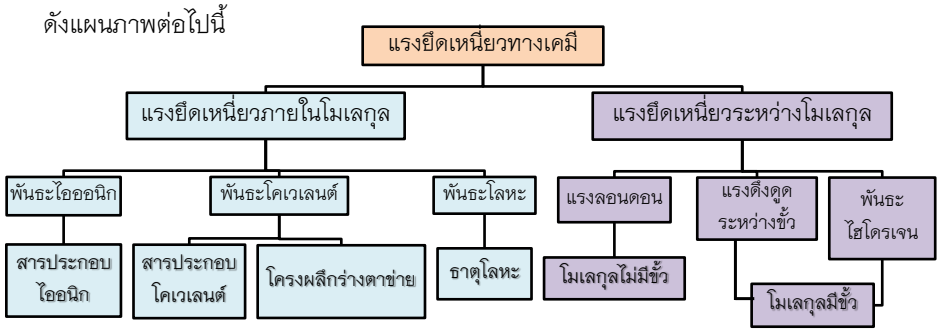
บทที่ 5
พันธะเคมี

http://www.science.mju.ac.th/chemistry/staffs/p_kunthadee.htm

พันธะเคมี (Chemical Bonding)

1) บทนำ

- อะตอมของธาตุชนิดต่างๆ มักรวมตัวกันเกิดเป็นโมเลกุลที่เสถียร โดยใช้แรงยึดเหนี่ยวทางเคมี เรียกว่า “พันธะเคมี”
- แรงยึดเหนี่ยวทางเคมี อาจแบ่งตามลักษณะการยึดเหนี่ยวกันของอะตอมได้ 2 ประเภทใหญ่ๆ ดังแผนภาพต่อไปนี้



1) บทนำ

– เนื่องจากแต่ละอะตอมจะใช้ **อิเล็กตรอนระดับชั้นนอกสุด** (Valence electron) ในการเกิดพันธะเคมีระหว่างกัน จึงต้องมีความเข้าใจเกี่ยวกับโครงสร้างอะตอม (บทที่ 4) ซึ่งบอกถึงการจัดเรียงอิเล็กตรอนในแต่ละระดับชั้นพลังงาน

– ลักษณะของการใช้อิเล็กตรอนในการเกิดพันธะ มีทั้ง การถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่างกัน และ การใช้อิเล็กตรอนร่วมกัน ทำให้เกิดเป็นโมเลกุลหรือสารประกอบชนิดต่างๆ มากมาย

2) ประเภทของพันธะเคมี

– พันธะเคมี (Chemical Bonding) อาจแบ่งได้เป็น 3 ประเภทดังนี้

- ***พันธะไอออนิก (Ionic Bond)*** → เป็นพันธะระหว่างอะตอมที่มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี (E.N) ต่างกันมาก โดยอะตอมที่มีค่า E.N ต่ำกว่าจะเป็นฝ่ายให้อิเล็กตรอนและอยู่ในสภาพของไอออนบวก ส่วนอะตอมที่มีค่า E.N สูงกว่าจะรับอิเล็กตรอนและเกิดเป็นไอออนลบ จากนั้นไอออนบวกและลบจะดึงดูดกันด้วยแรงไฟฟ้าสถิตย์

2) ประเภทของพันธะเคมี

– สารประกอบที่เกิดขึ้น เรียกว่า **สารประกอบไอออนิก** มักเป็นของแข็งที่อุณหภูมิห้อง ตัวอย่าง เช่น NaCl, CaO

– พลังงานที่คายออกมาเมื่อไอออนบวกและลบในสถานะก๊าซ ดึงดูดกันเป็นของแข็งจำนวน 1 โมล เรียกว่า **พลังงานแลตทิซ** (Lattice Energy) ดังนี้

$$M^+ (g) + X^- (g) \longrightarrow MX (s) + \text{lattice energy}$$

- ***พันธะโคเวเลนต์ (Covalent Bond)*** → เป็นพันธะระหว่างอะตอมที่มีค่า E.N เท่ากันหรือใกล้เคียงกันและมีค่าค่อนข้างสูง โดยแต่ละอะตอมจะนำ e^- วงนอกมาใช้ร่วมกันในแต่ละพันธะ
  – สารประกอบที่เกิดขึ้น เรียกว่า **สารประกอบโคเวเลนต์** ตัวอย่างเช่น O_2, CH_4

- ***พันธะโลหะ (Metallic Bond)*** → เป็นพันธะที่ยึดอะตอมในผลึกโลหะไว้ด้วยกัน โดยที่ e^- วงนอกของทุกอะตอมสามารถเคลื่อนที่ไปได้ทั่วทั้งผลึกพร้อมกับดึงดูดนิวเคลียสของแต่ละอะตอมไว้ด้วย
  – โดยทั่วไปโลหะที่มีจำนวนอิเล็กตรอนวงนอกมาก → พันธะโลหะแข็งแรง
  – ตัวอย่าง ได้แก่ ธาตุต่างๆ ที่เป็นโลหะ เช่น ทองคำ (Au), เงิน (Ag)

3) พลังงานพันธะ

3) พลังงานพันธะ

– พิจารณาโมเลกุลอะตอมคู่

พลังงานสลายพันธะ (Dissociation Energy, D) → พลังงานที่ใช้ในการทำให้โมเลกุลนั้นสลายพันธะเกิดเป็นอะตอมในสถานะที่เป็นแก๊ส ตัวอย่างเช่น

$$H_2\,(g) + 436\ kJ\ mol^{-1} \longrightarrow 2\,H\,(g) \quad D(H-H) = 436\ kJ\ mol^{-1}$$ (ดูดพลังงาน)

– ในทางกลับกัน ถ้าอะตอม 2 อะตอมมารวมกันและเกิดการสร้างพันธะเคมีขึ้น จะคายพลังงานออกมาเท่ากับพลังงานสลายพันธะนั้น

$$2\,H\,(g) \longrightarrow H_2\,(g) + 436\ kJ\ mol^{-1}$$ (คายพลังงาน)

– พลังงานสลายพันธะ ขึ้นอยู่กับขนาดอะตอมที่มาเกิดพันธะ และ ชนิดของพันธะ

ขนาดอะตอมใหญ่เกิดพันธะไม่แข็งแรง → ใช้พลังงานสลายพันธะน้อย

ความแข็งแรงของ พันธะสาม > พันธะคู่ > พันธะเดี่ยว → พันธะแข็งแรงจะใช้พลังงานสลายพันธะมาก

3) พลังงานพันธะ

ตาราง 1 ตัวอย่างพลังงานสลายพันธะของโมเลกุลอะตอมคู่ ($kJ\ mol^{-1}$)

F_2	159	LiH	242	HF	567
Cl_2	242	NaH	197	HCl	431
Br_2	193	KH	180	HBr	366
I_2	151	RbH	163	HI	298
N_2	945	CsH	176	NO	607
O_2	498			CO	1070
H_2	436				

พลังงานพันธะ มักแสดงในรูปของ พลังงานพันธะเฉลี่ย เพื่อเป็นค่าแทนพลังงานพันธะแต่ละชนิดสำหรับโมเลกุลใดๆ

3) พลังงานพันธะ

ตาราง 2 พลังงานพันธะเฉลี่ย (kJ mol^{-1})

C – H	413	C – C	348	C – N	305
C – F	489	C = C	614	C – O	358
C – Cl	339	C ≡ C	839	C = O	745
C – Br	285	O – H	463	H – Cl	431
C – I	218	Cl – Cl	242		

– การสลายพันธะ → เกิดการดูดพลังงาน (endothermic energy)

การสร้างพันธะ → เกิดการคายพลังงาน (exothermic energy)

– ปฏิกิริยาเคมีทั่วไป มีทั้งการสลายพันธะเดิมและสร้างพันธะใหม่ → จึงมีทั้งการดูดและคายพลังงานเกิดขึ้นพร้อมๆ กัน เช่น

H_2 (g) + I_2 (g) ⟶ 2 HI (g) (พันธะที่สลาย คือ H–H 1 พันธะ, I–I 1 พันธะ
พันธะที่สร้างใหม่ คือ H–I จำนวน 2 พันธะ)

2 NH_3 (g) ⟶ N_2 (g) + 3 H_2 (g) (พันธะที่สลาย คือ N–H 6 พันธะ
พันธะที่สร้างใหม่ คือ N–N 1 พันธะ, H–H 3 พันธะ)

3) พลังงานพันธะ

ตัวอย่าง 5.1 จงพิจารณาการเกิดปฏิกิริยาต่อไปนี้

$H_3C–CH_3$ (g) + H_2 (g) ⟶ 2 CH_4 (g)

ก) ปฏิกิริยานี้มีการสลายพันธะใดบ้าง และสร้างพันธะใดบ้าง จำนวนกี่พันธะ

จะเห็นว่า ปฏิกิริยานี้มีการสลายพันธะเดิมในสารตั้งต้น ได้แก่ พันธะ C – C และ H – H อย่างละ 1 พันธะ และมีการสร้างพันธะใหม่เพื่อเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ ได้แก่ พันธะ C – H จำนวน 2 พันธะ

ข) จงคำนวณพลังงานที่เปลี่ยนแปลง (ΔH) ของปฏิกิริยานี้ (ดูตาราง 1 และ 2)

ΔH = พลังงานทั้งหมดที่ใช้ในการสลายพันธะ – พลังงานทั้งหมดที่ใช้ในการสร้างพันธะ
= [พลังงานสลายพันธะ (C – C)+ (H – H)] – [พลังงานสร้างพันธะ 2(C – H)]
= (348 + 436) – 2(413)
= – 42 kJ

ΔH มีค่า – แสดงว่า ปฏิกิริยานี้เป็น ปฏิกิริยาคายพลังงาน

(ถ้า ΔH มีค่า + แสดงว่า ปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาดูดพลังงาน)

3) พลังงานพันธะ

ตัวอย่าง 5.2 ปฏิกิริยาต่อไปนี้เป็นปฏิกิริยาดูดหรือคายพลังงาน และคิดเป็นพลังงานเท่าใด

$$H_2\,(g) + F_2\,(g) \longrightarrow 2\,HF\,(g)$$

กำหนดให้ H–H = 436 kJ/mol F–F = 159 kJ/mol

H–F = 567 kJ/mol

ปฏิกิริยานี้มีการสลายพันธะ ได้แก่ พันธะ H – H และ F – F อย่างละ 1 พันธะ และมีการสร้างพันธะใหม่ ได้แก่ พันธะ H – F จำนวน 2 พันธะ

ΔH = พลังงานทั้งหมดที่ใช้ในการสลายพันธะ – พลังงานทั้งหมดที่ใช้ในการสร้างพันธะ

= [พลังงานสลายพันธะ (H – H)+ (F – F)] – [พลังงานสร้างพันธะ 2(H – F)]

= (436+159) – 2(567)

= – 539 kJ

ΔH มีค่า – แสดงว่า ปฏิกิริยานี้เป็น ปฏิกิริยาคายพลังงาน โดยคายออกมา 539 kJ

3) พลังงานพันธะ

ตัวอย่าง 5.3 เมื่อนำแก๊ส H_2 20 กรัม มาทำปฏิกิริยากับ N_2 10 กรัม การเปลี่ยนแปลงนี้เป็นปฏิกิริยาดูดหรือคายพลังงาน และจำนวนเท่าใด (กำหนดให้ (H–H) = 436 kJ/mol, (N≡N) = 945 kJ/mol, (H–N) = 721 kJ/mol)

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ $3\,H_2\,(g) + N_2\,(g) \longrightarrow 2\,NH_3\,(g)$

จะเห็นว่า H_2 3 mol ทำปฏิกิริยาพอดีกับ N_2 1 mol ได้เป็น NH_3 2 mol

H_2 20 กรัม คิดเป็นจำนวนโมล = 20 /2 = 10 mol

N_2 10 กรัม คิดเป็นจำนวนโมล = 10 /28 = 0.36 mol

นั่นคือ N_2 เป็นสารกำหนดปริมาณ (limiting agent)

โดย N_2 0.36 mol จะทำปฏิกิริยาพอดีกับ H_2 0.36x3 = 1.08 mol ได้เป็น NH_3 0.36x2 = 0.72 mol

3) พลังงานพันธะ

ตัวอย่าง 5.3 (ต่อ)

ΔH = พลังงานทั้งหมดที่ใช้ในการสลายพันธะ – พลังงานทั้งหมดที่ใช้ในการสร้างพันธะ

= (1.08)(H–H) + (0.36)(N≡N) – (0.72)[3(H–N)]

= [(1.08 mol)(436 kJ/mol) + (0.36 mol)(945 kJ/mol)] – [(0.72 mol)(3)(721 kJ/mol)]

= (470.88 + 340.2) – 1557.36 kJ

= –746.3 kJ

นั่นคือ ปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาคายพลังงาน และคายออกมา 746.3 kJ

4) ความยาวพันธะ

4) ความยาวพันธะ

ความยาวพันธะ → ระยะห่างระหว่างอะตอมคู่หนึ่งซึ่งสามารถดึงดูดกันได้อย่างดีและเสถียรที่สุด

ตาราง 3 ตัวอย่างความยาวพันธะ (pm)

N – N	146	C – N	147	C – C	154	C – O	143	O – O	148
N = N	125	C = N	130	C = C	134	C = O	122	O = O	121
N ≡ N	110	C ≡ N	116	C ≡ C	120				
H – H	74	C – H	108	N – H	101	O – H	97		
F – F	142	C – F	138	H – F	92				
Cl – Cl	199	C – Cl	177	H – Cl	128				
Br – Br	228	C – Br	194	H – Br	141				
I – I	267	C – I	214	H – I	160				

4) ความยาวพันธะ

- ความยาวพันธะอาจหาได้จากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction)
- ความยาวพันธะน้อย → พลังงานพันธะมาก → พันธะแข็งแรงมาก

5) สภาพขั้วของพันธะและโมเลกุล

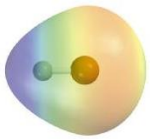
- พิจารณาเฉพาะ **พันธะโคเวเลนต์** เท่านั้น
- สภาพขั้วของพันธะ → ดูจากความแตกต่างของค่า E.N (ΔEN) ของสองอะตอมที่มาสร้างพันธะ
- สภาพขั้วของโมเลกุล → ดูจากผลรวมของเวคเตอร์ไดโพลโมเมนต์
- โมเลกุล 2 อะตอม (1) อะตอมชนิดเดียวกัน เช่น O_2, Cl_2, Br_2 → ไม่มี ΔEN → ไม่มีขั้ว
  (2) อะตอมต่างชนิดกัน เช่น CO, HCl → มี ΔEN → มีขั้ว
- โมเลกุลโคเวเลนต์ที่ประกอบด้วยอะตอมต่างชนิดกัน พบว่า อิเล็กตรอนที่ใช้ร่วมกันนั้นอาจอยู่ใกล้กับอะตอมหนึ่งมากกว่าอีกอะตอมหนึ่ง ขึ้นอยู่กับค่าอิเล็กโทรเนกาติวิตี (E.N)

5) สภาพขั้วของพันธะและโมเลกุล

- อะตอมที่มี E.N สูงกว่า จะดึงดูดอิเล็กตรอนให้เข้าใกล้ได้มากกว่าและมีสมบัติไฟฟ้าค่อนข้างเป็นลบ → เรียกพันธะแบบนี้ว่า **พันธะโคเวเลนต์มีขั้ว** (polar covalent bond)

$X^{\delta+}$ ---- $Y^{\delta-}$ เมื่อ Y มี E.N สูงกว่า X

เช่น โมเลกุล HCl $H^{\delta+}$ ---- $Cl^{\delta-}$ (H และ Cl มีค่า E.N เท่ากับ 2.1 และ 3.0 ตามลำดับ)

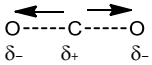


- โมเลกุลที่ประกอบด้วยอะตอม > 2 อะตอม เช่น CO_2, H_2O, BF_3, CCl_4 →มีหลายพันธะ → ความมีขั้วจะขึ้นกับรูปร่างโมเลกุล

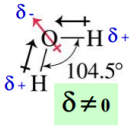
5) สภาพขั้วของพันธะและโมเลกุล

– ไดโพลโมเมนต์ของโมเลกุลจะหาจากการรวมเวคเตอร์ไดโพลโมเมนต์ของแต่ละพันธะ

ตัวอย่าง เช่น CO_2 มีโครงสร้างโมเลกุลเป็นเส้นตรง → ไดโพลโมเมนต์เท่ากับศูนย์ → **ไม่มีขั้ว**

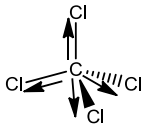


(ลูกศรชี้ไปทางที่มี e^- หนาแน่นที่สุด)

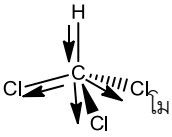


H_2O → โครงสร้างเป็นมุมงอ → ไดโพลโมเมนต์หักล้างกันไม่หมด → **มีขั้ว**

– โมเลกุลที่อะตอมกลางเกิดพันธะกับอะตอมโดยรอบแบบสมมาตร จัดเป็นโมเลกุลไม่มีขั้ว (ไดโพลโมเมนต์หักล้างกันหมด)



โมเลกุล CCl_4 → สมมาตร → **ไม่มีขั้ว**



โมเลกุล $CHCl_3$ → ไม่สมมาตร → **มีขั้ว** (ไดโพลโมเมนต์หักล้างกันไม่หมด)

6) เวเลนซ์อิเล็กตรอนและพันธะเคมี

6) เวเลนซ์อิเล็กตรอนและพันธะเคมี

– เวเลนซ์อิเล็กตรอน (valence electron) = อิเล็กตรอนที่อยู่ในระดับพลังงานวงนอกสุดของอะตอม → ทำให้เกิดพันธะเคมีระหว่างอะตอมในโมเลกุล

– อะตอมมักชอบรวมกันเกิดเป็นโมเลกุลหรือกลุ่มอะตอม เนื่องจากมีความเสถียรมากขึ้น (พลังงานต่ำลง)

<u>แต่</u> แก๊สเฉื่อยอยู่เป็นอะตอมเดี่ยวได้เพราะเสถียรอยู่แล้ว (มี valence e^- = 8 e^- <u>ยกเว้น</u> He มี 2 e^-)

– ดังนั้น อะตอมส่วนใหญ่มักรวมกับอะตอมอื่นเพื่อให้มี valence e^- ครบ 8 เหมือนแก๊สเฉื่อย → เสถียรขึ้น → เรียกว่า เป็นไปตาม **กฎออกเตต** (Octet rule) ซึ่งทำได้ 3 วิธี ดังนี้

(1) ให้ e^- กับอะตอมอื่น (2) รับ e^- จากอะตอมอื่น (3) ใช้ e^- ร่วมกับอะตอมอื่น

ทั้ง 3 ลักษณะทำให้เกิดพันธะเคมีหลายแบบ ได้แก่

6) เวเลนซ์อิเล็กตรอนและพันธะเคมี

(1) พันธะไอออนิก หรือพันธะอิเล็กโทรเวเลนต์ (Ionic bond หรือ electrovalent bond)

– เกิดขึ้นระหว่างอะตอมสองอะตอมที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอนและตัวรับอิเล็กตรอน เช่น

$^{11}Na = 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1 \rightarrow Na^+ = 1s^2\ 2s^2\ 2p^6$ (ให้ 1 e^- ใน 3s ออกไป) = ^{10}Ne ซึ่งเป็นแก๊สเฉื่อย

ดังนั้น อะตอม Na จะชอบจ่าย e^- เกิดเป็น $Na^+ \rightarrow$ เสถียรเหมือนแก๊สเฉื่อย

$^{17}Cl = 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5 \rightarrow$ รับ 1 e^- เป็น $Cl^- = 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6 = {}^{18}Ar$ (แก๊สเฉื่อย)

ดังนั้น อะตอม Cl จะชอบรับ e^- เกิดเป็น $Cl^- \rightarrow$ เสถียรขึ้น

*การรวมกันระหว่าง Na (ชอบให้ e^-) และ Cl (ชอบรับ e^-) จึงเกิดขึ้นได้ง่าย ***

6) เวเลนซ์อิเล็กตรอนและพันธะเคมี

$Na\bullet + \bullet\dot{\underset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}}: \longrightarrow Na^+ + :\dot{\underset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}}:^-$ (สูตรโครงสร้างของ Lewis หรือโครงสร้างแบบจุด แสดงเฉพาะ valence e^- เป็นจุด)

(อะตอม) (ไอออน)

– การเขียนสูตรโครงสร้างสามารถเขียนแบบเส้น (graphic structure) ได้ เช่น Na–Cl ซึ่งเป็นพันธะที่เกิดขึ้นระหว่างไอออนบวกและไอออนลบ → **พันธะไอออนิก** มักเกิดระหว่าง <u>โลหะ</u> และ <u>อโลหะ</u>

(2) พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

– มักเกิดระหว่าง <u>อโลหะ</u> และ <u>อโลหะ</u> ซึ่งเป็นอะตอมที่มีจำนวน e^- ใกล้ครบ 8 และต้องการ e^- จึงต้องใช้วิธีนำ e^- มารวมกันเป็นคู่แล้วใช้ e^- คู่นั้นร่วมกัน เพื่อให้มี valence e^- ครบ 8 เหมือนแก๊สเฉื่อย → เกิด **พันธะโคเวเลนต์**

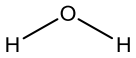
เช่น $:\dot{\underset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}}\bullet + \bullet\dot{\underset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}}: \longrightarrow :\dot{\underset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}}:\dot{\underset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}}:$ (Cl ทั้งสองอะตอมมี e^- ครบ 8)

$2\ (H:H) + :\underset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{O}}::\underset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{O}}: \longrightarrow 2\ H\overset{\cdot\cdot}{-}\underset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{O}}\overset{\cdot\cdot}{-}H$ (O มี e^- ครบ 8 และ H มี e^- ครบ 2)

6) เวเลนซ์อิเล็กตรอนและพันธะเคมี

– พันธะโคเวเลนต์ที่มี e^- คู่เดียว เรียกว่า <u>พันธะเดี่ยว</u> (single bond) โดยเขียน— แทน e^- 1 คู่ในโครงสร้าง เช่น

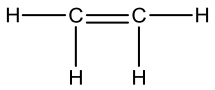
โมเลกุล Cl_2 : $\ddot{Cl} : \ddot{Cl}$: เขียนเป็น Cl—Cl

โมเลกุล H_2O : $\ddot{O}$: เขียนเป็น 

H ∴ H

– พันธะโคเวเลนต์ที่มี e^- 2 คู่ เรียกว่า <u>พันธะคู่</u> (double bond) โดยเขียน = แทน e^- 2 คู่ ในโครงสร้าง เช่น

โมเลกุล CO_2 : $\ddot{O}$: : C : : $\ddot{O}$: เขียนเป็น O=C=O

โมเลกุล C_2H_4 H : $\underset{\cdot\cdot}{C}$: : $\underset{\cdot\cdot}{C}$: H เขียนเป็น 

H H

6) เวเลนซ์อิเล็กตรอนและพันธะเคมี

– พันธะโคเวเลนต์ที่มี e^- 3 คู่ เรียกว่า <u>พันธะสาม</u> (triple bond) โดยเขียน ≡ แทน e^- 3 คู่ ในโครงสร้าง เช่น

โมเลกุล N_2 : N ::: N : เขียนเป็น N≡N

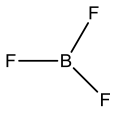
โมเลกุล C_2H_2 H : C ::: C : H เขียนเป็น H—C≡C—H

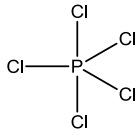
– สารประกอบที่มีพันธะโคเวเลนต์บางชนิดที่เสถียร <u>แต่ไม่เป็นไปตามกฎออกเตต</u> คือ จำนวน valence e^- ของอะตอม ในโมเลกุลมากกว่าหรือน้อยกว่า 8

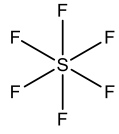
เช่น BF_3 → B มี valence e^- = 6

PCl_5 → P มี valence e^- = 10

SF_6 → S มี valence e^- = 12



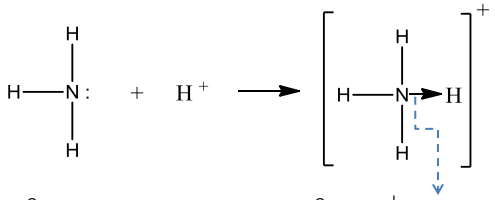




6) เวเลนซ์อิเล็กตรอนและพันธะเคมี

(3) พันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์ (Coordinate covalent bond) หรือ พันธะเดทิฟ (dative bond)

– คล้ายกับพันธะโคเวเลนต์ แต่ e^- 1 คู่ในพันธะเป็นของอะตอมเดียว ส่วนอีกอะตอมที่มาเกิดพันธะด้วยก็ขาด e^- เช่น



(ให้ e^- 1 คู่) (ขาด e^-) (ใช้คู่ e^- ที่มาจาก N ทั้งหมด เป็นพันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์)

6) เวเลนซ์อิเล็กตรอนและพันธะเคมี

(4) พันธะโลหะ (Metallic Bond)

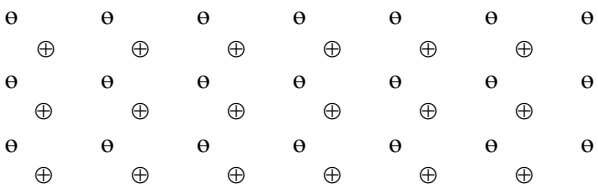
– โลหะมี m.p. สูง, นำไฟฟ้าและความร้อนได้ดี, ทุบตีเป็นแผ่นบางหรือดึงเป็นเส้นได้, โลหะมีเงาเป็นมันวาว

– โลหะไม่ได้ยึดกันด้วยพันธะไอออนิก เพราะนำไฟฟ้าได้ (พันธะไอออนิกจะต้องไม่นำไฟฟ้าในสภาวะของแข็ง)

– โลหะมี Valence e^- น้อย, IE ต่ำ → จะใช้ e^- ร่วมกัน โดยอะตอมโลหะจะอยู่ในสภาพ **ไอออนบวก** และมี valence e^- เคลื่อนที่ไปรอบๆ ทั่วทั้งก้อนโลหะ เป็น **กลุ่มหมอกอิเล็กตรอน** (electron cloud) หรือ ทะเลอิเล็กตรอน (electron sea)

– แรงดึงดูดระหว่างไอออนบวกและ valence e^- ที่เคลื่อนที่รอบๆ ก้อนโลหะ เรียก **พันธะโลหะ**

6) เวเลนซ์อิเล็กตรอนและพันธะเคมี



แบบจำลองของพันธะโลหะ

เนื่องจาก e^- ไม่อยู่ประจำที่ → delocalized valence e^- ทำให้โลหะมีสมบัติดังนี้

1) m.p, b.p สูง เนื่องจากพันธะโลหะแข็งแรง

2) นำไฟฟ้าและนำความร้อนได้ดี เนื่องจาก e^- เคลื่อนที่ทั่วทั้งก้อนโลหะ

3) มีความวาวและสะท้อนแสงได้ เนื่องจากเมื่อ e^- กระทบแสง จะรับแสงแล้วกระจายแสงออกมา

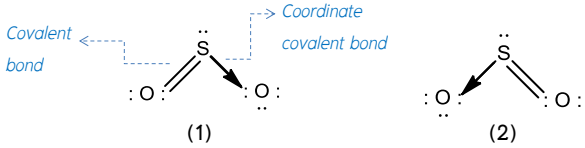
4) ตีโลหะเป็นแผ่นได้ → ไอออนบวกจะเลื่อนออกจากกันแต่ไม่หลุดจากกัน เพราะกลุ่มหมอก e^- ยึดไอออนบวกไว้

7) เรโซแนนซ์

7) เรโซแนนซ์

– สารบางชนิด → เขียนสูตรโครงสร้างตามกฎออกเตตได้หลายแบบ แต่ไม่ตรงกับสูตรโครงสร้างที่แท้จริง → เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า **เรโซแนนซ์** (resonance) และเรียกโครงสร้างแต่ละแบบว่า **โครงสร้างเรโซแนนซ์** (resonance structure)

เช่น SO_2 เขียนสูตรโครงสร้างได้ 2 แบบ ดังนี้

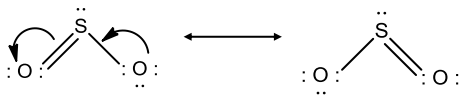


– ความยาวพันธะ S = O ควรจะสั้นกว่า S – O แต่จากการทดลอง พบว่า ความยาวพันธะ S กับ O เท่ากันทั้งสองด้าน

ดังนั้น โครงสร้าง **(1)** และ **(2)** ไม่ใช่สูตรโครงสร้างที่แท้จริงของ SO_2

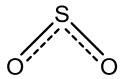
7) เรโซแนนซ์

– สูตรโครงสร้าง SO_2 แบบ (1) และ (2) จึงเป็น เรโซแนนซ์ กัน ดังนี้



(1) (2)

– ถ้านำสูตรโครงสร้างแบบ (1) และ (2) มารวมกัน จะได้สูตรที่สอดคล้องกับการทดลองมากที่สุด คือ



เรียกสูตรโครงสร้างนี้ว่า **เรโซแนนซ์ไฮบริด** (resonance hybrid)

เส้นประ แทน คู่ e^- ที่เคลื่อนที่ไปมา (delocalize) ระหว่าง O ทั้งสองอะตอม

8) ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

8) ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

มี 4 ทฤษฎี ดังนี้

(1) **ทฤษฎีออร์บิทัลเชิงโมเลกุล** (Molecular Orbital Theory, MO)

สรุปหลักในการเกิดพันธะสำหรับโมเลกุลประเภทอะตอมคู่ดังนี้

- *การสร้างออร์บิทัลเชิงโมเลกุล*

– จะรวม atomic orbital ของอะตอมคู่ → ได้ molecular orbital

จำนวน molecular orbital ที่สร้างขึ้น = จำนวน atomic orbital ทั้งหมดของอะตอมคู่มารวมกัน

เช่น s orbital ของอะตอม A รวมกับ s orbital ของอะตอม B → เกิดเป็น molecular orbital ของโมเลกุล AB 2 molecular orbitals เขียนแทนด้วย ฟังก์ชันคลื่น (wave function) ดังนี้

$\Psi MO_I = a\Psi A + b\Psi B$ (เมื่อ a, b, c และ d เป็นค่าคงที่สำหรับ

$\Psi MO_{II} = c\Psi A - d\Psi B$ การรวมแบบผลบวกและผลต่าง)

(molecular orbital) (atomic orbital)

8) ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

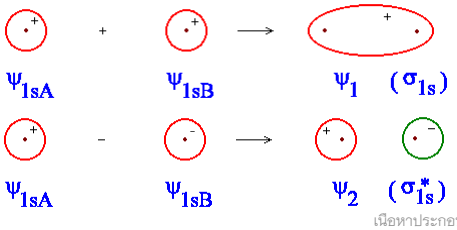
– เมื่อนำ atomic orbital มารวมแบบเชิงเส้นตรง ต้องนำเครื่องหมายของ orbital มาพิจารณา

ผลบวก → เครื่องหมาย orbital เหมือนเดิม, ผลต่าง → เครื่องหมาย orbital ตรงกันข้าม

บอกถึงการกระจายของอิเล็กตรอนในโมเลกุลที่เกิดขึ้น ดังนี้

ผลบวก = โอกาสพบ e^- บริเวณระหว่างนิวเคลียสมีมากที่สุด เรียก orbital แบบนี้ว่า **molecular orbital แบบมีพันธะ** (bonding molecular orbital), **BMO**

ผลต่าง = ไม่มีโอกาสพบ e^- บริเวณระหว่างนิวเคลียส เรียก orbital แบบนี้ว่า **molecular orbital แบบต้านพันธะ** (anti–bonding molecular orbital), **AMO**



การรวมกันของ s orbital

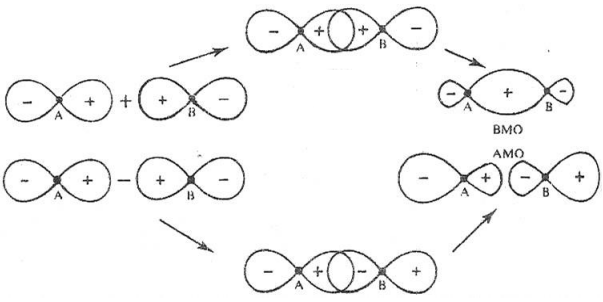
(ก) แบบผลบวก ได้ BMO (σ_S)

(ข) แบบผลต่าง ได้ AMO (σ_S^*)

8) ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

– p orbital มีการรวมของ atomic orbital ได้ molecular orbital แบบผลบวกและผลต่าง ได้ 2 ลักษณะ ดังนี้

การรวมตามแนวปลาย

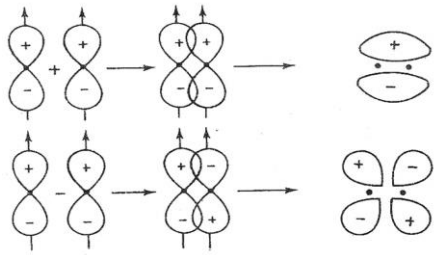


(ก) แบบผลบวก ได้ BMO (σ)

(ข) แบบผลต่าง ได้ AMO (σ^*)

8) ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

การรวมตามแนวข้าง

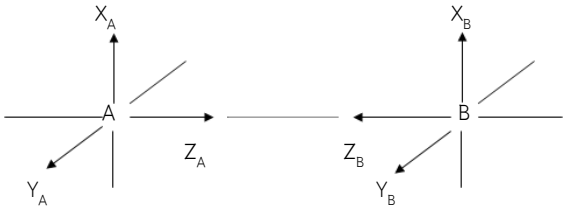


(ก) แบบผลบวก ได้ BMO (π)

(ข) แบบผลต่าง ได้ AMO (π^*)

– เนื่องจาก p orbital มี p_x, p_y และ p_z ดังนั้นการรวมกันของ orbital จะตั้งแกนบนอะตอม A และ B ให้ขนานกัน, ทิศทางเดียวกัน เช่น โมเลกุล AB จะเขียนแกนดังนี้

8) ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี



การตั้งแกนในโมเลกุลเพื่อสร้าง molecular orbital

– molecular orbital ที่เกิดขึ้นมี 2 แบบ คือ ซิกมา (σ) และ ไพ (π) โดยพิจารณาจากการหมุนแกนที่เชื่อมระหว่างนิวเคลียสทั้งสองของ molecular orbital ไป 180°

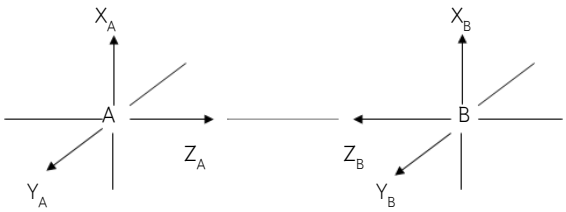
→ ถ้าเครื่องหมายคงเดิม เรียกว่า σ–orbital

→ "–––––––" ตรงข้าม " π–orbital

σ– orbital ของ BMO ใน s–orbital = σ_S , σ– orbital ของ AMO ใน s–orbital = σ_S^*

จากรูปบน, ถ้าหมุนแกนที่เชื่อมระหว่างนิวเคลียสทั้งสองไป 180° จะได้ว่า

8) ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี



– p_z ทำให้เกิด σ–orbital โดยถ้าเป็น BMO เรียก σ_Z , AMO เรียก σ_Z^*

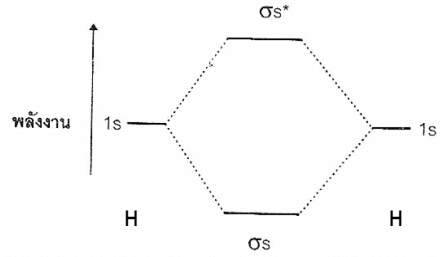
– p_x และ p_y ทำให้เกิด π–orbital โดยถ้าเป็น BMO เรียก π_x และ π_y ,
ถ้าเป็น AMO เรียก π_x^* และ π_y^*

- ***การพิจารณาระดับพลังงานของ molecular orbital***

– BMO จะมีพลังงานต่ำกว่า AMO และต่ำกว่า ระดับพลังงานของ atomic orbital ที่ใช้สร้างด้วย ส่วน AMO จะมีระดับพลังงานสูงที่สุด

8) ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

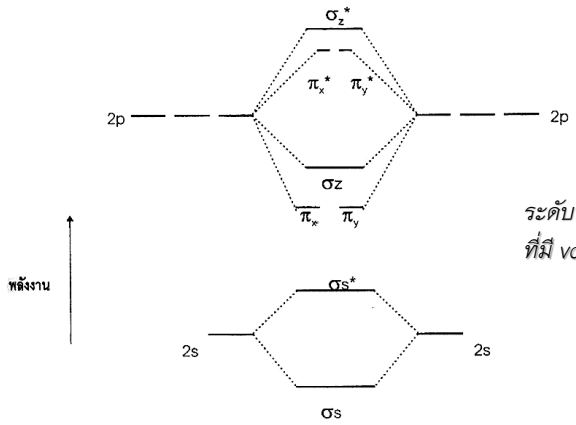
เช่น atomic orbital 1s ของไฮโดรเจน → σ_S จะมีพลังงานต่ำกว่า σ_S^*



H_2

– อะตอมในคาบที่สองของตารางธาตุ → atomic orbital ที่ใช้สร้าง molecular orbital ได้ คือ 2s, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ → ระดับพลังงานของ molecular orbital จัดเรียงได้ ดังนี้

8) ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี



ระดับพลังงานของโมเลกุลอะตอมคู่ที่มี valence e⁻ อยู่ใน s และ p–orbital

– σ_S และ σ_S^* สร้างจาก s orbital ที่มี E ต่ำ → ระดับ E ของ σ_S และ σ_S^* จึงต่ำกว่า molecular orbital ของ p–orbital (σ_Z^* , π_x^* , π_y^* , σ_Z, π_x , π_y) และ π_x , π_y มีพลังงานเท่ากัน แต่ต่ำกว่า σ_Z (ยกเว้นใน O_2 และ F_2)

8) ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

- ***การกระจายของอิเล็กตรอนในโมเลกุล***

– แต่ละ molecular orbital มี e⁻ ได้ไม่เกิน 2 e⁻ ซึ่งต้องมีสปินต่างกัน การเขียน e⁻ จะใส่ใน orbital ที่มี E ต่ำสุดและว่างอยู่ก่อน โดย e⁻ จะต้องอยู่ในลักษณะ e⁻ เดี่ยว ให้ครบทุก orbital ก่อน

- ***การพิจารณาความเสถียรของโมเลกุล***

– ให้พิจารณาจาก **อันดับพันธะ** (bond order) ในโมเลกุล

อะตอมจะมาร่วมสร้างพันธะเป็นโมเลกุล เพื่อให้มี E ต่ำลง → เสถียรขึ้น

– BMO มีพลังงานต่ำกว่า AMO → จึงควรบรรจุ valence e⁻ จากอะตอมทั้งสองลงใน BMO ให้มากกว่า AMO

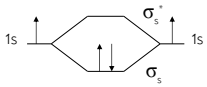
$$\textbf{อันดับพันธะ (bond order)} = \frac{\textbf{e}^- \textbf{ใน BMO} - \textbf{e}^- \textbf{ใน AMO}}{2}$$

– โมเลกุลที่มีอันดับพันธะสูง → เสถียรมาก

8) ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

– ตัวอย่างการเกิดพันธะในโมเลกุลอะตอมคู่ เช่น

(1) H_2 จากการรวมกันของอะตอม H 2 อะตอม → แต่ละอะตอม H มี valence e^- อยู่ใน 1s orbital = 1 e^-



ระดับพลังงานของ molecular orbital และโครงแบบอิเล็กตรอนใน H_2 → เขียนย่อด้วยสัญลักษณ์ $(\sigma_S)^2$

อันดับพันธะใน H_2 = $\frac{2-0}{2}$ = 1 และเนื่องจากอิเล็กตรอนอยู่ใน σ–orbital → เรียกพันธะนี้ว่า **พันธะซิกมา**

(2) He_2 มีระดับพลังงานเหมือนของไฮโดรเจน แต่มี valence e^- ทั้งหมด 4 ตัวจากทั้งสองอะตอมรวมกัน ดังนั้น จึงมีโครงแบบเป็น $(\sigma_S)^2\ (\sigma_S{}^*)^2$

อันดับพันธะของ He_2 = $\frac{2-2}{2}$ = 0 แสดงว่า อะตอม He ไม่สร้างพันธะกัน (ไม่มีในสภาพโมเลกุล)

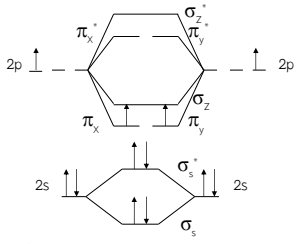
8) ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

(3) Li_2 โครงแบบอิเล็กตรอน คือ $(\sigma_S)^2$ → bond order = 1 → พันธะเป็น ซิกมา

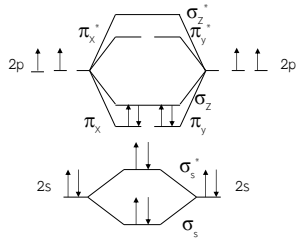
Be_2 "----------" $(\sigma_S)^2\ (\sigma_S{}^*)^2$ → bond order = 0 → อะตอม Be จึงไม่สร้างพันธะกัน

B_2 มี valence e^- ทั้งหมด = 6 จัดเป็น $(\sigma_S)^2\ (\sigma_S{}^*)^2\ (\pi_x)^1\ (\pi_y)^1$ → bond order = 1 → พันธะเป็น ไพ

C_2 มี valence e^- ทั้งหมด = 8 จัดเป็น $(\sigma_S)^2\ (\sigma_S{}^*)^2\ (\pi_x)^2\ (\pi_y)^2$ → bond order = 2 → พันธะไพ 2 พันธะ



โครงแบบอิเล็กตรอนของ (ก) B_2



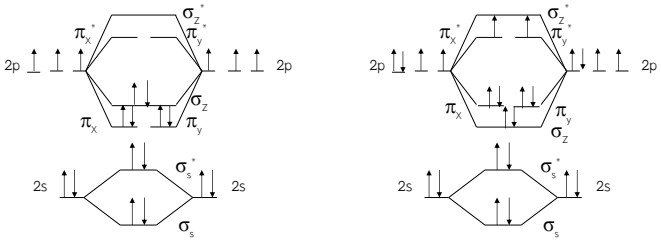
(ข) C_2

8) ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

N_2 และ O_2 มีโครงแบบ e^- ดังนี้

N_2 : $(\sigma_S)^2\ (\sigma_S{}^*)^2\ (\pi_x)^2\ (\pi_y)^2\ (\sigma_Z)^2$

O_2 : $(\sigma_S)^2\ (\sigma_S{}^*)^2\ (\sigma_Z)^2\ (\pi_x)^2\ (\pi_y)^2\ (\pi_x{}^*)^1\ (\pi_y{}^*)^1$



โครงแบบอิเล็กตรอนของ (ก) N_2 *(ข) O_2*

(จะเห็นว่า σ_Z และ π_x, π_y สลับกัน)

– ทั้ง N_2 และ O_2 มี e^- ใน BMO (σ_S , π_x , π_y , σ_Z) ทั้งหมด = 8 e^-

แต่ N_2 → มี e^- ใน AMO ($\sigma_S{}^*$) = 2 e^- , ส่วน O_2 → มี e^- ใน AMO ($\sigma_S{}^*$, $\pi_x{}^*$, $\pi_y{}^*$) = 4 e^-

8) ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

ดังนั้น อันดับพันธะของ N_2 = $\frac{8-2}{2}$ = 3 (1 พันธะ σ, 2 พันธะ π)

อันดับพันธะของ O_2 = $\frac{8-4}{2}$ = 2 (1 พันธะ σ, 1 พันธะ π)

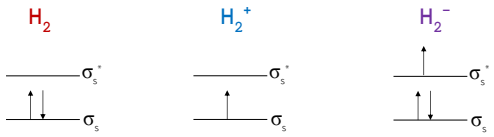
– F_2 มีโครงแบบ e^- $(\sigma_S)^2\ (\sigma_S{}^*)^2\ (\sigma_Z)^2\ (\pi_x)^2\ (\pi_y)^2\ (\pi_x{}^*)^2\ (\pi_y{}^*)^2$ → มี 1 พันธะ σ (อันดับพันธะ = $\frac{8-6}{2}$ = 1)

– Ne_2 มีโครงแบบ e^- $(\sigma_S)^2\ (\sigma_S{}^*)^2\ (\sigma_Z)^2\ (\pi_x)^2\ (\pi_y)^2\ (\pi_x{}^*)^2\ (\pi_y{}^*)^2\ (\sigma_Z{}^*)^2$ → อันดับพันธะ = $\frac{8-8}{2}$ = 0 → ไม่มีโมเลกุลนี้ (ไม่เกิดพันธะ)

8) ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

ตัวอย่าง 5.4 จงเปรียบเทียบความเสถียรของสารระหว่าง H_2, H_2^+, H_2^-

พิจารณาความเสถียรจากอันดับพันธะ ดังนี้



H_2 มี valence e^- = 2 , อันดับพันธะ = $\frac{2-0}{2}$ = 1

H_2^+ มี valence e^- = 1 , อันดับพันธะ = $\frac{1-0}{2} = \frac{1}{2}$

H_2^- มี valence e^- = 3 , อันดับพันธะ = $\frac{2-1}{2} = \frac{1}{2}$

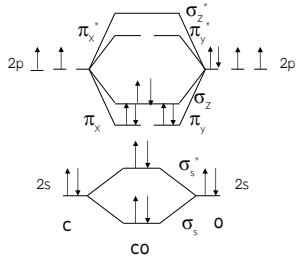
แสดงว่า H_2 เสถียรที่สุด ส่วน H_2^+ และ H_2^- มีความเสถียรเท่ากัน

8) ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

ตัวอย่าง 5.5 จงหาอันดับพันธะของโมเลกุล CO และ NO

C, O และ N เป็นธาตุคาบที่ 2 มี valence orbital = 2s 2p → จึงใช้ระดับพลังงานดังรูปหน้า 36 เพื่อเขียนโครงแบบอิเล็กตรอน

(ก) **กรณี CO**, เนื่องจาก valence e^- ของ C มีจำนวน 4 e^- , O มีจำนวน 6 e^-



โครงแบบ e^- ของ CO เป็น $(\sigma_S)^2\,(\sigma_S^*)^2\,(\pi_x)^2\,(\pi_y)^2\,(\sigma_Z)^2$

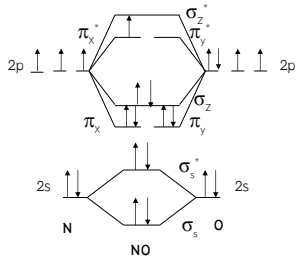
ดังนั้น CO มีอันดับพันธะ = $\frac{8-2}{2}$ = 3

8) ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

ตัวอย่าง 5.5 (ต่อ)

(ข) **กรณี NO**, เนื่องจาก valence e^- ของ N มีจำนวน 5 e^- , O มีจำนวน 6 e^-

โครงแบบ e^- ของ NO เป็น $(\sigma_S)^2 (\sigma_S^*)^2 (\pi_x)^2 (\pi_y)^2 (\sigma_Z)^2 (\pi_X^*)^1$



ดังนั้น NO มีอันดับพันธะ = $\frac{8-3}{2} = 2\frac{1}{2}$

– จะเห็นว่า CO และ N_2 มีจำนวน valence e^- เท่ากัน, อันดับพันธะเท่ากัน → เป็น **ไอโซอิเล็กโทรนิก** (isoelectronic) กัน

8) ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

(2) ทฤษฎีพันธะเวเลนซ์ (Valence Bond Theory, VB)

– มีแนวคิดว่า "พันธะมีทิศทาง" → ใช้ทำนายรูปทรงของโมเลกุลได้แม่นยำยิ่งขึ้น

– ทฤษฎีนี้คล้ายกับแบบจำลองลิวอิสบางส่วน

พิจารณาโมเลกุล F_2 ดังนี้ → อะตอม F มีโครงแบบ e^- คือ

$\underbrace{1s^2\ 2s^2\ 2p_x^2\ 2p_y^2}$ $2p_z^1$ → *มี e^- เดี่ยว, จะเกิดพันธะ*

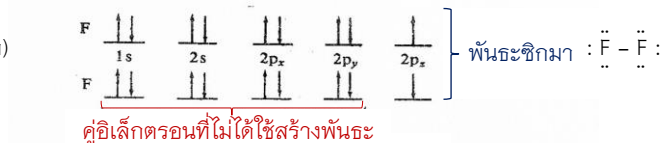
มี e^- เต็ม, ไม่เกี่ยวข้องกับการเกิดพันธะ

ดังนั้น $2p_z$ ของแต่ละ F อะตอม จะสร้างพันธะโดยรวมกันตามแนวปลาย → เกิดเป็นพันธะ**ซิกมา (σ)** เขียนเป็น F–F (มี 1 พันธะซิกมา)

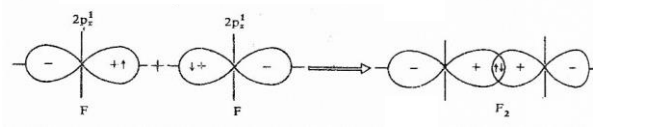
8) ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

– ทฤษฎี VB จะคล้ายกับโครงสร้างของลิวอิส ดังรูป

(ก)



(ข)



การเกิดพันธะใน F_2 (ก) e^- ที่เกี่ยวข้องในการสร้างพันธะ (ข) การซ้อนเหลื่อมของ $2p_z$ orbital

– ถ้ามีการซ้อนเหลื่อมของ orbital มาก → มี e^- หนาแน่นระหว่างนิวเคลียสของ 2 อะตอม → พันธะเสถียร → โมเลกุลเสถียร

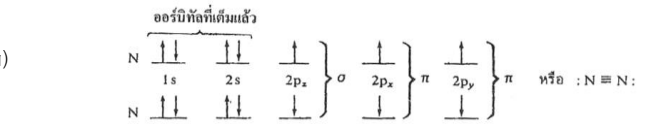
8) ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

– ถ้าพันธะระหว่างอะตอมประกอบด้วย e^- หลายคู่ เช่น มีทั้งพันธะ σ และ π → เกิดเป็นพันธะคู่หรือพันธะสาม → ยิ่งแข็งแรง

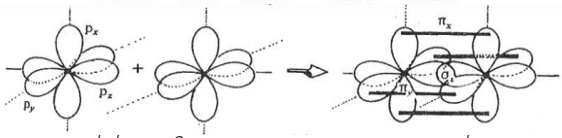
เช่น N_2 มาจากอะตอม N ที่มี e^- เดี่ยวใน $2p_x^1$ $2p_y^1$ $2p_z^1$ → เมื่ออะตอม N มาเข้าใกล้กันในระยะที่เหมาะสม → เกิดการซ้อนเหลื่อมของ $2p_z$ ตามแนวปลาย ได้พันธะ σ และตามแนวข้างของ $2p_x$ และ $2p_y$ ได้พันธะ π 2 พันธะ

ดังนั้น โมเลกุล N_2 จึงมี **พันธะสาม** (1 พันธะ σ + 2 พันธะ π)

(ก)



(ข)



การเกิดพันธะใน N_2 (ก) e^- ที่เกี่ยวข้องในการสร้างพันธะ (ข) การซ้อนเหลื่อมของ $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ orbitals

8) ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

(3) ออร์บิทัลไฮบริไดเซชัน (Orbital Hybridization)

พิจารณาโมเลกุล CH_4 → อะตอม C มี e^- = 6 จัดโครงแบบอิเล็กตรอนเป็น $1s^2\ 2s^2\ 2p_x^1\ 2p_y^1$

– C สร้างพันธะกับ H 4 อะตอม = 4 พันธะ → แสดงว่า C ต้องมี valence e^- = 4 e^- และควรจัดเรียงโครงแบบอิเล็กตรอนวงนอกสุดเป็น $2s^1\ 2p_x^1\ 2p_y^1\ 2p_z^1$ ซึ่งเป็น **การเลื่อนระดับพลังงานของ e^-** (promotion of electron) เนื่องจากระดับพลังงานของ 2p สูงกว่า 2s

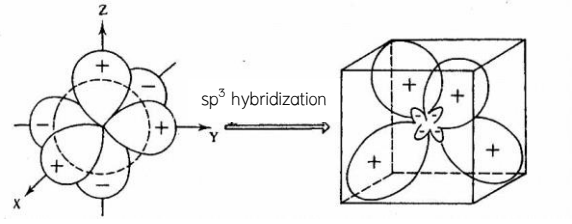
– แต่จากการทดลอง → พันธะ C–H ทั้ง 4 เหมือนกันทุกประการ, มีระดับ E เท่ากัน และมุมพันธะทั้งสี่ = 109.5 °

→ อธิบายได้ว่า atomic orbital ของอะตอม C (ได้แก่ $2s\ 2p_x\ 2p_y\ 2p_z$) จะ รวมกันแบบเชิงเส้น ได้ orbital ใหม่ 4 orbitals ที่มีลักษณะ, สมบัติ และระดับ E เท่ากันทุกประการ →เรียกว่าเกิด **hybridization** ได้ **hybrid orbitals**

8) ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

– CH_4 จะเกิด **sp^3–hybrid orbitals** = 4 orbitals เรียงตามมุมของทรงสี่หน้า (tetrahedral) ทำมุม **109.5°** ต่อกัน

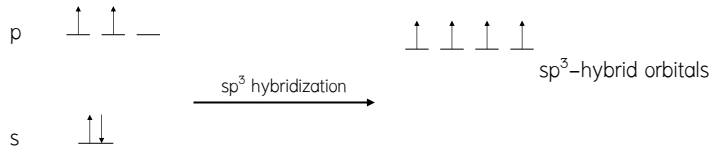
sp^3 hybrid orbitals = s orbital + p orbitals (3 orbitals)



การสร้างและรูปร่างของ sp^3 hybrid orbitals

8) ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

– สภาวะที่เกิดขึ้น เรียก **สภาวะไฮบริไดซ์** (hybridization state)



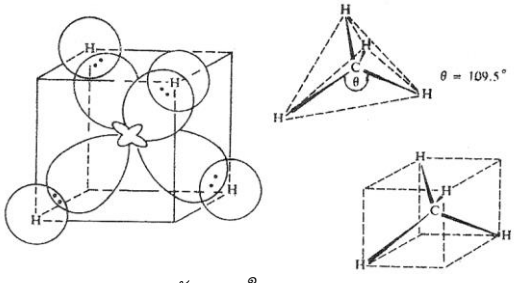
(ระดับ E สถานะพื้น) (ระดับ E ของ sp^3–hybrid)

ระดับ E ของ orbitals และโครงแบบอิเล็กตรอนของ C

– การเกิดพันธะ → 1s–orbital ของ H จะมาเกิดพันธะกับ sp^3–orbitals ของ C โดยรวมตามแนวปลายได้พันธะ **σ** (มาจาก e^- เดี่ยวของ C และ H อย่างละ 1 e^-)

8) ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

– การเกิด hybridization ต้องใช้พลังงานสูง แต่เมื่อสร้างพันธะแล้ว พลังงานจะต่ำลงและต่ำกว่าเมื่ออะตอม C และ H 4 อะตอมแยกกันอยู่ → โมเลกุลเสถียรขึ้น



พันธะ σ ใน CH_4

– hybrid orbital ต่างจาก molecular orbital โดยที่

hybrid orbital = atomic orbital ของ<u>อะตอมเดียวกัน</u>มารวมกัน

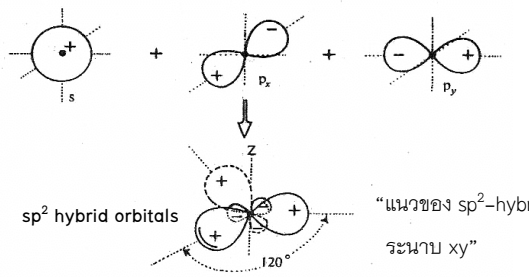
molecular orbital = "----------" <u>ต่างกัน</u> มารวมกัน

8) ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

- hybrid orbital แต่ละแบบ บอกรูปร่าง และ มุมพันธะ ของโมเลกุลได้
- การสร้าง hybrid orbital จาก s และ p–orbital ทำได้หลายแบบ ดังนี้

(a) sp^3–hybrid orbital → รูปร่างเป็นทรงสี่หน้า เช่น CH_4

(b) sp^2–hybrid orbital → มาจาก s 1 orbital + p 2 orbitals → รูปร่างชี้ไปตามมุมของรูปสามเหลี่ยม



"แนวของ sp^2–hybrid orbital อยู่ในระนาบ xy"

การเกิด sp^2– hybridization (ตัวอย่างเช่น BF_3)

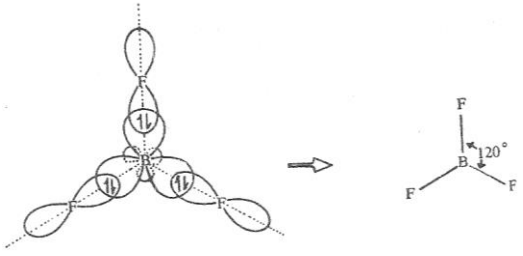
8) ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

- BF_3 → B มีโครงแบบ e^- เป็น $1s^2\ 2s^2\ 2p^1$ → $1s^2\ 2s^1\ 2p_x^1\ 2p_y^1$

สร้าง hybrid orbitals (sp^2)

F มีโครงแบบ e^- เป็น $1s^2\ 2s^2\ 2p_x^2\ 2p_y^2\ 2p_z^1$ → มี e^- เดี่ยว = 1 e^-

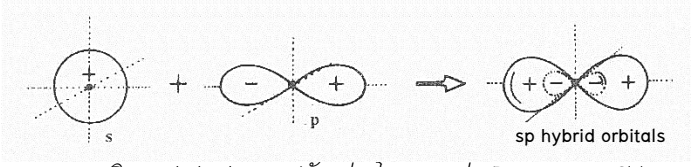
F แต่ละอะตอม จะนำ e^- เดี่ยว จาก $2p_z$ ไปสร้างพันธะกับ sp^2–hybrid orbitals ของ B → ได้พันธะ **σ** ทั้งหมด 3 พันธะ



*การเกิดพันธะ **σ** ใน BF_3*

8) ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

(c) **sp–hybrid orbital** → ได้จาก s 1 orbital + p 1 orbital ได้ hybrid orbitals ในแนวเส้นตรง



การเกิด sp–hybridization (ตัวอย่างไมเลกุล เช่น BeH_2 และ $HgCl_2$)

– นอกจากจะใช้ s และ p–orbital ในการสร้าง hybrid orbitals แล้วธาตุในคาบที่ 3 และ 4 อาจใช้ d–orbital ด้วย เช่น ธาตุ P, S, Cl

(d) **sp^3d–hybrid orbital** → มาจาก s 1 orbital + p 3 orbitals + d 1 orbital เช่น PCl_5

P มีโครงแบบ e^- = [Ne] $3s^2\ 3p_x^1\ 3p_y^1\ 3p_z^1$ → ต้องการ e^- เดี่ยว 5 e^- เพื่อเกิดพันธะ จึงต้องจัดโครงแบบ e^- ใหม่ → [Ne] $3s^1\ 3p_x^1\ 3p_y^1\ 3p_z^1\ 3d^1$

สร้างเป็น sp^3d–hybrid orbital = 5 orbitals → รูปร่าง**พีระมิดคู่ฐานสามเหลี่ยม** (trigonal bipyramid)

8) ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

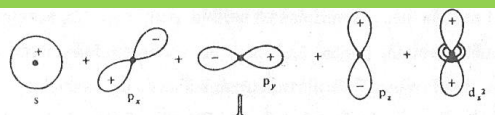
(e) **sp^3d^2–hybrid orbital** → ได้จาก s 1 orbital + p 3 orbitals + d 2 orbitals

ตัวอย่าง เช่น SF_6

S มีโครงแบบ e^- = [Ne] $3s^2\ 3p_x^2\ 3p_y^1\ 3p_z^1$ → ต้องการ e^- เดี่ยว 6 e^- เพื่อเกิดพันธะ จึงต้องจัดโครงแบบ e^- ใหม่ → [Ne] $3s^1\ 3p_x^1\ 3p_y^1\ 3p_z^1\ 3d_{x2-y2}^1\ 3d_{z2}^1$

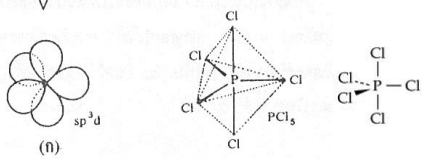
สร้างเป็น sp^3d^2–hybrid orbital = 6 orbitals → รูปร่างเป็น**ทรงแปดหน้า** (octahedral) ดังรูป

8) ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี



Hybridization ระหว่าง s, p และ d–orbital

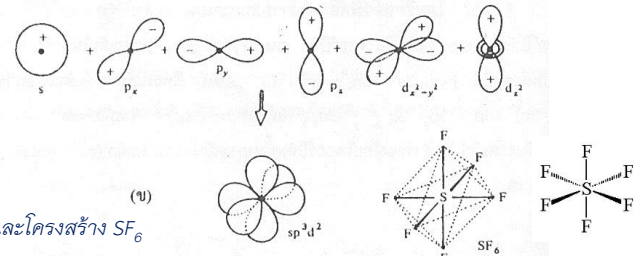
(ก) sp^3d–hybridization และโครงสร้าง PCl_5



(ก)

(ข)

(ข) sp^3d^2–hybridization และโครงสร้าง SF_6



8) ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

(4) <u>ทฤษฎีการผลักคู่อิเล็กตรอนในวงเวเลนซ์</u> (Valence Shell Electron Pair Repulsion, VSEPR)

– ใช้กับโมเลกุลหรือไอออนที่ยึดกันด้วยพันธะ **โคเวเลนต์** เท่านั้น

– อาศัยหลักการผลักกันระหว่างคู่ e^- ในวงเวเลนซ์ของอะตอมกลาง <u>เรียกว่า ทฤษฎีการผลักคู่ e^- ในวงเวเลนซ์</u>

– ถ้าเขียนสูตรโมเลกุล แบบ AX_mE_n

เมื่อ A = อะตอมกลาง

X = อะตอมหรือหมู่อะตอมที่เกิดพันธะโคเวเลนต์กับ A

E = คู่ e^- ที่ไม่ใช้สร้างพันธะ

m = จำนวนคู่ e^- ที่ใช้สร้างพันธะ (bonding pair)

n = จำนวนคู่ e^- ที่ไม่ใช้สร้างพันธะ (non–bonding pair) หรือ คู่ e^- โดดเดี่ยว (lone pair)

8) ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

สรุปทฤษฎี VSEPR ได้ดังนี้

1) รูปร่างของโมเลกุลหรือไอออนที่ยึดกันด้วยพันธะโคเวเลนต์ จะขึ้นอยู่กับค่า m และ n โดยคู่ e^- เหล่านี้จะจัดตัวเองรอบอะตอมกลางให้ ห่างกันน้อยที่สุด (มีแรงผลักระหว่างกันน้อยที่สุด)

2) การผลักกันระหว่างคู่ e^- จะลดลงตามลำดับ ดังนี้

e^- คู่โดดเดี่ยว – e^- คู่โดดเดี่ยว > e^- คู่โดดเดี่ยว – คู่พันธะ > คู่พันธะ – คู่พันธะ

เนื่องจาก e^- คู่โดดเดี่ยว มีความหนาแน่นรอบๆ อะตอมกลางมากกว่า e^- คู่พันธะ

3) สำหรับ multiple bond → ถือว่ามี e^- ที่ร่วมสร้างพันธะเพียงกลุ่มเดียว

4) ถ้าโมเลกุลมี e^- เดี่ยว จะส่งแรงผลัก e^- อื่นๆ ได้น้อยกว่า e^- คู่

จะได้ว่า แรงผลักของ e^- คู่โดดเดี่ยว > multiple bond > e^- คู่สร้างพันธะ > e^- เดี่ยว

5) การผลักกันจะลดลง ถ้า ค่า EN ของอะตอมที่มาเกิดพันธะมีค่าสูง เนื่องจากจะดึงคู่ e^- ที่ร่วมสร้างพันธะเข้าหาตัวเองได้มาก → ความหนาแน่น e^- รอบอะตอมกลางน้อยลง → e^- ผลักกันน้อยลง

8) ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

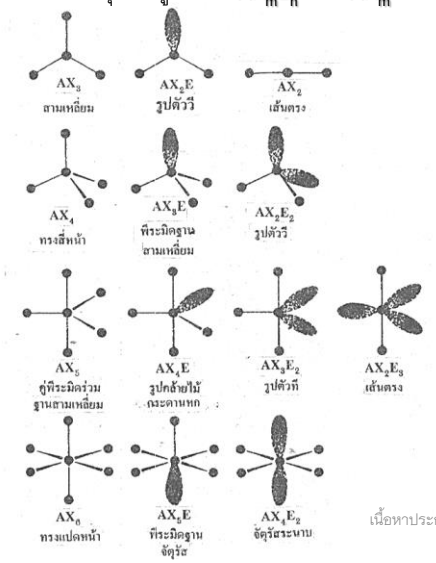
– ทฤษฎี VSEPR ใช้เสริมทฤษฎี VB และใช้ทำนายรูปร่างโมเลกุลหรือไอออนที่สูตรเป็น AX_m ดังตัวอย่างตาราง 4

ตาราง 4 รูปร่างโมเลกุลและไอออนที่ไม่มีคู่ e^- โดดเดี่ยว

สูตร	*จำนวนพันธะ*	*รูปร่างของโมเลกุล*	*ตัวอย่าง*
AX_2	2	เส้นตรง (linear)	$HgCl_2$, $BeCl_2$
AX_3	3	สามเหลี่ยมแบนราบ (trigonal planar)	BCl_3, BF_3, GaI_3
AX_4	4	ทรงสี่หน้า (tetrahedral)	CH_4, $SnCl_4$, $CHCl_3$, NH_4^+
AX_5	5	พีระมิดคู่ฐานสามเหลี่ยม (trigonal bipyramid)	PCl_5, PF_5, PF_3Cl_2
AX_6	6	ทรงแปดหน้า (octahedral)	SF_6, $[AlCl_6]^{3-}$, $[SiF_6]^{2-}$

8) ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

– กรณีโมเลกุลที่มีสูตรเป็น AX_mE_n และ AX_m → ตัวอย่างดังรูป



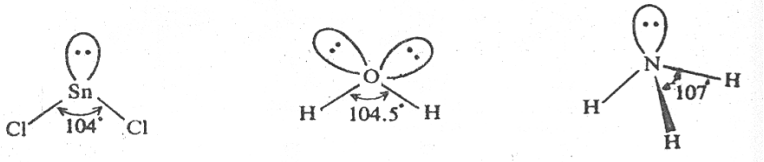
รูปร่างโมเลกุลหรือไอออนที่มีคู่ e^- 2 – 6 คู่ในวงเวเลนซ์

8) ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

– สูตรทั่วไป AX_mE_n → อะตอมกลางมีทั้ง e^- ที่สร้างพันธะ และ e^- คู่โดดเดี่ยว

เช่น $SnCl_2$ มีสูตรโครงสร้าง AX_2E (e^- คู่สร้างพันธะ 2 คู่, e^- คู่โดดเดี่ยว 1 คู่) → โครงสร้างเป็น **รูปตัววี**, มีมุมพันธะ = 104° (ควรเป็น 120°) เนื่องจาก hybrid orbital ชี้ไปตามมุมของรูปสามเหลี่ยม

แต่ แรงผลักของ e^- คู่โดดเดี่ยว – e^- คู่สร้างพันธะ > e^- คู่สร้างพันธะ – e^- คู่สร้างพันธะ → ดังนั้น **มุมพันธะ ลดลง**



รูปร่างโมเลกุลของ $SnCl_2$, H_2O และ NH_3

8) ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

– H_2O มีสูตรโครงสร้าง AX_2E_2 (e^- คู่สร้างพันธะ 2 คู่, e^- คู่โดดเดี่ยว 2 คู่) → โครงสร้างเป็น **รูปตัววี**, มีมุมพันธะ = **104.5°** (ควรเป็น 109.5°) เนื่องจาก hybrid orbital ชี้ไปตามมุมของทรงสี่หน้า (tetrahedral)

แต่ แรงผลักของ e^- คู่โดดเดี่ยว – e^- คู่โดดเดี่ยว > e^- คู่สร้างพันธะ – e^- คู่สร้างพันธะ → ดังนั้น **มุมพันธะ ลดลง**

– NH_3 มีสูตรโครงสร้าง AX_3E (e^- คู่สร้างพันธะ 3 คู่, e^- คู่โดดเดี่ยว 1 คู่) → โครงสร้างเป็น **พีระมิดฐานสามเหลี่ยม**, มีมุมพันธะ = **107°** (ควรเป็น 109.5°) เนื่องจาก hybrid orbital ชี้ไปตามมุมของทรงสี่หน้า (tetrahedral)

แต่ NH_3 มี e^- คู่สร้างพันธะ 3 คู่, e^- คู่โดดเดี่ยวเพียง 1 คู่ → การผลักกันจะน้อยกว่ากรณีของ H_2O → ดังนั้น มุมพันธะจึงเป็น **107°** (มากกว่า H_2O)

8) ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

ตาราง 5 รูปร่างโมเลกุลหรือไอออนที่มีคู่ e^- โดดเดี่ยว

สูตร	*จำนวน e^- คู่โดดเดี่ยว*	*รูปทรงจาก hybrid orbital*	*รูปร่างโมเลกุล*	*ตัวอย่าง*
AX_2E	1	สามเหลี่ยมแบนราบ	รูปตัววี	$SnCl_2$, SO_2, NO_2^-
AX_3E	1	ทรงสี่หน้า	พีระมิดฐานสามเหลี่ยม	NH_3, H_3O^+, PCl_3
AX_4E	1	พีระมิดคู่ฐานสามเหลี่ยม	ไม้กระดานหก	SF_4, $TeCl_4$
AX_5E	1	ทรงแปดหน้า	พีระมิดฐานสี่เหลี่ยม	BrF_5, IF_5
AX_2E_2	2	ทรงสี่หน้า	รูปตัววี	H_2O, SCl_2, $O(CH_3)_2$
AX_3E_2	2	พีระมิดคู่ฐานสามเหลี่ยม	รูปตัวที	BrF_3, ClF_3
AX_4E_2	2	ทรงแปดหน้า	จัตุรัสระนาบ	XeF_4, ICl_4^-
AX_2E_3	3	พีระมิดคู่ฐานสามเหลี่ยม	เส้นตรง	I_3^-, ICl_2^-, XeF_2

8) ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

ตัวอย่าง 5.6 จงใช้หลัก VSEPR ทำนายรูปร่างของโมเลกุล (ก) SF_4 (ข) ICl_4^-

วิธีทำ *(ก) SF_4*

อะตอมกลาง คือ S มีจำนวน valence electron = 6 อิเล็กตรอน

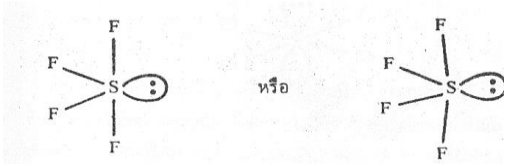
จำนวน e^- ของอะตอม F ที่มาร่วมสร้างพันธะ = 1 x 4 อะตอม = 4 อิเล็กตรอน

รวม จำนวนอิเล็กตรอน = 10 อิเล็กตรอน

ดังนั้น จำนวนอิเล็กตรอนที่ใช้สร้างพันธะ = 8 อิเล็กตรอน (4 คู่)

อะตอมกลางจะเหลืออิเล็กตรอนที่ไม่ใช้เกิดพันธะ = 2 อิเล็กตรอน (1 คู่) → e^- คู่โดดเดี่ยว

ดังนั้น SF_4 = AX_4E → รูปร่าง **คล้ายไม้กระดานหก** (seesaw) เนื่องจาก e^- คู่โดดเดี่ยว 1 คู่ จะอยู่ในแนวระนาบ (มีบริเวณกว้างกว่าแนวดิ่ง) และจะผลักให้ e^- คู่สร้างพันธะมีมุมพันธะ **แคบลง**



8) ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะเคมี

ตัวอย่าง 5.6 (ต่อ)

(ข) ICl_4^-

อะตอมกลาง คือ I มีจำนวน valence electron = 7 อิเล็กตรอน

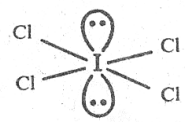
จำนวน e^- ของอะตอม Cl ที่มาร่วมสร้างพันธะ = 1 x 4 อะตอม = 4 อิเล็กตรอน

จำนวน e^- จากประจุ = 1 อิเล็กตรอน

รวม จำนวนอิเล็กตรอน = 12 อิเล็กตรอน

ดังนั้น จำนวนอิเล็กตรอนที่ใช้สร้างพันธะ = 8 อิเล็กตรอน (4 คู่)

อะตอมกลางจะเหลืออิเล็กตรอนที่ไม่ใช้เกิดพันธะ = 4 อิเล็กตรอน (2 คู่) → e^- คู่โดดเดี่ยว

ดังนั้น ICl_4^- = AX_4E_2 → รูปร่างโมเลกุลเป็น **จัตุรัสระนาบ**

โดย e^- คู่โดดเดี่ยว 2 คู่ จะอยู่แนวดิ่งและตรงข้ามกัน และผลักให้มุมพันธะของ e^- คู่สร้างพันธะทั้ง 4 บีบแคบลง