

HÓA ĐẠI CƯƠNG – PHẦN CẤU TẠO

Chương 8 MÔ HÌNH LIÊN KẾT CỘNG HÓA TRỊ THEO CƠ HỌC LƯỢNG TỬ: THUYẾT VB (VALENCE BOND) – LIÊN KẾT CỘNG HÓA TRỊ ĐỊNH CHỖ

Đại học Khoa Học Tự Nhiên tp HCM
2012

8.1. Sự tạo thành liên kết cộng hóa trị theo VB

- Xây dựng từ ý tưởng cặp electron dùng chung của Lewis: khi 2 nguyên tử A và B “liên kết” với nhau, có sự xen phủ của các AO của chúng, và trong vùng xen phủ có cặp electron ngược spin
- Đưa tính toán gần đúng vào cơ học lượng tử để mô tả sự tạo thành liên kết cộng hóa trị:

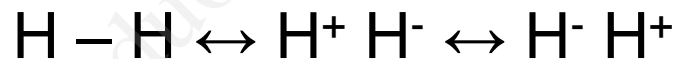
Khi 2 electron (1) và (2) di chuyển giữa 2 nhân nguyên tử A và B, W. Heitler và F. London đề nghị phương trình sóng có dạng:

$$\Psi = C_1 \Psi_{A(1)} \Psi_{B(2)} + C_2 \Psi_{A(2)} \Psi_{B(1)}$$

C_1, C_2 : mức độ đóng góp của các thành phần tương ứng

Phân tử H_2

- Giá trị thực nghiệm: $E_{H-H} = 458 \text{ kJ/mol}$, $r_{H-H} = 74,1 \text{ pm}$
- Heitler – London: $\Psi = \Psi_{A(1)} \Psi_{B(2)} + \Psi_{A(2)} \Psi_{B(1)}$
 $\rightarrow E_{H-H} = 303 \text{ kJ/mol}$, $r_{H-H} = 86,9 \text{ pm}$
- Bổ sung hệ số chắn
 $\rightarrow E_{H-H} = 365 \text{ kJ/mol}$, $r_{H-H} = 74,3 \text{ pm}$
- Có sự tham gia của liên kết ion:



$$\begin{aligned}\Psi &= \Psi_{A(1)} \Psi_{B(2)} + \Psi_{A(2)} \Psi_{B(1)} + \lambda \Psi_{A(1)} \Psi_{A(2)} + \lambda \Psi_{B(1)} \Psi_{B(2)} \\ &= (1-\alpha) \Psi_{\text{cong hoa tri}} + \alpha \Psi_{\text{ion}}\end{aligned}$$

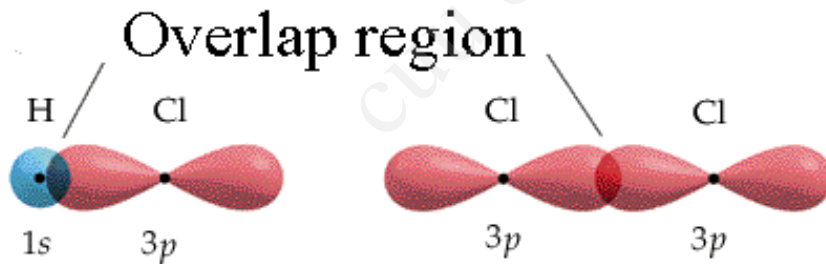
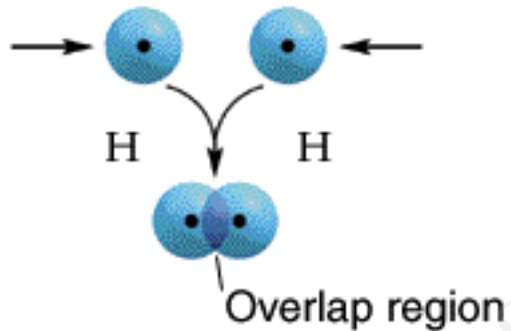
$$\rightarrow E_{H-H} = 388 \text{ kJ/mol}, r_{H-H} = 74,9 \text{ pm}$$

8.2. Điều kiện tạo liên kết cộng hóa trị theo VB

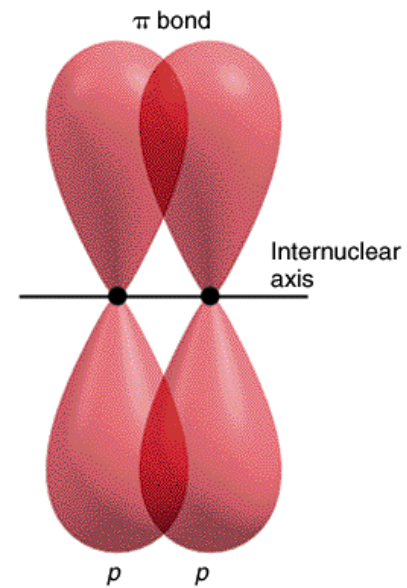
- 2 nguyên tử tạo liên kết phải ở khá gần nhau → sự xen phủ của các AO
- Có 2 electron trong vùng xen phủ
- Điều kiện để các AO xen phủ nhau:
 - Các AO phải có năng lượng xấp xỉ nhau (đồng năng)
 - Các AO cùng dấu trong vùng xen phủ
 - Hướng xen phủ thích hợp → xen phủ cực đại

8.3. Các kiểu xen phủ cơ bản

Xen phủ σ



Xen phủ π



8.4. Đặc điểm của liên kết cộng hóa trị VB

- Sự xen phủ của các orbital hóa trị:

Nguyên tử chu kỳ 1: 1 vân đạo hóa trị → tối đa 1 liên kết cộng hóa trị

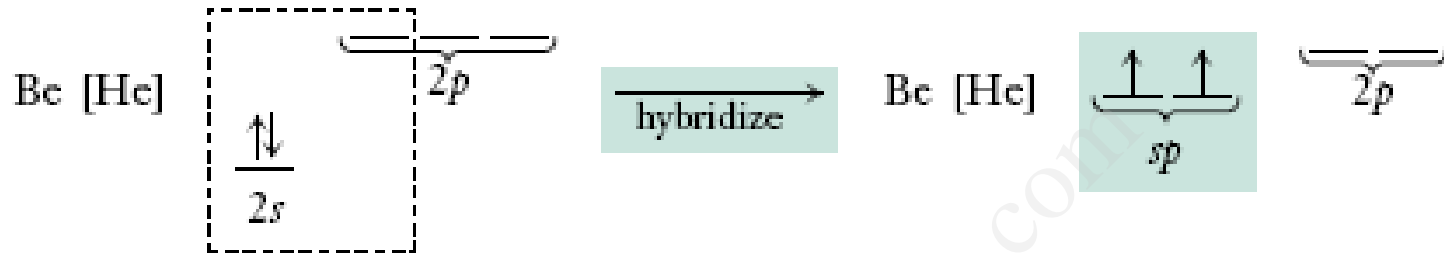
Nguyên tử chu kỳ 2: 4 vân đạo cộng hóa trị → tối đa 4 liên kết cộng hóa trị (theo Lewis)

Nguyên tử chu kỳ 3: 9 vân đạo hoá trị → nhiều hơn 4 liên kết cộng hóa trị

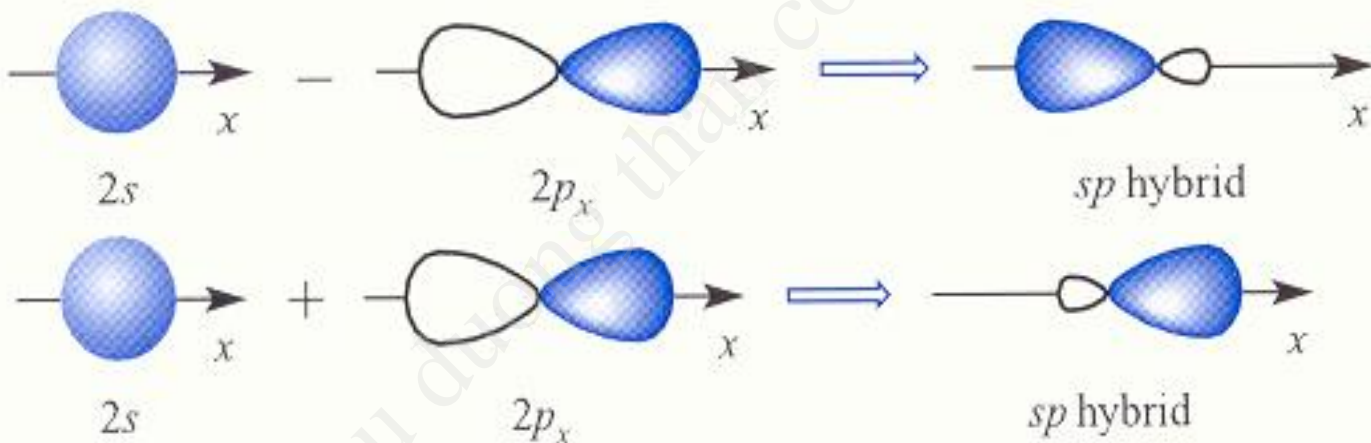
→ Khả năng tạo liên kết cộng hóa trị của các nguyên tử có tính bão hoà

- Muốn tạo liên kết cộng hóa trị: cần có xen phủ cực đại → liên kết cộng hóa trị có tính định hướng → thuyết tạp chủng vân đạo

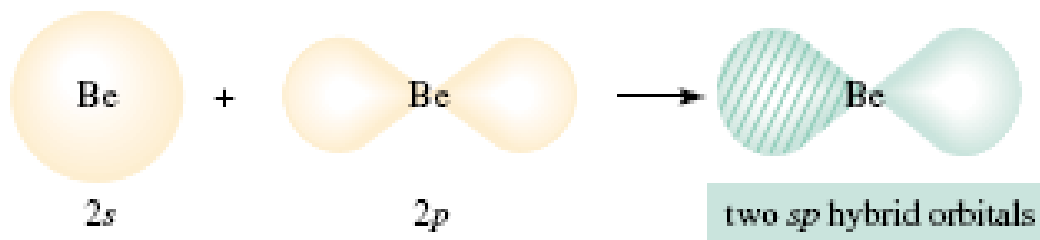
Phân tử BeCl_2



2 AO “trộn lẫn” nhau \rightarrow 2 orbital tạp chủng (lai hóa) sp

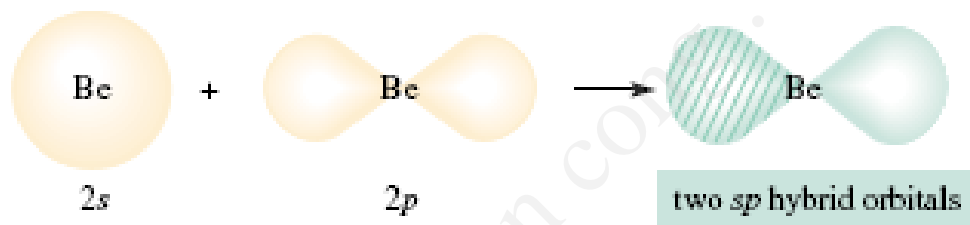


Định hướng 2 orbital lai hóa sp : thẳng hàng (góc 180°)



Phân tử BeCl_2

Sự tạp chủng AO của nguyên tử Be:



Sự xen phủ giữa các vân đạo tạp chủng sp của Be và các vân đạo p của Cl



8.5. Thuyết tạp chủng vân đạo (hybridization)



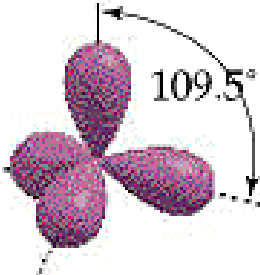
- Để tạo các orbital định hướng thích hợp cho sự xen phủ, các AO có thể “trộn lẫn” với nhau → orbital tạp chủng (orbital lai hóa, hybrid orbitals)
- Sự lai hóa chỉ xảy ra cho các AO của cùng 1 nguyên tử
- n AO của cùng 1 nguyên tử → n orbital lai hóa có hình dạng và năng lượng tương đương nhau
- Toán học: orbital lai hóa tạo bởi tổ hợp tuyến tính các AO nguyên tử:

$$\text{Ví dụ: } \Psi_{sp^3} = a \Psi_{2s} + b \Psi_{2p_x} + c \Psi_{2p_y} + d \Psi_{2p_z}$$

- Các dạng lai hóa thường gặp: sp , sp^2 , sp^3 , sp^3d , sp^3d^2

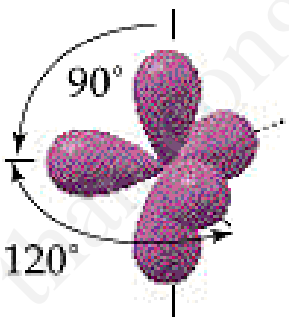
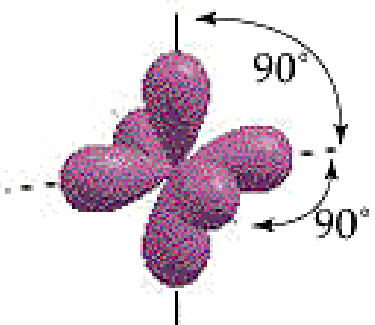
Các dạng tạp chủng hay gặp

Geometrical Arrangements Characteristic of Hybrid Orbital Sets

Atomic Orbital Set	Hybrid Orbital Set	Geometry	Examples
sp	Two sp	 <p>Linear</p>	BeF_2 , HgCl_2
sp^2	Three sp^2	 <p>Trigonal planar</p>	BF_3 , SO_3
sp^3	Four sp^3	 <p>Tetrahedral</p>	CH_4 , NH_3 , H_2O , NH_4^+

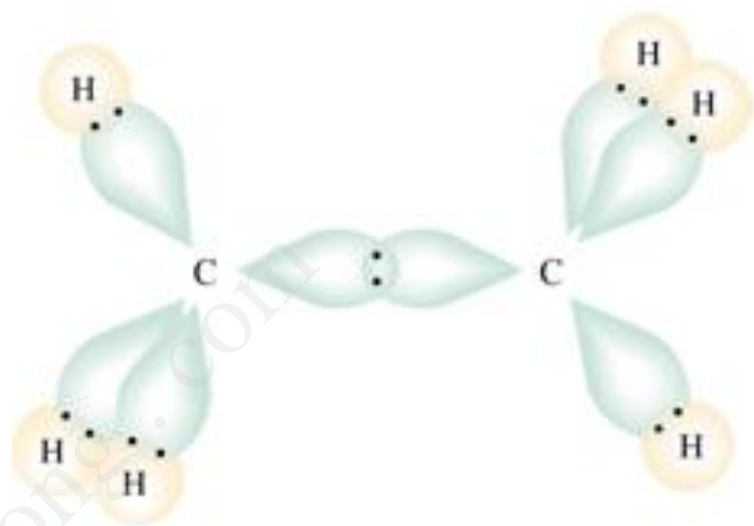
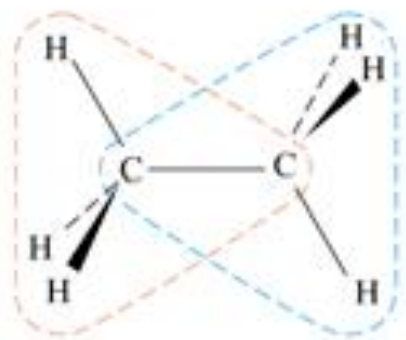
Các dạng tạp chủng thông thường

Geometrical Arrangements Characteristic of Hybrid Orbital Sets

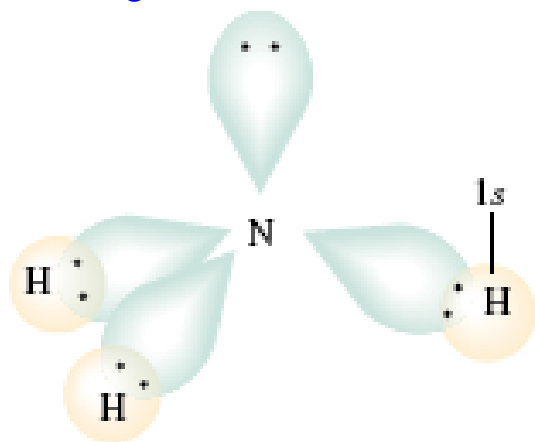
Atomic Orbital Set	Hybrid Orbital Set	Geometry	Examples
sp^3pd	Five sp^3d	 Trigonal bipyramidal	PF_5 , SF_4 , BrF_3 , SbCl_5^{2-}
sp^3pd, d	Six sp^3d^2		SF_6 , ClF_5 , XeF_4 , PF_6^-

Lai hóa sp^3

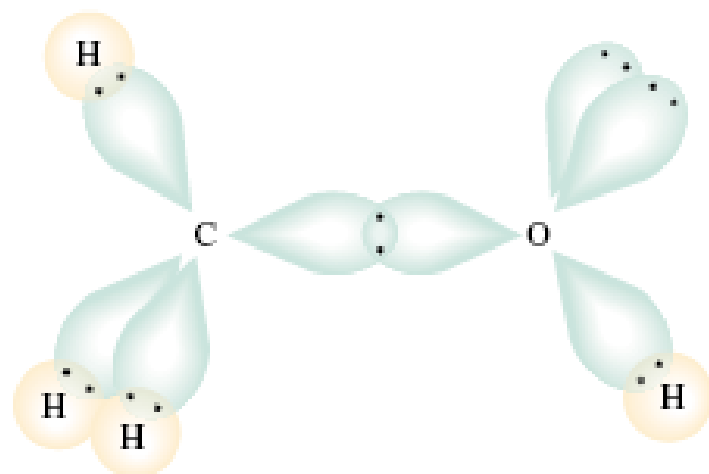
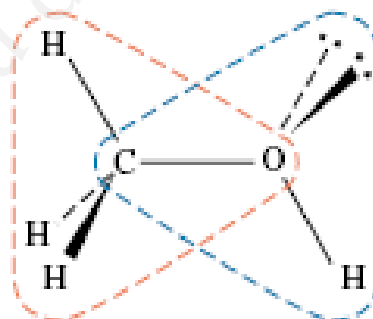
C_2H_6



NH_3

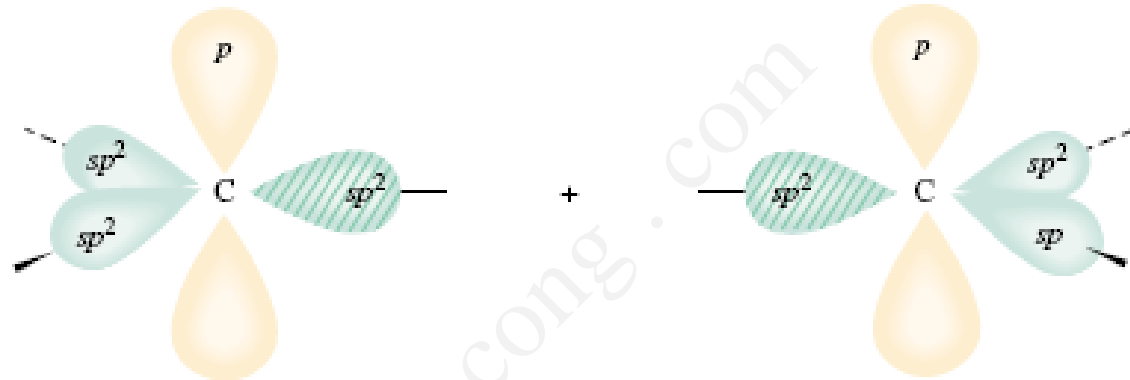


CH_3OH

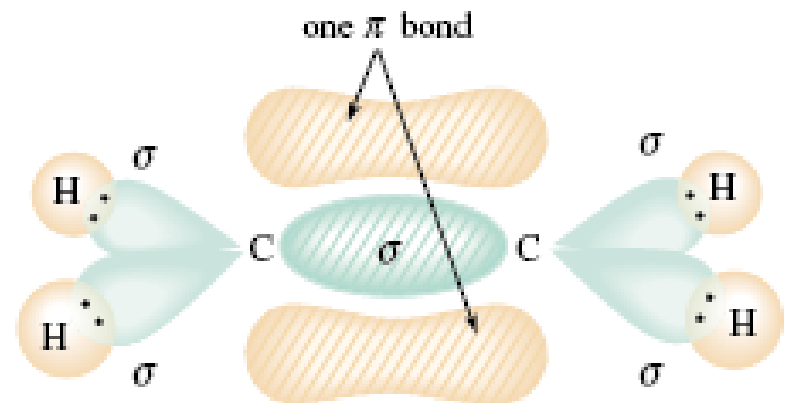
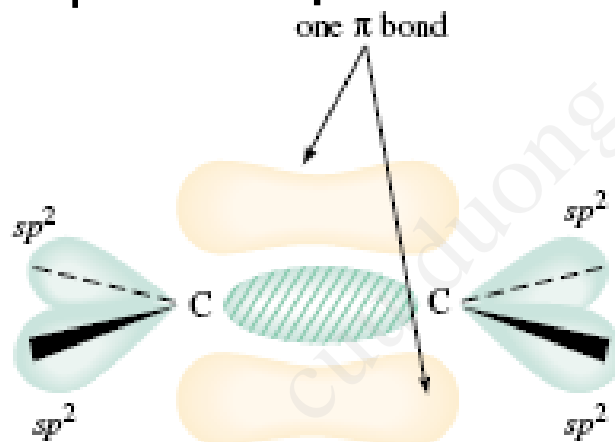


Phân tử C_2H_4

C lai hóa sp^2



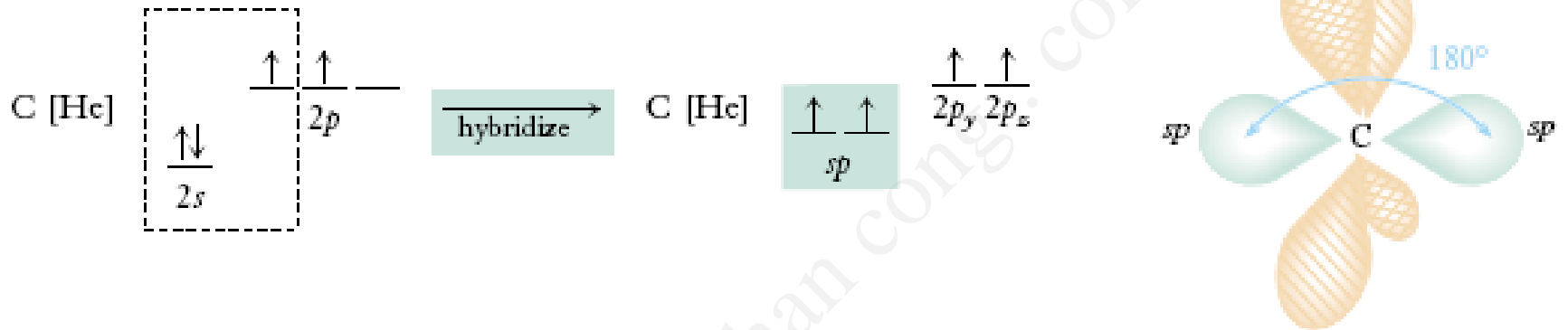
Sự xen phủ để tạo liên kết



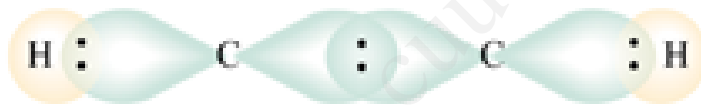
→ Orbital tạo liên kết π : không lai hóa

Phân tử C_2H_2

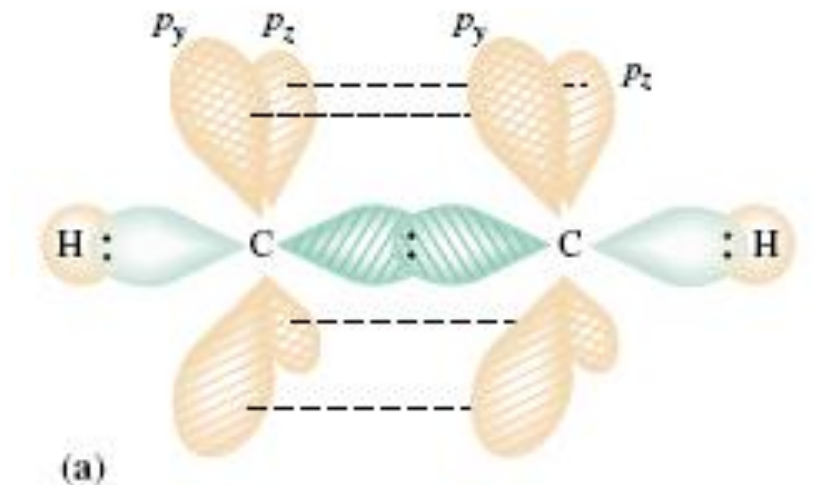
C lai hóa sp



Xen phủ σ



Xen phủ σ và π



Dự đoán lai hóa nguyên tử trung tâm

Dựa vào công thức Lewis:

số AO tham gia lai hóa = số liên kết σ + số cặp electron không liên kết

(AO tạo liên kết π : không lai hóa)

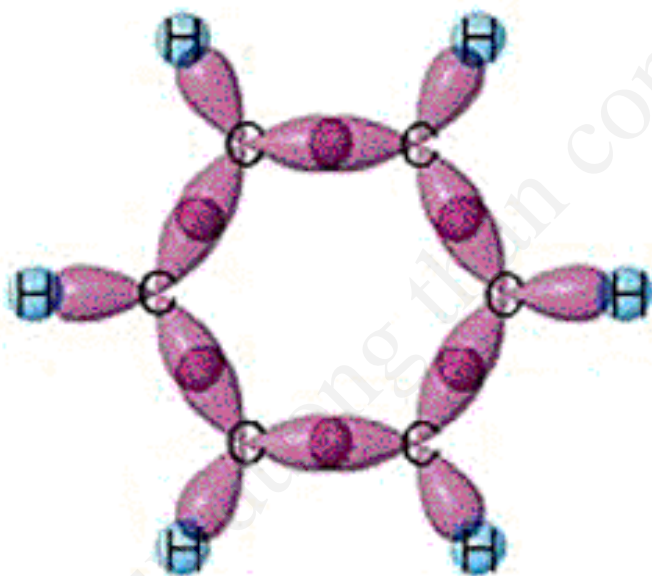
Giải thích sự tạo liên kết theo VB

- Viết công thức cấu tạo của phân tử (Lewis)
- Dự đoán lai hóa của nguyên tử trung tâm
- Giải thích xen phủ và sự tạo thành các liên kết σ và π trong phân tử

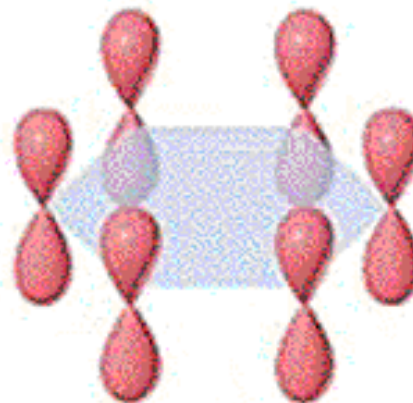
8.6. Thuyết VB và hệ thống liên kết π giải tỏa trong các phân tử có công thức cộng hưởng

Phân tử C_6H_6

C lai hoá sp^2

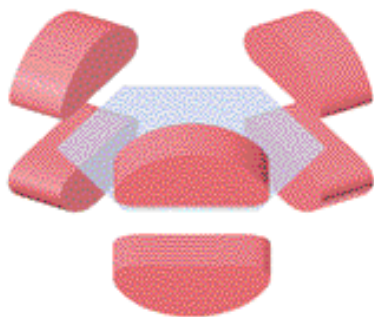


(a) σ bonds

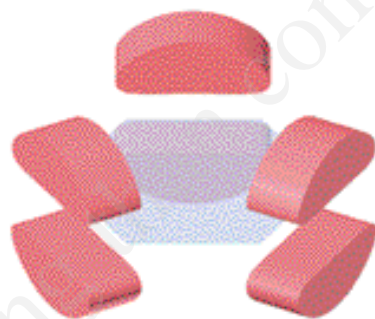


(b) 2p atomic orbitals

Hệ thống liên kết π giải tỏa trong phân tử C_6H_6



(a) Localized π bonds



(b) Localized π bonds



(c) Delocalized π bonds

C – C (Å)

Alkan

1,54

Benzen

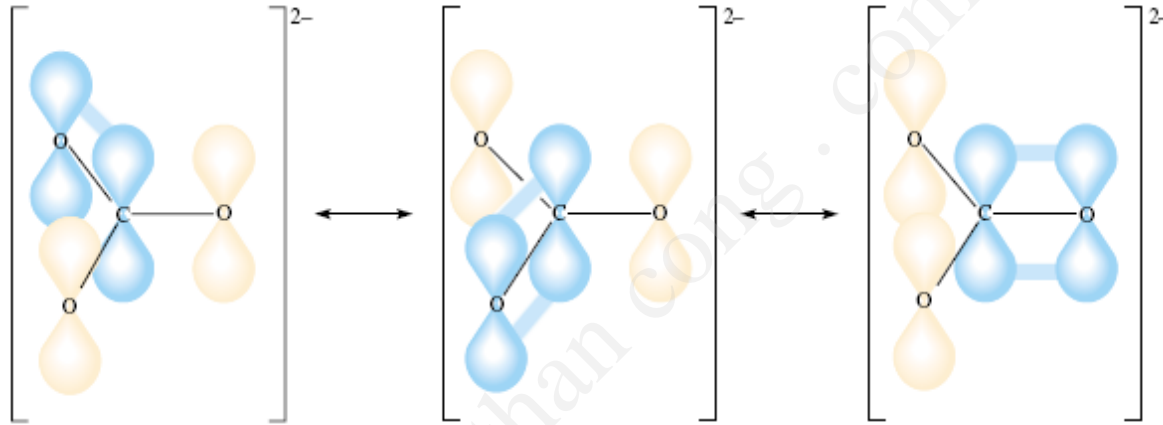
1,40

Alken

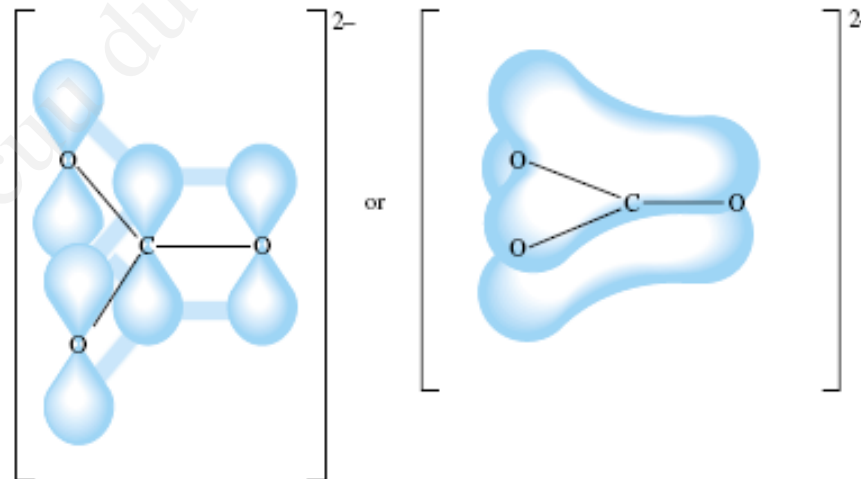
1,35

Ion CO_3^{2-}

Các công thức cộng hưởng

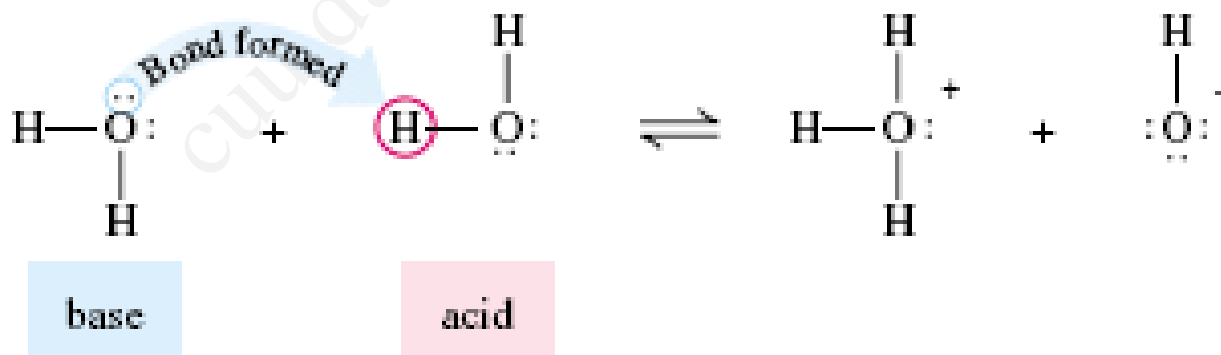


Hệ thống liên kết π giải tỏa

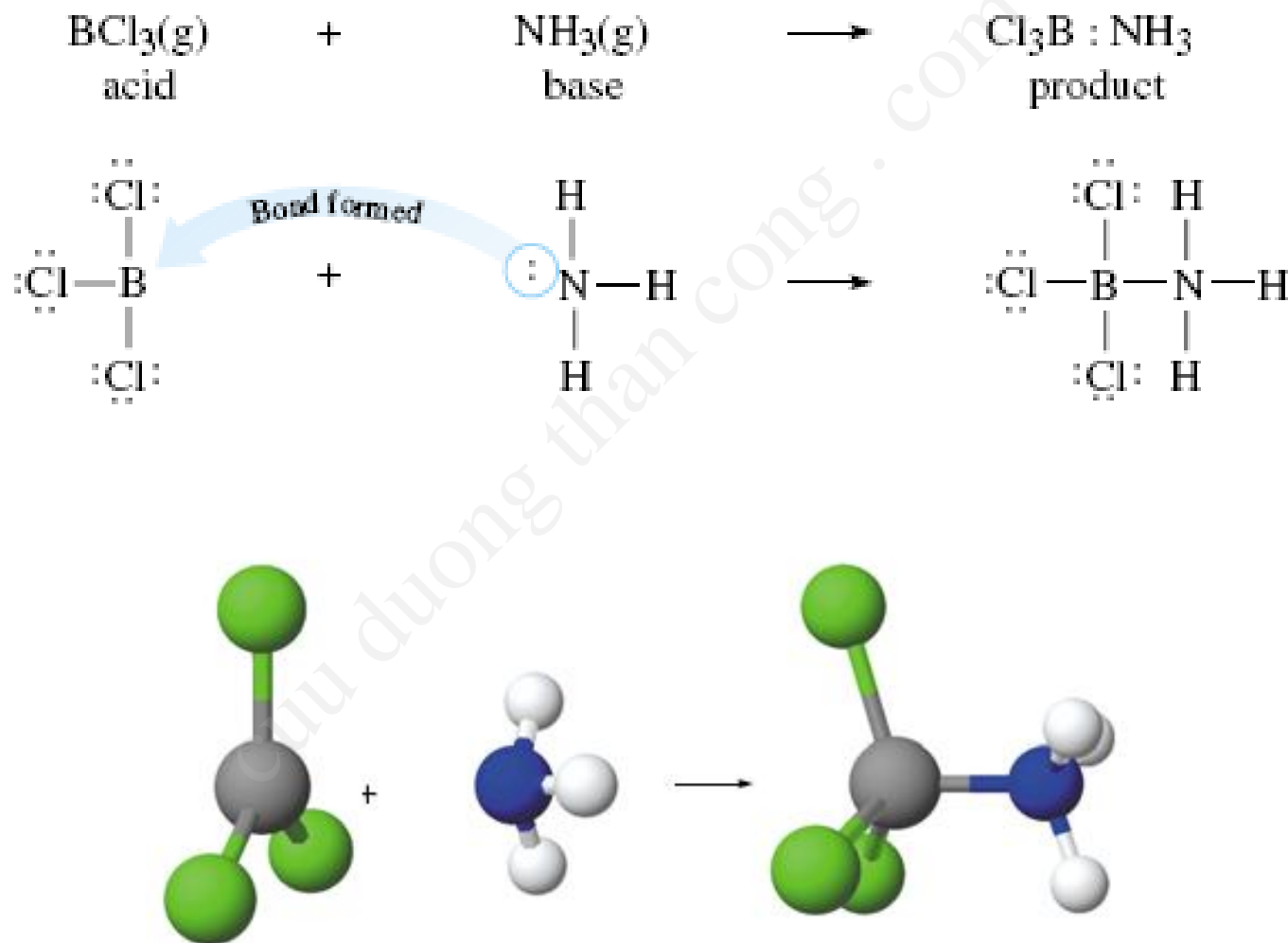


8.7. Acid – Base Lewis

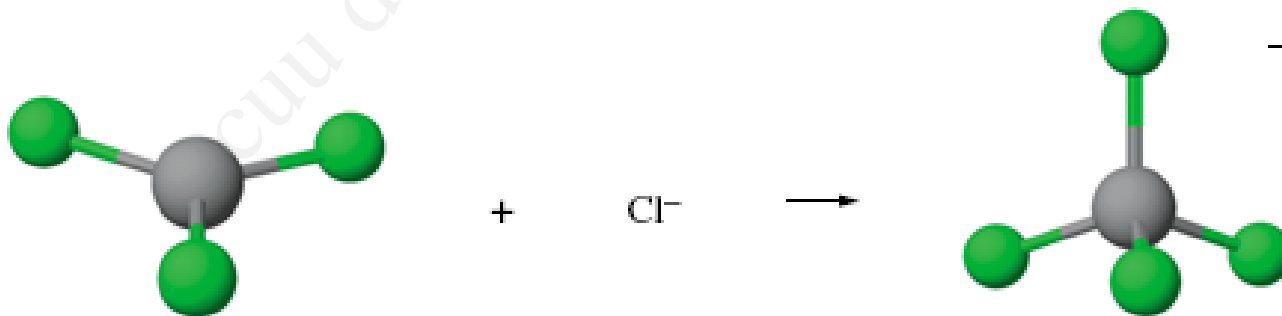
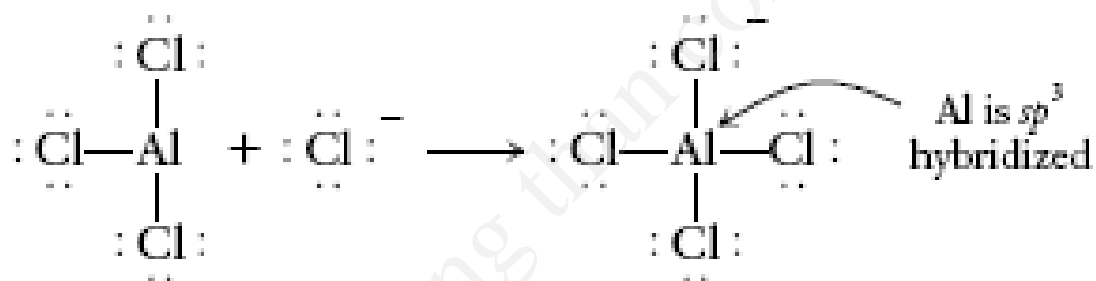
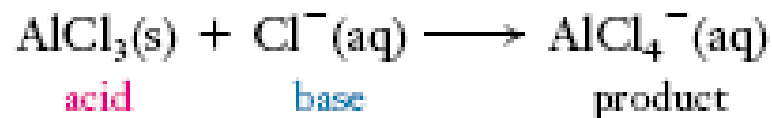
- Acid Lewis: phân tử hay ion thiếu electron – có orbital trống – có thể nhận thêm electron để tạo liên kết cộng hóa trị: BF_3 , H^+ , AlCl_3 , SnCl_4 , Co^{3+} , Fe^{3+} ...
- Base Lewis: phân tử hoặc ion còn cặp electron chưa liên kết, có thể cung cấp electron để tạo liên kết cộng hóa trị với nguyên tử khác: NH_3 , H_2O , F^- , Cl^- ...



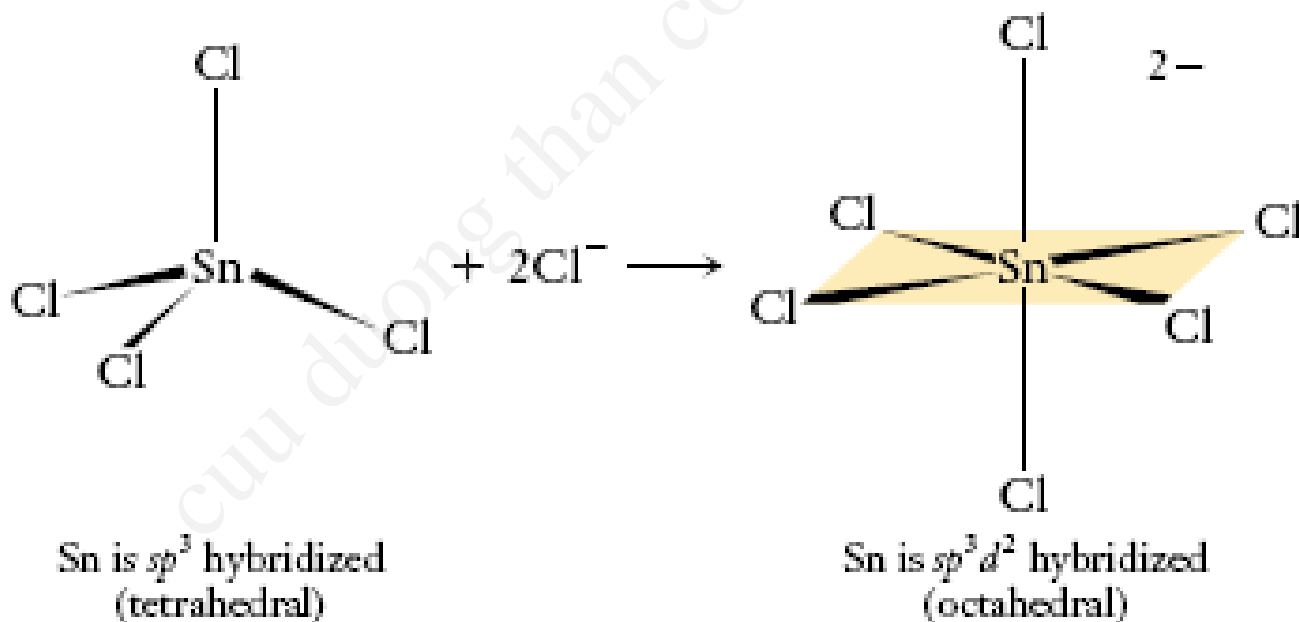
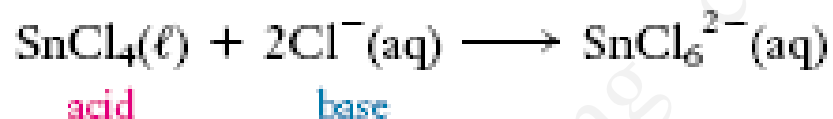
Phản ứng acid – base Lewis



Phản ứng acid – base Lewis - Sự tạo phức



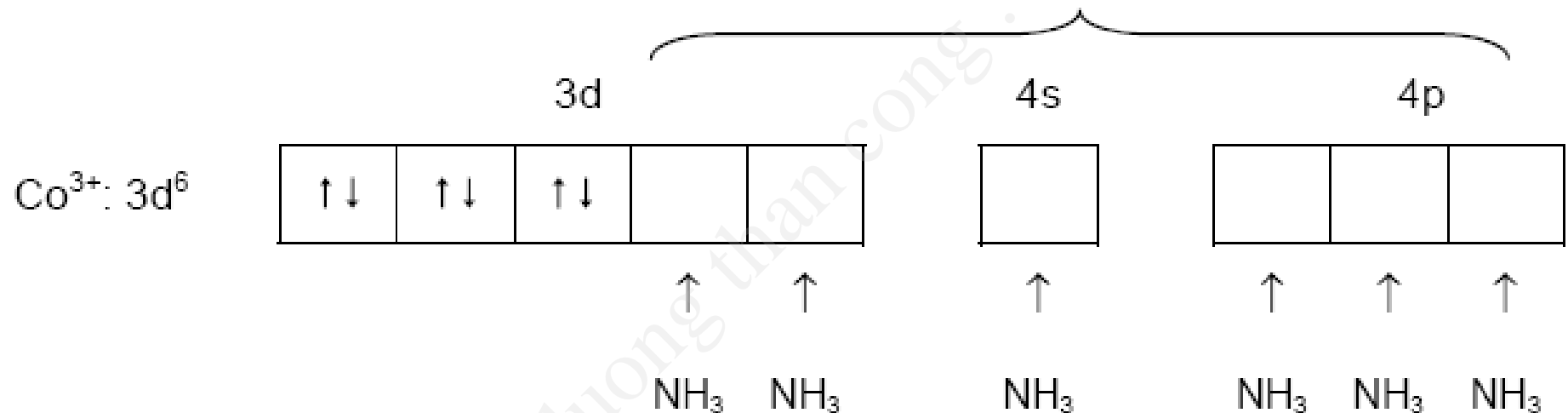
Phản ứng acid – base Lewis - Sự tạo phức



Acid – Base Lewis - Sự tạo phức

Phức chất $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ nghịch từ

lai hóa d^2sp^3



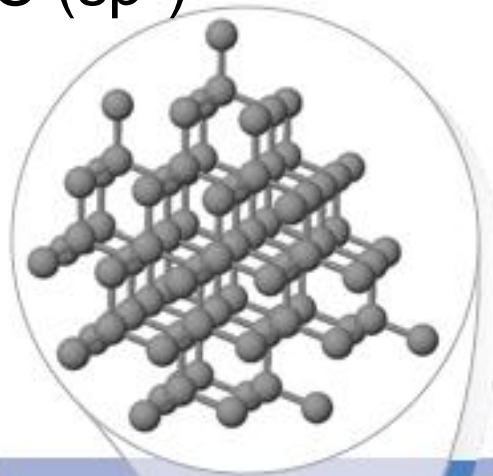
Co^{3+} : Acid Lewis (nguyên tử trung tâm)

NH_3 : Base Lewis (ligand, phối tử)

8.8. Các “đại phân tử” cộng hóa trị

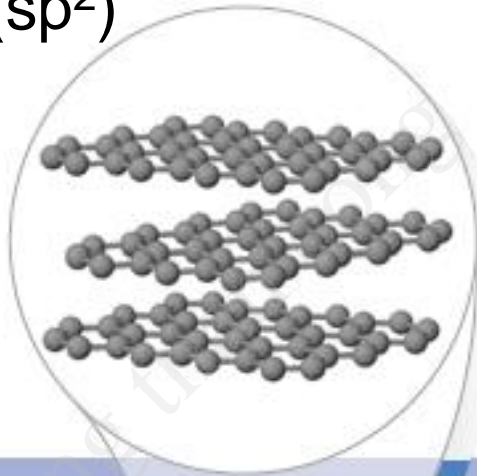
Liên kết Cộng hóa trị trong mạng tinh thể

C (sp^3)



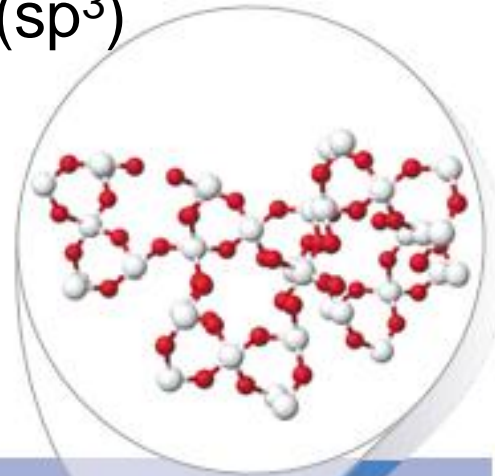
(a) Diamond

C (sp^2)



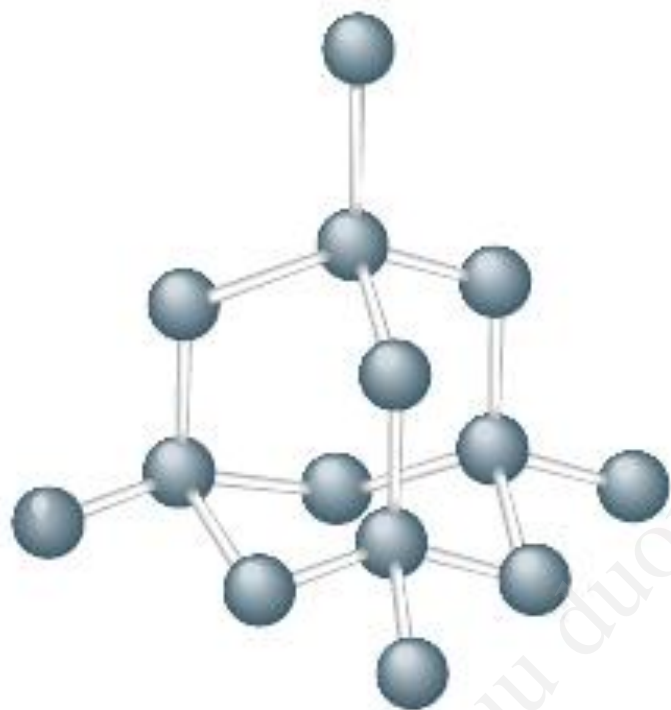
(b) Graphite

SiO₂ (sp^3)

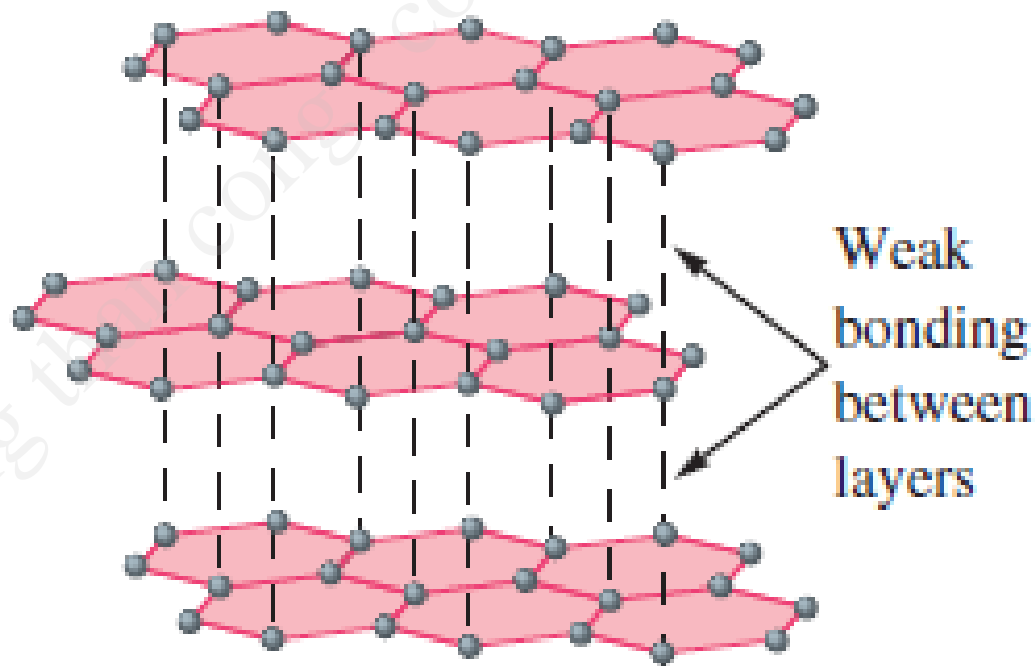


(c) A natural quartz crystal

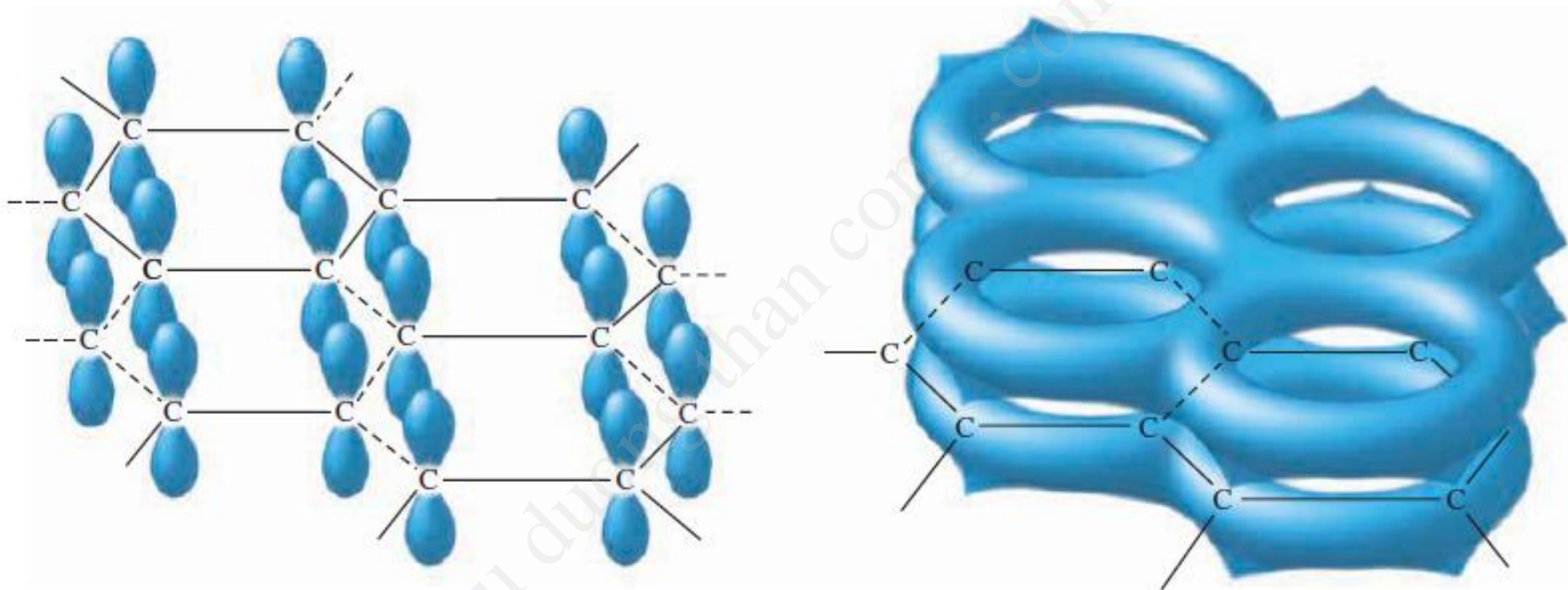
Sắp xếp của các nguyên tử C trong kim cương

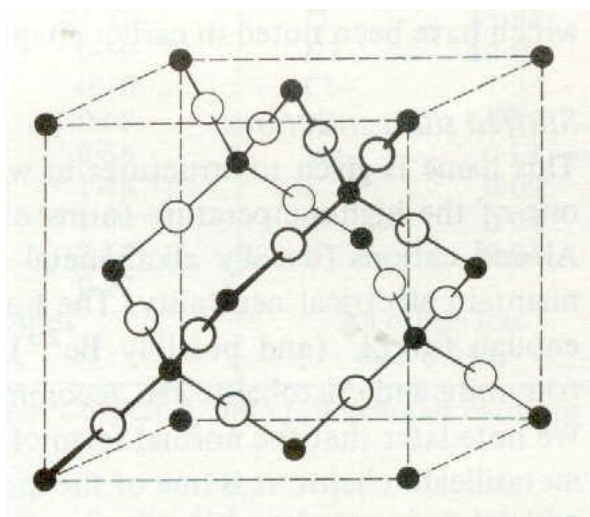


Cấu trúc lớp của than chì

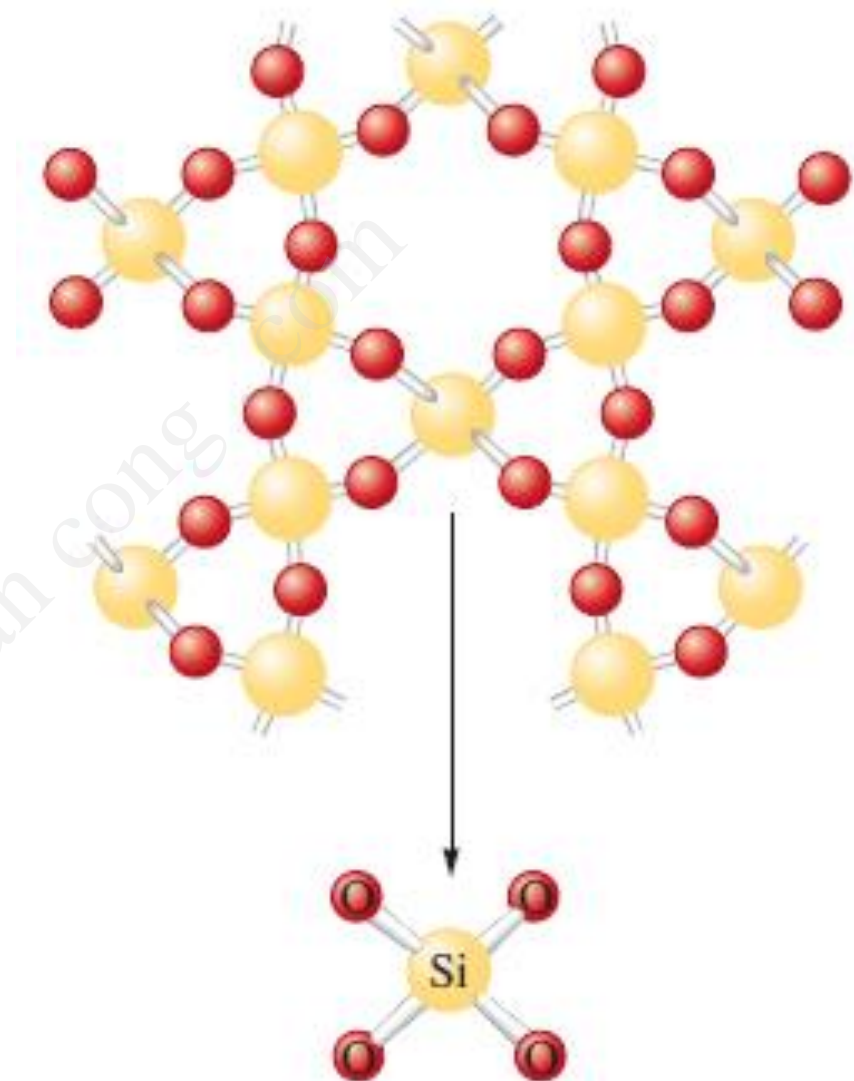


Liên kết π không định chỗ trong một lớp của than chì





β -cristobalite, một dạng cấu trúc của Silic dioxit



Liên kết cộng hóa trị trong SiO_2