

Chuyên đề: Liên kết Hydrogen và Tương tác Van der Waals

Trong hóa học, ngoài các liên kết hóa học mạnh (liên kết ion, liên kết cộng hóa trị) hình thành nên các phân tử, còn tồn tại các lực tương tác yếu hơn giữa các phân tử. Các lực này, tuy yếu, nhưng lại có vai trò quyết định đến các tính chất vật lí của chất như nhiệt độ sôi, nhiệt độ nóng chảy, độ tan, độ nhớt... Hai loại tương tác liên phân tử quan trọng nhất là liên kết hydrogen và tương tác Van der Waals.

I. Liên kết Hydrogen

1. Khái niệm

Liên kết hydrogen là một loại lực hút tĩnh điện yếu giữa nguyên tử hydrogen (đã liên kết cộng hóa trị với một nguyên tử có độ âm điện lớn như F, O, N) với một nguyên tử khác có độ âm điện lớn (như F, O, N) còn cặp electron hóa trị chưa liên kết.

- Kí hiệu: Dấu ba chấm (...)
- Bản chất: Là một trường hợp đặc biệt của tương tác lưỡng cực - lưỡng cực.
- Độ bền: Liên kết hydrogen yếu hơn nhiều so với liên kết cộng hóa trị (chỉ bằng khoảng 5-10% độ bền của liên kết cộng hóa trị) nhưng lại mạnh hơn đáng kể so với tương tác Van der Waals.

2. Điều kiện hình thành liên kết hydrogen

Để hình thành liên kết hydrogen, cần thỏa mãn đồng thời hai điều kiện sau:

1. Phân tử phải chứa nguyên tử hydrogen liên kết với một nguyên tử có độ âm điện lớn (thường là F, O, N). Liên kết này làm cho nguyên tử H trở nên rất linh động và mang một phần điện tích dương ($\delta+$).
2. Phân tử phải chứa một nguyên tử có độ âm điện lớn (F, O, N) và có ít nhất một cặp electron hóa trị chưa tham gia liên kết. Cặp electron này sẽ hút nguyên tử H ($\delta+$) của phân tử bên cạnh.

Công thức tổng quát: $X-H^{\delta+} \cdots Y^{\delta-}$

Trong đó:

- X và Y là các nguyên tử có độ âm điện lớn (F, O, N).
- Nét liền (-) biểu thị liên kết cộng hóa trị.
- Nét ba chấm (...) biểu thị liên kết hydrogen.

3. Phân loại liên kết hydrogen

Dựa vào vị trí hình thành, liên kết hydrogen được chia thành hai loại:

a. Liên kết hydrogen liên phân tử (Intermolecular hydrogen bond)

Đây là loại liên kết hydrogen được hình thành giữa các phân tử với nhau.

- **Giải thích:** Lực hút này làm các phân tử hút nhau mạnh hơn, khó tách rời nhau hơn.

- **Ví dụ 1: Giữa các phân tử nước (H₂O)**

Mỗi nguyên tử O trong nước còn 2 cặp electron tự do và liên kết với 2 nguyên tử H. Do đó, mỗi phân tử H₂O có thể tạo tối đa 4 liên kết hydrogen với các phân tử nước xung quanh. Điều này tạo ra một mạng lưới liên kết chằng chịt, khiến nước có nhiệt độ sôi cao bất thường so với các chất có phân tử khối tương tự.

Cấu trúc: $\text{H}-\text{O}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+} \cdots \text{O}^{\delta-}(\text{H}^{\delta+})_2$

- **Ví dụ 2: Giữa các phân tử ammonia (NH₃)**

Nguyên tử N có độ âm điện lớn và còn 1 cặp electron tự do, liên kết với 3 nguyên tử H. Các phân tử NH₃ tạo liên kết hydrogen với nhau.

Cấu trúc: $\text{H}_2\text{N}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+} \cdots \text{NH}_3$

- **Ví dụ 3: Giữa các phân tử hydrogen fluoride (HF)**

Do F có độ âm điện rất lớn, liên kết H-F phân cực mạnh, tạo ra liên kết hydrogen rất bền giữa các phân tử HF.

Cấu trúc: $\text{H}^{\delta+}-\text{F}^{\delta-} \cdots \text{H}^{\delta+}-\text{F}^{\delta-}$

b. Liên kết hydrogen nội phân tử (Intramolecular hydrogen bond)

Đây là loại liên kết hydrogen được hình thành bên trong một phân tử.

- **Giải thích:** Thường xảy ra ở các hợp chất hữu cơ có cấu trúc không gian phù hợp, khiến nguyên tử H và nguyên tử có độ âm điện lớn ở gần nhau.

- **Ví dụ 1: Phân tử o-nitrophenol**

Trong phân tử o-nitrophenol, nhóm -OH và nhóm -NO₂ ở vị trí ortho (cạnh nhau) trên vòng benzene. Nguyên tử H của nhóm -OH tạo liên kết hydrogen với nguyên tử O của nhóm -NO₂ trong cùng một phân tử, tạo thành một vòng

6 cạnh bền vững.

- **Ví dụ 2: Phân tử Salicylaldehyde**

Nguyên tử H của nhóm -OH tạo liên kết hydrogen với nguyên tử O của nhóm aldehyde (-CHO) trong cùng một phân tử.

4. Ảnh hưởng của liên kết hydrogen đến tính chất vật lí

Liên kết hydrogen làm tăng mạnh lực hút giữa các phân tử, dẫn đến những thay đổi đáng kể về tính chất vật lí.

- a. **Ảnh hưởng đến nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy**

Các chất có liên kết hydrogen liên phân tử có nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy cao hơn hẳn so với các chất có phân tử khối tương đương nhưng không có liên kết hydrogen.

- **Giải thích:** Để làm bay hơi hoặc nóng chảy một chất, cần cung cấp năng lượng để phá vỡ (hoặc làm suy yếu) lực hút giữa các phân tử. Vì liên kết hydrogen là một lực hút mạnh, cần nhiều năng lượng hơn để thắng được nó, do đó nhiệt độ sôi và nóng chảy tăng lên.

- **Ví dụ:**

Hãy so sánh nhiệt độ sôi của các hợp chất trong dãy hydride của các nguyên tố nhóm VA, VIA, VIIA.

Hợp chất (Nhóm VIA)	M (g/mol)	Nhiệt độ sôi (°C)	Ghi chú
H₂O	18	100	Có liên kết H
H ₂ S	34	-60	Không có liên kết H
H ₂ Se	81	-41	Không có liên kết H
H ₂ Te	130	-2	Không có liên kết H

Rõ ràng, H₂O có nhiệt độ sôi cao bất thường so với các chất còn lại trong dãy, dù phân tử khối nhỏ nhất. Nguyên nhân chính là do sự tồn tại của liên kết hydrogen bền vững giữa các phân tử nước.

b. Ảnh hưởng đến độ tan trong nước

Các chất có khả năng tạo liên kết hydrogen với nước thường tan tốt trong nước.

- **Giải thích:** Nước là một dung môi phân cực mạnh và có khả năng tạo mạng lưới liên kết hydrogen dày đặc. Khi một chất tan vào nước, các phân tử của chất đó phải xen vào giữa các phân tử nước. Nếu chất tan có thể tạo liên kết hydrogen với nước (ví dụ: alcohol, acid carboxylic, amine), sự tương tác này sẽ bù đắp cho năng lượng cần thiết để phá vỡ liên kết hydrogen giữa các phân tử nước, giúp quá trình hòa tan diễn ra dễ dàng.
- **Ví dụ 1: Ethanol (C₂H₅OH)** tan vô hạn trong nước vì nhóm -OH của ethanol có thể tạo liên kết hydrogen với các phân tử nước.
- **Ví dụ 2: Ammonia (NH₃)** tan rất tốt trong nước cũng do tạo được liên kết hydrogen với nước.

- **Ví dụ 3: Methane (CH_4)** không có liên kết hydrogen và là phân tử không phân cực, nên gần như không tan trong nước.

II. Tương tác Van der Waals

1. Khái niệm

Tương tác Van der Waals là một loại lực tương tác yếu giữa các phân tử, có bản chất là lực hút tĩnh điện. Nó tồn tại giữa tất cả các loại phân tử, kể cả các nguyên tử khí hiếm.

- **Bản chất:** Phát sinh do sự xuất hiện của các lưỡng cực tạm thời hoặc lưỡng cực cảm ứng.
- **Đặc điểm:** Lực này rất yếu và chỉ có tác dụng ở khoảng cách gần. Độ mạnh của nó phụ thuộc vào kích thước và hình dạng phân tử.

2. Nguồn gốc và phân loại

Tương tác Van der Waals là tên gọi chung cho ba loại lực:

1. **Lực khuếch tán London (Lực lưỡng cực tạm thời):** Đây là loại lực chính, tồn tại ở mọi phân tử. Do sự chuyển động không ngừng của các electron, tại một thời điểm nào đó, sự phân bố electron trong phân tử trở nên không đồng đều, tạo ra một lưỡng cực tạm thời. Lưỡng cực này lại cảm ứng lên phân tử bên cạnh, tạo ra một lưỡng cực cảm ứng, và chúng hút nhau.
2. **Lực lưỡng cực - lưỡng cực (Tương tác Keesom):** Xảy ra giữa các phân tử phân cực vĩnh viễn (như HCl , SO_2). Đầu dương của phân tử này sẽ hút đầu âm của phân tử kia.

3. **Lực lưỡng cực - lưỡng cực cảm ứng (Tương tác Debye):** Xảy ra giữa một phân tử phân cực vĩnh viễn và một phân tử không phân cực. Lưỡng cực vĩnh viễn sẽ cảm ứng lên phân tử không phân cực, làm nó xuất hiện lưỡng cực tạm thời và chúng hút nhau.

3. **Các yếu tố ảnh hưởng đến độ mạnh của tương tác Van der Waals**

a. **Kích thước phân tử (Số electron)**

Tương tác Van der Waals tăng khi kích thước và khối lượng phân tử tăng.

- **Giải thích:** Phân tử càng lớn, càng có nhiều electron. Đám mây electron càng lớn và linh động, càng dễ bị biến dạng để tạo thành các lưỡng cực tạm thời. Do đó, lực hút Van der Waals càng mạnh.

- **Ví dụ: So sánh nhiệt độ sôi của các khí hiếm**

Đi từ He đến Xe, số electron tăng, tương tác Van der Waals mạnh dần, làm nhiệt độ sôi tăng.

Khí hiếm	Số electron	Nhiệt độ sôi (°C)
He	2	-269
Ne	10	-246
Ar	18	-186
Kr	36	-153
Xe	54	-108

b. Hình dạng phân tử (Diện tích tiếp xúc)

Với các phân tử có cùng công thức phân tử (đồng phân) và cùng khối lượng, phân tử có hình dạng thẳng, dài sẽ có tương tác Van der Waals mạnh hơn phân tử có dạng hình cầu hoặc phân nhánh nhiều.

- **Giải thích:** Phân tử dạng thẳng có diện tích bề mặt lớn hơn, cho phép các phân tử tiếp xúc với nhau nhiều hơn, làm tăng tổng lực hút Van der Waals. Phân tử dạng cầu có diện tích tiếp xúc nhỏ nhất.
- **Ví dụ: So sánh nhiệt độ sôi của hai đồng phân pentane (C_5H_{12})**
 - **n-pentane (mạch thẳng):** $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$. Nhiệt độ sôi là $36.1^\circ C$.
 - **neopentane (mạch nhánh, dạng cầu):** $C(CH_3)_4$. Nhiệt độ sôi là $9.5^\circ C$.

Dù có cùng khối lượng phân tử, n-pentane có nhiệt độ sôi cao hơn đáng kể do diện tích tiếp xúc lớn hơn neopentane.

III. So sánh và Tổng kết

1. Bảng so sánh Liên kết Hydrogen và Tương tác Van der Waals

Tiêu chí	Liên kết Hydrogen	Tương tác Van der Waals
Bản chất	Lực hút tĩnh điện giữa $H^{\delta+}$ (liên kết với F, O, N) và một nguyên tử F, O, N khác. Là trường hợp đặc biệt của tương tác lưỡng cực-lưỡng cực.	Lực hút tĩnh điện yếu do sự hình thành các lưỡng cực tạm thời và cảm ứng.
Độ bền	Yếu hơn liên kết cộng hóa trị nhưng mạnh hơn tương tác Van der Waals (năng lượng từ 10-40 kJ/mol).	Rất yếu (năng lượng thường 10 kJ/mol).
Điều kiện	Cần nguyên tử H linh động và nguyên tử có độ âm điện lớn (F, O, N) còn cặp electron tự do.	Tồn tại giữa tất cả các loại phân tử.
Ảnh hưởng đến nhiệt độ sôi	Làm tăng nhiệt độ sôi một cách đột biến, bất thường.	Làm tăng nhiệt độ sôi một cách từ từ khi khối lượng phân tử hoặc diện tích tiếp xúc tăng.

2. Tổng kết về ảnh hưởng đến nhiệt độ sôi

Khi so sánh nhiệt độ sôi của các chất, ta xét theo thứ tự ưu tiên sau:

1. Ưu tiên 1: Xét sự tồn tại của liên kết hydrogen.

Chất nào có liên kết hydrogen liên phân tử, chất đó sẽ có nhiệt độ sôi cao vượt trội.

- **Ví dụ:** So sánh nhiệt độ sôi của $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ($M=46$, có liên kết H) và CH_3OCH_3 ($M=46$, không có liên kết H).

Nhiệt độ sôi của $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ là 78.37°C , trong khi của CH_3OCH_3 là -24°C . Sự chênh lệch cực lớn này là do $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ có liên kết hydrogen.

2. Ưu tiên 2: Nếu không có liên kết hydrogen, xét đến tương tác Van der Waals.

Khi các chất đều không có liên kết hydrogen, ta so sánh độ mạnh của tương tác Van der Waals.

- **So sánh khối lượng phân tử (M):** Chất nào có M lớn hơn, tương tác Van der Waals mạnh hơn, nhiệt độ sôi cao hơn. Ví dụ: F_2 ($M=38$, $T_s = -188^\circ\text{C}$) Cl_2 ($M=71$, $T_s = -34^\circ\text{C}$) Br_2 ($M=160$, $T_s = 59^\circ\text{C}$).
- **Nếu M xấp xỉ nhau, so sánh hình dạng phân tử:** Chất nào có mạch không phân nhánh, diện tích tiếp xúc lớn hơn thì có nhiệt độ sôi cao hơn. Ví dụ: n-pentane (36.1°C) > neopentane (9.5°C).