คม 101 หลักเคมี 1 ปีการศึกษา 1-2561

บทที่ 4 พันธะเคมี_Part III

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?bID=4114

3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

- ทฤษฎีออร์บิทอลเชิงโมเลกุล (Molecular orbital theory, MOT)

- พบว่า ทฤษฎี VBT และแนวคิดของการเกิด hybridization ไม่สามารถอธิบายสมบัติแม่เหล็กและสเปกตรัมของโมเลกุลได้

ตัวอย่างเช่น โมเลกุล O_2 → VBT บอกว่า อะตอม O นำออร์บิทอลมาซ้อนเหลื่อมกันเกิดพันธะคู่ และ e^- ทั้งหมดในโมเลกุลทั้งหมดจะเข้าคู่กันหมด → ไม่แสดงสมบัติแม่เหล็ก

*** แต่พบว่า O_2 แสดงสมบัติแม่เหล็กเป็น paramagnetic → แสดงว่ามี e^- เดี่ยวและถูกดึงดูดในสนามแม่เหล็ก

- **ทฤษฎี** MOT จึงถูกนำมาใช้อธิบายสมบัติเหล่านี้

3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

ทฤษฎี MOT → มีสมมุติฐานเกี่ยวกับการเกิดพันธะดังนี้

1. เมื่ออะตอมเข้าใกล้กัน ออร์บิทอลของแต่ละอะตอม (atomic orbital, AO) จะมารวมกัน เกิดเป็นออร์บิทอลใหม่ที่เรียกว่า ออร์บิทอลเชิงโมเลกุล (molecular orbital, MO) ซึ่งเป็นของทั้งโมเลกุล โดย

จำนวนของ MO ที่เกิดขึ้น = จำนวน AO ที่มารวมกัน

2. MO ที่เกิดขึ้นจะมีระดับพลังงานไม่เท่ากัน

3. การบรรจุอิเล็กตรอนเข้าอยู่ใน MO ต่างๆ ของโมเลกุล จะเป็นไปตามหลักของ Aufbau, Pauli และ Hund

หลักของ Pauli → e^- บรรจุในแต่ละ MO ได้อย่างมากที่สุด 2 ตัว

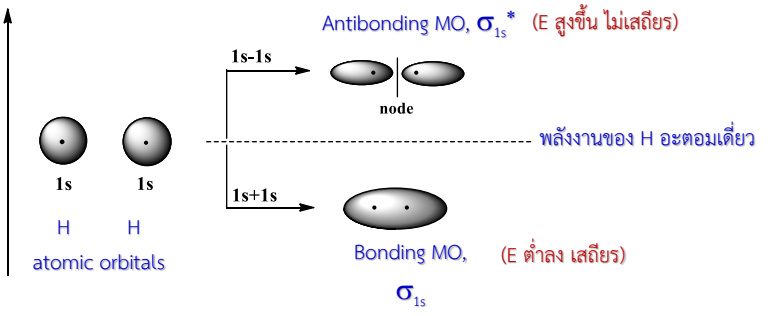
หลักของ Aufbau → e^- จะบรรจุใน MO ที่มีระดับพลังงานต่ำสุดจนเต็มก่อน แล้วจึงบรรจุใน MO ที่มีระดับพลังงานสูงขึ้นไปตามลำดับ

หลักของ Hund → เมื่อมี MO ที่มีระดับพลังงานเท่ากันและว่างอยู่ จะบรรจุ e^- ในแต่ละ MO ให้มี e^- เดี่ยวทั้งหมดก่อน แล้วจึงเข้าคู่)

3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

(1) การรวมกันของ 1s orbital: การเกิดพันธะในโมเลกุล H_2 และ He_2

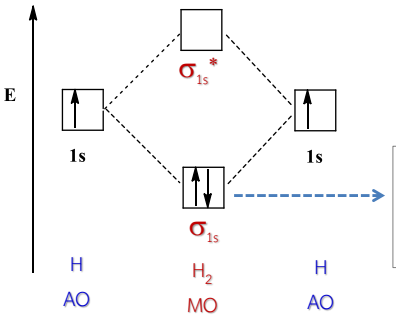
- อะตอมของธาตุในคาบที่ 1 (H หรือ He) เมื่อเข้าใกล้กัน → 1s orbital ของทั้งสองอะตอมจะรวมกันเกิดเป็น MO จำนวน 2 orbitals และมีระดับพลังงานไม่เท่ากัน



การสร้างออร์บิทอลโมเลกุลแบบสร้างพันธะ (BMO) และต้านการสร้างพันธะ (AMO) ในโมเลกุล H_2

3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

แผนภาพแสดงระดับพลังงานและการบรรจุอิเล็กตรอนในโมเลกุล H_2 เป็นดังนี้

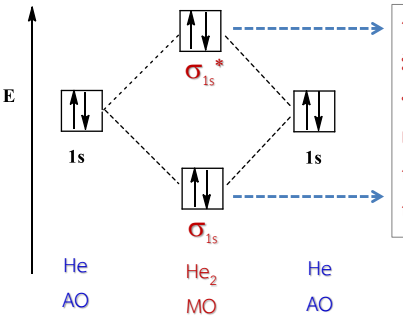


จะเห็นว่า e^- 2 ตัวที่บรรจุใน MO ของโมเลกุลมี E ต่ำลง → เสถียรกว่าตอนเป็นอะตอมเดี่ยว

ดังนั้น โครงแบบอิเล็กตรอนของ H_2 = $(\sigma_{1s})^2$

3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

แผนภาพแสดงระดับพลังงานและการบรรจุอิเล็กตรอนในโมเลกุล He_2 เป็นดังนี้



จะเห็นว่า e^- 2 ตัวที่บรรจุใน BMO มีระดับ E หักล้างกับ e^- 2 ตัวที่บรรจุใน AMO ของโมเลกุล → ไม่เกิดโมเลกุล He_2 ขึ้นจริง (He แต่ละอะตอมอยู่เป็นอะตอมเดี่ยว เสถียรอยู่แล้ว)

ดังนั้น โครงแบบอิเล็กตรอนของ He_2 = $(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2$

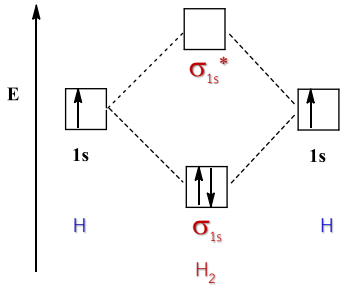
3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

อันดับพันธะ (Bond order)

- เสถียรภาพของ covalent bond → เสถียรภาพของโมเลกุล → สัมพันธ์กับอันดับพันธะ (Bond order, BO)

- ตามทฤษฎี MOT, Bond order หาได้จาก

Bond order = ½ (จำนวน e^- ใน BMO – จำนวน e^- ใน AMO)



กรณีโมเลกุล H_2,

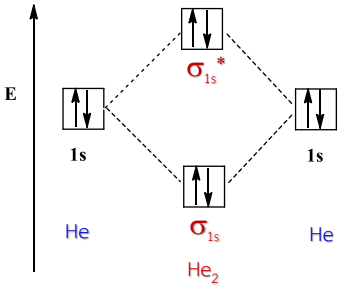
Bond order = ½ (2-0) = 1

แสดงถึง พันธะเดี่ยว 1 พันธะของ H-H

พันธะเคมี

3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

Bond order = ½ (จำนวน e^- ใน BMO – จำนวน e^- ใน AMO)



กรณีโมเลกุล He_2,

Bond order = ½ (2-2) = 0

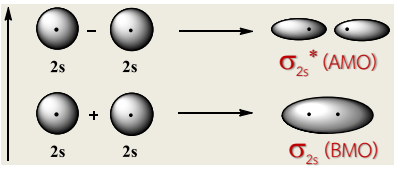
หมายถึง ไม่มีพันธะเกิดขึ้น → ไม่มีโมเลกุล He_2

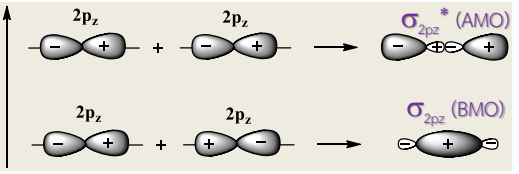
เนื้อหาประกอบการสอน รายวิชา คม 101 หลักเคมี 1_อ.ดร. เพชรลดา กันทาดี

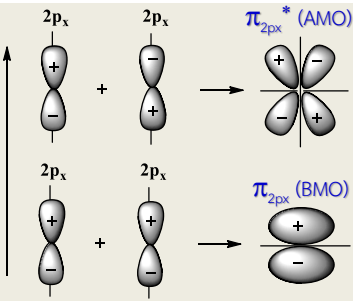
3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

(2) การรวมกันของ 2s และ 2p orbitals: การเกิดพันธะของธาตุในคาบที่ 2

- ธาตุคาบที่ 2 → จะมี valence e^- บรรจุใน 2s, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ orbitals
- diatomic molecule → แต่ละอะตอมจะนำ 2s, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ มารวมกัน ดังนี้







** $2p_y$ ให้ผลเหมือนกับ $2p_x$

3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

(2) การรวมกันของ 2s และ 2p orbitals: การเกิดพันธะของธาตุในคาบที่ 2

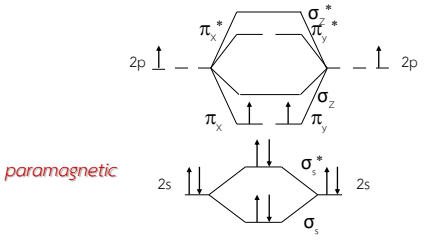
- แผนภาพระดับพลังงานของออร์บิทอลโมเลกุลใน diatomic molecules ของธาตุในคาบที่ 2

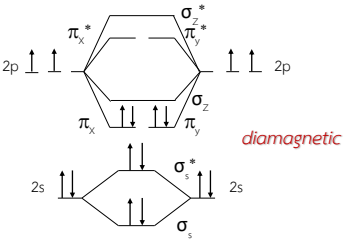
Li_2 โครงแบบอิเล็กตรอน คือ $(\sigma_{2s})^2$ → bond order = 1 → σ bond

Be_2 "----------" $(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2$ → bond order = 0 → อะตอม Be จึงไม่สร้างพันธะกัน

B_2 มี valence e^- ทั้งหมด = 6 จัดเป็น $(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2px})^1 (\pi_{2py})^1$ → bond order = 1 → π bond

C_2 มี valence e^- ทั้งหมด = 8 จัดเป็น $(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2px})^2 (\pi_{2py})^2$ → bond order = 2 → π bond 2 bonds



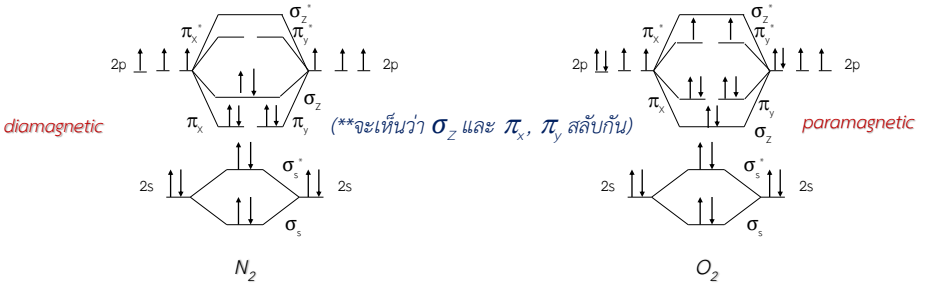


3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

N_2 และ O_2 มีโครงแบบ e^- ดังนี้

$N_2 : (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2px})^2 (\pi_{2py})^2 (\sigma_{2pz})^2$

$O_2 : (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2pz})^2 (\pi_{2px})^2 (\pi_{2py})^2 (\pi_{2px}^*)^1 (\pi_{2py}^*)^1$



F_2 และ Ne_2 มีแผนภาพระดับพลังงานและโครงแบบ e^- เหมือนกรณี O_2 แต่มีสมบัติแม่เหล็กเป็น diamagnetic

3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

สรุปการจัดอิเล็กตรอนของโมเลกุลที่มีสองอะตอมชนิดเดียวกันและอันดับพันธะ ดังตาราง

	σ_{1s}	σ^*_{1s}	σ_{2s}	σ^*_{2s}	π_{2px}	π_{2py}	σ_{2pz}	π^*_{2px}	π^*_{2py}	σ^*_{2pz}	e^- ใน BMO	e^- ใน AMO	อันดับพันธะ
H_2	↑↓										2	0	1
He_2	↑↓	↑↓									2	2	0
Li_2	บรรจุเต็ม		↑↓								2	0	1
Be_2			↑↓	↑↓							2	2	0
B_2			↑↓	↑↓	↑	↑					4	2	1
C_2			↑↓	↑↓	↑↓	↑↓					6	2	2
N_2			↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓				8	2	3
O_2			↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑		8	4	2
F_2			↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓		8	6	1
Ne_2			↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	8	8	0

3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

จากแผนภาพระดับพลังงานทั้งหมดสามารถสรุปได้ดังนี้

- bond order ยิ่งสูง → โมเลกุลมีเสถียรภาพสูง
- bond order ไม่จำเป็นต้องเป็นจำนวนเต็ม
- โครงแบบ e^- จากทฤษฎี MOT ทำให้บอกสมบัติแม่เหล็กของโมเลกุลได้ (ดูจากจำนวน e^- เดี่ยวที่บรรจุ)

** กรณีโมเลกุลหลายอะตอม → ทฤษฎี MOT อธิบายได้เช่นกัน แต่มีความซับซ้อน จึงไม่ขอกล่าวในบทนี้

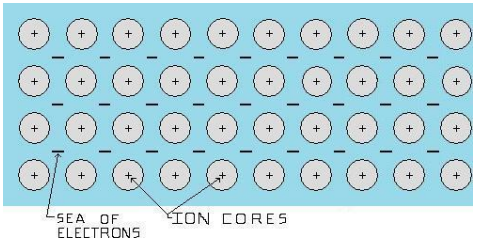
4. พันธะโลหะ (Metallic bond)

- **โลหะ** มีสมบัติเฉพาะตัว ได้แก่
  - เป็นตัวนำความร้อนและนำไฟฟ้าที่ดี
  - แข็ง แต่บิดหรือทำให้โค้งงอได้
  - จุดหลอมเหลวและจุดเดือดสูง
  - ทึบแสง
  - เป็นเงามัน สะท้อนแสงได้
- จากการศึกษาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction) พบว่า อะตอมในผลึกจะมีเลขโคออร์ดิเนชันสูงถึง 8 หรือ 12 ซึ่งเป็นลักษณะที่แตกต่างจากพวกอโลหะอย่างชัดเจน
- แรงยึดเหนี่ยวหรือการสร้างพันธะในโลหะจึงไม่ใช่ลักษณะเหมือนกับพันธะไอออนิกหรือโคเวเลนต์
- ทฤษฎีที่มีการนำเสนอเพื่อใช้อธิบายพันธะโลหะ มีชื่อว่า **แบบจำลองทะเลอิเล็กตรอน (electron-sea model)** โดยกล่าวว่า

- ผลึกโลหะประกอบด้วย ไอออนบวกของโลหะเรียงตัวชิดกันเป็นโครงตาข่าย ล้อมรอบด้วยกลุ่มหมอกของอิเล็กตรอนชั้นนอกที่หลุดออกมาจากอะตอมโลหะ และเคลื่อนที่ได้อย่างเป็นอิสระ

- ทะเลหรือกลุ่มหมอกอิเล็กตรอนนี้เองที่ดึงดูดไอออนบวกของโลหะไว้อย่างเหนียวแน่นและแข็งแรงทั่วทั้งผลึก

4. พันธะโลหะ (Metallic bond)



- แบบจำลองของ**พันธะโลหะ**ดังกล่าว สอดคล้องกับสมบัติของโลหะหลายประการ เช่น

- **โลหะสามารถทำให้เป็นแผ่นหรือดึงเป็นเส้นได้** เนื่องจากพันธะโลหะเป็นพันธะไม่ประจำที่ เมื่อระนาบของอะตอมในโครงสร้างเลื่อนไปอันเนื่องมาจากแรงกระทำ ระนาบในผลึกโลหะก็ยังคงมีลักษณะเหมือนเดิม ไม่ได้เกิดแรงผลักระหว่างกันหรือส่งผลให้พันธะอ่อนลง ต่างจากพันธะไอออนิกหรือโคเวเลนต์

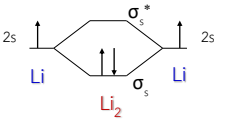
- **โลหะนำไฟฟ้าได้ดีที่อุณหภูมิปกติและนำไฟฟ้าได้น้อยลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น** เนื่องจากอิเล็กตรอนเคลื่อนที่เป็นอิสระจึงเกิดสมบัติการนำไฟฟ้า แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นไอออนบวกในโครงตาข่ายจะสั่นมากขึ้น ทำให้การไหลของอิเล็กตรอนไม่สะดวก การนำไฟฟ้าจึงลดลง

64

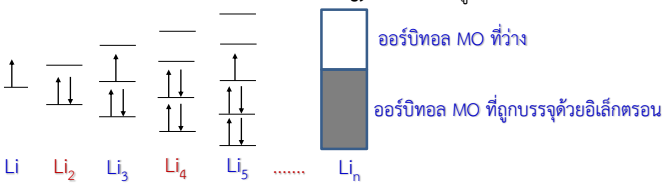
4. พันธะโลหะ (Metallic bond)

- อย่างไรก็ตาม แบบจำลองอย่างง่ายของพันธะโลหะ ไม่สามารถอธิบายสมบัติการนำไฟฟ้าในเชิงปริมาณได้
- มีการปรับปรุงและนำเสนอทฤษฎีพันธะโลหะใหม่ เรียกว่า **ทฤษฎีแถบพลังงาน (Band theory)**
- ทฤษฎีนี้สามารถอธิบายสมบัติการนำไฟฟ้าของโลหะ(ตัวนำ) กึ่งตัวนำ และฉนวน ดังนี้

- จากทฤษฎี MOT เมื่อออร์บิทอลของอะตอมสองออร์บิทอลมารวมกัน จะได้ออร์บิทอลของโมเลกุลสองชนิดคือ bonding molecular orbital (BMO) และ anti-bonding molecular orbital (AMO) ดังเช่นกรณีของ Li_2 ดังนี้



- เมื่อมีอะตอมมากขึ้นและจำนวนออร์บิทอลโมเลกุลมากขึ้น ระดับพลังงานจะใกล้ชิดกันมากขึ้นจนดูเหมือนว่าเป็นแถบต่อเนื่องกัน แถบดังกล่าวนี้ เรียกว่า **แถบพลังงาน (energy band)** ดังรูป

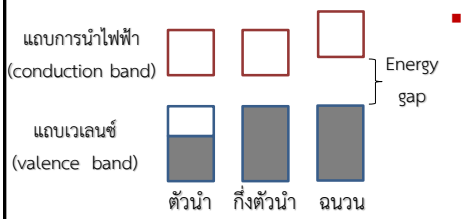


65

4. พันธะโลหะ (Metallic bond)

- ตัวนำไฟฟ้า กึ่งตัวนำ และฉนวน

แถบการนำไฟฟ้าจะแตกต่างกันดังรูป



หมายถึง แถบที่ว่าง

หมายถึง แถบที่เต็มบางส่วน

หมายถึง แถบที่เต็ม

- **สารตัวนำ** โลหะซึ่งเป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดี แถบเวเลนซ์จะมีลักษณะเป็นแถบที่เต็มบางส่วน(มีทั้งออร์บิทอล MO ส่วนที่ว่างและส่วนที่มี e^- บรรจุอยู่) e^- จึงสามารถเคลื่อนที่ไปอยู่ในส่วนที่ว่างของออร์บิทัลได้ง่าย ทำให้โลหะนำไฟฟ้าได้ (นอกจากนี้โลหะบางชนิดอาจมีลักษณะการซ้อนเหลื่อมระหว่างแถบเวเลนซ์และแถบนำไฟฟ้า (แถบที่ว่าง)

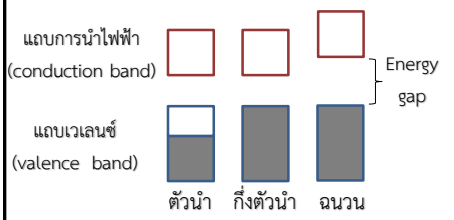
→ ทำให้โลหะนำไฟฟ้าได้เช่นกัน)

- **สารกึ่งตัวนำ** e^- ในแถบเวเลนซ์ (แถบที่เต็มแล้ว) ปกติไม่สามารถเคลื่อนที่ไปอยู่ในแถบนำไฟฟ้าได้เนื่องจาก energy gap ค่อนข้างกว้าง แต่ถ้าทำการกระตุ้น e^- โดยให้พลังงานที่สูงกว่าช่วงห่างนี้ เช่น ให้ความร้อนหรือฉายแสง → e^- จะสามารถเข้ามาอยู่ในแถบนำไฟฟ้า ดังนั้นจึงสามารถนำไฟฟ้าได้ (โดยทั่วไปแล้วสารกึ่งตัวนำมี energy gap ไม่กว้างนัก มักเป็นตัวนำที่ดีเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น

4. พันธะโลหะ (Metallic bond)

- ตัวนำไฟฟ้า กึ่งตัวนำ และฉนวน

แถบการนำไฟฟ้าจะแตกต่างกันดังรูป



หมายถึง แถบที่ว่าง

หมายถึง แถบที่เต็มบางส่วน

หมายถึง แถบที่เต็ม

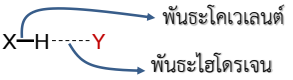
- **ฉนวน**

กรณีของฉนวน ช่วงของ energy gap จะกว้างมาก ดังนั้นไม่ว่าจะให้พลังงานไฟฟ้า ความร้อน หรือ แสง แก่อิเล็กตรอน อิเล็กตรอนก็ไม่สามารถเข้ามาอยู่ในแถบตัวนำไฟฟ้าได้ ดังนั้นจึงมีคุณสมบัติเป็นฉนวน (ไม่นำไฟฟ้า)

5. พันธะไฮโดรเจน (Hydrogen bond)

- เมื่อไฮโดรเจนเกิดพันธะกับอะตอมที่มีค่า EN สูงและมีขนาดเล็ก เช่น F, O และ N → พันธะนี้จะมีขั้วสูงมาก → ไฮโดรเจนมีสภาพบวกเด่นชัด จึงดึงดูดอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวของอะตอมในอีกโมเลกุลหนึ่ง → แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลนี้ เรียกว่า **<u>พันธะไฮโดรเจน</u>**

- พันธะไฮโดรเจนมักเขียนแทนด้วย เส้นประหรือเส้นไข่ปลา เช่น



เมื่อ X เป็นอะตอม F, O หรือ N (อะตอมที่มี EN สูง)
Y เป็นอะตอม F, O หรือ N ของอีกโมเลกุลหนึ่ง

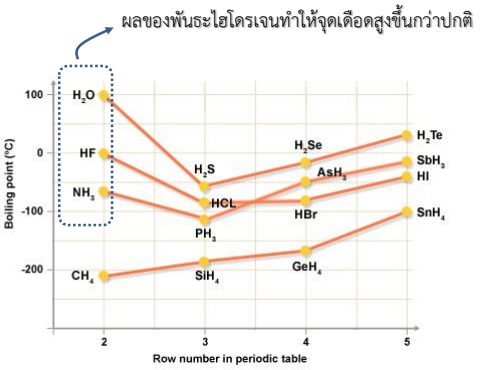
- พันธะไฮโดรเจนจึงแข็งแรงและมีทิศทาง
- พันธะไฮโดรเจนสามารถเกิดได้ทั้งระหว่างโมเลกุล และภายในโมเลกุล

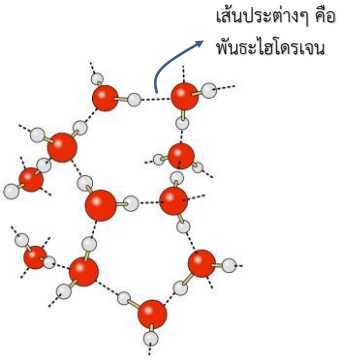
(1) พันธะไฮโดรเจน<u>ระหว่างโมเลกุล</u>

แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลจะทำให้โมเลกุลรวมตัวกันเป็นโมเลกุลใหญ่ → **จุดหลอมเหลวหรือจุดเดือดสูงกว่าปกติ**

5. พันธะไฮโดรเจน (Hydrogen bond)

ตัวอย่างของสารประกอบที่สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุล ได้แก่ NH_3, H_2O และ HF ซึ่งมีจุดเดือดสูงกว่าสารประกอบอื่นที่คล้ายคลึงกัน



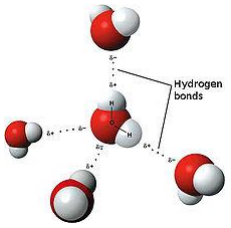


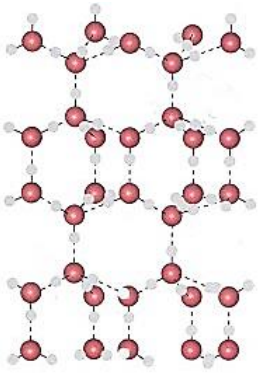
พันธะไฮโดรเจนในน้ำ (H_2O)
https://th.wikipedia.org/wiki/พันธะไฮโดรเจน

5. พันธะไฮโดรเจน (Hydrogen bond)

พันธะไฮโดรเจนในน้ำแข็ง

- กรณีน้ำแข็ง โครงสร้างผลึกของน้ำแข็งจะมีความเป็นระเบียบ น้ำแต่ละโมเลกุลเชื่อมต่อกันด้วยพันธะไฮโดรเจนกับอีก 4 โมเลกุล เป็นลักษณะทรงสี่หน้า (Tetrahedral) และเรียงต่อกันไปอย่างเป็นระเบียบตามระนาบในสามมิติ ซึ่งทำให้เกิดที่ว่างในโครงผลึก น้ำแข็งจึงความหนาแน่นน้อยกว่าน้ำ



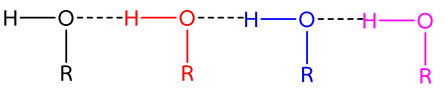


- ความยาวพันธะโคเวเลนต์ของน้ำแข็ง 99 pm
- ความยาวพันธะไฮโดรเจนของน้ำแข็ง 177 pm

5. พันธะไฮโดรเจน (Hydrogen bond)

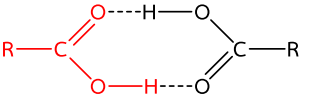
- ตัวอย่างอื่นนอกจากน้ำและน้ำแข็งที่สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุล ได้แก่ สารอินทรีย์ เช่น แอลกอฮอล์ (alcohol) กรดคาร์บอกซิลิก (carboxylic acid) เป็นต้น

แอลกอฮอล์



โมเลกุลใหญ่

กรดคาร์บอกซิลิก

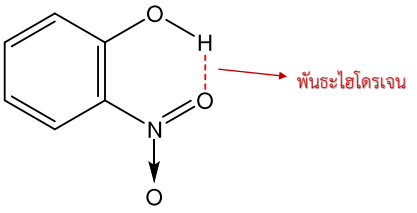


ไดเมอร์ (dimer)

5. พันธะไฮโดรเจน (Hydrogen bond)

(2) พันธะไฮโดรเจน**ภายในโมเลกุล**

ตัวอย่างการเกิดพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุล เช่น โมเลกุลของ *o*-nitrophenol



การเกิดพันธะไฮโดรเจนในโมเลกุลนี้ ทำให้สมบัติของสารเปลี่ยนแปลงไป เช่น สมบัติการละลาย

6. สรุป

- การสร้างพันธะระหว่างอะตอมเพื่อเกิดเป็นโมเลกุล **อิเล็กตรอนชั้นนอก** (valence electron) เท่านั้นที่มีบทบาทสำคัญในการสร้างพันธะเคมี
- การถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่างอะตอม จะทำให้เกิด **พันธะไอออนิก**
- การใช้อิเล็กตรอนร่วมกัน จะทำให้เกิด **พันธะโคเวเลนต์**
- สารประกอบไอออนิก ปกติเป็นของแข็งจะไม่นำไฟฟ้า แต่เมื่อหลอมเหลวหรือละลายน้ำ จะนำไฟฟ้าได้
- การสร้างพันธะบางครั้งไม่เป็นไปตามกฎเกณฑ์ตายตัว ต้องอาศัยทฤษฎีพันธะที่เหมาะสมในการอธิบาย
- **ทฤษฎีการสร้างพันธะ** จะช่วยให้คำอธิบายเกี่ยวกับแรงระหว่างอะตอมในโมเลกุล พลังงานพันธะ และรูปร่างของโมเลกุล