

## CHƯƠNG III

# CẤU TẠO PHÂN TỬ VÀ LIÊN KẾT HOÁ HỌC

Phân tử là phần tử nhỏ bé nhất của chất, nó được tạo nên từ những nguyên tử cùng loại hoặc khác loại. Vì vậy nghiên cứu cấu tạo phân tử thực chất là nghiên cứu các mối liên kết giữa các nguyên tử trong phân tử.

### I. Một số khái niệm

#### 1. Khái niệm về phân tử

"Phân tử là phần tử nhỏ nhất của một chất có khả năng tồn tại độc lập mà vẫn giữ nguyên tính chất của chất đó".

Theo quan điểm hiện đại thì "phân tử bao gồm một số giới hạn của hạt nhân và các electron tương tác với nhau và được phân bố một cách xác định trong không gian tạo thành một cấu trúc không gian bền vững".

Phân tử không chỉ là các phân tử trung hoà như  $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $CO_2$  mà còn bao gồm các ion phân tử như  $H_2^+$ ,  $NO_3^-$  ...

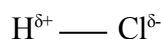
#### 2. Độ âm điện

Độ âm điện của một nguyên tố là đại lượng đặc trưng cho khả năng của nguyên tử của nguyên tố đó trong phân tử hút cặp electron dùng chung về phía mình.

Độ âm điện của nguyên tố càng lớn thì khả năng hút cặp electron càng mạnh, tính phi kim của nguyên tố càng mạnh.

Ví dụ:

Trong phân tử HCl: giữa hydro và Clo có một cặp electron dùng chung, chúng bị lệch về phía nguyên tử Clo vì Clo có độ âm điện lớn hơn hydro nên trong phân tử HCl thì hydro mang điện dương và Clo mang điện tích âm.



Người ta đã xây dựng được thang độ âm điện của các nguyên tố trong đó hydro có độ âm điện bằng 2,1 và F có độ âm điện cao nhất là 4.

Trong thang này thì:

- Trong một chu kỳ, độ âm điện của các nguyên tố tăng từ trái sang phải.
- Trong một nhóm độ âm điện của nguyên tố giảm khi đi từ trên xuống.

## Độ âm điện của một số nguyên tố theo Pauling

I <sub>A</sub>	II <sub>A</sub>	III <sub>A</sub>	IV <sub>A</sub>	V <sub>A</sub>	VI <sub>A</sub>	VII <sub>A</sub>	VIII <sub>A</sub>
H 2,1							
Li 1,0	Be 1,6	B 2,0	C 2,6	N 3,0	O 3,4	F 4,0	
Na 0,9 3	Mg 1,3	Al 1,6	Si 2,0	P 2,2	S 2,6	Cl 3,0	
K 0,8 2	Ca 0,9 5	Ga 1,8	Ge 2,0	As 2,4	Se 2,1	Br 2,7	
Rb 0,8 2	Sr 0,9 5	In 1,8	Sn 2,0	Sb 2,4	Te 2,1	I 2,7	
Cs 0,7 9	Ba 0,8 9	Tl 2,0	Pb 2,3	Bi 2,0	Po 2,0	At 2,2	

Người ta nhận thấy :

- Nếu hiệu số độ âm điện của 2 nguyên tử tham gia liên kết lớn ( $\geq 2$ ) thì đám mây electron gần như bị lệch về phía nguyên tử có độ âm điện lớn và hình thành liên kết ion.

- Nếu 2 nguyên tử tham gia liên kết có độ âm điện bằng nhau thì mây electron liên kết được phân bố đều giữa 2 nguyên tử tham gia liên kết và tạo thành liên kết cộng hoá trị.

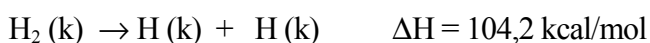
- Nếu 2 nguyên tử có độ âm điện khác nhau không nhiều lắm (hiệu số độ âm điện giữa hai nguyên tử  $< 2$ ) thì hình thành liên kết cộng hoá trị phân cực.

### 3. Một số đặc trưng của liên kết

#### 3.1. Năng lượng liên kết

Năng lượng của một liên kết hoá học là năng lượng cần thiết để phá vỡ liên kết đó và thành nguyên tử ở thể khí.

Ví dụ: Năng lượng của liên kết (H-H) trong phân tử H<sub>2</sub> chính là hiệu ứng nhiệt của quá trình.



Năng lượng liên kết đặc trưng cho độ bền của liên kết, năng lượng liên kết càng lớn thì liên kết càng bền.

#### 3.2. Độ dài liên kết

Độ dài liên kết được xác định bởi khoảng cách giữa 2 hạt nhân của hai nguyên tử tham gia liên kết, nếu các nguyên tử tham gia liên kết như nhau, thì liên kết càng bền khi độ dài liên kết càng bé.

Ví dụ: phân tử

F<sub>2</sub>

Cl<sub>2</sub>

Br<sub>2</sub>

I<sub>2</sub>

độ dài liên kết X - X (Å)    1,42                      1,99                      2,28                      2,68

### 3.3. Góc liên kết

Góc liên kết là góc tạo bởi 2 nửa đường thẳng xuất phát từ hạt nhân của một nguyên tử và đi qua hạt nhân của 2 nguyên tử khác liên kết trực tiếp với nguyên tử trên.

Ví dụ:

Trong phân tử nước, góc liên kết  $\text{HOH} = 104^{\circ}30'$ .

### 3.5. Mômen lưỡng cực của phân tử

Trong nguyên tử, các electron bao quanh hạt nhân được phân bố toàn toàn đối xứng khắp mọi phía nên trọng tâm của các điện tích trùng với tâm của hạt nhân (trọng tâm của điện tích dương).

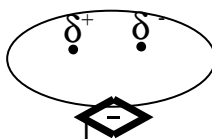
Trong phân tử, trọng tâm của các điện tích âm và dương có thể trùng nhau hoặc không trùng nhau.

- Nếu trọng tâm điện tích âm và trọng tâm điện tích âm trong phân tử trùng nhau ta có phân tử không phân cực.

Ví dụ: Phân tử  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{F}_2$  ...

- Nếu trọng tâm điện tích âm và dương không trùng nhau thì ta có phân tử phân cực. Lúc này phân tử có một mômen lưỡng cực, ký hiệu là  $\mu$ , có đơn vị đo là Debye (D).

Ví dụ: Phân tử H-Cl



$l$ : độ dài lưỡng cực

$\mu$ : được tính theo công thức  $\mu = \delta \cdot l$

Nếu  $\delta = e = 4.8 \cdot 10^{-10}$  đvtd CGS và  $l = 1 \text{ Å}^0 (10^{-8} \text{ cm})$ .

Thì  $\mu = 4.8 \cdot 10^{-18}$  đvtd d.cm

Thông thường  $\mu$  có giá trị từ 0 đến  $10 \cdot 10^{-18}$  đvtd cm nên người ta chọn  $1 \cdot 10^{-18}$  đvtd.cm làm đơn vị của  $\mu$ , và được gọi là Debye. Mômen lưỡng cực của phân tử được xác định bằng thực nghiệm, Mômen lưỡng cực của phân tử cộng hoá trị nằm trong khoảng 0 - 4D và của các phân tử ion nằm trong khoảng 4 - 11D.

Mômen lưỡng cực của một số phân tử:

Phân tử:	KCl	KBr	KI	HCl	HBr	HI
$\mu$ (D):	0,8	8,2	9,2	1,07	0,79	0,38

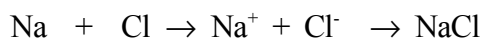
## II. Liên kết ion

Nhà vật lý học người Đức Kossel nhận thấy rằng trong nhiều hợp chất các nguyên tử có xu hướng mất đi hay nhận thêm một vài electron để có cấu hình bền của khí hiếm ngay trước hay sau chúng trong bảng hệ thống tuần hoàn. Từ đó ông cho rằng có một loại liên kết hoá học được hình thành trong phân tử gọi là liên kết ion.

### 1. Định nghĩa

"Liên kết ion là liên kết được hình thành do lực hút tĩnh điện giữa các ion mang điện tích trái dấu"

Ví dụ:



Những hợp chất tạo nên bằng cách này gọi là hợp chất ion.

## 2. Điều kiện tạo thành liên kết ion

Độ âm điện của 2 nguyên tử tham gia liên kết phải khác nhau nhiều (hiệu số độ âm điện  $\geq 2$ ).

## 3. Đặc điểm của liên kết ion

- Liên kết ion không có tính định hướng: mỗi ion có thể hút về phía mình các ion trái dấu theo một phương bất kỳ.

- Liên kết ion không có tính bão hoà: do tương tác tĩnh điện giữa các ion ngược dấu không dẫn đến sự triệt tiêu hoàn toàn điện trường của nhau, do đó một ion sau khi đã liên kết với một ion thứ 2 ngược dấu với nó vẫn còn khả năng liên kết với các ion ngược dấu khác theo các phương khác, nên liên kết ion không có tính bão hoà.

Do hai tính chất này mà các phân tử hợp chất ion có khuynh hướng tự kết hợp lại mạnh mẽ, các phân tử ion riêng lẻ chỉ tồn tại ở nhiệt độ cao. Còn ở nhiệt độ thường mọi hợp chất ion đều tồn tại ở trạng thái rắn, có cấu trúc tinh thể và toàn bộ tinh thể được xem như một phân tử khổng lồ.

Ví dụ: muối, oxit kim loại, hidroxit kim loại thường là các hợp chất ion.

## 4. Hoá trị của nguyên tố trong hợp chất ion

- Hoá trị của nguyên tố trong ion đơn bằng điện tích ion

Ví dụ:

$\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  thì Na và Cl đều có hoá trị 1

- Đối với ion đa nguyên tử: ta không nói đến hoá trị của từng nguyên tố mà nói đến hoá trị của cả ion.

Ví dụ:  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{ClO}_4^-$  có hoá trị 1

$\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  có hoá trị 2

# III. Liên kết cộng hoá trị

Trong 2 kiểu liên kết chính của phân tử, liên kết ion được giải thích bằng thuyết tĩnh điện của Kossel còn liên kết cộng hoá trị đã là đối tượng nghiên cứu của nhiều nhà khoa học suốt từ thế kỷ 19 đến nay. Trong số các thuyết này có thể kể đến 2 quan điểm chủ yếu là quan điểm của Lewis và quan điểm của cơ học lượng tử.

## 1. Thuyết Lewis về liên kết cộng hoá trị

Theo Lewis khi nguyên tử của 2 nguyên tố có độ âm điện xấp xỉ nhau tham gia liên kết, chúng sẽ chung các electron làm thành cặp electron dùng chung cho cả 2 nguyên tử, khi đó chúng cũng có được cấu hình bền vững của khí hiếm, liên kết này gọi là liên kết cộng hoá trị - mỗi cặp electron dùng chung tạo thành một liên kết.

Ví dụ:  $\text{H} \cdot + \cdot \text{H} \rightarrow \text{H} : \text{H}$  hay H - H

$\text{H} \cdot + \cdot \ddot{\text{Cl}} : \rightarrow \text{H} : \ddot{\text{Cl}} :$  hay H - Cl

Mỗi cặp electron dùng chung được ký hiệu bằng một vạch ngang gọi là vạch hoá trị.

- Nếu độ âm điện của 2 nguyên tử tạo liên kết bằng nhau, cặp electron dùng chung được phân bố đều giữa 2 nguyên tử ta có liên kết cộng hoá trị không phân cực ( $\text{H}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  ...)

- Nếu độ âm điện của hai nguyên tử tạo liên kết hơi khác nhau, cặp electron dùng chung sẽ bị lệch về phía nguyên tử có độ âm điện lớn hơn ta có liên kết cộng hoá trị phân cực (HCl).

\* Hoá trị của một nguyên tố trong liên kết cộng hoá trị: là số liên kết hình thành giữa một nguyên tử của nguyên tố đó với các nguyên tử khác trong phân tử.

Ví dụ: Trong  $\text{CO}_2$                        $\text{NH}_3$                        $\text{HCl}$

Clo và hydro có hoá trị 1, ôxi có hoá trị 2, nitơ có hoá trị 3 và cacbon có hoá trị 4.

Thuyết Lewis đã giải thích khá đơn giản, dễ hiểu về sự tạo thành liên kết giữa các nguyên tử trong phân tử, giải thích được các trạng thái hoá trị của nguyên tố trong các hợp chất. Tuy nhiên thuyết này cũng gặp một số hạn chế và không giải thích được từ tính của một số chất.

## 2. Quan điểm của cơ học lượng tử về liên kết cộng hoá trị

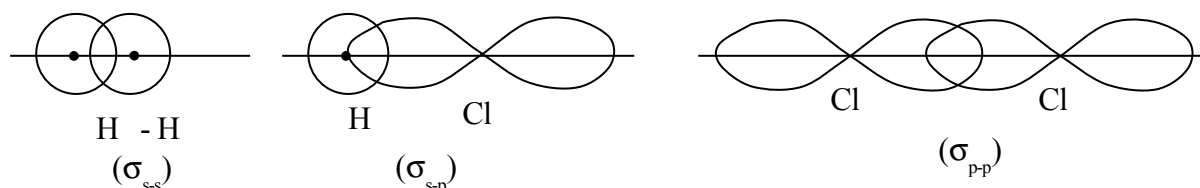
Hai thuyết gần đúng của cơ học lượng tử được sử dụng rộng rãi để giải thích bản chất của liên kết cộng hoá trị là thuyết liên kết hoá trị viết tắt là VB (Valence Bond) và thuyết orbital phân tử viết tắt là MO (Molecular orbital).

### 2.1. Thuyết liên kết hoá trị (VB)

#### 2.1.1. Liên kết $\sigma$ , liên kết $\pi$ , liên kết $\delta$

Thuyết VB dùng sự xen phủ của các orbital nguyên tử (AO) để mô tả sự tạo thành các liên kết. Tuy theo tính đối xứng của vùng xen phủ giữa các AO tham gia liên kết đối với trục liên kết (trục với tâm 2 hạt nhân), người ta phân biệt liên kết xích ma ( $\sigma$ ), liên kết ( $\pi$ ) và liên kết ( $\delta$ ).

\* Liên kết  $\sigma$ : nếu sự xen phủ các AO xảy ra trên trục liên kết thì liên kết này gọi là liên kết  $\sigma$  khi đó phần xen phủ trong liên kết  $\sigma$  sẽ nhận trục nối giữa 2 hạt nhân làm trục liên kết.

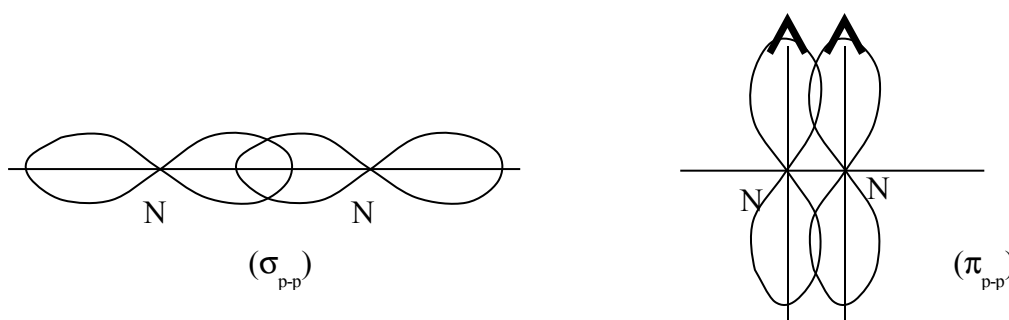


#### • Liên kết $\pi$ :

Nếu giữa 2 nguyên tử xuất hiện liên kết đôi hoặc liên kết 3, thì các liên kết thứ 2, 3 do các đám mây p còn lại định hướng theo phương vuông góc với trục nối giữa 2 hạt nhân nguyên tử, các đám mây xen phủ ở 2 bên trục liên kết gọi là liên kết  $\pi$ .

Ví dụ: phân tử nitơ ( $\text{N}_2$ ) có một mối liên kết  $\sigma$  và 2 mối liên kết  $\pi$ .

Vậy liên kết  $\pi$  được tạo thành do sự xen phủ các AO hoá trị ở 2 phía trục liên kết.



Giữa 2 nguyên tử liên kết với nhau trong phân tử bao giờ cũng chỉ tồn tại một liên kết  $\sigma$  và số liên kết  $\pi$  có thể có là 0, 1, 2.

- Liên kết  $\delta$ :

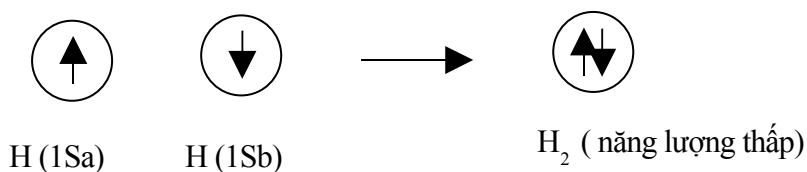
Liên kết này ít gặp, đó là liên kết suất hiện do sự xen phủ của các orbital d.

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

#### - Bài toán phân tử hydro

Khi áp dụng cơ học lượng tử để giải quyết vấn đề bản chất của liên kết hoá học, năm 1927 hai nhà bác học W.Heiler và F. London đã giải bài toán tính năng lượng liên kết trong phân tử hydro  $H_2$ .

Kết quả việc giải bài toán này cho thấy:



Liên kết giữa 2 nguyên tử hydro được hình thành khi 2 electron của 2 nguyên tử hydro có spin ngược chiều nhau ghép đôi với nhau.

Khi đó năng lượng của phân tử hydro thấp hơn năng lượng của hai nguyên tử hydro cô lập và mức năng lượng của hai phân tử thấp nhất khi khoảng cách giữa 2 tâm của hai nguyên tử hydro là  $0,74\text{\AA}$ .

Khi hình thành liên kết mật độ mây electron ở khu vực không gian giữa hai hạt nhân tăng lên giống như hai đám mây xen phủ lên nhau, do đó mật độ điện tích âm của khu vực đó tăng lên, nên hút hai hạt nhân lại với nhau và liên kết chúng lại tức là xuất hiện liên kết giữa 2 nguyên tử hydro để tạo thành phân tử hydro ( $H_2$ ).

Từ các kết quả này đã rút ra được luận điểm cơ bản của thuyết VB như sau:

Trong phân tử các electron vẫn chuyển động trên các AO.

Mỗi liên kết cộng hoá trị được tạo thành do sự ghép đôi 2 electron độc thân có spin trái dấu của 2 nguyên tử khác nhau tương tác với nhau, cặp electron này được xem như chung cho cả 2 nguyên tử.

Khi đó xảy ra sự xen phủ giữa 2 đám mây electron liên kết, sự xen phủ càng mạnh thì liên kết càng bền.

Liên kết được phân bố theo phương mà tại đó sự xen phủ lẫn nhau giữa các AO tham gia liên kết là lớn nhất, và như vậy sẽ có những phương được ưu tiên trong không gian phù hợp với cấu hình không gian của phân tử vì vậy liên kết cộng hoá trị có tính định hướng.

Liên kết cộng hoá trị có tính bão hoà nghĩa là mỗi liên kết chỉ đảm bảo bởi 2 electron và ở một nguyên tử tham gia liên kết chỉ có một số giới hạn các liên kết hoá trị.

Ví dụ:

N kết hợp với H tạo  $NH_3$ , không tạo ra các phân tử  $NH_4$ ,  $NH_5$

S liên kết với H tạo  $H_2S$ , không tạo ra các phân tử  $H_3S$ ,  $H_4S$

### 2.1.3. Các thuyết trong khuôn khổ thuyết VB

\* Hoá trị của các nguyên tố theo VB. Thuyết spin về hoá trị

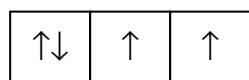
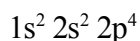
Nội dung:

Hoá trị cộng hoá trị của một nguyên tố được xác định bằng số electron độc thân của nguyên tử của nguyên tố đó ở trạng thái đang xét.

Ví dụ: Na ( $Z = 11$ ) có cấu hình electron:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

có 1 electron độc thân ở phân lớp  $3s \Rightarrow$  có hoá trị 1.

O ( $Z = 8$ ) có cấu hình electron:



Ở phân lớp  $2p$  có 3AO chứa 4 electron trong đó có 2 electron độc thân nên oxi có hoá trị 2.

Trong quá trình phản ứng khi được cung cấp năng lượng đủ lớn một số electron đã ghép đôi có thể bị kích thích để nhảy ra các AO còn trống ở các phân mức năng lượng của nó đang tồn tại để trở thành độc thân làm cho số electron độc thân tăng lên nên làm tăng hoá trị của nguyên tố.

Ví dụ: C ( $Z = 6$ )

- Trạng thái cơ bản:  $1s^2 2s^2 2p^2$

- Trạng thái kích thích: 

$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	
----------------------	------------	------------	--

 hoá trị 2

$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$
------------	------------	------------	------------

 hoá trị 4

Tuy nhiên trong điều kiện thường của các phản ứng hoá học thường không đủ năng lượng để cho các electron ở các lớp bên trong nhảy ra các lớp có mức năng lượng cao hơn, do đó sự kích thích chỉ được thực hiện giữa các phân lớp có mức năng lượng bằng nhau (trong cùng một lớp).

Nhận xét:

Thuyết hoá trị spin giúp ta giải thích được hoá trị của nhiều nguyên tố. Tuy vậy nó cũng gặp hạn chế nhưng không giải thích được sự hình thành liên kết trong các ion phân tử và từ tính của một số chất, không giải thích được độ bền của các phân tử ...

\* Thuyết lai hoá orbital

Khái niệm lai hoá được Pauling đưa ra trong khuôn khổ thuyết VB để giải thích sự hình thành liên kết trong phân tử  $CH_4$ ,  $BeF_2$  ... và các hợp chất tương tự.

Theo Pauling khi tham gia liên kết các AO hoá trị của các nguyên tử không tham gia đồng thời bằng cách trộn lẫn với nhau trước khi đi vào liên kết. Hay nói cách khác là các AO tổ hợp với nhau thành các tổ hợp tốt nhất để tạo liên kết bền nhất. Các tổ hợp đó là các hàm sóng tương đương nhau, có năng lượng và hình dạng giống nhau và được định hướng rõ rệt trong không gian.

Vậy "Sự lai hoá orbital là sự tổ hợp các AO nguyên tử trong một nguyên tử để tạo thành các AO lai hoá giống nhau về năng lượng, hình dạng và định hướng rõ rệt trong không gian".

Điều kiện để các AO lai hoá bền là:

- Năng lượng của các AO tham gia lai hoá phải xấp xỉ nhau
- Năng lượng của các AO tham gia lai hoá thấp
- Độ xen phủ các AO lai hoá với các AO của các nguyên tử khác tham gia liên kết phải lớn.

Các kiểu lai hoá giữa các AO  $ns$  và  $np$

- Lai hoá sp: đó là sự tổ hợp giữa một AOs và một AOp thuộc cùng một lớp nguyên tử, tạo thành 2 orbital lai hoá có năng lượng tương đương và hình dạng giống nhau, trục đối xứng của 2 AO lai hoá này tạo với nhau một góc  $180^\circ$ .

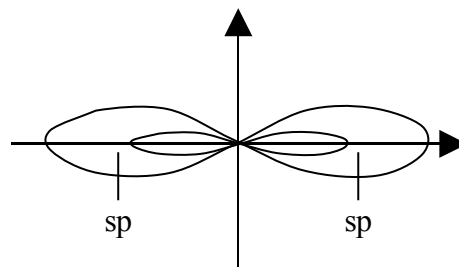
Trường hợp lai hoá này thường xảy ra trong nguyên tử khi tạo thành các hợp chất có dạng đường thẳng như  $\text{BeF}_2$ ,  $\text{BeH}_2$ ,  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  ...

Ví dụ:

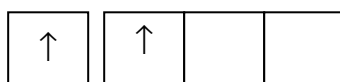
Xét sự tạo thành liên kết trong phân tử  $\text{BeF}_2$

Be ( $Z = 4$ ):  $1s^2 2s^2$

Trạng thái cơ bản

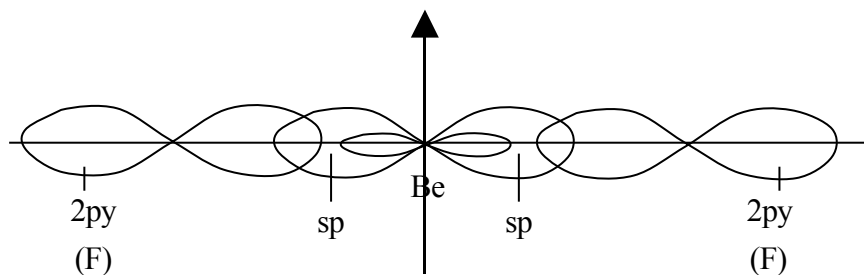
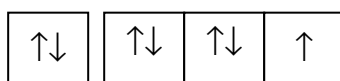


Trạng thái kích thích



Hai AO lai hoá sp tạo thành của Be sẽ xen phủ với 2 AO hoá trị của 2 nguyên tử F ( $2p_y$ ) để tạo thành 2 liên kết Be - F với góc liên kết  $\text{FBeF} = 180^\circ$ .

F:



- Lai hoá  $sp^2$  (Lai hoá tam giác):

Là sự lai hoá giữa một AO s với 2 AO p tạo ra 3AO lai hoá  $sp^2$  nằm trong cùng một mặt phẳng, trục đối xứng của chúng tạo với nhau một góc là  $120^\circ$  hướng về 3 đỉnh của một tam giác đều.

Lai hoá  $sp^2$  được dùng để giải thích cấu trúc hình học của các phân tử  $\text{BH}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  và giải thích liên kết đôi của các nguyên tử C trong các hợp chất hữu cơ.

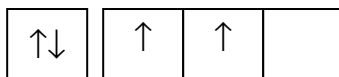
Ví dụ:



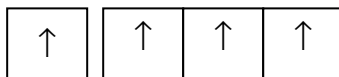
Xét sự tạo thành liên kết trong phân tử  $C_2H_4$

C ( $Z = 6$ )

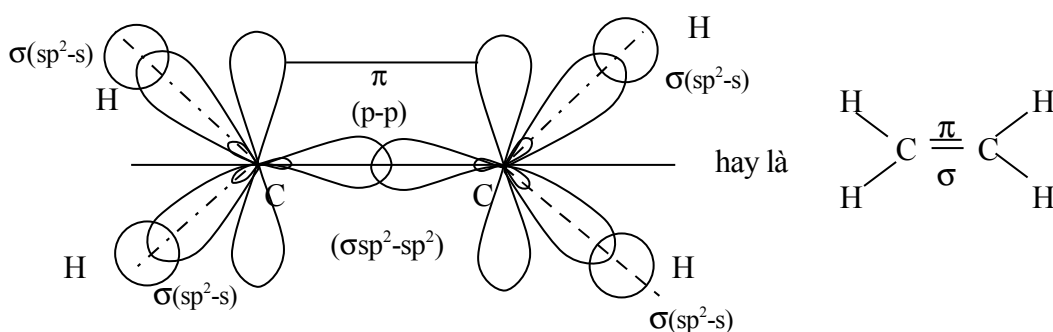
Trạng thái cơ bản



Trạng thái kích thích

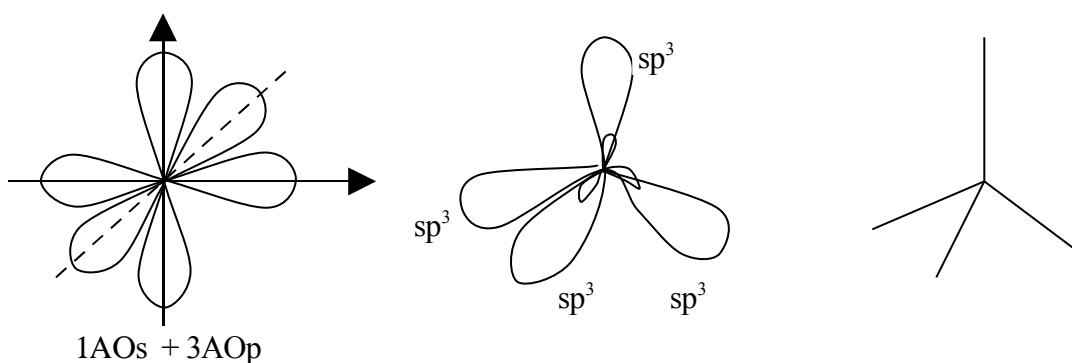


Mỗi nguyên tử C thực hiện lai hoá  $sp^2$  tạo 3 AO lai hoá  $sp^2$ . Giữa 2 nguyên tử C liên kết với nhau bằng sự xen phủ của 2 AO lai hoá  $sp^2$  tạo ra liên kết  $\sigma$  C-C, sau đó một AO  $sp^2$  của mỗi nguyên tử C sẽ tạo 2 liên kết  $\sigma$  C-H với các AO 1s của 2 nguyên tử hydro dọc theo trục liên kết tạo ra bộ khung của phân tử. Ở mỗi nguyên tử C còn lại 1 orbital p chưa lai hoá (có chứa 1 electron độc thân). Vì vậy tạo được một liên kết  $\pi$  với nhau theo phương vuông góc với trục liên kết có góc hoá trị là  $120^\circ$ .



- Lai hoá  $sp^3$  (lai hoá tứ diện)

Đó là sự lai hoá giữa một AO s và 3 AO p tạo ra 4 AO lai hoá  $sp^3$  hoàn toàn giống nhau tạo thành phân tử có cấu trúc tứ diện hoặc gần tứ diện như  $CH_4$ ,  $CCl_4$ ,  $SiCl_4$ ,  $H_2O$ ,  $NH_3$  ... với góc hoá trị là  $109^\circ 28'$  hoặc gần với góc đó.



Ví dụ:

xét sự tạo thành liên kết trong phân tử  $CH_4$

C ( $Z = 6$ )

Trạng thái cơ bản

