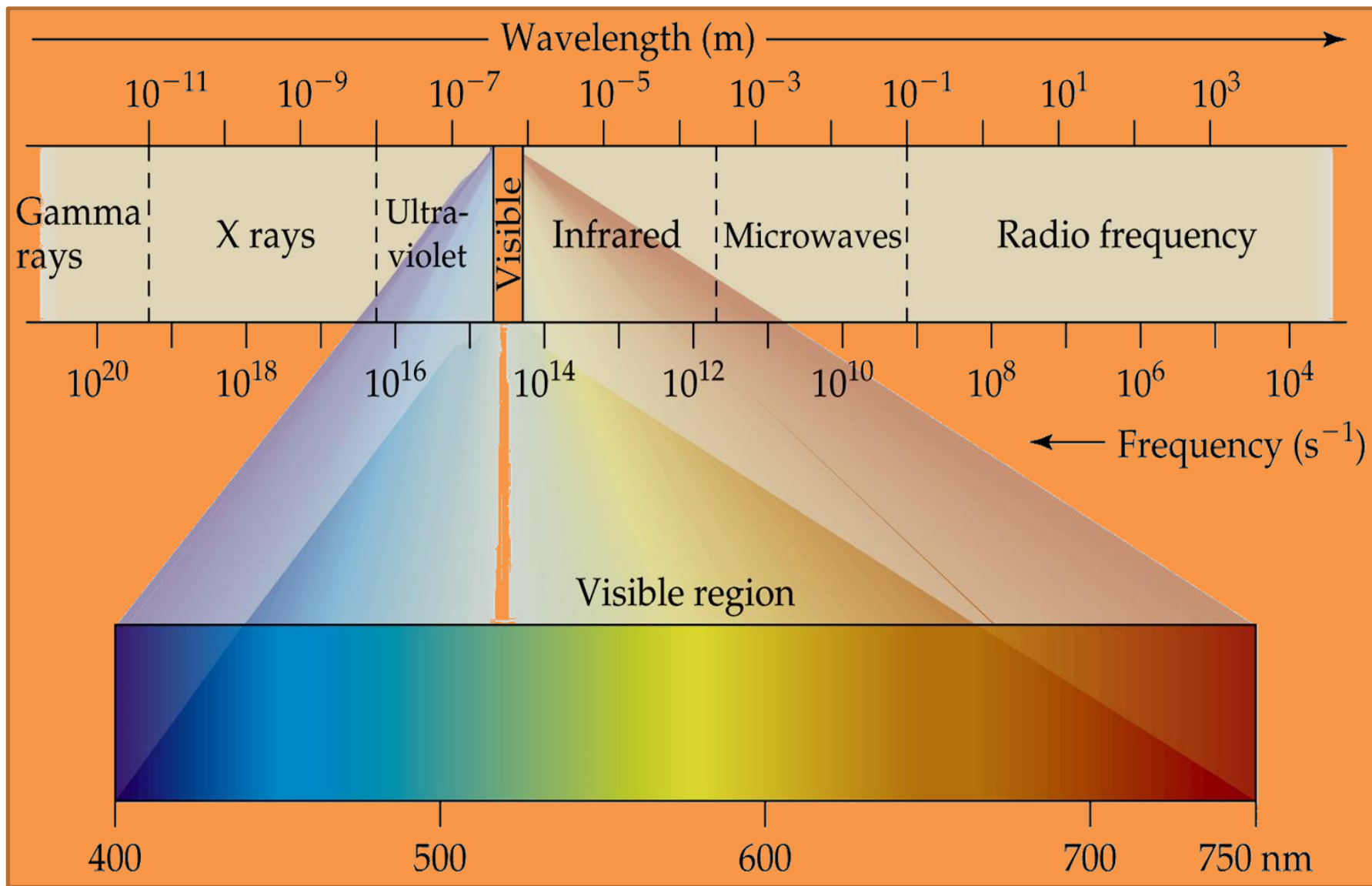


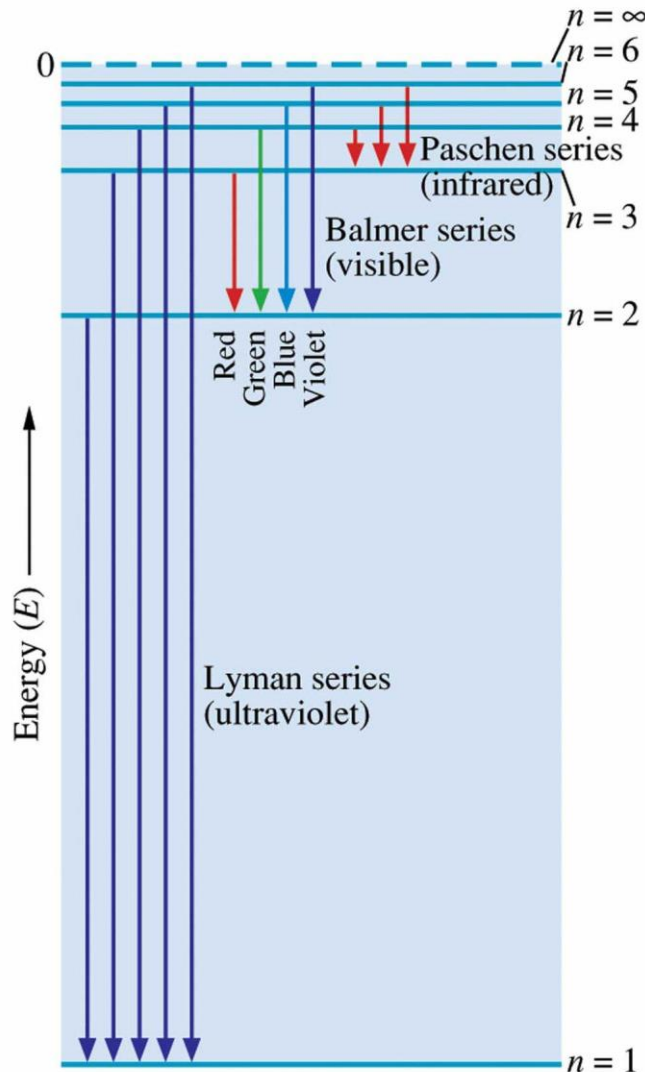
CHƯƠNG I

NGUYÊN TỬ VÀ QUANG PHỔ NGUYÊN TỬ

Phổ điện từ



Chuyển dịch electron trong nguyên tử Hidro



Dãy Lyman $\Rightarrow$ Tử ngoại
(ultraviolet)

$$n > 1 \Rightarrow n = 1$$

Dãy Balmer $\Rightarrow$ Khả kiến
(visible light)

$$n > 2 \Rightarrow n = 2$$

Dãy Paschen series $\Rightarrow$ Hồng ngoại
(infrared)

$$n > 3 \Rightarrow n = 3$$

©Houghton Mifflin Company. All rights reserved.

Một số thuyết cấu tạo nguyên tử cổ điển

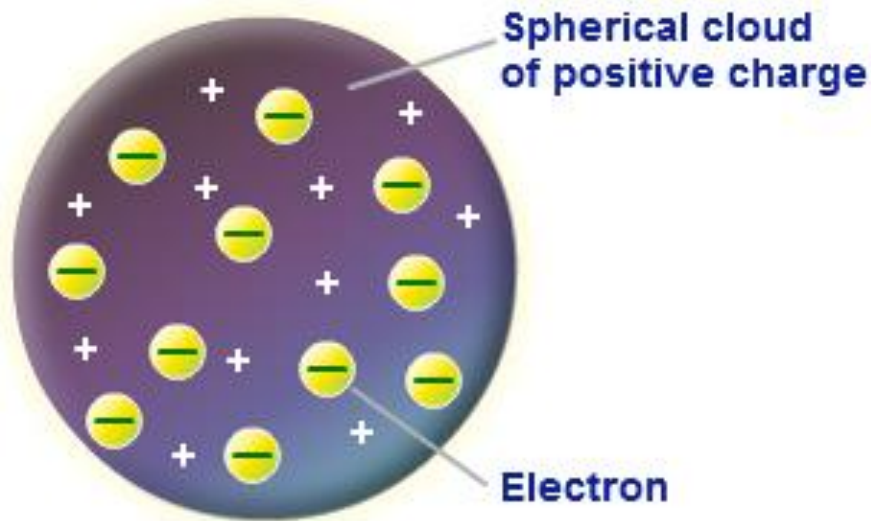
1. Thuyết cấu tạo nguyên tử John Dalton (1803)

- Một nguyên tố được cấu tạo từ những hạt cực nhỏ gọi là nguyên.
- Tất cả các nguyên tử của một nguyên tố có cùng tính chất hóa học.

2. Thuyết cấu tạo nguyên tử Joseph John Thompson (1897)

- Không như John Dalton, Thomson đã nhận thấy rằng nguyên tử không phải là những hạt “không thể chia nhỏ”.
- Ông phát hiện nguyên tử gồm những hạt nhỏ hơn tích điện âm (electron) và điện dương.

- Từ đó ông đưa ra mô hình: Nguyên tử gồm điện tích dương (+) phân bố đồng đều trong toàn bộ thể tích nguyên tử và những e chuyển động giữa các điện tích đó.



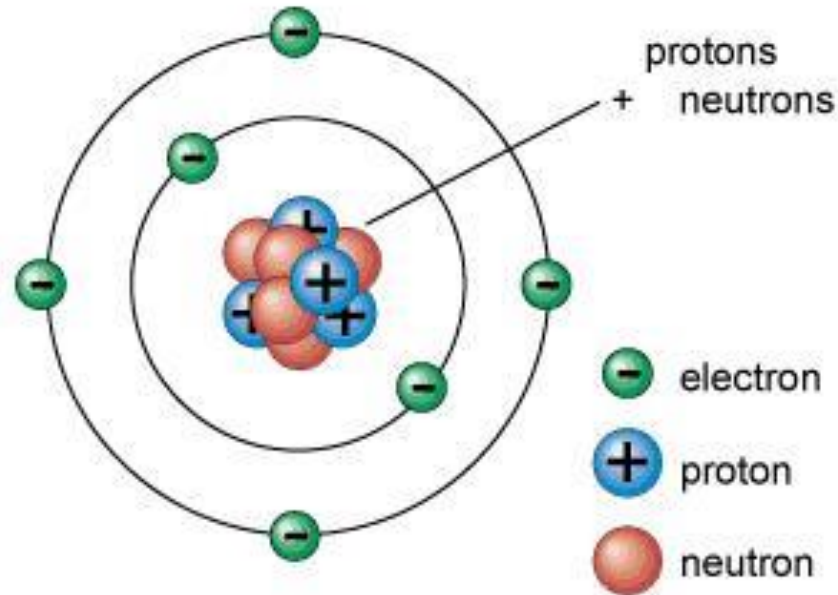
Thomson's Plum pudding model

3. Thuyết cấu tạo nguyên tử của Ernest Rutherford

- 1908-1911, Ernest Rutherford, đã phát triển thuyết cấu tạo nguyên tử của Thompson và sửa những chỗ không hợp lý.

Theo Rutherford

- Nguyên tử được cấu tạo chủ yếu là khoảng trống.
- Tổng điện tích dương và hầu hết khối lượng nguyên tử tập trung ở hạt nhân.
- Các electron thì nằm trong đám mây electron quay xung quanh hạt nhân.
- Các hạt tích điện dương ở hạt nhân là proton.



- Năm 1932, James Chadwick đã phát hiện thêm hạt thứ 3, gọi là neutron, giúp cố định proton ở hạt nhân nguyên tử.

4. Thuyết cấu tạo nguyên tử của Niels Bohr (1915)

- Bohr đưa ra giả thuyết rằng các electron chiếm những mức năng lượng khác nhau trong nguyên tử.
- Khi nguyên tử bị kích thích, electron có thể nhảy lên mức năng lượng cao hơn.
- Khi electron nhảy về mức năng lượng đầu, một năng lượng xác định sẽ giải phóng ở bước sóng nhất định của ánh sáng.

- Năm 1913, Bohr đưa ra thuyết mới:

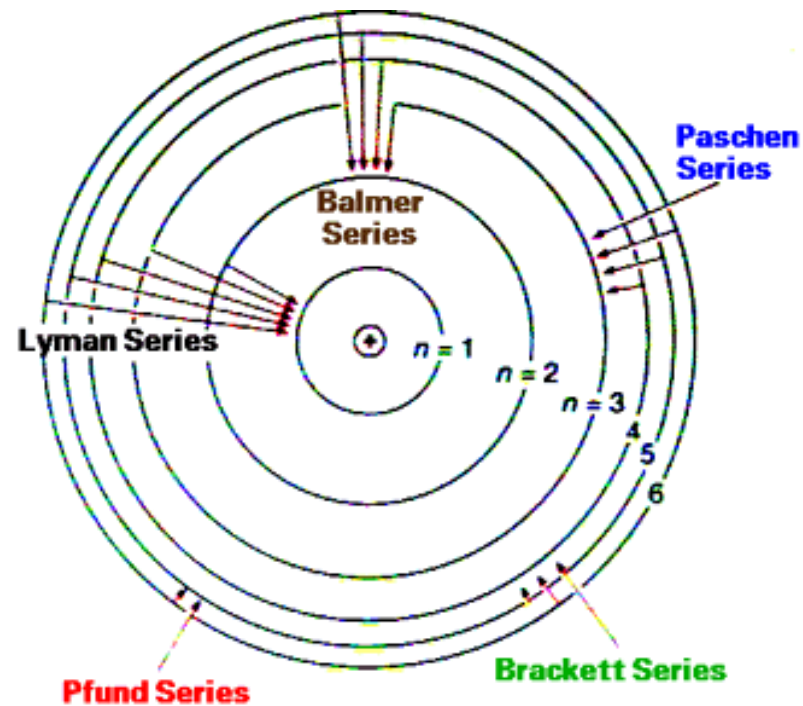
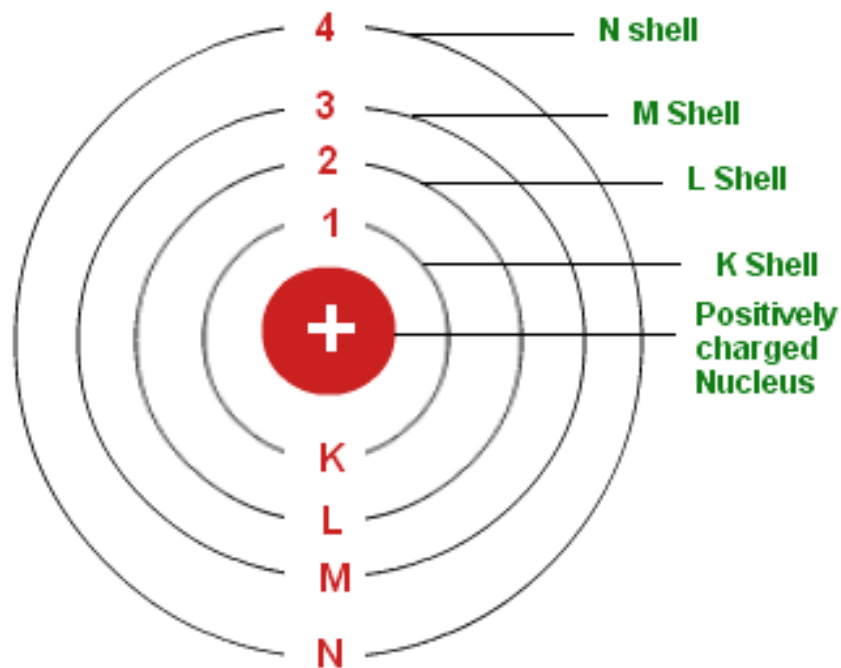
- Electron quay quanh hạt nhân không phải trên những quỹ đạo bất kỳ mà trên những quỹ đạo tròn, đồng tâm có bán kính nhất định gọi là những quỹ đạo bền (hay quỹ đạo cho phép).
- Khi quay trên những quỹ đạo bền này electron không phát ra năng lượng điện từ.
- Năng lượng (E) chỉ được phát ra hay hấp thụ khi electron chuyển từ quỹ đạo bền này sang quỹ đạo bền khác và bằng hiệu số năng lượng của electron ở E_d và E_c .

- **Phương trình Planck liên hệ giữa năng lượng và tần số sóng:**

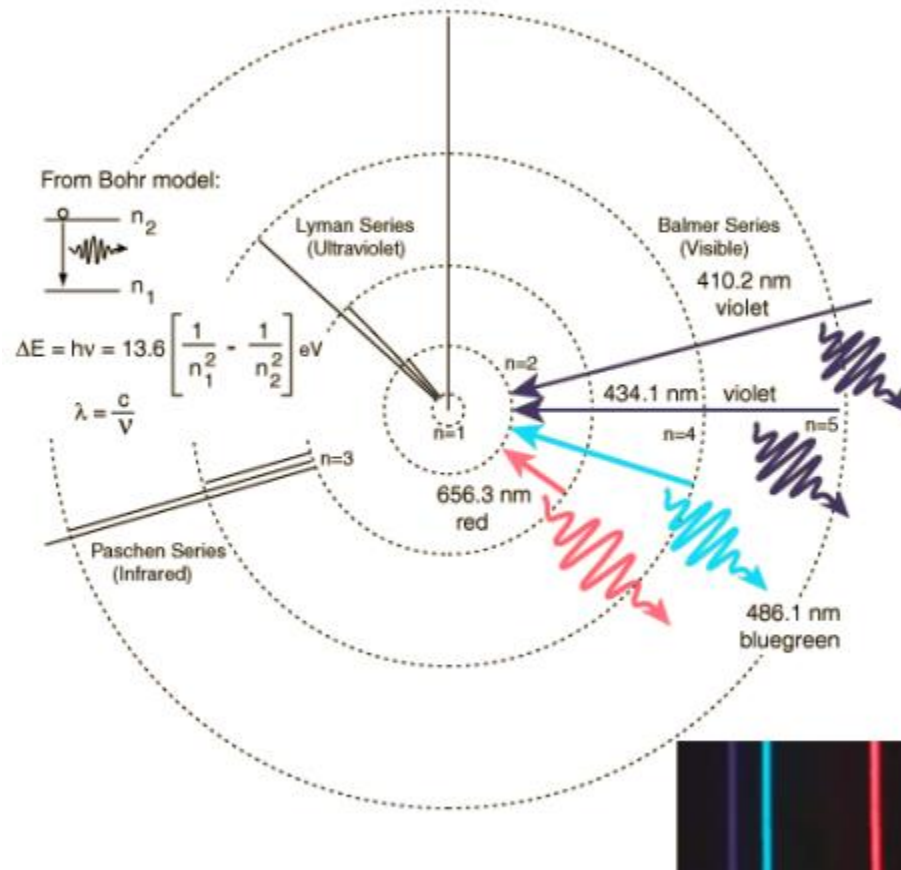
$$E = E_{\text{đ}} - E_{\text{c}} = h\nu$$

h là hằng số Plank (6.626×10^{-34} J.s).

ν là tần số bức xạ.



Mẫu nguyên tử Bohr



- Ưu điểm mẫu Bohr:

- Biểu tượng của mẫu Bohr cho đến nay vẫn còn dùng được cho đến nay.
- Giải thích được ý nghĩa vật lý của quang phổ nguyên tử Hidro.
- Tính được bán kính, tốc độ và năng lượng của nguyên tử Hidro.
- Từ nguyên tử nguyên tử Hidro có thể áp dụng gần đúng cho nguyên tử nhiều e.

- Công thức Bohr tính bán kính các quỹ đạo bền:

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m e^2} \quad (A^0)$$

- n: số lượng tử chính, m: trọng lượng e.
 $m = 9.1 \times 10^{-28} \text{g}$
- e: giá trị tuyệt đối của điện tích.
 $e = 4.8 \times 10^{-10}$ đơn vị tĩnh điện ($\text{Cm}^{3/2} \text{g}^{1/2} \text{s}^{-1}$).
- Từ đó: $r_1 = 0.529 \text{ (A}^0\text{)}$
- $r_1:r_2:r_3 = 1^2:2^2:3^2$

- Tính năng lượng

$$E = -\frac{1}{n^2} \times \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} (eV)$$

$$1eV = 1.6 \times 10^{-12} \text{ erg} = 3.8 \times 10^{-20} \text{ cal}$$

- Tốc độ chuyển động của e trên quỹ đạo bên

$$v = \frac{1}{n} \times \frac{2\pi e^2}{h}$$

• Hạn chế của mẫu Bohr

- Không xác định được vị trí của e khi chuyển quỹ đạo.
- Không giải thích được các đặc trưng quang phổ quan trọng như cường độ và độ bội.
- Chỉ đúng với quang phổ Hidro một cách chính xác, không đúng với nguyên tử nhiều e.

❖ *Electron không được mô tả hoàn toàn như một hạt nhỏ.*

• Về sau, Sommerfeld bổ sung rằng, quỹ đạo bên của các electron trong nguyên tử có thể là tròn hay elip.

Cấu tạo nguyên tử theo quan niệm hiện đại của cơ học lượng tử.

Ba luận điểm cơ sở của cơ học lượng tử:

1. **Vật vi mô đều có tính chất hạt và sóng.** Năm 1924, Louis de Broglie đã đưa ra giả thuyết về tính chất này qua hệ thức:

λ

.

$$\lambda = \frac{h}{m v}$$

Hạt vi mô có khối lượng m khi chuyển động với tốc độ V sẽ tạo nên sóng truyền đi với bước sóng λ .

2. Nguyên lý bất định Heisenberg:

- Năm 1927 Werner Heisenberg phát biểu nguyên lý:

Không thể xác định đồng thời một cách chính xác vị trí, hướng chuyển động và tốc độ của hạt vi mô.

Với electron: Không thể xác định vị trí và hướng chuyển động đồng thời.

Nếu Δx độ bất định vị trí và Δmv là độ bất định động lượng, ta có:

$$\Delta x \cdot \Delta m v \geq \frac{h}{2\pi}$$

3. Năm 1926, Erwin Schrodinger đưa ra phương trình sóng:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0$$

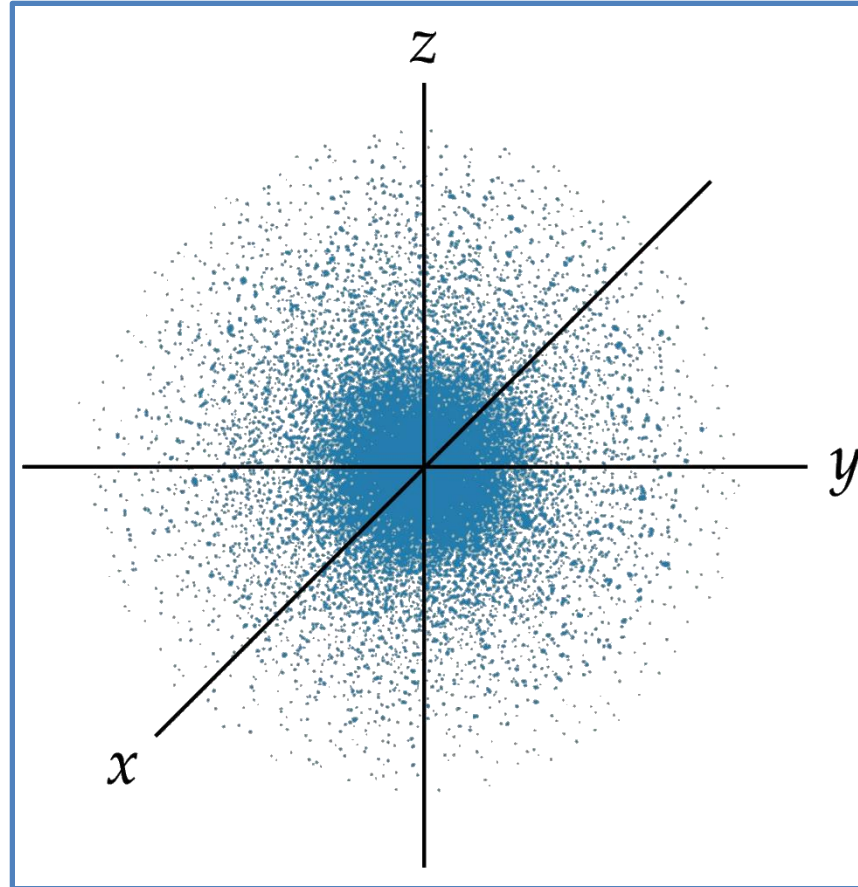
- Trong đó:
 - Ψ : Hàm số sóng tương ứng với biên độ sóng ba chiều.
 - V : Thế năng của hạt.
 - E : năng lượng toàn phần của hạt.
 - x, y, z : là tọa độ của hạt.

- Với Hydro thay $V = -e^2/r$ ta có:

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

- Ψ^2 : luôn dương để biểu hiện xác suất có mặt e.
- Ψ^2 đơn vị: mật độ xác suất e trong đơn vị thể tích dV .

Mật độ phân bố Electron



Khả năng tìm thấy một electron trong nguyên tử hydrogen ở trạng thái cơ bản.

Orbital

“Đám mây electron (orbital) là vùng không gian gần hạt nhân trong đó xác suất có mặt electron $\geq 90\%$ ”

Caùc soá löông töû vaø yù nghóa

- Có 4 số lượng tử để biểu thị trạng thái của electron trong nguyên tử :

1. Số lượng tử chính, ký hiệu n (Principal Quantum Number, số lớp electron)

- Số lượng tử n biểu thị trạng thái electron trong nguyên tử, xác định khoảng cách trung bình giữa electron và hạt nhân (kích thước đám mây electron).
- n là số nguyên dương từ $1 \rightarrow \infty$ và các electron trong cùng một số lượng tử chính có cùng một mức năng lượng: $E_n < E_{n+1}$.
- Các electron trong cùng một lớp có cùng một ký hiệu gọi là lớp lượng tử.
 - Số lượng tử chính: 1 2 3 4 5 6 7
 - Ký hiệu lớp lượng tử tương ứng: K L M N O P Q

2. Số lượng tử orbital l và hình dạng các đám mây electron (l: còn gọi là số lượng tử phụ hay phương vị, Azimuthal Quantum Number)

- Nó cho biết hình dạng các đám mây electron. Có n giá trị của l đi từ 0 → (n-1).
 - Nó cho biết phân mức năng lượng (phân lớp electron).
- | | | | | | | |
|---------------------------|---|---|---|---|---|---|
| Số lượng tử orbital: | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Ký hiệu phân lớp lượng tử | s | p | d | f | g | h |
- $$E_s < E_p < E_d < E_f < E_g < E_h$$

Kết luận: Chỉ qua hai số lượng tử ta cũng có thể mô tả trạng thái electron dựa vào kích thước và hình dạng.

3. Số lượng tử từ m (hay m_l , Magnetic Quantum Number) và các orbital nguyên tử:

- Có $(2l + 1)$ giá trị của m và mỗi giá trị m ứng với một orbital nguyên tử. Các giá trị của m đi từ $-1 \rightarrow 0 \rightarrow +1$.
 - s có 1 orbital
 - p có 3 orbital (p_x, p_y, p_z)
 - d có 5 orbital ($d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, d_z^2, d_{x^2-y^2}$)

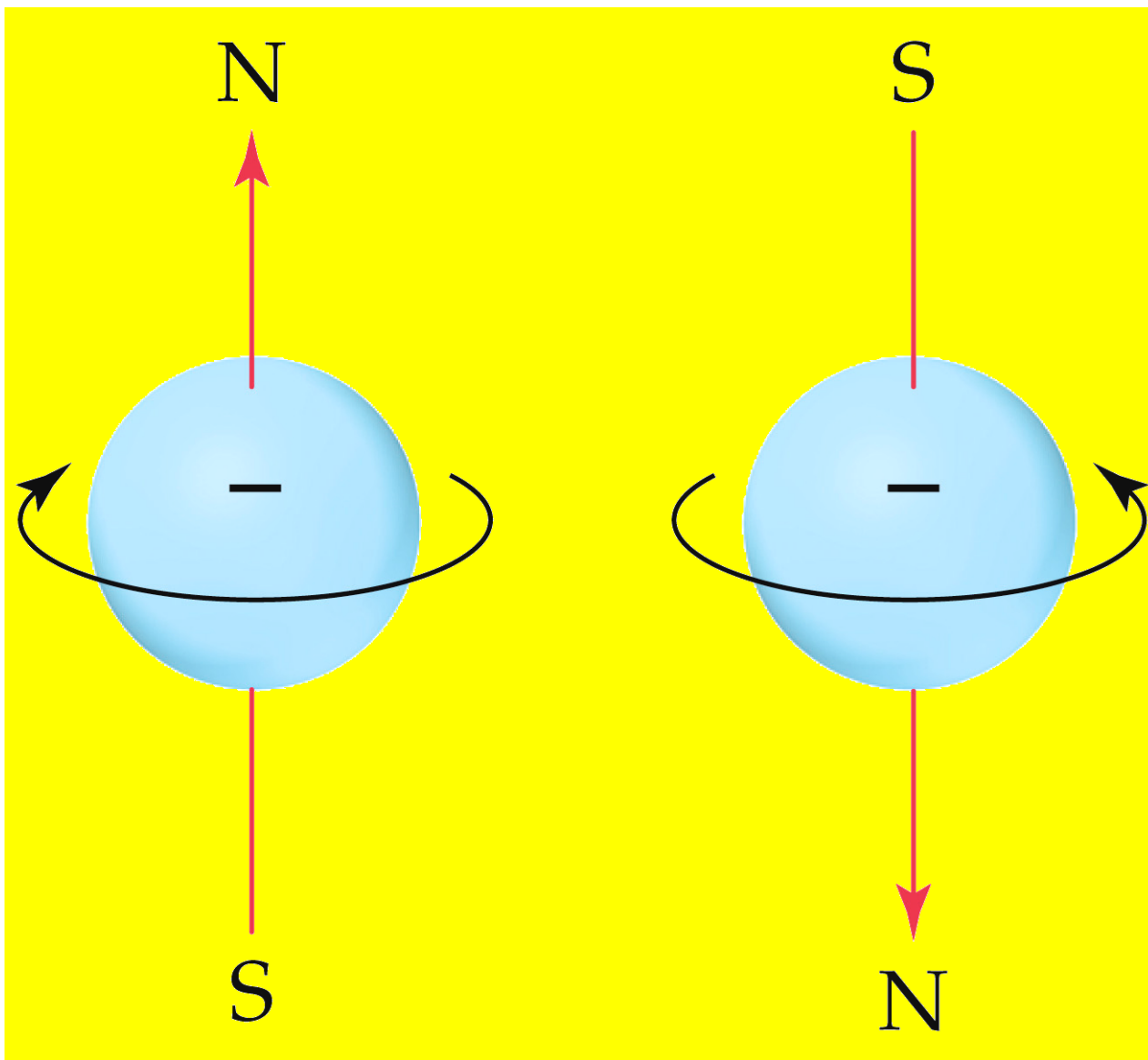
Các orbital và các số lượng tử

n	Possible Values of l	Subshell Designation	Possible Values of m_l	Number of Orbitals in Subshell	Total Number of Orbitals in Shell
1	0	1s	0	1	1
2	0	2s	0	1	4
	1	2p	1, 0, -1	3	
3	0	3s	0	1	9
	1	3p	1, 0, -1	3	
	2	3d	2, 1, 0, -1, -2	5	
4	0	4s	0	1	16
	1	4p	1, 0, -1	3	
	2	4d	2, 1, 0, -1, -2	5	
	3	4f	3, 2, 1, 0, -1, -2, -3	7	

Công thức chung tính số orbital là n^2

4. Số lượng tử spin s

- Xác định trạng thái riêng của electron chỉ có hai giá trị là $\pm \frac{1}{2}$
- Quy ước: $s = +\frac{1}{2}$ khi quay thuận chiều kim đồng hồ, $s = -\frac{1}{2}$ ngược lại.



- Tóm lại: *Trạng thái electron trong nguyên tử được hoàn toàn xác định bằng 4 số lượng tử n , l , m_l và s .*

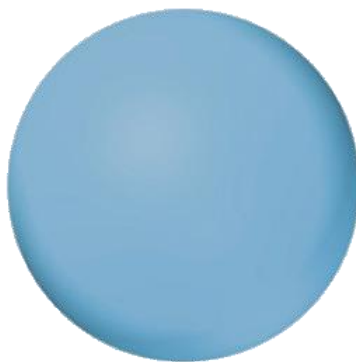
HÌNH DẠNG CÁC ORBITAL

Orbital s

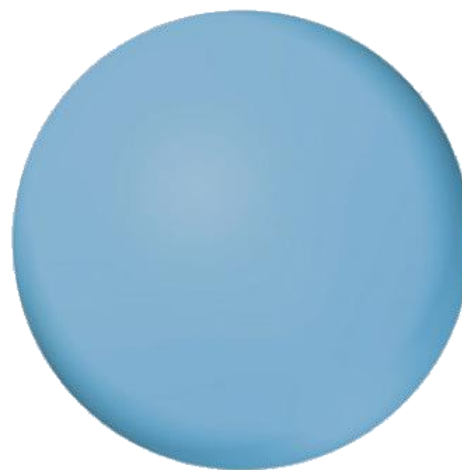
- Tất cả các orbital s có dạng cầu (spherical).
- Khi n tăng thì kích thước orbital s lớn dần.



1s



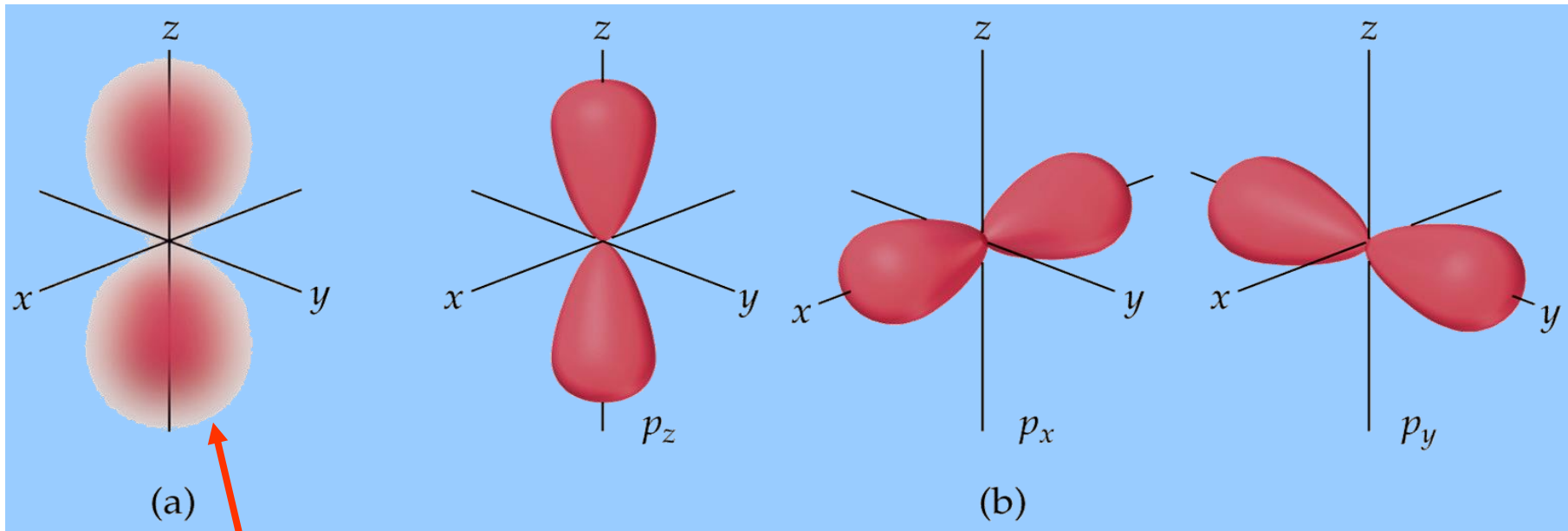
2s



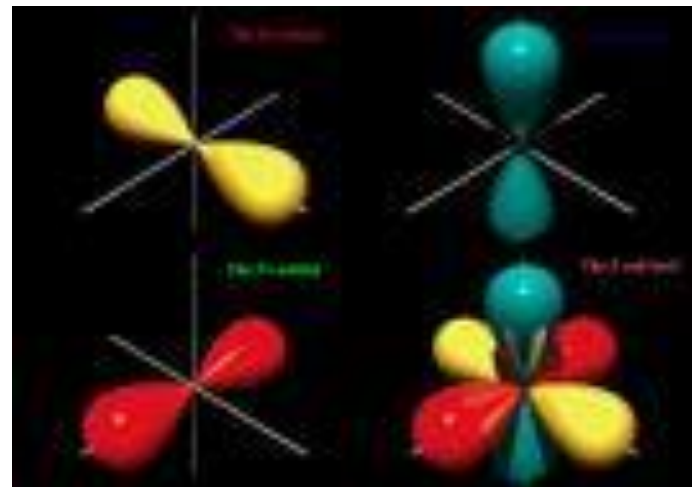
3s

Orbital p

- Có 3 orbital p (p_x , p_y , và p_z).
- 3 orbital này phân bố dọc trên 3 trục x-, y- và z- của hệ trục Reneù Descartes.
- Các orbital p có dạng quả tạ đôi.
- Khi n tăng, orbital p lớn dần.
- Tất cả các orbital p có node tại hạt nhân.

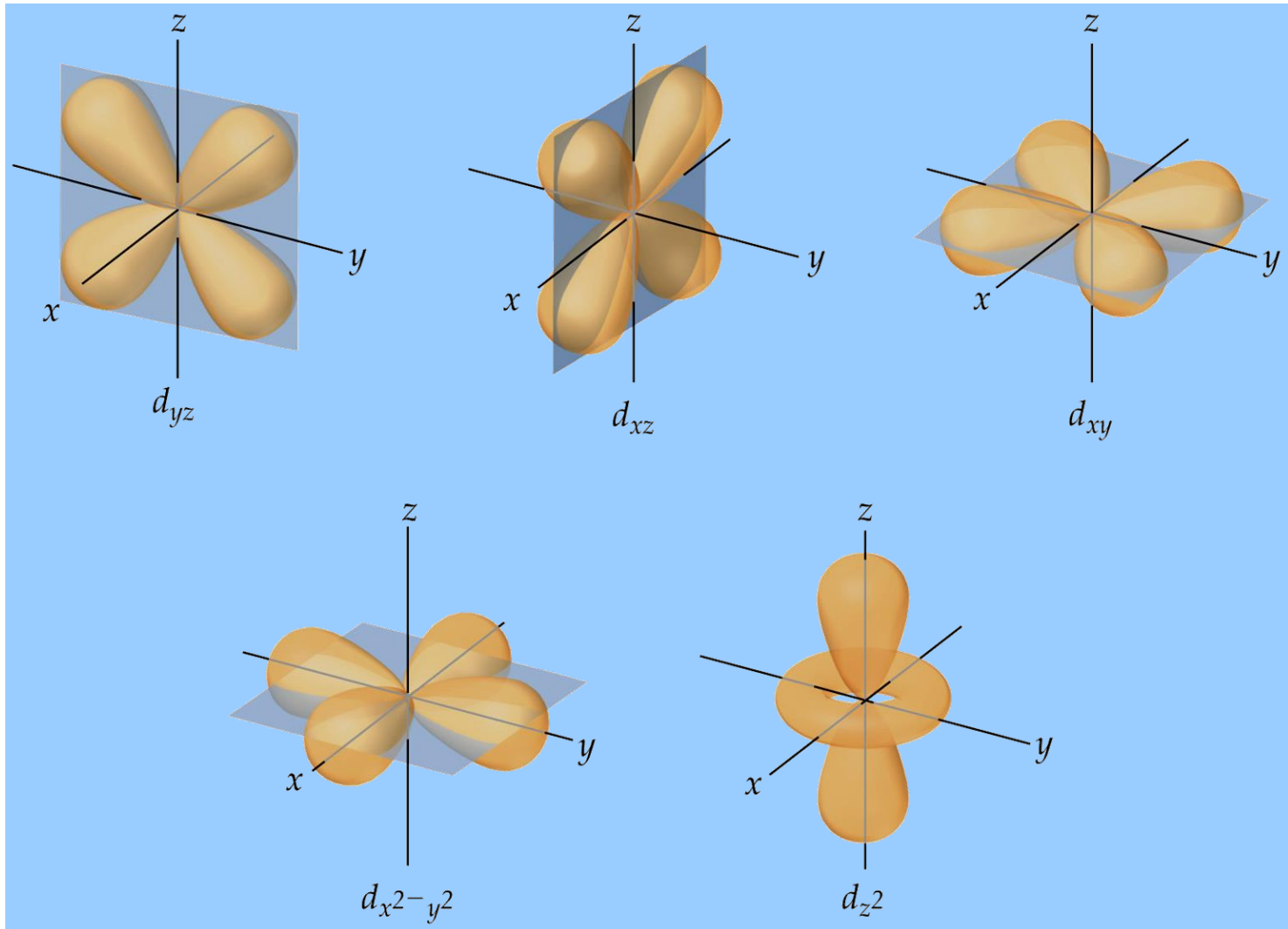


Sự phân bố electron
trên orbital p



Orbital d

Có 5 orbital d là d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}

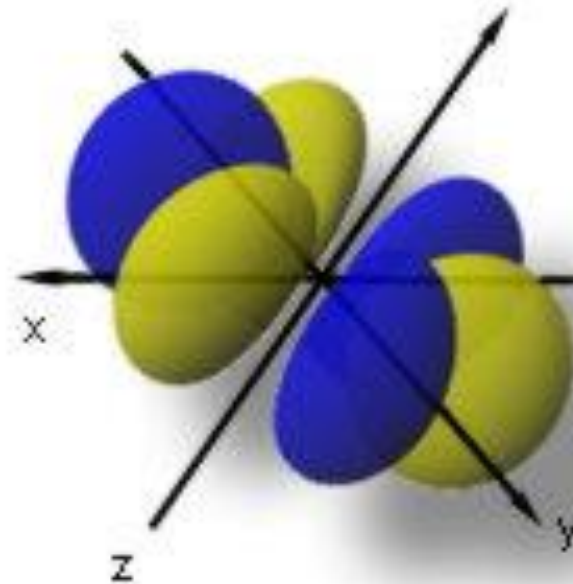
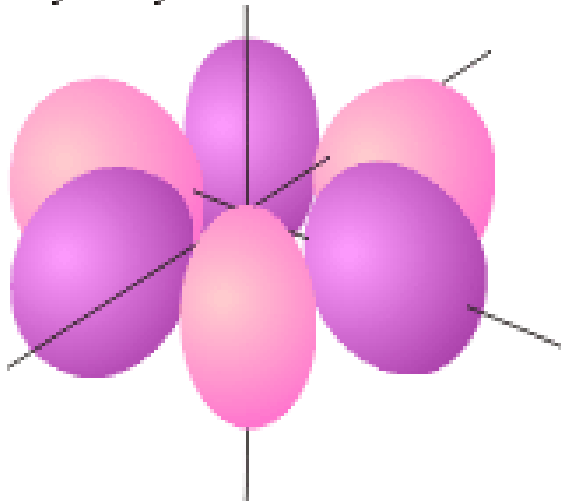


Orbital f

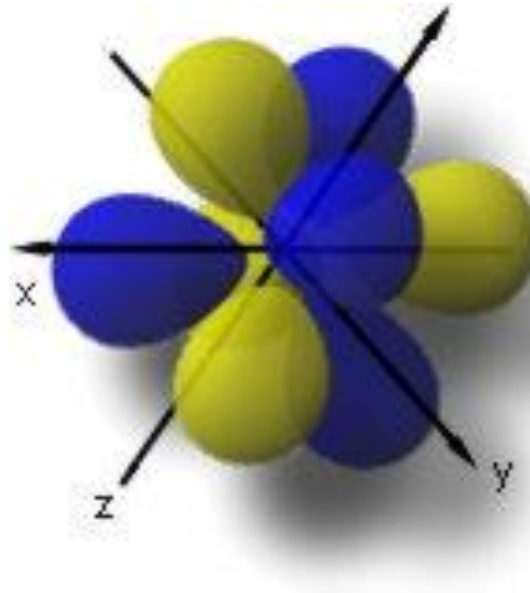
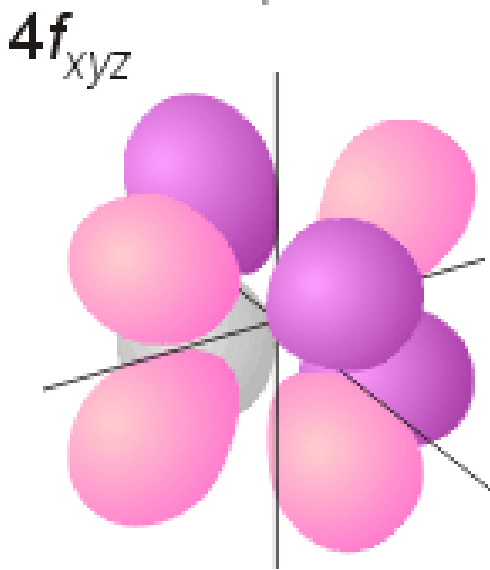
- Hình dạng của các orbital f rất phức tạp và cũng hiếm thấy trong các tài liệu tham khảo. Hóa đại cương và cả hữu cơ chỉ tập trung vào các nguyên tố nhẹ, nhưng orbital f chỉ xuất hiện bắt đầu từ nguyên tố Ce (58 cerium).
- Có 7 orbital f, lần lượt như sau:

- Orbital $4f_{y^3 - 3x^2y}$ ứng với $n=4$, $l=3$, and $m_l=-3$.

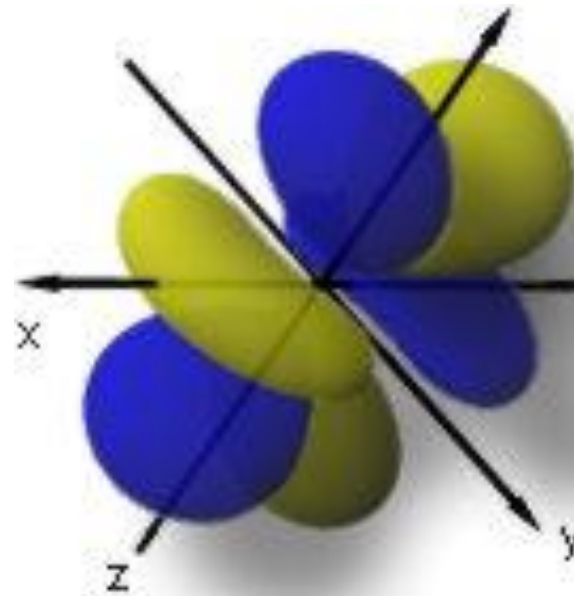
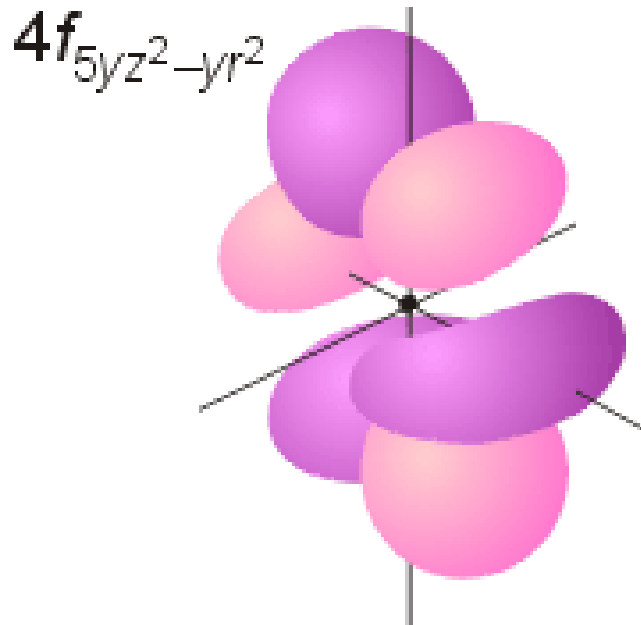
$4f_{y^3 - 3x^2y}$



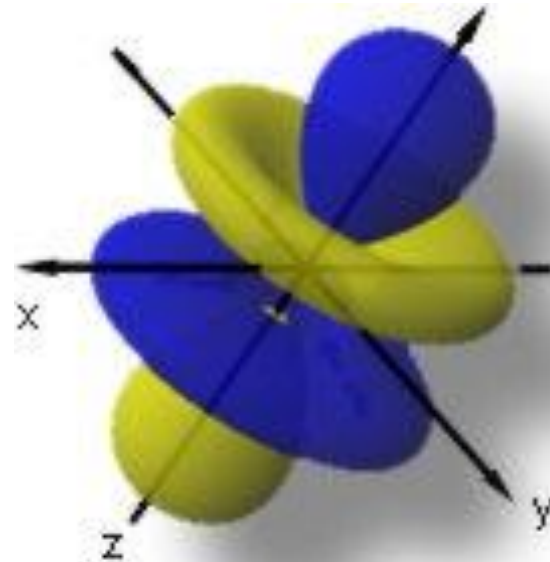
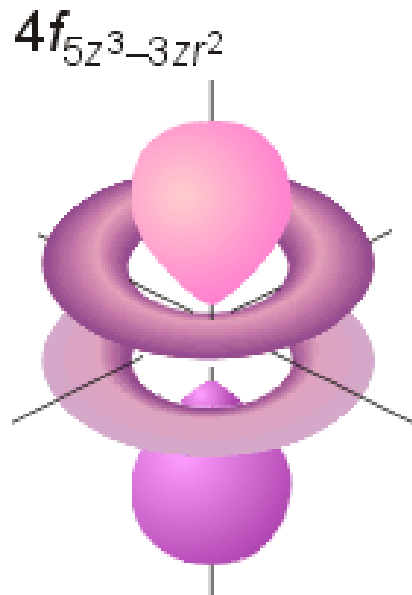
Orbital $4f_{xyz}$ ứng với $n=4$, $l=3$, and $m_l=-2$.



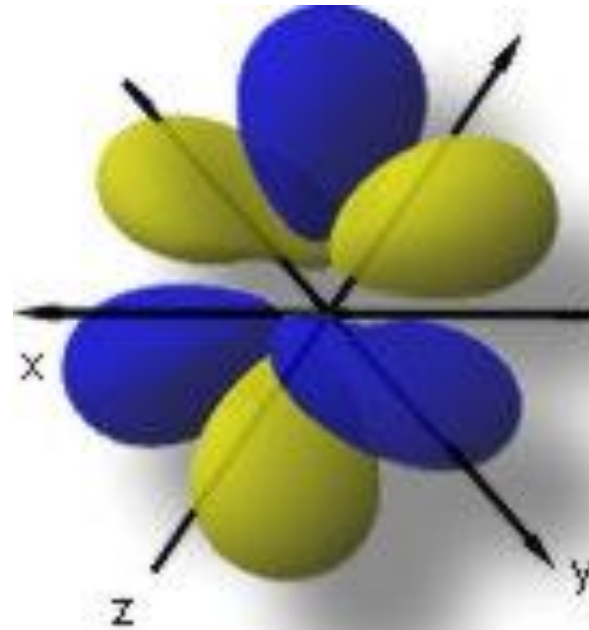
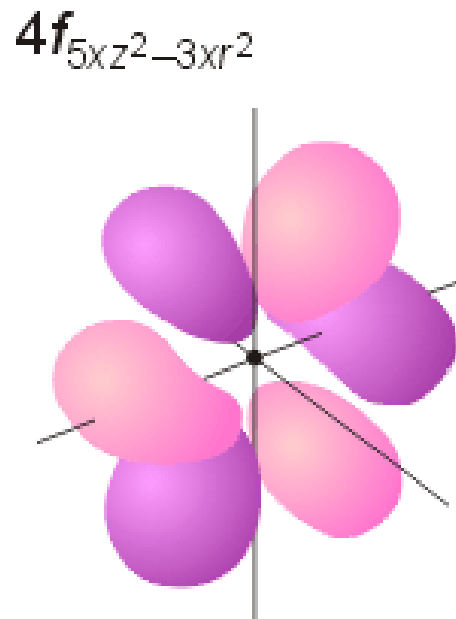
- Orbital $4f_{5yz^2 - yr^2}$ ứng với $n=4$, $l=3$, và $m_l = -1$.



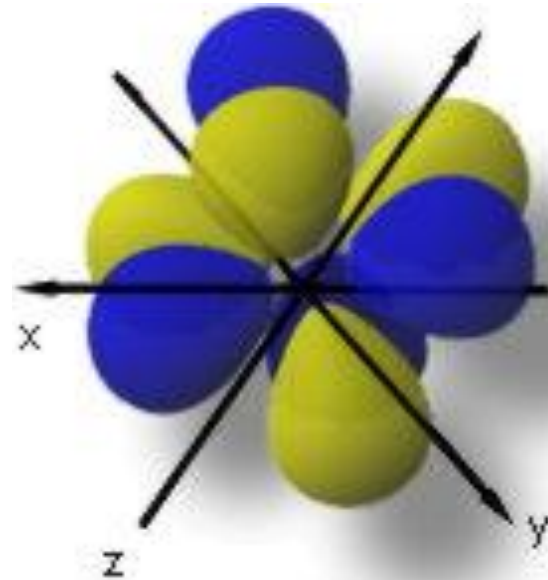
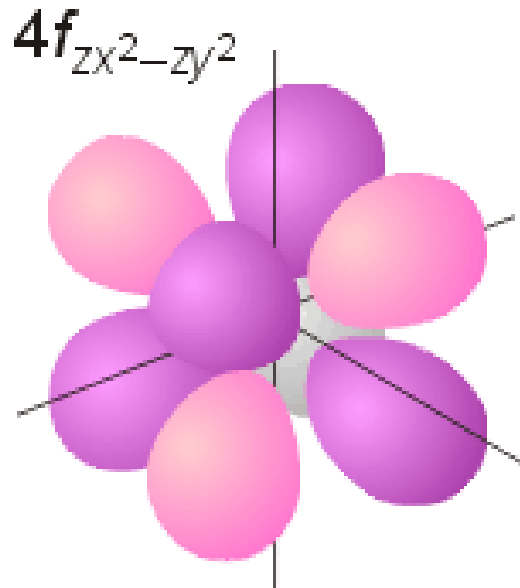
- Orbital $4f_{5z^3-3zr^2}$ ứng với $n=4$, $l=3$, và $m_l=0$.



- Orbital $4f_{5xz^2 - 3xr^2}$ ứng với $n=4$, $l=3$, và $m_l=+1$.

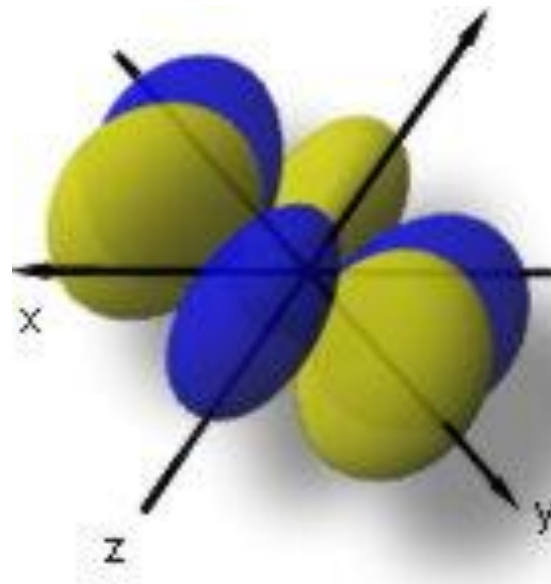
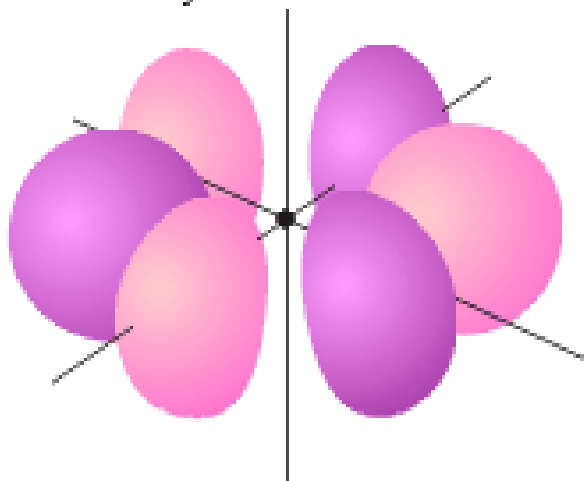


- Orbital $4f_{zx^2 - zy^2}$ ứng với $n=4$, $l=3$, and $m_l=+2$.



- Orbital $4f_{x^3-3xy^2}$ ứng với $n=4$, $l=3$, và $m_l=+3$.

$4f_{x^3-3xy^2}$



Trạng thái năng lượng electron trong nguyên tử nhiều electron

- Tìm hiểu điều này để đưa ra quy luật sắp xếp electron vào nguyên tử, từ đó biết được công thức electron của nguyên tử.
- Kết quả nghiên cứu từ phương trình sóng Schrodinger vẫn cho thấy trạng thái electron phụ thuộc vào 4 số lượng tử n , l , m và s . Tuy nhiên do sự tương tác giữa các electron mà trạng thái năng lượng phụ thuộc vào cả n và l .
- Khi n tăng, sự khác biệt năng lượng giữa các mức và phân mức trở nên nhỏ hơn.

Hai hiệu ứng quan trọng (nguyên tử nhiều electron)

- Hiệu ứng chắn:

- Gây ra do electron bên trong chuyển động tạo nên một màn chắn giữa các electron ngoài với hạt nhân, làm giảm sức hút của hạt nhân với electron ngoài.
- Hiệu ứng chắn của các electron giảm khi n , l của electron tăng.
- Các electron cùng lớp chắn nhau yếu.
- Electron bên trong chắn mạnh electron ở lớp bên ngoài.
- Electron bên ngoài chắn yếu electron bên trong.
- Các phân lớp, lớp electron bão hòa, bán bão hòa có hiệu ứng chắn mạnh hơn các phân lớp, lớp electron chưa bão hòa.

Hai hiệu ứng quan trọng(nguyên tử nhiều electron)

- Hiệu ứng xâm nhập:

- Ngược lại với hiệu ứng chắn: Nó làm tăng lực hút của hạt nhân với electron xâm nhập vào gần hạt nhân vì ở đây electron ít bị chắn hơn. Khả năng xâm nhập của các electron bên ngoài giảm theo chiều n, l tăng.
- Công thức electron theo thực nghiệm:
- $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d \dots$

CÁC QUY LUẬT SẮP XẾP ELECTRON TRONG NGUYÊN TỬ NHIỀU ELECTRON

- Nguyên lý bền vững

- Các electron sắp xếp vào nguyên tử đi từ mức năng lượng thấp đến mức năng lượng cao, càng ở mức năng lượng thấp thì càng bền vững.

- Các electron sắp xếp từ mức $n=1$, sau đấy đến $n=2$. Ở đây vì 2p có năng lượng lớn hơn nên electron sẽ xếp vào 2s trước...

- Nguyên lý loại trừ Pauli

- Trong nguyên tử không thể có 2 electron có cùng 4 số lượng tử .
- Do đó, nếu 2 electron trong cùng một orbital phải có spin ngược nhau.
- Ví dụ:
 - He có 2 electron, cùng nằm trong orbital 1s.

Số lượng tử	n	l	m_l	s
e_1	1	0	0	1/2
e_2	1	0	0	-1/2

- ON có 2 electron có spin ngược nhau gọi là những electron ghép đôi. Còn những electron ở một mình trên ON gọi là những electron độc thân.

- Số electron tối đa trong một phân lớp là:
s : 2 , p : 6 , d : 10 , f : 14
- Tức là:
 - Số electron trong một phân lớp là: $2(2l + 1)$.
 - Số electron tối đa trong một lớp là: $2n^2$

- Quy tắc Hund

- Trạng thái bền của nguyên tử ứng với sự sắp xếp electron thế nào cho trong giới hạn một phân mức năng lượng giá trị tuyệt đối của tổng spin phải cực đại (hay số electron độc thân cực đại).
- Mỗi electron được biểu diễn bằng một mũi tên, mỗi orbital được biểu diễn bằng một ô vuông.
- Ví dụ phân lớp d của 1 nguyên tố có 6 electron, các electron sẽ sắp xếp lần lượt như sau:



Quy tắc Klossowski

- Quy tắc 1

- Sự sắp xếp electron vào các orbital nguyên tử (ON) khi điện tích hạt nhân nguyên tử tăng dần xảy ra theo thứ tự từ những ON có tổng $n + l$ nhỏ đến lớn hơn.

- Ví dụ:

Có nguyên tử đã sắp xếp electron

- $1s^2 2s^2 2p^6$ đến phân mức 3p hay 3s?

- Orbital 3s có $n=3$, $l=0$ nên tổng $n+l=3$

- Orbital 3p có $n=3$, $l=1$ nên tổng $n+l=4$

⇒ Vậy electron tiếp theo $2p^6$ sẽ xếp vào orbital 3s

- Quy tắc 2

- Sự sắp xếp các electron vào các ON có tổng số $n + l$ như nhau sẽ xảy ra theo hướng tăng dần giá trị n .

- Ví dụ: Cu có $Z=21$

- $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ đến phân mức 3d, 4p hay 5s?

- Orbital 3d có $n=3$, $l=2$ nên tổng $n+l=5$

- Orbital 4p có $n=4$, $l=1$ nên tổng $n+l=5$

- Orbital 5s có $n=5$, $l=0$ nên tổng $n+l=5$

- ⇒ Vậy electron tiếp theo sẽ xếp vào orbital 3d vì n nhỏ nhất.

Quy tắc thực hiện sắp xếp electron

n \ l	0 (s)	1 (p)	2 (d)	3 (f)
1	1s			
2	2s	2p		
3	3s	3p	3d	
4	4s	4p	4d	4f
5	5s	5p	5d	5f
6	6s	6p	6d	6f
7	7s	7p	7d	7f

Trên cùng một
mũi tên, các
orbital có
cùng tổng
 $(n+l)$, từ trên
xuống tổng
 $(n+l)$ tăng từ 1
đến 10