

CHƯƠNG 2: LIÊN KẾT HÓA HỌC VÀ CẤU TẠO PHÂN TỬ

(Thời lượng: 6t LT + 2t BT)

cuu duong than cong . com

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

cuu duong than cong . com

cuu duong than cong . com

1.1 Bản chất liên kết

➤ Liên kết hóa học có bản chất điện.

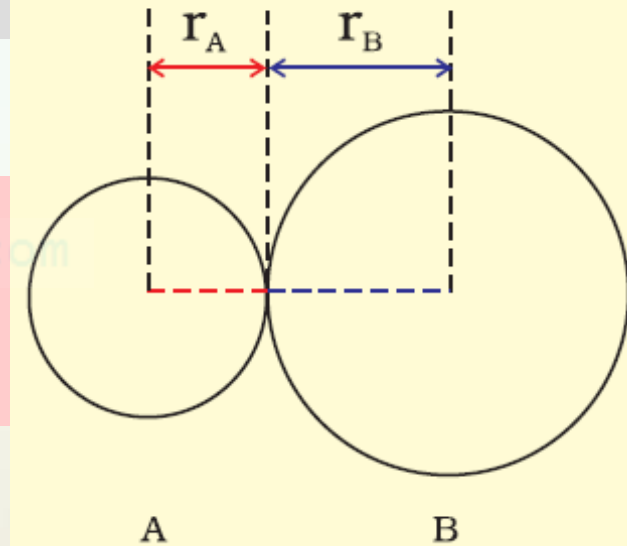
➤ Electron thực hiện liên kết hóa học chủ yếu là các electron ở lớp ngoài cùng: ns , np , $(n-1)d$ và $(n-2)f$ gọi là các **electron hóa trị**.

➤ Sự phân bố mật độ electron khác nhau trong trường hạt nhân của các nguyên tử tạo thành các liên kết khác nhau: chủ yếu là liên kết cộng hóa trị và liên kết ion.

1.2 Một số đặc trưng của liên kết

a. Độ dài liên kết: Độ dài liên kết là khoảng cách giữa hai hạt nhân của các nguyên tử tương tác với nhau.

Có thể xác định gần đúng: $d_{A-B} = r_A + r_B$
d – độ dài liên kết
r – bán kính nguyên tử



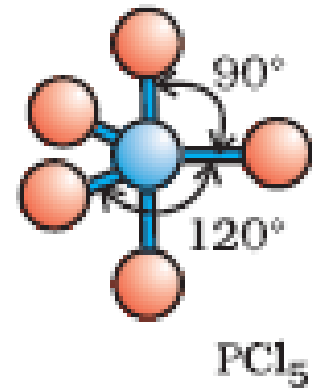
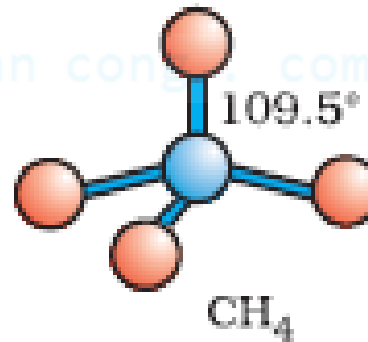
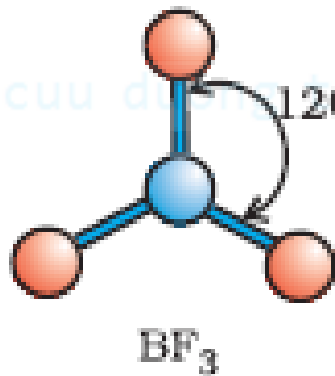
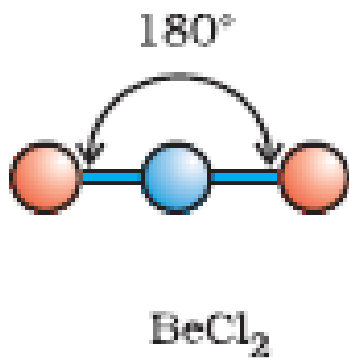
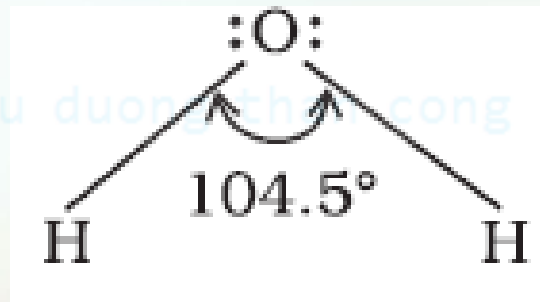
➤ Khi A, B có độ âm điện gần nhau: $d_{A-B} = r_A + r_B$

➤ Khi A, B có độ âm điện xa nhau:

$$d_{A-B} = r_A + r_B - 0,09 \left| \chi_A - \chi_B \right|$$

1.2 Một số đặc trưng của liên kết

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



1.2 Một số đặc trưng của liên kết

c. Năng lượng liên kết: Đặc trưng cho độ bền của liên kết. Năng lượng liên kết là năng lượng cần tiêu tốn để phá hủy liên kết hay là năng lượng được giải phóng ra khi tạo thành liên kết.

Năng lượng phá hủy và tạo thành liên kết có trị số bằng nhau nhưng có dấu khác nhau

Lưu ý : nếu trong phân tử, 1 nguyên tử có khả năng tạo nhiều liên kết thì năng lượng liên kết được tính qua năng lượng trung bình.

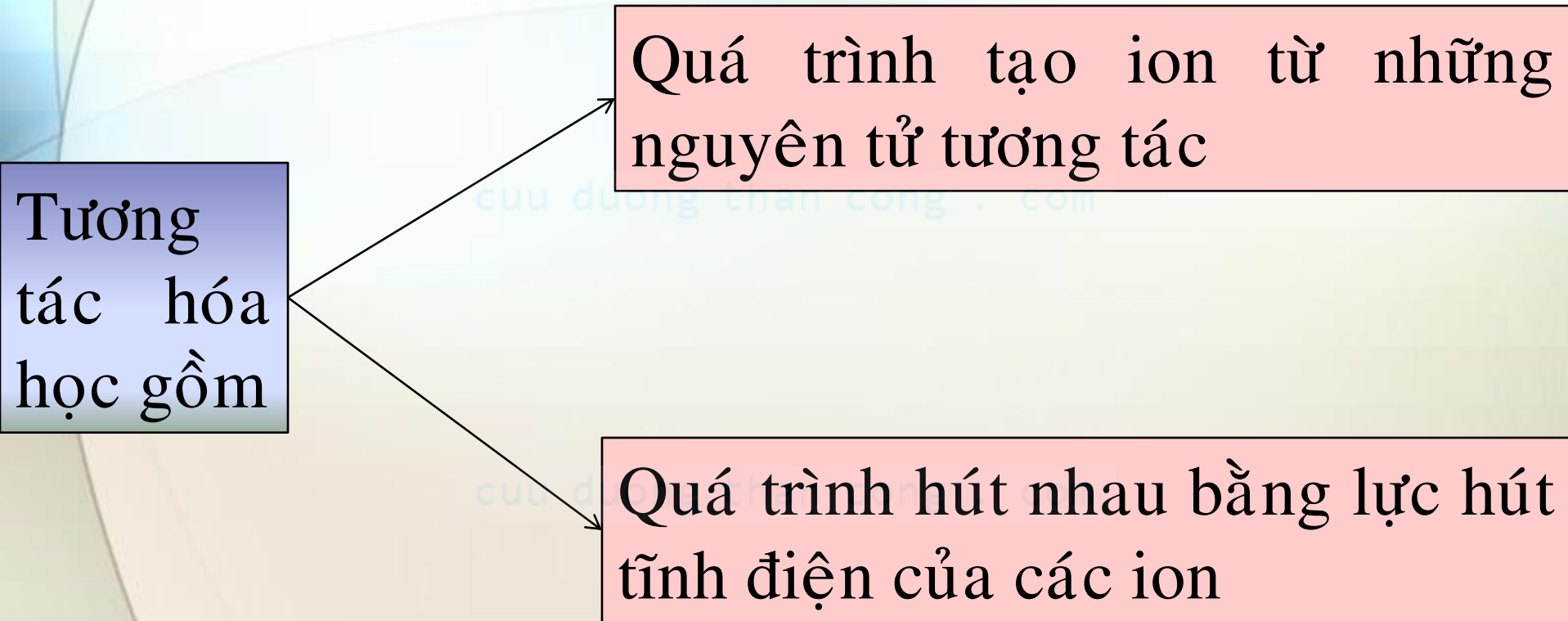
$$\text{VD : H}_2\text{O} \quad \text{có } E_{\text{OH}} = \frac{Q_{\text{phân hủy H}_2\text{O}}}{2} = \frac{91910}{2} = 459,5 \text{ kJ} > 0$$

2. LIÊN KẾT ION

cuu duong than cong . com

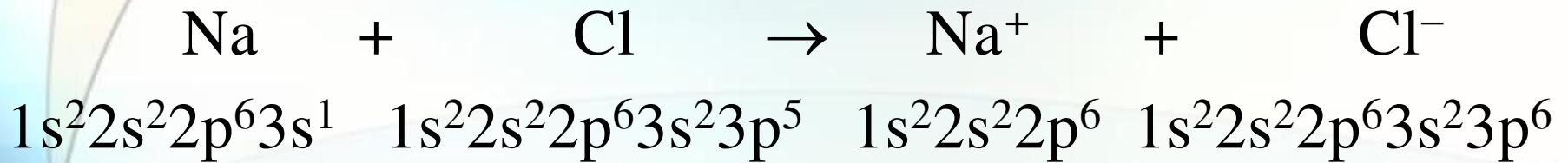
cuu duong than cong . com

2.1 Thuyết tinh điện hiện đại về liên kết ion



2.1 Thuyết tĩnh điện hiện đại về liên kết ion

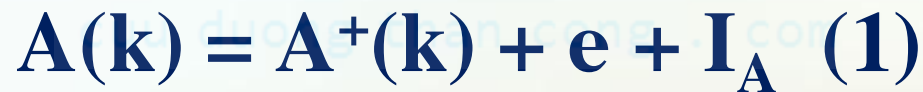
Ví dụ:



1. Các nguyên tử sẽ chuyển các electron hóa trị cho nhau.
2. Ban đầu các ion ngược dấu hút nhau, nhưng khi tiến lại gần nhau thì sẽ đẩy nhau do tương tác của các lớp vỏ electron.
3. Phân tử ion hình thành khi lực đẩy bằng lực hút.

2.2 Năng lượng liên kết ion

Xét năng lượng của liên kết ion trong phân tử ion $AB(k)$ được tạo thành từ các nguyên tử $A(k)$ và $B(k)$ (đều hóa trị 1)



Đặt $E_{AB} = I_A + F_B + E$ thì E_{AB} là **năng lượng tạo thành phân tử ion $AB(k)$** và chính là bằng giá trị **năng lượng liên kết ion $A-B$**

2.3 Khả năng tạo liên kết ion của các nguyên tố

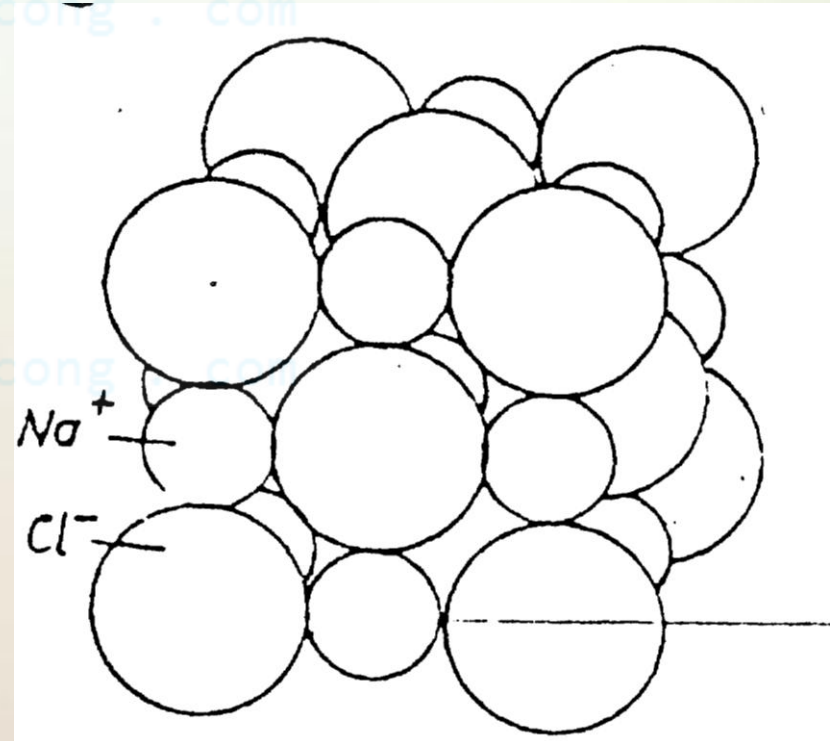
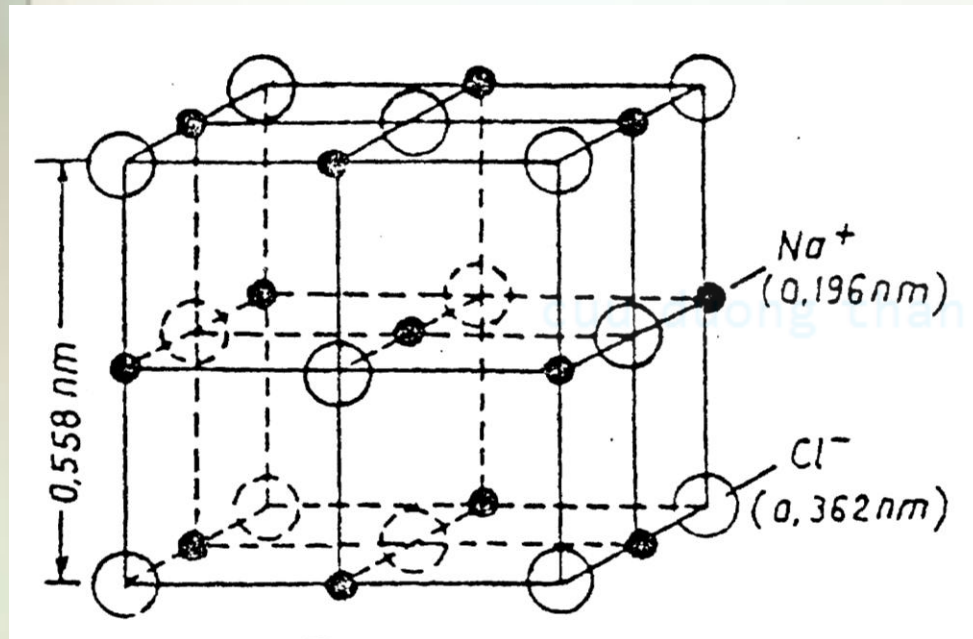
- Khả năng tạo liên kết ion của nguyên tố phụ thuộc vào khả năng tạo ion.
- Đối với các ion đơn giản 1 phân tử, khả năng này dựa trên năng lượng ion hóa và ái lực electron. Các nguyên tố có năng lượng ion hóa nhỏ dễ tạo cation và có ái lực electron lớn dễ tạo anion.
- Các nguyên tố có tính kim loại và phi kim loại càng mạnh càng dễ tạo liên kết ion với nhau, ví dụ kim loại kiềm và halogen

2.4 Tính chất của liên kết ion

Liên kết ion có hai tính chất đặc trưng ngược hẳn với liên kết cộng hóa trị, đó là:

- ❖ Tính không định hướng
- ❖ Tính không bão hòa

cuu duong than cong . com



3. LIÊN KẾT CỘNG HÓA TRỊ THEO CƠ HỌC LƯỢNG TỬ

1. Phương pháp liên kết hóa trị VB
2. Phương pháp Orbital phân tử – MO
3. Các phân tử cộng hóa trị

3.1 Phương pháp liên kết hóa trị - phương pháp VB

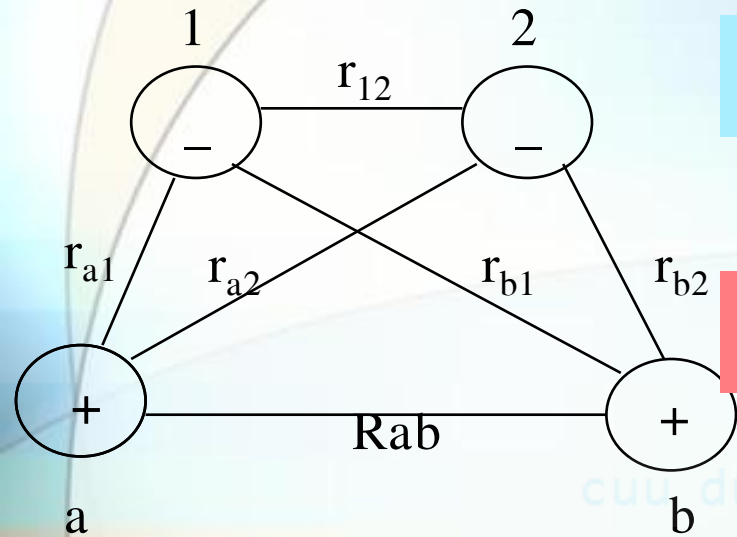
cuu duong than cong . com

➤ **Luận điểm:** một cặp nguyên tử trong phân tử được liên kết với nhau bằng một hay vài **cặp electron chung**.

→ liên kết hóa học theo phương pháp VB được **định chỗ** giữa 2 nguyên tử (*phương pháp cặp electron định chỗ* hay *phương pháp hai electron – hai tâm*)

→ Phương pháp VB đi tìm hàm sóng phân tử ψ_{PT}

3.1.1 Bài toán phân tử H₂

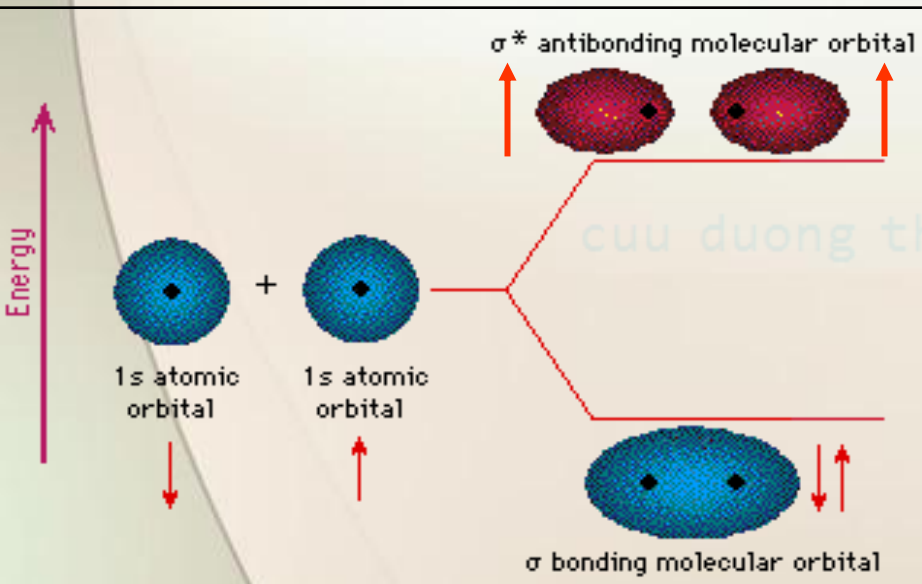


Hàm đối xứng:

$$\psi_S = C_S (\psi_{a1}\psi_{b2} + \psi_{b1}\psi_{a2})$$

Hàm bất đối xứng:

$$\psi_A = C_A (\psi_{a1}\psi_{b2} - \psi_{b1}\psi_{a2})$$



$$\psi_A = C_A (\psi_{a1}\psi_{b2} - \psi_{b1}\psi_{a2})$$

$$\psi_S = C_S (\psi_{a1}\psi_{b2} + \psi_{b1}\psi_{a2})$$

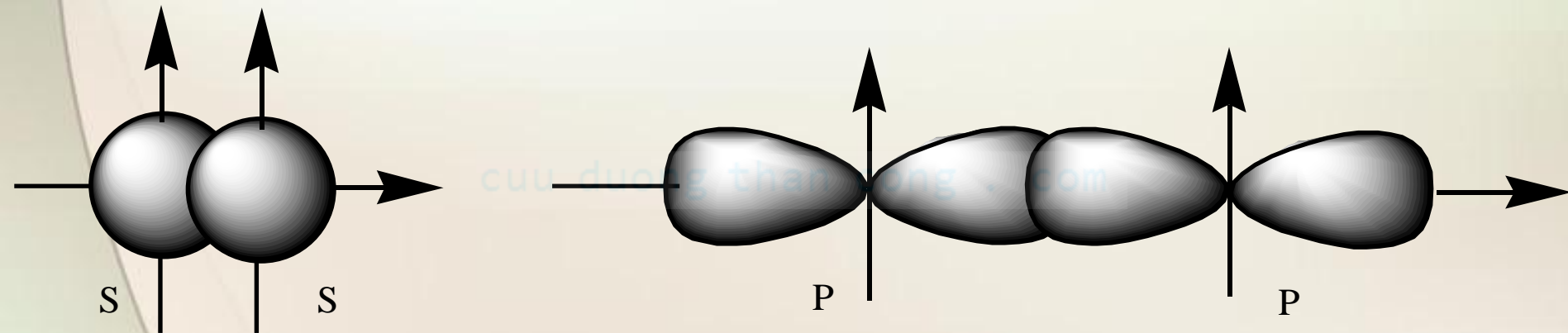
3.1.2 Nội dung cơ bản của phương pháp VB về liên kết cộng hóa trị

Khái niệm:

- Liên kết cộng hóa trị cơ sở trên cặp electron ghép đôi có spin ngược nhau và thuộc về cả hai nguyên tử tương tác.
- Liên kết cộng hóa trị được hình thành do sự che phủ lẫn nhau giữa các orbital nguyên tử hóa trị của các nguyên tử tương tác.

3.1.2 Nội dung cơ bản của phương pháp VB về liên kết cộng hóa trị

➤ Ví dụ: sự che phủ cặp đôi giữa hai orbital nguyên tử s và hai orbital nguyên tử p



3.1.2 Nội dung cơ bản của phương pháp VB về liên kết cộng hóa trị

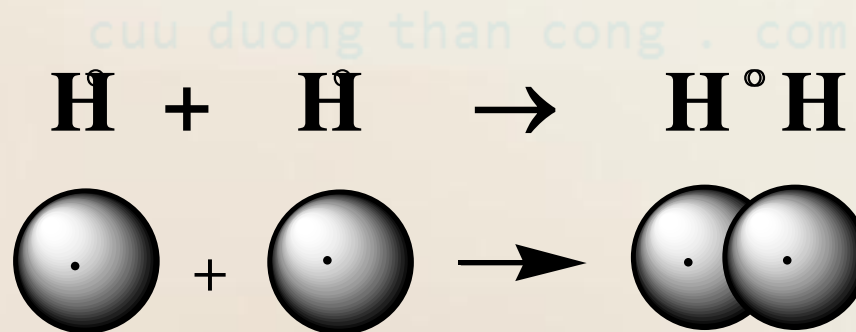
- Liên kết cộng hóa trị càng bền khi độ che phủ của các orbital nguyên tử tương tác càng lớn.
- Độ che phủ phụ thuộc vào kích thước, hình dạng của AO và hướng che phủ.
- Liên kết cộng hóa trị được biểu diễn như sau:



Khả năng tạo liên kết cộng hóa trị của nguyên tố và TÍNH BẢO HÒA của liên kết cộng hóa trị

1. Theo cơ chế góp chung: hình thành do sự góp chung hai electron hóa trị độc thân có spin ngược nhau của hai nguyên tử tương tác, trong đó mỗi nguyên tử đưa ra một.

Ví dụ 1: sự tạo thành liên kết trong phân tử Hydro



Ví dụ 2: Xét phân tử HCl

H(z = 1)

$1s^1$

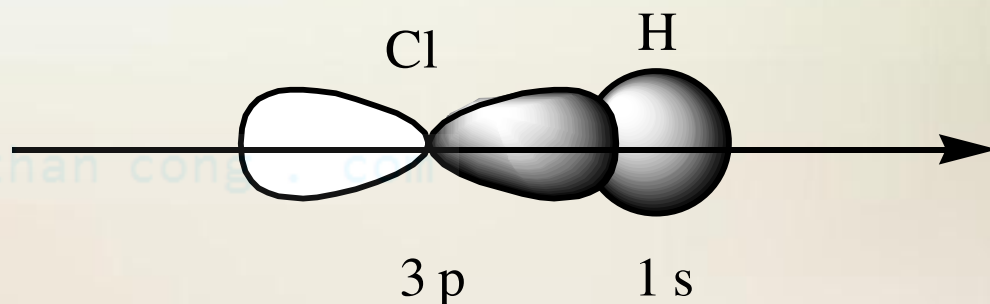
Cl (z = 17)

$3s^2 3p_x^2 3p_y^2 3p_z^1$

củ a H y d r o



củ a C l o



- Khả năng tạo liên kết quyết định bởi số orbital nguyên tử hóa trị một electron (số electron độc thân).
- Ví dụ: các nguyên tố H, O và N có khả năng tạo số liên kết cộng hóa trị là 1, 2 và 3.
- Lưu ý: trong nhiều trường hợp số orbital hóa trị 1 electron có thể tăng lên do sự kích thích nguyên tử.
- Ví dụ: ${}_4\text{Be}$, ${}_5\text{B}$, ${}_6\text{C}$ ở trạng thái bình thường và kích thích?

2. Theo cơ chế cho – nhận: sự hình thành cặp electron ghép đôi chỉ do một trong hai nguyên tử tương tác đưa ra, còn nguyên tử kia nhận lấy.

Cặp electron này là cặp electron hóa trị ghép đôi sẵn có của nguyên tử đưa ra và được gọi là cặp electron hóa trị tự do.

Ví dụ: N có một cặp electron tự do.

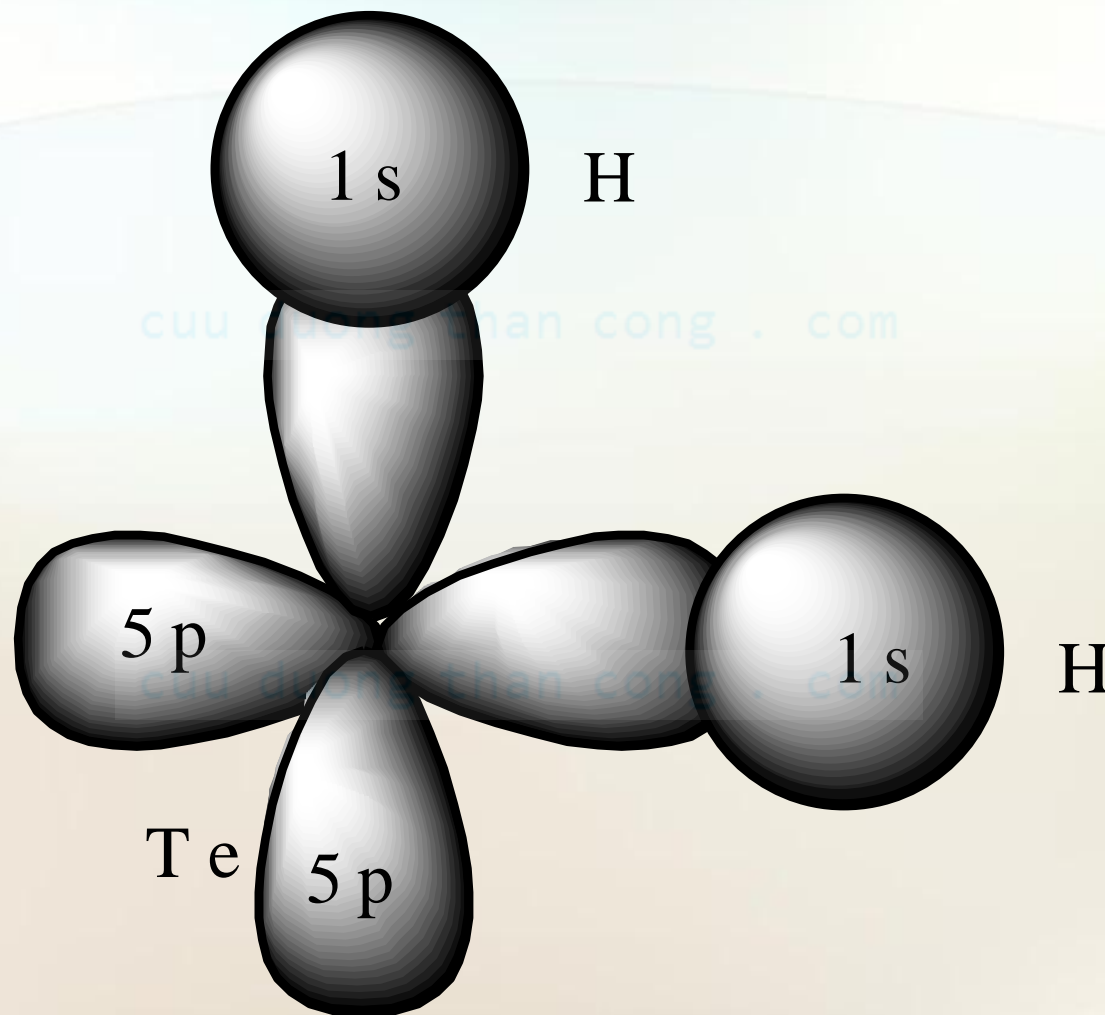
➤ **RÚT RA**: liên kết cộng hóa trị chỉ được tạo thành giữa một nguyên tử **có cặp electron hóa trị tự do** với một nguyên tử **có orbital hóa trị tự do** (orbital không chứa electron) của nguyên tử thứ hai.

- Ví dụ: liên kết cộng hóa trị xuất hiện trong kết quả tương tác giữa NH_3 và H^+ .
- Liên kết cộng hóa trị theo cơ chế cho – nhận gọi là liên kết cho – nhận (liên kết phối trí).
- Suy ra: khả năng tạo liên kết cộng hóa trị còn được quyết định bởi các các AO 2 electron và các AO hóa trị tự do.
- Số liên kết cộng hóa trị cực đại bằng số AO hóa trị của nguyên tố.
- Khả năng tạo liên kết cộng hoá trị giới hạn gọi là tính bão hòa của liên kết cộng hóa trị.

TÍNH ĐỊNH HƯỚNG của liên kết cộng hóa trị

- Liên kết tạo thành khi mức độ che phủ của các AO đạt cực đại
- Sự che phủ cực đại xảy ra theo những hướng nhất định. Như vậy, các liên kết cộng hóa trị sẽ được tạo thành theo những hướng nhất định trong không gian vì vậy các phân tử phải có cấu hình xác định.
- Ví dụ 1: xét phân tử H_2Se

- **Ví dụ 2:** Phân tử H_2Te có cấu hình dạng góc với góc hóa trị $\text{HTeH} = 90^\circ$



➤ Tuy nhiên, một số kết quả khác **không giống** như thế: ví dụ $\overline{HOH} = 104.5^\circ$ và $\overline{HNH} = 107.3^\circ$

➤ Để giải quyết khó khăn đó, Pauling và Slater đưa ra **thuyết lai hóa các orbital nguyên tử**.

3.1.3 Thuyết lai hóa các orbital nguyên tử và cấu hình không gian phân tử

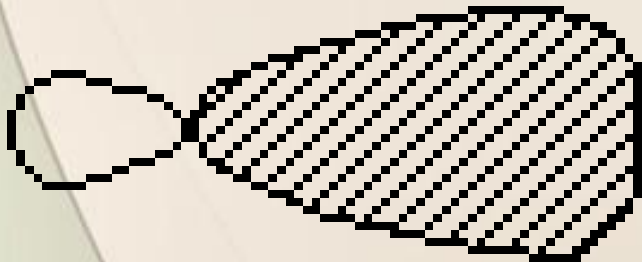
Các nguyên tử khi tương tác với nhau **có thể** không dùng các orbital s, p hay d... mà dùng các **orbital nguyên tử “trộn lẫn”** mới được tạo thành trong nội bộ nguyên tử.

➤ Các orbital này được tạo thành do sự tự che phủ nhau giữa các orbital nguyên tử trong một nguyên tử.

Hiện tượng này gọi là sự lai hóa các orbital

3.1.3 Thuyết lai hóa các orbital nguyên tử và cấu hình không gian phân tử

- Các orbital lai hóa có năng lượng và hình dạng hoàn toàn giống nhau.
- Có bao nhiêu orbital nguyên tử tham gia lai hóa sẽ có bấy nhiêu orbital lai hóa được tạo thành và phân bố rất đối xứng trong không gian



Hình dạng của orbital lai hóa

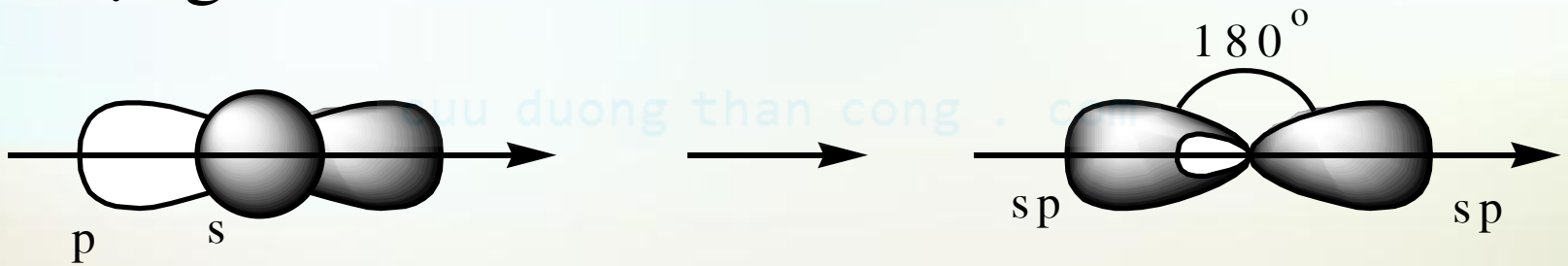
3.1.3 Thuyết lai hóa các orbital nguyên tử và cấu hình không gian phân tử

Muốn sự lai hóa xảy ra bền vững thì:

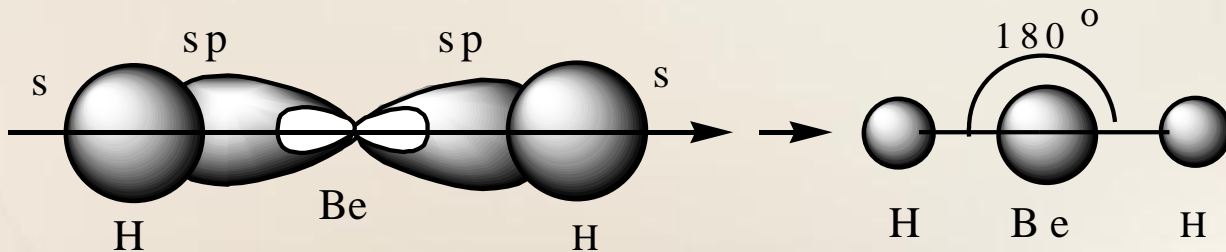
- + Các orbital nguyên tử tham gia lai hóa phải có năng lượng gần nhau
- + Mật độ electron phải lớn
- + Mức độ che phủ của các orbital nguyên tử lớn

Lai hóa sp

Được thực hiện do sự tổ hợp **một orbital s** với **một orbital p** (của **cùng một nguyên tử**) và kết quả là xuất hiện **hai orbital lai hóa sp** phân bố đối xứng dưới một góc **180°**.

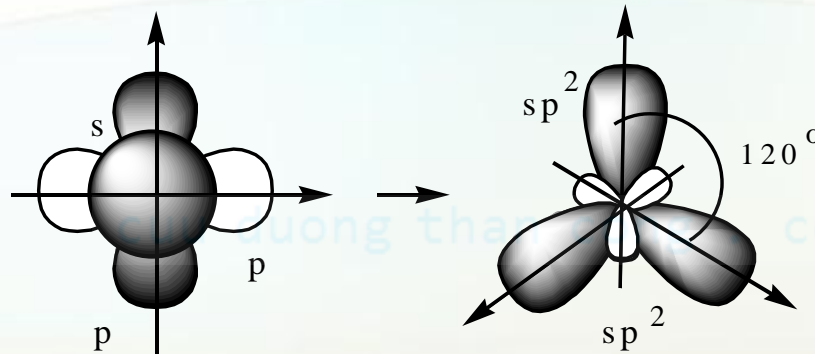


Ví dụ: Phân tử BeH_2 có dạng đường thẳng với góc hóa trị $\text{HBeH} = 180^\circ$

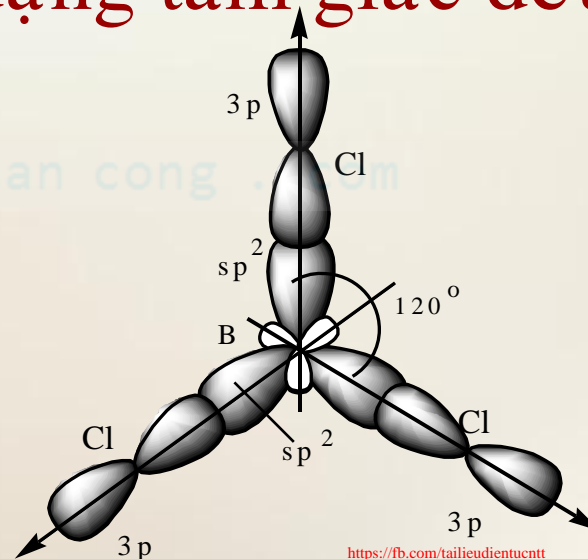


Lai hóa sp^2

➤ Xảy ra do sự tự che phủ giữa một orbital s và hai orbital p (của cùng một nguyên tử). Kết quả tạo thành 3 orbital lai hóa sp^2 phân bố đối xứng dưới góc 120°

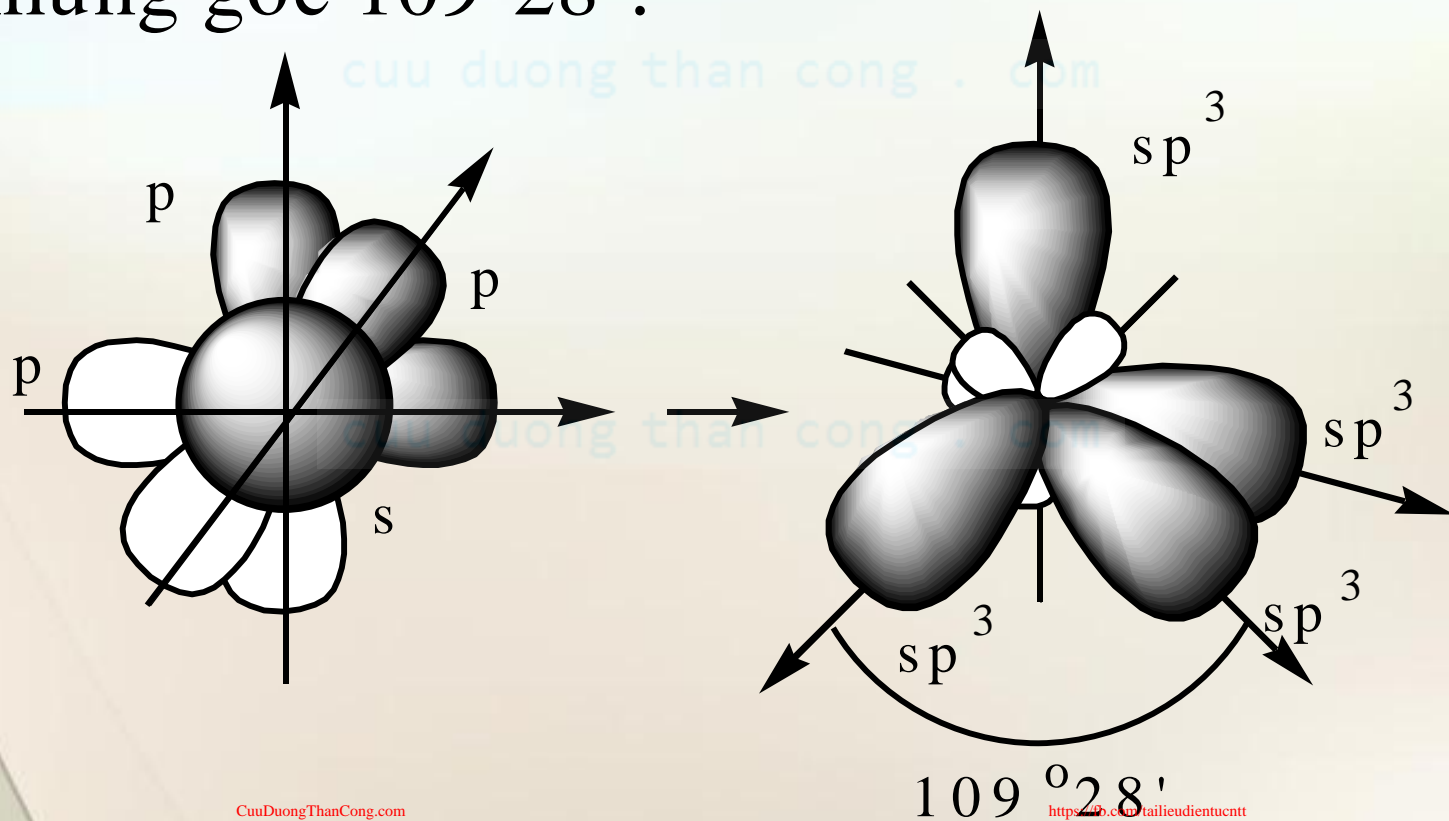


Ví dụ: phân tử BCl_3 có dạng tam giác đều với góc hóa trị $\text{ClBCl} = 120^\circ$

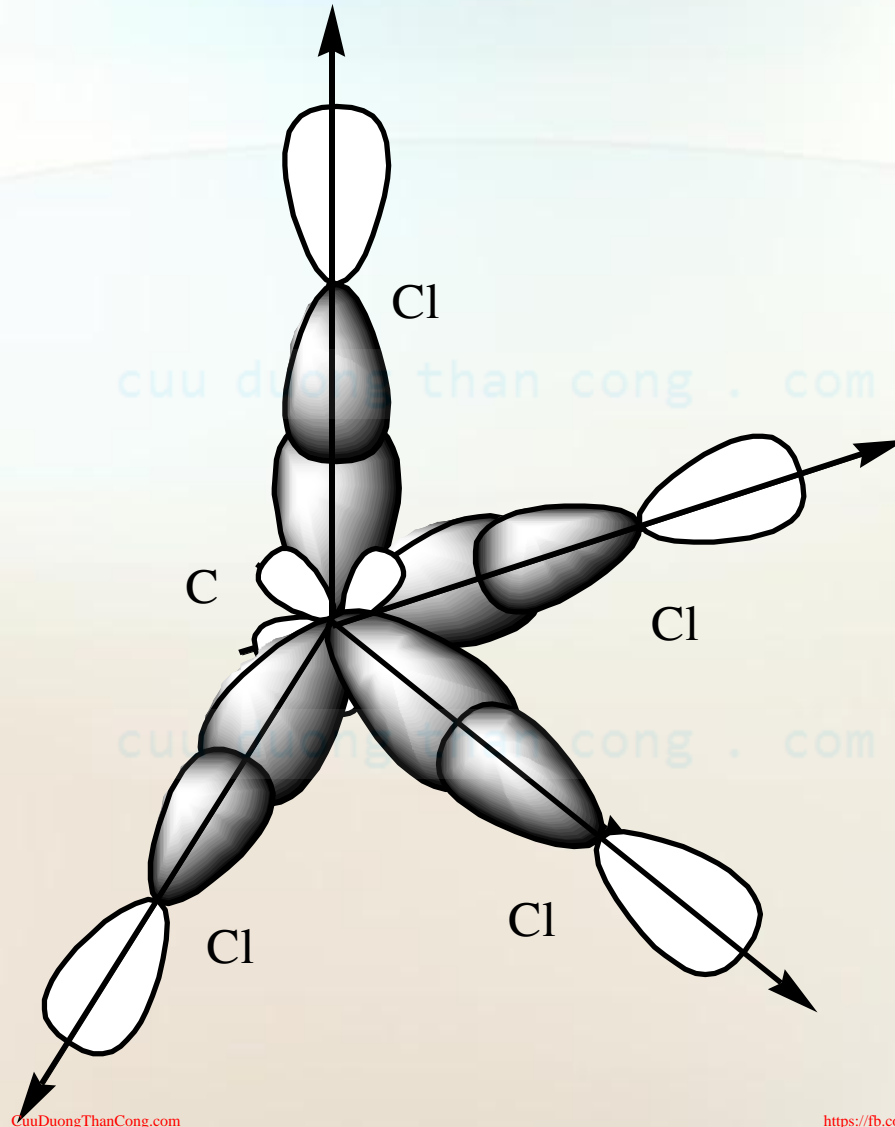


Lai hóa sp^3

➤ Khi tổ hợp một orbital s và ba orbital p (của cùng một nguyên tử) thu được lai hóa sp^3 với sự tạo thành 4 orbital lai hóa phân bố đối xứng nhau trong không gian theo hướng đến 4 đỉnh của một tứ diện đều và dưới những góc $109^\circ 28'$.



Ví dụ: phân tử CCl_4 có dạng tứ diện đều với góc hóa trị $\text{ClCCl} = 109^\circ 28'$.



3.1.4 Thuyết đẩy nhau giữa các cặp electron hóa trị - Giải thích cấu hình không gian các phân tử H_2O , NH_3 , CH_4

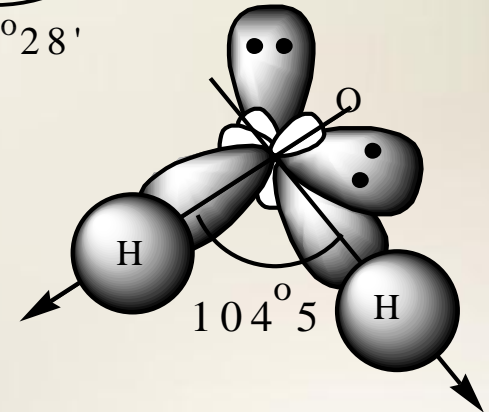
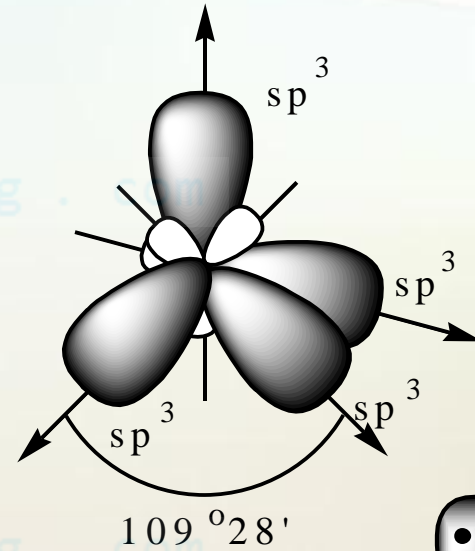
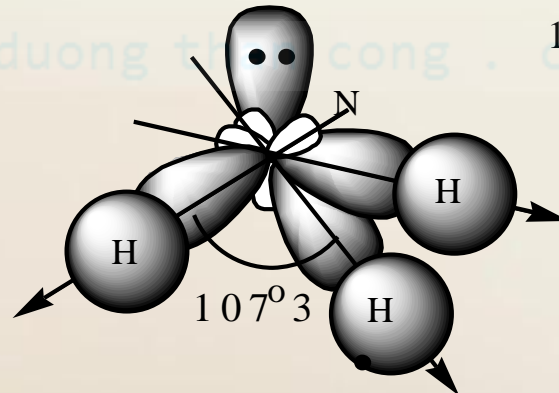
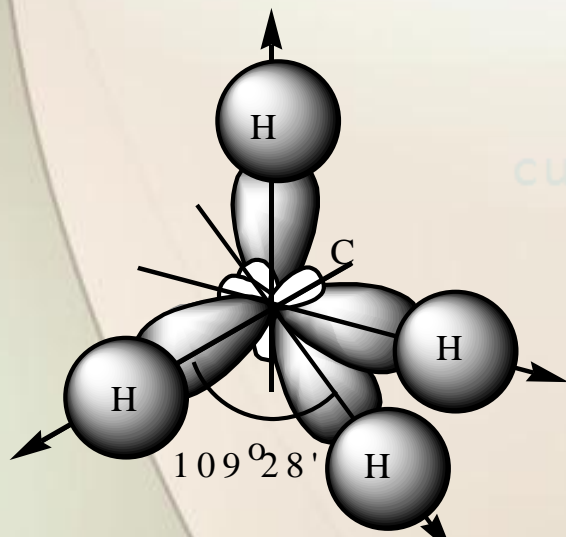
➤ *Lý thuyết đẩy nhau giữa các cặp electron hóa trị của Gillespie: sự sai lệch góc hóa trị xảy ra khi ở nguyên tử trung tâm của phân tử có mặt cặp electron hóa trị tự do.*

Các cặp electron hóa trị tự do đẩy các cặp electron liên kết làm cho góc hóa trị hẹp lại (số cặp electron hóa trị tự do càng nhiều đẩy càng mạnh).

- Xét phân tử: H_2O , NH_3 , CH_4
- Các nguyên tử trung tâm O, N, C đều có lai hóa sp^3 để che phủ với các orbital $1s$ của nguyên tử H

Như vậy: các phân tử phải có cùng cấu hình không gian như sau:

Thực tế: có sai lệch



3.1.5 Dự đoán trạng thái lai hóa của nguyên tử trung tâm

Dựa vào tổng số $T = \text{số liên kết } \sigma \text{ giữa nguyên tử trung tâm và các nguyên tử biên} + \text{số cặp electron hóa trị tự do ở nguyên tử trung tâm}$.

T	2	3	4	5	6
Kiểu lai hóa	sp	sp ²	sp ³	sp ³ d	sp ³ d ²

+ Tính σ : là số nguyên tử biên liên kết với nguyên tử trung tâm.

+ Tính số cặp electron hóa trị tự do:

- Tính tổng số electron hóa trị của các nguyên tử trong phân tử (X).

- Tính số electron hóa trị bão hòa dành cho các nguyên tử biên liên kết với nguyên tử trung tâm (Y) (8 electron cho mỗi nguyên tử biên chung và 2 electron cho mỗi nguyên tử là Hydro)

$$\text{Số cặp electron hóa trị tự do} = (X - Y) / 2$$

Ví dụ: dự đoán trạng thái lai hóa của các phân tử CO_2 , SO_3 , CH_4 , H_2O

- **Lưu ý: Trong trường hợp nguyên tử trung tâm có electron hóa trị độc thân để dự đoán trạng thái lai hóa:**

- ☐ Xem electron này như 1 cặp electron hóa trị tự do
- ☐ Góc hóa trị sẽ tăng so với bình thường vì lực đẩy của electron hóa trị độc thân yếu hơn cặp electron liên kết.

Ví dụ: Phân tử NO_2 có góc hóa trị 135°

Các bước xác định trạng thái lai hóa của phân tử hữu cơ

- Bước 1: Viết công thức cấu tạo khai triển của phân tử.
- Bước 2:
 - a) Nguyên tử (C, N, O) nào chỉ có liên kết đơn thì ở trạng thái lai hóa sp^3 .
 - b) Nguyên tử (C, N, O) nào có 1 liên kết đôi thì ở trạng thái lai hóa sp^2 .
 - c) Nguyên tử (C, N, O) nào có 1 liên kết ba hoặc 2 liên kết đôi thì ở trạng thái lai hóa sp

- Bước 3:
- a) Nguyên tử (C, N, O) ở trạng thái lai hóa sp^3 khi liên kết với 4 nguyên tử khác thì sẽ là tâm của tứ diện mà 4 nguyên tử kia là 4 đỉnh; khi liên kết với 3 nguyên tử khác thì sẽ là 1 đỉnh của chóp tam giác mà 3 nguyên tử kia là 3 đỉnh khác; khi liên kết với 2 nguyên tử khác thì sẽ là đỉnh của 1 góc mà 2 nguyên tử kia nằm trên 2 cạnh của góc.
- b) Nguyên tử (C, N, O) ở trạng thái lai hóa sp^2 khi liên kết với 3 nguyên tử khác thì sẽ là tâm của 1 tam giác mà 3 nguyên tử kia là 3 đỉnh; khi liên kết với 2 nguyên tử khác thì sẽ là đỉnh của 1 góc mà 2 nguyên tử kia nằm trên 2 cạnh của góc..
- c) Nguyên tử (C, N, O) ở trạng thái lai hóa sp khi liên kết với 2 nguyên tử khác thì sẽ ở giữa 2 nguyên tử kia trên một đường thẳng.

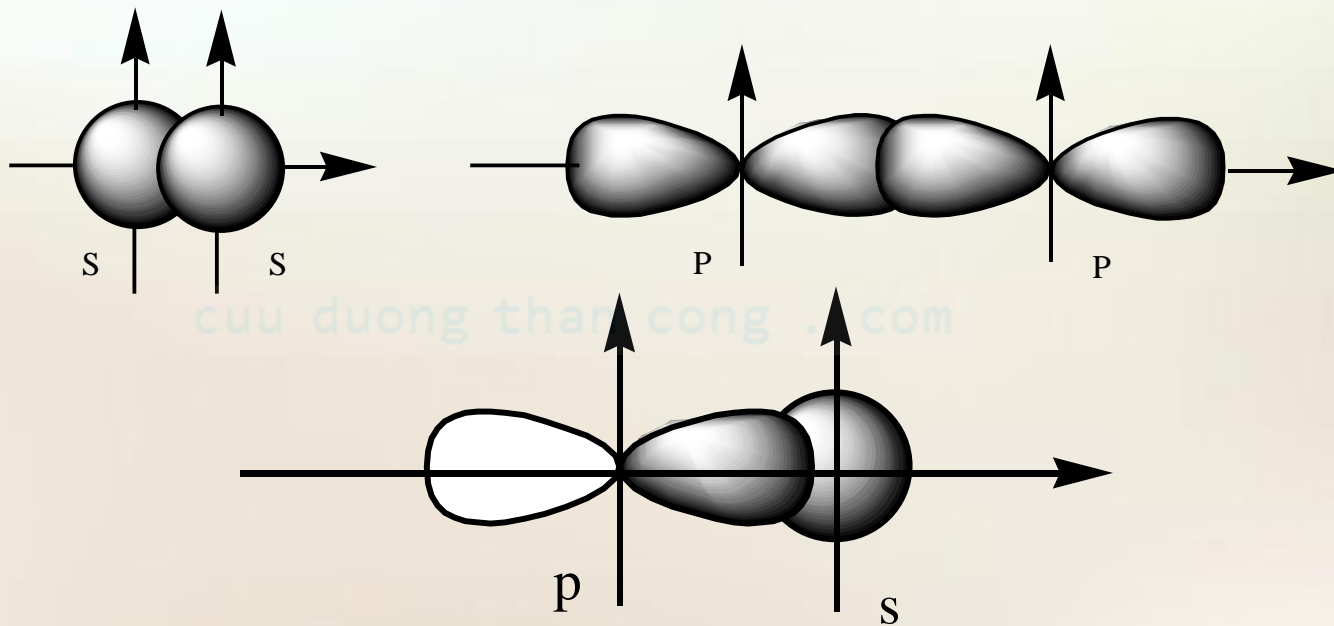
	a) CH ₄	b) CH ₃ OH	c) NH ₃	d) CH ₂ Cl ₂
Bước 1	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{H}$	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{N}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$
Bước 2	Theo bước 2a: C lai hóa sp ³	Theo bước 2a: O lai hóa sp ³	Theo bước 2a: C lai hóa sp ³	Theo 2a: C lai hóa sp ³
Bước 3	Theo bước 3a: Tứ diện $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Theo bước 3a: Góc $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{H}$	Theo bước 3a: Chóp tam giác $\begin{array}{c} \text{N} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Theo bước 3a: Tứ diện $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{H} \end{array}$
	e) CS ₂	g) H ₂ O	h) CH ₂ O	i) CH ₃ -CO-CH ₃
Bước 1	S=C=S	H-O-H	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$
Bước 2	Theo bước 2c: C lai hóa sp	Theo bước 2a: O lai hóa sp ³	Theo bước 2b: C lai hóa sp ²	Theo 2b: C lai hóa sp ²
Bước 3	Theo bước 3c: S=C=S Thẳng hàng	Theo bước 3a: Góc $\text{H}-\text{O}-\text{H}$	Theo bước 3b: Tam giác $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}=\text{O} \end{array}$	Theo bước 3b: Tam giác $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{O} \end{array}$

3.1.6 Tính có cực và sự phân cực của liên kết cộng hóa trị

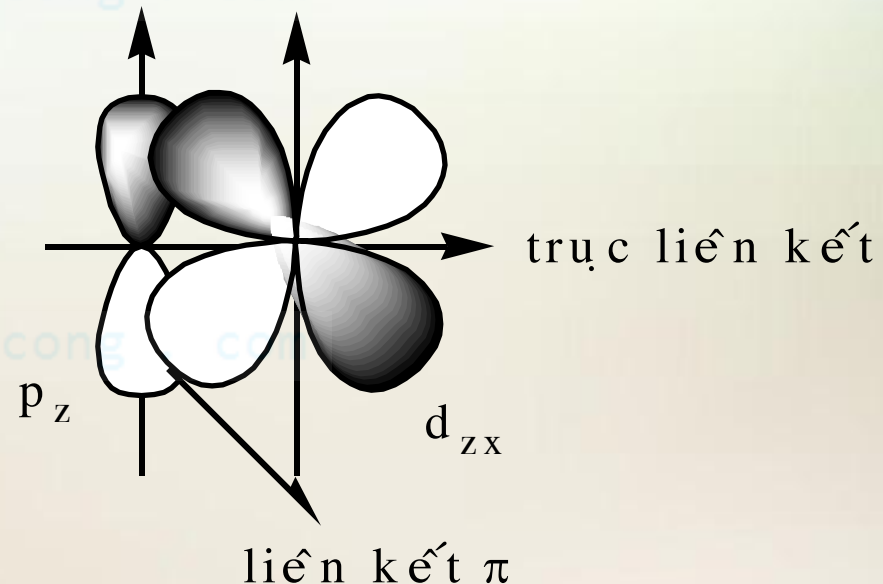
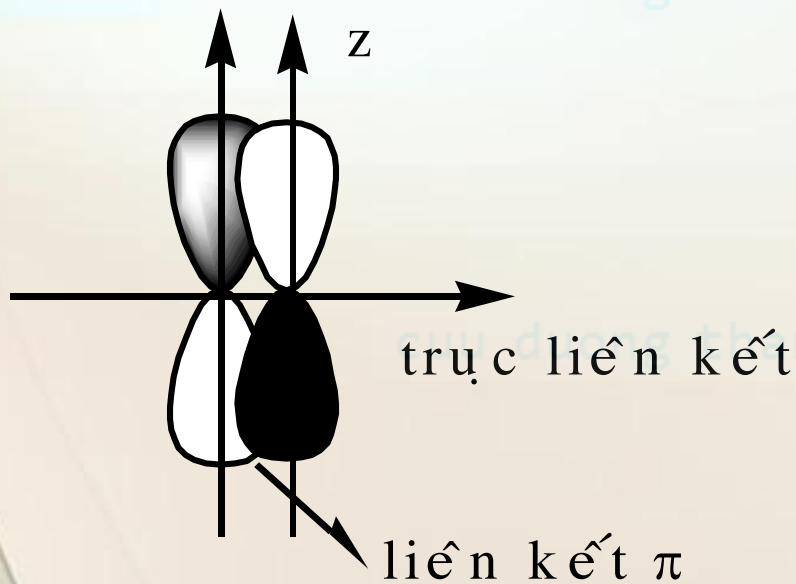
- Những phân tử cấu tạo từ hai nguyên tử cùng loại thì đám mây electron liên kết phân bố đối xứng trong không gian: liên kết cộng hóa trị không cực hay đồng cực.
- Những phân tử tạo thành từ hai nguyên tử khác loại thì đám mây electron liên kết phân bố không đối xứng và dịch chuyển về phía một nguyên tử nào đó trong hai nguyên tử: liên kết cộng hóa trị có cực hay dị cực.
- Đám mây electron liên kết dịch chuyển về phía nguyên tử độ âm điện lớn hơn làm nguyên tử bị phân cực âm và nguyên tử còn lại bị phân cực dương.

3.1.7 Các kiểu liên kết cộng hóa trị

- **Liên kết cộng hóa trị σ :** được tạo thành khi sự che phủ giữa các orbital nguyên tử tương tác xảy ra theo trục nối hai hạt nhân nguyên tử.
- Liên kết này xuất hiện do sự che phủ giữa bất kỳ loại orbital nguyên tử nào.



- **Liên kết cộng hóa trị π :** khi các orbital nguyên tử tương tác che phủ với nhau về hai bên của trục nối hai hạt nhân.
- Liên kết này được tạo thành do sự che phủ của các cặp orbital p-p, p-d, d-d.



- **Liên kết π không định chỗ (liên kết nhiều tâm):** loại liên kết π , nhưng được thực hiện giữa nhiều nguyên tử (từ 3 nguyên tử trở lên) với electron tham gia tạo liên kết có thể nhiều hơn 2.

Ví dụ: khảo sát ion CO_3^{2-}

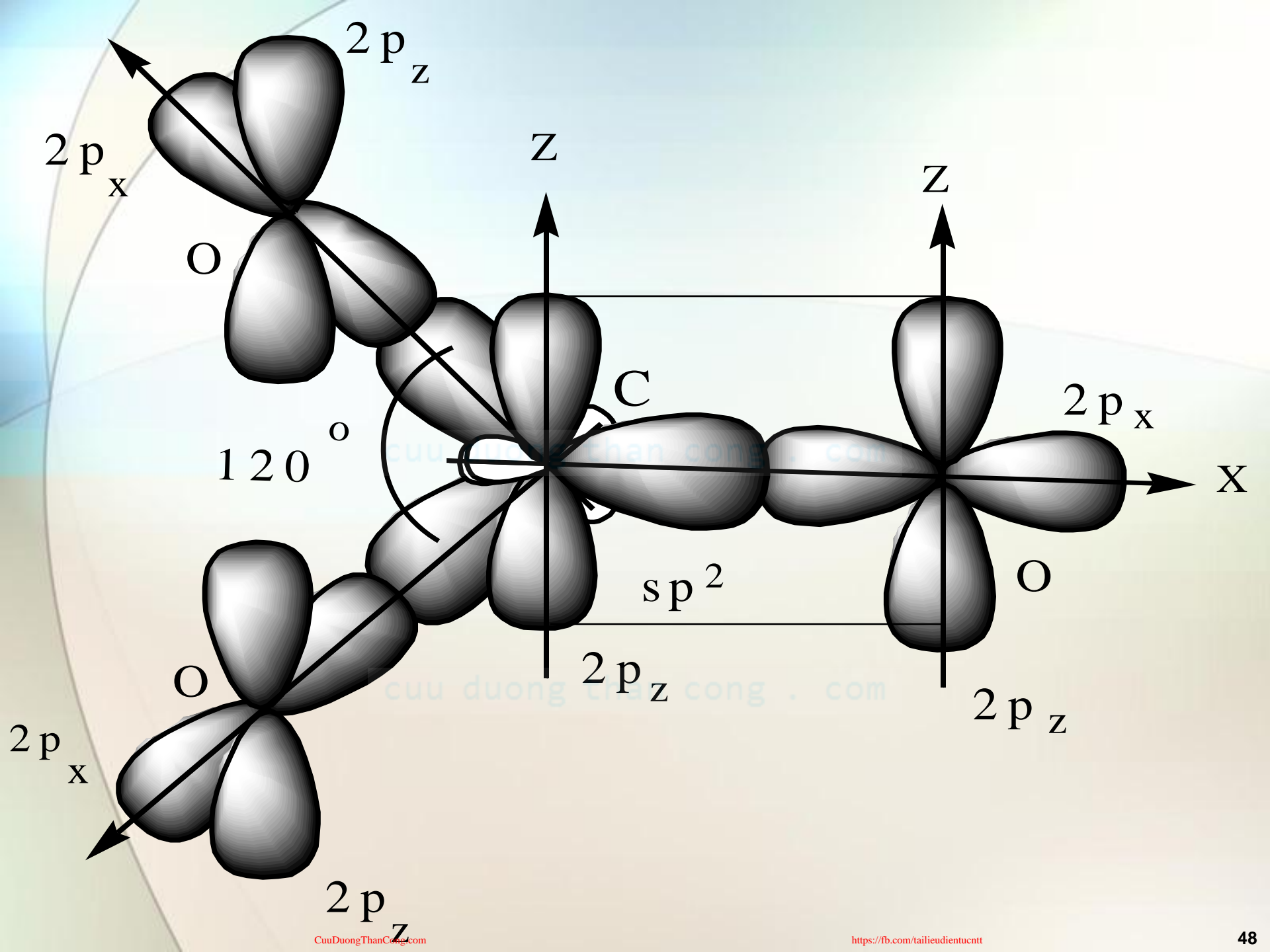
- Có cấu hình tam giác đều, do đó nguyên tử trung tâm C phải ở trạng thái lai hóa sp^2 (tổ hợp $2s$, $2p_x$, $2p_y$).
- Ba orbital lai hóa sp^2 chứa 1 electron của nguyên tử C, che phủ với 3 orbital hóa trị 1 electron $2p_x$ của 3 nguyên tử O tạo thành 3 liên kết xích-ma

➤ Orbital hoá trị 1 electron $2p_z$ không tham gia lai hóa của nguyên tử C che phủ với orbital hóa trị 1 electron $2p_z$ của một nguyên tử O tạo nên liên kết π .

➤ Như vậy, một trong 3 liên kết C-O là liên kết đôi, còn lại là liên kết đơn, điều này trái với thực nghiệm chúng hoàn toàn giống nhau.

➤ Đề nghị: liên kết tạo thành không phải thuộc về 2 mà là thuộc về bốn hạt nhân nguyên tử.

➤ Đó chính là liên kết π không định chỗ.



3.1.8 Bậc liên kết của liên kết cộng hóa trị

- Bậc của liên kết được xác định bởi số cặp electron tham gia tạo liên kết giữa hai nguyên tử.
 - Liên kết đơn có bậc liên kết bằng 1.
 - Liên kết đôi có bậc liên kết bằng 2.
 - Liên kết ba có bậc liên kết bằng 3.
- Tất cả các liên kết đơn đều thuộc loại liên kết σ
- Các liên kết có bậc lớn hơn 1 thì ngoài liên kết σ còn có liên kết π , δ
- Liên kết σ sẽ quyết định hướng của liên kết.

➤ $\text{Bậc} = (\text{Số electron liên kết}) / (2 \times \text{số liên kết } \sigma)$

➤ Bậc liên kết tăng, độ dài liên kết giảm, năng lượng và độ bền liên kết tăng.

Ví dụ :

Liên kết	C—O	C≡O	C=O
Bậc liên kết	1	3	2
Độ dài liên kết	1,43	1,29	1,22

❑ Các liên kết có bậc lớn hơn 1 gọi là liên kết bội.

3.2 Phương pháp orbital phân tử (phương pháp MO)

cuu duong than cong . com

cuu duong than cong . com

➤ Phương pháp quan niệm rằng có thể xem phân tử như là một nguyên tử phức tạp. Phân tử cũng có cấu trúc orbital giống nguyên tử.

➤ Hàm sóng phân tử Ψ_{PT} được xác định cách gần đúng bằng con đường tổ hợp tuyến tính (cộng và trừ) các hàm sóng nguyên tử Ψ_{NT}

3.2.1 Xét ion phân tử hydro H_2^+

- Ion phân tử Hydro gồm có một electron chuyển động trong trường hai hạt nhân nguyên tử H.
- Để xác định hàm sóng phân tử $\Psi_{H_2^+}$ Mulikhen và Hund chỉ tìm hàm sóng phân tử đặc trưng cho sự chuyển động của từng electron trong phân tử:

$$\Psi_{H_2^+} = C_1 \Psi_a + C_2 \Psi_b$$

Giải ra ta có: $C_1 = C_2$ và $C_2 = -C_1$

Vậy ta có $\Psi_s = C_s (\Psi_a + \Psi_b)$

$$\Psi_A = C_A (\Psi_a - \Psi_b)$$

Hàm Ψ_A : xác suất có mặt electron trên mặt phẳng đối xứng bằng không, làm tăng năng lượng của hệ. Không đưa đến tạo thành liên kết hóa học. Orbital phân tử gọi là **orbital phân tử phản liên kết**.

➤ **Hàm Ψ_s** : mật độ electron tăng lên trong mặt phẳng đối xứng. Giảm năng lượng của hệ. Tạo thành liên kết hóa học. Orbital phân tử được gọi là **orbital phân tử liên kết**.

II.2.2 Nội dung cơ bản của phương pháp MO về liên kết cộng hóa trị

- Phân tử là tổ hợp thống nhất bao gồm các hạt nhân nguyên tử và electron của các nguyên tử tạo thành phân tử.
- Trong phân tử trạng thái electron cũng được đặc trưng bằng orbital phân tử.
- Tương ứng với các orbital s, p, d, f... trong nguyên tử, trong phân tử có orbital σ , π , δ , φ ...

➤ Trong phân tử, trạng thái electron được phân bố trên các orbital phân tử theo những qui luật:

- tăng dần năng lượng orbital
- mỗi orbital phân tử cũng chỉ tối đa 2 electron có spin ngược chiều nhau.

➤ Số orbital phân tử tạo thành bằng số orbital nguyên tử tham gia tổ hợp.

➤ Tên gọi các MO (σ , π , δ , φ ...) được xác định tùy thuộc vào cách che phủ của các AO đối với trục nối hạt nhân nguyên tử giống như trong phương pháp VB.

cuu duong than cong . com

Ví dụ: sự tổ hợp của 2 AO $1s$ tạo thành 2 MO liên kết σ_{1s} và phản liên kết σ_{1s}^*

Điều kiện xảy ra sự tổ hợp các orbital nguyên tử thành những orbital phân tử:

- Các orbital nguyên tử phải gần nhau về năng lượng
- Các orbital nguyên tử phải che phủ nhau đáng kể
- Các orbital nguyên tử phải có đối xứng giống nhau đối với đường liên kết trong phân tử.

Bậc liên kết

➤ Theo phương pháp MO, liên kết trong phân tử được xác định bằng số **electron liên kết** không bị **electron phản liên kết** triệt tiêu (một electron phản liên kết triệt tiêu 1 electron liên kết) và một bậc của liên kết tương ứng với 2 electron liên kết, như vậy:

Bậc liên kết =

$$\frac{(\text{số electron liên kết} - \text{số electron phản liên kết})}{(2 \times \text{số liên kết } \sigma)}$$

Lưu ý: khi bậc liên kết bằng 0, liên kết thực tế không hình thành.

3.2.3 Ví dụ áp dụng phương pháp MO

- Các phân tử hai nguyên tử cùng loại của những nguyên tố chu kỳ 1

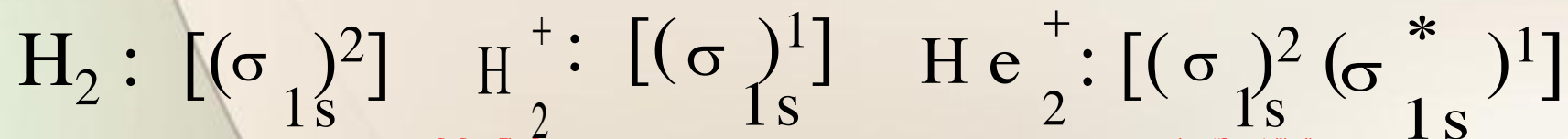
Xét ví dụ H_2^+ , H_2 , He_2^+ , He_2

Các MO của H_2 , He_2 được tạo thành từ sự tổ hợp tuyến tính 2 AO 1s của các nguyên tử H và He: đó là các MO liên kết σ_{1s} (có năng lượng thấp hơn) và phản liên kết σ_{1s}^* (có năng lượng cao hơn)

Sự phân bố electron trên các MO:

MO	H_2^+	H_2	He_2^+	He_2
σ_{1s}^*	—	—	\uparrow	$\uparrow\downarrow$
σ_{1s}	\uparrow	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
Bậc liên kết	0,5	1	0,5	0
Chiều dài liên kết, Å ⁰	1,06	0,74	1,08	
Năng lượng liên kết (kJ/mol)	255	431	251	

Cấu hình electron phân tử : biểu diễn các ký hiệu orbital phân tử với số mũ là số electron phân bố trên chúng và sắp xếp theo trật tự tăng dần năng lượng.



Các phân tử hai nguyên tử cùng loại của những nguyên tố chu kỳ 2

- Số orbital của mỗi nguyên tử có khả năng tham gia tổ hợp thành orbital phân tử là 5: 1s (lớp K) 2s, $2p_x$, $2p_y$ và $2p_z$ (lớp L).
- Độ chênh lệch năng lượng giữa các orbital nguyên tử 2p và 2s của các nguyên tố chu kỳ 2 tăng lên mạnh từ đầu chu kỳ (1.9 eV) đến cuối chu kỳ (26.8 eV)

Các nguyên tố cuối chu kỳ (từ O đến Ne):

Độ chênh lệch năng lượng lớn: chỉ xảy ra sự tổ hợp giữa các orbital 2s với nhau và 2p với nhau

Sự tổ hợp 2 AO 2s tạo thành 2 MO σ_{2s} và σ_{2s}^*

Sự tổ hợp 2 AO $2p_x$ tạo thành 2 MO σ_{2px} và σ_{2px}^*
(che phủ theo trục x)

Sự tổ hợp cặp đôi 2 AO $2p_y$ và 2 AO $2p_z$ tạo thành các cặp MO π_{2py} , π_{2py}^* và π_{2pz} , π_{2pz}^*
(che phủ về 2 phía trục nối hạt nhân)

Các MO tạo thành được phân bố theo năng lượng như sau:

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_{2px} < \pi_{2py} = \pi_{2pz} < \pi_{2py}^* = \pi_{2pz}^* < \sigma_{2px}^*$$

cuu duong than cong . com

cuu duong than cong . com

Đối với các nguyên tố đầu chu kỳ (từ Li đến N)

Do độ chênh lệch năng lượng ΔE giữa các AO 2p và 2s nhỏ nên các AO 2s tổ hợp được với nhau và với các AO 2p.

Sự tổ hợp 2 AO 2s và 2 AO 2p_x tạo thành 4 MO



Sự tổ hợp các cặp AO 2p_y hay 2p_z tạo thành các cặp MO $\pi_{2p_y}, \pi_{2p_y}^*$ và $\pi_{2p_z}, \pi_{2p_z}^*$

Đối với các nguyên tố đầu chu kỳ: do sự xuất hiện lực đẩy giữa các orbital 2s và 2p mà các orbital

π_{2p_y}, π_{2p_z} trở nên thuận lợi hơn về mặt năng lượng so với orbital σ_{2p_x}

Các MO tạo thành được phân bố như sau:

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \pi_{2p_y} = \pi_{2p_z} < \sigma_{2p_x} < \pi_{2p_y}^* = \pi_{2p_z}^* < \sigma_{2p_x}^*$$

cuu duong than cong . com

cuu duong than cong . com

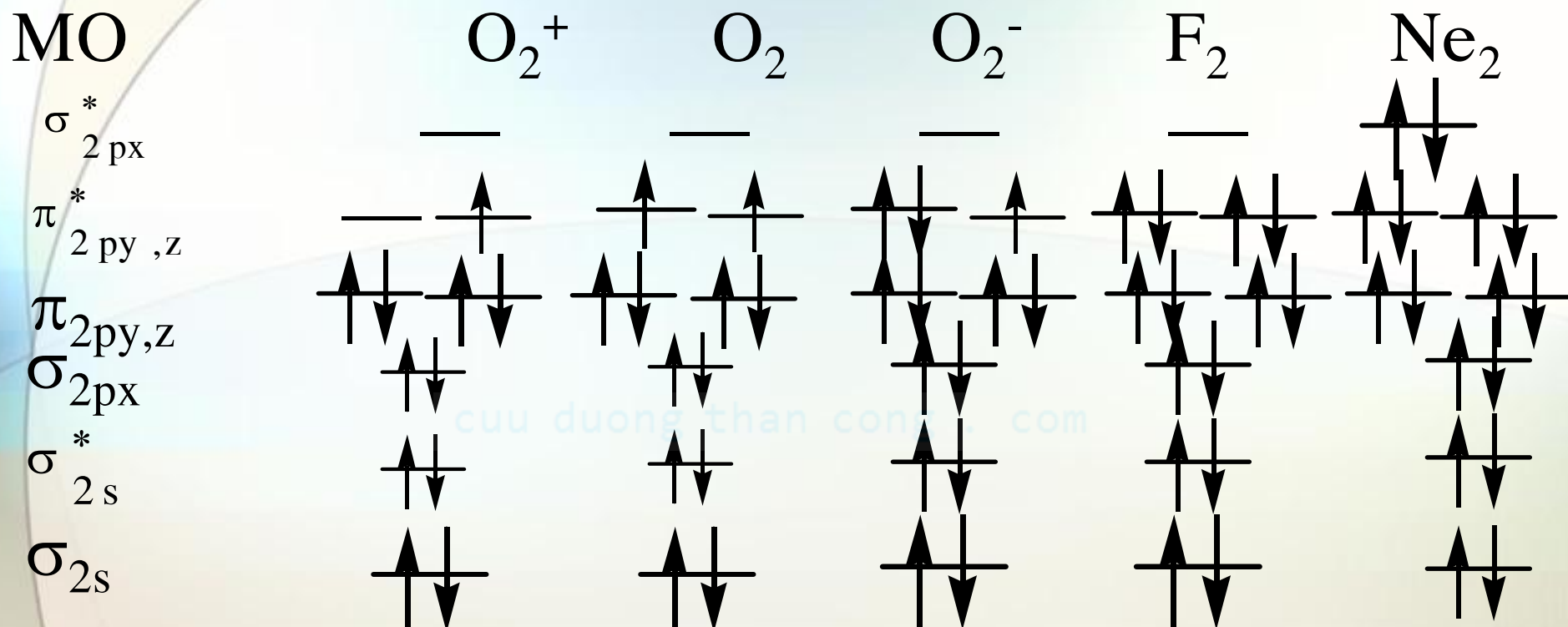
Sự phân bố electron trên các MO

Đối với các nguyên tố đầu CK:

MO	Li ₂	B ₂	C ₂	N ₂	N ₂ ⁺
$\sigma_{2p_x}^*$	—	—	—	—	—
$\pi_{2p_y,z}^*$	— —	— —	— —	— —	— —
σ_{2p_x}	—	—	—	—	—
$\pi_{2p_y,z}$	— —	— —	— —	— —	— —
σ_{2s}^*	—	—	—	—	—
σ_{2s}	—	—	—	—	—
Bậc liên kết	1	1	2	3	2,5
Chiều dài liên kết, Å ⁰	2,67	1,59	1,24	1,10	1,12
Năng lượng liên kết (kJ/mol)	105	289	599	940	828

Đối với các nguyên tố cuối CK

MO



Bậc liên kết

2.5

2

1.5

1

0

Chiều dài

1.12

1.21

1.26

1,41

liên kết, Å⁰

Năng lượng

629

494

328

154

liên kết (kJ/mol)

Nhận xét

Bậc liên kết tăng \rightarrow Độ dài liên kết giảm \rightarrow
Năng lượng liên kết tăng \rightarrow Độ bền liên kết
tăng.

Sự tăng electron trên các MO liên kết làm tăng
độ bền của liên kết cũng như phân tử. Ngược
lại, sự tăng electron trên các MO phản liên kết
làm giảm độ bền của liên kết cũng như phân tử.

Tính chất từ

- Khi phân tử có chứa electron độc thân: thuận từ, bị nam châm hút.
- Khi phân tử không chứa electron độc thân: nghịch từ, từ trường của hai spin ngược nhau sẽ triệt tiêu nhau, chất không bị nam châm hút.

Màu sắc các chất vô cơ

➤ Các electron phân bố trên orbital phân tử khi bị kích thích cũng có thể hấp thu các tia vùng quang phổ của ánh sáng thấy được để chuyển sang orbital có năng lượng cao hơn.

3.3 Các phân tử cộng hóa trị

3.3.1 Phân tử cộng hóa trị có cực và không cực

➤ Tùy thuộc vào sự phân bố mật độ electron đối xứng hay không đối xứng trong phân tử mà các phân tử cộng hóa trị có thể là có cực hay không có cực.

➤ Phân tử không cực: phân tử hai nguyên tử cùng loại. Vd: H_2 , N_2 , Cl_2 , ...

➤ Phân tử có cực: phân tử hai nguyên tử khác loại.

Vd: HCl , HBr ... hoặc các phân tử có cấu tạo không đối xứng

3.3.2 Lưỡng cực và moment lưỡng cực

➤ Xem phân tử có cực là một lưỡng cực điện, nghĩa là hệ thống gồm hai điện tích bằng nhau nhưng ngược dấu ($\delta +, \delta -$) cách nhau khoảng cách l gọi là độ dài lưỡng cực.

cuuduongthancong.com

➤ Moment lưỡng cực: tích độ dài lưỡng cực với điện tích δ

cuuduongthancong.com

$$\mu = l.\delta$$

Đơn vị: Culong-met, Debye D

$$1D = 3.336 \times 10^{-30} \text{ C.m}$$

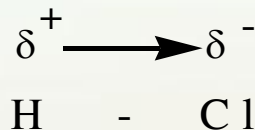
Nếu $\mu = 0$: phân tử không phân cực (phân tử đối xứng)

$\mu \neq 0$: phân tử phân cực

μ càng lớn phân tử càng phân cực

Moment lưỡng cực của phân tử là đại lượng vectơ có chiều qui ước từ cực dương đến cực âm.

Ví dụ : với phân tử HCl



Moment lưỡng cực của phân tử là tổng vectơ moment lưỡng cực **CỦA CÁC LIÊN KẾT** và **ELECTRON HÓA TRỊ TỰ DO**. Vì vậy giá trị của moment lưỡng cực phụ thuộc vào cấu tạo phân tử đối xứng hay không đối xứng.

Ảnh hưởng của cấu tạo phân tử

Ví dụ: Phân tử CO_2 tuy C-O có cực mạnh $\mu_{\text{C-O}} = 2.7 \text{ D}$ nhưng do phân tử có cấu tạo đối xứng đường thẳng và chiều vectơ moment lưỡng cực ngược nhau nên CO_2 thuộc loại không cực.

Phân tử H_2O : góc hóa trị 104.5° , moment lưỡng cực của O-H là 1.51 D . Moment lưỡng cực nước 1.84 D

Ảnh hưởng của cặp electron hóa trị tự do đến moment lưỡng cực

Ví dụ: NH_3 và NF_3 . Các liên kết N-H và N-F đều có cực, trong đó $\mu_{\text{N}-\text{H}} < \mu_{\text{N}-\text{F}}$, nhưng độ có cực của NH_3 (1.48D) lớn hơn nhiều lần NF_3 (0.2D).

cuu duong than cong . com