

พันธะเคมี

หัวข้อ

1. บทนำ
2. พันธะไอออนิก
3. พันธะโคเวเลนต์และทฤษฎีพันธะ
4. พันธะโลหะ
5. แรงระหว่างโมเลกุล
6. สรุป

สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้

เนื้อหาประกอบการสอน รายวิชา 10303105 เคมีพื้นฐาน _ผศ.ดร. เพชรลดา กันทาดี

<http://www.chemistry.mju.ac.th/>

1. บทนำ

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

1. บทนำ

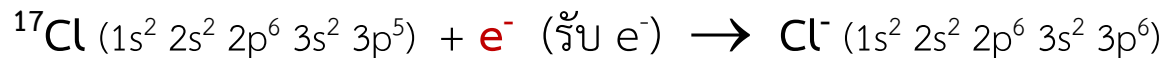
- ก๊าซเฉื่อยหรือก๊าซหายาก มีเสถียรภาพสูงและอยู่เป็นอะตอมเดี่ยวได้ในสภาวะปกติ เนื่องจากการจัดเรียงอิเล็กตรอนเต็มในชั้นนอก (ครบ 8 ตัว) นั่นคือ $ns^2 np^6$ (ยกเว้น He ที่เป็น $1s^2$)
- อะตอมของธาตุอื่นจึงพยายามรวมตัวกันเพื่อให้มีจำนวนอิเล็กตรอนเต็มในชั้นนอก จะได้เสถียรเช่นเดียวกับก๊าซเฉื่อย
- การรวมตัวโดยเกิดพันธะเคมีกันเพื่อให้มีเสถียรภาพสูง อาจทำได้โดย
 - (1) ถ่ายโอนอิเล็กตรอนวงนอก จากอะตอมหนึ่งไปยังอีกอะตอมหนึ่ง → **พันธะไอออนิก**
 - (2) ใช้อิเล็กตรอนวงนอกร่วมกันระหว่างอะตอม → **พันธะโคเวเลนต์**
- นอกจากนี้ยังมีพันธะชนิดอื่นๆ รวมทั้งทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะแต่ละชนิด ซึ่งจะกล่าวถึงต่อไป

2. พันธะไอออนิก (Ionic bond)

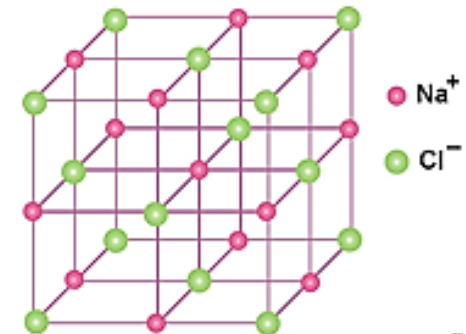
- เรียกอีกชื่อหนึ่งว่า **พันธะไฟฟ้าสถิต (electrostatic bond)**
- เกิดจากการถ่ายโอนอิเล็กตรอนวงนอกจำนวนหนึ่งหรือมากกว่าหนึ่งตัว จากอะตอมหนึ่งไปยังอีกอะตอมหนึ่ง
- อะตอมที่เกิดพันธะระหว่างกันต้องมีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี (electronegativity, EN) ต่างกันมาก
- อิเล็กโตรเนกาติวิตี (EN) เป็นความสามารถของอะตอมในการดึง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

2. พันธะไอออนิก (Ionic bond)

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



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



2. พันธะไอออนิก (Ionic bond)

- พลังงานที่เกี่ยวข้องในการเกิดสารประกอบไอออนิก

พิจารณาปฏิกิริยาระหว่างโลหะ Na และก๊าซ Cl_2 เพื่อเกิดเป็นผลึก NaCl จะประกอบด้วย 5 ขั้นตอนและมีการเปลี่ยนแปลงพลังงาน ดังนี้



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

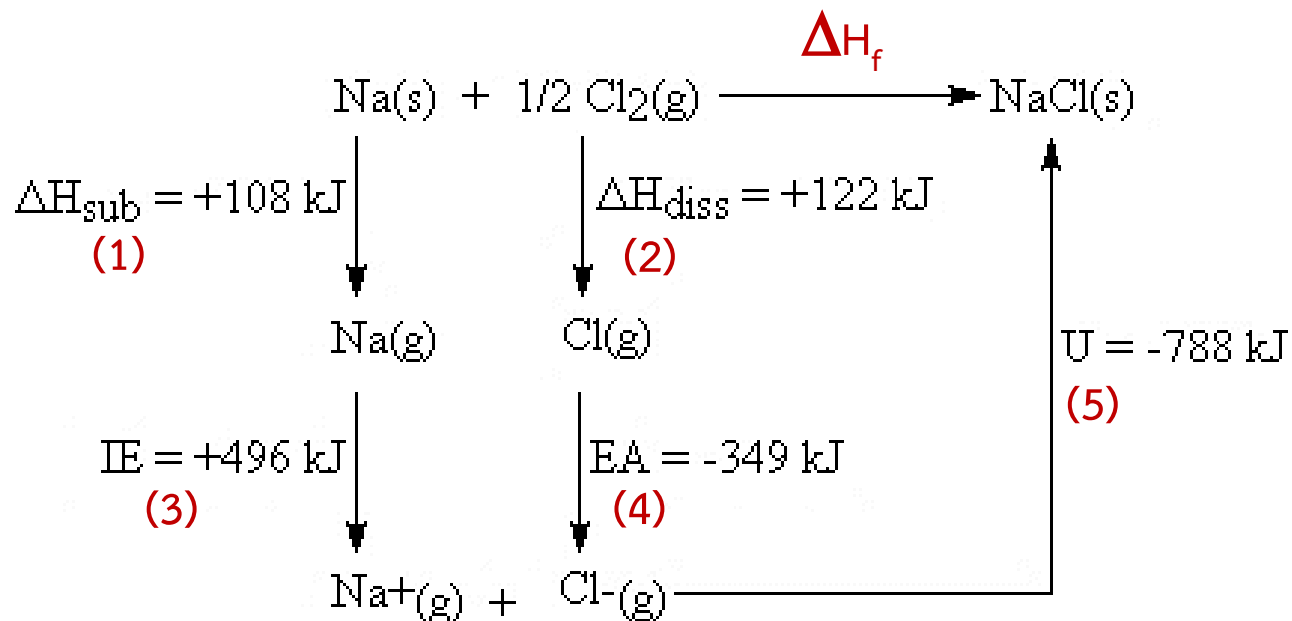
$$\begin{aligned} \Delta H_f &= \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 \\ &= 108 + 121 + 495 + (-348) + (-778) = - 401 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

(พลังงานของปฏิกิริยารวม = ผลรวมของการเปลี่ยนแปลงพลังงานทุกขั้นตอน)

2. พันธะไอออนิก (Ionic bond)

- พลังงานที่เกี่ยวข้องในการเกิดสารประกอบไอออนิก

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



2. พันธะไอออนิก (Ionic bond)

- พลังงานแลตทิซ (Lattice energy, U) เกิดจากแรงดึงดูดระหว่างประจุของไอออนบวกและไอออนลบในผลึกของแข็ง อธิบายได้ด้วยกฎของคูลอมบ์ ดังนี้

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

เมื่อ k = ค่าคงที่ของการจัดเรียงในผลึก (เป็นค่าเฉพาะของสารประกอบไอออนิกแต่ละชนิด)

Z_1, Z_2 = ค่าประจุของไอออนชนิดที่ 1 และ 2 ตามลำดับ

d = ระยะระหว่างจุดศูนย์กลางของไอออนทั้งสอง

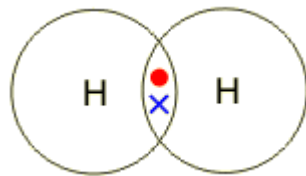
- จะเห็นว่า lattice energy จะสูงมาก ถ้าประจุ Z_1 และ Z_2 มาก และระยะ d น้อย (ไอออนมีขนาดเล็กและอยู่ใกล้กัน)
- สารประกอบที่ anion ชนิดเดียวกัน แต่ cation ต่างกัน $\rightarrow U \uparrow$ เมื่อขนาด cation $\downarrow$
เช่น $K^+ > Na^+ > Li^+ \rightarrow \text{lattice energy } LiF > NaF > KF$

2. พันธะไอออนิก (Ionic bond)

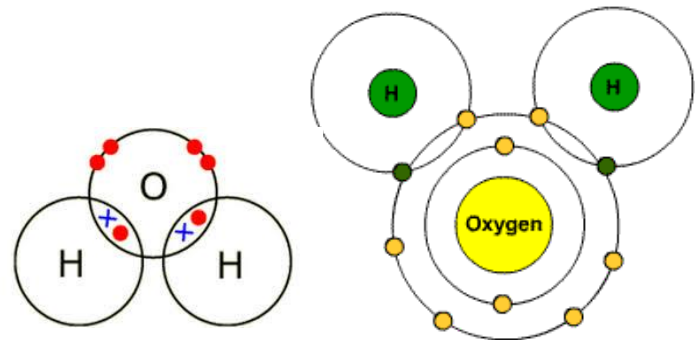
- สารประกอบที่ cation ชนิดเดียวกัน แต่ anion ต่างกัน ก็ให้ผลทำนองเดียวกัน
- สารประกอบที่ไอออนมีประจุมากกว่า $\rightarrow$ ค่า U จะมากกว่า
เช่น lattice energy (U) $\text{AlI}_3 > \text{MgI}_2 > \text{NaI}$ (เนื่องจาก ประจุ $\text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$)
- สารประกอบไอออนิกส่วนใหญ่จะเป็นของแข็งที่อุณหภูมิห้องและมีจุดหลอมเหลวสูง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

3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

- พันธะไอออนิก → อะตอมถ่ายโอนอิเล็กตรอนอย่างสมบูรณ์ เกิดเป็นไอออนบวกและลบ แรงยึดในพันธะเป็นแบบไฟฟ้าสถิต
- พันธะโคเวเลนต์ → เกิดจากการใช้อิเล็กตรอนร่วมกันระหว่างอะตอม เพื่อให้ต่างฝ่ายต่างมีอิเล็กตรอนวงนอกเต็มและเสถียรเหมือนก๊าซเฉื่อย
- อะตอมที่เกิดพันธะโคเวเลนต์กัน 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 $\text{H}-\text{H}$ → $e^- 2$ ตัวมาจากแต่ละอะตอมและอยู่ร่วมกันระหว่างนิวเคลียสทั้งสอง



โมเลกุล H_2O → O นำ e^- วงนอกมาใช้ร่วมกับ H ทั้งสองอะตอม เกิดเป็นพันธะโคเวเลนต์ $\text{O}-\text{H}$ 2 พันธะ



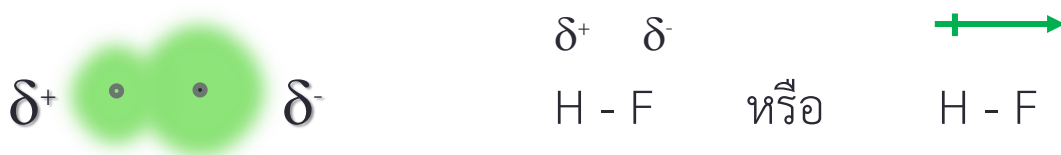
3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

- ความมีขั้วและไม่มีขั้วของพันธะโคเวเลนต์

อะตอมของธาตุชนิดเดียวกัน เช่น โมเลกุล H_2 หรือ F_2 เมื่อเกิด covalent bond นิวเคลียสของอะตอมทั้งสองจะดึงดูด e^- คู่ร่วมพันธะไว้ด้วยแรงเท่าๆ กัน $\rightarrow$ การกระจาย e^- สมมาตร $\rightarrow$ **พันธะโคเวเลนต์แบบไม่มีขั้ว (non-polar covalent bond)** • •

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

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



3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

- ความแรงของขั้วพันธะ ขึ้นอยู่กับความแตกต่างของค่า EN ระหว่างอะตอมที่เกิดพันธะกัน
 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 ถือว่าเป็น 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)

- กฎทั่วไปของ Lewis structure

(1) พันธะเกิดจาก e^- 1 คู่

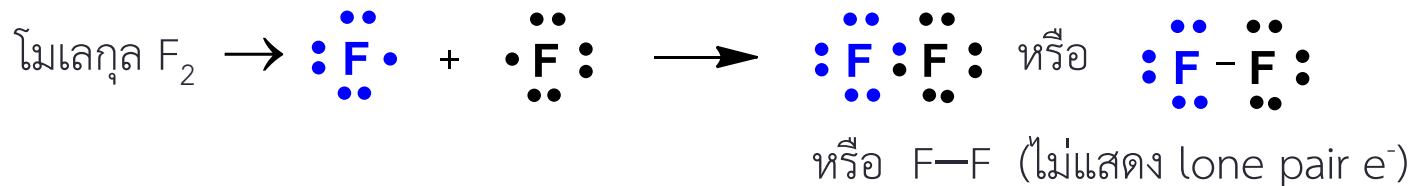
(2) อะตอมใดๆ มีแนวโน้มสร้างพันธะจำนวนหนึ่ง เพื่อให้มี valence e^- ครบ 8

(3) โมเลกุลพยายามจัดเรียงให้พลังงานต่ำสุด เกิดพันธะมากที่สุด แข็งแรงที่สุด เสถียรที่สุด และเกิดแรงผลักล้นน้อยที่สุด

• เมื่ออะตอมใช้ e^- ร่วมกันในการเกิดพันธะ $\rightarrow$ covalent bond

การเขียน Lewis structure จะแทนคู่ e^- ที่ใช้ร่วมกันด้วยจุด หรือแทนด้วยเส้น

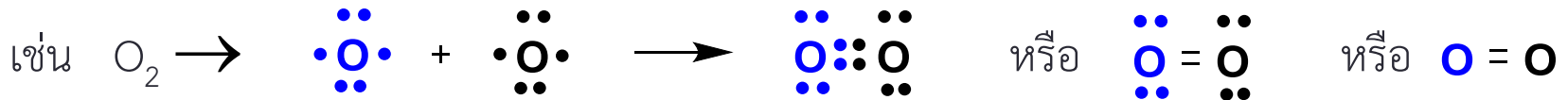
เช่น โมเลกุล $H_2 \rightarrow H : H$ หรือ $H-H$



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

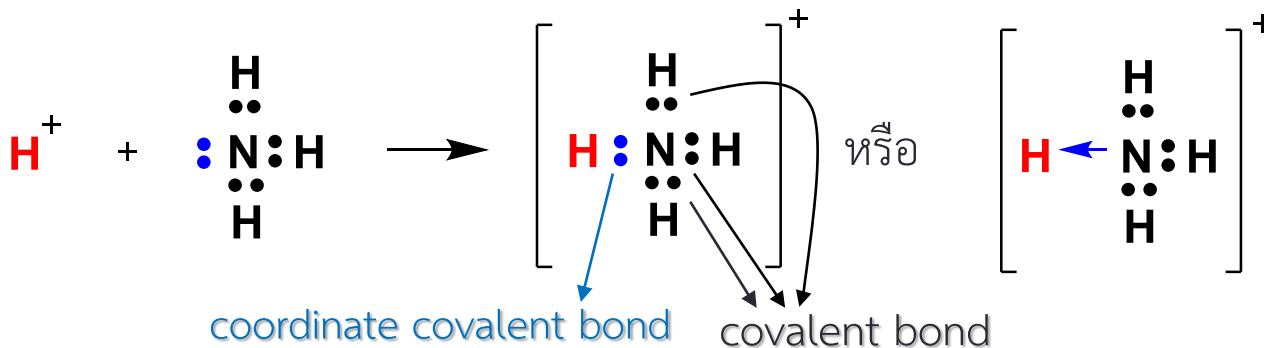
3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

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



- หากคู่อิเล็กตรอนที่ใช้ร่วมกันมาจากอะตอมหนึ่งให้แก่อีกอะตอมหนึ่งเพียงอย่างเดียว เรียกว่า พันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์ (coordinate covalent bond)

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



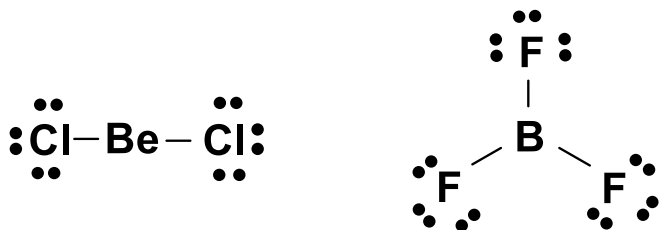
3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

- โมเลกุลหรือไอออนบางชนิด การสร้างพันธะโคเวเลนต์ไม่เป็นไปตาม octet rule (อิเล็กตรอนวงนอกไม่เท่ากับ 8) ได้แก่

(1) โมเลกุลที่มีจำนวนอิเล็กตรอนวงนอกรอบอะตอมหนึ่ง น้อยกว่า 8

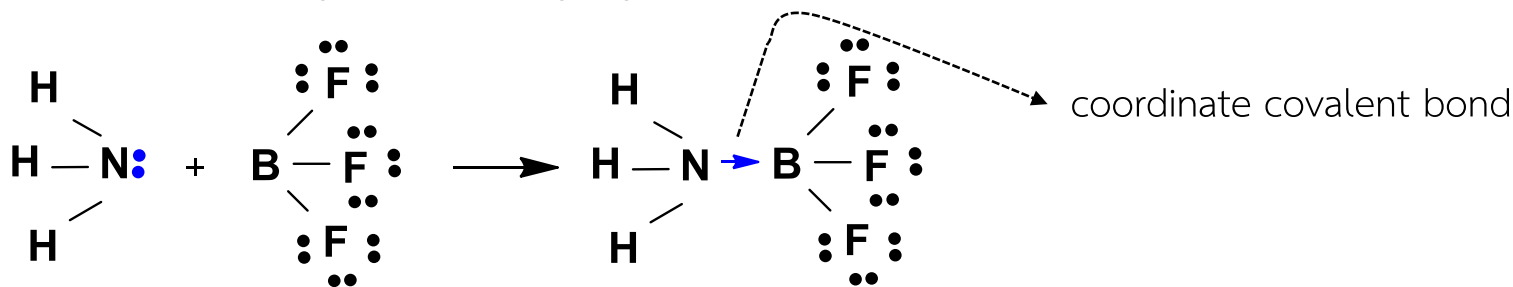
ได้แก่ สารประกอบของ Be และ B เช่น BeCl_2 (Be มี valence $e^- = 4$)

BF_3 (B มี valence $e^- = 6$)



โมเลกุลเหล่านี้ว่องไวต่อปฏิกิริยา โดยจัดเป็นกรดตามนิยามของลิวอิส (Lewis acid) ทำปฏิกิริยากับสารอื่นที่ให้คู่อิเล็กตรอน (Lewis base)

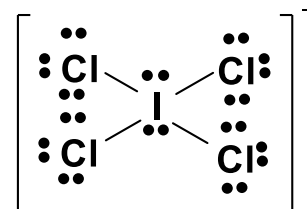
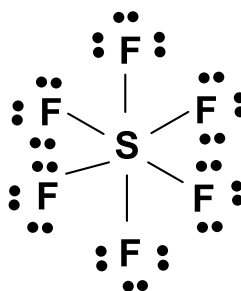
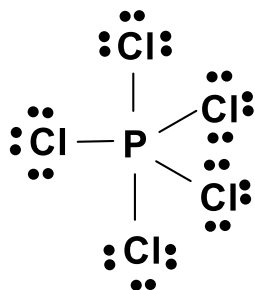
เช่น BF_3 ทำปฏิกิริยากับ NH_3 เกิดเป็น NH_3BF_3 (เพื่อให้แต่ละอะตอมเสถียรเป็นไปตาม octet rule)



3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

(2) โมเลกุลที่มีจำนวนอิเล็กตรอนวงนอกรอบอะตอมหนึ่ง มากกว่า 8

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



ตัวอย่างพิจารณา เช่น กรณีของ P เกิดเป็นสารประกอบคลอไรด์ได้ 2 ชนิด คือ PCl_3 และ PCl_5

PCl_3 แต่ละอะตอมมี valence e^- ครบ 8 $\rightarrow$ เป็นไปตาม octet rule

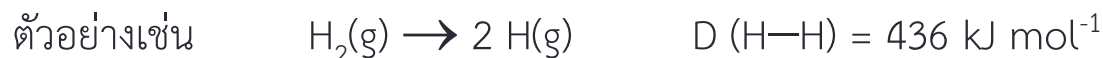
PCl_5 อะตอม P มี valence e^- รวมเท่ากับ 10 โดยมีการใช้อิเล็กตรอนใน d-orbital มาใช้ในการเกิดพันธะด้วย

3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

- พารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องกับพันธะเคมี

(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 การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ สเปกโทรสโคปี เป็นต้น
 - ระยะทางระหว่างนิวเคลียสของอะตอมทั้งสองที่เหมาะสมเรียกว่า **ความยาวพันธะ (bond length)**
- อะตอมทั้งสองเข้าใกล้กันจนมีพลังงานศักย์ต่ำสุด → มีแรงดึงดูดมากพอและโมเลกุลเสถียรมากที่สุด (ไม่ใกล้เกินไปจนเกิดแรงผลักร และ ไม่ไกลเกินไปจนไม่เกิดพันธะ)

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

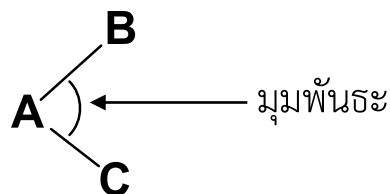
เช่น ความยาวพันธะคู่ O=O ใน O₂ กับ พันธะเดี่ยว O-O ใน H₂O₂

	$\begin{array}{c} \bullet\bullet \quad \bullet\bullet \\ \text{O} = \text{O} \\ \bullet\bullet \quad \bullet\bullet \end{array}$	$\begin{array}{c} \bullet\bullet \quad \bullet\bullet \\ \text{H} - \text{O} - \text{O} - \text{H} \\ \bullet\bullet \quad \bullet\bullet \end{array}$
ความยาวพันธะ	121 pm	148 pm
พลังงานพันธะ	498 kJ/mol	213 kJ/mol

3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

(3) มุมพันธะ (Bond angle)

- มุมพันธะ คือ มุมที่เกิดจากอะตอมสองอะตอมทำกับอะตอมกลาง ดังรูป



- มุมพันธะเฉลี่ย ได้จากเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ หรือสเปกโทรสโคปี
- มุมพันธะเป็น factor ที่สำคัญในการบอกโครงสร้างโมเลกุล ตัวอย่างเช่น มุมพันธะของสารประกอบไฮโดรด์ของธาตุในหมู่เดียวกัน จะมีค่าใกล้เคียงกันและโครงสร้างเหมือนกัน

CH ₄	109.5	NH ₃	107.3	H ₂ O	104.5	} มุมพันธะ H-X-H (องศา)
SiH ₄	109.5	PH ₃	93.3	H ₂ S	92.2	
GeH ₄	109.5	AsH ₃	91.8	H ₂ Se	91.0	
SnH ₄	109.5	SbH ₃	91.3	H ₂ Te	89.5	

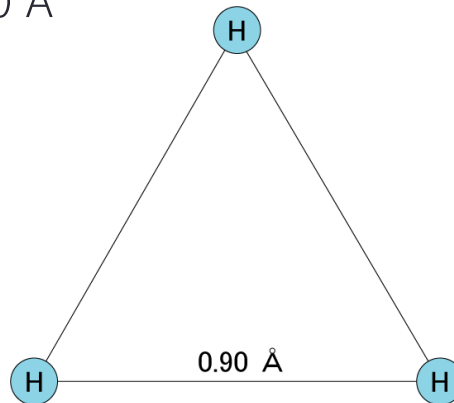
3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

- 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

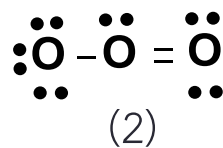
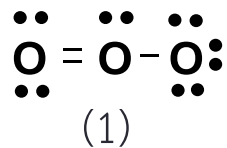


3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

- พันธะไม่ประจำที่และเรโซแนนซ์ (ต่อ)

- โมเลกุลใดที่สามารถเขียนโครงสร้างได้มากกว่า 1 โครงสร้าง แต่ไม่อาจแทนสมบัติของโมเลกุลได้อย่างถูกต้อง เรียกว่า โมเลกุลนั้นเกิดเรโซแนนซ์ (resonance) เนื่องจากอิเล็กตรอนคู่ที่สร้างพันธะไม่อยู่ประจำที่

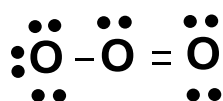
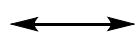
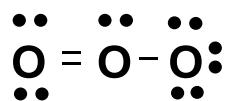
- ตัวอย่าง โมเลกุล O_3 มี O 3 อะตอม พบว่าเขียนโครงสร้างให้ทุกอะตอมครบ octet ได้ 2 แบบดังนี้



“แล้วโครงสร้างใดถูกต้อง?”

โครงสร้างทั้งสองนี้สมมูลกัน $\rightarrow$ resonance structure (แตกต่างกันเพียงตำแหน่งพันธะคู่และเดี่ยว)

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



หรือ



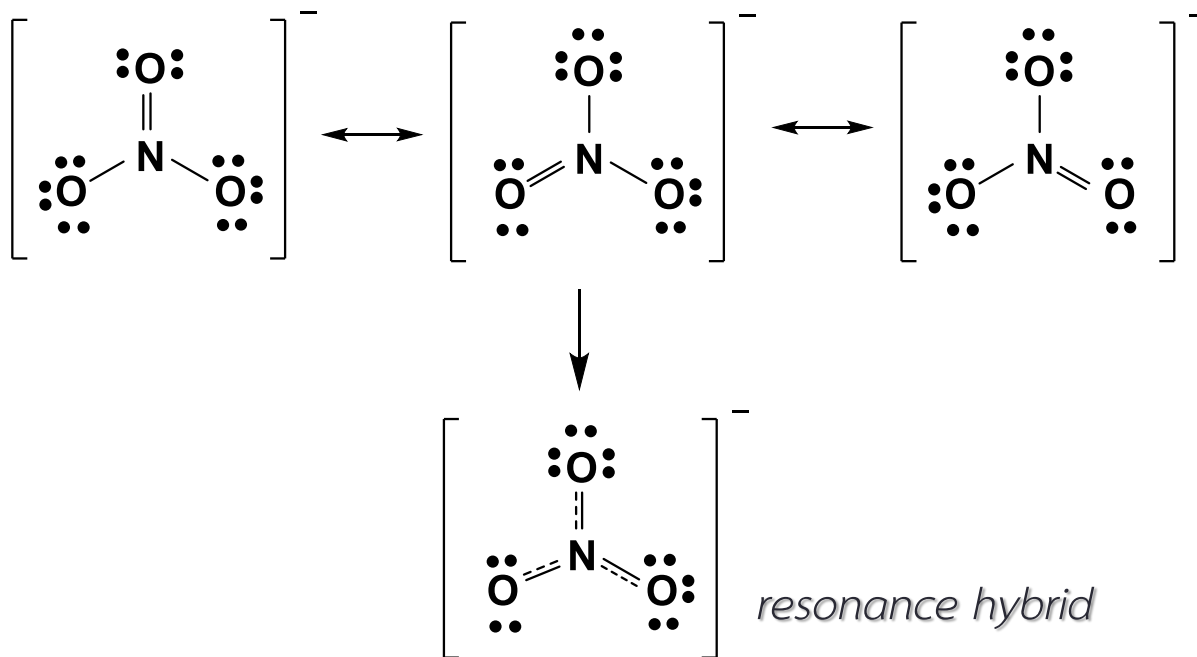
resonance hybrid

3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

- พันธะไม่ประจำที่และเรโซแนนซ์ (ต่อ)

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

โครงสร้างที่แท้จริงจึงเป็นเรโซแนนซ์ไฮบริด (resonance hybrid) ของโครงสร้างทั้งสาม



3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

ทฤษฎีพันธะ

- รูปร่างโมเลกุลโคเวเลนต์อย่างง่าย อาจทำนายได้โดย ทฤษฎีการผลักกันของคู่อิเล็กตรอนในวงเวเลนซ์ (valence shell electron pair repulsion, VSEPR)
- แต่การใช้คู่อิเล็กตรอนร่วมกันเพื่อสร้างพันธะโคเวเลนต์ จะอาศัยทฤษฎีพันธะต่างๆ ในการอธิบาย
- ทฤษฎีที่นิยมใช้อย่างกว้างขวาง ได้แก่ ทฤษฎีพันธะเวเลนซ์ (Valence Bond Theory, VBT) และ ทฤษฎีออร์บิทัลเชิงโมเลกุล (Molecular Orbital Theory, MOT) ร่วมกับแนวคิดใหม่ที่ใช้อธิบายพันธะที่เหมือนกันทุกประการหลายๆ พันธะในโมเลกุล เรียกว่า ไฮบริไดเซชัน (hybridization)

(*** ในที่นี้จะไม่กล่าวถึงทฤษฎี 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^- คูโดดเดี่ยว (ไม่สร้างพันธะ) เรียกว่า **nonbonding pair** หรือ **lone pair**
 - (3) bonding pair และ lone pair รอบอะตอมใดๆ ในโมเลกุลเป็นกลุ่มหมอกอิเล็กตรอนที่มีประจุลบ ต้องพยายามอยู่ห่างกันให้มากที่สุดเพื่อให้มีแรงผลักของคู่อิเล็กตรอนน้อยที่สุด → โมเลกุลเสถียรที่สุด
 - (4) lone pair ครอบครองที่ว่างและมีแรงผลักมากกว่า bonding pair
 - (5) bonding pair ที่เป็น multiple bond ครอบครองที่ว่างและมีแรงผลักมากกว่า single bond
- นั่นคือ เมื่อเปรียบเทียบแรงผลักระหว่างคู่อิเล็กตรอนชนิดต่างๆ จะได้ว่า

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

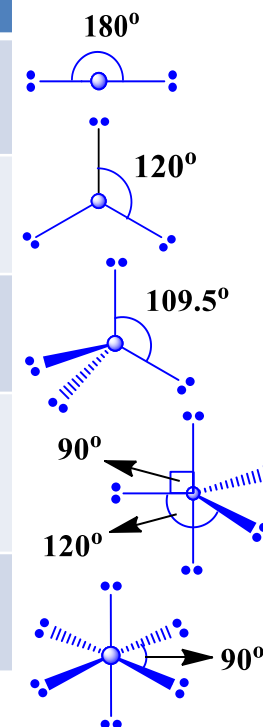
3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

- ทฤษฎี VSEPR (ต่อ)

- โมเลกุลที่มีเพียงอิเล็กตรอนคู่พันธะ (bonding pair)

แรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนคู่พันธะรอบอะตอมกลาง เพื่อให้ได้โครงสร้างเสถียรที่สุดตามทฤษฎี VSEPR
สรุปรูปร่างโมเลกุลได้ดังนี้

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



3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

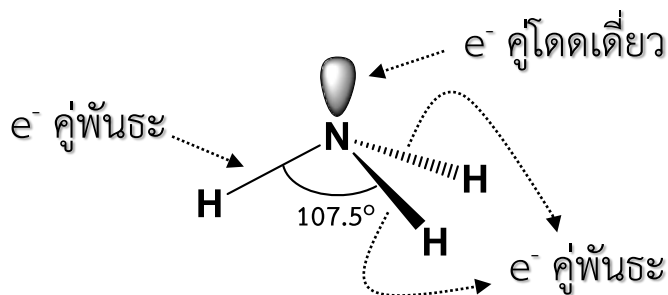
- ทฤษฎี VSEPR (ต่อ)

- โมเลกุลที่มีทั้งอิเล็กตรอนคู่พันธะ (bonding pair) และอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว (lone pair)

- แรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนคู่พันธะและอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวจะไม่เท่ากัน รูปร่างโมเลกุลจะขึ้นอยู่กับจำนวนคู่ของอิเล็กตรอนคู่พันธะ และ อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว ในโครงสร้าง

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

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

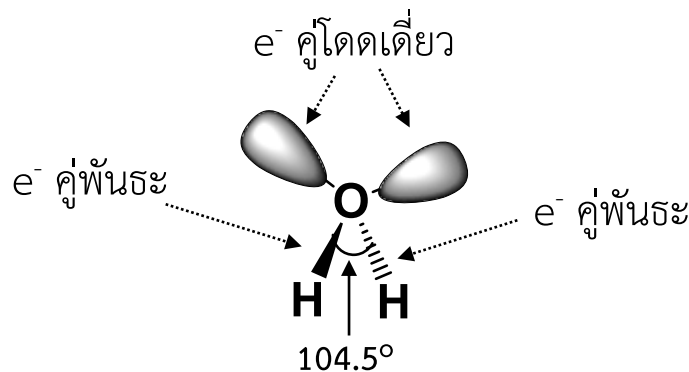


3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

- โมเลกุลที่มีทั้งอิเล็กตรอนคู่พันธะ (bonding pair) และอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว (lone pair)

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

ตามทฤษฎี VSEPR ทั้ง 4 คู่ e^- จะจัดเรียงรอบอะตอม O แต่เนื่องจากอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว 2 คู่ เกิดแรงผลักกันอย่างมากระหว่างอิเล็กตรอนคู่พันธะ ทำให้มุมพันธะ H-O-H งุ้มลง (และแคบกว่ามุมพันธะใน NH_3) จาก 109.5° เหลือเพียง 104.5° ทำให้ H_2O มีโครงสร้างเป็น มุมงอ (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^-)

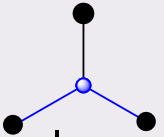
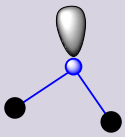
n = จำนวนอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว

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

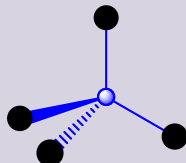
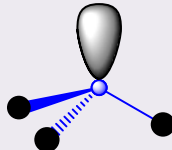
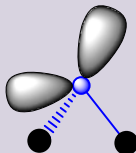
- สำหรับโมเลกุลที่มีสูตร AX_mE_n โดยค่า m, n หลากหลาย รูปร่างจะแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวและอิเล็กตรอนคู่พันธะ สรุปดังตารางต่อไปนี้

3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

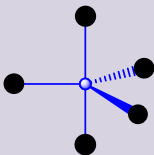
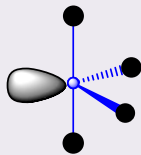
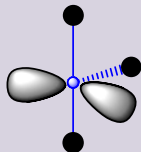
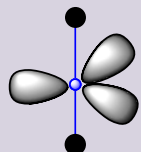
รูปร่างโมเลกุลแบบต่างๆ ตามทฤษฎี VSEPR

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

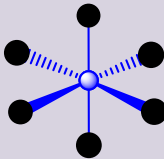
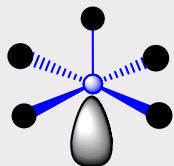
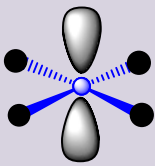
3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

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

3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

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

3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

สูตรทั่วไป	รูปร่างโมเลกุล	ตัวอย่าง
AX_6	 ทรงแปดหน้า (octahedral)	SF_6
AX_5E	 พีระมิดฐานสี่เหลี่ยม (square piramidal)	BrF_5
AX_4E_2	 สี่เหลี่ยมแบนราบ (square planar)	XeF_4, ICl_4^-

3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

➤ ตัวอย่างการทำนายรูปร่างโมเลกุลโดยใช้ทฤษฎี VSEPR

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

วิธีทำ (ก) SF_4

อะตอมกลาง คือ S มีจำนวน valence electron = 6 e^-

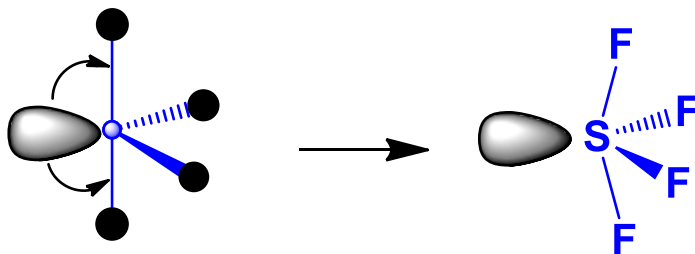
จำนวน e^- ของอะตอม F ที่มาร่วมสร้างพันธะ = 1×4 อะตอม = 4 e^-

รวม จำนวนอิเล็กตรอน = 10 e^-

ดังนั้น จำนวนอิเล็กตรอนที่ใช้สร้างพันธะ = 8 e^- (4 คู่)

อะตอมกลางจะเหลืออิเล็กตรอนที่ไม่ใช่เกิดพันธะ = 2 e^- (1 คู่)

ดังนั้น $\text{SF}_4 = \text{AX}_4\text{E}$ รูปร่างเป็น กระดานหก (seesaw) เนื่องจาก e^- คู่โดดเดี่ยว 1 คู่ จะอยู่ในแนวระนาบ (มีบริเวณกว้างกว่าแนวตั้ง) และจะผลักให้ e^- คู่สร้างพันธะมีมุมพันธะ แคบลง



3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

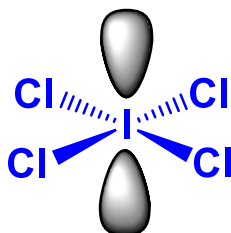
➤ ตัวอย่างการทำนายรูปร่างโมเลกุลโดยใช้ทฤษฎี VSEPR

วิธีทำ (ข) ICl_4^-

อะตอมกลาง คือ I มีจำนวน valence electron	=	7	e^-
จำนวน e^- ของอะตอม Cl ที่มาร่วมสร้างพันธะ = 1 x 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 สี่เหลี่ยมแบนราบ (square planar)

โดย e^- คู่โดดเดี่ยว 2 คู่ จะอยู่แนวตั้งและตรงข้ามกัน เพื่อให้เกิดแรงผลักระหว่างกันน้อยที่สุด



3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

- โมเลกุลที่อะตอมกลางเกิด multiple bonds

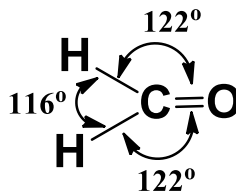
- multiple bond จัดเป็นกลุ่มหมอกหนึ่งกลุ่มเหมือน single bond → ไม่มีผลต่อรูปร่างโมเลกุล

ตัวอย่างเช่น BeF_2 และ $\text{CO}_2 \rightarrow \text{linear}$



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

ตัวอย่างเช่น H_2CO (formaldehyde)



3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

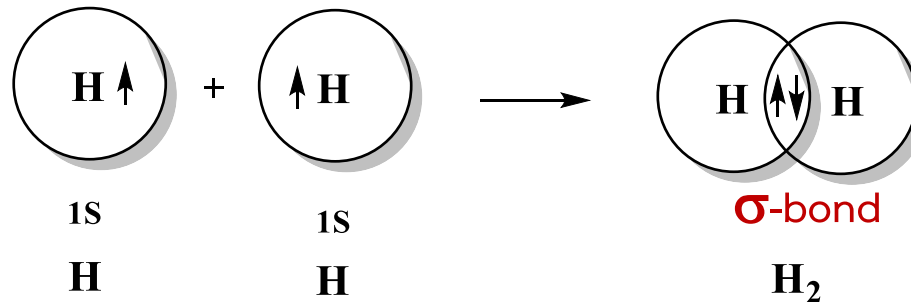
- ทฤษฎีพันธะเวเลนซ์ (Valence Bond Theory, VBT)

- เป็นทฤษฎีเก่าแก่ เกิดมาก่อนทฤษฎีออร์บิทัลเชิงโมเลกุล (MOT)
 - Lewis structure และ ทฤษฎี VSEPR ให้ข้อมูลรูปร่างโมเลกุลและการกระจายของ e^- ในโมเลกุล แต่ไม่ได้อธิบายว่า
 - เหตุใดจึงเกิดพันธะ
 - e^- ถูกใช้ร่วมกันใน covalent bond อย่างไร
 - ทฤษฎี VBT นี้ เสนอโดย Linus Pauling และ J.C. Slater เพื่ออธิบายพันธะโคเวเลนต์ โดยกล่าวว่า
 - เมื่ออะตอมเข้ามาใกล้กัน ออร์บิทัลของอะตอมที่มีอิเล็กตรอนเดี่ยวจะมาซ้อนเหลื่อมกัน โดยอิเล็กตรอนเดี่ยวจะเข้าคู่และสปินตรงข้ามกันเพื่อสร้างเป็นพันธะโคเวเลนต์
 - ออร์บิทัลของอะตอมที่ซ้อนเหลื่อมกันได้มาก พันธะที่ได้จะยิ่งเสถียรขึ้น
 - พันธะเดียวเกิดจากการซ้อนเหลื่อมของออร์บิทัล 1 ชุดและใช้อิเล็กตรอนร่วมกัน 1 คู่
- ดังนั้น พันธะคู่และพันธะสาม จะเกิดจากการซ้อนเหลื่อมของออร์บิทัล 2 ชุดและ 3 ชุด ใช้อิเล็กตรอนร่วมกัน 2 คู่ และ 3 คู่ ตามลำดับ

3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

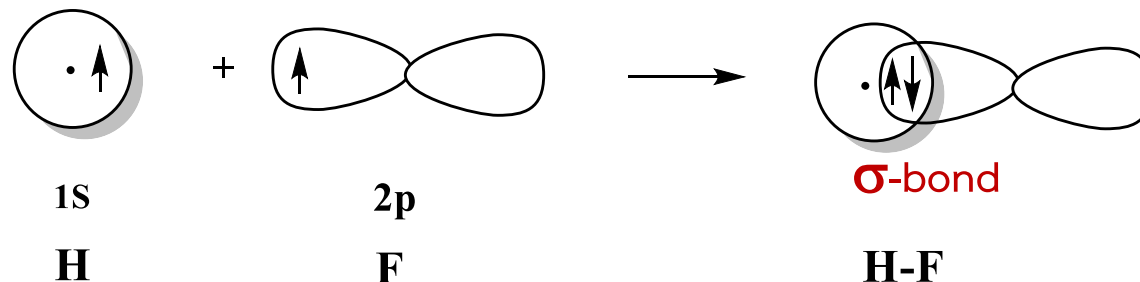
- ทฤษฎีพันธะเวเลนซ์ (Valence Bond Theory, VBT) (ต่อ)

- ตัวอย่างเช่น โมเลกุลก๊าซไฮโดรเจน, H_2



พันธะที่เกิดจากการ overlap ในแนวแกน ระหว่างนิวเคลียส เรียกว่า พันธะซิกมา ($\sigma\text{-bond}$)

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)

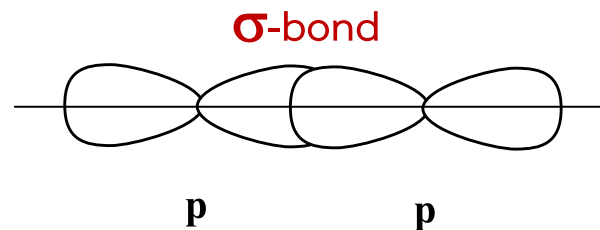
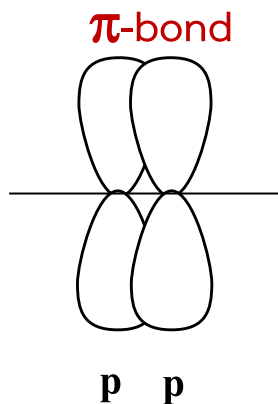
- ทฤษฎีพันธะเวเลนซ์ (Valence Bond Theory, VBT) (ต่อ)

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

1) overlap ตามแนวปลาย (ตามแนวแกนระหว่างนิวเคลียส) จะเกิด σ -bond

2) overlap ตามแนวข้าง (เหนือและใต้แกนระหว่างนิวเคลียส) จะเกิด π -bond

** π -bond แข็งแรงน้อยกว่า σ -bond เนื่องจากการซ้อนเหลื่อมเกิดได้น้อยกว่า



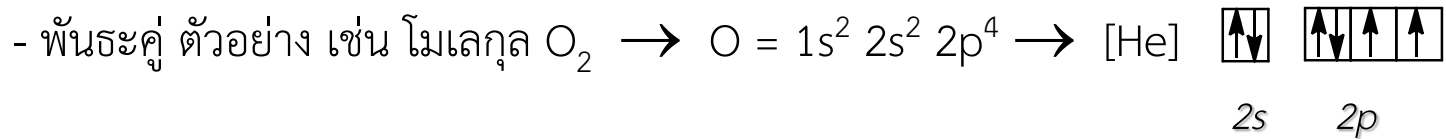
พันธะเดี่ยว (single bond) $\rightarrow$ σ -bond 1 พันธะ

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

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

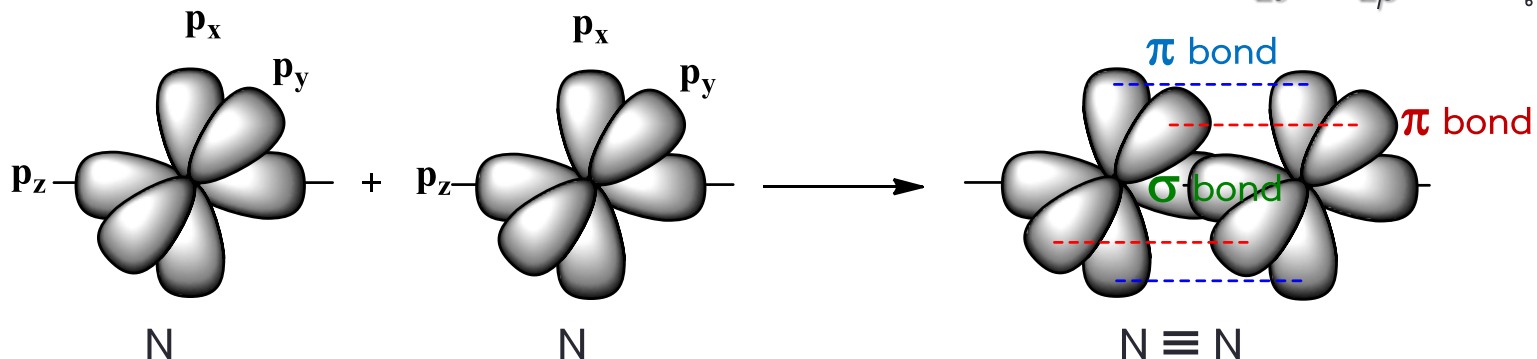
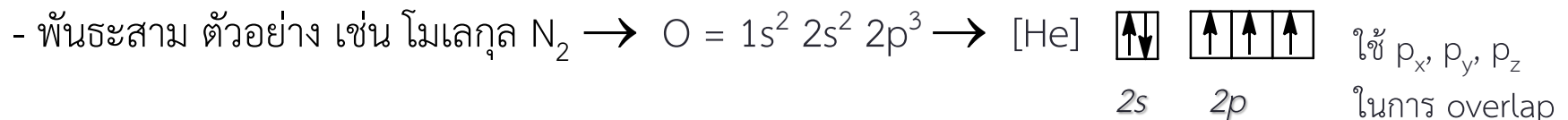
3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

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



e^- เดี่ยว 2 ตัวใน p-orbital จะถูกนำมา overlap กับ O อีกอะตอมหนึ่ง $\rightarrow$ ได้ 2 พันธะ คือ
 $p + p$ (แนวปลาย) ได้ σ -bond และ $p + p$ (แนวข้าง) ได้ π -bond

** พันธะใน O_2 จึงเป็น double bond

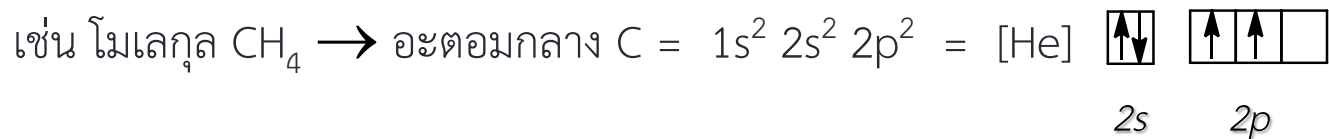


** พันธะใน N_2 จึงเป็น triple bond $\rightarrow \sigma$ 1 bond + π 2 bond

3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

- แนวคิดของการเกิดไฮบริไดเซชัน (Hybridization)

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



$\rightarrow$ มีอิเล็กตรอนเดี่ยวเพียง 2 ตัว $\rightarrow$ เมื่อนำไปซ้อนเหลื่อมเพื่อเกิดพันธะควรจะมี 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)

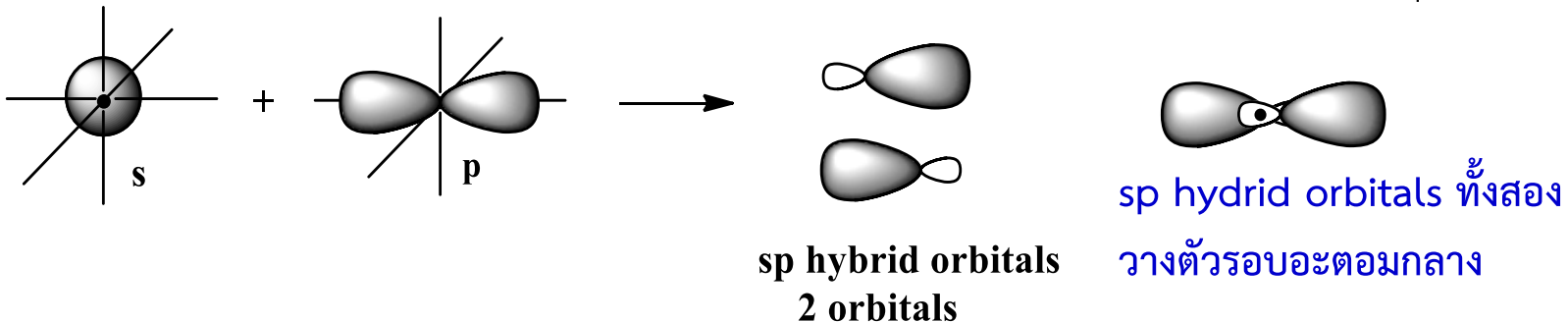
3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

- แนวคิดของการเกิดไฮบริไดเซชัน (Hybridization) (ต่อ)

- **ไฮบริไดเซชัน** เป็นกระบวนการผสมออร์บิทัลต่างๆ ที่มีพลังงานใกล้เคียงกันของอะตอมเดียวกัน → เกิดเป็นออร์บิทัลใหม่ที่เหมือนกันและพลังงานเท่ากัน เรียกว่า **ไฮบริดออร์บิทัล (hybrid orbital)**
- **จำนวนไฮบริดออร์บิทัล** จะเท่ากับ **จำนวนออร์บิทัลเดิมของอะตอมที่นำมาผสมกัน**
- ไฮบริดออร์บิทัลจะวางตัวแบบมีทิศทาง จึงช่วยในการบอกรูปร่างของโมเลกุลและมุมพันธะในโมเลกุล
- **แบบต่างๆของไฮบริไดเซชัน**

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

s 1 orbital + p 1 orbital = sp-hybrid orbital 2 orbitals ทำมุมกัน 180°



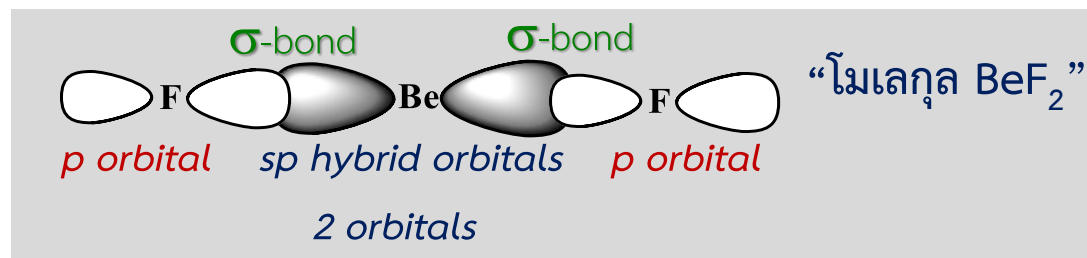
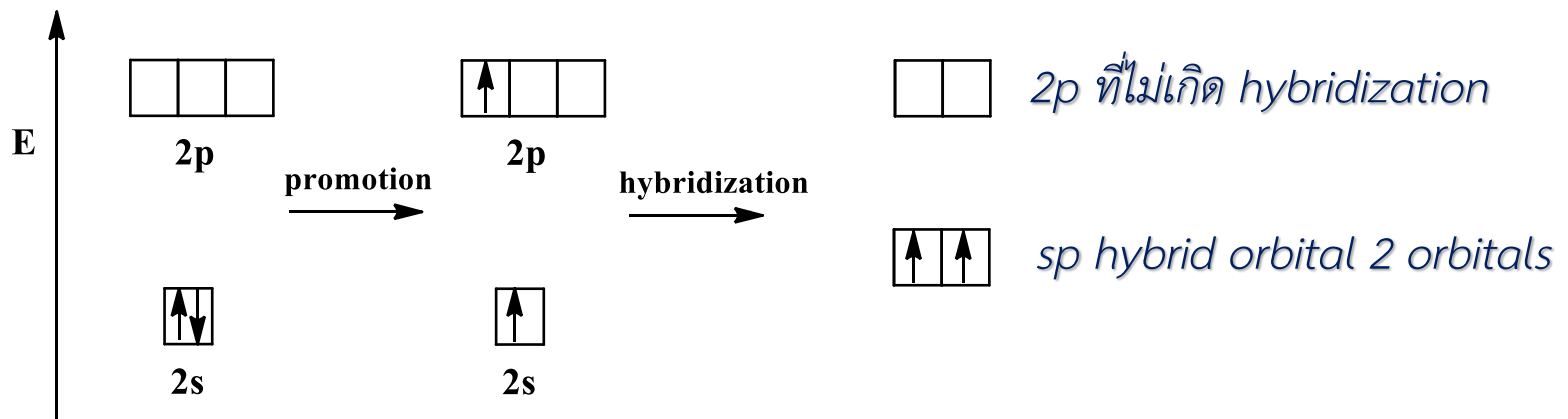
3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

- แนวคิดของการเกิดไฮบริไดเซชัน (Hybridization) (ต่อ)

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

$\text{Be} = 1s^2 2s^2 = [\text{He}] \begin{array}{|c|} \hline \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array} \xrightarrow{2s}$ ไม่มี e^- เดี่ยว จึงไม่น่าจะเกิด covalent bond กับ F ได้

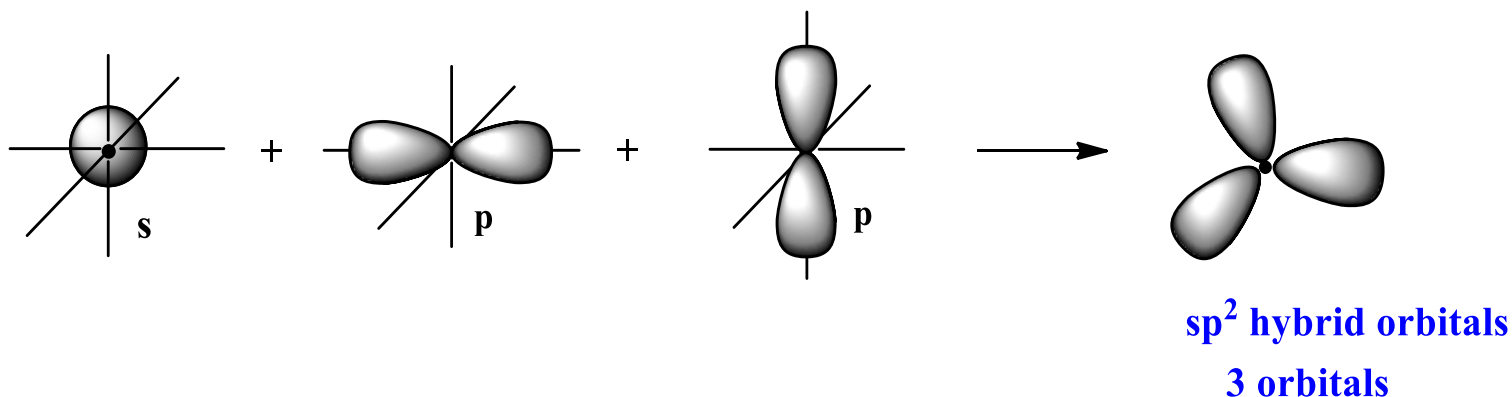
แนวคิดของไฮบริไดเซชัน อธิบายดังรูป



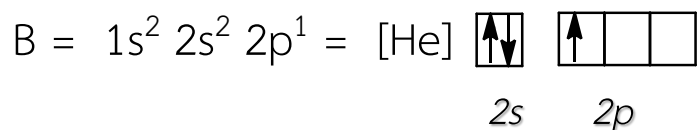
3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

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

s 1 orbital + p 2 orbital = sp^2 -hybrid orbital 3 orbitals ทำมุมกัน 120°



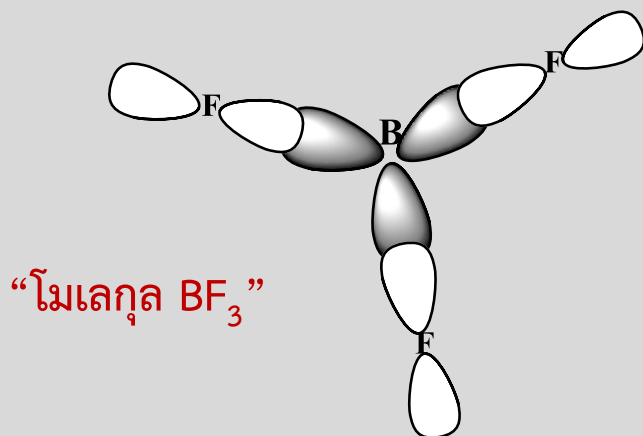
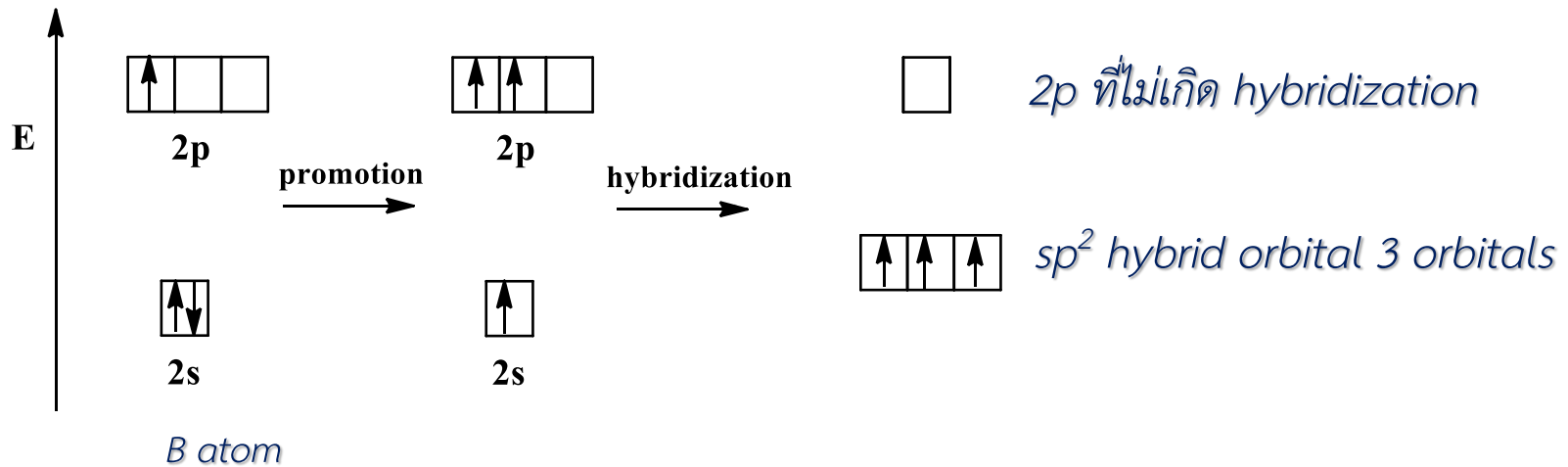
ตัวอย่างโมเลกุลที่เป็น sp^2 -hybridization ได้แก่ $BF_3 \rightarrow$ รูปร่างเป็น สามเหลี่ยมแบนราบ (trigonal planar)



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)

- แนวคิดของการเกิดไฮบริไดเซชัน (Hybridization) (ต่อ)

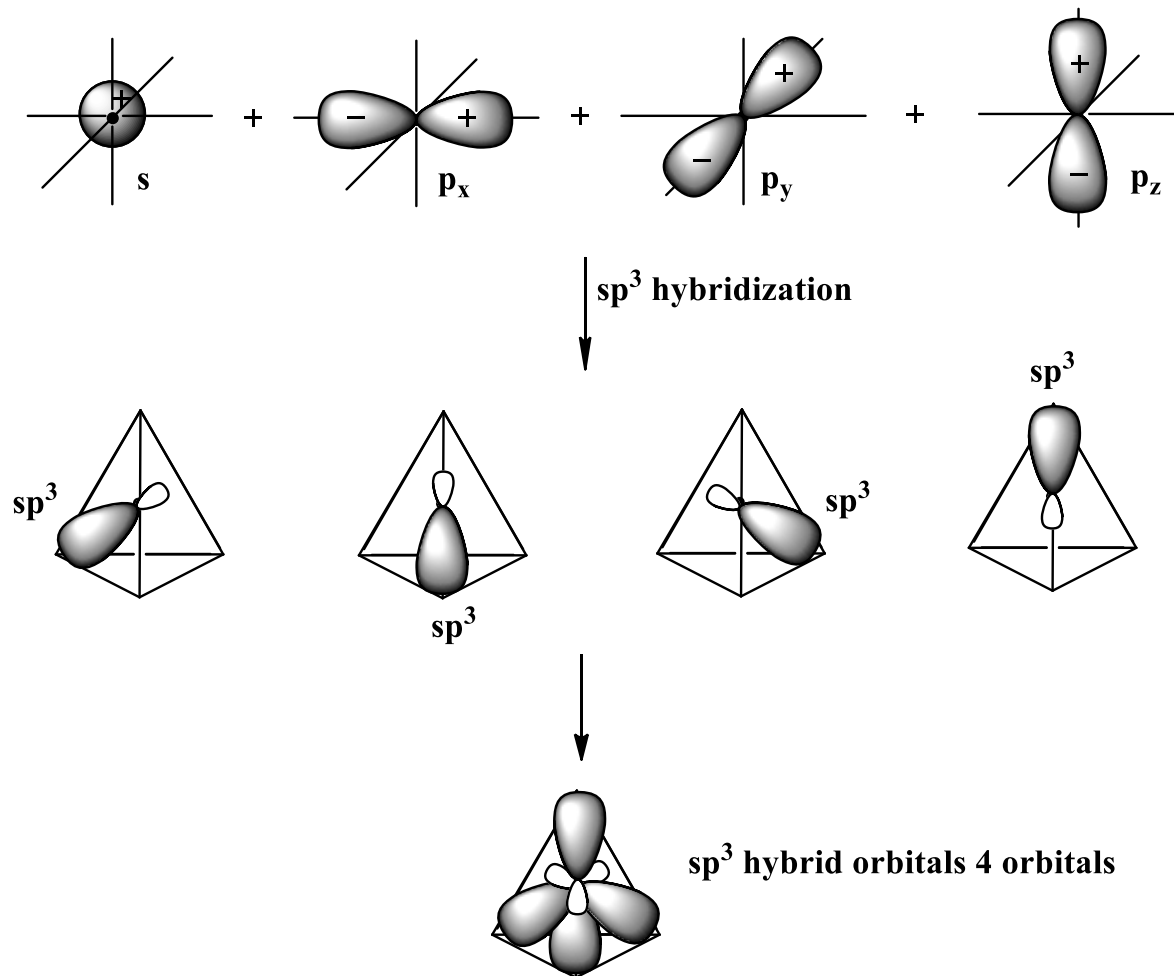


F ทั้ง 3 อะตอมที่มัล้อมรอบ จะนำ p-orbital ที่มี e^- เดียวมา overlap และเกิดเป็น พันธะ B-F ชนิด σ -bond จำนวน 3 bonds ดังรูป

3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

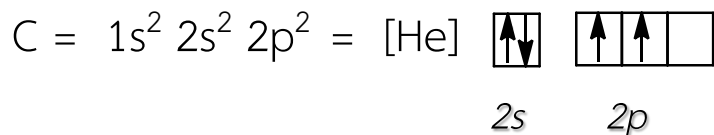
(3) sp^3 -hybridization เกิดจากการรวมกันของ s 1 orbital และ p 3 orbital

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

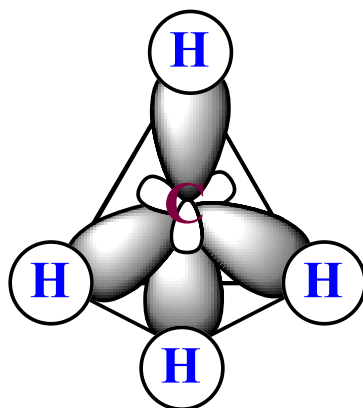


3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

ตัวอย่างโมเลกุลที่เป็น sp^3 -hybridization ได้แก่ $CH_4 \rightarrow$ รูปร่างเป็น ทรงสี่หน้า (tetrahedral)

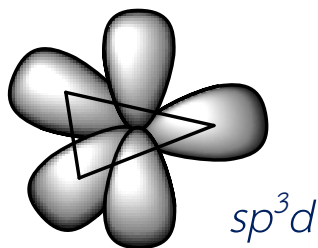


อะตอม C จะใช้ sp^3 hybrid orbitals ทั้ง 4 hybrid orbitals เกิดพันธะกับ 1s orbital ของอะตอม H ทั้ง 4 อะตอมที่ล้อมรอบ $\rightarrow$ เกิดเป็น C-H σ bond จำนวน 4 bonds

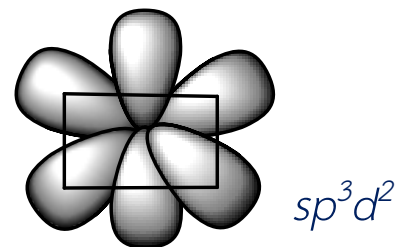


3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

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

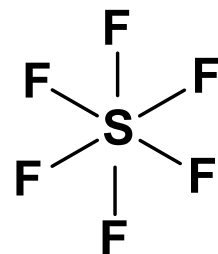
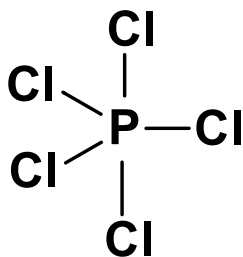


พีระมิดคู่ฐานสามเหลี่ยม (trigonal bipyramidal)



ทรงแปดหน้า (octahedral)

ตัวอย่างเช่น



3. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

สรุปการเกิด hybrid orbitals รูปร่าง และตัวอย่างโมเลกุลได้ดังตาราง

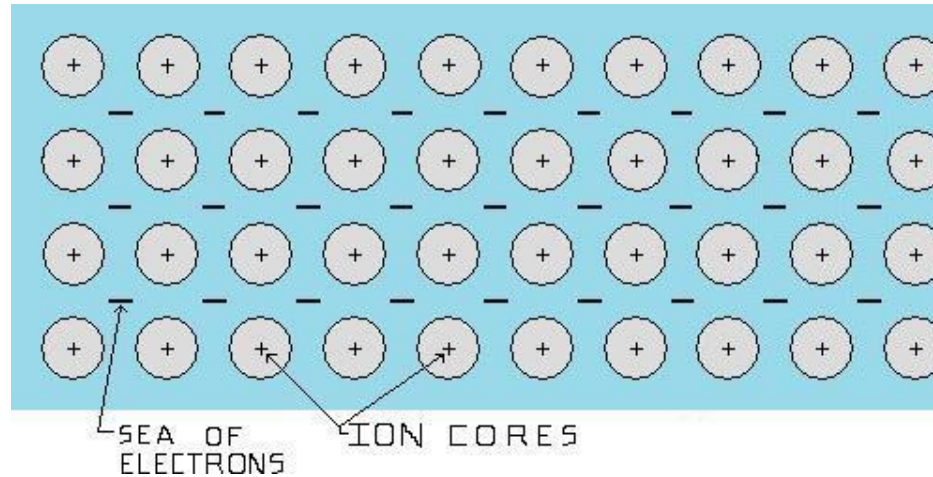
Atomic orbitals	Hybrid orbitals	จำนวน hybrid orbitals	รูปทรงเรขาคณิต	มุมพันธะ	ตัวอย่าง
s, p	sp	2	linear	180°	BeF_2
s, p, p	sp^2	3	trigonal planar	120°	BF_3
s, p, p, p	sp^3	4	tetrahedral	109.5°	CH_4
d, s, p, p	dsp^2 *	4	square planar	90°	PdBr_4^-
s, p, p, p, d	sp^3d	5	trigonal bipyramidal	$120^\circ, 90^\circ$	PF_5
s, p, p, p, d, d	sp^3d^2	6	octahedral	90°	SF_6
d, d, s, p, p, p	d^2sp^3 *	6	octahedral	90°	FeF_6^{3-}

* d-orbital อยู่ชั้นใน

4. พันธะโลหะ (Metallic bond)

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

4. พันธะโลหะ (Metallic bond)



- แบบจำลองของพันธะโลหะดังกล่าว สอดคล้องกับสมบัติของโลหะหลายประการ เช่น
 - โลหะสามารถทำให้เป็นแผ่นหรือดึงเป็นเส้นได้ เนื่องจากพันธะโลหะเป็นพันธะไม่ประจำที่ เมื่อระนาบของอะตอมในโครงสร้างเลื่อนไปอันเนื่องมาจากแรงกระทำ ระนาบในผลึกโลหะก็ยังคงมีลักษณะเหมือนเดิม ไม่ได้เกิดแรงผลักระหว่างกันหรือส่งผลให้พันธะอ่อนลง ต่างจากพันธะไอออนิกหรือโคเวเลนต์
 - โลหะนำไฟฟ้าได้ดีที่อุณหภูมิปกติและนำไฟฟ้าได้น้อยลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น เนื่องจากอิเล็กตรอนเคลื่อนที่เป็นอิสระจึงเกิดสมบัติการนำไฟฟ้า แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นไอออนบวกในโครงตาข่ายจะสั่นมากขึ้น ทำให้การไหลของอิเล็กตรอนไม่สะดวก การนำไฟฟ้าจึงลดลง

5. แรงระหว่างโมเลกุล

แรงระหว่างโมเลกุล (Intermolecular forces or Intermolecular interaction)

- การดึงดูดระหว่างโมเลกุลของสารโควาเลนต์ มักมีความแรงน้อยกว่าการดึงดูดระหว่างอะตอมภายในโมเลกุล
- แรงระหว่างโมเลกุล ได้แก่

(1) แรงแวนเดอร์วาลส์ (van der Waals force)

- เสนอโดย Johannes Diderik van der Waals
- เรียกอีกอย่างว่า London force หรือ London dispersion force
- เป็นแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลไม่มีขั้ว
- เกิดจาก e^- เคลื่อนที่รอบนิวเคลียสตลอดเวลา → กระจายตัวไม่สม่ำเสมอ (มีความหนาแน่นเพียงด้านใดด้านหนึ่งของนิวเคลียส) → เกิดไดโพลชั่วคราว

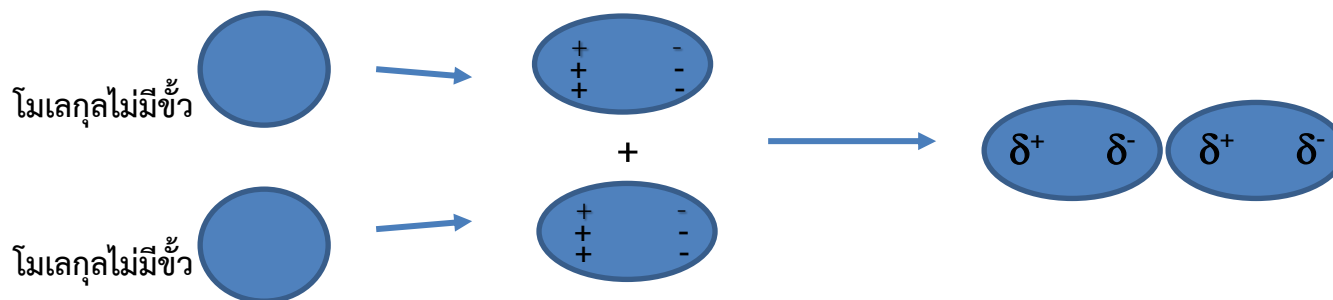
5. แรงระหว่างโมเลกุล

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

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

จำนวน e⁻ มาก แรงดึงดูดมาก

น้ำหนักโมเลกุลมาก (อะตอมมักมีขนาดใหญ่) แรงดึงดูดมาก เนื่องจากเกิดไดโพลชั่วคราวได้ง่าย และเหนี่ยวนำโมเลกุลข้างเคียงให้เกิดชั่วที่มีประจุตรงข้ามและดึงดูดกัน

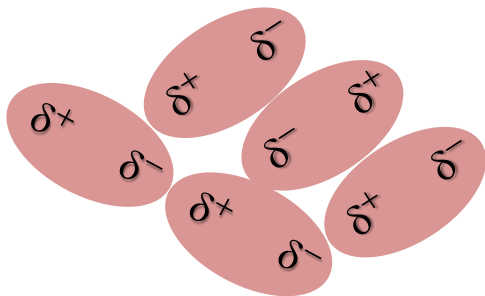


การเกิดชั่วชั่วคราวในโมเลกุลไม่มีขั้ว

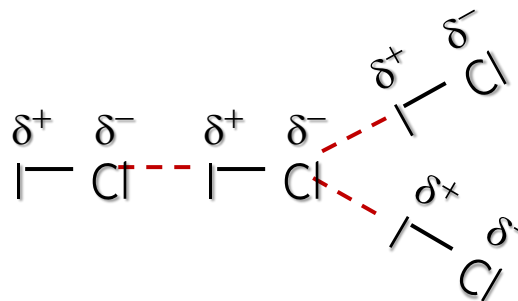
5. แรงระหว่างโมเลกุล

(2) แรงระหว่างโมเลกุลมีขั้ว (Dipole-dipole force)

- เป็นแรงที่เกิดขึ้นระหว่างโมเลกุลที่มีขั้วไฟฟ้า (พันธะมีขั้วเนื่องจาก EN ต่างกันและไดโพลโมเมนต์ของโมเลกุลหักล้างกันไม่หมด)
- แต่ละโมเลกุลจะจัดเรียงตัวเพื่อหันด้านที่มีสภาพไฟฟ้าต่างกันมาดึงดูดกัน เช่น โมเลกุลหนึ่งจะหันด้านที่มีสภาพไฟฟ้าลบ (δ^-) อีกโมเลกุลหนึ่งจะหันด้านที่มีสภาพไฟฟ้าบวก (δ^+) $\rightarrow$ ดึงดูดกัน $\rightarrow$ แรง dipole-dipole
- ตัวอย่างเช่น ICl เป็นโมเลกุลมีขั้ว (Cl มี EN สูงกว่า I) $\rightarrow$ Cl ของโมเลกุลหนึ่งจะดึงดูดกับ I ของอีกโมเลกุลหนึ่ง



การเกิดขั้วระหว่างโมเลกุลมีขั้ว



5. แรงระหว่างโมเลกุล

(3) แรงระหว่างโมเลกุลมีขั้วเหนี่ยวนำโมเลกุลไม่มีขั้วให้เกิดขั้ว (Dipole-induced dipole force)

- โมเลกุลมีขั้วสามารถเหนี่ยวนำโมเลกุลไม่มีขั้วให้เกิดขั้วขึ้นได้ โดยไปรบกวนการกระจายอิเล็กตรอนของโมเลกุลไม่มีขั้ว
- แรงชนิดนี้จัดเป็นแรงดึงดูดที่อ่อน
- ตัวอย่างเช่น แรงระหว่างโมเลกุล CO_2 (ไม่มีขั้ว) และ H_2O (มีขั้ว)

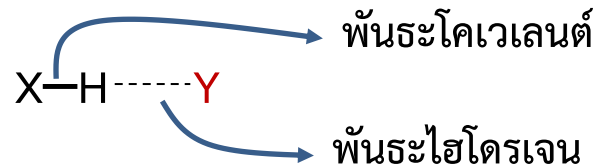


การเกิดขั้วระหว่างโมเลกุลมีขั้วและโมเลกุลไม่มีขั้ว

5. แรงระหว่างโมเลกุล

(4) พันธะไฮโดรเจน (Hydrogen bonding)

- เมื่อไฮโดรเจนเกิดพันธะกับอะตอมที่มีค่า EN สูงและมีขนาดเล็ก เช่น F, O และ N → พันธะนี้จะมีขั้วสูงมาก → ไฮโดรเจนมีสภาพบวกเด่นชัด จึงดึงดูดอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวของอะตอมในอีกโมเลกุลหนึ่ง → แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลนี้ เรียกว่า พันธะไฮโดรเจน
- พันธะไฮโดรเจนมักเขียนแทนด้วย เส้นประหรือเส้นไขปลา เช่น



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

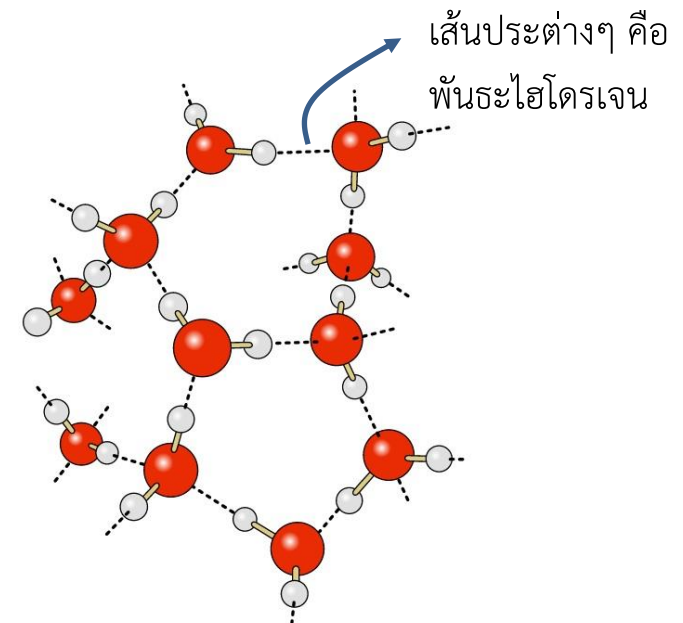
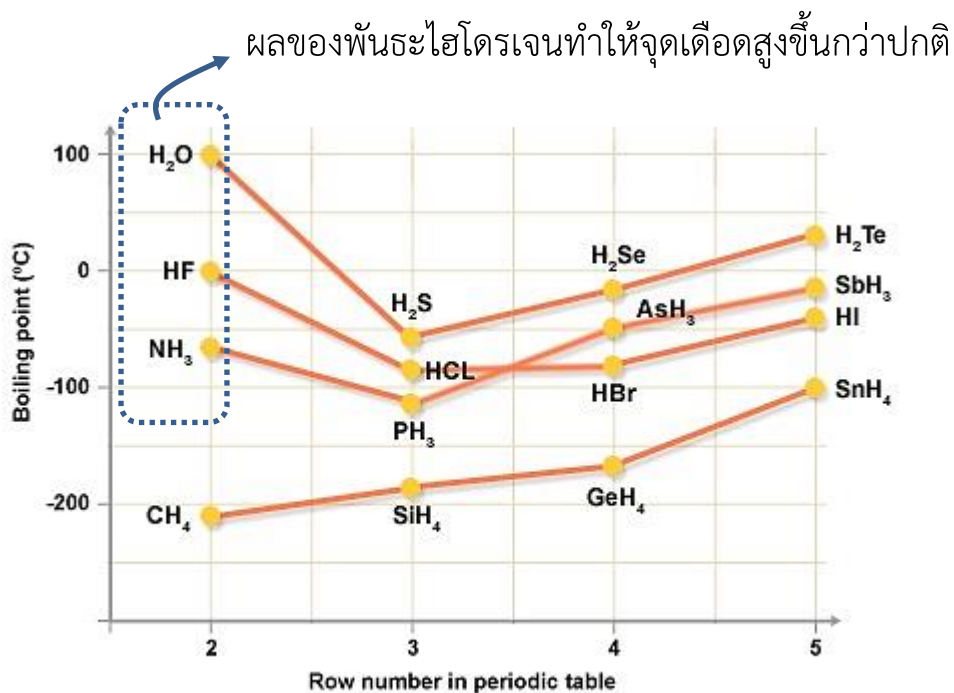
- พันธะไฮโดรเจนจึงแข็งแรงและมีทิศทาง
- พันธะไฮโดรเจนสามารถเกิดได้ทั้งระหว่างโมเลกุล และภายในโมเลกุล

5. แรงระหว่างโมเลกุล

■ พันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุล

แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลจะทำให้โมเลกุลรวมตัวกันเป็นโมเลกุลใหญ่ → จุดหลอมเหลวหรือจุดเดือดสูงกว่าปกติ

ตัวอย่างของสารประกอบที่สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุล ได้แก่ NH_3 , H_2O และ HF ซึ่งมีจุดเดือดสูงกว่าสารประกอบอื่นที่คล้ายคลึงกัน



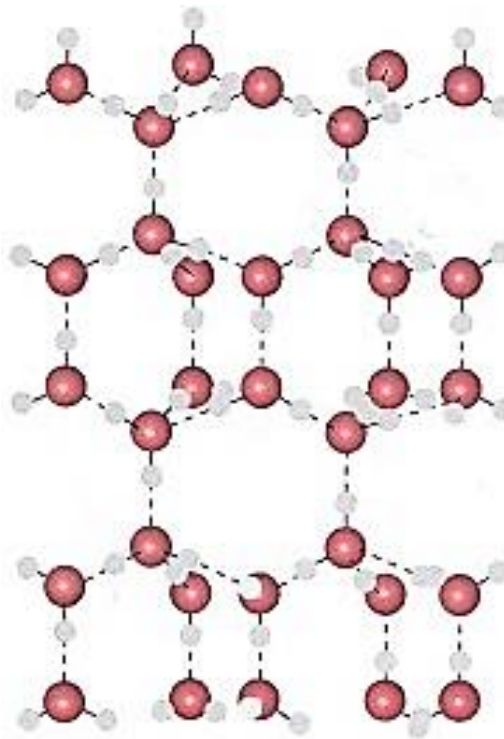
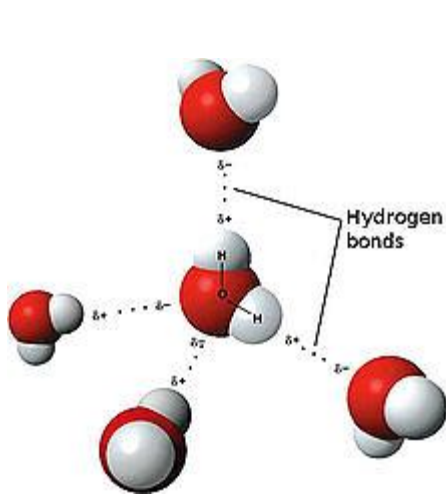
พันธะไฮโดรเจนในน้ำ (H_2O)

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

5. แรงระหว่างโมเลกุล

พันธะไฮโดรเจนในน้ำแข็ง

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



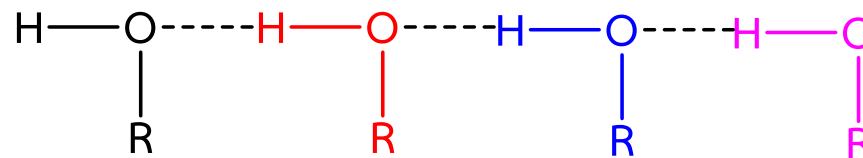
- ความยาวพันธะโคเวเลนต์ของน้ำแข็ง 99 pm

- ความยาวพันธะไฮโดรเจนของน้ำแข็ง 177 pm

5. แรงระหว่างโมเลกุล

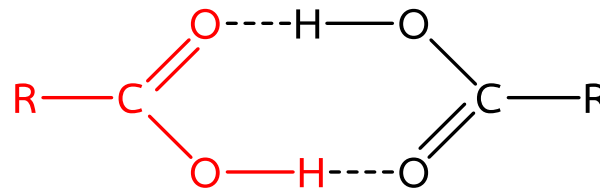
- ตัวอย่างอื่นนอกจากน้ำและน้ำแข็งที่สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุล ได้แก่ สารอินทรีย์ เช่น แอลกอฮอล์ (alcohol) กรดคาร์บอกซิลิก (carboxylic acid) เป็นต้น

แอลกอฮอล์



โมเลกุลใหญ่

กรดคาร์บอกซิลิก

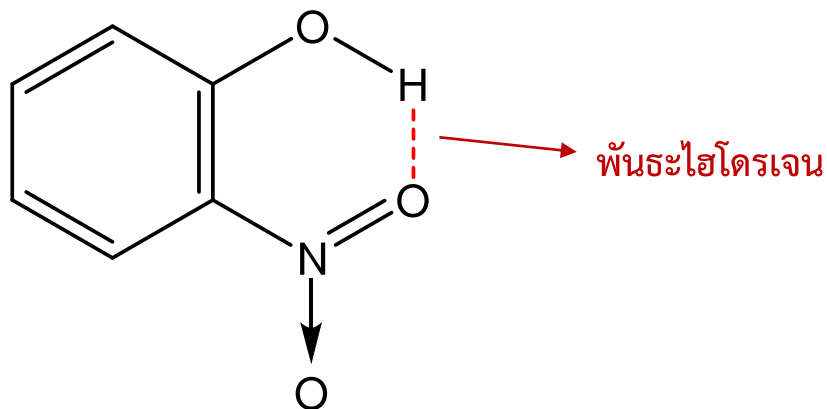


ไดเมอร์ (dimer)

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**
- สารประกอบไอออนิก ปกติเป็นของแข็งจะไม่นำไฟฟ้า แต่เมื่อหลอมเหลวหรือละลายน้ำ จะนำไฟฟ้าได้
- การสร้างพันธะบางครั้งไม่ปฏิบัติตามกฎเกณฑ์ตายตัว ต้องอาศัยทฤษฎีพันธะที่เหมาะสมในการอธิบาย
- **ทฤษฎีพันธะ** จะช่วยให้คำอธิบายเกี่ยวกับแรงระหว่างอะตอมในโมเลกุล พลังงานพันธะ และรูปร่างของโมเลกุล