

พั่นระเคมี

หัวข้อ

- | | |
|----------------------------------|----------------------|
| 1. บทนำ | 4. พั่นระโลหะ |
| 2. พั่นระไอออนิก | 5. แรงระหว่างโมเลกุล |
| 3. พั่นระโคเวเลนต์และทฤษฎีพั่นระ | 6. สรุป |

สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้

เนื้อหาประกอบการสอน รายวิชา คณ 105 เคมีพื้นฐาน _ ผศ.ดร. เพชรลดดา กันทาดี
<http://www.chemistry.mju.ac.th/>

1. บทนำ

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

1. บทนำ

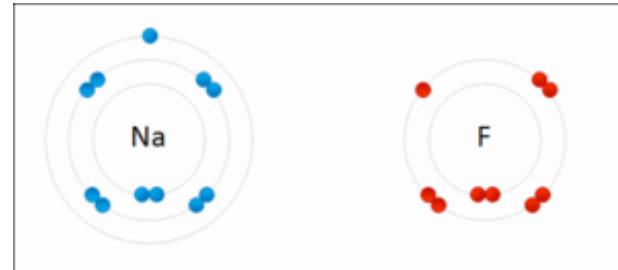
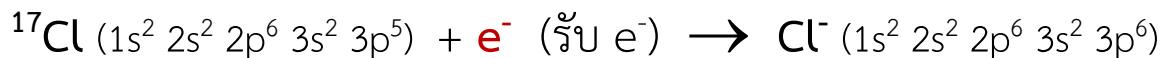
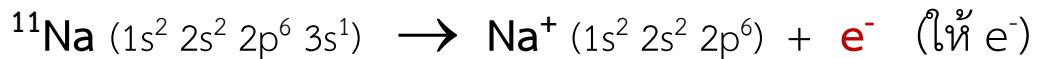
- กําชเฉื่อยหรือกําชหายาก มีเสถียรภาพสูงและอยู่เป็นอะตอมเดียวได้ในสภาพปกติ เนื่องจากมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเต็มในชั้นนอก (ครบ 8 ตัว) นั่นคือ $ns^2 np^6$ (ยกเว้น He ที่เป็น $1s^2$)
- อะตอมของธาตุอื่นจึงพยายามรวมตัวกันเพื่อให้มีจำนวนอิเล็กตรอนเต็มในชั้นนอก จะได้เสถียร เช่นเดียวกับกําชเฉื่อย
- การรวมตัวโดยเกิดพันธุ์เคมีกันเพื่อให้มีเสถียรภาพสูง อาจทำได้โดย
 - (1) ถ่ายโอนอิเล็กตรอนวงนอก จากอะตอมหนึ่งไปยังอีกอะตอมหนึ่ง \rightarrow พันธุ์ไอออนิก
 - (2) ใช้อิเล็กตรอนวงนอกร่วมกันระหว่างอะตอม \rightarrow พันธุ์โคเวเลนต์
- นอกจากนี้ยังมีพันธุ์ชนิดอื่นๆ รวมทั้งทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธุ์แต่ละชนิด ซึ่งจะกล่าวถึงต่อไป

2. พันธะไอออนิก (Ionic bond)

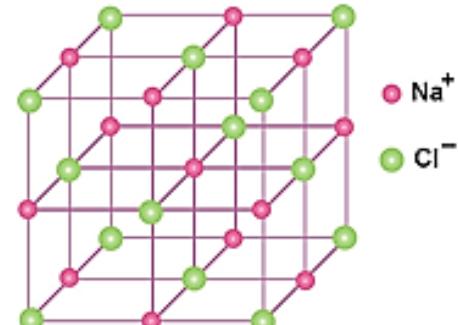
- เรียกอีกชื่อหนึ่งว่า พันธะไฟฟ้าสถิต (electrostatic bond)
- เกิดจากการถ่ายโอนอิเล็กตรอนของจำนวนหนึ่งหรือมากกว่าหนึ่งตัว จากอะตอมหนึ่งไปยังอีกอะตอมหนึ่ง
- อะตอมที่เกิดพันธะระหว่างกันต้องมีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี้ (electronegativity, EN) ต่างกันมาก
- อิเล็กโตรเนกาติวิตี้ (EN) เป็นความสามารถของอะตอมในการดึง 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 จะเกิดพันธะไอออนิกได้ดีกับธาตุไฮโลเจน (หมู่ VIIA) ซึ่งมี EN สูง

2. พันธะไอออนิก (Ionic bond)

- ตัวอย่างเช่น การเกิดพันธะของ Na^+ (g) และ Cl^- (g) เกิดเป็น NaCl (s) และได้พลังงาน latent heat (lattice energy, U) ออกมานา



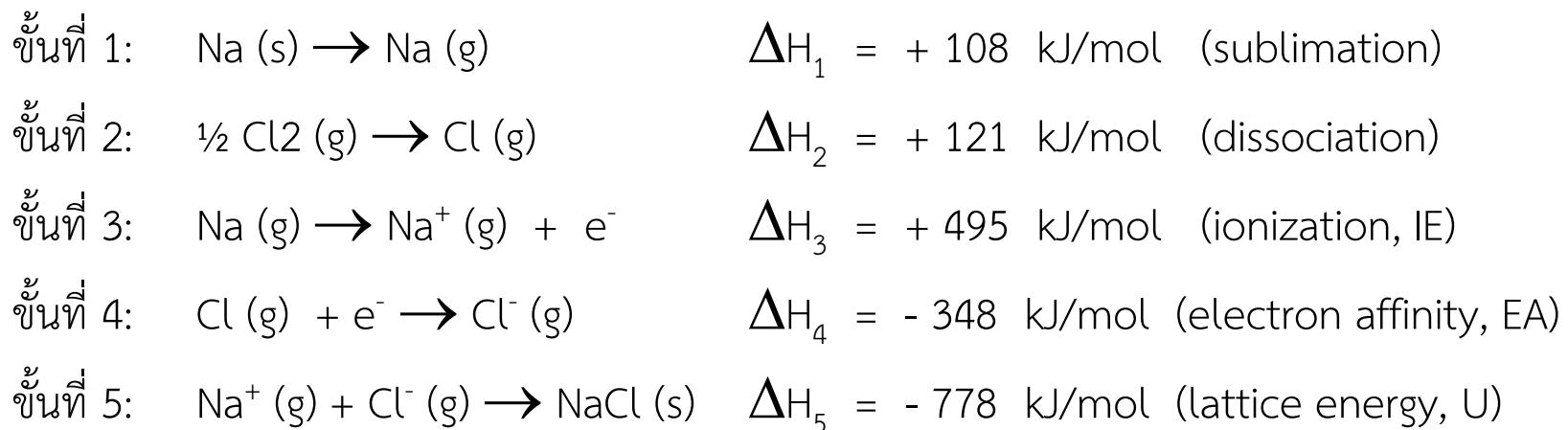
- จะเห็นว่า ธาตุมีแนวโน้มให้หรือรับ e^- เพื่อให้มีโครงสร้าง e^- เมื่อนำกําชเนื้อยังคงมีเสถียรภาพสูง อิเล็กตรอนวงนอกครบร 8 ตัว (ยกเว้น He ครบ 2 ตัว)
- Lattice energy, U** เป็นพลังงานที่คายออกมามีไอออนบวกและไอออนลบในสภาพกําชรวมตัว กันเกิดเป็นผลึกของแข็ง 1 มोล
- สารประกอบ NaCl ไม่ได้ประกอบด้วยโมเลกุลเดียว ๆ แต่ประกอบด้วย Na^+ และ Cl^- เรียงสลับกันไป เป็นผลึกไอออนิก



2. พันธะไอออนิก (Ionic bond)

- พลังงานที่เกี่ยวข้องในการเกิดสารประกอบไอออนิก

พิจารณาปฏิกิริยาระหว่างโลหะ Na และก๊าซ Cl₂ เพื่อเกิดเป็นผลึก NaCl จะประกอบด้วย 5 ขั้นตอนและมีการเปลี่ยนแปลงพลังงาน ดังนี้



ดังนั้น ปฏิกิริยารวม: Na (s) + $\frac{1}{2} \text{Cl}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{NaCl} (\text{s})$ (formation of NaCl)

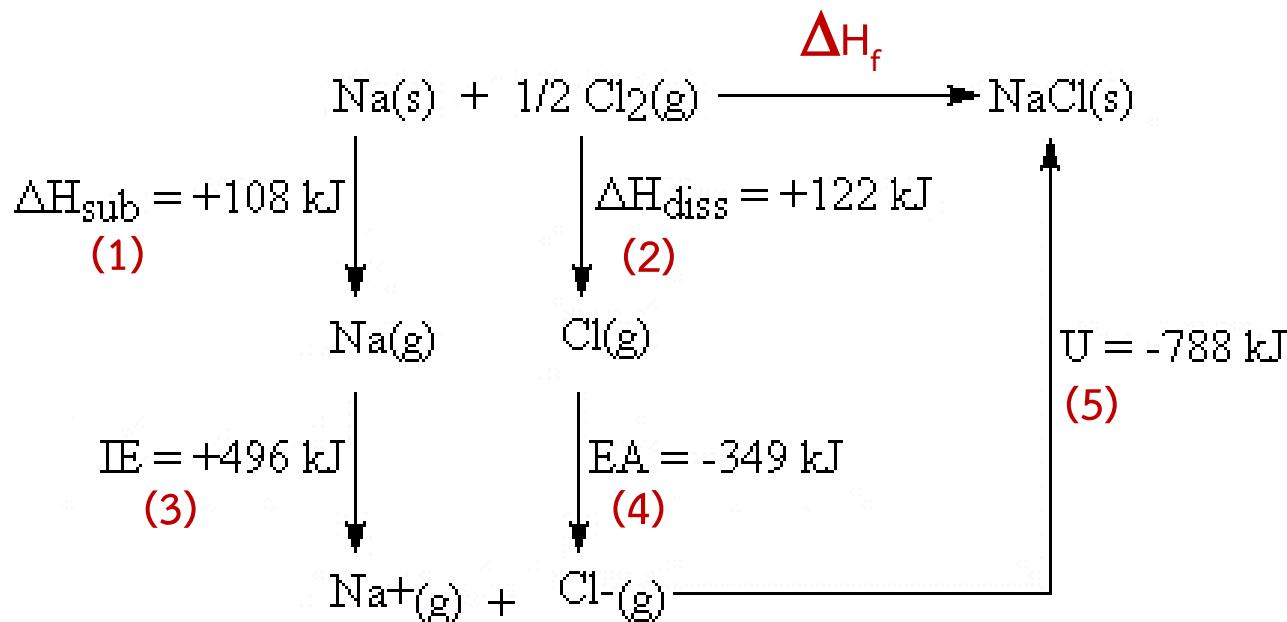
$$\begin{aligned}\Delta H_f &= \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 \\ &= 108 + 121 + 495 + (-348) + (-778) = - 401 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

(พลังงานของปฏิกิริยารวม = ผลรวมของการเปลี่ยนแปลงพลังงานทุกขั้นตอน)

2. พันธะไอออนิก (Ionic bond)

- พลังงานที่เกี่ยวข้องในการเกิดสารประกอบไอออนิก

ปฏิกริยาการเกิด $\text{NaCl}(\text{s})$ 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 $\rightarrow U \uparrow$ เมื่อขนาด cation \downarrow

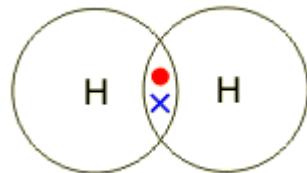


2. พันธะไอออนิก (Ionic bond)

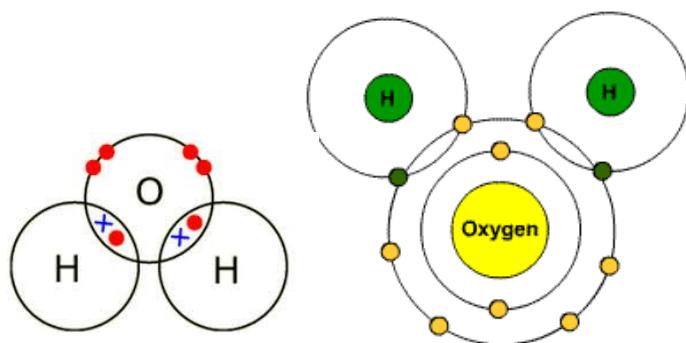
- สารประกอบที่ cation ชนิดเดียวกัน แต่ anion ต่างกัน ก็ให้ผลทำนองเดียวกัน
- สารประกอบที่ไอออนมีประจุมากกว่า \rightarrow ค่า U จะมากกว่า
เช่น lattice energy (U) $\text{AlI}_3 > \text{MgI}_2 > \text{NaI}$ (เนื่องจาก ประจุ $\text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$)
- สารประกอบไอออนิกส่วนใหญ่จะเป็นของแข็งที่อุณหภูมิห้องและมีจุดหลอมเหลวสูง
- สภาพปกติของแข็งไอออนิกจะ ไม่นำไฟฟ้า เว้นแต่เกิดการหลอมเหลว เนื่องจากไอออนบวกและลบแยกห่างออกจากกัน
- นอกจาก NaCl แล้ว ตัวอย่างของสารประกอบไอออนิกอื่น ๆ เช่น CsBr , BaS , AgCl , KBr , Agl , CdS , MgO , LiCl ซึ่งมีโครงสร้างผลึกต่างกัน และพลังงานแลตทิซต่างกันเป็นค่าเฉพาะตัว
- บางครั้งจึงกล่าวได้ว่า พันธะไอออนิกเป็นพันธะระหว่าง โลหะ-โลหะ เนื่องจากมีค่า EN ต่างกันมาก โดยโลหะจะเกิดเป็นไอออนบวก ส่วนโลหะจะเกิดเป็นไอออนลบ แล้วดึงดูดกัน
- ไอออนบวกจะมีขนาดเล็กลง และไอออนลบจะมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อเทียบกับสภาพะที่เป็นอะตอมของมัน

3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

- พันธะไอออนิก → อะตอมถ่ายโอนอิเล็กตรอนอย่างสมบูรณ์ เกิดเป็นไอออนบวกและลบ แรงยึดในพันธะเป็นแบบไฟฟ้าสถิต
- พันธะโคเวเลนต์ → เกิดจากการใช้อิเล็กตรอนร่วมกันระหว่างอะตอม เพื่อให้ต่างฝ่ายต่างมีอิเล็กตรอนวงนอกเต็มและเสถียรเหมือนก้าชเฉี่ยวย
- 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 $H-H$ → $e^- 2$ ตัวมาจากการแลกเปลี่ยนอะตอมและอยู่ร่วมกันระหว่างนิวเคลียสทั้งสอง



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



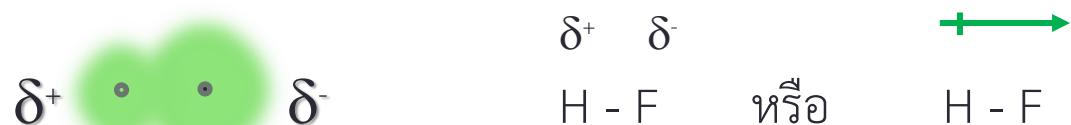
3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

- ความมีข้าวและไม่มีข้าวของพันธะโคเวเลนต์

อะตอมของ ธาตุชนิดเดียวกัน เช่น โมเลกุล H_2 หรือ F_2 เมื่อเกิด covalent bond นิวเคลียสของอะตอมทั้งสองจะดึงดูด e^- คู่ร่วมพันธะไว้ด้วยแรงเท่าๆ กัน \rightarrow การกระจาย e^- สม่ำเสมอ \rightarrow พันธะโคเวเลนต์แบบไม่มีข้าว (non-polar covalent bond) $\bullet \quad \bullet$

อะตอมของ ธาตุต่างชนิดกัน เช่น โมเลกุล HF เมื่อเกิด covalent bond นิวเคลียสของอะตอมที่มี electronegativity (EN) สูงกว่า จะดึงดูด e^- คู่ร่วมพันธะได้ดีกว่าอีกอะตอมหนึ่ง \rightarrow การกระจายความหนาแน่น e^- ไม่เท่ากัน \rightarrow พันธะโคเวเลนต์แบบมีข้าว (polar covalent bond) โดย

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



3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

- ความแรงของข้อพันธะ ขึ้นอยู่กับความแตกต่างของค่า EN ระหว่างอะตอมที่มาเกิดพันธะกัน ΔEN มาก, มีขั้วมาก เช่น พันธะ H – F (EN: H = 2.1, F = 4.0 $\rightarrow \Delta EN = 1.9$) มีขั้วมาก พันธะ C – H (EN: C = 2.5, H = 2.1 $\rightarrow \Delta EN = 0.4$) 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 $\rightarrow \Delta EN = 0.5$) \rightarrow polar covalent bond
 NaCl : พันธะ $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$ (EN: Na = 1.0, Cl = 3.2 $\rightarrow \Delta EN = 2.0$) \rightarrow ionic bond
- Lewis electron dot structure**
 - ค.ศ. 1875-1946 G.N. Lewis เป็นคนแรกที่ศึกษาพันธะของโมเลกุล
 - เสนอสมมติฐานที่ว่า “อะตอมอยู่ร่วมกันอย่างเสถียรได้เนื่องจากใช้อิเล็กตรอนร่วมกัน และอิเล็กตรอนเป็นตัวเชื่อมให้เกิดพันธะเคมีเพื่อให้แต่ละอะตอมมีเวเลนซ์อิเล็กตรอนครบ 8 ยกเว้นไฮโดรเจนที่มีเวเลนซ์อิเล็กตรอนเพียง 2 อิเล็กตรอน”

3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

- กฎที่นำไปของ Lewis structure

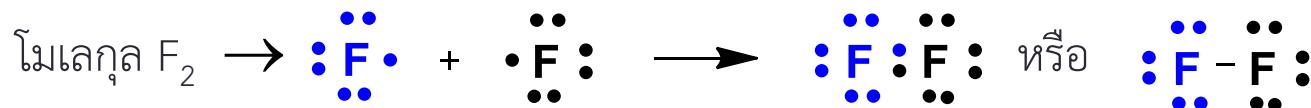
(1) พันธะเกิดจาก e^- 1 คู่

(2) อะตอมใดๆ มีแนวโน้มสร้างพันธะจำนวนหนึ่ง เพื่อให้มี valence e^- ครบ 8

(3) ไม่เลกุลพยายามจัดเรียงให้พลังงานต่ำสุด เกิดพันธะมากที่สุด แข็งแรงที่สุด เสถียรที่สุด และเกิดแรงผลักน้อยที่สุด

- เมื่ออะตอมใช้ e^- ร่วมกันในการเกิดพันธะ \rightarrow covalent bond

การเขียน Lewis structure จะแทนคู่ e^- ที่ใช้ร่วมกันด้วยจุด หรือแทนด้วยเส้น



หรือ $F-F$ (ไม่แสดง lone pair e^-)

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

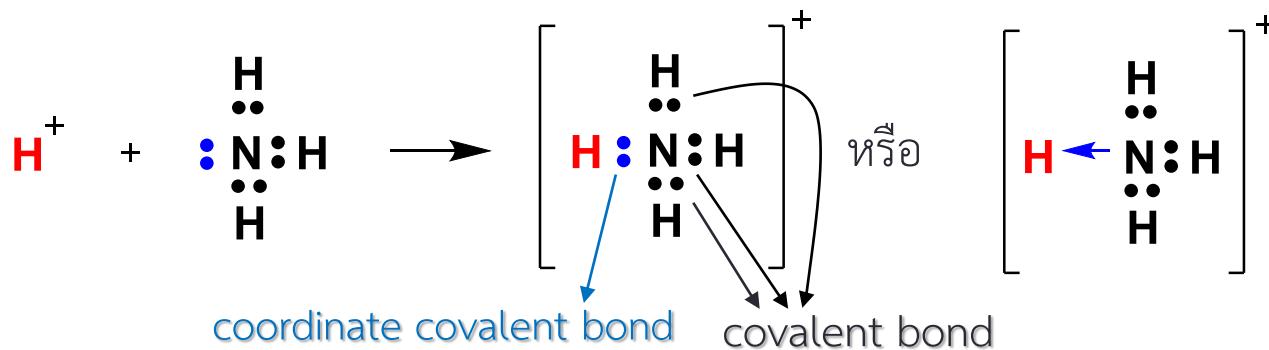
3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

- บางโมเลกุลแต่ละอะตอมใช้ e^- ร่วมกันมากกว่า 1 คู่ \rightarrow multiple bond



- หากคู่อิเล็กตรอนที่ใช้ร่วมกันมากจากอะตอมหนึ่งให้แก่ อีกอะตอมหนึ่งเพียงอย่างเดียว เรียกว่า พันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์ (coordinate covalent bond)

เช่น โมเลกุล $NH_4^+ \rightarrow$ เกิดจาก NH_3 ให้อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวจากอะตอม N ให้แก่ H^+ ซึ่งไม่มีอิเล็กตรอน



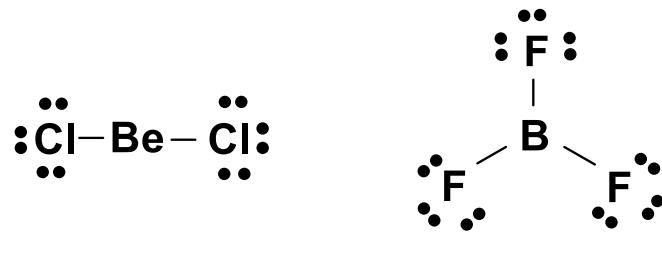
3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

- ไม่เลกุลหรือไอออนบางชนิด การสร้างพันธะโคเวเลนต์ไม่เป็นไปตาม octet rule (อิเล็กตรอนวงนอกไม่เท่ากับ 8) ได้แก่

(1) ไมเลกุลที่มีจำนวนอิเล็กตรอนวงนอกของอะตอมหนึ่ง น้อยกว่า 8

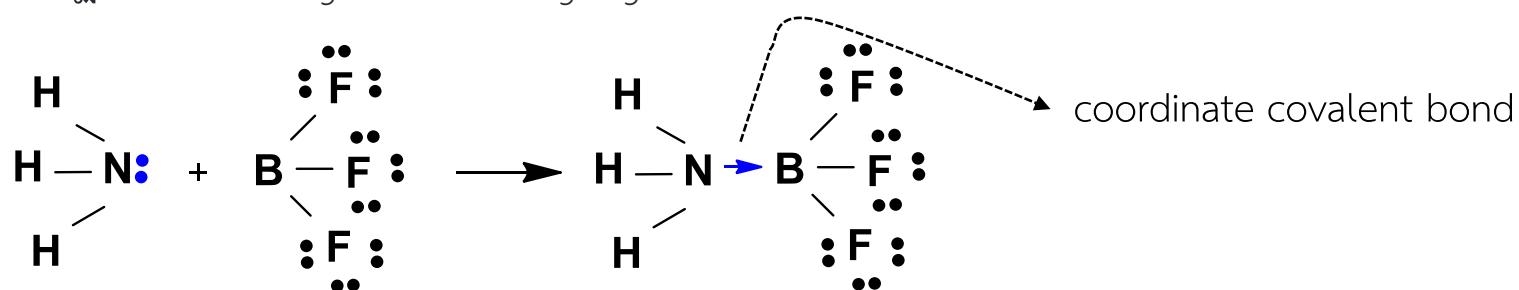
ได้แก่ สารประกอบของ Be และ B เช่น BeCl_2 (Be มี valence $e^- = 4$)

BF_3 (B มี valence $e^- = 6$)



ไมเลกุลเหล่านี้ว่องไวต่อปฏิกิริยา โดยจัดเป็นกรดตามนิยามของลิวอิส (Lewis acid) ทำปฏิกิริยา กับสารอื่นที่ให้คู่อิเล็กตรอน (Lewis base)

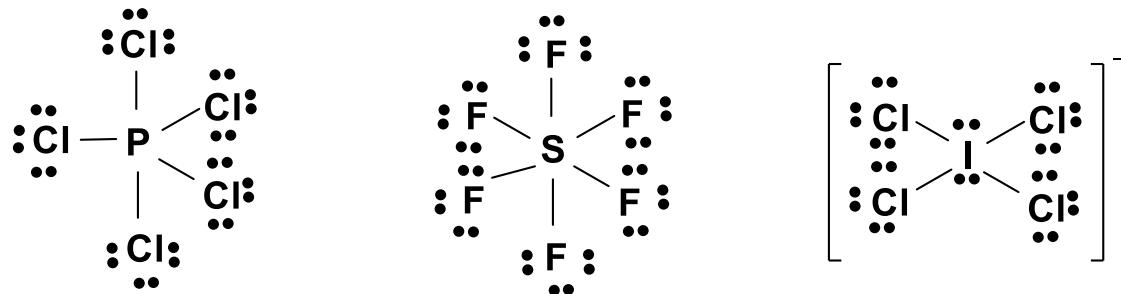
เช่น BF_3 ทำปฏิกิริยากับ NH_3 เกิดเป็น NH_3BF_3 (เพื่อให้แต่ละอะตอมเสถียรเป็นไปตาม octet rule)



3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

(2) ไม่เลกุลที่มีจำนวนอิเล็กตรอนวงนอกรอบอะตอมหนึ่ง 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 \rightarrow เป็นไปตาม octet rule

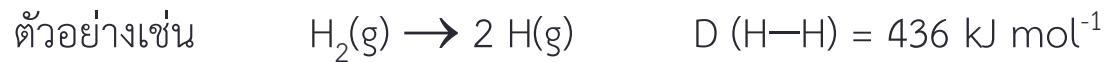
PCl_5 อะตอม P มี valence e^- รวมเท่ากับ 10 โดยมีการใช้อิเล็กตรอนใน d-orbital มาใช้ในการเกิดพันธะด้วย

3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

- พารามิเตอร์ที่เกี่ยวกับพันธะเคมี

(1) พลังงานสลายพันธะ (Bond dissociation energy)

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



- พลังงานสลายพันธะในโมเลกุลที่มี 2 อะตอมของธาตุแต่ละหมู่ จะมีแนวโน้มลดลงเมื่อเลขอะตอมสูงขึ้น (ขนาดอะตอมใหญ่ขึ้น จากบนลงล่าง) แต่ไม่แตกต่างกันมากถ้าจำนวนพันธะโคเวเลนต์เท่ากัน เช่น

$H-F$	570	$C-F$	450	พลังงานสลายพันธะ (kJ mol^{-1})
$H-Cl$	432	$C-Cl$	330	
$H-Br$	366	$C-Br$	270	
$H-I$	298			

3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

- โมเลกุลคู่หนึ่งๆ จะมีพลังงานสลายพันธะแตกต่างกันมาก ถ้า จำนวนพันธะโคเวเลนต์ หรืออันดับพันธะ (bond order) ไม่เท่ากัน เช่น

C-C	350	C-O	350	O-O	180	N-N	240	พลังงานสลายพันธะ (kJ mol ⁻¹)
C=C	611	C=O	732	O=O	498	N≡N	945	
C≡C	835							

(2) ความยาวพันธะ (Bond dissociation energy)

- ระยะห่างระหว่างอะตอมที่สร้างพันธะกันจะไม่คงที่ เนื่องจากอะตอมเกิดการสั่นตลอดเวลา
- สามารถวัดระยะทางเฉลี่ยโดยใช้เทคนิคเฉพาะ เช่น การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ สเปกโตรสโคป เป็นต้น
- ระยะทางระหว่างนิวเคลียสของอะตอมทั้งสองที่เหมาะสมเรียกว่า 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

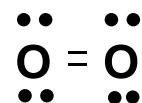
3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

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

- ความยาวพันธะ multiple bond < single bond

พลังงานพันธะ multiple bond > single bond

เช่น ความยาวพันธะคู่ O=O ใน O₂ กับ พันธะเดี่ยว O-O ใน H₂O₂



ความยาวพันธะ

121 pm



148 pm

พลังงานพันธะ

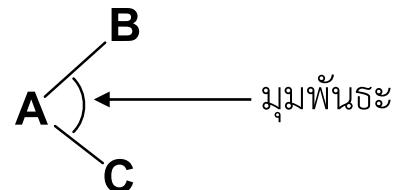
498 kJ/mol

213 kJ/mol

3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

(3) มุมพันธะ (Bond angle)

- มุมพันธะ คือ มุมที่เกิดจากอะตอมสองอะตอมทำกับอะตอมกลาง ดังรูป



- มุมพันธะเฉลี่ย ได้จากการเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ หรือสเปกไทรสโคป
- 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)

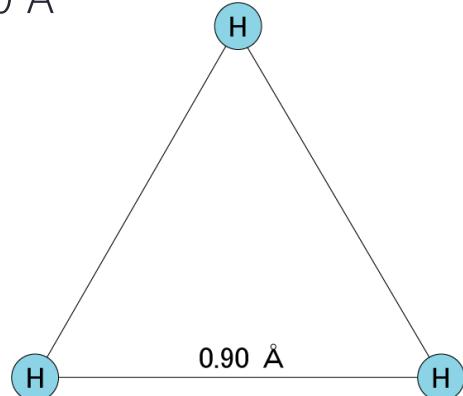
3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

- 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

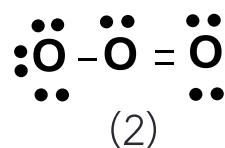
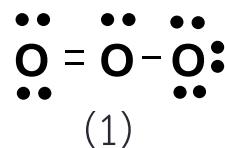


3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

- พันธะไม่ประจำที่และเรโซแนนซ์ (ต่อ)

- โมเลกุลใดที่สามารถเขียนโครงสร้างได้มากกว่า 1 โครงสร้าง แต่ไม่อาจแทนสมบัติของโมเลกุลได้อย่างถูกต้อง เรียกว่า โมเลกุln นี้เกิดเรโซแนนซ์ (resonance) เนื่องจากอิเล็กตรอนคู่ที่สร้างพันธะไม่อยู่ประจำที่

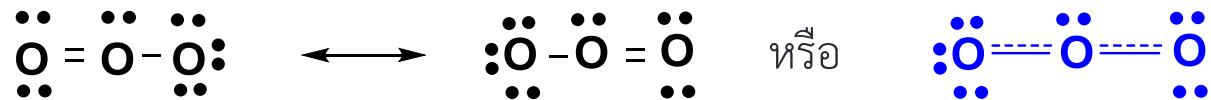
- ตัวอย่าง โมเลกุล O_3 มี O 3 อะตอม พบร่วมเขียนโครงสร้างให้ทุกอะตอมครบ octet ได้ 2 แบบดังนี้



“แล้วโครงสร้างใดถูกต้อง?”

โครงสร้างทั้งสองนี้สมมูลกัน \rightarrow resonance structure (แตกต่างกันเพียงตำแหน่งพันธะคู่และเดี่ยว)

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

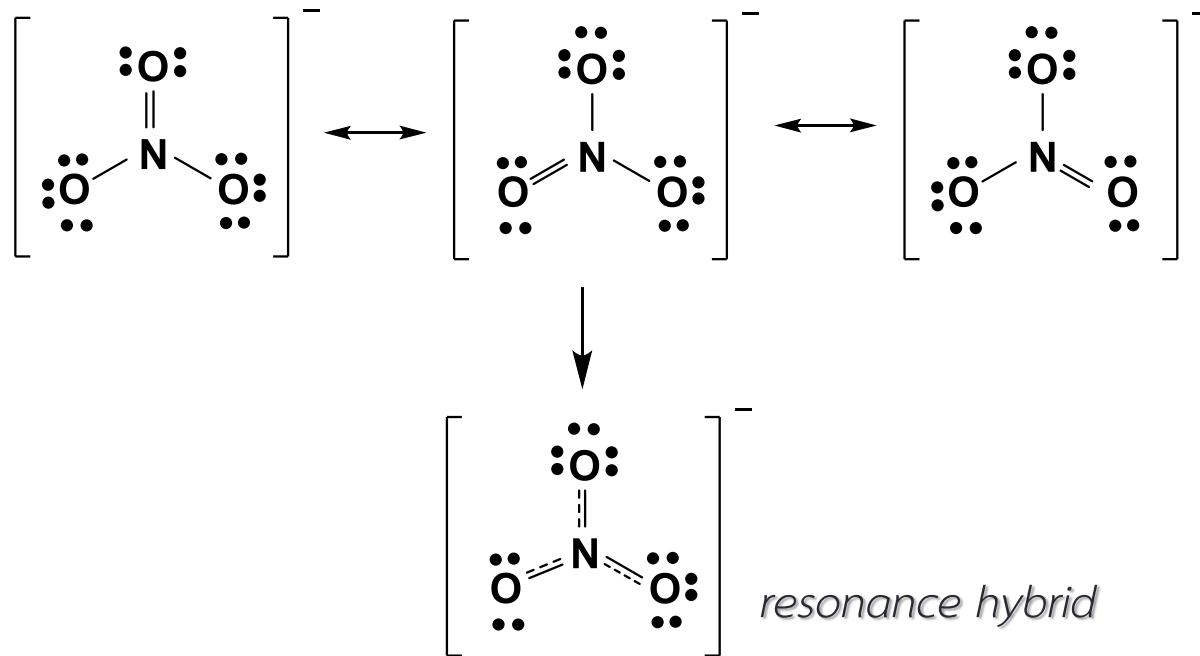


resonance hybrid

3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

- พันธะไม่ประจำที่และเรโซแนนซ์ (ต่อ)

- ตัวอย่าง กรณี NO_3^- (nitrate ion) เกิดเรโซแนนซ์ได้ โดย N เป็นอะตอมกลาง และ O อยู่ที่มุ่งทั้งสามของรูปสามเหลี่ยมด้านเท่า จากการทดลองมุ่งพันธะเท่ากันและเท่ากับ 120° ความยาวพันธะทั้งสามเท่ากันทุกประการ ดังนั้นโครงสร้างที่มีทั้งพันธะคู่และพันธะเดี่ยวจึงไม่ใช่โครงสร้างที่ถูกต้อง โครงสร้างที่แท้จริงจึงเป็นเรโซแนนซ์ไฮบริด (resonance hybrid) ของโครงสร้างทั้งสาม



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 ไฮบริเดชัน (hybridization)
(*** ในที่นี้จะไม่ขอกล่าวถึงทฤษฎี MOT เนื่องจากมีความซับซ้อน ***)

3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

- ทฤษฎี VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion)

- โมเลกุลโคเวเลนต์จะมีรูปร่างอย่างไรนั้น ทฤษฎีที่ง่ายและใช้ได้ผลดีในการอธิบาย ได้แก่ ทฤษฎี VSEPR

- ทฤษฎี VSEPR → ทฤษฎีการผลักกันของคู่อิเล็กตรอนวงนอกสุด มีสมมุติฐานดังนี้

- (1) valence e^- คู่สร้างพันธะ เรียกว่า **bonding pair** → มีได้ทั้ง single bond และ multiple bond
- (2) valence e^- คู่โดยเดียว (ไม่สร้างพันธะ) เรียกว่า **nonbonding pair** หรือ **lone pair**
- (3) bonding pair และ lone pair รอบอะตอมใดๆ ในโมเลกุลเป็นกลุ่มหมอกอิเล็กตรอนที่มีประจุลบต้องพยายามอยู่ห่างกันให้มากที่สุดเพื่อให้มีแรงผลักของคู่ e^- น้อยที่สุด → โมเลกุลเสถียรที่สุด
- (4) lone pair ครอบครองที่ว่างและมีแรงผลักมากกว่า bonding pair
- (5) bonding pair ที่เป็น multiple bond ครอบครองที่ว่างและมีแรงผลักมากกว่า single bond

นั่นคือ เมื่อเปรียบเทียบแรงผลักระหว่างคู่ e^- ชนิดต่างๆ จะได้ว่า

$\text{lone pair-lone pair} > \text{lone pair-bonding pair} > \text{bonding pair-bonding}$

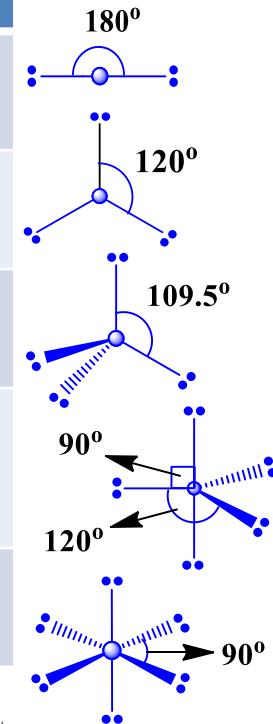
3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

- ทฤษฎี VSEPR (ต่อ)

- โมเลกุลที่มีเพียงอิเล็กตรอนคู่พันธะ (bonding pair)

แรงผลักดันระหว่างอิเล็กตรอนคู่พันธะรอบอะตอมกลาง เพื่อให้ได้โครงสร้างเสถียรที่สุดตามทฤษฎี VSEPR สรุปปูร่องโมเลกุลได้ดังนี้

จำนวนคู่ e^-	รูปร่างโมเลกุล	มุมพันธะ	ตัวอย่าง
2	เส้นตรง (linear)	180°	BeF_2
3	สามเหลี่ยมแบบราบ (trigonal planar)	120°	BF_3
4	ทรงสี่หน้า (tetrahedral)	109.5°	CH_4
5	พีระมิดคู่ฐานสามเหลี่ยม (trigonal bipyramidal)	$90, 120^\circ$	PCl_5
6	ทรงแปดหน้า (octahedral)	90°	SF_6



3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

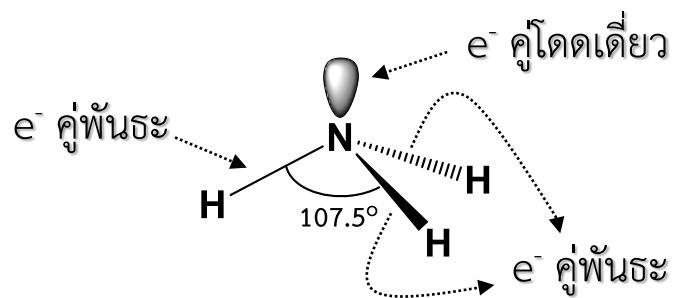
- ทฤษฎี VSEPR (ต่อ)

- โมเลกุลที่มีห้องอิเล็กตรอนคู่พันธะ (bonding pair) และอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว (lone pair)

- แรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนคู่พันธะและอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวจะไม่เท่ากัน รูปร่างโมเลกุลจะขึ้นอยู่กับจำนวนคู่ของอิเล็กตรอนคู่พันธะ และ อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว ในโครงสร้าง

- พิจารณาโมเลกุล NH_3 ตาม Lewis structure จะประกอบด้วย อิเล็กตรอนคู่พันธะ N-H จำนวน 3 คู่ และคู่โดดเดี่ยวนอะตอม N 1 คู่

จากทฤษฎี VSEPR แรงผลักจากอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวจะมากกว่าคู่พันธะ จึงกดให้มุมพันธะ H-N-H ซัมลงจาก 109.5° เหลือเพียง 107.5° และมีโครงสร้างเป็น พีระมิดฐานสามเหลี่ยม (trigonal pyramidal) (อะตอม N อยู่บนยอดพีระมิด)

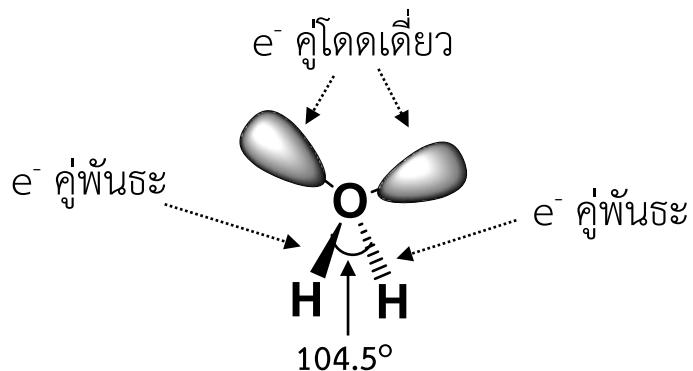


3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

- ไม่เลกูลที่มีทั้งอิเล็กตรอนคู่พันธะ (*bonding pair*) และอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว (*lone pair*)

- ถ้าพิจารณาโมเลกุล H_2O ตาม Lewis structure จะประกอบด้วย อิเล็กตรอนคู่พันธะ O-H จำนวน 2 คู่ e^- และ คู่โดดเดี่ยวบนอะตอม O 2 คู่

ตามทฤษฎี VSEPR ทั้ง 4 คู่ e^- จะจัดเรียงรอบอะตอม O แต่นeing จากอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว 2 คู่ เกิดแรงผลักกันอย่างมากและผลักอิเล็กตรอนคู่พันธะ ทำให้มุมพันธะ H-O-H จี้มลง (และแคบกว่ามุมพันธะใน NH_3) จาก 109.5° เหลือเพียง 104.5° ทำให้ H_2O มีโครงสร้างเป็น มุมอง (bent)



3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

- โมเลกุลที่มีทั้งอิเล็กตรอนคู่พันธะ (bonding pair) และอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว (lone pair)

- ถ้าให้สูตรทั่วไปของโมเลกุลเป็น AX_mE_n โดยที่

A = อะตอมกลาง

X = อะตอมที่สร้างพันธะกับอะตอมกลาง

m = จำนวนคู่อิเล็กตรอนที่สร้างพันธะกับอะตอมกลาง

E = อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว (lone pair e^-)

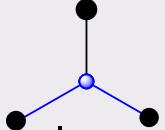
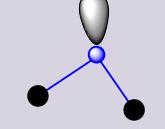
n = จำนวนอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว

- ดังนั้น โมเลกุลที่ไม่มี lone pair e^- สูตรทั่วไปจะเป็น AX_mE_0 (หรือ AX_m)

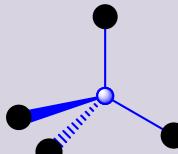
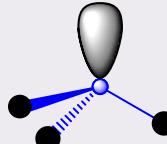
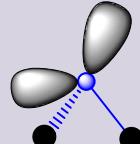
- สำหรับโมเลกุลที่มีสูตร AX_mE_n โดยค่า m, n หลากหลาย รูปร่างจะแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวและอิเล็กตรอนคู่พันธะ สรุปดังตารางต่อไปนี้

3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

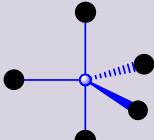
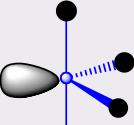
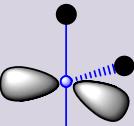
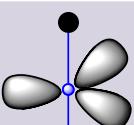
รูปร่างโมเลกุลแบบต่างๆ ตามทฤษฎี VSEPR

สูตรทั่วไป	รูปร่างโมเลกุล	ตัวอย่าง
AX_2	 เส้นตรง (linear)	$BeF_2, CO_2, HgCl_2$
AX_3	 สามเหลี่ยมแบบราบ (trigonal planar)	$BF_3, AlCl_3$
AX_2E	 มุมงอ (bent)	$SO_2, SnCl_2$

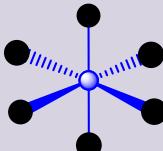
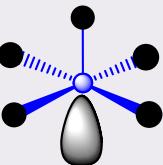
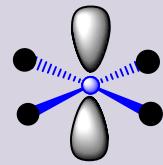
3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

สูตรทั่วไป	รูปร่างโมเลกุล	ตัวอย่าง
AX_4	 ทรงสี่หน้า (tetrahedral)	CH_4
AX_3E	 พีระมิดฐานสามเหลี่ยม (trigonal pyramidal)	NH_3
AX_2E_2	 มุมอง (bent)	H_2O

3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

สูตรทั่วไป	รูปร่างโมเลกุล	ตัวอย่าง
AX_5	 <p>trigonal bipyramidal</p>	PCl_5
AX_4E	 <p>รูปกระดานหก (See-saw)</p>	$SF_4, TeCl_4$
AX_3E_2	 <p>รูปตัวที (T-shape)</p>	ClF_3
AX_2E_3	 <p>เส้นตรง (linear)</p>	XeF_2, I_3^-

3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

สูตรทั่วไป	รูปร่างโมเลกุล	ตัวอย่าง
AX_6	 <p>ทรงแปดหน้า (octahedral)</p>	SF_6
AX_5E	 <p>พีระมิดฐานสี่เหลี่ยม (square pyramidal)</p>	BrF_5
AX_4E_2	 <p>สี่เหลี่ยมแบบราบ (square planar)</p>	XeF_4, ICl_4^-

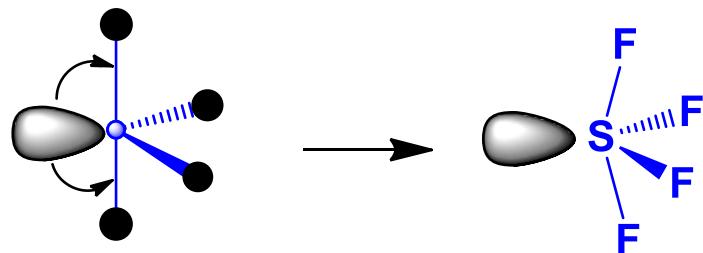
3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

➤ ตัวอย่างการทำนายรูปร่างโมเลกุลโดยใช้ทฤษฎี VSEPR

จะใช้หลัก VSEPR ทำนายรูปร่างของโมเลกุล (ก) SF_4 (ข) ICl_4^-

<u>วิธีทำ</u>	(ก) SF_4	
	อะตอมกลาง คือ S มีจำนวน valence electron	= 6 e^-
	จำนวน e^- ของอะตอม F ที่มาร่วมสร้างพันธะ = 1 \times 4 อะตอม	= 4 e^-
	รวม จำนวนอิเล็กตรอน	= 10 e^-
	ดังนั้น จำนวนอิเล็กตรอนที่ใช้สร้างพันธะ	= 8 e^- (4 คู่)
	อะตอมกลางจะเหลืออิเล็กตรอนที่ไม่ใช้เกิดพันธะ	= 2 e^- (1 คู่)

ดังนั้น SF_4 = AX_4E รูปร่างเป็น กระดานหก (seesaw) เนื่องจาก e^- คู่โดดเดี่ยว 1 คู่ จะอยู่ในแนวระนาบ (มีบริเวณกว้างกว่าแนวดิ่ง) และจะผลักให้ e^- คู่สร้างพันธะมีมุ่มพันธะ แคบลง



3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

➤ ตัวอย่างการทำนายรูปร่างโมเลกุลโดยใช้ทฤษฎี VSEPR

วิธีทำ (ข) ICl_4^-

อะตอมกลาง คือ I มีจำนวน valence electron = 7 e⁻

จำนวน e⁻ ของอะตอม Cl ที่มาร่วมสร้างพันธะ = 1 × 4 อะตอม = 4 e⁻

จำนวน e⁻ จากประจุ = 1 e⁻

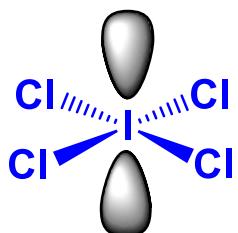
รวม จำนวนอิเล็กตรอน = 12 e⁻

ดังนั้น จำนวนอิเล็กตรอนที่ใช้สร้างพันธะ = 8 e⁻ (4 คู่)

อะตอมกลางจะเหลืออิเล็กตรอนที่ไม่ใช้เกิดพันธะ = 4 e⁻ (2 คู่)

ดังนั้น ICl_4^- = AX_4E_2 รูปร่างโมเลกุลเป็น สี่เหลี่ยมแบบราบ (square planar)

โดย e⁻ คู่เดดเดียว 2 คู่ จะอยู่แนวตั้งและตรงข้ามกัน เพื่อให้เกิดแรงผลักน้อยที่สุด



3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

- โมเลกุลที่อะตอมกลางเกิด multiple bonds

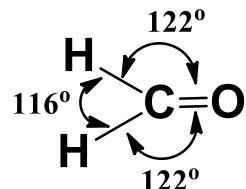
- multiple bond จัดเป็นกลุ่มหมอกหนึ่งกลุ่มเมื่อ single bond → ไม่มีผลต่อรูปร่างโมเลกุล

ตัวอย่างเช่น BeF_2 และ CO_2 → linear



- แต่ multiple bond มีความหนาแน่นของกลุ่มหมอก e^- มากกว่า single bond → มีผลต้อมุมพันธะ ถ้ามี multiple bond และ single bond อยู่ในโมเลกุลเดียวกัน

ตัวอย่างเช่น H_2CO (formaldehyde)



3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

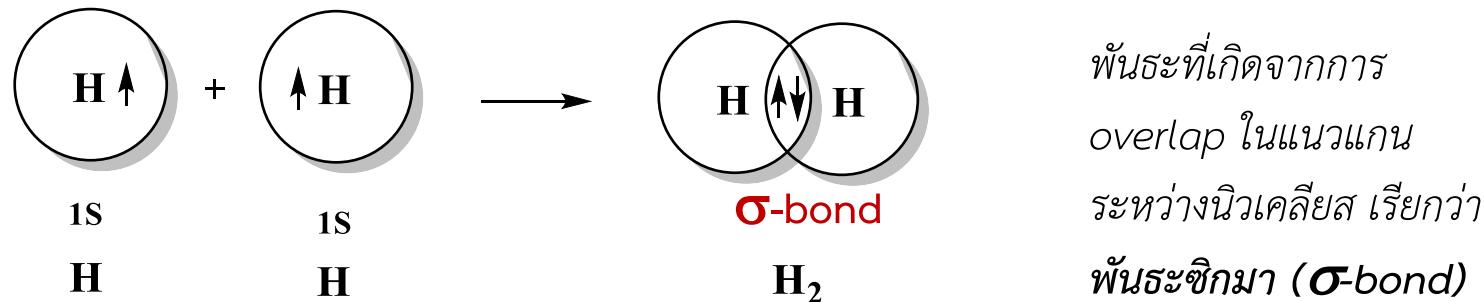
- ทฤษฎีพันธะเวเลนซ์ (Valence Bond Theory, VBT)

- เป็นทฤษฎีเก่าแก่ เกิดมาก่อนทฤษฎีอิอร์บิทอลเชิงโมเลกุล (MOT)
- Lewis structure และ ทฤษฎี VSEPR ให้ข้อมูลรูปร่างโมเลกุลและการกระจายของ e^- ในโมเลกุล
แต่ ไม่ได้อธิบายว่า
 - เหตุใดจึงเกิดพันธะ
 - e^- ถูกใช้ร่วมกันใน covalent bond อย่างไร
- ทฤษฎี VBT นี้ เสนอโดย Linus Pauling และ J.C. Slater เพื่ออธิบายพันธะโคเวเลนต์ โดยกล่าวว่า
 - เมื่อออตومเข้ามาใกล้กัน ออร์บิทอลของออตومที่มีอิเล็กตรอนเดี่ยวจะมาซ้อนเหลือมกัน โดยอิเล็กตรอนเดี่ยวจะเข้าคู่และสปินตรงข้ามกันเพื่อสร้างเป็นพันธะโคเวเลนต์
 - ออร์บิทอลของออตومที่ซ้อนเหลือมกันได้มาก พันธะที่ได้จะยิ่งเสถียรขึ้น
 - พันธะเดี่ยวเกิดจากการซ้อนเหลือมของออร์บิทอล 1 ชุดและใช้อิเล็กตรอนร่วมกัน 1 คู่
ดังนั้น พันธะคู่และพันธะสาม จะเกิดจากการซ้อนเหลือมของออร์บิทอล 2 ชุดและ 3 ชุด ใช้อิเล็กตรอนร่วมกัน 2 คู่ และ 3 คู่ ตามลำดับ

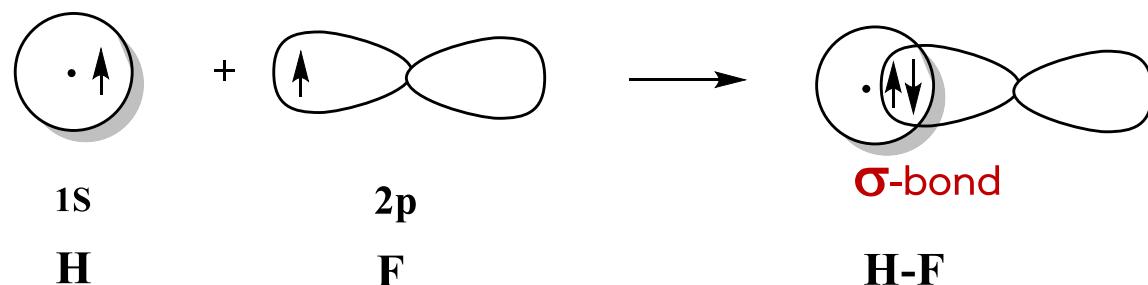
3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

- ทฤษฎีพันธะเวเลนซ์ (Valence Bond Theory, VBT) (ต่อ)

- ตัวอย่างเช่น โมเลกุลก๊าซไฮโดรเจน, H_2



กรณีโมเลกุล HF \rightarrow พันธะ H-F เกิดจากการ overlap ระหว่าง 1s orbital ของอะตอม H กับ 2p orbital ของอะตอม F



e^- ที่มาเข้าคู่กันในพันธะ จะหัน spin ตรงข้ามกัน

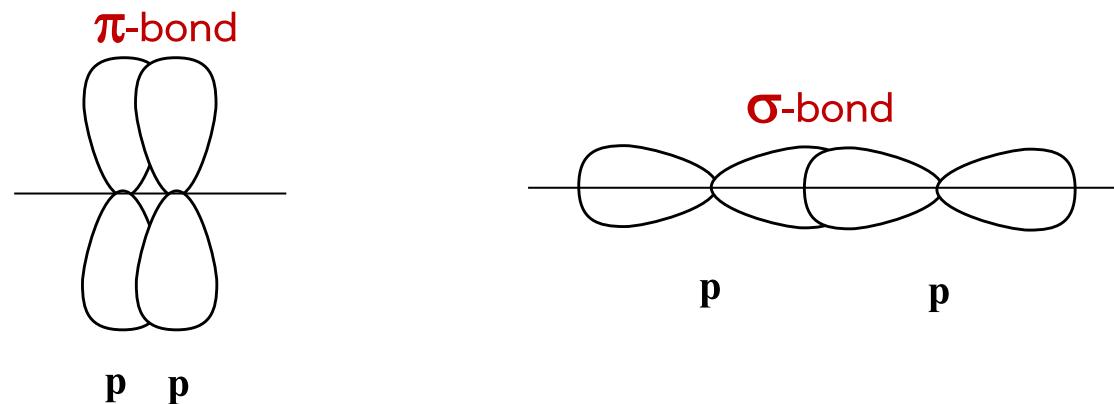
3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

- ทฤษฎีพันธะเวเลนซ์ (Valence Bond Theory, VBT) (ต่อ)

- การซ้อนเหลื่อม (overlap) กันระหว่าง p orbital ของสองอะตอม ทำได้ 2 แบบ คือ

- 1) overlap ตามแนวปaley (ตามแนวแกนระหว่างนิวเคลียส) จะเกิด σ -bond
- 2) overlap ตามแนวข้าง (เหนือและใต้แกนระหว่างนิวเคลียส) จะเกิด π -bond

** π -bond แข็งแรงน้อยกว่า σ -bond เนื่องจากการซ้อนเหลื่อมเกิดได้น้อยกว่า



พันธะเดี่ยว (single bond) $\rightarrow \sigma$ -bond 1 พันธะ

พันธะคู่ (double bond) $\rightarrow \sigma$ -bond 1 พันธะ + π -bond 1 พันธะ

พันธะสาม (triple bond) $\rightarrow \sigma$ -bond 1 พันธะ + π -bond 2 พันธะ

3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

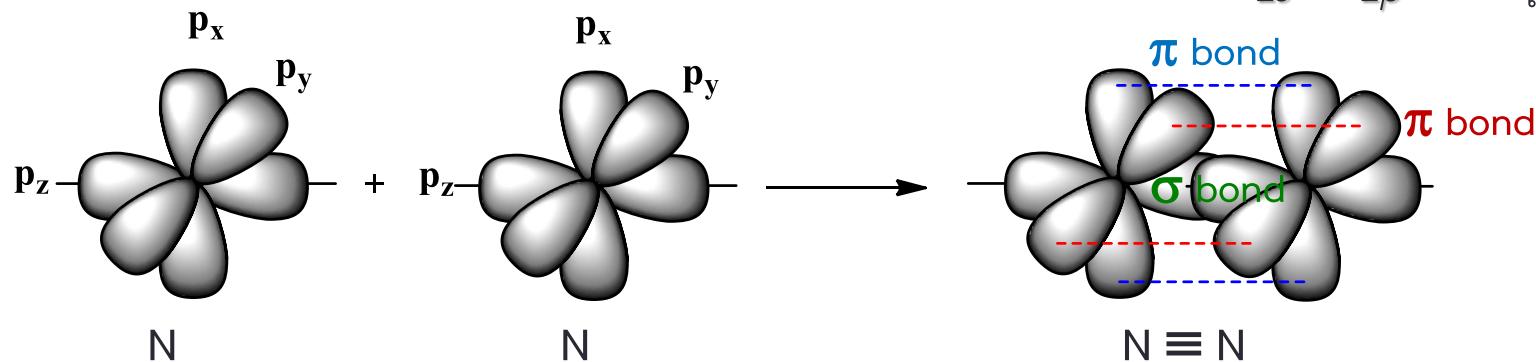
- ทฤษฎีพันธะเวเลนซ์ (Valence Bond Theory, VBT) (ต่อ)

- พันธะคู่ ตัวอย่าง เช่น โมเลกุล $O_2 \rightarrow O = 1s^2 2s^2 2p^4 \rightarrow [He] \begin{array}{|c|} \hline \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array} \begin{array}{|c|c|c|} \hline \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$
 $2s \quad 2p$

e^- เดียว 2 ตัวใน p-orbital จะถูกนำมาร่วม overlap กับ O อีกอะตอมหนึ่ง \rightarrow ได้ 2 พันธะ คือ $p + p$ (แนว平lay) ได้ σ -bond และ $p + p$ (แนวข้าง) ได้ π -bond

** พันธะใน O_2 จึงเป็น double bond

- พันธะสาม ตัวอย่าง เช่น โมเลกุล $N_2 \rightarrow O = 1s^2 2s^2 2p^3 \rightarrow [He] \begin{array}{|c|} \hline \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array} \begin{array}{|c|c|c|} \hline \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$ ใช้ p_x, p_y, p_z ในการ overlap

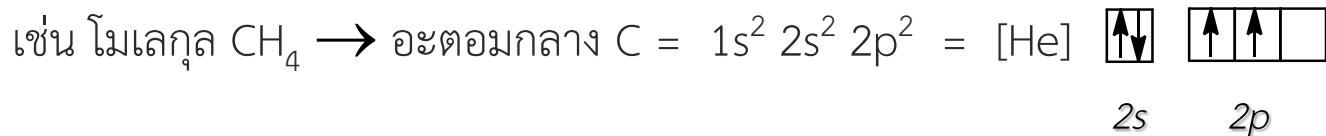


** พันธะใน N_2 จึงเป็น triple bond $\rightarrow \sigma$ 1 bond + π 2 bond

3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

- แนวคิดของการเกิดไฮบริไดเซชัน (Hybridization)

- VBT อธิบายการเกิด covalent bond ของ diatomic molecule และ simple molecule ได้ดี แต่ไม่สามารถอธิบายโมเลกุลอื่นๆ อีกมากmany ได้



\rightarrow มีอิเล็กตรอนเดี่ยวเพียง 2 ตัว \rightarrow เมื่อนำไปปั้นห้อนเหลื่อมเพื่อเกิดพันธะควรจะเกิด covalent bonds จำนวน 2 พันธะตามทฤษฎี VBT

** แต่พบว่า CH_4 มีรูปร่างเป็นทรงสี่หน้า (tetrahedral) มุมพันธะ 109.5° C-H bond จำนวน 4 พันธะที่เหมือนกันทุกประการ

จึงไม่สามารถอธิบายโดยใช้ทฤษฎี VBT ได้ และต้องใช้แนวคิดใหม่ในการอธิบาย คือ ไฮบริไดเซชัน (hybridization)

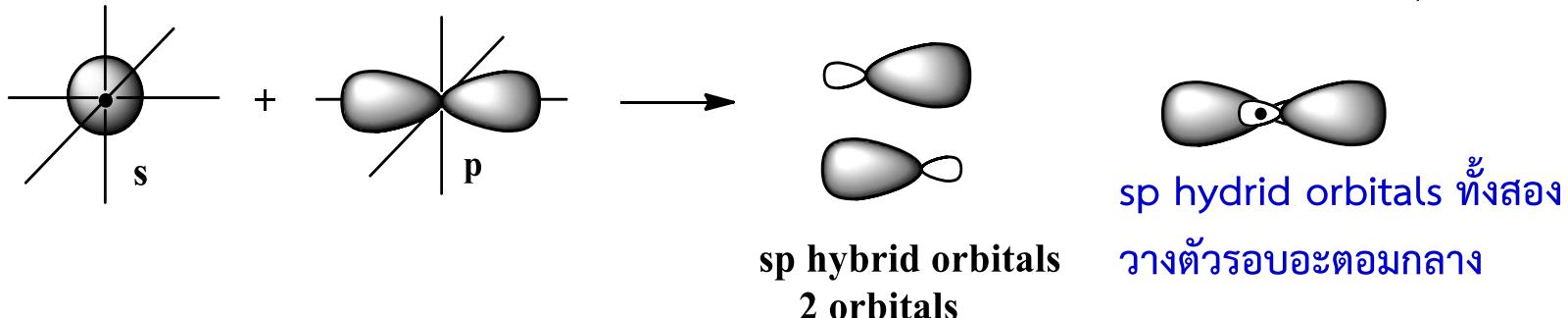
3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

- แนวคิดของการเกิดไฮบริไดเซชัน (Hybridization) (ต่อ)

- **ไฮบริไดเซชัน** เป็นกระบวนการผสมออร์บิทอลต่างๆ ที่มีพลังงานใกล้เคียงกันของอะตอมเดียวกัน → เกิดเป็นออร์บิทอลใหม่ที่เหมือนกันและพลังงานเท่ากัน เรียกว่า **ไฮบริດออร์บิทอล (hybrid orbital)**
- **จำนวนไฮบริดออร์บิทอล** จะเท่ากับ **จำนวนออร์บิทอลเดิมของอะตอมที่นำมาพสมกัน**
- ไฮบริดออร์บิทอลจะวางแผนตัวแบบ มีทิศทาง จึงช่วยในการบอกรูปทรงของโมเลกุลและมุ่งพันธะในโมเลกุล
- **แบบต่างๆของไฮบริไดเซชัน**

(1) sp-hybridization เกิดจากการรวมกันของ s 1 orbital และ p 1 orbital

$$s \text{ 1 orbital} + p \text{ 1 orbital} = \text{sp-hybrid orbital} \text{ 2 orbitals ทำมุ่งกัน } 180^\circ$$



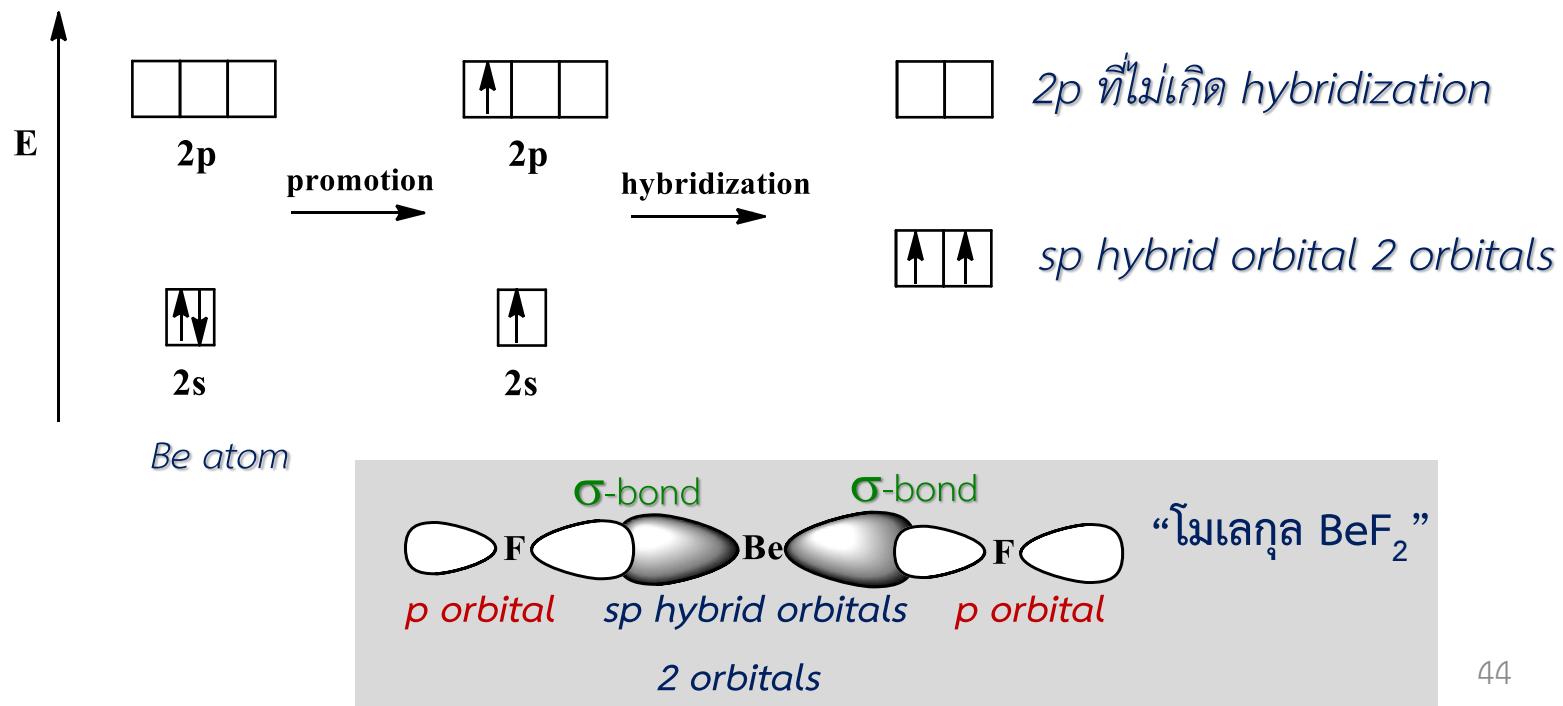
3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

- แนวคิดของการเกิดไฮบริเดเชชัน (Hybridization) (ต่อ)

ตัวอย่างโมเลกุลที่เป็น sp-hybridization ได้แก่ $\text{BeF}_2 \rightarrow$ รูปร่างเป็นเส้นตรง (linear)

$\text{Be} = 1s^2 2s^2 = [\text{He}] \uparrow\downarrow \rightarrow$ ไม่มี e^- เดียว จึงไม่น่าจะเกิด covalent bond กับ F ได้
 $2s$

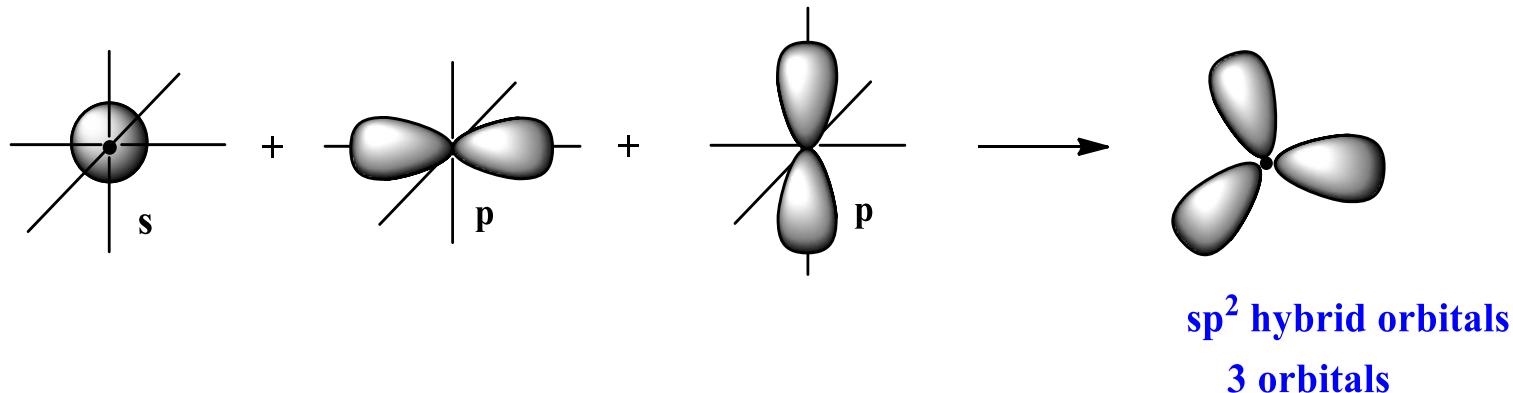
แนวคิดของไฮบริเดเชชัน อธิบายดังรูป



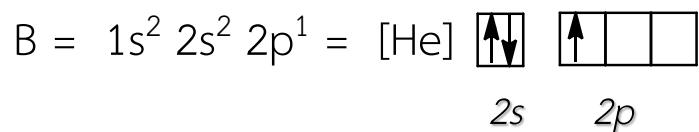
3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

(2) sp^2 -hybridization เกิดจากการรวมกันของ s 1 orbital และ p 2 orbital

$$s \text{ 1 orbital} + p \text{ 2 orbital} = sp^2\text{-hybrid orbital 3 orbitals ทำมุกัน } 120^\circ$$



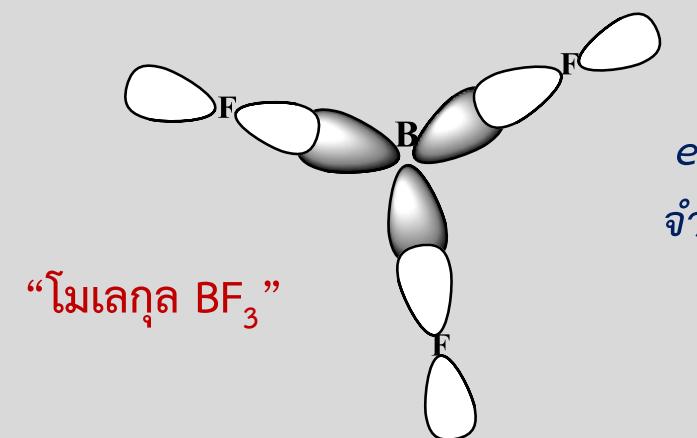
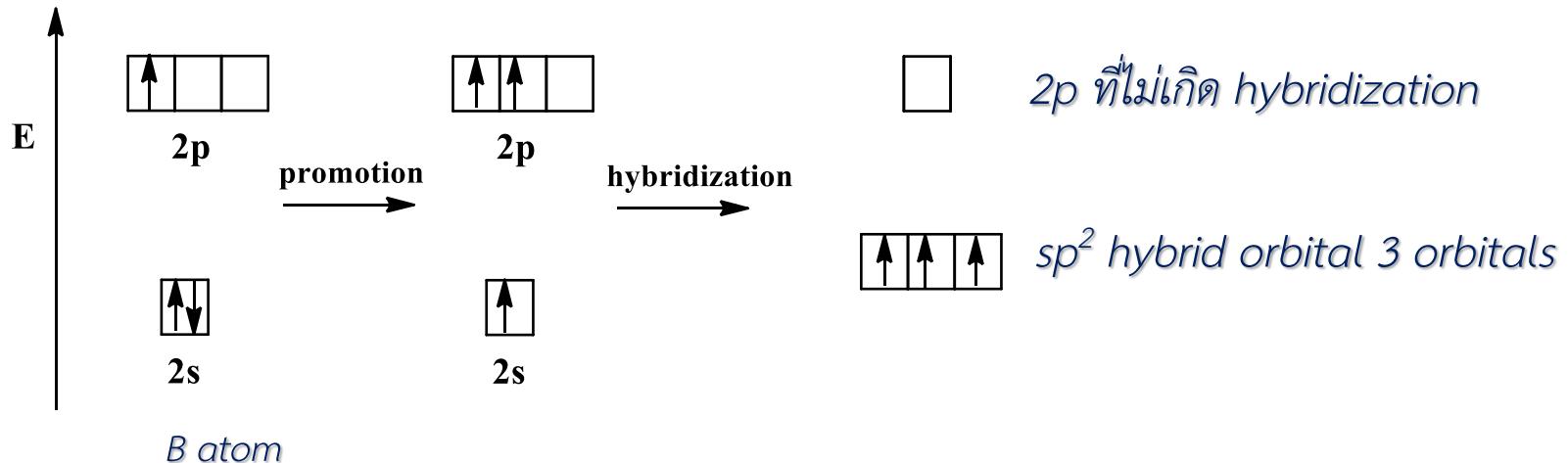
ตัวอย่างโมเลกุลที่เป็น sp^2 -hybridization ได้แก่ $BF_3 \rightarrow$ รูปร่างเป็น สามเหลี่ยมแบบราบ (trigonal planar)



e^- 1 ตัว ใน 2s จะถูกย้ายไปอยู่ใน 2p orbital ที่ว่าง จากนั้นจะเกิดการรวมกันของ 2s และ 2p (2 orbitals) \rightarrow ได้ sp^2 hybrid orbitals จำนวน 3 orbitals ที่มีระดับพลังงานเท่ากัน

3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

- แนวคิดของการเกิดไฮบริเดเชชัน (Hybridization) (ต่อ)

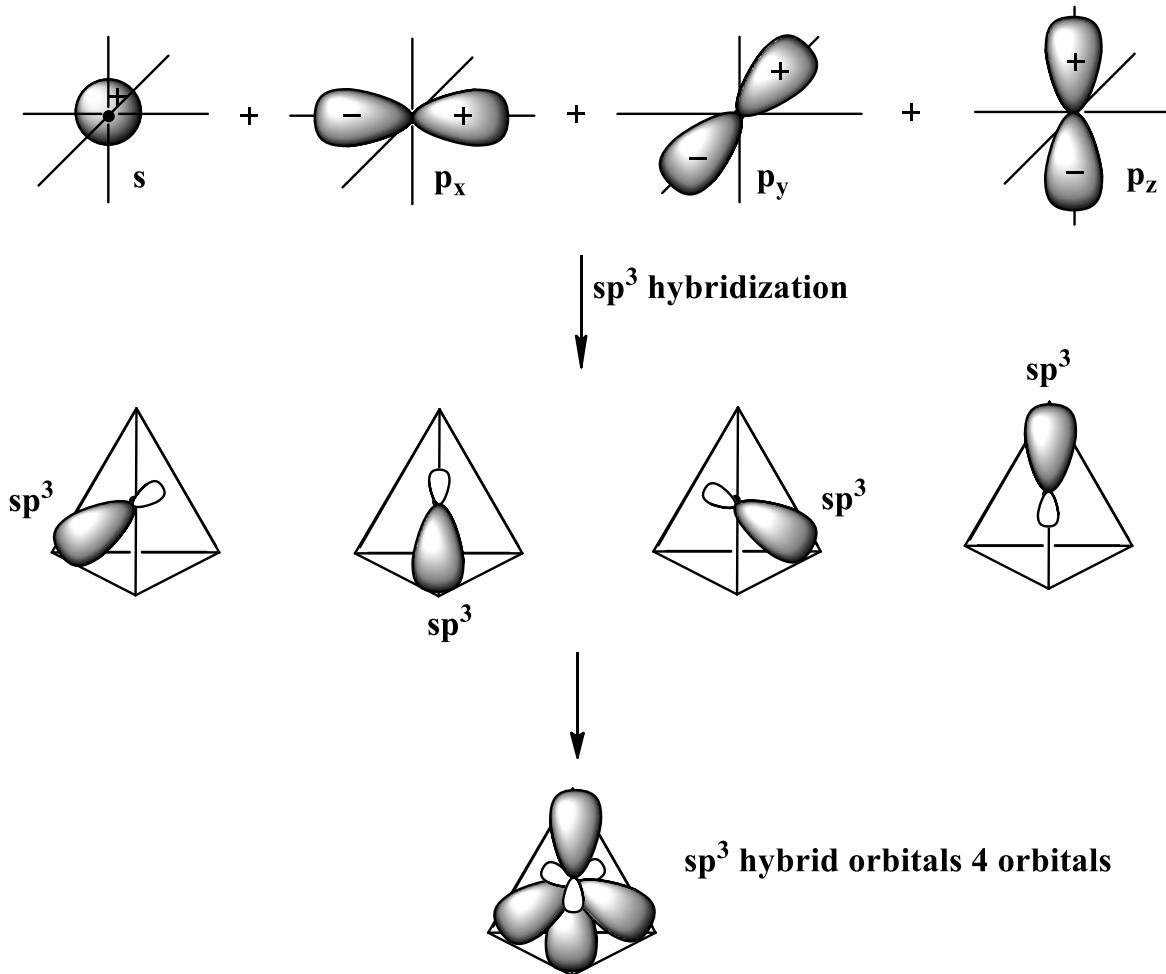


F ทั้ง 3 อะตอมที่มาล้อมรอบ จะนำ p -orbital ที่มี e^- เดี่ยวมา overlap และเกิดเป็น พันธะ B-F ชนิด σ -bond จำนวน 3 bonds ดังรูป

3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

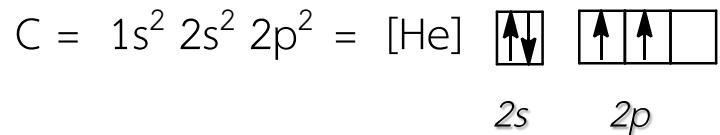
(3) sp^3 -hybridization เกิดจากการรวมกันของ s 1 orbital และ p 3 orbital

s 1 orbital + p 3 orbital = sp^3 -hybrid orbital 4 orbitals ทำมุกกัน 109.5°

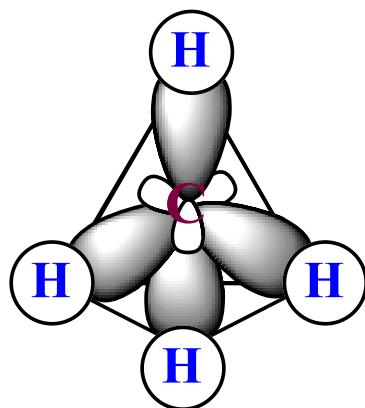


3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

ตัวอย่างโมเลกุลที่เป็น sp^3 -hybridization ได้แก่ $\text{CH}_4 \rightarrow$ รูปร่างเป็น ทรงสี่หน้า (tetrahedral)

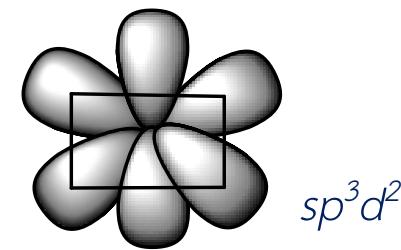
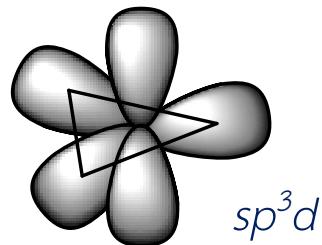


อะตอม C จะใช้ sp^3 hybrid orbitals ทั้ง 4 hybrid orbitals เกิดพันธะกับ 1s orbital ของอะตอม H ทั้ง 4 อะตอมที่มาล้อมรอบ \rightarrow เกิดเป็น C-H σ bond จำนวน 4 bonds



3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

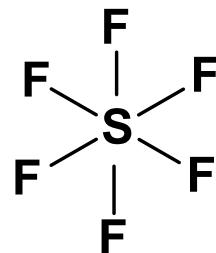
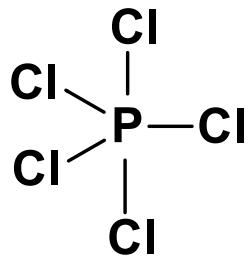
- อะตอมใน carb ที่ 3 ขึ้นไป → ใช้ d-orbital ในการเกิด hybridization ได้
- hybrid orbitals ที่เกี่ยวข้องกับ d-orbital ที่สำคัญ ได้แก่ sp^3d และ sp^3d^2 hybrid orbitals ซึ่งมีรูปร่างดังนี้



พีระมิดคู่ฐานสามเหลี่ยม (trigonal bipyramidal)

ทรงแปดหน้า (octahedral)

ตัวอย่างเช่น



3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

สรุปการเกิด hybrid orbitals รูปร่าง และตัวอย่างโมเลกุลได้ดังตาราง

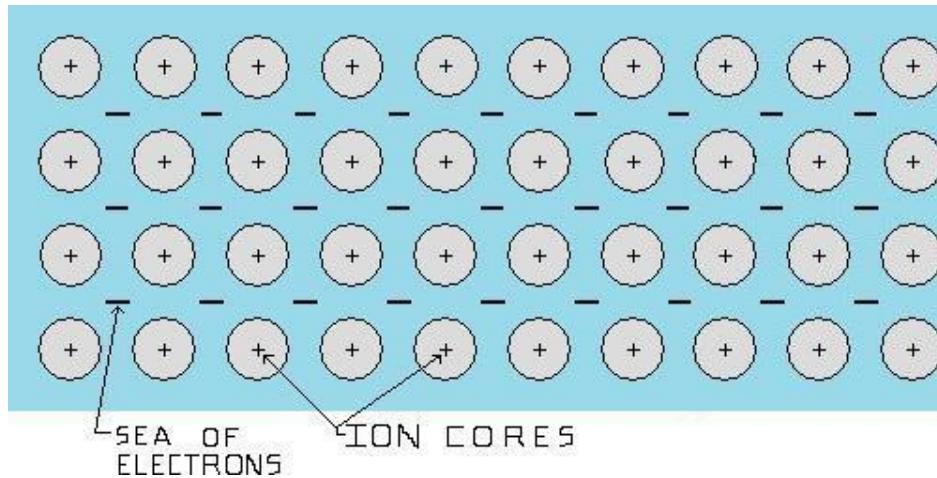
Atomic orbitals	Hybrid orbitals	จำนวน hybrid orbitals	รูปทรงเรขาคณิต	มุมพันธะ	ตัวอย่าง
s, p	sp	2	linear	180°	BeF ₂
s, p, p	sp ²	3	trigonal planar	120°	BF ₃
s, p, p, p	sp ³	4	tetrahedral	109.5°	CH ₄
d, s, p, p	dsp ² *	4	square planar	90°	PdBr ₄ ⁻
s, p, p, p, d	sp ³ d	5	trigonal bipyramidal	120°, 90°	PF ₅
s, p, p, p, d, d	sp ³ d ²	6	octahedral	90°	SF ₆
d, d, s, p, p, p	d ² sp ³ *	6	octahedral	90°	FeF ₆ ³⁻

* d-orbital อยู่ชั้นใน

4. พันธะโลหะ (Metallic bond)

- โลหะ มีสมบัติเฉพาะตัว ได้แก่
 - เป็นตัวนำความร้อนและนำไฟฟ้าที่ดี
 - แข็ง แต่บิดหรือทำให้โค้งงอได้
 - จุดหลอมเหลวและจุดเดือดสูง
 - ทึบแสง
 - เป็นเงามัน สะท้อนแสงได้
- จากการศึกษาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction) พบว่า อะตอมในผลึกจะมีเลขโකออร์ดิเนชันสูงถึง 8 หรือ 12 ซึ่งเป็นลักษณะที่แตกต่างจากพวกอโลหะอย่างชัดเจน
- แรงยึดเหนี่ยวหรือการสร้างพันธะในโลหะจึงไม่ใช่ลักษณะเหมือนกับพันธะไอออนิกหรือโคเวเลนต์
- ทฤษฎีที่มีการนำเสนอเพื่อใช้อธิบายพันธะโลหะ มีชื่อว่า แบบจำลองทะเลอิเล็กตรอน (electron-sea model) โดยกล่าวว่า
 - ผลึกโลหะประกอบด้วย ไออันบวกของโลหะเรียงตัวซิดกันเป็นโครงตาก่าย ล้อมรอบด้วยกลุ่มหมอกของอิเล็กตรอนชั้นนอกที่หลุดออกจากอะตอมโลหะ และเคลื่อนที่ได้อย่างเป็นอิสระ
 - ทะเลหรือกลุ่มหมอกอิเล็กตรอนนี้เองที่ดึงดูดไออันบวกของโลหะไว้อย่างหนึ่งแน่นและแข็งแรงทั่วทั้งผลึก

4. พันธะโลหะ (Metallic bond)



- แบบจำลองของพันธะโลหะดังกล่าว สอดคล้องกับสมบัติของโลหะหลายประการ เช่น
 - โลหะสามารถทำให้เป็นแผ่นหรือดึงเป็นเส้นได้ เนื่องจากพันธะโลหะเป็นพันธะไม่ประจำที่ เมื่อรัฐนาบของอะตอมในโครงสร้างเลื่อนไปอันเนื่องมาจากแรงกระทำ ระนาบในผลึ้กโลหะก็ยังคงมีลักษณะเหมือนเดิม ไม่ได้เกิดแรงผลักระหว่างกันหรือส่งผลให้พันธะอ่อนลง ต่างจากพันธะไออันิกหรือโคเวเลนต์
 - โลหะนำไฟฟ้าได้ดีที่อุณหภูมิปกติและนำไฟฟ้าได้น้อยลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น เนื่องจากอิเล็กตรอนเคลื่อนที่เป็นอิสระจึงเกิดสมบัติการนำไฟฟ้า แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นไออกอนบางในโครงตากลายจะสั่นมากขึ้น ทำให้การไหลของอิเล็กตรอนไม่สะดวก การนำไฟฟ้าจึงลดลง

5. แรงระหว่างโมเลกุล

แรงระหว่างโมเลกุล (Intermolecular forces or Intermolecular interaction)

- การดึงดูดระหว่างโมเลกุลของสารโควาเนนต์ มักมีความแรงน้อยกว่าการดึงดูดระหว่างอะตอมภายในโมเลกุล
- แรงระหว่างโมเลกุล ได้แก่

(1) แรงแวนเดอร์วัลส์ (van der Waals force)

- เสนอโดย Johannes Diderik van der Waals
- เรียกอีกอย่างว่า London force หรือ London dispersion force
- เป็นแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลไม่มีขีดจำกัด
- เกิดจาก e^- เคลื่อนที่รอบนิวเคลียสตลอดเวลา \rightarrow กระจายตัวไม่สม่ำเสมอ (มีความหนาแน่นเพียงด้านใดด้านหนึ่งของนิวเคลียส) \rightarrow เกิด ไฟฟ์พลังชั่วคราว

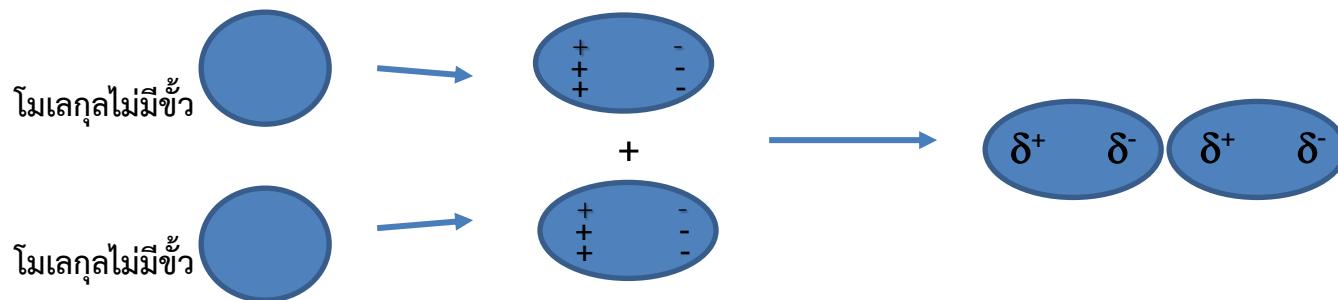
5. แรงระหว่างโมเลกุล

(1) แรงแวนเดอร์วัลส์ (van der Waals force) (ต่อ)

- ตัวอย่างเช่น แรงดึงดูดระหว่างอะตอม/โมเลกุล He, Ne, Ar, O₂, Cl₂, N₂
- แรงชนิดนี้จะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับจำนวน e⁻ และน้ำหนักโมเลกุล

จำนวน e⁻ มาก แรงดึงดูดมาก

น้ำหนักโมเลกุลมาก (อะตอมมักมีขนาดใหญ่) แรงดึงดูดมาก เนื่องจากเกิดได้โดยชั่วคราว ได้ง่าย และเหนี่ยวแน่นโมเลกุลซึ่งเคียงให้เกิดชั่วที่มีประจุตรงข้ามและดึงดูดกัน

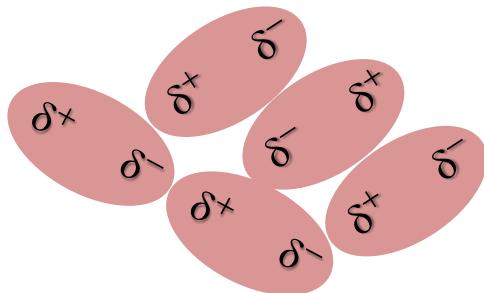


การเกิดชัวชัวคราวในโมเลกุลไม่มีชัว

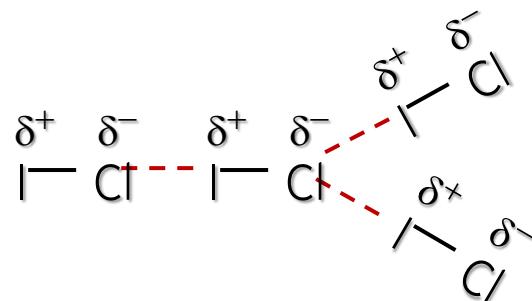
5. แรงระหว่างโมเลกุล

(2) แรงระหว่างโมเลกุลมีข้าว (Dipole-dipole force)

- เป็นแรงที่เกิดขึ้นระหว่างโมเลกุลที่มีข้าวไฟฟ้า (พันธะมีข้าวเนื่องจาก EN ต่างกันและได้โพลิเมร์ของโมเลกุลหักล้างกันไม่หมด)
- แต่ละโมเลกุลจะจัดเรียงตัวเพื่อหันด้านที่มีสภาพไฟฟ้าต่างกันมาดึงดูดกัน เช่น โมเลกุลหนึ่งจะหันด้านที่มีสภาพไฟฟ้าลบ (δ^-) อีกโมเลกุลหนึ่งจะหันด้านที่มีสภาพไฟฟ้าบวก (δ^+) \rightarrow ดึงดูดกัน \rightarrow แรง dipole-dipole
- ตัวอย่างเช่น ICl เป็นโมเลกุlmีข้าว (Cl มี EN สูงกว่า I) $\rightarrow \text{Cl}$ ของโมเลกุลหนึ่ง จะดึงดูดกับ I ของอีกโมเลกุลหนึ่ง



การเกิดข้าวระหว่างโมเลกุลมีข้าว



5. แรงระหว่างโมเลกุล

(3) แรงระหว่างโมเลกุลมีชี้วเหนี่ยวนำโมเลกุลไม่มีชี้วให้เกิดชี้ว (Dipole-induced dipole force)

- โมเลกุลมีชี้วสามารถเหนี่ยวนำโมเลกุลไม่มีชี้วให้เกิดชี้วขึ้นได้ โดยไประบกวนการกระจายอิเล็กตรอนของโมเลกุลไม่มีชี้ว
- แรงชนิดนี้จัดเป็นแรงดึงดูดที่อ่อน
- ตัวอย่างเช่น แรงระหว่างโมเลกุล CO_2 (ไม่มีชี้ว) และ H_2O (มีชี้ว)



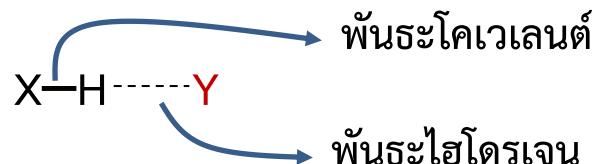
การเกิดชี้วระหว่างโมเลกุลมีชี้วและโมเลกุลไม่มีชี้ว

5. แรงระหว่างโมเลกุล

(4) พันธะไฮโดรเจน (Hydrogen bonding)

- เมื่อไฮโดรเจนเกิดพันธะกับอะตอมที่มีค่า EN สูงและมีขนาดเล็ก เช่น F, O และ N \rightarrow พันธะนี้จะมีข้อสูงมาก \rightarrow ไฮโดรเจนมีสภาพบวกเด่นชัด จึงดึงดูดอะตอมต่อไปได้ดีกว่าของอะตอมในอีกโมเลกุลหนึ่ง \rightarrow แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลนี้ เรียกว่า พันธะไฮโดรเจน

- พันธะไฮโดรเจนมักเขียนแทนด้วย เส้นประหรือเส้นไข่ปลา เช่น



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

Y เป็นอะตอม F, O หรือ N ของอีกโมเลกุลหนึ่ง

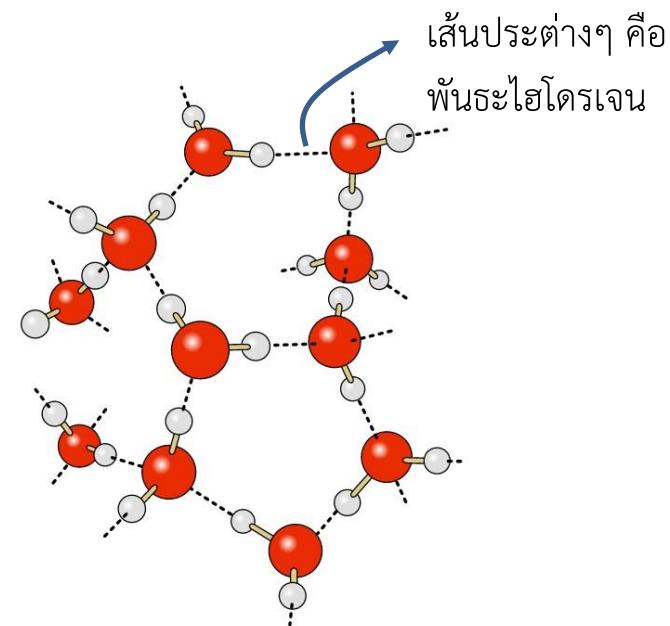
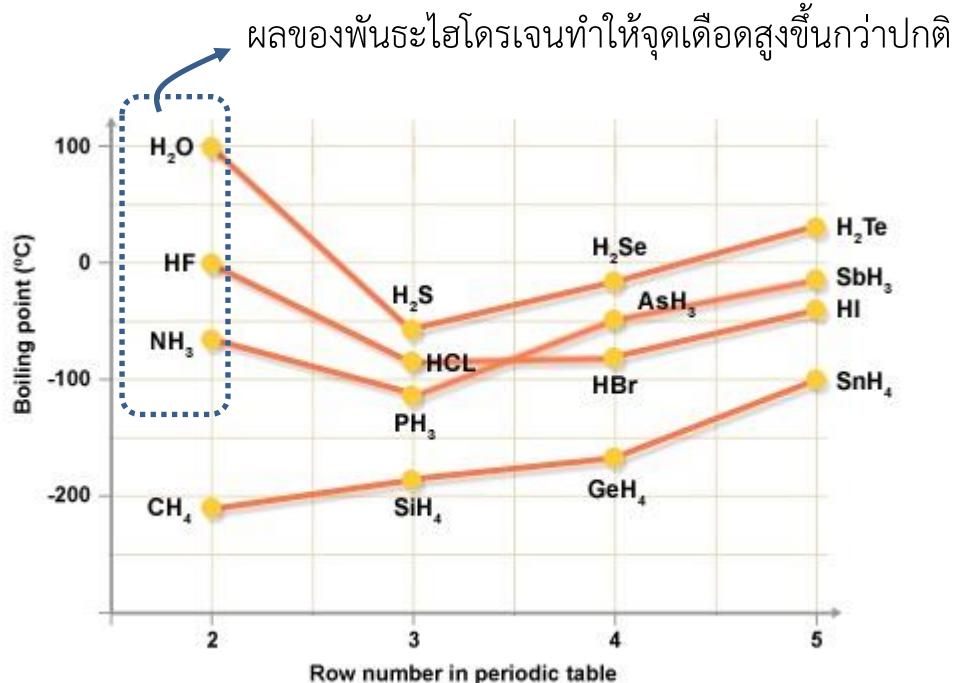
- พันธะไฮโดรเจนจึงแข็งแรงและมีทิศทาง
- พันธะไฮโดรเจนสามารถเกิดได้ทั้งระหว่างโมเลกุล และภายในโมเลกุล

5. แรงระหว่างโมเลกุล

■ พันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุล

แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลจะทำให้โมเลกุลรวมตัวกันเป็นโมเลกุลใหญ่ → จุดหลอมเหลวหรือจุดเดือดสูงกว่าปกติ

ตัวอย่างของสารประกอบที่สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุล ได้แก่ NH_3 , H_2O และ HF ซึ่งมีจุดเดือดสูงกว่าสารประกอบอื่นที่คล้ายคลึงกัน



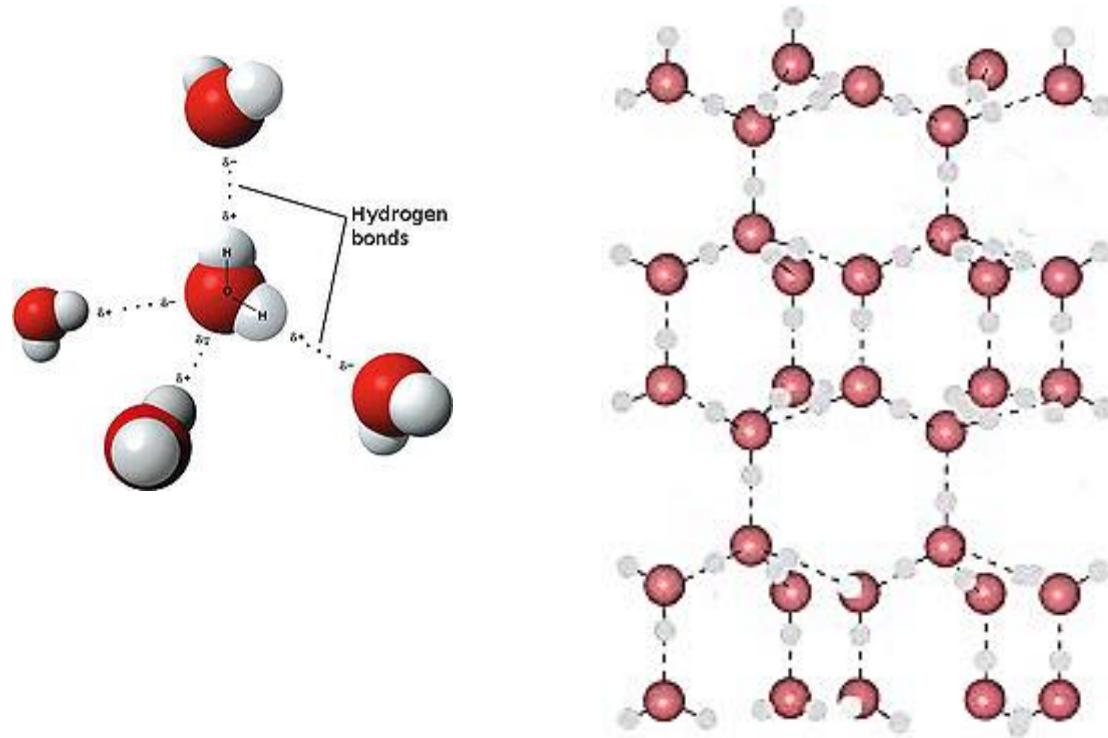
พันธะไฮโดรเจนในน้ำ (H_2O)

<https://th.wikipedia.org/wiki/พันธะไฮโดรเจน>

5. แรงระหว่างโมเลกุล

พันธะไฮโดรเจนในน้ำแข็ง

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



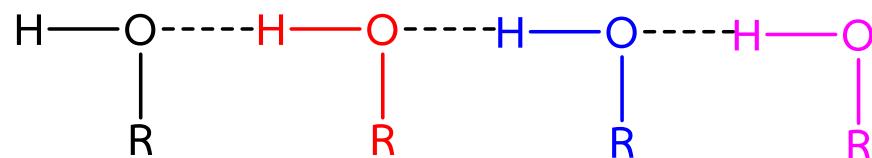
- ความยาวพันธะโคเวเลนต์ของน้ำแข็ง 99 pm

- ความยาวพันธะไฮโดรเจนของน้ำแข็ง 177 pm

5. แรงระหว่างโมเลกุล

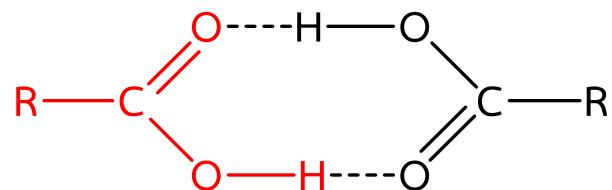
- ตัวอย่างอื่นนอกจากน้ำและน้ำแข็งที่สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุล ได้แก่ สารอินทรีย์ เช่น แอลกอฮอล์ (alcohol) กรดคาร์บอคซิลิก (carboxylic acid) เป็นต้น

แอลกอฮอล์



โมเลกุลใหญ่

กรดคาร์บอคซิลิก

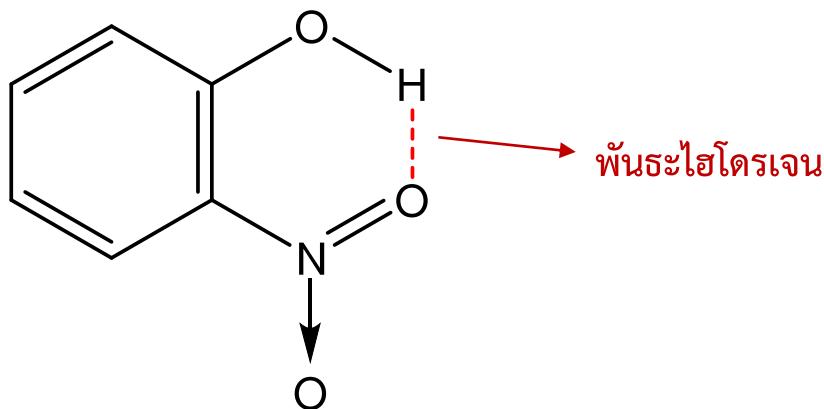


ไดเมอร์ (dimer)

5. แรงระหว่างโมเลกุล

■ พันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุล

ตัวอย่างการเกิดพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุล เช่น โมเลกุลของ *o*-nitrophenol



การเกิดพันธะไฮโดรเจนในโมเลกุลนี้ ทำให้สมบัติของสารเปลี่ยนแปลงไป เช่น สมบัติการละลาย

6. สรุป

- การสร้างพันธะระหว่างอะตอมเพื่อเกิดเป็นโมเลกุล อิเล็กตรอนชั้นนอก (valence electron) เท่านั้นที่มีบทบาทสำคัญในการสร้างพันธะเคมี
- การถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่างอะตอม จะทำให้เกิด พันธะไอออนิก
- การใช้อิเล็กตรอนร่วมกัน จะทำให้เกิด พันธะโคเวเลนต์
- สารประกอบไฮออนิก ปกติเป็นของแข็งจะไม่นำไฟฟ้า แต่เมื่อหยอดเหลวหรือละลายน้ำ จะนำไฟฟ้าได้
- การสร้างพันธะบางครั้งไม่เป็นไปตามกฎเกณฑ์ตายตัว ต้องอาศัยทฤษฎีพันธะที่เหมาะสมในการอธิบาย
- ทฤษฎีพันธะ จะช่วยให้คำอธิบายเกี่ยวกับแรงระหว่างอะตอมในโมเลกุล พลังงานพันธะ และรูปร่างของโมเลกุล