

พันธะเคมี

(Chemical Bonding)

โครงการจัดตั้งภาควิชาเคมี คณะศิลปศาสตร์และวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตกำแพงแสน



เนื้อหาหลักในบทเรียน

- พันธะเคมีชนิดต่าง ๆ
- ปริมาณที่เกี่ยวข้องกับพันธะและโครงสร้าง
 - พลังงานของพันธะเคมีและความร้อนของการเกิดปฏิกิริยา
 - ความยาวพันธะมุมพันธะ
 - สภาพขั้วของพันธะ
- ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะโคเวเลนต์
 - โครงสร้างของลิวอิส (Lewis Structure) และทฤษฎี VSEPR
 - ทฤษฎีโมเลกุลาร์ออร์บิทัล (Molecular Orbital Theory; MO)
 - ทฤษฎีพันธะวาเลนซ์ (Valence Bond Theory; VB)
- ทฤษฎีที่ใช้ในการอธิบายพันธะโลหะ
- แรงแรหว่างพันธะ



พันธะเคมี (Chemical Bonding)

พันธะเคมี คือแรงดึงดูดที่ยึดอะตอมเข้าด้วยกันเป็นโมเลกุล

(An attractive force that holds atoms together to form molecules)

- การสร้างพันธะเป็นกระบวนการคายพลังงาน (ทำให้อะตอมมีความเสถียรเพิ่มขึ้น)
 - การทำลายพันธะเป็นกระบวนการดูดพลังงาน
- พันธะเคมีแบ่งออกเป็นประเภทหลัก ๆ ดังนี้
1. พันธะไอออนิก (Ionic Bond)
 2. พันธะโควาเลนต์ (Covalent Bond)
 3. พันธะโลหะ (Metallic Bond)

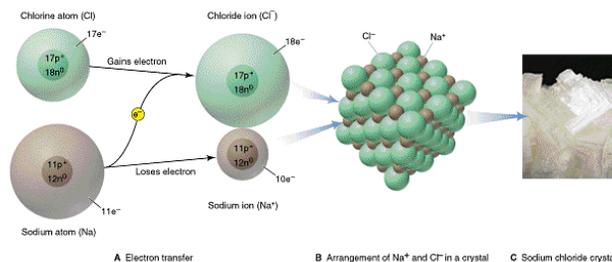
3



1. พันธะไอออนิก (Ionic Bond)

พันธะไอออนิก คือแรงยึดเหนี่ยวระหว่างไอออนบวกและไอออนลบ เป็นพันธะที่เกิดขึ้นระหว่างธาตุที่มีค่า EN ต่างกันมาก เป็นผลจากแรงดึงดูดทางไฟฟ้า (coulombic attraction)

- อะตอม EN ต่ำ: ให้อิเล็กตรอน → ไอออนบวก (โลหะ)
 - อะตอม EN สูง: รับอิเล็กตรอน → ไอออนลบ (อโลหะ)
- $M^+(g) + X^-(g) \rightarrow MX(s) + \text{lattice energy}$



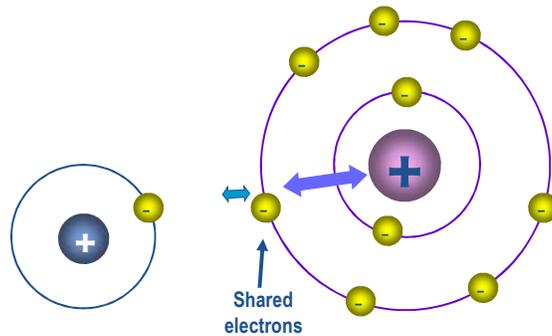
4



2. พันธะโควาเลนต์ (Covalent Bond)

พันธะโควาเลนต์ คือแรงยึดเหนี่ยวระหว่างธาตุที่มีค่า EN ใกล้เคียงกัน (และ EN มีค่ามาก) อะตอมที่เกิดพันธะจะใช้วาเลนซ์อิเล็กตรอนร่วมกันในการเกิดพันธะ ทำให้เสถียรขึ้น

- อะตอม EN สูง: ไม่มีอะตอมโดยอมเสียอิเล็กตรอน



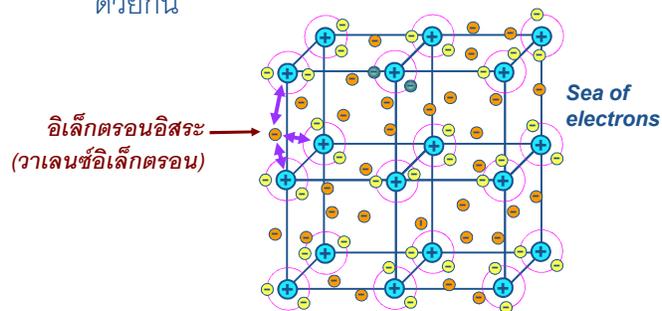
5



3. พันธะโลหะ (Metallic Bond)

พันธะโลหะ คือแรงที่ยึดอะตอมโลหะไว้ด้วยกันในผลึก (ระหว่างอะตอมที่มีค่า EN ต่ำ)

- วาเลนซ์อิเล็กตรอนของโลหะเคลื่อนที่ไปในที่ต่าง ๆ ได้อย่างอิสระ
- อิเล็กตรอนอิสระทำหน้าที่ดึงดูดนิวเคลียสของอะตอมต่าง ๆ เข้าด้วยกัน



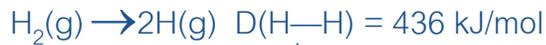
วาเลนซ์อิเล็กตรอนมาก → พันธะแข็งแรงมาก

6



พลังงานพันธะ (Bond Energy)

พลังงานพันธะ หรือ **พลังงานสลายพันธะ** (Bond Dissociation Energy, D) คือ พลังงานที่ต้องใช้ในการสลายพันธะเคมีแต่ละพันธะในโมเลกุล (มีค่าเป็นบวก) เช่น



■ พันธะเคมีชนิดเดียวกันในโมเลกุลที่ต่างกันอาจมีค่าพลังงานสลายพันธะต่างกัน เช่น C-H

- $\text{CH}_4(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3(\text{g}) + \text{H}(\text{g}) \quad D(\text{H}-\text{C})_{\text{CH}_4} = 436 \text{ kJ/mol}$
- $\text{CH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_2(\text{g}) + \text{H}(\text{g}) \quad D(\text{H}-\text{C})_{\text{CH}_3} = 368 \text{ kJ/mol}$
- $\text{CH}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}(\text{g}) + \text{H}(\text{g}) \quad D(\text{H}-\text{C})_{\text{CH}_2} = 519 \text{ kJ/mol}$
- $\text{CH}(\text{g}) \rightarrow \text{C}(\text{g}) + \text{H}(\text{g}) \quad D(\text{H}-\text{C})_{\text{CH}} = 335 \text{ kJ/mol}$

7



พลังงานพันธะเฉลี่ย (Average Bond Energy)

พลังงานพันธะเฉลี่ย เป็นค่าเฉลี่ยของพลังงานสลายพันธะสำหรับพันธะแต่ละชนิดในโมเลกุลต่าง ๆ (เป็นค่าโดยประมาณ)

TABLE 11.3 Some Average Bond Energies^a

Bond	Bond Energy, kJ/mol	Bond	Bond Energy, kJ/mol	Bond	Bond Energy, kJ/mol
H—H	436	C—C	347	N—N	163
H—C	414	C=C	611	N=N	418
H—N	389	C≡C	837	N≡N	946
H—O	464	C—N	305	N—O	222
H—S	368	C=N	615	N=O	590
H—F	565	C≡N	891	O—O	142
H—Cl	431	C—O	360	O=O	498
H—Br	364	C=O	736 ^b	F—F	159
H—I	297	C—Cl	339	Cl—Cl	243
				Br—Br	193
				I—I	151

8



ความร้อนของปฏิกิริยา (Heat of Reaction)

การเกิดปฏิกิริยาเคมี คือกระบวนการที่มีการ**ทำลายพันธะเดิม** (สารตั้งต้น) และ**สร้างพันธะใหม่** (สารผลิตภัณฑ์)

ความร้อนของปฏิกิริยา (ΔH_{rxn}) คือพลังงานเอนทาลปีของระบบที่เปลี่ยนแปลงไปในรูปความร้อนเมื่อเกิดปฏิกิริยา สามารถหาได้จาก

$$\Delta H_{rxn} = \sum_{\text{reactants}} D - \sum_{\text{products}} D$$

พลังงานพันธะรวม
ของสารตั้งต้น

พลังงานพันธะรวม
ของผลิตภัณฑ์

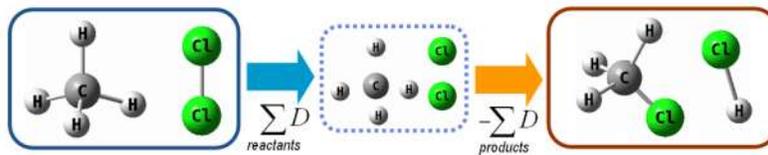
- ΔH_{rxn} เป็นลบ ปฏิกิริยาคายพลังงาน
- ΔH_{rxn} เป็นบวก ต้องใช้พลังงานเพื่อให้เกิดปฏิกิริยา (ดูดพลังงาน)

9



การคำนวณหาค่าความร้อนของปฏิกิริยา

ตัวอย่าง จงหาพลังงานที่เปลี่ยนแปลงของปฏิกิริยาต่อไปนี้



- $\sum_{\text{reactants}} D$ (พลังงานพันธะสารตั้งต้น) = $4D(\text{C-H}) + D(\text{Cl-Cl})$
- $\sum_{\text{products}} D$ (พลังงานพันธะผลิตภัณฑ์) = $D(\text{C-Cl}) + 3D(\text{C-H}) + D(\text{Cl-H})$
- $\Delta H_{rxn} = 4D(\text{C-H}) + D(\text{Cl-Cl}) - [D(\text{C-Cl}) + 3D(\text{C-H}) + D(\text{Cl-H})]$
 $= (4 \times 414 + 243) - (339 + 3 \times 414 + 431) \text{ kJ/mol} = -104 \text{ kJ/mol}$
 ปฏิกิริยานี้จะคายความร้อนออกมา 104 kJ/mol

10

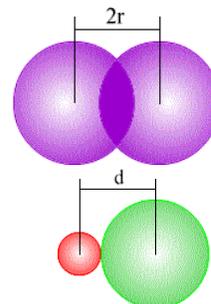
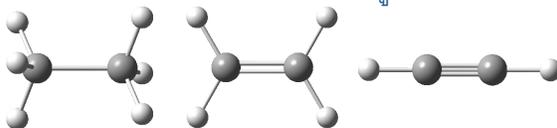


ความยาวพันธะ (Bond Length)

ความยาวพันธะ คือระยะห่างระหว่างอะตอมคู่ที่สร้างพันธะ โดยเป็นตำแหน่งที่อะตอมทั้งสองดึงดูดกันได้ดีที่สุด มีพลังงานต่ำสุดหรือมีเสถียรภาพที่สุด

- ความยาวของพันธะโควาเลนต์สัมพันธ์กับพลังงานพันธะ

- ความยาวพันธะเดี่ยว > พันธะคู่ > พันธะสาม
- พลังงานพันธะเดี่ยว < พันธะคู่ < พันธะสาม



$$d = r(\text{cation}) + r(\text{anion})$$

	Bond Length	Bond Energy
C—C	154	347
C=C	134	611
C≡C	120	837

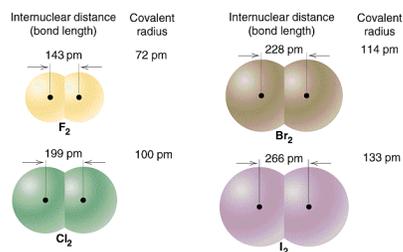
11



ความยาวพันธะเฉลี่ยของโมเลกุลต่างๆ

TABLE 11.2 Some Average Bond Lengths^a

Bond	Bond Length, pm	Bond	Bond Length, pm	Bond	Bond Length, pm
H—H	74.14	C—C	154	N—N	145
H—C	110	C=C	134	N=N	123
H—N	100	C≡C	120	N≡N	109.8
H—O	97	C—N	147	N—O	136
H—S	132	C=N	128	N=O	120
H—F	91.7	C≡N	116	O—O	145
H—Cl	127.4	C—O	143	O=O	121
H—Br	141.4	C=O	120	F—F	143
H—I	160.9	C—Cl	178	Cl—Cl	199
				Br—Br	228
				I—I	266

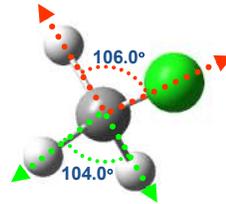


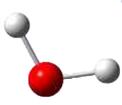
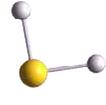
12



มุมระหว่างพันธะ (Bond Angle)

มุมระหว่างพันธะ คือมุมที่เกิดขึ้น เมื่อลากเส้นผ่านพันธะ 2 พันธะมาตัดที่นิวเคลียสของอะตอมกลาง



- โมเลกุลที่มีสูตรเคมีคล้ายกัน มุมพันธะอาจไม่เท่ากัน
 - $\text{H}_2\text{O} = 104.5^\circ$ 
 - $\text{H}_2\text{S} = 92^\circ$ 
- การทำนายโครงสร้างของโมเลกุลเช่น มุมพันธะ จำเป็นต้องอาศัยข้อมูลเกี่ยวกับอิเล็กตรอนในโมเลกุล

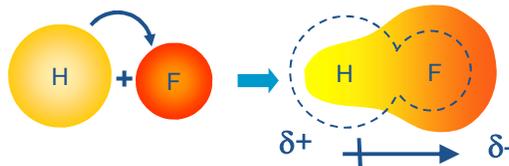
13



สภาพขั้วของพันธะ (Bond Polarity)

สภาพขั้วของพันธะ คือการอธิบายการกระจายตัวของอิเล็กตรอนที่ใช้ในการสร้างพันธะระหว่างอะตอม

- สภาพขั้วของพันธะโคเวเลนต์ขึ้นอยู่กับ ค่า EN ของอะตอมทั้งสอง ถ้าค่า EN ของอะตอมทั้งสองต่างกัน การกระจายตัวของอิเล็กตรอนในบริเวณระหว่างอะตอมทั้งสองจะไม่สม่ำเสมอ ซึ่งจะเรียกว่าพันธะโคเวเลนต์แบบมีขั้ว



14



ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะโควาเลนต์

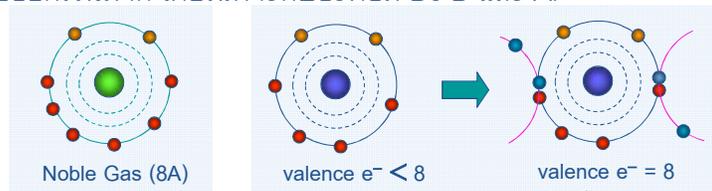
1. แบบจำลองของลิวอิส (Lewis Structure)
2. ทฤษฎีโมเลกุลาร์ออร์บิทัล (Molecular Orbital, MO)
3. ทฤษฎีพันธะวาเลนซ์ (Valence Bond, VB)

15



กฎออกเตต (Octet Rule)

- **กฎออกเตต** คือกฎที่**อะตอม**พยายามที่จะทำให้**เวเลนซ์อิเล็กตรอน**ของตัวเองให้**ครบแปด*** ซึ่งเป็นสภาพที่เสถียรที่สุด
- อะตอมที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอน**ครบแปด** (มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเหมือนแก๊สเฉื่อยในหมู่ 8A) จะมีความเสถียรมาก *โดยไม่สำคัญว่าอิเล็กตรอนดังกล่าวจะเป็นของอะตอมเองหรือได้มากจากการใช้อิเล็กตรอนร่วมกับอะตอมอื่น(พันธะโควาเลนต์)*
 - ใช้ได้ดีกับธาตุใน s และ p block
 - ใช้ได้ดีกับสารประกอบอินทรีย์
 - มีข้อยกเว้นมาก โดยเฉพาะกับอะตอม Be B และ Al



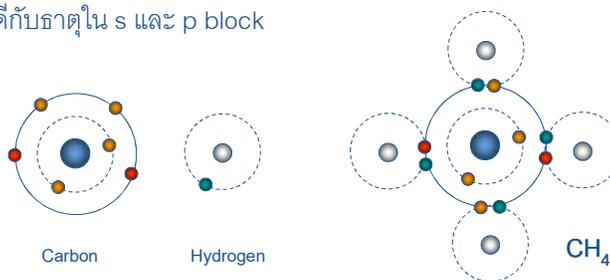
* ตามกฎออกเตต H และ He จะมีวาเลนซ์อิเล็กตรอนครบสอง

16



1. แบบจำลองของลิวอิส (Lewis Structure)

- G.N. Lewis เสนอว่า การสร้างพันธะโควาเลนต์ระหว่างอะตอมในโมเลกุลจะเป็นไปตาม **กฎออกเตต (Octet rule)** คือ “อะตอมใด ๆ มีแนวโน้มที่จะสร้างพันธะเพื่อให้ตัวมันมีวาเลนซ์อิเล็กตรอนครบแปด” เพื่อที่จะมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเหมือนแก๊สเฉื่อยในหมู่ (8A) ซึ่งทำให้ทั้งโมเลกุลมีความเสถียรมากที่สุด
 - สนใจเฉพาะวาเลนซ์อิเล็กตรอนของแต่ละอะตอม
 - ใช้ได้กับธาตุใน s และ p block



17



โครงสร้างแบบจุดอิเล็กตรอน

- การเขียนโครงสร้างลิวอิสหรือโครงสร้างแบบจุดอิเล็กตรอน (Lewis's dot structure) เป็นวิธีการเขียนเพื่อแสดงวาเลนซ์อิเล็กตรอนและการสร้างพันธะโควาเลนต์ระหว่างอะตอมในโมเลกุล
- โครงสร้างลิวอิสของอะตอม
 - ใช้จุดแทนวาเลนซ์อิเล็กตรอน

	1A(1)	2A(2)	3A(13)	4A(14)	5A(15)	6A(16)	7A(17)	8A(18)
	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
Period 2	• Li •	• Be •	• B •	• C •	• N •	• O •	• F •	• Ne •
Period 3	• Na •	• Mg •	• Al •	• Si •	• P •	• S •	• Cl •	• Ar •

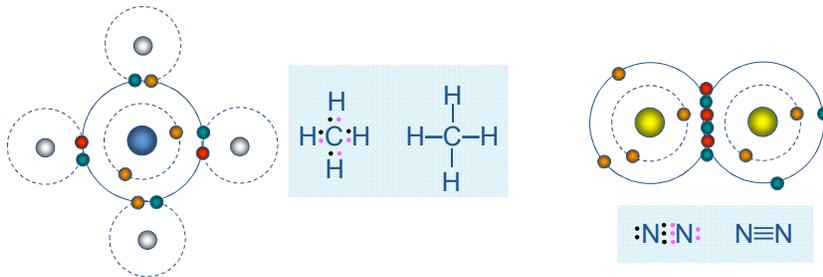
18



โครงสร้างลิวอิสของโมเลกุล

■ โครงสร้างลิวอิสของโมเลกุล

- พันธะโควาเลนต์คือการใช้อิเล็กตรอนร่วมกันของสองอะตอม
- หนึ่งพันธะประกอบด้วยสองอิเล็กตรอน (2 shared electrons)
- แต่ละพันธะแทนด้วยจุด 2 จุด (:) หรือ หนึ่งเส้น (—)
 - ◆ อิเล็กตรอนที่ใช้ในการสร้างพันธะ เรียกว่า bonding electron
 - ◆ อิเล็กตรอนที่ไม่เกี่ยวข้องกับการสร้างพันธะเรียกว่า non-bonding electron



19



การเขียนโครงสร้างลิวอิส

1. กำหนดอะตอมกลาง(ต้องการ valence electron หลายตัว) และการจัดเรียงอะตอมในโมเลกุล
2. นับจำนวนเวเลนซ์อิเล็กตรอนของทุกอะตอมในโมเลกุล
 - ไอออนลบ: เพิ่มจำนวนอิเล็กตรอนเท่ากับจำนวนประจุลบของไอออน
 - ไอออนบวก: ลบจำนวนอิเล็กตรอนเท่ากับจำนวนประจุบวกของไอออน
3. เชื่อมอะตอมด้วยพันธะเดี่ยว(ระหว่างอะตอมกลางกับอะตอมปลาย) โดยใช้ 2 อิเล็กตรอนในการสร้างพันธะเดี่ยวแต่ละพันธะ
4. เติมวาเลนซ์อิเล็กตรอนให้กับอะตอมปลายให้ครบ 8 (ยกเว้น H เท่ากับ 2)
5. เติมอิเล็กตรอนที่เหลือให้กับอะตอมกลาง (อาจมากกว่า 8)
6. ถ้าจำนวนวาเลนซ์อิเล็กตรอนที่อะตอมกลางไม่ครบ 8 ให้นำอิเล็กตรอนที่ไม่ร่วมพันธะ (unshared pair electron) ของอะตอมรอบ ๆ มาสร้างพันธะคู่หรือพันธะสาม
7. จำนวนวาเลนซ์อิเล็กตรอนรวมต้องเท่ากับที่ได้จากข้อ 1.

20



ตัวอย่าง โครงสร้างลิวอิสของ NF_3

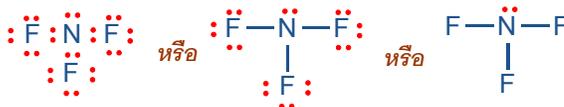
1. อะตอมกลางคือ N
2. จำนวนเวเลนซ์อิเล็กตรอน = $5 + (7 \times 3) = 26$ อิเล็กตรอน
(จำนวนเวเลนซ์อิเล็กตรอนของ N = 5 F = 7)
3. เขียนพันธะเดี่ยวระหว่างอะตอมกลางกับอะตอมปลาย



4. เขียนอิเล็กตรอนของอะตอมปลายให้ครบ 8



5. เต็มอิเล็กตรอนที่เหลือให้กับอะตอมกลาง ($26 - 24 = 2$ อิเล็กตรอน)



21



ตัวอย่าง โครงสร้างลิวอิสของ HCN

1. อะตอมกลางคือ C
2. จำนวนเวเลนซ์อิเล็กตรอนของ HCN $1 + 4 + 5 = 10$ อิเล็กตรอน
3. เขียนพันธะเดี่ยวระหว่างอะตอมกลางกับอะตอมที่มีพันธะ



4. เขียนอิเล็กตรอนของอะตอมปลาย ให้ครบ 8 (หรือ 2)



5. เต็มอิเล็กตรอนที่เหลือให้กับอะตอมกลาง ($10 - 10 = 0$)

ยังไม่เป็นไปตามกฎออกเตต

6. นำอิเล็กตรอนที่ไม่ร่วมพันธะของอะตอมรอบๆ (N) มาสร้างพันธะคู่หรือพันธะสาม จนอะตอมกลางมีอิเล็กตรอนครบแปด



22



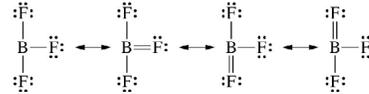
ข้อยกเว้นของกฎออกเตต

1. โมเลกุลที่มีอิเล็กตรอนเป็นเลขคี่ เช่น

- ClO_2 มีอิเล็กตรอนรวม เท่ากับ 19
- NO มีอิเล็กตรอนรวม เท่ากับ 11
- NO_2 มีอิเล็กตรอนรวม เท่ากับ 17

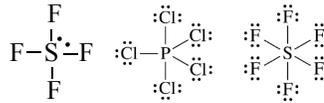
2. โมเลกุลที่อะตอมกลางมีอิเล็กตรอนน้อยกว่า 8

- BF_3 B มีอิเล็กตรอนเท่ากับ 6
- BeH_2 Be มีอิเล็กตรอนเท่ากับ 6



3. โมเลกุลที่อะตอมกลางมีอิเล็กตรอนมากกว่า 8

- PCl_5 มีอิเล็กตรอน เท่ากับ 10
- XeF_4 มีอิเล็กตรอน เท่ากับ 12
- SF_4 มีอิเล็กตรอน เท่ากับ 10



23



ประจุฟอร์มัล (Formal charge)

ประจุฟอร์มัล เป็นความแตกต่างระหว่างจำนวนเวเลนซ์อิเล็กตรอนของอะตอมเดียวกับของอะตอมในโครงสร้างลิวอิส เป็นการทํานายการสภาวะตัวของโมเลกุลอย่างคร่าว ๆ

การคำนวณประจุฟอร์มัลของอะตอม

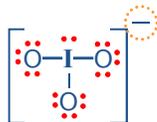
$$\text{formal charge} = V_e - N_e - \frac{1}{2} B_e$$

- V เวเลนซ์อิเล็กตรอนของอะตอมเดี่ยว
- N เวเลนซ์อิเล็กตรอนที่ไม่ได้สร้างพันธะ
- B เวเลนซ์อิเล็กตรอนทั้งหมดที่สร้างพันธะรอบอะตอมนั้น

24



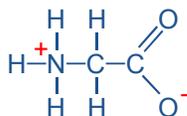
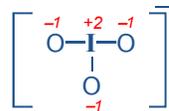
ตัวอย่าง จงหาประจุฟอร์มัลของแต่ละอะตอม



• $I = 7 - 2 - \frac{1}{2}(6) = +2$

• $O = 6 - 6 - \frac{1}{2}(2) = -1$

ประจุรวม = $+2 - 1 - 1 - 1 = -1$



วิธีลัด ดูจำนวนพันธะเปรียบเทียบกับจำนวนพันธะที่ควรจะมีของแต่ละอะตอม เช่น N มีวาเลนซ์ 5 ควรมีพันธะ 3 พันธะ ถ้ามีเกินจะเป็นบวก ถ้ามีไม่ครบจะเป็นลบ

25



เรโซแนนซ์ (Resonance)

ในบางโมเลกุลหรือไอออน สามารถเขียนแบบจำลองของลิวอิสได้มากกว่า 1 แบบ เช่น CO_2 และ SO_2



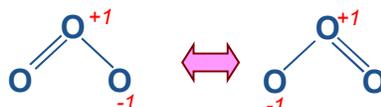
เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า **ปรากฏการณ์เรโซแนนซ์** โดยต้องมีการจัดเรียงลำดับของอะตอมเหมือนกันเสมอ ต่างกันแต่เพียงการกระจายอิเล็กตรอนในพันธะ

26



เรโซแนนซ์ (Resonance)

โครงสร้างลิวอิสของ O_3



จากการทดลองพบว่า ความยาวพันธะระหว่าง O ทั้งสองเท่ากัน แสดงว่าโมเลกุล O_3 ไม่เกิดพันธะทั้ง 2 แบบ แต่เกิดโครงสร้างที่เรียกว่า โครงสร้างเรโซแนนซ์ (Resonance structure)



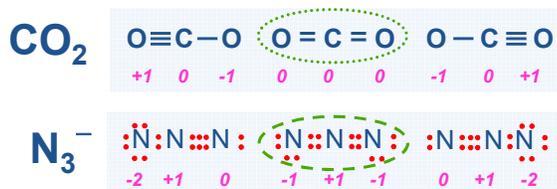
27



โครงสร้าง Lewis ที่เป็นไปได้

หลักในการพิจารณาว่าโครงสร้างใดเป็นโครงสร้างที่เป็นไปได้มากที่สุด มีหลักการดังนี้

1. เป็นไปตามกฎออกเตตมากที่สุด
2. โครงสร้างที่มีประจุฟอร์มัลต่ำที่สุด
3. อะตอมที่มีค่า EN สูงควรมีประจุฟอร์มัลเป็นลบ
4. อะตอมชนิดเดียวกันไม่ควรจะมีประจุฟอร์มัลตรงข้ามกัน



28



ทฤษฎีการผลักกลุ่มอิเล็กตรอนในวงเวเลนซ์

Valence Shell Electron Pair Repulsion (VSEPR) คือทฤษฎีที่ใช้ทำนายรูปร่างของโมเลกุลหรือไอออนที่ยึดกันด้วยพันธะโคเวเลนต์ โดยโครงสร้างของโมเลกุลจะขึ้นอยู่กับจำนวนกลุ่มอิเล็กตรอนที่ใช้สร้างพันธะและอิเล็กตรอนโดดเดี่ยว

- พิจารณาเฉพาะวาเลนซ์อิเล็กตรอนเท่านั้น
- แบ่งอิเล็กตรอนออกเป็นกลุ่มต่าง ๆ (คู่อิเล็กตรอน; electron pair)
 - ◆ อิเล็กตรอนสร้างพันธะ (2, 4, 6 อิเล็กตรอน ตามชนิดของพันธะ คือ พันธะเดี่ยว, คู่, สาม)
 - ◆ อิเล็กตรอนคูโดดเดี่ยว (2 อิเล็กตรอน)
 - ◆ อิเล็กตรอนโดดเดี่ยว (1 อิเล็กตรอน)
- กลุ่มอิเล็กตรอนจะจัดตัวรอบอะตอมกลาง ให้ห่างกันมากที่สุด เพื่อให้ผลักกันน้อยที่สุด และเกิดความเสถียรมากที่สุด

ไม่จำเป็นต้องมี 2 อิเล็กตรอน

29



การผลักกันของกลุ่มอิเล็กตรอน

- พันธะแต่ละพันธะ (พันธะเดี่ยว พันธะคู่ หรือ พันธะสาม) นับเป็นอิเล็กตรอนสร้างพันธะกลุ่มเดียว ดังนั้นแต่ละกลุ่มอาจมีจำนวนอิเล็กตรอนแตกต่างกัน
- การผลักกันกันของกลุ่มอิเล็กตรอนขึ้นกับขนาดของกลุ่มอิเล็กตรอน (ถ้ากลุ่มอิเล็กตรอนมีขนาดใหญ่ จะต้องการที่อยู่มากจึงสามารถผลักกลุ่มอิเล็กตรอนอื่นออกไปได้ดี)
- ขนาดของกลุ่มอิเล็กตรอน

คูโดดเดี่ยว > พันธะสาม > พันธะคู่ > พันธะเดี่ยว > อิเล็กตรอนเดี่ยว
- ขนาดของกลุ่มอิเล็กตรอนสร้างพันธะจะลดลงถ้า EN ของอะตอมปลายเพิ่มขึ้น (การผลักจะลดลง)

30



การจัดตำแหน่งของกลุ่มอิเล็กตรอน(m+n)

- กลุ่มอิเล็กตรอนอาจเป็นอิเล็กตรอนสร้างพันธะหรือไม่สร้างพันธะก็ได้

Number of Electron Pairs	Shape	Example	Angle
2	เส้นตรง Linear	<chem>BeCl2</chem>	180°
3	สามเหลี่ยมแบนราบ Planar triangular	<chem>BCl3</chem>	120°
4	ทรงสี่หน้า Tetrahedral (A tetrahedron is pyramid shaped, it has four triangular faces and four corners.)	<chem>CH4</chem>	109.5°
5	ปิระมิดคู่ฐานสามเหลี่ยม Trigonal bipyramidal (This figure consists of two three-sided pyramids joined by sharing a common face—the triangular plane through the center.)	<chem>PCl5</chem>	90, 120°
6	ทรงแปดหน้า Octahedral (An octahedron is an eight-sided figure with six corners. It consist of two square pyramids that share a common square base.)	<chem>SF6</chem>	90°

Copyright 2000 John Wiley and Sons, Inc.

31



การทำนายรูปร่างโมเลกุลโดย VSEPR

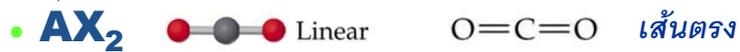
- เขียนสูตรโครงสร้างลิวอิส
- เขียนสูตร AX_mE_n
 - A แทนอะตอมกลาง
 - X แทนพันธะรอบอะตอมกลาง
โดย m คือ จำนวนกลุ่มอิเล็กตรอนที่สร้างพันธะ
 - E แทนกลุ่มอิเล็กตรอนรอบอะตอมกลางที่ไม่ได้สร้างพันธะ
โดย n คือ จำนวนกลุ่มอิเล็กตรอนที่ไม่ได้สร้างพันธะ
- ทำนายการจัดเรียงตำแหน่งของกลุ่มอิเล็กตรอน (m+n)
- พิจารณาตำแหน่งของคู่อิเล็กตรอนโดดเดี่ยว (ต้องการพื้นที่มากที่สุด) หรือ อิเล็กตรอนโดดเดี่ยว (ต้องการพื้นที่น้อยที่สุด)
- ทำนายรูปร่างโมเลกุลโดยดูจากการจัดตำแหน่งของพันธะ

32

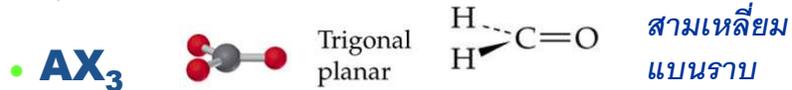


รูปร่างของโมเลกุล

- 2 กลุ่มอิเล็กตรอน ($n+m=2$)



- 3 กลุ่มอิเล็กตรอน ($n+m=3$)

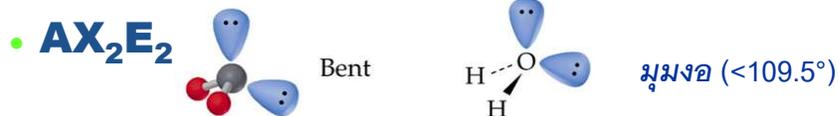
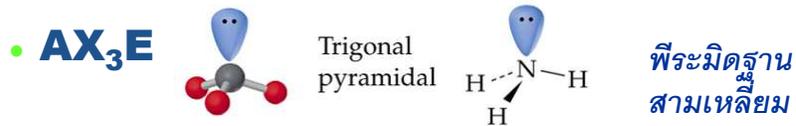


33



รูปร่างของโมเลกุล

- 4 กลุ่มอิเล็กตรอน ($n+m=4$)

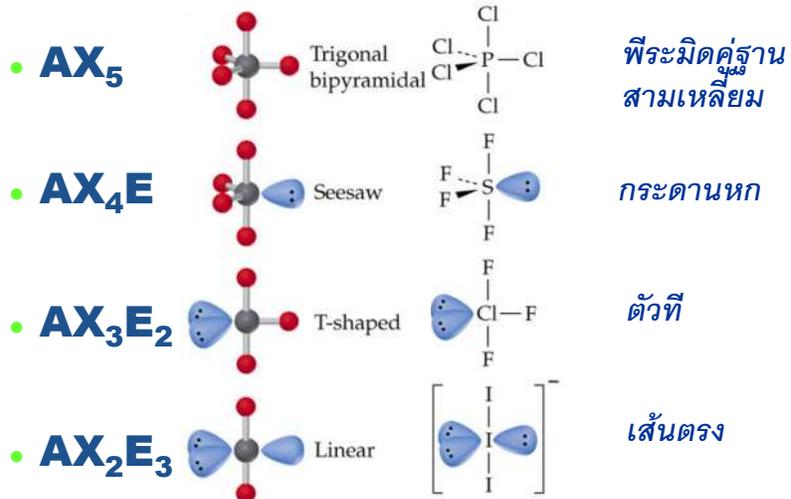


34



รูปร่างของโมเลกุล

■ 5 กลุ่มอิเล็กตรอน ($n+m=5$)

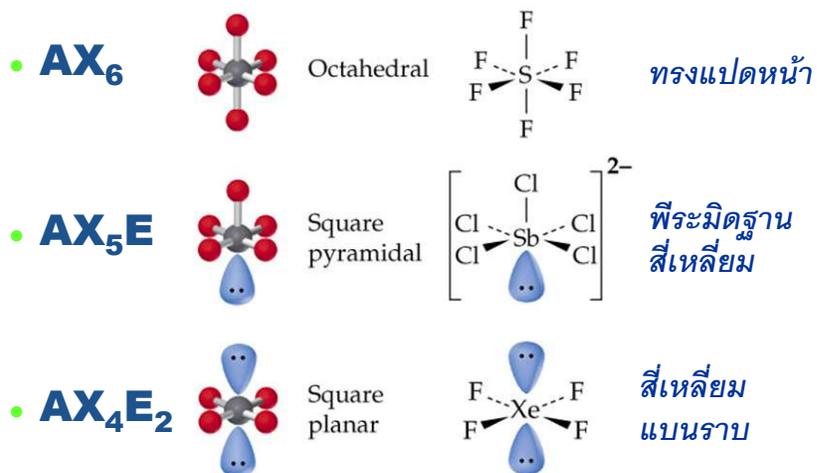


35



รูปร่างของโมเลกุล

■ 6 กลุ่มอิเล็กตรอน ($n+m=6$)



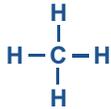
36



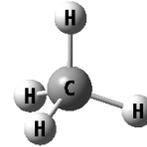
ตัวอย่างการทำนายรูปร่างโมเลกุล

สูตรลิวอิส สูตร AX_mE_n ตำแหน่งกลุ่มอิเล็กตรอน รูปร่างโมเลกุล

▪ CH_4



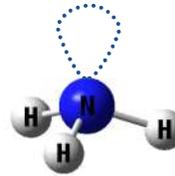
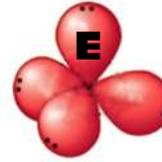
AX_4E_0



▪ NH_3



AX_3E_1

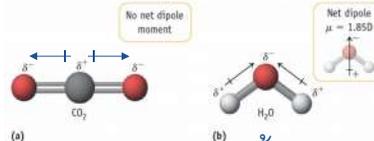


37

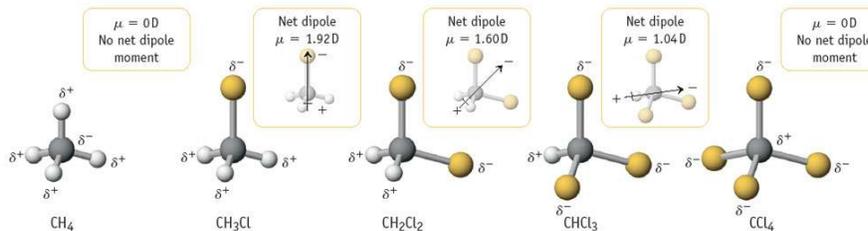


สภาพขั้วของโมเลกุล (Polarity of Molecule)

สภาพขั้วของโมเลกุลคือสภาพขั้วสุทธิ(net dipole)ของพันธะทุกพันธะในโมเลกุล



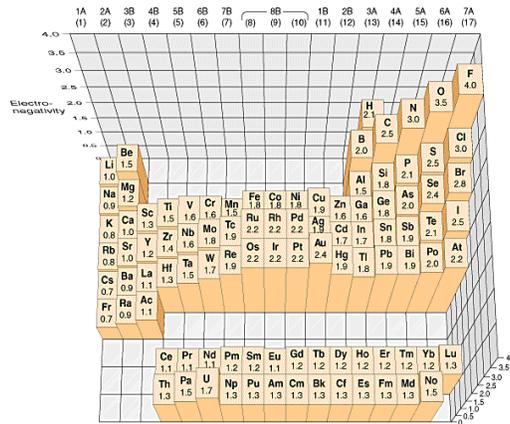
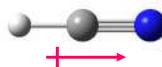
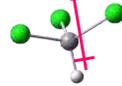
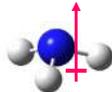
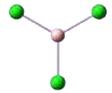
▪ สภาพขั้วของโมเลกุลหาได้โดยการรวมสภาพขั้วของพันธะทุกพันธะแบบเวกเตอร์



© 2006 Brooks/Cole - Thomson



ตัวอย่างสภาพขั้วของโมเลกุล



43



2. ทฤษฎีโมเลกุลออร์บิทัล (MO Theory)

ทฤษฎีโมเลกุลออร์บิทัล (Molecular Orbital Theory)

อธิบายการเกิดพันธะโคเวเลนต์โดยใช้ออร์บิทัลของโมเลกุล



- ออร์บิทัลของโมเลกุล (MO) คือที่อยู่ของอิเล็กตรอนในโมเลกุลเกิดจากการรวมออร์บิทัลของอะตอม (AO) ตามวิธีผลรวมเชิงเส้นตรง (Linear Combination of Atomic Orbital, LCAO)
- จำนวน MO ที่เกิดขึ้นเท่ากับจำนวน AO ทั้งหมด

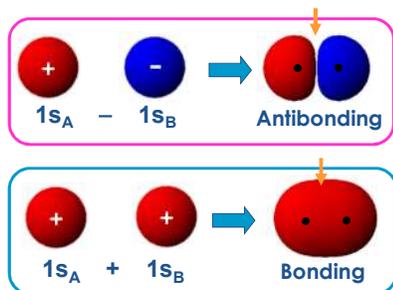
44



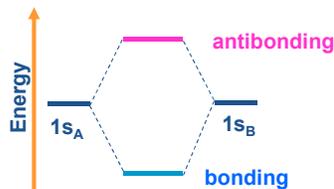
การสร้างโมเลกูลาร์ออร์บิทัล

ออร์บิทัลของโมเลกุลเกิดจากการซ้อนเหลื่อม (overlap) ของ AO

- **แบบเสริม (Bonding):** เป็นการรวม AO ด้านที่มีเครื่องหมาย(สี)เหมือนกัน ขนาดออร์บิทัลในแนวเชื่อมอะตอมเพิ่มขึ้น เสถียรมากขึ้น
- **แบบทำลาย (Antibonding):** เป็นการรวม AO ด้านที่มีเครื่องหมาย(สี)ต่างกัน ขนาดออร์บิทัลในแนวเชื่อมอะตอมลดลง เสถียรน้อยลง (พลังงานเพิ่ม)



แผนผังระดับพลังงานของโมเลกูลาร์ออร์บิทัล (Molecular Orbital Diagram) คือแผนผังที่แสดงระดับพลังงานของ MO เทียบกับ AO



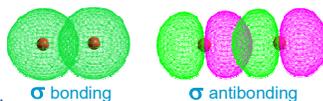
45



ชนิดของโมเลกูลาร์ออร์บิทัล

ชนิดของ MO ขึ้นกับรูปแบบการรวมตัวของ AO

- **sigma bond (σ, σ^*):** การซ้อนเหลื่อมกันแบบ 1-lobe ของ AOs (head-on overlap)



- **pi-bond (π, π^*):** การซ้อนเหลื่อมกันแบบ 2-lobe ของ AOs (side-on overlap)



- **delta-bond (δ, δ^*):** การซ้อนเหลื่อมกันแบบ 4-lobe ของ AOs



48

พลังงานและการซ้อนเหลื่อมของ AO's

▪ Sigma bonding

S + S

p_x + p_x

▪ Pi bonding

p_y + p_y

52

Molecular Orbital Diagram

E-configuration: $(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_x})^2(\pi_{2p})^4(\pi_{2p}^*)^4(\sigma_{2p_x}^*)^2$

53



การบรรจุอิเล็กตรอนใน MOs

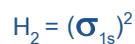
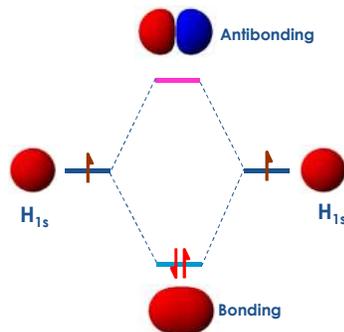
1. สนใจเฉพาะเวเลนซ์อิเล็กตรอน
2. แต่ละ MO มีอิเล็กตรอนได้ไม่เกิน 2 ตัวและต้องมีสปินต่างกัน
3. จัดอิเล็กตรอนใส่ใน MO ที่มีพลังงานต่ำที่สุดก่อน
4. ถ้า MO มีพลังงานเท่ากันให้จัดตามกฎของฮุนด์
5. จำนวนอิเล็กตรอนใน MO เท่ากับผลรวมจำนวนอิเล็กตรอนที่มาจากอะตอมที่สร้างพันธะ
6. การเขียนโครงแบบอิเล็กตรอนทำเช่นเดียวกับของอะตอมแต่เปลี่ยนชนิดของออร์บิทัลเป็นแบบ σ , π , δ , σ^* , π^* , δ^*

54



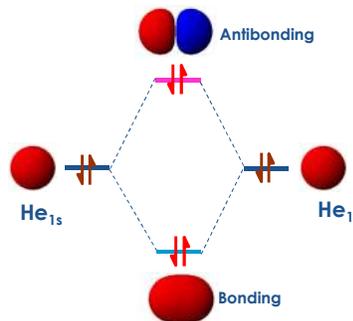
การบรรจุอิเล็กตรอนใน MOs

▪ H₂ molecule



Bond energy = 431 kJ/mol (จาก 2 อิเล็กตรอน)

▪ He₂ molecule

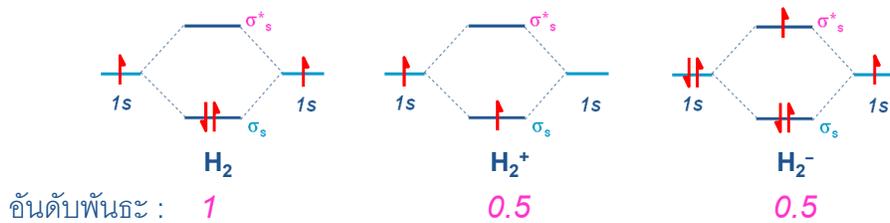


55



อันดับพันธะ(Bond Order)

- อันดับพันธะคือการทำนายความแข็งแรงของพันธะโควาเลนต์ หรือความเสถียรของโมเลกุลโดยดูจากจำนวนอิเล็กตรอนใน BMO และ AMO
 - อันดับพันธะ = $\frac{1}{2}$ (อิเล็กตรอนใน BMO - อิเล็กตรอนใน AMO)
 - โมเลกุลที่มีอันดับพันธะสูงจะมีความเสถียรมาก
- ตัวอย่าง

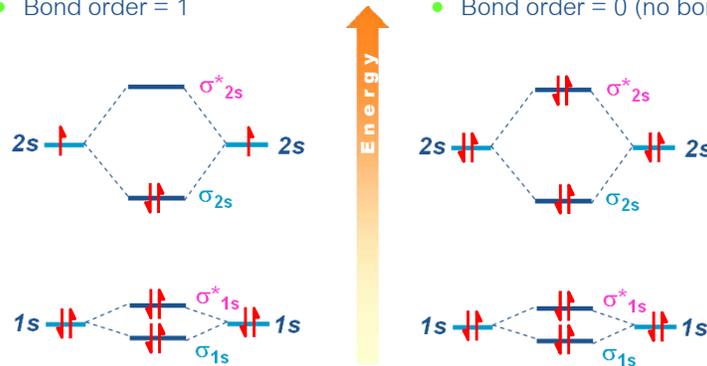


56



MO Diagram of Li_2 & Be_2

- Li_2 (2 x 3 electrons)
 - $\text{Li} = 1s^2 2s^1$
 - Bond order = 1
- Be_2 (2 x 4 electrons)
 - $\text{Be} = 1s^2 2s^2$
 - Bond order = 0 (no bond)



57

MO Diagram of N₂ & O₂

■ N₂ (คิดเฉพาะ valence electrons)

- N = 1s² 2s² 2p³
- อันดับพันธะ = 3
- มีการสลับที่ของออร์บิทัล σ_p และ π_p
- เป็นข้อยกเว้น มี MO คล้าย B₂ และ C₂

■ O₂ (คิดเฉพาะ valence electrons)

- O = 1s² 2s² 2p⁴
- อันดับพันธะ = 2
- มีลำดับของ MO แบบปกติ

MO of N₂ (σ_{2s})²(σ_{2s}^{*})²(π_{2p})⁴(σ_{2px})²

MO of O₂ (σ_{2s})²(σ_{2s}^{*})²(σ_{2px})²(π_{2p})⁴(π_{2p}^{*})²

58

สมบัติทางแม่เหล็กของโมเลกุล

- สารไดอะแมกเนติก(Diamagnetic) สารที่มีจำนวนอิเล็กตรอนสปินขึ้นและสปินลงเท่ากันสนามแม่เหล็ก ที่กระทำต่อโมเลกุลเป็นศูนย์
- สารพาราแมกเนติก(Paramagnetic) สารที่มีอิเล็กตรอนเดี่ยว ทำให้มีแรงดึงดูดกับสนามแม่เหล็กที่กระทำ

	With 2s-2p mixing			Without 2s-2p		
	B ₂	C ₂	N ₂	O ₂	F ₂	Ne ₂
σ _{2p}	□	□	□	□	□	↑↓
π _{2p}	□□	□□	□□	↑↑	↑↓	↑↓
σ _{2p}	□	□	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
π _{2p}	↑↑	↑↓	↑↓	↑	↑↓	↑↓
σ _{2s}	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
σ _{2s}	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
Bond order	1	2	3	2	1	0
Magnetic properties	Paramagnetic	Diamagnetic	Diamagnetic	Paramagnetic	Diamagnetic	—

ออกซิเจนเหลวผ่านขั้วแม่เหล็ก

59



3. ทฤษฎีพันธะวาเลนซ์ (Valence Bond Theory)

ทฤษฎีพันธะวาเลนซ์ (VB) คือทฤษฎีที่ใช้อธิบายการเกิดพันธะโควาเลนต์ในอะตอมโดยพิจารณาว่าการซ้อนเหลื่อมระหว่าง AO ของอะตอมแต่ละคู่ก่อให้เกิดพันธะโควาเลนต์ และบริเวณที่มีพันธะเคมีคือบริเวณที่มีอิเล็กตรอนหนาแน่น

- AO ที่มีอิเล็กตรอนเดี่ยวเท่านั้นที่สามารถสร้างพันธะโควาเลนต์
- เข้าใจง่ายกว่าทฤษฎี MO และสามารถอธิบาย organic molecule ได้ดีขึ้นกว่าทฤษฎีโครงสร้างของลิวดิส
- การซ้อนเหลื่อมของ AO เป็นแบบสร้างพันธะ (Bonding) เท่านั้น (พันธะแบบ σ, π, δ)
- ไม่ใช้ออร์บิทัลที่มีอิเล็กตรอนเต็มแล้ว (มีครบ 2 อิเล็กตรอน) ในการสร้างพันธะ

60



การเกิดพันธะในทฤษฎี VB

การเกิดพันธะเนื่องจากออร์บิทัลที่มีอิเล็กตรอนเดี่ยว

- พิจารณาการจัดเรียงอิเล็กตรอนในอะตอม

- | | | | | | | |
|-------|----|----|-----------------|-----------------|-----------------|--|
| | 1s | 2s | 2p _x | 2p _y | 2p _z | |
| • H = | ↑ | — | — | — | — | มีอิเล็กตรอนเดี่ยว 1 AO จะเกิด 1 พันธะ |
| • N = | ↑↑ | ↑↑ | ↑ | ↑ | ↑ | มีอิเล็กตรอนเดี่ยว 3 AO จะเกิด 3 พันธะ |
| • F = | ↑↑ | ↑↑ | ↑↑ | ↑ | ↑ | มีอิเล็กตรอนเดี่ยว 1 AO จะเกิด 1 พันธะ |
| • C = | ↑↑ | ↑↑ | ↑ | ↑ | — | มีอิเล็กตรอนเดี่ยว 2 AO จะเกิดแค่ 2 พันธะ? |

- พันธะโควาเลนต์จากการซ้อนเหลื่อมของ AO ที่มีอิเล็กตรอนเดี่ยว

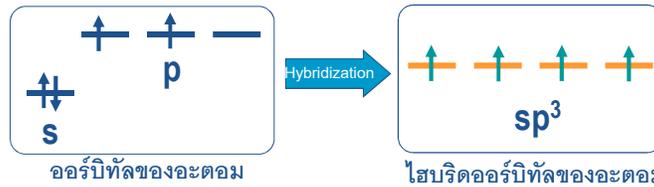


61



ไฮบริดเซชัน (Hybridization)

- กระบวนการสร้างไฮบริดออร์บิทัล คือ การผสมอะตอมิกออร์บิทัลในอะตอมเพื่อสร้างออร์บิทัลชุดใหม่ที่มีรูปร่างและระดับพลังงานเท่ากัน เพื่อให้สามารถอธิบายการสร้างพันธะได้ดีขึ้น
 - ไฮบริดเซชันจะเกิดได้ก็ต่อเมื่อระดับพลังงานของ AO มีค่าใกล้เคียงกัน
 - ออร์บิทัลใหม่ เรียกว่า ไฮบริดออร์บิทัล (Hybrid orbital)
 - ♦ มีรูปร่างและระดับพลังงานเท่ากันแต่มีทิศทางแตกต่างกัน
 - จำนวนไฮบริดออร์บิทัล = อะตอมิกออร์บิทัลเดิม



64



ชนิดของไฮบริดออร์บิทัล

- ชนิดไฮบริดออร์บิทัลขึ้นกับชนิดและจำนวนของ AO ที่มาผสมกัน
 - sp มี 2 ออร์บิทัล (Linear)
 - sp^2 มี 3 ออร์บิทัล (Trigonal planar)
 - sp^3 มี 4 ออร์บิทัล (Tetrahedral)
 - sp^3d มี 5 ออร์บิทัล (Trigonal bipyramidal)
 - sp^3d^2 มี 6 ออร์บิทัล (Octahedral)
- จำนวนพันธะที่อะตอมมีได้เท่ากับจำนวน AO ทั้งหมดที่มีอิเล็กตรอนเดี่ยว (ทั้งออร์บิทัลปกติและไฮบริดออร์บิทัล)
- ไฮบริดออร์บิทัล (sp, sp^2, \dots) สามารถเกิดพันธะซิกมาเท่านั้น ในขณะที่ออร์บิทัลปกติ ($s, p, d \dots$) สามารถเกิดพันธะซิกมา ไพ เดลต้า ...



รูปร่างของไฮบริดออร์บิทัลจะต่างจาก p ออร์บิทัล

65

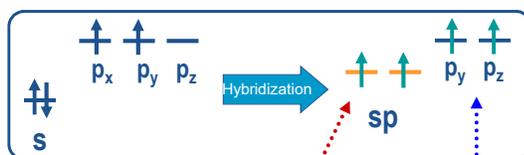


sp ไฮบริดออร์บิทัล

sp-Hybridization คือการผสมระหว่าง

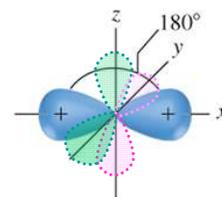
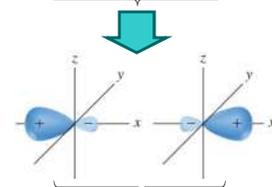
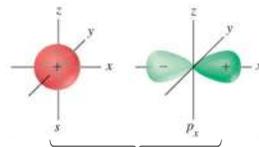
s-orbital และ p-orbital

- ได้ sp-hybrid orbital 2 ออร์บิทัล
จัดเรียงกันเป็นเส้นตรง
- p-orbital ที่เหลืออาจเกิดพันธะ π
1 หรือ 2 พันธะ



เกิด 2 σ -bond

เกิด 2 π -bond



66

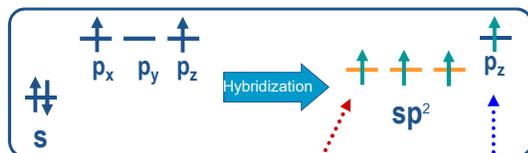


sp² ไฮบริดออร์บิทัล

sp²-Hybridization คือการผสมระหว่าง

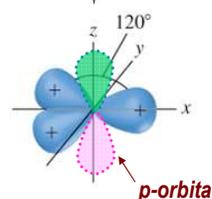
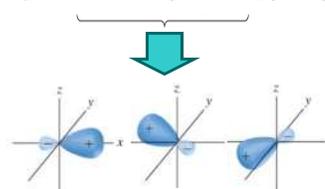
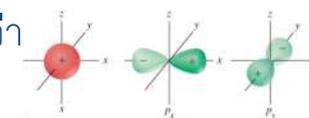
s-orbital และ 2 p-orbitals

- ได้ sp²-hybrid orbital รวม 3 ออร์บิทัล
จัดเรียงกันเป็นแบบสามเหลี่ยมระนาบ
- p-orbital ที่เหลืออาจเกิดพันธะ π



เกิด 3 σ -bond

เกิด 1 π -bond



p-orbital

67

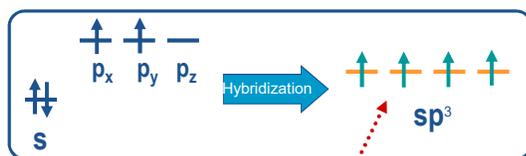


sp³ ไฮบริดออร์บิทัล

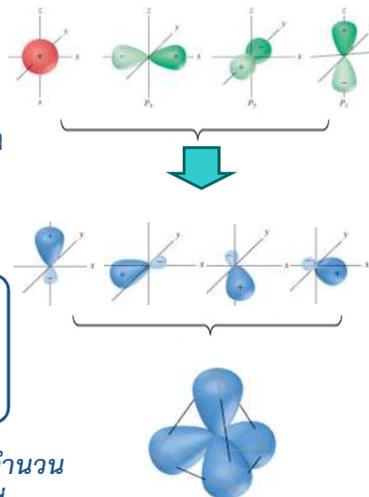
sp³-Hybridization เกิดจาก

s-orbital และ 3 p-orbitals

- ได้ sp³-hybrid orbital รวม 4 ออร์บิทัล จัดเรียงกันเป็นแบบทรงสี่หน้า
- ไม่มี p orbital เหลือให้สร้างพันธะ π



เกิด 4 σ-bond (หรือตามจำนวนออร์บิทัลที่มีอิเล็กตรอนเดี่ยว)



68

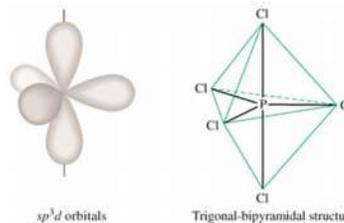


sp³d และ sp³d² ไฮบริดออร์บิทัล

ธาตุในคาบที่ 3 ขึ้นไป อาจใช้ d ออร์บิทัลในการไฮบริดเพราะระดับพลังงานไม่แตกต่างจาก p มากนัก

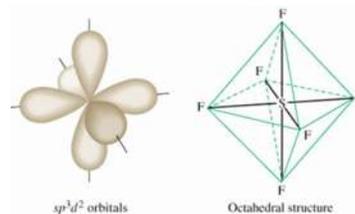
▪ sp³d Hybridization

- 5 sp³d hybrid orbitals
- จัดเรียงเป็นพีระมิดคู่ฐานสามเหลี่ยม



▪ sp³d² Hybridization

- 6 sp³d² hybrid orbitals
- จัดเรียงเป็นทรงแปดหน้า

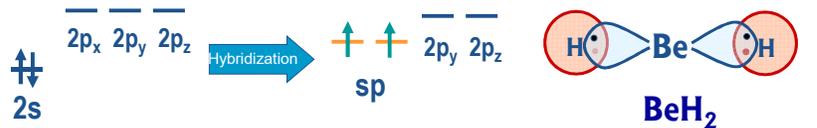


69

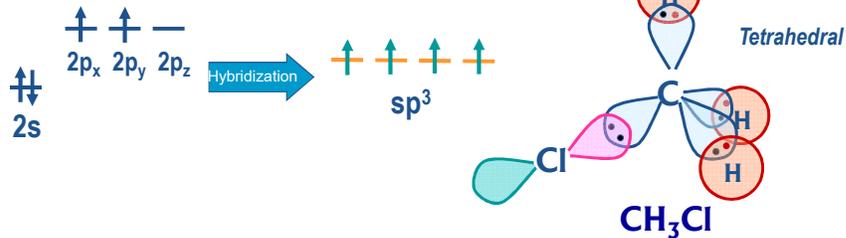


ตัวอย่างการสร้างพันธะโดยพันธะไฮบริด

Be ($1s^2 2s^2$)



C ($1s^2 2s^2 2p^2$)

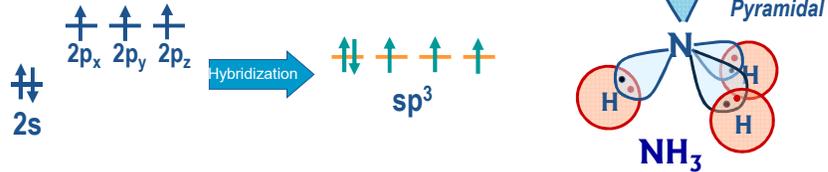


70

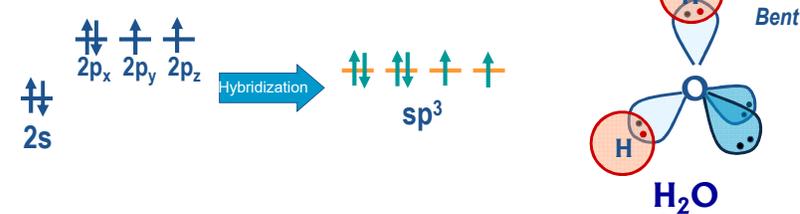


ตัวอย่างการสร้างพันธะโดยพันธะไฮบริด

N ($1s^2 2s^2 2p^3$)



O ($1s^2 2s^2 2p^2$)

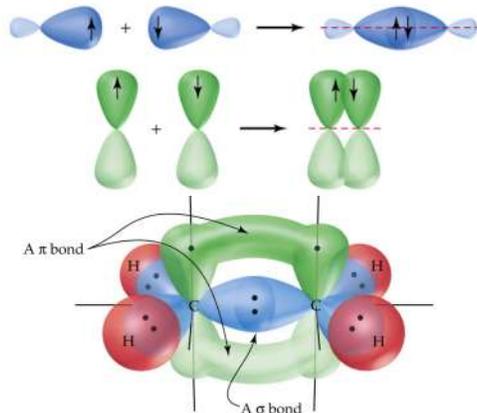


71



พันธะคู่ (Double Bond)

- พันธะคู่ ประกอบด้วย
 - พันธะ sigma (σ) จาก hybrid orbital
 - พันธะ pi (π) จาก p-orbital

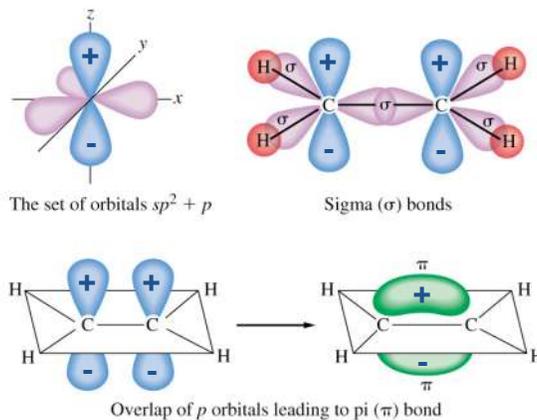


72



พันธะคู่ใน $H_2C=CH_2$

- พันธะคู่ใน $H_2C=CH_2$ ประกอบด้วย
 - พันธะ sigma จาก sp-orbital ของคาร์บอน
 - พันธะ pi จาก p-orbital ของคาร์บอน

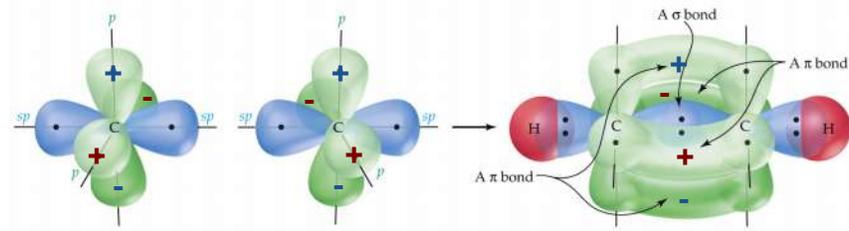


73



พันธะสาม (Triple Bond)

- พันธะคู่ ประกอบด้วย
 - พันธะ sigma (σ) จาก hybrid orbital หรือ p-orbital
 - พันธะ pi (π) 2 พันธะ จาก 2 p-orbital
 - ♦ $\text{N}\equiv\text{N}$ (3 พันธะเกิดจาก p_x, p_y, p_z)
 - ♦ $\text{HC}\equiv\text{CH}$ (3 พันธะเกิดจาก sp, p_x, p_y)



74



พันธะโลหะและแบบจำลองทะเลอิเล็กตรอน

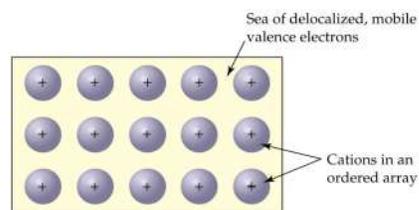
โลหะมีจุดหลอมเหลวสูง นำไฟฟ้าและความร้อนได้ดี รีดให้เป็นแผ่นบางได้ มีความมันวาวเมื่อขัดถูและสะท้อนแสงได้ดี

- สมบัติเหล่านี้เป็นผลจากพันธะโลหะ
- ทฤษฎีที่สามารถใช้อธิบายพันธะโลหะได้แก่ แบบจำลองทะเลอิเล็กตรอน และ ทฤษฎีแถบพลังงาน

1. แบบจำลองทะเลอิเล็กตรอน (Electron sea model)

นิวเคลียสซึ่งมีประจุบวกอยู่ที่จุดแลททิซ ส่วนวาเลนซ์อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระ

- พันธะโลหะเกิดจากแรงดึงดูดระหว่างอิเล็กตรอนอิสระและประจุบวก



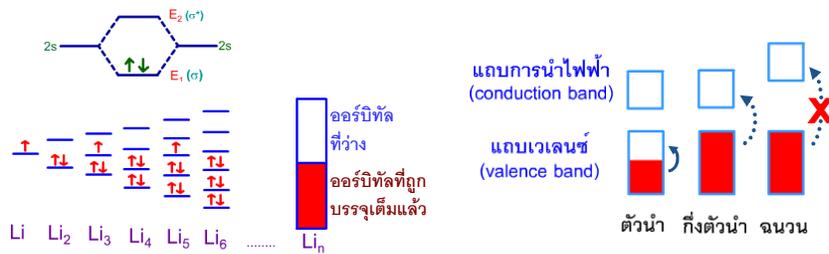
76



ทฤษฎีแถบพลังงาน (Energy band theory)

การรวม AO จะได้ออร์บิทัลโมเลกุลแบบมีพันธะ (bonding) และออร์บิทัลโมเลกุลแบบต้านพันธะ (anti-bonding)

- เมื่อมีอะตอมมากขึ้นและจำนวนออร์บิทัลโมเลกุลมากขึ้น ระดับพลังงานจะใกล้ชิดกันมากจนเหมือนเป็นแถบต่อเนื่องเรียกว่าแถบพลังงาน (energy band)
- อิเล็กตรอนอาจมีพลังงานค่าต่างๆได้ภายในแถบ หรือเคลื่อนที่ไปในบริเวณที่ออร์บิทัลในแถบเดียวกันซ้อนเหลื่อมกันเท่านั้น
- โลหะนำไฟฟ้าได้เนื่องจากอิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระในเนื้อโลหะเมื่อถูกกระตุ้นโดยผ่านแถบแถบนำไฟฟ้าหรือแถบวาเลนซ์ที่มีที่ว่างอยู่



77



แรงระหว่างโมเลกุล (Intermolecular Force)

- แรงระหว่างโมเลกุลคือแรงยึดเหนี่ยวทางไฟฟ้าระหว่างโมเลกุลหรือสารประกอบ
 - Cohesive Force แรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลชนิดเดียวกัน
 - Adhesive Force แรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลที่ต่างกัน
- ชนิดของแรงระหว่างโมเลกุล

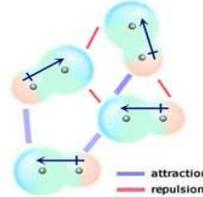
Type of Intermolecular Forces		relative strength
Ionic bonds	Ions	1000
Hydrogen bonds	Strong dipoles	100
Dipole-Dipole	Permanent dipoles	10
London	Induced dipoles	1

78



แรงแวนเดอร์วาลส์ (van de Waals Attraction)

- แรงแวนเดอร์วาลส์คือแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลแบบอ่อน อาจแบ่งออกได้เป็น
 - แรงที่เกิดจากการกระทำระหว่างโมเลกุลแบบมีขั้วซึ่งมีไดโพลแบบถาวร (permanent dipole) เรียกว่า *dipole-dipole interaction*
 - แรงที่เกิดระหว่างโมเลกุลที่มีขั้วและโมเลกุลอื่นที่ไม่มีขั้วแต่ถูกเหนี่ยวนำให้มีขั้ว เรียกว่า *dipole-induced dipole interaction*
 - แรงระหว่างโมเลกุลที่ไม่มีขั้วด้วยกัน เป็นแรงระหว่างขั้วแบบเหนี่ยวนำ (induced dipole) หรือขั้วแบบชั่วคราว (temporary fluctuation dipole) มีชื่อเรียกเฉพาะว่า *แรงลอนดอน (London Force)*



79

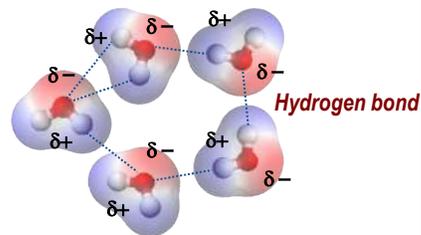


พันธะไฮโดรเจน (Hydrogen bond)

- เป็นแรงระหว่างโมเลกุลแบบมีขั้วแต่เกิดระหว่างโมเลกุลซึ่งประกอบด้วย H และ อะตอมอื่นที่มีค่า EN สูงมาก ๆ และมีขนาดเล็ก เช่น F O หรือ N ทำให้โมเลกุลมีสภาพขั้วสูงกว่าโมเลกุลปกติ แรงยึดเหนี่ยวนี้มีค่ามากกว่าแรงที่เกิดจาก dipole-dipole interaction ส่งผลให้สารที่มีพันธะไฮโดรเจนมีจุดเดือดและจุดหลอมเหลวสูงกว่าปกติ

■ Boiling Point (°C)

- | | |
|--------------------------|--------------------------|
| ● H ₂ O 100.0 | ● HF 19.5 |
| ● NH ₃ -33.3 | ● H ₂ S -60.7 |
| ● HCl -85.1 | ● CH ₄ -161.6 |



80