พันธะเคมี

(CHEMICAL BONDINGS)

บทนำ

- อะตอมของธาตุสามารถรวมกัน เกิดเป็นสสารทุกชนิดรอบตัวเรา
- ผลการทดลองทำให้เชื่อได้ว่า <u>อะตอมมีแรงดึงดูดระหว่างกัน</u> เรียกว่า ***พันธะเคมี (Chemical Bonding)***
  → เกิดเป็นโมเลกุลของธาตุและสารประกอบชนิดต่างๆ ได้
- แล้วเหตุใดอะตอมจึงรวมตัวกัน และรวมในอัตราส่วนแตกต่างกัน
  เหตุใดโมเลกุลต่างๆ จึงว่องไวหรือเฉื่อยต่อปฏิกิริยาแตกต่างกัน
  เหตุใดโมเลกุลต่างๆ จึงมีรูปร่างแตกต่างกัน
  เหตุใดโมเลกุลต่างๆ จึงมีสมบัติแตกต่างกัน
  คำถามเหล่านี้ สามารถอธิบายได้ด้วยเรื่องของ <u>พันธะเคมี</u>

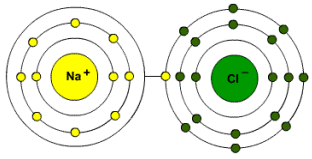
ชนิดของพันธะเคมี

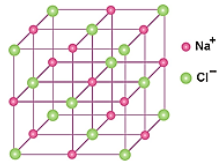
- การเกิดพันธะระหว่างอะตอมจะมี 2 แบบ
  - การถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่างอะตอม
  - การใช้อิเล็กตรอนร่วมกันระหว่างอะตอม

1. การถ่ายโอนอิเล็กตรอนและการเกิดสารประกอบไอออนิก

การถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่างอะตอม → อะตอมให้–อะตอมรับ →
ไอออนบวก–ไอออนลบ ดึงดูดกันด้วย electrostatic force → **"ionic bond"**

ตัวอย่างเช่น NaCl





ผลึก NaCl
- Na^+ 1 ไอออน ถูกล้อมรอบด้วย Cl^- 6 ไอออน
- Cl^- 1 ไอออน ถูกล้อมรอบด้วย Na^+ 6 ไอออน

ชนิดของพันธะเคมี

Na = $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$ → เสีย 1 e^- ในวงนอก → $Na^+ = 1s^2\ 2s^2\ 2p^6$ (เหมือน Ne)
Cl = $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5$ → รับ 1 e^- → $Cl^- = 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$ (เหมือน Ar)

– จะเห็นว่า ธาตุมีแนวโน้มให้หรือรับ e^- เพื่อให้มีโครงสร้าง e^- เหมือนก๊าซเฉื่อย → มีเสถียรภาพสูง → valence e^- ครบ 8 (octet rule) (ยกเว้น He ครบ 2)

"ดังนั้น โลหะ Na จึงว่องไวในการทำปฏิกิริยา ในขณะที่ก๊าซ Ar เฉื่อยต่อปฏิกิริยา"

- ปฏิกิริยาของ Na และ Cl → พลังงานที่เปลี่ยนแปลงในการเกิดสารประกอบไอออนิก NaCl(s) ประกอบด้วย 5 ขั้นตอน คือ

1) Na (s) → Na (g) ; ΔH_{sub} = + 108 kJ/mol (sublimation)

2) ½ Cl_2 (g) → Cl (g) ; ΔH_{diss} = + 122 kJ/mol (dissociation)

ชนิดของพันธะเคมี

3) $Na\ (g) \rightarrow Na^+\ (g) + e^-$; IE = + 496 kJ/mol (ionization)

4) $Cl\ (g) + e^- \rightarrow Cl^-\ (g)$; EA = – 349 kJ/mol (electron affinity)

5) $Na^+\ (g) + Cl^-\ (g) \rightarrow NaCl\ (s)$; U = – 788 kJ/mol (lattice energy)

ดังนั้น ปฏิกิริยารวม; $Na\ (s) + \frac{1}{2}\ Cl_2\ (g) \rightarrow NaCl\ (s)$ (formation of NaCl)

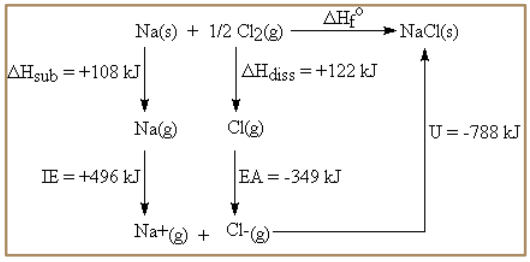
$\Delta H^0_f = \Delta H_{sub} + \Delta H_{diss} + IE + EA + U$

$= 108 + 122 + 496 + (-349) + (-788) = -411$ kJ/mol

พลังงานของปฏิกิริยารวม = ผลรวมของการเปลี่ยนแปลงพลังงานทุกขั้นตอน

ชนิดของพันธะเคมี

และสามารถสรุปได้ดัง Born–Haber cycle ของการเกิด NaCl (s) ดังรูป



U = lattice energy → เกิดจากแรงดึงดูดระหว่างประจุของไอออนบวกและลบในผลึกของแข็ง อธิบายได้ด้วยกฎของคูลอมบ์

ชนิดของพันธะเคมี

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

เมื่อ k = ค่าคงที่ของการจัดเรียงในผลึก (เป็นค่าเฉพาะของสารประกอบไอออนิกแต่ละชนิด)

Z_1, Z_2 = ค่าประจุของไอออนชนิดที่ 1 และ 2

d = ระยะระหว่างจุดศูนย์กลางของไอออนทั้งสอง

– จะเห็นว่า lattice energy จะสูงมาก ถ้าประจุ Z_1 และ Z_2 มาก และ ระยะ d น้อย (ไอออนมีขนาดเล็ก อยู่ใกล้กัน)

– สารประกอบที่ anion ชนิดเดียวกัน แต่ cation ต่างกัน → U ↑ เมื่อขนาด cation ↓

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

– สารประกอบที่ cation ชนิดเดียวกัน แต่ anion ต่างกัน → ก็ให้ผลทำนองเดียวกัน

ชนิดของพันธะเคมี

– สารประกอบที่ไอออนมีประจุมากกว่า → ค่า U จะมากกว่า

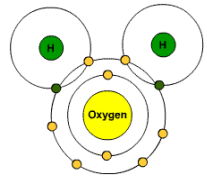
เช่น lattice energy (U) $AlI_3 > MgI_2 > NaI$ (ประจุ $Al^{3+} > Mg^{2+} > Na^+$)

2. การใช้อิเล็กตรอนร่วมกันและการเกิดพันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

พันธะโคเวเลนต์ → เกิดจากการใช้ e^- ร่วมกันระหว่างอะตอม

เช่น โมเลกุล H_2 → พันธะ H–H → e^- 2 ตัวมาจากแต่ละอะตอมและอยู่ร่วมกันระหว่างนิวเคลียสทั้งสอง

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



ชนิดของพันธะเคมี

– ระยะทางระหว่างนิวเคลียสทั้งสองที่เหมาะสม เรียกว่า ความยาวพันธะ (bond length)

→ จุดที่มีแรงดึงดูดมากพอและโมเลกุลเสถียรมากที่สุด (ไม่ใกล้เกินไปจนเกิดแรงผลัก และไม่ไกลเกินไปจนไม่เกิดพันธะ)

ตัวอย่างความยาวพันธะชนิดต่างๆ ในหน่วย 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

9

ชนิดของพันธะเคมี

– พลังงานที่ใช้ในการสลายพันธะ (bond dissociation energy, D) → มีค่า + (ดูด E)

พลังงานการสลายพันธะโดยเฉลี่ย, D (kJ/mol)

H–H	436	C–H	410	N–H	390	O–H	460	F–F	159
H–C	410	C–C	350	N–C	300	O–C	350	Cl–Cl	243
H–F	570	C–F	450	N–F	270	O–F	180	Br–Br	243
H–Cl	432	C–Cl	330	N–Cl	200	O–Cl	200	I–I	151
H–Br	366	C–Br	270	N–Br	240	O–Br	210	S–F	310
H–I	298	C–I	240			O–I	220	S–Cl	250
H–N	390	C–N	300	N–N	240	O–N	200	S–Br	210
H–O	460	C–O	350	N–O	200	O–O	180	S–S	225
H–S	340	C–S	260						
C=C	611	C≡C	835	C=O	732	O=O	498	N≡N	945

Lewis structure

พลังงานการสลายพันธะ (ดูด E, ค่า +) = พลังงานการสร้างพันธะ (คาย E, ค่า –)

- **Lewis dot structure**

Lewis dot symbols → แสดงโครงสร้างอิเล็กตรอนของอะตอม
→ ประกอบด้วย สัญลักษณ์ธาตุล้อมรอบด้วยอิเล็กตรอนวงนอกของอะตอมธาตุนั้น

ตัวอย่าง หมู่ / คาบ

	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A
	ns^1	ns^2	$ns^2\ np^1$	$ns^2\ np^2$	$ns^2\ np^3$	$ns^2\ np^4$	$ns^2\ np^5$	$ns^2\ np^6$
2	Li•	•Be•	•B•	•C•	•N•	:O•	:F•	:Ne:
3	Na•	•Mg•	•Al•	•Si•	•P•	:S•	:Cl•	:Ar:

Lewis structure

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

เช่น โมเลกุล H_2 → H : H หรือ H – H

โมเลกุล F_2 → :F• + •F: → :F:F: หรือ :F–F:

หรือ F – F (ไม่แสดง lone pair e^-)

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

– บางโมเลกุลแต่ละอะตอมใช้ e^- ร่วมกันมากกว่า 1 คู่ → multiple bond

เช่น O_2 → •O• + •O• → O::O หรือ O=O หรือ O = O

เช่น N_2 → •N: + :N• → :N:::N: หรือ :N≡N: หรือ N ≡ N

Lewis structure

– multiple bond มีจำนวน e^- ที่ใช้ร่วมกันมากกว่า single bond → ดึงดูดนิวเคลียสของสองอะตอมให้เข้าใกล้กันมากกว่า

ดังนั้น ความยาวพันธะ multiple bond < single bond

พลังงานพันธะ multiple bond > single bond

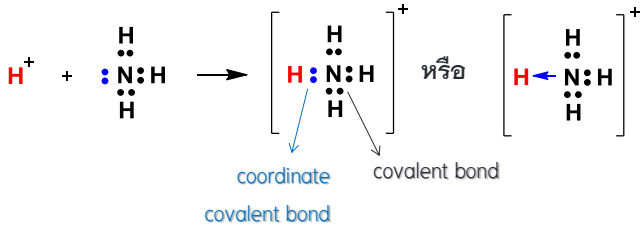
เช่น ความยาวพันธะคู่ O=O ใน O_2 กับ พันธะเดี่ยว O–O ใน H_2O_2

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

Lewis structure

– หากคู่อิเล็กตรอนที่ใช้ร่วมกันมาจากอะตอมหนึ่งให้แก่อีกอะตอมหนึ่งเพียงอย่างเดียว → ***coordinate covalent bond***

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



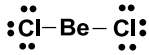
Lewis structure

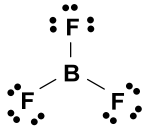
– โมเลกุลหรือไอออนบางชนิดมี valence e^- ไม่เป็นไปตาม octet rule ได้แก่

(1) โมเลกุลที่มี valence e^- เป็นเลขคี่ เช่น NO (valence e^- = 11 ตัว)
NO_2 (valence e^- = 17 ตัว) ClO_2 (valence e^- = 19 ตัว)

โมเลกุลเหล่านี้จะมี e^- เดี่ยว → ว่องไวต่อปฏิกิริยา → มักรวมตัวกัน 2 โมเลกุล เกิดเป็น dimer เช่น $2\ NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$

(2) โมเลกุลที่มี valence e^- รอบอะตอมหนึ่งน้อยกว่า 8 → ได้แก่ สารประกอบของ Be และ B เช่น $BeCl_2$ (Be มี valence e^- = 4), BF_3 (B มี valence e^- = 6)

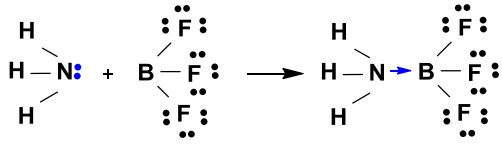




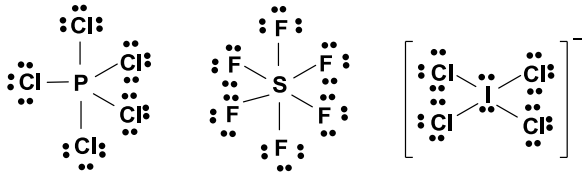
โมเลกุลเหล่านี้ว่องไวต่อปฏิกิริยา โดยจัดเป็น Lewis acid ทำปฏิกิริยากับสารอื่นที่ให้คู่อิเล็กตรอน (Lewis base)

Lewis structure

เช่น BF_3 ทำปฏิกิริยากับ NH_3 เกิดเป็น NH_3BF_3 (boron compound ที่เสถียรเป็นไปตาม octet rule)



(3) โมเลกุลที่มี valence e^- รอบอะตอมหนึ่งมากกว่า 8 → เช่น PCl_5, SF_6, ICl_4^- มักเป็นสารประกอบของธาตุในคาบ 3 ขึ้นไป



Polar covalent bond

- อะตอมของธาตุชนิดเดียวกัน เมื่อเกิด covalent bond เช่น โมเลกุล H_2 หรือ F_2 → นิวเคลียสของอะตอมทั้งสองดึงดูด e^- คู่ร่วมพันธะไว้ด้วยแรงเท่าๆ กัน → การกระจาย e^- สม่ำเสมอ → non-polar covalent bond

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

  ด้านที่มีกลุ่มหมอก e^- หนาแน่นกว่า (EN สูง) จะแสดงสภาพคล้ายประจุลบ δ^-

  ด้านที่มีกลุ่มหมอก e^- เบาบางกว่า (EN ต่ำ) จึงแสดงสภาพคล้ายประจุบวก δ^+

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

Polar covalent bond

- ความแรงของขั้วพันธะ → ขึ้นอยู่กับความแตกต่างของค่า EN ระหว่างอะตอมที่มาเกิดพันธะกัน → ΔEN มาก, มีขั้วมาก

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

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

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

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

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

Resonance structure

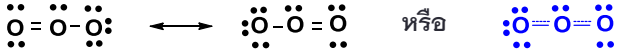
- พิจารณาตัวอย่าง โมเลกุล O_3 → มี O 3 อะตอม, valence e^- = 18 ตัว พบว่าเขียน Lewis structure ให้ทุกอะตอมครบ octet ได้ 2 แบบดังนี้

(1) (2) *"แล้วโครงสร้างใดถูกต้อง?"*

– โครงสร้างทั้งสองนี้สมมูลกัน → resonance structure
แตกต่างกันเพียงตำแหน่งของพันธะคู่และเดี่ยว)

– จากการทดลอง พบว่า **พันธะทั้งสองด้านมีความยาวเท่ากัน คือ 128 pm และอยู่ระหว่างความยาวพันธะคู่ (O=O, 112 pm) และพันธะเดี่ยว (O–O, 132 pm)**

– ดังนั้นโครงสร้างที่แท้จริงและตรงกับข้อมูลการทดลองมากที่สุดคือ



หรือ

resonance hybrid

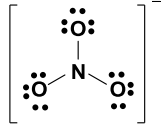
Resonance structure

ตัวอย่าง 1 จงเขียน Lewis structure ของ NO_3^-

วิธีทำ NO_3^- มี valence e^- = N (5) + O (3x6) + ประจุลบ (1) = 24 ตัว

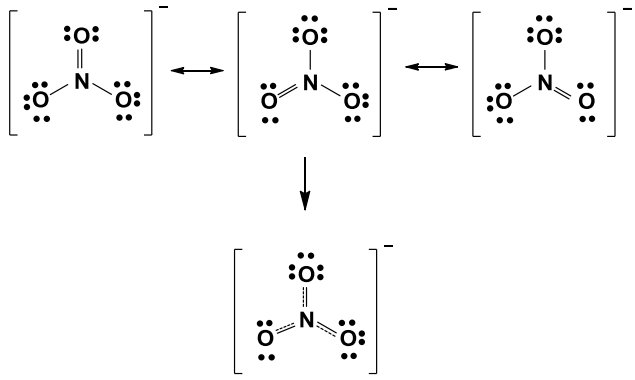
อาจเขียน Lewis structure ให้เป็นไปตาม octet rule ตามขั้นตอนดังนี้

(1) N นำ e^- มาใช้ร่วมกับ O แต่ละอะตอมเพื่อเกิดพันธะเดี่ยว → 3 พันธะ = 6 e^-
เหลือ e^- อีก 18 ตัว → ให้กระจายไปตาม O ทั้ง 3 อะตอม อะตอมละ 6 ตัว



(2) จะเห็นว่า N ยังมี valence e^- = 6 ตัว → อะตอม O หนึ่ง ต้องให้ lone pair e^- ในการเกิดพันธะกับ N เกิดเป็นพันธะคู่ และทำให้ valence e^- รอบอะตอม N ครบ 8 → ทำให้เขียน resonance structure ได้ 3 แบบ คือ

Resonance structure



Resonance hybrid

*(จากการทดลอง N–O ทั้งสามพันธะมีความพันธะเท่ากัน **)*

Formal charge

- การเขียน Lewis structure → จะแสดงเฉพาะ valence e^- เท่านั้น (ทั้งอะตอมคู่ร่วมพันธะและ e^- คู่โดดเดี่ยว)
- โมเลกุลหรือไอออนบางชนิด เขียน Lewis structure ให้เป็นไปตาม octet rule ได้มากกว่า 1 โครงสร้าง

  แล้วโครงสร้างใดถูกต้อง? → พิจารณาจาก ประจุฟอร์มัล (Formal charge)

Formal charge = valence e^- (free atom) – ½ bonding e^- – nonbonding e^-

ข้อสังเกต

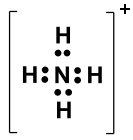
- formal charge บนอะตอมแต่ละอะตอมไม่ควรมีค่าสูง
- formal charge ควรเป็น – บนอะตอมที่มีค่า EN สูงสุดในโมเลกุล/ไอออน
- ผลรวมของ formal charge ในโครงสร้างจะเท่ากับประจุของโมเลกุล/ไอออนนั้น
- อะตอมที่อยู่ติดกันต้องมี formal charge ไม่เหมือนกัน

Formal charge

จากสูตร

Formal charge = valence e^- (free atom) – ½ bonding e^- – nonbonding e^-

– ตัวอย่างเช่น NH_4^+ → เขียน Lewis structure และคำนวณ formal charge บนอะตอมแต่ละอะตอมได้ดังนี้



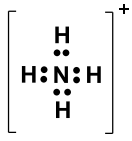
อะตอม H: H อะตอมอิสระ valence e^- = 1

bonding e^- รอบอะตอม H = 2

nonbonding e^- รอบอะตอม H = 0

ดังนั้น formal charge = 1 – ½(2) – 0 = 0

Formal charge



อะตอม N: N อะตอมอิสระ valence e^- = 5

bonding e^- รอบอะตอม N = 8

nonbonding e^- รอบอะตอม N = 0

ดังนั้น formal charge = 5 – ½(8) – 0 = +1

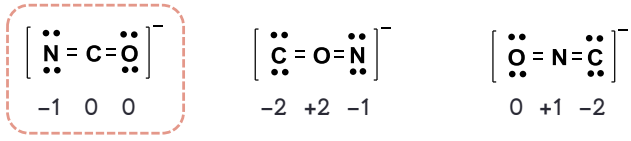
จะเห็นว่า ผลรวมของ formal charge ของทุกอะตอมใน Lewis structure จะเท่ากับประจุที่แท้จริง (formal charge รวม = 0 + 1 = +1)

Formal charge

ตัวอย่าง 2 *จงใช้แนวคิดของ formal charge ในการพิจารณา Lewis structure ที่ถูกต้องหรือเสถียรที่สุดของโมเลกุล/ไอออนดังต่อไปนี้*

2.1) NCO^- (cyanate ion)

เขียน Lewis structure ได้ 3 แบบ และคำนวณ formal charge ได้ดังนี้

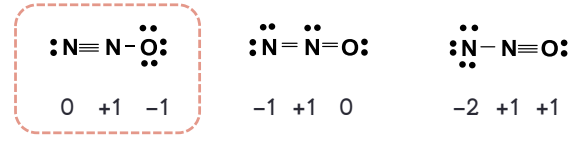


<u>โครงสร้างแบบแรกควรเป็นโครงสร้างที่ถูกต้องที่สุด</u> เนื่องจาก formal charge ของทุกอะตอมมีค่าน้อยที่สุด *(**สอดคล้องกับผลการทดลอง)*

Formal charge

2.2) N_2O (nitrous oxide)

เขียน Lewis structure ได้ 3 แบบ และคำนวณ formal charge ได้ดังนี้



จะเห็นว่า

– formal charge ของทุกอะตอมในโครงสร้างที่ 3 (ขวาสุด) มีค่าสูงเกินไป

– โครงสร้างแบบที่ 1 และ 2 มีค่า formal charge ของแต่ละอะตอมน้อย แต่ค่าที่เป็นลบควรอยู่บนอะตอม O มากกว่า N (O ที่มีค่า EN สูงกว่า N)

– <u>โครงสร้างแบบแรกจึงควรเป็นโครงสร้างที่ถูกต้องที่สุด</u>