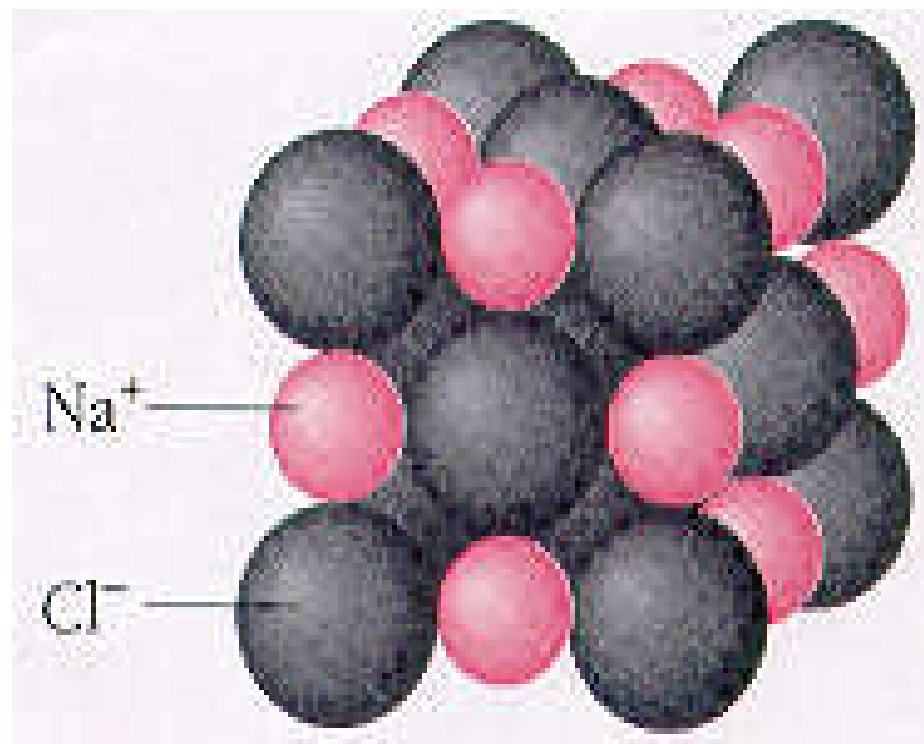


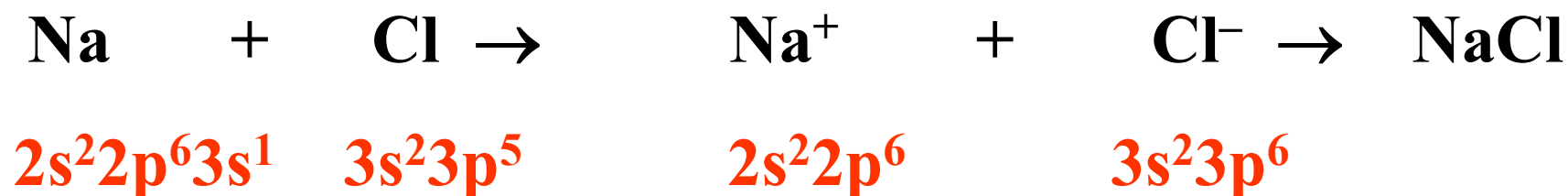
# LIÊN KẾT ION



# Thuyết tĩnh điện về 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

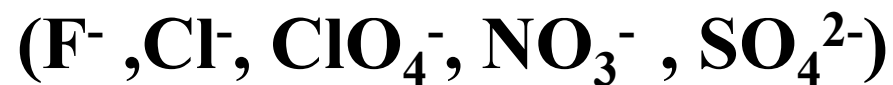
- $ns^2np^6$   $F^-$  ,  $Cl^-$  ,  $O^{2-}$  ,  $Na^+$  ,  $Mg^{2+}$  ,  $Al^{3+}$
- $ns^2np^6nd^{10}$   $Ag^+$  ,  $Cu^+$  ,  $Zn^{2+}$
- $(n-1)s^2 (n-1)p^6 (n-1)d^{10}ns^2$   $Pb^{2+}$  ,  $Bi^{3+}$  ,  $Tl^+..$
- $(n-1)d^5$   $Fe^{3+}$

# Khả năng tạo liên kết ion của các nguyên tố

➤ Khả năng tạo lk ion phụ thuộc vào khả năng tạo ion của các ngtố:

✓ Các ngtố có  $I \downarrow \rightarrow$  dễ tạo cation (IA, IIA)

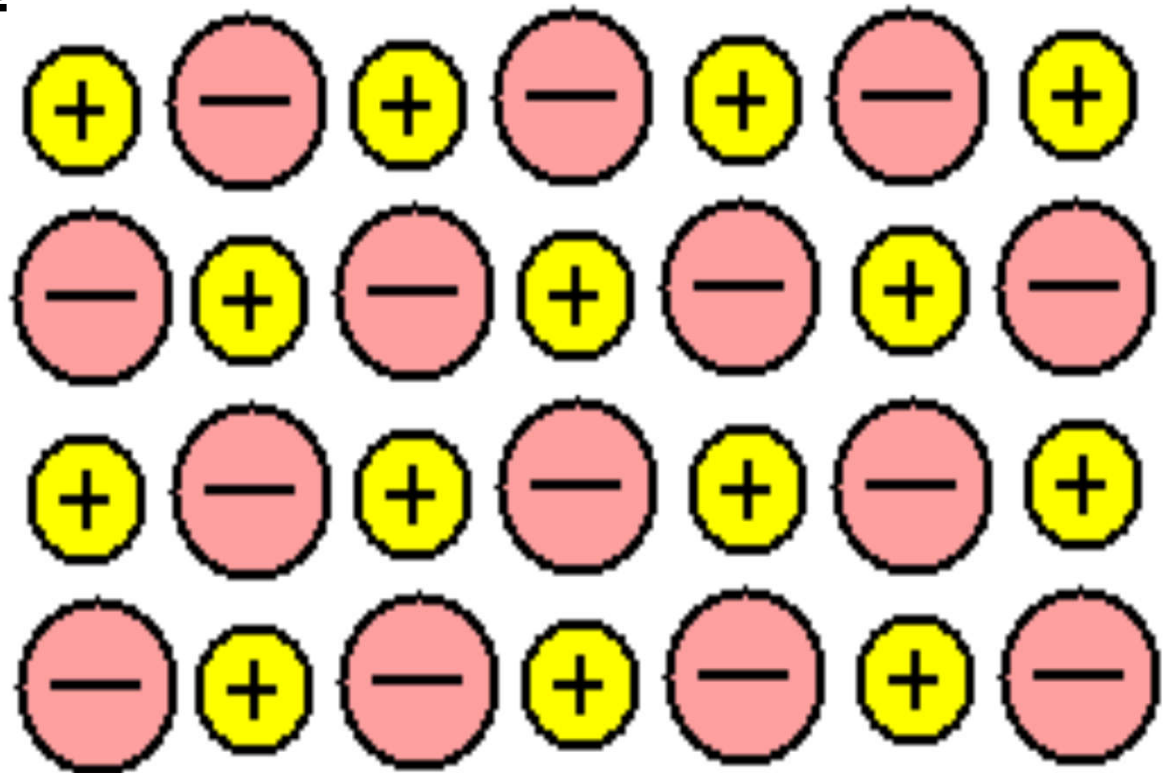
✓ Các ngtố có  $F$  mạnh  $\rightarrow$  dễ tạo anion



➤  $\Delta\chi \uparrow \rightarrow$  độ ion  $\uparrow$

# Tính chất của liên kết ion

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



# Mạng tinh thể ion

## ❖ Nguyên tắc sắp xếp các ion đặc khít nhất

- Mỗi ion được bao quanh số cực đại các ion trái dấu (số phối trí).
- Các ion cùng dấu ở cách xa nhau càng nhiều càng tốt.

## ❖ Quyết định kiểu cấu trúc tinh thể là $\frac{r_+}{r_-}$

$$\frac{r^+}{r^-} \geq 0,732$$

**Kiểu lập phương tâm khối**

**Số phối trí là 8**

**CsCl, CsBr, CsI**

**Kiểu lập phương tâm diện**

$$0,411 \leq \frac{r^+}{r^-} \leq 0,732$$

**Số phối trí là 6**

**NaCl, CsF, MgO**

**Kiểu ZnS – kiểu blende kẽm- Wurtzite**

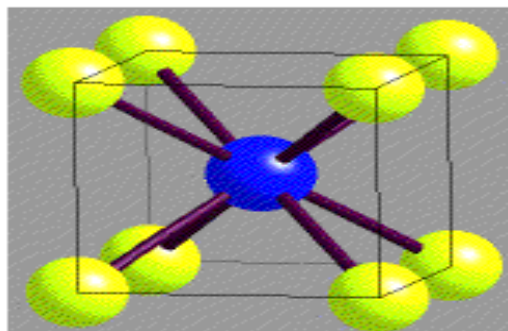
$$0,225 \leq \frac{r^+}{r^-} \leq 0,414$$

**Số phối trí là 4**

**BeO, ZnO, AgI**

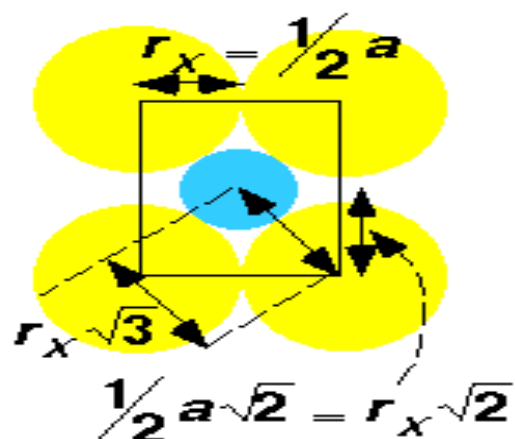
# Limiting Radius Ratios

**CsCl 8:8**



*unit cell*

cell side  $a$

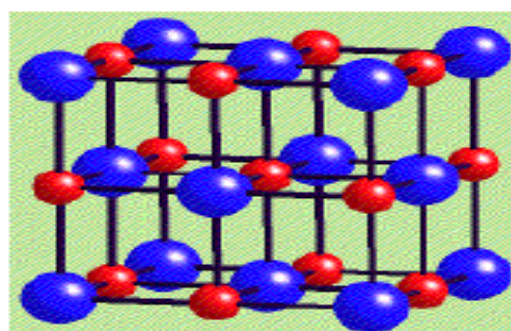


$$r_M + r_X = r_X \sqrt{3}$$

$$r_M / r_X = \sqrt{3} - 1$$

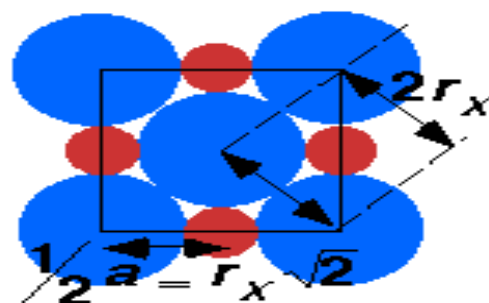
$$= 0.732$$

**NaCl 6:6**



*unit cell*

face diagonal  $a\sqrt{2}$

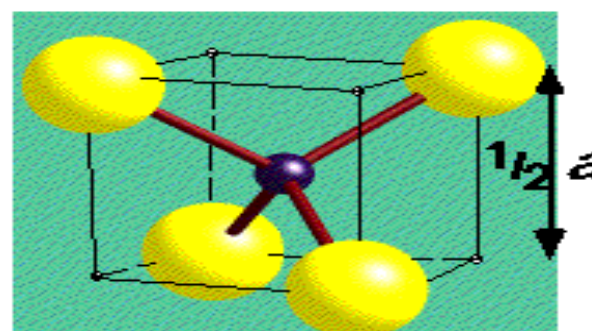


$$r_M + r_X = r_X \sqrt{2}$$

$$r_M / r_X = \sqrt{2} - 1$$

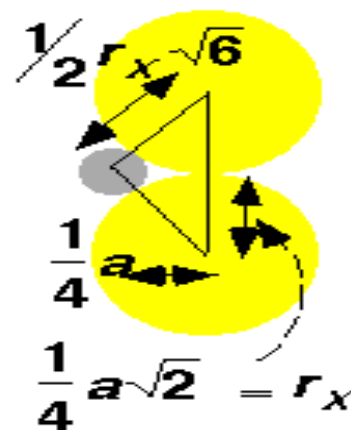
$$= 0.414$$

**ZnS 4:4**



*1/8<sup>th</sup> unit cell*

body diagonal  $a\sqrt{3}$



$$r_M + r_X = \frac{1}{2} r_X \sqrt{6}$$

$$r_M / r_X = \frac{1}{2} \sqrt{6} - 1$$

$$= 0.225$$



# Năng lượng mạng tinh thể ion



Công thức Kapustinski (lk ion thuần túy)

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

**Khi lk có phần cộng hóa trị tương đối lớn thì công thức này không còn chính xác.**

# Năng lượng mạng tinh thể



**Độ bền mạng tinh thể**

**Khả năng hòa tan**

**Nhiệt độ sôi**

**Nhiệt độ nóng chảy**

## QUAN HỆ GIỮA NĂNG LƯỢNG MẠNG LƯỚI VÀ NHIỆT ĐỘ SÔI, NHIỆT ĐỘ NÓNG CHẢY

Tinh thể	NaF	NaCl	NaBr	NaI
$U_{ml}[\text{kcal/mol}]$	217	183	176	164
Nhiệt độ sôi [ $^{\circ}\text{C}$ ]	1695	1441	1393	1300
Nhiệt độ nchảy [ $^{\circ}\text{C}$ ]	992	800	747	662

# So sánh nhiệt độ nóng chảy NaCl và MgO

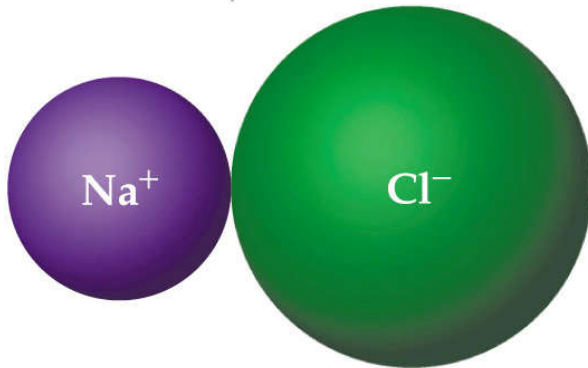
MgO  $T_{nc} = 2852^{\circ}\text{C}$   $\text{Mg}^{2+} \text{O}^{2-}$

NaCl  $T_{nc} = 800^{\circ}\text{C}$   $\text{Na}^{+} \text{Cl}^{-}$

$T_{nc} \sim U$  mà  $U \sim Z_c Z_a; U \sim 1/r_c + r_a$

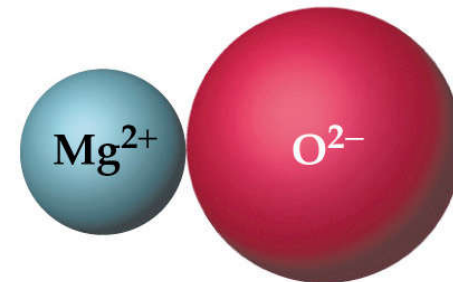
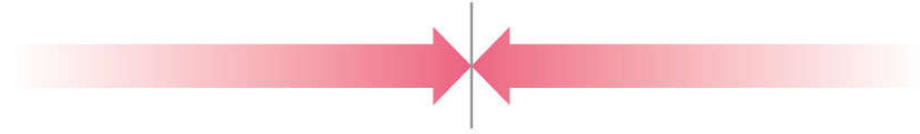
$U(\text{MgO}) \approx 4 U(\text{NaCl})$  nên  $T_{nc}(\text{MgO}) \approx 3.6 T_{nc}(\text{NaCl})$

Attractive force



276 pm

Attractive force



205 pm

# 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, giòn.
- Dễ tan trong các dung môi phân cực ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

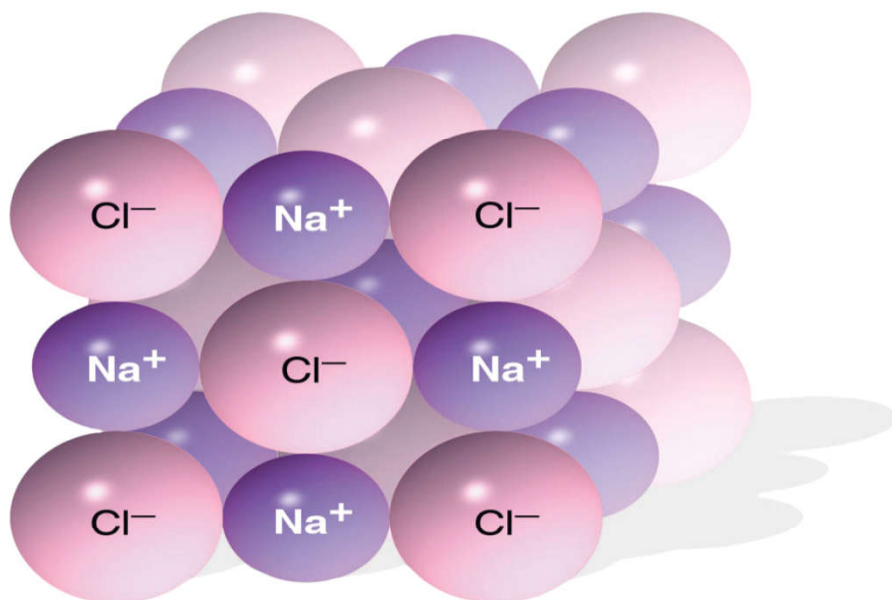
## Quá trình hòa tan các chất tinh thể ion trong dm phân cực



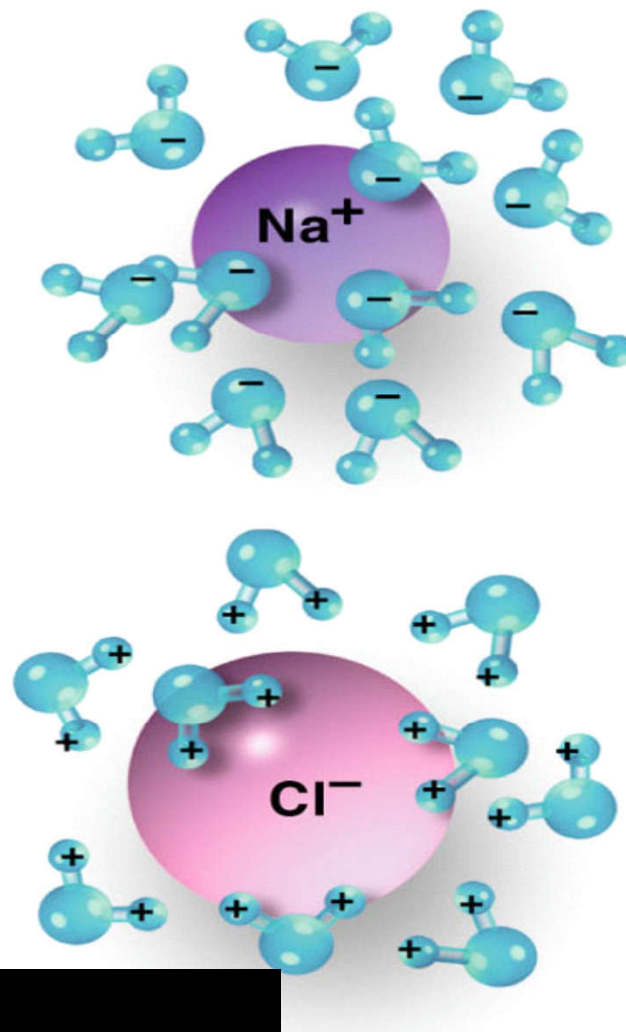
$$\Delta H_{\text{hòa tan}} = \Delta H_{\text{vly}} + \Delta H_{\text{sol}}$$

$$\Delta H_{\text{vly}} > 0 \quad \Delta H_{\text{vly}} \sim U_{\text{MX}}$$

$$\Delta H_{\text{sol}} < 0 \quad \Delta H_{\text{sol}} = -\frac{z^2}{2r} \left( 1 - \frac{1}{\epsilon} \right)$$



© 2001 Brooks/Cole Publishing/ITP



© 2001 Brooks/Cole - Thomson Learning

QUÁ TRÌNH VẬT LÝ ,  $\Delta H_{\text{vly}} > 0$

QUÁ TRÌNH HYDRAT HOÁ ,  $\Delta H_{\text{hy}} < 0$

## QUAN HỆ GIỮA NĂNG LƯỢNG MẠNG LƯỚI NĂNG LƯỢNG HYDRAT HOÁ VÀ ĐỘ TAN

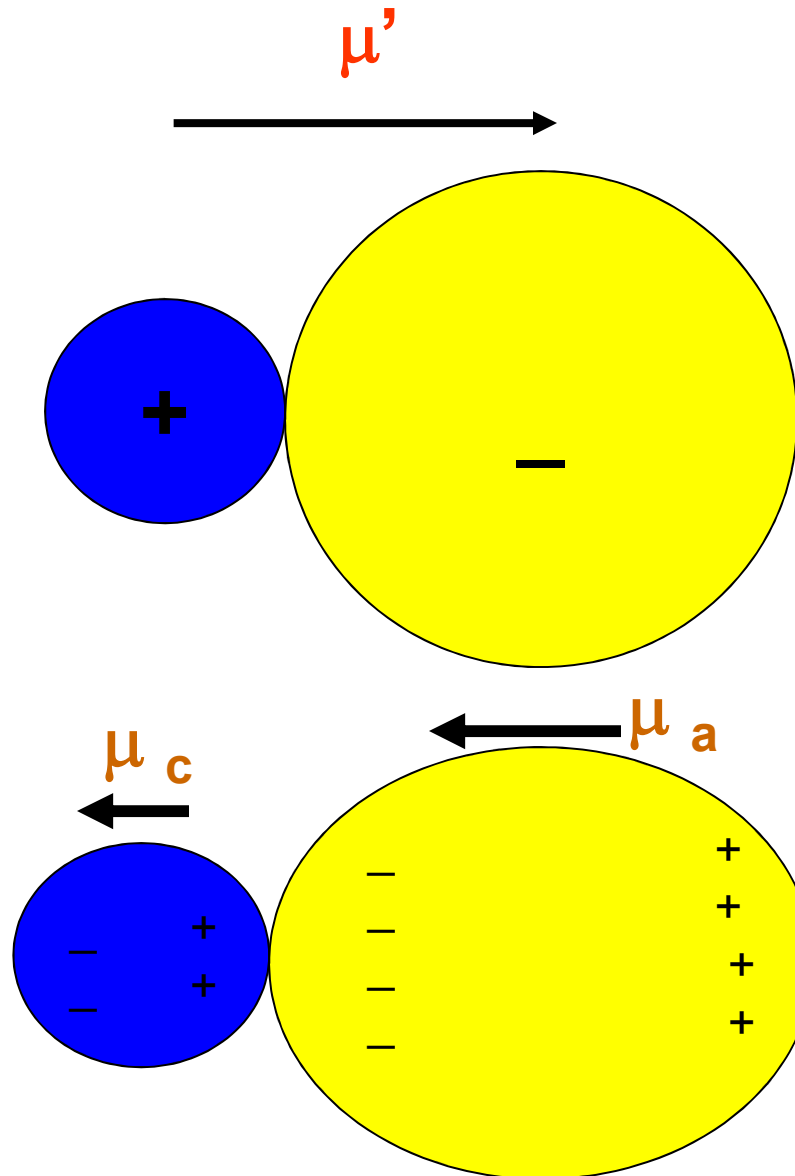
Tinh thể	LiF	NaF	KF	RbF	CsF
$U_{ml}[\text{kcal/mol}]$	243,6	213,0	189,0	180,6	171,6
$U_{hy}[\text{kcal/mol}]$	-245,2	-217,8	-197,8	-192,7	-186,9
Độ tan [g/100g]	0,26	4,22	48,0	Dễ tan	Dễ tan



# Sự phân cực ion

- Khái niệm về sự phân cực ion
- Các yếu tố ảnh hưởng đến sự phân cực ion
- Ảnh hưởng của sự phân cực ion đến tính chất các hợp chất

# Sự phân cực tương hỗ giữa các ion



$$\mu \text{ (ptử)} = \mu' - \mu_c - \mu_a$$

$\mu'$  là momen lưỡng cực của hai ion

( xem lk ion lý tưởng )

$\mu_c$  và  $\mu_a$  là momen lưỡng cực cảm ứng

Momen lưỡng cực cảm ứng

$$\mu = \alpha \cdot E \rightarrow \mu_a = \alpha_a \cdot E_c \gg \mu_c = \alpha_c \cdot E_a$$

$\alpha$  - độ phân cực,  $\alpha \approx r^3 \rightarrow \alpha_a \gg \alpha_c$

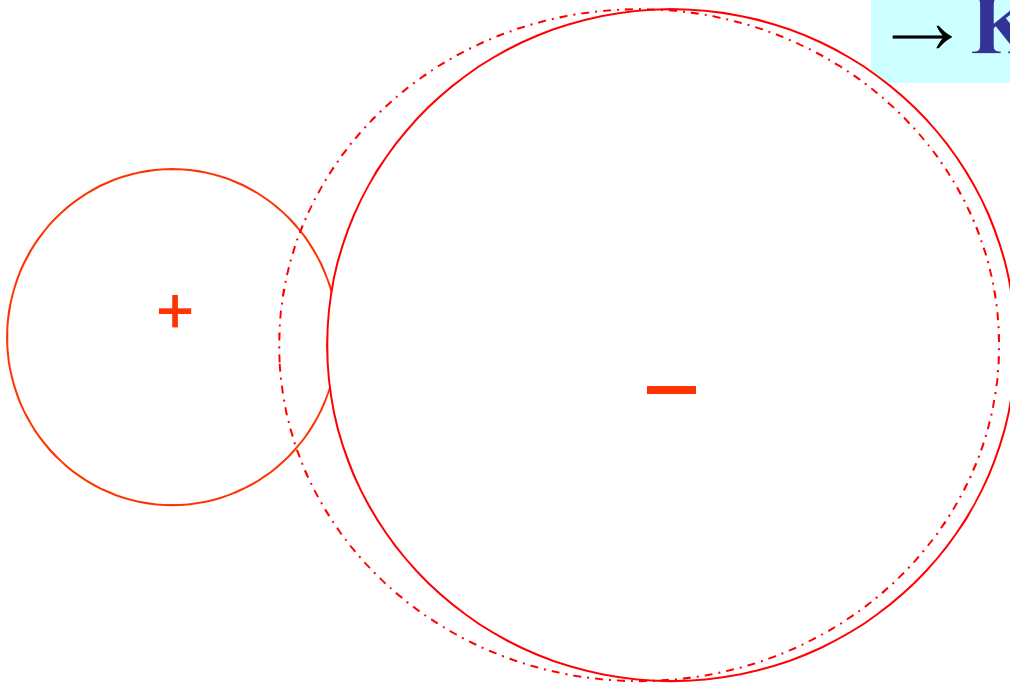
$E$  – cường độ điện trường của ion gây phân cực.

$$E = \frac{q}{r^2} \rightarrow \text{cation có tác dụng gây phân cực mạnh hơn anion}$$

**Quá trình phân cực ion có tính chất một chiều**  
**cation gây phân cực anion**

**sự phân cực ion làm cho đám mây điện tử của cation và anion che phủ nhau một phần nên lk ion bao giờ cũng mang một phần tính cộng hóa trị.**

→ **Không có lk ion 100%.**



# CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN SỰ PHÂN CỰC ION

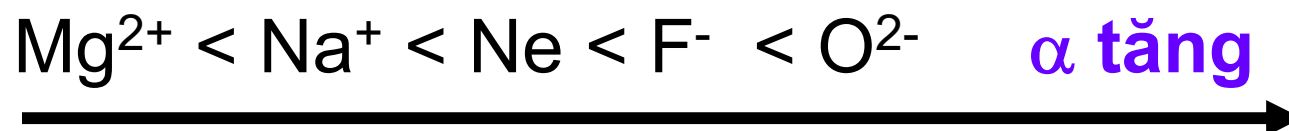
- Độ phân cực  $\alpha$
- Tác dụng gây phân cực của cation

## Các yếu tố ảnh hưởng đến độ phân cực $\alpha$

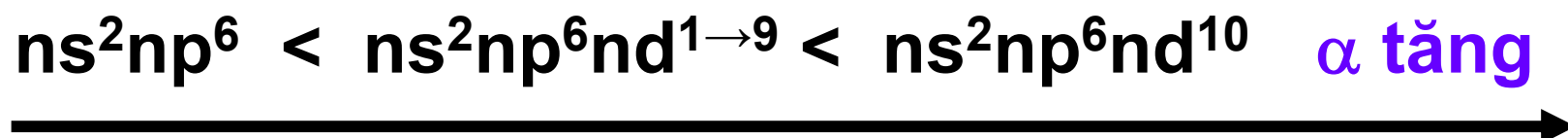
- Bán kính ion càng lớn  $\rightarrow \alpha$  tăng



- Các ion đẳng electron có điện tích càng nhỏ (càng âm) thì  $\alpha$  tăng.



- Cấu hình electron hóa trị



## Độ phân cực $\alpha$ của các cation

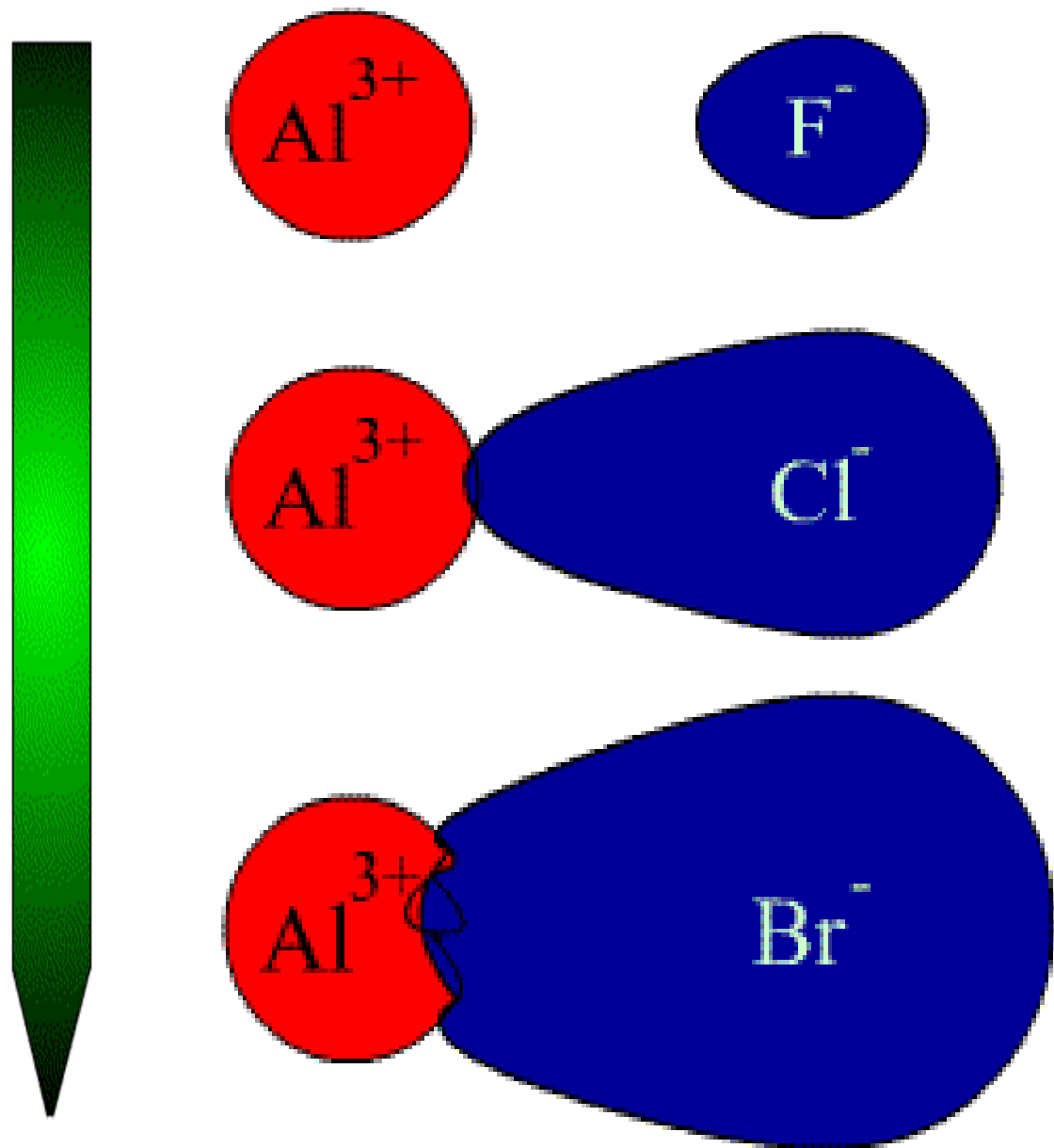
Ion	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>
R [Å <sup>3</sup> ]	0,68	0,97	1,33	1,47	1,67
$\alpha$ [Å <sup>3</sup> ]	0,029	0,187	0,888	1,499	2,570
Ion	Be <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>
R [Å]	0,35	0,66	0,99	1,20	1,34
$\alpha$ [Å <sup>3</sup> ]	0,008	0,103	0,552	1,020	1,860

## Độ phân cực $\alpha$ của các anion

Ion	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>
R [Å]	1,33	1,81	1,96	2,20
$\alpha$ [Å <sup>3</sup> ]	0,96	3,57	4,99	7,57
Ion	O <sup>2-</sup>	S <sup>2-</sup>	Se <sup>2-</sup>	Te <sup>2-</sup>
R [Å]	1,32	1,74	1,91	2,11
$\alpha$ [Å <sup>3</sup> ]	2,74	8,94	11,45	16,10



Tính  
cộng  
hóa  
trị  
tăng  
dần



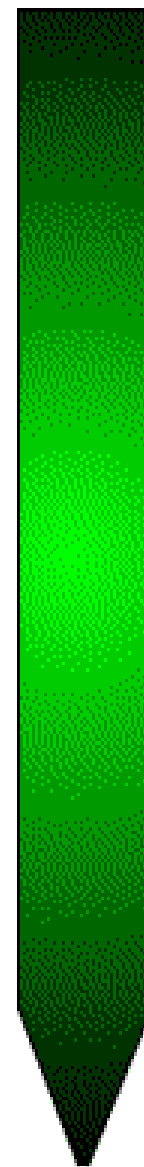
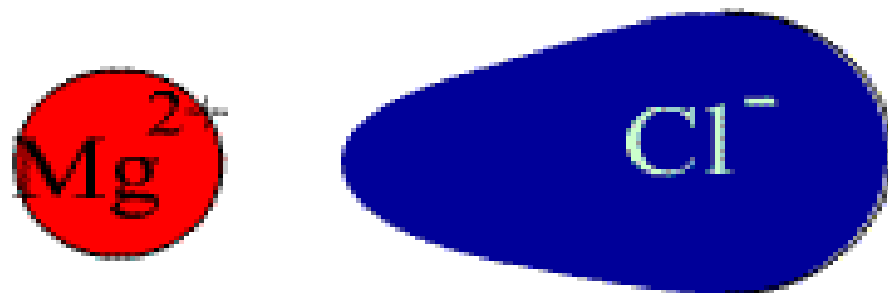
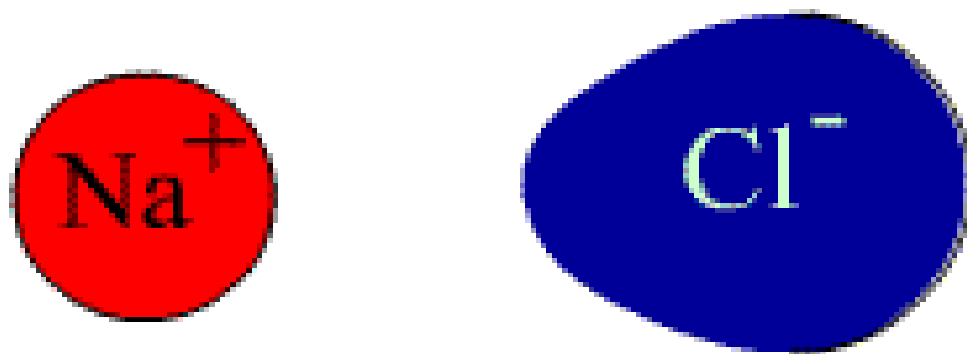
# Các yếu tố ảnh hưởng đến tác dụng phân cực của cation

- Thế cation (qui tắc Fajan)  $\phi = \frac{q^+}{r^+}$

- Cấu hình electron hóa trị

$ns^2np^6 < ns^2np^6nd^{1 \rightarrow 9} < 18e^+ ns^2 < \text{ion kiểu He} < ns^2np^6nd^{10}$

(các ion có cùng điện tích, bán kính tương đương )



**Tính  
cộng  
hóa  
trị  
tăng  
dần**

# **Ảnh hưởng của sự phân cực ion đến tính chất của các hợp chất**

➤ **Độ điện ly**

➤ **Độ bền nhiệt**

➤ **Nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy**

➤ **Độ tan**

# **Độ điện ly**

**Sự phân cực ion tăng**



**Tính cộng hóa trị tăng**



**Tính ion giảm**



**Độ điện ly giảm**

## ***Độ bền nhiệt***

Sự phân cực ion $\uparrow \rightarrow$  tính cht $\uparrow \rightarrow$  tính ion $\downarrow \rightarrow$   
độ bền nhiệt của tinh thể ion  $\downarrow \rightarrow T_{nc}, T_{ply}\downarrow$

Chất	LiF	LiCl	LiBr	LiI
$T_{nc}, ^\circ C$	848	607	550	469
Chất	MgCO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	SrCO <sub>3</sub>	BaCO <sub>3</sub>
$T_{nc}, ^\circ C$	600	897	1100	1400

**Độ tan**       $\Delta H_{\text{hòa tan}} = \Delta H_{\text{vly}} + \Delta H_s = U + E_h$

✓ Năng lượng mạng tinh thể U càng lớn  $\rightarrow$  độ tan  $\downarrow$

✓ Khả năng phân cực nước của cation ( $\sim q^+/r^+$ ) tăng

$\rightarrow$  lực hút tĩnh điện giữa cation và lưỡng cực nước  $\uparrow$

$\rightarrow E_h$  càng âm  $\rightarrow$  độ tan  $\uparrow$

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

Điện tích		bán kính	$T_{nc}[^{\circ}\text{C}]$	Độ tan	Liên kết
NaCl	1+	0.095nm	808	Tan	ion
MgCl <sub>2</sub>	2+	0.065nm	714	Tan	ion
AlCl <sub>3</sub>	3+	0.050nm	180	Thủy phân	chtrị
SiCl <sub>4</sub>	4+	0.041nm	-70	Thủy phân	chtrị

GREATER POSITIVE  
CHARGE DENSITY







$$r(\text{Ca}^{2+}) = 114 \text{ pm}; \quad r(\text{Hg}^{2+}) = 116 \text{ pm}$$

$$T_{\text{nc}}(\text{HgCl}_2) = 276^\circ\text{C} < T_{\text{nc}}(\text{CaCl}_2) = 782^\circ\text{C}$$

- So Sánh MgO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



$$T_m(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2054^\circ\text{C} < T_m(\text{MgO}) = 2852^\circ\text{C}$$

# **LIÊN KẾT VANDERWAALS**

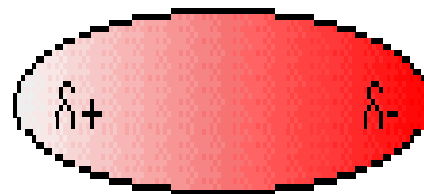
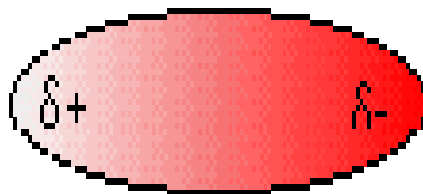
**Bản chất của lk là tương tác tĩnh điện**

# Đặc điểm

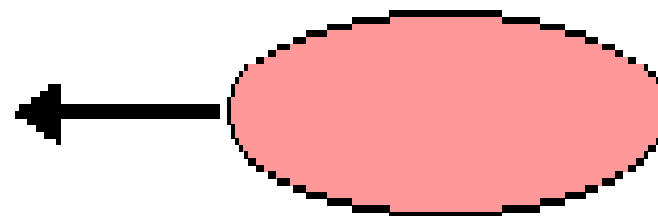
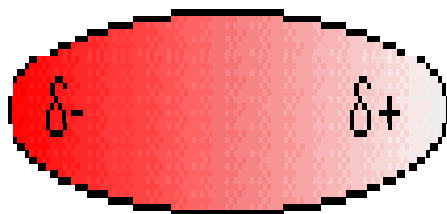
- Là loại liên kết xuất hiện giữa các phân tử
- Có thể xuất hiện ở những khoảng cách tương đối lớn
- Có năng lượng nhỏ  $E = 1 \div 2 \text{ Kcal/mol}$
- Có tính không chọn lọc và không bão hòa
- Có tính cộng

## Thành phần

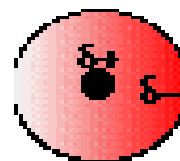
### ➤ *Tương tác định hướng*



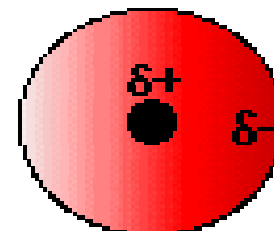
### ➤ *Tương tác cảm ứng*



### ➤ *Tương tác khuếch tán*



neon



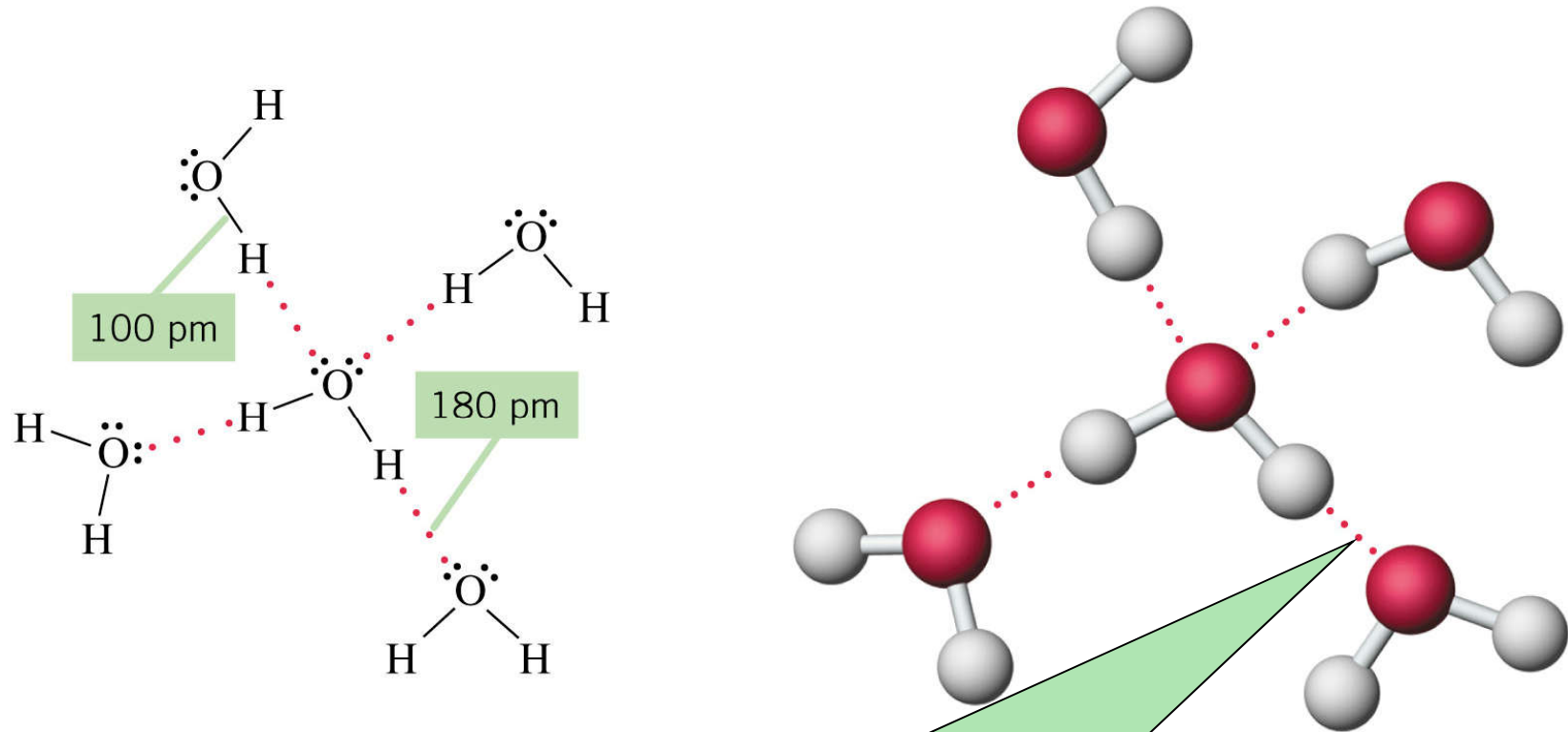
xenon

# LIÊN KẾT HYDRO

Liên kết giữa ng tử  $H^{\delta+}$  với ng tử có kích thước nhỏ độ âm điện mạnh như: F, O , N

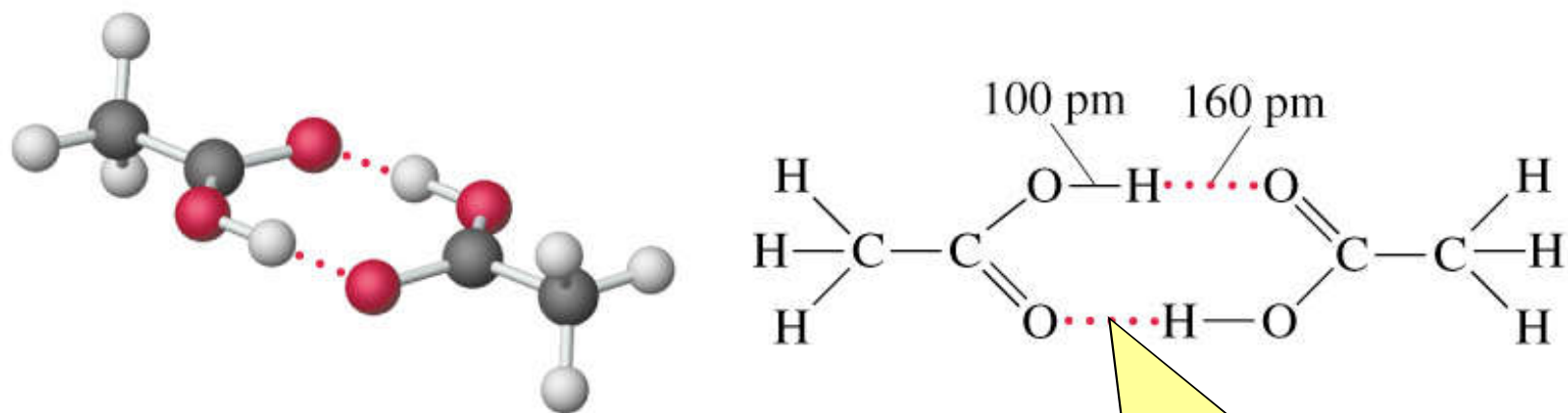
- Liên kết Hydro liên phân tử.
- Liên kết Hydro nội phân tử

# Hydrogen Bonds in Water



**Liên kết Hydro liên phân tử**

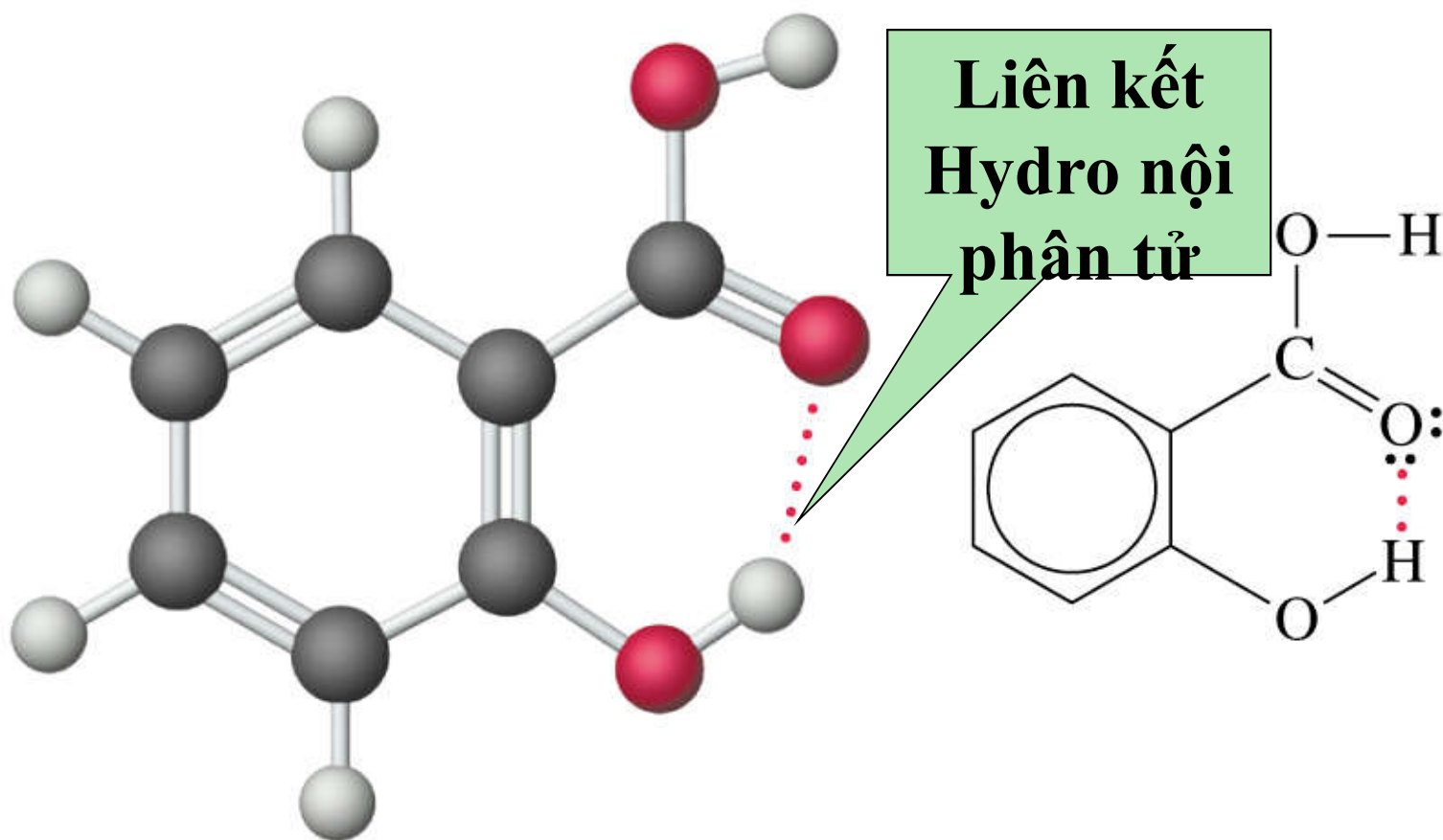
# Hydrogen Bonding in Acetic Acid



**Liên kết Hydro liên phân tử**



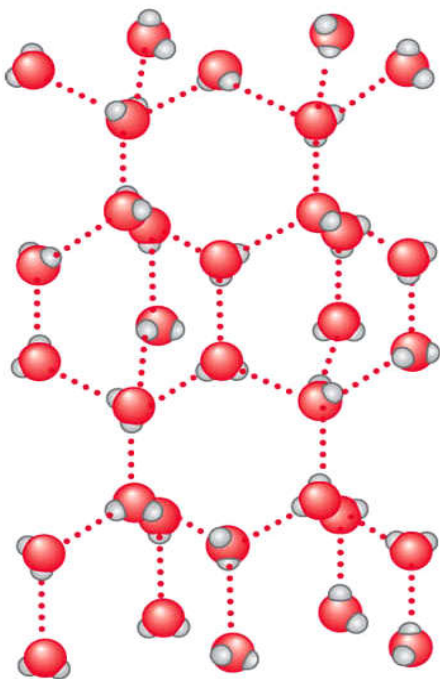
# Hydrogen Bonding in Salicylic Acid



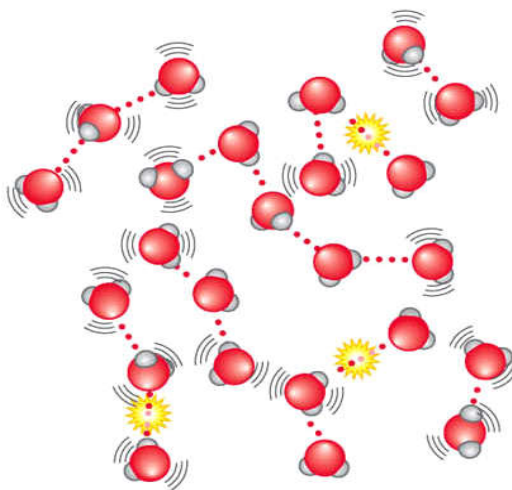
Liên kết Hydro thường gặp trong chất lỏng, tinh thể, đôi khi ở trạng thái khí, các hợp chất cao phân tử.

Figure 2.16 *Hydrogen Bonds Hold Water Molecules Together (Part 1)*

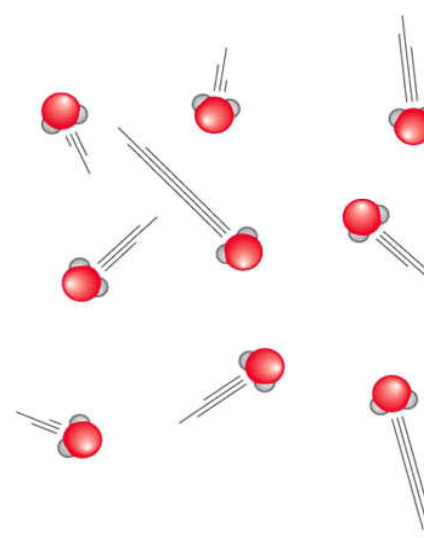
(a) Solid water



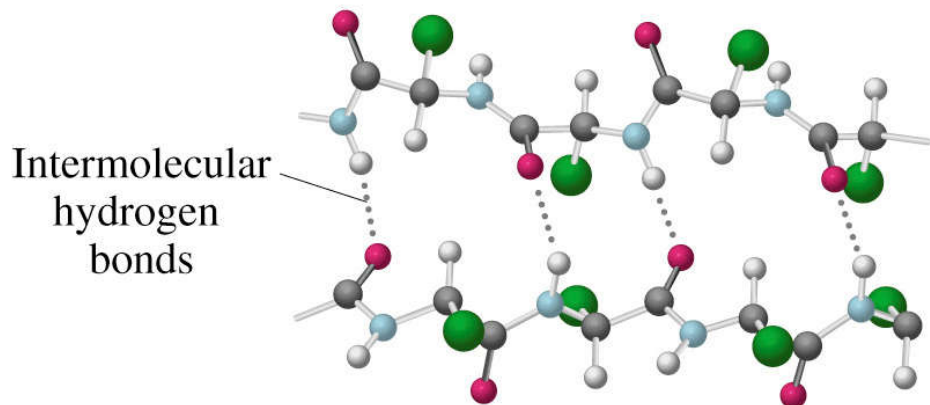
(b) Liquid water



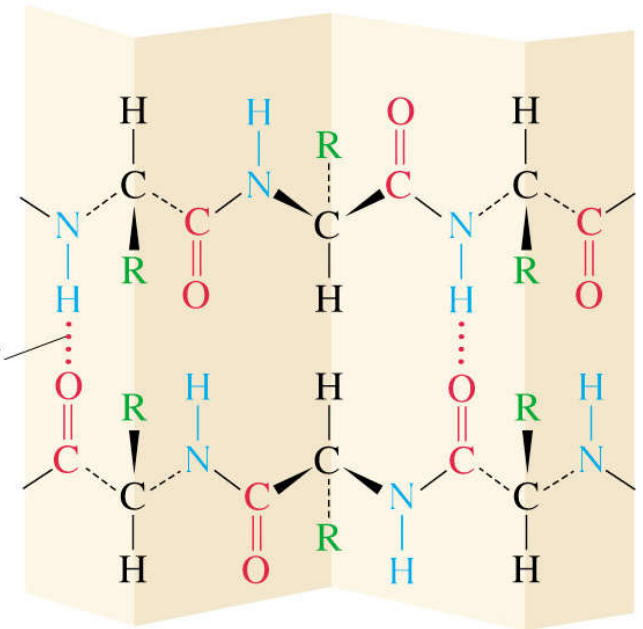
(c) Gaseous water



# Intermolecular Hydrogen Bonds



Intermolecular  
hydrogen  
bonds



**Intermolecular hydrogen bonds give proteins their secondary shape, forcing the protein molecules into particular orientations, like a folded sheet ...**

# Đặc điểm liên kết Hydro

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

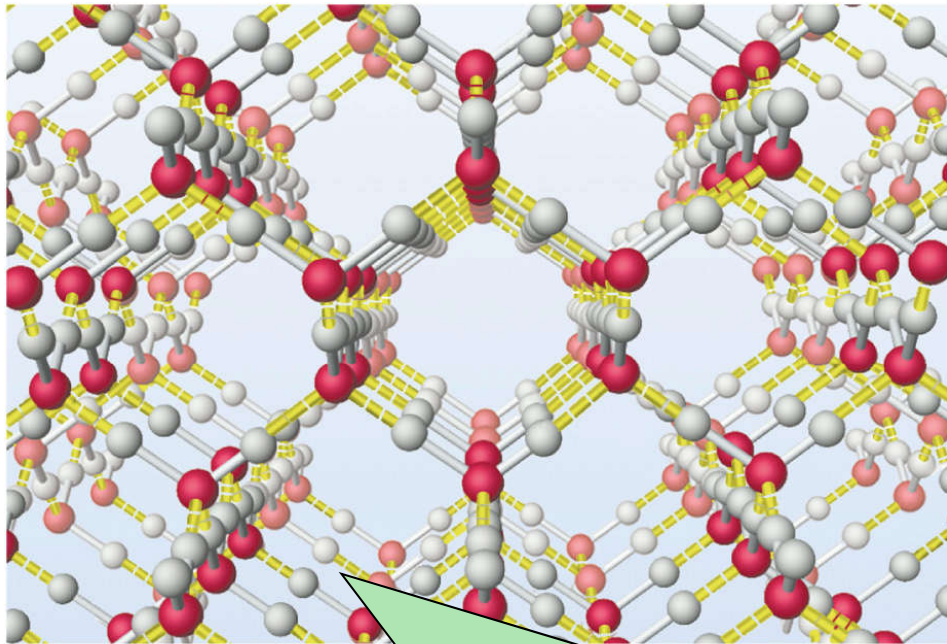
➤ Lk hydro càng bền khi X và Y có độ âm điện càng lớn, kích thước càng nhỏ.



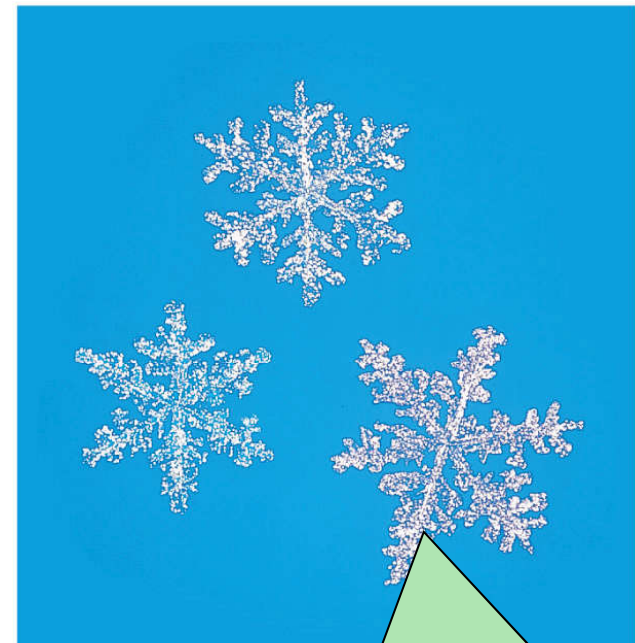
# Ảnh hưởng của lk hydro đến tính chất

- 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 khi chất tan tạo lk Hydro với dung môi
- Trong sinh học, lk hydro giúp tạo các cấu trúc bậc cao cho glucid, protid...

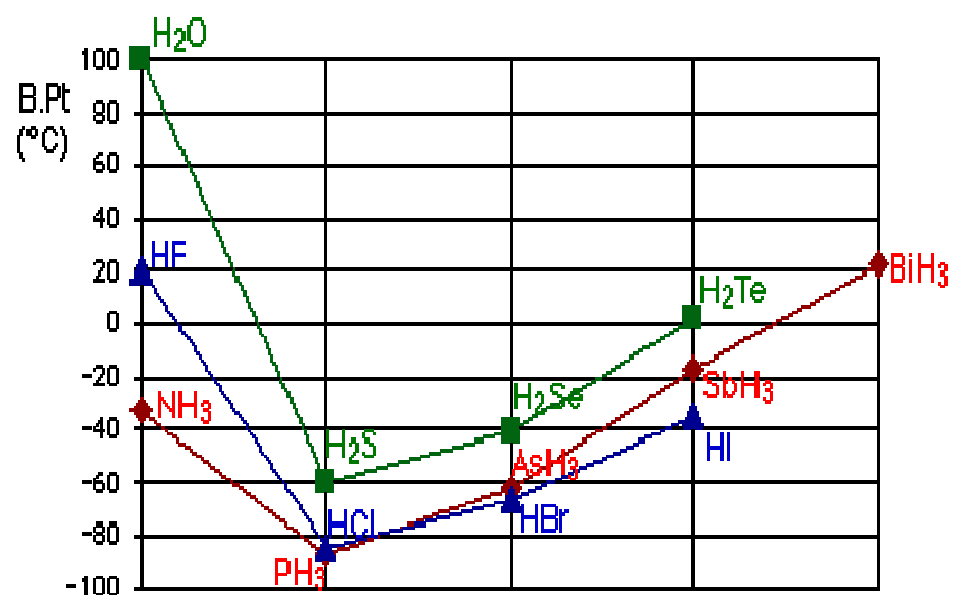
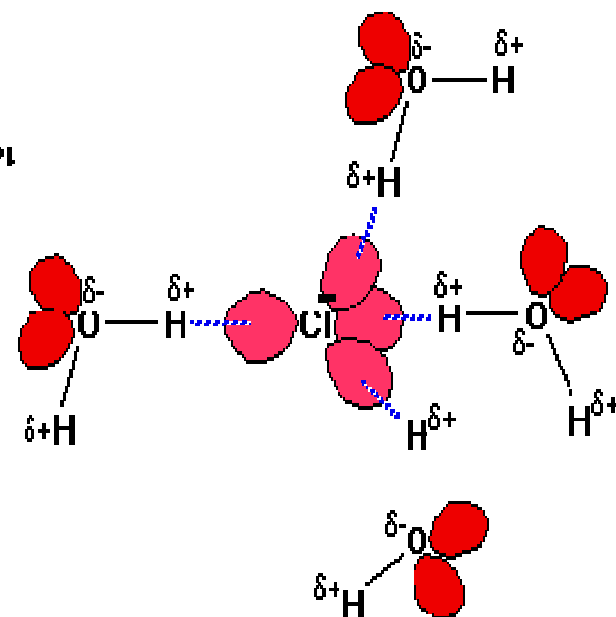
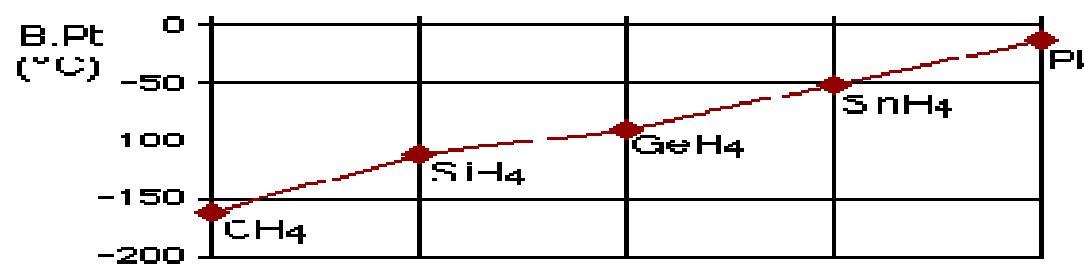
# Liên kết Hydro trong nước đá



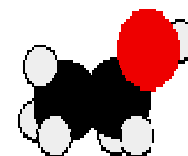
Liên kết hydro giữa các phân tử nước được sắp xếp tạo nên cấu trúc lục giác mở.



cấu trúc xốp của nước đá làm cho nước đá nhẹ hơn nước lỏng.

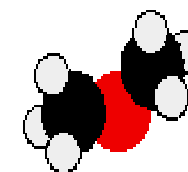


ethanol



$t_s = 78,5^\circ\text{C}$

methoxymethane



$t_s = -24,8^\circ\text{C}$

=