

. LIÊN KẾT HÓA HỌC VÀ CẤU TẠO PHÂN TỬ

. LIÊN KẾT HÓA HỌC VÀ CẤU TẠO PHÂN TỬ

I. NHỮNG KHÁI NIỆM CƠ BẢN VỀ LIÊN KẾT HÓA HỌC

Lý thuyết về liên kết hóa học là một trong những vấn đề trung tâm của hóa học hiện đại vì có biết được bản chất tương tác giữa các tiểu phân, nghĩa là biết được liên kết hóa học tạo thành giữa các tiểu phân trong tương tác thì mới hiểu được những vấn đề cơ bản của hóa học như: tính đa dạng của vật chất, cơ chế tạo thành, thành phần, cấu tạo và khả năng phản ứng của chúng.

1. Bản chất liên kết - liên kết hóa học có bản chất điện vì cơ sở tạo thành liên kết là lực hút giữa các hạt mang điện (electron hạt nhân)

- Trong các tương tác hóa học chỉ có các electron của những phân lớp ngoài cùng của các nguyên tử tham gia vào quá trình xây dựng liên kết. Các phân lớp ngoài cùng của nguyên tử có dạng (ns, np) , $(n-1)d$, $(n-2)f$ thực hiện liên kết - đó là các electron hóa trị.

- Theo cơ học lượng tử, nghiên cứu liên kết là nghiên cứu sự phân bố mật độ electron trong trường hạt nhân của các nguyên tử tạo nên nguyên tử.

2. Một số đặc trưng của liên kết

a) **Độ dài liên kết** - là khoảng cách giữa hai hạt nhân của các nguyên tử tương tác.

Độ dài liên kết thay đổi phụ thuộc vào:

- * kiểu liên kết
- * trạng thái hóa trị của các nguyên tử
- * độ bền hợp chất ...

b) **Góc hóa trị** - là góc tạo bởi hai đoạn thẳng tưởng tượng nối hạt nhân nguyên tử trung tâm với hai hạt nhân nguyên tử liên kết.

Góc hóa trị phụ thuộc vào:

- * bản chất nguyên tử tương tác
- * kiểu hợp chất
- * dạng hình học phân tử (cấu hình không gian của phân tử)

c) **Bậc liên kết (số liên kết)** - là số liên kết tạo thành giữa hai nguyên tử tương tác.

d) **Năng lượng liên kết** - là năng lượng cần tiêu tốn để phá hủy liên kết

Năng lượng liên kết phụ thuộc vào:

- * độ dài liên kết - khoảng cách giữa hai hạt nhân nguyên tử liên kết càng ngắn thì năng lượng liên kết càng lớn.
- * độ bội liên kết - số liên kết càng lớn thì năng lượng liên kết càng lớn.
- * độ bền liên kết - liên kết càng bền thì năng lượng liên kết càng lớn.

3. Năng lượng của phân tử – là năng lượng biểu diễn sự phân bố của năng lượng nhiệt động và các dạng năng lượng khác của phân tử.

- Năng lượng nội tại của phân tử là tổng các năng lượng của các hạt cấu thành phân tử tính toán dựa trên lý thuyết cơ học lượng tử của phân tử.

- Nhiệt độ trung bình của phân tử là năng lượng trung bình của các hạt cấu thành phân tử tính toán dựa trên lý thuyết. Các nhà nghiên cứu đã tìm ra rằng sự phân bố năng lượng của các hạt cấu thành phân tử tuân theo phân bố Boltzmann (có thể hình thành liên kết cộng hóa trị hay liên kết hydro) mà các nguyên tử của phân tử liên kết với nhau trong phân tử nếu có sự hình thành liên kết.

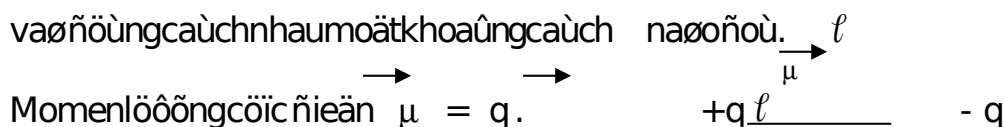
4. Các loại liên kết hóa học

- * Liên kết cộng hóa trị.
- * Liên kết ion.
- * Liên kết kim loại.
- * Liên kết Van der Waals và liên kết Hydro.

II. MỘT SỐ TÍNH CHẤT PHÂN TỬ

1. Tính chất điện của phân tử

* **Mômen lưỡng cực điện** – là đại lượng đặc trưng cho sự phân bố điện tích +q và -q bằng nhau ở hai đầu của một đoạn thẳng



Ngôøi ta thöông bieäu dieãn momen löôõng cöïc ñieän baèng moät vectô höông theo truiïc löôõng cöïc töø ñieän tích döông ñeän tích âm.

* **Trong phân tử** - những hạt nhân nguyên tử là những hạt tích điện dương còn những điện tử là những hạt tích điện âm. Ta có thể hình dung rằng trong phân tử ta có thể tìm thấy một trung tâm cho các hạt tích điện dương và một trung tâm cho các hạt tích điện âm

+ Nếu hai trung tâm trên trùng nhau phân tử sẽ là phân tử không có cực.

+ Trong trường hợp ngược lại, nếu hai trung tâm trên không trùng nhau, phân tử sẽ là phân tử có cực. Phân tử có cực coi như một lưỡng cực điện có một momen lưỡng cực phân tử sẽ có xu hướng bằng toán vectơ momen lưỡng cực của các liên kết và momen lưỡng cực của các cặp điện tử hoá trị do trong các AO lai hoá có trong phân tử (nếu có).

2. Tính chất của phân tử.

* **Chất không phân tử** - là chất mà phân tử của chúng không có cấu trúc phân tử nào cả, nên không có momen lưỡng cực. Đó là các chất đơn nguyên tử (kim loại) sẽ làm xuất hiện một momen lưỡng cực tổng cộng với chiều lưỡng cực tổng cộng (hiện tượng này gọi là chất không phân tử), do đó mẫu chất là chất đơn nguyên tử.

Ví dụ - chất không phân tử như H_2, CO_2, H_2O, \dots

* **Chất phân tử** - là chất mà phân tử của chúng có cấu trúc phân tử nào cả nên có một momen lưỡng cực. Khi nằm trong lưỡng cực (kim loại), thì momen lưỡng cực tổng cộng chiều lưỡng cực tổng cộng (hiện tượng này gọi là chất phân tử) nên chất này sẽ là chất phân tử.

Ví dụ - chất phân tử như O_2, NO_2, \dots

III. LIÊN KẾT CỘNG HÓA TRỊ THEO CƠ HỌC LƯỢNG TỬ

* Theo cơ học lượng tử, khi các nguyên tử tổng hợp với nhau sẽ hình thành phân tử có sự tương tác giữa các nguyên tử trong khu vực giữa các nguyên tử, chính sự tương tác của các nguyên tử này có thể dẫn đến sự hình thành liên kết cộng hóa trị giữa các nguyên tử.

* Vì việc giải chính xác phương trình sóng Schrodinger đối với hệ phân tử không thực hiện được nên để khảo sát liên kết cộng hóa trị người ta đưa ra nhiều phương pháp giải gần đúng khác nhau, trong đó có hai phương pháp được phổ biến rộng rãi là phương pháp liên kết hóa trị (VB) của Heitler - London và Pauling Slater và phương pháp orbital phân tử (MO) của Mulliken - Hund.

A. Phương pháp liên kết hóa trị (VB - valence bond)

Năm 1927, Heitler và London lần đầu tiên áp dụng cơ học lượng tử để giải bài toán về phân tử Hydro, kết quả này sau đó được Pauling và Slater phát triển thành thuyết liên kết cộng hóa trị hay còn gọi là thuyết VB.

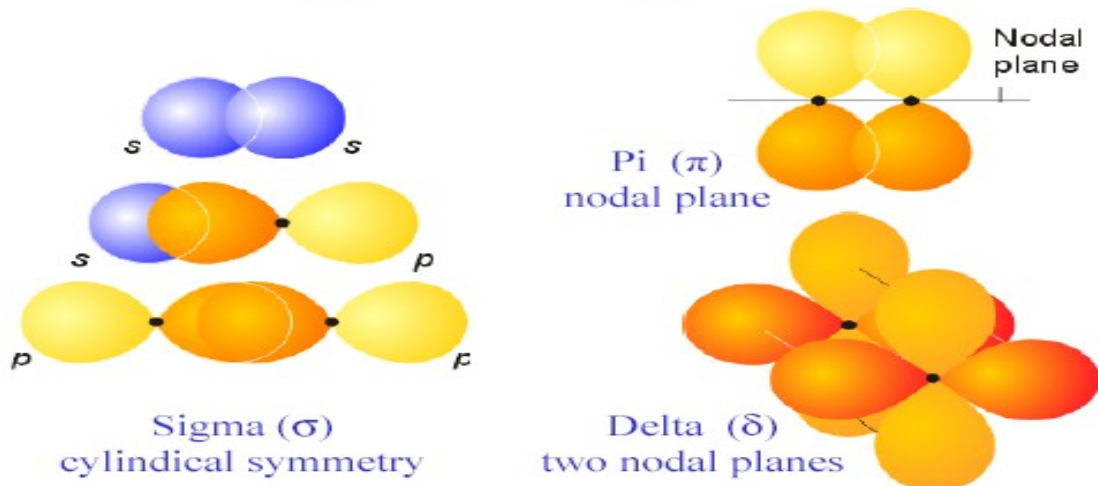
1. Luận điểm cơ bản của thuyết VB.

* Liên kết cộng hóa trị cơ sở trên cặp electron ghép đôi có spin ngược dấu và thuộc về đồng thời cả hai nguyên tử tương tác, cặp nguyên tử này thuộc chung cho cả hai nguyên tử (tức là chúng di chuyển trong vùng không gian bao phủ hai nguyên tử của hai nguyên tử liên kết). Nên thuyết VB còn gọi là phương pháp cặp electron tổng cộng hay liên kết cộng hóa trị gọi là liên kết hai electron hai tâm.

* Liên kết cộng hóa trị được hình thành do sự che phủ lẫn nhau giữa các AO hóa trị của các nguyên tử tương tác. (vùng che phủ của các orbital phân tử)

Trong phân tử nhiều nguyên tử, các liên kết σ nằm trong một trục xác định nối với nhau, chúng tạo ra bộ khung của phân tử và quyết định cấu trúc hình học của phân tử.

Other Types of Bonding Interactions



* **Liên kết π** - nối tiếp tạo thành do sự che phủ bên của hai AO, hai AO này có trục nối với nhau song song nhau và thẳng góc với trục liên nhân.

Sự che phủ bên kèm hiệu quả hơn sự che phủ dọc theo trục liên nhân (có xác suất hiện diện liên tử cao hơn) do nhờ **liên kết π yếu hơn liên kết σ** .

Số liên kết π (có che phủ phía) = | số OXH của nguyên tử trung tâm - số liên kết σ |.

+ Giữa hai nguyên tử có thể tạo thành 1 hoặc 2 liên kết cộng hóa trị (liên kết đơn) hoặc 2, 3 liên kết cộng hóa trị (liên kết đôi, 3). Nếu là liên kết đơn thì liên kết này phải là liên kết σ . Nếu là liên kết kép thì một là liên kết σ , một là liên kết π . Nếu là liên kết ba thì gồm một liên kết σ và hai liên kết π .

Sự có mặt của liên kết π làm tăng mật độ electron trên bề mặt của liên nhân do nhờ làm tăng khả năng liên kết và rút ngắn khoảng cách liên kết giữa hai nguyên tử. Do liên kết π kém bền hơn liên kết σ cho nên nếu cung cấp năng lượng cho phân tử thì một liên kết π sẽ bị đứt trước liên kết σ .

* **Liên kết δ** - nối tiếp tạo thành do sự che phủ bên của hai AO d nằm trong hai mặt phẳng song song che phủ lẫn nhau theo các bán trục của chúng.

* **Liên kết π không bền vững** - các electron liên kết của liên kết π không thuộc hướng về một phía nguyên tử mà phân bố ở ngoài trục liên nhân nguyên tử, gọi là liên kết ngoài trục.

Ví dụ - ion CO_3^{2-} có một liên kết π không bền vững (liên kết 2 electron 4 tâm)

* **Bậc liên kết (hoặc bậc liên kết)** - là số của liên kết tạo thành giữa hai nguyên tử.

Ví dụ - liên kết đơn thì bậc liên kết là 1 (H-H)

Liên kết đôi thì bậc liên kết là 2 (O=O)

Liên kết ba thì bậc liên kết là 3 (N \equiv N)

Bậc liên kết = $1(lk \sigma) + \text{soá lk } \pi \text{ ñòngh choã} + (\text{soá lk } \pi \text{ khoáng ñòngh choã}) / (\text{soá caep ngtoù cou lk } \pi \text{ khoáng ñòngh choã.})$

Bậc liên kết có thể là số lẻ khi có mặt liên kết π khoáng ñòngh choã.

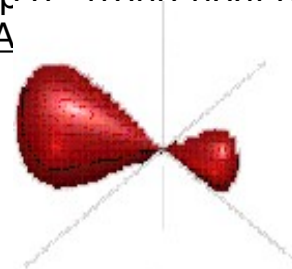
Ví dụ - C_6H_6 cou bậc liên kết = 1.5 ; CO_3^{2-} cou bậc liên kết = 1,33

5.Thuyết lai hoá

a) Keát quaù khaùu saùt hình hoïc cuùu nhiều phaân töù cho thaáy trong nhiều trööøng hoìp caùc nguyeân töù khi tham gia liên kết khoáng sôù duìng caùc AO thuaàn tuyù s, p hay d... maø phaùu duøng caùc AO ñaõ ñöôïc pha troãn (toã hoìp tuyeán tính) töø caùc AO s, p d trong noãi hoã nguyeân töù . Caùc AO môùi naøy ñöôïc goïi laø caùc A

* **Đặc điểm của các AO lai hoá :**

- Số AO lai hoá tạo thành = số AO tham gia lai hoá
- Caùc AO lai hoá cou năng lượng bằng nhau.
- Phân bố đối xứng trong không gian → phaân tử bền hơn
- Hình dạng giống nhau, mật độ electron dồn về một phía



→ mật độ che phủ tăng → liên kết bền hơn so với khi khoáng lai hoá

* **Điều kiện để lai hóa bền**

- Năng lượng của các AO tham gia lai hóa xấp xỉ nhau
- Mật độ electron của các AO tham gia lai hóa đủ lớn
- Mòùc ñoã che phủ cuùu caùc AO phaùu cao.

→ Trong một chu kỳ (chu kỳ nhỏ) khi ñi töø traùi sang phaùu, do hieäu soá naêng löôïng giöõa hai phaân lóup ngoaøi np vaø ns ($\Delta E(ns - np)$) taêng neân khả năng lai hoá giảm.

→ Trong một phân nhóm chính khi ñi töø trên xuống dướu, do kích thước nguyên tử taêng laøm giảm mật ñoã electron neân khả năng lai hoá giảm. ($H_2O - 104^\circ$; $H_2S - 92^\circ$; $H_2Se - 91^\circ$; $H_2Te - 90^\circ$)

b) **Các kiểu lai hóa**

- **Lai hoá sp** - $1AO s + 1AO p \rightarrow 2AO$ lai hoá sp ñòngh hööùng thaúng haøng, goùc liên kết taïo thaønh (goùc hoá trò) laø 180° .

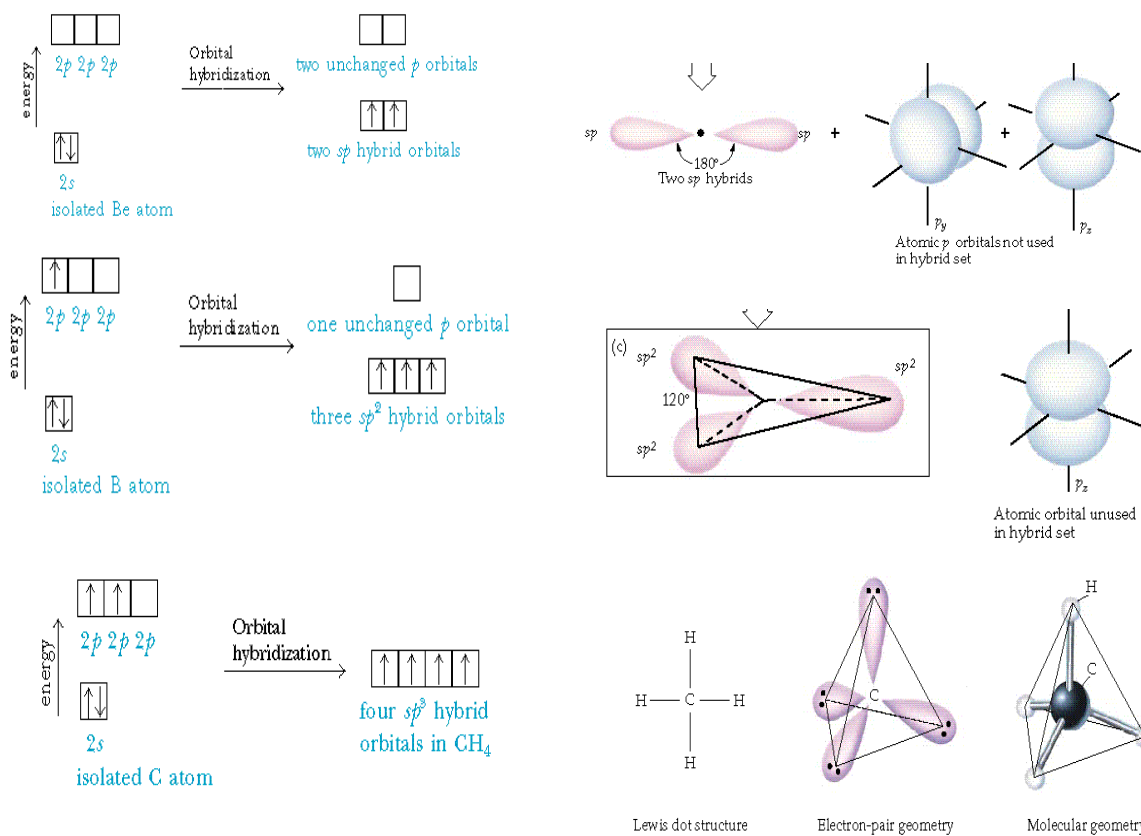
Kieäu lai hoá naøy duøng ñeã giaùu thích caùc hình khoáng gian cuùu caùc phaân töù nhö : $ZnCl_2, CO_2, BeH_2, BeX_2, CdX_2, HgX_2, \dots$ (X - halogen)

- **Lai hoá sp^2** - $1AO s + 2AO p \rightarrow 3AO$ lai hoá sp^2 hööùng ra ba ñeøn cuùu tam giaùc ñeàu, goùc liên kết taïo thaønh laø 120° .

Kieäu lai hoá naøy duøng ñeã giaùu thích caùc hình khoáng gian cuùu caùc phaân töù hoãcion nhö: $C_2H_4, BF_3, NO_3^- \dots$

- **Lai hoá sp^3** - $1AO s + 3AO p \rightarrow 4AO$ lai hoá sp^3 hööùng ra boãn ñeøn cuùu moät töù ñieän ñeàu, goùc liên kết laø $109^\circ 28'$.

Kieäu lai hoá naøy duøng ñeã giaùu thích caùc hình khoáng gian cuùu caùc phaân töù hoãcion nhö: $CH_4, NH_4^+, NH_3, SO_4^{2-}, H_2O \dots$



c) Dự đoán trạng thái lai hóa của nguyên tử trung tâm trong phân tử AB_n

* **Dựa vào góc thối nghiệm** gần với góc của kiểu lai hóa nào thì nguyên tử trung tâm sẽ ở trạng thái lai hóa nào.

Ví dụ - góc thối nghiệm của phân tử nước là $\text{HOH} \approx 104.5^\circ$ nên ở trạng thái lai hóa sp^3 .

* **Thuyết sôc ãp ãiãntôu hoãtrô VSEPR** (Valence shell electron pair repulsion)

Nguyên tắc - trong phân tử coãng hoãtrô AB_n , số ãp ãiãntôu hoãtrô lieãnkết (σ) và ãp ãiãntôu hoãtrô tãidô quanh A phãuiphãnboãxanhãuôumũctốãi ãiãnlũic ããygiãochũngcũgiaũtrũnhũnhãt.

$$2 \times n \text{ (Hydro)}$$

$$\text{Số ãp ãiãntôu quanh A} = \frac{1}{2} \{ \sum \text{ số ãng sốãe hoãtrũcũũũ} AB_n - 8 \times n \} + n \text{ (số ãk } \sigma \text{ quanh A)}$$

- = số ãp ãiãntôu tãidô + số ãp ãiãntôu lieãnkết σ .
- = 2 \rightarrow A ở trạng thái lai hóa sp
- = 3 \rightarrow A ở trạng thái lai hóa sp^2
- = 4 \rightarrow A ở trạng thái lai hóa sp^3

Phõngphãp ãy xãc ãõnhchĩnh xãc gũclieãnkết củaphãntũcũtĩnh ãõãixũngcão, ãõnhĩnh gũclieãnkết củaphãntũ ít ãõãixũng và xãc ãõnhcãutruũckhoãnggĩancũũphãntũ.

(AB_nE_m : n- số ãngyẽntũ B lieãnkết vũũ ãngyẽntũ trũngtãũm A; m- số ãp e tãidô quanh A)

Số ãp ãiãntôu quanh A	Trãĩng thãũilãi hoã củũ A	Loãiphãntũ	Đãĩng hĩnh hoĩc Phãũntũ	Vĩ ãũ
-----------------------	---------------------------	------------	-------------------------	-------

2	sp	AB ₂	Thaúng	CO ₂ , BeH ₂
3	sp ²	AB ₃	Phaúng tam giaùc	BF ₃ , SO ₃ , CO ₃ ²⁻
		AB ₂ E	Gòuc	NO ₂ , SO ₂ , O ₃ , NO ₂ ⁻
4	sp ³	AB ₄	Tòu dieän ñeàu	CH ₄ , SO ₄ ²⁻ , CCl ₄ , NH ₄ ⁺
			Tòu dieän leäch	SO ₂ Cl ₂
		AB ₃ E	Thaùpt tam giaùc	NH ₃ , SO ₃ ²⁻
		AB ₂ E ₂	Gòuc	H ₂ O, OF ₂ , Cl ₂ O

d) Giaù thích trồ òng hôp gòuc thòic nghiãm sai leäch so vôùi lý thuyãt

* Trong phaântòu còng hoatrò luò ãntoãntãii caùctòngtaùc ñã ãy caùc ñoã ñieãntòu theotraãttò

yeáudaãnhòsau:

Ñoãie khoãnglk ↔ Ñoãie khoãnglk > Ñoãie khoãnglk ↔ Ñoãie lk > Ñoãie lk ↔ Ñoãie lk

→ Phaântòu còuchòuacãpñieãntòu khoãnglieãnkeátseõlaømgiaùmgòuchotrò.

* Mòãelectron tòi do ñã ãy yeáuhôn mòãtcaëpelectron.

6. Nhận xét về phương pháp VB

Ưu điểm - phương pháp VB giải quyết được một số vấn đề của liên kết cộng hóa trị như:

+ Khả năng tạo liên kết cộng hóa trị

+ Các đặc trưng của liên kết

+ Giải thích được cấu trúc và tính chất của nhiều ptử, và ñã ãtlaø còutính chaãtroõ raøng ñể hình dung

Nhược điểm - phương pháp VB ñã ã churã ñược tồg quát, còn nhiẽu hiẽntượng thực nghiẽm khòng thể giãitích ñược bằng phương pháp này như: tính thuận từ của O₂; sự tồn tại khá bền

củã ãion H₂⁺; mà ã ãcphaântòu. .

B. Phương pháp orbital phân tử (phương pháp MO)

1. Quan niệm của phương pháp MO

* Thuyãt MO quan niẽm phân tử như một nguyên tử phức tạp đa nhân. Trong phaântòu tính chaãt riẽangleù củã ãtòngnguyẽãntòu khoãngcòõn ñoã, caùcnhãnvã caùcñieãntòu ñã ã thuocchung cho củãphaântòu.

*Phương pháp MO tìm cách mô tả sự chuyển động của từng electron riêng biệt.

2. Các luận điểm cơ sở của phương pháp MO

*Theo thuyết MO thì phân tử phải được xem là một tổ hợp thống nhất bao gồm các hạt nhân và các electron của các nguyên tử tương tác. Trong đó, mỗi electron sẽ chuyển động trong điện trường do các hạt nhân và các electron còn lại gây ra.

*Tương tự như trong nguyên tử, trạng thái của electron được mô tả bởi hàm orbital phân tử (MO).

Do việc giải phương trình sóng Schrödinger cho hệ phân tử rất phức tạp nên MO là vô cùng phức tạp nên thường người ta dùng phương pháp tổ hợp tuyến tính các orbital nguyên tử LCAO

(Linear combination of atomic orbitals) = $\sum C_i \psi_{AO}$ (C_i là hệ số cần xác định)

*Điều kiện các AO tham gia tổ hợp tuyến tính:

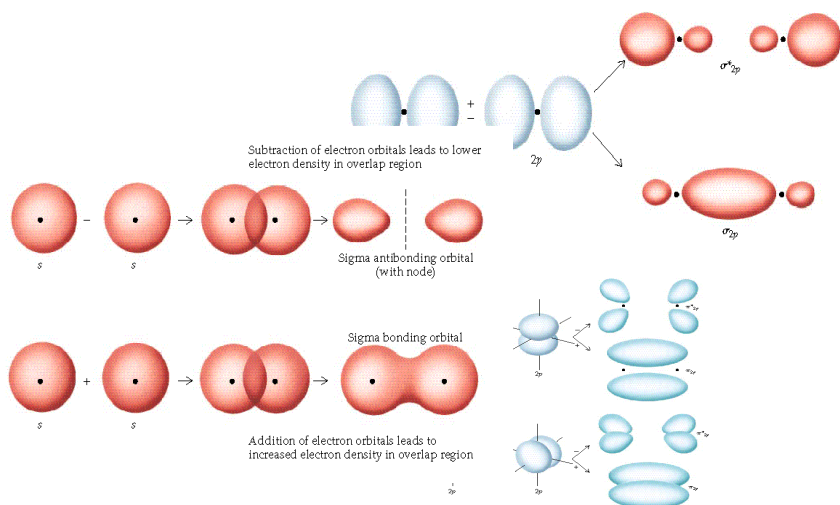
- Các AO tham gia tổ hợp phải có năng lượng gần nhau.
- Các AO phải có mức độ che phủ đáng kể.
- Các AO phải có cường tính đối xứng đối với trục liên nhân.

* Các MO sẽ được tạo thành từ sự tổ hợp tuyến tính các AO nguyên tử trong phân tử. Các MO thu được sẽ cộng gộp với MO gốc của phân tử nếu số AO gốc dùng tổ hợp cộng lớn, nghĩa là yêu cầu tính toán cũng lớn. Trong thực tế, do các AO hoá trị thường góp chủ yếu vào sự hình thành phân tử nên các orbital liên nhân sẽ được xem xét.

*Các MO được hình thành do sự tổ hợp tuyến tính (cộng hay trừ) các AO về phương diện hình ảnh là sự che phủ lẫn nhau giữa các AO. Mỗi một MO có hình dạng và năng lượng khác nhau được xác định bằng tổ hợp các số lượng tử. Tổng cộng với các orbital s, p, d, f trong nguyên tử, trong phân tử có các MO theo σ, π, δ, φ. tùy thuộc vào cách che phủ của các AO và tính đối xứng của MO tạo thành với trục liên nhân.

- Sự che phủ của các AO dọc theo trục liên nhân tạo thành MO theo σ, nhân trục liên nhân làm trục đối xứng
- Sự che phủ của các AO về hai phía trục liên nhân tạo thành MO theo π, có mặt phẳng phân tử trục liên nhân.
- Sự tổ hợp tuyến tính cộng các AO dẫn đến sự che phủ đồng tạo thành các **MO liên kết** (ký hiệu σ, π...) có năng lượng nhỏ hơn năng lượng của các AO tham gia tổ hợp.
- Sự tổ hợp tuyến tính trừ các AO dẫn đến sự che phủ âm sẽ tạo thành các **MO phản liên kết** (ký hiệu σ*, π*...) có năng lượng lớn hơn năng lượng của các AO tham gia tổ hợp.
- MO liên kết và phản liên kết của phân tử có hai nguyên tử gọi là MO hai tâm, trục liên kết đơn giản.
- MO liên kết và phản liên kết của phân tử có ba nguyên tử trở lên gọi là MO đa tâm, trục liên kết phức tạp.
- MO không liên kết hay MO trung tâm (σ⁰, π⁰...) được hình thành từ AO không tham gia tổ hợp orbital phân tử. Các MO không liên kết có năng lượng và hình dạng hoàn toàn giống các AO che phủ tạo thành nó.
- Số MO tạo thành bằng tổng số AO tham gia tổ hợp tuyến tính.
- Sự tạo thành các MO từ các AO có thể biểu diễn bằng giản đồ năng lượng.
- Mỗi MO che phủ tối thiểu hai nguyên tử có spin đối song.

- Việc xây dựng các hình ảnh orbital của phân tử dựa trên orbital nguyên tử và qui tắc hoá trị của nguyên tử: nguyên lý vững bền, nguyên lý loại trừ của Pauli và quy tắc Hund.



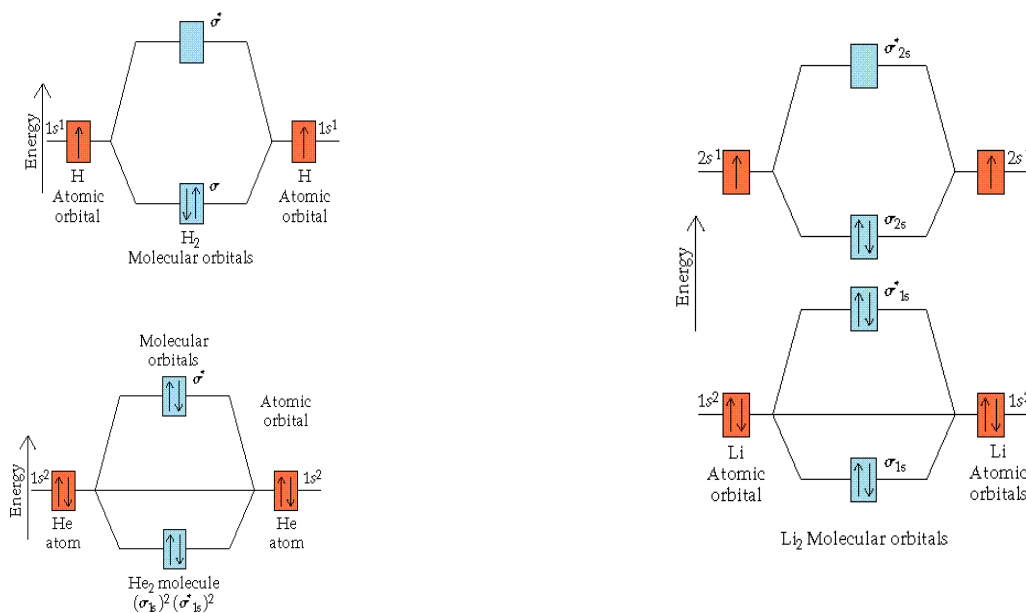
- ***Bậc liên kết** Liên kết được quyết định bởi các electron liên kết (electron nằm trên các MO liên kết) mà không bị triệt tiêu bởi các electron phản liên kết (electron nằm trên các MO phản liên kết)
- **Cách xác định bậc liên kết cho liên kết 2 tâm** (phân tử có hai nguyên tử)

$$BLK = \frac{\sum e_{lk} - \sum e^*}{2} \rightarrow \text{Bậc liên kết tăng thì năng lượng liên kết tăng còn độ dài liên kết}$$

giảm.

→ Tên của liên kết được gọi bằng tên của cặp electron liên kết không bị triệt tiêu.

3. Áp dụng phương pháp MO cho các phân tử hai nguyên tử cùng loại thuộc chu kỳ 1 và 2.



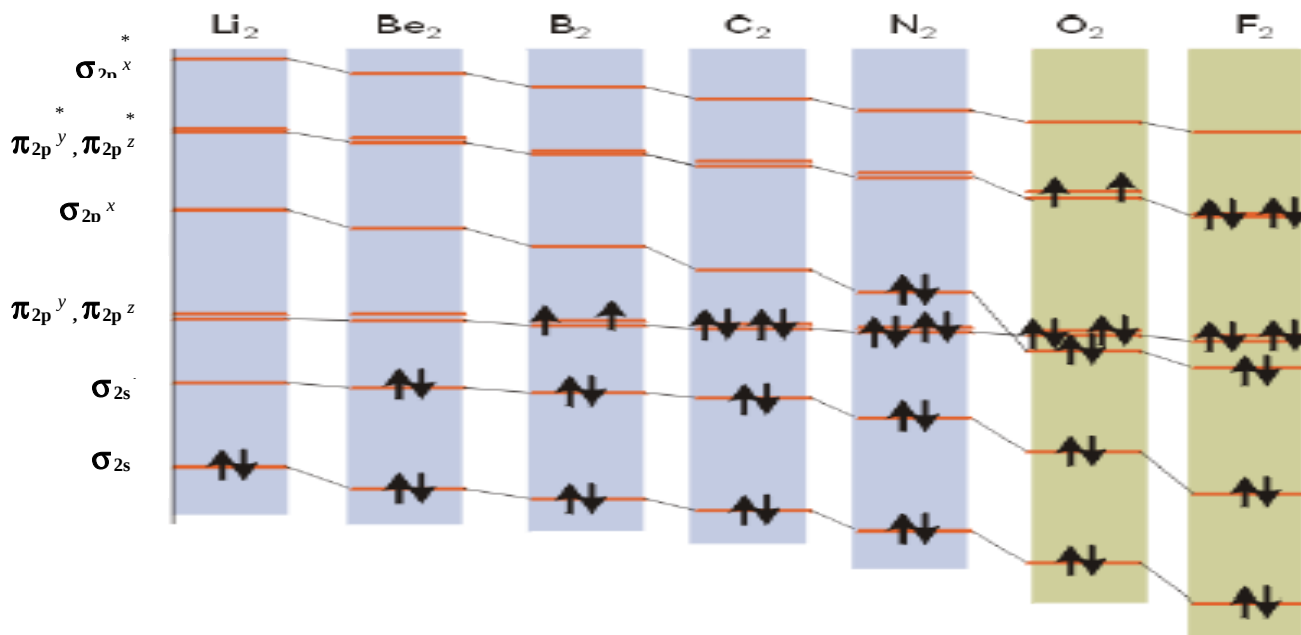
a) Các phân tử hai nguyên tử của nguyên tố thuộc chu kỳ 1.

Công thức liên kết của phân tử [H₂]

Bậc liên kết = 1

Công thức liên kết của phân tử He : $[(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2]$ Bậc liên kết = 0 nên He₂ không tồn tại.

Period 2 – Homonuclear Diatomics



b) Các phân tử hai nguyên tử của các nguyên tố đầu chu kỳ II (Li, Be, B, C, N)

Phân tử, ion	Li ₂	Be ₂	B ₂	C ₂	N ₂	N ₂ ⁺
Tổng số e hóa trị	2	4	6	8	10	11
σ_{2p}^*	—	—	—	—	—	—
π_{2p}^y, π_{2p}^z	— —	— —	— —	— —	— —	— —
σ_{2p}^x	—	—	—	—	↓	
π_{2p}^y, π_{2p}^z	— —	— —		↓ ↓	↓ ↓	↓ ↓
σ_{2s}^*	—	↓	↓	↓	↓	↓
σ_{2s}	↓	↓	↓	↓	↓	↓
Bậc liên kết	1	0	1	2	3	2,5
Độ dài liên kết (Å)	2,67	—	1,59	1,24	1,10	1,12
Năng lượng lk (kJ/mol)	105	—	289	599	940	828
Từ tính	nghịch từ	—	thuận từ	nghịch từ	nghịch từ	thuận từ

Công thức liên kết của phân tử Li₂ : $[(\sigma_{2s})^2]$

Công thức liên kết của phân tử B₂ : $[(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p}^y)^1(\pi_{2p}^z)^1]$ (chọn x làm trục liên nhân)

Công thức liên kết của phân tử C₂ : $[(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p}^y)^2(\pi_{2p}^z)^2]$

Công thức liên kết của phân tử N₂ : $[(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p}^y)^2(\pi_{2p}^z)^2(\sigma_{2p}^x)^2]$

Công thức ñieãn töô của ion N_2^+ : $[(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p}^y)^2(\pi_{2p}^z)^2(\sigma_{2p}^x)^2(\sigma_{2p}^x)^1]$

c) Các phaân tử hai nguyên tử cùng loại của những nguyên tử cuối chu kỳ II (O, F, Ne)

Phaân tử, ion	O_2^+	O_2	O_2^-	F_2	F_2^-	Ne_2
Tổng số e hóa trị	11	12	13	14	15	16
σ_{2p}^x	—	—	—	—		↓
π_{2p}^y, π_{2p}^z	—		↓	↓ ↓	↓ ↓	↓ ↓
π_{2p}^y, π_{2p}^z	↓ ↓	↓ ↓	↓ ↓	↓ ↓	↓ ↓	↓ ↓
σ_{2p}^x	↓	↓	↓	↓	↓	↓
σ_{2s}^*	↓	↓	↓	↓	↓	↓
σ_{2s}	↓	↓	↓	↓	↓	↓
Bậc liên kết	2,5	2	1,5	1	0,5	0
Độ dài liên kết (Å)	1,12	1,21	1,26	1,41		—
Năng lượng lk (kJ/mol)	629	494	328	154		—
Từ tính	thuận từ	thuận từ	thuận từ	nghịch từ	thuận từ	—

(chọn x là trục liên nhân)

d) Các phaân tử hai nguyên tử khác loại của những nguyên tử cuối chu kỳ II

➤ Các MO tạo thành tương tự trường hợp phaân tử 2 nguyên tử cùng loại chu kỳ II

Phaân tử, ion	N_2	CO	CN^-	NO^+
Tổng số e hóa trị	10	10	10	10
σ_{2p}^x	—	—	—	—
π_{2p}^y, π_{2p}^z	— —	— —	— —	— —
σ_{2p}^x	↓	↓	↓	↓
π_{2p}^y, π_{2p}^z	↓ ↓	↓ ↓	↓ ↓	↓ ↓
σ_{2s}^*	↓	↓	↓	↓
σ_{2s}	↓	↓	↓	↓
Bậc liên kết	3	3	3	3
Độ dài liên kết (Å)	1,10	1,13	1,14	1,06
Năng lượng lk (kJ/mol)	940	1076	1004	1051
Từ tính	nghịch từ	nghịch từ	nghịch từ	nghịch từ

(chọn x là trục liên nhân)

e) Nhận xét

- Khi thêm electron trên các MO liên kết sẽ làm bậc liên kết tăng nên liên kết sẽ bền hơn

Khi thêm electron vào các MO phản liên kết sẽ làm bậc liên kết giảm do ñòu liên kết sẽ kém bền hơn

Khi thêm electron vào MO không liên kết, bậc liên kết không thay ñổi

• **Phương pháp MO của ñiều ñiểm sau:**

➢ Giải thích ñược sự tồn tại của ion H_2^+ và sự không tồn tại của Be_2 , Ne_2

➢ Giải thích ñược tính thuận từ của O_2

➢ Giải thích ñược màu sắc của các chất là do khi bị kích thích, sự hấp thụ có chọn lọc của chất với các tia vùng quang phổ ánh sáng thấy ñược. Chính sự hấp thụ có chọn lọc này của các phân tử làm cho các chất có màu sắc (là tổ hợp của các tia sáng còn lại không bị hấp thụ) khác nhau

• **Nhược ñiểm của phương pháp MO:** khó

4. So sánh thuyết VB và MO

• Khi giải gần ñúng phương trình sóng Schroedinger xuất phát từ luận ñiểm cơ bản khác nhau:

VB: mô tả sự chuyển ñộng ñồng thời của cặp electron

MO: mô tả sự chuyển ñộng của từng electron riêng biệt.

• **Giống nhau ở liên kết 2 tâm**

➢ Cả 2 thuyết ñều dẫn ñến sự phân bố electron trong phân tử giống nhau.

➢ Để tạo thành liên kết cộng hoá trị ñều phải có mật ñộ electron giữa 2 hạt nhân nguyên tử

➢ Để tạo thành liên kết các AO phải che phủ nhau.

➢ Phân biệt liên kết σ và π giống nhau

• **Ưu ñiểm của VB so với MO**

➢ Mô tả phân tử một cách cụ thể

➢ Cho phép dùng khái niệm hoá trị quen thuộc

➢ Biểu diễn phân tử bằng công thức cấu tạo

→ Thuyết VB tiện lợi khi trình bày lý thuyết

• **Nhược ñiểm của VB** không giải thích ñược một số trường hợp

➢ Tính thuận từ của O_2

➢ Sự tồn tại của ion H_2^+

➢ Màu sắc của các chất, tính.

• **Ưu ñiểm của MO so với VB:**

➢ Mang tính tổng quát hơn, mô tả ñược liên kết hóa học trong mọi phân tử, kể cả liên kết kim loại.

➢ Mô tả ñược trạng thái kích thích của phân tử

➢ Giải thích ñược màu sắc và quang phổ của nguyên tử

• **Nhược ñiểm của MO:** khó

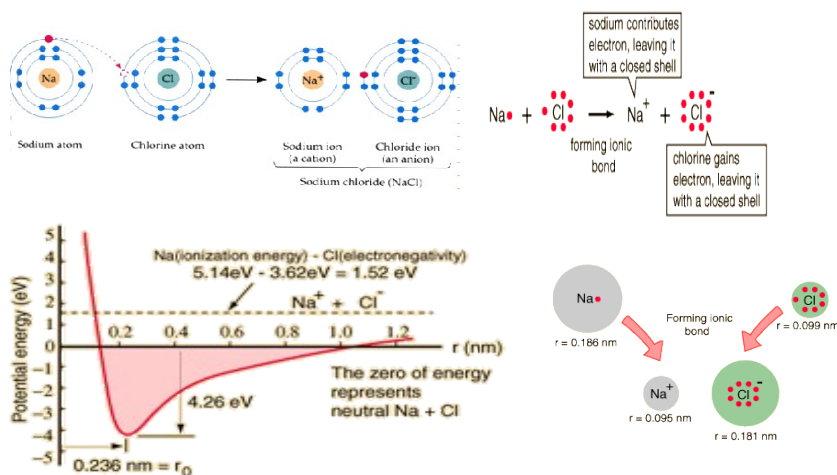
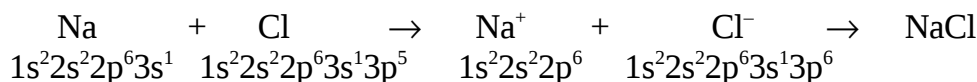
IV. LIÊN KẾT ION

1. Thuyết tĩnh điện về liên kết ion

Khi hai nguyên tử liên kết với nhau âm điện rất khác nhau ($\Delta \chi > 1,7$) khi đó sẽ có sự chuyển đổi điện tử xảy ra giữa hai nguyên tử, hình thành hai ion tích điện trái dấu (có cấu trúc bên ngoài về phương diện năng lượng). Hai ion trái dấu này hút nhau bằng lực hút tĩnh điện nên tạo thành liên kết ion.

Tương tác hóa học xảy ra gồm hai giai đoạn:

- Nguyên tử truyền electron cho nhau tạo thành ion
- Các ion trái dấu hút nhau theo lực hút tĩnh điện



• **Một số cấu trúc của ion**

- Cấu trúc bát tử ns²np⁶ : F⁻, Cl⁻, O²⁻, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Al³⁺..(nguyên tố s và p)
- Cấu trúc thập bát tử ns²np⁶nd¹⁰ : Ag⁺, Cu⁺, Zn²⁺....
(các nguyên tố d cuối cùng của nguyên tố chuyển tiếp)
- Cấu trúc ns² : Pb²⁺, Bi³⁺, Tl⁺....
(một số kim loại theo sau dãy nguyên tố chuyển tiếp có phân lớp f, d và s bão hòa sẽ tạo thành cation bằng cách nhường các điện tử ở phân lớp p chưa bão hòa)
- Cấu trúc phi tầng d bão hòa : Fe³⁺..

2. Khả năng tạo liên kết ion của các nguyên tố:

- Khả năng tạo lk ion phụ thuộc vào khả năng tạo ion của các nguyên tố:
 - Các nguyên tố có năng lượng ion hóa càng nhỏ ở phân nhóm IA, IIA (kim loại kiềm, kiềm thổ) càng dễ tạo cation đơn giản (có một nguyên tử).

$$U_{MX} = \frac{|Z_c| |Z_a| n.A}{r_c + r_a}$$

A : hàng số

n : số ion có trong một phân tử

Z_c, Z_a : điện tích của cation và anion

r_c, r_a : bán kính của cation và anion

Các ion có điện tích cùng lôn và bán kính cùng nhau có giá trị U_{MX} cùng lôn.

Các công thức tính U_{MX} chæ áp dụng ñùng cho những trình thể thừaàn tuyề ion, khi liên kết có phân cùng hoá trị cùng ñối lôn thì các công thức tính này không còn chính xác nữa.

4. Ñặc ñiểm của hỗn chất ion

- Tính dẫn ñiện kém ở trạng thái rắn nhưng dẫn ñiện tốt ở trạng thái nóng chảy hay dung dịch.
- Nhiệt ñốt nóng chảy, nhiệt ñốt sôi khá cao
- Trình thể rắn và giòn
- Các hỗn chất ion dễ tan trong các dung môi phân cực

V. LIÊN KẾT KIM LOẠI

1. Các tính chất của kim loại:

- Không trong suốt
- Có ánh kim
- Dẫn nhiệt, dẫn ñiện tốt
- Dẻo, dễ dát mỏng, dễ kéo sợi...

2. Cấu tạo kim loại và liên kết kim loại

- Nguyên tử kim loại có kích thước lớn so với nguyên tử phi kim loại, do ñó các electron hóa trị nằm xa hạt nhân và liên kết yếu với hạt nhân nên các electron hóa trị này dễ bị bứt ra khỏi nguyên tử. Ở ñiều kiện bình thường, hầu hết các kim loại ñều toàn thể ñều ñang trình thể rắn. Lực giữa các nguyên tử kim loại trong mạng trình thể kim loại gọi là liên kết kim loại.

a) Liên kết kim loại vô hình khí ñiện tử

Mạng trình thể kim loại ñược tạo thành từ:

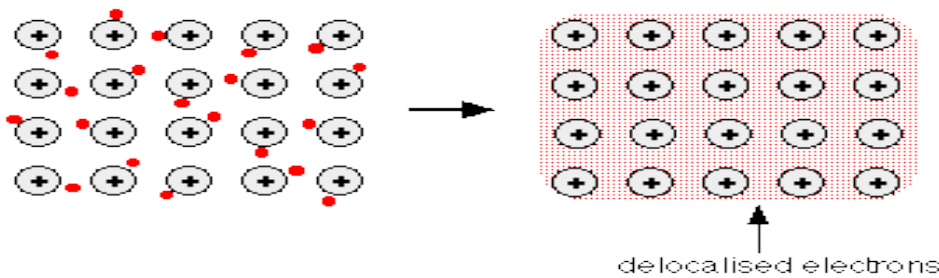
- Những ion dương ở nút mạng trình thể
- Các electron hóa trị tự do chuyển ñộng hỗn loạn trong toàn bộ trình thể kim loại, giống như chuyển ñộng của các phân tử chất khí vì vậy chúng ñược gọi là khí electron. Chính lực hút tĩnh ñiện giữa các ion ñồng vị khí electron có ñiện tích âm ñể giúp cho sự tồn tại của trình thể kim loại.

•Lỗic liên kết phải thuộc vào mặt ngoài electron hoàn toàn tham gia liên kết. Số electron liên kết cộng luôn, bán kính nguyên tử kim loại càng nhỏ liên kết càng chặt chẽ.

•Liên kết kim loại không có tính chất rỗng hỗng bảo vệ.

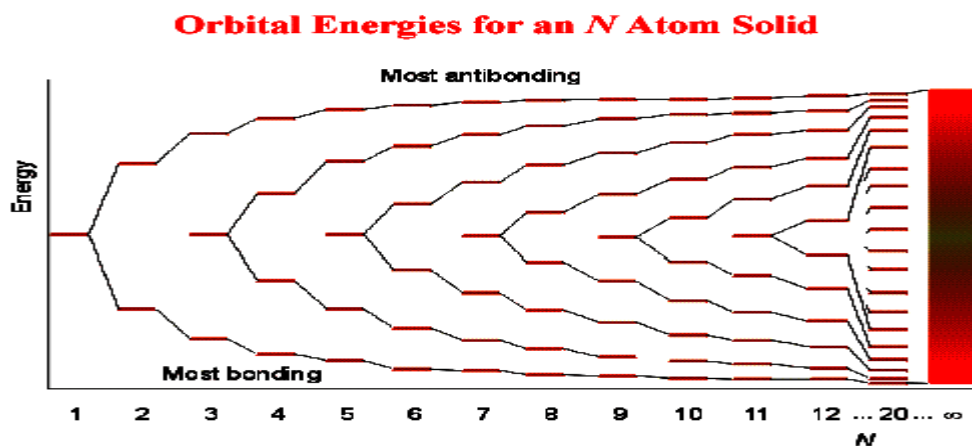
•Liên kết kim loại có tính không định chỗ rất cao hay liên kết rất nhiều tâm

•Sự hiện diện của khí nitrogen tạo ra làm cho kim loại có khả năng dẫn điện, dẫn nhiệt và các cation kim loại dễ dàng trượt lên nhau khi kim loại nóng chảy hay kéo sợi.



b)Thuyết miễn năng lượng về cấu tạo kim loại

- Lý thuyết này dùng để mô tả các tính chất của kim loại (dẫn điện, dẫn nhiệt, phản ứng)
- Lý thuyết này là mở rộng của MO áp dụng cho hệ nhiều nguyên tử, mô tả tính chất.
- Theo phương pháp MO
 - Ở mức độ mô tả đơn giản nguyên tử ban đầu
 - Khi hai AO của hai nguyên tử kim loại che phủ nhau (tạo cặp liên kết đơn) sẽ tạo thành 2 MO - tổng cộng có 2 mức năng lượng; trong đó có 1 MO liên kết có năng lượng thấp và 1 MO phản liên kết có năng lượng cao.
 - Nếu có 4 AO của 4 nguyên tử (mỗi nguyên tử có 1 AO) che phủ nhau sẽ tạo thành 4 MO - tổng cộng có 4 mức năng lượng; trong đó có 2 MO liên kết có năng lượng thấp và 2 MO phản liên kết có năng lượng cao. Các MO này có năng lượng gần nhau.
 - Nếu có N các AO của N nguyên tử che phủ nhau sẽ tạo thành N các MO - tổng cộng có N mức năng lượng. N càng lớn thì sai biệt năng lượng giữa các MO càng nhỏ... Vì vậy với trường hợp kim loại có N rất lớn (1cm³ kim loại có khoảng 10²² đến 10²³ nguyên tử) nên năng lượng của các MO có thể xem như liên tục tạo thành dải năng lượng (chênh lệch năng lượng giữa các MO khoảng 10⁻²²eV)



- Tương ứng với các trạng thái năng lượng s, p, d, f ... của nguyên tử trong tinh thể kim loại sẽ hình thành những miền năng lượng s, p, d, f ... tổng hợp. Số electron tối đa có thể ở trong mỗi vùng đó có hình thức như sau: Miền s - 2N electron

Miền p - 6N electron

Miền d - 10N electron

Trong các miền năng lượng, thông qua tương tác của các miền sau và vị trí tổng hợp lại

- **Miền hóa trị** - là miền có năng lượng cao nhất đã chứa electron (miền chứa electron cao nhất) - HOMO (highest occupied molecule orbitals)
- **Miền dẫn** - là miền có năng lượng thấp nhất không chứa electron nằm trên miền hóa trị - LUMO (lowest unoccupied molecule orbitals)
- **Miền cấm** - là khoảng cách giữa hai miền trên (nếu có)

3. Áp dụng thuyết miền năng lượng để giải thích tính dẫn điện của chất rắn

a. Kim loại

- Trong kim loại - miền hóa trị và miền dẫn che phủ hoàn toàn nhau, không có miền cấm.
- Miền hóa trị của kim loại có thể được điền đầy hay không được điền đầy electron

Ví dụ:

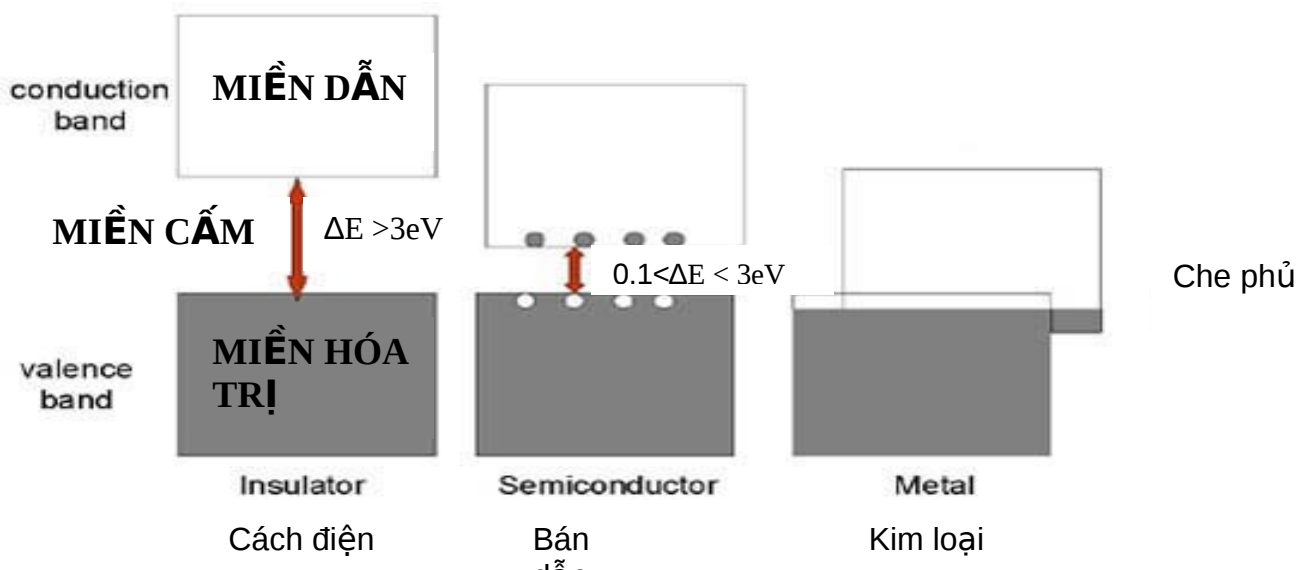
- Các kim loại nhóm IA có cấu hình electron là ns^1 , nên miền hóa trị là miền s chỉ điền đầy một nửa, còn miền dẫn bao gồm một nửa miền s còn trống (chưa chứa electron). Miền dẫn và miền hóa trị tiếp xúc nhau.
 - Các kim loại nhóm IIA có cấu hình electron là ns^2 , nên miền hóa trị là miền s được điền đầy electron còn miền dẫn là miền p. Đối với các nguyên tố nhóm IIA, do chênh lệch năng lượng giữa ns và np nhỏ nên miền hóa trị và miền dẫn che phủ nhau.
- Dưới tác dụng của điện trường, các electron từ miền hóa trị rất dễ chuyển lên những trạng thái năng lượng cao hơn còn tự do (miền dẫn) tạo thành dòng electron chuyển động có hướng → kim loại dẫn được điện

b. Chất cách điện

- Miền hóa trị điền đầy electron
- Miền dẫn cách miền hóa trị bằng miền cấm có $\Delta E > 3eV$. Do vậy ta cần dùng cường độ điện trường bình thường không đủ khả năng kích thích cho electron chuyển từ miền hóa trị sang miền dẫn, nên không thể dẫn điện được → chất cách điện

c. Chất bán dẫn

- Miền hóa trị điền đầy electron
- Miền dẫn cách miền hóa trị bằng miền cấm có ΔE không lớn ($0,1V < \Delta E < 3eV$). Khi kích thích bằng cách đun nóng hay chiếu sáng, electron có thể chuyển từ miền hóa trị sang miền dẫn → có thể dẫn điện được → chất bán dẫn



VI. LIÊN KẾT VAN DER WAALS

1. **Bản chất của liên kết Van der Waals** - là tương tác tĩnh điện.
2. **Đặc điểm**

- o Là loại liên kết xuất hiện giữa các phân tử.
- o Có thể xuất hiện ở những khoảng cách tương đối lớn.
- o Có năng lượng nhỏ (1 ÷ 2 Kcal/ mol)
- o Có tính không chọn lọc và không bão hòa.
- o Có tính cộng.

3. Thành phần

- **Tương tác định hướng:** xuất hiện giữa các phân tử có cực → tương tác lưỡng cực - lưỡng cực. Tương tác định hướng ↑ khi moment lưỡng cực của phân tử ↑ và $T^0 \downarrow$

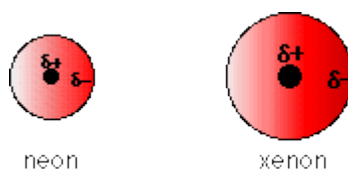


Tương tác này có giá trị lớn và bền vững khi phân tử có moment lưỡng cực lớn và bền vững khi các phân tử tạo nên liên kết Hydro.

- **Tương tác cảm ứng:** xuất hiện giữa các phân tử có cực và không cực → tương tác lưỡng cực - lưỡng cực cảm ứng. Tương tác này chỉ đáng kể khi moment lưỡng cực của phân tử có cực lớn.
(tương tác này có giá trị nhỏ thường bỏ qua)



- **Tương tác khuếch tán:** xuất hiện là nhờ lưỡng cực nhất thời của các phân tử → tương tác lưỡng cực nhất thời - lưỡng cực nhất thời. Tương tác này tăng theo kích thước phân tử cũng như khả năng phân cực của phân tử ngoài ra còn phụ thuộc vào cấu trúc của các nguyên tử trong phân tử.



Tổng tài của các chất tồn tại trong môi trường sống, đóng vai trò chủ yếu cho phản ứng khoáng chất của các yếu tố khí hiếm. Nó là một phần của các liên kết cộng hóa trị trong phân tử thì tổng tài của nó sẽ không giảm đi.

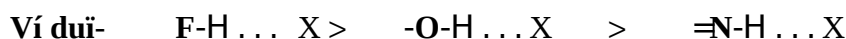
VII. LIÊN KẾT HYDRO

1. Khái niệm và bản chất của liên kết hydro

- Liên kết Hydro là một hình thức liên kết yếu giữa nguyên tử Hydro *bỏ phần lõi đồng minh* ($H^{\delta+}$) với nguyên tử của *nhóm âm điện mạnh* như F, O, N hay với các *nguyên tử pi* ($X^{\delta-}$) thuộc nguyên tử hay thuộc phân tử khác.
- Liên kết Hydro thường gặp trong các chất lỏng, trong tinh thể nhiều khi ngay cả ở thể khí, trong các hợp chất cao phân tử.
- Có hai loại liên kết
 - **Liên kết hydro liên phân tử** - là liên kết Hydro yếu giữa các phân tử.
 - + Là một loại liên kết yếu giữa các nguyên tử Van der Waals và liên kết cộng hóa trị.
 - + Chất lỏng và chất rắn liên kết Hydro với dung môi sẽ dễ dàng tan trong dung môi đó.
 - + Nó là một loại liên kết Hydro yếu của các trục xoắn, các loại liên kết liên phân tử và liên kết cộng hóa trị.
 - **Liên kết Hydro nội phân tử** - là liên kết Hydro yếu trong cùng một phân tử.
 - + Là một loại liên kết yếu giữa các nguyên tử Van der Waals, dẫn đến liên kết cộng hóa trị và liên kết cộng hóa trị.
 - + Là một loại liên kết yếu giữa các nguyên tử.
- Liên kết hydro có bản chất điện và mang một phần bản chất của liên kết cho - nhận.

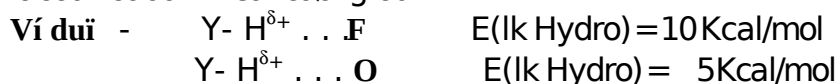
2. Đặc điểm

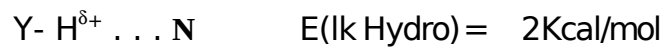
- Liên kết hydro là loại liên kết yếu, yếu hơn nhiều so với liên kết cộng hóa trị nhưng mạnh hơn liên kết Van der Waals. ($E(\text{lk Hydro}) = 2 \div 10 \text{ Kcal/mol}$)
- Liên kết hydro càng bền khi nguyên tử âm điện của liên kết với Hydro trong phân tử của nhóm âm điện càng lớn, kích thước càng nhỏ.



Nó là một liên kết Hydro yếu, liên kết cộng hóa trị liên kết Hydro yếu.

- Liên kết hydro càng bền khi nguyên tử âm điện tham gia vào liên kết Hydro của nhóm âm điện càng lớn.





3. Ảnh hưởng của lk hydro đến tính chất của các chất: lk hydro làm cho

- ✓ Tăng nhiệt độ sôi, nhiệt độ nóng chảy của các chất có lk hydro liên phân tử.
- ✓ Giảm độ acid của dung dịch.
- ✓ Tăng độ tan trong dung môi (tại lk hydro liên phân tử với dung môi)
- ✓ Trong sinh học, lk hydro giúp tạo các cấu trúc bậc cao cho glucid, protid...

