

Chương 3

LIÊN KẾT HÓA HỌC

3.1 Các khái niệm cơ bản về liên kết hóa học

3.1.1 Bản chất liên kết hóa học

Người ta thừa nhận liên kết hóa học có bản chất điện.

Một cách chính xác, khi tạo liên kết để hình thành tiểu phân, cấu trúc điện tử của các nguyên tử không còn tồn tại như trạng thái ban đầu của nó.

Một cách gần đúng, người ta cho rằng chỉ có các điện tử hóa trị nằm trong các vân đạo hóa trị của nguyên tử tham gia vào quá trình tạo liên kết.

Vì vậy, trước khi xem xét các biến đổi của liên kết trong quá trình phản ứng, phải xác định rõ ràng cấu hình điện tử của các nguyên tử tham gia phản ứng, nghĩa là xác định các điện tử hóa trị và vân đạo hóa trị của chúng.

Hình dung một cách trực quan là khi hình thành liên kết, các điện tử sẽ phân bố lại vị trí trong không gian để tạo thành liên kết khiến cho các hạt nhân gắn kết lại với nhau.

Có hai cách phân bố điện tử hóa trị chủ yếu để tạo thành hai loại liên kết chính là liên kết ion và liên kết cộng hóa trị.

So sánh liên kết ion và liên kết cộng hóa trị

Loại liên kết	Ion	Cộng hóa trị
Cách phân bố	Điện tử hóa trị thuộc về nguyên tố có độ âm điện lớn hơn	Điện tử hóa trị được sử dụng chung cho cả hai nguyên tử
Vị trí của điện tử	Thuộc về một nguyên tử	Nằm giữa hai nguyên tử
Lực liên kết	Tĩnh điện ion	Tĩnh điện cộng hóa trị
Cường độ liên kết	Mạnh	Mạnh
Sử dụng chủ yếu	Hóa Vô cơ	Hóa Hữu cơ

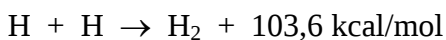
3.1.2 Liên kết dưới quan điểm nhiệt động lực hóa học

Trong một thời gian dài trước đây, người ta không giải thích được tại sao lại có thể chuyển hóa chất này thành chất kia một cách dễ dàng mà khó, thậm chí không thể, tiến hành quá trình ngược lại.

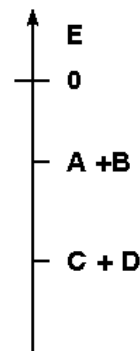
Bằng cách vay mượn các quan điểm của ngành nhiệt động lực học, người ta xác định được động lực của các quá trình hóa học chính là chênh lệch năng lượng tự do của hệ phản ứng trước và sau khi phản ứng.

Hệ sẽ càng bền khi năng lượng tự do của hệ càng thấp. Phản ứng chỉ tự xảy ra khi có sự giảm năng lượng của hệ.

Ví dụ: khi các nguyên tử H phản ứng với nhau tạo thành H₂



Hệ hình thành (1 mol phân tử H₂) có năng lượng nhỏ hơn hệ ban đầu (2 mol nguyên tử H) là 103,6 kcal.



Phần giảm năng lượng tự do này được hình thành là do sự biến đổi của các liên kết khi chuyển hóa từ các tác chất thành sản phẩm.

Theo quy ước của nhiệt động lực học, liên kết càng bền nếu năng lượng liên kết càng âm, nghĩa là càng nhỏ.

Điều này có nghĩa là nếu các liên kết mới được hình thành trong sản phẩm có năng lượng càng âm so với các liên kết cũ trong tác chất thì sản phẩm càng bền.

Thực tế thì các nhà hóa học hay sử dụng giá trị tuyệt đối của năng lượng liên kết nên lại thường nói rằng liên kết càng bền khi năng lượng liên kết càng lớn. Do đó, cần lưu ý điều này để tránh các nhầm lẫn đáng tiếc.

3.1.3 Các thông số đặc trưng cho liên kết

3.1.3.1 Năng lượng liên kết (E)

Năng lượng liên kết E (kcal.mol^{-1} , kJ.mol^{-1}) là năng lượng cần thiết để cắt đứt liên kết thành các nguyên tử cô lập. Năng lượng liên kết càng lớn thì liên kết càng bền.

3.1.3.2 Độ dài liên kết (d)

Độ dài liên kết d ($\sim 10^{-10}\text{m} = 1\text{\AA}$) là khoảng cách cân bằng giữa 2 hạt nhân của 2 nguyên tử liên kết với nhau. Độ dài liên kết càng ngắn thì liên kết càng bền.

3.1.3.3 Độ bội liên kết

Độ bội liên kết là số liên kết hình thành giữa hai nguyên tử đang xét. Độ bội liên kết tăng thì độ dài liên kết giảm.

Liên kết	Năng lượng liên kết (kJ/mol)	Độ dài liên kết (Angstrom)	Độ bội liên kết
C–C	347	1,54	1
C=C	614	1,34	2
C≡C	839	1,20	3

3.1.3.4 Góc liên kết

Khi một nguyên tử đồng thời liên kết với nhiều nguyên tử khác, góc liên kết là góc tạo thành bởi hai liên kết. Biết được giá trị góc liên kết ta sẽ xác định được hình dạng của phân tử.

Ví dụ:

- Góc liên kết OCO trong phân tử CO_2 là $180^\circ \Rightarrow$ phân tử CO_2 có cấu trúc thẳng hàng
- Góc liên kết HCH trong phân tử CH_4 có giá trị $109^\circ 28' \Rightarrow$ phân tử CH_4 phải có cấu trúc tứ diện đều. Nguyên tử C nằm ở vị trí tâm của tứ diện còn 4 nguyên tử H nằm ở 4 đỉnh tứ diện.

3.2 Vài nét về sự phát triển của các lý thuyết về liên kết hóa học

Tính chất của các chất phụ thuộc vào bản chất của liên kết hóa học và cách sắp xếp các nguyên tử trong chất. Do đó việc tìm hiểu bản chất và đưa ra mô hình mô tả tính chất của liên kết hóa học là việc làm vô cùng cần thiết.

Đã có nhiều lý thuyết được đưa ra, tuy nhiên chưa có một lý thuyết nào có thể giải thích hoàn chỉnh tính chất của tất cả các loại liên kết hóa học. Mỗi lý thuyết đều có một số ưu khuyết điểm riêng. Do đó, ta phải sử dụng những lý thuyết thích hợp cho từng điều kiện cụ thể.

Trước thế kỷ 20, khi lý thuyết về cấu trúc lớp vỏ điện tử của nguyên tử chưa hình thành, đã có nhiều lý thuyết giải thích bản chất của liên kết hóa học ví dụ như “Thuyết lực hấp dẫn” của Bergmann, Berthollet; “Thuyết điện hóa” của Berzelius; “Thuyết Hóa Trị” của Frankland; tuy nhiên những thuyết này đều tỏ ra có nhiều khiếm khuyết nên đã không được áp dụng rộng rãi.

Cùng với sự phát triển của các hiểu biết về cấu tạo nguyên tử vào đầu thế kỷ 20, các lý thuyết có giá trị về liên kết hóa học lần lượt ra đời.

Năm 1916, dựa trên quan niệm về cấu hình điện tử Lewis đưa ra “**Thuyết bát tử**” để giải thích liên kết hóa học. Theo thuyết này khi các nguyên tử tương tác với nhau thì lớp điện tử ngoài cùng của chúng sẽ thay đổi để đạt cấu hình bền của khí trơ gồm 8 điện tử. Mỗi liên kết hóa học trong trường hợp này được thực hiện bằng một cặp điện tử trao đổi giữa 2 nguyên tử tương tác. Nếu cặp điện tử đồng thời thuộc về cả 2 nguyên tử tương tác thì liên kết được gọi là **liên kết cộng hóa trị**, còn nếu cặp điện tử chỉ thuộc về một nguyên tử tương tác thì liên kết được gọi là **liên kết ion**.

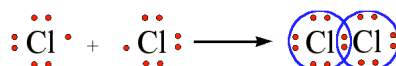
Ví dụ:

NaCl hình thành do: Na ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$) nhường cho Cl một điện tử để tạo thành Na^+ có cấu hình ($1s^2 2s^2 2p^6$); Cl ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$) nhận từ Na một điện tử để tạo thành Cl^- có cấu hình ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$)

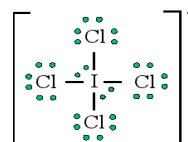
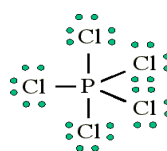
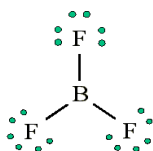
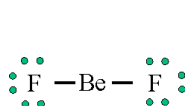
Na^+ và Cl^- sẽ tương tác với nhau bằng lực hút tĩnh điện để tạo thành liên kết hóa học



Cl_2 được hình thành do 2 nguyên tử Cl góp chung điện tử để cùng có lớp vỏ ngoài cùng bão hòa 8 điện tử.



Thuyết bát tử tuy đơn giản nhưng không giải thích được bản chất của sự tạo thành liên kết cũng như các đặc trưng của liên kết (như độ bền liên kết, góc của liên kết). Do đó, thuyết bát tử đã không giải thích được sự tồn tại của các hợp chất có số điện tử lẻ như NO, NO_2 , ...; các hợp chất mà xung quanh nguyên tử có nhiều hoặc ít hơn 8 điện tử.



Đối với trường hợp ion cũng vậy, các kim loại chuyển tiếp thường không có cấu hình bát bộ như Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^+ , Cu^{2+} , ...

Thuyết liên kết hóa học hiện đại được xây dựng dựa trên lý thuyết cơ học lượng tử về cấu tạo nguyên tử – phân tử. Do không thể giải được chính xác phương trình Schrodinger của hệ phân tử vì quá phức tạp nên người ta phải sử dụng các phương pháp gần đúng. Hai phương pháp được sử dụng rộng rãi là: Phương pháp VB (Valence Bond) của Heitler, London, Pauling, Slater và Phương pháp MO (Molecular Orbital) của Mulliken, Hund.

Năm 1927, W. Heitler, F. London xây dựng phương pháp VB (còn gọi là “**Thuyết liên kết hóa trị**”) trên cơ sở áp dụng kết quả của hóa học lượng tử và đưa ra khái niệm “xen phủ vân đạo”. Theo thuyết này **liên kết hóa học được hình thành do sự xen phủ của các vân đạo nguyên tử của các nguyên tử**. Về sau L. Pauling và J. C. Slater (năm 1931) bổ sung thêm khái niệm “lai hóa vân đạo” giúp cho thuyết liên kết hóa trị giải thích được đa số các tính chất của liên kết cộng hóa trị như hình dạng phân tử, độ bội liên kết, độ bền liên kết. Tuy nhiên thuyết liên kết hóa trị có nhiều khuyết điểm, đặc biệt là không giải thích được các tính chất từ cũng như phổ điện tử của các phân tử.

Năm 1931, Hund, Mulliken, xây dựng phương pháp MO (còn gọi là “**Thuyết vân đạo phân tử**”) để bổ sung cho những khiếm khuyết trên. Thuyết MO dựa trên sự mở rộng khái niệm hàm sóng cho trường hợp phân tử.

Phân tử là hệ phức tạp gồm nhiều hạt nhân và nhiều điện tử tương tác với nhau, do đó theo cơ học lượng tử ta chỉ có thể nói về hàm sóng chung của cả hệ phân tử mà không thể nói về trạng thái riêng rẽ của từng hạt cấu thành.

Cũng giống như trạng thái của nguyên tử nhiều điện tử được mô tả dưới dạng tập hợp các vân đạo nguyên tử, trạng thái của phân tử nhiều điện tử cũng được mô tả bởi các Vân đạo phân tử. Trạng thái của toàn bộ phân tử được xác định bởi trạng thái của tất cả các điện tử trong phân tử nghĩa là được xác định bởi một bộ các vân đạo (hàm sóng) phân tử Ψ có chứa điện tử.

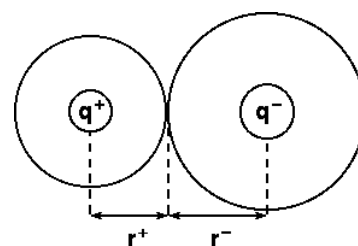
Giải phương trình sóng cho hệ phân tử ta sẽ xác định được các hàm sóng Ψ (gọi là vân đạo phân tử) qua đó xác định được trạng thái của các điện tử trong phân tử từ đó giải thích được tính chất cũng như bản chất của liên kết giữa các nguyên tử trong phân tử.

3.3 Liên kết ion

Mô hình liên kết ion

Liên kết ion được hình thành khi các điện tử hóa trị của các nguyên tử tham gia liên kết thuộc về nguyên tố có độ âm điện cao hơn.

- Nguyên tử cho điện tử là kim loại tạo thành cation
- Nguyên tử nhận điện tử là phi kim tạo thành anion
- Mỗi cation được coi là một điện tích điểm vật lý có điện tích q^+ và bán kính r^+ .
- Mỗi anion được coi là một điện tích điểm vật lý có điện tích là q^- và bán kính r^- .



Lực tương tác giữa các ion là lực tĩnh điện.

3.3.1 Điều kiện hình thành liên kết ion

Khả năng tạo thành liên kết ion của các nguyên tố thể hiện ở khả năng tạo thành ion của chúng.

Đối với các ion đơn giản 1 nguyên tử, khả năng này được đánh giá dựa trên năng lượng ion hóa và ái lực điện tử của nguyên tố. Các nguyên tố có năng lượng ion hóa nhỏ dễ tạo thành ion dương. Các nguyên tố có ái lực điện tử lớn dễ tạo thành ion âm.

Như vậy, **liên kết ion thường tạo thành giữa kim loại có số oxi hóa ≤ 3 với một phi kim.**

Ngoài liên kết ion giữa các ion đơn giản, liên kết ion còn tạo thành giữa các ion phức tạp.

Ví dụ: trong hợp chất Na_2SO_4 , Na^+ liên kết với SO_4^{2-} bằng liên kết ion còn bên trong ion SO_4^{2-} các nguyên tử S và O liên kết với nhau bằng liên kết cộng hóa trị.

Thực tế không có liên kết ion 100%. Trong một liên kết giàu tính ion nhất thì mật độ điện tử cũng thuộc một phần về ion dương chứ không mất hẳn về cho ion âm. Điều này có thể giải thích do hiện tượng phân cực hóa lẫn nhau giữa các ion trái dấu (xem mục 3.4.4).

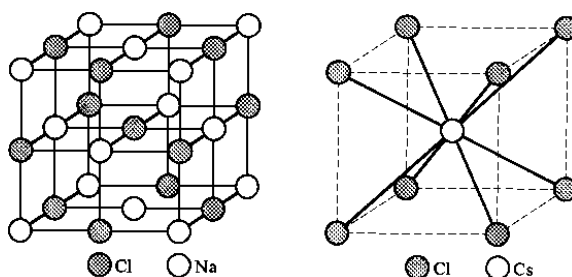
3.3.2 Tính chất của liên kết ion

Do bản chất của lực liên kết là lực tĩnh điện nên liên kết ion có 2 tính chất chính là:

- **Bất định hướng:** Tính bất định hướng khiến cho một ion hút các ion ngược dấu theo mọi phương là như nhau nên các ion có thể liên kết với các ion trái dấu theo bất kỳ phương nào.
- **Bất bão hòa:** Tính bất bão hòa khiến cho một ion hút các ion ngược dấu với một số lượng tối đa, ngoại trừ hiệu ứng lập thể làm hạn chế lượng ion trái dấu có thể bao quanh ion đó.

Hệ quả là sự phân bố trong không gian của các ion chủ yếu phụ thuộc vào kích thước và điện tích của các ion.

Do tính bất định hướng và bất bão hòa của liên kết ion nên các hợp chất ion tạo thành các tinh thể ion chứ không tạo thành phân tử riêng lẻ. Các phân tử chỉ có thể tồn tại ở trạng thái hơi tại nhiệt độ cao. Ví dụ ở 1440°C mới có phân tử NaCl .



Tinh thể NaCl và tinh thể CsCl

3.3.3 Độ bền liên kết ion

Đối với liên kết ion, năng lượng liên kết không tính riêng cho từng tương tác giữa hai ion trái dấu mà tính chung cho cả một mạng lưới, giá trị này được gọi là **năng lượng mạng lưới**.

Năng lượng mạng lưới của một hợp chất ion được định nghĩa là năng lượng tỏa ra khi tạo thành 1 mol tinh thể hợp chất ion từ các ion riêng lẻ ở thể khí.

Năng lượng mạng lưới được tính theo biểu thức:
$$U_{\text{ml}} = -k \frac{(q^+ \times q^-) e^2}{(r^+ + r^-)} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

- Trong đó:
- k hệ số tỉ lệ
 - q^+, q^- điện tích của cation và anion
 - r^+, r^- bán kính của cation và anion
 - n hệ số đẩy Born, $n > 1$, n phụ thuộc vào cấu hình điện tử của ion; được xác định từ độ chịu nén và tính chất quang học của tinh thể.

Các giá trị của n theo cấu hình điện tử của ion

Cấu hình điện tử	He	Ne	Ar	Kr	Xe
n	5	7	9	10	12

Độ bền liên kết ion càng lớn khi các cation và anion có:

- Điện tích càng lớn nghĩa là khi q^+ và $q^- \uparrow$
- Bán kính càng nhỏ nghĩa là khi r^+ và $r^- \downarrow$

Yếu tố điện tích q^+ và q^- quan trọng hơn do yếu tố điện tích biến thiên lớn và theo tích số của 2 điện tích.

Yếu tố bán kính r^+ và r^- không quan trọng bằng do yếu tố bán kính biến thiên nhỏ và theo tổng số của bán kính cation và anion.

Ví dụ: Xét sự biến đổi của năng lượng tương tác tĩnh điện của hợp chất $A^I X^I$ có bán kính của cation và anion đều là 1 khi tăng điện tích của anion lên gấp đôi và khi giảm bán kính của anion còn một nửa.

Điện tích và bán kính	$q^- = -1, r^- = 1$	$q^- = -2, r^- = 1$	$q^- = -1, r^- = 0,5$
Năng lượng tĩnh điện	$U = k \frac{(1 \times 1)e^2}{(1+1)}$	$U = k \frac{(1 \times 2)e^2}{(1+1)}$	$U = k \frac{(1 \times 1)e^2}{(1+0,5)}$
Giá trị tương đối	A	2A	1,33A

Năng lượng mạng lưới của một số hợp chất ion

Hợp chất	LiF	LiI	NaF	NaCl	NaI	KF	KBr	KI	MgF ₂	MgO
Năng lượng mạng (kJ/mol)	1024	744	911	788	693	815	682	641	2910	3938

3.4 Liên kết cộng hóa trị

3.4.1 Thuyết liên kết hóa trị

3.4.1.1 Các luận điểm cơ sở của thuyết VB

Quan điểm của Lewis có hạn chế là không giải thích được về độ bền hóa học, tính định hướng và hình dạng của phân tử.

Để giải quyết vấn đề này, thuyết liên kết hóa trị được phát triển với những luận điểm sau:

Luận điểm 1:

Liên kết cộng hóa trị được hình thành do sự ghép đôi 2 điện tử có spin đối song khi có sự xen phủ của 2 vân đạo nguyên tử. Vì vậy điện tử liên kết có tính chất định xứ trong vùng giữa hai hạt nhân.

- Sự xen phủ có hiệu quả tạo liên kết khi độ xen phủ $S > 0$.
- Sự xen phủ có hiệu quả âm khi độ xen phủ $S < 0$.
- Sự xen phủ không có hiệu quả khi độ xen phủ $S = 0$.

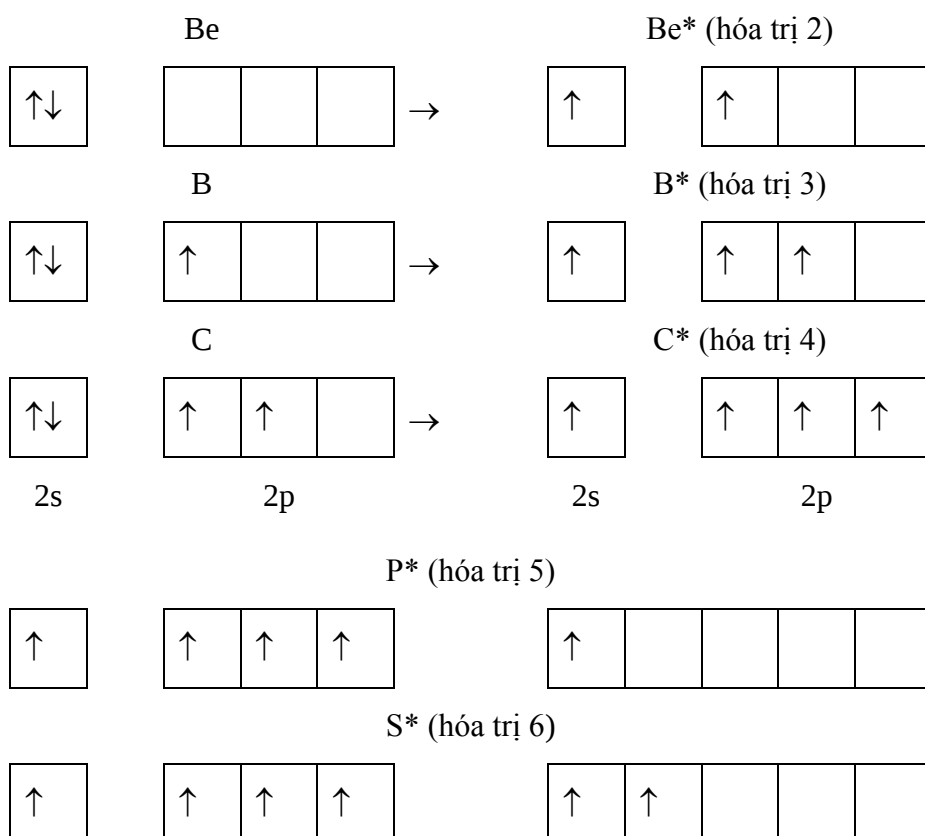


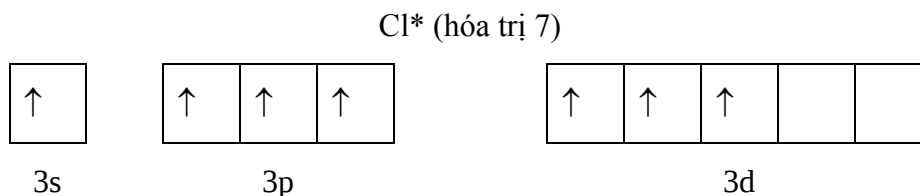
Lực liên kết cộng hóa trị mang bản chất điện do điện tích âm của điện tử liên kết kéo 2 hạt nhân mang điện tích dương lại gần nhau.

Luận điểm 2:

Hóa trị của một nguyên tố sẽ bằng số điện tử độc thân có thể có của nguyên tố đó khi ở trạng thái cơ bản hay kích thích. Trạng thái kích thích làm tăng số điện tử độc thân của nguyên tử.

Ví dụ: Be, B, C, P, S, Cl





Luận điểm 3:

Liên kết càng bền khi mức độ xen phủ các vân đạo càng lớn (mật độ điện tử giữa hai hạt nhân là lớn nhất)

Mức độ xen phủ phụ thuộc vào: hình dạng, kích thước, năng lượng của các vân đạo, hướng xen phủ và kiểu xen phủ giữa chúng.

3.4.1.2 Tính chất của liên kết cộng hóa trị theo VB

Liên kết cộng hóa trị có 2 tính chất đặc trưng là:

- **Định hướng:** Các nguyên tử liên kết với nhau theo các phương xác định sao cho sự xen phủ là lớn nhất.
- **Bão hòa:** Một nguyên tử liên kết với một lượng xác định các nguyên tử khác tùy vào số lượng vân đạo hóa trị và electron hóa trị của nguyên tử.

3.4.1.3 Độ bền liên kết cộng hóa trị theo VB

Độ bền liên kết cộng hóa trị càng lớn khi thỏa mãn các Yếu tố

- Hai vân đạo liên kết có năng lượng gần nhau: Đồng năng
- Độ xen phủ giữa hai vân đạo càng lớn: Xen phủ
- Mật độ điện tử trong vùng xen phủ càng lớn: **Mật độ**

Trong đó, yếu tố mật độ quan trọng nhất do lượng điện tích âm của điện tử như là keo kết dính hai hạt nhân mang điện tích dương.

Hệ quả là các nguyên tố thuộc chu kỳ nhỏ 2 và 3 tạo hợp chất với liên kết cộng hóa trị bền vững hơn các nguyên tố thuộc chu kỳ lớn 4, 5, ...

3.4.1.4 Liên kết cộng hóa trị-cho nhận theo VB

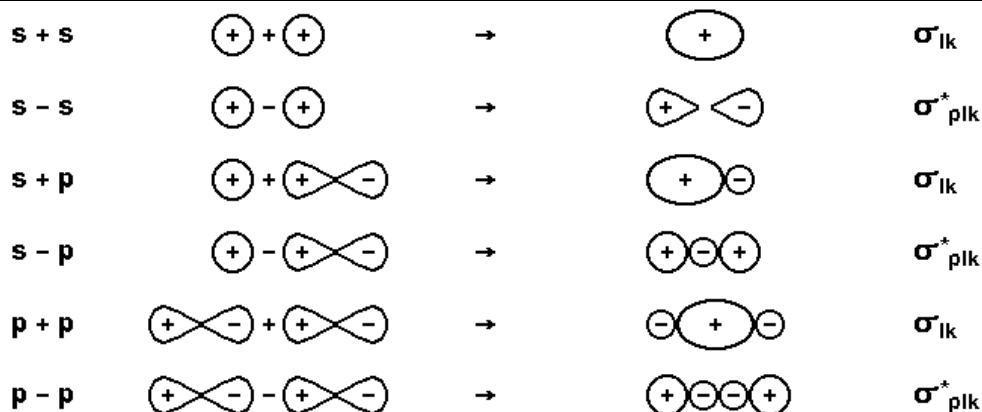
Trong trường hợp một nguyên tử có đôi điện tử tự do và nguyên tử còn lại có vân đạo trống (như NH_3 và H^+) thì liên kết cộng hóa trị được thực hiện bằng cách xen phủ hai vân đạo liên kết nhưng đôi điện tử chỉ do một nguyên tử cung cấp.

Liên kết như vậy cũng được gọi là liên kết cộng hóa trị-cho nhận hay liên kết phối trí theo Lewis.

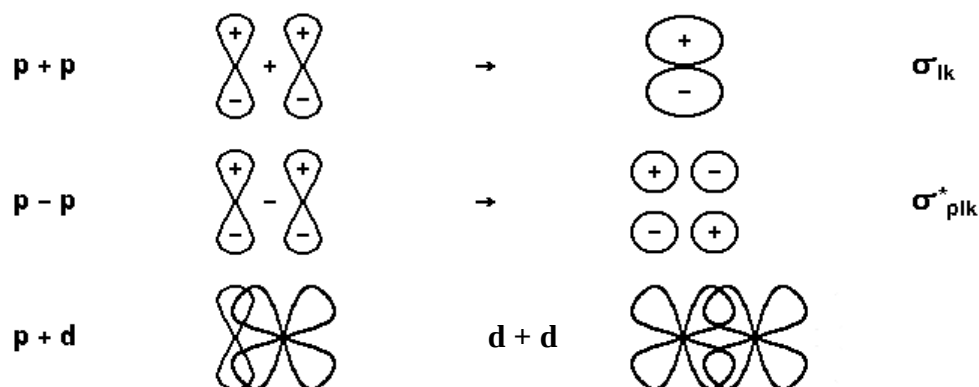
Kết quả là **hóa trị tối đa của một nguyên tử bằng số vân đạo hóa trị** có khả năng tham gia tạo liên kết của nguyên tử đó.

3.4.1.5 Các loại liên kết

Liên kết σ là liên kết hình thành do sự xen phủ dọc theo trục đối xứng của vân đạo nguyên tử. Hàm sóng chung có dạng và dấu đối xứng qua trục liên nhân.



Liên kết π là liên kết hình thành do sự xen phủ phía bên của trục đối xứng của vân đạo nguyên tử. Hàm sóng chung có dạng đối xứng qua trục liên nhân nhưng bất đối xứng về dấu.



3.4.1.6 Tính định hướng của liên kết cộng hóa trị và hình dạng của phân tử

Liên kết cộng hóa trị được phân bố theo các phương sao cho sự xen phủ là cực đại.

Vì vậy hình dạng của các vân đạo tham gia liên kết có ảnh hưởng quyết định đến hình dạng của phân tử.

3.4.1.6.1 Phân tử 2 nguyên tử

Trường hợp liên kết s-s: Các vân đạo có đối xứng cầu nên độ xen phủ chỉ phụ thuộc vào khoảng cách giữa 2 hạt nhân mà không phụ thuộc vào hướng liên kết.

Trường hợp liên kết s-p: Độ xen phủ là cực đại khi trục liên nhân trùng với trục của vân đạo p tham gia liên kết.

Trường hợp liên kết p-p: Độ xen phủ là cực đại khi trục liên nhân trùng với trục của cả 2 vân đạo p tham gia liên kết.

Độ bền liên kết cộng hóa trị tỉ lệ với độ xen phủ. Nếu quy ước độ xen phủ s-s là 1, ta có:

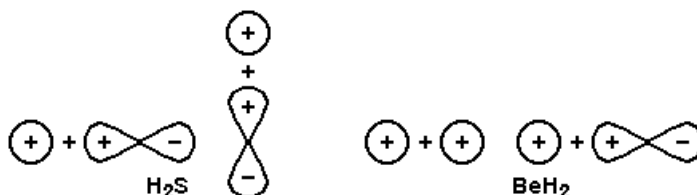
Loại liên kết	s-s	s-p	p-p
Độ xen phủ	1	$\sqrt{3}$	3



3.4.1.6.2 Phân tử 3 nguyên tử

Ví dụ phân tử H_2S có cơ cấu góc được hình thành bằng 2 liên kết s-p của (a) 2 vân đạo s của 2 hydro và (b) 2 vân đạo p vuông góc của lưu huỳnh.

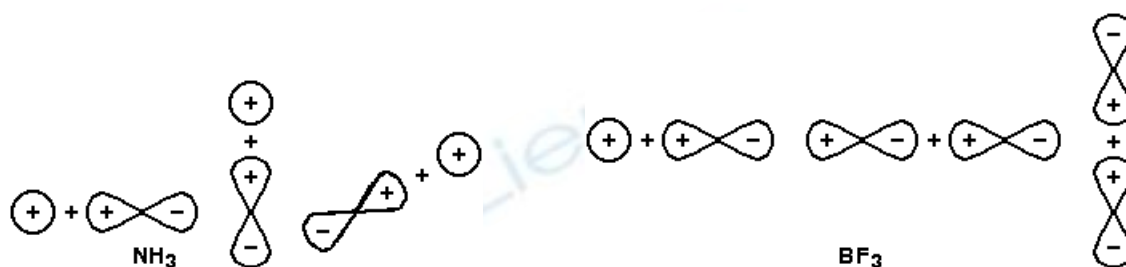
Góc liên kết thực tế là 92° do liên kết S–H phân cực làm 2 hydro tích điện dương và đẩy nhau.



Ví dụ phân tử BeH_2 có cơ cấu thẳng hàng được hình thành bằng 2 liên kết s–s và s–p của (a) 2 vân đạo s của 2 hydro và (b) 1 vân đạo s và 1 vân đạo p của lưu huỳnh. Chưa thể giải thích được một cách thỏa đáng cơ cấu này.

3.4.1.6.3 Phân tử 4 nguyên tử

Ví dụ phân tử NH_3 có cơ cấu tháp được hình thành bằng 3 liên kết s–p của (a) 3 vân đạo s của hydro và (b) 3 vân đạo p vuông góc của lưu huỳnh. Góc liên kết thực tế là $104,5^\circ$ được giải thích là do liên kết N–H phân cực khiến cho 3 hydro tích điện dương và đẩy nhau.



Ví dụ phân tử BF_3 có cơ cấu tam giác phẳng được hình thành bằng 3 liên kết s–p và p–p của (a) 3 vân đạo p của 3 fluor và (b) 1 vân đạo s và 2 vân đạo p của bor. Chưa thể giải thích được một cách thỏa đáng cơ cấu này.

3.4.1.6.4 Phân tử nhiều hơn 4 nguyên tử

Các phân tử như CH_4 , PF_5 , SF_6 ,... lần lượt có cơ cấu tứ diện, tháp đôi tam giác, bát diện,... Chưa thể giải thích được một cách thỏa đáng cơ cấu này.

3.4.1.7 Thuyết lai hóa

3.4.1.7.1 Nguyên tắc lai hóa

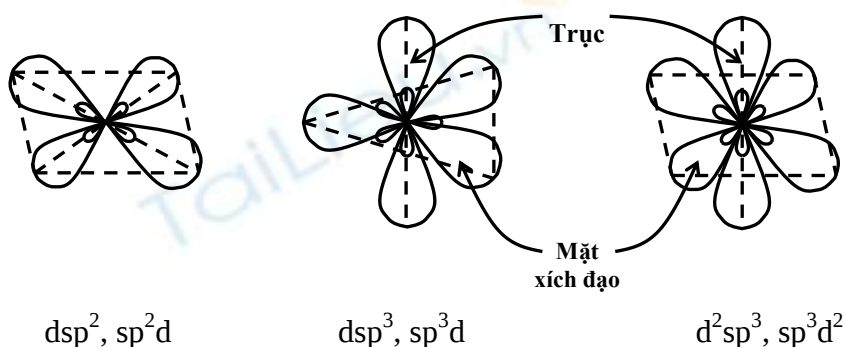
Để giải thích được một cách thỏa đáng các cơ cấu của BeH_2 , BF_3 , CH_4 ,... Pauling và Slater bổ sung thêm khái niệm lai hóa vào thuyết VB.

Theo thuyết lai hóa, các nguyên tử khi liên kết có thể tổ hợp tuyến tính n vân đạo hóa trị lại thành n vân đạo lai hóa (hybrid orbital) có năng lượng, hình dạng, kích thước giống nhau để liên kết thuận lợi và phân tử có năng lượng thấp nhất.

3.4.1.7.2 Các kiểu lai hóa thông thường

Kiểu lai hóa	Các vân đạo tham gia lai hóa	Hình dạng của các vân đạo lai hóa	Thí dụ
sp	s + p	thẳng hàng	BeH_2
sp^2	s + 2p	tam giác	BF_3

sp^3	$s + 3p$	tứ diện	CH_4
dsp^2, sp^2d	$d + s + 2p$	vuông phẳng	$PtCl_4^{2-}$
dsp^3, sp^3d	$s + 3p + d$	lưỡng tháp tam giác	PF_5
d^2sp^3, sp^3d^2	$2d + s + 3p$	bát diện	SF_6



3.4.1.7.3 Điều kiện lai hóa bền

Trạng thái lai hóa sẽ càng bền khi thỏa mãn các

- Các vân đạo lai hóa có năng lượng gần nhau:
- Mật độ điện tử của các vân đạo nguyên tử tham gia lai hóa càng lớn:
- Độ xen phủ khi sử dụng vân đạo lai hóa tạo liên kết với các nguyên tử khác càng lớn:

Yếu tố

Đồng năng

Mật độ

Xen phủ

3.4.1.7.4 Phương pháp xác định trạng thái lai hóa của nguyên tử trung tâm

Để xác định trạng thái lai hóa của nguyên tử trung tâm cần phải biết tổng số cặp điện tử (T) gồm số liên kết σ và số cặp điện tử hóa trị tự do (L) xung quanh nguyên tử trung tâm.

Mỗi nguyên tử liên kết với nguyên tử trung tâm đóng góp 1 điện tử vào nguyên tử trung tâm. Riêng oxi và lưu huỳnh không đóng góp điện tử. Do đó cách xác định T như sau:

- Đối với phân tử trung hòa điện AB_i ($i > 1$):

$$T = (\sigma + L) = \frac{\text{Số điện tử tạo liên kết } \sigma + \text{Số điện tử hóa trị tự do}}{2} = \frac{\text{Số điện tử hóa trị của A} + i}{2}$$

- Đối với ion âm AB_i^{n-} ($i > 1$): $T = (\sigma + L) = \frac{\text{Số điện tử hóa trị của A} + i + n}{2}$

- Đối với ion AB_i^{n+} ($i > 1$): $T = (\sigma + L) = \frac{\text{Số điện tử hóa trị của A} + i - n}{2}$

Lưu ý: trường hợp phối tử B là O, S thì $i = 0$