



CHƯƠNG 4

LIÊN KẾT HÓA HỌC VÀ CẤU TẠO PHÂN TỬ

Các loại liên kết hóa học

A. Liên kết nội phân tử

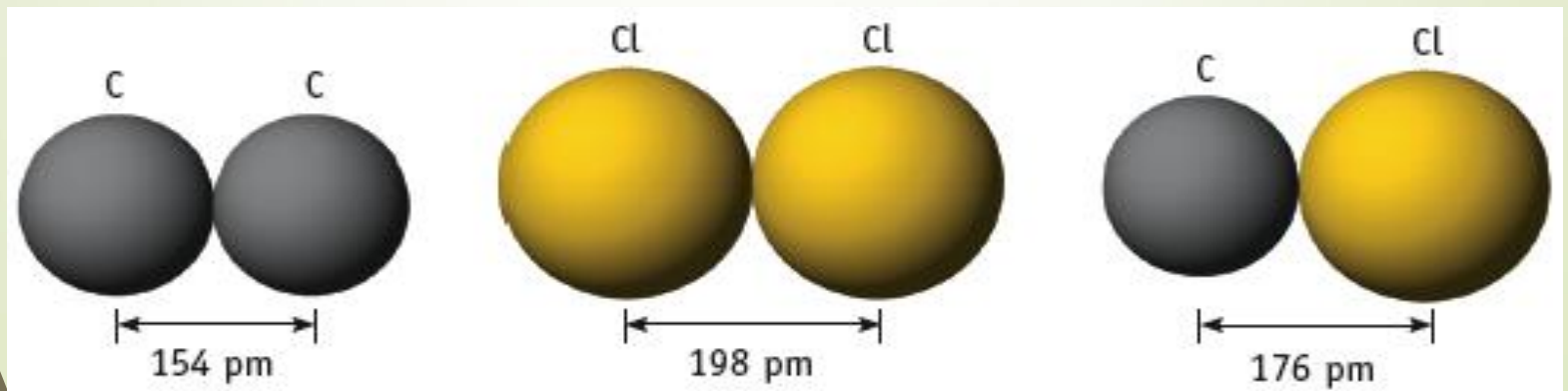
- **Liên kết cộng hóa trị:** kết quả của việc chia, ghép electron giữa các nguyên tử, thường gặp giữa các phi kim.
- **Liên kết ion:** là kết quả của việc chuyển electron từ kim loại sang phi kim.
- **Liên kết kim loại:** lực hút giữa các nguyên tử kim loại tinh khiết với nhau.

B. Liên kết liên phân tử

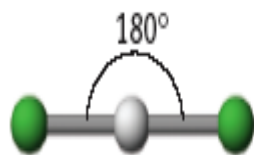
- **Liên kết hydro:** lực tương tác đặc biệt tồn tại giữa một nguyên tử có độ âm điện lớn và hydro (tồn tại liên kết H nội phân tử nhưng không phổ biến).
- **Liên kết Van Der Waals:** tương tác định hướng, cảm ứng và khuếch tán

Một số khái niệm cơ bản

- Bản chất liên kết: Lực hút giữa các nguyên tử, có bản chất điện giữa các hạt nhân tích điện dương và electron tích điện âm.
- Các electron thực hiện liên kết hóa học: electron hóa trị.
- Độ dài liên kết: khoảng cách giữa hai hạt nhân của các nguyên tử tương tác với nhau (thường tính bằng Å⁰).



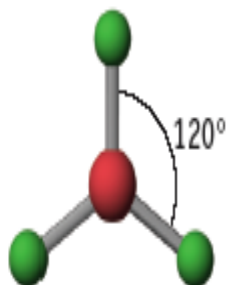
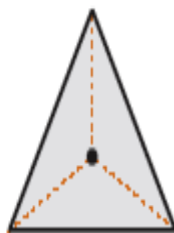
Linear



AX_2

Example: BeF_2

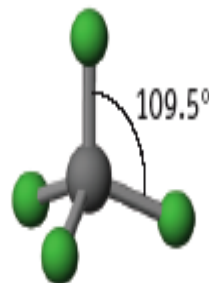
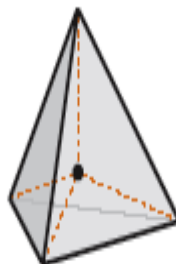
Trigonal-planar



AX_3

Example: BF_3

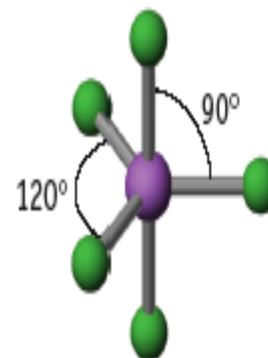
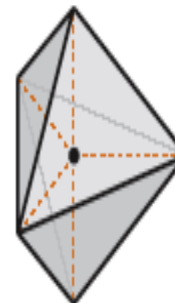
Tetrahedral



AX_4

Example: CF_4

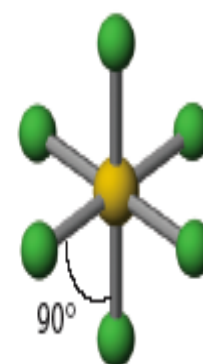
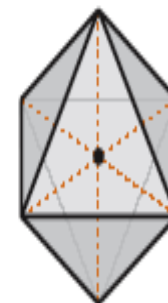
Trigonal-bipyramidal



AX_5

Example: PF_5

Octahedral



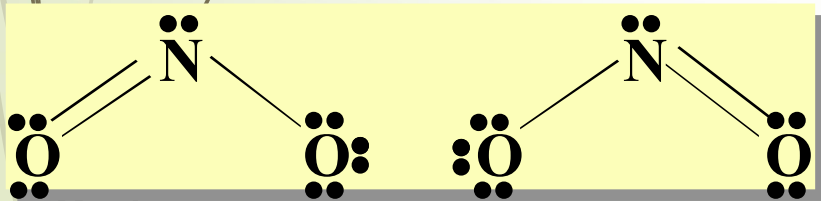
AX_6

Example: SF_6

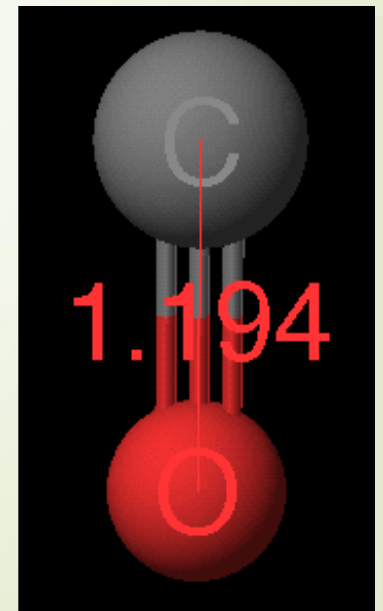
➔ Góc hóa trị: góc tạo bởi hai đoạn thẳng tưởng tượng nối hạt nhân nguyên tử trung tâm với hạt nhân hai nguyên tử liên kết.

Một số khái niệm cơ bản

- Năng lượng liên kết (kcal hay kJ/mol): năng lượng cần tiêu tốn để phá hủy liên kết.
- Độ bội liên kết (bậc liên kết): Là số mỗi liên kết được hình thành giữa hai nguyên tử trong liên kết.



Bậc liên kết = 1.5



Một số khái niệm cơ bản

Liên kết	$d_{lk}(\text{pm})$	$E_{lk} \text{ (kJ/mol)}$
C - C	154	346
C = C	134	610
C $\equiv$ C	120	835
N - N	145	163
N = N	123	418
N $\equiv$ N	110	945

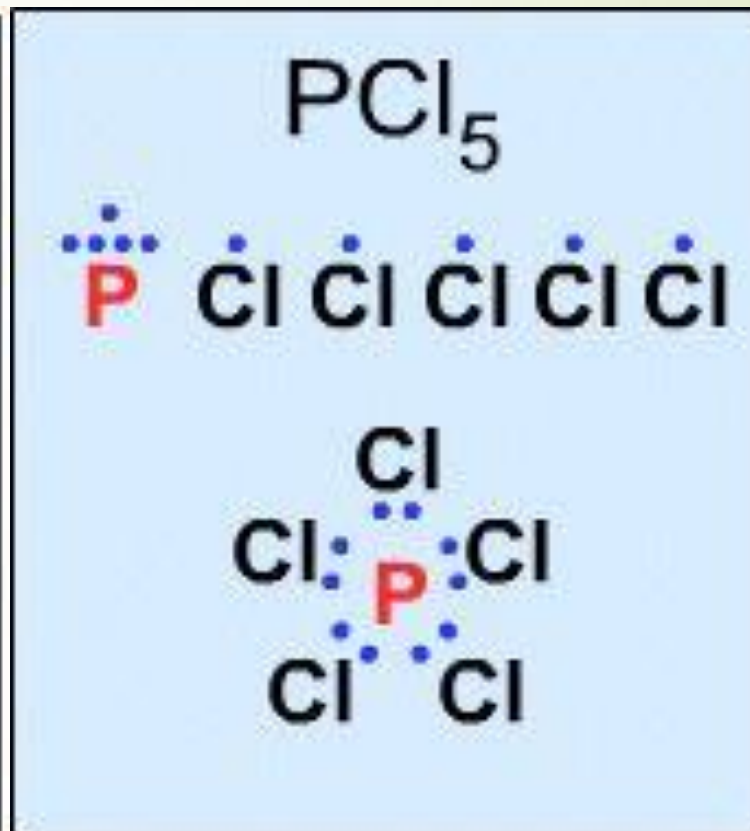
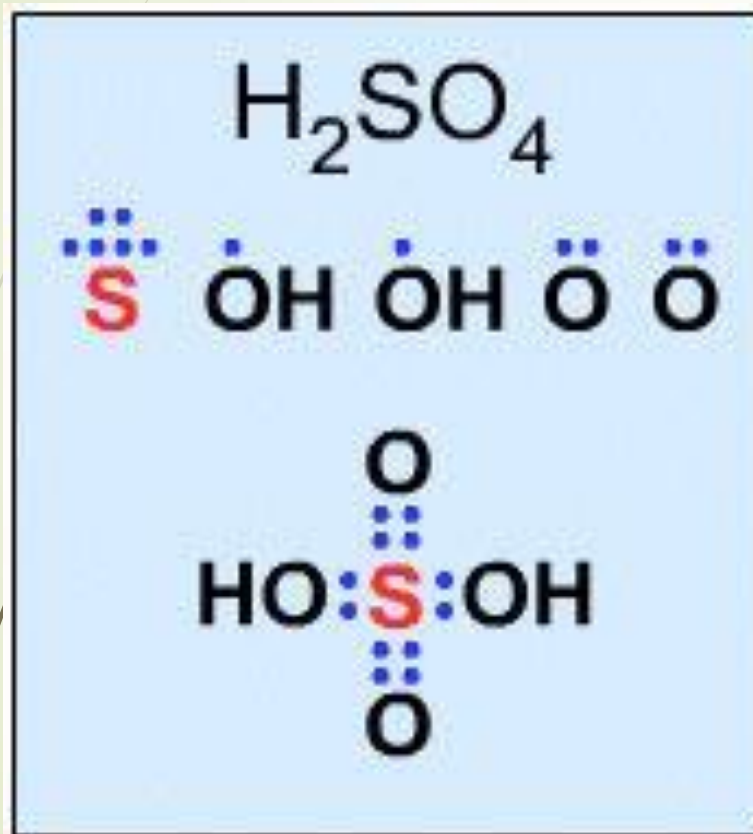
Bậc liên kết càng lớn thì liên kết càng bền và chiều dài liên kết càng ngắn.

Quy tắc Bát bộ (octet)

“Để có một trạng thái electron ổn định giống khí trơ, các nguyên tử có khuynh hướng nhận, cho, hay chia sẻ các electron để tầng ngoài cùng có thể có hoặc góp phần vào 4 cặp electron (bát bộ).”

- ➡ Có 3 trường hợp ngoại lệ của quy tắc bát bộ:
 - ➡ Phân tử có các electron độc thân (ClO_2 , NO , NO_2).
 - ➡ Phân tử có 1 nguyên tử có ít hơn 1 octet (BF_3).
 - ➡ Phân tử có 1 nguyên tử có nhiều hơn 1 octet (các nguyên tố chu kỳ 3).

Quy tắc Bát bộ (octet)

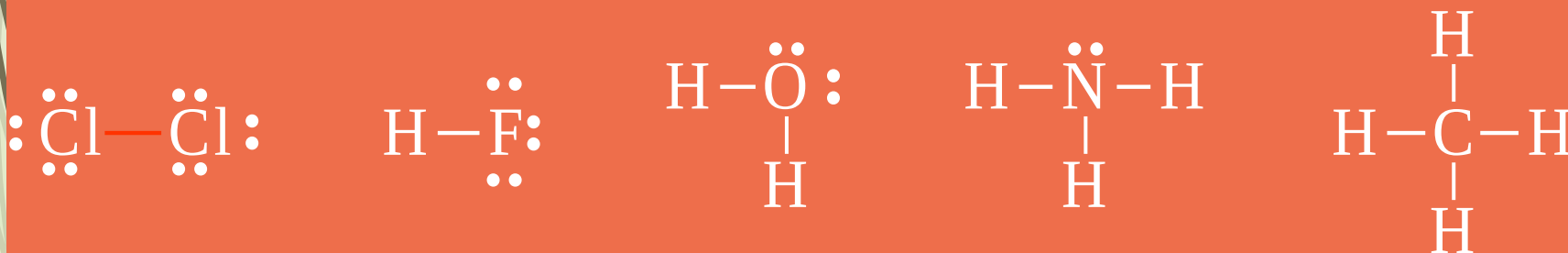


Biểu diễn liên kết cộng hóa trị theo cấu trúc Lewis

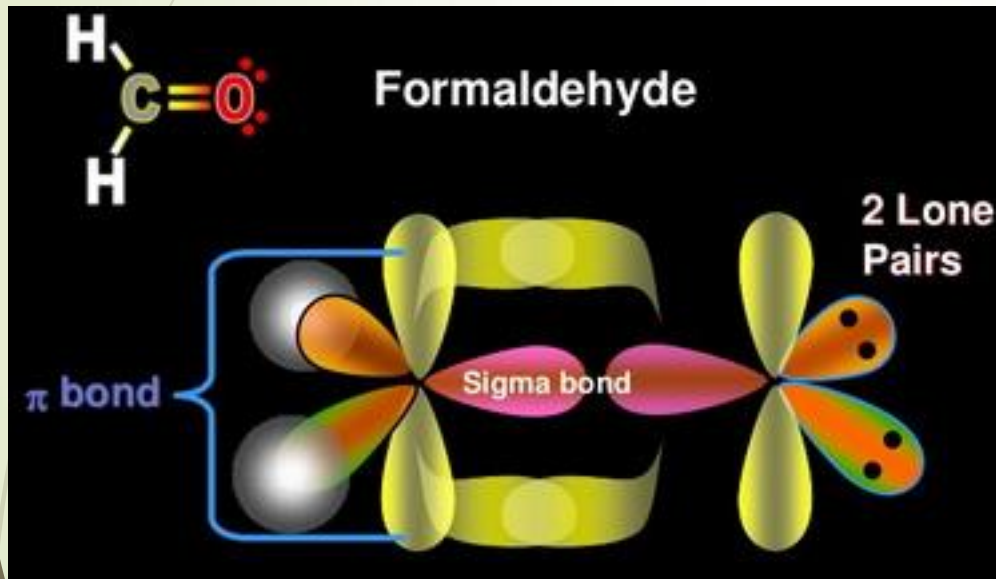
- Liên kết cộng hóa trị có thể biểu diễn:



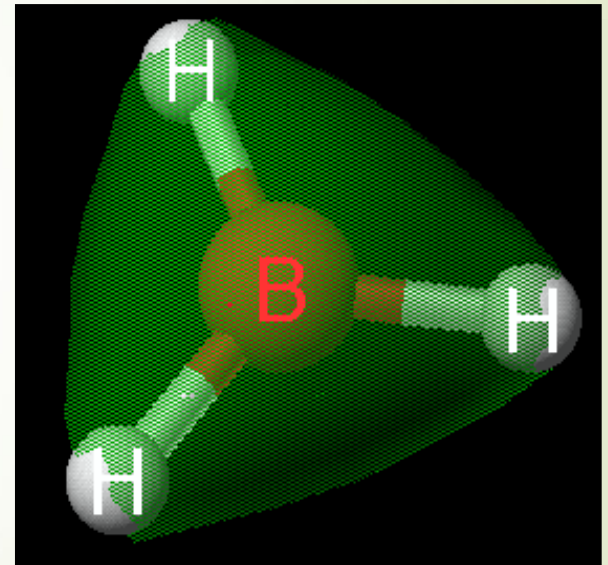
- Trong cấu trúc Lewis mỗi cặp electron trong liên kết được biểu diễn bằng một gạch đơn:



Liên kết cộng hóa trị theo thuyết cơ học lượng tử



Thuyết cộng hóa trị (VB)



Thuyết orbital phân tử (MO)

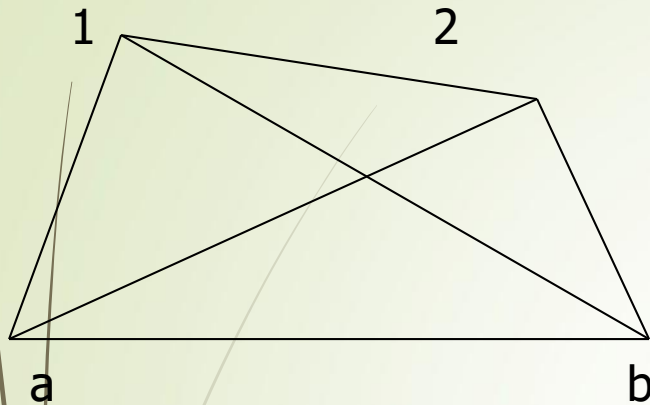
Thuyết cộng hóa trị (VB; Heitler-London)

- Do Walter Heitler và Fritz London đưa ra năm 1927 phát triển trên lý thuyết cấu trúc Lewis. Về sau Linus Pauling phát triển thêm thuyết cộng hưởng và lai hóa (1930).



- Còn gọi là phương pháp cặp electron.
- Dựa trên cơ sở nghiên cứu sự hình thành phân tử H_2 .

Bài toán phân tử H_2



Phương trình sóng Schrodinger:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \Psi = 0$$

Khi 2 ngử H ở xa nhau đủ để cho sự tương tác chưa xảy ra

$$\Psi_{a1} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_{a1}}$$

$$\Psi_{b2} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_{b2}}$$

Hàm sóng mô tả chuyển động đồng thời của hai electron

$$\Psi_{H_2}^1 = \Psi_{a1} \cdot \Psi_{b2}$$

$$\Psi_{H_2}^2 = \Psi_{a2} \cdot \Psi_{b1}$$

Khi 2 ngử H tiến lại gần nhau, một cách gần đúng

$$\Psi_{H_2} = c_1 \Psi_{a1} \Psi_{b2} + c_2 \Psi_{a2} \Psi_{b1}$$

Bài toán phân tử H_2

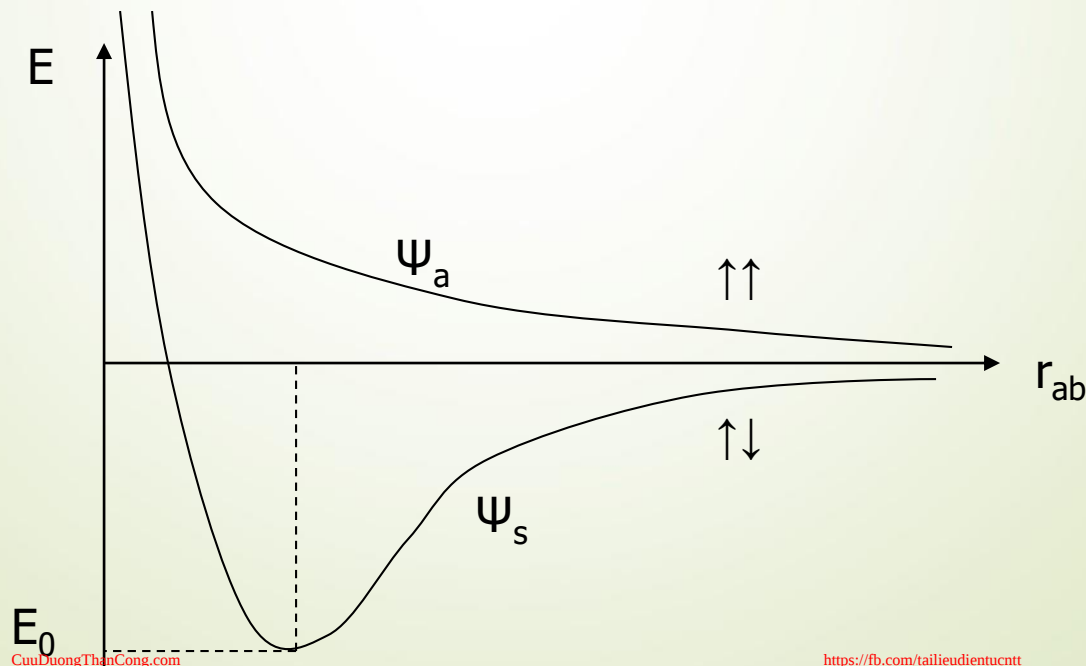
-Giải pt được 2 nghiệm: $c_1 = c_2 = C_S$ $c_1 = -c_2 = C_A$

Hàm đối xứng ($\uparrow\downarrow$)

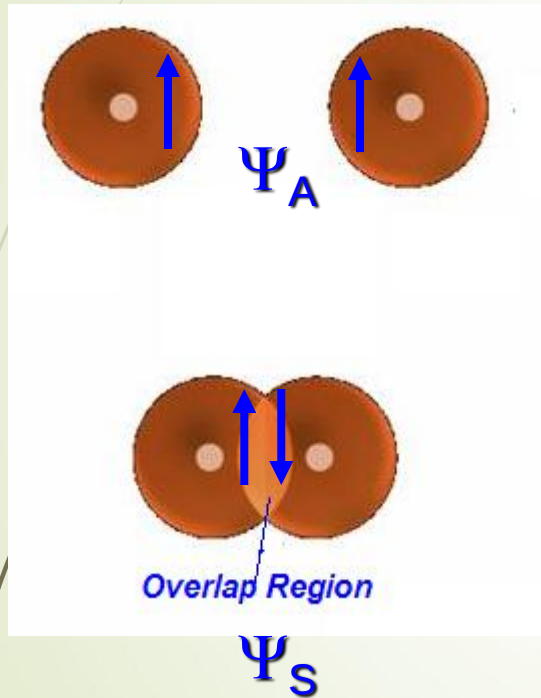
$$\Psi_S = C_S (\Psi_{a1} \Psi_{b2} + \Psi_{a2} \Psi_{b1})$$

Hàm bất đối xứng ($\uparrow\uparrow$)

$$\Psi_A = C_A (\Psi_{a1} \Psi_{b2} - \Psi_{a2} \Psi_{b1})$$



Sự kết hợp 2 nguyên tử H



- **Hàm Ψ_A :** Có hai electron spin giống nhau, tiến gần nhau dẫn đến đẩy nhau, tức không tạo phân tử Hydro.
- **Hàm Ψ_S :** Tương ứng trường hợp hai electron của 2 H có spin ngược nhau, đến gần nhau dẫn đến hút nhau tạo phân tử Hydro (có liên kết)

Luận điểm cơ bản của thuyết VB

- Liên kết cộng hóa trị: cơ sở trên cặp e $\uparrow\downarrow$ (pp cặp e định chỗ - lk 2e 2tâm)
- Liên kết cộng hóa trị hình thành do sự che phủ lẫn nhau giữa các orbital nguyên tử (AO) hóa trị của các nguyên tử tương tác.
- Liên kết cộng hóa trị càng bền khi độ che phủ của các AO tương tác càng lớn. Độ che phủ phụ thuộc kích thước, hình dạng các AO và hướng che phủ của chúng.

Luận điểm cơ bản của thuyết VB

- ➡ Điều kiện tạo liên kết CHT bền:
 - ✓ Các AO có năng lượng xấp xỉ nhau
 - ✓ Các AO có mật độ e đủ lớn
 - ✓ Các AO có cùng tính định hướng

Các kiểu liên kết cộng hóa trị

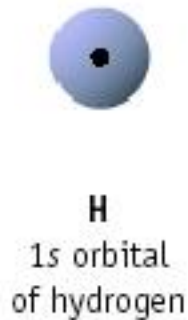
- Liên kết σ : Liên kết CHT tạo thành do sự che phủ giữa các AO xảy ra theo trục nối hai hạt nhân nguyên tử. $s - s$, $s - p$, $p - p$, $s - d$.

➤ Chú ý: Cùng dấu thì che phủ, khác dấu không che phủ

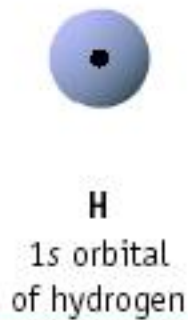
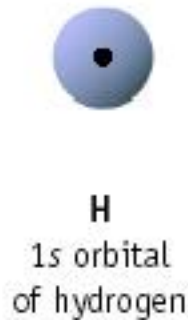
$s-s$	$p-p$	$s-p$
$s-sp^3$	$s-sp^2$	$s-sp$
$p-sp^3$	$p-sp^2$	$p-sp$
$sp^3 - sp^3$	sp^2-sp^2	$sp - sp$

Bao gồm cả sự kết hợp của s , p , d , và các orbital lai hóa.

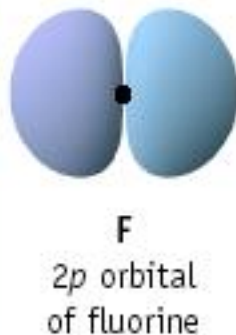
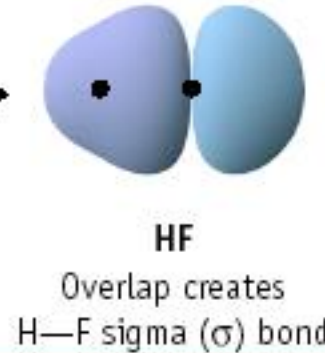
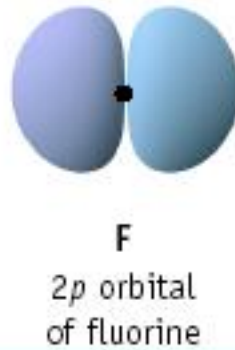
Sự hình thành liên kết σ



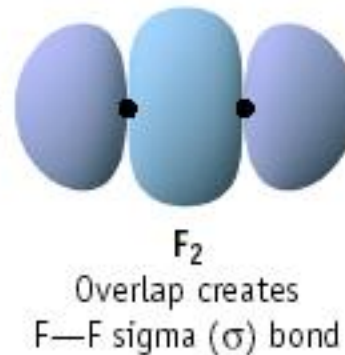
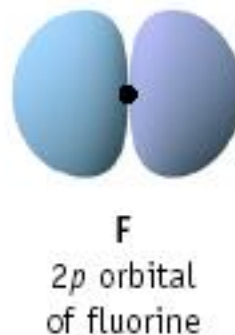
+



+

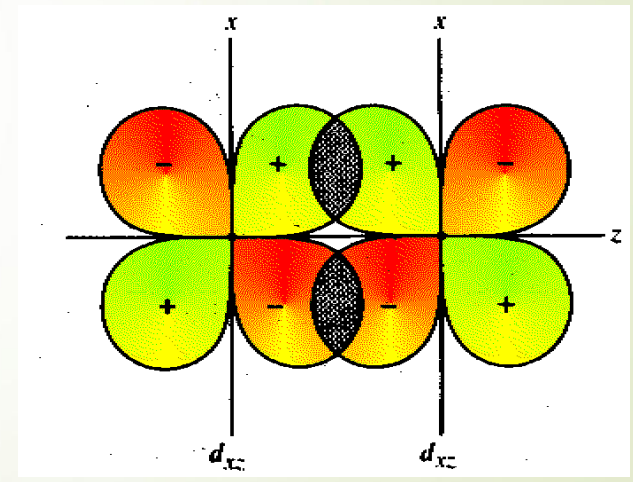
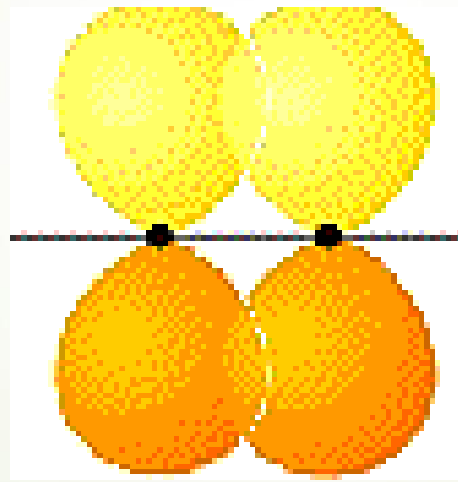
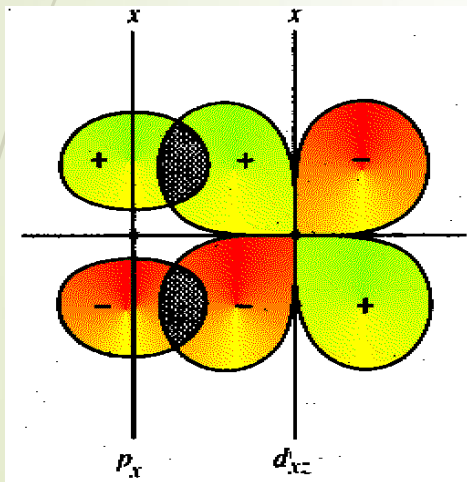


+



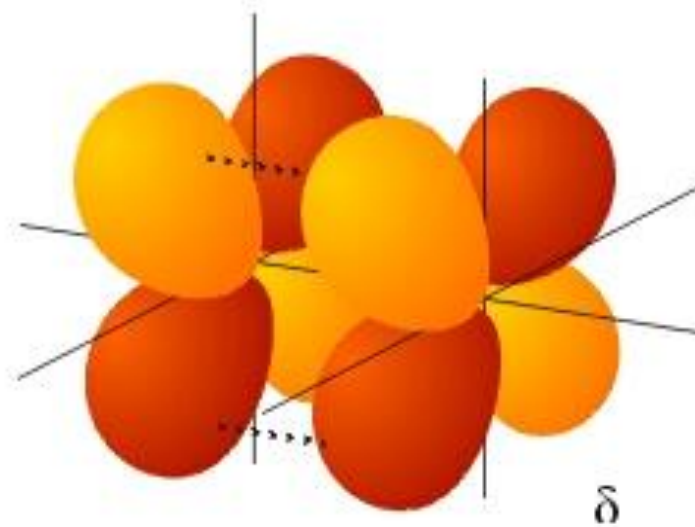
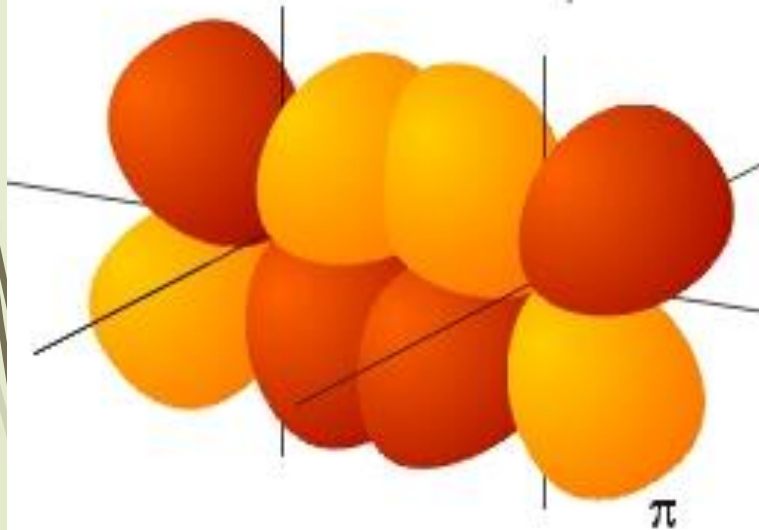
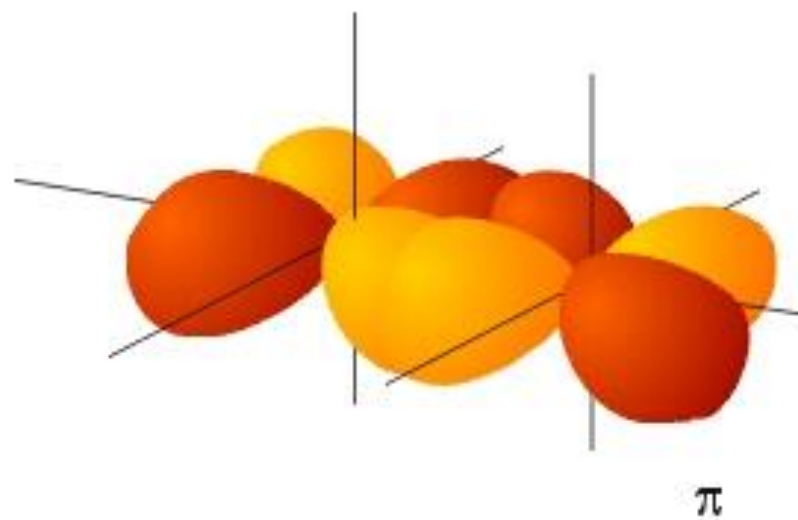
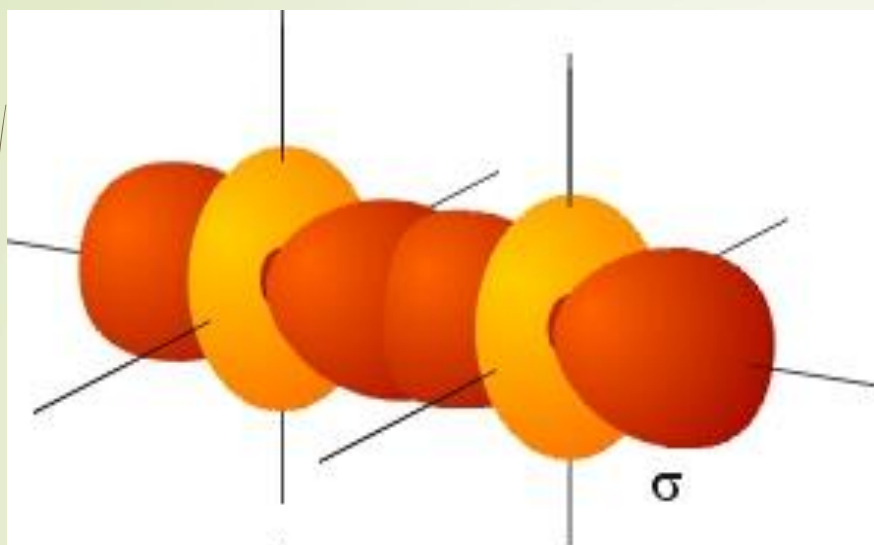
Các kiểu liên kết cộng hóa trị

- Liên kết cộng hóa trị π : Hai AO che phủ ở hai phía của trục liên kết Hai AO che phủ ở hai phía của trục liên kết.
- Có mặt phẳng phản xứng chứa trục liên kết.



Các kiểu liên kết cộng hóa trị

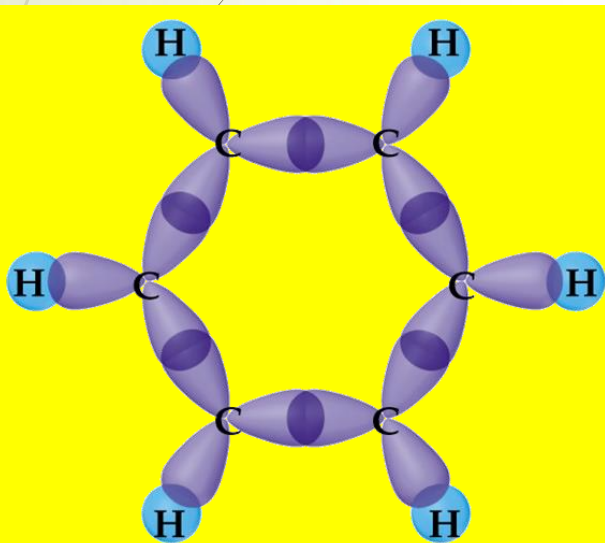
- Liên kết CHT δ : được tạo thành khi hai AO d che phủ bằng tất cả bốn cánh.
- Liên kết δ thường gặp trong phức chất của kim loại chuyển tiếp hoặc một số hợp chất của các nguyên tố thuộc chu kỳ 3.



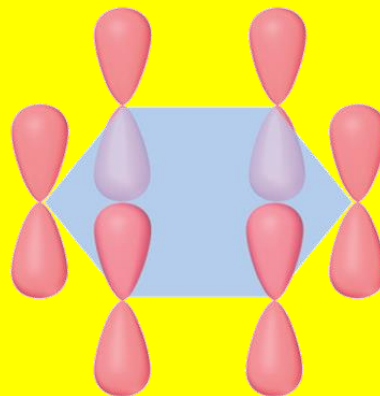
➤ Liên kết di động (không định chỗ) hai electron, đa tâm

Ví dụ: Benzene C_6H_6

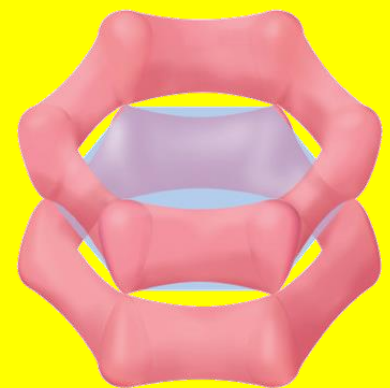
➤ C : $1s^2 2s^2 2p^2$, sử dụng 4 electron bên ngoài để liên kết (lai hóa sp^2 và 1 ON p)



(a) σ bonds



(b) $2p$ atomic orbitals



(c) Delocalized π bonds

Bậc liên kết

Bậc liên kết = $1 + \frac{\text{số lk } \pi_{\text{dc}} + \text{số lk } \pi_{\text{kdc}}}{\text{số cặp ng tử}}$

Bậc liên kết có thể là số lẻ khi có mặt liên kết π không định chỗ

Các tính chất liên kết cộng hóa trị

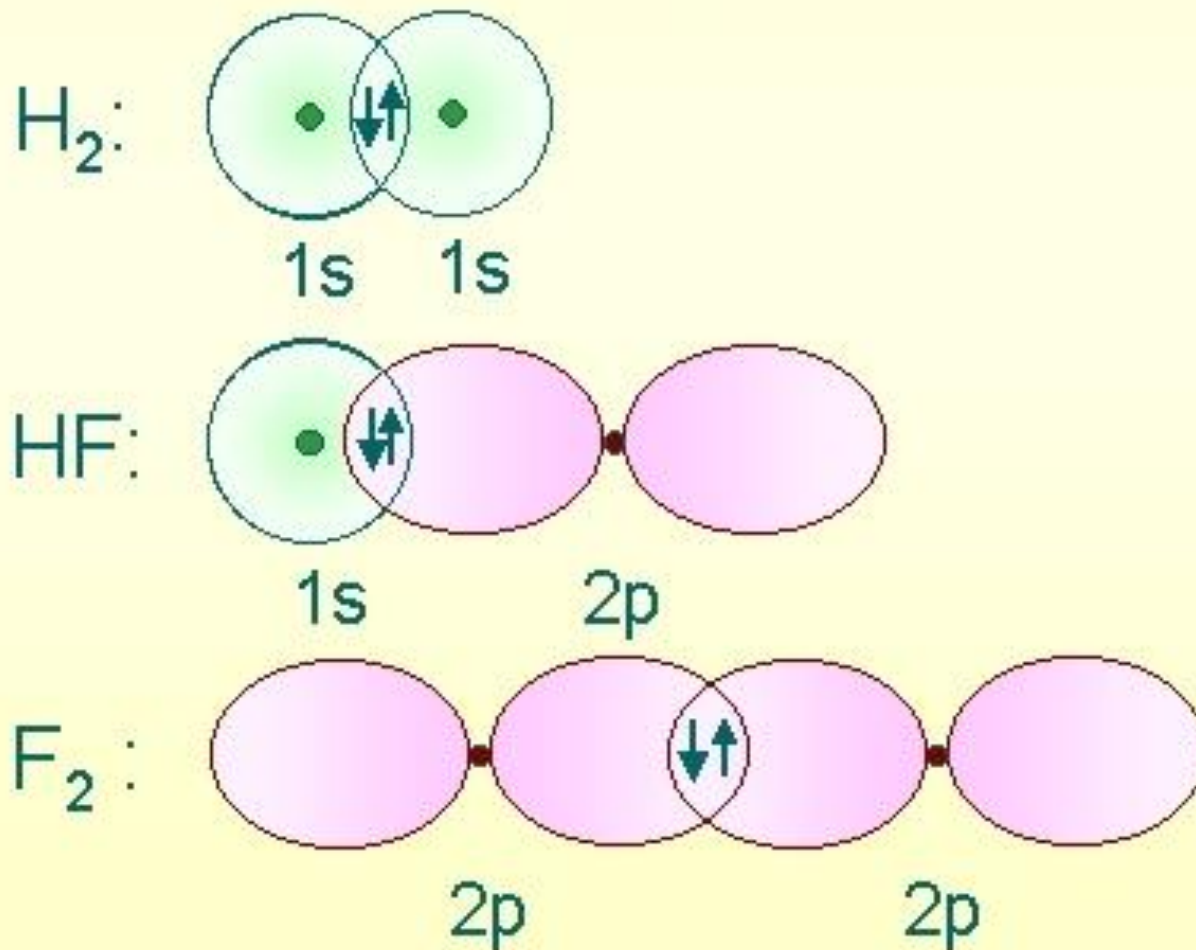
1. Tính bão hòa của liên kết cộng hóa trị.

- ➡ Liên kết cộng hóa trị được hình thành theo hai cơ chế:

A. Cơ chế ghép đôi:

Liên kết CHT được hình thành do sự góp chung 2 electron hóa trị độc thân có spin ngược nhau của hai nguyên tử tương tác, trong đó mỗi nguyên tử đưa ra một cho nên số liên kết cộng hóa trị bằng số electron ghép đôi.

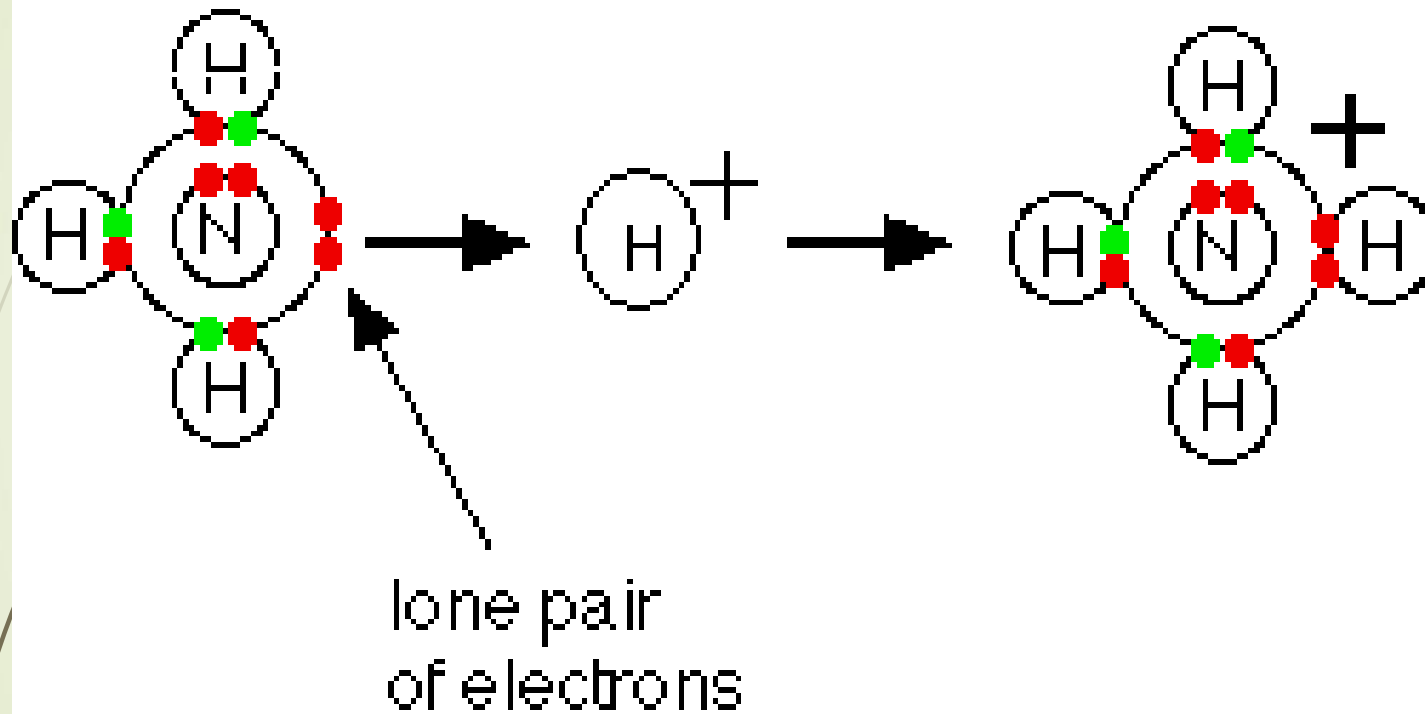
Ví dụ sự tạo thành các phân tử H_2 , HF hay F_2



Các tính chất liên kết cộng hóa trị

B. Cơ chế cho – nhận (liên kết CHT phối trí):

- ➡ Sự hình thành cặp electron ghép đôi của liên kết CHT chỉ do một trong hai nguyên tử tương tác đưa ra, còn nguyên tử kia nhận lấy.
- ➡ Khi liên kết được tạo thành, độ bền của nó không khác gì so với liên kết cộng hóa trị ghép đôi.
- ➡ Thường được tạo thành trong cặp base Lewis (cho cặp e) – acid Lewis (nhận cặp e).



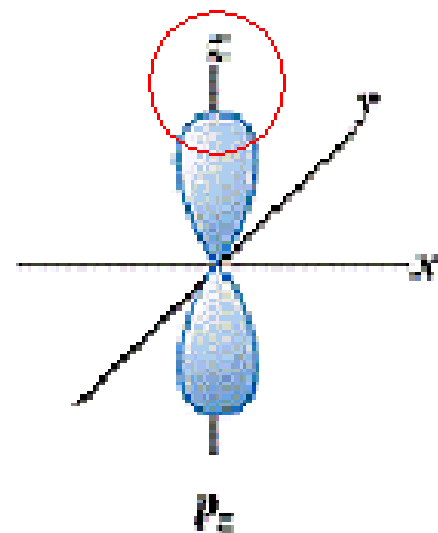
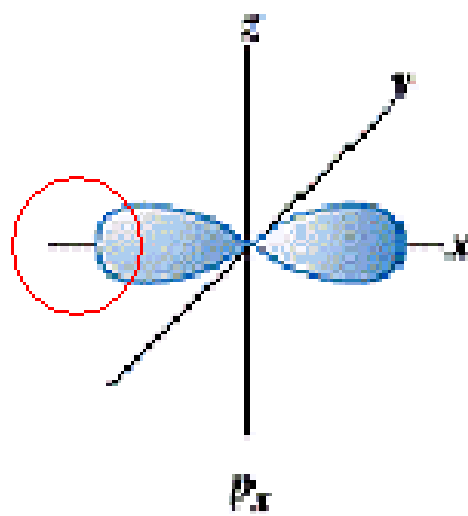
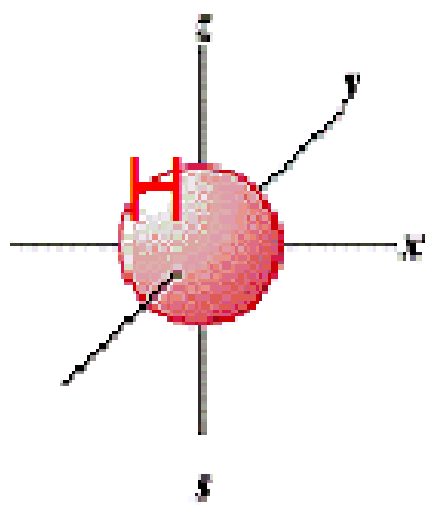
Các tính chất liên kết cộng hóa trị

2. Tính định hướng của liên kết cộng hóa trị

Theo lý thuyết thì liên kết nếu tạo thành từ các ON s, p, d đơn thuần thì góc liên kết sẽ là 90° hay 180° .

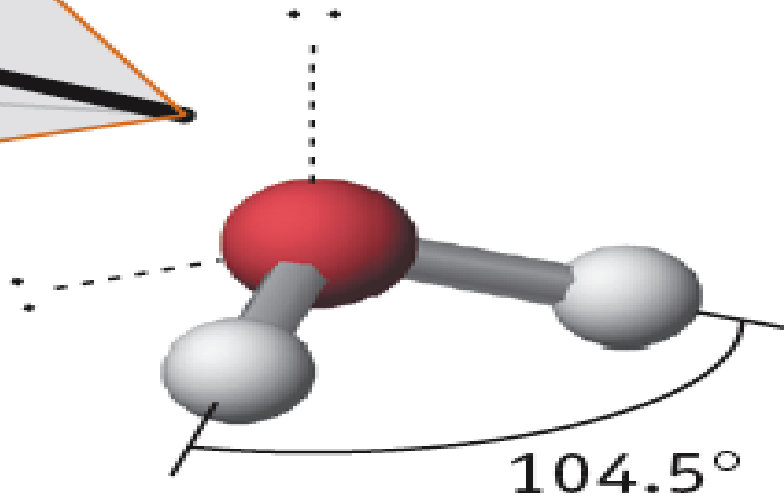
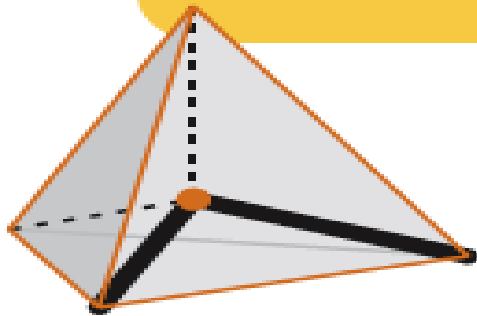
Ví dụ xét phân tử H_2O .

- ➡ O : $1s^2 2s^2 2p^4$, nếu O dùng 2 ON p chứa 1 e độc thân (giả sử p_x và p_z) để che phủ tạo liên kết với 2 ON $1s^1$ của H thì góc liên kết sẽ là 90° . Kết quả như hình sau:



Vì sao góc hóa trị không là 90° ?

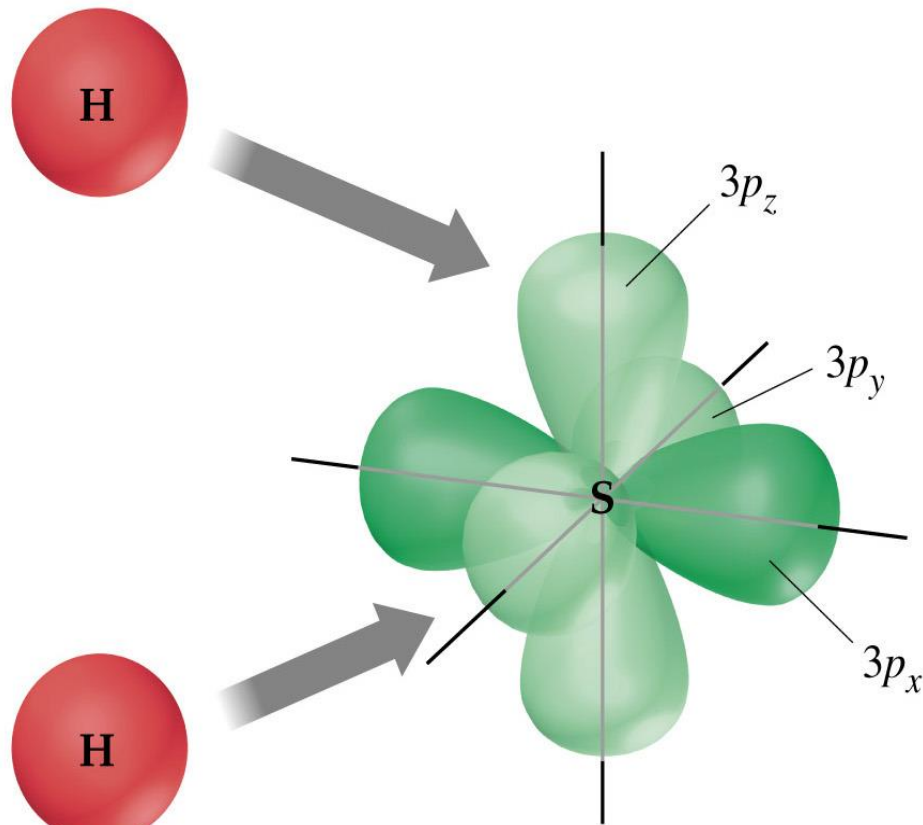
Bent



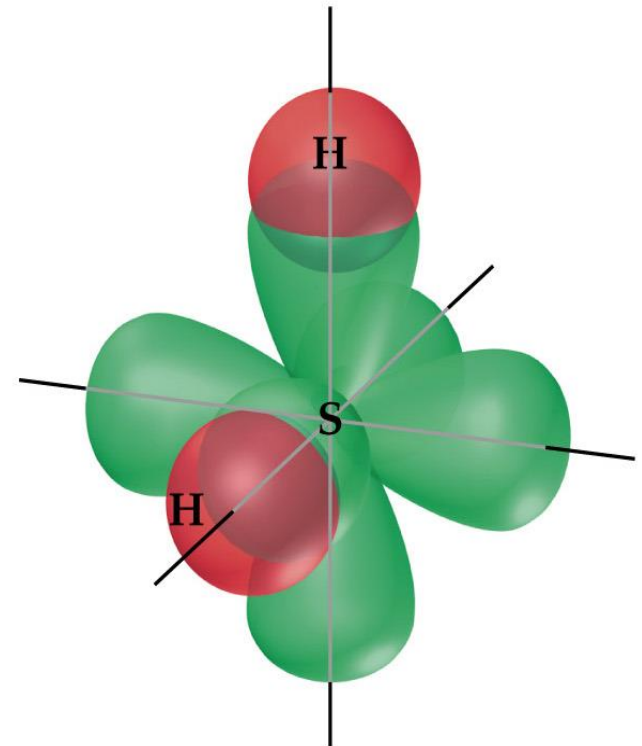
Water, H_2O
2 bond pairs
2 lone pairs



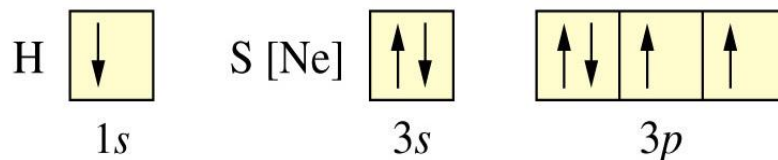
Sự tạo liên kết trong H_2S



(a) Isolated atoms



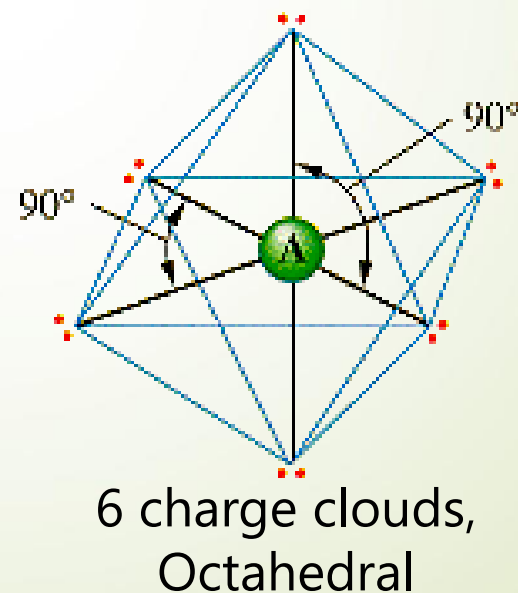
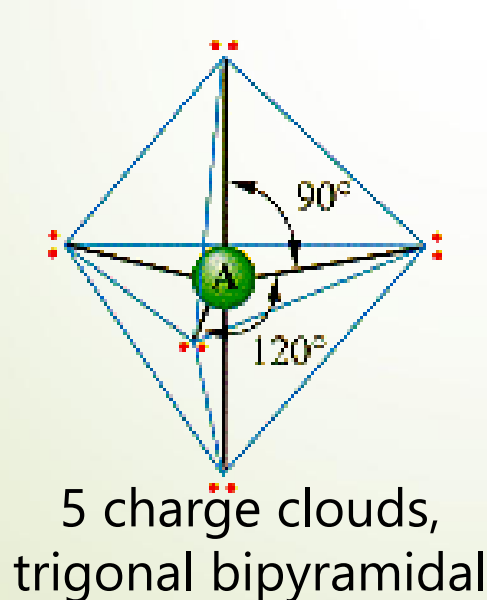
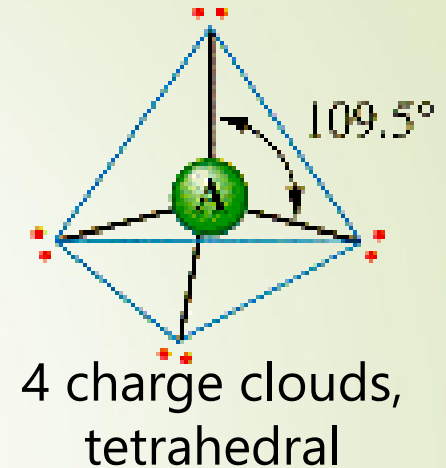
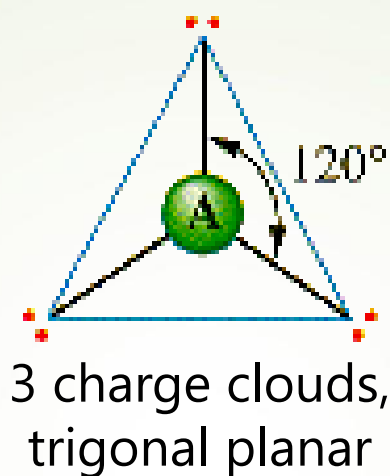
(b) H_2S



Thuyết sức đẩy cặp điện tử hóa trị (VSEPR)

- Trong phân tử cộng hoá trị AB_n các cặp điện tử hóa trị liên kết (σ) và cặp điện tử hoá trị tự do của A (nếu có) phải xa nhau ở mức tối đa sao cho lực đẩy giữa các cặp electron đó có giá trị nhỏ nhất.

Định hướng trong không gian của các cặp e liên kết (σ) và cặp e tự do quanh A



Thuyết sức đẩy cặp điện tử hóa trị (VSEPR)

➤ Số cặp e quanh A sẽ quyết định trạng thái lai hóa của nguyên tử trung tâm A .

Lai hóa là gì ?

➤ Nguyên tử trung tâm A sử dụng các AO s,p,d,f..trong nội bộ nguyên tử đem pha trộn (tổ hợp tuyến tính) với nhau để tạo thành các **AO lai hóa**. Các **AO lai hóa** này sẽ tham gia tạo lkσ với B hoặc chứa điện tử tự do của A.

Đặc điểm các AO lai hóa

➤ Số cặp e(td+lkσ)quanh A =Số AO tham gia lai hoá
=số AO lai hoá.

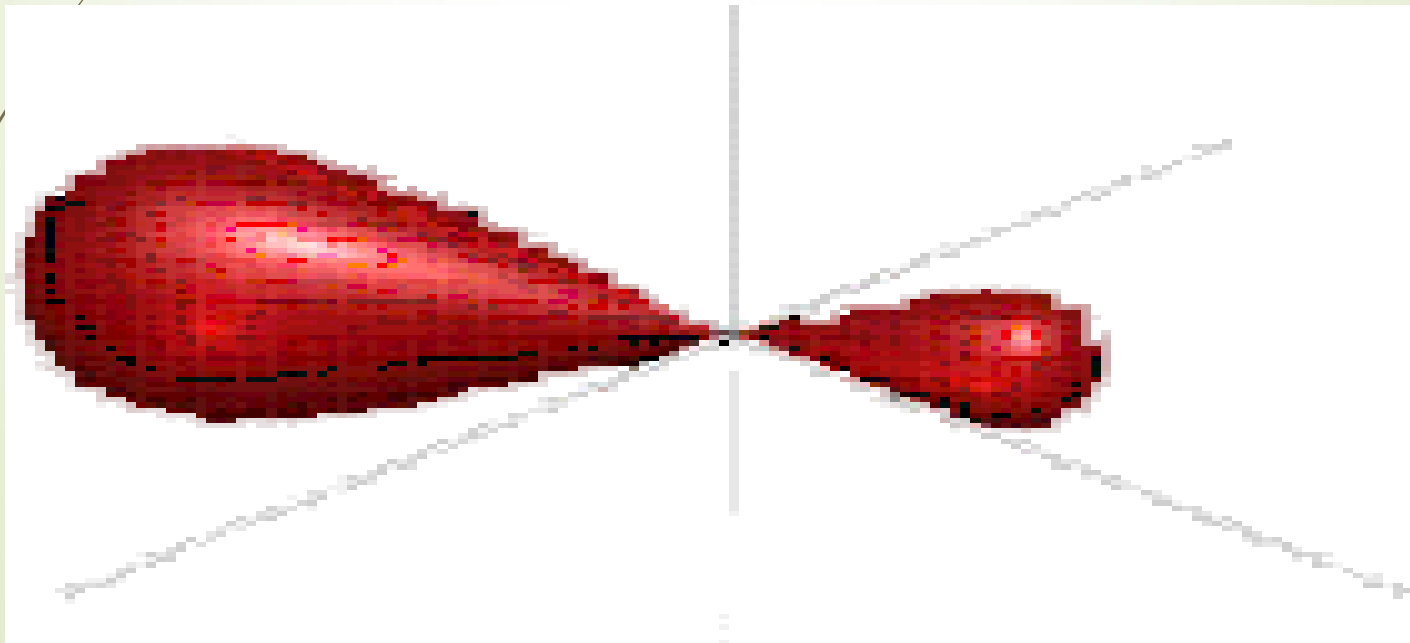
AB_2 , số cặp e quanh A = 2 $\rightarrow$ A lai hóa sp, 2AO
lai hóa sp

➤ Phân bố đối xứng với nhau trong không gian

➤ Các AO lai hoá có mức năng lượng bằng nhau

Các AO lai hóa có kích thước hình dạng giống nhau, mật độ electron dồn về một phía.

→ Các AO lai hóa của A tạo liên kết với B bền hơn so với AO không lai hóa



Điều kiện để lai hóa bền

- Năng lượng của các AO tham gia lai hóa xấp xỉ nhau
- Mật độ e của các AO tham gia lai hóa đủ lớn
- Mức độ che phủ của các AO phải cao

Điều kiện để lai hóa bền

Trong một chu kỳ: $\Delta E_{ns - np} \uparrow$ nên khả năng Lai Hóa $\downarrow$

	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
$\Delta E_{2p - 2s}$	1,9	2,8	5,7	8,1	11,4	18,9	22,6	26,8

Trong một phân nhóm chính: $r \uparrow \rightarrow$ khả năng LH $\downarrow$

Số cặp e quanh A = số nt biên + $\frac{1}{2}(x-y\pm z)$

x: số e HT của nt trung tâm

y: số e nt biên cần $\rightarrow$ khí hiếm

z: ion dương (-); ion âm (+)

A không là các kl chuyển tiếp

Số cặp e quanh A = số cặp e_{td} + số cặp $e_{lk\sigma}$

= 2 $\rightarrow$ A: sp

= 3 $\rightarrow$ A: sp^2

= 4 $\rightarrow$ A: sp^3

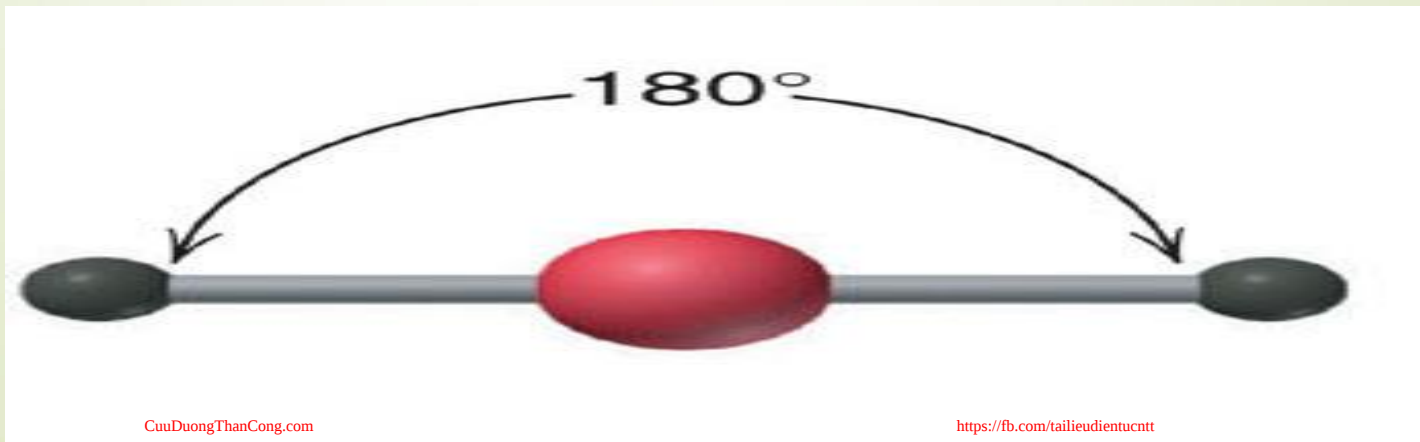
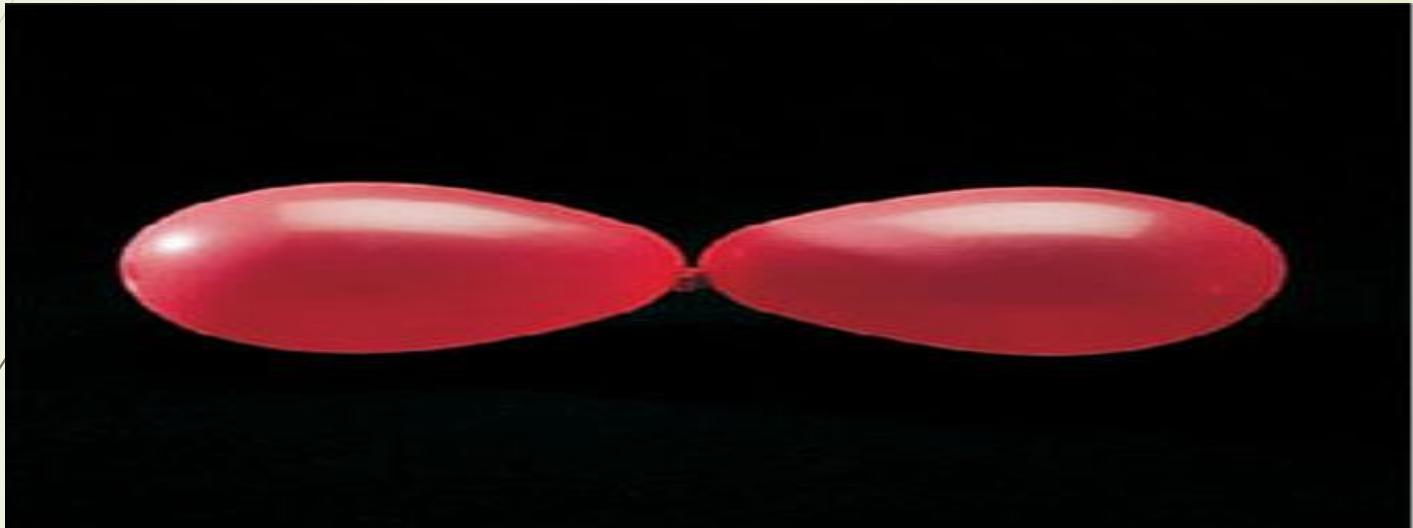
= 5 $\rightarrow$ A: sp^3d

= 6 $\rightarrow$ A: sp^3d^2

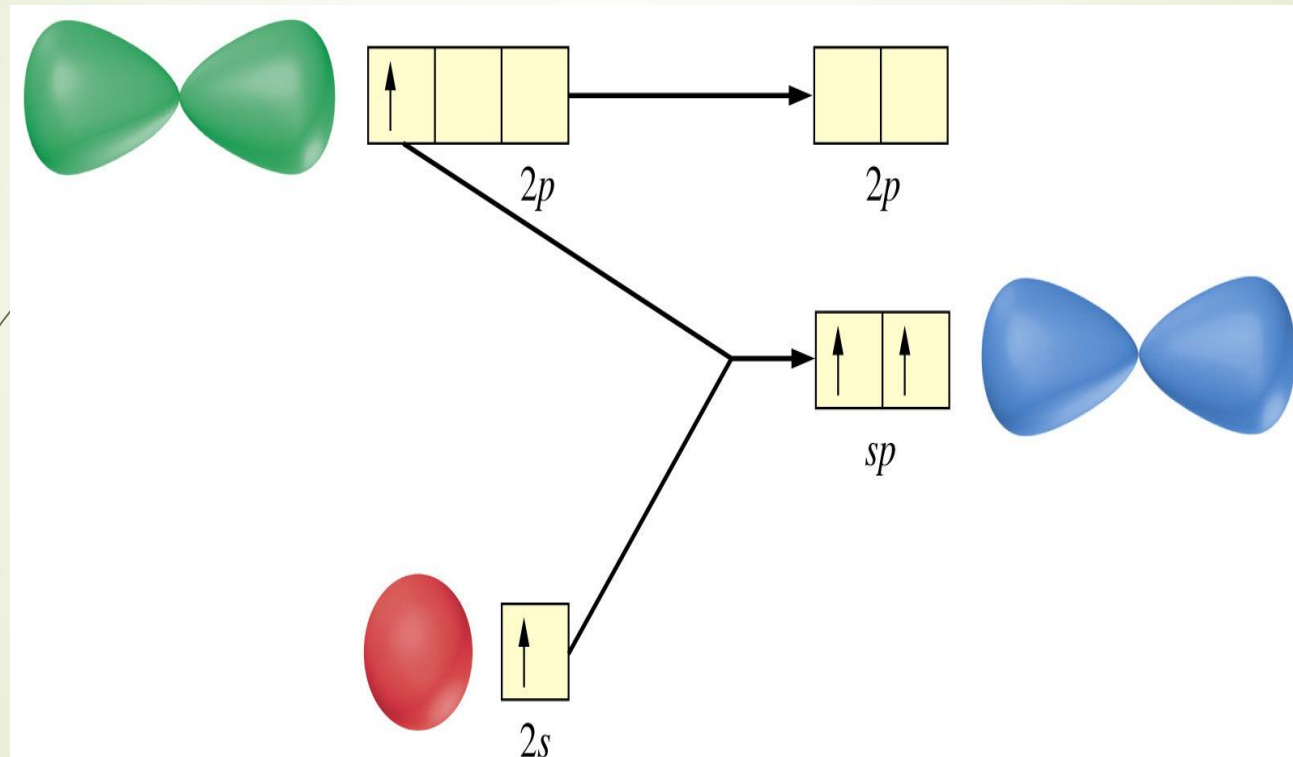
Lai hóa sp

Số cặp e quanh A = 2 $\rightarrow$ A ở trạng thái lai hóa sp

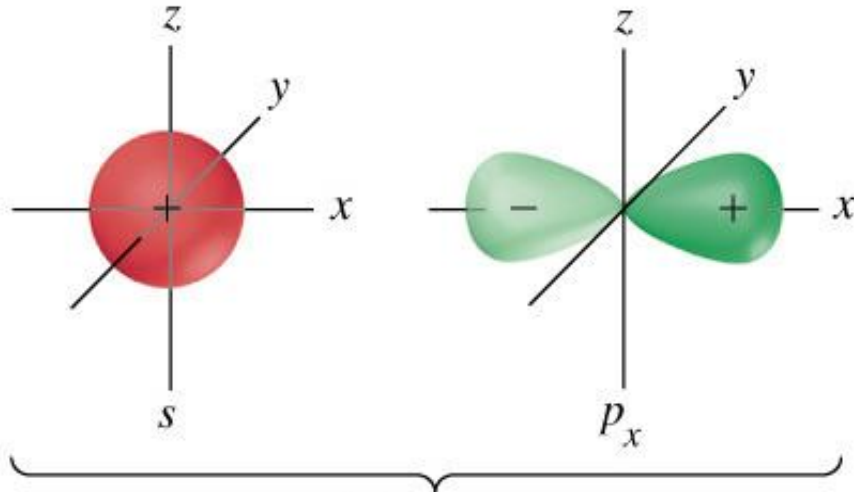
$\rightarrow$ AB₂ dạng thẳng góc lk 180°



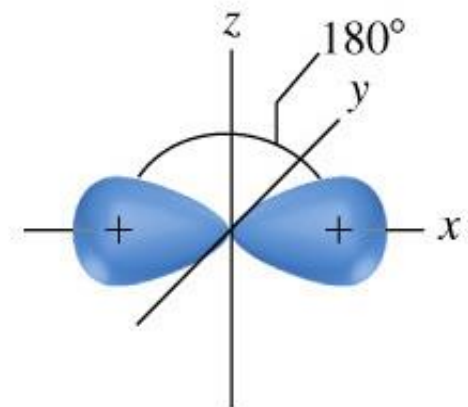
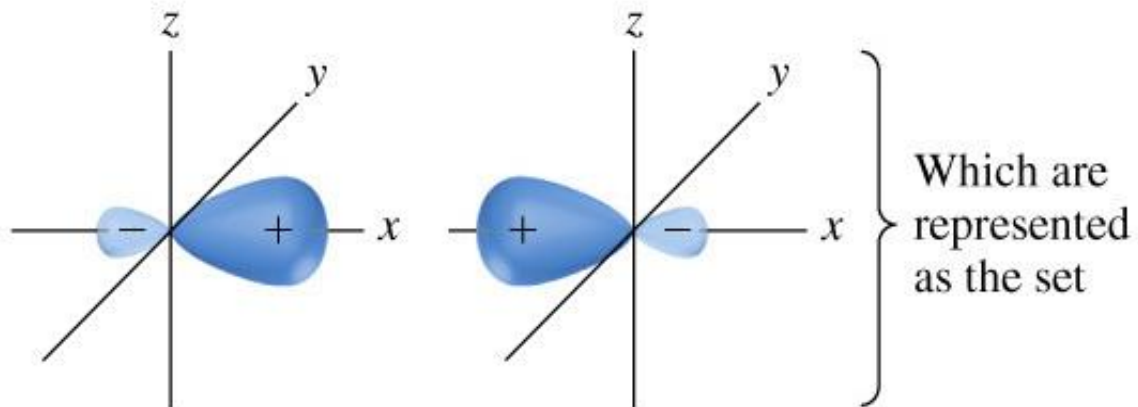
Lai hóa sp



Lai hóa sp



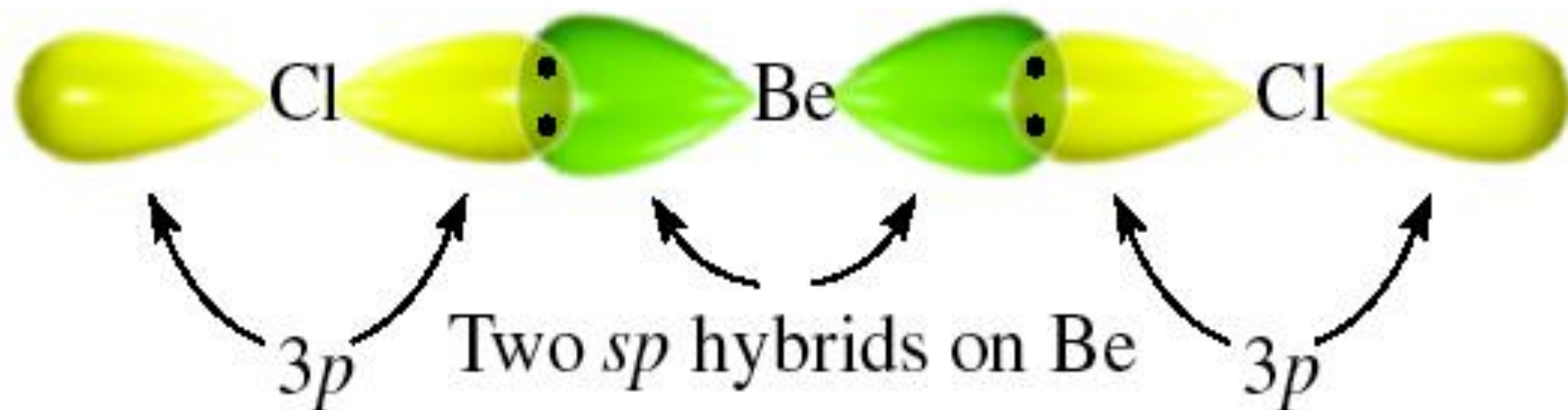
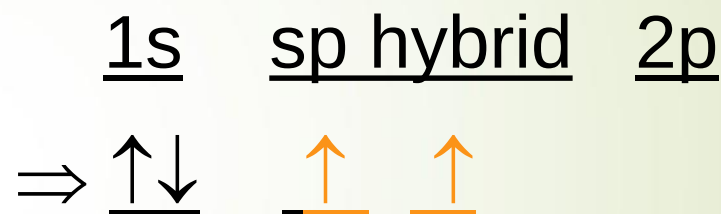
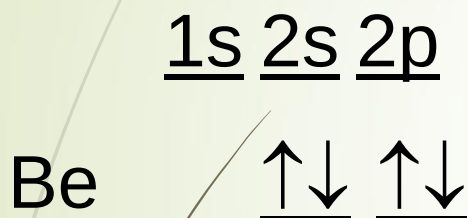
Combine to generate
two *sp* orbitals



Lai hóa sp



số cặp e quanh Be = $0 + 2 = 2 \rightarrow sp$



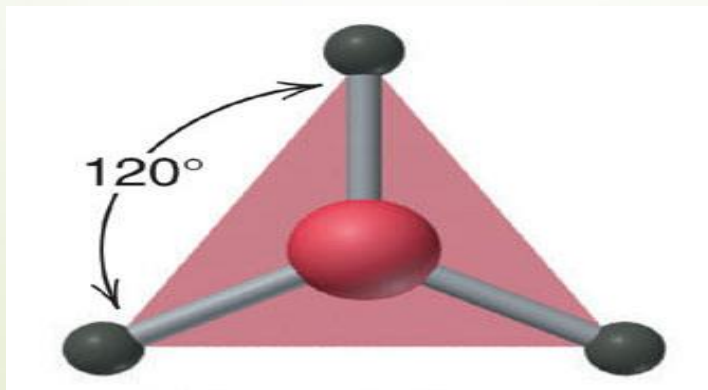
Lai hóa sp^2

Số cặp e quanh A = 3 $\rightarrow$ A ở trạng thái lai hóa sp^2

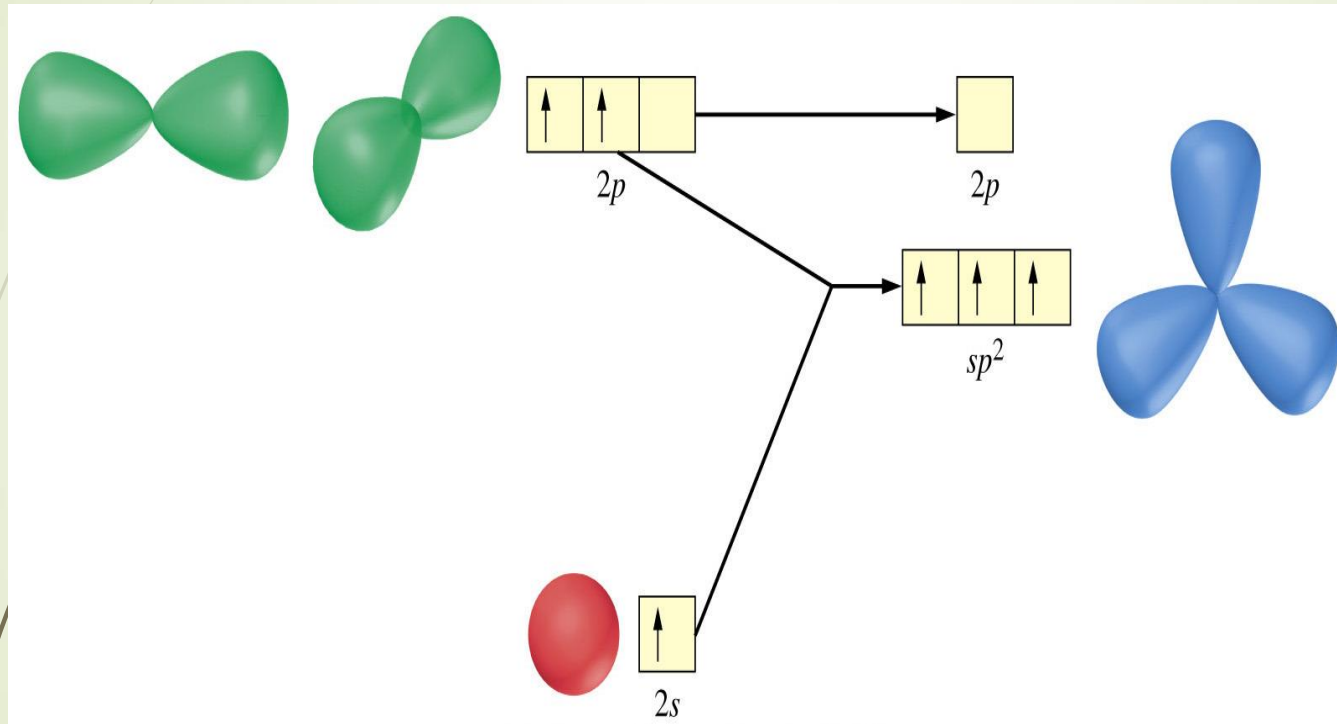
AB_3, AB_2E - góc hóa trị 120°



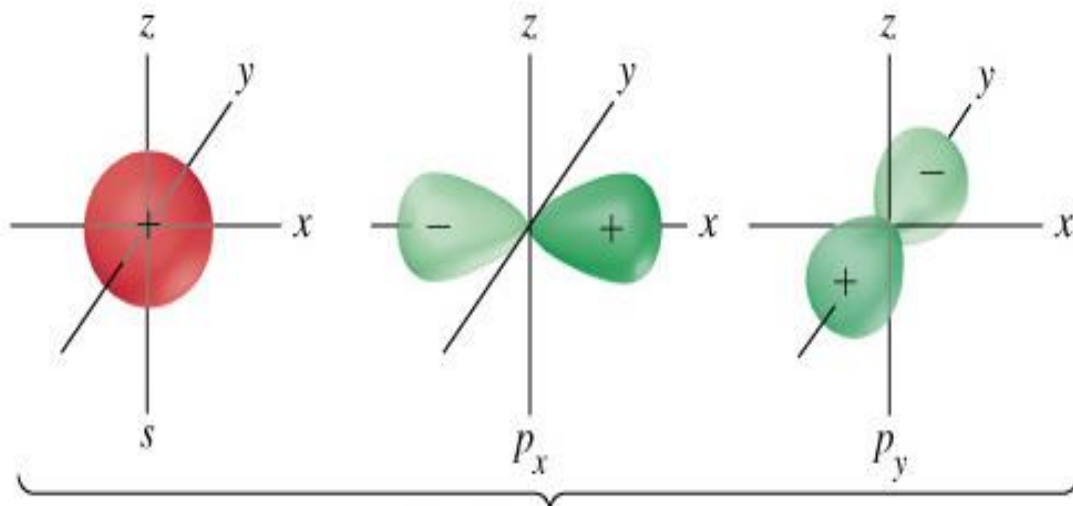
trigonal planar



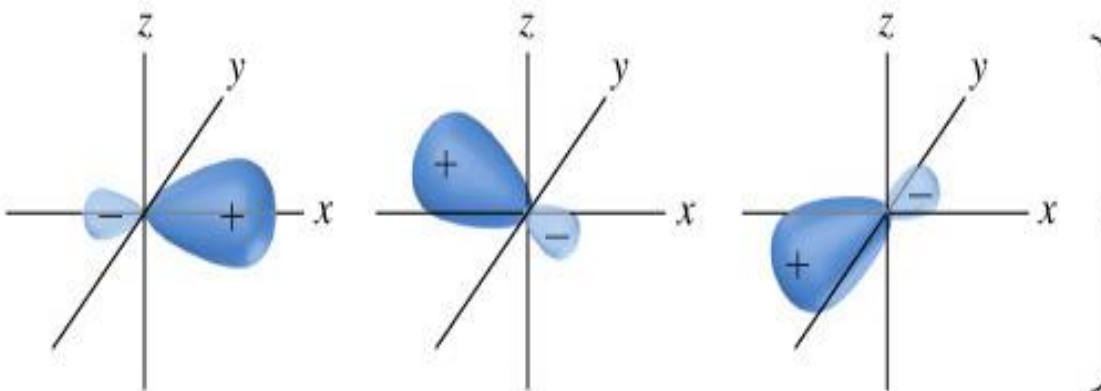
Lai hóa sp^2



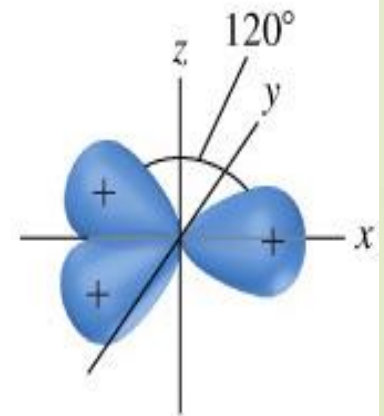
Lai hóa sp^2



Combine to generate
three sp^2 orbitals



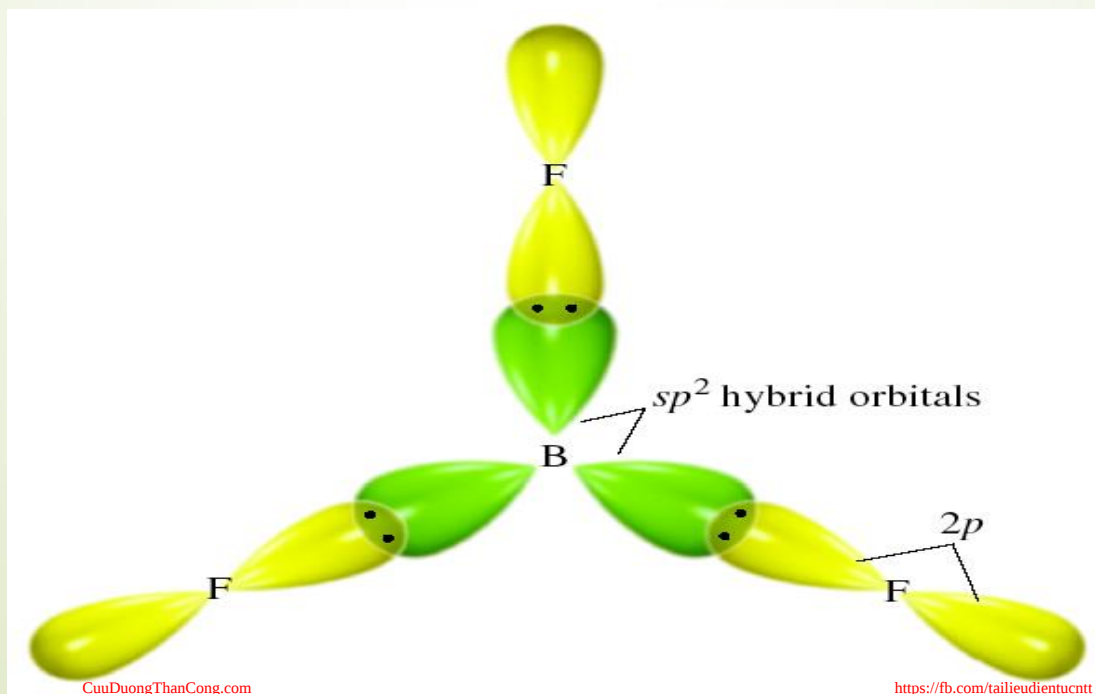
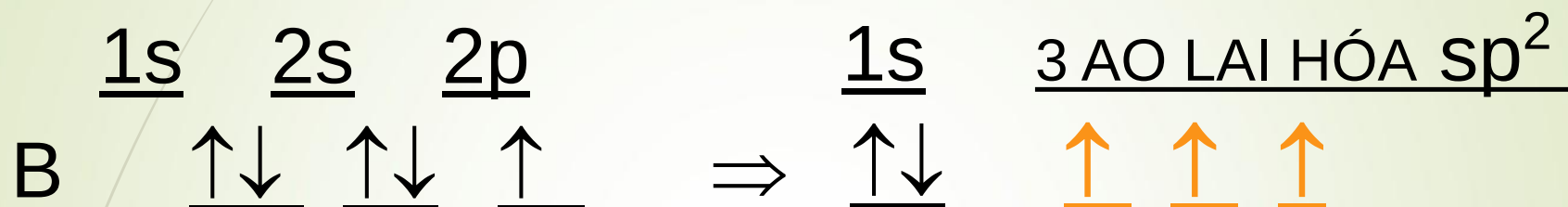
Which are
represented
as the set



Lai hóa sp^2



số cặp e quanh B = $0 + 3 = 3 \rightarrow sp^2$

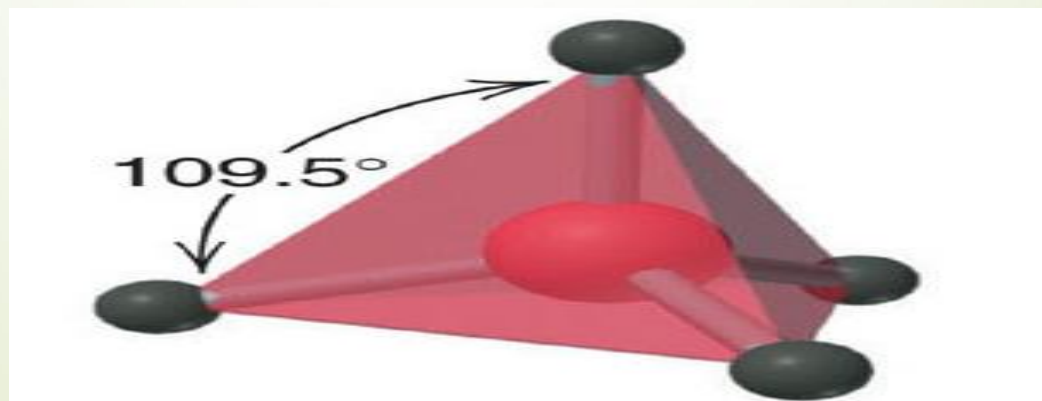


Lai hóa sp^3

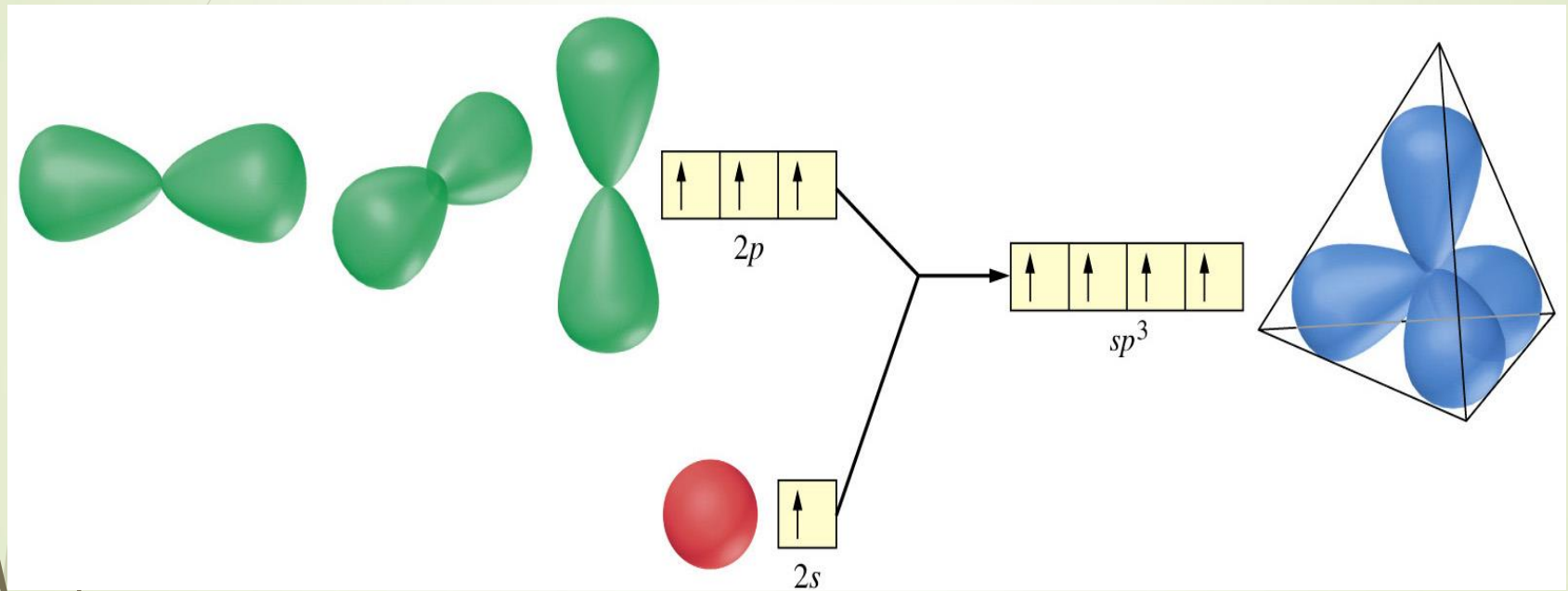
Số cặp e quanh A = 4 $\rightarrow$ A ở trạng thái lai hóa sp^3
 AB_4 , AB_3E , AB_2E_2 - góc hóa trị $109^\circ 28'$

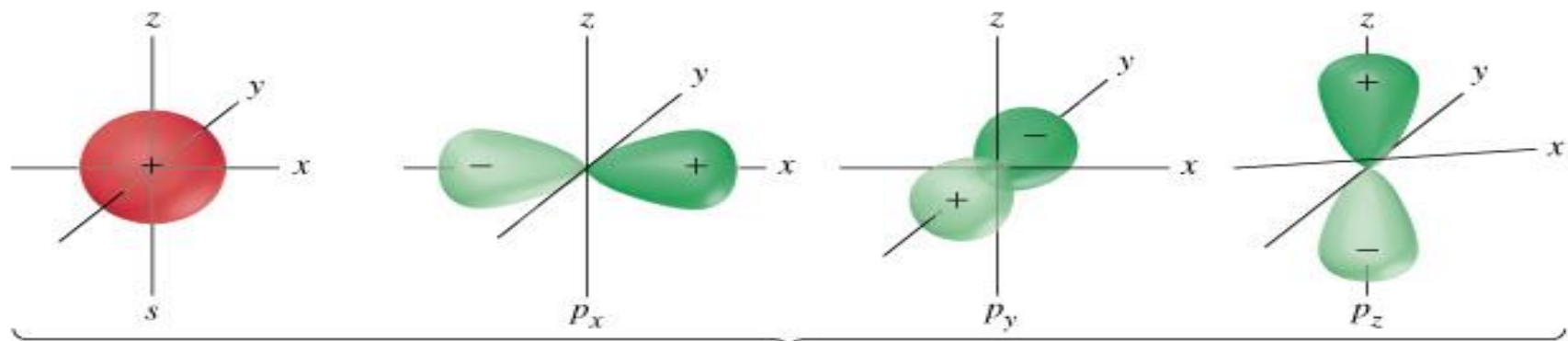


tetrahedral

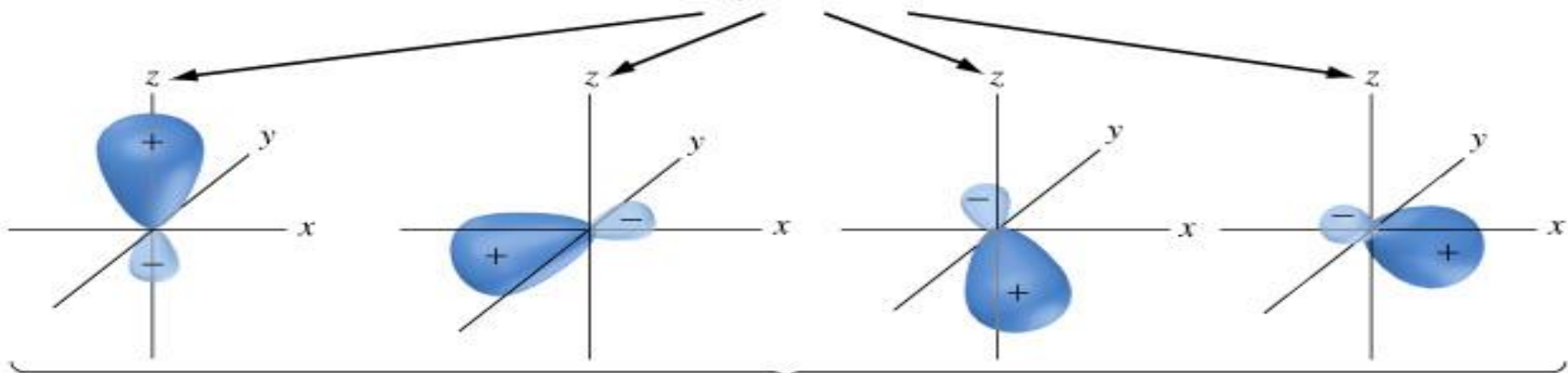


Lai hóa sp^3

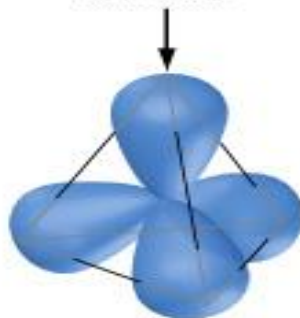




Combine to generate
four sp^3 orbitals



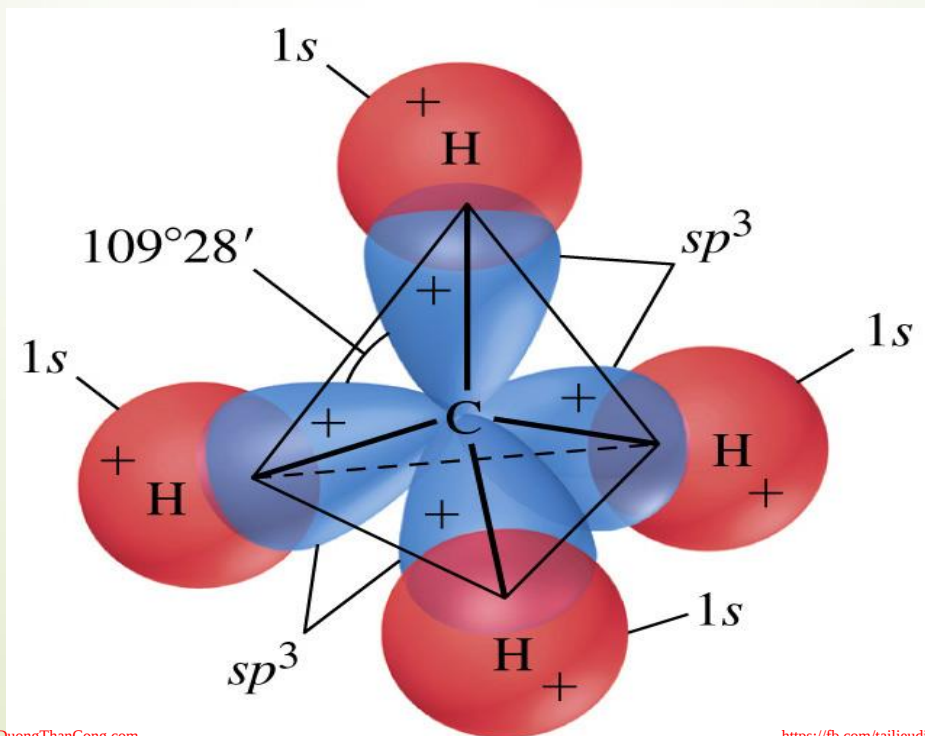
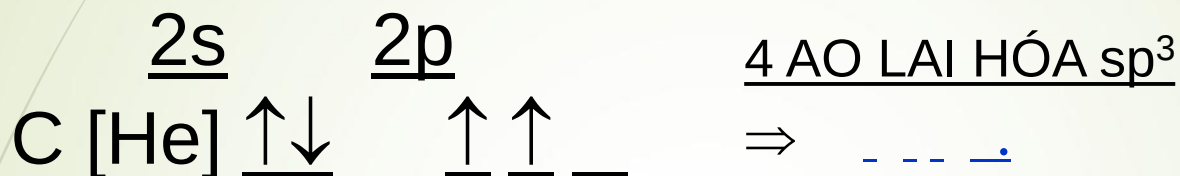
Which are represented
as the set

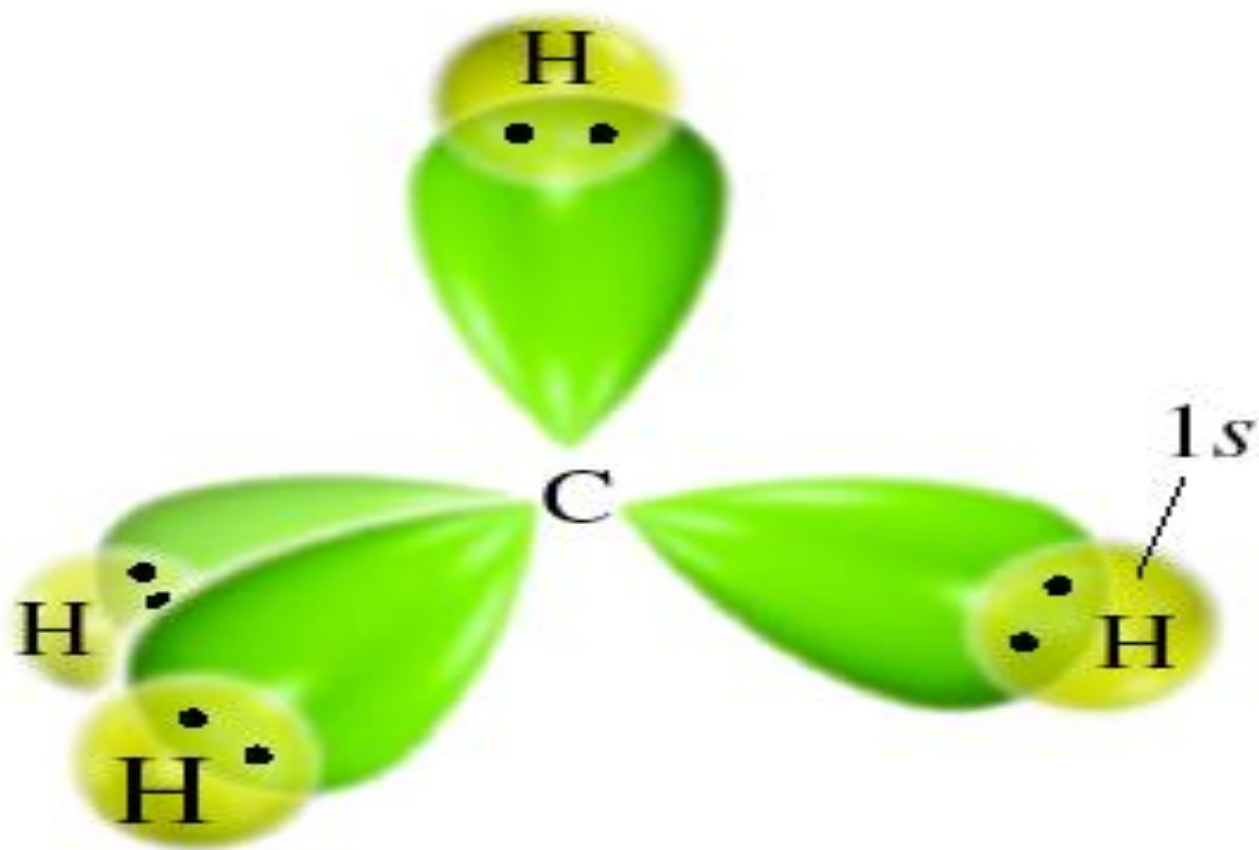


Lai hóa sp^3



số cặp e quanh C = $0 + 4 = 4 \rightarrow sp^3$

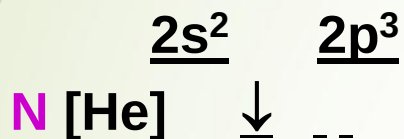




Lai hóa sp^3

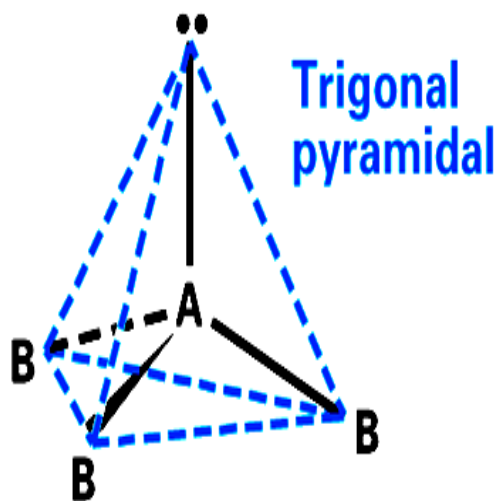


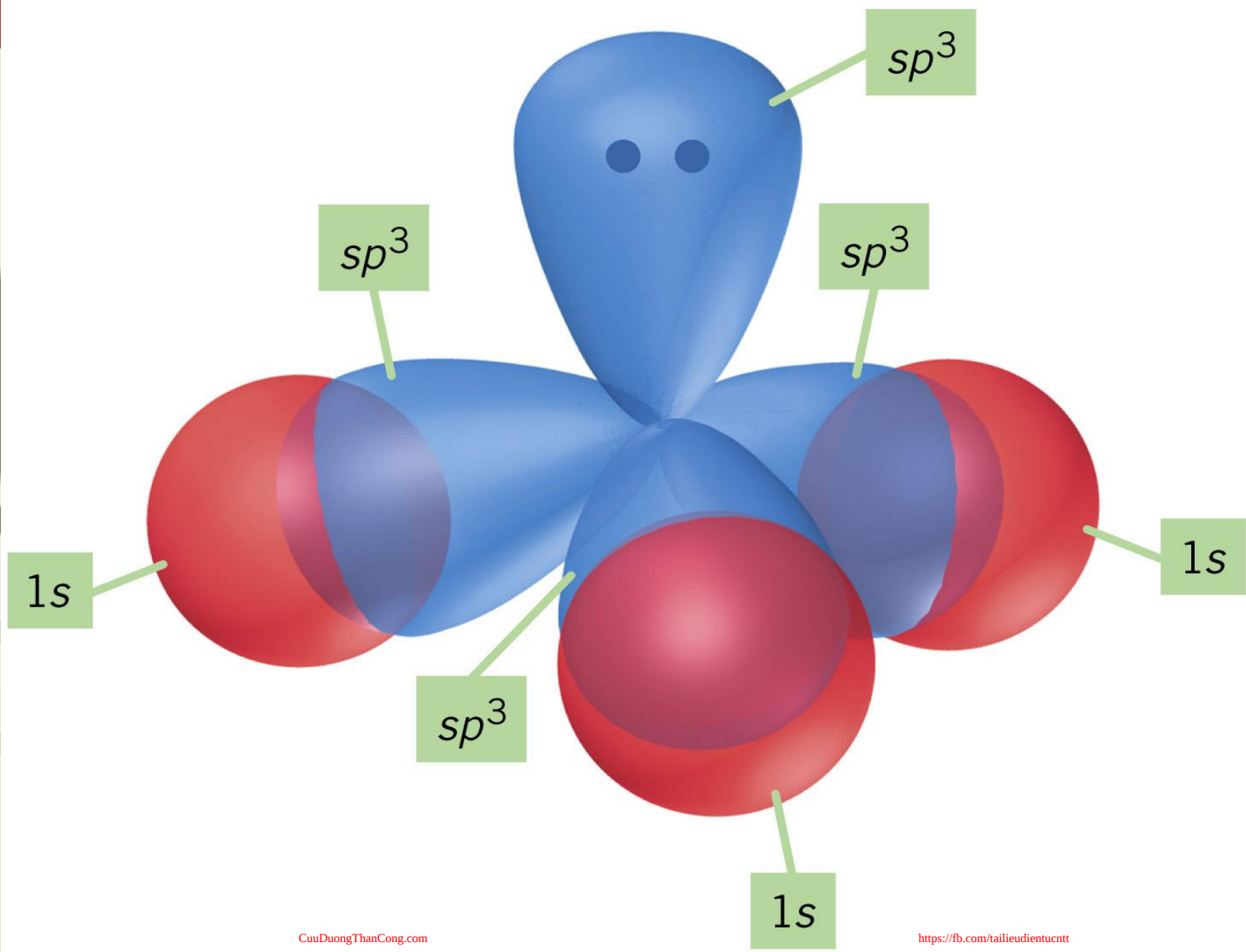
số cặp e quanh N = $1 + 3 = 4 \rightarrow sp^3$



sp^3

1 unshared pair

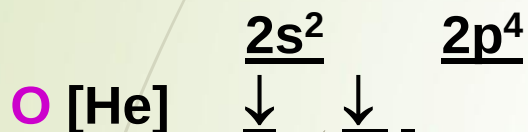




Lai hóa sp^3



số cặp e quanh O = $2 + 2 = 4 \rightarrow sp^3$

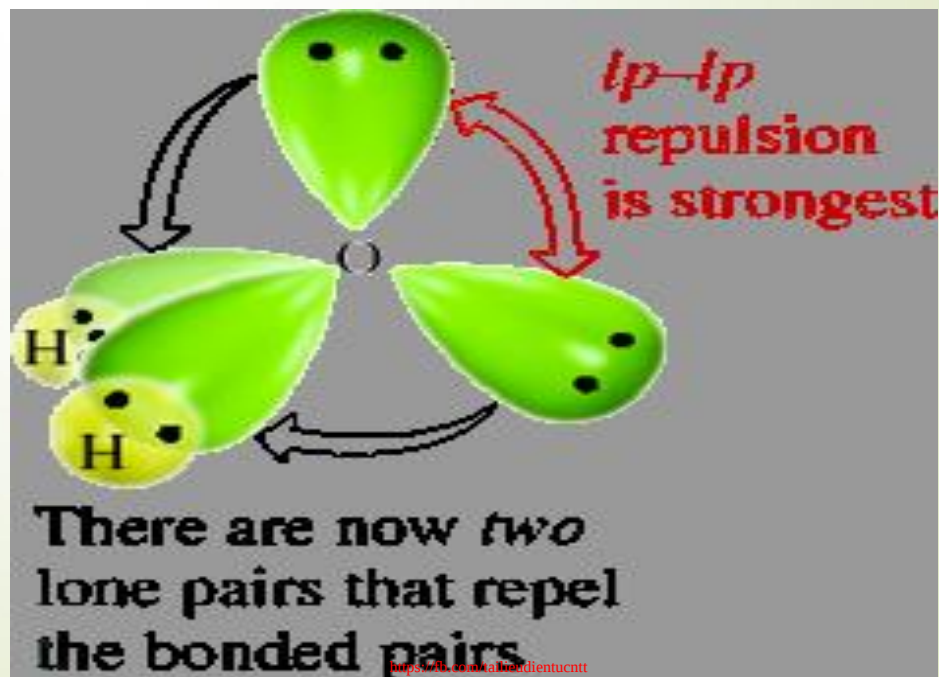
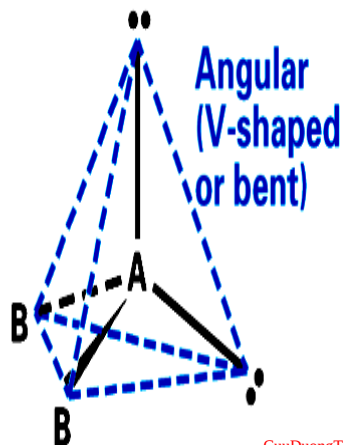


BỐN AO LAI HÓA sp^3

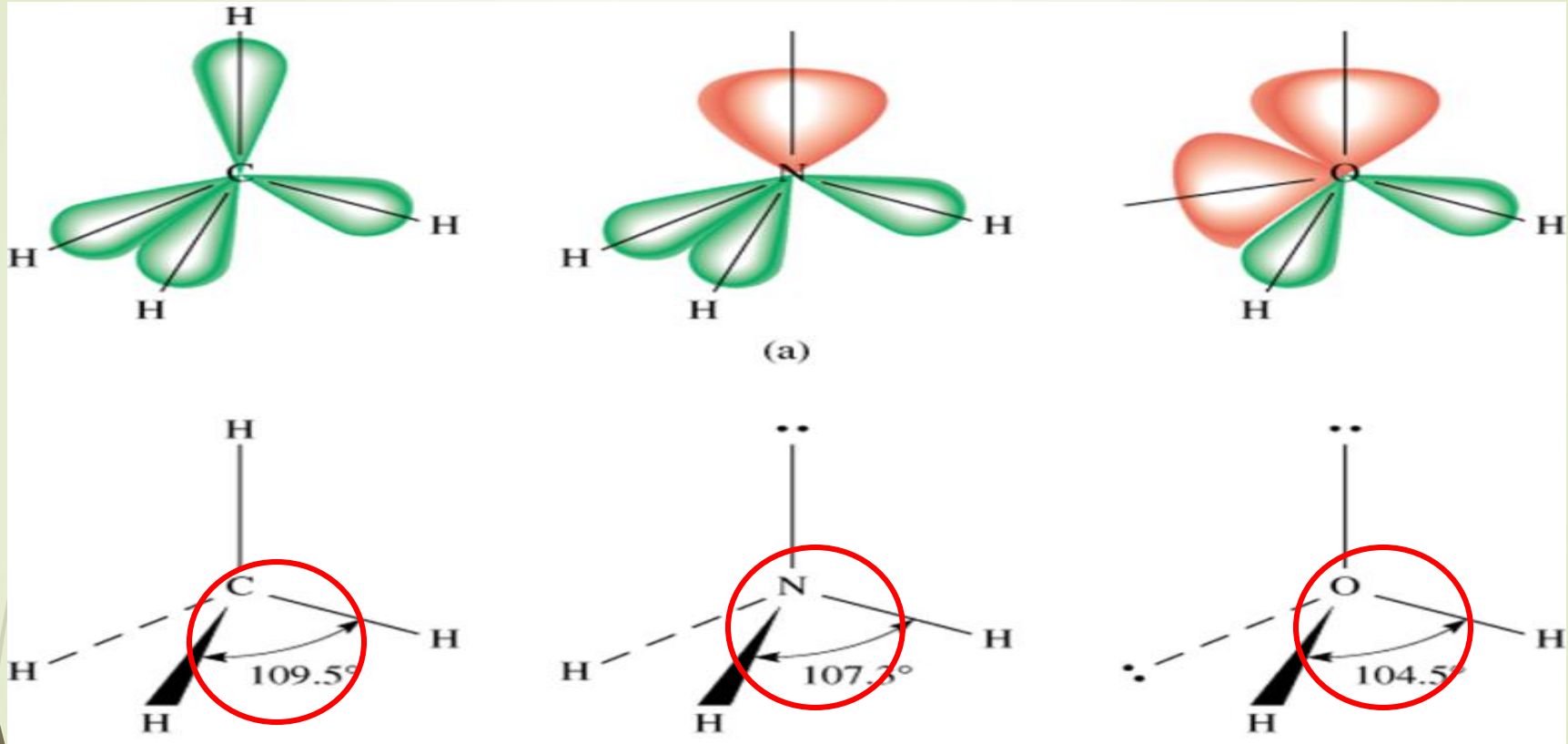


sp^3

2 unshared pairs



Ảnh hưởng của cặp điện tử tự do



$2e_{td} \leftrightarrow 2e_{td}$
 Lực đẩy

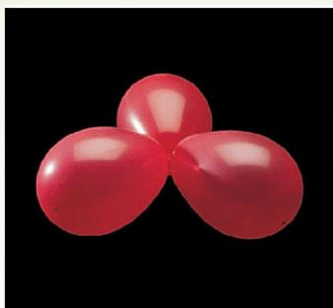
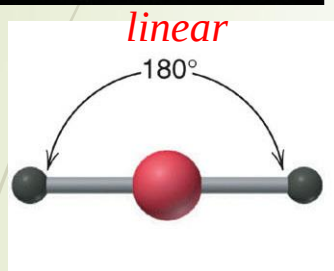
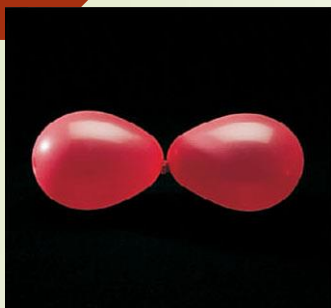
>

$2e_{td} \leftrightarrow 2e_{lk}$
 Lực đẩy

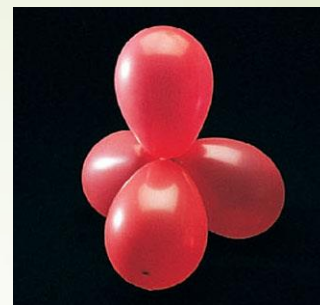
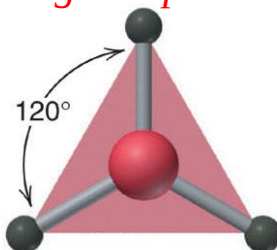
>

$2e_{lk} \leftrightarrow 2e_{lk}$
 Lực đẩy

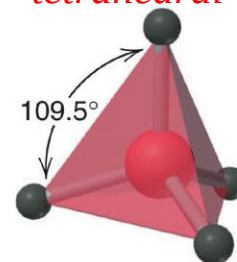
VSEPR



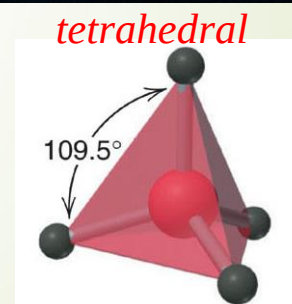
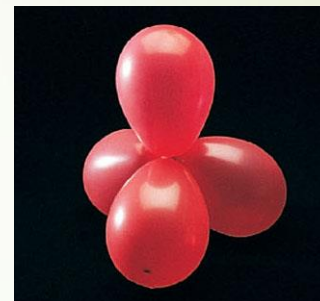
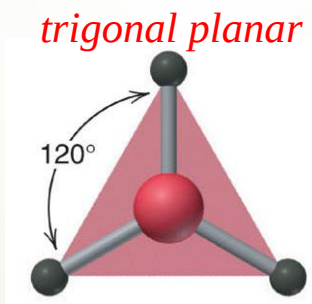
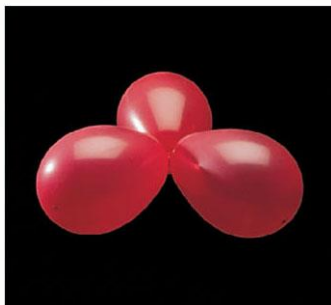
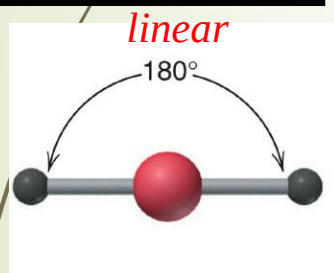
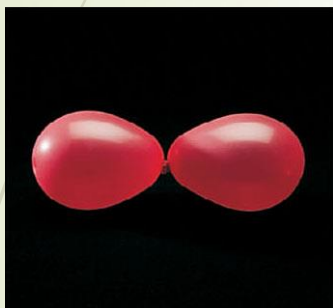
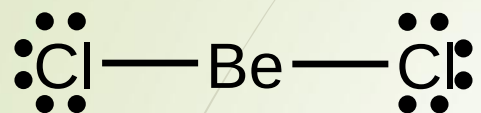
trigonal planar



tetrahedral

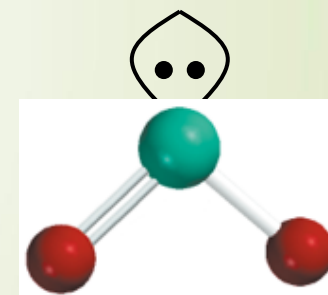
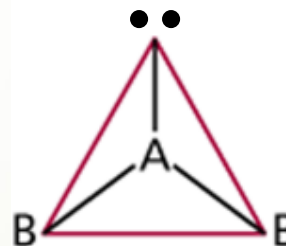


VSEPR



VSEPR

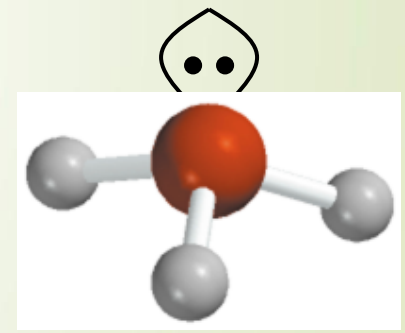
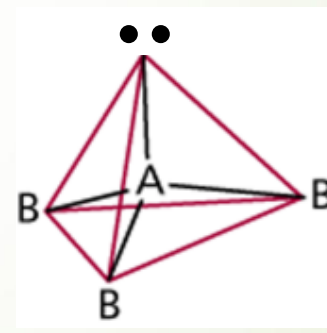
<u>Loại ptử</u>	<u>Số cặp e liên kết</u>	<u>Số cặp e tự do</u>	<u>Sự định hướng của cặp e</u>	<u>Hình học phân tử</u>
AB_3	3	0	Tam giác phẳng	Tam giác phẳng
AB_2E	2	1	Tam giác phẳng	góc



VSEPR

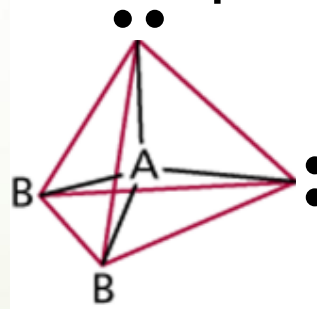


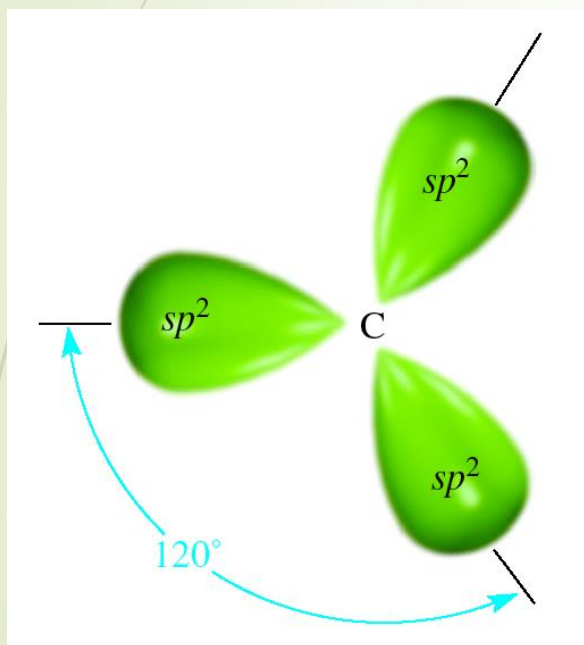
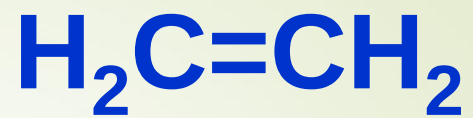
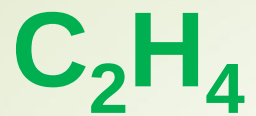
<u>Loại p tử</u>	<u>Số cặp Electron Liên kết</u>	<u>Số cặp Electron Tự do</u>	<u>Sự định hướng Các cặp e</u>	<u>Hình học Phân tử</u>
AB_4	4	0	Tứ diện	Tứ diện
AB_3E	3	1	Tứ diện	Tháp tam giác



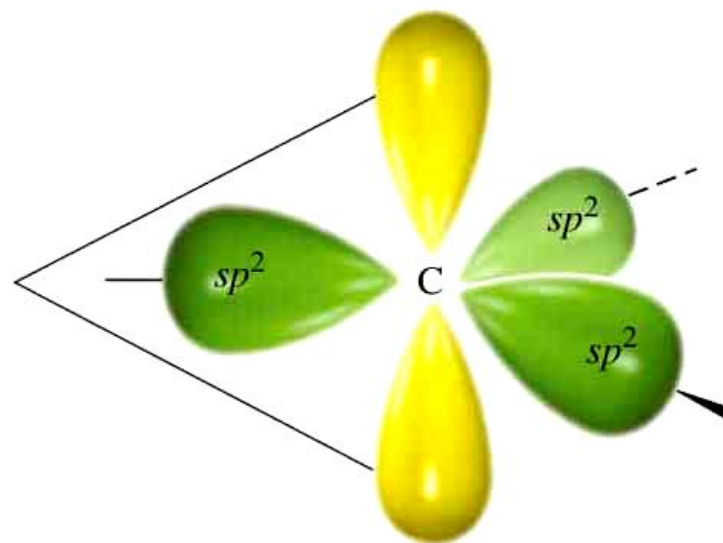
VSEPR

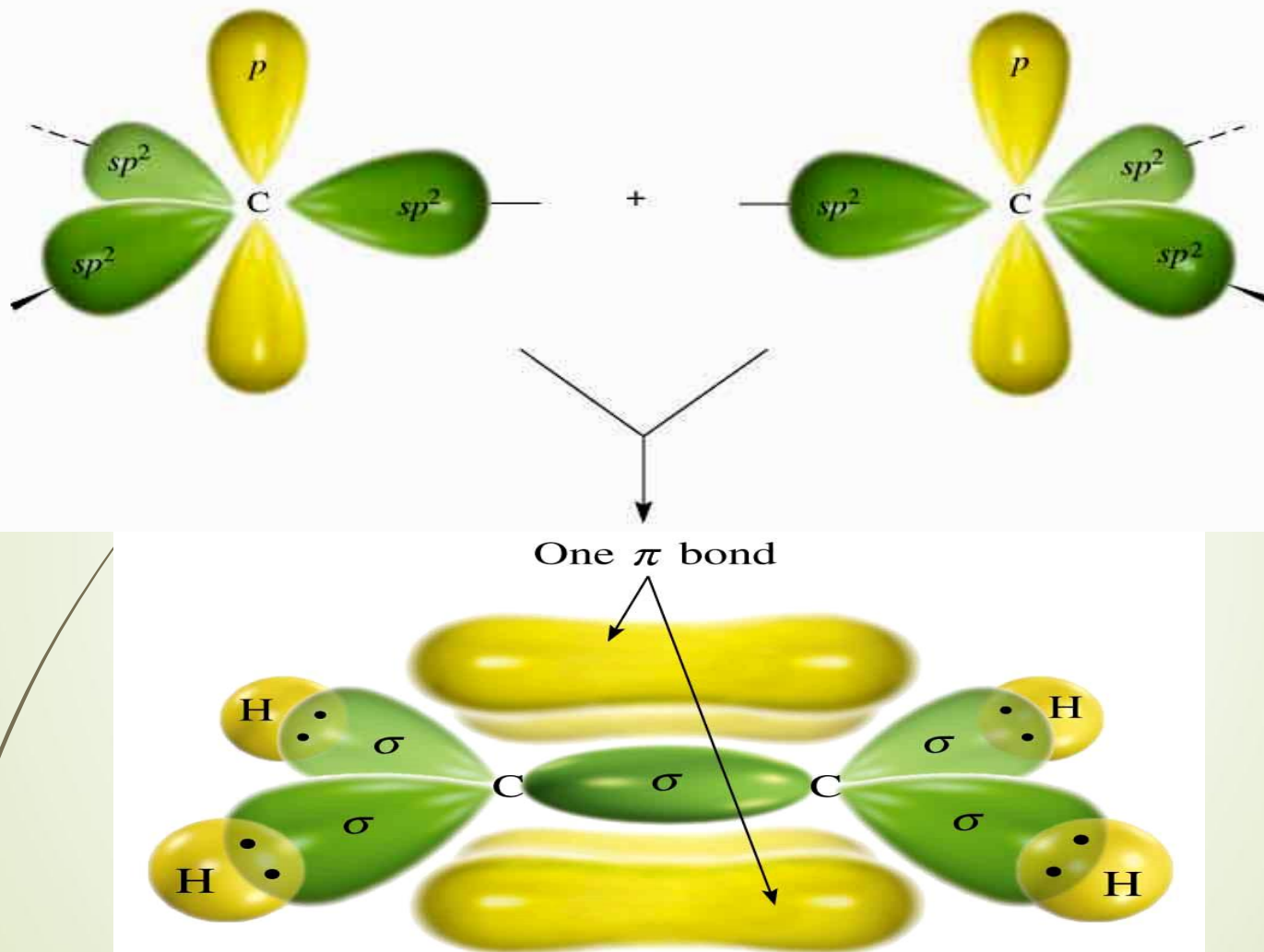
<u>Loại ptử</u>	<u>Số cặp Electron Liên kết</u>	<u>Số cặp Electron Tự do</u>	<u>Sự định hướng Các cặp e</u>	<u>Hình học Phân tử</u>
AB_4	4	0	Tứ diện	Tứ diện
AB_3E	3	1	Tứ diện	Tháp tam giác
AB_2E_2	2	2	Tứ diện	Góc



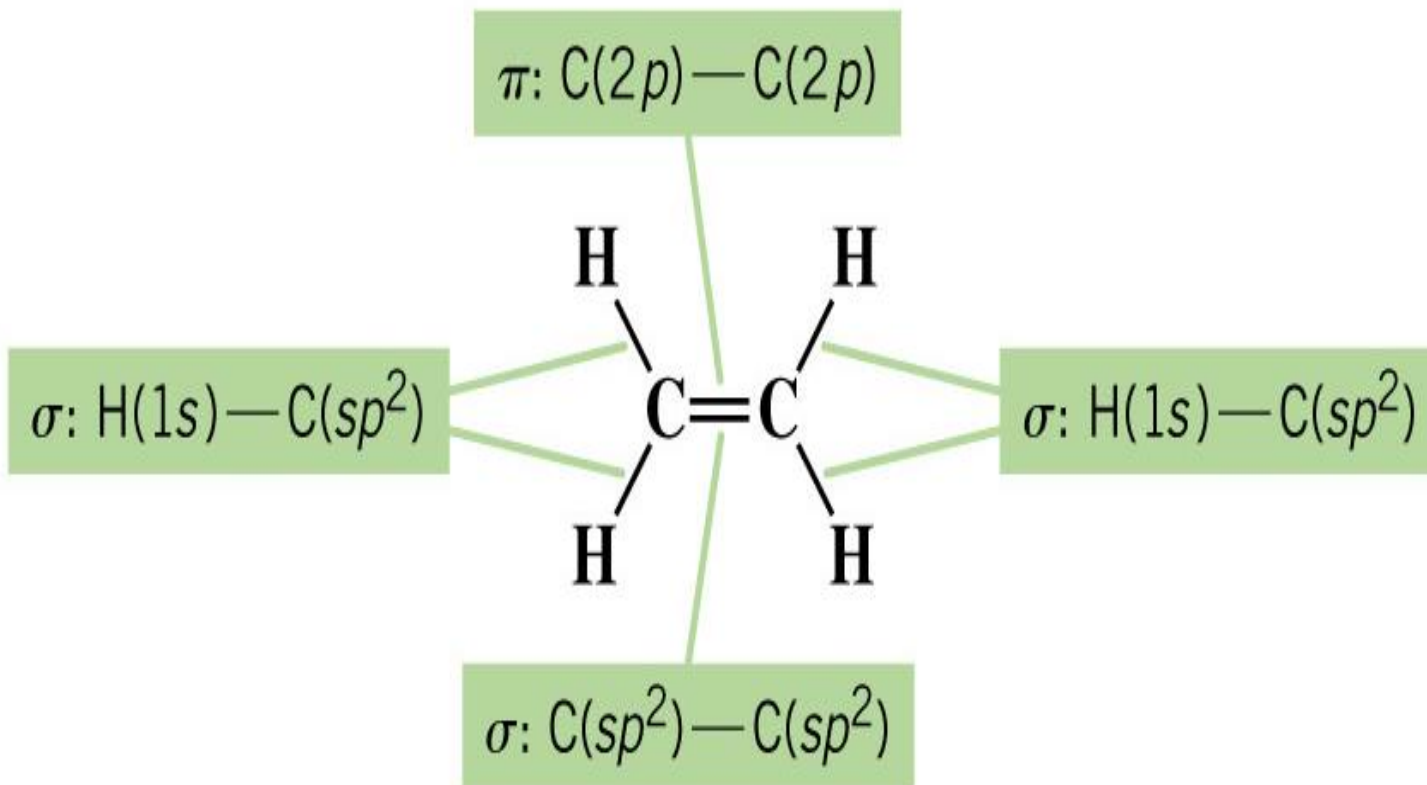
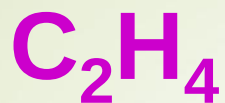


Two lobes
of a single
 p orbital

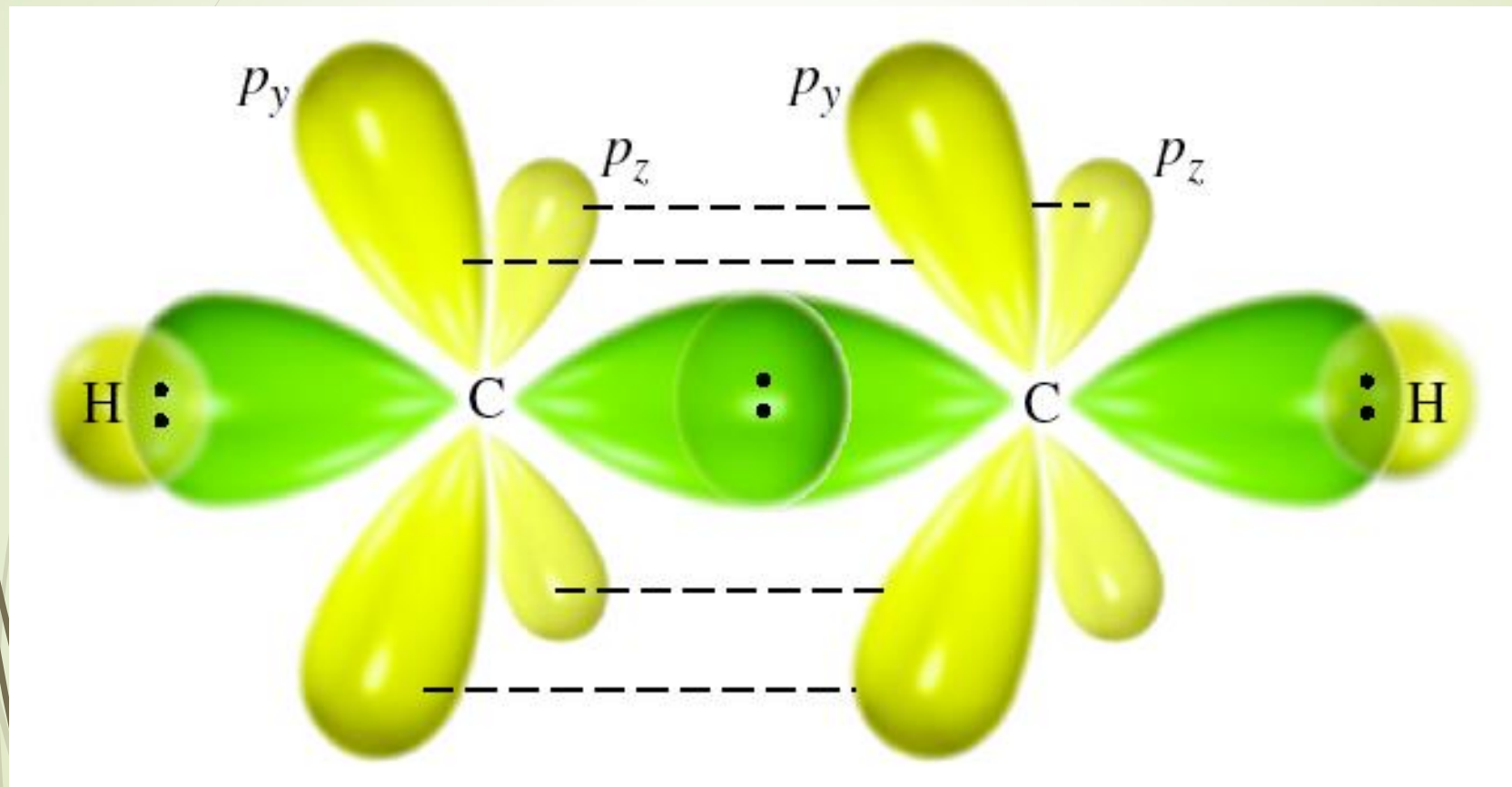
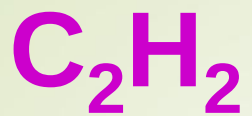




© 2004 Thomson/Brooks Cole

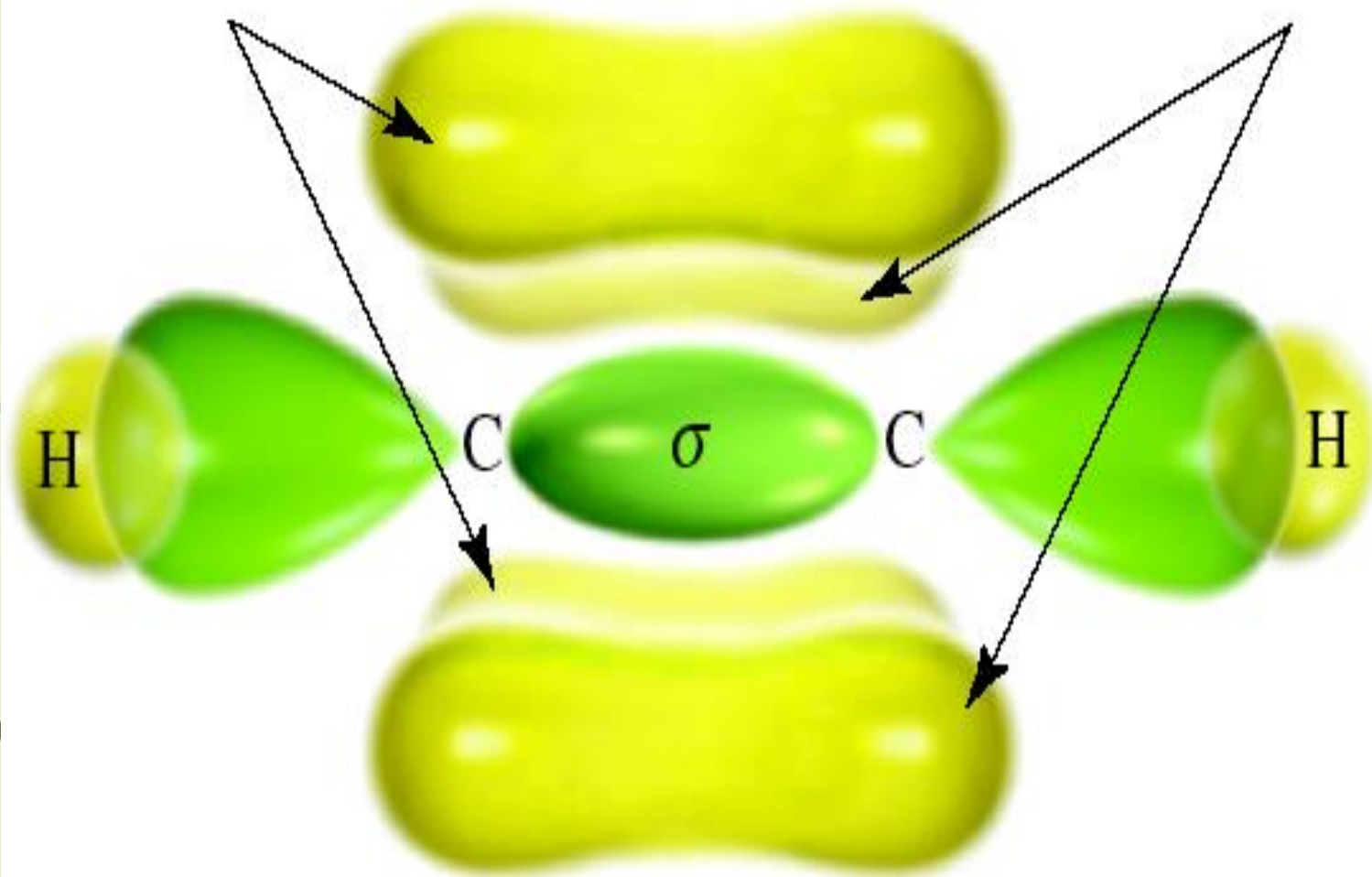


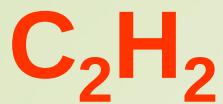
(c) Hybridization and bonding scheme



One π bond

A second π bond





$\sigma: \text{C}(sp) - \text{C}(sp)$

$\pi: \text{C}(2p) - \text{C}(2p)$



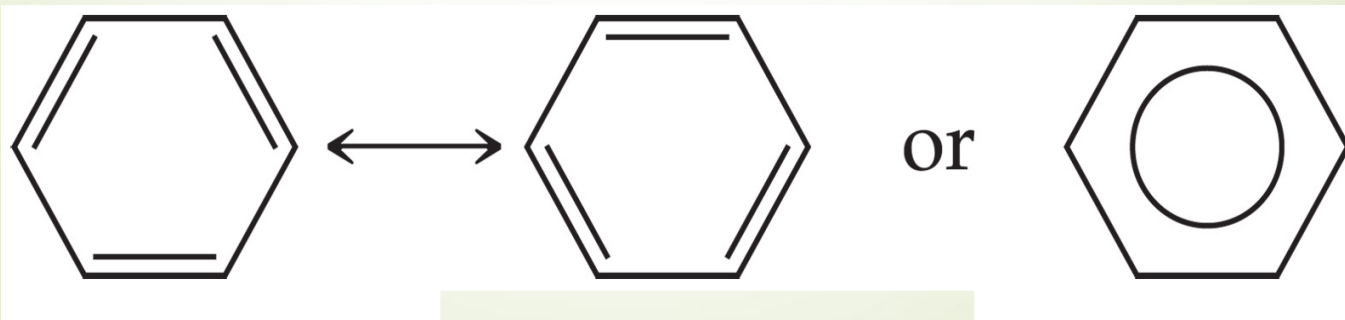
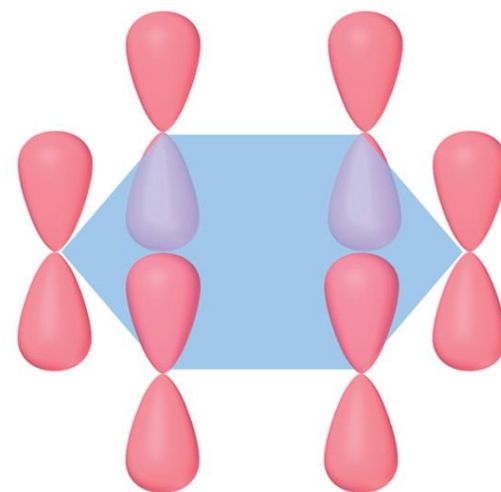
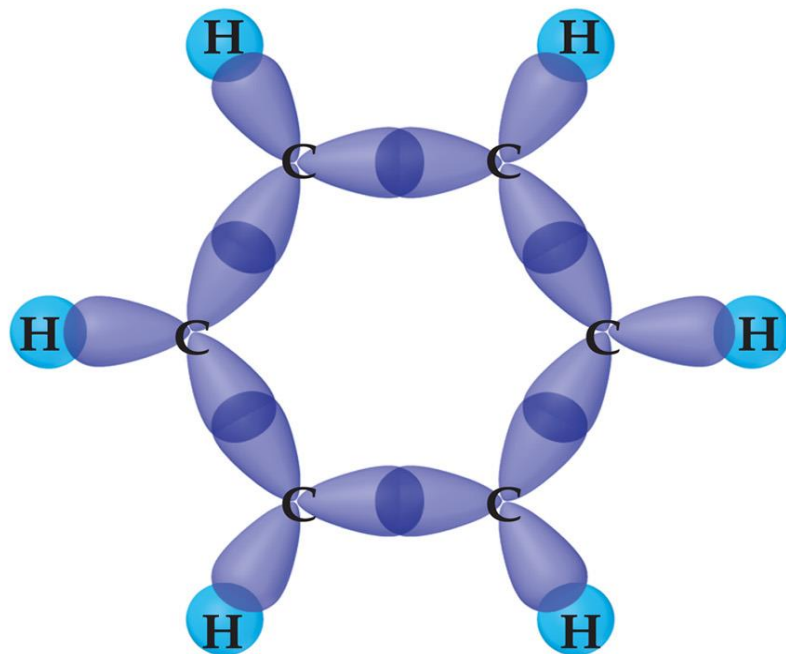
$\sigma: \text{C}(sp) - \text{H}(1s)$

$\sigma: \text{H}(1s) - \text{C}(sp)$

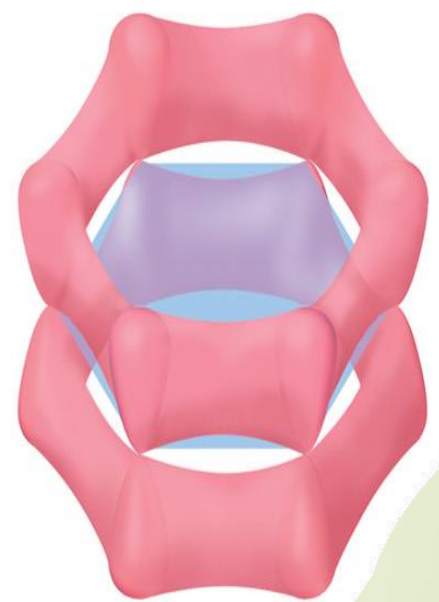
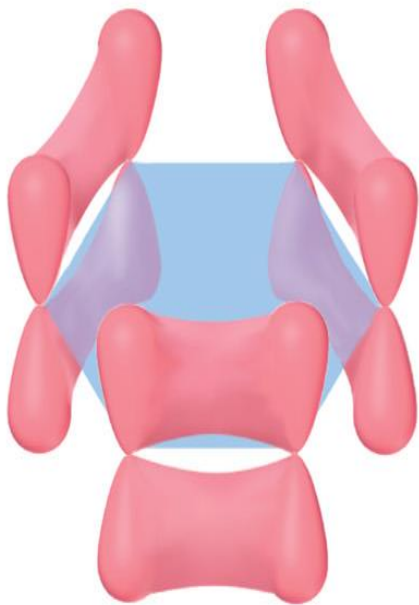
$\pi: \text{C}(2p) - \text{C}(2p)$

EOS

Liên kết π không định chỗ C_6H_6



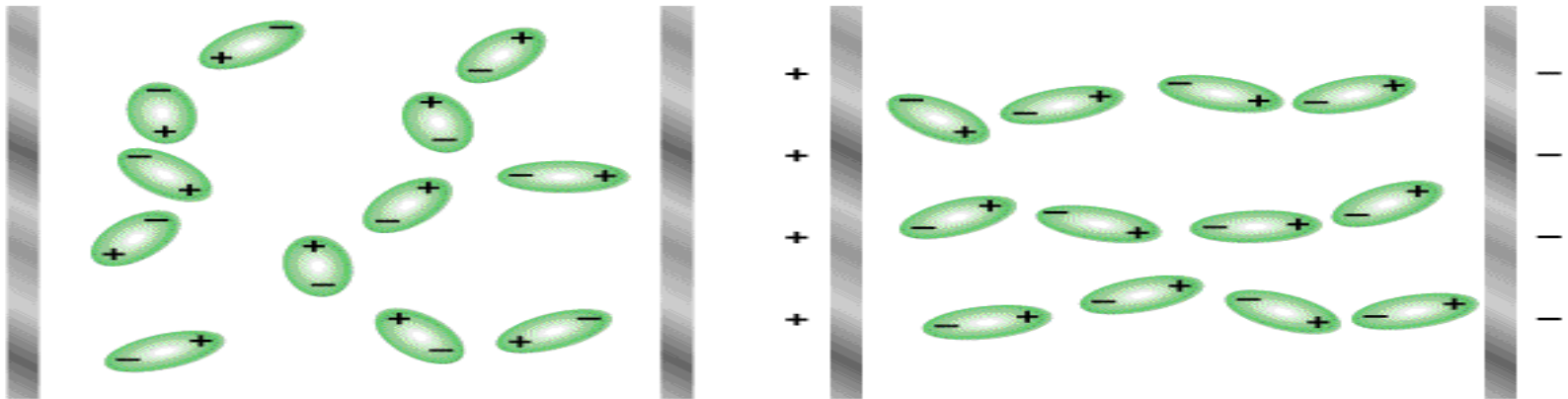
Bậc liên kết C-C = $1 + 3/6 = 1,5$



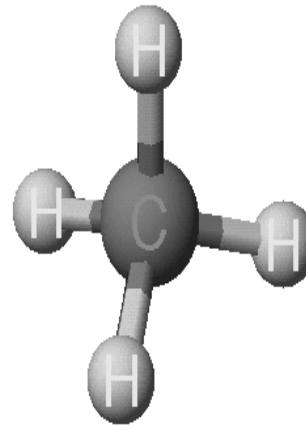
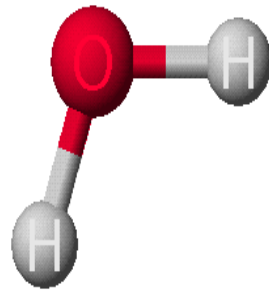
Độ phân cực của phân tử CHT

- ➡ Sự định hướng của các phân tử có cực trong điện trường

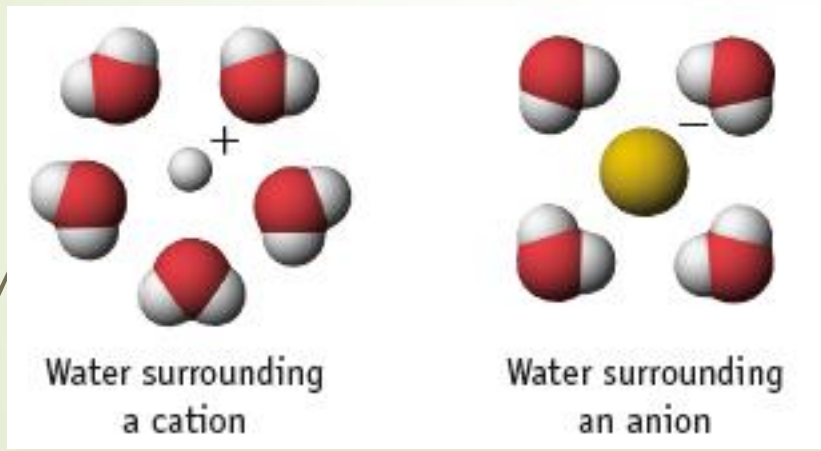
Behavior of Polar Molecules



Water
Boiling point
= 100 °C



Methane
Boiling point
= -161 °C

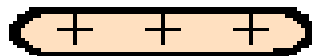
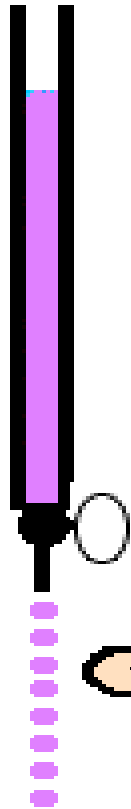


**Tại sao nước và
metan có nhiệt độ
sôi rất khác biệt
nhau?**

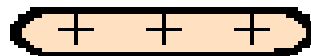
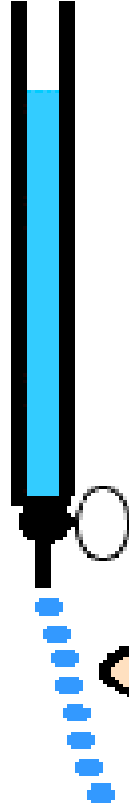
**Tại sao các hợp
chất ion tan được
trong nước?**

Phân tử CHT có cực và không cực

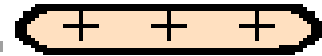
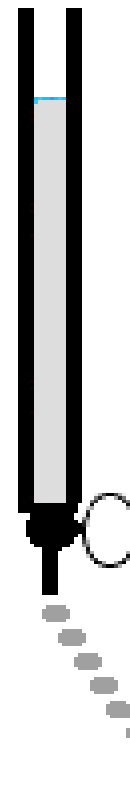
CCl_4



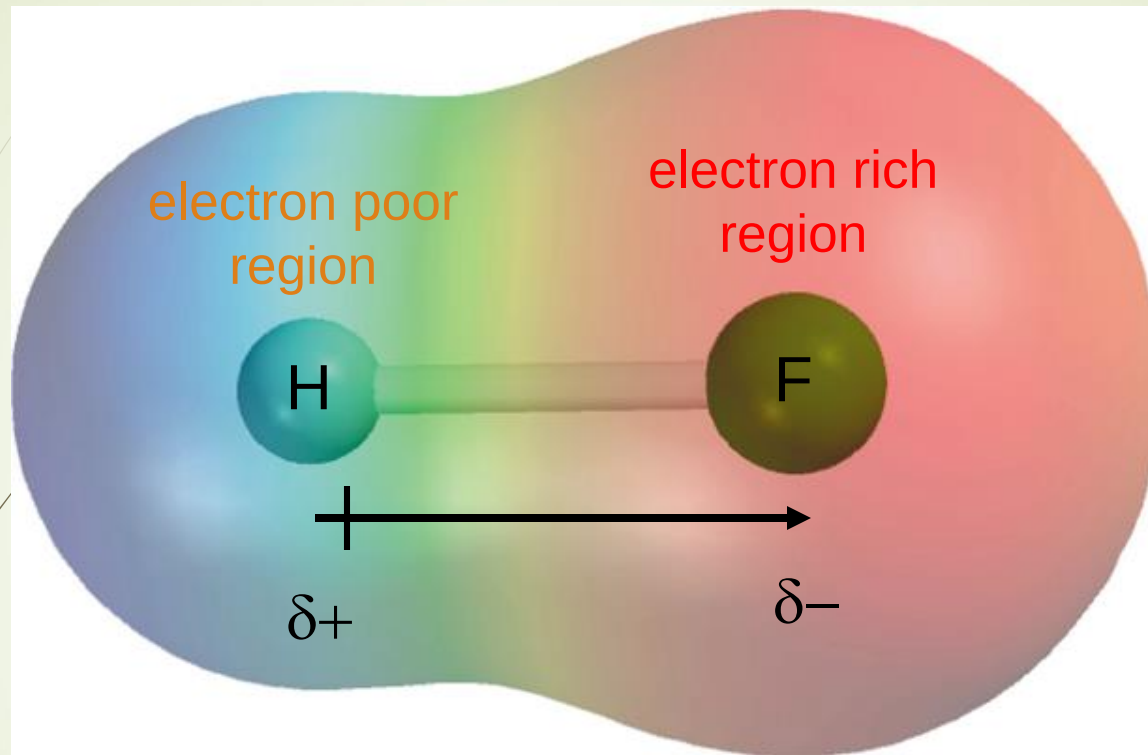
Acetone



H_2O



Momen lưỡng cực và phân tử CHT có cực

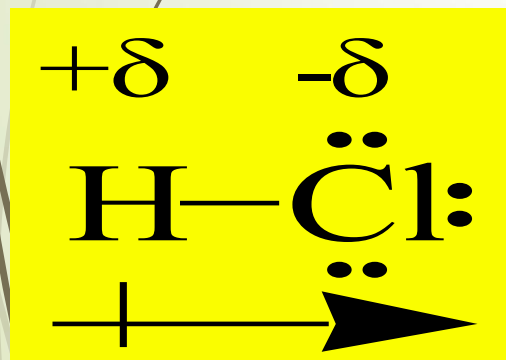
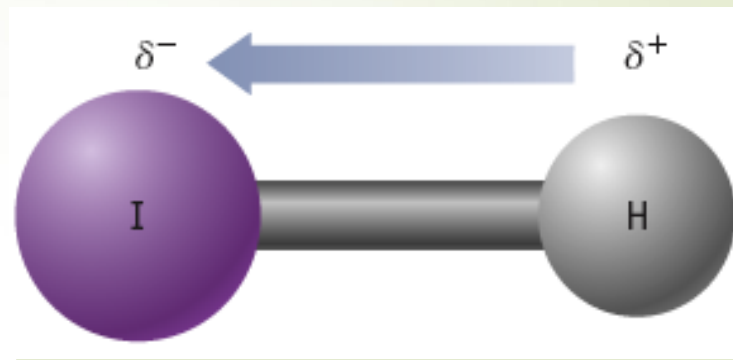
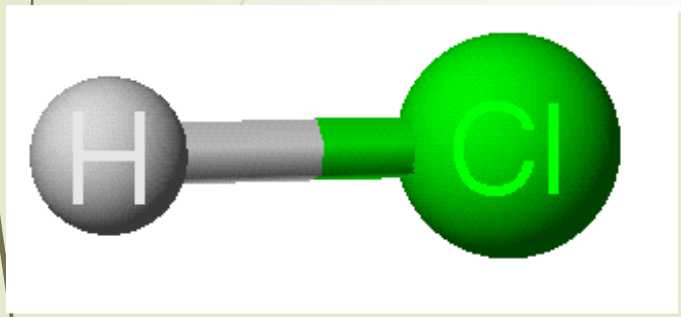


Momen lưỡng cực $m = \delta \times l$

δ : Điện tích [đơn vị tính điện]

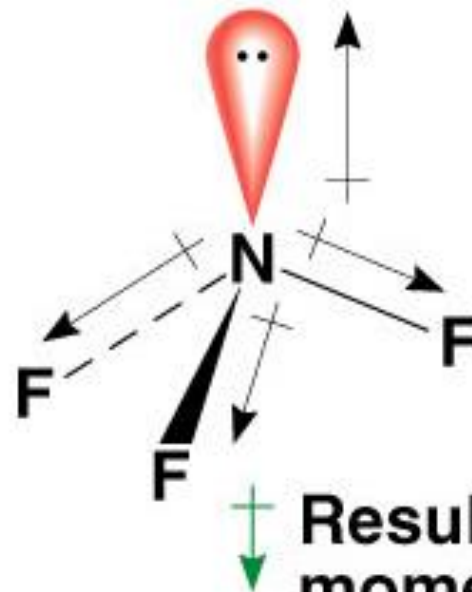
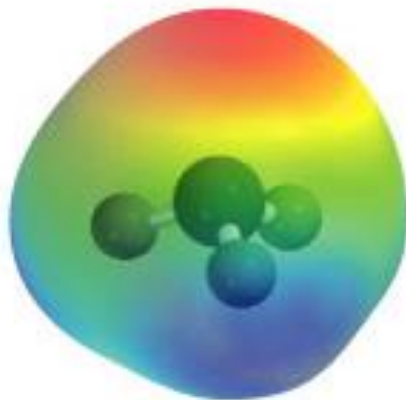
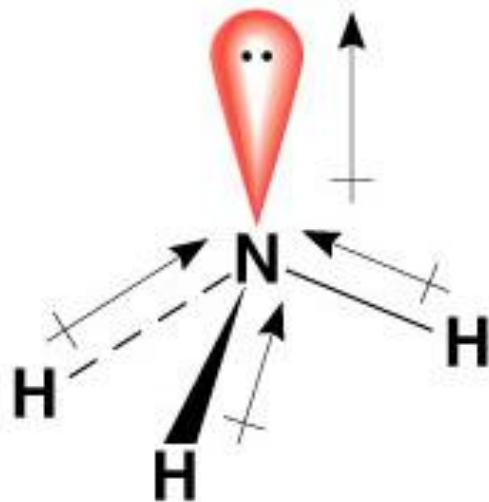
l : khoảng cách giữa hai điện tích[cm]

Momen lưỡng cực phân tử

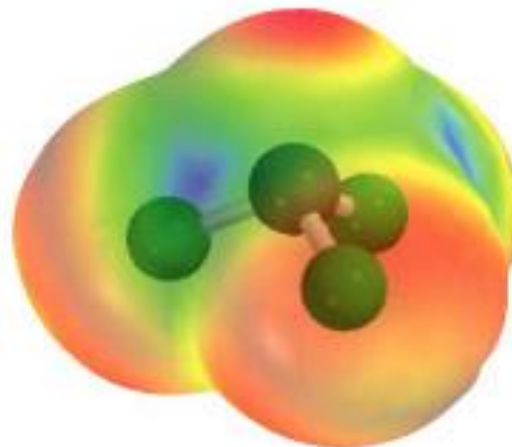


Momen lưỡng cực của phân tử là tổng vector momen lưỡng cực của các liên kết và cặp electron hoá trị tự do trong các AO lai hóa có trong phân tử.

**Resultant dipole
moment = 1.46 D**



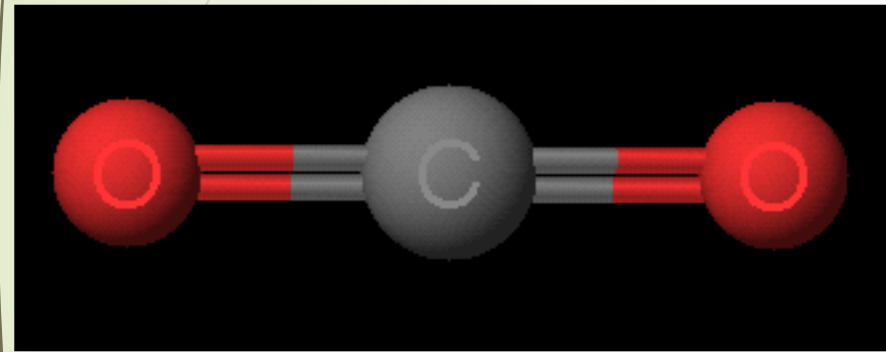
**Resultant dipole
moment = 0.24 D**



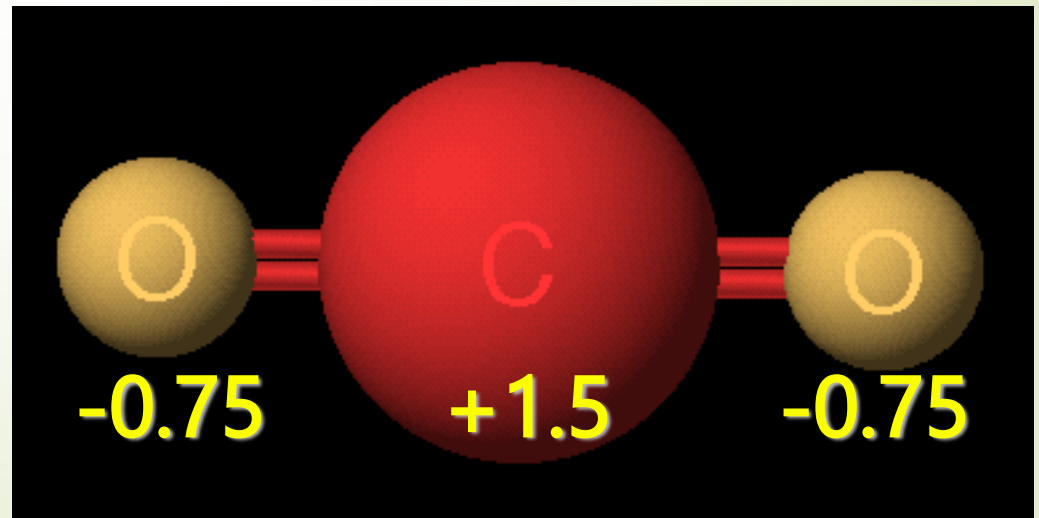
Carbon Dioxide



- ➡ Ptử CO_2 không cực mặc dù liên kết CO có cực.
- ➡ CO_2 có cấu tạo đối xứng.

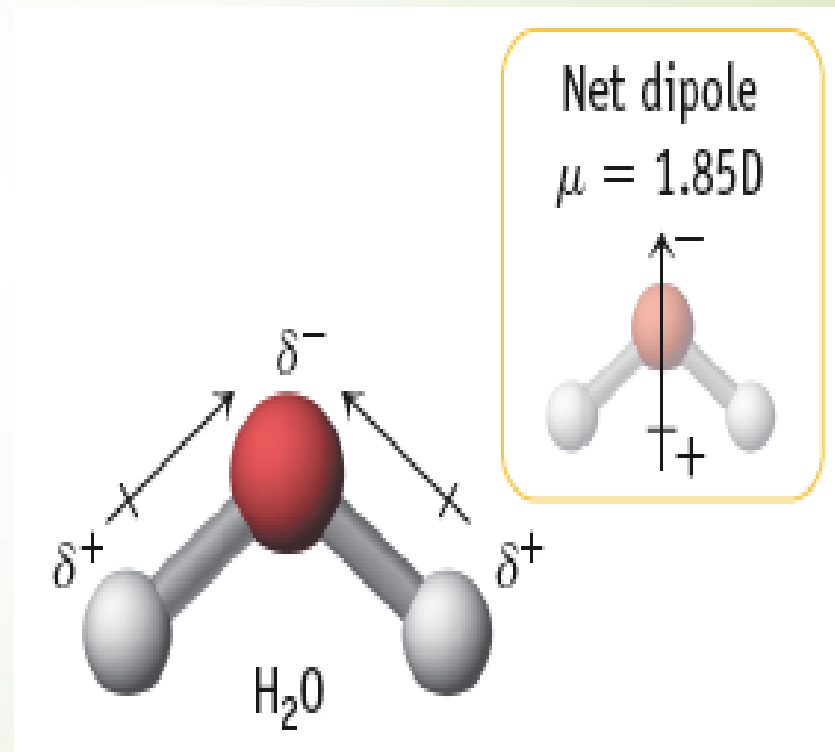
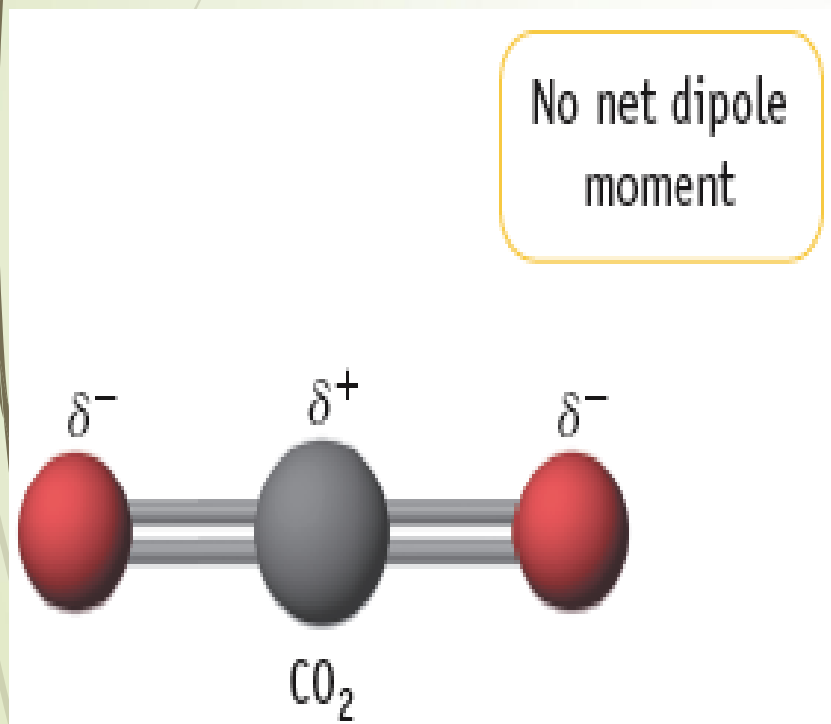


Nguyên tử C trong ptử CO_2 bị phân cực dương nên pứ với H_2O tạo thành H_2CO_3



Phân tử CHT nào có cực và không có cực?

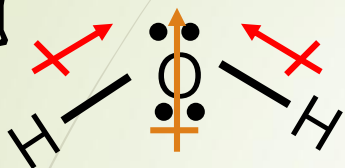
So sánh giữa CO_2 và H_2O , phân tử nào có cực ?





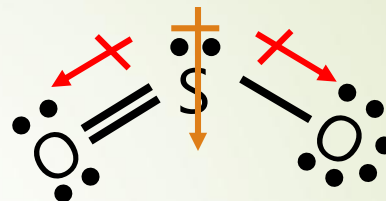
Trong số các phân tử sau đây, phân tử nào có momen lưỡng cực?

H_2O , CO_2 , SO_2 , và CH_4



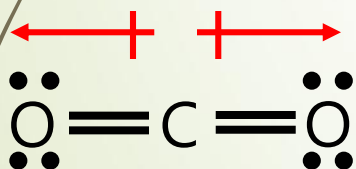
Có momen lưỡng cực

Phân tử có cực



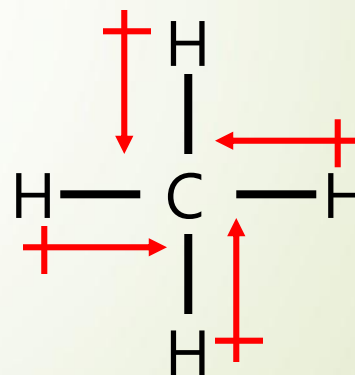
Có momen lưỡng cực

Phân tử có cực



Không có momen lưỡng cực

Phân tử không cực



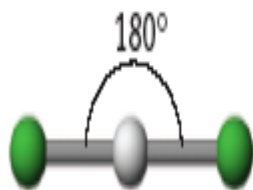
Không có momen lưỡng cực

Phân tử không cực

Một phân tử cộng hóa trị có cực khi

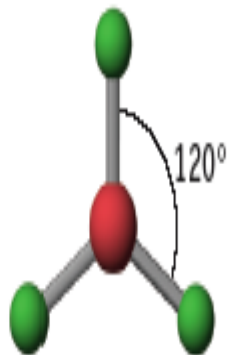
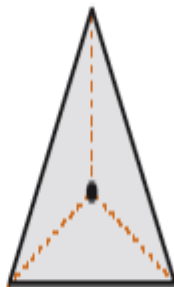
liên kết cộng hóa trị có cực
& cấu tạo phân tử không đối xứng

Linear



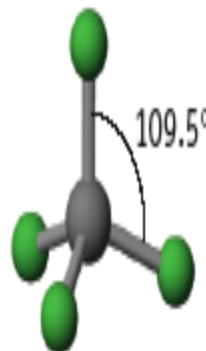
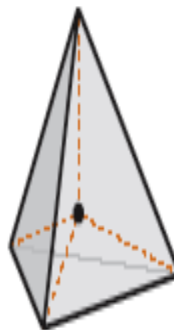
AX_2
Example: BeF_2

Trigonal-planar



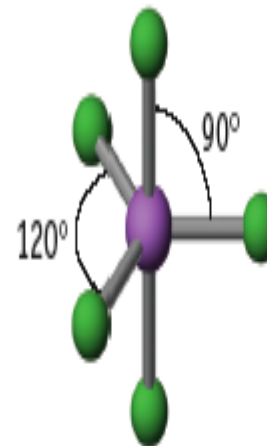
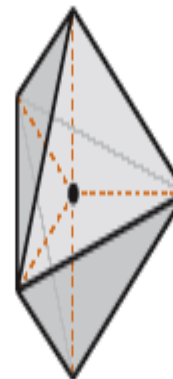
AX_3
Example: BF_3

Tetrahedral



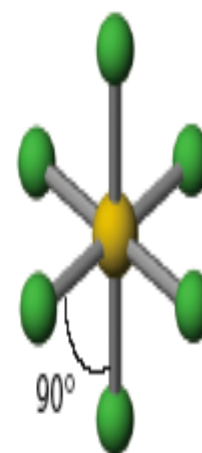
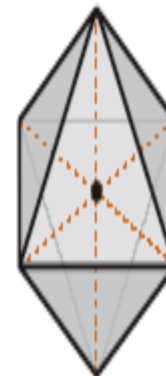
AX_4
Example: CF_4

Trigonal-bipyramidal



AX_5
Example: PF_5

Octahedral

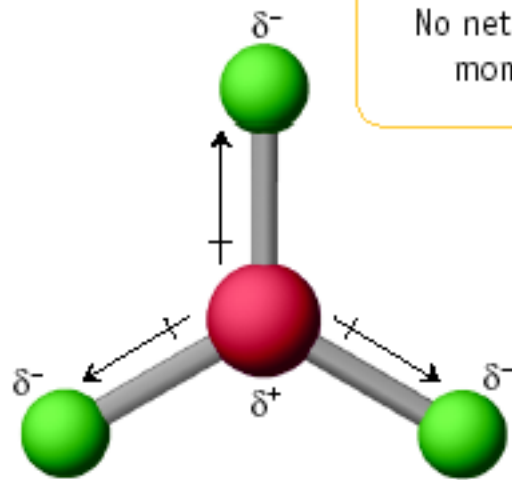


AX_6
Example: SF_6

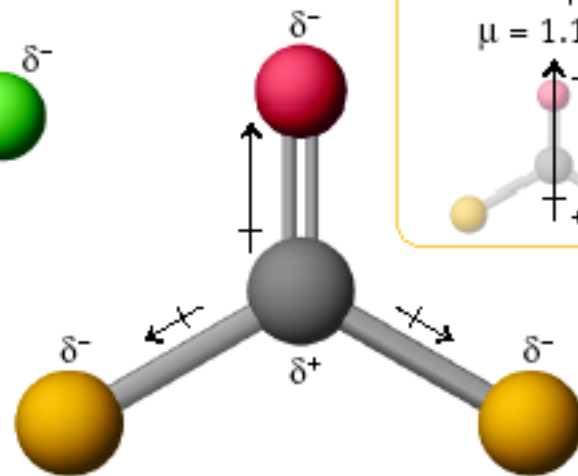
Tất cả các phân tử CHT này đều không cực

Có cực hay không cực?

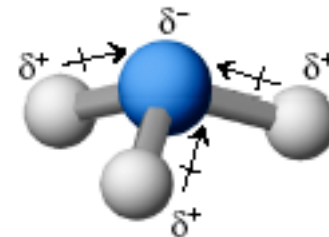
BF_3 , Cl_2CO , và NH_3 .



No net dipole moment

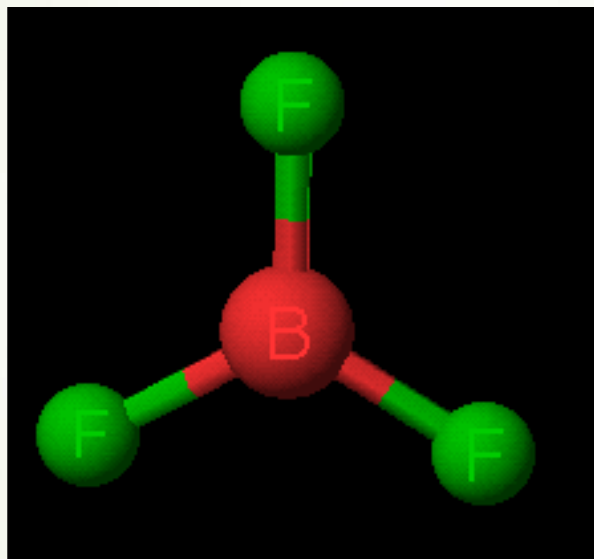
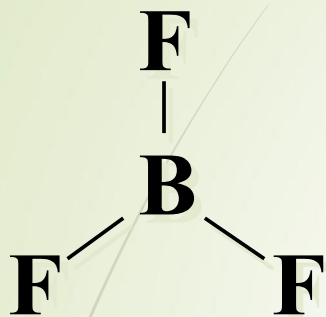


Net dipole
 $\mu = 1.17\text{D}$



Net dipole
 $\mu = 1.47\text{D}$

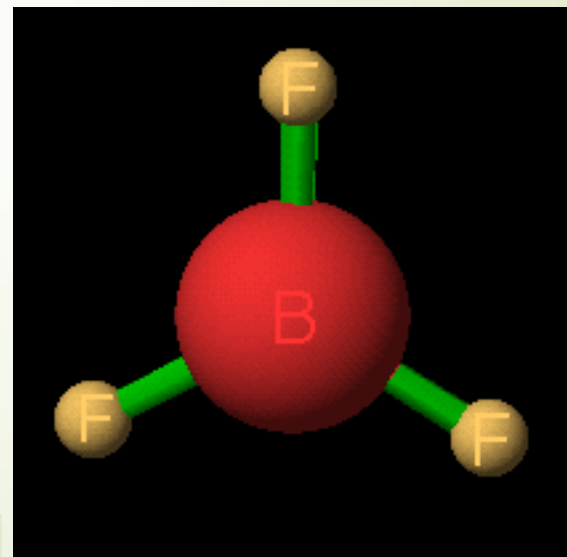
Phân tử không phân cực BF_3

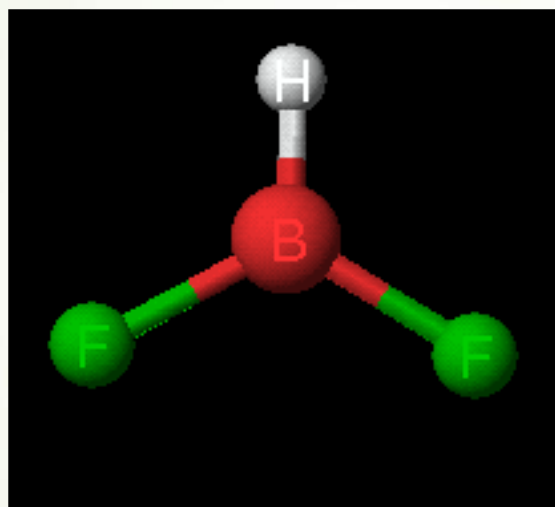
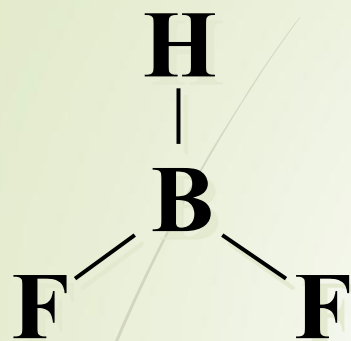


Nguyên tử B bị phân cực dương và nguyên tử F bị phân cực âm.

Liên kết B—F trong ptử BF_3 là có cực.

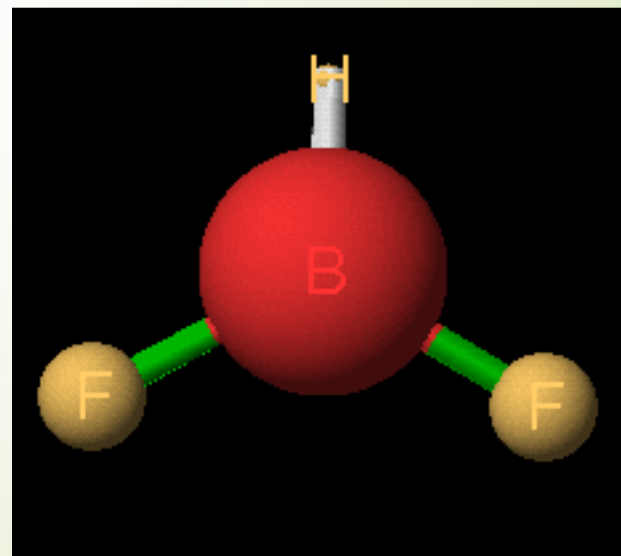
Nhưng phân tử có cấu tạo đối xứng nên không cực.





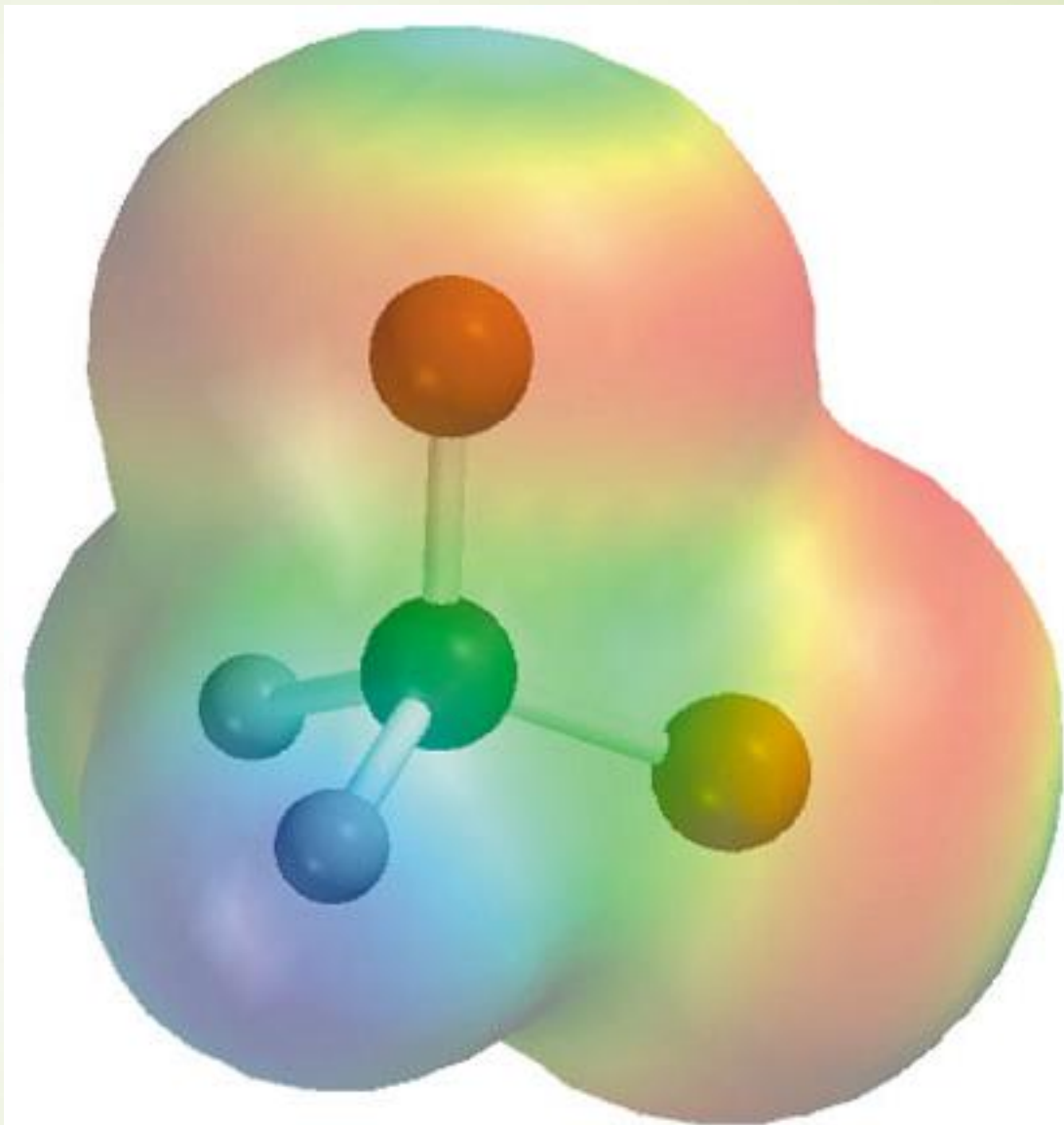
B bị phân cực dương nhưng H & F bị phân cực âm.

Liên kết B—F và B—H trong HBF₂ là có cực. Nhưng do ptử không đối xứng nên có cực.



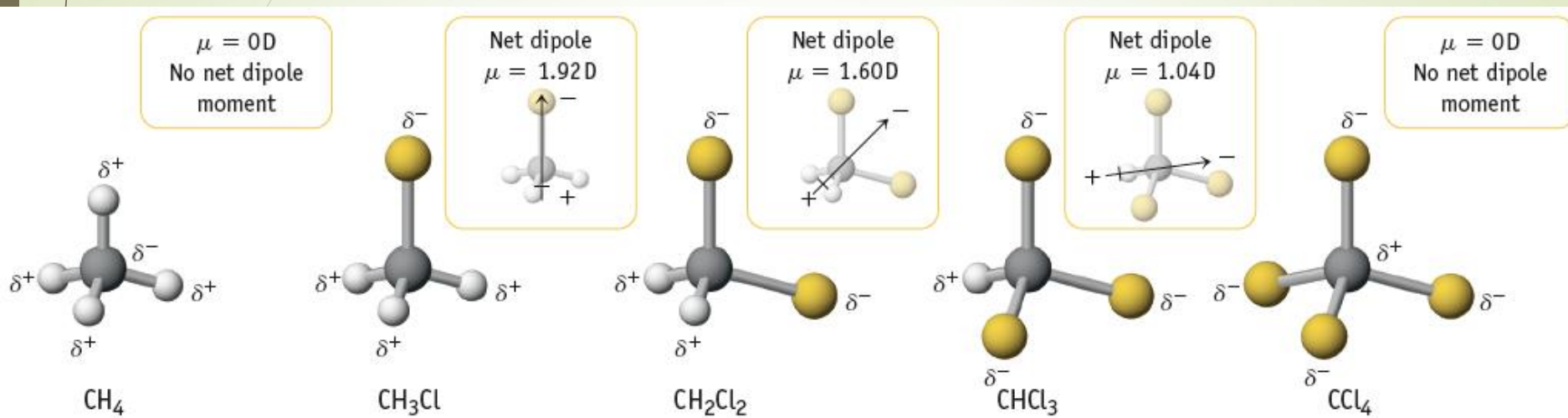


**CH_2Cl_2 có
moment
lượng cực
không ?**

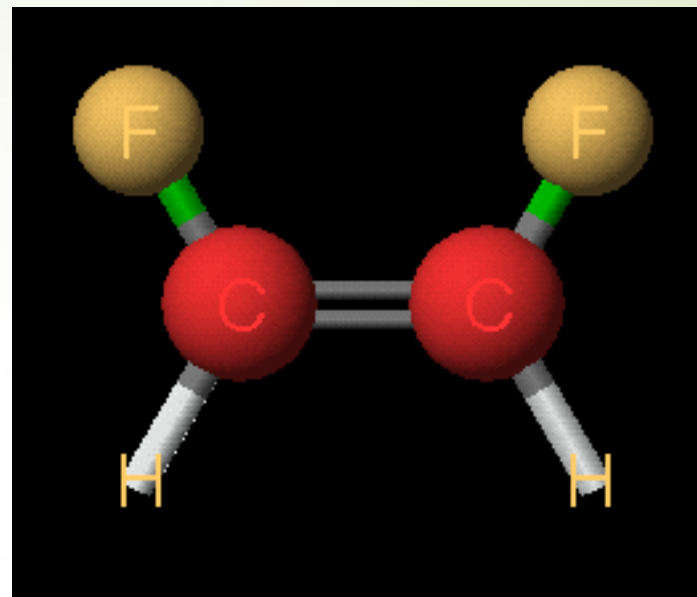
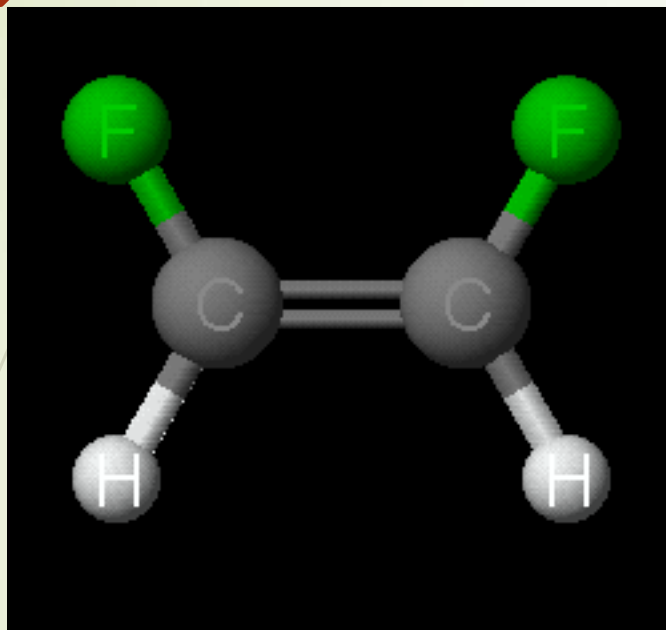


CH₄ ... CCl₄

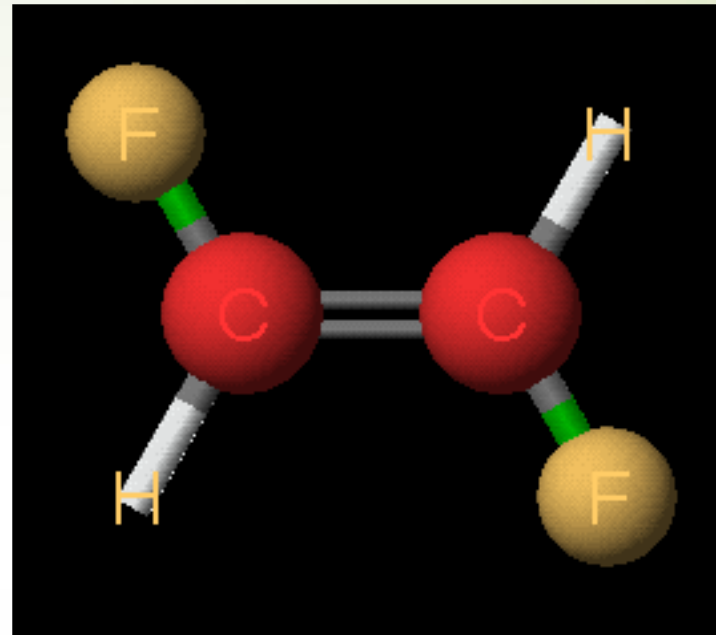
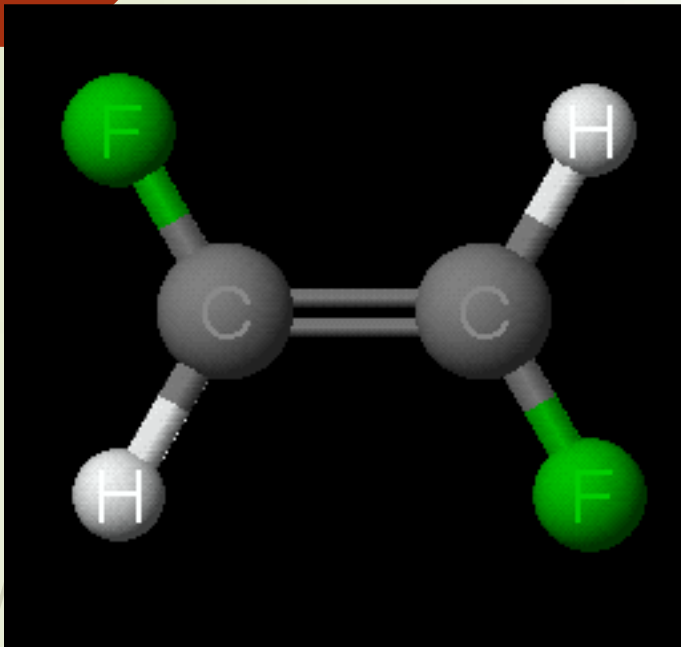
Có cực hay không cực?



- Only CH₄ and CCl₄ are NOT polar. These are the only two molecules that are “symmetrical.”



- ➡ Liên kết C—F phân cực mạnh hơn liên kết C—H.
- ➡ Do cả hai liên kết C—F ở cùng một phía, **phân tử có cực.**



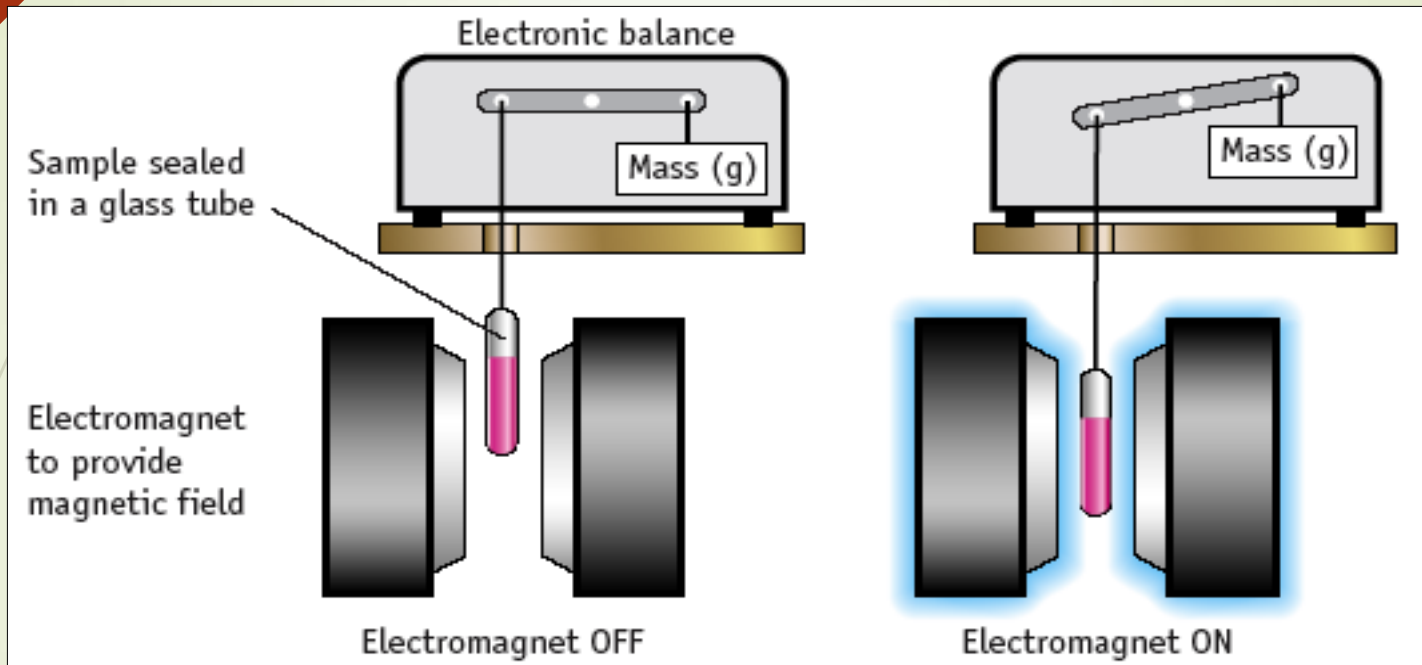
- ➡ Liên kết C—F phân cực mạnh hơn liên kết C—H.
- ➡ Do cả hai liên kết C—F nằm ở hai phía đối nhau, **phân tử không phân cực**

Moment lưỡng cực

Table 9.8 Dipole Moments of Selected Molecules

Molecule (AB)	Moment (μ , D)	Geometry	Molecule (AB ₂)	Moment (μ , D)	Geometry
HF	1.78	linear	H ₂ O	1.85	bent
HCl	1.07	linear	H ₂ S	0.95	bent
HBr	0.79	linear	SO ₂	1.62	bent
HI	0.38	linear	CO ₂	0	linear
H ₂	0	linear			
Molecule (AB ₃)	Moment (μ , D)	Geometry	Molecule (AB ₄)	Moment (μ , D)	Geometry
NH ₃	1.47	trigonal-pyramidal	CH ₄	0	tetrahedral
NF ₃	0.23	trigonal-pyramidal	CH ₃ Cl	1.92	tetrahedral
BF ₃	0	trigonal-planar	CH ₂ Cl ₂	1.60	tetrahedral
			CHCl ₃	1.04	tetrahedral
			CCl ₄	0	tetrahedral

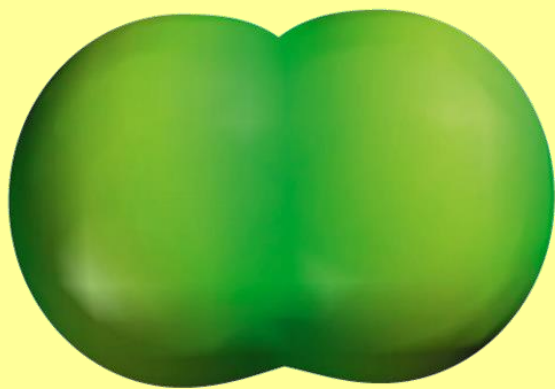
Tính chất từ của phân tử



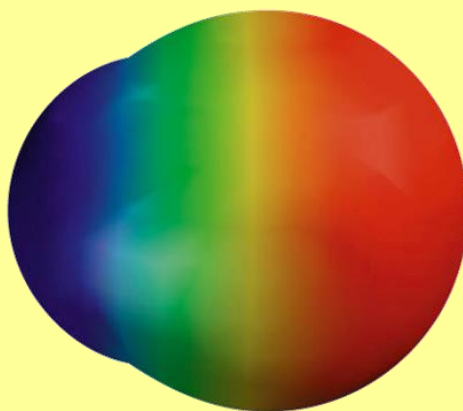
- **Chất thuận từ (Paramagnetic):** chất có electron độc thân. Chất này khi đặt trong từ trường sẽ bị nam châm hút.
- **Chất nghịch từ (Diamagnetic):** chất không có điện tử độc thân. Chất này khi đặt trong từ trường sẽ bị đẩy.

Sự khác biệt độ âm điện xác định độ phân cực của liên kết:

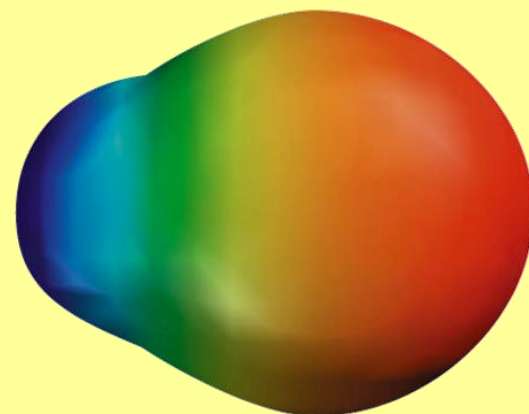
- Sự khác biệt độ âm điện khoảng 0 thì phân tử không phân cực.
- Sự khác biệt độ âm điện $0 < \Delta\chi < 3$ thì liên kết cộng hóa trị phân cực.
- Sự khác biệt độ âm điện khoảng 3 trở lên thì tạo liên kết ion.



F₂



HF



LiF

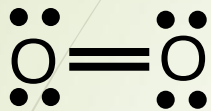
- **Lưỡng cực vĩnh viễn (Permanent dipole):** Xảy ra khi 2 nguyên tử trong một phân tử thực chất khác nhau về độ âm điện, một nguyên tử hút e mạnh hơn nguyên tử kia.
- **Lưỡng cực nhất thời (Instantaneous dipole):** Chỉ xuất hiện nhất thời ở một thời điểm nào đó (ví dụ trong phân tử) do sự phân bố mật độ e tức thời gần một nguyên tử hơn nguyên tử kia.
- **Lưỡng cực cảm ứng (Induced dipole):** Xuất hiện dưới tác dụng của điện trường ngoài, nó sẽ mất khi điện trường thôi tác dụng. Ví dụ do lực đẩy hoặc hút của một phân tử phân cực gần nó.

TÓM LẠI

- Ưu điểm của phương pháp VB là giải thích được khả năng tạo liên kết, các đặc trưng liên kết, giải thích được cấu trúc và tính chất của nhiều phân tử và nhất là có tính chất rõ ràng để hình dung.
- Nhược điểm: Chưa giải thích được hết các tính chất, như tính thuận từ, độ màu sắc, sự tạo thành ion H_2^+ ...

Bất lợi của thuyết VB

Thực nghiệm cho thấy O_2 thuận từ



Không có điện tử độc thân
Nghịch từ

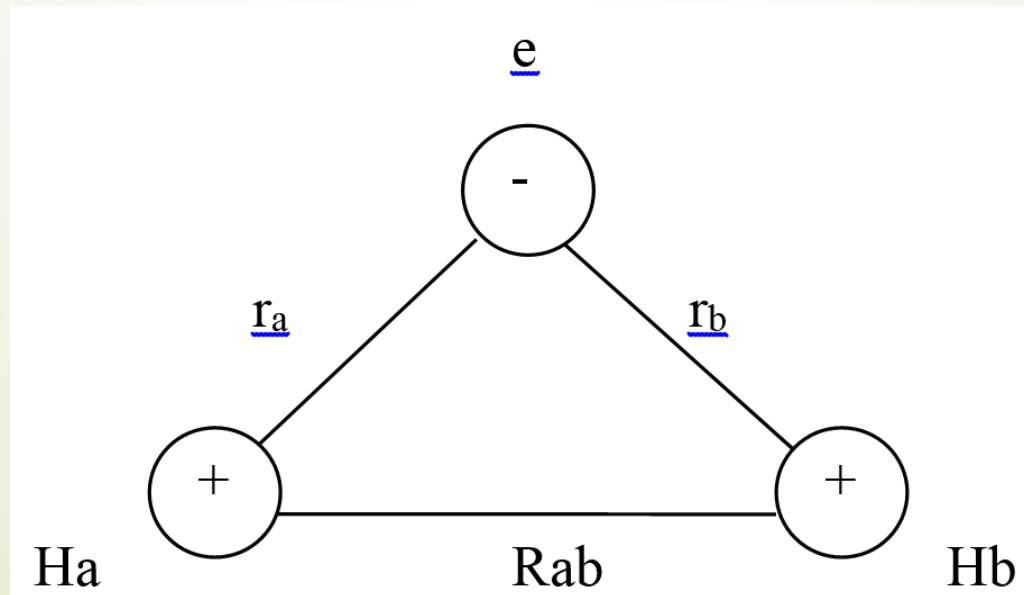


Lý thuyết orbital phân tử – liên kết cộng hóa trị được tạo thành từ sự tổ hợp tuyến tính các AO tạo thành các MO.

Phương pháp Orbital phân tử (MO)

- Phương pháp này do hai nhà bác học Hund và Mulliken đưa ra. Khảo sát trường hợp ion H_2^+ . Trong trường hợp này hàm sóng được xác định như sau:

$$\psi_{H_2^+} = C_1\psi_a + C_2\psi_b$$



Phương pháp Orbital phân tử (MO)

- Giải phương trình trên cho:

$$C_1 = C_2 \text{ hoặc } C_1 = -C_2$$

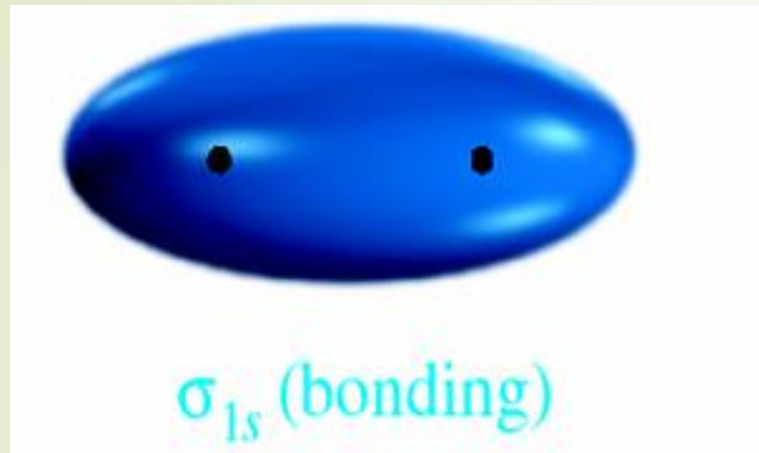
Tức ta có:

$$\psi_s = C_s(\psi_a + \psi_b) ; \psi_A = C_A(\psi_a - \psi_b)$$

lần lượt là hàm sóng biểu diễn MO liên kết và phản liên kết.

- MO liên kết có năng lượng nhỏ hơn MO phản liên kết

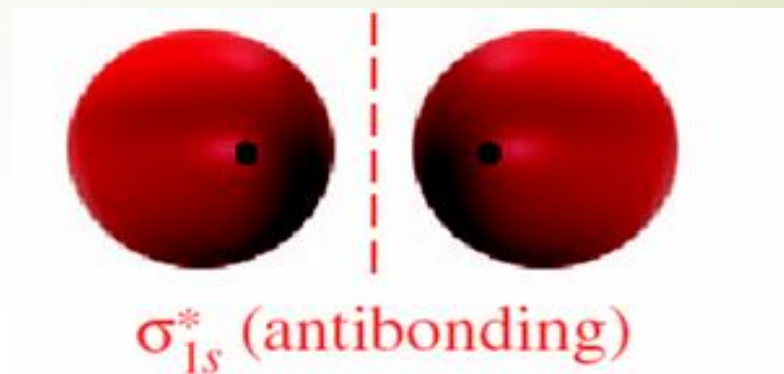
MO liên kết



Năng lượng thấp hơn
Bền

Mật độ e giữa
hai nhân tăng

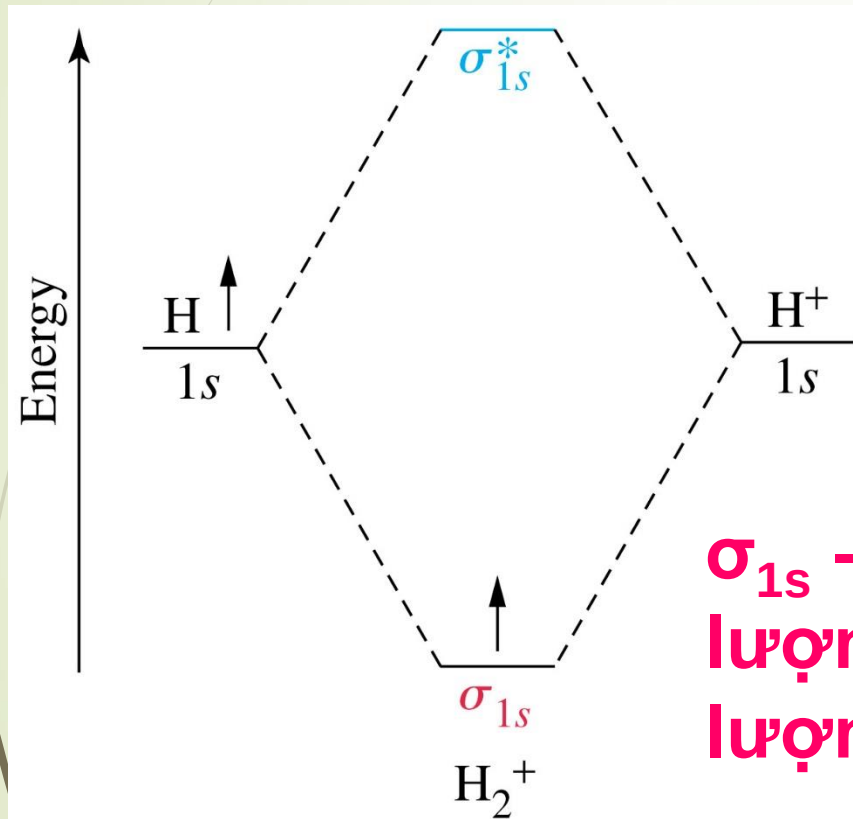
MO phản liên kết



Năng lượng cao hơn
Không bền

Mật độ e giữa
hai nhân giảm

Giải đồ năng lượng tạo thành các MO từ các AO (S) trong ion H_2^+



σ_{1s}^* - MO phản liên kết có năng lượng cao hơn năng lượng AO ban đầu

σ_{1s} - MO liên kết, có năng lượng thấp hơn năng lượng AO ban đầu

Quan niệm của phương pháp MO

- ➡ Phân tử là một nguyên tử phức tạp đa nhân.
- ➡ Mô tả sự chuyển động của từng electron riêng biệt bằng hàm orbital phân tử (MO)

Các luận điểm cơ sở của phương pháp MO

- Phân tử - tổ hợp thống nhất gồm các hạt nhân và các electron của các nguyên tử tương tác.
- Trạng thái của e được mô tả bằng các MO. Mỗi MO được xác định gần đúng bằng phương pháp tổ hợp tuyến tính các orbital nguyên tử $\psi_{MO} = \sum C_i \psi_{AO}$
- Số MO tạo thành bằng số AO tham gia tổ hợp tuyến tính

Sự che phủ các AO dọc theo trục liên nhân $\rightarrow$ MO σ
MO σ nhận trục liên nhân làm trục đối xứng

Sự che phủ các AO về hai phía trục liên nhân $\rightarrow$ MO π
MO π có mặt phẳng phản xứng chứa trục liên nhân

Năng lượng các MO phụ thuộc vào năng lượng AO và mức độ che phủ giữa các AO đó.

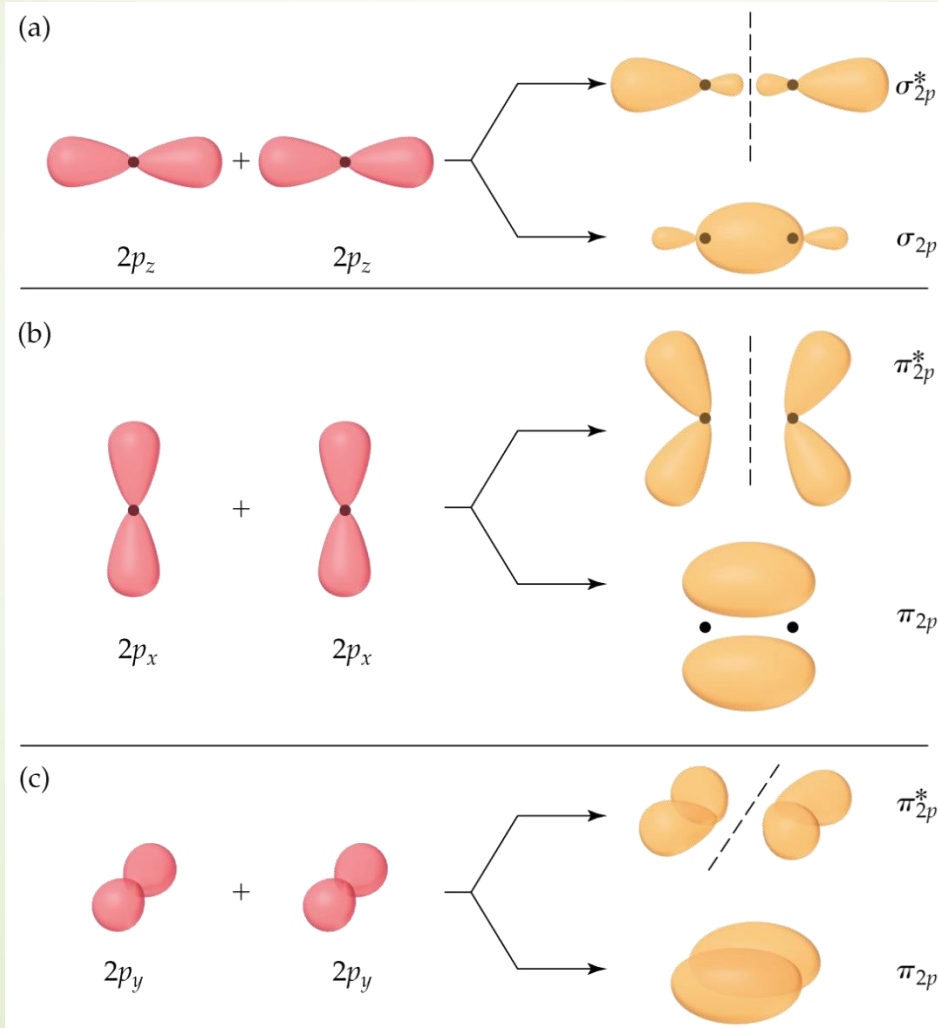
Sự tạo thành các MO từ sự tổ hợp tuyến tính các AO của phân tử bậc hai

$AO + AO \rightarrow MO \text{ liên kết } (\sigma, \pi \dots), E_{MO} < E_{AO}$

$AO - AO \rightarrow MO \text{ phản liên kết } (\sigma^*, \pi^* \dots), E_{MO^*} > E_{AO}$

$AO \rightarrow MO \text{ không liên kết } (\sigma^0, \pi^0 \dots), E_{MO^0} = E_{AO}$

Phương pháp Orbital phân tử (MO)



Phương pháp Orbital phân tử (MO)

- Điều kiện để các AO tổ hợp thành các MO:

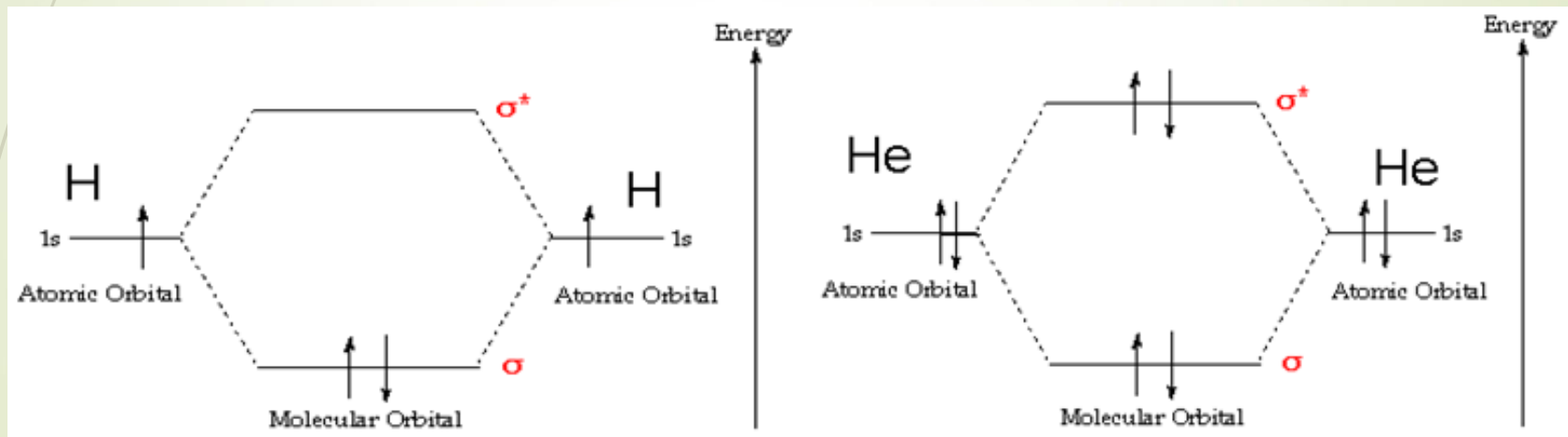
- Các AO phải có năng lượng gần nhau, phải che phủ nhau đáng kể và phải có đối xứng giống nhau đối với đường liên kết trong phân tử.
- Các e trong phân tử phân bố trên các MO theo quy luật giống như AO, trừ Klexkovski

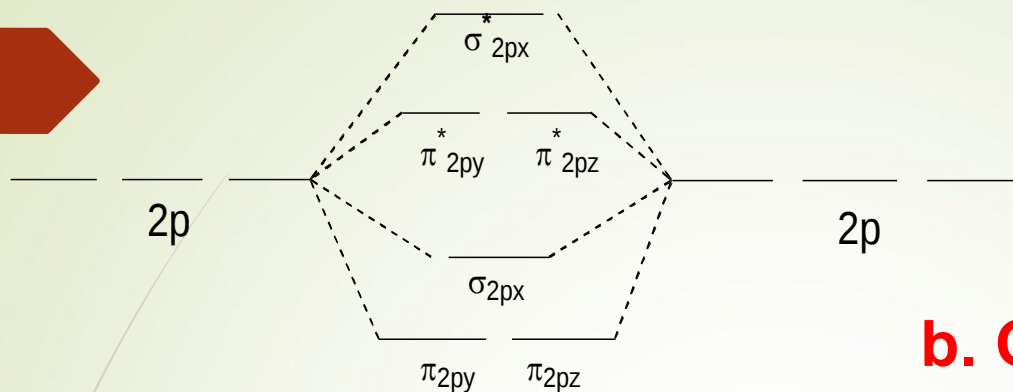
- Bậc liên kết trong phân tử được tính:

$$\text{Bậc liên kết} = \frac{\text{sốe}^{\text{lk}} - \text{sốe}^{\text{plk}}}{2}$$

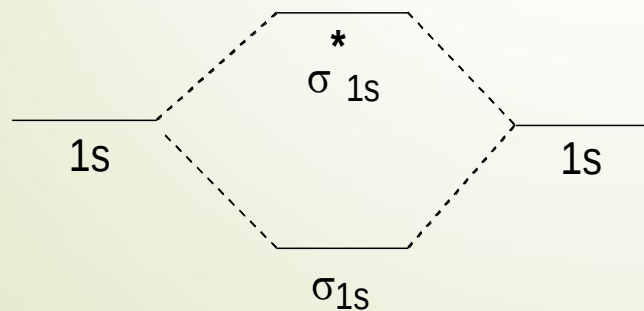
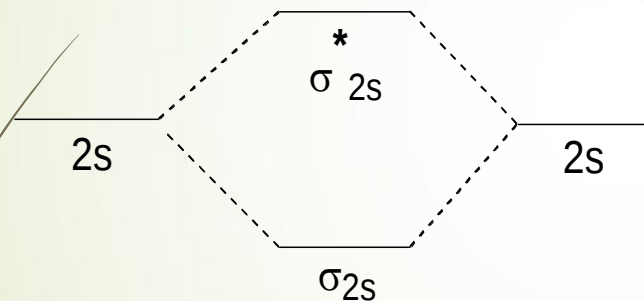
Phương pháp Orbital phân tử (MO)

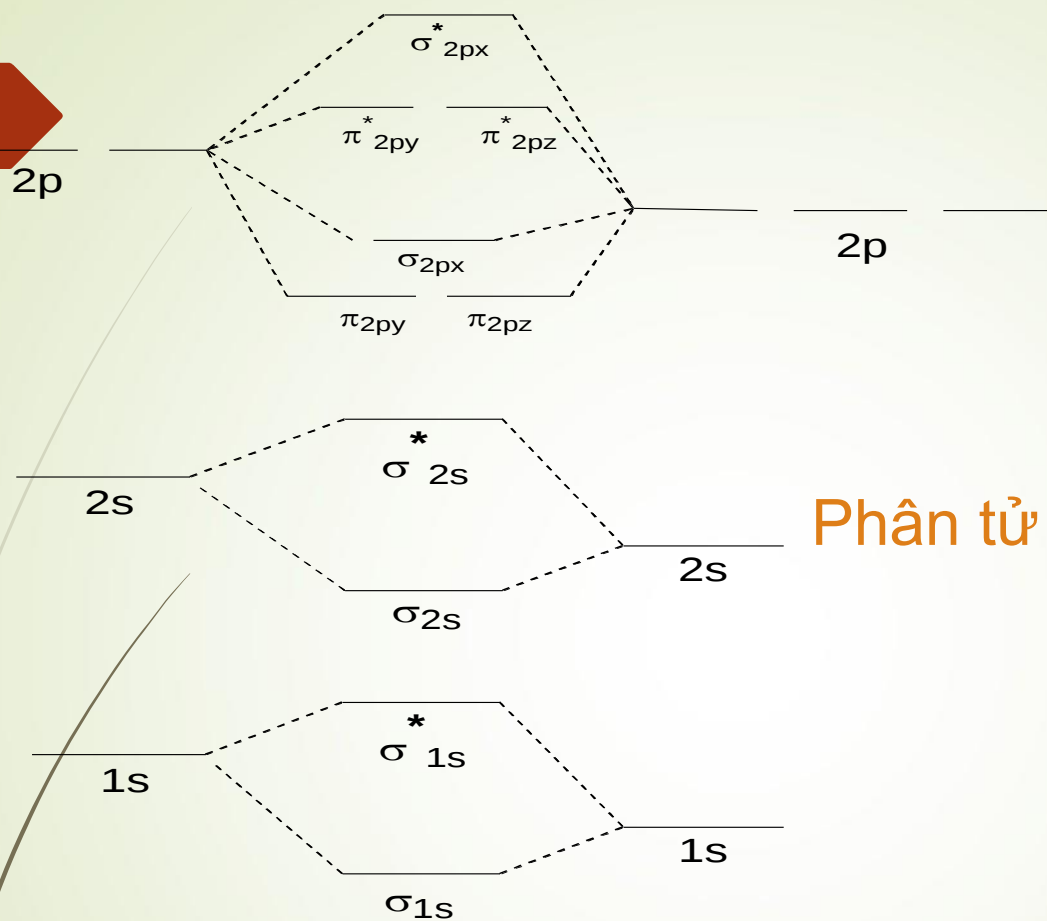
a. Các phân tử cấu tạo từ hai nguyên tử cùng loại của chu kỳ I:





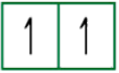
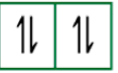
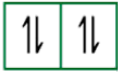
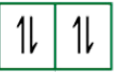
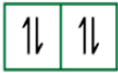
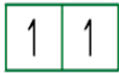
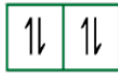
b. Giải đồ năng lượng các MO của các phân tử A_2 thuộc đầu chu kỳ 2





Phân tử nhị nguyên tử dị nhân

Phương pháp Orbital phân tử (MO)

	Large 2s-2p interaction			Small 2s-2p interaction		
	B ₂	C ₂	N ₂	O ₂	F ₂	Ne ₂
σ_{2p}^*						
π_{2p}^*						
σ_{2p}						
π_{2p}						
σ_{2s}^*						
σ_{2s}						
Bond order	1	2	3	2	1	0
Bond enthalpy (kJ/mol)	290	620	941	495	155	—
Bond length (Å)	1.59	1.31	1.10	1.21	1.43	—
Magnetic behavior	Paramagnetic	Diamagnetic	Diamagnetic	Paramagnetic	Diamagnetic	—

Phương pháp Orbital phân tử (MO)

Thường ta biểu diễn đơn giản:

$$N_2 : \left[(\sigma_s^{lk})^2 (\sigma_s^{plk})^2 (\pi_{y,z}^{lk})^4 (\sigma_x^{lk})^2 \right]$$

$$F_2 : \left[(\sigma_s^{lk})^2 (\sigma_s^{plk})^2 (\sigma_x^{lk})^2 (\pi_{y,z}^{lk})^4 (\pi_{y,z}^{plk})^4 \right]$$

Phương pháp Orbital phân tử (MO)

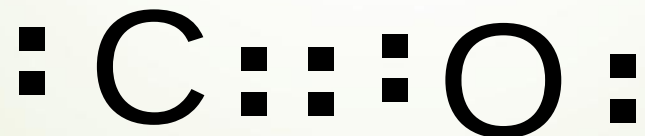
Giải thích một số tính chất:

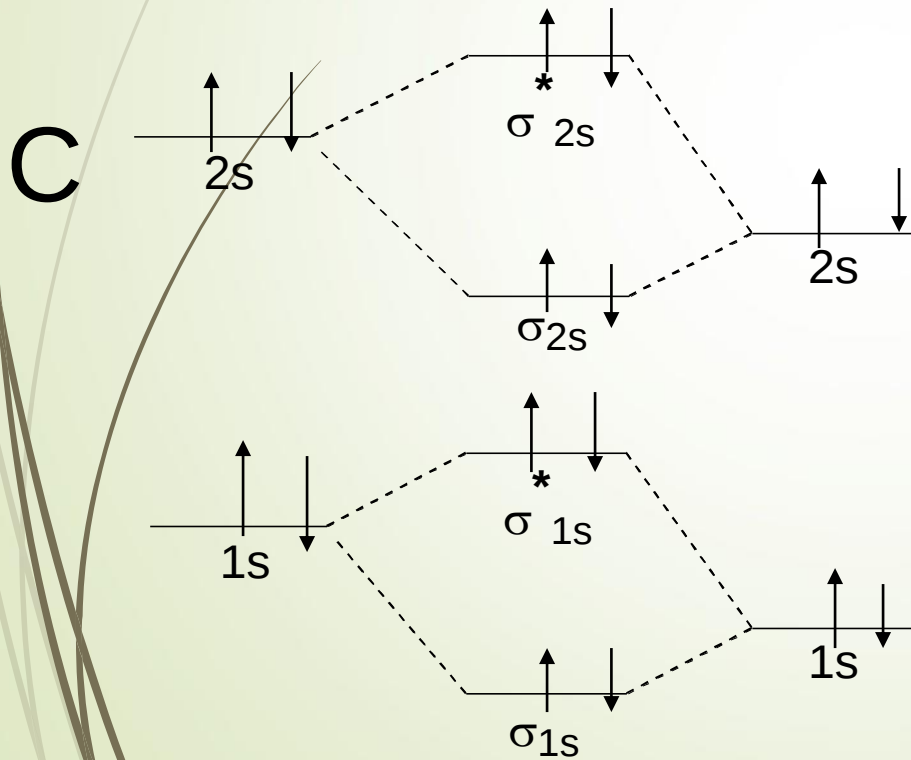
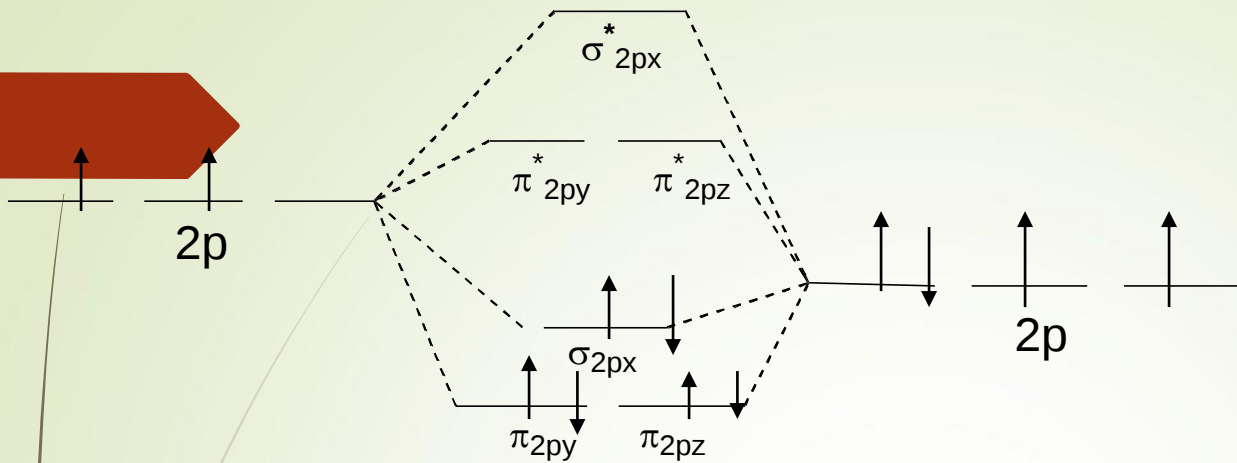
- **Từ tính:** Chất thuận từ (có e độc thân) và chất nghịch từ (không có e độc thân)
- **Màu sắc:** các e khi bị kích thích sẽ chuyển từ OP này sang OP khác có năng lượng cao hơn → hấp thu năng lượng tương ứng với bước sóng ứng với các tia đơn sắc → tạo màu

Xét phân tử CO

C có 6 electrons

O có 8 electrons

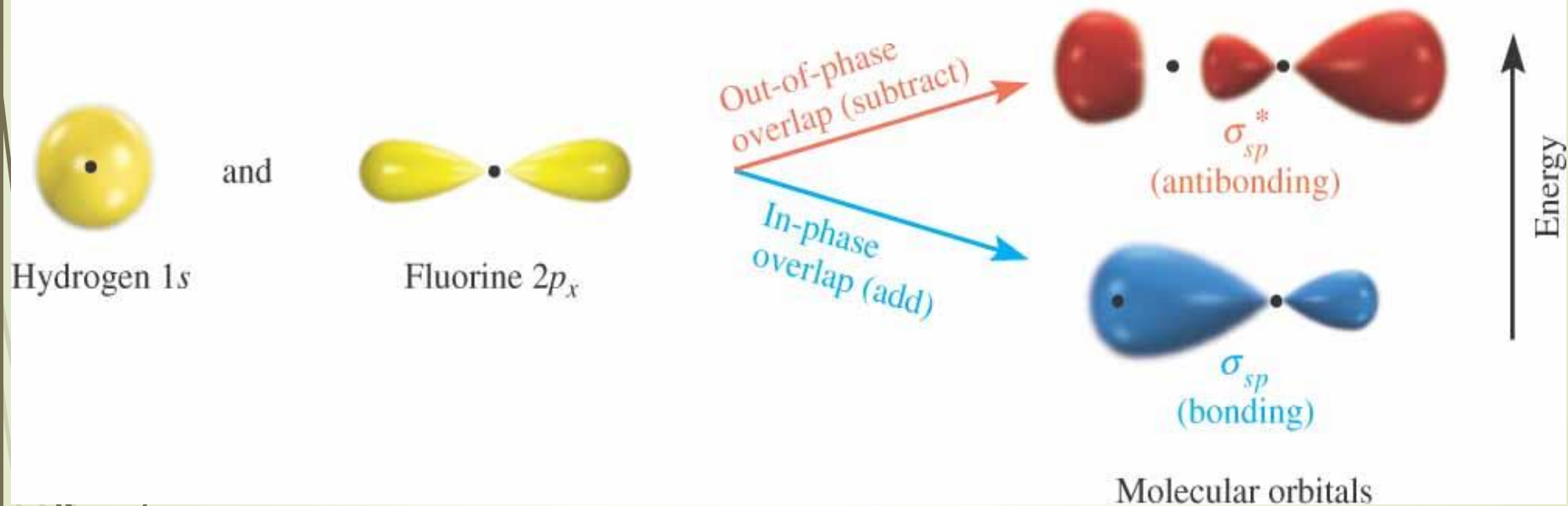




O

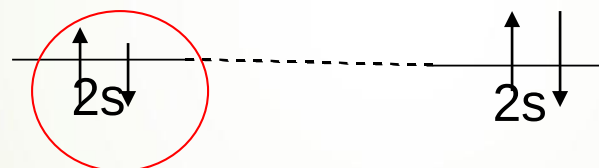
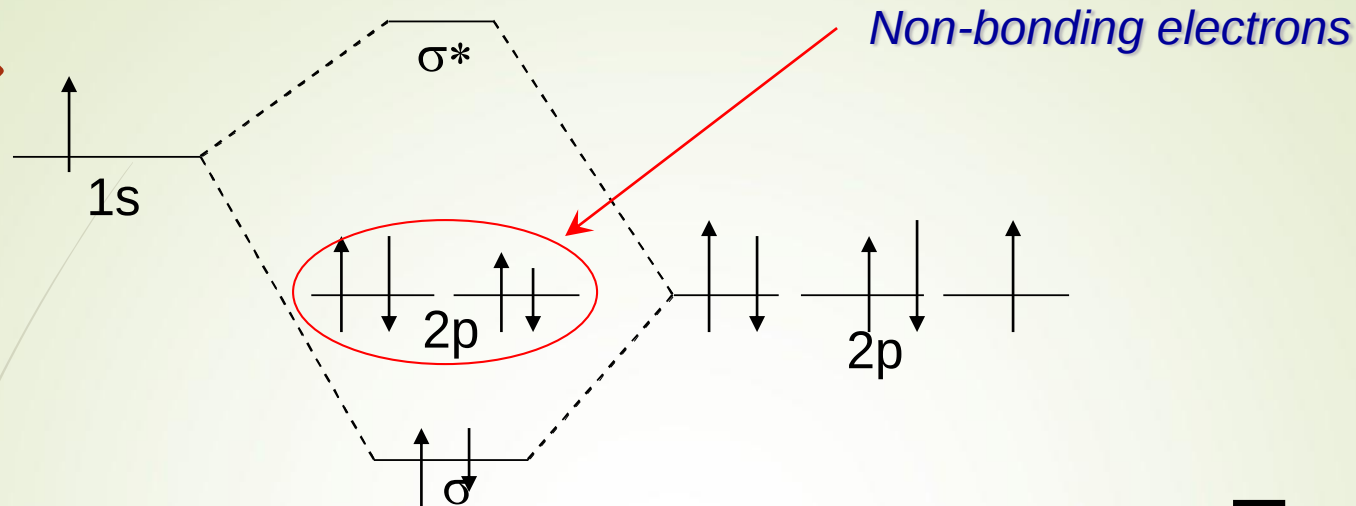
Bậc liên kết
 $(10 - 4)/2 = 3$

HF



H

F



Bond order:

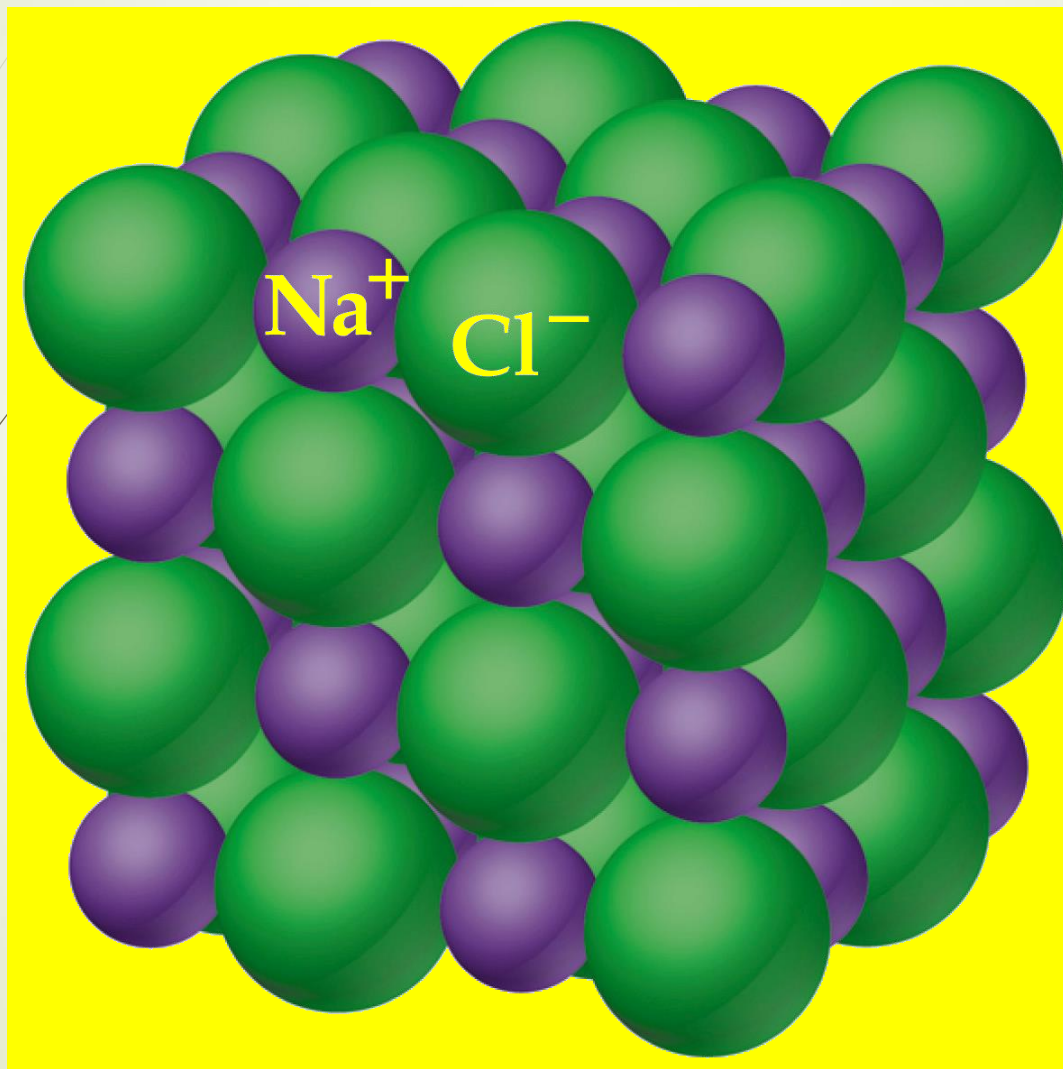
$$(2 - 0)/2 = 1$$

LIÊN KẾT ION

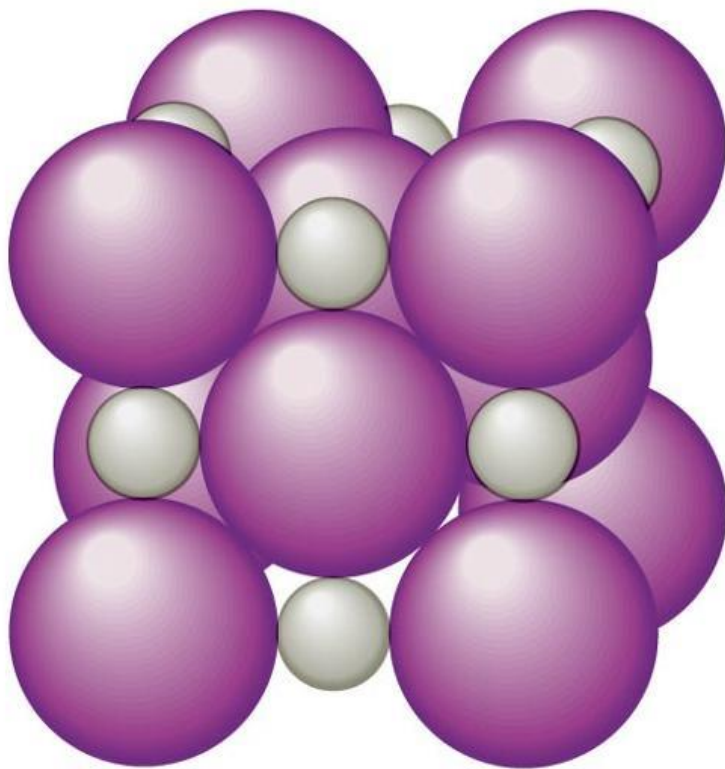
Bản chất liên kết ion:

- ➡ Là lực hút tĩnh điện giữa các ion trái dấu (lực Coulomb).
- ➡ **Khả năng tạo Cation:** Phụ thuộc năng lượng ion hóa của nguyên tố. I bé thì khả năng tạo cation lớn.
- ➡ **Khả năng tạo anion:** Phụ thuộc ái lực electron của nguyên tố. E càng lớn thì khả năng tạo anion càng lớn.

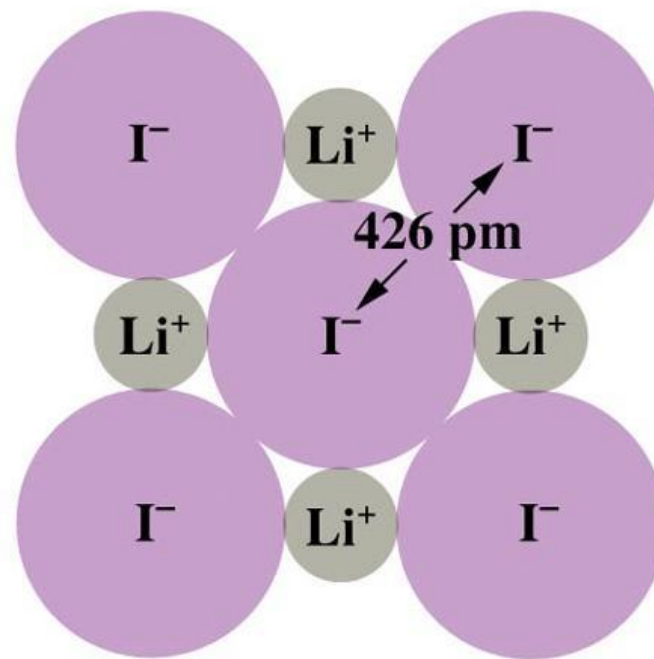
Liên kết Ion trong NaCl



Liên kết Ion trong LiI



A



B

©Houghton Mifflin Company. All rights reserved.

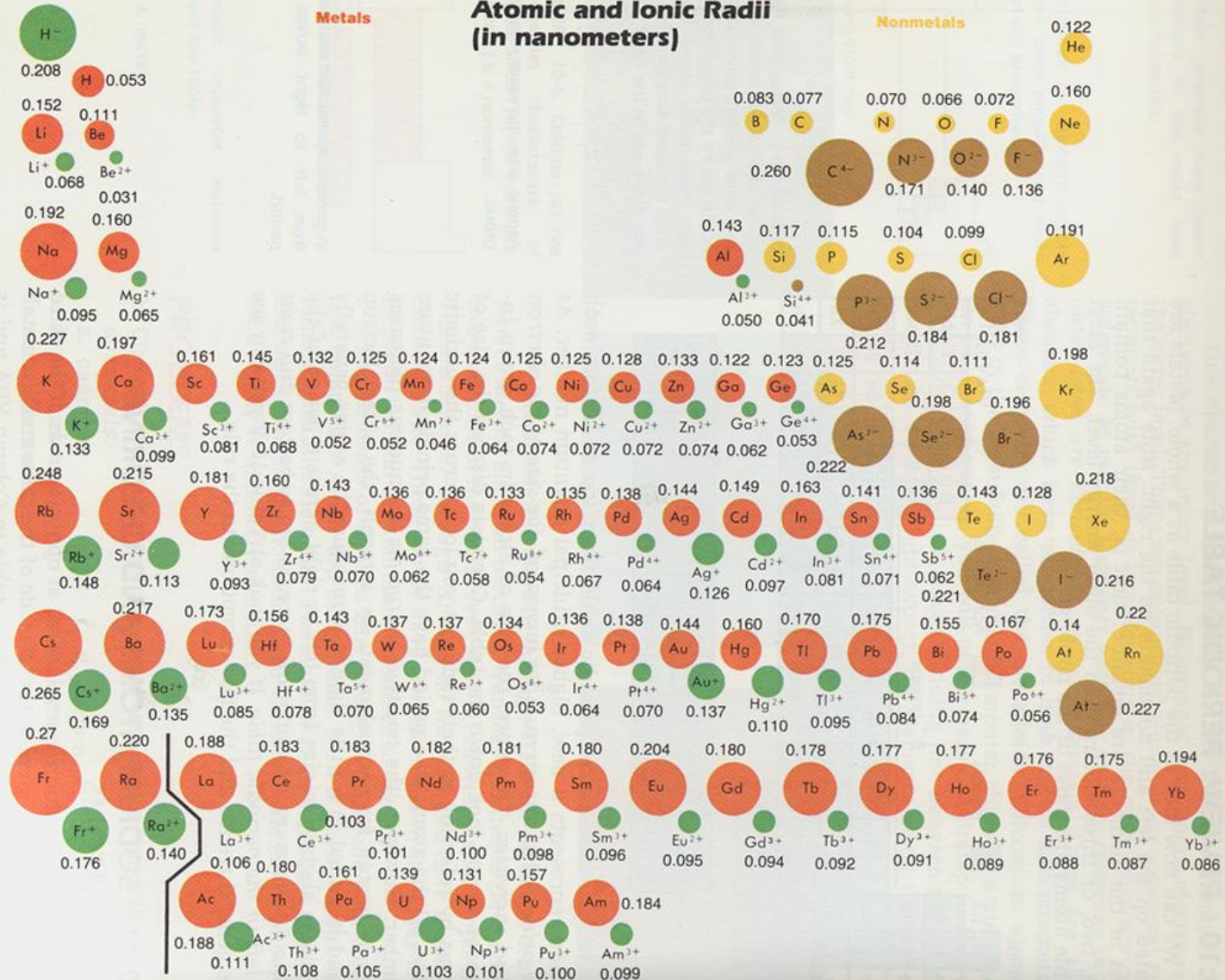
ĐẶC ĐIỂM CỦA LIÊN KẾT ION

- Liên kết ion có hai tính chất đặc trưng trái ngược hẳn với liên kết cộng hóa trị là **không định hướng** và **không bão hòa**.
- Do ion là quả cầu có điện trường đều nên nó hút các ion ngược dấu theo bất kỳ hướng nào trong không gian.

Bán kính nguyên tử - Ion

Table 10-9

**Atomic and Ionic Radii
(in nanometers)**

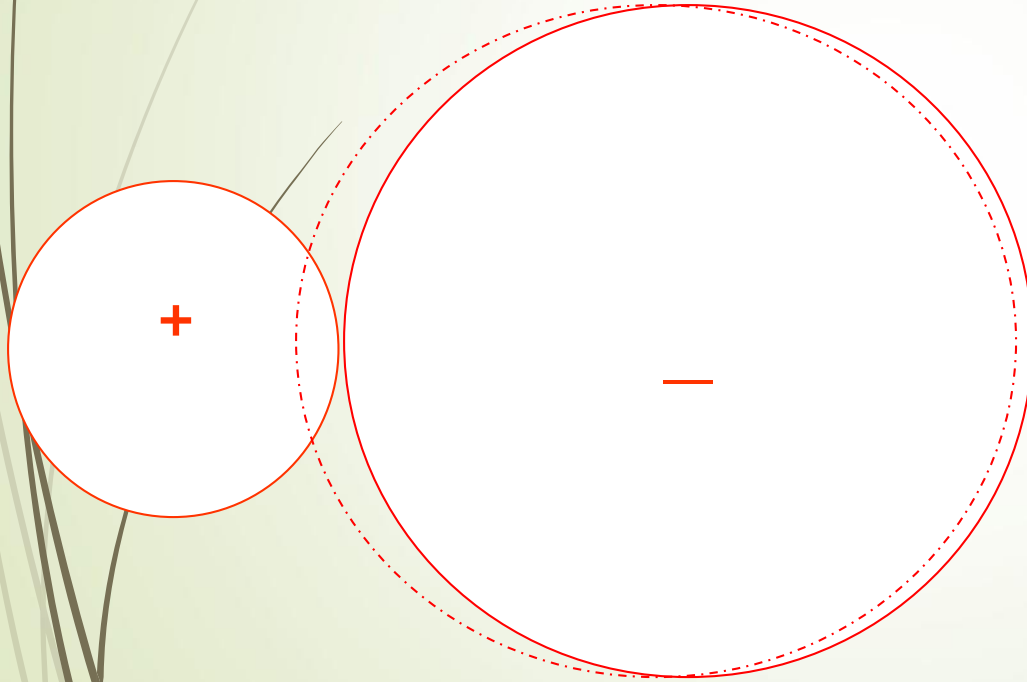


Sự phân cực ion

- **Khái niệm về sự phân cực ion**
- **Các yếu tố ảnh hưởng đến sự phân cực ion**
- **Ảnh hưởng của sự phân cực ion đến tính chất các hợp chất**

Sự phân cực ion

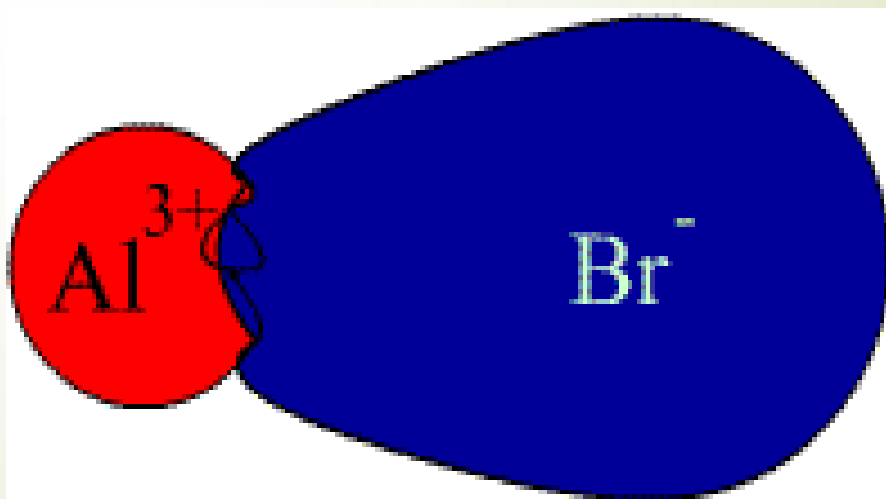
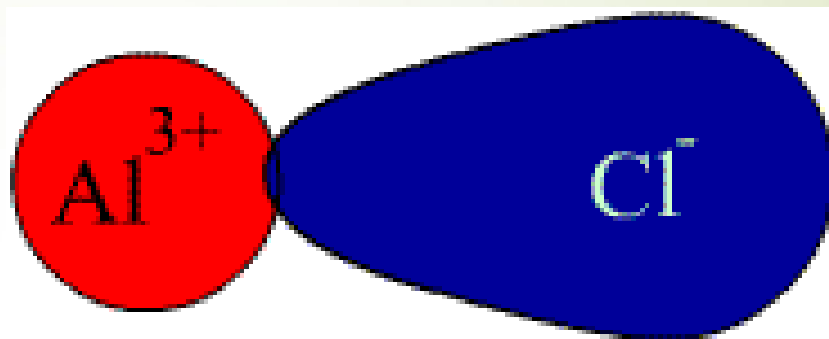
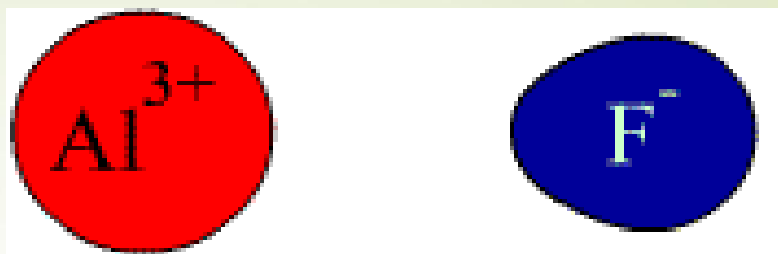
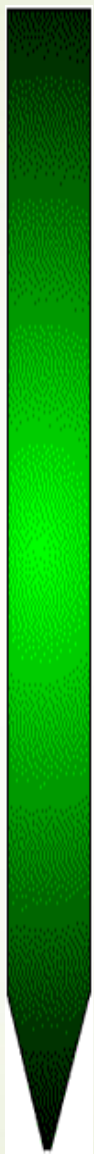
sự phân cực ion làm cho đám mây điện tử của cation và anion che phủ nhau một phần nên lk ion bao giờ cũng mang một phần tính cộng hóa trị.



→ Không có lk ion
100%.

**Quá trình phân cực ion có tính chất một chiều
cation gây phân cực anion**

Tính cộng hóa trị tăng dần

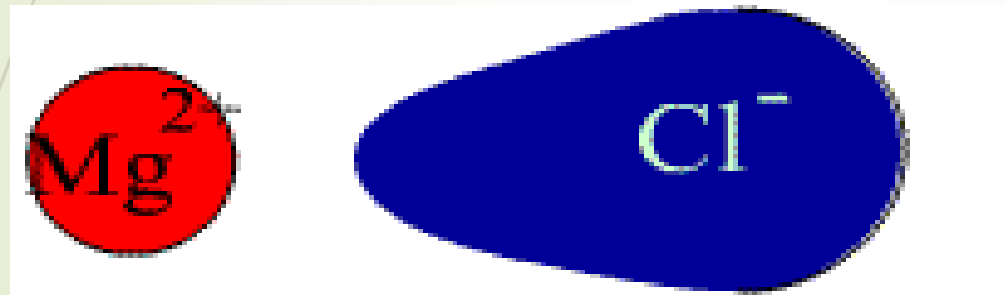
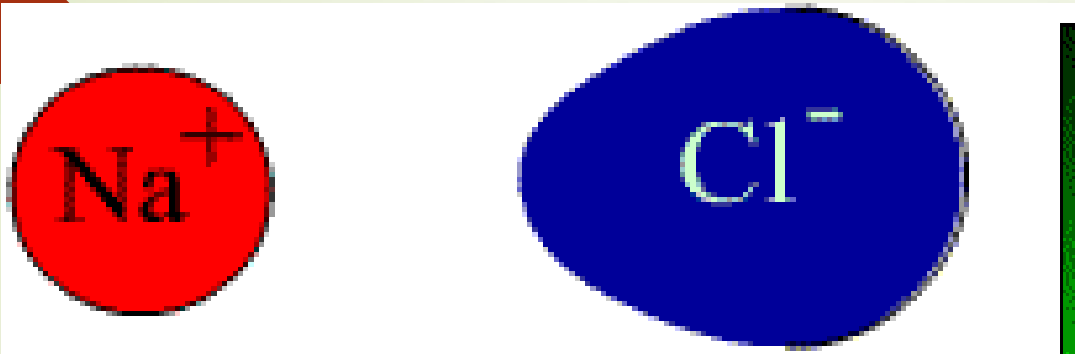


Các yếu tố ảnh hưởng đến tác dụng phân cực của cation

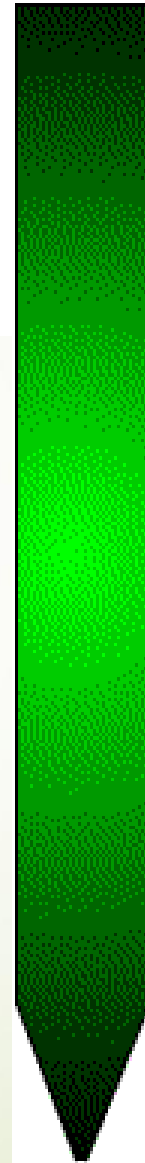
- Cấu hình electron hóa trị

$ns^2np^6 < ns^2np^6nd^{1 \rightarrow 9} < 18e+ ns^2 < \text{ion kiểu He} < ns^2np^6nd^{10}$

(các ion có cùng điện tích, bán kính tương đương)



**Tính
cộng
hóa
trị
tăng
dần**



Ảnh hưởng của sự phân cực ion đến tính chất của các hợp chất

- Độ điện ly
- Độ bền nhiệt
- Nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy
- Độ tan



T_{nc}

845⁰C

605⁰C

550⁰C

449⁰C

LiF

LiCl

LiBr

LiI



Tính cộng hóa trị tăng dần



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

$T_{\text{nc}}(\text{HgCl}_2) = 276^\circ\text{C} < T_{\text{nc}}(\text{CaCl}_2) = 782^\circ\text{C}$

So Sánh MgO và Al_2O_3

Al_2O_3 (3+, 2-)

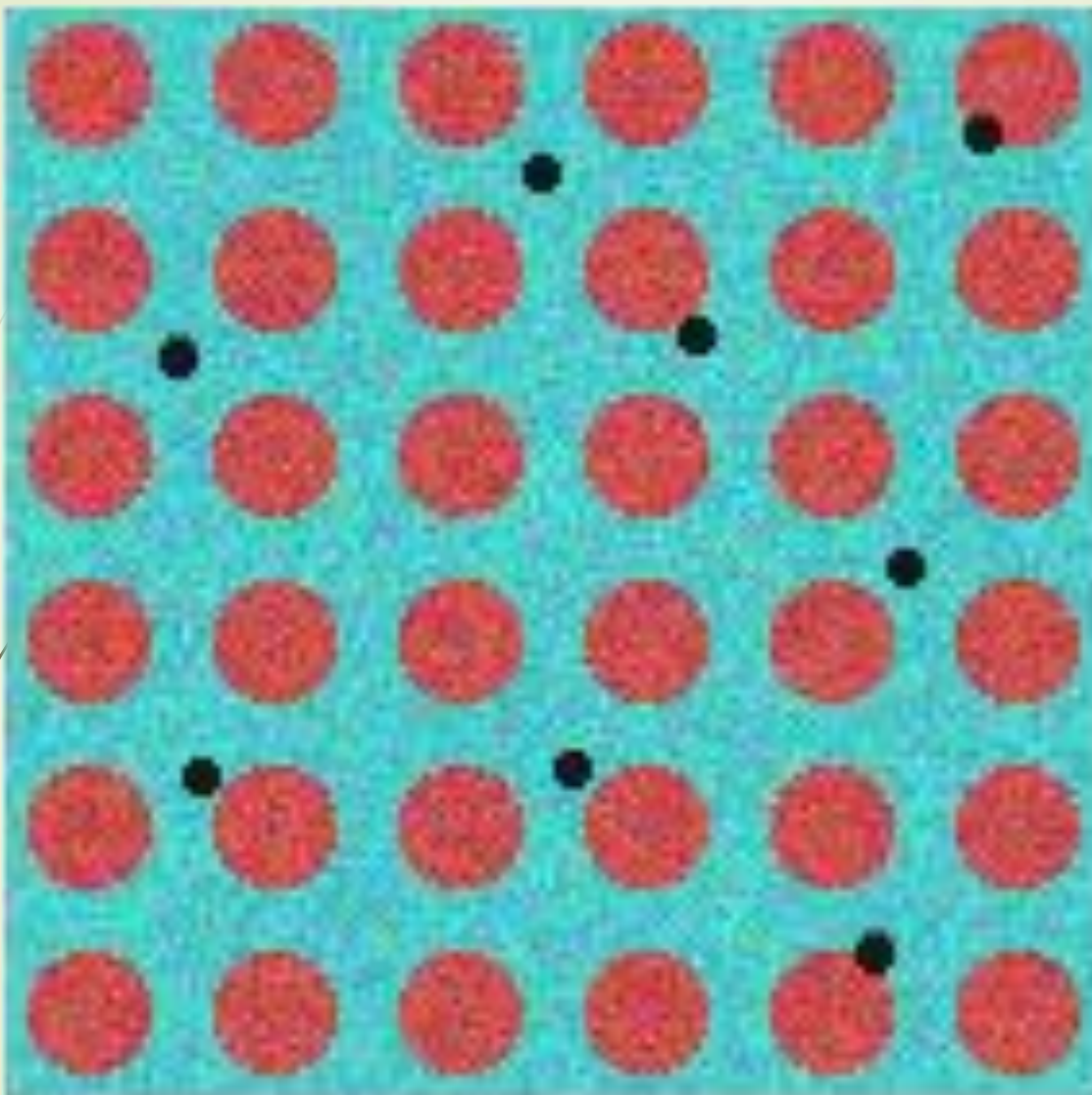
MgO (2+, 2-)

$$T_m(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2054^\circ\text{C} < T_m(\text{MgO}) = 2852^\circ\text{C}$$

LIÊN KẾT KIM LOẠI

Cấu tạo kim loại và liên kết kim loại

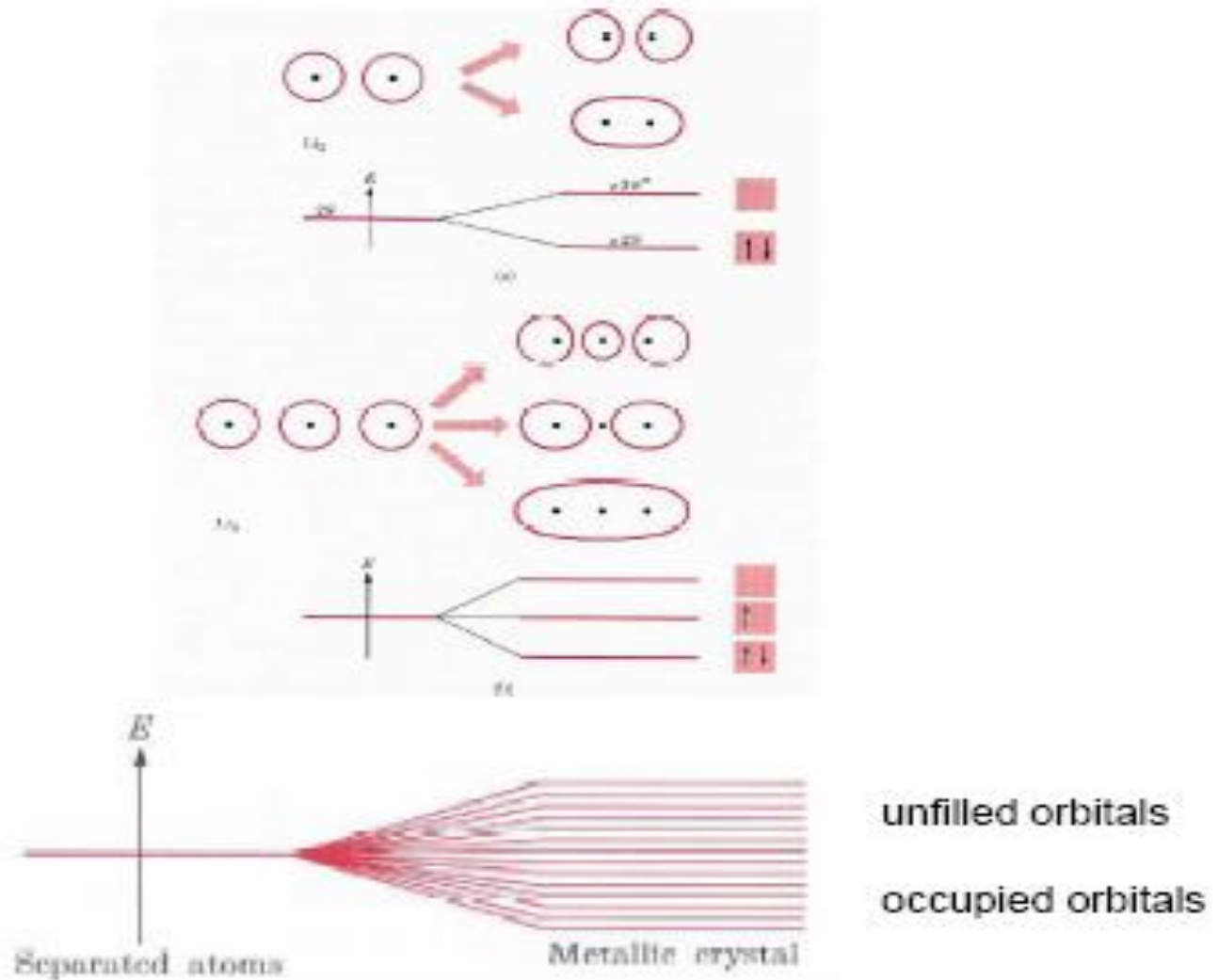
- Kim loại có năng lượng ion hóa thấp (< 900 kJ/mol, với phi kim thường $I > 900$ kJ/mol).
- Thường thì chứa 10^{23} electrons/ cm^3 .
- Trên nút mạng là ion dương (hoặc nguyên tử kim loại trung hòa tức thời), bên trong mạng là các electron tự do (bứt khỏi nguyên tử kim loại) chuyển động hỗn loạn trong toàn bộ tinh thể. Do đó các liên kết tĩnh điện không ổn định cao độ, hay nói cách khác là liên kết rất nhiều tâm vì khi electron liên kết đồng thời thuộc về toàn bộ các nguyên tử trong tinh thể.



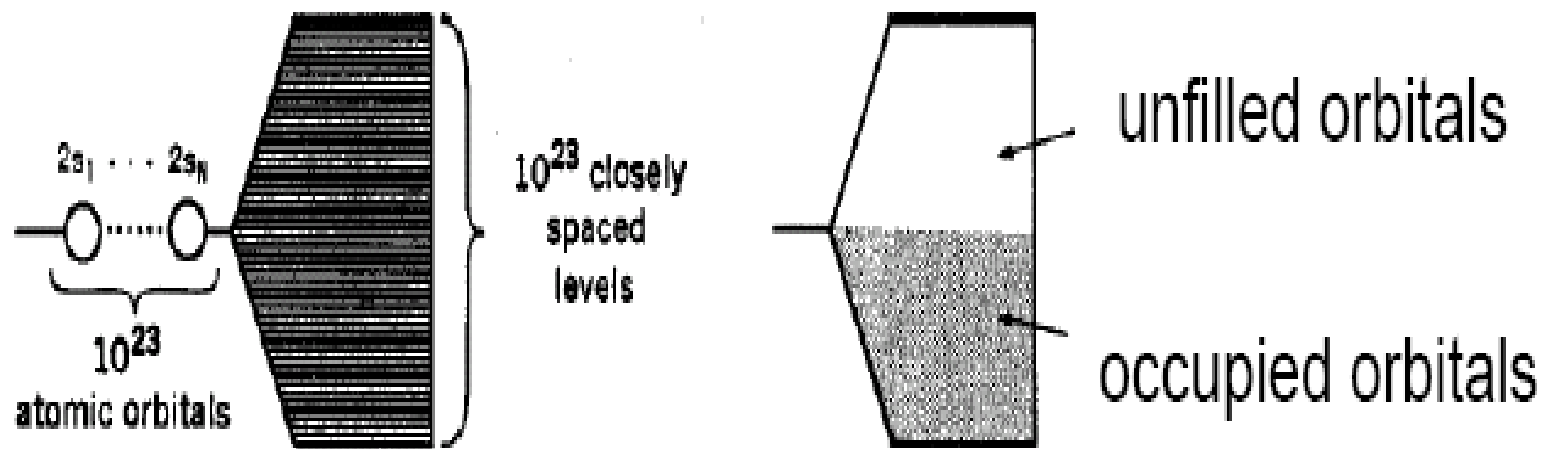
Lý thuyết miền năng lượng về cấu tạo kim loại

- Cơ sở của lý thuyết này là thuyết MO áp dụng cho hệ khoảng 10^{23} nguyên tử.
- Theo thuyết MO thì hai nguyên tử tương tác nhau xảy ra sự che phủ tạo ra các MO liên kết và phản liên kết. Tức là mỗi trạng thái năng lượng nguyên tử được tách thành hai trạng thái năng lượng phân tử.
- Vậy nếu có 3, 4, 5...nguyên tử tương tác với nhau thì mỗi trạng thái năng lượng nguyên tử lại tách thành 3, 4, 5... trạng thái năng lượng phân tử.
- Xét tinh thể có nguyên tử tương ứng với mức năng lượng tổ hợp nhau tạo MO. Các mức năng lượng trải đều nhau trong một dải năng lượng được xem như liên tục.

Electronic structure



Sơ đồ tách trạng thái năng lượng nguyên tử thành trạng thái năng lượng phân tử



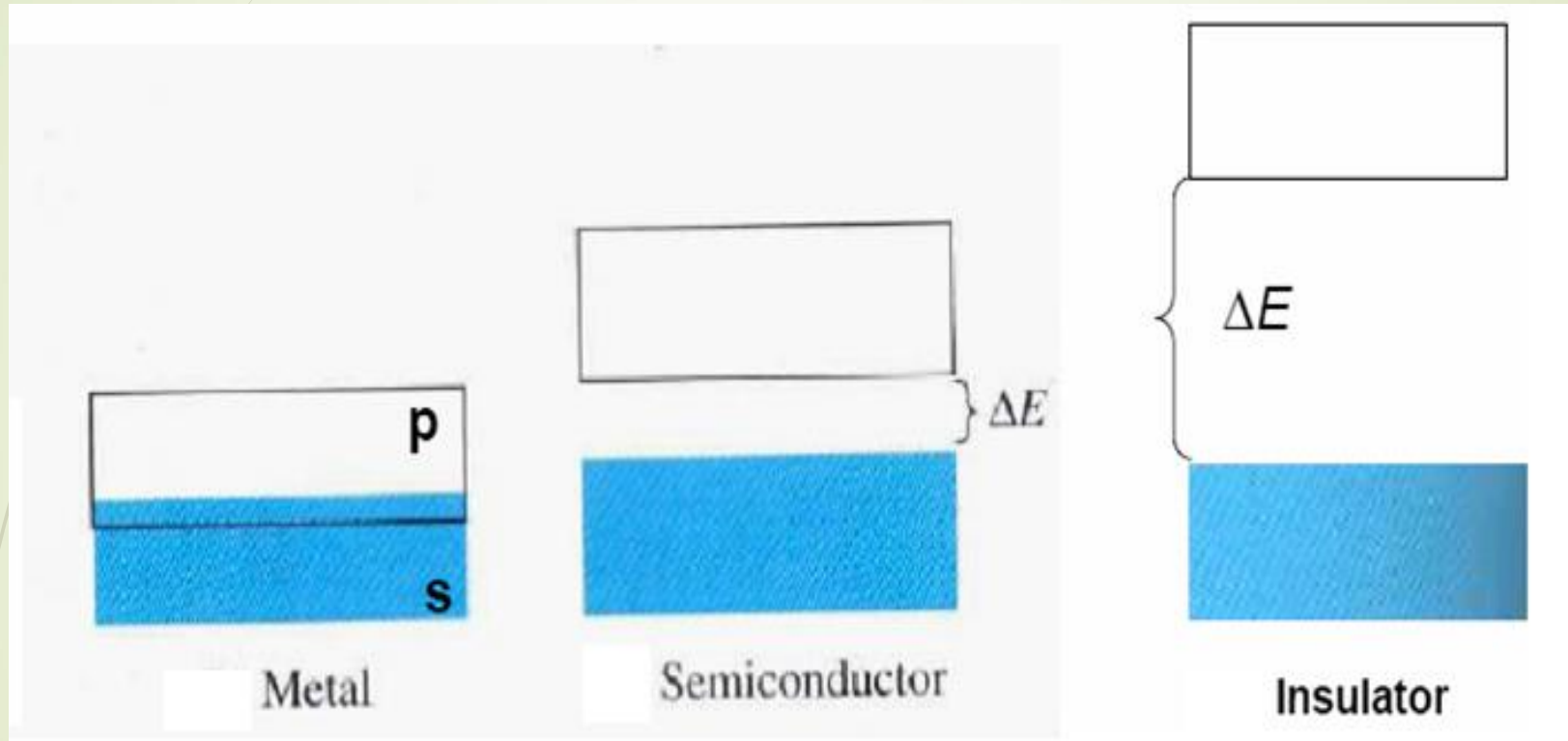
Miền dẫn

Miền cấm

Miền hóa trị

- 
- Electron và ion dương trong kim loại có lực hút rất mạnh. Tức là phải cần năng lượng rất lớn để phá hủy năng lượng này.
 - Vì bản chất liên kết kim loại nên kim loại có các tính chất đặc trưng: Bền, dễ dát mỏng, dễ kéo sợi, dẫn nhiệt và dẫn điện và ánh kim.

Cấu trúc kim loại, chất bán dẫn và chất cách điện



Kim loại: $\Delta E < 0.3\text{eV}$

Bán dẫn: $0.3\text{eV} < \Delta E < 3\text{eV}$

Cách điện: $\Delta E > 3\text{eV}$

LIÊN KẾT VAN DER WAALS

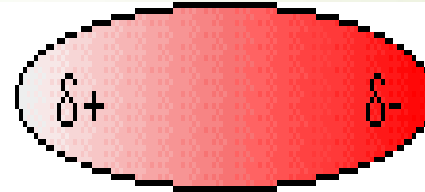
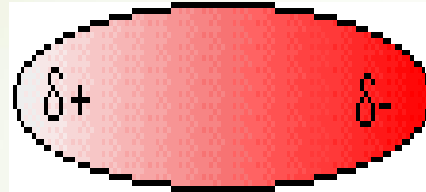
Bản chất của I_k là tương tác tĩnh điện

Đặc điểm

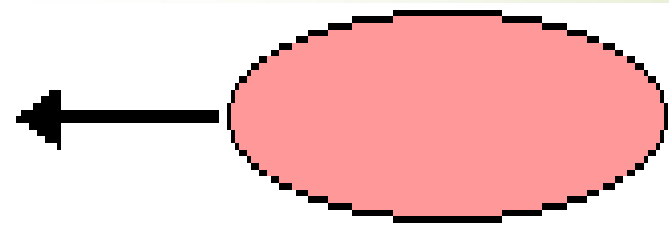
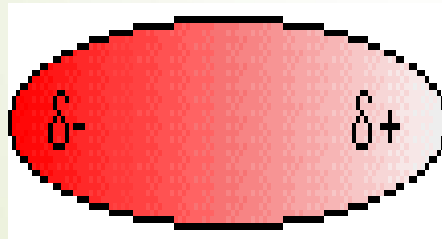
- Là loại liên kết xuất hiện giữa các phân tử
- Có thể xuất hiện ở những khoảng cách tương đối lớn
- Có năng lượng nhỏ $E = 1 \div 2 \text{Kcal/mol}$
- Có tính không chọn lọc và không bão hòa
- Có tính cộng

Thành phần

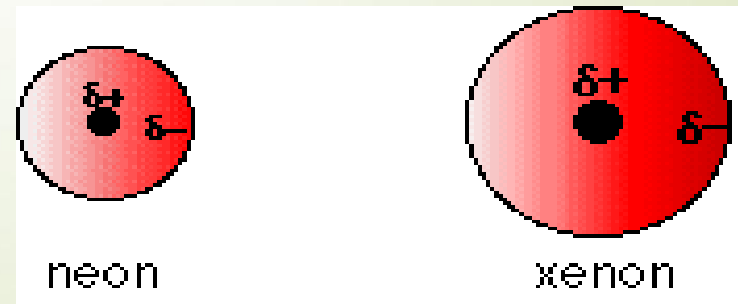
➤ *Tương tác định hướng*



➤ *Tương tác cảm ứng*



➤ *Tương tác khuếch tán*

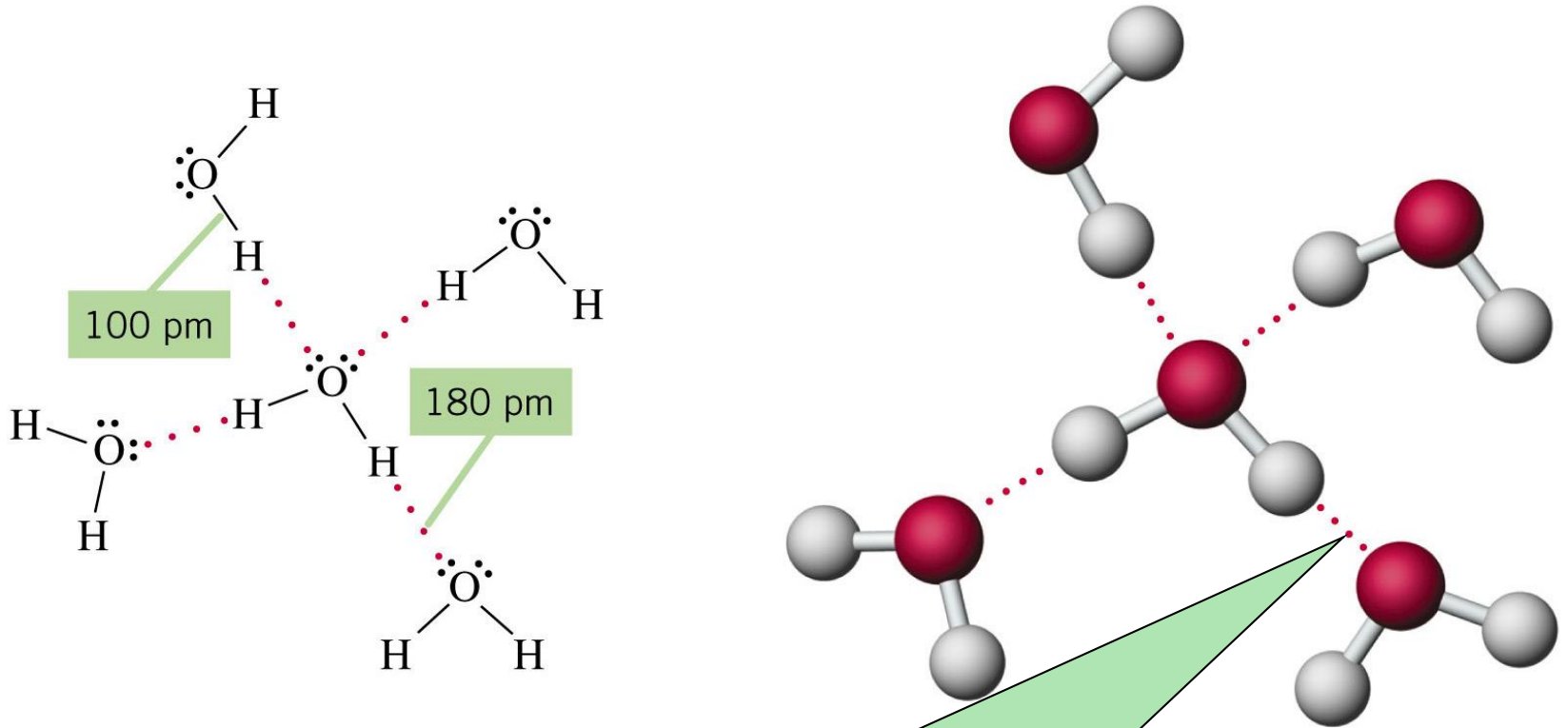


LIÊN KẾT HYDRO

Liên kết giữa ng tử $H^{\delta+}$ với ng tử có kích thước nhỏ độ âm điện mạnh như: F, O , N

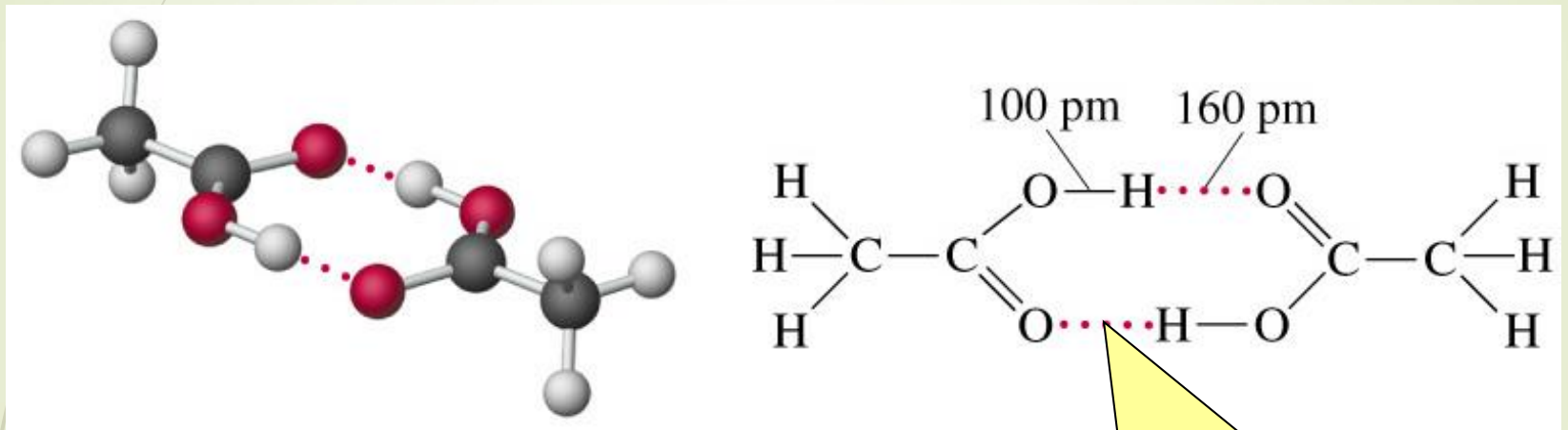
- Liên kết Hydro liên phân tử.
- Liên kết Hydro nội phân tử

Hydrogen Bonds in Water



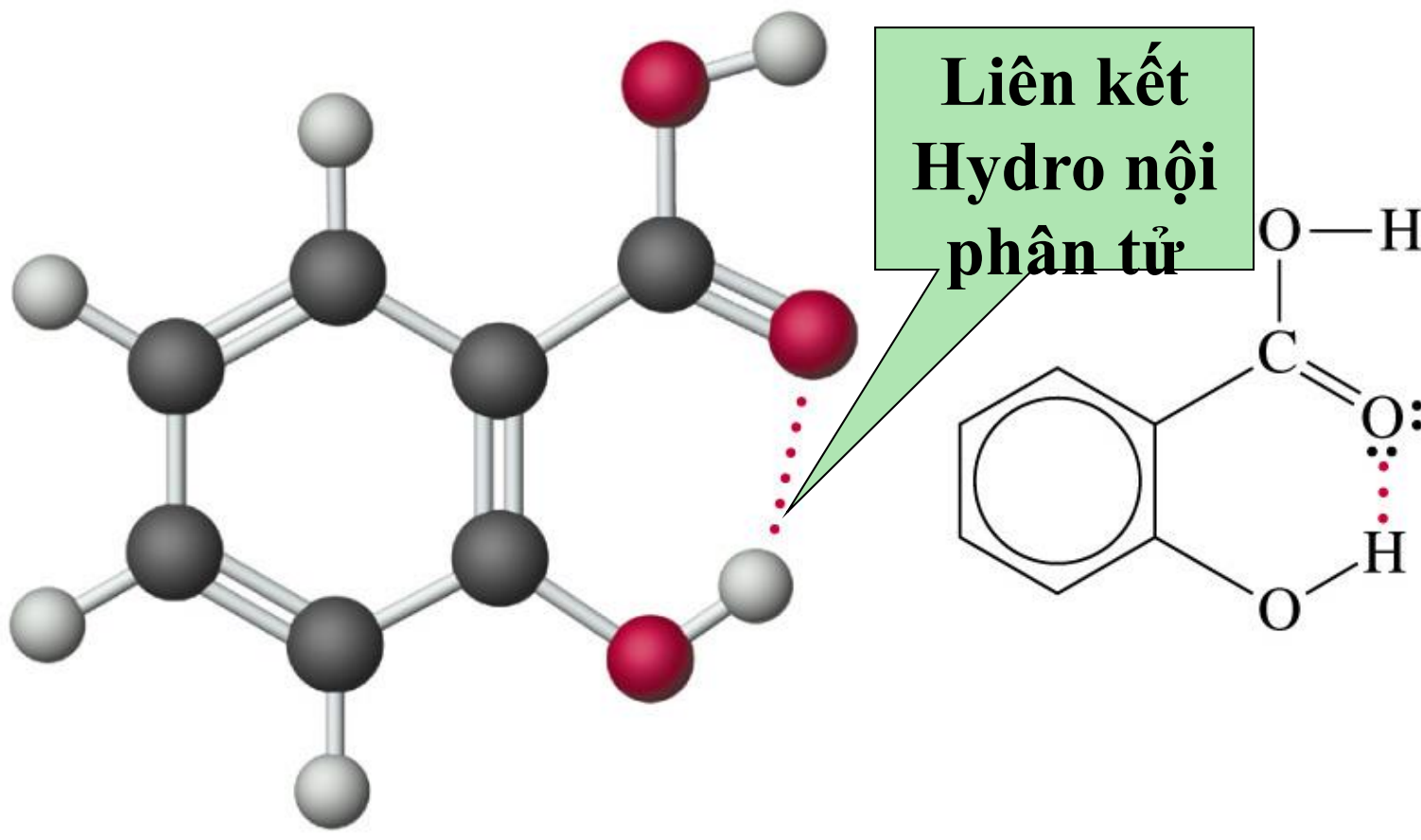
Liên kết Hydro liên phân tử

Hydrogen Bonding in Acetic Acid



Liên kết Hydro liên phân tử

Hydrogen Bonding in Salicylic Acid

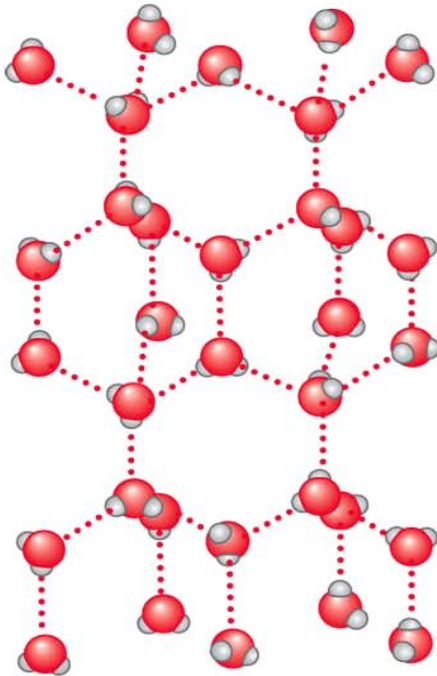




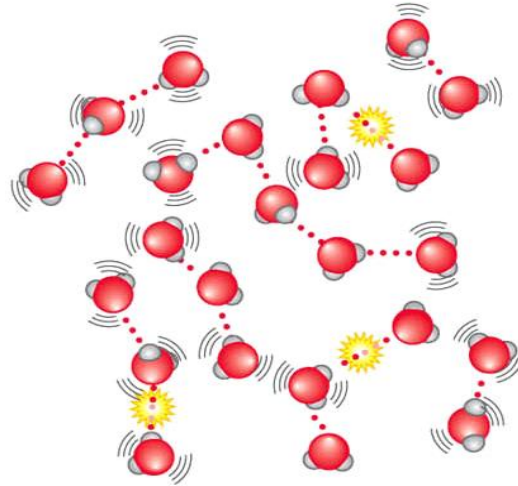
Liên kết Hydro thường gặp trong chất lỏng, tinh thể, đôi khi ở trạng thái khí, các hợp chất cao phân tử.

Figure 2.16 *Hydrogen Bonds Hold Water Molecules Together (Part 1)*

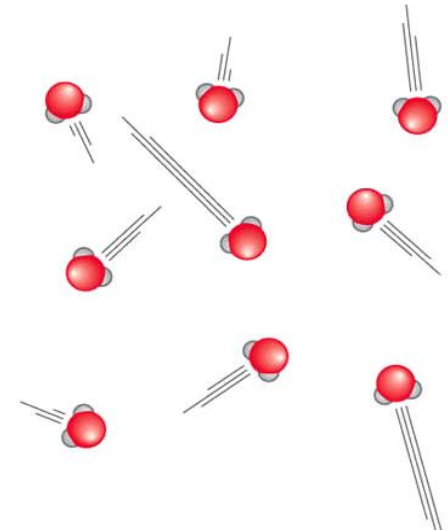
(a) Solid water



(b) Liquid water

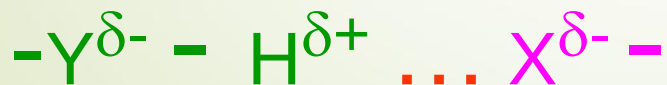


(c) Gaseous water



Đặc điểm liên kết Hydro

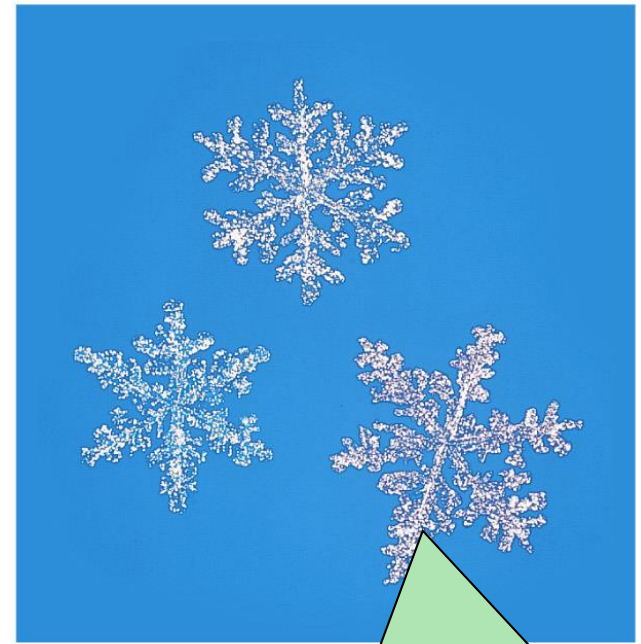
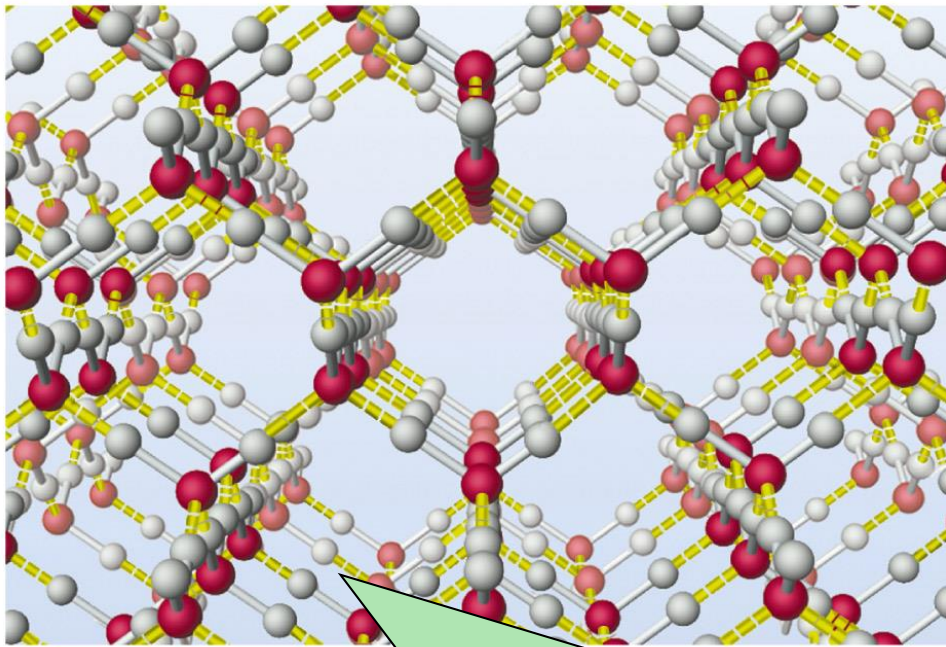
- Liên kết hydro là loại lk yếu, yếu hơn nhiều so với lk cộng hoá trị nhưng mạnh hơn lk Van der Waals.
- $E_{\text{hydro}} = 2 \div 10 \text{ Kcal/mol}$
- Lk hydro càng bền khi X và Y có độ âm điện càng lớn, kích thước càng nhỏ.



Ảnh hưởng của lk hydro đến tính chất

- Tăng nhiệt độ sôi, nhiệt độ nóng chảy của các chất có lk hydro liên phân tử.
- Giảm độ acid của dung dịch.
- Tăng độ tan khi chất tan tạo lk Hydro với dung môi

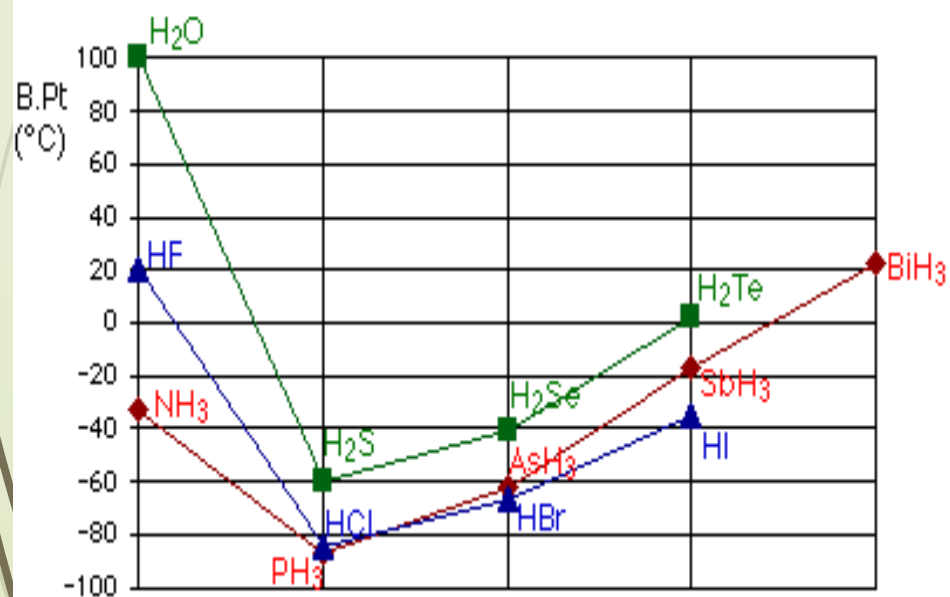
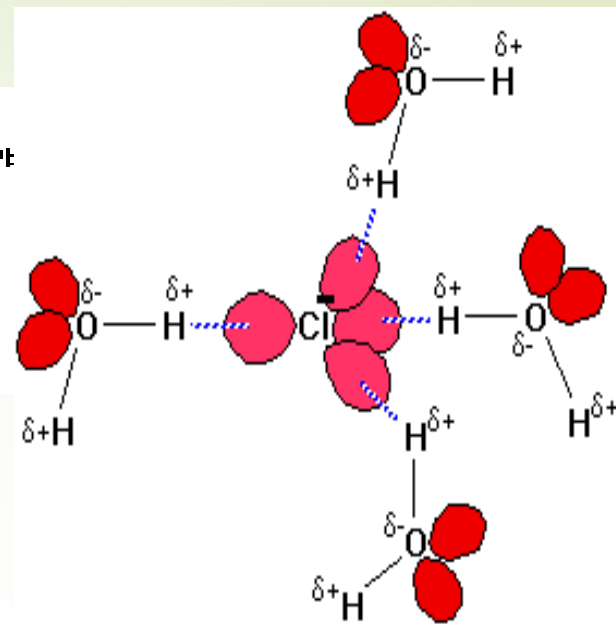
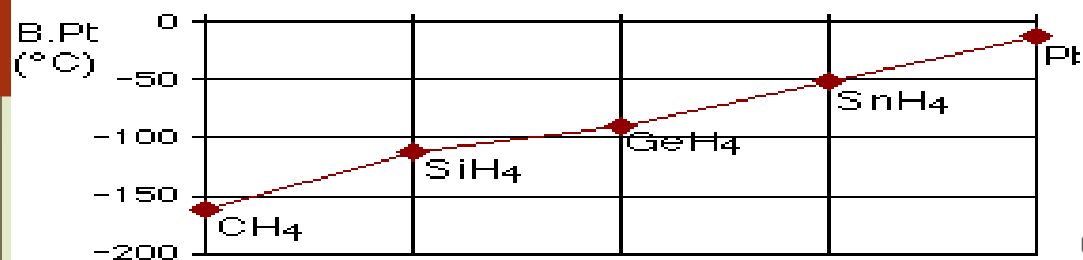
Liên kết Hydro trong nước đá



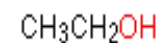
(b)

Liên kết hydro giữa các phân tử nước được sắp xếp tạo nên cấu trúc lục giác mở.

cấu trúc xốp của nước đá làm cho nước đá nhẹ hơn nước lỏng.

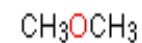


ethanol



$t_s = 78,5^{\circ}\text{C}$

methoxymethane



$t_s = -24,8^{\circ}\text{C}$