

CHƯƠNG II : LIÊN KẾT HÓA HỌC

I. CÁC ĐẠI LƯỢNG ĐẶC TRƯNG

II. LIÊN KẾT CỘNG HÓA TRỊ

III. LIÊN KẾT ION

CHƯƠNG II : LIÊN KẾT HÓA HỌC

I. CÁC ĐẠI LƯỢNG ĐẶC TRƯNG :

1. Độ dài liên kết

2. Góc liên kết : (góc hóa trị)

3. Bậc liên kết

4. Năng lượng liên kết

1. Độ dài liên kết :

Là khoảng cách giữa 2 hạt nhân của nguyên tử liên kết

$$d_{A-B} = r_A + r_B$$

d (A°) nhỏ : phân tử càng bền



VD :	HF	HCl	HBr	HI
d (A°)	0,92	1,28	1,42	1,62

2. Góc liên kết : (góc hóa trị)

Góc tạo thành bởi 2 đoạn thẳng tưởng tượng nối hạt nhân nguyên tử trung tâm với 2 hạt nhân nguyên tử liên kết.

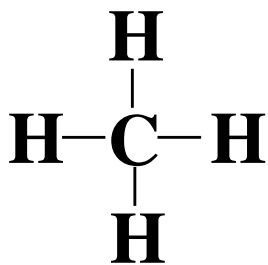
Góc liên kết phụ thuộc vào *độ âm điện của nguyên tử trung tâm* ; vào *lực đẩy giữa các cặp e của nguyên tử trung tâm*

VD : H_2O H_2S H_2Se H_2Te

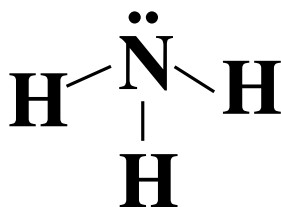
Độ âm điện $\text{O} > \text{S} > \text{Se} > \text{Te}$



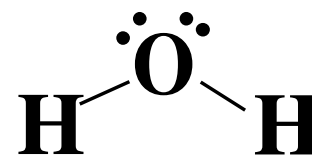
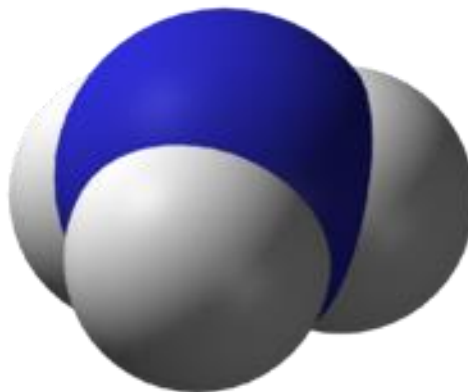
Lực đẩy giữa các cặp electron :



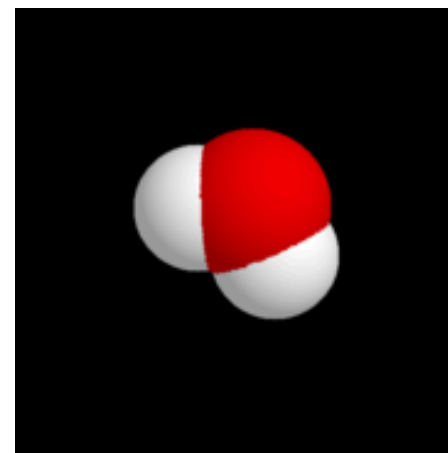
$$\widehat{\text{HCH}} = 109^{\circ}28'$$



$$\widehat{\text{HNH}} = 107^{\circ}3'$$

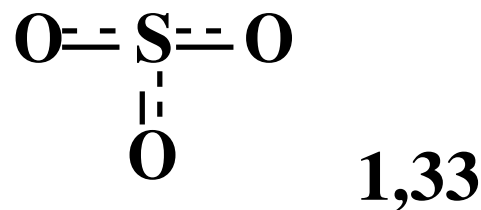
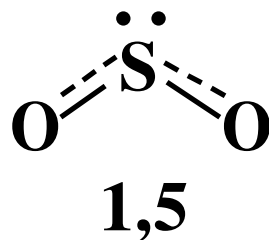
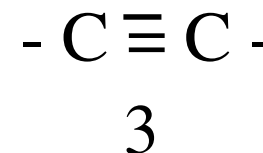
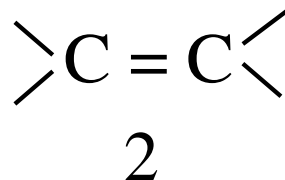
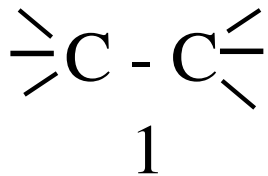


$$\widehat{\text{HOH}} = 104^{\circ}5'$$



3. *Bậc liên kết : độ bội liên kết*

Bậc liên kết là số liên kết được tạo thành giữa 2 nguyên tử trong phân tử



4. Năng lượng liên kết : E_{lk} (kJ/mol, kcal/mol, eV/mol)

Là năng lượng cần tiêu tốn để phá hủy một liên kết ($E > 0$)

Là năng lượng giải phóng khi hình thành một liên kết ($E < 0$)

E_{lk} càng lớn thì phân tử

Lưu ý : nếu trong phân tử, 1 nguyên tử có khả năng tạo nhiều liên kết thì năng lượng liên kết được tính qua năng lượng trung bình.

$$E_{TB} = \frac{Q_{\text{phân hủy liên kết}}}{\text{số liên kết}} > 0$$

$$E_{TB} = \frac{Q_{\text{TT liên kết}}}{\text{số liên kết}} < 0$$

VD : H_2O có $E_{OH} = \frac{Q_{\text{phân hủy } H_2O}}{2} = \frac{91910}{2} = 459,5 \text{ kJ} > 0$

5. Phân loại liên kết theo độ âm điện χ :

$\Delta\chi > 1,7 \Rightarrow$ liên kết ion

$0 < \Delta\chi < 1,7 \Rightarrow$ liên kết cộng hóa trị phân cực

$\Delta\chi = 0 \Rightarrow$ liên kết cộng hóa trị không phân cực

II. LIÊN KẾT CỘNG HÓA TRỊ :

Nguyên nhân tạo thành liên kết cộng hóa trị được giải thích bằng 2 phương pháp :

1. Phương pháp liên kết hóa trị : (VB) valence bond

2. Phương pháp orbital phân tử : (MO) Molecular orbital

II. LIÊN KẾT CỘNG HÓA TRỊ :

Giải phương trình Schrodinger với phân tử cho phép giải thích nguyên nhân tạo liên kết

1. Phương pháp liên kết hóa trị : (VB)

a. Nội dung :

- Liên kết cộng hoá trị được tạo thành bằng cặp e dùng chung có spin ngược chiều nhau.
- Cặp e dùng chung được đảm bảo bằng sự che phủ của các orbital nguyên tử tạo liên kết
- Mức độ che phủ giữa các AO càng lớn \rightarrow liên kết càng bền.

b. Cơ chế hình thành liên kết :

* Cơ chế góp chung e :

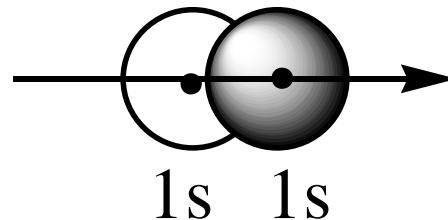
* Cơ chế cho nhận e :

Cơ chế góp chung e :

VD : phân tử H_2 (theo VB) gồm 2 nguyên tử Hydro

$H_a \quad z = 1 \quad 1s^1$

$H_b \quad z = 1 \quad 1s^1 \quad H_a : H_b \Leftrightarrow H - H$



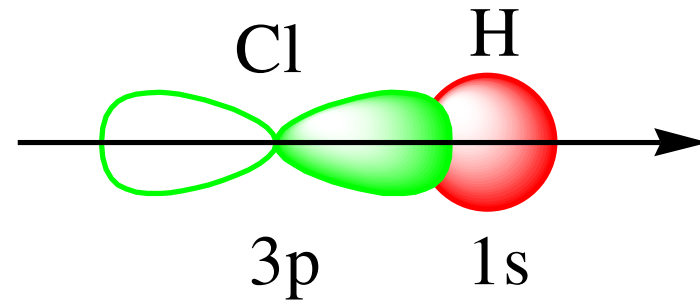
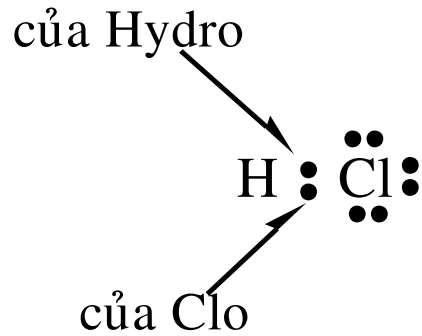
VD2 :

H (z = 1)

Cl (z = 17)

$1s^1$

$3s^2 3p_x^2 3p_y^2 3p_z^1$



H - Cl

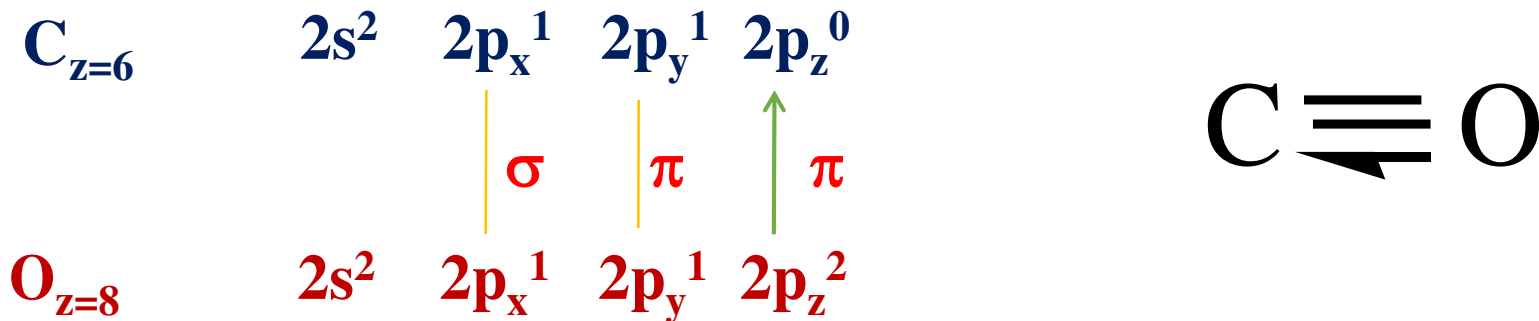
*** Cơ chế cho nhận electron :**

Cặp e dùng chung được tạo thành từ *một nguyên tử có cặp e* và *một nguyên tử có AO tự do*.

Liên kết tạo thành là liên kết cho – nhận (liên kết phối trí)

Ký hiệu \rightarrow , chiều mũi tên chỉ chiều di chuyển cặp electron

VD : xét sự hình thành phân tử CO theo VB



c. Sự định hướng của liên kết :

Các AO khác nhau có hình dạng khác nhau ; có hướng trong không gian xác định → mức độ che phủ theo các hướng cũng khác nhau

AO (ns) có dạng hình cầu, mức độ che phủ cực đại theo mọi hướng là như nhau

AO (np) có dạng  , mức độ che phủ cực đại dọc theo trục tương ứng.

Do có sự định hướng của liên kết → hợp chất cộng hoá trị có tính định hướng và bão hoà,

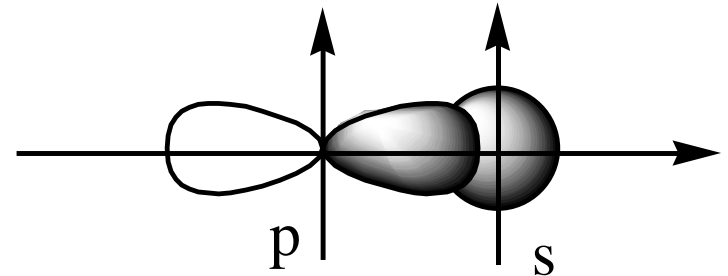
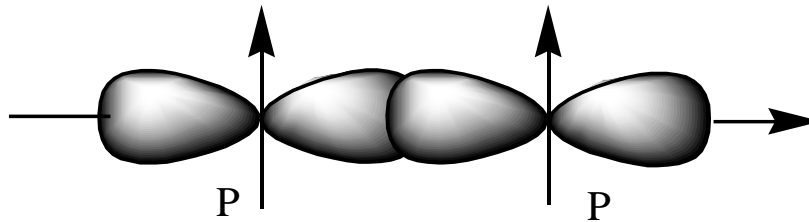
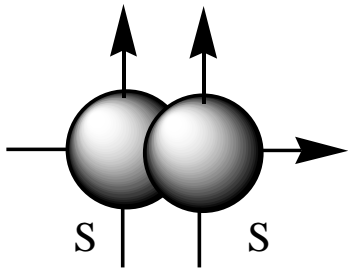
→ hợp chất cộng hoá trị có nhiệt sôi, nhiệt độ nóng chảy thấp hơn hợp chất ion.

Sự che phủ giữa các AO dẫn đến sự tạo liên kết σ và liên kết π

Liên kết σ :

Liên kết có miền che phủ cực đại nằm trên trục nối tâm của 2 nguyên tử tạo liên kết (trục liên kết)

VD : liên kết σ được tạo thành do sự che phủ s – s , p – p và s – p



$sp^3 - 1s$: liên kết C – H (phân tử CH_4)

$sp^3 - sp^3$: liên kết C – C (phân tử C_2H_6)

Lưu ý : trong phân tử, nếu giữa 2 nguyên tử có khả năng tạo nhiều liên kết thì liên kết đầu tiên là liên kết σ , sau đó là liên kết π

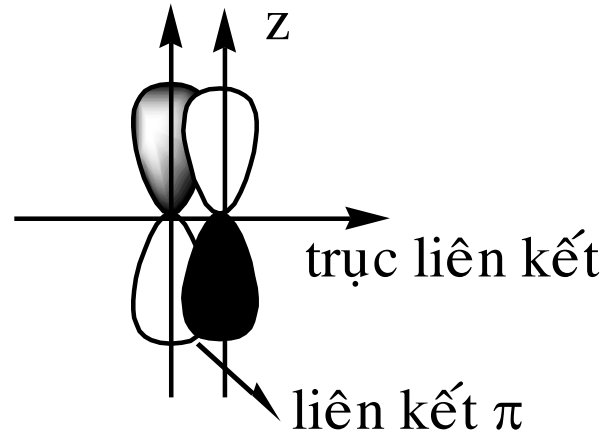
Đặc điểm của liên kết σ :

Không cản trở sự quay tự do giữa các nguyên tử trong phân tử

$\Rightarrow E_{\sigma}$ lớn \rightarrow liên kết σ bền (không tham gia phản ứng cộng)

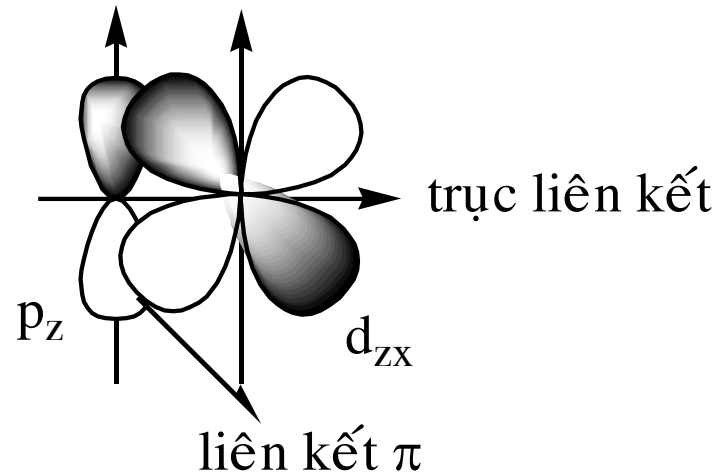
Liên kết π :

Liên kết có miền che phủ cực đại nằm về 2 phía của trục liên kết

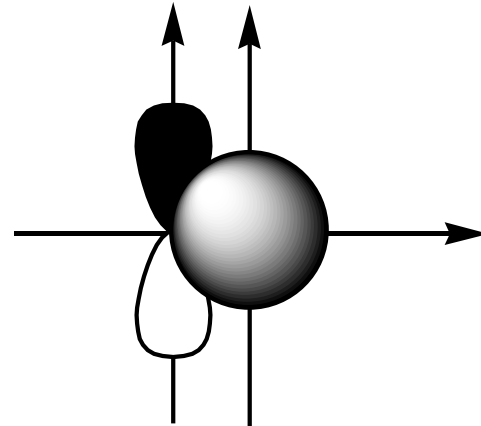


liên kết giữa 2AO p có trục song song (đảm bảo có miền che phủ cực đại)

$p_z - d_{zx}$: tạo liên kết π



$p - s$: miền che phủ nằm về 2 phía nhưng không cực đại
 \rightarrow không tạo liên kết π



Đặc điểm của liên kết π :

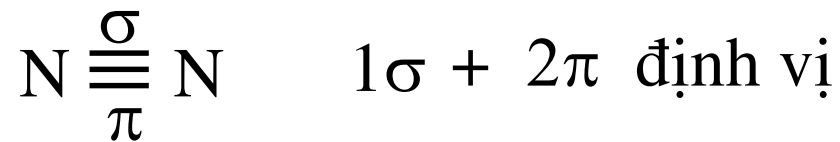
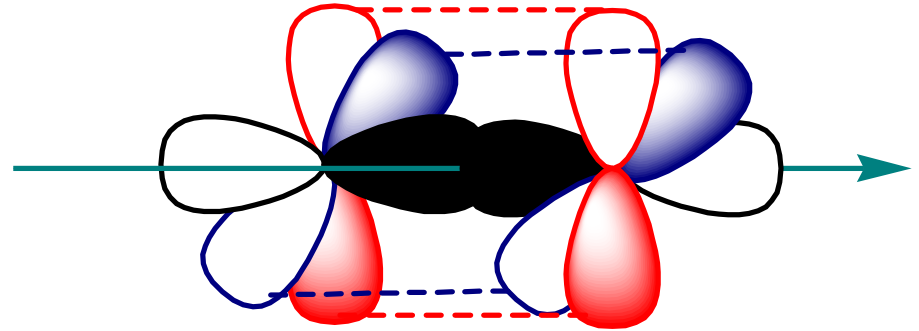
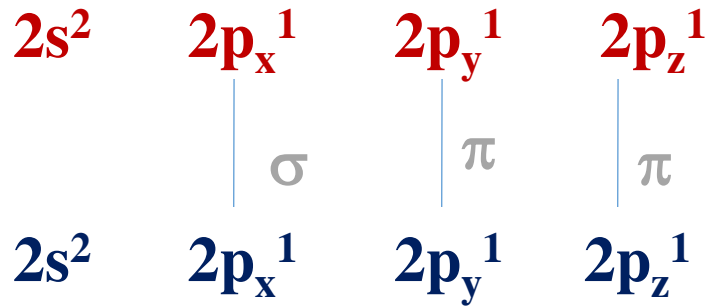
Cản trở sự quay tự do giữa các nguyên tử trong phân tử \rightarrow tạo đồng phân cis – trans

E_{π} nhỏ \rightarrow liên kết π kém bền, dễ bị phá hủy, dễ tham gia phản ứng cộng

Lưu ý :

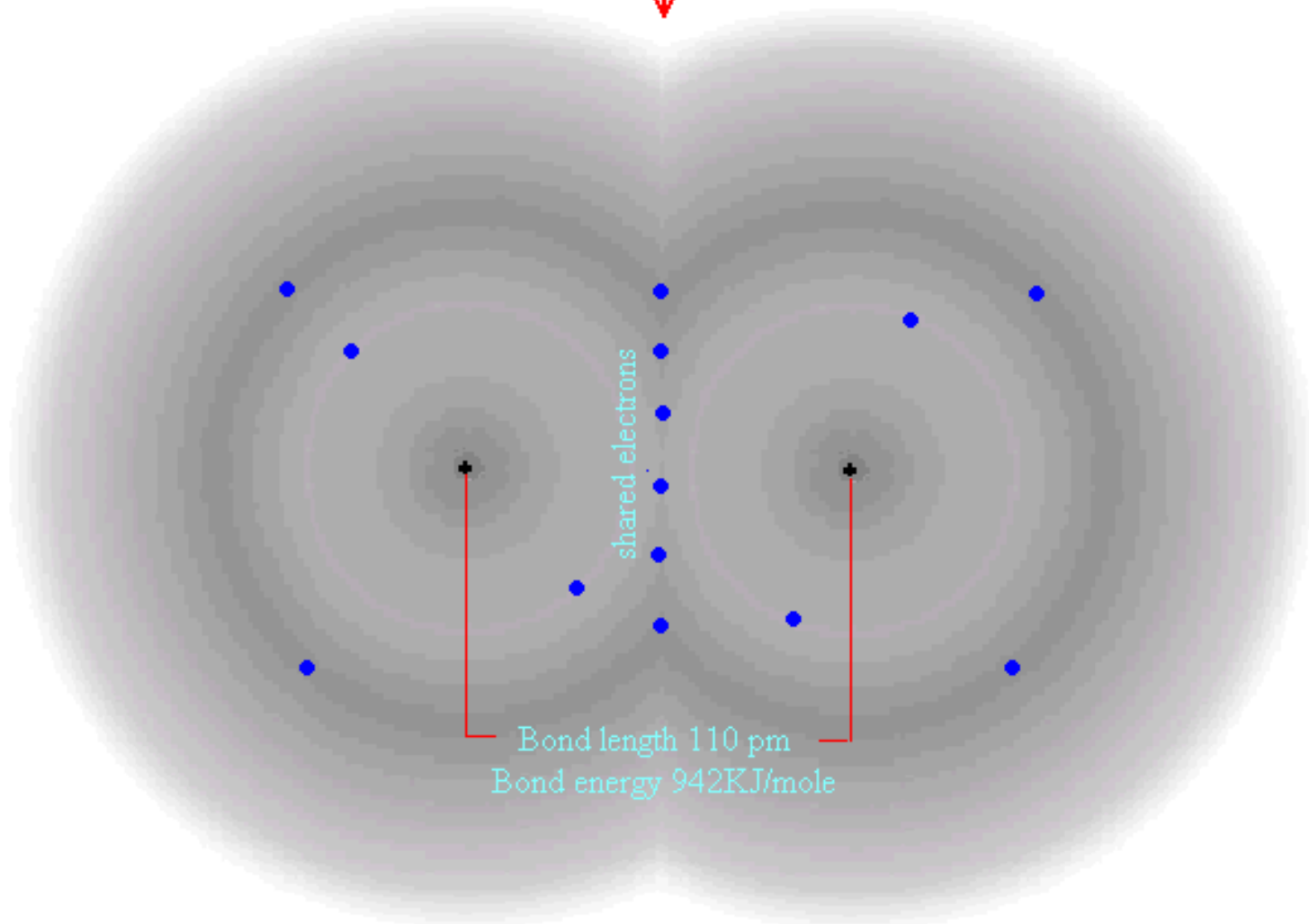
- + Liên kết π chỉ được tạo thành giữa 2 nguyên tử khi đã có liên kết σ
- + Cặp điện tử π nếu thuộc 2 nhân nguyên tử tạo liên kết \rightarrow là liên kết π *định vị*
- + Cặp điện tử π nếu thuộc nhiều (≥ 3) nhân nguyên tử tạo liên kết \rightarrow là liên kết π *không định vị*

VD : phân tử N₂ theo VB



$$\text{Bậc liên kết} = \frac{\sum \text{eliênkết}}{2 \cdot \text{sốliênkết}\sigma} = \frac{6e}{2 \cdot 1} = 3$$

overlapped volume



$N \equiv N$ (triple bond nitrogen molecule)
Strongest bond in nature
(cross section)

Cộng hóa trị cực đại của nguyên tố được quyết định bởi :

a) Số orbital hóa trị

b) Số electron hóa trị

c) Số electron hóa trị độc thân ở trạng thái kích thích

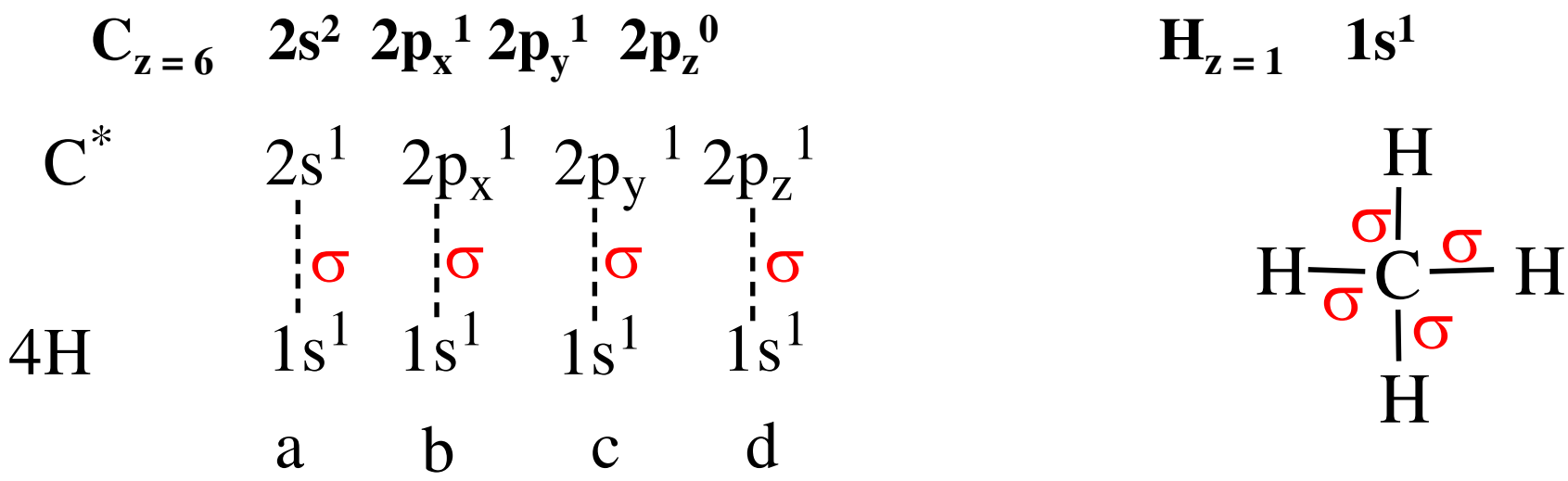
d) Tất cả đều đúng

Chọn phát biểu sai

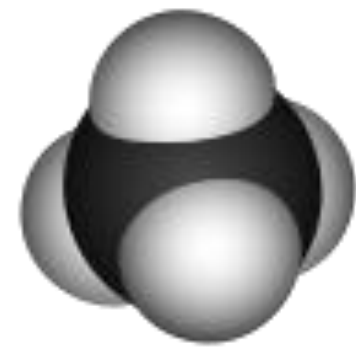
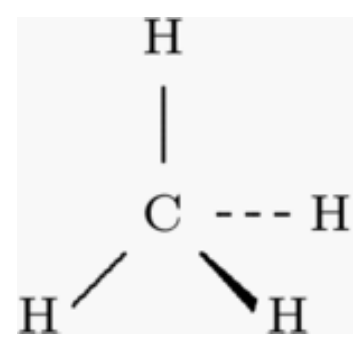
Theo lý thuyết liên kết hóa trị (VB) :

- a) Liên kết cộng hóa trị được hình thành do sự kết đôi của 2 electron có spin trái dấu, ở đây có sự che phủ của 2 AO**
- b) Liên kết cộng hóa trị càng bền khi mức độ che phủ của các AO càng lớn**
- c) Số liên kết cộng hóa trị của một nguyên tử trong một phân tử bằng số orbital hóa trị của nó tham gia che phủ**
- d) Nitơ có 5 liên kết cộng hóa trị trong hợp chất HNO_3**

VD 2 : phân tử CH₄



4 liên kết σ trong phân tử CH₄ không bằng nhau nhưng thực nghiệm cho thấy *4 liên kết σ này hoàn toàn bằng nhau và phân bố đối xứng trong không gian*



d. Sự lai hoá của các AO :

Sự lai hoá là **sự kết hợp của các AO khác nhau** có năng lượng xấp xỉ bằng nhau để tạo ra một số tương đương **các AO bằng nhau (độ dài, độ bền liên kết)**

Điều kiện để các AO lai hoá :

- Phải có năng lượng xấp xỉ bằng nhau, ΔE_{p-s} phải nhỏ.
- Mật độ e phải lớn
- Mức độ che phủ giữa các AO phải cực đại

Các dạng lai hoá :

Lai hóa kiểu sp^3

Lai hóa kiểu sp^2

Lai hóa kiểu sp

Các dạng lai hoá :

* Dạng sp^3 : 1 AO ns với 3 AO np \rightarrow 4 AO sp^3

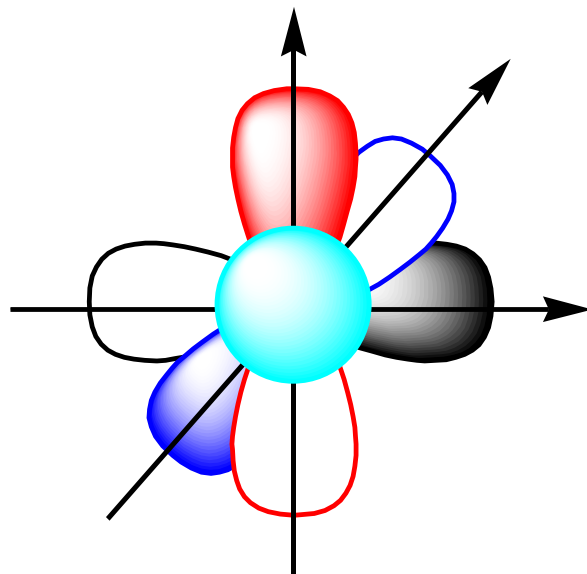
4 AO này hướng về 4 đỉnh của của tứ diện đều, góc giữa các AO bằng $109^{\circ}5'$

Lai hoá sp^3 gặp trong hợp chất hữu cơ có nối đơn (σ)

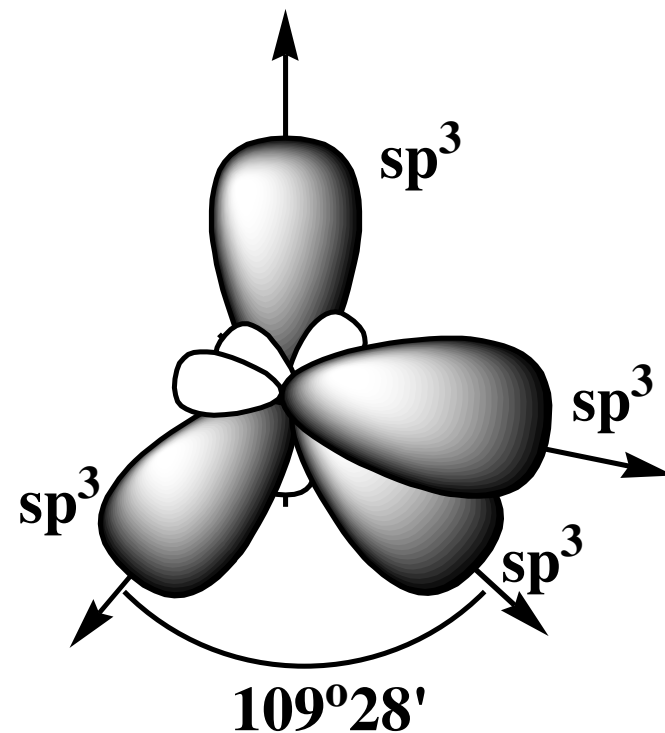
$C^* (z = 6)$

$2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$

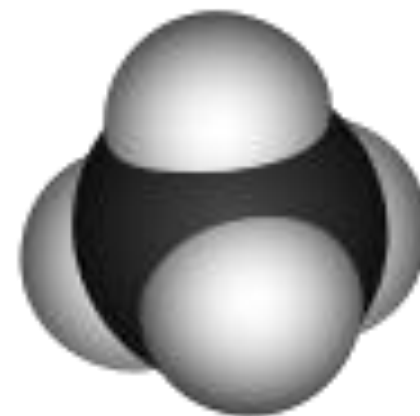
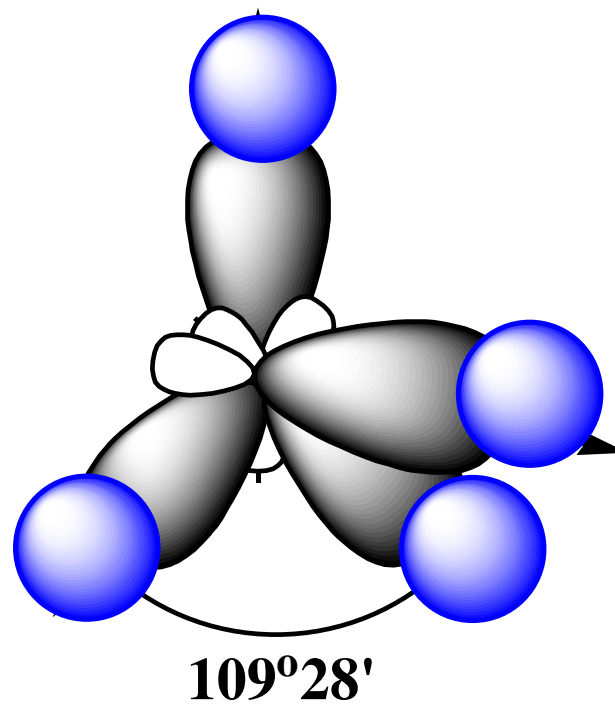
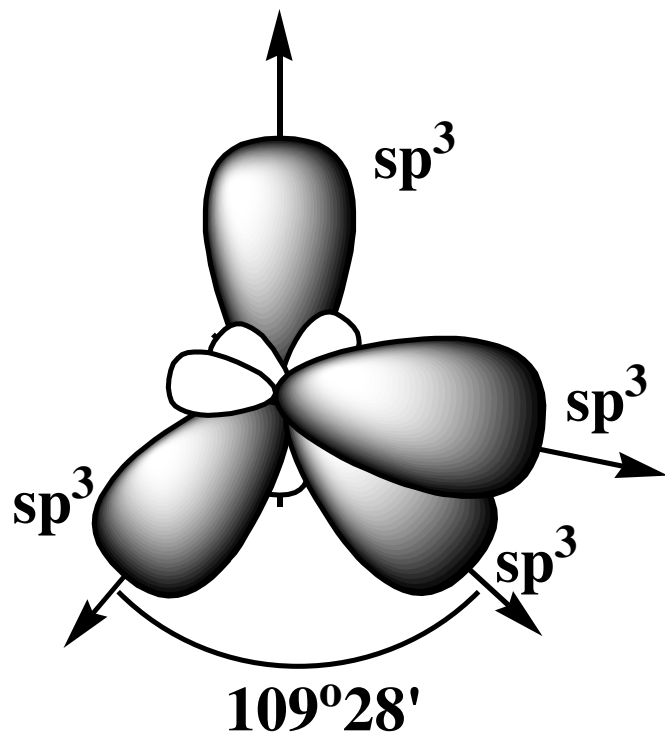
Trước khi lai
hóa

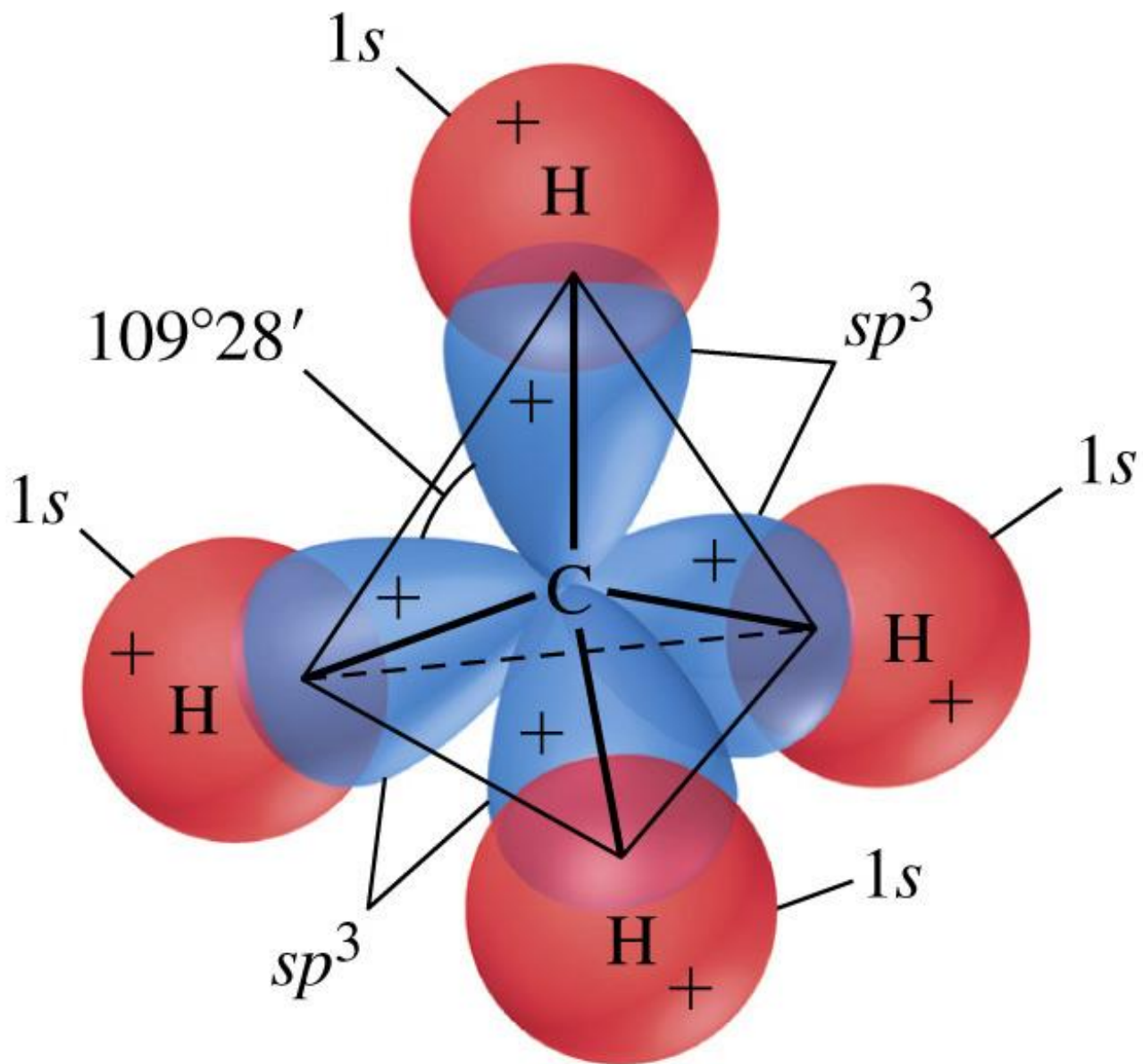


Lai hóa sp^3

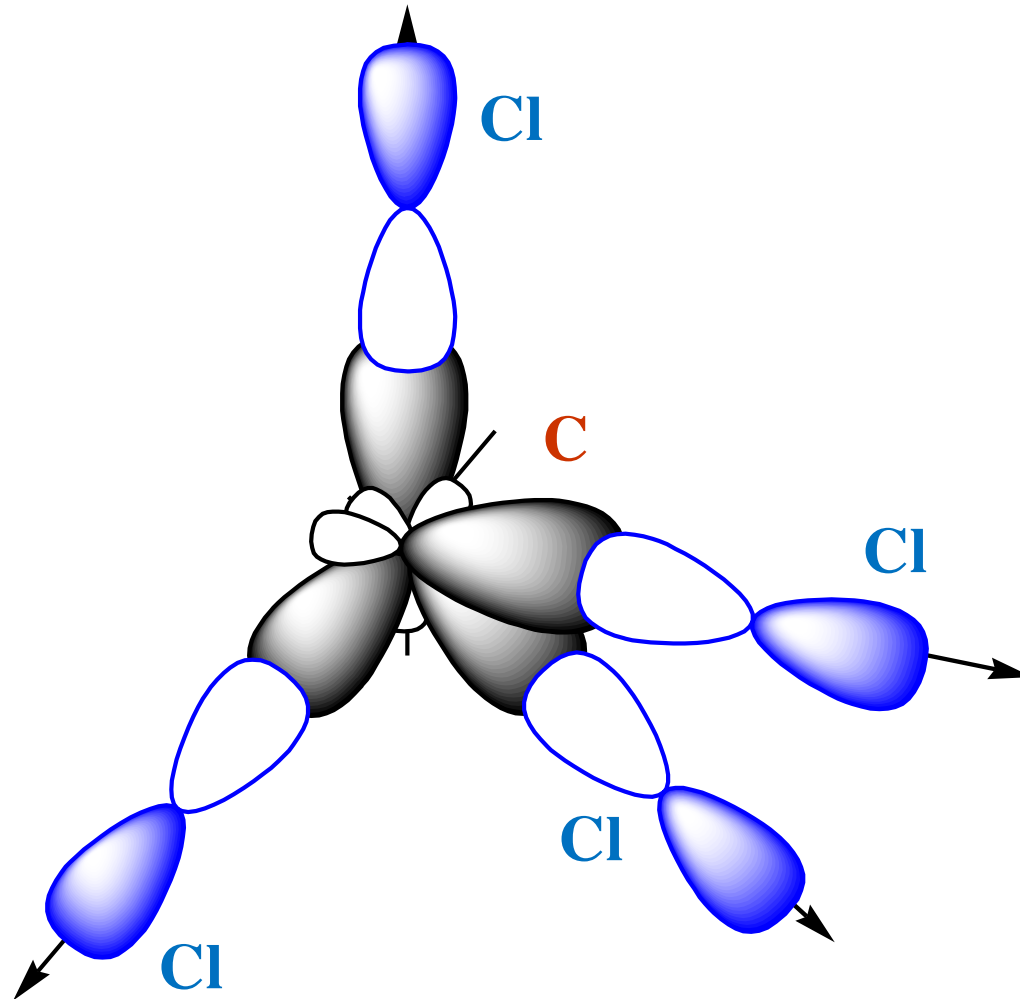


C lai hoá sp^3 :



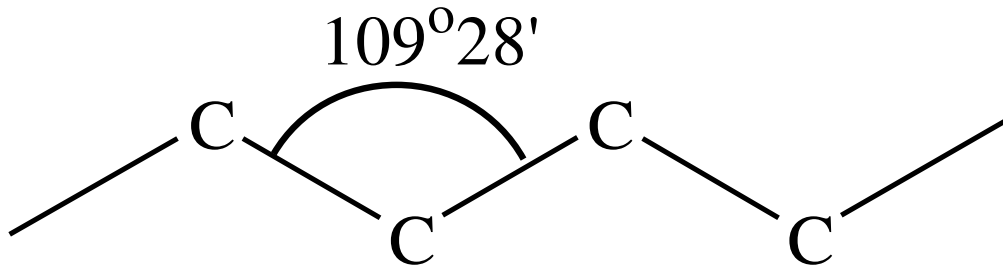


Phân tử CCl_4 : cacbon ở trạng thái lai hoá sp^3

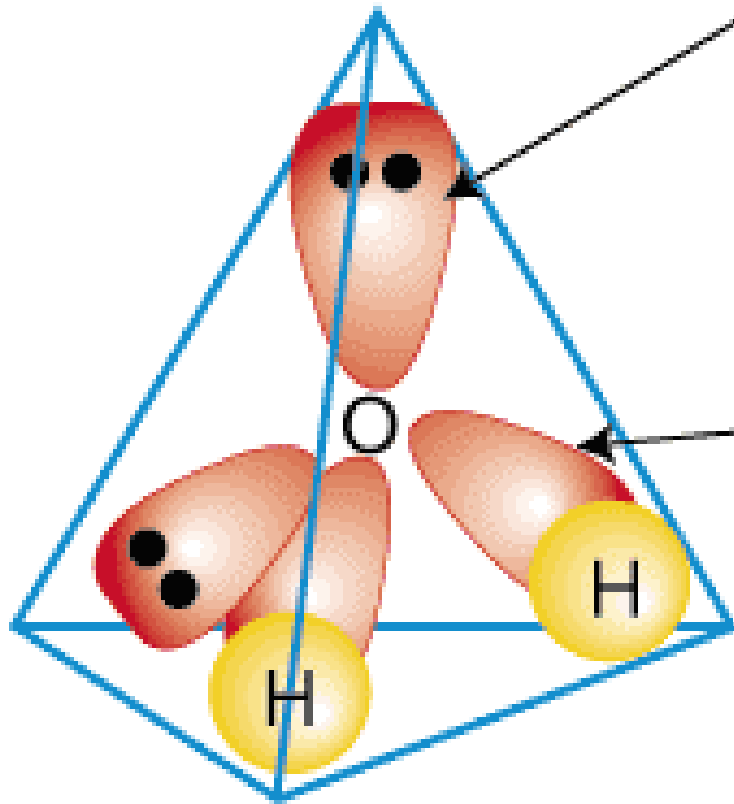


Phân tử n – butan : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$

Các nguyên tử $\text{C}_1, \text{C}_2, \text{C}_3, \text{C}_4$ đều ở trạng thái lai hoá $\text{sp}^3 \rightarrow$ phân tử có dạng ziczac, do góc hoá trị giữa các C bằng $109^\circ 5'$



Lone pair in an sp^3 hybrid orbital on oxygen



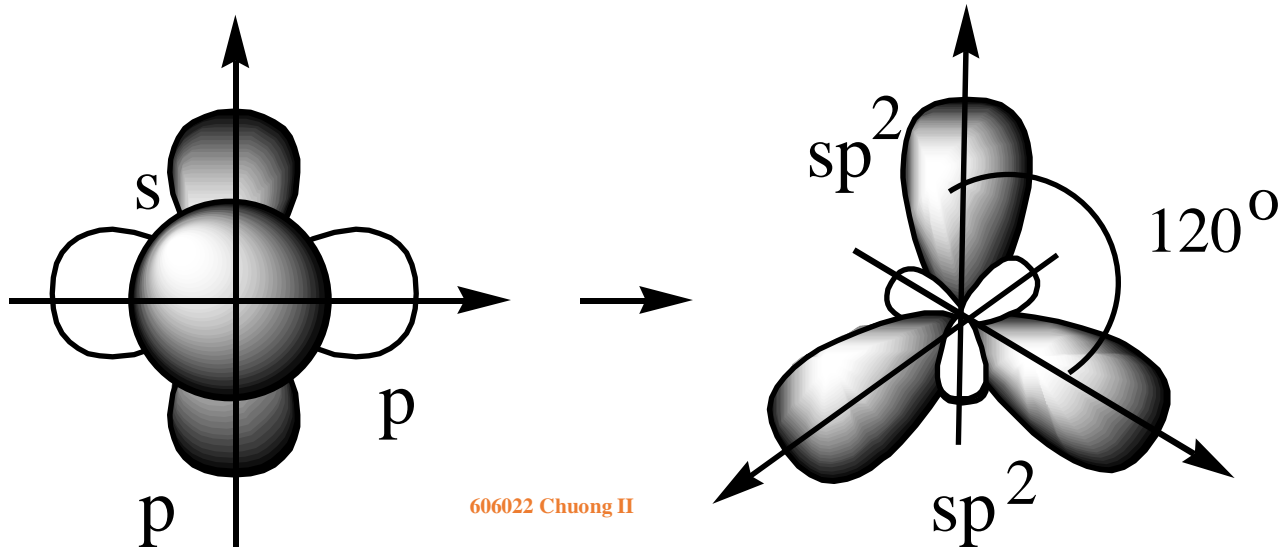
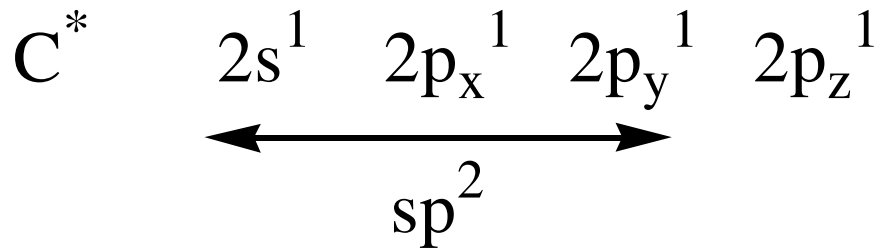
O-H σ bond between an oxygen sp^3 hybrid and an H 1s orbital

* **Dạng sp^2 : 1 AO (ns) + 2 AO (np) \rightarrow 3 AO sp^2**

3 AO này hướng về 3 đỉnh của tam giác đều, góc giữa các AO bằng 120°

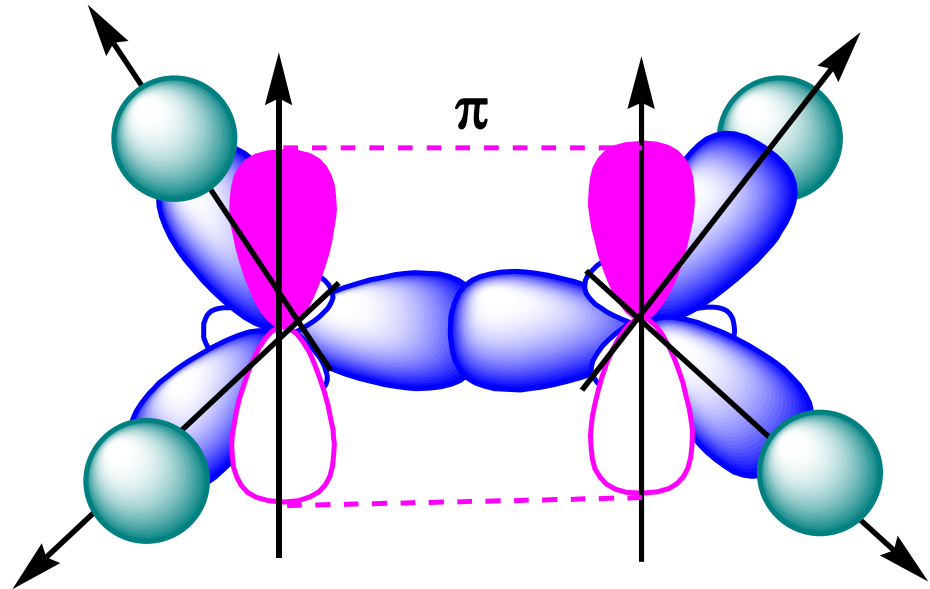
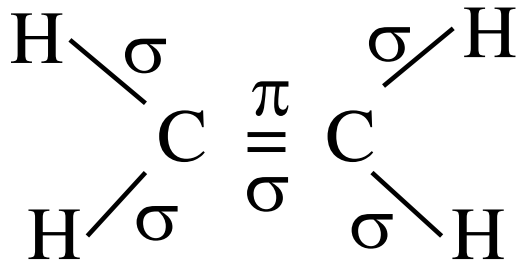
Lai hoá sp^2 gặp trong các hợp chất hữu cơ có nối đôi như anken và dẫn xuất, benzen

Trước khi lai hóa



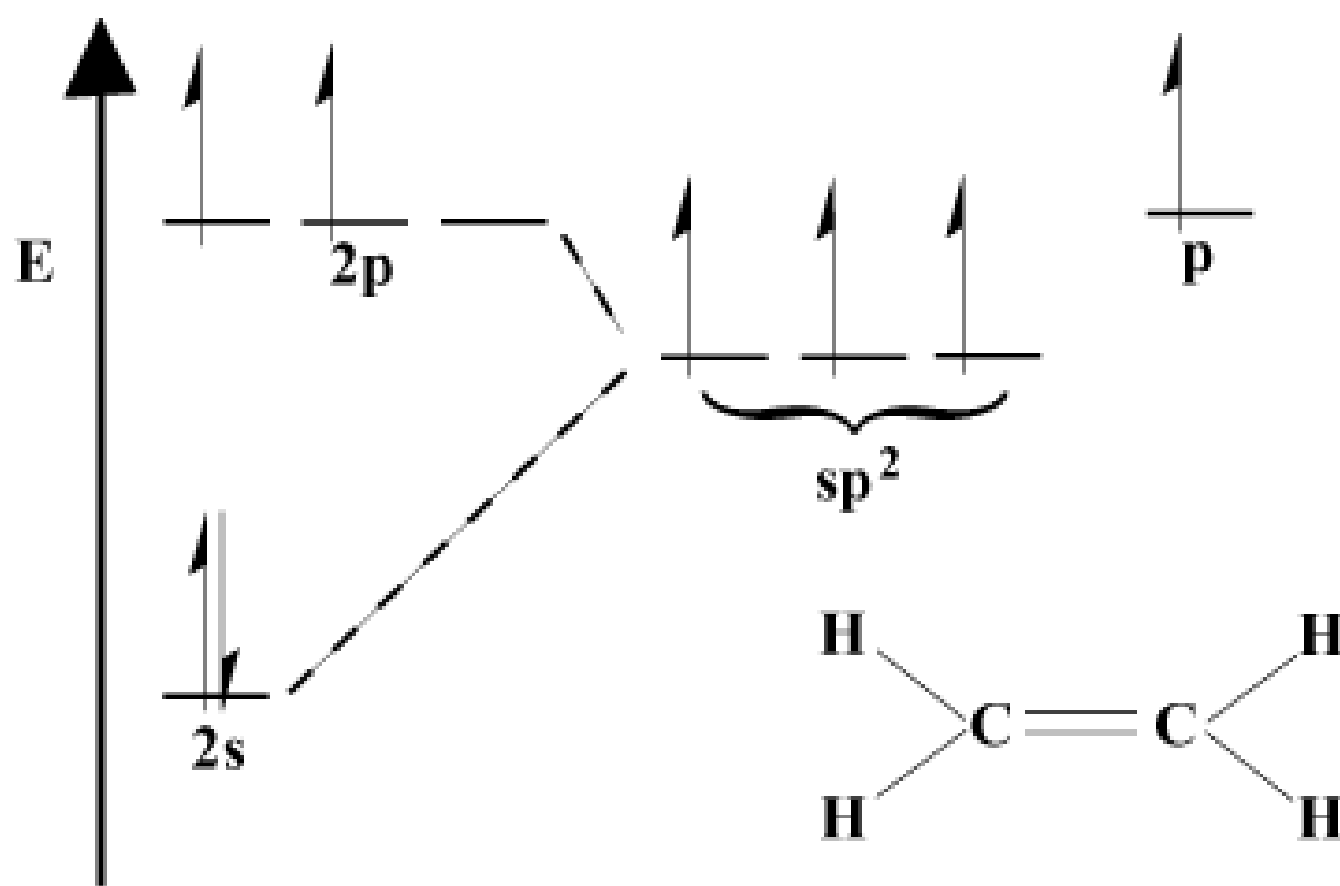
VD 1 : Xét sự hình thành phân tử etylen $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$

Trong phân tử $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ cacbon ở trạng thái lai hoá sp^2

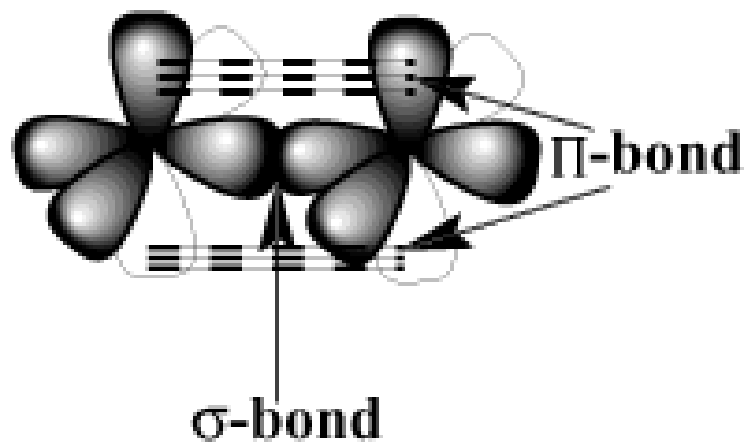
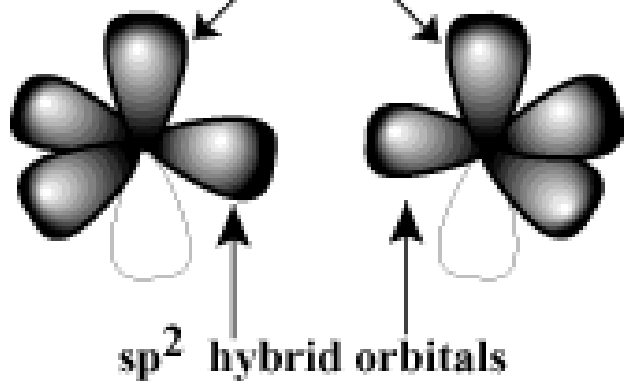


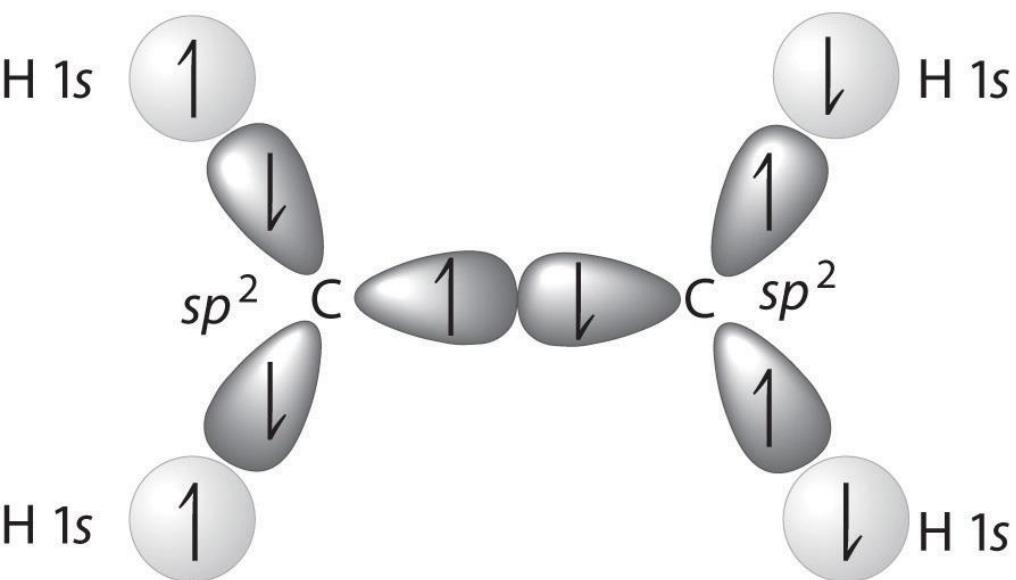
4 σ (C – H) : do sự xen phủ giữa AO $1s$ của H với 1 AO sp^2 của C

**Liên kết C = C : gồm 1 liên kết σ giữa AO sp^2 (C_1) – sp^2 (C_2)
1 liên kết π định vị $2p_z$ (C_1) – $2p_z$ (C_2)**

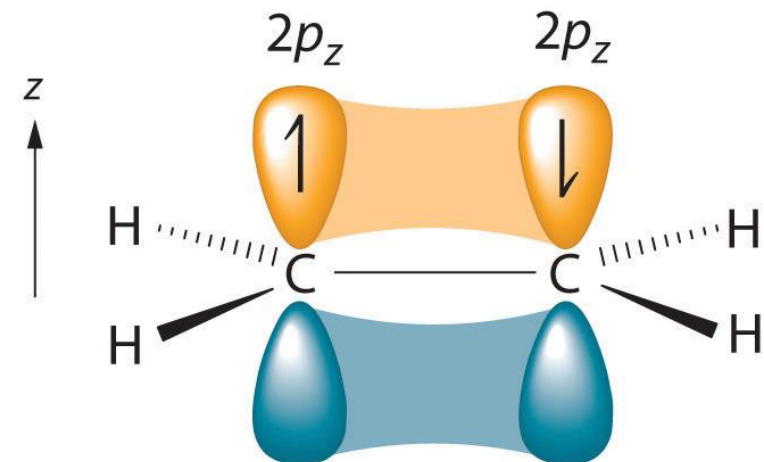


unhybridized p-orbitals



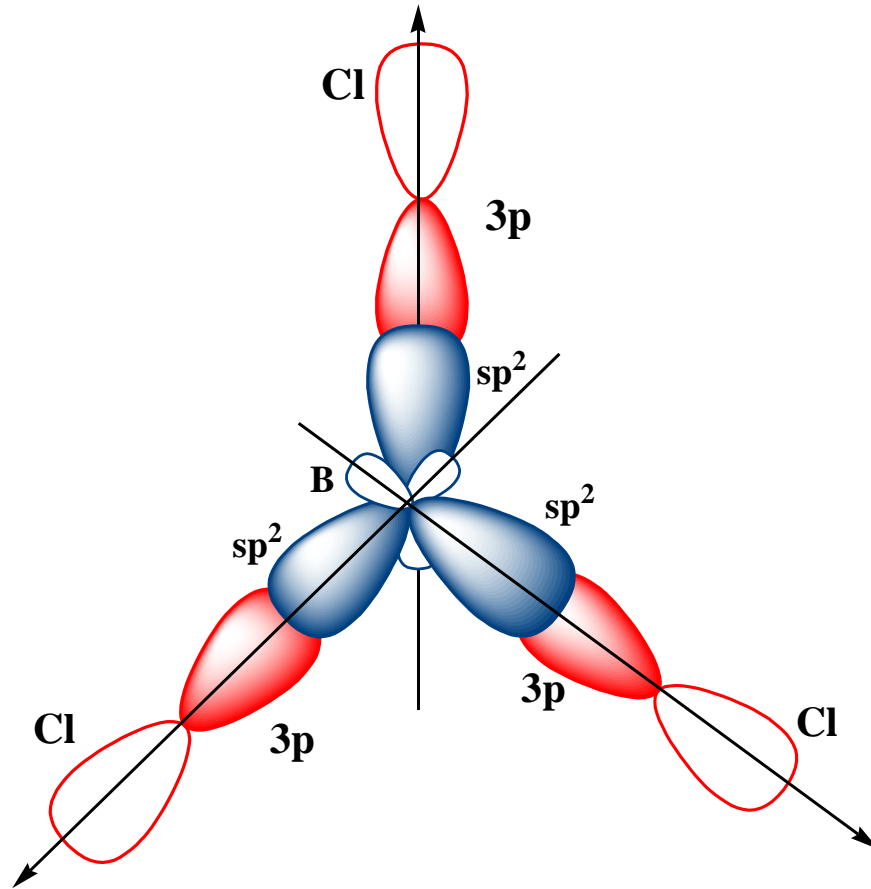


(a) C_2H_4 σ -bonded framework



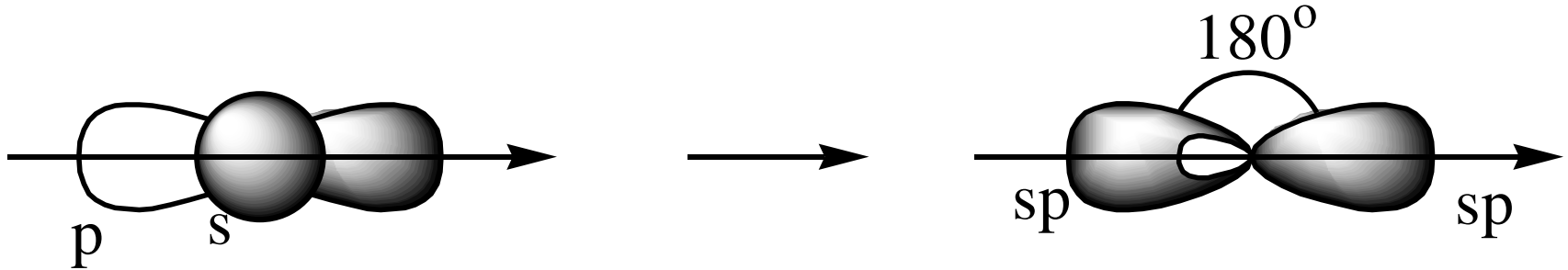
(b) C_2H_4 π bonding

VD 2 : phân tử BCl_3



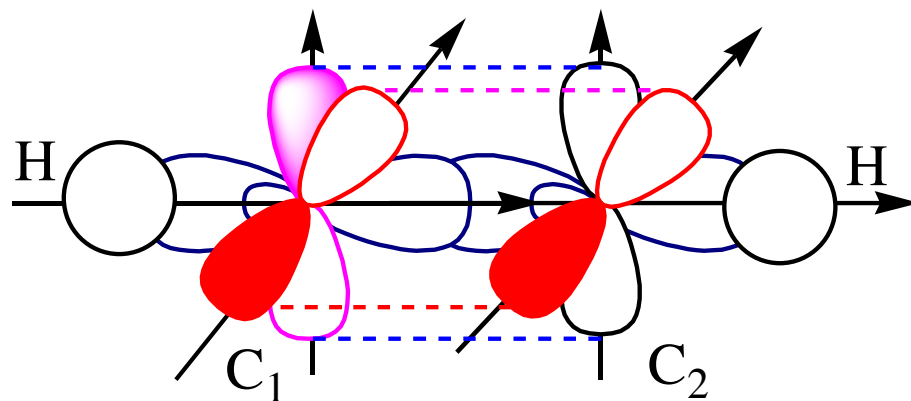
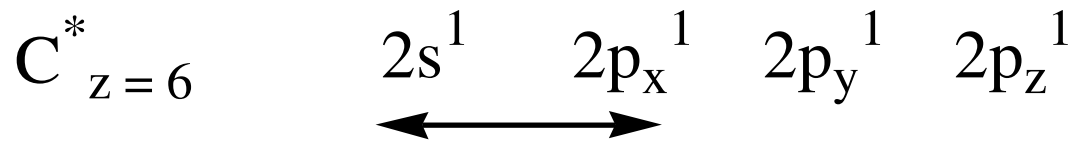
* **Dạng sp : 1 AO (ns) + 1 AO (np) \rightarrow 2 AO sp**

2 AO này nằm trên cùng một đường thẳng, góc giữa chúng bằng 180°

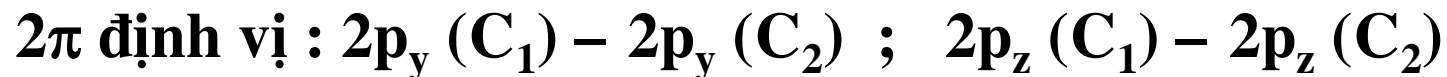


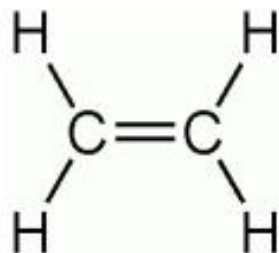
Lai hóa sp thường gặp trong các hợp chất hữu cơ có nối 3

VD : phân tử C_2H_2

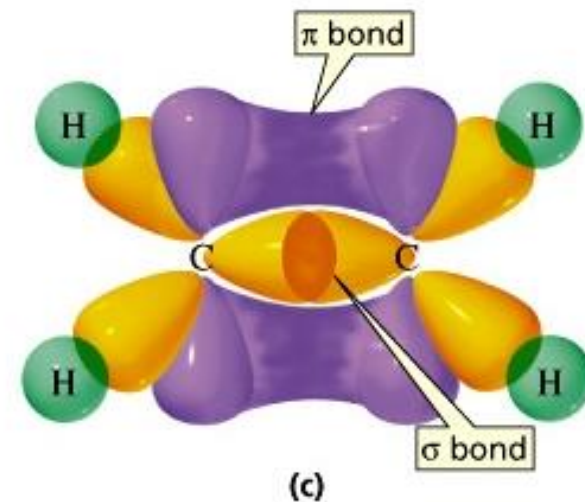
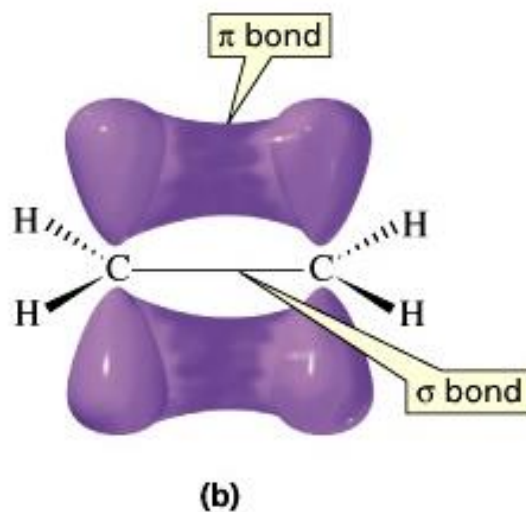
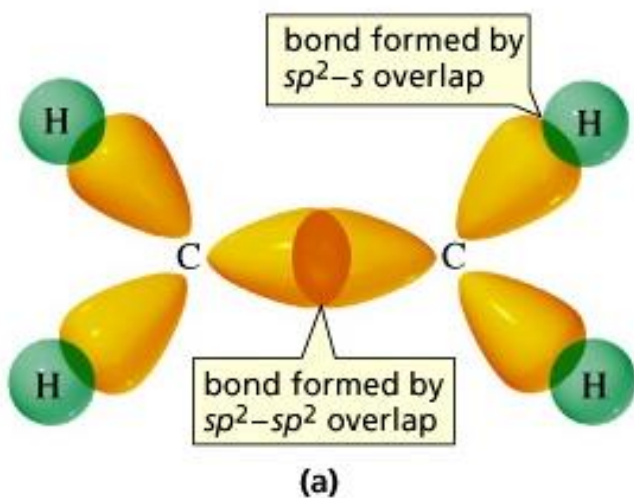


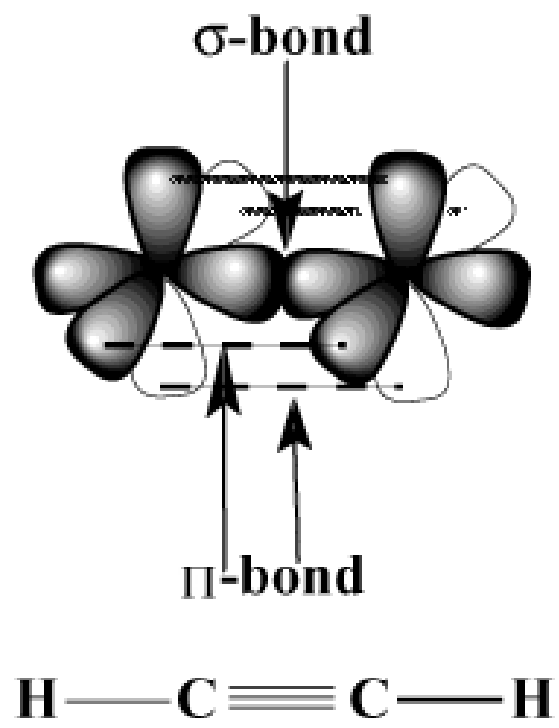
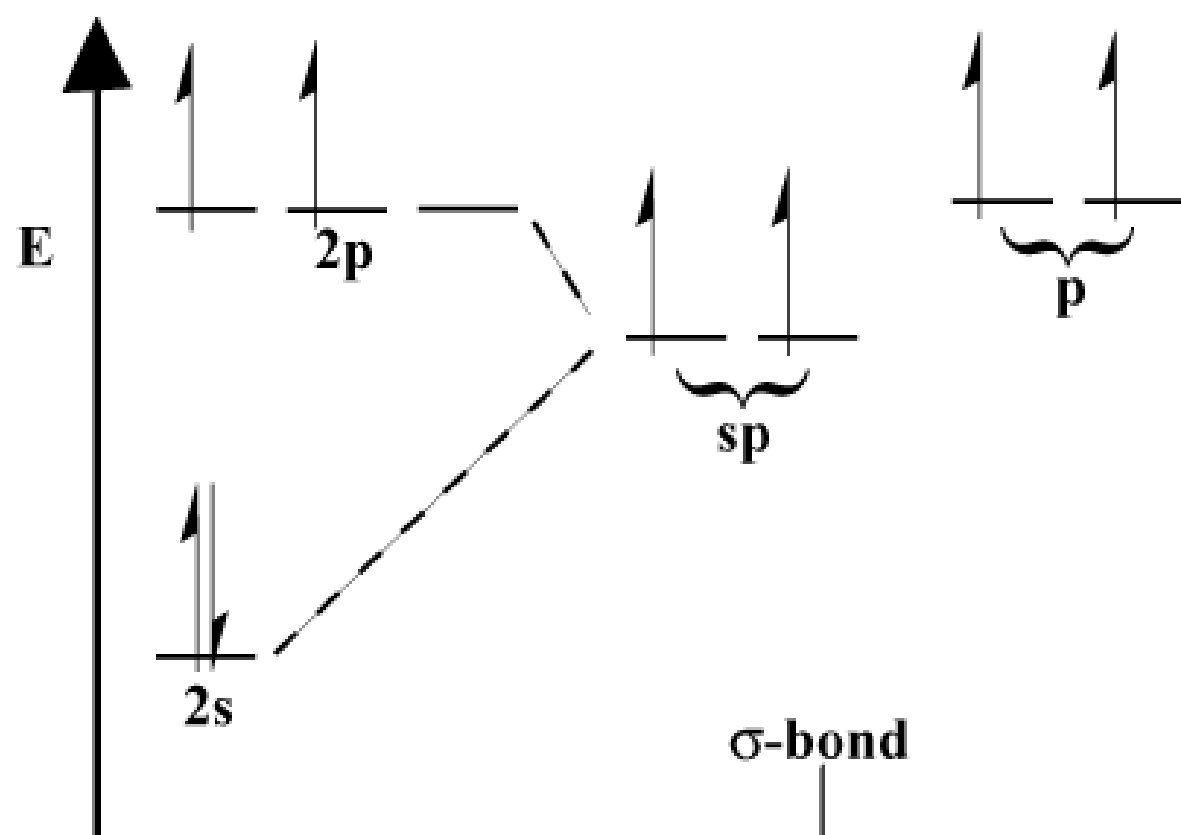
Các liên kết tạo thành :



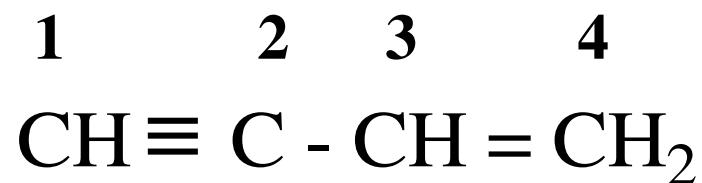


Ethylene (Ethene)





VD : cho biết trạng thái lai hóa của các nguyên tử cacbon sau



e. Dự đoán trạng thái lai hóa của nguyên tử trung tâm A

Xét các phân tử AB_m , AB_m^{q+} , AB_m^{q-}

AB_m : **A** là nguyên tử trung tâm cần dự đoán trạng thái lai hóa

B là nguyên tử nhóm, *m* là số nhóm = số σ liên kết.

VD : trong phân tử H_2O , **A** là Oxy, **B** là hydro,

Trong phân tử SO_2 , **A** là lưu huỳnh S, **B** là O,

Tính số liên kết σ xung quanh A (ký hiệu là y)

$$y = \sigma_{\text{liên kết (-)}} + \sigma_{\text{không liên kết (..)}}$$

$$y = 4 :$$

$$y = 3 :$$

$$y = 2 :$$

$$y = \frac{\text{e hóa trị của A} + m}{2}$$

$$AB_m^{q+} \Rightarrow y = \frac{\text{e hóa trị của A} + m - q}{2}$$

$$AB_m^{q-} \Rightarrow y = \frac{\text{e hóa trị của A} + m - (-q)}{2}$$

-Electron hóa trị là e ở lớp ngoài cùng

VD : H_2O có $\text{O}_{z=8}$: e hóa trị của O là 6

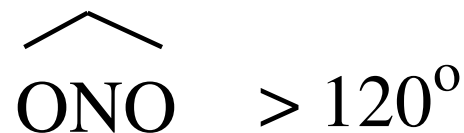
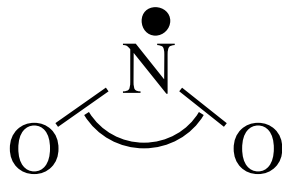
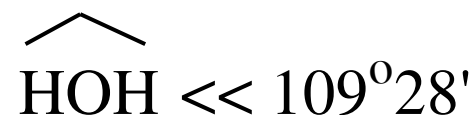
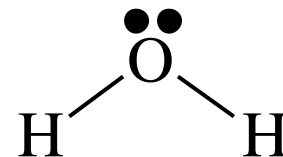
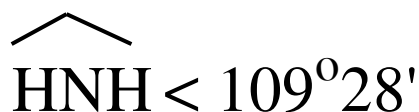
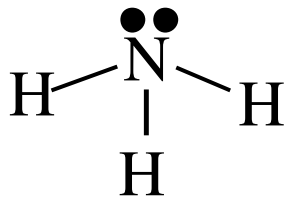
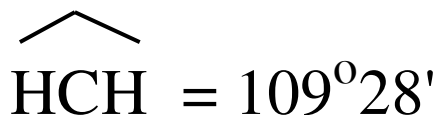
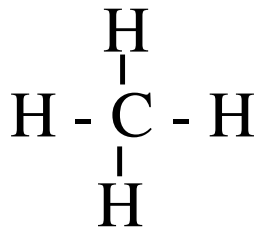
CO_2 : $\text{C}_{z=6}$; e hóa trị của C

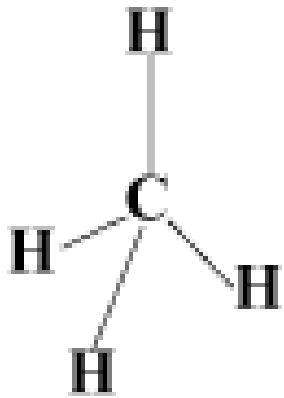
NO_2^- : $\text{N}_{z=7} \rightarrow$ e hóa trị

NH_4^+ : $\text{N}_{z=7} \rightarrow$ e hóa trị

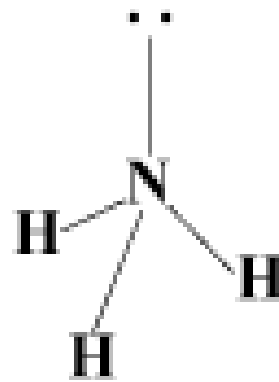
2. Góc BAB

Phụ thuộc vào lực đẩy giữa các cặp electron của A :

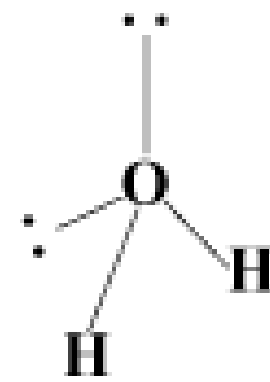




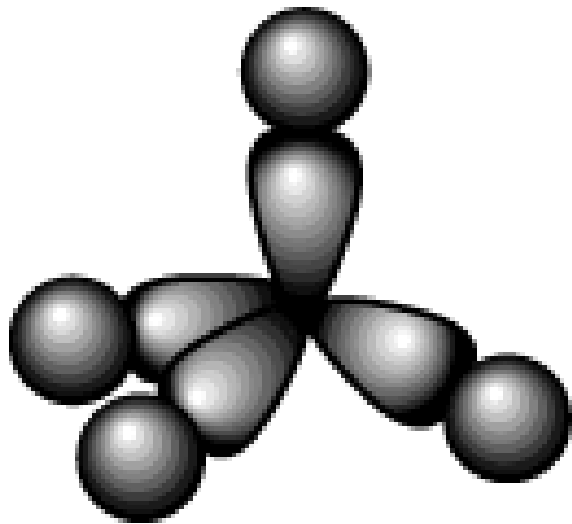
methane



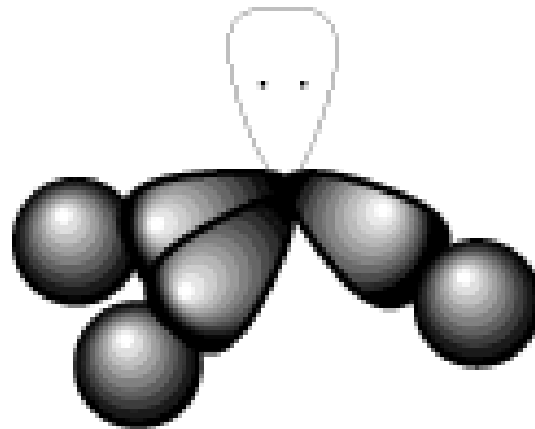
ammonia



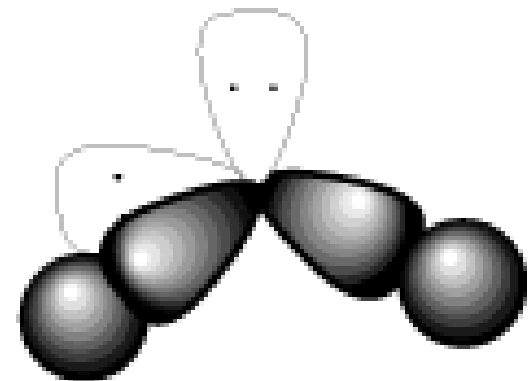
water




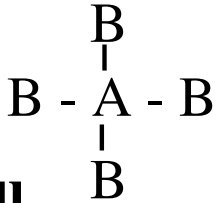
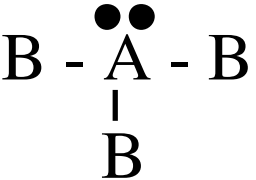
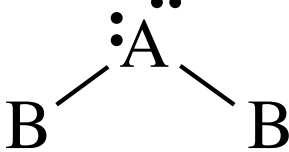
tetrahedral


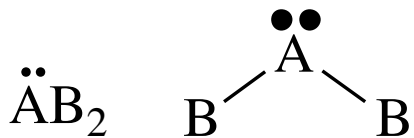


trigonal pyramidal



bent

Số liên kết σ xung quanh A	Phân tử AB_m		Ví dụ
$y = 4$ A lai hóa sp^3	AB_4  Tứ diện đều	$109^\circ 28'$	
	$\ddot{A}B_3$  Tháp tam giác	$< 109^\circ 28'$	
	$:\ddot{A}B_2$  Phân tử góc	$\ll 109^\circ 28'$	

Số liên kết σ xung quanh A	Phân tử AB_m		Ví dụ
$y = 3$ A lai hóa sp^2	AB_3 Tam giác đều	120°	
	 Phân tử góc	$< 120^\circ$	
	$\cdot AB_2$. Phân tử góc	$> 120^\circ$	
$y = 2$ Lai hóa sp	AB_2 Thẳng hàng	180°	

Số liên kết σ xung quanh A	Phân tử AB_m		Ví dụ
$y = 5$ A lai hóa sp^3d	Lưỡng tam giác		
	Tứ diện lệch		
	Chữ T		
	Đường thẳng ²		

3. Phân tử cộng hóa trị :

a. Tính phân cực :

- Phân tử trung hòa về điện
- Dựa vào sự phân bố mây electron trong phân tử mà phân tử phân cực hay không phân cực
- Trong phân tử gần nguyên tử dương điện hơn sẽ tìm thấy một trọng tâm tích điện dương ; gần nguyên tử âm điện hơn sẽ tìm thấy một trọng tâm tích điện âm

- Nếu 2 trọng tâm tích điện trùng nhau \Rightarrow phân tử không phân cực (phân tử đối xứng) ;
- Nếu 2 trọng tâm tích điện không trùng nhau \Rightarrow phân tử phân cực (phân tử bất đối xứng)

Phân tử không phân cực : có góc hóa trị $109^{\circ}28'$, 120° , 180° .

Ví dụ như H_2 , CH_4 , CO_2

Phân tử phân cực : phân tử có góc hóa trị khác $109^{\circ}28'$, 120° , 180° . Ví dụ như phân tử HCl , NH_3 ($<109^{\circ}28'$), SO_2 ($<120^{\circ}$),

Xét sự hình thành phân tử AB_m theo VB :

$$y = \frac{\sum e \text{ hóa trị của } A + m}{2}$$

+ Góc hóa trị \widehat{BAB}

+ Cấu trúc phân tử

+ Các liên kết A – B được tạo thành

+ **Bậc liên kết** $x = \frac{\sum \bar{e} \text{ liên kết}}{2 \cdot \text{số liên kết } \sigma}$

VD 1 : xét phân tử NH_3 theo VB

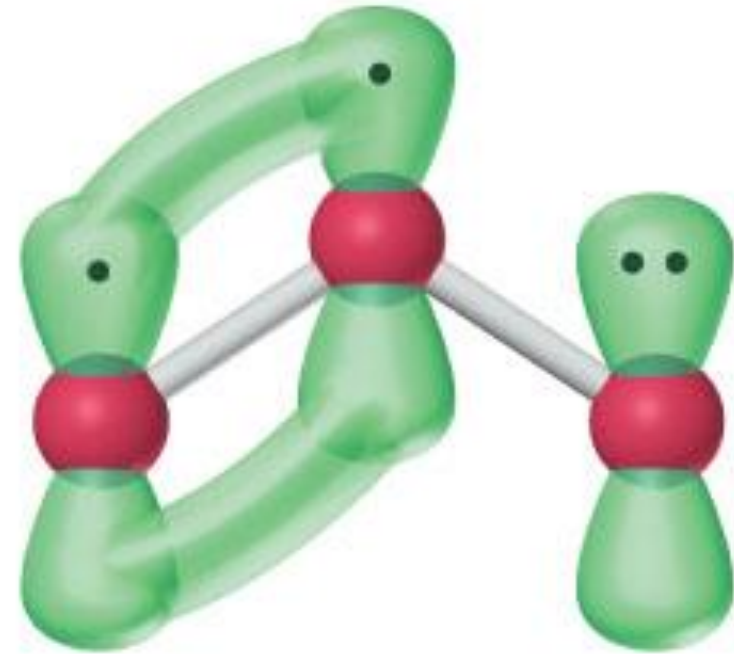
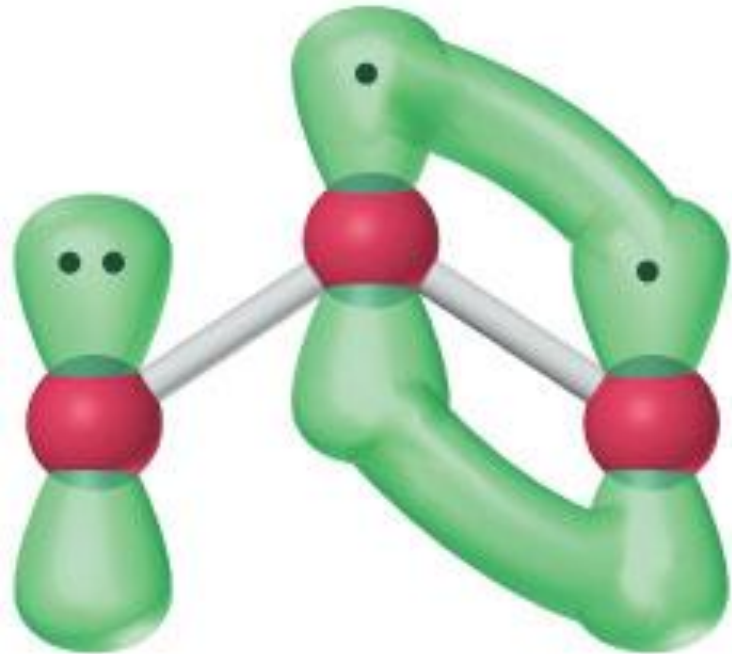
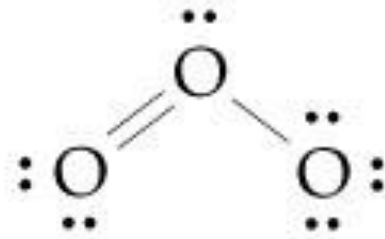
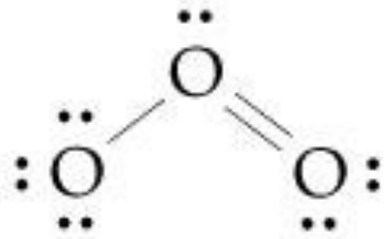
Xét sự hình thành phân tử H_2O theo VB, cho O có $z = 8$

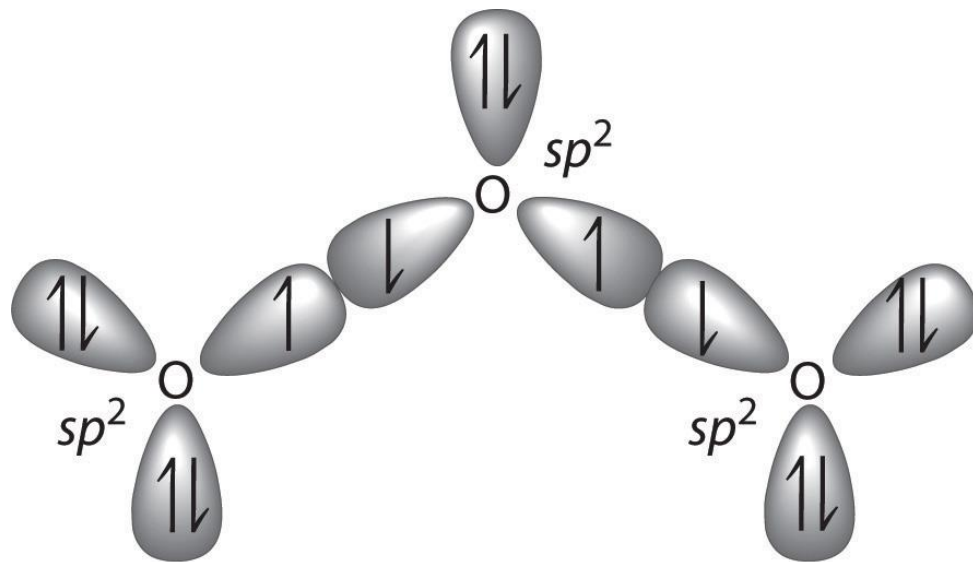
VD 2 : Xét phân tử CO_2 ; C ($z = 6$)

VD 3 : phân tử SO_2 theo VB ($S_{z=16}$ $3s^2 3p^4$)

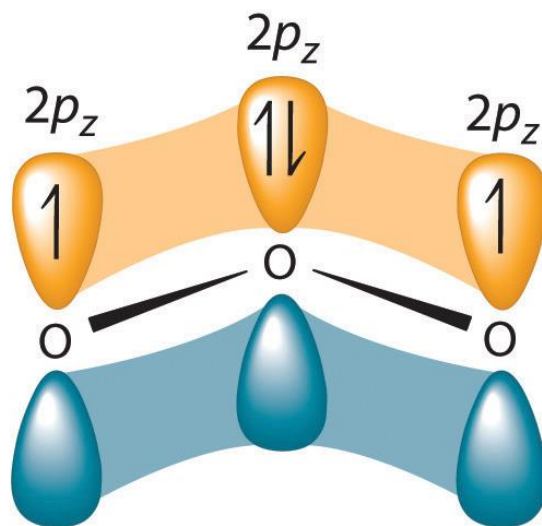
VD 4 : SO₃ theo VB

VD 5 : phân tử O_3 theo VB





(a) O_3 σ -bond framework



(b) O_3 π bonding

Sự lai hóa sp^3 của nguyên tử trung tâm trong dãy ion : SiO_4^{4-} - PO_4^{3-} - SO_4^{2-} - ClO_4^- giảm dần do :

- a) Sự chênh lệch năng lượng giữa các phân lớp electron 3s và 3p tăng dần**
- b) Kích thước các nguyên tử trung tâm tham gia lai hóa tăng dần**
- c) Năng lượng của các AO tham gia lai hóa tăng dần**
- d) Tất cả đều sai**

. Trong ion NH_2^- , kiểu lai hóa của nguyên tử nitơ và dạng hình học của ion NH_2^- là :

- a) sp^3 và dạng phân tử góc**
- b) sp^2 và dạng tam giác phẳng**
- c) sp và dạng thẳng hàng**
- d) sp^2 và dạng phân tử góc**

Cho biết nitơ trong phân tử NF_3 ở trạng thái lai hóa sp^3 , vậy phân tử NF_3 có đặc điểm :

- a) Cấu hình tam giác phẳng, góc hóa trị 120°**
- b) Cấu hình tứ diện, góc hóa trị $109^\circ 28'$**
- c) Cấu hình tháp, phân cực**
- d) Cấu hình tháp, không có cực**

Chọn phát biểu đúng về cấu hình phân tử NH_3 :

- a) Cấu hình tam giác phẳng, phân cực**
- b) Cấu hình tứ diện đều, phân cực**
- c) Cấu hình tam giác phẳng, không phân cực**
- d) Cấu hình tháp tam giác, phân cực**



xét phức Nickel (II) tetrachlorur, theo thuyết VB, ta chỉ giải thích được phức trên có cấu trúc tứ diện chứ không thể giải thích được màu xanh lá cây của dung dịch phức này

2. Phương pháp orbital phân tử (MO) :

a) Nội dung :

- Phân tử là tổ hợp thống nhất giữa hạt nhân và electron, trong đó *electron chuyển động trong điện trường hiệu dụng của nhân và của electron khác*

- Trạng thái của electron được *đặc trưng bởi hàm sóng phân tử* (ứng với mỗi hàm sóng phân tử có một *orbital phân tử*, ký hiệu MO)

Mỗi MO được xác định bởi tổ hợp các số lượng tử phản ánh tính chất của electron trên mỗi trạng thái năng lượng

- MO được tạo thành bằng *tổ hợp tuyến tính (che phủ)* của các orbital nguyên tử (AO) tạo liên kết. *Có bao nhiêu AO trong phân tử tham gia tổ hợp sẽ có bấy nhiêu MO được tạo thành (ie có n AO \rightarrow n MO)*

Tương ứng với các AO s ,p ,d ,f ... trong nguyên tử, trong phân tử có các MO σ , π , δ , φ ..

Tên gọi các MO (σ , π , δ , φ ...) được xác định tùy thuộc vào cách che phủ của các AO đối với trục nối hạt nhân nguyên tử giống như trong phương pháp VB .

Ví dụ : sự tổ hợp của 2 AO 1s tạo thành MO liên kết σ_{1s} và MO phản liên kết σ_{1s}^*

hay sự tổ hợp của 2 AO 2p có thể tạo thành 2 MO liên kết σ_{2p} và phản liên kết σ_{2p}^* hoặc 2 MO liên kết π_{2p} và phản liên kết π_{2p}^*

Ngoài ra còn có loại MO thứ ba được gọi là *MO không liên kết* do các AO không tham gia tổ hợp chuyển nguyên vẹn thành.

b) Điều kiện để các AO tham gia tổ hợp :

- Các AO phải có năng lượng xấp xỉ bằng nhau, ΔE_{p-s} nhỏ
- Các AO phải có tính đối xứng giống nhau. Ví dụ AO s đối xứng quanh trục z thì AO p phải đối xứng quanh trục z
- Phải có sự che phủ cực đại giữa các AO

c) Kết luận :

Phương pháp MO là giải phương trình Schrodinger để xác định các MO với các phân mức năng lượng của chúng

Sau đó xếp electron của phân tử vào các MO, phải tuân theo :

Nguyên lý Pauli

Nguyên lý vững bền

Quy tắc Hund

Từ công thức electron của phân tử cho biết tính chất của phân tử :

+ Từ tính

+ Bậc liên kết theo MO

+ *Từ tính :*

Phân tử thuận từ (bị nam châm hút) : trong phân tử có electron độc thân

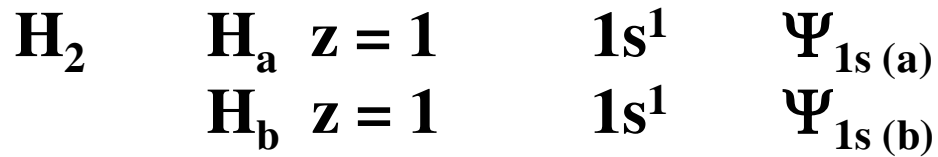
Phân tử nghịch từ (không bị nam châm hút) : trong phân tử không có electron độc thân

+ *Bậc liên kết theo MO :*

$$x = \frac{\sum e_{\text{liên kết}} - \sum e_{\text{phản liên kết}}}{2 \cdot \text{số liên kết } \sigma}$$

VD : phân tử H_2 theo MO

- Tạo các MO trong phân tử



Để tạo MO phải tổ hợp tuyến tính các hàm sóng AO

Có 2 cách tổ hợp : tổ hợp tuyến tính cộng và tổ hợp tuyến tính trừ

1) Tổ hợp tuyến tính cộng :

Ψ_s = hàm sóng phân tử đối xứng

$$= C_1 \Psi_{1s(a)} + C_2 \Psi_{1s(b)} = \Psi \text{ orbital phân tử liên kết}$$

→ **MO liên kết**

MO liên kết có năng lượng nhỏ hơn của AO tương ứng

Khi 2 hàm sóng AO cùng dấu phủ lên nhau → tổ hợp tuyến tính cộng

2) Tổ hợp tuyến tính trừ :

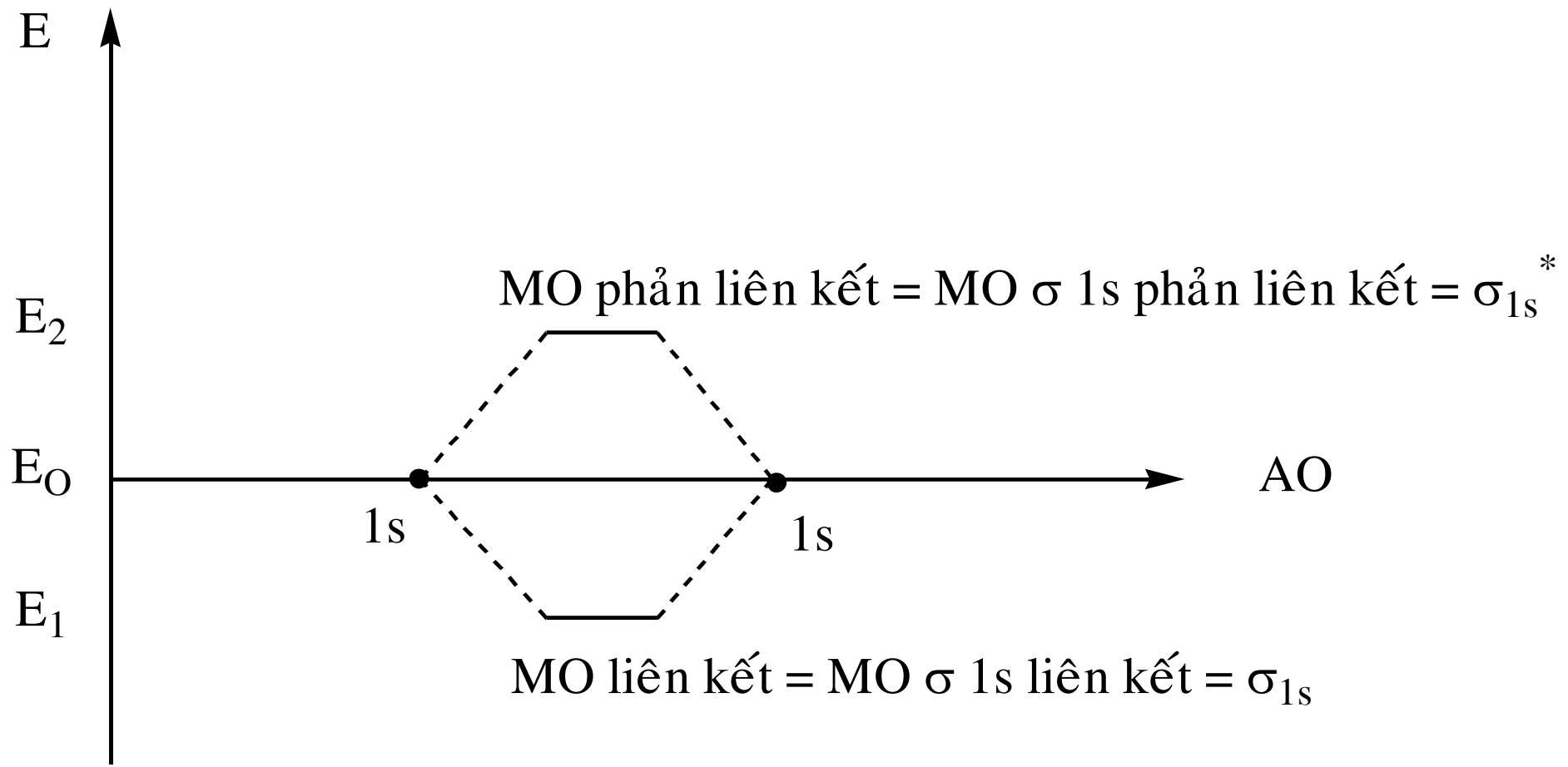
Ψ_A = hàm sóng phân tử phản đối xứng

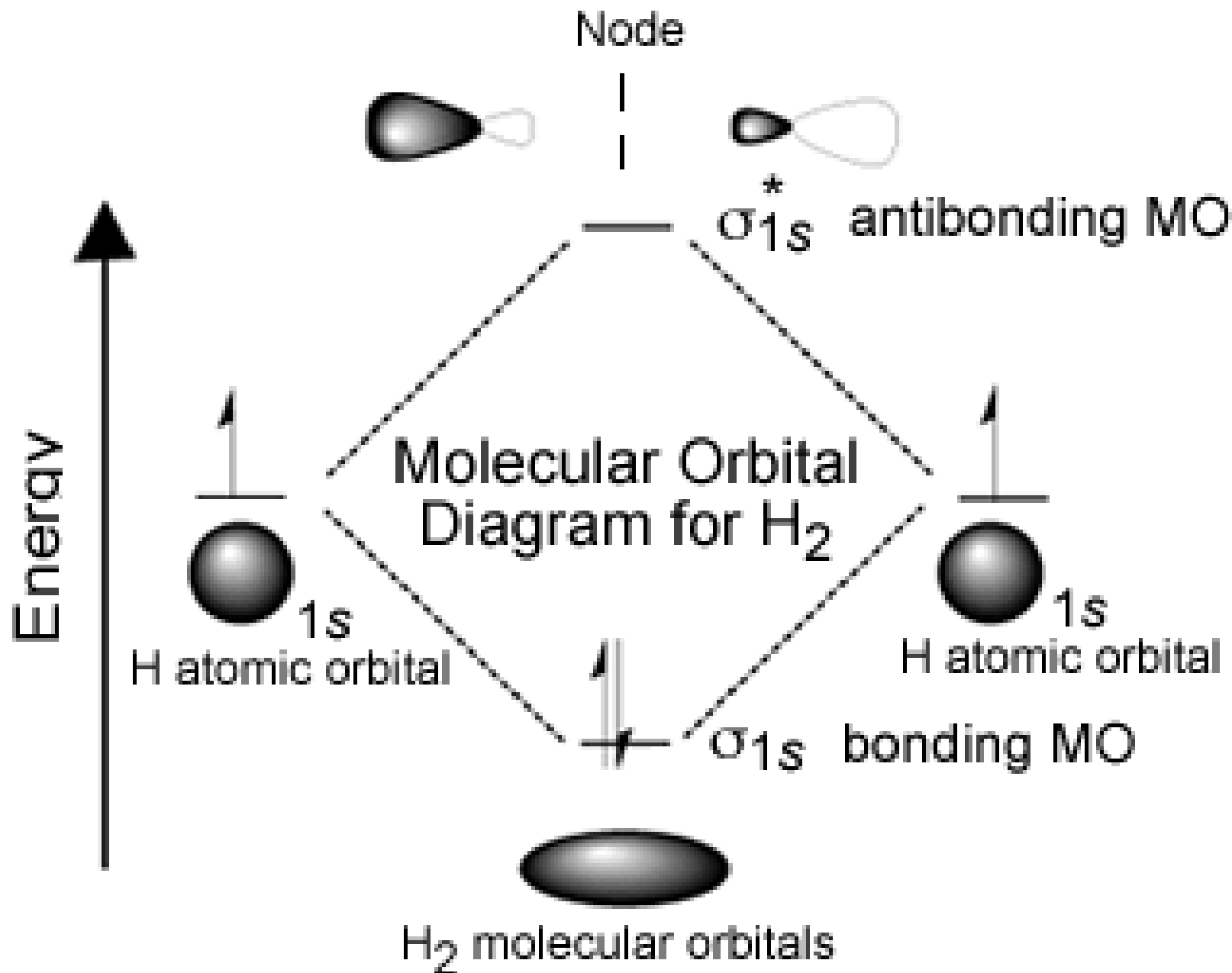
$= C_1 \Psi_{1s(a)} - C_2 \Psi_{1s(b)}$ = Ψ orbital phân tử
 phản liên kết \rightarrow **MO phản liên kết (MO*)**

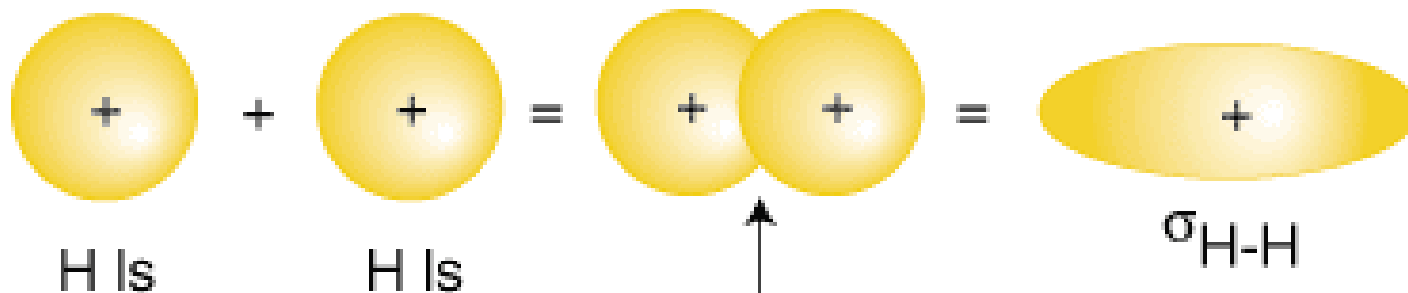
*MO phản liên kết có $E > E$ của AO tương ứng. Ký hiệu MO**

Khi 2 hàm sóng AO ngược dấu phủ lên nhau \rightarrow tổ hợp tuyến tính trừ

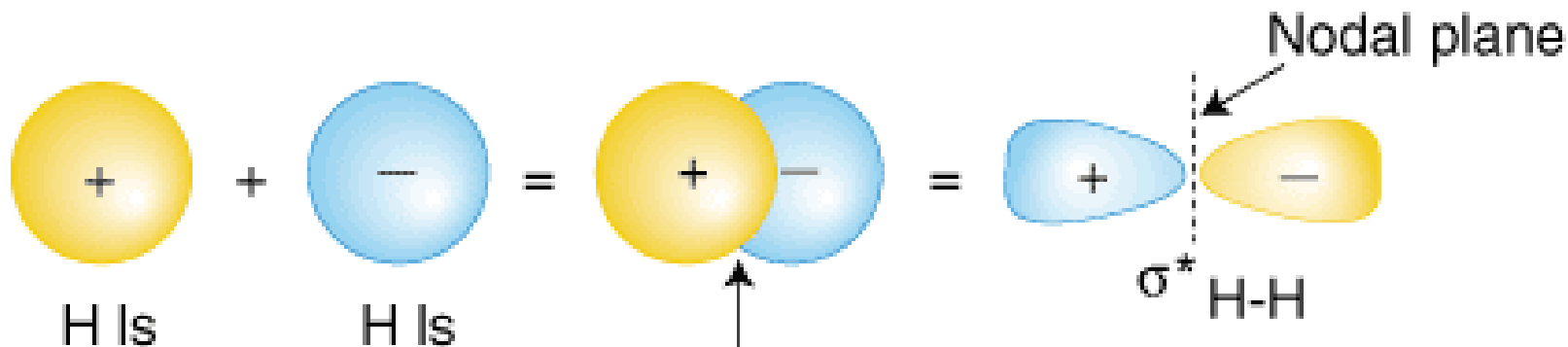
Theo VB : 2 electron đẩy nhau sẽ không tạo liên kết





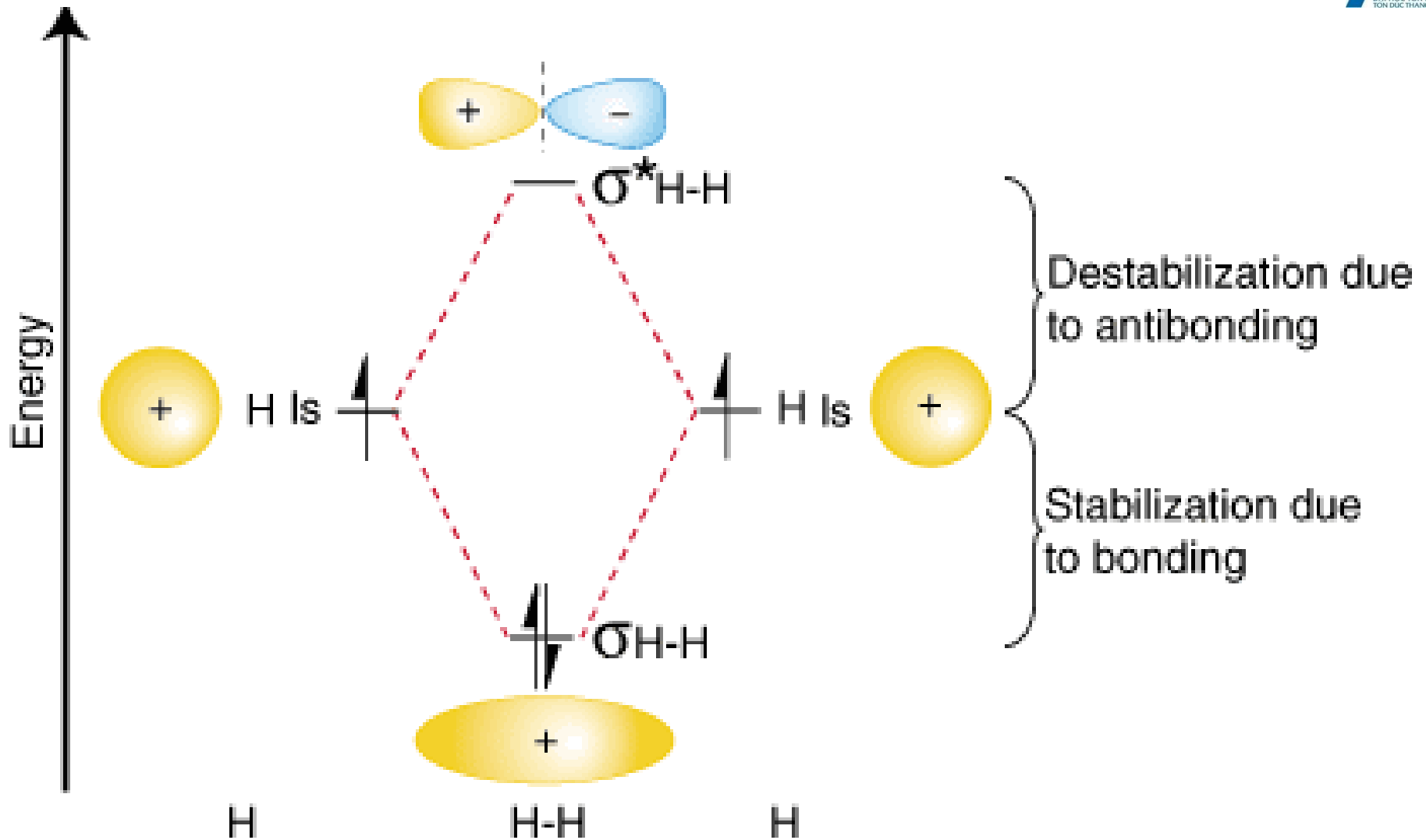


Constructive
overlap

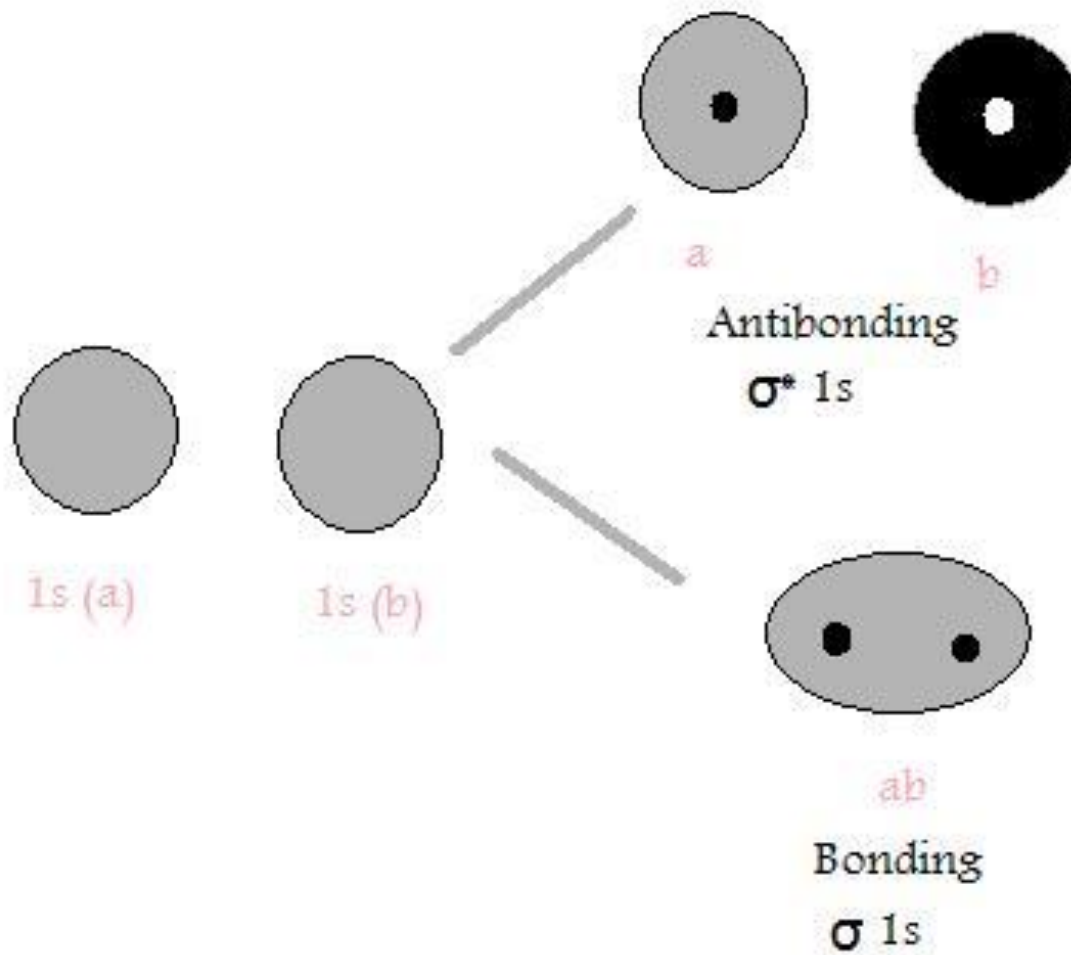


Destructive
overlap

Two 1s orbitals combine to form a bonding and an antibonding M.O.



An orbital correlation diagram for hydrogen



Vậy thứ tự năng lượng của các MO như sau :



Xếp e của phân tử H_2 vào các MO nhận được công thức e của phân tử H_2



Bậc liên kết :

+ Trường hợp H_2^+ :

So sánh H_2 và H_2^+ :

bậc liên kết :

Độ dài liên kết:

Độ bền liên kết :

VD 1 : phân tử He_2 tồn tại hay không ?

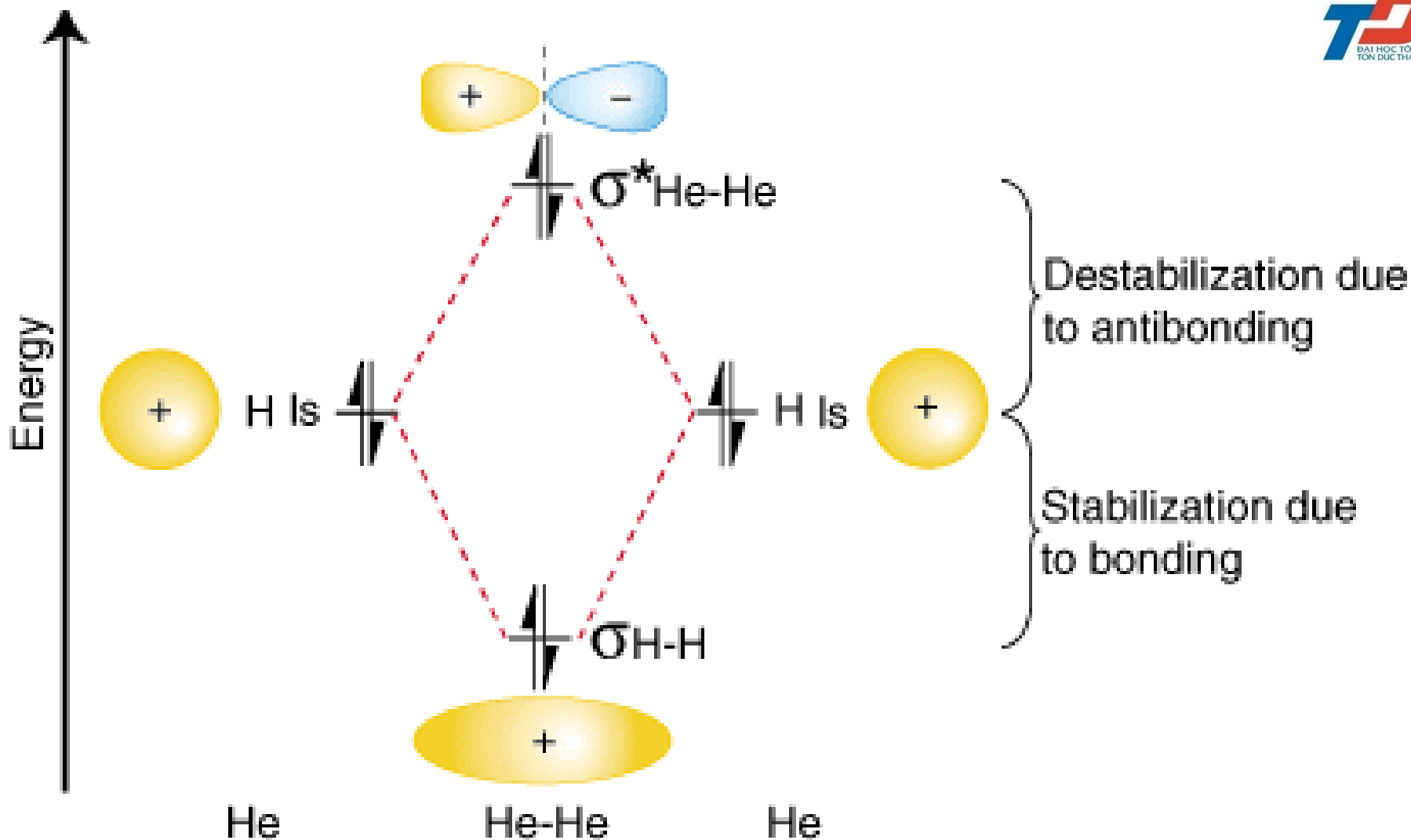
$\text{He} (z = 2) \rightarrow \text{He}_2$ có 4e

He_2 :

VD 2 :

He_2^+ :

Theo MO không tính được góc liên kết



An orbital correlation diagram for a hypothetical He-He molecule

Xét phân tử tạo thành từ các nguyên tố của chu kỳ

II : phân tử kiểu A_2 hoặc AB

(*) Phân tử gồm 2 nguyên tử thuộc chu kỳ 2 : A_2

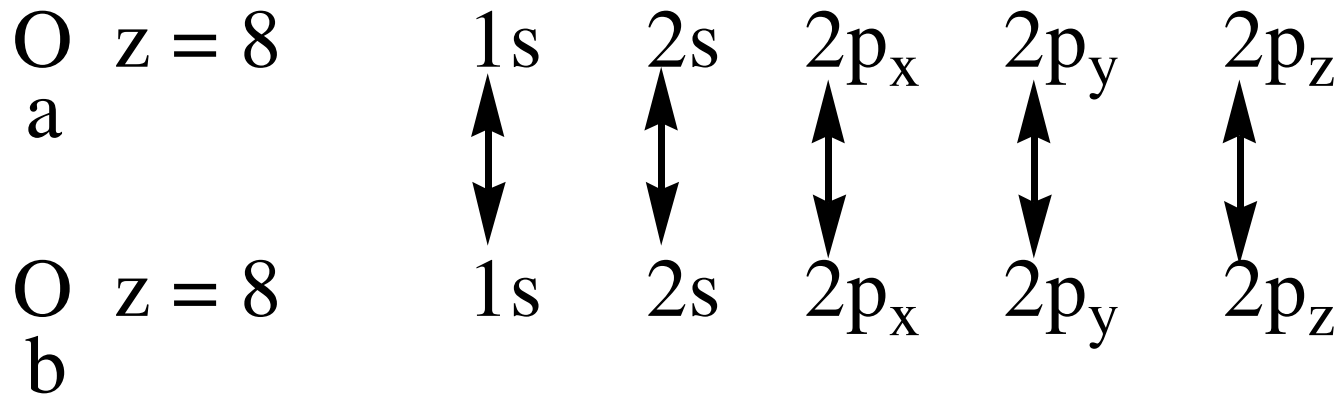
Li_{z=3} Be_{z=4} B_{z=5} C_{z=6} N_{z=7} O_{z=8} F_{z=9} Ne_{z=10}

Các nguyên tố đầu chu kỳ

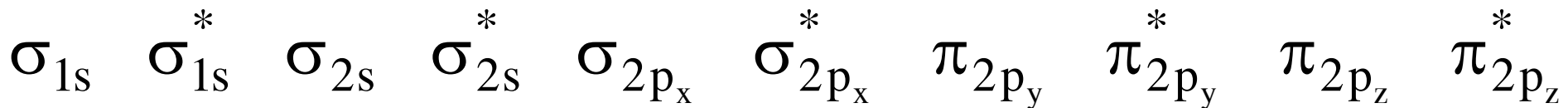
Các nguyên tố cuối chu kỳ

Do thứ tự mức năng lượng MO giống nhau – 2s gần bằng 2p

VD : phân tử O_2 có tổng cộng 16e



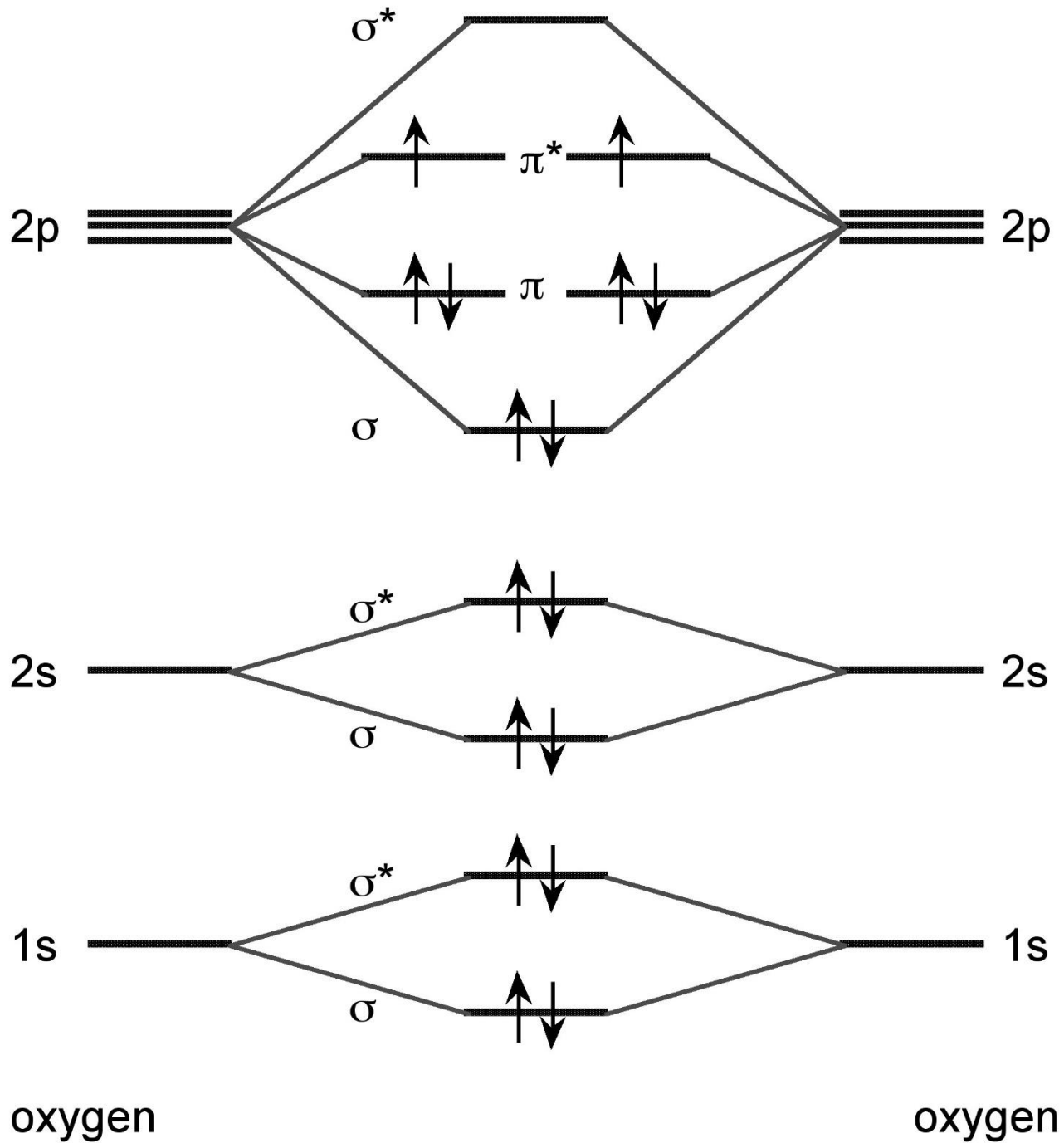
Có 10 AO tham gia tổ hợp tạo thành 10 MO :



10 MO này được phân bố như sau :

Bậc liên kết :





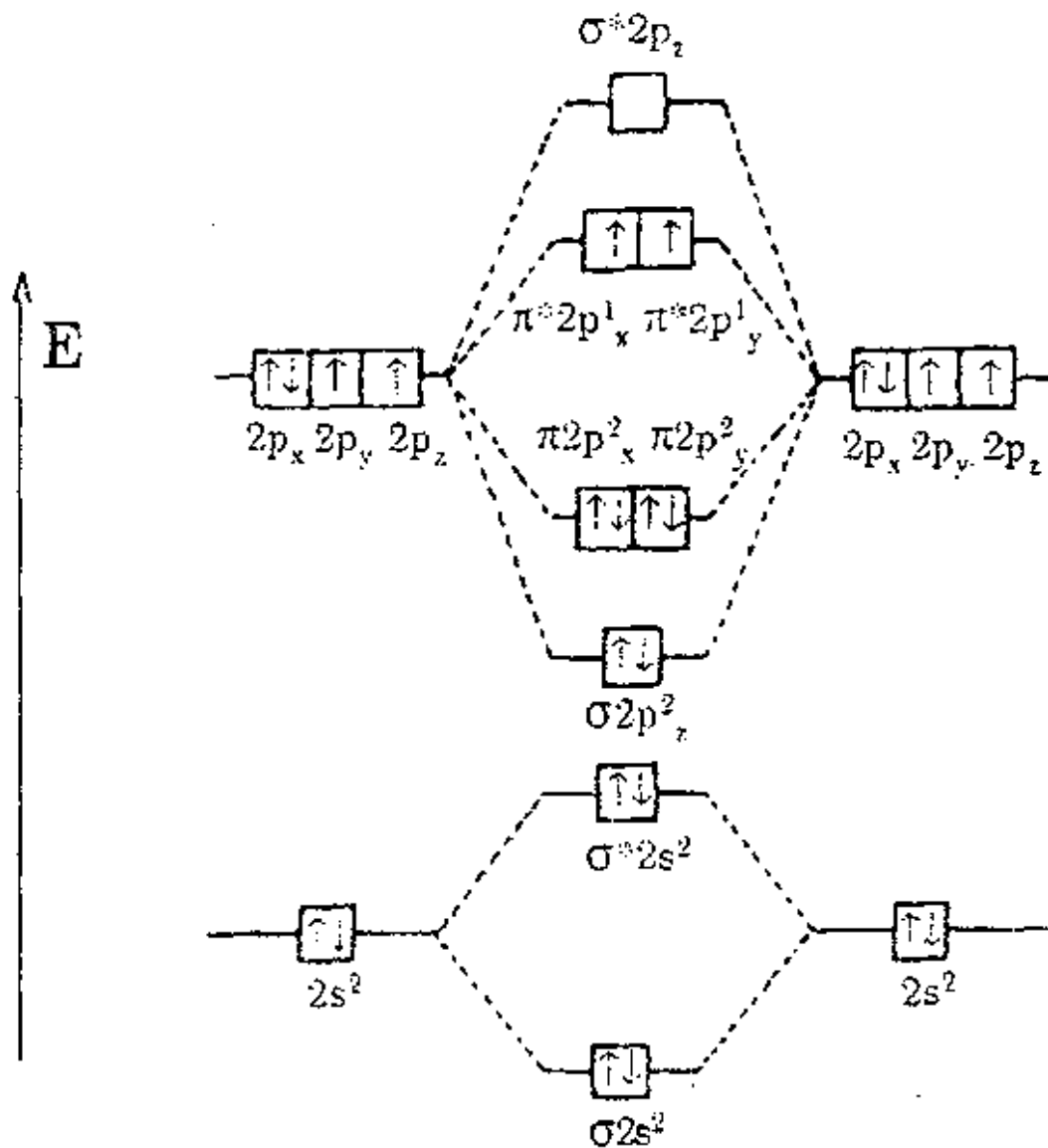
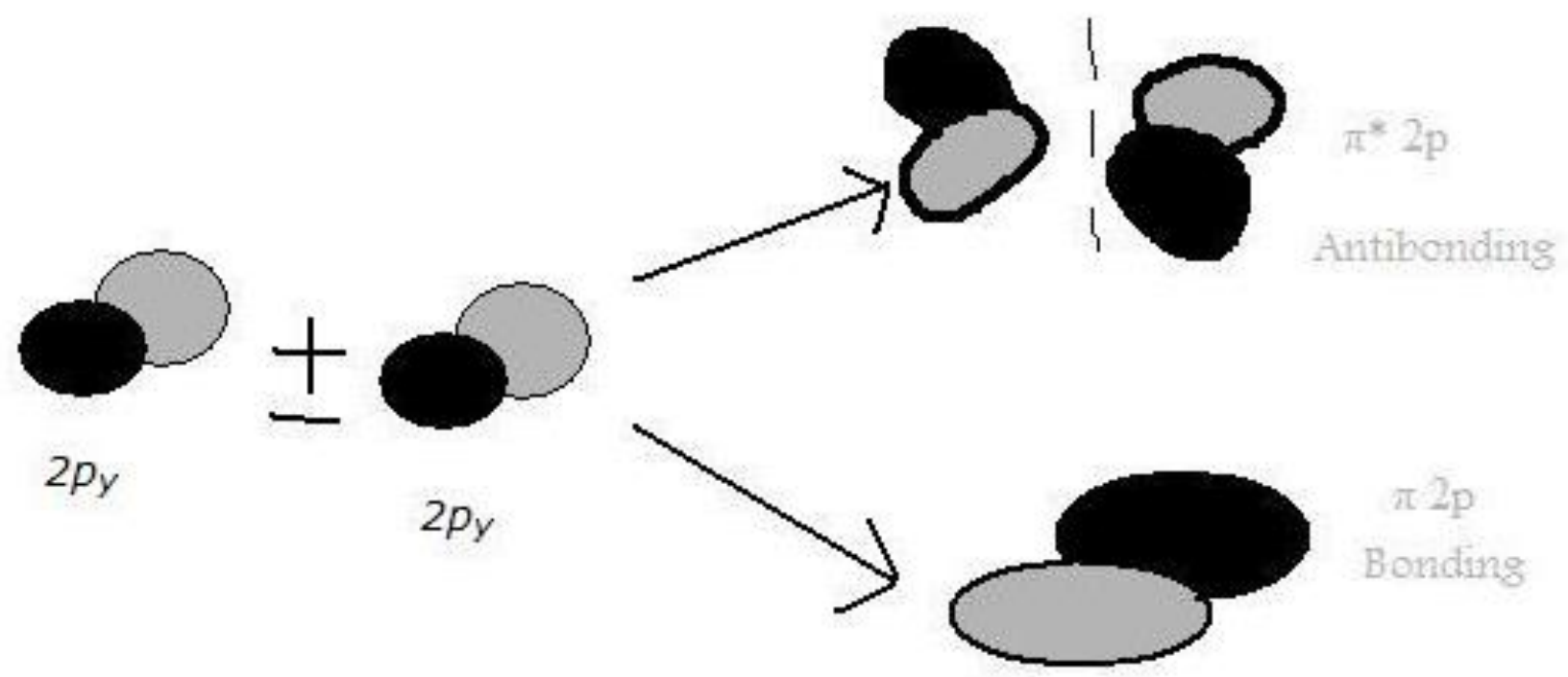
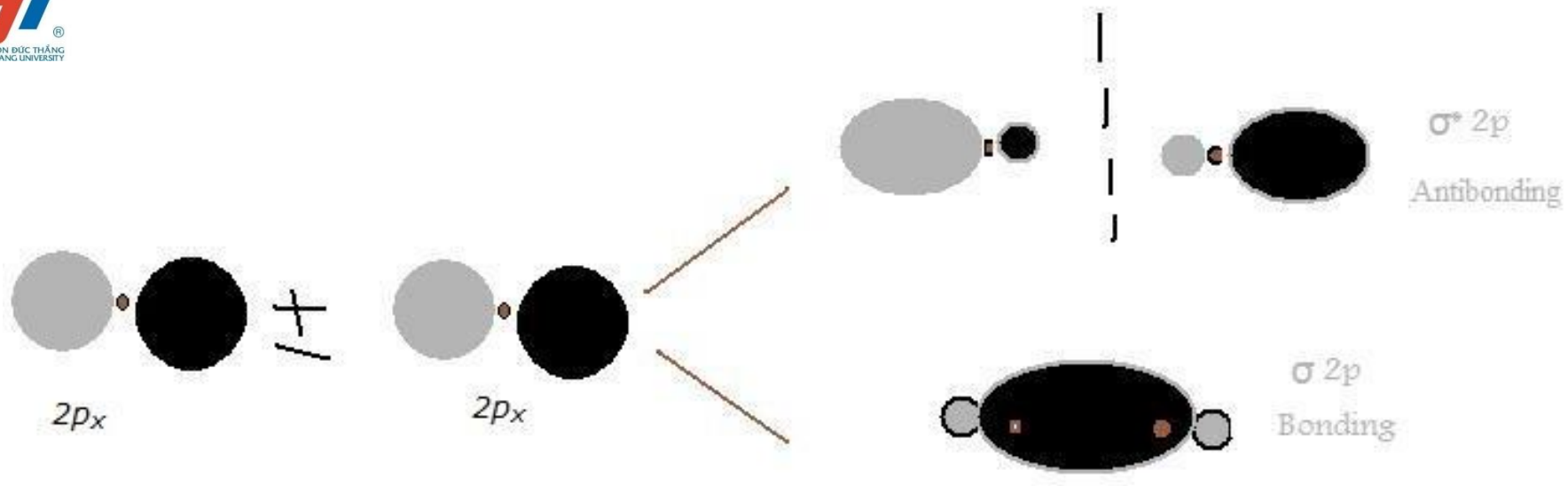
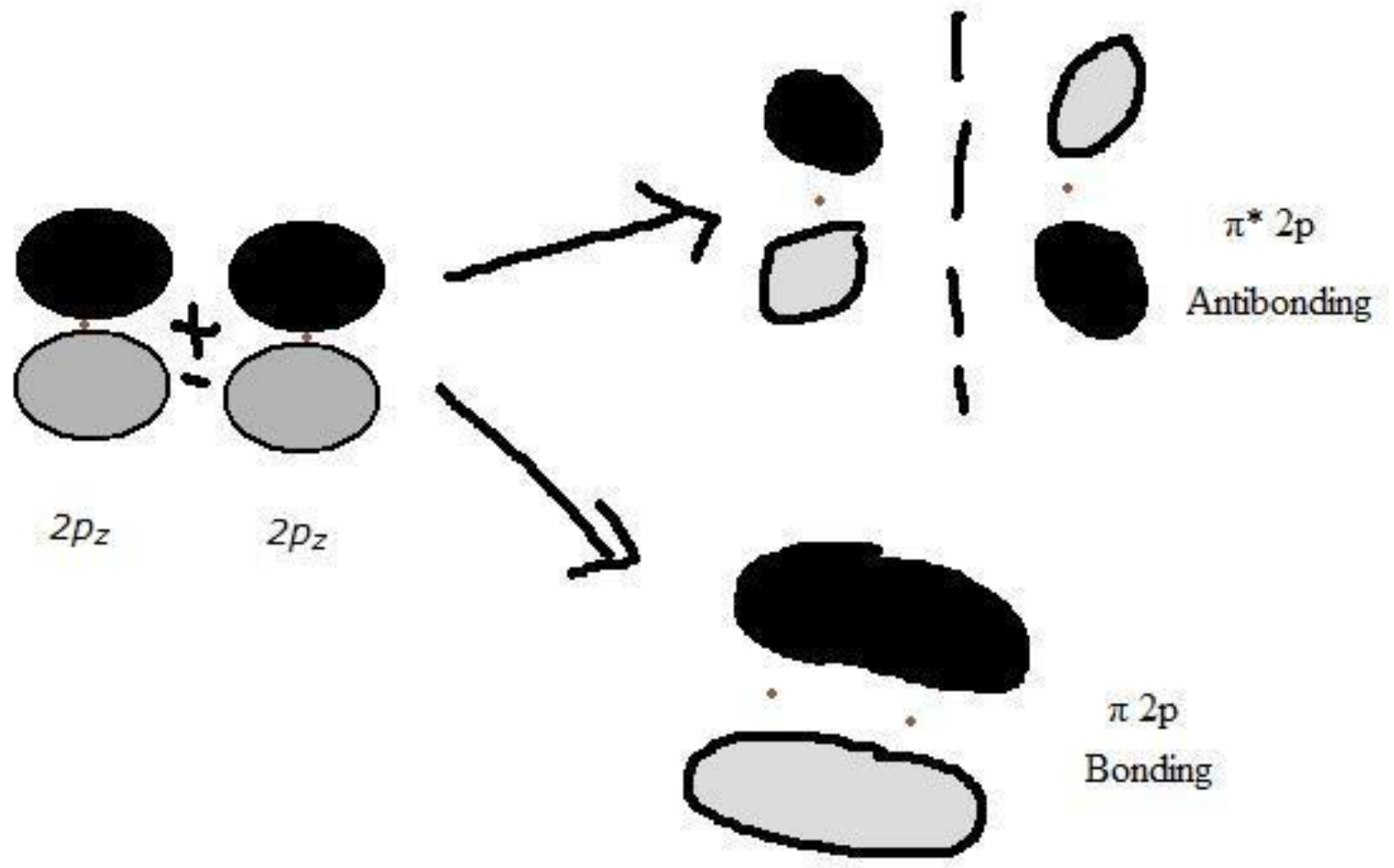
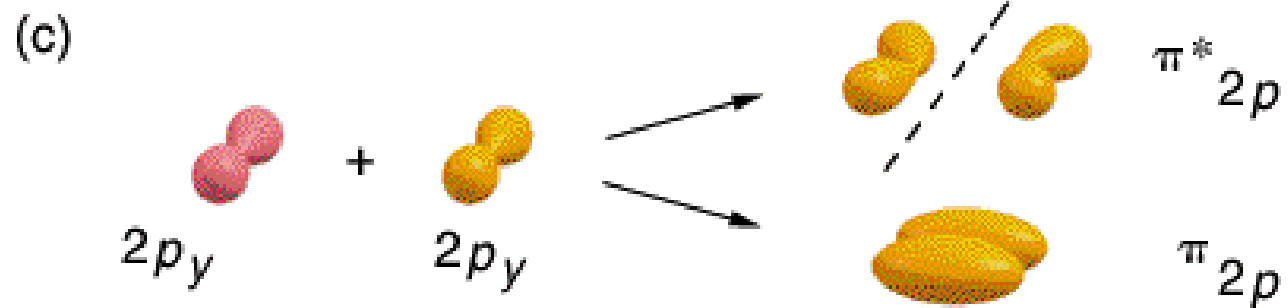
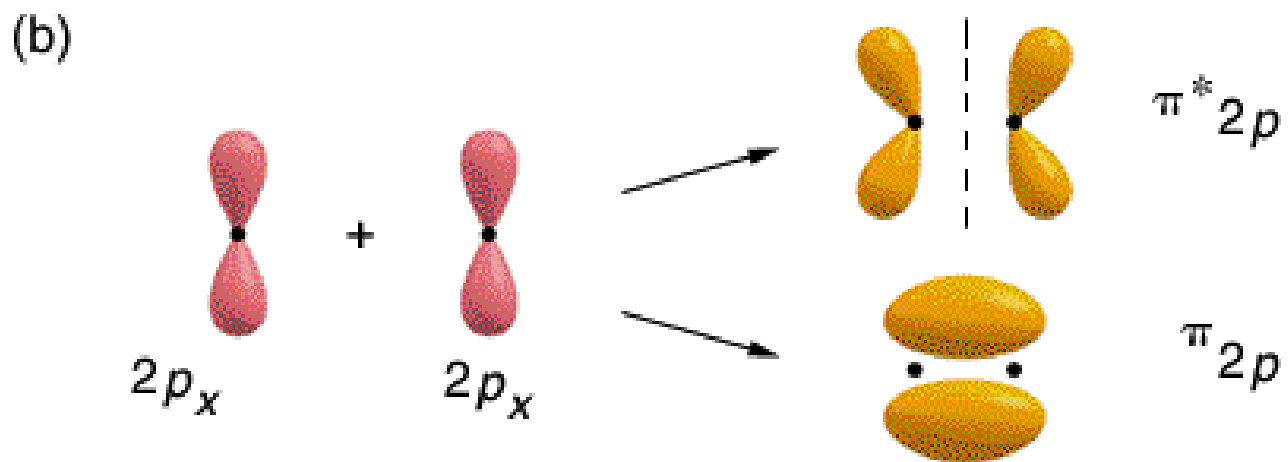
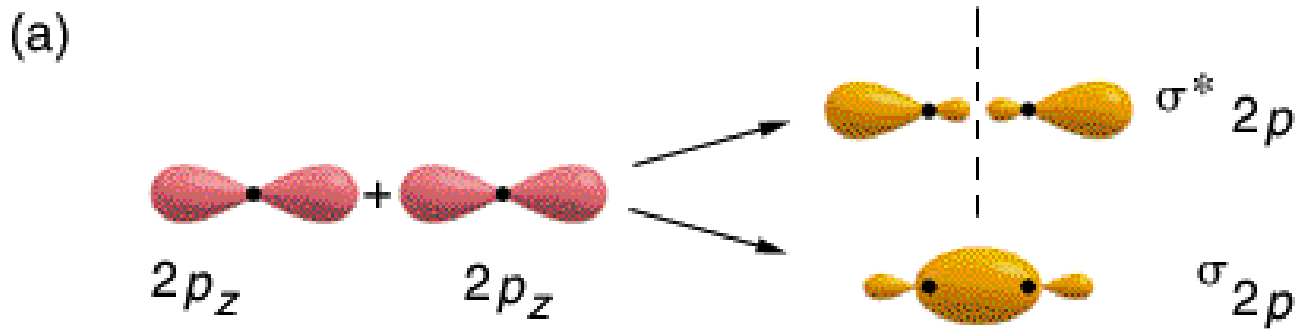
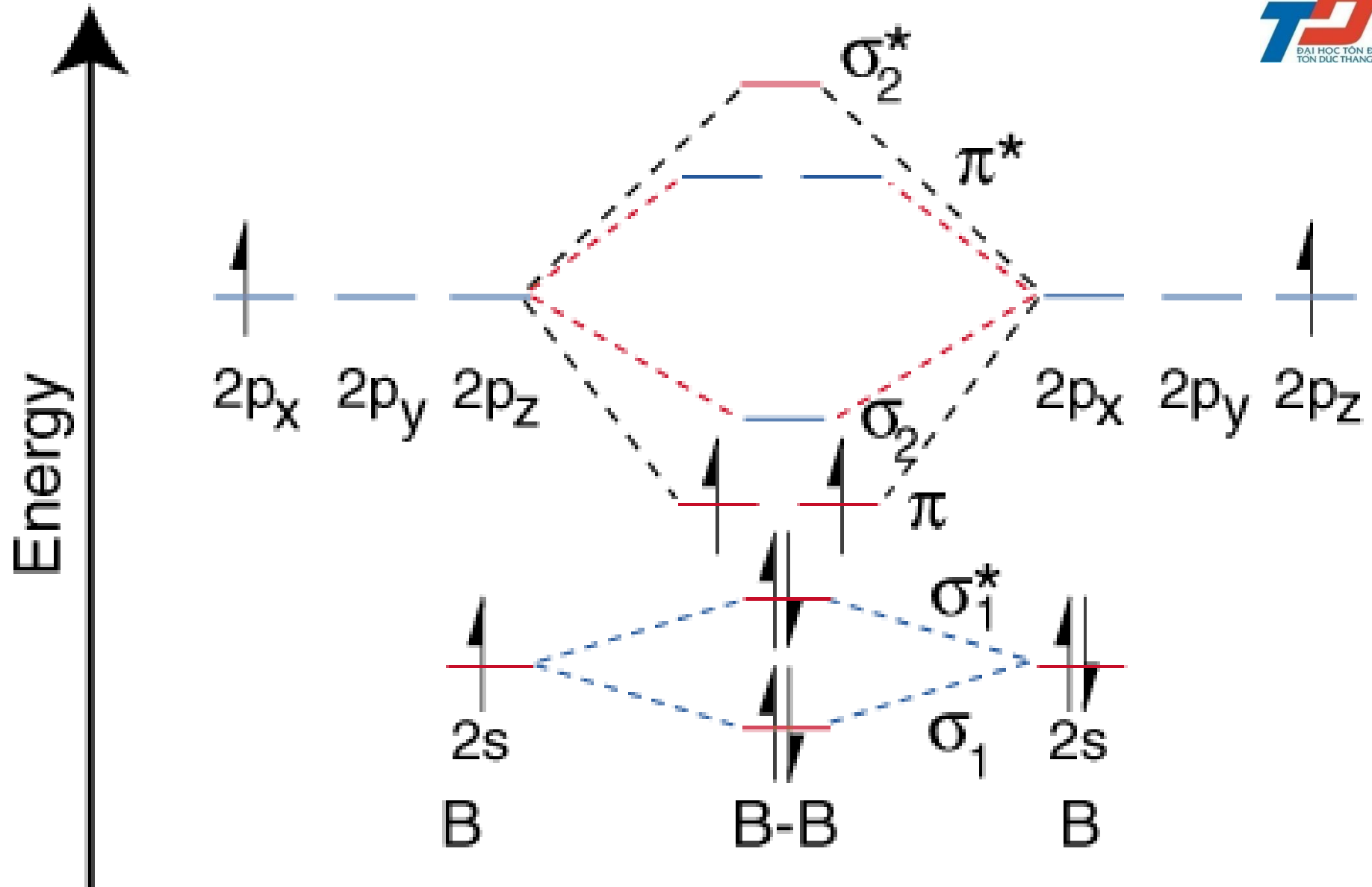


Fig. 6.8 Molecular orbital diagram of oxygen molecule

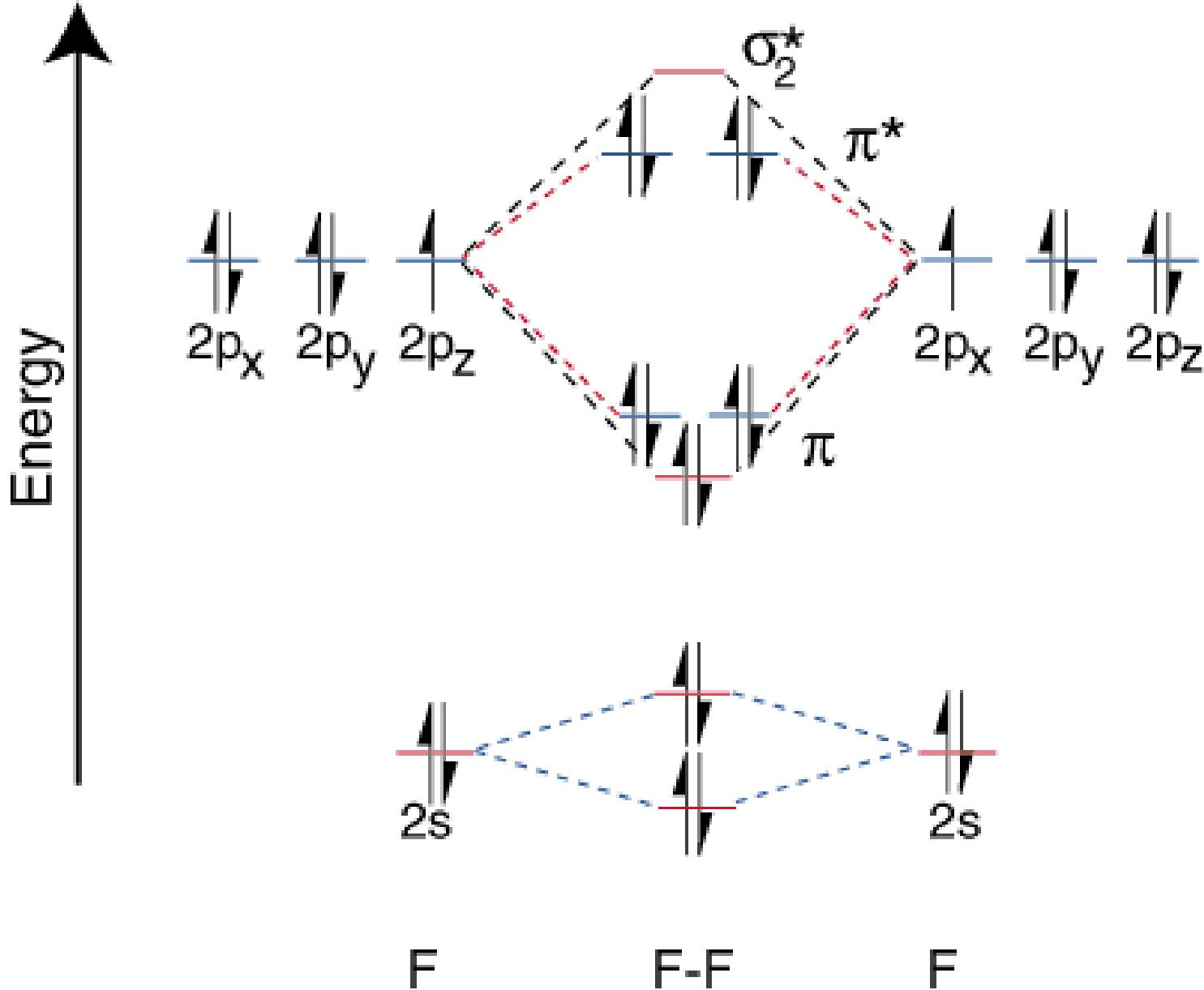








Orbital correlation diagram for diboron (B_2)



Orbital correlation diagram for homonuclear diatomic molecules other than B_2 , C_2 , and N_2

Thứ tự MO của các nguyên tố cuối chu kỳ 2 : A_2

Viết ở dạng ngắn hơn :

Chỉ xếp electron hóa trị của phân tử – nghĩa là electron của lớp ngoài cùng (bỏ đi 4 e của 2 MO K)

VD :

Phân tử O_2^- (17e) : có hóa trị

\Rightarrow Phân tử O_2^-

Thứ tự các MO của các nguyên tố *đầu chu kỳ 2* : A_2

Viết ở dạng ngắn hơn :

VD : phân tử N_2 (14e)

Số e hóa trị =

\Rightarrow Phân tử N_2



Bậc liên kết :

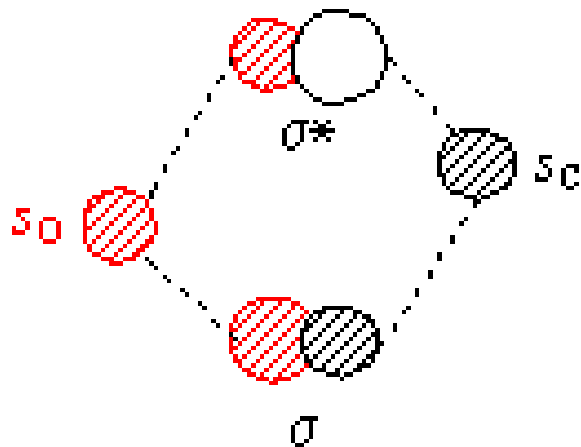
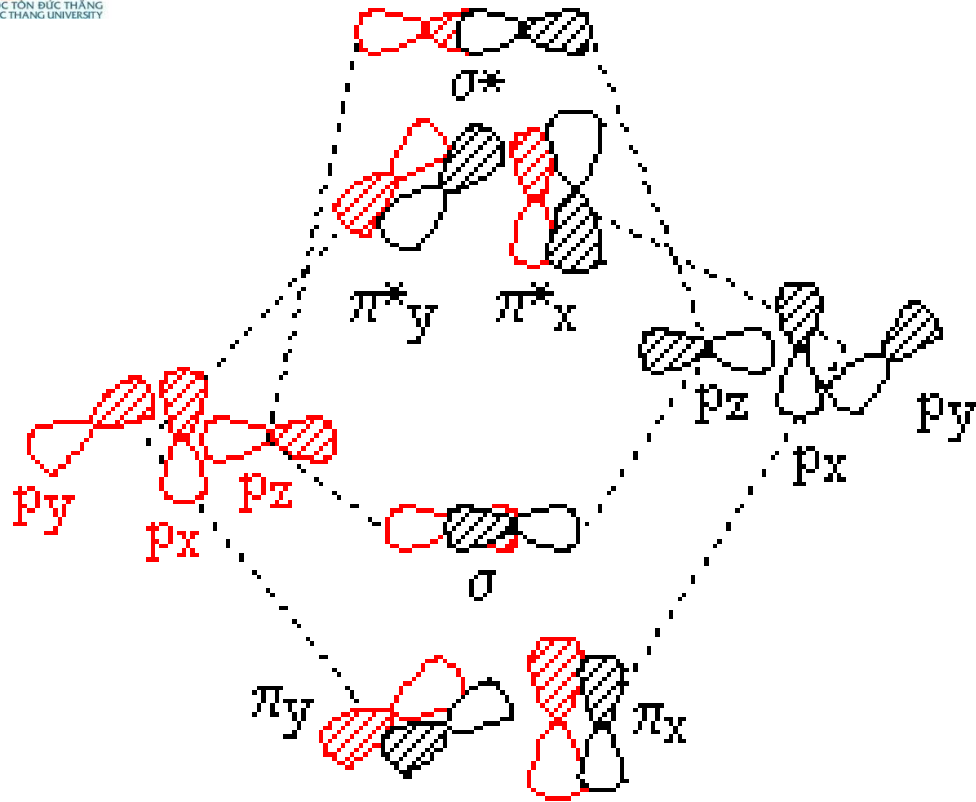
Phân tử gồm 2 nguyên tử khác nhau (AB) của chu kỳ 2 :

VD : CO, NO, CN⁻

CO : 10e hóa trị

NO : 11e hóa trị

CN⁻ : $13 + 1 - 4 = 10e$ hóa trị



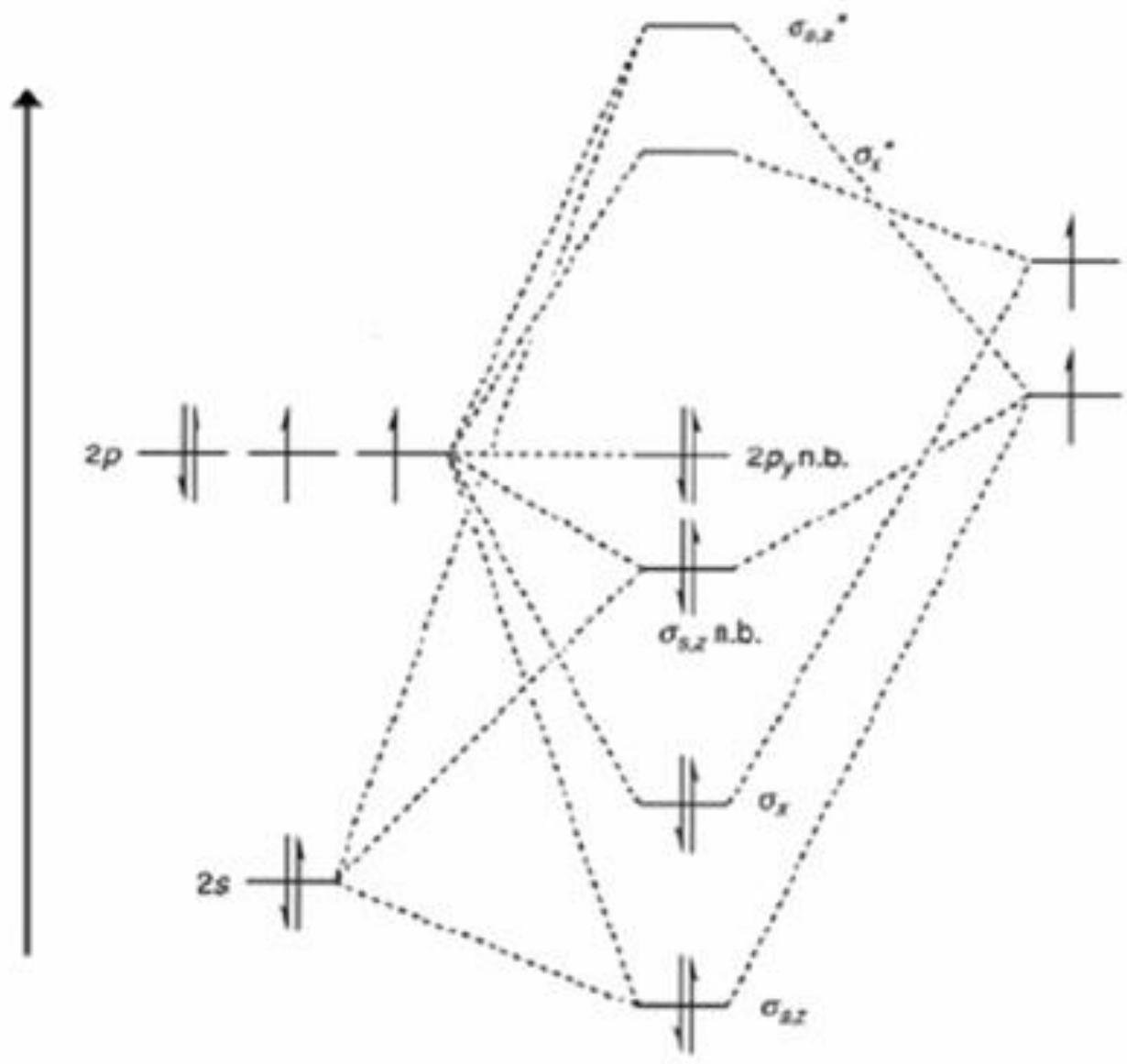
Sự hình thành phân tử CO theo MO

Tuy thuyết MO có tính chất tổng quát nhưng hầu như không giải thích được các liên kết riêng lẻ trong phân tử, mà chỉ quan tâm đến các điện tử hóa trị tham gia vào việc tạo thành orbital phân tử và bỏ qua các liên kết giữa các nguyên tử.

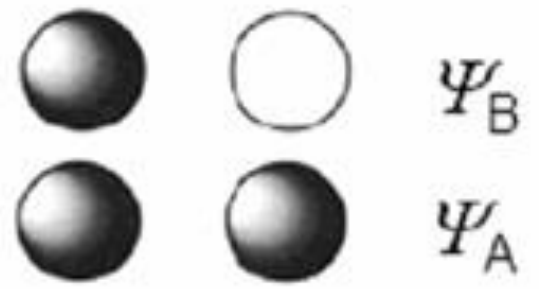
Xét ví dụ phân tử nước :

thuyết MO giải thích việc tạo thành orbital phân tử nước, mà không giải thích về liên kết giữa O và H như thế nào, hình dạng, độ dài liên kết...

Với 6 orbital nguyên tử, nước có 6 orbital phân tử, giản đồ các mức năng lượng của các orbital phân tử như sau:

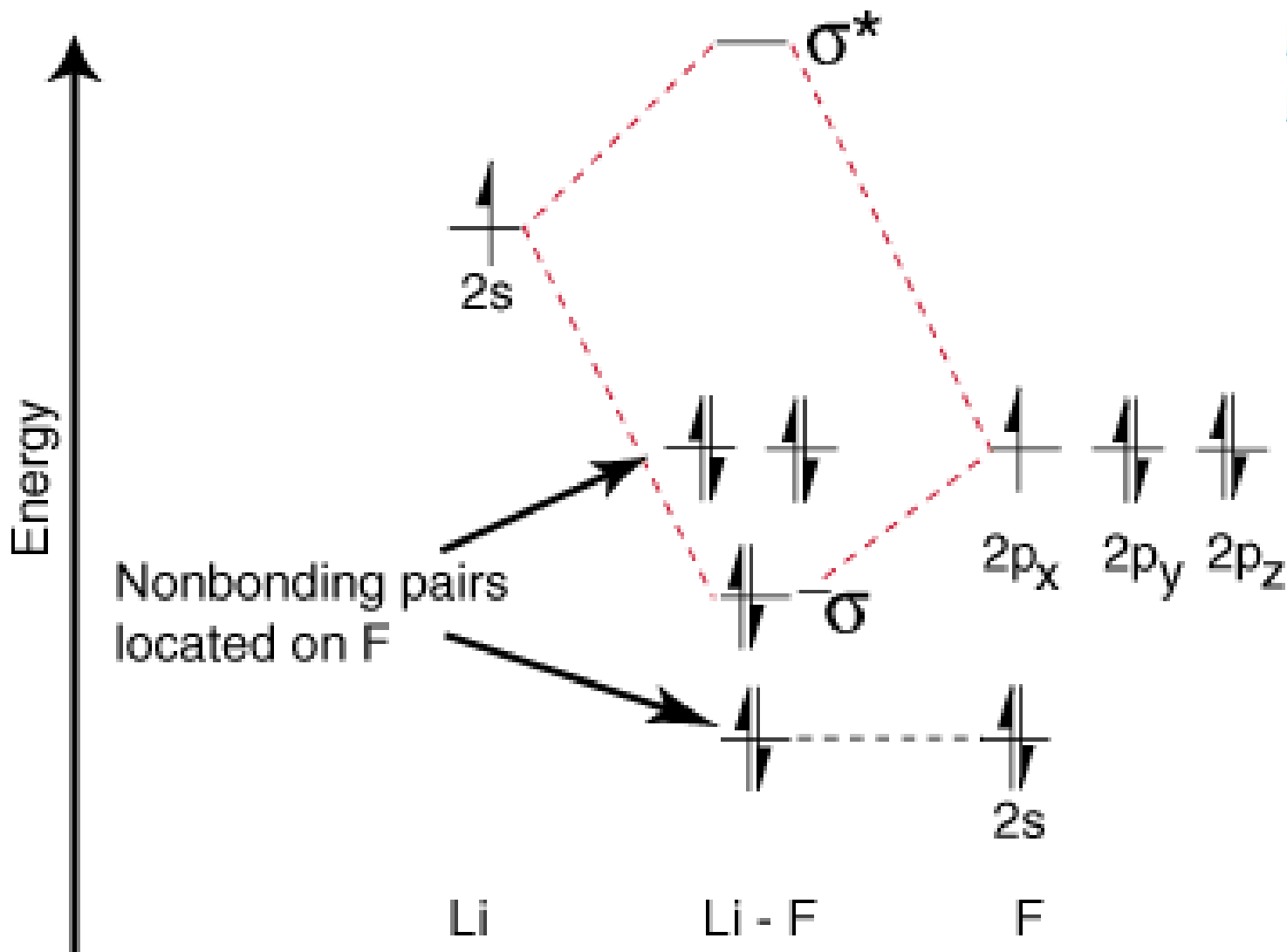


Group orbitals



Với 4 điện tử trên 2 orbital phân tử liên kết sigma(s) và sigma(z), phân tử nước có 2 liên kết.

Tất cả các điện tử đều ghép đôi nên nước nghịch từ. Điều mà thuyết VB hoàn toàn không làm được.



Orbital correlation diagram for LiF

III. LIÊN KẾT ION :

1. Định nghĩa :

Liên kết được tạo thành bằng lực hút tĩnh điện giữa các ion tích điện trái dấu



Thuyết tĩnh điện hiện đại về liên kết hoá học : tương tác hoá học gồm 2 quá trình

+ quá trình tạo thành các ion từ các nguyên tử tương tác

+ quá trình hút nhau bằng lực hút tĩnh điện của các ion này

2. Nguyên nhân tạo liên kết :

Được giải thích theo thuyết Kossel :

- Nguyên tử nhường electron : cation tạo thành có cấu trúc lớp vỏ electron ngoài giống khí trơ ở chu kỳ trước nó
- Nguyên tử nhận electron : anion tạo thành có cấu trúc lớp vỏ ngoài giống khí trơ ở cùng chu kỳ
- Cation và anion hút nhau và tiến lại gần nhau.

Nhưng khi tiến đến rất gần nhau thì giữa chúng xuất hiện lực đẩy giữa các vỏ e, lực đẩy càng tăng khi các ion càng tiến đến gần nhau hơn.

Đến khi nào **lực đẩy bằng lực hút** thì các ion dừng lại và ở cách nhau một khoảng cách nhất định. Khi đó phân tử ion hình thành

3. Đặc điểm của liên kết ion :

**Có tính không định hướng, không bão hoà, phân cực
vì vậy hợp chất ion có cấu trúc kiểu mạng tinh thể kim loại**

**→ hợp chất ion có nhiệt độ sôi, nhiệt độ nóng chảy cao
hơn hợp chất cộng hoá trị**

4. Độ ion của hợp chất ion :

Được xác định qua hiệu số độ âm điện

$$\Delta\chi = \chi_A - \chi_B \quad \chi_A > \chi_B$$

$\Delta\chi$ càng lớn hợp chất càng ion

Liên kết ion chỉ hình thành giữa các kim loại điển hình và phi kim điển hình – là những nguyên tố có độ âm điện chênh lệch nhau lớn)

6. Sự phân cực của ion :

- Một số hợp chất ion nhưng có nhiệt độ sôi, nhiệt độ nóng chảy thấp, khó điện ly và kém bền dưới tác dụng của nhiệt độ.

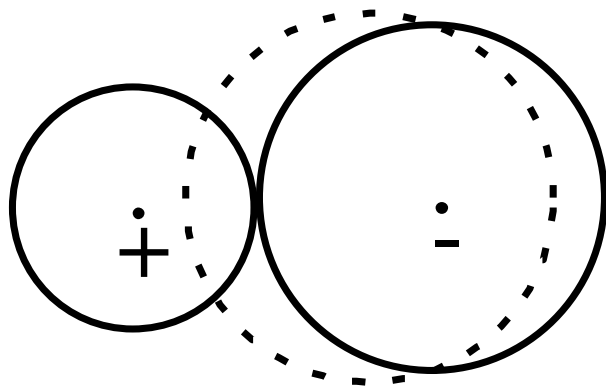
Những hợp chất như vậy được gọi là hợp chất ion có một phần tính cộng hoá trị

Nguyên nhân là do sự phân cực của ion

Hoặc :

- Sự phân cực ion là sự hút đám mây electron của anion về phía cation

Cation gọi là ion phân cực ; anion là ion bị phân cực hay bị biến dạng



Sự biến dạng của đám mây electron anion dưới tác dụng phân cực của cation

Điều kiện để cation phân cực :

+ Điện tích (+) phải lớn

+ Bán kính ion dương phải nhỏ

+ Ngoài ra còn phụ thuộc vào cấu hình electron của cation

Ion càng phân cực →

So sánh sự phân cực của ion :

*** 2 ion cùng điện tích : xét bán kính ion**

VD : Mg^{2+} ($z = 12$) Ca^{2+} ($z = 20$)

Độ phân cực :

* 2 ion cùng bán kính : xét điện tích ion

Ví dụ :

$$r_{\text{K}^+} = r_{\text{Ba}^{2+}} = 1,35\text{Å}^0$$

Độ phân cực :

*** 2 ion khác nhau có cùng điện tích, có cùng r :
dựa vào cấu trúc lớp vỏ electron ngoài của ion**

VD : xét 2 phân tử CuCl và NaCl

$$r_{\text{Cu}^+} = r_{\text{Na}^+} = 0,98 \text{ \AA}$$



⇒

Độ phân cực :

Tính CHT :

t^o_s, t^o_{nc} :

VD : xét 2 phân tử NaCl và MgCl₂

Điện tích : Mg²⁺ > Na⁺

r_{ion} :

Độ phân cực :

Tính CHT :

t_s^o, t_{nc}^o :

Anion có độ bị phân cực lớn hơn, độ phân cực bé hơn cation.

Vì vậy khi các ion ngược dấu tác dụng với nhau có thể xem chỉ có anion bị phân cực, còn cation đóng vai trò ion phân cực

VD : $r_{\text{Ca}^{2+}} = 0,99 \text{ \AA}$; $r_{\text{Ba}^{2+}} = 1,35 \text{ \AA}$; $r_{\text{Cd}^{2+}} = 0,99 \text{ \AA}$

So sánh độ bền dưới tác dụng nhiệt của CaCO_3 , CdCO_3 , BaCO_3

Cho Ca $z = 20$; Ba $z = 56$; Cd $z = 48$

Điều kiện về anion : anion bị phân cực

- ion có điện tích âm lớn
- Bán kính ion âm lớn

⇒ càng bị phân cực ⇒ càng có tính cộng hóa trị
⇒ t° sôi, t° nóng chảy thấp

VD : so sánh nhiệt độ nóng chảy của NaCl và NaI

Bị phân cực :
CHT :

** Ion càng bị phân cực thì màu sắc càng đậm dần :*

AgCl
Trắng

AgBr
vàng nhạt

AgI
vàng đậm

Độ bị phân cực : $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$

I^- bị phân cực nhiều nhất nên AgI có màu đậm nhất

** Ion càng phân cực thì màu sắc càng nhạt dần :*

FeCl_3 : màu vàng
(vì Fe^{3+} phân cực hơn Fe^{2+})

FeCl_2 : màu xanh lá

V. LỰC VAL DER VAL :

Lực ValderVal là nguyên nhân gây nên hiện tượng hoá lỏng, rắn, hòa tan, hấp thụ, ...

Đặt vấn đề :

Lý thuyết về liên kết ion và liên kết cộng hoá trị giải thích được cấu tạo phân tử của nhiều chất ở thể rắn, lỏng, khí nhưng không giải thích được sự tồn tại của một số không ít các chất, ví dụ như khí hiếm

Nguyên tử khí hiếm có vỏ electron bền nên không thể tạo ra các kiểu liên kết hóa học đã xét ở trên.

Nhưng ở nhiệt độ rất thấp ($\approx 0^\circ\text{K}$) khí hiếm có thể hóa lỏng và hóa rắn, các quá trình này thoát ra năng lượng.

Vậy những lực nào đã hút các nguyên tử khí hiếm lại với nhau ?

Tương tự, lực nào đã hút những phân tử trung hòa như H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 lại với nhau để chúng tồn tại ở trạng thái lỏng và rắn ?

Những lực hút giữa các nguyên tử, phân tử trung hòa, gọi chung là lực giữa phân tử, hay còn gọi là lực Val der val

Đặc điểm :

Lực Val der Val cũng có bản chất điện nhưng có một số điểm khác với lực liên kết hóa học như :

- + Thể hiện trên những khoảng cách tương đối lớn**
- + Không bão hòa**
- + Có năng lượng rất bé**

Lực liên kết Val der Val gồm 3 phần tương tác :

- + Tương tác định hướng**
- + Tương tác khuếch tán**
- + Tương tác cảm ứng**

a. Tương tác định hướng : xuất hiện giữa các phân tử có cực
→ là tương tác lưỡng cực – lưỡng cực. Tương tác này tăng khi $\mu_{\text{lưỡng cực}}$ của các phân tử tăng và nhiệt độ của hệ tương tác giảm

Hợp chất có nhiệt độ sôi, nhiệt độ nóng chảy cao → chất khí dễ hóa lỏng → chất lỏng dễ đông đặc

b. Tương tác cảm ứng : xuất hiện giữa các phân tử có cực và không cực ; chỉ đáng kể khi $\mu_{\text{lưỡng cực}}$ của phân tử có cực lớn

c. Tương tác khuếch tán :

+ xuất hiện nhờ lưỡng cực nhất thời giữa các phân tử

+ tương tác lưỡng cực nhất thời – lưỡng cực nhất thời

có thể tạo thành giữa các phân tử bất kỳ, có cực hoặc không có cực

+ có giá trị không đáng kể khi $\mu_{\text{lưỡng cực}}$ của các phân tử có cực lớn

Tương tác khuếch tán tăng theo kích thước phân tử → nhiệt độ sôi, nhiệt độ nóng chảy cao → chất khí dễ hóa lỏng

VD : so sánh t° sôi, t° nóng chảy của NH_3 và CH_4

Tóm lại :

- Tương tác khuếch tán xuất hiện trong mọi trường hợp và đóng vai trò chủ yếu đối với các phân tử không có cực hoặc có cực yếu
- Lực định hướng : quan trọng với các phân tử tương tác có cực mạnh
- Tương tác cảm ứng : nói chung có vai trò không đáng kể

VI. LIÊN KẾT HYDRO :

Hydro liên kết với một nguyên tử âm điện, đồng thời cũng có khả năng tạo liên kết bổ sung với nguyên tử của nguyên tố âm điện trong phân tử khác

Ví dụ :



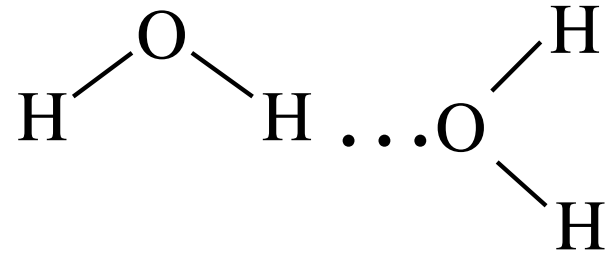
- *Bản chất* : liên kết hydro vừa có bản chất điện, vừa có bản chất cho – nhận

- *Độ bền* : liên kết Val der Val < liên kết hydro < liên kết cộng hóa trị

Liên kết hydro làm cho nhiệt độ sôi, nhiệt độ nóng chảy của các chất như HF, H₂O, NH₃ cao bất thường, làm tăng độ tan của các chất

Có 2 loại liên kết hydro :

+ Liên kết hydro liên phân tử :



Liên kết hydro liên phân tử làm KLPT tăng lên $\rightarrow t^{\circ}_s, t^{\circ}_{nc}$ cao ; làm giảm tính axit của một số axit ; độ tan trong nước tăng

+ Liên kết hydro nội phân tử :

