คม 101 หลักเคมี 1 ปีการศึกษา 1-2561

บทที่ 4 พันธะเคมี

หัวข้อ

1. บทนำ
2. พันธะไอออนิก
3. พันธะโคเวเลนต์
4. พันธะโลหะ
5. พันธะไฮโดรเจน
6. สรุป

สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้

เนื้อหาประกอบการสอน รายวิชา คม 101 หลักเคมี 1_อ.ดร. เพชรลดา กันทาดี
http://www.chemistry.mju.ac.th/wtms_document.aspx?blID=4114

1. บทนำ

- สารทุกชนิด (ยกเว้นก๊าซเฉื่อยหรือก๊าซหายาก) ไม่ได้อยู่เป็นอะตอมเดี่ยวในสภาวะปกติ แต่จะรวมตัวกันเป็นกลุ่มอะตอมจำนวนมากกว่าหนึ่งอะตอม และมีสมบัติแตกต่างไปจากอะตอมเดิม
- กลุ่มของอะตอมนี้ เรียกว่า **โมเลกุล** (มีทั้งโมเลกุลของธาตุบริสุทธิ์หรือของสารประกอบ)
- แรงยึดระหว่างอะตอมภายในโมเลกุล คือ **พันธะเคมี (chemical bond)**
- ดังนั้น **พันธะเคมี** หมายถึง **แรงดึงดูดระหว่างอะตอม โมเลกุล หรือไอออน ทำให้มีความเสถียรเพิ่มขึ้นกว่าเมื่ออยู่เป็นอะตอม โมเลกุล หรือไอออนเดี่ยว ๆ**
- ความรู้ทางด้านพันธะเคมี ทำให้สามารถอธิบายได้ว่า
  - เหตุใดโมเลกุลต่าง ๆ จึงมีจำนวนอะตอมในโมเลกุลแตกต่างกัน
  - เหตุใดอะตอมจึงรวมตัวในอัตราส่วนแตกต่างกัน
  - เหตุใดโมเลกุลต่าง ๆ จึงมีสมบัติแตกต่างกัน
  - เหตุใดโมเลกุลต่าง ๆ จึงมีโครงสร้างแตกต่างกัน

1. บทนำ

- ก๊าซเฉื่อยหรือก๊าซหายาก มีเสถียรภาพสูงและอยู่เป็นอะตอมเดี่ยวได้ในสภาวะปกติ เนื่องจากมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเต็มในชั้นนอก (ครบ 8 ตัว) นั่นคือ $ns^2\ np^6$ (ยกเว้น He ที่เป็น $1s^2$)
- อะตอมของธาตุอื่นจึงพยายามรวมตัวกันเพื่อให้มีจำนวนอิเล็กตรอนเต็มในชั้นนอก จะได้เสถียรเช่นเดียวกับก๊าซเฉื่อย
- การรวมตัวโดยเกิดพันธะเคมีกันเพื่อให้มีเสถียรภาพสูง อาจทำได้โดย

  (1) ถ่ายโอนอิเล็กตรอนวงนอก จากอะตอมหนึ่งไปยังอีกอะตอมหนึ่ง → **พันธะไอออนิก**

  (2) ใช้อิเล็กตรอนวงนอกร่วมกันระหว่างอะตอม → **พันธะโคเวเลนต์**
- นอกจากนี้ยังมีพันธะชนิดอื่นๆ รวมทั้งทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะแต่ละชนิด ซึ่งจะกล่าวถึงต่อไป

2. พันธะไอออนิก (Ionic bond)

- เรียกอีกชื่อหนึ่งว่า **พันธะไฟฟ้าสถิต** (electrostatic bond)
- เกิดจากการถ่ายโอนอิเล็กตรอนวงนอกจำนวนหนึ่งหรือมากกว่าหนึ่งตัว จากอะตอมหนึ่งไปยังอีกอะตอมหนึ่ง
- อะตอมที่เกิดพันธะระหว่างกันต้องมีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี (electronegativity, EN) ต่างกันมาก
- อิเล็กโตรเนกาติวิตี (EN) เป็นความสามารถของอะตอมในการดึง e^- ในพันธะเข้าหาตัวเอง
- อะตอมของธาตุที่มี EN ต่ำ จะให้ e^- แล้วกลายเป็นไอออนบวก (cation) อีกอะตอมหนึ่งเป็นธาตุที่มี EN สูง จะรับ e^- กลายเป็นไอออนลบ (anion) และดึงดูดกันด้วยแรงระหว่างประจุที่ต่างกัน เกิดเป็นสารประกอบ เรียกว่า **สารประกอบไอออนิก (ionic compound)**
- จากสมบัติของธาตุตามตารางธาตุ โลหะอัลคาไล (หมู่ IA) หรือโลหะอัลคาไลน์เอิร์ท (หมู่ IIA) ซึ่งมี EN ต่ำ จะเกิดพันธะไอออนิกได้ดีกับธาตุฮาโลเจน (หมู่ VIIA) ซึ่งมี EN สูง

2. พันธะไอออนิก (Ionic bond)

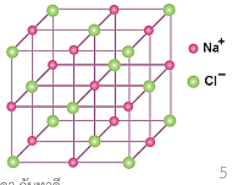
- ตัวอย่างเช่น การเกิดพันธะของ Na^+ (g) และ Cl^- (g) เกิดเป็น NaCl (s) และได้พลังงานแลตทิซ (lattice energy, U) ออกมา

^{11}Na ($1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$) $\longrightarrow$ Na^+ ($1s^2\ 2s^2\ 2p^6$) + e^- (ให้ e^-)

^{17}Cl ($1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5$) + e^- (รับ e^-) $\longrightarrow$ Cl^- ($1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$)

Na^+ (g) + Cl^- (g) $\longrightarrow$ NaCl (s) + lattice energy

- จะเห็นว่า ธาตุมีแนวโน้มให้หรือรับ e^- เพื่อให้มีโครงสร้าง e^- เหมือนก๊าซเฉื่อยซึ่งมีเสถียรภาพสูง อิเล็กตรอนวงนอกครบ 8 ตัว (ยกเว้น He ครบ 2 ตัว)
- **Lattice energy, U** เป็นพลังงานที่คายออกมาเมื่อไอออนบวกและไอออนลบในสภาวะก๊าซรวมตัวกันเกิดเป็นผลึกของแข็ง 1 โมล
- สารประกอบ NaCl ไม่ได้ประกอบด้วยโมเลกุลเดี่ยว ๆ แต่ประกอบด้วย Na^+ และ Cl^- เรียงสลับกันไป เป็นผลึกไอออนิก



2. พันธะไอออนิก (Ionic bond)

- **พลังงานที่เกี่ยวข้องในการเกิดสารประกอบไอออนิก**

พิจารณาปฏิกิริยาระหว่างโลหะ Na และก๊าซ Cl_2 เพื่อเกิดเป็นผลึก NaCl จะประกอบด้วย 5 ขั้นตอนและมีการเปลี่ยนแปลงพลังงาน ดังนี้

ขั้นที่ 1:	Na (s) $\longrightarrow$ Na (g)	ΔH_1 = + 108 kJ/mol (sublimation)
ขั้นที่ 2:	½ Cl2 (g) $\longrightarrow$ Cl (g)	ΔH_2 = + 121 kJ/mol (dissociation)
ขั้นที่ 3:	Na (g) $\longrightarrow$ Na^+ (g) + e^-	ΔH_3 = + 495 kJ/mol (ionization, IE)
ขั้นที่ 4:	Cl (g) + e^- $\longrightarrow$ Cl^- (g)	ΔH_4 = - 348 kJ/mol (electron affinity, EA)
ขั้นที่ 5:	Na^+ (g) + Cl^- (g) $\longrightarrow$ NaCl (s)	ΔH_5 = - 778 kJ/mol (lattice energy, U)

ดังนั้น **ปฏิกิริยารวม: Na (s) + ½ Cl_2 (g) $\longrightarrow$ NaCl (s) (formation of NaCl)**

$$\Delta H_f = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5$$

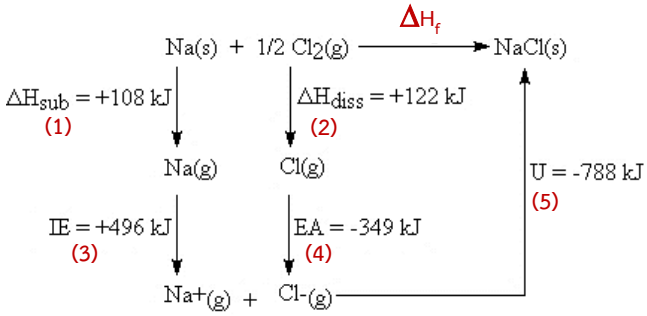
$$= 108 + 121 + 495 + (-348) + (-778) = -401 \text{ kJ/mol}$$

(พลังงานของปฏิกิริยารวม = ผลรวมของการเปลี่ยนแปลงพลังงานทุกขั้นตอน)

2. พันธะไอออนิก (Ionic bond)

- **พลังงานที่เกี่ยวข้องในการเกิดสารประกอบไอออนิก**

ปฏิกิริยาการเกิด NaCl (s) และการเปลี่ยนแปลงพลังงานแต่ละขั้น สามารถสรุปได้ดัง Born-Haber cycle ดังรูป



2. พันธะไอออนิก (Ionic bond)

- พลังงานแลตทิซ (Lattice energy, U) เกิดจากแรงดึงดูดระหว่างประจุของไอออนบวกและไอออนลบในผลึกของแข็ง อธิบายได้ด้วยกฎของคูลอมบ์ ดังนี้

$$\text{lattice energy (U)} = \frac{k\, Z_1\, Z_2}{d}$$

เมื่อ k = ค่าคงที่ของการจัดเรียงในผลึก (เป็นค่าเฉพาะของสารประกอบไอออนิกแต่ละชนิด)

Z_1, Z_2 = ค่าประจุของไอออนชนิดที่ 1 และ 2 ตามลำดับ

d = ระยะระหว่างจุดศูนย์กลางของไอออนทั้งสอง

- จะเห็นว่า lattice energy จะสูงมาก ถ้าประจุ Z_1 และ Z_2 มาก และระยะ d น้อย (ไอออนมีขนาดเล็กและอยู่ใกล้กัน)
- สารประกอบที่ anion ชนิดเดียวกัน แต่ cation ต่างกัน → U ↑ เมื่อขนาด cation ↓

เช่น $K^+ > Na^+ > Li^+$ → lattice energy LiF > NaF > KF

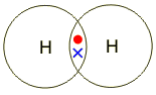
2. พันธะไอออนิก (Ionic bond)

- สารประกอบที่ cation ชนิดเดียวกัน แต่ anion ต่างกัน ก็ให้ผลทำนองเดียวกัน
- สารประกอบที่ไอออนมีประจุมากกว่า → ค่า U จะมากกว่า

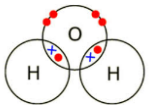
  เช่น lattice energy (U) $AlI_3 > MgI_2 > NaI$ (เนื่องจาก ประจุ $Al^{3+} > Mg^{2+} > Na^{+}$)
- สารประกอบไอออนิกส่วนใหญ่จะเป็นของแข็งที่อุณหภูมิห้องและมีจุดหลอมเหลวสูง
- สภาวะปกติของแข็งไอออนิกจะ**ไม่นำไฟฟ้า** เว้นแต่เกิดการหลอมเหลว เนื่องจากไอออนบวกและลบแยกห่างออกจากกัน
- นอกจาก NaCl แล้ว ตัวอย่างของสารประกอบไอออนิกอื่น ๆ เช่น CsBr, BaS, AgCl, KBr, AgI, CdS, MgO, LiCl ซึ่งมีโครงสร้างผลึกต่างกัน และพลังงานแลตทิซต่างกันเป็นค่าเฉพาะตัว
- บางครั้งจึงกล่าวได้ว่า พันธะไอออนิกเป็น**พันธะระหว่าง โลหะ-อโลหะ** เนื่องจากมีค่า EN ต่างกันมาก โดยโลหะจะเกิดเป็นไอออนบวก ส่วนอโลหะจะเกิดเป็นไอออนลบ แล้วดึงดูดกัน
- ไอออนบวกจะมีขนาดเล็กลง และไอออนลบจะมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อเทียบกับสภาวะที่เป็นอะตอมของมัน

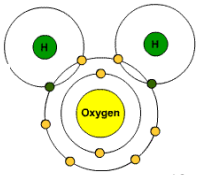
3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

- พันธะไอออนิก → อะตอมถ่ายโอนอิเล็กตรอนอย่างสมบูรณ์ เกิดเป็นไอออนบวกและลบ แรงยึดในพันธะเป็นแบบไฟฟ้าสถิต
- พันธะโคเวเลนต์ → เกิดจากการใช้อิเล็กตรอนร่วมกันระหว่างอะตอม เพื่อให้ต่างฝ่ายต่างมีอิเล็กตรอนวงนอกเต็มและเสถียรเหมือนก๊าซเฉื่อย
- อะตอมที่มาเกิดพันธะโคเวเลนต์กัน อาจเป็นอะตอมชนิดเดียวกัน (เช่น H_2, O_2, Cl_2) ซึ่งมีค่า EN เท่ากัน หรืออะตอมต่างชนิดกันแต่มีค่า EN ใกล้เคียงกันมาก (เช่น HCl, H_2O, SO_2, PCl_3)
- ตัวอย่างเช่น โมเลกุล H_2 → พันธะ H—H → e^- 2 ตัวมาจากแต่ละอะตอมและอยู่ร่วมกันระหว่างนิวเคลียสทั้งสอง



โมเลกุล H_2O → O นำ e^- วงนอกมาใช้ร่วมกับ H ทั้งสองอะตอม เกิดเป็นพันธะโคเวเลนต์ O—H 2 พันธะ





3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

- **ความมีขั้วและไม่มีขั้วของพันธะโคเวเลนต์**

อะตอมของธาตุชนิดเดียวกัน เช่น โมเลกุล H_2 หรือ F_2 เมื่อเกิด covalent bond นิวเคลียสของอะตอมทั้งสองจะดึงดูด e^- คู่ร่วมพันธะไว้ด้วยแรงเท่าๆ กัน → การกระจาย e^- สม่ำเสมอ → **พันธะโคเวเลนต์แบบไม่มีขั้ว (non-polar covalent bond)**

อะตอมของธาตุต่างชนิดกัน เช่น โมเลกุล HF เมื่อเกิด covalent bond นิวเคลียสของอะตอมที่มี electronegativity (EN) สูงกว่า จะดึงดูด e^- คู่ร่วมพันธะได้ดีกว่าอีกอะตอมหนึ่ง → การกระจายความหนาแน่น e^- ไม่เท่ากัน → **พันธะโคเวเลนต์แบบมีขั้ว (polar covalent bond)** โดย

อะตอมที่มี EN สูง มีกลุ่มหมอก e^- หนาแน่นกว่า จะแสดงสภาพคล้ายประจุลบ δ^-
อะตอมทีมี EN ต่ำ มีกลุ่มหมอก e^- เบาบางกว่า จึงแสดงสภาพคล้ายประจุบวก δ^+

$\overset{\delta^+\ \ \delta^-}{H - F}$ หรือ $H - F \rightarrow$

3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

- ความแรงของขั้วพันธะ → ขึ้นอยู่กับความแตกต่างของค่า EN ระหว่างอะตอมที่มาเกิดพันธะกัน → ΔEN มาก, มีขั้วมาก

เช่น พันธะ H – F (EN: H = 2.1, F = 4.0 → ΔEN = 1.9) มีขั้วมาก

พันธะ C – H (EN: C = 2.5, H = 2.1 → ΔEN = 0.4) มีขั้วน้อย

- โดยทั่วไปถ้า $\Delta EN \geq 2$ → ถือว่าเป็น ionic bond (เกิดเป็นประจุบวกและลบดึงดูดกัน) ถ้าต่ำกว่า 2 ถือเป็น polar covalent bond

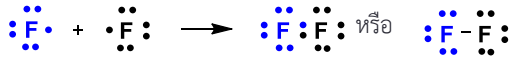
เช่น $CHCl_3$: พันธะ C – Cl (EN: C = 2.5, Cl = 3.0 → ΔEN = 0.5) → polar covalent bond

NaCl : พันธะ Na^+–Cl^- (EN: Na = 1.0, Cl = 3.2 → ΔEN = 2.0) → ionic bond

3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

- เมื่ออะตอมใช้ e^- ร่วมกันในการเกิดพันธะ → covalent bond → การเขียน Lewis structure จะแทนคู่ e^- ที่ใช้ร่วมกันด้วยจุด หรือแทนด้วยเส้น

  เช่น โมเลกุล H_2 → H : H หรือ H—H

  โมเลกุล F_2 →  หรือ

  หรือ F—F (ไม่แสดง lone pair e^-)

  จะเห็นว่า F แต่ละอะตอมจะมี valence e^- ครบ 8 ตาม octet rule

- บางโมเลกุลแต่ละอะตอมใช้ e^- ร่วมกันมากกว่า 1 คู่ → multiple bond

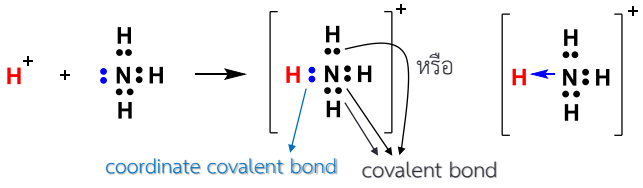
  เช่น O_2 →

  เช่น N_2 →

3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

- หากคู่อิเล็กตรอนที่ใช้ร่วมกันมาจากอะตอมหนึ่งให้แก่อีกอะตอมหนึ่งเพียงอย่างเดียว → เรียกว่า ***พันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์ (coordinate covalent bond)***

  เช่น โมเลกุล NH_4^+ → เกิดจาก NH_3 ให้อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวจากอะตอม N ให้แก่ H^+ ซึ่งไม่มีอิเล็กตรอน



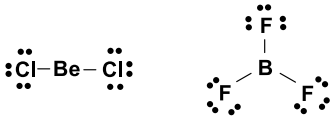
3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

- โมเลกุลหรือไอออนบางชนิด การสร้างพันธะโคเวเลนต์ไม่เป็นไปตาม octet rule (อิเล็กตรอนวงนอกไม่เท่ากับ 8) ได้แก่

(1) โมเลกุลที่มีจำนวนอิเล็กตรอนวงนอกรอบอะตอมหนึ่ง น้อยกว่า 8

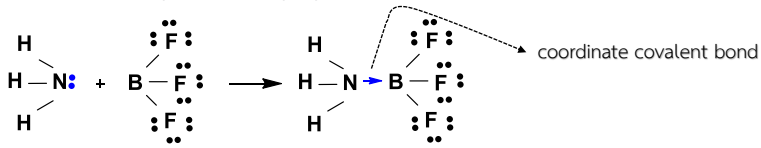
ได้แก่ สารประกอบของ Be และ B เช่น $BeCl_2$ (Be มี valence e^- = 4)

BF_3 (B มี valence e^- = 6)



โมเลกุลเหล่านี้ว่องไวต่อปฏิกิริยา โดยจัดเป็นกรดตามนิยามของลิวอิส (Lewis acid) ทำปฏิกิริยากับสารอื่นที่ให้คู่อิเล็กตรอน (Lewis base)

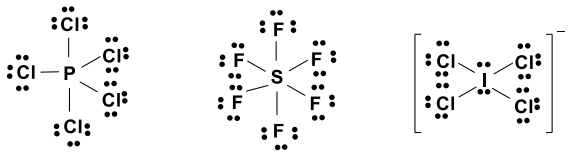
เช่น BF_3 ทำปฏิกิริยากับ NH_3 เกิดเป็น NH_3BF_3 (เพื่อให้แต่ละอะตอมเสถียรเป็นไปตาม octet rule)



3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

(2) โมเลกุลที่มีจำนวนอิเล็กตรอนวงนอกรอบอะตอมหนึ่ง มากกว่า 8

อะตอมของธาตุในคาบ 3 ขึ้นไป เมื่อเกิดเป็นสารประกอบโคเวเลนต์อาจมีอิเล็กตรอนวงนอกมากกว่า 8 ได้ เช่น PCl_5, SF_6, ICl_4^-



ตัวอย่างพิจารณา เช่น กรณีของ P เกิดเป็นสารประกอบคลอไรด์ได้ 2 ชนิด คือ PCl_3 และ PCl_5

PCl_3 แต่ละอะตอมมี valence e^- ครบ 8 → เป็นไปตาม octet rule

PCl_5 อะตอม P มี valence e^- รวมเท่ากับ 10 โดยมีการใช้อิเล็กตรอนใน d-orbital มาใช้ในการเกิดพันธะด้วย

3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

• **พารามิเตอร์ที่เกี่ยวกับพันธะเคมี**

(1) พลังงานสลายพันธะ (Bond dissociation energy)

- เป็นค่าที่ใช้วัดความแข็งแรงของพันธะ มักเขียนแทนด้วย D (x—y) สำหรับโมเลกุลที่มี 2 อะตอม
- พลังงานสลายพันธะเป็นพลังงานความร้อนที่ดูดเข้าไปในปฏิกิริยาเพื่อสลายพันธะ (ดูด E, ค่าเป็น +)

ตัวอย่างเช่น $H_2(g) \longrightarrow 2\,H(g)$ D (H—H) = 436 kJ mol^{-1}

$H_2O(g) \longrightarrow H(g) + OH(g)$ D (H—OH) = ΔH = 501 kJ mol^{-1}

- พลังงานสลายพันธะในโมเลกุลที่มี 2 อะตอมของธาตุแต่ละหมู่ จะมีแนวโน้มลดลงเมื่อเลขอะตอมสูงขึ้น (ขนาดอะตอมใหญ่ขึ้น จากบนลงล่าง) แต่ไม่แตกต่างกันมากถ้าจำนวนพันธะโคเวเลนต์เท่ากัน เช่น

H-F	570	C-F	450
H-Cl	432	C-Cl	330
H-Br	366	C-Br	270
H-I	298		

พลังงานสลายพันธะ (kJ mol^{-1})

3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

- โมเลกุลคู่หนึ่งๆ จะมีพลังงานสลายพันธะแตกต่างกันมาก ถ้า **จำนวนพันธะโคเวเลนต์** หรือ**อันดับพันธะ** (bond order) ไม่เท่ากัน เช่น

C-C	350	C-O	350	O-O	180	N-N	240
C=C	611	C=O	732	O=O	498	N≡N	945
C≡C	835						

พลังงานสลายพันธะ (kJ mol^{-1})

(2) ความยาวพันธะ (Bond dissociation energy)

- ระยะห่างระหว่างอะตอมที่สร้างพันธะกันจะไม่คงที่ เนื่องจากอะตอมเกิดการสั่นตลอดเวลา
- สามารถวัดระยะทางเฉลี่ยโดยใช้เทคนิคเฉพาะ เช่น การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ สเปกโทรสโคปี เป็นต้น
- ระยะทางระหว่างนิวเคลียสของอะตอมทั้งสองที่เหมาะสม เรียกว่า **ความยาวพันธะ** (bond length) → อะตอมทั้งสองเข้าใกล้กันจนมีพลังงานศักย์ต่ำสุด → มีแรงดึงดูดมากพอและโมเลกุลเสถียรมากที่สุด (ไม่ใกล้เกินไปจนเกิดแรงผลัก และไม่ไกลเกินไปจนไม่เกิดพันธะ)

3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

(2) ความยาวพันธะ (Bond dissociation energy) (ต่อ)

- ตัวอย่างความยาวพันธะเฉลี่ยชนิดต่างๆ (pm)

H-H	74	C-H	110	N-H	98	O-H	94	F-F	128
H-C	110	C-C	154	N-C	147	O-C	143	Cl-Cl	200
H-F	92	C-F	141	N-F	134	O-F	130	Br-Br	228
H-Cl	127	C-Cl	176	N-Cl	169	O-Cl	165	I-I	266
H-Br	142	C-Br	191	N-Br	184	O-Br	180	S-F	168
H-I	161	C-I	210	N-I	203	O-I	199	S-Cl	203
H-N	98	C-N	147	N-N	140	O-N	136	S-Br	218
H-O	94	C-O	143	N-O	136	O-O	132	S-S	208
H-S	132	C-S	181						
C=C	134	C≡C	121	C=O	122	O=O	112	N≡N	110

3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

(2) ความยาวพันธะ (Bond dissociation energy) (ต่อ)

- ความยาวพันธะ multiple bond < single bond

  พลังงานพันธะ multiple bond > single bond

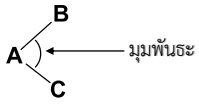
เช่น ความยาวพันธะคู่ O=O ใน O_2 กับ พันธะเดี่ยว O-O ใน H_2O_2

ความยาวพันธะ	121 pm	148 pm
พลังงานพันธะ	498 kJ/mol	213 kJ/mol

3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

(3) มุมพันธะ (Bond angle)

- มุมพันธะ คือ มุมที่เกิดจากอะตอมสองอะตอมทำกับอะตอมกลาง ดังรูป



- มุมพันธะเฉลี่ย ได้จากเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ หรือสเปกโทรสโคปี

- มุมพันธะเป็น factor ที่สำคัญในการบอกโครงสร้างโมเลกุล ตัวอย่างเช่น มุมพันธะของสารประกอบไฮไดรด์ของธาตุในหมู่เดียวกัน จะมีค่าใกล้เคียงกันและโครงสร้างเหมือนกัน

CH_4	109.5	NH_3	107.3	H_2O	104.5
SiH_4	109.5	PH_3	93.3	H_2S	92.2
GeH_4	109.5	AsH_3	91.8	H_2Se	91.0
SnH_4	109.5	SbH_3	91.3	H_2Te	89.5

มุมพันธะ H-X-H (องศา)

3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

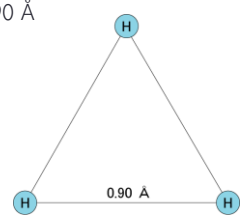
- **พันธะไม่ประจำที่และเรโซแนนซ์**

- พันธะโคเวเลนต์ที่กล่าวมา อิเล็กตรอนคู่หนึ่งยึดอะตอมเพียง 2 อะตอมเข้าด้วยกัน พันธะที่เกิดขึ้นเป็นพันธะประจำที่

- แต่มีโมเลกุลอีกจำนวนมากที่อิเล็กตรอนเพียงคู่เดียวอาจยึดอะตอมมากกว่า 2 อะตอมเข้าด้วยกัน

→ เรียกว่า **พันธะไม่ประจำที่** ตัวอย่างเช่น H_3^+ (trihydrogen cation)

ไฮโดรเจน 3 อะตอมใช้ 2 อิเล็กตรอนร่วมกัน อิเล็กตรอนคู่นี้ไม่ประจำที่และเคลื่อนที่ไปทั้งโมเลกุล และความยาวพันธะทั้งสามเฉลี่ย 0.90 Å

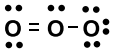


3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

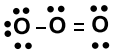
- **พันธะไม่ประจำที่และเรโซแนนซ์ (ต่อ)**

- โมเลกุลใดที่สามารถเขียนโครงสร้างได้มากกว่า 1 โครงสร้าง แต่ไม่อาจแทนสมบัติของโมเลกุลได้อย่างถูกต้อง เรียกว่า โมเลกุลนั้นเกิด**เรโซแนนซ์ (resonance)** เนื่องจากอิเล็กตรอนคู่ที่สร้างพันธะไม่อยู่ประจำที่

- ตัวอย่าง โมเลกุล O_3 → มี O 3 อะตอม พบว่าเขียนโครงสร้างให้ทุกอะตอมครบ octet ได้ 2 แบบ ดังนี้



(1)

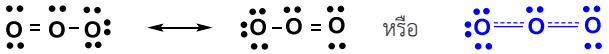


(2)

"แล้วโครงสร้างใดถูกต้อง?"

โครงสร้างทั้งสองนี้สมมูลกัน → resonance structure (แตกต่างกันเพียงตำแหน่งพันธะคู่และเดี่ยว)

จากการทดลอง พบว่า พันธะทั้งสองด้านมีความยาวเท่ากัน คือ 128 pm และอยู่ระหว่างความยาวพันธะคู่ (O=O, 112 pm) และพันธะเดี่ยว (O-O, 132 pm) ดังนั้นโครงสร้างที่แท้จริงและตรงกับข้อมูลการทดลองมากที่สุดคือ



หรือ

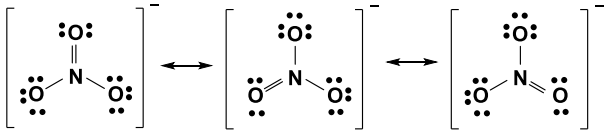
resonance hybrid

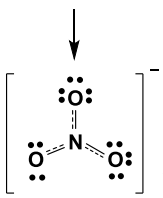
3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

- **พันธะไม่ประจำที่และเรโซแนนซ์ (ต่อ)**

- ตัวอย่าง กรณี NO_3^- (nitrate ion) เกิดเรโซแนนซ์ได้ โดย N เป็นอะตอมกลาง และ O อยู่ที่มุมทั้งสามของรูปสามเหลี่ยมด้านเท่า จากการทดลองมุมพันธะเท่ากันและเท่ากับ 120° ความยาวพันธะทั้งสามเท่ากันทุกประการ ดังนั้นโครงสร้างที่มีทั้งพันธะคู่และพันธะเดี่ยวจึงไม่ใช่โครงสร้างที่ถูกต้อง

โครงสร้างที่แท้จริงจึงเป็น**เรโซแนนซ์ไฮบริด (resonance hybrid)** ของโครงสร้างทั้งสาม





resonance hybrid

3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

- **ทฤษฎีพันธะ**

- รูปร่างโมเลกุลโคเวเลนต์อย่างง่าย อาจทำนายได้โดย **ทฤษฎีการผลักกันของคู่อิเล็กตรอนในวงเวเลนซ์** (valence shell electron pair repulsion, VSEPR)

- แต่การใช้อิเล็กตรอนร่วมกันเพื่อสร้างพันธะโคเวเลนต์ จะอาศัยทฤษฎีพันธะต่างๆ ในการอธิบาย

- ทฤษฎีที่นิยมใช้อย่างกว้างขวาง ได้แก่ **ทฤษฎีพันธะเวเลนซ์** (Valence Bond Theory, VBT) และ **ทฤษฎีออร์บิทอลเชิงโมเลกุล** (Molecular Orbital Theory, MOT) ร่วมกับแนวคิดใหม่ที่ใช้อธิบายพันธะที่เหมือนกันทุกประการหลายๆ พันธะในโมเลกุล เรียกว่า **ไฮบริไดเซชัน** (hybridization)