

## Chương II

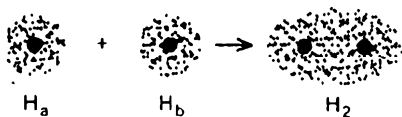
# CẤU TẠO PHÂN TỬ VÀ LIÊN KẾT HÓA HỌC

## II.1. KHÁI QUÁT VỀ PHÂN TỬ VÀ LIÊN KẾT HÓA HỌC CÁC KHÁI NIỆM CƠ BẢN

### II.1.1. KHÁI NIỆM PHÂN TỬ

Khái niệm phân tử được Avogadro, nhà bác học Ý đưa ra đầu tiên năm 1811. Trong một định luật được gọi là định luật Avogadro, khái niệm phân tử được sử dụng để chỉ những hạt nhỏ nhất của một chất khí có khả năng tồn tại độc lập, chứa ít nhất là 2 nguyên tử<sup>(\*)</sup>.

Theo lí thuyết cấu tạo kinh điển thì "phân tử gồm một số có giới hạn các nguyên tử kết hợp với nhau bằng những liên kết hóa học".



Hình II.1. Sự hình thành phân tử  $H_2$  từ 2 nguyên tử H

Để có một quan niệm chính xác hơn về phân tử, ta xét sự hình thành phân tử  $H_2$  từ hai nguyên tử H.

Khi 2 nguyên tử hydro tiến lại gần nhau thì sự tương tác giữa các hạt này dẫn đến sự hình thành một *cấu trúc mới* tức là phân tử  $H_2$  (H.II.1) có năng lượng cực tiểu, thấp hơn tổng năng lượng của 2 nguyên tử hydro riêng rẽ  $H_a$  và  $H_b$ .

(\*) Trừ các khí trơ, tồn tại dưới dạng nguyên tử (khi đó chưa được biết)

Trong phân tử  $H_2$  hai điện tử không phải chuyển động riêng rẽ chỉ trong trường lực của một proton mà cùng chuyển động trong trường lực của cả hai hạt nhân trong không gian chung của cả phân tử.

Ta dễ dàng nhận thấy rằng, nếu nói một cách chính xác thì trong phân tử không còn tồn tại những nguyên tử xuất phát với cấu trúc ban đầu và sự liên kết trong phân tử không phải đơn giản là sự nối kết giữa nguyên tử này với nguyên tử khác.

Theo quan niệm hiện nay :

*Phân tử gồm một số có giới hạn các hạt nhân nguyên tử và các điện tử tương tác với nhau và được phân bố một cách xác định trong không gian tạo thành một cấu trúc vững bền.*

Hiểu theo nghĩa rộng, khái niệm phân tử không phải chỉ bao gồm những phân tử trung hòa ( $H_2$ , CO) mà còn bao gồm cả những ion phân tử ( $NO_3^-$ ,  $H_2^+$ , ...), những ion phức ( $[Fe(CN)_6]^{4-}$ , ...) và những gốc tự do ( $.OH$ ,  $.CH_3$ ).

Trong các tinh thể (ví dụ : tinh thể natri, tinh thể cacbon, tinh thể muối ăn), số nguyên tử hay số ion là vô hạn định, chúng không tạo thành những phân tử độc lập. Những phân tử riêng lẻ ( $Na_2$ ,  $C_2$ ,  $NaCl$ ) chỉ tồn tại ở nhiệt độ cao.

Giữa các phân tử cũng có một tương tác yếu gọi là tương tác Van der Waals (Van der Waal). Vì vậy, tùy theo các điều kiện về nhiệt độ và áp suất, các phân tử không chỉ tồn tại ở trạng thái khí, phân tán mà còn tồn tại ở những trạng thái ngưng tụ (lỏng; rắn).

## II.1.2. THUYẾT ĐIỆN TỬ VỀ HÓA TRỊ (1916)

Thuyết điện tử về hóa trị xuất hiện sau khi có mô hình nguyên tử Bohr (1913) và trước khi có CHLT (1926). Vì vậy thuyết này vẫn được coi là thuyết kinh điển hay một thuyết phi

cơ học lượng tử. Kết hợp với các dữ liệu về quang phổ nghiệm, thuyết Bohr đã cho phép xác định số điện tử trên các lớp và phân lớp quỹ đạo.

Xét về mặt cấu trúc, ta đã biết, trừ nguyên tử heli có 2 điện tử ở lớp thứ nhất (bão hòa) còn các nguyên tử khí trơ khác đều có 8 điện tử ở lớp ngoài cùng ( $s^2p^6$ ).

Xét về mặt tính chất, các khí trơ rất ít hoạt động hóa học : nguyên tử của chúng không liên kết với nhau tạo thành phân tử, chúng tồn tại trong tự nhiên dưới dạng nguyên tử tự do riêng rẽ.

Vì vậy, cấu trúc với 8 điện tử ở lớp ngoài cùng là một cấu trúc đặc biệt vững bền.

Theo quy tắc bát tử (*Octet*) thì các nguyên tử của các nguyên tố có khuynh hướng liên kết với các nguyên tử khác để đạt được cấu trúc điện tử vững bền của các khí trơ với 8 (hoặc đối với heli là 2) điện tử ở lớp ngoài cùng.

Tùy theo tương quan về tính chất của các nguyên tử tham gia liên kết, có thể có 2 cách chính đạt được cấu hình vững bền của các khí trơ :

- Sự chuyển điện tử từ nguyên tử này sang nguyên tử khác
- Sự góp chung các điện tử

Từ đó xuất hiện hai loại liên kết cơ bản là *liên kết ion* và *liên kết cộng hóa trị*.

Quy tắc bát tử cũng như giả thuyết về sự hình thành liên kết cộng hóa trị và liên kết ion của Lewis (Liuyt) và Kossel (Côtxen) được Langmuir (Lăngmuya) phát triển thành *thuyết điện tử về hóa trị*.

Langmuir phân biệt hai loại hóa trị :

1. *Hóa trị ion* của một nguyên tố là số điện tử mà nguyên tử của nguyên tố đó đã bỏ ra (hóa trị dương) hay thu thêm (hóa trị âm)

2. *Cộng hóa trị* của một nguyên tố là số cặp điện tử chung mà nguyên tử tương ứng có chung với các nguyên tử khác.

### II.1.3. SỰ PHÂN LOẠI CÁC LIÊN KẾT

Ngoài liên kết ion và liên kết cộng hóa trị, theo lí thuyết kinh điển còn loại liên kết thứ ba được gọi là liên kết kim loại và cuối cùng người ta còn kể đến loại liên kết yếu giữa các phân tử thường được gọi là tương tác giữa các phân tử.

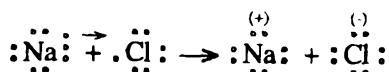
#### 1. Liên kết ion

Trên cơ sở của quy tắc bát tử, Kossel nhà bác học Đức cho rằng một loại liên kết có thể được hình thành :

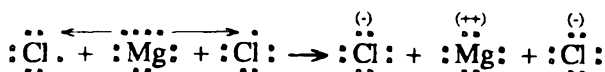
- Bằng sự chuyển điện tử từ nguyên tử này sang nguyên tử khác

- Bằng lực hút tĩnh điện giữa các ion tích điện trái dấu được hình thành

Sự hình thành liên kết ion trong phân tử NaCl được tóm tắt trong sơ đồ sau :



Sự hình thành liên kết ion trong phân tử nhiều nguyên tử  $\text{MgCl}_2$  được tóm tắt trong sơ đồ dưới đây :



Lực hút tĩnh điện giữa các ion không định hướng, một ion dương có tác dụng hút đối với nhiều ion âm và ngược lại, vì vậy các hợp chất ion thường tồn tại ở dạng tinh thể.

Các phân tử ion riêng rẽ chỉ tồn tại ở nhiệt độ cao ( $1440^\circ\text{C}$  đối với NaCl). Trên thực tế, liên kết ion điển hình chỉ hình

thành trong tinh thể giữa các kim loại điển hình và các phi kim điển hình.

Hóa trị của một nguyên tố trong hợp chất ion được gọi là *điện hóa trị* hay *hóa trị ion* của nguyên tố đó.

Tương đương với định nghĩa của Langmuir, người ta còn có thể định nghĩa : *Hóa trị ion của một nguyên tố là số điện tích của ion đó.*

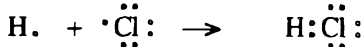
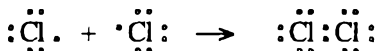
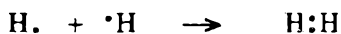
Trong hợp chất  $MgCl_2$ , magie có hóa trị dương hai, clo có hóa trị âm một<sup>(1)</sup>.

## 2. Liên kết cộng hóa trị (liên kết nguyên tử)

Cùng năm 1916, nhà khoa học Mỹ Lewis (Liuyt) nêu lên giả thuyết cho rằng trong những phân tử như  $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $CH_4$  (các hợp chất phi ion), sự hình thành liên kết giữa hai nguyên tử được thực hiện bằng một hay nhiều cặp điện tử chung cho hai nguyên tử và với sự hình thành những cặp điện tử chung, các nguyên tử tương tác có *cấu hình điện tử vững bền* của các khí trơ tương ứng.

Loại liên kết này được gọi là *liên kết cộng hóa trị* hay *liên kết nguyên tử*.

Sự hình thành liên kết cộng hóa trị trong các phân tử hai nguyên tử  $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $HCl$  được mô tả bằng các sơ đồ sau :



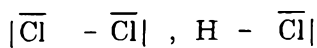
Các công thức trên gọi là *công thức điện tử*. Đôi điện tử chung được gọi là đôi hay *cặp điện tử liên kết*. Theo quy ước

---

(1) Vì hóa trị là một số (số điện tử, số liên kết) nên nếu viết hóa trị của magie là 2 + của clo là 1 - thì không đúng vì đó là những điện tích, ngược lại nếu viết +2 hay -1 thì cũng không đúng vì đó là một số đại số, quy ước về số oxy hóa.

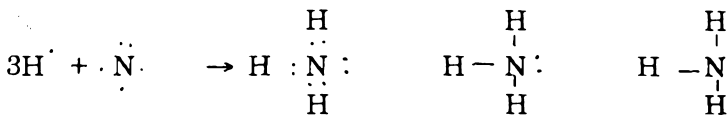
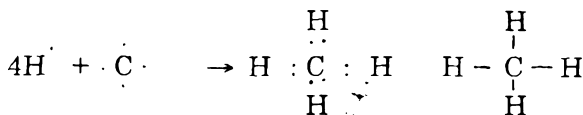
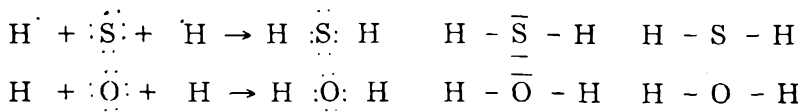
chung, mỗi cặp điện tử chung được tính là *một liên kết* và được biểu diễn bằng một gạch (vạch) nối giữa ký hiệu các nguyên tử H - H, Cl - Cl, H - Cl.

Các công thức này thường được gọi là *công thức cấu tạo*. Xét công thức điện tử của Cl<sub>2</sub> và của HCl ta thấy chung quanh các nguyên tử còn những cặp điện tử hóa trị không tham gia liên kết được gọi là *cặp điện tử không liên kết*, hay *cặp điện tử tự do*. Người ta còn thường biểu diễn mỗi cặp điện tử tự do bằng một vạch ngắn vẽ chung quanh ký hiệu của nguyên tử tương ứng :



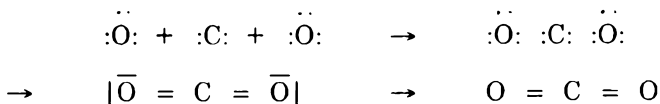
Công thức này cũng như công thức cấu tạo nói trên thường được gọi là *công thức vạch hóa trị* hay *sơ đồ Lewis*.

Sự hình thành liên kết cộng hóa trị trong các phân tử nhiều nguyên tử H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> được mô tả bằng các sơ đồ sau :



Trong các phân tử được xét ở trên, các nguyên tử đều liên kết với nhau bằng một liên kết cộng hóa trị. Các liên kết này được gọi là các *liên kết đơn*.

Trong phân tử khí CO<sub>2</sub>, nguyên tử C liên kết với mỗi nguyên tử O bằng hai liên kết. Đó là *liên kết đôi*.



Nguyên tử N có 5 điện tử hóa trị, khi hình thành phân tử  $\text{N}_2$ , mỗi nguyên tử góp 3 điện tử tạo thành 3 liên kết. Người ta gọi đó là *liên kết ba*.



Số liên kết giữa hai nguyên tử gọi là *bậc liên kết*.

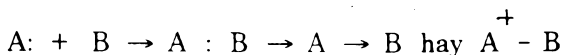
Số liên kết cộng hóa trị xuất phát từ một nguyên tử trong phân tử được gọi là số liên kết của nguyên tử đó. Tương đương với định nghĩa của Langmuir người ta còn có thể định nghĩa : *Hóa trị của một nguyên tố trong một hợp chất cộng hóa trị là số liên kết hình thành giữa một nguyên tử của nguyên tố đó với các nguyên tử khác trong phân tử*. Như vậy số liên kết xuất phát từ một nguyên tử chính là cộng hóa trị của nguyên tử tương ứng.

Trong các hợp chất  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$ , clo và hidro có hóa trị một, ôxi có hóa trị hai, nitơ có hóa trị ba, cacbon có hóa trị bốn.

Ta đã biết, đối với liên kết cộng hóa trị (bình thường) mỗi nguyên tử tham gia liên kết góp 1 điện tử tạo thành một đôi điện tử chung hay một liên kết.

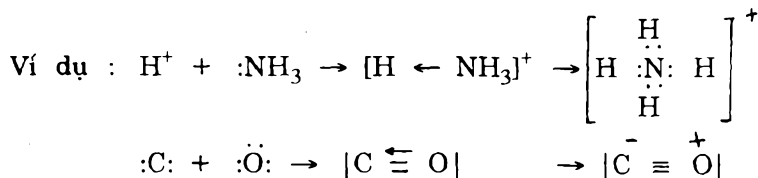
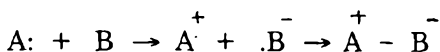


Trong trường hợp đặc biệt, cặp điện tử chung có thể xuất phát từ một nguyên tử. Khi đó liên kết có thể biểu diễn bằng sơ đồ sau :



Trong sơ đồ trên, nguyên tử A góp cả hai điện tử được gọi là *nguyên tử cho* và nguyên tử B không góp điện tử được gọi là *nguyên tử nhận* và vì vậy liên kết cộng hóa trị đặc biệt này được gọi là *liên kết cho nhận*.

Liên kết cho nhận thường được biểu diễn bằng một mũi tên ngắn có chiều từ nguyên tử cho đến nguyên tử nhận, người ta cũng có thể hình dung là trước đó nguyên tử A cho nguyên tử B một điện tử để góp chung và như vậy có thừa một điện tích dương trong khi đó nguyên tử B có thừa một điện tích âm. Do đó liên kết cho nhận có thể biểu diễn bằng một gạch nối bình thường nhưng trên ký hiệu của nguyên tử A và nguyên tử B có ghi thêm dấu + và dấu -



### 3. Liên kết kim loại

Liên kết giữa các nguyên tử kim loại ở trạng thái tinh thể hoặc ở trạng thái lỏng được gọi là liên kết kim loại. Trong tinh thể kim loại, ở những điểm nút của mạng tinh thể là những ion dương. Các điện tử hóa trị tách khỏi nguyên tử và di động tương đối tự do trong toàn khối kim loại. Lực hút giữa các điện tử này và các ion dương là nguyên nhân của liên kết kim loại.

### 4. Tương tác giữa các phân tử

Lý thuyết kinh điển giải thích tương tác giữa các phân tử bằng tương tác giữa các phân tử phân cực xuất phát từ sự phân cực của các liên kết.



## II.1.4. HẠN CHẾ CỦA LÝ THUYẾT PHI CƠ HỌC LƯỢNG TỬ VỀ LIÊN KẾT

Với quy tắc bát tử đơn giản, thuyết điện tử về hóa trị đã cho phép xác định công thức cấu tạo của nhiều hợp chất và từ đó người ta có thể giải thích định tính một số tính chất của phân tử.

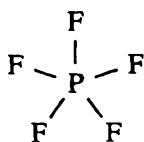
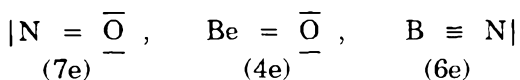
Lý thuyết điện tử về hóa trị cũng đã đưa ra sự phân loại các liên kết mà hiện nay người ta vẫn còn sử dụng để xây dựng các mô hình gần đúng khảo sát các chất.

Tuy nhiên, vì thiếu một cơ sở lý thuyết vững chắc về các hệ hạt vi mô nên thuyết điện tử về hóa trị không phản ánh được những đặc điểm về phân tử, do đó nó vẫn được coi là một thuyết kinh điển hay phi CHLT và có nhiều hạn chế.

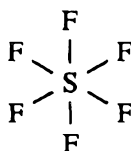
Theo lý thuyết kinh điển thì ở liên kết cộng hóa trị, liên kết chủ yếu tồn tại trong phân tử, được hình thành bằng những cặp điện tử chung. Tuy nhiên, với những cặp điện tử chung, thuyết điện tử về hóa trị không giải thích được những vấn đề cơ bản về liên kết như *bản chất lực liên kết cộng hóa trị, tính định hướng của hóa trị* cũng như *hóa trị của nhiều nguyên tố* và do đó cũng không giải thích được những tính chất cơ bản của phân tử.

Thuyết điện tử về hóa trị giải thích sự hình thành liên kết cộng hóa trị bằng những cặp điện tử chung nhưng điều kiện "cặp" điện tử thực ra không phải là điều kiện cần vì trên thực tế có những phân tử được hình thành với một hoặc một số lẻ điện tử. Ví dụ, phân tử  $H_2^+$ , phân tử  $He_2^+$ .

Hiện nay người ta vẫn sử dụng quy tắc bát tử để viết công thức cấu tạo của nhiều hợp chất. Tuy nhiên, ta cần lưu ý rằng trong nhiều trường hợp, quy tắc bát tử không được nghiệm đúng. Ví dụ :

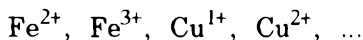


(10e)



(12e)

Đặc biệt, các ion của các kim loại chuyển tiếp thường không đạt được cấu hình 8 điện tử ở lớp ngoài cùng, ví dụ :



Đối với phân tử (chủ yếu là liên kết cộng hóa trị), khái niệm liên kết kinh điển luôn luôn gắn liền với sự nối kết hay sự tương tác riêng biệt chỉ giữa hai nguyên tử xác định trong phân tử. Tuy nhiên, với quan niệm liên kết định cư, hóa học kinh điển gặp nhiều khó khăn trong việc viết công thức cấu tạo của nhiều loại hợp chất khác nhau như các hợp chất có hệ liên kết liên hợp, các hợp chất "thiếu điện tử", các hợp chất "thừa điện tử"<sup>(1)</sup>.

Lí thuyết kinh điển phân biệt 4 loại liên kết. Trên thực tế đó chỉ là những loại giới hạn của liên kết hóa học. Quan hệ liên kết trong hầu hết các hợp chất thực tế là sự tổ hợp của các loại liên kết trên.

Theo lí thuyết kinh điển thì đối với liên kết ion có sự tồn tại những ion âm và dương hình cầu xuất hiện do sự chuyển điện tử từ nguyên tử kim loại có tính dương mạnh sang nguyên tử phi kim có độ âm điện lớn. Tuy nhiên trên thực tế không tồn tại những phân tử ion lí tưởng. Do bản chất sóng của điện tử nên xác suất có mặt của điện tử hóa trị ở gần ion dương không hoàn toàn triệt tiêu mà luôn luôn có giá trị khác không.

(1) Ví dụ trường hợp benzen, trường hợp điboran, trường hợp XeF<sub>2</sub>

Lí thuyết kinh điển giải thích sự liên kết trong phân tử ion đơn thuần bằng tương tác tĩnh điện giữa những ion tích điện trái dấu. Trên cơ sở đó người ta chỉ mới giải thích được nguồn gốc của lực hút, trong khi đó sự tồn tại những khoảng cách không đổi giữa những nguyên tử chứng tỏ có sự cân bằng giữa lực hút và lực đẩy. Nguồn gốc của lực đẩy chỉ có thể được giải thích trên cơ sở của cơ học lượng tử.

Lí thuyết kinh điển về liên kết trong kim loại cũng gặp khó khăn trong việc giải thích nhiều tính chất, đặc biệt là vấn đề nhiệt dung của kim loại. Do đó lí thuyết về điện tử trong kim loại cũng phải được xây dựng trên cơ sở của cơ học lượng tử.

Lí thuyết kinh điển giải thích tương tác giữa các phân tử bằng lực hút giữa các phân tử phân cực. Tuy nhiên, với lí thuyết này người ta không thể giải thích được tương tác giữa các phân tử không phân cực, đặc biệt giữa các nguyên tử khí trơ. Một cách đầy đủ hơn, trong trường hợp này người ta phải nói đến hiệu ứng khuếch tán, xuất phát từ lí thuyết cơ học lượng tử.

## **II.1.5. LIÊN KẾT, ĐẶC TRUNG CỦA LIÊN KẾT**

### **II.1.5.1. Khái niệm liên kết**

Khái niệm liên kết hóa học, một khái niệm cơ bản của lí thuyết phân tử, đã được hình thành từ lí thuyết cấu tạo kinh điển. Đối với phân tử, khái niệm này luôn gắn liền với sự tương tác chỉ giữa hai nguyên tử xác định trong phân tử.

Theo lí thuyết hiện đại, sự hình thành phân tử xuất hiện do tác dụng tương hỗ của tất cả các hạt nhân và các điện tử của các nguyên tử tham gia tạo thành phân tử, tác dụng tương hỗ này dẫn đến sự hình thành một cấu trúc mới bền vững có một năng lượng cực tiểu. Vì phân tử là một hệ thống nhất nên về nguyên tắc người ta không thể cô lập hoàn toàn một tương tác nào đó trong phân tử ra khỏi các tương tác khác.

Tuy nhiên, vì phân tử là một hệ thống phức tạp nên trong việc mô tả định tính về phân tử, đối với những trường hợp được

phép, người ta cũng nói đến mô hình liên kết định cư hai tâm ứng với quan niệm kinh điển về liên kết (đối với những trường hợp đặc biệt đã nói ở trên, lý thuyết liên kết kinh điển gặp khó khăn không giải quyết nổi thì người ta sử dụng mô hình liên kết nhiều tâm, phù hợp với nguyên tắc của cơ học lượng tử).

Trong phần sau ta sẽ thấy đối với một số trường hợp, tính chất của phân tử có thể coi là bằng tổng tính chất của các nguyên tử và của các liên kết trong phân tử. Người ta gọi đó là *nguyên lý cộng tính*. Nguyên lý cộng tính như vậy được giải thích bằng sự thừa nhận tính chất độc lập của các liên kết riêng rẽ trong phân tử, do đó nó chỉ có tính gần đúng và tính hạn chế của nguyên lý này thể hiện rất rõ khi được áp dụng để xác định các tính chất của các hệ có liên kết không định cư.

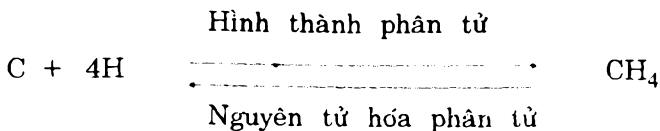
### II.1.5.2. Năng lượng liên kết

Liên kết được đặc trưng bởi độ bền hay năng lượng liên kết

- Quá trình hình thành phân tử từ các nguyên tử luôn luôn gắn liền với sự giải phóng năng lượng, năng lượng này được gọi là *năng lượng hình thành phân tử*.

- Ngược lại, sự phá vỡ phân tử thành những nguyên tử riêng rẽ luôn luôn gắn liền với sự thu nhận năng lượng, năng lượng này được gọi là *năng lượng nguyên tử hóa phân tử* (thường được kí hiệu là  $\epsilon_A$  đối với một phân tử và  $E_A$  đối với một mol phân tử).

Ví dụ :



- Thông thường người ta sử dụng các số số học để biểu thị giá trị của các năng lượng đó và như vậy, theo định luật bảo toàn năng lượng, đối với một phân tử xác định, năng lượng hình thành phân tử và năng lượng nguyên tử hóa phân tử có giá trị như nhau. Tuy nhiên muốn sử dụng phép tính đại số, người ta phải quy ước về dấu và phân biệt năng lượng hình thành phân tử với năng lượng nguyên tử hóa phân tử.

Năng lượng cần thiết để phá vỡ liên kết A - B được gọi là *năng lượng phân li liên kết A - B*. Về trị số tuyệt đối, năng lượng này cũng chính là *năng lượng hình thành liên kết A - B*. Từ sự tổng hợp các dữ liệu thực nghiệm người ta xác định một giá trị trung bình về năng lượng phân li liên kết cho mỗi loại liên kết A - B xác định và thường gọi đó là *năng lượng liên kết A - B* (bảng II.1).

**Bảng II.1. Năng lượng liên kết [kcal/mol]**

Liên kết A - B	Năng lượng liên kết	Liên kết A - B	Năng lượng liên kết
C - H	98,7	C - Cl	78,5
C - C	83	C - Br	66
C = C	143	C - I	57
C $\equiv$ C	194	H - H	103
C - O	84	O - H	111
C = O	182	O = O	118
C - N	70	N - H	93
C = N	207	N - N	38
C - F	105	N = N	100

Từ bảng trên ta thấy rằng : *năng lượng liên kết giữa hai nguyên tử xác định tăng cùng bậc liên kết (đơn, đôi, ba).*

Dựa vào các dữ liệu về năng lượng liên kết tổng hợp được,

người ta có thể tính được năng lượng nguyên tử hóa của một phân tử bất kì và từ đó tính được (giá trị gần đúng) hiệu ứng năng lượng của các phản ứng hóa học. Tuy nhiên, ta cần nhớ rằng trong những trường hợp mà liên kết không được coi là liên kết định cư, kết quả tính toán sẽ cho những sai lệch rất lớn so với giá trị thực nghiệm.

## II.1.6. TÍNH CHẤT PHÂN TỬ

### II.1.6.1. Hình học phân tử

#### II.1.6.1.1. Độ dài liên kết

Khoảng cách giữa hai hạt nhân của hai nguyên tử liên kết trực tiếp với nhau (theo công thức cấu tạo kinh điển) được gọi là độ dài liên kết ( $d$ ).

Thí dụ, trong phân tử  $H_2O$ ,  
 $d = 0,94\text{Å}$

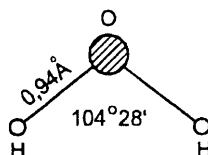
Giữa hai nguyên tử xác định thì độ dài liên kết giảm khi bậc liên kết cũng như năng lượng liên kết tăng.

Ví dụ :

Liên kết	C - C	C = C	C $\equiv$ C
E [kcal/mol]	83	143	194
d [Å]	1,54	1,34	1,2

#### II.1.6.1.2. Góc liên kết

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



Hình II.2 : Phân tử  $H_2O$

Ví dụ : trong phân tử  $H_2O$ , góc  $\widehat{HOH} = 104^{\circ}28'$

### II.1.6.1.3. Cấu hình hình học của một số loại phân tử

- Phân tử loại  $AB_2$  có thể có 2 dạng :

Dạng thẳng, ví dụ :  $CO_2$  (H.II.3)

Dạng hình chữ V, ví dụ :  $H_2O$  (H.II.2)

- Phân tử loại  $AB_3$  thường có dạng :

Phẳng tam giác, ví dụ  $BF_3$  (H.II.4a)

Tháp tam giác, ví dụ  $NH_3$  (H.II.4b)

- Phân tử loại  $AB_4$  thường có dạng :

Vuông phẳng, ví dụ  $XeF_4$  (H.II.5b)

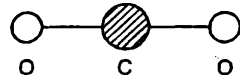
Tứ diện, ví dụ  $CH_4$  (H.II.5a)

- Phân tử loại  $AB_6$  thường có dạng :

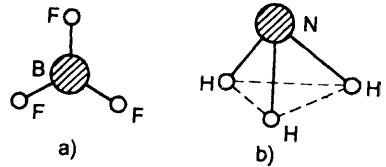
Bát diện, ví dụ  $SF_6$  (H.II.6)

- Phân tử loại  $A_2B_2$  có dạng :

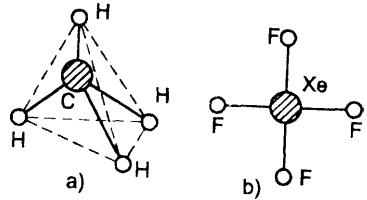
Dạng thẳng, ví dụ  $C_2H_2$  (H.II.7a)



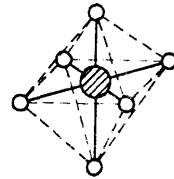
Hình II.3



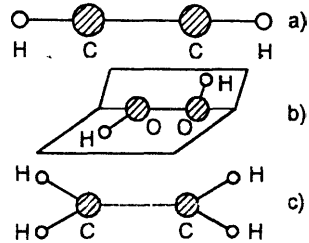
Hình II.4



Hình II.5



Hình II.6



Hình II.7

Dạng không phẳng, ví dụ  $H_2O_2$  (H.II.7b).

- Phân tử loại  $A_2B_4$ .

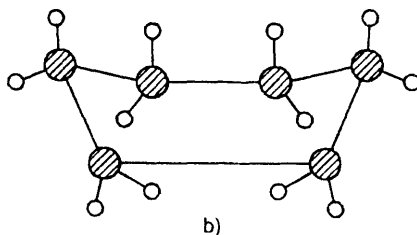
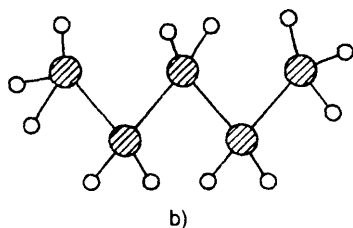
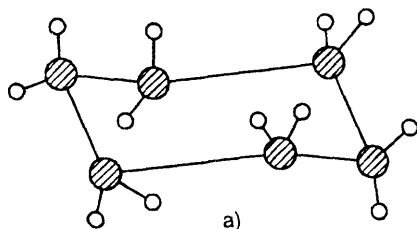
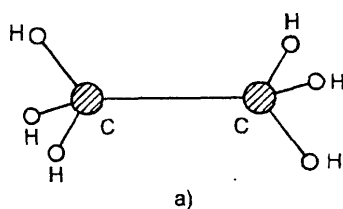
Trong phân tử  $C_2H_4$  các góc liên kết đều bằng  $120^\circ$  (H.II.7c)

- Phân tử loại  $A_2B_6$ .

Trong các phân tử  $C_2H_6$ , các góc liên kết đều là góc tứ diện ( $109^\circ 28'$ ) (H.II.8a)

- Các hidrocarbon no dãy metan :

(H.II.8b) Các góc liên kết đều là góc tứ diện, mạch carbon



Hình II.8

Hình II.9

có cấu tạo gấp khúc tạo thành các góc  $109^\circ 28'$

- Các hidrocarbon vòng no :  $C_nH_{2n}$  :

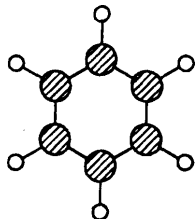
Góc hóa trị tạo bởi các nguyên tử C phụ thuộc vào số nguyên tử đó của vòng. Đối với xyclopropan góc này bằng  $60^\circ$ , đối với xyclobutan góc này bằng  $90^\circ$ . Các hệ này kém bền. Theo *thuyết sức căng của Baeyer (Bayo)*, sự sai lệch của góc liên kết  $\overline{CCC}$  so với góc tứ diện ( $108^\circ 28'$ ) làm phát sinh một sức căng



của vòng cacbon và do đó là nguyên nhân của tính không bền của các hợp chất trên.

Đối với xyclopentan có sự sai lệch ít nhiều so với góc tứ diện.

Đối với xyclohexan, nếu vòng cacbon có cấu tạo phẳng thì sẽ có sự sai lệch nhiều so với góc tứ diện và hệ vòng không bền. Tuy nhiên trên thực tế xyclohexan lại là một hợp chất bền. Để giải thích điều đó năm 1872 Sachse (Zácxơ) cho rằng xyclohexan có cấu tạo không phẳng ứng với hai dạng : *dạng ghế* và *dạng thuyền* (hay *thùng tấm*) (H.II.9). Các tài liệu thực nghiệm cho thấy rằng ở điều kiện bình thường, xyclohexan có dạng ghế.



Hình II.10

- Phân tử benzen  $C_6H_6$

(hợp chất thơm) có cấu tạo phẳng (H.II.10)

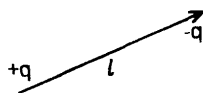
## II.1.6.2. Sự phân cực điện của phân tử

### II.1.6.2.1. Mômen lưỡng cực của phân tử

*Lưỡng cực điện* : Lưỡng cực điện là một hệ gồm 2 điện tích  $+q$  và  $-q$  đứng cách nhau một khoảng cách  $l$  nào đó. Đại lượng đo bằng tích của điện tích  $q$  và tay đòn  $l$  của lưỡng cực điện được gọi là mômen lưỡng cực điện.

$$\vec{\mu} = \vec{l}q$$

Mômen lưỡng cực điện được biểu diễn bằng một vectơ hướng từ điện tích  $+$  đến điện tích  $-$ .



Hình II.11 :  
Lưỡng cực điện

Trong phân tử, những hạt nhân nguyên tử mang điện tích dương, những điện tử mang điện tích âm. Có thể hình dung trong phân tử ta tìm được một trọng tâm cho các hạt mang tích điện dương và một trọng tâm cho các hạt mang điện tích

âm, nếu hai trọng tâm đó trùng nhau thì phân tử được gọi là *phân tử không có cực*.

Trong trường hợp ngược lại, nếu hai trọng tâm không trùng nhau thì phân tử được gọi là *phân tử có cực*. Trong trường hợp này, phân tử có một mômen lưỡng cực vĩnh cửu. Mômen lưỡng cực như vậy đặc trưng cho độ có cực của phân tử.

Mômen lưỡng cực  $\mu$  thường tính ra đơn vị Debye (Đébai) D

$$1D = \frac{1}{3} \cdot 10^{-29} \text{ Cm}$$

### II.1.6.2.2. Mômen lưỡng cực và cấu tạo phân tử

Như đã được trình bày ở trên, ta thấy có mối liên hệ giữa mômen lưỡng cực và sự phân bố hình học tương đối của các hạt nhân nguyên tử trong phân tử. Từ đó, việc xác định mômen lưỡng cực cho phép ta xét đoán cấu hình hình học của phân tử.

Một số ví dụ :

Phân tử  $\text{CO}_2$  :  $\mu = 0 \rightarrow$  Phân tử phải có cấu tạo thẳng.

Phân tử  $\text{H}_2\text{O}$  :  $\mu = 1,84$  ,  $D \neq 0 \rightarrow$  Phân tử không thể có cấu tạo thẳng mà phải có cấu hình tam giác (Hình chữ V).

Trong việc khảo sát mômen lưỡng cực của phân tử nhiều nguyên tử, người ta thừa nhận mỗi liên kết riêng rẽ cũng có một mômen xác định được gọi là *mômen liên kết* và cùng với việc chấp nhận *nguyên lí cộng tính*, mômen lưỡng cực của phân tử được coi là bằng *tổng vectơ* của các mômen liên kết.

Khi thực hiện các phép tính vectơ, ta cần xác định chiều của các mômen liên kết dựa vào sự so sánh độ âm điện của các nguyên tử liên kết.

Đối với các mômen C-X (trừ X bằng H) và đối với các mômen X - H thì cực âm đều hướng về nguyên tử X (X = O, S, N, Cl, ...).

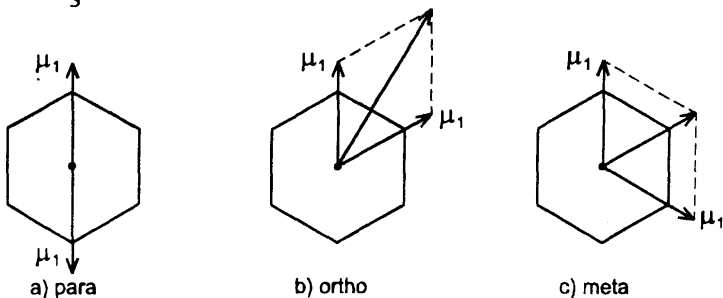
Ta có thể tham khảo thêm phần ứng dụng dưới đây.

**Ứng dụng :**

*Mômen lưỡng cực của các dẫn xuất nhiều nhóm thế*

Phân tử benzen không có cực  $\mu = 0$  nhưng những dẫn xuất đơn của benzen đều là những lưỡng cực

(Mônôclôbenzen:  $\mu_1 = 1,53$  D ; Nitrobenzen :  $\mu_2 = 3,9$  D; Anilin :  $\mu_3 = 1,6$  D ...).



Hình 11.12

*Trường hợp hai nhóm thế giống nhau*

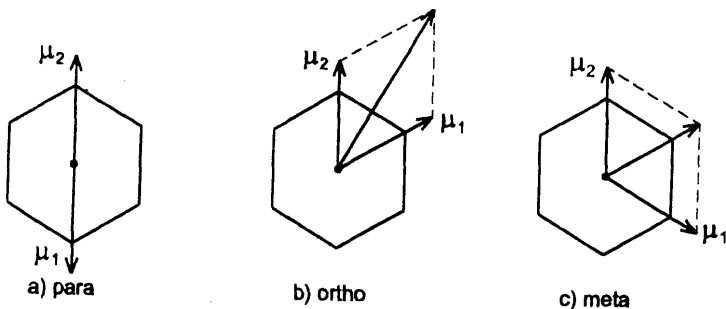
Ví dụ : diclobenzen

Dẫn xuất para :  $\mu_p = \mu_1 - \mu_1 = 0$

Dẫn xuất ortho :  $\mu_o = \sqrt{2\mu_1^2 + 2\mu_1^2 \cos 60^\circ} = \mu_1 \sqrt{3}$

Dẫn xuất meta :  $\mu_m = \sqrt{2\mu_1^2 + 2\mu_1^2 \cos 120^\circ} = \mu_1$

*Trường hợp hai nhóm thế khác nhau :*



Hình 11.13

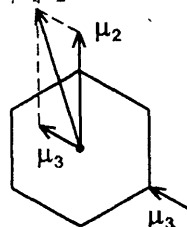
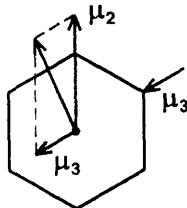
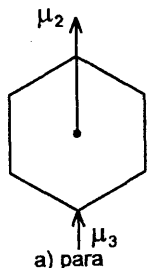
Cần chú ý tới chiều của vectơ mômen.

a. Các vectơ đều hướng từ nhân ra ngoài : nitroclobenzen ( $\mu_1 = 1,53 \text{ D}$ ,  $\mu_2 = 3,9 \text{ D}$ ).

Dẫn xuất para :  $\mu_p = \mu_2 - \mu_1$

Dẫn xuất ortho :  $\mu_o = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2 + \mu_1\mu_2}$

Dẫn xuất meta :  $\mu_m = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2 - \mu_1\mu_2}$



Hình 11.14

b. Một vectơ mômen hướng vào nhân, một vectơ mômen hướng từ nhân ra ngoài : nitranilin ( $\mu_2 = 3,9 \text{ D}$ ,  $\mu_3 = 1,6 \text{ D}$ ).

Dẫn xuất para :  $\mu_p = \mu_2 + \mu_3$

Dẫn xuất ortho :  $\mu_o = \sqrt{\mu_2^2 + \mu_3^2 - \mu_2\mu_3}$

Dẫn xuất meta :  $\mu_m = \sqrt{\mu_2^2 + \mu_3^2 + \mu_2\mu_3}$

### 11.1.6.2.3. Sự phân cực hoá phân tử

#### 1. Phân cực hoá biến dạng

Một phân tử (có cực hay không có cực) nếu được đặt trong một điện trường thì dưới tác dụng của điện trường, sẽ có sự xê dịch đám mây điện tử so với các hạt nhân nguyên tử và từ đó có sự xê dịch tương đối của các hạt nhân trong phân tử. Điện trường như vậy có tác dụng làm phân cực hoá phân tử và từ đó làm xuất hiện trong phân tử một mômen lưỡng cực cảm ứng. Sự phân cực này được gọi là sự phân cực hoá cảm ứng hay sự phân cực hoá biến dạng

Mômen lưỡng cực cảm ứng tỷ lệ thuận với cường độ điện trường E.