

## Chương IV. LIÊN KẾT HÓA HỌC VÀ CẤU TẠO PHÂN TỬ

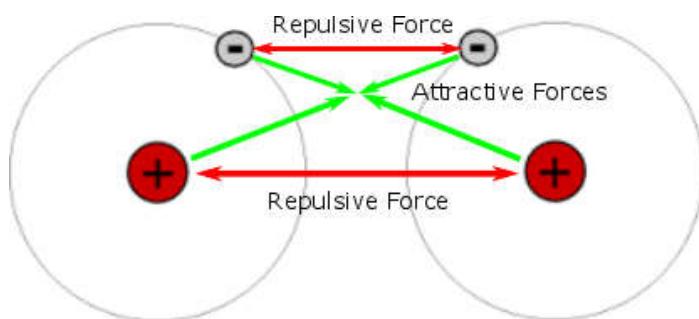
### I. NHỮNG KHÁI NIỆM CƠ BẢN VỀ LIÊN KẾT HÓA HỌC

#### 1. Sự hình thành liên kết hóa học:

- Khi các nguyên tử ở thật xa nhau tiến đến gần nhau tương tác đầu tiên xuất hiện là tương tác hút, đến một khoảng cách nhất định bắt đầu xuất hiện tương tác đẩy, khi có sự cân bằng giữa hai lực thì liên kết hóa học hình thành.
- Liên kết hóa học hình thành tương ứng với các nguyên tử phải sắp xếp lại cấu trúc e các phân lớp ngoài cùng sao cho đạt tổng năng lượng chung của hệ phải hạ thấp xuống thì liên kết mới bền, nghĩa là **khi có sự tạo thành liên kết thì quá trình phát nhiệt ( $\Delta H < 0$ )**

#### 2. Bản chất liên kết hóa học:

- 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).



Hình 4.1. Tương tác giữa các hạt mang điện

- Trong các tương tác hóa học chỉ có các e của những phân lớp ngoài cùng thực hiện liên kết, đó là các e hóa trị. Các e hóa trị nằm trong các AO hóa trị.
- Theo cơ học lượng tử, nghiên cứu liên kết là nghiên cứu sự phân bố mật độ e trong trường hạt nhân của các nguyên tử tạo nên hợp chất.

#### 3. Một số đặc trưng của liên kết:

Những thông số chính đặc trưng cho phân tử và cho liên kết là độ dài liên kết, góc hóa trị và năng lượng liên kết.

##### ❖ Độ dài liên kết (l):

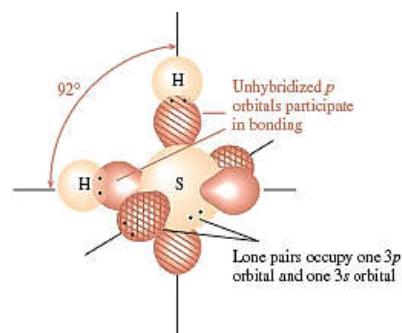
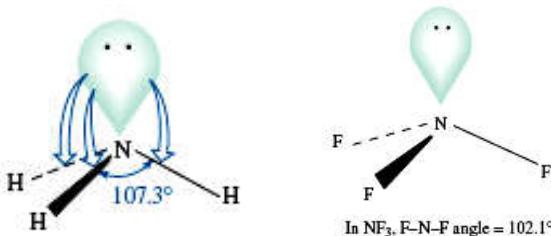
Là khoảng cách giữa hai hạt nhân của các nguyên tử tham gia liên kết. Độ dài liên kết *thay đổi có qui luật và phụ thuộc vào*: bản chất nguyên tử (kích thước, độ âm điện), kiểu liên kết (đơn, đôi, ba).

*Average Bond Lengths (in Å)*

|     |      |     |      |     |      |
|-----|------|-----|------|-----|------|
| C—C | 1.54 | N—N | 1.45 | C—H | 1.10 |
| C=C | 1.34 | N=N | 1.25 | N—H | 1.01 |
| C≡C | 1.20 | N≡N | 1.10 | O—H | 0.96 |
| C—O | 1.43 | N—O | 1.43 | C—N | 1.47 |
| C=O | 1.20 | N=O | 1.18 | C≡N | 1.16 |

##### ❖ Góc hóa trị (góc liên kết):

Là góc hợp bởi hai đoạn thẳng nối hạt nhân nguyên tử trung tâm với hai hạt nhân nguyên tử liên kết. Góc hóa trị thay đổi có qui luật và phụ thuộc vào:



- Bản chất nguyên tử.
  - Kiểu liên kết. ( $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ :  $\hat{\text{C}}\text{H} = 109^028'$ );  
 $(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ :  $\hat{\text{C}}\text{H} = 120^0$ ); ( $\text{HC}\equiv\text{CH}$ :  $\hat{\text{C}}\text{H} = 180^0$ )
  - Dạng hình học phân tử.
  - Tương tác đẩy giữa các đôi electron liên kết và không liên kết trong phân tử.

#### ❖ Năng lượng liên kết:

Là năng lượng cần tiêu tốn để phá hủy liên kết thành các nguyên tử cô lập ở thể khí (hay cũng chính là năng lượng giải phóng ra khi tạo thành liên kết từ các nguyên tử cô lập thể khí ban đầu).

$$A-B(k) + E_{A-B} \Leftrightarrow A(k) + B(k) \Rightarrow E_{A-B} = E_{\text{phân ly } AB}$$

$$AB_n(k) + E_{ABn} \Leftrightarrow A(k) + nB(k) \Rightarrow \bar{E}_{A-B} = \frac{1}{n} E_{ABn}$$

Năng lượng liên kết phụ thuộc vào độ dài liên kết, độ bội liên kết (bậc liên kết) và độ bền liên kết. Người ta nhận thấy :

\* **Bắc lk↑, E lk↑, đô bền lk↑, đô dài lk↓.** \*

**Table 9.2** Average Bond Energies (kJ/mol) and Bond Lengths (pm)

| Bond                  | Energy | Length | Bond           | Energy | Length | Bond  | Energy | Length | Bond                      | Energy | Length |
|-----------------------|--------|--------|----------------|--------|--------|-------|--------|--------|---------------------------|--------|--------|
| <b>Single Bonds</b>   |        |        |                |        |        |       |        |        |                           |        |        |
| H—H                   | 432    | 74     | N—H            | 391    | 101    | Si—H  | 323    | 148    | S—H                       | 347    | 134    |
| H—F                   | 565    | 92     | N—N            | 160    | 146    | Si—Si | 226    | 234    | S—S                       | 266    | 204    |
| H—Cl                  | 427    | 127    | N—P            | 209    | 177    | Si—O  | 368    | 161    | S—F                       | 327    | 158    |
| H—Br                  | 363    | 141    | N—O            | 201    | 144    | Si—S  | 226    | 210    | S—Cl                      | 271    | 201    |
| H—I                   | 295    | 161    | N—F            | 272    | 139    | Si—F  | 565    | 156    | S—Br                      | 218    | 225    |
|                       |        |        | N—Cl           | 200    | 191    | Si—Cl | 381    | 204    | S—I                       | ~170   | 234    |
| C—H                   | 413    | 109    | N—Br           | 243    | 214    | Si—Br | 310    | 216    | F—F                       | 159    | 143    |
| C—C                   | 347    | 154    | N—I            | 159    | 222    | Si—I  | 234    | 240    |                           |        |        |
| C—Si                  | 301    | 186    | O—H            | 467    | 96     | P—H   | 320    | 142    | F—Cl                      | 193    | 166    |
| C—N                   | 305    | 147    |                |        |        |       |        |        | F—Br                      | 212    | 178    |
| C—O                   | 358    | 143    | O—P            | 351    | 160    | P—Si  | 213    | 227    | F—I                       | 263    | 187    |
| C—P                   | 264    | 187    | O—O            | 204    | 148    | P—P   | 200    | 221    | Cl—Cl                     | 243    | 199    |
| C—S                   | 259    | 181    | O—S            | 265    | 151    | P—F   | 490    | 156    | Cl—Br                     | 215    | 214    |
| C—F                   | 453    | 133    | O—F            | 190    | 142    | P—Cl  | 331    | 204    | Cl—I                      | 208    | 243    |
| C—Cl                  | 339    | 177    | O—Cl           | 203    | 164    | P—Br  | 272    | 222    | Br—Br                     | 193    | 228    |
| C—Br                  | 276    | 194    | O—Br           | 234    | 172    | P—I   | 184    | 246    | Br—I                      | 175    | 248    |
| C—I                   | 216    | 213    | O—I            | 234    | 194    | I—I   | 151    | 266    | I—I                       | 151    | 266    |
| <b>Multiple Bonds</b> |        |        |                |        |        |       |        |        |                           |        |        |
| C=C                   | 614    | 134    | N=N            | 418    | 122    | C≡C   | 839    | 121    | N≡N                       | 945    | 110    |
| C=N                   | 615    | 127    | N=O            | 607    | 120    | C≡N   | 891    | 115    | N≡O                       | 631    | 106    |
| C=O                   | 745    | 123    | O <sub>2</sub> | 498    | 121    | C≡O   | 1070   | 113    | (799 in CO <sub>2</sub> ) | 151    | 266    |

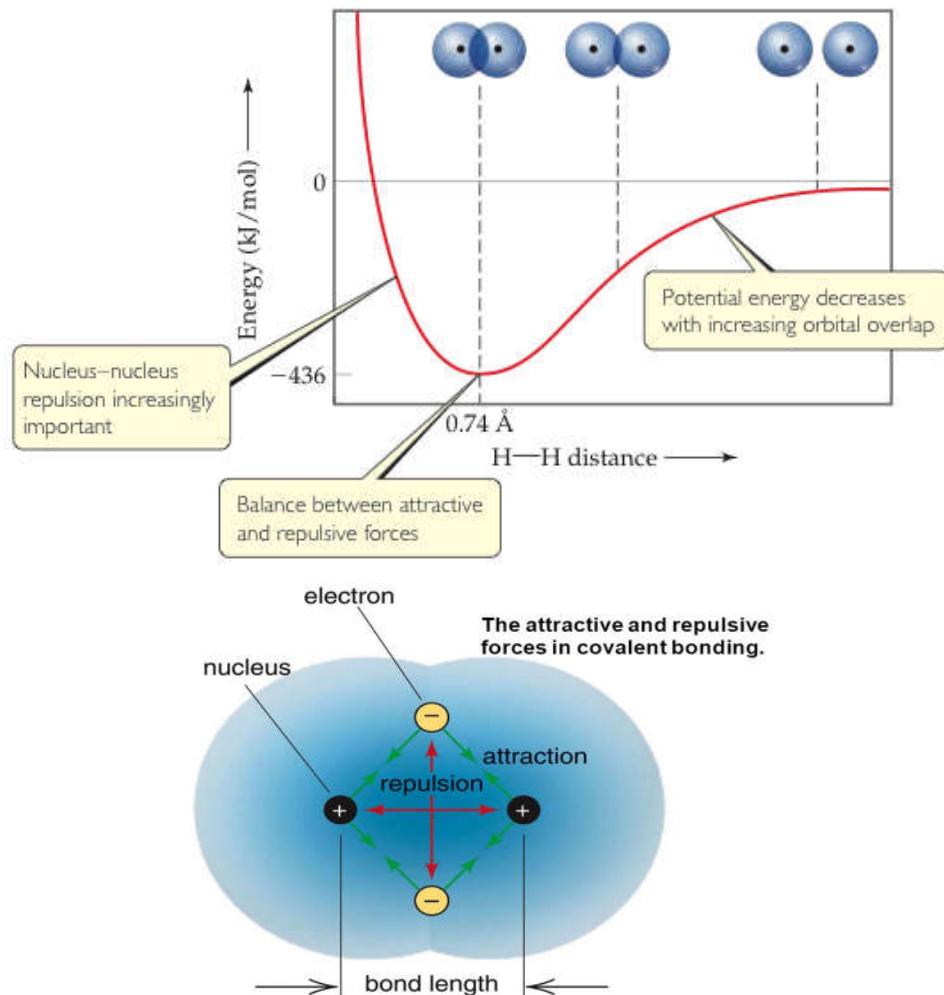
## II- LIÊN KẾT CỘNG HÓA TRỊ (COV: Covalent bond):

Có hai phương pháp gần đúng để giải phương trình Schrödinger cho hệ phân tử, mỗi phương pháp do một nhóm tác giả đưa ra hình thành một thuyết về liên kết cộng hóa trị :

- **Thuyết liên kết hóa trị (VB: valence bond theory)** (Heitler–London–Pauling): xem hàm sóng phân tử là tích số các hàm sóng nguyên tử.
- **Thuyết orbital phân tử (MO: molecule orbital theory)** (Mulliken): xem hàm sóng phân tử là phép tổ hợp cộng và trừ các hàm sóng nguyên tử.

### 1. Thuyết liên kết hóa trị (phương pháp VB)

a. Phân tử H<sub>2</sub>: Xét hệ  $[H_a^1, H_b^1]$



➤ Phương trình sóng Schrödinger viết cho hệ trên:

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

- Với V là thế năng của hệ (theo quy ước: khi không có tương tác thế năng = 0, có tương tác hút thế năng giảm nén mang dấu âm, có tương tác đẩy thế năng tăng nén mang dấu dương)

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

- Khi hai nguyên tử ở xa nhau vô cùng, chỉ có tương tác giữa e và hạt nhân của từng nguyên tử H riêng lẻ. Lúc đó sự chuyển động của e được mô tả bằng hàm sóng của từng nguyên tử H:

$$\Psi_{a1} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_{a1}} \quad \Psi_{b2} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_{b2}}$$

- Một cách gần đúng, xem hàm sóng  $\Psi$  của hệ  $[H_a^1, H_b^2]$  là:  $\Psi = \Psi_{a1}\Psi_{b2}$
- Khi hai nguyên tử H tiến đến gần nhau:  $e_1$  không chỉ chịu lực hút của hạt nhân a mà còn chịu lực hút của hạt nhân b, và  $e_2$  thì ngược lại. Do vậy hàm sóng được bổ sung thêm một đại lượng tương đương là:

$$\Psi' = \Psi_{a2}\Psi_{b1}$$

Nói cách khác lúc này hai nguyên tử có sự trao đổi electron với nhau nên hàm sóng  $\Psi$  của hệ là:

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

- Thay  $\Psi_{H_2}$  vào phương trình sóng Schrödinger và giải thu được 2 đáp số:

$$c_1 = c_2 = C_S \quad c_1 = -c_2 = C_A$$

**Kết quả** có 2 hàm sóng đặc trưng cho trạng thái của các e trong hệ trên:

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

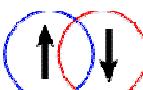
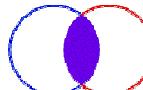
$$\Psi_A = C_A(\Psi_{a1}\Psi_{b2} - \Psi_{a2}\Psi_{b1}) \text{ - hàm bất đối xứng (a: asymmetry)}$$

- Ý nghĩa vật lý:**

- $\Psi_S$  – hàm đối xứng**: tương ứng với 2 e trao đổi có **spin ngược dấu** nhau nên **hút nhau** làm mật độ e trong vùng không gian giữa hai hạt nhân tăng lên → lực hút gia tăng nên **liên kết được hình thành**.
- $\Psi_A$  – hàm bất đối xứng**: tương ứng với 2 e trao đổi có **spin cùng dấu** nhau nên **đẩy nhau** làm mật độ e trong vùng không gian giữa hai hạt nhân triệt tiêu → nên **liên kết không hình thành**.

\*Liên kết giữa các nguyên tử H được tạo thành như trên gọi là **liên kết cộng hóa trị**.

**b. Luận điểm cơ bản của phương pháp VB về liên kết cộng hóa trị:**

- Luận điểm 1:** Liên kết cộng hóa trị hình thành trên **cơ sở các cặp e ghép đôi có spin ngược dấu nhau** và thuộc về đồng thời cả hai nguyên tử tương tác. Vì vậy, liên kết cộng hóa trị còn được gọi là **liên kết hai tâm – hai e**. 
- Luận điểm 2:** Liên kết cộng hóa trị được hình thành **do sự xen phủ nhau giữa các AO hóa trị** của các nguyên tử tương tác (overlap: xen phủ)
- Luận điểm 3:** Liên kết cộng hóa trị **càng bền khi mật độ e vùng xen phủ giữa các AO càng lớn**. Độ xen phủ phụ thuộc vào kích thước, hình dạng và hướng xen phủ của các AO hóa trị. 

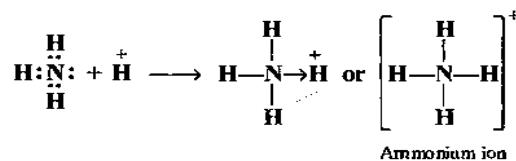
**c. Khả năng tạo liên kết cộng hóa trị của nguyên tử và tính bão hòa liên kết cộng hóa trị:**

- Cơ chế tạo liên kết cộng hóa trị:**

- Cơ chế ghép đôi:**

Liên kết cộng hóa trị được hình thành do sự xen phủ của 2 AO hóa trị chứa e độc thân của 2 nguyên tử tương tác. Cặp e ghép đôi do hai nguyên tử bỏ ra.

- Cơ chế cho nhân:



Liên kết cộng hóa trị hình thành do một nguyên tử đơn phương bỏ ra cặp e hóa trị dùng chung (nguyên tử cho) còn nguyên tử kia nhận cặp e này.

Điều kiện tạo liên kết cho nhân: nguyên tử cho phải có **AO hóa trị chứa cặp e ghép đôi**; nguyên tử nhận phải có **AO hóa trị trống**.

- Khả năng tạo liên kết cộng hóa trị của một nguyên tử (theo cả hai cơ chế) **dược quyết định bởi số AO hóa trị** (AO trống, AO chứa electron độc thân và AO chứa cặp electron ghép đôi) **chứ không phải thuộc vào số e hóa trị**. Kết quả ta có:

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

TD:

Trong các phân tử hoặc ion sau đây có hệ nào không tồn tại: CF<sub>4</sub>, CF<sub>6</sub><sup>2-</sup>, SiF<sub>4</sub>, SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>, OF<sub>2</sub>, OF<sub>6</sub><sup>2-</sup>.  
Dáp: CF<sub>6</sub><sup>2-</sup>, OF<sub>6</sub><sup>2-</sup>.

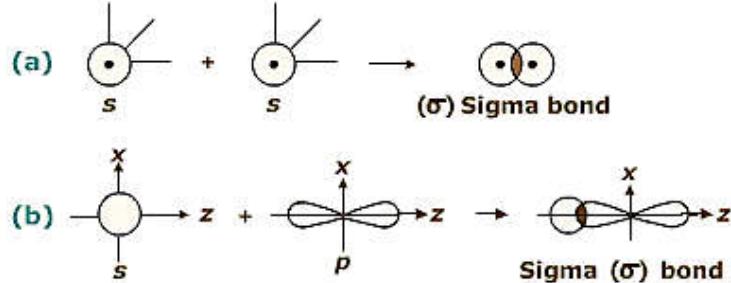
- Điều kiện tạo liên kết cộng hóa trị:

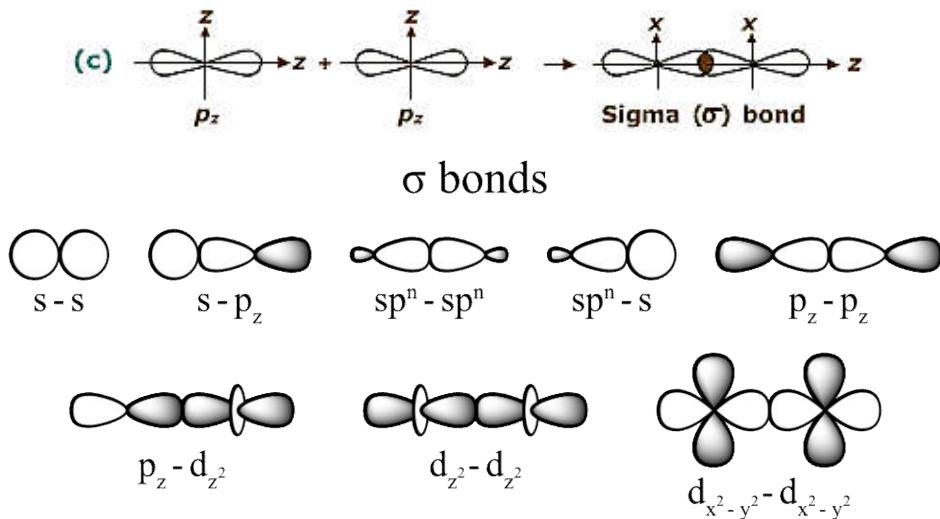
- Năng lượng của các AO tham gia xen phủ phải xấp xỉ nhau.
- Các AO tham gia xen phủ phải có mật độ e đủ lớn.
- Các AO tham gia xen phủ phải cùng tính định hướng.

- Biểu diễn liên kết cộng hóa trị: H:H hoặc H – H

d. Các loại liên kết cộng hóa trị và bậc của liên kết cộng hóa trị:

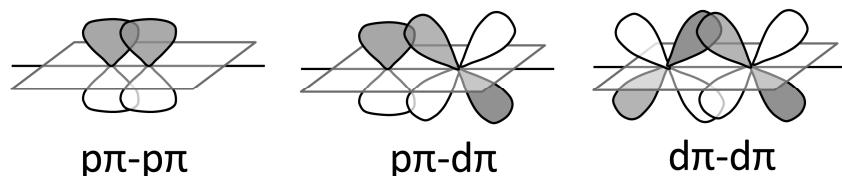
- Liên kết σ (sigma): có 1 vùng xen phủ của các AO nằm trên trực nối hai hạt nhân. Liên kết σ bền và là liên kết cộng hóa trị đầu tiên giữa 2 nguyên tử. Có thể xuất hiện giữa tất cả các loại AO: s – s, p – p, s – p, s – d, p – d ...





Hình 4.3. Các loại liên kết sigma

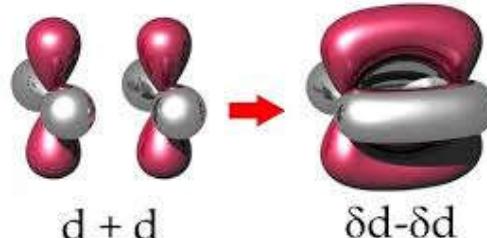
- **Liên kết  $\pi$  (pi):** có 2 vùng xen phủ của các AO nằm ở hai bên trực tiếp hai hạt nhân. Trường hợp này thường tương ứng với sự che phủ  $p-p$ ,  $d-d$ ,  $p-d$ ... Do mật độ e xen phủ nhỏ hơn nên liên kết  $\pi$  kém bền hơn  $\sigma$ . Liên kết  $\pi$  chỉ hình thành sau khi giữa hai nguyên tử đã có liên kết  $\sigma$ .



Hình 4.4. Các loại liên kết pi

- **Liên kết  $\delta$  (delta):** hình thành do 2 AO d cùng tính đối xứng nằm trong hai mặt phẳng song song **xen phủ lẫn nhau đồng loạt cả 4 múi**. Liên kết  $\delta$  cũng kém bền.

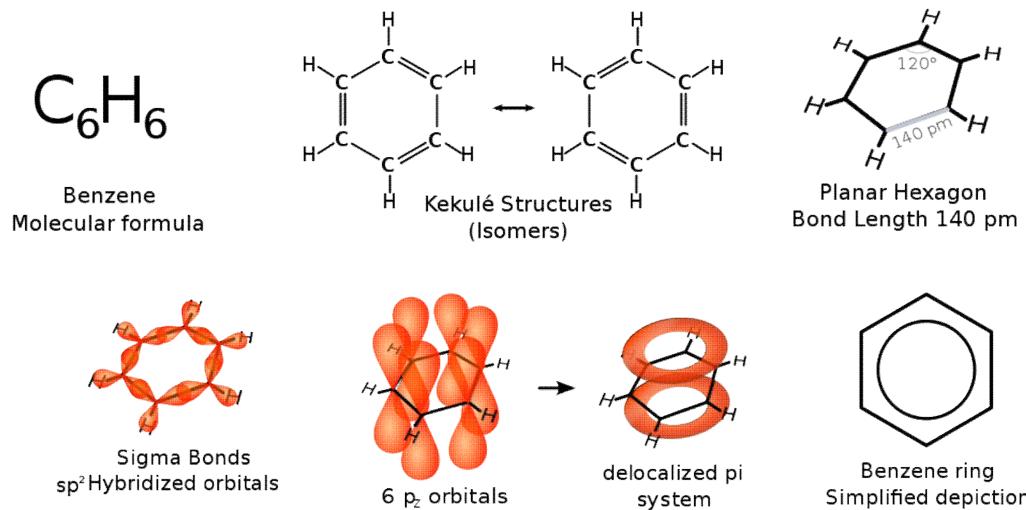
### Delta Bond Type



Hình 4.5. Liên kết Delta

- **Liên kết  $\pi$  không định chỗ:** Là liên kết  $\pi$  mà các electron  $\pi$  không cố định ở các nguyên tử ban đầu đã bỏ ra, chúng xoay quanh một số hạt nhân nhiều hơn hoặc cả phân tử. Những hệ có liên kết  $\pi$  không định chỗ thường có bậc liên kết không nguyên.

**Ví dụ: C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>:** Có 3 đặc điểm cấu tạo: (i) Toàn bộ 12 nguyên tử nằm trên một mặt phẳng. (ii) Tất cả các góc liên kết đều bằng 120°. (iii) Độ dài 6 liên kết C-C bằng nhau và có giá trị ở giữa C—C và C=C.



Bậc liên kết ( $C \div C$ ) = 1,5

\***Bậc liên kết cộng hóa trị:** là số lần lặp lại liên kết giữa hai nguyên tử. Bậc liên kết có thể không nguyên (TD:  $BF_3$  là 1,33;  $NO_2$  là 1,5;  $CO_3^{2-}$  và  $SO_3^{2-}$  là 1,33; butadien-1,3 là 1,67...)

Cách tính bậc liên kết cộng hóa trị theo thuyết VB (có 2 cách):

$$\text{Bậc liên kết} = 1\sigma + (\text{số lk } \pi / \text{số lk } \sigma) = \frac{1}{2}(\text{Tổng số e lk} / \text{số lk } \sigma)$$

TD:  $CH_2=CH-CH=CH_2$ . Blk =  $1\sigma + 2\pi / 3\sigma = \frac{1}{2}(5\text{lk.}2 / 3\sigma) = 1,67$

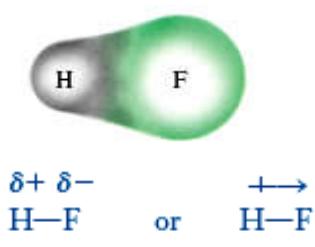
#### e. Tính chất của liên kết cộng hóa trị:

Tính chất đặc trưng của liên kết cộng hóa trị là:

❖ **Tính bão hòa:** Vì mỗi nguyên tố hóa học chỉ có một số giới hạn AO hóa trị nên số liên kết cộng hóa trị có thể tạo được cũng có giới hạn. Đó là tính bão hòa của liên kết cộng hóa trị (ngược lại: với liên kết ion, liên kết kim loại thì không bão hòa).

❖ **Tính có cực:**

➢ **Tính có cực của liên kết cộng hóa trị:** Đôi điện tử trong liên kết cộng hóa trị có thể bị lệch về phía nguyên tử có độ âm điện lớn hơn, đó là sự phân cực của liên kết cộng hóa trị. Đám mây e lệch về phía nguyên tử có độ âm điện lớn hơn làm nguyên tử này tích điện âm  $\delta-$ , nguyên tử kia tích điện dương  $\delta+$



| Substance | $\Delta(EN)$ | Dipole Moment ( $\mu$ )* |
|-----------|--------------|--------------------------|
| HF        | 1.9          | 1.91 D                   |
| HCl       | 0.9          | 1.03 D                   |
| HBr       | 0.7          | 0.79 D                   |
| HI        | 0.4          | 0.38 D                   |
| H-H       | 0            | 0 D                      |

Sự phân cực làm xuất hiện lưỡng cực điện gồm hai tâm có điện tích trái dấu ( $\delta+$ ,  $\delta-$ ), nằm cách nhau một khoảng  $l$  (gọi là độ dài lưỡng cực = độ dài liên kết). lưỡng cực này được đặc trưng bằng vectơ momen lưỡng cực  $\mu$ .

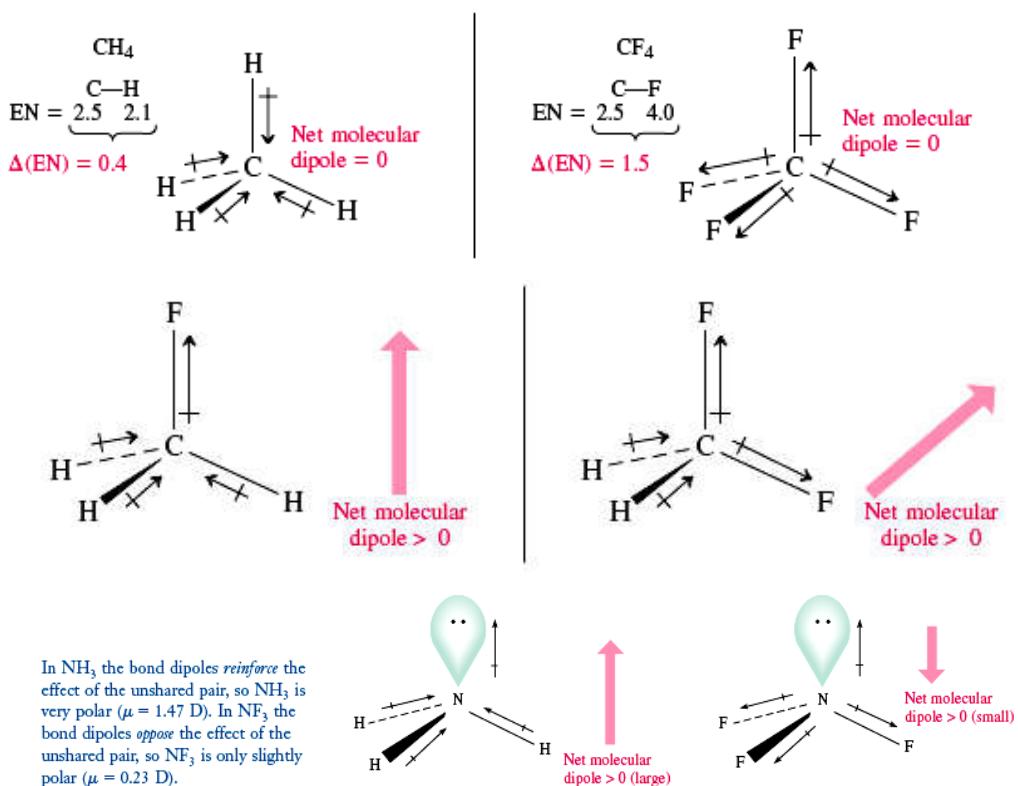
Moment lưỡng cực  $\mu$ : là đại lượng vectơ có chiều quy ước từ cực dương đến cực âm.

$$|\mu| = |q|l = \delta el . \quad (D = \text{debye})$$

➤ **Tính có cực của phân tử cộng hóa trị**: được tính bằng phép tổng các vectơ momen lưỡng cực của tất cả các liên kết và của các đôi không liên kết trong phân tử. Kết quả là có các phân tử cộng hóa trị không cực như  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,... hoặc các phân tử có tính **đối xứng** trong không gian ( $CO_2$ ,  $BeCl_2$ ,  $BF_3$ ,  $CH_4$ ,  $CCl_4$ ,  $SiF_4$ ,  $NH_4^+$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_6H_6$ ...) có  $\mu = 0$ . Các phân tử cộng hóa trị có cực thường là các phân tử **bất đối xứng** trong không gian ( $SO_2$ ,  $NO_2$ ,  $NH_3$ ,  $H_2O$ ,  $CH_3Cl$ ,  $CH_2Cl_2$ ...). Tính có cực của phân tử cộng hóa trị ảnh hưởng gần như quyết định đến khả năng hòa tan và hóa lỏng của chúng:

◆ **Hòa tan**: Các chất có cực thì tan tốt trong dung môi có cực ( $H_2O$ ,  $C_2H_5OH$ ,  $CH_3COOH$ ,  $CHCl_3$ ,  $(C_2H_5)_2O$ ,  $(CH_3)_2CO$ ...); các chất không cực tan tốt trong dung môi không cực ( $CCl_4$ ,  $CS_2$ ,  $C_6H_6$ , n- $C_6H_{14}$ , xylen...)

◆ **Hóa lỏng**: Các chất có cực ( $NH_3$ ,  $CH_3Cl$ ...) dễ hóa lỏng hơn các chất không cực



Phân tử cộng hóa trị thường có giá trị  $\mu = 0 \div 4$  D,  $\mu$  càng lớn phân tử càng phân cực mạnh.

❖ **Tính định hướng**: để tạo liên kết cộng hóa trị bền, mật độ e vùng xen phủ phải lớn, vì thế các AO khi xen phủ phải theo một hướng xác định trong không gian. Điều này quyết định tính định hướng của liên kết cộng hóa trị: góc liên kết và hình dạng phân tử.

### 1) Thuyết lai hóa (Hybrid theory):

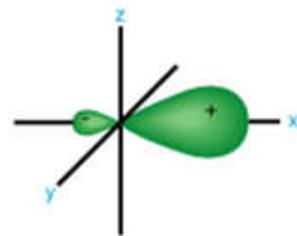
Trong nhiều trường hợp, nhất là **các phân tử cộng hóa trị có từ 3 nguyên tử trở lên**, các nguyên tử trung tâm không sử dụng các orbital nguyên tử hóa trị thuần túy s, p, d, f để tạo liên kết. **Trước khi tạo liên kết, chúng trộn lẫn các AO hóa trị trong nội bộ nguyên tử lại** hình thành các AO mới rồi mới dùng các AO mới này tạo liên kết cộng hóa trị với các nguyên tử khác. Hiện tượng này gọi là **sự lai hóa các AO hóa trị**, các AO thu được sau khi lai hóa gọi là **AO lai hóa** (hybrid orbital).

**2) Đặc điểm của sự lai hóa:**

\*Sự lai hóa chỉ xảy ra trong nội bộ một nguyên tử.

\*Số AO lai hóa thu được = số AO tham gia lai hóa.

\*Mỗi một AO lai hóa có hình dạng hai khối cầu biển dạng tiếp xúc nhau: 1 rất lớn và 1 rất nhỏ (mật độ electron dồn hẳn về một khối cầu (làm tăng mật độ electron khi tạo liên kết, liên kết sẽ bền hơn):



\*Các AO lai hóa có hình dạng và năng lượng giống hệt nhau và phân bố một cách đối xứng nhất trong không gian.

\*Các AO lai hóa chỉ có thể tạo được loại liên kết cộng hóa trị duy nhất là liên kết sigma ( $\sigma$ ) mà thôi.

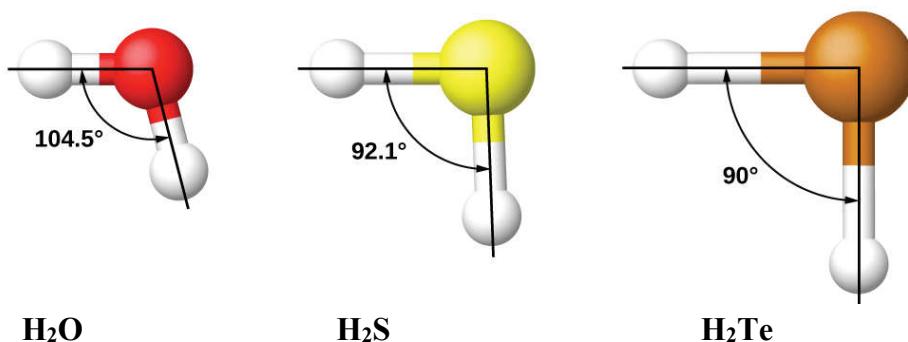
**3) Điều kiện để lai hóa bền:**

\*Các AO hóa trị tham gia lai hóa phải có **mức năng lượng xấp xỉ gần nhau** (TD: AO 2s chỉ có thể tham gia lai hóa với AO 2p mà không thể lai hóa với 3p, 3d...)

\*Các AO hóa trị tham gia lai hóa phải có **mật độ electron đủ lớn**.

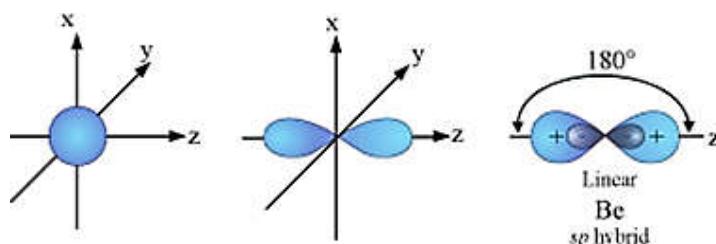
Từ điều kiện trên dẫn đến **hai hệ quả** sau:

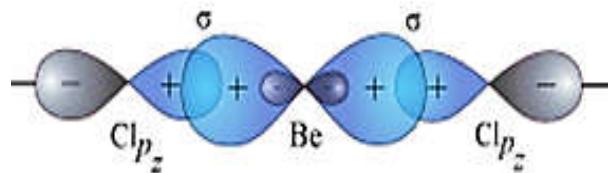
- Trong bảng tuần hoàn, **theo chu kỳ khi đi từ trái sang phải, khả năng lai hóa giữa s và p của các nguyên tố giảm dần** (vì sai biệt mức năng lượng của hai phân lớp hóa trị ns và np tăng dần)
- Trong bảng tuần hoàn, **theo phân nhóm chính khi đi từ trên xuống khả năng lai hóa giảm dần** (vì kích thước AO tăng làm mật độ e giảm).  
TD: **H<sub>2</sub>O** (O lai hóa sp<sup>3</sup>); **H<sub>2</sub>S; H<sub>2</sub>Se; H<sub>2</sub>Te** (S, Se, Te không lai hóa)

**4) Các kiểu lai hóa:****a) Lai hóa sp:**

\*Công thức lai hóa: **1AO s + 1AO p  $\rightarrow$  2AO sp** (góc **180°**, đường thẳng)

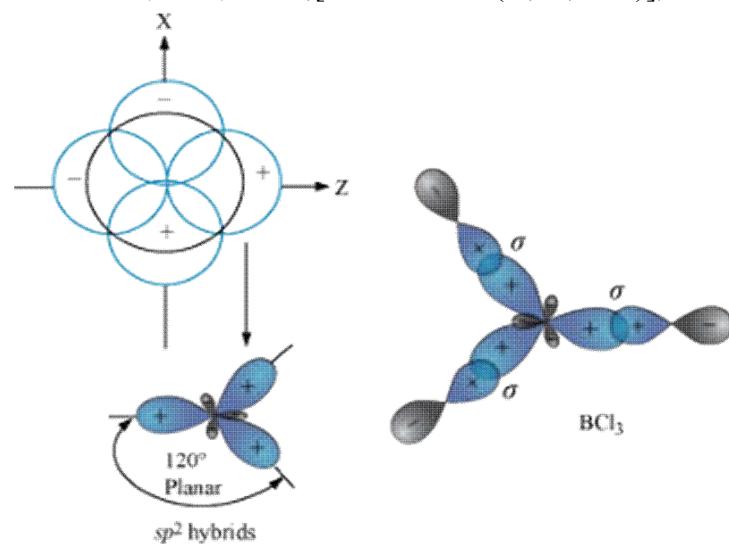
\*Có trong các chất: **BeH<sub>2</sub>, BeX<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>** (chất có C≡C(N) hoặc ==C=)



b) Lai hóa  $sp^2$ :

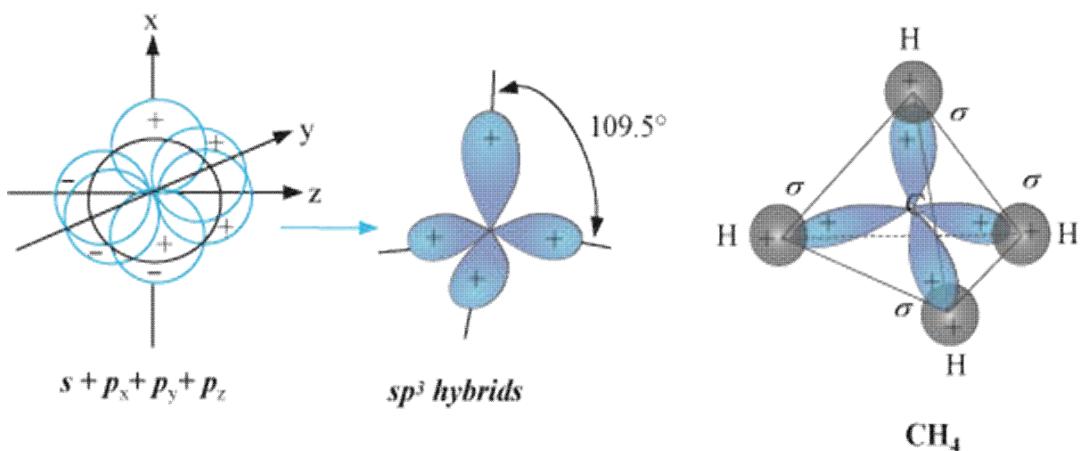
\*Công thức lai hóa:  $1AO\ s + 2AO\ p \rightarrow 3AO\ sp^2$  (góc  $120^\circ$ , trục của tam giác đều)

\*Có trong các chất: **BH<sub>3</sub>, BX<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>**, [chất có C=C(O, N, S...)], **NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>3</sub>**...

c) Lai hóa  $sp^3$ :

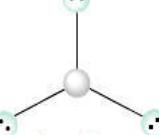
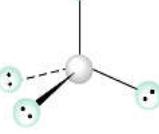
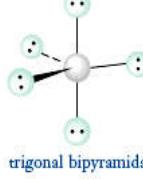
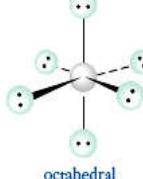
\*Công thức lai hóa:  $1AO\ s + 3AO\ p \rightarrow 4AO\ sp^3$  (góc  $109,5^\circ$ , trục của tứ diện đều)

\*Có trong các chất: **CH<sub>4</sub>** (ankan), **SiH<sub>4</sub>, CX<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O**...



\*Ngoài ra còn có các kiểu lai hóa khác như: **sp<sup>3</sup>d** (lưỡng tháp tam giác, PCl<sub>5</sub>); **sp<sup>3</sup>d<sup>2</sup>** (bát diện đều = lưỡng tháp vuông, SF<sub>6</sub>); **sp<sup>3</sup>d<sup>3</sup>** (lưỡng tháp ngũ giác, IF<sub>7</sub>)...

TABLE 8-4 A Summary of Electronic and Molecular Geometries of Polyatomic Molecules and Ions

| Regions of High Electron Density <sup>a</sup> | Electronic Geometry   | Hybridization at Central Atom (Angles) | Hybridized Orbital Orientation   | Examples   | Molecular Geometry   |
|---|---|--|--|--|--|
| 2   |    | $sp$<br>(180°)                         |    | BeCl <sub>2</sub><br>HgBr <sub>2</sub><br>CdI <sub>2</sub><br>CO <sub>2</sub> <sup>b</sup><br>C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>c</sup>   | linear   |
| 3   |    | $sp^2$<br>(120°)                       |    | BF <sub>3</sub><br>BCl <sub>3</sub><br>NO <sub>3</sub> <sup>-e</sup><br>SO <sub>2</sub> <sup>d,f</sup><br>NO <sub>2</sub> <sup>-d,e</sup><br>C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>f</sup>  | trigonal planar  |
| 4   |    | $sp^3$<br>(109.5°)                     |    | CH <sub>4</sub><br>CCl <sub>4</sub><br>NH <sub>4</sub> <sup>+</sup><br>SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup><br>CHCl <sub>3</sub><br>NH <sub>3</sub> <sup>d</sup><br>SO <sub>3</sub> <sup>2-d</sup><br>H <sub>3</sub> O <sup>+d</sup><br>H <sub>2</sub> O <sup>d</sup> | tetrahedral<br>tetrahedral<br>tetrahedral<br>tetrahedral<br>distorted tet.   |
| 5   |   | $sp^3d$<br>(90°, 120°, 180°)           |   | PF <sub>5</sub><br>SbCl <sub>5</sub><br>SF <sub>4</sub> <sup>d</sup><br>ClF <sub>3</sub> <sup>d</sup><br>XeF <sub>2</sub> <sup>d</sup><br>I <sub>3</sub> <sup>-d</sup>   | trigonal bipyramidal<br>trigonal bipyramidal<br>seesaw (AB <sub>4</sub> U)<br>T-shaped (AB <sub>3</sub> U <sub>2</sub> )<br>linear (AB <sub>2</sub> U <sub>3</sub> )<br>linear (AB <sub>2</sub> U <sub>3</sub> ) |
| 6   |  | $sp^3d^2$<br>(90°, 180°)               |  | SF <sub>6</sub><br>SeF <sub>6</sub><br>PF <sub>6</sub><br>BrF <sub>5</sub> <sup>d</sup><br>XeF <sub>4</sub> <sup>d</sup>   | octahedral<br>octahedral<br>octahedral<br>square pyramidal (AB <sub>5</sub> U)<br>square planar (AB <sub>4</sub> U <sub>2</sub> )  |

➤ Các kiểu lai hóa và cấu hình không gian phân tử cùng góc liên kết:

➤ Dự đoán trạng thái lai hóa của nguyên tử trung tâm A trong phân tử AB<sub>n</sub>:

- Cách 1: Góc liên kết thực nghiệm có giá trị gần với góc của kiểu lai hóa nào thì nguyên tử trung tâm sẽ lai hóa kiểu đó.

TD:

- ◆ CO<sub>2</sub> (O-CO = 180°) => C lai hóa sp.
- ◆ SO<sub>2</sub> (O-SO = 119,5°) => S lai hóa sp<sup>2</sup>.
- ◆ NH<sub>3</sub> (HNH = 107,3°) => N lai hóa sp<sup>3</sup>.
- ◆ H<sub>2</sub>O (HOH = 104,5°) => O lai hóa sp<sup>3</sup>...

Cách 2: Phép thay thế nguyên tử: có thể thay thế một nguyên tử trong một phân tử đã biết cấu hình không gian bằng một nguyên tử khác cùng phân nhóm với nó thì cấu hình cũng gần tương tự nhau. (đối với nguyên tử trung tâm chỉ nên cách nhau 1 chu kỳ, đặc biệt đối với nguyên tử biên có thể thay thế H bằng các nguyên tử halogen X và ngược lại)

- CO<sub>2</sub> (thẳng hàng); tương tự là: CS<sub>2</sub>, ...

- CH<sub>4</sub>, SiH<sub>4</sub>, CCl<sub>4</sub>, SiF<sub>4</sub> (tứ diện đều); CH<sub>3</sub>Cl, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (tứ diện lệch)
- NH<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub>, NF<sub>3</sub>, PCl<sub>3</sub> (tháp tam giác)

**Cách 3: Tính số phối trí SN (Steric Number) (thực chất là số AO lai hóa)** của nguyên tử trung tâm (nttt) (= số AOLH liên kết + số AOLH không liên kết)

$$\boxed{SN = n + \frac{1}{2} k}$$

\* **n**: số nguyên tử biên (số nguyên tử liên kết trực tiếp với nttt).

\*  **$\frac{1}{2}k$** : số đôi e tự do không liên kết của nttt ( $k =$  số e tự do)

\*  **$k = x \pm y - z$** .

Với:  $\Leftrightarrow$  **x**: số e lớp ngoài cùng của nttt.

$\Leftrightarrow$  **y**: số e mất hay nhận tương ứng với điện tích ion (nếu là ion).

$\Leftrightarrow$  **z**: số e còn cần thiết để các nguyên tử biên đạt cấu hình của khí tro gần nó.

Kết quả:

.SN = 2  $\rightarrow$  A ở trạng thái LH sp  $\rightarrow$  góc 180° (thẳng hàng)

.SN = 3  $\rightarrow$  A ở trạng thái LH sp<sup>2</sup>  $\rightarrow$  góc 120° (trục tam giác đều)

.SN = 4  $\rightarrow$  A ở trạng thái LH sp<sup>3</sup>  $\rightarrow$  góc 109°28' (trục tứ diện đều)

.SN = 5  $\rightarrow$  A ở trạng thái LH sp<sup>3</sup>d (trục lưỡng tháp tam giác)

.SN = 6  $\rightarrow$  A ở trạng thái LH sp<sup>3</sup>d<sup>2</sup> (trục bát diện đều)

• **CO<sub>2</sub>**: SN = 2 +  $\frac{1}{2}(4-2\times 2)$  = 2  $\Rightarrow$  C (sp).

• **SO<sub>2</sub>**: SN = 2 +  $\frac{1}{2}(6-2\times 2)$  = 3  $\Rightarrow$  S (sp<sup>2</sup>).

• **NH<sub>3</sub>**: SN = 3 +  $\frac{1}{2}(5-3)$  = 4  $\Rightarrow$  N (sp<sup>3</sup>).

• **H<sub>2</sub>O**: SN = 2 +  $\frac{1}{2}(6-2)$  = 4  $\Rightarrow$  O (sp<sup>3</sup>).

• **NH<sub>4</sub><sup>+</sup>**: SN = 4 +  $\frac{1}{2}(5-1-4)$  = 4  $\Rightarrow$  N (sp<sup>3</sup>).

• **SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>**: SN = 4 +  $\frac{1}{2}(6+2-8)$  = 4  $\Rightarrow$  S (sp<sup>3</sup>).

• **NO<sub>2</sub>**: SN = 2 +  $\frac{1}{2}(5-4)$  = 2,5  $\approx$  3  $\Rightarrow$  N (sp<sup>2</sup>), (vì 1e độc thân vẫn phải chiếm 1 AOLH)

• **SF<sub>4</sub>**: SN = 4 +  $\frac{1}{2}(6-4)$  = 5  $\Rightarrow$  S (sp<sup>3</sup>d)

• **I<sub>3</sub><sup>-</sup>**: SN = 2 +  $\frac{1}{2}(7+1-2)$  = 5  $\Rightarrow$  I (sp<sup>3</sup>d)

• **SF<sub>6</sub>**: SN = 6 +  $\frac{1}{2}(6-6)$  = 6  $\Rightarrow$  S (sp<sup>3</sup>d<sup>2</sup>)

• **XeF<sub>4</sub>**: SN = 4 +  $\frac{1}{2}(8-4)$  = 6  $\Rightarrow$  Xe (sp<sup>3</sup>d<sup>2</sup>)

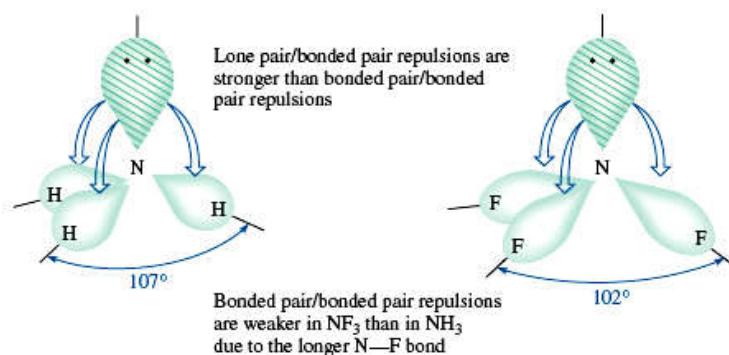
➤ Các trường hợp biến dạng cấu hình không gian phân tử:

▪ Biến dạng do tương tác đẩy của các đôi e hoặc 1e tự do không liên kết (U):

Biến dạng xảy ra do có tương tác đẩy giữa các đôi e KLK(U), đôi e LK và 1e KLK với **độ mạnh giảm dần** theo thứ tự sau:

[KLK]  $\leftrightarrow$  [KLK] > [KLK]  $\leftrightarrow$  [LK] > [LK]  $\leftrightarrow$  [LK] > [LK]  $\leftrightarrow$  [1eKLK]

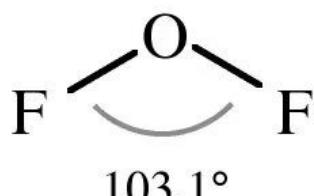
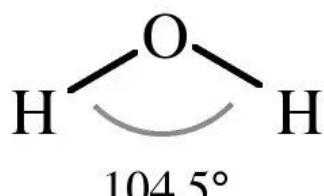
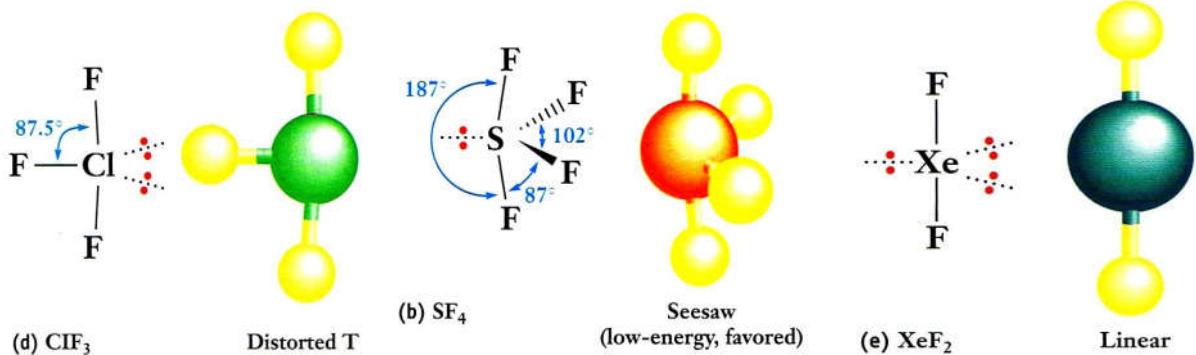
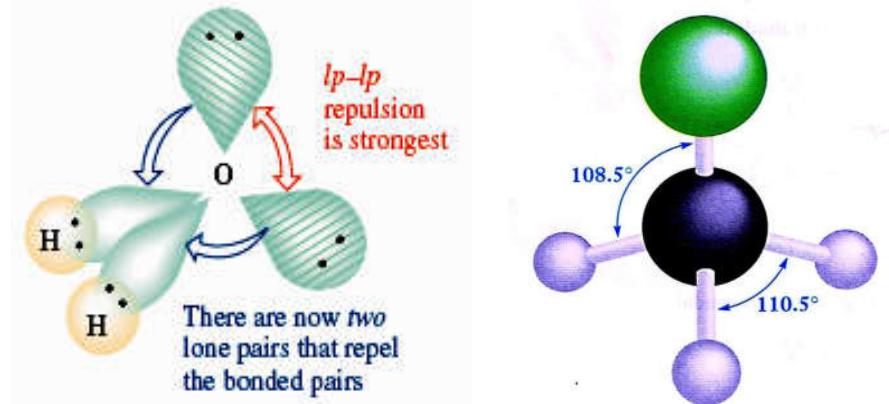
**TD:** NH<sub>3</sub>, PCl<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>... (có 1 đôi KLK); H<sub>2</sub>O, ClF<sub>3</sub>... (có 2 đôi KLK), NO<sub>2</sub> (có 1e KLK)...



We might expect the larger F atoms ( $r = 0.72 \text{ \AA}$ ) to repel each other more strongly than the H atoms ( $r = 0.37 \text{ \AA}$ ), leading to larger bond angles in  $\text{NF}_3$  than in  $\text{NH}_3$ . This is not the case, however, because the N–F bond is longer than the N–H bond. The N–F bond density is farther from the N than the N–H bond density.

▪ Biến dạng do sự phân cực các liên kết:

- Nếu sự phân cực vào nguyên tử trung tâm: tương tác đẩy giữa các đôi LK mạnh, làm mở rộng góc giữa chúng:  $\text{NH}_3 (107,3^\circ)$ .
- Nếu sự phân cực ra ngoài các nguyên tử biên: tương tác đẩy giữa các đôi LK yếu, góc giữa chúng nhỏ lại:  $\text{NF}_3 (102,1^\circ)$



**TABLE 8-3** Molecular Geometry of Species with Lone Pairs (U) on the Central Atom

| General Formula                | Regions of High Electron Density | Electronic Geometry  | Hybridization at Central Atom | Lone Pairs | Molecular Geometry | Examples  |
|--------------------------------|----------------------------------|----------------------|-------------------------------|------------|--------------------|---|
| AB <sub>2</sub> U              | 3                                | trigonal planar      | $sp^2$                        | 1          |                    | O <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>2</sub> |
| AB <sub>3</sub> U              | 4                                | tetrahedral          | $sp^3$                        | 1          |                    | NH <sub>3</sub> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>                 |
| AB <sub>2</sub> U <sub>2</sub> | 4                                | tetrahedral          | $sp^3$                        | 2          |                    | H <sub>2</sub> O, NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>                  |
| AB <sub>4</sub> U              | 5                                | trigonal bipyramidal | $sp^3d$                       | 1          |                    | SF <sub>4</sub>   |

**Nguyên tắc:** khi có sự hiện diện của đôi e không liên kết (U) thì chúng phải chiếm vị trí nào trong không gian sao cho khoảng cách từ chúng đến các đôi e liên kết là xa nhất để giảm tương tác đẩy giữa chúng với nhau xuống đến mức cực tiểu.

TABLE 8-3 (continued)

| General Formula         | Regions of High Electron Density | Electronic Geometry  | Hybridization at Central Atom | Lone Pairs | Molecular Geometry | Examples                      |
|-------------------------|----------------------------------|----------------------|-------------------------------|------------|--------------------|-------------------------------|
| $\text{AB}_3\text{U}_2$ | 5                                | trigonal bipyramidal | $sp^3d$                       | 2          | T-shaped           | $\text{ICl}_3, \text{ClF}_3$  |
| $\text{AB}_2\text{U}_3$ | 5                                | trigonal bipyramidal | $sp^3d$                       | 3          | Linear             | $\text{XeF}_2, \text{I}_3^-$  |
| $\text{AB}_5\text{U}$   | 6                                | octahedral           | $sp^3d^2$                     | 1          | Square pyramidal   | $\text{IF}_5, \text{BrF}_5$   |
| $\text{AB}_4\text{U}_2$ | 6                                | octahedral           | $sp^3d^2$                     | 2          | Square planar      | $\text{XeF}_4, \text{IF}_4^-$ |

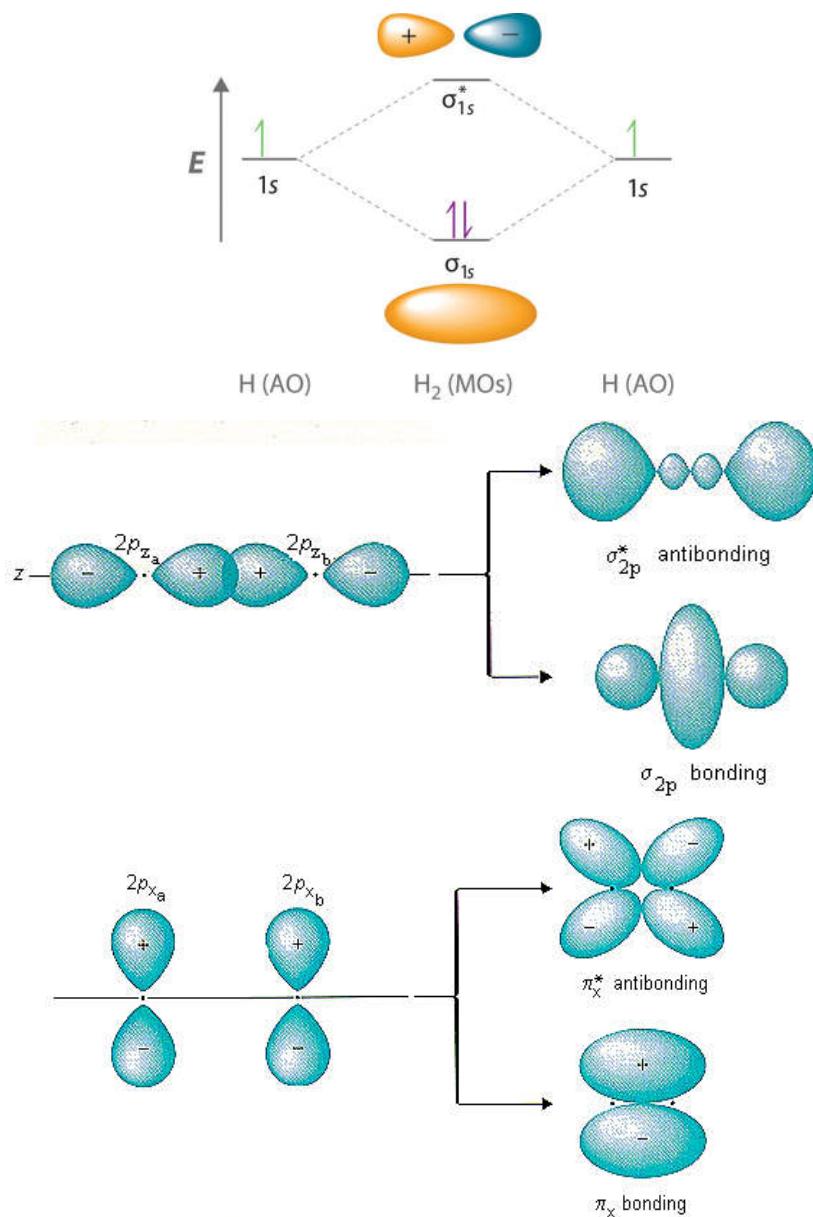
## 2. Phương pháp orbital phân tử (MO):

### a. Nội dung cơ bản của phương pháp MO:

- Theo thuyết MO thì phân tử được xem là **một hạt thống nhất bao gồm tất cả các hạt nhân cùng hút lên tất cả các e** của các nguyên tử. Trong đó mỗi electron sẽ chuyển động trong điện trường do các hạt nhân và các electron còn lại gây ra.
- Tương tự như trong nguyên tử, trạng thái của electron trong phân tử được xác định bằng các MO. Mỗi một MO cũng được xác định bằng tổng hợp các số lượng tử đặc trưng cho năng lượng, hình dạng... của orbital.

| $\ell$             | 0        | 1     | 2        | 3      |
|--------------------|----------|-------|----------|--------|
| AO trong nguyên tử | s        | p     | d        | f      |
| MO trong phân tử   | $\sigma$ | $\pi$ | $\delta$ | $\phi$ |

- Các MO khác nhau bởi sự phân bố mật độ electron tương đối so với trục liên nhán:
  - $\sigma$  - dọc theo trục liên nhán
  - $\pi$  - nằm ở hai bên trục liên nhán
- Các MO được hình thành do sự tổ hợp tuyến tính (cộng hay trừ) các AO (tức là sự xen phủ) (**LCAO**: Linear combination of atomic orbitals)
  - Sự tổ hợp **cộng** các AO sẽ tạo thành các **MO liên kết ( $\sigma, \pi...$ )** có năng lượng nhỏ hơn năng lượng của các AO tham gia tổ hợp ban đầu.
  - Sự tổ hợp **trừ** các AO sẽ tạo thành các **MO phản liên kết ( $\sigma^*, \pi^*$  ...)** có năng lượng lớn hơn năng lượng của các AO tham gia tổ hợp ban đầu.
  - **MO không liên kết ( $\sigma^0, \pi^0$  ...)** do các AO chuyển nguyên vị mà thành. Các MO này không ảnh hưởng tới liên kết. Năng lượng của các MO không liên kết bằng năng lượng của các AO tạo thành nó.



Hình 4.6. Tổ hợp các AO tạo MO

- Số MO tạo thành bằng tổng số AO tham gia tổ hợp
- Sự tạo thành các MO từ các AO có thể biểu diễn bằng giản đồ năng lượng
- Điều kiện của các AO tham gia tổ hợp có hiệu quả:
  - Các AO tham gia tổ hợp phải có mức năng lượng bằng hoặc gần bằng nhau.
  - Các AO phải có mật độ electron đủ lớn.
  - Các AO phải có cùng tính đối xứng đối với trục nối hạt nhân.
- Sự phân bố e trên các MO cũng tương tự như trong nguyên tử đa e, tuân theo các nguyên lý vững bền, ngoại trừ Pauli và quy tắc Hund

### b. Các đặc trưng liên kết:

- Liên kết được quyết định bởi các e liên kết (e nằm trên các MO liên kết) mà không bị triệt tiêu. Cứ một cặp e liên kết bị triệt tiêu bởi một cặp e phản liên kết tương ứng
- Một bậc liên kết ứng với một cặp e liên kết không bị triệt tiêu

$$\text{Bậc liên kết} \text{ (tính cho liên kết 2 tâm)}: BLK = \frac{\sum e_{lk} - \sum e^*}{2}$$

**Bậc liên kết tăng thì năng lượng liên kết tăng và độ dài liên kết giảm**

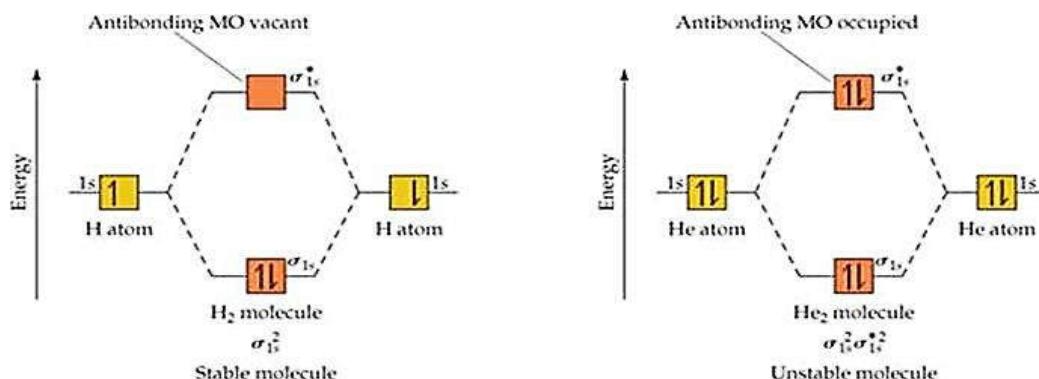
- Sau khi phân bố e vào các MO mà vẫn **còn các e độc thân thì phân tử có tính thuận từ (paramagnetic)**, có từ tính), ngược lại **tất cả e đều ghép đôi thì nghịch từ** (diamagnetic, không có từ tính).

=> Tóm lại, việc mô tả cấu trúc phân tử gồm các bước:

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

### b. Áp dụng phương pháp MO

#### • Các phân tử hai nguyên tử của những nguyên tố chu kỳ I



*Configurations and Bond Orders for First-Row Diatomic Molecules*

| Species                      | Electron Configuration   | Bond Order | Bond Energy (kJ mol <sup>-1</sup> ) | Bond Length (Å) |
|------------------------------|--|------------|-------------------------------------|-----------------|
| H <sub>2</sub> <sup>+</sup>  | (σ <sub>1s</sub> ) <sup>1</sup>  | ½          | 255                                 | 1.06            |
| H <sub>2</sub>               | (σ <sub>1s</sub> ) <sup>2</sup>  | 1          | 431                                 | 0.74            |
| He <sub>2</sub> <sup>+</sup> | (σ <sub>1s</sub> ) <sup>2</sup> (σ <sub>1s</sub> <sup>*</sup> ) <sup>1</sup> | ½          | 251                                 | 1.08            |
| He <sub>2</sub>              | (σ <sub>1s</sub> ) <sup>2</sup> (σ <sub>1s</sub> <sup>*</sup> ) <sup>2</sup> | 0          | ~0                                  | Large           |

*Hình 4.7. MO các phân tử hai nguyên tử của nguyên tố chu kỳ I*

- Các phân tử hai nguyên tử của những nguyên tố chu kỳ II:**

\*\*Các AO:  $1s$   $2s$   $2p_x$   $2p_y$   $2p_z$   $\times 2 = 10$  AO

\*\*Các MO: Chọn **trục nối hai nhân là trục x**, ta có các sự tổ hợp các AO thành MO như sau:

\*  $1s \pm 1s \rightarrow \sigma_{1s}, \sigma_{1s}^*$

\*  $2s \pm 2s \rightarrow \sigma_{2s}, \sigma_{2s}^*$

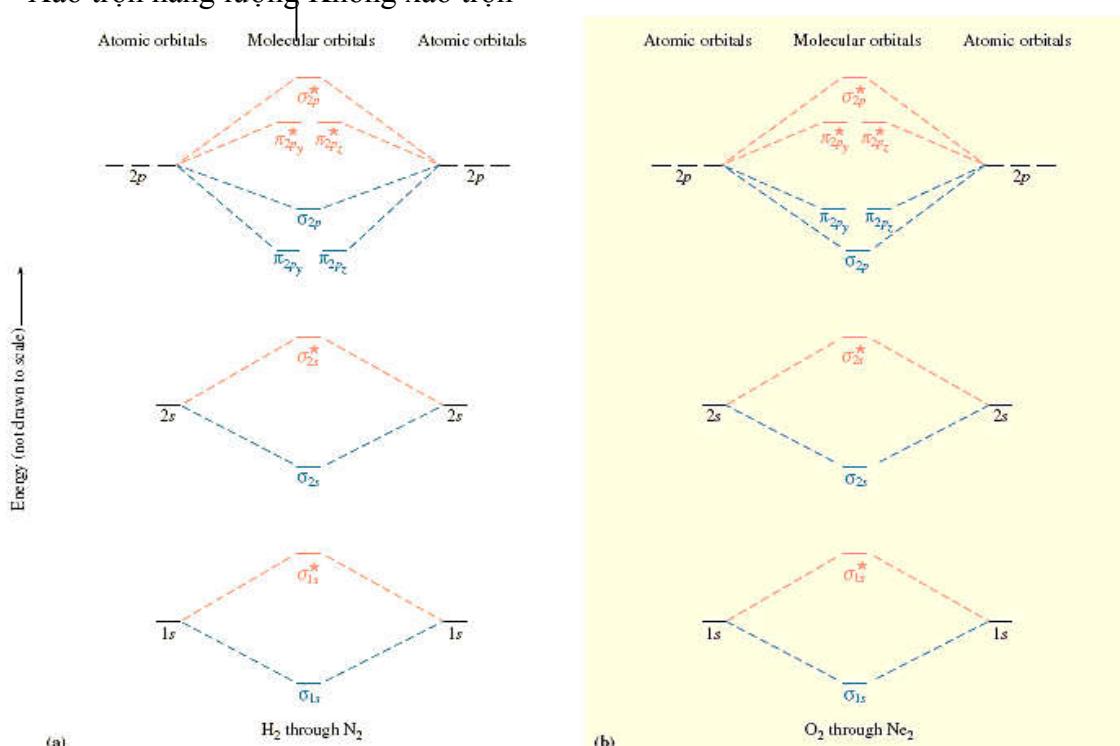
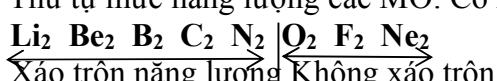
\*  $2p_x \pm 2p_x \rightarrow \sigma_x, \sigma_x^*$

\*  $2p_y \pm 2p_y \rightarrow \pi_y, \pi_y^*$

\*  $2p_z \pm 2p_z \rightarrow \pi_z, \pi_z^*$

(Chú ý: **10AO  $\rightarrow$  10 MO**)

\*\*Thứ tự mức năng lượng các MO: Có 2 trường hợp:



Hình 4.8. Giải đồ năng lượng các MO phân tử 2 nguyên tử chu kỳ II

- Các phân tử của nguyên tố đầu chu kỳ (từ  $\text{Li}_2 - \text{N}_2$ ):** Do có bán kính nguyên tử lớn nên có xáo trộn năng lượng do tương tác đẩy giữa các cặp MO:  $(\sigma_{2s} \sigma_{2s}^*) \Leftrightarrow (\sigma_x \sigma_x^*)$ .

| Phân tử, ion       | $\text{Li}_2$ | $\text{Be}_2$        | $\text{B}_2$         | $\text{C}_2$         | $\text{N}_2$                           | $\text{N}_2^+$                         |
|--------------------|---------------|----------------------|----------------------|----------------------|--|--|
| Tổng số e hóa trị  | 2             | 4                    | 6                    | 8                    | 10                                     | 11                                     |
| $\sigma_X^*$       | —             | —                    | —                    | —                    | —                                      | —                                      |
| $\pi_Y^*, \pi_Z^*$ | —             | —                    | —                    | —                    | —                                      | —                                      |
| $\sigma_X$         | —             | —                    | —                    | —                    | $\downarrow\uparrow$                   | $\uparrow$                             |
| $\pi_Y, \pi_Z$     | —             | —                    | —                    | $\uparrow\uparrow$   | $\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$ | $\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$ |
| $\sigma_S^*$       | —             | $\downarrow\uparrow$ | $\downarrow\uparrow$ | $\downarrow\uparrow$ | $\downarrow\uparrow$                   | $\downarrow\uparrow$                   |

| $\sigma_s$             | $\downarrow\uparrow$ | $\downarrow\uparrow$ | $\downarrow\uparrow$ | $\downarrow\uparrow$ | $\downarrow\uparrow$ | $\downarrow\uparrow$ |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Bậc liên kết           | 1                    | 0                    | 1                    | 2                    | 3                    | 2,5                  |
| Độ dài liên kết (Å)    | 2,67                 | —                    | 1,59                 | 1,24                 | 1,10                 | 1,12                 |
| Năng lượng lk (kJ/mol) | 105                  | —                    | 289                  | 599                  | 940                  | 828                  |
| Tù tính                | nghịch từ            | —                    | thuận từ             | nghịch từ            | nghịch từ            | thuận từ             |

- **Các phân tử của nguyên tố cuối chu kỳ ( $O_2 - Ne_2$ ):** Do bán kính nguyên tử nhỏ nên không có xáo trộn năng lượng.

| Phân tử, ion           | $O_2^+$              | $O_2$                | $O_2^-$                                | $F_2$                                  | $F_2^-$                                | $Ne_2$                                 |
|------------------------|----------------------|----------------------|--|--|--|--|
| Tổng số e              | 15                   | 16                   | 17                                     | 18                                     | 19                                     | 20                                     |
| $\sigma_x^*$           | —                    | —                    | —                                      | —                                      | $\uparrow$                             | $\downarrow\uparrow$                   |
| $\pi_y^*, \pi_z^*$     | $\uparrow$           | —                    | $\uparrow\uparrow$                     | $\downarrow\uparrow\uparrow$           | $\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$ | $\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$ |
| $\pi_y, \pi_z$         | $\downarrow\uparrow$ | $\downarrow\uparrow$ | $\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$ | $\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$ | $\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$ | $\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$ |
| $\sigma_x$             | $\downarrow\uparrow$ |                      | $\downarrow\uparrow$                   | $\downarrow\uparrow$                   | $\downarrow\uparrow$                   | $\downarrow\uparrow$                   |
| $\sigma_s^*$           | $\downarrow\uparrow$ |                      | $\downarrow\uparrow$                   | $\downarrow\uparrow$                   | $\downarrow\uparrow$                   | $\downarrow\uparrow$                   |
| $\sigma_s$             | $\downarrow\uparrow$ |                      | $\downarrow\uparrow$                   | $\downarrow\uparrow$                   | $\downarrow\uparrow$                   | $\downarrow\uparrow$                   |
| Bậc liên kết           | 2,5                  | 2                    | 1,5                                    | 1                                      | 0,5                                    | 0                                      |
| Độ dài liên kết (Å)    | 1,12                 | 1,21                 | 1,26                                   | 1,41                                   |  | —                                      |
| Năng lượng lk (kJ/mol) | 629                  | 494                  | 328                                    | 154                                    |  | —                                      |
| Tù tính                | thuận từ             | thuận từ             | thuận từ                               | nghịch từ                              | thuận từ                               | —                                      |

TABLE 9-1 Molecular Orbitals for First- and Second-Period (Row) Diatomic Molecules<sup>a</sup>

|                                     | $H_2$  | $He_2^c$         | $Li_2^b$         | $Be_2^c$         | $B_2^b$                           | $C_2^b$  | $N_2$            |   | $O_2$  | $F_2$  | $Ne_2^c$   |
|-------------------------------------|--|------------------|------------------|------------------|-----------------------------------|--|------------------|---|--|--|--|
| Increasing energy<br>(not to scale) | $\sigma_{2p}^*$<br>$\pi_{2p_y}^*, \pi_{2p_z}^*$<br>$\sigma_{2p}$<br>$\pi_{2p_y}, \pi_{2p_z}$ | —<br>—<br>—<br>— | —<br>—<br>—<br>— | —<br>—<br>—<br>— | —<br>$\uparrow\uparrow$<br>—<br>— | —<br>$\downarrow\downarrow$<br>$\downarrow\downarrow$<br>— | —<br>—<br>—<br>— | $\pi_{2p_y}, \pi_{2p_z}$<br>$\sigma_{2p}$ | $\downarrow\uparrow$<br>$\downarrow\downarrow$<br>$\downarrow\downarrow$<br>$\downarrow\downarrow$ | $\downarrow\downarrow$<br>$\downarrow\downarrow$<br>$\downarrow\downarrow$<br>$\downarrow\downarrow$ | $\downarrow\uparrow$<br>$\downarrow\downarrow$<br>$\downarrow\downarrow$<br>$\downarrow\downarrow$ |
| Paramagnetic?                       | no   | no               | no               | no               | yes                               | no   | no               |   | yes  | no   | no   |
| Bond order                          | 1  | 0                | 1                | 0                | 1                                 | 2  | 3                |   | 2  | 1  | 0  |
| Observed bond length (Å)            | 0.74   | —                | 2.67             | —                | 1.59                              | 1.31   | 1.09             |   | 1.21   | 1.43   | —  |
| Observed bond energy (kJ/mol)       | 436  | —                | 110              | 9                | $\approx 270$                     | 602  | 945              |   | 498  | 155  | —  |

<sup>a</sup>Electron distribution in molecular orbitals, bond order, bond length, and bond energy of homonuclear diatomic molecules of the first- and second-period elements. Note that nitrogen molecules,  $N_2$ , have the highest bond energies listed; they have a bond order of three. The species  $C_2$  and  $O_2$ , with a bond order of two, have the next highest bond energies.

<sup>b</sup>Exists only in the vapor state at elevated temperatures.

<sup>c</sup>Unknown species.

TD: \* $\text{O}_2$  ( $\Sigma e = 16$ , không xáo trộn năng lượng) (chọn trục x là trục liên nhâ):

$$\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2} \sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_x^2 (\pi_y^2 \pi_z^2) (\pi_y^{*1} \pi_z^{*1}). \quad \text{BLK} = \frac{1}{2}(10-6) = 2. \text{ Thuận từ.}$$

\* $\text{N}_2$  ( $\Sigma e = 14$ , xáo trộn năng lượng) (chọn trục x là trục liên nhâ):

$$\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2} \sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} (\pi_y^2 \pi_z^2) \sigma_x^2. \quad \text{BLK} = \frac{1}{2}(10-4) = 3. \text{ Nghịch từ.}$$

- Các phân tử hai nguyên tử khác loại của những nguyên tố chu kỳ II:** Các MO tạo thành tương tự trường hợp phân tử 2 nguyên tử cùng loại chu kỳ II. **Chỉ cần có một nguyên tử có bán kính lớn ( $\text{Li} \rightarrow \text{N}$ ) thì phân tử có xáo trộn năng lượng.**

\***Chú ý:**  $\text{N}_2$ ;  $\text{CO}$ ;  $\text{CN}^-$ ;  $\text{NO}^+$  có công thức e phân tử giống hệt nhau.

| Phân tử, ion           | $\text{N}_2$                            | $\text{CO}$                             | $\text{CN}^-$                           | $\text{NO}^+$                           |
|------------------------|---|---|---|---|
| Tổng số e              | 14                                      | 14                                      | 14                                      | 14                                      |
| $\sigma_x^*$           | —                                       | —                                       | —                                       | —                                       |
| $\pi_y^*, \pi_z^*$     | — —                                     | — —                                     | — —                                     | — —                                     |
| $\sigma_x$             | $\downarrow\uparrow$                    | $\downarrow\uparrow$                    | $\downarrow\uparrow$                    | $\downarrow\uparrow$                    |
| $\pi_y, \pi_z$         | $\downarrow\uparrow \downarrow\uparrow$ | $\downarrow\uparrow \downarrow\uparrow$ | $\downarrow\uparrow \downarrow\uparrow$ | $\downarrow\uparrow \downarrow\uparrow$ |
| $\sigma_{s*}$          | $\downarrow\uparrow$                    | $\downarrow\uparrow$                    | $\downarrow\uparrow$                    | $\downarrow\uparrow$                    |
| $\sigma_s$             | $\downarrow\uparrow$                    | $\downarrow\uparrow$                    | $\downarrow\uparrow$                    | $\downarrow\uparrow$                    |
| Bậc liên kết           | 3                                       | 3                                       | 3                                       | 3                                       |
| Độ dài liên kết (Å)    | 1,10                                    | 1,13                                    | 1,14                                    | 1,06                                    |
| Năng lượng lk (kJ/mol) | 940                                     | 1073                                    | 1004                                    | 1051                                    |
| Tù tính                | nghịch từ                               | nghịch từ                               | nghịch từ                               | nghịch từ                               |

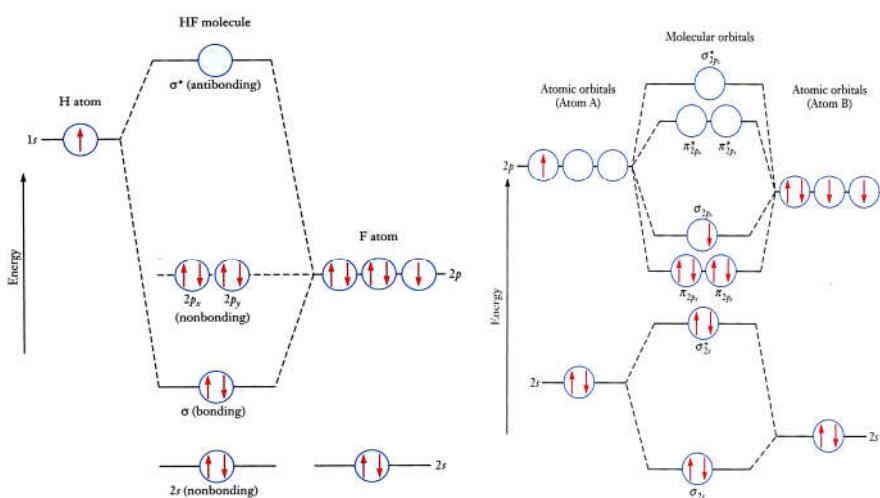
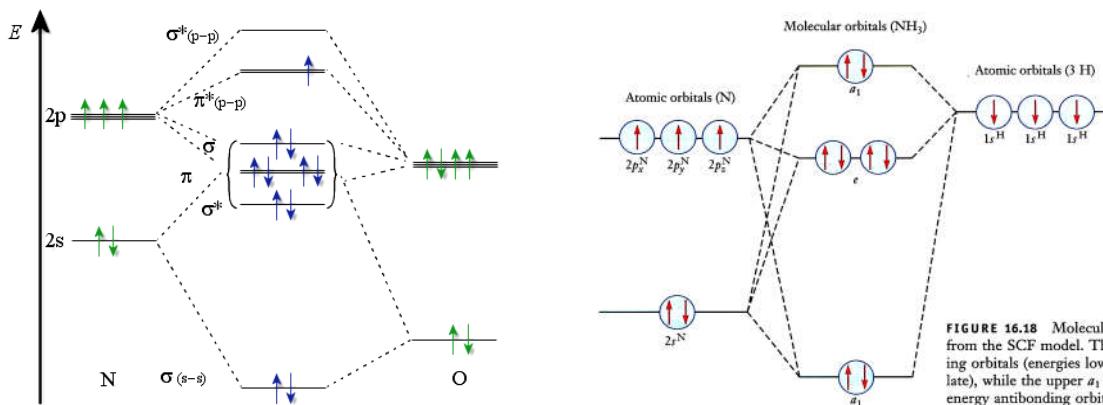


FIGURE 16.8 Correlation diagram for diatomic molecules, A-B. Electronegative atom (O) is shown for BO.



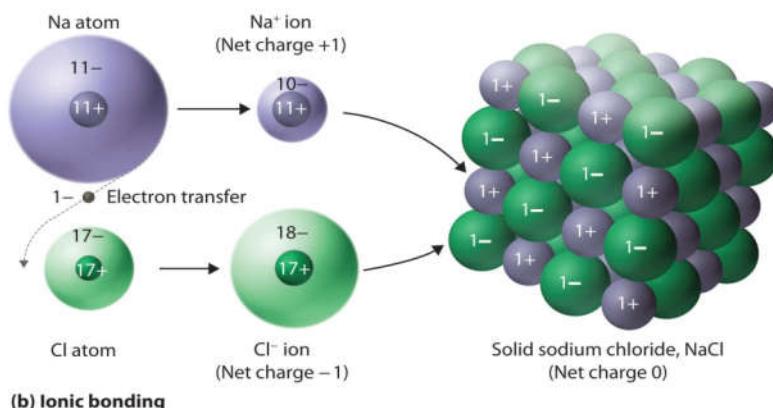
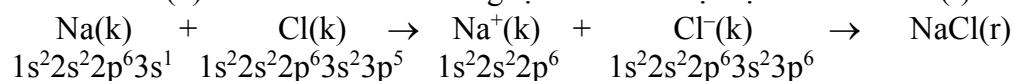
Hình 4.9. MO một số hợp chất khác

### III- Liên kết ion

#### 1. Thuyết tĩnh điện về liên kết ion (Kossel)

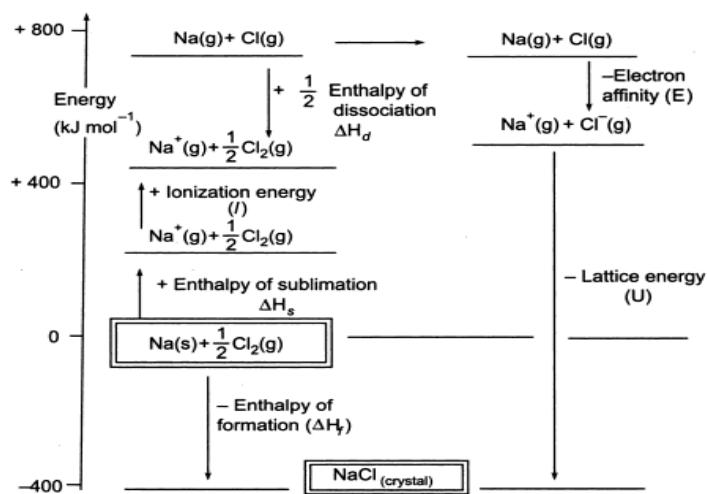
Sự hình thành liên kết ion xảy ra gồm hai giai đoạn:

- Các nguyên tử (k) trao đổi e cho nhau tạo thành các ion (k).
- Các ion (k) trái dấu hút nhau bằng lực hút tĩnh điện tạo tinh thể ion (r).



Hình 4.9. Liên kết ion  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$

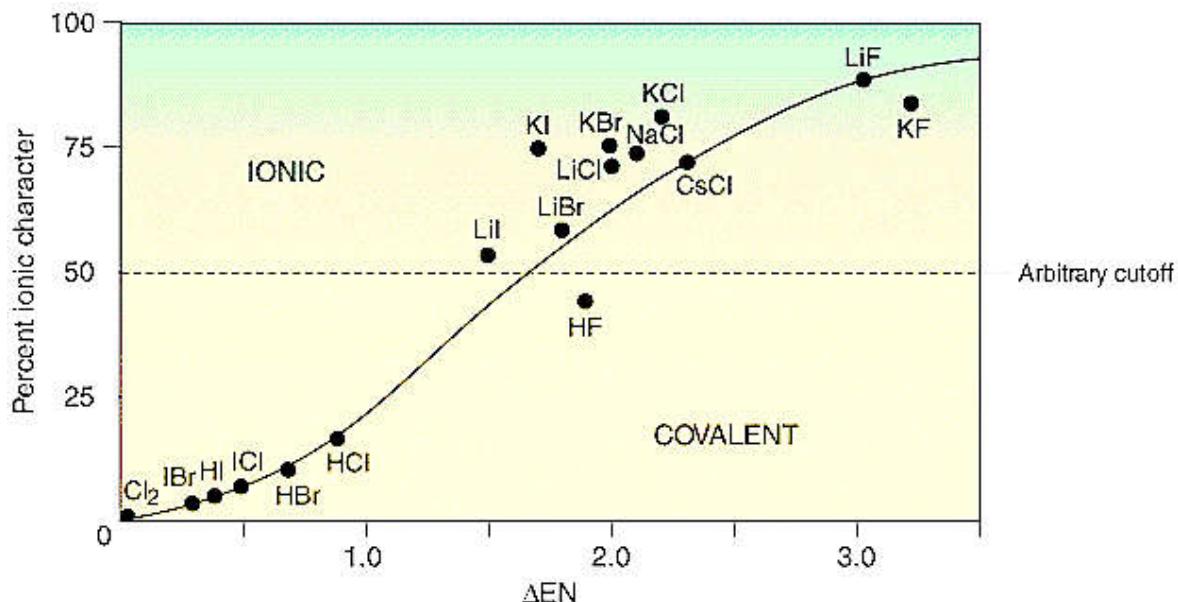
\*Thực tế quá trình tạo thành tinh thể ion bao gồm nhiều giai đoạn như sau:



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

- Khả năng tạo liên kết ion phụ thuộc vào khả năng tạo ion của các nguyên tố:
  - Các nguyên tố có năng lượng ion hóa càng nhỏ (kim loại kiềm, kiềm thổ) càng dễ tạo cation
  - Các nguyên tố có ái lực e càng âm (halogen) càng dễ tạo anion
- Chênh lệch độ âm điện của các nguyên tử càng lớn liên kết tạo thành có độ ion càng lớn:

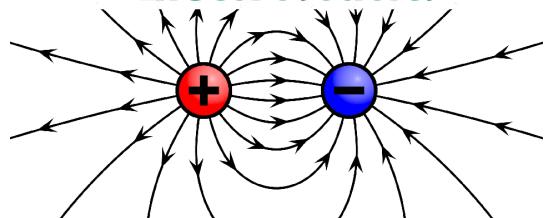
| $\Delta\chi$ | Độ ion, % | $\Delta\chi$ | Độ ion, % | $\Delta\chi$ | Độ ion, % |
|--------------|-----------|--------------|-----------|--------------|-----------|
| 0.2          | 1         | 1.4          | 39        | 2.6          | 82        |
| 0.6          | 9         | 1.8          | 55        | 3.0          | 89        |
| 1.0          | 22        | 2.2          | 70        | 3.2          | 92        |



- ### 3. Tính chất của liên kết ion: do các ion được xem như các quả cầu tích điện có trường điện phân bố đồng đều về mọi hướng nên có các tính chất là:

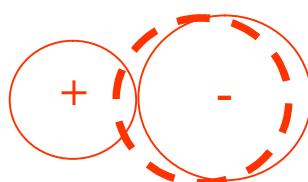
- Không bão hòa
- Không định hướng
- Phân cực rất mạnh

### Electrostatics



### 4. Sự phân cực ion:

- Định nghĩa:** Sự phân cực ion là sự chuyển dịch đám mây e ngoài cùng so với hạt nhân của một ion dưới tác dụng của điện trường của ion khác.



Hình 4.10. Sự phân cực ion

Do sự phân cực ion này mà các đám mây e của cation và anion không hoàn toàn tách rời nhau mà che phủ nhau một phần → Không có liên kết ion 100%. Trong liên kết ion có một phần liên kết cộng hóa trị.

- **Các yếu tố ảnh hưởng đến sự phân cực ion:** sự phân cực của các ion xảy ra với mức độ khác nhau phụ thuộc vào điện tích, kích thước và cấu hình e của chúng.
  - *Khả năng bị phân cực* của ion càng lớn khi lực hút của hạt nhân tới e ngoài cùng càng yếu, sự bị phân cực xảy ra mạnh chủ yếu đối với anion.
    - độ bị phân cực sõi nhỏ nhất ở các ion có cấu hình khí tro 8e:  $ns^2np^6$
    - độ bị phân cực sõi lớn nhất ở các ion có cấu hình 18e:  $ns^2np^6(n-1)d^{10}$
  - *Tác dụng phân cực* của ion càng lớn khi điện trường của nó tạo ra càng mạnh, tác dụng phân cực chủ yếu xét đối với cation.
    - Điện tích ion q tăng → mật độ điện tích tăng → độ phân cực tăng
    - Kích thước ion tăng → mật độ điện tích giảm → độ phân cực giảm
- **Ảnh hưởng của sự phân cực ion đến tính chất các hợp chất ion**
  - *Độ điện ly:* **Sự phân cực ion** ↑ → tính cộng hòa trị ↑ → tính ion ↓ → **độ điện ly** ↓
  - *Độ bền:* **Sự phân cực ion** ↑ → tính cộng hòa trị ↑ → điện tích hiệu dụng ion ↓ → lực hút giữa các ion ↓ → **năng lượng mạng lưới ion U** ↓ → **độ bền của tinh thể ion** ↓, **nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ phân ly** ↓

| Chất                 | <b>LiF</b>              | <b>LiCl</b>             | <b>LiBr</b>             | <b>LiI</b>              | R ion X⁻ ↑ → Độ bị phân cực của các X⁻ ↑ → tính cht ↑ → tính ion ↓ → T <sub>nc</sub> ↓                            |
|----------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|---|
| T <sub>nc</sub> , °C | 848                     | 607                     | 550                     | 469                     |   |
| Chất                 | <b>MgCO<sub>3</sub></b> | <b>CaCO<sub>3</sub></b> | <b>SrCO<sub>3</sub></b> | <b>BaCO<sub>3</sub></b> | R ion M <sup>2+</sup> ↑ → Khả năng phân cực của các M <sup>2+</sup> ↓ → tính cht↓ → tính ion↑ → T <sub>nc</sub> ↑ |
| T <sub>nc</sub> , °C | 600                     | 897                     | 1100                    | 1400                    |   |

- *Độ tan* của hợp chất ion phụ thuộc chủ yếu vào: năng lượng mạng lưới tinh thể U và năng lượng hydrat hóa của cation E<sub>h</sub>
  - U ↑ → độ tan ↓
  - Khả năng phân cực nước của cation ↑ → lực hút tĩnh điện giữa cation và lưỡng cực nước ↑ → E<sub>h</sub> ↑ → độ tan ↑

| Muối                    | CaSO <sub>4</sub> | SrSO <sub>4</sub> | BaSO <sub>4</sub> |
|-------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Độ tan (mol/l)          | $8 \cdot 10^{-3}$ | $5 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-5}$ |
| U (kJ/mol)              | 2347              | 2339              | 2262              |
| E <sub>h</sub> (kJ/mol) | 1703              | 1598              | 1444              |

#### IV. LIÊN KẾT KIM LOAI

##### 1. Các tính chất của kim loại:

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

## 2. Cấu tạo kim loại và liên kết kim loại

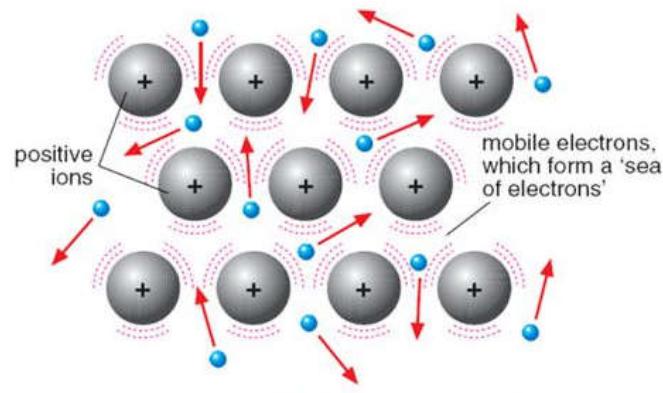
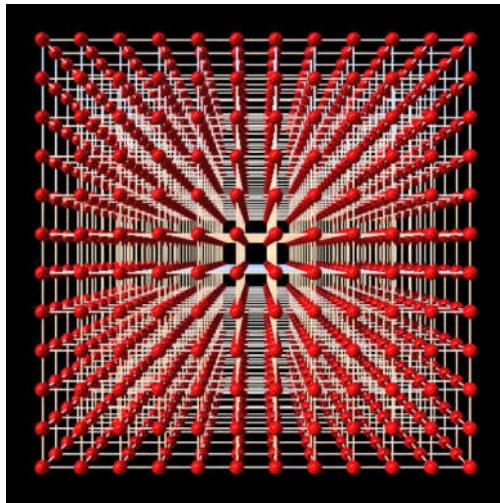


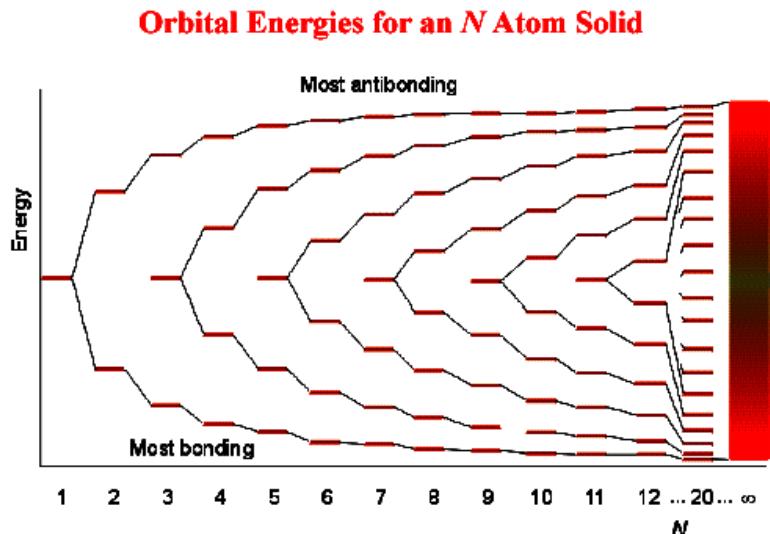
Figure 6.27 Bonding in metals

Hình 4.11. Mạng tinh thể kim loại và “Biển electron” trong mạng tinh thể kim loại

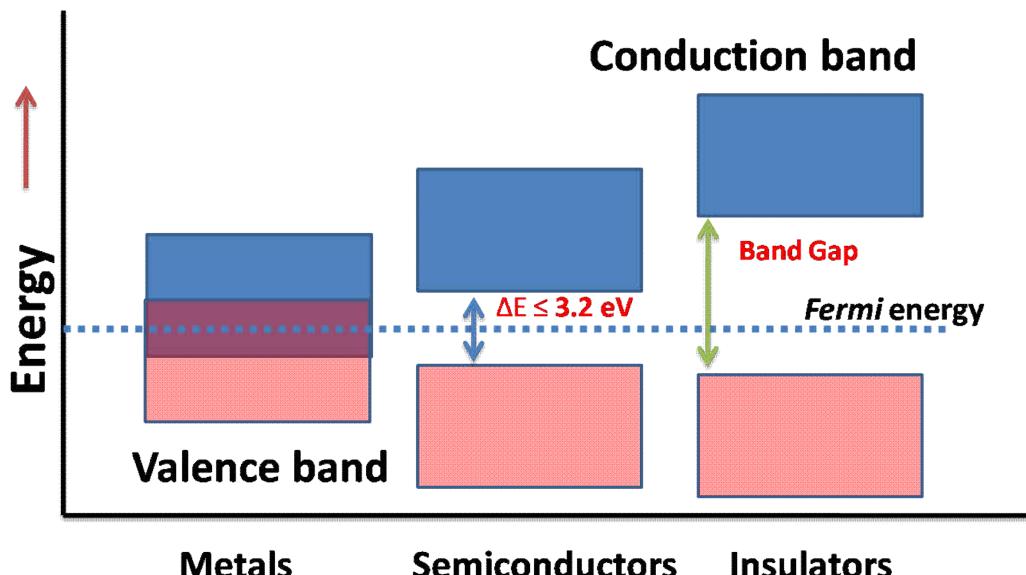
- Mạng tinh thể kim loại được tạo thành từ:
  - Những ion dương ở nút mạng tinh thể
  - Các e hóa trị tự do chuyển động hỗn loạn trong toàn bộ tinh thể kim loại → biển e → Liên kết có tính không định chỗ rất cao (liên kết rất nhiều tâm):

## 3. Thuyết miền năng lượng về cấu tạo kim loại (Energy band in solids):

- Coi mỗi tinh thể kim loại là một đại phân tử có khoảng  $10^{23}$  tâm/ $1\text{cm}^3$
- Giải phương trình sóng Schrodinger cho hệ  $10^{23}$  nguyên tử theo **phương pháp MO:**
  - Hai AO tổ hợp với nhau tạo thành hai MO có năng lượng khác nhau
  - Từ n AO tổ hợp với nhau sẽ tạo thành n MO có các mức năng lượng khác nhau.
  - Nếu  $n \rightarrow \infty$  các mức năng lượng rất gần nhau (cách nhau khoảng  $10^{-22}\text{eV}$ ) → Tạo thành các **miền năng lượng** được xem như dải năng lượng liên tục
  - Tương ứng với các trạng thái năng lượng s, p, d, f... của nguyên tử trong tinh thể kim loại sẽ hình thành những miền năng lượng s, p, d, f...
  - Trong miền năng lượng các orbital trái đều trong toàn bộ tinh thể kim loại và cũng có đầy đủ tính chất như các MO
  - Các e phân bố trên các orbital của miền năng lượng theo các quy luật giống như trên các MO gồm: Nguyên lý ngoại trừ Pauli, nguyên lý vững bền, quy tắc Hund



- Miền năng lượng chứa các electron hóa trị gọi là **miền hóa trị (HOMO)**: (*highest occupied molecular orbitals*)
- Miền năng lượng không chứa các e, nằm trên miền hóa trị gọi là **miền dẫn (LUMO)**: (*lowest unoccupied molecular orbitals*)
- Nếu miền hóa trị và miền dẫn không che phủ nhau, khoảng cách giữa hai miền gọi là **miền cấm**



Hình 4.12. Miền hóa trị - miền dẫn - miền cấm

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

##### a. Kim loại:

- Trong kim loại, **miền hóa trị và miền dẫn che phủ hoặc tiếp xúc nhau**, không có miền cấm
- Miền hóa trị của kim loại có thể được điền đầy hay không được điền đầy e
- Ví dụ:
  - Các kim loại nhóm IA có cấu hình electron  $ns^1$  → Miền hóa trị là miền s chỉ điền đầy một nửa → Miền dẫn bao gồm một nửa miền hóa trị s còn trống và miền p → Miền dẫn và miền hóa trị tiếp xúc nhau
  - Các kim loại nhóm IIA có cấu hình electron  $ns^2$  → Miền hóa trị là miền s được điền đầy e, miền dẫn là miền p. Đối với các nguyên tố nhóm IIA, chênh lệch năng lượng giữa ns và np nhỏ → miền hóa trị và miền dẫn che phủ nhau
  - Dưới tác dụng của điện trường, các e từ miền hóa trị rất dễ chuyển lên những trạng thái năng lượng cao hơn còn tự do, tạo thành dòng e chuyển động có hướng → kim loại dẫn điện

##### b. Chất cách điện:

- Miền hóa trị điền đầy e.

- Miền dẫn cách miền hóa trị bằng **miền cấm có  $\Delta E > 3\text{eV}$**  → điện trường bình thường không đủ khả năng kích thích cho e chuyển từ miền hóa trị sang miền dẫn → không thể dẫn điện được → **chất cách điện**.

TD: **C kim cương** có bề rộng miền cấm  **$\Delta E = 7\text{eV}$** . (miền hóa trị là  $2\text{SP}^3$  bao hòa e, miền dẫn là  $3\text{S}^0$ )

### c. Chất bán dẫn:

- Miền hóa trị điền đầy e.
  - Miền dẫn cách miền hóa trị bằng **miền cấm có  $\Delta E$  không lớn ( $\leq 3.2 \text{ eV}$ )** → Khi kích thích bằng cách đun nóng, chiếu sáng hay pha thêm một ít nguyên tử khác, e có thể chuyển từ miền hóa trị sang miền dẫn → có thể dẫn điện được → **chất bán dẫn** (dẫn điện có điều kiện)
- TD: **Si** có cấu tạo giống hệt C kim cương nhưng bề rộng miền cấm  **$\Delta E = 1,12\text{eV}$**

## V. LIÊN KẾT VAN DER WAALS:

### 1. Bản chất

Liên kết Van der Waals là tương tác tĩnh điện giữa phân tử với phân tử.

### 2. Đặc điểm:

- Là loại liên kết xuất hiện giữa các phân tử với nhau.
- Có thể xuất hiện ở những khoảng cách tương đối lớn
- Có năng lượng nhỏ (**5 ÷ 10 kcal/mol**)
- Có tính không chọn lọc và không bão hòa
- Có tính cộng

### 3. Thành phần:

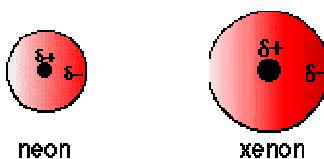
- Tương tác định hướng:** xuất hiện giữa các phân tử có cực → **tương tác lưỡng cực - lưỡng cực**. Tương tác định hướng ↑ khi moment lưỡng cực của phân tử ↑ và  $T^0 \downarrow$



- Tương tác cảm ứng:** xuất hiện giữa các phân tử có cực và không cực → **tương tác lưỡng cực - lưỡng cảm ứng**. Tương tác này chỉ đáng kể khi moment lưỡng cực của phân tử có cực lớn.



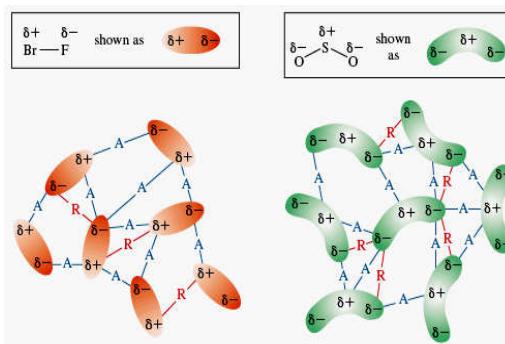
- Tương tác khuếch tán:** xuất hiện là nhờ lưỡng cực nhất thời của các phân tử → **tương tác lưỡng cực nhất thời - lưỡng cực nhất thời** ↑ khi moment lưỡng cực ↓ và khối lượng phân tử ↑



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

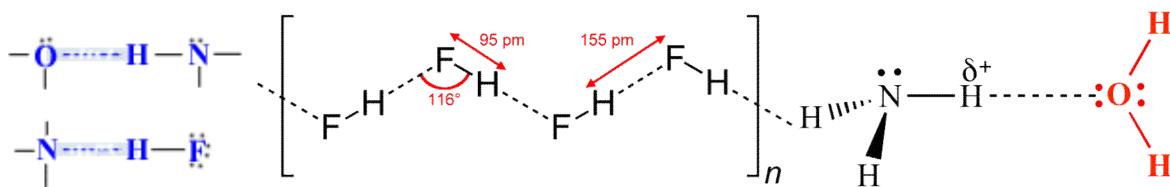
- $\text{SO}_2$  có cực dễ hóa lỏng hơn  $\text{CO}_2$

- $F_2(k)$ ,  $Cl_2(k)$ ,  $Br_2(l)$ ,  $I_2(r)$ : phân tử lượng tăng dần, liên kết VDW tăng dần



## VI. LIÊN KẾT HYDRO:

### Hydrogen Bonding



### 1. Khái niệm và bản chất của liên kết hydro

- Khi nguyên tử H liên kết với các nguyên tử có độ âm điện lớn như **F,O,N**; các cặp e liên kết bị lệch mạnh về phía F,O,N → H tích điện dương ( $H^{\delta+}$ ) gọi là H linh động.
- Các nguyên tử của các nguyên tố có độ âm điện lớn, kích thước nhỏ (mật độ điện tích âm lớn) như N, O, F ... hay các nguồn e  $\pi$  (liên kết bội, nhân thom ...) hoặc các cặp e không liên kết trên các nguyên tử được gọi là các nguồn giàu điện tử → có thể xem chúng tích điện âm ( $X^{\delta-}$ ).
- Liên kết hydro là liên kết đặc biệt của các nguyên tử H linh động với các nguồn giàu điện tử của phân tử khác (liên kết hydro liên phân tử) hay nguyên tử khác trong chính phân tử đó (liên kết hydro nội phân tử)
- Liên kết hydro vừa có bản chất điện vừa có bản chất cho - nhận

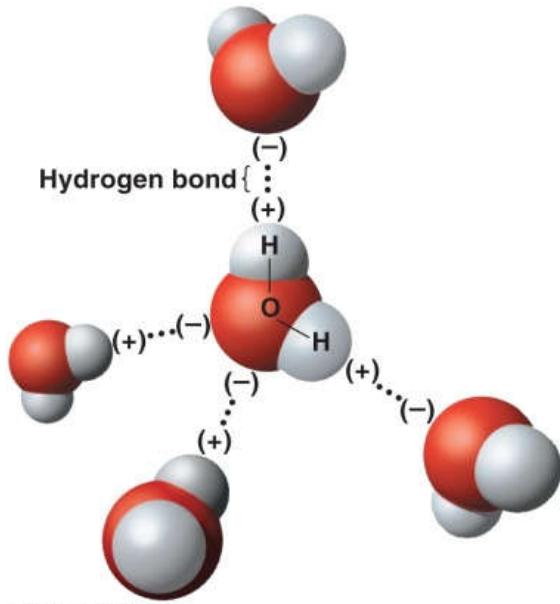
### 2. Đặc điểm:

- Liên kết hydro là loại liên kết yếu, yếu hơn nhiều so với liên kết cộng hóa trị nhưng mạnh hơn liên kết Van der Waals ( năng lượng từ **5 – 40 kcal/mol**).
- Liên kết hydro càng bền khi  $X^{\delta-}$  và  $H^{\delta+}$  có giá trị  $\delta$  càng lớn.

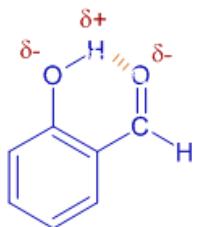
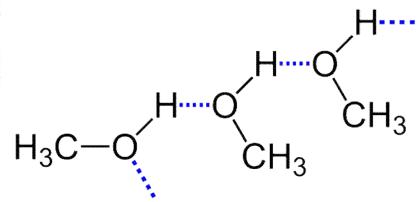
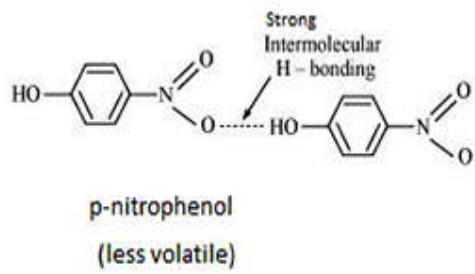
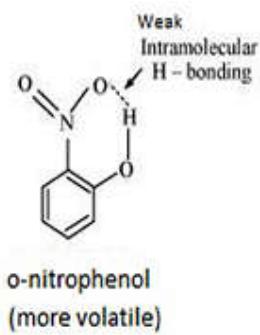
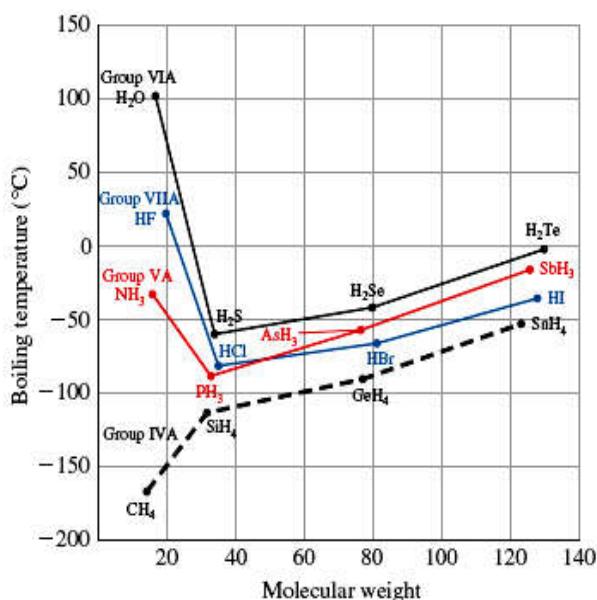
### 3. Ảnh hưởng của liên kết hydro đến tính chất của các chất:

Liên kết hydro làm:

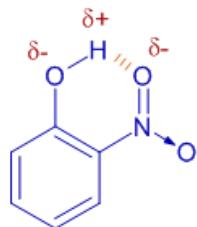
- Tăng nhiệt độ sôi, nhiệt độ nóng chảy của các chất có liên kết hydro.
- Giảm độ acid của dung dịch.
- Tăng độ tan trong dung môi.
- Trong sinh học, liên kết hydro giúp tạo các cấu trúc bậc cao cho glucid, protid...



Copyright © 2000 Pearson Education, Inc.



Intramolecular hydrogen bonding in  
ortho hydroxy benzaldehyde  
(salicylaldehyde)



Intramolecular hydrogen bonding in ortho-nitrophenol

