

## CHƯƠNG III. LIÊN KẾT HÓA HỌC VÀ CẤU TẠO PHÂN TỬ

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

Lý thuyết về liên kết hóa học là một trong những vấn đề trung tâm của hóa học hiện đại vì có biết được bản chất tương tác giữa các tiểu phân, nghĩa là biết được liên kết hóa học tạo thành giữa các tiểu phân trong tương tác thì mới hiểu được những vấn đề cơ bản của hóa học như: tính đa dạng của vật chất, cơ chế tạo thành, thành phần, cấu tạo và khả năng phản ứng của chúng.

**1. Bản chất liên kết** - liên kết hóa học có bản chất điện vì cơ sở tạo thành liên kết là lực hút giữa các hạt mang điện (electron, hạt nhân)

- Trong các tương tác hóa học chỉ có các electron của những phân lớp ngoài cùng hoặc các phân lớp đang trong quá trình xây dựng lớp vỏ điện tử như:  $(ns, np)$ ,  $(n-1)d$ ,  $(n-2)f$  thực hiện liên kết - đó là các electron hóa trị.

- Theo cơ học lượng tử, nghiên cứu liên kết là nghiên cứu sự phân bố mật độ electron trong trường hạt nhân của các nguyên tử tạo nên nguyên tử.

### 2. Một số đặc trưng của liên kết

a) **Độ dài liên kết** - là khoảng cách giữa hai hạt nhân của các nguyên tử tương tác.

Độ dài liên kết thay đổi phụ thuộc vào:

- \* kiểu liên kết
- \* trạng thái hóa trị của các nguyên tố
- \* độ bền hợp chất ...

b) **Góc hóa trị** - là góc tạo bởi hai đoạn thẳng tưởng tượng nối hạt nhân nguyên tử trung tâm với hai hạt nhân nguyên tử liên kết.

Góc hóa trị phụ thuộc vào:

- \* bản chất nguyên tử tương tác
- \* kiểu hợp chất
- \* dạng hình học phân tử (cấu hình không gian của phân tử)

c) **Bậc liên kết (độ bội liên kết)** - là số liên kết tạo thành giữa hai nguyên tử tương tác.

d) **Năng lượng liên kết** - là năng lượng cần tiêu tốn để phá hủy liên kết

Năng lượng liên kết phụ thuộc vào:

- \* độ dài liên kết – độ dài càng ngắn thì năng lượng liên kết càng lớn.
- \* độ bội liên kết – độ bội càng lớn thì năng lượng liên kết càng lớn.
- \* độ bền liên kết – liên kết càng bền thì năng lượng liên kết càng lớn.

**3. Đường cong thế năng của phân tử** – là đường cong biểu diễn sự phụ thuộc thế năng của hệ tương tác vào khoảng cách  $r$  giữa các nguyên tử.

- Đường cong này có thể xây dựng dựa trên sự tính toán lý thuyết theo cơ học lượng tử cũng như dựa trên khảo sát thực nghiệm.

- Độ trùng hợp giữa các đường cong thế năng thực nghiệm và lý thuyết sẽ cho chúng ta biết mức độ chính xác của sự tính toán lý thuyết. Các đặc trưng thay đổi thế năng của hệ cho biết không những kết quả tương tác (có hình thành liên kết hoá học hay không) mà còn cả đặc điểm của liên kết cũng như cấu tạo phân tử nếu có sự hình thành phân tử.

#### 4. Các loại liên kết hoá học

- \* Liên kết cộng hoá trị.
- \* Liên kết ion.
- \* Liên kết kim loại.
- \* Liên kết Vanderwaals và liên kết Hydro.

## II. MỘT SỐ TÍNH CHẤT PHÂN TỬ

### 1. Tính chất điện của phân tử

- \* **Lưỡng cực điện** – là hệ gồm hai điện tích  $+q$  và  $-q$  bằng nhau độ lớn nhưng ngược dấu và đứng cách nhau một khoảng cách  $l$  nào đó.

$$\text{Momen lưỡng cực điện } \vec{\mu} = q \cdot \vec{l} \quad \begin{array}{c} \xrightarrow{\mu} \\ +q \xrightarrow{\quad l \quad} -q \end{array}$$

Người ta thường biểu diễn momen lưỡng cực điện bằng một vectơ hướng theo trục lưỡng cực từ điện tích dương đến điện tích âm.

- \* **Trong phân tử** - những hạt nhân nguyên tử là những hạt tích điện dương còn những điện tử là những hạt tích điện âm. Ta có thể hình dung rằng trong phân tử ta có thể tìm được một trọng tâm cho các hạt tích điện dương và một trọng tâm cho các hạt tích điện âm
- + Nếu hai trọng tâm trên trùng nhau phân tử được gọi là phân tử không có cực.
- + Trong trường hợp ngược lại, nếu hai trọng tâm trên không trùng nhau, phân tử được gọi là phân tử có cực. Phân tử được coi như một lưỡng cực điện có một momen lưỡng cực phân tử được xác định bằng tổng vectơ momen lưỡng cực của các liên kết và momen lưỡng cực của các cặp điện tử hoá trị tự do trong các AO lai hoá có trong phân tử (nếu có).

### 2. Tính chất từ của phân tử.

- \* **Chất nghịch từ** – là chất mà phân tử của chúng không chứa điện tử độc thân, nên không có momen từ vĩnh cửu. Dưới tác dụng của từ trường ngoài (nam châm) sẽ làm xuất hiện một momen từ cảm ứng ngược với chiều từ trường ngoài (hiện tượng này gọi là nghịch từ), do đó mẫu chất bị đẩy bởi nam châm.

**Ví dụ** – chất nghịch từ như  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ , ...

- \* **Chất thuận từ** – là chất mà phân tử của chúng có chứa điện tử độc thân nên có sẵn một momen từ vĩnh cửu. Khi đặt trong từ trường (nam châm), thì momen từ định hướng cùng chiều với từ trường ngoài (hiện tượng này gọi là thuận từ) nên chất này sẽ bị hút bởi nam châm.

**Ví dụ** – chất thuận từ như  $O_2$ ,  $NO_2$ , ..

### III. LIÊN KẾT CỘNG HÓA TRỊ THEO CƠ HỌC LƯỢNG TỬ

*\*Theo cơ học lượng tử, khi các nguyên tử tương tác với nhau để hình thành phân tử có sự tăng mật độ điện tử trong khu vực giữa các nhân, chính sự tồn tại của mật độ điện tử này có tác dụng hút các nhân lại với nhau làm giảm năng lượng của hệ thống đưa đến hình thành phân tử.*

*\* Vì việc giải chính xác phương trình sóng Schrodinger đối với hệ phân tử không thực hiện được nên để khảo sát liên kết cộng hóa trị người ta đưa ra nhiều phương pháp giải gần đúng khác nhau, trong đó có hai phương pháp được phổ biến rộng rãi là phương pháp liên kết hóa trị (VB) của Heitler – London và Pauling Slater và phương pháp orbital phân tử (MO) của Mulliken – Hund.*

#### A. Phương pháp liên kết hóa trị (VB – valence bond)

Năm 1927, Heitler và London lần đầu tiên áp dụng cơ học lượng tử để giải bài toán về phân tử Hydro, kết quả này sau đó được Pauling và Slater phát triển thành thuyết liên kết hoá trị hay còn gọi là thuyết VB.

##### 1. Luận điểm cơ bản của thuyết VB.

*\*Liên kết cộng hóa trị cơ sở trên cặp electron ghép đôi có spin ngược dấu và thuộc về đồng thời cả hai nguyên tử tương tác, cặp điện tử này thuộc chung cho cả hai nguyên tử (tức là chỉ di chuyển trong vùng không gian bao phủ hai nhân của hai nguyên tử liên kết). Nên thuyết VB còn gọi là phương pháp cặp electron định chỗ hay liên kết cộng hoá trị gọi là liên kết hai electron hai tâm.*

*\*Liên kết cộng hóa trị được hình thành do sự che phủ lẫn nhau giữa các AO hóa trị của các nguyên tử tương tác. (vùng che phủ của các hàm sóng phải có dấu giống nhau mới tạo liên kết, sự che phủ này gọi là che phủ dương).*

*\*Liên kết cộng hóa trị càng bền khi mật độ che phủ của các AO càng lớn. Trong khi đó, độ che phủ phụ thuộc vào kích thước, hình dạng của các AO và hướng che phủ của chúng.*

*\*Điều kiện tạo liên kết cộng hóa trị:*

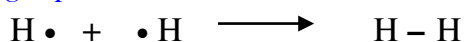
- Năng lượng của các AO hoá trị tham gia che phủ phải xấp xỉ nhau.
- Các AO hoá trị tham gia che phủ phải có mật độ electron đủ lớn.
- Các AO hoá trị tham gia che phủ phải cùng tính định hướng.

*\*Biểu diễn liên kết cộng hóa trị bằng hai chấm hoặc gạch nối đặt giữa hai nguyên tử để chỉ cặp electron chung.*

**Ví dụ** -    trong phân tử H<sub>2</sub>            H : H    hoặc    H – H  
                  trong phân tử O<sub>2</sub>            O ::O    hoặc    O = O

##### 2. Cơ chế tạo liên kết cộng hoá trị.

###### a) Cơ chế ghép đôi

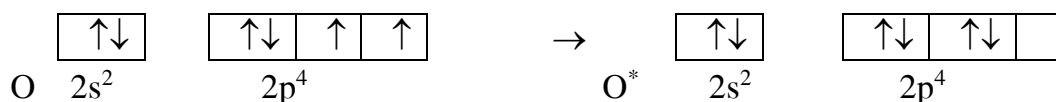


*\*Liên kết cộng hoá trị hình thành do sự góp chung hai electron hoá trị độc thân có spin ngược nhau của hai nguyên tử tương tác, trong đó mỗi nguyên tử đưa ra một. Nói cách*

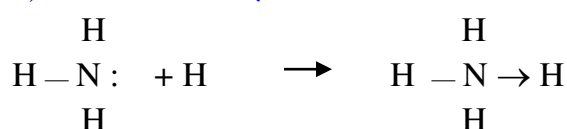
khác, liên kết cộng hoá trị được tạo thành do sự che phủ cặp đôi hai orbital nguyên tử hoá trị 1 electron của hai nguyên tử tương tác.

\* Khi hình thành liên kết cộng hoá trị, trong một số trường hợp, một số điện tử độc thân tăng lên khi ở trạng thái kích thích. Đối với các nguyên tố thuộc phân nhóm chính thường sự di chuyển điện tử chỉ có thể xảy ra giữa các AO trong cùng một lớp, sự di chuyển điện tử lên lớp khác đòi hỏi năng lượng kích thích quá lớn không đền bù được bởi năng lượng được giải phóng trong các phản ứng hoá học.

**Ví dụ :**  $C : 2s^2 2p^2 \rightarrow C^* : 2s^1 2p^3$



### b) Cơ chế cho nhận



\* Sự hình thành cặp electron ghép đôi của liên kết cộng hoá trị chỉ do một trong hai nguyên tử tương tác đưa ra, nguyên tử cho có sẵn cặp electron hoá trị tự do đóng vai trò cho, còn nguyên tử kia nhận lấy. Nói cách khác, liên kết cộng hoá trị được tạo thành do sự che phủ cặp đôi giữa một orbital hoá trị có 2 electron của một nguyên tử thứ nhất và một orbital hoá trị trống (không chứa electron) của nguyên tử thứ hai.

## 3. Tính chất của liên kết cộng hoá trị.

**Tính định hướng** – để cho liên kết cộng hoá trị tạo thành bền vững thì mức độ che phủ giữa các orbital nguyên tử phải cực đại, tức sự che phủ xảy ra theo những hướng nhất định trong không gian. Vì vậy, phân tử phải có cấu hình không gian xác định. Đó chính là tính định hướng của liên kết cộng hoá trị.

**Tính bão hoà** – khả năng tạo thành số liên kết cộng hoá trị cực đại của một nguyên tố được xác định bởi số orbital nguyên tử hoá trị của nguyên tố.

**Ví dụ** – các nguyên tố chu kỳ 2, chỉ có thể được tạo thành tối đa 4 liên kết cộng hoá trị do có 4 AO hoá trị.

**Tính có cực hoặc không cực.**

\* Khi 2 ngử tương tác giống nhau, đám mây electron phân bố đối xứng giữa 2 hạt nhân  $\rightarrow$  lk cộng hoá trị không phân cực - momen lưỡng cực của kết liên kết  $\mu = 0$ .

\* Khi 2 ngử tương tác khác nhau, đám mây electron phân bố bất đối xứng giữa 2 hạt nhân  $\rightarrow$  lk cộng hoá trị phân cực (có cực) - momen lưỡng cực của kết liên kết  $\mu \neq 0$ .

Đám mây electron lệch về phía nguyên tử có độ âm điện lớn hơn  $\rightarrow$  ngử phân cực âm, còn nguyên tử có độ âm điện nhỏ hơn sẽ phân cực dương. Ví dụ :  $H^{\delta+} - F^{\delta-}$

\* Liên kết cộng hoá trị phân cực có tính chất trung gian giữa liên kết cộng hoá trị không phân cực và liên kết ion.



$\chi_A = \chi_B$   
lk cht đồng cực

$\chi_A < \chi_B$   
lk cht có cực

$\chi_A \ll \chi_B$  ( $\chi_B - \chi_A \geq 2$ )  
lk ion

#### 4. Các loại liên kết cộng hóa trị và bậc liên kết

Các loại liên kết cộng hóa trị tùy thuộc vào cách che phủ của các AO, tính đối xứng đối với trục liên nhân (đường nối các hạt nhân) mà người ta chia ra các kiểu lk  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$ .

**\* Liên kết  $\sigma$**  - được tạo thành do sự che phủ cực đại của 2 AO dọc theo trục liên nhân của hai nguyên tử tương tác. Đường này là trục liên kết và cũng là trục đối xứng của mây điện tử liên kết tạo thành.

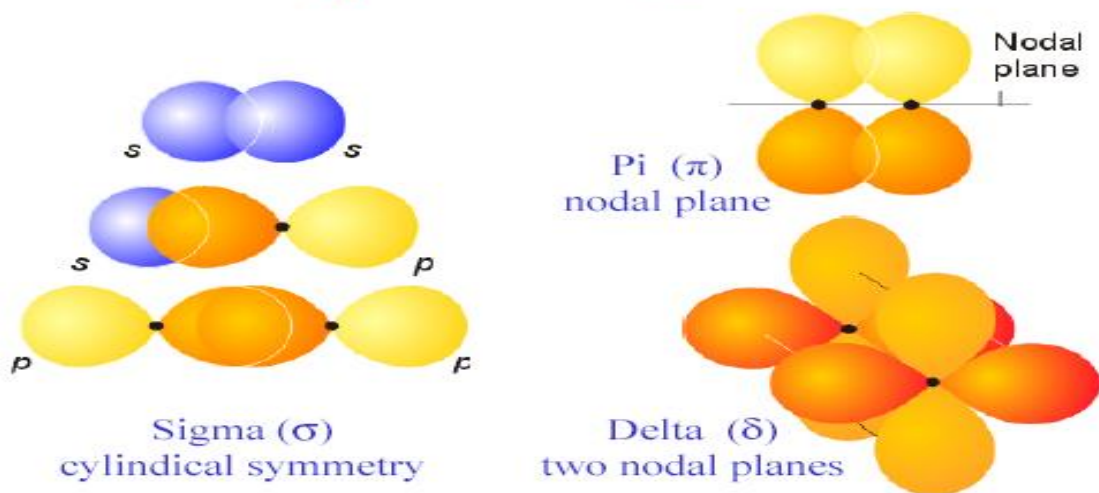
Vì các AO s có tính đối xứng cầu nên không thể che phủ nhau với mức độ đủ lớn, các AO p định hướng theo trục liên kết do đó che phủ nhau nhiều hơn. Nên ta có độ bền của các liên kết  $\sigma$  như sau :  $\sigma_{np-np} > \sigma_{np-ns} > \sigma_{ns-ns}$

**Ví dụ** – năng lượng liên kết  $\sigma_{ns-ns}$  của Li-Li là  $E = 109 \text{ KJ/mol}$

năng lượng liên kết  $\sigma_{np-np}$  của F-F là  $E = 159 \text{ KJ/mol}$

Trong phân tử nhiều nguyên tử, các liên kết  $\sigma$  định hướng một cách xác định đối với nhau, chúng tạo ra bộ khung của phân tử và quyết định cấu trúc hình học của phân tử.

#### Other Types of Bonding Interactions



**\* Liên kết  $\pi$**  - được tạo thành do sự che phủ bên của hai AO, hai AO này có trục đối xứng song song nhau và thẳng góc với trục liên nhân.

Sự che phủ bên kém hiệu quả hơn sự che phủ dọc theo trục liên nhân (có xác suất hiện diện điện tử cực đại) do đó liên kết  $\pi$  yếu hơn liên kết  $\sigma$ .

Số liên kết  $\pi$  (cơ chế ghép đôi) = | số OXH của nguyên tử trung tâm - số liên kết  $\sigma$  | .

+Giữa hai nguyên tử có thể tạo thành 1 mối liên kết cộng hoá trị (liên kết đơn) hoặc 2,3 liên kết cộng hoá trị (liên kết bội 2,3). Nếu là liên kết đơn thì liên kết đó phải là liên kết  $\sigma$ . Nếu là liên kết kép thì một là liên kết  $\sigma$ , một là liên kết  $\pi$ . Nếu là liên kết ba thì gồm một liên kết  $\sigma$  và hai liên kết  $\pi$ .

Sự có mặt của liên kết  $\pi$  làm tăng mật độ electron trên đường nối các hạt nhân do đó làm tăng độ bền liên kết và rút ngắn độ dài liên kết giữa hai nguyên tử lại. Do liên kết  $\pi$  kém bền hơn liên kết  $\sigma$  cho nên nếu cung cấp năng lượng cho phân tử thì mỗi liên kết  $\pi$  sẽ bị đứt trước liên kết  $\sigma$ .

\* **Liên kết  $\delta$**  - được tạo thành do sự che phủ bên của hai AO d nằm trong hai mặt phẳng song song che phủ lẫn nhau theo cả bốn cánh hoa.

\* **Liên kết  $\pi$  không định chỗ** - cặp electron liên kết của liên kết  $\pi$  không thuộc hẳn về một cặp nguyên tử nào cả mà phân bố đồng đều cho một số hạt nhân nguyên tử kế cận, gọi là liên kết đa tâm đa điện tử.

**Ví dụ** – ion  $\text{CO}_3^{2-}$  có một liên kết  $\pi$  không định chỗ (liên kết 2 electron 4 tâm)

\* **Bậc liên kết (độ bội liên kết)** – là số các liên kết tạo thành giữa hai nguyên tử.

**Ví dụ** - liên kết đơn thì bậc liên kết là 1 (H-H)

Liên kết đôi thì bậc liên kết là 2 (O=O)

Liên kết ba thì bậc liên kết là 3 (N $\equiv$ N)

Bậc liên kết = 1(lk  $\sigma$ ) + số lk  $\pi$  định chỗ + (số lk  $\pi$  không định chỗ) / (số cặp ngử có lk  $\pi$  không định chỗ.)

Bậc liên kết có thể là số lẻ khi có mặt liên kết  $\pi$  không định chỗ.

**Ví dụ** -  $\text{C}_6\text{H}_6$  có bậc liên kết = 1.5 ;  $\text{CO}_3^{2-}$  có bậc liên kết = 1,33

## 5. Thuyết lai hoá

a) Kết quả khảo sát hình học của nhiều phân tử cho thấy trong nhiều trường hợp các nguyên tử khi tham gia liên kết không sử dụng các AO thuần túy s, p hay d... mà phải dùng các AO đã được pha trộn (tổ hợp tuyến tính) từ các AO s, p, d... trong nội bộ nguyên tử. Các AO mới này được gọi là các AO lai hoá.

\* **Đặc điểm của các AO lai hoá:**

- Số AO lai hoá tạo thành = số AO tham gia lai hoá
- Các AO lai hoá có năng lượng bằng nhau.
- Phân bố đối xứng trong không gian  $\rightarrow$  phân tử bền hơn
- Hình dạng giống nhau, mật độ electron dồn về một phía

$\rightarrow$  mật độ che phủ tăng  $\rightarrow$  liên kết bền hơn so với khi không lai hoá

\* **Điều kiện để lai hóa bền**

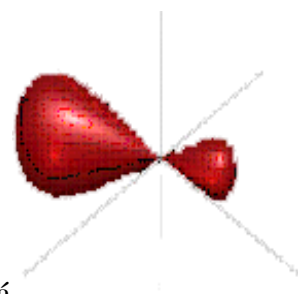
- Năng lượng của các AO tham gia lai hóa xấp xỉ nhau
- Mật độ electron của các AO tham gia lai hóa đủ lớn
- Mức độ che phủ của các AO phải cao.

$\rightarrow$  Trong một chu kỳ (chu kỳ nhỏ) khi đi từ trái sang phải, do hiệu số năng lượng giữa hai phân lớp ngoài np và ns ( $\Delta E(ns - np)$ ) tăng nên khả năng lai hóa giảm.

$\rightarrow$  Trong một phân nhóm chính khi đi từ trên xuống dưới, do kích thước nguyên tử tăng làm giảm mật độ electron nên khả năng lai hóa giảm. ( $\text{H}_2\text{O}$  -  $104^\circ$ ;  $\text{H}_2\text{S}$  -  $92^\circ$ ;  $\text{H}_2\text{Se}$  -  $91^\circ$ ;  $\text{H}_2\text{Te}$  -  $90^\circ$ )

### b) Các kiểu lai hóa

- **Lai hoá sp** – 1AO s + 1AO p  $\rightarrow$  2AO lai hoá sp định hướng thẳng hàng, góc liên kết tạo thành (góc hoá trị) là  $180^\circ$ .





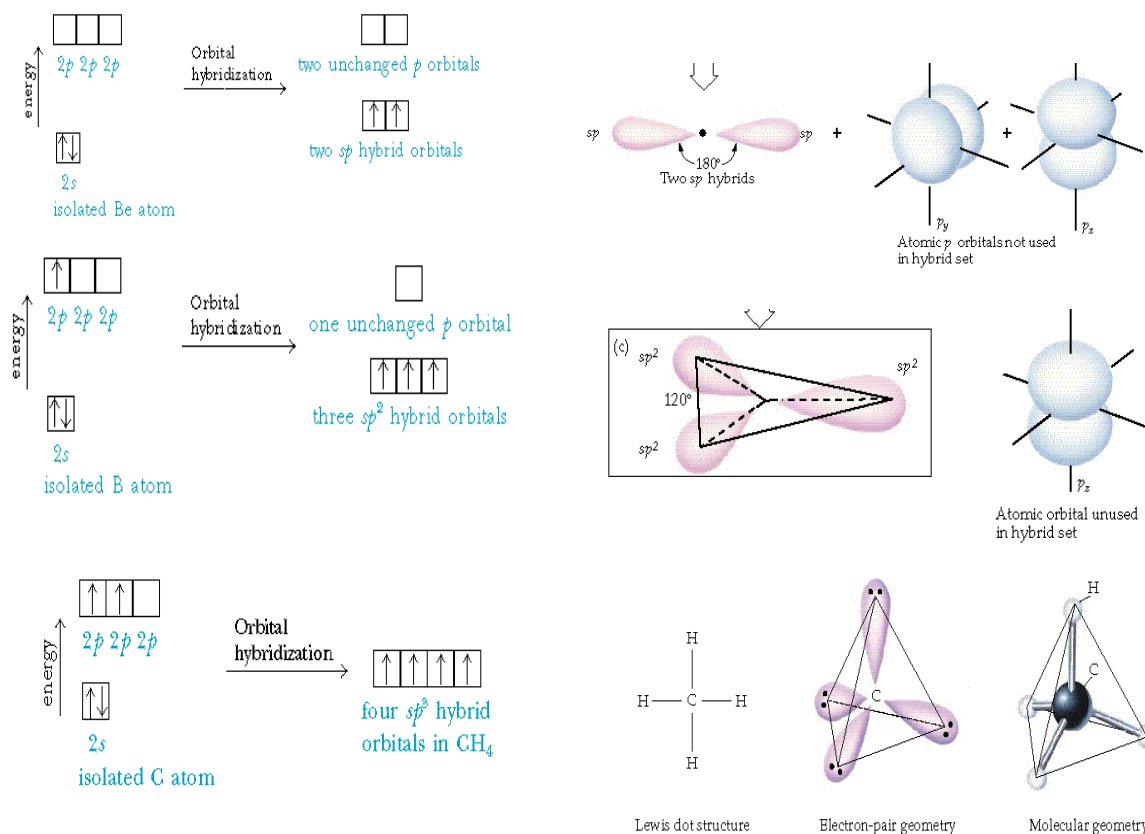
Kiểu lai hoá này dùng để giải thích cấu hình không gian của các phân tử như :  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{BeH}_2$ ,  $\text{BeX}_2$ ,  $\text{CdX}_2$ ,  $\text{HgX}_2$ ,.....(X – halogen )

- **Lai hoá  $sp^2$**  –  $1\text{AO } s + 2\text{AO } p \rightarrow 3\text{AO lai hoá } sp^2$  hướng ra ba đỉnh của tam giác đều, góc liên kết tạo thành là  $120^\circ$ .

Kiểu lai hoá này dùng để giải thích cấu hình không gian của các phân tử hoặc ion như :  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{NO}_3^-$ .....

- **Lai hoá  $sp^3$**  –  $1\text{AO } s + 3\text{AO } p \rightarrow 4\text{AO lai hoá } sp^3$  hướng ra bốn đỉnh của một tứ diện đều , góc liên kết là  $109^\circ 28'$ .

Kiểu lai hoá này dùng để giải thích cấu hình không gian của các phân tử hoặc ion như :  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  .....



### c) Dự đoán trạng thái lai hóa của nguyên tử trung tâm trong phân tử $\text{AB}_n$

\* **Dựa vào góc thực nghiệm** gần với góc của kiểu lai hoá nào thì nguyên tử trung tâm sẽ ở trạng thái lai hoá đó.

**Ví dụ** – góc thực nghiệm của phân tử nước là  $\text{HOH} \approx 104^\circ 5'$  nên O ở trạng thái lai hoá  $sp^3$ .

\* **Thuyết sức đẩy cặp điện tử hoá trị VSEPR** ( Valence shell electron pair repulsion)

**Nguyên tắc** – trong phân tử cộng hoá trị  $\text{AB}_n$ , các cặp điện tử hoá trị liên kết ( $\sigma$ ) và cặp điện tử hoá trị tự do quanh A phải phân bố xa nhau ở mức tối đa để lực đẩy giữa chúng có giá trị nhỏ nhất.

$$2 \times n (\text{Hydro})$$

$$\text{Số cặp điện tử quanh A} = \frac{1}{2} \{ \sum \text{tổng số e hoá trị của AB}_n - 8 \times n \} + n \text{ (số lk } \sigma \text{ quanh A)}$$

= số cặp điện tử tự do + số cặp điện tử liên kết  $\sigma$ .

= 2  $\rightarrow$  A ở trạng thái lai hoá  $sp$

= 3  $\rightarrow$  A ở trạng thái lai hoá  $sp^2$

= 4  $\rightarrow$  A ở trạng thái lai hoá  $sp^3$

Phương pháp này xác định chính xác góc liên kết của phân tử có tính đối xứng cao, định tính góc liên kết của phân tử ít đối xứng và xác định cấu trúc không gian của phân tử.

( $AB_nE_m$  :  $n$ - số nguyên tử B liên kết với nguyên tử trung tâm A;  $m$ -số cặp e tự do quanh A)

Số cặp e quanh A	Trạng thái lai hoá của A	Loại phân tử	Dạng hình học Phân tử	Ví dụ
2	$sp$	$AB_2$	Thẳng	$CO_2$ , $BeH_2$
3	$sp^2$	$AB_3$	Phẳng tam giác đều	$BF_3$ , $SO_3$ , $CO_3^{2-}$
		$AB_2E$	Góc	$NO_2$ , $SO_2$ , $O_3$ , $NO_2^-$
4	$sp^3$	$AB_4$	Tứ diện đều	$CH_4$ , $SO_4^{2-}$ , $CCl_4$ , $NH_4^+$
			Tứ diện lệch	$SO_2Cl_2$
		$AB_3E$	Tháp tam giác	$NH_3$ , $SO_3^{2-}$
		$AB_2E_2$	Góc	$H_2O$ , $OF_2$ , $Cl_2O^-$

#### d) Giải thích trường hợp góc thực nghiệm sai lệch so với lý thuyết

\* Trong phân tử cộng hoá trị luôn tồn tại các tương tác đẩy các đôi điện tử theo trật tự yếu dần như sau :

Đôi e không lk  $\leftrightarrow$  Đôi e không lk  $>$  Đôi e không lk  $\leftrightarrow$  Đôi e lk  $>$  Đôi e lk  $\leftrightarrow$  Đôi e lk

$\rightarrow$  Phân tử có chứa cặp điện tử không liên kết sẽ làm giảm góc hoá trị.

\* Một electron tự do đẩy yếu hơn một cặp electron.

## 6. Nhận xét về phương pháp VB

Ưu điểm - phương pháp VB giải quyết được một số vấn đề của liên kết cộng hoá trị như:



- +Khả năng tạo liên kết cộng hoá trị
- +Các đặc trưng của liên kết
- +Giải thích được cấu trúc và tính chất của nhiều ptử, và nhất là có tính chất rõ ràng dễ hình dung

Nhược điểm - phương pháp VB là chưa được tổng quát, còn nhiều hiện tượng thực nghiệm không thể giải thích được bằng phương pháp này như: tính thuận từ của  $O_2$ ; sự tồn tại khá bền của ion  $H_2^+$ ; màu sắc phân tử . .

## **B.Phương pháp orbital phân tử (phương pháp MO)**

### **1.Quan niệm của phương pháp MO**

- \*Thuyết MO quan niệm phân tử như một nguyên tử phức tạp đa nhân. Trong phân tử tính chất riêng lẻ của từng nguyên tử không còn nữa, các nhân và các điện tử là thuộc chung cho cả phân tử.
- \*Phương pháp MO tìm cách mô tả sự chuyển động của từng electron riêng biệt.

### **2.Các luận điểm cơ sở của phương pháp MO**

\*Theo thuyết MO thì phân tử phải được xem là một tổ hợp thống nhất bao gồm các hạt nhân và các electron của các nguyên tử tương tác. 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 được mô tả bởi hàm orbital phân tử (MO). Do việc giải phương trình sóng Schrödinger cho hệ phân tử để xác định MO là vô cùng phức tạp nên thường giải gần đúng bằng phương pháp tổ hợp tuyến tính các orbital nguyên tử LCAO

(Linear combination of atomic orbitals).  $\Psi_{MO} = \sum_i C_i \cdot \psi_{AO_i}$  ( $C_i$  là hệ số cần xác định)

#### **\*Điều kiện các AO tham gia tổ hợp tuyến tính:**

- Các AO tham gia tổ hợp phải có năng lượng gần nhau.
- Các AO phải có mức độ che phủ đáng kể.
- Các AO phải có cùng tính đối xứng đối với trục liên nhân.

\* Các MO sẽ được tạo thành từ sự tổ hợp tuyến tính các AO nguyên tử trong phân tử. Các MO thu được sẽ càng gần với MO thực sự của phân tử nếu số AO sử dụng tổ hợp càng lớn, nghĩa là yêu cầu tính toán cũng lớn. Trong thực tế, do các AO hoá trị đóng góp chủ yếu vào sự hình thành phân tử nên chỉ giới hạn xét các AO hoá trị.

\*Các MO được hình thành do sự tổ hợp tuyến tính (cộng hay trừ) các AO về phương diện hình ảnh là sự che phủ lẫn nhau giữa các AO. Mỗi một MO có hình dạng và năng lượng xác định được xác định bằng tổ hợp các số lượng tử. Tương ứng với các orbital s, p, d, f trong nguyên tử, trong phân tử có các MO tên  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$ ,  $\phi$ ..tùy thuộc vào cách che phủ của các AO và tính đối xứng của MO tạo thành đối với trục liên nhân.

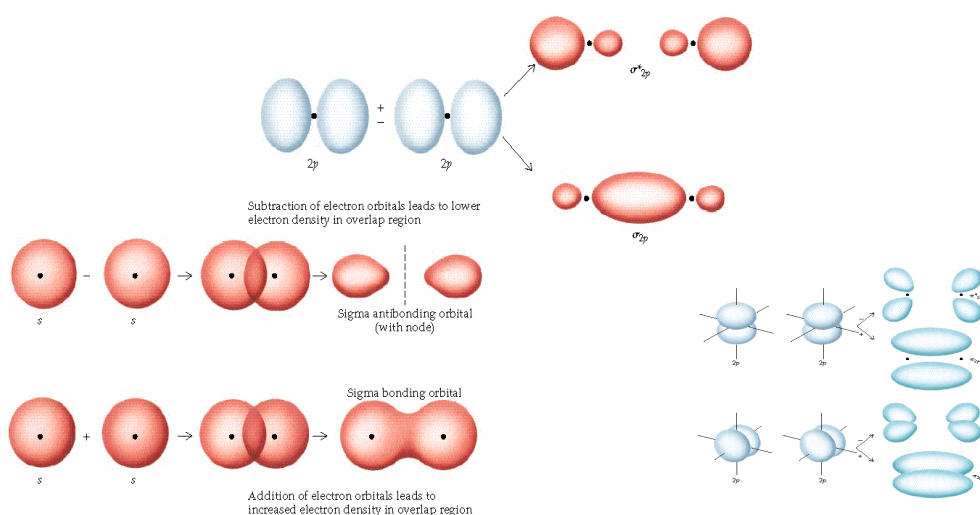
➤ Sự che phủ của các AO dọc theo của trục liên nhân ta có MO tên  $\sigma$ , nhận trục liên nhân làm trục đối xứng

➤ Sự che phủ của các AO về hai phía trục liên nhân ta có MO tên  $\pi$ , có mặt phẳng phản xứng chứa trục liên nhân.

➤ Sự tổ hợp tuyến tính cộng các AO dẫn đến sự che phủ dương tạo thành các **MO liên kết** (ký hiệu  $\sigma$ ,  $\pi$ ...) có năng lượng nhỏ hơn năng lượng của các AO tham gia tổ hợp.

➤ Sự tổ hợp tuyến tính trừ các AO dẫn đến sự che phủ âm sẽ tạo thành các **MO phản liên kết** (ký hiệu  $\sigma^*$ ,  $\pi^*$  ...) có năng lượng lớn hơn năng lượng của các AO tham gia tổ hợp.

- MO liên kết và phản liên kết của phân tử có hai nguyên tử gọi là MO hai tâm, tức liên kết định cư.
- MO liên kết và phản liên kết của phân tử có từ ba nguyên tử trở lên gọi là MO đa tâm, tức liên kết không định cư.
- MO không liên kết hay MO một tâm ( $\sigma^0$ ,  $\pi^0$  ...) được hình thành từ AO không tham gia tổ hợp orbital phân tử. Các MO không liên kết có năng lượng và hình dạng hoàn toàn giống các AO chuyển thành nó.
- Số MO tạo thành bằng tổng số AO tham gia tổ hợp tuyến tính.
- Sự tạo thành các MO từ các AO có thể biểu diễn bằng giản đồ năng lượng.
- Mỗi MO chỉ chứa tối đa hai điện tử có spin đối song.
- Việc xây dựng cấu hình điện tử của phân tử cũng tuân theo những nguyên lý và qui tắc như đối với nguyên tử : nguyên lý vững bền, nguyên lý ngoại trừ của Paoli và quy tắc Hund.



### \*Bậc liên kết

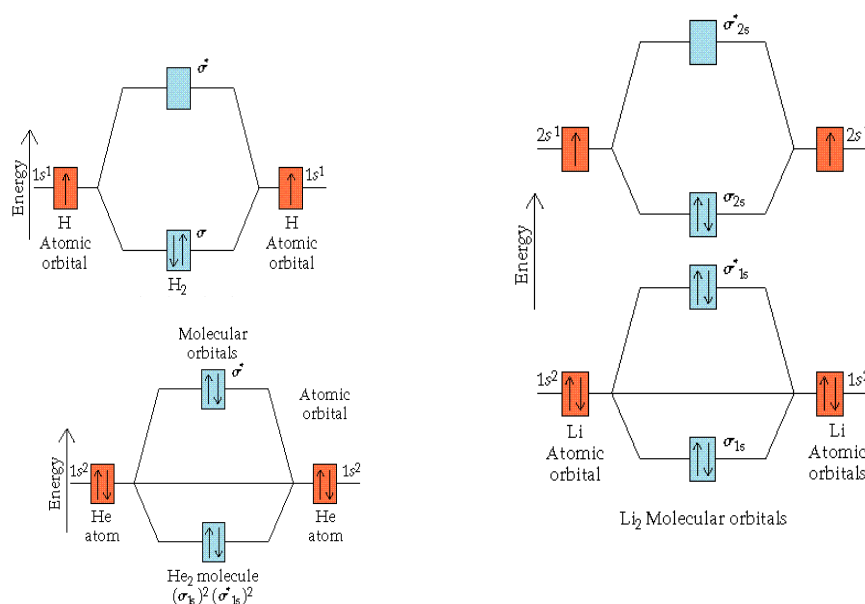
- Liên kết được quyết định bởi các electron liên kết (electron nằm trên các MO liên kết) mà không bị triệt tiêu bởi các electron phản liên kết (electron nằm trên các MO phản liên kết)
- **Cách xác định bậc liên kết cho liên kết 2 tâm**( phân tử có hai nguyên tử )

$$BLK = \frac{\sum e_{lk} - \sum e^*}{2} \rightarrow \text{Bậc liên kết tăng thì năng lượng liên kết tăng còn độ dài liên kết giảm.}$$

→ Tên của liên kết được gọi bằng tên của cặp electron liên kết không bị triệt tiêu.

## 2. Áp dụng phương pháp MO cho các phân tử hai nguyên tử cùng loại thuộc chu kỳ 1&2.

### a) Các phân tử hai nguyên tử của nguyên tố thuộc chu kỳ 1.



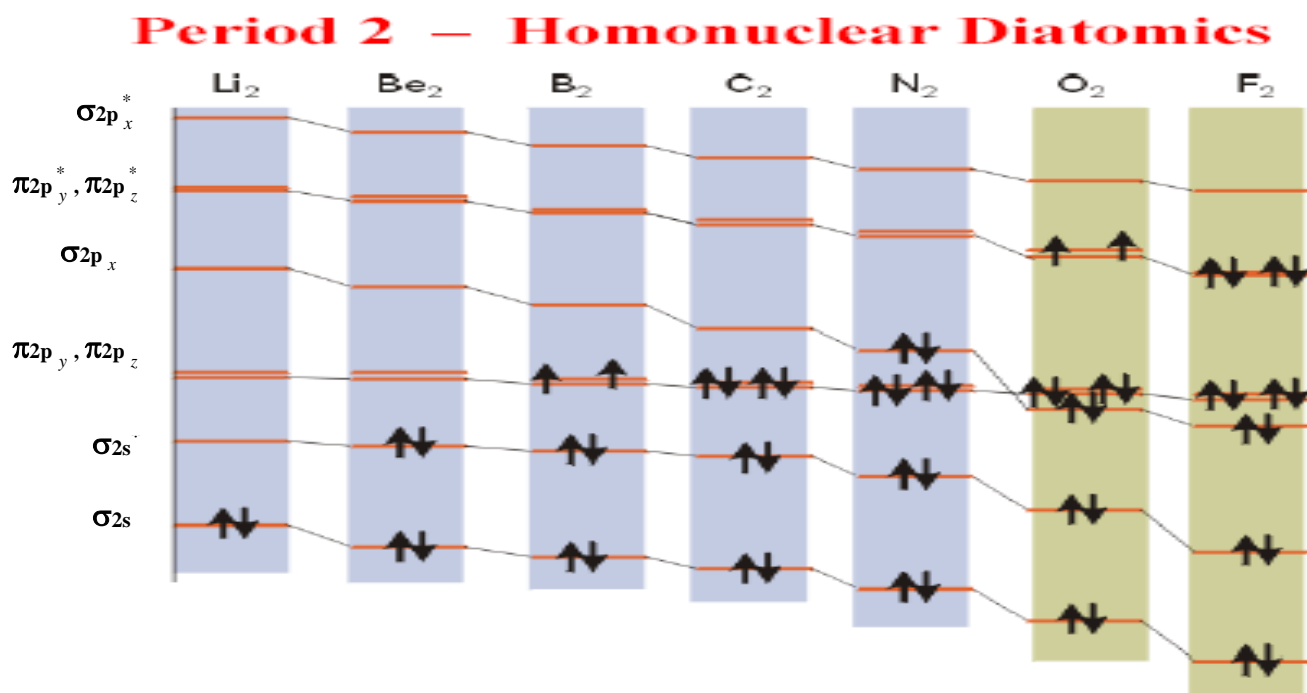
Công thức điện tử của phân tử  $H_2$  :  $[(\sigma_{1s})^2]$

Bậc liên kết = 1

Công thức điện tử của phân tử  $He$  :  $[(\sigma_{1s})^2 (\sigma^*_{1s})^2]$

Bậc liên kết = 0 nên  $He_2$  không tồn tại.

### b) Các phân tử hai nguyên tử của các nguyên tố đầu chu kỳ II (Li, Be, B, C, N)



**b) Các phân tử hai nguyên tử của các nguyên tố đầu chu kỳ II (Li, Be, B, C, N)**

Phân tử, ion	Li <sub>2</sub>	Be <sub>2</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> <sup>+</sup>
Tổng số e hóa trị	2	4	6	8	10	11
$\sigma_{2p_x}^*$	—	—	—	—	—	—
$\pi_{2p_y}^*, \pi_{2p_z}^*$	— —	— —	— —	— —	— —	— —
$\sigma_{2p_x}$	—	—	—	—	↓↑	↑
$\pi_{2p_y}, \pi_{2p_z}$	— —	— —	↑ ↑	↓↑ ↓↑	↓↑ ↓↑	↓↑ ↓↑
$\sigma_{2s}^*$	—	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑
$\sigma_{2s}$	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑
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
Từ tính	nghịch từ	—	thuận từ	nghịch từ	nghịch từ	thuận từ

Công thức điện tử của phân tử Li<sub>2</sub> :  $[(\sigma_{2s})^2]$

Công thức điện tử của phân tử B<sub>2</sub>:  $[(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_y})^1(\pi_{2p_z})^1]$  (chọn x là trục liên nhân )

Công thức điện tử của phân tử C<sub>2</sub> :  $[(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2]$

Công thức điện tử của phân tử N<sub>2</sub> :  $[(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\sigma_{2p_x})^2]$

Công thức điện tử của ion N<sub>2</sub><sup>+</sup> :  $[(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\sigma_{2p_x})^2(\sigma_{2p_x})^1]$

**c) Các phân tử hai nguyên tử cùng loại của những nguyên tố cuối chu kỳ II (O, F, Ne)**

Phân tử, ion	O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	F <sub>2</sub>	F <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Ne <sub>2</sub>
Tổng số e hóa trị	11	12	13	14	15	16
$\sigma_{2p_x}^*$	—	—	—	—	↑	↓↑
$\pi_{2p_y}^*, \pi_{2p_z}^*$	↑ —	↑ ↑	↓↑ ↑	↓↑ ↓↑	↓↑ ↓↑	↓↑ ↓↑
$\pi_{2p_y}, \pi_{2p_z}$	↓↑ ↓↑	↓↑ ↓↑	↓↑ ↓↑	↓↑ ↓↑	↓↑ ↓↑	↓↑ ↓↑
$\sigma_{2p_x}$	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑
$\sigma_{2s}^*$	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑
$\sigma_{2s}$	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑
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	—	—
Từ tính	thuận từ	thuận từ	thuận từ	nghịch từ	thuận từ	—

(chọn x là trục liên nhân )

**d) 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

Phân tử, ion	N <sub>2</sub>	CO	CN <sup>-</sup>	NO <sup>+</sup>
Tổng số e hóa trị	10	10	10	10
$\sigma_{2p_x}^*$	—	—	—	—
$\pi_{2p_y}^*, \pi_{2p_z}^*$	— —	— —	— —	— —
$\sigma_{2p_x}$	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑
$\pi_{2p_y}, \pi_{2p_z}$	↓↑ ↓↑	↓↑ ↓↑	↓↑ ↓↑	↓↑ ↓↑
$\sigma_{2s}^*$	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑
$\sigma_{2s}$	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑
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	1076	1004	1051
Từ tính	nghịch từ	nghịch từ	nghịch từ	nghịch từ

(chọn x là trục liên nhân)

**e) Nhận xét**

- ✚ Khi thêm electron trên các MO liên kết sẽ làm bậc liên kết tăng nên liên kết sẽ bền hơn
- ✚ Khi thêm electron vào các MO phản liên kết sẽ làm bậc liên kết giảm do đó liên kết sẽ kém bền hơn
- ✚ Khi thêm electron vào MO không liên kết, bậc liên kết không thay đổi

**✚ Phương pháp MO có các ưu điểm sau:**

- Giải thích được sự tồn tại của ion  $H_2^+$  và sự không tồn tại của  $Be_2$ ,  $Ne_2$
- Giải thích được tính thuận từ của  $O_2$
- Giải thích được màu sắc của các chất là do khi bị kích thích, sự hấp thụ có chọn lọc của chất với các tia vùng quang phổ ánh sáng thấy được. Chính sự hấp thụ có chọn lọc này của các phân tử làm cho các chất có màu sắc (là tổ hợp của các tia sáng còn lại không bị hấp thụ) khác nhau

**✚ Nhược điểm của phương pháp MO: khó****4. So sánh thuyết VB và MO**

✚ Khi giải gần đúng phương trình sóng Schrodinger xuất phát từ luận điểm cơ bản khác nhau:

VB: mô tả sự chuyển động đồng thời của cặp electron

MO: mô tả sự chuyển động của từng electron riêng biệt.

**✚ Giống nhau ở liên kết 2 tâm**

- Cả 2 thuyết đều dẫn đến sự phân bố electron trong phân tử giống nhau.
- Để tạo thành liên kết cộng hoá trị phải có mật độ electron giữa 2 hạt nhân nguyên tử
- Để tạo thành liên kết các AO phải che phủ nhau.
- Phân biệt liên kết  $\sigma$  và  $\pi$  giống nhau

**✚ Ưu điểm của VB so với MO**

- Mô tả phân tử một cách cụ thể
- Cho phép dùng khái niệm hoá trị quen thuộc
- Biểu diễn phân tử bằng công thức cấu tạo  
→ Thuyết VB tiện lợi khi trình bày lý thuyết

✚ **Nhược điểm của VB** không giải thích được một số trường hợp

- Tính thuận từ của  $O_2$
- Sự tồn tại của ion  $H_2^+$
- Vấn đề màu sắc, từ tính.

✚ **Ưu điểm của MO so với VB:**

- Mang tính tổng quát hơn, mô tả được liên kết hóa học trong mọi phân tử, kể cả liên kết kim loại.
- Mô tả được trạng thái kích thích của phân tử
- Giải thích được màu sắc và quang phổ của nguyên tử

✚ **Nhược điểm của MO:** khó

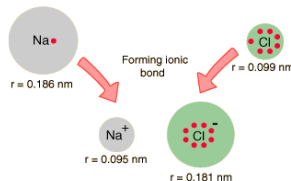
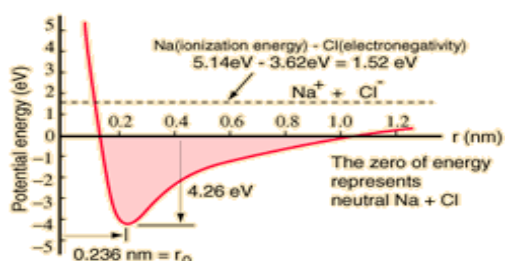
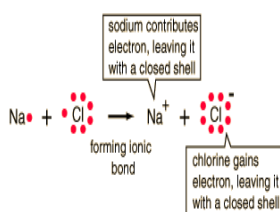
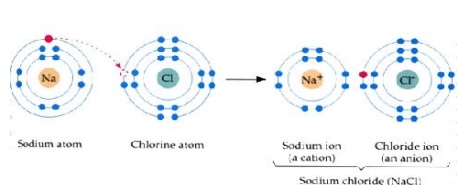
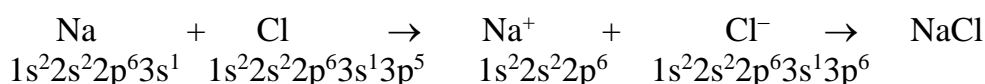
## IV. LIÊN KẾT ION

### 1. Thuyết tĩnh điện về liên kết ion

Khi hai nguyên tử liên kết có độ âm điện rất khác nhau ( $\Delta \chi > 1,7$ ) khi đó sẽ có sự chuyển dời điện tử xảy ra giữa hai nguyên tử, hình thành hai ion tích điện trái dấu (có cơ cấu bền nhất về phương diện năng lượng). Hai ion trái dấu này hút nhau bằng lực hút tĩnh điện tạo thành liên kết ion.

Tương tác hóa học xảy ra gồm hai giai đoạn:

- Nguyên tử truyền electron cho nhau tạo thành ion
- Các ion trái dấu hút nhau theo lực hút tĩnh điện



#### • Một số cơ cấu bền của ion

- Cơ cấu bát bộ  $ns^2 np^6$  :  $F^-, Cl^-, O^{2-}, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Al^{3+}$ ..(nguyên tố s và p)



- Cơ cấu thập bát điện  $ns^2np^6nd^{10}$  :  $Ag^+$ ,  $Cu^+$ ,  $Zn^{2+}$ ....  
(các nguyên tố d ở gần cuối chuỗi nguyên tố chuyển tiếp)
- Cơ cấu  $ns^2$  :  $Pb^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Tl^+$ ....  
(một số kim loại theo sau dãy nguyên tố chuyển tiếp có phân lớp f, d và s bão hoà sẽ tạo thành cation bằng cách nhường các điện tử ở phân lớp p chưa bão hoà )
- Cơ cấu phụ tầng d bán bão hoà :  $Fe^{3+}$ ..

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

✚ Khả năng tạo lk ion phụ thuộc vào khả năng tạo ion của các nguyên tố:

- Các nguyên tố có năng lượng ion hóa càng nhỏ ở phân nhóm IA, IIA(kim loại kiềm, kiềm thổ) càng dễ tạo cation đơn giản (có một nguyên tử ).
- Các nguyên tố có ái lực điện tử càng lớn (halogen) càng dễ tạo anion đơn giản như : F, Cl.

Các anion phức tạp như: O kết hợp với Cl ( $ClO_4^-$ ), O kết hợp với N( $NO_3^-$ ), O kết hợp S ( $SO_4^{2-}$ )

- Các cation đơn giản và anion đơn giản nhiều điện tích khả năng tạo liên kết ion giảm.

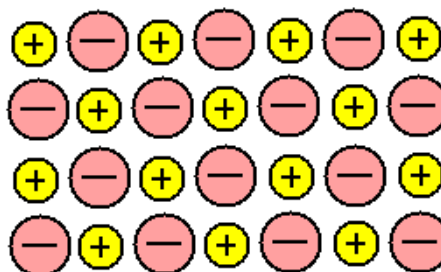
✚ Chênh lệch độ âm điện giữa các nguyên tử càng lớn liên kết tạo thành có độ ion càng lớn:

$\Delta\chi$	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 điện trường phân bố đồng đều về mọi hướng nên liên kết ion có các

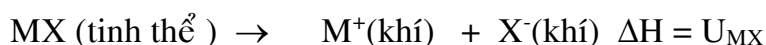
- ✚ **Không bão hòa**
- ✚ **Không định hướng**
- ✚ **Phân cực rất mạnh**



Do các đặc điểm trên nên ở trạng thái rắn hợp chất ion không tồn tại dưới dạng đơn phân tử riêng lẻ mà dưới dạng một tập hợp rất lớn các ion có trật tự sắp xếp xác định gọi là tinh thể ion, trong đó kiểu cấu trúc mạng tinh thể phụ thuộc vào bán kính ion.

**\*Năng lượng mạng tinh thể ion**

là năng lượng cần cung cấp để phá vỡ cấu trúc 1 mol tinh thể ion và chuyển các ion về trạng thái cô lập ở thể khí - ký hiệu  $U_{MX}$



Giá trị năng lượng mạng tinh thể phụ thuộc vào : bán kính ion, điện tích ion, cấu hình electron của các ion, kiểu cấu trúc tinh thể. Giá trị này sẽ ảnh hưởng đến độ bền, nhiệt độ sôi, nhiệt độ nóng chảy, độ hoà tan....của hợp chất ion.

Có nhiều phương pháp tính gần đúng  $U_{MX}$  như Born Lande, Born Haber, Kapustinski..

**Công thức tính theo Kapustinski:**

$$U_{MX} = \frac{|Z_c| |Z_a| n.A}{r_c + r_a}$$

A : hằng số

n : số ion có trong một phân tử

$Z_c, Z_a$  : điện tích của cation và anion

$r_c, r_a$  : bán kính của cation và anion

Các ion có điện tích càng lớn và bán kính càng nhỏ có giá trị  $U_{MX}$  càng lớn.

Các công thức tính  $U_{MX}$  chỉ áp dụng đúng cho những tinh thể thuần túy ion, khi liên kết có phần cộng hoá trị tương đối lớn thì các công thức tính này không còn chính xác nữa.

**4. Đặc điểm của hợp chất ion**

- Tính dẫn điện kém ở trạng thái rắn nhưng dẫn điện tốt ở trạng thái nóng chảy hay dung dịch.
- Nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi khá cao
- Tinh thể rắn và giòn
- Các hợp chất ion dễ tan trong các dung môi phân cực

**V.LIÊN KẾT KIM LOẠI**

**1. Các tính chất của kim loại:**

- ✚ Không trong suốt
- ✚ Có ánh kim
- ✚ Dẫn nhiệt, dẫn điện tốt
- ✚ Dẻo, dễ dát mỏng, dễ kéo sợi...

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

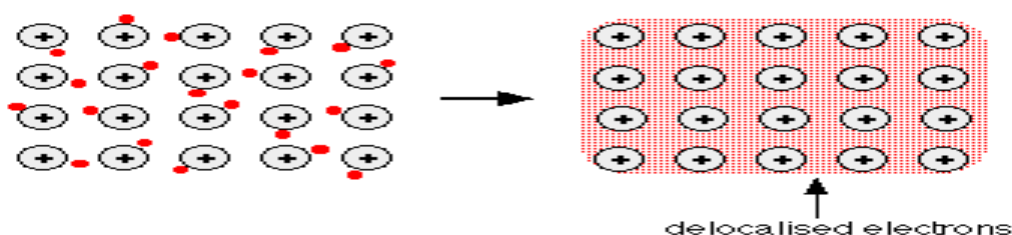
- ✚ Nguyên tử kim loại có kích thước lớn so với nguyên tử phi kim loại, do đó các electron hóa trị nằm xa hạt nhân và liên kết yếu với hạt nhân nên các electron hóa trị này dễ bị bứt ra khỏi nguyên tử. Ở điều kiện bình thường, hầu hết các kim loại đều tồn tại dưới dạng tinh thể rắn. Lực giữ các nguyên tử kim loại trong mạng tinh thể kim loại gọi là liên kết kim loại.

### a) Liên kết kim loại với mô hình khí điện tử

Mạng tinh thể kim loại được tạo thành từ:

- Những ion dương ở nút mạng tinh thể
- Các electron hóa trị tự do chuyển động hỗn loạn trong toàn bộ tinh thể kim loại, giống như sự chuyển động của các phân tử chất khí vì vậy chúng được gọi là khí electron. Chính lực hút tĩnh điện giữa các ion dương với khí electron có điện tích âm đã giúp cho sự tồn tại của các tinh thể kim loại.

- Lực liên kết phụ thuộc vào mật độ electron hoá trị tham gia liên kết. Số electron liên kết càng lớn, bán kính nguyên tử kim loại càng nhỏ liên kết càng chặt chẽ.
- Liên kết kim loại không có tính chất định hướng bão hòa.
- Liên kết kim loại có tính không định chỗ rất cao hay liên kết rất nhiều tâm
- Sự hiện diện của khí điện tử này làm cho kim loại có khả năng dẫn điện, dẫn nhiệt và các cation kim loại dễ dàng trượt lên nhau khi kim loại được dát mỏng hay kéo sợi.



### b) Thuyết miền năng lượng về cấu tạo kim loại

- Lý thuyết này dùng để mô tả các đặc tính cơ lý cũng như các tính năng điện (dẫn điện, bán dẫn, cách điện)

- Lý thuyết này là phương pháp MO áp dụng cho hệ chứa một số lớn nguyên tử, ở trạng thái tinh thể.

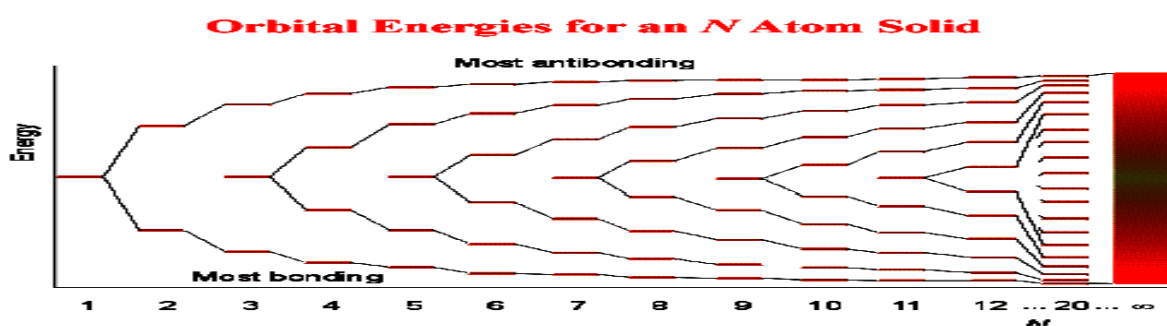
- Theo quan niệm phương pháp MO

- Ứng với một mức năng lượng nguyên tử ban đầu

- Khi hai AO của hai nguyên tử kim loại che phủ nhau (tổ hợp tuyến tính với nhau) sẽ tạo thành 2MO – tương ứng có 2 mức năng lượng: trong đó có 1MO liên kết có năng lượng thấp và 1MO phản liên kết có năng lượng cao.

- Nếu có 4AO của 4 nguyên tử (mỗi nguyên tử có 1AO) che phủ nhau sẽ tạo thành 4MO – tương ứng có 4 mức năng lượng: trong đó có 2MO liên kết có năng lượng thấp và 2MO phản liên kết có năng lượng cao. Các MO này có năng lượng càng gần nhau.

- Nếu có N các AO của N nguyên tử che phủ nhau sẽ tạo thành N các MO – tương ứng có N mức năng lượng. N càng lớn độ sai biệt năng lượng giữa các MO càng nhỏ ... Vậy với trường hợp kim loại có N rất lớn ( $1\text{cm}^3$  kim loại chứa khoảng  $10^{22}$  đến  $10^{23}$  nguyên tử) nên năng lượng của các MO có thể xem như liên tục tạo thành dãy năng lượng (chênh lệch năng lượng giữa các MO khoảng  $10^{-22}\text{eV}$ )



- 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 ... tương ứng. Số electron tối đa có thể trong mỗi vùng được hình thành từ N nguyên tử sẽ là : Miền s – 2N electron

Miền p – 6N electron

Miền d – 10N electron

Trong các miền năng lượng, thường quan tâm đến các miền sau và vị trí tương đối giữa chúng

- **Miền hóa trị** - là miền có năng lượng cao nhất đã được chiếm bởi electron (miền chứa các electron hoá trị) - HOMO (highest occupied molecule orbitals)
- **Miền dẫn** - là miền có năng lượng thấp nhất không chứa electron, nằm trên miền hóa trị - LUMO (lowest unoccupied molecule orbitals)
- **Miền cấm** – là khoảng cách giữa hai miền trên (nếu có)

### 3. 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 electron

**Ví dụ:**

- Các kim loại nhóm IA có cấu hình electron là  $ns^1$ , nên miền hóa trị là miền s chỉ điền đầy một nửa, còn miền dẫn bao gồm một nửa miền s còn trống (chưa bị chiếm bởi electron). Miền dẫn và miền hóa trị tiếp xúc nhau.
- Các kim loại nhóm IIA có cấu hình electron  $ns^2$ , nên miền hóa trị là miền s được điền đầy electron, còn miền dẫn là miền p. Đối với các nguyên tố nhóm IIA, do chênh lệch năng lượng giữa ns và np nhỏ nên miền hóa trị và miền dẫn che phủ nhau.

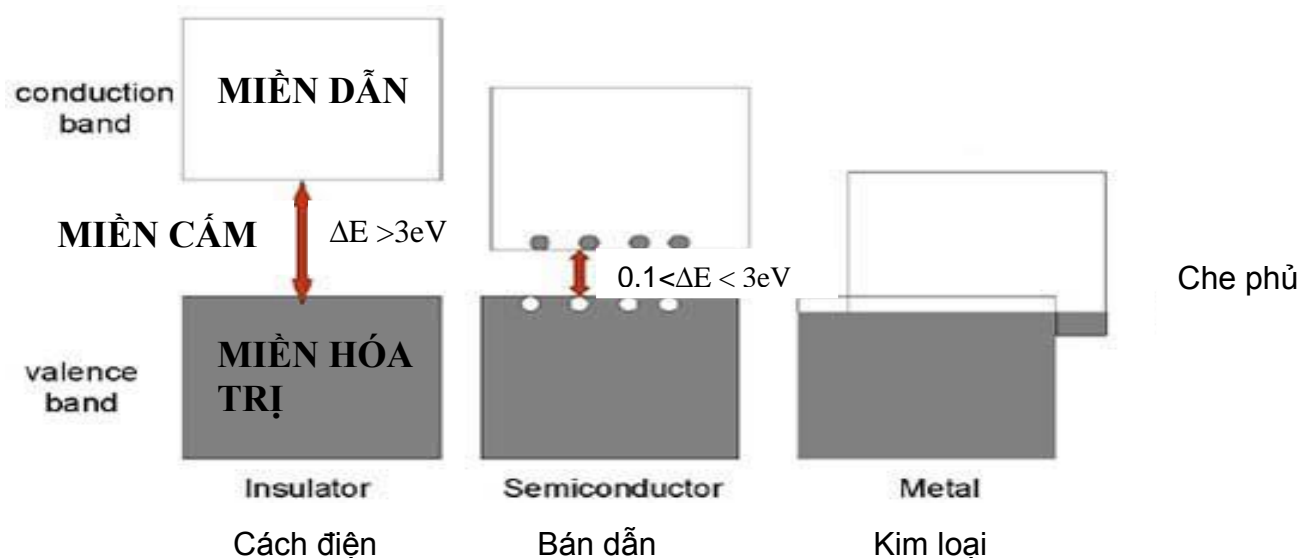
Dưới tác dụng của điện trường, các electron từ miền hóa trị rất dễ chuyển lên những trạng thái năng lượng cao hơn còn tự do (miền dẫn), tạo thành dòng electron chuyển động có hướng → kim loại dẫn được điện

#### b. Chất cách điện

- ✚ Miền hóa trị điền đầy electron
- ✚ Miền dẫn cách miền hóa trị bằng miền cấm có  $\Delta E > 3eV$ . Dưới tác dụng của điện trường bình thường không đủ khả năng kích thích cho electron chuyển từ miền hóa trị sang miền dẫn, nên không thể dẫn điện được → chất cách điện

#### c. Chất bán dẫn

- ✚ Miền hóa trị điền đầy electron
- ✚ Miền dẫn cách miền hóa trị bằng miền cấm có  $\Delta E$  không lớn ( $0,1V < \Delta E < 3eV$ ). Khi kích thích bằng cách đun nóng hay chiếu sáng, electron có thể chuyển từ miền hóa trị sang miền dẫn → có thể dẫn điện được → chất bán dẫn



## VI. LIÊN KẾT VAN DER WAALS

1. **Bản chất của liên kết Van der Waals** - là tương tác tĩnh điện.

### 2. Đặc điểm

- Là loại liên kết xuất hiện giữa các phân tử.
- Có thể xuất hiện ở những khoảng cách tương đối lớn.
- Có năng lượng nhỏ (  $1 \div 2$  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  $T^0 \downarrow$

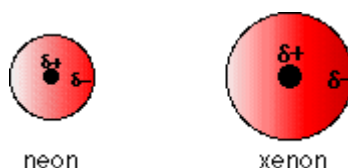


Tương tác này có giá trị lớn và đặc biệt lớn khi phân tử có momen lưỡng cực lớn và đặc biệt khi các phân tử tạo được liên kết Hydro.

✚ **Tương tác cảm ứng**: xuất hiện giữa các phân tử có cực và không cực → tương tác lưỡng cực - lưỡng cực cảm ứng. Tương tác này chỉ đáng kể khi moment lưỡng cực của phân tử có cực lớn. (tương tác này có giá trị nhỏ thường bỏ qua)



✚ **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. Tương tác này tăng theo kích thước phân tử cũng như khả năng bị phân cực hoá của lớp vỏ điện tử ngoài cùng của các nguyên tử trong phân tử.



Tương tác khuếch tán xuất hiện trong mọi trường hợp, đóng vai trò chủ yếu cho phân tử không cực hoặc có cực yếu hoặc các nguyên tử khí hiếm. Đối với phân tử có cực có momen lưỡng cực lớn thì tương tác này sẽ không đáng kể.

## VII. LIÊN KẾT HYDRO

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

✚ Liên kết Hydro được hình thành giữa nguyên tử **Hydro bị phân cực dương mạnh** ( $H^{\delta+}$ ) với **nguyên tử có độ âm điện mạnh như F, O, N** hay với **các nguồn điện tử  $\pi$**  ( $X^{\delta-}$ ) thuộc cùng phân tử hay thuộc phân tử khác.

✚ Liên kết Hydro thường gặp trong các chất lỏng, trong tinh thể nhiều khi ngay cả ở trạng thái khí, trong các hợp chất cao phân tử.

✚ Có hai loại liên kết

**Liên kết hydro liên phân tử** – là liên kết Hydro thực hiện giữa các phân tử.

+ Làm tăng khối lượng phân tử nên lực Van der Waals tăng làm tăng nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy.

+ Chất có khả năng tạo liên kết Hydro với dung môi sẽ dễ hoà tan trong dung môi đó.

+ Nước đá do tạo liên kết Hydro nên có cấu trúc xốp, tỉ khối nước đá nhỏ hơn tỉ khối nước lỏng.

**Liên kết Hydro nội phân tử** – là liên kết Hydro thực hiện trong cùng một phân tử.

+ Làm giảm kích thước phân tử nên làm giảm lực Van der Waals, dẫn đến nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy giảm.

+ Làm giảm khả năng hoà tan.

✚ Liên kết hydro có bản chất điện và mang một phần bản chất của liên kết cho - nhận.

### 2. Đặc điểm

✚ Liên kết hydro là loại liên kết yếu, yếu hơn nhiều so với liên kết cộng hoá trị nhưng mạnh hơn liên kết Van der Waals. ( $E(\text{lk Hydro}) = 2 \div 10 \text{ Kcal/mol}$ )

✚ Liên kết hydro càng bền khi nguyên tử âm điện đã liên kết với Hydro trong phân tử có độ âm điện càng lớn, kích thước càng nhỏ.

**Ví dụ-**  $F-H \dots X > -O-H \dots X > =N-H \dots X$

Độ bền liên kết Hydro giảm, khả năng tạo liên kết Hydro giảm.

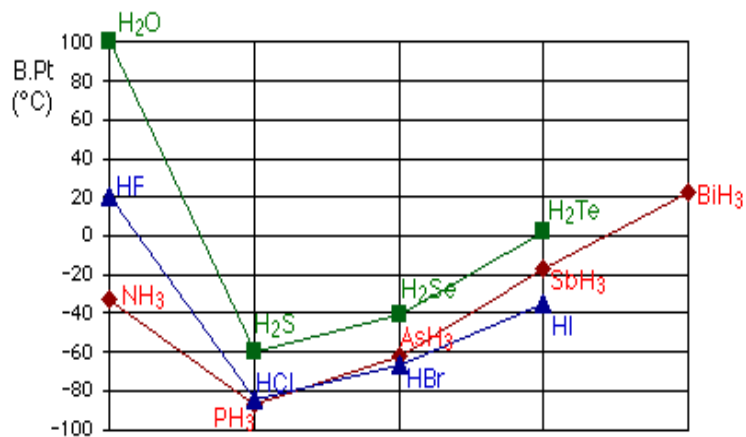
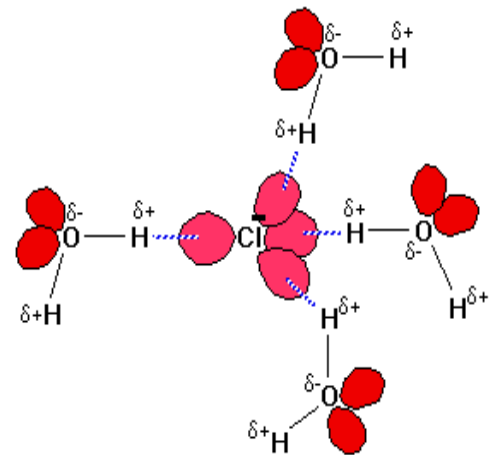
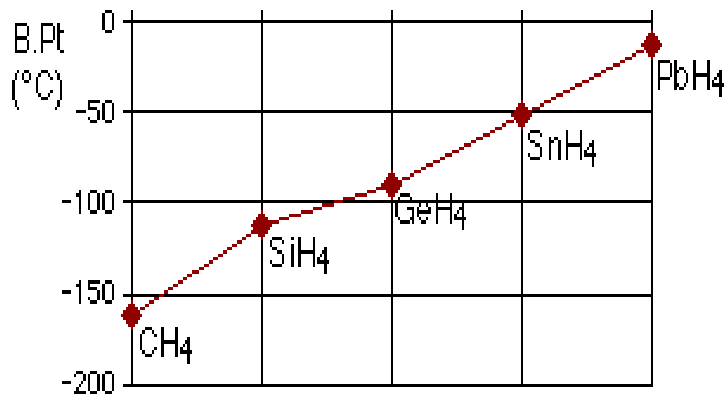
✚ Liên kết hydro càng bền khi nguyên tử âm điện tham gia tạo liên kết Hydro có độ âm điện càng lớn.

<b>Ví dụ -</b>	$Y-H^{\delta+} \dots F$	$E(\text{lk Hydro}) = 10 \text{ Kcal/mol}$
	$Y-H^{\delta+} \dots O$	$E(\text{lk Hydro}) = 5 \text{ Kcal/mol}$
	$Y-H^{\delta+} \dots N$	$E(\text{lk Hydro}) = 2 \text{ Kcal/mol}$

### 3. Ảnh hưởng của lk hydro đến tính chất của các chất: lk hydro làm cho

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





ethanol

CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH



$t_s = 78,5^0C$

methoxymethane

CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>



$t_s = -24,8^0C$