

Chương IV

LIÊN KẾT HÓA HỌC VÀ CẤU TẠO PHÂN TỬ

cuu duong than cong . com

cuu duong than cong . com

Giảng viên: Nguyễn Minh Kha

NỘI DUNG

- I. NHỮNG KHÁI NIỆM CƠ BẢN VỀ LIÊN KẾT HÓA HỌC
- II. LIÊN KẾT CỘNG HÓA TRỊ
- III. LIÊN KẾT ION
- IV. LIÊN KẾT KIM LOẠI
- V. LIÊN KẾT VAN DER WAALS
- VI. LIÊN KẾT HYDRO

I. NHỮNG KHÁI NIỆM CƠ BẢN VỀ LIÊN KẾT HÓA HỌC

- 1. Bản chất của liên kết**
- 2. Một số đặc trưng liên kết**
 - a. Độ dài liên kết**
 - b. Góc hóa trị**
 - c. Bậc liên kết**
 - d. Năng lượng liên kết**
- 3. Các loại liên kết**

BẢN CHẤT CỦA LIÊN KẾT

- Liên kết hóa học có bản chất điện vì cơ sở tạo thành liên kết là lực tương tác giữa các hạt mang điện (e tích điện âm – hạt nhân tích điện dương)

cuu duong than cong . com

- **Electron hoá trị:** $ns(s)$, $ns np(p)$, $(n-1)d ns(d)$,
 $(n-2)f (n-1)d ns(f)$

cuu duong than cong . com

MỘT SỐ ĐẶC TRƯNG LIÊN KẾT

Đường cong thế năng

Độ dài liên kết

cuuduongthancong.com

Năng lượng liên kết

Bậc liên kết

cuuduongthancong.com

Góc hóa trị

ĐƯỜNG CONG THỂ NĂNG CỦA H₂

Thế năng

Đẩy (+)

Potential energy

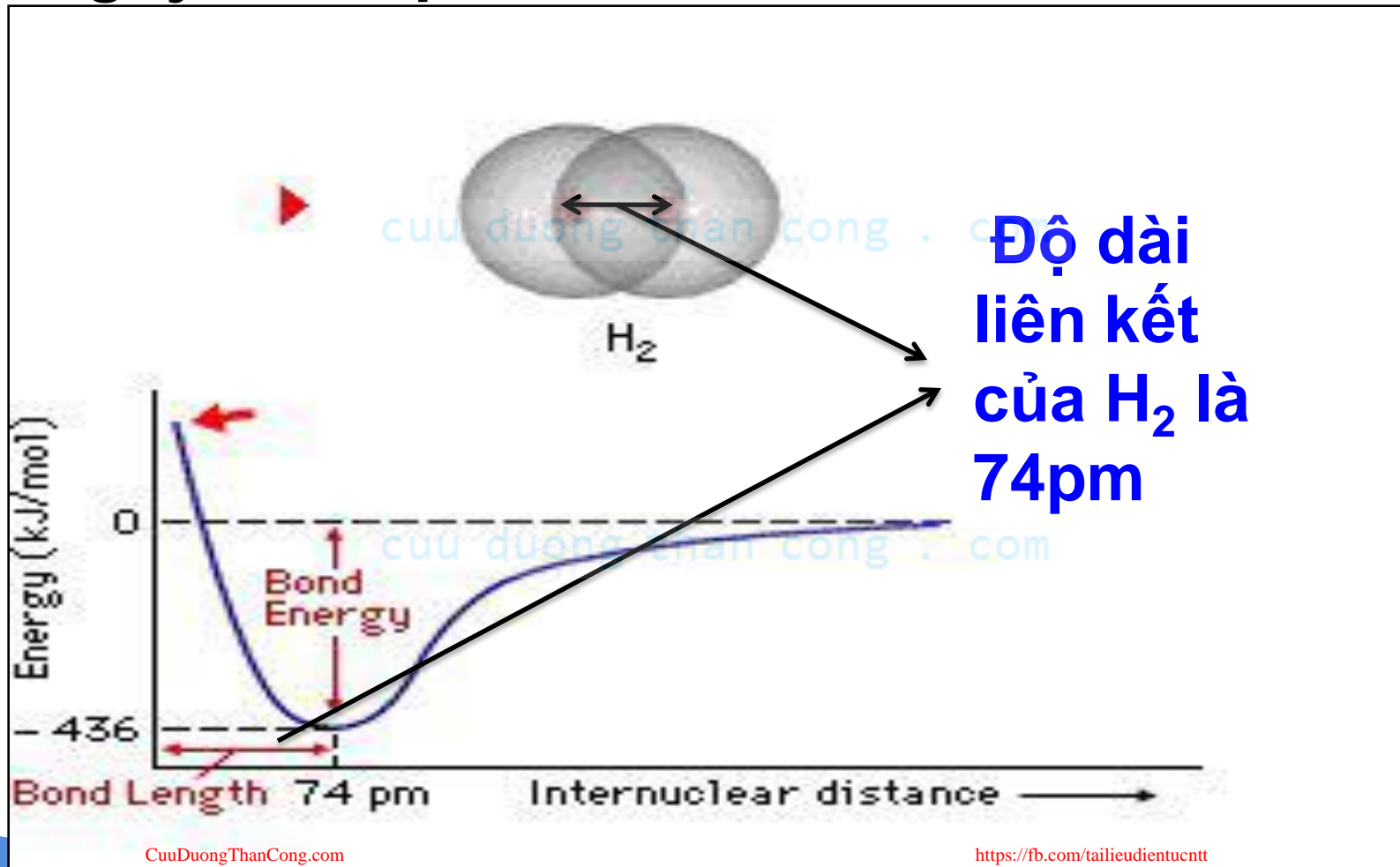
Attraction (-)



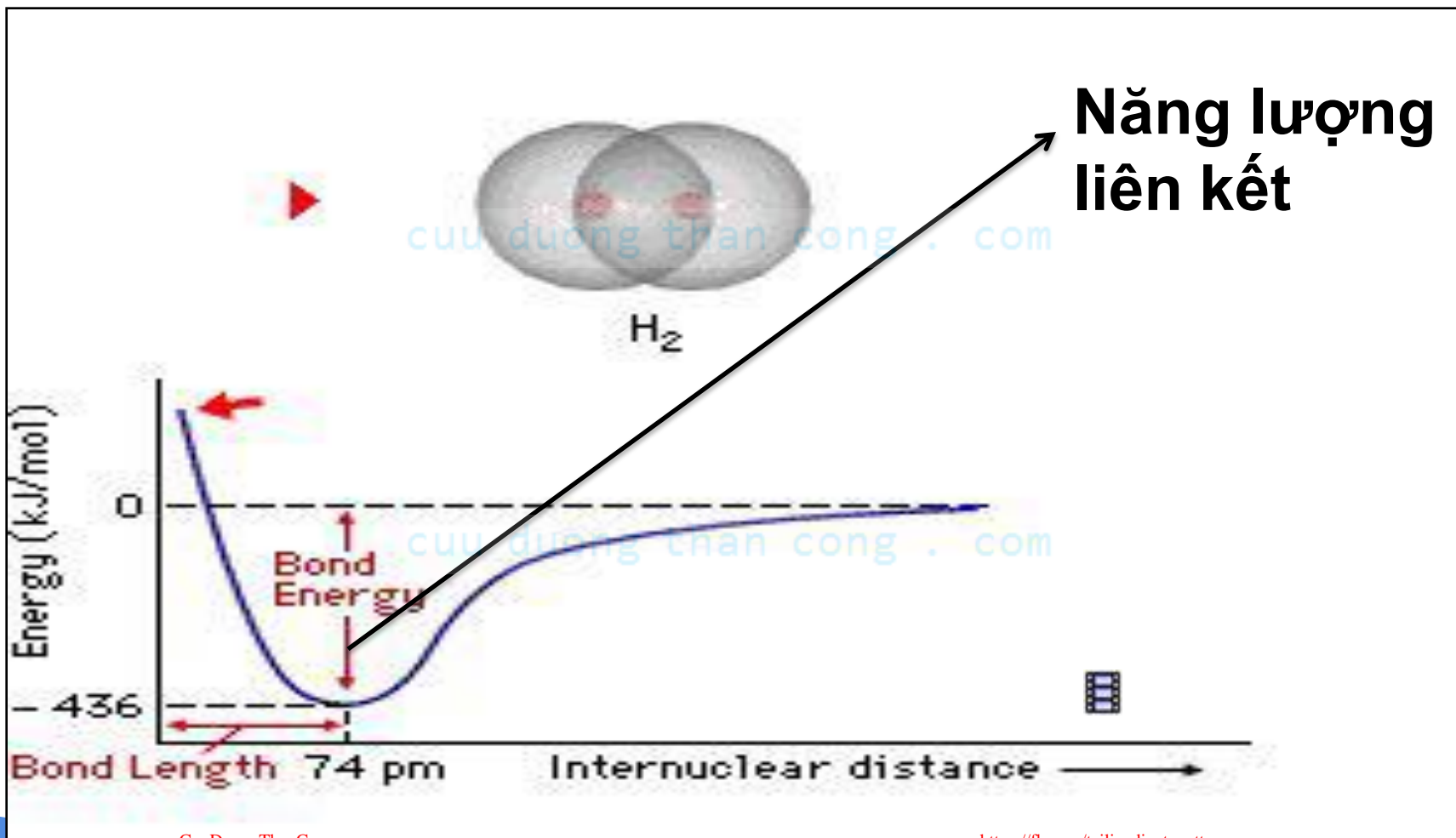
Hình thành liên kết

ĐỘ DÀI LIÊN KẾT

- Là khoảng cách giữa hai hạt nhân của hai nguyên tử tạo liên kết.

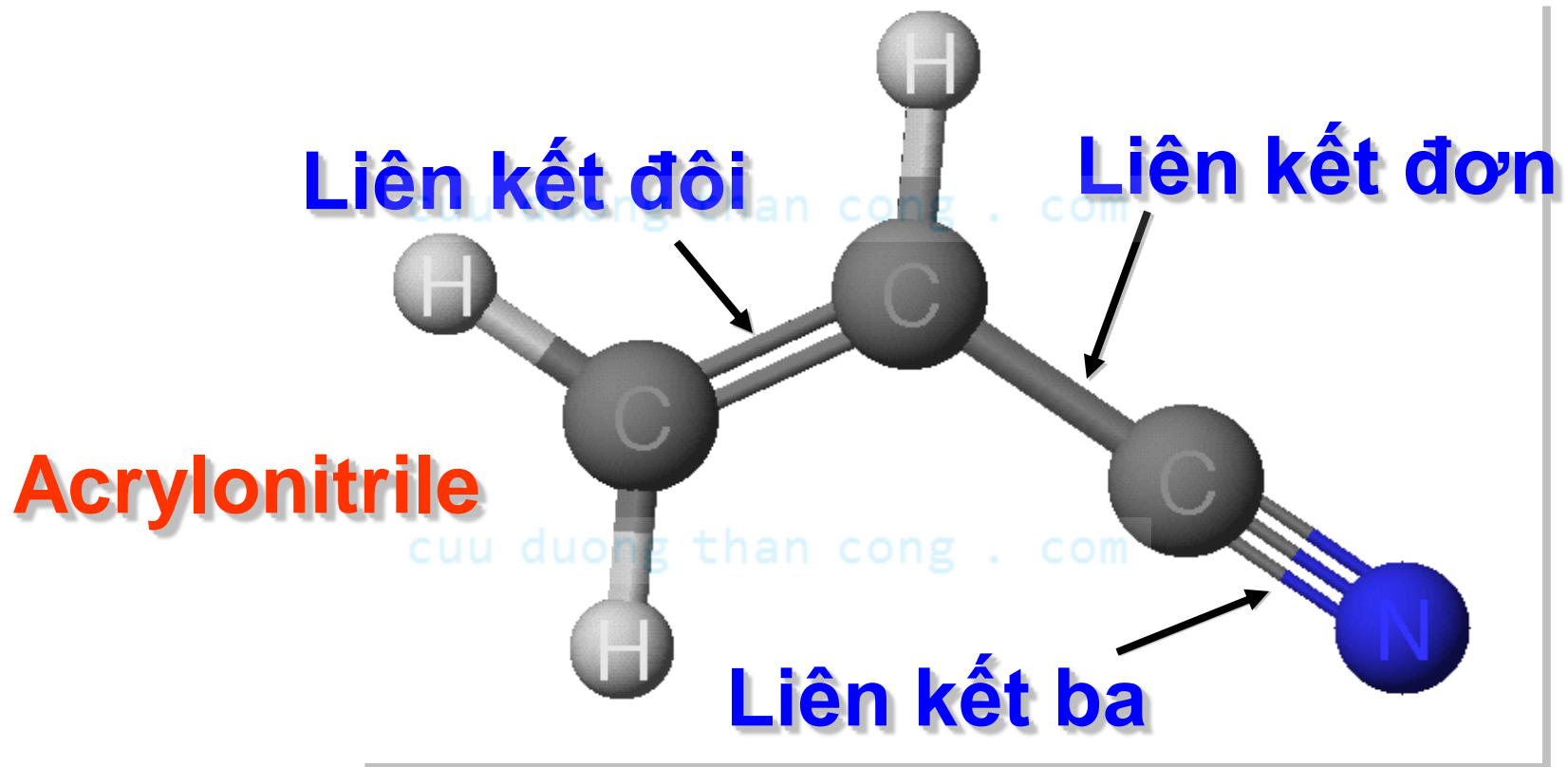


NĂNG LƯỢNG LIÊN KẾT



BẬC LIÊN KẾT

- Là số liên kết tạo thành giữa hai nguyên tử tham gia liên kết.



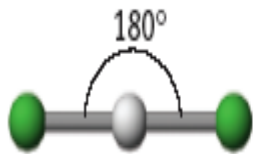
Liên kết	$d_{lk}(\text{pm})$	$E_{lk} \text{ (kJ/mol)}$
C - C	154	346
C = C	134	610
C \equiv C	120	835
N - N	145	163
N = N	123	418
N \equiv N	110	945

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

GÓC HÓA TRỊ (AB_n $n \geq 2$)

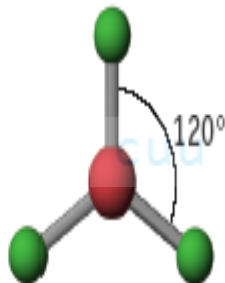
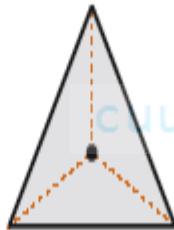
- Là góc hợp bởi hai đoạn thẳng nối hạt nhân nguyên tử trung tâm với hai hạt nhân nguyên tử liên kết

Linear



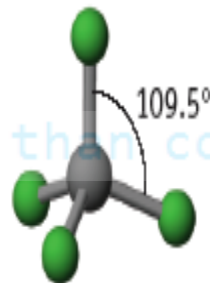
Example: BeF_2

Trigonal-planar



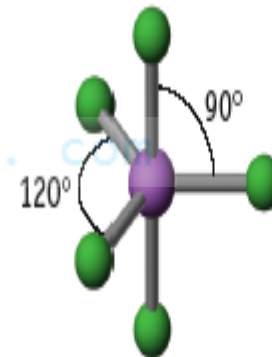
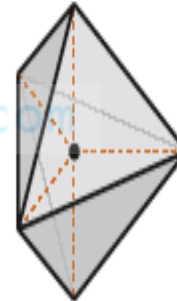
Example: BF_3

Tetrahedral



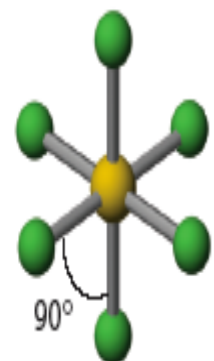
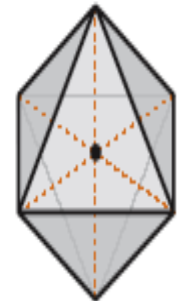
Example: CF_4

Trigonal-bipyramidal



Example: PF_5

Octahedral



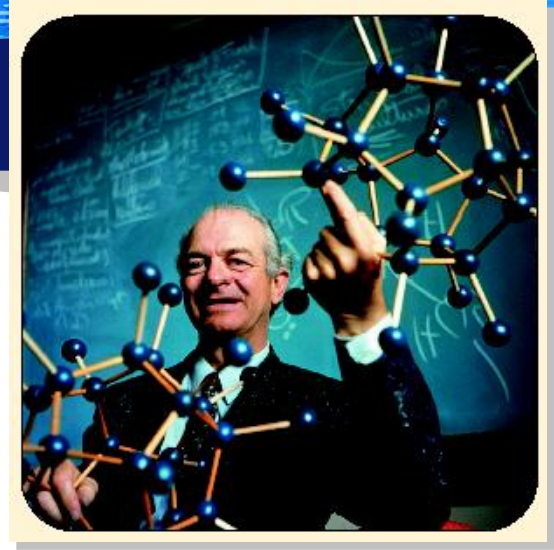
Example: SF_6

CÁC LOẠI LIÊN KẾT

- Liên kết cộng hoá trị theo cơ học lượng tử
- Liên kết ion
- Liên kết kim loại
- Liên kết hydro
- Liên kết Vanderwaals

II. LIÊN KẾT CỘNG HÓA TRỊ THEO CƠ HỌC LƯỢNG TỬ

1. Phương pháp liên kết hóa trị (VB)
2. Phương pháp orbital phân tử (MO)
cuu duong than cong . com
3. Các phân tử cộng hóa trị và lưỡng cực phân tử
cuu duong than cong . com



PHƯƠNG PHÁP LIÊN KẾT HÓA TRỊ

PHƯƠNG PHÁP VB (Valence Bond)

cuu duong than cong . com

1. Phương pháp liên kết hóa trị (VB)

a. Quan niệm về liên kết cộng hóa trị theo phương pháp VB

cuuduongthancong.com

b. Các loại liên kết cộng hóa trị và bậc liên kết

cuuduongthancong.com

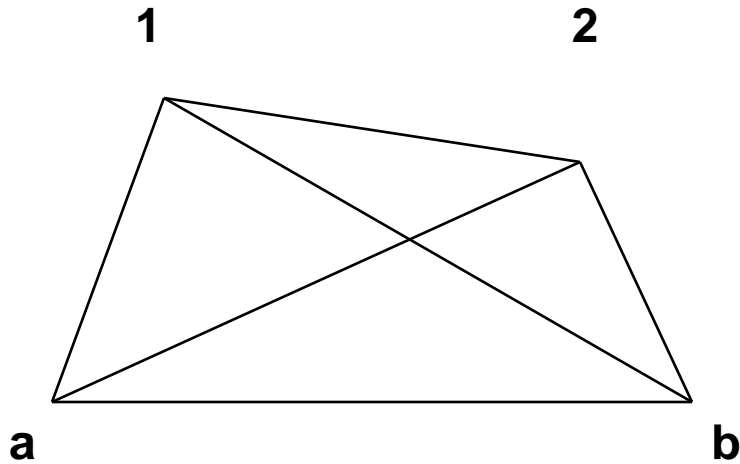
c. Các tính chất của liên kết cộng hóa trị

a. Quan niệm về liên kết cộng hóa trị theo VB

- **Lk cộng hóa trị hình thành trên cơ sở trên cặp e**
↑↓
- **Lk cộng hóa trị được hình thành do sự xen phủ của các AO hóa trị**
- **Liên kết càng bền khi mật độ xen phủ của các AO càng lớn**
- **Biểu diễn lk cộng hóa trị:** H : H hoặc H – H
- **Điều kiện tạo lk cộng hóa trị bền:**
 - ✓ Các AO có năng lượng xấp xỉ nhau
 - ✓ Các AO có mật độ e đủ lớn
 - ✓ Các AO có cùng tính định hướng

Ví dụ: xét phân tử H₂

Phương trình sóng Schrodinger:



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

$$V = \frac{e^2}{r_{ab}} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{r_{b2}}$$

- Khi 2 nguyên tử H ở xa nhau vô cùng: $\Psi_{a1} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_{a1}}$ $\Psi_{b2} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_{b2}}$

$$\Psi = \Psi_{a1} \Psi_{b2}$$

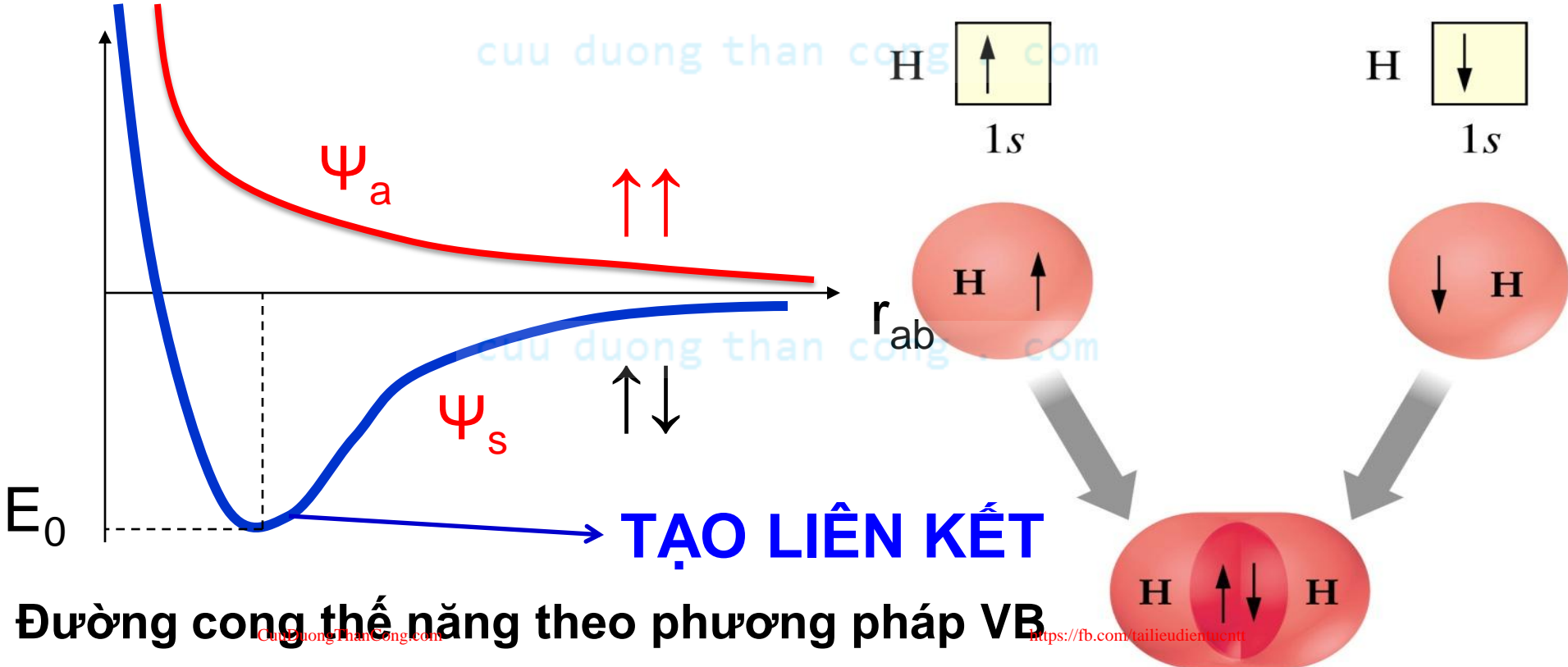
- Khi 2 nguyên tử H tiến lại gần nhau:

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

- Giải pt được 2 nghiệm: $C_1 = C_2 = C_S$ $C_1 = -C_2 = C_A$

$\Psi_S = C_S (\Psi_{a1} \Psi_{b2} + \Psi_{a2} \Psi_{b1})$ - hàm đối xứng (s: symmetry)

$\Psi_A = C_A (\Psi_{a1} \Psi_{b2} - \Psi_{a2} \Psi_{b1})$ - hàm phản đối xứng (a: asymmetry)



b. Các loại liên kết cộng hóa trị và bậc liên kết

- Các kiểu liên kết:

✓ Kiểu σ

✓ Kiểu π

✓ Kiểu δ

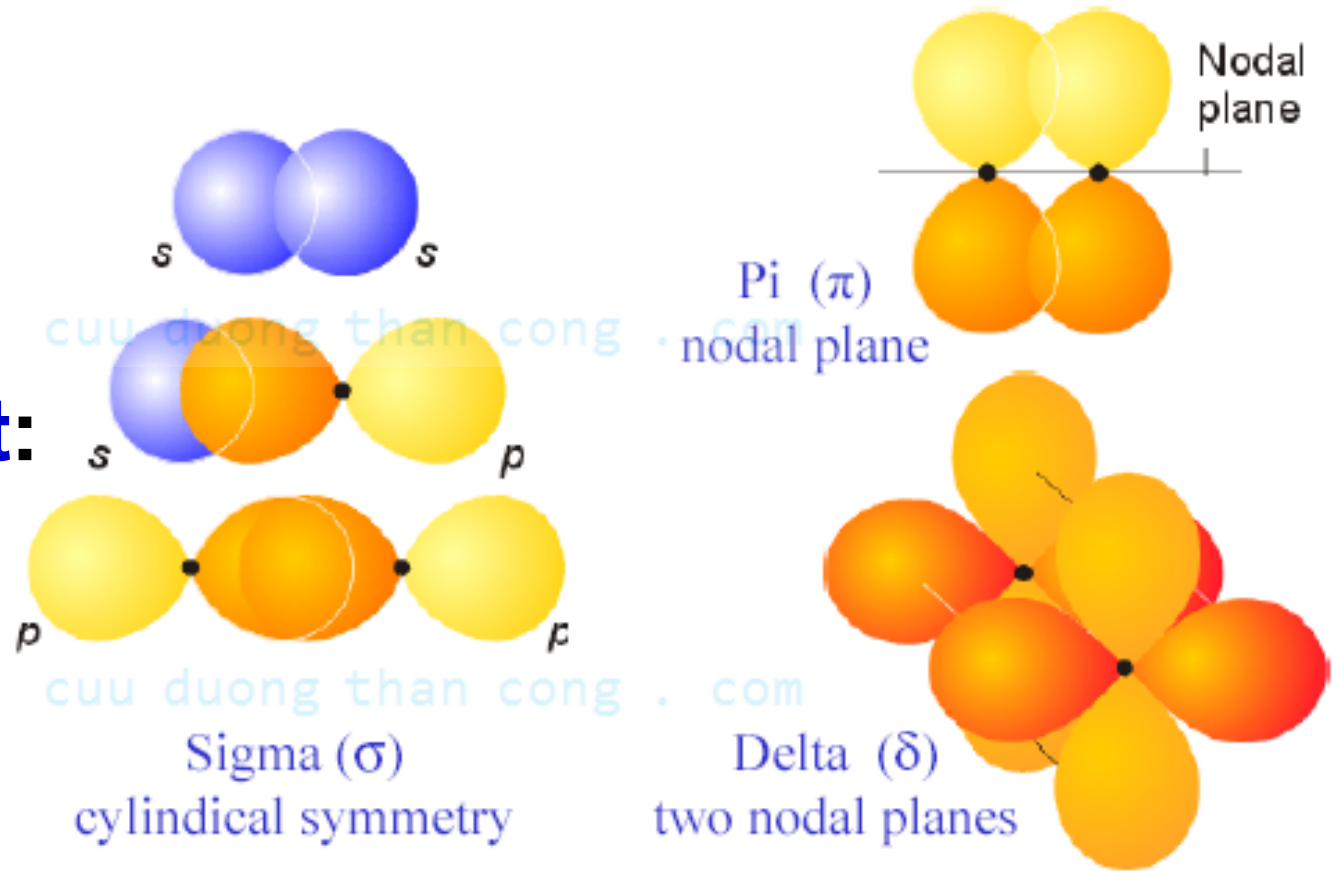
- Bậc liên kết:

✓ Bậc 1

✓ Bậc 2

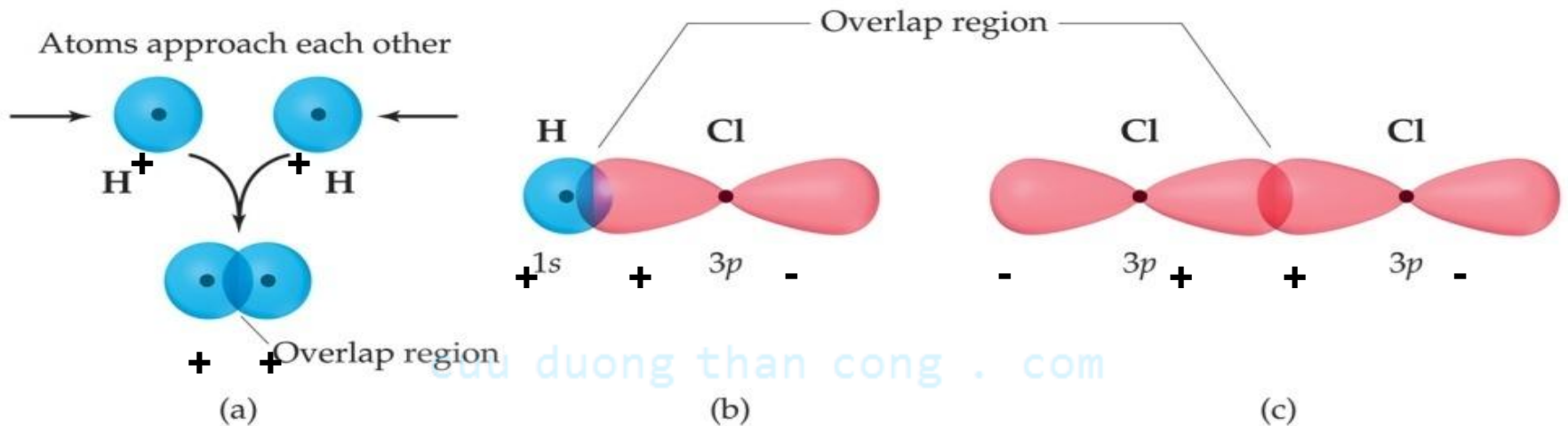
✓ Bậc 3

Other Types of Bonding Interactions



• **Chú ý:** các vùng xen phủ phải cùng dấu

Liên kết Sigma (σ)



Copyright © 2006 Pearson Prentice Hall, Inc.

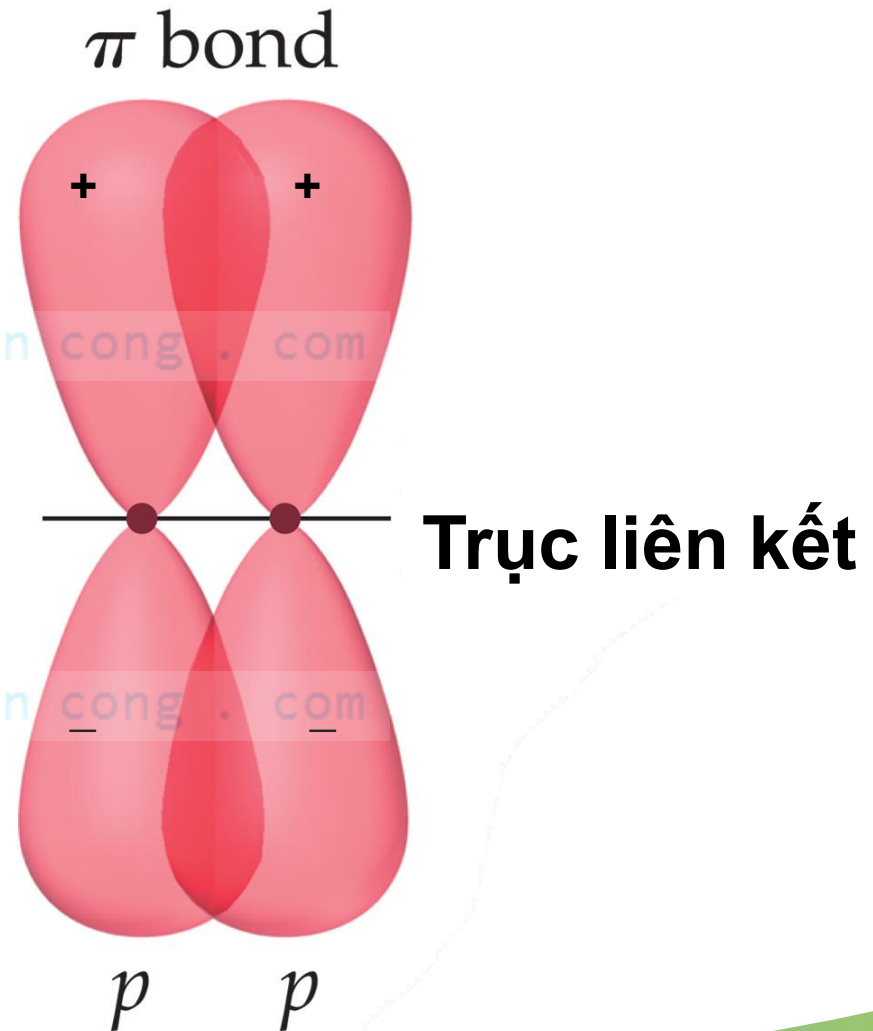
- Các AO che phủ dọc theo trục liên kết
- Nhận trục liên kết làm trục đối xứng.
- Liên kết σ không làm cản trở sự quay tự do của các nguyên tử quanh trục liên kết

- Độ bền

$$\sigma(ns-ns) < \sigma(ns-np) < \sigma(np-np)$$

Liên kết Pi (π)

- Hai AO che phủ ở hai phía của trục liên kết.
- Có mặt phẳng đối xứng chứa trục liên kết.
→ Do mật độ xen phủ nhỏ hơn nên liên kết π kém bền hơn σ . Liên kết π chỉ hình thành sau khi giữa hai nguyên tử đã có liên kết σ



Liên kết π

- Các nguyên tử thuộc chu kỳ 2 có khả năng tạo lk π_{2p-2p} hoặc π_{2p-3p}

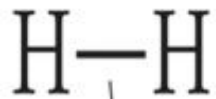
cuu duong than cong . com

- Các nguyên tố thuộc chu kỳ 3 trở đi chỉ có khả năng hình thành liên kết π_{p-d} , π_{d-d}

cuu duong than cong . com

Liên kết đơn

Liên kết đơn luôn luôn là liên kết σ



One σ bond



One σ bond plus
one π bond

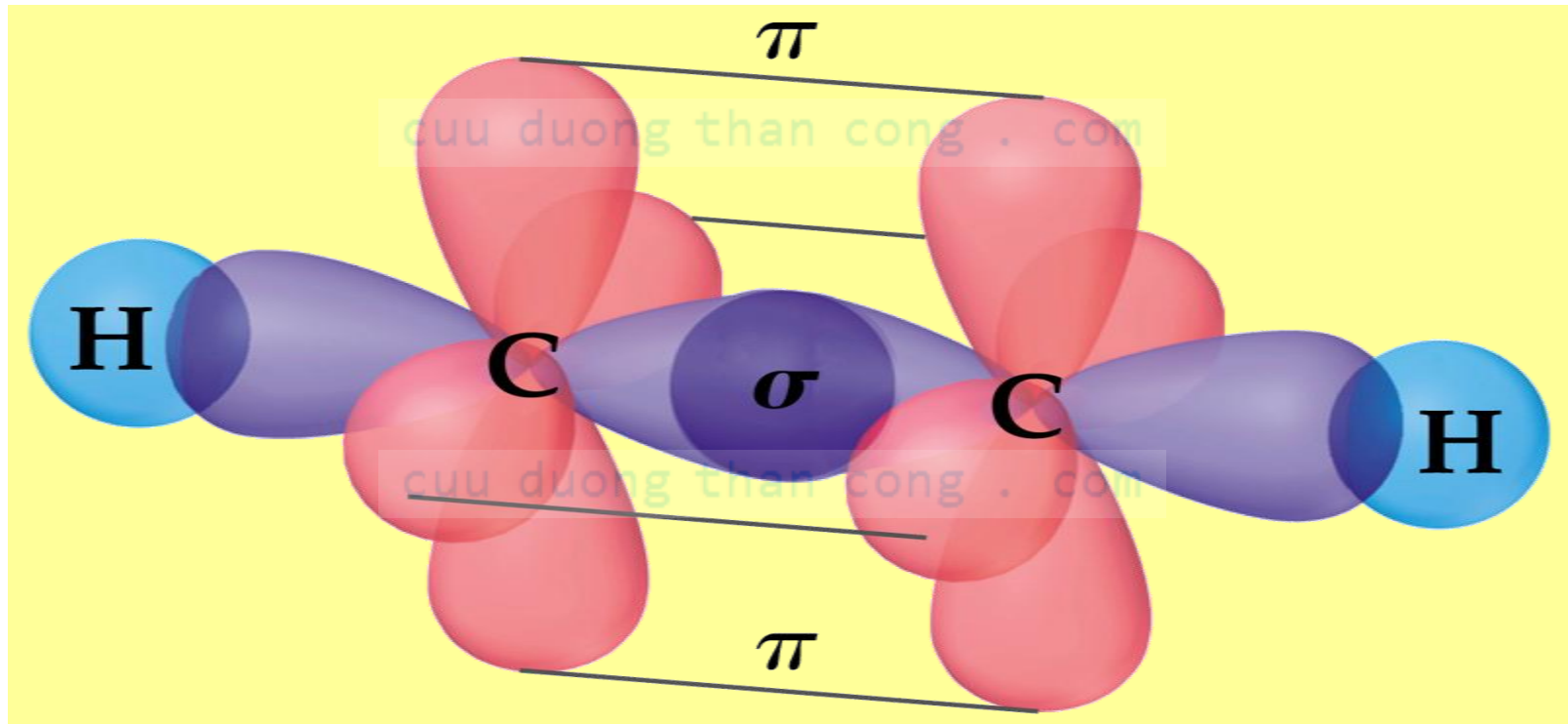


One σ bond plus
two π bonds

Liên kết bội

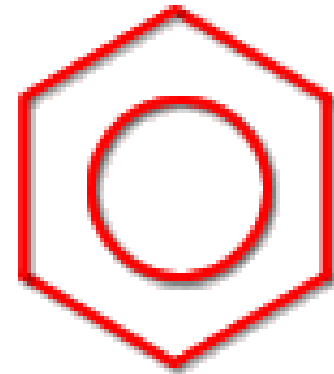
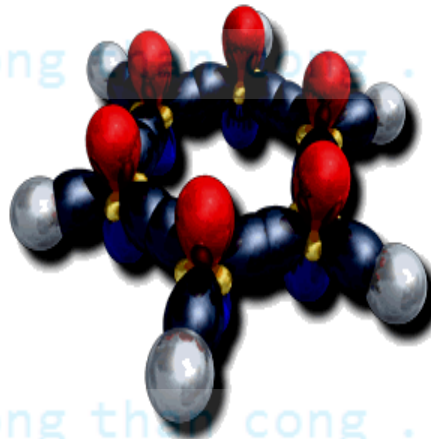
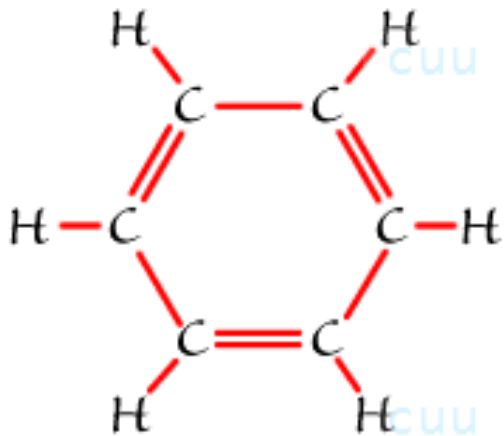
Trong liên kết bội thì sẽ có **1 liên kết σ** phần còn lại sẽ là **các liên kết π**

Ví dụ: Phân tử Acetylene



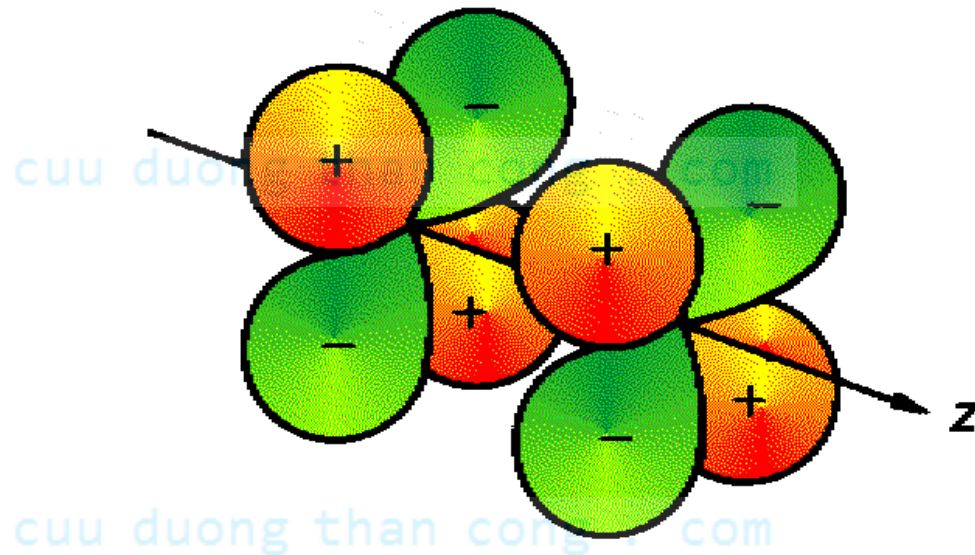
Liên kết π không định chỗ

- Cặp electron liên kết không thuộc hẳn về một cặp nguyên tử nào cả mà phân bố đồng đều cho một số hạt nhân nguyên tử kế cận.

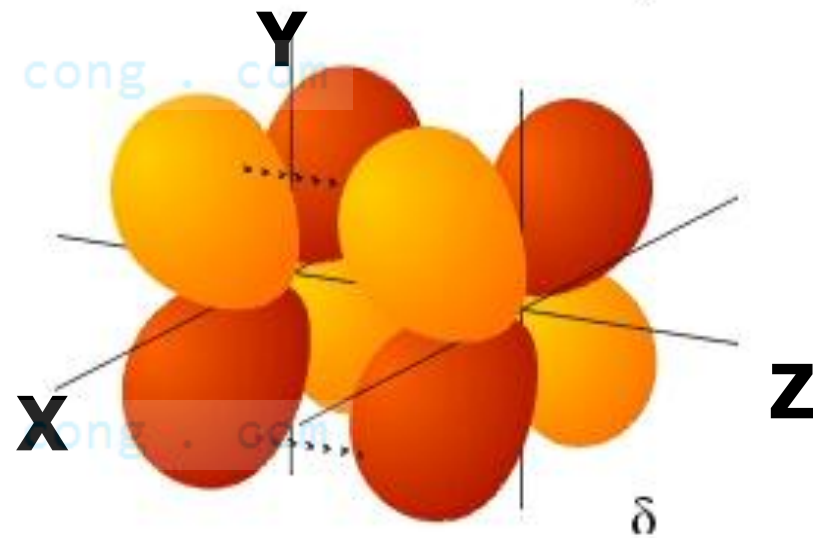
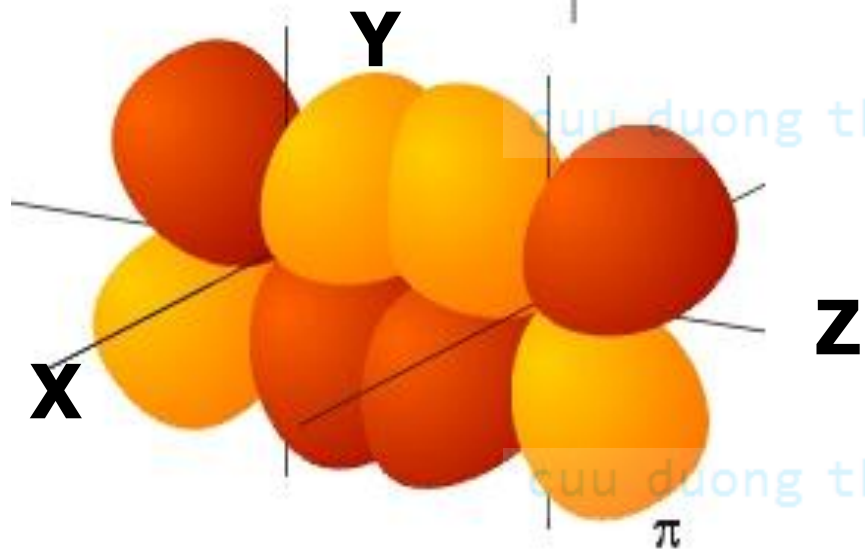
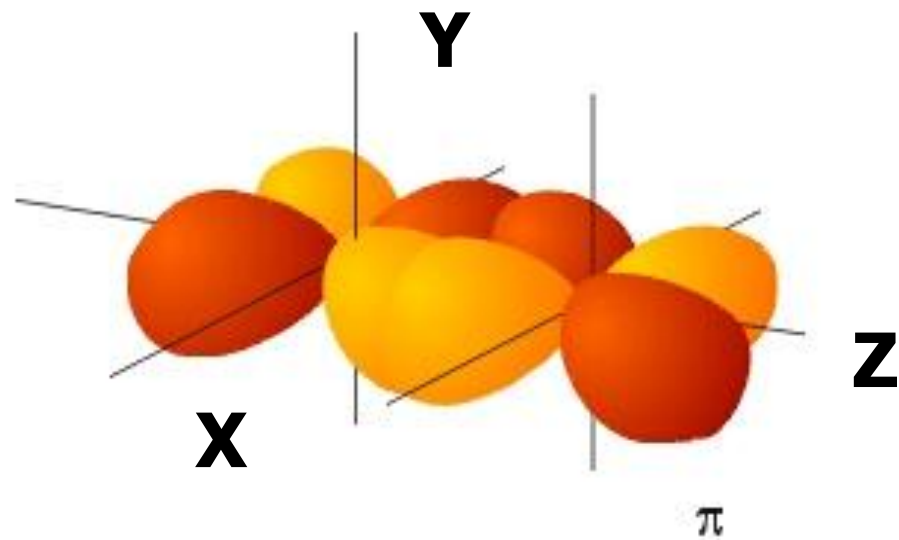
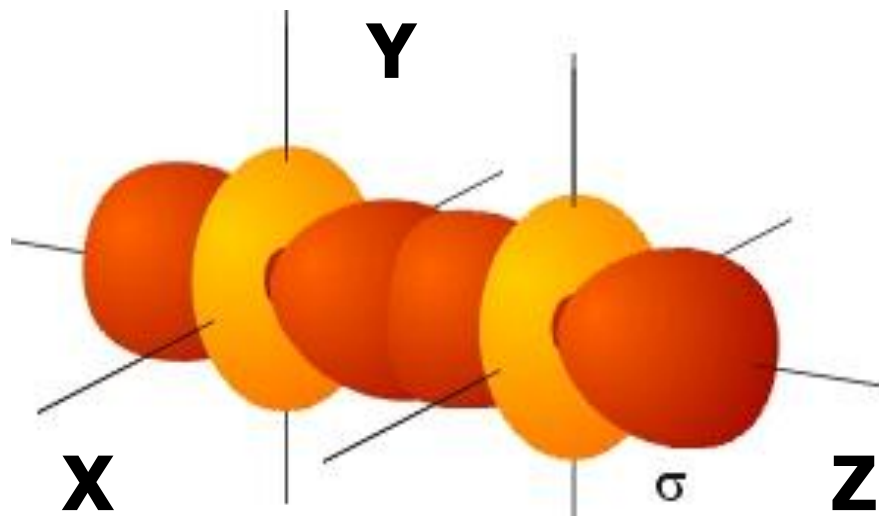


Liên kết δ

Liên kết δ được tạo thành khi hai AOd 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 δ của các AO d

c. Các tính chất của liên kết cộng hóa trị

- **Tính bão hòa**
- **Tính định hướng**
- **Tính phân cực**

Khả năng tạo liên kết và tính bão hòa của lk cộng hóa trị

✓ Cơ chế ghép đôi (góp chung):  + 

→ Khả năng tạo lk được quyết định bởi số AO hóa trị chứa e độc thân 

• **Chú ý: Số e độc thân có thể tăng lên nhờ kích thích:**

Ví dụ: nguyên tử C:     → C*   

✓ Cơ chế cho - nhận:  + 
chất cho chất nhận

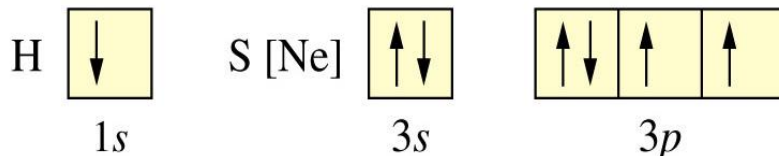
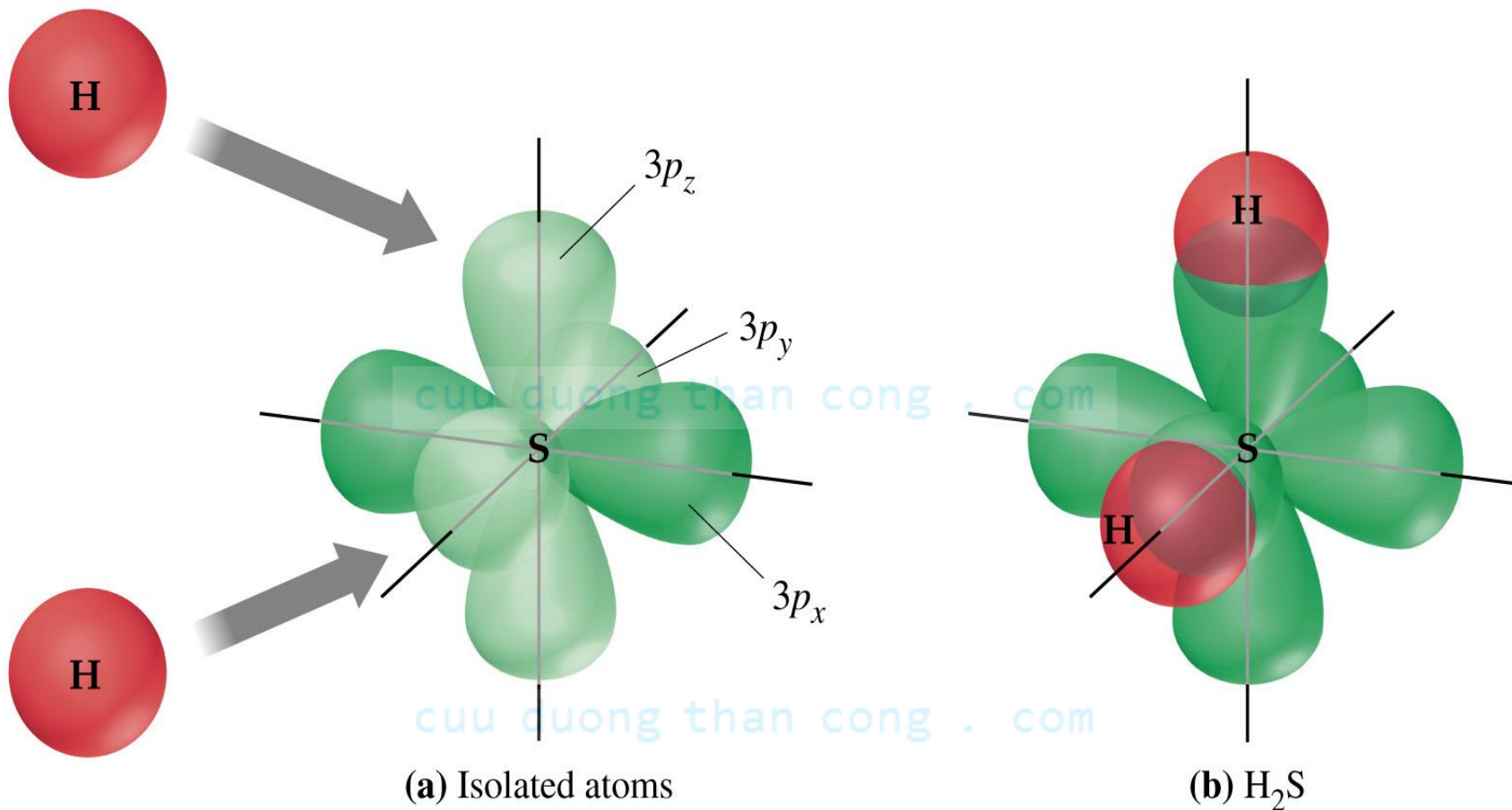
→ Khả năng tạo lk được quyết định bởi số  và số 

→ Khả năng tạo liên kết CHT (theo cả hai cơ chế) được quyết định bởi số AO hóa trị của nguyên tố:

Nguyên tử của	AO hóa trị	Số AO hóa trị	Số liên kết cht tối đa
CKI	1s	1	1
CKII	2s 2p	4	4
CKIII	3s 3p 3d	9	9
Nguyên tố d	ns (n-1)d np	9	9

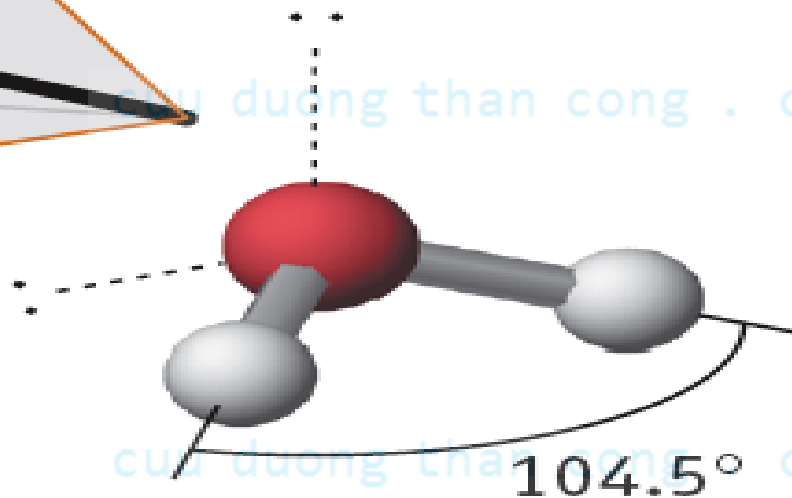
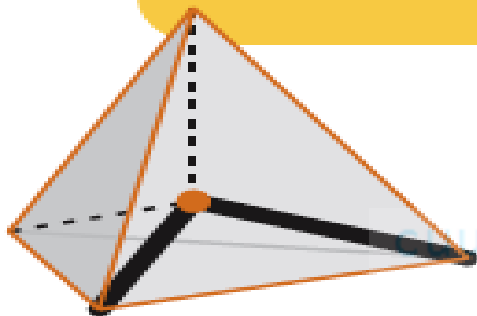
Tính bão hòa của lk CHT: Mỗi nguyên tố hóa học chỉ có khả năng tạo số giới hạn liên kết cộng hóa trị và bằng với số AO hóa trị của nguyên tố.

LIÊN KẾT CỘNG HÓA TRỊ CỦA H₂S



Vì sao góc hóa trị không là 90° ?

Bent



Water, H₂O
2 bond pairs
2 lone pairs

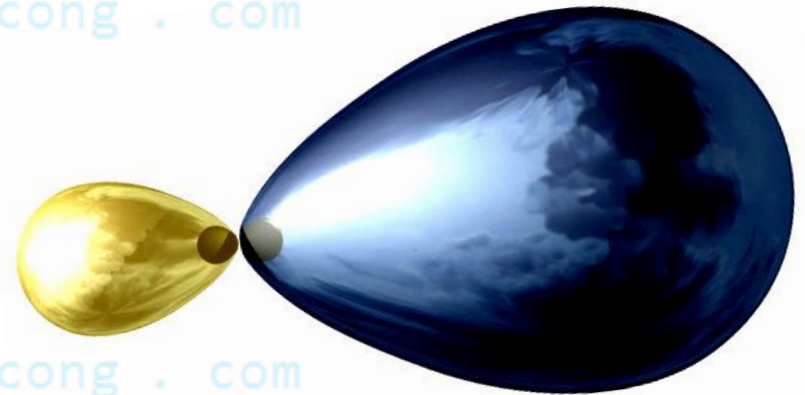


Phương pháp lai hóa các AO

- Để tăng mật độ xen phủ, khi tạo liên kết, nguyên tử dùng các AO lai hóa thay thế cho các AO thuần túy s, p, d, f
- Các AOLH tạo thành do sự xen phủ của các AO trong nội bộ nguyên tử.

Đặc điểm của các AOLH

- Số AOLH = số AO tham gia lai hóa
- Phân bố đối xứng trong không gian
- Hình dạng: giống nhau
- Năng lượng: bằng nhau
- Kích thước: bằng nhau
- Định hướng không gian: khác nhau



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
- Lai hóa tạo thành đủ bền

❖ Trong một chu kỳ: $\Delta E_{s-p} \uparrow$: khả năng LH \downarrow

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

cuu duong than cong . com

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

Dự đoán trạng thái lai hóa của A trong phân tử AB_n

$$N = \frac{k}{2} + n$$

N – số phối trí (thực chất là số AO lai hóa)

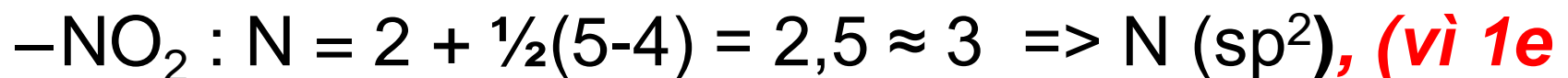
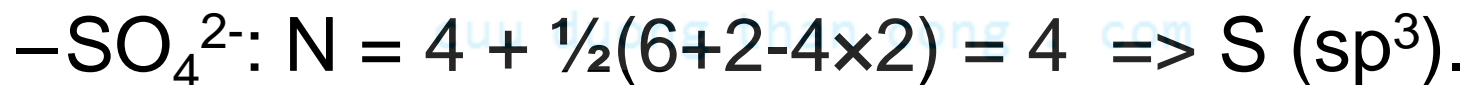
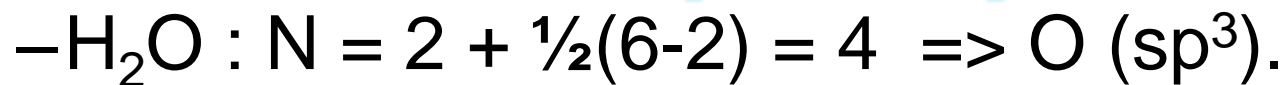
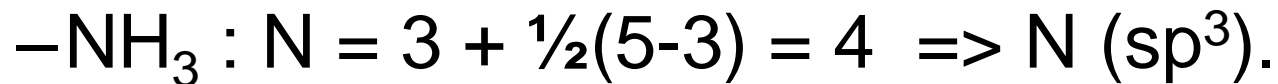
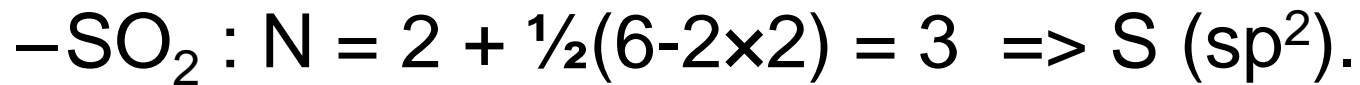
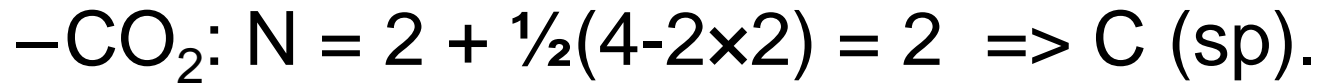
k - số e hóa trị tự do

n – số nguyên tử biên (số ngtử liên kết trực tiếp với ngtử trung tâm (nttt))

$$\bullet k = x \pm y - z$$

- Với: - x: số e lớp ngoài cùng của nttt.
- y: số e mất/nhận tương ứng với điện tích ion
- z: số e cần thiết để các ngtử biên đạt cấu hình khí trơ.

Ví dụ



độc thân vẫn phải chiếm 1 AOLH)

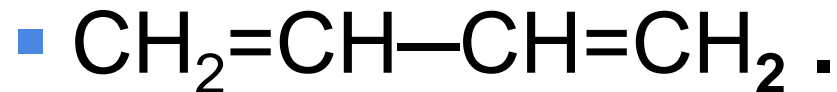
Cách tính bậc liên kết theo phương pháp VB

- **Bậc liên kết**

$$= \frac{\sum \sigma + \sum \pi}{\sum \sigma} = \frac{\sum e_{lk}}{2 \cdot \sum \sigma}$$

- Ví dụ:

cuu duong than cong . com

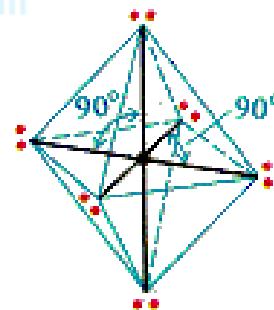
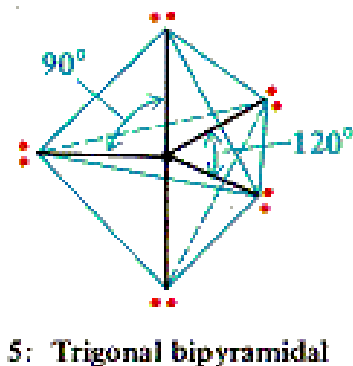
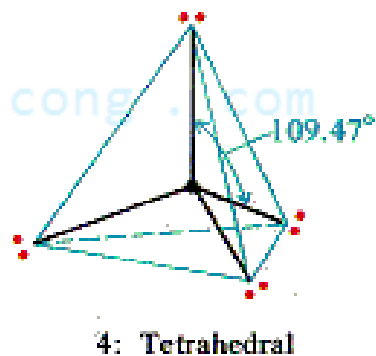
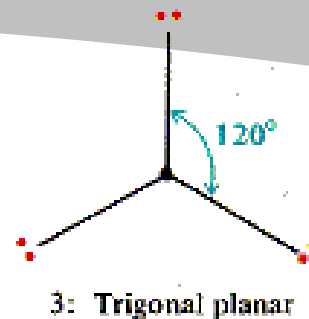
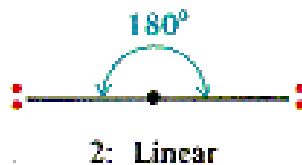


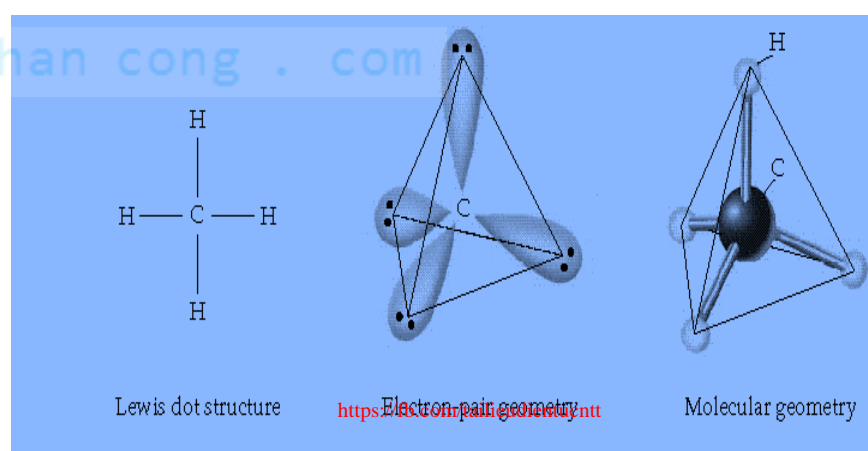
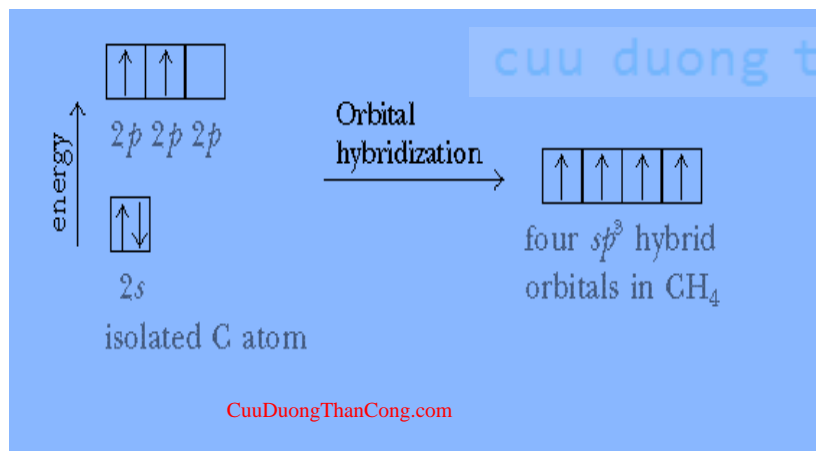
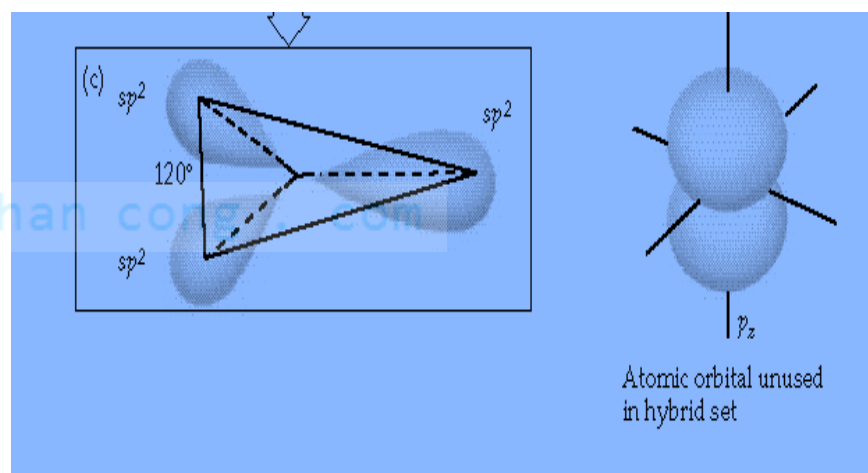
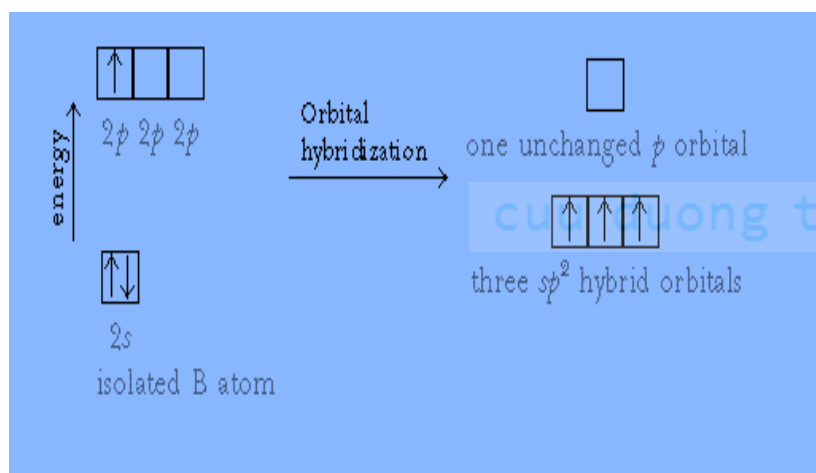
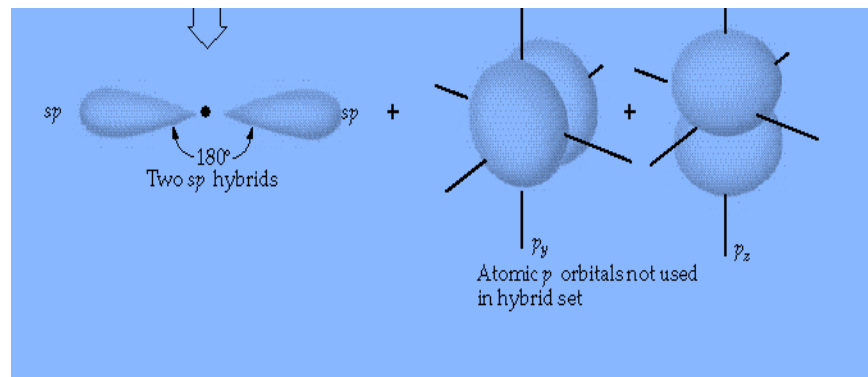
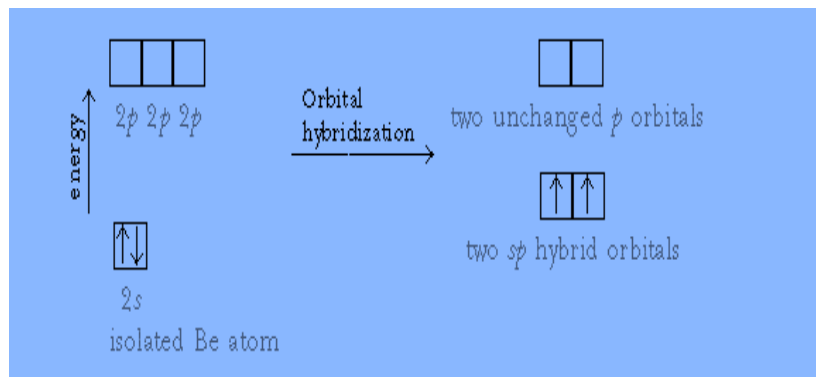
- $\text{B}_{lk} = 1\sigma + 2\pi / 3\sigma = \frac{1}{2}(5lk \cdot 2 / 3\sigma) = 1,67$

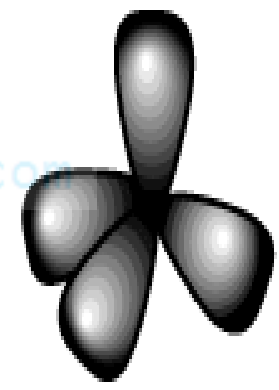
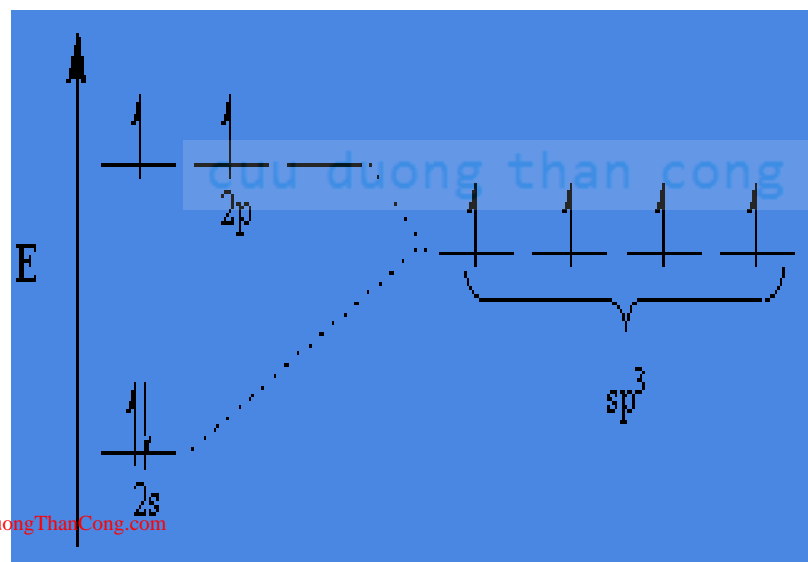
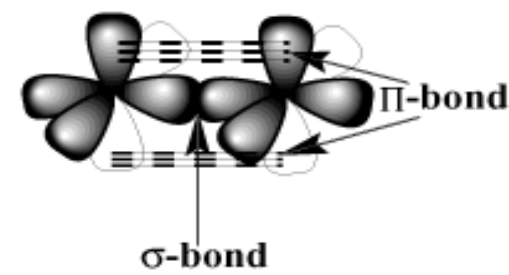
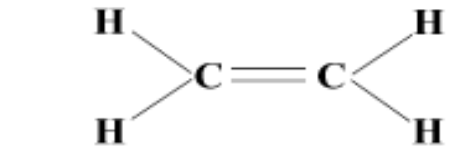
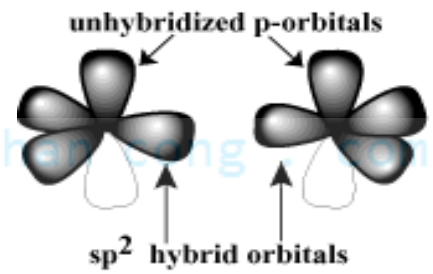
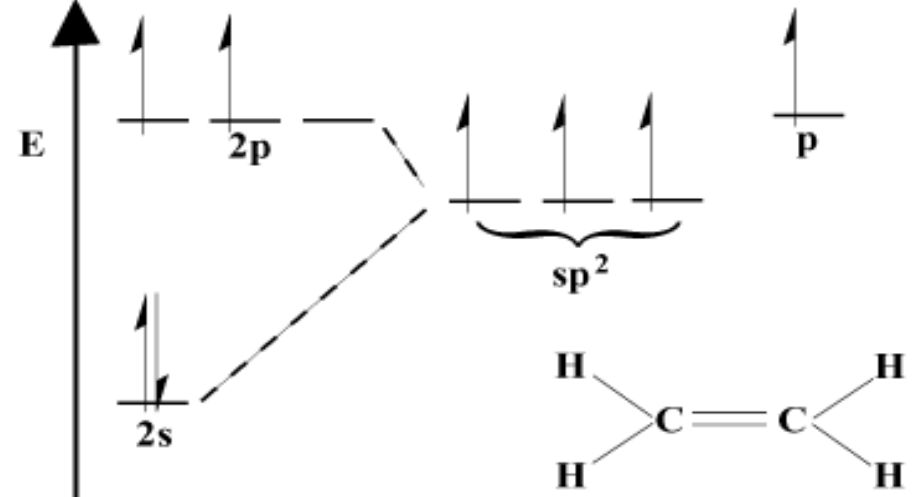
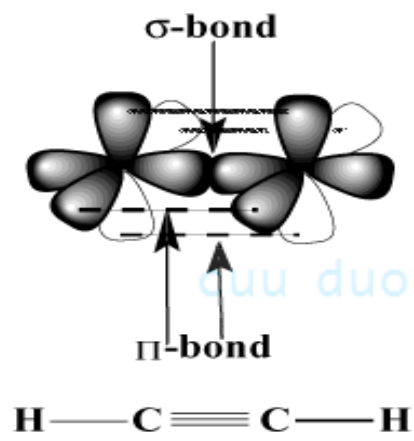
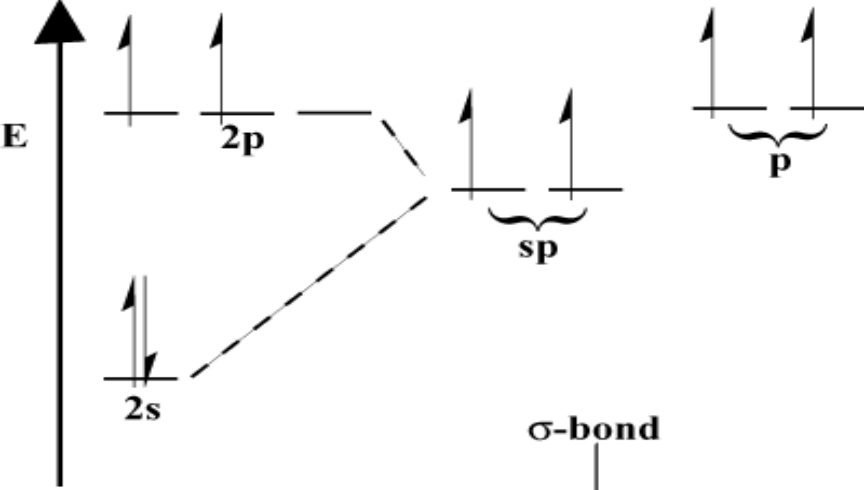
cuu duong than cong . com

Dự đoán cấu hình không gian của phân tử

Kiểu lai hóa của A	Phân tử dạng	Cấu hình không gian của phân tử
sp	AB_2	Đường thẳng
sp^2	AB_2	Góc ($\sim 120^\circ$)
	AB_3	Tam giác đều
sp^3	AB_2	Góc ($\sim 109^\circ 28'$)
	AB_3	Tháp tam giác
	AB_4	Tứ diện đều

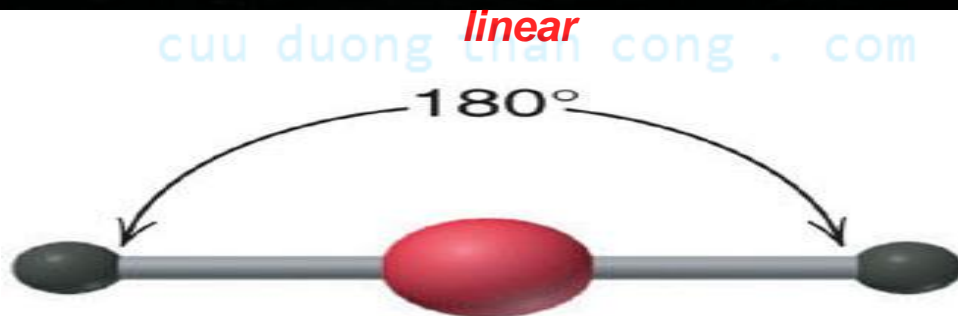
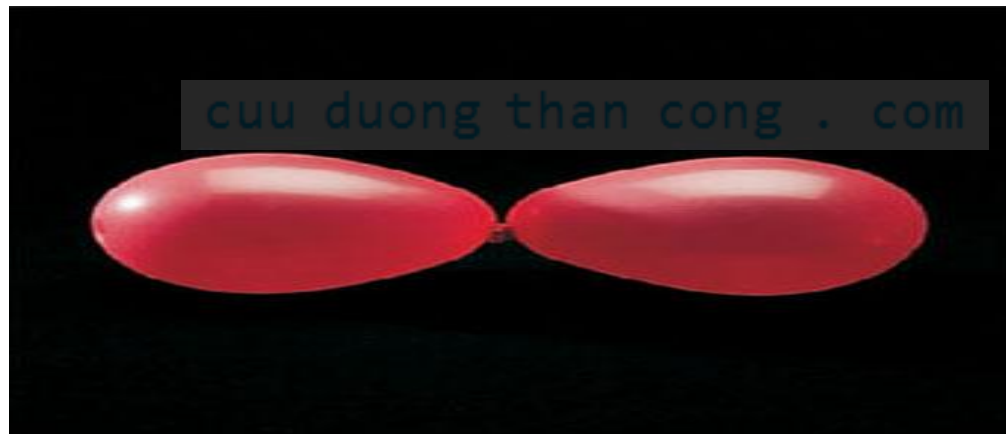




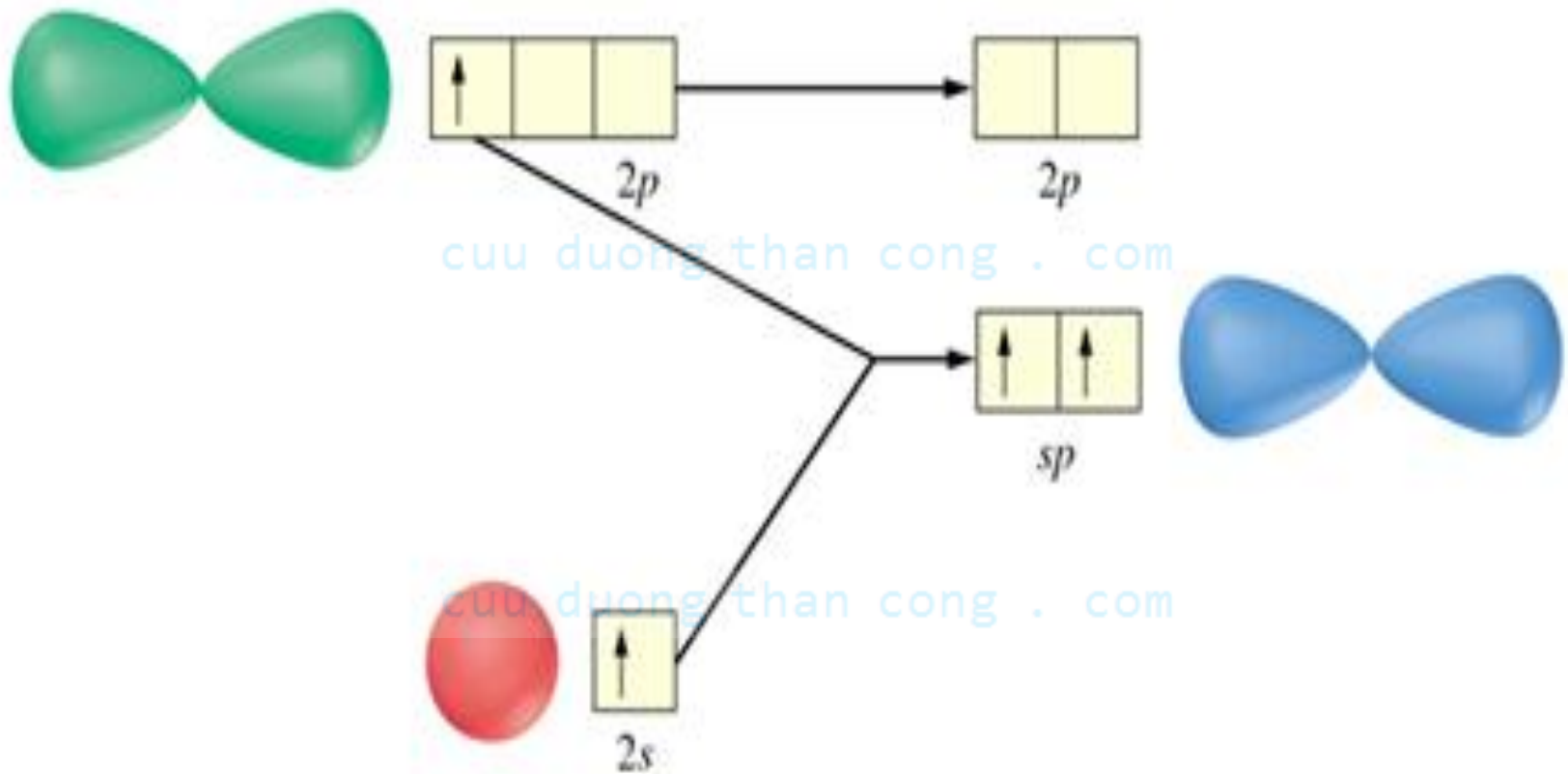
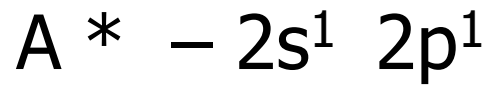


Lai hóa sp

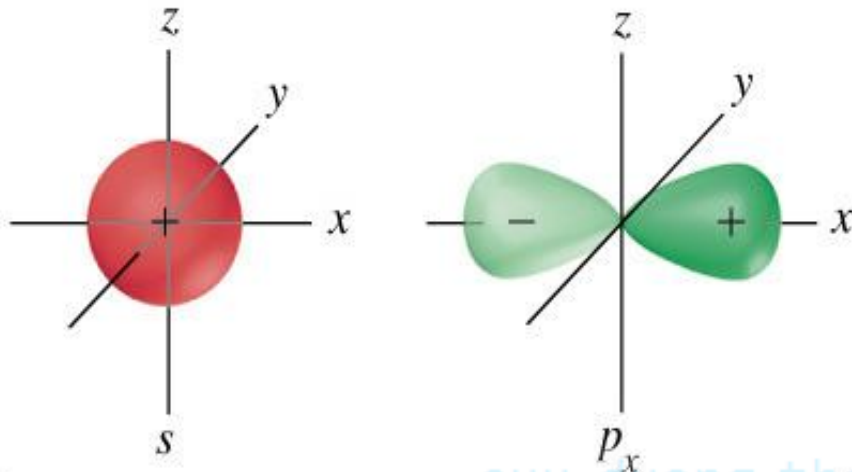
- Số cặp e quanh $A = 2 \rightarrow A$ ở trạng thái lai hóa SP
- AB_2 dạng thẳng góc lk 180°



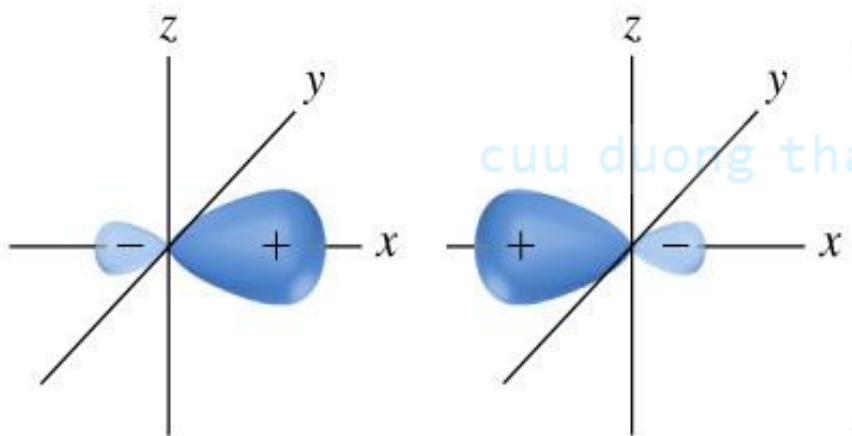
LAI HOÁ SP



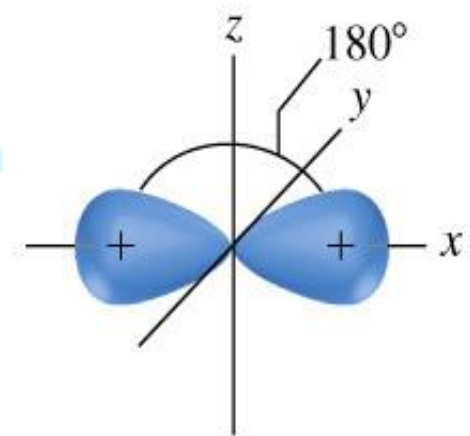
Lai hóa sp



Combine to generate
two sp orbitals



Which are
represented
as the set

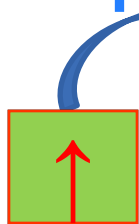




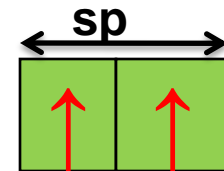
BLK=1; 180°

số cặp e quanh Be = $\frac{1}{2}(16 - 8 \cdot 2) + 2 = 0 + 2 = 2 \rightarrow sp$

Be* 2s¹ 2p¹

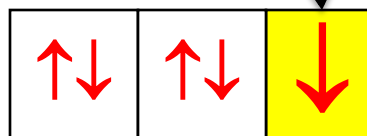


Lai hoá



sp

Cl: 3s² 3p⁵



Cl: 3s² 3p⁵



3p

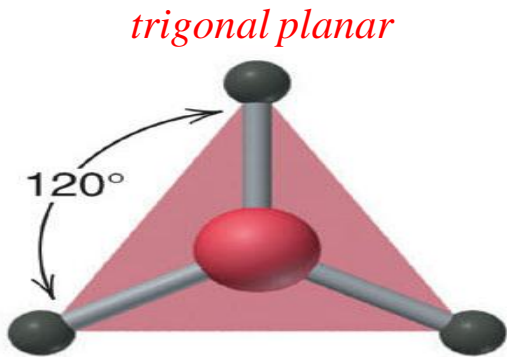
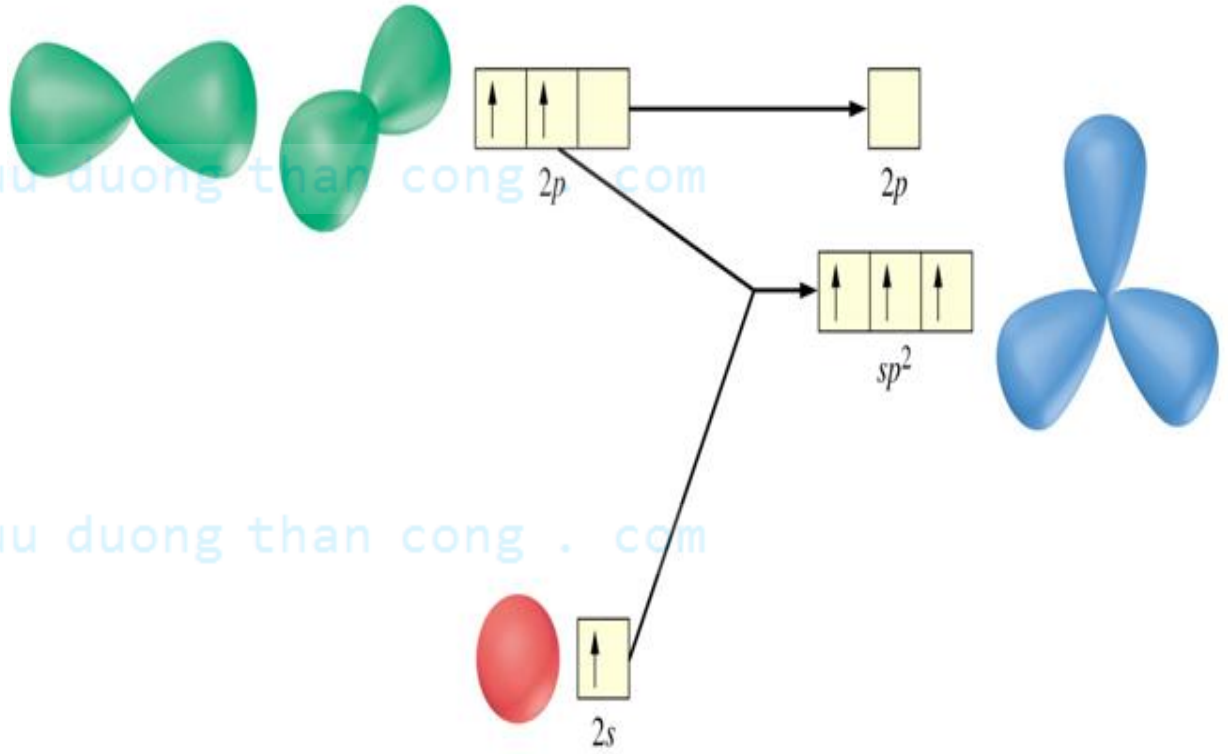
Hai AO lai hóa của Be

3p

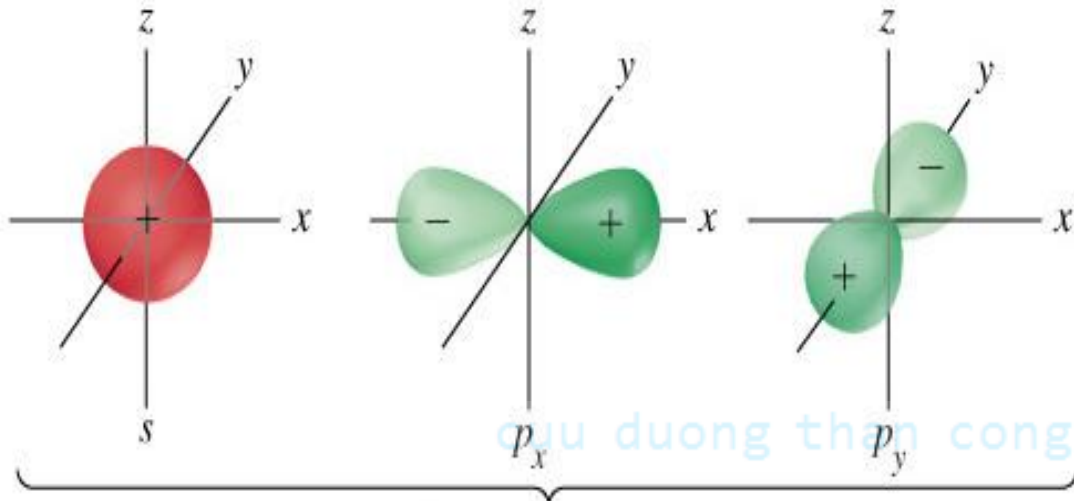
Lai hóa sp^2

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

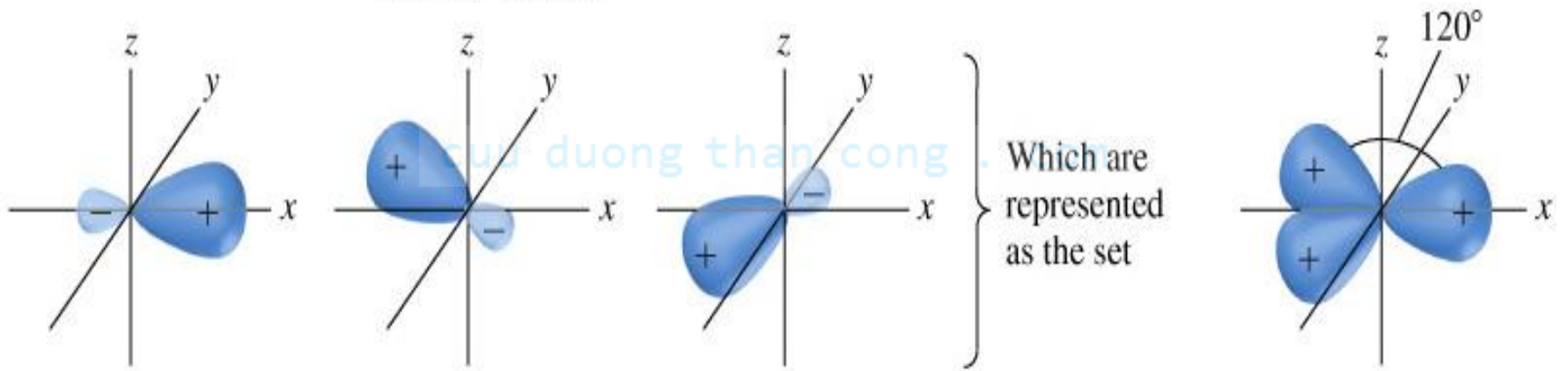
AB_3E_0 , AB_2E_1 - góc hóa trị 120°



Lai hóa sp^2

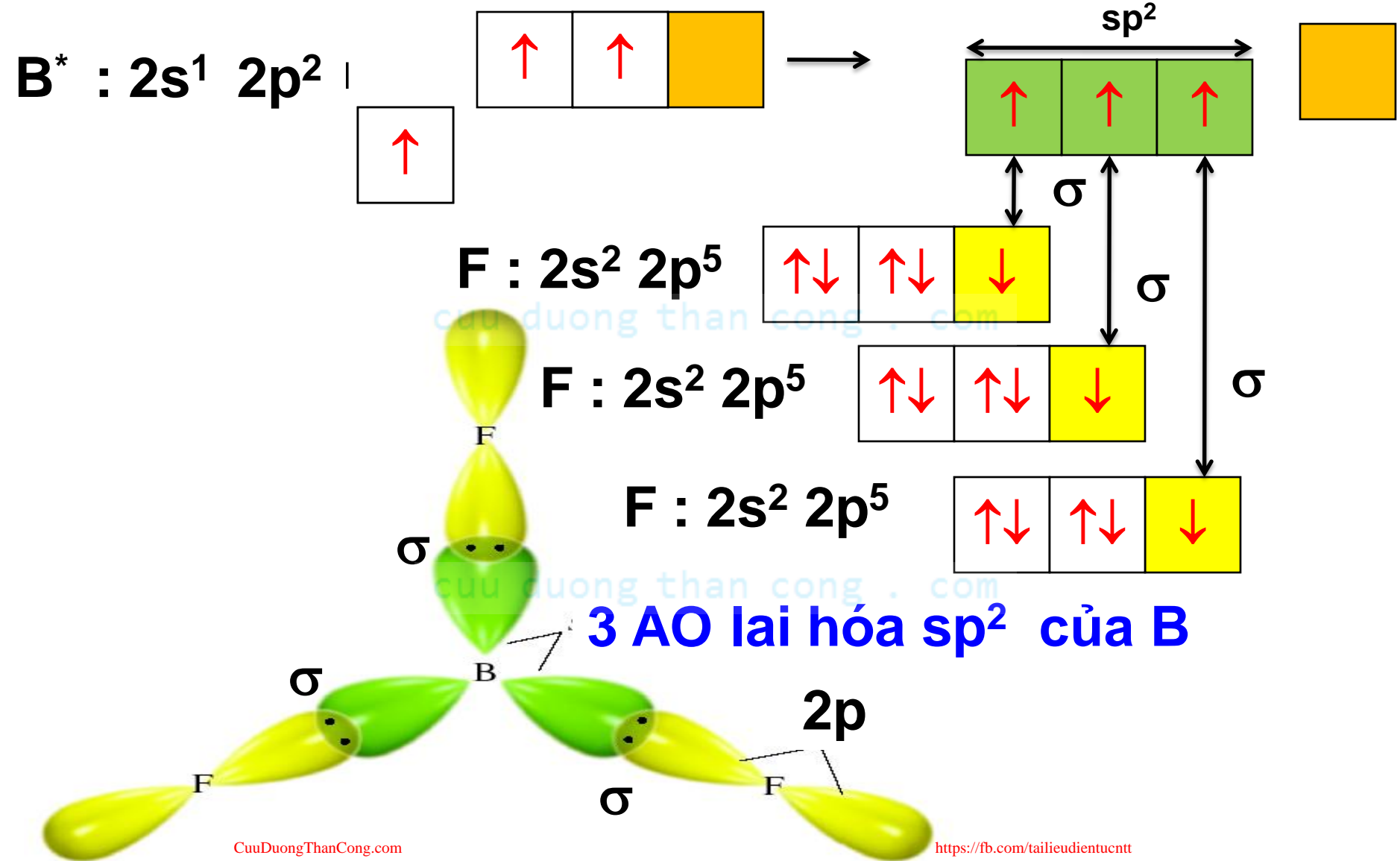


Combine to generate
three sp^2 orbitals





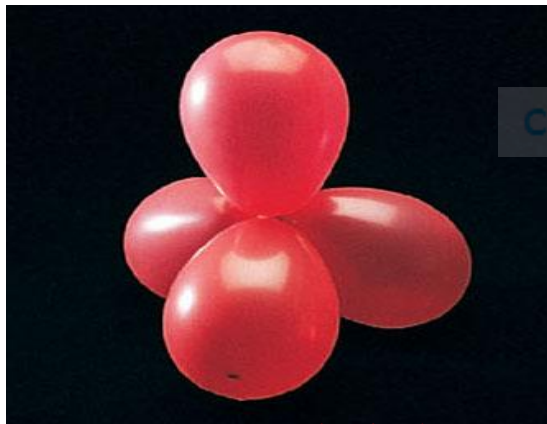
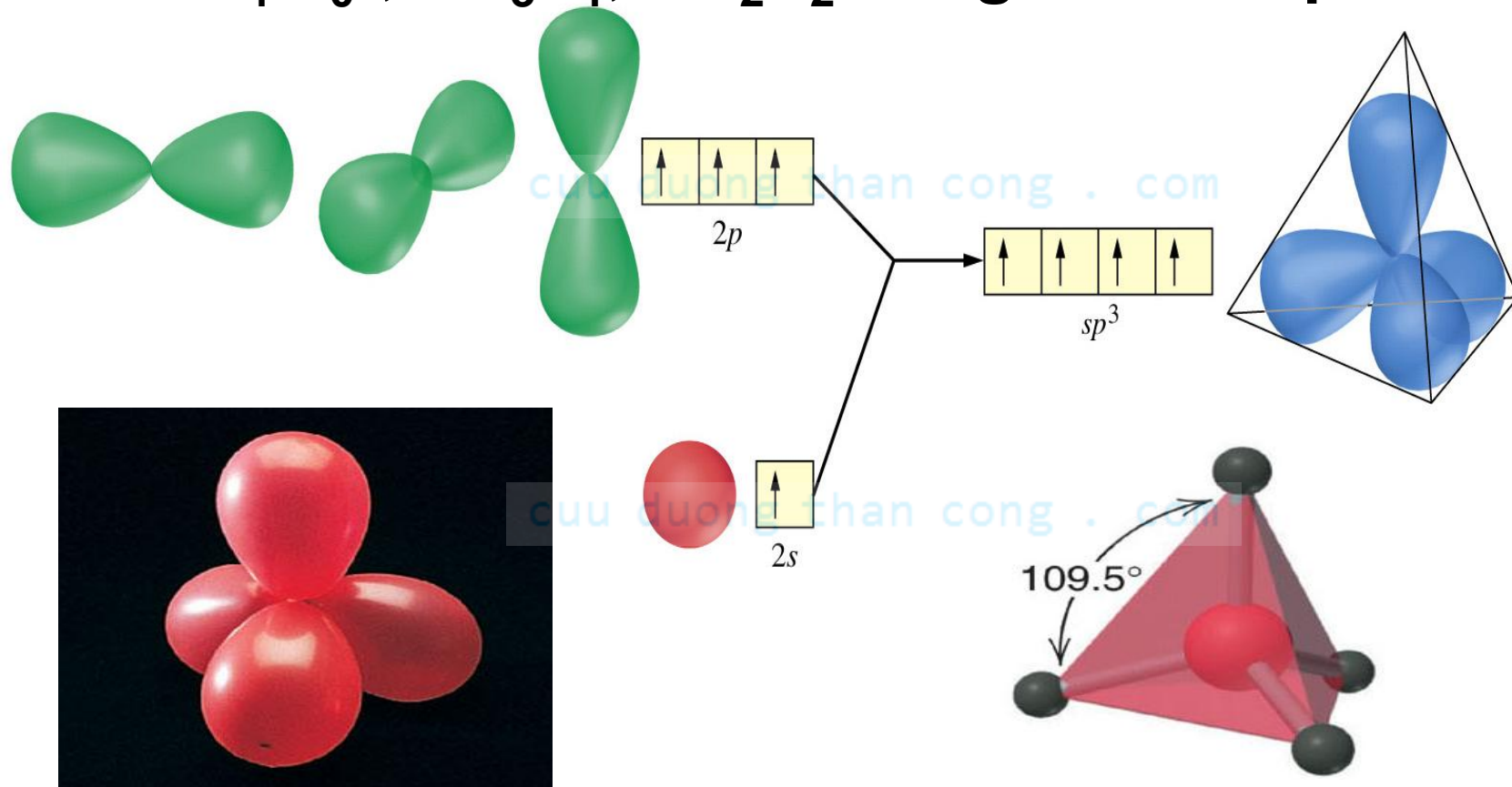
số cặp e quanh B = $\frac{1}{2}(3 + 3 \cdot 7 - 8 \cdot 3) + 3 = 0 + 3 = 3 \rightarrow sp^2$



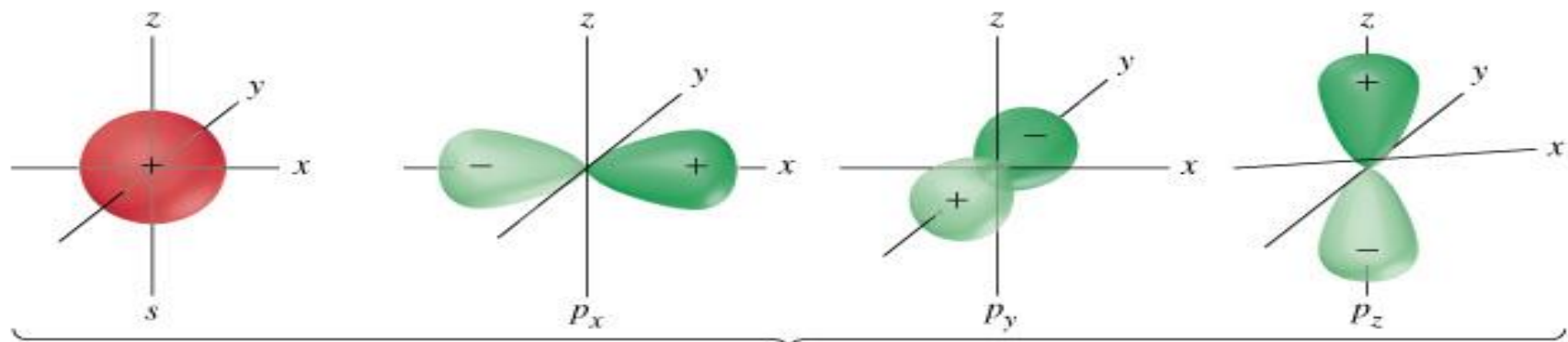
Lai hóa sp^3

Số cặp e quanh A = 4 \rightarrow A ở trạng thái lai hóa sp^3

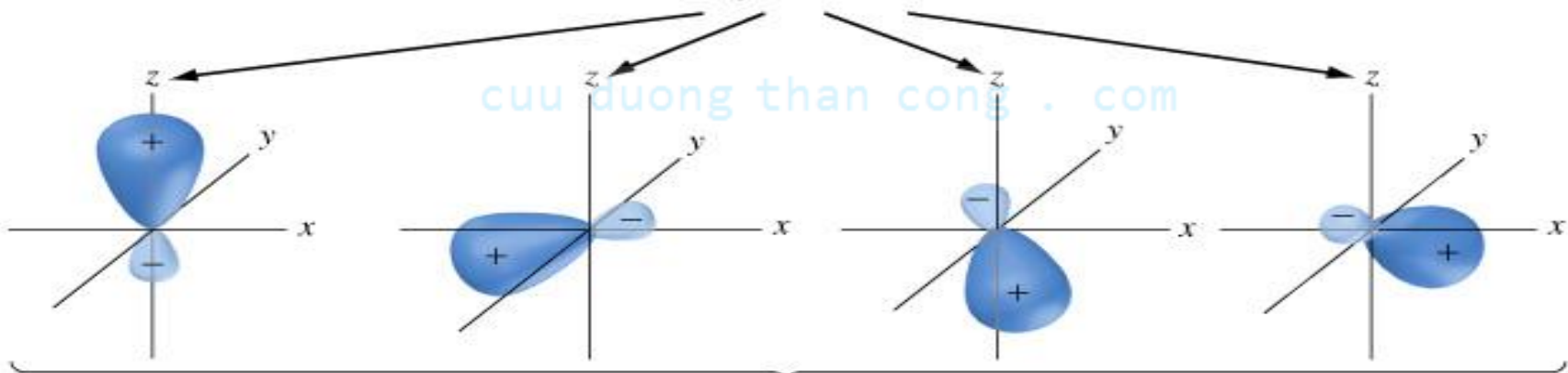
AB_4E_0 , AB_3E_1 , AB_2E_2 - góc hóa trị $109^{\circ}28'$



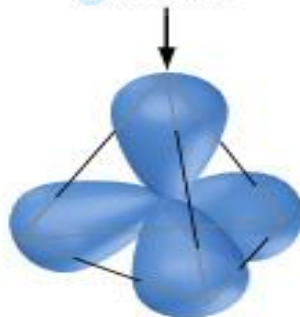
tetrahedral
CuuDuongThanCong.com



Combine to generate
four sp^3 orbitals

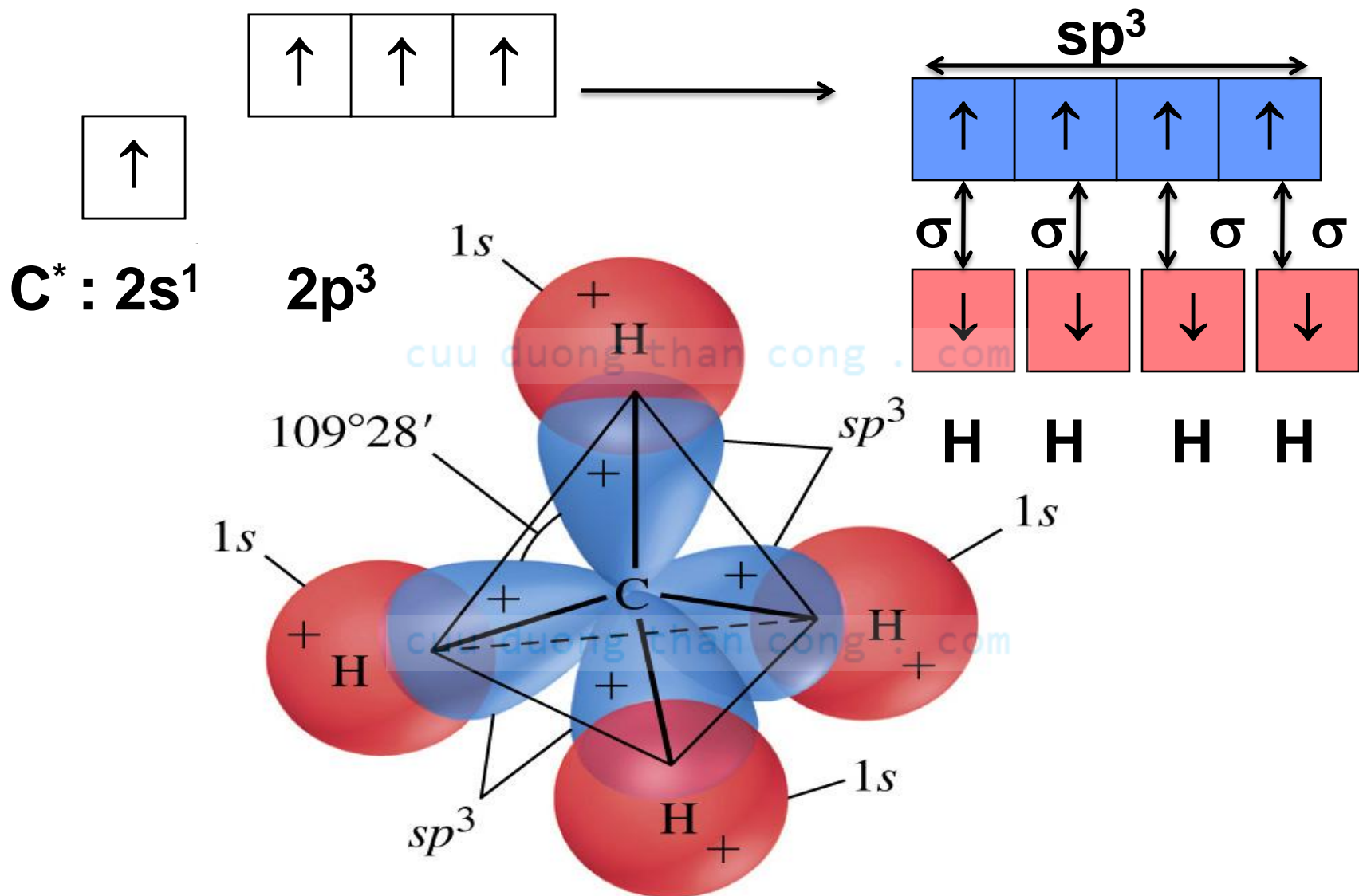


Which are represented
as the set

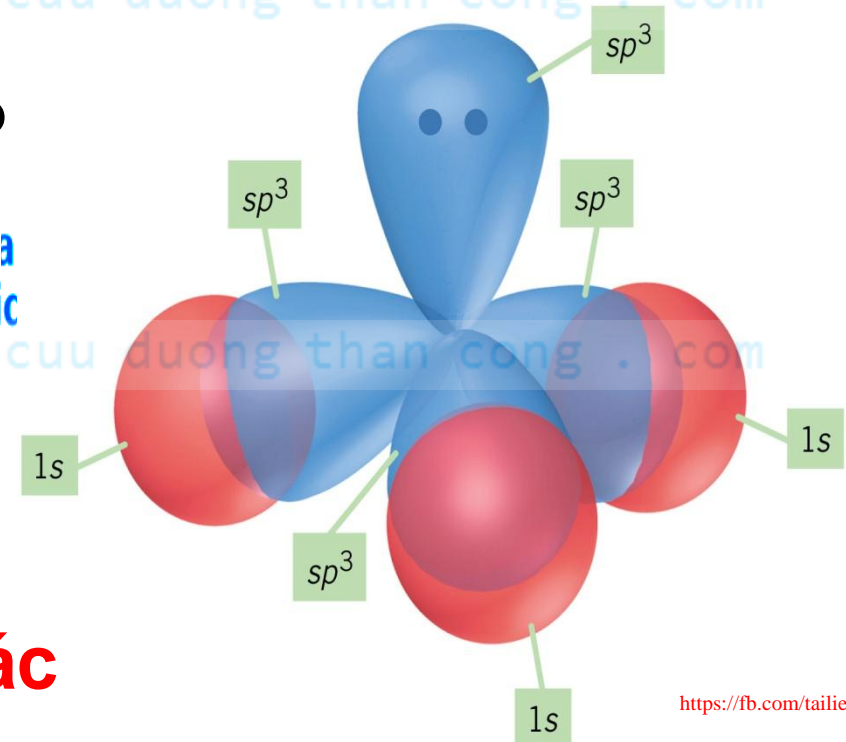
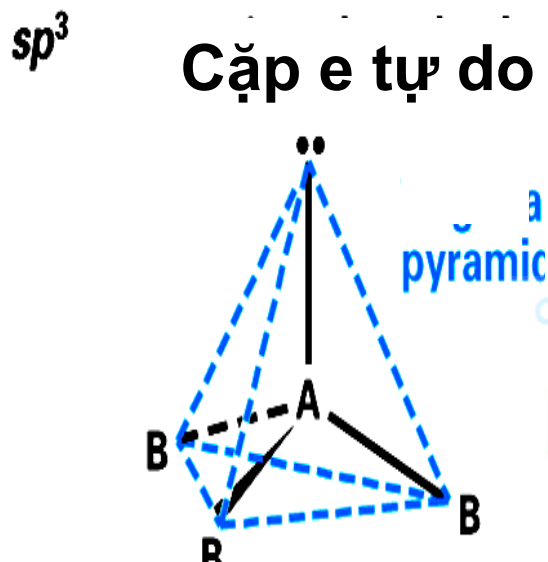
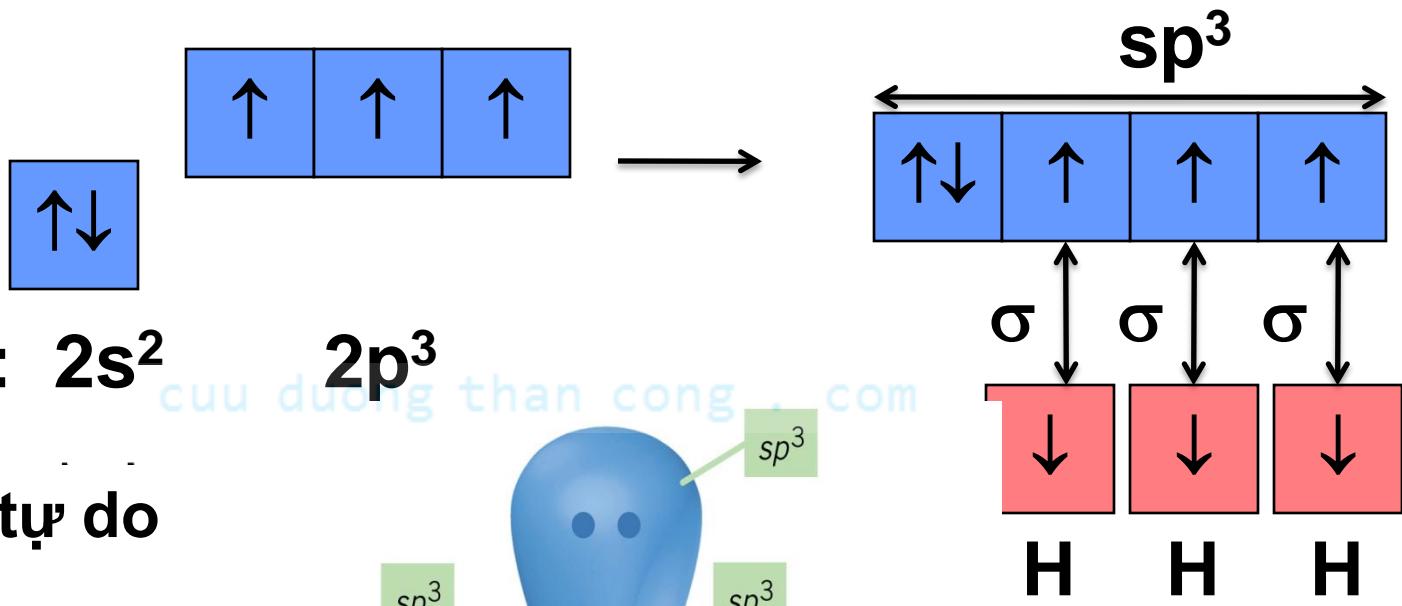


CH₄ (AB₄) blk=1 ; 109° 5

số cặp e quanh C = $\frac{1}{2}(8-2 \cdot 4)+4=0+4=4 \rightarrow sp^3$



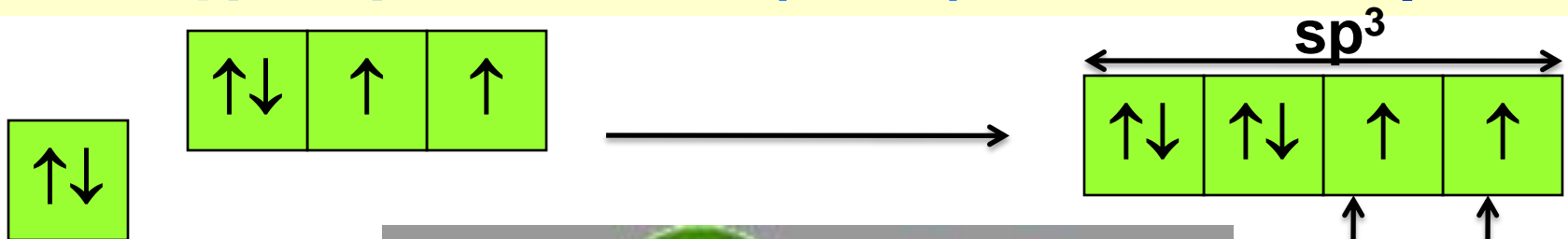
NH₃ (AB₃E₁) blk=1 ; HNH=107° 3
số cặp e quanh N=1/2(8-2.3)+3=1+3=4 → sp³



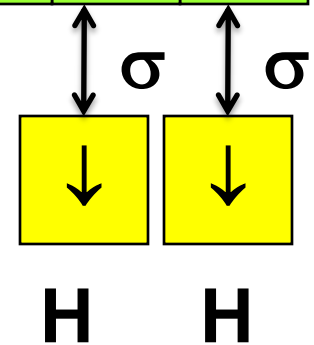
Tháp tam giác
 CuuDuongThanCong.com

H_2O (AB_2E_2) $\text{blk}=1$; $\text{HOH}= 104^\circ 5$

số cặp e quanh O = $\frac{1}{2}(8-2.2)+2=2+2=4 \rightarrow \text{sp}^3$

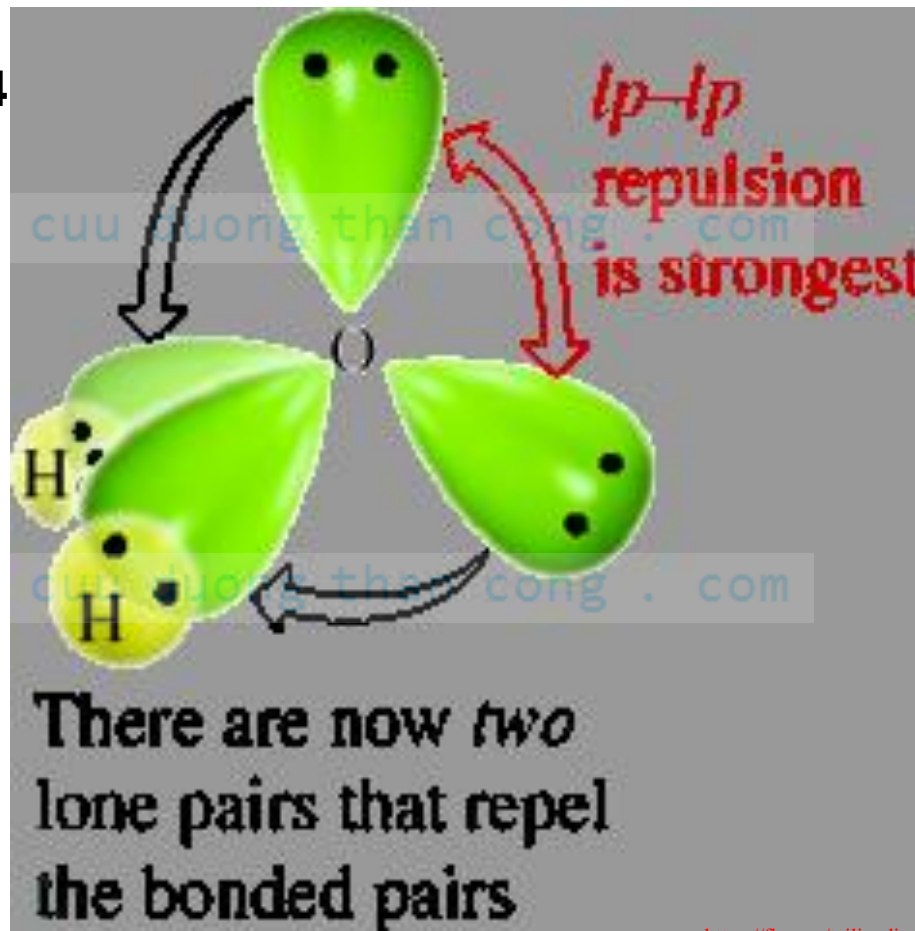
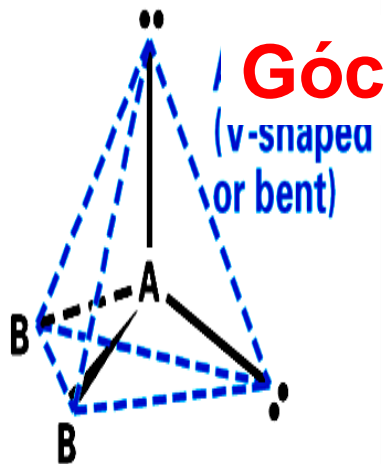


O : $2s^2$ $2p^4$



sp^3

2 unshared pairs



Ảnh hưởng của cặp điện tử tự do đến góc hóa trị



cuuduongthancong.com

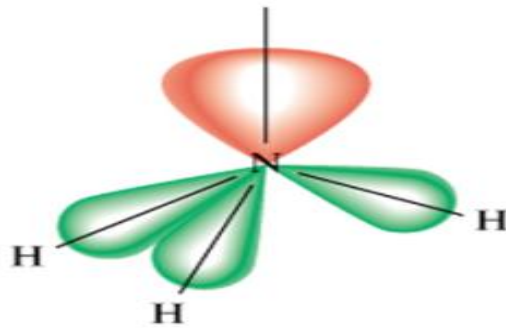
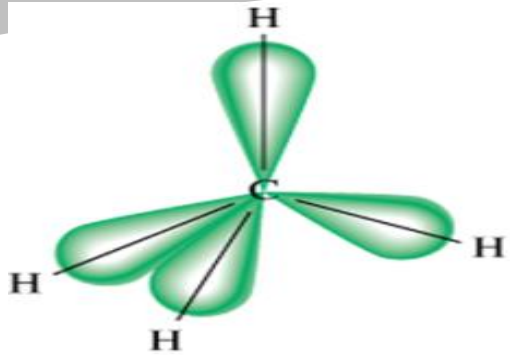
→ Khi hình thành hợp chất, các AO không liên kết chiếm vị trí sao cho cách xa các AO liên kết nhất

cuuduongthancong.com

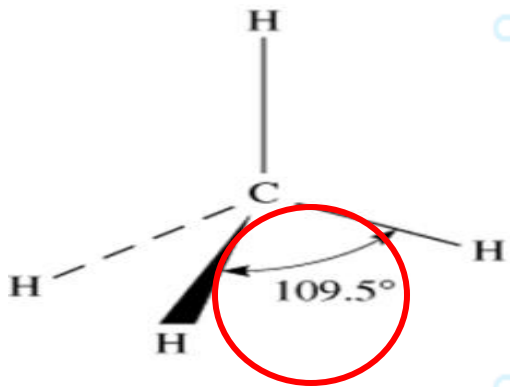
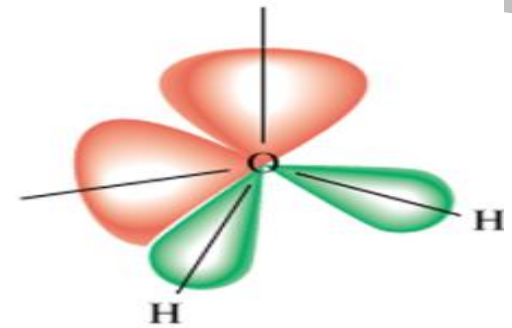
Dự đoán cấu hình không gian của phân tử

- Đối với các phân tử AB_n không có chứa AOLH tự do:
Góc $lk = \text{góc LH}$
- Đối với các phân tử AB_n có AOLH tự do:
 - Hiệu ứng đẩy của $\uparrow\downarrow$ tự do $>$ của $\downarrow\uparrow$ LK $>$ của $\uparrow \rightarrow$ phân tử càng có nhiều $\downarrow\uparrow$ tự do, góc lk càng bị thu hẹp
 - **Nếu $X_A < X_B$** : Đám mây e nằm lệch về phía B hơn \rightarrow **góc dễ bị thu hẹp hơn**
 - **Nếu $X_A > X_B$** : Đám mây e nằm lệch về phía A hơn \rightarrow **đẩy mạnh \rightarrow mở rộng góc liên kết**

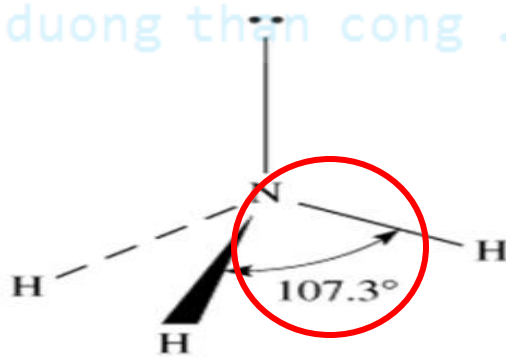
Ảnh hưởng của cặp điện tử tự do



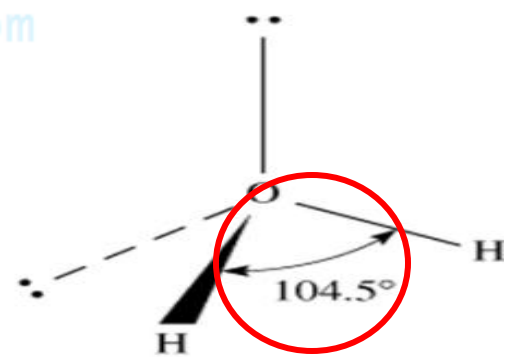
(a)



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



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



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

Tính phân cực của liên kết

Đám mây e liên kết phân bố giữa 2 hạt nhân ngử:

- Khi 2 ngử tương tác giống nhau: liên kết **không phân cực**
- Khi 2 ngử tương tác khác nhau: liên kết **phân cực**.
 - Đám mây e lệch về phía nguyên tử có độ âm điện lớn hơn → nguyên tử phân cực âm
 - Nguyên tử kia sẽ phân cực dương

A – B

$X_A = X_B$

cht đồng cực

A – B

$X_A < X_B$

cht có cực

A – B

$X_A \ll X_B$

ion

Sự phân cực của liên kết cộng hoá trị



$$\chi_{\text{F}} = \chi_{\text{F}}$$

Cl

Lk cht đồng cực



$$\chi_{\text{H}} < \chi_{\text{Cl}}$$

Lk cht có cực



Cl bị phân cực âm

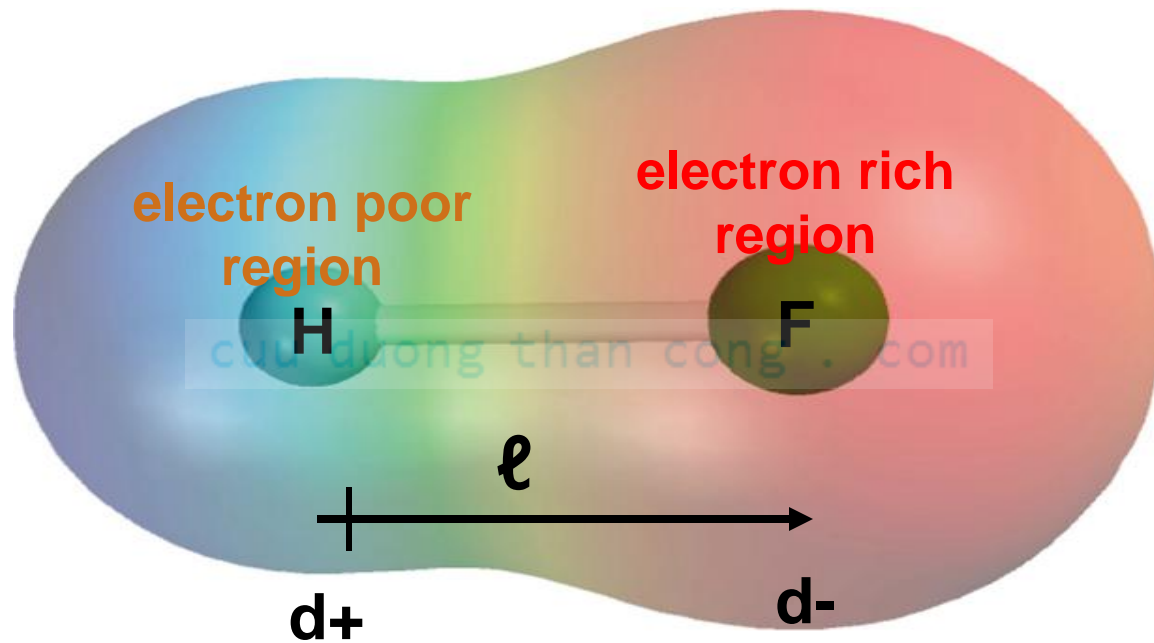
H bị phân cực dương



$$\chi_{\text{Na}} \ll \chi_{\text{Cl}}$$

Lk ion

Momen lưỡng cực và phân tử có cực



Momen lưỡng cực $m = \delta \times \ell$

δ : Điện tích [đơn vị tính điện]

ℓ : khoảng cách giữa hai điện tích [cm]

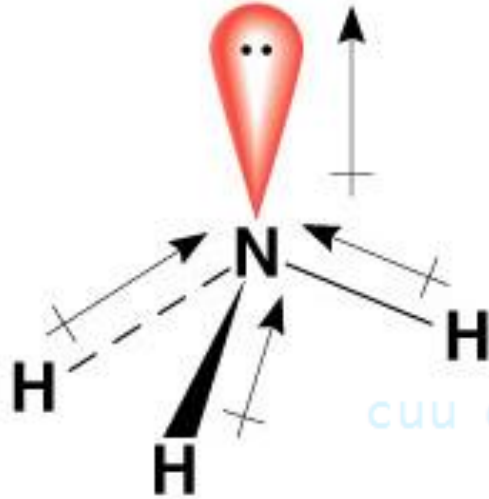
ĐIỀU KIỆN PHÂN TỬ CỘNG HÓA TRỊ CÓ CỰC

- Liên kết cộng hóa trị có cực
- Cấu tạo phân tử không đối xứng

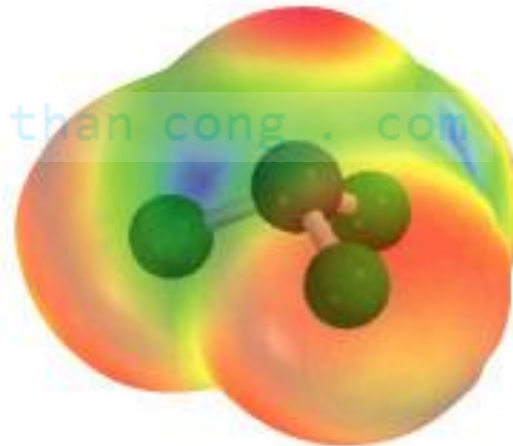
cuu duong than cong . com

Momen lưỡng cực của phân tử là tổng vectơ 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

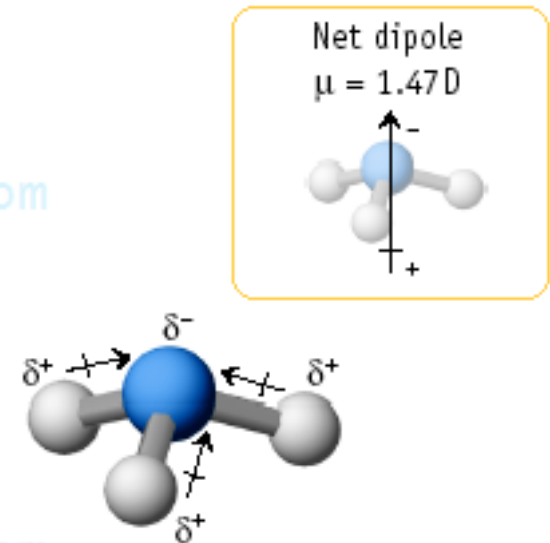
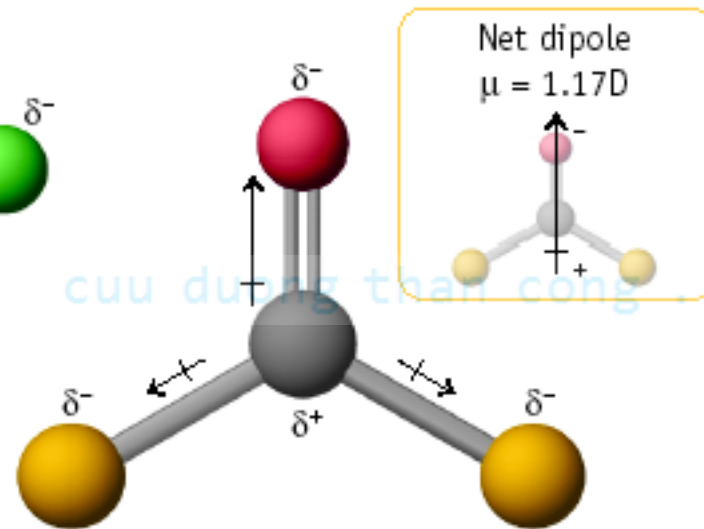
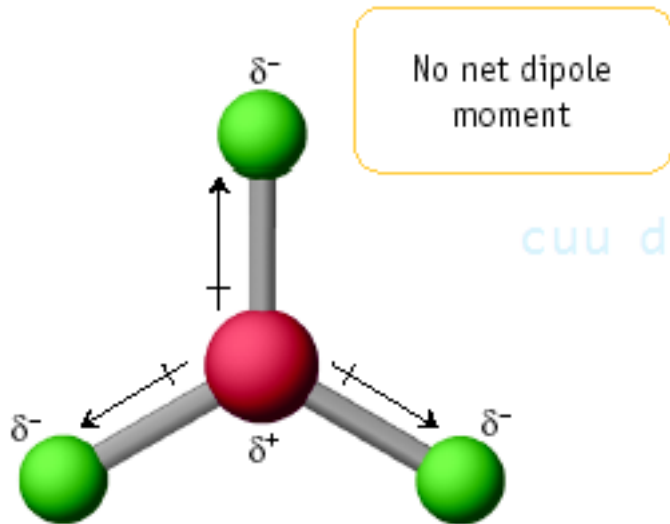


Resultant dipole moment = 0.24 D

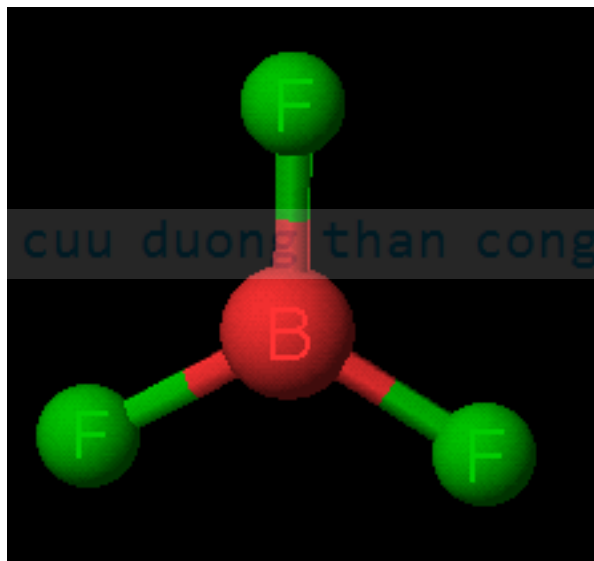
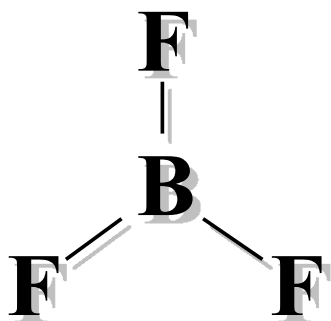


Có cực hay không cực?

BF₃, Cl₂CO, và NH₃.



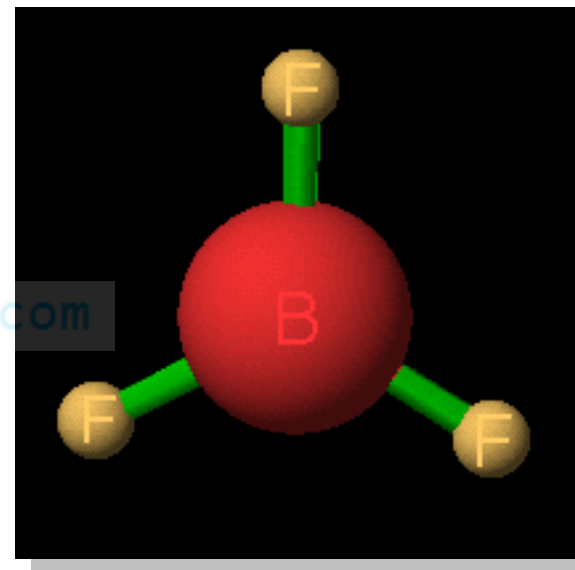
Phân tử không cực, BF_3



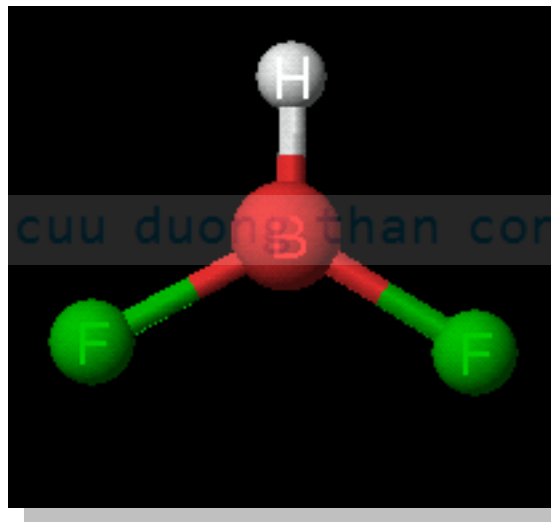
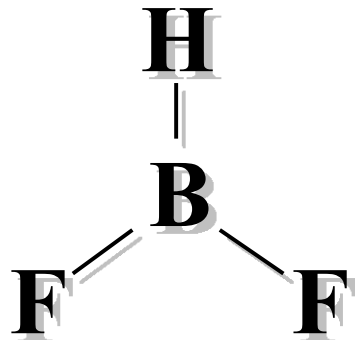
Liên kết B—F trong ptử BF_3 là có cực.

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

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

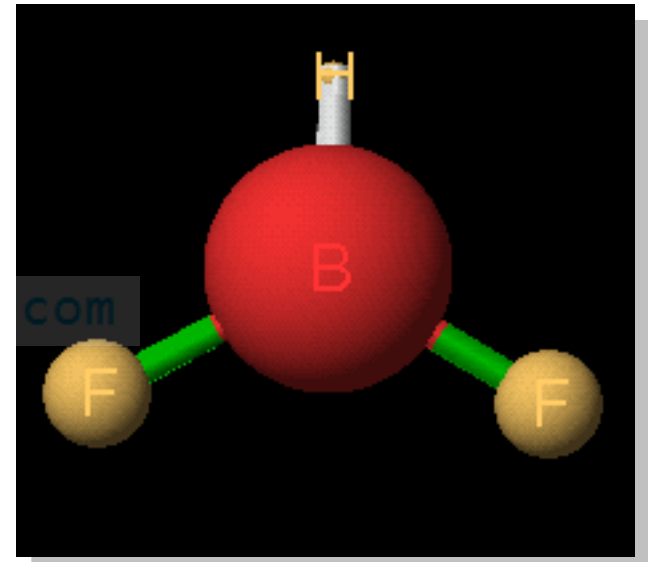


Phân tử có cực, HBF_2

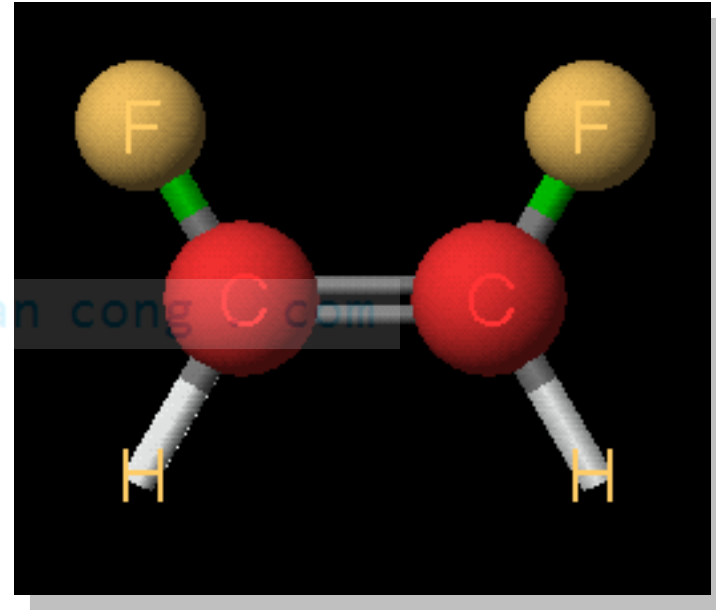
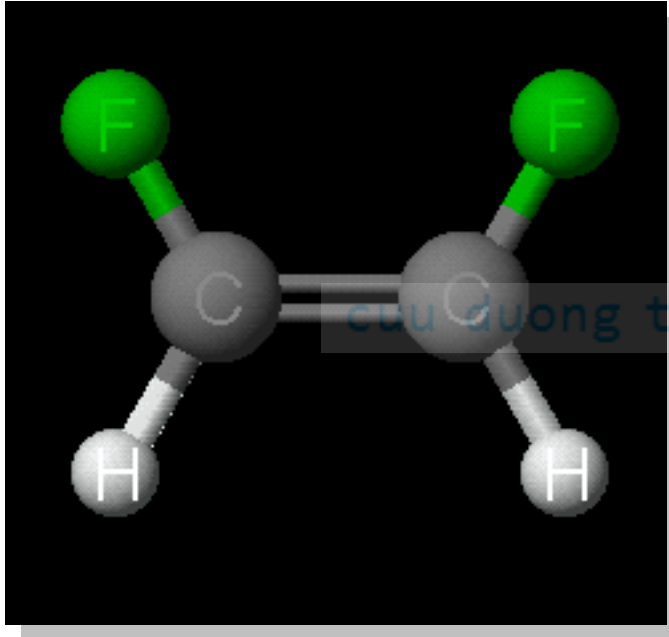


B bị phân cực dương nhưng H & F bị phân cực âm.

Liên kết B—F và B—H trong HBF_2 là có cực. Nhưng do ptử không đối xứng nên có cực.

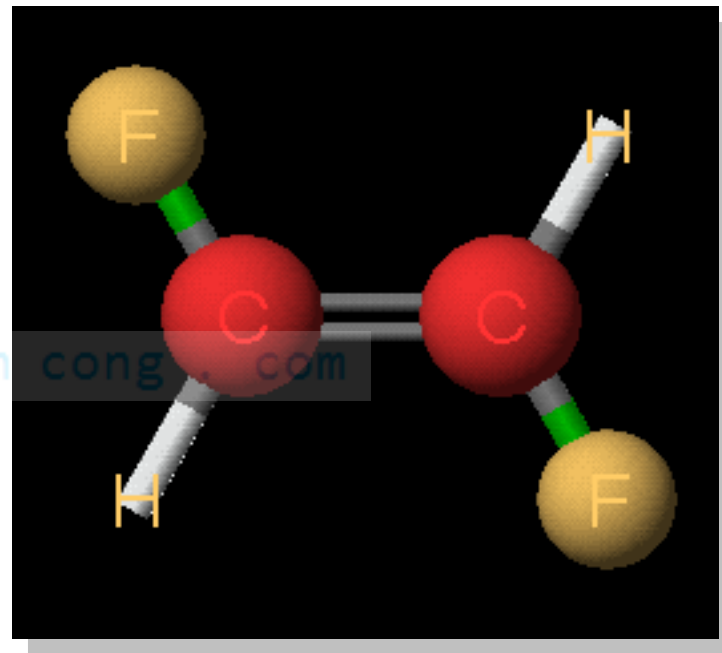
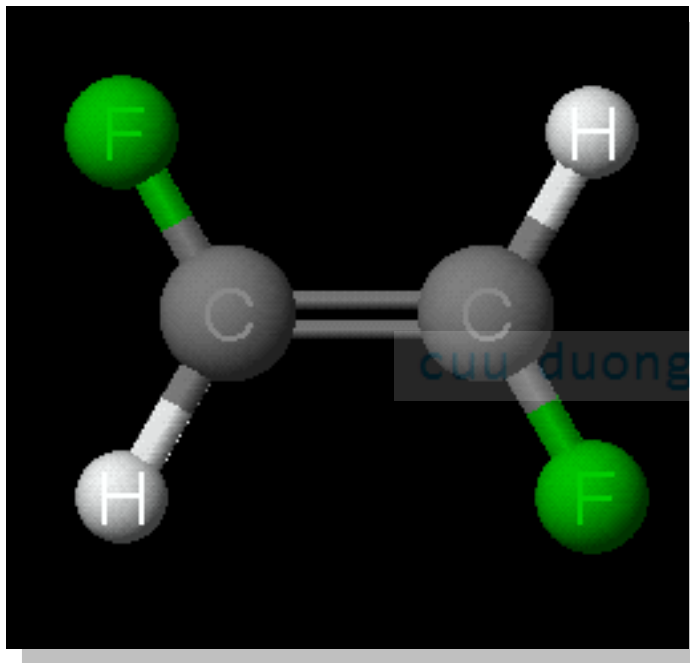


Substituted Ethylene - cis



- 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.**

Substituted Ethylene - trans



- 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**

Nhận xét về phương pháp VB

ƯU ĐIỂM: Phương pháp VB giải quyết được một số vấn đề của liên kết cộng hóa trị:

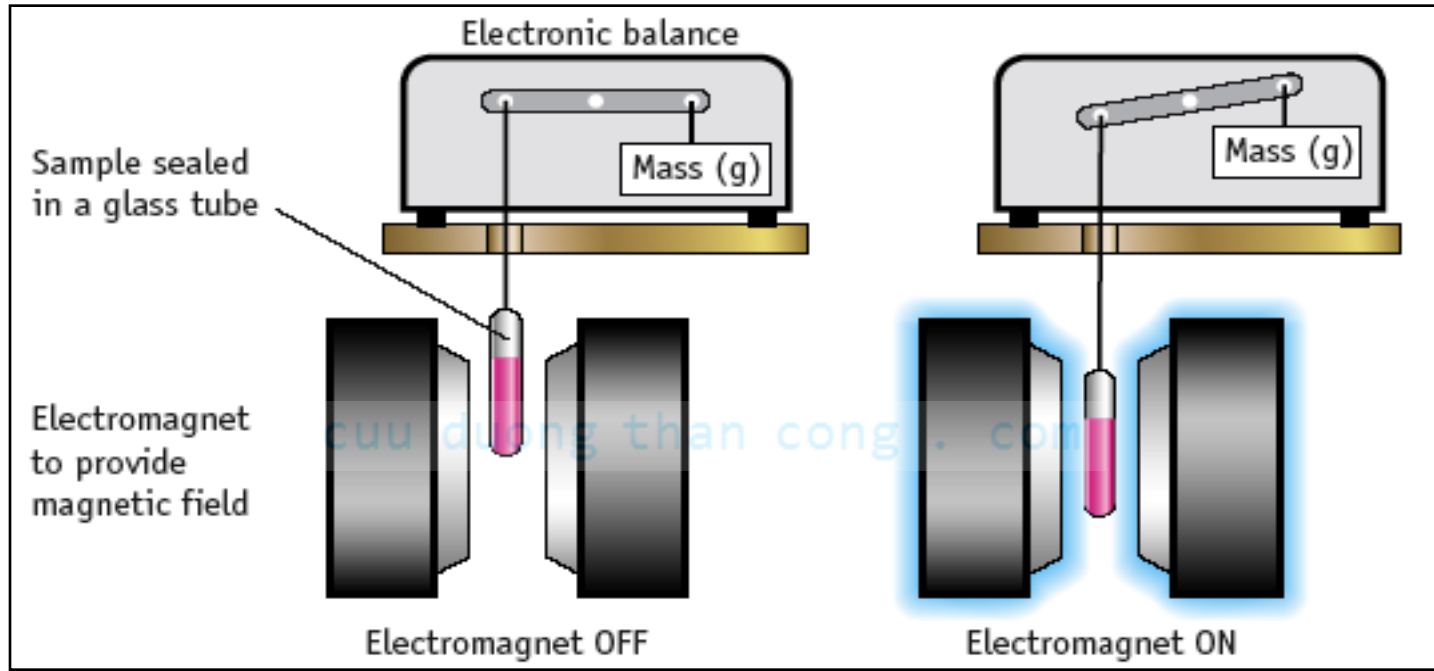
- Khả năng tạo liên kết cộng hóa trị
- Các đặc trưng của liên kết
- Giải thích được cấu trúc và tính chất hóa học của nhiều phân tử
- Dễ hình dung

Nhận xét về phương pháp VB

NHƯỢC ĐIỂM: Chưa được tổng quát, còn nhiều hiện tượng thực nghiệm không thể giải thích được bằng phương pháp này:

- Tính thuận từ của O_2
- Sự tồn tại khá bền của ion phân tử mặc dù có số electron lẻ
- Màu sắc, quang phổ của phân tử ...

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**.