

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.

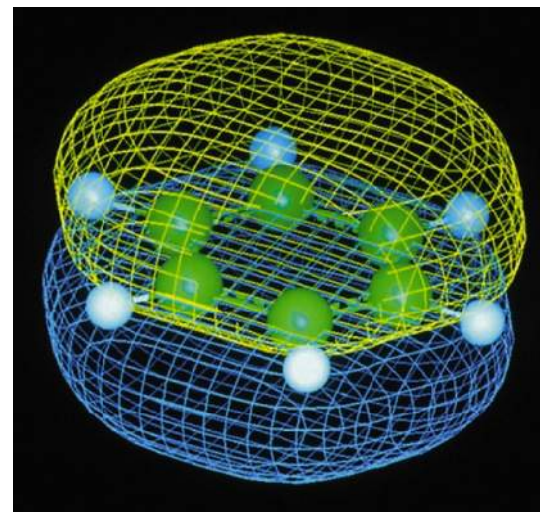
Tìm và dịch tài liệu phục vụ cho sinh viên làm seminar, luận văn.

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 pt (TIẾP THEO)

-

4.3.3 Phương pháp orbital phân tử (MO)

MỞ ĐẦU

Thuyết VB có nhiều ưu điểm, nhưng trong nhiều trường hợp thuyết VB không giải thích được một số liên kết cộng hóa trị không đúng tính chất của phân tử

- Không giải thích được sự tồn tại của H_2^+
- Không giải thích được sự tạo thành của O_2 thuận từ
- Không giải thích được việc bắt electron ra khỏi phân tử để làm liên kết.

Chức:	F_2	F_2^+	O_2	O_2^+
E_{LK} (kJ/mol)	155	320	494	642

1. Luận điểm cơ bản của phương pháp MO

- Trong phân tử, tính chất của các nguyên tử không còn tồn tại mà phân tử là một thể thống nhất bao gồm các hạt nhân nguyên tử và các electron của các nguyên tử tạo thành phân tử. Hay nói cách khác, phân tử có thể coi là nguyên tử đa nhân phức tạp.
- Phân tử có cấu trúc orbital như nguyên tử, nghĩa là trong phân tử các electron chiếm giữ orbital phân tử MO tương tự như hàm sóng xác định.
- Các MO được tạo thành từ sự kết hợp tuyến tính (tính cộng và trừ) của các AO. Trong AO, các electron chiếm giữ các orbital và tương tự như các AO có tên s, p, d, f... thì trong MO electron chiếm giữ bởi các orbital và tương tự như các MO có tên $\sigma, \pi, \delta, \phi, \dots$

- Có bao nhiêu AO tham gia cho bấy nhiêu MO.

Các AO cần dùng tham gia phải thỏa mãn các điều kiện sau:

+ Có Energies bằng nhau

+ Có mức chênh lệch nhỏ

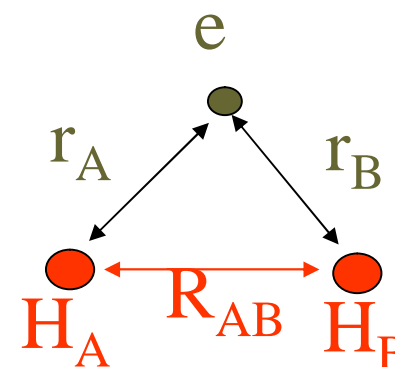
+ Có tính chập chồng nhau về vị trí của hai hạt nhân nguyên tử

- Chỉ các AO có tính chập chồng nhau mới có khả năng xen phủ với nhau tạo thành một MO liên kết hoặc phân liên kết tùy thuộc vào mức chênh lệch vùng xen phủ. Vì vậy các AO không có tính chập chồng nhau thì không xen phủ ($S=0$) khi đó ta có MO không liên kết.

$$\text{Bậc liên kết} = \frac{\text{Số electron liên kết} - \text{Số electron phản liên kết}}{2}$$

2. Thuyết MO đối với phân tử H_2^+ , H_2 , He_2^+ và He_2

$$\psi = \sum_{i=1}^N c_i \phi_i$$



2 AOs (ϕ_A, ϕ_B) \Rightarrow 2 MOs (ψ_+, ψ_-)

$$\psi_+ = N_+(\phi_A + \phi_B)$$

MO liên k t

$$\psi_- = N_-(\phi_A - \phi_B)$$

MO ph n liên k t

$$N_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+S_{AB})}}$$

$$N_- = \frac{1}{\sqrt{2(1-S_{AB})}}$$

Về năng lượng

- T p h ñ g tr ñ h $\psi = E \psi$, nh ñ n 2 v v i ψ r i tích phân toàn không gian và t i u ki ñ n chu ñ h oá c a hàm ψ ta có k t qu

$$+ E_+ = + ,$$

$$+ E_- = - ,$$

(và <0)

- Trong ó

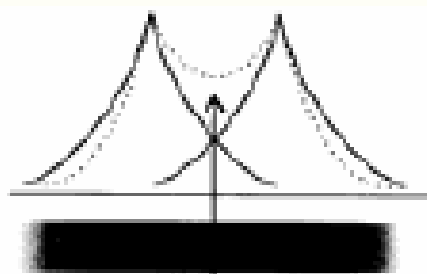
: tích phân coulomb b ñ g n ñ g l ñ g c a e AO 1s và b ñ g n ñ g l ñ g H tr ñ g thái c b n,

: tích phân trao i là n ñ g l ñ g t ñ g tác c a 2 AO $1s_a$ và $1s_b$

Phân tử H_2^+

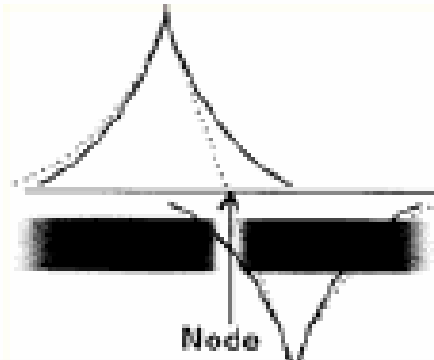
$$\psi_+ = \phi_{1s}(A) + \phi_{1s}(B)$$

$$\psi_- = \phi_{1s}(A) - \phi_{1s}(B)$$



Enhanced
density

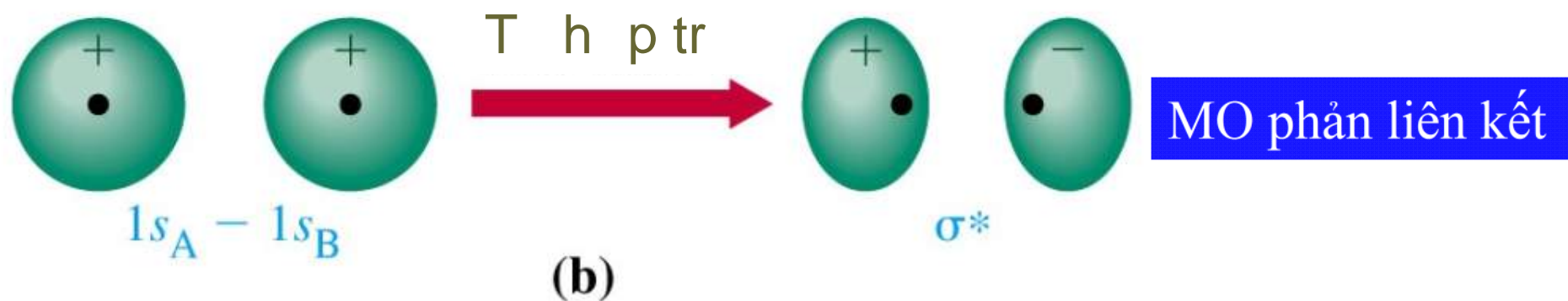
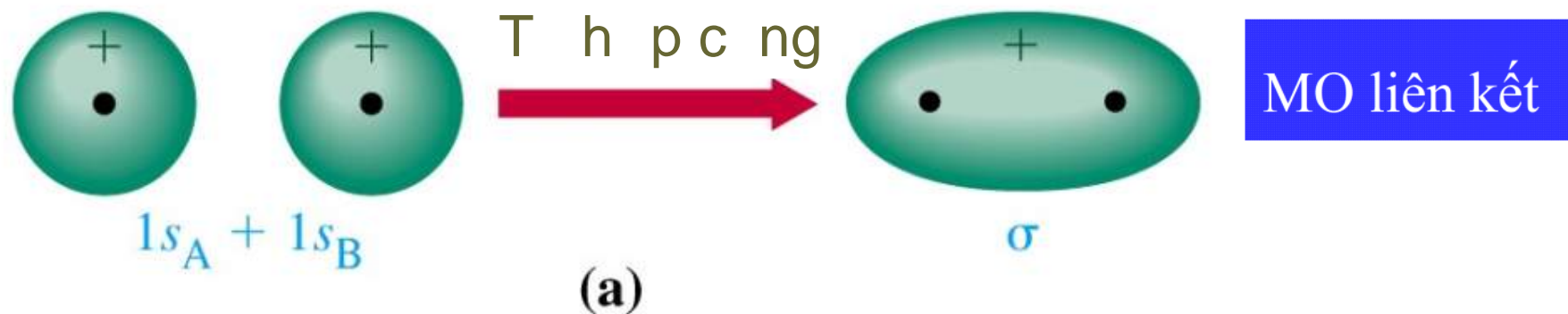
MO liên kết



Node

MO phản liên kết

Sự tổ hợp các orbital nguyên tử



$$1 = 1 + 2$$

$$2 = 1 - 2$$

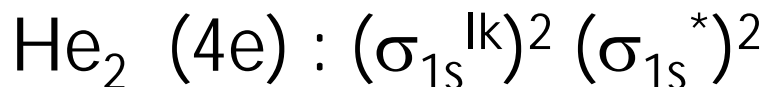
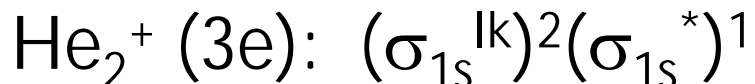
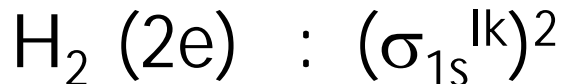
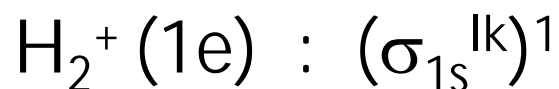


3. Phân tử nguyên tử hai A2

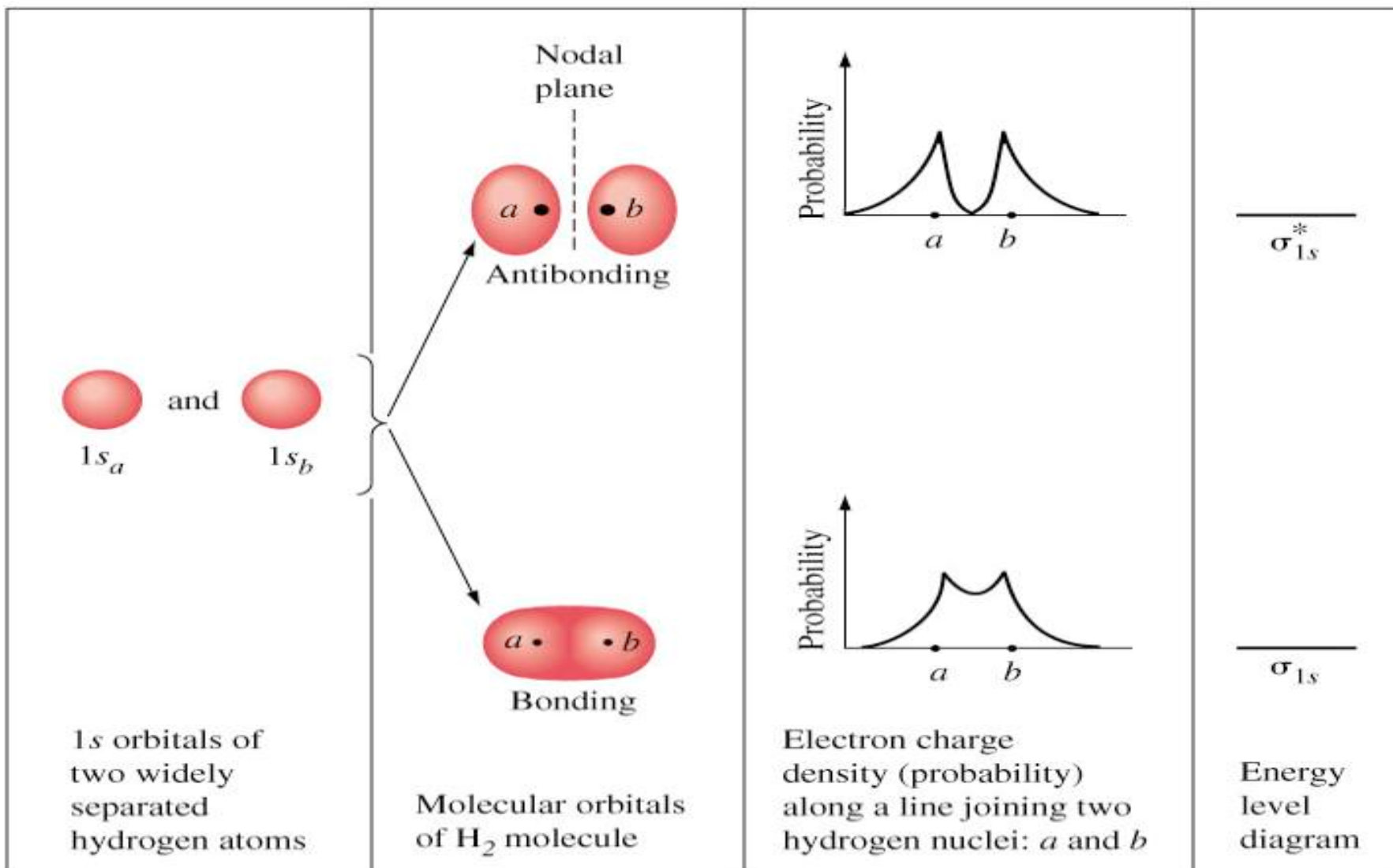
Chu kỳ 1: H_2^+ , H_2 , He_2^+ , He_2 .

Các nguyên tử chu kỳ 1 chỉ có 1 lớp vỏ nguyên tử 1s do vậy sự tổ hợp tuyến tính của 2 nguyên tử cho ta 2 MO σ_{1s} và σ_{1s}^*

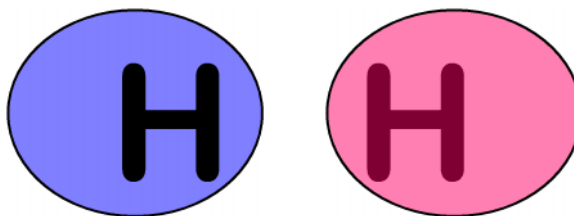
Cấu hình electron của ion, phân tử



MO phân tử H₂

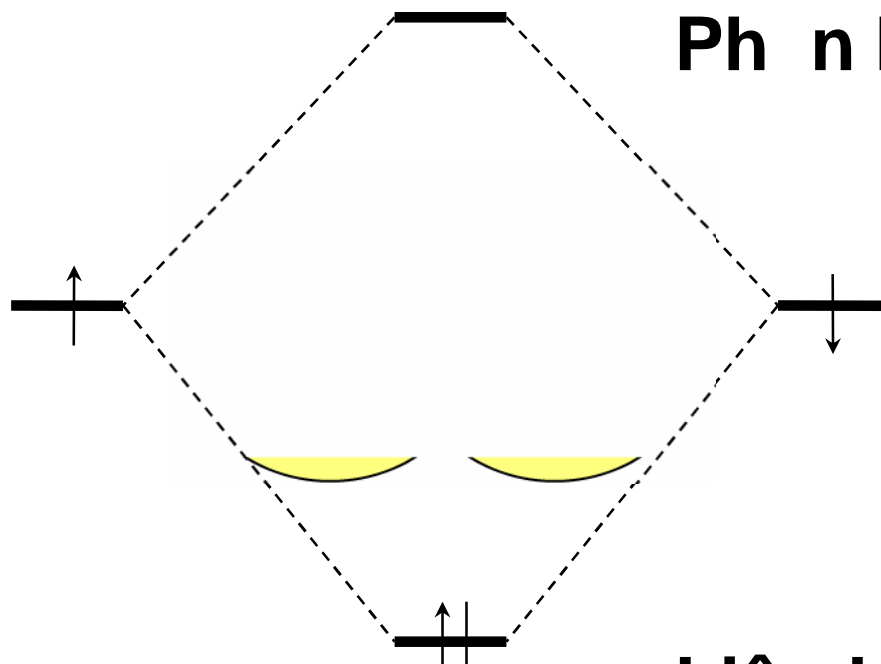


MO phân tử hi ro



σ^*

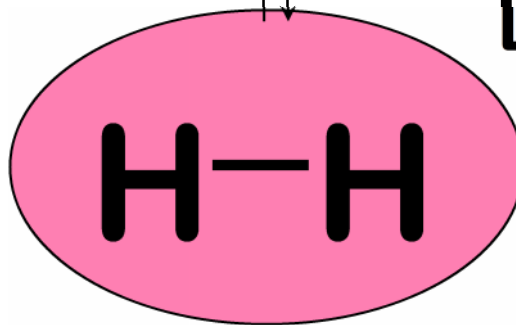
1s



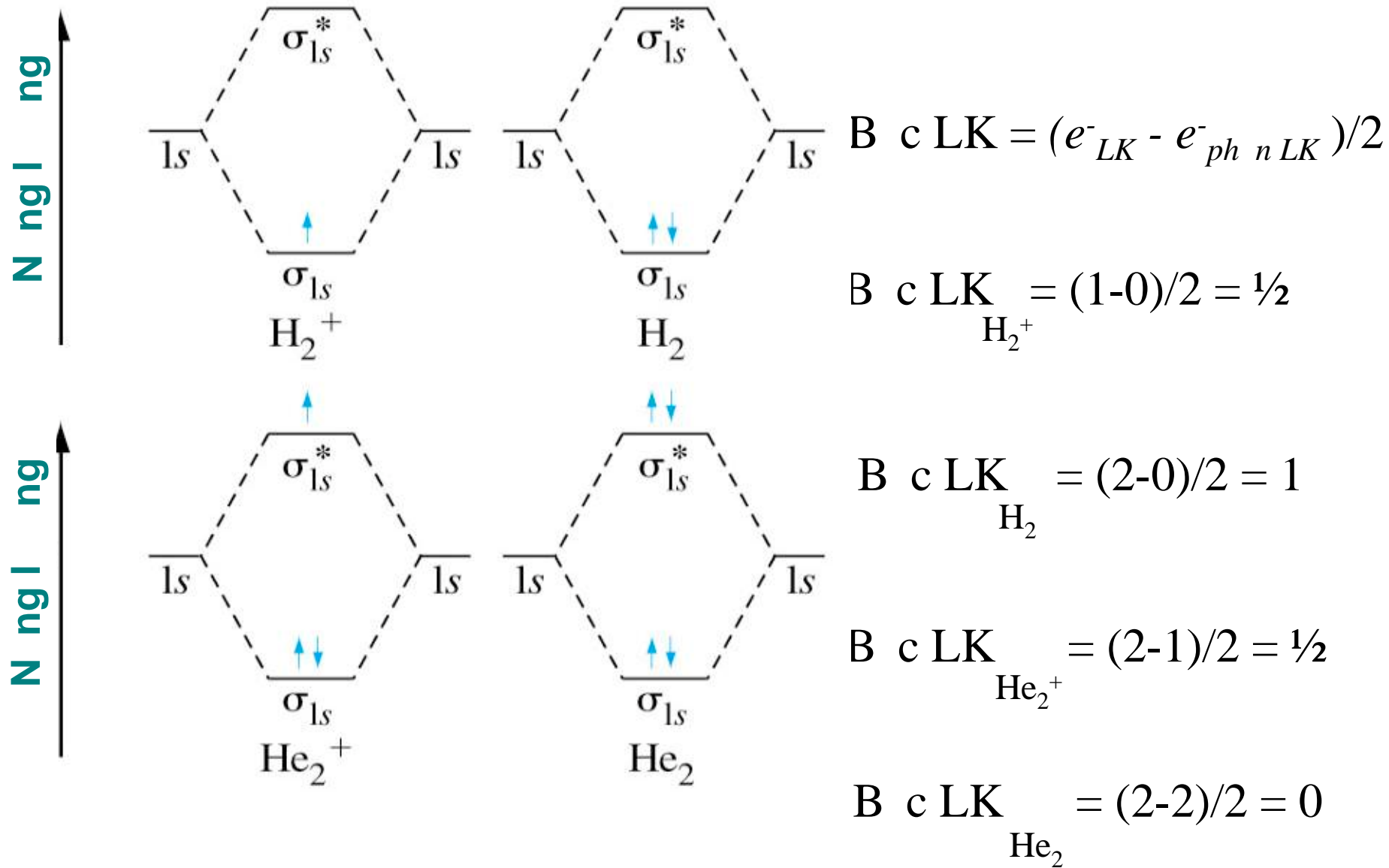
Phân Liên kết

1s

Liên kết



σ



Tóm lại

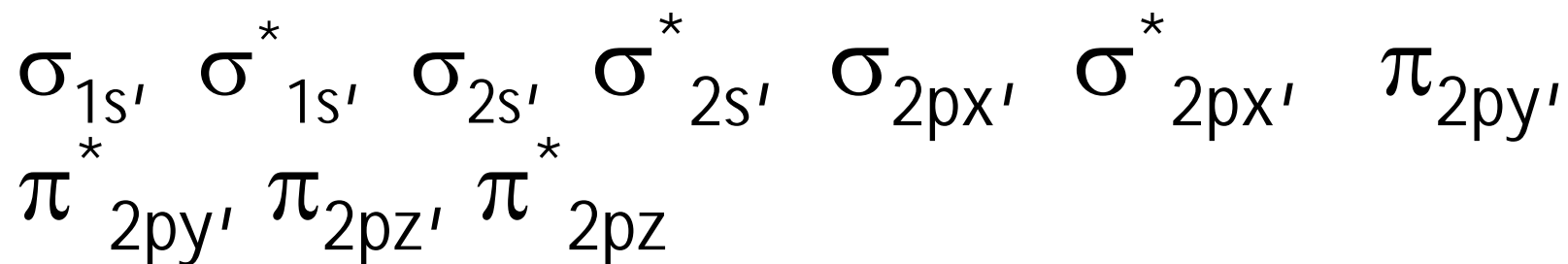
MO	H_2^+	H_2	He_2^+	He_2
σ_{1s}^*			↑	↑↓
σ_{1s}^{lk}	↑	↑↓	↑↓	↑↓
Bậc liên kết	0,5	1	0,5	0

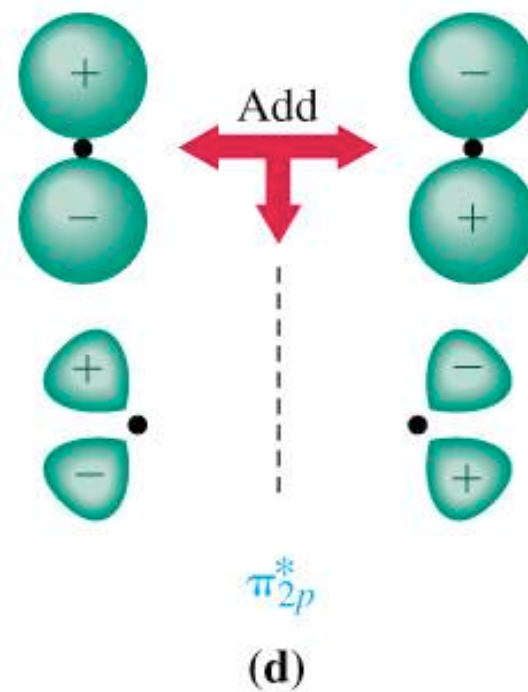
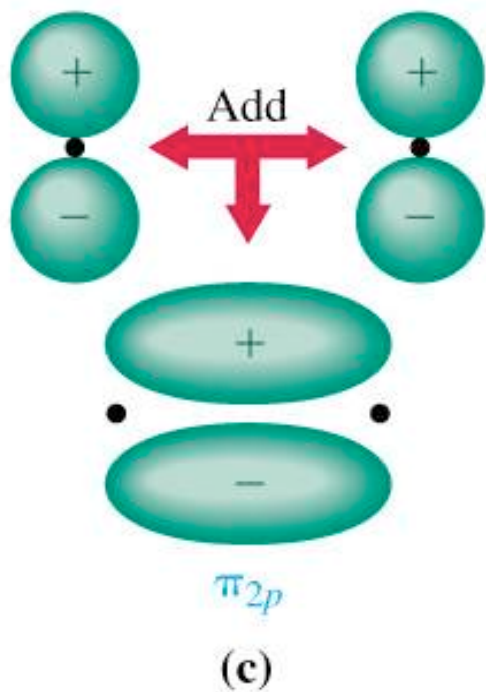
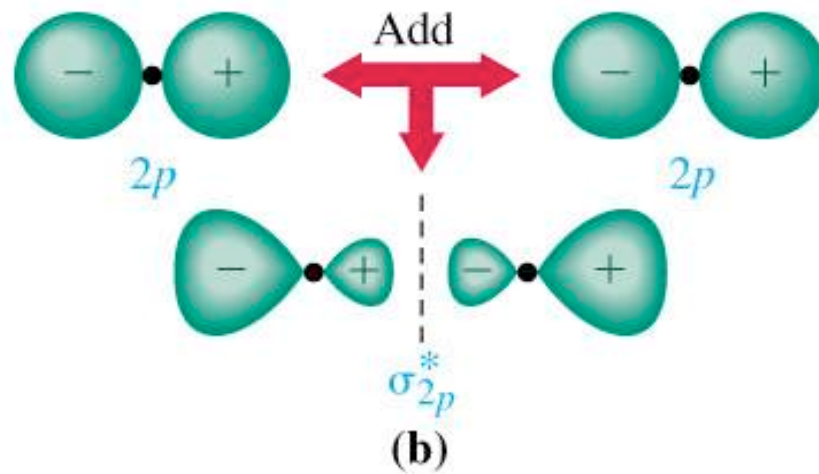
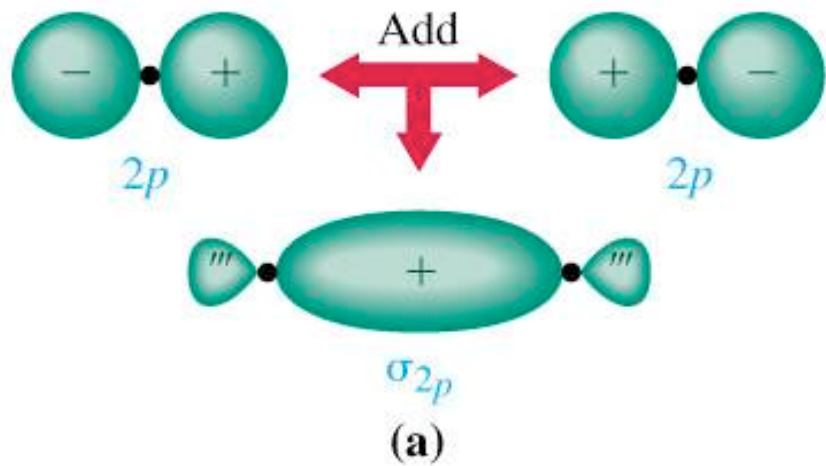


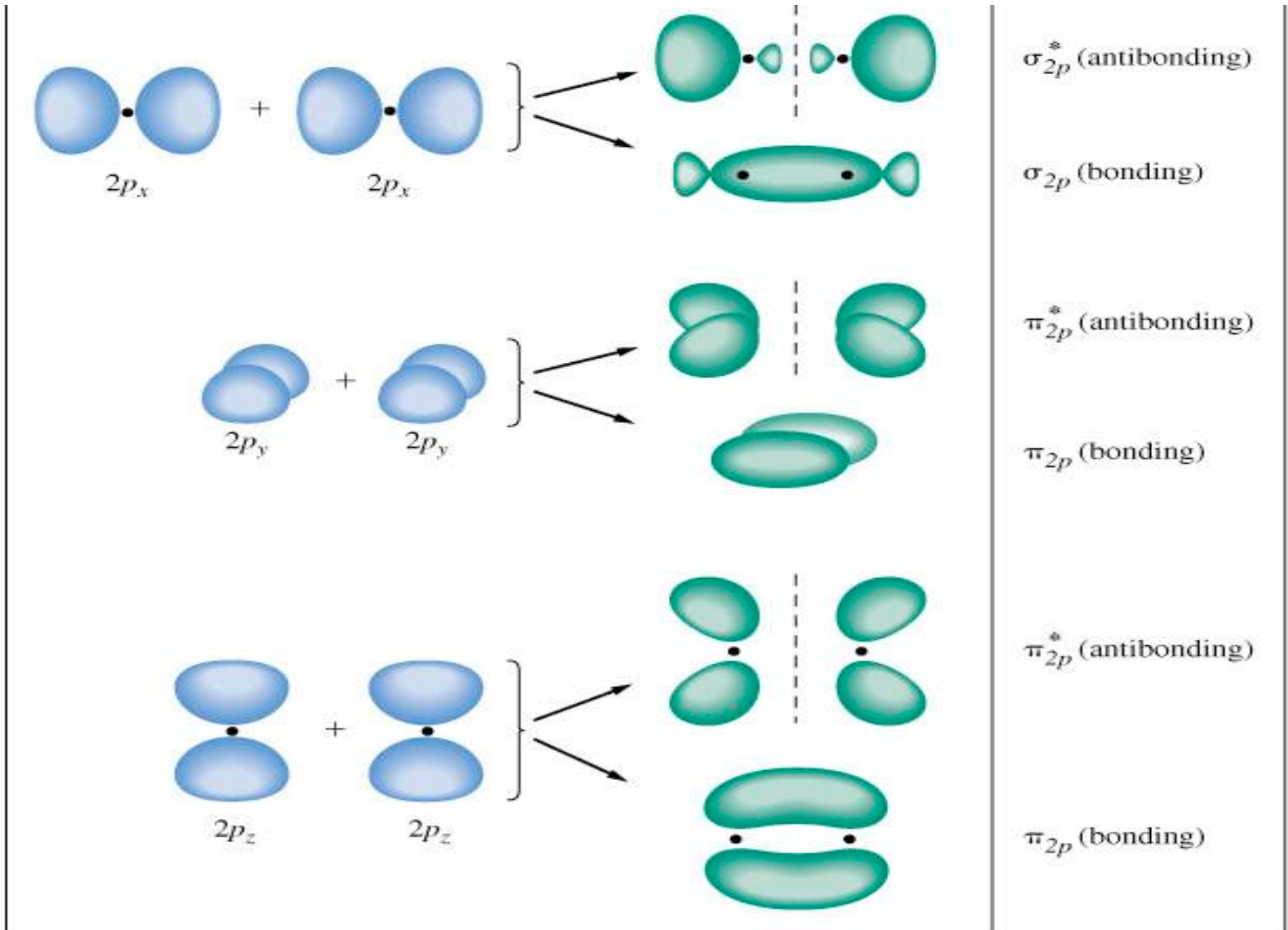
Chu kỳ 2:

Mỗi nguyên tử của nguyên tố thuộc chu kỳ 2 chứa tối đa 5 orbital. 1 orbital 1s, 1 orbital 2s và 3 orbital 2p.

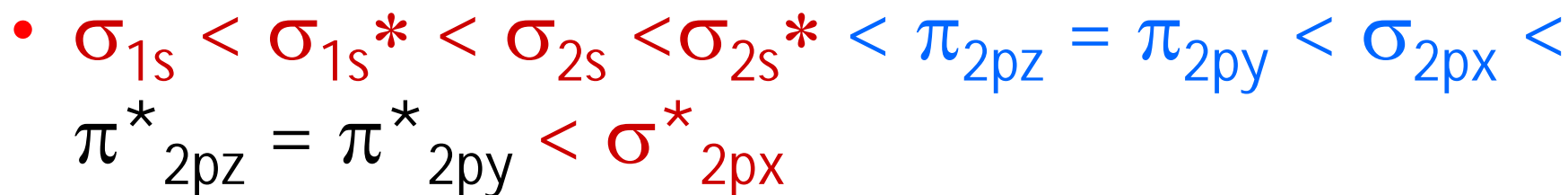
Nhờ vậy sự tổ hợp tuyến tính 5 orbital này tạo nên 10 MO khác nhau gồm:



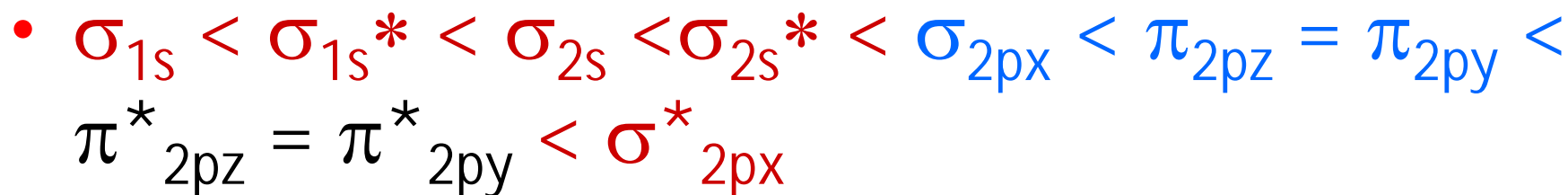




- Các nguyên tử chu kỳ (Li, B, C, N) và nguyên tử các MO phân tử nhỏ sau:

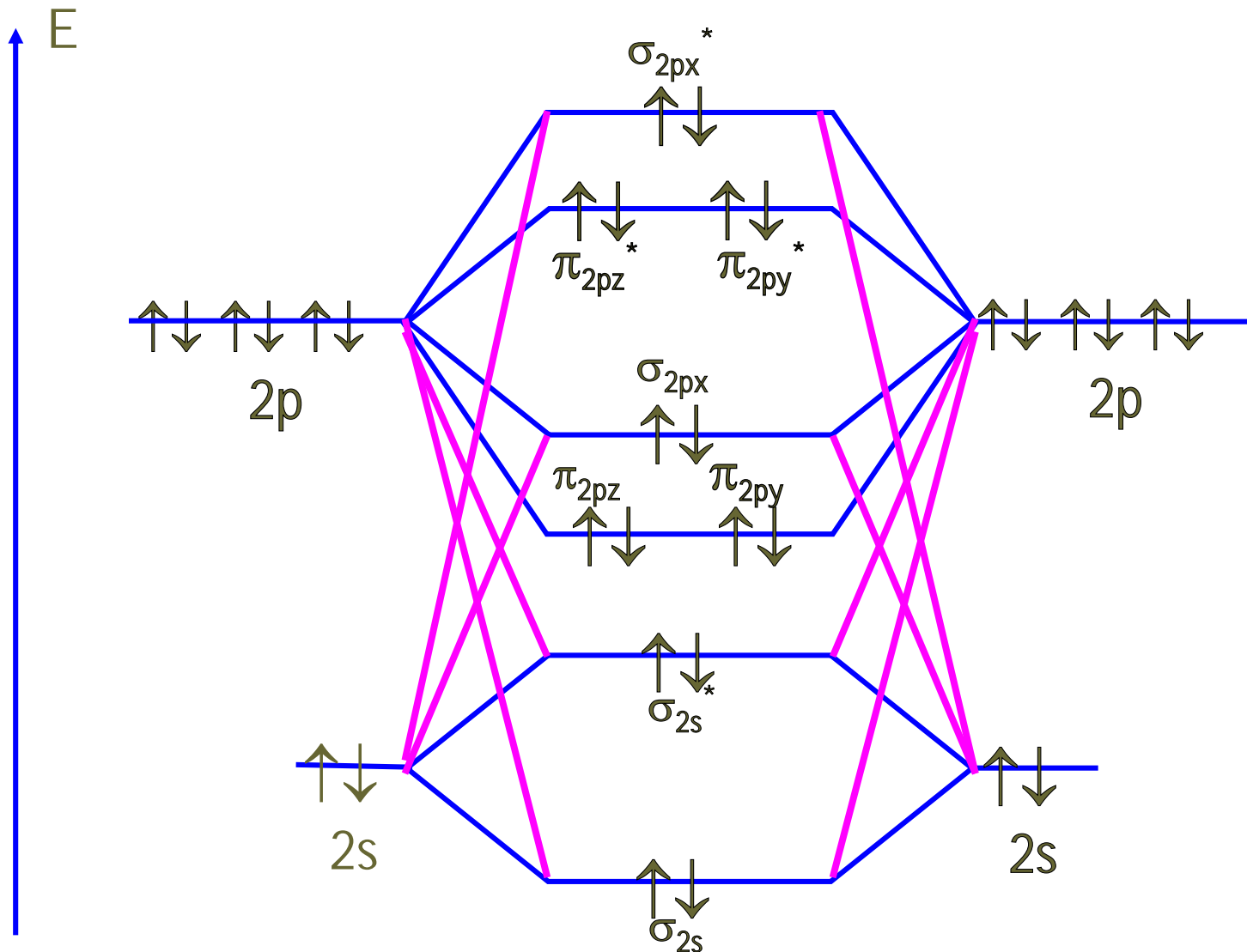


- Đối với các nguyên tử chu kỳ (O, F, Ne)





➤ Giải thích năng lượng các phân tử đầu chu kỳ



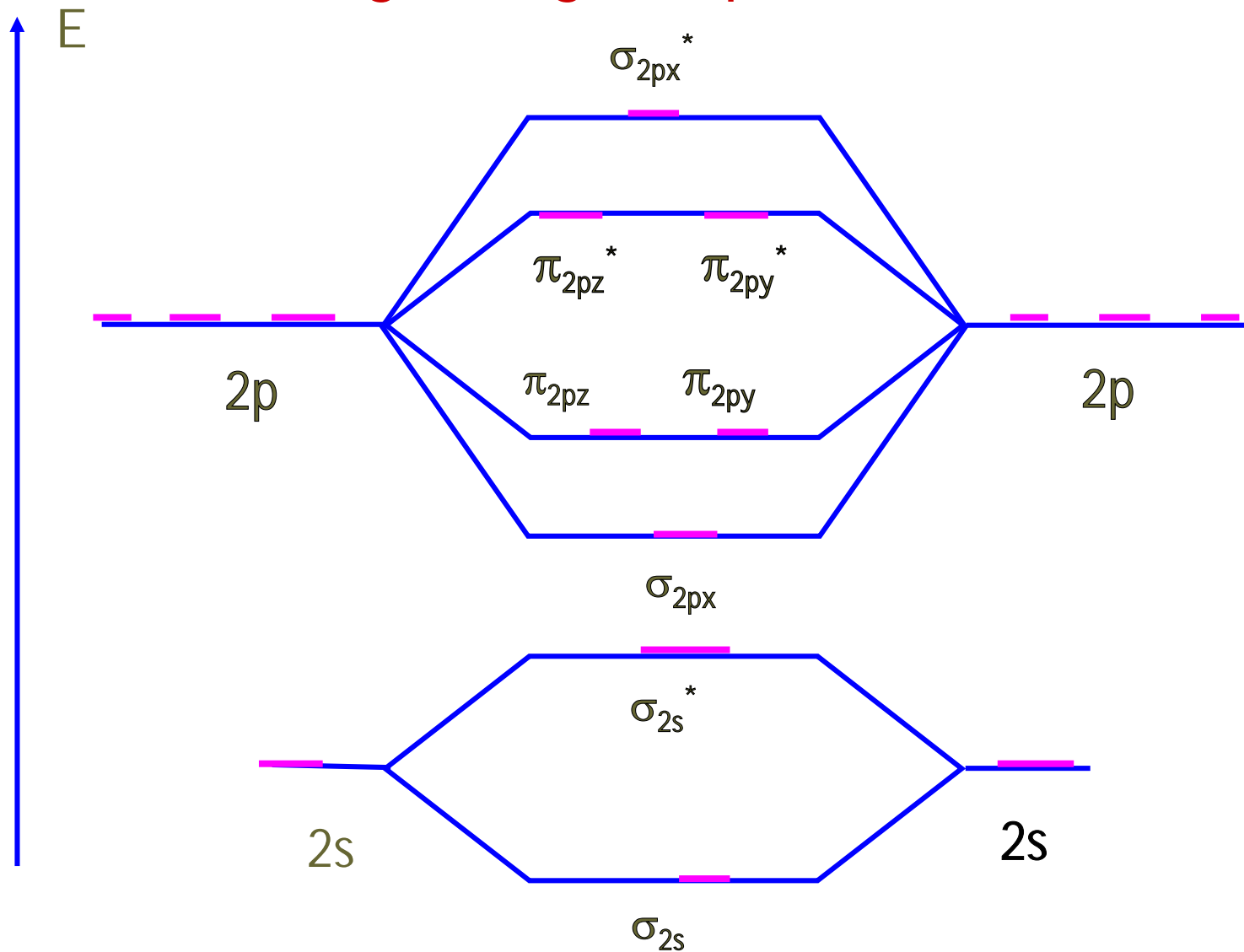
★ Sõi phan boác và hĩa trõ trẽn các MO

MO	Li ₂	B ₂	C ₂	N ₂ ⁺	N ₂
σ_{2px}^*					
$\pi_{2pz}^* = \pi_{2py}^*$					
σ_{2px}				↑	↑↓
$\pi_{2pz} = \pi_{2py}$		↑ ↑	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓
σ_{2s}^*		↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
σ_{2s}	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
B _{lk}	1	1	2	2,5	3
d _{lk} (Å ⁰)	2,67	1,59	1,24	1,12	1,1
E _{lk} (kJ/mol)	105	289	599	828	940





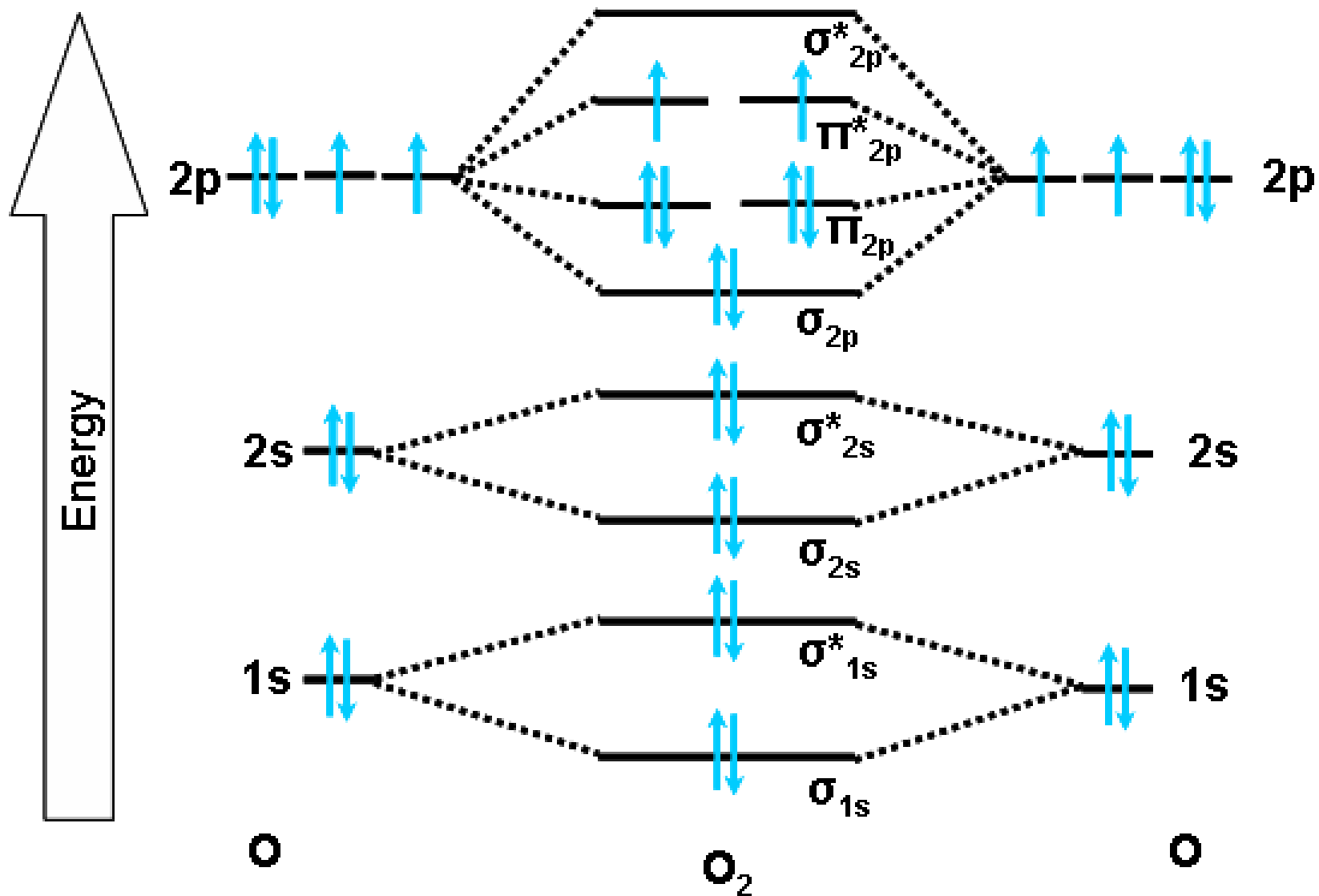
Giản đồ năng lượng liên kết các phân tử chủ yếu



Sõ phan bố các e hòa trị trên các MO

MO	O ₂ ⁺	O ₂	O ₂ ⁻	F ₂	Ne ₂
σ_{2px}^*					↑↓
$\pi_{2pz}^* = \pi_{2py}^*$	↑	↑ ↑	↑↓ ↑	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓
$\pi_{2pz} = \pi_{2py}$	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓
σ_{2px}	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
σ_{2s}^*	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
σ_{2s}	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
B _{lk}	2,5	2	1,5	1	0
d _{lk} (Å ⁰)	1,12	1,21	1,26	1,41	-
E _{lk} (kJ/mol)	629	494	328	154	-

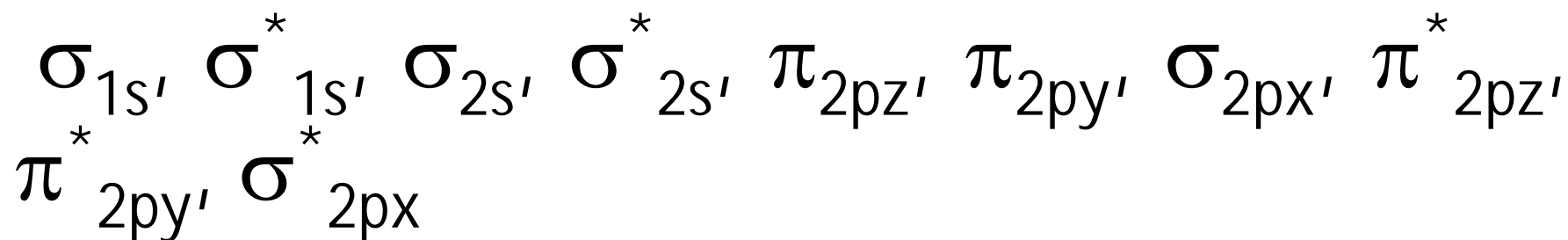
Ví dụ MO của phân tử O₂



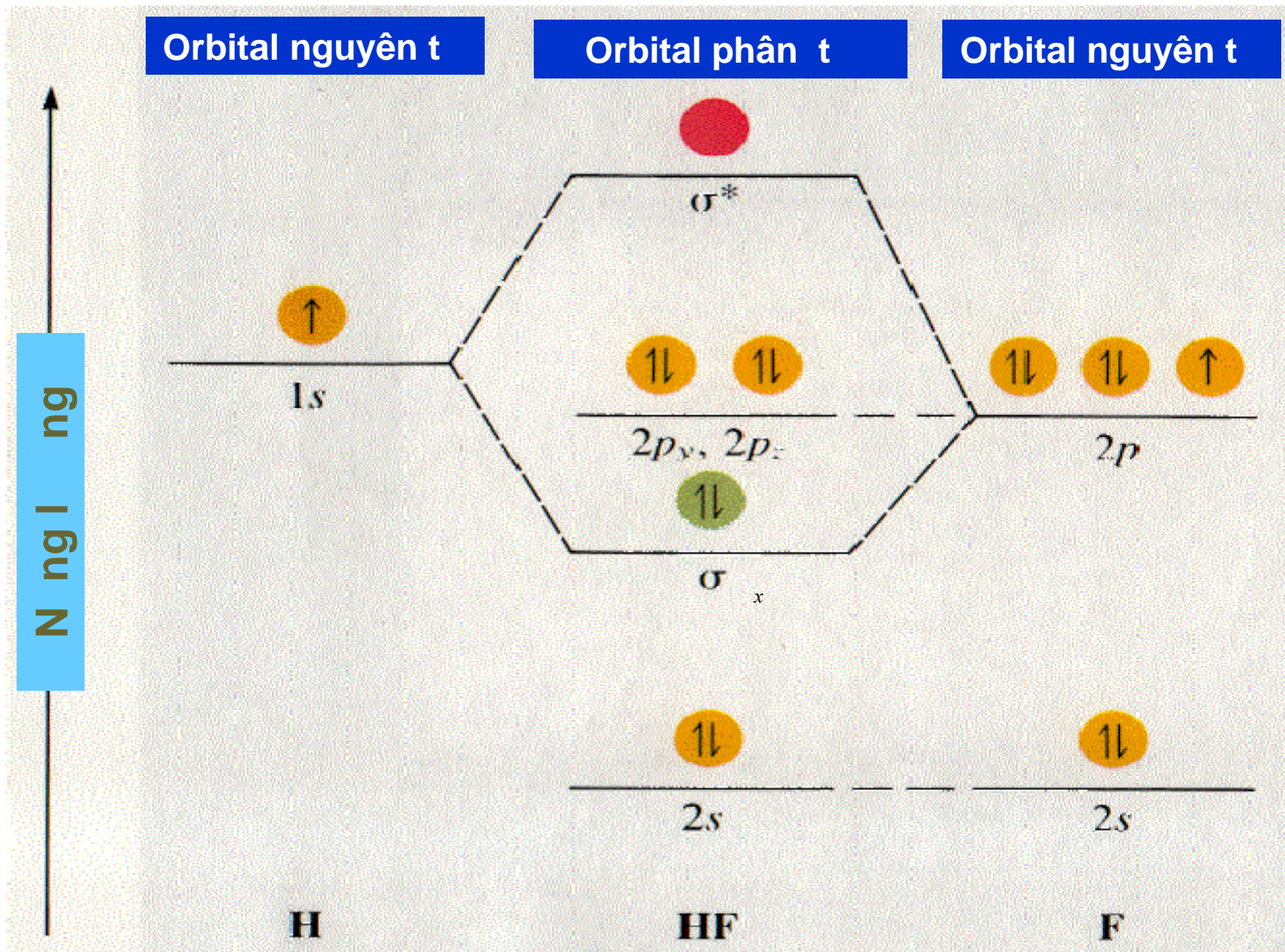


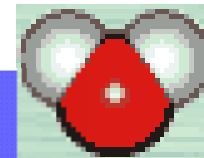
▪ Phân tử 2 nguyên tử khác AB

Tổng cộng hai phân tử hai nguyên tử
năng lượng sô tổ hợp tuyến tính 5 orbital
nay cũng tạo nên 10 MO khác nhau
gồm



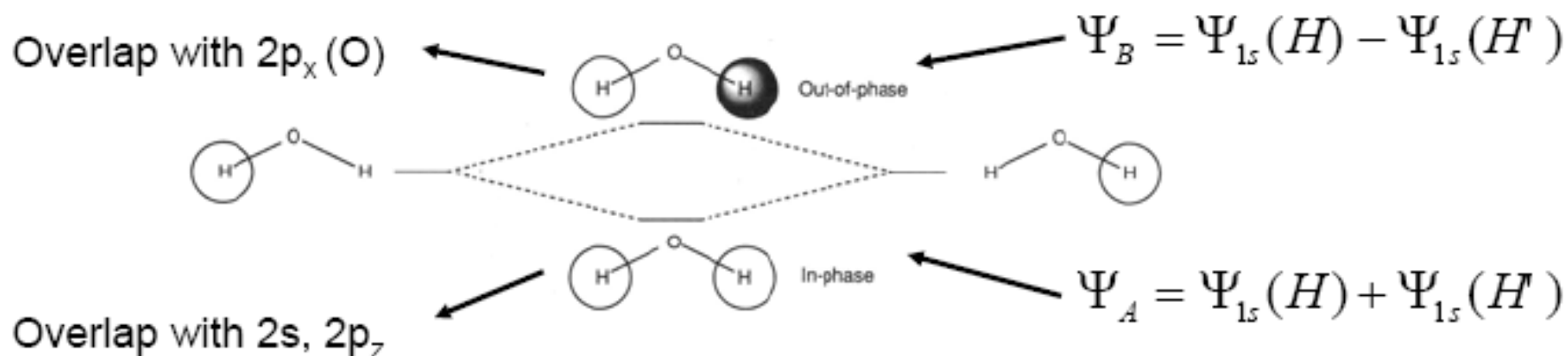
MO	BN	BO	CO ⁺	CO	NO ⁺	NO
σ_{2px}^*						
$\pi_{2pxz}^* =$ π_{2py}^*						↑
σ_{2px}		↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓
$\pi_{2pz} =$ π_{2py}	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓
σ_{2s}^*	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
σ_{2s}	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
B_{lk}	2	2,5	2,5	3	3	2,5



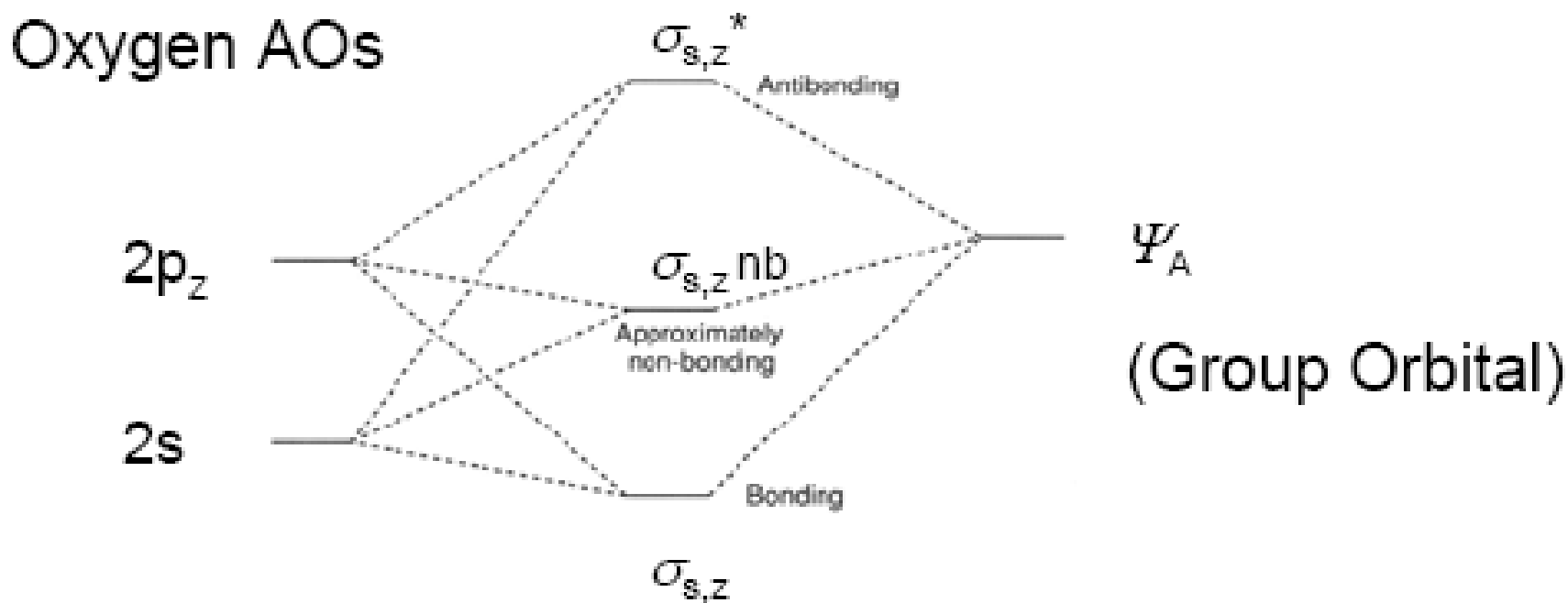


Phân tử 3 ngử AB_2 .

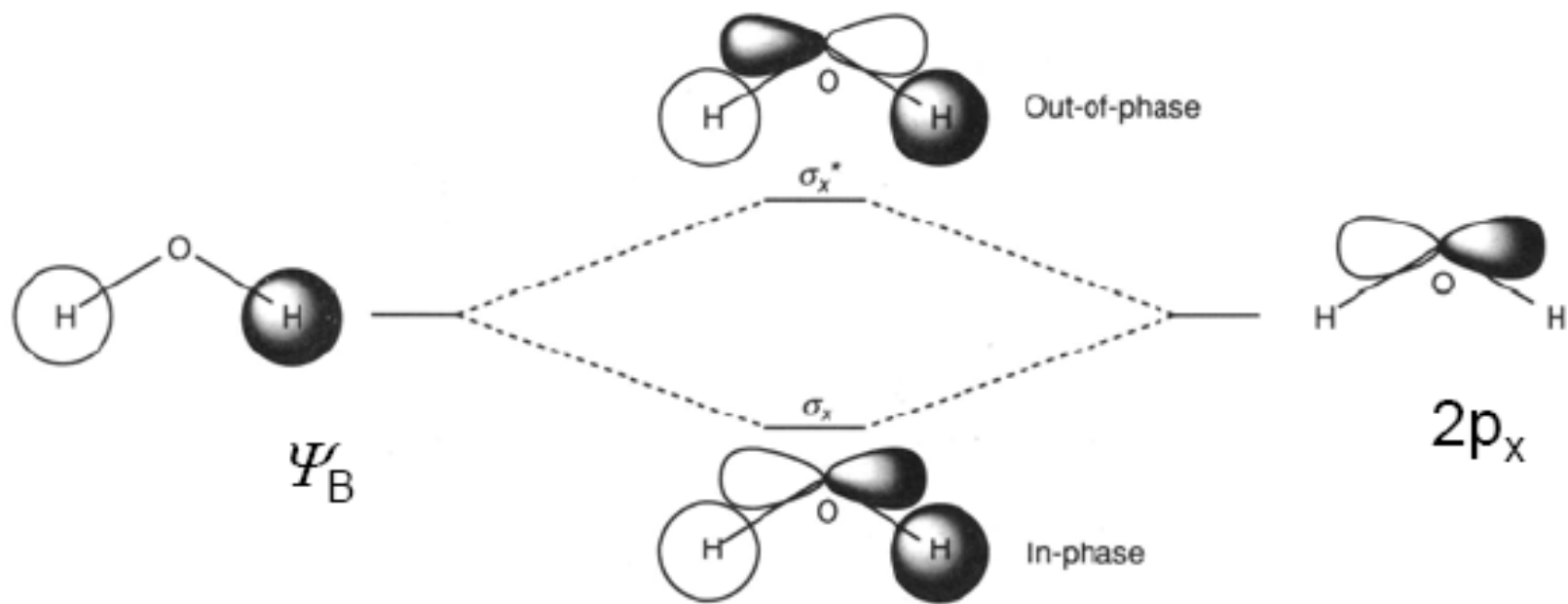
- Ví dụ về H_2O
 - O: 1 AO $2s$, 3 AO $2p$ ($2p_y$ không tham gia liên kết)
 - H: 1 AO $1s$

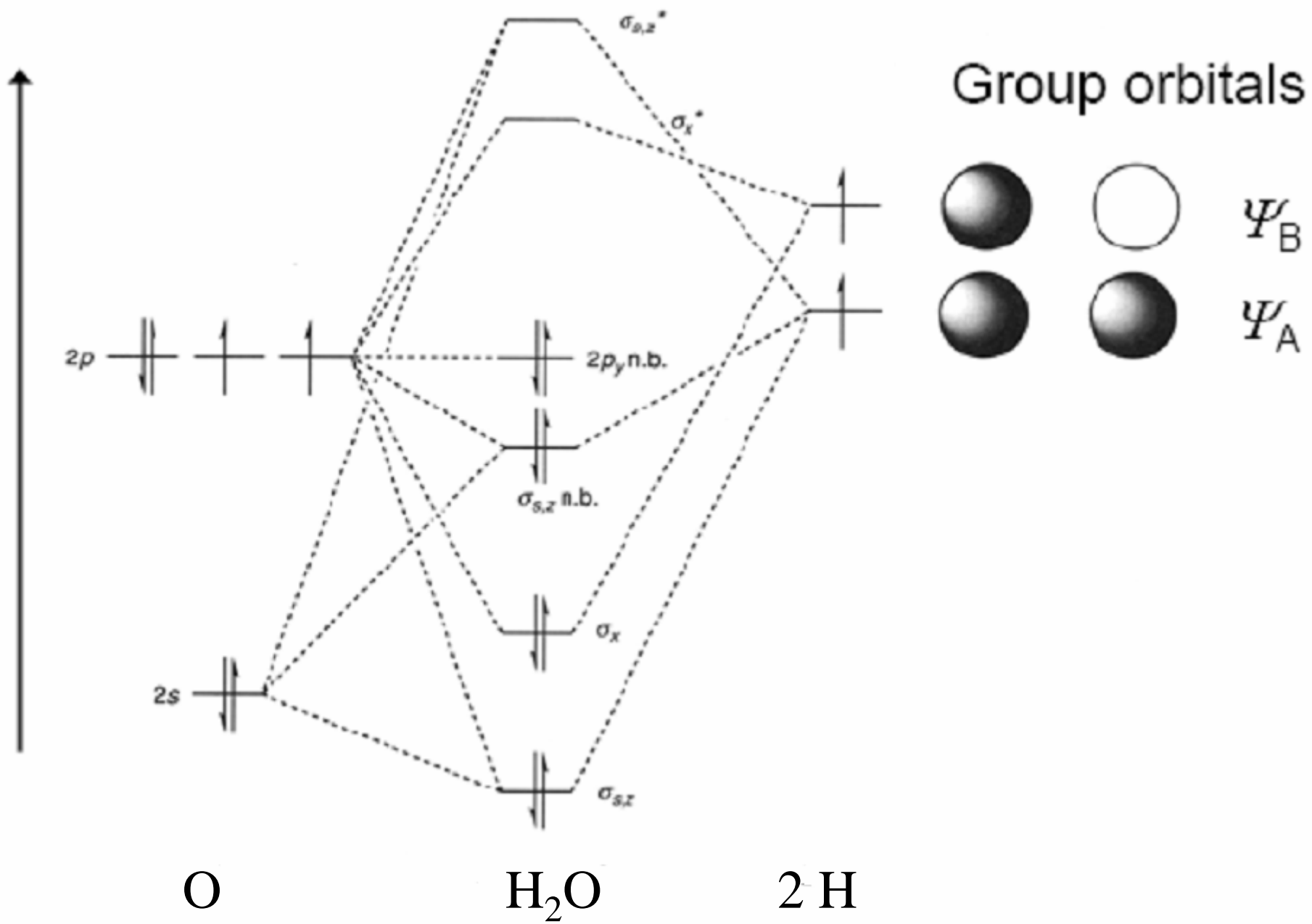


At the end of the interaction of 2 O: 2s and 2p_z orbitals:
 orbital: there are 1 bonding AO, 1 antibonding AO, 1 non-bonding AO, and 1 non-bonding AO.



Bắt đầu tác dụng với AO $2p_x$ của O tạo ra σ_x và phân liên kết σ_x^* orbital

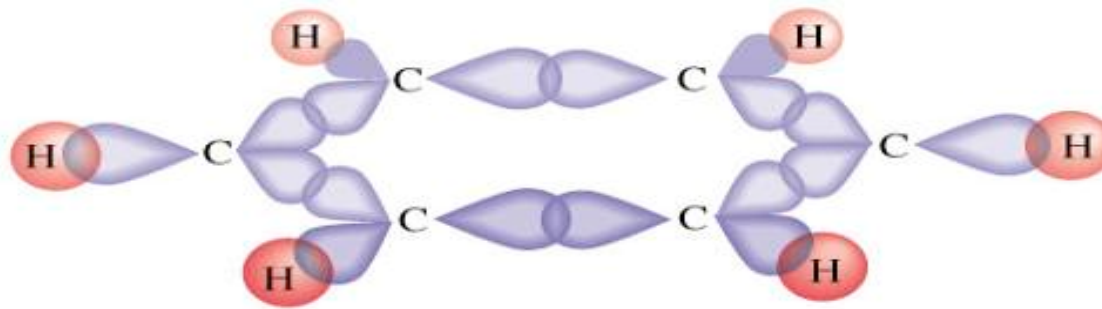




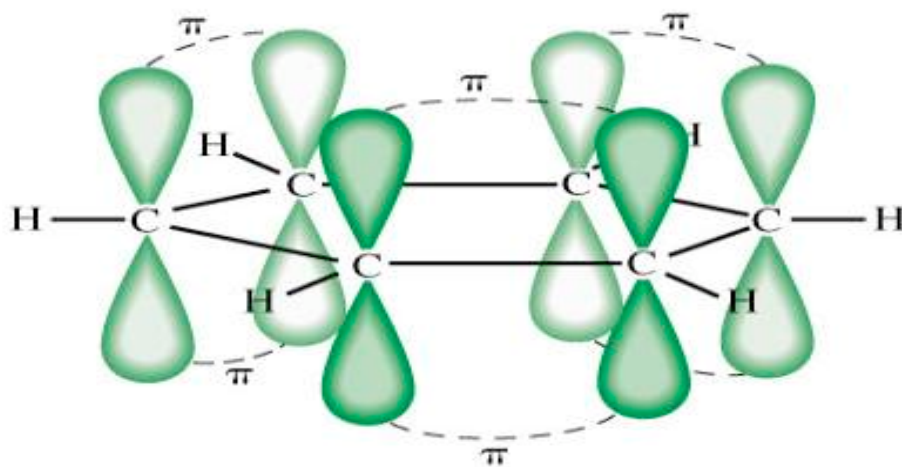
★ ■ Nhận xét

- Phương pháp MO để dàng xác định một nguyên tử tính thuận từ hay nghịch từ dựa vào giá trị năng lượng của chúng.
- Theo phương pháp MO khi nhận E các e có khả năng chuyển từ các orbital phân tử có E thấp bên dưới lên các orbital phân tử có E cao bên trên và ngược lại khi chuyển từ các orbital có năng lượng cao về các orbital có E thấp chúng sẽ phát ra một bức xạ có E tổng cộng. Nhiều nay giải thích nổi màu sắc của các hợp chất.

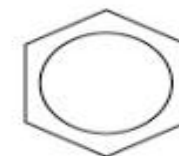
Benzene



(a) σ bond framework

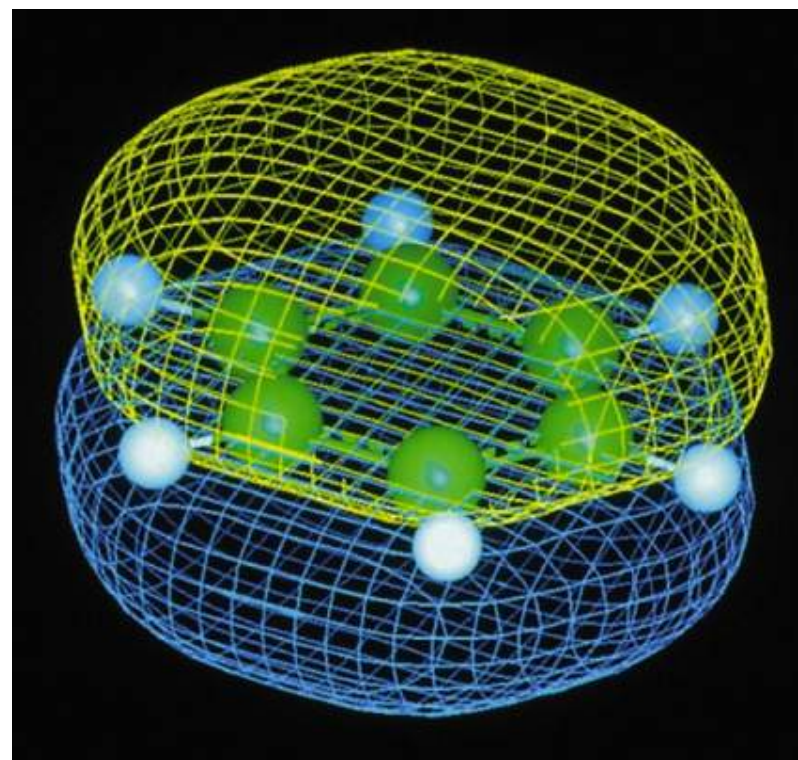
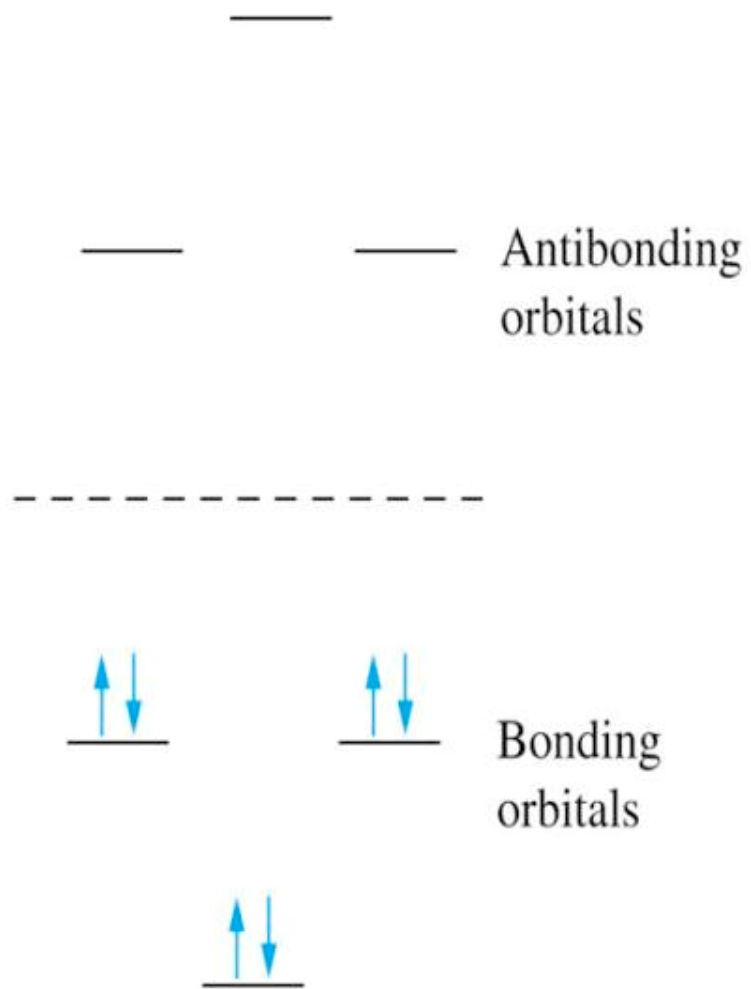


(b) π bonding



(c) Symbolic representation

Benzene



4.4 Liên kết kim loại

- Kim loại không trong suốt, phản xạ ánh sáng tốt, có tính dẻo, dẫn nhiệt tốt nhưng có trọng riêng thấp nhất là tính dẫn điện cao nhất. Ta biết rõ dù một điện trở nhỏ như áp dụng vào kim loại cũng gây ra sự chuyển động của electron tạo ra dòng điện. Vì vậy những electron trong kim loại tự do không bị ràng buộc đó chính là các electron hóa trị. Các electron hóa trị liên kết với nhau và với nhân nguyên tử nên gọi là liên kết kim loại là liên kết không định hướng. Những electron này còn gọi là electron truyền dẫn, chúng có thể chuyển động trong toàn bộ thể tích khối kim loại nên trạng thái của chúng phải mô tả bằng các orbital N tâm, N là số nguyên tử của khối kim loại.

4.4.1 Cấu tạo kim loại và liên kết kim loại

- Ngay khi ta coi trạng thái khỉ r n m ng tinh thể kim loại cấu tạo thành bình ion dương nút m ng và các e chuyển động trong toàn bộ tinh thể kim loại
- Tuy nhiên khi chuyển động các e có thể kết hợp với ion dương nào đó trong mạng tinh thể tạo nguyên tử trung hòa rồi tiếp tục bắt tiếp tục chuyển động. Như vậy trong tinh thể luôn luôn có các e tự do, và chính các e tự do này tạo nên dòng liên kết trong tinh thể kim loại
- Liên kết này có tính chất không nhả cao hay nói cách khác là liên kết r t nhi u tâm

4.4.2 Lý thuyết miền năng lượng về cấu tạo kim loại

- Thực chất là phương pháp MO áp dụng cho hệ thống khoảng 10^{23} nguyên tử
- Theo MO khi 2 nguyên tử kim loại tương tác với nhau thì sẽ xảy ra sự xen phủ của các AO tạo ra các MO liên kết và phản liên kết tức là tách thành 2 trạng thái năng lượng
- Khi có N nguyên tử tương tác với nhau tạo thành N trạng thái năng lượng phân tử. Vì N rất lớn nên các các trạng thái năng lượng rất gần nhau tạo thành miền năng lượng có năng lượng chênh lệch rất ít, nên có thể coi là gần liên tục
- Trong nguyên tử vị trí trạng thái năng lượng s, p, d, trong nguyên tử sẽ có các miền năng lượng s, p, d, ... tương ứng. Trong miền năng lượng các orbital của nó cũng có tính chất tương tự như MO phân tử

- Mi n ch a các e hoá tr g i là mi n hoá tr và trên mi n hoá tr là mi n d n .Tu theo c u t o c a nguyên t và tính i x ng c a tinh th mà các mi n này có th che ph ho c không che ph . N u không che ph thì có xu t hi n mi n c m
- S s p x p các e vào các mi n n ng l ng c ng tuân theo quy lu t chung khi i n e vào các orbital: theo tr t t t ng d n v n ng l ng, có 2e trên m i orbital có spin khác d u...Nh v y có t i a 2N electron vào mi n s, 6N i v i mi n p, 10N i v i mi n d, 14N i v i mi n f

4.4.3 Áp dụng thuyết miền năng lượng để giải thích bản chất của kim loại, chất bán dẫn và chất cách điện

- Tu thuộc vào cấu trúc phân bố và số p x p electron mà các chất có thể là kim loại, bán dẫn hoặc cách điện
- **Điểm đặc biệt của kim loại:** mức năng lượng hóa trị các e không liên tục hoặc liên tục. Điểm đặc biệt của các kim loại mà e hóa trị liên tục thì trạng thái năng lượng tự do còn lại là mức dẫn (Ví dụ Na). Trong trường hợp mức năng lượng hóa trị liên tục như Mg thì mức năng lượng hóa trị và mức dẫn xen kẽ nhau (3s và 3p) nên sau mức năng lượng hóa trị là mức trống. Nên khi có tác động của điện trường thì các e dễ dàng chuyển ra vùng trống

- **Chất cách điện:** mức năng lượng liên tục và mức năng lượng cách nhau bởi mức cấm có $E \approx 3 \text{ eV}$, nên điện trở rất lớn không thể kích thích electron từ vùng hóa trị sang vùng dẫn.
- **Chất bán dẫn:** tính chất cách điện nhưng do E bé nên khi đun nóng, chiếu sáng thì nó vẫn dẫn điện.

4.5 Liên kết Van Der Valls

1. Các liên kết Van Der Vaals

Liên kết tác động ảnh hưởng phân tử trung hòa như H_2 , N_2 , CH_4 , ... khi li g n nhau làm cho chúng tồn tại trạng thái khí thực, trạng thái lỏng và trạng thái rắn là liên kết phân tử hay còn gọi là liên kết Van der Vaals (Van der Waals 1837-1923, người Hà Lan, người Nobel vật lý 1910).

Liên kết Van der Vaals có các đặc điểm:

- Liên kết tồn tại trên khoảng cách tương đối lớn. Nếu khoảng cách giữa các phân tử quá lớn (áp suất rất nhỏ) thì có thể coi như không có liên kết Van der Vaals
- Không bão hòa, không chọn lọc, không định hướng.

- Năng lượng tác động ít bé so với năng lượng liên kết hóa học. Năng lượng Van der Waals chỉ vào khoảng phần m eV kJ/mol.
- Lực Van der Waals có bản chất trong Coulomb

2. Ba thành phần tương tác của lực Van Der Waals

- **Hiệu ứng (tương tác) nhúng hay tương tác lưỡng cực - lưỡng cực:** Lực Van der Waals tồn tại là do tương tác nhúng giữa các phân tử liên kết cộng hóa trị phân cực. Tương tác này càng lớn khi momen lưỡng cực của phân tử càng lớn.
- **Hiệu ứng (tương tác) cảm ứng.** Là tương tác của các phân tử có cực và không có cực. Tương tác cảm ứng gây ra do lưỡng cực cảm ứng. Lưỡng cực cảm ứng của phân tử tạo nên momen lưỡng cực làm phân cực hóa các phân tử xung quanh để làm cảm ứng trong các phân tử này một momen lưỡng cực cảm ứng.

•

- **Hiệu ứng (tương tác) khuếch tán** gây ra do sự phân bố các electron của các phân tử hay nguyên tử trung hòa. Ta biết các electron quay xung quanh hạt nhân nguyên tử có thể ở vị trí bất kỳ nào trong bất kỳ thời điểm nào nên có sự không trùng nhau giữa tâm điện tích dương và điện tích âm tạo nên lưỡng cực phân tử và phân cực cảm ứng lưỡng cực phân tử thay đổi nhanh chóng. Điện trường cảm ứng lưỡng cực phân tử có thể cảm ứng các phân tử xung quanh nó, tạo ra lưỡng cực phân tử khác và các lưỡng cực này hút nhau theo mômen lưỡng cực gây ra lực khuếch tán.

4.6 Liên kết Hydro

4.6.1 Bản chất

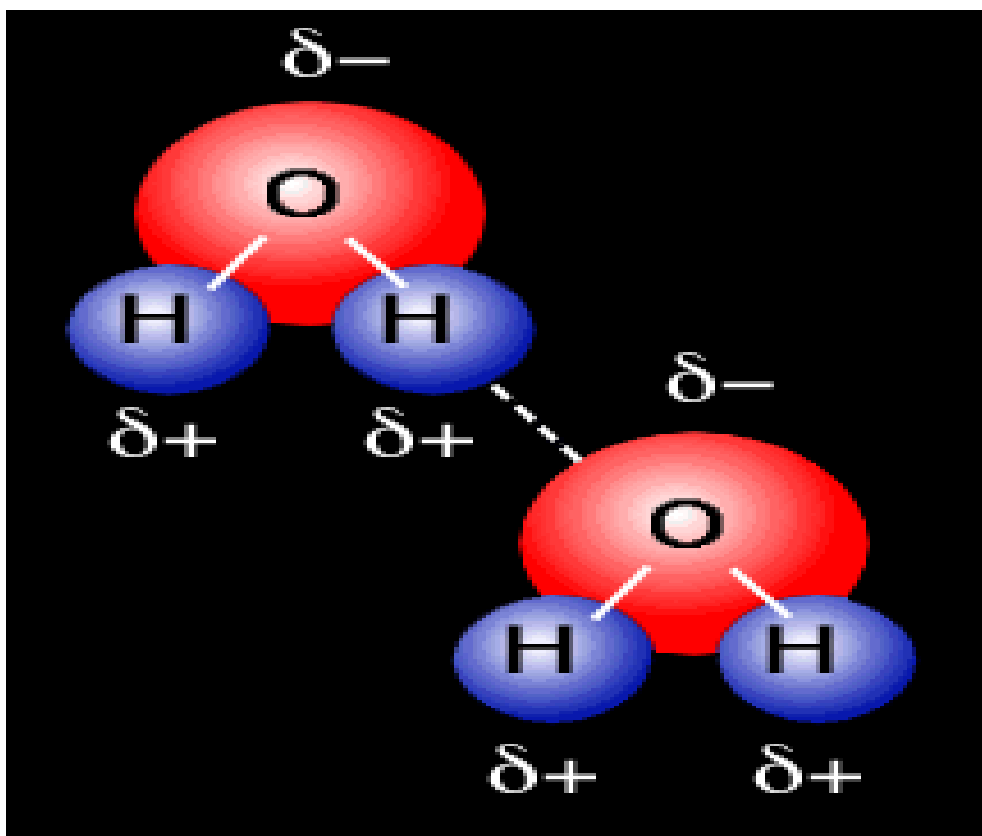
- Thực nghiệm đã chứng minh là các hợp chất như H_2O , HF , NH_3 ở trạng thái lỏng (có khi ở trạng thái khí) thường kết hợp một số phân tử liên kết với nhau thành những phân tử nhỏ.
- **Vy bản chất của lk H là liên kết giữa nguyên tử H đã tham gia liên kết cộng hoá trị mang một phần điện tích dương với nguyên tử hoặc anion có bán kính nhỏ, có cặp electron đơn lẻ**



•

- Liên kết hydro có năng lượng bé vào khoảng 20 - 40kJ/mol xấp xỉ bằng 1/10 năng lượng liên kết hóa học nhưng mạnh hơn liên kết Van der Waals.
- Thường liên kết hydro có kí hiệu bằng nét chấm chấm(...)

Ví dụ



4.6.2 Điều kiện tạo thành liên kết hydro

- X phải có âm điện lớn H mang một phần điện tích dương (X: F, O, N, Cl, Br...)
- Y có chênh lệch độ âm điện và bán kính nhỏ (Y: F, O, N)

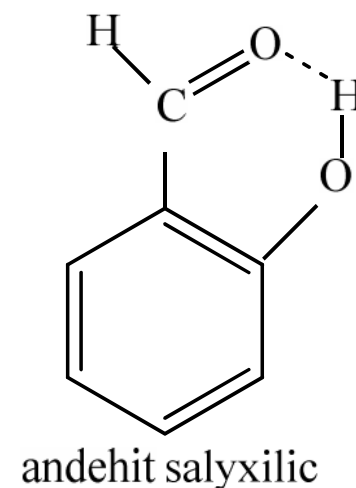
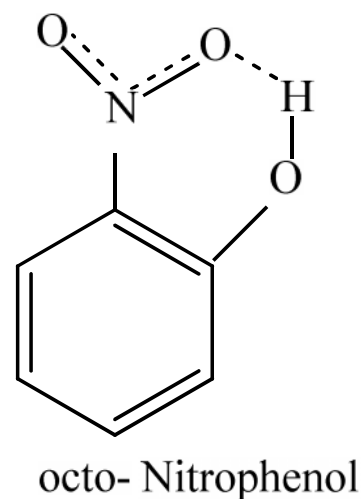
Lưu ý: độ liên kết H bền

Liên kết hydro xảy ra do electron chuyển dịch về phía nguyên tử có âm điện lớn làm cho H gần như là một proton H^+ , hiệu ứng này làm cho nguyên tử có âm điện cao chia sẻ một phần điện tích khác (Y) liên kết với nó.

Âm điện của nguyên tử liên kết với H^+ càng cao, chênh lệch độ âm điện càng lớn thì liên kết hydro càng bền. Bởi vậy liên kết hydro chỉ xảy ra cho các hợp chất có âm điện cao như F, O, N và ít hơn với các hợp chất có âm điện thấp như Cl, S...

4.6.3 Các loại liên kết Hidro

- Liên kết hydro liên phân tử
 - Liên kết hydro nội phân tử :
xảy ra cả trong 1 phân tử ,
chẳng hạn như liên kết hydro
nội phân tử xảy ra trong
các phân tử o-nitrophenol,
o-clophenol, andehyt
salyxic, các amino axit
- + Đặc điểm của liên kết H
nội phân tử : Khi tạo liên
kết H nội phân tử tạo vòng
5 hoặc 6 cạnh



4.6.4 Ảnh hưởng của liên kết Hydro

+ Nhiệt sôi và nóng chảy

+ Tan

Nh liên kết hydro giữa phân tử nước với phân tử chất tan mà nước hoà tan tốt nhất như các axit hữu cơ, halogenua hydro, các amin hay rượu...Liên kết hydro làm giảm axit.

Khi số liên kết H nhiều phân tử giảm tan trong nước nhưng tan trong dung môi không phân cực

+ Tính chất vật lý và ứng dụng