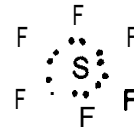
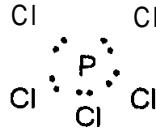
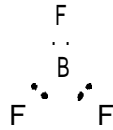


บทที่ 5

พันธะเคมี (Chemical Bond)

โดยปกติแล้วในธรรมชาติ อะตอมธาตุต่าง ๆ จะไม่อยู่ในลักษณะที่เป็นอะตอมอย่างโดดเดี่ยว แต่จะรวมกันเป็นกลุ่มอะตอมหรือเป็นโมเลกุลของสารประกอบ เช่น P_4 , S_8 , NH_3 , HCl เป็นต้น การที่อะตอมเหล่านี้รวมอยู่ด้วยกันได้อย่างเสถียรภาพนั้น เนื่องจากมีแรงชนิดหนึ่งยึดเหนี่ยวอะตอมเหล่านั้น แรงยึดเหนี่ยวดังกล่าวเราเรียกว่าพันธะเคมี (Chemical bond) ดังนั้นเมื่อต้องการให้อะตอมที่รวมกันเป็นโมเลกุลแตกออกจากกัน ก็จะต้องมีการทำลายพันธะเคมีอันนี้ สรุปแล้วเราอาจจะให้คำจำกัดความของพันธะเคมีได้ว่า “พันธะเคมี” คือแรงยึดเหนี่ยวอะตอมต่าง ๆ ให้อยู่ด้วยกันอย่างมีเสถียรภาพ เกิดเป็นโมเลกุลของสารประกอบ และถ้าต้องการทำให้โมเลกุลแตกออกเป็นอะตอมก็จะต้องให้พลังงานเข้าไปทำลายพันธะเคมีนี้

การที่อะตอมต่าง ๆ รวมกันอยู่ได้นั้น ก็เพราะว่าสภาพรวมมีความเสถียรภาพมากกว่าที่อยู่ในสภาพโดดเดี่ยว อย่างไรก็ตามอะตอมของธาตุบางธาตุ เช่น โนเบิลแก๊ส ก็สามารถจะอยู่ได้ตามลำพัง โดยไม่ต้องรวมกับอะตอมอื่น เมื่อพิจารณาโครงสร้างและการจัดเรียงอิเล็กตรอนในอะตอมของโนเบิลแก๊ส จะพบว่าอะตอมเหล่านี้มีอิเล็กตรอนวงนอกสุดครบจำนวน 8 ตัว ซึ่งเป็นการจัดอิเล็กตรอนในลักษณะที่เสถียรเป็นพิเศษ ดังนั้นอะตอมต่าง ๆ ที่เข้าทำปฏิกิริยากันก็จะพยายามเปลี่ยนแปลงและปรับปรุงจำนวนอิเล็กตรอนระดับวงนอกสุดของตัวเองโดยการรวมกับอะตอมอื่น เพื่อให้มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนวงนอกเหมือนกับโนเบิลแก๊ส คือ แบบ $ns^2 np^6$ ซึ่งมีจำนวนอิเล็กตรอนเท่ากับ 8 ตัวเป็นไปตามกฎที่เรียกว่า “กฎออกเตต” (octet rule) การปรับตัวของอะตอมเพื่อให้เป็นไปตามกฎออกเตตนั้น สามารถทำได้โดยวิธีการให้อิเล็กตรอนไปกับอะตอมอื่น การรับอิเล็กตรอนจากอะตอมอื่น และการใช้อิเล็กตรอนร่วมกันกับอะตอมอื่น โมเลกุลของสารประกอบที่อะตอมได้ปรับตัวให้เป็นไปตามกฎออกเตตนั้น โมเลกุลจะมีความเสถียรมาก อย่างไรก็ตามโมเลกุลของสารประกอบบางชนิดก็เสถียรได้โดยไม่เป็นไปตามกฎออกเตต เช่น BF_3 , PCl_5 และ SF_6 จะเห็นว่า มีจำนวนอิเล็กตรอนอยู่รอบนิวเคลียสของ B, P และ S เพียง 6 ตัว 10 ตัว และ 12 ตัว ตามลำดับ ดังแสดงในรูปต่อไปนี้



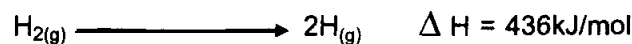
การเขียนและการอธิบายพันธะเคมีในรูปข้างบนนี้ เรียกว่าการเขียนสูตรแบบจุดของลิวอิส (Lewis symbol หรือ electron dot formula) โดยเขียนสัญลักษณ์ของธาตุล้อมด้วยจำนวนอิเล็กตรอนในวงนอกสุดโดยใช้จุด (· หรือ X) แทนอิเล็กตรอน แต่ละจุดแทน 1 อิเล็กตรอน เช่น Li·, ·Be·, ·B·, ·C· ในบางครั้งอาจแสดงประจุไฟฟ้าลงไปตามบนขวาของสัญลักษณ์ เพื่อแสดงว่าเป็น cation หรือ anion เช่น $[\text{N}^{\oplus}]^+$, $[\text{Cl}^{\ominus}]^-$ เป็นต้น การเขียนสูตรแบบจุดนี้ เหมาะสำหรับธาตุพรีเซนเตดตีฟ แต่ไม่เหมาะสำหรับพวกธาตุทรานสิชัน เพราะว่าธาตุเหล่านี้มีอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องกับการเกิดพันธะเคมีได้หลายตัว และอยู่ในระดับพลังงานหลักหลายค่า ดังนั้นจำนวนเวเลนซ์อิเล็กตรอนของธาตุทรานสิชันจึงไม่แน่นอน

พันธะเคมีที่สำคัญที่ควรทราบได้แก่

1. พันธะไอออนิก (ionic bond หรือ electrovalent bond)
2. พันธะโคเวเลนต์ (covalent bond)
3. พันธะโคออดิเนตโคเวเลนต์ (coordinate covalent bond)
4. พันธะไฮโดรเจน (hydrogen bond)
5. พันธะโลหะ (metallic bond)

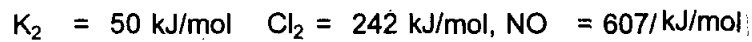
ก่อนที่จะกล่าวถึงรายละเอียดเกี่ยวกับพันธะเคมีแต่ละชนิดนั้น ควรจะได้ทราบเทอมต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับพันธะเคมี ดังนี้

1. **พลังงานสลายพันธะ (Bond dissociation energy)** คือพลังงานที่ใช้ทำให้โมเลกุลสลายเป็นอะตอมในสภาพแก๊ส มีหน่วยเป็นกิโลจูลต่อโมล (kJ/mol) ตัวอย่างเช่น การแยกสลายอะตอม H ทั้งสองของโมเลกุลไฮโดรเจนออกจากกัน จะต้องใช้พลังงาน 436 กิโลจูลต่อโมล



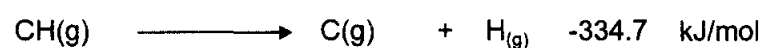
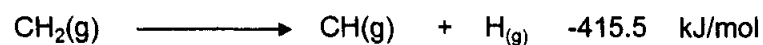
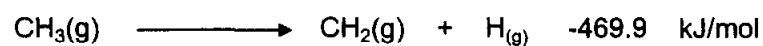
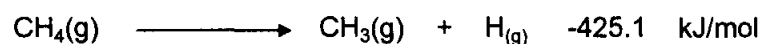
พลังงานสลายพันธะนี้จะบอกให้ทราบความแข็งแรงของพันธะ H-H ดังนั้น ยิ่งพันธะมีความแข็งแรงมากเท่าไร ยิ่งต้องการใช้พลังงานสลายพันธะมากขึ้น จากความรู้เกี่ยวกับพลังงานสลายพันธะของโมเลกุลต่าง ๆ ทำให้ทราบถึงความว่องไวหรือไม่ว่องไวของสารต่อปฏิกิริยาเคมีด้วย ทั้งนี้เพราะก่อนที่จะเกิดปฏิกิริยากัน พันธะจะถูกทำลายก่อนเป็นอะตอม แล้วจึงทำปฏิกิริยา ตัวอย่างเช่น H_2 กับ F_2 ก่อนจะทำปฏิกิริยาระหว่าง H กับ F ได้ HF โมเลกุลของฟลูออรีนมีพลังงานสลาย

พันธะเท่ากับ 154.8 กิโลจูลต่อโมล ฟลูออรีนมีความว่องไวต่อปฏิกิริยามาก ในขณะที่ไนโตรเจนค่อนข้างเฉื่อยต่อปฏิกิริยา เนื่องจากพลังงานสลายพันธะ $N\equiv N$ มีค่าสูงถึง 941.7 กิโลจูลต่อโมล

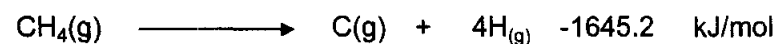


2. พลังงานพันธะเฉลี่ย (Average bond energy, E) คือค่าพลังงานที่ได้จากการเฉลี่ยค่าต่าง ๆ ของพลังงานสลายพันธะที่มีอยู่สำหรับพันธะชนิดใดชนิดหนึ่ง ตัวอย่างเช่น พลังงานพันธะเฉลี่ย (E) C-H = 411.3 kJ/mol, C-Cl = 339.0 kJ/mol เป็นต้น

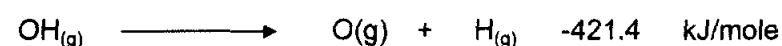
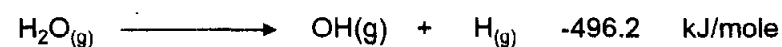
ในโมเลกุลที่มีหลายอะตอมและหลายพันธะนั้น พลังงานที่ใช้สลายพันธะแต่ละพันธะในโมเลกุลนั้นจะมีค่าไม่เท่ากัน ทั้ง ๆ ที่อะตอมระหว่างพันธะนั้นเป็นชนิดเดียวกัน ตัวอย่างเช่น มีเทน CH_4 ซึ่งมีพันธะ C-H 4 พันธะ แต่พลังงานที่ใช้สลายพันธะทั้งสี่มีค่าไม่เท่ากัน ดังได้แสดงให้เห็นแต่ละขั้นตอนต้องการพลังงานสลายพันธะต่างกันดังนี้



จะเห็นว่าถึงแม้จะเป็นพันธะ C-H เหมือนกันแต่ค่าพลังงานสลายพันธะจะแตกต่างกันเมื่อรวมพลังงานสลายพันธะทั้ง 4 ขั้น ก็จะเป็นพลังงานทั้งหมดที่ใช้ในการสลายโมเลกุลมีเทนทั้งโมเลกุลให้เป็นอะตอมอย่างสมบูรณ์



พลังงานสลายพันธะทั้งหมดมีค่าเท่ากับ 1645.2 กิโลจูลต่อโมล และเมื่อหารด้วย 4 จะได้ค่าพลังงานเฉลี่ยของพันธะ C-H มีค่าเท่ากับ 411.3 กิโลจูลต่อโมล ตัวอย่างอีกอันหนึ่งคือการหาพลังงานพันธะเฉลี่ยของ O-H ในโมเลกุลของน้ำ ซึ่งมีพันธะ O-H 2 พันธะ ซึ่งมีค่าพลังงานสลายพันธะทั้งสองดังนี้



พลังงานสลายพันธะรวมที่ใช้แยกโมเลกุลน้ำออกเป็นอะตอมออกซิเจนและไฮโดรเจนมีค่าเท่ากับ 917.6 กิโลจูลต่อโมล ดังนั้นพลังงานพันธะเฉลี่ยของ O-H ในโมเลกุลของน้ำ เท่ากับ 458.8 กิโลจูลต่อโมล

สำหรับโมเลกุลที่ประกอบด้วยอะตอม 2 อะตอม เช่น H₂, F₂, HF พลังงานสลายพันธะมีค่าเท่ากับพลังงานพันธะเฉลี่ย เนื่องจากในโมเลกุลมีเพียงพันธะเดี่ยว

ตัวอย่างของค่าพันธะเฉลี่ย (E) สำหรับพันธะชนิดต่าง ๆ มีอยู่ในตารางที่ 5.1

ตารางที่ 5.1 พลังงานพันธะเฉลี่ย (kJ/mol)

C-Cl = 339	C-C = 438
C-N = 305	C=C = 614
H-Cl = 431	C≡C = 839
C-O = 358	C=O = 745
H-O = 463	Cl-Cl = 242

3. ความยาวพันธะ (Bond lengths) คือระยะห่างระหว่างอะตอมทั้งสองที่เกิดพันธะกัน ซึ่งจะมีความเสถียรมาก หากอะตอมทั้งสองเข้าใกล้กว่านี้ จะเกิดแรงผลักระหว่างอะตอม

ตัวอย่างความยาวพันธะต่างๆ ในหน่วยพิโคเมตร (1 picometre = 10⁻¹² ม.) ในตารางที่

5.2

ตารางที่ 5.2 ความยาวพันธะ (pm)

C-C = 154	O-O = 148	N-N = 146
C=C = 134	O=O = 121	N=N = 125
C≡C = 120	H-F = 92	N-H = 101
C-O = 143	H-Cl = 128	O-H = 97
C=O = 122	H-Br = 141	C-H = 108

4. มุมของพันธะ (Bond angles) คือมุมที่เกิดจากการลากเส้นของพันธะมาติดกันที่นิวเคลียส มุมพันธะมีค่าได้ตั้งแต่ 60° ถึง 180° แต่ส่วนใหญ่่มักมีค่าประมาณ 100°

ตัวอย่าง มุมพันธะของโมเลกุลและไอออน ที่มีไฮโดรเจน ดังแสดงในตารางที่ 5.3

ตารางที่ 5.3 มุมพันธะ

CH ₄ = 109.5'	NH ₃ = 107'	H ₂ O = 105'
NH ₄ ⁺ = 109.5"	PH ₃ = 94°	H ₂ S = 92°
SiH ₄ = 109.5'	AsH ₃ = 92'	H ₂ Se = 91'

ทั้งความยาวพันธะและมุมพันธะนี้ สามารถวัดได้จากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction)

5.1 พันธะไอออนิก (Ionic bond)

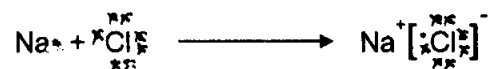
พันธะไอออนิกเป็นพันธะที่เกิดจากแรงดึงดูดของประจุบวกและประจุลบของไอออนบวกและลบ ที่เกิดจากการเคลื่อนย้ายของอิเล็กตรอนวงนอก 1 ตัว หรือมากกว่า 1 ตัว จากอะตอมหนึ่งไปยังอีกอะตอมหนึ่ง สารประกอบที่มีพันธะไอออนิกนี้เรียกว่า สารประกอบไอออนิก (ionic compound) โดยมากสารประกอบประเภทนี้มักประกอบด้วยธาตุที่มีอิเล็กโตรโพสิทีฟมาก ๆ เช่น โลหะอัลคาไลกับธาตุที่มีอิเล็กโตรเนกาตีฟสูง เช่นพวกฮาโลเจน สารประกอบพวกนี้ในสภาพเป็นของแข็งจะอยู่ในลักษณะผลึกเรียก ผลึกไอออนิก (ionic crystal) เช่น สารประกอบ NaCl

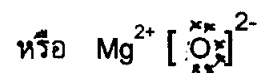
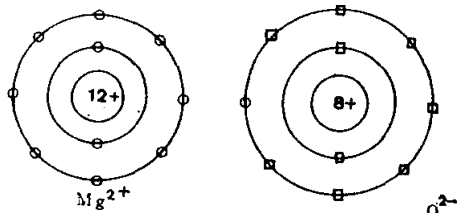
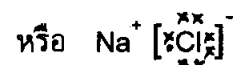
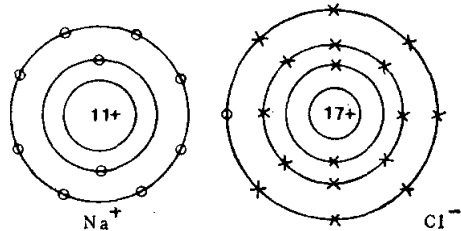
ตัวอย่างการเกิดสารประกอบไอออนิก NaCl เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างอะตอมของโซเดียม (Na) และคลอรีน (Cl) ซึ่งโครงสร้างอิเล็กโตรนิกของธาตุทั้งสองเป็นดังนี้



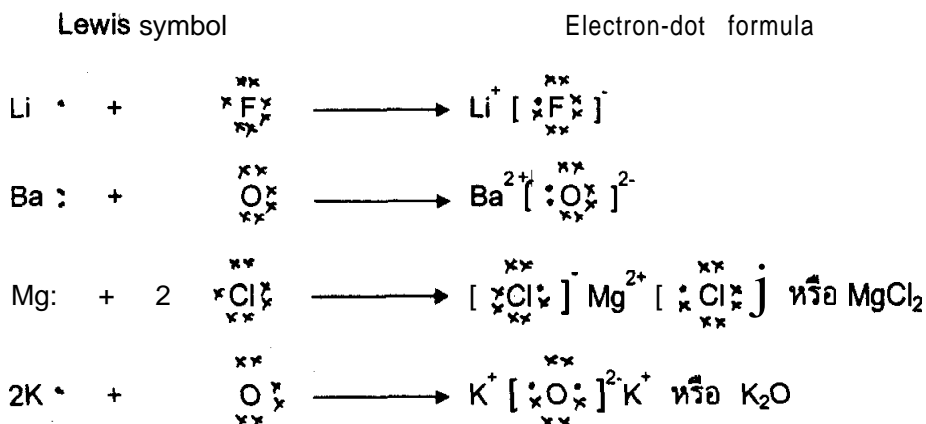
เมื่อธาตุทั้งสองมาทำปฏิกิริยากัน โซเดียมจะให้อิเล็กตรอน 1 ตัว ใน 3s subshell แล้วกลายเป็นไอออน Na⁺ ซึ่งมีโครงสร้างอิเล็กโตรนิกเหมือนกับนีออน (Ne) ซึ่งเป็นแก๊สเฉื่อย อะตอมของคลอรีนเมื่อรับอิเล็กตรอน 1 ตัวจากอะตอมของโซเดียมแล้วจะทำให้มีอิเล็กตรอนวงนอกครบ 8 ตัว และกลายเป็นไอออน Cl⁻

Na⁺ และ Cl⁻ ไอออนที่เกิดขึ้น จะดึงดูดซึ่งกันและกัน ด้วยแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิต (electrostatic attraction) และเรียกแรงยึดเหนี่ยวนี้ว่า พันธะไอออนิก





ตัวอย่างอื่น ๆ ของการเกิดสารประกอบไอออนิกที่เขียนแทนได้ด้วย Lewis structure เช่น



สมบัติทั่วไปของสารประกอบไอออนิก

1. การละลาย สารประกอบไอออนิกส่วนมากจะละลายน้ำได้ดี ไม่ละลายในตัวทำละลายที่เป็นสารอินทรีย์ (organic solvents) อื่น ๆ จากความสามารถละลายน้ำได้ดี สารประกอบพวกนี้จึงละลายน้ำและไหลลงไปสะสมในทะเลและมหาสมุทร

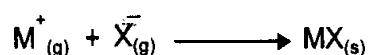
2. การนำไฟฟ้า สารประกอบไอออนิกในสภาพของแข็งมีการนำไฟฟ้าต่ำมาก แต่เมื่อละลายน้ำเป็นสารละลาย หรืออยู่ในสภาวะหลอมเหลวจะนำไฟฟ้าได้ดี ทั้งนี้เนื่องจากการแตกตัวเป็นไอออน และไอออนเหล่านี้เคลื่อนที่ได้เป็นอิสระภายใต้สนามไฟฟ้า เช่น การทำอิเล็ก

ไตรลิทิสเกล็ดชนิดต่าง ๆ แต่ในกรณีที่เป็นของแข็ง ไอออนดังกล่าวจะเกาะกันแน่นในโครงสร้างของผลึก จึงไม่สามารถเคลื่อนที่อย่างอิสระได้

3. **ความแข็ง** สารประกอบไอออนิกโดยทั่วไปเป็นของแข็ง ภายในผลึกประกอบด้วยแรงยึดเหนี่ยวระหว่างไอออนที่เกิดจากไฟฟ้าสถิตที่แข็งแรงมาก จากการทดลองโดยใช้รังสีเอกซ์ ศึกษาโครงสร้างผลึกโซเดียมคลอไรด์ พบว่ามีกลุ่มอิเล็กตรอน 2 พวก พวกหนึ่งมีอิเล็กตรอน 10 ตัว อีกพวกหนึ่งมี 18 ตัว ล้อมรอบนิวเคลียสหนึ่ง ๆ จำนวนอิเล็กตรอน 2 พวกนี้ ตรงกันกับจำนวนอิเล็กตรอนของโซเดียมไอออนและคลอไรด์ไอออน คุณสมบัติที่เกี่ยวกับความแข็งเป็นผลเนื่องมาจากการดึงดูดกันระหว่างไอออนในโครงสร้างของผลึก

4. **จุดเดือดและจุดหลอมเหลว** สารประกอบไอออนิกมีแนวโน้มที่มีจุดหลอมเหลวและจุดเดือดสูง ทั้งนี้เนื่องจากมีพันธะไอออนิกที่แข็งแรง และส่งแรงออกไปทุกทิศทาง ตัวอย่างเช่น NaCl เมื่อพิจารณาในโครงสร้างของผลึก (lattice structure) พบว่าแต่ละ Na^+ จะดึงดูดกับ Cl^- 6 ไอออน ที่อยู่ล้อมรอบ และขณะเดียวกันแต่ละ Cl^- จะดึงดูดกับ Na^+ 6 ไอออน การดึงดูดจะเป็นไปในลักษณะเช่นนี้ตลอดทั้งผลึก และเป็นผลให้ NaCl มีจุดหลอมเหลวสูง

พลังงานที่ใช้ยึดเหนี่ยวให้ไอออนบวกและไอออนลบในผลึกเกิดเป็น lattice ของผลึกนั้นเรียกว่า lattice energy พลังงานอันนี้จะถูกคายออกมาเมื่อไอออนในสภาพแก๊สทำปฏิกิริยากันกลายเป็นผลึกของแข็ง และค่าพลังงานแลตติซนี้จะเป็ค่าที่บ่งถึงความเสถียรของผลึกนั้น



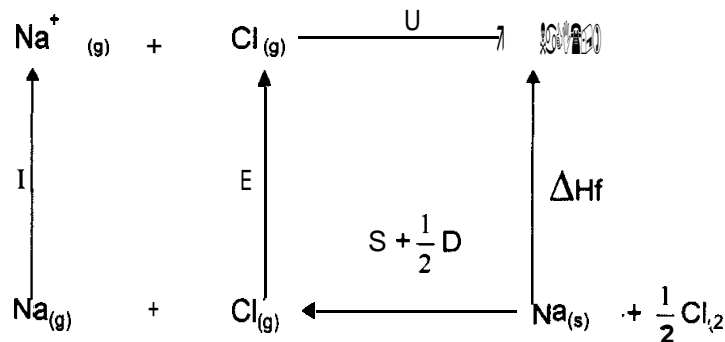
ในทางกลับกัน เราอาจให้ค่าจำกัดความของพลังงานแลตติซได้ว่า คือพลังงานที่ให้กับสารประกอบผลึกของแข็งไอออนิก 1 โมล แล้วเกิดการสลายตัวกลายเป็นไอออนบวกและไอออนลบในสภาพแก๊ส

5.2 วงจรบอร์น - ฮาเบอร์ (Born-Haber cycle)

อันที่จริงแล้ว ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างโซเดียมกับคลอรีนเป็นสารประกอบโซเดียมคลอไรด์นั้น ปฏิกิริยาไม่ได้เกิดตรงไปตรงมาตามสมการ แต่มีความยุ่งยากพอสมควรและมีขั้นตอนหลายขั้นตอน เนื่องจากในสภาวะปกติ โซเดียมเป็นรูปผลึกโลหะของแข็ง ไม่ได้มีสภาพเป็นอะตอมที่แยกออกมา ส่วนคลอรีนนั้นปกติก็อยู่ในสภาวะเป็นแก๊ส เป็นโมเลกุลคลอรีน (Cl_2) ดังนั้นสมการการเกิด NaCl ที่แท้จริงคือ



NaCl ที่ได้จากสมการนี้ ประกอบด้วยขั้นตอนต่าง ๆ และขั้นตอนเหล่านี้สามารถแสดงให้เห็นเป็นแผนภาพในวงจรที่เรียกว่า บอร์น - ฮาเบอร์ (Born-Haber cycle)



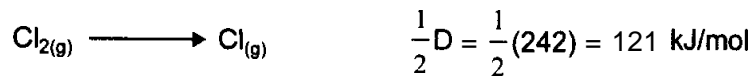
วงจรบอร์น-ฮาเบอร์สำหรับ NaCl

ในวงจรนี้สามารถแตกย่อยเป็นขั้นตอนต่าง 9 ดังนี้

1. ผลึกโลหะโซเดียม ระเหิดกลายเป็นอะตอมของโซเดียมในสภาวะแก๊ส พลังงานที่ใช้คือ sublimation energy (s)



2. โมเลกุลของคลอรีน (Cl_2) แตกตัวออกเป็นอะตอมในสภาวะแก๊ส ซึ่งใช้พลังงานครึ่งหนึ่งของ dissociation energy (D) ของโมเลกุลของคลอรีน



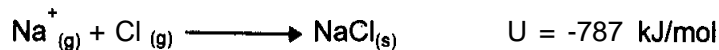
3. อะตอมของโซเดียมเสียอิเล็กตรอนไป 1 ตัว กลายเป็นไอออนบวก พลังงานที่ใช้เป็น ionization energy (I)



4. อะตอมของคลอรีนรับอิเล็กตรอน 1 ตัว กลายเป็นไอออนลบ ซึ่งจะให้พลังงานออกมา คือ electron affinity energy (E)



5. ไอออนทั้งสองที่เป็นแก๊สจะรวมกันเป็น 1 โมลของผลึกโซเดียมคลอไรด์ พลังงานที่ได้เป็นพลังงานแลตติซ (lattice-energy) (U)



พลังงานที่เกี่ยวข้องกับการเกิด NaCl ก็คือผลรวมของพลังงานของขั้นตอนทั้ง 5

$$\begin{aligned}
 \text{พลังงานจากการเกิด NaCl}_{(s)} \text{ คือ } \Delta H_f &= S + \frac{1}{2}D + I + E + U \\
 &= 109 + 121 + 494 + (-347) + (-787) \\
 &= -410 \text{ kJ/mol}
 \end{aligned}$$

จะเห็นได้ว่า การเกิดสารประกอบ $\text{NaCl}_{(s)}$ นี้ มีความร้อนคายออกมา เพราะว่า ΔH_f มีค่าเป็นลบ พลังงานความร้อนที่คายออกมาเท่ากับ 410 kJ/mol ทำให้สารประกอบโซเดียมคลอไรด์มีความเสถียรมาก ถ้าพิจารณาในแง่ของการจัดตัวของโครงสร้างอิเล็กโตรนิกของไอออนทั้งสอง พบว่า เหมือนแก๊สเฉื่อย ซึ่งเป็นโครงสร้างที่มีเสถียรภาพเป็นพิเศษ

5.3 พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

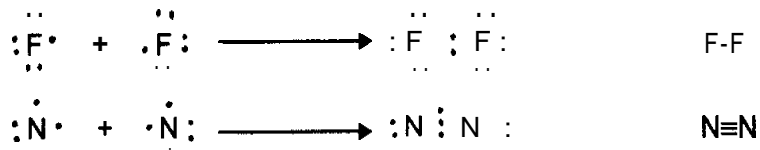
มีสารประกอบจำนวนมากที่อะตอมไม่สามารถรวมตัวกันได้ด้วยพันธะไอออนิก ทั้งนี้เนื่องมาจากมีพลังงานไม่เหมาะสม กล่าวคือพลังงานที่ให้ไปกับระบบ (ตามวงจอร์น-ฮาเบอร์) นั้นมากกว่าพลังงานที่คายออกมาจากระบบ เมื่อเป็นเช่นนี้จึงไม่มีการเคลื่อนย้ายอิเล็กตรอนจากอะตอมหนึ่งไปยังอีกอะตอมหนึ่ง อย่างไรก็ตาม สารประกอบพวกนี้จะมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมขึ้นอีกแบบหนึ่งเรียกว่าพันธะโคเวเลนต์

พันธะโคเวเลนต์เป็นพันธะที่เกิดขึ้นเมื่ออะตอมที่เข้าทำปฏิกิริยากันนำเอาอิเล็กตรอนวงนอกที่มีจำนวนเท่ากันมาใช้ร่วมกัน (share) เป็นคู่ อาจจะเป็น 1 คู่เกิดพันธะเดี่ยว (single bond) 2 คู่ เกิดพันธะคู่ (double bond) หรือ 3 คู่เกิดพันธะสาม (triple bond) สารประกอบที่เกิดขึ้นจากการเกิดพันธะเคมีแบบนี้เรียกว่า สารประกอบโคเวเลนต์

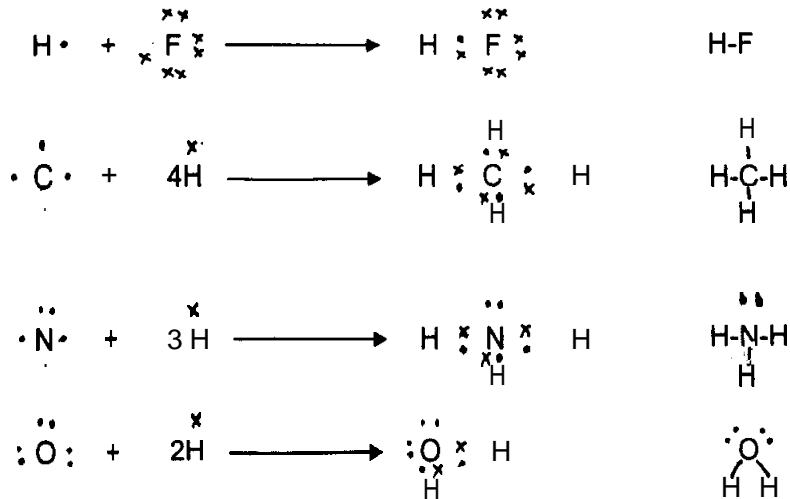
ในปี ค.ศ.1916 กิลเบิร์ต ลิวอิส (Gilbert Lewis) ได้เสนอความคิดว่า “พันธะโคเวเลนต์ เป็นเรื่องของการใช้อิเล็กตรอนร่วมกันระหว่าง 2 อะตอมที่เข้าทำปฏิกิริยากัน ขณะเดียวกันก็มีการเปลี่ยนแปลงจำนวนอิเล็กตรอนระดับนอกสุด ให้มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบแก๊สเฉื่อย” ซึ่งเป็นตามกฎออกเตต ตัวอย่างเช่น การรวมตัวของไฮโดรเจน 2 อะตอม เกิดเป็นโมเลกุลของไฮโดรเจน (H_2) โดยแต่ละอะตอมจะนำอิเล็กตรอนในวงนอกสุด 1 ตัวมาใช้ร่วมกัน จึงทำให้อิเล็กตรอนที่ใช้ร่วมกันอยู่ 2 ตัว และมีความหนาแน่นหรือเข้มข้นอยู่ระหว่างนิวเคลียสของอะตอมที่ทำปฏิกิริยากัน



ตัวอย่างการเกิดสารประกอบโคเวเลนต์ที่เป็น Homonuclear molecule ส่วนมากได้แก่แก๊สต่าง ๆ เช่น H_2 , Cl_2 , F_2 , Br_2 , N_2 และ O_2 เป็นต้น



ตัวอย่างสารประกอบโคเวเลนต์ที่เป็น Heteromuclear molecule



จากตัวอย่างการเกิดสารประกอบโคเวเลนต์ที่เขียนแทนด้วย electron-dot formula จะเห็นว่า เมื่อแต่ละอะตอมนำอิเล็กตรอนวงนอกสุดมาใช้ร่วมกันแล้ว อิเล็กตรอนเหล่านี้นับได้ว่าเป็นสมบัติของอะตอมทั้งคู่ที่มาทำปฏิกิริยากัน เป็นผลทำให้อิเล็กตรอนใน valence shell ของอะตอมทั้งสองเหมือนของแก๊สเฉื่อยและเป็นไปตามกฎออกเตต และทำให้สารประกอบที่เกิดขึ้นมีเสถียรภาพ

5.4 ความมีขั้วของพันธะ (bond polarity)

สารประกอบโคเวเลนต์ที่เกิดจากการรวมตัวของอะตอมชนิดเดียวกัน 2 อะตอม เช่น H-H, F-F หรือ Cl-Cl ในโมเลกุลของสารประกอบเหล่านี้ แต่ละอะตอมจะมีแรงดึงดูดอิเล็กตรอนที่อยู่ระหว่างโมเลกุลทั้งสองเท่ากัน ทั้งนี้เนื่องจากเป็นธาตุชนิดเดียวกัน มีค่า electronegativity เท่ากัน ดังนั้นกลุ่มความหนาแน่นของประจุไฟฟ้าจะอยู่ตรงกึ่งกลางของระยะความยาวพันธะ ทำให้โมเลกุลไม่มีการแยกของประจุไฟฟ้า และไม่เกิดขั้วไฟฟ้าขึ้นในโมเลกุล จึงเรียกว่าเป็น non-polar molecule

สำหรับสารประกอบที่เกิดจากอะตอมที่ต่างชนิดกัน เมื่อรวมตัวกันโดยเกิดพันธะโคเวเลนต์ จะมีการใช้อิเล็กตรอนร่วมกันจากอะตอมทั้งสองไม่เท่ากัน เนื่องจากอะตอมต่างชนิดกันมีค่า electronegativity ต่างกัน ทำให้มีการดึงอิเล็กตรอนจากพันธะแตกต่างกัน เป็นผลให้กลุ่มความ

หนาแน่นของอิเล็กตรอนมีความโน้มเอียงไปทางด้านอะตอมที่มี electronegativity สูงมากกว่า อีกอะตอมหนึ่ง อะตอมตัวใดสามารถดึงดูดกลุ่มอิเล็กตรอนเข้าหาตัวเองได้มาก ก็เกิดประจุไฟฟ้าลบเพียงเล็กน้อย (partially negative charge) ซึ่งเขียนแทนได้ด้วย (δ^-) ส่วนอะตอมที่เหลือ ก็จะมีประจุไฟฟ้าบวกเพียงเล็กน้อย (δ^+) ทำให้โมเลกุลมีการแยกของประจุไฟฟ้า หรือเรียกว่า เป็นโมเลกุลแบบมีขั้ว (polar molecule)



ลูกศรที่แสดงอยู่บนพันธะไม่อยู่ตรงกลางของความยาวของพันธะ แสดงว่ากลุ่มของอิเล็กตรอนที่เกิดจากการใช้อิเล็กตรอนร่วมกัน จะอยู่ค่อนข้างใกล้ไปทาง Cl ใน HCl หรือใกล้ O ใน H_2O จึงกล่าวได้ว่าคลอรีนและออกซิเจนมีความสามารถในการดึงดูดเอาอิเล็กตรอนเข้ามาใกล้ตัวมันเองได้ดีกว่าไฮโดรเจน จึงทำให้มีการแยกประจุไฟฟ้าที่ปลายทั้งสองของโมเลกุล HCl และ H_2O จึงจัดเป็น polar molecule ที่มีการยึดเหนี่ยวแบบ polar covalent bond การแยกของประจุไฟฟ้าในพันธะขึ้นกับค่าผลต่างของ electronegativity ระหว่างอะตอมทั้งสองในพันธะ กล่าวคือ ถ้าอะตอมทั้งสองมีค่า polar covalent bond ต่างกันมากเท่าใด สมบัติของ polar covalent bond ในการเกิดเป็นไอออนิกก็เพิ่มขึ้น ดังจะเห็นได้จากตัวอย่างธาตุ 2 ชนิด คือ A และ B มีค่า Electronegativity เป็น X_A และ X_B ตามลำดับ ถ้าผลต่างของค่า X_A และ X_B มีค่ามาก สมบัติของความเป็นไอออนิกก็จะสูงขึ้นด้วย ดังแสดงในตารางที่ 5.4

ตารางที่ 5.4 ค่าลักษณะไอออนิก (ionic character) ของพันธะโคเวเลนต์

$X_A - X_B$	% ionic character	$X_A - X_B$	% ionic character
0.2	1	1.8	55
0.4	4	2.0	63
0.6	9	2.2	70
0.8	15	2.4	76
1.0	22	2.6	82
1.2	30	2.8	86
1.4	39	3.0	89
1.6	47	3.2	92

ตัวอย่างเช่น C มี electronegativity = 2.5

H มี electronegativity = 2.1

$$\therefore X_C - X_H = 0.4$$

เมื่อนำค่าผลต่างของ electronegativity = 0.4 ไปหา % ionic character จากตาราง จะได้ว่า พันธะ C-H มี % ionic character เท่ากับ 4% ในทำนองเดียวกันเมื่อทราบค่า electronegativity ของธาตุที่มารวมกัน ก็สามารถบอกได้ว่าพันธะที่เกิดขึ้นเป็นโคเวเลนต์ หรือมีความเป็นไอออนิกที่เปอร์เซ็นต์ เช่น

พันธะ N-H มี % ionic character = 19%

พันธะ O-H มี % ionic character = 39%

พันธะ Cs-Cl มี % ionic character = 74%

ในโมเลกุลที่มีขั้วนั้น polarity ของโมเลกุลสามารถวัดได้ในรูปของไดโพลโมเมนต์ (dipole moment) (μ) ค่านี้จะบอกให้ทราบว่าในโมเลกุลที่มีขั้วนั้นจะมีการแยกประจุไฟฟ้ามากน้อยเพียงไร หรือบอกให้ทราบว่าอิเล็กตรอนที่อยู่เป็นคู่ที่ใช้ร่วมกันนั้นถูกดึงไปอยู่ใกล้อะตอมหนึ่งอะตอมใดมากน้อยเพียงใด

ค่า dipole moment สามารถหาได้จากสูตร

$$\mu = (\delta e) \times r$$

เมื่อ e เป็นประจุของอิเล็กตรอนมีค่า 4.8×10^{-10} esu

δ มีค่าตั้งแต่ 0 ถึง 1

r ความยาวพันธะเคมี หน่วยเป็น cm.

μ dipole moment มีหน่วย esu-cm หรือ Debye (D)

dipole moment มีหน่วยเป็น esu-cm มีค่าอยู่ในช่วง $0-10^{-18}$ esu-cm หน่วยที่นิยมใช้กันมากคือ Debye (D)

$$1D = 1 \times 10^{-18} \text{ esu-cm} = 3.33 \times 10^{-30} \text{ Cm.}$$

ตัวอย่าง dipole moment ของ HCl และ H₂O มีค่าเท่ากับ 1.03D และ 1.86D ตามลำดับ แสดงว่า H₂O มี polarity มากกว่า HCl

ตารางที่ 5.5 ไดโพลโมเมนต์และความยาวพันธะของสารบางชนิด

molecule	μ (D)	bond distance (\AA)
HF	1.91	0.92
HCl	1.03	1.27
HBr	0.80	1.41
HI	0.42	1.81
KCl	8.00	2.67
CsCl	10.50	2.91
CsI	10.20	3.32
BrCl	0.57	2.14
ClF	0.83	1.62

ถ้าพิจารณาโมเลกุล HCl ซึ่งมี dipole moment 1.03 D และมีความยาวพันธะ 1.27\AA หรือ $1.27 \times 10^{-8} \text{ au}$. สามารถคำนวณหา (δe) ได้ดังนี้

$$\begin{aligned} \text{จากสูตร } \mu &= (\delta e) \times r \\ (\delta) &= \frac{\mu}{r} = \frac{1.03 \times 10^{-18} \text{ esu-cm}}{1.27 \times 10^{-8} \text{ cm}} \\ &= 0.81 \times 10^{-10} \text{ esu-cm} \\ \delta &= \frac{0.81 \times 10^{-10} \text{ esu}}{4.8 \times 10^{-10} \text{ esu}} = 0.17 \end{aligned}$$

ค่า δ นี้ก็คือลักษณะไอออนิกย่อย (partial ionic character) ซึ่งมักจะกล่าวเป็นร้อยละ ดังเช่นตามตัวอย่างข้างต้น โมเลกุล HCl มีความเป็นไอออนิก 17%

ค่าเปอร์เซ็นต์ไอออนิก อาจคำนวณได้อีกแบบหนึ่ง คือ สมมติว่าพันธะของ H-Cl เป็นไอออนิก 100% แสดงว่ามีการแยกประจุจากกันได้อย่างสมบูรณ์ ค่า δ มีค่าเท่ากับ 1

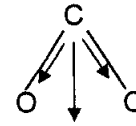
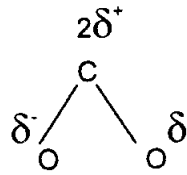
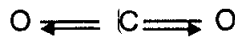
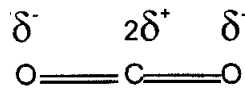
ในกรณีนี้ค่า dipole moment จะเป็น

$$\begin{aligned} \mu &= (4.8 \times 10^{-10} \text{ esu}) \times (1.27 \times 10^{-8} \text{ cm}) \\ &= 6.14 \times 10^{-18} \text{ esu-cm} = 6.14 \text{ D} \end{aligned}$$

นั่นคือ ถ้าพันธะ H-Cl เป็นไอออนิก 100% มี $\mu = 6.14 \text{ D}$ แต่ μ จากการทดลองเท่ากับ 1.080

$$\therefore \text{พันธะ H-Cl จะมี ionic character} = \frac{1.03 \times 100}{6.14} = 17\%$$

ค่า dipole moment เป็นปริมาณเวกเตอร์ (มีขนาดและทิศทาง) ดังนั้น dipole moment ของโมเลกุลที่มีหลายอะตอมจึงเป็นผลรวมของเวกเตอร์ของ dipole moment ของแต่ละพันธะในโมเลกุล และประโยชน์นี้ ทำให้เราสามารถใช้ตรวจสอบรูปร่างของโมเลกุลที่ไม่ซับซ้อนได้ด้วย เช่น CO₂ มี dipole moment เท่ากับศูนย์ แสดงว่าโครงสร้าง CO₂ จะต้องเป็นแบบเส้นตรง ซึ่งทำให้ผลบวกของ dipole ของแต่ละพันธะ (C = O) รวมกันเป็นศูนย์พอดี ถ้าเราเขียนโครงสร้างโมเลกุลเป็นรูปโค้ง ผลรวม dipole จะไม่เท่ากับศูนย์ ซึ่งแสดงเวกเตอร์ของ dipole ของแต่ละพันธะดังนี้



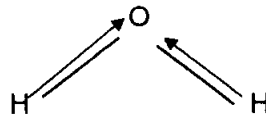
ผลรวม dipole เท่ากับศูนย์

(\longrightarrow แทน dipole moment)

โมเลกุล CO₂ จึงเป็น non-polar molecule

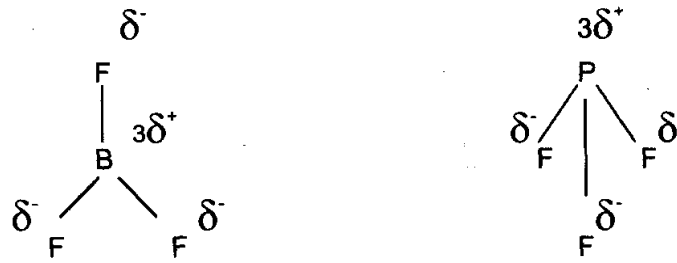
ผลรวม dipole ไม่เท่ากับศูนย์

สำหรับโมเลกุลของน้ำ ซึ่งประกอบด้วย 2 พันธะ O-H โดยที่มีไฮโดรเจน 2 อะตอมอยู่ทางด้านเดียวกัน ทำให้ด้านที่มีออกซิเจนเป็นลบ และด้านที่มีไฮโดรเจนเป็นบวก ผลรวม dipole moment ไม่เท่ากับศูนย์ โมเลกุลของน้ำมีโครงสร้างเป็น V-shape และมีเวกเตอร์ของ dipole ดังนี้



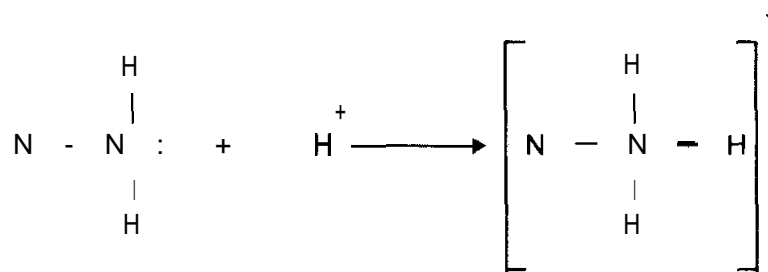
โมเลกุลของน้ำจึงจัดเป็น polar molecule

สำหรับสารประกอบ BF₃ และ PF₃ ซึ่งมีสูตรคล้ายกัน จากการศึกษาว่า dipole moment ของโมเลกุลทั้งสอง พบว่า BF₃ ไม่มี dipole moment แสดงว่า BF₃ โครงสร้างแตกต่างกับ PF₃ ดังนี้

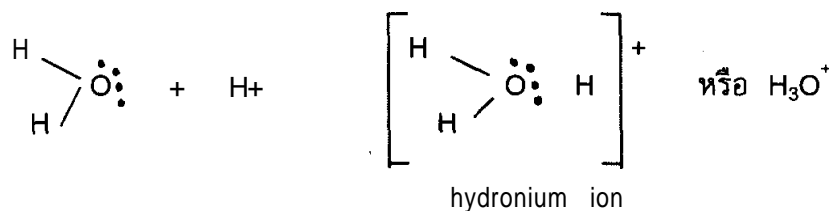
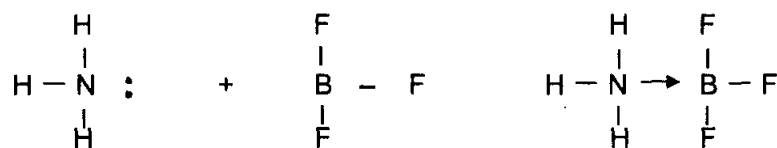


5.5 พันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์ (Coordinate covalent bond)

พันธะชนิดนี้คล้ายกับพันธะโคเวเลนต์ คือมีการใช้อิเล็กตรอนที่อยู่ร่วมกันระหว่างอะตอมทั้งสอง แต่แตกต่างกันที่ว่าพันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์นั้น มีอะตอมตัวใดตัวหนึ่งเป็นผู้ให้อิเล็กตรอนทั้งคู่ที่ใช้ร่วมกัน โดยที่อีกอะตอมหนึ่งเข้ามาใช้อิเล็กตรอนคู่หนึ่ง โดยไม่มีอิเล็กตรอนมาร่วมด้วย ดังตัวอย่างพันธะที่เกิดขึ้นระหว่าง NH_3 กับ H^+ จากสูตรโครงสร้างแบบจุดของลิวอิสจะเห็นว่าไนโตรเจนในแอมโมเนียนั้นยังคงมีอิเล็กตรอนคู่โดดเหลืออยู่ 1 คู่ ซึ่งสามารถเกิดพันธะกับไฮโดรเจนไอออน โดยอะตอมไนโตรเจนจะใช้อิเล็กตรอนโดดเพื่อเกิดพันธะดังนี้

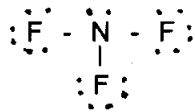


ภายหลังเกิดพันธะแล้วพบว่าพันธะทั้ง 4 ใน NH_4^+ ก็เป็นพันธะชนิดเดียวกันหมด คือเป็นพันธะโคเวเลนต์เหมือนกันทุกพันธะ และความยาวพันธะ N-H ทั้งสี่ก็มีความยาวเท่ากัน ในกรณีที่ต้องการบอกให้รู้ว่าอะตอมใดเป็นอะตอมที่ให้อิเล็กตรอน มักจะเขียนลูกศรแทนพันธะชี้ไปยังอะตอมที่เป็นฝ่ายรับอิเล็กตรอน ดังตัวอย่าง



2) การจัดเรียงอิเล็กตรอนวงนอกของ N และ F คือ $2s^2 2p^3$ และ $2s^2 2p^5$ ตามลำดับ ดังนั้น จำนวนอิเล็กตรอนวงนอกทั้งหมดใน NF_3 เท่ากับ $5 + (3 \times 7) = 26$

3) เขียนพันธะเดี่ยวระหว่าง N กับ 3F และเขียนอิเล็กตรอน 8 ตัวรอบอะตอม F และ เขียน 2 อิเล็กตรอนที่เหลือบน N



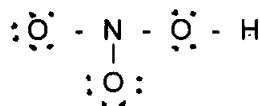
เนื่องจากโครงสร้างนี้ทุกอะตอมได้สอดคล้องกับกฎออกเตตแล้ว ชั้นที่ 4 จึงไม่จำเป็นในการตรวจสอบความถูกต้อง ให้นับจำนวนเวเลนซ์อิเล็กตรอนใน NF_3 (ทั้งในพันธะและอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว) ผลลัพธ์คือ 26 ซึ่งตรงกับจำนวนเวเลนซ์อิเล็กตรอนที่มีอยู่ใน F 3 อะตอมและ N 1 อะตอม

ตัวอย่าง จงเขียนสูตรโครงสร้างลิวอิสของ HNO_3 ที่มี O 3 อะตอมเกิดพันธะกับอะตอม N และมี H อะตอมที่ไอออนไนซ์เกิดพันธะกับ O

วิธีทำ 1) เขียนโครงร่างของ HNO_3 คือ $O - N - O - H$

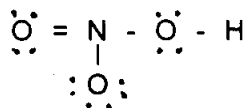
2) การจัดเรียงอิเล็กตรอนวงนอกของ N, O และ H คือ $2s^2 2p^3$, $2s^2 2p^4$ และ $1s^1$ ตามลำดับ จำนวนอิเล็กตรอนวงนอกทั้งหมดเท่ากับ $5 + (3 \times 6) + 1 = 24$ ที่มีอยู่ใน HNO_3

3) เขียนพันธะเดี่ยวระหว่าง N กับ O และ O กับ H และทำให้อิเล็กตรอนในอะตอม O มีจำนวนครบ 8 ได้



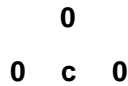
เมื่อนับจำนวนอิเล็กตรอนในโครงสร้างนี้ พบว่าจำนวนอิเล็กตรอนได้ถูกนำไปใช้ครบ 24 ตัวแล้ว

4) ในโครงร่างนี้ อะตอม O ทุกตัวสอดคล้องกับกฎออกเตต ยกเว้นอะตอมของ N ซึ่งไม่ครบ 8 ดังนั้น จึงต้องเอาอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวจากอะตอม O ตัวใดตัวหนึ่ง เพื่อเกิดพันธะอีกหนึ่งพันธะ (เกิดพันธะคู่) กับอะตอมของ N เพื่อให้มีอิเล็กตรอนครบ 8 ตัวดังนี้



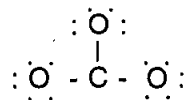
ตัวอย่าง จงเขียนสูตรโครงสร้างลิวอิสของคาร์บอเนตไอออน (CO_3^-)

วิธีทำ 1) เขียนโครงร่างของ CO_3^- ในที่นี้ C มีค่า E.N. ต่ำกว่า O ดังนั้น อะตอม C จะอยู่ตรงกลาง



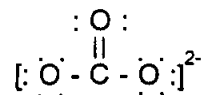
2) การจัดเรียงอิเล็กตรอนวงนอกของ C และ O คือ $2s^2 2p^2$ และ $2s^2 2p^4$ ตามลำดับ และเนื่องจากไอออนมีประจุ 2(-) จำนวนอิเล็กตรอนวงนอกทั้งหมดคือ $4 + (3 \times 6) + 2 = 24$

3) เขียนพันธะเดี่ยวระหว่าง C กับ O เป็นไปตามกฎออกเตต



โครงร่างนี้มีจำนวนอิเล็กตรอนวงนอกครบ 24 ตัว

4) ถึงแม้ว่าอะตอม O จะเป็นไปตามกฎออกเตต แต่อะตอม C มีอิเล็กตรอนไม่ครบ 8 ดังนั้น จึงจำเป็นต้องดึงเอาอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวจากอะตอม O ตัวใดตัวหนึ่งเพื่อให้เกิดพันธะคู่กับ C ทำให้ C อะตอมเป็นไปตามกฎออกเตต



ขั้นสุดท้ายสามารถตรวจสอบความถูกต้องของโครงสร้าง โดยนับจำนวนอิเล็กตรอนวงนอกซึ่งได้เท่ากับ 24

5.7 ประจุฟอร์มัลและโครงสร้างแบบลิวอิส

ในการเขียนสูตรโครงสร้างแบบลิวอิส เรามักจะใช้ประโยชน์จากการเปรียบเทียบจำนวนอิเล็กตรอนที่มีในอะตอมอิสระ กับจำนวนอิเล็กตรอนของอะตอมเดียวกันที่อยู่ในโมเลกุล ซึ่งทำให้ทราบถึงการกระจายของอิเล็กตรอนในโมเลกุล และยังช่วยให้เขียนสูตรโครงสร้างลิวอิสได้อย่างถูกต้อง ในอะตอมอิสระมีอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องคือ จำนวนอิเล็กตรอนวงนอก (ซึ่งเท่ากับเลขหมู่) แต่เมื่ออะตอมนั้นอยู่ในโมเลกุลจะมีอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องคือ อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว (lone pair) และจำนวนอิเล็กตรอนคู่ในพันธะระหว่างอะตอมและอะตอมอื่นๆ (โดยปกติมักหารด้วย 2 เพื่อแบ่งจำนวนอิเล็กตรอนที่ร่วมกันในการเกิดพันธะ) “ผลต่างของจำนวนอิเล็กตรอนวง

นอกในอะตอมอิสระ และจำนวนอิเล็กตรอนที่มีในอะตอมเดียวกันในโครงสร้างลิวอิส" เรียกว่า ประจุฟอร์มัลของอะตอม

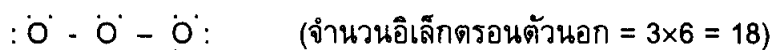
การคำนวณหาประจุฟอร์มัลบนอะตอมหนึ่งๆ ทำได้ดังนี้

$$\text{ประจุฟอร์มัล} = V - N - \frac{1}{2}B$$

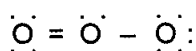
- เมื่อ
- V = จำนวนเวเลนซ์อิเล็กตรอน (หรือเลขหมู่) ของอะตอมที่สนใจ
 - N = จำนวนเวเลนซ์อิเล็กตรอนที่ไม่สร้างพันธะ (non bonding electron)
 - B = จำนวนอิเล็กตรอนทั้งหมดในพันธะรอบอะตอมนั้น

ตัวอย่าง จงหาประจุฟอร์มัลในโมเลกุลของโอโซน (O_3)

วิธีทำ เริ่มจากขั้นตอนการเขียนสูตรโครงสร้างลิวอิส โดยเขียนโครงร่างอะตอม O ตัวกลาง เกิดพันธะกับอะตอม O อีกสองอะตอม เขียนพันธะและให้อิเล็กตรอนในอะตอม O ทั้งสองเป็นไปตามกฎออกเตตได้ดังนี้



จะเห็นว่าอะตอม O ตัวกลางไม่เป็นไปตามกฎออกเตต ดังนั้นจึงต้องย้ายอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวจากอะตอม O ตัวหนึ่ง เพื่อเกิดพันธะคู่กับ O ตัวกลางได้ดังนี้



เมื่อเขียนโครงสร้างลิวอิสได้แล้ว จึงคำนวณหาประจุฟอร์มัลบนอะตอมของ O ดังนี้

1) อะตอม O ที่อยู่ตรงกลาง ประจุฟอร์มัล = $V - N - \frac{1}{2}B$

อะตอม O มีเวเลนซ์อิเล็กตรอน 6 ตัว $\therefore V = 6$

อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว 1 คู่มี 2 ตัว $\therefore N = 2$

จำนวนอิเล็กตรอนที่เกิดพันธะ 3 พันธะคือ 6 ตัว $\therefore B = 6$

\therefore ประจุฟอร์มัล = $6 - 2 - \frac{1}{2}(6) = +1$

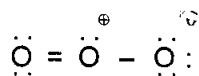
2) อะตอมปลายของ O ใน $O = O - O :$ อะตอมนี้มีเวเลนซ์อิเล็กตรอน 6 ตัว มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว 2 คู่ (หรือ 4 ตัว) และเกิดพันธะ 2 พันธะ ซึ่งมีอิเล็กตรอน 4 ตัว

\therefore ประจุฟอร์มัล = $6 - 4 - \frac{1}{2}(4) = 0$

3) อะตอมปลายของ O ใน O – O : มีเวเลนซ์อิเล็กตรอน 6 ตัว มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว 3 คู่ (หรือ 6 ตัว) และเกิดพันธะ 1 พันธะ ซึ่งมีอิเล็กตรอน 2 ตัว

$$\therefore \text{ประจุฟอร์มัล} = 6 - 6 - \frac{1}{2}(2) = -1$$

สรุป สูตรโครงสร้างแบบลิวอิสของโอโซน ที่แสดงประจุฟอร์มัล เขียนได้ดังนี้



ในการเขียนประจุฟอร์มัล มีข้อสังเกตที่สำคัญคือ

- 1) ในโมเลกุลที่เป็นกลาง ผลรวมของประจุฟอร์มัล จะเท่ากับศูนย์
- 2) สำหรับแคตไอออน ผลรวมของประจุฟอร์มัลจะเท่ากับประจุบวกบนไอออน
- 3) ส่วนแอนไอออน ผลรวมของประจุฟอร์มัล จะเท่ากับประจุลบบนไอออนนั้น

อย่างไรก็ตาม ควรระลึกเสมอว่า ประจุฟอร์มัลไม่ได้บ่งชี้ความมีขั้วของพันธะหรือขั้วบวก-ลบ บนอะตอมต่างๆ ในโมเลกุล ดังตัวอย่างโมเลกุลของ O_3 ไม่มีหลักฐานบ่งชี้ว่า O อะตอมกลางมีประจุสุทธิ +1 และ O อะตอมปลายมีประจุ -1 ดังนั้น การเขียนประจุฟอร์มัลบนอะตอมต่างๆ ในสูตรโครงสร้างลิวอิสนั้นเป็นเพียงให้ทราบเส้นทางของอิเล็กตรอนวงนอกในโมเลกุล

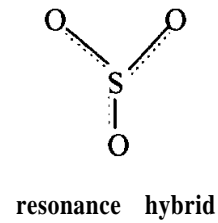
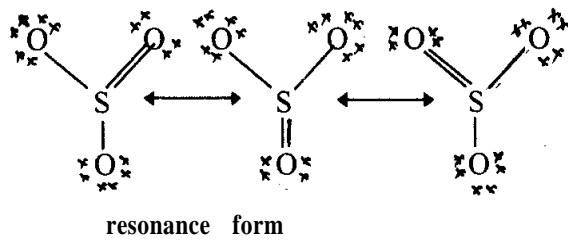
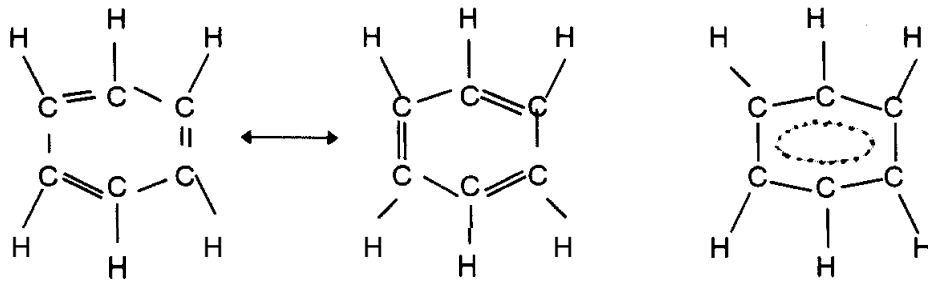
ในการเขียนสูตรโครงสร้างแบบลิวอิส เรามักใช้ประโยชน์ของประจุฟอร์มัลมาประกอบการพิจารณาในการเลือกเขียนสูตรโครงสร้างแบบลิวอิสที่ถูกต้อง ซึ่งมีข้อสังเกตดังนี้

- 1) สำหรับโมเลกุลที่เป็นกลาง โครงสร้างแบบลิวอิสที่ไม่มีประจุฟอร์มัลมักจะมีแนวโน้มดีกว่าที่มีประจุฟอร์มัล
- 2) โครงสร้างแบบลิวอิส ที่มีประจุฟอร์มัลค่าสูง (+2, +3 และ/หรือ -2, -3 . . .) มักจะเกิดขึ้นน้อยกว่าแบบที่มีประจุฟอร์มัลที่มีค่าต่ำ
- 3) ในบรรดาโครงสร้างแบบลิวอิสที่มีการกระจายของประจุฟอร์มัลคล้ายคลึงกัน โครงสร้างที่น่าจะถูกต้องที่สุดคือ โครงสร้างที่มีประจุฟอร์มัลลบ (-) อยู่ ณ อะตอมที่มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูงกว่า
- 4) ในโครงสร้างแบบลิวอิส อะตอมที่เกิดพันธะกับอะตอมอื่นที่ใกล้เคียงกัน ไม่ควรมีประจุฟอร์มัลที่มีประจุเหมือนกัน

ตัวอย่างการใช้ประจุฟอร์มัลประกอบการเขียนโครงสร้างแบบลิวอิสที่ถูกต้อง

สองพันธะนั้นเหมือนกันทุกประการ และยังพบว่าความยาวของพันธะมีค่าอยู่ระหว่างความยาวพันธะเดี่ยวกับความยาวพันธะคู่ปกติของ S และ O ดังนั้นสูตรที่แท้จริงของ SO_2 จึงไม่ใช่ทั้งแบบ 1 และแบบ 2 แต่เป็นสูตรที่ประกอบด้วยทั้งสองแบบร่วมกันเรียก resonance hybrid สำหรับสูตรแบบ 1 และแบบ 2 เรียก resonance structure หรือ resonance forms ปรากฏการณ์ลักษณะนี้เรียกปรากฏการณ์เรโซแนนซ์

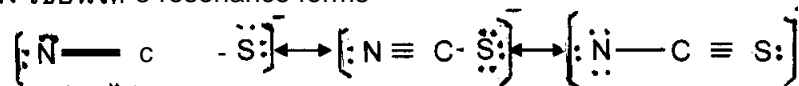
ตัวอย่างสารประกอบอื่น ๆ ที่มีปรากฏการณ์เรโซแนนซ์ เช่น สารประกอบเบนซีน (benzene) มี 2 แบบ



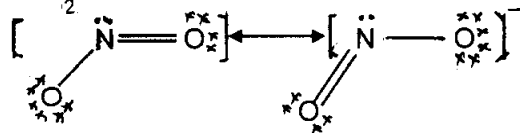
NCO^- เขียนได้ 2 resonance forms



SCN^- เขียนได้ 3 resonance forms



NO_2^- เขียนได้ 2 resonance forms



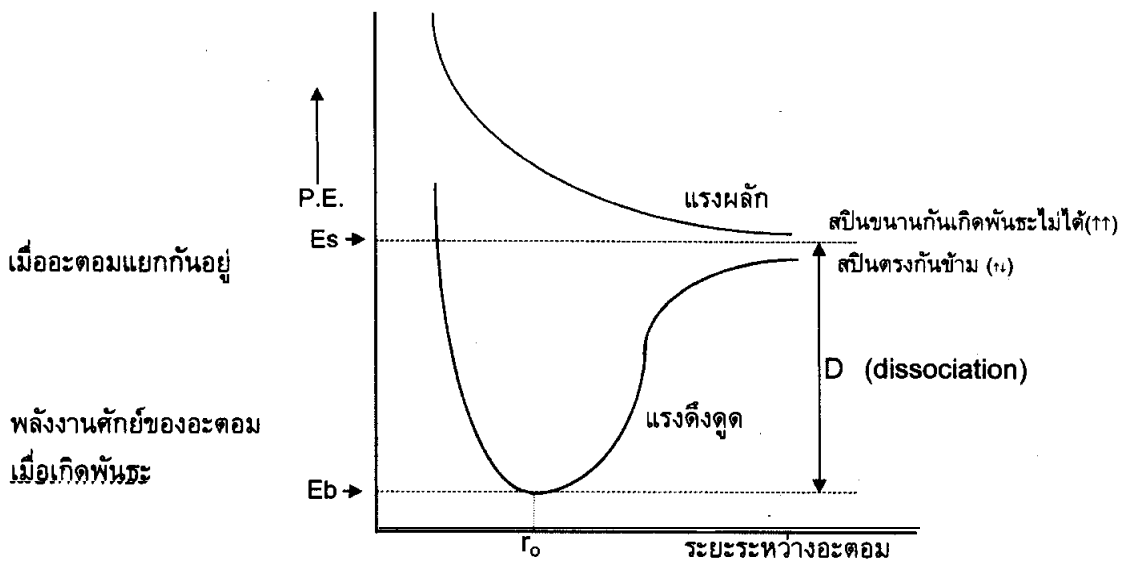
5.9 ทฤษฎีเวเลนซ์บอนด์ (Valence bond theory)

นักวิทยาศาสตร์ได้พยายามอธิบายการยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมในโมเลกุลว่า ยึดกันด้วยแรงชนิดใด เริ่มตั้งแต่จีเอ็น ลิวอิส (G.N.Lewis) (1916) ได้อธิบายการเกิดพันธะโคเวเลนต์ในโมเลกุล เกิดจากอะตอมนำอิเล็กตรอนมาใช้ร่วมกันเป็นคู่ อิเล็กตรอนนี้เป็นตัวเชื่อมให้อะตอมยึดเหนี่ยวกันไว้ อย่างไรก็ตามแนวความคิดดังกล่าวก็ไม่สามารถบอกให้ทราบถึงโครงสร้างที่แท้จริงของโมเลกุล เนื่องจากการเขียนสูตรแบบจุดของลิวอิส เขียนโครงสร้างโมเลกุลในรูปสองมิติเท่านั้น ดังนั้นนักวิทยาศาสตร์จึงได้คิดทฤษฎีต่าง ๆ เพื่อนำมาใช้อธิบายการเกิดพันธะโคเวเลนต์ พลังงานของพันธะ ความยาวพันธะ ทิศทางของพันธะ ตลอดจนโครงสร้างของโมเลกุลโคเวเลนต์ทั่วไป

ทฤษฎีเวเลนซ์บอนด์นี้เริ่มขึ้นในปี ค.ศ. 1927 ซึ่งเป็นผลงานของ W. Heitler และ F. London และต่อมาในปี ค.ศ. 1931 Linus Pauling และ J.C. Slater ได้ขยายความตามทฤษฎีนี้ออกไปอีกเพื่อใช้อธิบายทิศทางของพันธะ การจัดเรียงอะตอมภายในโมเลกุลและรูปร่างของโมเลกุลของสารประกอบโคเวเลนต์ สาธารณของทฤษฎีนี้กล่าวสรุปได้ดังนี้

การเกิดพันธะโคเวเลนต์ เกิดจากการซ้อนทับ (overlap) ของอะตอมออร์บิทัลของอะตอมทั้งสองที่อิเล็กตรอนมีสปินตรงกันข้าม (paired spin) ความแข็งแรงของพันธะจะเป็นสัดส่วนกับบริเวณที่ซ้อนทับกันที่เกิดจากอะตอมออร์บิทัลนั้น ด้วยเหตุนี้อะตอมในโมเลกุลจึงมีแนวโน้มที่จะปรับตำแหน่งที่อยู่เพื่อให้มีการซ้อนทับกันของออร์บิทัลมากที่สุด

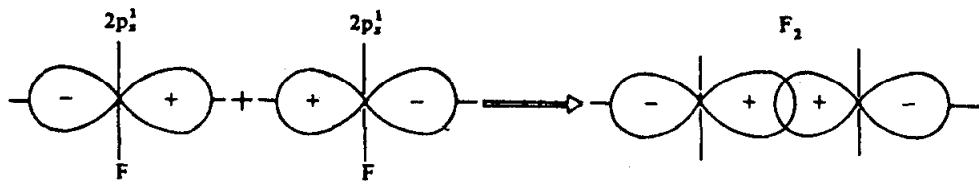
เพื่อให้เข้าใจทฤษฎีนี้ได้ดียิ่งขึ้น จะได้ยกตัวอย่างการเกิดพันธะโคเวเลนต์ในโมเลกุลของ F_2 ซึ่งแต่ละอะตอมที่สถานะพื้น (ground state) มีการจัดอิเล็กตรอนแบบ $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1$ จะเห็นว่ามีอิเล็กตรอนเดี่ยวใน $2p_z$ orbital ซึ่งจะเกี่ยวข้องกับการเกิดพันธะ ในขณะที่อิเล็กตรอนที่เป็นคู่ในออร์บิทัลอื่น ๆ ไม่เกี่ยวข้อง เมื่อนำอะตอมทั้งสองของฟลูออรีนที่มีสปินตรงกันข้าม เข้าใกล้กันระยะหนึ่ง แรงดึงดูดก็จะเริ่มเกิดขึ้น ในขณะเดียวกันพลังงานของระบบก็ลดต่ำลงเรื่อย ๆ ไปสู่ความเสถียรภาพ เมื่ออะตอมทั้งสองห่างกันเป็นระยะหนึ่ง เช่น r_0 ระบบจะมีพลังงานต่ำสุด และเสถียรที่สุด ถ้าหากเคลื่อนให้อะตอมทั้งสองเข้ามาใกล้กว่านี้อีกจะเกิดแรงผลักรันซึ่งเป็นแรงผลักรันที่เกิดจากประจุของนิวเคลียสทั้งสองที่เข้ามาอยู่ใกล้กันเกินไป ดังนั้นระยะ r_0 นี้ถือได้ว่าเป็นความยาวของพันธะที่ทำให้โมเลกุลเสถียรที่สุด การเปลี่ยนแปลงของพลังงานอาจดูได้จากรูปที่ 5:1



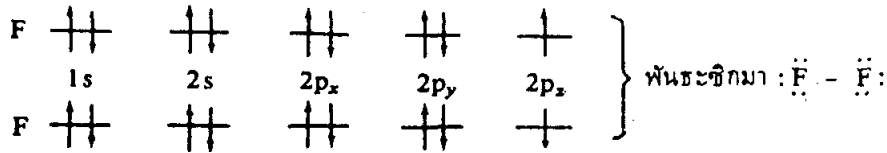
รูปที่ 5.1 แสดงพลังงานศักย์ในการเกิดโมเลกุลอะตอมคู่

เมื่ออะตอมของฟลูออรีนทั้งสองขณะที่อยู่อย่างอิสระมีพลังงานศักย์ E_s ต่อมาเมื่ออะตอมเคลื่อนเข้ามาใกล้กันจะมีแรงกระทำระหว่างอิเล็กตรอนเดี่ยวเกิดขึ้น โดยอิเล็กตรอนเดี่ยวของอะตอมหนึ่งจะมีการเปลี่ยนที่กับอิเล็กตรอนเดี่ยวของอะตอมที่สอง หรือกล่าวได้ว่าอิเล็กตรอนเดี่ยวทั้งสอง สามารถเคลื่อนที่ไปรอบ ๆ นิวเคลียสทั้งสองได้ ลักษณะดังกล่าวนี้ทำให้พลังงานของระบบต่ำกว่าพลังงานของแต่ละอะตอมที่แยกกันอยู่ ซึ่งหมายความว่ามีการดึงดูดกันเกิดขึ้น ดังจะเห็นได้จากเส้นโค้งล่างของรูป และระบบเสถียรที่สุด (ระยะ r_0) มีพลังงานศักย์ E_b . ผลต่างของ $E_s - E_b$ คือ พลังงานสลายพันธะ (bond dissociation energy, D) ในกรณีโมเลกุลฟลูออรีนมีค่า $D = 152 \text{ kJ/mol}$ ที่ 25°C . และความยาวพันธะที่ $r_0 = 1.42 \text{ \AA}$ ในกรณีที่อะตอมฟลูออรีนมีสปินเหมือนกันหรือขนาน เมื่อเข้าใกล้กันจะเกิดแรงผลักรทำให้พลังงานศักย์สูงขึ้น ดังเส้นโค้งบนในรูป

การเกิดพันธะที่เสถียรความหนาแน่นของอิเล็กตรอนระหว่างนิวเคลียสทั้งสองมีมากซึ่งเกิดจากการซ้อนทับกันของออร์บิทัลทั้งสองที่ต่างมีอิเล็กตรอนเดี่ยว ในกรณีของฟลูออรีนอิเล็กตรอนเดี่ยวใน $2p_z$ orbital ของทั้งสองอะตอมจะซ้อนทับกัน ทำให้พันธะซิกมา (sigma bond) ดังรูปที่ 5.2



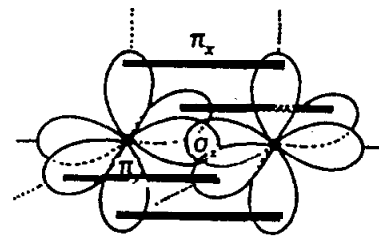
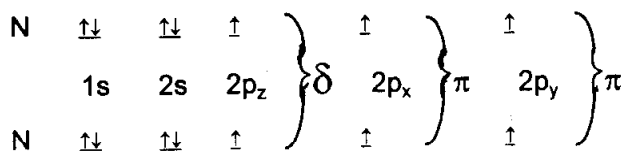
การซ้อนทับของ p_z ออร์บิทัลของฟลูออรีน



รูปที่ 5.2 การเกิดพันธะในฟลูออรีน

ทฤษฎีเวเลนซ์บอนด์ สามารถใช้อธิบายพันธะที่เกิดจากอะตอมทุก ๆ คู่ที่เหมือนกันหรือไม่เหมือนกันก็ได้ แต่อะตอมเหล่านี้ต้องมีอิเล็กตรอนเดี่ยวในออร์บิทัลของ valence shell และอิเล็กตรอนของแต่ละอะตอมจะต้องมีสปินตรงกันข้าม เพื่ออิเล็กตรอนจะเข้าไปอยู่ในออร์บิทัลได้ พันธะโคเวเลนต์ที่เกิดจากการซ้อนทับกันมากก็จะมีความแข็งแรงมาก พันธะเดียวเกิดจากการซ้อนทับกันของอิเล็กตรอน 1 คู่ พันธะคู่และพันธะสามมีการซ้อนทับกันของอิเล็กตรอนใน p-orbital จะแข็งแรงกว่า s-orbital ทั้งนี้เพราะ p-orbital ยื่นออกไปมากกว่า s-orbital นอกจากนี้พันธะโคเวเลนต์ยังมีทิศทางด้วย ตามทิศทางของอะตอมออร์บิทัล เช่น p_x , p_y และ p_z ต่างทำมุมฉากซึ่งกันและกัน ตามแกน x, y และ z

พันธะที่เกิดจากการซ้อนทับกันตามแนวเส้นต่อระหว่างนิวเคลียส (head-to-head) เรียกว่าซิกมา บอนด์ (σ -bond) ดังนั้นการยึดเหนี่ยวแบบพันธะเดี่ยว จึงล้วนเป็นซิกมาบอนด์ทั้งสิ้น สำหรับพันธะที่เกิดจากการซ้อนทับกันของ p-orbital จะเป็นแบบประชิดด้านข้าง (side-to-side) คือส่วนที่ซ้อนกันจะอยู่ด้านบนและด้านล่างของเส้นแกนระหว่างนิวเคลียส พันธะที่เกิดขึ้นเรียกว่า ไพบอนด์ (π -bond) ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนของไพบอนด์จะอยู่ 2 ข้างของเส้นแกนระหว่างนิวเคลียสทั้งสอง ตัวอย่างการเกิดพันธะทั้งสองชนิดพบในโมเลกุลของไนโตรเจน ดังรูปที่ 5.3

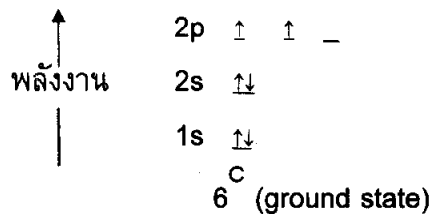


รูปที่ 5.3 การเกิดพันธะในโมเลกุลของไนโตรเจน

จากแผนภาพพลังงานของออร์บิทัลของโมเลกุลไนโตรเจน จะเห็นว่าแต่ละอะตอมมี 3 ออร์บิทัล (p-orbital) มีอิเล็กตรอนเดี่ยว พันธะที่เกิดขึ้นจากการซ้อนทับกันของ $2p_z$ orbital ตามแนวเส้นต่อระหว่างนิวเคลียสเป็นพันธะซิกมาส่วนการซ้อนทับกันของ $2p_x-2p_x$ และ $2p_y-2p_y$ เป็นการซ้อนทับกันแบบประชิดด้านข้าง โดยส่วนที่ซ้อนทับกันจะอยู่ด้านบนและข้างของเส้นแกนระหว่างนิวเคลียส และเกิดพันธะแบบไพบอนด์ ทำให้โมเลกุลของไนโตรเจนมี 3 พันธะ ประกอบด้วยหนึ่งซิกมาบอนด์และสองไพบอนด์ โมเลกุลไนโตรเจนจึงมีพันธะสาม (triple bond)

5.10 ออร์บิทัลไฮบริดไอเซชัน (Orbital Hybridization)

ตามทฤษฎีเวเลนซ์บอนด์ ได้อธิบายการเกิดพันธะในแง่ของการใช้อิเล็กตรอนร่วมกันระหว่างอิเล็กตรอนเดี่ยว โดยมีการซ้อนทับกันของออร์บิทัล ดังนั้นตามทฤษฎีนี้ จำนวนพันธะจะขึ้นกับจำนวนอิเล็กตรอนเดี่ยว ในระดับพลังงานวงนอกสุด เช่นในกรณีของคาร์บอน ซึ่งมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น $1s^2 2s^2 2p^2$ หรือ $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$ หรือมีแผนภาพพลังงานออร์บิทัลดังนี้



จากแผนภาพแสดงระดับพลังงาน จะเห็นว่าคาร์บอนมีอิเล็กตรอนเดี่ยว 2 ตัว ซึ่งอาจทำนายได้ว่า 1 อะตอมของคาร์บอนให้ 2 พันธะโคเวเลนต์ แต่เราก็พบว่า คาร์บอนสามารถเกิดพันธะโคเวเลนต์ได้ 4 พันธะ เช่น CH_4 แสดงว่าคาร์บอนจะต้องมีอิเล็กตรอนเดี่ยววงนอก 4 ตัว คือ $2s^1 2p_x^1 2p_y^1$ และ $2p_z^1$ โดยที่มีอิเล็กตรอน 1 ตัวใน $2s$ ถูกย้ายไปยัง $2p_z$ ที่ว่าง เมื่อเป็นเช่นนี้พันธะที่เกิดขึ้น p_x, p_y, p_z จะต้องทำมุมฉากซึ่งกันและกัน และมีระดับพลังงานต่างจาก $2s$ ด้วย แต่จากการทดลองพบว่าพันธะทั้ง 4 ของ C-H ใน CH_4 เหมือนกันทุกประการ มีระดับพลังงานเท่ากัน และทำมุม 109.5° ซึ่งกันและกัน

ในปี ค.ศ.1931 พอลลิ่งได้อธิบายว่า การเกิดพันธะแบบนี้จะต้องมีออร์บิทัลใหม่ขึ้นมา คือ ไฮบริด ออร์บิทัล (hybrid orbital) ซึ่งเป็นการผสมผสานกันระหว่างอะตอมออร์บิทัลของ $2s$ 1 ออร์บิทัลกับ $2p$ 3 ออร์บิทัล ได้ sp^3 -hybrid orbital 4 ออร์บิทัลที่เหมือนกันทุกประการ และทำมุม 109.5° กระบวนการสร้างไฮบริดออร์บิทัลนี้เรียก ไฮบริดไอเซชัน (hybridization)

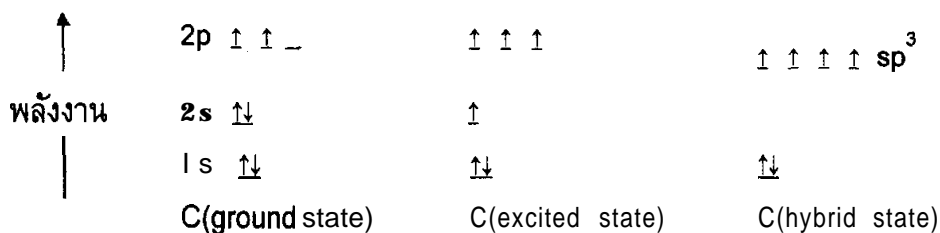
ชนิดของไฮบริดไดเซชัน

ชนิดของไฮบริดไดเซชันมีหลายแบบ ขึ้นกับว่าเป็นการผสมของอะตอมมิกออร์บิทัลใด เช่น s-orbital รวมกับ p-orbital ก็มี sp , sp^2 และ sp^3 โดยที่ s orbital ไปผสมกับ p orbital 1, 2 และ 3 ออร์บิทัลตามลำดับ นอกจากนี้อาจผสมกับ d orbital เป็น dsp^2 , sp^3d และ sp^3d^2 เป็นต้น

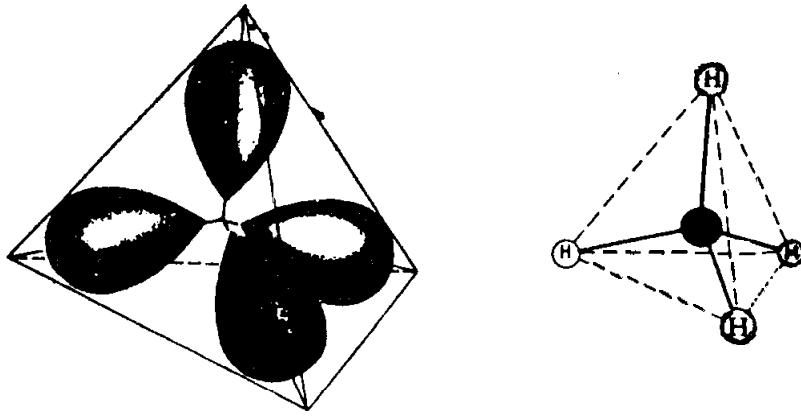
1. sp^3 -hybrid orbital

sp^3 -hybrid เป็นการผสมระหว่าง s orbital 1 orbital กับ p orbital 3-orbital ทำให้เกิด 4 sp^3 -hybrid orbital ที่เหมือนกันทุกประการ แต่ละ hybrid orbital จะมีสมบัติเป็น 1/4 ของ s และ 3/4 ของ p-orbital

ตัวอย่าง สารประกอบที่เกิดไฮบริดเซชันแบบ sp^3 เช่น CH_4 โดยที่อะตอมของคาร์บอนเมื่ออยู่ที่สถานะพื้น มีอิเล็กตรอนเดี่ยว 2 ตัว อยู่ใน $2p_x$ และ $2p_y$ orbital และที่สถานะเร้า อิเล็กตรอนเดี่ยว 1 ตัว ใน 2s orbital จะถูกกระตุ้นไปอยู่ใน $2p_z$ จากนั้นจึงเกิดกระบวนการไฮบริดไดเซชัน โดยใช้ 2s 1 orbital กับ 2p 3 orbital ได้ sp^3 hybrid orbital 4 orbital ซึ่งมีระดับพลังงานสูงกว่า 2s แต่ต่ำกว่า 2p อันแสดงว่า sp^3 hybrid orbital มีความเสถียรพอสมควร ดังจะเห็นได้จากแผนภาพแสดงระดับพลังงานสัมพัทธ์ ดังนี้

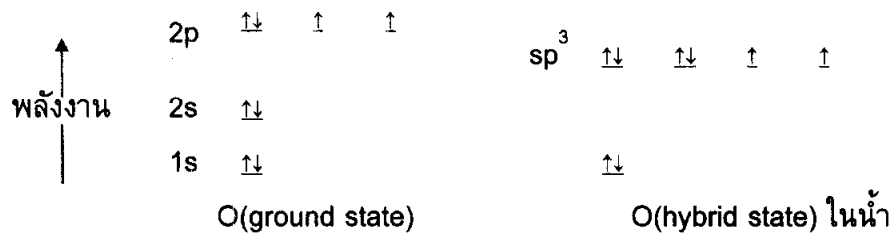


sp^3 hybrid orbital ทั้งสี่ของคาร์บอน จะชี้ไปทางมุมทั้งสี่ของรูป tetrahedral (109.5) และเกิดการซ้อนทับกันกับ 1s orbital ของไฮโดรเจน อะตอมทั้งสี่ ได้เป็นโมเลกุล CH_4 ดังรูปที่ 5.4



รูปที่ 5.4 การเกิด sp^3 hybrid orbital ในคาร์บอนอะตอมของ CH_4 ,

ตัวอย่างการเกิด sp^3 hybridization ในโมเลกุลอื่น ๆ เช่น น้ำ และแอมโมเนีย อะตอมของออกซิเจนและไนโตรเจนสามารถเกิดไฮบริดเซชันแบบ sp^3 เช่นกัน แต่มีลักษณะที่แตกต่างไปจากโมเลกุลของมีเทนดังนี้

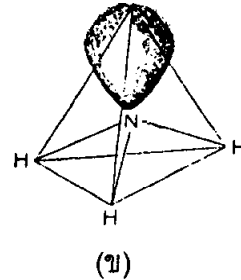
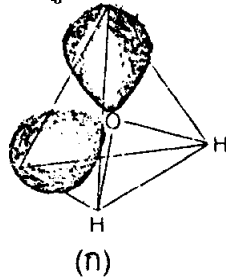


จะเห็นว่าออกซิเจนมีเพียง 2 hybrid orbital ที่จะซ้อนทับเกิดพันธะกับไฮโดรเจน ส่วนอีก 2 hybrid orbital ไม่เกิดพันธะจัดเป็นคู่เดี่ยวอิเล็กตรอน (lone pair electron) โมเลกุลของน้ำโครงสร้างแบบ tetrahedral เช่นกันแต่มีมุม 2 มุม ของรูป tetrahedral หายไป จึงทำให้รูปร่างของโมเลกุลน้ำเป็นแบบ V-shape มีมุมพันธะ H-O-H เท่ากับ 105° ดังรูปที่ 5.5 (ก)

โมเลกุลของแอมโมเนีย อะตอมของไนโตรเจนเกิดไฮบริดเดชันดังนี้



ในโมเลกุลของแอมโมเนียมี 3 sp^3 hybrid orbital ที่ซ้อนทับกันกับ 1s orbital ของไฮโดรเจน โดยมีคู่อิเล็กตรอน 1 คู่ โมเลกุลของแอมโมเนียมีโครงสร้างแบบ tetrahedral แต่มีมุม 1 มุมของ tetrahedral หายไป ทำให้รูปร่างโมเลกุลของแอมโมเนียเป็น trigonal pyramidal ดังรูปที่ 5.5 (ข)



รูปที่ 5.5 รูปร่างโมเลกุลของ (ก) H_2O (ข) NH_3

ดังที่กล่าวแล้วทั้งโมเลกุลของน้ำและแอมโมเนีย มีโครงสร้างแบบเดียวกับ tetrahedral แต่มีมุมไม่เท่ากับ 109.5° ทั้งนี้เนื่องจากโมเลกุลน้ำและแอมโมเนียมี 2 lone pair electron และ 1 lone pair electron ตามลำดับ แรงผลักระหว่าง lone pair กับ lone pair electron มีผลทำให้ทิศทางพันธะที่เกิดจากคู่อิเล็กตรอนถูกเบียดออกไป การลดลงของแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนที่อยู่เป็นคู่เป็นดังนี้

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

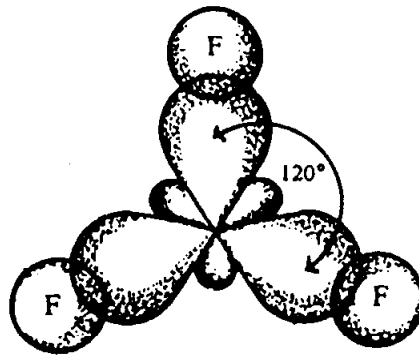
จากผลของแรงผลักระหว่าง lone pair electron ที่มีอยู่ในโมเลกุลของน้ำและแอมโมเนีย ทำให้มุม trigonal pyramid (H-N-H) ใน NH_3 เท่ากับ 107.5° ขณะที่มุม V-shape (H-O-H) ของน้ำเท่ากับ 105°

2. sp^2 -hybrid orbital

sp^2 -hybrid เกิดจากการผสมระหว่าง s orbital 1 ออร์บิทัล กับ p-orbital 2 ออร์บิทัล ทำให้เกิด sp^2 hybrid orbital 3 ออร์บิทัลที่เหมือนกัน ตัวอย่างสารประกอบที่มีไฮบริดไดเซชันแบบนี้คือ BF_3 โบรอนมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ $1s^2 2s^2 2p^1$ ดังแผนภาพแสดงระดับพลังงานและการเกิดไฮบริด ดังนี้

	↑	2P	↑	-	-	↑	↑	-	
พลังงาน	↑	2s	↑↓			↑			sp^2 ↑ ↑ ↑
I	↑	1s	↑↓			↑↓			↑↓
		B(ground state)			B(excited state)			B(hybrid state)	

sp^2 hybrid orbital ทั้งสามของโบรอนจะทำมุม 120° ซึ่งกันและกัน และมีรูปร่างเป็น triangular planar และเกิดการซ้อนทับกับอะตอมออร์บิตอลของฟลูออรีนดังรูปที่ 5.6



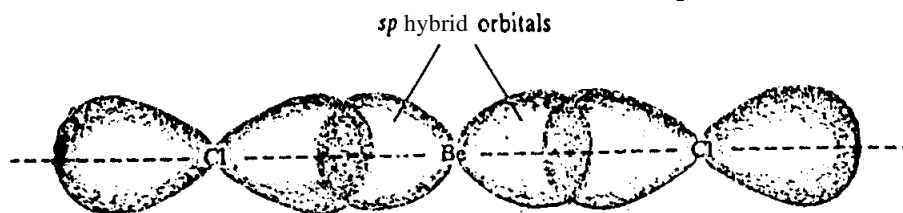
รูปที่ 5.6 การเกิด sp^2 -hybrid orbital ในโบรอนอะตอมของ BF_3 ,

3) sp -hybrid orbital

sp hybrid orbital เกิดจาก s orbital และ p orbital อย่างละ 1 ออร์บิตอลมาผสมกัน ทำให้ sp hybrid 2 orbital ที่เหมือนกันทุกประการ ตัวอย่างสารประกอบที่เกิดไฮบริดไดเซชันแบบนี้คือ $BeCl_2$ อะตอมของ Be ($1s^2 2s^2$) มีระดับพลังงานสัมพัทธ์ และการเกิดไฮบริดไดเซชันดังนี้

↑	2P	- - -	↑	- -	- -
พลังงาน	2s	↑↓	↑	-	sp
	1s	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
	Be(ground state)	Be(excited state)	Be(hybrid state)		

sp hybrid orbital ทั้งสองของเบอริลเลียม จะมีสมบัติเป็น $\frac{1}{2}$ ของ s orbital และเป็น $\frac{1}{2}$ ของ p orbital sp hybrid orbital มีรูปร่างเป็นแบบเส้นตรง (linear) มีมุมระหว่างพันธะ 180° และเกิดการซ้อนทับกับอะตอมออร์บิตอลของคลอรีนดังรูปที่ 5.7



รูปที่ 5.7 การเกิด sp -hybrid orbital ในเบอริลเลียมอะตอมของ $BeCl_2$

ไฮบริดไดเซชัน อันเนื่องมาจาก s orbital ร่วมกับ p orbital นั้น เมื่อพิจารณา ระดับพลังงานสัมพัทธ์ (relative energy level) จะมีระดับพลังงานเพิ่มขึ้นตามลำดับดังนี้

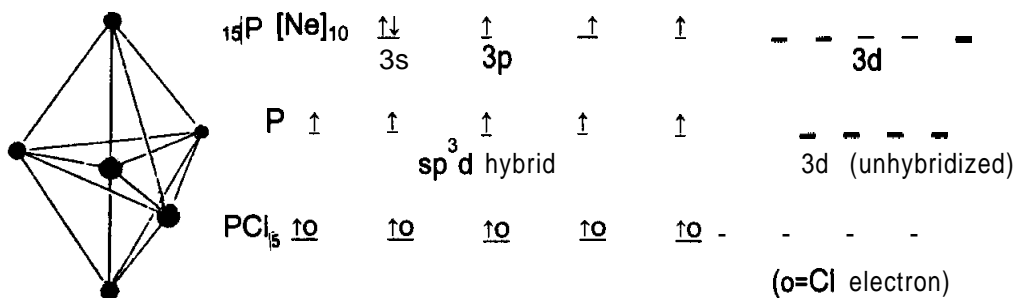
$$s < sp < sp^2 < sp^3 < p$$

การเกิดไฮบริดไดเซชันที่ใช้ d-orbital

ไฮบริดไดเซชันนอกจากจะใช้ s และ p ออร์บิทัลแล้ว ยังมีไฮบริดออร์บิทัลอื่นๆ เช่น dsp^2 , sp^3d และ sp^3d^2 เราพบว่าอะตอมพวกที่มีเลขควอนตัมหลักสูงตั้งแต่ 3 ขึ้นไป เช่นธาตุในคาบที่ 3, 4 ฯลฯ ในตารางธาตุ ระดับพลังงานของ d และ p-orbital ไม่แตกต่างกันมากนัก ดังนั้นจึงมีการดึงเอง d-orbital มาร่วมการเกิดไฮบริดไดเซชันด้วย ไฮบริดออร์บิทัลที่พบบ่อยสองชนิดคือ

1) sp^3d -hybrid orbital

ไฮบริดออร์บิทัลนี้ ได้จากการผสมกันระหว่าง s และ d orbital อย่างละ 1 ออร์บิทัล และ p-orbital อีก 3 ออร์บิทัล ตัวอย่างในโมเลกุล PCl_5 ฟอสฟอรัสมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น $[Ne] 3s^2 3p_x^1 3p_y^1 3p_z^1$ แต่ฟอสฟอรัสต้องการอิเล็กตรอนเดี่ยว 5 ตัวด้วยกันเพื่อสร้างพันธะ ดังนั้นอิเล็กตรอน 1 ตัวใน 3s จะถูกกระตุ้นไปอยู่ที่ 3d orbital 1 ออร์บิทัล จากนั้นจึงเกิดการไฮบริดไดเซชัน ได้ไฮบริดออร์บิทัล แบบ sp^3d ซึ่งจะชี้ไปทางมุมทั้งห้าของ trigonal bipyramidal มีมุม 90° และ 120° ดังรูปที่ 5.8

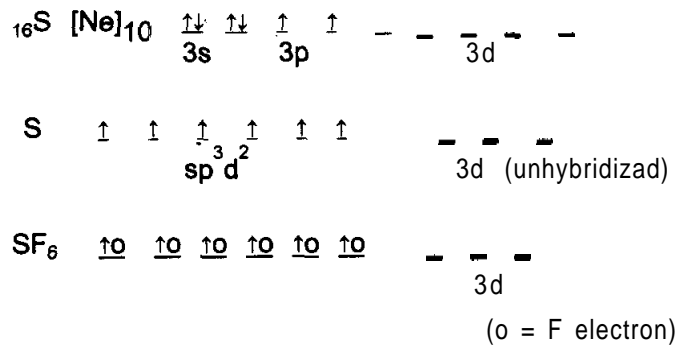
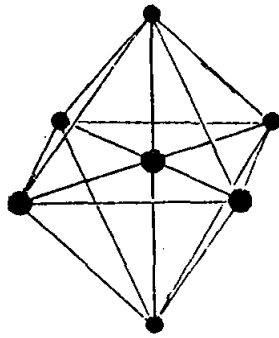


รูปที่ 5.8 การเกิด dsp^3 หรือ sp^3d ของ PCl_5

2) sp^3d^2 - hybrid orbital

เป็นการผสมระหว่าง s orbital 1 ออร์บิทัล d orbital 2 ออร์บิทัล และ p orbital 3 ออร์บิทัล ตัวอย่างเช่นโมเลกุล SF_6 อะตอมของกำมะถันมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น $[Ne] 3s^2 3p_x^2 3p_y^1 3p_z^1$ ดังนั้นเพื่อให้สามารถสร้างพันธะได้ 6 พันธะ อิเล็กตรอน 1 ตัวใน 3s

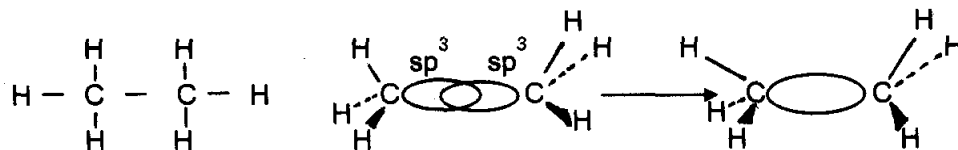
และ 1 ตัวใน $3p_x$ จะถูกกระตุ้นไปอยู่ที่ $3d_{x^2-y^2}$ และ $3d_{z^2}$ ตามลำดับ จากนั้นจึงเกิดการไฮบริดไดเซชันได้ $6sp^3d^2$ orbital ซึ่งจะชี้ไปทางมุมทั้งหกของ octahedral ดังรูปที่ 5.9



รูปที่ 5.9 การเกิด d^2sp^3 หรือ sp^3d^2 ของ SF_6

5.11 การเกิดพันธะคู่และพันธะสามในสารประกอบของคาร์บอน

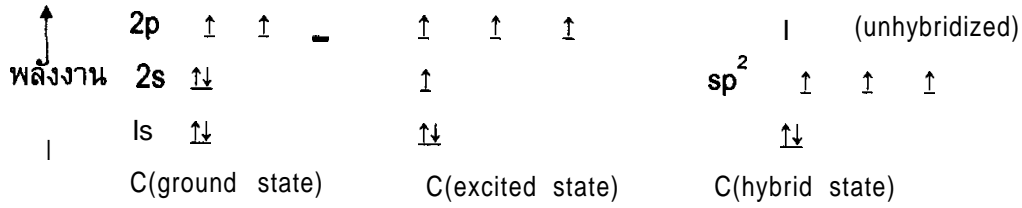
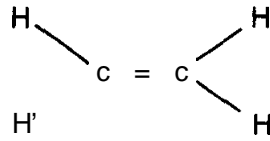
พันธะในโมเลกุลที่กล่าวมาข้างต้น ล้วนเป็นตัวอย่างการสร้างพันธะเดี่ยว เช่น CH_4 ซึ่งมีไฮบริดไดเซชันแบบ sp^3 สารประกอบคาร์บอนตัวอื่น ๆ เราอาจใช้ sp^3 -hybridization อธิบายการเกิดพันธะในโมเลกุลได้เช่นกัน ดังเช่นโมเลกุลของอีเทน (ethane, C_2H_6) ซึ่งเขียนเป็นพันธะได้ดังนี้



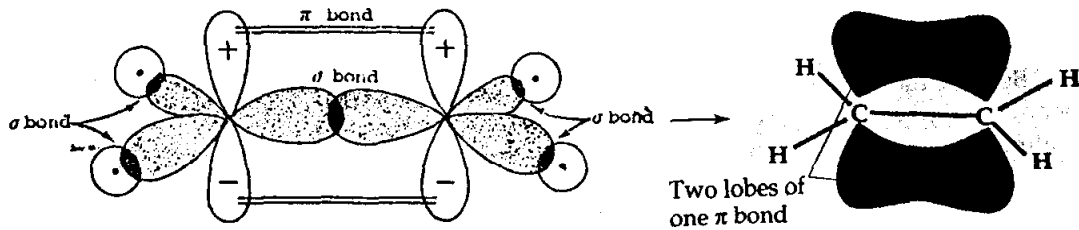
จะเห็นว่าคาร์บอนแต่ละอะตอมสร้างพันธะเดี่ยว 4 พันธะ แสดงว่ามีการเกิด sp^3 -hybridization ขึ้นในคาร์บอน จากนั้น sp^3 -hybrid orbital 3 ออร์บิทัลที่เหลืออยู่ในคาร์บอนแต่ละอะตอมก็จะสร้างพันธะกันเอง ได้พันธะที่เรียกว่าซิกมา (sigma bond) เนื่องจากเป็น sp^3 -hybridization จึงมีมุม C-C-H และมุม H-C-H มีค่า 109.5° เท่ากัน

การเกิดพันธะคู่ในเอทิลีน (ethylene, C_2H_4)

โมเลกุลของเอทิลีน ถ้าเขียนสูตรตามแบบลิวอิสจะพบว่าคาร์บอนสร้างทั้งพันธะเดี่ยวและพันธะคู่ เมื่อพิจารณาพันธะเดี่ยวของคาร์บอนอะตอมใดอะตอมหนึ่งที่เกิดพันธะเดี่ยวกับอะตอมอื่น 3 อะตอมคือกับไฮโดรเจน 2 อะตอม และคาร์บอน 1 อะตอม ดังนั้นคาร์บอนแต่ละอะตอมจะเกิดไฮบริดไดเซชันแบบ sp^2 และคาร์บอนยังมีอิเล็กตรอนใน p orbital เหลืออีก 1 ตัว ดังนี้



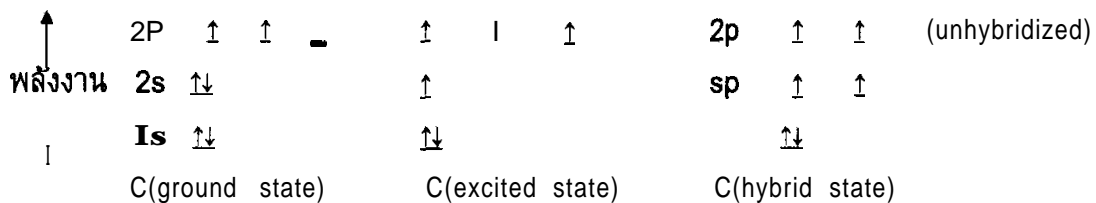
คาร์บอนแต่ละอะตอมจะใช้ sp^2 hybrid orbital 3 ออร์บิตอลมาซ้อนทับกันเกิดพันธะซิกมา 3 พันธะ คือ ระหว่าง sp^2 hybrid orbital ของแต่ละคาร์บอนอะตอมและอีก 2 พันธะเกิดขึ้นซ้อนทับกันระหว่าง sp^2 กับ 1 s-orbital ของไฮโดรเจน สำหรับอิเล็กตรอนใน 2p orbital ที่ยังเหลืออยู่อีก 1 ตัว จะอยู่ในทิศทางตั้งฉากกับ sp^2 hybrid orbital เมื่ออะตอมคาร์บอนอยู่ใกล้กัน อิเล็กตรอนใน p orbital นี้จะเกิดการซ้อนทับกันด้านข้าง เกิดเป็น π -bond ดังรูปที่ 5.10 ดังนั้นพันธะคู่นี้นโมเลกุลของเอทิลีน จึงประกอบด้วย 1 σ -bond และ 1 π -bond



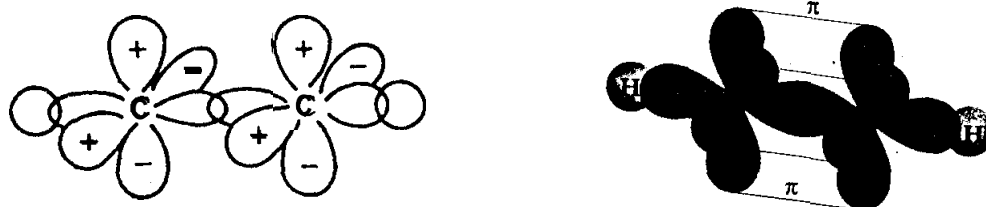
รูปที่ 5.10 การเกิดพันธะคู่ใน C_2H_4

การเกิดพันธะสามในอะเซทิลีน (acetylene, C_2H_2)

โมเลกุลของอะเซทิลีน เมื่อพิจารณาพันธะเดี่ยว คาร์บอนแต่ละอะตอมจะเกิดพันธะเดียวกับ 2 อะตอม คือไฮโดรเจน 1 อะตอม และคาร์บอน 1 อะตอม ดังนั้น คาร์บอนแต่ละอะตอมจะเกิดไฮบริดไดเซชันแบบ sp ดังนี้



คาร์บอนแต่ละอะตอมจะมีอิเล็กตรอนใน p-orbital ที่ไม่ได้ใช้ในการไฮบริดไดส์อยู่ 2 ออร์บิทัล เมื่อคาร์บอนแต่ละอะตอมนำ sp hybrid orbital มาซ้อนทับกันเกิดพันธะซิกมาขึ้น สำหรับอิเล็กตรอนที่เหลือ 2 ตัวใน p-orbital ของคาร์บอนแต่ละอะตอม จะเกิดการซ้อนทับกันด้านข้าง เกิด π -bond ขึ้น 2 พันธะ ดังนั้นพันธะสามในโมเลกุลของ C_2H_2 จึงประกอบด้วย 1 σ -bond และ 2 π -bond ดังรูปที่ 5.11



รูปที่ 5.11 การเกิดพันธะสามใน C_2H_2

5.12 ทฤษฎีการผลักรคู่อิเล็กตรอนในวงเวเลนซ์ (Valence Shell Electron Pair Repulsion Theory) สัญลักษณ์ย่อคือ VSEPR)

ในโครงสร้างโมเลกุล จะแสดงลักษณะการจัดเรียงอะตอมในแบบสามมิติ มีมุมและความยาวพันธะระหว่างนิวเคลียสของอะตอมต่างๆ ที่เกิดพันธะกัน ในปี ค.ศ. 1940 ซิดจวิค (Sidgwick) และเพาเวลล์ (Powell) ได้ให้หลักการง่ายๆ ในการทำนายรูปร่างทางเรขาคณิตของโมเลกุลและของไอออนที่มีหลายอะตอม ซึ่งต่อมา อาร์ เจ กิลเลสปี (R.J. Gillespie) ได้เสริมต่อและเสนอว่า “คู่อิเล็กตรอน (electron pair) ที่ล้อมรอบอะตอมหนึ่ง จะจัดเรียงตัวให้อยู่ห่างกันมากที่สุดเท่าที่จะเป็นไปได้ ทั้งนี้เพื่อให้เกิดแรงผลักรคู่อิเล็กตรอนที่เนื่องมาจากประจุไฟฟ้าสถิตย์ของอิเล็กตรอนมีค่าน้อยที่สุด” จากหลักการผลักรคู่อิเล็กตรอนที่มีอยู่ในวงเวเลนซ์ของอะตอมกลาง ทำให้เกิดทฤษฎีที่เรียกว่า ทฤษฎีการผลักรคู่อิเล็กตรอนในวงเวเลนซ์ (VSEPR) ทฤษฎีนี้สามารถนำไปใช้ทำนายรูปร่างของโมเลกุลที่สามารถเขียนเป็นสูตรทั่วไปได้ดังนี้

$$A X_m E_n$$

เมื่อ A เป็นอะตอมกลาง

x เป็นอะตอมที่เกาะกับอะตอมกลาง

m คือจำนวนคู่อิเล็กตรอนที่ใช้สร้างพันธะ (bonding pair)

E เป็นสัญลักษณ์แทนคู่อิเล็กตรอนที่ไม่ใช้สร้างพันธะ (lone pair electron)

n คือจำนวนคู่อิเล็กตรอนที่ไม่ใช้สร้างพันธะ

ใช้การใช้ทฤษฎี VSEPR ทำนายรูปร่างของโมเลกุล มีหลักเกณฑ์ที่สำคัญดังนี้

1) เขียนโครงสร้างโมเลกุลแบบลิวอิส ซึ่งจะแสดงจำนวนคู่อิเล็กตรอน และคู่อิเล็กตรอนที่ไม่ใช่เกิดพันธะของอะตอมกลาง และอะตอมที่เกาะกับอะตอมกลาง คู่อิเล็กตรอนเหล่านี้จะจัดตัวเองรอบๆ อะตอมกลางให้ห่างกันมากที่สุด เพื่อให้เกิดการผลักกันน้อยที่สุดระหว่างอิเล็กตรอนคู่ต่างๆ

2) การผลักกันระหว่างคู่อิเล็กตรอนจะลดลงตามลำดับดังนี้

คู่อิเล็กตรอนเดี่ยว-คู่อิเล็กตรอนเดี่ยว > คู่อิเล็กตรอนเดี่ยว-คู่สร้างพันธะ > คู่สร้างพันธะ-คู่สร้างพันธะ

ที่เป็นเช่นนี้เพราะว่าคู่อิเล็กตรอนที่ไม่สร้างพันธะมีเพียงนิวเคลียสเดียว จึงมีการกระจายอิเล็กตรอนไปกว้างขวางกว่าและมีความหนาแน่นที่บริเวณรอบๆ อะตอมกลางมากกว่าคู่อิเล็กตรอนที่สร้างพันธะ ซึ่งมีสองนิวเคลียส ทำให้หมอกอิเล็กตรอนบางส่วนถูกดึงไป

3) การนับพื้นที่ความหนาแน่นของหมอกอิเล็กตรอนที่อยู่รอบๆ อะตอมกลาง ให้ถือว่าอิเล็กตรอนที่ร่วมสร้างพันธะเดี่ยว พันธะคู่ หรือพันธะสาม มีความหนาแน่นอิเล็กตรอนเพียงพื้นที่เดียว สำหรับอิเล็กตรอนเดี่ยวให้คิดเสมือนว่าเป็นคู่อิเล็กตรอนโดดเดี่ยว อิเล็กตรอนเดี่ยวจะผลักกับอิเล็กตรอนอื่นๆ น้อยกว่าคู่อิเล็กตรอนคู่ การผลักของอิเล็กตรอนต่างๆ ลดลงตามลำดับดังนี้

คู่อิเล็กตรอนเดี่ยว > พันธะคู่ > คู่สร้างพันธะ > อิเล็กตรอนเดี่ยว

4) อะตอมกลางที่เกิดพันธะกับอะตอมของธาตุ ที่มีอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูง มีผลทำให้การผลักกันระหว่างคู่อิเล็กตรอนที่ร่วมสร้างพันธะมีค่าลดลง ทั้งนี้เพราะอะตอมที่มีอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูงจะดึงคู่อิเล็กตรอนในพันธะเข้าหาตัวเองได้มาก ทำให้ความหนาแน่นของหมอกอิเล็กตรอนรอบๆ อะตอมกลางน้อยลง แรงผลักจึงลดน้อยลงด้วย

5) รูปร่างของโมเลกุล อาจพิจารณาได้จากจำนวนของคู่อิเล็กตรอนหรือจำนวนพันธะเดี่ยวที่เกาะอยู่กับอะตอมกลาง โดยไม่มีคู่อิเล็กตรอนโดดเดี่ยว ซึ่งมีสูตรโมเลกุลเป็นแบบ AX_m ดังตัวอย่างบางโมเลกุลของสารบางชนิด ในตารางที่ 5.6

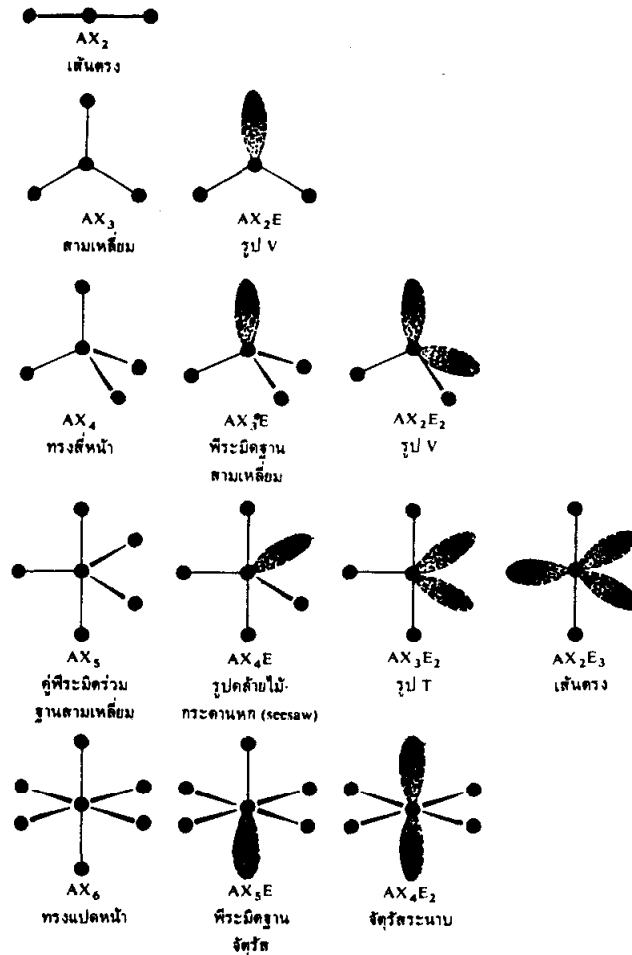
ตารางที่ 5.6 รูปร่างโมเลกุลและไอออนที่ไม่มีคู่อิเล็กตรอนโดดเดี่ยว

สูตร	จำนวนพันธะ	รูปร่างของโมเลกุล	ตัวอย่าง
AX ₂	2	เส้นตรง (linear)	HgCl ₂ , BeCl ₂
AX ₃	3	สามเหลี่ยม (trigonal planar)	BCl ₃ , BF ₃ , GaI ₃
AX ₄	4	ทรงสี่หน้า (tetrahedral)	CH ₄ , SnCl ₄ , CHCl ₃ , NH ₄ ⁺
AX ₅	5	คู่พีระมิดร่วมฐานสามเหลี่ยม (trigonal bipyramidal)	PCl ₅ , PF ₅ , PF ₃ Cl ₂
AX ₆	6	ทรงแปดหน้า (octahedral)	SF ₆ , [AlCl ₆] ³⁻ , [SiF ₆] ²⁻

ในกรณีที่โมเลกุลหรือไอออนที่มีทั้งคู่อิเล็กตรอนที่สร้างพันธะและคู่อิเล็กตรอนโดดเดี่ยวที่ไม่สร้างพันธะมีสูตรโมเลกุลแบบ AX_mE_n อะตอมต่างๆ ในโมเลกุล จะจัดโครงร่างเพื่อให้คู่อิเล็กตรอน คู่อิเล็กตรอนโดดเดี่ยวอยู่ห่างกันมากที่สุด และมีแรงผลักรัน้อยที่สุด ทำให้โมเลกุลมีโครงสร้างบิดเบี้ยวไปจากรูปทรงที่มีอยู่ในตารางที่ 5.6 รูปทรงที่บิดเบี้ยวไปนั้น เป็นผลเนื่องมาจากความแตกต่างของแรงผลักระหว่างพื้นที่ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่ต่างกัน รูปทรงของโมเลกุลตามทฤษฎี VSEPR จะเห็นได้จากรูปที่ 5.12 และตารางที่ 5.7 ซึ่งแสดงรูปร่างของโมเลกุลหรือไอออนที่มีคู่อิเล็กตรอนโดดเดี่ยว

ตารางที่ 5.7 รูปร่างของโมเลกุลหรือไอออนที่มีคู่อิเล็กตรอนโดดเดี่ยว

สูตร	จำนวนคู่อิเล็กตรอนโดดเดี่ยว	รูปทรงที่ได้จากไฮบริดออร์บิทัล	รูปร่างของโมเลกุล	ตัวอย่าง
AX ₂ E	1	สามเหลี่ยม	รูป V	SnCl ₂ , SO ₂ , NO;
AX ₃ E	1	ทรงสี่หน้า	พีระมิดฐานสามเหลี่ยม	NH ₃ , H ₃ O ⁺ , PCl ₃
AX ₄ E	1	คู่อิเล็กตรอนร่วมฐานสามเหลี่ยม	คล้ายไม้กระดานหก (seesaw)	SF ₄ , TeCl ₄
AX ₅ E	1	ทรงแปดหน้า	พีระมิดฐานจัตุรัส	BrF ₅ , IF ₅
AX ₂ E ₂	2	ทรงสี่หน้า	รูป V	H ₂ O, SCl ₂ , O(CH ₃) ₂
AX ₃ E ₂	2	คู่อิเล็กตรอนร่วมฐานสามเหลี่ยม	รูป T	BrF ₃ , ClF ₃
AX ₄ E ₂	2	ทรงแปดหน้า	จัตุรัสระนาบ	XeF ₄ , ICl ₄ ⁻
AX ₂ E ₃	3	คู่อิเล็กตรอนร่วมฐานสามเหลี่ยม	เส้นตรง	I ₃ ⁻ , ICl ₂ ⁻ , XeF ₂



รูปที่ 5.12 รูปร่างของโมเลกุลหรือไอออนแบบที่มีคู่อิเล็กตรอนและแบบไม่มีคู่อิเล็กตรอนโดดเดี่ยว

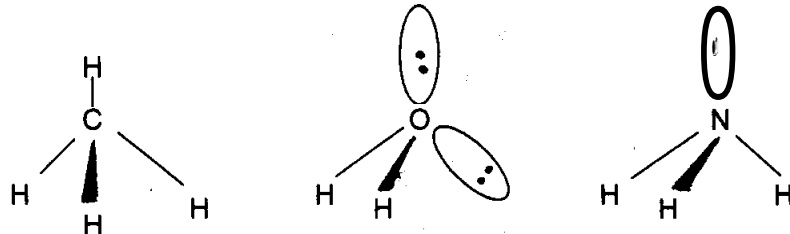
เราอาจใช้ทฤษฎี VSEPR ในการทำนายมุมระหว่างพันธะของโมเลกุลที่มีโครงสร้างคล้ายๆ กันได้ เช่น NF_3 และ NH_3



ในโมเลกุล NF_3 มีอะตอม F ซึ่งมีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูง จะดึงดูดคู่อิเล็กตรอนในพันธะได้มาก ทำให้ขอบเขตของประจุลบในพันธะอยู่ห่างออกไปจากอะตอมของไนโตรเจนใน NF_3 มากกว่าใน NH_3 , แต่แรงดึงดูดระหว่าง F กับ N มีมากกว่าแรงดึงดูด N กับ H ทำให้พันธะ N - F

สั้นกว่า N - H นอกจากนี้ แรงผลักระหว่างคู่อิเล็กตรอนในพันธะ N - F มีค่าน้อยกว่า N - H เนื่องจากความหนาแน่นของประจุลบรอบๆ N ใน NF_3 มีน้อยกว่าใน NH_3 เป็นผลให้มุมพันธะ $\text{F} - \text{N} - \text{F}$ เท่ากับ 102.1° ขณะที่มุมพันธะ $\text{H} - \text{N} - \text{H}$ ใน $\text{NH}_3 = 107.3^\circ$

ในโมเลกุลที่มีรูปทรงเรขาคณิตคล้ายคลึงกัน แต่มีจำนวนคู่อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวต่างกัน จะทำให้มุมระหว่างพันธะในโมเลกุลแตกต่างกันไปด้วย เช่น โมเลกุลของ CH_4 , H_2O และ NH_3 ซึ่งเขียนรูปทรงได้

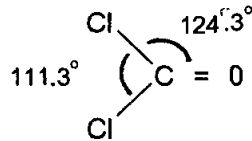
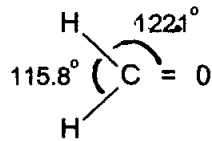


เราอาจพิจารณาว่า NH_3 มีรูปทรงแบบ tetra hedral ที่มีมุมข้างหนึ่งหายไปก็ได้ หรือ ที่ถูกต้องเรียกว่า trigonal pyramid สำหรับโมเลกุลของน้ำมีมุมสองมุมของ tetra hedral หายไป ทำให้โมเลกุลของน้ำมีรูปร่างเป็นรูปตัววี (V-shaped)

ในโมเลกุล CH_4 ไม่มีคู่อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว ในขณะที่ NH_3 มี 1 คู่ และ H_2O มี 2 คู่ เมื่อเปรียบเทียบแรงผลักระหว่างคู่อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวกับคู่อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวด้วยกันในโมเลกุลของน้ำ พบว่ามีค่ามากกว่าแรงผลักระหว่างคู่อิเล็กตรอนคู่เดียวกับคู่อิเล็กตรอนพันธะใน NH_3 และมากกว่าแรงผลักระหว่างคู่อิเล็กตรอนพันธะกับคู่อิเล็กตรอนพันธะใน CH_4 ดังนั้นจึงสามารถทำนายได้ว่ามุมพันธะของ $\text{H} - \text{O} - \text{H}$ ย่อมเล็กกว่า $\text{H} - \text{N} - \text{H}$ และของ $\text{H} - \text{C} - \text{H}$ มีมุมพันธะโตที่สุดในโมเลกุลทั้งสามนี้ ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองคือ CH_4 มุมพันธะเท่ากับ 109.5° NH_3 มีมุมพันธะ 107.3° ขณะที่ H_2O มีมุมพันธะ 105°

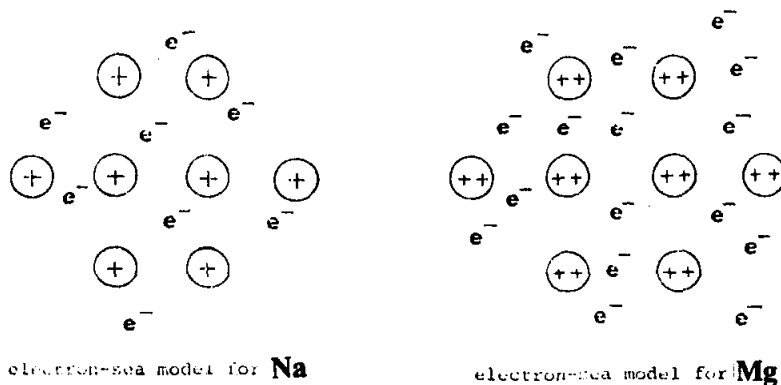
สำหรับตัวอย่างโมเลกุลที่มีพันธะคู่ เช่น formaldehyde ($\text{H} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{H}$) และ carbonyl

chloride ($\text{Cl} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{Cl}$) ซึ่งมีสูตรทั่วไปแบบ AX_3 และมีรูปทรงเป็นรูปสามเหลี่ยม ซึ่งมุมพันธะของอะตอมกลางควรจะมีค่าเท่ากับ 120° แต่เนื่องจากอะตอมกลางกับออกซิเจนเป็นพันธะคู่ จึงมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในแนวพันธะโตและครอบครองพื้นที่กว้างใหญ่ จึงมีแรงผลัมากกว่าในพันธะเดี่ยว และทำให้พันธะเดี่ยวทั้งสองถูกผลักเข้าด้วยกัน ทำให้มีมุม $\text{H} - \text{C} - \text{H}$ มีขนาดเล็กลงจากเดิม 120° ดังรูปต่อไปนี้



5.13 พันธะโลหะ (Metallic bond)

โลหะมีสมบัติเป็นตัวนำไฟฟ้าและความร้อนได้ดีมีลักษณะเป็นเงาและแวววาว เมื่อถูกแสงสามารถสะท้อนแสงได้ โลหะสามารถบิดงอได้โดยไม่แตก สมบัติเหล่านี้สามารถอธิบายได้โดยทฤษฎีที่เกี่ยวกับพันธะในโลหะ โลหะและอโลหะ มีสิ่งที่แตกต่างกันอย่างหนึ่งคือ จำนวนอิเล็กตรอนวงนอกสุด ที่นำมาใช้เกิดพันธะ โดยโลหะมีอิเล็กตรอนวงนอกน้อยเพียง 1, 2 หรือ 3 ตัว โลหะในสภาวะปกติจะเป็นผลึก (lattice) ตำแหน่งของผลึกจะมีไอออนบวกของโลหะ ยึดกับอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่ไปตลอดเวลา ดังรูปที่ 5.13



รูปที่ 5.13 แบบจำลองทะเลอิเล็กตรอนของ Na และ Mg

ในการอธิบายเรื่องพันธะโลหะนั้น ก็ได้มีการสร้างแบบจำลองง่าย ๆ เพื่ออธิบายพันธะในโลหะ เช่นแบบจำลองทะเลอิเล็กตรอน (Electron sea model) ตามแบบจำลองนี้ เวเลนซ์อิเล็กตรอนของโลหะวิ่งเคลื่อนที่ไปมาอย่างอิสระตลอดเวลาทั่วทั้งผลึกของโลหะ และดึงดูดกับไอออนประจุบวกที่อยู่จุดแลตติซ แรงดึงดูดที่อิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่ไปอย่างอิสระที่มีต่อไอออนบวกนั้นมากกว่าแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนด้วยกันเอง และมากกว่าแรงผลักระหว่างประจุบวกกับประจุบวกของไอออน จึงทำให้เกิดโครงสร้างของผลึกที่เสถียร

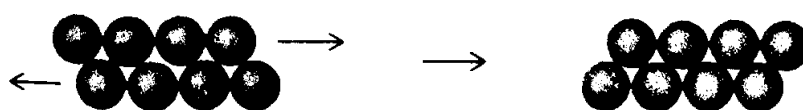
แบบจำลองนี้สามารถอธิบายสมบัติบางประการของโลหะ ดังนี้

1) การนำไฟฟ้าและความร้อน โลหะนำไฟฟ้าและความร้อนได้เนื่องจากมีอิเล็กตรอนอิสระที่เคลื่อนที่ไปทั่วผลึกของโลหะ เมื่อมีสนามไฟฟ้ามากระทำ อิเล็กตรอนก็จะเคลื่อนที่ไปยัง

ข้าวบวก ซึ่งก็เป็นการนำไฟฟ้านั่นเอง ในกรณีที่เราให้พลังงานความร้อนแก่โลหะ อิเล็กตรอนอิสระในโลหะ จะมีพลังงานจลน์เฉลี่ยสูงขึ้น ทำให้โลหะมีอุณหภูมิสูงขึ้นแสดงว่าสามารถนำความร้อนได้

2) ความแวววาวของผิวโลหะ ผิวหน้าโลหะมีเป็นเงาแวววาวนั้นเนื่องมาจากอิเล็กตรอนอิสระที่เคลื่อนที่ตลอดเวลาที่มีระดับพลังงานต่าง ๆ กัน ดังนั้นเมื่อแสงตกกระทบผิวหน้าโลหะ อิเล็กตรอนเหล่านี้จะมีการดูดกลืนและคายพลังงานได้ในช่วงความยาวคลื่นที่ต่อเนื่อง จึงเป็นผลทำให้มองดูผิวหน้าโลหะเป็นเงาแวววาวและสะท้อนแสง

3) การบิดงอของโลหะ โลหะสามารถถูกบิดงอได้โดยไม่เกิดการแตกหัก เนื่องจากพันธะโลหะเป็นพันธะที่ไม่มีทิศทางเฉพาะเหมือนพันธะโคเวเลนต์ ผลึกจึงเปลี่ยนรูปได้โดยไม่มี การทำลายพันธะ ประกอบกับไม่มีการผลักรันระหว่างประจุของไอออนบวก ดังนั้นไอออนบวกของโลหะจึงเลื่อนไปมาได้ โดยที่ทะเลอิเล็กตรอนจะทำหน้าที่ป้องกันไม่ให้เกิดการผลักรันของไอออนในผลึกโลหะ ดังรูปที่ 5.14



รูปที่ 5.14 การเคลื่อนที่ของระนาบในผลึกโลหะ

5.14 แรงระหว่างโมเลกุล (Intermolecular Forces)

แรงยึดเหนี่ยวภายในโมเลกุลนอกจากที่อยู่ในรูปของพันธะไอออนิกและพันธะโคเวเลนต์แล้ว ยังมีแรงยึดเหนี่ยวที่สำคัญระหว่างอะตอมและระหว่างโมเลกุลคือ แรงแวนเดอร์วาลส์ (van der Waal forces) และพันธะไฮโดรเจน (hydrogen bond) แรงดึงดูดทั้งสองนี้เป็นแรงอ่อนกว่าแรงจากพันธะไอออนิกและโคเวเลนต์ แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลนี้มีความสำคัญและใช้อธิบายสมบัติทางกายภาพและเคมีของสารได้ เช่น จุดเดือดและจุดหลอมเหลว

แรงแวนเดอร์วาลส์ เป็นชื่อเรียกรวม ๆ ของบรรดาแรงยึดเหนี่ยวอ่อน ๆ ที่เกิดขึ้นระหว่างโมเลกุลหรืออะตอมที่มีลักษณะเป็นกลาง แรงดังกล่าวสามารถจำแนกออกได้เป็น 3 ประเภท

1) แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลที่มีขั้ว (dipole-dipole interaction) แรงนี้เกิดจากโมเลกุลที่มีขั้วเช่น CO, NO, SO₂, เมื่อโมเลกุลเหล่านี้มาใกล้กันและกัน ข้าวบวก (δ^+) ของ

โมเลกุลหันเข้าด้านขั้วลบ (δ^-) ของอีกโมเลกุลหนึ่ง ทำให้เกิดแรงดึงดูดขึ้น ขนาดของแรงนี้ขึ้นอยู่กับการจัดเรียงตัวสัมพัทธ์ของโมเลกุลและตำแหน่งที่อยู่ เพื่อที่โมเลกุลจะได้มีระเบียบและมีแรงดึงดูดมากที่สุด แรงชนิดนี้เป็นแรงดึงดูดที่อ่อนมีความแข็งแรงเพียง 1% ของพันธะไอออนิกหรือพันธะโคเวเลนต์ แต่อย่างไรก็ตามแรงดังกล่าวเป็นเหตุให้โมเลกุลที่มีขั้วมีจุดเดือดจุดหลอมเหลวสูงกว่าโมเลกุลที่ไม่มีขั้ว ทั้ง ๆ ที่น้ำหนักโมเลกุลของสารมีค่าใกล้เคียงกัน และมีรูปร่างคล้ายกันเช่น N_2 และ O_2 มีจุดเดือด 77° และ $90^\circ K$ ตามลำดับ ในขณะที่โมเลกุลมีขั้วเช่น NO มีจุดเดือด $122^\circ K$

2) แรงที่เกิดจากโมเลกุลที่มีขั้วเหนี่ยวนำให้โมเลกุลหรืออะตอมอื่นเกิดขั้ว (dipole-induced dipole interaction) บางทีเรียก induction force การเกิดขั้วของโมเลกุลที่ถูกเหนี่ยวนำนั้น อิเล็กตรอนในโมเลกุลจะมีการกระจายไม่สมมาตร ทำให้เกิดขั้วประจุบวกและขั้วลบ ขนาดของแรงนี้จะมากหรือน้อยขึ้นกับความสามารถในการเกิดขั้วของโมเลกุลที่ถูกเหนี่ยวนำนั้น โมเลกุลหรืออะตอมที่มีขนาดใหญ่โตสามารถถูกเหนี่ยวนำและเกิดขั้วได้สูงกว่าพวกที่มีขนาดเล็ก นอกจากนี้ยังขึ้นกับโมเลกุลที่มีขั้วที่มาเหนี่ยวนำนั้น มีความสามารถในการเหนี่ยวนำให้เกิดขั้วได้ดีเพียงใด

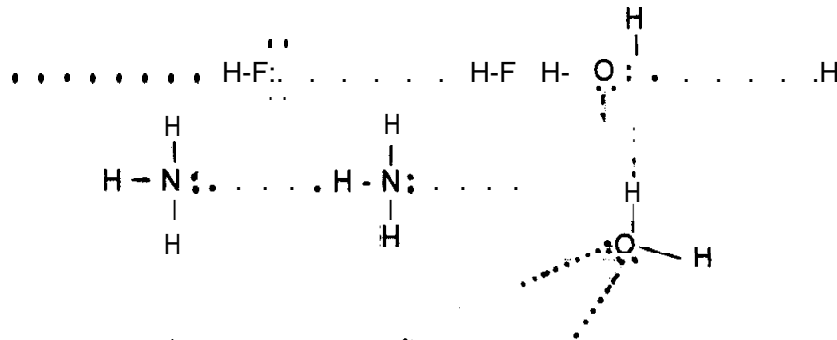
3) แรงระหว่างโมเลกุลที่ไม่มีขั้วด้วยกัน หรือที่เรียกว่าแรงแผ่กระจาย (dispersion force) หรือ London force ซึ่งเรียกตามชื่อนักวิทยาศาสตร์คือ เอฟ ลอนดอน (F. London) ซึ่งได้ศึกษาเกี่ยวกับแรงพวกนี้ โดยพบว่าการที่อิเล็กตรอนในหมอกอิเล็กตรอนของโมเลกุลที่มีการสูญเสียความสมดุล ทำให้โมเลกุลเกิดขั้วขึ้นชั่วขณะหนึ่ง และเกิด dipole เหนี่ยวนำให้โมเลกุลอื่นที่อยู่ข้างเคียงเกิดขั้วขึ้นและเกิดแรงดึงดูดกัน แรงชนิดนี้ขึ้นกับความสามารถในการเกิดขั้วของโมเลกุล โมเลกุลที่มีขนาดใหญ่มีอิเล็กตรอนมากและอยู่ห่างจากนิวเคลียสสามารถเกิดขั้วได้สูง หรืออาจกล่าวได้ว่าแรงแผ่กระจายนี้จะเพิ่มขึ้น เมื่อโมเลกุลมีขนาดโต หรือน้ำหนักโมเลกุลสูง จะเห็นได้จากการเปรียบเทียบจุดเดือดของโมเลกุลที่คล้ายคลึงกันเช่น H_2 , N_2 และ O_2 ซึ่งเป็นดังนี้ จุดเดือด $O_2 > N_2 > H_2$

5.15 พันธะไฮโดรเจน (Hydrogen bond)

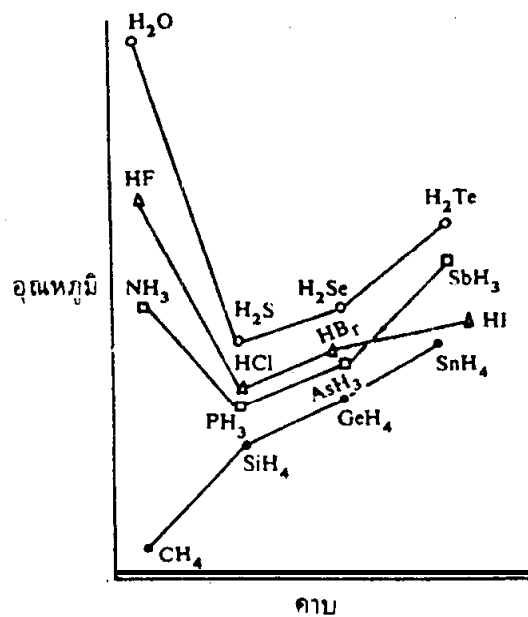
เป็นแรงที่มีอยู่ในสารประกอบที่มีไฮโดรเจนเป็นองค์ประกอบ โดยเฉพาะสารประกอบที่มีไฮโดรเจนมีพันธะกับอะตอมที่มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูง ๆ พันธะไฮโดรเจนเป็นแรงระหว่างโมเลกุลที่มีค่าสูงกว่าแรงดึงดูดที่เกิดจาก dipole-dipole interaction ตัวอย่างเช่น HF (H มีค่า E.N. = 1.9 F = 4.0 หรือ H_2O (O มี E.N.=3.5) หรือ NH_3 (N มี E.N.=3.0) อะตอมที่มีค่าอิเล็กโตร

เนกาติวิตีสูง ๆ จะดึงดูดอิเล็กตรอนที่ร่วมกันในพันธะมายังตัวเองทำให้เกิดขั้วในโมเลกุลขึ้น คือ H มีขั้วบวก ขั้วบวกนี้ก็ดึงดูดกับอะตอมที่มีอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูงในโมเลกุลอื่นที่อยู่ข้างเคียง พันธะที่เกิดในลักษณะเช่นนี้เรียกพันธะไฮโดรเจน พันธะไฮโดรเจนมีพลังงานราว 4-40 kJ/mol หรือ 5-10% ของพันธะโคเวเลนต์ ปกติมีความยาวพันธะประมาณ 100-200 พิโคเมตร

ตัวอย่างสารประกอบที่มีพันธะไฮโดรเจน



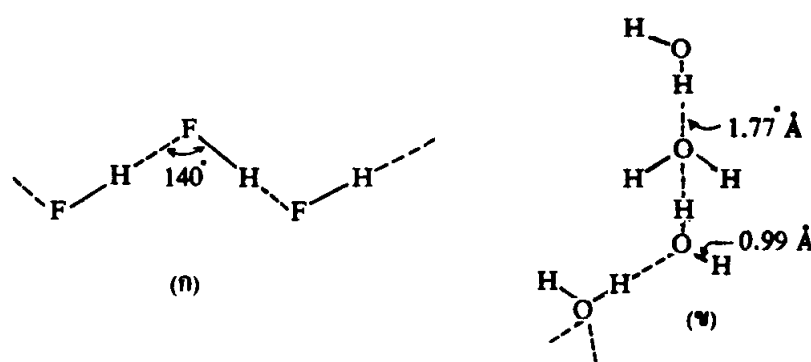
สารประกอบที่มีพันธะไฮโดรเจนนี้ทำให้สารประกอบมีสมบัติบางอย่างพิเศษไปจากสารประกอบอื่นๆ ที่มีโมเลกุลอยู่ในลักษณะเดียวกัน ดังจะเห็นได้จากตัวอย่างจุดเดือดของสารประกอบไฮโดรเจนกับธาตุในหมู่ 4A, 5A, 6A และ 7A ในอนุกรม CH_4 , SiH_4 , GeH_4 และ SnH_4 ซึ่งแสดงให้เห็นถึงจุดเดือดของสารลดลงตามแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล (London force) ที่ลดลง หรือกล่าวได้ว่าจุดเดือดจะสูงขึ้นตามขนาดโมเลกุลที่เพิ่มขึ้น



รูปที่ 5.14 จุดเดือดของสารประกอบไฮโดร

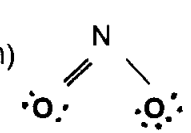
ในแต่ละอนุกรมของอีก 3 อนุกรมที่เหลือ (ดังรูปที่ 5.14) คือ NH_3 , HF และ H_2O มีจุดเดือดที่สูงกว่าของ CH_4 มาก ทั้งๆ ที่สารทั้ง 4 ชนิดมีน้ำหนักโมเลกุลใกล้เคียงกันคือ $\text{CH}_4 = 16$, $\text{NH}_3 = 17$, $\text{H}_2\text{O} = 18$ และ $\text{HF} = 20$ การที่จุดเดือดของสารทั้ง 3 ชนิดนี้สูงผิดปกติก็เนื่องจากแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลแบบพันธะไฮโดรเจน ซึ่งแข็งแรงกว่า van der Waals force สำหรับ CH_4 ไม่อาจเกิดพันธะไฮโดรเจนได้ เพราะว่าอะตอมใน CH_4 ไม่มีอิเล็กตรอนคู่ที่ว่างเปล่า จึงมีจุดเดือดต่ำ ทั้งที่น้ำหนักโมเลกุลของสารเหล่านี้ใกล้เคียงกัน

เมื่อพิจารณาจุดเดือดของน้ำและไฮโดรเจนฟลูออไรด์ จะพบว่าน้ำมีจุดเดือด 100°C ซึ่งสูงกว่าของไฮโดรเจนฟลูออไรด์ (จุดเดือด 19.4°C) สารประกอบทั้งสองต่างก็มีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล แบบมีพันธะไฮโดรเจน และที่น่าประหลาดใจก็คือ ความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนใน $\text{H} \dots \text{F}$ มีมากกว่าใน $\text{H} \dots \text{O}$ คำตอบปัญหานี้ก็คือ F สามารถสร้างพันธะไฮโดรเจนได้ 1 พันธะต่อโมเลกุลของ HF เท่านั้น แต่ O สามารถสร้างได้ 2 พันธะต่อโมเลกุลน้ำ นอกจากนี้พันธะไฮโดรเจนเป็นแรงที่มีทิศทาง ซึ่งจะเห็นได้จากโครงสร้างผลึกน้ำแข็งซึ่งเป็น tetrahedral และเป็นโครงสร้างแบบเปิดทำให้น้ำแข็งจึงมีความหนาแน่นต่ำ (น้ำ 4°C มีความหนาแน่นสูงสุด) ดังรูปที่ 5.15

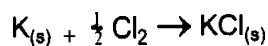


รูปที่ 5.15 พันธะไฮโดรเจนใน (ก) HF และ (ข) H_2O

พันธะไฮโดรเจนมีความสำคัญมากในเรื่องต่าง ๆ ของเคมีเช่นสมบัติทางกายภาพของน้ำแข็งและน้ำ จุดหลอมเหลวและจุดเดือดที่สูงผิดปกติของสารประกอบบางชนิด นอกจากนี้พันธะไฮโดรเจนได้มีบทบาทมากในลักษณะโครงสร้างของโปรตีน DNA และ RNA ซึ่งเป็นโมเลกุลของสิ่งมีชีวิต

- 10) จากตารางที่แสดงค่าผลต่างของ Electronegativity และความเป็นขั้วของพันธะ
- ก) พันธะใดมีความขั้วมากกว่ากันระหว่าง H - Cl, H - O, N - H และ P - Cl
- ข) แต่ละพันธะมีคุณลักษณะความเป็นไอออนิกร้อยละเท่าใด
- 11) จงอธิบายเพราะเหตุใดค่า dipole moment ของ hydrogen halides จึงมีค่าลดลงจาก HF ถึง HI
- 12) จงเรียงลำดับสภาพขั้วของโมเลกุลต่อไปนี้จากมากไปหาน้อย
- ก) SbH_3 ข) AsH_3 ค) PH_3 ง) NH_3
- 13) โมเลกุล BrF มีความยาวพันธะ 176 pm และมีค่า dipole moment เท่ากับ 1.29D จงคำนวณ partial ionic character ของพันธะ BrF
- 14) โมเลกุล ICl มีความยาวพันธะ 232 pm และมีค่า dipole moment เท่ากับ 0.651D จงคำนวณ partial ionic character ของพันธะ ICl
- 15) ในแต่ละโมเลกุลต่อไปนี้ อะตอมที่อยู่กลางมีไฮบริดเซชันแบบใด และมีมุมเท่าใด
- ก) BeH_2 ข) SiCl_4 ค) BH_3 ง) NCl_3 จ) H_2O
- 16) ในบรรดาโมเลกุลต่อไปนี้ หาไฮบริดเซชันของอะตอมที่อยู่ตรงกลางและรูปทรงเรขาคณิต
- ก) BeF_2 ข) AlH_3 ค) NH_3 ง) $\text{HC}\equiv\text{CH}$
- 17) จงเขียนประจุฟอร์มัลในแต่ละอะตอม ที่มีสูตรโครงสร้างต่อไปนี้
- ก) $[\text{H} - \text{C} \equiv \text{C}]^-$ ข) $[\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3]^+$ ค) 
- 18) จงใช้ VSEPR ทำนายรูปร่างของโมเลกุลและไอออนต่อไปนี้
- ก) HCN ข) NH_4^+ ค) NO_3^- ง) PCl_5
- 19) จงใช้ VSEPR ทำนายรูปร่างของโมเลกุลและไอออนต่อไปนี้
- ก) SO_4^{2-} ข) SOCl_2 ค) SO_3 ง) BrF_4^+
- 20) จงอธิบายแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลต่อไปนี้
- ก) dipole-dipole interaction ข) induction force ค) London force
- 21) พันธะไฮโดรเจนมีผลต่อสมบัติทางกายภาพของน้ำอย่างไร

- 22) สารใดต่อไปนี้มีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลประเภทใด
 ก) HBr ข) Ne ค) CH₄ ง) HF₄
 จ) NO ฉ) CO₂ (รูปทรงเส้นตรง)
- 23) จงอธิบายพันธะที่มีในสารประกอบอินทรีย์
 ก) C₂H₆ ข) C₂H₄ ค) C₂H₂
- 24) จากแบบจำลองทะเลอิเล็กตรอน สามารถนำไปใช้อธิบายสมบัติของโลหะได้อย่างไร และทำไมโลหะแมกนีเซียมจึงแข็งและหลอมเหลวยากกว่าโซเดียม
- 25) จงเขียนแผนภาพแสดงวงจรมอนต์ฮาบอร์ (Born-Haber cycle) สำหรับการเกิด KCl(s) จาก



ถามว่ากระบวนการนี้เป็นกระบวนการดูดกลืนความร้อนหรือการคายความร้อนปริมาณเท่าใด

			(kcal)
กำหนดให้	K(s) →	K(g)	2.15
	$\frac{1}{2} Cl_2(g)$ →	Cl(g)	28.5
	K(g) →	K ⁺ (g)	100.1
	Cl(g) →	Cl ⁻ (g)	83.3
	K ⁺ (g)+Cl ⁻ (g) →	KCl(g)	168.3