

HÓA ĐẠI CƯƠNG – PHẦN CẤU TẠO

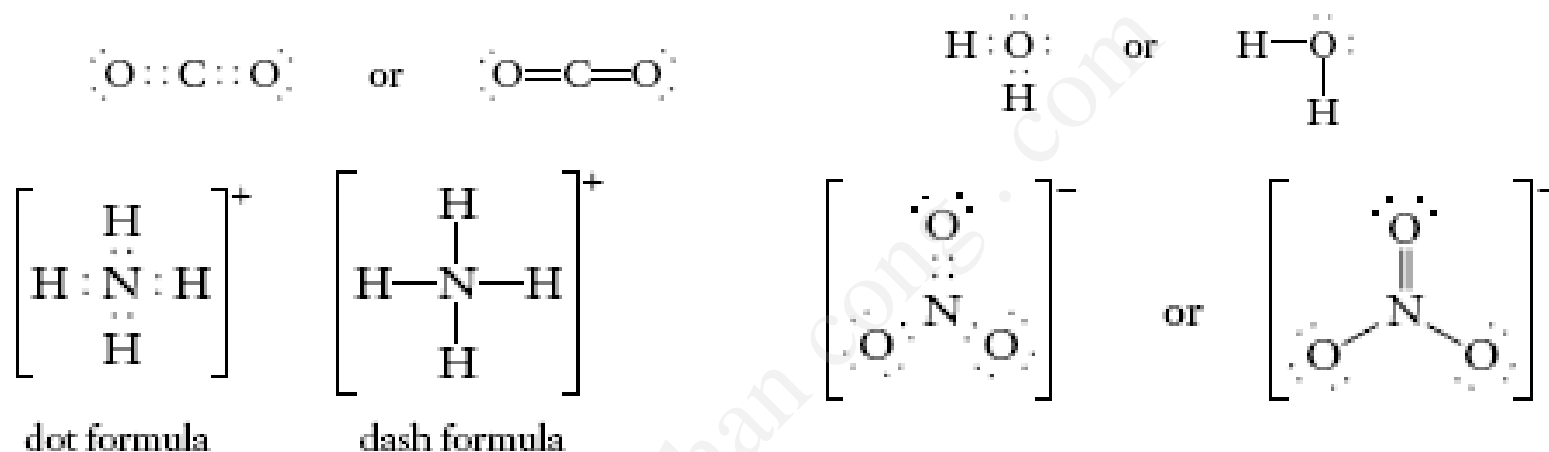
Chương 7 MÔ HÌNH LIÊN KẾT CỘNG HÓA TRỊ KHÔNG DÙNG CƠ HỌC LƯỢNG TỬ

Đại học Khoa Học Tự Nhiên tp HCM
2012

7.1. Thuyết liên kết cộng hóa trị theo Lewis

- Quan điểm của Lewis: nguyên tử góp chung electron (hoặc nhường - nhận electron trong hợp chất ion) để tạo lớp vỏ khí hiếm:
 - Chu kỳ 1: 2 electron
 - Các chu kỳ khác: 8 electron (thuyết bát tử, bát bộ)
- Electron dùng chung: được tính cho cả 2 nguyên tử

Biểu diễn công thức phân tử theo Lewis

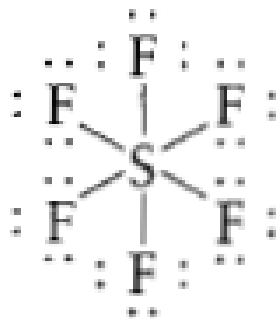


Khái niệm:

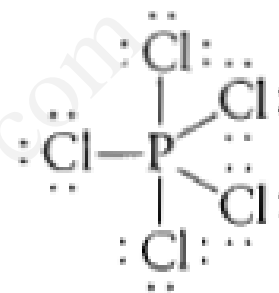
- Electron liên kết, dùng chung (bonding electrons, shared electrons)
- Electron không liên kết (lone pair electron)

Các phân tử khác: O_3 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, BH_3 , BF_3 , CO_3^{2-} , HNO_3 , NO_3^- ...

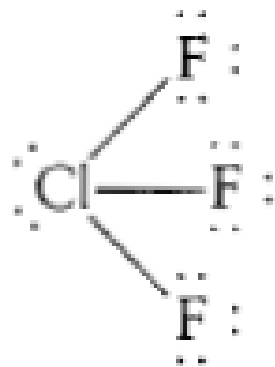
7.2. Các phân tử không theo qui tắc bát tử: nguyên tử có nhiều hơn 8 electron



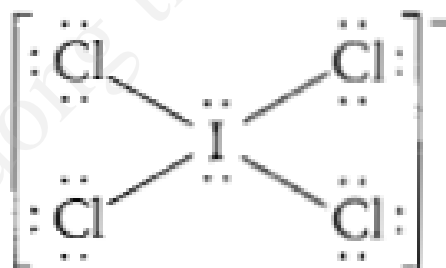
SF_6



PCl_5



ClF_3



ICl_4^-



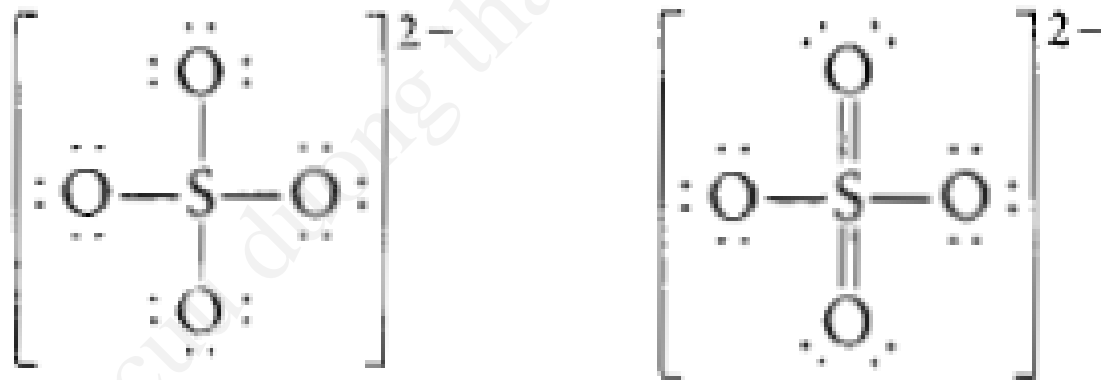
RnCl_2

→ Các nguyên tử ở chu kỳ 3 trở đi có thể liên kết với các nguyên tử khác để tạo lớp vỏ nhiều hơn 8 electron (do có các vân đạo hóa trị nd)

Ví dụ: SO_2 , SO_3 , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , XeF_2 , XeF_4 , XeO_3 , I_3^- , IF_5

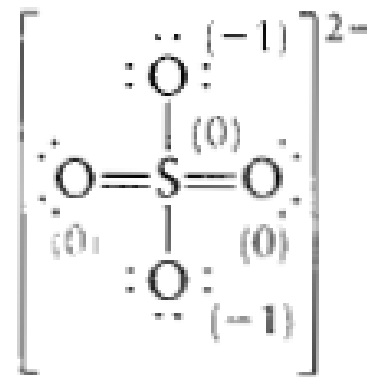
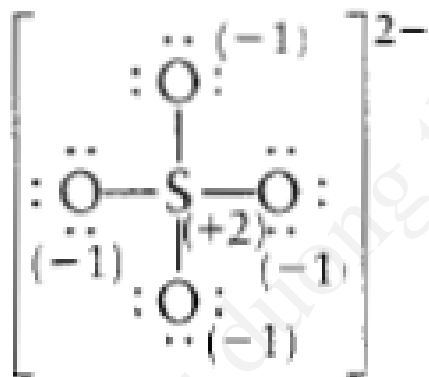
Điện tích hình thức và tính ổn định của cấu trúc

Cấu tử có thể biểu diễn bằng nhiều công thức Lewis khác nhau:



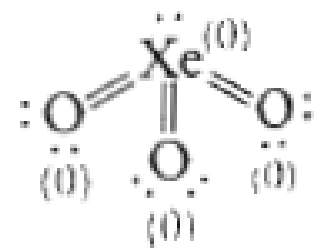
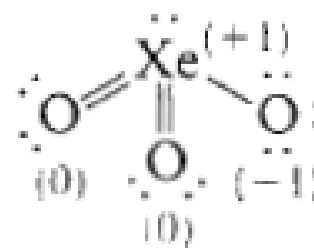
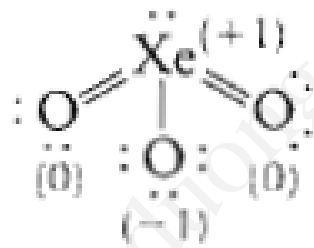
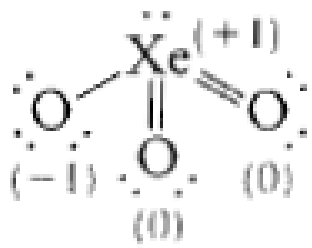
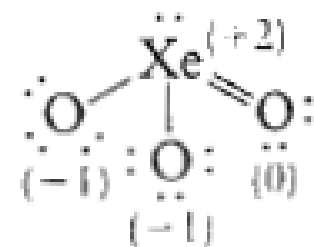
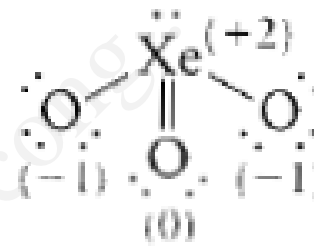
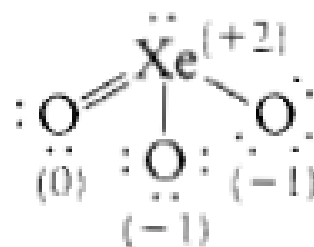
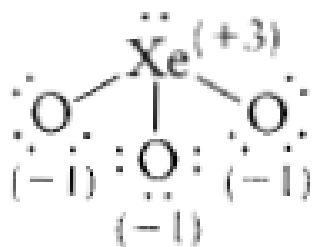
Điện tích hình thức (formal charges) trên mỗi nguyên tử = số electron hóa trị của nguyên tử - số electron nguyên tử được chia sau khi tạo liên kết

Kiểm tra: tổng điện tích hình thức của các nguyên tử = điện tích của cấu tử



Cấu trúc bền nhất: có điện tích hình thức gần 0 (zero) nhất

Công thức nào hợp lý cho XeO_3 ?



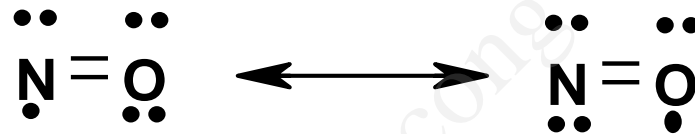
Kinh nghiệm để viết công thức Lewis

- Xác định vị trí tương đối của các nguyên tử trong phân tử:
 - Nguyên tử trung tâm: dương điện (độ âm điện thấp, số oxy hóa dương cao)
 - Nguyên tử biên: âm điện hơn nguyên tử trung tâm

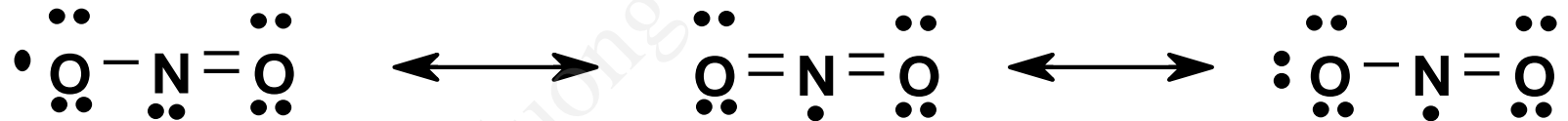
H: luôn là nguyên tử biên (vì chỉ tạo 1 liên kết cộng hóa trị)
- Xác định tổng số cặp electron chưa liên kết trên nguyên tử trung tâm ($= (\text{tổng số electron của phân tử} - \text{số electron trên các nguyên tử biên})/2$)
- Sắp xếp các electron liên kết: cứ 2 nguyên tử liên kết với nhau bằng ít nhất 1 liên kết cộng hóa trị (1 cặp electron dùng chung)
- Kiểm tra lại:
 - Tổng số electron hoá trị trong phân tử
 - Số electron hóa trị trên mỗi nguyên tử phù hợp với vị trí nguyên tử trong bảng phân loại tuần hoàn
 - Điện tích hình thức trên mỗi nguyên tử \rightarrow chọn ra công thức Lewis (công thức cấu tạo phân tử) phù hợp nhất

Các phân tử không theo qui tắc bát tử: phân tử có số lẻ electron

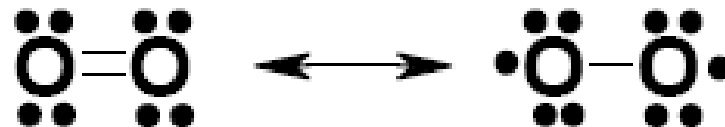
NO: 11 electron hóa trị



NO₂: 17 electron hóa trị

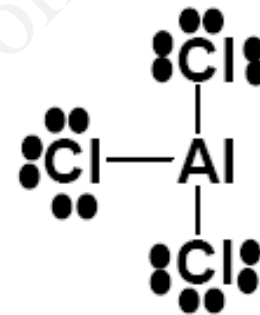
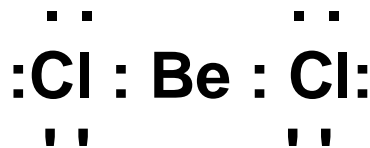


O₂: 12 electron hóa trị, thuận từ (có electron độc thân)

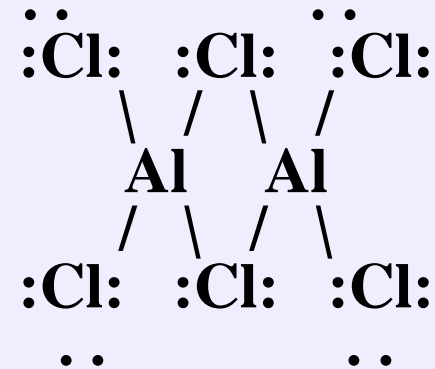
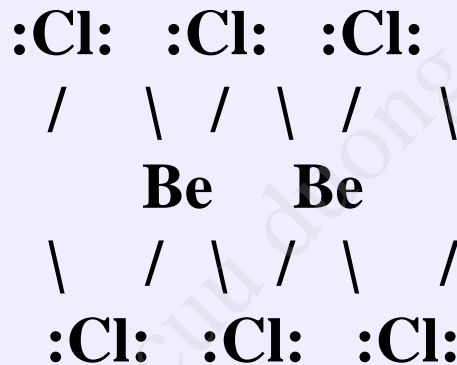


Các phân tử không theo qui tắc bát tử: phân tử thiếu electron

Khí



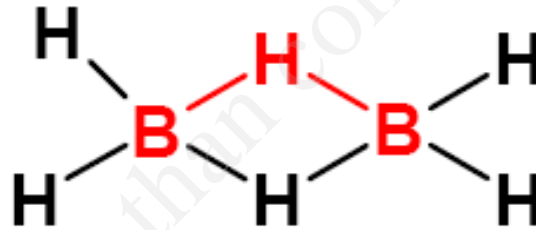
Rắn



BeCl₂ dạng mạch

Phân tử Al₂Cl₆,
AlCl₃ thăng hoa ở 192°C

Các phân tử không theo qui tắc bát tử: phân tử thiếu electron



BH_3 rất kém bền, B_2H_6 bền

→ Phân tử thiếu electron: có khuynh hướng dimer, polymer hóa

7.3. Năng lượng và độ dài liên kết cộng hóa trị

Năng lượng liên kết cộng hóa trị:

<i>Process</i>	<i>Energy Required (kJ/mol)</i>
$\text{CH}_4(g) \rightarrow \text{CH}_3(g) + \text{H}(g)$	435
$\text{CH}_3(g) \rightarrow \text{CH}_2(g) + \text{H}(g)$	453
$\text{CH}_2(g) \rightarrow \text{CH}(g) + \text{H}(g)$	425
$\text{CH}(g) \rightarrow \text{C}(g) + \text{H}(g)$	339
	<hr/>
	Total = 1652
	$\text{Average} = \frac{1652}{4} = 413$

- Bẻ gãy nối: cung cấp năng lượng ($\Delta H > 0$)
- Tạo thành nối: tỏa năng lượng ($\Delta H < 0$)
- Năng lượng nối A-B: năng lượng nối trung bình

Năng lượng liên kết bị ảnh hưởng bởi các liên kết chung quanh

Molecule	Measured C—H Bond Energy (kJ/mol)
HCBBr_3	380
HCCl_3	380
HCF_3	430
C_2H_6	410

Năng lượng nối trung bình (kJ/mol)

Single Bonds				Multiple Bonds			
H—H	432	N—H	391	I—I	149	C=C	614
H—F	565	N—N	160	I—Cl	208	C≡C	839
H—Cl	427	N—F	272	I—Br	175	O=O	495
H—Br	363	N—Cl	200			C=O*	745
H—I	295	N—Br	243	S—H	347	C≡O	1072
		N—O	201	S—F	327	N=O	607
C—H	413	O—H	467	S—Cl	253	N=N	418
C—C	347	O—O	146	S—Br	218	N≡N	941
C—N	305	O—F	190	S—S	266	C=N	615
C—O	358	O—Cl	203			C≡N	891
C—F	485	O—I	234	Si—Si	340		
C—Cl	339			Si—H	393		
C—Br	276	F—F	154	Si—C	360		
C—I	240	F—Cl	253	Si—O	452		
C—S	259	F—Br	237				
		Cl—Cl	239				
		Cl—Br	218				
		Br—Br	193				

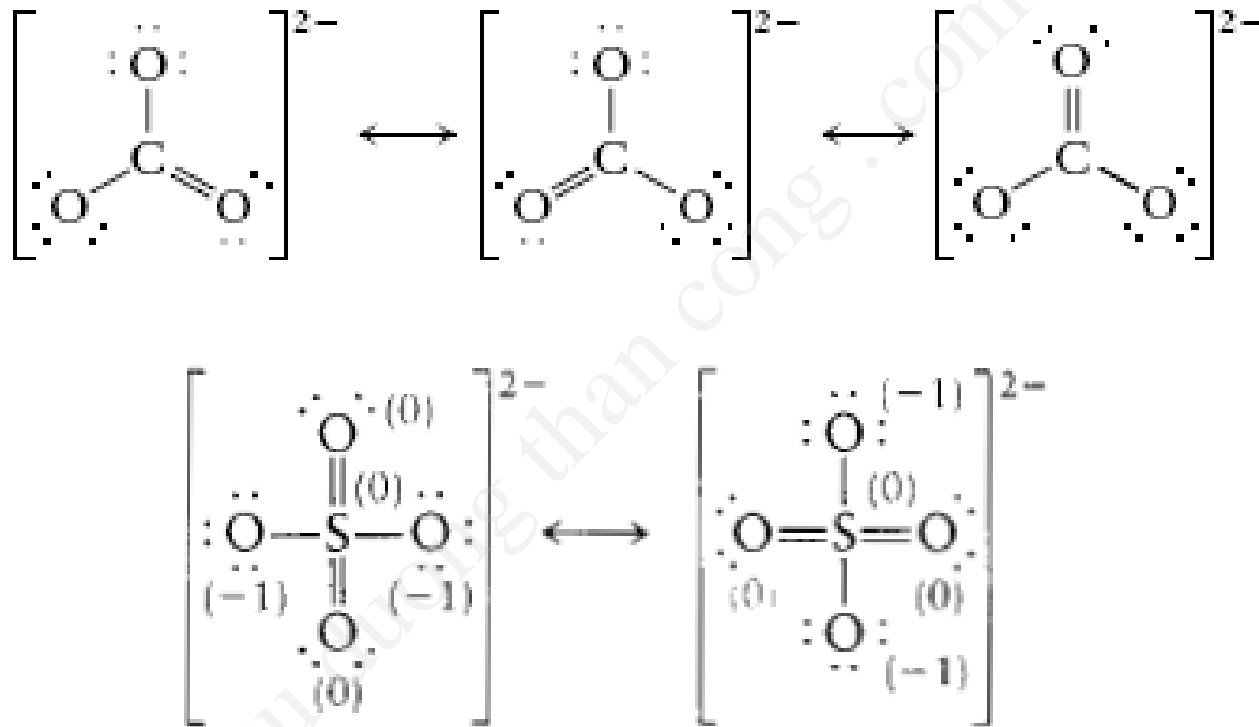
*C=O (CO₂) = 799

Quan hệ giữa năng lượng và độ dài liên kết cộng hóa trị

Bond	Bond Type	Bond Length (Å)	Bond Energy (kJ/mol)
C—C	Single	1.54	347
C=C	Double	1.34	614
C≡C	Triple	1.20	839
C—O	Single	1.43	358
C=O	Double	1.23	745
C—N	Single	1.43	305
C=N	Double	1.38	615
C≡N	Triple	1.16	891

Lưu ý: chỉ so sánh các liên kết tương tự

7.4. Các cấu trúc cộng hưởng



Độ dài các liên kết C-O trong CO_3^{2-} , S-O trong SO_4^{2-} là bằng nhau

Viết công thức cộng hưởng cho O_3 , BCl_3 , NO_3^- ...

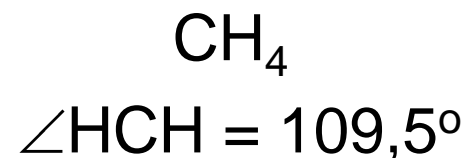
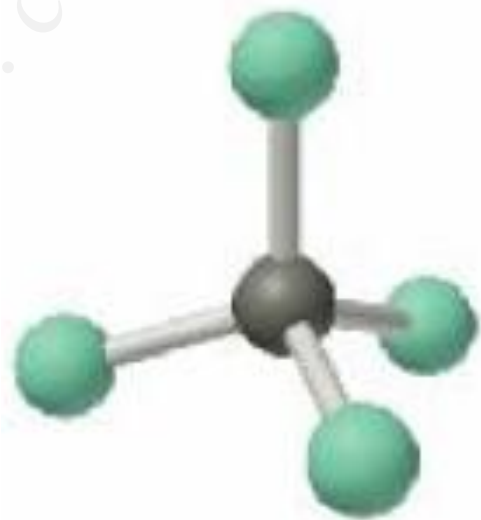
7.5. Hóa trị - Số phối trí

	Hợp chất ion	Hợp chất cộng hóa trị
Hoá trị	Điện hóa trị = điện tích ion	Cộng hóa trị = số liên kết cộng hóa trị (từ công thức cấu tạo phân tử)
Số phối trí	tuỳ thuộc cấu trúc mạng tinh thể (từ cấu trúc ô mạng cơ sở của tinh thể)	Số nguyên tử liên kết cộng hóa trị trực tiếp với nguyên tử trung tâm (từ công thức cấu tạo phân tử)

7.6. Thuyết đẩy đôi điện tử tầng hóa trị (VSEPR) và hình học các phân tử cộng hóa trị

Nội dung thuyết VSEPR:
Các cặp electron liên kết
và không liên kết trên
nguyên tử chiếm các vùng
không gian sao cho tương
tác đẩy giữa chúng là ít
nhất



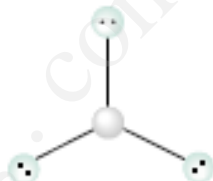
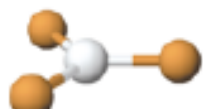

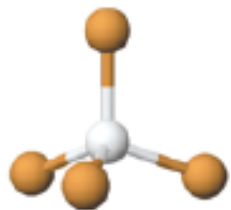

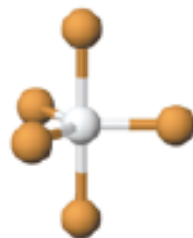

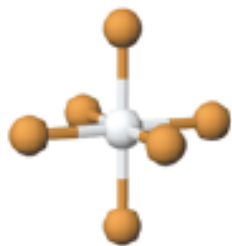
(→ các cặp electron liên
kết và không liên kết sẽ
phân bố xa nhau nhất)



VSEPR: Valence Shell Electron Pair Repulsion

VSEPR

1. Cấu hình cơ bản dựa trên tổng số nguyên tử liên kết và cặp electron chưa liên kết

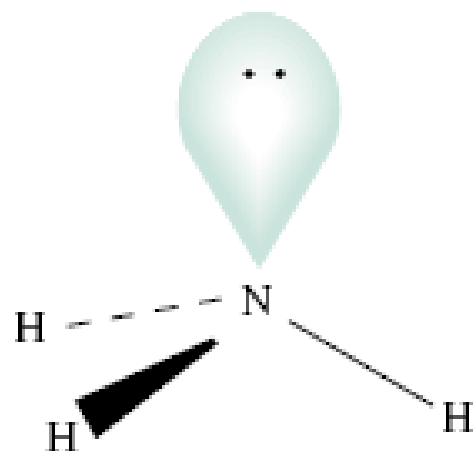
No. Regions of High Electron Density	Electronic Geometry*		
	Description; Angles [†]	Line Drawing [‡]	
2	linear; 180°		
3	trigonal planar; 120°		
4	tetrahedral; 109.5°		
5	trigonal bipyramidal; 90°, 120°, 180°		
6	octahedral; 90°, 180°		

VSEPR

2. Đôi electron không liên kết chiếm vùng không gian lớn hơn đôi electron liên kết; liên kết bội chiếm vùng không gian lớn hơn liên kết đơn
3. Nguyên tử biên có độ âm điện cao \rightarrow rút electron về phía nguyên tử biên \rightarrow góc liên kết ở nguyên tử trung tâm giảm
4. Thứ tự tương tác đẩy giữa các cặp electron:

$$l_k-l_k < l_k-k_l < k_l-k_l$$

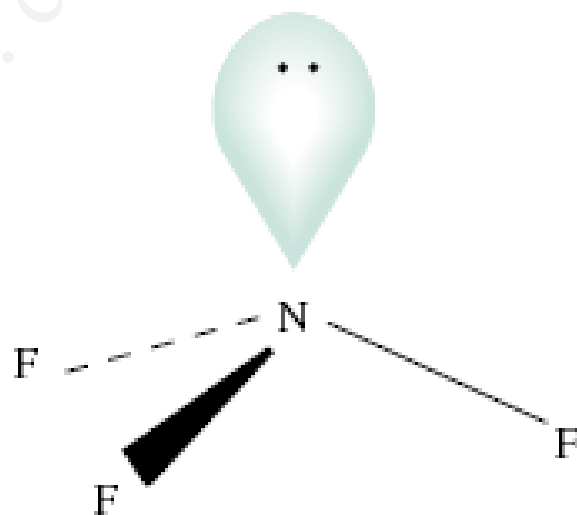
(các cặp electron cách nhau trên $120^\circ \rightarrow$ không đẩy nhau)



In NH_3 , $\text{H}-\text{N}-\text{H}$ angle = 107.3°



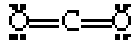
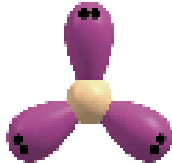
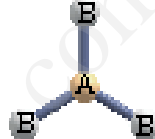
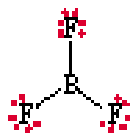
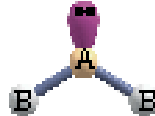
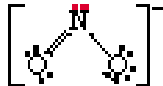
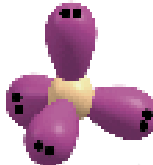
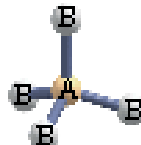
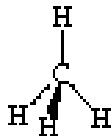
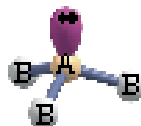

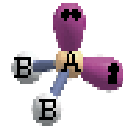

Tetrahedral
electronic geometry

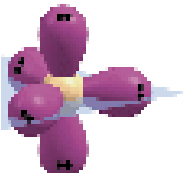
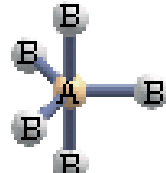
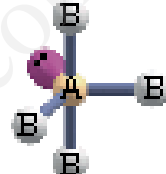
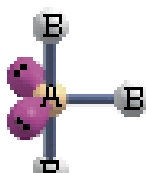

Trigonal pyramidal
molecular geometry

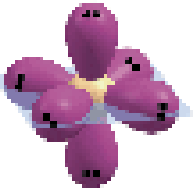
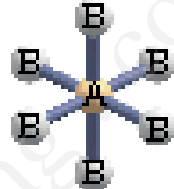
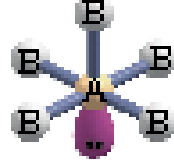
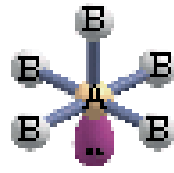


In NF_3 , $\text{F}-\text{N}-\text{F}$ angle = 102.1°

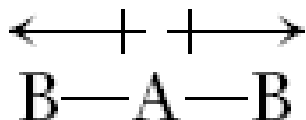
Nguyên tử biên có độ âm điện cao \rightarrow góc liên kết giảm

Total Electron Domains	Electron-Domain Geometry	Bonding Domains	Nonbonding Domains	Molecular Geometry	Example
2 domains	 Linear	2	0	 Linear	
3 domains	 Trigonal planar	3	0	 Trigonal planar	
		2	1	 Bent	
4 domains	 Tetrahedral	4	0	 Tetrahedral	
		3	1	 Trigonal pyramidal	
		2	2	 Bent	

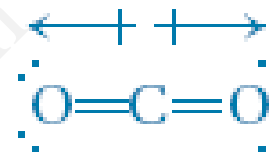
Total Electron Domains	Electron-Domain Geometry	Bonding Domains	Nonbonding Domains	Molecular Geometry	Example
5 domains		5	0		PCl_5
	Trigonal bipyramidal			Trigonal bipyramidal	
		4	1		SF_4
				Sawtooth	
		3	2		ClF_3
				T-shaped	
		2	3		XeF_2
				Linear	

Total Electron Domains	Electron-Domain Geometry	Bonding Domains	Nonbonding Domains	Molecular Geometry	Example
6 domains	 Octahedral	6	0	 Octahedral	SF_6
		5	1	 Square pyramidal	BrF_5
		4	2	 Square planar	XeF_4

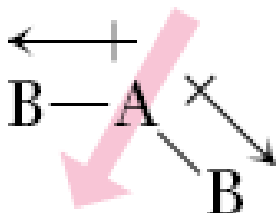
7.7. Moment lưỡng cực phân tử của các phân tử cộng hóa trị



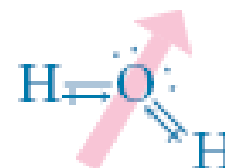
Net dipole = 0
(nonpolar molecule)



linear molecule;
bond dipoles cancel;
molecule is nonpolar

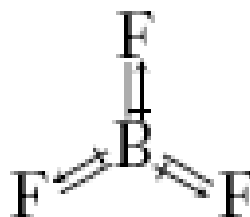


Net dipole > 0
(polar molecule)

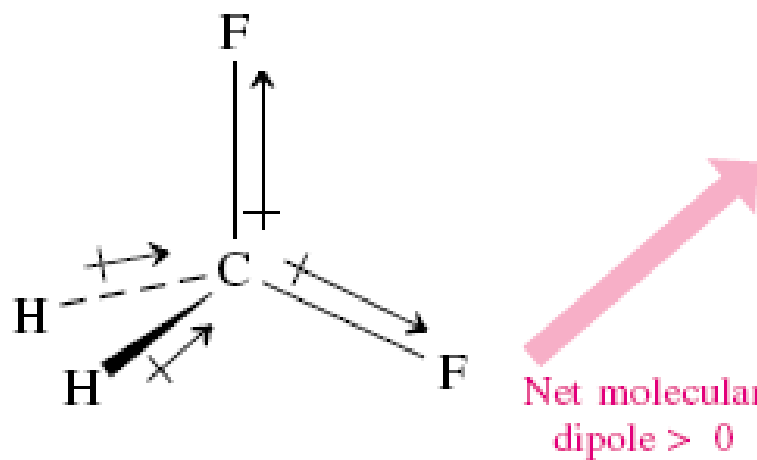
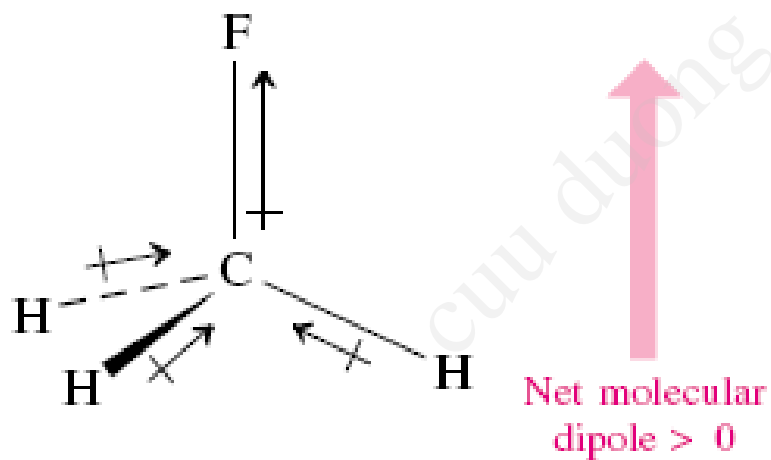
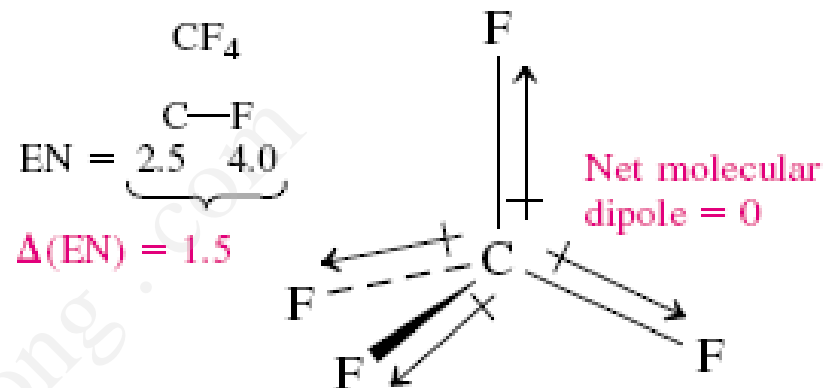
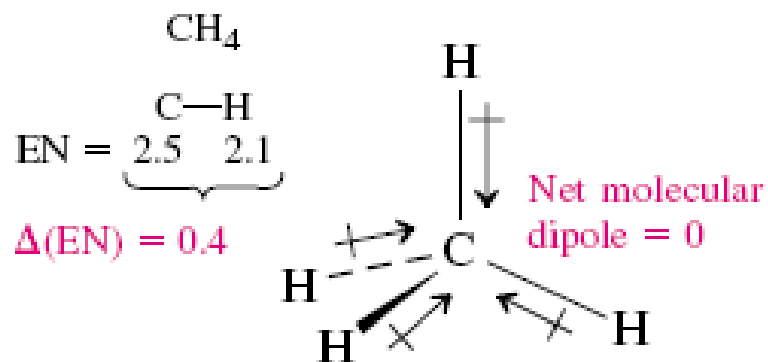


angular molecule;
bond dipoles do not cancel;
molecule is polar

$$\begin{array}{rcl} & \text{B} - \text{F} & \\ \text{EN} & = & \underbrace{2.0 \quad 4.0} \\ \Delta(\text{EN}) & = & 2.0 \end{array}$$

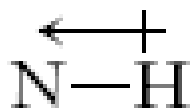


Net molecular dipole = 0



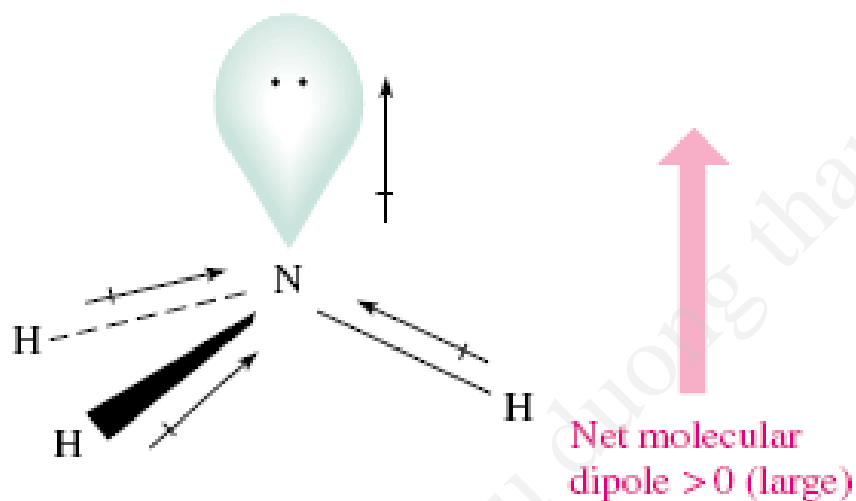
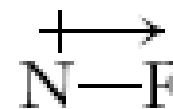
$$\text{EN} = \begin{array}{cc} \text{N} & \text{H} \\ 3.0 & 2.1 \end{array}$$

$$\Delta(\text{EN}) = 0.9$$

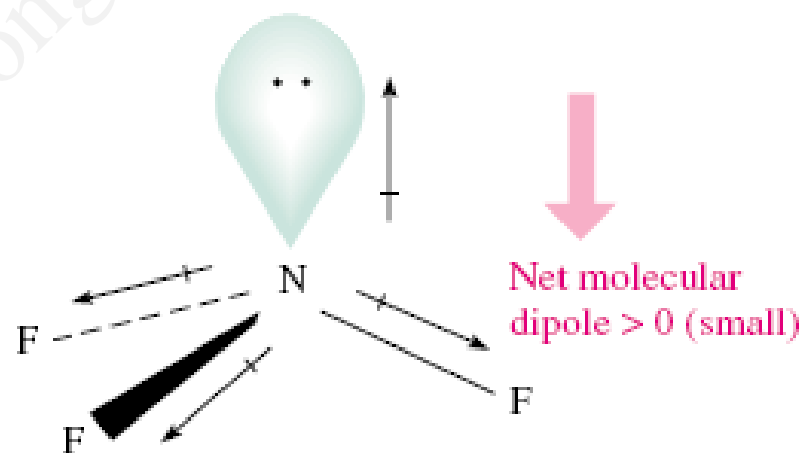


$$\text{EN} = \begin{array}{cc} \text{N} & \text{F} \\ 3.0 & 4.0 \end{array}$$

$$\Delta(\text{EN}) = 1.0$$



$$\mu (\text{NH}_3) = 1,47 \text{ D}$$



$$\mu (\text{NF}_3) = 0,23 \text{ D}$$