เอกสารประกอบการบรรยาย
วิชา คม 240 เคมีอินทรีย์

สารประกอบโคเวเลนต์และทฤษฎีพันธะ

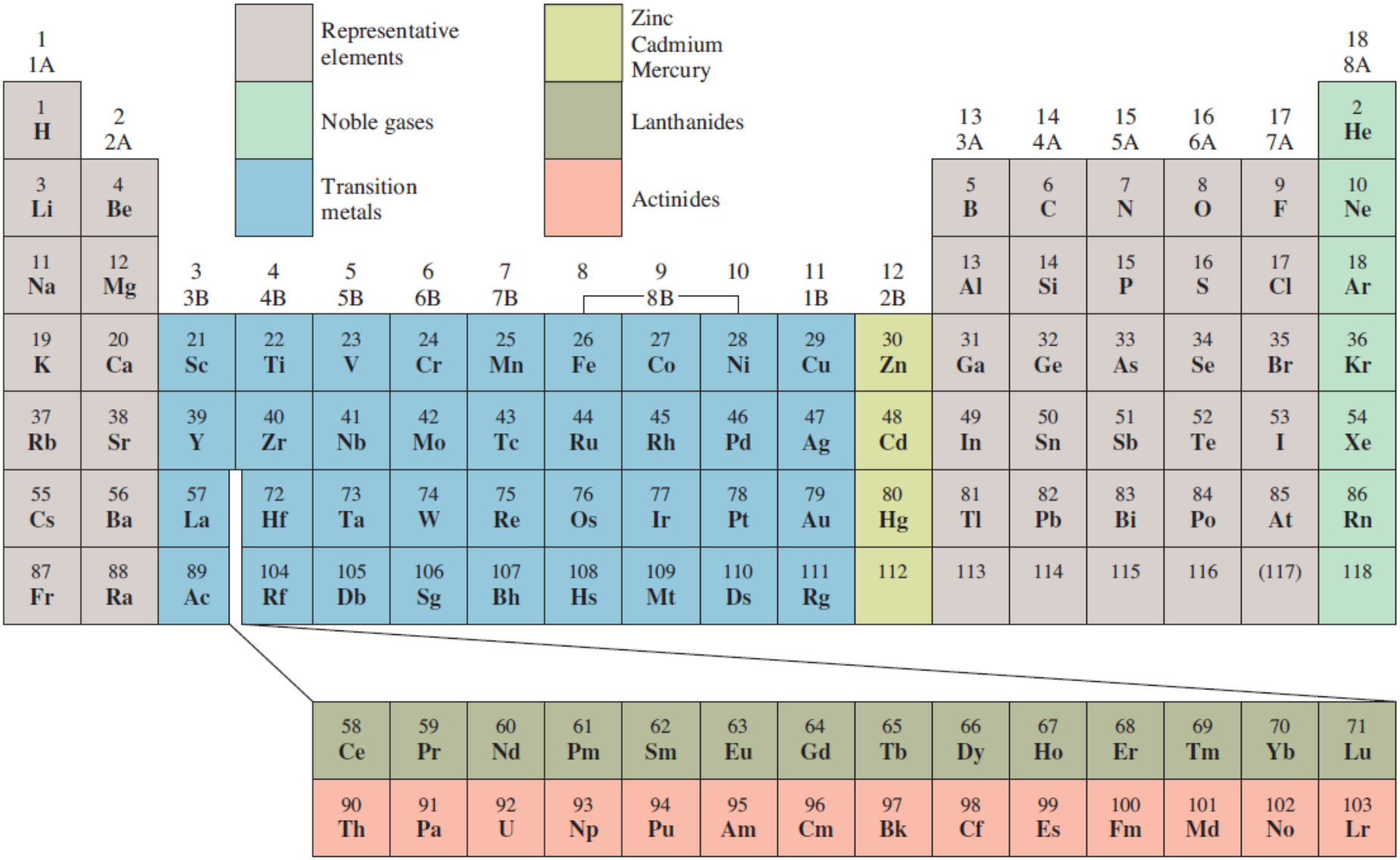
(Covalent compounds and bonding theory)

- พันธะโคเวเลนซ์
- สมบัติของสารประกอบโคเวเลนซ์
- การเขียนสูตรเคมีและสูตรโครงสร้างของสารประกอบโคเวเลนซ์
- การอ่านชื่อสูตรเคมีของสารประกอบโคเวเลนซ์
- การมีขั้วของพันธะและโมเลกุลโคเวเลนซ์
- ทฤษฎีที่ใช้อธิบายการเกิดพันธะโคเวเลนซ์

สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้

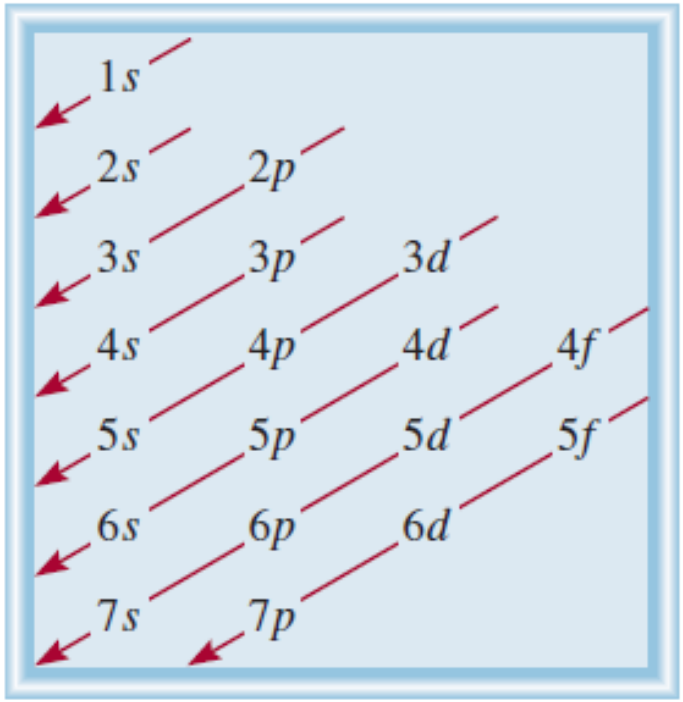
(http://www.science.mju.ac.th/chemistry/)

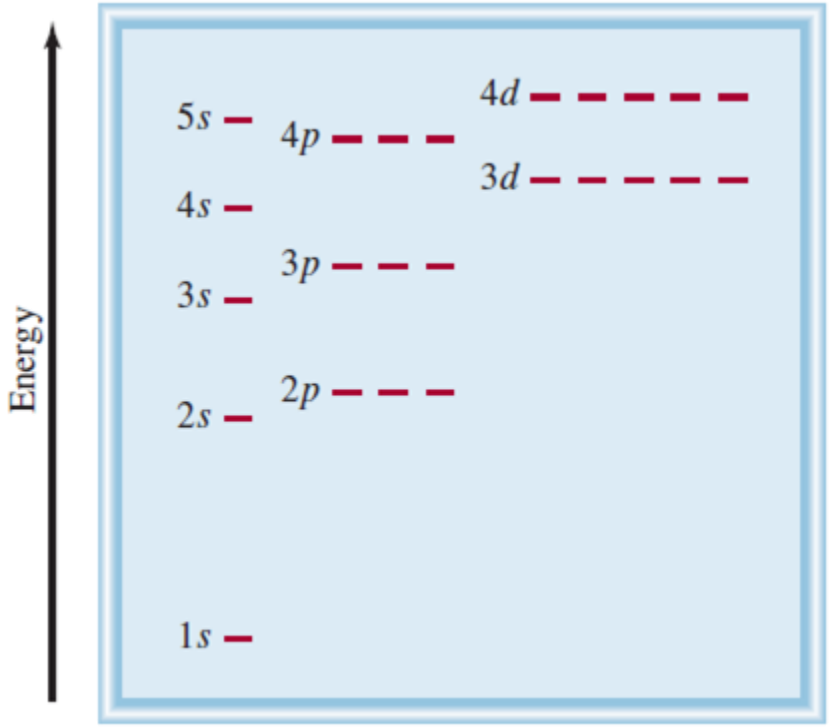
ทบทวน: ตารางธาตุ



ทบทวน: การจัดเรียงอิเล็กตรอน

“ต้องเติมอิเล็กตรอนในระดับพลังงานต่ำกว่าให้เต็มก่อน แล้วจึงเติมในออร์บิทัลที่พลังงานสูงขึ้น”





s-orbital บรรจุอิเล็กตรอนได้มากที่สุด 2 ตัว

p-orbital บรรจุอิเล็กตรอนได้มากที่สุด 6 ตัว

d-orbital บรรจุอิเล็กตรอนได้มากที่สุด 10 ตัว

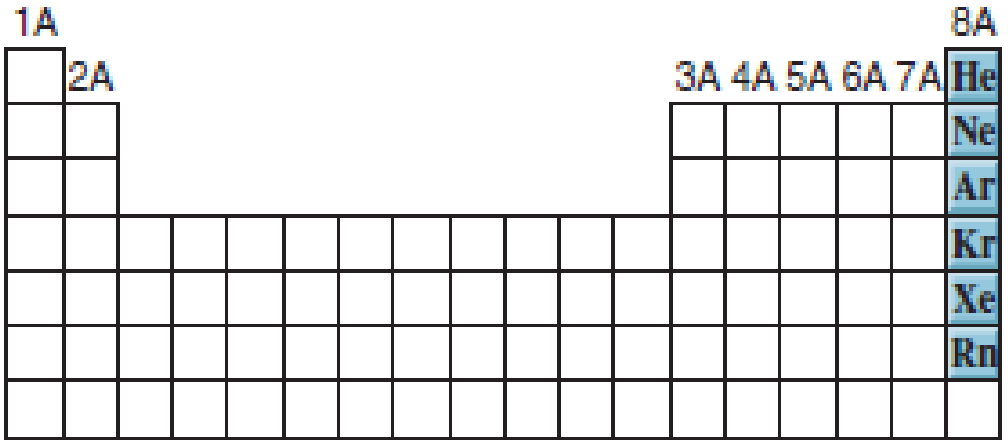
f-orbital บรรจุอิเล็กตรอนได้มากที่สุด 14 ตัว

1. $_{11}Na$ $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$

[Ne] $3s^1$ หมู่ 1, คาบ 3

2. $_{17}Cl$ $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5$

[Ne] $3s^2 3p^5$ หมู่ 7, คาบ 3



3. $_{35}Br$ $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^5 \Rightarrow$ [Ar] $4s^2 3d^{10} 4p^5$

4. $_{23}V$ $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^3 \Rightarrow$ [Ar] $4s^2 3d^3$

5. $_{24}Cr$ $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1\ 3d^5 \Rightarrow$ [Ar] $4s^1 3d^5$ การบรรจุแบบครึ่ง (half-filled)

6. $_{29}Cu$ $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1\ 3d^{10} \Rightarrow$ [Ar] $4s^1 3d^{10}$ การบรรจุแบบเต็ม (full-filled)

<u>ไอออนบวก (เสีย e^-)</u>

$_{23}V^+$: [Ar] $4s^1 3d^3$ $_{23}V^{2+}$: [Ar] $3d^3$ $_{23}V^{3+}$: [Ar] $3d^2$

$_{23}V^{4+}$: [Ar] $3d^1$ $_{23}V^{5+}$: [Ar]

การจัดอิเล็กตรอนในสถานะพื้น (ground state) ของอะตอม

Atomic Number	Symbol	Electron Configuration
1	H	$1s^1$
2	He	$1s^2$
3	Li	$[He]2s^1$
4	Be	$[He]2s^2$
5	B	$[He]2s^22p^1$
6	C	$[He]2s^22p^2$
7	N	$[He]2s^22p^3$
8	O	$[He]2s^22p^4$
9	F	$[He]2s^22p^5$
10	Ne	$[He]2s^22p^6$
11	Na	$[Ne]3s^1$
12	Mg	$[Ne]3s^2$
13	Al	$[Ne]3s^23p^1$
14	Si	$[Ne]3s^23p^2$
15	P	$[Ne]3s^23p^3$
16	S	$[Ne]3s^23p^4$
17	Cl	$[Ne]3s^23p^5$
18	Ar	$[Ne]3s^23p^6$
19	K	$[Ar]4s^1$
20	Ca	$[Ar]4s^2$

Atomic Number	Symbol	Electron Configuration
21	Sc	$[Ar]4s^23d^1$
22	Ti	$[Ar]4s^23d^2$
23	V	$[Ar]4s^23d^3$
24	Cr	$[Ar]4s^13d^5$
25	Mn	$[Ar]4s^23d^5$
26	Fe	$[Ar]4s^23d^6$
27	Co	$[Ar]4s^23d^7$
28	Ni	$[Ar]4s^23d^8$
29	Cu	$[Ar]4s^13d^{10}$
30	Zn	$[Ar]4s^23d^{10}$
31	Ga	$[Ar]4s^23d^{10}4p^1$
32	Ge	$[Ar]4s^23d^{10}4p^2$
33	As	$[Ar]4s^23d^{10}4p^3$
34	Se	$[Ar]4s^23d^{10}4p^4$
35	Br	$[Ar]4s^23d^{10}4p^5$
36	Kr	$[Ar]4s^23d^{10}4p^6$
37	Rb	$[Kr]5s^1$

แกนแก๊สเฉื่อย

(noble gas core)

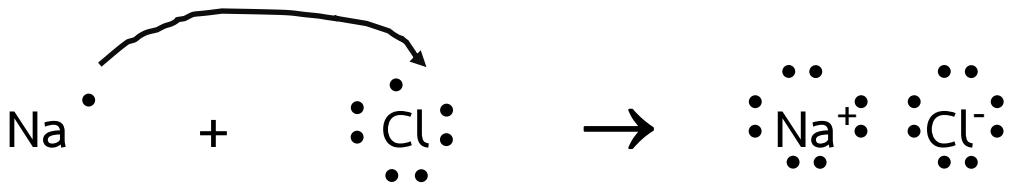
พันธะเคมี (Chemical bonds)

" แรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมของธาตุ เพื่อที่จะเกิดเป็นโมเลกุลหรือสารประกอบ "

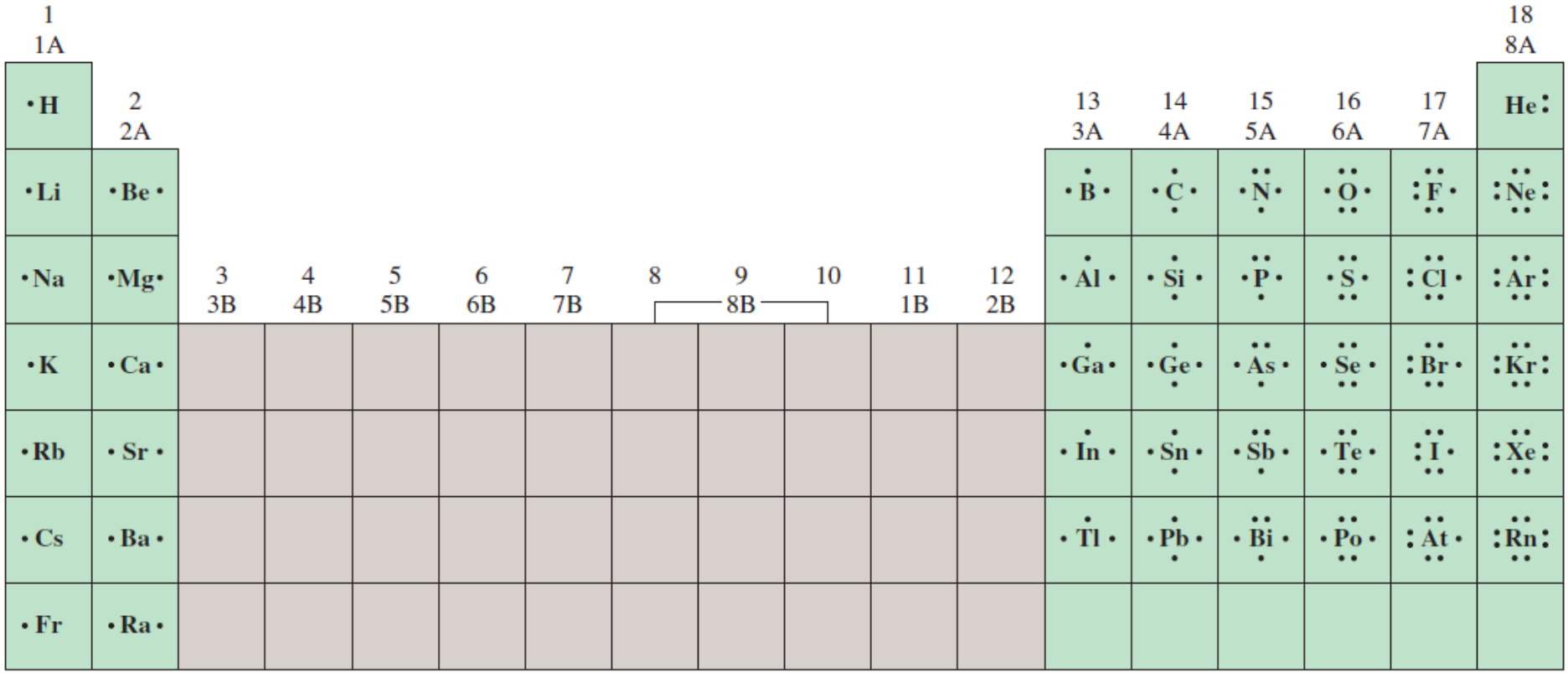
- อิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องโดยตรง คือ อิเล็กตรอนที่อยู่ในระดับพลังงานวงนอกสุด (valence shell) ซึ่งเรียกว่า วาเลนซ์อิเล็กตรอน (valence electron)
- การที่อะตอมของธาตุใดจะมาทำปฏิกิริยากันเพื่อเกิดแรงยึดเหนี่ยวทางเคมีจะเป็นไปตาม "กฎออกเตต (Octet rule)" คือ อะตอมมารวมกันเพื่อทำให้อิเล็กตรอนวงนอกสุดเท่ากับ 8
- พันธะเคมีที่เกิดขึ้นในโมเลกุลหรือสารประกอบเป็นปัจจัยหลักในการกำหนดโครงสร้าง สมบัติทางเคมีและทางกายภาพของโมเลกุลหรือสารประกอบนั้น

$_{11}Na$ Na$^{\bullet}$ $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$ $_{17}Cl$ $:\ddot{Cl}:$ $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5$

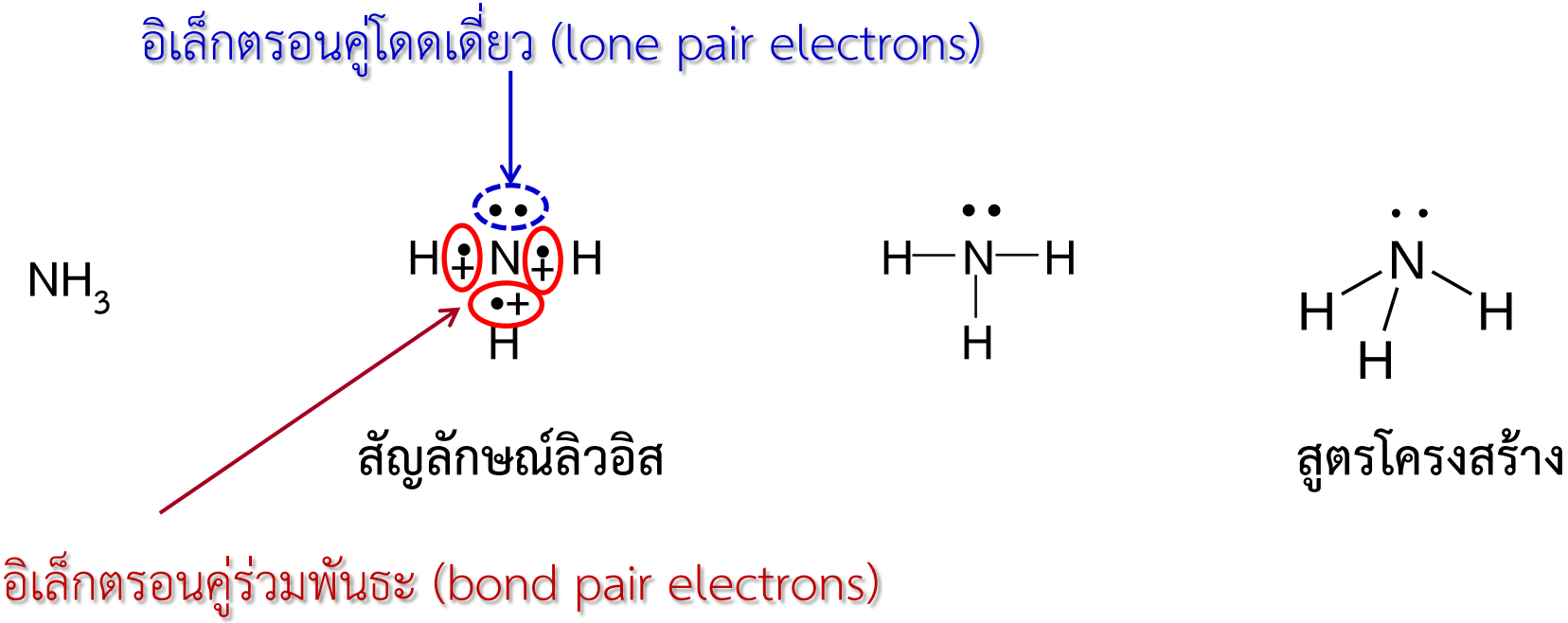
Na^+ $:\ddot{Na}^+:$ $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$ Cl^- $:\ddot{Cl}^-:$ $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$



สัญลักษณ์ลิวอิสของอะตอมของธาตุกลุ่มเรพรีเซนเตตีฟ



- จำนวนจุด แทน วาเลนซ์อิเล็กตรอน ซึ่งจะมีค่าเท่ากับเลขหมู่ของธาตุนั้นๆ ยกเว้น He
- ธาตุในหมู่เดียวกันมีจำนวนวาเลนซ์อิเล็กตรอนเท่ากัน และสัญลักษณ์ลิวอิสเหมือนกัน



- **อิเล็กตรอนโดดเดี่ยว (unpaired electron)**: อิเล็กตรอนที่ไม่ได้เกี่ยวข้องกับการเกิดพันธะ
- **อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว (lone paired electron)**: คู่ของเวเลนซ์อิเล็กตรอนที่ไม่ได้เกี่ยวข้องกับการเกิดพันธะ
- **อิเล็กตรอนคู่ร่วมพันธะ (bond pair electron):** อิเล็กตรอนที่ใช้ในการเกิดพันธะ เขียนแทนโดยใช้เส้นตรง “—” โดยที่เส้นตรง 1 เส้น แทน 1 พันธะ

ประเภทของพันธะเคมี

❖ **พันธะไอออนิก (Ionic bond)**

เป็นแรงทางไฟฟ้า (electrostatic force) ที่เกิดขึ้นระหว่างอะตอมของธาตุที่มีค่าอิเล็กโทรเนกติวิตี (Electronegativity, EA) ต่ำ คือ สูญเสียอิเล็กตรอนได้ง่าย กับ อะตอมของธาตุที่มีค่าอิเล็กตรอนอัฟฟินิตี (Electron affinity, EA) สูง คือ ดึงอิเล็กตรอนได้ดี

“เป็นพันธะที่เกิดจากการรวมกันของไอออนบวกและไอออนลบ”

❖ **พันธะโคเวเลนซ์ (Covalence bond)**

เป็นพันธะที่เกิดจากการนำเวเลนซ์อิเล็กตรอนมาใช้ร่วมกัน

❖ **พันธะโลหะ (Metallic bond)**

เป็นพันธะที่เกิดในโลหะ ซึ่งทำให้โลหะนำไฟฟ้าและความร้อนได้ดี สามารถตีเป็นแผ่นหรือดึงเป็นเส้นได้ มีความแตกต่างระหว่างอุณหภูมิหลอมเหลวและจุดเดือดกว้าง เป็นต้น

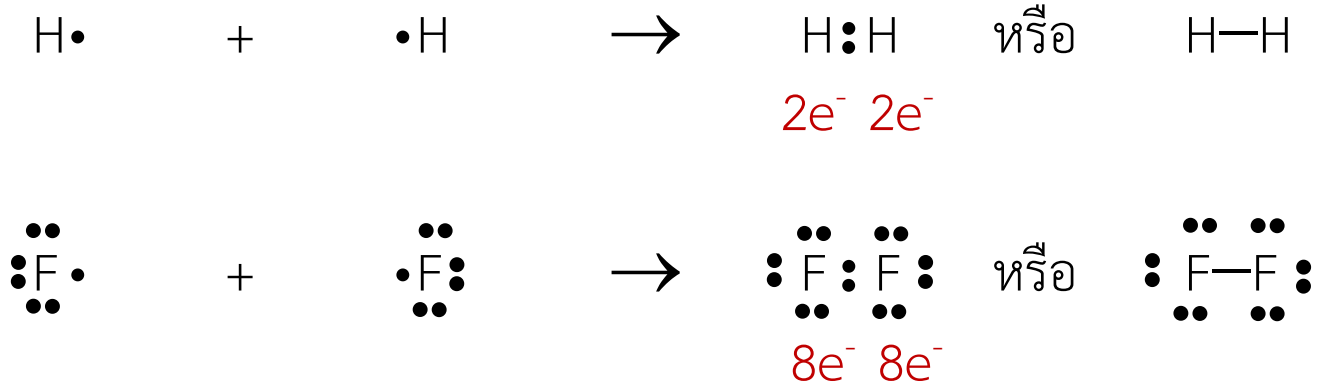
❖ **พันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนซ์ (Coordinated covalence bond)**

เป็นพันธะโคเวเลนซ์ชนิดหนึ่ง แต่เวเลนซ์อิเล็กตรอนที่นำมาใช้ร่วมกันนั้น มาจากอะตอมใดอะตอมหนึ่งเพียงอะตอมเดียว

พันธะโคเวเลนซ์ (Covalence bond)

“ เกิดจากอะตอมของอโลหะนำเวเลนซ์อิเล็กตรอนมาใช้ร่วมกัน ”

- 1 พันธะ เกิดจาก 1 คู่ของเวเลนซ์อิเล็กตรอน ซึ่งเรียกว่า อิเล็กตรอนคู่ร่วมพันธะ (bond pair electrons)
- อิเล็กตรอนที่ไม่มีส่วนร่วมในการเกิดพันธะ เรียกว่า อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว (lone pair electrons หรือ non-bonding electron)



ประเภทของพันธะโคเวเลนซ์

❖ **พันธะเดี่ยว (Single bond)**

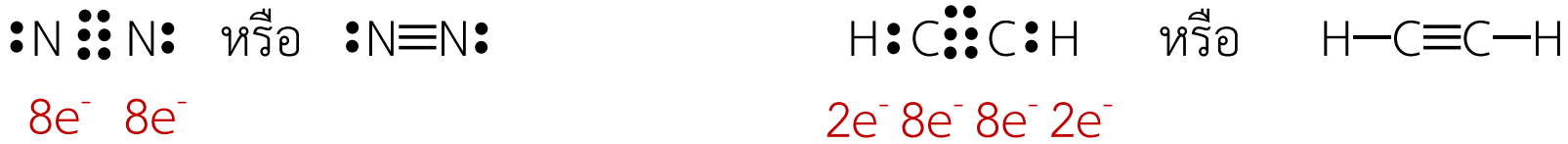
เกิดจากการที่อะตอม 2 อะตอม ยึดเหนี่ยวกันด้วยอิเล็กตรอน 1 คู่

❖ **พันธะคู่ (Double bond)**

เกิดจากการที่อะตอม 2 อะตอม ยึดเหนี่ยวกันด้วยอิเล็กตรอน 2 คู่

❖ **พันธะสาม (Triple bond)**

เกิดจากการที่อะตอม 2 อะตอม ยึดเหนี่ยวกันด้วยอิเล็กตรอน 3 คู่



- **ความแข็งแรงของพันธะ:** พันธะเดี่ยว < พันธะคู่ < พันธะสาม
- **ความยาวพันธะ:** พันธะเดี่ยว > พันธะคู่ > พันธะสาม

ชนิดพันธะ	ความยาวพันธะ (พิโคเมตร)
C—H	107
C—O	143
C═O	121
C—C	154
C═C	133
C≡C	120
C—N	143
C═N	138
C≡N	116
N—O	136
N═O	122
O—H	96

สมบัติของสารประกอบโคเวเลนซ์

- พบได้ทั้งในรูปของแข็ง ของเหลว และแก๊ส
- โมเลกุลโคเวเลนซ์ไม่นำไฟฟ้าหรือนำไฟฟ้าได้ต่ำ เนื่องจากไม่มีอิเล็กตรอนอิสระในโครงสร้างโมเลกุล
- มีจุดเดือด จุดหลอมเหลว ค่อนข้างต่ำ ยกเว้น เพชร ซึ่งมีจุดเดือด จุดหลอมเหลวสูงมากๆ เนื่องจากมีโครงสร้างแบบโครงผลึกร่างตาข่าย
- ความสามารถในการละลายของโมเลกุลโคเวเลนซ์หลากหลาย ขึ้นกับลักษณะขั้วของโมเลกุล “โมเลกุลที่มีสภาพขั้วใกล้เคียงกันจะละลายกันได้ หรือ like dissolves like”

เปรียบเทียบสมบัติทั่วไปบางอย่างของสารประกอบไอออนิกและสารประกอบโคเวเลนซ์

สมบัติ	NaCl	CCl_4
ลักษณะ	ของแข็งสีขาว	ของเหลวใสไม่มีสี
จุดหลอมเหลว ($^{\circ}C$)	801	-23
ความร้อนของการหลอมเหลวต่อโมล (kJ/mol)	30.2	2.5
จุดเดือด ($^{\circ}C$)	1413	76.5
ความร้อนของการกลายเป็นไอต่อโมล (kJ/mol)	600	30
ความหนาแน่น (g/cm^3)	2.17	1.59
การละลายน้ำ	มาก	น้อยมาก
การนำไฟฟ้า		
สถานะของแข็ง	ต่ำ	ต่ำ
สถานะของเหลว	ดี	ต่ำ

การเขียนสูตรเคมีและสูตรโครงสร้างของสารประกอบโคเวเลนซ์

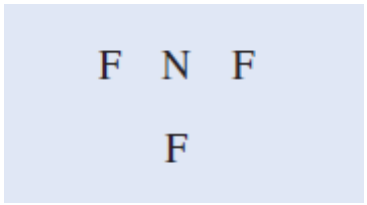
- เขียนโครงสร้างของสารประกอบโดยใช้สัญลักษณ์ทางเคมีโดยวางอะตอมที่สร้างพันธะกันอยู่ติดกัน ปกติแล้วอะตอมที่มีค่า E.N. น้อยสุดจะทำหน้าที่เป็นอะตอมกลาง ส่วนไฮโดรเจนและฟลูออรีนมักอยู่ที่ตำแหน่งปลายของโครงสร้างลิวอิส
- นับจำนวนเวเลนซ์อิเล็กตรอนทั้งหมด

  ไอออนลบ ให้เพิ่มจำนวนอิเล็กตรอนเท่ากับจำนวนประจุลบ

  ไอออนบวก ให้หักลบจำนวนอิเล็กตรอนด้วยค่าประจุบวก
- วาดพันธะเดี่ยวแบบโคเวเลนซ์ระหว่างอะตอมกลางและอะตอมที่อยู่ล้อมรอบ ทำให้อะตอมล้อมรอบมีอิเล็กตรอนครบตามกฎออกเตต อิเล็กตรอนที่เป็นของอะตอมกลางหรืออะตอมล้อมรอบหากไม่เกี่ยวข้องในการสร้างพันธะให้เขียนแสดงในรูปอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว
- หากอะตอมกลางมีอิเล็กตรอนน้อยกว่า 8 ตัว ให้ลองเติมพันธะคู่ หรือ พันธะสาม ระหว่างอะตอมกลางกับอะตอมล้อมรอบ

ตัวอย่าง เขียนโครงสร้างลิวอิสของไนโตรเจนไตรฟลูออไรด์ (NF_3)

ขั้นตอนที่ 1 ค่า E.N. ของ N < F

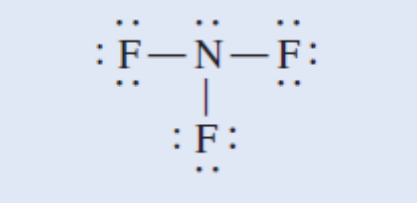


ขั้นตอนที่ 2 นับเวเลนซ์อิเล็กตรอนทั้งหมด = N + 3F

= 5 + 3(7)

= 26 e^-

ขั้นตอนที่ 3 วาดพันธะเดี่ยวระหว่าง N และ F ทำการเติมอิเล็กตรอนครบ 8 สำหรับ F อิเล็กตรอน 2 ตัวที่เหลือ เขียนที่ N



ตัวอย่าง เขียนโครงสร้างลิวอิสของกรดไนตริก (HNO_3)

ขั้นตอนที่ 1 เขียนโครงสร้างของ HNO_3

O N O H
O

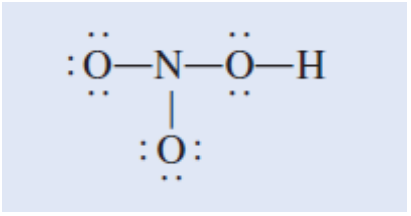
ขั้นตอนที่ 2 นับเวเลนซ์อิเล็กตรอนทั้งหมด

= H + N + 3O

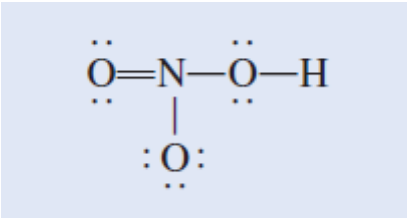
= 1 + 5 + 3(6)

= 24 e^-

ขั้นตอนที่ 3 วาดพันธะเดี่ยวระหว่าง N และ O ทั้งสามอะตอม และ ระหว่าง O และ H ทำการเติมอิเล็กตรอนของ O ให้ครบ 8

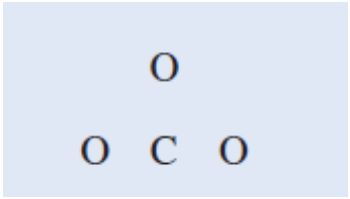


ขั้นตอนที่ 4 ทุกอะตอม O ครบออกเตต แต่ N มีเพียง 6e^- จึงย้ายอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวจาก O 1 อะตอม เพื่อมาสร้างพันธะกับ N



ตัวอย่าง เขียนโครงสร้างลิวอิสของคาร์บอเนตไอออน (CO_3^{2-})

ขั้นตอนที่ 1 เขียนโครงสร้างของ CO_3^{2-}

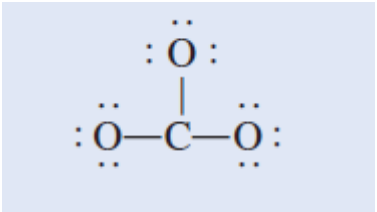


ขั้นตอนที่ 2 นับเวเลนซ์อิเล็กตรอนทั้งหมด = C + 3O + 2e-

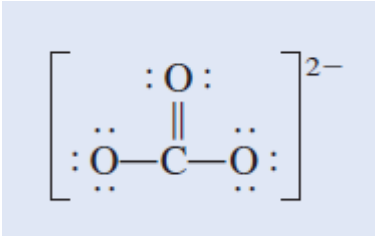
= 4 + 3(6) + 2

= 24 e^-

ขั้นตอนที่ 3 วาดพันธะเดี่ยวระหว่าง C และ O ทั้งสามอะตอม ทำการเติมอิเล็กตรอนของ O ให้ครบ 8



ขั้นตอนที่ 4 ทุกอะตอม O ครบออกเตต แต่ C มีเพียง 6e^- จึงย้ายอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวจาก O 1 อะตอม เพื่อมาสร้างพันธะกับ C



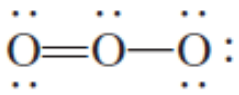
ประจุฟอร์มัล (Formal charge)

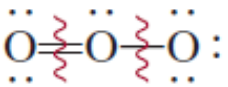
" ค่าความแตกต่างของประจุไฟฟ้าระหว่างเวเลนซ์อิเล็กตรอนในอะตอมอิสระและจำนวนอิเล็กตรอนที่นับเป็นของอะตอมนั้นในโครงสร้างลิวอิส "

การนับจำนวนอิเล็กตรอนของอะตอมในโครงสร้างลิวอิส

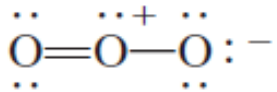
- นับจำนวนอิเล็กตรอนที่ไม่สร้างพันธะเคมีในอะตอม
- ตัดพันธะที่เกิดขึ้นระหว่างอะตอมที่สนใจกับอะตอมอื่น นับอิเล็กตรอนครึ่งหนึ่งในคู่อิเล็กตรอนของพันธะนั้น

ตัวอย่าง โอโซน (O_3)

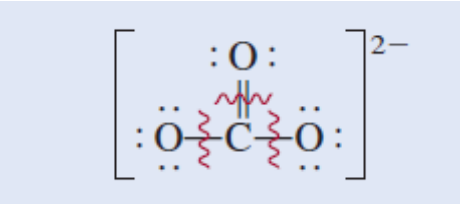




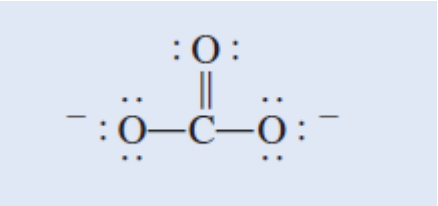
Valence e^-	6	6	6
e^- assigned to atom	6	5	7
Difference (formal charge)	0	+1	−1



ตัวอย่าง คาร์บอเนตไอออน (CO_3^{2-})



ประจุฟอร์มัล

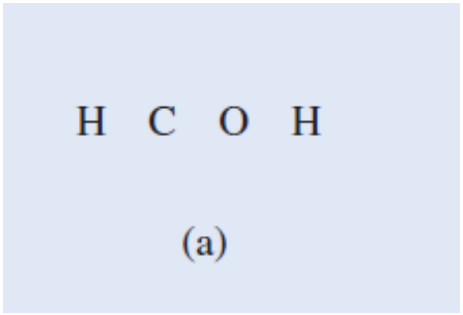


อะตอม	เวเลนซ์อิเล็กตรอน	อิเล็กตรอนของแต่ละอะตอม	ผลต่าง
C	4	4	0
O (C=O)	6	6	0
O (C–O)	6	7	-1

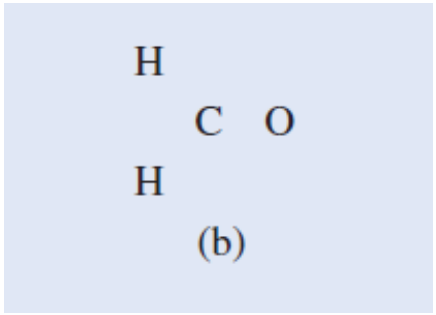
แบบฝึกหัด จงเขียนค่าประจุฟอร์มัลสำหรับไอออนไนไตรท์ (NO_2^-)

ตัวอย่าง จงวาดโครงสร้างลิวอิสที่เป็นไปได้มากที่สุดของฟอร์มัลดีไฮด์ (CH_2O)

ขั้นตอนที่ 1 เขียนโครงสร้างที่เป็นไปได้

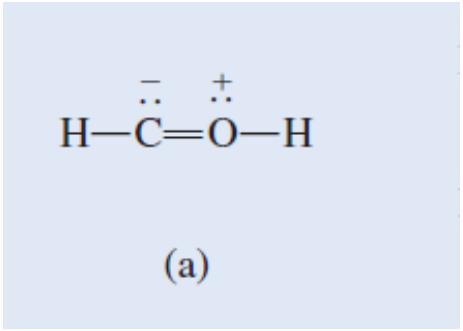


(a)

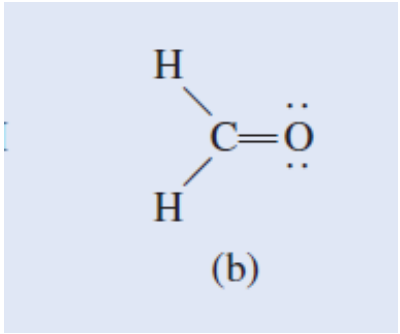


(b)

ขั้นตอนที่ 2 เขียนโครงสร้างลิวอิส



(a)



(b)

โครงสร้าง (b) เป็นโครงสร้างที่เป็นไปได้ เพราะไม่มีค่าประจุฟอร์มัล

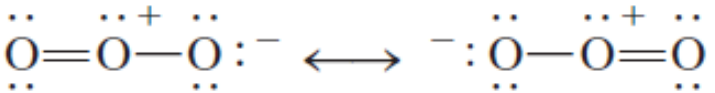
เรโซแนนซ์ (Resonance)

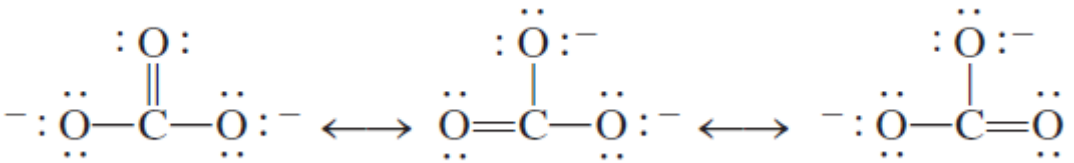
" การใช้สองหรือหลายโครงสร้างลิวอิสเพื่อบรรยายถึงโมเลกุลหนึ่ง "

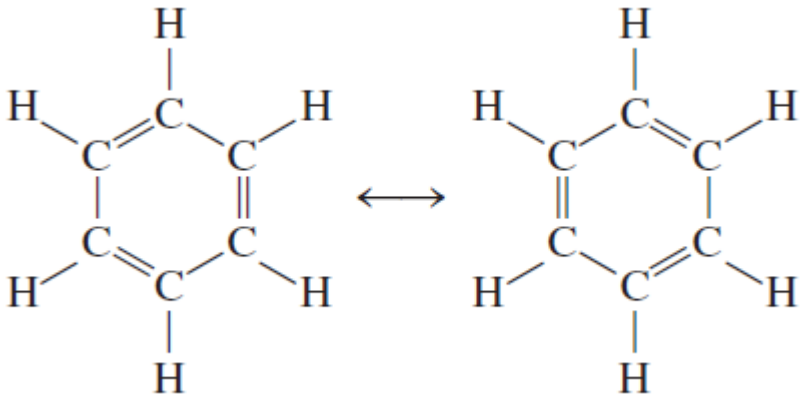
ตัวอย่าง โอโซน (O_3) พบว่าความยาวพันธะ O—O ทั้งคู่มีเท่ากันคือ 128 pm

โครงสร้างเรโซแนนซ์

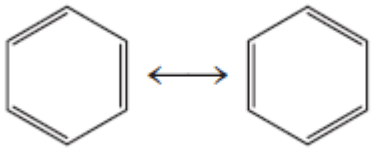
(resonance structure)







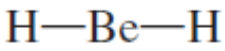
หรือ



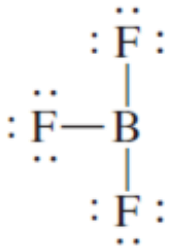
<u>แบบฝึกหัด</u> จงวาดโครงสร้างเรโซแนนซ์ของไนตรัสออกไซด์ (N_2O)

ข้อยกเว้นกฎออกเตต

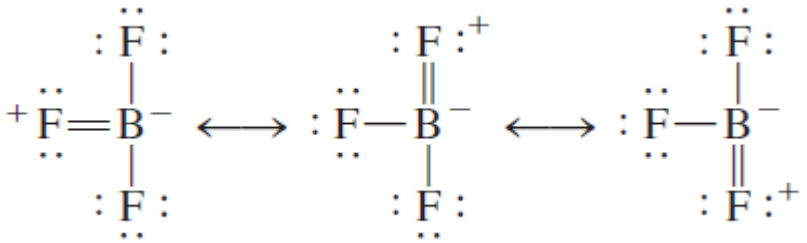
- การไม่ครบออกเตต (Incomplete Octet)



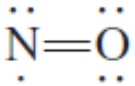
beryllium hydride



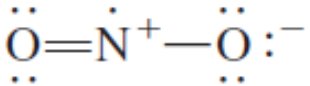
boron trifluoride



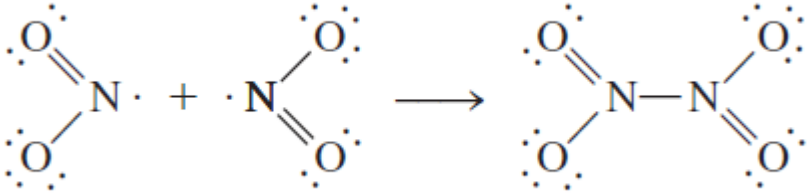
- โมเลกุลที่มีจำนวนอิเล็กตรอนเลขคี่ (อนุมูล หรือ แรดิคัล (radical))



nitric oxide



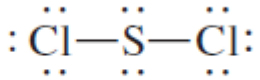
nitrogen dioxide



dinitrogen tetroxide

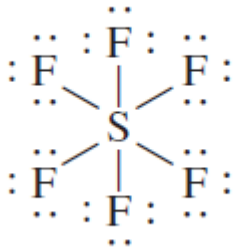
❖ กฎออกเตตแบบขยาย (Expanded octet rule)

“อะตอมตั้งแต่คาบที่ 3 เมื่อเกิดสารประกอบ สามารถมีอิเล็กตรอนรอบอะตอมกลางเกิน 8 ตัวได้”



sulfur dichloride

(ครบออกเตต)



sulfur hexafl

uoride(เกินออกเตต)

การอ่านชื่อสูตรเคมีของสารประกอบโคเวเลนซ์

- อ่านชื่อธาตุตามลำดับก่อนหลัง ตามที่ปรากฏในสูตรเคมี
- เปลี่ยนชื่อของธาตุตัวหลังสุดให้ลงท้ายด้วยเสียง “ไอด์ (-ide)”
- ระบุจำนวนอะตอมที่ปรากฏด้วยภาษาละติน ยกเว้นกรณีธาตุตัวแรกมี 1 อะตอมไม่ต้องระบุ

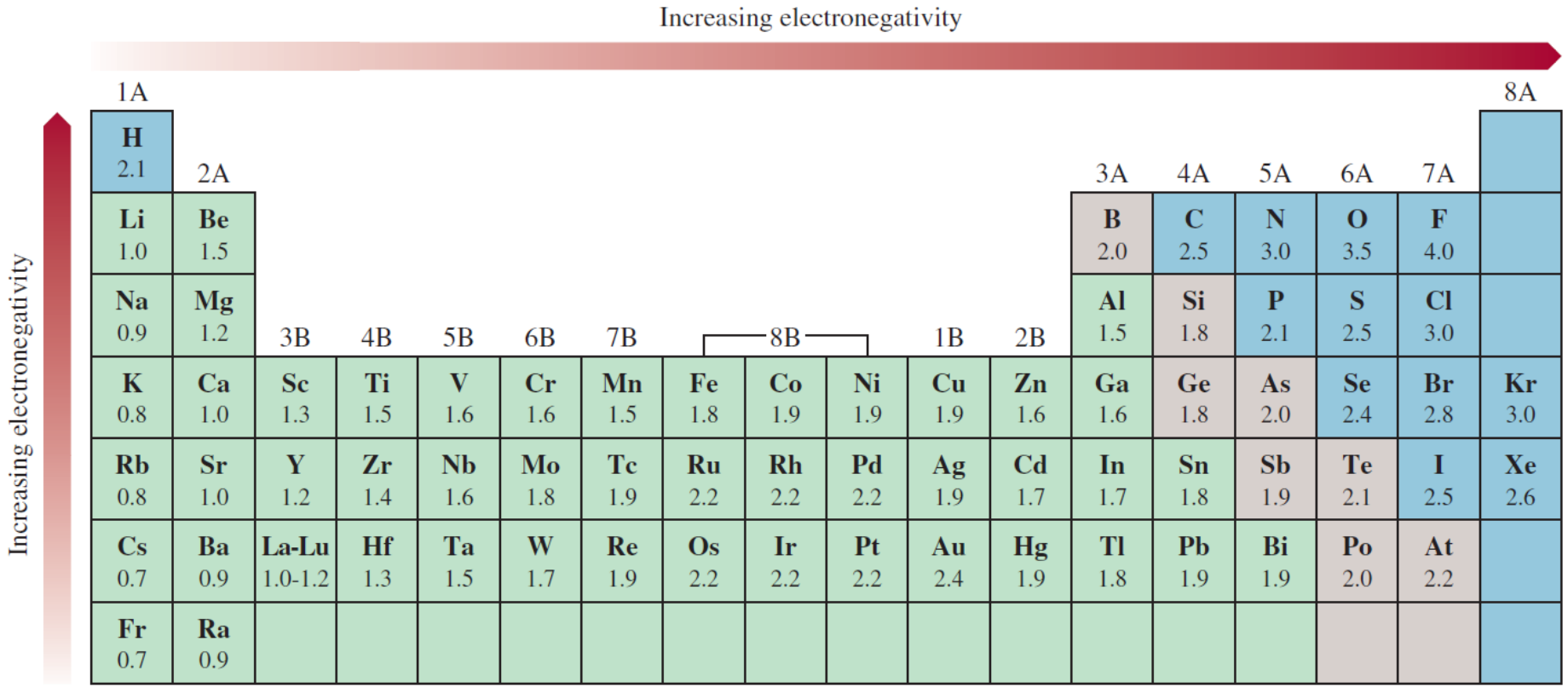
จำนวนอะตอม	ภาษาละติน	
1	โมโน	mono
2	ได	di
3	ไตร	tri
4	เตตระ	tetra
5	เพนตะ	penta
6	เฮกซะ	hexa
7	เฮบตะ	hepta
8	ออกตะ	octa
9	โนนะ	nona
10	เดคคะ	deca

ตัวอย่าง การอ่านสารประกอบโคเวเลนซ์

CO	คาร์บอนโมโนออกไซด์ หรือ คาร์บอนมอนอกไซด์ (carbonmonoxide)
CO_2	คาร์บอนไดออกไซด์ (carbondioxide)
NO_2	ไนโตรเจนไดออกไซด์ (nitrogendioxide)
N_2O_5	ไดไนโตรเจนเพนตะออกไซด์ (dinitrogenpentaoxide)
SO_2	ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (sulfurdioxide)
SO_3	ซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ (sulfurtrioxide

การมีขั้วของพันธะและโมเลกุลโคเวเลนต์

ค่าอิเล็กโทรเนกาติวิตี (Electronegativities, EN): ความสามารถในการดึงอิเล็กตรอนของอะตอม



1A												3A	4A	5A	6A	7A	8A
H 2.1	2A																
Li 1.0	Be 1.5											B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0	
Na 0.9	Mg 1.2	3B	4B	5B	6B	7B	8B			1B	2B	Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0	
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.9	Ni 1.9	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8	Kr 3.0
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5	Xe 2.6
Cs 0.7	Ba 0.9	La-Lu 1.0-1.2	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.9	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2	
Fr 0.7	Ra 0.9																

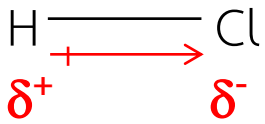
EN: X < Y

❖ **พันธะโคเวเลนต์แบบไม่มีขั้ว หรือ พันธะไม่มีขั้ว (non-polar covalent bond)**

"อะตอมที่มาสร้างพันธะ มีค่า EN เท่ากัน"

❖ **พันธะโคเวเลนต์แบบมีขั้ว หรือ พันธะมีขั้ว (polar covalent bond)**

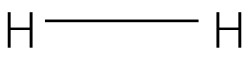
"อะตอมคู่ร่วมพันธะเป็นอะตอมของธาตุต่างชนิดกัน คือ มีค่า EN ไม่เท่ากัน"

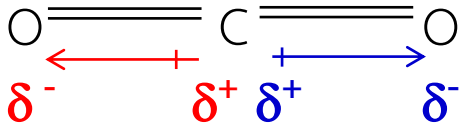


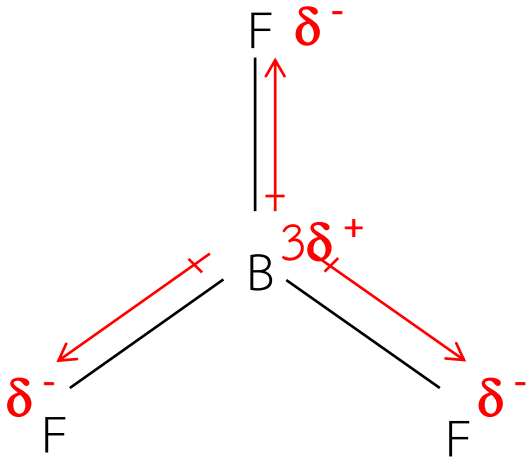
การมีขั้วของโมเลกุลโคเวเลนต์ “ขึ้นกับรูปร่างโมเลกุล และ ค่า EN ของอะตอม”

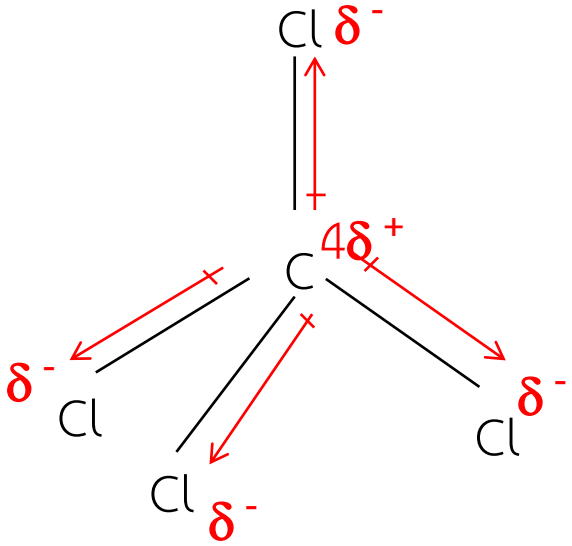
❖ **โมเลกุลโคเวเลนต์แบบไม่มีขั้ว หรือ โมเลกุลไม่มีขั้ว (non-polar molecule)**

“โมเลกุลที่ขั้วพันธะหักล้างกันหมด หรือ รวมกันได้เท่ากับศูนย์”



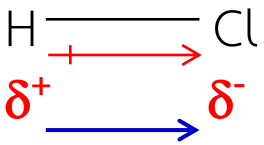


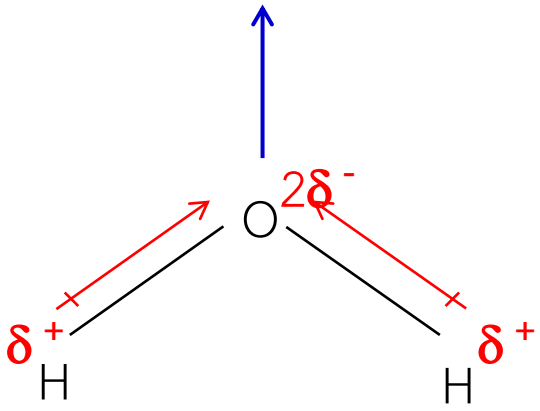


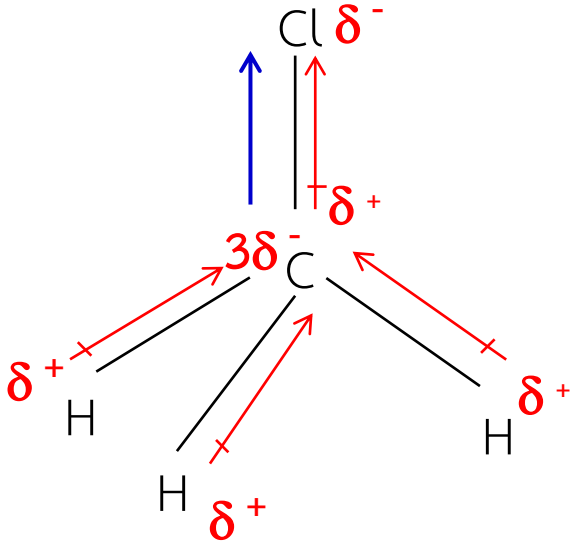


❖ **โมเลกุลโคเวเลนต์แบบมีขั้ว หรือ โมเลกุลมีขั้ว (polar molecule)**

"โมเลกุลที่ขั้วพันธะรวมกันแล้วมีค่าไม่เท่ากับศูนย์ คือหักล้างกันไม่หมด"







พลังงานพันธะกับความร้อนของปฏิกิริยา

- พลังงานที่เปลี่ยนแปลงในปฏิกิริยาเคมีใดๆ จะมีความเกี่ยวข้องโดยตรงกับพลังงานที่ต้องใช้ในการทำลายพันธะเคมีของสารตั้งต้น และการสร้างพันธะในสารผลิตภัณฑ์
- พลังงานพันธะ (bond energy) หมายถึง พลังงานที่ต้องใช้ในการทำลายพันธะเคมี เพื่อทำให้เกิดอนุภาค (อะตอม) ที่เป็นกลางทางไฟฟ้า

  เช่น $H_{2\,(g)} \rightarrow 2H_{(g)}$ $\Delta H = 436\ kJ\ mol^{-1}$

  พลังงานที่ดูดกลืนเข้าไปในปฏิกิริยา คือ พลังงานพันธะของไฮโดรเจน
- ถ้าอะตอม 2 อะตอมมารวมกัน และเกิดพันธะเคมีขึ้น จะคายพลังงานออกมาเท่ากับพลังงานสลายพันธะ

  เช่น $2H_{(g)} \rightarrow H_{2\,(g)}$ $\Delta H = -436\ kJ\ mol^{-1}$
- พลังงานของปฏิกิริยา (ΔH^{o})

$$\Delta H^\circ = \Sigma BE(\text{reactants}) - \Sigma BE(\text{products})$$
$$= \text{total energy input} - \text{total energy released}$$

ค่าพลังงานพันธะเฉลี่ยของพันธะชนิดต่างๆ

พันธะ	พลังงานพันธะ (kJ/mol)	พันธะ	พลังงานพันธะ (kJ/mol)
H—H	436.4	C—S	255
H—N	393	C═S	477
H—O	460	N—N	193
H—S	368	N═N	418
H—P	326	N≡N	941.4
H—F	568.2	N—O	176
H—Cl	431.9	N═O	607
H—Br	366.1	O—O	142
H—I	298.3	O═O	498.7
C—H	414	O—P	502
C—C	347	O═S	469
C═C	620	P—P	197
C≡C	812	P═P	489
C—N	276	S—S	268
C═N	615	S═S	352
C≡N	891	F—F	156.9
C—O	351	Cl—Cl	242.7
C═O†	745	Br—Br	192.5
C—P	263	I—I	151.0

ตัวอย่าง จงทำนายค่าพลังงานของปฏิกิริยา $H_{2\,(g)} + Cl_{2\,(g)} \rightarrow 2\,HCl_{\,(g)}$

ชนิดพันธะที่สลาย	จำนวนพันธะที่สลาย	ค่าพลังงานพันธะ (kJ/mol)	ค่าพลังงานที่เปลี่ยนแปลง (kJ/mol)
H—H (H_2)	1	436.4	436.4
Cl—Cl (Cl_2)	1	242.7	242.7

ชนิดพันธะที่สร้าง	จำนวนพันธะที่สร้าง	ค่าพลังงานพันธะ (kJ/mol)	ค่าพลังงานที่เปลี่ยนแปลง (kJ/mol)
H—Cl (HCl)	2	431.9	863.8

$\Delta H°$ = พลังงานที่ใส่เข้าไป - พลังงานที่ได้ออกมา

= [436.6 + 242.7] kJ/mol - 863.8 kJ/mol

= - 184.7 kJ/mol

ตัวอย่าง จงประมาณค่าพลังงานของปฏิกิริยา $H_{2\,(g)} + O_{2\,(g)} \rightarrow 2\,H_2O_{\,(g)}$ (-483.6kJ/mol)

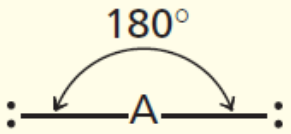
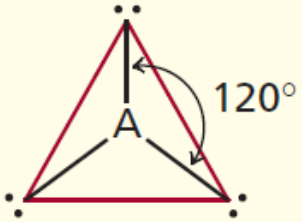
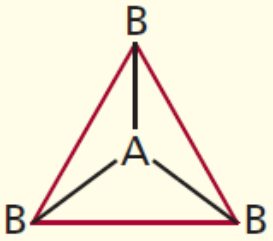
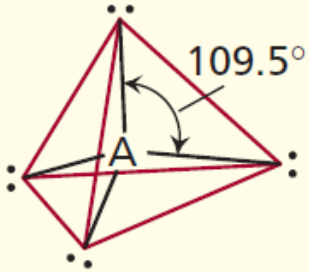
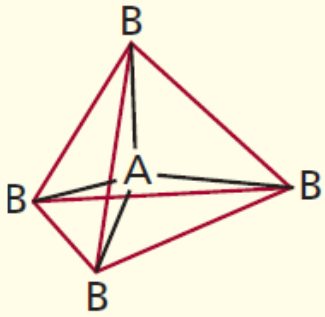
ทฤษฎีที่ใช้อธิบายการเกิดพันธะโคเวเลนซ์

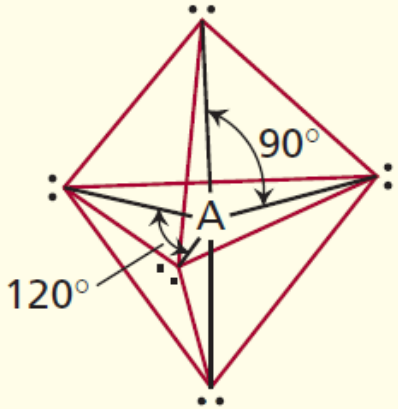
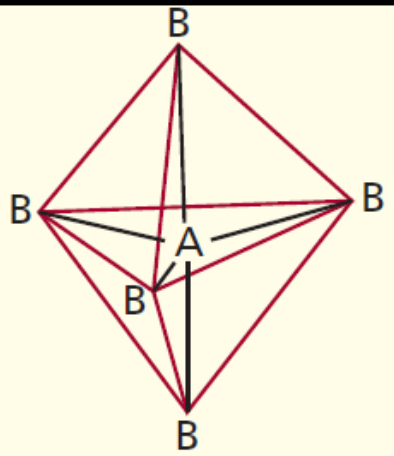
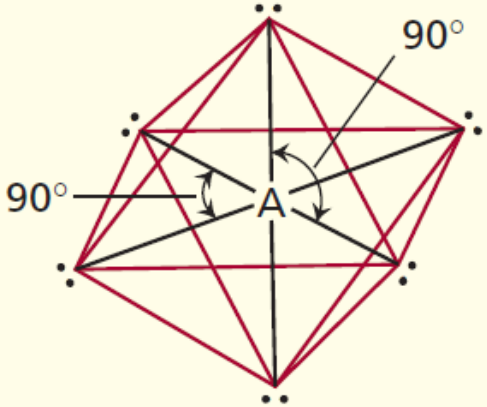
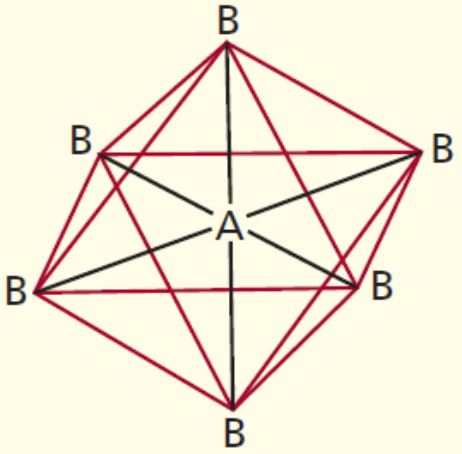
แบบจำลองแรงผลักของคู่อิเล็กตรอนในชั้นนอกสุด

(Valence-shell electron repulsion model: VSEPR)

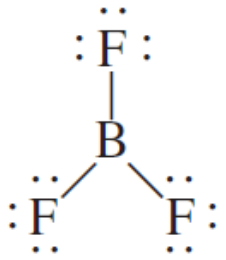
- หากพิจารณาแรงผลักระหว่างคู่อิเล็กตรอน ถือว่าพันธะคู่และพันธะสามเหมือนกับพันธะเดี่ยว
- หากโมเลกุลมีโครงสร้างเรโซแนนซ์มากกว่า 2 โครงสร้าง เราสามารถใช้แบบจำลอง VSEPR อธิบายโครงสร้างใดก็ได้
- การผลักกันระหว่างคู่อิเล็กตรอน
  คู่โดดเดี่ยว – คู่โดดเดี่ยว > คู่โดดเดี่ยว – คู่สร้างพันธะ > คู่สร้างพันธะ – คู่สร้างพันธะ
- ในระหว่างคู่อิเล็กตรอนที่ร่วมสร้างพันธะด้วยกันอการผลักกันจะลดลงเมื่อ EN ของอะตอมที่ล้อมรอบเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เพราะอะตอมที่มีค่า EN สูง จะดึงดูดอิเล็กตรอนที่ร่วมสร้างพันธะเข้าหาตัวเองได้มาก ทำให้ความหนาแน่นรอบๆอะตอมกลางน้อยลง เป็นผลทำให้มีการผลักกันลดน้อยลงด้วย

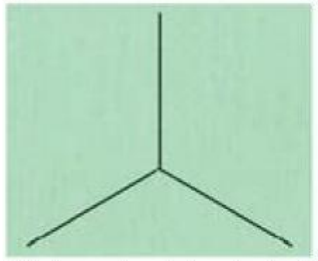
❖ โมเลกุลที่อะตอมกลางไม่มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว

จำนวนคู่อิเล็กตรอน	การจัดของคู่อิเล็กตรอน	รูปร่างของโมเลกุล	ตัวอย่าง
2	 Linear	B—A—B Linear	$BeCl_2$, $HgCl_2$
3	 Trigonal planar	 Trigonal planar	BF_3
4	 Tetrahedral	 Tetrahedral	CH_4, NH_4^+

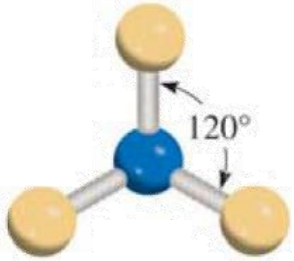
จำนวนคู่อิเล็กตรอน	การจัดของคู่อิเล็กตรอน	รูปร่างของโมเลกุล	ตัวอย่าง
5	 Trigonal bipyramidal	 Trigonal bipyramidal	PCl_5
6	 Octahedral	 Octahedral	SF_6

AB_3: BF_3 (Boron trifluoride)

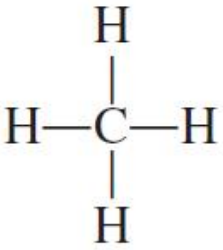




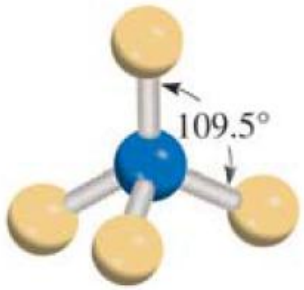
Planar



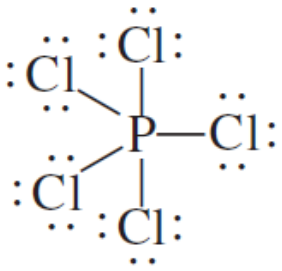
AB_4: CH_4 (Methane)

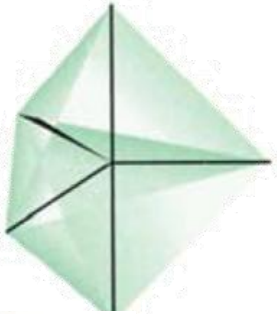


Tetrahedral

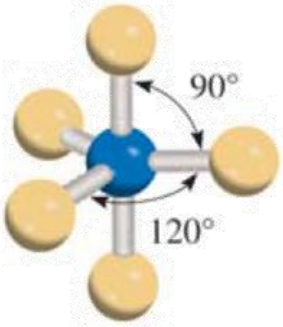


AB_5: PCl_5 (Phosphorus pentachloride)

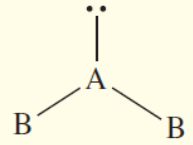
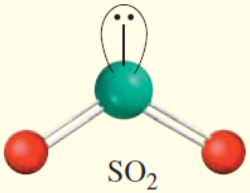
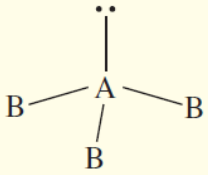
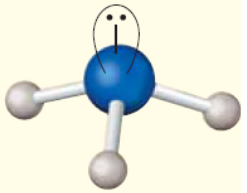
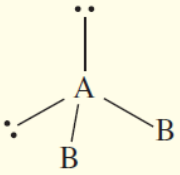
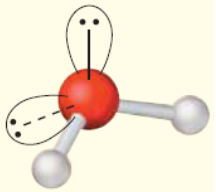
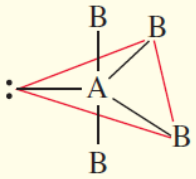
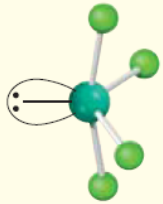


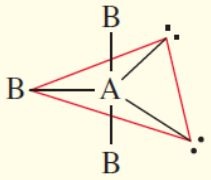
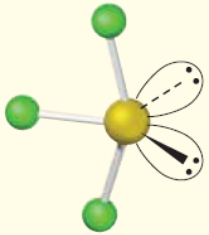
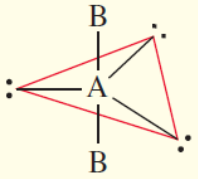
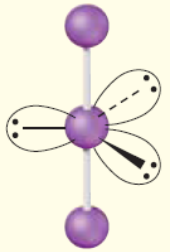
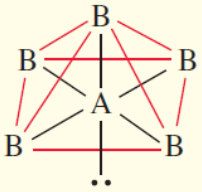
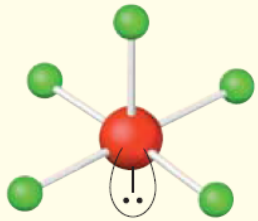
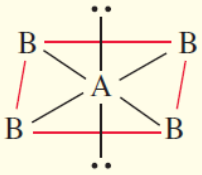
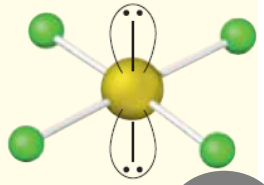


Trigonal bipyramidal

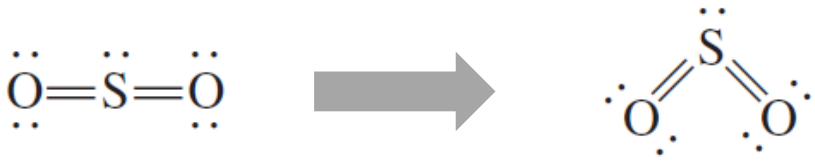


❖ โมเลกุลที่อะตอมกลางมีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว 1 คู่ หรือมากกว่า

ชนิดโมเลกุล	จำนวนคู่อิเล็กตรอนทั้งหมด	จำนวนคู่อิเล็กตรอนคู่ร่วมพันธะ	จำนวนคู่อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว	การจัดของคู่อิเล็กตรอน	รูปร่างของโมเลกุล	ตัวอย่าง
AB_2E	3	2	1	 Trigonal planar	Bent	 SO_2
AB_3E	4	3	1	 Tetrahedral	Trigonal pyramidal	 NH_3
AB_2E_2	4	2	2	 Tetrahedral	Bent	 H_2O
AB_4E	5	4	1	 Trigonal bipyramidal	Distorted tetrahedron (or seesaw)	 SF_4

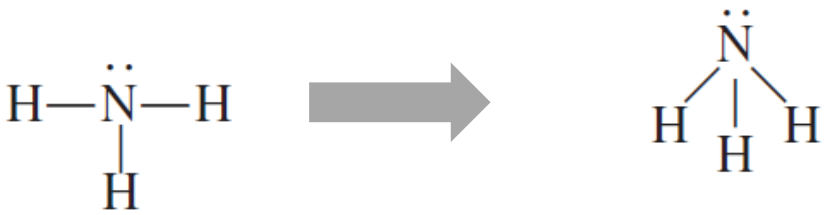
ชนิดโมเลกุล	จำนวนคู่อิเล็กตรอนทั้งหมด	จำนวนคู่อิเล็กตรอนคู่ร่วมพันธะ	จำนวนคู่อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว	การจัดของคู่อิเล็กตรอน	รูปร่างของโมเลกุล	ตัวอย่าง
AB_3E_2	5	3	2	 Trigonal bipyramidal	T-shaped	 ClF_3
AB_2E_3	5	2	3	 Trigonal bipyramidal	Linear	 I_3^-
AB_5E	6	5	1	 Octahedral	Square pyramidal	 BrF_5
AB_4E_2	6	4	2	 Octahedral	Square planar	 XeF_4

AB_2E: SO_2 (Sulfur dioxide)



$O—S—O < 120^o$

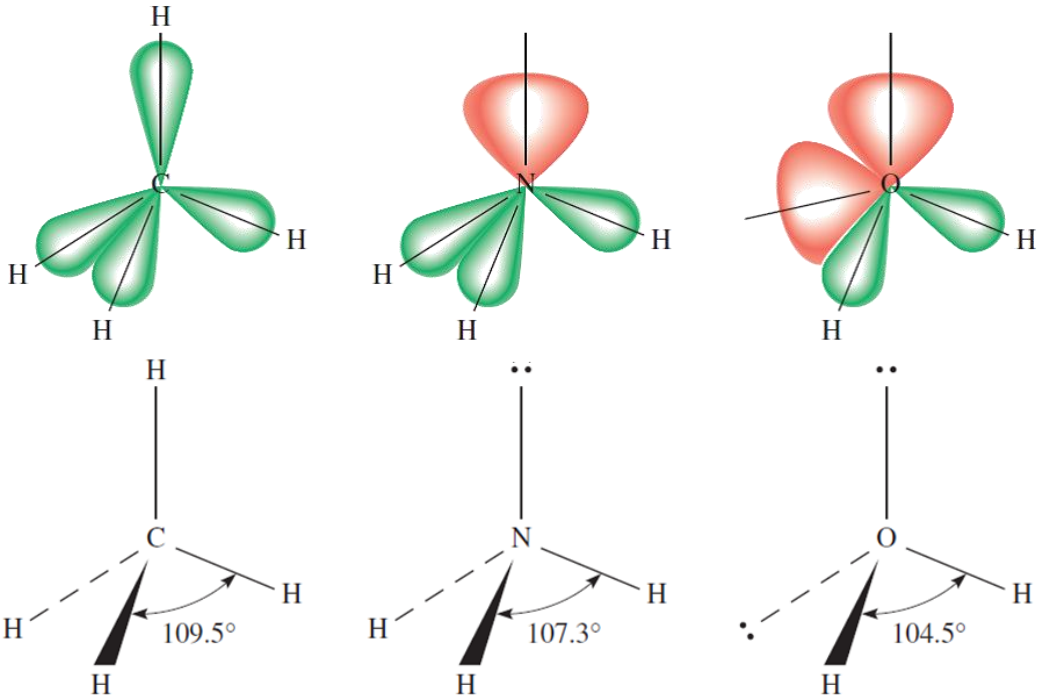
AB_3E: NH_3 (Ammonia)



$H—N—H < 109.5^o$

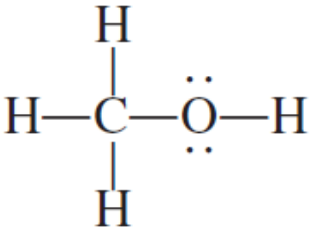
เปรียบเทียบมุมพันธะ

CH_4, NH_3 และ H_2O

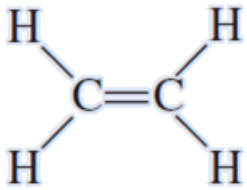


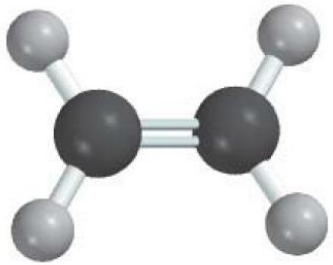
โครงสร้างโมเลกุลที่มีหลายอะตอมกลาง

CH_3OH (Methanol)

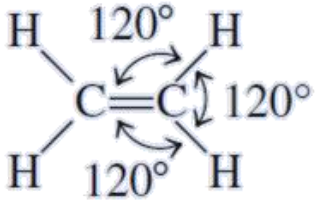


C_2H_4 (Ethene)



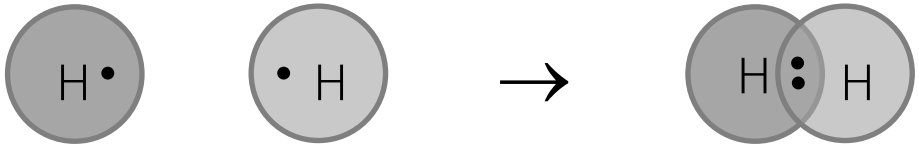


C_2H_4

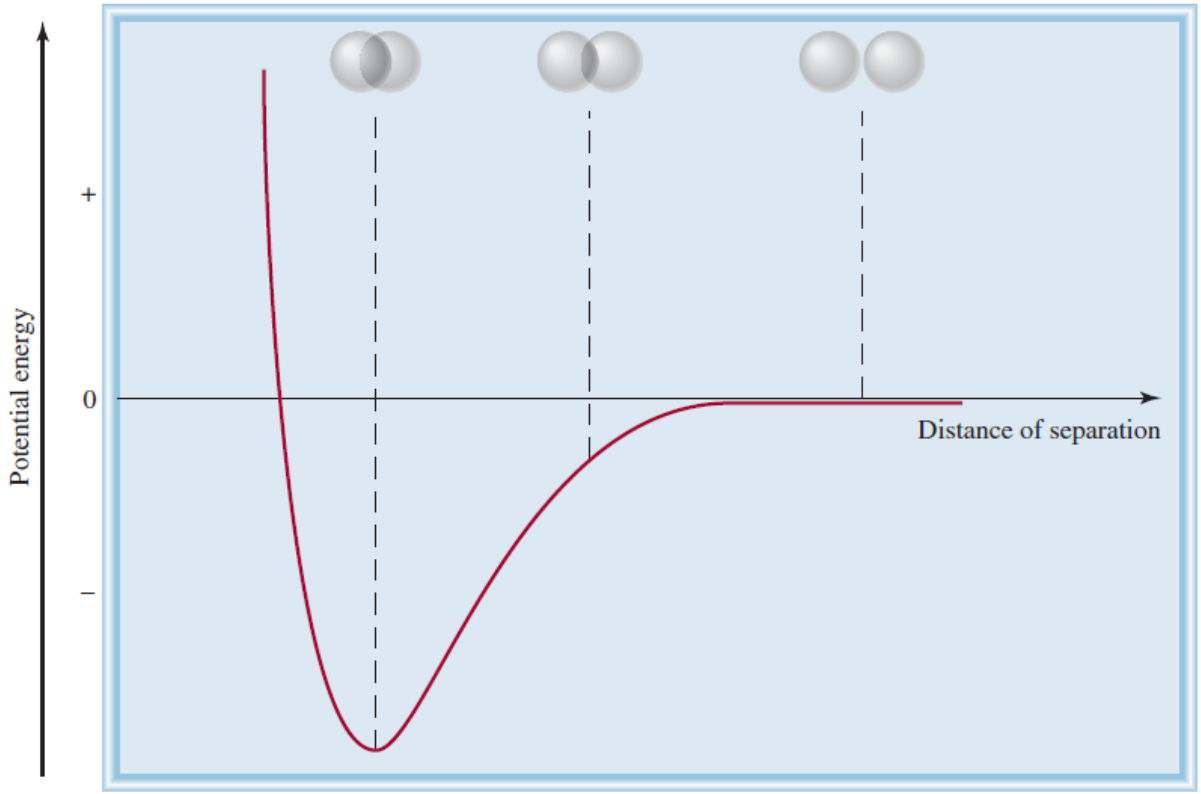


ทฤษฎีพันธะเวเลนซ์ (Valence bond theory: VBT)

“อธิบายการเกิดพันธะโคเวเลนต์ว่าเกิดจากการที่คู่อะตอมที่จะมาสร้างพันธะกันนั้น ต้องใช้ออร์บิทัลของแต่ละอะตอม (atomic orbital) มาซ้อนทับกัน (overlap) เกิดเป็นบริเวณของออร์บิทัลที่ทั้ง 2 อะตอมใช้อิเล็กตรอนคู่ร่วมพันธะร่วมกัน และเป็นบริเวณที่อิเล็กตรอนคู่ร่วมพันธะสามารถเคลื่อนที่ไปมาได้ ส่วนออร์บิทัลและอิเล็กตรอนที่ไม่เกี่ยวกับการสร้างพันธะนั้นยังคงเป็นเฉพาะของแต่ละอะตอมอยู่”



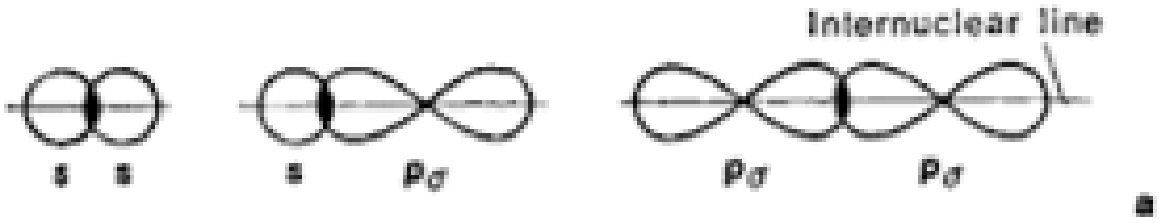
การ overlap กันของออร์บิทัล 1s ของอะตอมไฮโดรเจน 2 อะตอม เพื่อเกิดเป็นโมเลกุลไฮโดรเจน



- เมื่อไฮโดรเจน 2 อะตอม อยู่ห่างกันมาก พลังงานศักย์ของระบบมีค่าเป็น 0 เนื่องจากไม่มีอันตรกิริยาต่อกัน
- เมื่ออะตอมเข้ามาใกล้กัน อิเล็กตรอนแต่ละตัวจะถูกดึงดูดจากนิวเคลียสของอีกอะตอมหนึ่ง ในขณะเดียวกันอิเล็กตรอนก็จะผลักกันเอง
- เมื่ออะตอมอยู่ห่างกันระดับหนึ่ง แรงดึงดูดจะมีค่ามากกว่าแรงผลัก พลังงานศักย์ของระบบจึงมีค่าลดลง
- เมื่ออะตอมเข้ามาใกล้กัน จนพลังงานศักย์มีค่าต่ำสุด ระบบมีความเสถียรมากที่สุด ซึ่งสัมพันธ์กับการเกิดโมเลกุล H_2
- หากระยะห่างระหว่างนิวเคลียสลดลงไปอีก พลังงานศักย์จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เนื่องจากแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอน-อิเล็กตรอน และนิวเคลียส-นิวเคลียส ที่เพิ่มขึ้น

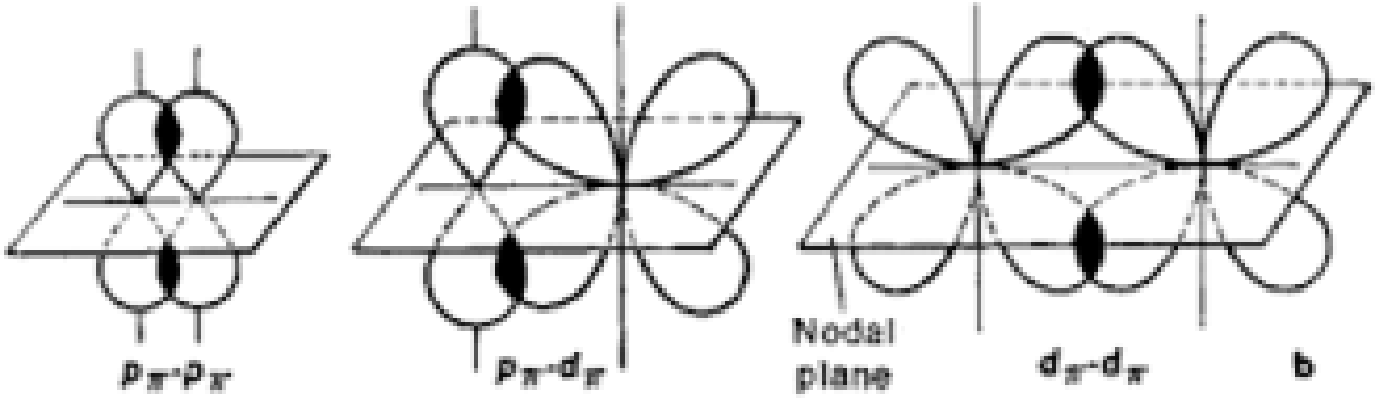
❖ **การซ้อนทับแบบ “head-to-head”**

ทำให้การซ้อนทับกันนั้นมีความแข็งแรงสูง เกิดเป็นพันธะ “ซิกมา (sigma bong, σ)”



❖ **การซ้อนทับแบบ “side-to-side”**

เป็นการซ้อนทับด้านข้างของออร์บิทัล ซึ่งไม่แข็งแรงมากนัก เกิดเป็นพันธะ “ไพ (pi bong, π)”



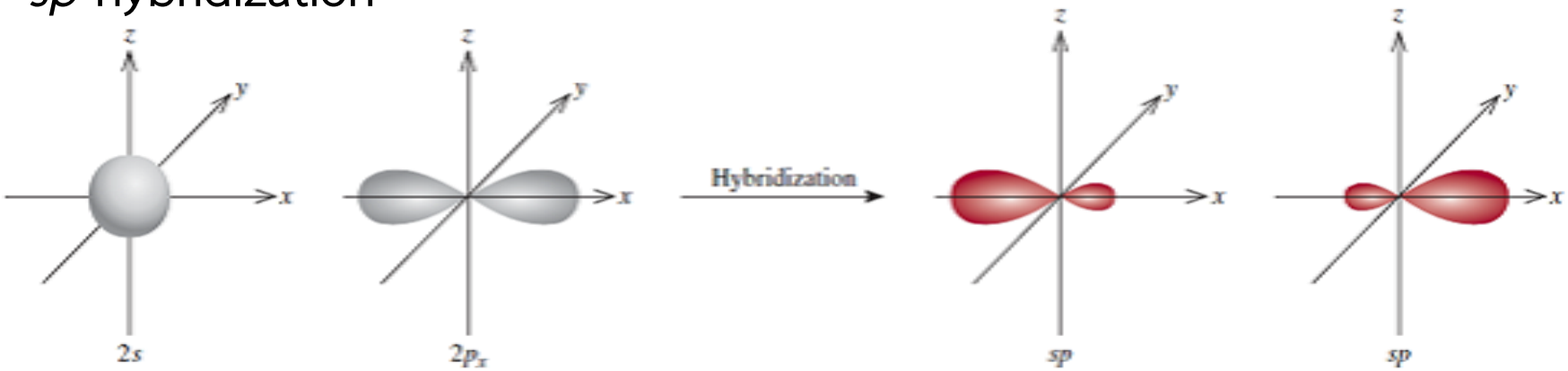
พันธะไพ ไม่สามารถเกิดขึ้นเดี่ยวๆ ได้ ต้องเกิดร่วมกับพันธะซิกมาเสมอ

- พันธะคู่: 1σ + 1π
- พันธะสาม: 1σ + 2π

ไฮบริไดเซชัน (hybridization)

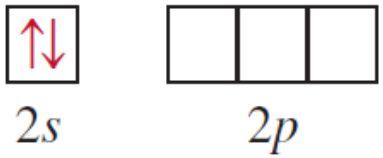
การรวมกันของออร์บิทัลในวงนอกสุดของอะตอม เพื่อเตรียมใช้ในการสร้างพันธะโคเวเลนต์

❖ *sp*-hybridization

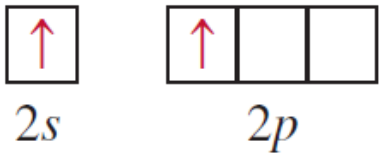


$BeCl_2$ (beryllium chloride)

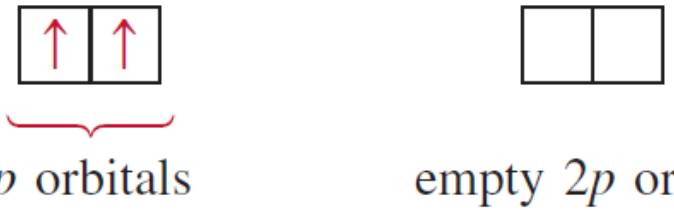
แผนภาพเวเลนซ์ออร์บิทัลสำหรับเวเลนซ์อิเล็กตรอนใน Be



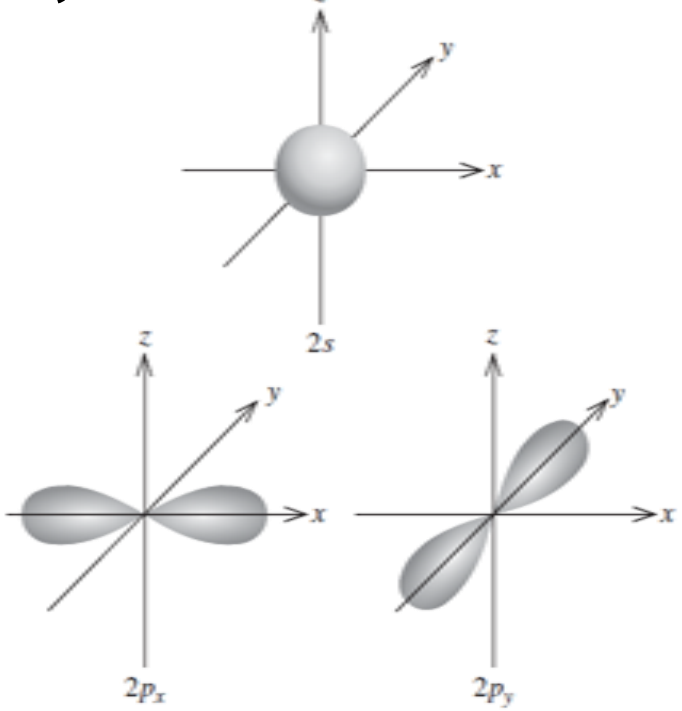
กระตุ้น 2*s* อิเล็กตรอน 1 ตัว ไปยัง 2*p* ออร์บิทัล

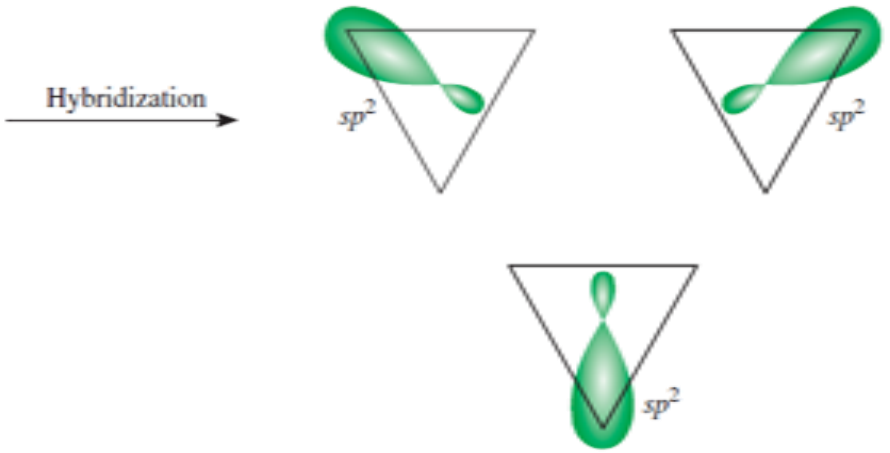


สร้าง *sp*-hybrid orbital



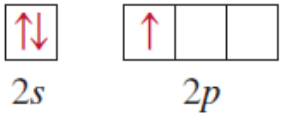
❖ sp^2-hybridization



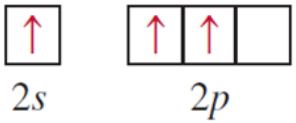


BF_3 (boron trifluoride)

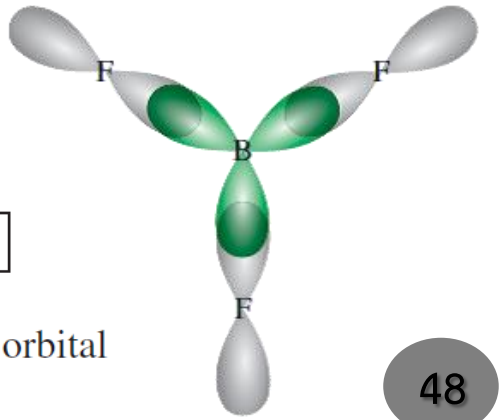
แผนภาพเวเลนซ์ออร์บิทัลของ B



กระตุ้น 2*s* อิเล็กตรอน 1 ตัว ไปยัง 2*p* ออร์บิทัล



สร้าง sp^2-hybrid orbital

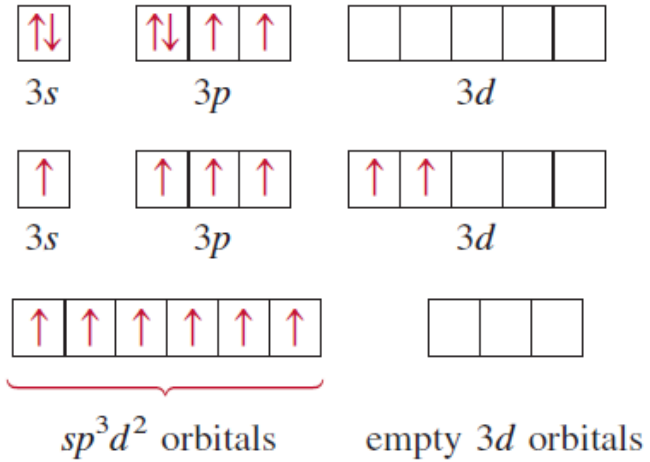


SF_6 (sulfur hexafluoride)

แผนภาพเวเลนซ์ออร์บิทัลของ S

กระตุ้น 3*s* และ 3*p* อิเล็กตรอน ไปยัง 3*d* ออร์บิทัล

สร้าง sp^3d^2-hybrid orbital

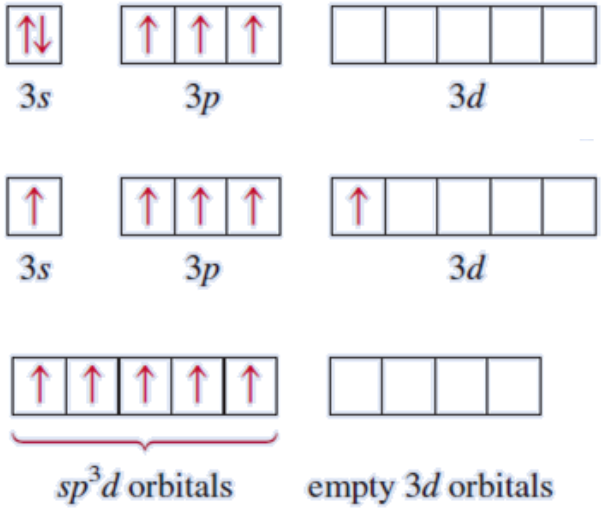


PBr_5 (phosphorous pentabromide)

แผนภาพเวเลนซ์ออร์บิทัลของ P

กระตุ้น 3*s* อิเล็กตรอน ไปยัง 3*d* ออร์บิทัล

สร้าง sp^3d-hybrid orbital



สูตรทั่วไป รูปร่างโมเลกุล และชนิดการไฮบริไดเซชัน

สูตรทั่วไป	ชนิดการไฮบริไดเซชัน	รูปร่างโมเลกุล	ตัวอย่าง
AX_2	sp	เส้นตรง	$BeCl_2$
AX_2E	sp^3	ตัว V	SO_2, O_3
AX_2E_2	sp^3	ตัว V	H_2O
AX_2E_3	sp^3d	เส้นตรง	XeF_3
AX_3	sp^2	สามเหลี่ยมแบนราบ	BF_3
AX_3E	sp^3	พีระมิดฐานสามเหลี่ยม	NH_3, PCl_3
AX_3E_2	sp^3d	ตัว T	ICl_3
AX_4	sp^3	ทรงเหลี่ยมสี่หน้า	CH_4, NH_4^+
AX_4E	sp^3d	พีระมิดฐานสี่เหลี่ยม	SF_4
AX_4E_2	sp^3d^2	สี่เหลี่ยมแบนราบ	XeF_4
AX_5	sp^3d	พีระมิดคู่ฐานสามเหลี่ยม	PCl_5
AX_5E	sp^3d^2	พีระมิดฐานสี่เหลี่ยม	IF_5
AX_6	sp^3d^2	ทรงเหลี่ยมแปดหน้า	SF_6

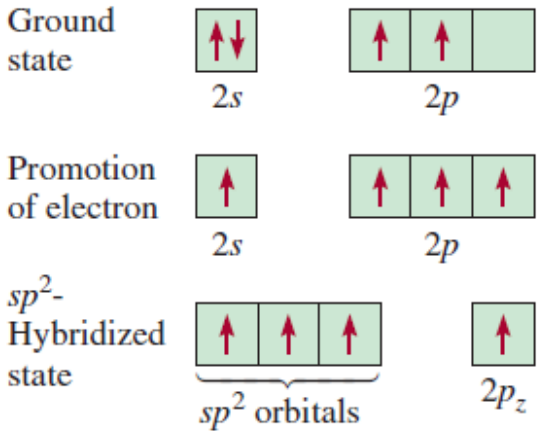
ไฮบริไดเซชันในโมเลกุลที่มีพันธะคู่และพันธะสาม

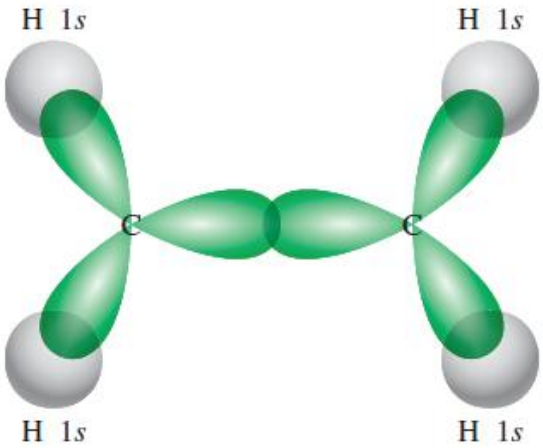
C_2H_4 (ethene)

แผนภาพเวเลนซ์ออร์บิทัลของ C

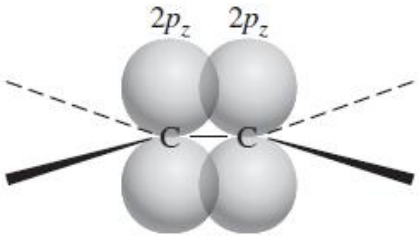
กระตุ้น 2*s* ไปยัง 2*p* ออร์บิทัล

สร้าง sp^2-hybrid orbital

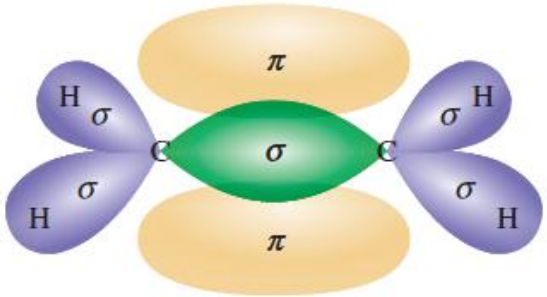




พันธะซิกมาระหว่าง C—C และ C—H



การซ้อนทับของ $2p_z$ เกิดเป็นพันธะไพ



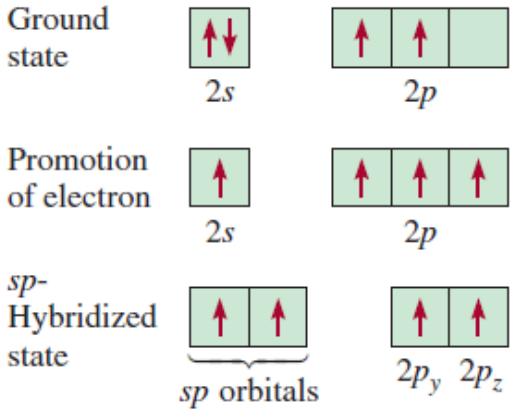
พันธะซิกมาและไพใน C_2H_4

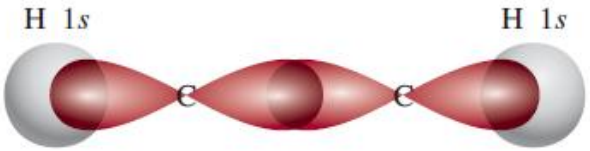
C_2H_2 (ethyne หรือ acetylene)

แผนภาพเวเลนซ์ออร์บิทัลของ C

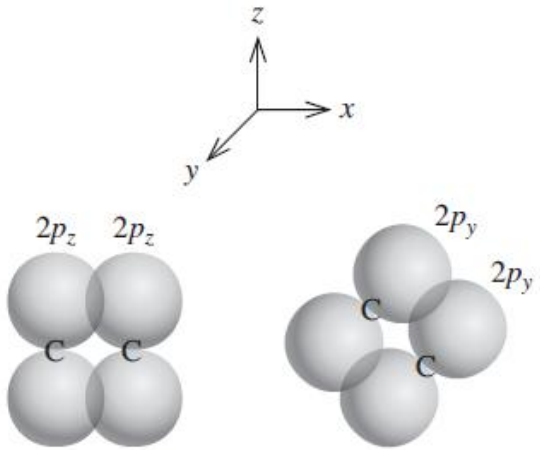
กระตุ้น 2*s* ไปยัง 2*p* ออร์บิทัล

สร้าง *sp*-hybrid orbital

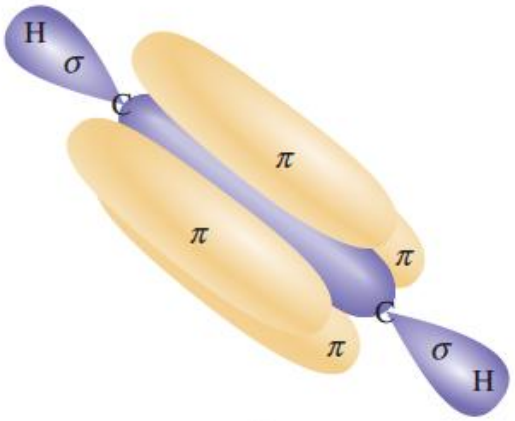




การซ้อนทับของ *sp*-hybrid orbital กับ 1*s* ระหว่าง C และ H



การซ้อนทับของ $2p_y$ และ $2p_z$ เกิดเป็นพันธะไพ 2 พันธะ



พันธะซิกมาและไพใน C_2H_2

ทฤษฎีโมเลกุลาร์ออร์บิทัล (Molecular orbital theory: MOT)

"การเกิดพันธะระหว่างคู่อะตอมใดนั้น แต่ละอะตอมจะนำเอาออร์บิทัลของตน (atomic orbital) มารวมกัน เพื่อเกิดเป็นออร์บิทัลของโมเลกุล (molecular orbital) ก่อนที่จะนำเอาอิเล็กตรอนทั้งหมด (ทั้งวงในและวงนอก) ของแต่ละอะตอมมารวมกัน แล้วจัดเรียงในออร์บิทัลของโมเลกุลที่เกิดขึ้นนั้น"

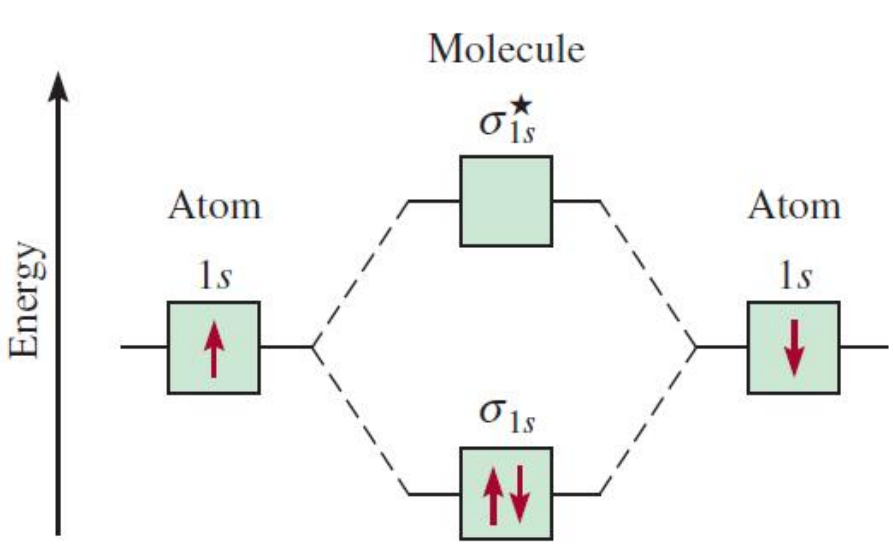
เงื่อนไขของการรวมกันได้ของอะตอมมิกออร์บิทัล

- มีระดับพลังงานใกล้เคียงกัน
- มีรูปร่างเชิงสมมาตรที่เหมือนกัน

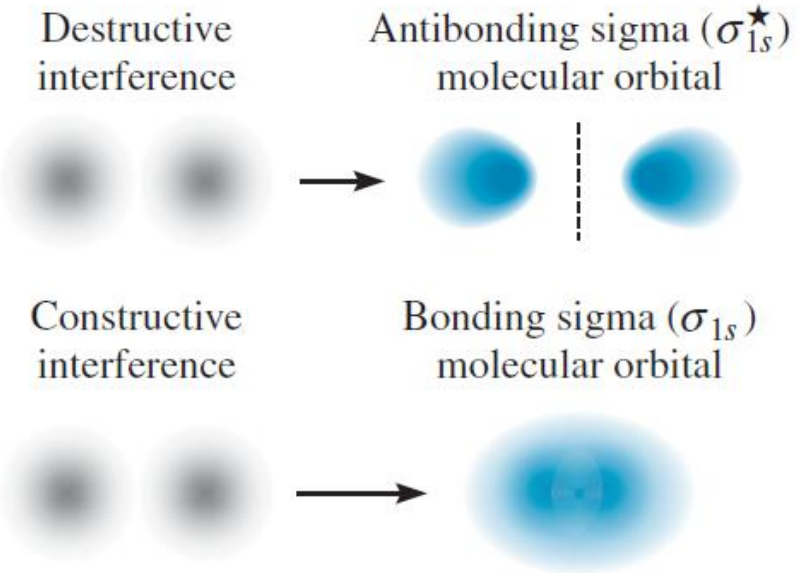
(1) Bonding molecular orbital → พลังงานต่ำกว่าและมีความเสถียรสูงกว่า

(2) Anti-bonding molecular orbital → พลังงานสูงกว่าและมีความเสถียรต่ำกว่า

sigma molecular orbital (bonding or antibonding)



ระดับพลังงานของโมเลกุลาร์ออร์บิทัลของ H_2



การแทรกสอดแบบเสริมและหักล้างของ 1s-orbital

a sigma bonding molecular orbital

σ_{1s}

formed from 1s orbitals

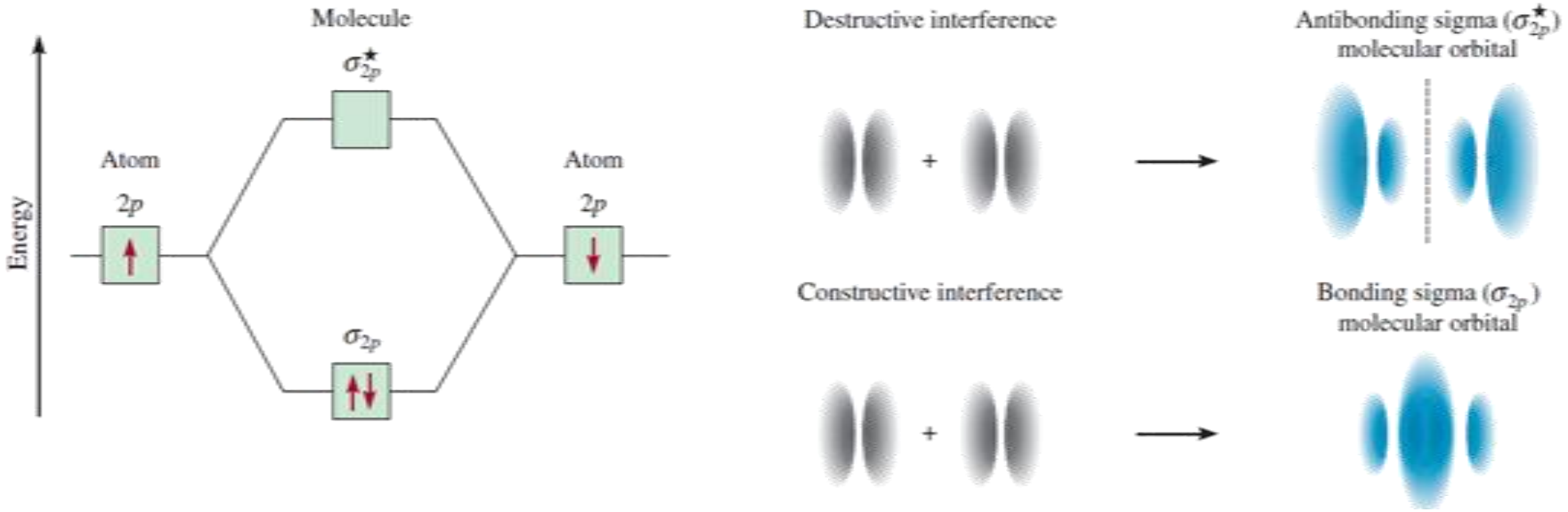
a sigma antibonding molecular orbital

$\sigma_{1s}^{\star}$

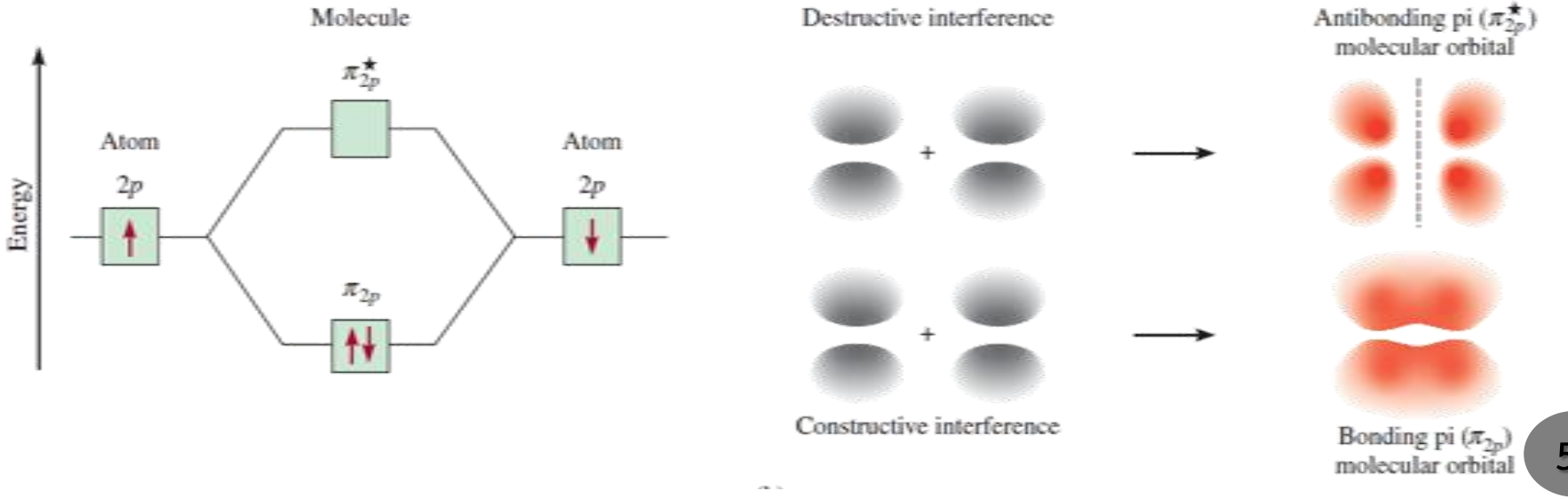
formed from 1s orbitals

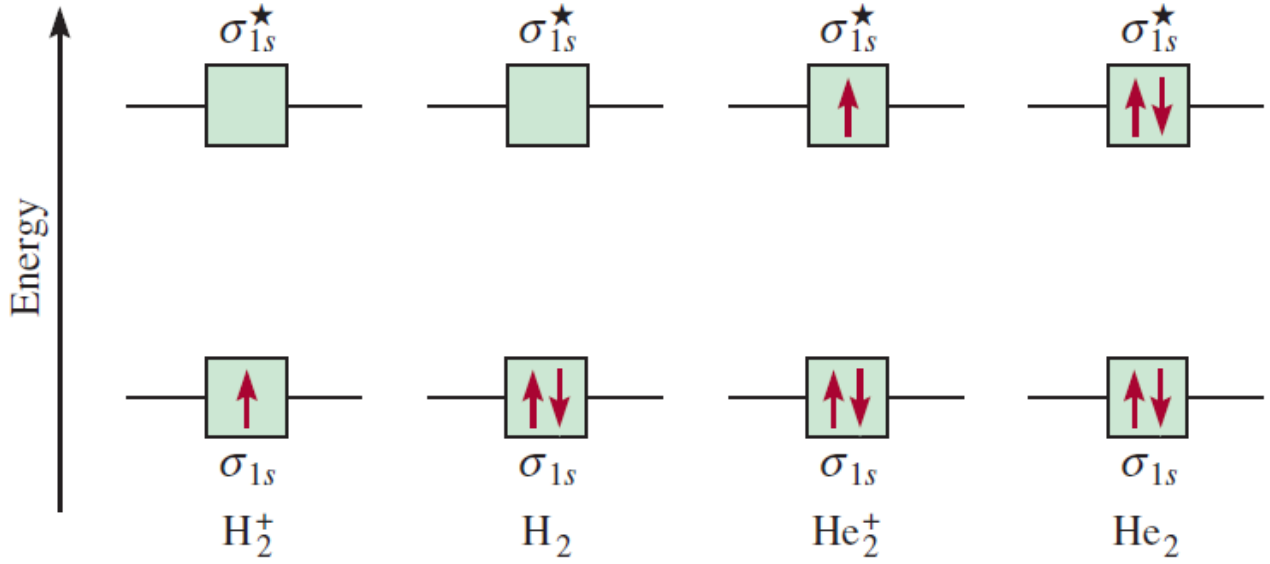
pi molecular orbital (bonding or antibonding)

sigma molecular orbital (bonding or antibonding) "head-to-head"



pi molecular orbital (bonding or antibonding) "side-to-side"





$$\text{bond order} = \frac{1}{2}\left(\begin{array}{c}\text{number of electrons}\\ \text{in bonding MOs}\end{array} - \begin{array}{c}\text{number of electrons}\\ \text{in antibonding MOs}\end{array}\right)$$

ค่าอันดับพันธะ:

H_2^+ = ½ (1 – 0) = ½

H_2 = ½ (2 – 0) = 1

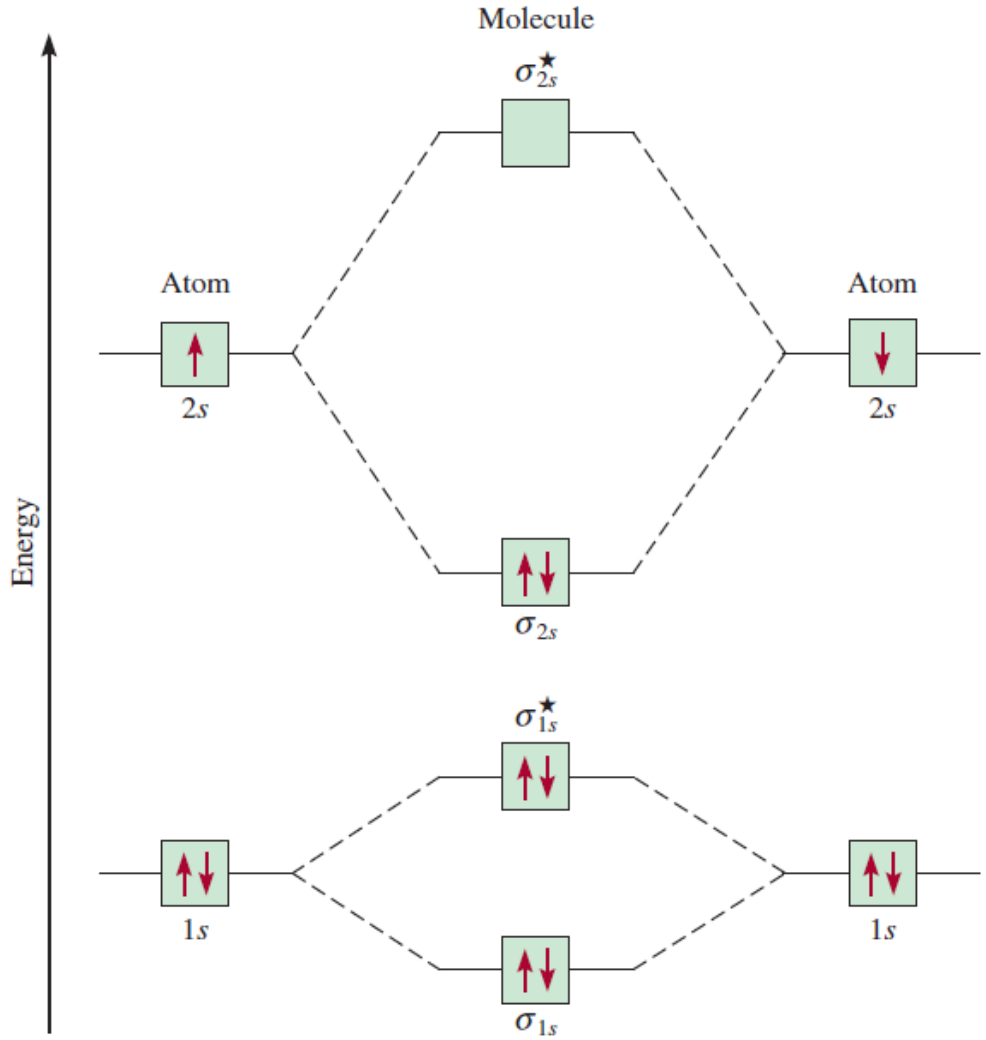
He_2^+ = ½ (2 – 1) = ½

He_2 = ½ (2 – 2) = 0

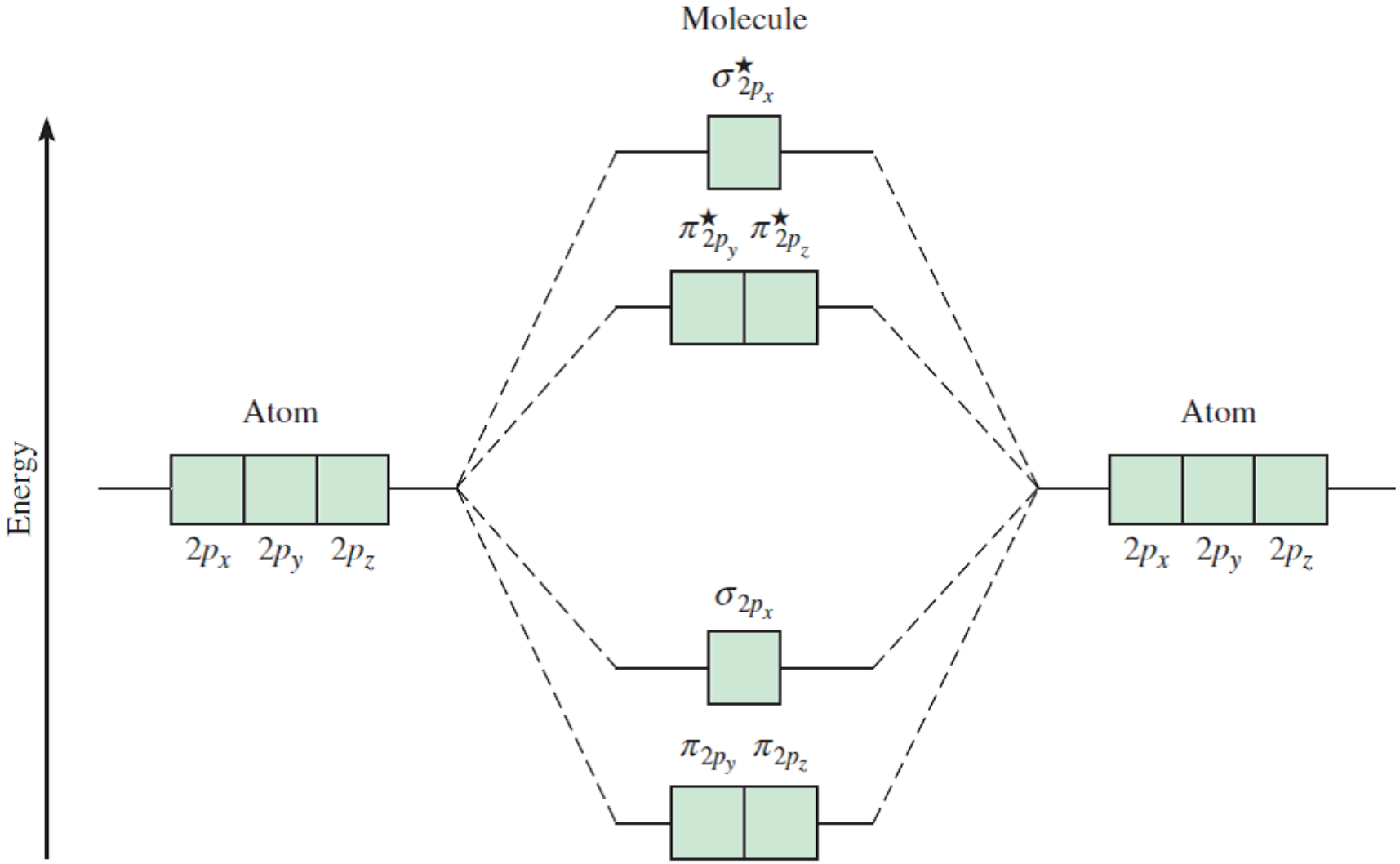
∴ ลำดับเสถียรภาพ $H_2 > H_2^+ > He_2^+ > He_2$

ค่าอันดับพันธะ (bond order) บอกถึงความแข็งแรงของพันธะ ถ้ามีค่าเท่ากับ 1 หมายถึงมี 1 พันธะโคเวเลนต์ โมเลกุลจะมีความเสถียร หากมีค่าเป็น 0 หรือติดลบ แสดงว่าพันธะไม่เสถียร ไม่เกิดเป็นโมเลกุล

Homonuclear diatomic molecules of 2nd period elements



แผนภาพระดับพลังงานของโมเลกุลาร์ออร์บิทัลสำหรับโมเลกุล Li_2



แผนภาพระดับพลังงานของโมเลกุลาร์ออร์บิทัลสำหรับ Homonuclear diatomic molecules: Li_2, Be_2, B_2, C_2, และ N_2 โดยละ σ_{1s} และ σ_{2s} เพื่อให้ง่ายต่อการพิจารณา

- Li_2, Be_2, B_2, C_2, และ N_2 σ_{2px} มีพลังงานสูงกว่าทั้ง π_{2py} และ π_{2pz}
- กรณี O_2 และ F_2 σ_{2px} มีพลังงานต่ำกว่า π_{2py} และ π_{2pz}

Properties of Homonuclear Diatomic Molecules of the Second-Period Elements*

	Li_2	B_2	C_2	N_2	O_2	F_2	
$\sigma^{\star}_{2p_x}$	□	□	□	□	□	□	$\sigma^{\star}_{2p_x}$
$\pi^{\star}_{2p_y}, \pi^{\star}_{2p_z}$	□□	□□	□□	□□	↑□ ↑□	↑↓□ ↑↓□	$\pi^{\star}_{2p_y}, \pi^{\star}_{2p_z}$
σ_{2p_x}	□	□	□	↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	π_{2p_y}, π_{2p_z}
π_{2p_y}, π_{2p_z}	□□	↑□ ↑□	↑↓□ ↑↓□	↑↓□ ↑↓□	↑↓	↑↓	σ_{2p_x}
$\sigma^{\star}_{2s}$	□	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	$\sigma^{\star}_{2s}$
σ_{2s}	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	σ_{2s}
Bond order	1	1	2	3	2	1	
Bond length (pm)	267	159	131	110	121	142	
Bond enthalpy (kJ/mol)	104.6	288.7	627.6	941.4	498.7	156.9	
Magnetic properties	Diamagnetic	Paramagnetic	Diamagnetic	Diamagnetic	Paramagnetic	Diamagnetic	