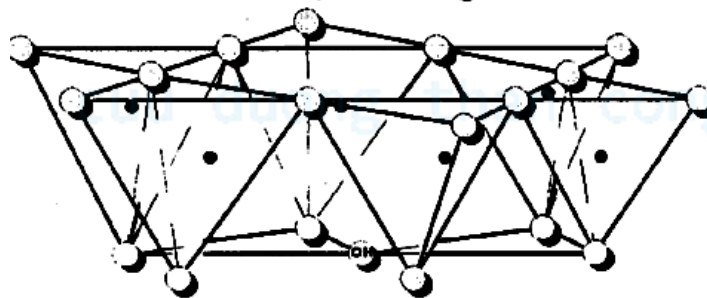


# CẤU TRÚC LỚP

- Cấu trúc của montmorillonite



Oriented Water, Exchangeable Cations



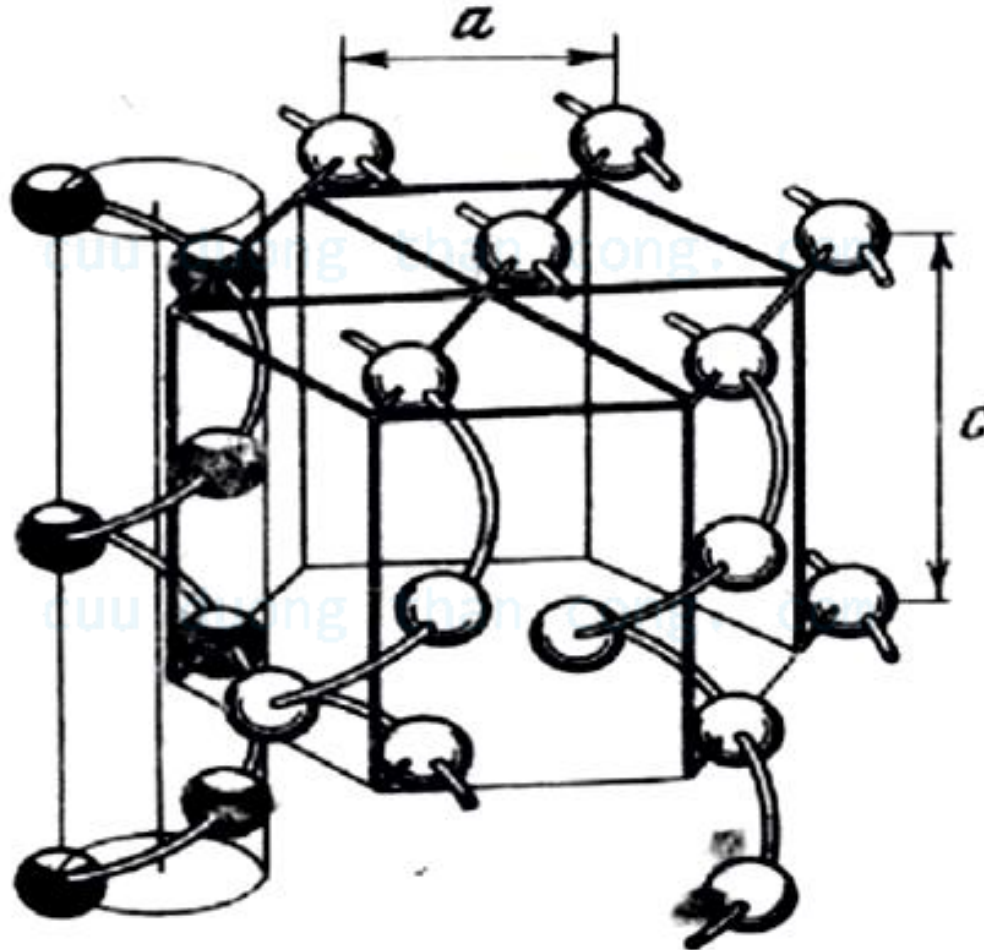
○ = O    ● = Shared O    • = Si  
● = Al, Mg    ○ = Vacant

# CẤU TRÚC MẠCH

- Khoảng cách giữa các nguyên tử (hoặc ion) trong từng mạch nhỏ hơn khoảng cách giữa các nguyên tử (hoặc ion) thuộc hai mạch khác nhau
- Lực liên kết trong mạch mạnh hơn hẳn so với lực gắn các mạch với nhau

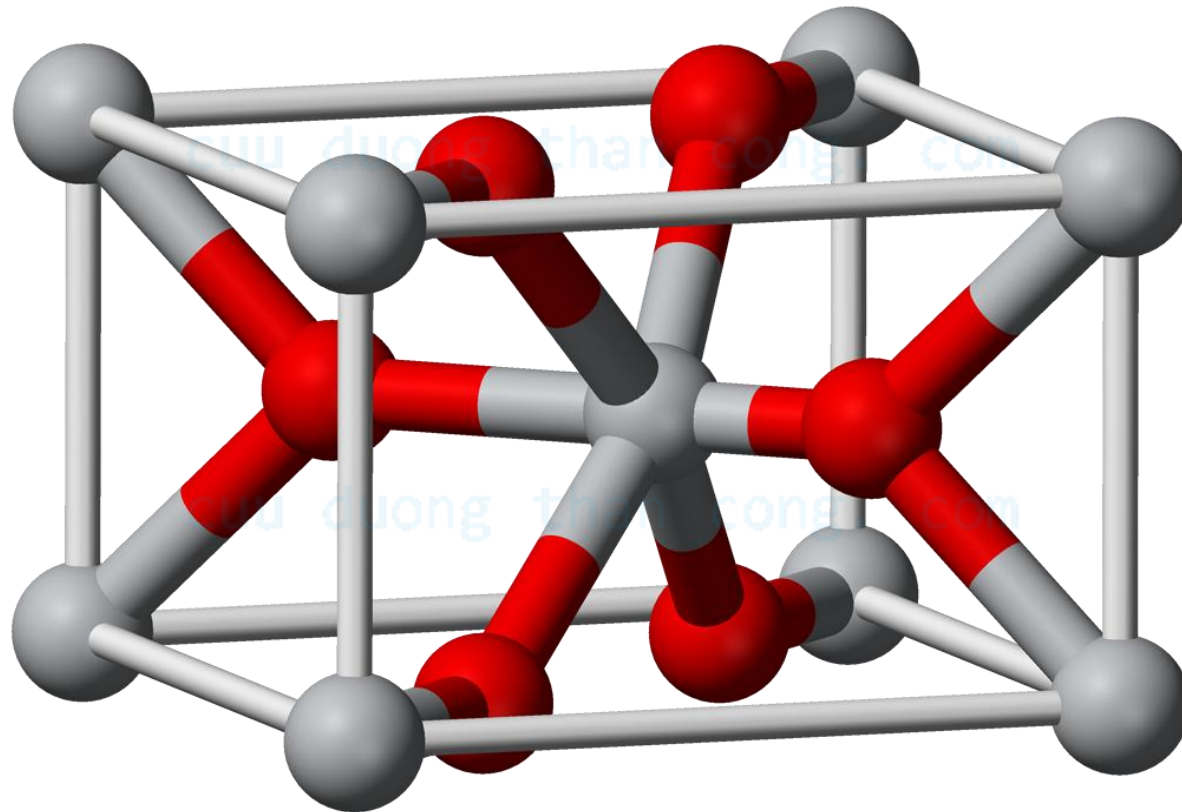
# CẤU TRÚC MẠCH

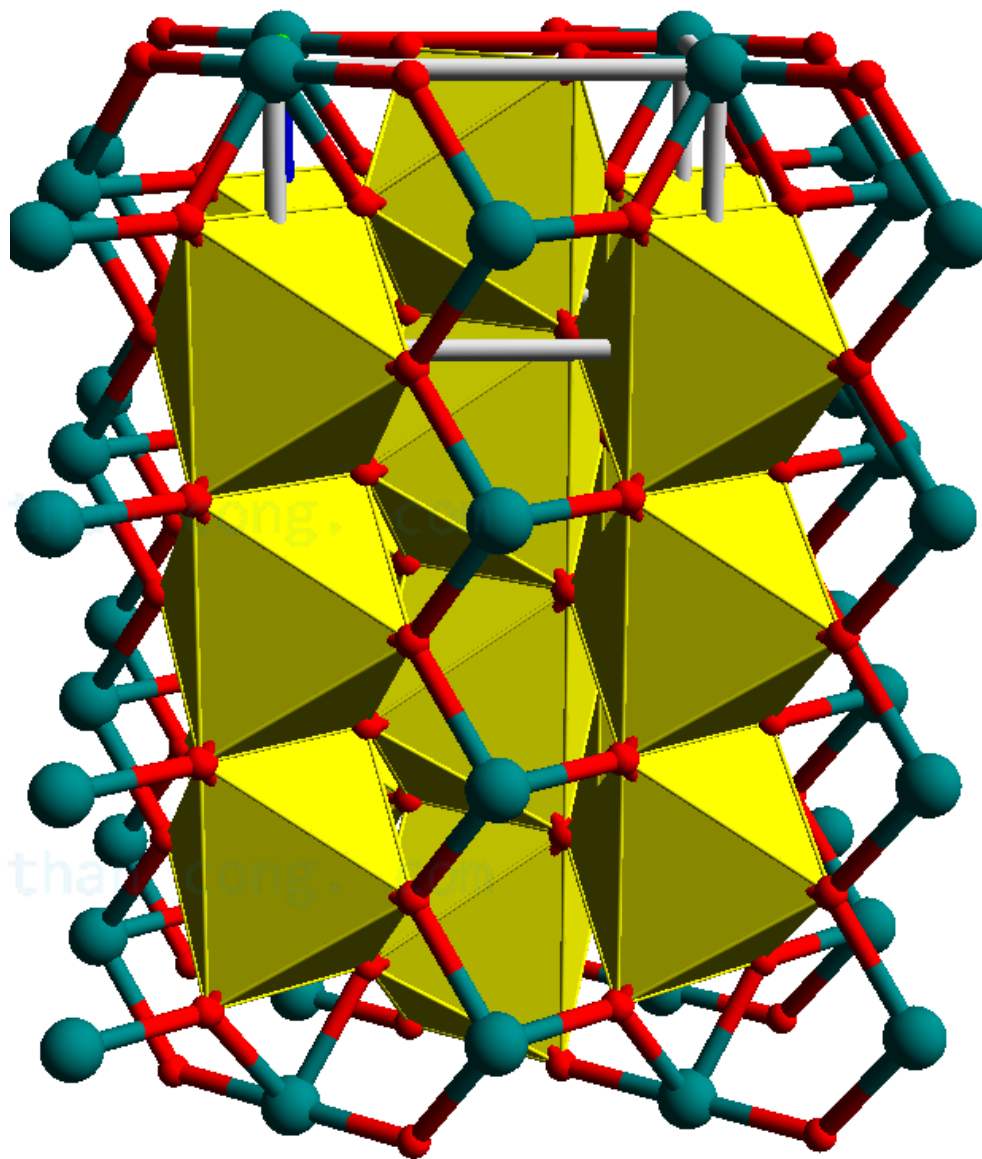
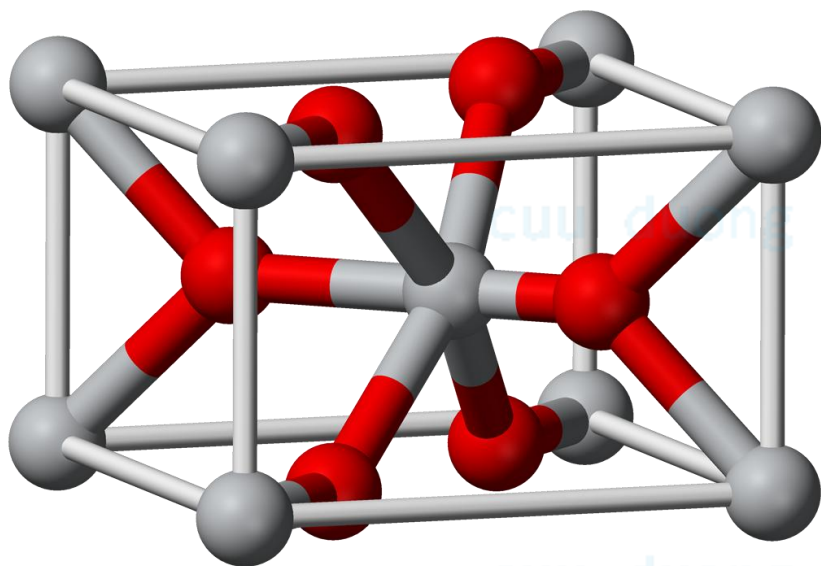
- Cấu trúc của Se và Te: tạo thành mạch xoắn theo chiều c



# CẤU TRÚC MẠCH

- Cấu trúc của rutin  $\text{TiO}_2$ : cấu tạo từ mạch của các khối bát diện chứa  $\text{Ti}^{4+}$  theo chiều c (cùng loại:  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ ...)





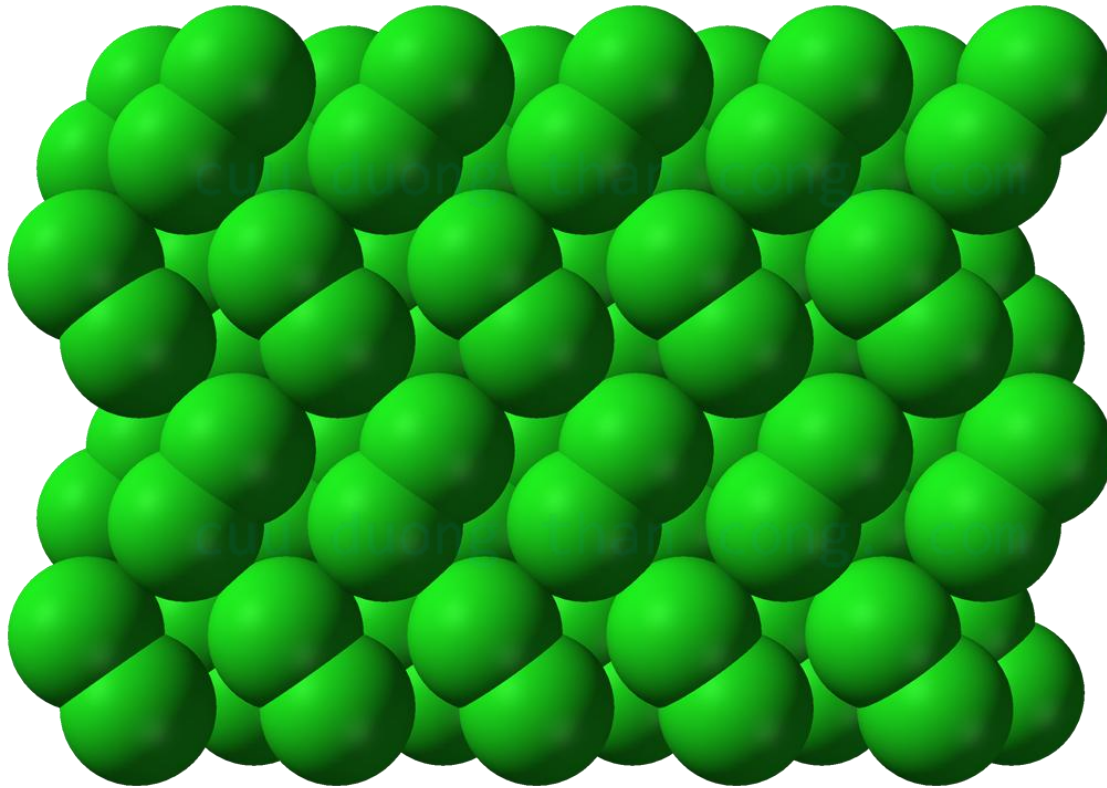


# CẤU TRÚC ĐÀO

- Tại nút mạng tinh thể phân bố các phân tử, các phân tử liên kết với nhau bằng lực liên kết van der waals khi tạo mạng tinh thể
- Kiểu cấu trúc này đặc trưng cho các chất hữu cơ kết tinh, các đơn chất á kim

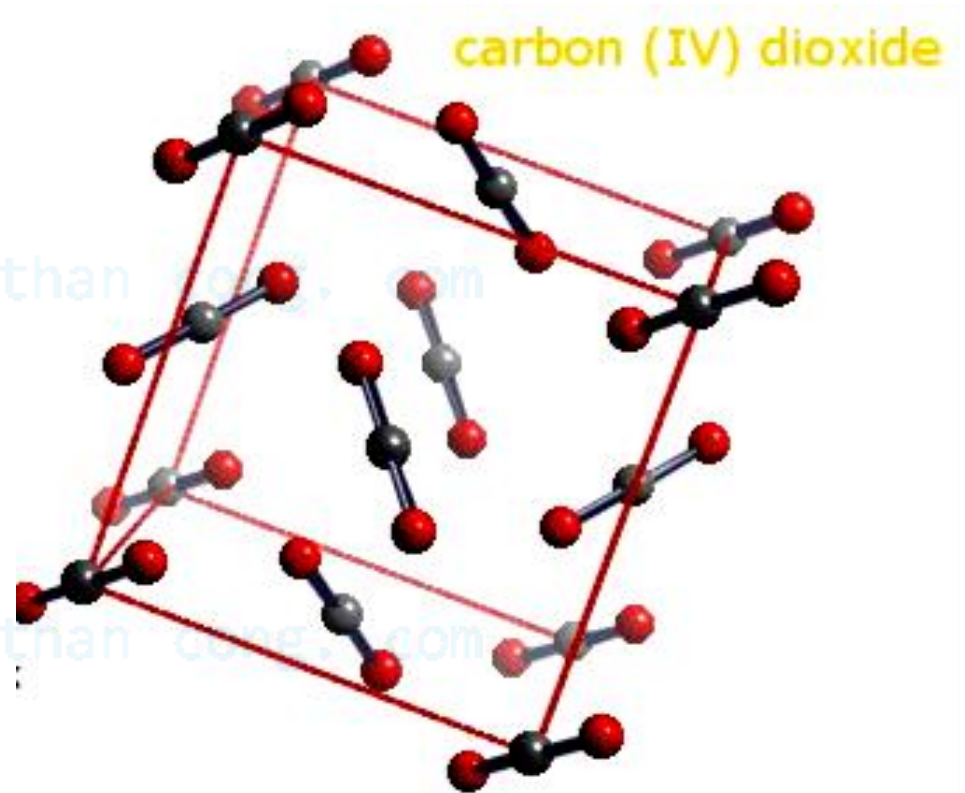
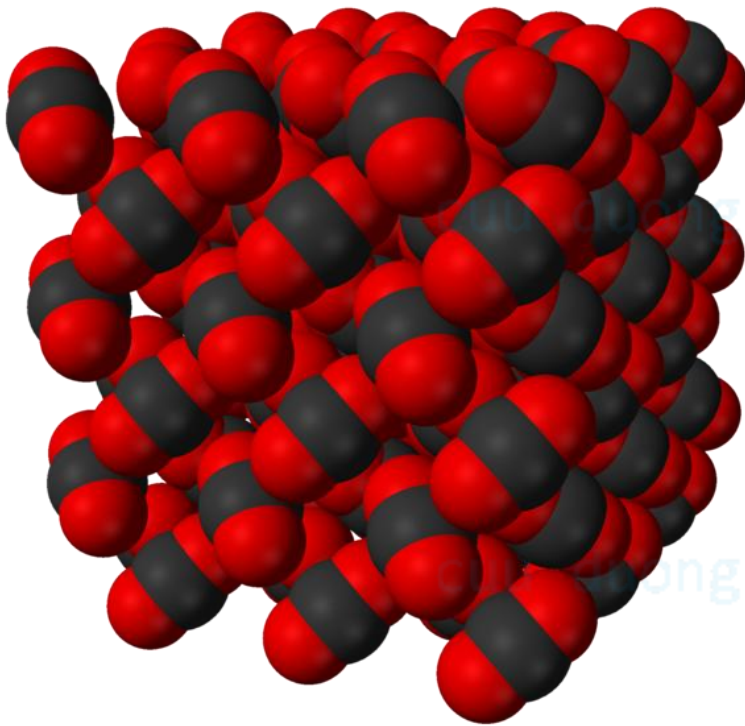
# CẤU TRÚC ĐÀO

- Cấu trúc tinh thể của Cl, Br, I: các phân tử tạo thành mạng trực thoi tâm đáy



# CẤU TRÚC ĐÀO

- Cấu trúc tinh thể của  $\text{CO}_2$ :



# CẤU TRÚC ĐÀO

- Cấu trúc tinh thể của benzen: trực thoi tâm mặt

