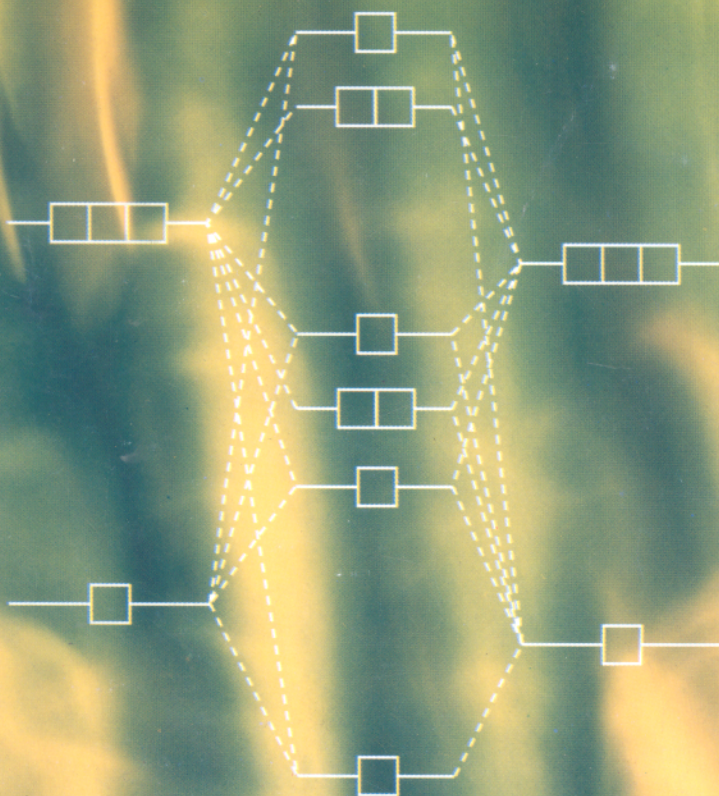


LÊ MẬU QUYỀN

HOÁ HỌC ĐẠI CƯƠNG

DÙNG CHO SINH VIÊN CÁC TRƯỜNG CAO ĐẲNG



NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC



LÊ MẬU QUYÊN

HOÁ HỌC ĐẠI CƯƠNG

Dùng cho sinh viên các trường Cao Đẳng

(Tái bản lần thứ hai)

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

Bản quyền thuộc HEVOBCO – Nhà xuất bản Giáo dục.

11 – 2007/CXB/344 – 2119/GD

Mã số : 7K621T7 – DAI

Chương 1. CẤU TẠO NGUYÊN TỬ

1.1. MỞ ĐẦU

1.1.1. Thành phần của nguyên tử

Nguyên tử được cấu tạo bởi proton, notron và electron. Proton và notron tạo thành hạt nhân nguyên tử, trừ hạt nhân của hidro nhẹ ${}^1_1\text{H}$ không chứa notron. Các electron chuyển động xung quanh hạt nhân nguyên tử.

Proton mang điện tích dương, electron mang điện tích âm, notron trung hòa điện. Điện tích của mỗi proton bằng điện tích của mỗi electron nhưng ngược dấu. Trong một nguyên tử số proton bằng số electron, nên nguyên tử trung hòa về điện. Số thứ tự Z của nguyên tố trong bảng tuần hoàn đúng bằng số proton của nguyên tử nguyên tố đó.

Khối lượng của proton gần bằng khối lượng của notron và nặng gấp khoảng 1837 lần khối lượng của electron, nên khối lượng của nguyên tử tập trung hầu hết ở hạt nhân (bảng 1.1).

Bảng 1.1. MỘT SỐ ĐẶC TÍNH CỦA PROTON, NOTRON VÀ ELECTRON

| Tên gọi | Kí hiệu | Khối lượng nghỉ | | Điện tích |
|----------|---------|---------------------------|------------------------|---------------------------|
| Proton | p | $1,673 \cdot 10^{-27}$ kg | 1,007 u* | $+1,602 \cdot 10^{-19}$ C |
| Notron | n | $1,675 \cdot 10^{-27}$ kg | 1,008 u | 0 |
| Electron | e | $9,109 \cdot 10^{-31}$ kg | $5,48 \cdot 10^{-4}$ u | $-1,602 \cdot 10^{-19}$ C |

u* : đơn vị nguyên tử khối

1.1.2. Phổ nguyên tử

Cho đến năm 1913 đã có một số lớn công trình đo độ dài sóng và tần số ánh sáng có thể bị hấp thụ hay được phát ra bởi nguyên tử. Người ta đã xác định được rằng mỗi loại nguyên tử chỉ có thể hấp thụ và phát ra ánh sáng có tần số rất đặc trưng và xác định nghiêm ngặt. Từ đó nảy sinh vấn đề sau : tại sao lại như vậy, nguyên nhân gì làm xuất hiện những tần số chính xác và những tần số này thay đổi từ loại nguyên tử này đến loại nguyên tử khác ?

Những thử nghiệm trả lời các câu hỏi này đều tập trung vào nguyên tử hidro là nguyên tử đơn giản nhất và có phổ cũng đơn giản nhất.

Các vạch phổ của nguyên tử hidro tạo thành một số dãy. Vị trí các dãy này được biểu diễn chính xác bằng biểu thức của Ritz :

$$\sigma = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right) \quad (1.1)$$

Ở đây :

σ – số sóng, nó liên hệ với bước sóng λ và tần số ν bằng hệ thức :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (1.2)$$

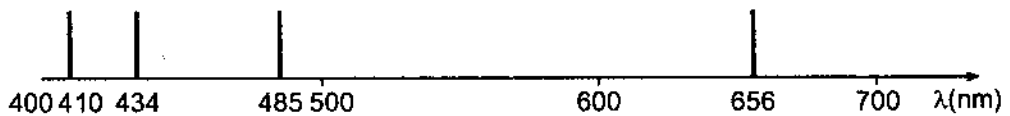
c – tốc độ ánh sáng trong chân không, $c = 3.10^8 \text{ m.s}^{-1}$;

R_H – hằng số Rydberg, $R_H = 109\,677,6 \text{ cm}^{-1}$ ($1 \text{ cm}^{-1} = 11,962 \text{ J.mol}^{-1}$) ;

n và n' – những số nguyên dương, $n' > n$.

Khi $n = 1$ và $n' = 2, 3, 4, \dots$ ta có *dãy Lyman*. Các vạch phổ của dãy này nằm trong vùng tử ngoại xa. Ví dụ, $n = 2$ thì $\sigma = 82258 \text{ cm}^{-1}$, do đó $\lambda = 121,5 \text{ nm}$.

Khi $n = 2$, các vạch phổ ứng với *dãy Balmer* nằm trong vùng nhìn thấy (hình 1.1) và nhiều vạch ở miền tử ngoại gần.



Hình 1.1. Phổ phát xạ của nguyên tử hidro trong vùng nhìn thấy

Khi $n = 3$, ứng với *dãy Paschen* ; $n = 4$, *dãy Brackett* và $n = 5$ *dãy Pfund*. Ba dãy này đều nằm trong vùng hồng ngoại.

Các số liệu thực nghiệm trên rõ ràng và đơn giản, nhưng trong thời gian mười năm đầu của thế kỉ XX các nhà bác học hầu như thất vọng, vì đã không thể tìm ra được sự giải thích nào cho các số liệu đó.

Năm 1913. N. Bohr đã giả thiết rằng, không thể giải thích những số liệu đo đạc được của phổ trong khuôn khổ các thuyết đã có thời bấy giờ. Ông đã đoạn tuyệt với những khái niệm truyền thống và đưa ra giả thuyết táo bạo rằng, electron có thể quay vĩnh viễn xung quanh hạt nhân theo các quỹ đạo có bán kính xác định. Để giải thích sự tạo thành các vạch phổ, Bohr đã sử dụng thuyết lượng tử do Planck nêu ra trước đó.

Theo Planck, năng lượng bức xạ do các chất phát ra hay hấp thụ là không liên tục, mà gián đoạn, nghĩa là thành những phần riêng biệt – những lượng tử.

Năng lượng E của một lượng tử tỉ lệ với tần số bức xạ ν và tuân theo hệ thức Planck :

$$E = h\nu \quad (1.3)$$

h – hằng số Planck, $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{J.s}$.

1.1.3. Thuyết Bohr giải thích phổ của nguyên tử hidro

Theo Bohr, ở trạng thái cơ bản electron độc nhất của nguyên tử hidro quay trên quỹ đạo với giá trị $n = 1$, khi đó electron có giá trị năng lượng thấp nhất. Khi bị kích thích, electron nhảy ra quỹ đạo xa hơn với $n = 2$, $n = 3$, ... Trạng thái kích thích này không bền, electron có xu hướng trở về quỹ đạo gần nhân hơn.

Năng lượng của electron trên quỹ đạo n được tính theo công thức :

$$E_n = - \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (1.4)$$

Trong đó : m – khối lượng của electron, kg ;

e – điện tích của electron, C, $e = - 1,602 \cdot 10^{-19} \text{C}$;

ε_0 – hằng số điện môi của chân không, $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{S.I}$;

h – hằng số Planck.

Giả sử electron ở trạng thái năng lượng $E_{n'}$ nhảy về trạng thái năng lượng E_n sẽ xảy ra sự phát xạ một tia sáng tần số ν :

$$E_{n'} - E_n = h\nu$$

Nếu dùng số sóng σ thì theo các công thức (1.2) và (1.4) ta có :

$$\sigma = \frac{E_{n'} - E_n}{hc} = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right) \quad (1.5)$$

Biểu thức này giống với biểu thức của Ritz nếu đặt :

$$\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} = R_H \quad (1.6)$$

Đơn vị năng lượng trong hệ S.I là jun không thuận tiện với các biểu thức (1.4) và (1.5). Theo hệ đơn vị quốc tế S.I thì :

$$E_n = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2} = -2,18 \cdot 10^{-18} \cdot \frac{1}{n^2} \text{ J} \quad (1.7)$$

Nếu lấy đơn vị là electron - von (1 eV = 1,602.10⁻¹⁹J) thì :

$$E_n = -13,6 \frac{1}{n^2} \text{ eV} \quad (1.8)$$

Từ đó :

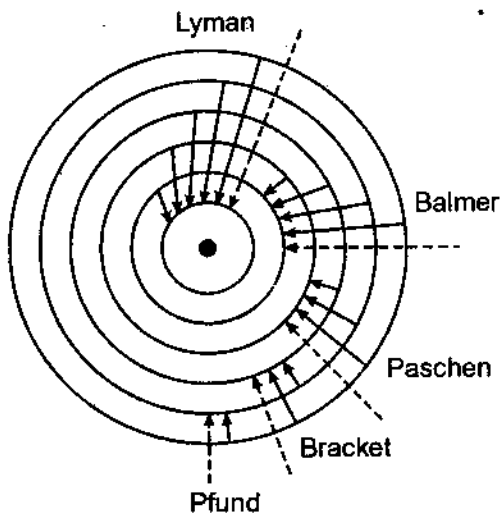
$$E_n - E_m = 13,6 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad (1.9)$$

Thuyết Bohr áp dụng được cho cả các ion một electron (phần tử giống hidro) như He⁺, Li²⁺, khi đó :

$$E_n = -13,6 \frac{Z^2}{n^2} \text{ eV} \quad (1.10)$$

Ở đây : Z - số proton của phần tử được xét.

Mô hình nguyên tử Bohr chẳng bao lâu bị bác bỏ do nhiều nguyên nhân. Một mặt nó không thể mô tả được nguyên tử nhiều electron. Nhưng đó không phải là nguyên nhân chính. Những công trình kế tiếp đó đã chỉ rằng, việc khảo sát electron trong nguyên tử như phần tử gián đoạn với vị trí và tốc độ xác định nghiêm ngặt như mô hình Bohr là hoàn toàn sai lầm. Chính sự phát hiện ra tính chất sóng của electron, tương tự photon*, đã bác bỏ hoàn toàn mô hình nguyên tử của Bohr.



Hình 1.2. Sự xuất hiện các dãy phổ của nguyên tử hidro theo thuyết Bohr

* Về tính chất sóng - hạt của photon xem sách giáo khoa Vật lí lớp 12.

1.2. TÍNH CHẤT SÓNG – HẠT CỦA ELECTRON

Năm 1924 de Bröglie giả thiết rằng, tất cả các dạng vật chất đều thể hiện tính chất sóng. Đặc biệt các hạt vi mô, như electron, có tính chất sóng rõ rệt khi chuyển động với tốc độ v . Bước sóng λ liên hệ với khối lượng m và tốc độ v của hạt bằng hệ thức de Bröglie :

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (1.11)$$

Trong đó : λ : mô tả tính chất sóng

m : mô tả tính chất hạt.

Ít năm sau, bằng thí nghiệm Davisson và Germer chứng minh rằng chùm electron bị nhiễu xạ bởi tinh thể hoàn toàn giống như chùm tia rønghen. Bước sóng tìm thấy của electron ứng đúng với hệ thức de Bröglie.

Một trong những hệ quả của lưỡng tính sóng – hạt là *nguyên lí bất định* được phát biểu bởi Heisenberg :

Không thể xác định đồng thời chính xác cả vị trí và tốc độ của vi hạt.

Chẳng hạn, một hạt chuyển động theo phương x với độ bất định về tọa độ là Δx và độ bất định về tốc độ là Δv_x thì hệ thức bất định có dạng :

$$\Delta x \cdot \Delta v_x \geq \frac{h}{m} \quad (1.12)$$

Cũng gặp hệ thức
$$\Delta x \cdot \Delta v_x = \frac{\hbar}{m} \quad (1.13)$$

Trong đó : \hbar – hằng số Planck rút gọn, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$

Áp dụng hệ thức bất định cho nguyên tử ta thấy electron không thể quay trên quỹ đạo quanh hạt nhân chính xác như Bohr đã nghĩ. Điều đó có nghĩa là không thể áp dụng cơ học cổ điển của Newton cho các vi hạt, mà phải xây dựng một môn cơ học mới, đó là *cơ học lượng tử* (hay cơ học sóng).

Năm 1926 Schrödinger đã đề xuất phương trình phối hợp được tính chất hạt biểu diễn qua khối lượng m và tính chất sóng biểu diễn qua hàm sóng ψ (pxi) của vi hạt, đặt nền móng cho cơ học lượng tử.

1.3. HÀM SÓNG – PHƯƠNG TRÌNH SCHRÖDINGER

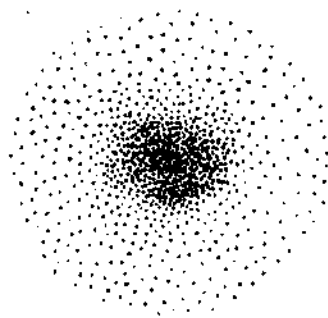
Theo cơ học lượng tử trạng thái của electron trong nguyên tử ở điểm M và thời điểm t được đặc trưng bằng hàm sóng $\psi(x, y, z, t)$. Hàm ψ chứa đựng tất cả những thông tin liên quan đến electron. Xác suất có mặt electron ở thời điểm t trong yếu tố thể tích dv là $|\psi|^2 dv$.

Xác suất tìm thấy electron trong toàn bộ không gian phải bằng 1. Vì vậy ta có :

$$\int_{\infty} |\psi|^2 dv = 1$$

Điều kiện này là điều kiện chuẩn hóa của hàm sóng.

Người ta quy ước rằng xác suất có mặt electron xung quanh hạt nhân nguyên tử khoảng 90 – 95% là *mây electron*. Ví dụ, mây electron của nguyên tử hydro là hình cầu bán kính là 0,0529 nm (hình 1.3).



Hình 1.3. Mây electron của nguyên tử hydro

Như vậy trong cơ học lượng tử không còn khái niệm quỹ đạo mà thay bằng *orbitan*. Một orbitan nguyên tử là một hàm ψ của electron trong nguyên tử.

Để tìm hàm ψ , Schrödinger đã đưa ra phương trình gọi là *phương trình Schrödinger* ở trạng thái dừng (hàm ψ không phụ thuộc vào thời gian t) đối với electron khối lượng m, chuyển động trong trường thế năng V như sau :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V \right) \psi = E\psi$$

Ở đây : \hbar – hằng số Planck rút gọn :

$$\Delta - \text{toán tử Laplace, } \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} ;$$

E – năng lượng toàn phần của electron.

Phương trình Schrödinger có thể viết gọn lại như sau :

$$H\Psi = E\Psi$$

Trong đó : $H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V$

H – toán tử Hamilton.

Giải phương trình này sẽ tìm được hàm ψ của electron và năng lượng E tương ứng với nó. Rất tiếc là do tính phức tạp về mặt toán học, việc giải chính xác phương trình Schrödinger chỉ thực hiện được với nguyên tử và ion có một electron. Với các nguyên tử nhiều electron phải dùng phương pháp gần đúng. Kết quả của phương pháp này giải thích thoả mãn các số liệu thực nghiệm.

1.4. BỐN SỐ LƯỢNG TỬ ĐẶC TRƯNG CHO TRẠNG THÁI CỦA ELECTRON TRONG NGUYÊN TỬ

Kết quả giải phương trình Schrödinger cho biết rằng, hàm sóng ψ của electron phụ thuộc vào ba số lượng tử, đó là số lượng tử chính n , số lượng tử phụ l và số lượng tử từ m (cũng có thể kí hiệu m_l). Hàm ψ_{nlm} ứng với ba giá trị của n , l và m được gọi là một obitan nguyên tử (xem mục 1.5).

Những kết quả nghiên cứu lí thuyết và thực nghiệm cho thấy việc mô tả một electron trong nguyên tử là không đầy đủ khi chỉ sử dụng ba số lượng tử trên, mà cần phải đưa vào một số lượng tử nữa là số lượng tử từ spin m_s .

Sau đây chúng ta xét giá trị và ý nghĩa của bốn số lượng tử đặc trưng cho trạng thái của electron trong nguyên tử.

1.4.1. Số lượng tử chính n

Vỏ nguyên tử được chia thành các lớp electron, mỗi lớp electron được đặc trưng bằng một giá trị của số lượng tử chính n . Số lượng tử chính n nhận các giá trị nguyên dương từ 1 trở lên :

n : 1 2 3 4 ...

Kí hiệu lớp electron : K L M N ...

Giá trị của n càng lớn, lớp electron càng xa hạt nhân.

Đối với nguyên tử hydro hay ion một electron, n đặc trưng cho mức năng lượng E của electron trong nguyên tử hay ion và được tính bằng công thức (1.10) giống như công thức của Bohr.

Đối với nguyên tử nhiều electron, ngoài sự tương tác của electron với hạt nhân, còn sự tương tác giữa các electron với nhau, nên năng lượng của electron phụ thuộc vào hai số lượng tử, đó là số lượng tử chính n và số lượng tử phụ l . Vì vậy trong trường hợp này giá trị của n chỉ đặc trưng cho mức năng lượng trung bình của các electron trong một lớp.