

CHƯƠNG II

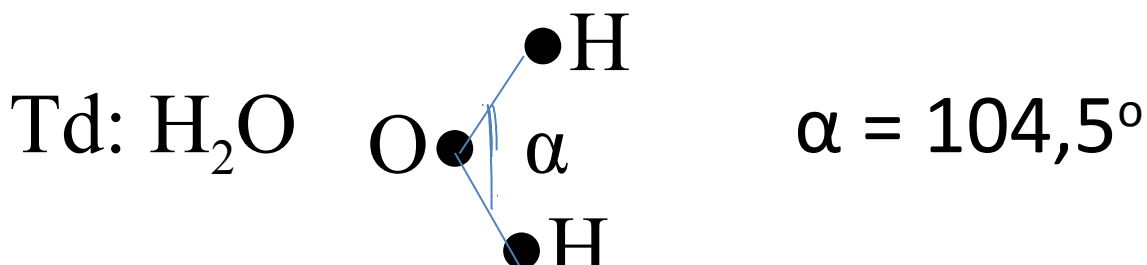
LIÊN KẾT HÓA HỌC

I. Các đặc trưng của liên kết hóa học

1. Độ dài liên kết: là khoảng cách ngắn nhất nối liên 2 hạt nhân của 2 nguyên tử tham gia liên kết

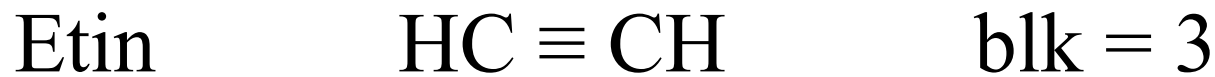
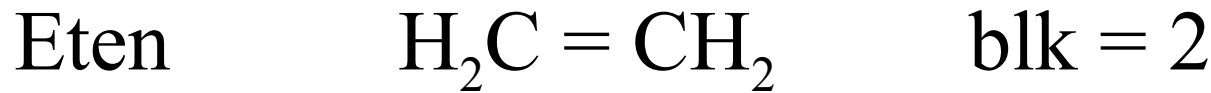
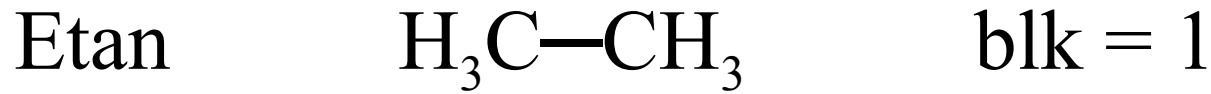
Liên kết	H—F	H—Cl	H—Br	H—I
d(A°)	0,92	1,28	1,42	1,62

2. Góc liên kết: là góc tạo thành bởi 2 đoạn thẳng tưởng tượng nối liên nhân nguyên tử với 2 nhân của 2 nguyên tử liên kết với nó.



3. Bậc liên kết:

Là số mỗi liên kết được hình thành giữa 2 nguyên tử

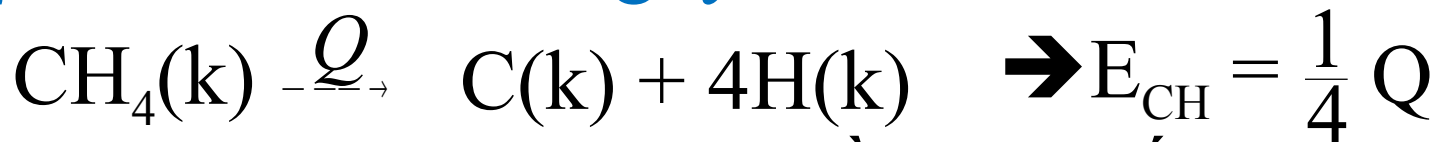


4. Năng lượng liên kết



: Q là nhiệt hấp thu của pư $Q > 0 \rightarrow E_{\text{AB}} = Q$

β . Phân tử nhiều nguyên tử:



$E_{\text{AB}} > 0$ và $E_{\text{AB}} \uparrow \rightarrow$ độ bền liên kết $\uparrow$

$\text{Blk} \uparrow \rightarrow E_{\text{AB}}, \text{đblk}, \uparrow$ nhưng $d_{\text{AB}} \downarrow$

5. Các loại liên kết.

Gồm:

Liên kết ion

Liên kết cộng hóa trị

Liên kết Hidro

Lực Van Der Waals

Liên kết trong phức chất

} Các loại liên kết yếu

Để phân biệt lk ion và lkcht ta có thể căn cứ vào độ âm điện của 2 nguyên tử tham gia liên kết.

$$\text{Lk (AB)} \left\{ \begin{array}{l} 0 \leq |\chi_A - \chi_B| < 1,7 \rightarrow \text{lkcht} \\ |\chi_A - \chi_B| \geq 1,7 \rightarrow \text{lk ion} \end{array} \right.$$

II. LIÊN KẾT CỘNG HÓA TRỊ

1. Nguyên tắc:

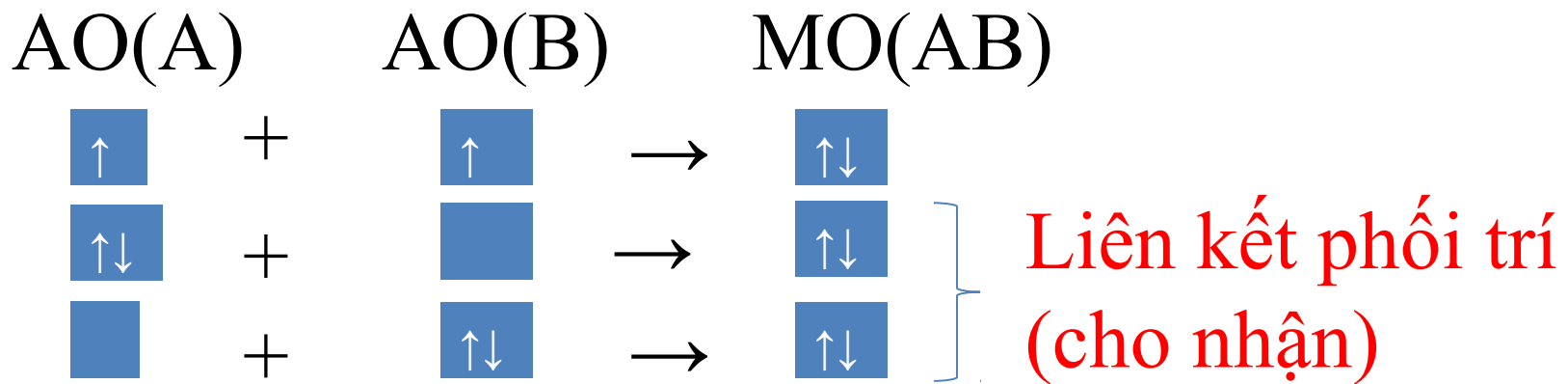
Liên kết AB: $0 \leq |\chi_A - \chi_B| < 1,7 \rightarrow \text{lkct}$

Khi 2 nguyên tử A và B tiến lại gần nhau, các AOht của chúng tiến lại gần nhau, đến 1 khoảng cách xđ các AO của chúng sẽ che phủ lên nhau

$\rightarrow$ các Orbital phân tử: **Molecular Orbital (MO)**

* **MO** là vùng không gian quanh 2 nhân, trên đó xác suất tìm thấy e cực đại từ 90 $\rightarrow$ 99%

Mỗi MO cũng chỉ chứa tối đa 2e với spin ngược chiều.



- Chỉ có các AO hóa trị(AO chứa các e hóa trị) mới tham gia che phủ tạo liên kết.

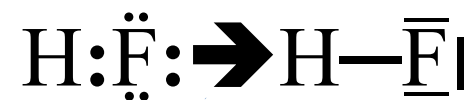
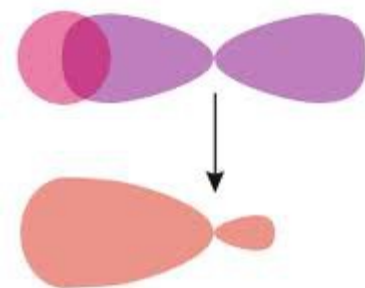
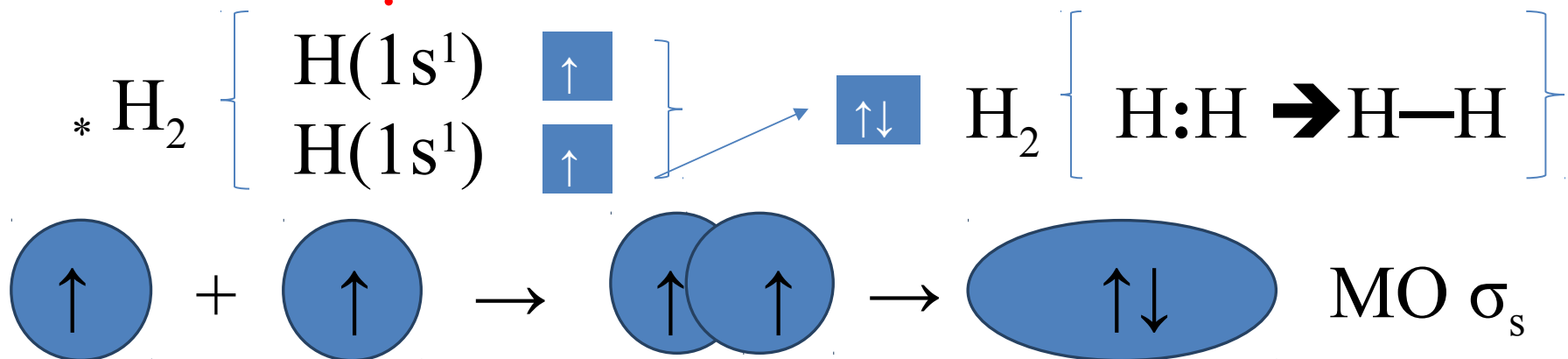
- Quy tắc che phủ hữu hiệu

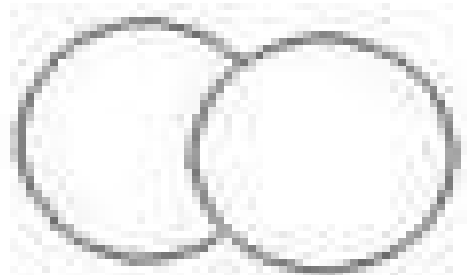
- * Che phủ cực đại: các AO tiến lại với nhau theo hướng như thế nào để cho các AO che phủ lên nhau càng nhiều càng tốt

- * $\Delta E_{2AO} \downarrow$

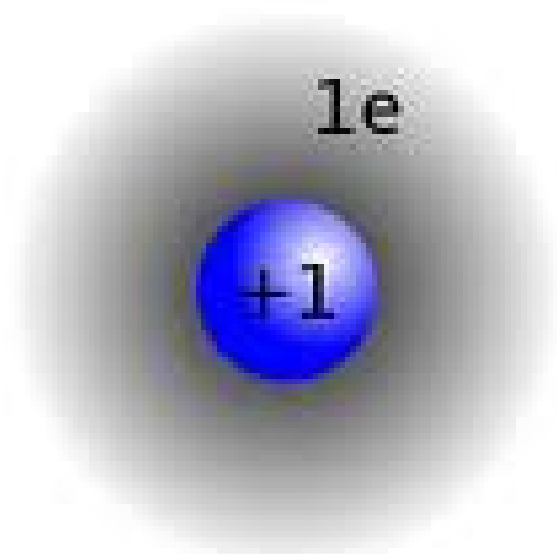
Che phủ hữu hiệu $\uparrow \Rightarrow$ độ bền lk $\uparrow$

2. Các thí dụ:

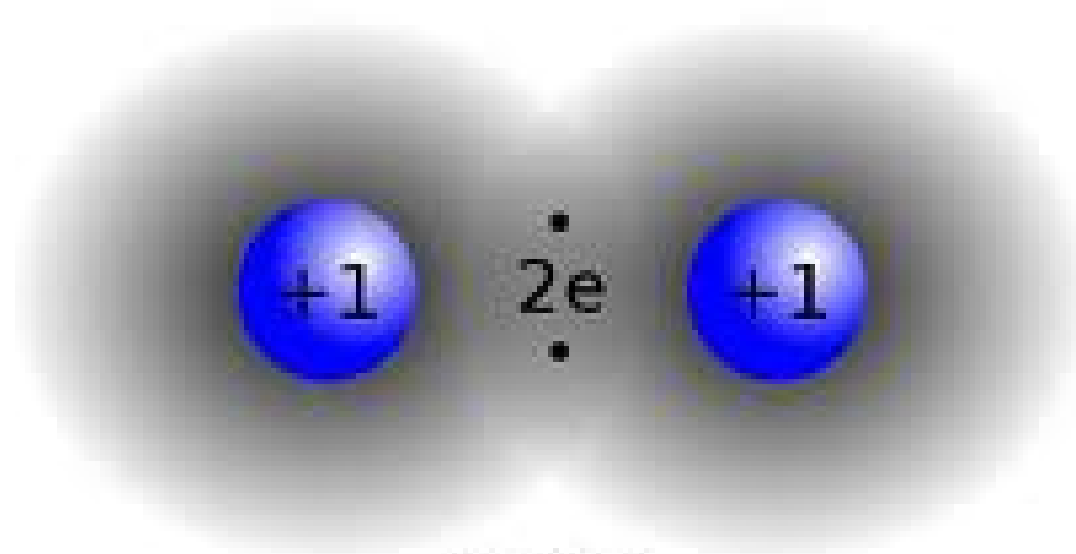




sigma bond; s-s overlap

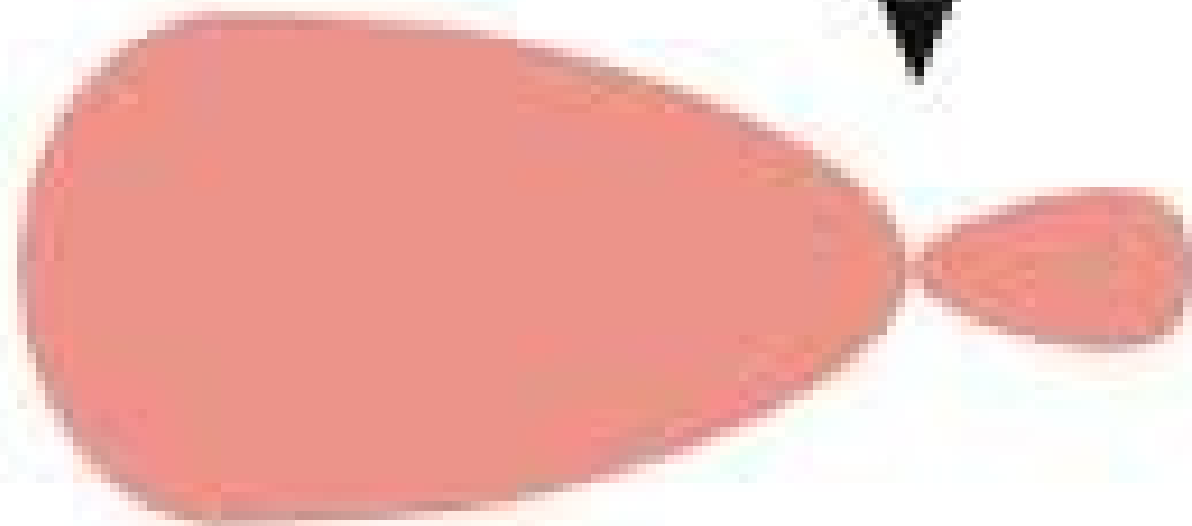
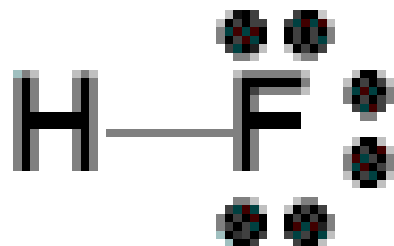
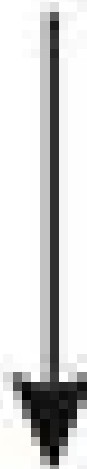
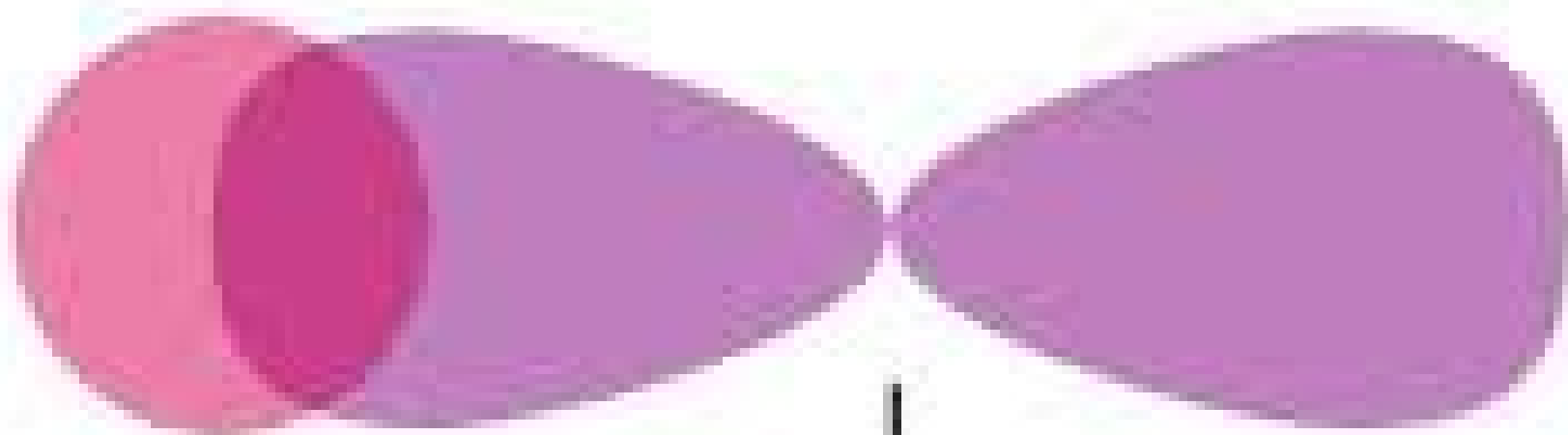


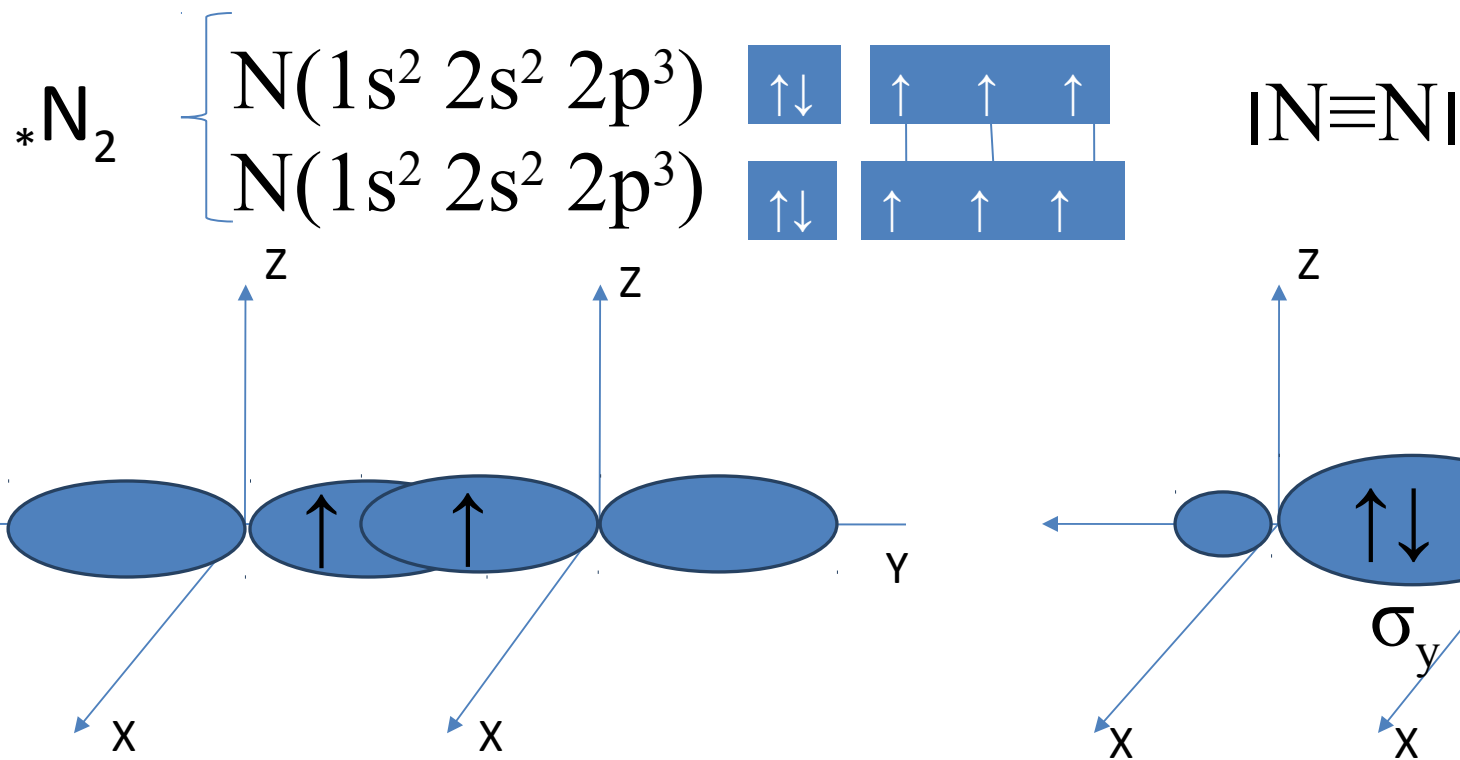
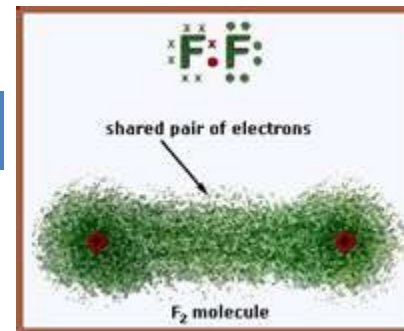
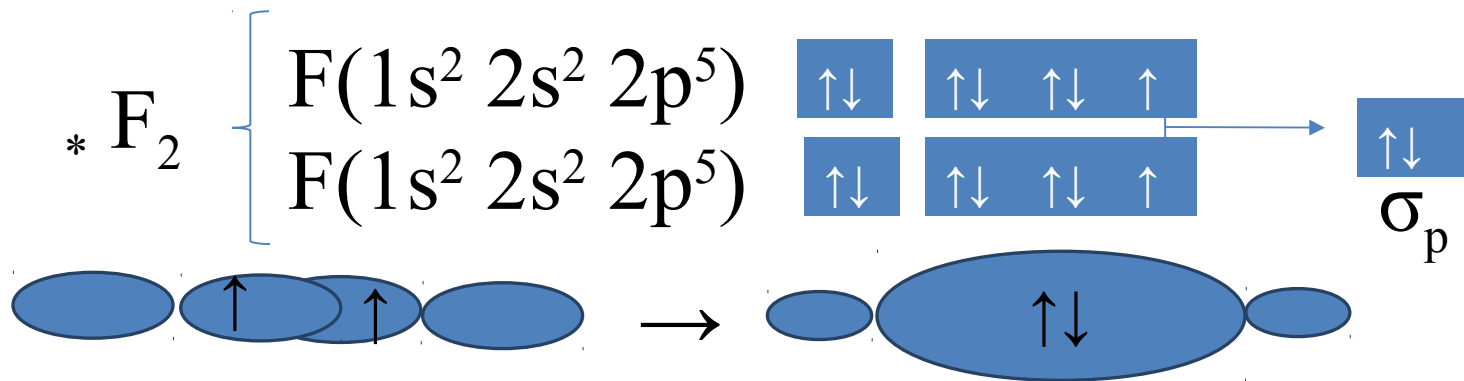
$\cdot H$



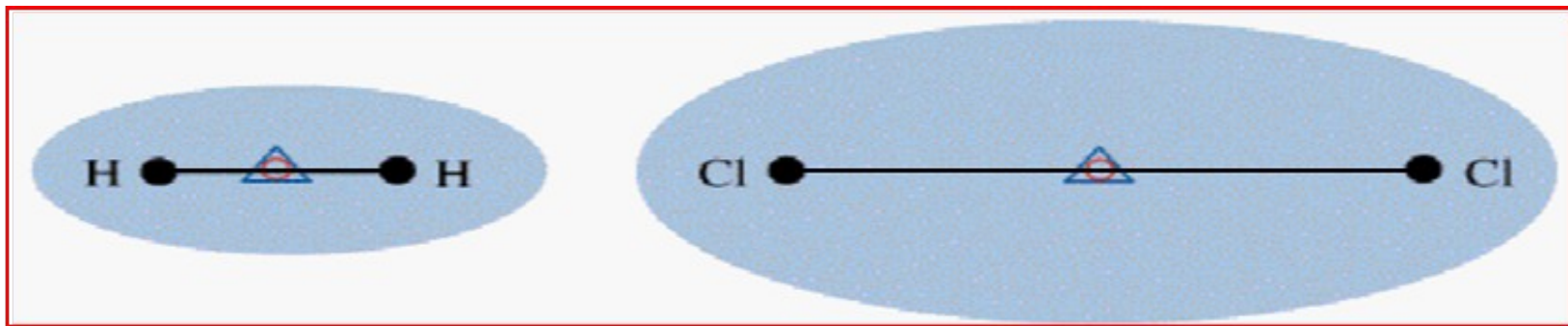
$H:H$

$H-H$

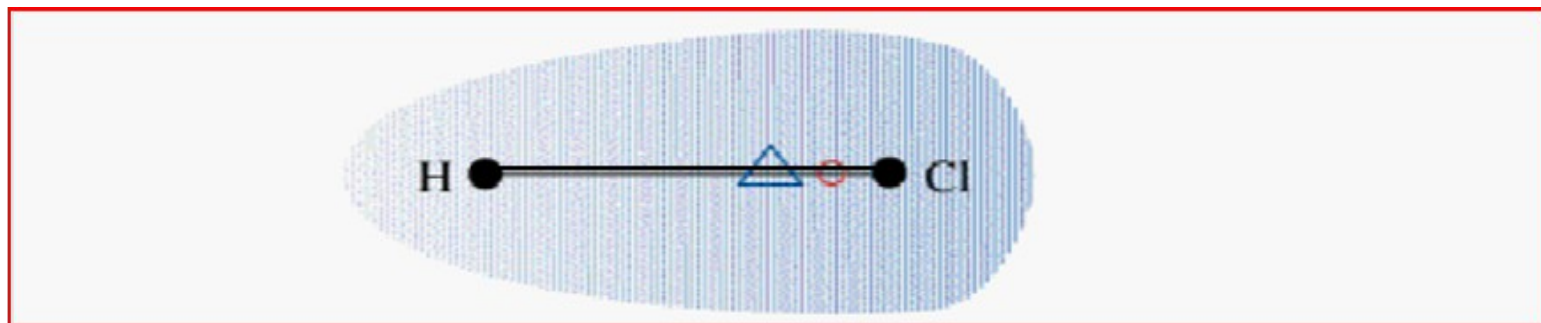


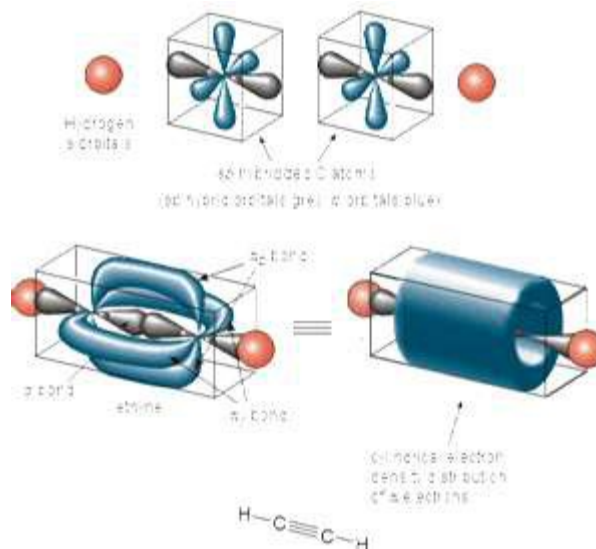
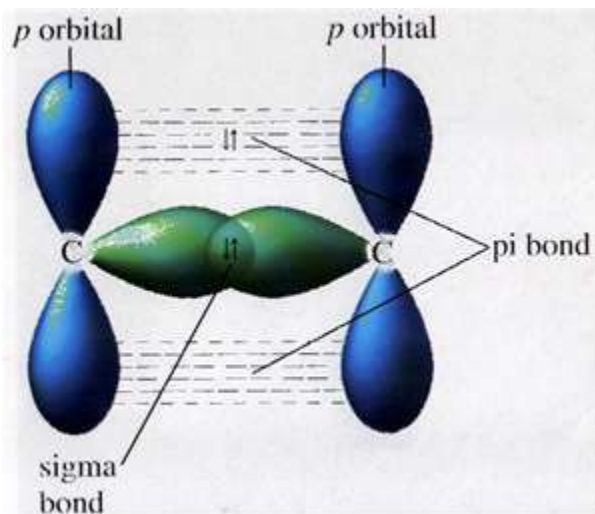
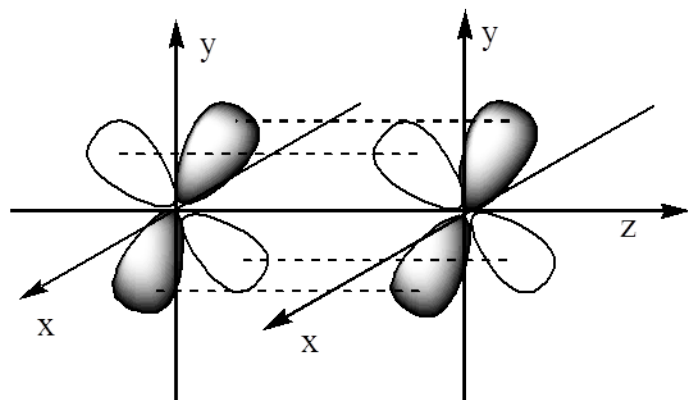
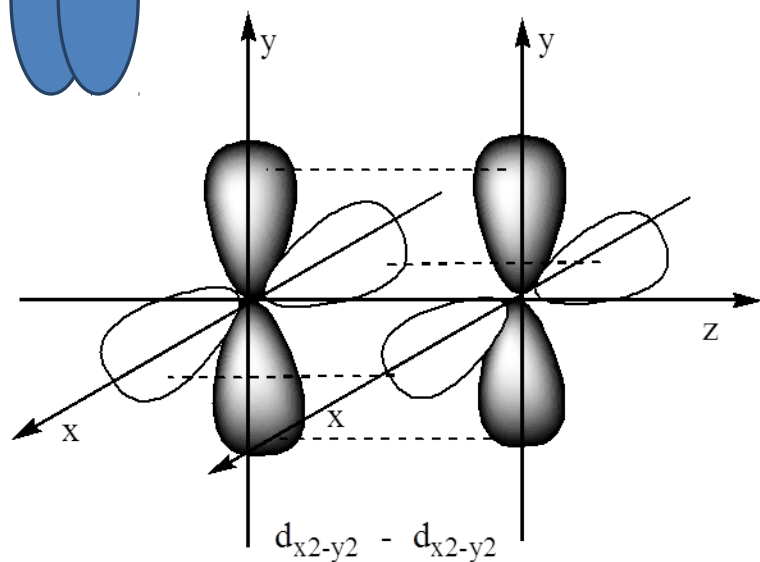
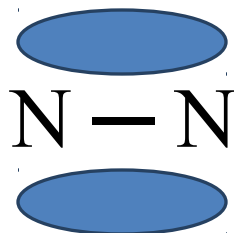
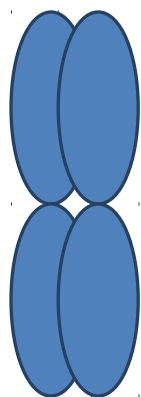


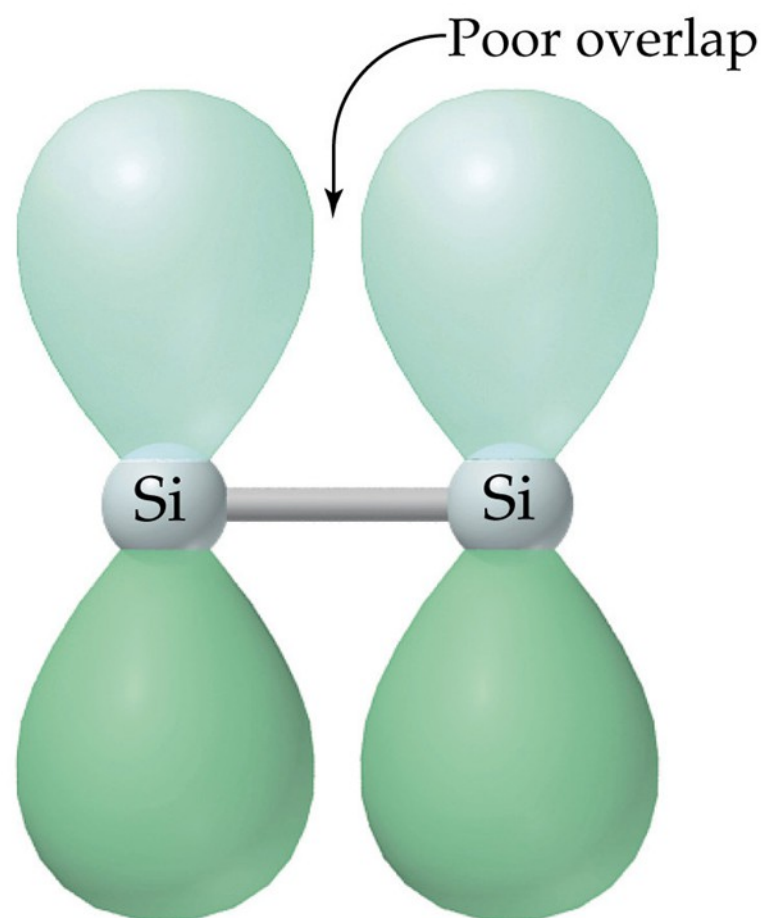
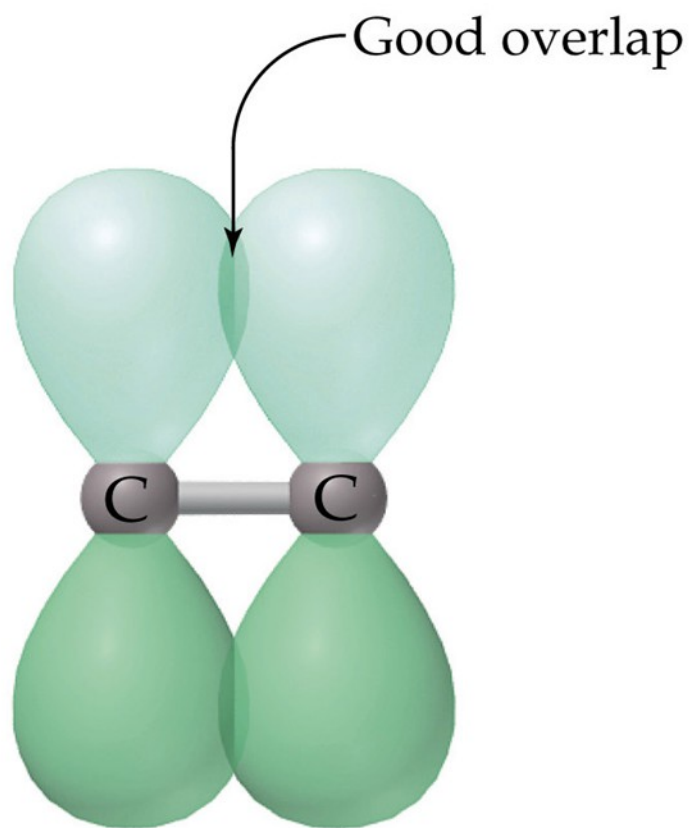
H_2 ,
 Cl_2 :

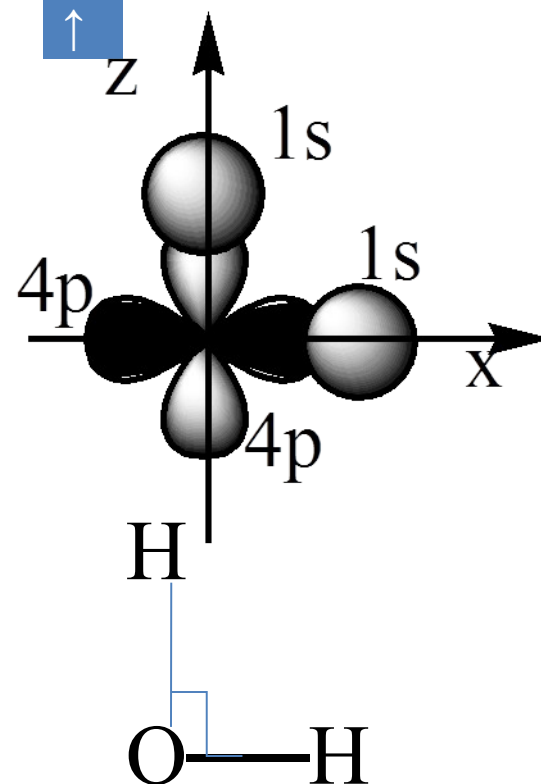
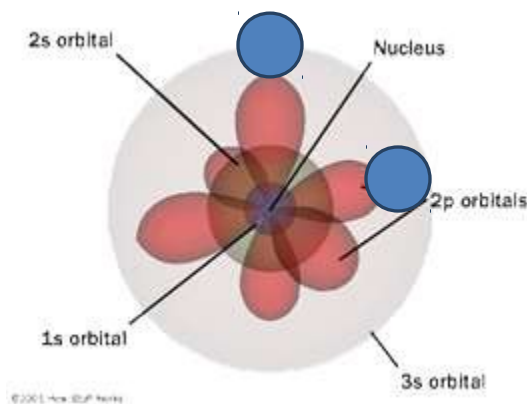
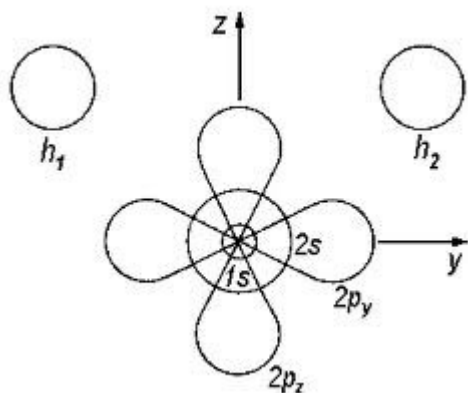
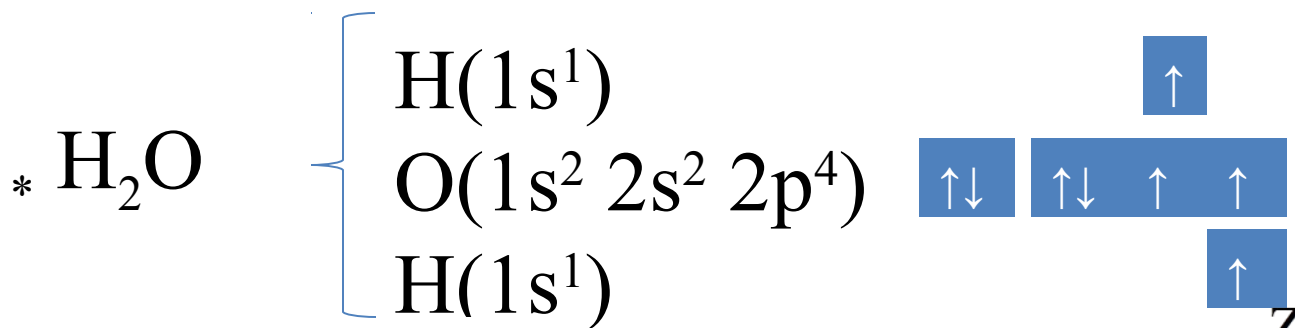


HCl :

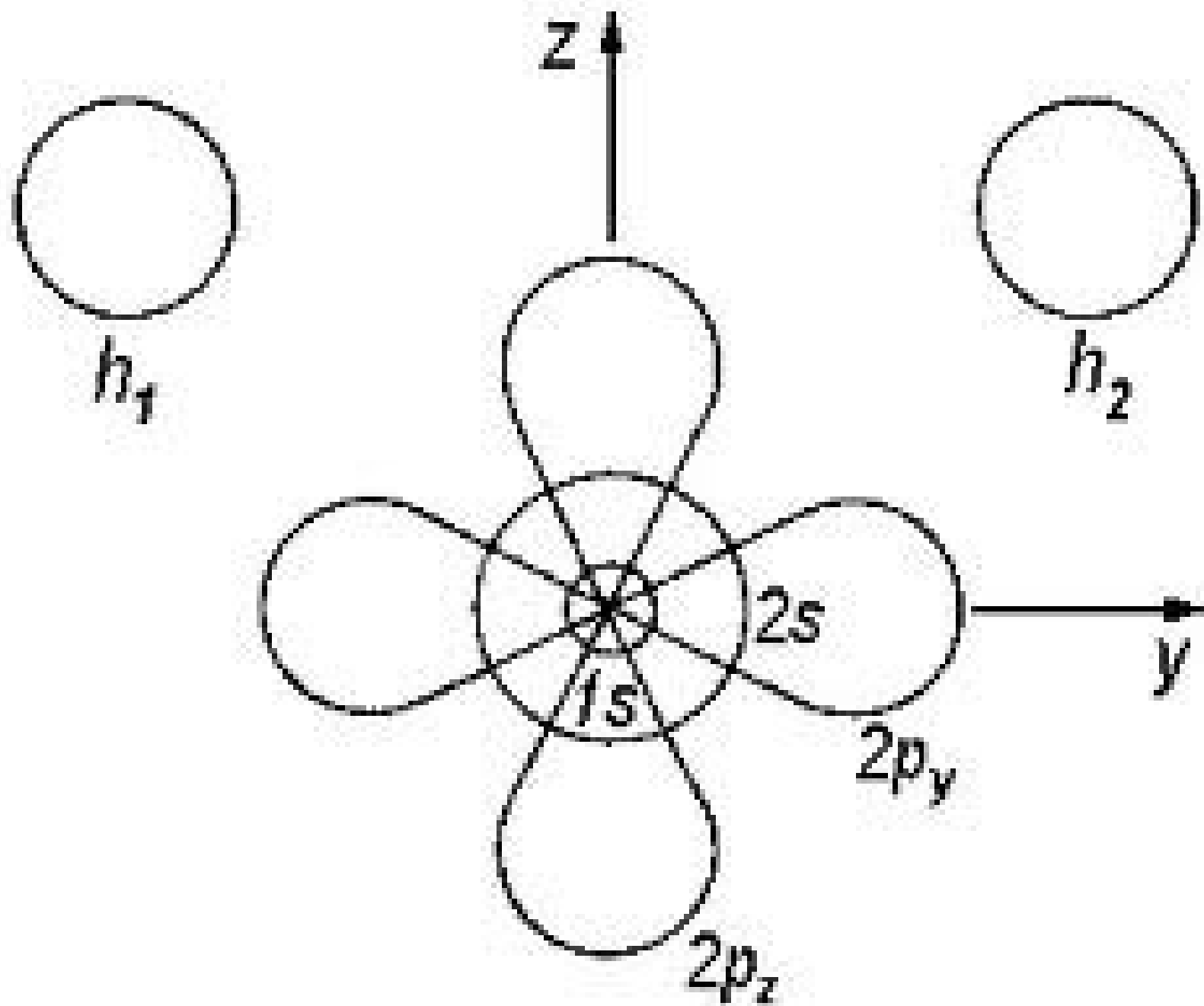


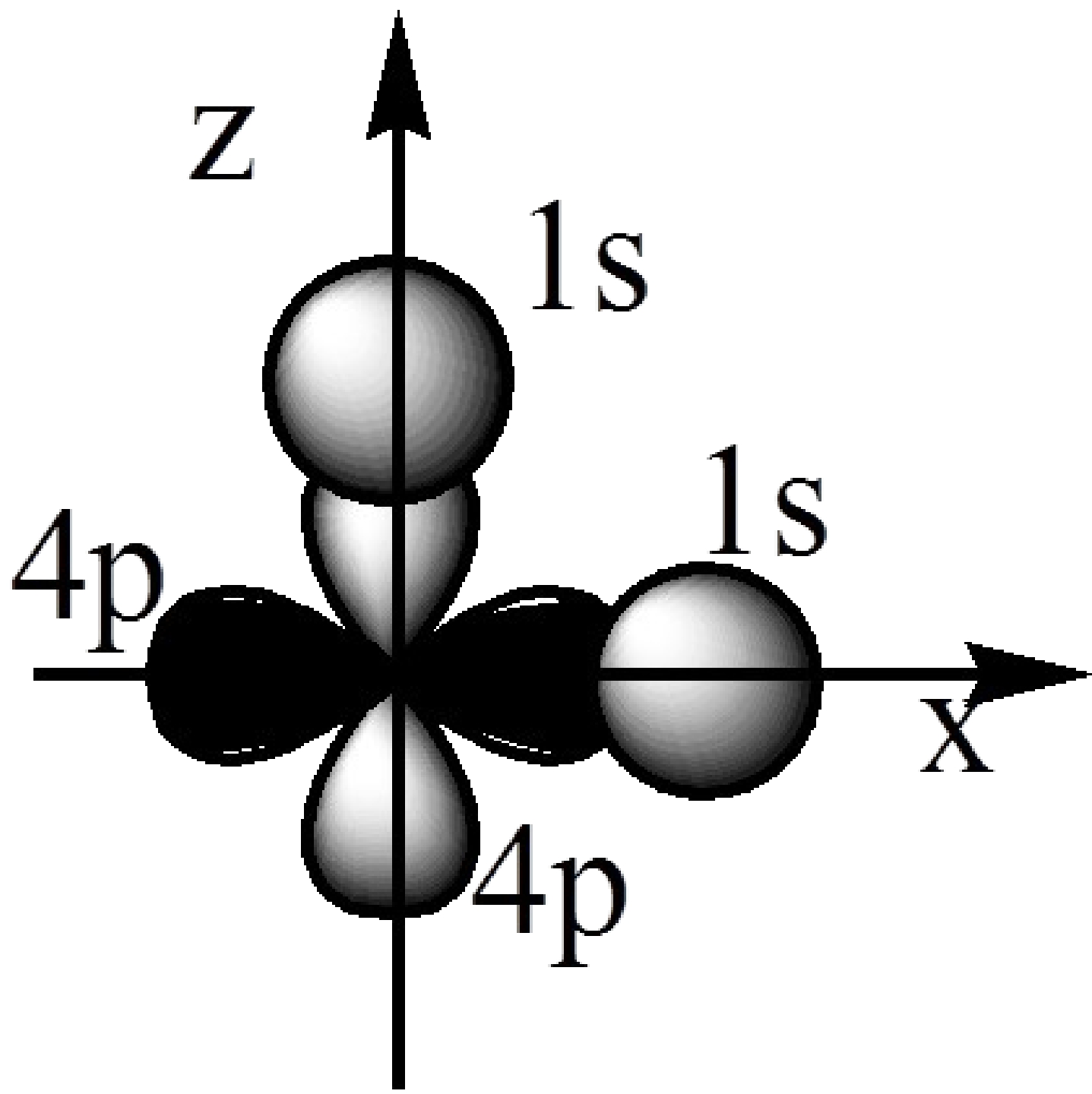


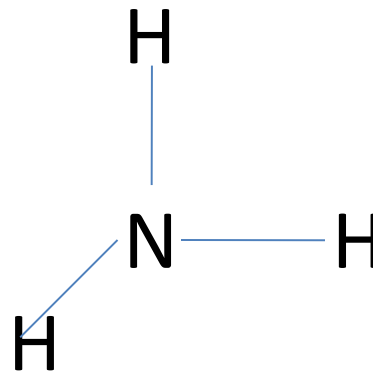
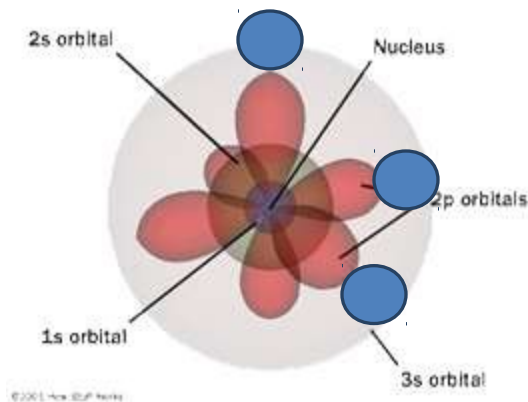
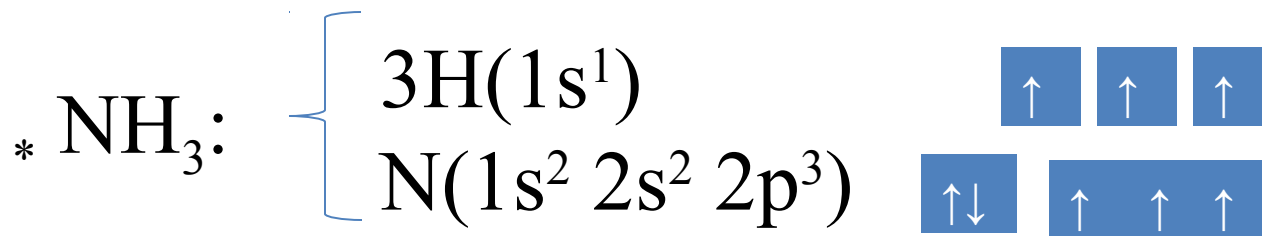




Lý thuyết: $\text{HOH} = 90^\circ$ nhưng thực nghiệm: $104,5^\circ$







Lý thuyết: $\text{HNH} = 90^\circ$ nhưng thực nghiệm = 107°

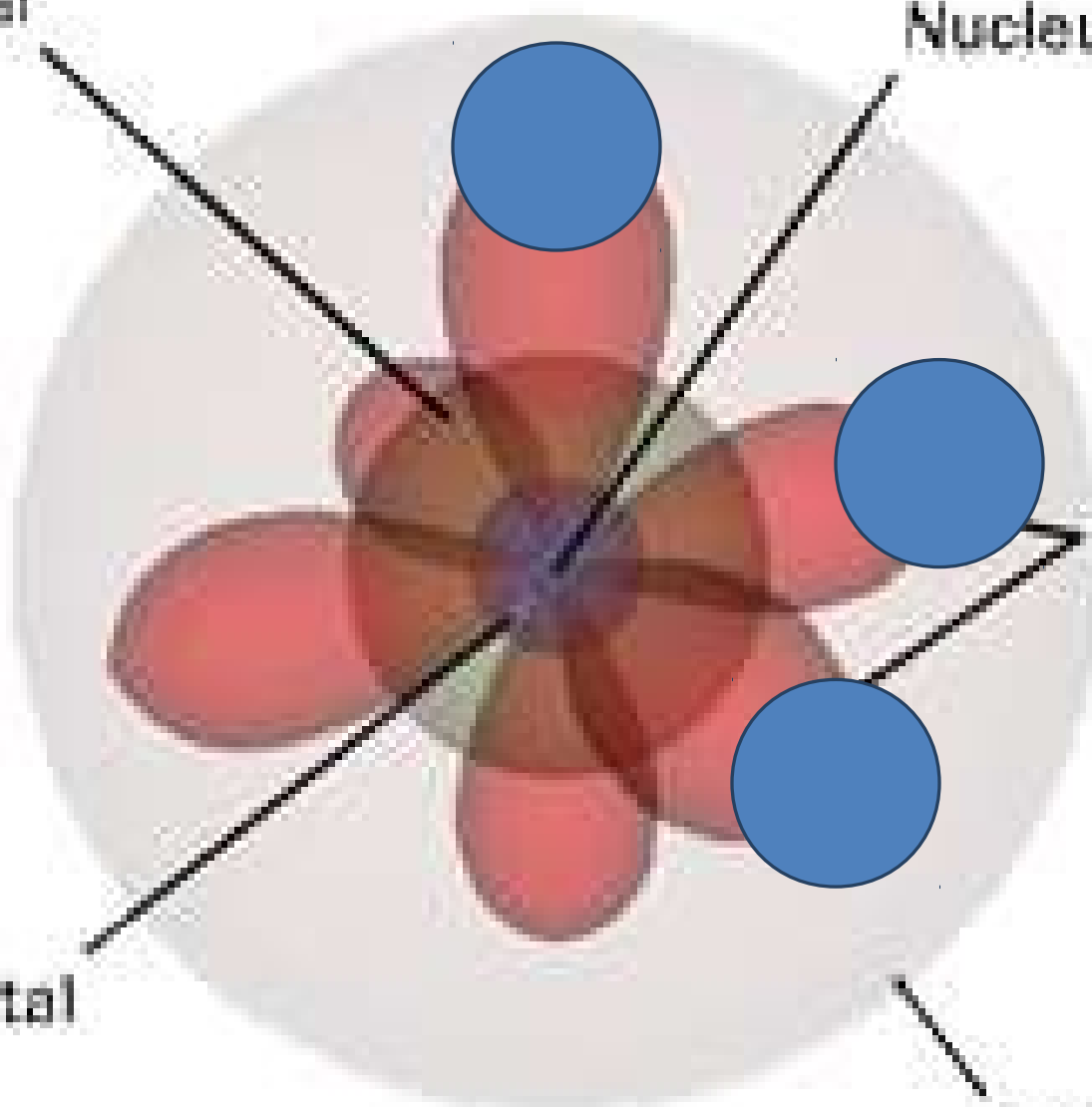
2s orbital

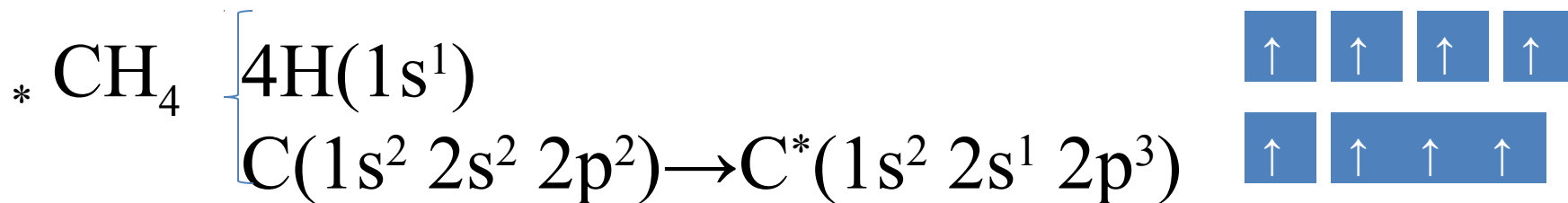
Nucleus

2p orbitals

1s orbital

3s orbital





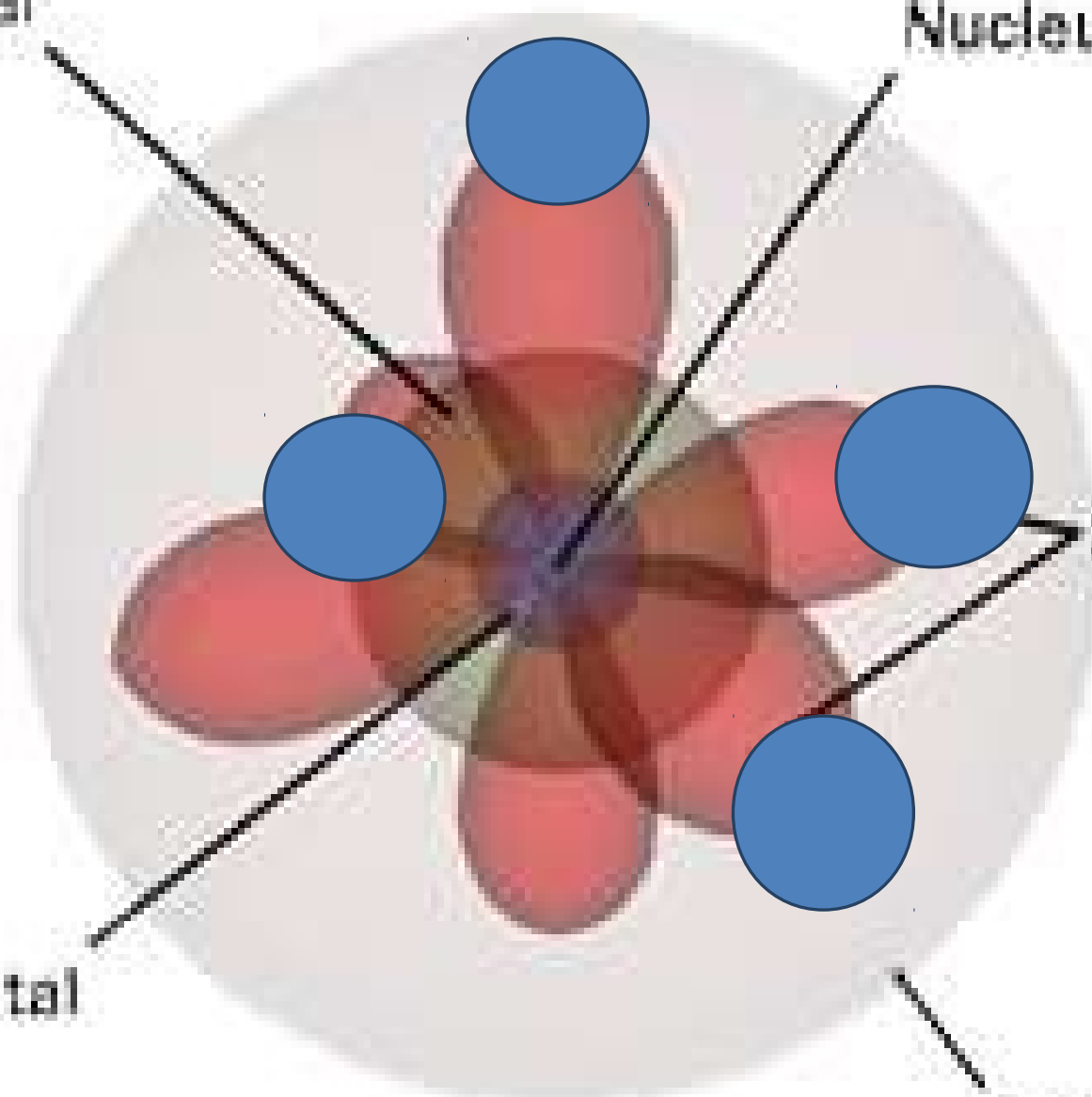
2s orbital

Nucleus

2p orbitals

1s orbital

3s orbital



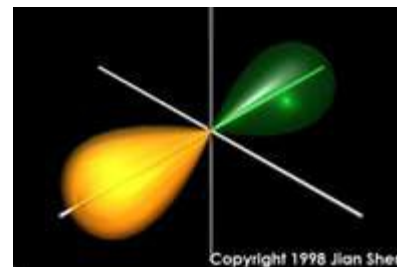
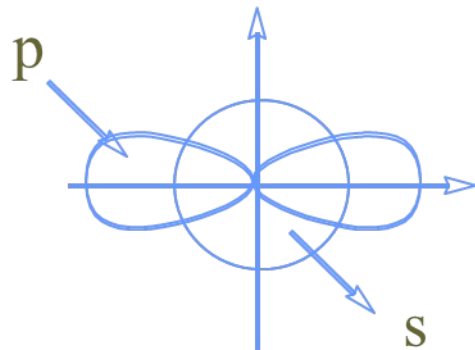
3. Thuyết lai hóa các AO

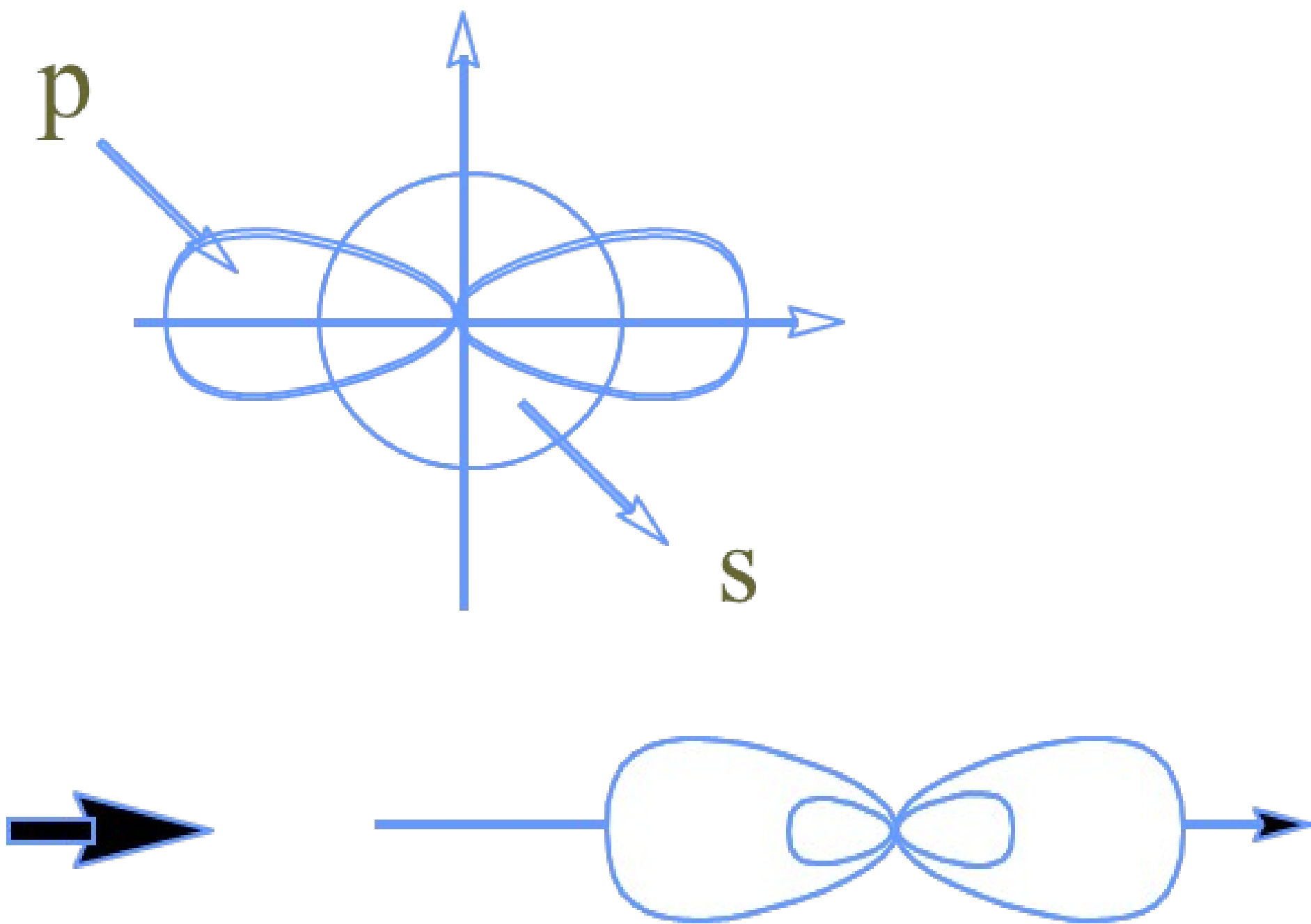
Trước khi tạo liên kết, 1 nguyên tử tự che phủ các AO hóa trị $\rightarrow$ những AO lai hóa (có hình dáng, kích thước, năng lượng hoàn toàn giống nhau).

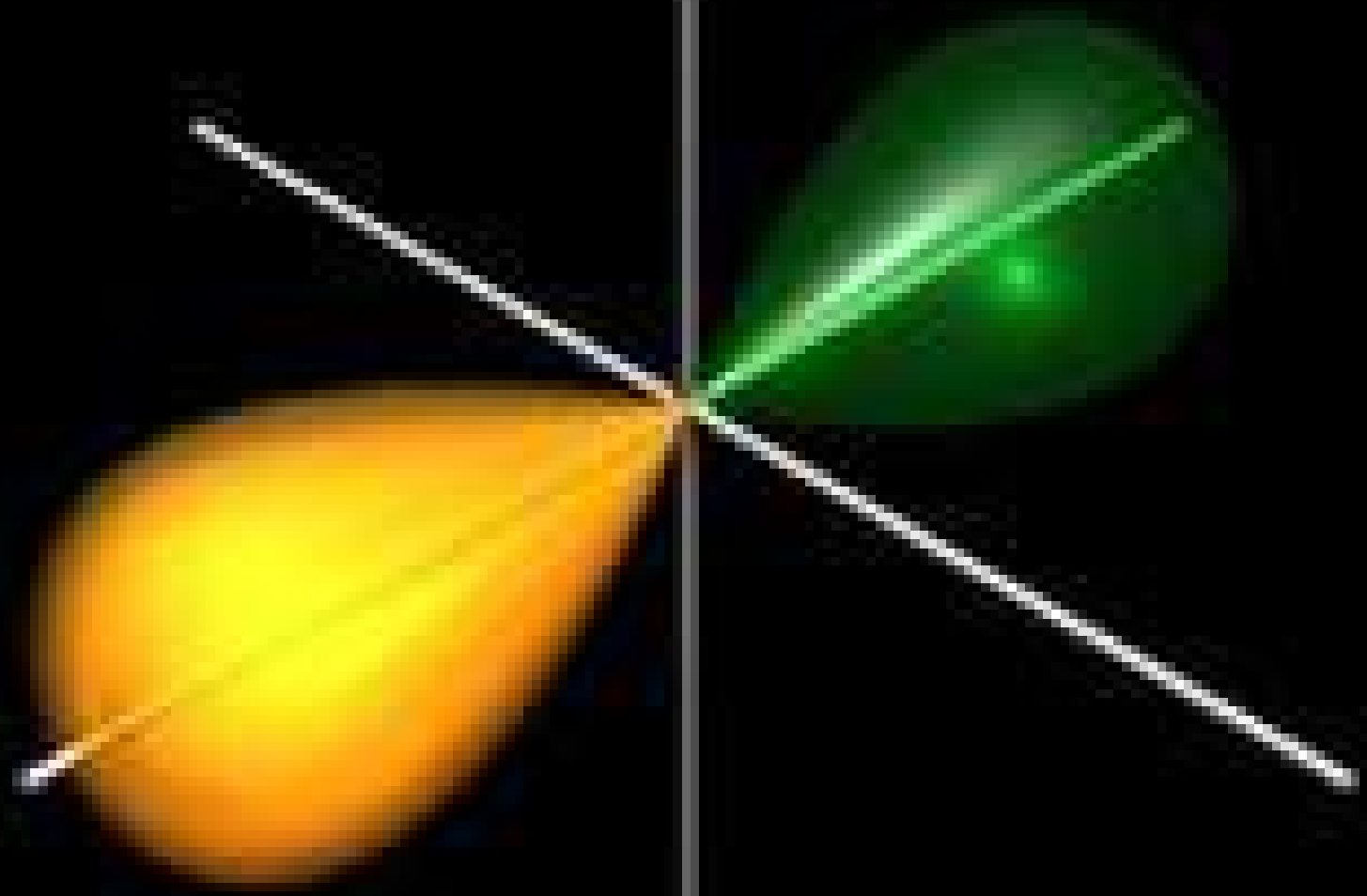
Sau đó, nó dùng các AO lai hóa này che phủ với các AO của những nguyên tử khác để tạo liên kết

a. Các trạng thái lai hóa:

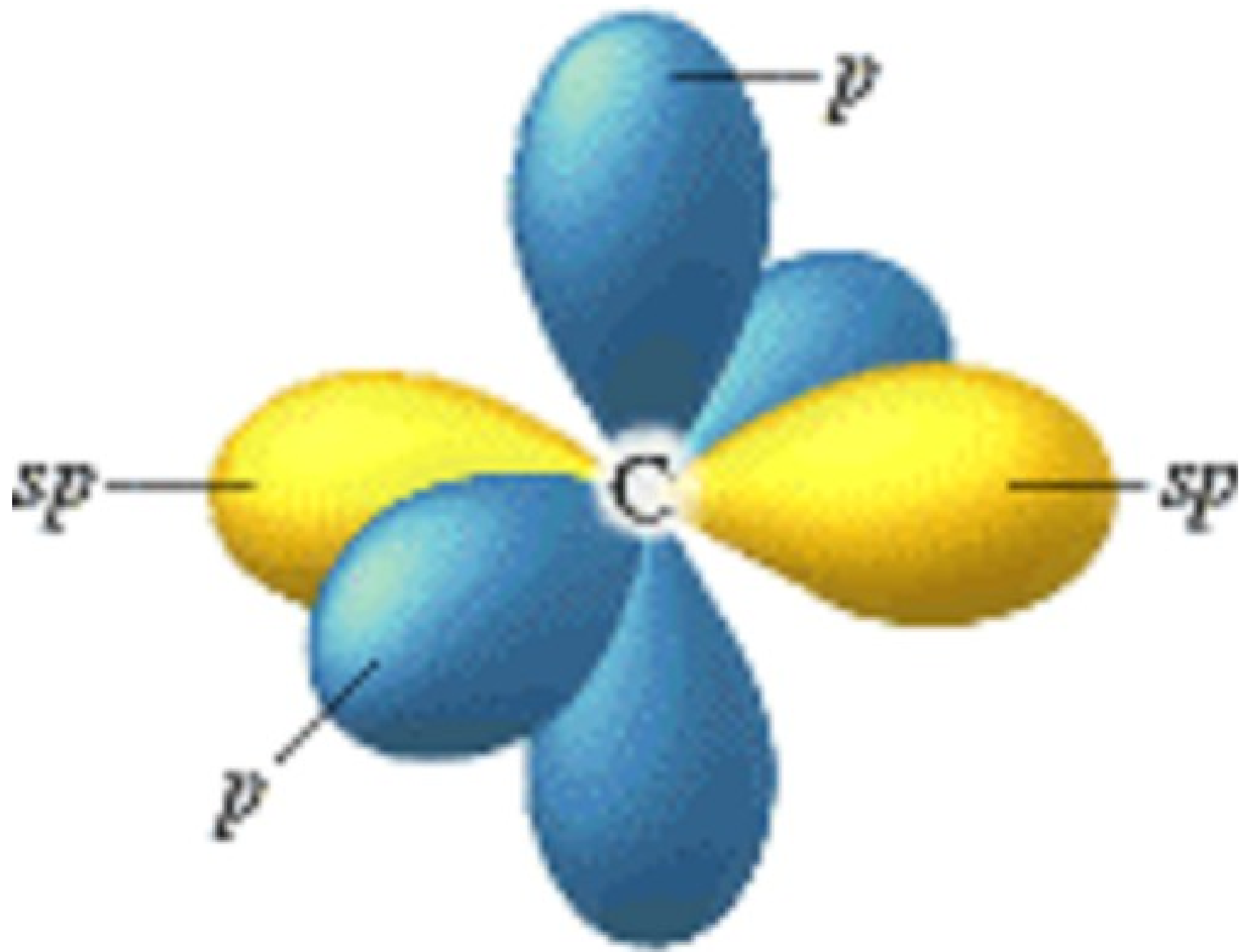
α . Lai hóa sp: $1(s) + 1(p) \rightarrow 2(sp)$





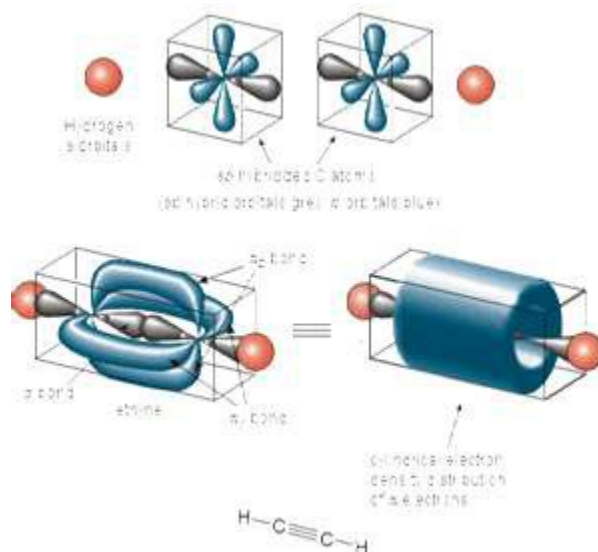
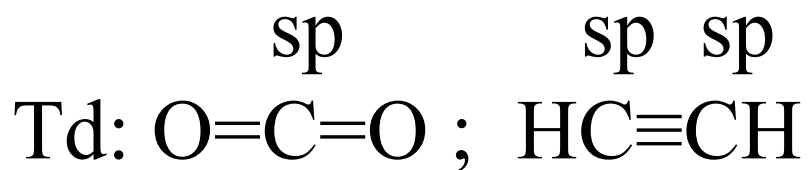


Copyright 1998 Jian Shen



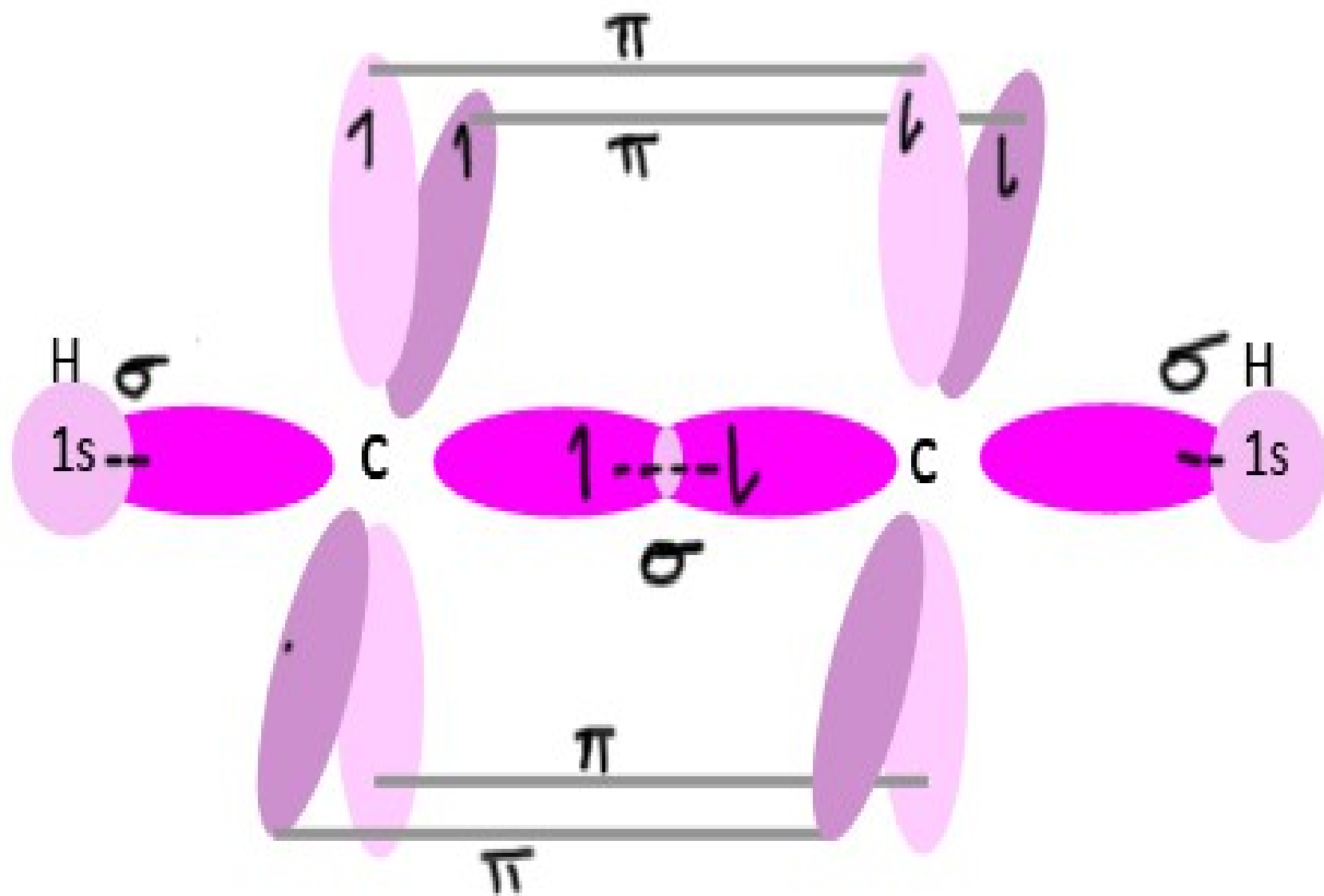
Trạng thái lai hóa sp dùng để giải thích cơ cấu của các phân tử thẳng hàng.

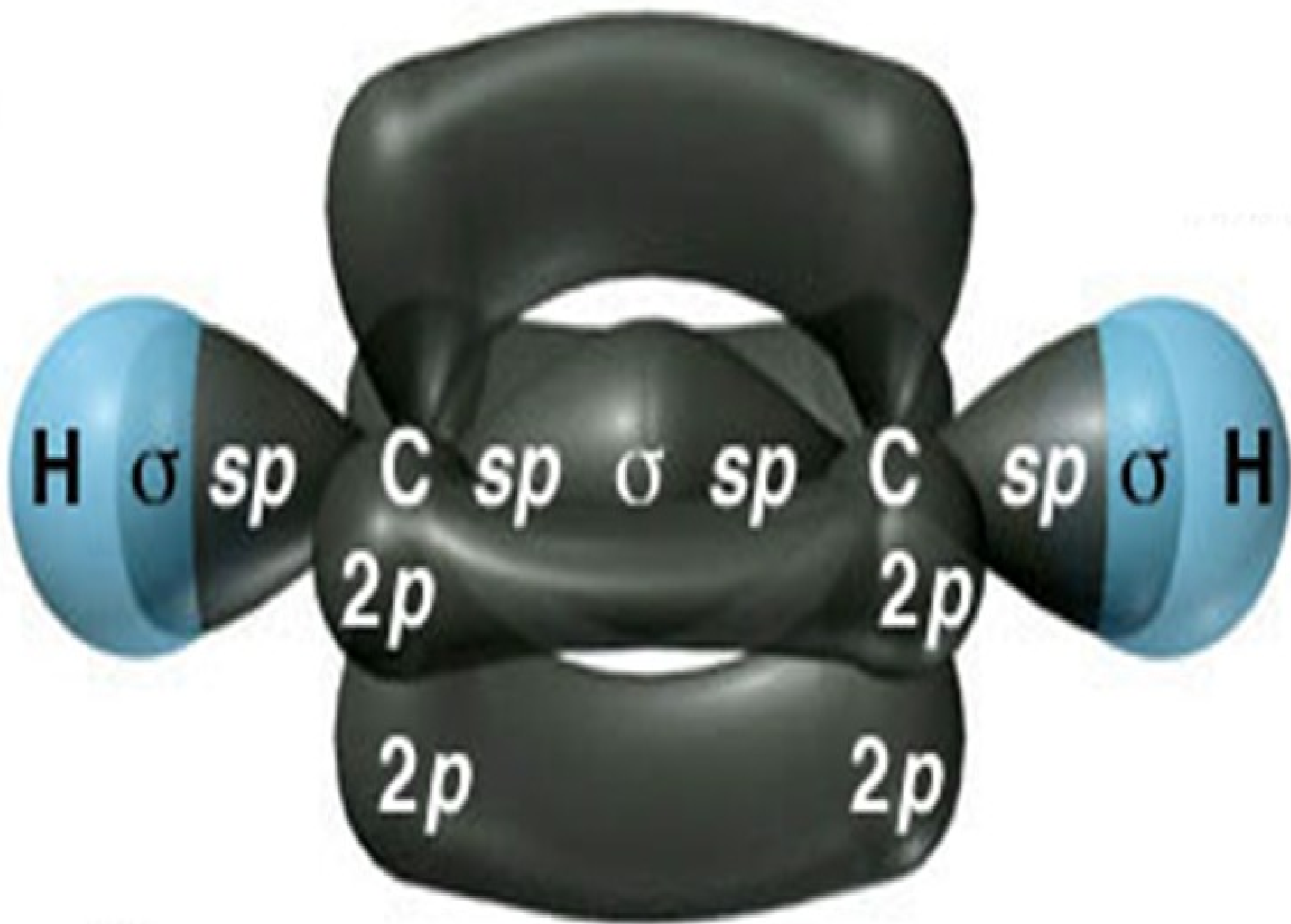
Trong hóa hữu cơ, lai hóa sp dùng để giải thích cơ cấu của carbon liên kết ba ($C \equiv$)



β. Trạng thái lai hóa sp^2 : $1(s) + 2(p) \rightarrow 3(sp^2)$

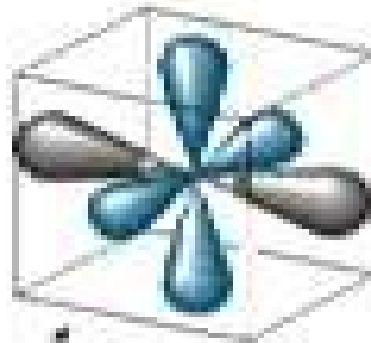
Có cơ cấu tam giác đều: tâm là nhân nguyên tử, 3 trục đối xứng của $3(sp^2)$ hướng ra 3 đỉnh của Δ





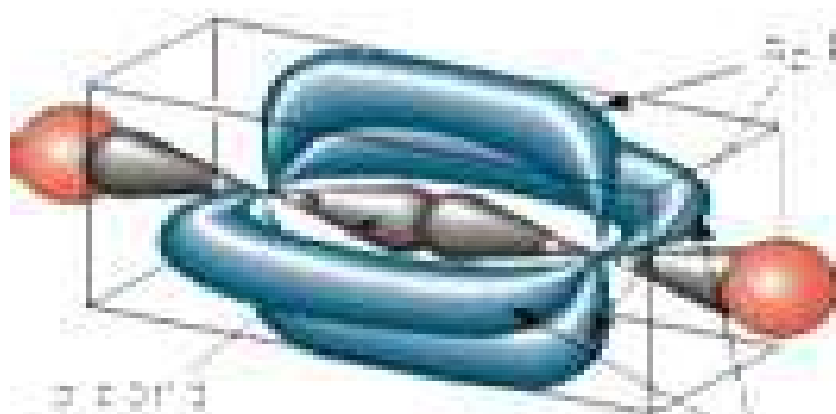


Hydrogen
atoms



6 sp³ hybrid orbitals

(each hybrid orbital pair is one half-filled)



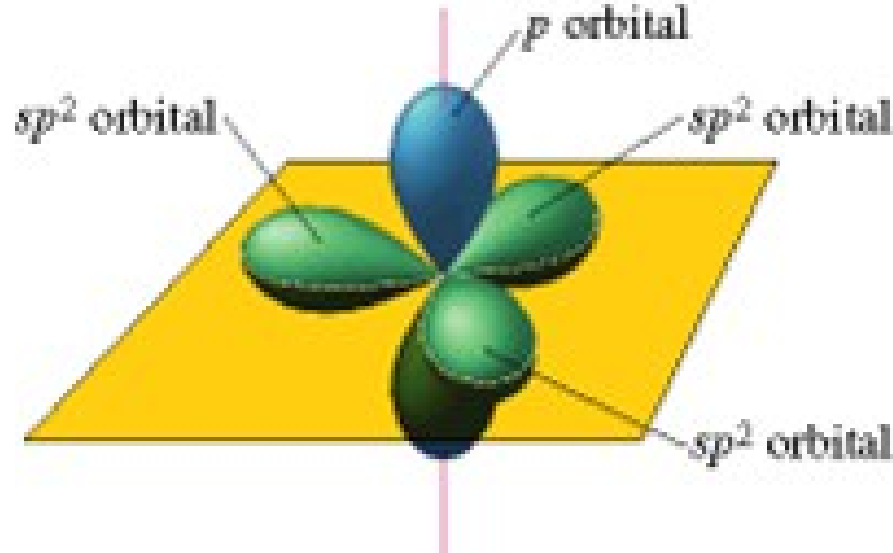
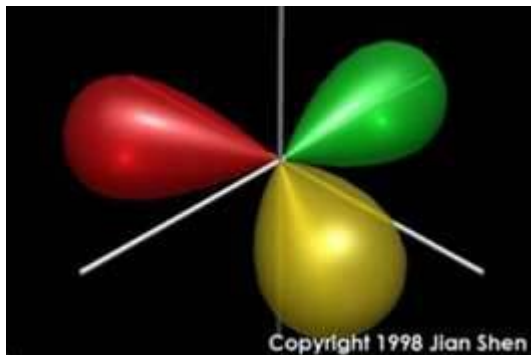
sp³ hybrid

1s orbital

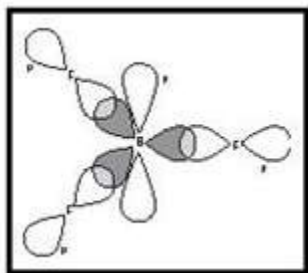


electron
distribution
in C₂H₂

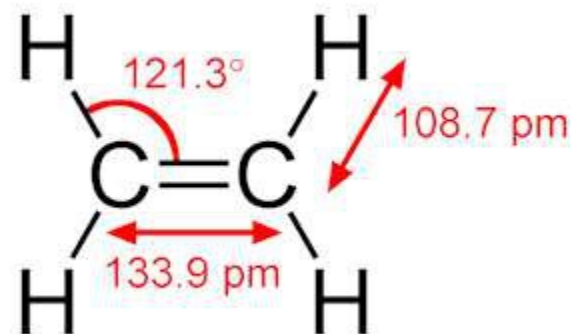
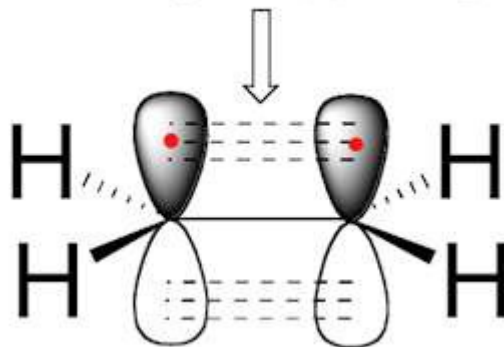


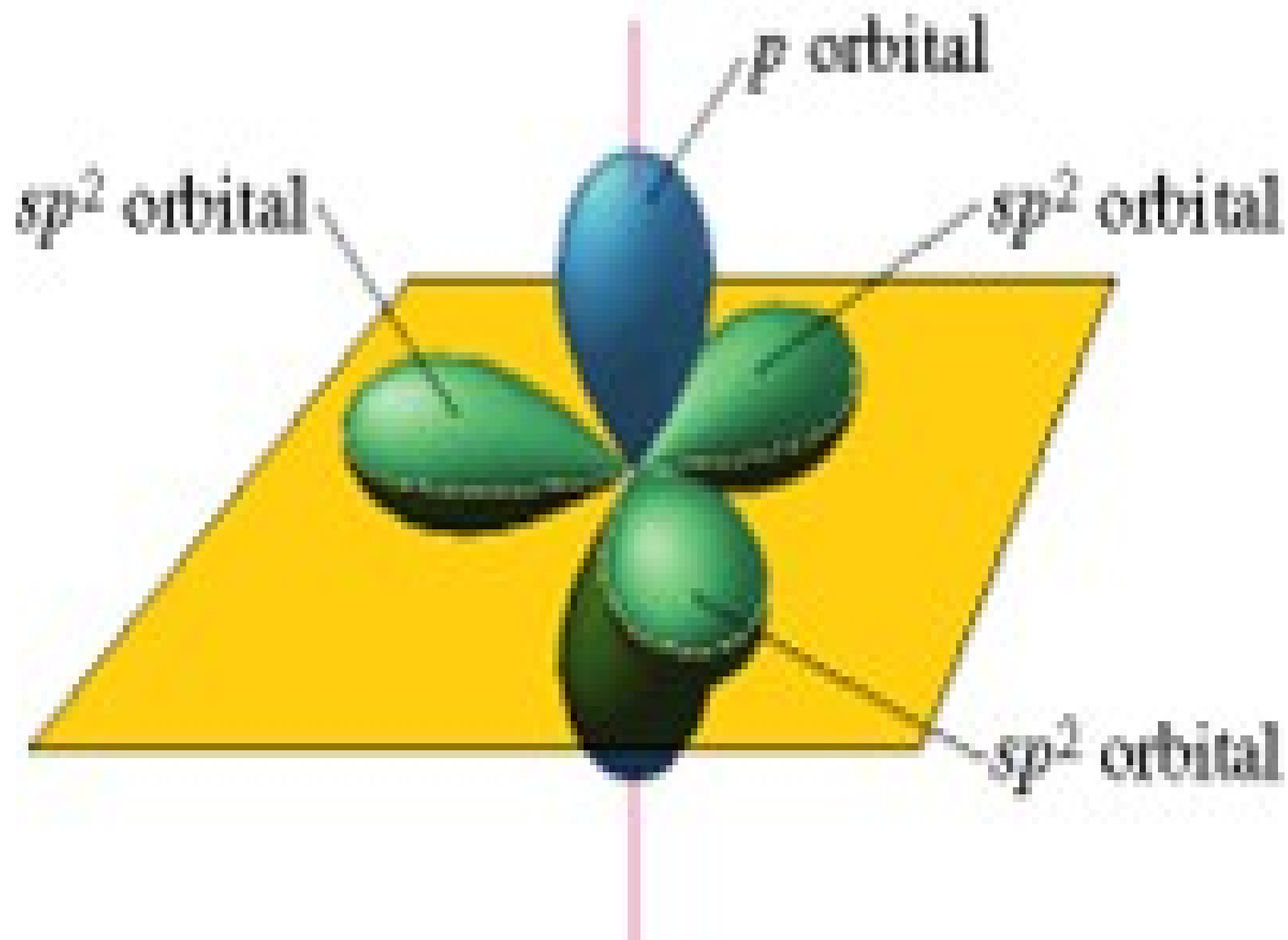


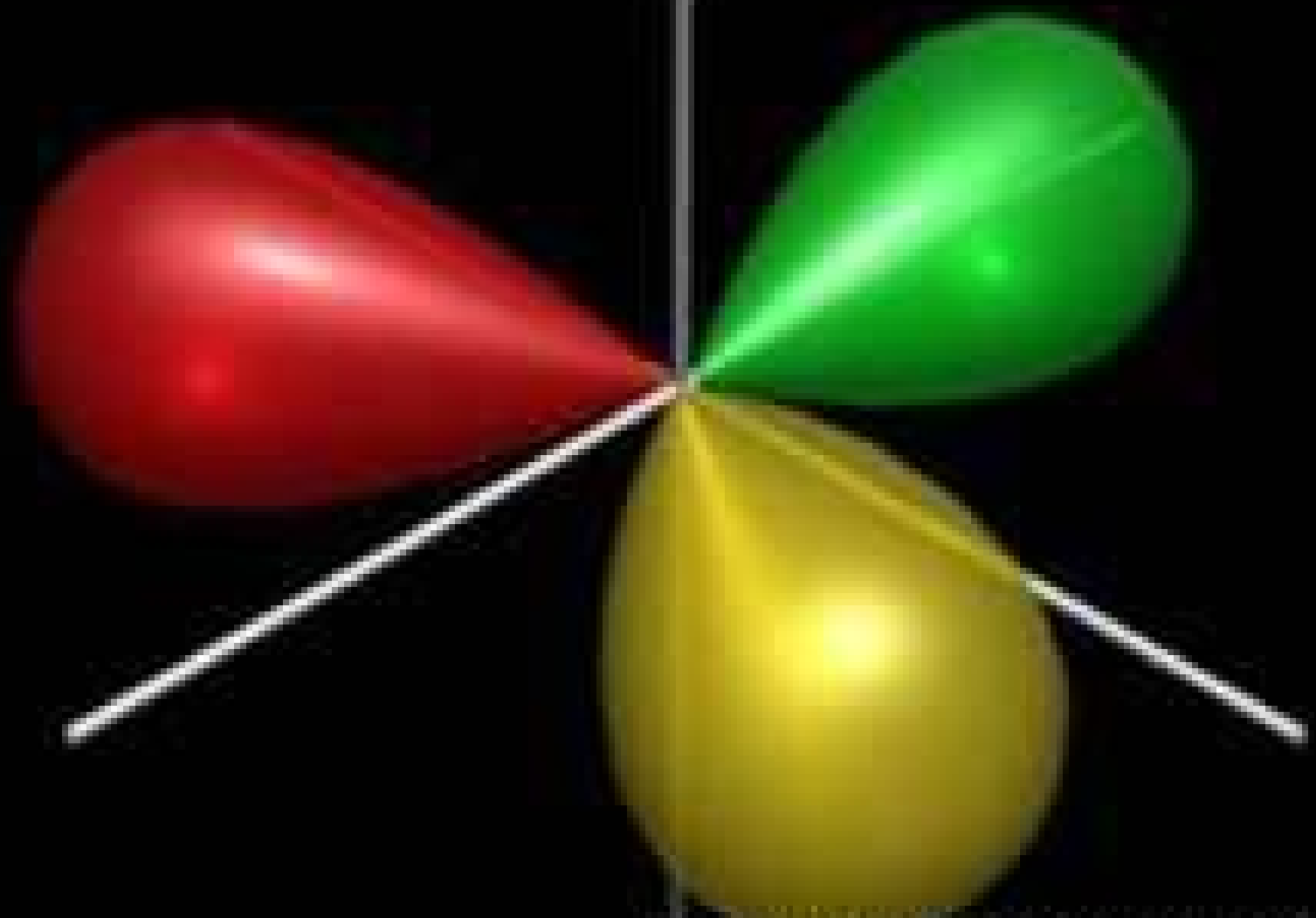
Trạng thái lai hóa sp^2 dùng để giải thích các phân tử có dạng Δ hoặc góc. Trong hóa hữu cơ: giải thích cơ cấu của C liên kết đôi ($C =$)



'side-by-side' (π) overlap



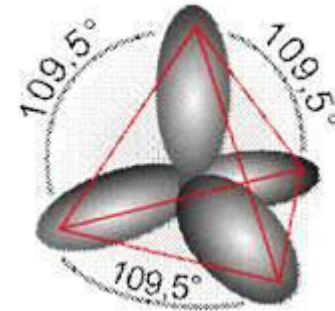
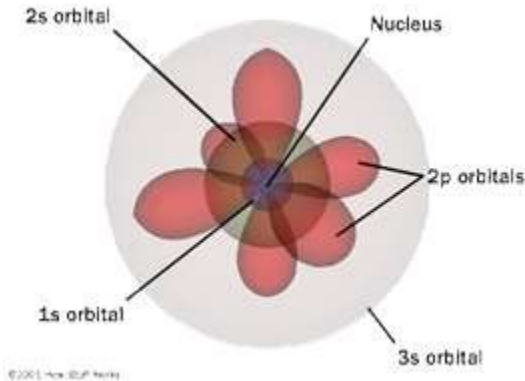




Copyright 1998 Jian Shen

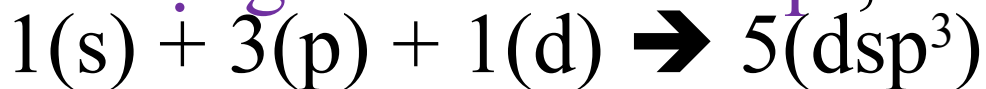
γ. Trạng thái lai hóa sp^3 :

$1(s) + 3(p) \rightarrow 4(sp^3)$ Có dạng tứ diện đều, 4 trục
Hướng ra 4 đỉnh của tứ diện đều

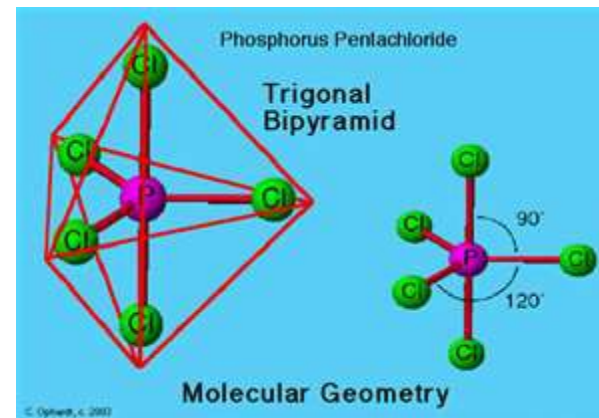
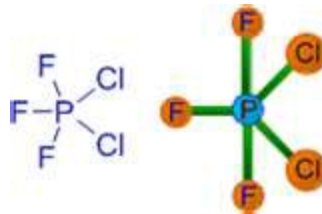
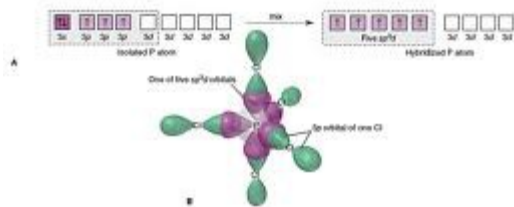


Trạng thái lai hóa sp^3 được dùng để giải thích cơ cấu của phân tử có dạng tứ diện, tháp tam giác, góc. Trong hóa hữu cơ, dùng để giải thích cơ cấu của C nối đơn.

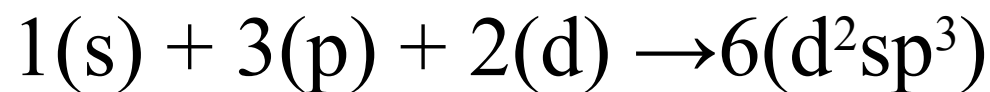
δ. Trạng thái lai hóa dsp^3 ;



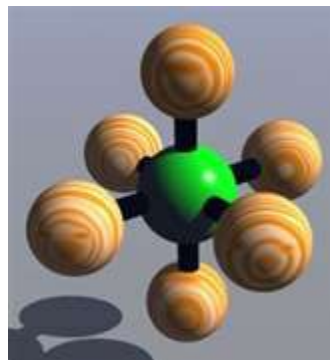
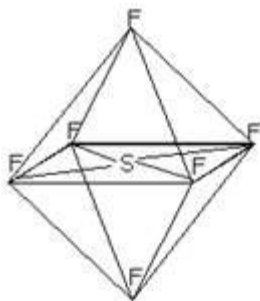
Có dạng hình 6 mặt (lưỡng tháp đáy tam giác)

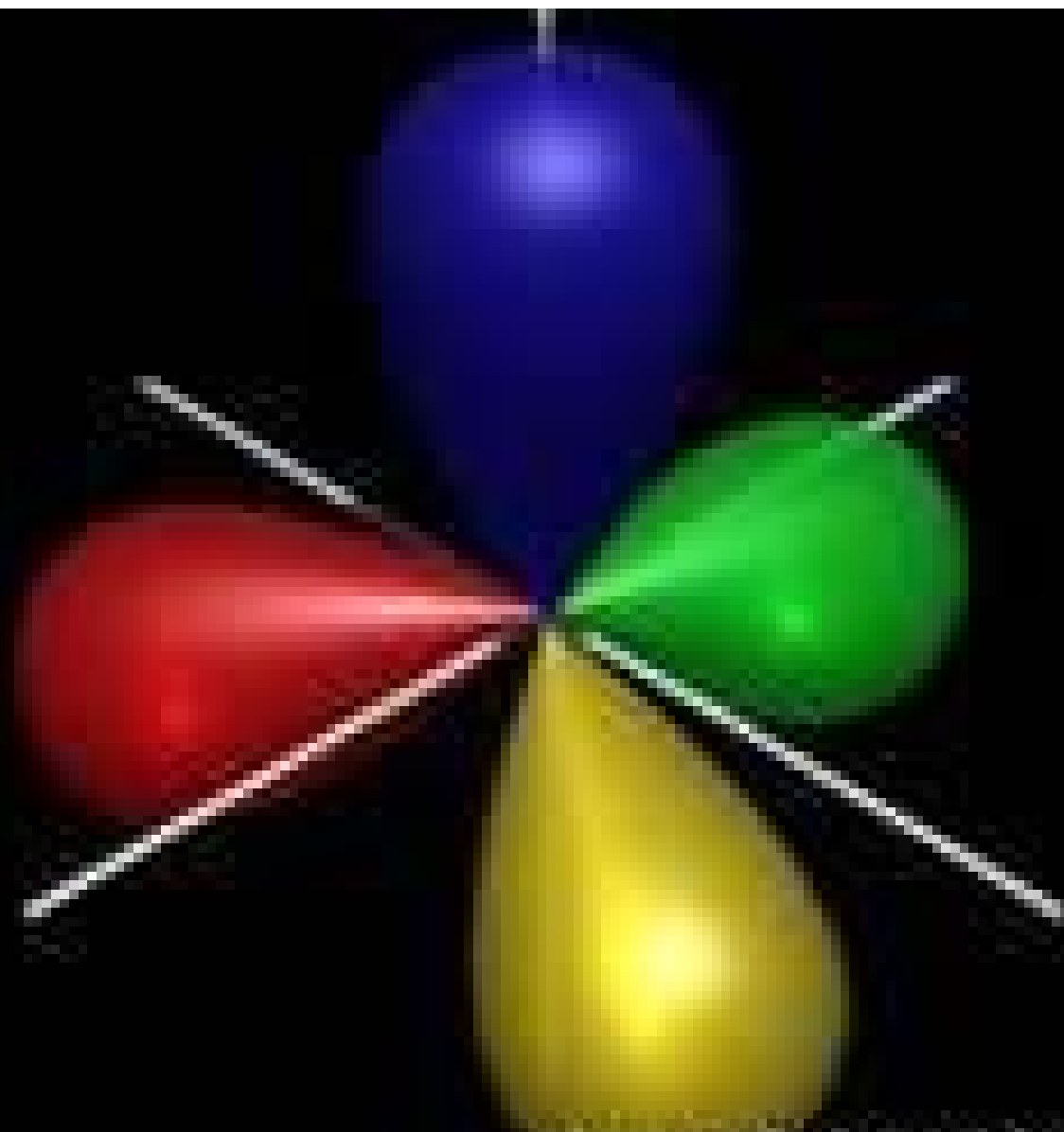


ε. Trạng thái lai hóa d^2sp^3

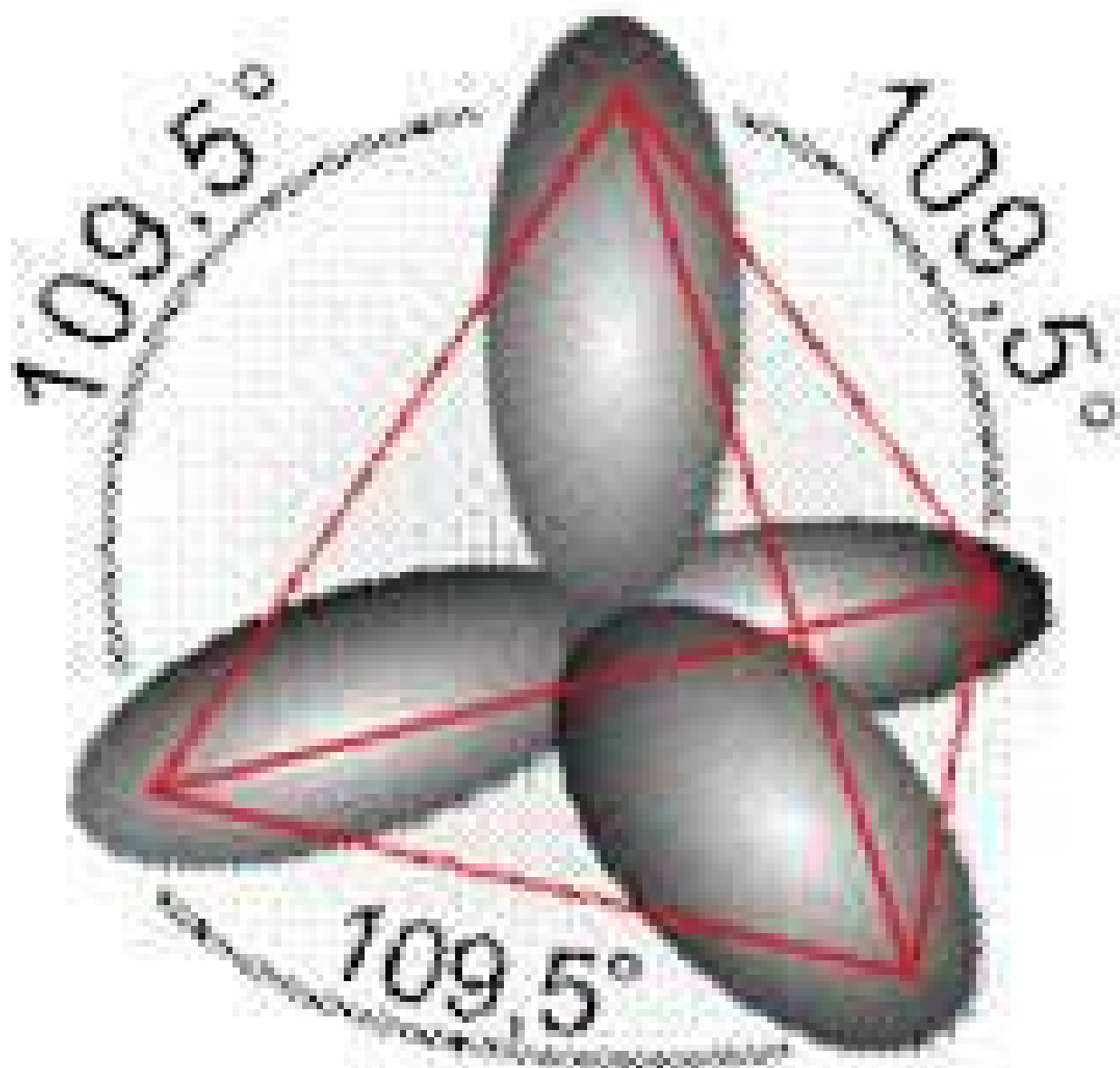


Có dạng hình 8 mặt (lưỡng tháp đáy hình vuông)





Copyright 1996 Jean Shen



4. Dự đoán cơ cấu lập thể của hóa chất

Xem chất: ML_n ; ML_n^{x+} ; Ml_n^{y-}

M:nguyên tố trung tâm(ng.tố có số lượng ng.tử nhỏ nhất.)

L: ligand(các ng.tố chung quanh liên kết với M)

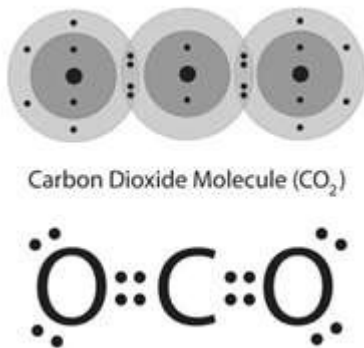
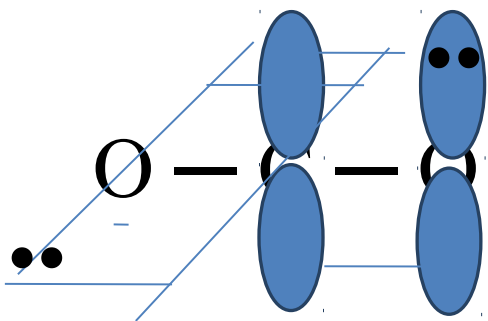
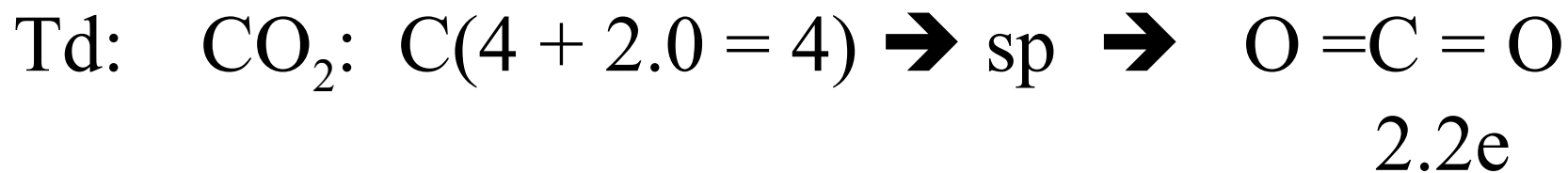
n; chỉ số ligand ($n \geq 2$)

X+: điện tích (+) của cation. Y- : điện tích (-) của anion

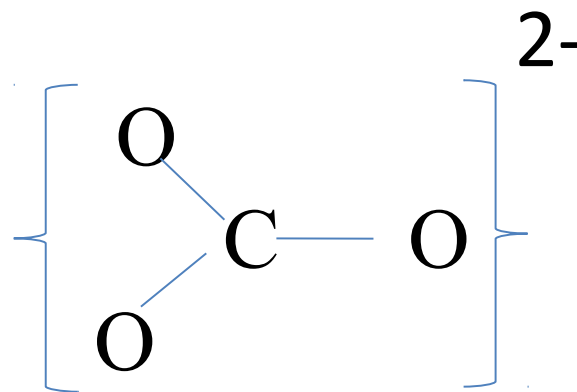
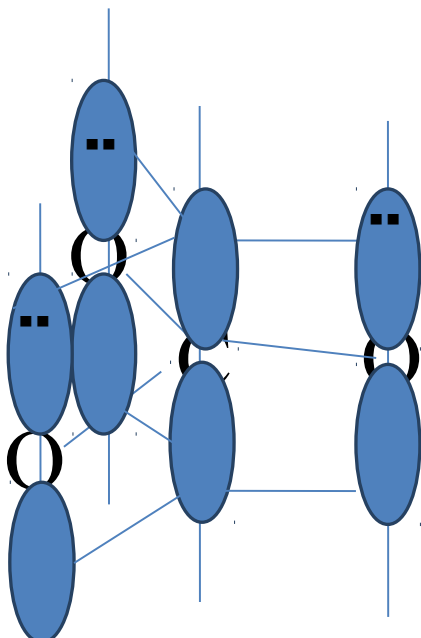
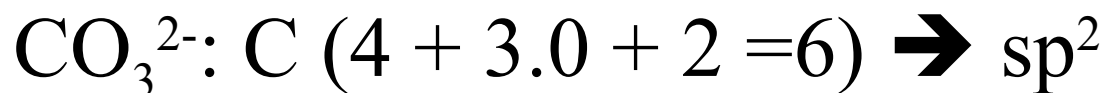
Để xác định cơ cấu lập thể của hóa chất, ta lần lượt thực hiện các bước sau đây:

$$\begin{aligned} \blacksquare \sum e_{\text{th}}(M) = \sum e_{\text{tc}}(M) + & \left\{ \begin{array}{l} \sum e \text{ đóng góp bởi các L} \\ (1L \text{ góp } 1e \text{ trừ O; S} = 0e) \\ + y(e) \text{ nếu là anion} \\ - x(e) \text{ nếu là cation} \end{array} \right. \end{aligned}$$

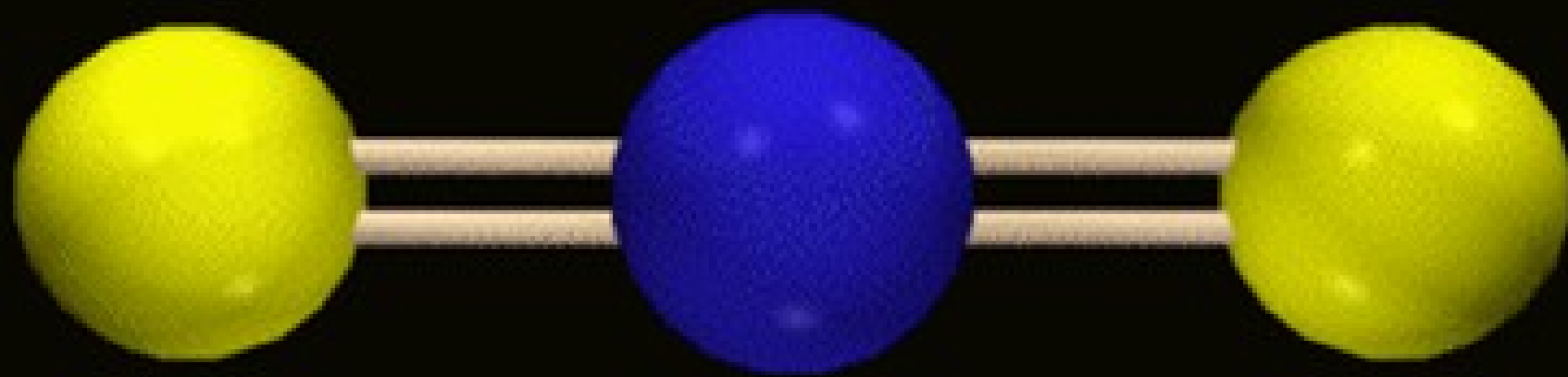
▪ Xác định trạng thái lai hóa của (M) và dạng lập thể			
Σe	ΣA	trạng thái lh	dạng lập thể
4	2	sp	thẳng hàng
6	3	sp^2	tam giác; góc
1	4	sp^3	tứ diện; tháp Δ ; góc
10	5	dsp^3	lưỡng tháp đáy Δ
12	6	d^2sp^3	hình bát diện

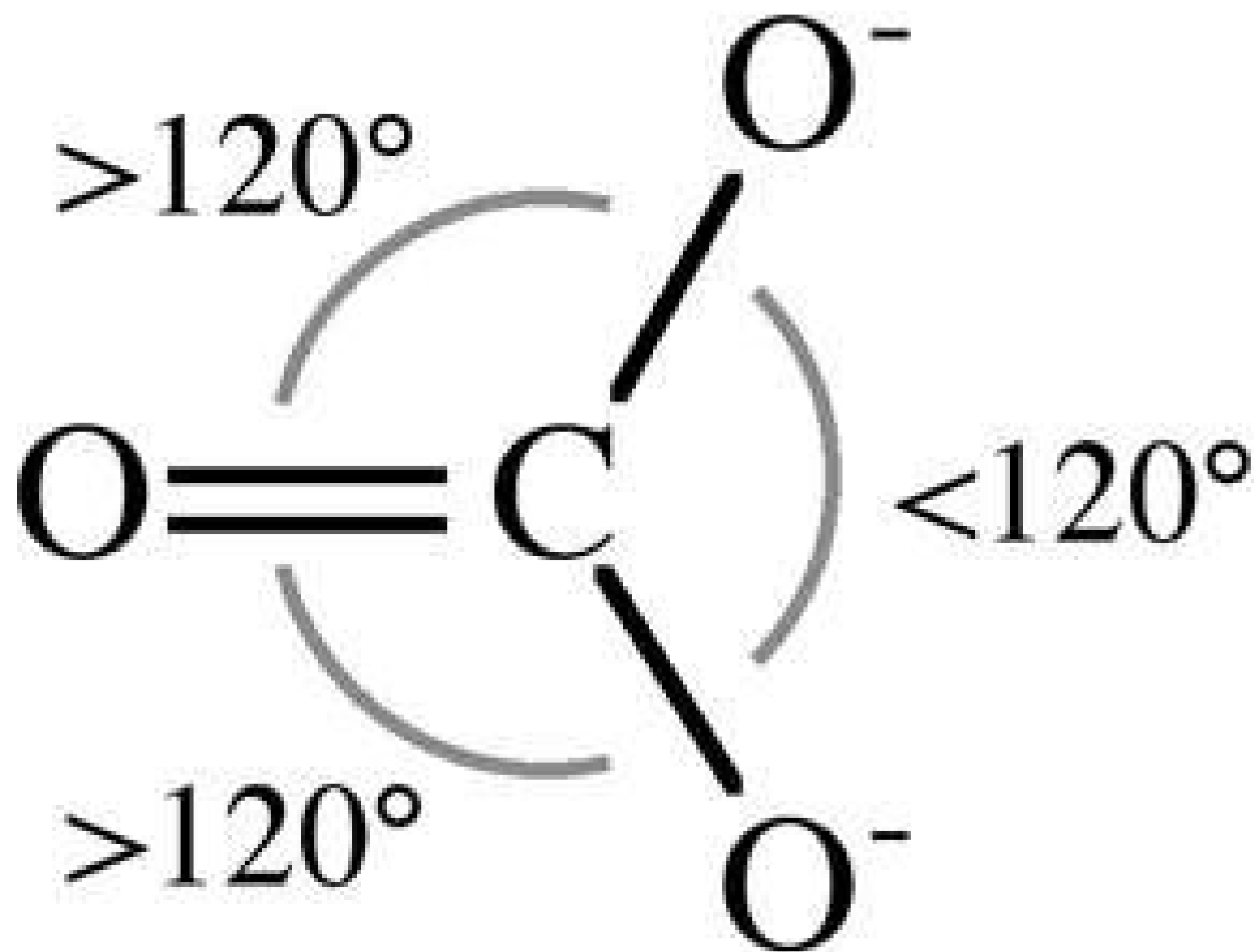


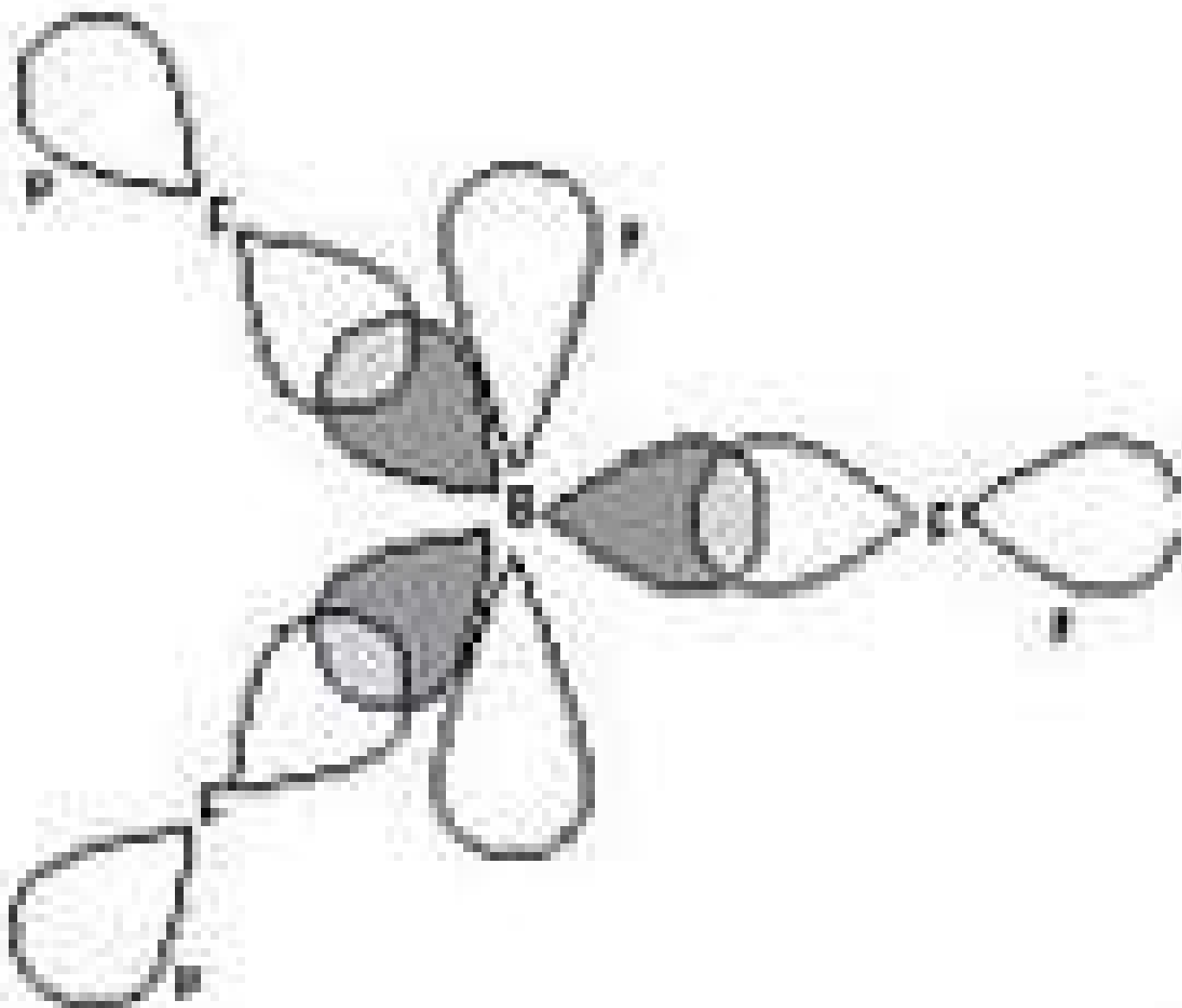
$$\text{Bk} = 1(\sigma) + \frac{2.2e}{2.2} (\pi) = 2$$

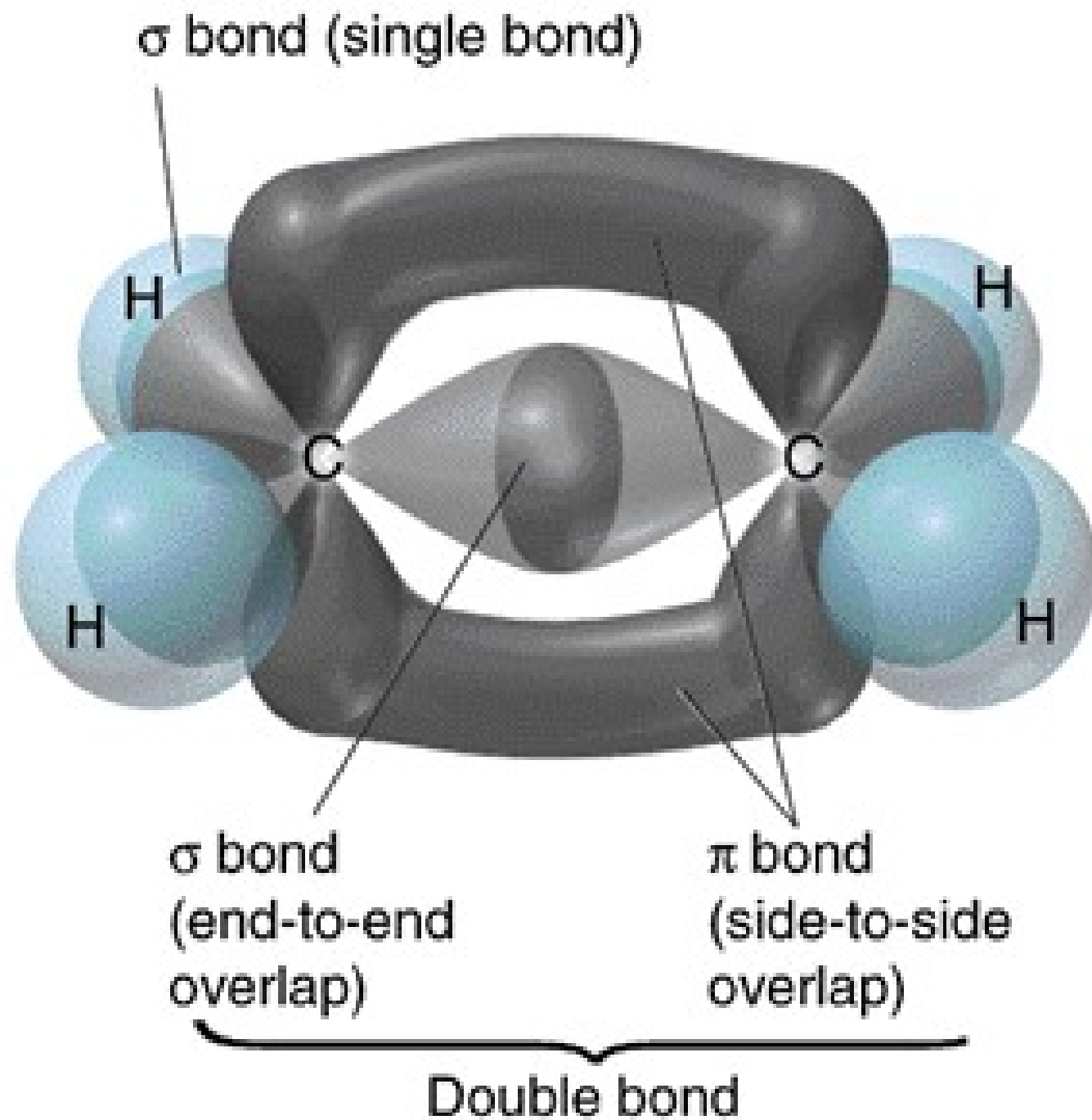


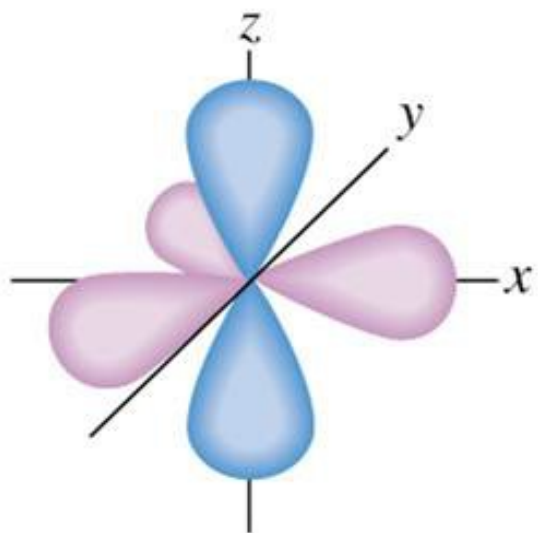
$$\text{Bk} = 1(\sigma) + \frac{1.2(e)}{3.2} (\pi) = 1,33$$



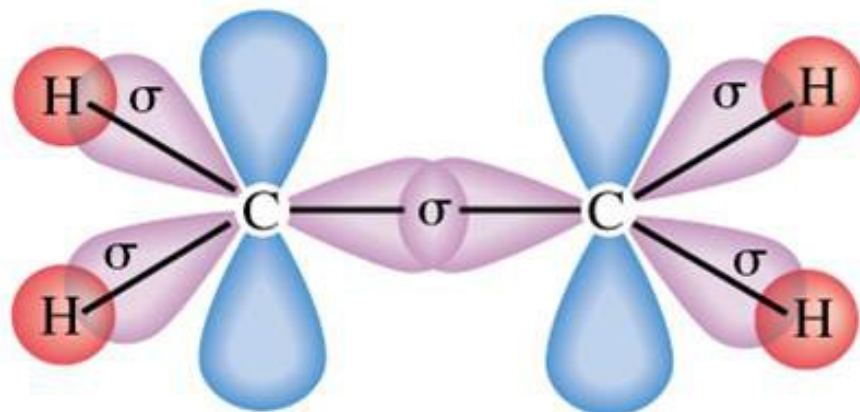




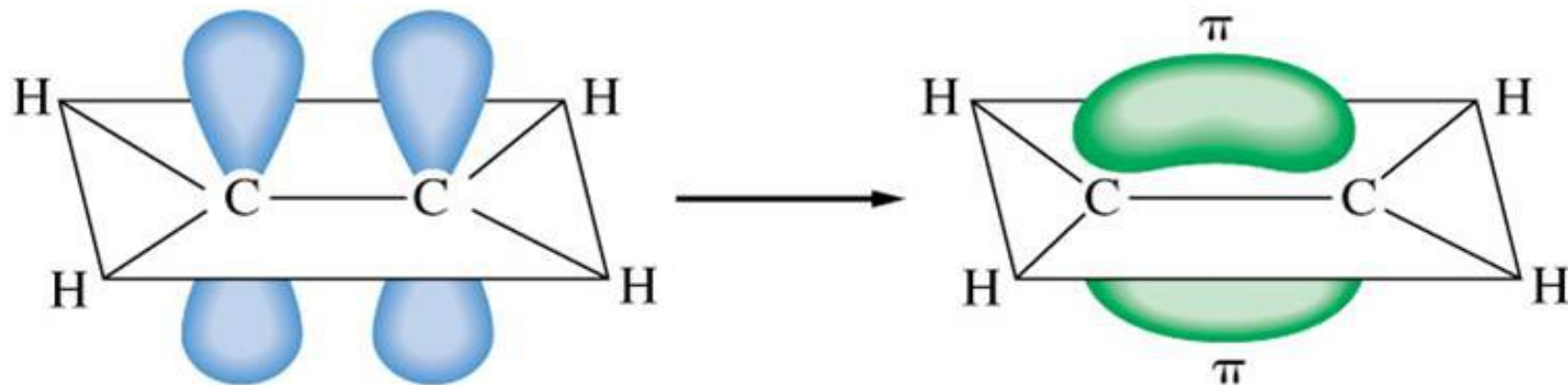




The set of orbitals $sp^2 + p$

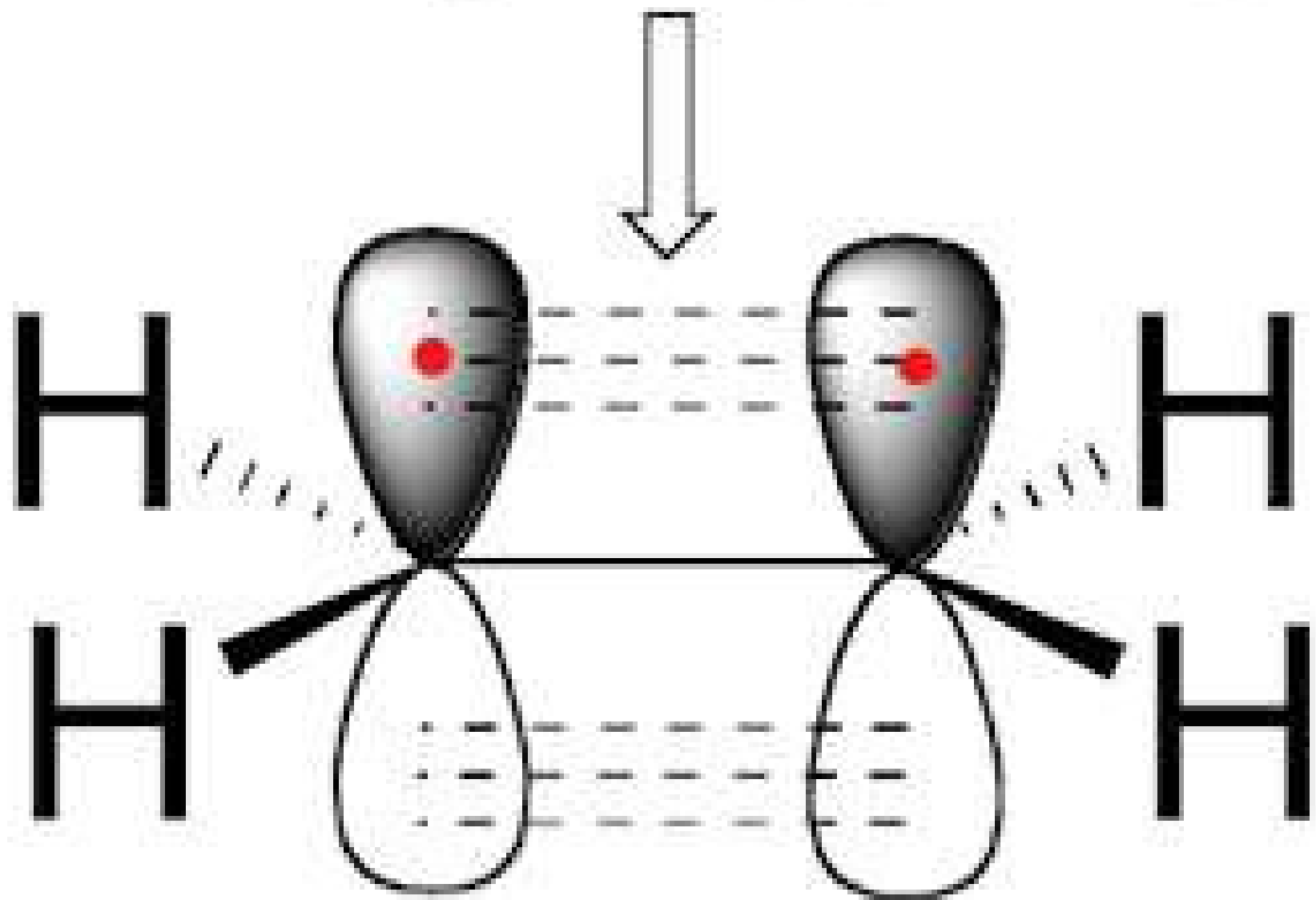


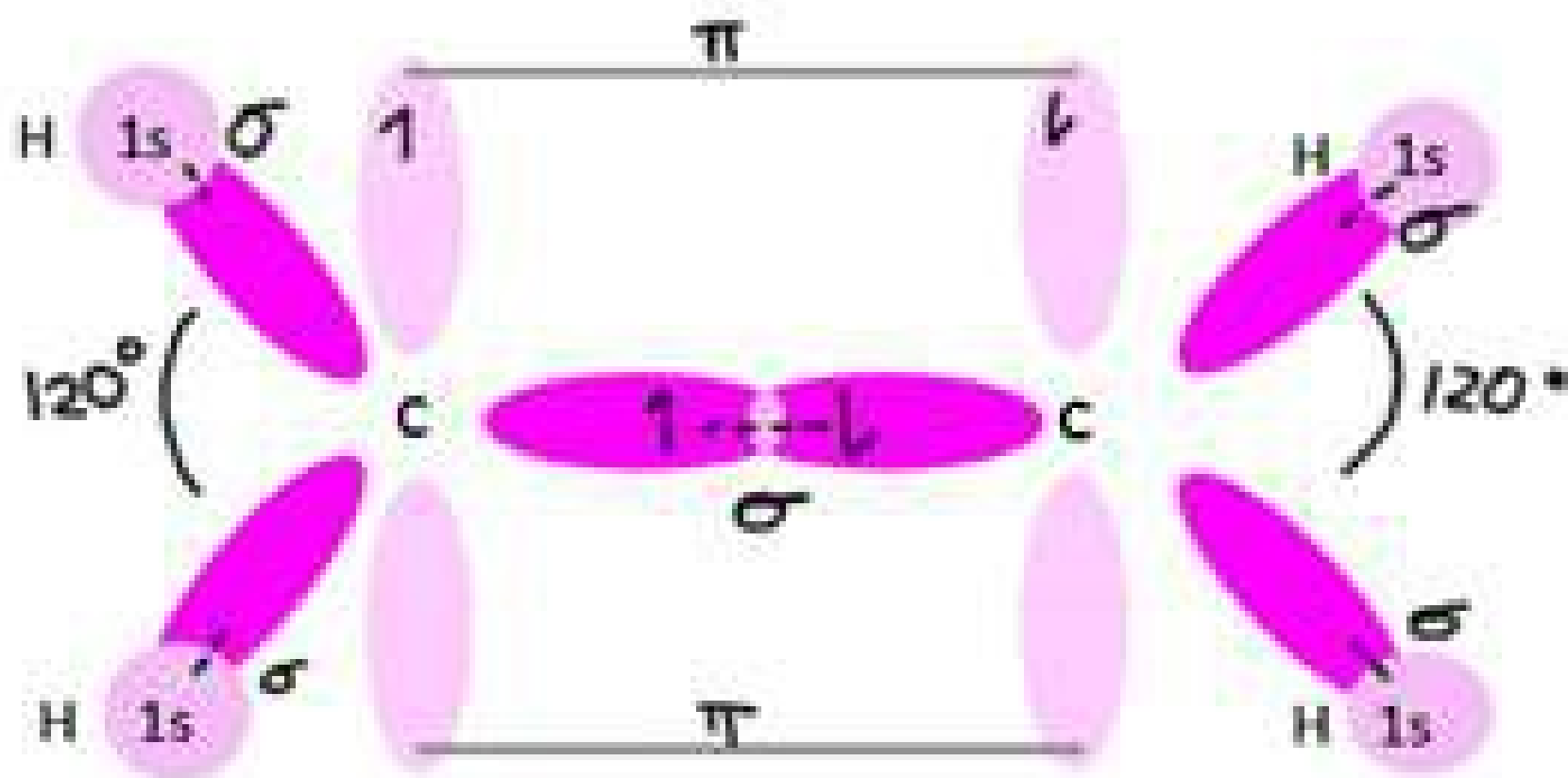
Sigma (σ) bonds



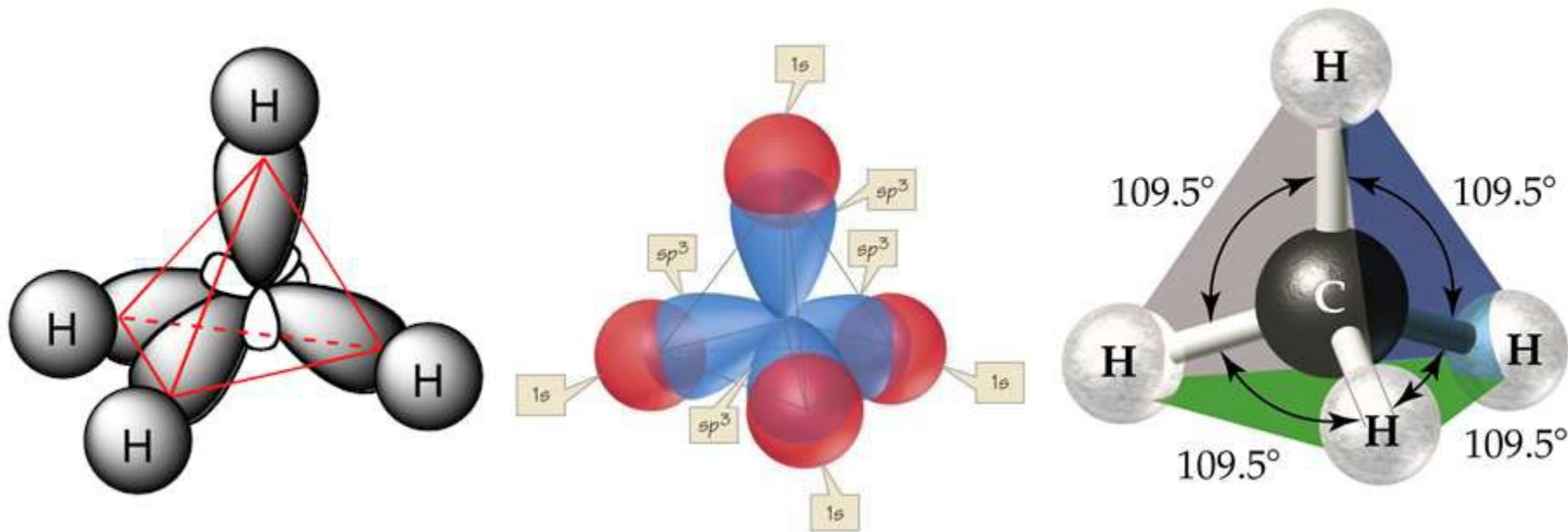
Overlap of p orbitals leading to pi (π) bond

'side-by-side' (π) overlap

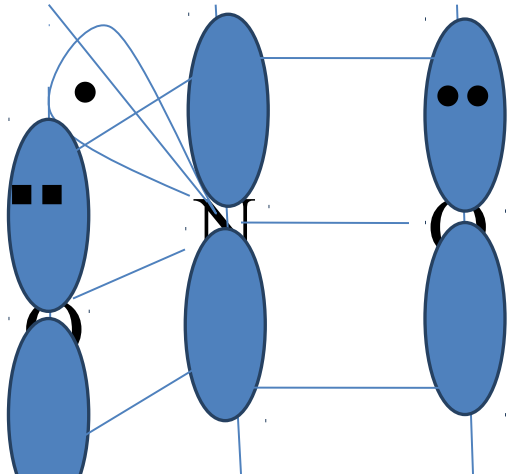




$$\text{CH}_4 \quad \sum \text{ehtlh} = 4 + 4.1 = 8 \rightarrow 1 \text{h } sp^3 \quad \text{Blk CH} = 1$$

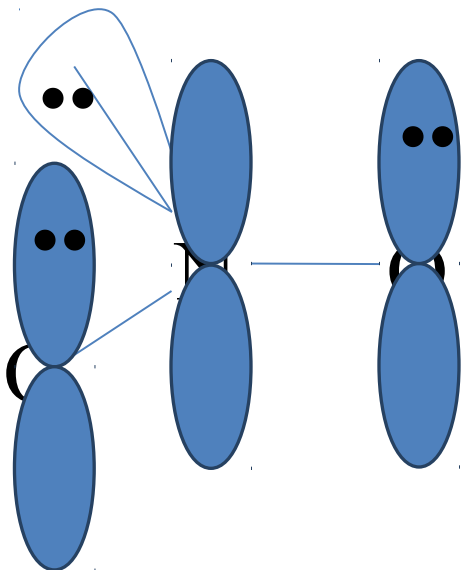


$$\text{NO}_2: \sum \text{ehtlh} = 5 + 2.0 = 5 \rightarrow 1 \text{h } sp^2$$



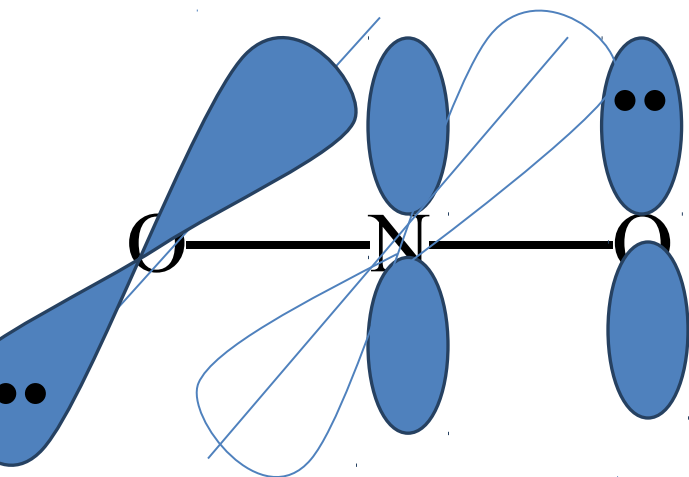
$$\text{Blk} = 1(\sigma) + \frac{1.2e}{2.2}(\pi) = 1,5$$

$$\text{NO}_2^- : \sum \text{ehtlh} = 5 + 2.0 + 1 = 6 \rightarrow \text{lh } \text{sp}^2$$



$$\text{Blk} = 1(\sigma) + \frac{2.2e}{2.2} (\pi) = 1,5$$

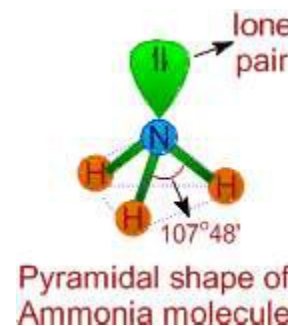
$$\text{NO}_2^+ : \sum \text{ehtlh} = 5 + 2.0 - 1 = 4 \rightarrow \text{lh } \text{sp}$$



$$\text{Blk} = 1(\sigma) + \frac{2.2e}{2.2} (\pi) = 2$$

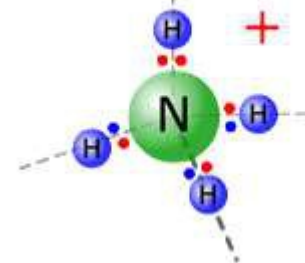
$$\text{NH}_3: \sum \text{ehtlh} = 5 + 3.1 = 8 \rightarrow \text{lh } sp^3$$

$$\text{Blk} = 1$$

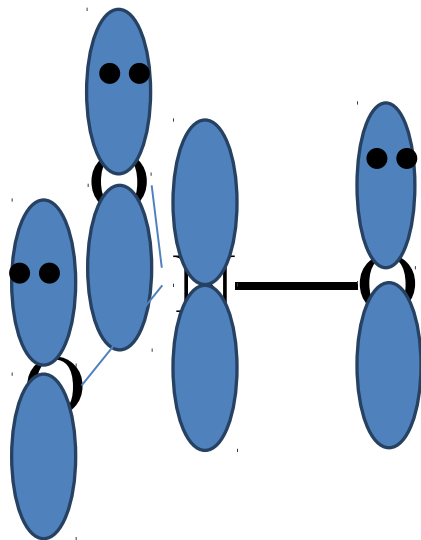
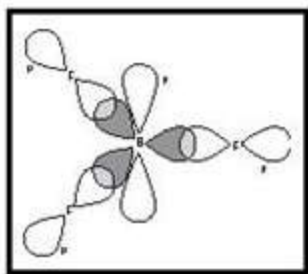


$$\text{NH}_4^+: \sum \text{ehtlh} = 5 + 4.1 - 1 = 8 \rightarrow \text{lh } sp^3$$

$$\text{Blk} = 1$$



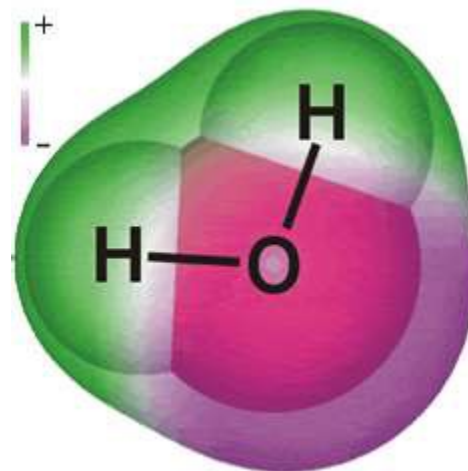
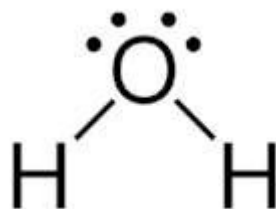
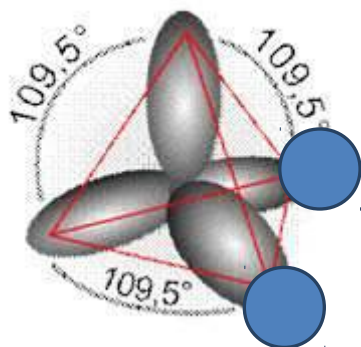
$$\text{NO}_3^-: \sum \text{ehtlk} = 5 + 3.0 + 1 = 6 \rightarrow \text{lh } sp^2$$



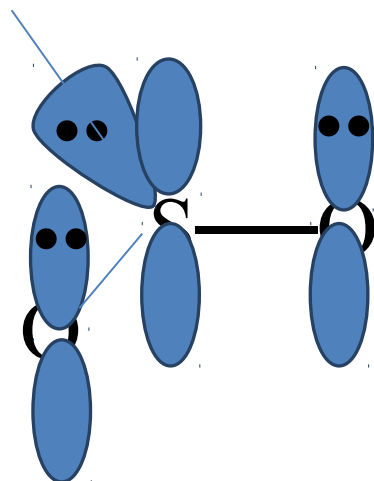
$$\text{Blk} = 1(\sigma) + \frac{1.2e}{3.2}(\pi)$$

$$= 1,33$$

$$\text{H}_2\text{O} : \sum \text{ehtlh} = 6 + 2.1 = 8 \rightarrow \text{sp}^3$$

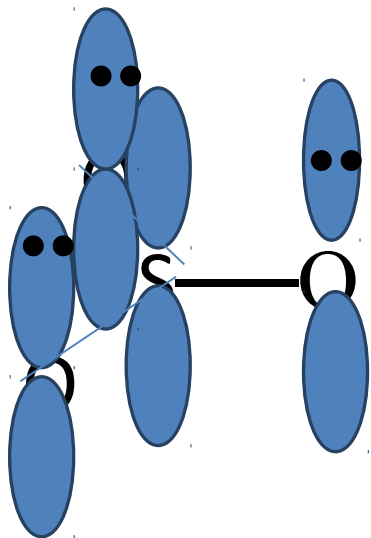


$$\text{SO}_2 : \sum \text{ehtlh} = 6 + 2.0 = 6 \rightarrow \text{1h sp}^2$$



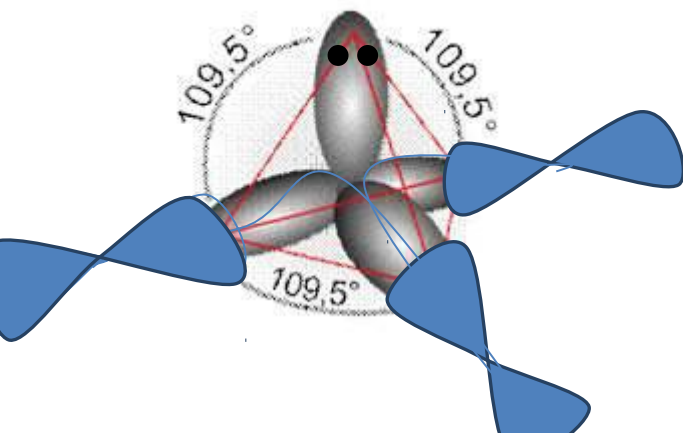
$$\text{Blok} = 1(\sigma) + \frac{1.2e}{2.2}(\pi) = 1,5$$

$$\text{SO}_3: \sum \text{ehtlk} = 6 + 3.0 = 6 \rightarrow \text{sp}^2$$

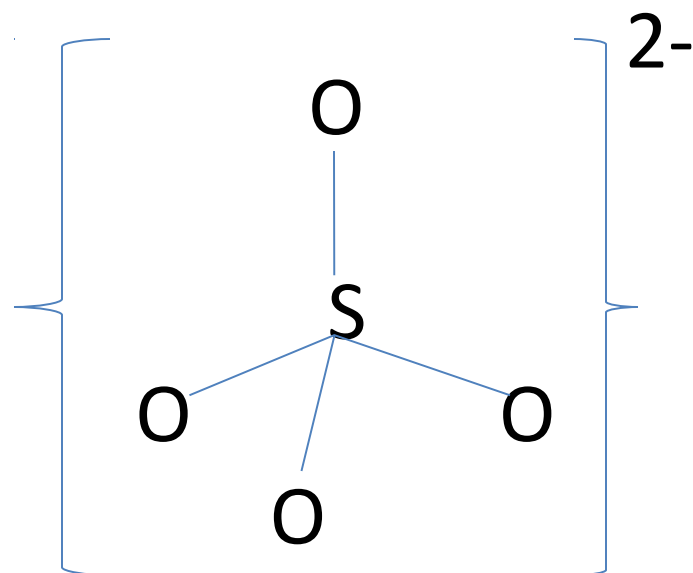
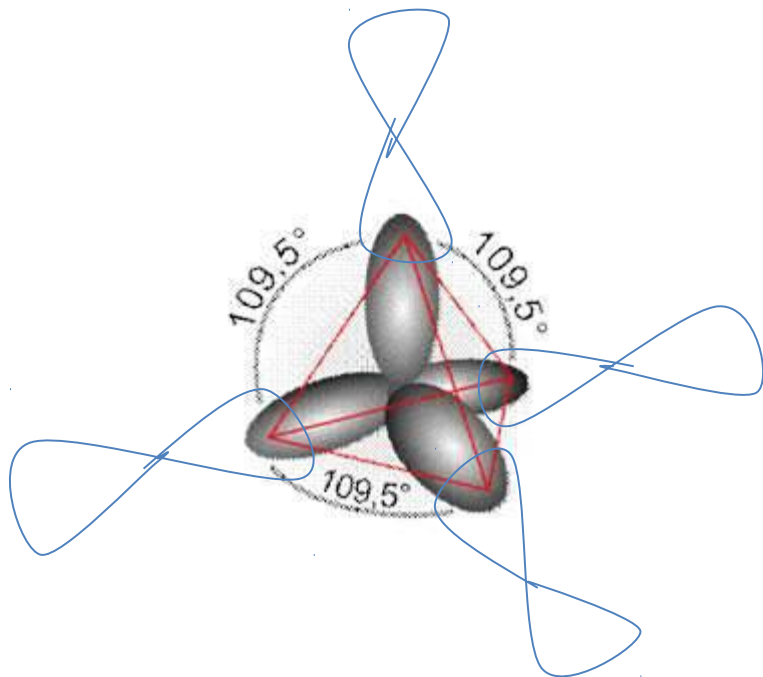


$$\text{Blk} = 1(\sigma) + \frac{1.2e}{3.2} (\pi) = 1,33$$

$$\text{SO}_3^{2-}: \sum \text{ehtlh} = 6 + 3.0 + 2 = 8 \rightarrow \text{lh sp}^3$$

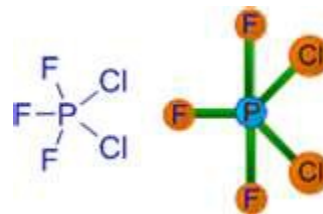
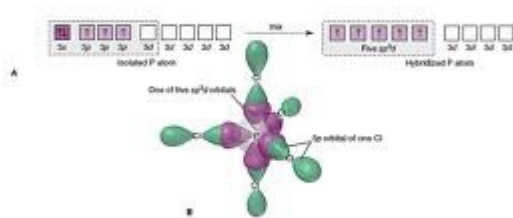


$$\text{SO}_4^{2-} : \sum \text{ehtlh} = 6 + 4.0 + 2 = 8 \rightarrow \text{lh sp}^3$$



$$\text{PCl}_5 : \sum \text{ehtlh} = 5 + 5.1 = 10$$

$$\rightarrow \text{lh dsp}^3$$



5. Tính chất:

a. Cộng hóa trị của 1 nguyên tố là số liên kết cộng hóa trị xuất phát từ nguyên tố đó.

Td: $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ {cht(H) = 1; cht(O) = 2 }

b. Bán kính của 1 nguyên tố: là $\frac{1}{2}$ độ dài liên kết đơn tạo bởi 2 nguyên tử của nguyên tố đó.

Td: $\text{N}-\text{N}$ có $d_{\text{N-N}} = 1,45 \text{ \AA} \rightarrow r_{\text{N}} = 1,45/2 = 0,725 \text{ \AA}$

c. Góc liên kết:

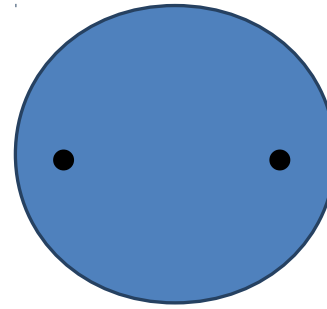
Gọi: AO liên kết là **L**; AO không liên kết chứa 2e là **K**; AO không liên kết chứa 1e là **K(1)**

→ so sánh lực đẩy: **KK > KL > LL > K(1)L**

d. Lkcht có tính bão hòa, định hướng, có thể không phân cực hoặc phân cực.

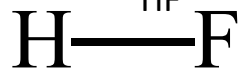
Lk: AB có $|\chi_A - \chi_B| = 0 \rightarrow$ AB không phân cực; $\mu_{AB} = 0$

Td: H_2 có $\mu = 0 \rightarrow$



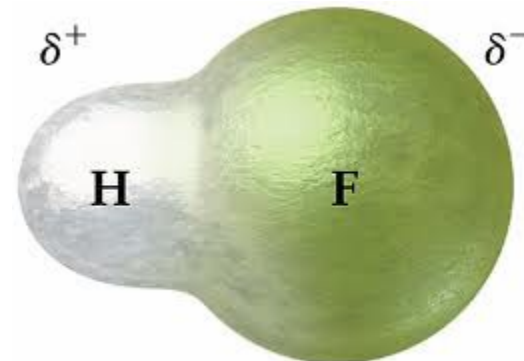
Nếu: $0 < |\chi_A - \chi_B| < 1,7 \rightarrow$ AB phân cực; $\mu_{AB} \neq 0$

Td: HF có $\chi_F > \chi_H$



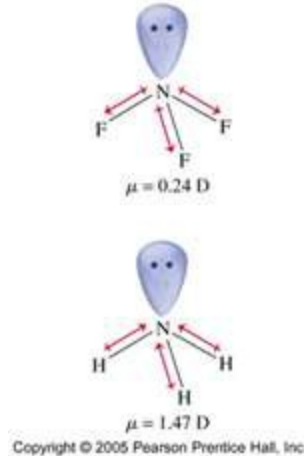
$$\mu_{HF} = 4,8 \cdot d_{HF} \cdot \delta \text{ (Deby)}$$

$\mu \uparrow \rightarrow$ độ phân cực $\uparrow$

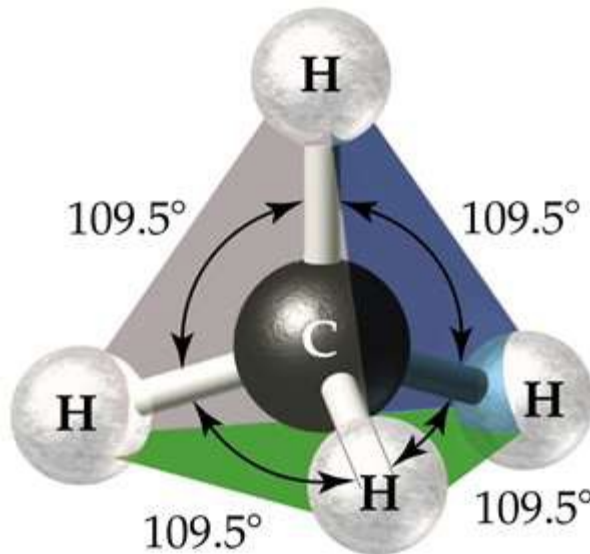


Trường hợp phân tử nhiều nguyên tử: ML_n mỗi liên kết $M-L$ có 1 giá trị $\mu_{ML} \Rightarrow \mu_{MLn} = \text{hợp lực của } n\mu_{ML}$

Td: NH_3 và NF_3



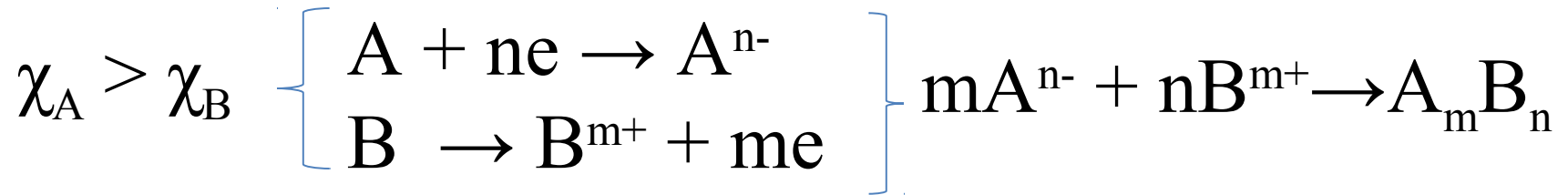
CH_4 có $\mu = 0$



III. LIÊN KẾT ION

1. Nguyên tắc:

A + B nếu $|\chi_A - \chi_B| \geq 1,7 \rightarrow$ lk ion



Các ion A^{n-} và B^{m+} phải có cấu hình e bền

* Cấu hình e bền của các ion:

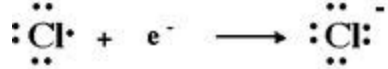
- cơ cấu 8e $(...ns^2 np^6)$ thường gặp ở p.nh chính **A**
- Cơ cấu 18e $(...ns^2 np^6 nd^{10})$ gặp ở p.nh phụ **B**
- Cơ cấu ns^2 $(...ns^2)$ (thường gặp ở các nguyên tố thuộc chu kỳ lớn phân nhóm IV_A, V_A)

Td:

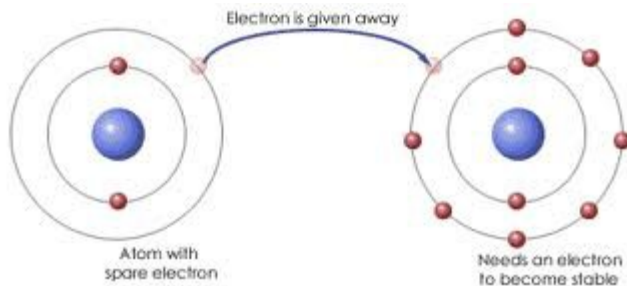
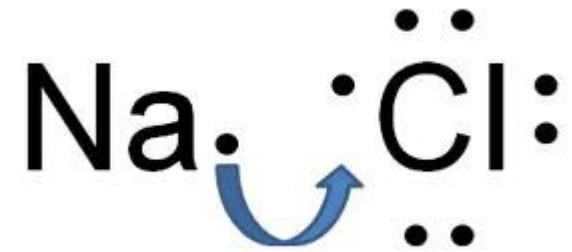
Metals for cations



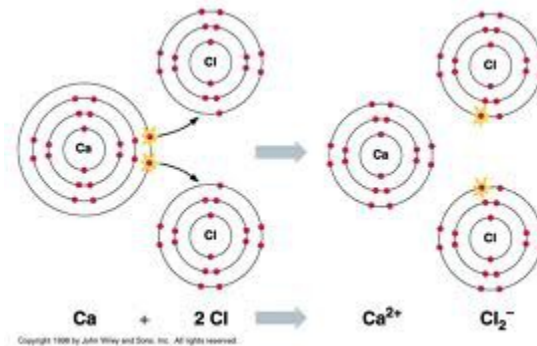
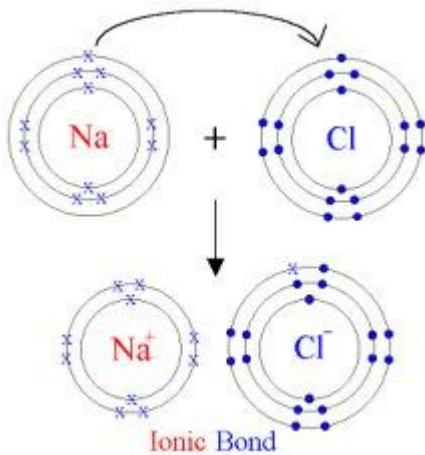
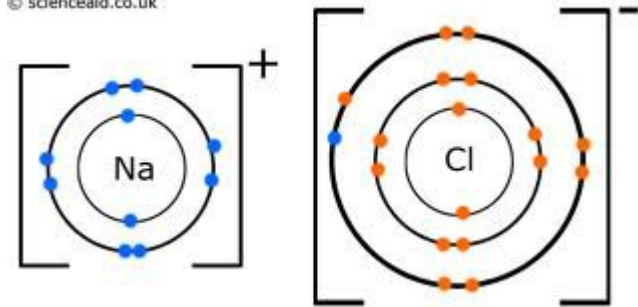
Non-metals form anions



Together these form ionic compounds



© scienceaid.co.uk

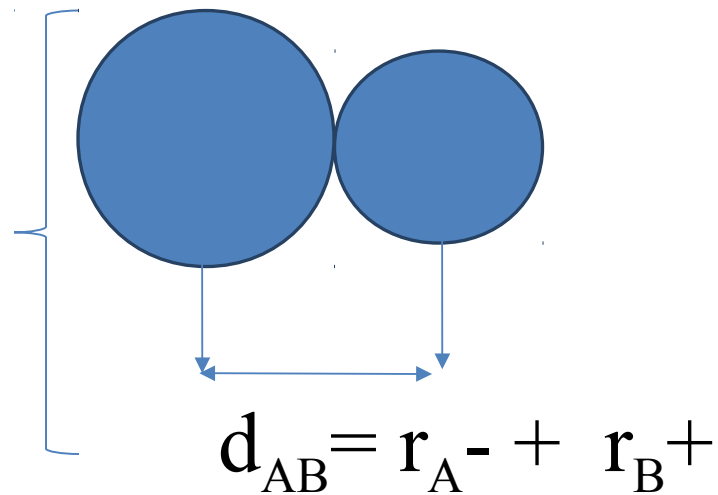
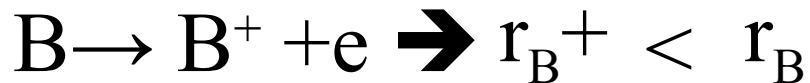


Copyright 1999 by John Wiley and Sons, Inc. All rights reserved.

2. Tính chất:

a. Bán kính ion:

Xem phân tử AB: $A-B^+$



Trong dãy ion đẳng e: $N^{3-}; O^{2-}; F^-; Ne; Na^+; Mg^{2+}; Al^{3+}$

$Z \uparrow \Rightarrow r_{ion} \downarrow$

$P^{3-}; S^{2-}; Cl^-; Ar; K^+; Ca^{2+};$

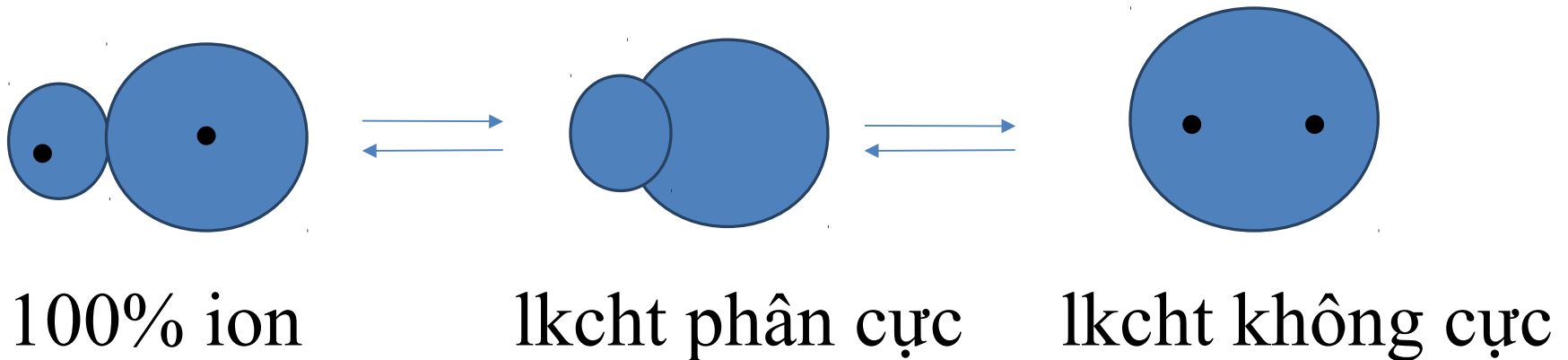
$Z \uparrow \Rightarrow r_{ion} \downarrow$

$\Rightarrow$ Trong các ion đẳng e: Ion nào có $Z \uparrow \Rightarrow r_{ion} \downarrow$

b. Tính cộng hóa trị của liên kết ion (tính ion của liên kết cộng hóa trị).

Cation M^{m+} có tính phân cực ↑ khi $\left\{ \begin{array}{l} \bullet \ m(+) \uparrow \\ \bullet \ r_{M+} \downarrow \end{array} \right\}$ Tính cht ↑

Anion A^{n-} có tính bị phân cực ↑ khi $\left\{ \begin{array}{l} \bullet \ n(-) \uparrow \\ \bullet \ r_{A-} \uparrow \end{array} \right\}$ Tính ion ↓



Tính cht ↑ $\Rightarrow$ độ bền ↓; t_s^0 , t_{nc}^0 ↓

IV: Các loại liên kết yếu:

1. Liên kết Hydro:

Là liên kết tạo thành bởi nguyên tử H linh động(là H liên kết với 1 nguyên tử hay 1 nhóm nguyên tử có độ âm điện lớn như: O, F, Cl, C≡C) với 1 nguyên tử hay nhóm có độ âm điện lớn và có các cặp e không liên kết.

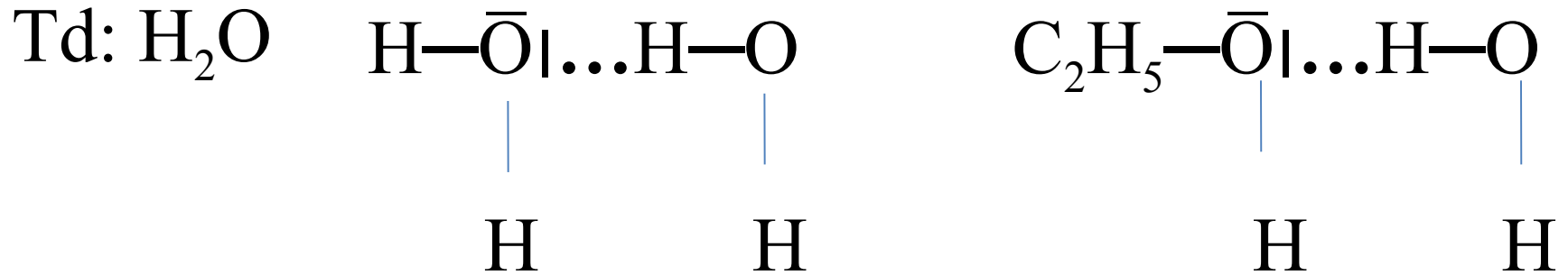


a. Phân loại

Có 2 loại: lkH liên phân tử và lkH nội phân tử

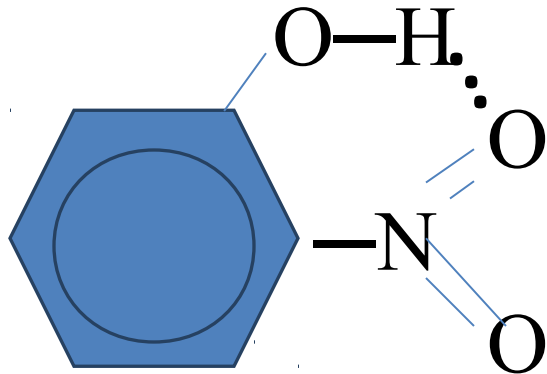
α. Liên kết Hydro liên phân tử:

Được tạo thành bởi các p.tử riêng biệt nhau;



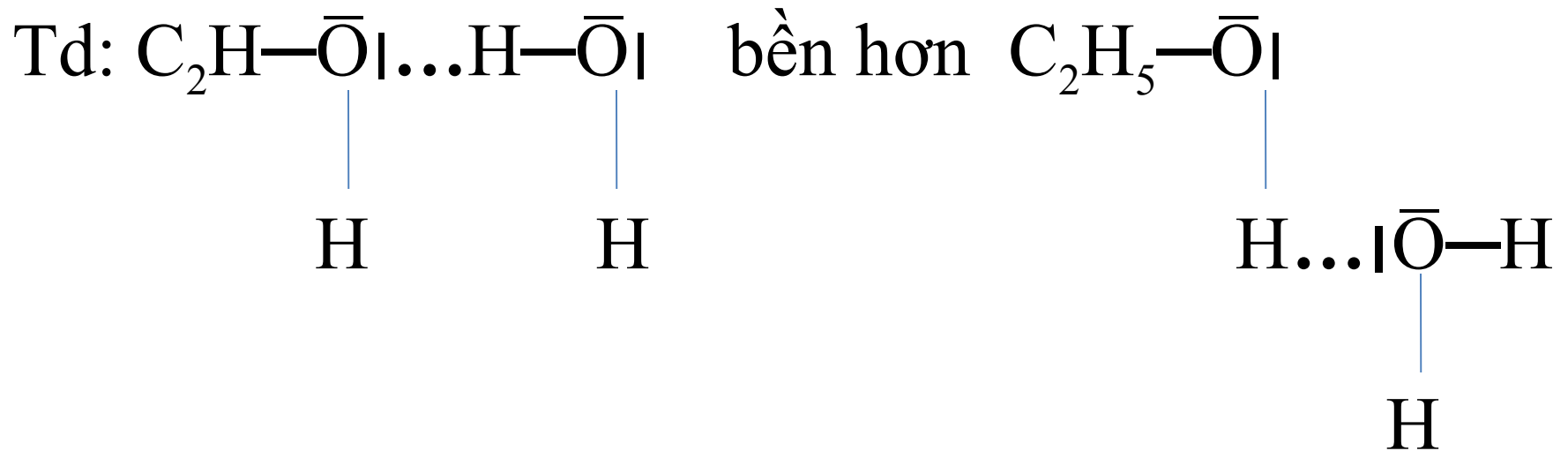
β. Liên kết Hydro nội phân tử:

Được tạo thành trong chính bản thân 1 phân tử



b. Tính chất

α . Liên kết hydro càng bền khi H càng linh động và tâm B càng giàu e.



β. Nhiệt độ sôi, nhiệt độ nóng chảy:

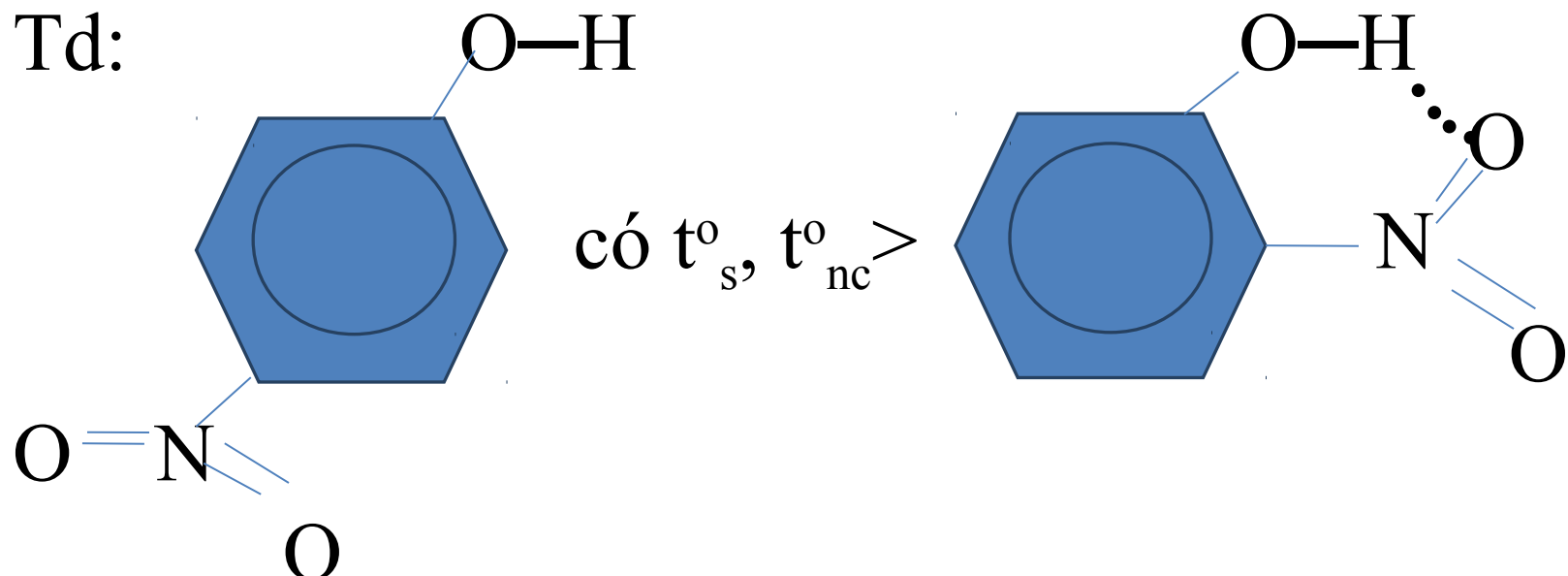
Hóa chất nào cho l.k(H) l.p.t ↑ thì t_s^0 , t_{nc}^0 , ↑.

Td: $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}|\dots\text{H}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ bền hơn $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$

H

Chất nào cho liên kết Hydro nội phân tử càng mạnh thì t_s^0 , t_{nc}^0 , càng thấp

Td:



γ . Độ tan

Chất nào cho được 1.k(H) 1.p.t với dung môi càng mạnh thì tan càng nhiều trong dung môi đó.

Td: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ tan trong H_2O tốt hơn CH_3OCH_3

b. Lực Van Der Waals (VDW)

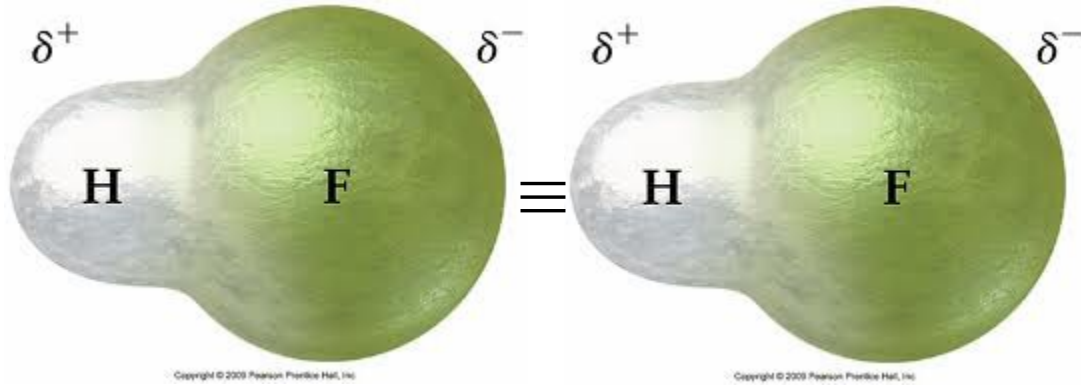
Là lực liên phân tử, được tạo thành giữa các phân tử trung hòa, lực VDW được dùng để giải thích sự có thể hóa lỏng của chất khí, hoặc có thể đông đặc của chất lỏng.

α . Phân loại:

Lực VDW gồm các loại:

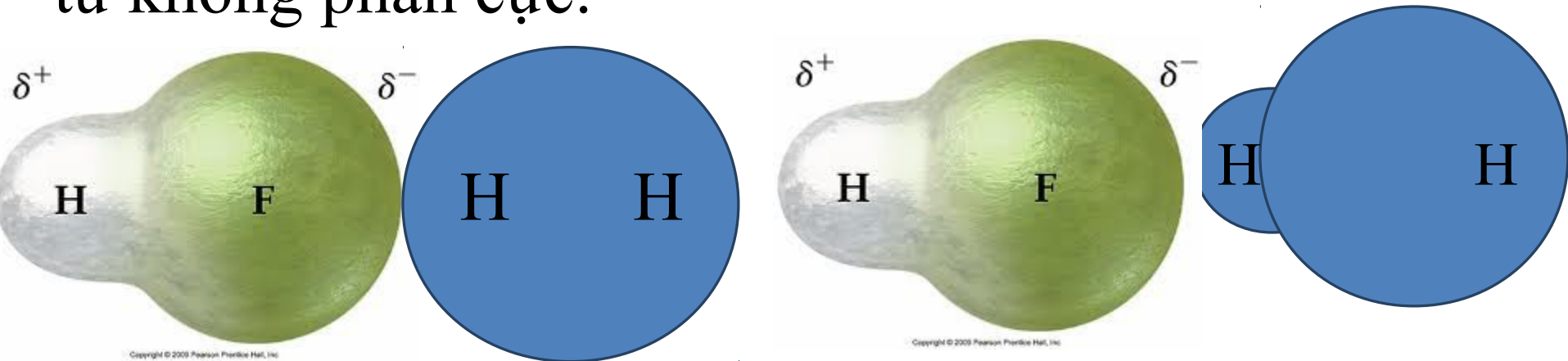
* Lực định hướng:

Được tạo thành bởi các phân tử luôn phân cực.



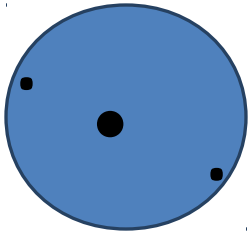
* Lực cảm ứng:

Được tạo thành bởi 1 phân tử phân cực và 1 phân tử không phân cực.

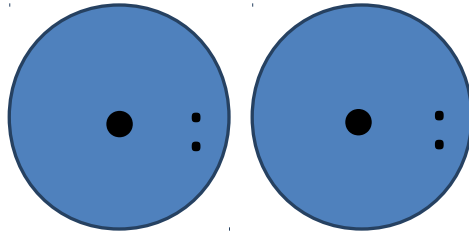


* Lực khuếch tán.

Tạo thành bởi các chất không phân cực
He



$\mu=0$



$\mu \neq 0$

Lực định hướng > lực cảm ứng > lực khuếch tán

Lực VDW $\uparrow$ $\left\{ \begin{array}{l} \mu \uparrow \\ r(\text{phân tử}) \uparrow \\ M \uparrow \end{array} \right.$

β . Tính chất

* Chất nào cho lực VDW $\uparrow \Rightarrow t^{\circ}_s, t^{\circ}_{nc} \uparrow$

Td: F₂ Cl₂ Br₂ I₂ $\Rightarrow t^{\circ}_s, t^{\circ}_{nc} \uparrow$

* Các chất có độ phân cực giống nhau $\Rightarrow$ hòa tan tốt vào nhau, và ngược lại.

Td: HCl hòa tan trong H₂O tốt hơn CH₄
CH₄ hòa tan trong CCl₄ tốt hơn HCl