

Chương IV

LIÊN KẾT HÓA HỌC VÀ CẤU TẠO PHÂN TỬ

Giảng viên: Nguyễn Minh Kha

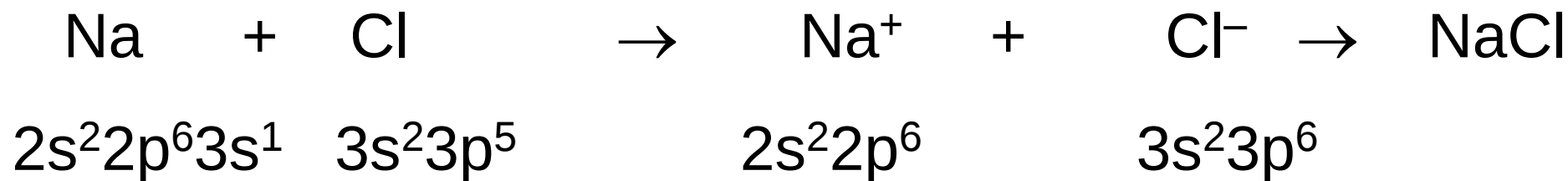
III. LIÊN KẾT ION

1. Thuyết tĩnh điện về liên kết ion
2. Khả năng tạo liên kết ion của các nguyên tố
cuu duong than cong . com
3. Tính chất của liên kết ion
4. Sự phân cực ion
cuu duong than cong . com

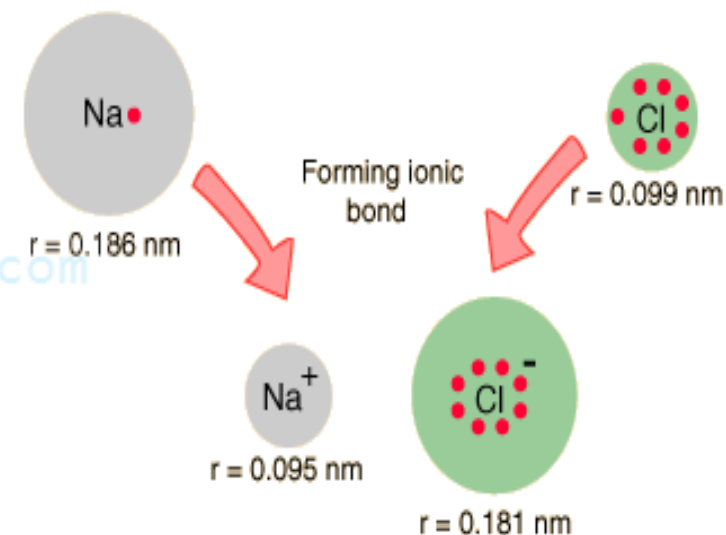
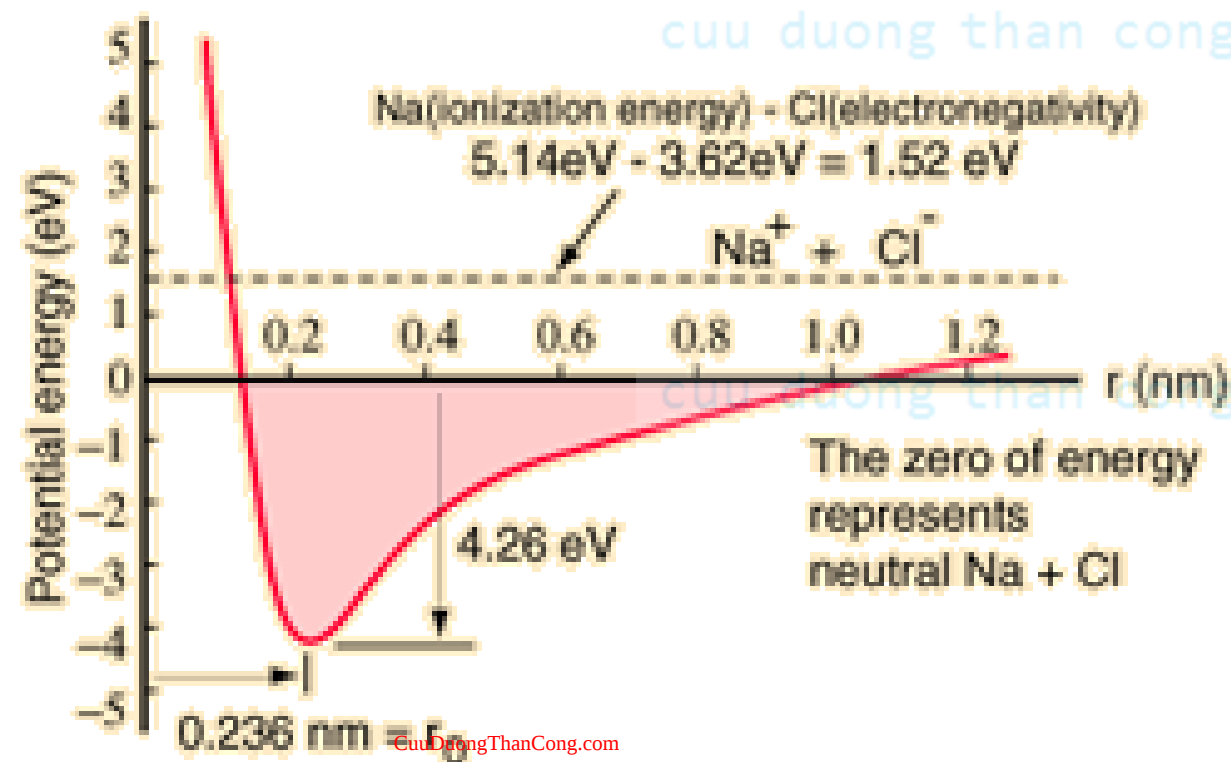
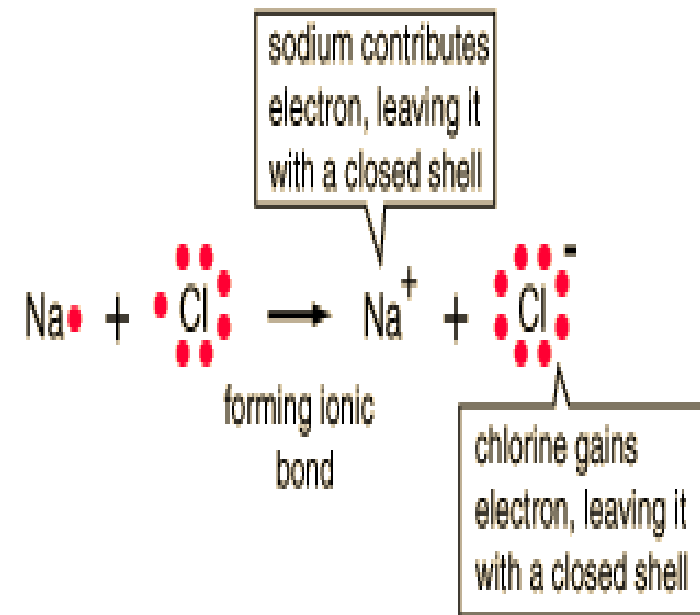
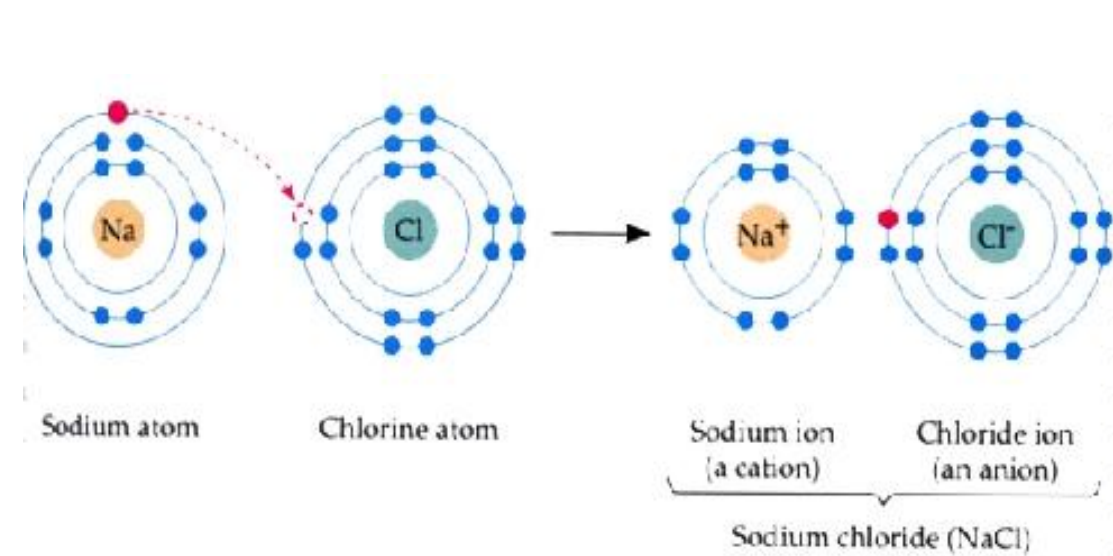
1. Thuyết tĩnh điện về liên kết ion

Tương tác hóa học xảy ra gồm **hai giai đoạn**:

- ✓ ***Nguyên tử truyền e cho nhau tạo thành ion***
- ✓ ***Các ion trái dấu hút nhau theo lực hút tĩnh điện***



cuu duong than cong . com



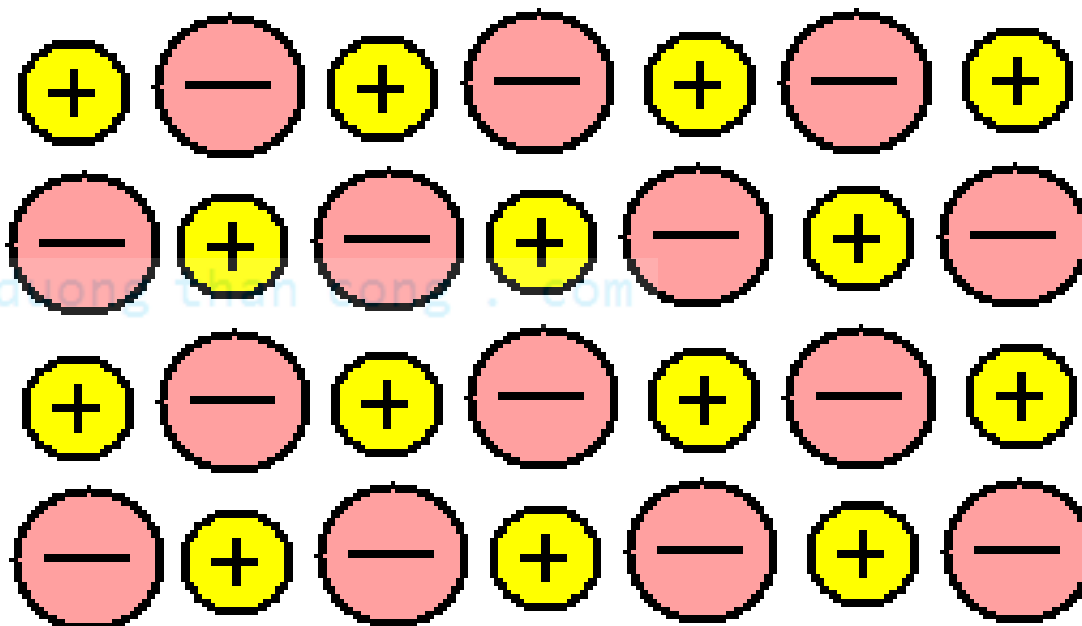
2. Khả năng tạo liên kết ion của các nguyên tố:

➤ Khả năng tạo lk ion phụ thuộc vào khả năng tạo ion của các ngố:

✓ Các ngố có $I \downarrow \rightarrow$ dễ tạo cation

✓ Các ngố có $F \downarrow \rightarrow$ dễ tạo anion

➤ $\Delta\chi \uparrow \rightarrow$ độ ion $\uparrow$



3. Tính chất của liên kết ion:

- Không định hướng
- Không bão hòa
- Phân cực rất mạnh

cuu duong than cong . com

cuu duong than cong . com

Mạng tinh thể ion

- **Nguyên tắc sắp xếp các ion đặc khít nhất**
 - Mỗi ion được bao quanh số cực đại các ion trái dấu (số phối trí).
 - Các ion cùng dấu ở cách xa nhau.

Năng lượng mạng tinh thể ion



Công thức Kapustinski (lk ion thuần túy)

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

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

Ảnh hưởng của năng lượng mạng tinh thể

Năng lượng mạng tinh thể



Độ bền mạng tinh thể

Khả năng hòa tan

Nhiệt độ sôi

Nhiệt độ nóng chảy

QUAN HỆ GIỮA NĂNG LƯỢNG MẠNG LƯỚI VÀ NHIỆT ĐỘ SÔI, NHIỆT ĐỘ NÓNG CHẢY

Tinh thể	NaF	NaCl	NaBr	NaI
U_{ml} [kcal/mol]	217	183	176	164
Nhiệt độ sôi [°C]	1695	1441	1393	1300
Nhiệt độ nóng chảy [°C]	992	800	747	662

So sánh nhiệt độ nóng chảy NaCl và MgO

MgO

$$T_{nc} = 2852^{\circ}\text{C}$$

$\text{Mg}^{2+} \text{O}^{2-}$

NaCl

$$T_{nc} = 800^{\circ}\text{C}$$

$\text{Na}^{+} \text{Cl}^{-}$

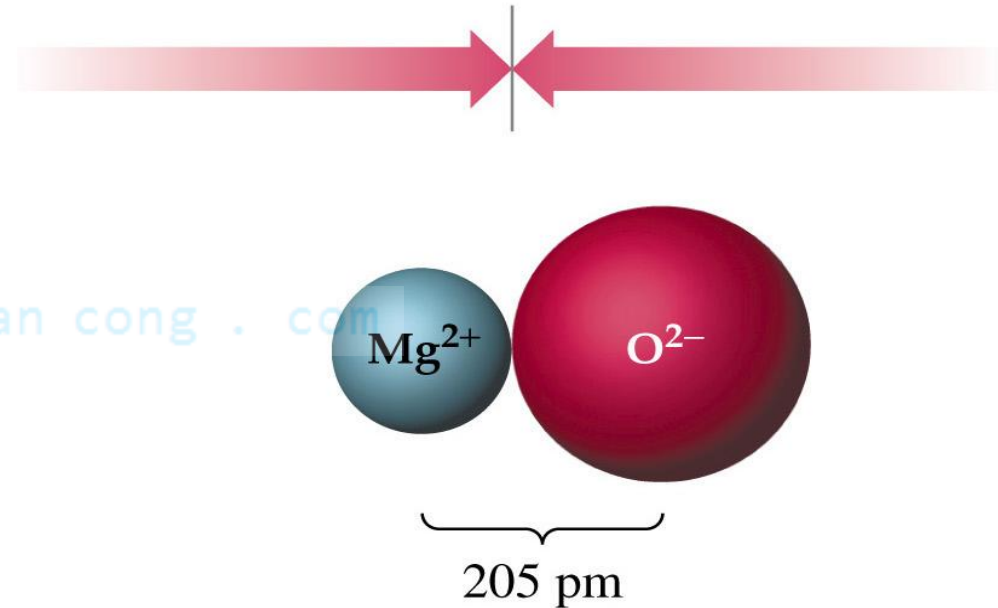
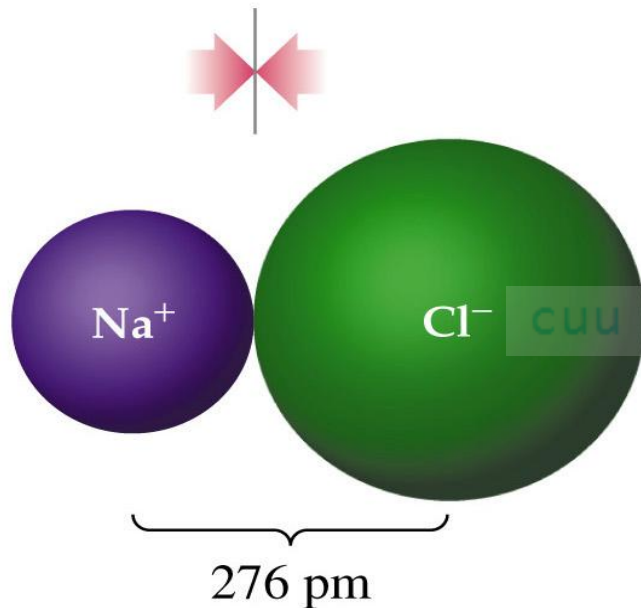
$$T_{nc} \sim U \text{ mà } U \sim Z_c Z_a; U \sim 1/r_c + r_a$$

$$U(\text{MgO}) \approx 4 U(\text{NaCl}) \text{ nên } T_{nc}(\text{MgO}) \approx 3.6 T_{nc}(\text{NaCl})$$

Attractive force

cuu duong than cong . com

Attractive force



Đặc điểm của hợp chất ion

- Tính dẫn điện kém ở trạng thái rắn nhưng dẫn điện tốt ở trạng thái nóng chảy hay dung dịch.
- Nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi khá cao
- Tinh thể rắn, giòn.
- Dễ tan trong các dung môi phân cực (H_2O).

Quá trình hòa tan các chất tinh thể ion trong dm phân cực



$$\Delta H_{\text{hòa tan}} = \Delta H_{\text{vly}} + \Delta H_{\text{sol}}$$

$$\Delta H_{\text{vly}} > 0 \quad \Delta H_{\text{vly}} \sim U_{\text{MX}}$$

$$\Delta H_{\text{sol}} < 0 \quad \Delta H_{\text{sol}} = -\frac{z^2}{2r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right)$$

QUAN HỆ GIỮA NĂNG LƯỢNG MẠNG LƯỚI, NĂNG LƯỢNG HYDRAT HOÁ VÀ ĐỘ TAN

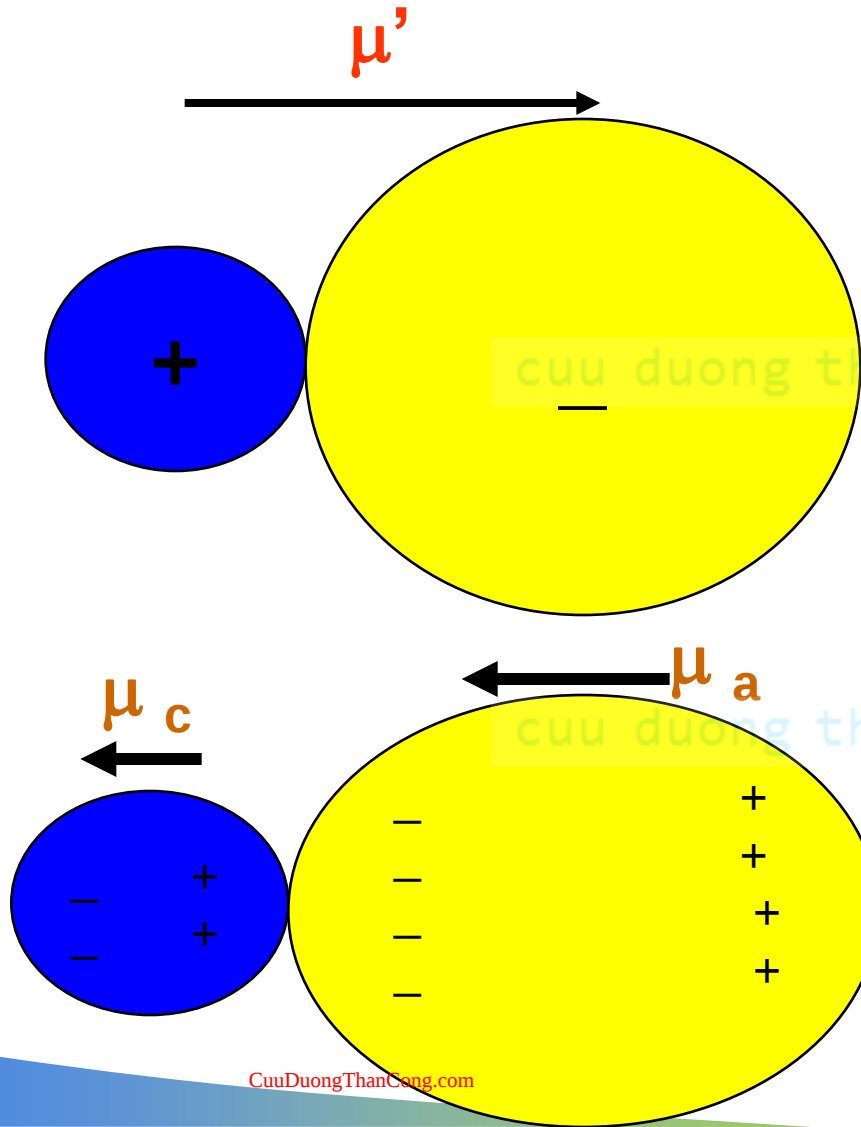
Tinh thể	LiF	NaF	KF	RbF	CsF
U_{ml} [kcal/mol]	243,6	213,0	189,0	180,6	171,6
U_{hy} [kcal/mol]	-245,2	-217,8	-197,8	-192,7	-186,9
Độ tan [g/100g]	0,26	4,22	48,0	Dễ tan	Dễ tan

4. 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

cuu duong than cong . com

Sự phân cực tương hỗ giữa các ion



$$\mu (\text{ptử}) = \mu' - \mu_c - \mu_a$$

μ' là momen lưỡng cực của hai ion

(xem lk ion lý tưởng)

μ_c và μ_a là momen lưỡng cực cảm ứng

Momen lưỡng cực cảm ứng

$$\mu = \alpha \cdot E \rightarrow \mu_a = \alpha_a \cdot E_c \gg \mu_c = \alpha_c \cdot E_a$$

α - độ phân cực, $\alpha \approx r^3 \rightarrow \alpha_a \gg \alpha_c$

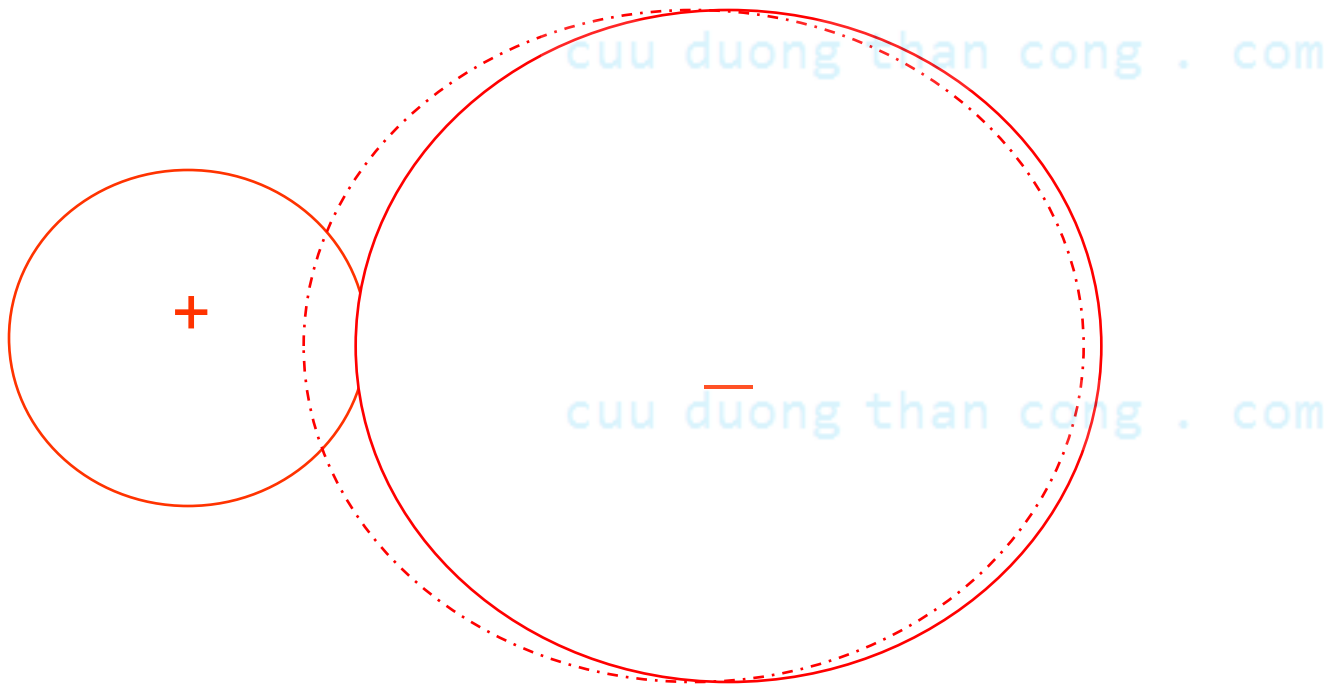
E – cường độ điện trường của ion gây phân cực.

$$E = \frac{Q}{r^2} \rightarrow \text{cation có tác dụng gây phân cực mạnh hơn anion}$$

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

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%.



CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN SỰ PHÂN CỰC ION

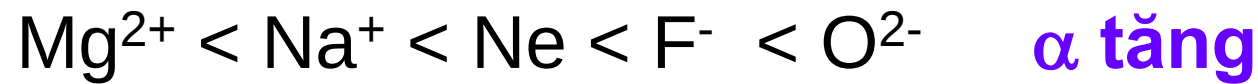
- Độ phân cực α : khả năng bị phân cực (*bán kính, điện tích, cấu hình e-*)
- Tác dụng gây phân cực của cation

Các yếu tố ảnh hưởng đến độ phân cực α - khả năng bị phân cực

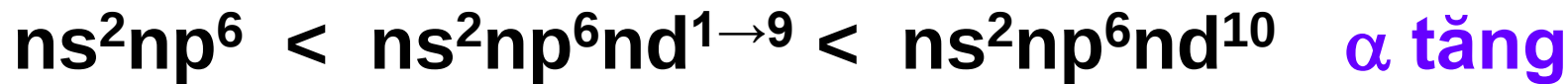
- Bán kính ion càng lớn $\rightarrow \alpha$ tăng



- Các ion đẳng electron có điện tích càng nhỏ (càng âm) thì α tăng.



- Cấu hình electron hóa trị



Độ phân cực α của các cation

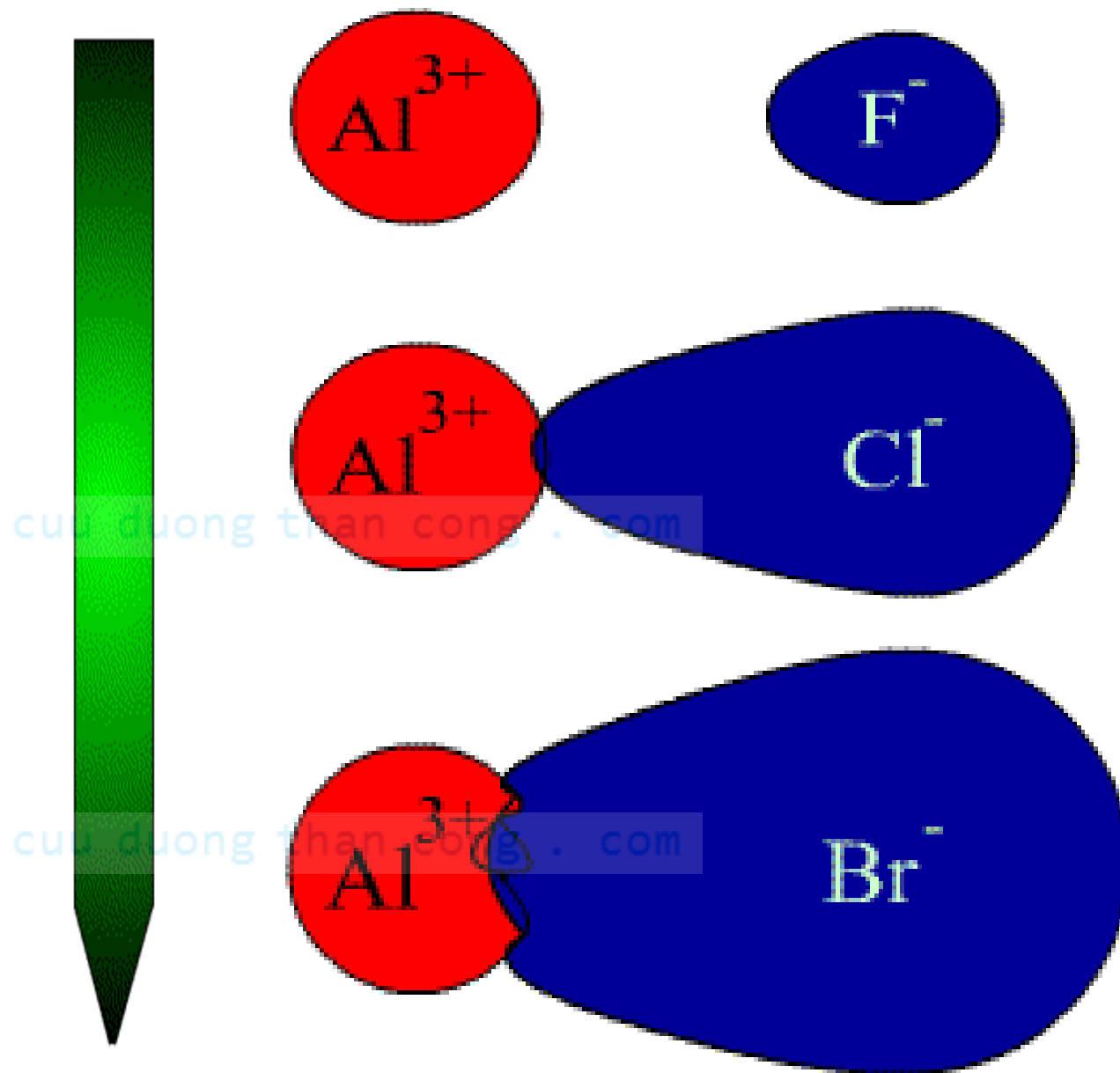
Ion	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
R [Å ³]	0,68	0,97	1,33	1,47	1,67
α [Å ³]	0,029	0,187	0,888	1,499	2,570
Ion	Be ²⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
R [Å]	0,35	0,66	0,99	1,20	1,34
α [Å ³]	0,008	0,103	0,552	1,020	1,860

Độ phân cực α của các anion

Ion	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
R [Å]	1,33	1,81	1,96	2,20
α [Å ³]	0,96	3,57	4,99	7,57
Ion	O ²⁻	S ²⁻	Se ²⁻	Te ²⁻
R [Å]	1,32	1,74	1,91	2,11
α [Å ³]	2,74	8,94	11,45	16,10

Độ phân cực của anion >> độ phân cực của cation

Tính
cộng
hóa
trị
tăng
dần



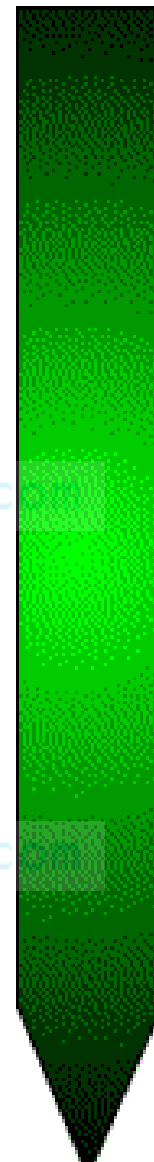
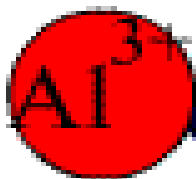
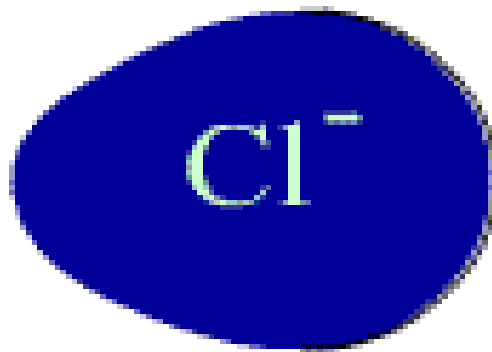
Các yếu tố ảnh hưởng đến tác dụng phân cực của cation

- Thế cation (qui tắc Fajan)

$$\phi = \frac{q^+}{r^+}$$

- Cấu hình electron hóa trị

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



**Tính
cộng
hóa
trị
tăng
dần**

4. Sự phân cực ion -Tóm tắt

❖ Các yếu tố ảnh hưởng đến sự phân cực ion: phụ thuộc vào điện tích, kích thước và cấu hình e của các ion

- *Khả năng bị phân cực* $\uparrow$ khi lực hút $h_n - e \downarrow$:
- ✓ Kích thước ion tăng $\rightarrow$ độ bị phân cực tăng
 - ✓ Cấu hình e:
 - ion 8e (ns^2np^6): min
 - ion 18e ($ns^2np^6nd^{10}$): max
- *Tác dụng phân cực* $\uparrow$ khi điện trường của nó tạo ra càng mạnh
- ✓ $q \uparrow \rightarrow$ mật độ điện tích $\uparrow \rightarrow$ độ phân cực $\uparrow$
 - ✓ $r \uparrow \rightarrow$ mật độ điện tích $\downarrow \rightarrow$ độ phân cực $\downarrow$
- $\rightarrow$ Anion thường có kích thước lớn hơn $\rightarrow$ dễ bị phân cực
Cation thường có kích thước nhỏ hơn $\rightarrow$ tác dụng phân cực lớn hơn

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

➤ Độ điện ly

Sự phân cực ion $\uparrow \rightarrow$ tính cht $\uparrow \rightarrow$ tính ion $\downarrow \rightarrow$ độ đly $\downarrow$

➤ Độ bền:

Sự phân cực ion $\uparrow \rightarrow$ tính cht $\uparrow \rightarrow$ q của ion $\downarrow \rightarrow$ lực hút giữa các ion $\downarrow \rightarrow U \downarrow \rightarrow$ độ bền của tinh thể ion $\downarrow \rightarrow T_{nc},$

$T_{ply} \downarrow$

Chất	LiF	LiCl	LiBr	LiI
$T_{nc}, ^\circ C$	848	607	550	469
Chất	MgCO ₃	CaCO ₃	SrCO ₃	BaCO ₃
$T_{nc}, ^\circ C$	600	897	1100	1400

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

Độ tan $\Delta H_{\text{hòa tan}} = \Delta H_{\text{vly}} + \Delta H_s = U + E_h$

➤ Độ tan của hợp chất ion phụ thuộc chủ yếu vào: U và E_h

✓ $U \uparrow \rightarrow$ độ tan $\downarrow$

✓ Khả năng phân cực nước của cation $\uparrow \rightarrow$ lực hút tĩnh điện giữa cation và lưỡng cực nước $\uparrow \rightarrow E_h \uparrow \rightarrow$ độ tan $\uparrow$

Muối	CaSO_4	SrSO_4	BaSO_4
Độ tan	$8 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$
U (kJ/mol)	2347	2339	2262
E_h (kJ/mol)	1703	1598	1444

Điện tích	bán kính	$T_{nc}[^{\circ}\text{C}]$	Độ tan	Liên kết
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

GREATER POSITIVE
CHARGE DENSITY



cuu duong than cong . com

cuu duong than cong . com

IV. LIÊN KẾT KIM LOẠI

1. Các tính chất của kim loại
2. Cấu tạo kim loại và liên kết kim loại
3. Thuyết miền năng lượng về cấu tạo kim loại
4. Áp dụng thuyết miền năng lượng để giải thích tính dẫn điện của chất rắn

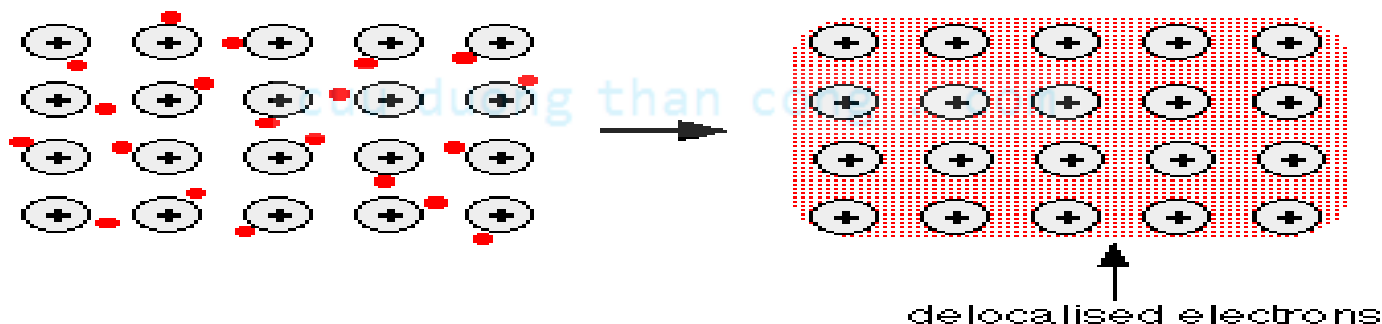
cuu duong than cong . com

1. Các tính chất của kim loại

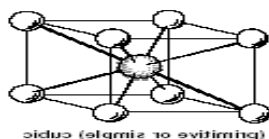
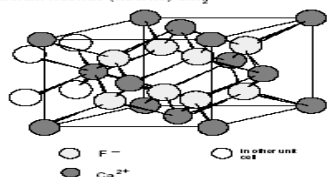
- ✓ Không trong suốt
- ✓ Có ánh kim
- ✓ Dẫn nhiệt, dẫn điện tốt
- ✓ Dẻo ...

2. Cấu tạo kim loại và liên kết kim loại

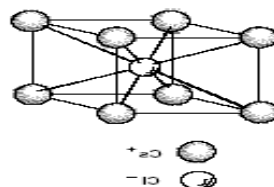
- ✓ Những ion dương ở nút mạng tinh thể
- ✓ Các e hóa trị tự do chuyển động hỗn loạn trong toàn bộ tinh thể KL → khí e



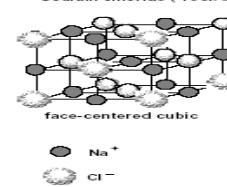
Calcium fluoride (fluorite) CaF_2



ebnolho muizeO



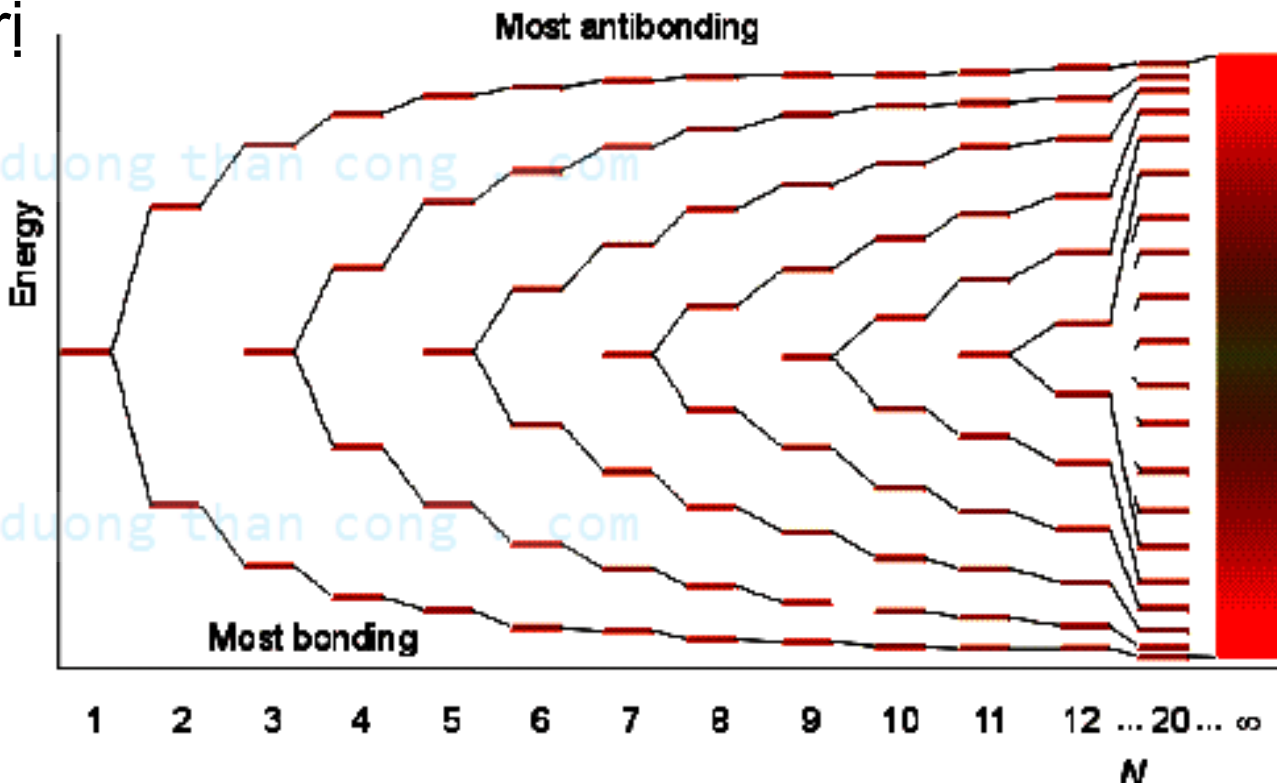
Sodium chloride ("rock salt")



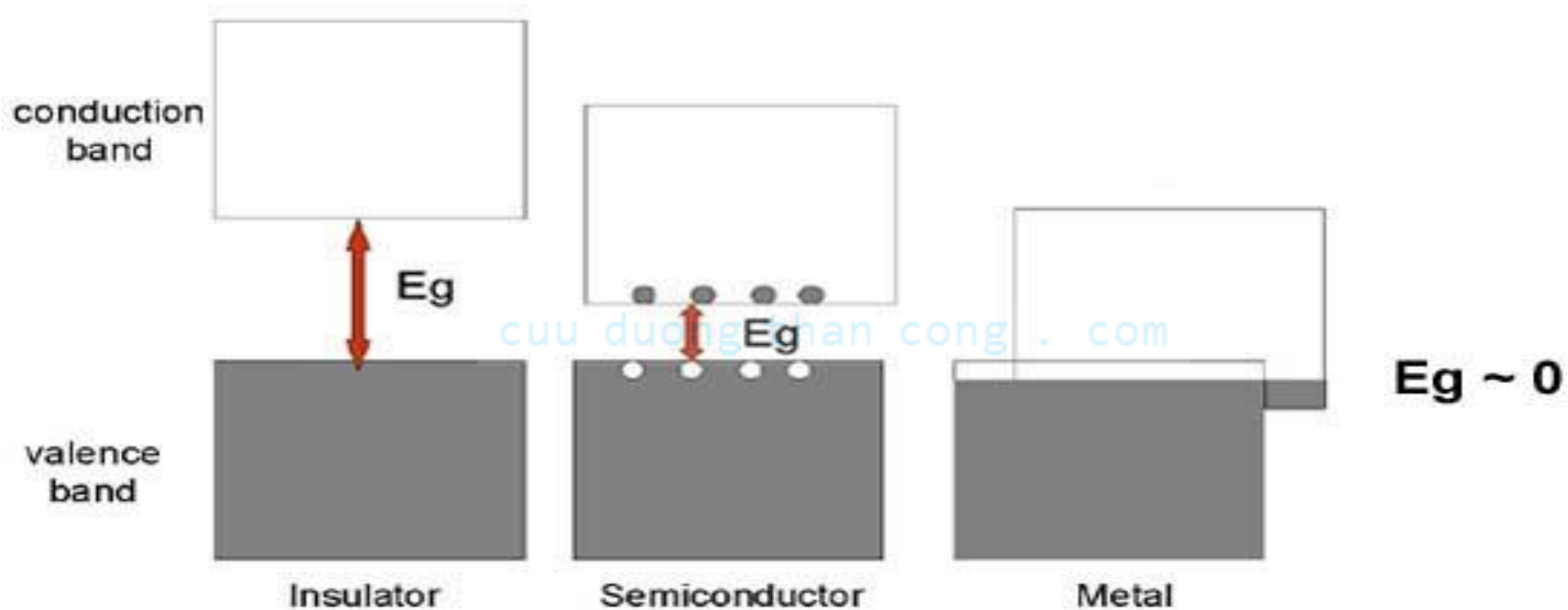
3. Thuyết miền năng lượng về cấu tạo kim loại

- **MIỀN HÓA TRỊ - HOMO**
miền chứa electron hóa trị
- **MIỀN DẪN – LUMO**
miền nằm trên miền hóa trị
- **MIỀN CẤM**
là khoảng cách giữa hai miền trên nếu có

Orbital Energies for an N Atom Solid



4. Áp dụng thuyết miền năng lượng để giải thích tính dẫn điện của chất rắn



Chất cách
điện

$$\Delta E > 3 \text{ eV}$$

Chất bán dẫn

$$0,1 < \Delta E < 3 \text{ eV}$$

Kim loại có

miền hóa trị và
miền dẫn che phủ
hay tiếp xúc nhau

V. LIÊN KẾT VAN DER WAALS

1. Bản chất của lk Van der Waals là tương tác tĩnh điện
2. 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
3. Thành phần

➤ *Tương tác định hướng:*



➤ *Tương tác cảm ứng:*



➤ *Tương tác khuếch tán:*

cuu duong than cong . com



- Phân tử có cực càng lớn và phân tử lượng càng lớn thì liên kết VDW càng lớn, càng dễ hóa lỏng, trạng thái tập hợp phân tử có độ đặc càng cao (mật độ phân tử càng cao)

- **Ví dụ:**

- SO_2 có cực dễ hóa lỏng hơn CO_2
- $\text{F}_2(\text{k})$, $\text{Cl}_2(\text{k})$, $\text{Br}_2(\text{l})$, $\text{I}_2(\text{r})$: phân tử lượng tăng dần, liên kết VDW tăng dần

VI. LIÊN KẾT HYDRO

1. Khái niệm và bản chất của 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

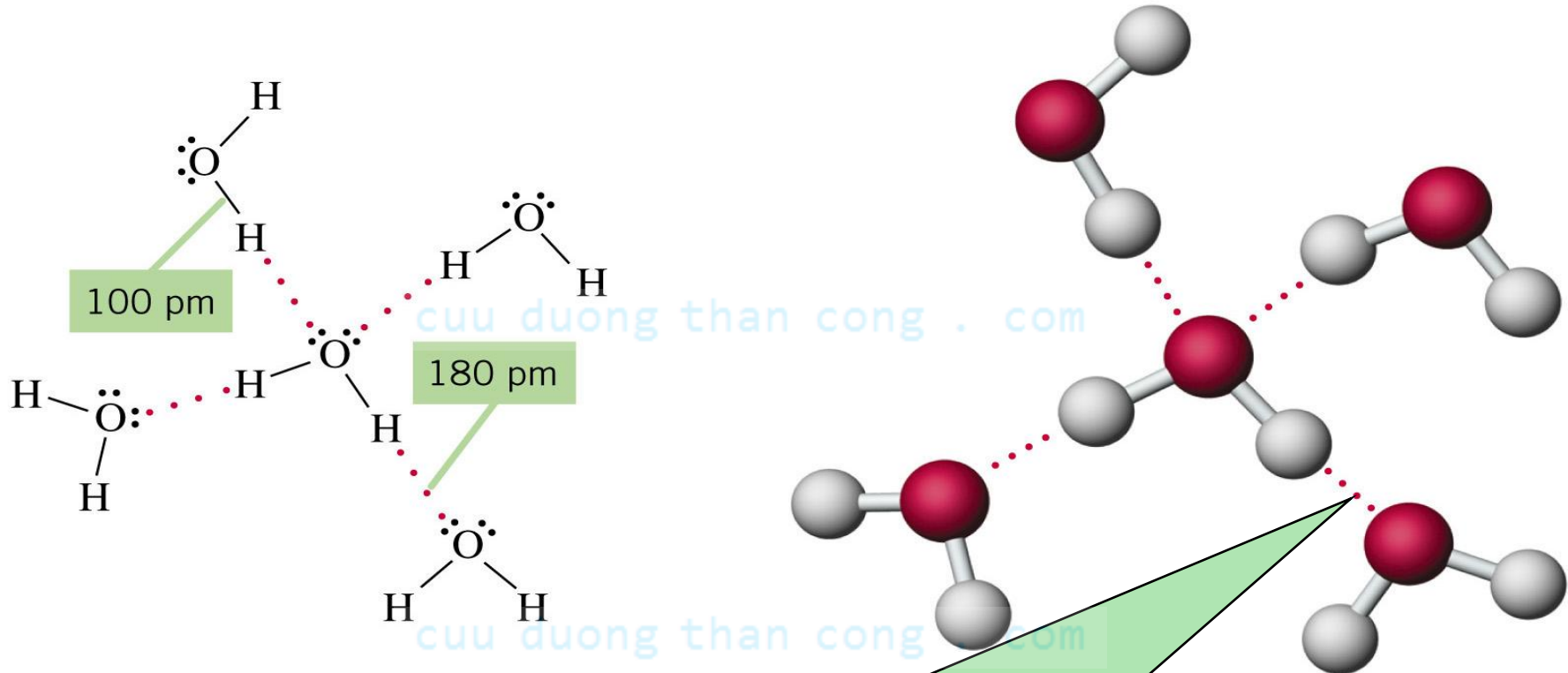
➤ *Liên kết Hydro liên phân tử.*

➤ *Liên kết Hydro nội phân tử*

2. Đặc điểm

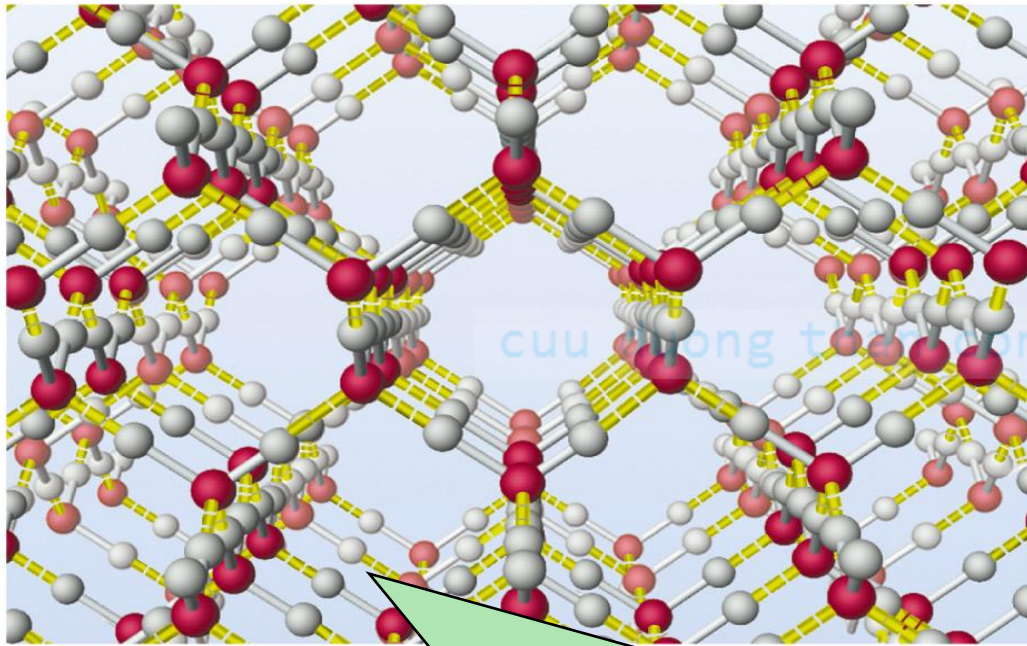
- ✓ Liên kết hydro là loại lk yếu, yếu hơn nhiều so với lk cht nhưng mạnh hơn lk Van der Waals.
- ✓ Lk hydro càng bền khi $X^{\delta-}$ có giá trị δ càng lớn

Hydrogen Bonds in Water

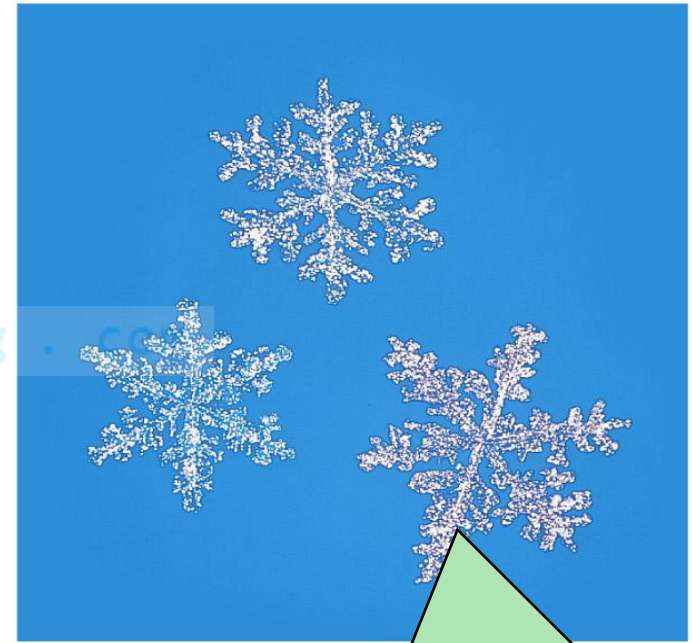


Liên kết Hydro liên phân tử

Liên kết Hydro trong nước đá



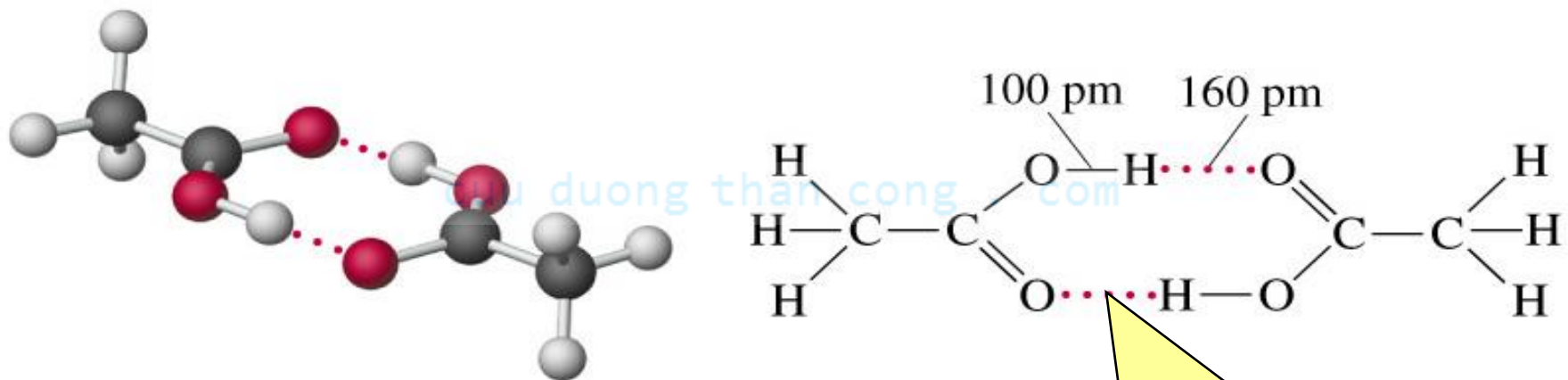
Liên kết hydro giữa các phân tử nước được sắp xếp tạo nên cấu trúc lục giác mở.



(b)

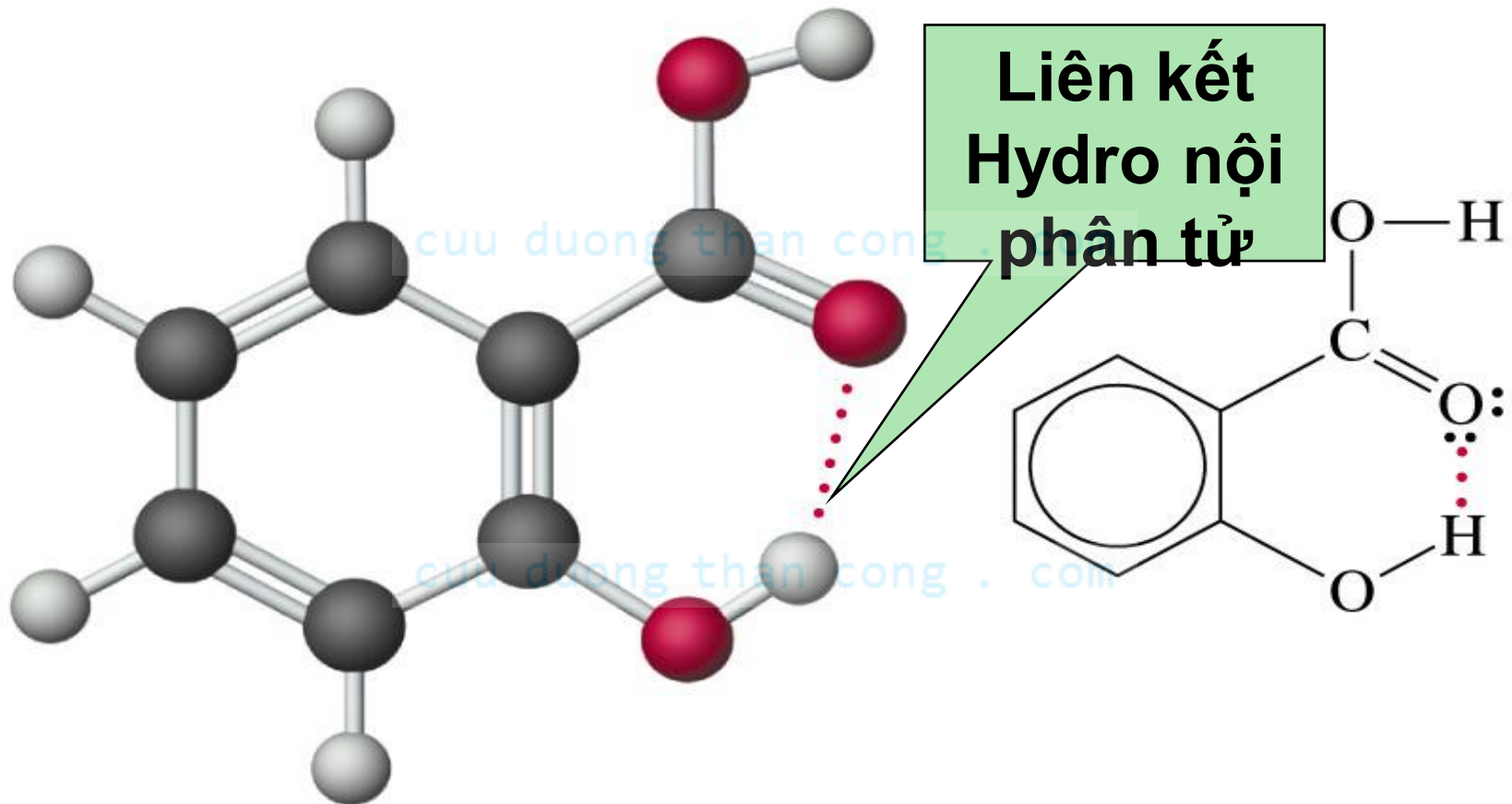
cấu trúc xốp của nước đá làm cho nước đá nhẹ hơn nước lỏng.

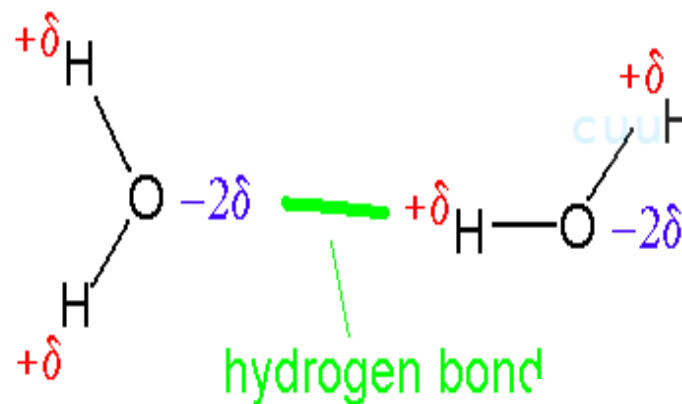
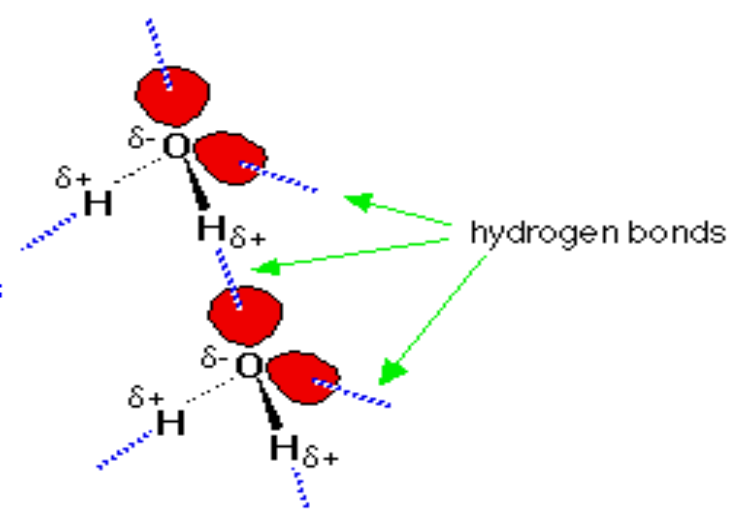
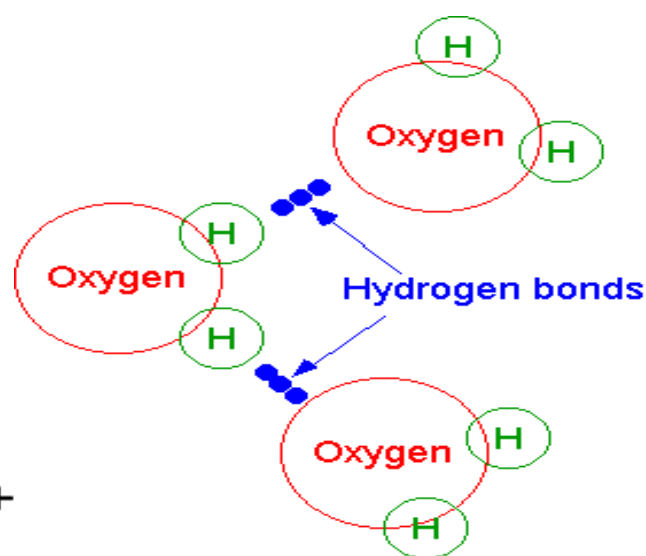
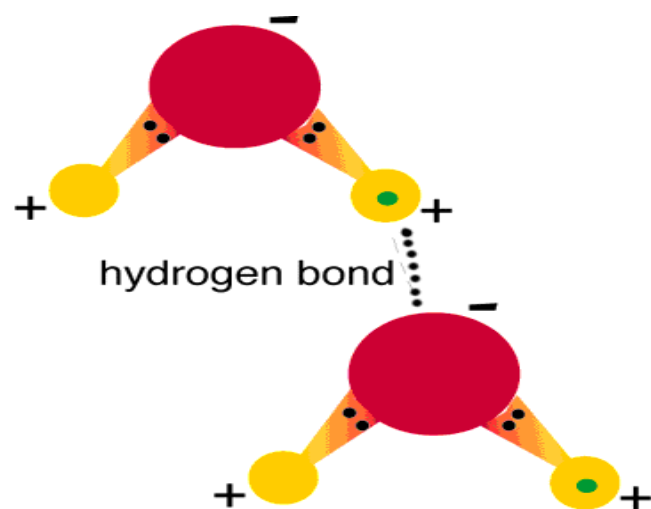
Hydrogen Bonding in Acetic Acid



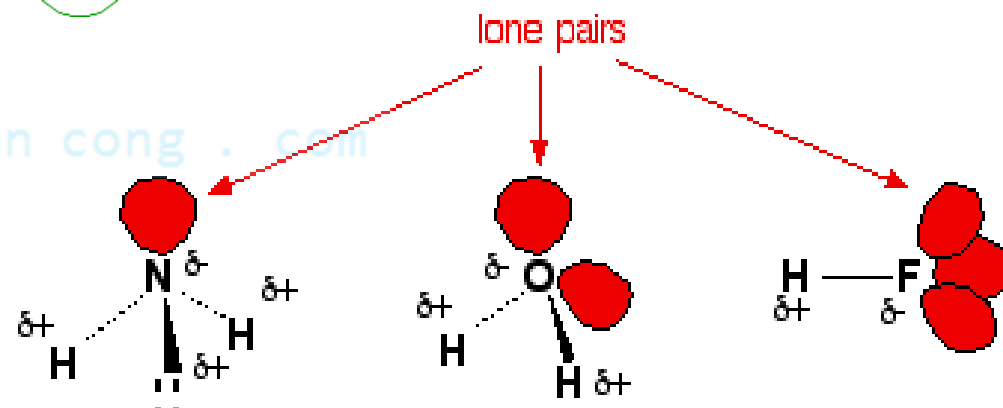
Liên kết Hydro liên phân tử

Hydrogen Bonding in Salicylic Acid

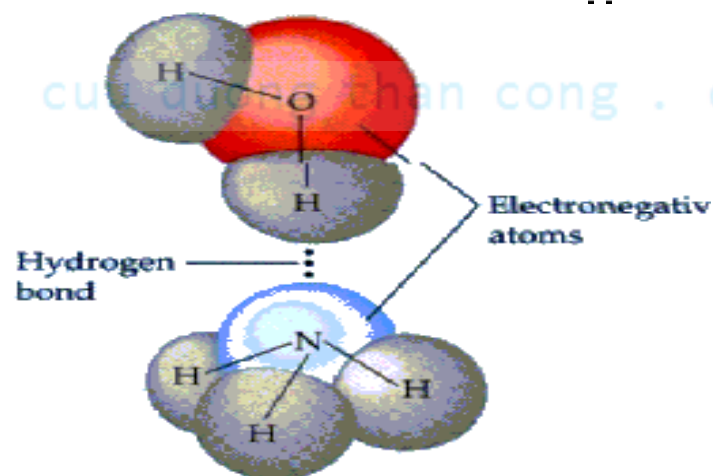


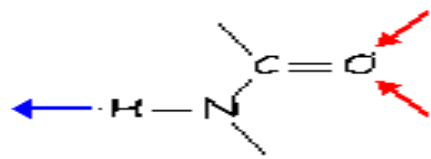


cuuduongthancong.com

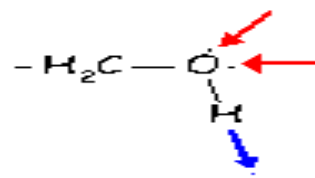


cuuduongthancong.com

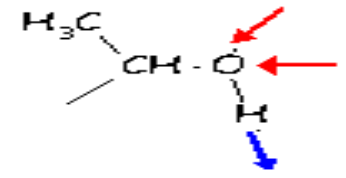




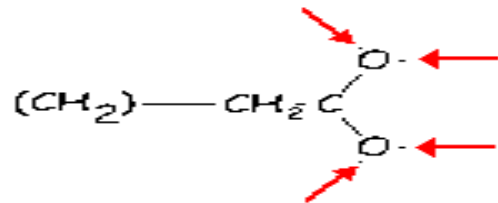
peptide



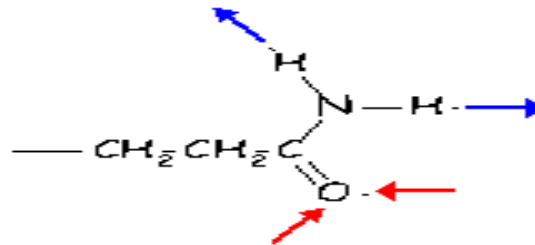
serine



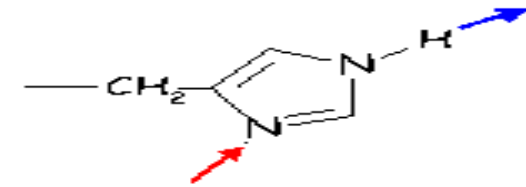
threonine



glutamic/aspartic acid

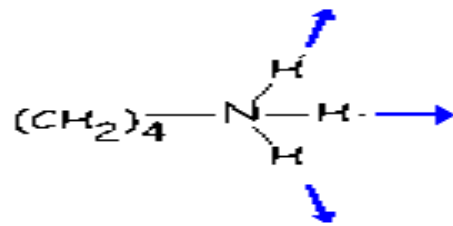


glutamine/asparagine

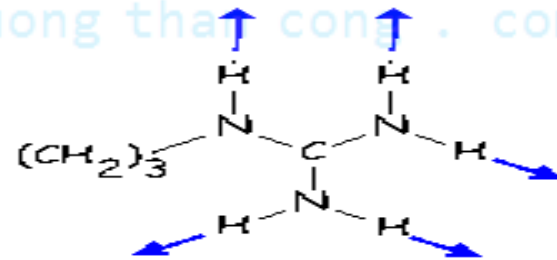


histidine

cuuduongthancong.com

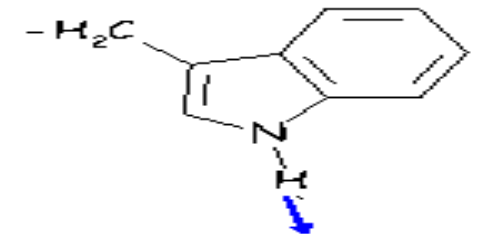


lysine



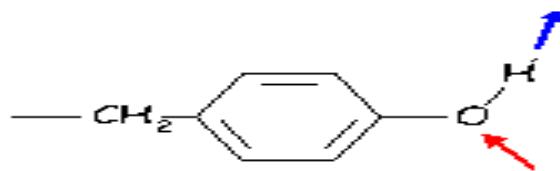
arginine

cuuduongthancong.com



tryptophan

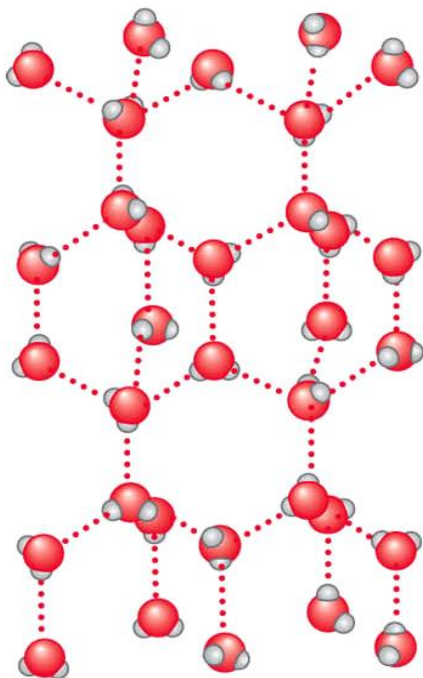
hydrogen bond donor →
hydrogen bond acceptor ←



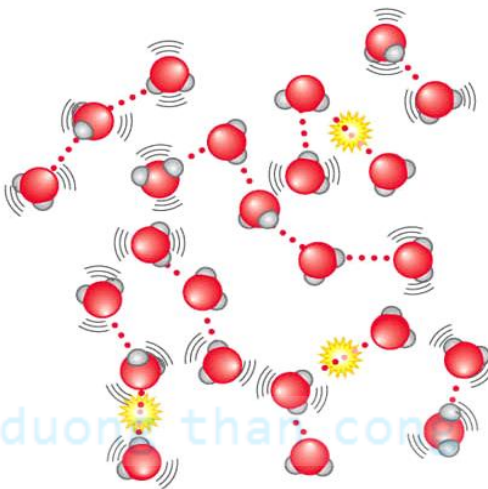
tyrosine

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

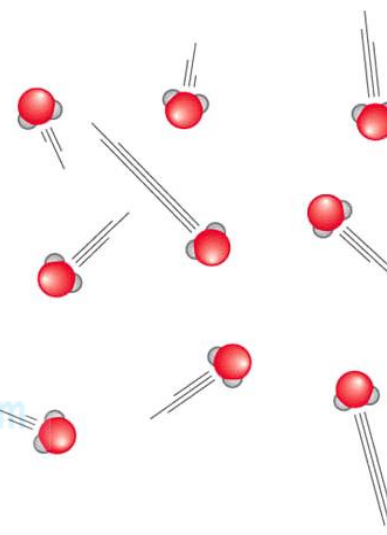
(a) Solid water



(b) Liquid water



(c) Gaseous water



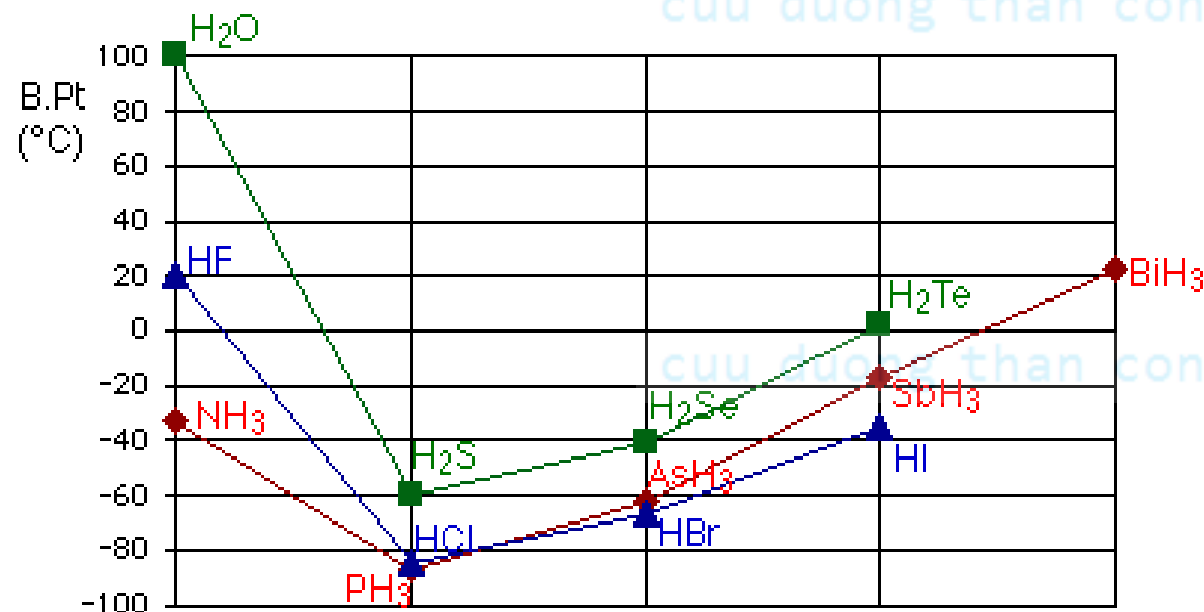
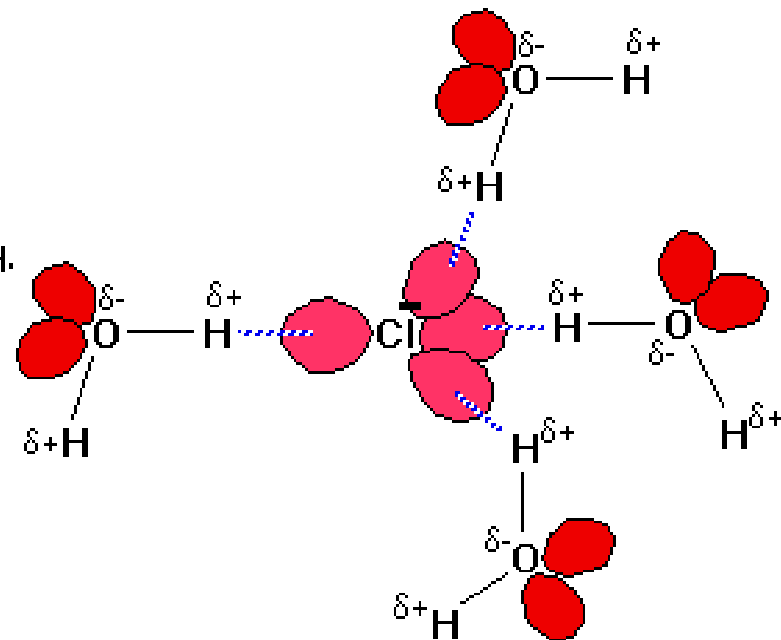
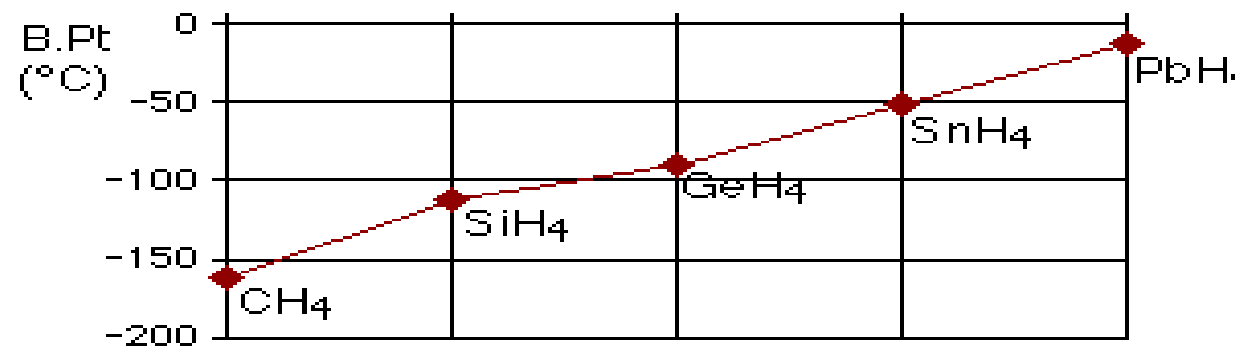
VI. LIÊN KẾT HYDRO

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

3. Ảnh hưởng của lk hydro đến tính chất của các chất:

liên kết hydro làm:

- ✓ Tăng T_s , T_{nc} của các chất có lk hydro
- ✓ Giảm độ acid của dung dịch
- ✓ Tăng độ tan trong dung môi
- ✓ Trong sinh học, lk hydro giúp tạo các cấu trúc bậc cao cho glucid, protid...



t_{sethanol}

CH₃CH₂OH



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

methoxymethane

CH₃OCH₃



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