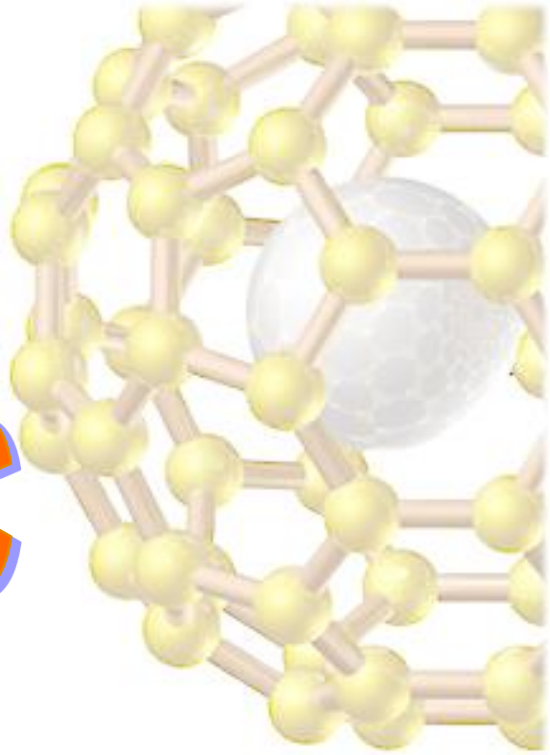
Hóa Đại Cương

1

LIÊN KẾT HÓA HỌC



Các Khái Niệm Cơ Bản

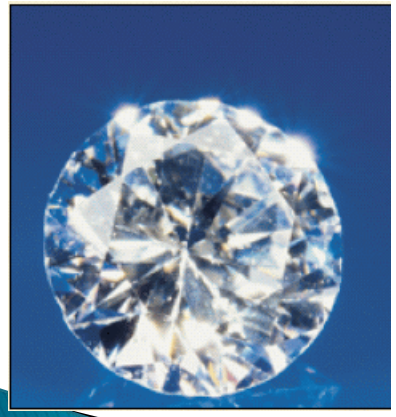
Mở đầu

@ Khái niệm phân tử

- Xuất hiện đầu tiên trong ĐL Avogadro

→ hạt nhỏ nhất của chất khí, có khả năng tồn tại độc lập.

- Ngày nay: phân tử gồm 1 số giới hạn các hạt nhân nguyên tử và các electron tương tác với nhau , phân bố 1 cách xác định trong không gian tạo thành cấu trúc thống nhất vững bền.



Kim cương

Muối ăn

Phân tử trung hòa (H_2, CO_2 ..)

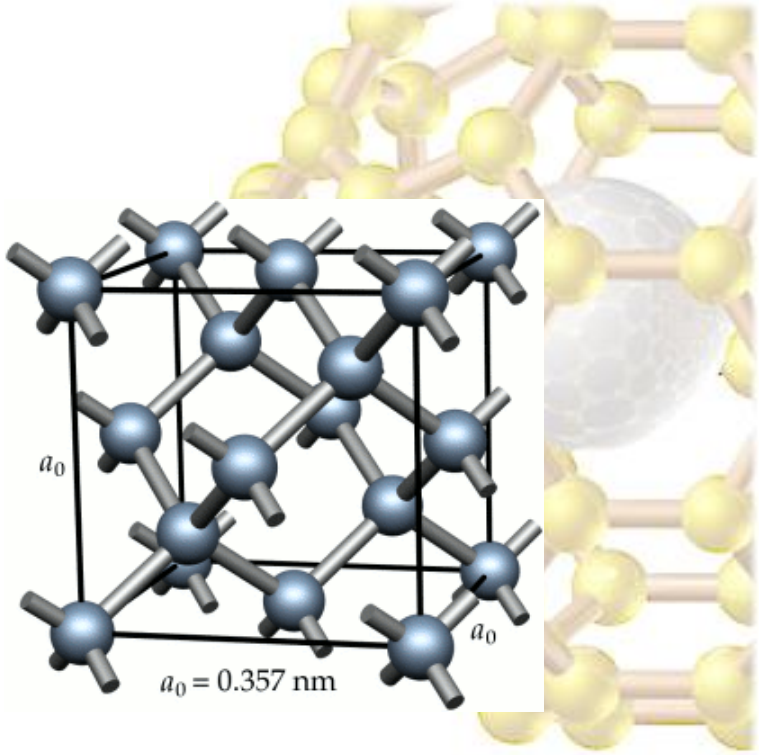
Ion phân tử (H_2^+, NO_3^- …)

Ion phức ($[Fe(SCN)_6]^{4-}$…)

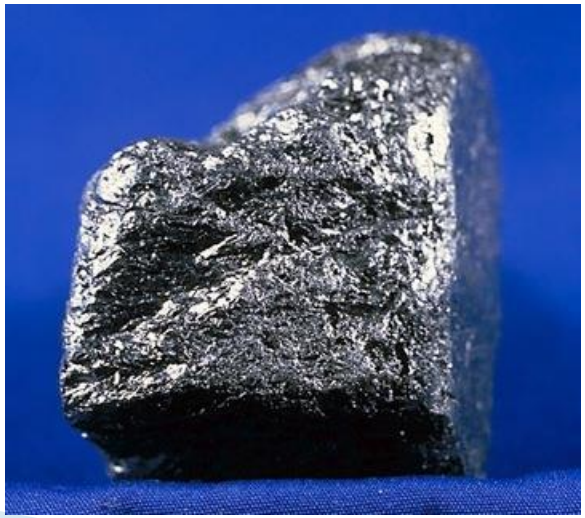
Góc tự do ($\cdot CH_3$, $\cdot OH$ …)

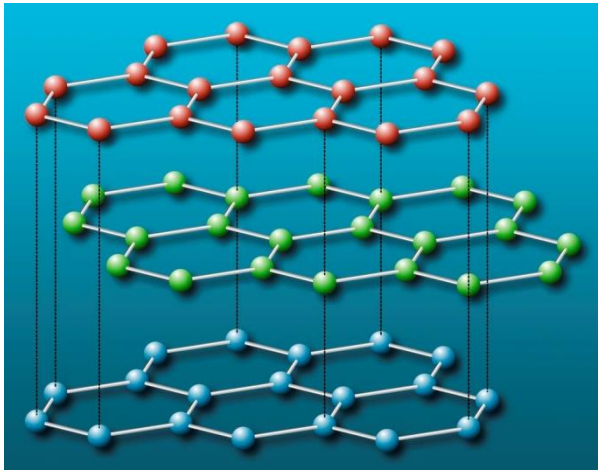
Mở đầu

- Kim cương (diamond)



- Than chì (graphite)





Mở đầu

- Điều gì qui định việc các nguyên tử có thể hay không thể kết hợp với nhau?
- Điều gì qui định tỉ lệ các nguyên tử trong một loại phân tử, ion ?
- Bằng cách nào có thể lý giải tính chất của các phân tử khác nhau?
- …. ?

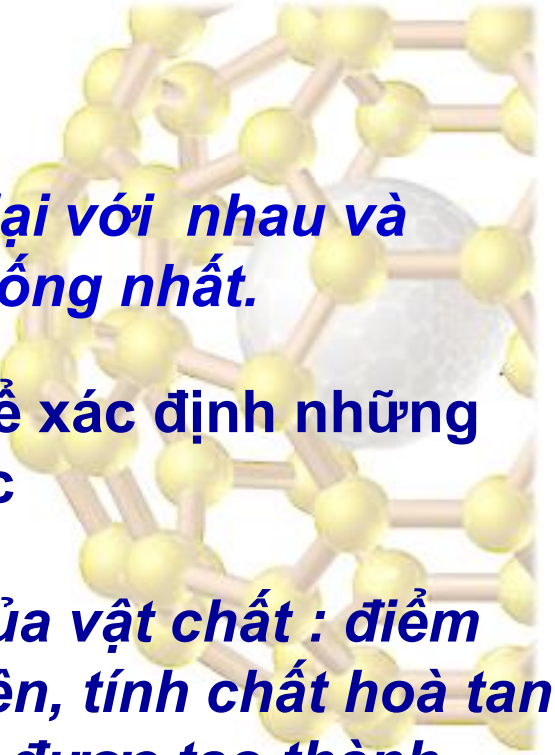
→ ***Các vấn đề cốt lõi của hóa học***

↓

Có thể lý giải hay dự đoán bằng các lý thuyết về liên kết hoá học

Lý thuyết về liên kết hoá học giữ vai trò rất quan trọng trong tổng thể các lý thuyết về hoá học nói chung.

@ Liên kết hóa học



- Định nghĩa: là *lực liên kết các nguyên tử lại với nhau và khiến chúng hoạt động như một đơn vị thống nhất.*

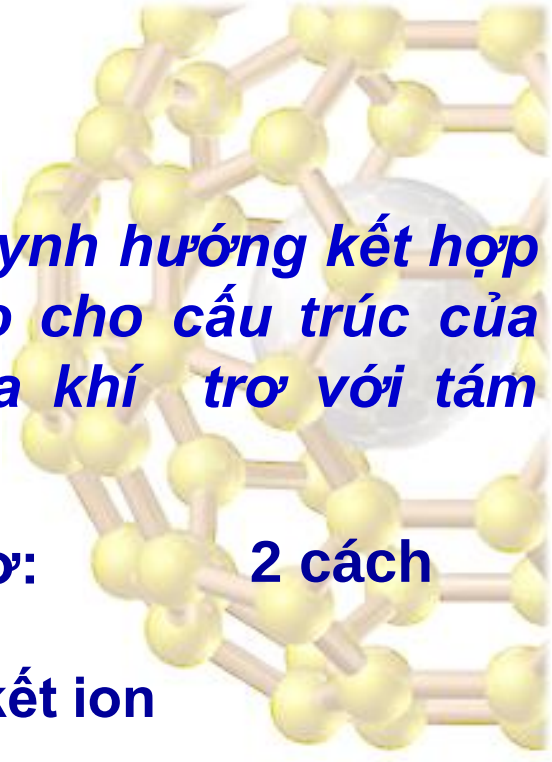
  Có thể thực hiện nhiều loại thí nghiệm để xác định những tính chất cơ bản của các liên kết hoá học

- *Thông qua việc khảo sát tính chất vật lý của vật chất : điểm nóng chảy, độ cứng, độ dẫn nhiệt và dẫn điện, tính chất hoà tan của các chất và tính chất của các dung dịch được tạo thành.*

- *Khảo sát tác động của phân tử trong một điện trường → xác định sự phân bố điện tích trong một phân tử.*

- *khảo sát năng lượng liên kết, là năng lượng cần thiết để phá huỷ liên kết giữa các nguyên tử → thông tin về độ bền vững của một liên kết .*

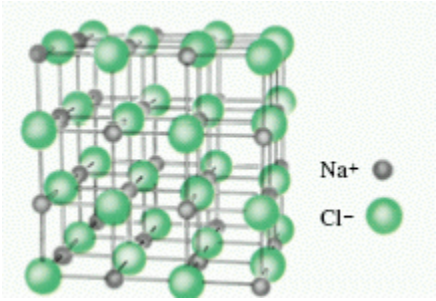
@ Qui tắc bát tử (Octet rule)



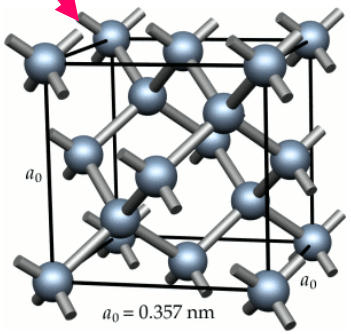
Trong một phân tử, các nguyên tử có khuynh hướng kết hợp với nhau bằng cách tạo các liên kết sao cho cấu trúc của chúng đạt được cấu trúc bền vững của khí trơ với tám electron ($2e^-$ cho He) ở lớp ngoài cùng.

Để đạt được cấu trúc bền vững của khí trơ: 2 cách

- **Chuyển electron từ nguyên tử này sang nguyên tử khác. ⇔ Liên kết ion**
- **Các nguyên tử góp chung electron. ⇔ Liên kết cộng hóa trị**



Muối ăn

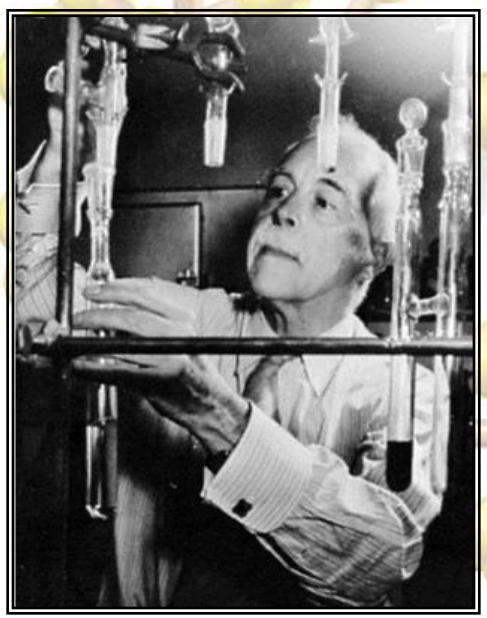


Kim cương

@ Ký hiệu Lewis

- Electron hoá trị đóng vai trò quan trọng trong việc tạo liên kết hóa học. Được biểu thị theo ký hiệu Lewis.
- Ký hiệu Lewis

1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A
H							He
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra						

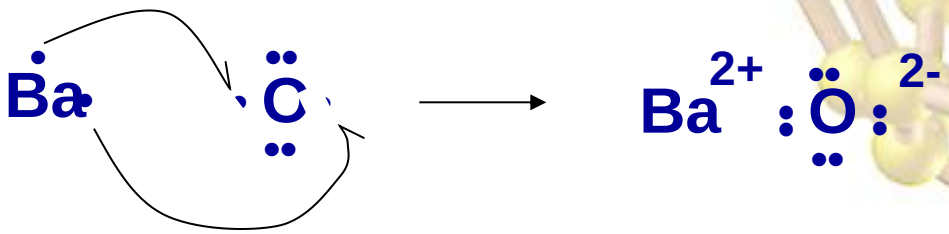


G. N. Lewis
(1875-1946, Mỹ)

Liên kết ion

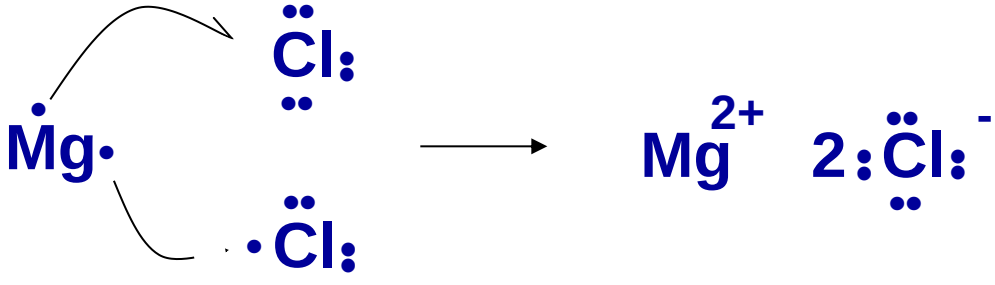
- Liên kết ion là liên kết được sinh ra từ sức hút tĩnh điện giữa các cation mang điện tích dương và các anion mang điện tích âm .
- Liên kết ion có thể được tạo thành giữa các kim loại và phi kim.

BaO



$[Xe]6s^2$ $[He]2s^22p^4$ $[Xe]$ $[Ne]$

$MgCl_2$



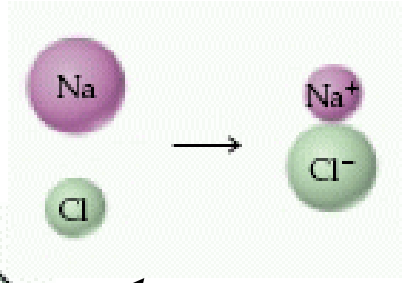
$[Ne]3s^2$ $[Ne]3s^23p^5$ $[Ne]$ $[Ar]$

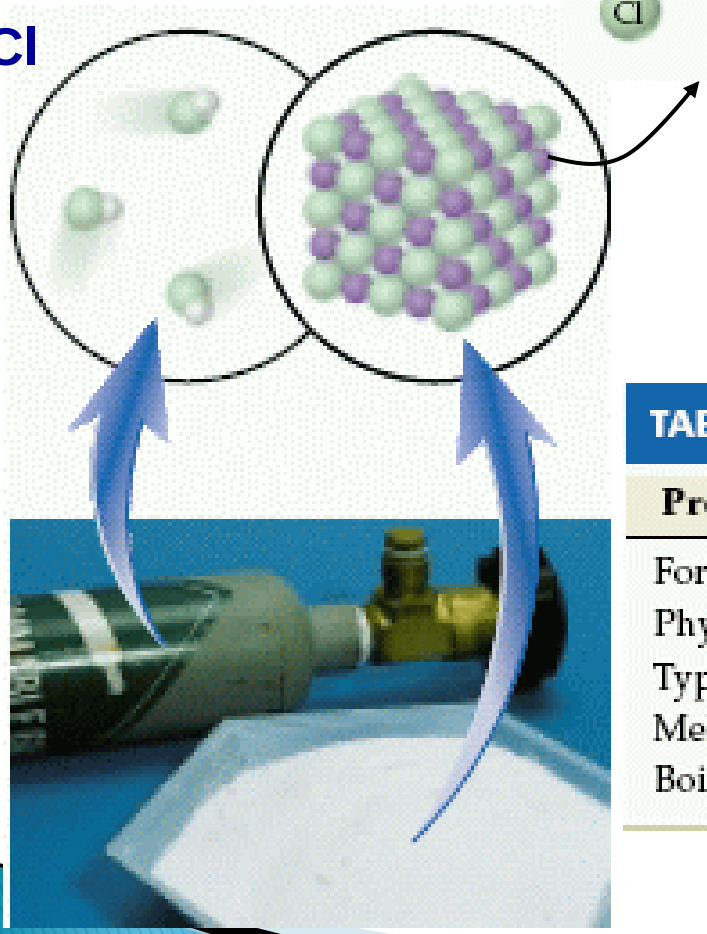
250 ml
PYREX®
250 ml
PYREX®
250 ml
PYREX®

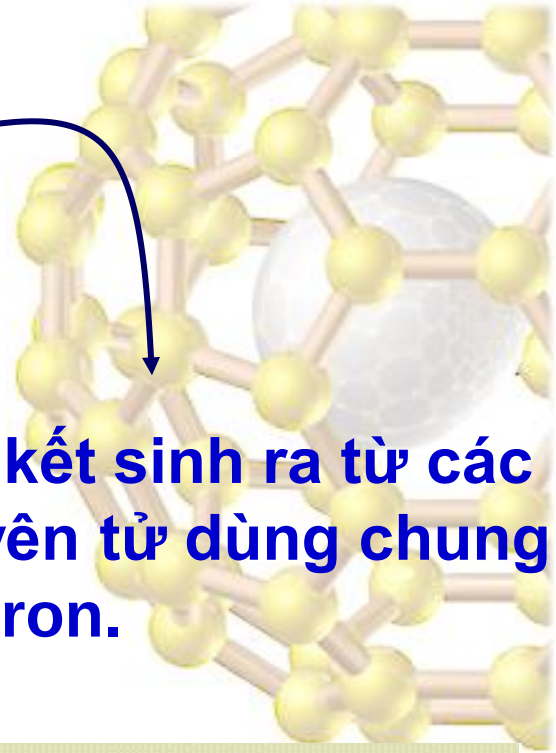
Liên kết cộng hóa trị

H ?

Cl





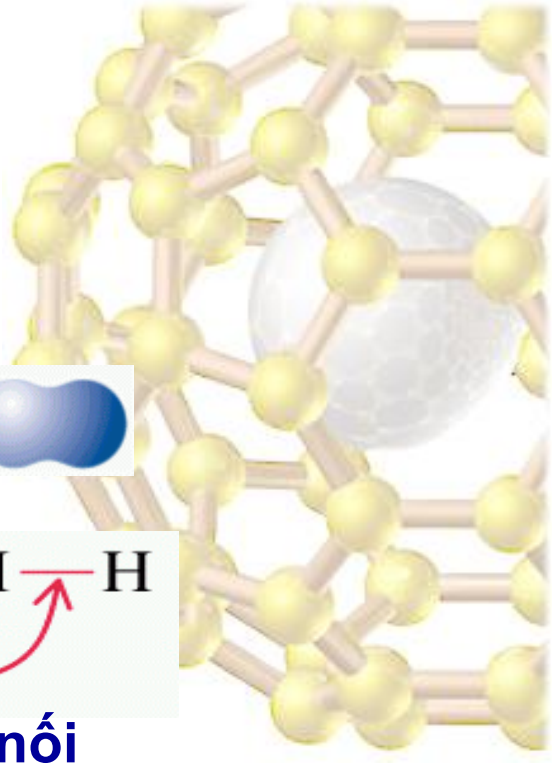


Liên kết sinh ra từ các nguyên tử dùng chung electron.

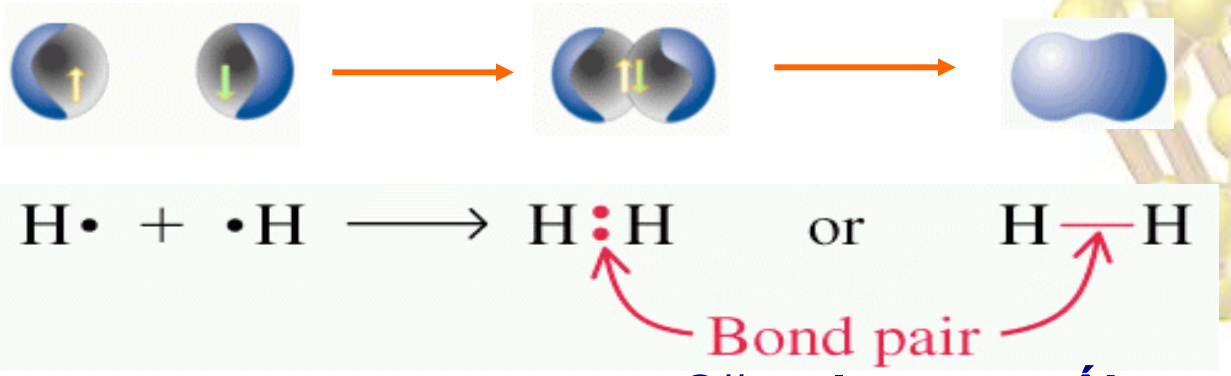
TABLE 7.2 Some Physical Properties of NaCl and HCl

Property	NaCl	HCl
Formula mass	58.44 amu	36.46 amu
Physical appearance	White solid	Colorless gas
Type of bond	Ionic	Covalent
Melting point	801°C	−115°C
Boiling point	1413°C	−84.9°C

5.3 Liên kết cộng hóa trị

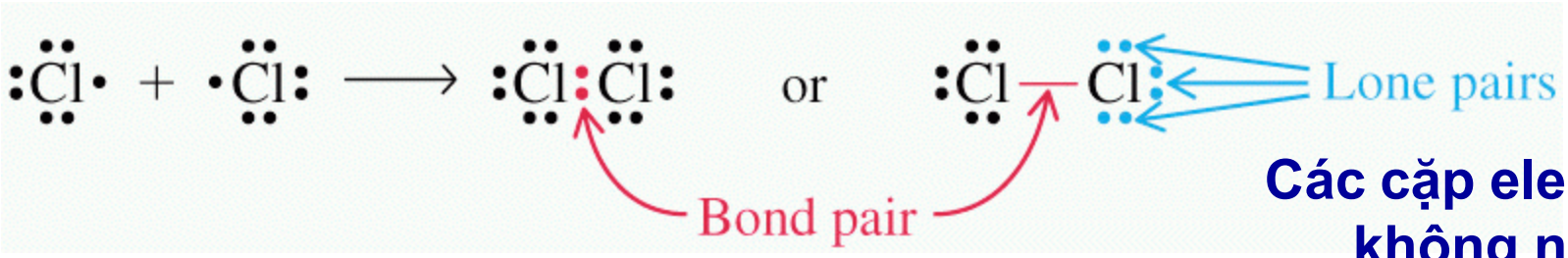


@ Hình thành liên kết H-H



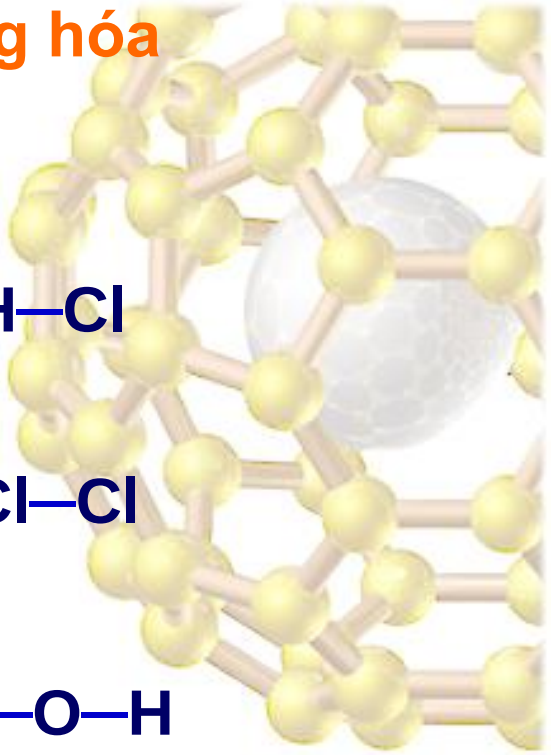
Cặp electron nối

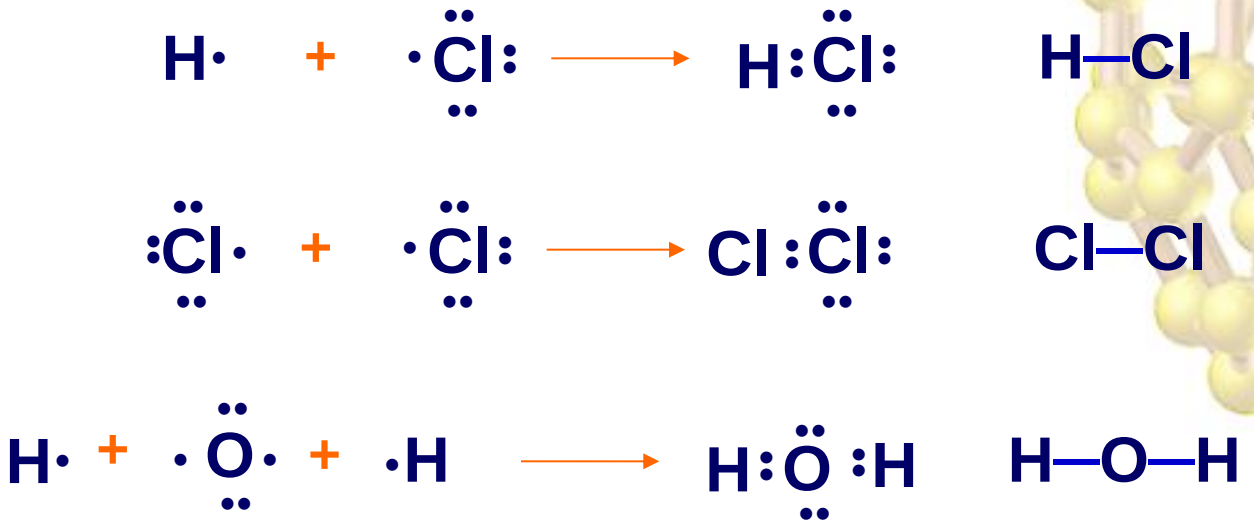
@ Hình thành liên kết Cl-Cl



Các cặp electron không nối

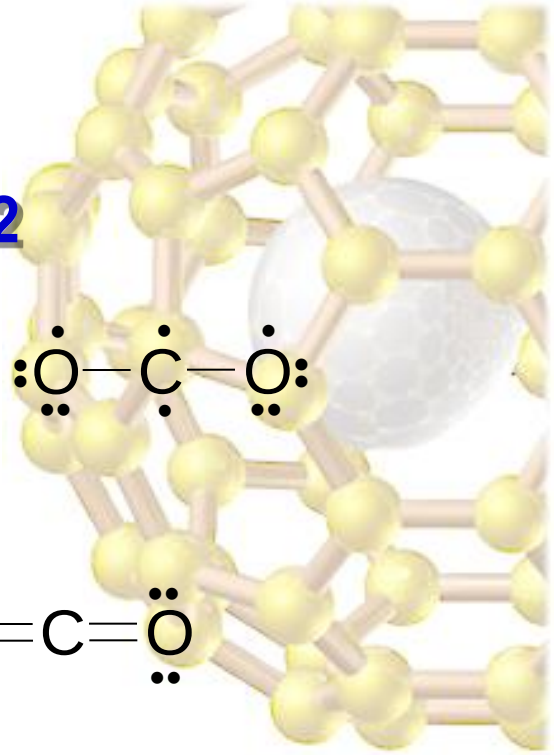
Dùng ký hiệu Lewis biểu diễn liên kết cộng hóa trị trong các phân tử: HCl, Cl_2 , H_2O



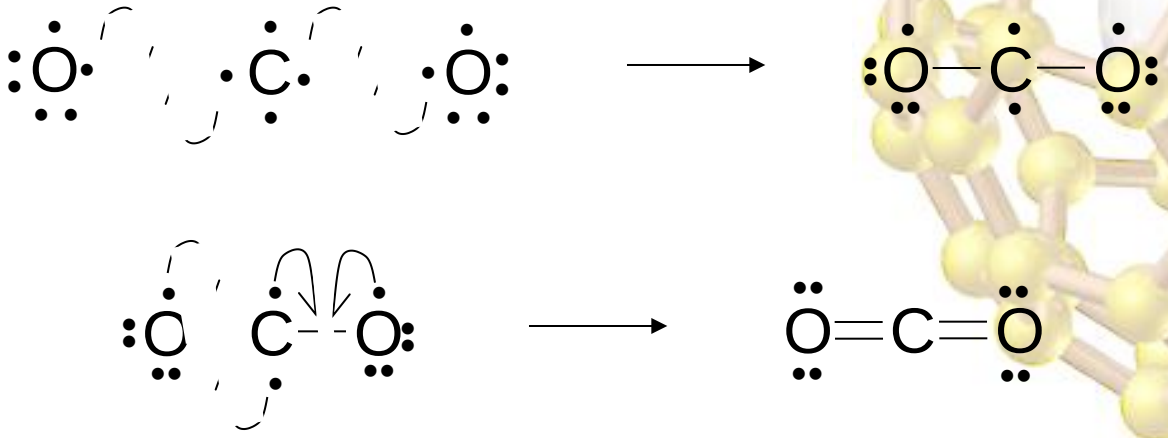


- Cặp electron liên kết được dùng chung cho 2 nguyên tử
- Cặp electron không liên kết (hay cô lập)
- 1 vạch thường được thay cho 2 chấm biểu thị cặp electron liên kết.

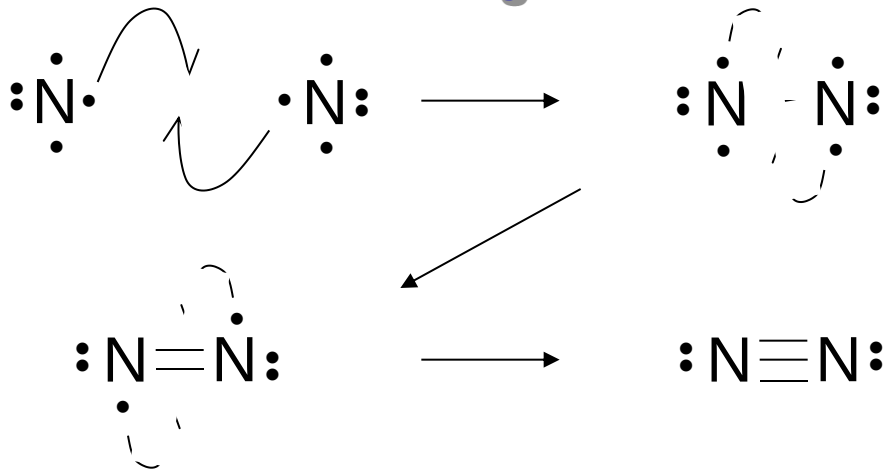
Liên kết cộng hóa trị



@ Hình thành liên kết đôi trong CO2



@ Hình thành liên kết ba trong N2



- **Liên kết được tạo thành do dùng chung:**
  - 1 cặp e^- → liên kết đơn, bậc liên kết = 1
  - 2 cặp e^- → liên kết đôi, bậc liên kết = 2
  - 3 cặp e^- → liên kết ba, bậc liên kết = 3
- **Khi bậc liên kết giữa 2 nguyên tử tăng, chiều dài liên kết giảm.**

Ví dụ, chiều dài liên kết trung bình giữa 2 nguyên tử Nitơ

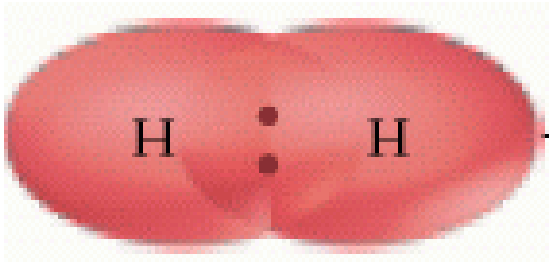
N-N	N=N	N≡N
147 pm	125 pm	110 pm

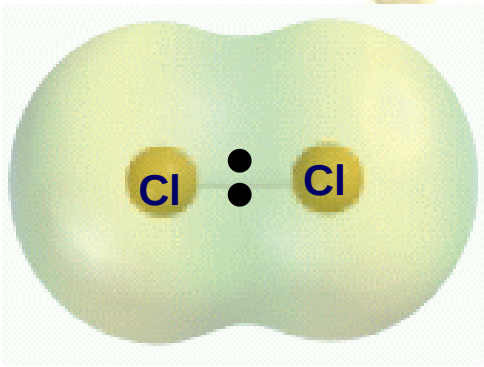
Average Bond Lengths of Some Common Single, Double, and Triple Bonds

Bond Type	Bond Length (pm)
C—H	107
C—O	143
C=O	121
C—C	154
C=C	133
C≡C	120
C—N	143
C=N	138
C≡N	116
N—O	136
N=O	122
O—H	96

Độ âm điện

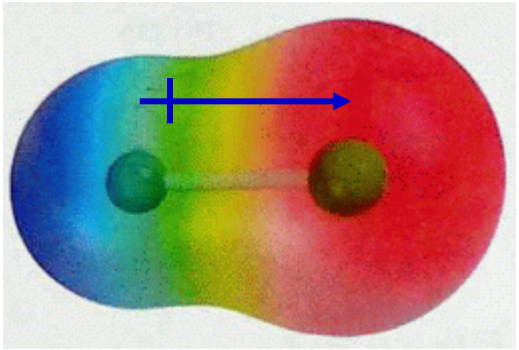
- Electron dùng chung phân bố đều

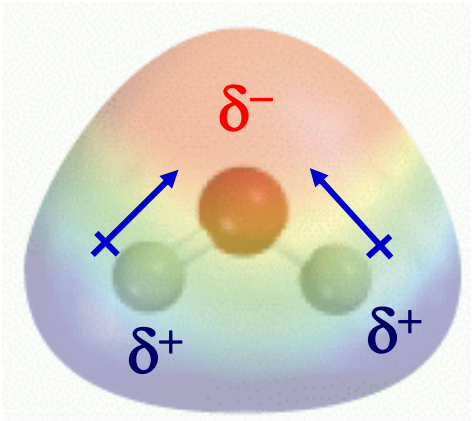




Liên kết cộng hóa trị không phân cực (nonpolar covalent bond)

- Electron dùng chung phân bố không đồng đều





Liên kết cộng hóa trị phân cực (polar covalent bond)

Electronegativity

Độ âm điện

- Đại lượng đặc trưng cho khả năng của một nguyên tử trong phân tử thu hút electron (liên kết) về phía nó (χ).
- Thang độ âm điện của Linus Pauling

  Cs (χ = 0.7) $\rightarrow$ F (χ = 4.0)
- Dựa vào độ âm điện có thể xác định sự phân chia electron trong các liên kết.

Linus Pauling (1901-1994)

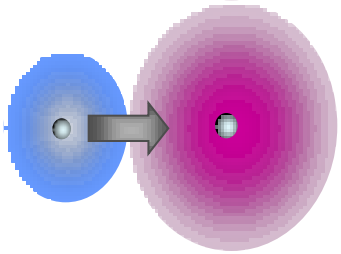
1954, giải hóa học
1963, giải hòa bình

	H—F	H—Cl	H—Br	H—I
χ :	2.1 4.0	2.1 3.0	2.1 2.8	2.1 2.5
$\Delta\chi$:	1.9	0.9	0.7	0.4

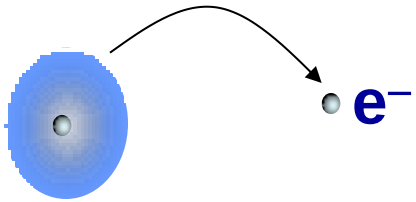
F—Br	F—Cl	Cl—I	Cl—Br	Cl—Cl	F—F
4.0 2.8	4.0 3.0	3.0 2.5	3.0 2.8	3.0 3.0	4.0 4.0
1.2	1.0	0.5	0.2	0	0

Độ âm điện

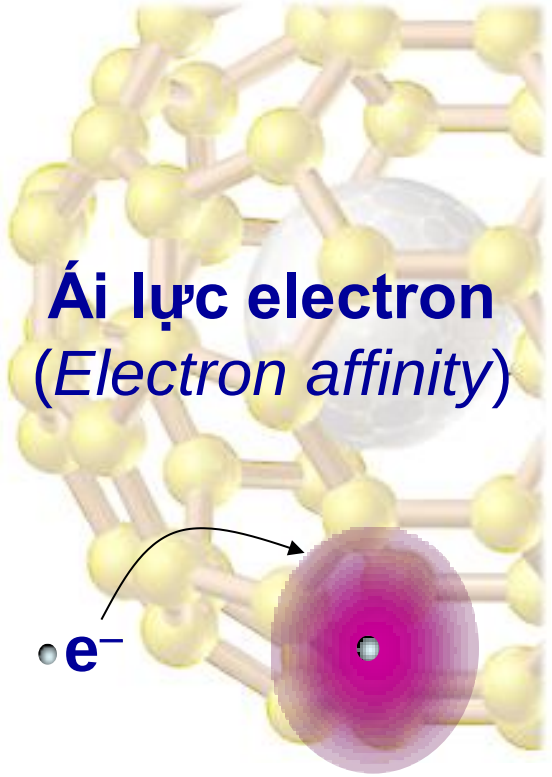
Độ âm điện (*Electronegativity*)



Năng lượng ion hóa (*Ionization energy*)



Ái lực electron (*Electron affinity*)

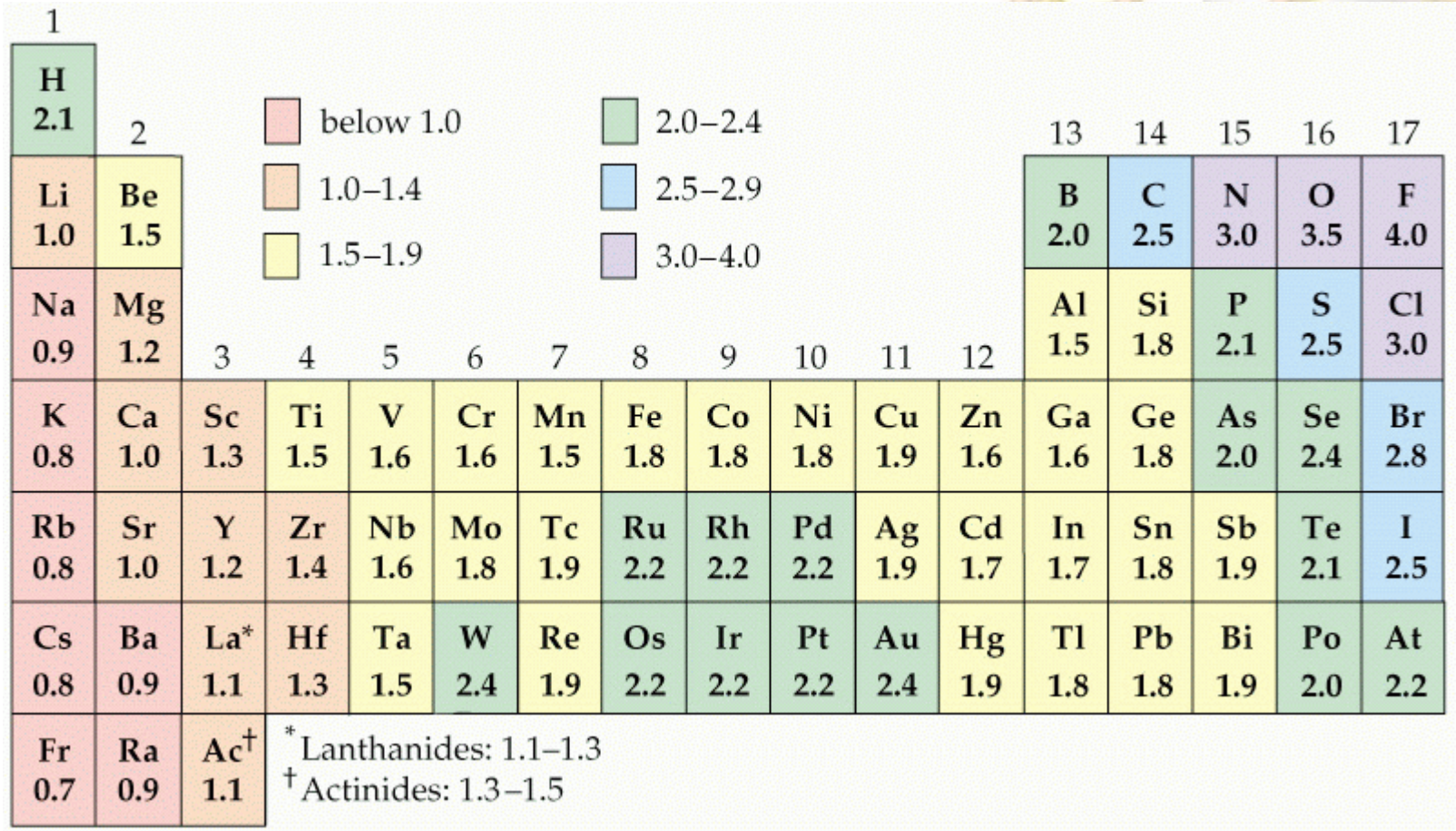


***Các nguyên tố có năng lượng ion hoá và ái lực điện tử lớn sẽ có độ âm điện cao* và ngược lại.**

Độ âm điện

tăng

giảm

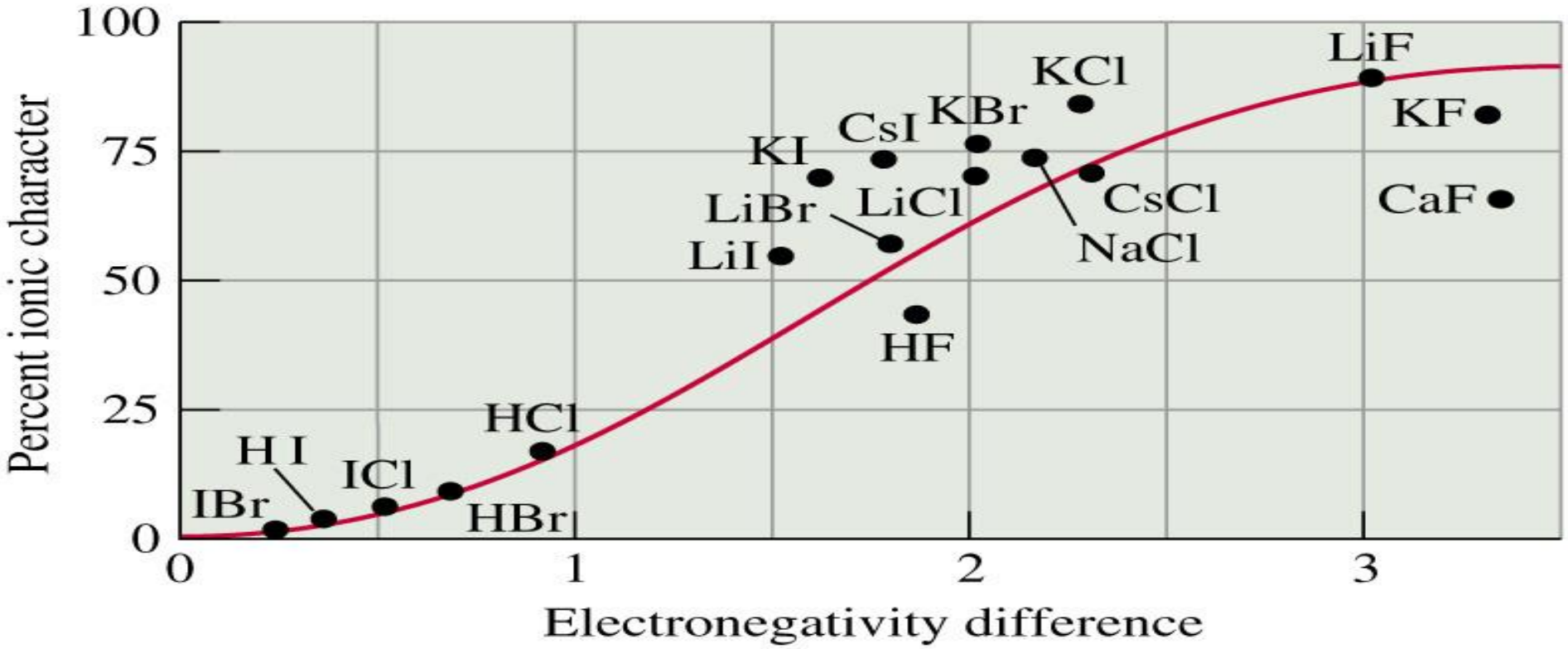


Khi sự sai biệt về độ âm điện thay đổi thì các tính chất của các chất thay đổi

Hợp chất	Cl_2	ICl	NaI	NaF
Hiệu số độ âm điện	0	0.5	1.6	3.1
Tính phân cực	Không phân cực	Phân cực	Tinh thể ion	Tinh thể ion
Dạng (nhiệt độ phòng)	Khí	Rắn	Rắn	Rắn
Điểm nóng chảy (°C)	-103	27	661	988
Điểm sôi (°C)	-35	97	1304	1695
Loại liên kết	Cộng hoá trị	Cộng hoá trị phân cực	Ion	Ion

@ Sự phân cực của các liên kết

Sự phân cực của một liên kết cộng hoá trị tỷ lệ với sự sai biệt về độ âm điện giữa hai nguyên tử tạo liên kết ấy: sự sai biệt về độ âm điện càng lớn sự phân cực của liên kết càng cao.

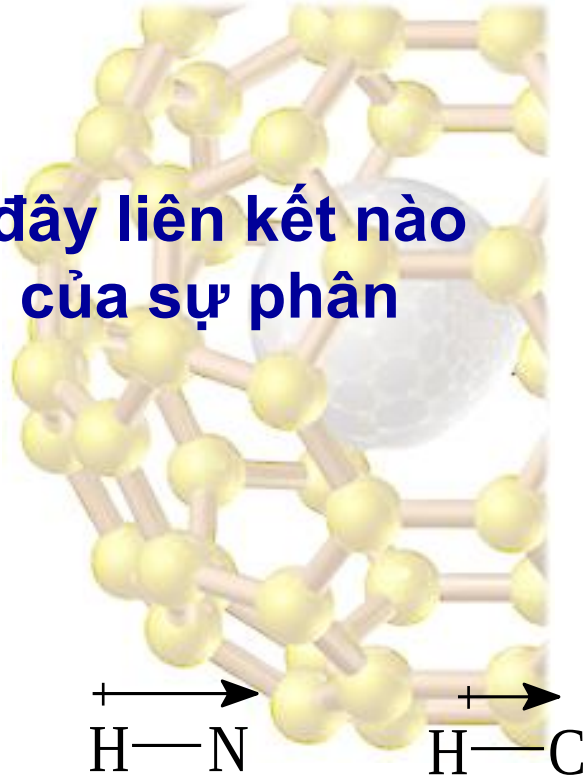


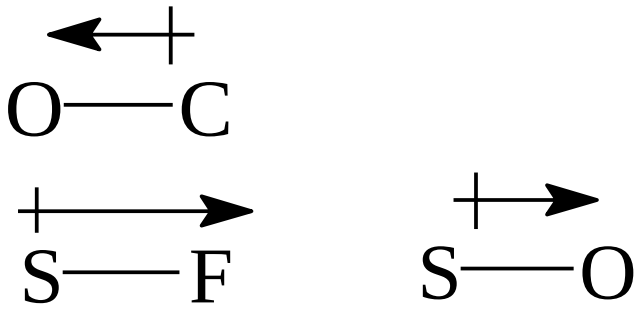
Hãy cho biết trong các cặp liên kết sau đây liên kết nào bị phân cực nhiều hơn. Chỉ rõ hướng của sự phân cực.

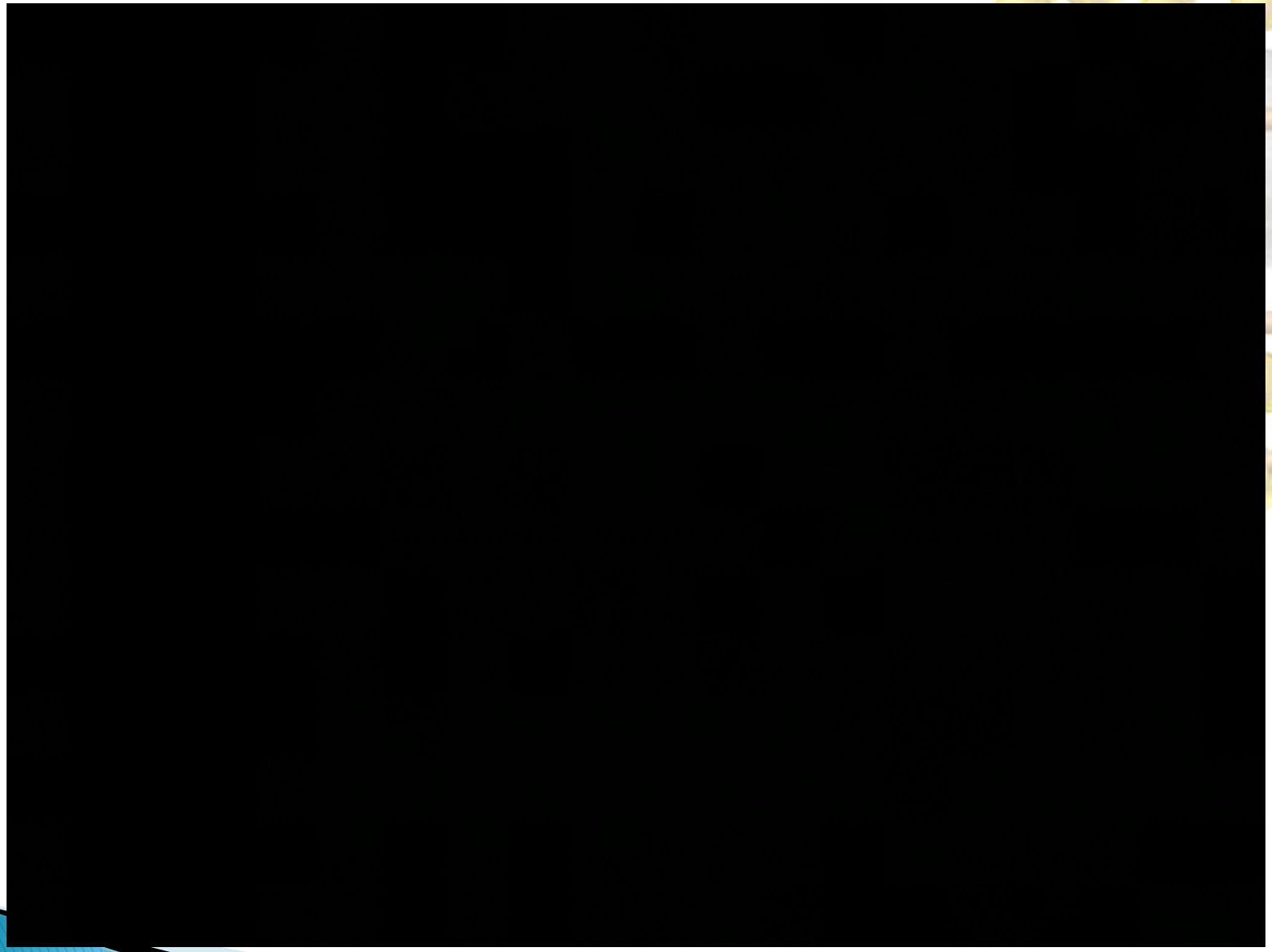
a) H-C và H-N

b) O-C và Cl-N

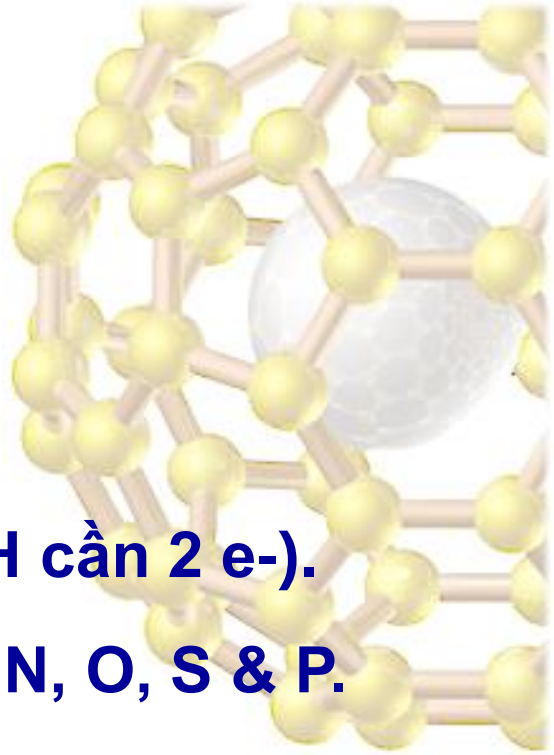
c) S-O và S-F





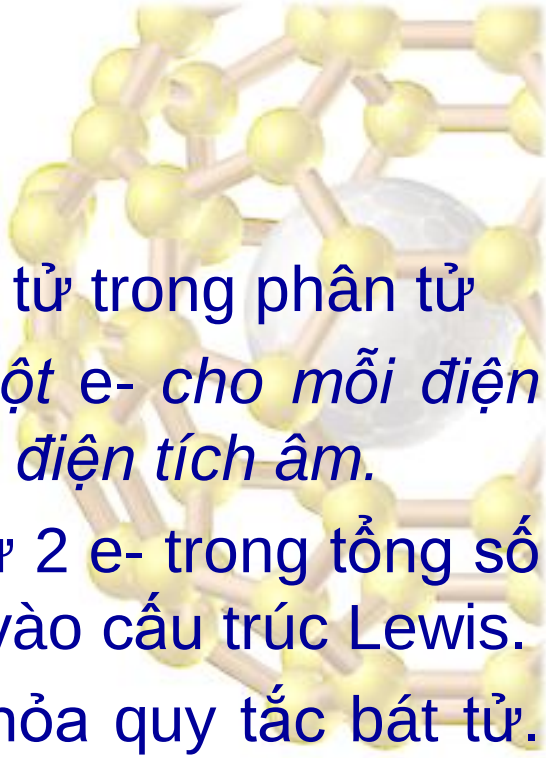


Cách viết cấu trúc Lewis



- Có mặt tất cả các electron hóa trị.
- Các electron ghép cặp.
- Mỗi nguyên cần có 8 e- xung quanh (H cần 2 e-).
- Có thể có liên kết đa hình thành từ C, N, O, S & P.

Cách viết cấu trúc Lewis

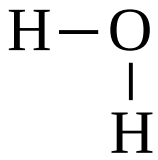


1. Viết cấu trúc khung
2. Tính tổng số e- hoá trị của tất cả nguyên tử trong phân tử

   Với các ion nhiều nguyên tử, trừ bớt một e- *cho mỗi điện tích dương và cộng thêm một* e- *cho mỗi điện tích âm.*
3. Với mỗi liên kết trong cấu trúc khung, trừ 2 e- trong tổng số e- hoá trị. Số e- còn lại là số e- sẽ thêm vào cấu trúc Lewis.
4. Tính số e- không liên kết cần thiết để thỏa quy tắc bát tử. Nếu bằng với số e- tính ở bước 3 thì hoàn tất cấu trúc Lewis bằng cách thêm các cặp e- không liên kết.
5. Nếu số e- hoá trị còn lại ít hơn số e- cần thiết để thoả quy tắc bát tử, cấu trúc Lewis có các liên kết đa. Tạo ra số liên kết đa thích hợp và hoàn tất cấu trúc Lewis bằng cách thêm các cặp e- không liên kết.

Viết cấu trúc của nước

1. Cấu trúc khung.

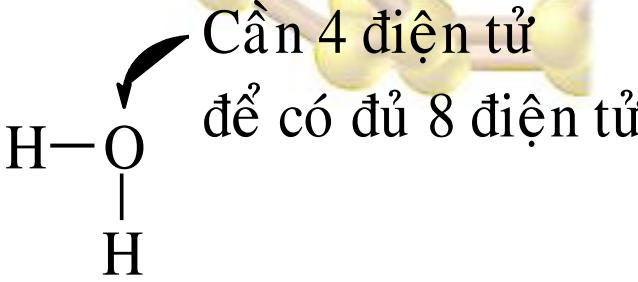


2. Σ e- hóa trị *của phân tử:*

1(O) $1\times6 = 6$
2(H) $2\times1 = 2$
$\rightarrow \Sigma$ e- =8

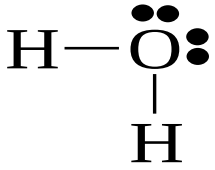
3. Cấu trúc khung có hai liên kết, dùng 4 e- hoá trị

Số e- hoá trị còn lại = 8 - 4 = 4



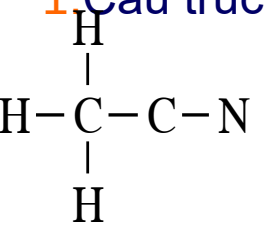
4. Để thoả quy tắc bát tử, nguyên tử O cần phải có bốn e- không liên kết

5. Số e- còn lại là bốn, thoả quy tắc bát tử với hai cặp e- không liên kết trên O



Viết cấu trúc của acetonitril CH3CN

1. Cấu trúc khung.



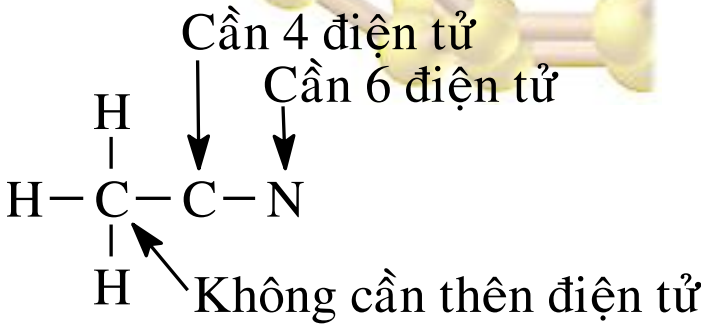
2. Σ e- hóa trị *của phân tử:*

2(C) 2×4 = 8
3(H) 3×1 = 3 → Σ e- = 16
1(N) 5×1 = 5

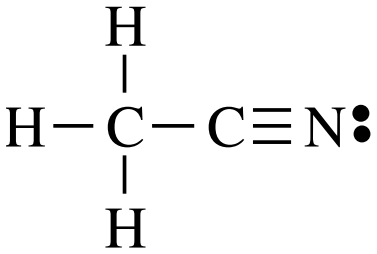
3. Cấu trúc khung có 5 liên kết, dùng 10 e- hoá trị

Số e- hoá trị còn lại = 16 – 10 = 6

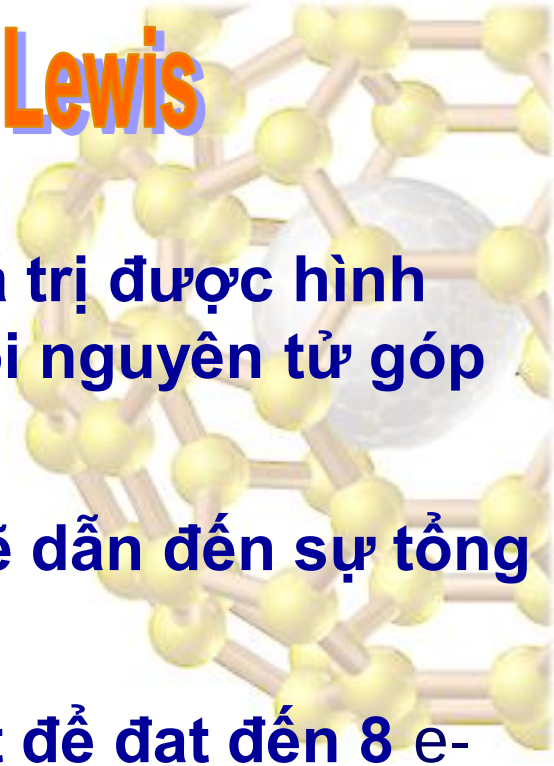
4. Để thoả quy tắc bát tử
→ cần phải có 10 e- không liên kết.



5. Thiếu 4 e- để thoả quy tắc bát tử
→ cần có liên kết đa



Điện tích hình thức - Cấu trúc Lewis



- **Trong cấu trúc Lewis, liên kết cộng hoá trị được hình thành do sự góp chung các cặp e-, mỗi nguyên tử góp một e-.**
- **Nếu viết các liên kết theo cách ấy tất sẽ dẫn đến sự tổng quát hoá là:**

  Các nguyên tố 6A thường tạo 2 liên kết để đạt đến 8 e-

  Các nguyên tố 5A tạo 3 liên kết

  Các nguyên tố 4A tạo 4 liên kết
- **Không phải mọi cấu trúc Lewis đều có thể được viết theo nguyên tắc ấy.**

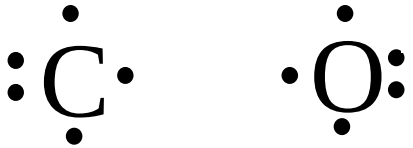
Điện tích hình thức - Cấu trúc Lewis

- Ví dụ cấu trúc Lewis của CO có thể viết:

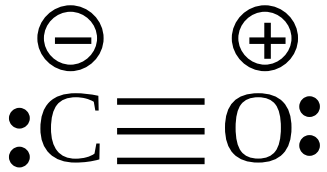
Trong công thức trên: C và O tạo 3 liên kết

Thông thường: C tạo ra 4 liên kết và O tạo 2 liên kết

- Xét riêng các nguyên tố ở dạng ký hiệu Lewis và chia một nửa số điện tử dùng chung.



→ Cấu trúc Lewis được viết với điện tích hình thức:



Điện tích hình thức - Cấu trúc Lewis

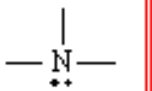
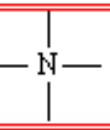
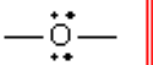
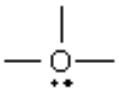
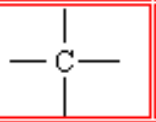
- **Ấn định điện tích hình thức là một phương pháp để đếm số electron**.*Mặc dù điện tích hình thức không biểu diễn điện tích thật sự trên nguyên tử, tổng của điện tích hình thức trên các phân tử trung tính phải là 0. Đối với các ion, tổng của điện tích hình thức phải bằng điện tích trên các ion.*

- **Phần lớn cấu trúc Lewis không cần đến các điện tích hình thức**. *Các cấu trúc cần đến điện tích hình thức có thể được nhận biết qua số liên kết được tạo thành bởi các nguyên tố. (C thông thường tạo 4 liên kết, N tạo 3 liên kết, O tạo 2 liên kết và F tạo 1 liên kết). Nếu các cấu trúc Lewis cần các liên kết nhiều hơn thế, nguyên tử sẽ có điện tích hình thức dương; nếu cần các liên kết ít hơn thế, thì nguyên tử sẽ có điện tích hình thức âm.*

5-6. Điện tích hình thức - Cấu trúc Lewis

- **Phần lớn cấu trúc Lewis không cần đến các điện tích hình thức**. *Các cấu trúc cần đến điện tích hình thức có thể được nhận biết qua số liên kết được tạo thành bởi các nguyên tố. (C thông thường tạo 4 liên kết, N tạo 3 liên kết, O tạo 2 liên kết và F tạo 1 liên kết). Nếu các cấu trúc Lewis cần các liên kết nhiều hơn thế, nguyên tử sẽ có điện tích hình thức dương; nếu cần các liên kết ít hơn thế, thì nguyên tử sẽ có điện tích hình thức âm.*

Điện tích hình thức

Nguyên tử	Điện tích		
	1-	0	1+
N			
O			
C			

Điện tích hình thức - Cấu trúc Lewis

Điện tích hình thức trên nguyên tử cũng có thể được tính:

Điện tích hình thức = V – (L + ½ S)

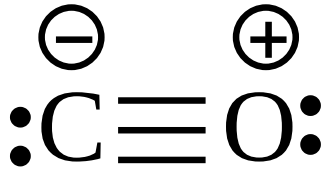
V: số electron hóa trị của nguyên tử

L: số electron cô lập

S: số electron dùng chung

Điện tích hình thức của C = 4 - (2 + ½x6) = -1

Điện tích hình thức của O = 6 - (2 + ½x6) = +1

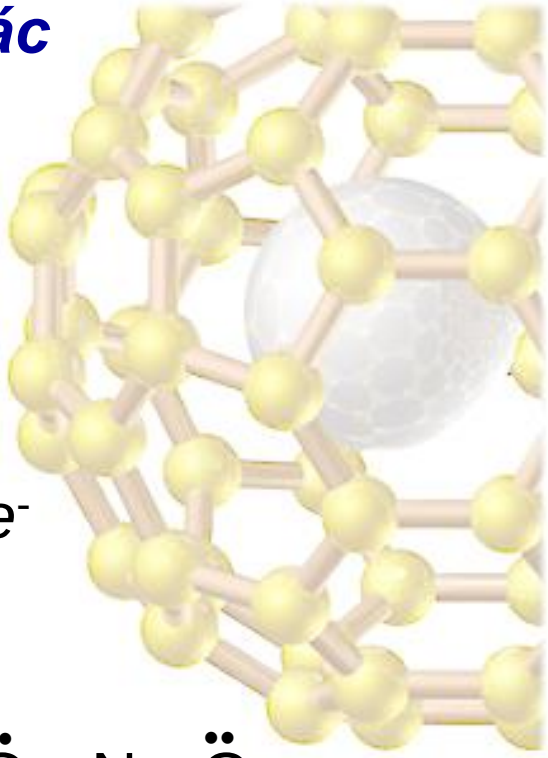


@ Điện tích hình thức và tính bền cấu trúc

Điện tích hình thức thường được dùng để dự đoán tính bền tương đối của các cấu trúc Lewis khác nhau, dựa vào các nhận xét sau:

1. Cấu trúc Lewis có điện tích hình thức nhỏ nhất sẽ được ưu đãi nhất.
2. Cấu trúc Lewis có các nguyên tử kề nhau mang điện tích hình thức cùng dấu sẽ ít được ưu đãi nhất.
3. Các điện tích hình thức có dấu trái nhau thường ở trên các nguyên tử kề nhau.
4. Cấu trúc Lewis có điện tích hình thức âm ở trên nguyên tử có độ âm điện càng lớn sẽ được ưu đãi.

Viết cấu trúc Lewis của NO_2^+, chỉ rõ các điện tích hình thức.

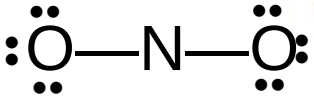


Bước 1: Cấu trúc khung: O—N—O

Bước 2: Σe^- hóa trị = 6 + 5 + 6 – 1 = 16 e^-

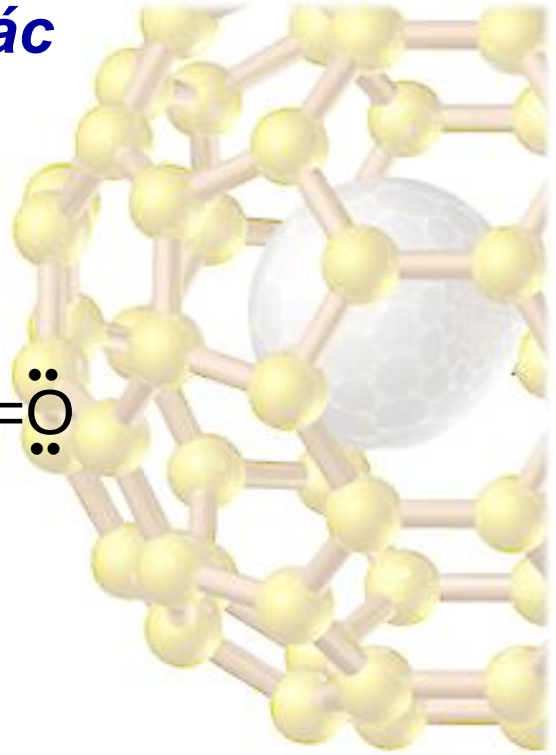
Bước 3: e^- còn lại = 16 – 4 = 12

Bước 4: Σe- không liên kết = 16

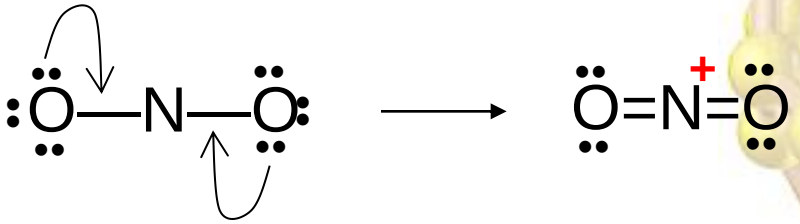


Thiếu 4 *e*- → tạo liên kết đa

Viết cấu trúc Lewis của NO_2^+, chỉ rõ các điện tích hình thức.



Bước 5: Dùng liên kết đôi



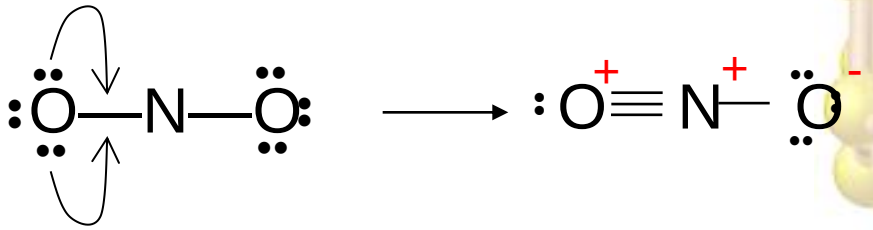
Bước 6: Xác định điện tích hình thức

$$\text{ĐTHT(O)} = 6 - 4 - \frac{1}{2}(4) = 0$$

$$\text{ĐTHT(N)} = 5 - 0 - \frac{1}{2}(8) = +1$$

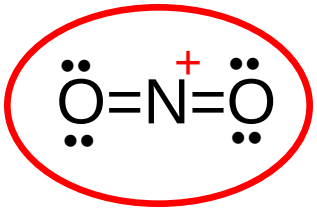
Viết cấu trúc Lewis của NO_2^+, chỉ rõ các điện tích hình thức.

Bước 5: Dùng liên kết ba

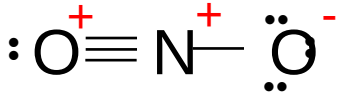


Bước 6: Xác định điện tích hình thức

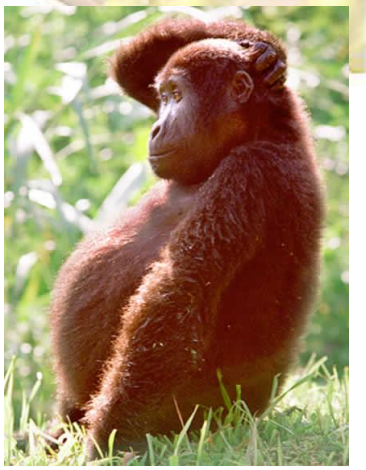
$$FC(O\equiv) = 6 - 2 - \frac{1}{2}(6) = +1$$



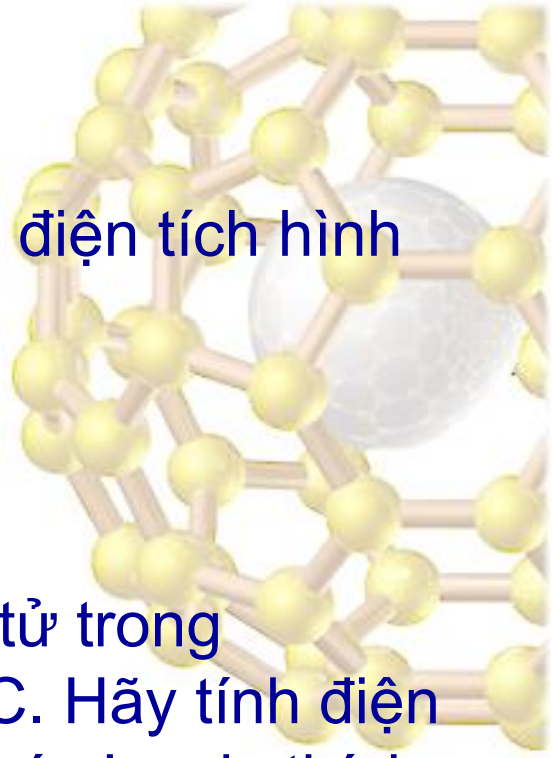
$$FC(N) = 5 - 0 - \frac{1}{2}(8) = +1$$



$$FC(O—) = 6 - 6 - \frac{1}{2}(2) = -1$$



Bài tập



1. Viết cấu trúc Lewis và chỉ rõ các điện tích hình thức của các chất sau:

a. NH_4^+

b. O_3

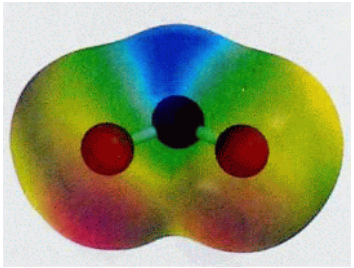
2. Có 2 cách sắp xếp các nguyên tử trong hydrogen cyanide: HCN và HNC. Hãy tính điện tích hình thức và dự đoán cấu trúc Lewis thích hợp nhất.

3. *Có 3 cấu trúc Lewis của ion* NCO^- *ứng với 3 cách sắp xếp nguyên tử khác nhau và dự đoán cấu trúc nào thích hợp nhất*

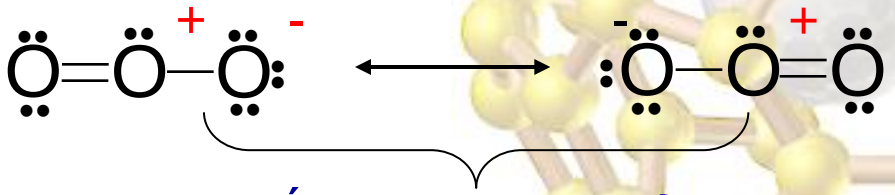
$(N\text{-}C\text{-}O)^-$, $(C\text{-}N\text{-}O)^-$, $(C\text{-}O\text{-}N)^-$

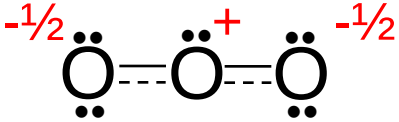
Sự cộng hưởng trong cấu trúc Lewis

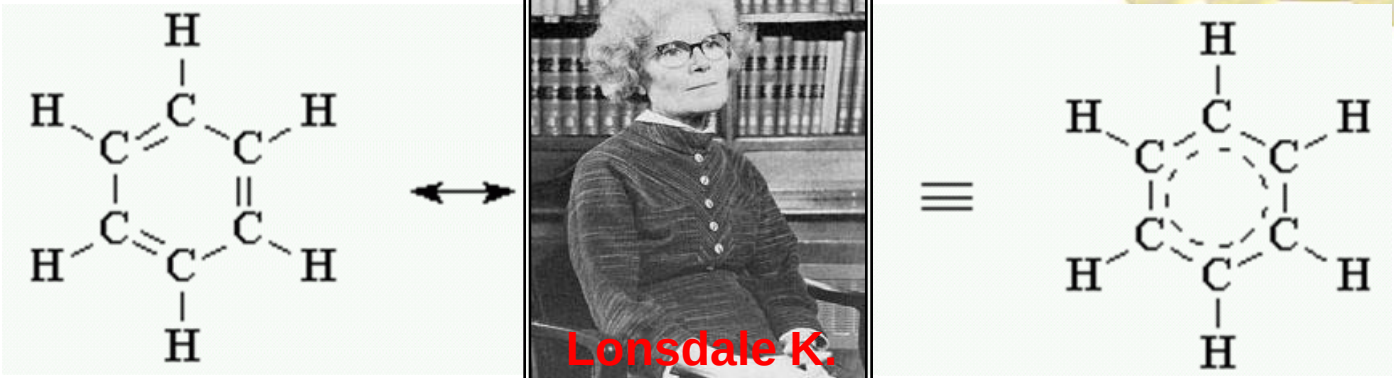
- **Một số phân tử và ion không biểu diễn đúng cấu trúc của nó bằng 1 cấu trúc Lewis.**



Ozone



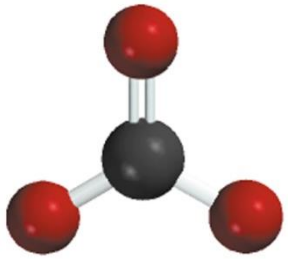




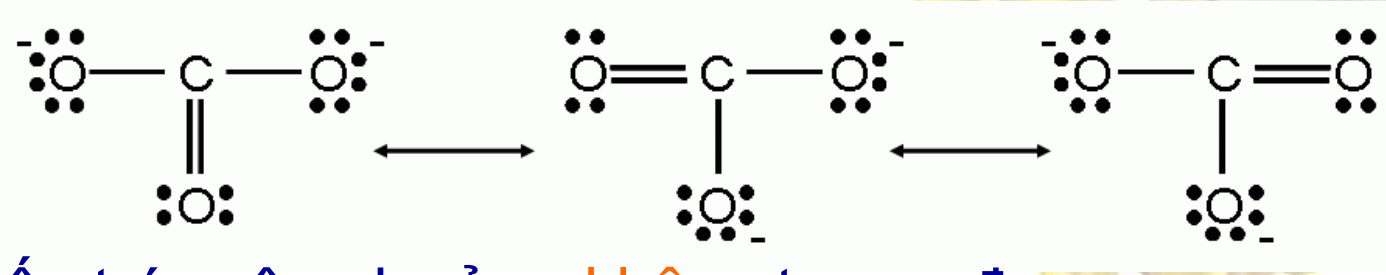
Không một cấu trúc cộng hưởng nào là đứng 1 mình. Cấu trúc đúng là cấu trúc trung bình, lai tạo của 2 cấu trúc cộng hưởng.

@ Cấu trúc cộng hưởng không tương đương

- Cấu trúc cộng hưởng tương đương: có cùng số liên kết và loại liên kết

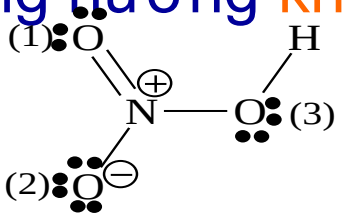


CO_3^{2-}

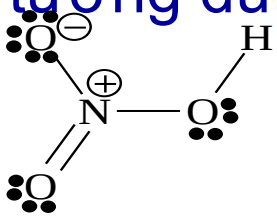


- Cấu trúc cộng hưởng không tương đương:

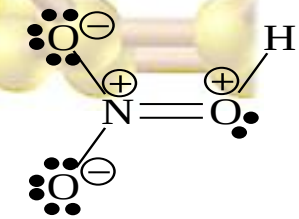
HNO3



(a)



(b)

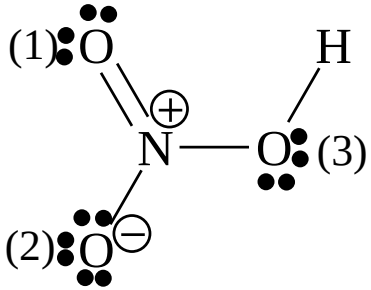


(c)

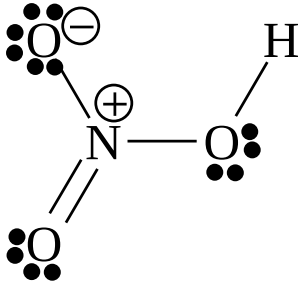
→ Xác định cấu trúc nào mô tả liên kết tốt nhất.

→ Dùng điện tích hình thức để dự đoán cấu trúc cộng hưởng nào được ưu đãi nhất.

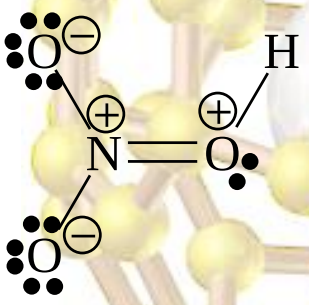
@ Cấu trúc cộng hưởng không tương đương



(a)



(b)



(c)

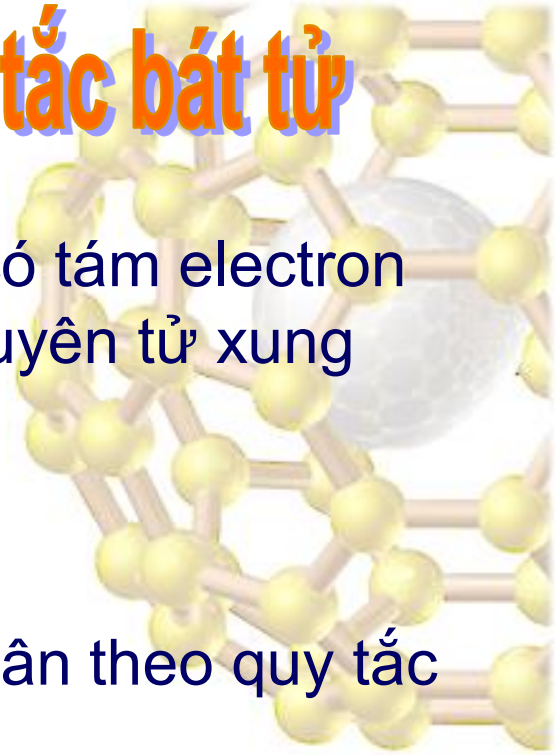
Cấu trúc a và b tương đương, c không tương đương

Xét điện tích hình thức: cấu trúc a và b ưu đãi hơn c

$\rightarrow$ Cấu trúc của HNO_3 là cấu trúc trung bình của a và b

Nghiệm đúng với thực nghiệm: độ dài liên kết N-O(1) và N-O(2) bằng nhau và nhỏ hơn liên kết N-O(3).

Phân tử không thỏa quy tắc bát tử



Cấu trúc Lewis của phần lớn các phân tử có tám electron xung quanh mỗi nguyên tử nặng và hai nguyên tử xung quanh H: tuân theo quy tắc bát tử.

Tuy nhiên, có ba loại phân tử không tuân theo quy tắc bát tử:

- các phân tử thiếu electron
- các phân tử có số electron lẽ
- các phân tử giàu electron

@ Phân tử thiếu electron

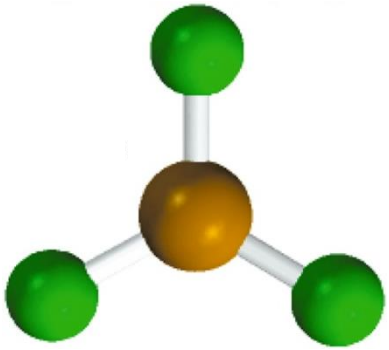
Các nguyên tử thuộc nhóm 2(2A) và 3(3A) chỉ có hai và ba electron hoá trị

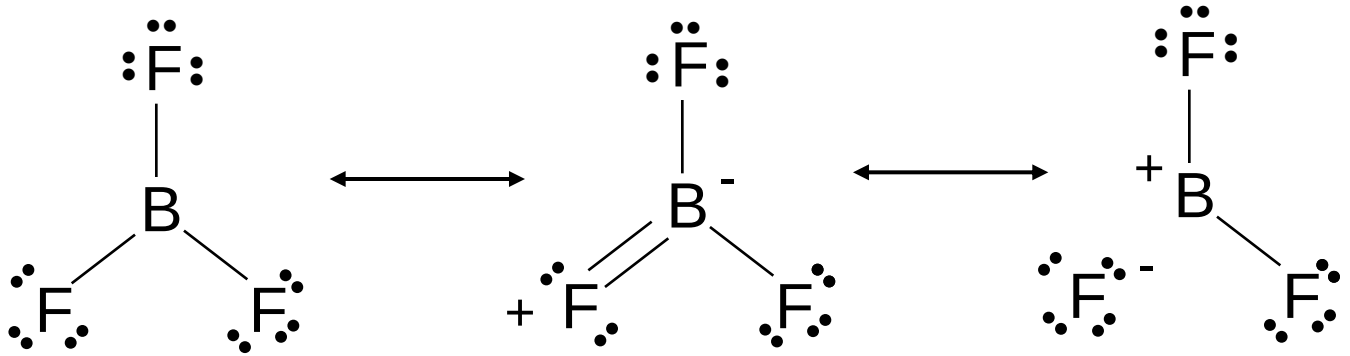
→ không đủ electron để thỏa quy tắc bát tử.

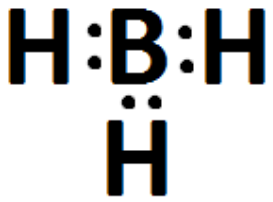
Be: $1s^2 2s^2$ **BeH_2** **H–Be–H**

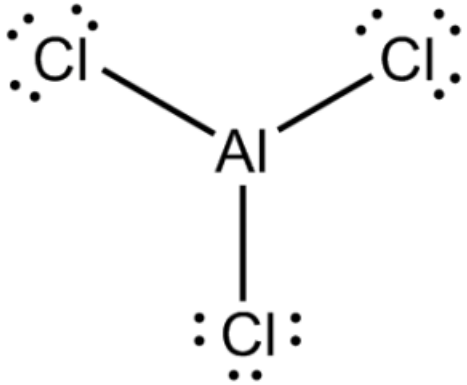
B: $1s^2 2s^2 2p^1$ **BF_3**

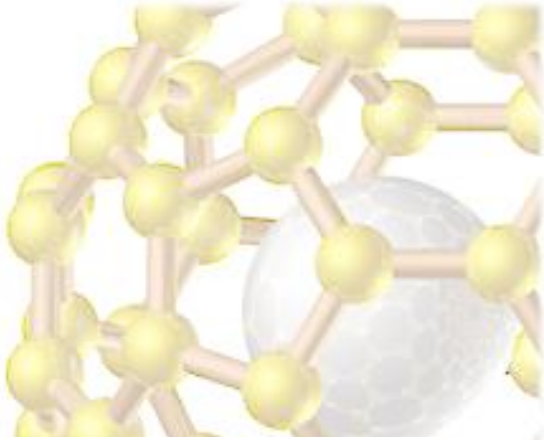
Không bền trong pha khí, ở pha rắn ở dạng $(BeH_2)_n$

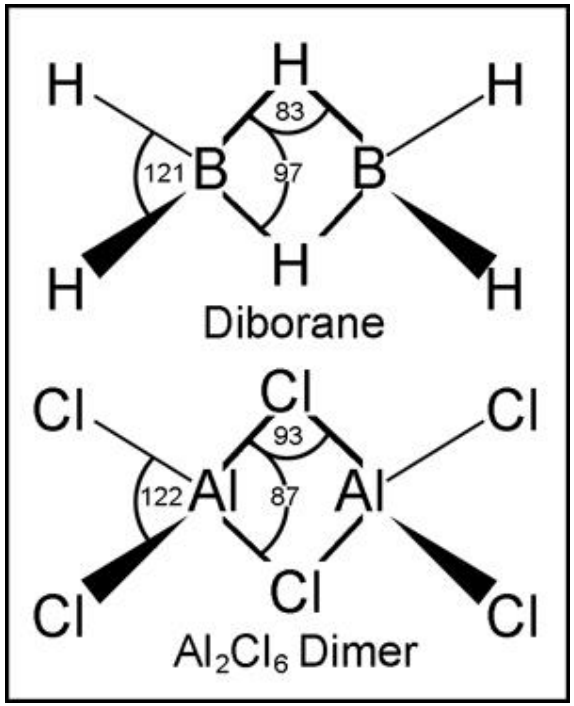


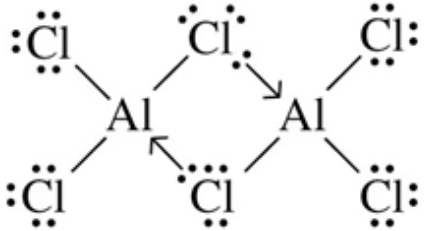


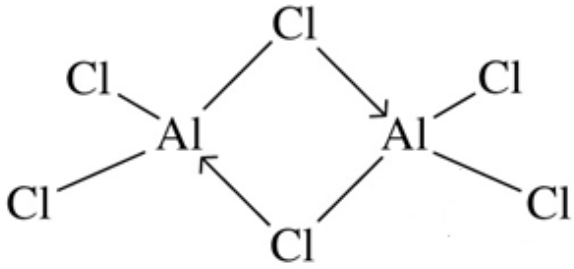


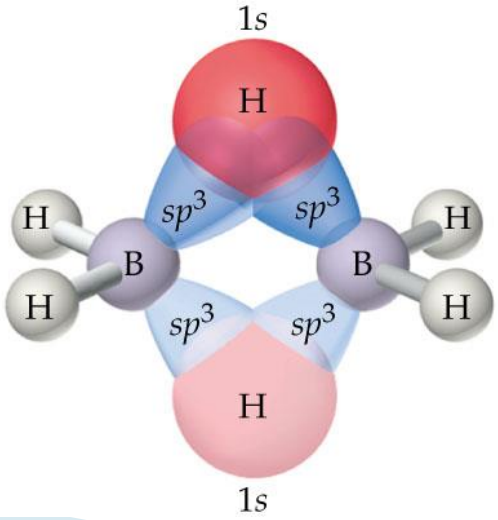


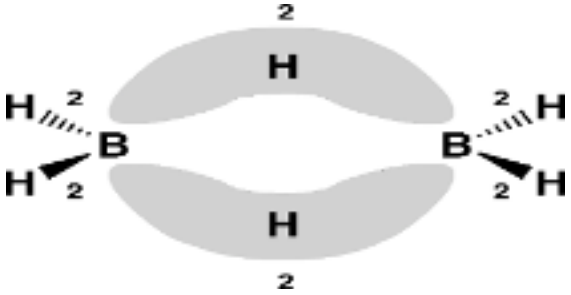



H
H
83
121
B
97
B
H
H
H
H
Diborane
Cl
Cl
93
Cl
Cl
122
Al
87
Al
Cl
Cl
Cl
Al2Cl6 Dimer


Cl
Cl
Cl
Al
Al
Cl
Cl
Cl


Cl
Cl
Cl
Al
Al
Cl
Cl
Cl

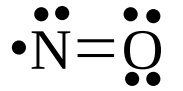

1s
H
sp3
sp3
H
H
B
B
H
H
sp3
sp3
H
1s


H
H
B
B
H
H
H

@ Phân tử có số electron lẽ

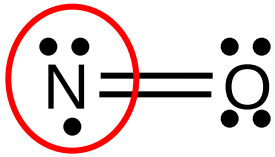
NO

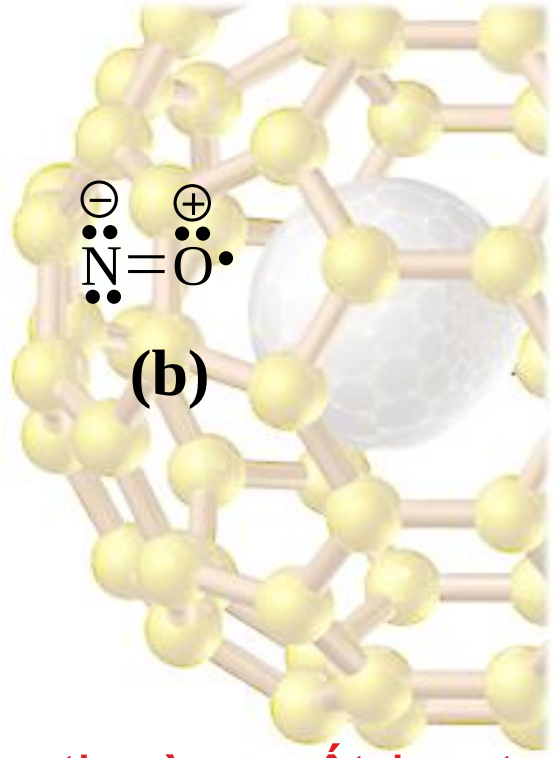
N – 5e⁻
O – 6e⁻
11e⁻



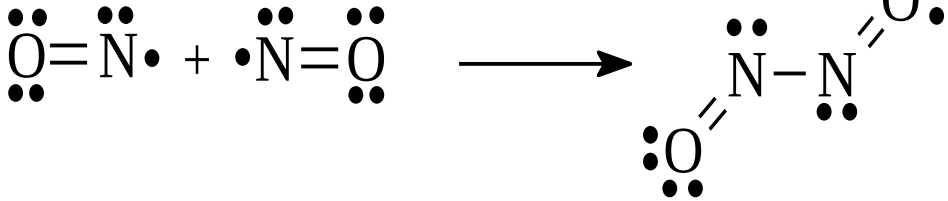
(a)

(b)





- Phân tử có số electron lẽ được gọi là gốc, thường rất hoạt động và cho phản ứng tạo thành các phân tử có số electron chẵn tuân theo quy tắc bát tử.



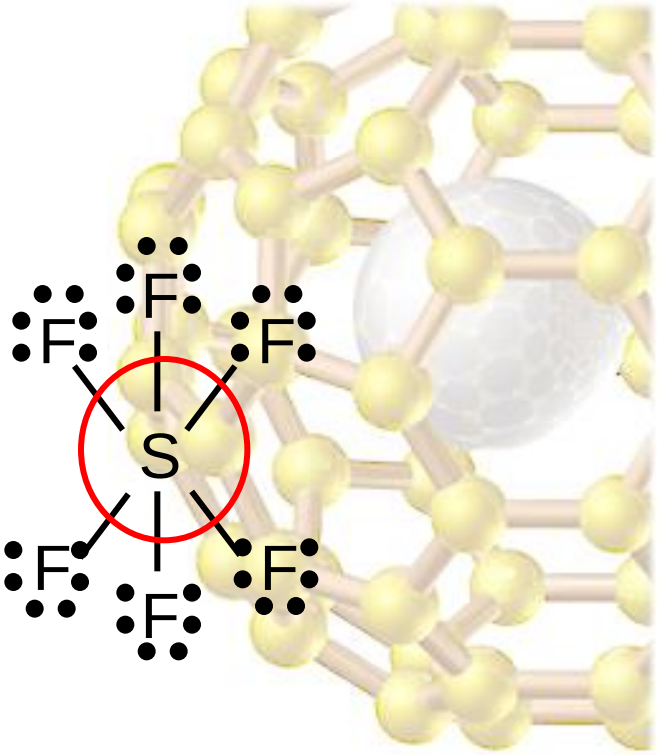
@ Phân tử giàu electron

SF_6

S – $6e^-$

6F – $42e^-$

$48e^-$



6 liên kết đơn (6x2) = 12

18 cặp electron cô lập (18x2) = 36

Tổng = 48

Phân tử này được gọi là giàu electron, trong cấu trúc Lewis có nhiều hơn tám electron quanh một nguyên tử.

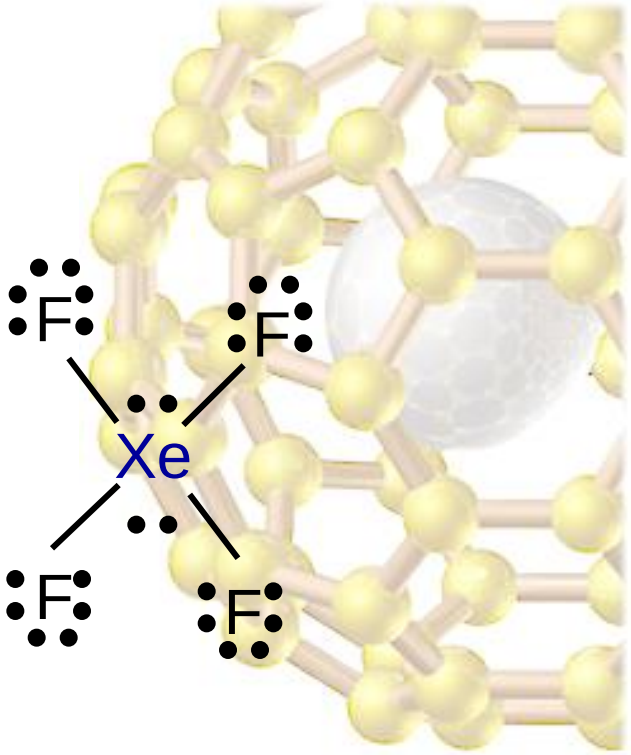
Viết cấu trúc Lewis của XF4

XeF_4

Xe – $8e^-$

4F – $28e^-$

$36e^-$



4 liên kết đơn (4x2) = 8

12 cặp electron cô lập (12x2) = 24

Tổng = 32

Còn $4e^-$

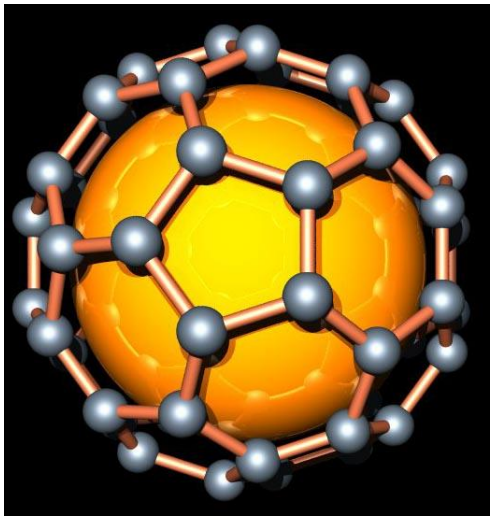
Cấu Trúc Phân Tử &
Lý Thuyết về Liên Kết

Mô hình về sự đẩy giữa các cặp electron hoá trị (VSEPR)

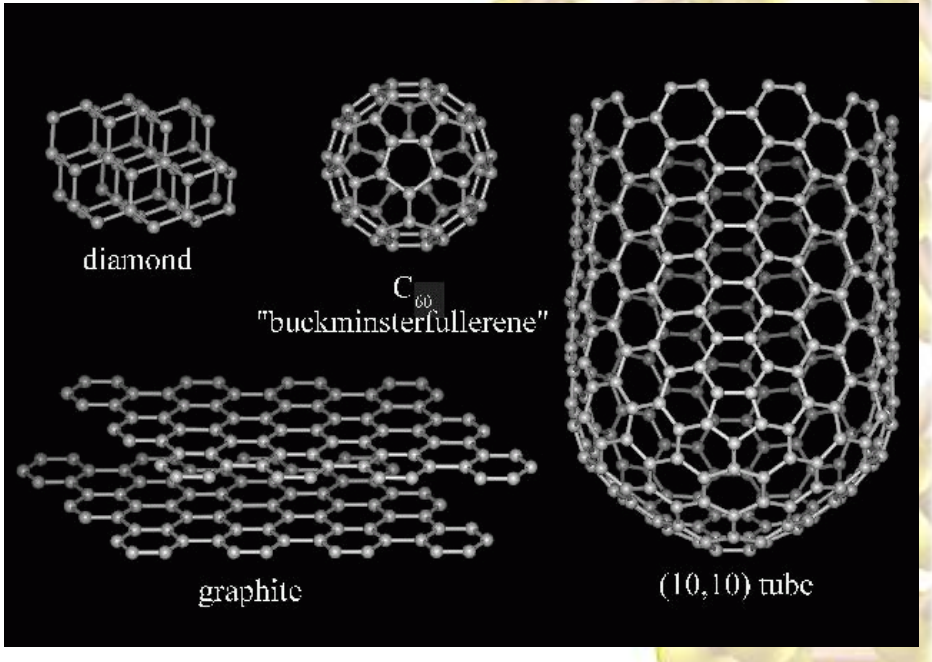
Mục tiêu:

- *Phân biệt cách sắp xếp các cặp electron với hình dạng phân tử.*
- *Xác định cách sắp xếp các cặp electron của nguyên tử ở giữa.*
- *Dự đoán hình dạng phân tử bằng mô hình VSEPR*

Hình dạng phân tử



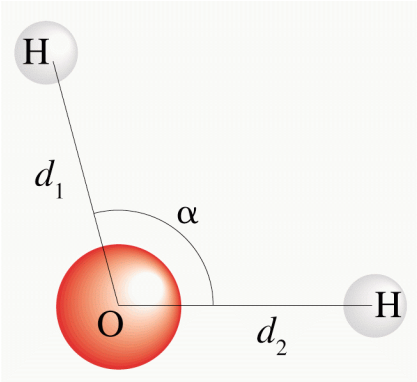
©Chris Ewels



- Cấu trúc Lewis: H—Ö—H

- Hình dạng phân tử: được xác định bởi

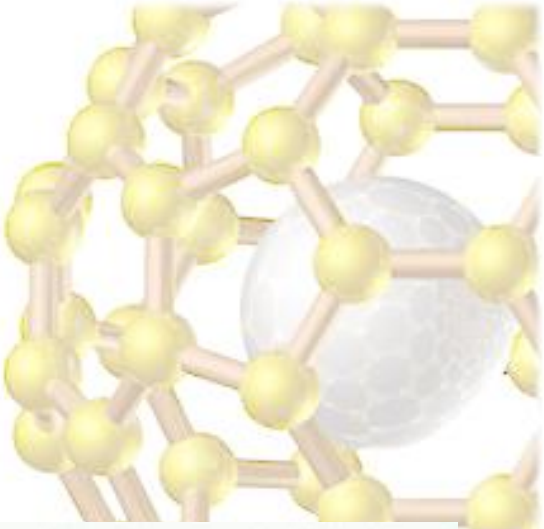
  - Góc liên kết (bond angle): *góc giữa 2 liên kết kề nhau.*
  - Độ dài liên kết (bond length): *khoảng cách 2 hạt nhân.*

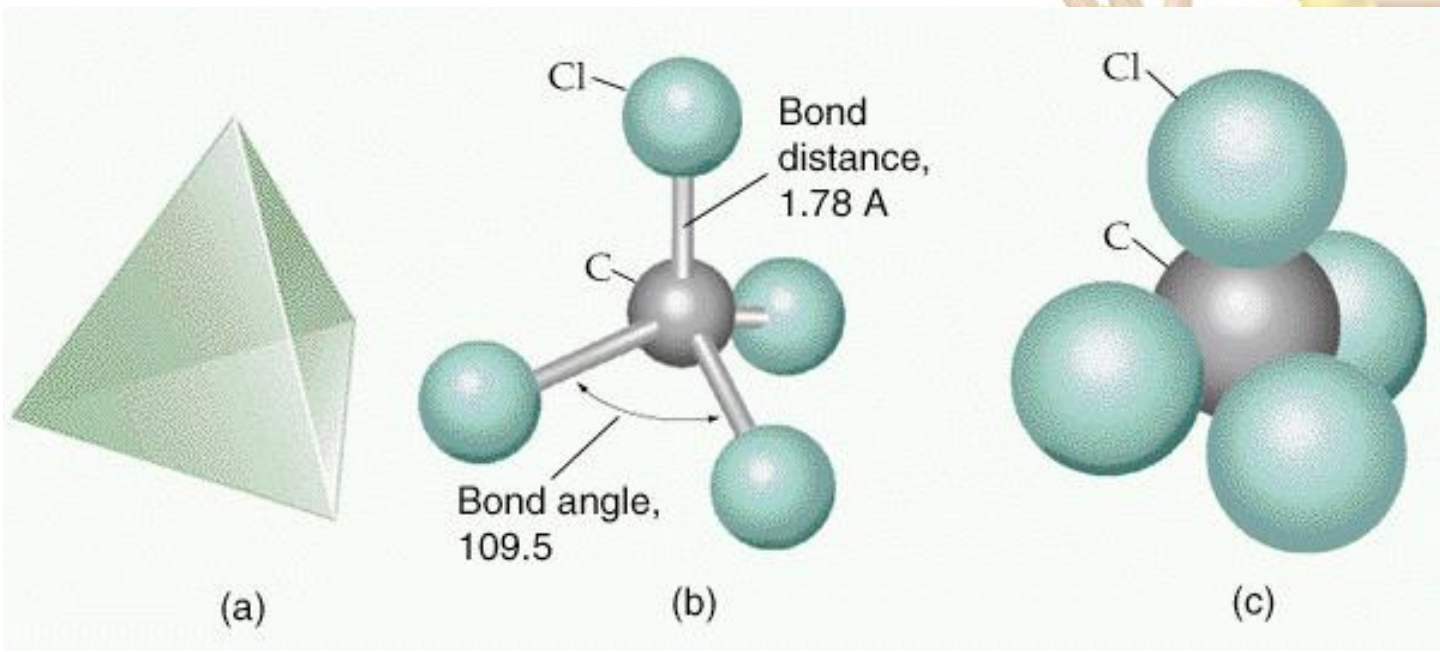


- phân tử CCl_4:

Góc Cl-C-Cl = 109.5^0 (exp.)

→ Phân tử không thể phẳng

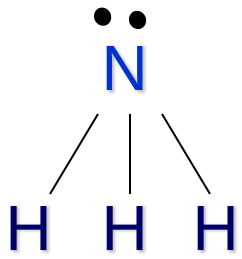


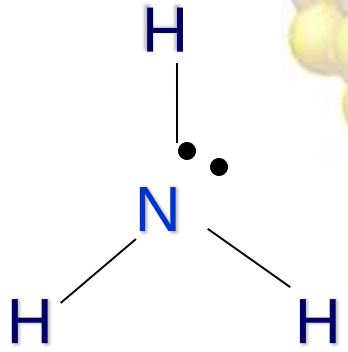


Bằng cách nào xác định hình dạng phân tử ?

Chỉ biết electron!

Ví dụ vẽ cấu trúc NH_3?



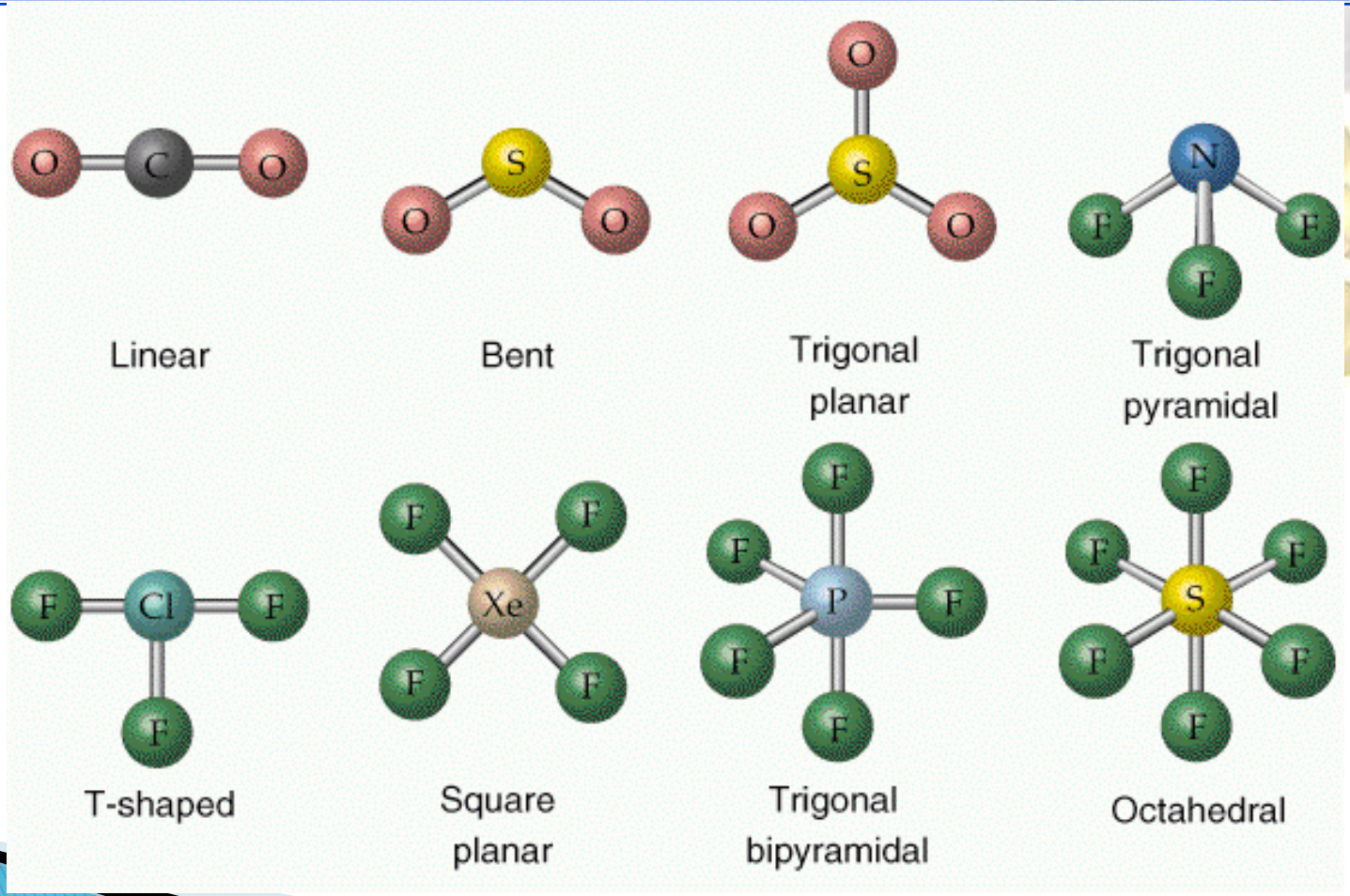


Các cặp electron tạo liên kết và cô lập có xu hướng ở cách xa nhau!

6-1. Mô hình VSEPR

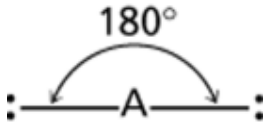
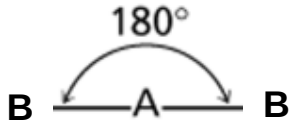
VSEPR – Valence Shell Electron Pair Repulsion Model

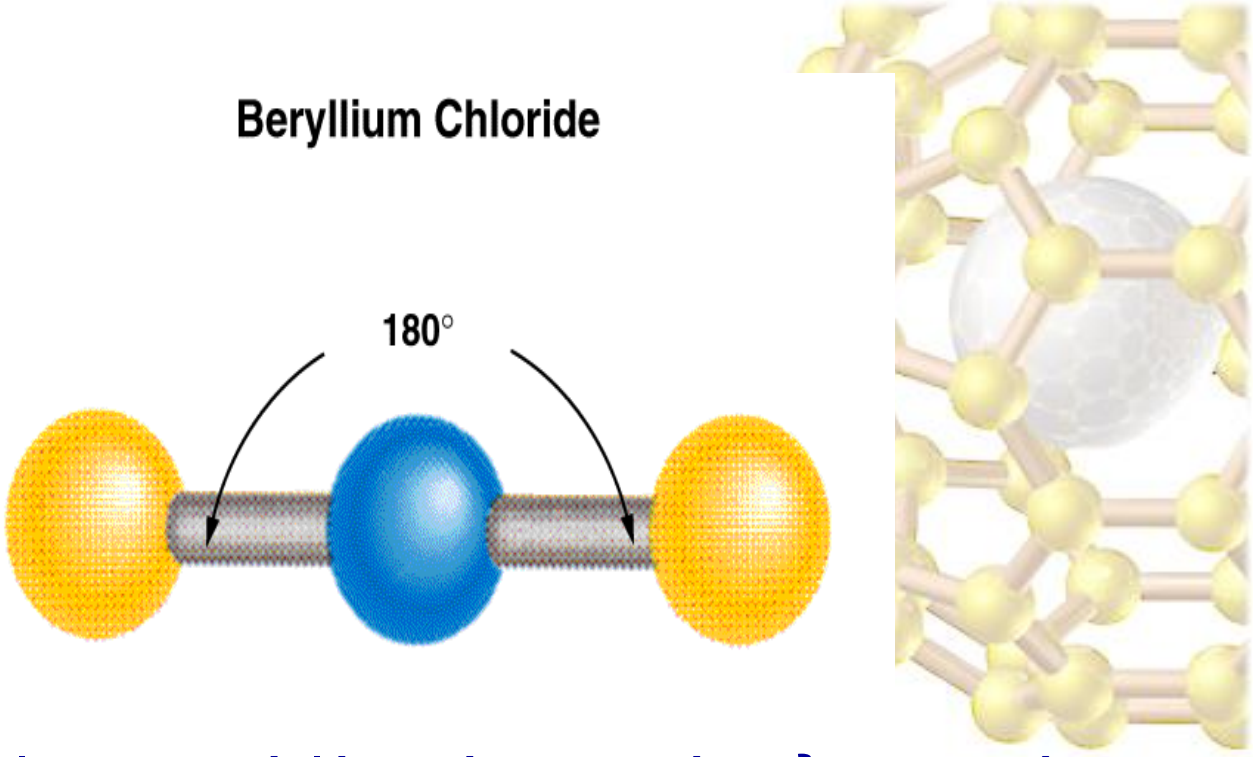
Đoán nhận dạng hình học của phân tử từ lực đẩy tĩnh điện giữa các cặp electron (tạo liên kết và cô lập).



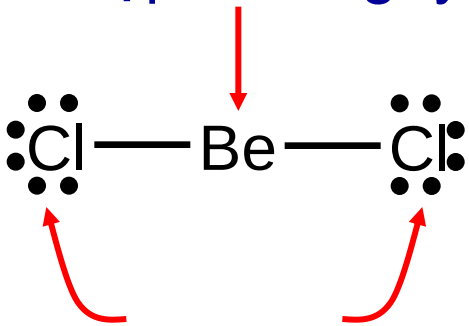
Quy tắc VSEPR thứ 1

- ☆ *Phân tử có hình dạng sao cho lực đẩy tĩnh điện giữa các cặp electron ở lớp hoá trị nhỏ nhất*
- ⇔ *Lực đẩy nhỏ nhất khi các cặp electron ở xa nhau nhất .*

Phân loại	Số ngtử liên kết với ngtử trung tâm	Số electron cô lập trên ngtử trung tâm	Cách sắp xếp các cặp electron	Hình học phân tử
AB_2	2	0	Thẳng 	Thẳng 



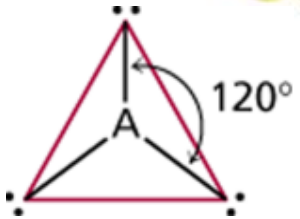
0 cặp electron cô lập trên nguyên tử trung tâm

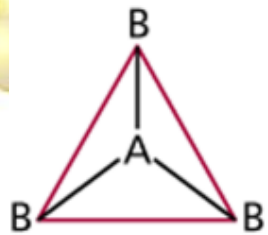


2 Nguyên tử nối với nguyên tử trung tâm

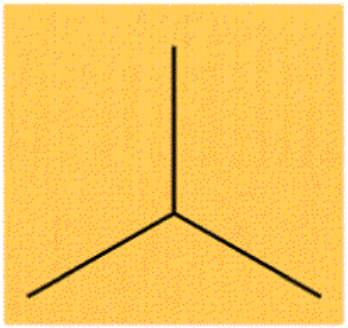
VSEPR

Phân loại	Số ngtử liên kết với ngtử trung tâm	Số electron cô lập trên ngtử trung tâm	Cách sắp xếp các cặp electron	Hình học phân tử
AB_2	2	0	thẳng	thẳng
AB_3	3	0	tam giác phẳng	tam giác phẳng

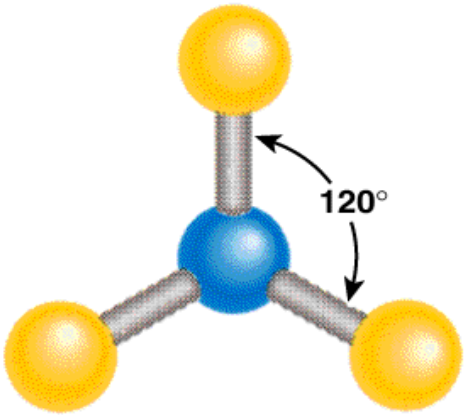




Boron Trifluoride

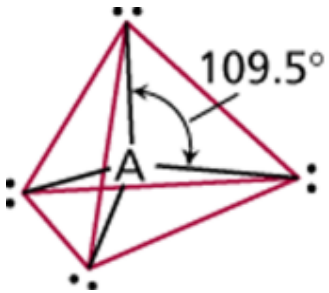


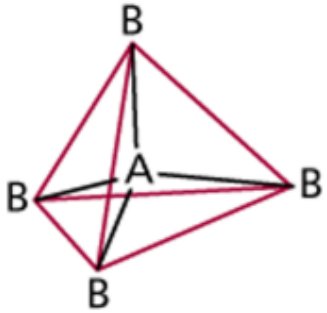
Planar



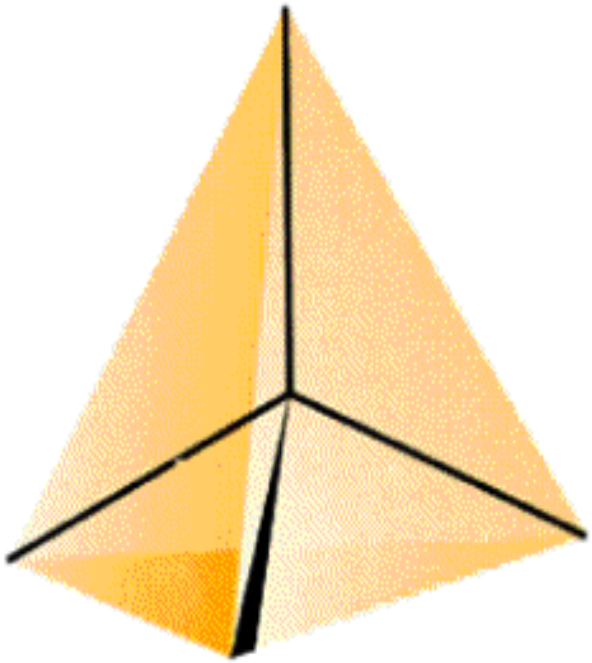
VSEPR

Phân loại	Số ngtử liên kết với ngtử trung tâm	Số electron cô lập trên ngtử trung tâm	Cách sắp xếp các cặp electron	Hình học phân tử
AB_2	2	0	thẳng	thẳng
AB_3	3	0	tam giác phẳng	tam giác phẳng
AB_4	4	0	tứ diện	tứ diện

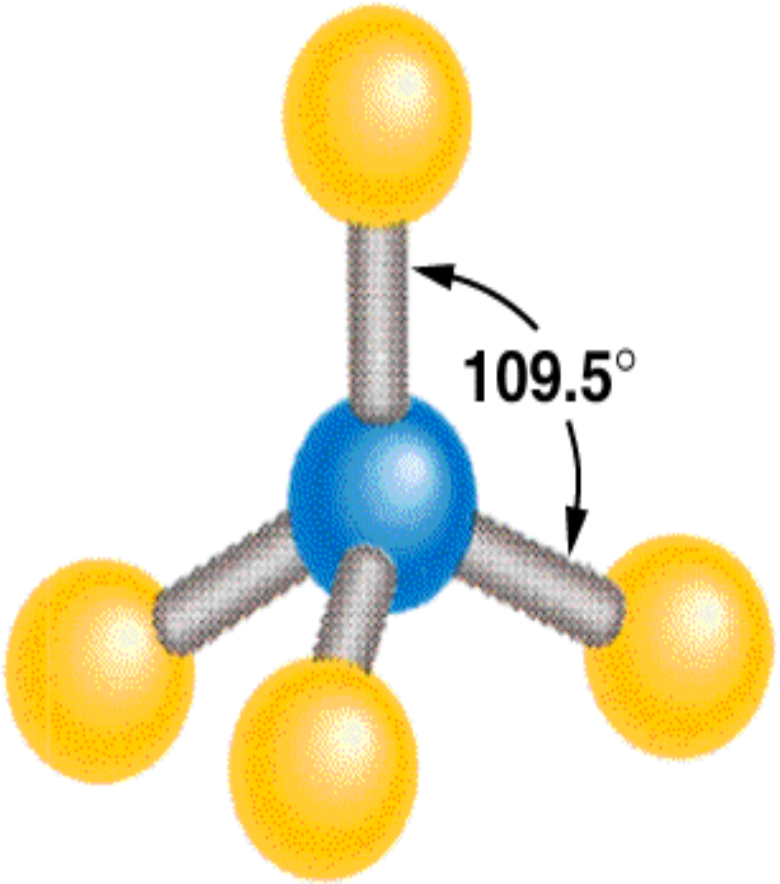




Methane



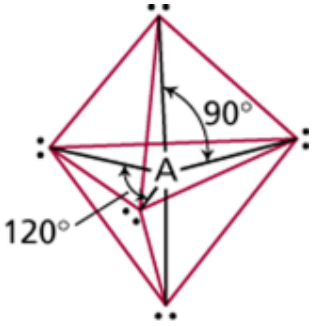
Tetrahedral

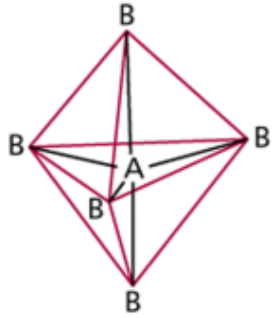


Tứ diện

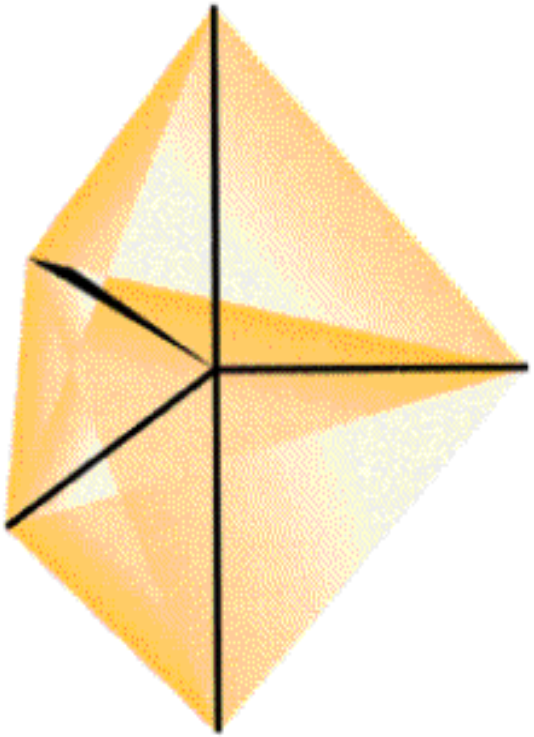
VSEPR

Phân loại	Số ngtử liên kết với ngtử trung tâm	Số electron cô lập trên ngtử trung tâm	Cách sắp xếp các cặp electron	Hình học phân tử
AB_2	2	0	thẳng	thẳng
AB_3	3	0	tam giác phẳng	tam giác phẳng
AB_4	4	0	tứ diện	tứ diện
AB_5	5	0	lưỡng tháp Tam giác	lưỡng tháp Tam giác

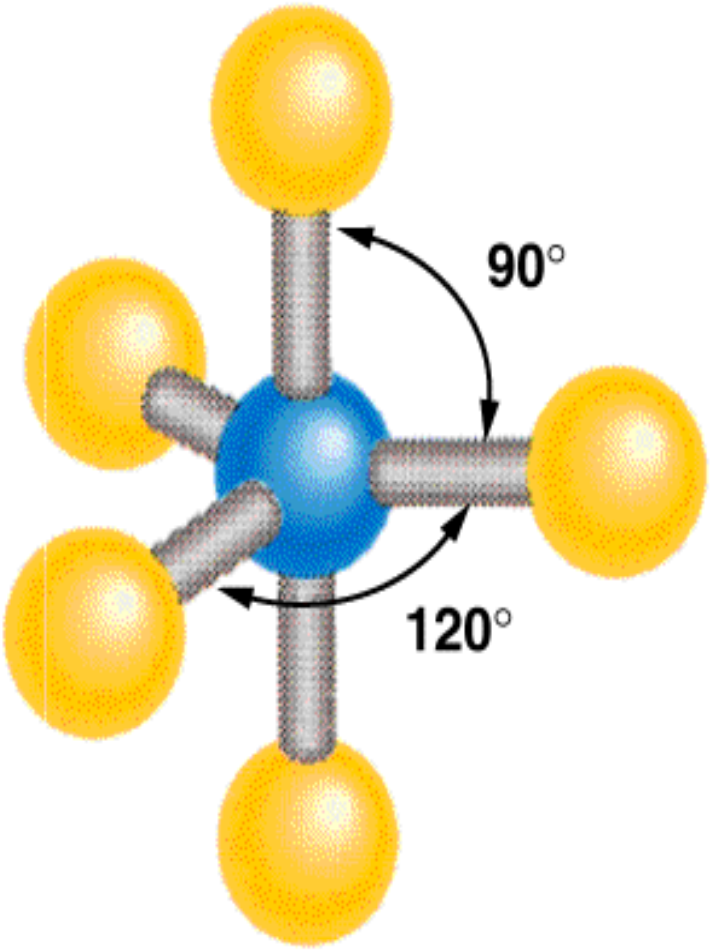




Phosphorus Pentachloride



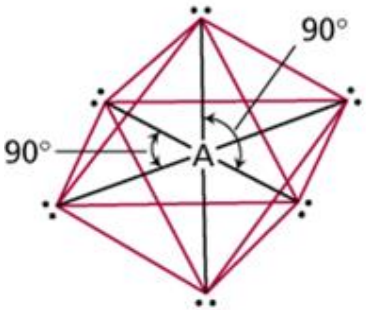
Trigonal bipyramidal

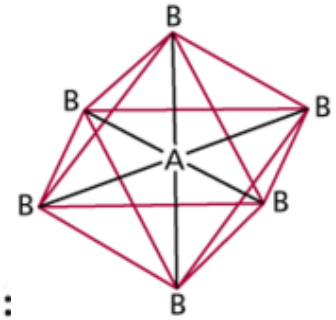


Lưỡng tháp Tam giác

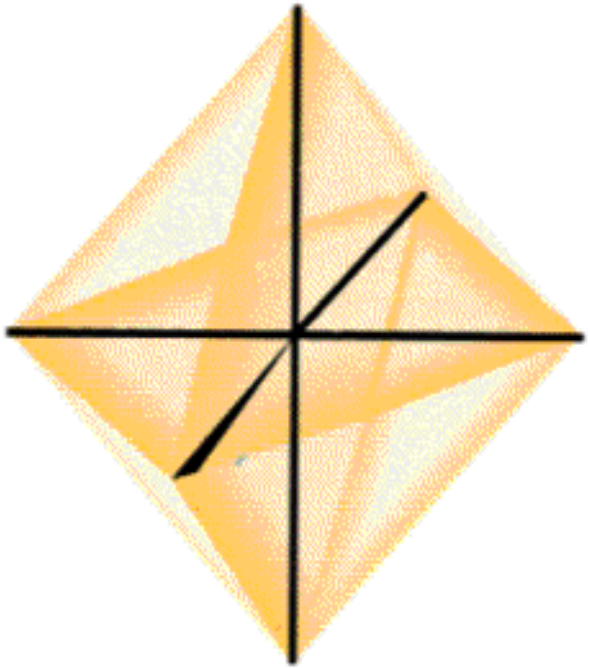
VSEPR

Phân loại	Số ngtử liên kết với ngtử trung tâm	Số electron cô lập trên ngtử trung tâm	Cách sắp xếp các cặp electron	Hình học phân tử
AB_2	2	0	thẳng	thẳng
AB_3	3	0	tam giác phẳng	tam giác phẳng
AB_4	4	0	tứ diện	tứ diện
AB_5	5	0	lưỡng tháp Tam giác	lưỡng tháp Tam giác
AB_6	6	0	Bát diên	Bát diện

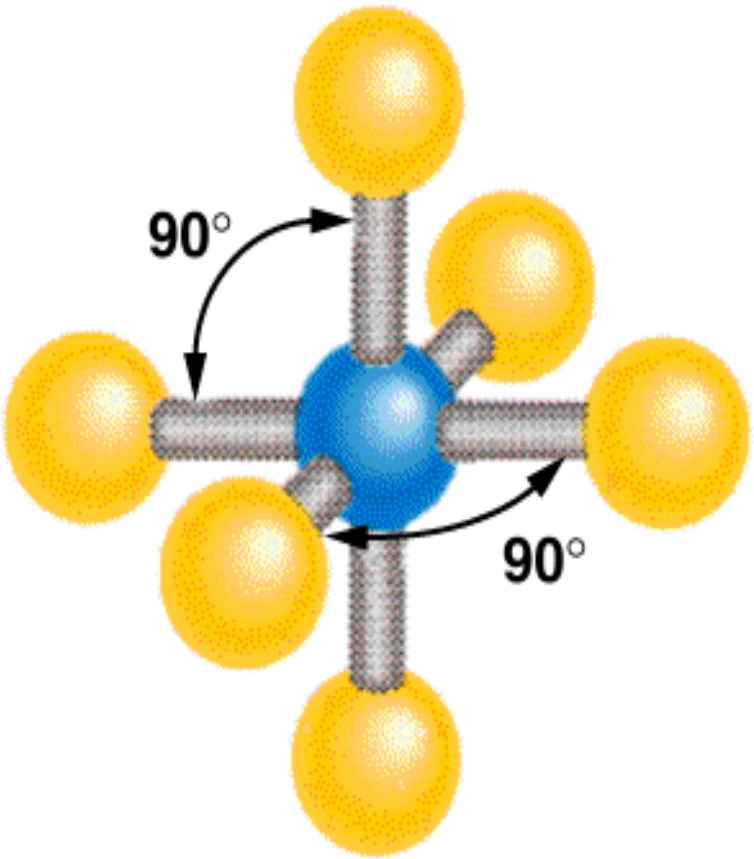




Sulfur Hexafluoride

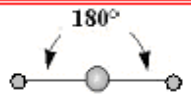
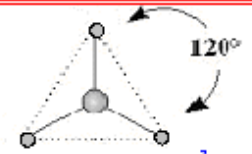
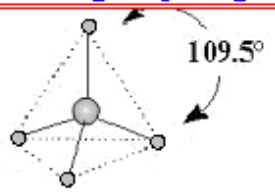
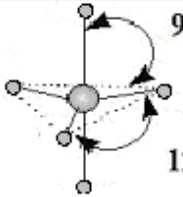
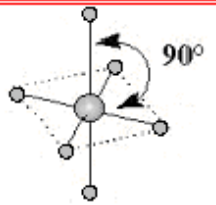


Octahedral



Bát diện

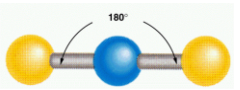
Bảng 1:

Số không gian	Cách sắp xếp các cặp điện tử	Hình dạng phân tử	Góc liên kết dự đoán	Thí dụ
2		 Thẳng	180°	$BeCl_2$
3		 Tam giác phẳng	120°	BF_3
4		 Tứ diện	109.5°	CH_4
5		 Lưỡng tháp tam giác	90° 120°	PF_5
6		 Bát diện	90°	SF_6

Các bước để dự đoán hình dạng của phân tử

- Viết cấu trúc Lewis của phân tử.
- Xác định số không gian (steric number) của nguyên tử trung tâm.

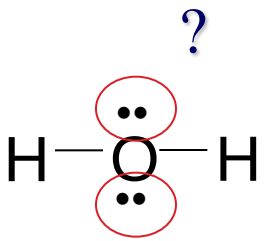
  Số không gian = Số cặp e cô lập + Số ngtử liên kết
- Dùng số không gian để xác định cách sắp xếp sao cho các cặp electron ở lớp hoá trị cách xa nhau nhất, *do đó đẩy nhau ít nhất.*

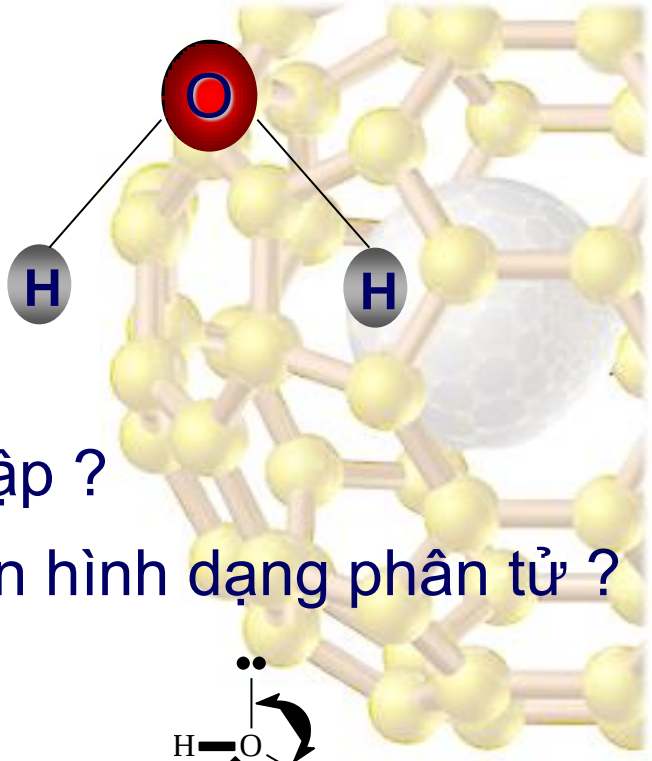
CO_2 → O=C=O → O—C—O → 

Cấu trúc Lewis ***Hình học phân tử***

- Khi không có các cặp electron cô lập trên nguyên tử trung tâm thì: cách sắp xếp các cặp e hoá trị phản ảnh hình dạng của phân tử.

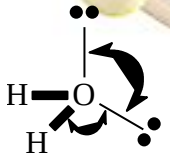
H_2O





- Tính chất của cặp electron cô lập ?
- Ảnh hưởng của cặp electron lên hình dạng phân tử ?

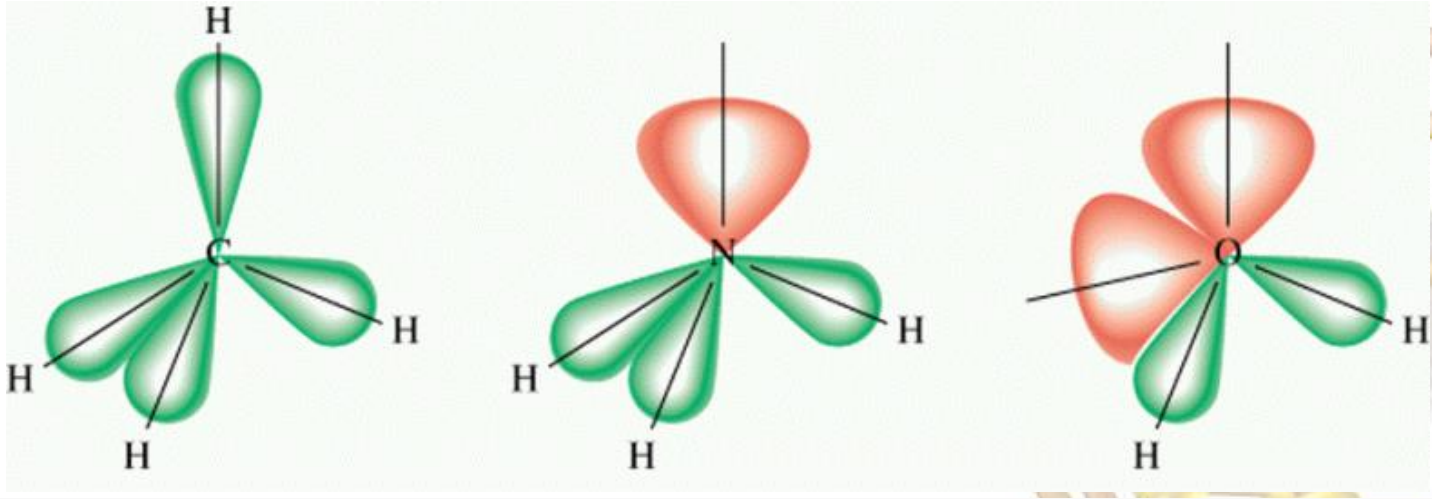
Quy tắc VSEPR thứ 2



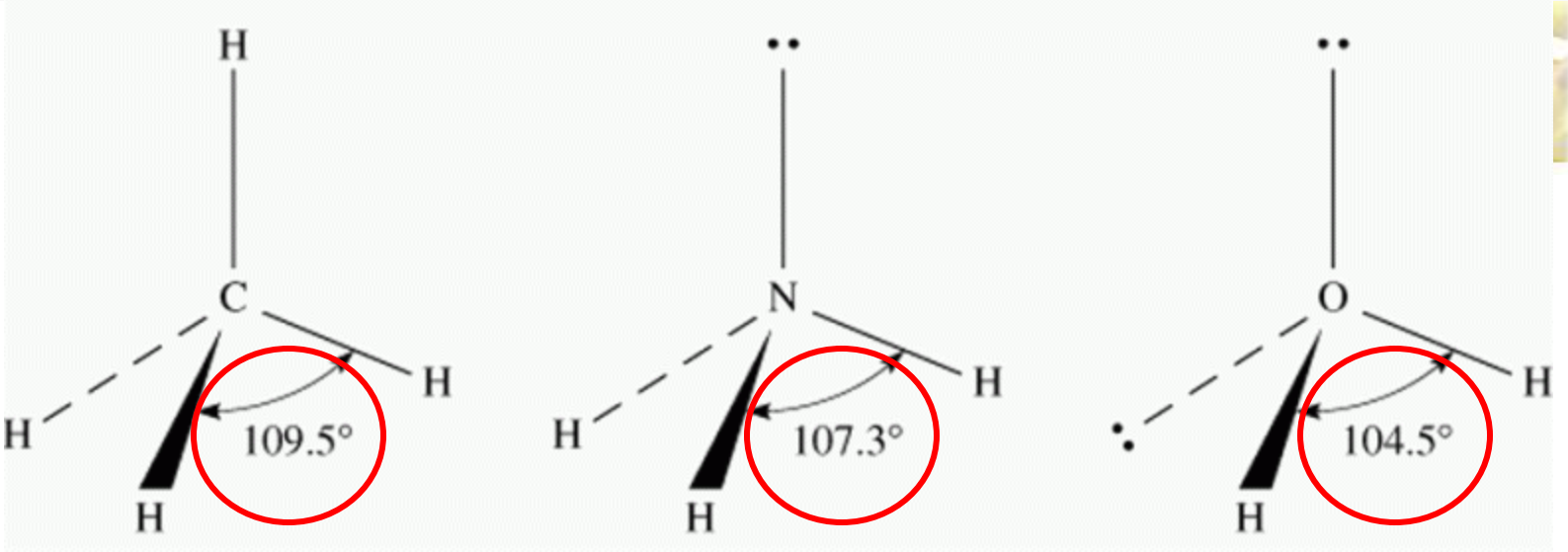
Lực đẩy (cặp e cô lập - cặp e cô lập)

> Lực đẩy (cặp e cô lập - cặp e liên kết)

> Lực đẩy (cặp e liên kết - cặp e liên kết)



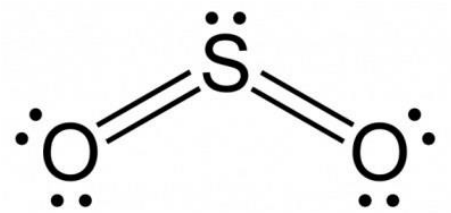
Các cặp electron cô lập chiếm vùng không gian lớn!

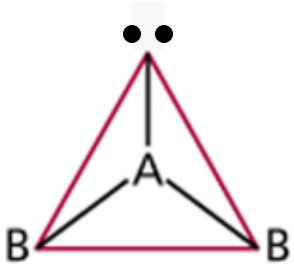


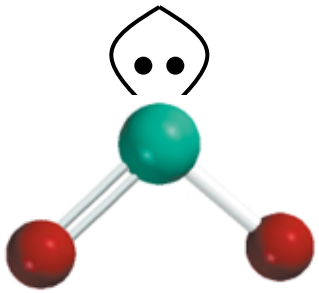
Lực đẩy của cặp e cô lập - e cô lập > Lực đẩy của cặp e cô lập - e liên kết > Lực đẩy của cặp e liên kết - e liên kết

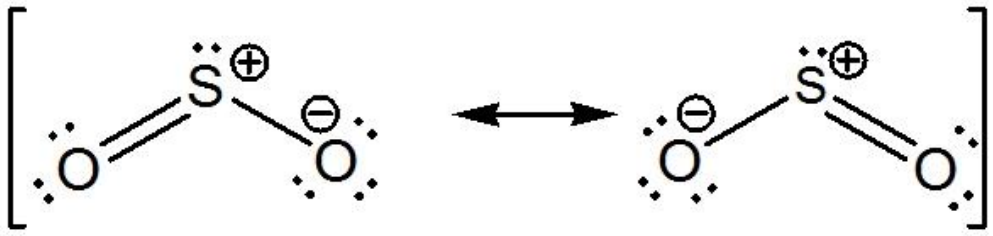
VSEPR

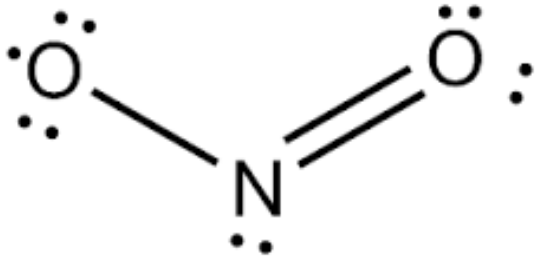
Phân loại	Số ngtử liên kết với ngtử trung tâm	Số electron cô lập trên ngtử trung tâm	Cách sắp xếp các cặp electron	Hình học phân tử
AB_3	3	0	tam giác phẳng	tam giác phẳng
AB_2E	2	1	tam giác phẳng	góc

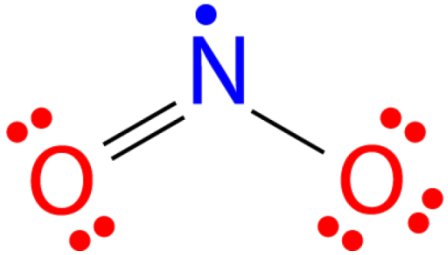


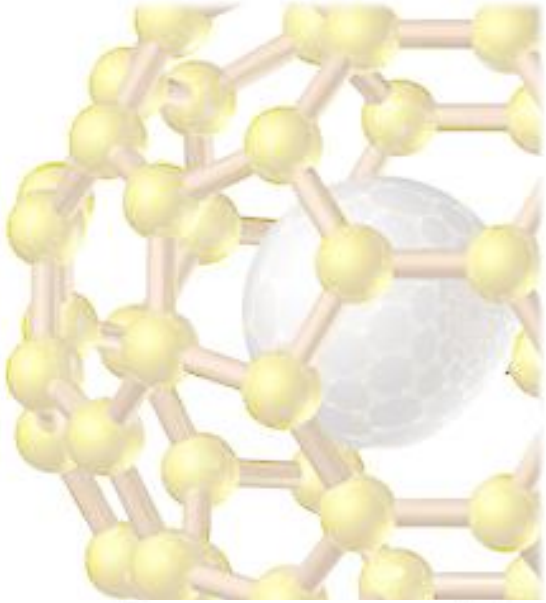






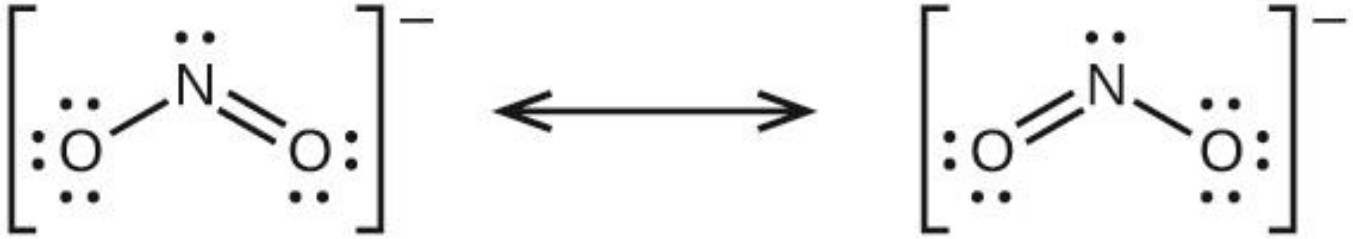




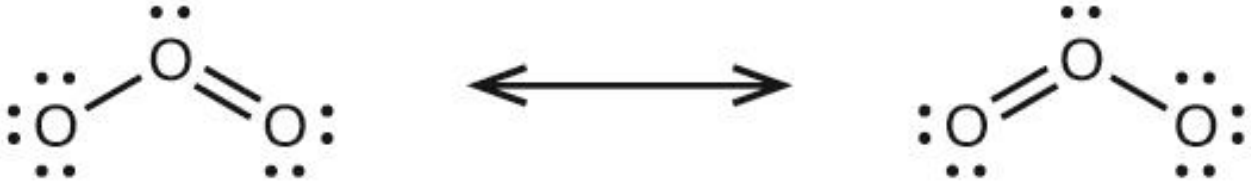


Nitrogen dioxide

For NO_2^-

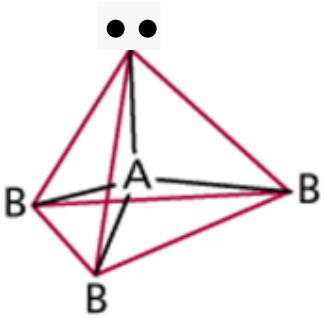


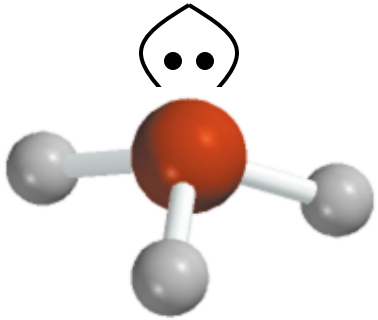
For O_3



VSEPR

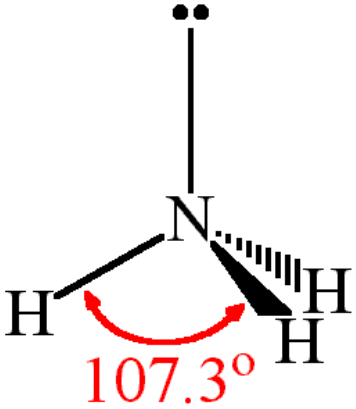
Phân loại	Số ngtử liên kết với ngtử trung tâm	Số electron cô lập trên ngtử trung tâm	Cách sắp xếp các cặp electron	Hình học phân tử
AB_4	4	0	tứ diện	tứ diện
AB_3E	3	1	tứ diện	tháp tam giác

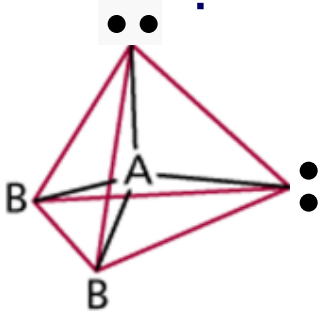


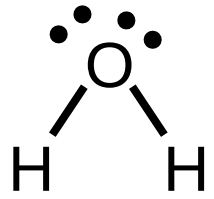


VSEPR

Phân loại	Số ngtử liên kết với ngtử trung tâm	Số electron cô lập trên ngtử trung tâm	Cách sắp xếp các cặp electron	Hình học phân tử
AB_4	4	0	tứ diện	tứ diện
AB_3E	3	1	tứ diện	tháp tam giác
AB_2E_2	2	2	tứ diện	góc

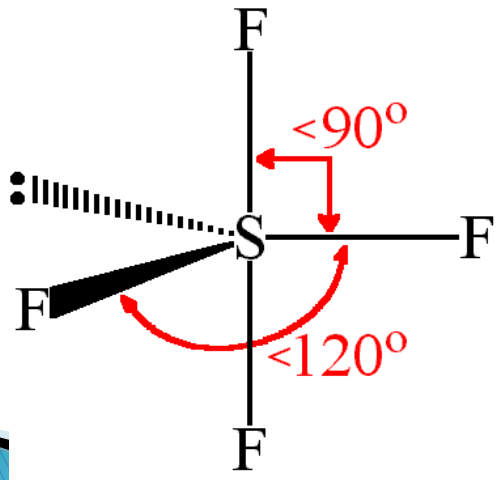


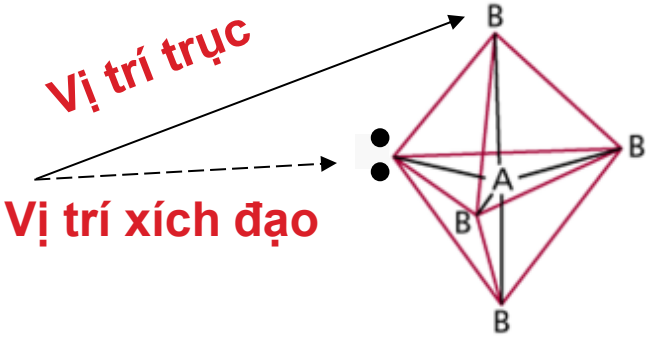


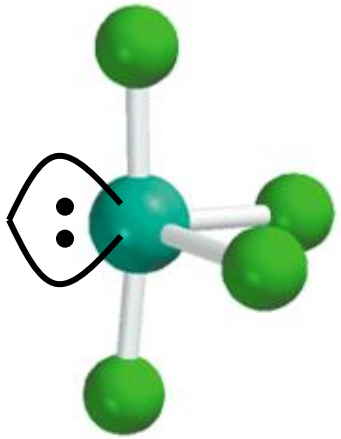


VSEPR

Phân loại	Số ngtử liên kết với ngtử trung tâm	Số electron cô lập trên ngtử trung tâm	Cách sắp xếp các cặp electron	Hình học phân tử
AB_5	5	0	Lưỡng tháp tam giác	Lưỡng tháp tam giác
AB_4E	4	1	Lưỡng tháp tam giác	tứ diện lệch

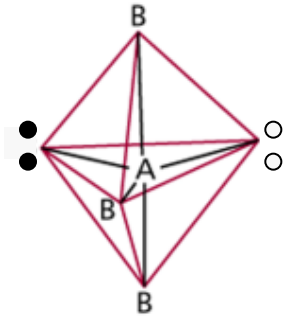


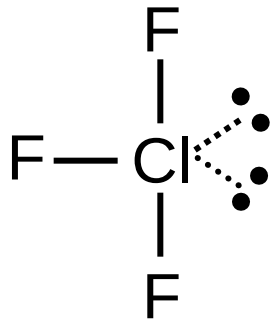




VSEPR

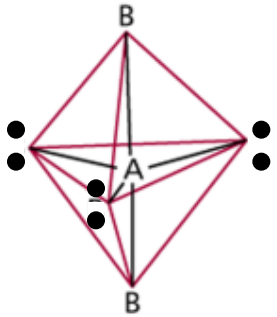
Phân loại	Số ngtử liên kết với ngtử trung tâm	Số electron cô lập trên ngtử trung tâm	Cách sắp xếp các cặp electron	Hình học phân tử
AB_5	5	0	lưỡng tháp tam giác	lưỡng tháp tam giác
AB_4E	4	1	lưỡng tháp tam giác	tứ diện lệch
AB_3E_2	3	2	lưỡng tháp tam giác	Dạng chữ T

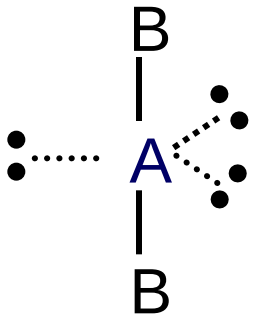




VSEPR

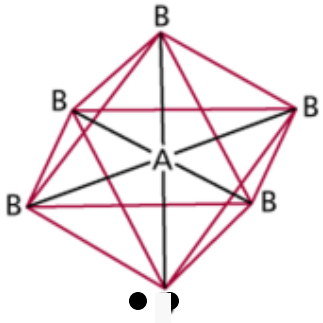
Phân loại	Số ngtử liên kết với ngtử trung tâm	Số electron cô lập trên ngtử trung tâm	Cách sắp xếp các cặp electron	Hình học phân tử
AB_5	5	0	lưỡng tháp tam giác	lưỡng tháp tam giác
AB_4E	4	1	Lưỡng tháp tam giác	tứ diện lệch
AB_3E_2	3	2	Lưỡng tháp tam giác	Dạng chữ T
AB_2E_3	2	3	lưỡng tháp tam giác	thẳng

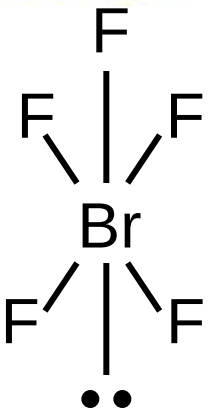




VSEPR

Phân loại	Số ngtử liên kết với ngtử trung tâm	Số electron cô lập trên ngtử trung tâm	Cách sắp xếp các cặp electron	Hình học phân tử
AB_6	6	0	bát diện	bát diện
AB_5E	5	1	bát diện	Tháp vuông

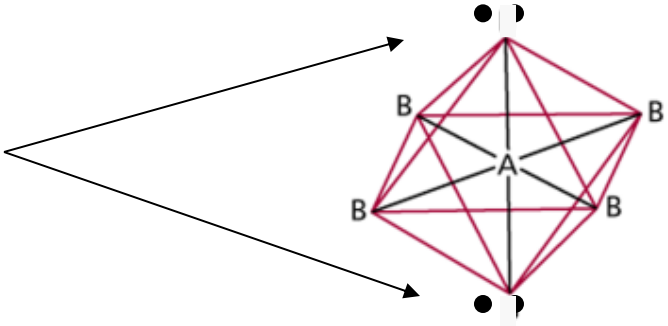


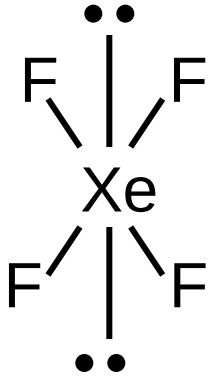


VSEPR

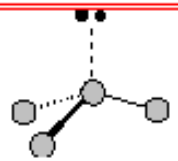
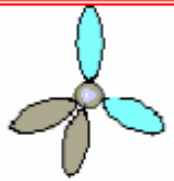
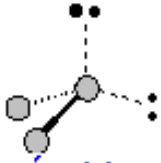
Phân loại	Số ngtử liên kết với ngtử trung tâm	Số electron cô lập trên ngtử trung tâm	Cách sắp xếp các cặp electron	Hình học phân tử
AB_6	6	0	bát diện	bát diện
AB_5E	5	1	bát diện	tháp vuông
AB_4E_2	4	2	bát diện	tháp vuông

2 vị trí như nhau

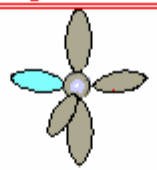
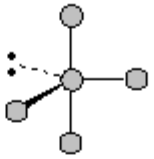
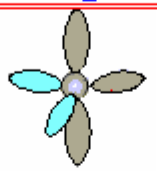
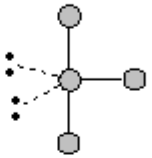
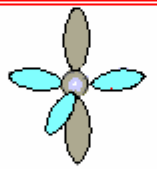
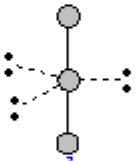
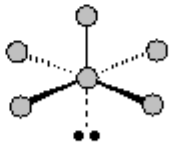
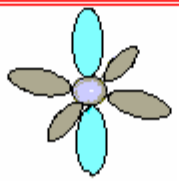
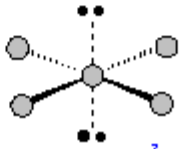




Bảng 2:

Số không gian	Số nguyên tử liên kết	Số cặp e cô lập	Cách sắp xếp các cặp điện tử	Hình dạng phân tử	Góc liên kết dự đoán	Thí dụ
3	2	1	Tam giác phẳng	Gấp khúc	120°	SO_2 $SnCl_2$
4	3	1	Tứ diện	 Tháp tam giác	109.5°	NH_3
4	2	2	 Tứ diện	 Gấp khúc	109.5°	H_2O

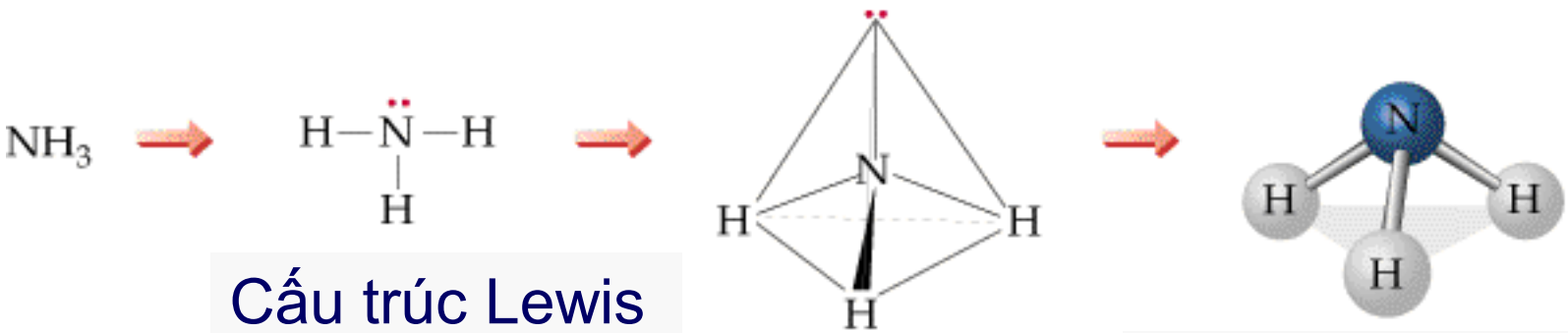
Bảng 2 (tt):

Số không gian	Số nguyên tử liên kết	Số cặp e cô lập	Cách sắp xếp các cặp điện tử	Hình dạng phân tử	Góc liên kết dự đoán	Thí dụ
5	4	1	 Lưỡng tháp tam giác	 Cái đu	90°, 120°, 180°	SF_4 XeO_2F_2
5	3	2	 Lưỡng tháp tam giác	 Dạng T	90°, 180°	ClF_3
5	2	3	 Lưỡng tháp tam giác	 Thẳng	180°	$XeF_2I_3^-$
6	5	1	Bát diện	 Tháp vuông	90°, 180°	ClF_5 $XeOF_4$
6	4	2	 Bát diện	 Vuông phẳng	90°, 180°	XeF_4 ICl_4^-

Áp dụng VSEPR để xác định hình dạng phân tử

Phân dạng phân tử thành 2 nhóm: Nguyên tử trung tâm có hay không có electron cô lập

1. *Viết cấu trúc Lewis cho phân tử, chỉ chú ý đến những cặp electron xung quanh nguyên tử trung tâm.*
2. *Tính số cặp electron xung quanh nguyên tử trung tâm. Nối đôi, nối ba xem như nối đơn. Sử dụng bảng 1 và 2 để xác định dạng hình học phân tử.*



Cấu trúc Lewis

tứ diện

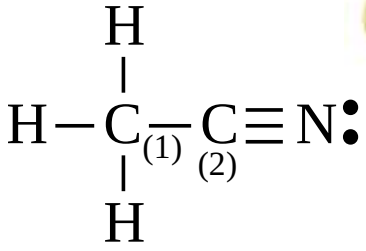
tháp tam giác

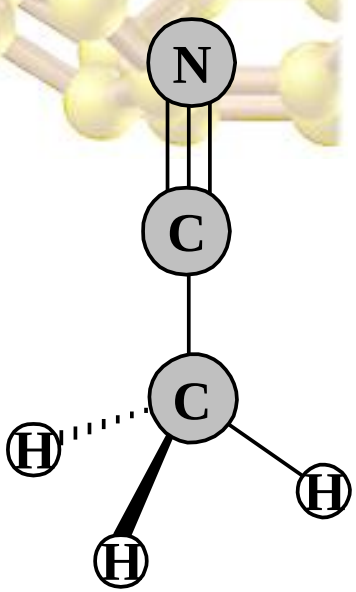
Phân tử có nhiều nguyên tử trung tâm

$CH_3{-}CN$

Áp dụng mô hình VSEPR cho từng nguyên tử trung tâm riêng biệt.

Cấu trúc Lewis là:





☆ **C(1) có số không gian = 4 → cặp e sắp xếp dạng tứ diện.**

→ **Góc liên kết H-C(1)-H và H-C(1)-C(2) phải vào khoảng 109°**

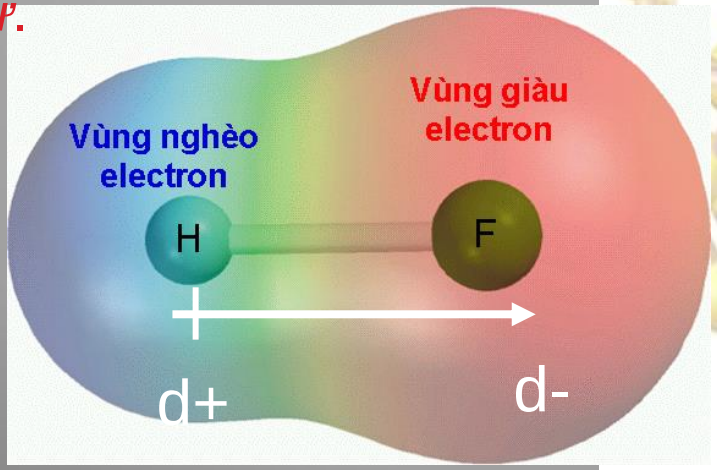
☆ **C(2) có số không gian = 2 → cách sắp xếp các cặp electron là thẳng.**

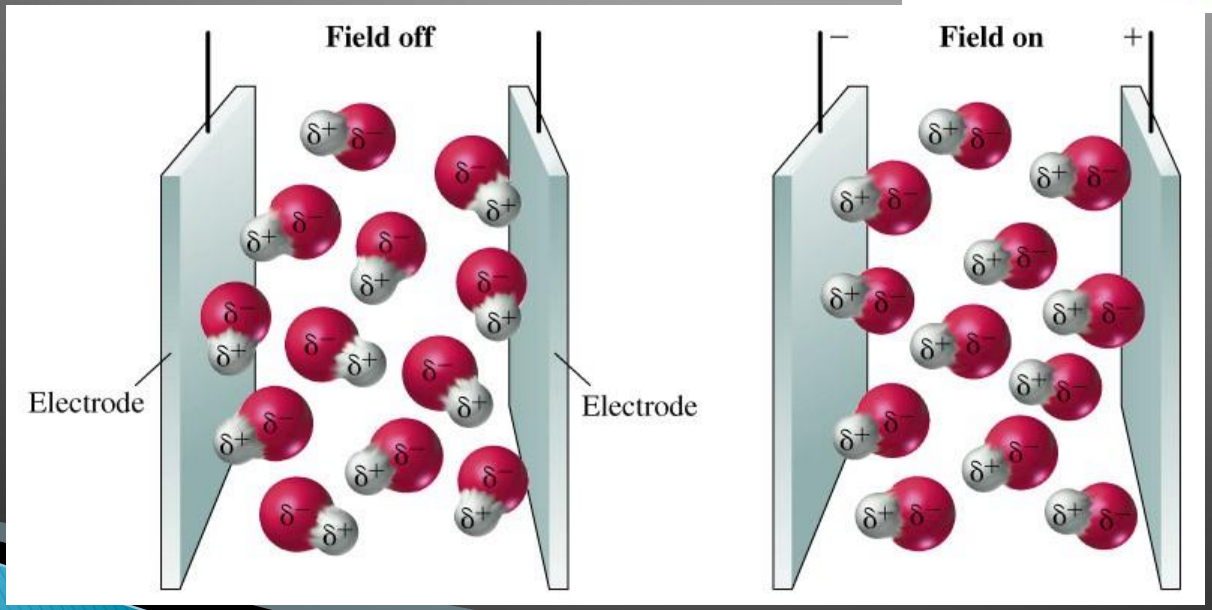
→ **Góc liên kết C(1)-C(2)-N vì vậy là 180°**

Độ phân cực của phân tử

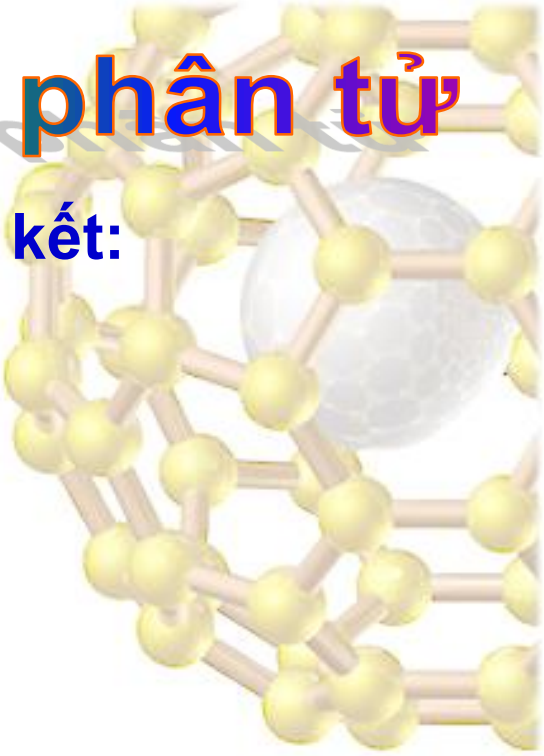
Mục tiêu:

Dự đoán tính phân cực của phân tử từ tính phân cực liên kết và hình dạng phân tử.





Độ phân cực của phân tử



☆ **Xác định độ phân cực của 1 liên kết:**

- Độ âm điện: ΔEN
- Momen lưỡng cực μ: $\boldsymbol{\mu = Q\,r}$

Q = giá trị tuyệt đối của điện tích
r = độ dài lưỡng cực
μ (Debye), 1 D = 3.33 x 10^{18} Cm

$\overset{\delta+}{H}—\overset{\delta-}{F}$ $\qquad$ $\overset{\delta+}{H}—\overset{\delta-}{Br}$

☆ **Xác định độ phân cực của 1 phân tử ?**

- Phân tử gồm hai nguyên tử: H-F hay H-Br

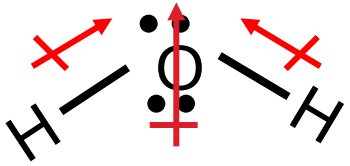
  $\mu_{\text{phân tử}}$ = phân cực của liên kết

- Phân tử đa nguyên tử ?

  $\mu_{\text{phân tử}} = \sum$ phân cực của liên kết

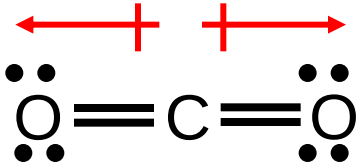
→ cần biết hình dạng của phân tử

Độ phân cực của phân tử

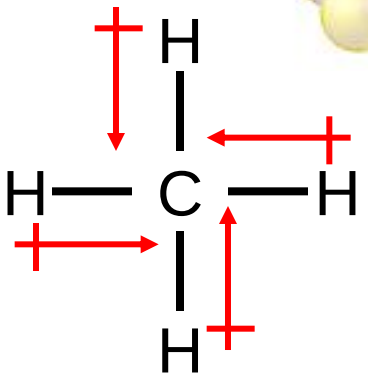


Momen lưỡng cực
Phân tử phân cực

Momen lưỡng cực
Phân tử phân cực

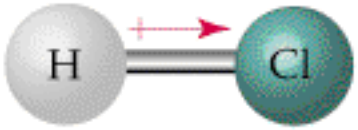


Không có momen lưỡng cực
Phân tử không phân cực

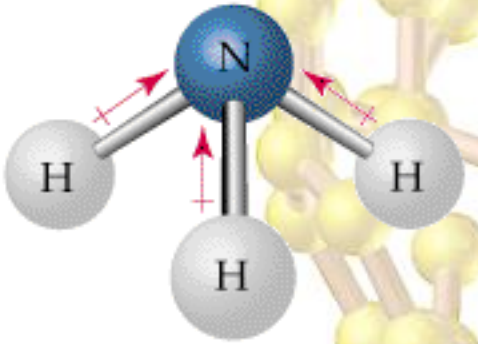


Không có momen lưỡng cực
Phân tử không phân cực

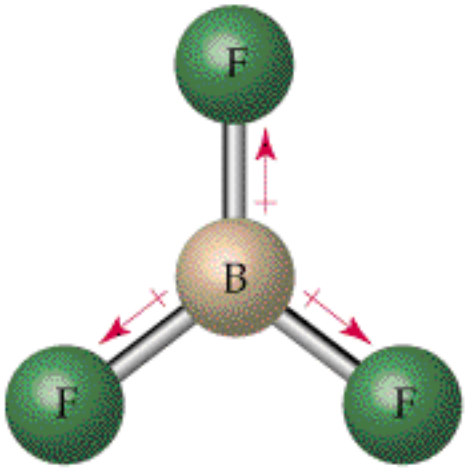
Xét tính phân cực của các phân tử sau:



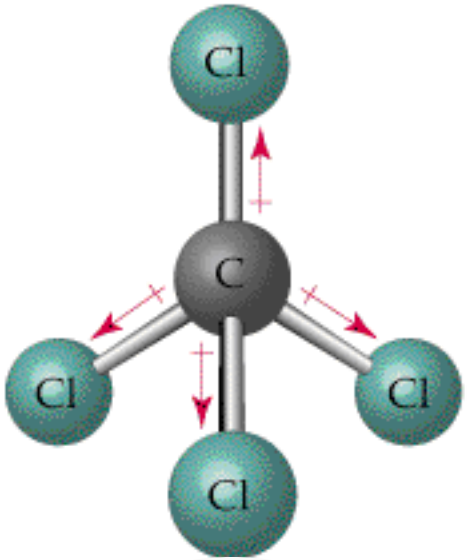
Phân cực



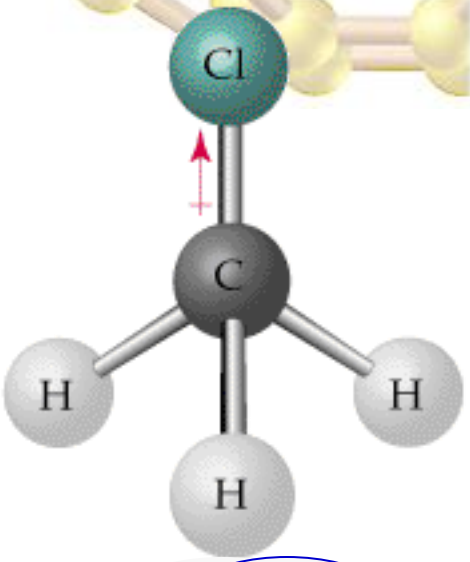
Phân cực



Không phân cực



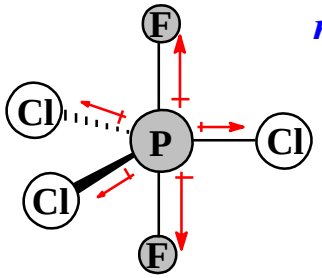
Không phân cực



Phân cực

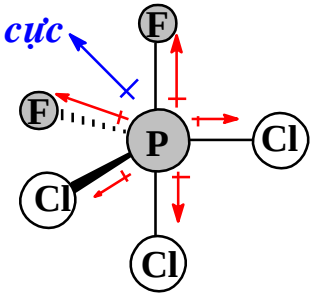
Thực nghiệm cho thấy phân tử PF_2Cl_3 không phân cực. Hãy xác định cách sắp xếp các cặp e và hình dạng phân tử

- Phân tử này có 5 nguyên tử liên kết và không có các cặp e cô lập, vậy số không gian là 5; các sắp xếp các cặp e là lưỡng tháp tam giác.
- Có thể hình dung ra ba cách sắp xếp các nguyên tử F và Cl có thể có

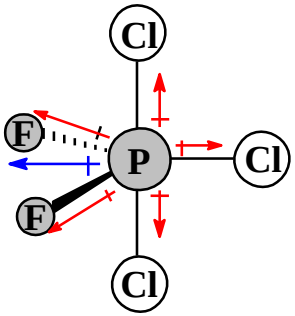


không có moment lưỡng cực

moment lưỡng cực

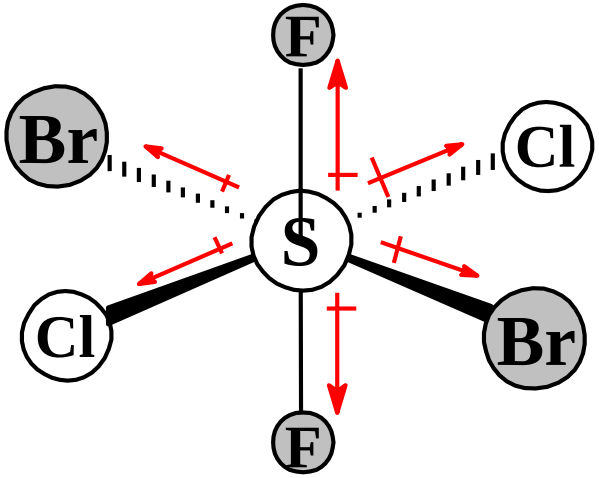


moment lưỡng cực



Nếu phân tử (giả thuyết) $SF_2Cl_2Br_2$ là không phân cực thì hình dạng và cách sắp xếp các nguyên tử phải như thế nào?

- Phân tử này có 6 nguyên tử liên kết và không có các cặp e cô lập, vậy số không gian là 6; các sắp xếp các cặp e là bát diện.

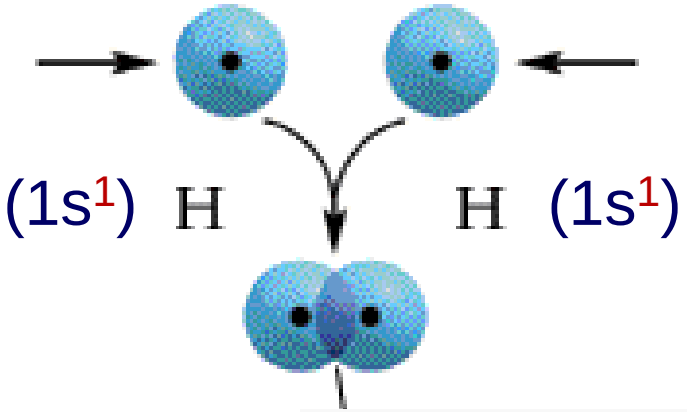


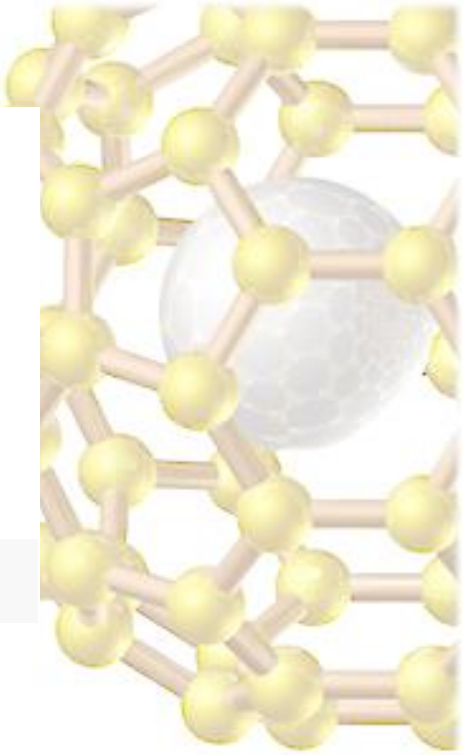
không có moment lưỡng cực

Lý thuyết liên kết cộng hóa trị

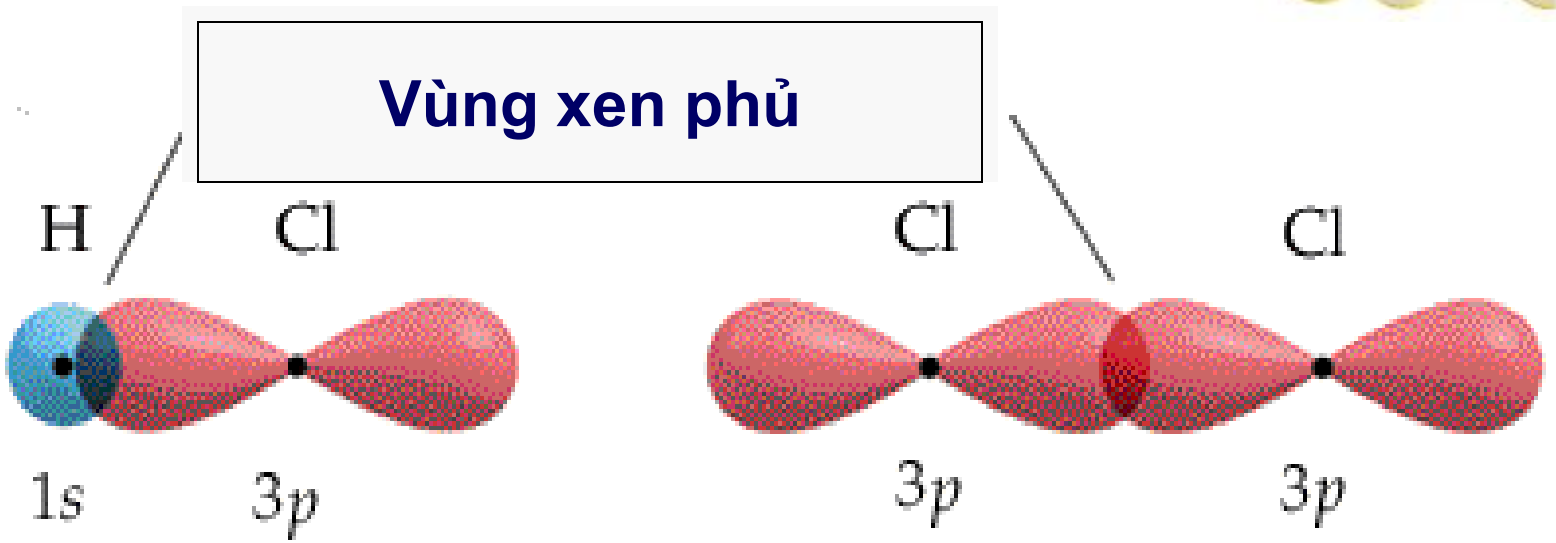
- Cấu trúc Lewis và mô hình VSEPR không giải thích được sự hình thành nối.
- Bằng cách nào để diễn tả hình dạng phân tử theo các số hạng của cơ học lượng tử ?
- Các vân đạo (orbitan) có liên quan đến liên kết ?
- **Sử dụng lý thuyết liên kết cộng hóa tri**
  - Liên kết được hình thành từ sự xen phủ (overlap) của các vân đạo hoá trị nguyên tử tham gia dùng chung đôi electron.
  - Có 2 electron có spin ngược chiều nhau trong vân đạo xen phủ.
  - Xen phủ càng nhiều, liên kết càng mạnh.

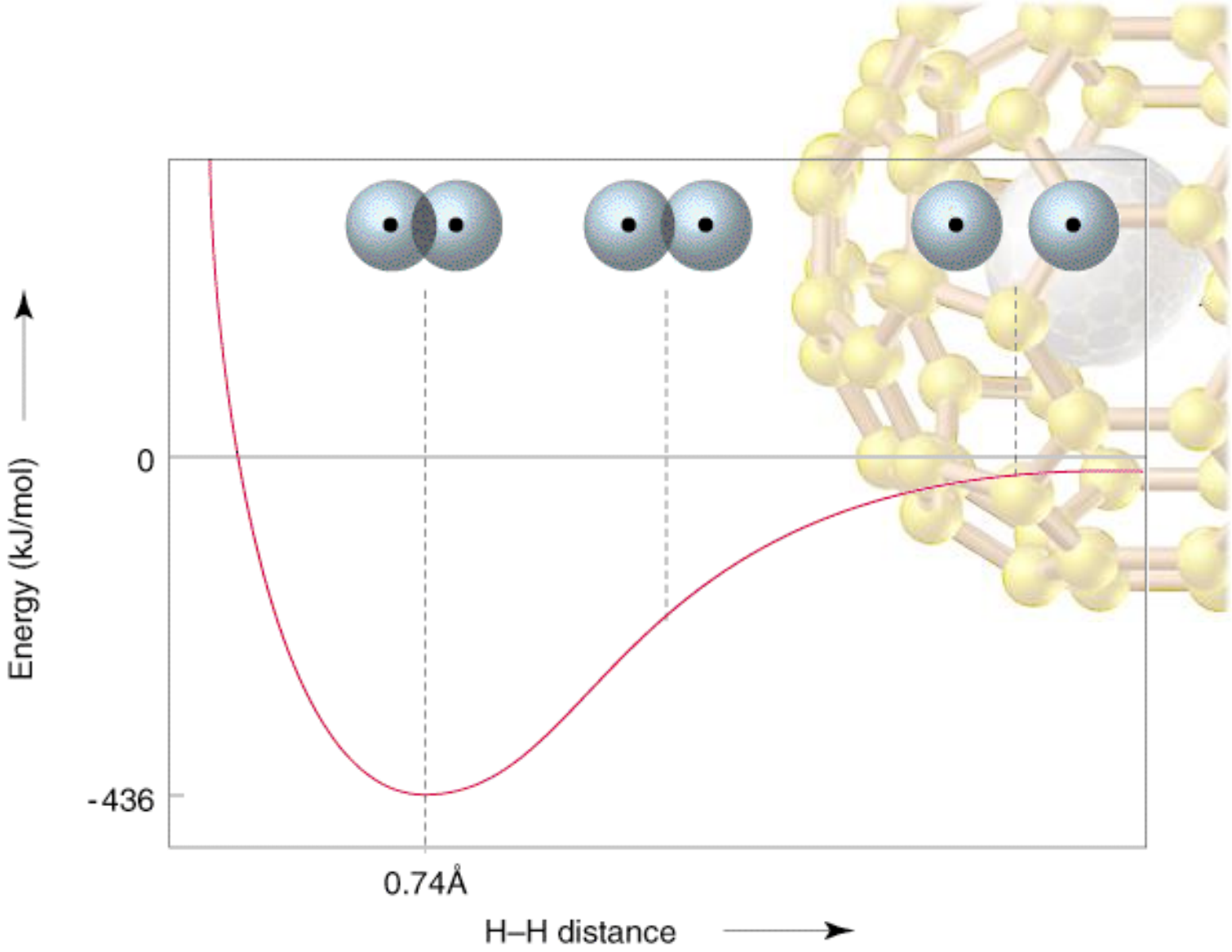
☆ Sự hình thành phân tử H_2



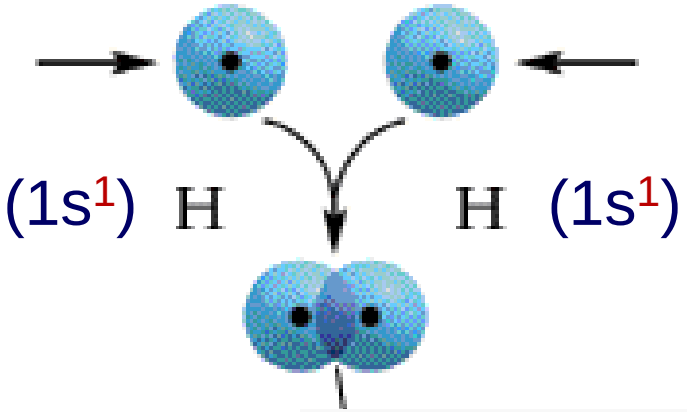


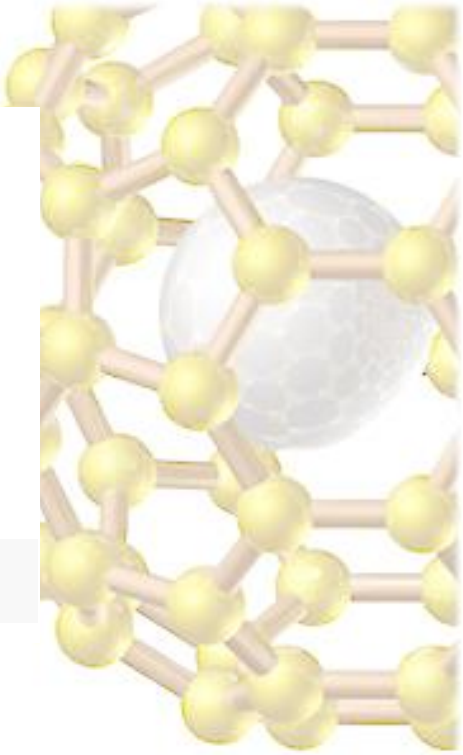
☆ Sự hình thành phân tử HCl và Cl_2



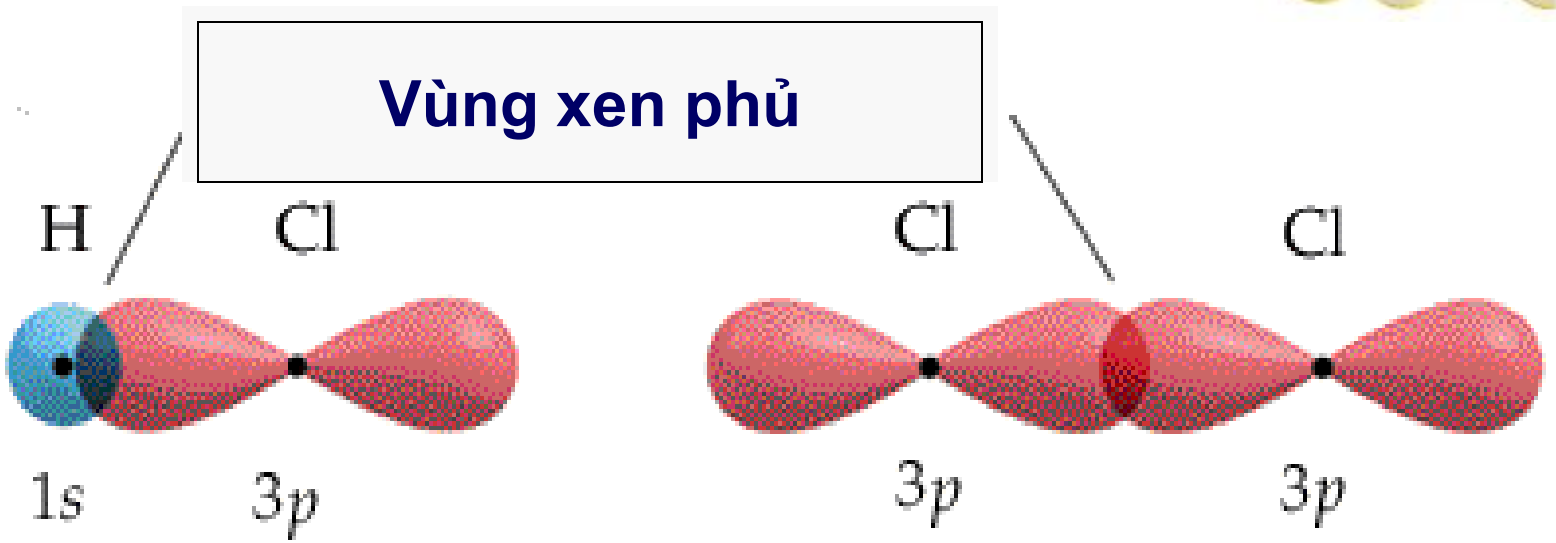

Energy (kJ/mol)
0
-436
0.74Å
H–H distance

☆ Sự hình thành phân tử H_2



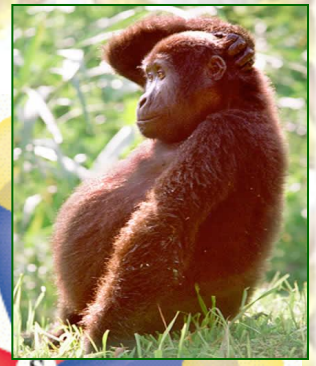


☆ Sự hình thành phân tử HCl và Cl_2

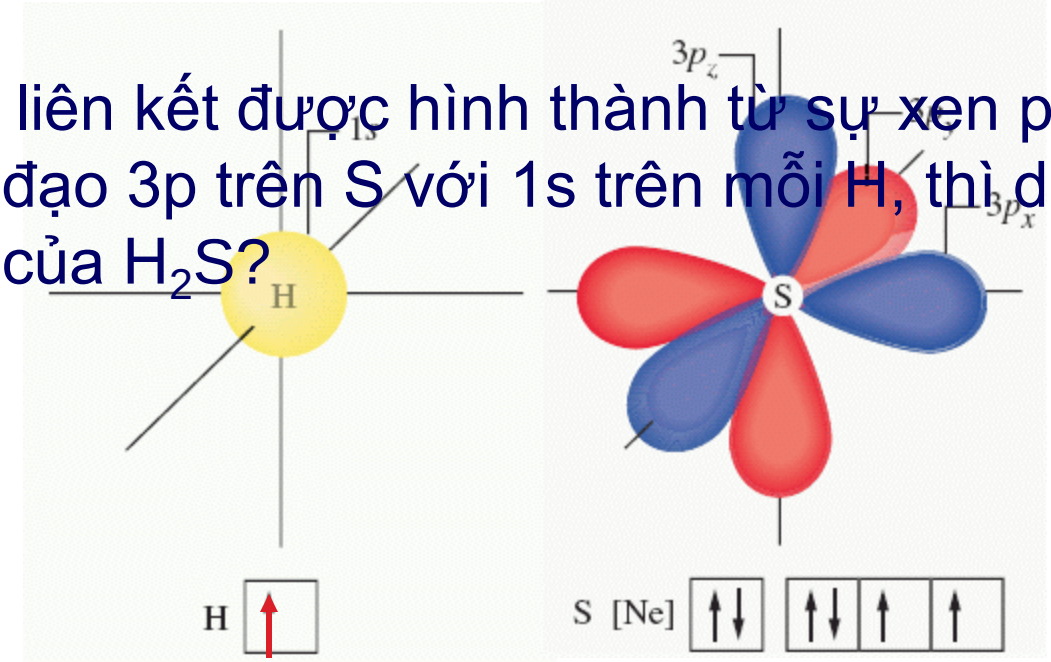


☆ Sự hình thành phân tử H_2S

2 H – $1s^1$ S – [Ne] $3s^2 3p^4$



Nếu liên kết được hình thành từ sự xen phủ của 2 vân đạo 3p trên S với 1s trên mỗi H, thì dạng hình học của H_2S?



Dự đoán $\widehat{HSH} = 90^\circ$

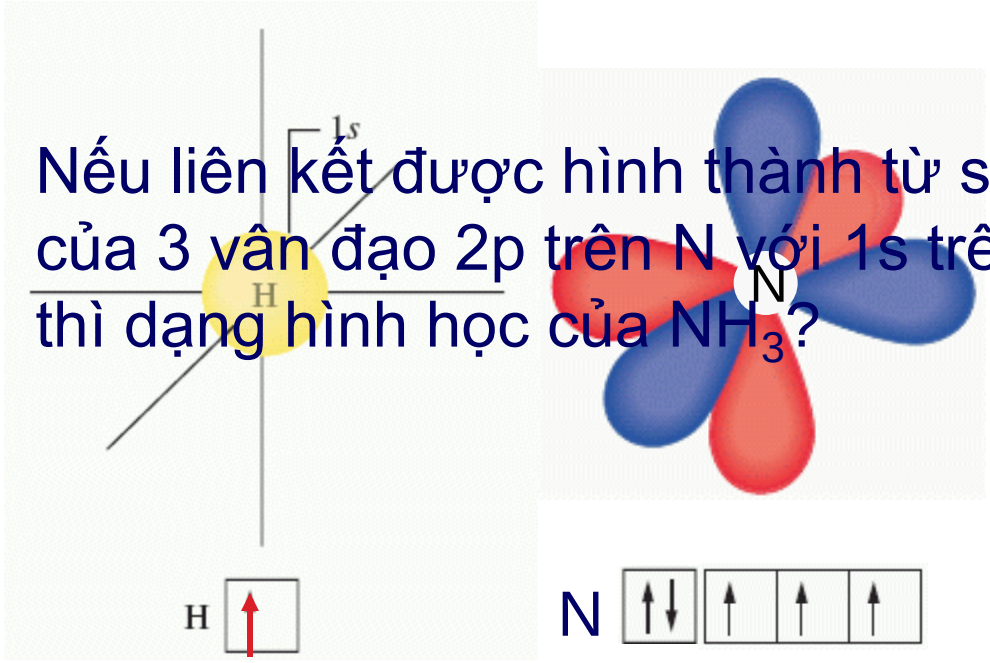
Thực nghiệm $\widehat{HSH} = 92^\circ$

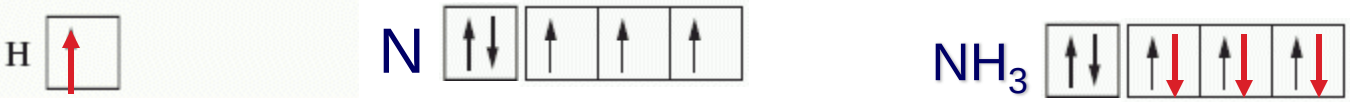
→ Phù hợp với kết quả thực nghiệm

☆ Sự hình thành phân tử NH_3 ?

3 H – $1s^1$ N – $1s^2 2s^2 2p^3$

Nếu liên kết được hình thành từ sự xen phủ của 3 vân đạo 2p trên N với 1s trên mỗi H, thì dạng hình học của NH_3?



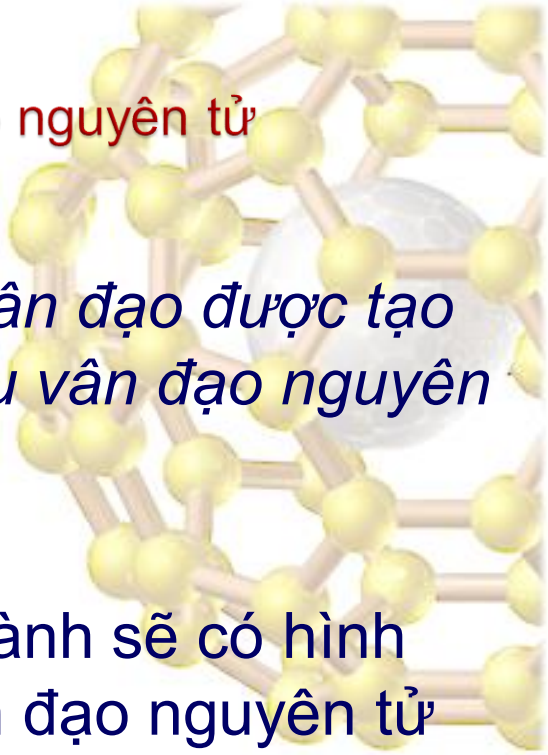


Dự đoán $\widehat{HNH} = 90^\circ$

Thực nghiệm $\widehat{HNH} = 107^\circ$

→ Không phù hợp với kết quả thực nghiệm

Sự tạp chủng hoá các vân đạo nguyên tử

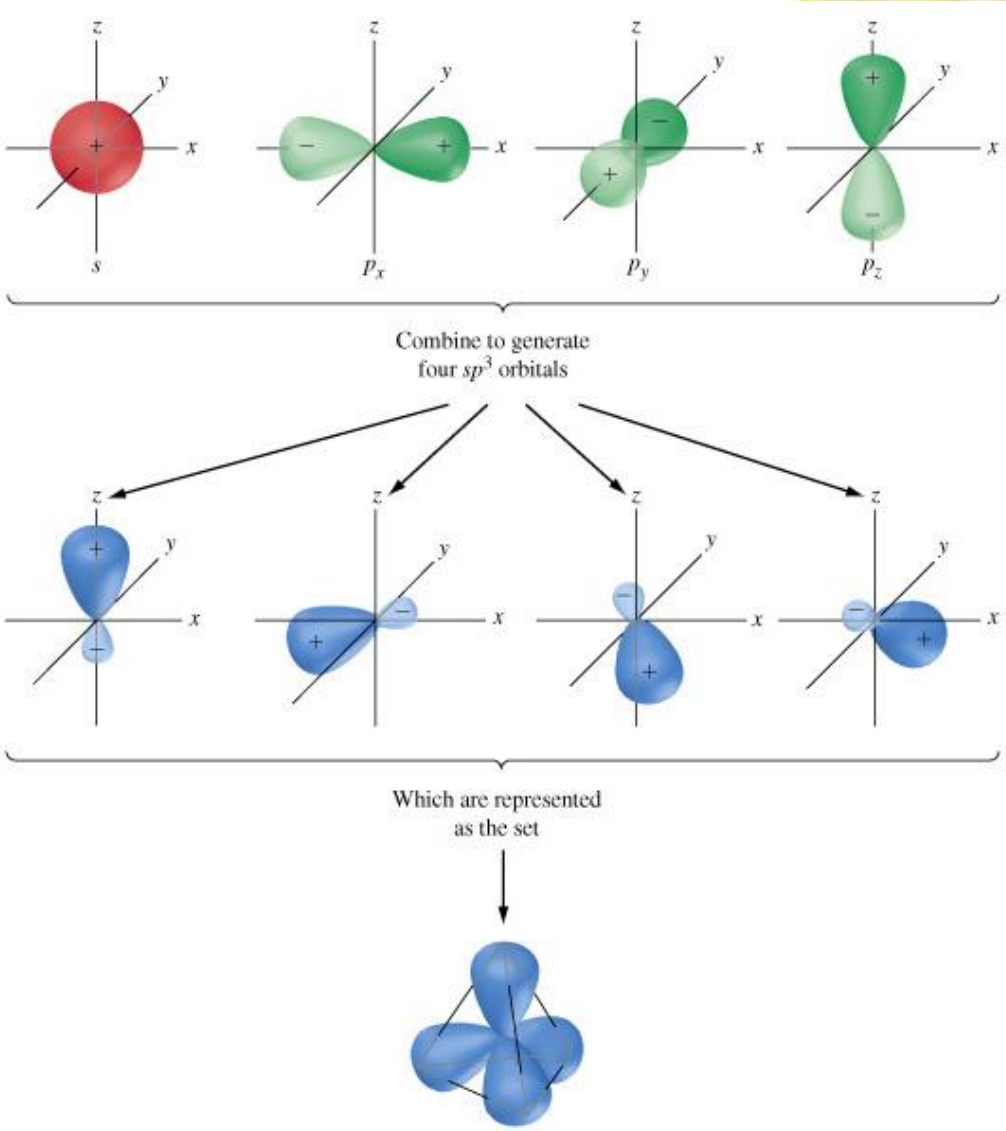


☆ **Các *vân đạo tạp chủng*** *là các vân đạo được tạo thành do sự phối hợp hai hoặc nhiều vân đạo nguyên tử trên cùng một nguyên tử*.

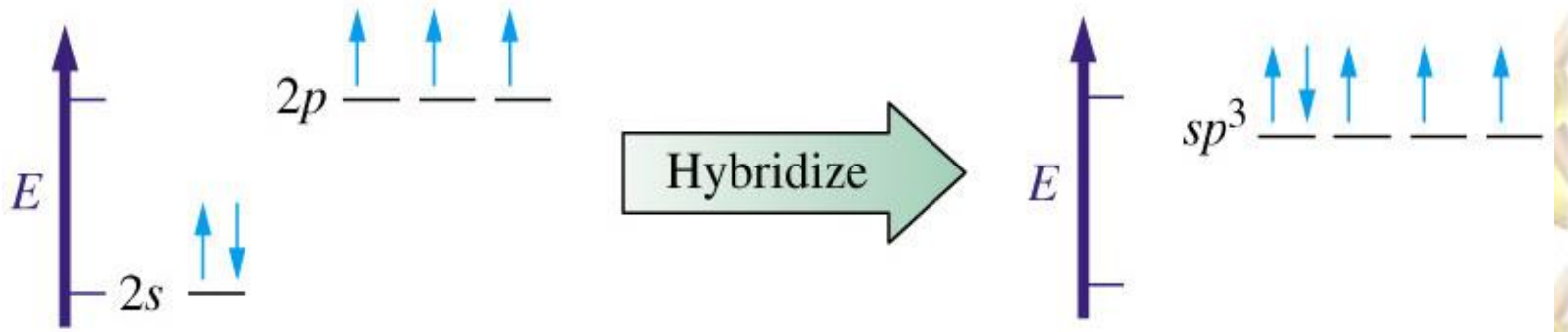
- Các vân đạo tạp chủng mới tạo thành sẽ có hình dạng và định hướng khác các vân đạo nguyên tử đã được dùng để tạo ra chúng.
- *Số lượng các vân đạo tạp chủng mới bằng với số AO đã dùng để tạo ra chúng.*

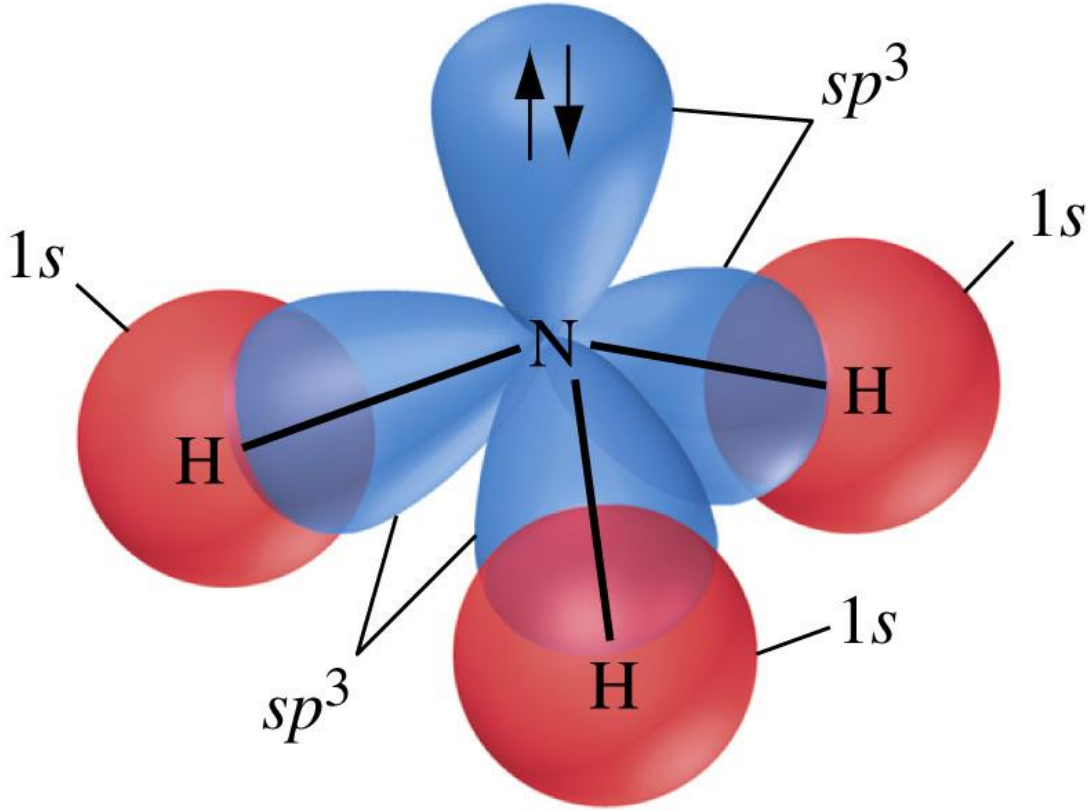
  Một vân đạo 2s tạp chủng vời 1 vân đạo 2p sẽ cho hai vân đạo tạp chủng mới, có hình dạng và định hướng khác các vân đạo 2s và 2p.

Vân đạo tạp chủng sp^3

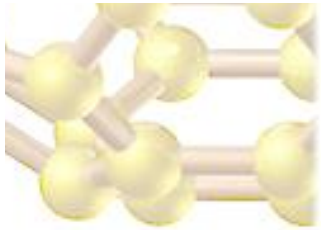


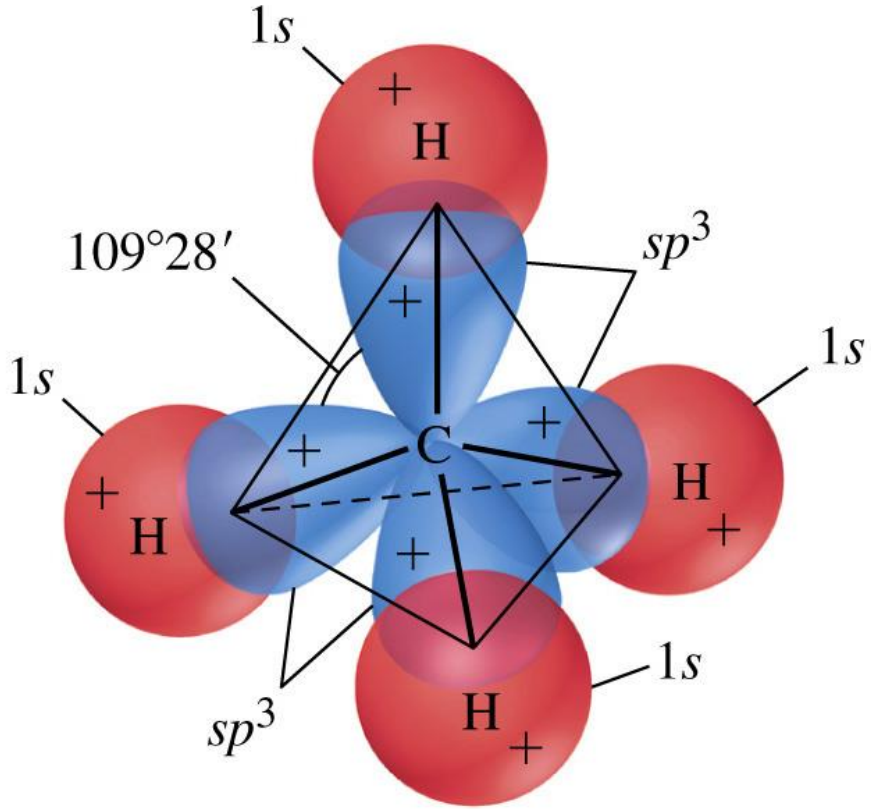
Tạp chủng sp^3 trên N



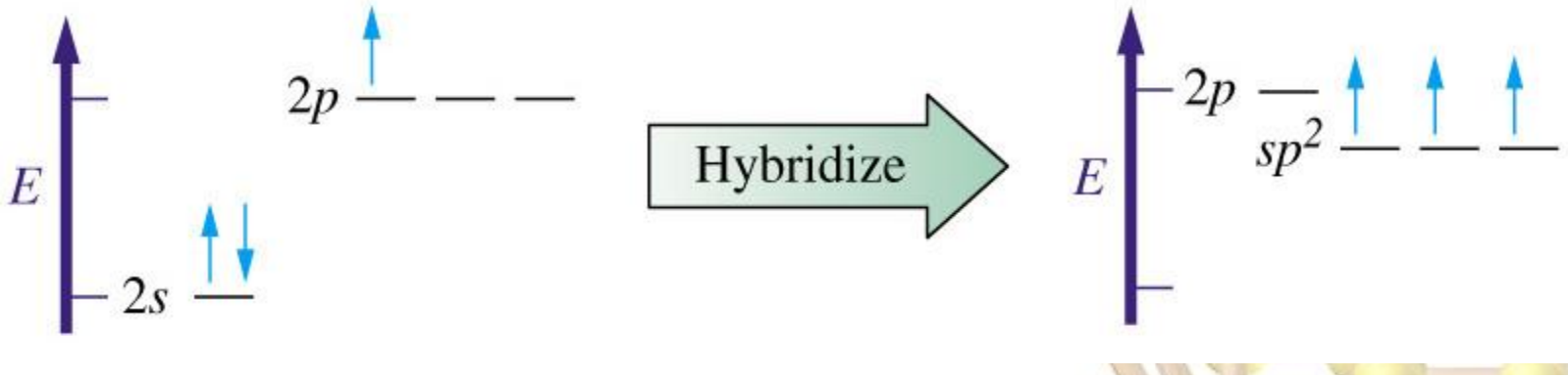


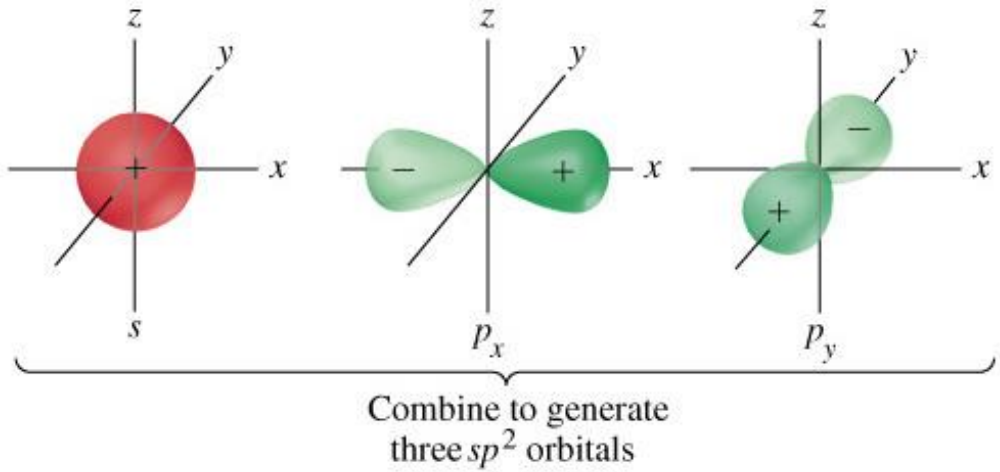
Tạp chủng sp^3 trên C

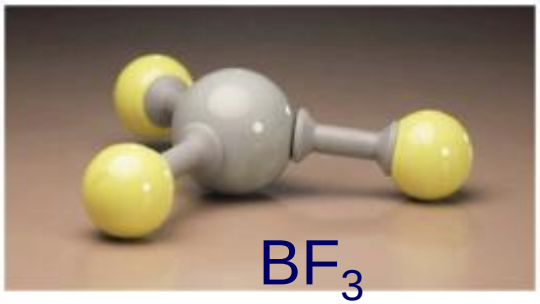


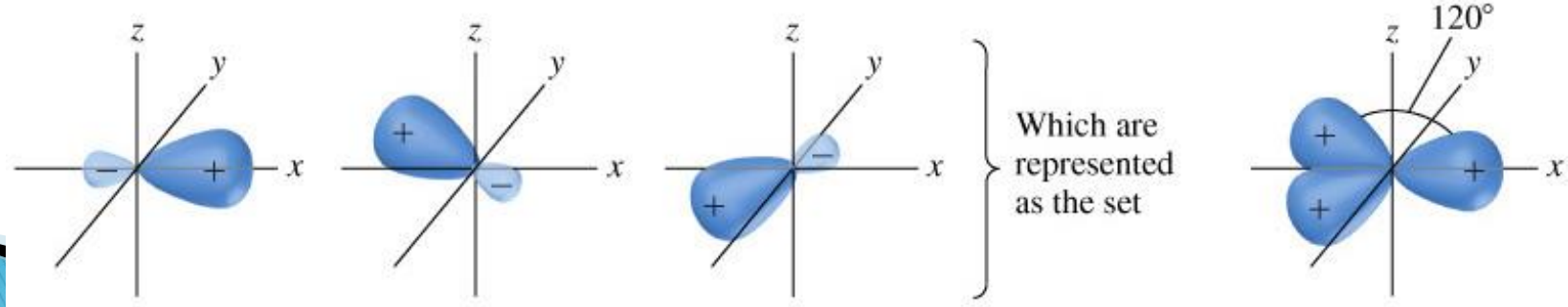


Vân đạo tạp chủng sp^2



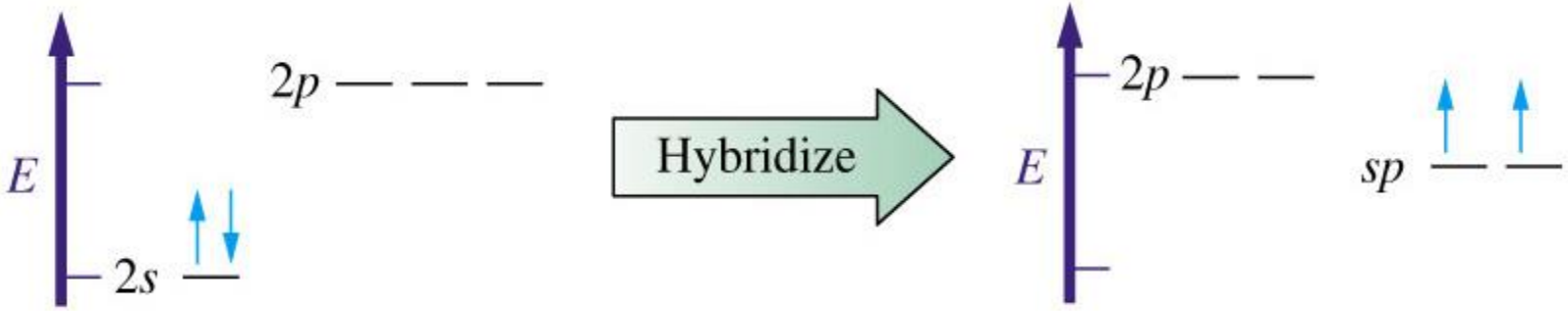


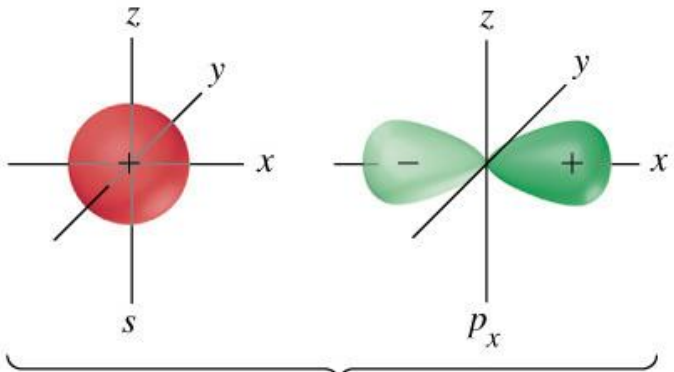




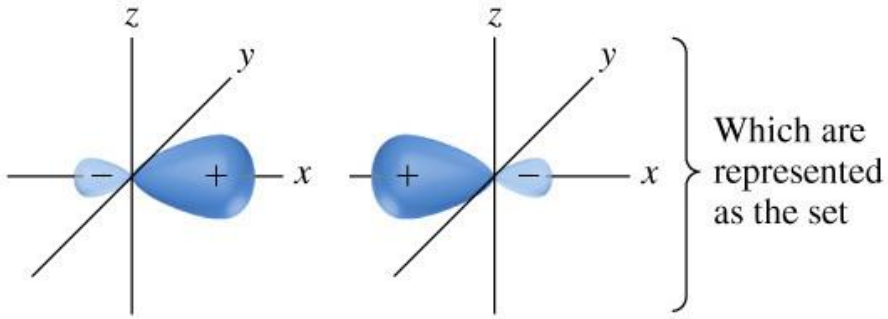
Tam giác phẳng

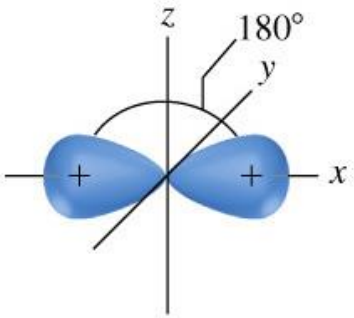
Vân đạo tạp chủng sp





$BeCl_2$

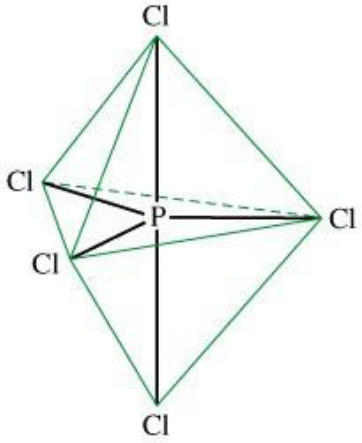




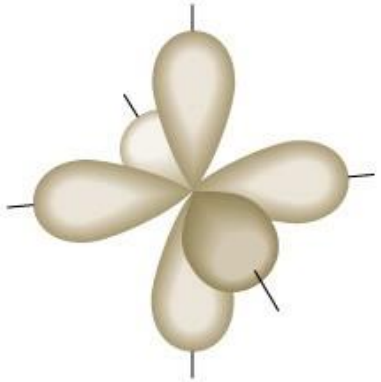
www.designmate.com

Vân đạo tạp chủng sp^3d, sp^3d^2

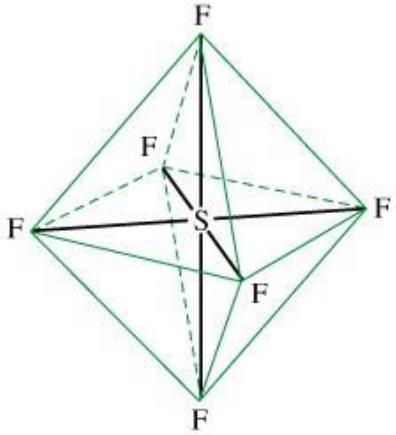
(a) sp^3d orbitals



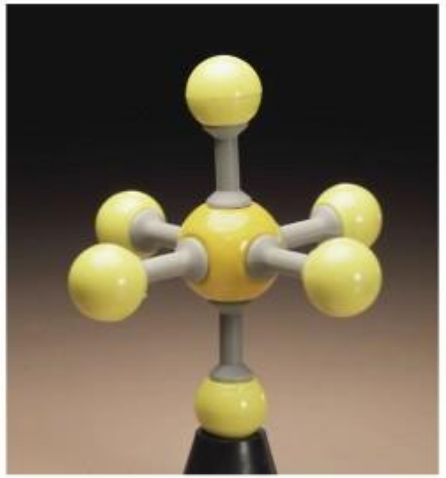
Trigonal-bipyramidal structure



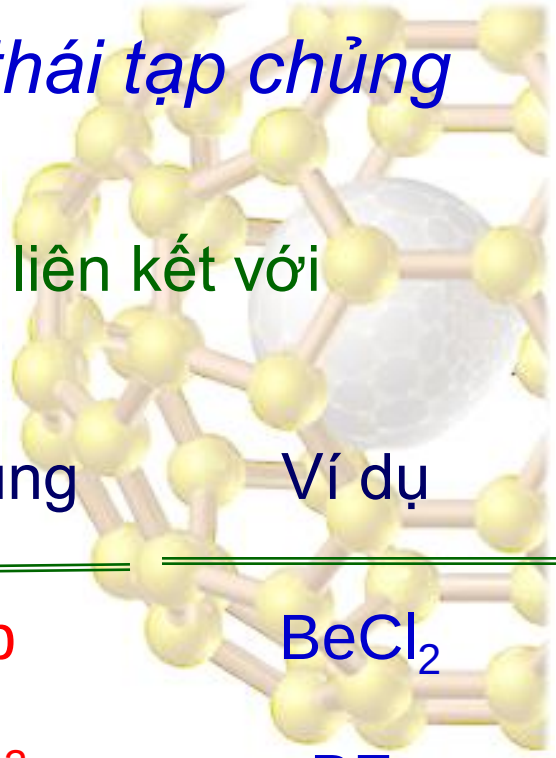
(b) sp^3d^2 orbitals



Octahedral structure



Bằng cách nào để đoán nhận trạng thái tạp chủng của nguyên tử trung tâm ?

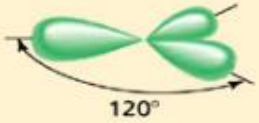
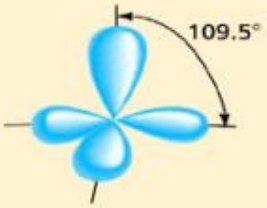
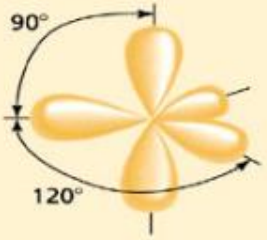
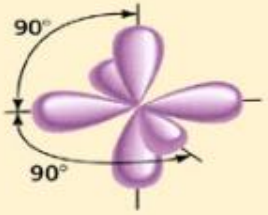


Tính số electron cô lập và số nguyên tử liên kết với nguyên tử trung tâm (số không gian)

Số không gian	Góc liên kết	Tạp chủng	Ví dụ
2	180	sp	$BeCl_2$
3	120	sp^2	BF_3
4	109.5	sp^3	CH_4, NH_3, H_2O
5	90, 120	sp^3d	PCl_5
6	90	sp^3d^2	SF_6

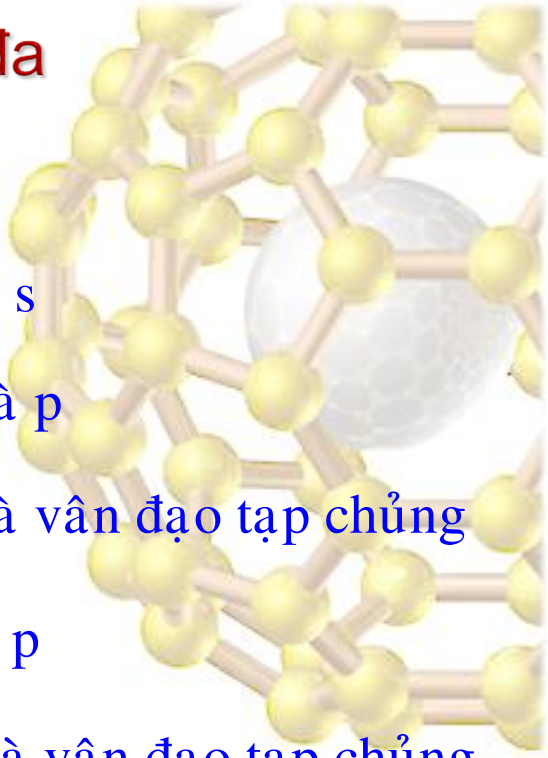
Bảng 3:

Important Hybrid Orbitals and Their Shapes

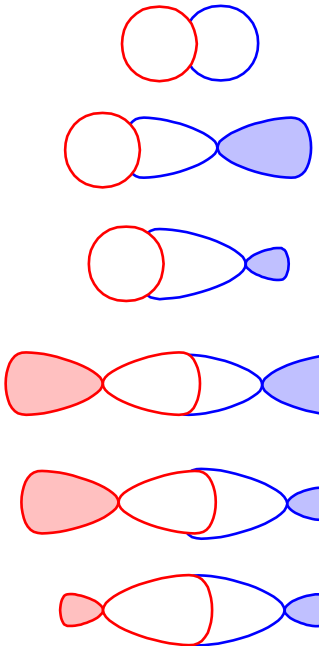
Pure Atomic Orbitals of the Central Atom	Hybridization of the Central Atom	Number of Hybrid Orbitals	Shape of Hybrid Orbitals	Examples
s, *p*	*sp*	2	Linear	$BeCl_2$
s, *p*, *p*	sp^2	3	 Trigonal planar	BF_3
s, *p*, *p*, *p*	sp^3	4	 Tetrahedral	CH_4, NH_4^+
s, *p*, *p*, *p*, *d*	sp^3d	5	 Trigonal bipyramidal	PCl_5
s, *p*, *p*, *p*, *d*, *d*	sp^3d^2	6	 Octahedral	SF_6

sp^2
sp
sp^3
hybridizations
sp^3d
sp^3d^2
www.quimica3d.com
February, 2011
Last updated: March, 2012
IQ-UNICAMP

Phân tử có liên kết đa



☆ Liên kết đơn:



Xen phủ giữa hai AO s

Xen phủ giữa AO s và p

Xen phủ giữa AO s và vân đạo tạp chủng

Xen phủ giữa hai AO p

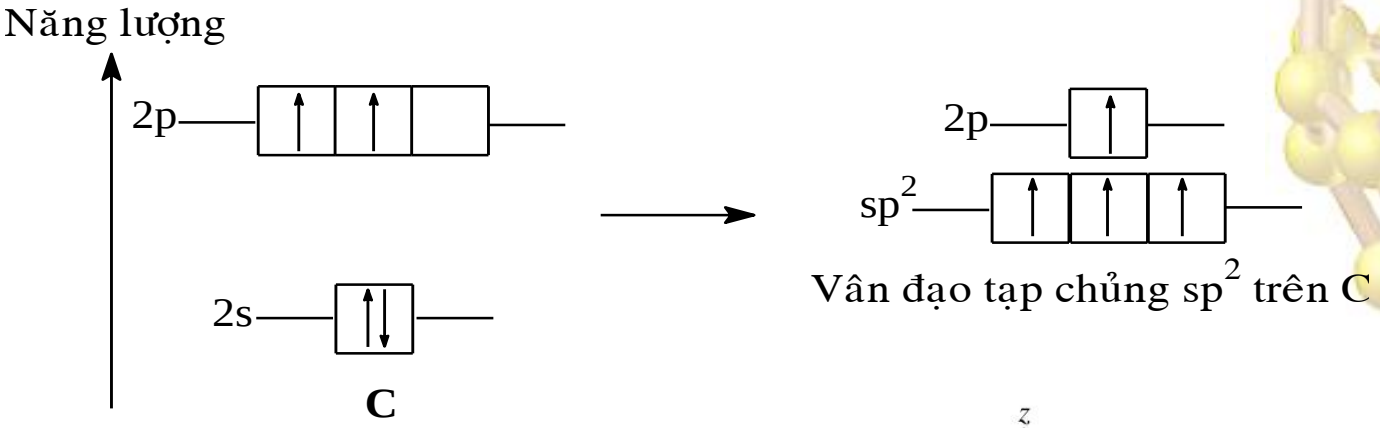
Xen phủ giữa AO p và vân đạo tạp chủng

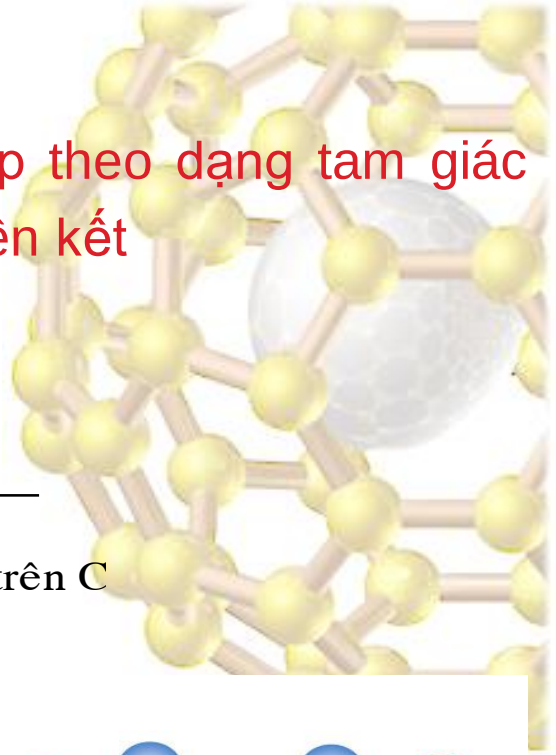
Xen phủ giữa hai vân đạo tạp chũng

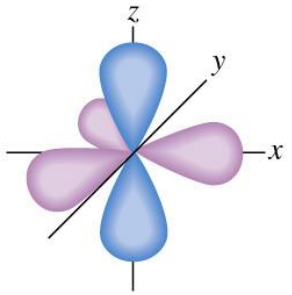
- Các liên kết này, được tạo thành từ sự xen phủ theo trục đối xứng của các AO hay các vân đạo tạp chủng, được gọi là các liên kết sigma (σ).
- Trong liên kết σ, cặp e dùng chung phân bố đối xứng quanh trục nối hai nhân của các nguyên tử liên kết.

☆ Liên kết đôi:

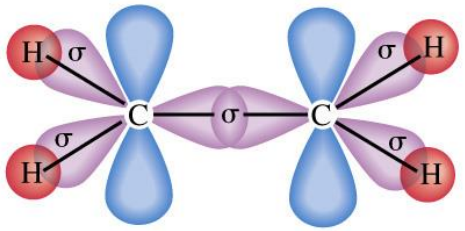
Trong etylen C_2H_4, các cặp e ở mỗi C sắp xếp theo dạng tam giác phẳng, như vậy C đã dùng vân đạo sp^2 để tạo liên kết



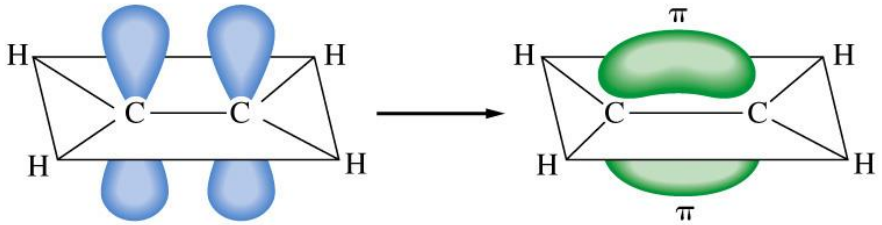




The set of orbitals $sp^2 + p$



Sigma (σ) bonds



Overlap of *p* orbitals leading to pi (π) bond

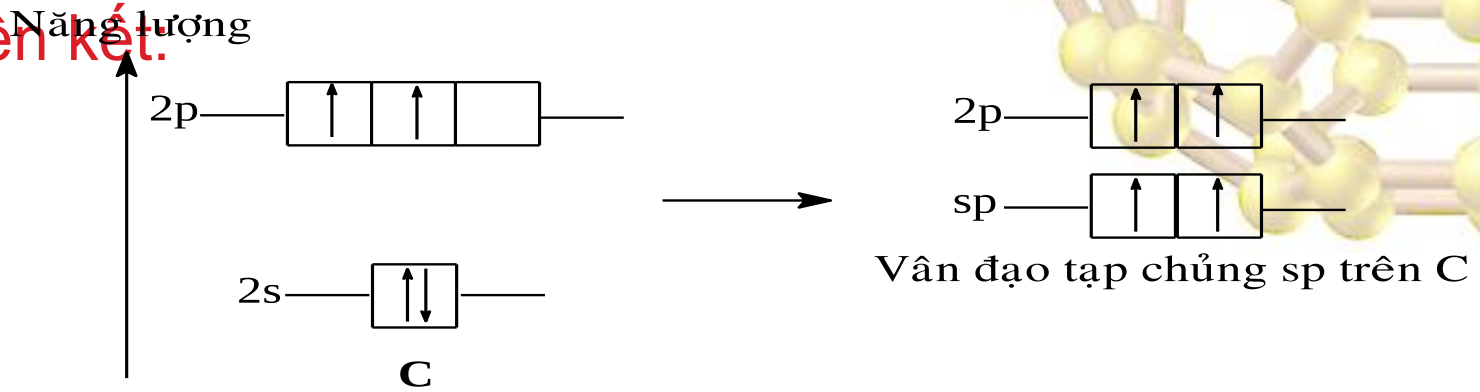
☆ Liên kết ba:

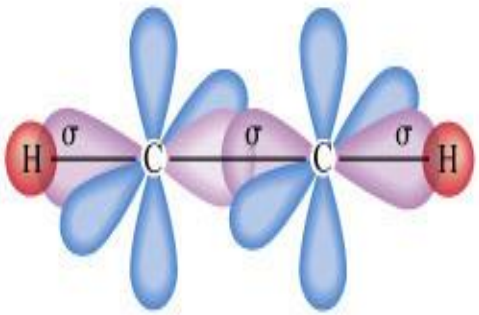
- Cấu trúc Lewis có một liên kết ba

$$H-C\equiv C-H$$

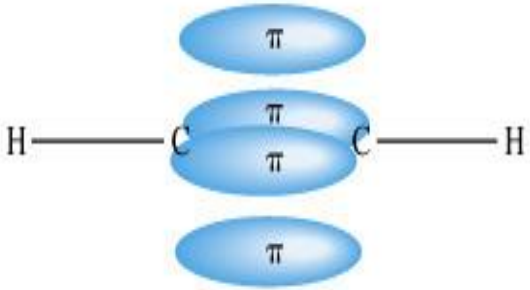
  - Hình dạng thẳng: C ở trạng thái tạp chủng sp

Biểu đồ mức năng lượng của nguyên tử C, sp, tạo 4 liên kết:

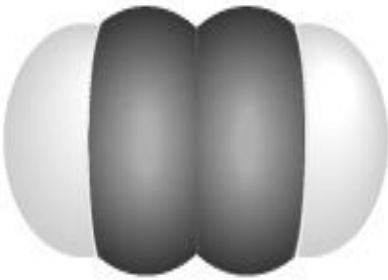




Formation of σ bonds



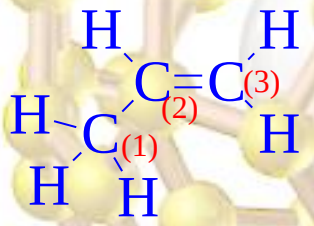
Formation of π bonds



Space-filling model

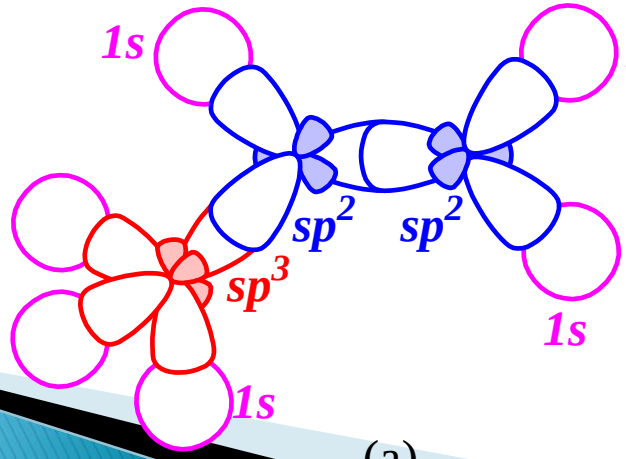
Mô tả cách tạo liên kết trong CH_3-CH=CH_2
Hãy cho biết sự tạp chủng của các nguyên tử ở trung tâ
và loại (σ hay π) của từng liên kết

Cấu trúc Lewis của propylene

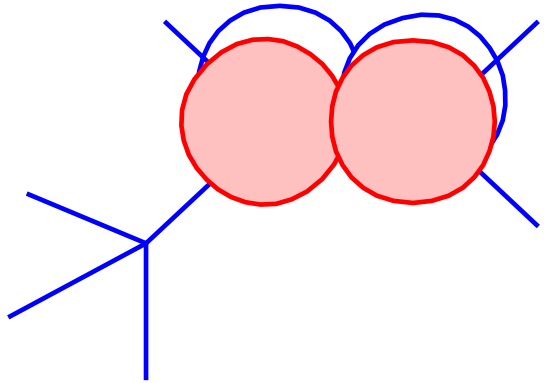


Số không gian của C(1) là 4: tứ diện ; các góc liên kết quanh C(1) ≈ 109^o và sự tạp chủng tương ứng là sp^3.

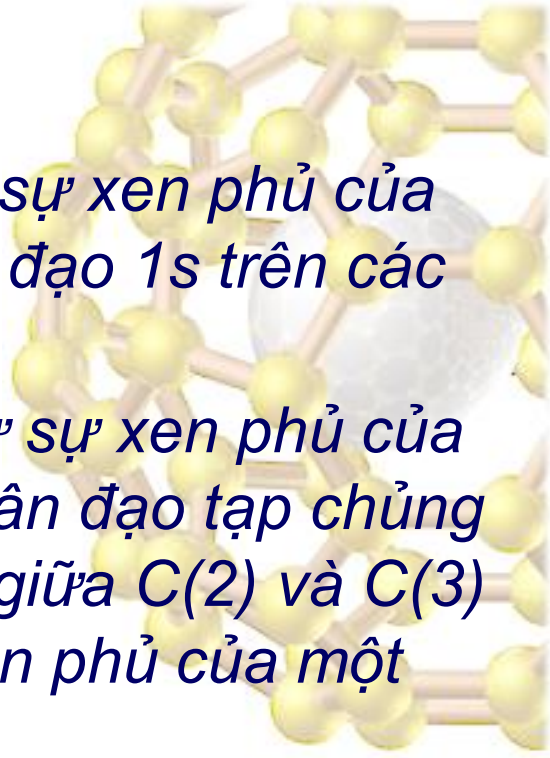
Số không gian của C(2) và C(3) đều là 3: tam giác phẳng ; sự tạp chủng tương ứng là sp^2.



(a)



(b)

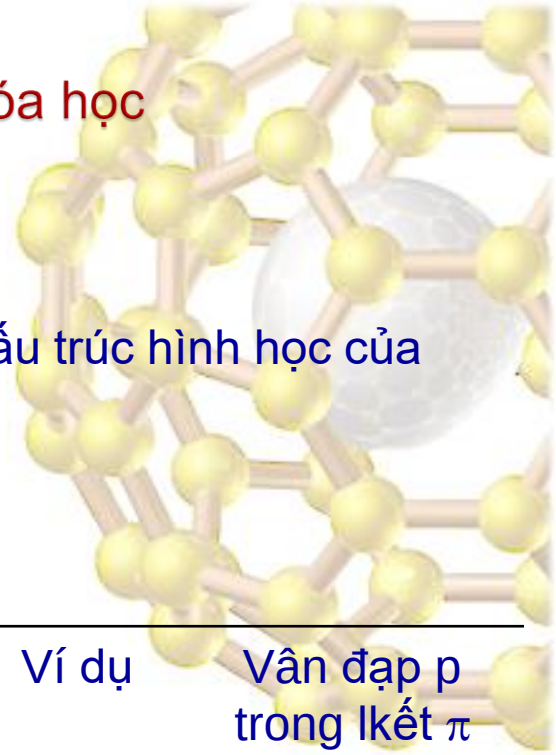


- *Các liên kết C-H: được tạo thành từ sự xen phủ của vân đạo sp3, sp2 trên các C với vân đạo 1s trên các nguyên tử H.*
- *Liên kết C(1)-C(2) được tạo thành từ sự xen phủ của một vân đạo sp3 trên C(1) với một vân đạo tạp chủng sp2 trên C(2). Một trong hai liên kết giữa C(2) và C(3) là liên kết σ được tạo thành từ sự xen phủ của một vân đạo sp2 trên các nguyên tử này.*

Như vậy 8 trong 9 liên kết là liên kết σ.

- *Liên kết thứ nhì giữa C(2) và C(3) được tạo thành từ sự xen phủ bên của vân đạo p trên mỗi nguyên tử C, là liên kết π.*

Các bước mô tả liên kết hóa học

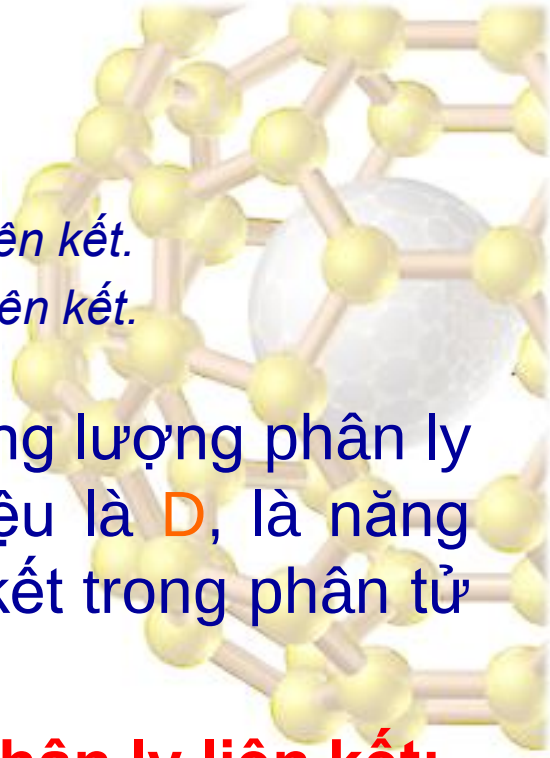


- Vẽ cấu trúc Lewis
- Xác định hình học phân tử bằng VSEPR
- Định rõ vận đạo tạp chủng thích hợp với cấu trúc hình học của nguyên tử trung tâm (VB)

Cấu trúc Lewis → VSEPR → VB

Liên kết σ + electron cô lập	Hình học	AO tạp chủng	Ví dụ	Vân đạp p trong lkết π
2	Thẳng	sp	BeH_2	2 HC≅CH
3	Tam giác phẳng	sp^2	BF_3	1 HC=CH
4	tứ diện	sp^3	CH_4	0 $H_3C–CH_3$
5	Lưỡng tháp tam giác	sp3d	PCl_5	
6	Bát diện	$sp3d^2$	SF_6	

Năng lượng liên kết



- *Liên hệ năng lượng liên kết với độ bền của liên kết.*
- *Tính enthalpy của phản ứng từ năng lượng liên kết.*

Năng lượng liên kết (bond energy) hay năng lượng phân ly liên kết (bond dissociation energy), ký hiệu là D, là năng lượng cần thiết để làm đứt một mole liên kết trong phân tử ở trạng thái khí.

Phương trình nhiệt hóa học mô tả sự phân ly liên kết:

$H_2(g) \rightarrow H(g) + H(g)$ $\quad \Delta H = D(H\text{-}H) = 436.4$ kJ/mol

$Cl_2(g) \rightarrow Cl(g) + Cl(g)$ $\quad \Delta H = D(Cl\text{-}Cl) = 247.2$ kJ/mol

$HCl(g) \rightarrow H(g) + Cl(g)$ $\quad \Delta H = D(H\text{-}Cl) = 431.9$ kJ/mol

$O_2(g) \rightarrow O(g) + O(g)$ $\quad \Delta H = D(O\text{-}O) = 498.7$ kJ/mol

Năng lượng liên kết

Đo năng lượng liên kết trong hợp chất đa nguyên tử

$H_2O\ (g) \rightarrow H(g) + OH(g)$ $\quad \Delta H_2O = 502$ kJ/mol

$OH\ (g) \rightarrow H(g) + O(g)$ $\quad \Delta H_2O = 427$ kJ/mol

Hai giá trị không giống nhau vì các hệ có chứa liên kết O-H bị cắt đứt không giống nhau.

Kết quả tương tự, năng liên kết O-H trong CH_3-OH (435 kJ/mol) cũng khác các giá trị trên.

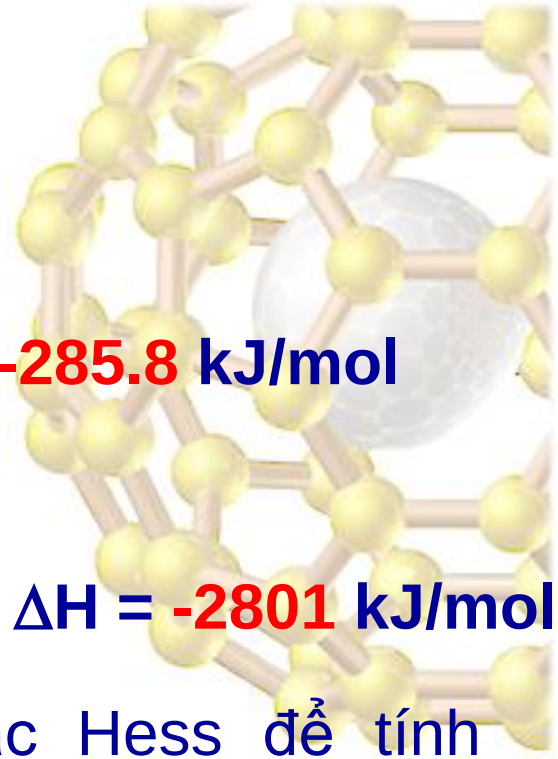
→ *Với phân tử gồm nhiều hơn hai nguyên tử thì năng lượng cần thiết để cắt đứt một liên kết bị ảnh hưởng bởi các nguyên tử khác.*

Năng lượng liên kết

Bảng năng lượng liên kết (kJ/mol)

Liên kết đơn							
C-H	414	N-H	389	O-H	463	F-F	159
C-C	348	N-N	163	O-O	146	Cl-F	253
C-N	293	N-O	201	O-F	190	Cl-Cl	242
C-O	351	N-F	272	O-Cl	203	Br-F	237
C-F	439	N-Cl	200	O-I	234	Br-Cl	218
C-Cl	328	N-Br	243			Br-Br	193
C-Br	276			S-H	339	I-Cl	298
C-I	238	H-H	436	S-F	327	I-Br	180
C-S	259	H-F	569	S-Cl	251	I-I	151
		H-Cl	431	S-Br	218		
Si-H	293	H-Br	368	S-S	266		
Si-Si	226	H-I	297				
Si-C	301						
Si-O	368						
Liên kết đa							
C=C	611	O2	498				
C≡C	837						
C=N	615	N=N	418				
C≡N	891	N≡N	946				
C=O	799						
C≡O	1072	S=O	523				
		S=S	418				

@ Năng lượng liên kết & Enthalpy của phản ứng



- Phản ứng đốt cháy khí H_2 trong O_2:

$$H_2(k) + ½\ O_2(k) \rightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H = -285.8\ kJ/mol$$

- Phản ứng quang hóa:

$$6\ CO_2(k) + 6H_2O(l) \rightarrow C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g) \qquad \Delta H = -2801\ kJ/mol$$

- Dùng năng lượng liên kết với quy tắc Hess để tính enthalpy của phản ứng.

ΔH phản ứng = Σ(năng lượng của các liên kết bị đứt) - Σ(năng lượng của các liên kết được tạo thành)

Dấu âm chỉ rằng cần phải tạo liên kết trong sản phẩm, một quá trình phát nhiệt, vì vậy sự thay đổi năng lượng là âm của năng lượng liên kết.

Tính ΔH của phản ứng:

$$H_2(k) + F_2(k) \rightarrow 2HF(k)$$

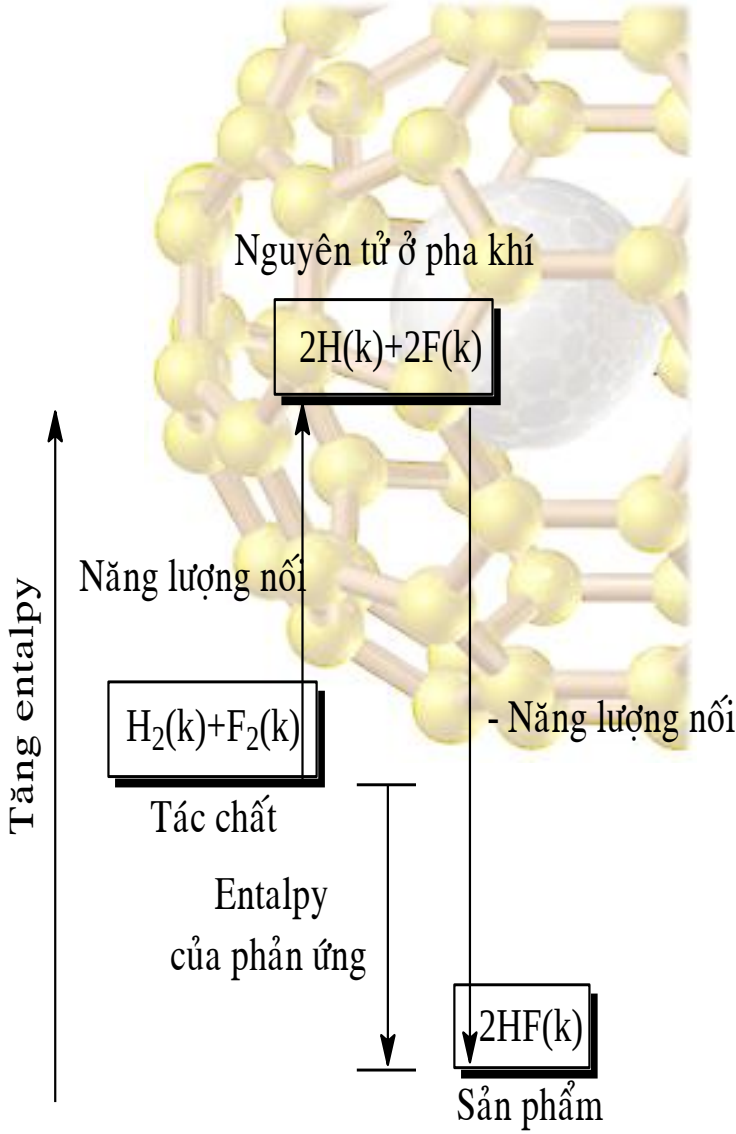
$\Delta H_{pứ}$ = [1mol × D(H-H) + 1mol × D(F-F)]
- [2mol × D(H-F)]

$\Delta H_{pứ}$ = [1mol × 436kJ/mol + 1mol × 159kJ/mol]
- [2mol × 569kJ/mol]

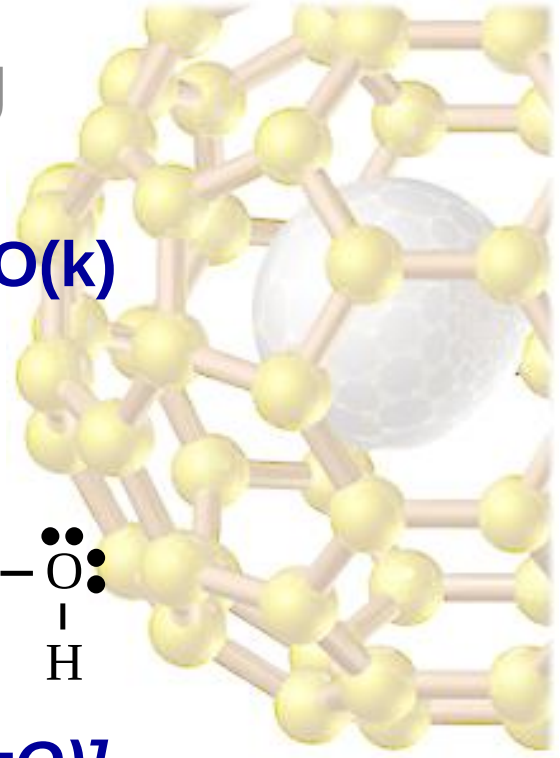
$\Delta H_{pứ}$ = **-543** kJ

Các giá trị ΔH phản ứng tính đúng cho các phản ứng gồm các phân tử nhị nguyên tử ở pha khí.

Đối với phần lớn các phản ứng khác, enthalpy tính toán chỉ gần đúng vì phải dùng năng lượng liên kết trung bình.

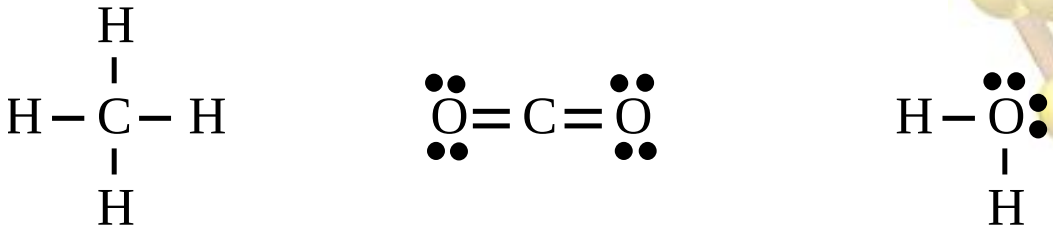


Tính enthalpy gần đúng của phản ứng



$$CH_4(k) + 2O_2(k) \rightarrow CO_2(k) + 2H_2O(k)$$

Cấu trúc Lewis của CH_4 , CO2 và H_2O



ΔH pứ = [4mol × D(C-H) + 2mol × D(O=O)]
- [2mol × D(C=O) + 4mol × D(O-H)]

ΔH pứ = [4 mol × 414 kJ/mol + 2 mol × 498 kJ/mol]
- [2 mol × 799 kJ/mol + 4 mol × 463 kJ/mol]

*ΔH p.ứ = **- 798 kJ***
*ΔH p.ứ = **- 802 kJ*** (thực nghiệm)

Mô hình liên kết CHT với cặp electron không định chỗ (MO)

Theo thuyết VB:

- Khi các nguyên tử liên kết nhau để tạo hợp chất, các electron đều ghép cặp, do đó thuyết VB không giải thích được tính thuận từ hay nghịch từ.
- Không đề cập tới mối liên quan giữa cấu trúc phân tử và phổ phân tử.

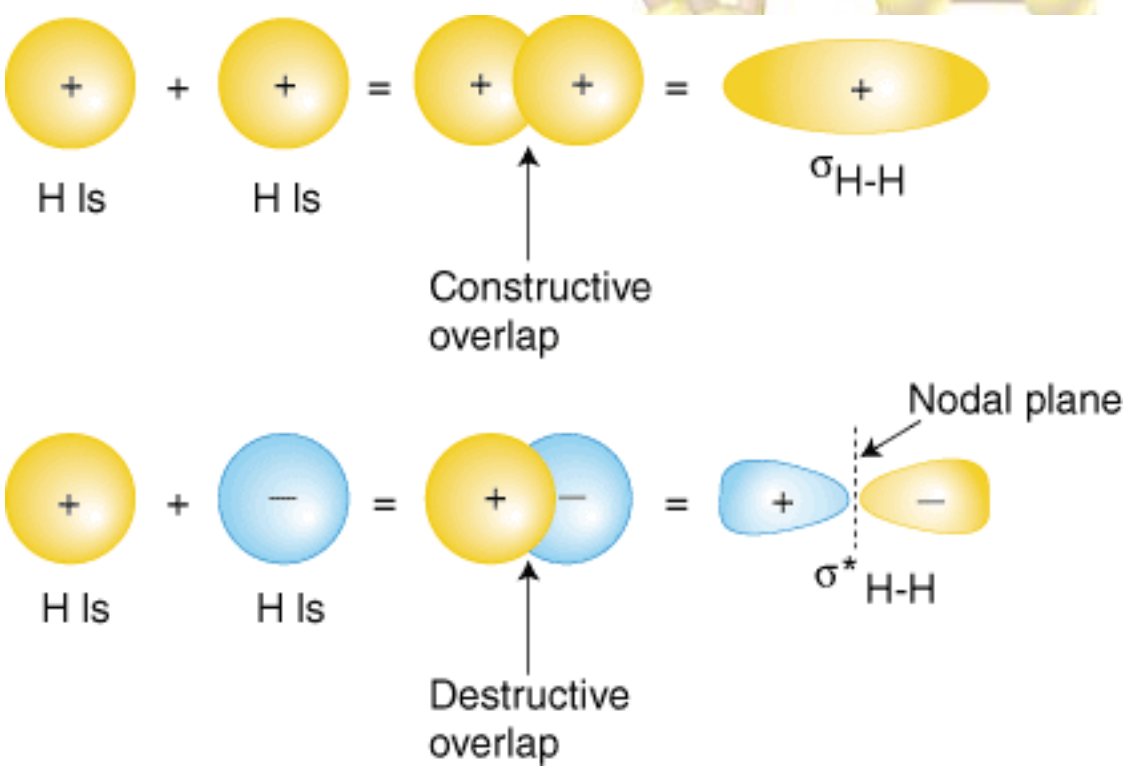
$\Rightarrow$ Mô hình liên kết khác

Molecular Orbital (MO)

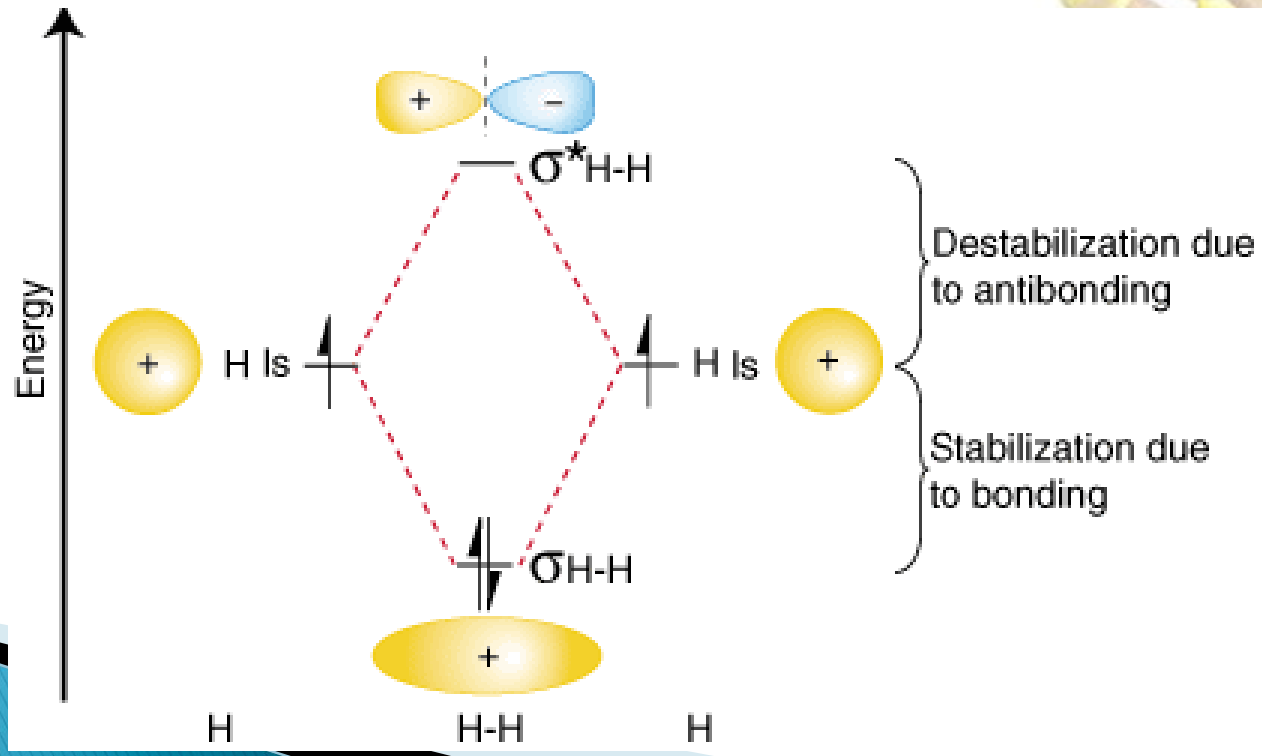
- Tương tự như orbital nguyên tử, orbital phân tử là hàm toán học mô tả chuyển động và năng lượng của electron trong phân tử.

- Xác suất tìm thấy electron trong phân tử cũng liên quan tới bình phương hàm sóng Schodinger của phân tử, mô tả qua các orbital phân tử (MO)

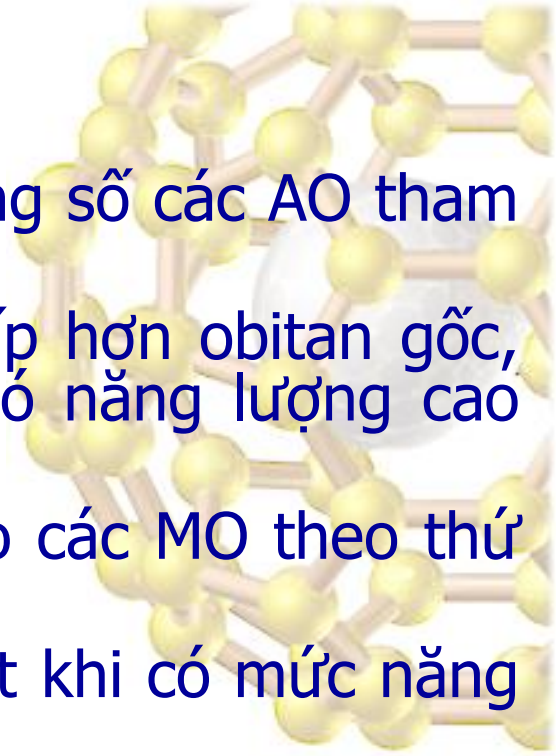
Theo thuyết MO, khi hai nguyên tử H tiến lại gần nhau, hai hàm sóng 1s của 2 nguyên tử sẽ kết hợp tuyến tính với nhau theo hai cách, tùy theo các hàm sóng cùng pha hay nghịch pha nhau



- MO+ tạo từ các AO cùng pha có năng lượng thấp hơn các AO ban đầu, và được gọi là MO liên kết, trong trường hợp này MO liên kết được ký hiệu là σ1s do xen phủ giữa hai orbital 1s của hai nguyên tử H là xen phủ σ.
- MO– tạo từ các AO nghịch pha, có năng lượng cao hơn các AO ban đầu, trong trường hợp này gọi là MO phản liên kết, ký hiệu là σ*1s.



Nguyên tắc chung của thuyết MO



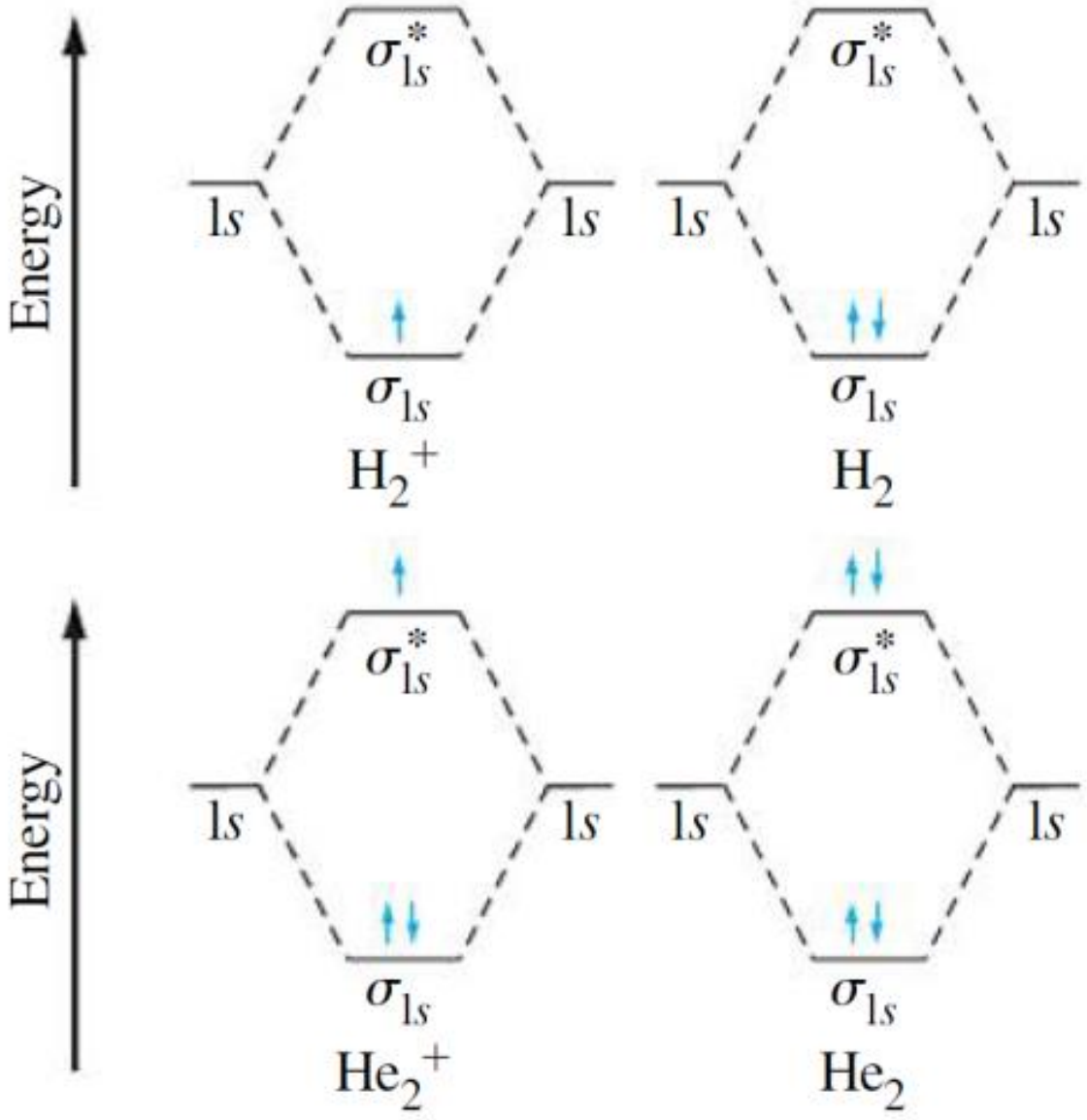
- Tổng số các MO thu được luôn bằng tổng số các AO tham gia tổ hợp.
- Obitan liên kết (MO) có năng lượng thấp hơn obitan gốc, ngược lại obitan phản liên kết (MO*) có năng lượng cao hơn obitan gốc.
- Các electron của phân tử được điền vào các MO theo thứ tự năng lượng tăng dần.

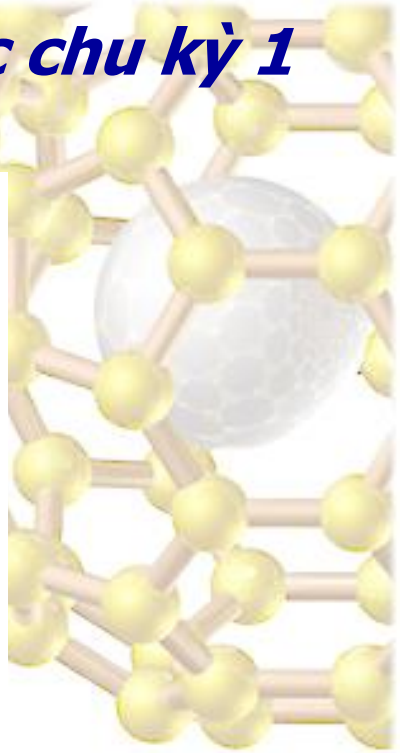
- Các AO kết hợp để tạo MO hiệu quả nhất khi có mức năng lượng bằng nhau.

Đối với các phân tử hai nguyên tử, độ bền của liên kết có thể đánh giá qua giá trị bậc liên kết (BLK) tính theo công thức. BLK càng cao, phân tử càng bền, phân tử không tồn tại nếu BLK bằng không (0).

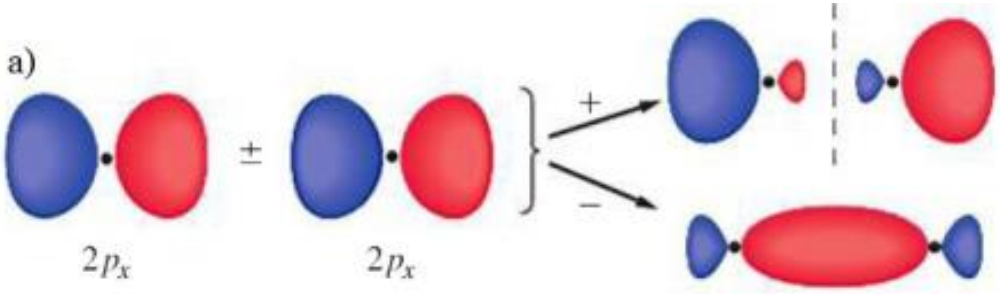
BLK = ½ (tổng số electron trên các vân đạo liên kết – tổng số electron trên các vân đạo phản liên kết)

Các phân tử nhị nguyên tử đồng nhân thuộc chu kỳ 1 theo thuyết MO



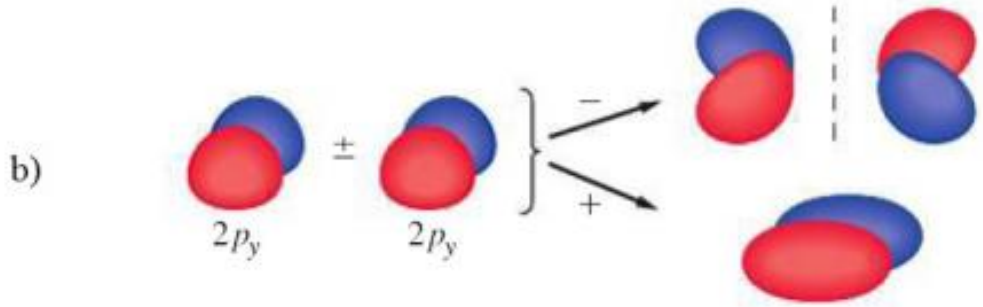


Các phân tử nhị nguyên tử đồng nhân thuộc chu kỳ 2



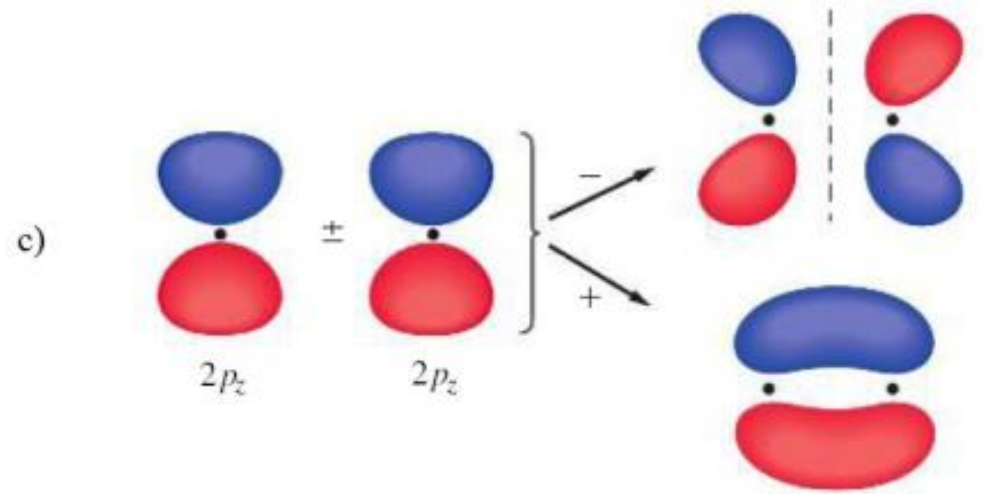
σ^*_{2p}(antibonding)

σ_{2p}(bonding)



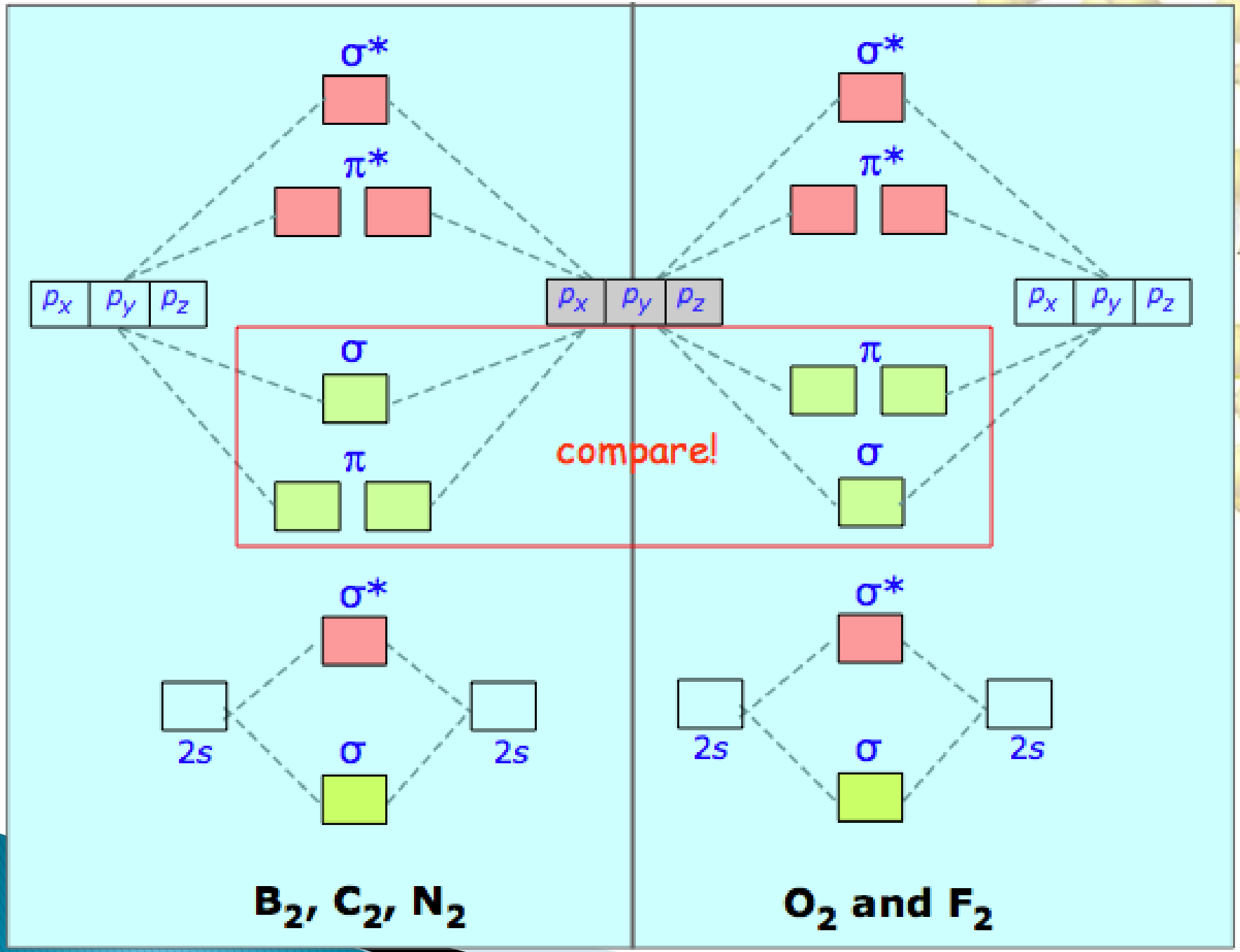
π^*_{2p}(antibonding)

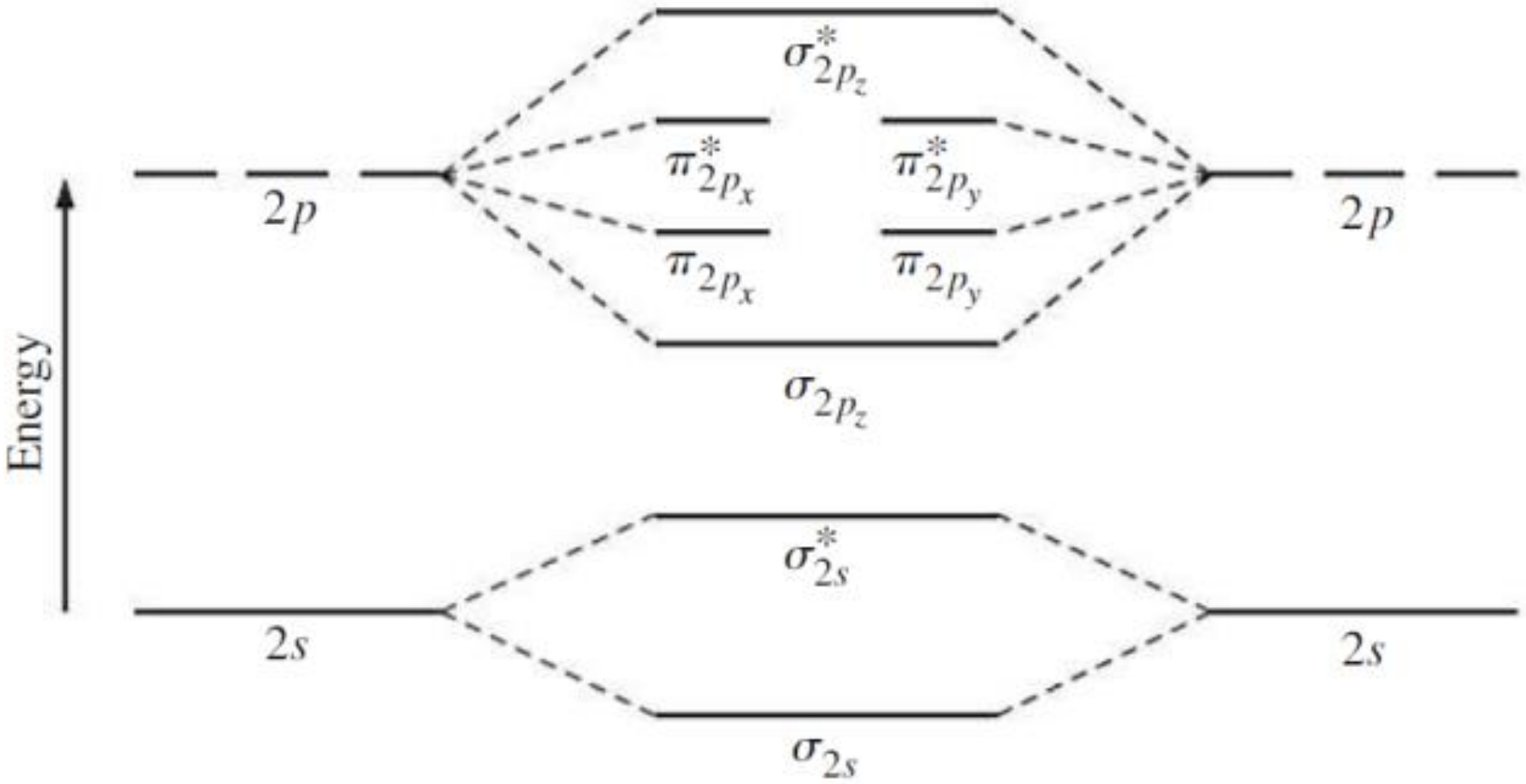
π_{2p}(bonding)



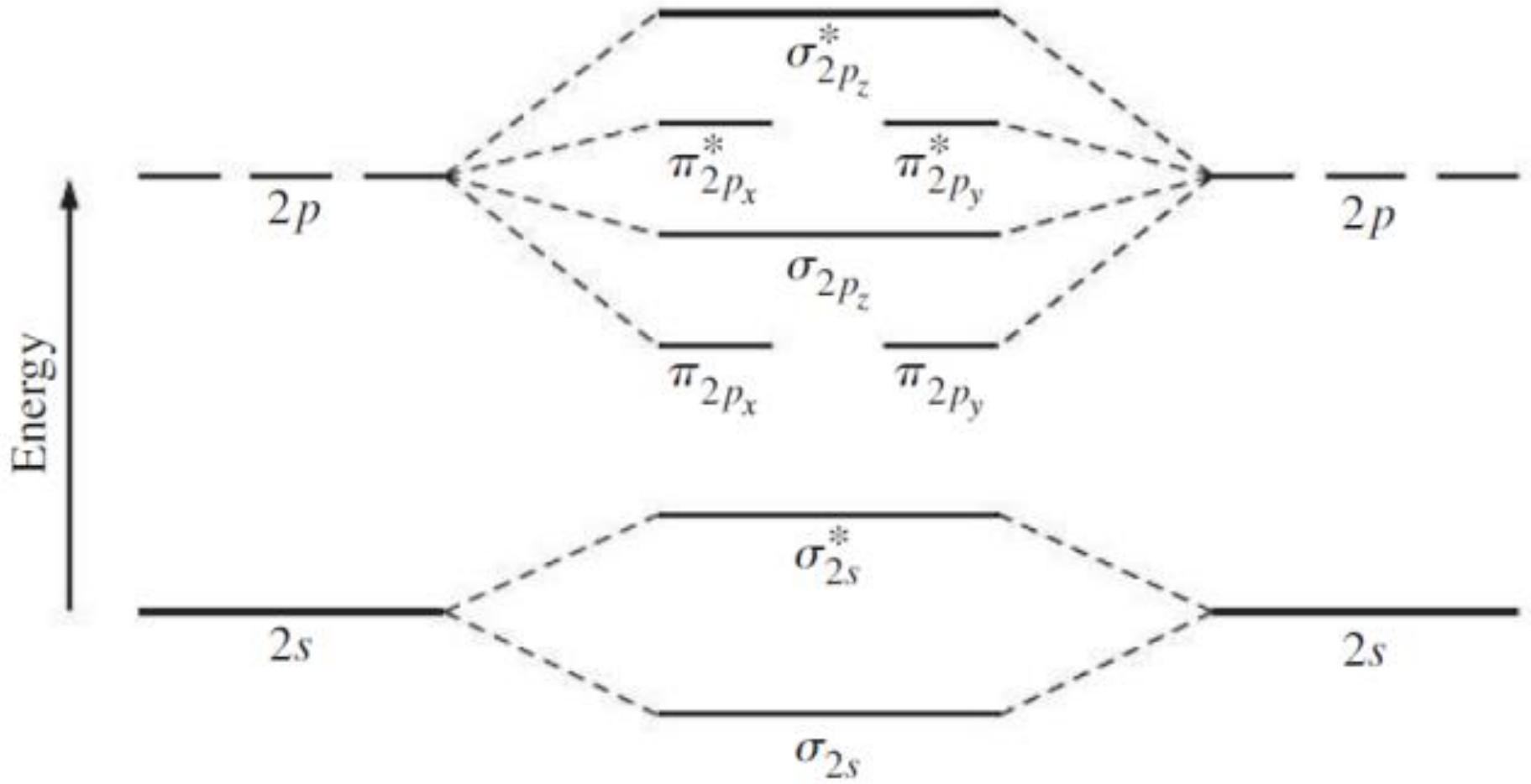
π^*_{2p}(antibonding)

π_{2p}(bonding)

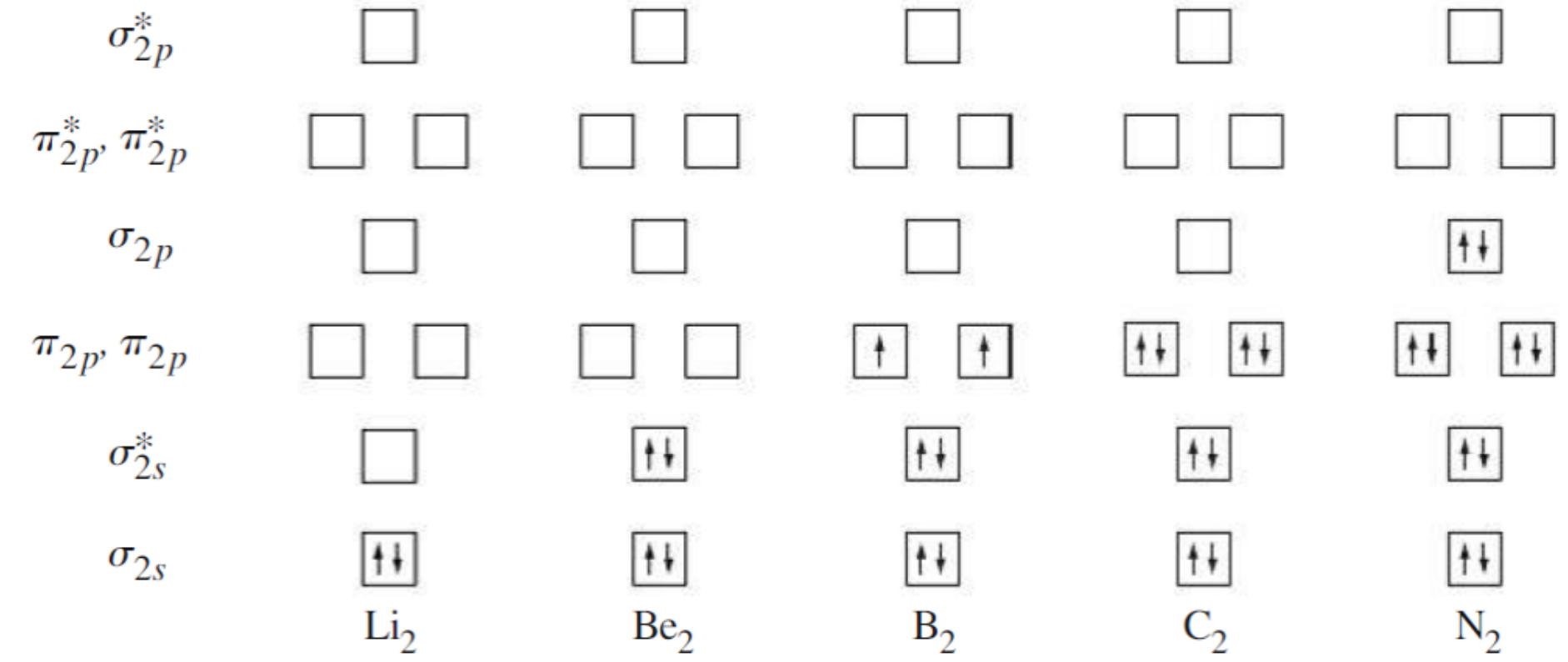

σ*
π*
p_x p_y p_z
σ
π
compare!
σ*
2s
σ
2s
B_2, C_2, N_2
σ*
π*
p_x p_y p_z
π
σ
σ*
2s
σ
2s
O_2 and F_2


$\sigma^*_{2p_z}$
$\pi^*_{2p_x}$
$\pi^*_{2p_y}$
$2p$
$2p$
π_{2p_x}
π_{2p_y}
σ_{2p_z}
Energy
σ^*_{2s}
$2s$
$2s$
σ_{2s}

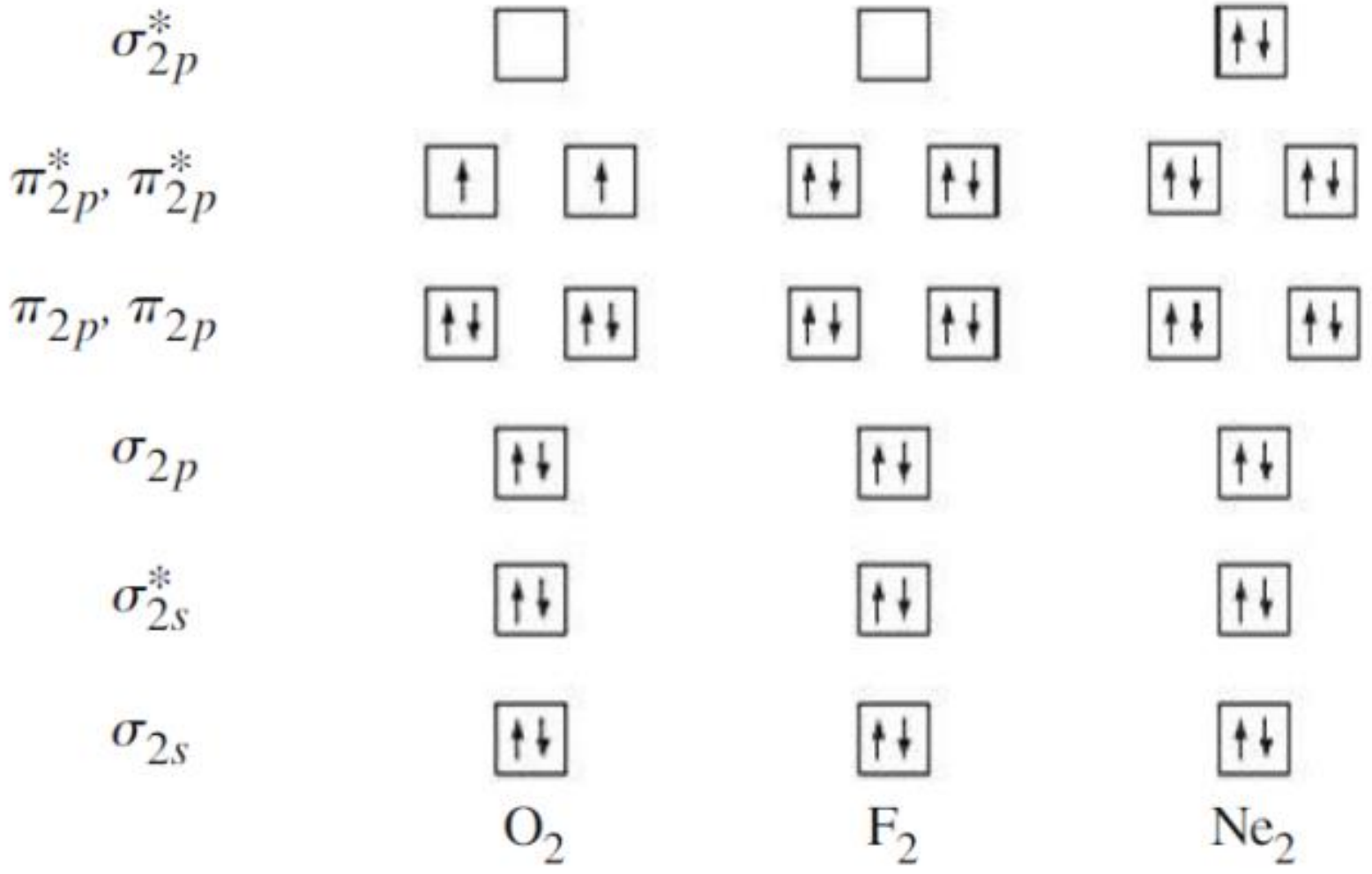
(a) $Z \geq 8$


Energy
2p
2p
2s
2s
$\sigma^*_{2p_z}$
$\pi^*_{2p_x}$
$\pi^*_{2p_y}$
σ_{2p_z}
π_{2p_x}
π_{2p_y}
σ^*_{2s}
σ_{2s}

(b) $Z \leq 7$



Các chất **nghịch từ** là các chất không có mômem từ(tổng vecto từ quỹ đạo và từ spin của toàn bộ điện tử bằng 0). Khi đặt vào từ trường ngoài trong các phân tử sẽ xuất hiện dòng điện phụ và tạo ra từ trường phụ ngược chiều từ trường ngoài.

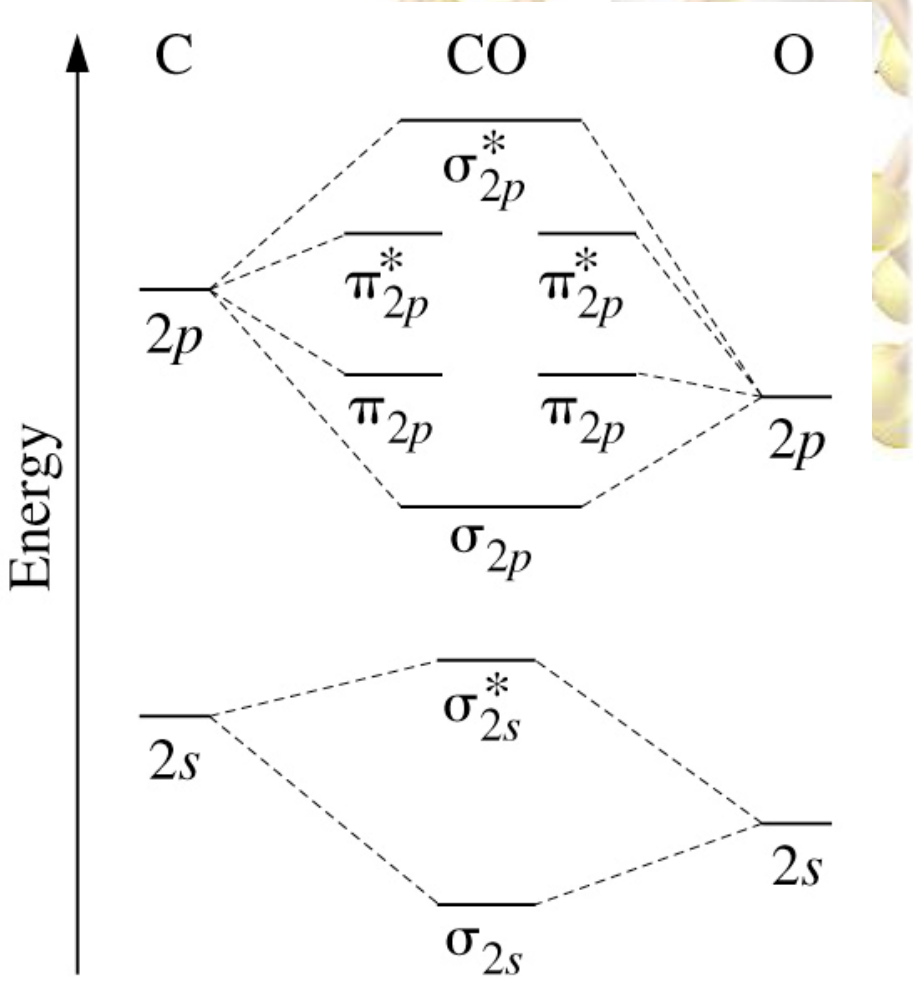


	O_2	F_2	Ne_2
Bậc liên kết	2	1	0
Từ tính	Thuận từ	Nghịch từ	–

Các phân tử nhị nguyên tử dị nhân thuộc chu kỳ 2

- Điều khác biệt đối với các phân tử đồng nhân là các AO cùng tên của hai nguyên tử trong phân tử dị nhân có năng lượng không bằng nhau.

- Orbital 2s của C có năng lượng cao hơn orbital 2s của O, 2p của C có năng lượng cao hơn 2p của O. Do đó tương tác 2s – 2p giữa hai nguyên tử dị nhân dễ xảy ra hơn, trật tự năng lượng của các MO trong các phân tử dị nhân tương tự như các phân tử đầu chu kỳ 2.



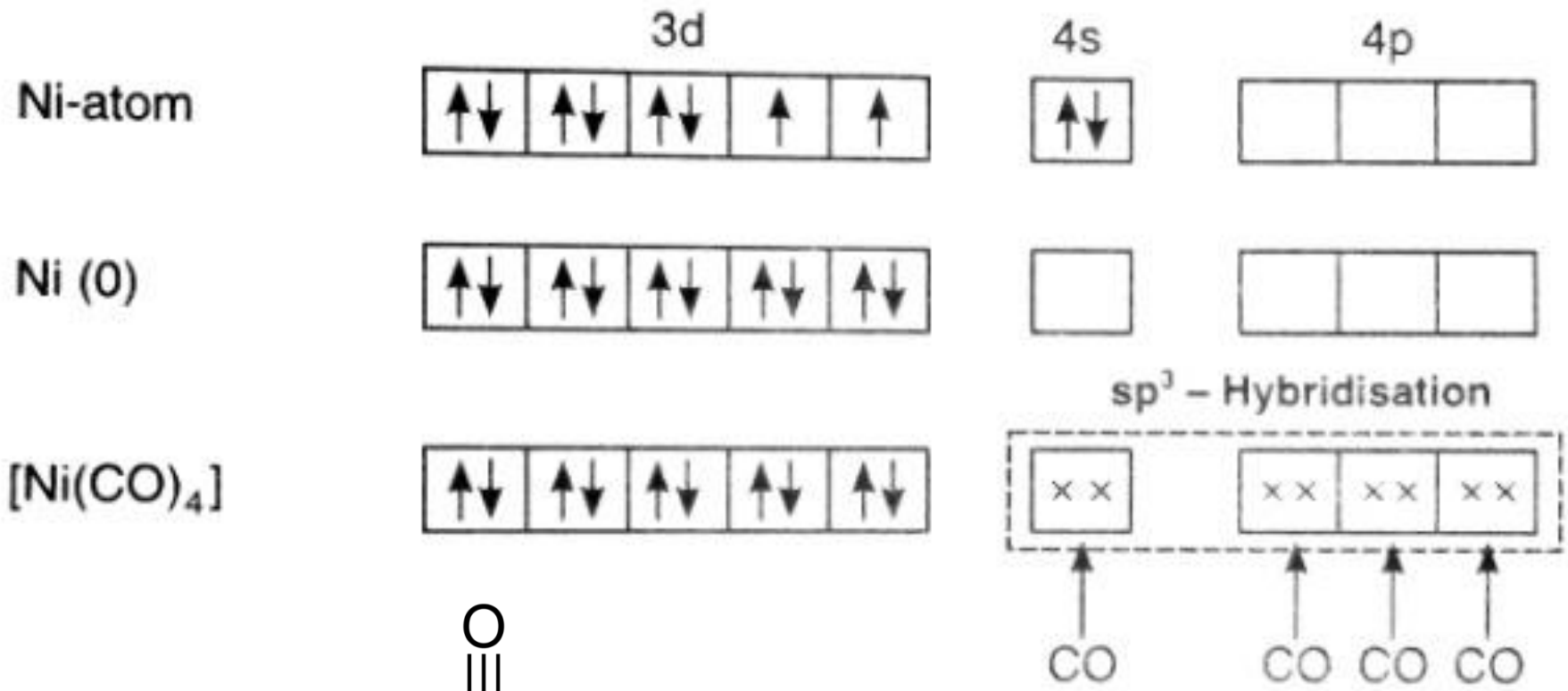
Covalent Bond

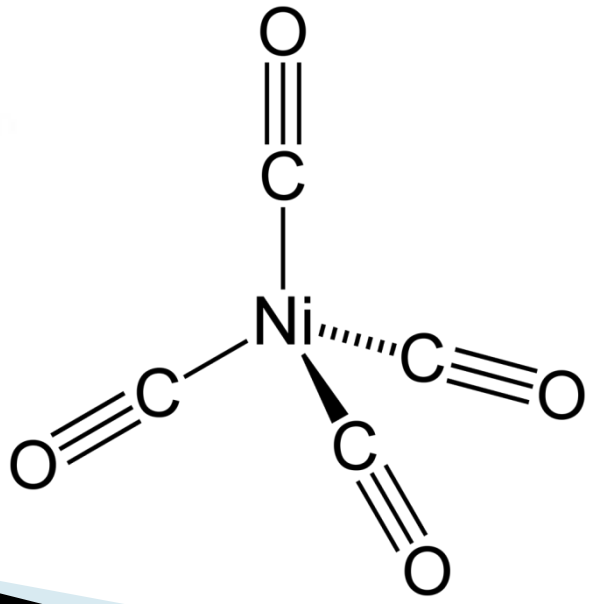
Molecular Orbital Theory

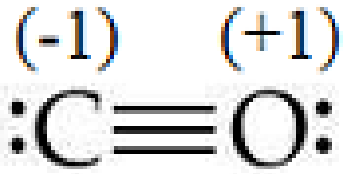
Carbon Monoxide

www.quimica3d.com

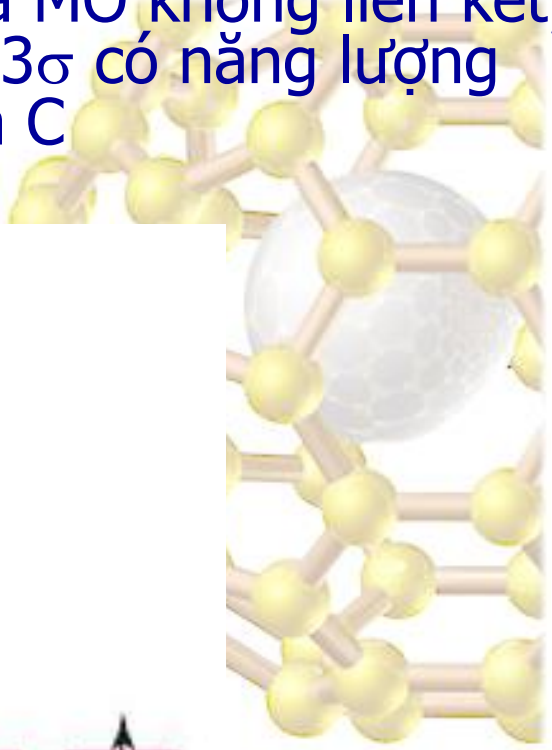
June, 2009

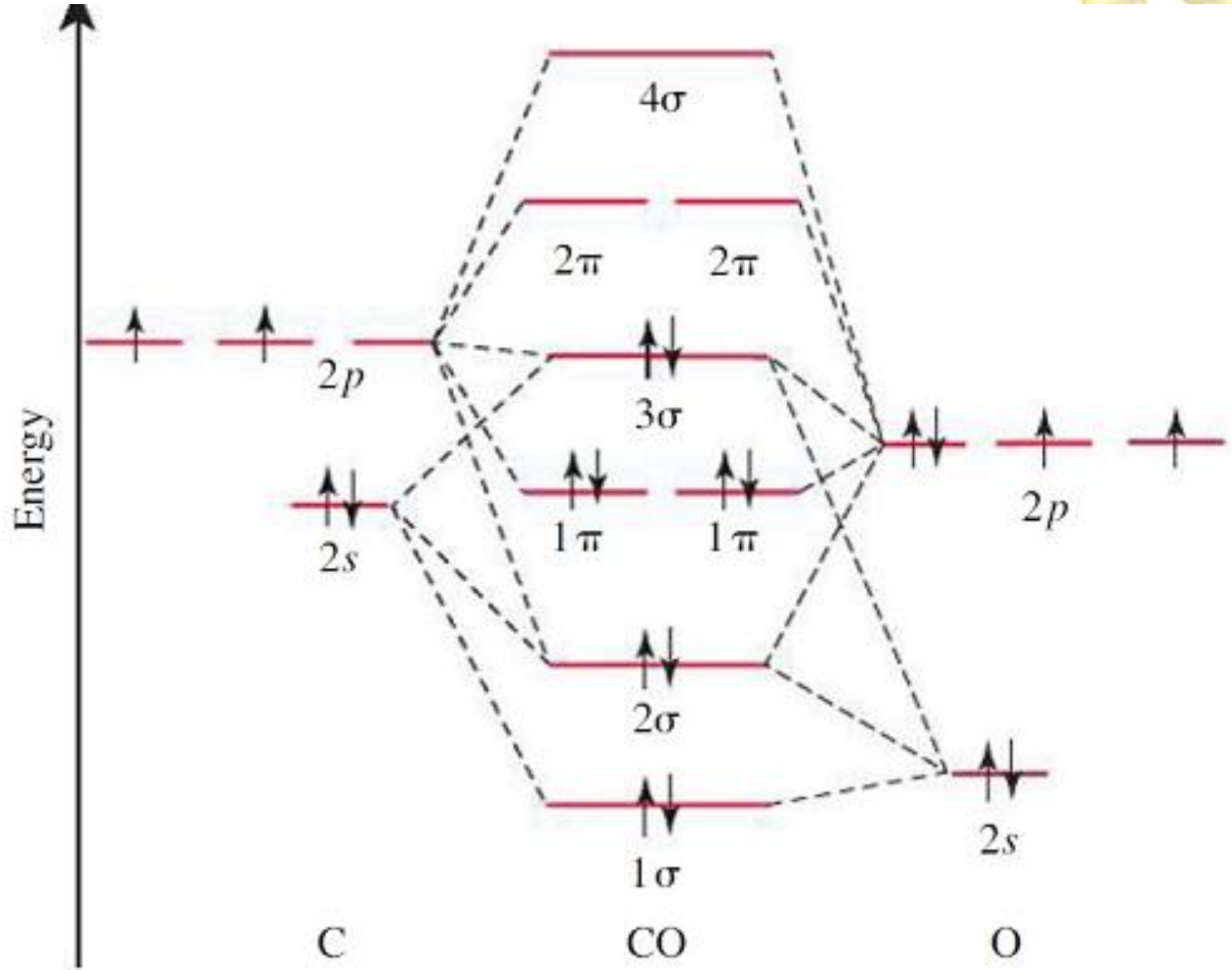

3d
4s
4p
Ni-atom
Ni (0)
[Ni(CO)4]
sp3 – Hybridisation
CO
CO
CO
CO

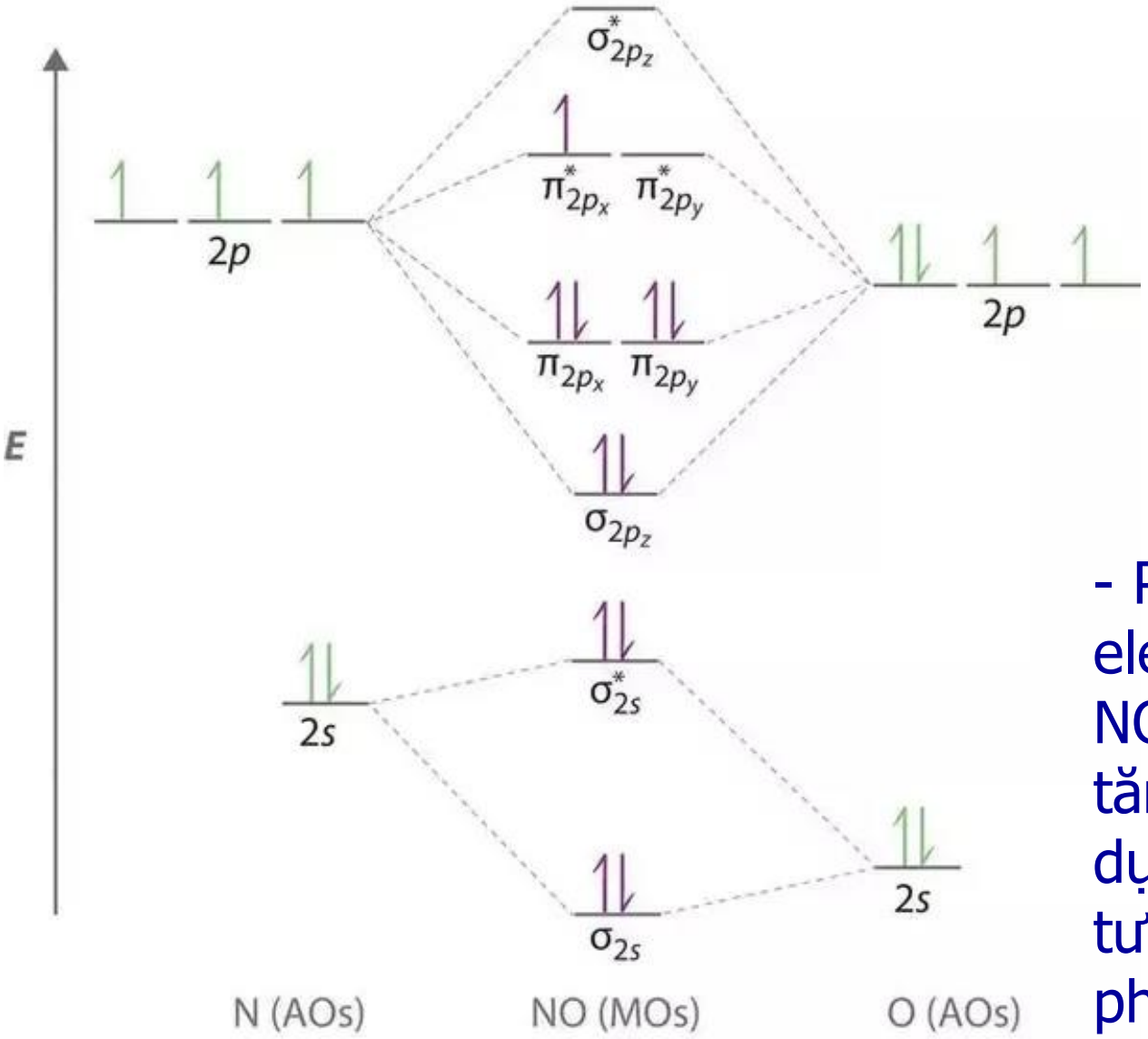

O
C
Ni
C
O
C
O
C
O


(-1)
(+1)
:C≡O:

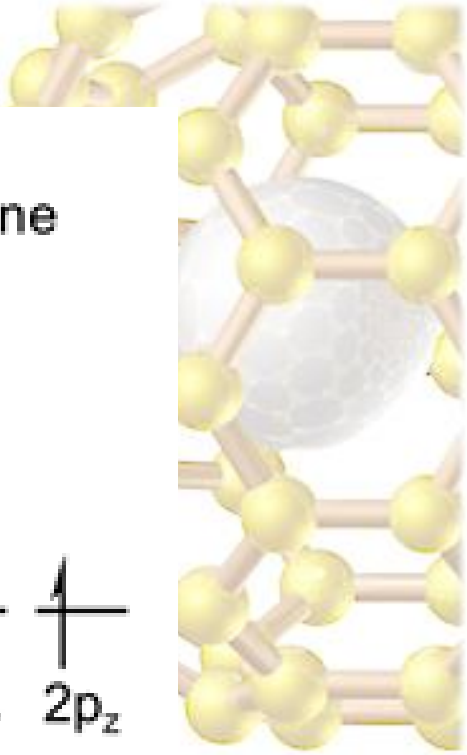
- Các MO 1σ và 3σ của phân tử CO được coi là MO không liên kết; các MO 2σ và 1π là MO liên kết. Trong đó MO 3σ có năng lượng xấp xỉ AO 2p của C, nên mang đặc tính 2p của C

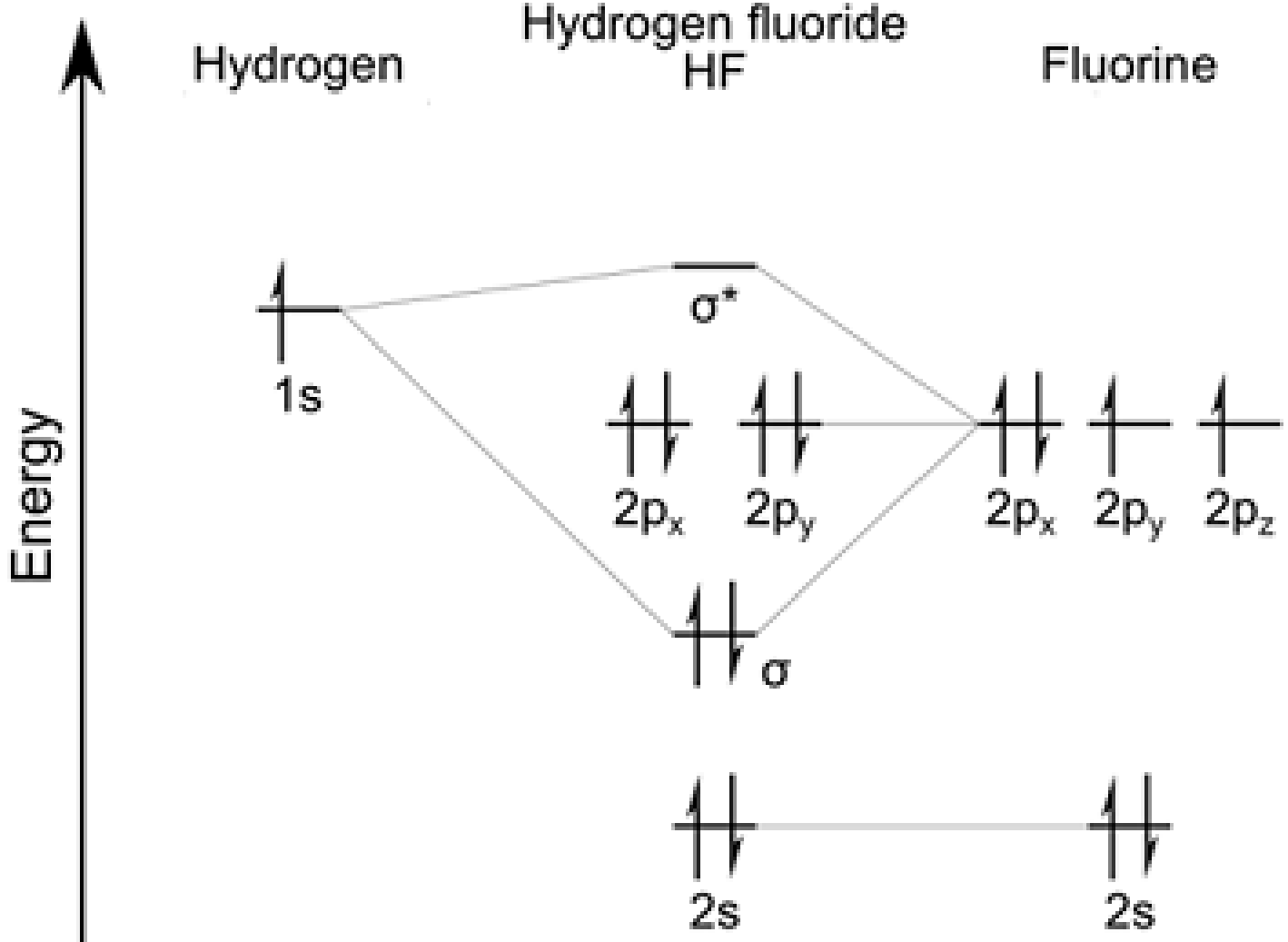


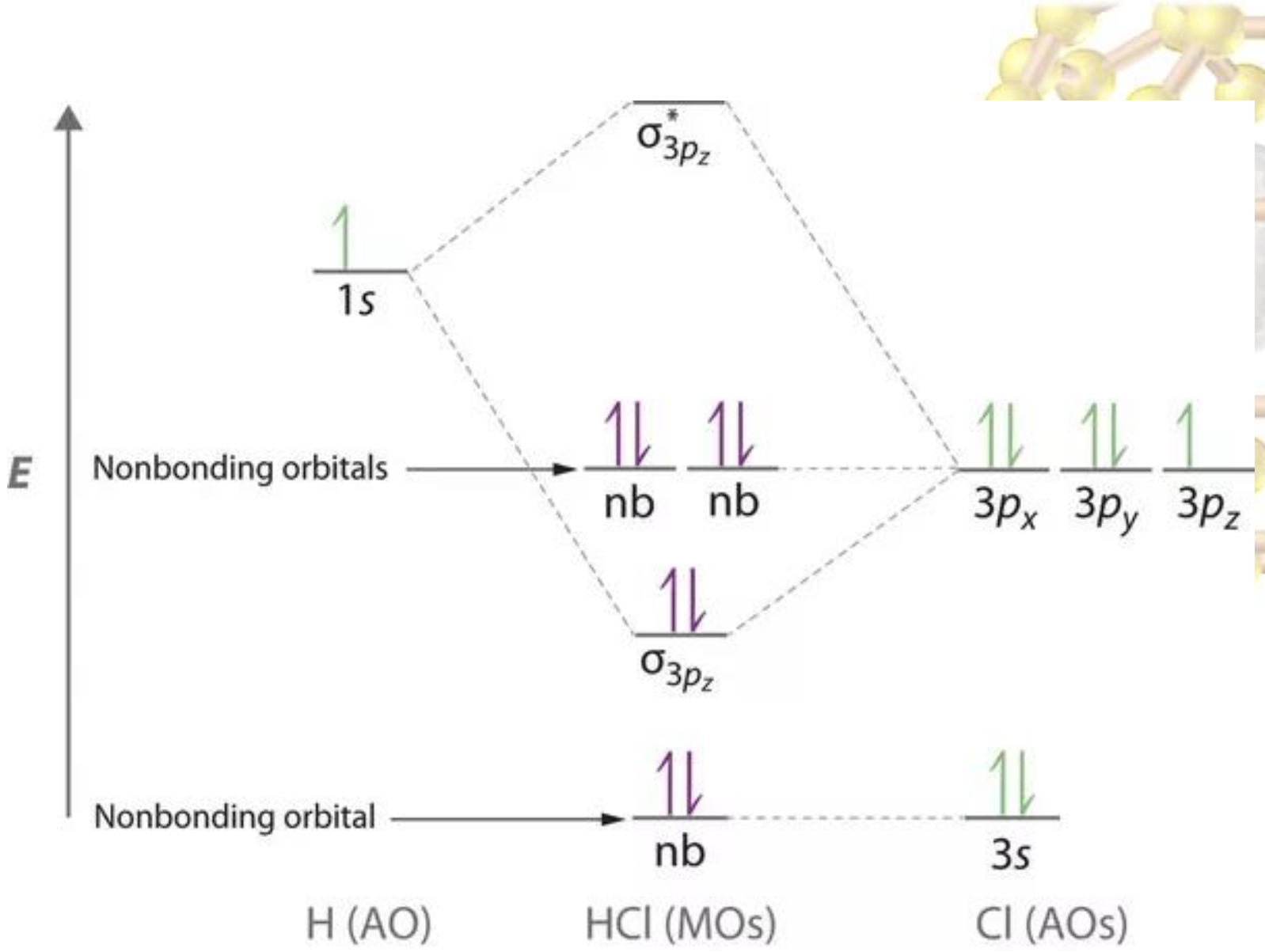




- Phân tử NO mất một electron để thành ion NO+ , BLK của nó tăng lên, nên có thể dự đoán ion NO+ tương đối bền hơn phân tử NO.

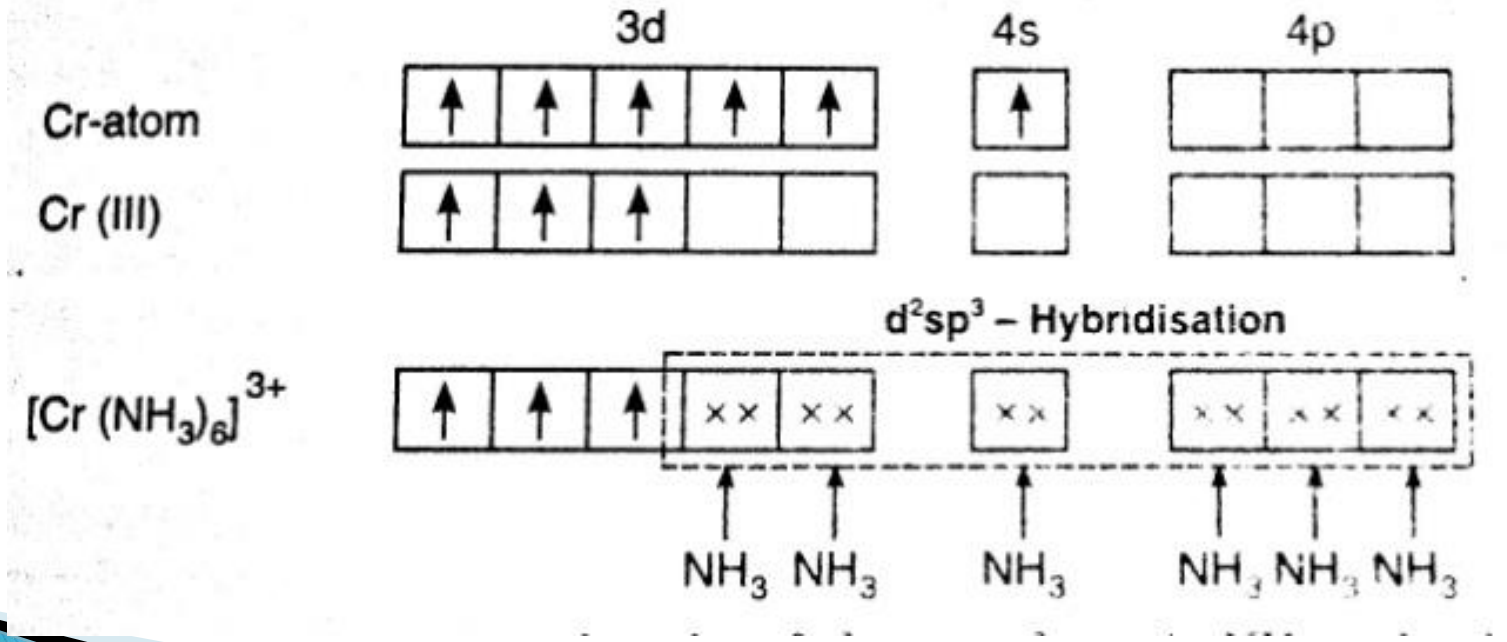


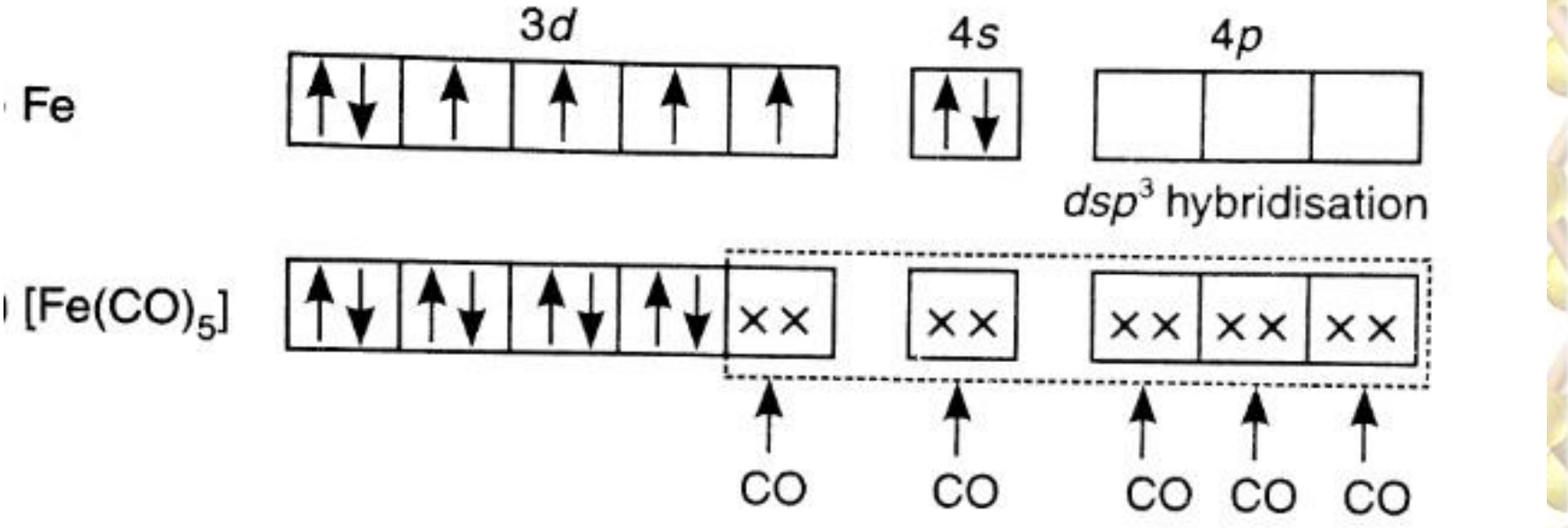

Hydrogen
Hydrogen fluoride
HF
Fluorine
Energy
σ*
1s
2p_x
2p_y
2p_x
2p_y
2p_z
σ
2s
2s

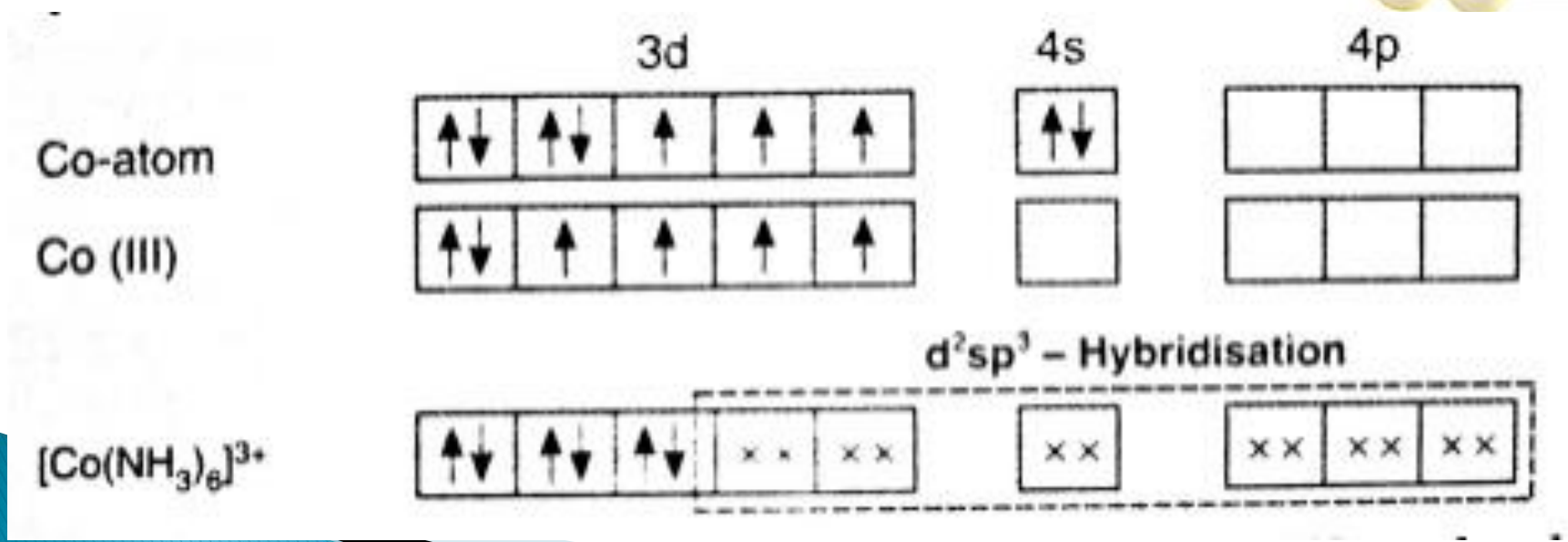

$\sigma^*_{3p_z}$
1s
E
Nonbonding orbitals
nb
nb
$3p_x$
$3p_y$
$3p_z$
σ_{3p_z}
Nonbonding orbital
nb
3s
H (AO)
HCl (MOs)
Cl (AOs)

Liên kết phối trí. Acid – base Lewis

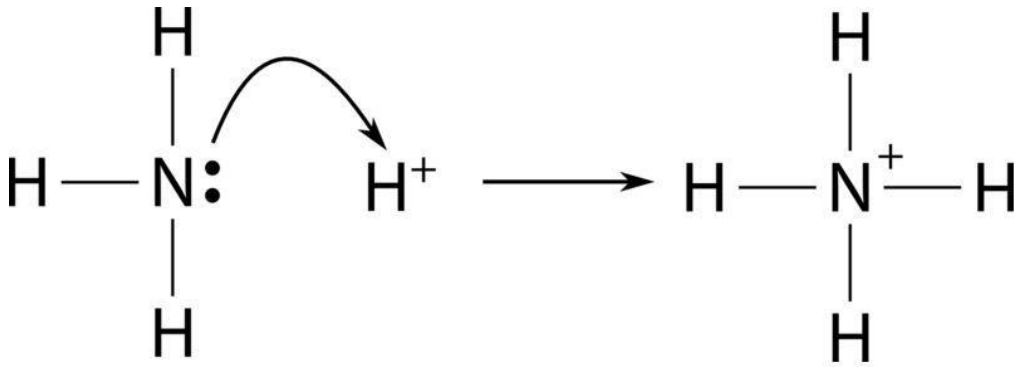
- Liên kết phối trí như vậy được tạo thành do sự xen phủ của orbital hóa trị trống (không chứa electron) của nguyên tử (hoặc phân tử, ion) thứ nhất với orbital chứa cặp electron không liên kết của nguyên tử (hoặc phân tử, ion) thứ hai. Trong phản ứng hóa học kèm theo sự tạo thành liên kết phối trí như vậy, các chất tham gia phản ứng được gọi là acid và base Lewis



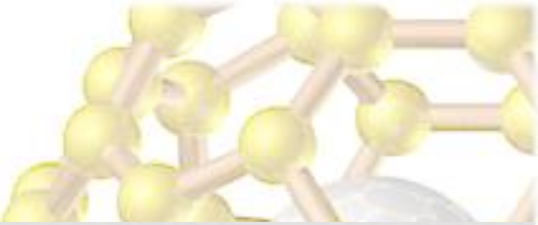

3d
4s
4p
Fe
dsp³ hybridisation
[Fe(CO)5]
CO
CO
CO
CO
CO


3d
4s
4p
Co-atom
Co (III)
d²sp³ – Hybridisation
[Co(NH3)6]3+

- Acid Lewis là những phân tử hay ion có orbital hóa trị trống, có thể xen phủ với orbital chứa hai electron của phân tử hay ion khác để tạo liên kết cộng hóa trị.
- Base Lewis là những phân tử có orbital chứa cặp electron chưa liên kết, có thể xen phủ với orbital trống của phân tử khác để tạo liên kết cộng hóa trị.

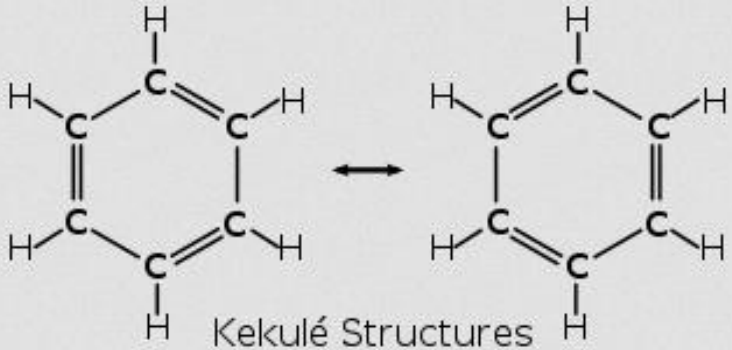


Cộng hưởng – Liên kết π bất định chỗ

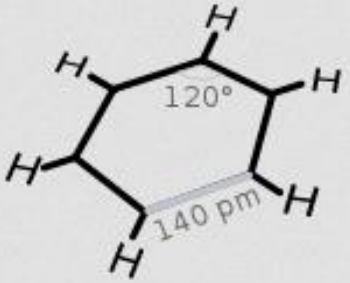


C_6H_6

Benzene
Molecular formula

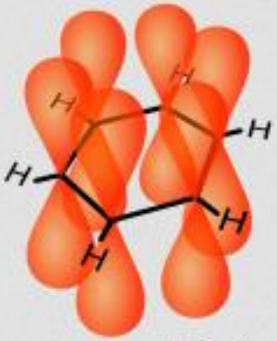


Kekulé Structures
(Isomers)



Planar Hexagon
Bond Length 140 pm

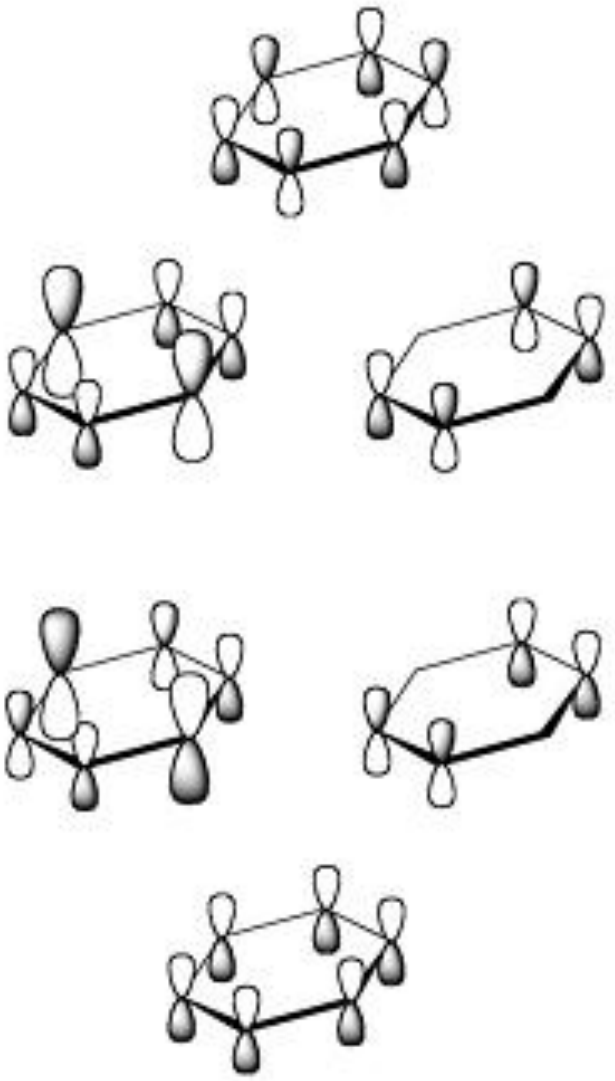
Sigma Bonds
sp^2Hybridized orbitals



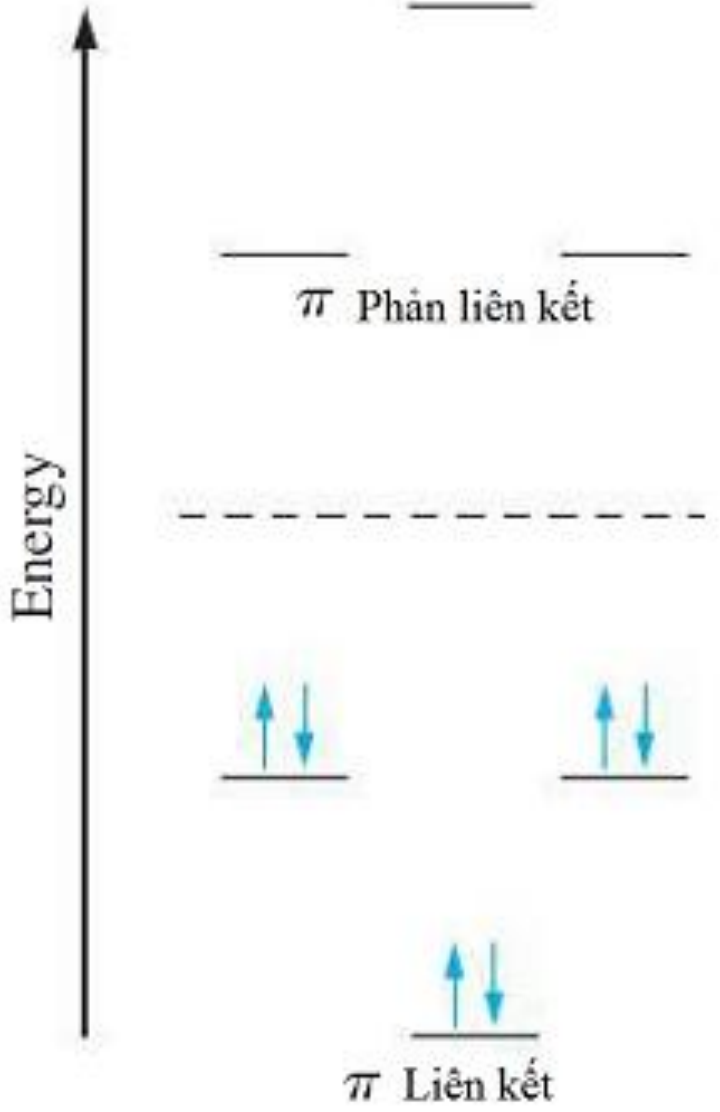
6 p_z orbitals

delocalized pi
system

Benzene ring
Simplified depiction

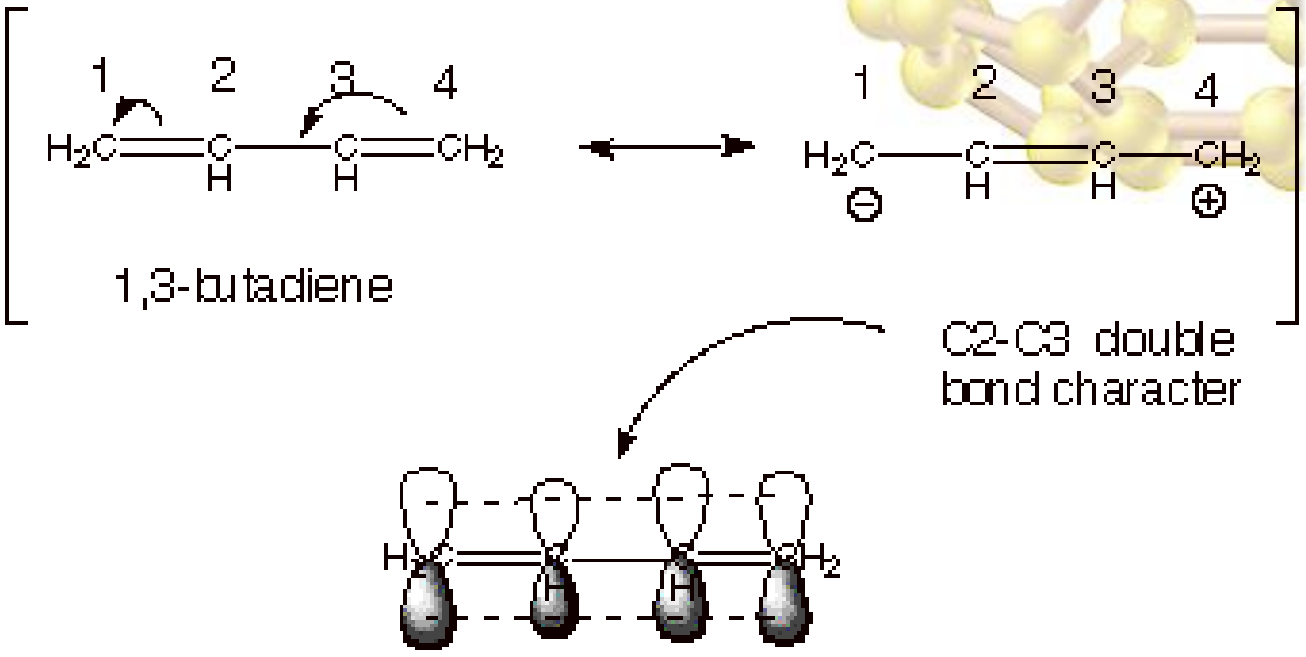


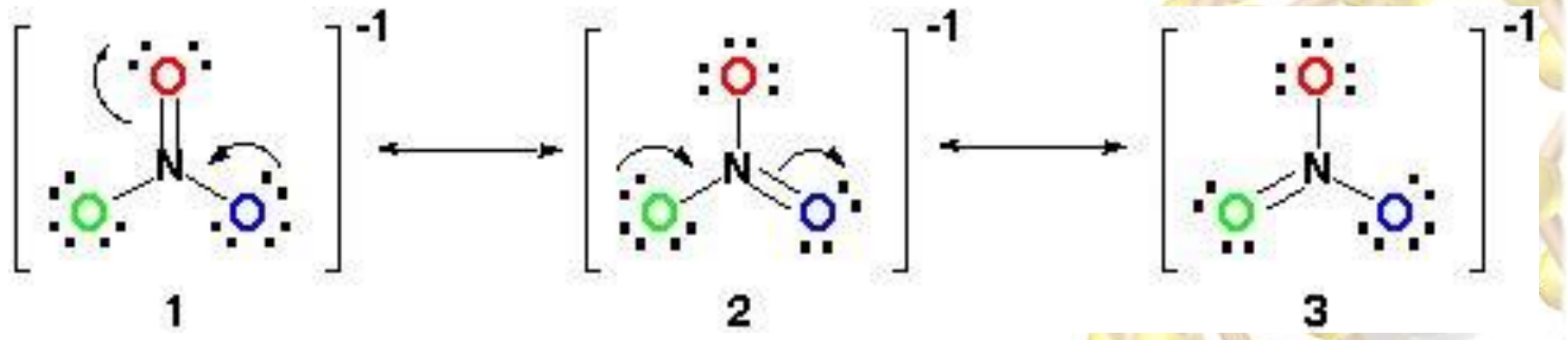
Các orbital π của benzene

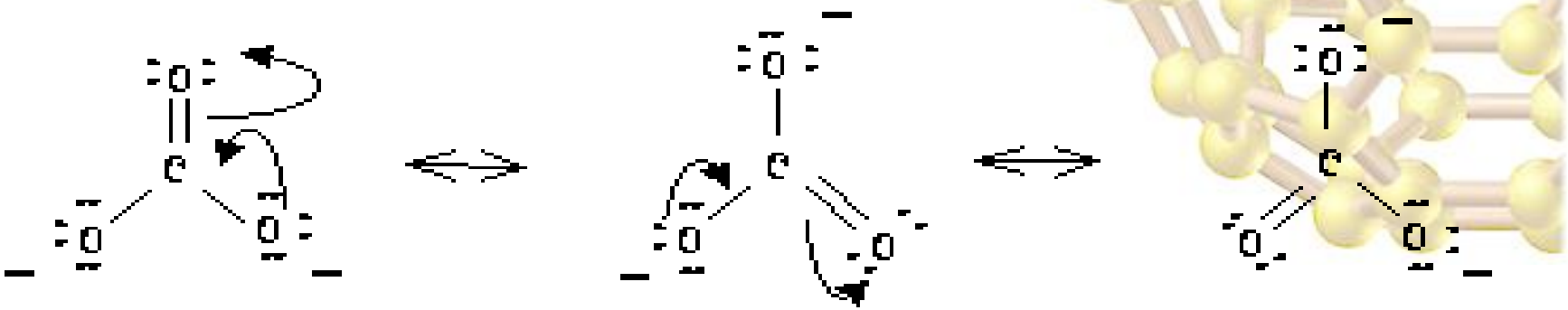


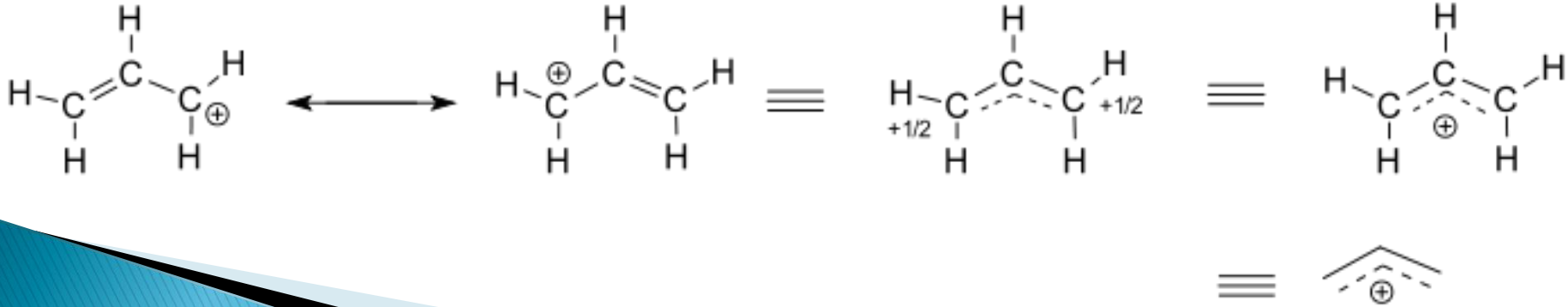
Điều kiện để có cộng hưởng xảy ra?

- Các vân đạo pi phải song song với nhau
- Vân đạo pi song song với vân đạo p trống hoặc có mang đôi điện tử cô lập
- Vân đạo p chứa đôi điện tử cô lập song song với vân đạo p trống



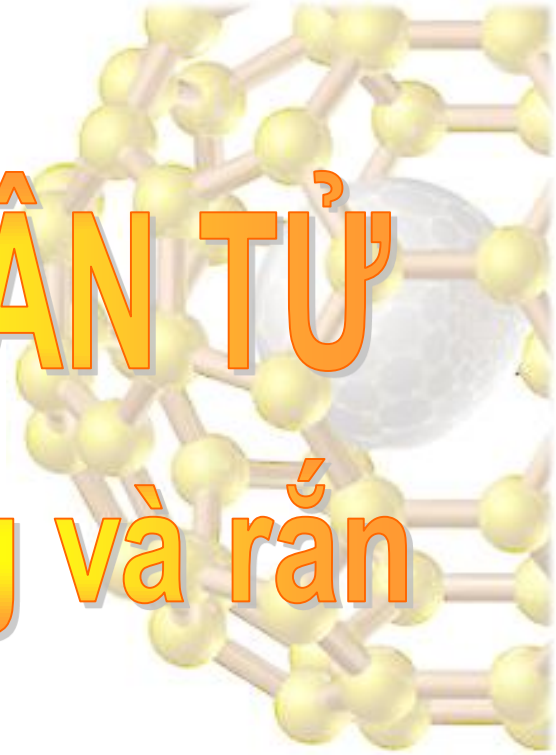

-1
-1
-1
1
2
3



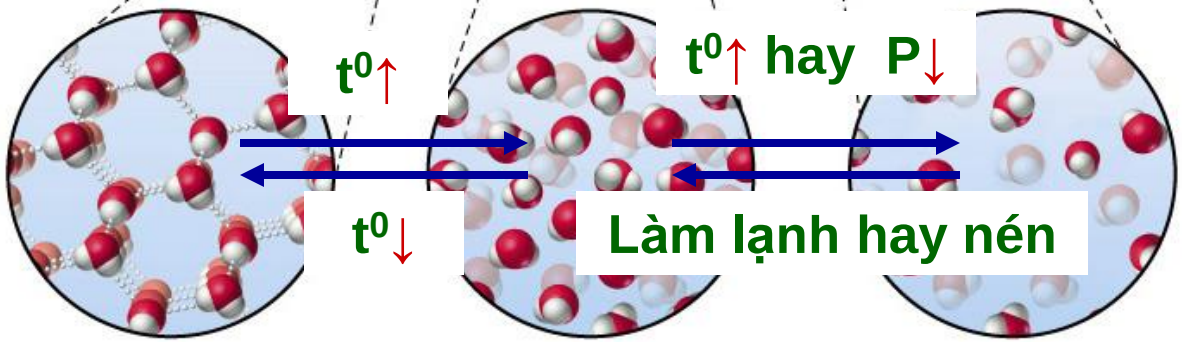


LỰC LIÊN PHÂN TỬ

Chất lỏng và rắn



1. Giới thiệu



Rắn — *Mạnh nhất*

Lỏng — *Mạnh*

Khí — *Yếu*

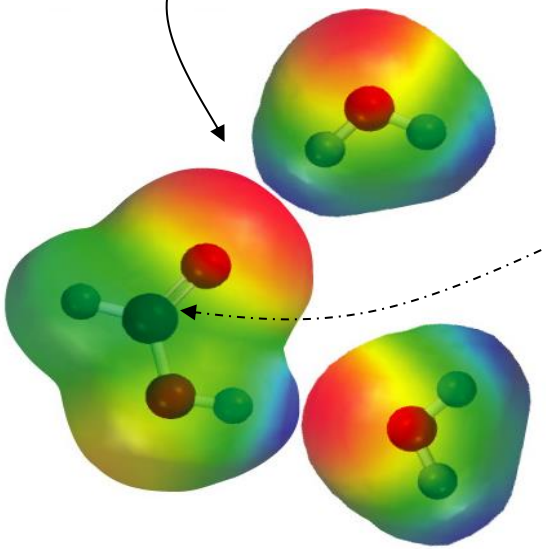
Nguyên nhân khác biệt ở 3 trạng thái ?

Lực gắn kết các phân tử lại với nhau!

Lực liên phân tử

- Đun sôi: **phá vỡ** lực liên phân tử
- Làm lạnh: **hình thành** lực liên phân tử

Lực liên phân tử



❖ **Lực liên phân tử (Intermolecular force)**

Sinh ra do lực hút giữa các phân tử (hệ quả của các điện tích cục bộ), hay giữa các ion và phân tử.

❖ **Lực nội phân tử (Intramolecular force)**

Sinh ra từ sự hút giữa:

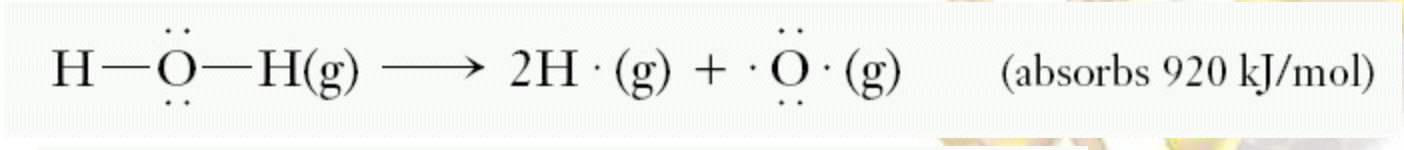
- *cation & anion (liên kết ion)*
- *nhân & các cặp electron (liên kết hóa trị)*
- *cation kim loại và các electron hóa trị bất định xứ (liên kết kim loại)*

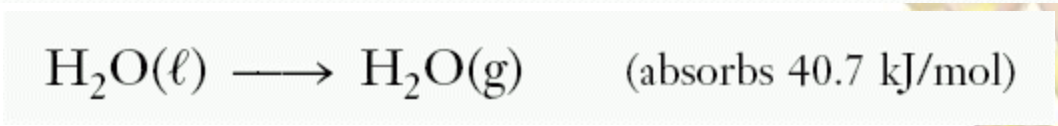
Bản chất:

Các lực nội phân tử và liên phân tử đều phát sinh do các lực hút tĩnh điện giữa các điện tích trái dấu.

Cường độ

Lực liên phân tử thường yếu hơn lực nội phân tử





b:

- Các lực nội phân tử tương đối mạnh do sinh ra từ các điện tích (của ion hay của nhân và cặp electron dùng chung) lớn hơn và ở gần nhau hơn.
- Các lực liên phân tử tương đối yếu do sinh ra từ các điện tích nhỏ hơn và ở cách xa nhau hơn.

Đo lực liên phân tử:

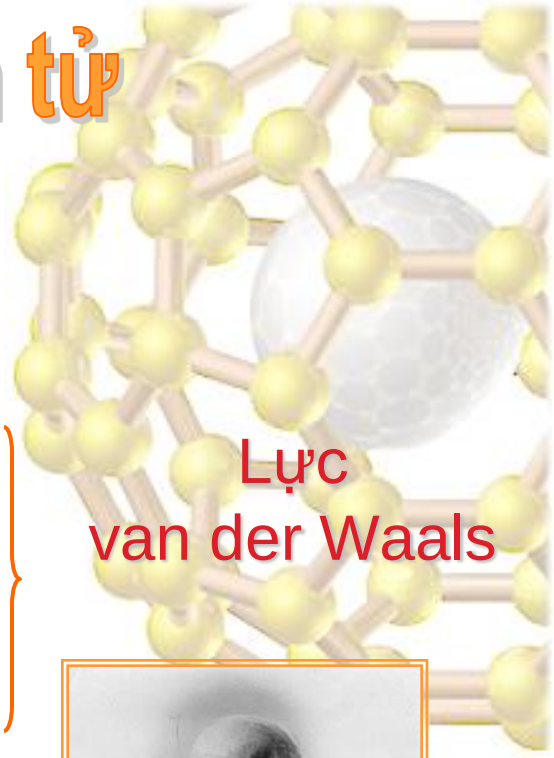
- Nhiệt độ sôi
- Nhiệt nóng chảy

Nhiệt độ sôi, nhiệt nóng chảy càng cao, độ lớn của lực liên phân tử càng lớn.

Phân loại lực liên phân tử

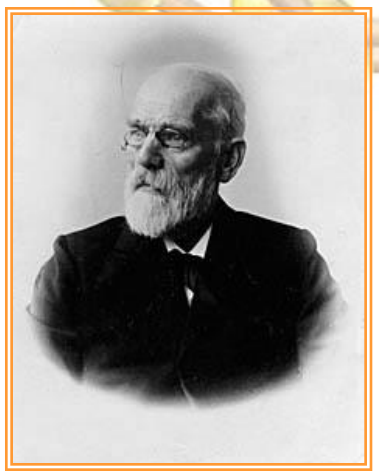
Có nhiều loại lực liên phân tử:

- ion-lưỡng cực
- lưỡng cực-lưỡng cực
- lưỡng cực-lưỡng cực cảm ứng
- lực khuếch tán
- liên kết hydro



Lực
van der Waals

- Khí lí tưởng $\frac{PV}{RT} = n$
- Khí thật $P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2}$

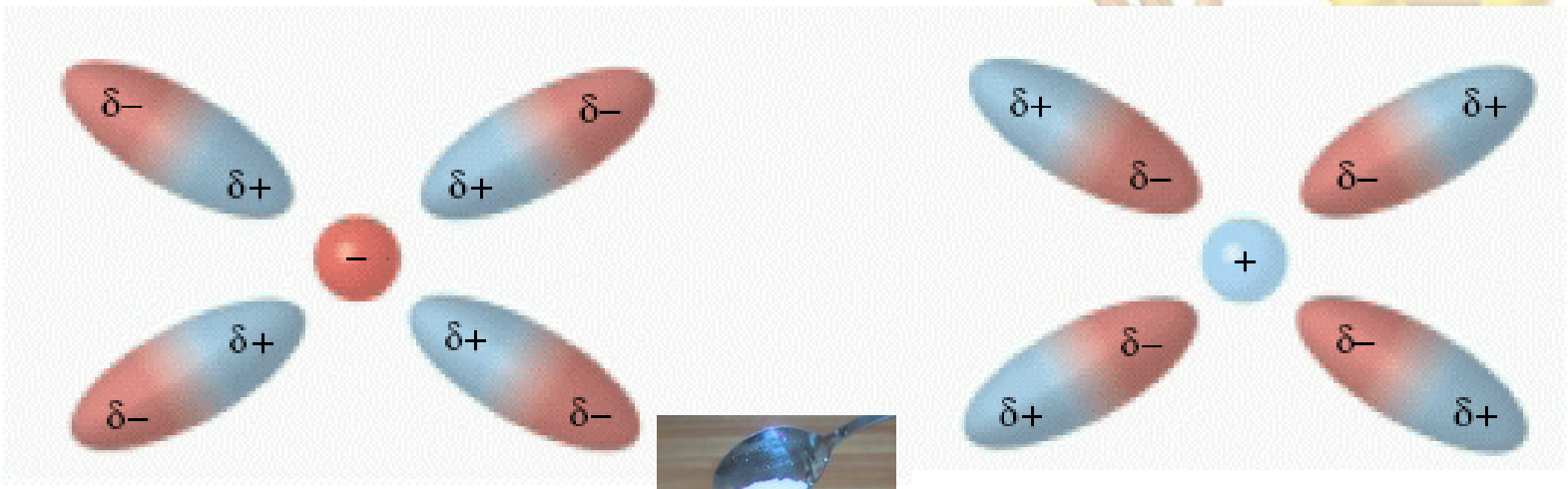


Johannes Diderik van der Waals
(1837 – 1923)

2. Lực ion - lưỡng cực

Khi một ion (cation, anion) và một phân tử phân cực (lưỡng cực) kề bên hút lẫn nhau sẽ sinh ra lực hút ion-lưỡng cực.

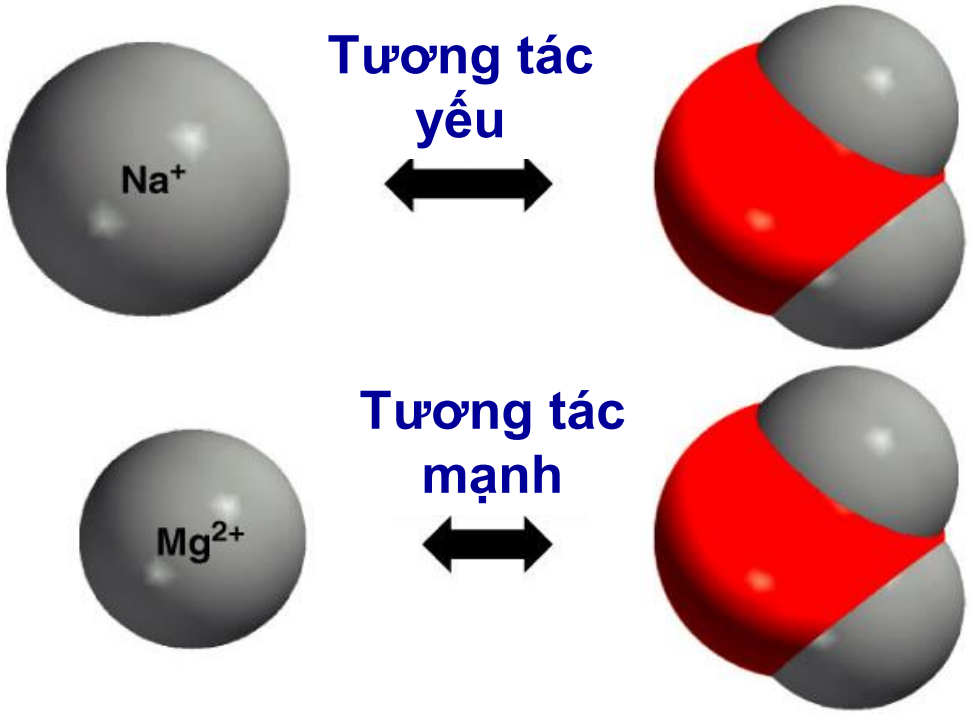
Tương tác giữa ion - lưỡng cực



Ví dụ: Hòa tan NaCl trong nước

các ion sẽ phân ly do lực hút giữa các ion và các cực tích điện trái dấu của phân tử nước vượt quá lực hút giữa chính các ion.

Năng lượng tương tác: $E = z\mu/r^2$

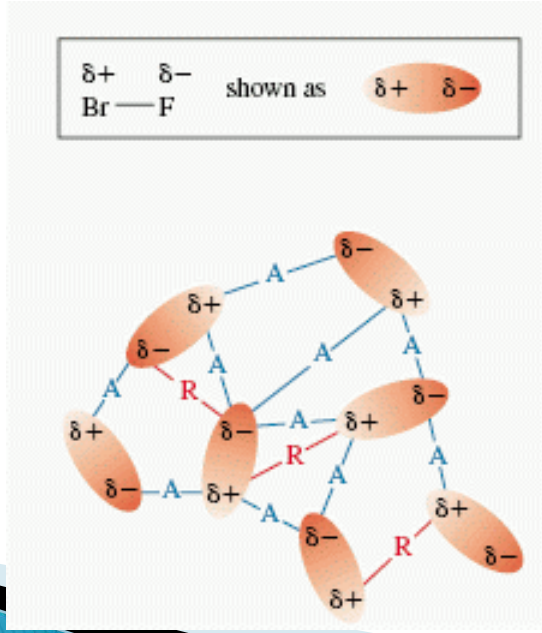


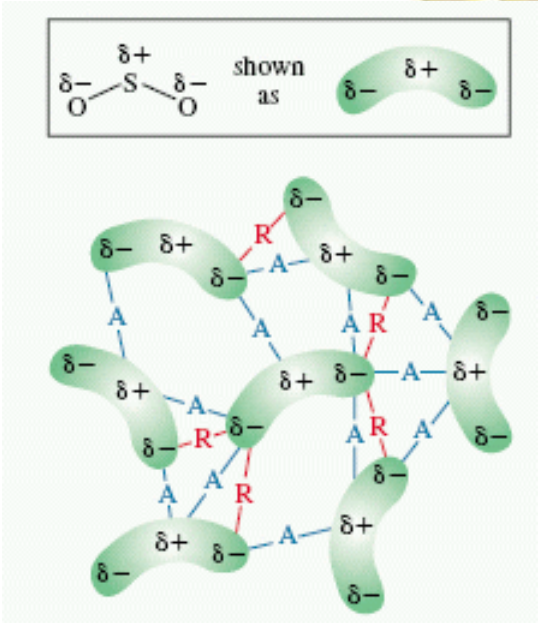
→ **Bán kính càng lớn, lực hút càng yếu**

→ **Điện tích càng lớn, lực hút càng mạnh**

3. Lực lưỡng cực - lưỡng cực

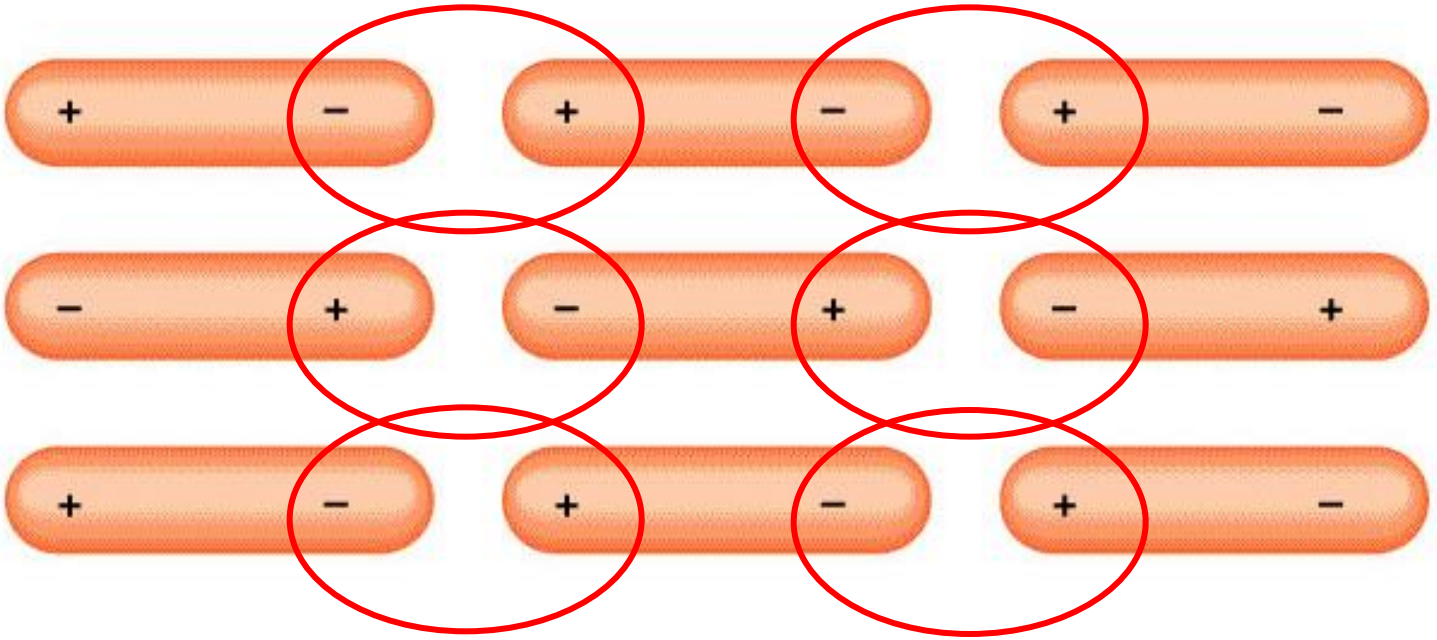
Khi các phân tử phân cực ở cạnh nhau, các điện tích cục bộ của phân tử tác động như những điện trường rất nhỏ, làm phân tử được định hướng và làm phát sinh lực liên phân tử lưỡng cực - lưỡng cực (Lc-Lc): lực hút (-A-) hay đẩy (-R-).
Phân tử có xu hướng định hướng cho lực hút là cực đại và lực đẩy là cực tiểu.





3. Lực lưỡng cực - lưỡng cực (Lc-Lc)

Sự định hướng của các phân tử phân cực trong chất rắn

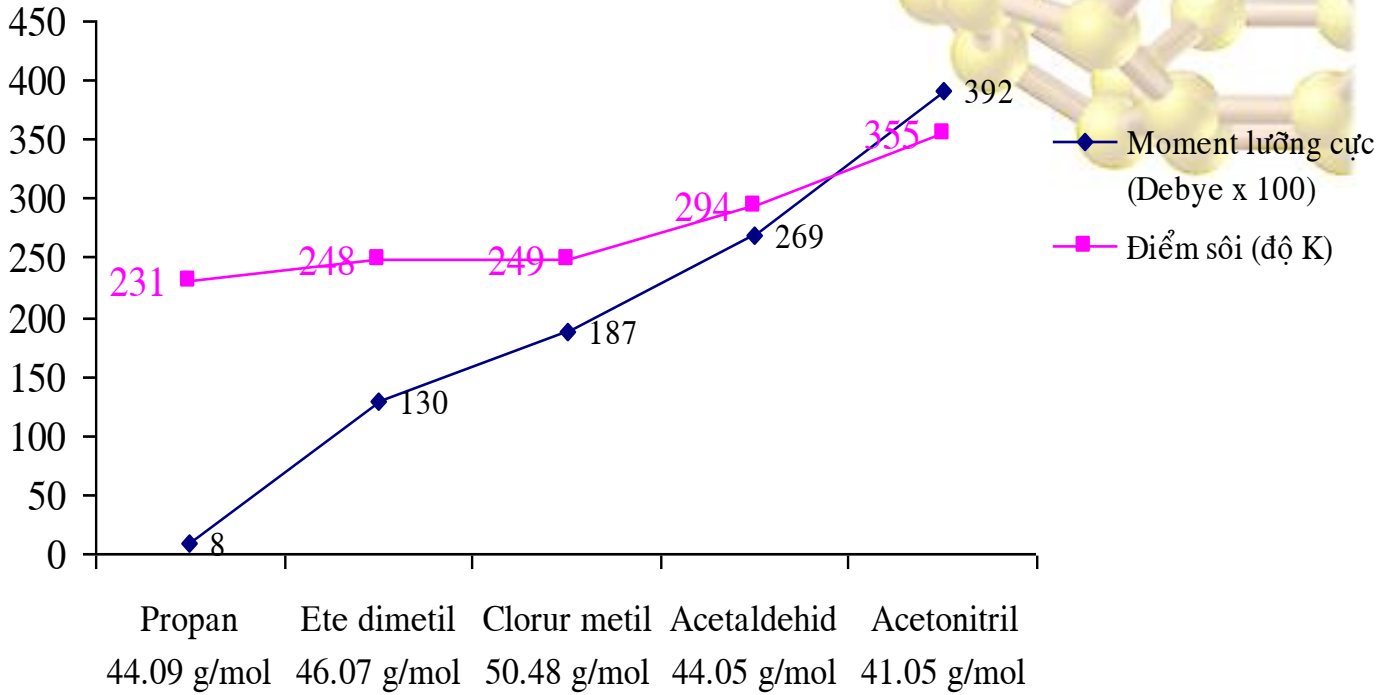


Lực (Lc-Lc) giữa phụ thuộc vào moment lưỡng cực của các phân tử.

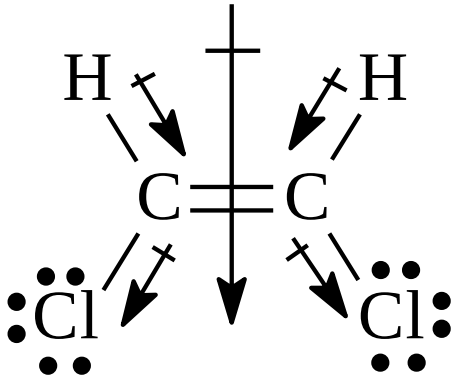
Phân tử càng phân cực → lực (Lc-Lc) càng lớn.

Đối với các hợp chất phân tử có kích thước và khối lượng phân tử gần bằng nhau:

Phân tử càng phân cực, lực tương tác Lc-Lc giữa các phân tử càng lớn → cần càng nhiều năng lượng để phân ly chúng → ***nhiệt độ sôi càng cao.***

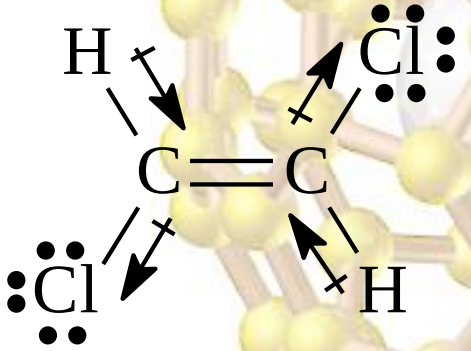


Giải thích Cis-1,2-dicloroetilene có nhiệt độ sôi cao hơn đồng phân trans.



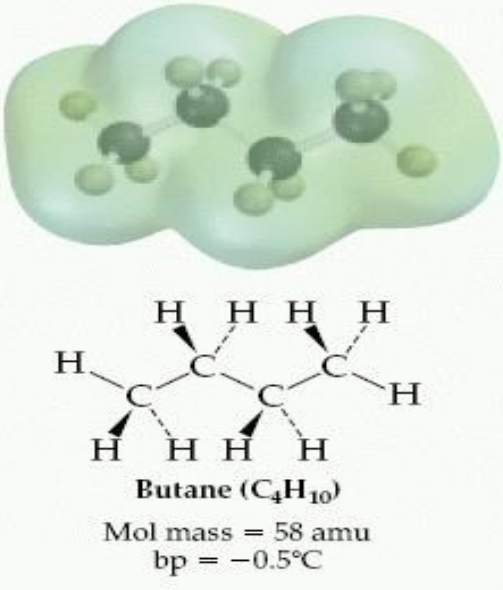
Phân cực

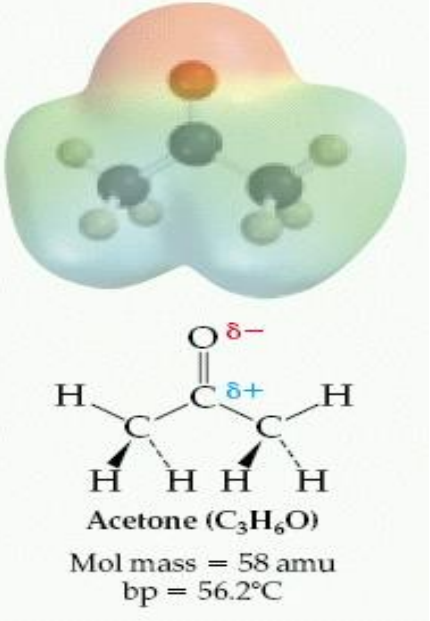
cis-1,2-dicloroetilen



Không phân cực

trans-1,2-dicloroetile





- Nguyên tử hay ion càng nhỏ thì khả năng phân cực càng yếu vì các electron càng gần với nhân và càng bị giữ chặt hơn.

- Trong một **nhóm** của bảng tuần hoàn:

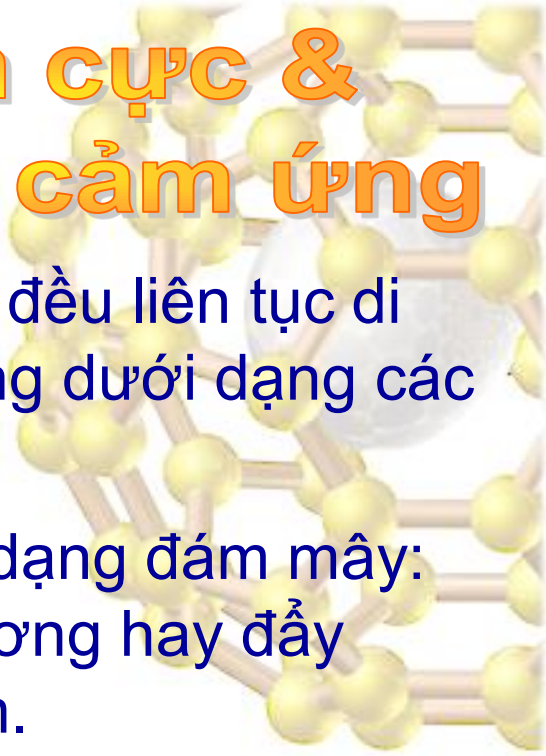
Đi từ trên xuống: khả năng phân cực của các nguyên tử hay ion tăng *vì kích thước tăng và đám mây electron càng lớn càng dễ bị biến dạng*.

- Trong một **chu kỳ** của bảng tuần hoàn:

Tính từ trái sang phải: khả năng phân cực giảm *vì điện tích hiệu dụng của nhân tăng làm electron bị giữ chặt hơn.*

- **Cation** ít có khả năng phân cực hơn nguyên tử tương ứng vì kích thước nhỏ hơn.
- **Anion** có khả năng phân cực lớn hơn nguyên tử tương ứng vì kích thước lớn hơn.

4. Khả năng phân cực & Lực lưỡng cực cảm ứng



Các electron (liên kết hay cô lập) đều liên tục di chuyển → thường được hình dung dưới dạng các **"đám mây" điện tích âm.**

Một điện trường có thể làm biến dạng đám mây: kéo electron về phía điện tích dương hay đẩy chúng ra xa khỏi các điện tích âm.

Với phân tử không phân cực, sự biến dạng này dẫn đến một moment lưỡng cực cảm ứng tạm thời.

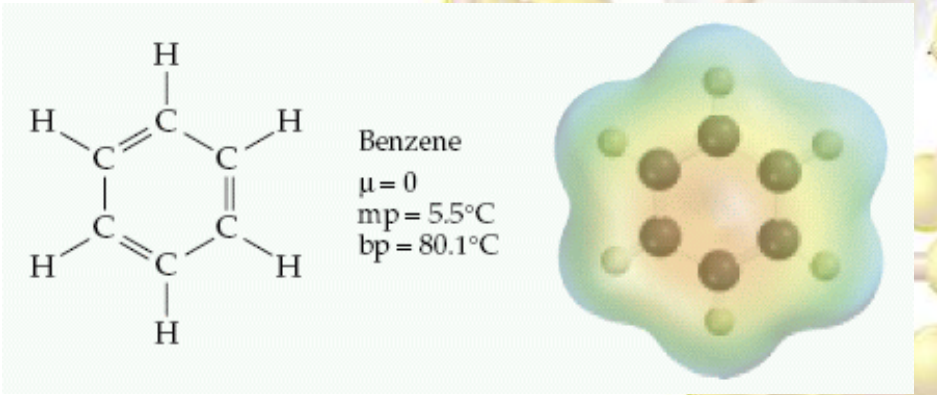
Với phân tử phân cực, sự biến dạng đám mây làm tăng moment lưỡng cực đã tồn tại.

Khả năng đám mây electron của phân tử bị biến dạng được gọi *là khả năng phân cực của phân tử.*

5. Lực khuếch tán (London)

Lực liên phân tử của các chất không phân cực hay khí trơ?

t^0 phòng benzene ở dạng lỏng

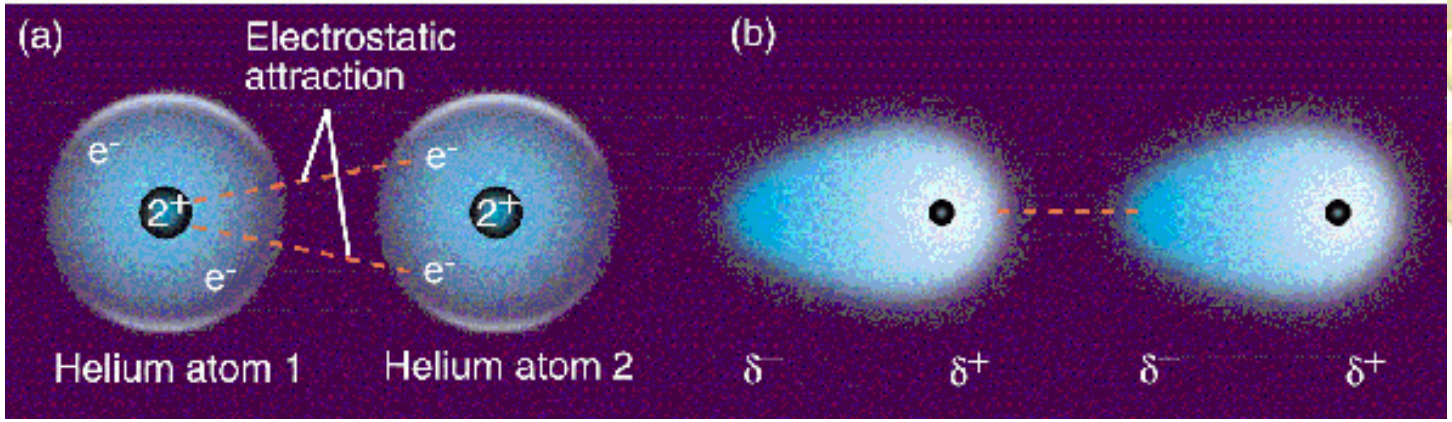


Lực khuếch tán (*còn gọi là lực London. Fritz London là một nhà vật lý Đức, người đầu tiên khảo sát lực hút trên cơ sở cơ lượng tử)*

Lực khuếch tán phát sinh do sự di chuyển nhất thời của điện tích của electron trong nguyên tử hay phân tử.

7-5. Lực khuếch tán (London)

❖Trong nguyên tử, điện tích của electron phân bố một cách đồng nhất quanh nhân và nguyên tử là không phân cực, nhưng trong một khoảng khắc ngắn nào đó, sự phân bố không còn đồng nhất, khi ấy nguyên tử có một **lưỡng cực nhất thời**, lưỡng cực này có thể gây ảnh hưởng đến các nguyên tử kế cận.

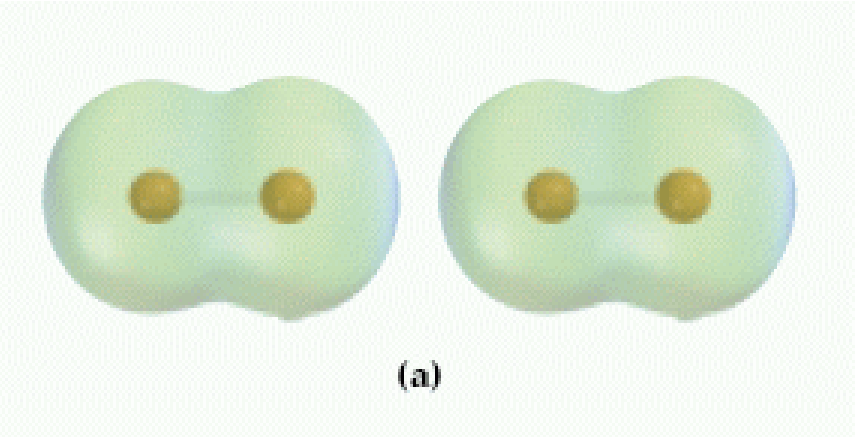


Khi ở xa nhau: 2 nguyên tử He không ảnh hưởng gì lên nhau. Khi gần nhau, lưỡng cực nhất thời trên mỗi nguyên tử làm phát sinh một lưỡng cực trên nguyên tử kề cận → Kết quả là một chuyển động đồng bộ của các e^- trong 2 nguyên tử, tạo ra một lực hút giữa chúng. Quá trình này xảy ra với các nguyên tử lân cận khác và, theo cách đó, xảy ra trong khắp mẫu vật chất.

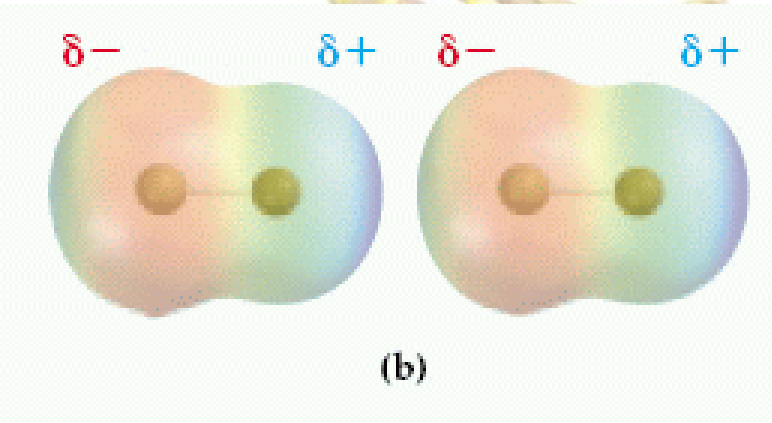
7-5. Lực khuếch tán (London)

Ở nhiệt độ đủ thấp, sự hút giữa các lưỡng cực giữ mọi nguyên tử lại với nhau. Do đó, lực khuếch tán là lực lưỡng cực nhất thời – lưỡng cực cảm ứng.

- Trong phân tử (Br_2)



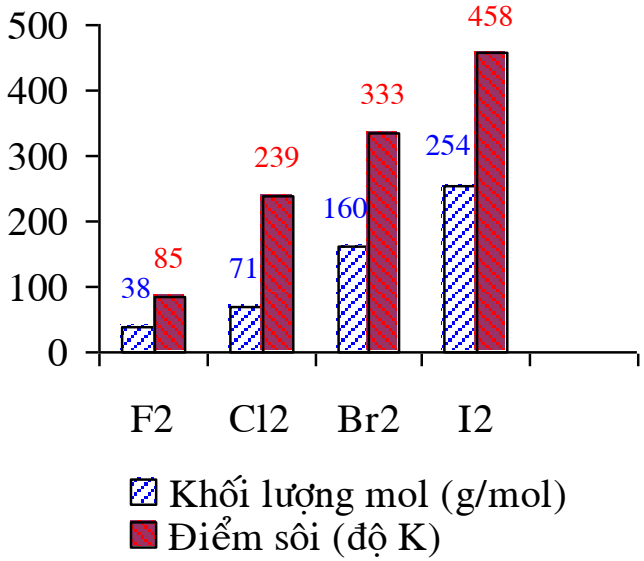
a. Phân bố đồng nhất

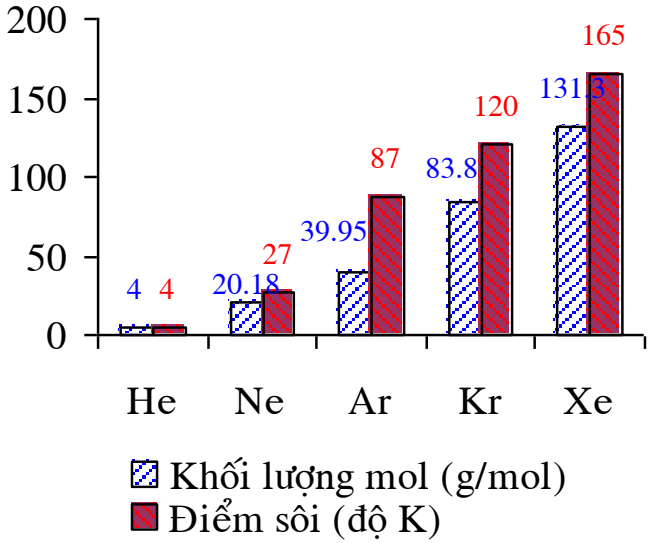


b. Lưỡng cực nhất thời → lực hút

Lực khuếch tán yếu nhưng luôn luôn hiện diện giữa hai phân tử bất kỳ, vì vậy, trừ trường hợp các phân tử nhỏ, phân cực có moment lưỡng cực lớn hay các phân tử có thể tạo liên kết hydro, **lực khuếch tán là lực liên phân tử có ảnh hưởng lớn nhất giữa hai phân tử giống nhau.**

Cường độ của lực khuếch tán tuỳ thuộc vào khả năng phân cực của phân tử, mà khả năng phân cực lại tuỳ thuộc vào kích thước của phân tử. Do đó, một cách tổng quát, **lực khuếch tán tăng theo số electron,** điều này tương quan chặt chẽ với khối lượng mol vì phân tử có khối lượng lớn sẽ gồm nhiều nguyên tử và/hay các nguyên tử lớn hơn (nặng hơn) và do đó có nhiều electron hơn.

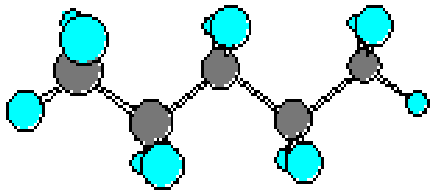


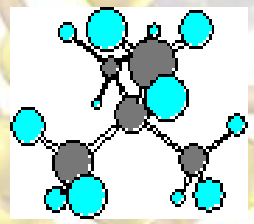


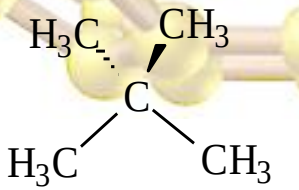
Khi khối lượng mol tăng (tính từ trên xuống dưới trong cùng nhóm 7 hay 8 của bảng tuần hoàn) thì lực khuếch tán cũng tăng, thể hiện qua điểm sôi càng cao.

Với các chất không phân cực có cùng khối lượng mol

Cường độ của lực khuếch tán có thể chịu ảnh hưởng của hình dạng phân tử: hình dạng nào có thể làm cho hai phân tử tiếp xúc nhau càng nhiều sẽ có càng nhiều khu vực mà đám mây điện tử có thể bị biến dạng, sẽ sinh ra lực hút càng lớn.







n-Pentan, điểm sôi:36.1^{o}C

Neopentan, điểm sôi: 9.5^{o}C

2 phân tử n -pentan tiếp xúc với nhau nhiều hơn 2 phân tử neopentan

→ lực khuếch tán tác động ở càng nhiều điểm

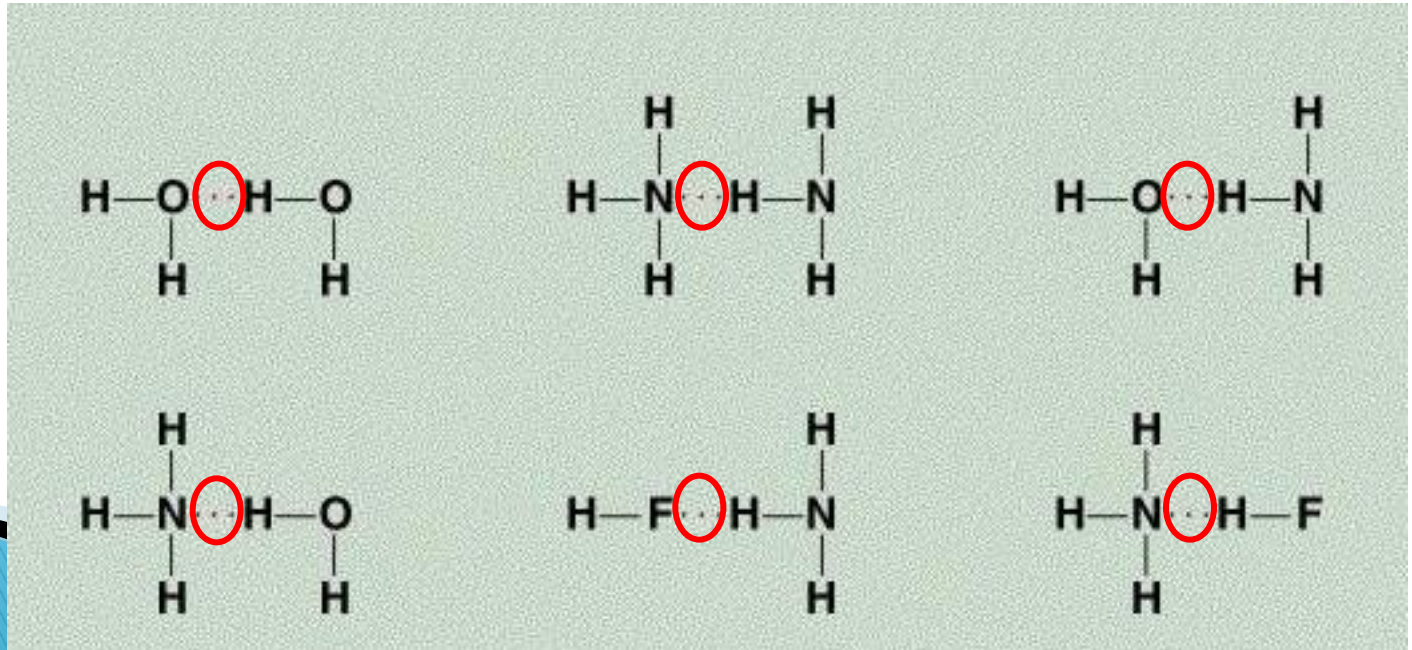
→ *n-pentan có điểm sôi cao hơn neopentan*.

7-6. Liên kết hydro

Liên kết hydro là trường hợp đặc biệt của tương tác lưỡng cực - lưỡng cực, giữa nguyên tử hydro trong trong liên kết phân cực N-H, O-H, hay F-H và 1 nguyên tử có độ âm điện mạnh O, N, hay F.

A — H···B hay A — H···A

A & B là N, O, hay F

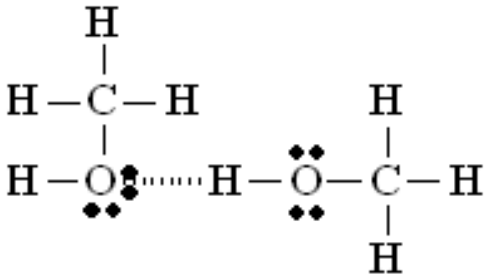


Vẽ liên kết hydro (nếu có) giữa hai phân tử của các chất sau:

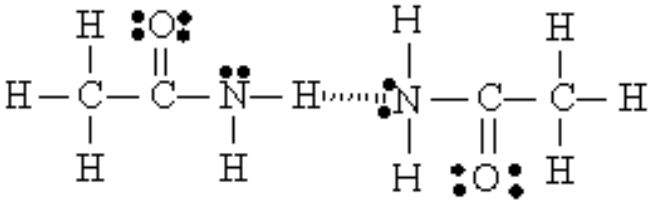
a) C_2H_6 b) CH_3OH c) CH_3-CO-NH_2

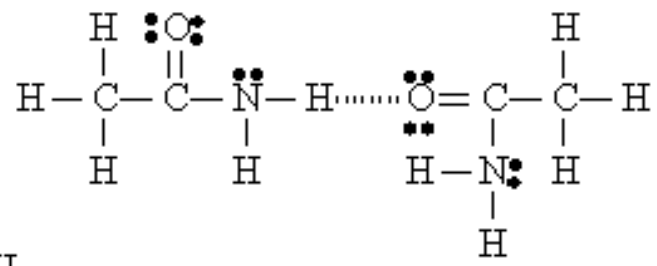
a) Trong C_2H_6: không có liên kết hydro giữa hai phân tử.

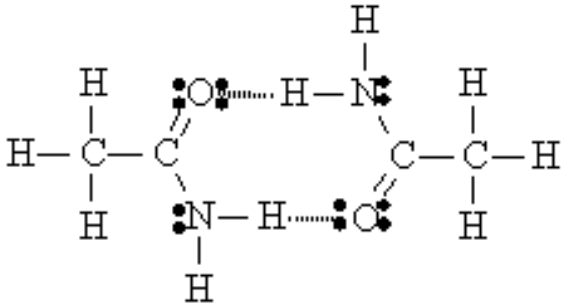
b) Trong CH_3OH: H liên kết cộng hóa trị với O trong cùng phân tử và tạo liên kết hydro với cặp điện tử cô lập trên O của phân tử kế cận.



c) Trong CH_3-CO-NH_2: giữa hai phân tử có thể có một hay hai liên kết hydro (giữa H của phân tử này với N và O của phân tử kia).





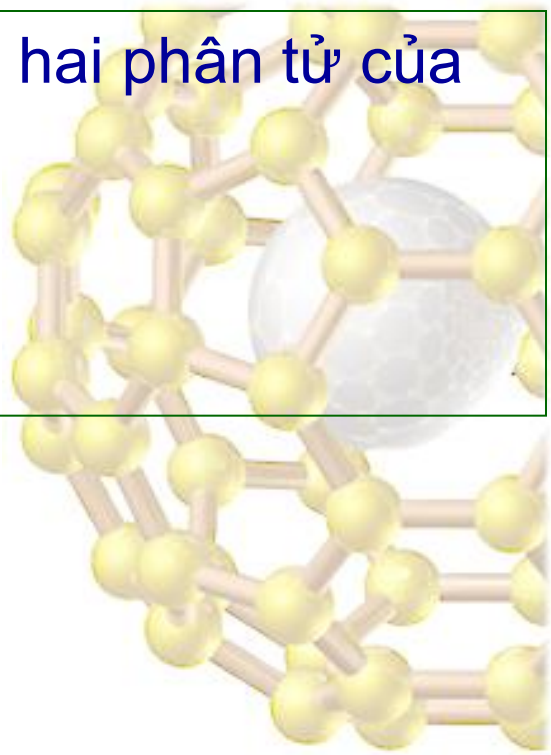


Vẽ liên kết hydro (nếu có) giữa hai phân tử của các chất:

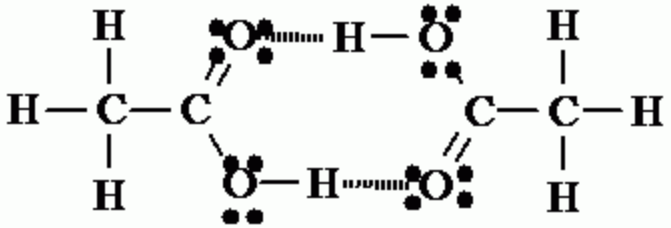
a) CH3-COOH

b) CH3-CH2-OH

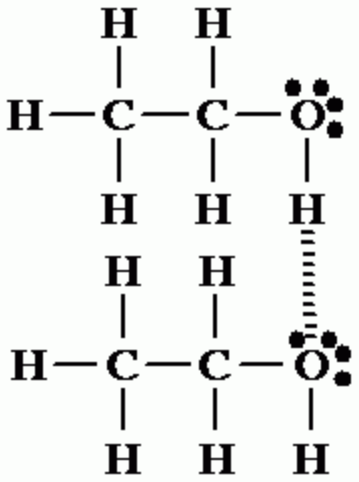
c) CH3-CO-CH3



a)



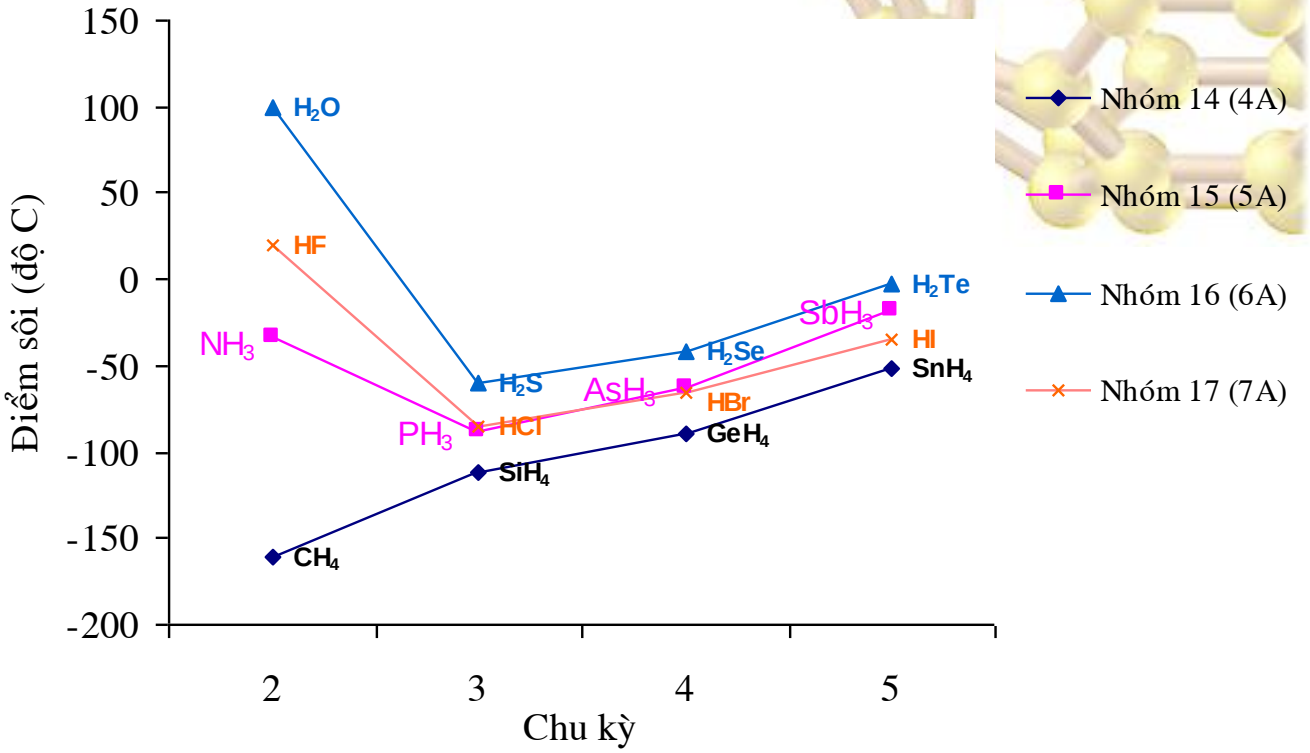
b)



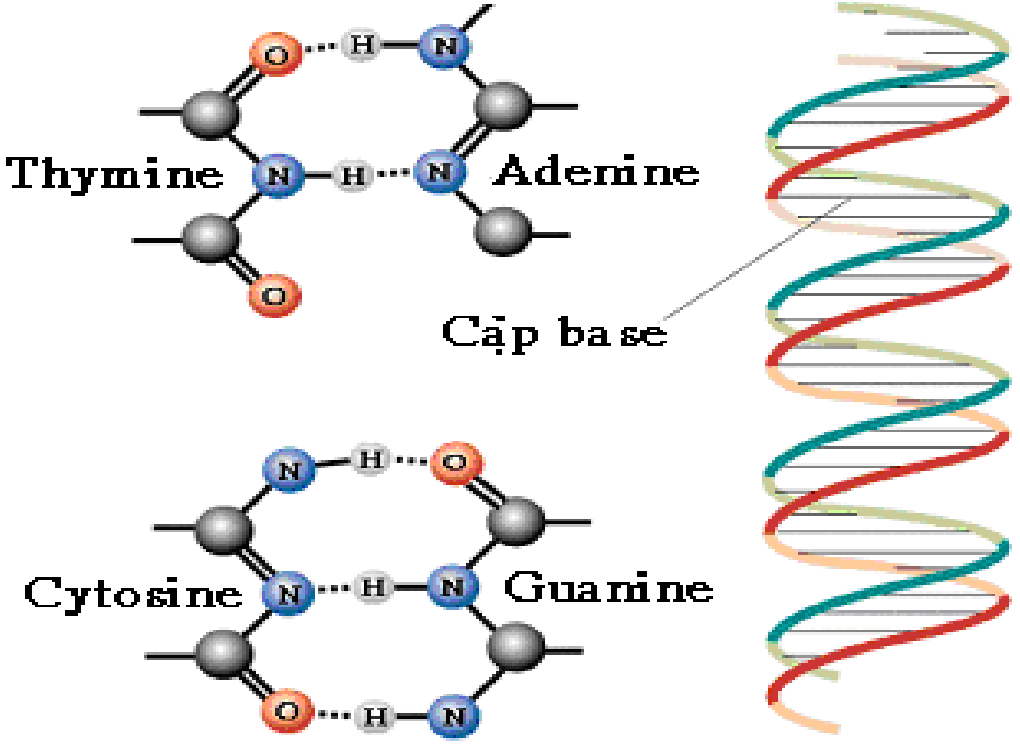
c) Không có

Ý nghĩa của liên kết hydro

- Liên kết hydro ảnh hưởng mạnh trên điểm sôi của các hidrua thuộc các nguyên tố nhóm 4-7.



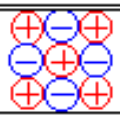
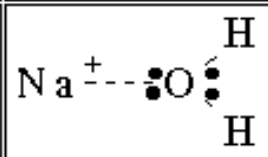
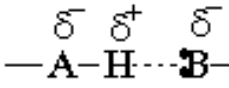
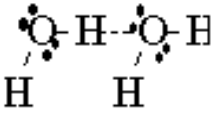
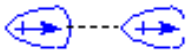
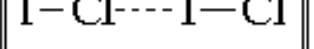
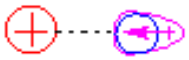
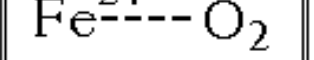
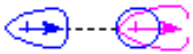
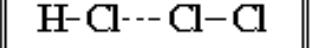
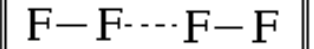
❖Tuy cường độ của liên kết hydro tương đối thấp *(10-40 kJ/mol, ~ 5% năng lượng của liên kết đơn cộng hóa trị)* nhưng cường độ tổng hợp của nhiều liên kết hydro có thể có giá trị lớn.



Acid deoxyrobonucleic (DNA), gồm hai chuỗi phân tử quấn vào nhau thành một dạng xoắn dài. Các liên kết hóa trị mạnh kết nối các nguyên tử trong mỗi chuỗi và hai chuỗi quấn vào với nhau được kết nối qua hàng triệu liên kết hydro.

Năng lượng của các lực liên phân tử

ghi theo thứ tự giảm dần cường độ

		Mô hình	Lực hút	N. lượng (kJ/mol)	Thí dụ
Lực nội phân tử	Ion		Cation - Anion	400-4000	NaCl
	Cộng hóa trị		Nhân - Cặp điện tử dùng chung	150-1100	H-H
	Kim loại		Cation - Điện tử bất định xứ	75-1000	Fe
Lực liên phân tử	Ion-Lc		Điện tích ion - Điện tích lc	40-600	
	Liên kết hydro		Liên kết phân cực với H- Điện tích lc	10-40	
	Lc-Lc		Điện tích lc - Điện tích lc	5-25	
	Ion-Lc cảm ứng		Điện tích ion- Điện tích cãm ứng	3-15	
	Lc-Lc cảm ứng		Điện tích lc - Điện tích cãm ứng	2-10	
	Khuêch tán		Điện tích cãm ứng- Điện tích cãm ứng	0.05-40	

Lc: Lưỡng cực

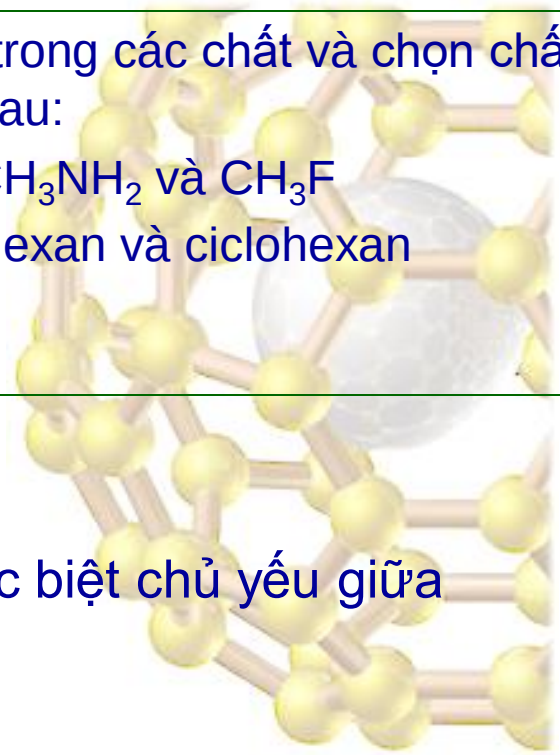
Dự đoán loại lực liên phân tử chủ yếu trong các chất và chọn chất có điểm sôi cao trong các cặp chất sau:

a) $MgCl_2$ và PCl_3

b) CH_3NH_2 và CH_3F

c) CH_3OH và CH_3CH_2OH

d) Hexan và ciclohexan



Cách làm:

- Xem xét cấu trúc để xác định các khác biệt chủ yếu giữa hai chất trong từng cặp.
- Xem N, O, F có liên kết với H không?
- Hai phân tử có khối lượng và hình dạng khác nhau?
- Để xếp hạng các lực liên phân tử cần tham khảo bảng ghi năng lượng các lực liên phân tử và nhớ rằng:
  - *Lực liên kết (nội phân tử) mạnh hơn lực liên phân tử.*
  - *Liên kết hydro là loại lực lưỡng cực-lưỡng cực mạnh.*
  - *Lực khuếch tán giữ vai trò quyết định khi sự khác nhau chủ yếu là về khối lượng mol hay hình dạng phân tử*

a) $MgCl_2$ và PCl_3 b) CH_3NH_2 và CH_3F

c) CH_3OH và CH_3CH_2OH d) Hexan và ciclohexan

a. $MgCl_2$: liên kết ion → lực liên kết ion

PCl_3: phân tử phân cực → lực Lc-Lc

→ $MgCl_2$ có điểm sôi cao hơn PCl_3

b. CH_3NH_2: lực Lc-Lc, liên kết hydro

CH_3F: lực Lc-Lc

→ CH_3NH_2 có điểm sôi cao hơn CH_3F

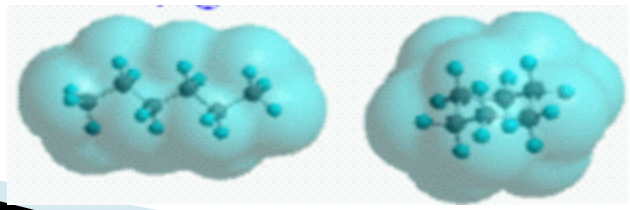
c. CH_3OH, CH_3CH_2OH: liên kết hydro

$M_{C2H5OH} > M_{CH3OH}$: lực khuếch tán C_2H_5OH lớn hơn

→ C_2H_5OH có điểm sôi cao hơn CH_3OH

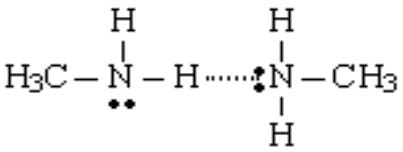
d. Hexan và ciclohexan: không phân cực, khối lượng mol gần bằng nhau nhưng có hình dạng khác nhau

$MgCl_2$ (1412°C)
PCl_3 (76°C)
CH_3NH_2 (-6.3°C)
CH_3F (-78.4°C)
CH_3OH (64.7°C)
C_2H_5OH (78.5°C)
Hexan (69°C)
ciclohexan (80.7°C)

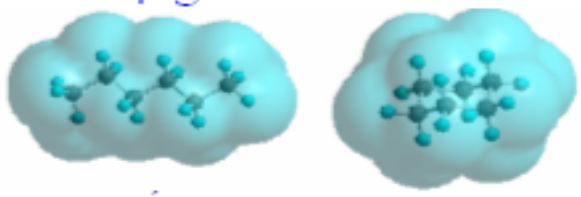


Hexan tạo sự tiếp xúc liên phân tử ít hơn ciclohexan
→ lực khuếch tán nhỏ hơn
→ điểm sôi thấp hơn

a) $MgCl_2$ gồm Mg^{2+} và Cl^- liên kết với nhau qua lực liên kết ion.
PCl_3 gồm các phân tử phân cực, do đó giữa các phân tử có lực lưỡng cực-lưỡng cực. Các lực trong $MgCl_2$ mạnh hơn, vì vậy $MgCl_2$ có điểm sôi cao hơn điểm sôi của PCl_3.
b) CH_3NH_2 và CH_3F đều gồm các phân tử phân cực có khối lượng mol gần bằng nhau, CH_3NH_2 có các liên kết N-H, vì vậy liên kết hydro có thể được tạo ra.



CH_3F chứa liên kết C-F nhưng không có liên kết H-F, vì vậy lực lưỡng cực-lưỡng cực xảy ra nhưng không có liên kết hydro. Như vậy, CH_3NH_2 có điểm sôi cao hơn điểm sôi của CH_3F.
c) Phân tử CH_3OH và CH_3CH_2OH đều có liên kết O-H do đó có thể tạo liên kết hydro kiên phân tử. Ngoài ra, CH_3CH_2OH có nhiều hơn CH_3OH một nhóm $-CH_2-$ nên có khối lượng mol lớn hơn, tương ứng với lực khuếch tán mạnh hơn; như vậy CH_3CH_2OH có điểm sôi cao hơn điểm sôi của CH_3OH.
d) Hexan và ciclohexan đều là các phân tử không phân cực, có khối lượng mol gần bằng nhau, nhưng có hình dạng khác nhau.



Phân tử hexane dạng trụ tạo sự tiếp xúc liên phân tử ít hơn ciclohexan dạng đĩa do đó ciclohexan có lực khuếch tán lớn hơn và điểm sôi cao hơn hexan.
Dữ liệu thực nghiệm về điểm sôi để kiểm tra dự đoán:

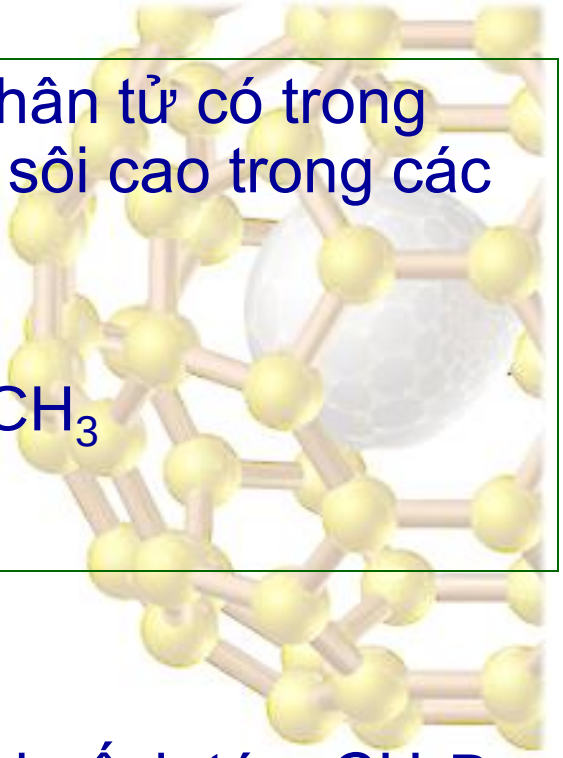
a) $MgCl_2$ (1412°C) và PCl_3 (76°C)
b) CH_3NH_2 (-6.3°C) và CH_3F (-78.4°C)
c) CH_3OH (64.7°C) và CH_3CH_2OH (78.5°C)
d) Hexan (69°C) và ciclohexan (80.7°C)

Dự đoán tất cả các loại lực liên phân tử có trong các chất và chọn chất có điểm sôi cao trong các cặp chất sau:

a) CH_3Br và CH_3F

b) $CH_3CH_2CH_2$-OH và $CH_3CH_2OCH_3$

c) C_2H_6 và C_3H_8



Giải:

a) Lực lưỡng cực-lưỡng cực, lực khuếch tán: CH_3Br

b) Liên kết hydro, lực lưỡng cực-lưỡng cực, lực khuếch tán: $CH_3CH_2CH_2OH$

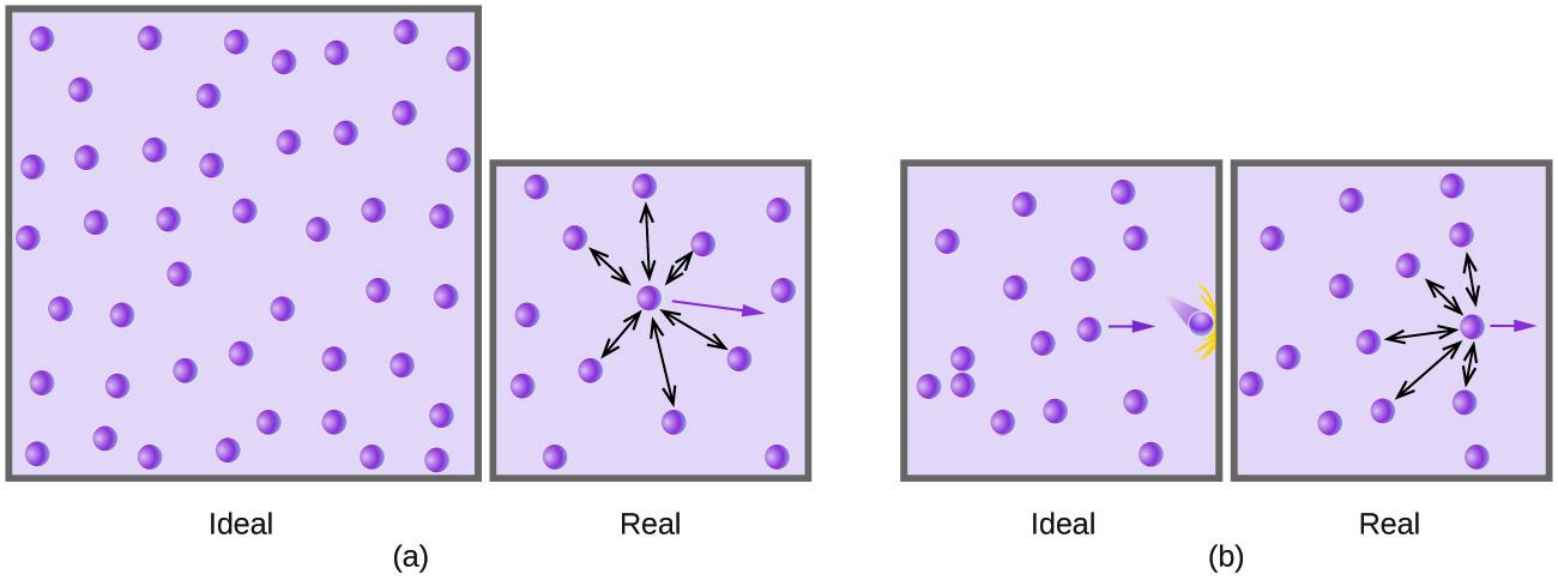
c) Lực khuếch tán: C_3H_8

Chất khí

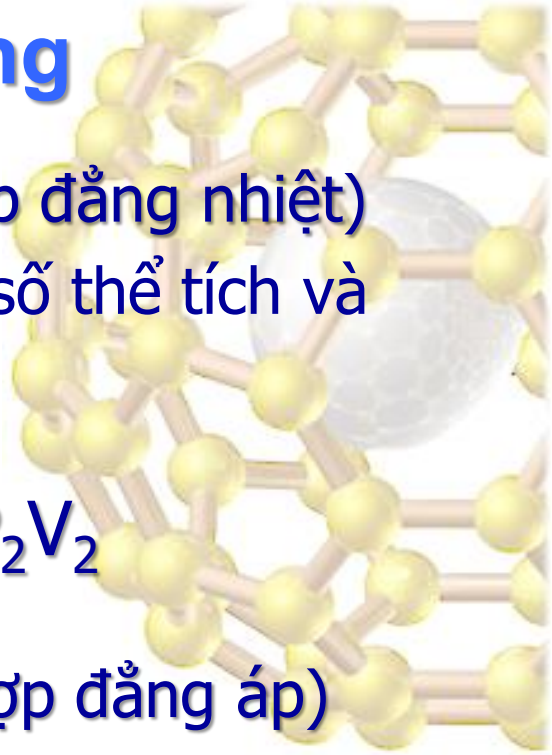
- Không có hình dạng và thể tích cố định, tùy thuộc vào bình chứa
- Có mùi hoặc không mùi, không vị: khí NH_3 mùi khai, khí O_2 không mùi, khí Cl_2 mùi sốc, khí H_2S mùi trứng thối…
- Có màu hoặc không màu: khí Br_2 màu nâu, khí H_2 không màu…

Cl_2 Br_2 I_2

- Có khả năng khuếch tán cao, lực liên kết liên phân tử chủ yếu là lực khuyêch tán.
- Chất khí được xác định bằng bốn thông số định lượng: số mol (khối lượng), áp suất, nhiệt độ và thể tích
- Hai trạng thái: khí thực và khí lý tưởng
- Khí lý tưởng: không có sự tương tác giữa các phân tử và kích thước phân tử xem như là rất nhỏ, luôn nghiệm đúng với các định luật thực nghiệm.



Định luật khí thực – khí lý tưởng



1. Định luật Boyle (Áp dụng cho trường hợp đẳng nhiệt)

- Thể tích khí tỷ lệ nghịch với áp suất. Tích số thể tích và áp suất là một hằng số.

$$P \times V = \text{constant} \qquad P_1V_1 = P_2V_2$$

2. Định luật Charles (Áp dụng cho trường hợp đẳng áp)

- Thể tích khí tỷ lệ thuận với nhiệt độ tuyệt đối. Thương số giữa thể tích và nhiệt độ tuyệt đối là một hằng số.

$$V/T = \text{constant} \quad V_1/T_1 = V_2/T_2$$

3. Định luật Gay-Lussac (Áp dụng cho trường hợp đẳng tích)

- Áp suất khí tỷ lệ thuận với nhiệt độ tuyệt đối. Thương số giữa áp suất và nhiệt độ tuyệt đối là một hằng số.

$$P/T = \text{constant} \quad P_1/T_1 = P_2/T_2$$

4. Định luật Avogadro (Áp dụng cho trường hợp đẳng áp và đẳng nhiệt)

- Thể tích khí tỷ lệ thuận với số mol khí. Thương số giữa thể tích và số mol khí là một hằng số.

$$V/n = \text{constant} \quad V_1/n_1 = V_2/n_2$$

5. Định luật khí lý tưởng

- Thể tích khí tỷ lệ thuận với số mol khí và nhiệt độ tuyệt đối, tỷ lệ nghịch với áp suất khí.

$$PV = nRT$$

$$P_1V_1/n_1T_1 = P_2V_2/n_2T_2$$

$0.082057\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$
$0.083145\ \text{bar L K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$
$8.3145\ \text{kPa L K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$
$8.3145\ \text{Pa m}^3\ \text{mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$
$8.3145\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$

6. Hỗn hợp khí

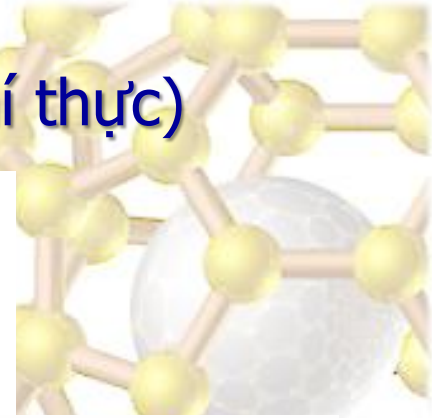
- Tổng số mol khí: $n_{tổng} = n_1 + n_2 + n_3 + \ldots$
- Áp suất tổng: $P_{tổng} = P_1 + P_2 + P_3 + \ldots$

$$= n_1RT/V + n_2RT/V + n_3RT/V + \ldots$$

Phân mol: $x_i = n_i/n_{tổng}$

7. Phương trình Van der Waals (phương trình khí thực)

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$



Khí	Hằng số van der Waals		Hệ số nén
	a (bar L^2 mol^{-2})	b (L mol^{-1})	
H_2	0.2452	0.0265	1.006
He	0.0346	0.0238	1.005
Ideal gas	0	0	1
N_2	1.370	0.0387	0.998
CO	1.472	0.0395	0.997
O_2	1.382	0.0319	0.994
CH_4	2.303	0.0431	0.983
NF_3	3.58	0.0545	0.965
CO_2	3.658	0.0429	0.950
N_2O	3.852	0.0444	0.945
C_2H_6	5.580	0.0651	0.922
NH_3	4.225	0.0371	0.887
SF_6	5.580	0.0651	0.880
C_3H_8	9.39	0.0905	a
SO_2	7.857	0.0879	a

Tính chất của chất lỏng

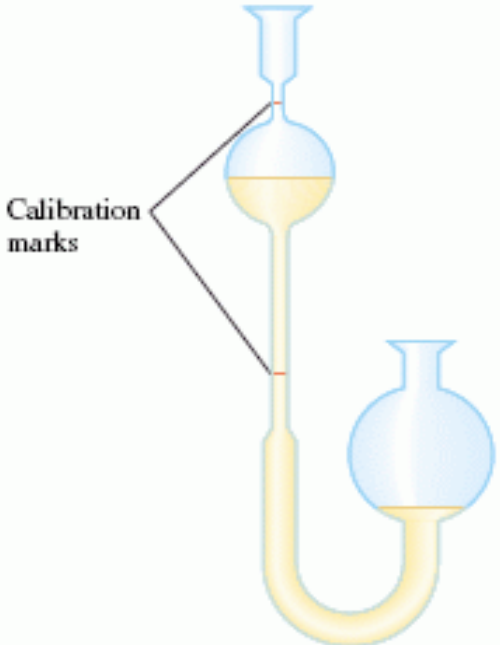
- Độ nhớt (viscosity) η

Là tính chất các lớp chất lỏng cản lại chuyển động của chúng đối với nhau.

Lực liên phân tử càng lớn, độ nhớt càng tăng.

water

Motor oil



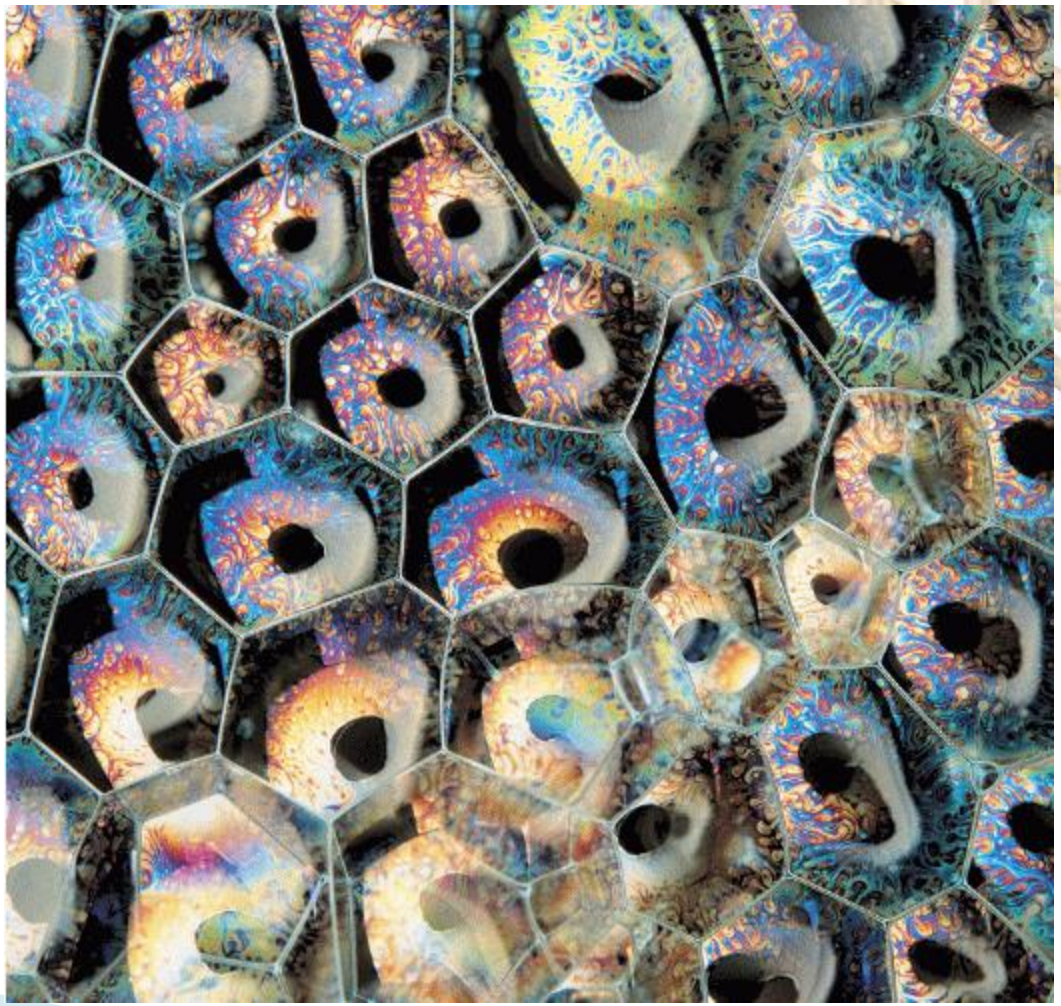
Nhớt kế Ostwald

quids at 20°C

Viscosity (N s/m²)*
3.16×10^{-4}
6.25×10^{-4}
4×10^{-3}
9.69×10^{-4}
1.20×10^{-3}
2.33×10^{-4}
1.49
1.55×10^{-3}
1.01×10^{-3}

Tính chất của chất lỏng

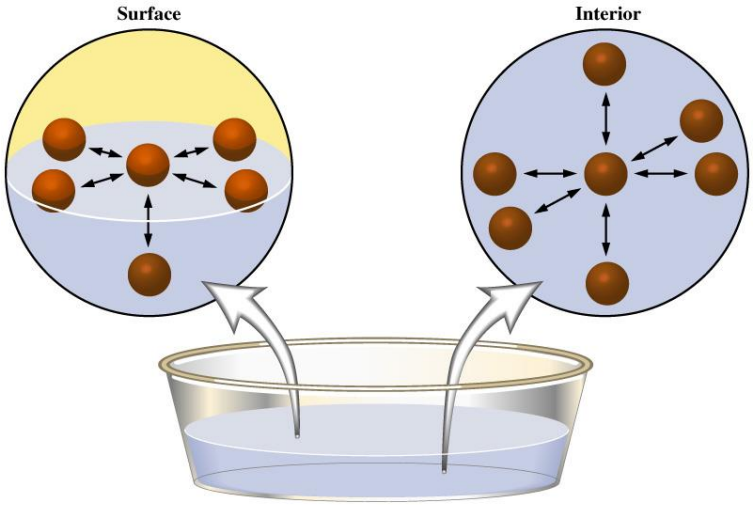
- Sức căng bề mặt (surface tension) σ:

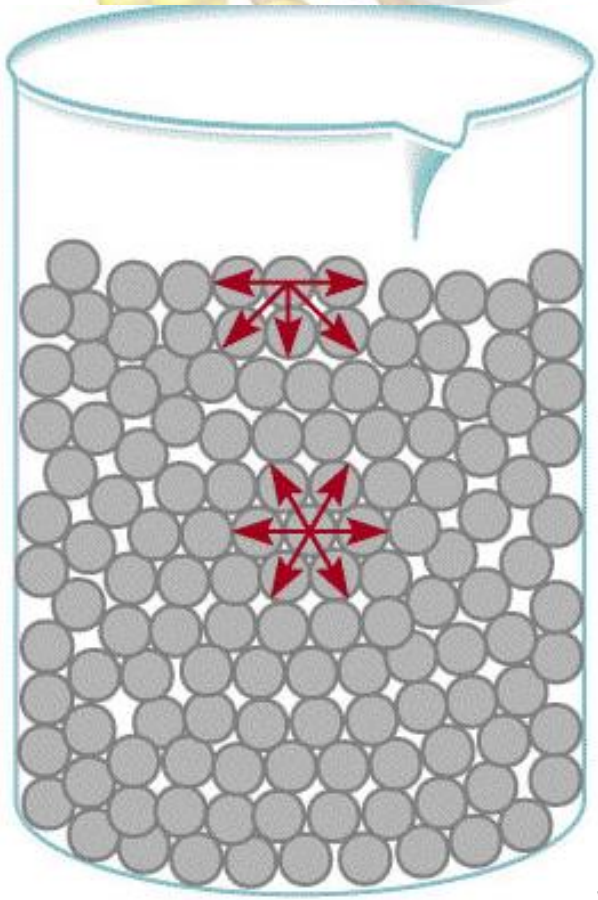


Tính chất của chất lỏng

- Sức căng bề mặt (surface tension) σ:

Năng lượng cần để tăng diện tích bề mặt trong 1 đv thể tích.



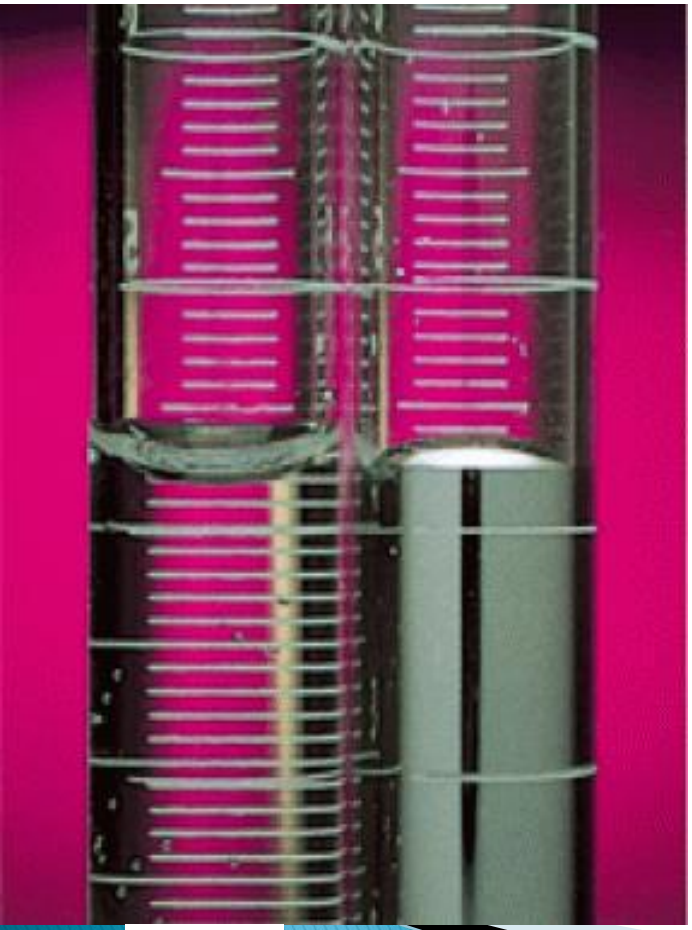


Lực liên phân tử càng lớn, sức căng bề mặt càng tăng.

Tính chất của chất lỏng

- Hiện tượng mao dẫn (capillary action):

Chất lỏng tiếp xúc với chất rắn không tan:



- *Lực hút giữa các phân tử cùng loại (lỏng-lỏng)= lực cố kết (cohesion)*
- *Lực hút giữa phân tử khác nhau* (rắn-lỏng) = lực bám dính (adhesion)

- **Nước tiếp xúc với thủy tinh**

→ **Nước làm ướt thủy tinh (mặt thoáng lõm)**

do lực bám dính > lực cố kết

- **Thủy ngân tiếp xúc với thủy tinh**

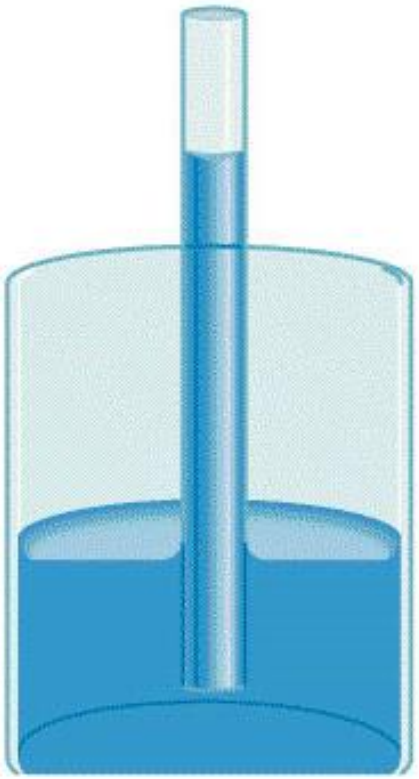
→ **Hg không làm ướt thủy tinh (mặt thoáng lồi)**

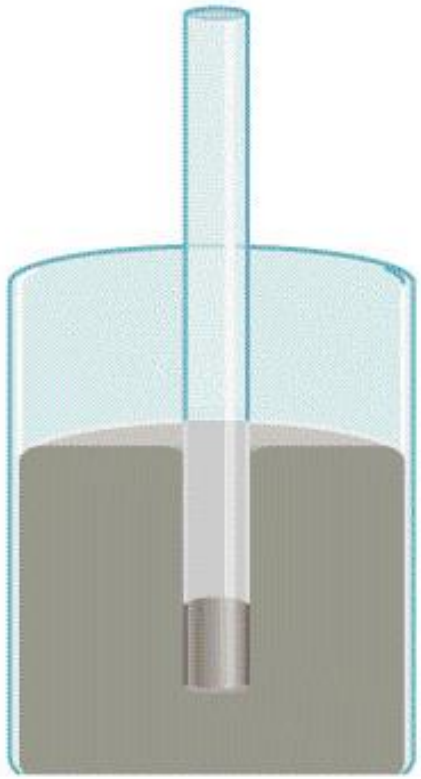
do lực bám dính < lực cố kết

H_2O Hg

Tính chất của chất lỏng

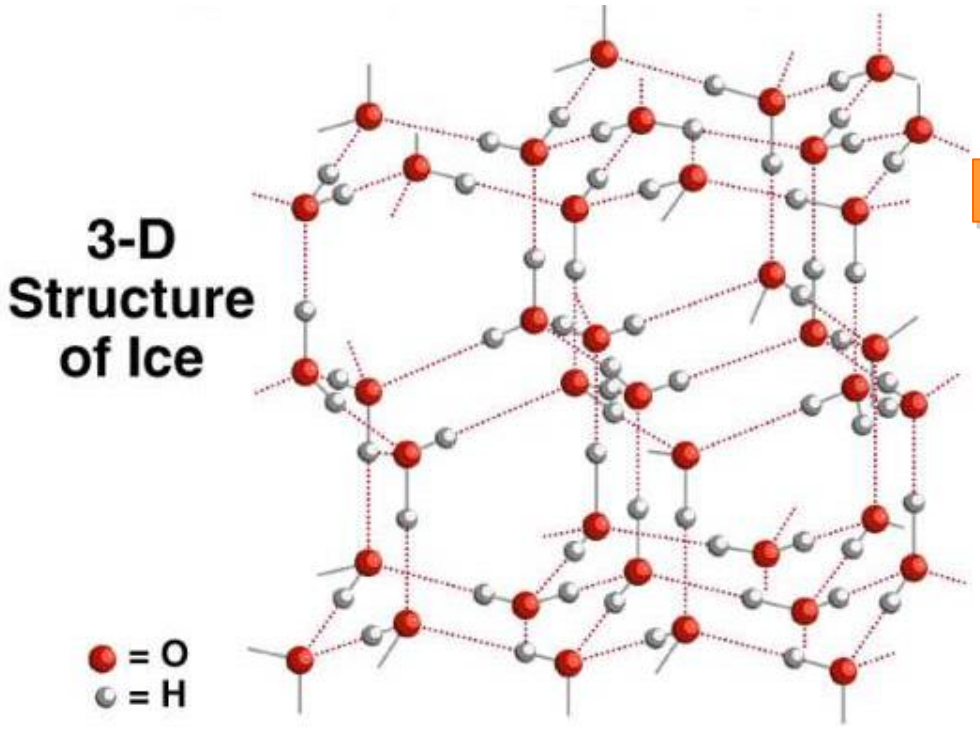
- Hiện tượng mao dẫn (capillary action):





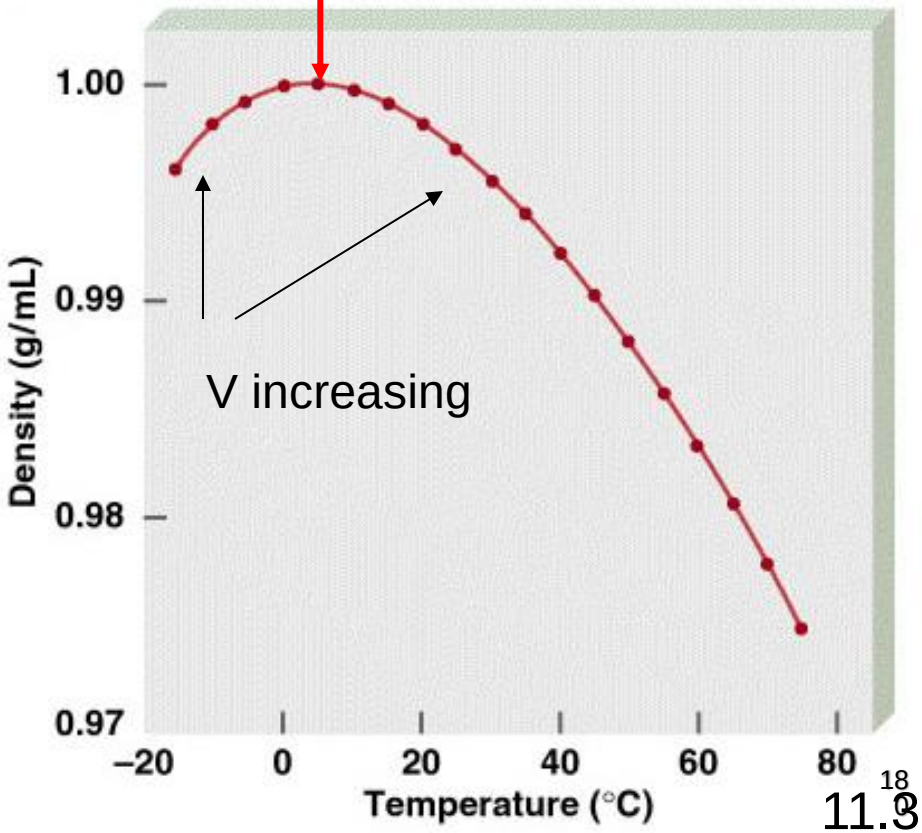
Dựa vào chiều cao cột chất lỏng dâng lên, tính được sức căng của bề mặt chất lỏng.

Nước là chất lỏng đặc biệt

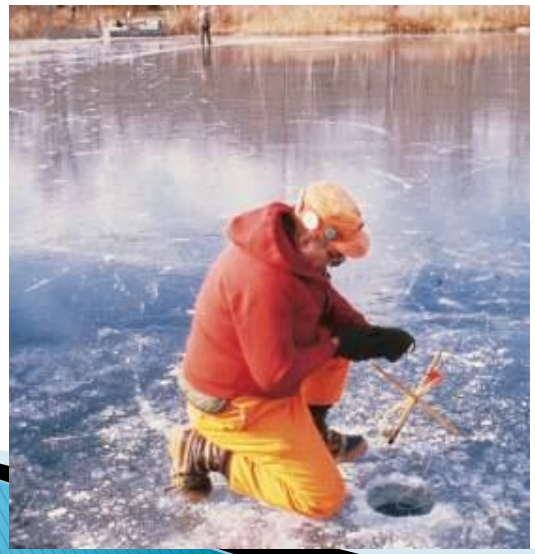


Maximum Density
4^0C

Tỷ trọng của nước

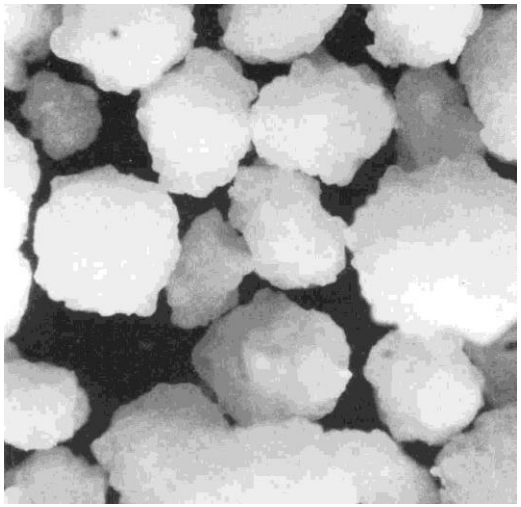


Nước đá nhẹ hơn nước



Chất rắn

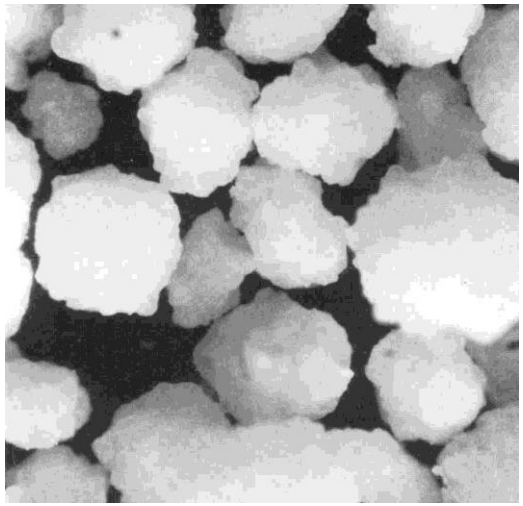
Chất rắn tinh thể và chất rắn vô định hình



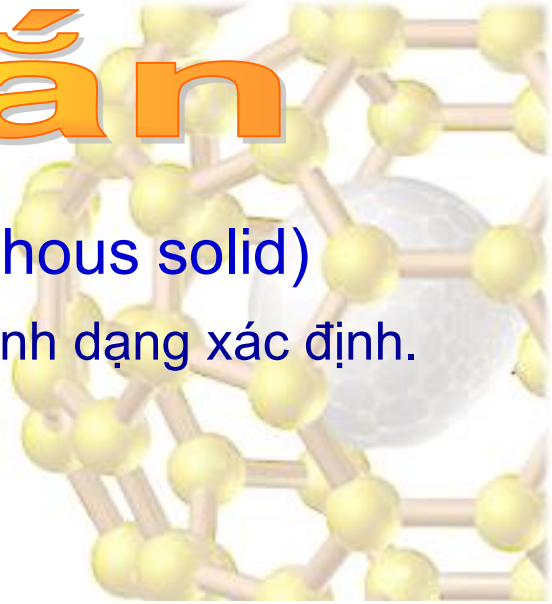
Chất rắn

❖ Chất rắn tinh thể (crystalline solid)

- Có khả năng tự kết tinh thành các hạt nhiều mặt, cạnh ..
- Phân tử, nguyên tử hay ion phân bố 1 cách tuần hoàn theo qui luật nhất định, tạo mạng lưới không gian đều.
- Đơn vị cấu trúc nhỏ nhất được gọi ô mạng cơ sở (unit cell)
- Có những tính chất vật lý không giống nhau theo những hướng khác nhau (bất đẳng hướng về tính chất).

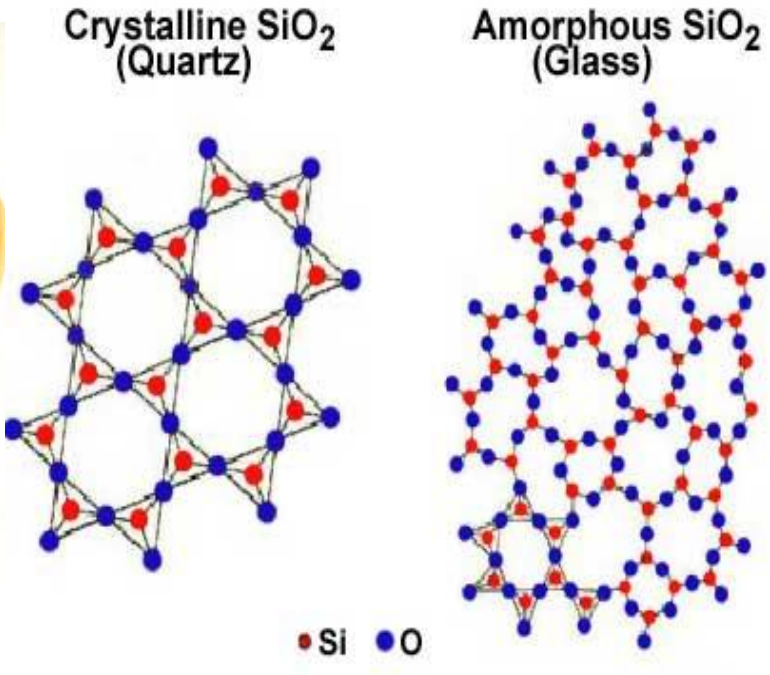


Chất rắn



❖ Chất rắn vô định hình (amorphous solid)

- Không tự kết tinh thành tinh thể có hình dạng xác định.
- Các cấu tử sắp xếp hỗn độn
- Tính chất vật lý có tính đẳng hướng

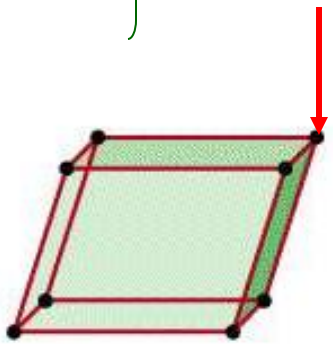


Mạng lưới tinh thể và ô mạng cơ sở

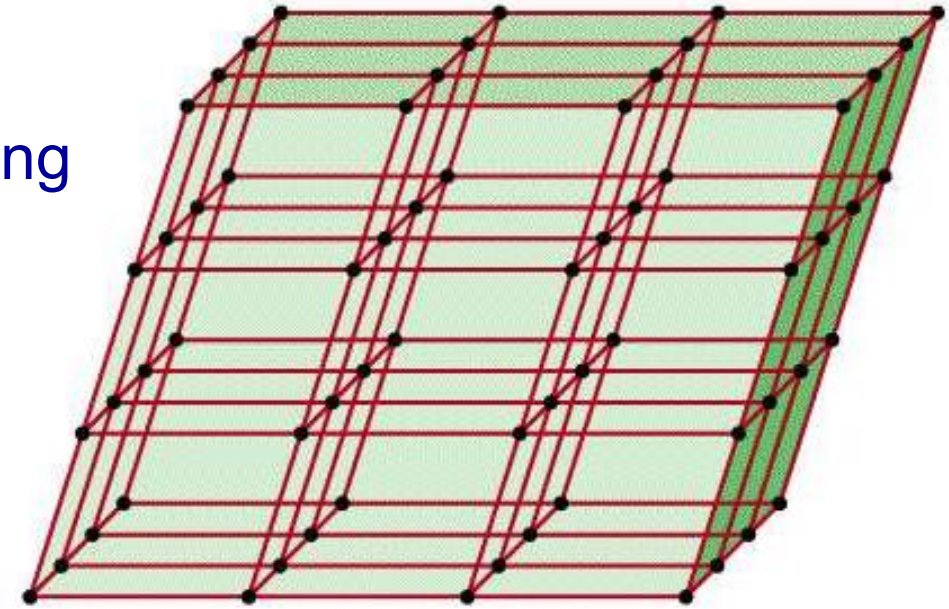
Một ô mạng cơ sở (*unit cell) là đơn vị cấu trúc nhỏ nhất của chất rắn tinh thể* .

- Nguyên tử
- Phân tử
- Ion

Nút mạng



Ô mạng cơ sở

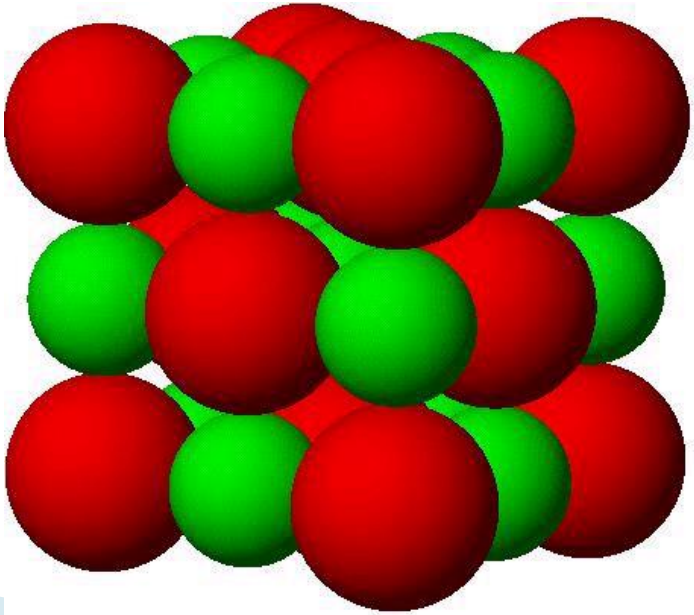


Mạng tinh thể 3 chiều

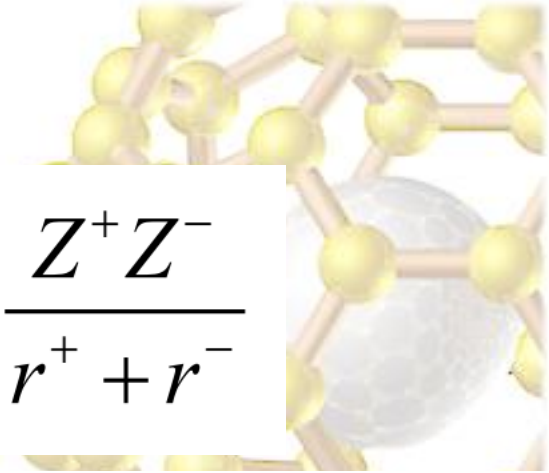
Các dạng mạng lưới tinh thể

Tinh thể mạng ion

- Nút mạng bị chiếm luân phiên bởi các cation và anion
- Liên kết nhau bằng lực hút tĩnh điện (lực ion-ion)
- Cứng, dễ vỡ, nhiệt nóng chảy cao
- Dẫn nhiệt và điện kém
- Dẫn điện khi nấu chảy (ion chuyển động tự do)



Born – Lande (1918)



$$U = -\frac{AN_o Z^+ Z^- e^2}{4\pi\varepsilon_o (r^+ + r^-)}\left(1 - \frac{1}{n}\right) = -k\frac{Z^+ Z^-}{r^+ + r^-}$$

A là hằng số Madelung, đặc trưng cho kiểu mạng tinh thể ion

N_o là số Avogadro (6.022×10^{-23} mol^{-1})

e là điện tích nguyên tố (1.602×10^{-19} C)

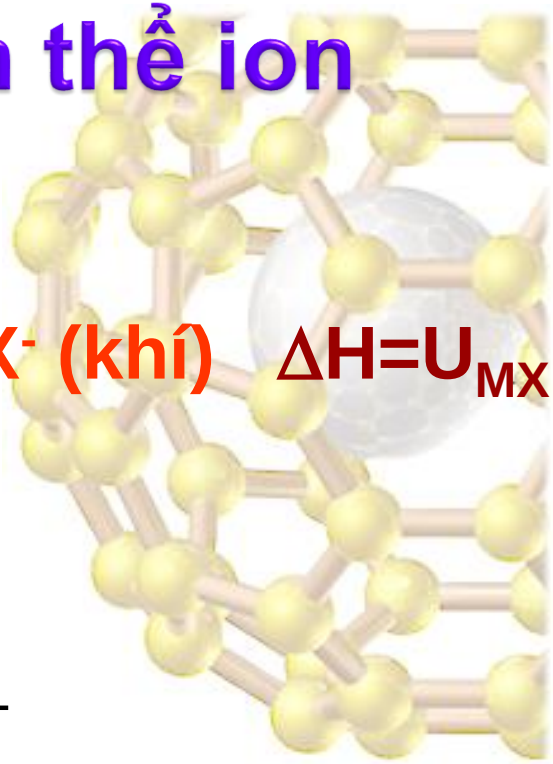
ε_o là hằng số điện môi trong chân không (8.8543×10^{-12} $C^2m^{-1}J^{-1}$)

Z^+, Z^- là giá trị điện tích ion dương và ion âm, ví dụ, NaCl có $Z^+ = Z^- = 1$

r^+, r^- là bán kính cation và anion

n là hằng số đặc trưng cho cấu hình ion

Năng lượng mạng tinh thể ion



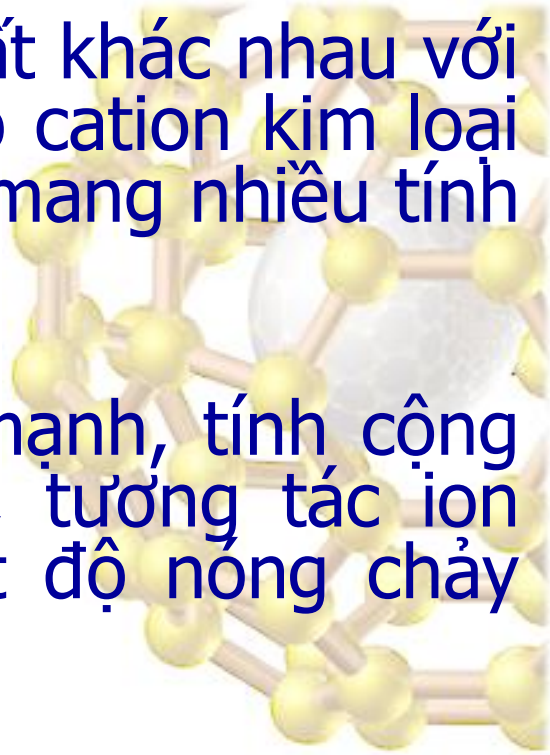
MX (tinh thể ion) $\rightarrow$ M^+(khí) + X^- (khí) $\Delta H = U_{MX}$

Công thức Kapustinski (1956)

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

Khi lk có phần cộng hóa trị tương đối lớn thì công thức này không còn chính xác.

- Khi kim loại tạo được nhiều hợp chất khác nhau với cùng một anion, hợp chất trong đó cation kim loại có điện tích dương càng cao, càng mang nhiều tính cộng hóa trị.



- Khi sự biến dạng ion xảy ra càng mạnh, tính cộng hóa trị của hợp chất ion càng tăng, tương tác ion trong mạng tinh thể giảm, làm nhiệt độ nóng chảy của hợp chất giảm.

Ví dụ: KCl, NaCl và AgCl

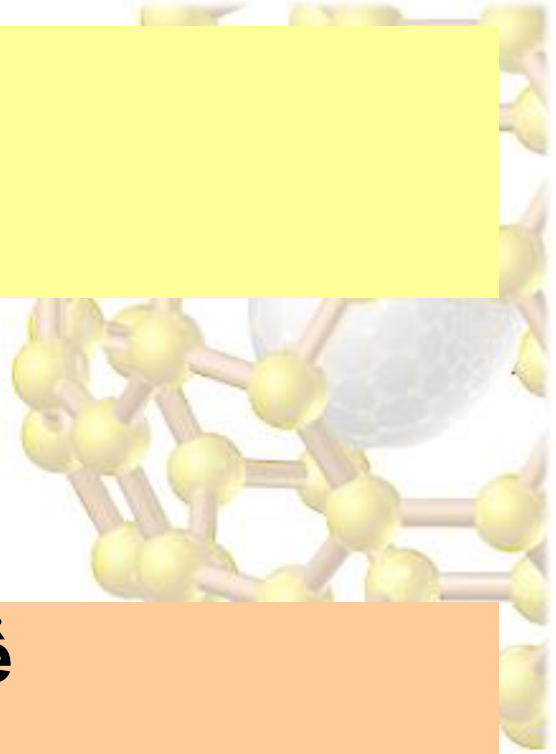
NaCl > KCl > AgCl

Các yếu tố ảnh hưởng đến sự biến dạng ion là:
- Mật độ điện tích q/r của cation: mật độ điện tích dương của cation càng lớn, cation càng dễ gây biến dạng anion, tính cộng hóa trị của hợp chất càng cao. Mật độ điện tích của cation cao khi cation có số oxi hóa cao, bán kính nhỏ (thường gặp ở các cation của nguyên tố d), thông thường sự biến dạng ion xảy ra đáng kể khi các cation có số oxi hóa +3 trở lên.

- Cấu hình electron của cation: cation có cấu hình 18 electron dễ bị biến dạng ion nhất, kế đến là các cation có cấu hình phân lớp d chưa đầy đủ electron, các cation có 8 electron ở lớp vỏ ngoài cùng bị biến dạng ion yếu nhất.

- Kích thước anion: anion có kích thước càng lớn càng dễ bị biến dạng

Năng lượng mạng tinh thể



Độ bền mạng tinh thể

Khả năng hòa tan

Nhiệt độ sôi

Nhiệt độ nóng chảy

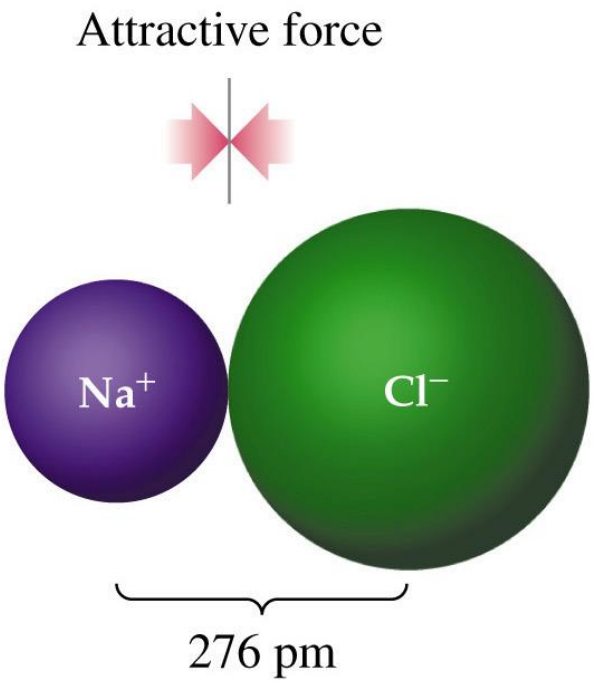
So sánh nhiệt độ nóng chảy NaCl và MgO

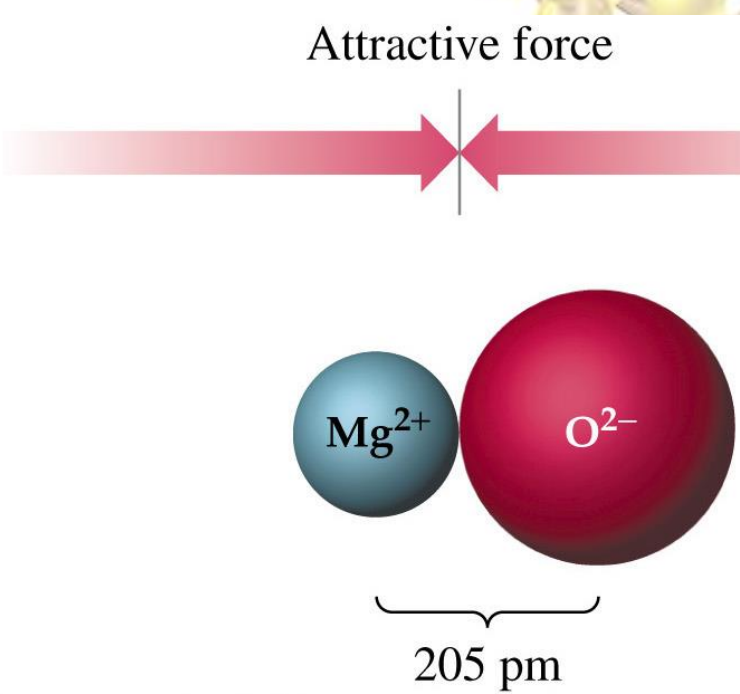
MgO T_{nc} = 2852°C Mg^{2+} O^{2-}

NaCl T_{nc} = 800°C Na^{+} Cl^{-}

T_{nc} ~ U mà U ~ $Z_c Z_a$; U ~ $1/r_c+r_a$

U (MgO) ≈ 4 U(NaCl) nên T_{nc}(MgO) ≈ 3.6 T_{nc} (NaCl)





Copyright © 2005 Pearson Prentice Hall, Inc.

Độ bền nhiệt

Sự phân cực ion↑ → tính cht↑ → tính ion↓ → độ bền nhiệt của tinh thể ion ↓→ Tnc, Tply↓

Chất	LiF	LiCl	LiBr	LiI
T_{nc}, ^0C	848	607	550	469
Chất	$MgCO_3$	$CaCO_3$	$SrCO_3$	$BaCO_3$
T_{nc}, ^0C	600	897	1100	1400

Độ tan

$\Delta H_{hòa\ tan} = \Delta H_{vlý} + \Delta H_s = U + E_h$

✓Năng lượng mạng tinh thể U càng lớn → độ tan ↓

✓Khả năng phân cực nước của cation (~ q^+/r^+) tăng

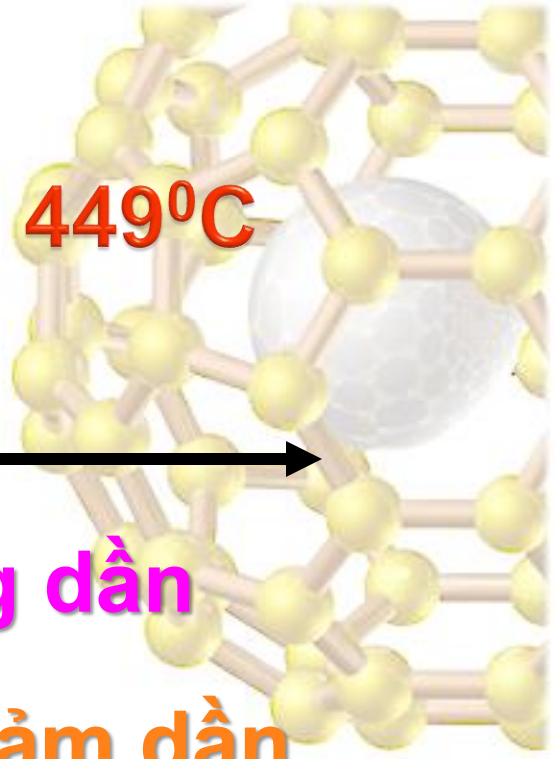
→ lực hút tĩnh điện giữa cation và lưỡng cực nước ↑

→ E_h càng âm→ độ tan ↑

Muối	$CaSO_4$	$SrSO_4$	$BaSO_4$
Độ tan	8.10^{-3}	5.10^{-4}	1.10^{-5}
U (kJ/mol)	2347	2339	2262
E_h (kJ/mol)	-1703	-1598	-1444

T_{nc} 845^0C 605^0C 550^0C 449^0C

LiF LiCl LiBr LiI



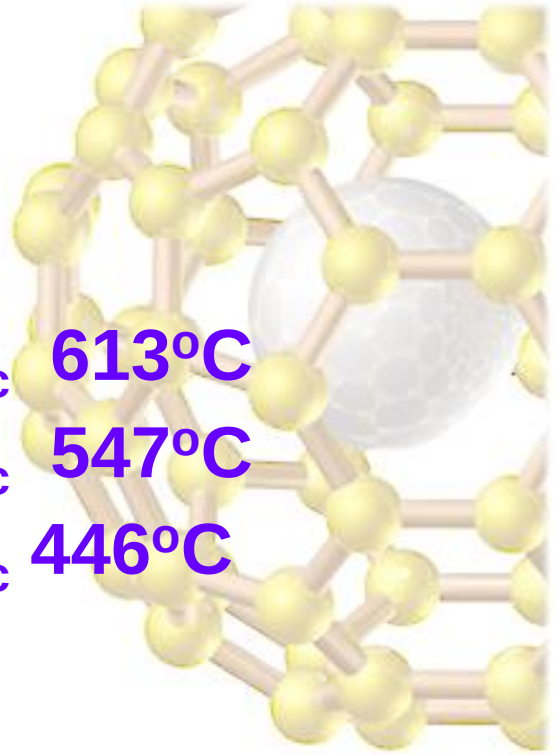
Tính cộng hóa trị tăng dần

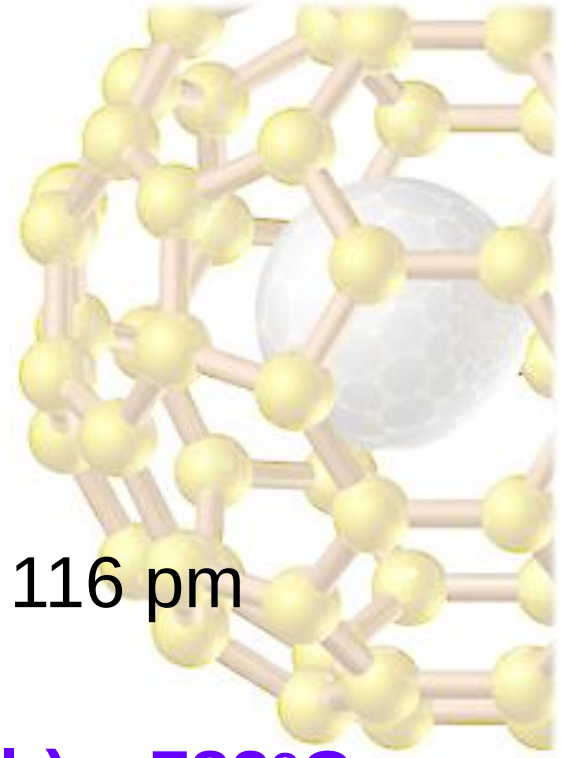
Độ tan trong nước giảm dần

Độ tan trong etanol tăng dần

	Điện tích	bán kính	$T_{nc}[^0C]$	Độ tan	Liên kết
			GREATER POSITIVE CHARGE DENSITY ↓		
NaCl	1+	0.095nm	808	Tan	ion
$MgCl_2$	2+	0.065nm	714	Tan	ion
$AlCl_3$	3+	0.050nm	180	Thủy phân	chtrị
$SiCl_4$	4+	0.041nm	-70	Thủy phân	chtrị

- **LiCl** r_{Cl}- 167 pm **T_{nc} 613°C**
- **LiBr** r_{Br}- 182 pm **T_{nc} 547°C**
- **LiI** r_{I}- 206 pm **T_{nc} 446°C**





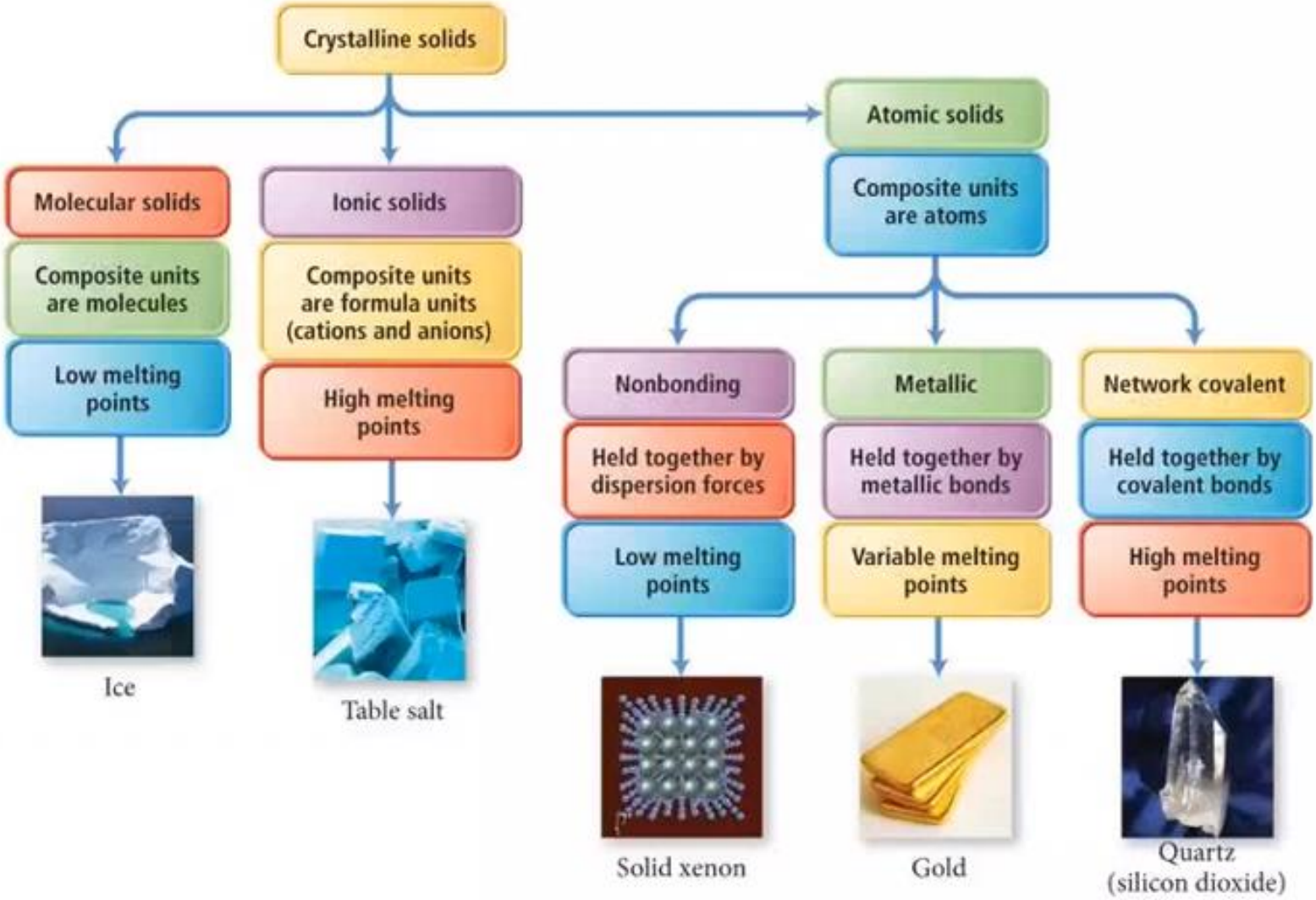
Ca^{2+} **$3s^2\ 3p^6$**

Hg^{2+} **$5s^2 5p^6 5d^{10}$**

$r(Ca^{2+}) = 114$ pm; $r(Hg^{2+}) = 116$ pm

$T_{nc}\ (HgCl_2) = 276^oC$ < $T_{nc}\ (CaCl_2) = 782^oC$

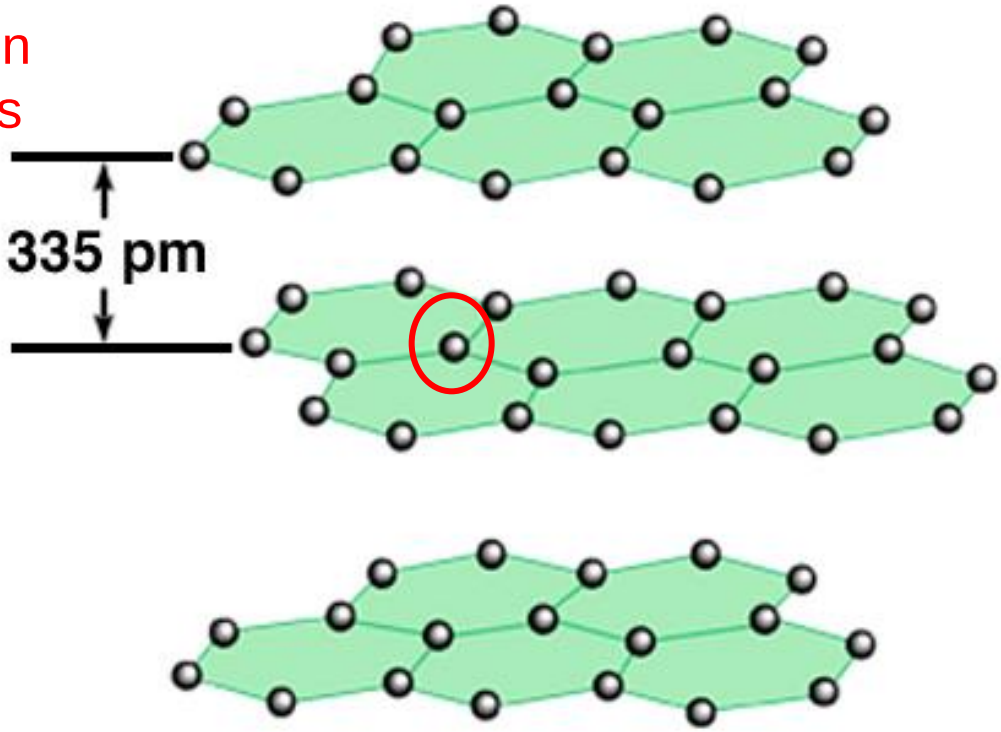
Crystalline Solids: The Fundamental Types

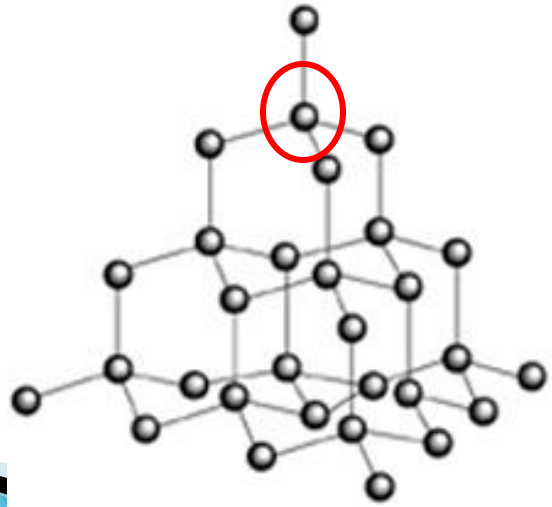


Tinh thể mạng cộng hóa trị

- Nút mạng là những nguyên tử
- Liên kết nhau bằng lực liên kết cộng hóa trị
- Cứng, nhiệt nóng chảy cao
- Dẫn điện và nhiệt kém

carbon atoms

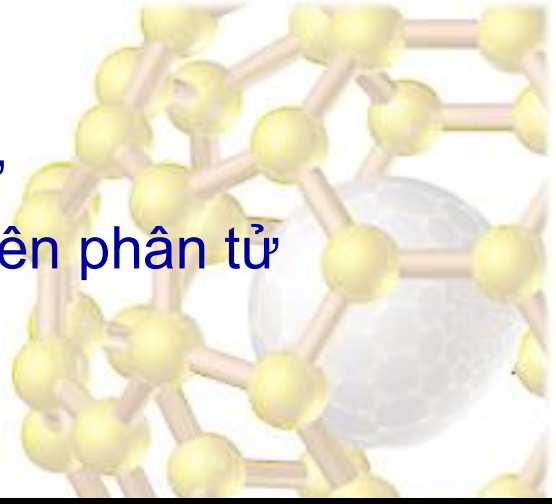




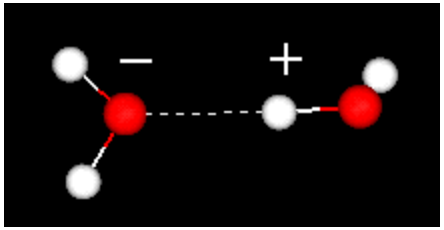
diamond

graphite (unique example)

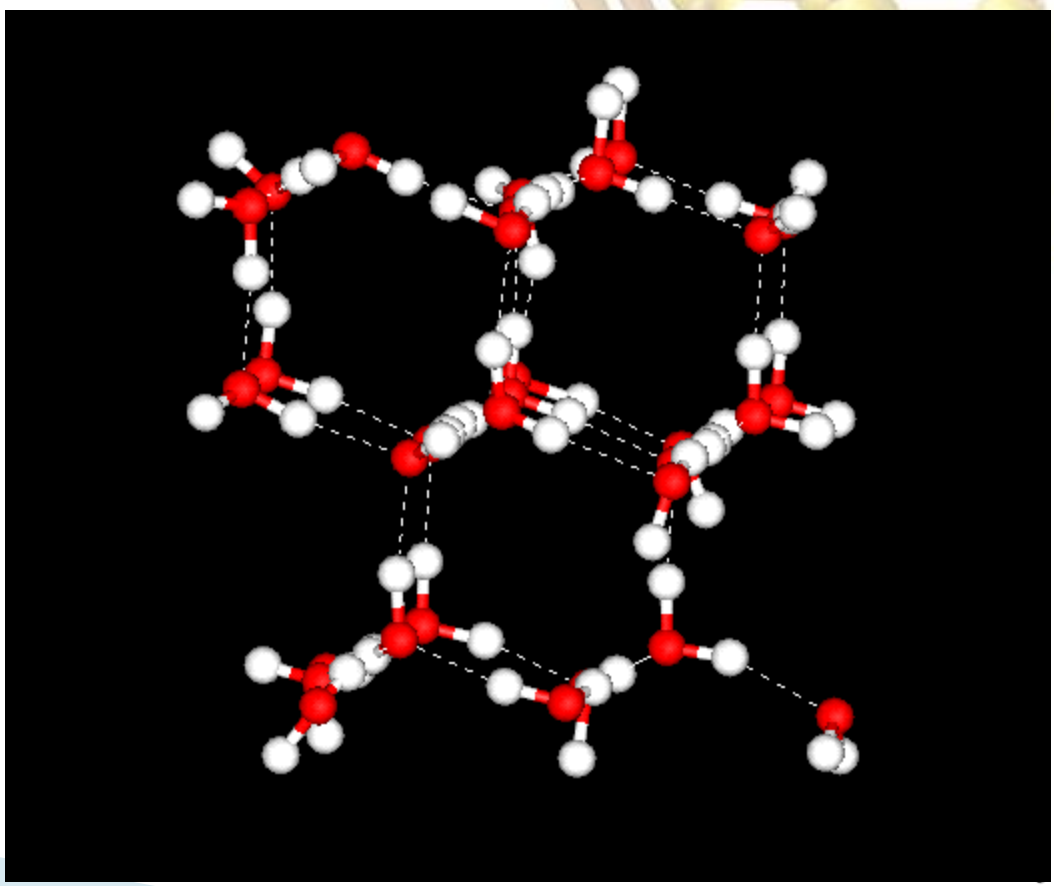
Tinh thể mạng phân tử



- Nút mạng chiếm bởi phân tử
- Liên kết nhau bằng lực hút liên phân tử
- mềm, nhiệt nóng chảy thấp
- Dẫn diện và nhiệt kém

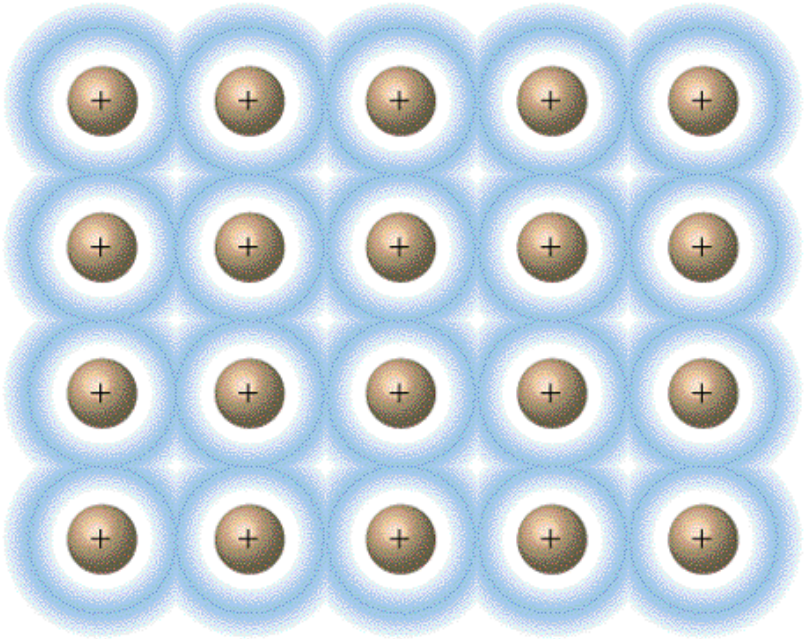


Nước đá là 1 ví dụ điển hình của tinh thể mạng phân tử.



Tinh thể mạng kim loại

- Nút mạng là những nguyên tử kim loại
- Liên kết nhau bằng nối kim loại
- dẻo đến cứng, nhiệt nóng chảy từ thấp đến cao
- Dẫn điện và nhiệt tốt



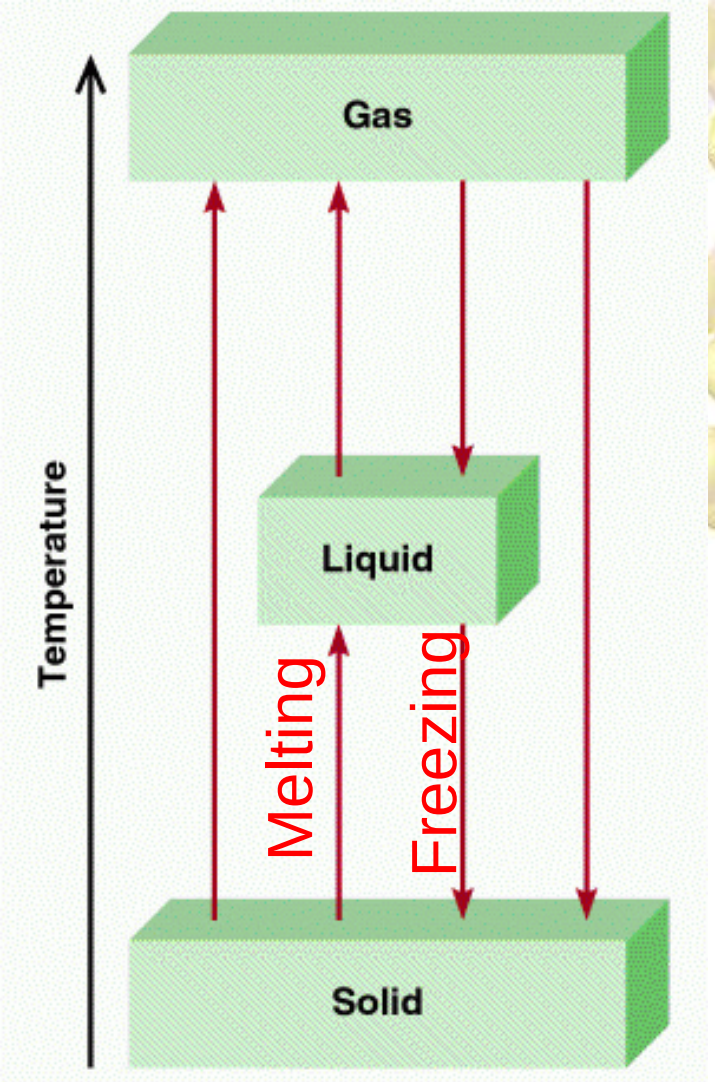
Ion dương bao bọc bởi đám mây electron tự do.

Pha

- Pha rắn: đá
- Pha lỏng: nước

$H_2O\ (s) \rightleftharpoons H_2O\ (l)$

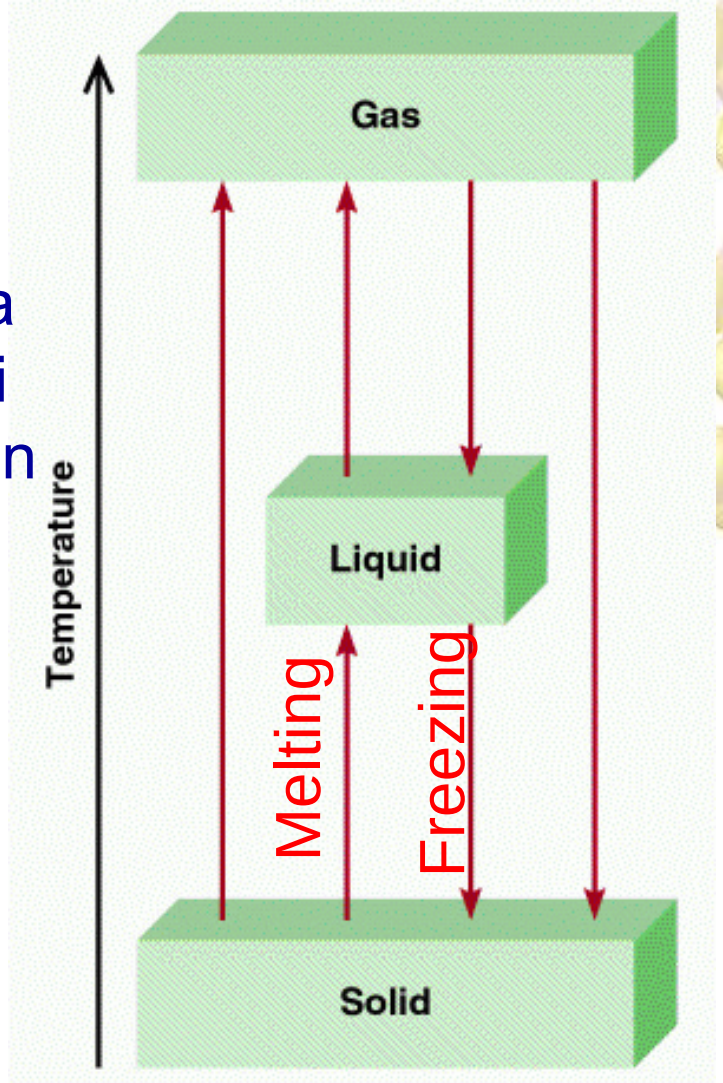
Sự chuyển pha



Sự chuyển pha

$H_2O\ (s) \rightleftharpoons H_2O\ (l)$

Điểm nóng chảy của chất rắn hay điểm đông đặc của chất lỏng là nhiệt độ mà tại đó pha rắn và lỏng cùng tồn tại trong 1 cân bằng.



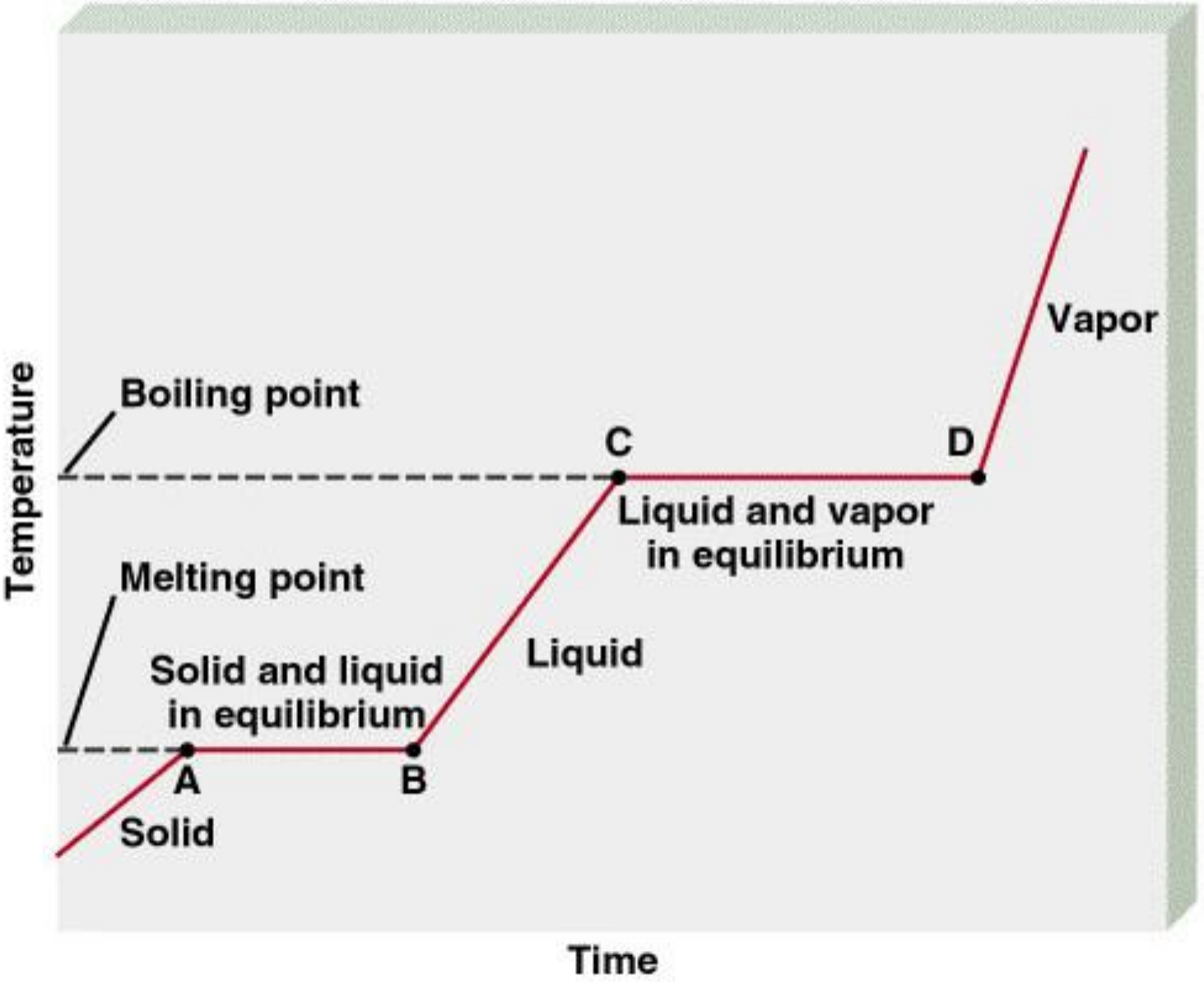
Nhiệt nóng chảy (DH_{fus}) là nhiệt cần thiết làm tan chảy 1 mole chất rắn.

TABLE 11.8 Molar Heats of Fusion for Selected Substances

Substance	Melting Point* (°C)	ΔH_{fus} (kJ/mol)
Argon (Ar)	−190	1.3
Benzene (C_6H_6)	5.5	10.9
Ethanol (C_2H_5OH)	−117.3	7.61
Diethyl ether ($C_2H_5OC_2H_5$)	−116.2	6.90
Mercury (Hg)	−39	23.4
Methane (CH_4)	−183	0.84
Water (H_2O)	0	6.01

* Measured at 1 atm.

Heating Curve



Giản đồ pha

Giản đồ pha: cho biết điều kiện (t, p) mà tại đó một chất có thể tồn tại ở pha rắn, lỏng hay khí