

## CHUYÊN ĐỀ 3: LIÊN KẾT HÓA HỌC - CẤU TẠO PHÂN TỬ - LAI HÓA ORBITAL, THUYẾT VSEPR

### PHẦN I: HỆ THỐNG LÝ THUYẾT CƠ BẢN VÀ NÂNG CAO

#### I. ĐẠI CƯƠNG VỀ LIÊN KẾT HÓA HỌC

Liên kết hóa học là sự kết hợp giữa các nguyên tử tạo thành phân tử hay tinh thể bền vững hơn. Nói cách khác là các nguyên tử chuyển thành phân tử hoặc tinh thể để đạt đến cấu hình electron bền vững của khí hiếm (qui tắc bát tử). Cần lưu ý là có một số trường hợp qui tắc bát tử (octet) không thỏa mãn nhưng phân tử đó vẫn tồn tại.

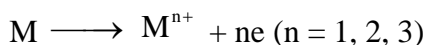
**Ví dụ:**  $\text{PCl}_5$ ;  $\text{SF}_6$ ;  $\text{NO}$ ;  $\text{BeH}_2$ ; ...

#### 1. Liên kết ion

##### a. Sự tạo thành ion, cation, anion

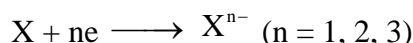
- Ion là những phần tử mang điện tích (nguyên tử vốn trung hòa điện do số electron bằng số proton, khi nguyên tử mất bớt hoặc thu thêm electron nó trở thành phần tử mang điện tích gọi là ion).

- Nguyên tử của nguyên tố kim loại nhường electron (thường là toàn bộ electron lớp ngoài cùng) để tạo ion dương (cation)



**Ví dụ:**  ${}_{12}\text{Mg} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 \Rightarrow \text{Mg} \longrightarrow \text{Mg}^{2+} + 2e$

- Nguyên tử của nguyên tố phi kim có xu hướng thu thêm để tạo ion âm (anion)



**Ví dụ:**  ${}_{8}\text{O} : 1s^2 2s^2 2p^4 \Rightarrow \text{O} + 2e \longrightarrow \text{O}^{2-}$

##### b. Ion đơn nguyên tử, ion đa nguyên tử

- Ion đơn nguyên tử chỉ do một nguyên tử tạo nên còn ion đa nguyên tử là nhóm nguyên tử mang điện tích.

| Ion đơn nguyên tử                   | Ion đa nguyên tử                                       |
|-------------------------------------|--|
| $\text{Mg}^{2+}$ : Cation magnesium | $\text{NO}_3^-$ : Anion nitrate                        |
| $\text{O}^{2-}$ : Anion oxide       | $\text{SO}_3^{2-}$ : Anion sulfite                     |
| $\text{Cl}^-$ : Anion chloride      | $\text{SO}_4^{2-}$ : Anion sulfate                     |
| $\text{S}^{2-}$ : Anion sulfide     | $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ : Anion dihydrogen phosphate |
|                                     | $\text{ClO}_4^-$ : Anion perchlorate                   |

##### c. Sự tạo thành liên kết ion

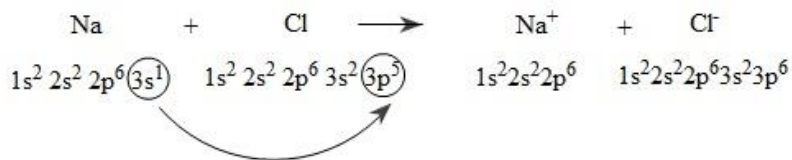
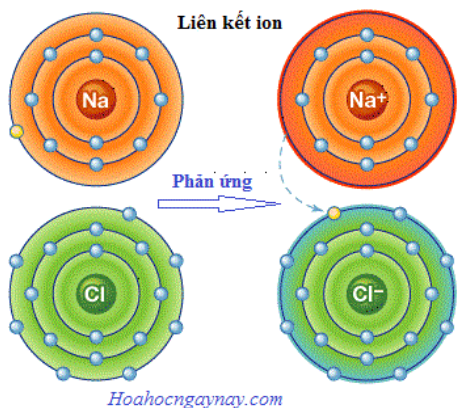
- Là liên kết được hình thành bởi lực hút tĩnh điện giữa các ion mang điện tích trái dấu.

- Liên kết ion được hình thành giữa nguyên tử kim loại điển hình và nguyên tử phi kim điển hình.

- Đặc điểm của liên kết ion là không có tính định hướng và không có tính bão hòa.

- Do liên kết ion rất bền vững nên hợp chất ion đa phần là chất rắn, khó bay hơi, khó nóng chảy, một số hợp chất ion tan được trong nước tạo dung dịch dẫn điện. Độ bền vững của liên kết ion phụ thuộc vào bán kính ion, điện tích ion, năng lượng mạng lưới tinh thể, ...

**Ví dụ:** Liên kết ion trong phân tử  $\text{NaCl}$  được hình thành theo sơ đồ sau



## 2. Liên kết cộng hóa trị

- Là liên kết được hình thành giữa hai nguyên tử bằng một hoặc nhiều cặp electron chung. Mỗi cặp electron chung tạo nên một liên kết cộng hóa trị.

- Liên kết cộng hóa trị trong đó cặp electron chung nằm chính giữa hai nguyên tử gọi là liên kết cộng hóa trị không phân cực (thường là liên cộng hóa trị trong đơn chất).

- Liên kết cộng hóa trị trong đó cặp electron chung bị lệch về phía nguyên tử có độ âm điện lớn hơn gọi là liên kết cộng hóa trị phân cực (thường là liên cộng hóa trị trong hợp chất).

**Ví dụ:** Xét sự hình thành liên kết cộng hóa trị trong các phân tử  $\text{N}_2$ ;  $\text{Cl}_2$ ;  $\text{HCl}$ ;  $\text{CO}_2$

| Phân tử       | Công thức electron  | Công thức cấu tạo            |
|---------------|---|------------------------------|
| $\text{N}_2$  | $\cdot \text{N} \cdot + \cdot \text{N} \cdot \longrightarrow \cdot \text{N} \cdot \cdot \text{N} \cdot$   | $\text{N} \equiv \text{N}$   |
| $\text{Cl}_2$ | $\cdot \ddot{\text{Cl}} \cdot + \cdot \ddot{\text{Cl}} \cdot \longrightarrow \cdot \ddot{\text{Cl}} \cdot \ddot{\text{Cl}} \cdot$                                   | $\text{Cl}-\text{Cl}$        |
| $\text{HCl}$  | $\text{H} \cdot + \cdot \ddot{\text{Cl}} \cdot \longrightarrow \text{H} \cdot \ddot{\text{Cl}} \cdot$   | $\text{H}-\text{Cl}$         |
| $\text{CO}_2$ | $\ddot{\text{O}} \cdot + \cdot \text{C} \cdot + \cdot \ddot{\text{O}} \cdot \longrightarrow \ddot{\text{O}} \cdot \cdot \text{C} \cdot \cdot \ddot{\text{O}} \cdot$ | $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ |

**Công thức Lewis:** Cho biết sơ đồ liên kết trong các phân tử. Các bước để viết công thức Lewis:

- Nguyên tử trung tâm trong phân tử thường là nguyên tử có độ âm điện nhỏ nhất, các nguyên tử H và F thường ở đầu hoặc cuối (vì chỉ có hóa trị I).
- Sử dụng các cặp electron hóa trị để tạo liên kết giữa các nguyên tử sao cho mỗi nguyên tử có một cộng hóa trị hợp lý và thỏa mãn quy tắc bát tử.

## 3. Liên kết cho-nhận (liên kết phối trí)

- Liên kết cho-nhận là trường hợp riêng của liên kết cộng hóa trị, cặp electron chung chỉ do một nguyên tử đóng góp. Liên kết cho-nhận được biểu diễn bằng dấu mũi tên hướng từ nguyên tử cho sang nguyên tử nhận.

- Điều kiện hình thành liên cho nhận  $\text{X} \rightarrow \text{Y}$ :
  - Nguyên tử cho (X) có orbital chứa cặp electron tự do.
  - Nguyên tử nhận (Y) có orbital hóa trị còn trống.

**Ví dụ:** Xét sự hình thành liên kết cho-nhận trong phân tử  $\text{CO}$ ;  $\text{SO}_2$ ;  $\text{HNO}_3$ .

| Công thức phân tử | Công thức cấu tạo  |
|-------------------|--|
| $\text{SO}_2$     | <p style="text-align: center;"> <i>Công thức electron</i>                      <i>Công thức cấu tạo</i> </p> |
| $\text{HNO}_3$    |  |

#### 4. Liên kết kim loại

- Kim loại ở thể rắn và lỏng xuất hiện ion dương kim loại và các electron tự do. Liên kết kim loại là liên kết được hình thành giữa các nguyên tử và ion dương kim loại do sự tham gia của các electron tự do.

- So sánh liên kết kim loại với liên kết cộng hóa trị

| Loại liên kết         | Giống nhau   | Khác nhau  |
|-----------------------|--|--|
| Liên kết cộng hóa trị | - Liên kết được hình thành bởi sự tham gia của các electron. | - Electron dùng chung là những electron hóa trị, do một hoặc hai nguyên tử đóng góp. |
| Liên kết kim loại     |  | - Tất cả các electron tự do đều tham gia vào quá trình hình thành liên kết.          |

- So sánh liên kết kim loại với liên kết ion

| Loại liên kết     | Giống nhau  | Khác nhau  |
|-------------------|---|--|
| Liên kết ion      | - Liên kết được hình thành bởi lực hút tĩnh điện. | - Lực hút tĩnh điện giữa ion dương và ion âm.                  |
| Liên kết kim loại |   | - Lực hút tĩnh điện giữa ion dương kim loại và electron tự do. |

#### 5. Đặc trưng cơ bản của liên kết hóa học

##### a. Năng lượng liên kết

• *Năng lượng liên kết*: Là năng lượng cần tiêu tốn để phá vỡ liên kết chuyển hai nguyên tử đó sang trạng thái cô lập xa vô hạn. Kí hiệu D hoặc E hoặc  $\Delta H$ .

Đơn vị: Đơn vị của năng lượng liên kết có thể tính theo eV/phân tử hay  $\text{KJ. mol}^{-1}$  hay  $\text{Kcal. mol}^{-1}$ .

$$1\text{eV} = 4,336 \cdot 10^{-8} \text{ Kcal. mol}^{-1}; 1 \text{ Kcal} = 4,184 \text{ KJ}$$

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

• *Năng lượng phân tử*: Là năng lượng cần thiết để phá vỡ 1 liên kết hoá học, tách phân tử thành các nguyên tử. Thí dụ:



• *Quá trình phát nhiệt và thu nhiệt*:

Quá trình tạo thành liên kết từ các nguyên tử là quá trình phát nhiệt

Quá trình phá vỡ liên kết trong phân tử là quá trình thu nhiệt

##### b. Bậc của liên kết

Là số mỗi liên kết được hình thành giữa hai nguyên tử (liên kết đơn, liên kết đôi, liên kết ba)

Bậc 1 chỉ một liên kết giữa hai nguyên tử như  $\text{Cl} - \text{Cl}$ ,  $\text{H} - \text{H}$ ,  $\text{Br} - \text{Br}$ ,...

Bậc 2 chỉ hai liên kết giữa hai nguyên tử như  $\text{O} = \text{O}$ ,  $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ ,...

Bậc 3 chỉ ba liên kết giữa hai nguyên tử như  $\text{N} \equiv \text{N}$ ,  $\text{CH} \equiv \text{CH}$ ,...

Bậc 4 chỉ bốn liên kết giữa hai nguyên tử như  $\text{O} = \text{C} = \text{O}$ ,...

##### c. Độ dài liên kết

Khoảng cách giữa hai hạt nhân của 2 nguyên tử liên kết trực tiếp với nhau gọi là độ dài liên kết. Đơn vị  $\text{A}^\circ$  ( $1\text{A}^\circ = 10^{-8} \text{cm}$ ).

Giữa 2 phân tử xác định thì độ dài liên kết giảm khi bậc liên kết cũng như năng lượng liên kết tăng.

##### d. Góc liên kết (hay góc hoá trị)

Là góc tạo bởi 2 nửa đường thẳng xuất phát từ hạt nhân của 1 nguyên tử và đi qua hai hạt nhân của hai nguyên tử khác liên kết trực tiếp với nguyên tử đó.

##### e. Hiệu độ âm điện

- Thực chất không có ranh giới rõ rệt giữa liên kết cộng hóa trị và liên kết ion. Để dự đoán một cách tương đối liên kết giữa hai nguyên tử người ta dựa vào hiệu độ âm điện của chúng với qui ước như sau

| Hiệu độ âm điện $\Delta\chi$ | Loại liên kết                           |
|------------------------------|---|
| $0 \longrightarrow < 0,4$    | - Liên kết cộng hóa trị không phân cực. |
| $0,4 \longrightarrow < 1,7$  | - Liên kết cộng hóa trị phân cực.       |
| $\geq 1,7$                   | - Liên kết ion.                         |

## II. CẤU TẠO HÌNH HỌC PHÂN TỬ

### 1. Thuyết VB

Một trong những luận điểm cơ bản của thuyết này là: Mỗi liên kết hoá học giữa hai nguyên tử được đảm bảo bởi một đôi electron có spin đối song do hai nguyên tử đó góp chung. Dựa vào quan điểm này, Hailor-London đã giải thích được một cách định lượng liên kết hoá học trong phân tử hydrogen  $H_2$ .

Tuy nhiên, khi mở rộng việc áp dụng kết quả đó để giải thích liên kết hoá học trong các hệ khác thì kết quả không phù hợp. Chẳng hạn phân tử  $H_2O$ . Thực nghiệm đo được góc liên kết HOH bằng  $104,5^\circ$ . Nếu giả thiết rằng trong  $H_2O$ , nguyên tử oxygen đưa ra 2 orbital p xen phủ với 2 orbital 1s của 2 nguyên tử hydrogen thì góc liên kết đó phải là  $90^\circ$ . Rõ ràng sự giải thích đó không phù hợp với thực nghiệm. Nguyên nhân có thể là ở chỗ: kết quả thu được với  $H_2$  là kết quả của một trường hợp đơn giản nhất, vì H có cấu hình electron  $1s^1$ . Trong  $H_2$  có sự xen phủ  $2AO_{1s}$  tạo liên kết. Trường hợp  $H_2O$  thì O có  $AO_{2p}$ , khác xa về nhiều mặt với  $AO_{1s}$ .

Để áp dụng được thuyết VB cho các hệ khác  $H_2$ , có các luận điểm hay thuyết được bổ sung vào thuyết VB. Thuyết lai hoá là một trong số các thuyết đó.

### 2. Thuyết lai hoá

#### a. Khái niệm

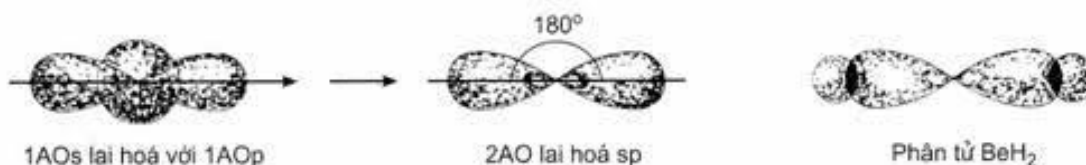
Xét phân tử  $CH_4$  người ta thấy rằng 4 electron hoá trị tạo ra 4 liên kết C- H không giống nhau (gồm 1 electron s và 3 electron p) nhưng vẫn tạo được 4 liên kết giống hệt nhau. Để giải thích hiện tượng này các nhà hoá học Slater và Pauling đã đề ra thuyết lai hoá, theo thuyết này đã có sự tổ hợp “trộn lẫn” một số orbital trong một nguyên tử, và trong trường hợp trên chính là orbital 2s đã tổ hợp “trộn lẫn” với 3 orbital 2p để tạo ra 4 orbital lai hoá  $sp^3$  giống hệt nhau, bốn orbital lai hoá này xen phủ với 4 orbital 1s của 4 nguyên tử H tạo ra 4 liên kết C- H hoàn toàn giống nhau. Vậy: **“Sự lai hoá orbital nguyên tử là sự tổ hợp “trộn lẫn” một số orbital trong một nguyên tử để được từng ấy orbital lai hoá giống nhau nhưng định hướng khác nhau trong không gian”**.

#### b. Điều kiện

- Các orbital chỉ được lai hoá với nhau khi năng lượng của chúng xấp xỉ bằng nhau.
- Mật độ electron của các orbital nguyên tử tham gia lai hoá phải đủ lớn để độ xen phủ của orbital lai hoá với orbital nguyên tử khác đủ lớn để tạo ra liên kết bền.

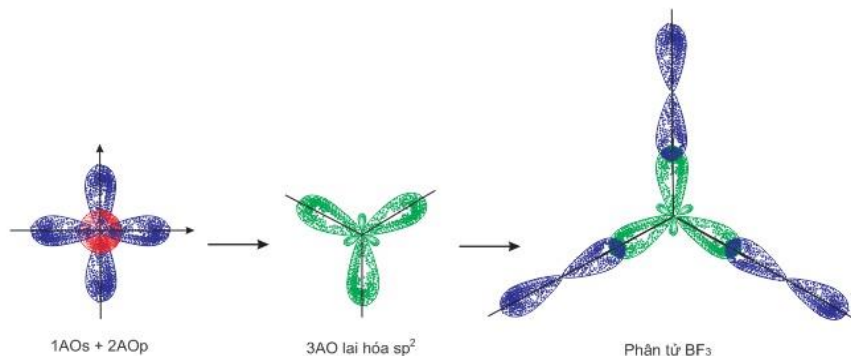
#### c. Các kiểu lai hoá thường gặp

**Lai hoá sp:** Là sự tổ hợp 1 orbital s với 1 orbital p của một nguyên tử tham gia liên kết tạo thành 2 orbital lai hoá sp nằm thẳng hàng với nhau hướng về hai phía (lai hoá đường thẳng). Những loại hợp chất có kiểu lai hoá sp thường gặp có dạng  $AB_2$  như:  $BeCl_2$ ,  $ZnCl_2$ ,  $BeH_2$  hay  $C_2H_2$  .... Lai hoá sp là nguyên nhân dẫn đến tính thẳng hàng (góc liên kết bằng  $180^\circ$ ) của các liên kết trong những phân tử trên.



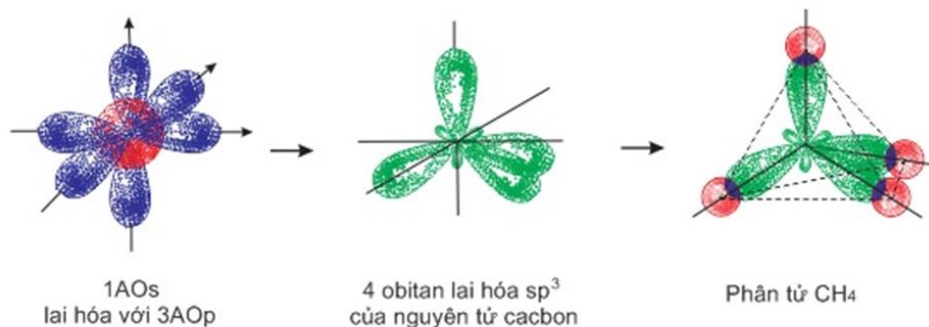
**Lai hoá  $sp^2$ :** Là sự tổ hợp của 1 orbital s với 2 orbital p của một nguyên tử tạo thành 3 orbital lai hoá  $sp^2$  cùng nằm trong một mặt phẳng, định hướng từ tâm đến đỉnh của tam giác đều (lai hoá tam giác). Thực tế hình

dạng của phân tử  $\text{BF}_3$  là hình dạng tam giác đều nên ta chọn kiểu lai hoá  $sp^2$  để giải thích liên kết. Những hợp chất  $\text{AB}_3$  có kiểu lai hoá  $sp^2$  thường gặp như  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{SO}_3$  hay  $\text{C}_2\text{H}_4$  ....; góc liên kết  $120^\circ$ .



Hình 3.8. Sự lai hóa  $sp^2$  và sự hình thành các liên kết trong phân tử  $\text{BF}_3$

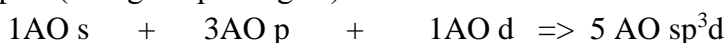
**Lai hoá  $sp^3$ :** Là sự tổ hợp của 1 orbital s với 3 orbital p của một nguyên tử tham gia liên kết tạo thành 4 orbital lai hoá  $sp^3$  định hướng từ tâm đến 4 đỉnh của một tứ diện đều (lai hoá tứ diện). Kiểu lai hoá  $sp^3$  thường gặp ở các nguyên tử O, N, C như phân tử  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$  .... Dạng phân tử thường gặp kiểu lai hoá này là  $\text{AB}_4$ , ví dụ:  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{NH}_4^+$  .... Góc liên kết  $109^\circ 28'$ .



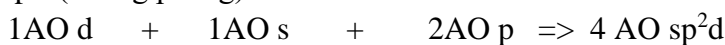
Hình 3.9. Sự lai hóa  $sp^3$  và sự hình thành các liên kết trong phân tử  $\text{CH}_4$  (góc liên kết H - C - H =  $109^\circ 28'$ )

Ngoài ba kiểu lai hoá  $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$  còn có các kiểu lai hoá sau:

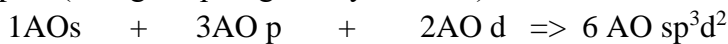
- Lai hoá  $sp^3d$  (lưỡng chóp tam giác)



- Lai hoá  $dsp^2$  (vuông phẳng)



- Lai hoá  $sp^3d^2$  (lưỡng chóp tứ giác hay bát diện)



Thành tựu to lớn nhất của thuyết lai hoá là giải thích hình dạng của một số phân tử. Chẳng hạn:

| Kiểu phân tử  | Kiểu lai hoá ở A (nguyên tố trung tâm) | Hình dạng phân tử | Góc hoá trị               | Các phân tử ví dụ  |
|---------------|--|-------------------|---------------------------|--|
| $\text{AB}_2$ | $sp$                                   | Đường thẳng       | $180^\circ$               | $\text{BeCl}_2$ , $\text{ZnCl}_2$ , $\text{CO}_2$                            |
| $\text{AB}_3$ | $sp^2$                                 | Tam giác          | $120^\circ$               | $\text{BF}_3$ , $\text{BCl}_3$ , $\text{SO}_3$                               |
| $\text{AB}_4$ | $sp^3$                                 | Tứ diện           | $109^\circ 28'$           | $\text{CH}_4$ , $\text{CCl}_4$ , $\text{NH}_4^+$ ,                           |
| $\text{AB}_4$ | $dsp^2$                                | Vuông             | $90^\circ$                | $\text{PtCl}_4^{2-}$ , $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2-}$                       |
| $\text{AB}_5$ | $sp^3d$                                | Lưỡng chóp        | $90^\circ$ và $120^\circ$ | $\text{PCl}_5$   |
| $\text{AB}_6$ | $sp^3d^2$                              | Bát diện          | $90^\circ$                | $\text{SF}_6$ , $\text{SiF}_6^{2-}$ ; $\text{XeF}_4$ ; $\text{XeOF}_4$ ; ... |

#### d. Xen phủ trực và xen phủ bên