

2. LIÊN KẾT CỘNG HÓA TRỊ THEO PHƯƠNG PHÁP MO

2.1. Cơ sở lý thuyết của phương pháp MO



2.2. Kết quả của phương pháp MO



2.3. Áp dụng phương pháp MO cho các phân tử 2 nguyên tử

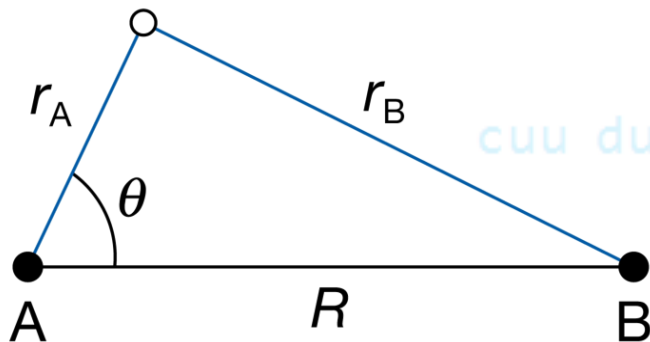


2.4. Một vài thí dụ khác



2.1. Cơ sở lý thuyết của phương pháp MO

H_2^+ ion $\text{H} - \text{H}^+$: 1 electron quay quanh 2 protons



Phương trình sóng Schrodinger:

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

$$V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} - \frac{1}{R} \right)$$

constant = 0

$$\psi_A = \psi_{1s}^H = \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-r_A/a_0}$$

$$\psi_B = \psi_{1s}^H = \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-r_B/a_0}$$

$$\psi = \sum_{i=1}^k C_i \psi_i$$

2.1. Cơ sở lý thuyết của phương pháp MO



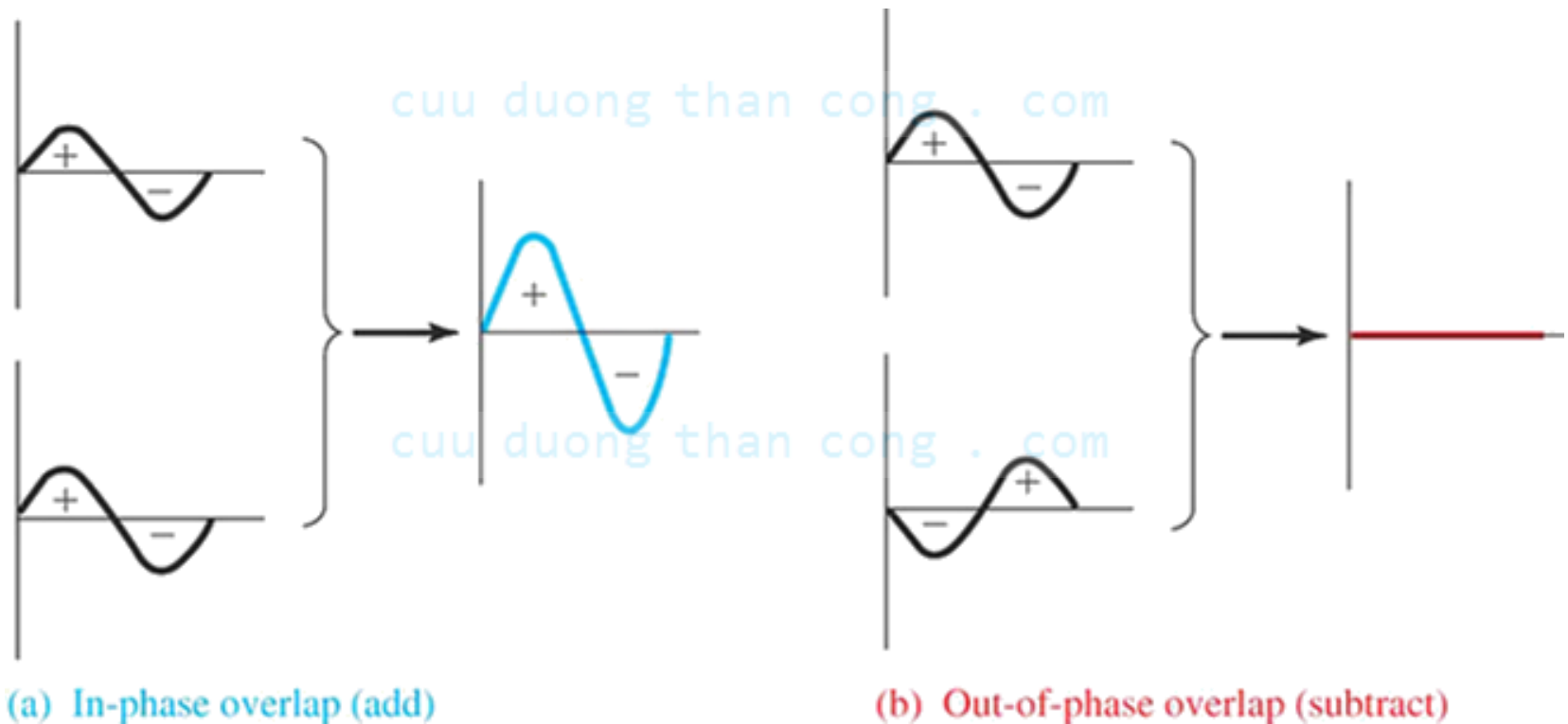
Quan điểm của phương pháp MO:

- ❑ Giải phương trình sóng Schrodinger của từng e riêng biệt
- ❑ Phân tử là hệ gồm tổng phương trình sóng của các electron và sẽ tồn tại ở trạng thái có năng lượng cực tiểu
- ❑ Phân tử là nguyên tử đa nhân. Các e chuyển động quanh các hạt nhân.
- ❑ Các orbital phân tử có thể có 1 tâm, 2 tâm hay nhiều tâm tùy thuộc vào số nguyên tử tham gia tạo thành liên kết

2.2. Kết quả của phương pháp MO

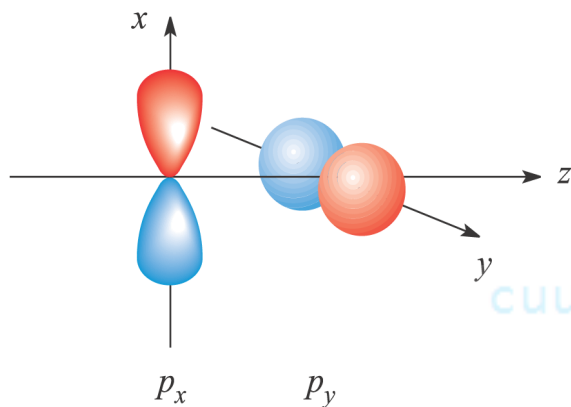
Nội dung cơ bản của phương pháp MO về liên kết cộng hóa trị

- ✚ Các orbital phân tử được tạo thành do sự tổ hợp tuyến tính các orbital nguyên tử (tức do các orbital nguyên tử xen phủ lẫn nhau).



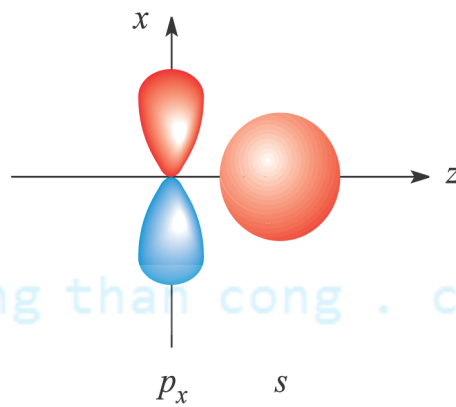
Nội dung cơ bản của phương pháp MO về liên kết cộng hóa trị

- ✳ Sự tổ hợp các orbital phân tử từ các orbital nguyên tử chỉ xảy ra khi có đủ các điều kiện sau:
 - Các orbital nguyên tử phải gần nhau về mặt năng lượng.
 - Các orbital nguyên tử phải che phủ nhau đáng kể.
 - Các orbital nguyên tử phải đối xứng giống nhau đối với đường liên kết trong phân tử



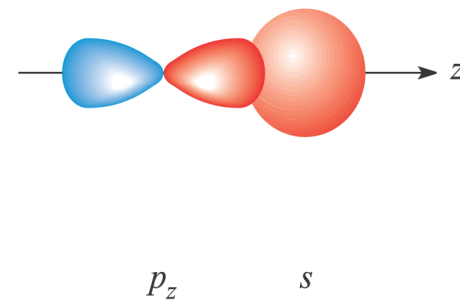
(a)

Không tạo liên kết



(b)

Không tạo liên kết



(c)

Tạo liên kết

Nội dung cơ bản của phương pháp MO về liên kết cộng hóa trị

- Trạng thái của e được xác định bằng các MO.
- Các orbital phân tử được ký hiệu là σ , π , δ , φ ... tùy thuộc vào sự định hướng của chúng đối với trục nối các hạt nhân nguyên tử.

cuu duong than cong . com

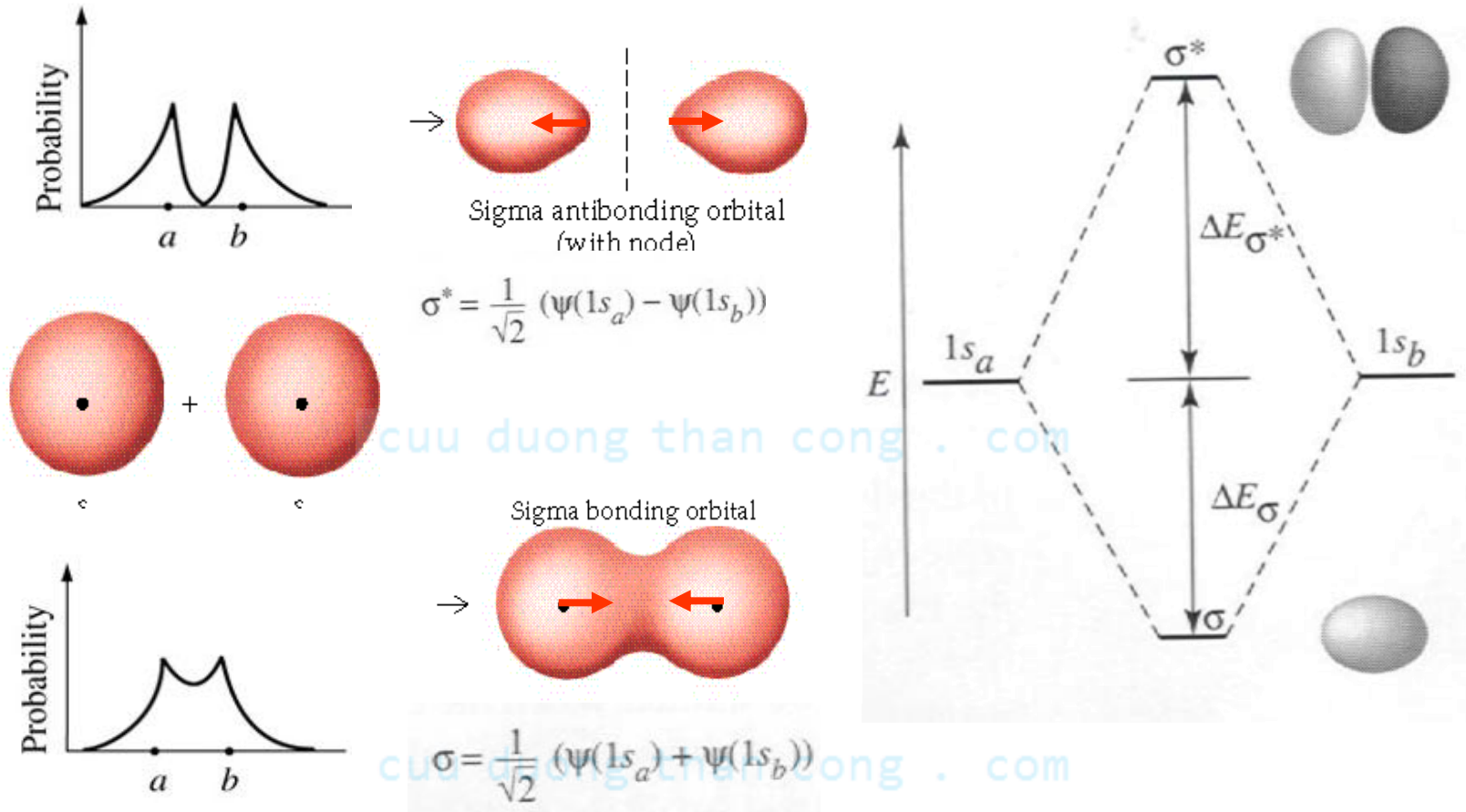
AO trong ngử	s	p	d	f
MO trong ptử	σ	π	δ	φ

cuu duong than cong . com

Tổ hợp 2 Orbital nguyên tử

- Số MO tạo thành bằng tổng số AO tham gia tổ hợp
- Sự tổ hợp tuyến tính cộng các orbital nguyên tử tạo thành các orbital phân tử liên kết có năng lượng thấp hơn các orbital nguyên tử ban đầu. Orbital phân tử này được gọi là orbital phân tử liên kết. Ký hiệu chúng là: σ_{1s} , σ_{2s} , σ_{2px} , π_{2py} , π_{2pz} ...: $E_{MO} < E_{AO}$
- Sự tổ hợp tuyến tính trừ các orbital nguyên tử tạo thành các orbital phân tử phản liên kết có năng lượng cao hơn các orbital nguyên tử ban đầu. Các orbital phân tử này được gọi là orbital phản phân tử liên kết. Ký hiệu các orbital phân tử phản liên kết là σ^*_{1s} , σ^*_{2s} , σ^*_{2px} , π^*_{2py} , π^*_{2pz} ...: $E_{MO^*} > E_{AO}$

Tổ hợp 2 Orbital nguyên tử s

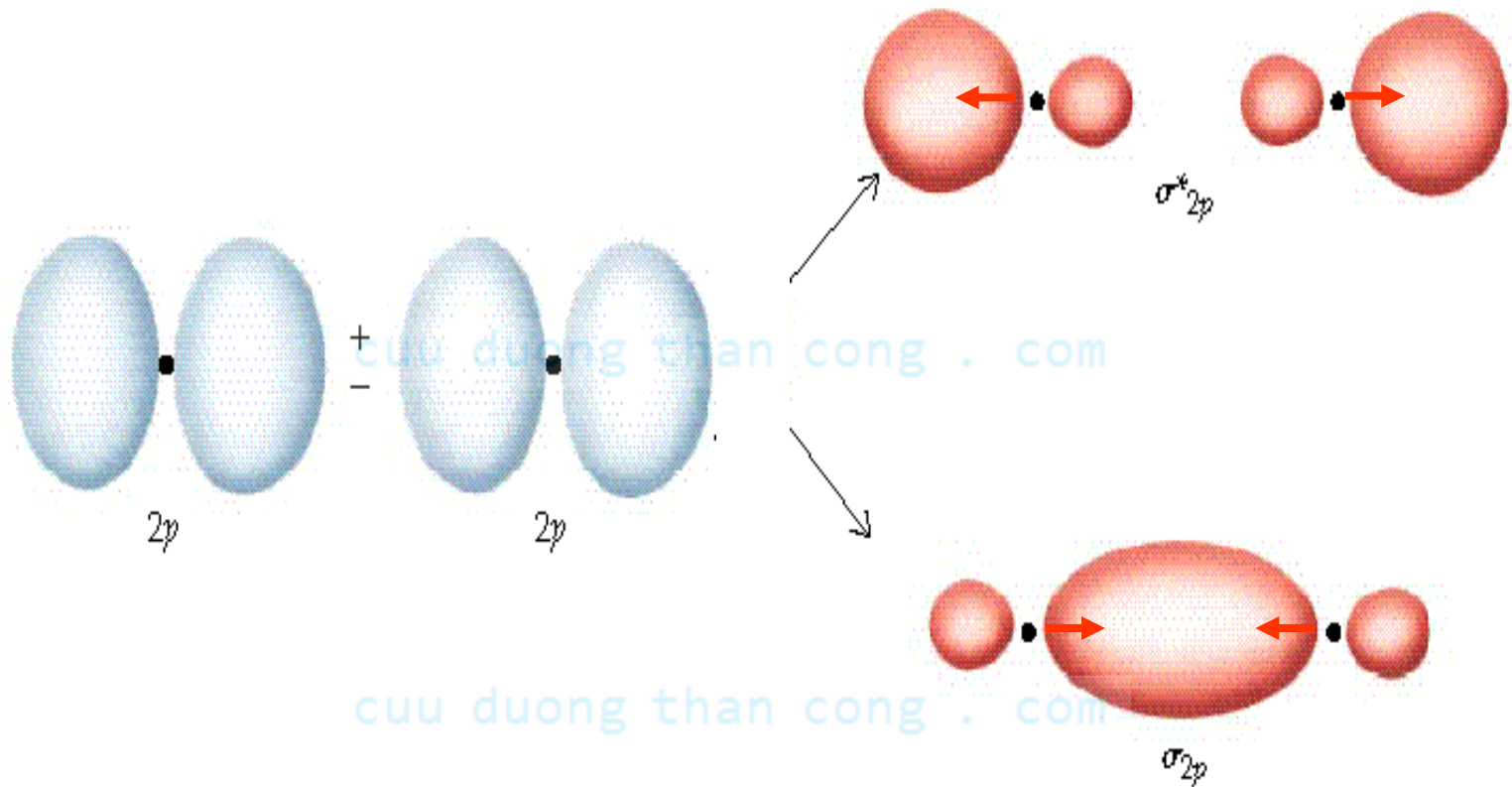


Phương trình tổng quát:

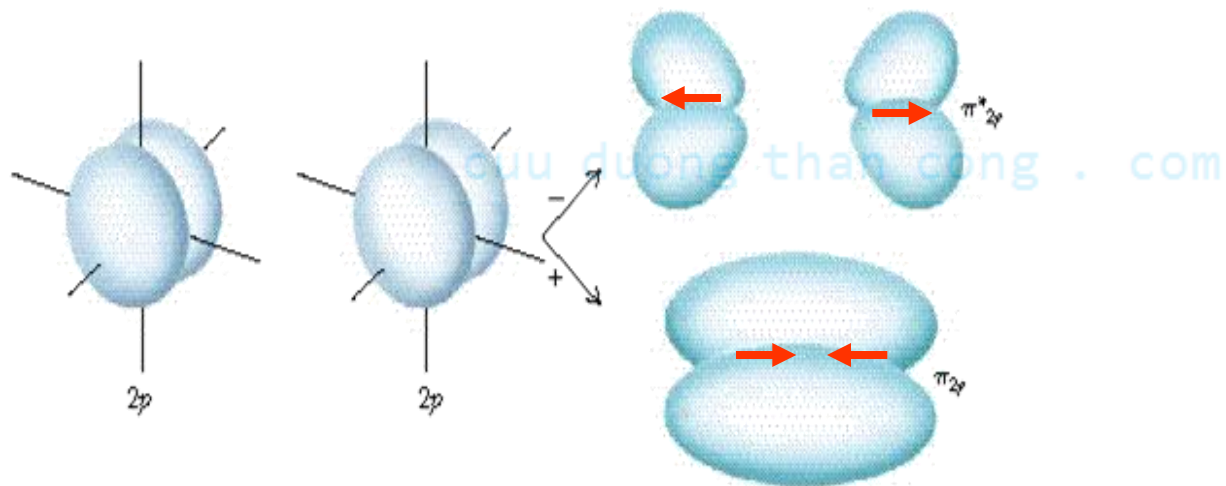
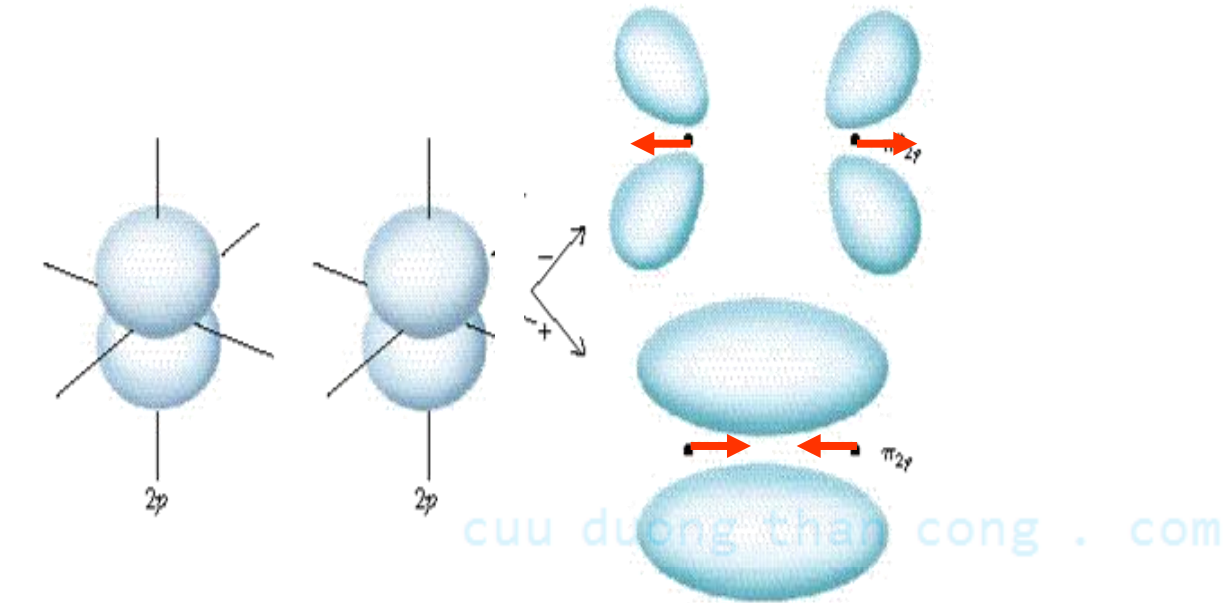
$$\Psi = N[c_a \Psi(1s_a) + c_b \Psi(1s_b)]$$

n A.O.'s $\longrightarrow$ n M.O.'s

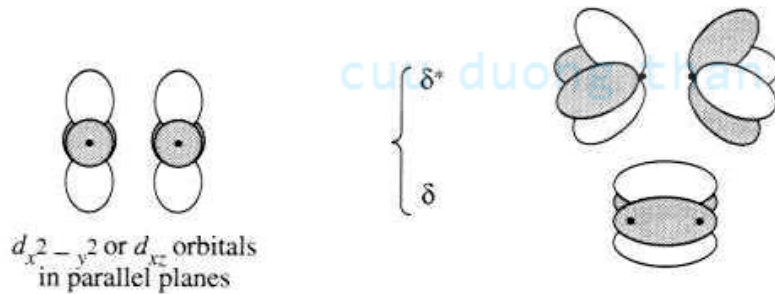
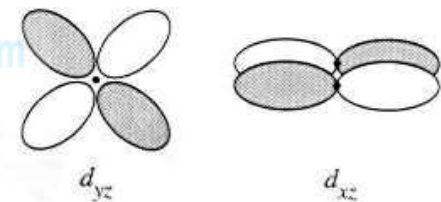
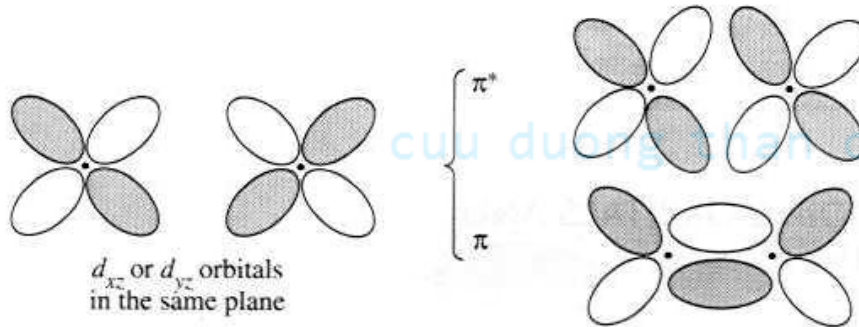
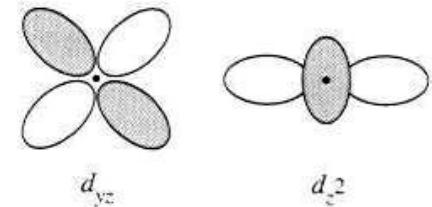
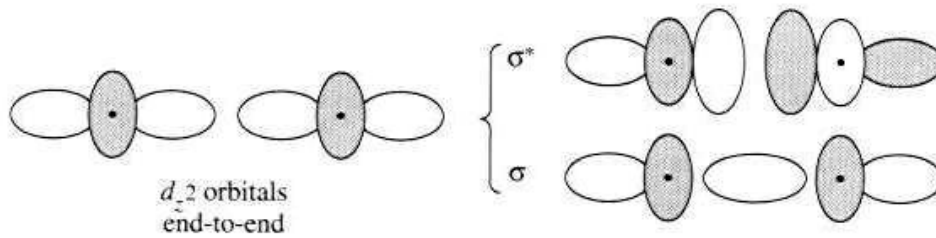
Tổ hợp 2 Orbital nguyên tử p dọc trục liên kết



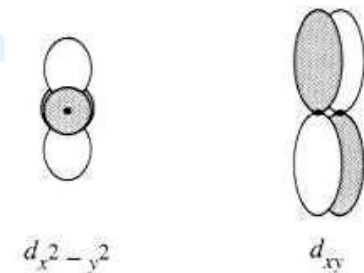
Tổ hợp 2 Orbital nguyên tử p vuông góc trực liên kết



Tổ hợp 2 Orbital nguyên tử d

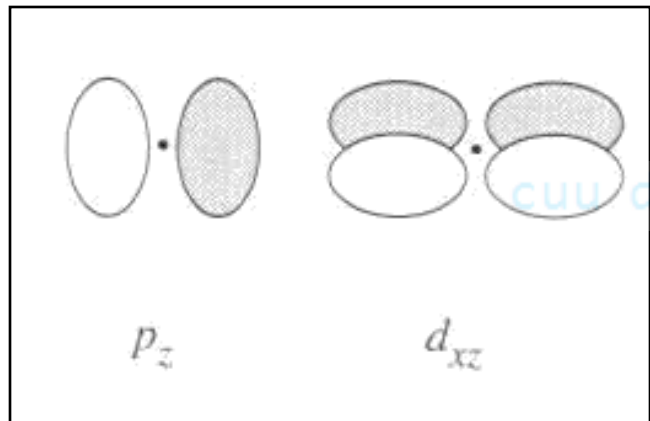


(a)



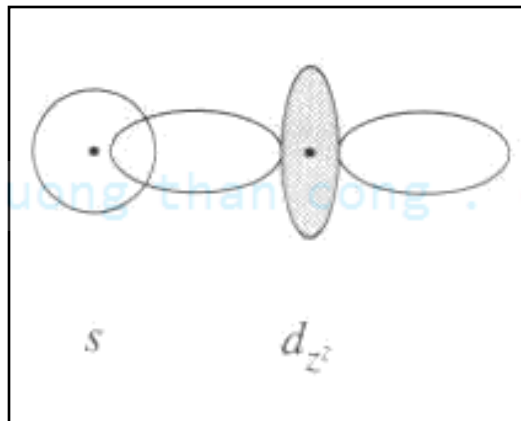
(b)

p_z and d_{xz}



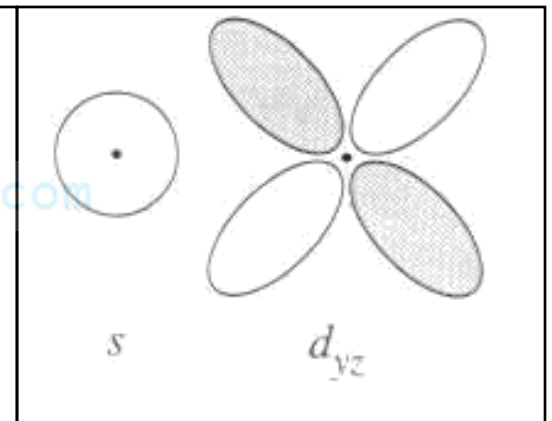
Không tạo liên kết

s and d_{z^2}



Tạo liên kết

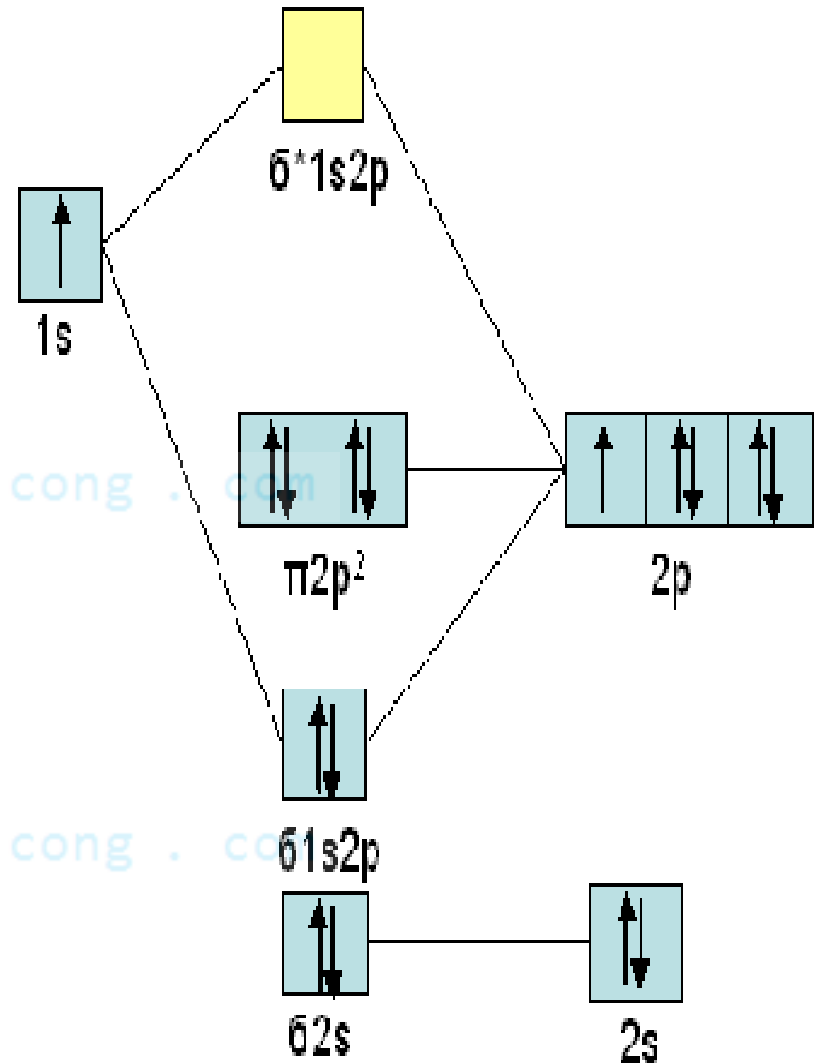
s and d_{yz}



Không tạo liên kết

Orbital phân tử không liên kết

- Các orbital nguyên tử không tham gia tổ hợp với các orbital nguyên tử khác khi hình thành phân tử sẽ được chuyển nguyên vẹn vào phân tử và được gọi tên là orbital phân tử không liên kết.
- Các orbital phân tử không liên kết chỉ có hình dạng và mức năng lượng hoàn toàn giống với orbital nguyên tử chuyển thành nó.
- Ký hiệu là σ^0_{2s} , $\sigma^0_{2p_x}$, $\pi^0_{2p_y}$, $\pi^0_{2p_z}$...: $E_{MO} = E_{AO}$



Sự phân bố e trên các MO

- Về mặt năng lượng các orbital phân tử có thể được sắp xếp theo trật tự tăng dần nhưng không theo một quy luật rõ ràng lắm, phụ thuộc nhiều vào sự chênh lệch năng lượng giữa các orbital nguyên tử tổ hợp thành các orbital phân tử.
- Trong phân tử các electron phân bố trên các orbital phân tử theo các quy luật giống như trên các orbital nguyên tử gồm
 - Nguyên lý vững bền
 - Nguyên lý Pauli
 - Quy tắc Hund

Bậc liên kết

- Cứ một cặp e phân bố trên MO* có tác dụng đẩy 2 nhân ra xa sẽ triệt tiêu tác động hút 2 nhân lại gần của một cặp e phân bố trên MO_{lk} tương ứng
- Liên kết sẽ được tạo thành khi tác động hút giữa 2 nhân mạnh hơn.
- Một bậc lk ứng với một cặp e phân bố trên MO_{lk} không bị triệt tiêu

$$BLK = \frac{\sum e_{lk} - \sum e^*}{2 \times SLK \sigma}$$

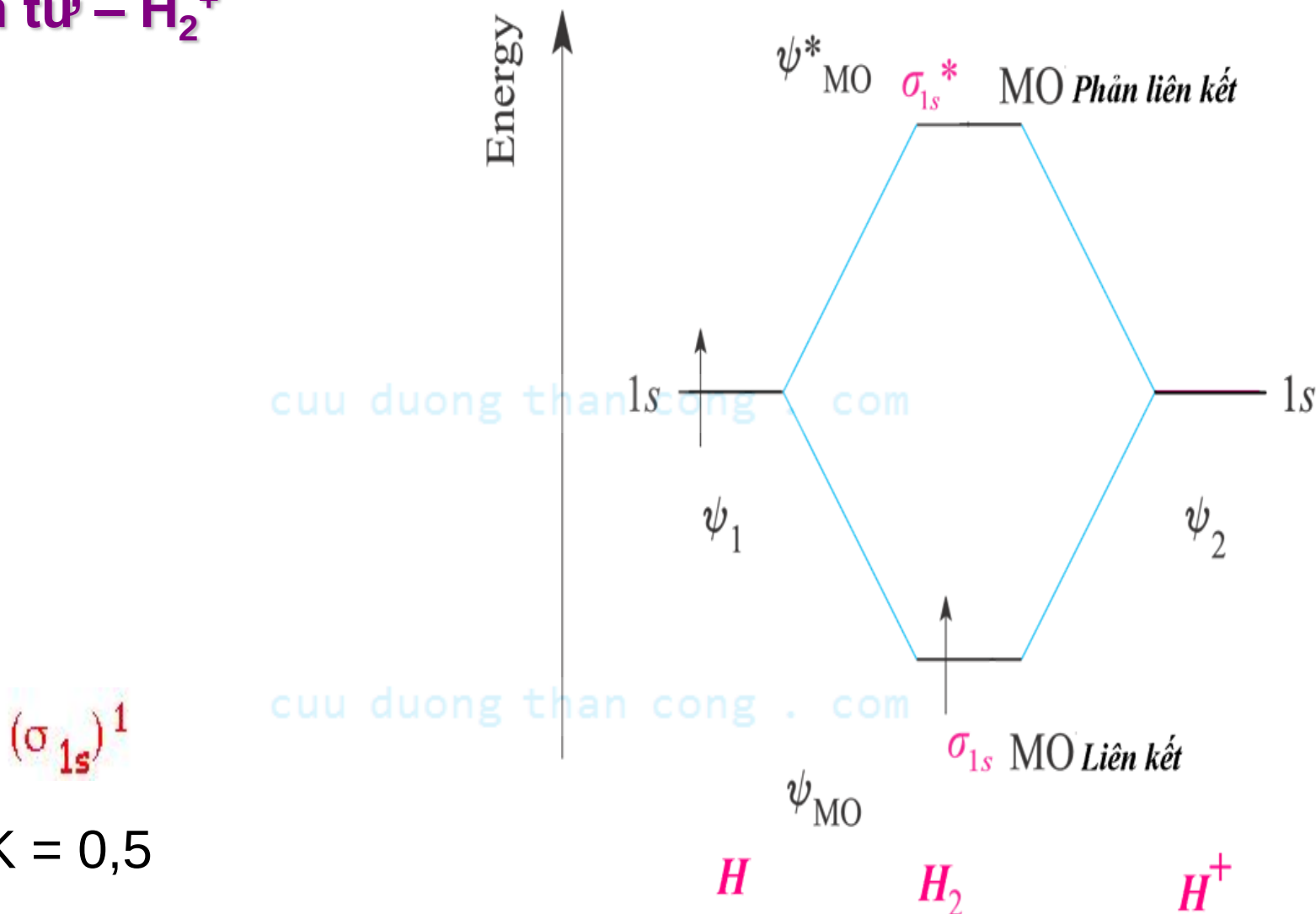
- Tên của lk được gọi bằng tên của MO_{lk} chứa cặp e không bị triệt tiêu
- BLK tăng thì năng lượng liên kết tăng còn độ dài liên kết giảm

Mô tả cấu trúc phân tử gồm các bước

- ✓ Bước 1: Xét sự tạo thành MO từ các AO
- ✓ Bước 2: Sắp xếp các MO theo thứ tự năng lượng tăng dần
- ✓ Bước 3: Xếp các e vào các MO
- ✓ Bước 4: Xét các đặc trưng liên kết

2.3.1. Áp dụng phương pháp MO cho các phân tử 2 nguyên tử chu kỳ I

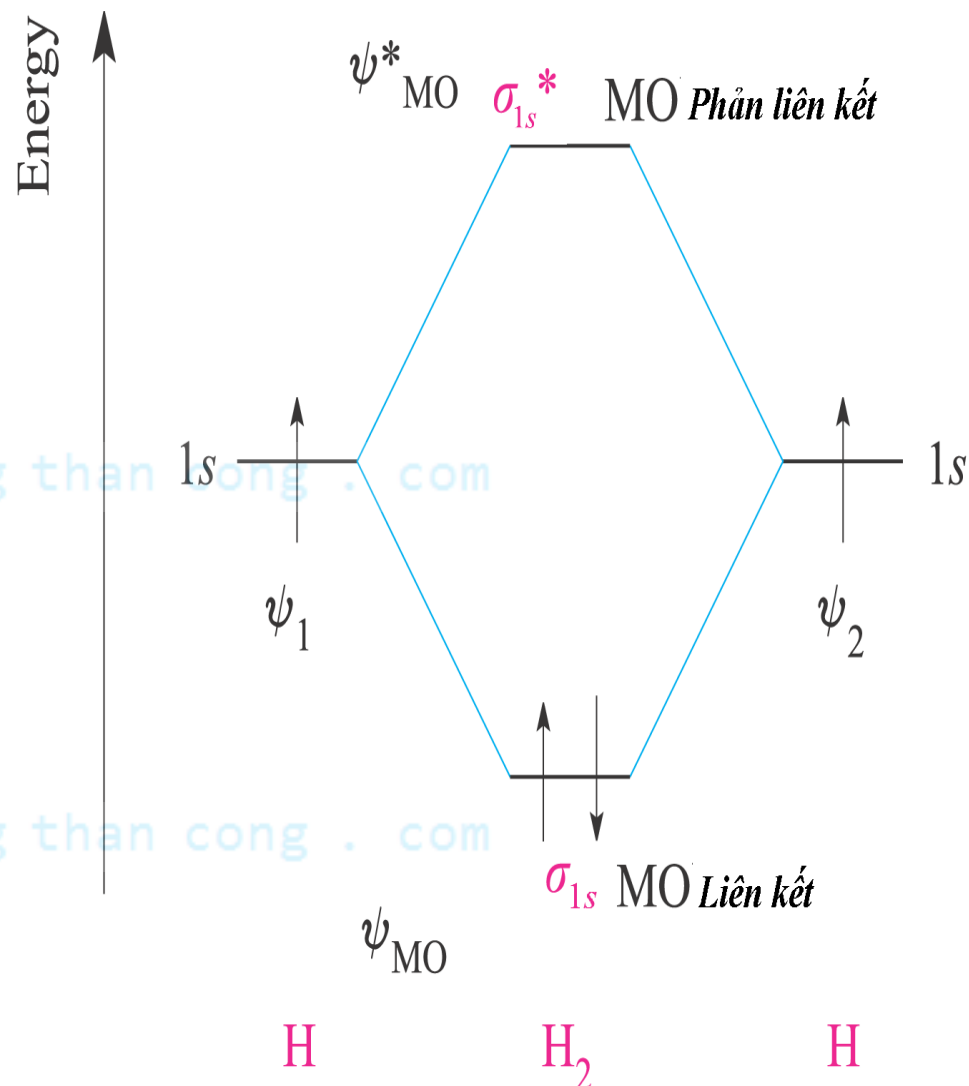
Phân tử – H_2^+



$$\text{BLK} = 0,5$$

$$\text{NLLK} = 255 \text{ kJ/mol}$$

Phân tử – H₂



$(\sigma_{1s})^2$

BLK = 1

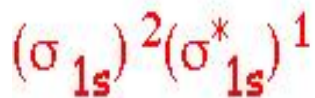
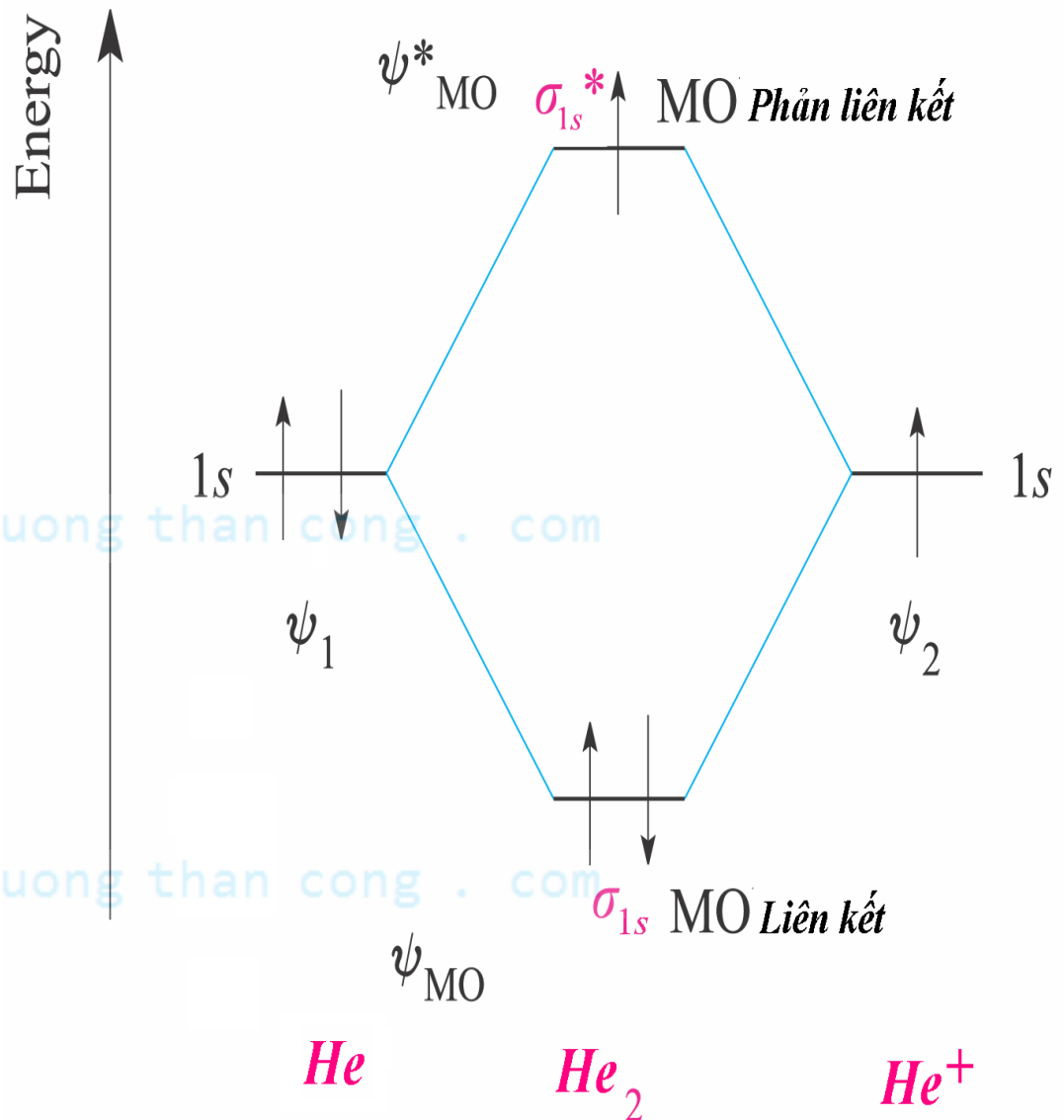
NLLK = 458 kJ/mol

Phân tử 2 nguyên tử

$$\text{Bậc liên kết} = \frac{1}{2} [(\text{Số e trên MO}) - (\text{Số e trên MO}^*)]$$

Liên kết	Bậc liên kết	Chiều dài liên kết	Năng lượng liên kết
H_2^+	0.5	105 pm	255 kJ/mol
H_2	1.0	74 pm	458 kJ/mol

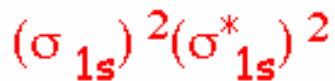
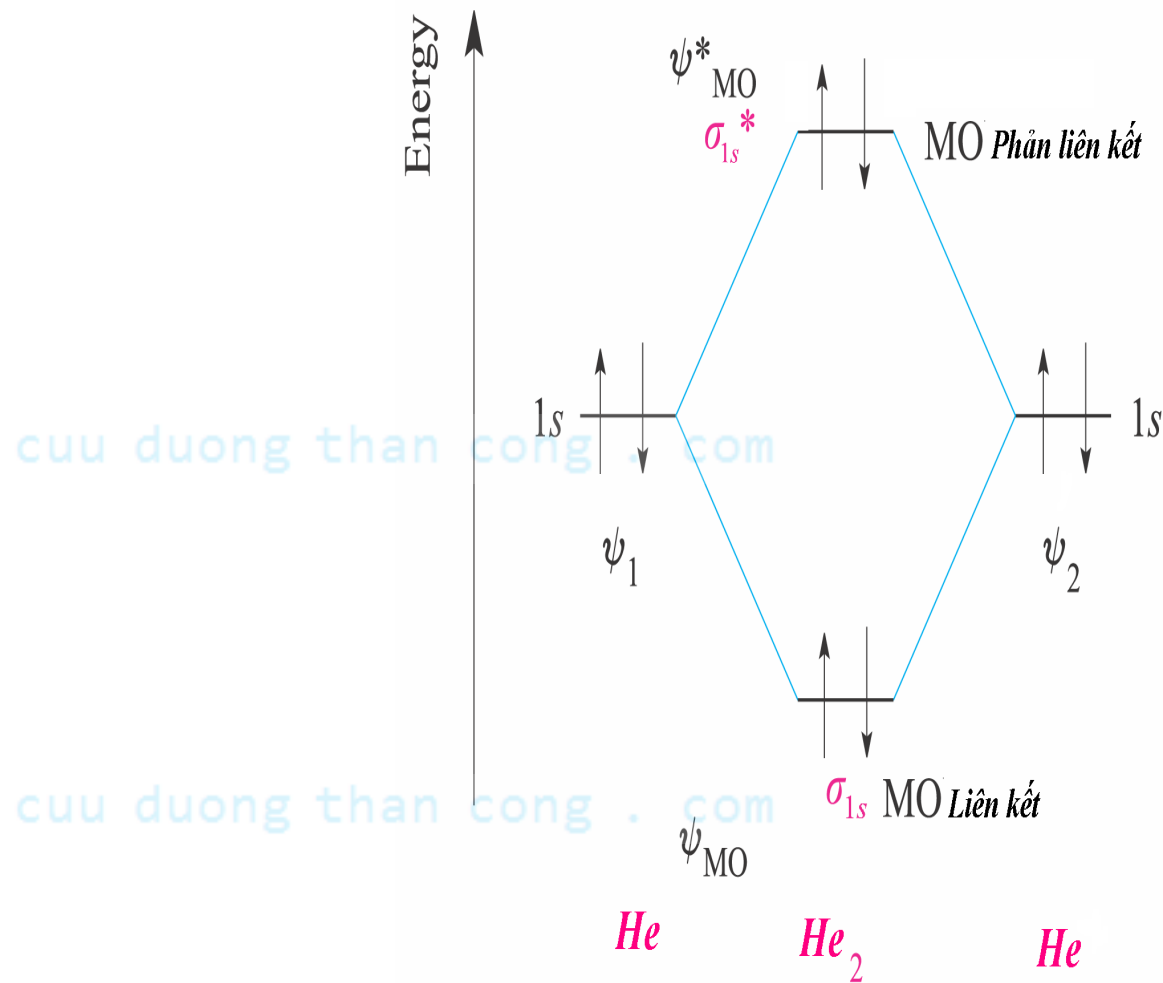
Phân tử – He_2^+



$$\text{BLK} = 0,5$$

$$\text{NLLK} = 251 \text{ kJ/mol}$$

Phân tử – He₂



$$\text{BLK} = 0$$

2.3.2 Áp dụng phương pháp MO cho các phân tử 2 nguyên tử chu kỳ II

 Hai phân tử cùng loại của các nguyên tố chu kỳ II

 Phân mức năng lượng của các Orbital phân tử của những nguyên tố cuối chu kỳ II

 Phân mức năng lượng của các Orbital phân tử của những nguyên tố đầu chu kỳ II

 Các phân tử hai nguyên tử khác loại của những nguyên tố chu kỳ II

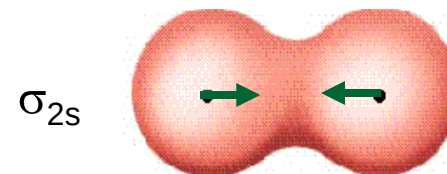
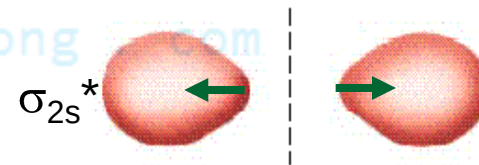
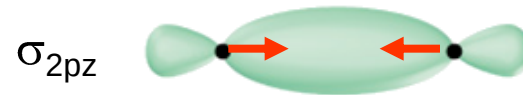
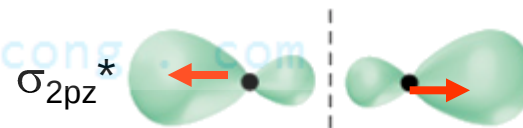
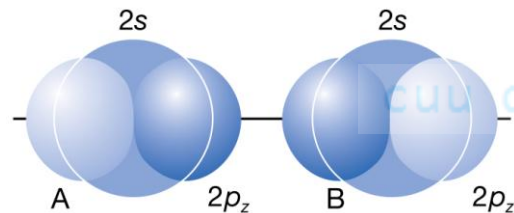
Phân tử 2 nguyên tử của các nguyên tố chu kỳ 2- σ orbital

- ✧ Orbital nguyên tử hoá trị của các nguyên tố chu kỳ II : $2s$ và $2p$
- ✧ Theo phương dọc trục liên kết: 2 Nguyên tử có 2 AO $2s$ và 2AO $2p_z$

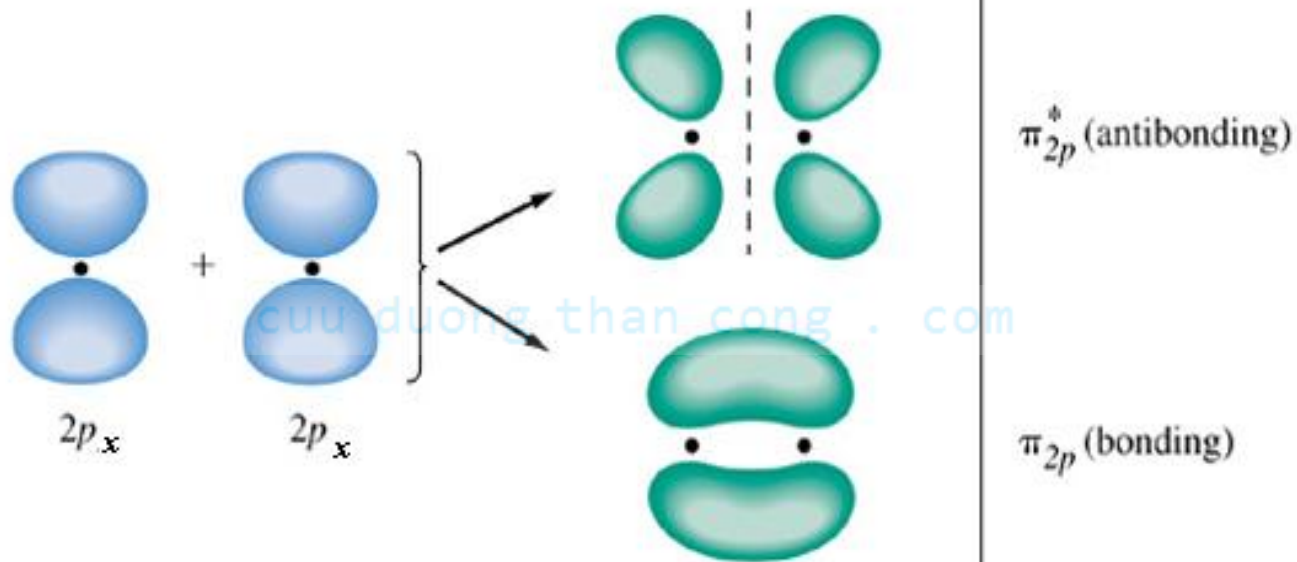
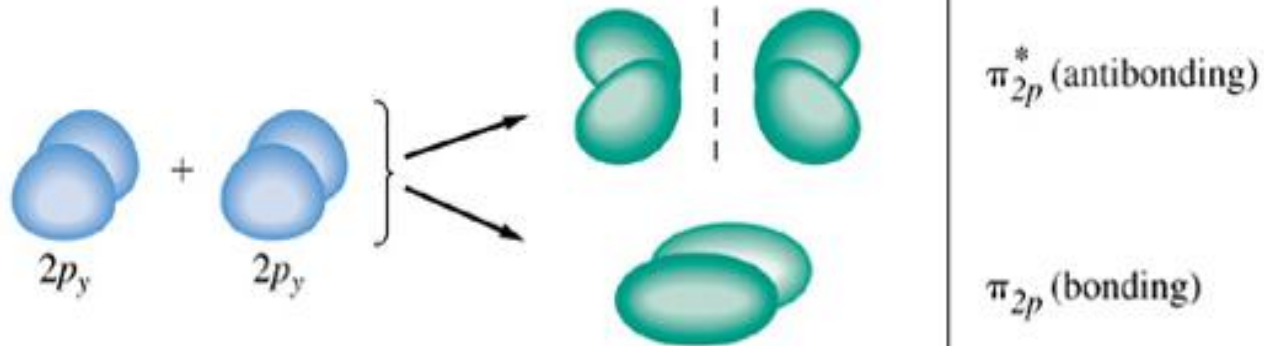
$$\psi = c_{A2s} \psi_{A2s} + c_{B2s} \psi_{B2s} + c_{A2p_z} \psi_{A2p_z} + c_{B2p_z} \psi_{B2p_z}$$

$2 \text{ AO } 2s \rightarrow \sigma_{2s} \text{ và } \sigma_{2s}^*$

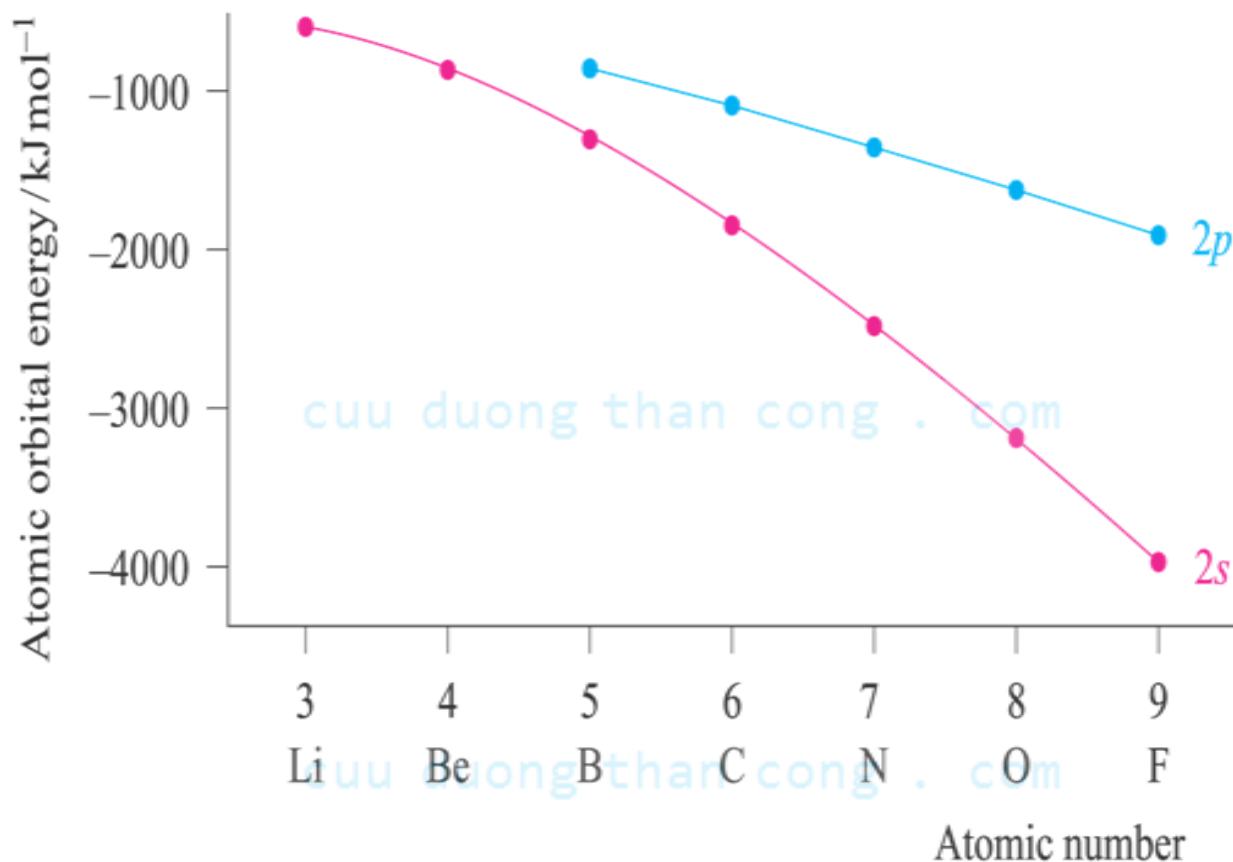
$2 \text{ AO } 2p_z \rightarrow \sigma_{2p_z} \text{ và } \sigma_{2p_z}^*$



Phân tử 2 nguyên tử của các nguyên tố chu kỳ 2- π orbital



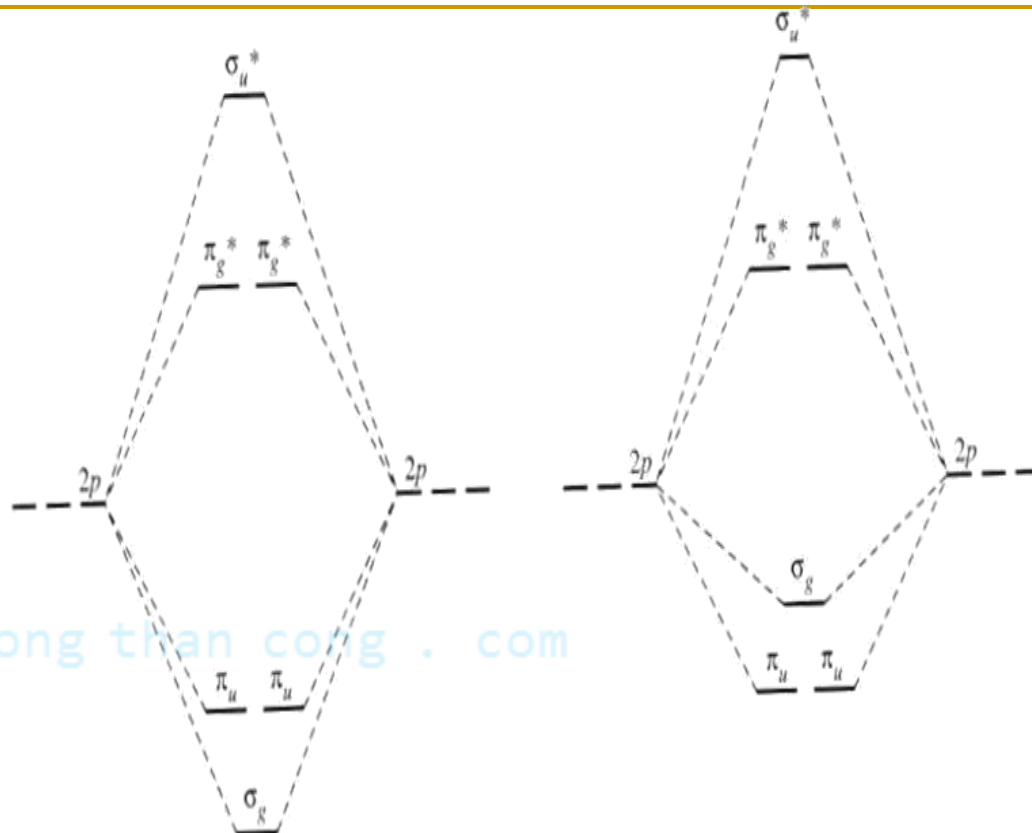
Phân tử 2 nguyên tử - Năng lượng của AO



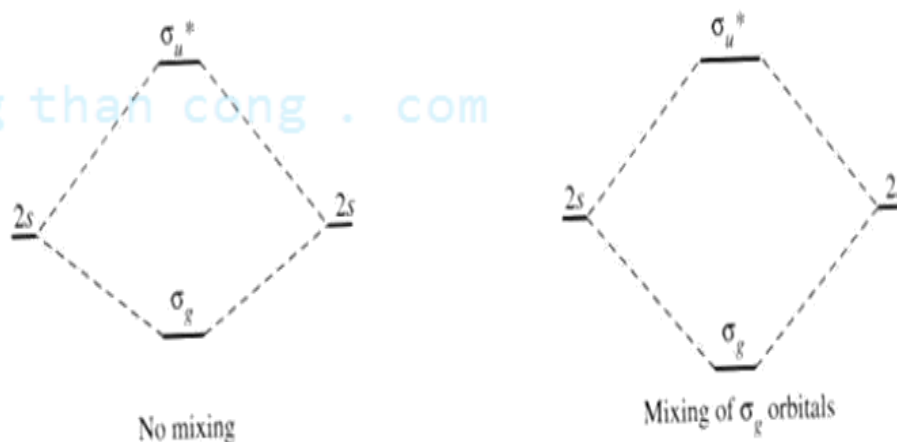
Nguyên tố	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
$\Delta E_{2s-2p}(\text{eV})$	1,9	2,8	5,7	8,1	11,4	18,9	22,6	26,8

Trật tự năng lượng các MO trong phân tử 2 nguyên tử

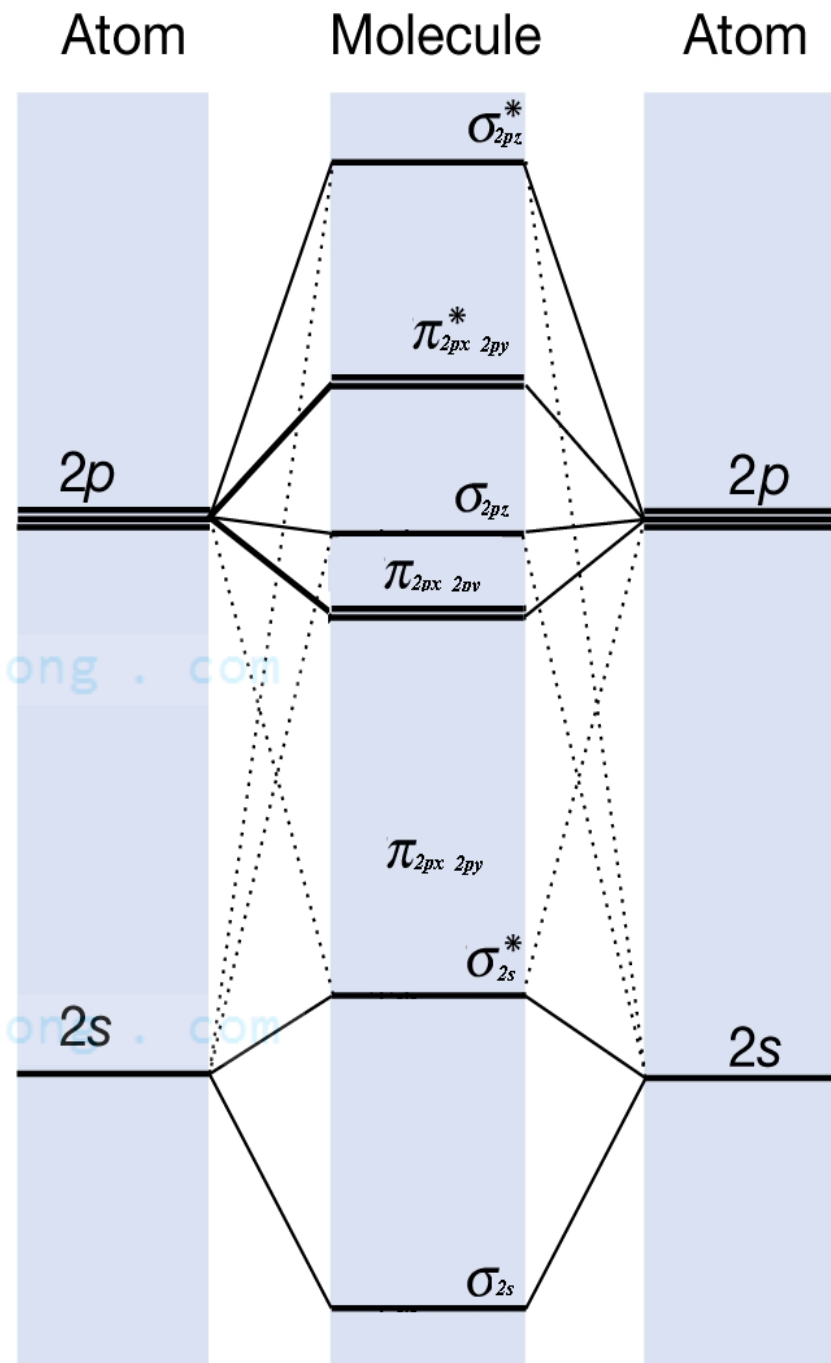
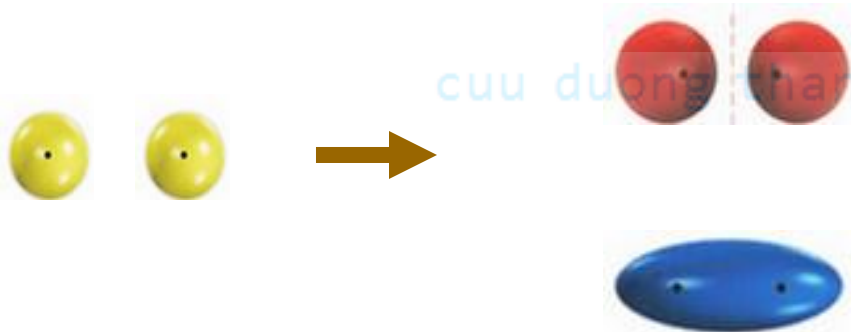
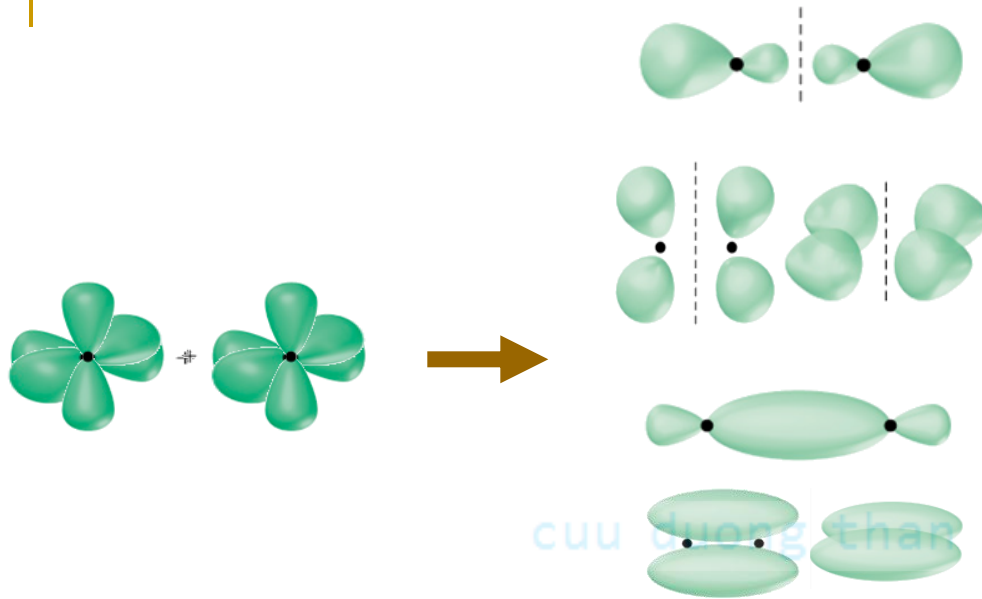
Các nguyên tố cuối chu kỳ có sự chênh lệch năng lượng giữa 2s và 2p cách xa nhau



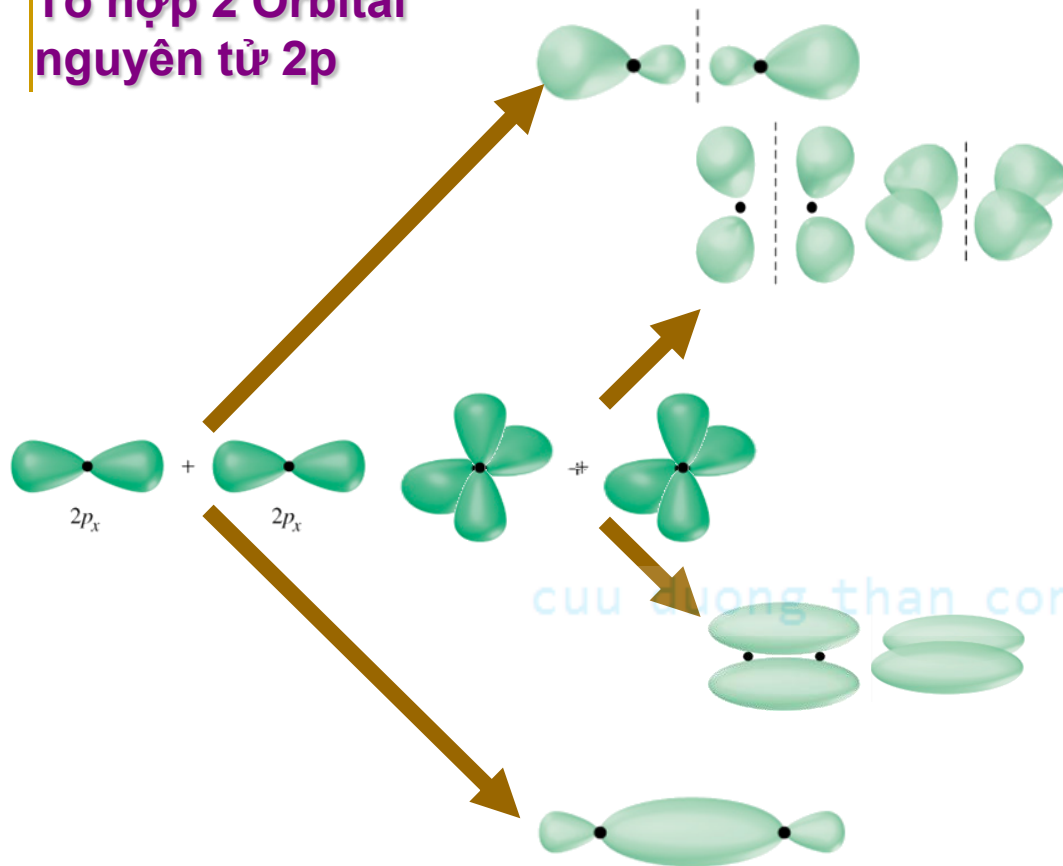
Các nguyên tố đầu chu kỳ có sự chênh lệch năng lượng giữa 2s và 2p ít khác nhau



Tổ hợp 2 Orbital nguyên tử 2p



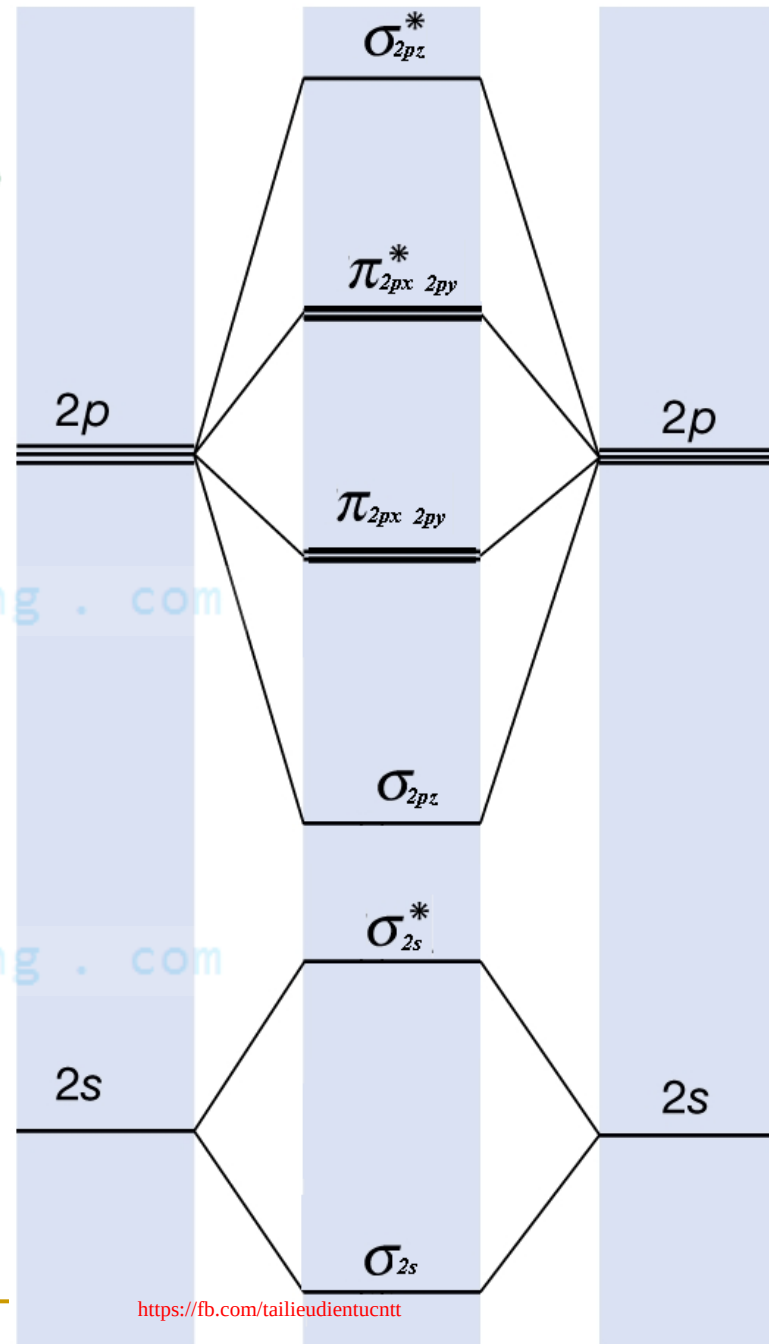
Tổ hợp 2 Orbital nguyên tử 2p

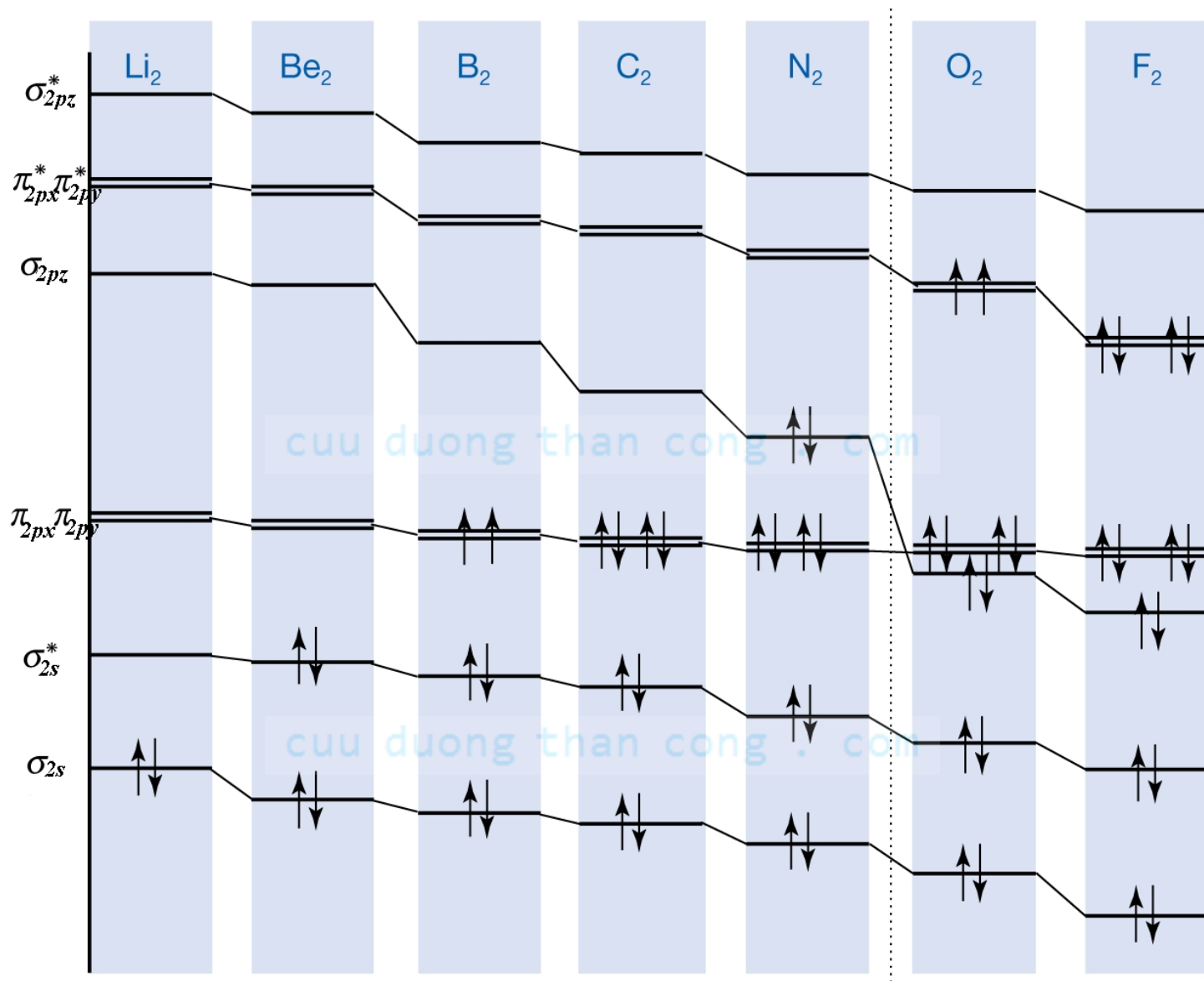


Atom

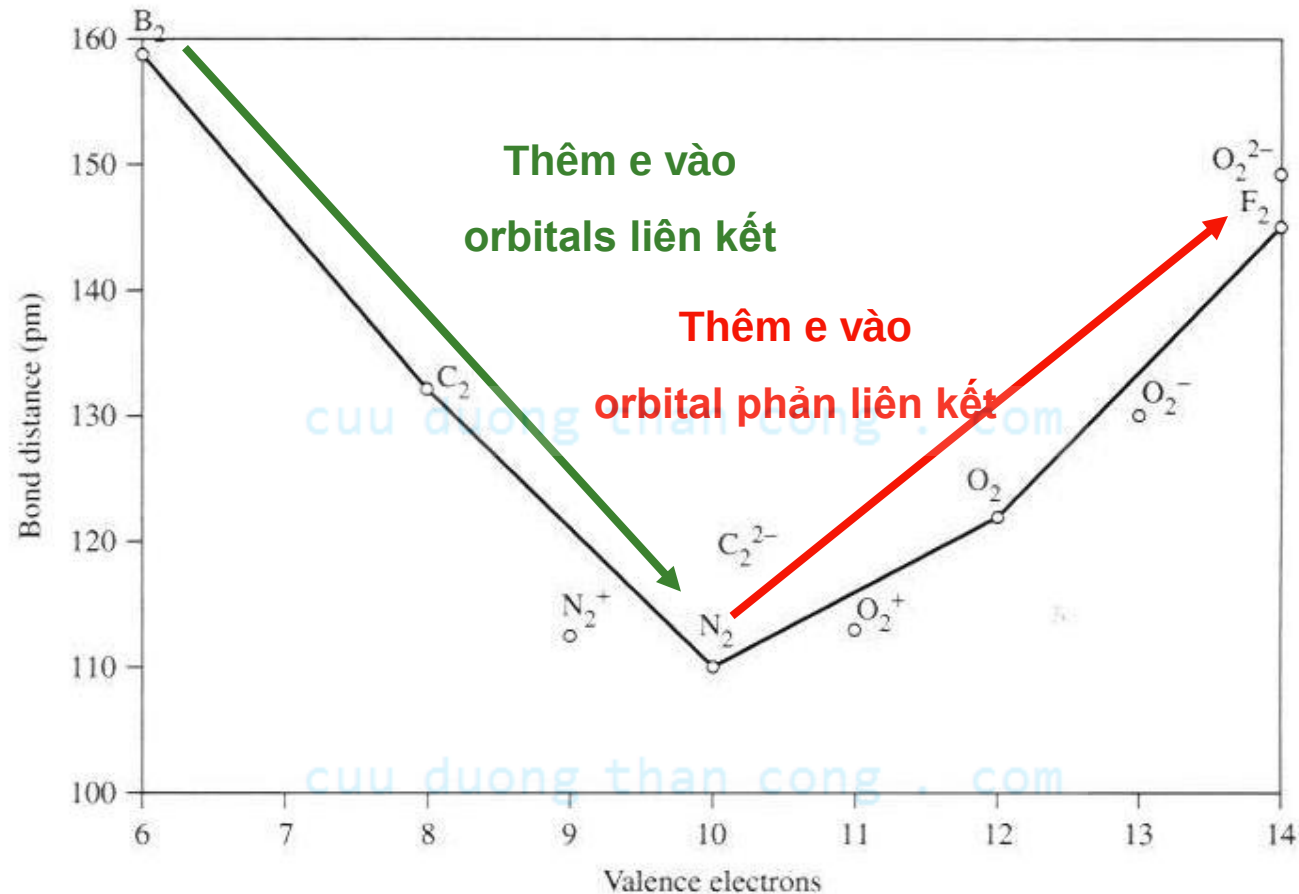
Molecule

Atom

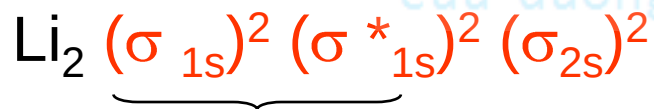
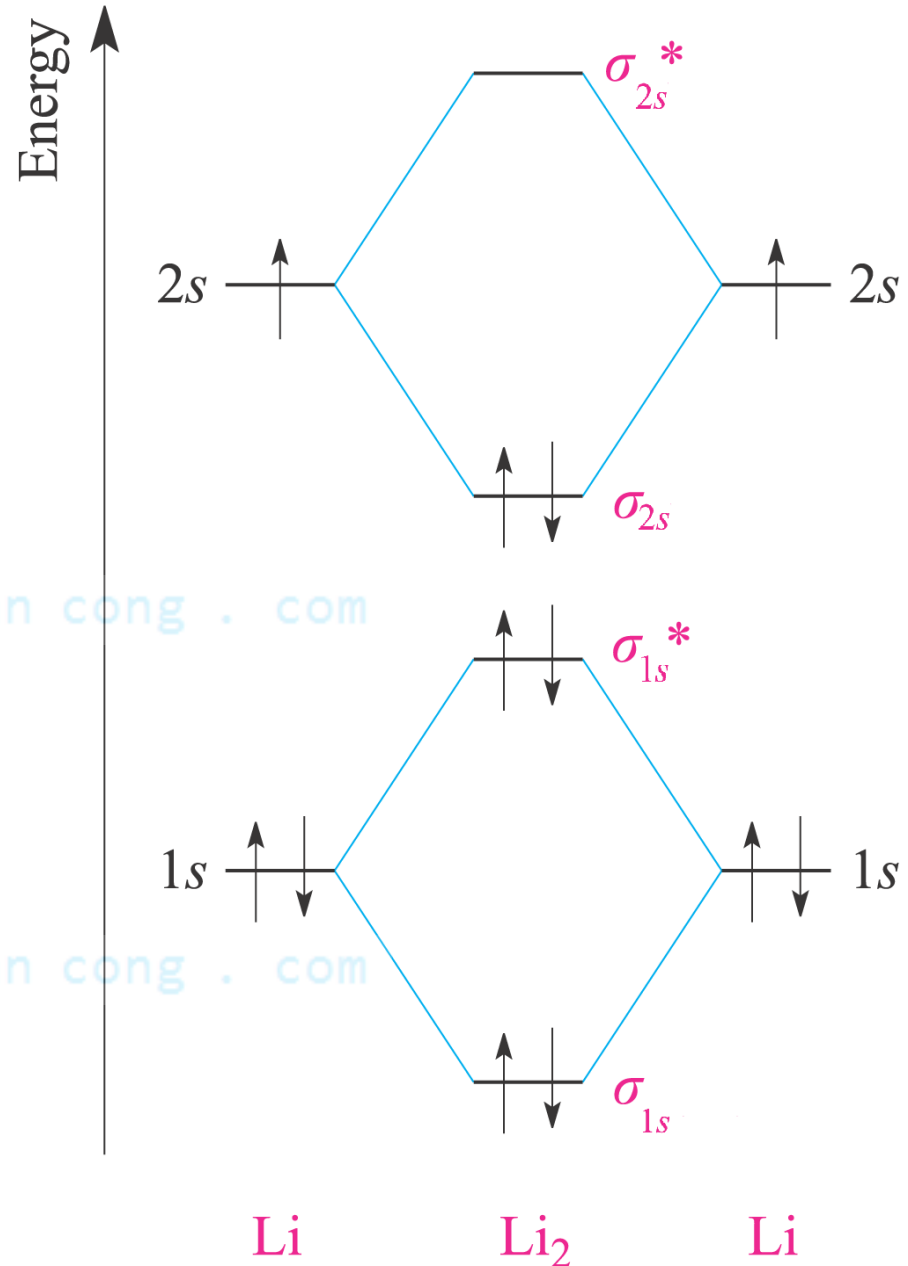




Chiều dài liên kết phụ thuộc vào số electron trong phân tử hai nguyên tử



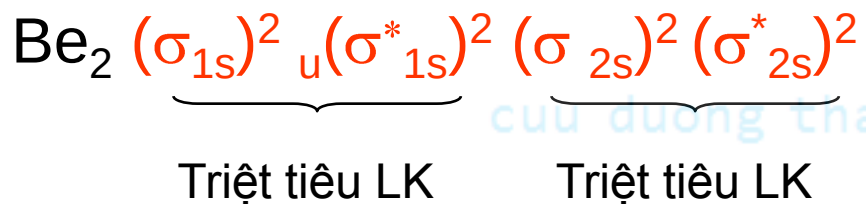
Phân tử Li_2 – 6electron



Triệt tiêu LK

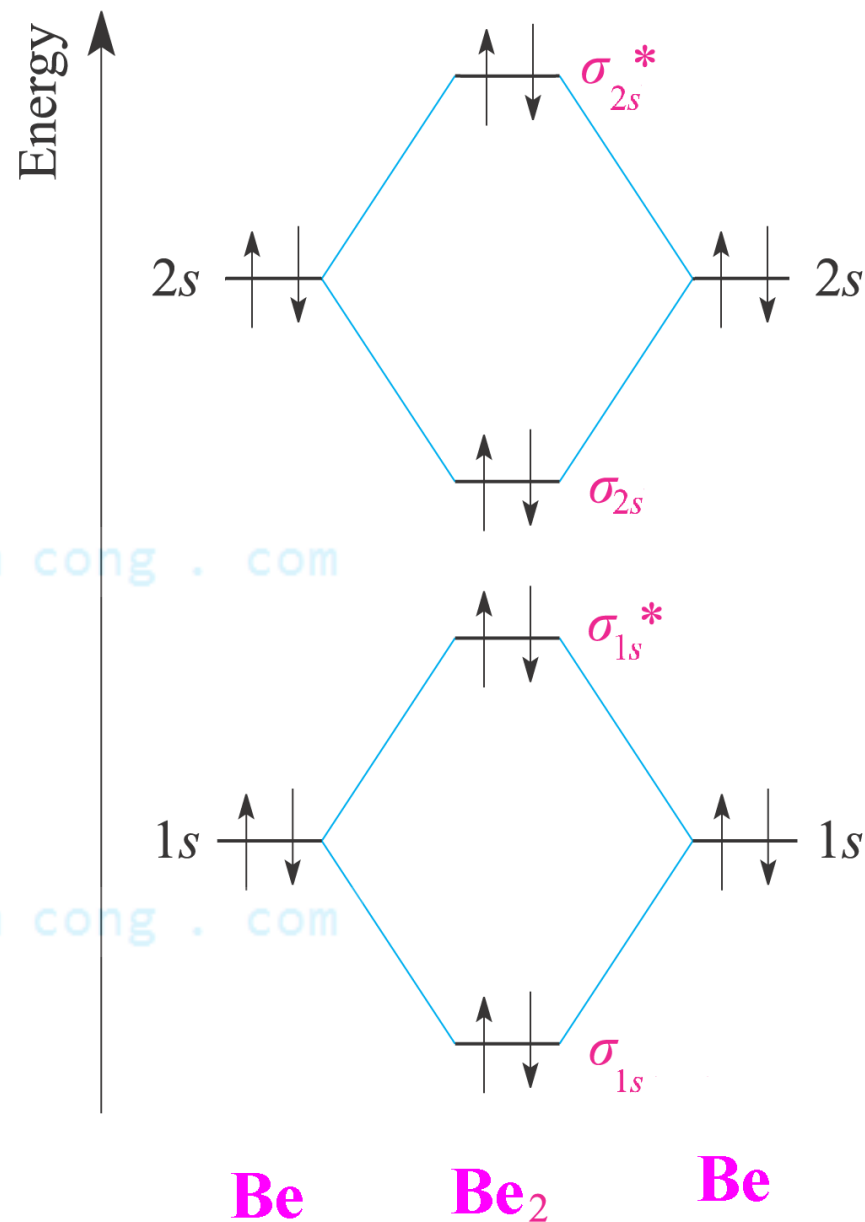
$$\text{BLK} = \frac{1}{2} [(4) - (2)] = 1.0$$

Phân tử – Be₂

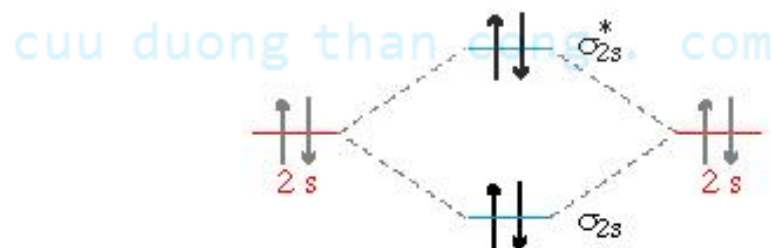
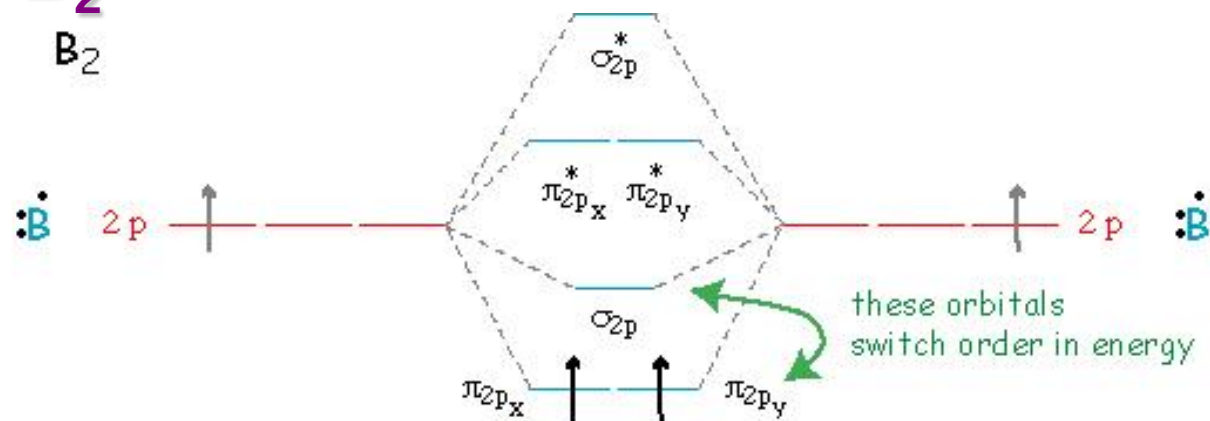


$$\text{BLK} = \frac{1}{2} [(4) - (4)] = 0.0$$

$$\text{NLLK} = 10 \text{ kJ mol}^{-1}$$



Phân tử – B₂

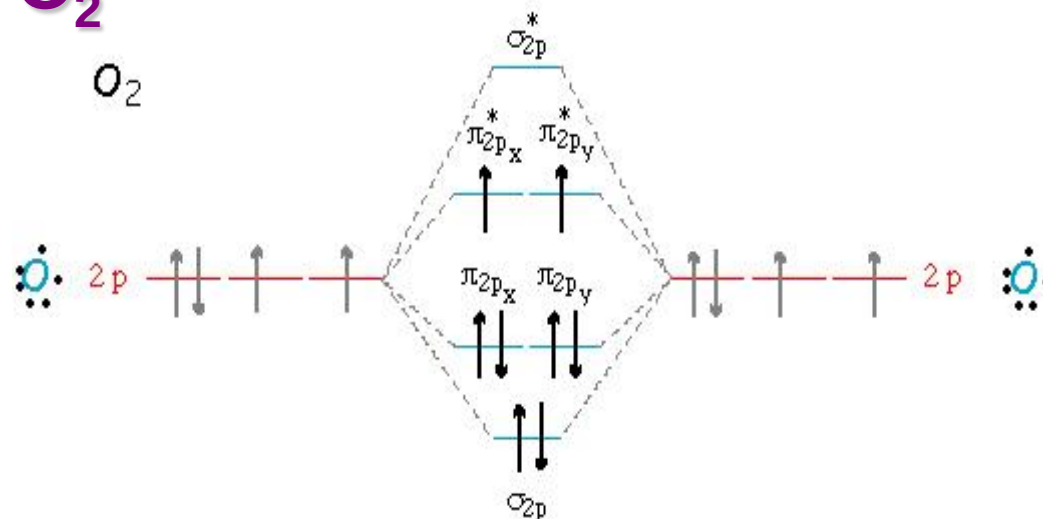


cuu duong than cong . com

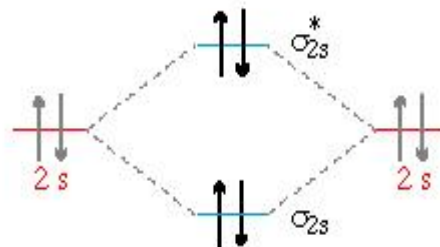
Electron Configuration: $(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2p})^2$

$$\text{Bond Order} = \frac{1}{2} (2 - 2 + 2) = 1 \quad \text{Single Bond}$$

Phân tử – O₂



cuu duong than cong . com

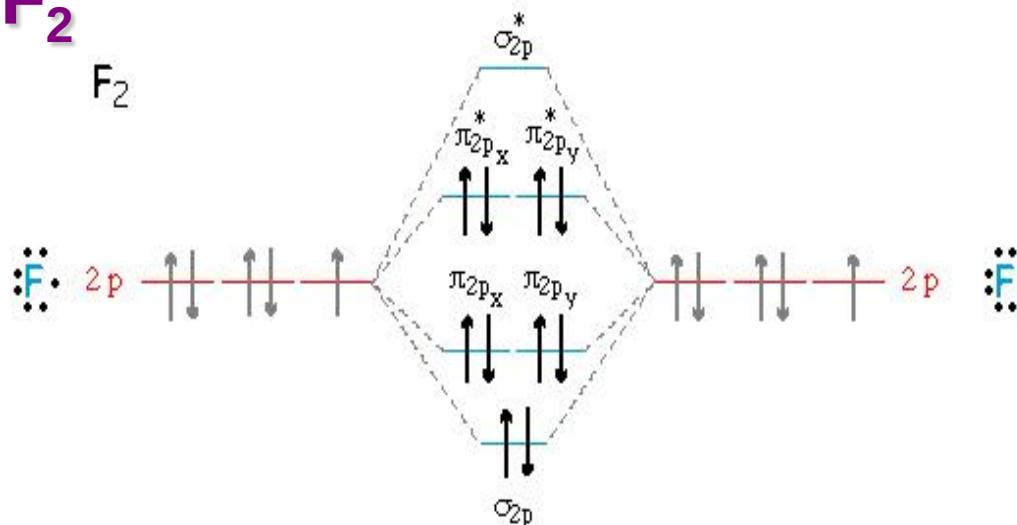


cuu duong than cong . com

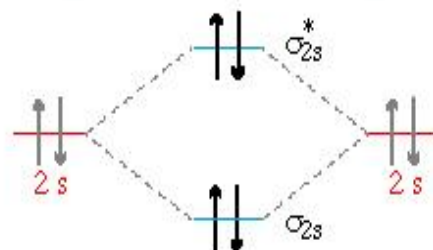
Electron Configuration: $(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p})^2 (\pi_{2p})^4 (\pi_{2p}^*)^2$

Bond Order = $\frac{1}{2} (2 - 2 + 2 + 4 - 2) = 2$ Double Bond

Phân tử – F₂



cuu duong than cong . com

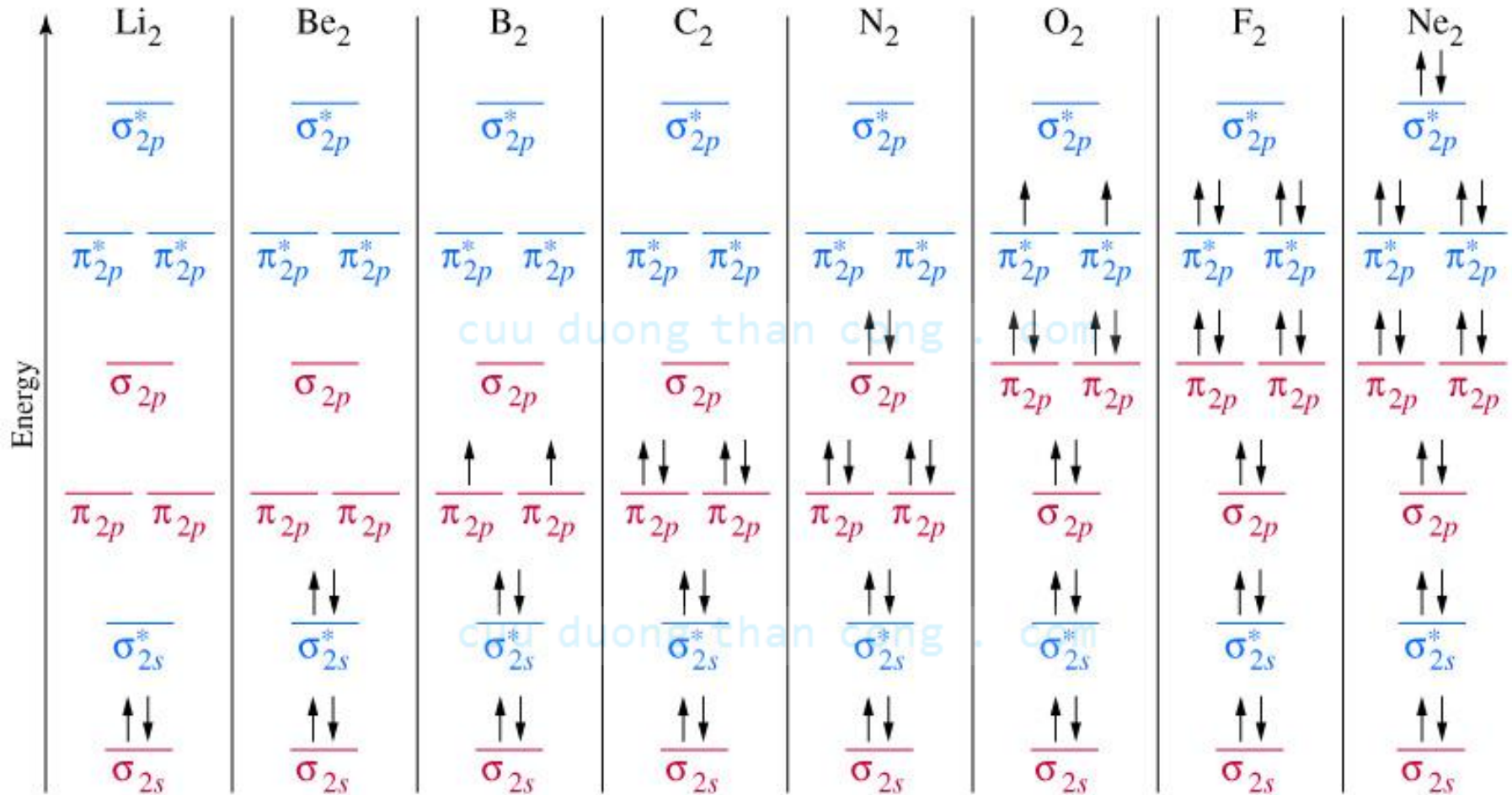


cuu duong than cong . com

Electron Configuration: $(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p})^2 (\pi_{2p})^4 (\pi_{2p}^*)^4$

Bond Order = $\frac{1}{2} (2 - 2 + 2 + 4 - 4) = 1$ **Single Bond**

Sắp xếp điện tử vào phân tử hai nguyên tử từ các nguyên tố chu kỳ II



Các phân tử hai nguyên tử của các nguyên tố đầu chu kỳ II

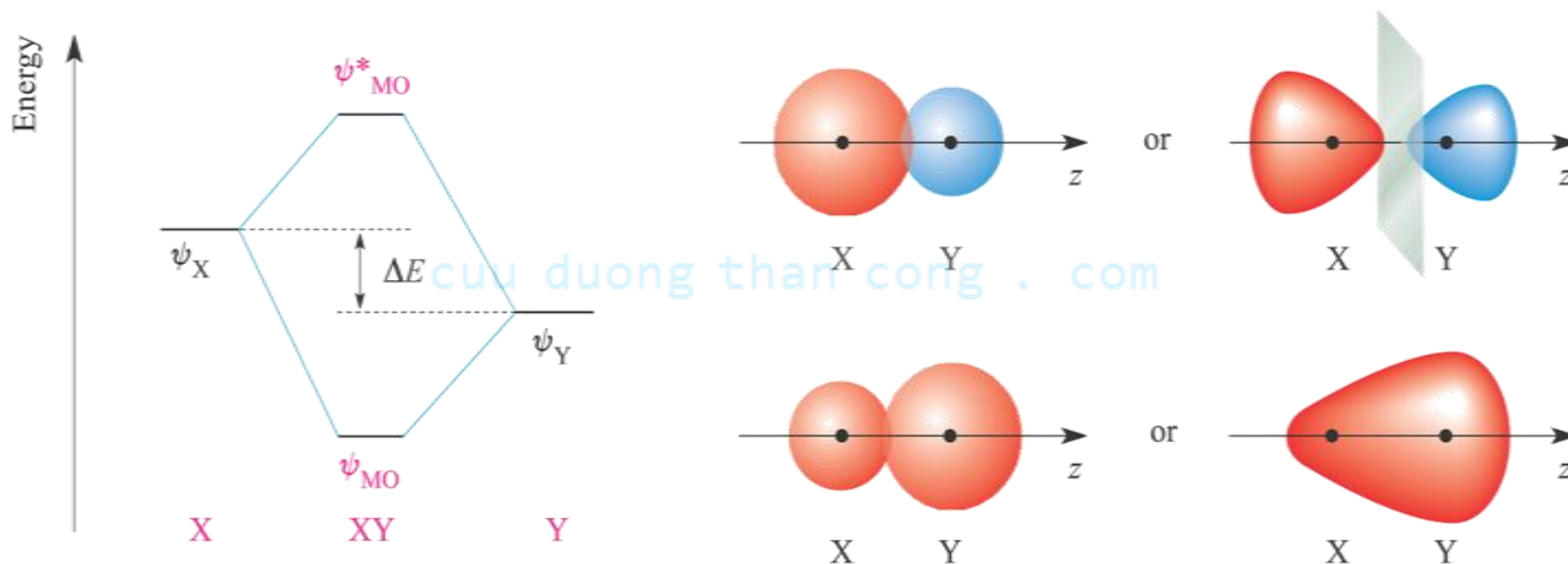
MO	Li ₂	Be ₂	B ₂	C ₂	N ₂	N ₂ ⁺
Tổng số e	6	8	10	12	14	13
σ_{2px}^*	—	—	—	—	—	—
π_{2py}^*, π_{2pz}^*	— —	— —	— —	— —	— —	— —
σ_{2px}	—	—	—	—	↑↓	↑
π_{2py}, π_{2pz}	— —	— —	↑ ↑	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓
σ_{2s}^*	—	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
σ_{2s}	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
σ_{1s}^*	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
σ_{1s}	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
Bậc liên kết	1	0	1	2	3	2,5
Chiều dài lk (Å ⁰)	2,67	—	1,59	1,24	1,10	1,12
NL liên kết (kJ/mol)	105	—	289	599	940	828
Tính thuận từ	nghịch	—	thuận	nghịch	nghịch	thuận

Các phân tử hai nguyên tử của các nguyên tố cuối chu kỳ II

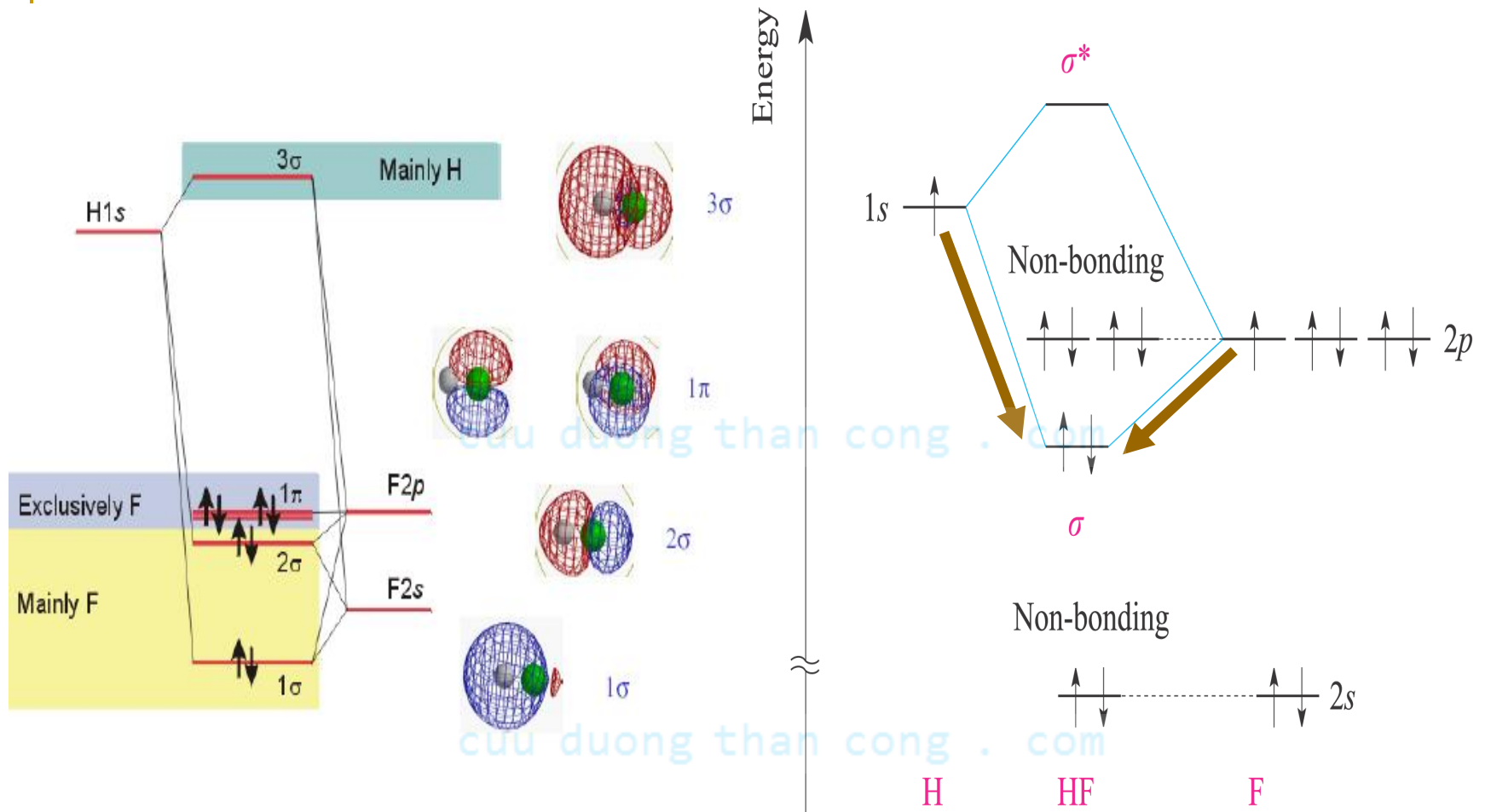
MO	O_2^+	O_2	O_2^-	F_2	F_2^-	Ne_2
Tổng số e	15	16	17	18	19	20
$\sigma_{2p_x}^*$	—	—	—	—	↑	↑↓
$\pi_{2p_y}^*, \pi_{2p_z}^*$	↑ —	↑ ↑	↑↓ ↑	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓
π_{2p_y}, π_{2p_z}	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓
σ_{2p_x}	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
σ_{2s}^*	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
σ_{2s}	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
σ_{1s}^*	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
σ_{1s}	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
Bậc liên kết	2,5	2	1,5	1	0,5	0
Chiều dài lk ($\text{\AA}$)	1,12	1,21	1,26	1,41		—
NL liên kết (kJ/mol)	629	494	328	154		—
Tính thuận từ	thuận	Thuận	thuận	nghịch	thuận	—

Các phân tử 2 nguyên tử khác loại của các nguyên tố chu kỳ 2

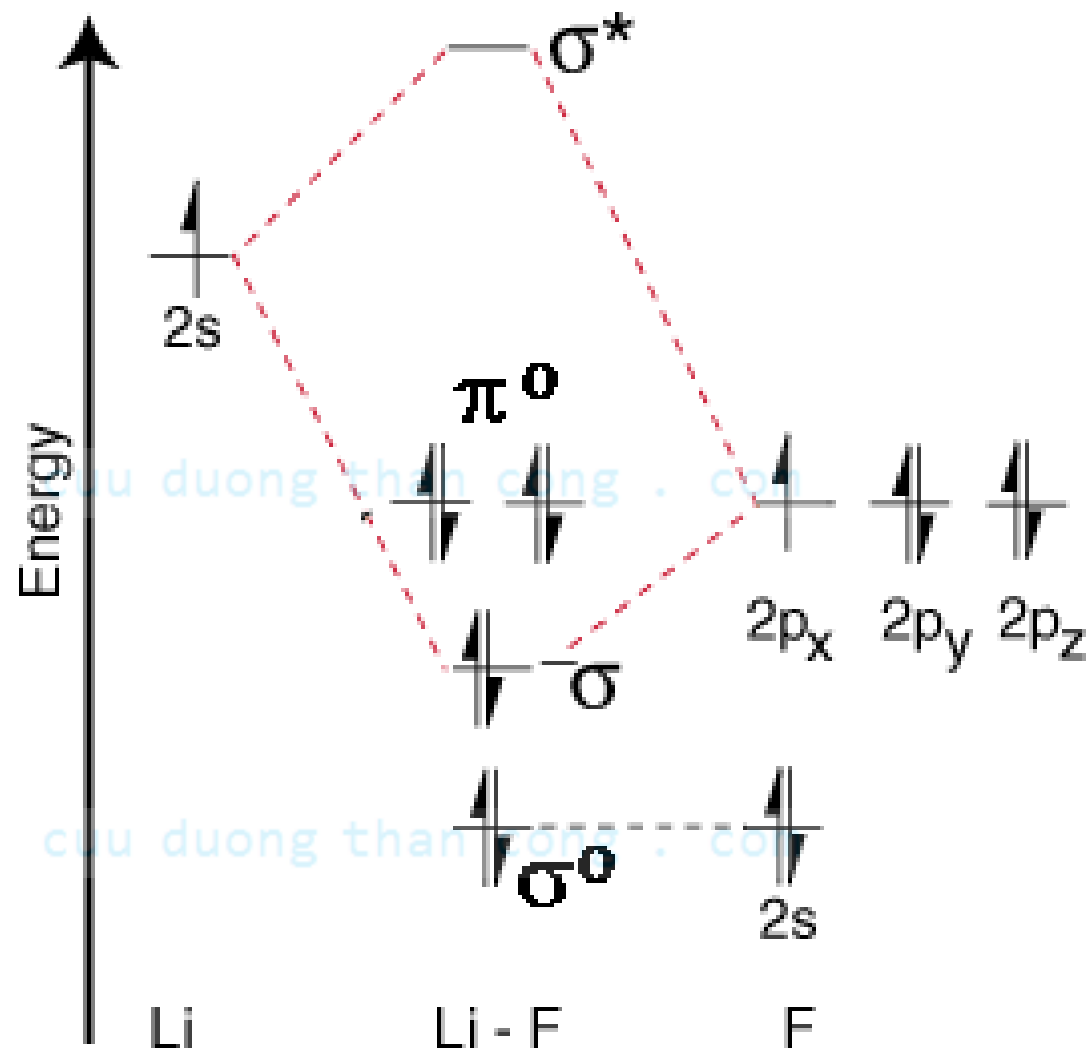
- ✧ Do hai nguyên tử của 2 nguyên tố khác nhau về độ âm điện nên
 - AO của nguyên tố dương điện hơn sẽ góp chủ yếu vào MO phản liên kết
 - AO của nguyên tố âm điện hơn sẽ góp chủ yếu vào MO liên kết.



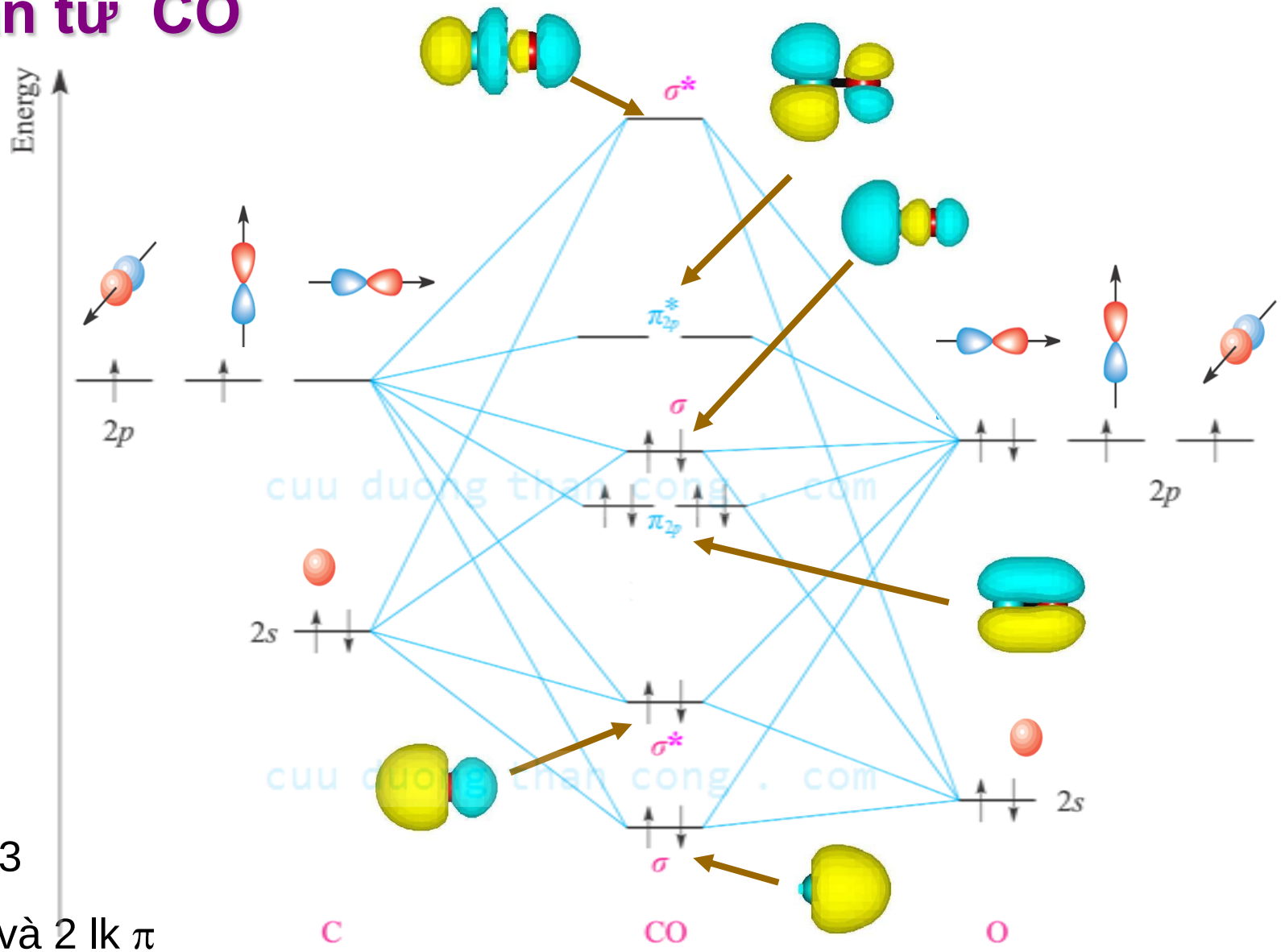
Phân tử HF



Phân tử LiF



Phân tử CO

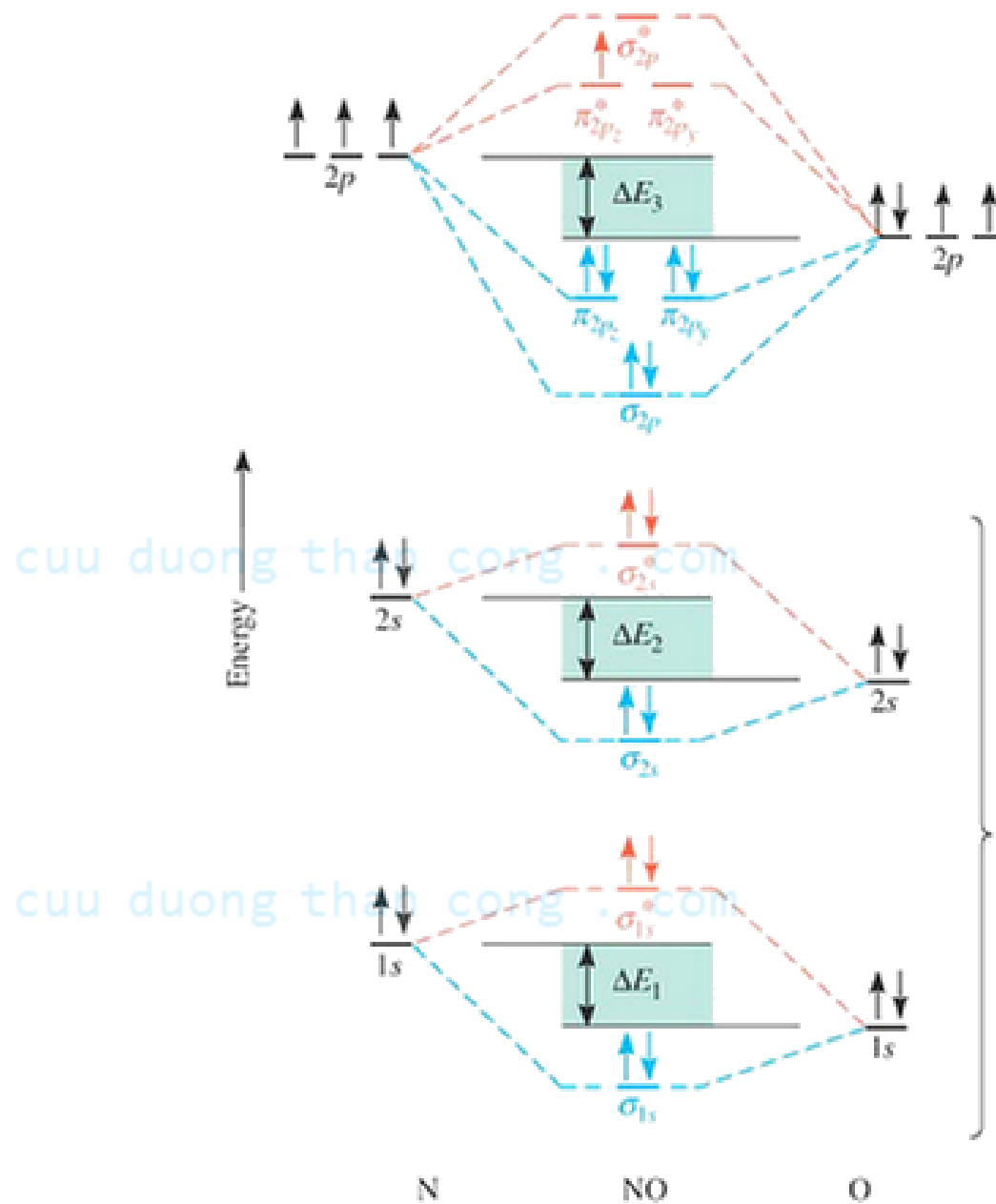


BLK =3

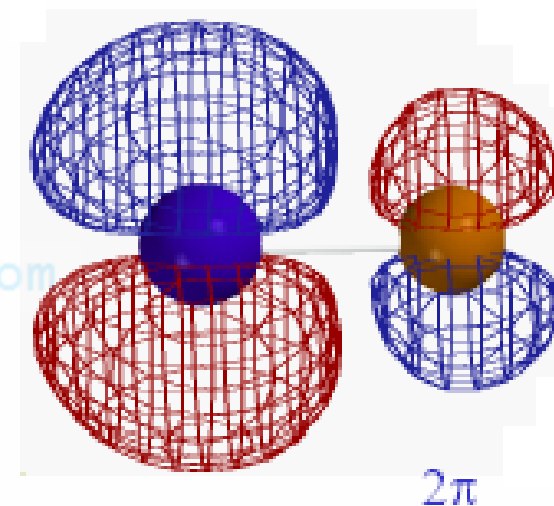
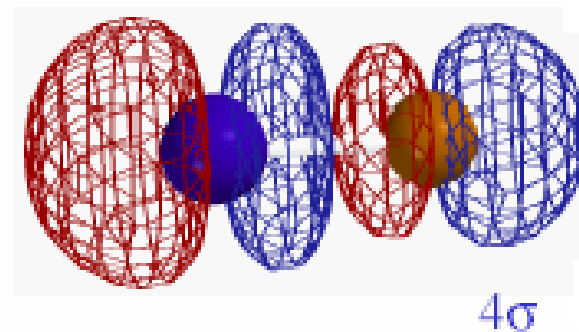
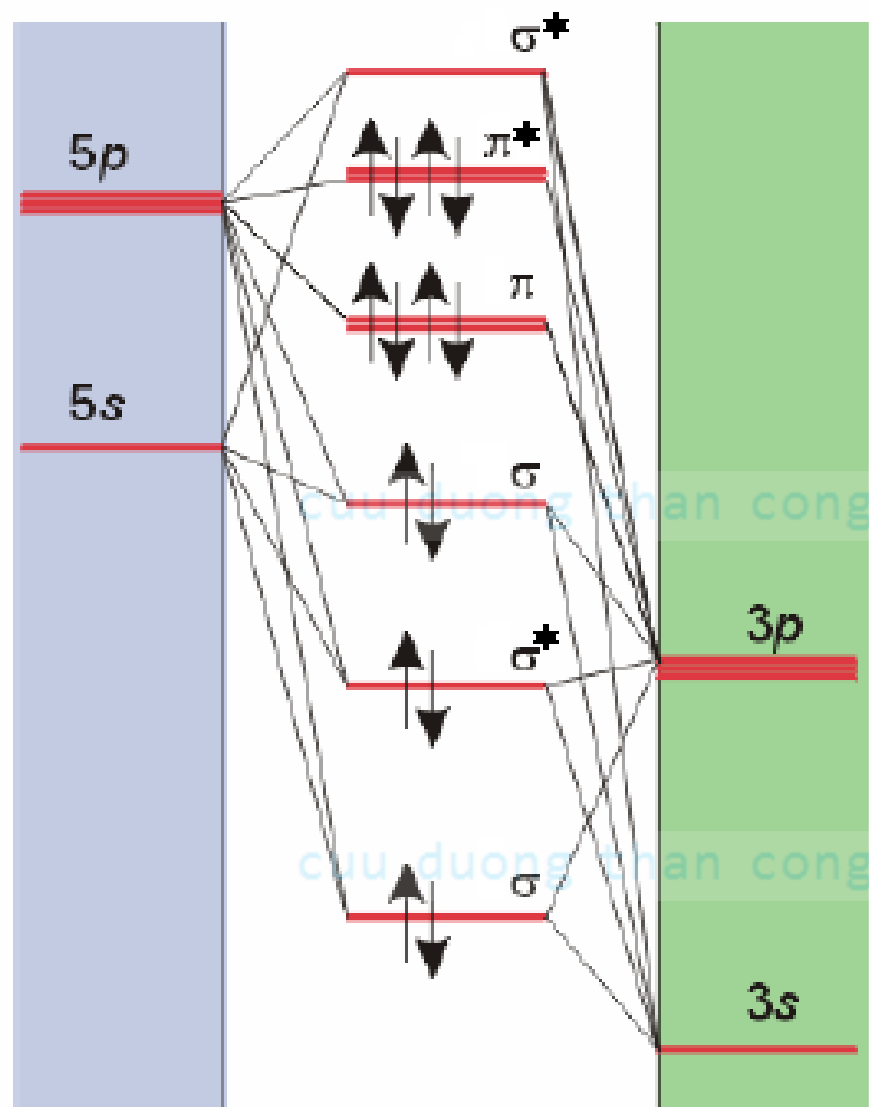
1lk σ và 2 lk π

tạo nên 3 lk của CO

Phân tử NO



Phân tử ICl



Các phân tử hai nguyên tử khác loại của các nguyên tố chu kỳ 2

MO	N ₂	CO	CN ⁻	NO ⁺
Tổng số e	14	14	14	14
$\sigma_{2p_x}^*$	—	—	—	—
$\pi_{2p_y}^*, \pi_{2p_z}^*$	— —	— —	— —	— —
σ_{2p_x}	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
π_{2p_y}, π_{2p_z}	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓
σ_{2s}^*	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
σ_{2s}	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
σ_{1s}^*	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
σ_{1s}	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
Bậc liên kết	3	3	3	3
Chiều dài liên kết (Å ⁰)	1,10	1,13	1,14	1,06
NL liên kết (kJ/mol)	940	1076	1004	1051
Tính thuận từ	nghịch	nghịch	nghịch	nghịch

Trật tự sắp xếp năng lượng của các MO tạo thành

Giống như

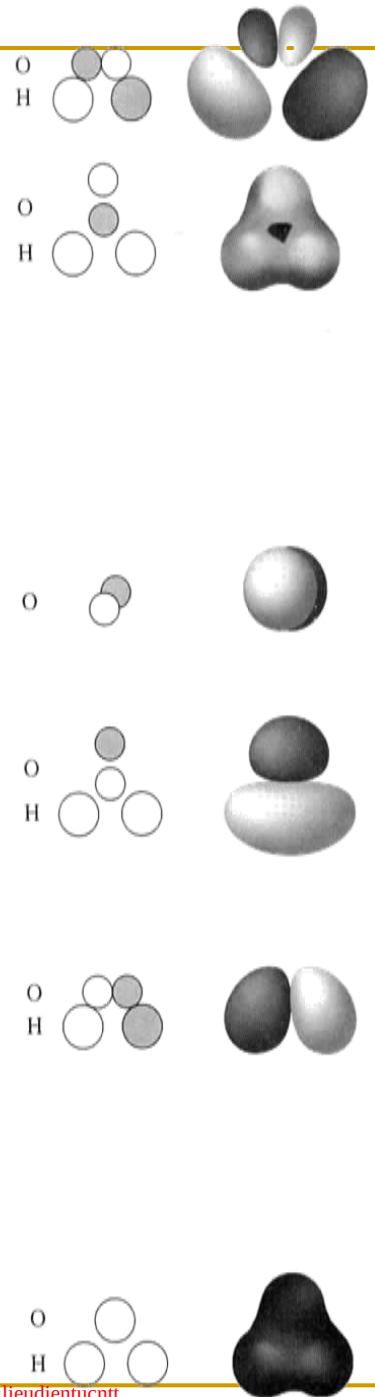
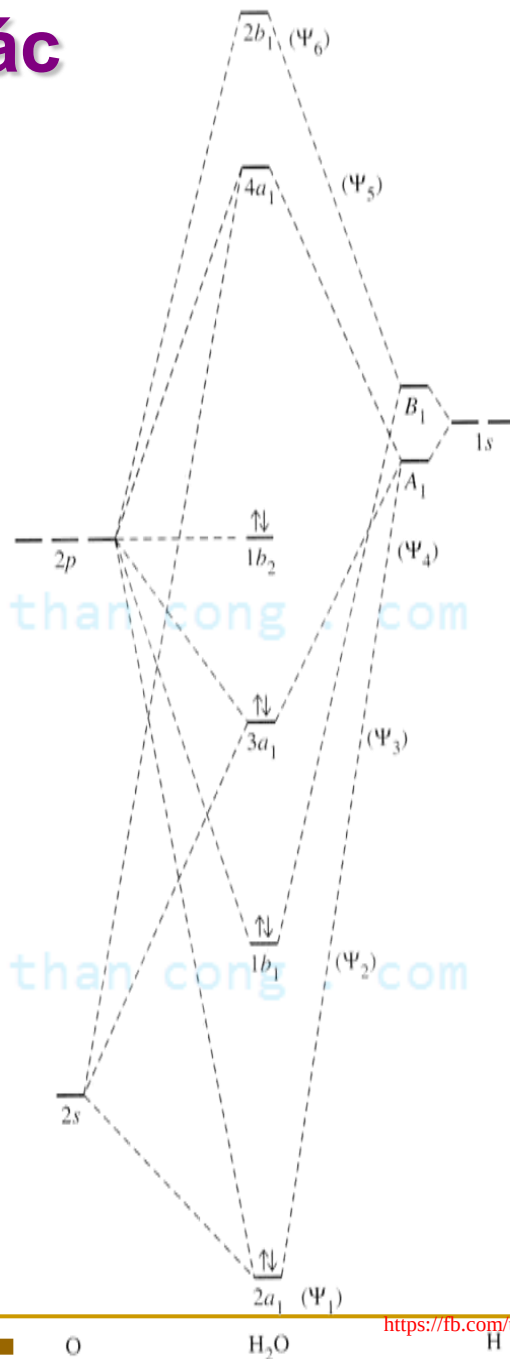
- ❖ Trật tự sắp xếp orbital phân tử của 2 nguyên tử cùng loại cuối CK 2 nếu cả 2 nguyên tố đều là cuối CK
- ❖ Trật tự sắp xếp orbital phân tử của 2 nguyên tử cùng loại đầu CK 2 nếu
 - ❖ Cả 2 nguyên tố đều là các nguyên tố đầu CK 2
 - ❖ Một trong 2 nguyên tố là nguyên tố đầu CK 2

2.4. Một vài thí dụ khác

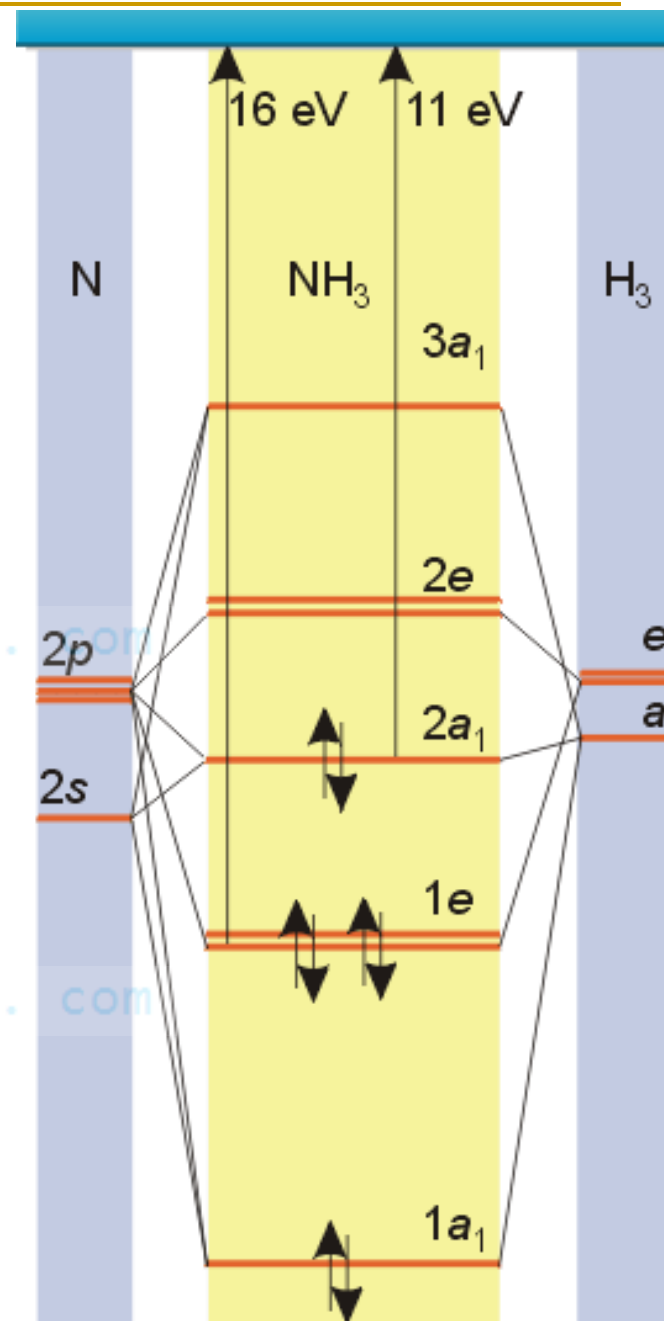
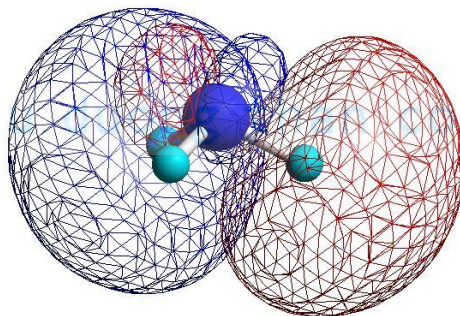
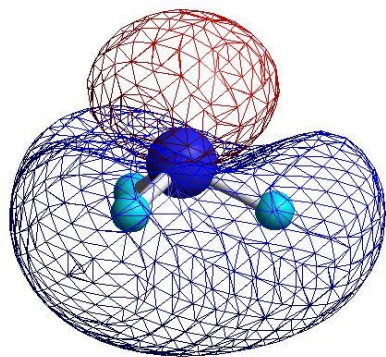
Phân tử H_2O

cuu duong than cong . com

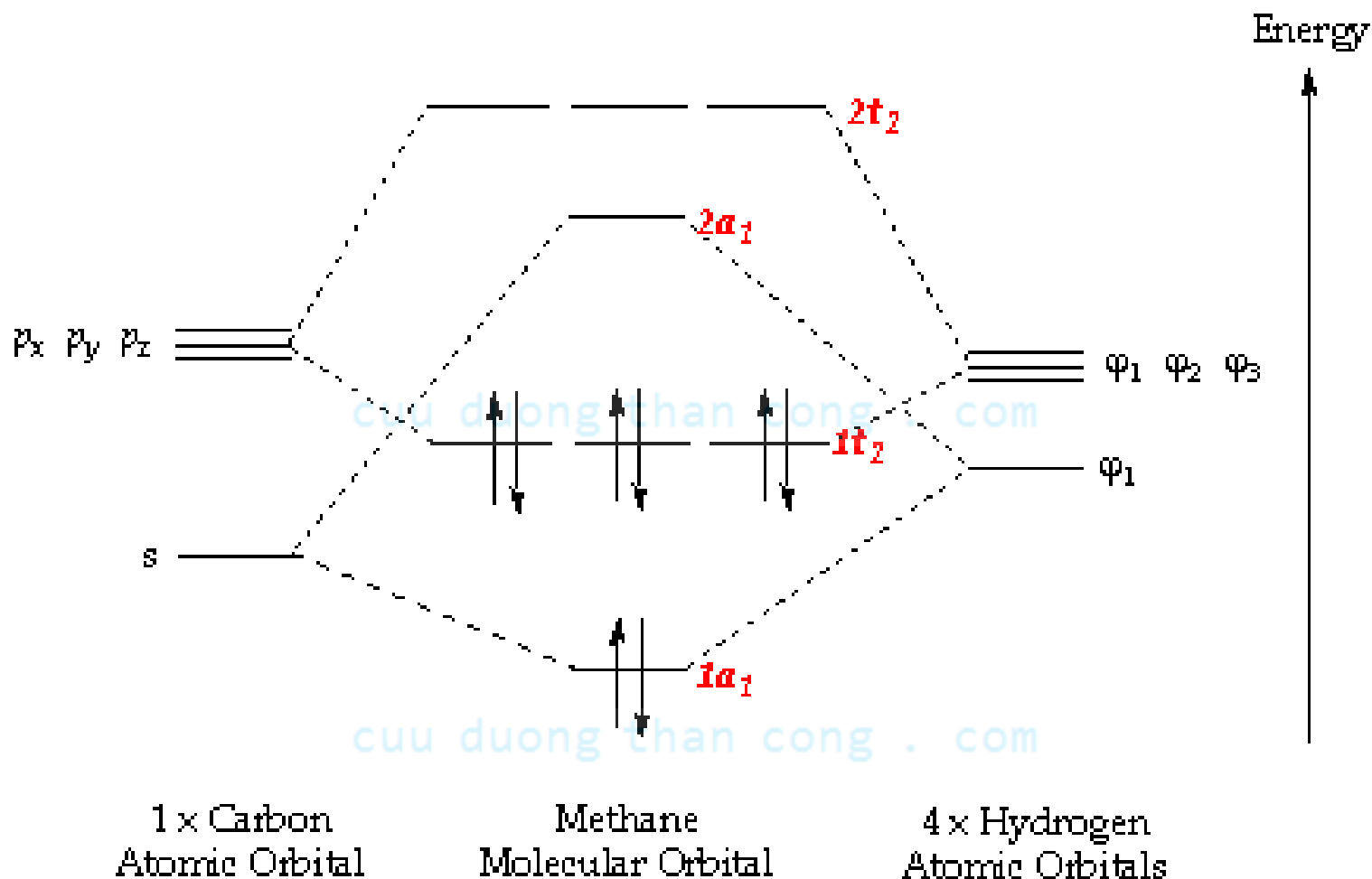
cuu duong than cong . com



Phân tử NH_3

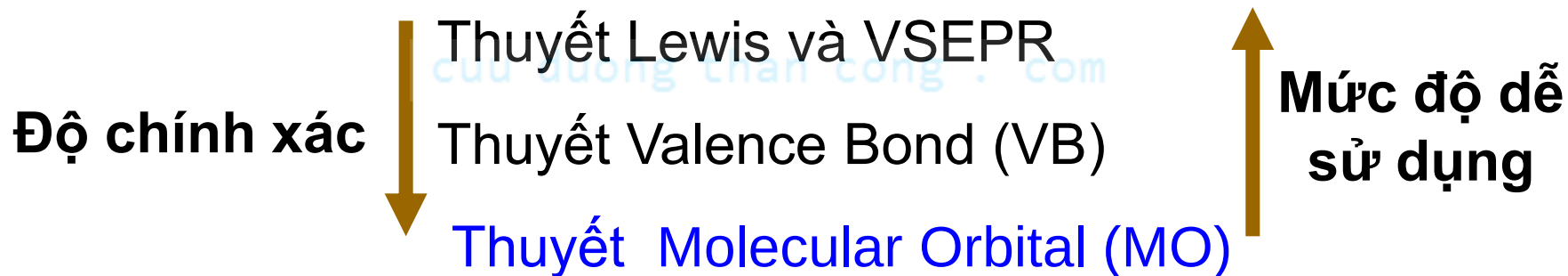


Phân tử CH_4



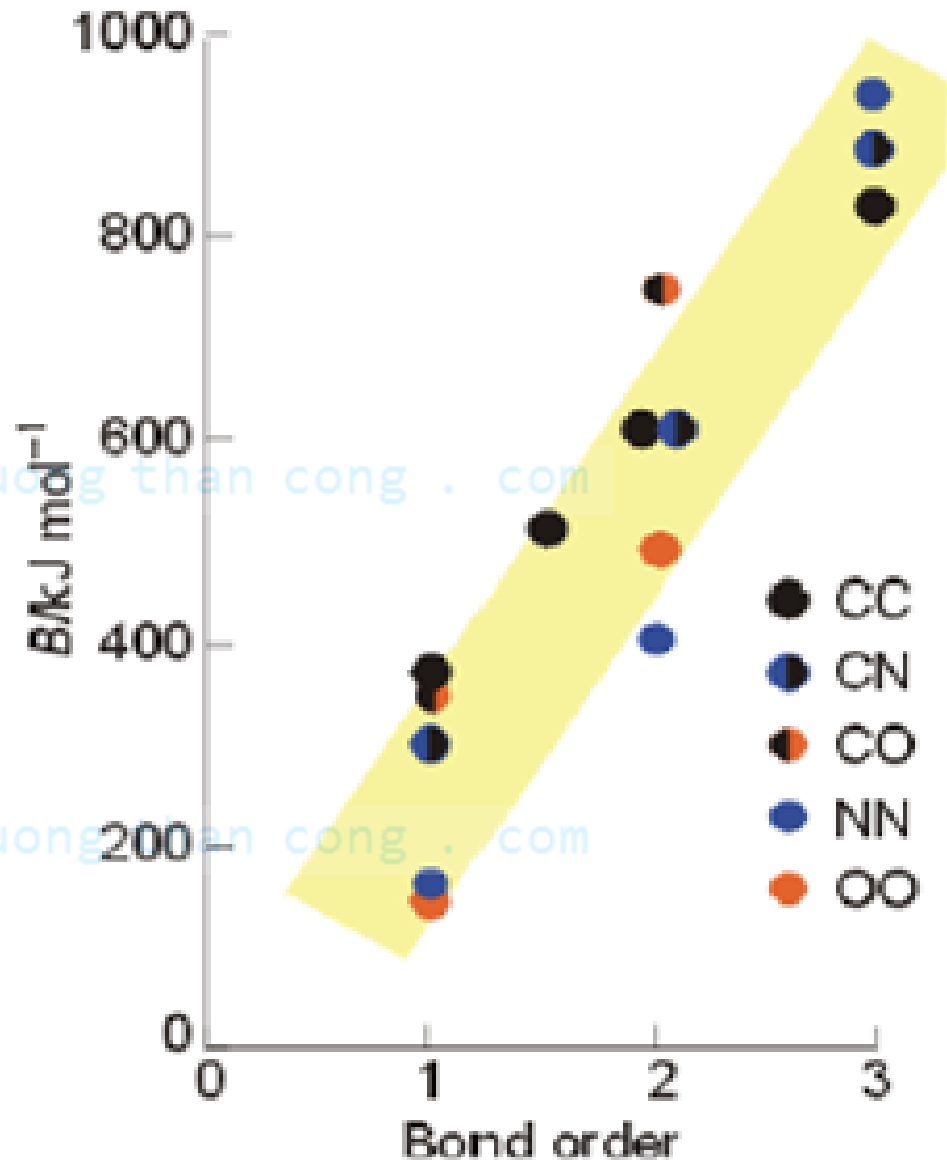
So sánh các thuyết liên kết công hoá trị

Các mẫu liên kết:



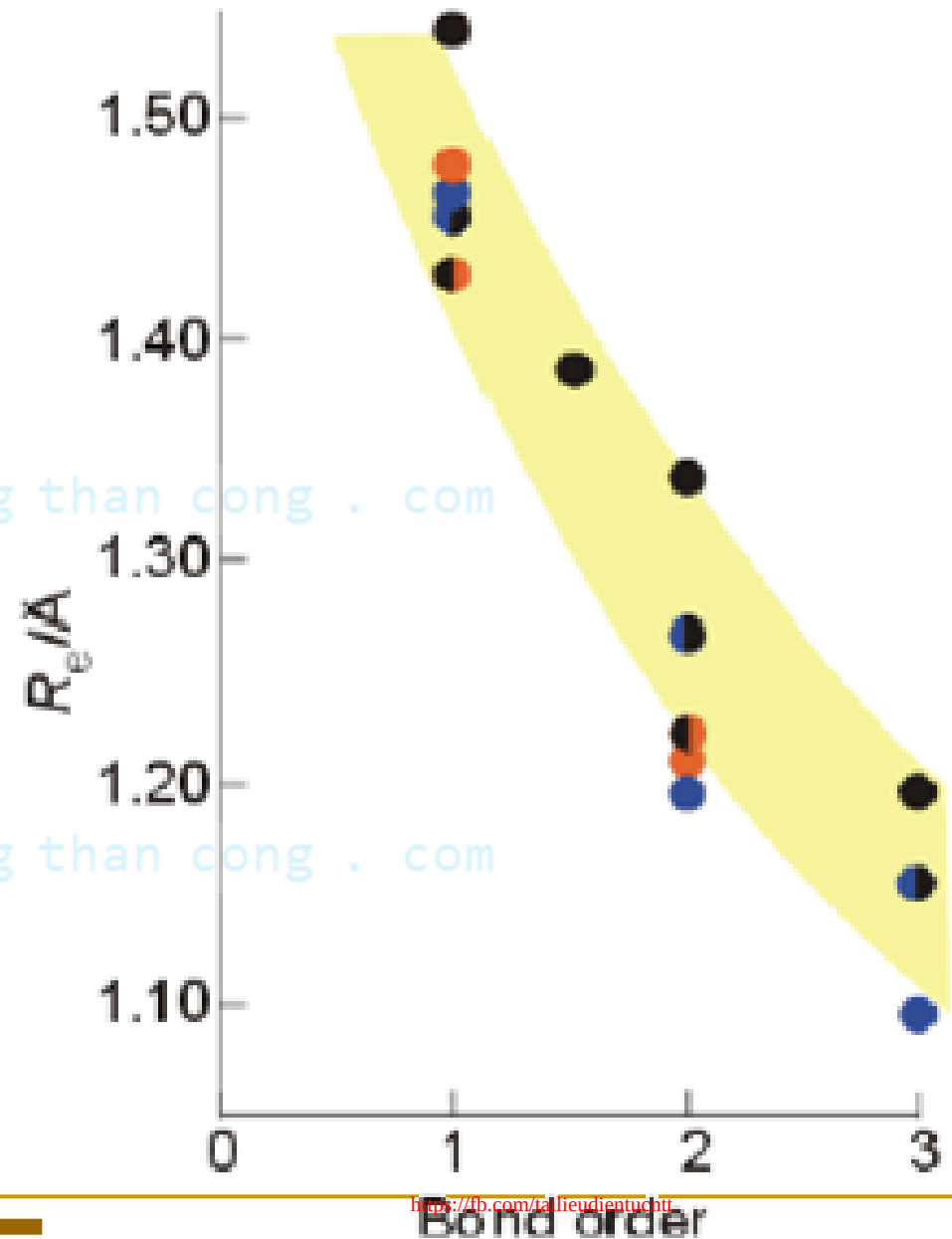
Mối liên quan giữa bậc liên kết và năng lượng liên kết

Bậc liên kết càng cao thì năng lượng liên kết càng cao



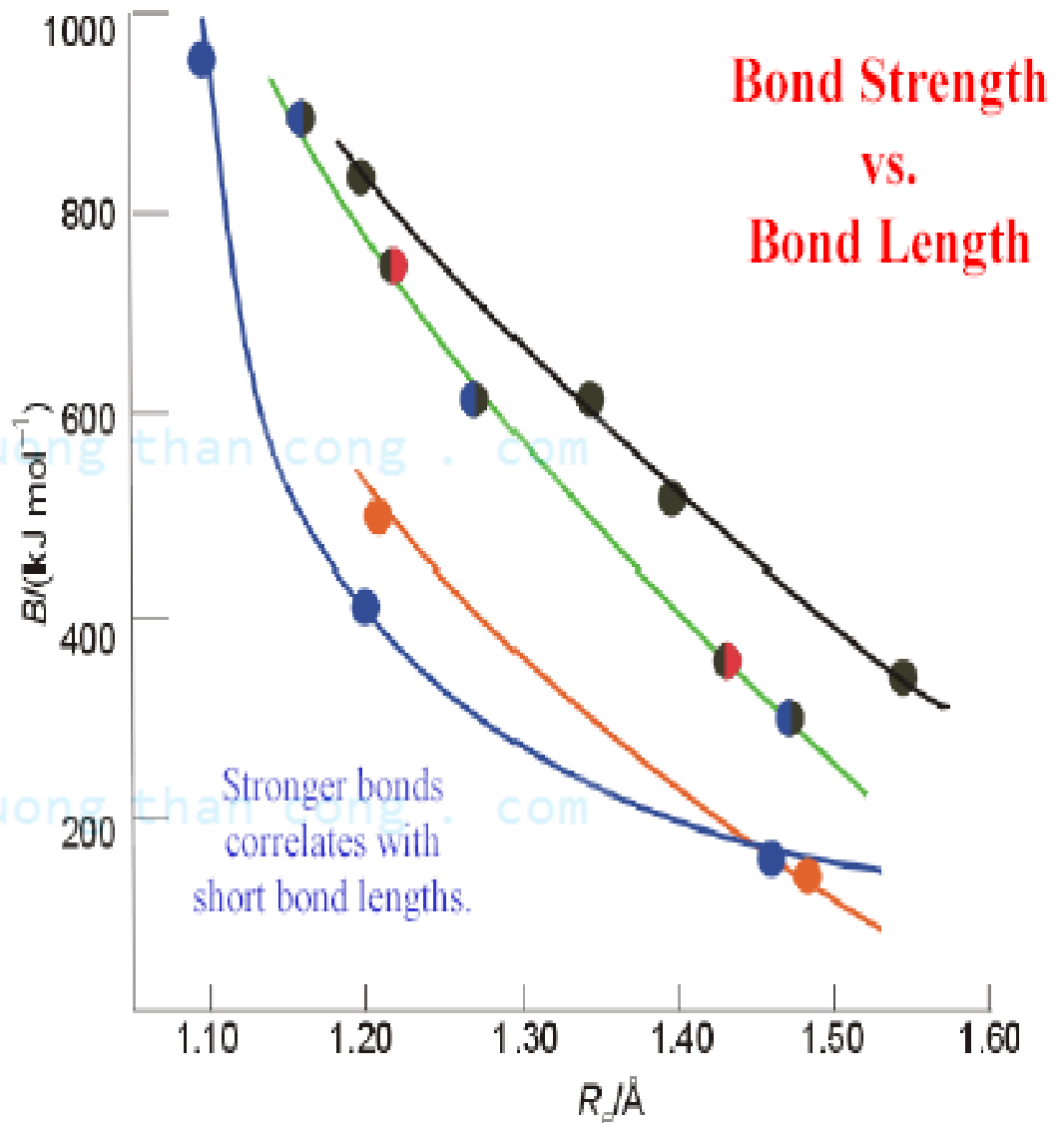
Mối liên quan giữa bậc liên kết và chiều dài liên kết

Bậc liên kết càng cao thì chiều dài liên kết càng ngắn



Mối liên quan giữa năng lượng liên kết và chiều dài liên kết

Năng lượng liên kết càng cao thì chiều dài liên kết càng ngắn



Công hoá trị có cực và không cực

➤ Phân tử cộng hóa trị có cực là do sự phân bố mật độ electron trong phân tử gần với nguyên tử âm điện hơn làm cho nguyên tử có độ âm điện lớn tích điện âm và nguyên tử còn lại tích điện dương.

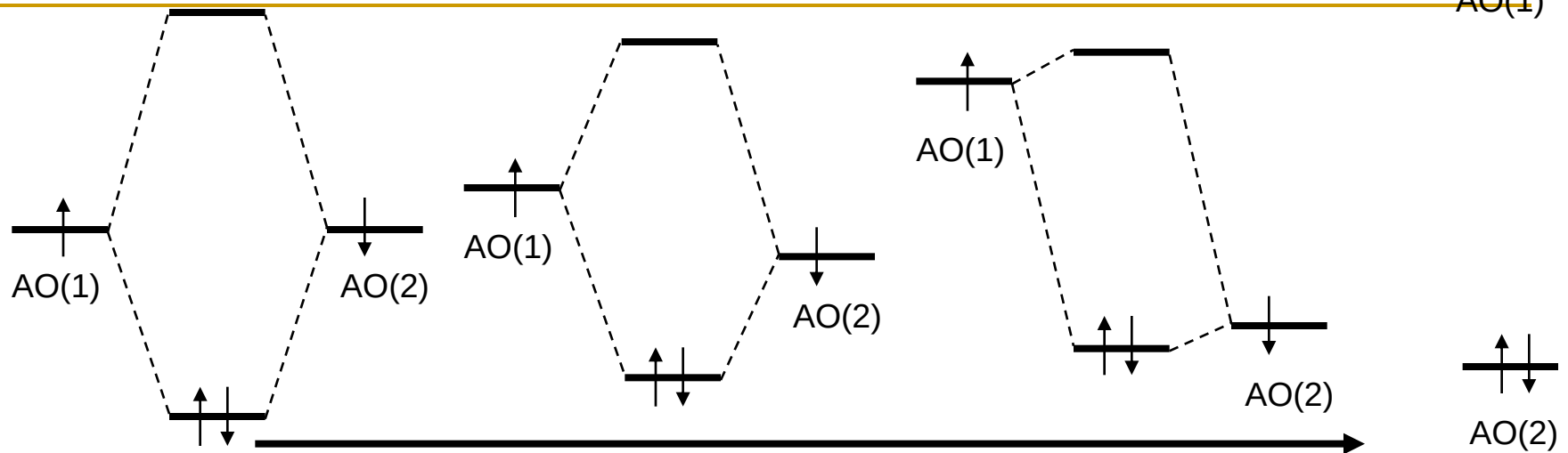
cuu duong than cong . com

➤ Phân tử cộng hoá trị không cực là phân tử tạo thành từ các nguyên tử cùng một loại nguyên tố (N_2 H_2 O_2 ...) hoặc phân tử có tính đối xứng (CO_2 CS_2 CCl_4 C_6H_6 ...)

cuu duong than cong . com

Lưỡng cực và moment lưỡng cực

- ✓ Phân tử có cực: xuất hiện lưỡng cực điện gồm hai tâm có điện tích bằng nhau nhưng trái dấu ($\delta^+ \delta^-$), cách nhau khoảng cách l gọi là độ dài lưỡng cực.
- ✓ Moment lưỡng cực: là đại lượng vectơ có chiều qui ước từ cực dương đến cực âm.
- ✓ Có độ lớn $\mu = l \times \delta$ Thực tế μ thường đo bằng đơn vị debye (D)
- ✓ Trong hệ thống CGS $\mu = 10^{-18}$ đơn vị tĩnh điện x cm
- ✓ Trong hệ thống SI $\mu = 3.336 \times 10^{-33}$ Culong-mét (C.m).
- ✓ Phân tử cộng hoá trị: $\mu = 0 \div 4$ D. μ càng lớn thì phân tử càng có cực mạnh.



$\Delta\chi < 0.5$: Cht không phân cực

$0.5 < \Delta\chi < 1.7$: Cht phân cực

$\Delta\chi > 1.7$: Lk ion

Pure covalent

