

www.mientayvn.com

Dịch tiếng anh chuyên ngành khoa học tự nhiên và kĩ thuật.

Dịch các bài giảng trong chương trình học liệu mở của học viện MIT, Yale.

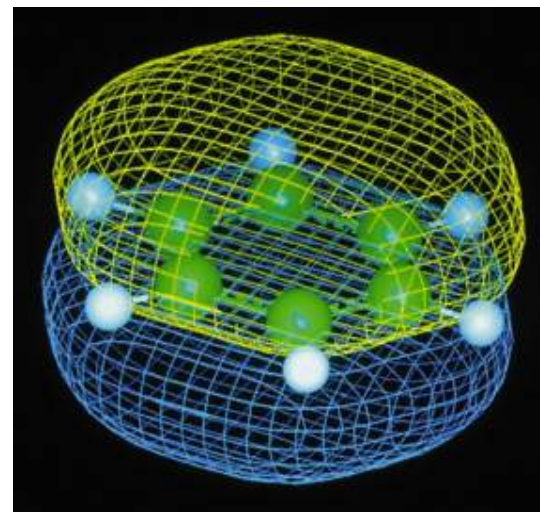
Tìm và dịch tài liệu phục vụ cho sinh viên làm seminar, luận văn.

Tại sao mọi thứ đều miễn phí và chuyên nghiệp ???

Trao i tr c tuy n t i:

www.mientayvn.com/chat_box_hoa.html

HÓA HỌC TỔNG



Chương 4: Liên kết hóa học và cấu tạo phân tử

Nội dung

1. Những khái niệm cơ bản về liên kết hóa học
2. Liên kết ion
3. Liên kết cộng hóa trị
4. Liên kết kim loại
5. Liên kết hydro
6. Liên kết Van Der Waal
7. Bài tập

4.1 Những khái niệm cơ bản về liên kết hoá học

4.1.1 Bản chất của liên kết.

- Theo quan niệm hiện tại các loại liên kết hoá học đều có bản chất giống nhau vì suy cho cùng là do tương tác của các hạt mang điện là hạt nhân nguyên tử và electron
- Trong liên kết hoá học chỉ có electron của các phân lớp ngoài cùng thể hiện: ns, np, (n-1)d và (n-2)f (chúng cũng gọi là các electron hóa trị)
- Theo CHLT, nghiên cứu liên kết là quá trình nghiên cứu sự phân bố mật độ electron trong trạng thái hạt nhân của các hạt nhân của các nguyên tử tạo ra phân tử.
- Các loại liên kết chủ yếu trong hoá học là liên kết cộng hoá trị và liên kết ion, ngoài ra còn có các liên kết kim loại, và các liên kết yếu như liên kết cộng hoá trị là liên kết Van der Waals, liên kết hydro

4.1.2 Một số đặc trưng của liên kết

1. dài liên kết:

là khoảng cách giữa hai hạt nhân nguyên tử liên kết với nhau.

Ví dụ Liên kết:	H-F	H-Cl	H-Br	H-I
d (Å)	0,92	1,28	1,42	1,62

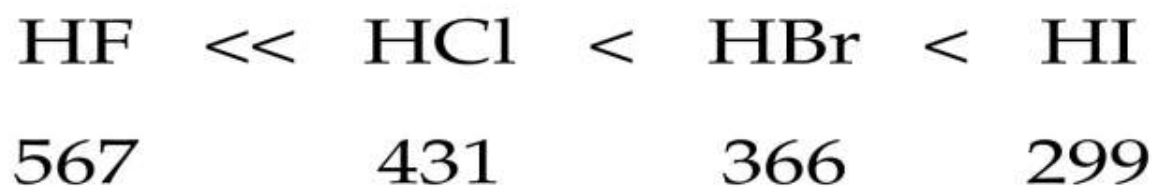
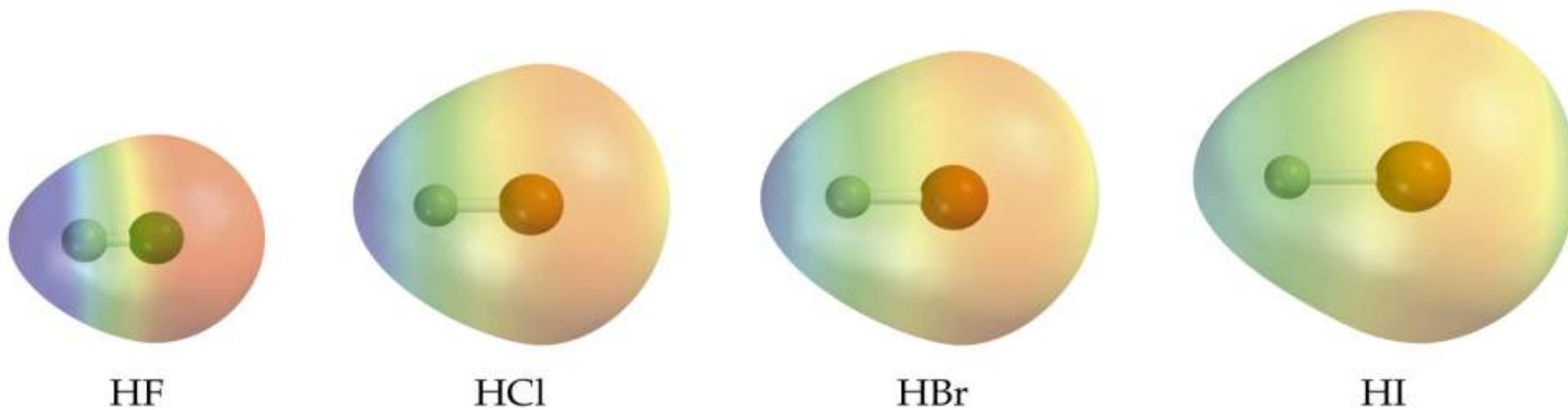
- Công thức tính gần đúng dài liên kết (khi các nguyên tử có âm ion gần nhau): $d_{A-B} = r_A + r_B$
- Nếu âm ion khác nhau thì: $d_{A-B} = r_A + r_B - 0,09|Z_A - Z_B|$



Độ dài liên kết

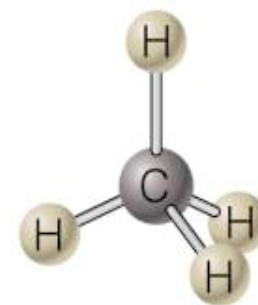
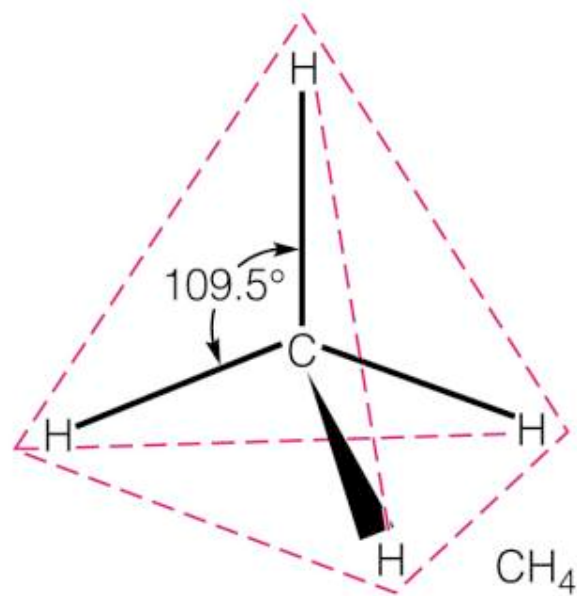
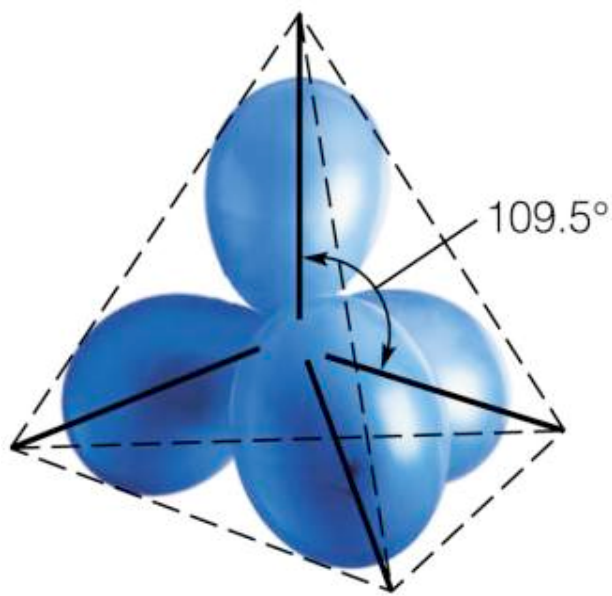
dài liên kết phụ thuộc vào:

- Kiểu liên kết, bản chất liên kết: dài liên kết giảm khi bản chất liên kết tăng.
- Năng lượng liên kết: năng lượng liên kết cao thì dài liên kết nhỏ.
- Độ dài liên kết phụ thuộc vào trạng thái hoá trị của các nguyên tử, bản chất phân tử.
- Độ dài liên kết có thể xác định chính xác bằng thực nghiệm như các phương pháp vật lý hiện đại: nhiễu xạ röntgen, quang phổ phân tử ... Còn tính toán bằng lý thuyết thì chỉ cho kết quả chính xác tương đối.

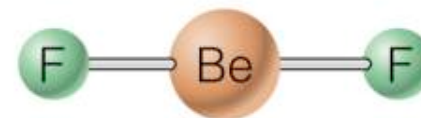
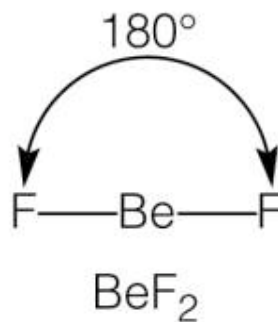
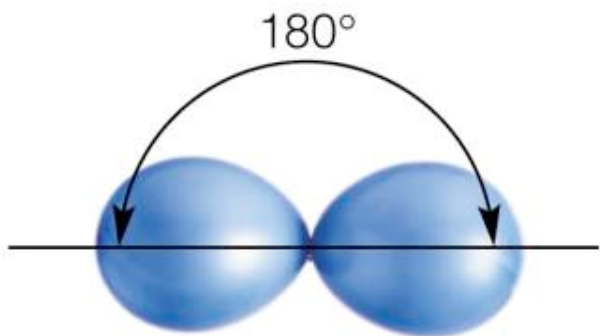
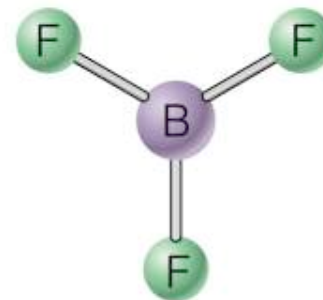
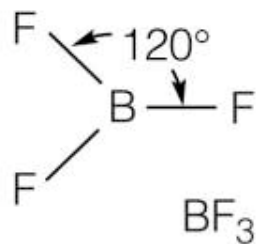
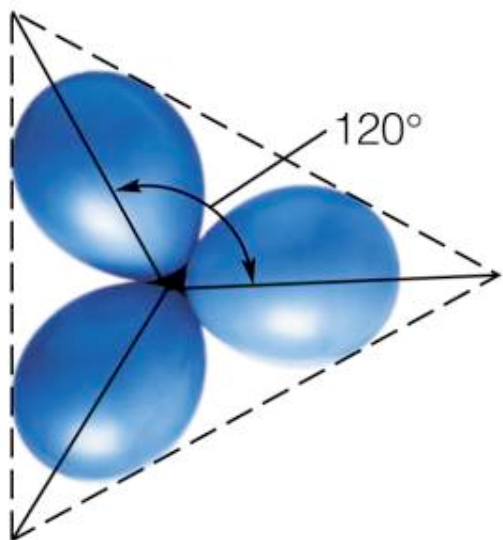


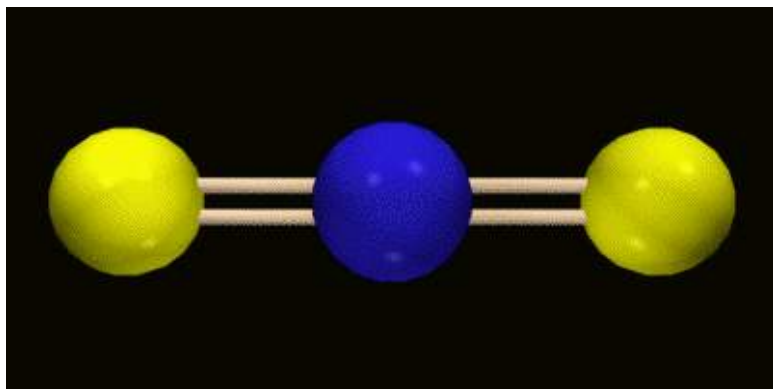
2 Góc hoá trị

- Góc hoá trị là góc tạo thành bởi 2 orbital liên kết của nguyên tử trung tâm với 2 orbital liên kết.
- Góc hoá trị phụ thuộc vào bản chất nguyên tử tác động, kiểu phối trí, cấu hình không gian của phân tử.

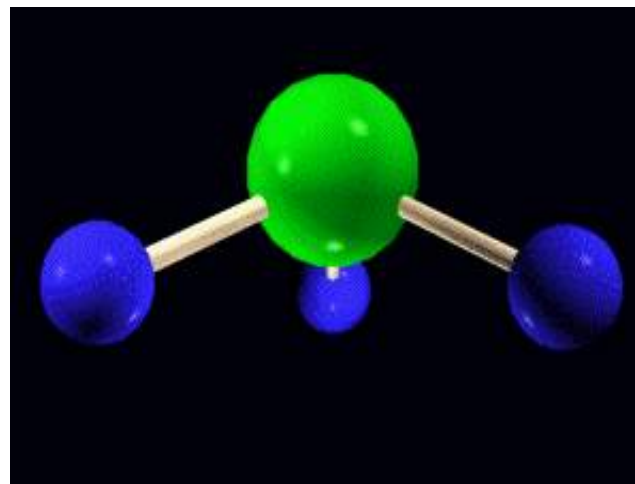


Góc hoá trị

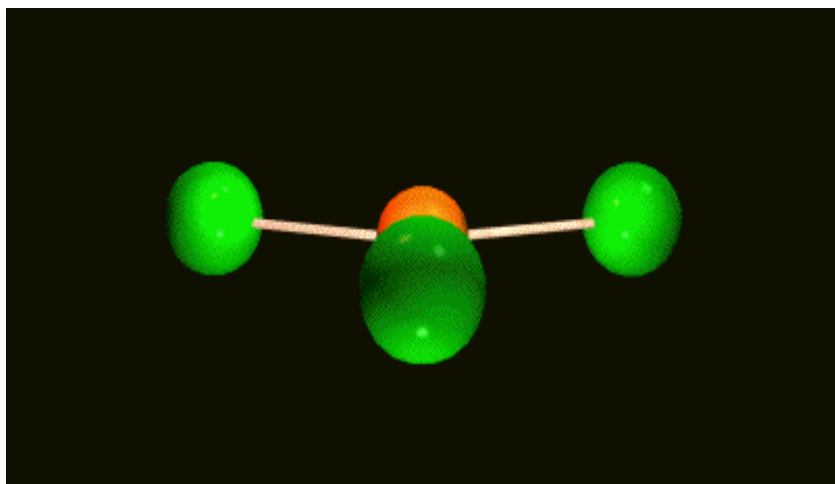




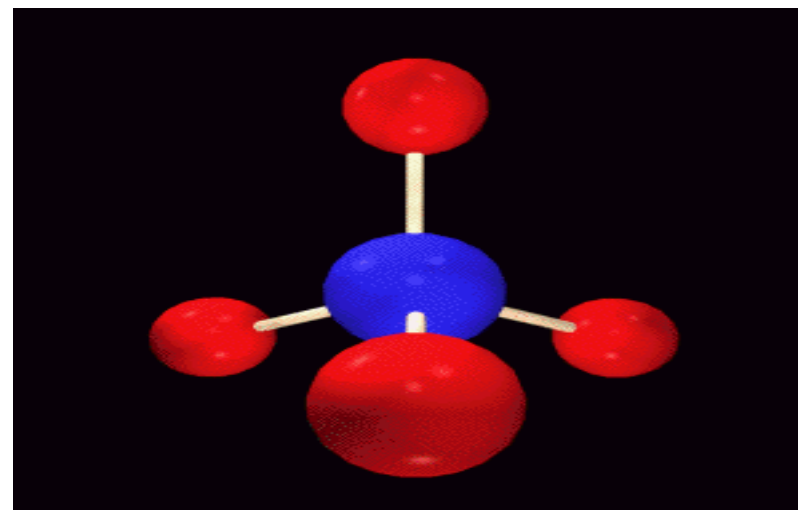
ng th ng- CO_2



NH_3 hình chóp



BCl_3 tam giác



T di n, CH_4

3. Bậc liên kết

- **Bậc liên kết là số liên kết tạo thành giữa 2 nguyên tử trong tác tử phân tử**
- Trong liên kết cộng hóa trị thì bậc liên kết xác định số cặp electron tham gia liên kết giữa hai nguyên tử
- Liên kết đơn có bậc liên kết là 1, liên kết đôi có bậc liên kết bằng 2, liên kết ba có bậc liên kết bằng 3
- Trong các hợp liên hợp, bậc liên kết không phải là số nguyên mà sẽ thập phân
Ví dụ trong benzen bậc liên kết C-C là 1,5

4. Năng lượng liên kết

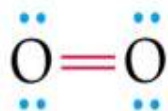
- **Năng lượng liên kết** là năng lượng thoát ra khi tạo thành liên kết đó và cũng bằng năng lượng cần tiêu tốn phá hủy liên kết có trong 1 mol phân tử trạng thái khí
- **Lưu ý:** Năng lượng liên kết và năng lượng phân ly của liên kết trùng nhau khi phân tử chỉ 2 nguyên tử

$$\text{ví dụ } E_{\text{H-H}} = E_{\text{pH}_2} = 431 \text{ kJ/mol}$$

Nhưng đối với phân tử nhiều nguyên tử thì năng lượng liên kết chỉ là giá trị trung bình, nó không trùng với năng lượng phân ly từng liên kết mà trong phân tử

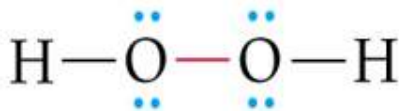


- Năng lượng liên kết phụ thuộc vào dài liên kết, bản chất liên kết, bản chất liên kết



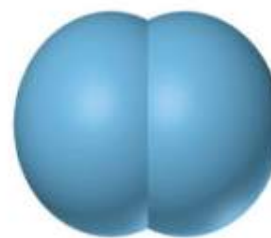
Bond length: 121 pm

Bond strength: 498 kJ/mol



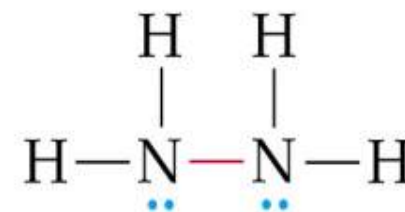
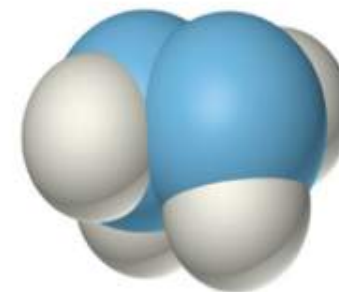
148 pm

213 kJ/mol



110 pm

945 kJ/mol



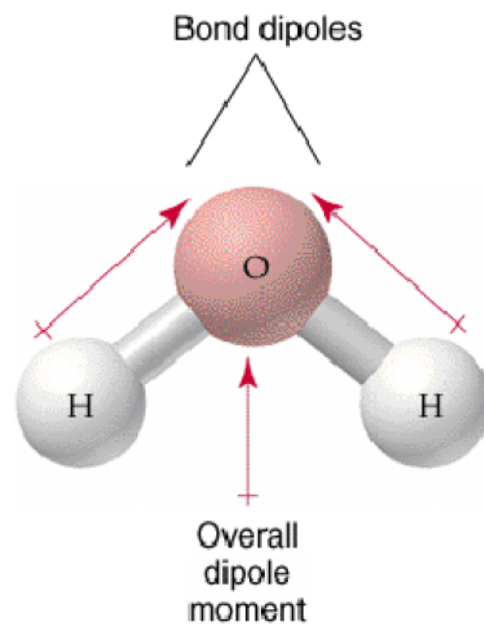
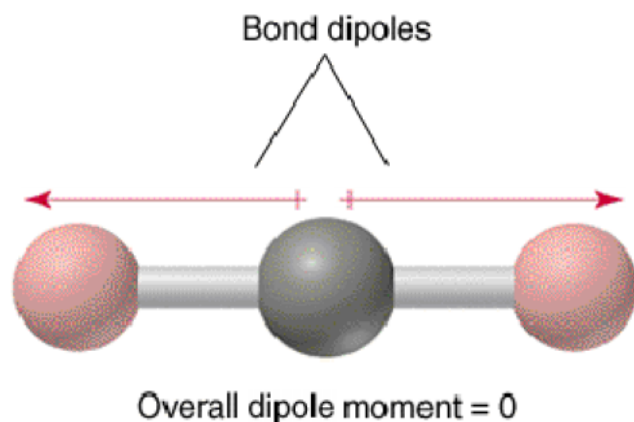
145 pm

275 kJ/mol

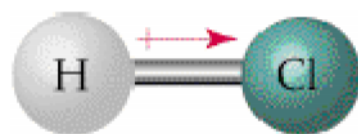
5. Momen lưỡng cực của liên kết

Để trình bày cho phân tử của liên kết và phân tử của phân tử là tổng momen lưỡng cực của nó: D

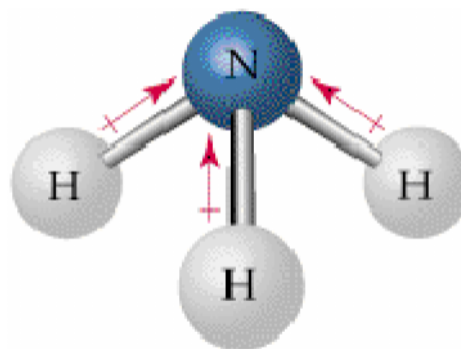
Momen lưỡng cực là tổng vector, chỉ quy về trục trung tâm điện tích dương qua điện tích âm



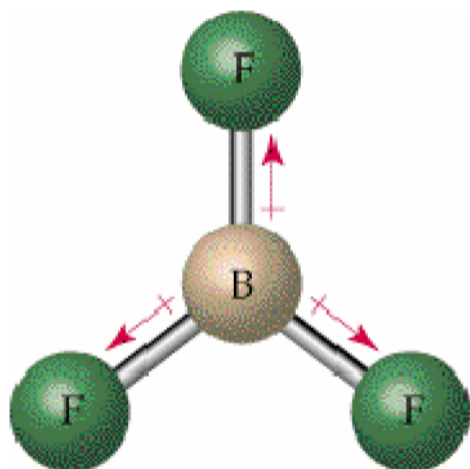
Momenting c c



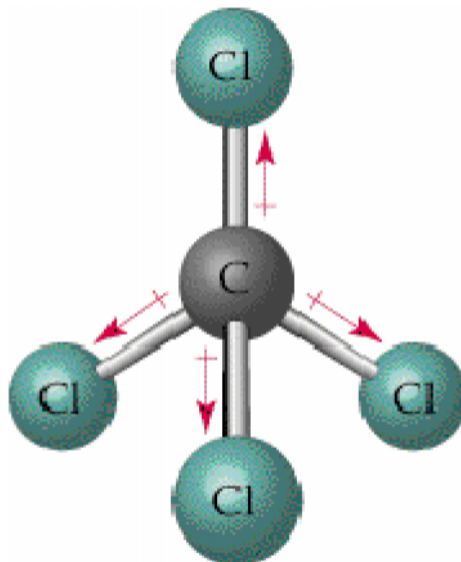
Polar



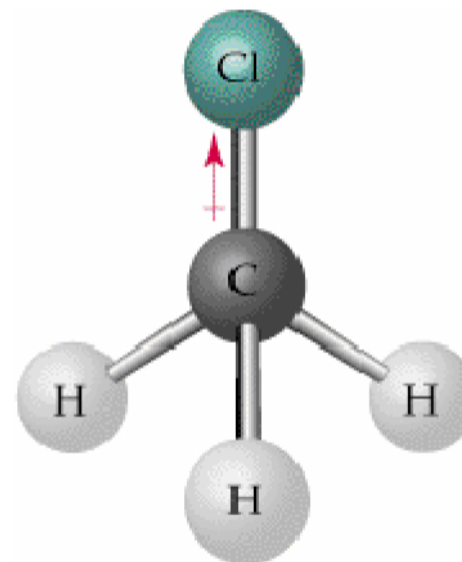
Polar



Nonpolar



Nonpolar



Polar

4.1.3 Sơ lược về lý thuyết lượng tử về liên kết hoá học và cấu tạo phân tử

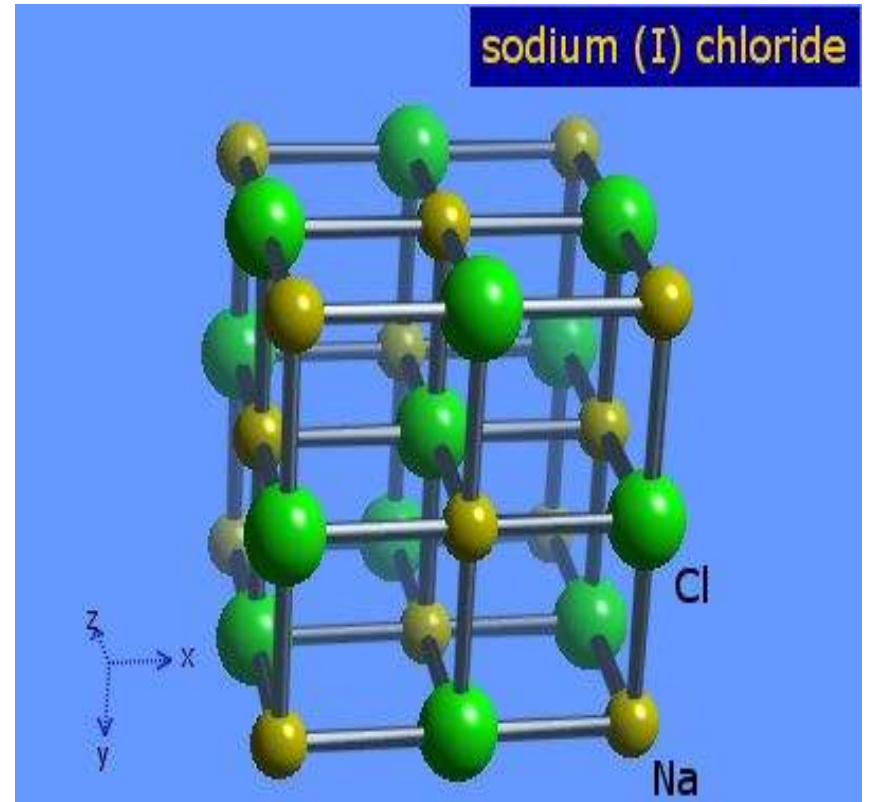
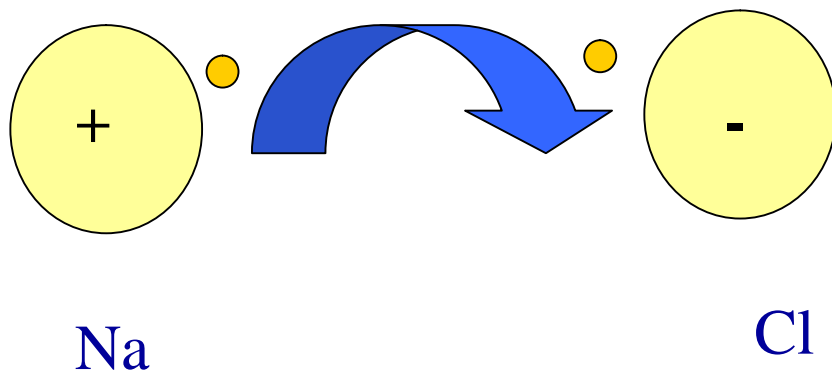
- Bản chất hoá học của liên kết hoá học và cấu trúc phân tử có thể giải thích tốt trên cơ sở của CHLT
- Hiện nay người ta cho rằng phân tử gồm một tập hợp các hạt nhân nguyên tử và các electron tương tác với nhau và có phân bố xác định trong không gian, tạo thành một cấu trúc bền vững
- Có nhiều thuyết khác nhau giải thích bản chất của liên kết hoá học, nhưng thuyết cơ sở đáng răn nhất là thuyết liên kết hoá trị VB và thuyết MO.
- Cơ sở của phương pháp là giải phương trình sóng Schrodinger về các hạt nhân và các electron chuyển động trong trường các hạt nhân cố định

4.2 Liên kết ion

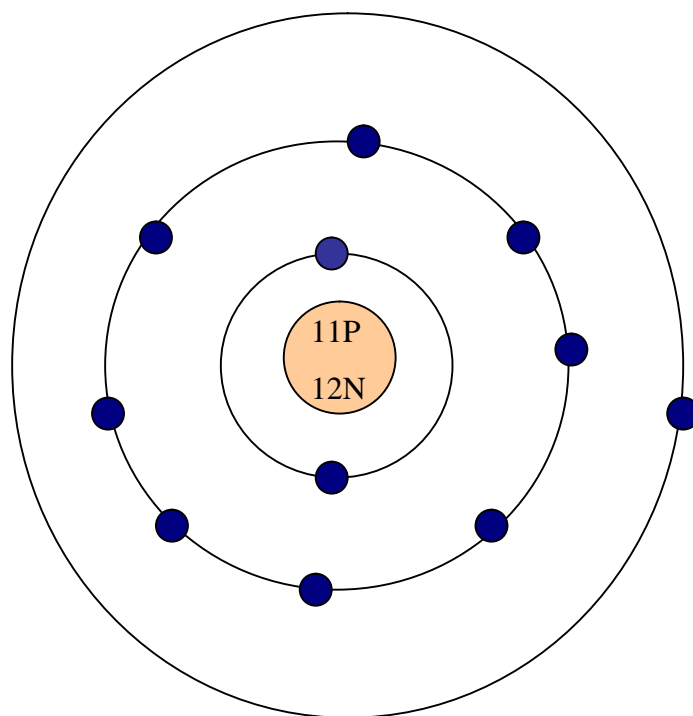
4.2.1 Thuyết tinh thể ion và liên kết ion của Kossel (Kossel 1888-1967, người Đức).

- Năm 1916 Kossel cho rằng phân tử của hợp chất hoá học có thể trở thành sự chuyển electron hoá trị từ nguyên tử này sang nguyên tử khác. Nguyên tử mất electron hoá trị bị biến thành ion dương gọi là cation và nguyên tử nhận electron bị biến thành ion âm gọi là anion.
- Các ion ngược dấu hút nhau nên tiến lại gần nhau, nhưng khi tiến quá gần nhau thì sẽ xuất hiện lực đẩy của các lớp vỏ electron, khi lực hút và lực đẩy cân bằng nhau thì các ion đứng lại và tạo thành phân tử hợp chất ion.
- **Những ví dụ liên kết ion là loại liên kết có thể trở thành những lực hút tinh thể giữa các ion trái dấu.**

Ví dụ



(Na)

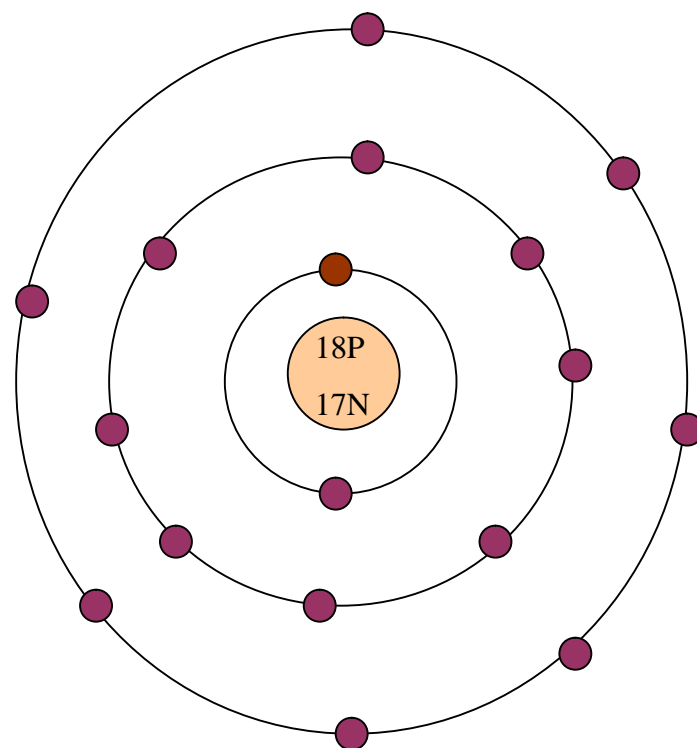


Na m m và
đ p n ng,
có 1 electron
l p ngoài
cùng

Na

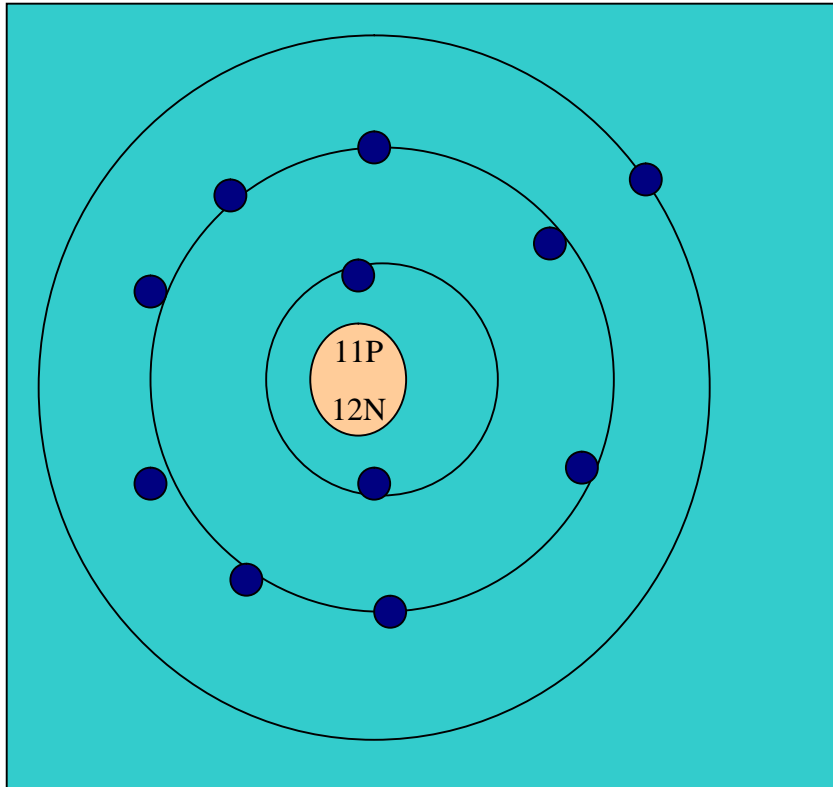
Na = 2,8,1

(Cl)

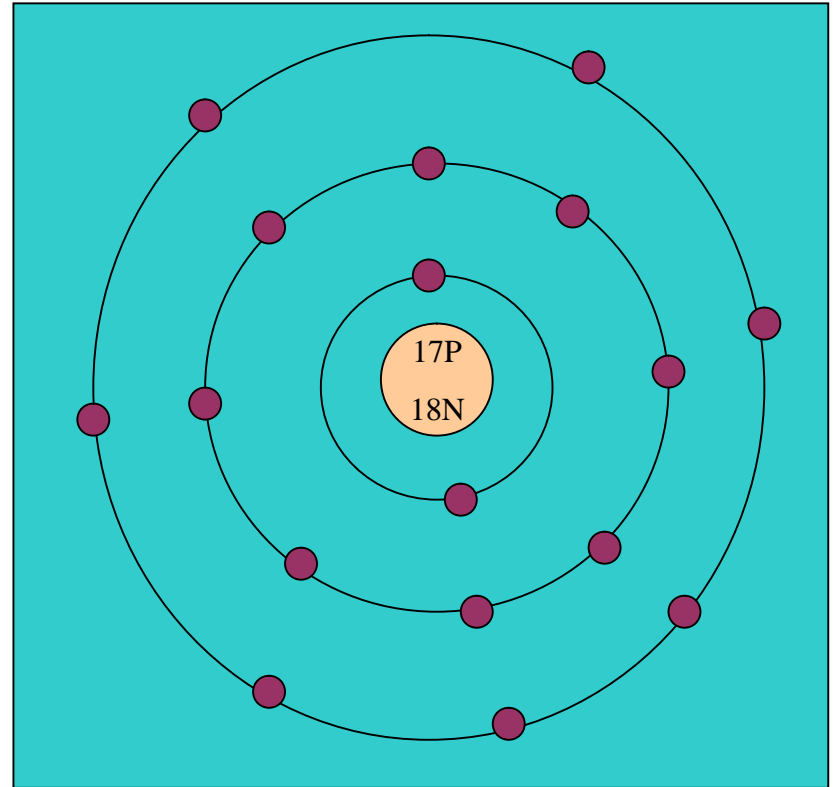


Cl_o = 2,8,7

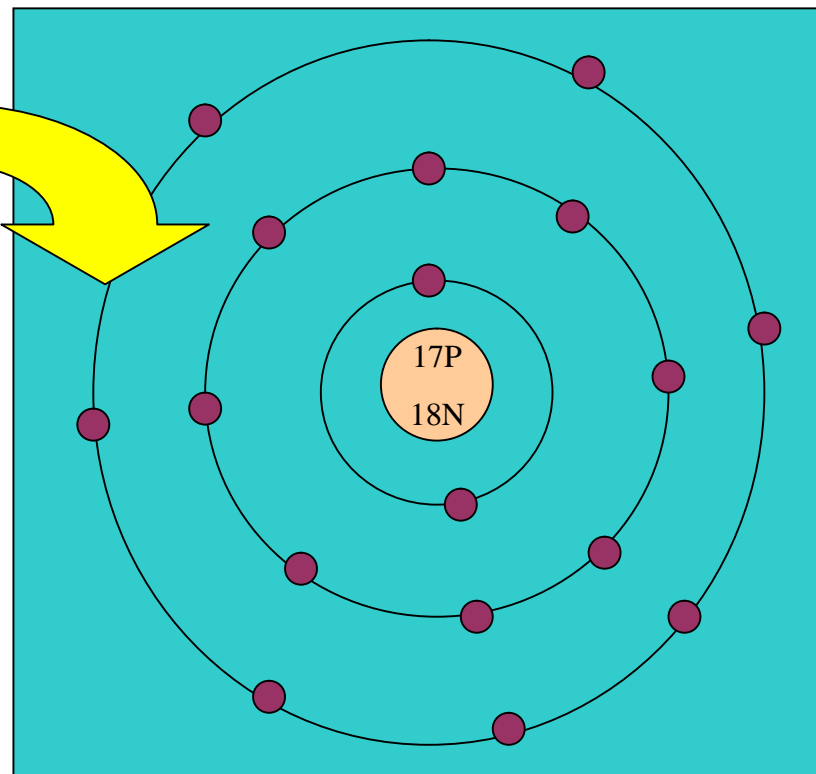
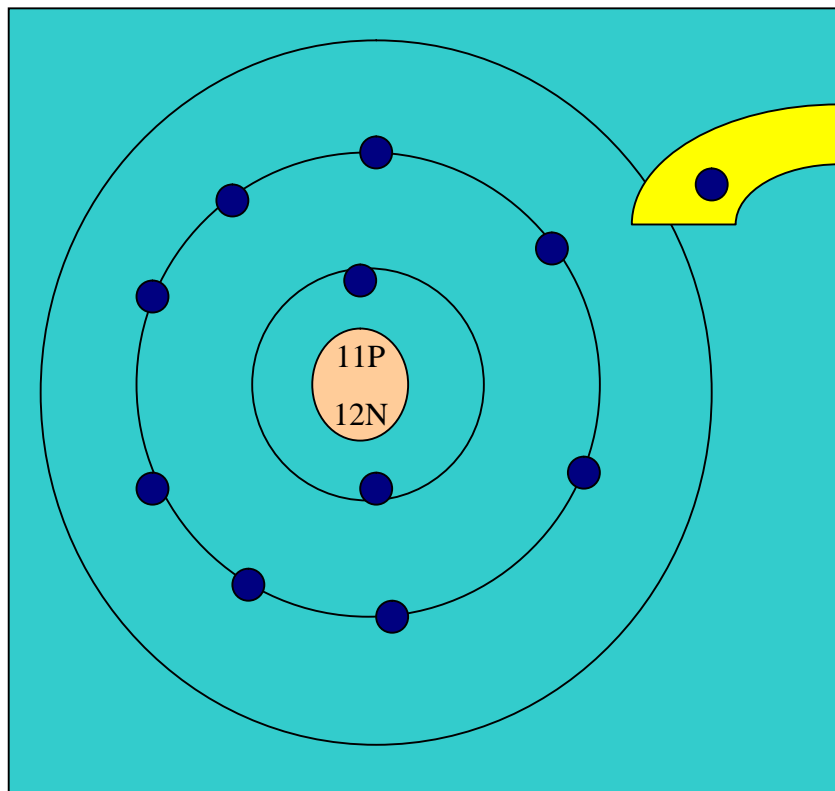
Clo khí c có màu vàng
nh t có 7 electron l p
ngòai cùn



Na



Cl

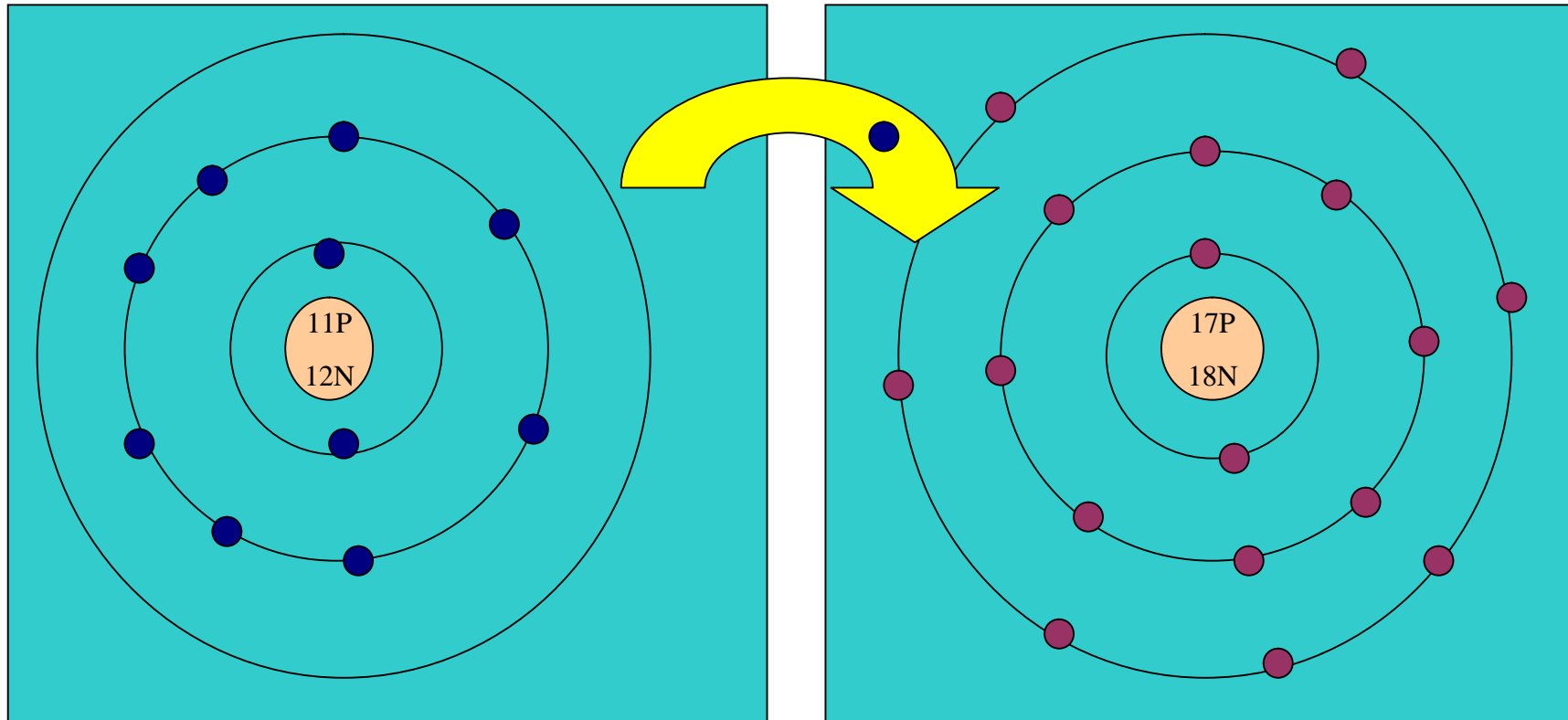


Slide 22 of 48 **Na**

General Chemistry: **Cl**

HUI© 2006

Cl nhận electron từ Na



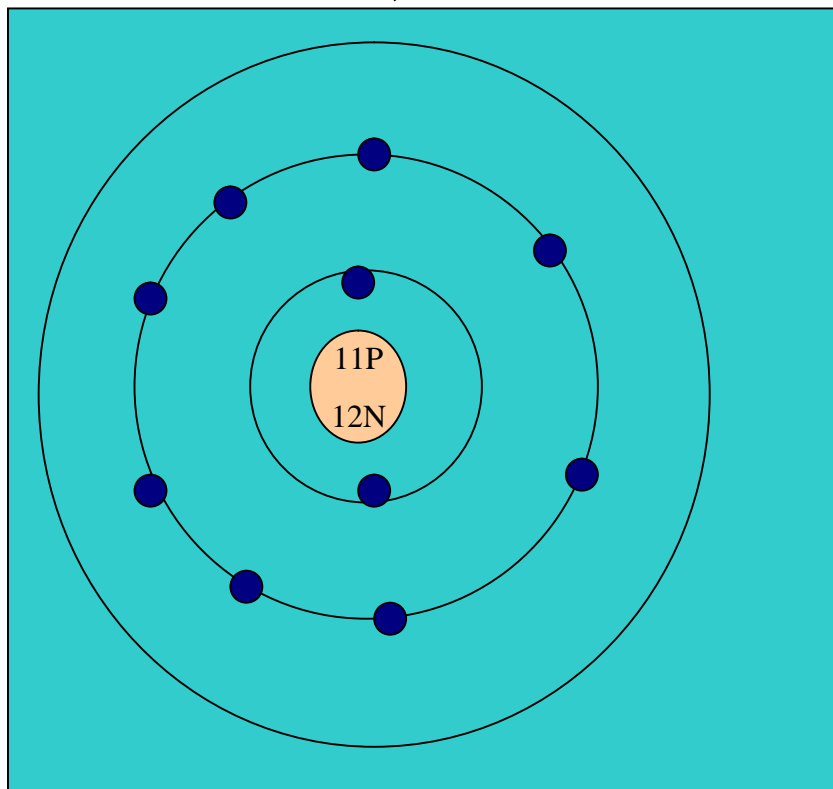
Na

Cl

Liên kết ion

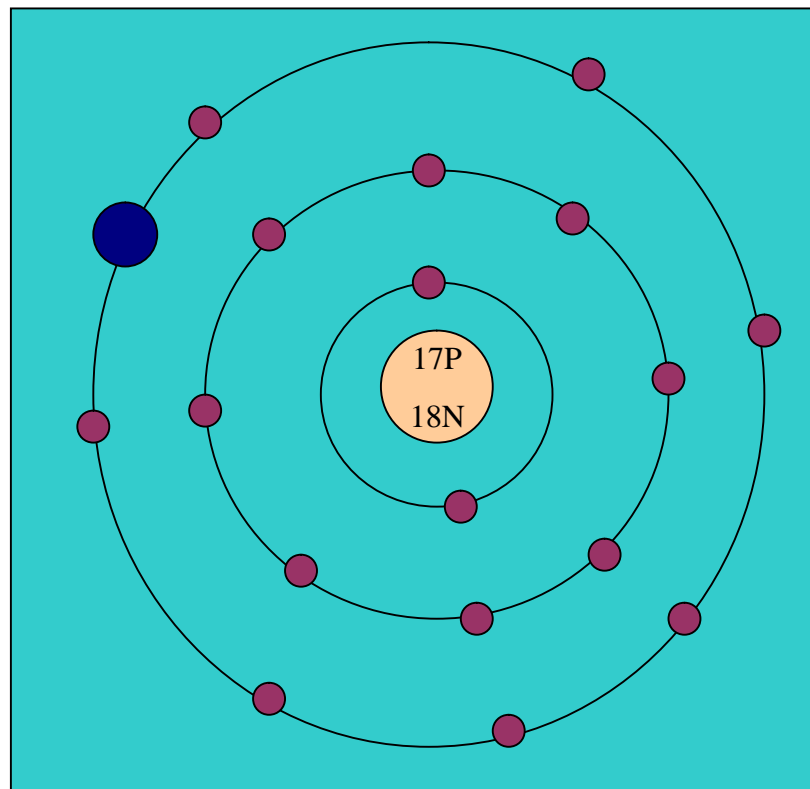
Na +

2,8



Cl-

2,8,8



Cả Na và Cl có 8 electron ở lớp vỏ ngoài cùng và tạo thành hợp chất

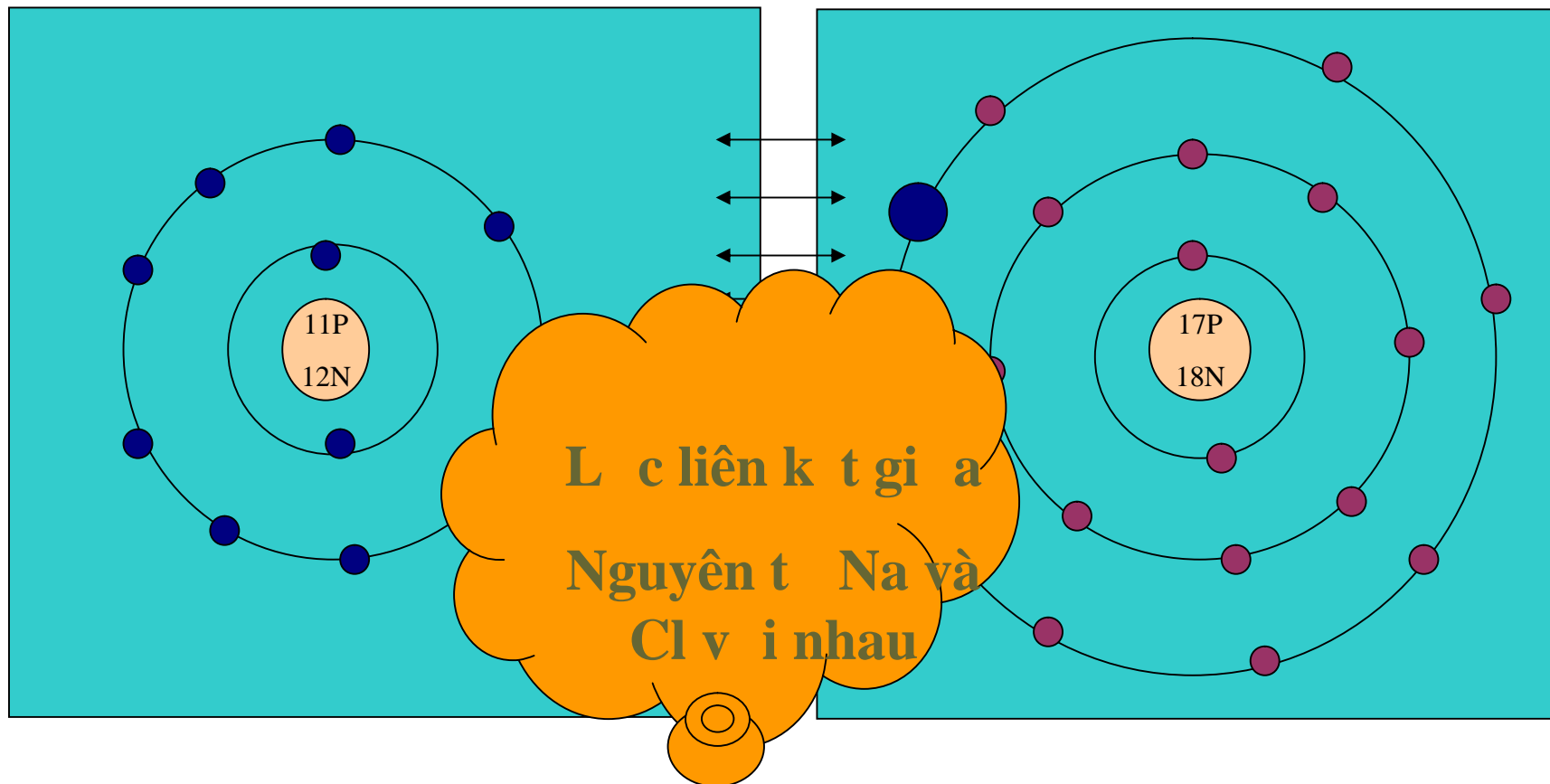
NaCl

Na⁺

2,8

Cl⁻

2,8,8



4.2.2 Khả năng tạo thành liên kết ion của các nguyên tố

- Các nguyên tố có năng lượng ion hoá I càng nhỏ khả năng tạo thành cation càng dễ, điển hình cho khả năng này là các kim loại kiềm và kim loại kiềm thổ
- Các nguyên tố có ái lực electron càng lớn càng dễ tạo thành các anion, điển hình cho các nguyên tố này là các halogen, oxy, lưu huỳnh.
- Như vậy liên kết ion dễ dàng tạo thành giữa nguyên tố có tính kim loại mạnh và nguyên tố có tính phi kim mạnh

- Sự chênh lệch âm điện của các nguyên tố càng lớn tính ion càng mạnh.

Mối quan hệ giữa ion (%) và hiệu số âm điện các nguyên tố theo Pauling

	ion %		ion %		ion %
0,2	1	1,2	30	2,2	70
0,4	4	1,4	39	2,4	76
0,6	9	1,6	47	2,6	82
0,8	15	1,8	55	2,8	86
1,0	22	2,0	63	3,0	89

- Lưu ý: không có liên kết ion thuần túy, vì ngay trong trường hợp liên kết ion điển hình như trong phân tử NaCl tính chất ion chiếm 94%. Các lý thuyết hiện hành về khả năng nhả electron giữa các ion không bao gồm ngoại lệ.

4.2.3 Tính chất của liên kết ion.

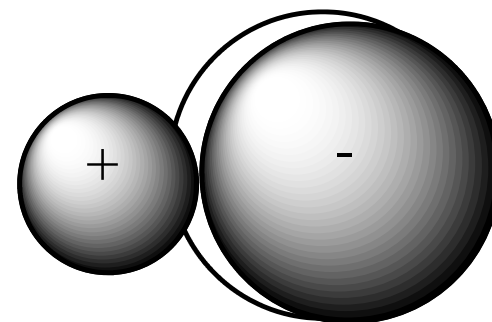
Ion có xem như các u tích điện có vị trí phân bố đều trong không gian để đảm bảo tính trung tính của liên kết ion như sau:

- Tính **không bão hòa**: thể hiện các ion có thể hút các ion trái dấu với lượng không xác định.
- Tính **không định hướng**. Nó có thể hút ion trái dấu theo bất kỳ hướng nào.
- Các tính chất này của ion có ảnh hưởng đến sự phân bố ion trong dung dịch cũng như trong tinh thể. Trong tinh thể: các ion của bao bọc bởi các ion trái dấu với lượng liên kết hoàn toàn như nhau

4.2.4 Sự cực hóa (phân cực hóa) ion

1. Khái niệm Trong các hợp chất ion, ion cation và anion liên kết không bao giờ đạt 100%, bởi vì các ion ngay cả khi gần nhau thì sự phân cực (cực hóa) lẫn nhau. Do đó đám mây electron của cation và anion không tách rời nhau mà che phủ lẫn nhau.

- Các ion bị phân cực mạnh khi các electron lớp ngoài liên kết yếu với hạt nhân.
- Bán kính ion càng nhỏ, điện tích ion càng lớn, càng dễ bị phân cực càng lớn hiệu ứng gây cực hóa càng cao.
- Bán kính ion càng lớn, đám mây electron càng linh động thì càng dễ bị phân cực.



Sự cực hóa của anion Cl^- trong NaCl

2. Các yếu tố ảnh hưởng đến cực hóa ion.

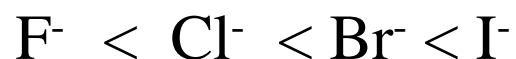
- Khả năng cực hóa của ion x y ra vì m c khác nhau tu thu c vào i n tích, bán kính ion và c u hình electron c a chúng.

- Các ion có cùng c u hình electron, i n tích càng l n, kích th c càng bé có **kh n ng c c hóa** (tác d ng phân c c) càng m nh



- Khả năng **b c c hóa** (**b phân c c**) c a ion ph thu c vào c u hình electron, i n tích và kích th c c a nó.

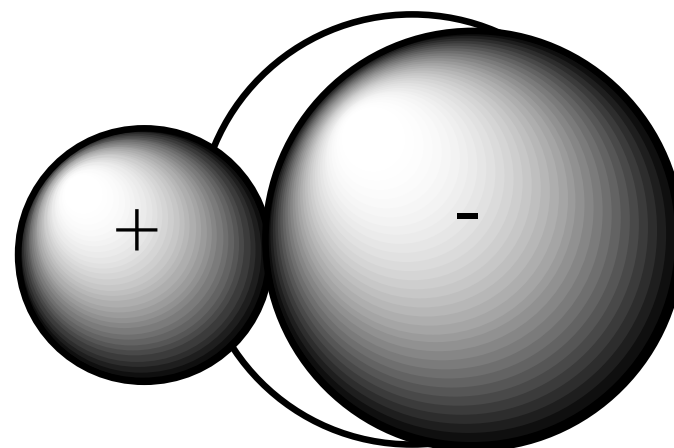
+ Ion có cùng i n tích và c u hình e thì n u có kích th c càng l n thì l c hút c a h t nhân v i electron ngoài cùng càng y u nên chúng d bi n d ng t c d b c c hóa.



+ Nếu ion có điện tích giống nhau và kích thước gần bằng nhau thì **tác động phân cực** như nhau là cấu hình s^2p^6 và lần lượt là $s^2p^6d^{10}$

Trong hợp chất ion, cation đóng vai trò ion phân cực, còn anion đóng vai trò ion bị phân cực.

Vì anion thường có kích thước lớn, đám mây electron linh động



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

– Sự co hoá ion mạnh làm *giảm khả năng ion ly thành ion*

BaCl_2 ion ly mạnh trong nước, HgCl_2 dường như không ion ly: Do cấu hình electron của Ba^{2+} ($5s^25p^6$) tác động phân cực yếu ion Cl^- , còn của Hg^{2+} ($5s^25p^65d^{10}$) tác động phân cực mạnh ion Cl^-

– **Độ bền:** phân cực tăng hạ giá các ion trong mạng tinh thể làm tăng năng lượng hóa trị, giảm liên tích hiệu dụng, giảm lực hút ion giữa chúng nên *bền tinh thể giảm*

– *phân ly, nóng chảy giảm*

Chất	LiF	LiCl	LiBr	LiI
Nhiệt nóng chảy ($^{\circ}\text{C}$)	848	607	550	469

Na^+ và Cu^+ có bán kính bằng nhau, NaCl có $t_{\text{nc}}^{\circ} = 801^{\circ}\text{C}$, dường như CuCl có $t_{\text{nc}}^{\circ} = 430^{\circ}\text{C}$ do Cu^+ có tác động co hoá mạnh hơn Na^+

- tan***: khả năng hoà tan của hợp chất ion (muối) phụ thuộc vào 2 yếu tố là năng lượng mạng tinh thể ion U và năng lượng hydrat hoá cation E_h .

 - Nếu $U > E_h$ thì muối khó tan, ngược lại thì dễ tan
 - Nếu khi U tăng và E_h giảm thì tính tan giảm và ngược lại thì tính tan tăng,
 - Năng lượng E_h phụ thuộc và khả năng phân cực của cation, khi cation phân cực mạnh thì E_h tăng.
- Thí dụ

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

4.3 Liên kết cộng hóa trị

4.3.1 Liên kết cộng hóa trị theo Lewis (1916)

Nội dung cơ bản: Là loại liên kết được hình thành bằng cách chia sẻ electron hoá trị của mình tạo thành 1, 2, 3 cặp electron chung giữa 2 nguyên tử

Như vậy liên kết cộng hóa trị là loại liên kết bằng cặp electron chung, cặp electron chung cũng gọi là cặp electron liên kết

Khi tạo thành liên kết, các nguyên tử tham gia liên kết có 8 electron lớp ngoài cùng tương tự nguyên tử khí hiếm

Các electron không tham gia tạo thành liên kết cộng hóa trị cũng gọi là các electron không liên kết

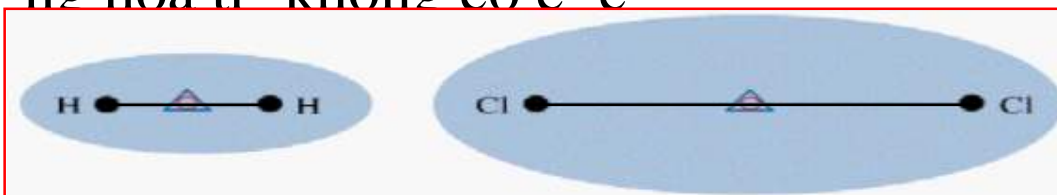
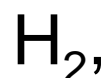
Khi hai nguyên tử liên kết với nhau bằng 1 cặp electron chung ta có liên kết đơn, 2 cặp electron chung là liên kết đôi, 3 cặp electron chung là liên kết ba

Số liên kết giữa 2 nguyên tử gọi là bậc liên kết

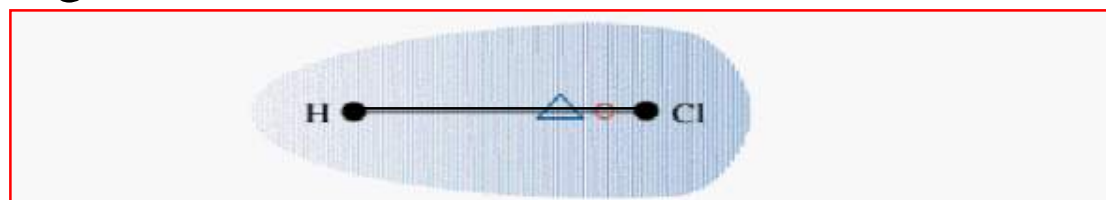
Cộng hoá trị của một nguyên tố được xác định bằng tổng số liên kết cộng hoá trị của nguyên tử đó với các nguyên tử khác trong phân tử

L u ý: Tu theo h p ch t c th mà liên k t c ng hoá tr có th là

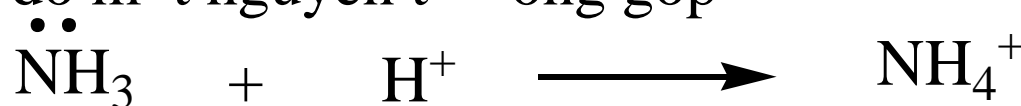
Liên k t c ng hoá tr không có c c



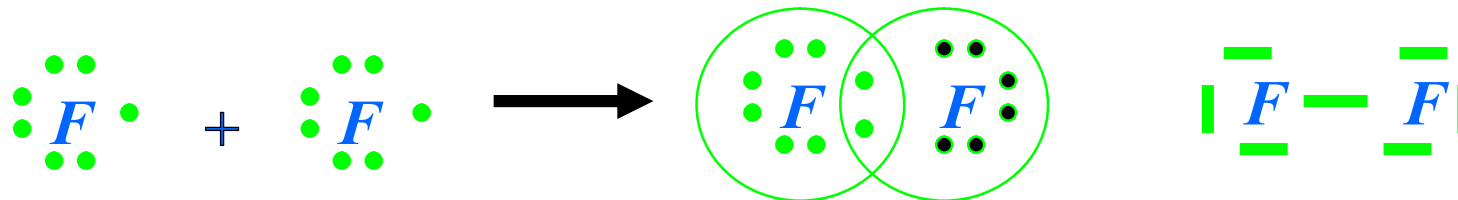
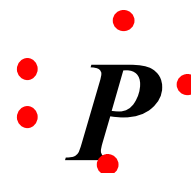
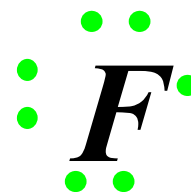
Liên k t c ng hoá tr có c c



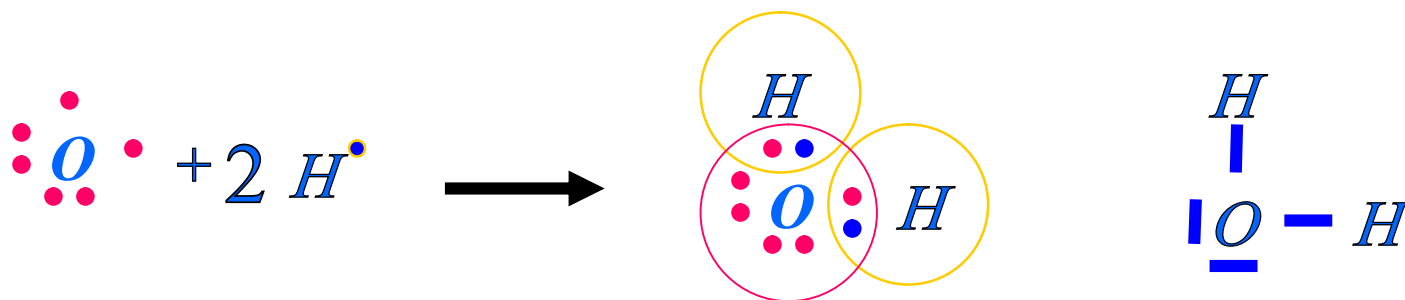
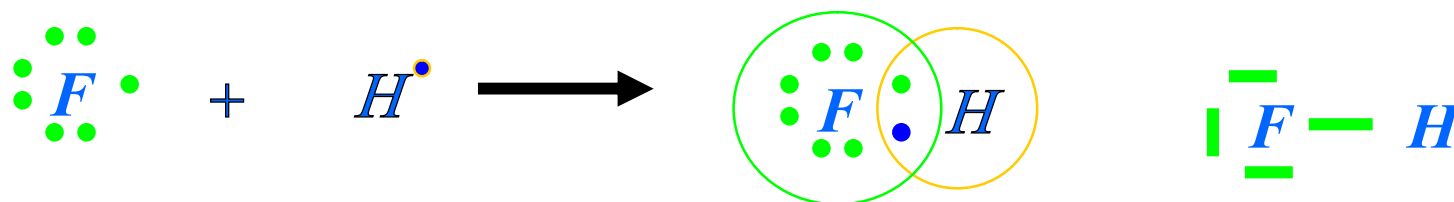
Liên k t c ng hoá tr cho nh n: là lo i liên k t mà c p e dùng chung độ m t nguyên t óng góp



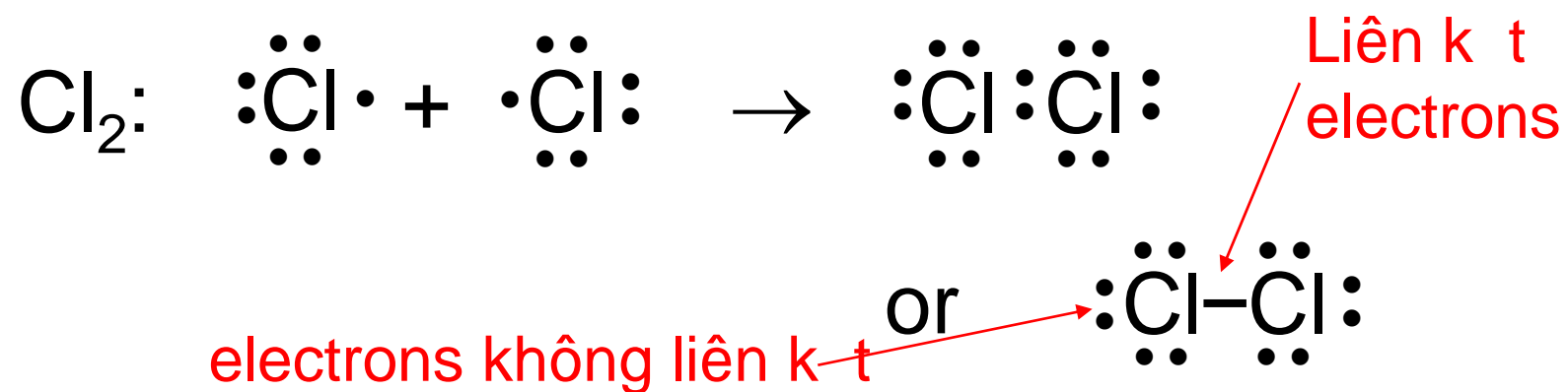
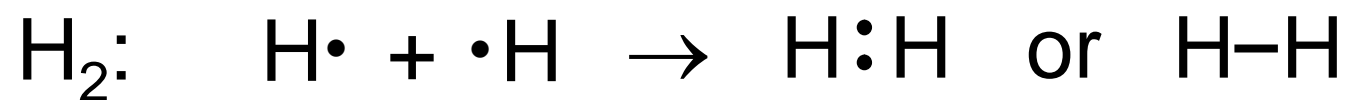
Bi u di n liên k t c ng hóa tr



Quy tắc bát tử

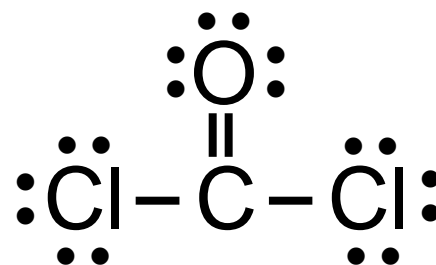


Mỗi nguyên tử khi tham gia liên kết có cấu hình electron lớp ngoài cùng có 8 electron giống với khí hiếm (ns^2p^6)

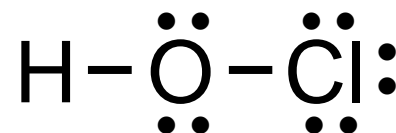




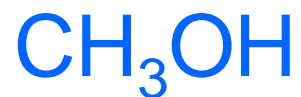
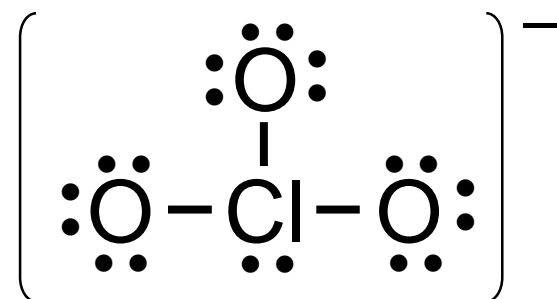
24 ve's



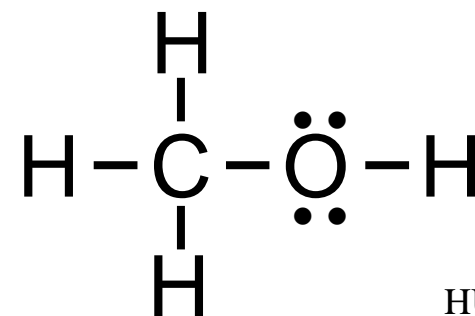
14 ve's



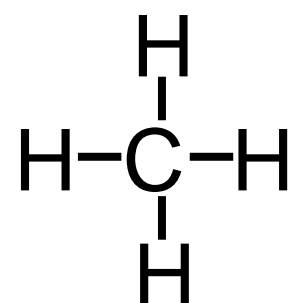
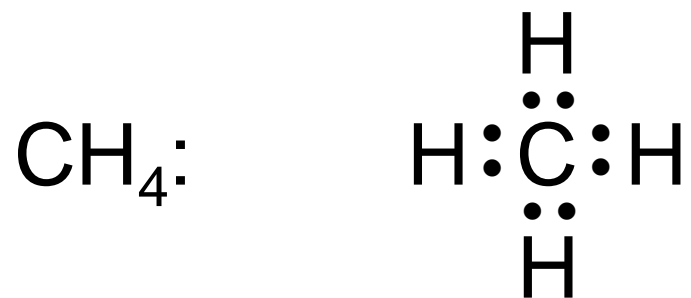
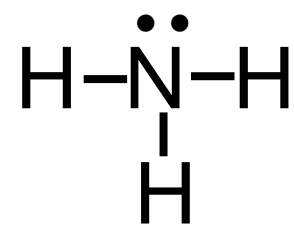
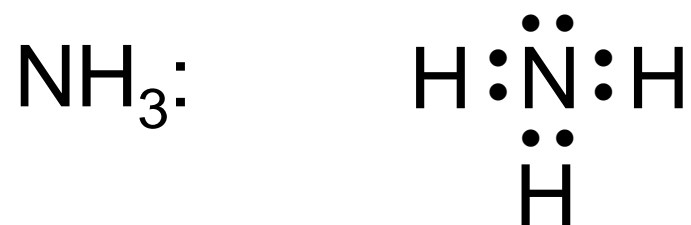
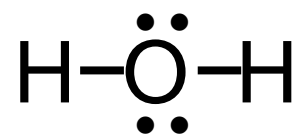
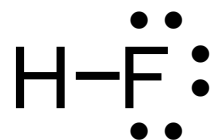
26 ve's



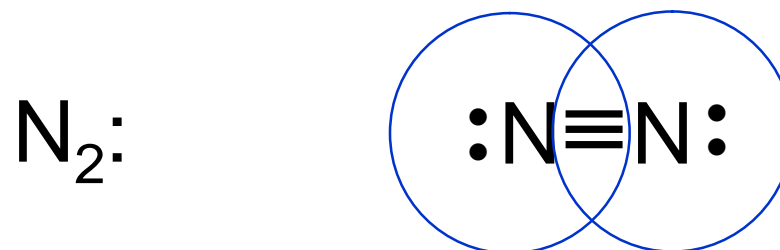
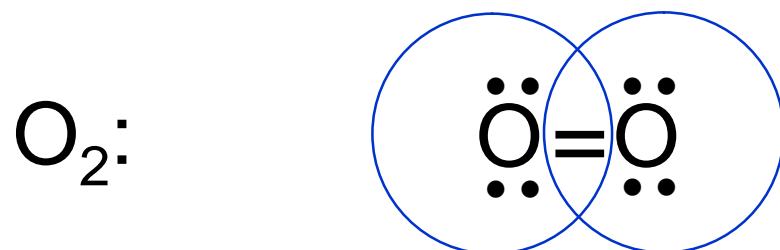
14 ve's



C u trúc Lewis



- Nguyên tử có thể dùng chung 4 electron tạo thành liên kết đôi hoặc 6 electron liên kết ba.



Quy tắc bát tử và cách tính số electron liên kết

$$S = N - A$$

- S là tổng số electron dùng chung trong phân tử.
- N là tổng số electron cần thiết để lấp ngoài cùng của tất cả các nguyên tử trong phân tử (thường là 8 cho các nguyên tử khác Hydro là 2).
- A là tổng số electron có sẵn ngoài cùng của tất cả các nguyên tử có mặt trong phân tử (chúng ta phải chú ý như A khi nguyên tử thay thế bằng ion). Thêm electron nếu là ion tích âm và trừ electron khi là ion dương).

Ví dụ

- $i v i F_2$
 - $N = 2 \times 8 : 16 e c n$
 - $A = 2 \times 7 (2 \text{ nguyên t } F) 14 e s n c ó$
 - $S = N - A = 16 - 14 = 2 e \text{ dùng chung}$
- $i v i NH_4^+$
 - $N = 1 \times 8 (1 N \text{ ngt }) + 4 \times 2 (4 H \text{ ngt }) = 16 e$
 - $A = 1 \times 5 (1 N \text{ ngt }) + 4 \times 1 (4 H \text{ ngt }) - 1 (cho 1 i n tích +) = 8 e s n c ó$
 - $S = N - A = 16 - 8 = 8 e \text{ dùng chung}$

4.3.2 Liên kết cộng hoá trị theo thuyết liên kết hoá trị (Valence bond-VB)

Mở đầu

+ Vì vì c gì i chính xác ph ãng trình sóng Schrodinger ãi v ãi h phân t ã không th ã th c hi ãn c, do ó ãng ãi ta dùng ph ãng pháp gi ãi g ãn úng, trong ó có hai ph ãng pháp c s ã d ãng r ãng rãi nh t ã là ph ãng pháp liên k t hoá tr c ã Heitler-London-Pauling-Slater (VB) và ph ãng pháp orbital phân t ã (MO) c ã Mulliken- Hund- Lennard Jones

+ Ph ãng pháp VB xu t phát t ã lu ãn ãi m cho r ãng m t c p nguyên t ã trong phân t ã c liên k t v ãi nhau b ãng m t ho c m t v ãi c p electron dùng chung, nghĩa ã là liên k t ã c nh ch ã gi ã hai nguyên t ã. Vì v y ph ãng pháp này còn ã c g ãi là ph ãng pháp c p electron nh ch ã hay ph ãng pháp hai electron- hai tâm

+ Vì c gì ãi PT Schrodinger theo ph ãng pháp VB là tìm hàm sóng phân t ã mô t chuy ãn ãng ãng th ãi c ã hai electron trong phân t ã. Hàm sóng ó ã c xác ãnh m t cách g ãn úng b ãng tích các hàm sóng nguyên t ã t ãng ãng

1. Phân tử Hydro theo Heitler-London

Phân tử H_2 có thể chia thành hai nguyên tử H_a và H_b và mỗi nguyên tử H có 1 electron $1s$.

Electron 1 của H_a có mô tả bằng $\psi_a(1)$

Electron 2 của H_b có mô tả bằng $\psi_b(2)$

Nếu bỏ qua tương tác của hai nguyên tử, các electron chuyển động độc lập với nhau thì thì hàm sóng của cả hai là tích hai hàm sóng riêng của hai electron

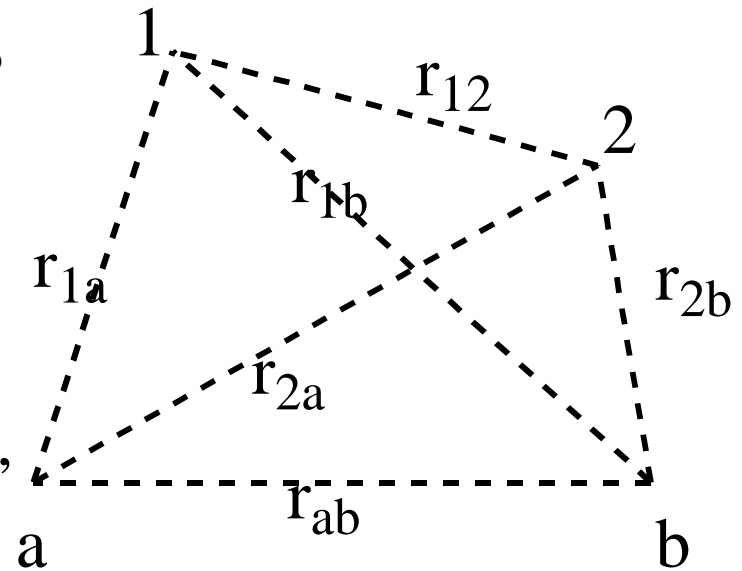
$$\psi_I = \psi_a(1) \cdot \psi_b(2)$$

Thực tế hai electron có thể hoán vị cho nhau mà không làm thay đổi do đó có hàm sóng khác hoàn toàn tương ứng $\psi_{II} = \psi_a(2) \cdot \psi_b(1)$

Tổng tuyến tính của hai hàm trên là nghiệm sóng mô tả trạng thái của hai electron trong phân tử

$$\psi_{H_2} = C_1 \psi_a(1) \cdot \psi_b(2) + C_2 \psi_a(2) \cdot \psi_b(1)$$

Giải phương trình này, kết quả có 2 trạng thái $C_1 = C_2$ và $C_1 = -C_2$



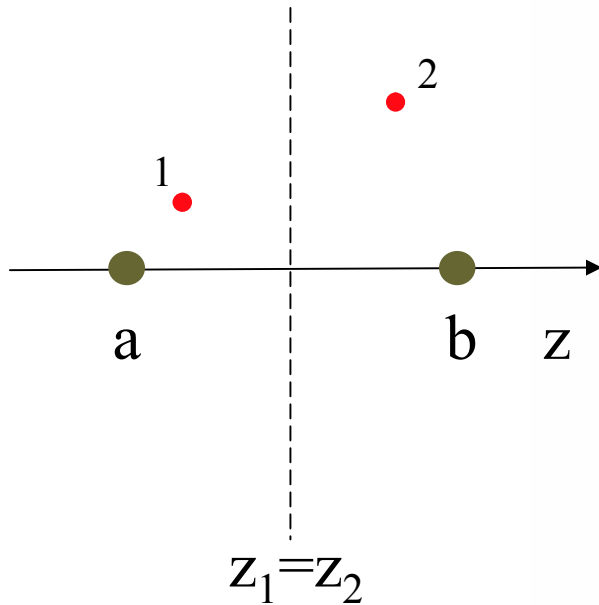
$$\psi_s = C_s(\psi_a(1) \cdot \psi_b(2) + \psi_a(2) \cdot \psi_b(1)) \quad (\text{là hàm đối xứng})$$

$$\psi_A = C_A(\psi_a(1) \cdot \psi_b(2) - \psi_a(2) \cdot \psi_b(1)) \quad (\text{hàm phản đối xứng})$$

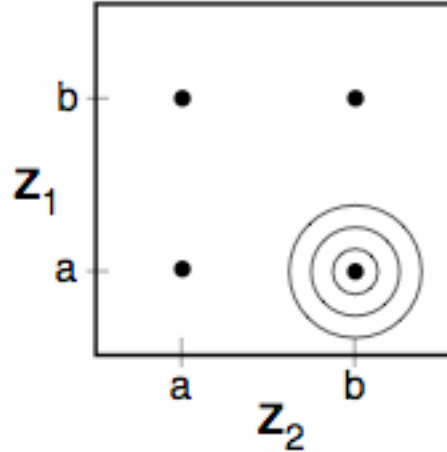
- Theo nguyên lý Pauli, nếu vì hàm đối xứng thì hàm spin phải phản đối xứng tức là 2 electron có spin trái dấu ($\uparrow\downarrow$), còn hàm phản đối xứng thì vì hàm spin phải đối xứng, tức là 2 electron có spin cùng dấu ($\uparrow\uparrow$)
- Bình phương hàm ψ cho biết mật độ xác suất tìm thấy electron: Kết quả cho thấy vì hàm đối xứng có số lượng electron không gì khác hai hạt nhân nguyên tử, còn trường hợp hàm phản đối xứng có số lượng mật độ xác suất electron không gì khác hai hạt nhân nguyên tử
- Sự tính toán vận động lượng cho thấy nếu hai e có spin trái dấu thì năng lượng của hệ giảm khi hai nguyên tử liên nhau, còn khi hai e cùng dấu thì năng lượng của hệ tăng lên khi hai electron liên nhau

Như vậy: Liên kết cộng hoá trị hình thành là do sự kết đôi của hai electron có spin trái dấu. Ta nói đây có sự xen phủ của hai orbital nguyên tử

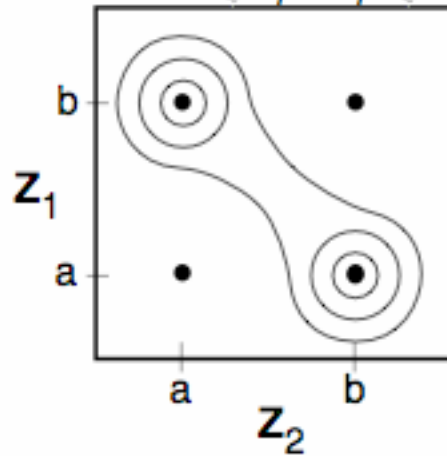
hàm sóng của H₂ theo Heitler-London



(a) $\Phi_a(1,2) = \phi_{1s}^a(1)\phi_{1s}^b(2)$



(c) $\Phi_g = \Phi_a + \Phi_b$
 $\phi_{1s}^a(1)\phi_{1s}^b(2) + \phi_{1s}^a(2)\phi_{1s}^b(1)$



(d) $\Phi_u = \Phi_a - \Phi_b$
 $\phi_{1s}^a(1)\phi_{1s}^b(2) - \phi_{1s}^a(2)\phi_{1s}^b(1)$

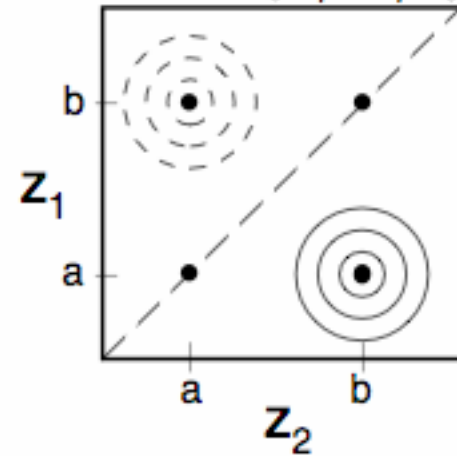
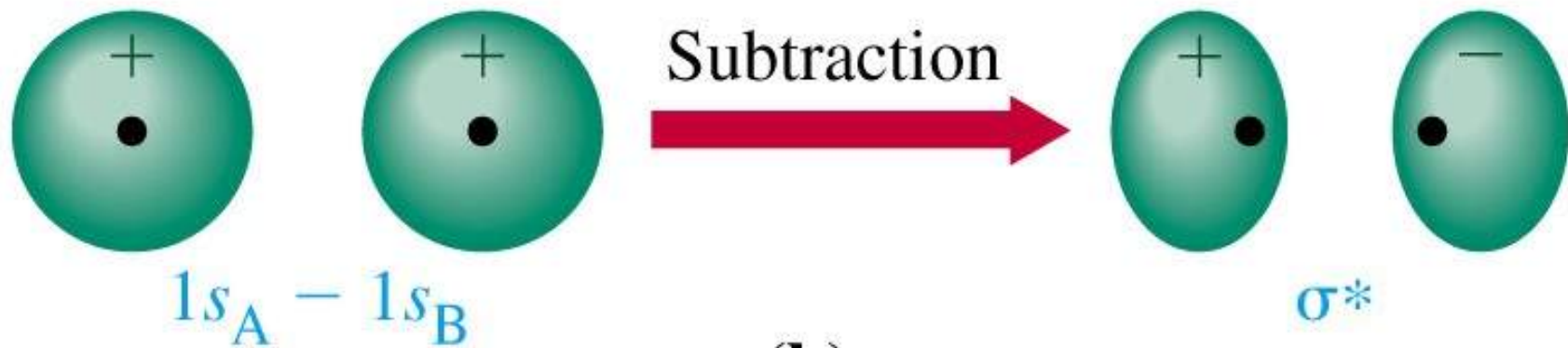


FIG. 7: (a) $\Phi_a(1,2) = \chi_\ell(1)\chi_r(2)$; (b) $\Phi_b(1,2) = \chi_r(1)\chi_\ell(2)$; (c) $\Phi_g = \Phi_a + \Phi_b = \chi_\ell\chi_r + \chi_r\chi_\ell$; (d) $\Phi_u = \Phi_a - \Phi_b = \chi_\ell\chi_r - \chi_r\chi_\ell$

Phân tử hidro theo Heitler -London



(a)



(b)

Năng lượng theo VB của phân tử H_2

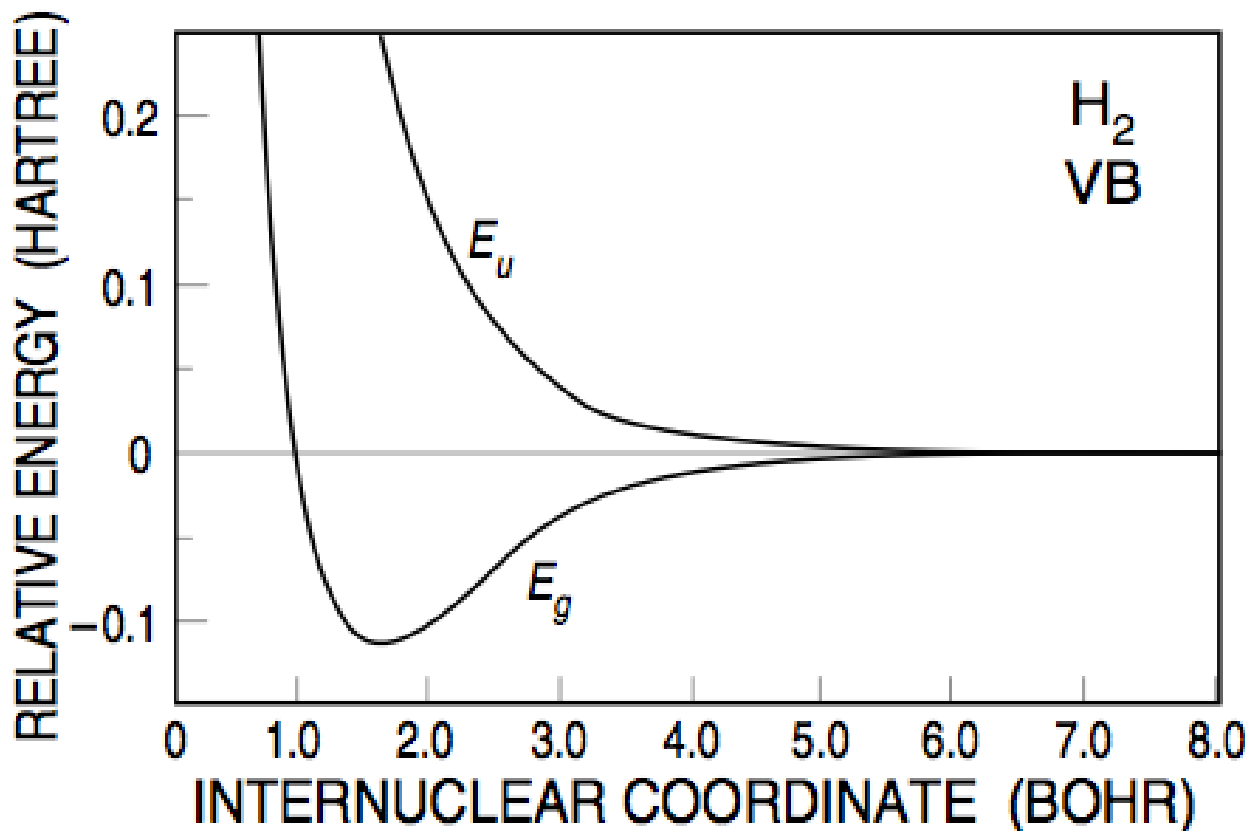


FIG. 8: Energies of the g and u states of VB wave function.

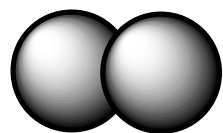
2. Nội dung cơ bản của thuyết liên kết hoá trị (VB)

a) Khái niệm về liên kết cộng hoá trị

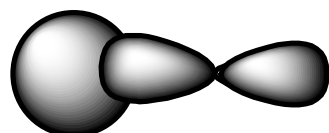
- Liên kết cộng hoá trị hình thành do sự *ghép đôi của 2e có spin trái ngược* và thu về 2 nguyên tử tham gia tương tác. Vì vậy liên kết cộng hoá trị cũng là liên kết hai electron-hai tâm và phương pháp VB cũng là phương pháp cặp electron như cũ
 - Liên kết cộng hoá trị cũng hình thành do *xen phủ giữa 2 orbital nguyên tử hoá trị và thu về 2 nguyên tử tương tác*
 - Liên kết cộng hoá trị càng bền khi mật độ che phủ của các orbital nguyên tử càng lớn
 - Chỉ có xen phủ đồng pha mới tạo thành liên kết, (đồng pha là hàm sóng pha giống nhau) khi đó tích phân xen phủ $S = \int \psi_a \psi_b d\tau > 0$
Còn nếu đồng pha khác nhau thì sẽ xen phủ âm, vì có sự lệch pha nhau của các hàm nhân nguyên tử, tích phân xen phủ $S < 0$, không đủ để hình thành liên kết
- Ngoài ra có sự xen phủ không tương tác $S = 0$, khi đó sự xen phủ không tạo thành liên kết hút hay liên kết đẩy giữa hai hàm nhân nguyên tử

Các kiểu xen phủ: sự tạo liên kết σ, π, δ

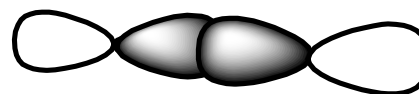
- **Liên kết sigma** : Hình thành do s xen phủ trục, t c là s xen phủ xảy ra dọc theo trục liên kết giữa 2 nguyên tử. Ký hiệu σ



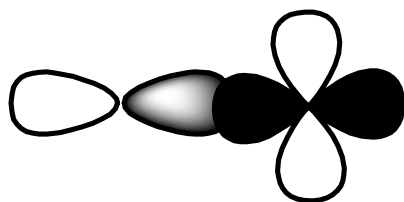
s-s



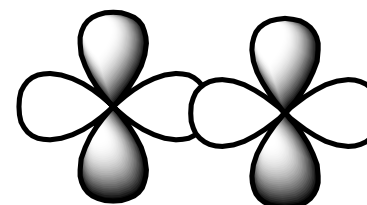
s-p



p-p



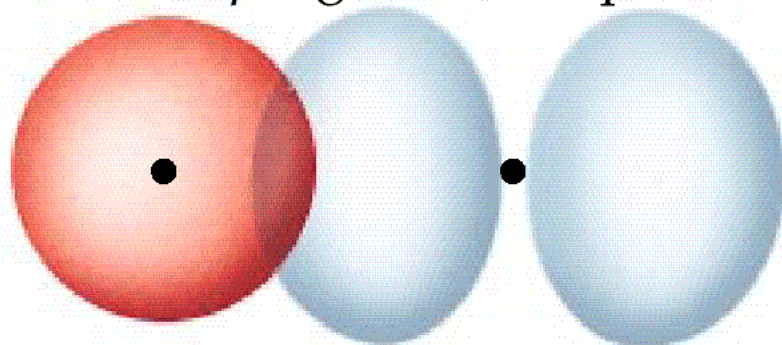
p-d



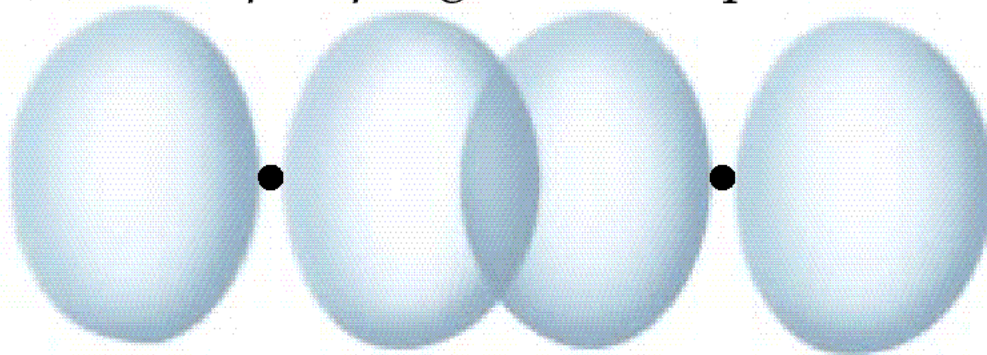
d-d

Liên kết sigma

(a) $s + p$ sigma overlap

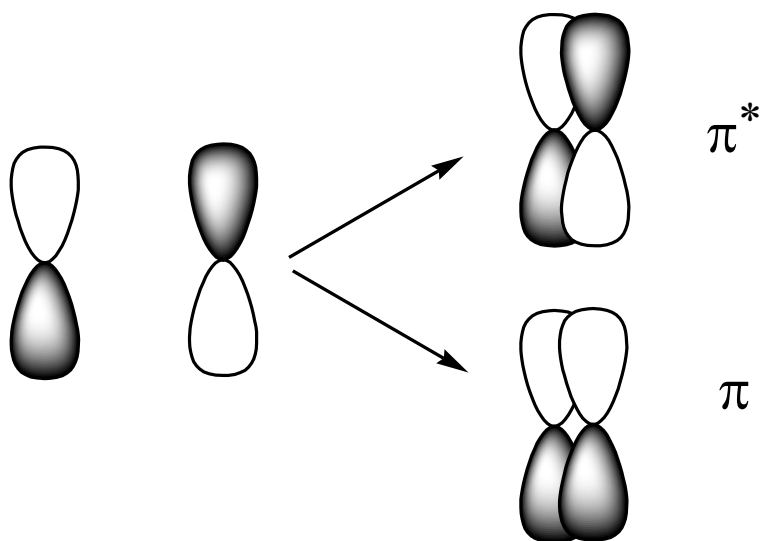


(b) $p + p$ sigma overlap

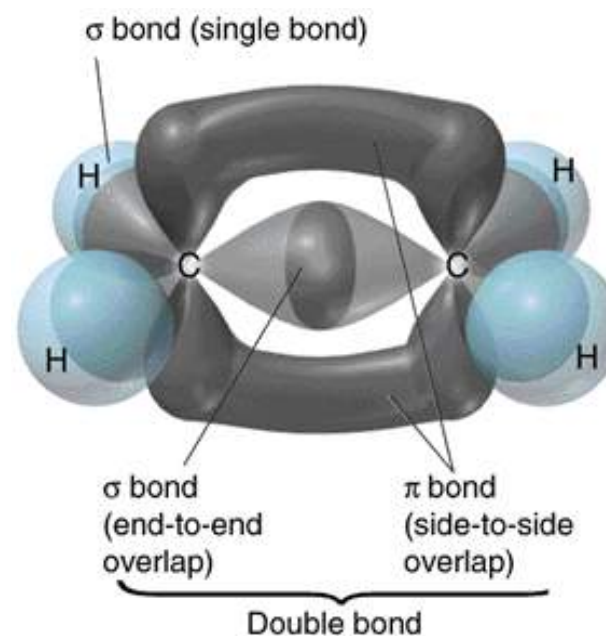


Liên kết π

- Liên kết π : Hình thành do xen phủ bên, Ký hiệu π

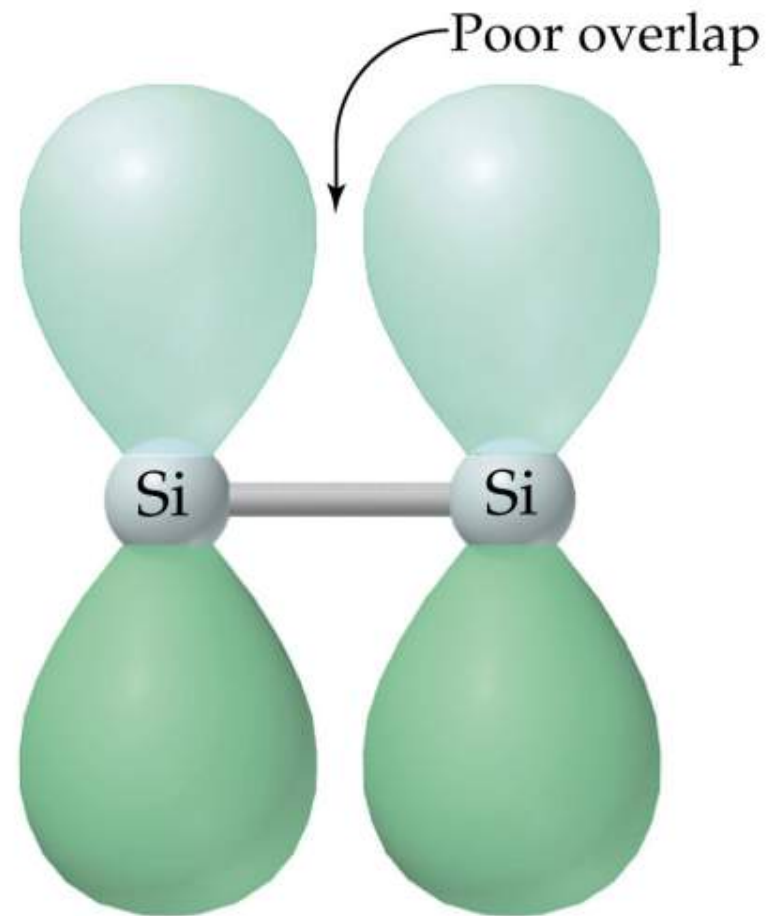
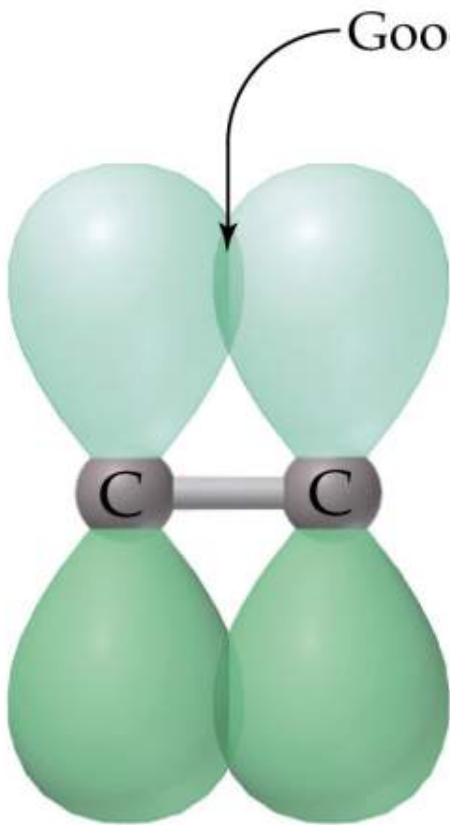


xen phủ bên p + p

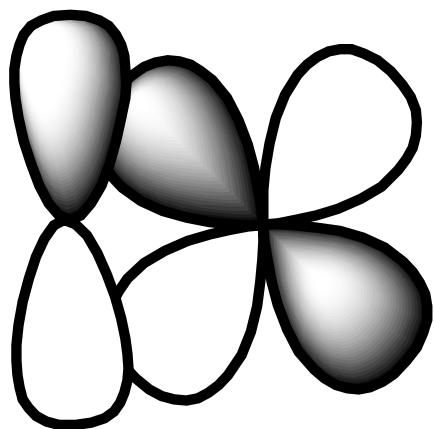


Phân tử Etylen

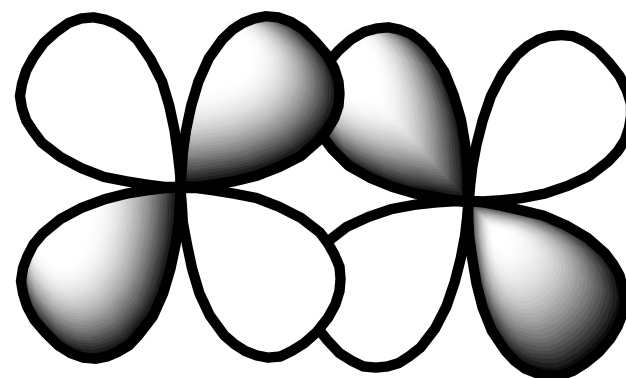
- Xen ph bên p-p t o liên k t pi



Xen phủ bên p-d và d-d tạo liên kết π



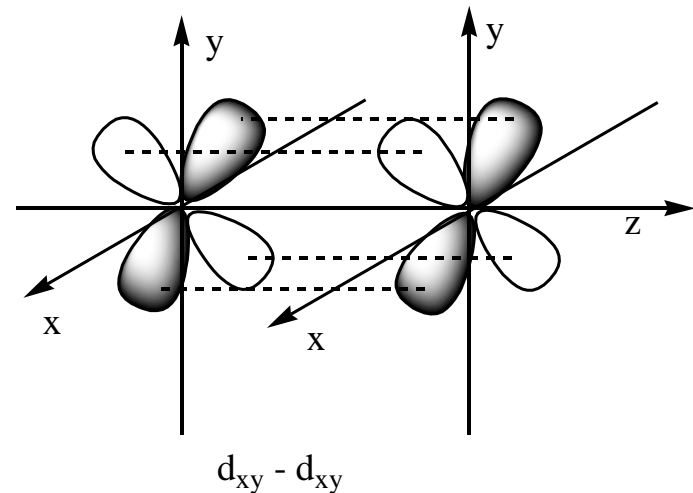
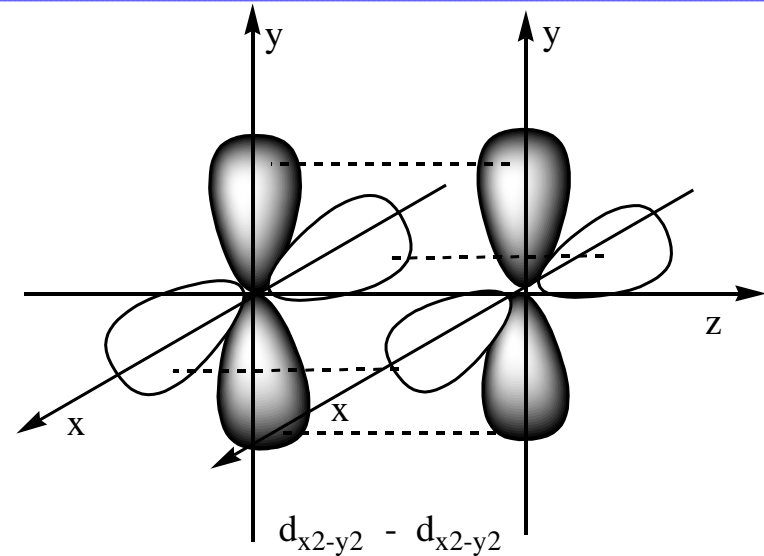
p-d



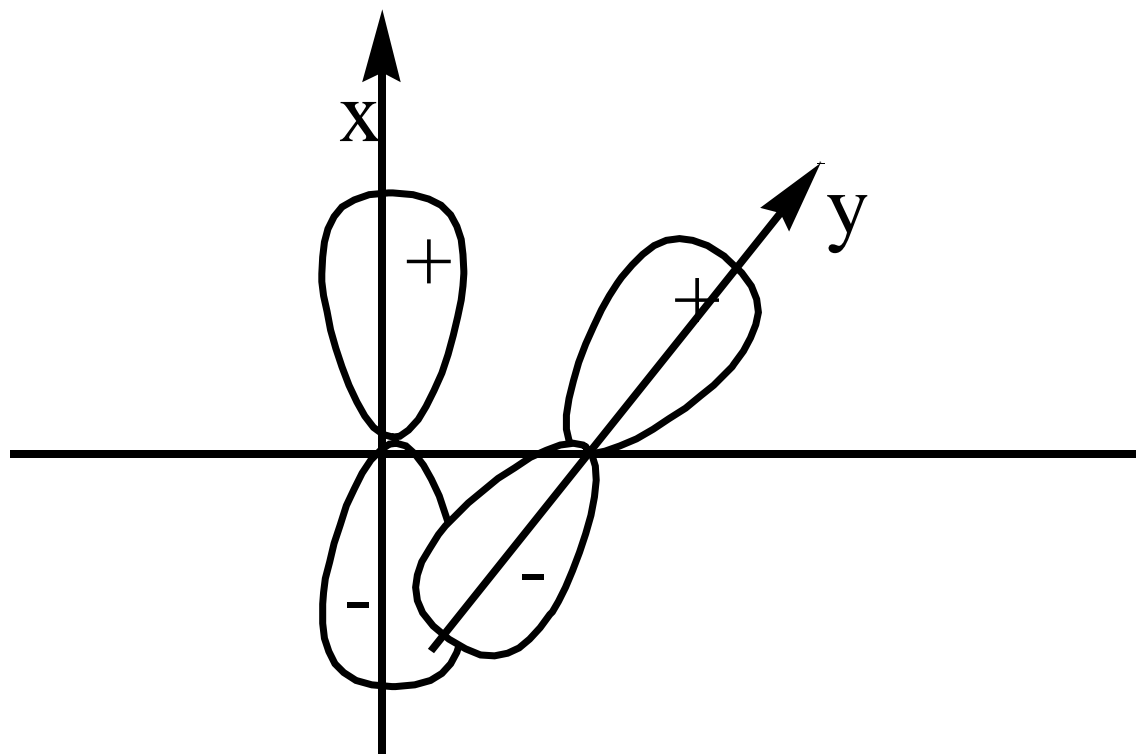
d-d

Liên kết cộng hoá trị δ

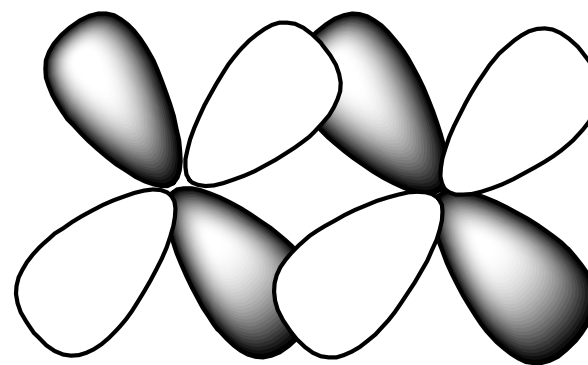
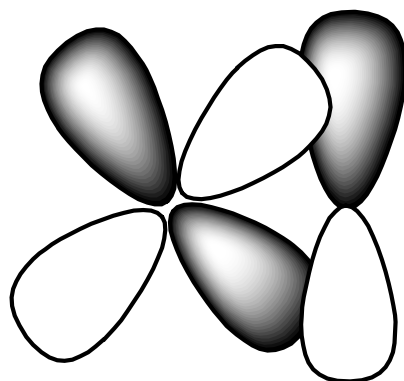
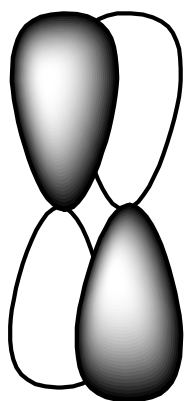
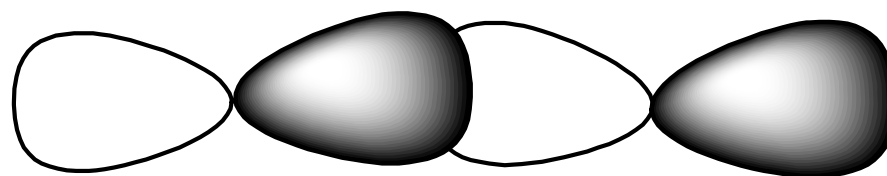
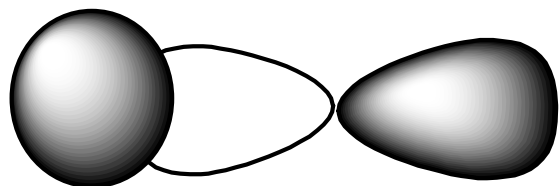
- Khi hai AO d n m trong các m t ph ng song song che ph nhau theo c 4 “cánh hoa”
- Liên k t t ng i ít g p



Sự xen phủ không ($S=0$)



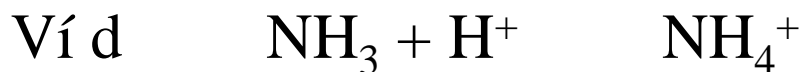
Sự xen phủ âm



b) Khả năng tạo liên kết cộng hoá trị của nguyên tố và tính bão hoà của liên kết cộng hoá trị

Liên kết cộng hoá trị có thể tạo thành bởi hai cách: cặp electron ghép đôi là góp chung hoặc theo kiểu cho-nhận

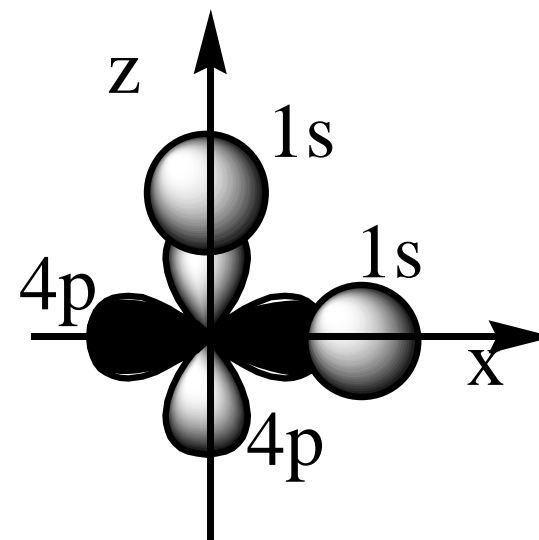
- Theo cách góp chung: Cộng hoá trị của một nguyên tố bằng số electron hoá trị của nguyên tố (trạng thái kích thích hoặc cơ bản)
- Theo cách cho nhận, thì cặp electron ghép đôi của liên kết cộng hoá trị chỉ do 1 trong 2 nguyên tố đưa ra, còn nguyên tố kia nhận lấy cặp electron đó. Cặp electron đó gọi là cặp electron hoá trị tự do. Nói cách khác là do sự xen phủ của AO hoá trị có 2 electron với AO trống của nguyên tố kia



- Trong trường hợp chung: *Khả năng tạo thành liên kết cộng hoá trị của nguyên tố bằng số AO hoá trị của nguyên tố*
- Khả năng tạo liên kết cộng hoá trị của nguyên tố hạn chế như vậy nên người ta gọi là tính *bão hoà của liên kết cộng hoá trị*

c) Tính định hướng của liên kết cộng hoá trị

- **Tính có hướng của liên kết cộng hoá trị**: Liên kết cộng hoá trị được hình thành theo những hướng nhất định trong không gian, phân bố tạo thành có hình dạng xác định
- Ví dụ: SeH_2 góc hoá trị $\text{HSeH} = 90^\circ$



Tuy nhiên có nhiều hợp chất như H_2O , NH_3 , CH_4 ... góc hoá trị không bằng 90° mà chúng có góc hoá trị tương ứng là $104,5^\circ$; $107,3^\circ$ và $109,5^\circ$.

Hiện tượng này cần giải thích dựa và thuyết lai hoá của các orbital nguyên tử

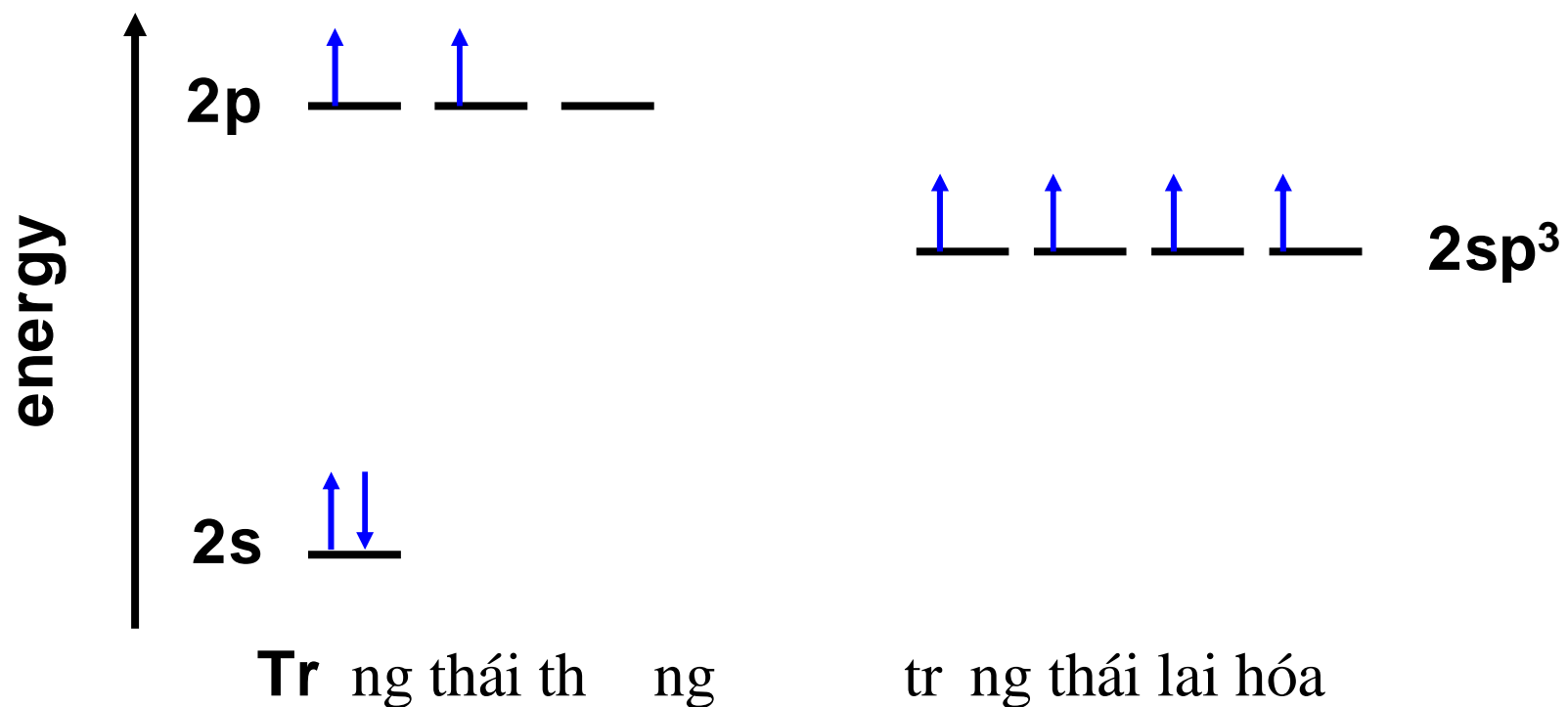
d) Thuyết lai hoá các orbital nguyên tử và cấu hình không gian của phân tử

- Các nguyên tử khi tham gia liên kết không nhúng s d ng các AO thu nhận khi t s, p, d... mà có thể s d ng các AO tr n l n trong nguyên tử xen pha với các AO của các nguyên tử khác, tạo thành liên kết cộng hoá trị
- Khi tổ hợp (tr n l n) các AO s, p, d... tạo thành những AO lai hoá, thì các AO này có năng lượng, hình dạng, kích thước giống nhau
- Có bao nhiêu AO tham gia vào lai hoá thì có bấy nhiêu AO lai hoá tạo thành và bố trí riêng nhau trong không gian
- Chỉ những các AO có thể lai hoá là các orbital có năng lượng gần nhau
- Các kiểu lai hoá phổ biến là sp^3 , sp^2 , sp , sp^3d , sp^3d^2

Lai hoá sp^3

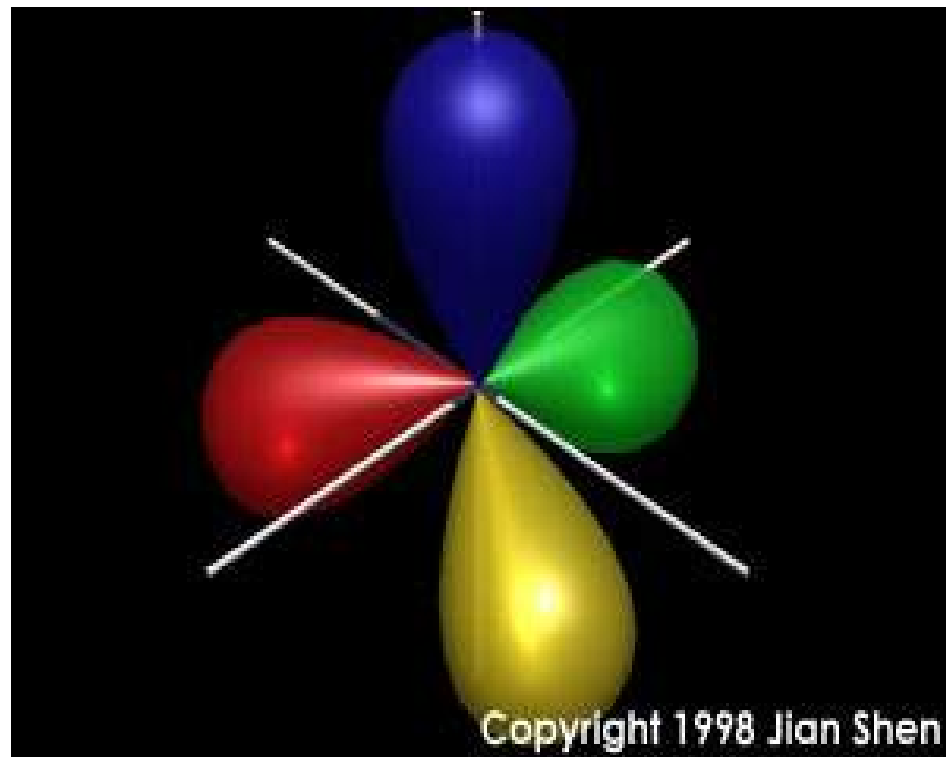
Ví dụ về $C-$

- Nguyên tử carbon lai hóa: xảy ra khi 2 orbital có năng lượng gần giống nhau

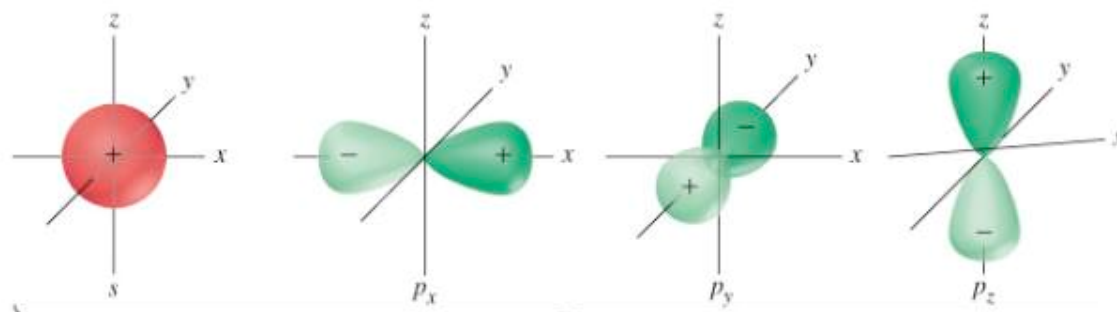


Lai hoá sp^3

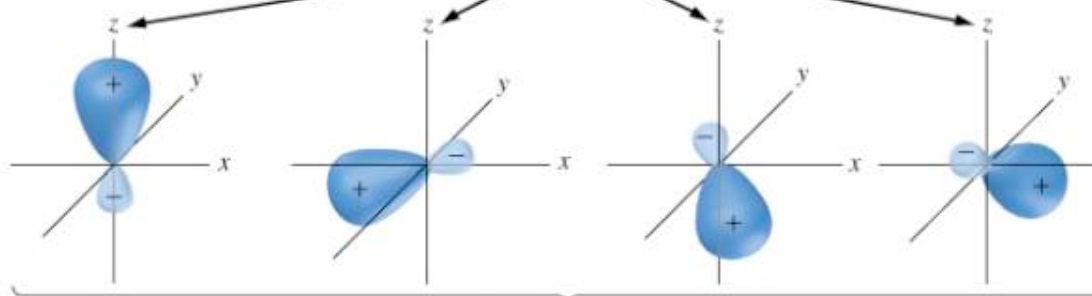
- 1 orbital $2s$ + 3 orbital $2p \Rightarrow$ 4 orbital lai hoá
ng nh t g i là *tr ng
thái lai hoá sp^3*
- ngh a là orbital này $\frac{1}{4}$
(25%) là b n ch t s và
 $\frac{3}{4}$ (75 %) là b n ch t p,
Truc chính c a 4 orbital
lai hoá sp^3 phân b
trong không gian d i
các góc b ng nhau
 $109^{\circ}28'$ t o nên hình
t di n u.



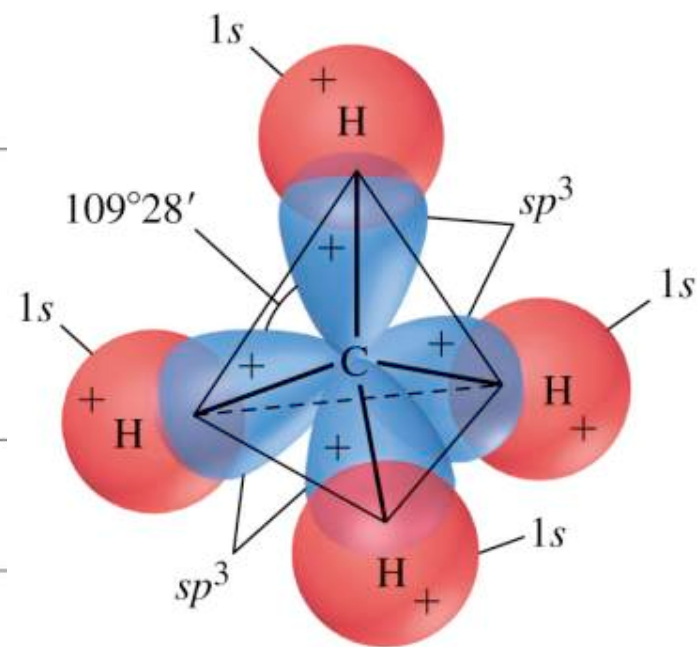
Các orbital lai hoá sp^3



Combine to generate
four sp^3 orbitals



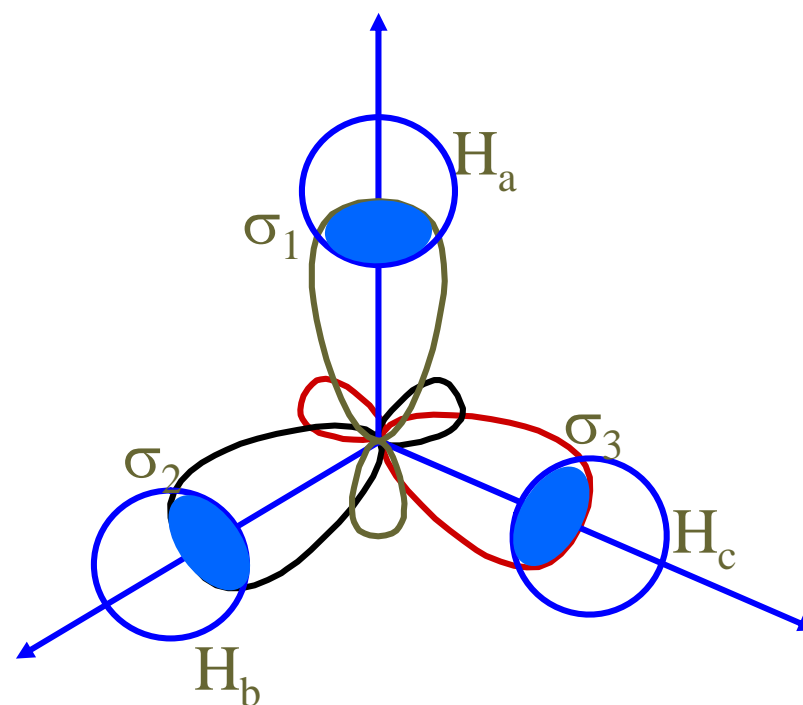
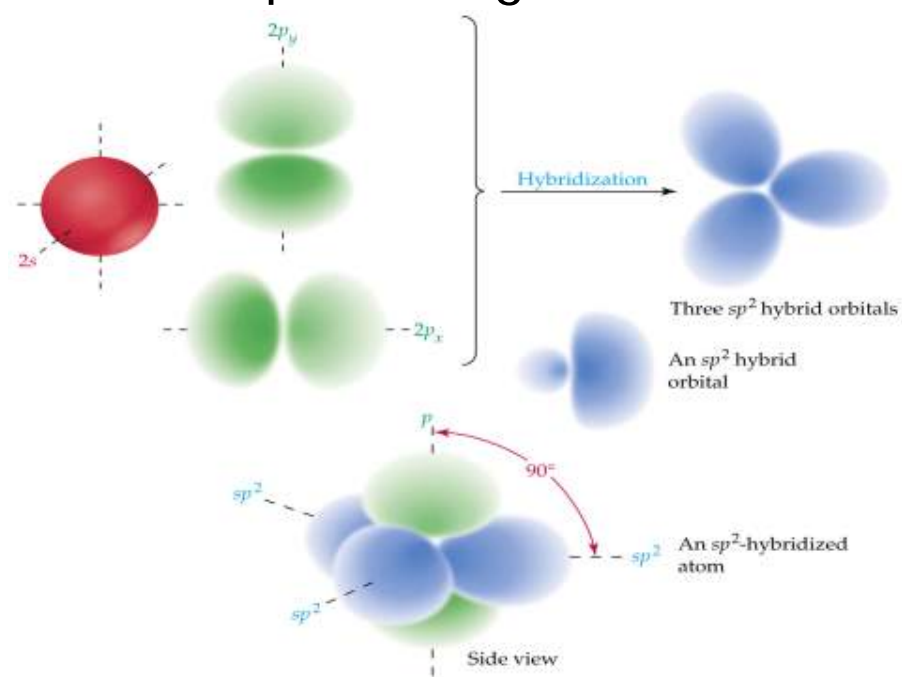
Which are represented
as the set



Lai hoá sp^2

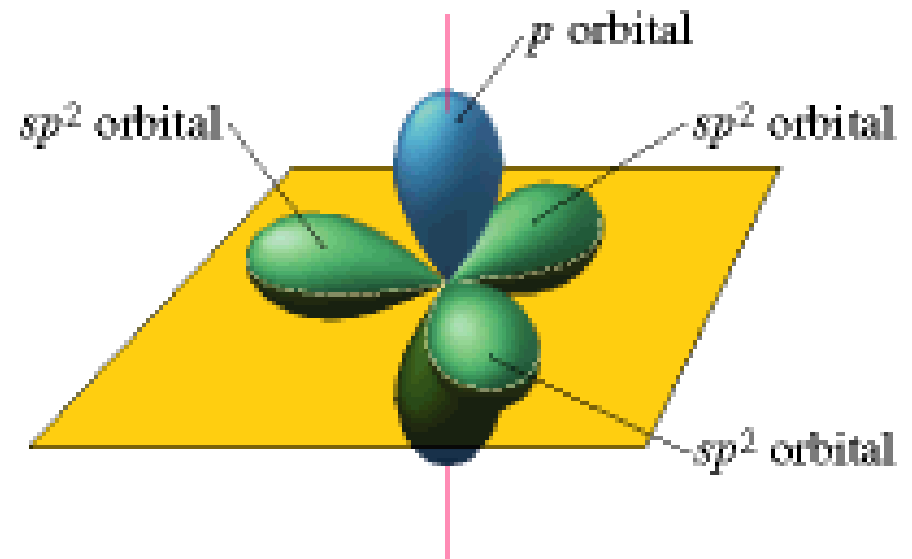
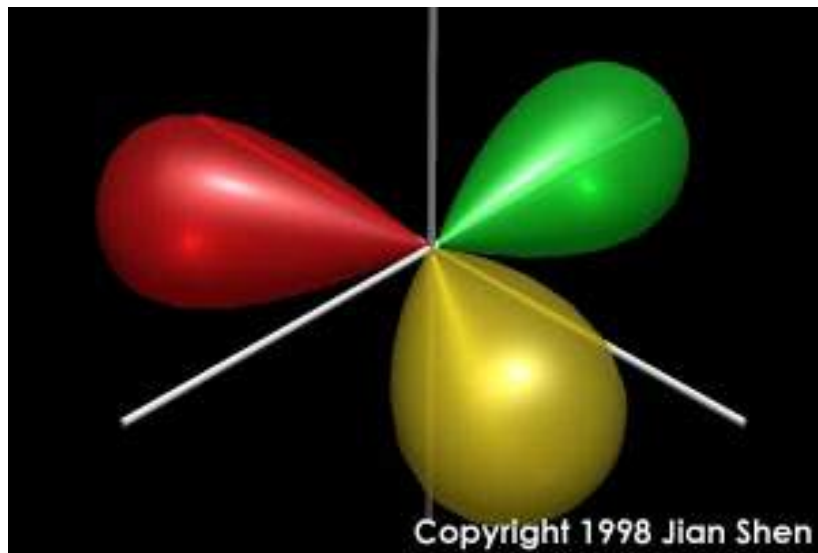
Lai hoá sp^2 ñoïc thõc hiõn do sõi toã hõp 1 orbital s võì 2 orbital p tạo thah 3 orbital lai hoá sp^2 phan boã ñóì xõng dõuõ goïc 120° .

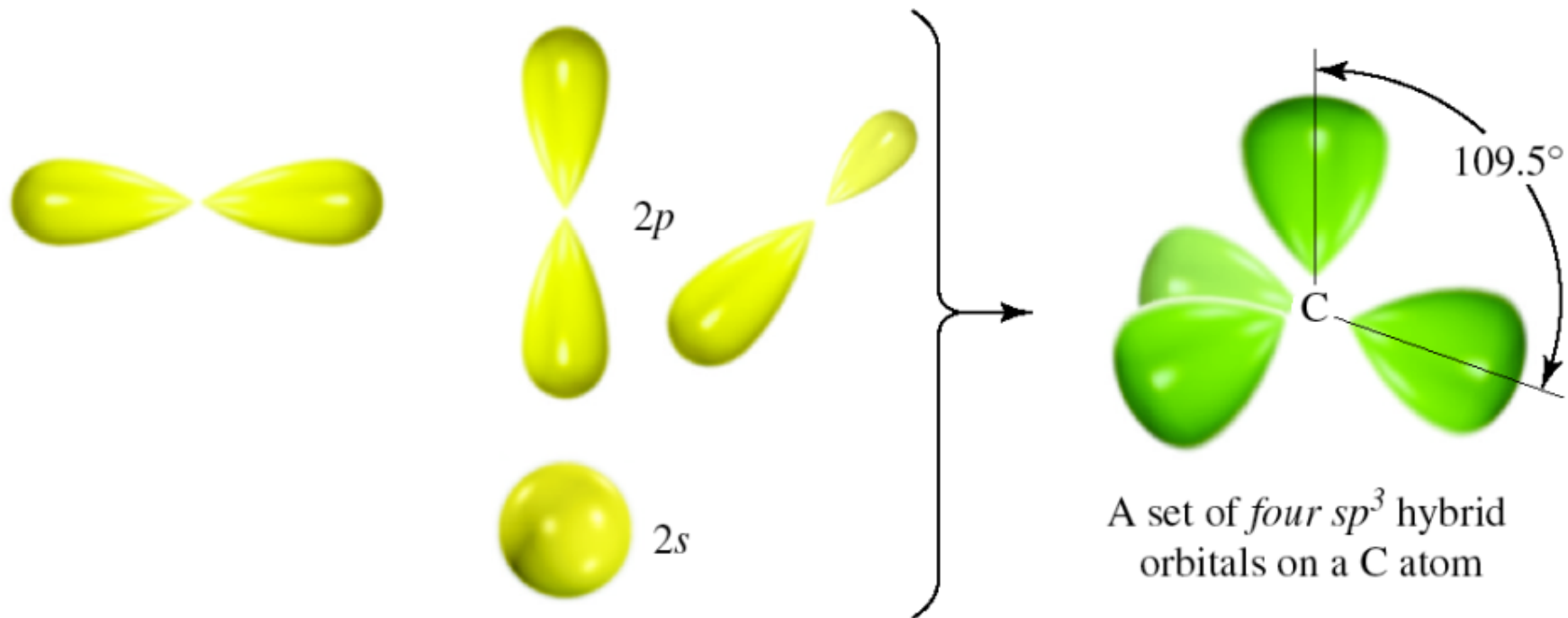
- Ví dụ 1: Phân tử BH_3 .
- B ($Z = 5$): $1s^1 2s^1 2p^2$
- Kết hõp võì 3 ñgõu H $1s^1$



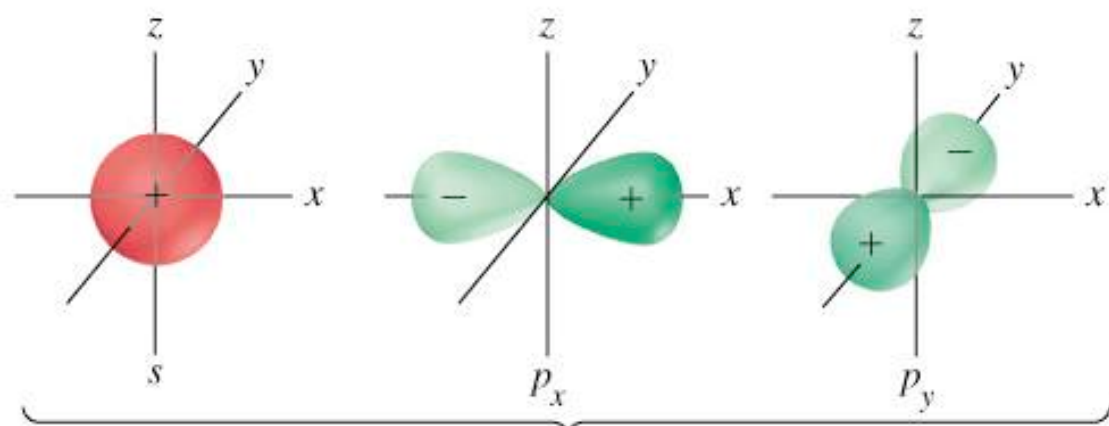
Hình dạng AO sp^2

- Trục chính của 3 orbital lai hoá sp^2 nằm trong một mặt phẳng và tạo với nhau một góc 120° . Còn một orbital không lai hoá (thường khi đó nằm thẳng góc với mặt phẳng của các orbital lai hoá

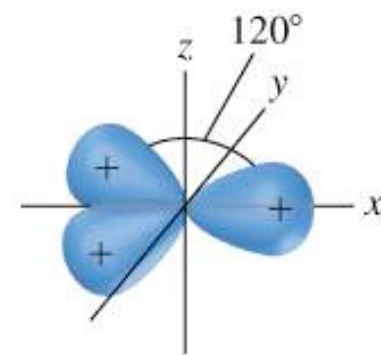
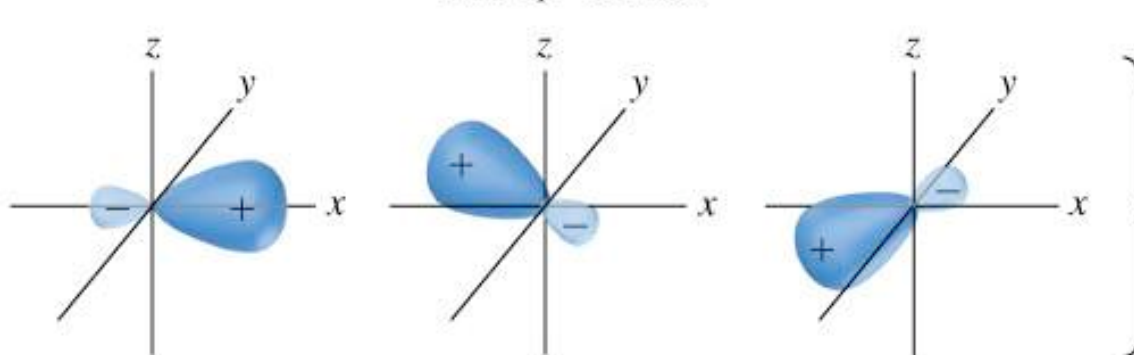




Các orbital lai hoá sp^2

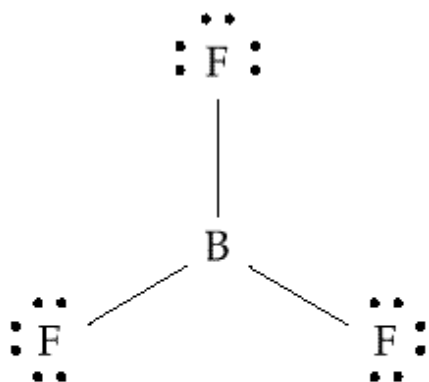


Combine to generate three sp^2 orbitals

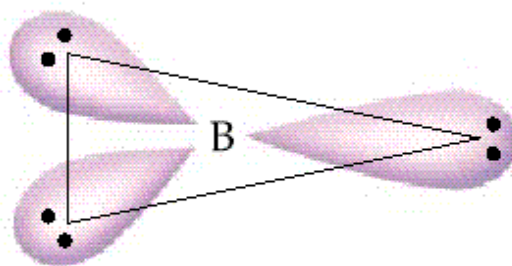


Ví dụ

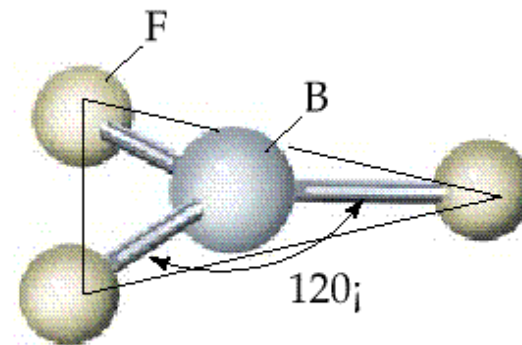
Phân tử BF_3



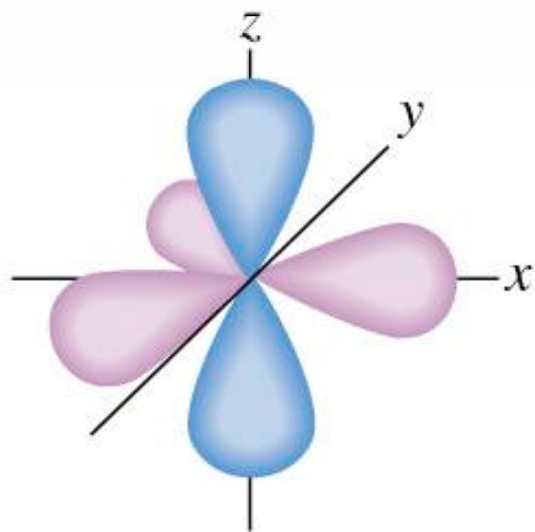
Lewis dot structure



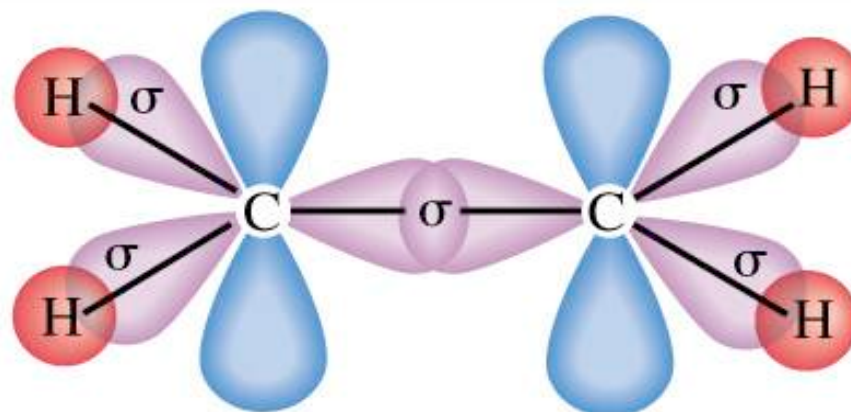
Electron-pair geometry



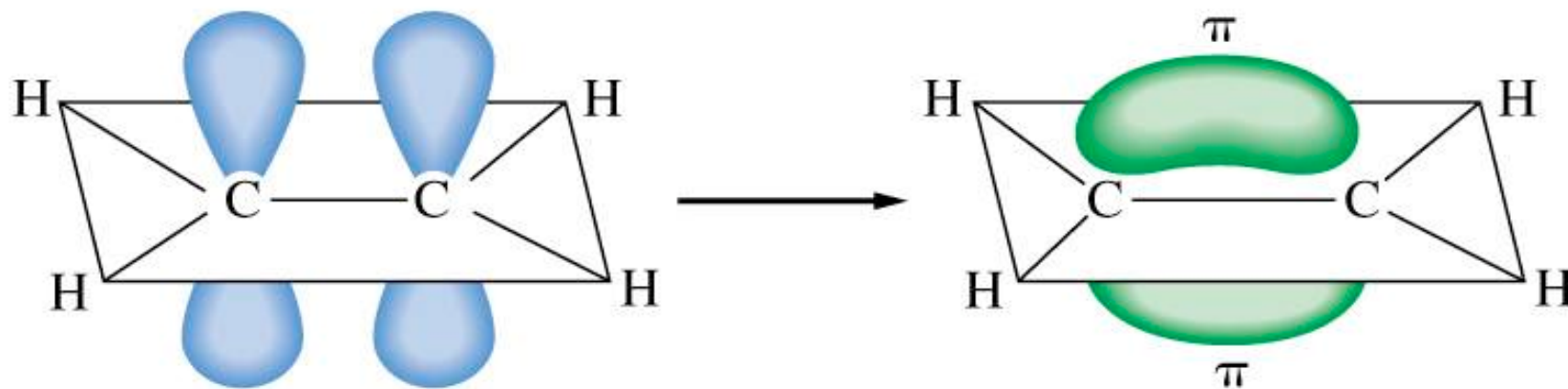
Molecular geometry



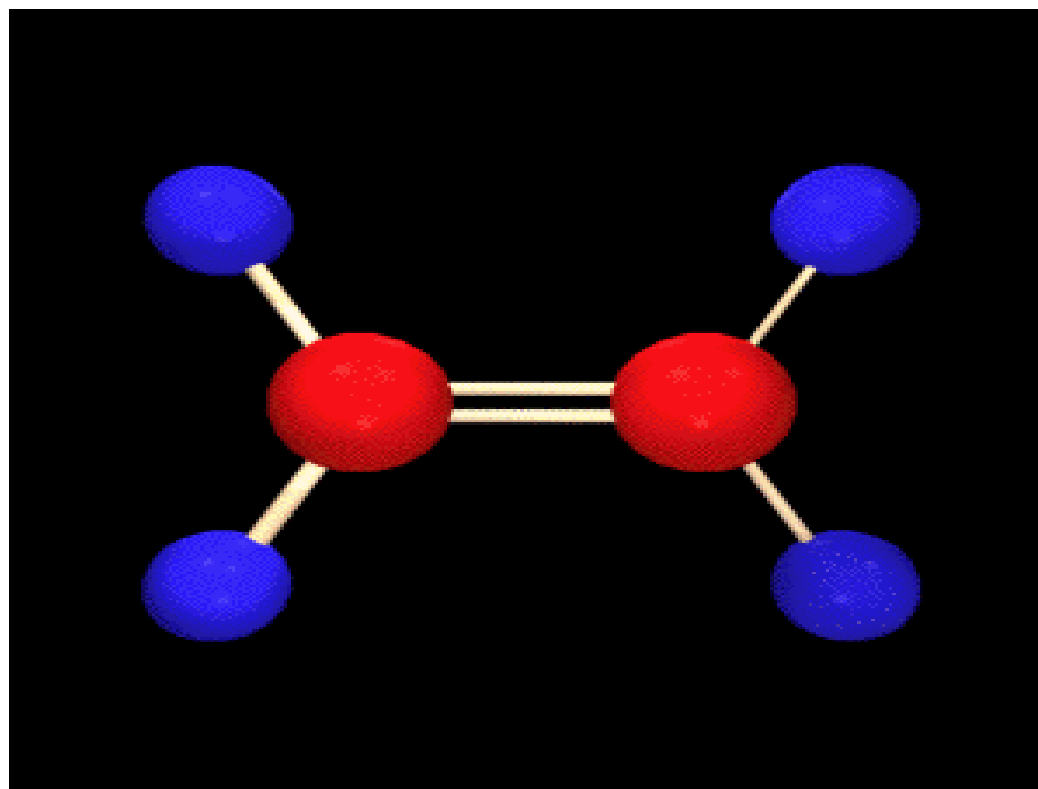
The set of orbitals $sp^2 + p$



Sigma (σ) bonds



Overlap of p orbitals leading to pi (π) bond



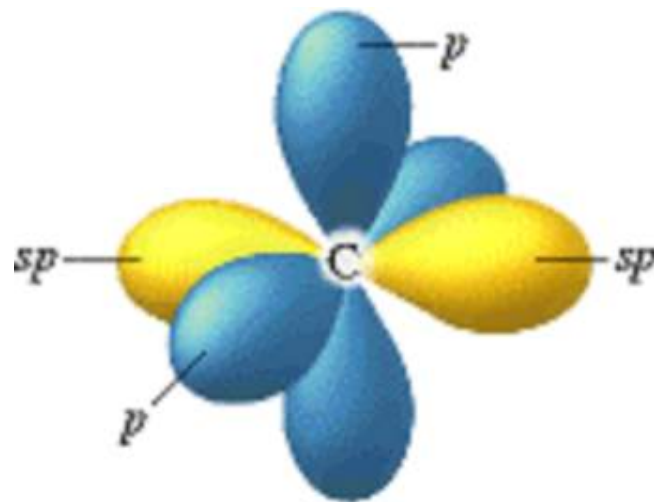
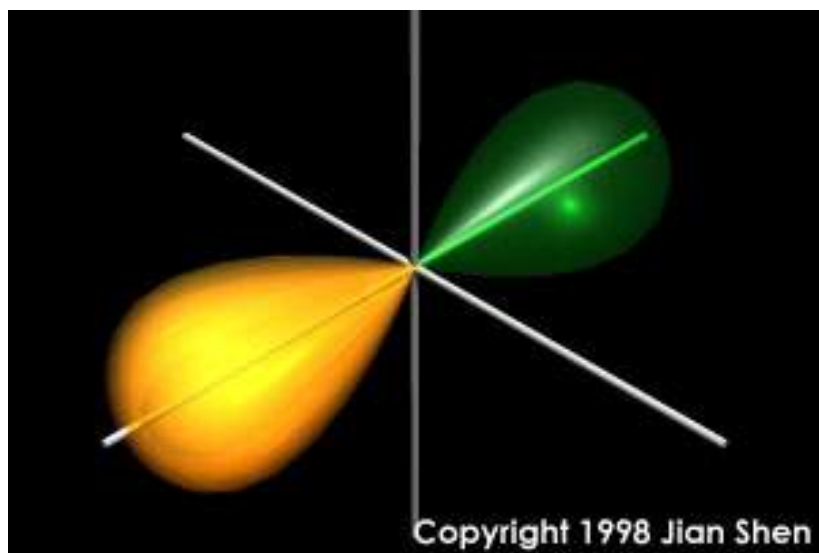
Phân tử etylen

Lai hóa sp

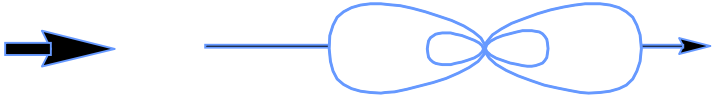
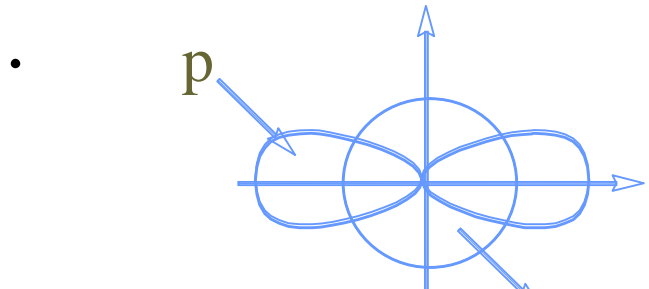
- **Lai hóa sp** (lai hóa ñông thẳng): sôitôhôi 1 orbital s với 1 orbital p (của cùng một nguyên tử) cho 2 orbital lai hóa sp phân bố ở cùng một trục nằm trên một ñông thẳng đối xứng với góc 180°

Hình dạng AO lai hóa sp

- Hai orbital lai hoá sp cùng nằm trên một trục thẳng, hai orbital 2p không lai hoá còn lại nằm trên hai mặt phẳng thẳng góc với nhau.



Ví dụ về hợp chất có nguyên tử trung tâm lai hoá sp

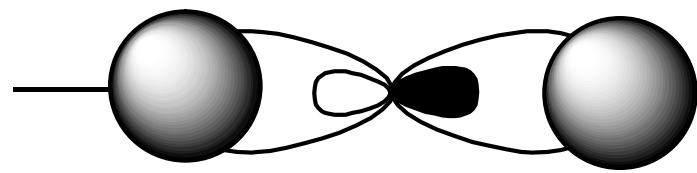
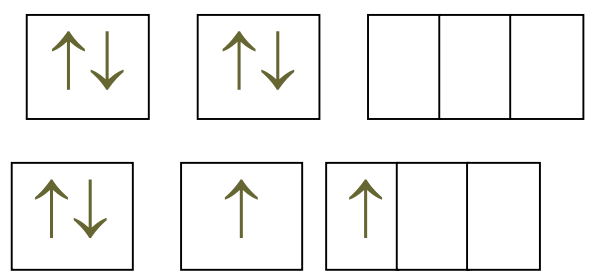


Ví dụ 1: phân tử BeH_2

Be ($Z = 4$) $1s^2 2s^2 2p^0$

Khi phản ứng với H, Be bị kích thích có cấu hình $1s^2 2s^1 2p^1$

Lúc này trong nguyên tử Be xảy ra sự lai hóa giữa orbital $2s$ và $2p$ để tạo 2 orbital lai hóa sp .



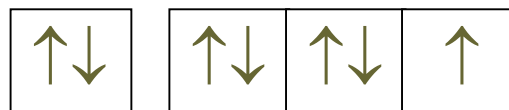
phân tử BeH_2

• Ví dụ 2: Phân tử BeCl_2 .

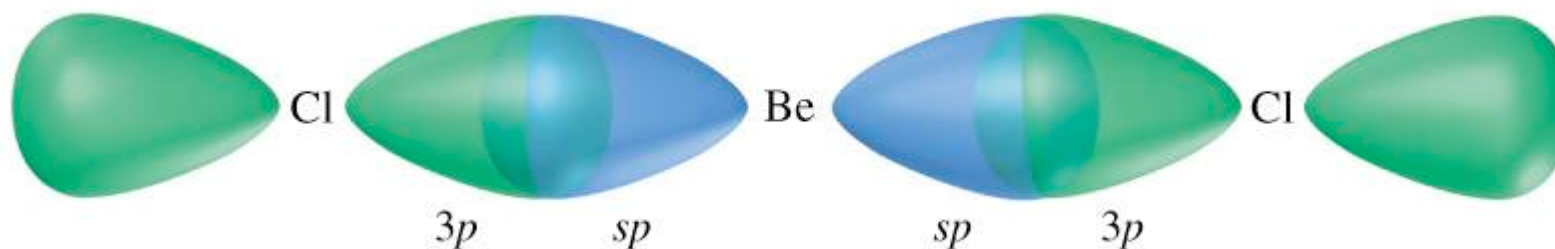
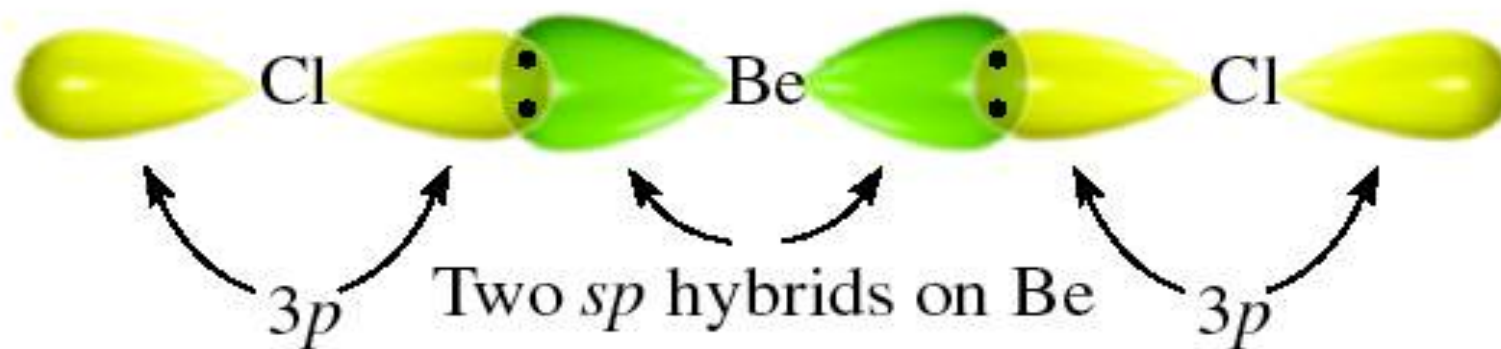
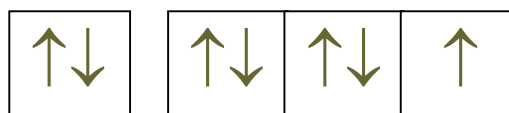
• Be ($Z = 4$): $2s^1 2p^1$



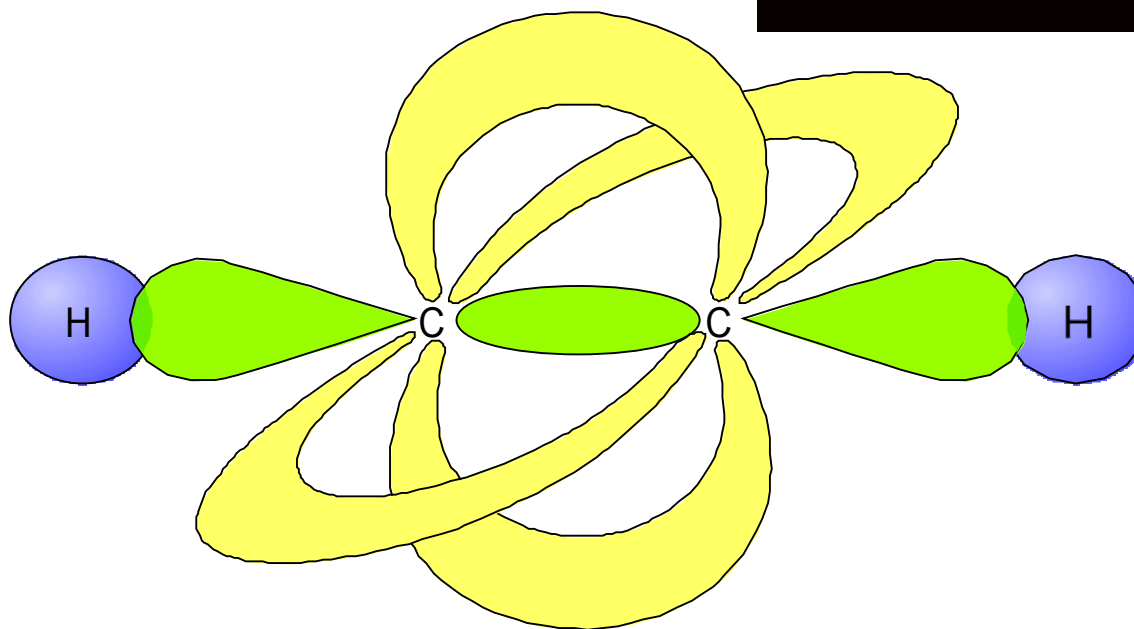
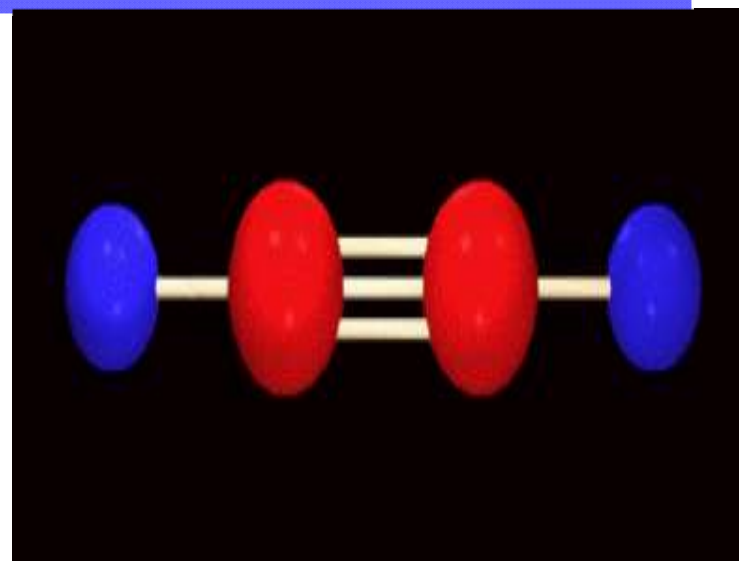
Cl_a ($Z = 17$): $3s^2 3p^5$



• Cl_b $3s^2 3p^5$

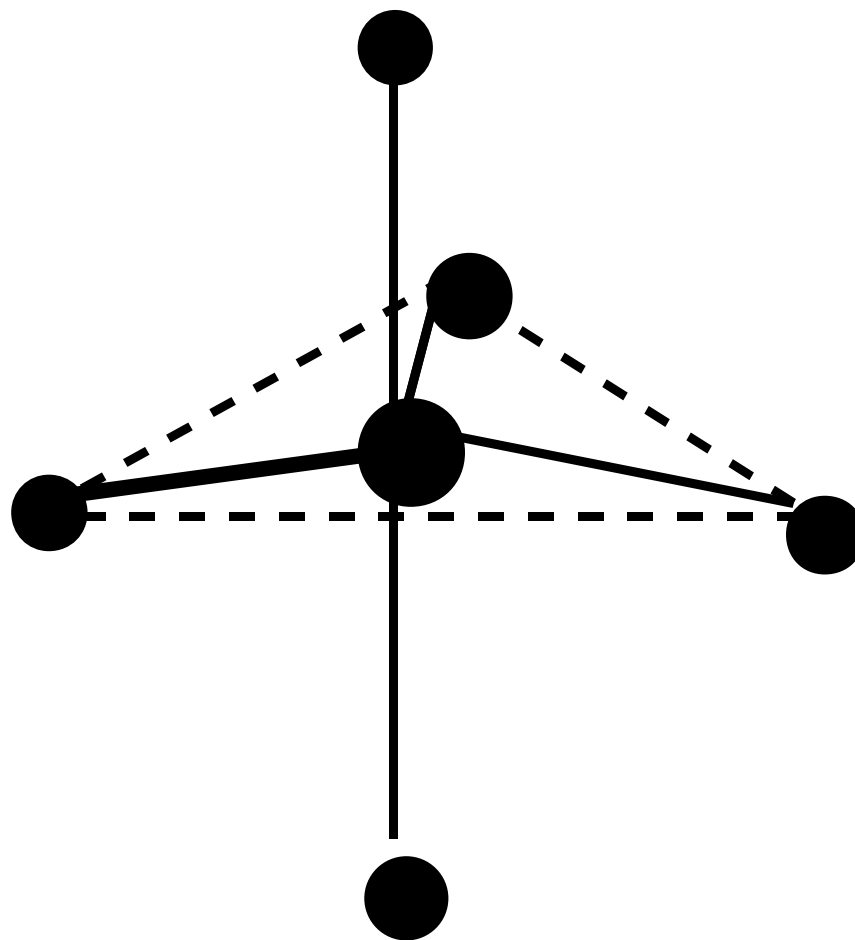


Phân tử axetylen



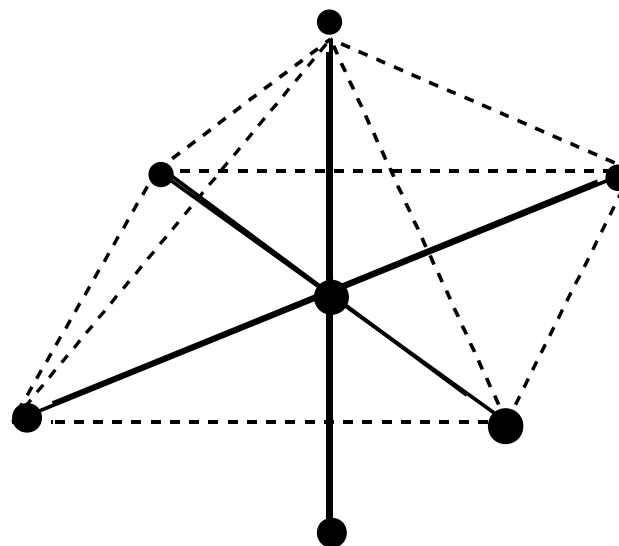
Lai hoá sp^3d

- Là s t h p c a các AO:
 s , p_x , p_y , p_z và d_{z^2} t o
thành 5AO lai hoá có
tr c h ñg v 5 ñh c a
m t l ñg chóp tam giác
(l c di ñ)
- Ví d phân t PCl_5 , PF_5



Lai hoá sp^3d^2

- Là s t h p c a 1 A O s,
3 A O p và 2 A O d t o
thành 6 A O lai hoá sp^3d^2
h ã ng v 6 ã nh c a m t
h ãnh bát di ãn
- Th ãi d SCl_6 , SF_6 , SiF_6 ...



Dự đoán trạng thái lai hoá của nguyên tử trung tâm

- Dựa vào góc hoá trị
 - Nếu góc hoá trị $109^{\circ}28'$ là lai hoá sp^3 ,
 - Nếu khi góc hoá trị 120° là sp^2 ...
- Dựa vào tổng T của s liên kết và s cặp electron nguyên tử trung tâm (T = s lk + s cặp electron)
 - + T = 2 lai hoá sp
 - + T = 3 lai hoá sp^2
 - + T = 4 lai hoá sp^3
 - + T = 5 lai hoá sp^3d
 - + T = 6 lai hoá sp^3d^2

Mối quan hệ giữa liên kết σ , số cặp e hoá trị tự do và trạng thái lai hoá của nguyên tử trung tâm

- Số liên kết σ bằng số nguyên tử liên kết với nguyên tử trung tâm
- Tính cặp e tự do của nguyên tử trung tâm:
 - + Tính tổng số e hoá trị X của các nguyên tử trong phân tử
 - Nếu phân tử có điện tích $+a$ thì số e là $X-a$
 - Nếu phân tử có điện tích $-b$ thì số e là $X+b$
 - + Tính số e bão hoà dành cho các nguyên tử biên liên kết với nguyên tử trung tâm (Y): tính số e của H là 2, các nguyên tử khác là 8
 - + Số cặp e tự do = $(X-Y): 2$

Ví dụ

Ph. t ion	Ng t tr tâm	X	Y	(X-Y)/2	T	Lai hoá
CO ₂	C	4+(6 x2)	8 x 2	0	2	sp
NO ₂ ⁺	N	5+(6x2) -1	8 x 2	0	2	sp
NH ₄ ⁺	N	5+ (1x4)-1	2 x 4	0	4	sp ³
CO ₃ ²⁻	C	4 +(6x3) + 2	8 x 3	0	3	sp ²
SO ₂	S	6+ (6x2)	8 x 2	1	3	sp ²
H ₂ O	O	6 + 1 x 2	2 x2	2	4	sp ³

Hình dạng phân tử và góc liên kết

Phân tử	Hình dạng	Góc liên kết
AX_2	Thẳng	180°
AX_3	Tam giác	120°
AX_4	Tứ diện	109.5°
AX_5	Lục diện	$90^\circ / 120^\circ$
AX_6	Bát diện	90°

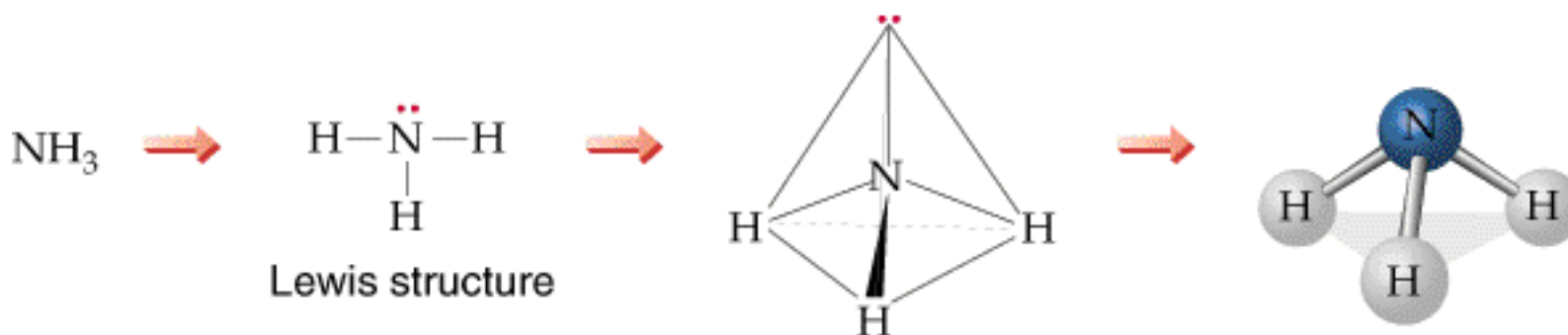
Mô hình sự đẩy nhau của cặp electron lớp hoá trị (VSEPR) của Gillespie

Quy tắc:

- Các cặp electron lớp hoá trị phân bố cách xa nhau nhất có thể để giảm thiểu sự đẩy nhau giữa chúng
- Có sự khác biệt về mức độ đẩy nhau giữa các cặp electron liên kết và không liên kết, các cặp electron không liên kết chỉ mạnh hơn khoảng 10% so với các cặp electron liên kết

Thứ tự ưu tiên của các cặp electron giảm dần theo thứ tự sau:

Cặp electron hoá trị đơn > Cặp electron hoá trị đôi > Cặp electron liên kết > Cặp electron liên kết đơn

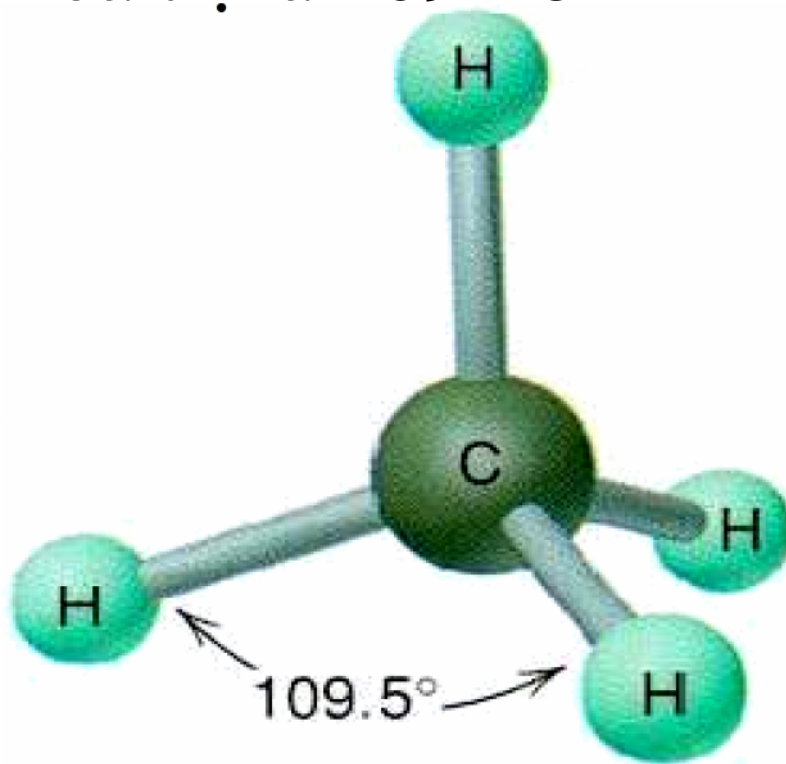


Electron-pair geometry
Hình dạng electron

Molecular geometry
Hình dạng phân tử

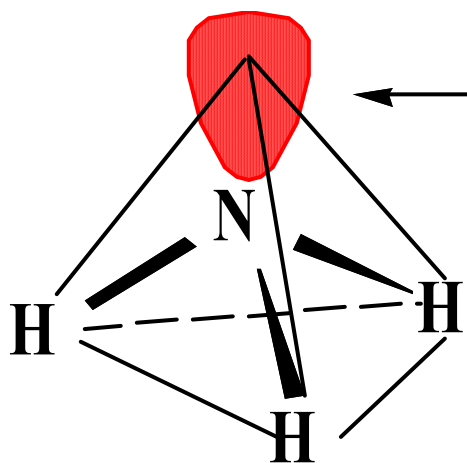


- CH₄: 4 c p e u liên k t và h ãng v 4 nh c a t ãi n; góc hoá tr. là 109⁰28'

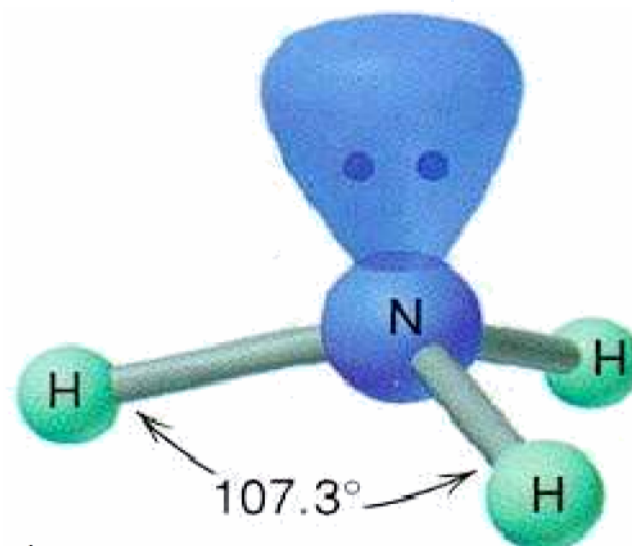


NH₃

- **NH₃**: trong 4 c p e có m t c p t do; 1 c y c a nó làm các c p e liên k t xích l i g n nhau; góc hoá tr c a H-N-H là 107,3⁰

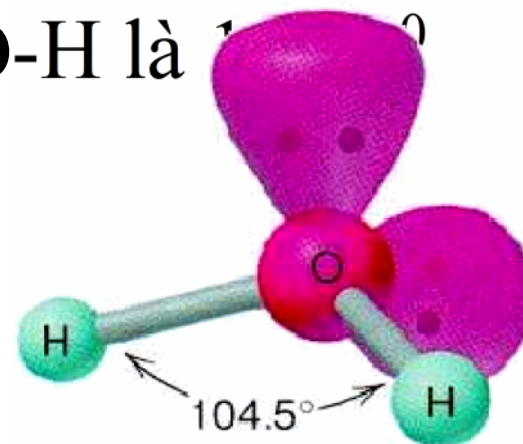
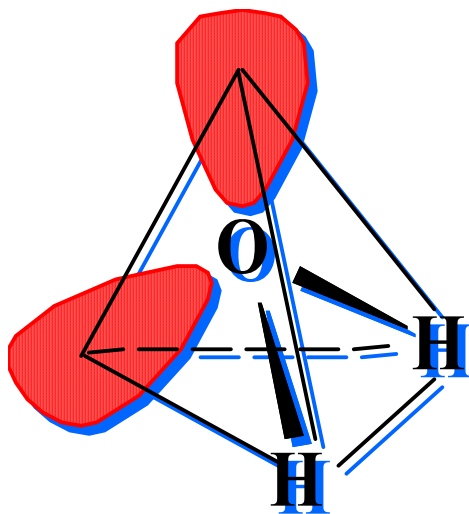


lone pair of electrons
in tetrahedral position

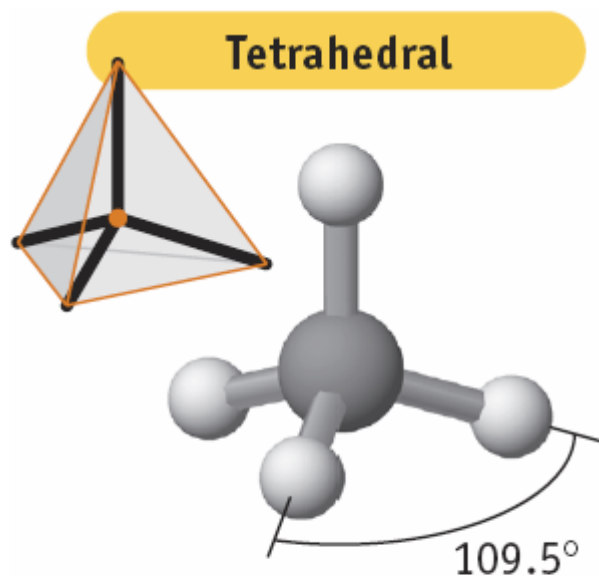


H₂O

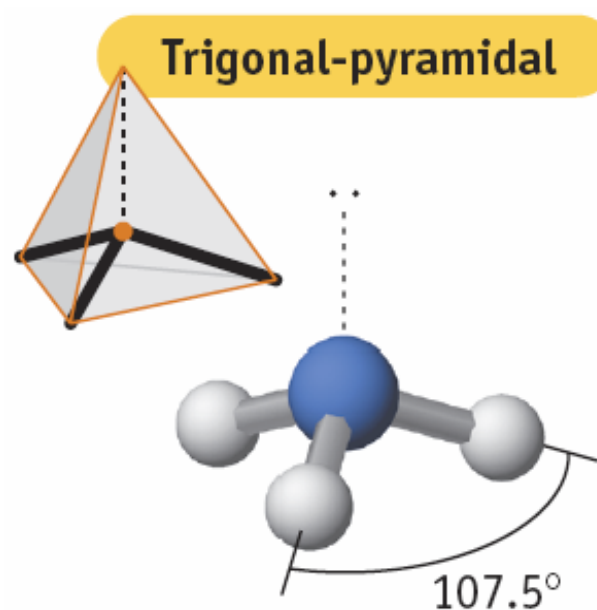
- **H₂O**: 1 p v e hoá tr c a O ch a 2 c p hoá tr t do d n n các liên k t O-H xích l i g n nhau h n, t ó góc liên k t c a H-O-H là 104.5°



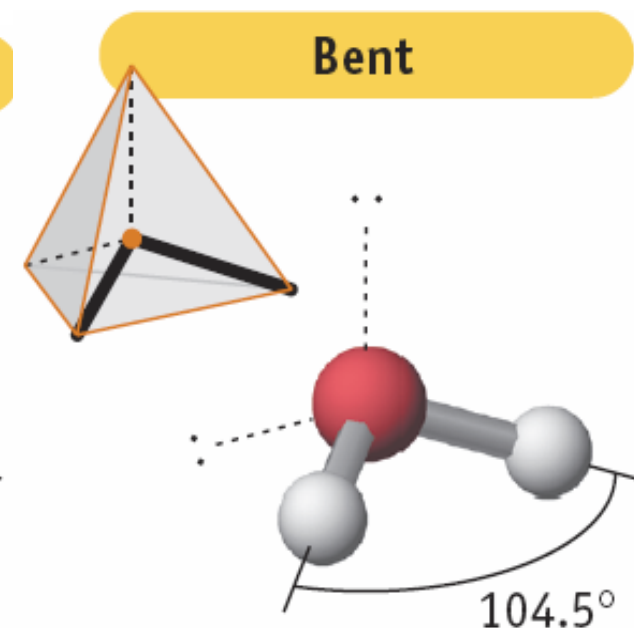
So sánh góc hoá trị của CH_4 , NH_3 và H_2O



Methane, CH_4
4 bond pairs
no lone pairs



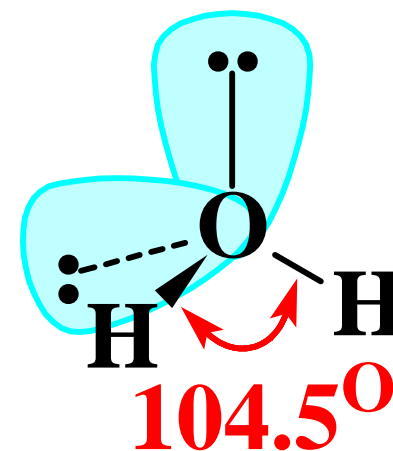
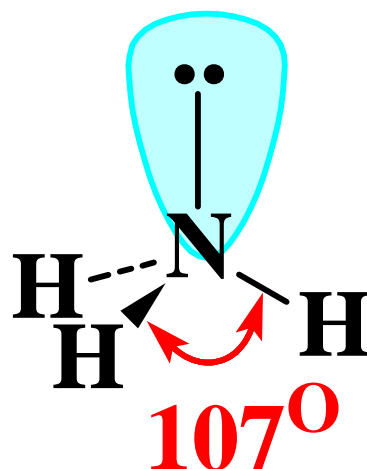
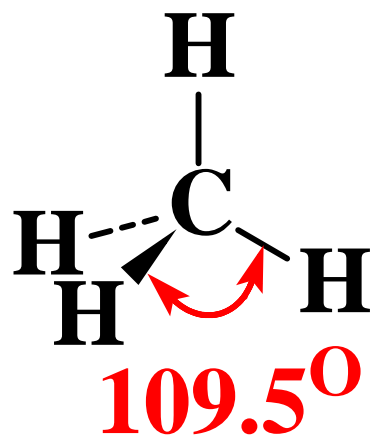
Ammonia, NH_3
3 bond pairs
1 lone pair



Water, H_2O
2 bond pairs
2 lone pairs

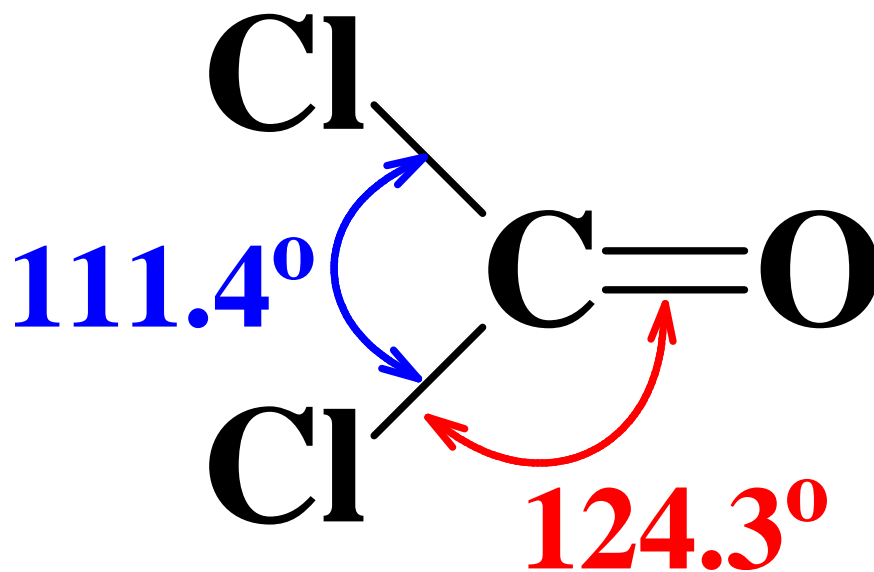
Ảnh hưởng electron không liên kết lên góc lk

Góc liên kết H-X-H giảm từ C đến N đến O:

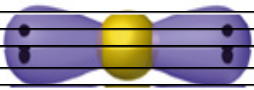

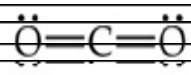
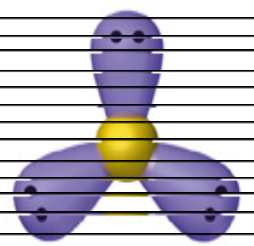
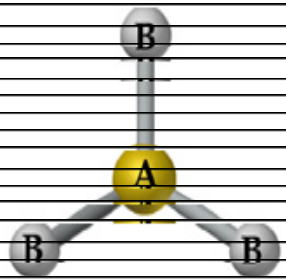
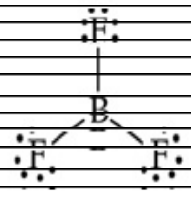
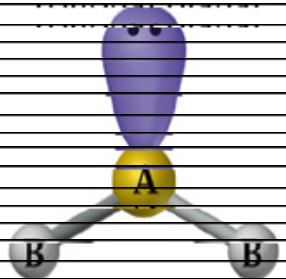



Ảnh hưởng của liên kết bội lên góc liên kết

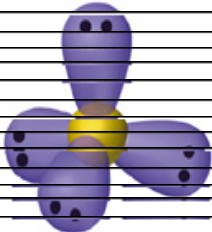
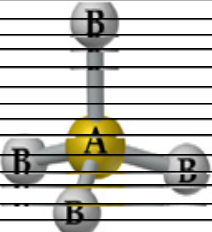
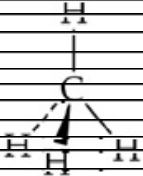
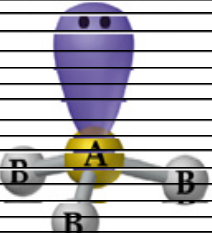
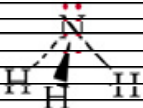
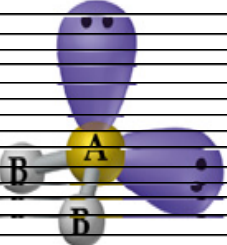

- electron trong liên kết bội đẩy xa hơn về phía electron liên kết đơn.



S e	Hình học e	e tham gia lk	e k ⁰ tham gia lk	Hình dạng pt
-----	------------	---------------	------------------------------	--------------

2	 <p>Linear</p>	2	0	 <p>Linear</p>	
3	 <p>Trigonal planar</p>	3	0	 <p>Trigonal planar</p>	
		2	1	 <p>Bent</p>	

Số e	Hình học e	e tham gia lk	e ko tham gia lk	Hình dạng pt
------	------------	---------------	------------------	--------------

4	 <p data-bbox="472 609 646 641">Tetrahedral</p>	4	0	 <p data-bbox="1375 625 1549 657">Tetrahedral</p> 
		3	1	 <p data-bbox="1375 933 1549 1015">Trigonal pyramidal</p> 
		2	2	 <p data-bbox="1407 1291 1480 1323">Bent</p> 

e) Bậc liên kết của liên kết cộng hoá trị

Các lk cộng hoá trị có thể là lk ñơn (bậc 1), lk ñôi (bậc 2), lk ba (bậc 3) ... ñể hiểu lên ñã ñiểm này ta dùng khái niệm bậc liên kết

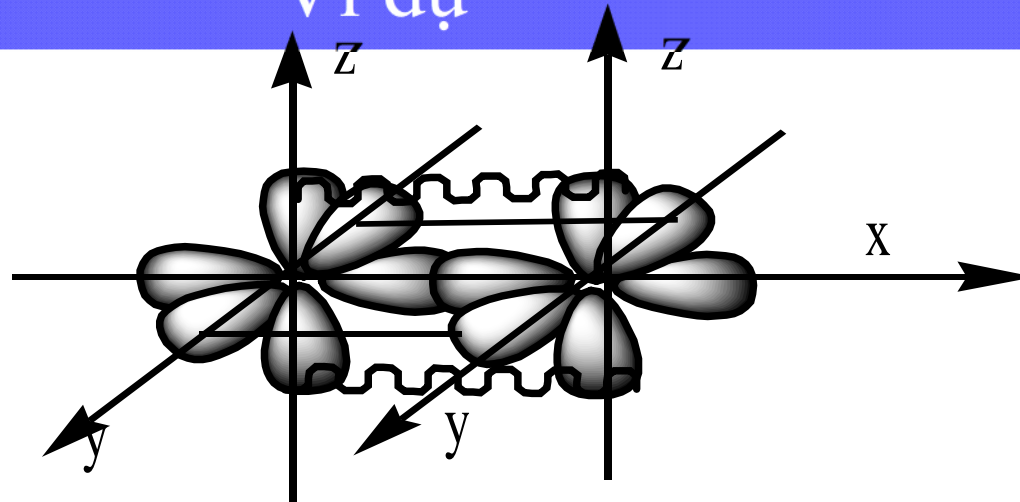
Bậc liên kết xác ñịnh số p e tham gia liên kết giữa 2 nguyên tử

$$\text{Bậc liên kết} = \frac{\text{Tổng số e tham gia liên kết}}{\text{Số liên kết } \sigma * 2}$$

Liên kết	B_{lk}	Liên kết	B_{lk}	Liên kết	B_{lk}
C - C	1	N - N	1	O - O	1
C $\overset{\cdot\cdot}{\text{---}}\text{C}$	1,5	N = N	2	O $\overset{\cdot\cdot}{\text{---}}\text{O}$	1,5
C = C	2	N \equiv N	2,5	O = O	2
C \equiv C	3	N \equiv N	3	O $\overset{\cdot\cdot}{\equiv}$ O	2,5

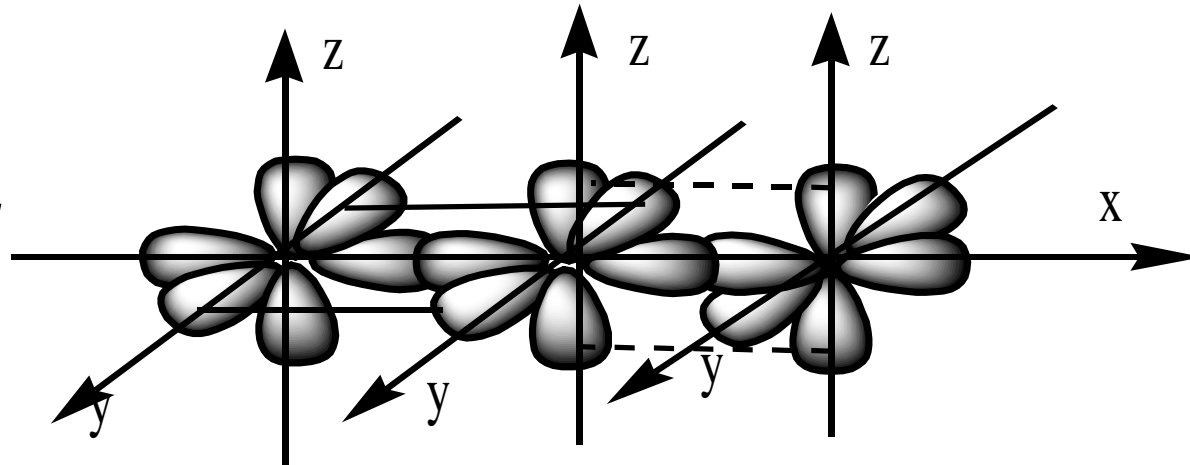
Ví dụ

- Phân tử N_2



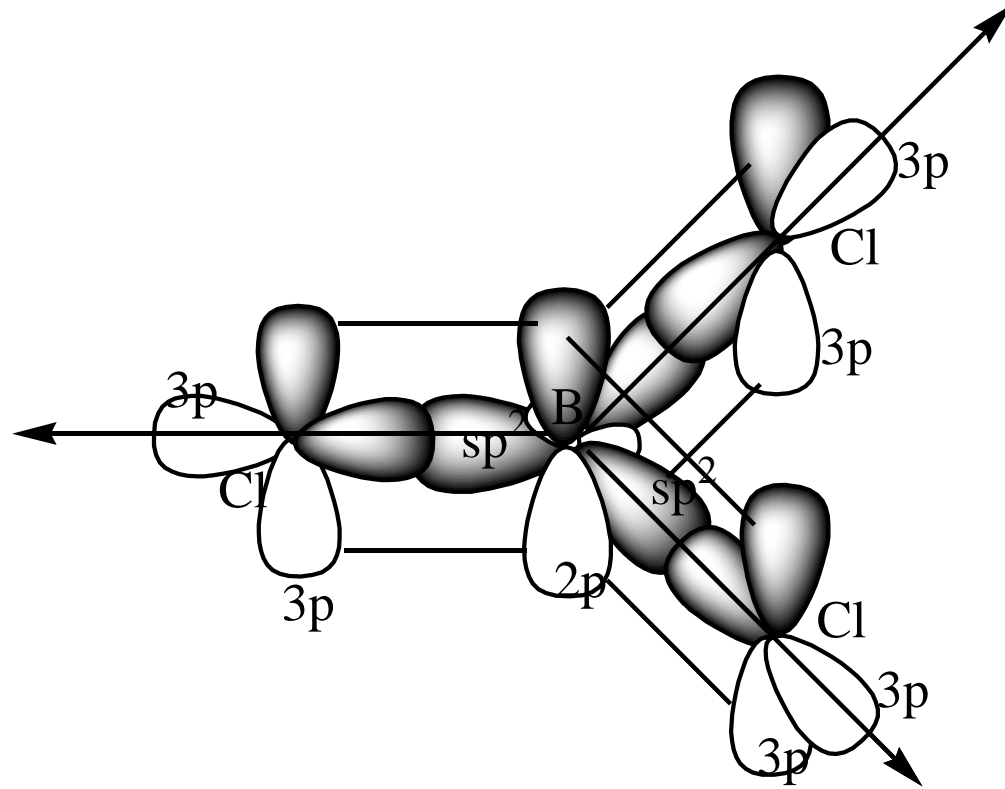
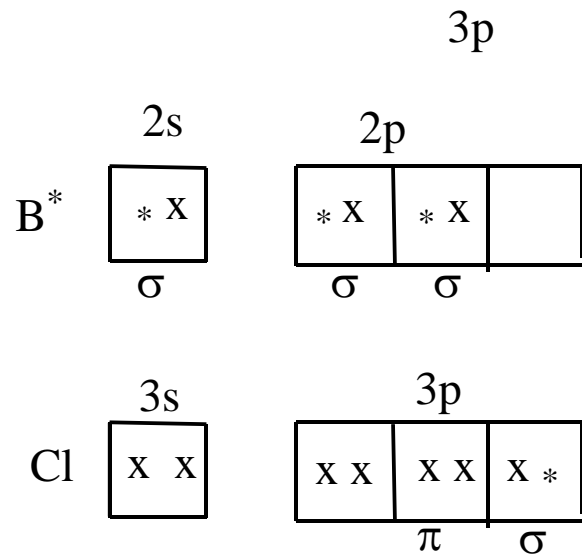
$$B \text{ c liên kết} = (\text{s e tham gia liên kết} / 2) = (2 \times 3) / 2 = 3$$

- Phân tử CO_2



$$B \text{ c liên kết} = (\text{t ng s e tham gia liên kết} / 2 \times 2 \text{ liên kết}) = 2 \times 4 / 4 = 2$$

• Phân tử BCl_3



B c liên k t = $8/2 \times 3 = 1,33$