

# บทที่ 1

## พีริออดิกซิตีของธาตุ

### (Periodicity of the Elements)

#### 1.1 บทนำ

หัวข้อที่เด่นที่สุดและเป็นปัญหาที่ยากที่สุดในวิชาเคมีอินทรีย์ ได้แก่ ปฏิกิริยาเคมีและโครงสร้างที่มีจำนวนมากมายซึ่งจะคงพบในการศึกษาเคมีของธาตุที่มีจำนวนมากกวารอยธาตุในปัจจุบัน นับว่ายัง โชคดีที่มีเครื่องมือทุนแรงอันหนึ่งที่ทำให้ นักอินทรีย์เคมียังมีความพยายามที่จะศึกษาค้นคว้าในวิชาเคมีสาขานี้ต่อไป เครื่องมือ คึงกล่าวไ้แก่ พีริออดิกซิตี (Periodicity) ซึ่งเป็นความสัมพันธ์ที่คล้ายคลึงกัน ในสมบัติทาง ๆ ของธาตุกวารอยธาตุนั้นเอง

ในปี ค.ศ. 1869 นั้น นักวิทยาศาสตร์ชาวรัสเซียชื่อ Dmitri Mendeleev และ Lothar Meyer ซึ่งเป็นนักวิทยาศาสตร์ชาวเยอรมัน ได้ตั้งข้อสังเกตอันหนึ่งขึ้นมาว่า ถ้าเรียงธาตุไปเรื่อย ๆ จากธาตุที่มีน้ำหนักอะตอมน้อย ไปหาธาตุที่มีน้ำหนักอะตอมมากแล้ว จะแบ่งธาตุออกไ้เป็นช่วง ๆ ซึ่งมีคุณสมบัติทาง กลยภาพและทาง เคมีที่มีแนว โนมคล้ายคลึงกัน เรียกว่า ธาตุมีพีริออดิกซิตีกัน จากข้อ สังเกตนี้เอง Mendeleev ได้เขียนเป็นตารางธาตุขึ้นมาโดยเรียงธาตุจากที่มี น้ำหนักอะตอมน้อยไปมากตามลำดับ แม้ว่าสมัยนั้นจะมีธาตุที่ถูกค้นพบเพียง 65 ธาตุ และการพบธาตุก็พบก่อนหลังทีละธาตุสองธาตุ Mendeleev จึงไ้เว้นช่องว่างไว้ สำหรับธาตุที่ยัง ไม่ถูกค้นพบ พร้อมกับทำนายคุณสมบัติของธาตุที่ยัง ไม่ถูกค้นพบนี้ด้วย โดยไ้หลักของพีริออดิกซิตีคึงกล่าว

ในตารางพีริออดิกปัจจุบันนั้น ได้ปรับปรุงมาจากตารางของ Mendeleev เดิม ซึ่งแบ่งออกเป็นคาบ (แถวนอน) 7 คาบ และแบ่งออกเป็น หมู่ (แถวตั้ง) 16 หมู่ด้วยกัน ในตารางที่ 1.1 เมื่อถูกจากการเรียงเป็นคาบ จะเรียง เป็นลำดับดังนี้

Subshells being completed

Principal quantum number <i>n</i>	(n-1)d											np											
	1	Transition metals											Nonmetals										
2	Light metals											Transition metals											VIII A Noble gases
	1	Transition metals											Nonmetals										
3	Transition metals											Transition metals											VIII A Noble gases
	2	Transition metals											Transition metals										
4	Transition metals											Transition metals											VIII A Noble gases
	3	Transition metals											Transition metals										
5	Transition metals											Transition metals											VIII A Noble gases
	4	Transition metals											Transition metals										
6	Transition metals											Transition metals											VIII A Noble gases
	5	Transition metals											Transition metals										
7	Transition metals											Transition metals											VIII A Noble gases
	6	Transition metals											Transition metals										
8	Transition metals											Transition metals											VIII A Noble gases
	7	Transition metals											Transition metals										

(n-1)d		(n-2)f												
Lanthanide series	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Actinide series	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

ตารางที่ 1.1 ตารางพีริออดิกของธาตุ

1.	คาบที่ 1	มีจำนวน	2	ธาตุ	โคแก	H	และ He
2.	คาบที่ 2	"	8	"	ตั้งแต่	Li	ถึง Ne
3.	คาบที่ 3	"	8	"	"	Na	" Ar
4.	คาบที่ 4	"	18	"	"	K	" Kr
5.	คาบที่ 5	"	18	"	"	Rb	" Xe
6.	คาบที่ 6	"	32	"	"	Cs	" Rn

สำหรับคาบที่ 6 นี้ยาวมากเพราะมีถึง 32 ธาตุ จึงแยกธาตุที่ 51 ถึง 71 ตั้งแต่ La ถึง Lu ออกมาเป็นคาบย่อยอีกคาบหนึ่ง

7. คาบที่ 7 มีจำนวน 19 ธาตุ โคแก Fr ถึง Lw  
 สำหรับคาบที่ 7 นี้ มีถึง 19 ธาตุ จึงแยกธาตุที่ 89 ถึง 103 ตั้งแต่ Ac ถึง Lw ออกมาเป็นคาบย่อยอีกคาบหนึ่ง

ธาตุในแถวตั้งหรือหมั่นแบ่งออกเป็น 2 พวกใหญ่ คือ พวกหมู่ A และพวกหมู่ B ซึ่งมีพวกละ 8 หม่ย่อยควบกันดังนี้

ก. พวกหมู่ A เป็นธาตุที่มีชื่อเรียกว่า ธาตุมันทรานซิชัน (Nontransition Elements) โคแก

1.	หมู่ IA	มีจำนวน	7	ธาตุ	ตั้งแต่	H	ถึง Fr
2.	หมู่ IIA	"	"	"	"	Be	" Ra
3.	หมู่ IIIA	"	"	"	"	B	" Tl
4.	หมู่ IVA	"	"	"	"	C	" Pb
5.	หมู่ VA	"	"	"	"	N	" Bi
6.	หมู่ VIA	"	"	"	"	O	" Po
7.	หมู่ VIIA	"	"	"	"	F	" At
8.	หมู่ VIIIA	"	"	"	"	He	" Rn

ข. พวกหมู่ B เป็นธาตุที่มีชื่อเรียกว่า ธาตุทรานซิชัน  
(Transition Elements) ได้แก่

1.	หมู่ IIIB	มีจำนวน 3 ธาตุ	ตั้งแต่	Sc	ถึง	La
2.	หมู่ IVB	" 3 "	" "	Ti	"	Hf
3.	หมู่ VB	" 3 "	" "	V	"	Ta
4.	หมู่ VIB	" 3 "	" "	Cr	"	W
5.	หมู่ VIIB	" 3 "	" "	Mn	"	Re
6.	หมู่ VIIIB	" 9 "	" "	Fe	"	Pt
7.	หมู่ IB	" 3 "	" "	Cu	"	Au
8.	หมู่ IIB	" 3 "	" "	Zn	"	Hg

ธาตุพวก B ทั้ง 8 หมู่ที่กล่าวมาเรียกว่า ธาตุทรานซิชันหลัก  
(Main Transition Elements) ส่วนธาตุใน 2 คาบสุดท้าย ตั้งแต่ La  
ถึง Lu เรียกว่า ธาตุแลนทาไนด์ (Lanthanide Elements) และธาตุตั้งแต่  
Ac ถึง Lw เรียกว่า ธาตุแอกทิไนด์ (Actinide Elements) ซึ่งทั้งสอง  
คาบนี้รวมเรียกด้วยกันว่า ธาตุอินเนอร์ทรานซิชัน (Inner Transition Elements)  
และจัดว่าเป็นธาตุในพวก B นี้ด้วยทั้งหมด

จากการจัดธาตุเป็นหมู่ในตารางธาตุดังกล่าวพบว่า มีความสัมพันธ์  
กับการจัดเรียงอิเล็กตรอน (Electron Configuration) ของธาตุดังนี้

1. ธาตุพวก s-block ได้แก่ ธาตุหมู่ IA และ IIA  
ซึ่งมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนรอบนอกสุดที่ s ออร์บิทัล
2. ธาตุพวก p-block ได้แก่ ธาตุหมู่ที่ IIIA, IVA,  
VA, VIA, และ VIIA ซึ่งมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนรอบนอกสุดที่ p ออร์บิทัล
3. ธาตุพวก d-block ได้แก่ ธาตุหมู่ IIIB, IVB, VB,  
VIB, VIIB, VIIIB, IB; และ IIB หรือได้แก่ธาตุทรานซิชันหลักนั่นเอง

ธาตุพวกนี้มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนรอบนอกสุดที่ d ออร์บิทัล

4. ธาตุพวก f-block ได้แก่ ธาตุแลนทาไนด์ และ ธาตุแอกทิไนด์ ธาตุพวกนี้มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนรอบนอกสุดที่ f ออร์บิทัล

5. ธาตุพวกโนเบิลแก๊ส (Noble Gas) เป็นธาตุในหมู่ VIIIA หรือหมู่ 0 ธาตุพวกนี้มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนครบตามจำนวนที่ควรจะมี เช่น He มี s อิเล็กตรอน 2 ตัว และ Ar มี p อิเล็กตรอนครบ 6 ตัว เป็นต้น

เมื่อพิจารณาการจัดเรียงอิเล็กตรอนกับหมู่ธาตุในตารางพีริออดิก จะพบว่า ทุกหมู่ธาตุในหมู่เดียวกัน จะมีจำนวนอิเล็กตรอนนอกสุดเท่ากัน และมีโครงสร้างอิเล็กตรอนแบบเดียวกัน เช่นธาตุในหมู่ IA (Li, Na, K, Rb, Cs) มีโครงสร้างอิเล็กตรอนเป็น  $ns^1$  โดย  $n = 1, 2, 3, \dots$  จากธาตุ Li ถึง Cs เป็นต้น และพบว่า ธาตุในหมู่นี้มีสมบัติทางเคมีคล้ายคลึงกัน และความแตกต่างถ้ามีขึ้น ก็เป็นไปในแนวโน้มคล้อยตามกันจากสูงไปต่ำ หรือจากต่ำไปสูง เป็นต้น

ดังนั้นจากหลักของพีริออดิกซิตีของธาตุที่ทำให้สามารถจัดธาตุเข้าเป็นหมวดหมู่ได้ เมื่อจะกล่าวถึงธาตุหมู่ใดก็สามารถกล่าวถึงธาตุในหมู่นั้นได้อย่างมีระเบียบคือมีแนวโน้มหรือมีลักษณะคล้อยตามกันไปได้ แม้บางธาตุจะมีลักษณะหรือคุณสมบัติพิเศษต่างไปบ้าง ก็สามารถอาศัยหลักการเคมีธรรมดา ๆ มาอธิบายได้ แต่โดยทั่วไปแล้วธาตุในหมู่เดียวกันนี้ย่อมจะมีแนวโน้มคล้อยตามกันไปเสมอ ทั้งในคุณสมบัติทางกายภาพและเคมี และไม่เฉพาะธาตุในหมู่เดียวกันเท่านั้น สารประกอบที่เกิดขึ้นจากธาตุในหมู่เดียวกันก็ได้รับอิทธิพลจากพีริออดิกซิตีนี้ด้วย คุณสมบัติต่าง ๆ เช่น ขนาดของอะตอม พลังงานการเกิดไอออน (Ionization Energy) สัมพรรคภาพอิเล็กตรอน (Electron Affinity) อิเล็กโตรเนกาติวิตี (Electronegativity) และคุณสมบัติอื่น ๆ ของสารประกอบ เช่น ความเป็นไอออนิก และโควาเลนต์ เป็นต้น ซึ่งทั้งหมดนี้อาศัยหลักพีริออดิกซิตีมาอธิบายถึงแนวโน้มและลักษณะคล้อยตามกันไปในแต่ละหมู่ธาตุ โดยกล่าวถึงความเปลี่ยนแปลงของคุณสมบัติต่าง ๆ จากต่ำไปสูง หรือจากสูง

ไปค่า ตามน้ำหนักอะตอมของธาตุที่เพิ่มขึ้นแตกต่างกันตามลำดับนั้นเอง

## 1.2 แนว โนมของพีริออดิกซิตีในรัศมีอะตอม

### (Periodic Trends in Atomic Radii)

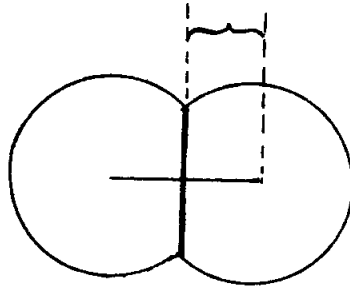
ความสำคัญของรัศมีอะตอมสืบเนื่องมาจากขนาดของอะตอมซึ่งเป็นคุณสมบัติอย่างหนึ่งของอะตอมที่สามารถบอกได้ถึงคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของอะตอมนั้น เช่น ความหนาแน่น (density) ของอะตอมขึ้นกับรัศมีอะตอมและสำหรับความไวทางเคมี (Reactivity) ของอะตอมซึ่งเป็นความสามารถของอะตอมที่อิเล็กตรอนจะสูญเสีย ใ้รับ หรือ ใ้ร่วมกัน (Share) นั้น ขึ้นกับแรงดึงดูดระหว่างนิวเคลียสที่มีต่ออิเล็กตรอนรอบนอกสุด (Valence electron) นั้น ในทางกลับกันแรงดึงดูดนี้ก็ขึ้นกับระยะทางของอิเล็กตรอนรอบนอกสุดนั้นจะอยู่ห่างจากนิวเคลียสมากน้อยเพียงใดควยซึ่งระยะทางดังกล่าวนี้ คือรัศมีอะตอมนั้นเอง

รัศมีอะตอมขึ้นกับชนิดของพันธะที่ยึดเหนี่ยวอะตอมอยู่ด้วยกัน ดังนั้นจึงแบ่งรัศมีอะตอมออกเป็น 4 ชนิดควย ได้แก่ รัศมีโควาเลนต์ (Covalent Radii) รัศมีวัลเคอวาลส์ (Van der Waals Radii) รัศมีโลหะ (Metallic Radii) และรัศมีไอออนิก (Ionic Radii) ในการเปรียบเทียบรัศมีอะตอมจึงต้องเปรียบเทียบกับรัศมีอะตอมชนิดเดียวกันควย

#### (1) รัศมีโควาเลนต์ (Covalent Radii)

รัศมีโควาเลนต์ของอะตอม คือ ระยะทางครึ่งหนึ่งของระยะทางระหว่างสองอะตอมของธาตุเดียวกันที่มายึดเหนี่ยวกันควยพันธะโควาเลนต์ (ดูรูปที่ 1.1) ใ้ย่างไรก็ตามเนื่องจากพันธะโควาเลนต์อาจมีทั้งพันธะเดี่ยว (Single Bond) พันธะคู่ (Double Bond) และพันธะสาม (Triple Bond) จึงจะกล่าวไปที่ละแบบตามลำดับ

## รัศมีโควาเลนต์



รูปที่ 1.1 รัศมีโควาเลนต์

### ก. รัศมีโควาเลนต์ของพันธะเดี่ยว

(Single Bond Covalent Radii : SBCR)

สำหรับข้อโตะหาได้จากกรวัดความยาวของพันธะ (Bond Length) ของสารประกอบ nonpolar ของมัน เช่น SBCR สำหรับคลอรีนมีค่าเท่ากับ  $0.99 \text{ \AA}$  นี้ได้จากการหารสองของความยาวของพันธะ Cl-Cl ซึ่งยาวเท่ากับ  $1.98 \text{ \AA}$  ในโมเลกุลของ  $\text{Cl}_2$  อีกตัวอย่างหนึ่งก็คือ SBCR สำหรับคาร์บอนมีค่าเท่ากับ  $0.77 \text{ \AA}$  ได้จากการหารสองของความยาวของพันธะ C-C ซึ่งยาวเท่ากับ  $1.54 \text{ \AA}$  ในโครงสร้างของเพชรนั่นเอง

ในกรณี SBCR สำหรับสองอะตอมที่เป็นคนละธาตุนั้นอาจหาได้จากผลบวกของความยาวของพันธะโควาเลนต์เดี่ยวของแต่ละธาตุ เช่น SBCR ของ SiC ได้จากความสัมพันธ์ดังนี้

$$D_{AB} = \frac{1}{2}D_{AA} + \frac{1}{2}D_{BB}$$

$$\begin{aligned}
 D_{AB} &= \text{SBCR} && \text{สำหรับสองอะตอมที่เป็นคนละธาตุ คืออะตอม A และอะตอม B} \\
 D_{AA} &= \text{SBCR} && \text{" อะตอม A-A} \\
 D_{BB} &= \text{SBCR} && \text{" " :B-B}
 \end{aligned}$$

ในกรณีของ SiC จึงเขียนได้ดังนี้

$$\begin{aligned}
 D_{\text{Si-C}} &= \frac{1}{2}D_{\text{SiSi}} + \frac{1}{2}D_{\text{CC}} \\
 &= \frac{1}{2}(2.3) + \frac{1}{2}(1.54)
 \end{aligned}$$

$$\text{SBCR ของ SiC} = 1.94 \text{ \AA}$$

ค่า SBCR ของธาตุต่าง ๆ ได้แสดงไว้ในตารางที่ 1.2

ข. รัศมีโควาเลนต์ของอะตอมที่เป็น Multiple Bond  
(Multiple Covalent Bond Radii)

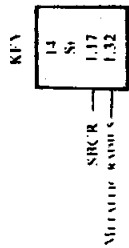
ขนาดของรัศมีโควาเลนต์ของอะตอมที่เป็น Multiple Bond นี้เล็กกว่า SBCR อย่างไรก็ตามการหาขนาดของรัศมีโควาเลนต์ในกรณีนี้ได้จากการหารสองของความยาวพันธะระหว่างสองอะตอมที่มายึดเหนี่ยวกันด้วย Multiple Bond นั้น เช่น โมเลกุลของ  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$  นี้มีรัศมีโควาเลนต์ของพันธะคู่ ดังนี้

$$\begin{aligned}
 D_{\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2} &= \frac{1}{2}D_{\text{C}=\text{C}} + \frac{1}{2}D_{\text{C}=\text{C}} \\
 &= \frac{1}{2}(0.665) + \frac{1}{2}(0.665) \\
 &= 0.665 \text{ \AA}
 \end{aligned}$$



Group I-A

Periods		III-A IV-A V-A VI-A VII-A VIII-A										He																							
1	H 0.32											He																							
2	Li 0.89 Be 1.23 B 1.55	4	Re 0.89 1.12											10 Ne																					
3	H 1.54 Na 1.90	12	Mg 1.36 1.60											18 Ar																					
4	19 K 2.03 2.35	20	Ca 1.74 1.97	21	Sc 1.44 1.65	22	Ti 1.32 1.47	23	V 1.22 1.36	24	Cr 1.18 1.30	25	Mn 1.17 1.27	26	Fe 1.17 1.26	27	Co 1.16 1.25	28	Ni 1.15 1.25	29	Cu 1.17 1.28	30	Zn 1.22 1.37	31	Ga 1.26 1.41	32	Ge 1.22 1.37	33	As 1.21 1.39	34	Se 1.17 1.40	35	Br 1.14 1.40	36	Kr
5	37 Rb 2.16 2.48	38	Sr 1.91 2.15	39	Y 1.62 1.78	40	Zr 1.45 1.66	41	Nb 1.34 1.47	42	Mo 1.30 1.39	43	Tc 1.27 1.35	44	Ru 1.25 1.34	45	Rh 1.25 1.34	46	Pd 1.28 1.37	47	Ag 1.34 1.44	48	Cd 1.44 1.54	49	In 1.62 1.66	50	Sn 1.41 1.62	51	Sb 1.59 1.62	52	Te 1.37 1.60	53	I 1.31 1.60	54	Xe
6	55 Cs 2.35 2.67	56	Ba 1.98 2.22	57-71 La-Lu	72	Hf 1.44 1.62	73	Ta 1.34 1.49	74	W 1.30 1.41	75	Re 1.28 1.37	76	Os 1.26 1.35	77	Ir 1.27 1.36	78	Pt 1.30 1.39	79	Au 1.34 1.46	80	Hg 1.44 1.57	81	Tl 1.48 1.71	82	Pb 1.47 1.75	83	Bi 1.46 1.70	84	Po 1.46 1.76	85	At	86	Rn	
7	87 Fr	88 Ra	89-103 Ac-Lr	89	Ac	90	Th 1.88 1.88	91	Pa 1.82 1.81	92	U 1.64 1.82	93	Np 1.64 1.82	94	Pu 1.63 1.81	95	Am 1.85 1.99	96	Cm 1.62 1.81	97	Bk 1.61 1.80	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Md	102	No	103	Lr		
Lanthanide series																																			
Actinide series																																			



ตารางที่ 1.2 รัศมีโคเวเลนต์ของธาตุ และ รัศมีไอออน (ไอออนบวกและไอออนลบ) ของธาตุ

ค่ารัศมีโควาเลนต์ของพันธะแบบ Multiple Bond ของอโลหะ  
(ธาตุกลุ่ม A ) บางตัวได้แสดงไว้ในตารางที่ 1.3

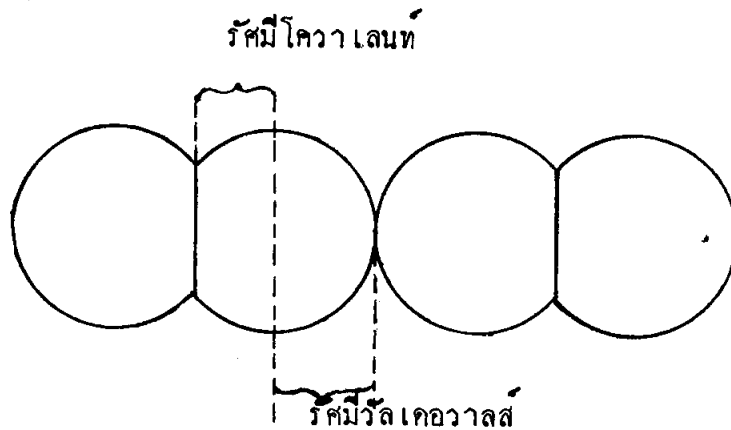
ตารางที่ 1.3      รัศมีโควาเลนต์ของพันธะแบบ Multiple  
Bond ของอโลหะ (ธาตุกลุ่ม A ) บางตัว\*

Radius in Å	B	C	N	O	F
Double bond radius	<b>0.71</b>	<b>0.665</b>	<b>0.60</b>	<b>0.55</b>	<b>0.60</b>
Triple bond radius	<b>0.64</b>	<b>0.60</b>	<b>0.55</b>		
		Si	P	S	Cl
Double bond radius		<b>1.07</b>	1.00	<b>0.94</b>	<b>0.89</b>
Triple bond radius		1.00	<b>0.93</b>	<b>0.87</b>	
		Ge	As	Se	Br
Double bond radius		<b>1.12</b>	<b>1.11</b>	<b>1.07</b>	<b>1.04</b>
		Sn	Sb	Te	I
Double bond radius		<b>1.30</b>	<b>1.31</b>	<b>1.27</b>	<b>1.23</b>

\*Pauling, L., Nature of the Chemical Bond, 3rd ed.,  
Cornell University Press, 1960.

(ii) รัศมีรัศมีเคอรัวาลส์ (Van der Waals Radii)

เมื่ออะตอมของโลหะสองอะตอมเข้ามาติดกัน ในการวัดระยะทางระหว่างนิวเคลียสทั้งสองอะตอมด้วยวิธีของ Diffraction Techniques ในของแข็งที่เป็นผลึกนั้น จะพบว่าระยะทางเป็นสองแบบ คือ ระยะทางแบบใกล้กว่าเป็นระยะที่อะตอมทั้งสองยึดเหนี่ยวกันด้วยพันธะโควาเลนต์ซึ่งทำให้ได้ค่า SBCR ออกมาได้ ส่วนระยะทางแบบไกลกว่าเป็นระยะทางห่างระหว่างอะตอมของโมเลกุลหนึ่งกับอะตอมของอีกโมเลกุลหนึ่งที่เข้ามาสัมผัสต่อกันนั้น ระยะทางนี้เรียกว่า Van der Waals Radii โดยเรียกชื่อนี้สืบเนื่องมาจากแรงยึดเหนี่ยวที่เรียกว่า Van der Waals Force นั้นเอง เช่นในกรณีคลอรีนที่เป็นของแข็งนั้น แต่ละอะตอมจะมีระยะทางห่างกัน  $1.98 \text{ \AA}$  ซึ่งเป็นความยาวพันธะโควาเลนต์ ส่วนอีกระยะทางหนึ่งห่างกัน  $3.60 \text{ \AA}$  ซึ่งเป็นระยะทาง Van der Waals ดังรูปที่ 1.2



รูปที่ 1.2 รัศมีโควาเลนต์ และรัศมีรัศมีเคอรัวาลส์

ดังนั้นจะได้ว่า SBCR ของคลอรีนอะตอมคือ  $0.99 \text{ \AA}$  และรัศมีรัศมีเคอรัวาลส์คือ  $1.80 \text{ \AA}$  จะเห็นได้ว่า รัศมีรัศมีเคอรัวาลส์นี้ยาวกว่ารัศมีโควาเลนต์ซึ่งเกิดจากการซ้อนทับกันของสองอะตอม ในกรณีของก๊าซเฉื่อยซึ่งโมเลกุลมีเพียงหนึ่งอะตอมจึงไม่มีรัศมีโควาเลนต์ แต่จะมีรัศมีรัศมีเคอรัวาลส์อย่างเดี่ยว เพราะ

อะตอมของธาตุเฉื่อยมาอยู่ด้วยกันได้ด้วยแรงยึดเหนี่ยวแบบวัลเคอร์วัลส์นั่นเอง รัศมี  
 วัลเคอร์วัลส์ของบางธาตุในกลุ่ม A ได้แสดงไว้ในตารางที่ 1.4

ตารางที่ 1.4 รัศมีวัลเคอร์วัลส์ของบางธาตุในกลุ่ม A (Å)

		H 1.2	He 0.93
N 1.5	O 1.40	F 1.35	Ne 1.31
P 1.9	S 1.85	Cl 1.80	Ar 1.74
As 2.0	Se 2.00	Br 1.85	Kr 1.89
Sb 2.2	Te 2.20	I 2.15	Xe 2.09
			Rn 2.14

(iii) รัศมีโลหะ (Metallic Radii)

รัศมีโลหะได้จากระยะทางครึ่งหนึ่งระหว่างระยะห่างของอะตอมโลหะ  
 ที่จัดเรียงตัวกันอยู่ในโครงสร้างผลึก (Metallic closed-packed crystal  
 lattice) ที่โลหะมีเลขโคออดิเนชัน (Coordination number)

เท่ากับ 12 รัศมีโลหะเกิดจากพันธะโลหะ (Metallic Bond) ซึ่งเกิดจากแรง  
 ยึดเหนี่ยวระหว่างโลหะที่เป็นอออนประจุบวกกับอิเล็กตรอนที่อยู่โดยรอบ พันธะชนิดนี้ไม่เป็น  
 พันธะโควาเลนต์หรือพันธะอออนิก แต่เป็นพันธะที่เกิดขึ้นเฉพาะในโลหะเท่านั้น รัศมีโลหะ  
 โดยทั่วไปจะยาวกว่ารัศมีโควาเลนต์ประมาณ 10-15% ดูตารางที่ 1.2 แต่จะสั้น  
 กว่ารัศมีวัลเคอร์วัลส์

(iv) รัศมีอออนิก (Ionic Radii)

เนื่องจากอออนประจุบวก (cation) มีขนาดเล็กกว่าอะตอมเดิม

ของมัน เพราะสูญเสียอิเล็กตรอนไป ส่วนไอออนประจุลบ (anion) มีขนาดใหญ่กว่า อะตอมเดิมของมัน เพราะรับอิเล็กตรอนมา ทั้งนี้แรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนของไอออนประจุบวกจะน้อยกว่าแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนของไอออนประจุลบเมื่อเทียบกับอะตอมของมันเอง สำหรับไอออนประจุบวกแล้วถ้ามีแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนน้อยลงเท่าใดย่อมมีแรงดึงดูดอิเล็กตรอนเข้าใกล้นิวเคลียสมากยิ่งขึ้น นั่นคือถ้ายังมีจำนวนอิเล็กตรอนสูญเสียไปมากเท่าไร รัศมีไอออนของไอออนประจุบวกก็ยิ่งลดลงมากเท่านั้น เช่น รัศมีของเหล็กทั้งต่อไปนี้

$$\text{Fe } 1.26 \text{ \AA}, \quad \text{Fe}^+ 0.76 \text{ \AA}, \quad \text{Fe}^{+3} 0.64 \text{ \AA}$$

ส่วนรัศมีของไอออนประจุลบนั้น ถ้ามีจำนวนอิเล็กตรอนเพิ่มขึ้น ย่อมมีแรงผลักรวมมากขึ้น รัศมีไอออนของไอออนประจุลบก็ย่อมเพิ่มขึ้นมากเท่านั้น เช่น รัศมีของคลอรีนดังนี้

$$\text{Cl } 0.99 \text{ \AA}, \quad \text{Cl}^- 1.81 \text{ \AA}$$

ในอนุกรมของไอออนที่มีโครงสร้างอิเล็กตรอนเช่นเดียวกัน (isoelectronic ions) นั้น จะมีรัศมีไอออนลดลงเมื่อมีเลขอะตอม (atomic number) เพิ่มขึ้น เพราะมีแรงดึงดูดที่เกิดจากการเพิ่มจำนวนโปรตอนในนิวเคลียสเพิ่มขึ้นนั่นเอง ตัวอย่างของไอออนที่มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น  $1s^2 2s^2 2p^6$  มีรัศมีไอออนเปรียบเทียบกันแสดงในตารางที่ 1.5

ตารางที่ 1.5 เปรียบเทียบรัศมีไอออนของไอออนที่มีโครงสร้างอิเล็กตรอนเช่นเดียวกัน

เลขอะตอม	ไอออน	รัศมีไอออนิก	เลขอะตอม	ไอออน	รัศมีไอออนิก
7	$\text{N}^{-3}$	1.71 Å	11	$\text{Na}^+$	0.95 Å
8	$\text{O}^{-2}$	1.40 Å	12	$\text{Mg}^{+2}$	0.65 Å
9	$\text{F}^-$	1.36 Å	13	$\text{Al}^{+3}$	0.50 Å
			14	$\text{Si}^{+4}$	0.41 Å

## เลขโคออดิเนชันของไอออนในผลึกไอออนิก

(Crystal Coordination Number)

ในผลึกไอออนิกนั้น ไอออนประจุบวกถูกล้อมรอบด้วยไอออนประจุลบและไอออนประจุลบก็ถูกล้อมรอบด้วยไอออนประจุบวก จำนวนของไอออนประจุตรงข้ามที่ล้อมรอบไอออนในโครงผลึกนี้เรียกว่า เลขโคออดิเนชัน (Coordination Number) เรียกย่อ ๆ ว่า C.N. ในกรณีที่ผลึกไอออนิกเป็นแบบ AB เช่น NaCl และ ZnS ซึ่งมีจำนวนไอออนแต่ละชนิดในโครงผลึกเท่ากัน ดังเช่น C.N. ของ  $\text{Na}^+$  และ  $\text{Cl}^-$  มีค่าเท่ากับ 6 เนื่องจากในผลึก NaCl นี้  $\text{Na}^+$  ถูกล้อมรอบด้วย  $\text{Cl}^-$  6 ไอออน และเช่นเดียวกัน  $\text{Cl}^-$  ก็ถูกล้อมรอบด้วย  $\text{Na}^+$  6 ไอออนนั่นเอง แต่ในกรณีของผลึกไอออนิกที่เป็นแบบ  $\text{AB}_2$  หรือ  $\text{A}_2\text{B}$  เช่น  $\text{CaF}_2$  และ  $\text{Na}_2\text{S}$  ซึ่งมีจำนวนไอออนแต่ละชนิดในโครงผลึกไม่เท่ากัน ดังเช่น C.N. ของ  $\text{Ca}^{+2}$  มีค่าเท่ากับ 8 ส่วน C.N. ของ  $\text{F}^-$  มีค่าเท่ากับ 4 เป็นต้น

การทราบ C.N. อาจช่วยในการทำนายถึงรูปร่างหรือรูปทรงทางเรขาคณิต (Geometry structures) ของผลึกไอออนิกได้ ทั้งนี้คงอาศัยการหาอัตราส่วนรัศมี (Radius ratio) ของทั้งสองไอออนที่มีประจุตรงกัน ซึ่งให้อีกชื่อว่า  $R_r$  มีค่าดังนี้

$$R_r = r_{c^+} / r_{a^-}$$

ซึ่ง  $r_{c^+}$  คือ รัศมีของไอออนประจุบวก

$r_{a^-}$  " " " " " "

การหาอัตราส่วนรัศมีเพื่อทราบค่า C.N. อาจทำนายรูปร่างของผลึกไอออนิกได้ ทั้งนี้เป็นผลจากที่เรียกว่า Radius ratio effect ซึ่งจะพบว่าถ้ารัศมีของไอออนประจุบวกใหญ่กว่ารัศมีไอออนประจุลบ  $R_r$  จะเพิ่มขึ้นเมื่อจำนวนของไอออนประจุลบที่ล้อมรอบไอออนประจุบวกเพิ่มมากขึ้น หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งว่า  $R_r$  จะเพิ่ม

ขึ้นเมื่อ C.N. ของไอออนประจุบวกเพิ่มขึ้นนั่นเอง ดังนั้น C.N. ที่จะให้โครงสร้าง  
 ที่เสถียรที่สุดคือของไอออนใด ๆ ขึ้นกับอัตราส่วนของรัศมี  $R_r$  นั่นเอง ความสัมพันธ์  
 ระหว่างโครงสร้างต่าง ๆ กับอัตราส่วนของรัศมีแสดงไว้ในตารางที่ 1.6

ตารางที่ 1.6 ค่าจำกัดของอัตราส่วนรัศมี ( $R_r = r_c / r_a$ ) สำหรับเลข  
 โครออซิเนชั่นต่าง ๆ (ccp= cubic closed packing,  
 hcp= hexagonal closed packing)

ค่าจำกัดของ อัตราส่วนรัศมี	เลข โครออซิเนชั่น	รูปทรงเรขาคณิตของผลึกไอออนิก (พร้อมตัวอย่าง)
0. ถึง 0.155	2	เส้นตรง (linear)
0.155 ถึง 0.225	3	Trigonal planar (Boron oxide)
0.255 ถึง 0.414	4	Tetrahedral (ZnS) หรือ Square planar
0.414 ถึง 0.723	6	Octahedral (NaCl)
0.732 ถึง 1.000	8	Body-centered cubic หรือ twisted cubic (CsCl)
1	12	Close packing (โลหะ) (ccp and hcp)

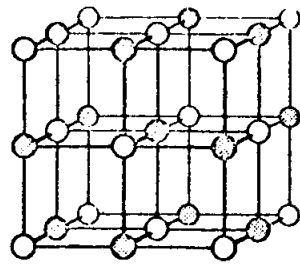
ตัวอย่างต่อไปนี้ เป็นของผลึกไอออนิกแบบ AB ซึ่งแสดงให้เห็นว่า  
หลักการของอัตราส่วนรัศมีสามารถใช้ในการทำนายรูปร่าง โครงสร้างของผลึกไอออนิกได้

(1) โครงสร้างแบบโซเดียมคลอไรด์

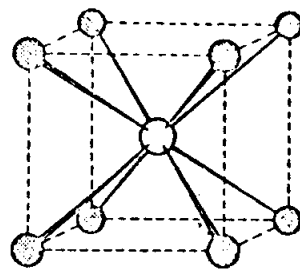
NaCl พบว่ามีอัตราส่วนรัศมีดังนี้

$$R_r = \frac{r_{Na^+}}{r_{Cl^-}} = \frac{0.59}{1.81} = 0.524$$

ซึ่งจากการวางพบว่าค่า 0.524 นี้ อยู่ระหว่าง 0.414 ถึง 0.732  
ดังนั้นรูปร่าง โครงสร้างของ NaCl ควรเป็นแบบ Octahedral โดยมีแต่ละ  $Na^+$   
ถูกล้อมรอบด้วย  $Cl^-$  6 ไอออน ซึ่งจัดตัวอยู่ที่มุมของรูป Octahedron และ  $Cl^-$   
ก็เช่นกันถูกล้อมรอบด้วย  $Na^+$  6 ไอออน ดังนั้นมวลสารสัมพันธ์ระหว่าง  $Na^+Cl^-$   
เป็น 1:1 และมีเลขโคออดิเนชันเป็น 6:6 ดูโครงสร้างของ NaCl ในรูปที่ 1.3(ก)



(ก)



(ข)

รูปที่ 1.3 โครงสร้างผลึกของ (ก) โซเดียมคลอไรด์ และ (ข) ซีเซียมคลอไรด์



(2) โครงสร้างแบบซีซีบีแมคคอรไค์

$\text{CsCl}$  มีอัตราส่วนรัศมีดังนี้คือ

$$R_r = r_{\text{Cs}^+} / r_{\text{Cl}^-} = 1.69 = 0.93$$

ค่า  $R_r$  เท่ากับ 0.93 ซึ่งอยู่ระหว่าง 0.732 ถึง 1.000 (ดูในตารางที่ 1.6) ดังนั้น  $\text{CsCl}$  จะมีโคออดิเนชันเท่ากับ 8 และมีโครงสร้างเป็นแบบ cubic จากการศึกษ X-ray พบว่า แต่ละ  $\text{Cs}^+$  อีออนจะถูกล้อมรอบด้วย  $\text{Cl}^-$  8 อีออน และ  $\text{Cl}^-$  ก็ถูกล้อมรอบด้วย  $\text{Cs}^+$  8 อีออนเช่นกัน ดังนั้น มวลสารสัมพันธ์ระหว่าง  $\text{Cs}^+\text{Cl}^-$  เป็น 1:1 และมีเลขโคออดิเนชันเป็น 8:8 ดูโครงสร้างของ  $\text{CsCl}$  ในรูปที่ 1.3 (ข)

แพคเคอร์ที่มีอิทธิพลต่อขนาดของรัศมีไอออนิก

แพคเคอร์ที่มีอิทธิพลต่อขนาดของรัศมีไอออนิกที่สำคัญมีดังนี้

(1) เลขโคออดิเนชัน

เมื่อมีการเพิ่มเลขโคออดิเนชันนั้น ระยะทางระหว่างอีออน (inter-ionic distance) ก็เพิ่มขึ้นด้วย นั่นคือรัศมีไอออนิกเพิ่มขึ้น เช่น รัศมีของ  $\text{Cl}^-$  ในผลึกของ  $\text{CsCl}$  (เลขโคออดิเนชัน 8:8) นั้น ยาวกว่ารัศมีของ  $\text{Cl}^-$  ในผลึก  $\text{NaCl}$  (เลขโคออดิเนชัน 6:6) เนื่องจากในผลึกของ  $\text{CsCl}$  นั้นแต่ละอีออนถูกล้อมรอบด้วยอีออนจำนวนมากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับผลึกของ  $\text{NaCl}$  ทำให้แรงดึงดูดของอีออนในผลึกของ  $\text{CsCl}$  น้อยลงส่งผลให้รัศมีของ  $\text{Cl}^-$  ยาวกว่าถึงกล่าว ตัวอย่างความสัมพันธ์ของรัศมี (Relative Radii) ของผลึกไอออนิกแบบ AB แสดงไว้ในตารางที่ 1.7

ตารางที่ 1.7 ความยาวสัมพันธ์ของรัศมีที่เกิดจากอิทธิพลของเลขโคออดิเนชัน เมื่อเทียบกับรัศมีมาตรฐานของ NaCl ที่กำหนดให้เท่ากับ 1

แบบของ โครงสร้าง	ZnS	NaCl	CsCl
เลข โคออดิเนชัน	4:4	6:6	8:8
ความยาวสัมพันธ์ของรัศมี	0.95 (5% lower)	1.00	1.03 (3% higher)

(2) อัตราส่วนรัศมี ( $R_r$ )

อัตราส่วนรัศมีซึ่ง เป็นความสัมพันธ์ของ  $R_r = r_c / r_a$  นั้นมีอิทธิพลต่อความยาวของรัศมีไอออนิก โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อค่า  $R_r$  ลดลงจนกระทั่งไอออนประจุลบมาสัมผัสกันใกล้ จะเกิดแรงผลักระหว่างไอออนประจุลบควบกันมากขึ้น ทำให้รัศมีไอออนิกเพิ่มขึ้นได้

(3) ลักษณะ โควาเลนต์ในพันธะไอออนิก

ถ้าในพันธะไอออนิกเกิดมีลักษณะ โควาเลนต์เกิดขึ้นควบกันเนื่องมาจากการที่ไอออนมีอิเล็กโตรเนกาติวิตีต่างกันแล้วจะมีผลทำให้รัศมีไอออนิกลดลงได้

ไม่ว่าจะพิจารณาในรัศมีโควาเลนต์ รัศมีโลหะ รัศมีไอออนิก หรือ รัศมีรัศมีแควอร์วาลส์ก็ตาม จะมีฟิร็อกคิกซิติในรัศมีอะตอมแบ่งออกเป็นสองแบบ ดังนี้

### 1.2.1 ฟิร็อกคิกซิติในรัศมีอะตอมของธาตุในหมู่เดียวกัน

โดยทั่วไปจะมีการ เพิ่มขนาดรัศมีอะตอมตั้งแต่คาบบนลง ไปข้างล่างของ หมู่ (ดูตารางที่ 1.8 ) ทั้งนี้เพราะจำนวนเชลล์ของอิเล็กตรอนเพิ่มขึ้น (Principle energy level หรือ  $n$  เพิ่มขึ้น) ในแต่ละธาตุจากบน ลงล่างของหมู่ดังกล่าว ซึ่งจำนวนเชลล์ที่เพิ่มขึ้นนี้หมายถึงการ เพิ่มระยะทางจากนิวเคลียส ควบ แลมาจะมีการ เพิ่มแรงดึงดูดระหว่างประจุบวกที่นิวเคลียสและอิเล็กตรอนที่มีจำนวน มากขึ้นก็ตาม แต่ผลของแรงดึงดูดนี้มีน้อยกว่าการ เพิ่มระยะทางจากนิวเคลียสเมื่อมี จำนวนเชลล์เพิ่มขึ้น ยิ่งกว่านี้เมื่อพิจารณาจากผลของการบัง (Shielding effect) จะพบว่า Effective nuclear charge ( $Z^*$ ) จะเพิ่มขึ้นอย่างมากเมื่อมีการ เพิ่มจำนวนเชลล์ ตัวอย่างจากการใช้กฎของ Slater ' rule จะไดค่า  $Z^*$  สำหรับธาตุหมู่ IA ดังนี้

$$\times = .0, \text{Li} = .3, \text{Na} = 2.2, \text{K} = 2.2, \text{Rb} = 2.2, \text{Cs} = 2.2$$

เมื่อเป็นเช่นนี้ จะพบว่าพลังงานของอิเล็กตรอนตัวนอกสุด จะเพิ่มขึ้น ถ้า  $Z^*$  เพิ่มขึ้นอย่างมากเมื่อเปรียบเทียบกับ การเพิ่มขึ้นของจำนวนเชลล์ ( $n$ ) ดังนี้

$$E = \frac{-2\pi^2 \mu e^4 (Z^*)^2}{n^2 h^2} \quad \text{--- (1)}$$

โดยการเปรียบเทียบระหว่างพลังงานอิเล็กตรอนตัวนอกสุดของ โซเดียม ซึ่งมี  $Z^* = 2.2$  และ  $n = 3$  กับของซีเซียม ซึ่งมี  $Z^* = 2.2$  และ  $n = 6$  แล้ว พบว่า พลังงานอิเล็กตรอนของซีเซียมมีพลังงานอิเล็กตรอนมากกว่าของโซเดียม ถ้าพลังงานของอิเล็กตรอนตัวนอกสุดมีมากกว่า หมายความว่ามีการเพิ่มขึ้นของระยะทางจากนิวเคลียส ก็คือการมีขนาดรัศมีอะตอมใหญ่กว่านั่นเอง



### 1.2.2 พรีออกซิเดชันในรัศมีอะตอมของธาตุภายในคาบเดียวกัน

โดยทั่วไปรัศมีอะตอมจะลดลงจากธาตุทางซ้ายไปทางขวา (ดูตารางที่ 1.8) ธาตุภายในคาบเดียวกันมีความระคายพลังงานหลัก ( $n$ ) ค่าเดียวกัน โดยธาตุถัดไปจะมีการเพิ่มอิเล็กตรอนแต่ละตัวและเพิ่มโปรตอนหนึ่งตัวเช่นกัน ซึ่งผลที่เกิดขึ้นจะมีสองอย่างคือ

1. เมื่อมีการเพิ่มจำนวนโปรตอนยอมเกิดมีแรงดึงดูดของโปรตอนจากนิวเคลียสกับอิเล็กตรอนเพิ่มขึ้น
2. เมื่อมีการเพิ่มจำนวนอิเล็กตรอนยอมมีผลจากการบังกันของอิเล็กตรอนเพิ่มขึ้นจากที่มีอยู่เดิม

อย่างไรก็ตามจากกฎของ Slater's rules พบว่าผลจากการบังกันของอิเล็กตรอนดังกล่าวมีน้อยมาก เห็นได้จากการที่มี Effective nuclear charge ( $Z^*$ ) เพิ่มขึ้นอย่างมากในธาตุคาบที่สองดังนี้

$$\begin{aligned} \text{Li} &= 1.3, & \text{Be} &= 1.95, & \text{B} &= 2.60, & \text{C} &= 3.25, & \text{N} &= 3.90, \\ \text{O} &= 4.55, & \text{F} &= 5.20, & \text{Ne} &= 5.85. \end{aligned}$$

ดังนั้นจากสมการที่ (1) จะพบว่ามีพลังงานของอิเล็กตรอนตัวนอกสุดลดลง (เพราะ  $Z^*$  เพิ่มขึ้น) นั่นคือ จะมีการลดขนาดอะตอมลงจากซ้ายไปขวาในคาบเดียวกันดังกล่าว

ถ้าเปรียบเทียบแนวโน้มของการเปลี่ยนแปลงรัศมีอะตอมระหว่างธาตุนั้นทรานซิชันกับธาตุนั้นทรานซิชันหลักและธาตุนั้นทรานซิชัน จะพบว่าร้อยละโดยเฉลี่ยของปริมาณในการลดลงของรัศมีอะตอมจากธาตุแต่ละธาตุเป็นไปตามลำดับดังนี้คือ

$$\text{นัทรานซิชัน} > \text{ทรานซิชัน} > \text{อินเนอร์ทรานซิชัน}$$

เหตุผลที่จะอธิบายปรากฏการณ์นี้คือ การที่มีร้อยละของประจุนิวเคลียสเพิ่มขึ้นไปตามลำดับดังกล่าวนั่นเอง อย่างไรก็ตาม มีแฟกเตอร์ที่สำคัญอีกอย่างหนึ่งที่

ควบคุมปริมาณของการลดขนาดของอะตอมในธาตุทรานซิชัน และธาตุอินเนอร์ทรานซิชัน  
 ที่ใหม่การลดขนาดที่ละเอียดละออนในแต่ละธาตุแฟกเตอร์นั้นก็คือ การที่อิเล็กตรอนเข้าเติมใน  
 d ออร์บิทัลของธาตุทรานซิชัน และใน f ออร์บิทัลของธาตุอินเนอร์ทรานซิชันนั่นเอง  
 ในการเติมอิเล็กตรอนใน d ออร์บิทัลนั้นจะเข้าเติมในระดับพลังงานของ  $(n-1)$   
 ซึ่งอยู่ใกล้นิวเคลียสมากกว่าระดับ ns อิเล็กตรอน ดังนั้นการเพิ่มขึ้นของอิเล็กตรอน  
 ที่ละตัวใน d ออร์บิทัลจึงไม่ได้มีผลต่อการเพิ่มขนาดของอะตอมมาก อย่างไรก็ตามเมื่อ  
 มีการเติมอิเล็กตรอนใน d ออร์บิทัลมากขึ้น ก็ย่อมมีแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอน  
 เหล่านี้เพิ่มขึ้นส่งผลให้ขนาดของอะตอมแตกต่างกันไปบ้าง ส่วนในธาตุพวกอินเนอร์  
 ทรานซิชัน ปรากฏการณ์ในการผลักรันของอิเล็กตรอนมีน้อยมาก และระดับพลังงาน  
 ของ  $(n-2)f$  ออร์บิทัลที่อยู่ใกล้นิวเคลียสมาก ดังนั้นการเพิ่มประจุนิวเคลียสและเกิด  
 แรงดึงดูดมากขึ้นจึงเป็นเหตุให้เป็นผลให้ปริมาณการลดขนาดของอะตอมลดขนาดน้อยกว่าธาตุ  
 ทั้งสองกลุ่มแรก ซึ่งเรียกชื่อปรากฏการณ์นี้ว่า การหดขนาดแบบแลนทาไนด์  
 (Lanthanide Contraction) ซึ่งโคคาเฉลี่ยของความเปลี่ยนแปลงในขนาด  
 ของอะตอมตลอดอนุกรมเท่ากับ  $0.01 \text{ \AA}$  เท่านั้น (ดูตารางที่ 1.8)

### 1.3 แนวโน้มของพีริออดิกซิตีในพลังงานการเกิดไอออน

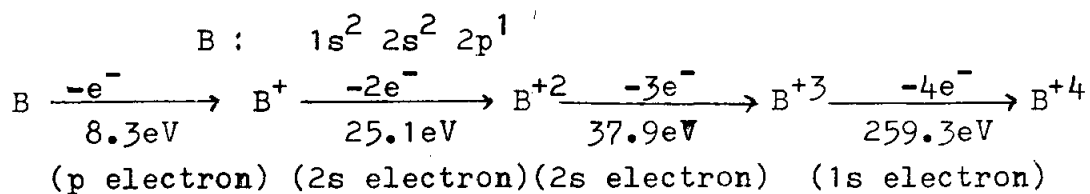
#### (Periodic Trends in Ionization Energy)

พลังงานที่ใช้ในการเปลี่ยนอะตอมที่เป็นกลางไปเป็นไอออนประจุบวก  
 นับเป็นคุณสมบัติที่สำคัญที่สุดอันหนึ่งของอะตอม ถ้าพลังงานการเกิดไอออนนี้ทำการวัดในสภาวะ  
 ละลายภายใต้สภาวะและเงื่อนไขที่ควบคุมเป็นอย่างดีทั้งอุณหภูมิและความเข้มข้นแล้วจะเรียก  
 พลังงานนี้ว่า Oxidation Potential อย่างไรก็ตามเมื่อพลังงานนี้วัดในสภาวะ  
 ก๊าซซึ่งอะตอมไม่ขึ้นกับสิ่งแวดล้อมแล้ว พลังงานนี้ก็คือพลังงานที่ยึดอิเล็กตรอนไว้กับอะตอม  
 นั้นเอง เรียกว่าพลังงานการเกิดไอออน (Ionization Energy) หรือ  
 Ionization Potential ซึ่งปริมาณของพลังงานนี้เรียกว่าเป็นการวัดถึง

เสถียรภาพในโครงสร้างอิเล็กตรอนของอะตอมอิสระ (free ion) **ดังนี้**

First Ionization Potential ( $I_1$ ) คือ พลังงานที่ต้องใช้ในการดึงอิเล็กตรอนตัวนอกสุดจากอะตอมในสภาวะก๊าซที่อยู่ในระดับพลังงานต่ำสุดนั่นเอง พลังงานการเกิดไอออนนี้จัดเป็นพลังงานที่เข้าไปในปฏิกิริยา (endothermic) จึงมีเครื่องหมายเป็นบวกตามความหมายทางเทอร์โมไดนามิกส์ ค่าพลังงานการเกิดไอออนเป็นคุณสมบัติของธาตุที่บอกให้ทราบถึงความไวต่อปฏิกิริยาเคมีได้ ธาตุที่มีค่าพลังงานการเกิดไอออนต่ำ หมายความว่า เป็นธาตุที่ถูกอ็อกซิไดส์กลายเป็นไอออนบวกได้ง่าย ก็ย่อมมีความไวต่อปฏิกิริยาเคมีง่ายควย เราใช้ค่าพลังงานการเกิดไอออน เปรียบเทียบความไวต่อปฏิกิริยาเคมีระหว่างธาตุต่าง ๆ กันได้ เช่น Na (หมู่ IA) มีพลังงานการเกิดไอออนต่ำกว่าธาตุ Mg (หมู่ IIA) ดังนั้น Na จึงมีความไวต่อปฏิกิริยามากกว่า Mg เป็นต้น

เนื่องจากการทำปฏิกิริยาเคมีธาตุอาจสูญเสียอิเล็กตรอนไปได้มากกว่าหนึ่งตัว ดังนั้นจึงมีพลังงานที่ใส่กับอิเล็กตรอนตัวที่สองที่สามหรือมากกว่าที่จะดึงอิเล็กตรอนจำนวนดังกล่าวให้หลุดไปได้ อย่างไรก็ตาม หากต้องการดึงอิเล็กตรอนตัวที่สอง ย่อมต้องใช้พลังงานมากกว่าพลังงานที่ใส่ดึงอิเล็กตรอนตัวที่หนึ่ง เนื่องจากเมื่ออะตอมถูกดึงอิเล็กตรอนตัวที่หนึ่งออกไปแล้ว ขนาดของอะตอมย่อมเล็กลง จึงมีแรงดึงดูดระหว่างนิวเคลียสและอิเล็กตรอนตัวที่สองมากกว่า พลังงานการดึงอิเล็กตรอนจึงมากกว่าควยในทำนองเดียวกันพลังงานการเกิดไอออนชั้นที่สามก็ย่อมมากกว่าพลังงานการเกิดไอออนชั้นที่สอง และยิ่งมากขึ้นเรื่อย ๆ ตามลำดับ ค่าพลังงานการเกิดไอออนชั้นต่าง ๆ คูได้จากตารางที่ 1.9 นอกจากนี้มีข้อที่สังเกตได้ว่า พลังงานการเกิดไอออนจะมีความมากกว่าปกติ ถ้าเป็นการใช้เพื่อดึงอิเล็กตรอนออกจากโครงสร้างอิเล็กตรอนที่มีอิเล็กตรอนอยู่ครึ่งหนึ่งหรืออยู่เต็มในออร์บิทัล เช่น



# ตารางที่ 1.9 พลังงานการเกิดอิเล็กตรอน (eV)

Z Element	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII	XIX	XX	XXI	
1 H	13.598																					
2 He	24.587	54.416																				
3 Li	5.392	75.438	122.451																			
4 Be	9.002	18.211	153.893	217.713																		
5 B	8.298	25.124	37.430	259.368	340.217																	
6 C	11.260	24.383	47.887	64.492	392.077	489.981																
7 N	14.534	29.601	47.448	77.472	97.888	532.057	667.029															
8 O	13.618	35.116	54.934	77.412	113.896	138.116	739.315	871.387														
9 F	17.422	34.970	62.707	87.138	114.240	137.161	183.182	933.886	1103.089													
10 Ne	21.564	40.962	63.45	97.11	126.21	157.93	207.27	239.09	1195.797	1362.164												
11 Na	5.139	47.286	71.64	98.91	138.39	172.15	208.47	264.18	299.87	1465.091	1648.699											
12 Mg	7.646	15.035	80.143	109.24	141.26	186.30	224.94	265.90	327.95	367.33	1761.802	1962.613										
13 Al	5.986	18.828	28.447	119.99	153.71	190.47	241.43	284.59	330.21	398.37	442.07	2085.983	2304.080									
14 Si	8.151	16.345	33.492	45.141	166.77	205.05	246.32	303.17	351.10	401.43	476.06	523.30	2437.676	2673.108								
15 P	10.486	19.725	30.18	51.37	83.023	220.43	263.22	309.41	371.73	424.30	479.57	560.41	611.85	2816.943	3049.763							
16 S	10.360	23.33	34.83	47.30	72.68	98.049	280.93	328.23	379.10	447.09	504.78	564.45	631.63	707.14	3223.836	3494.099						
17 Cl	12.967	23.81	39.61	53.46	87.8	97.03	114.193	348.28	400.05	455.62	529.25	591.97	656.69	740.74	809.39	3658.423	3946.193					
18 Ar	15.759	27.629	40.74	59.81	75.02	91.007	124.319	143.456	422.44	478.58	538.03	618.24	686.09	755.73	854.75	918	4120.778	4426.114				
19 K	4.341	31.625	45.72	60.91	82.66	100.0	117.56	154.86	175.814	303.44	364.13	429.09	714.02	787.13	861.77	968	1034	4610.955	4933.931			
20 Ca	6.113	11.871	50.908	67.10	84.41	108.78	127.7	147.24	188.54	211.170	291.25	356.39	726.03	816.61	895.12	974	1087	1157	5129.043	5469.738		
21 Sc	6.54	12.80	24.76	73.47	91.66	111.1	134.0	158.7	180.02	225.32	249.832	465.89	755.47	829.79	926.00							
22 Ti	6.82	13.58	27.491	43.266	99.22	119.36	140.8	168.5	193.2	215.91	265.23	291.497	787.33	861.33	940.36							
23 V	6.74	14.65	29.310	46.707	65.23	128.12	150.17	173.7	205.8	230.5	255.04	308.25	336.267	895.58	974.02							
24 Cr	6.766	15.30	30.96	49.1	69.3	90.56	161.1	184.7	209.3	244.4	270.8	298.0	355	384.30	1010.64							
25 Mn	7.433	15.640	33.667	51.2	72.4	95	119.27	196.46	221.8	248.3	286.0	314.4	343.6	404	433.3	1136.2						
26 Fe	7.639	16.18	36.241	64.8	74.0	98	124	151.46	177.04	207.1	236.4	264.8	343.8	389.9	437	486.8	1266.1					
27 Co	7.86	17.06	33.30	51.3	79.3	102	129	157	186.13	216	245	276	305	336	379	411	512	546.8	1403.0			
28 Ni	7.635	18.168	33.17	54.9	75.5	108	133	162	193	224.5	251.2	332	384	430	464	499	571	607.3	1547			
29 Cu	7.726	20.292	36.83	53.2	79.9	103	139	166	199	232	266	308.8	401	435	484	520	537	633	671	1689		
30 Zn	9.394	17.564	39.722	59.4	82.6	108	134	174	203	238	274	310.8	419.7	454	542	579	619	698	738	1856		
31 Ga	5.999	20.51	64																			
32 Ge	7.899	15.934	34.22	45.71	93.5																	
33 As	9.81	18.633	28.351	50.13	62.63	127.6																
34 Se	9.752	21.19	30.820	42.944	68.3	81.70	153.4															
35 Br	11.814	21.8	36	47.3	59.7	88.6	103.0	192.8														
36 Kr	13.999	24.359	36.95	52.5	64.7	78.3	111.0	126	230.9													
37 Rb	4.177	27.28	40	52.6	71.0	84.4	99.2	136	180	277.1												
38 Sr	5.697	11.020	43.6	57	71.6	90.8	106	122.3	162	177	324.1											
39 Y	6.38	12.24	20.52	61.8	77.0	93.0	116	129	146.2	191	206	374.0										
40 Zr	6.84	13.13	22.99	34.34	81.5																	
41 Nb	6.88	14.32	25.04	38.3	50.55	102.6	125															
42 Mo	7.099	16.15	27.16	46.4	61.2	68	126.8	153														
43 Tc	7.28	15.28	29.54																			
44 Ru	7.37	16.76	28.47																			
45 Rh	7.46	18.08	31.06																			
46 Pd	8.34	19.43	32.93																			
47 Ag	7.576	21.49	34.83																			
48 Cd	8.993	16.908	37.48																			
49 In	5.786	18.869	28.03	54																		
50 Sn	7.344	14.632	30.502	40.734	72.28																	
51 Sb	8.641	16.33	25.3	44.2	56	106																
52 Te	9.009	18.6	27.96	37.41	58.73	70.7	137															
53 I	10.451	19.131	33																			



ตารางที่ 1.9 (ต่อ)

Z	Element	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
54	Xe	12.130	21.21	32.1							
55	Cs	3.894	23.1								
56	Ba	5.212	10.004								
57	La	5.577	11.06	19.175							
58	Ce	5.47	10.85	20.20	36.72						
59	Pr	5.42	10.55	21.62	38.95	57.45					
60	Nd	5.49	10.72								
61	Pm	5.55	10.90								
62	Sm	5.63	11.07								
63	Eu	5.67	11.25								
64	Gd	6.13	12.1								
65	Tb	5.85	11.52								
66	Dy	5.93	11.67								
67	Ho	6.02	11.80								
68	Er	6.10	11.93								
69	Tm	6.18	12.05	23.71							
70	Yb	6.254	12.17	25.2							
71	Lu	5.426	13.9								
72	Hf	7.0	14.9	23.3	33.3						
73	Ta	7.89									
74	W	7.98									
75	Re	7.88									
76	Os	8.7									
77	Ir	9.1									
78	Pt	9.0	18.563								
79	Au	9.225	20.5								
80	Hg	10.437	18.756	34.2							
81	Tl	6.108	20.428	29.83							
82	Pb	7.416	15.032	31.937	42.32	68.8					
83	Bi	7.289	16.69	25.56	45.3	56.0	88.3				
84	Po	8.42									
85	At										
86	Rn	10.748									
87	Fr										
88	Ra	5.279	10.147								
89	Ac	6.9	12.1								
90	Th		11.5	20.0	28.8						
91	Pa										
92	U										
93	Np										
94	Pu	5.8									
95	Am	6.0									

Source: C. E. Moore, "Ionization Potentials and Ionization Limits Derived from the Analyses of Optical Spectra, NSRDS-NBS 34, National Bureau of Standards, Washington, D.C., 1970.

จะเห็นได้ว่า พลังงานการเกิดออร์บิทัลชั้นที่สอง (ได้  $B^{+2}$ ) นี้ สูงกว่า พลังงานการเกิดออร์บิทัลชั้นที่หนึ่ง (ได้  $B^{+1}$ ) มากถึงสามเท่า เพราะว่าเป็น การดึงอิเล็กตรอนหนึ่งตัวจาก  $2s^2$  ออร์บิทัลซึ่งเป็น filled orbital ส่วน พลังงานการเกิดออร์บิทัลชั้นที่สาม (ได้  $B^{+3}$ ) มากกว่าชั้นที่สอง (ได้  $B^{+2}$ ) ไม่มากนัก และพลังงานการเกิดออร์บิทัลชั้นที่สี่ (ได้  $B^{+4}$ ) สูงขึ้นจากชั้นที่สาม (ได้  $B^{+3}$ ) ถึงเจ็ด เท่า ทั้งนี้เนื่องมาจากเป็นการดึงอิเล็กตรอนที่เปลี่ยนระดับพลังงานหลัก  $n = 2 \rightarrow n = 1$  ซึ่งในระดับพลังงาน  $n = 1$  นั้นอยู่ใกล้นิวเคลียสมาก จึงมีแรงดึงดูดระหว่างนิวเคลียสกับอิเล็กตรอนในระดับนี้มากนั่นเอง

เนื่องจากพลังงานการเกิดออร์บิทัลจะต้องใช้ไปในการดึงอิเล็กตรอนให้ หลุดจากอะตอม จึงต้องเอาชนะแรงดึงดูดระหว่างนิวเคลียสและอิเล็กตรอนซึ่งเรียกว่า แรงคูลอมบ์ (Coulombic force) ซึ่งขึ้นกับระยะทางที่อิเล็กตรอนอยู่ห่างจาก นิวเคลียสและ Effective nuclear charge ( $Z^*$ ) ที่อิเล็กตรอนนั้น ใกล้เคียงกับนิวเคลียสด้วย ซึ่งค่า  $Z^*$  นี้มักจะน้อยกว่าประจุนิวเคลียสที่มีอยู่จริง เนื่องมา จากผลการบัง (Shielding effect) ประจุนิวเคลียสโดยอิเล็กตรอนในระดับ พลังงานที่อยู่ระหว่างนิวเคลียสและอิเล็กตรอนตัวที่จะถูกดึงออกนั่นเอง

ดังนั้น  $Z^*$  ของอิเล็กตรอนตัวที่กำหนดให้ได้จากการลบเลขอะตอม ( $Z$ ) หรือประจุนิวเคลียสที่มีอยู่จริง ด้วยค่า Shielding Constant ( $S$ ) ของอิเล็กตรอนตัวอื่นดังนี้

$$Z^* = Z - S$$

จากรูปร่างของออร์บิทัลต่าง ๆ ในอะตอม พบว่า  $s$  ออร์บิทัลจะ แทรกซึม (penetration) ในอะตอมได้มากจึงถูกบังไค่น้อยจากอิเล็กตรอนตัว ใกล้เคียงเข้ามาในอะตอม ส่วน  $d$  หรือ  $f$  ออร์บิทัลนั้น จะแทรกซึมในอะตอมไค่น้อย จึงถูกบังไค่นอกเป็นคณ

อย่างไรก็ตามในการคำนวณหาค่า  $S$  จากกฎของ Slater สำหรับอิเล็กตรอนใน  $ns$  หรือ  $np$  ออร์บิทัลให้ทำตามขั้นตอนดังนี้

1. เขียนโครงสร้างอิเล็กตรอนของธาตุเป็นลำดับและจัดเป็นหมู่ดังนี้  $(1s) (2s,2p) (3s,3p) (3d) (4s,4p) (4d) (4f) (5s,5p)$  etc.

2. อิเล็กตรอนในหมู่ใดก็ตามที่อยู่ทางขวาของหมู่  $(ns,np)$  นั้นไม่มีค่า  $S$

3. อิเล็กตรอนทั้งหมดในหมู่  $(ns,np)$  จะบังอิเล็กตรอนตัวนอกสุดควมค่า  $0.35$  ต่ออิเล็กตรอนแต่ละตัว

4. อิเล็กตรอนทั้งหมดในชั้น  $n-1$  shell จะบังอิเล็กตรอนตัวนอกสุดควมค่า  $0.85$  ต่ออิเล็กตรอนแต่ละตัว

5. อิเล็กตรอนทั้งหมดในชั้น  $n-2$  shell หรือใน shell ต่ำกว่านี้จะบังได้อย่างสมบูรณ์ที่สุดควมค่า  $1.00$  ต่ออิเล็กตรอนแต่ละตัว

สำหรับอิเล็กตรอนใน  $nd$  หรือ  $nf$  ออร์บิทัล ให้ทำตามขั้นตอนที่กล่าวมาจนวนชั้นตอนที่ 4 และที่ 5 ให้เปลี่ยนเป็นชั้นตอนที่ 6 ดังนี้

6. อิเล็กตรอนทั้งหมดในหมู่ที่อยู่ทางซ้ายของหมู่  $nd$  หรือ  $nf$  จะบังได้อย่างสมบูรณ์ที่สุดควมค่า  $1.00$  ต่ออิเล็กตรอนแต่ละตัว

ตัวอย่างต่อไปนี้เป็นกรคำนวณหาค่า  $Z^*$  ของอะตอมต่าง ๆ โดยอาศัยค่า  $S$  จากกฎของ Slater

ตัวอย่างที่ 1. ให้หา  $Z^*$  ของอิเล็กตรอนตัวนอกสุดของ  ${}_{7}N$   $1s^2 2s^2 2p^3$

วิธีทำ การจัดหมู่ทำดังนี้  $(1s)^2(2s,2p)^5$

เนื่องจากอิเล็กตรอนแต่ละตัวใน 1s ออร์บิทัลอยู่ใน n-1 shell จึงมีค่า S เท่ากับ 0.85 (ตามกฎ Slater ข้อที่ 4) และอิเล็กตรอนอีก 4 ตัวใน 2s, 2p ออร์บิทัลเป็นอิเล็กตรอนที่อยู่ในหมู่ (ns, np) จึงมีค่า S เท่ากับ 0.35 ในแต่ละตัว (ตามกฎ Slater ข้อที่ 3)

$$\text{ดังนั้น } S = (2 \times 0.85) + (4 \times 0.35) = 3.10$$

$$\text{นั่นคือ } Z^* = Z - S = 7 - 3.10 = 3.90$$

ตอบ

ของ  ${}_{30}\text{Zn}$  ตัวอย่างที่ 2 ให้หา  $Z^*$  ของอิเล็กตรอนใน 4s ออร์บิทัล

$$= 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$$

วิธีทำ การจับหม่ทำดังนี้

$$(1s)^2 (2s, 2p)^8 (3s, 3p)^8 (3d)^{10} (4s)^2$$

เนื่องจากอิเล็กตรอนจำนวน 10 ตัวใน 1s, 2s และ 2p ออร์บิทัลเป็นอิเล็กตรอนที่อยู่ในหมู่ที่ n-2 จึงบังโคสมบรูณที่สุดและมีค่า  $S = 1.00$  ต่ออิเล็กตรอนแต่ละตัว (ตามกฎ Slater ข้อที่ 5)

ส่วนอิเล็กตรอนจำนวน 18 ตัวใน 3s, 3p และ 3d ออร์บิทัลเป็นอิเล็กตรอนที่อยู่ในหมู่ที่ n-1 จึงมีค่า  $S = 0.85$  ต่ออิเล็กตรอนแต่ละตัว (ตามกฎ Slater ข้อที่ 4)

สำหรับอิเล็กตรอนใน 4s ออร์บิทัลก็เป็นอิเล็กตรอนในหมู่ ns จึงมีค่า  $S = 0.35$  (ตามกฎ Slater ข้อที่ 3)

ดังนั้น  $S = (10 \times 1.00) + (18 \times 0.85) + (1 \times 0.35) = 25.65$

$Z^* = Z - S = 30 - 25.65 = 4.35$  ตอบ

ตัวอย่างที่ 3 จากตัวอย่างที่ 2 จงหาค่า  $Z^*$  ใน 3d

อิเล็กตรอน

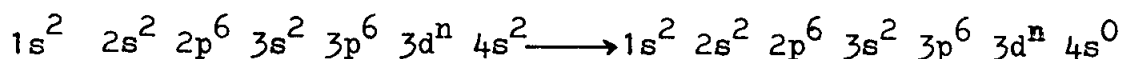
วิธีทำ การจับหมุ่ทำได้เช่นเดียวกับตัวอย่างที่ 2 แต่ค่า S ของกรณีนี้แตกต่างจากตัวอย่างที่ 2 คือ อิเล็กตรอน 18 ตัวใน 1s, 2s, 2p, 3s, 3p ออร์บิทัลเป็นอิเล็กตรอนที่อยู่ทางซ้ายมือของหมุ่ 3d ดังนั้นจึงมีค่า  $S = 1.00$  สำหรับอิเล็กตรอนแต่ละตัว (ตามกฎข้อที่ 6 ของ Slater )

ส่วนอิเล็กตรอนอีก 9 ตัว ใน 3d ออร์บิทัลเป็นอิเล็กตรอนที่อยู่ในหมุ่ 3d ดังนั้นจึงมีค่า  $S = 0.35$  สำหรับอิเล็กตรอนแต่ละตัว

ดังนั้น  $S_s = (18 \times 1.00) + (9 \times 0.35) = 21.15$

นั่นคือ  $Z^* = Z - S = 30 - 21.15 = 8.85$  ตอบ

จากค่า  $Z^*$  ที่ได้ในตัวอย่างที่ 2 และตัวอย่างที่ 3 นี้เอง อธิบายได้ว่า 3d อิเล็กตรอนถูกดึงไว้ในอะตอมด้วยแรงที่มากกว่า เพราะมี  $Z^*$  มากกว่า ส่วน 4s อิเล็กตรอนถูกดึงไว้ในอะตอมด้วยแรงที่น้อยกว่า เพราะ  $Z^*$  น้อยกว่า ดังนั้นเมื่อเกิดการอ็อกไซไดเซชัน จะเป็นดังนี้



พบว่า อิเล็กตรอนใน 4s ออร์บิทัลจะหลุดออกไปด้วยพลังงาน

การเกิดออร์บิทัลที่ต่ำกว่าพลังงานการเกิดออร์บิทัลที่จะต้องใช้กับอิเล็กตรอนใน 3d ออร์บิทัล ซึ่งปรากฏการณ์นี้หากเราไม่ทราบค่า  $Z^*$  ของอิเล็กตรอนทั้ง 2 ออร์บิทัลนั้น เราจะไม่เข้าใจเลยว่า เหตุใดเมื่อมีการเติมอิเล็กตรอนตามกฎของ Aufbau แล้วจะเห็นว่า อิเล็กตรอนจะเข้าเติมที่ 4s ออร์บิทัลก่อนแล้วจึงเข้าเติมที่ 3d ออร์บิทัล ซึ่งหมายความว่า 4s ออร์บิทัลมีระดับพลังงานต่ำกว่า 3d ออร์บิทัล ดังนั้นอิเล็กตรอนของ 4s ออร์บิทัลควรจะเสถียรกว่าอิเล็กตรอนของ 3d ออร์บิทัล และ 4s อิเล็กตรอนควรจะหลุดที่หลัง 3d อิเล็กตรอน อย่างไรก็ตามจากการทราบค่า  $Z^*$  ของ 4s อิเล็กตรอน และ 3d อิเล็กตรอนนี้เองจึงใช้อธิบายปรากฏการณ์ที่ 3d อิเล็กตรอนหลุดออกที่หลังได้

อย่างไรก็ตาม ค่า  $s$  ที่ใช้กฎของ Slater นั้น เป็นค่าที่ได้จากการที่ Slater อนุมานเอาว่า ไม่ว่าจะเป็น s, p, d, หรือ f อิเล็กตรอนก็ตาม จะสามารถบังอิเล็กตรอนที่อยู่เหนือมันขึ้นไปได้ก็เท่าๆกัน ซึ่งการอนุมานนี้เป็นไปไม่ได้ เนื่องจากธรรมชาติที่แท้จริงของการบังกันขึ้นกับรูปร่างของออร์บิทัลด้วย ตัวอย่างจะเห็นได้จาก Ga ที่มีโครงสร้างอิเล็กตรอนเป็น  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$  นั้น ตามกฎของ Slater แล้ว จะถือว่า 4p อิเล็กตรอนถูกบังจาก 3d อิเล็กตรอน ได้เท่ากับที่มีมันถูกบังจาก 3s และ 3p อิเล็กตรอน เพื่อให้มีความถูกต้องตามความจริง Clementi และ Raimondi \*\* ได้หาค่า  $Z^*$  จาก Self-consistent field wave functions สำหรับอะตอมต่างๆ ตั้งแต่ไฮโดรเจนจนถึงคริปทอน (Kr) แล้วตั้งเป็นกฎทั่วไป เพื่อใช้ในการคำนวณหาค่า  $S_{nl}$  ซึ่งเป็นค่า Shielding constant ของอิเล็กตรอนในระดับพลังงานที่  $n$  และอยู่ใน l ออร์บิทัล และ  $N_{nl}$  เป็นจำนวนอิเล็กตรอนใน  $nl$  ออร์บิทัล ดังนี้

\*\*E. Clementi and D.L.Raimondi, J.Chem.Phys.,38,2686(1963)

$$S_{1s} = 0.3(N_{1s} - 1) + 0.0072(N_{2s} + N_{2p}) + 0.0158(N_{3s, 3p, 3d} + N_{4s, 4p})$$

$$S_{2s} = 1.7208 + 0.3601(N_{2s} - 1 + N_{2p}) + 0.2062(N_{3s, 3p, 3d} + N_{4s, 4p})$$

$$S_{2p} = 2.5787 + 0.3326(N_{2p} - 1) - 0.0773N_{3s} - 0.0161(N_{3p} + N_{4s}) - 0.0048N_{3d} + 0.0085N_{4p}$$

$$S_{3s} = 8.4927 + 0.2501(N_{3s} - 1 + N_{3p}) + 0.0778N_{4s} + 0.3282N_{3d} + 0.1978N_{4p}$$

$$S_{3p} = 9.3345 + 0.3803(N_{3p} - 1) + 0.0526N_{4s} + 0.3289N_{3d} + 0.1558N_{4p}$$

$$S_{4s} = 15.505 + 0.0971(N_{4s} - 1) + 0.833N_{3d} + 0.0687N_{4p}$$

$$S_{3d} = 13.5894 + 0.2693(N_{3d} - 1) - 0.1065N_{4p}$$

$$S_{4p} = 24.7782 + 0.2905(N_{4p} - 1)$$

ค่า  $Z^*$  หรือ Effective atomic number ที่หาได้จากกฎของ Clementi และ Raimondi ได้แสดงไว้ในตารางที่ 1.10 ซึ่งเริ่มตั้งแต่ H ที่มีเลขอะตอมเท่ากับ 1 ถึง Kr ที่มีเลขอะตอมเท่ากับ 36

Element	1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p
H	1.000							
He	1.688							
Li	2.691	1.279						
Be	3.685	1.912						
B	4.680	2.576	2.421					
C	5.673	3.217	3.136					
N	6.665	3.847	3.834					
O	7.658	4.492	4.453					
F	8.650	5.128	5.100					
Ne	9.642	5.758	5.758					
Na	10.626	6.571	6.802	2.507				
Mg	11.619	7.392	7.826	3.308				
Al	12.591	8.214	8.963	4.117	4.066			
Si	13.575	9.020	9.945	4.903	4.285			
P	14.558	9.825	10.961	5.642	4.886			
S	15.541	10.629	11.977	6.367	5.482			
Cl	16.524	11.430	12.993	7.068	6.116			
Ar	17.508	12.230	14.008	7.757	6.764			
K	18.490	13.006	15.027	8.680	7.726	3.495		
Ca	19.473	13.776	16.041	9.602	8.658	4.398		
Sc	20.457	14.574	17.055	10.340	9.406	4.632	7.120	
Ti	21.441	15.377	18.065	11.033	10.104	4.817	8.141	
V	22.426	16.181	19.073	11.709	10.785	4.981	8.983	
Cr	23.414	16.984	20.075	12.368	11.466	5.133	9.757	
Mn	24.396	17.794	21.084	13.018	12.109	5.283	10.528	
Fe	25.381	18.599	22.089	13.676	12.778	5.434	11.180	
Co	26.367	19.405	23.092	14.322	13.435	5.576	11.855	
Ni	27.353	20.213	24.095	14.961	14.085	5.711	12.530	
Cu	28.339	21.020	25.097	15.594	14.731	5.858	13.201	
Zn	29.325	21.828	26.098	16.219	15.369	5.965	13.878	
Ga	30.309	22.599	27.091	16.996	16.204	7.067	15.093	6.222
Ge	31.294	23.365	28.082	17.760	17.014	8.044	16.251	6.780
As	32.278	24.127	29.074	18.596	17.850	8.944	17.378	7.449
Se	33.262	24.888	30.065	19.403	18.705	9.758	18.477	8.287
Br	34.247	25.643	31.056	20.218	19.571	10.553	19.559	9.028
Kr	35.232	26.398	32.047	21.033	20.434	11.316	20.626	9.769



เพื่อเป็นตัวอย่างในการใช้กฎของ Clementi และ Raimondi ในการคำนวณหา  $Z^*$  ของ N ในทำดังนี้

$$N : 1s^2 2s^2 2p^3$$

$$S_{2p} = 2.5787 + 0.3326(N_{2p} - 1) - 0.0773 \frac{0}{3s} - 0.0161(N_{3p}^0 + N_{4s}^0) - 0.0048 \frac{0}{3d} + 0.0085 \frac{0}{4p}$$

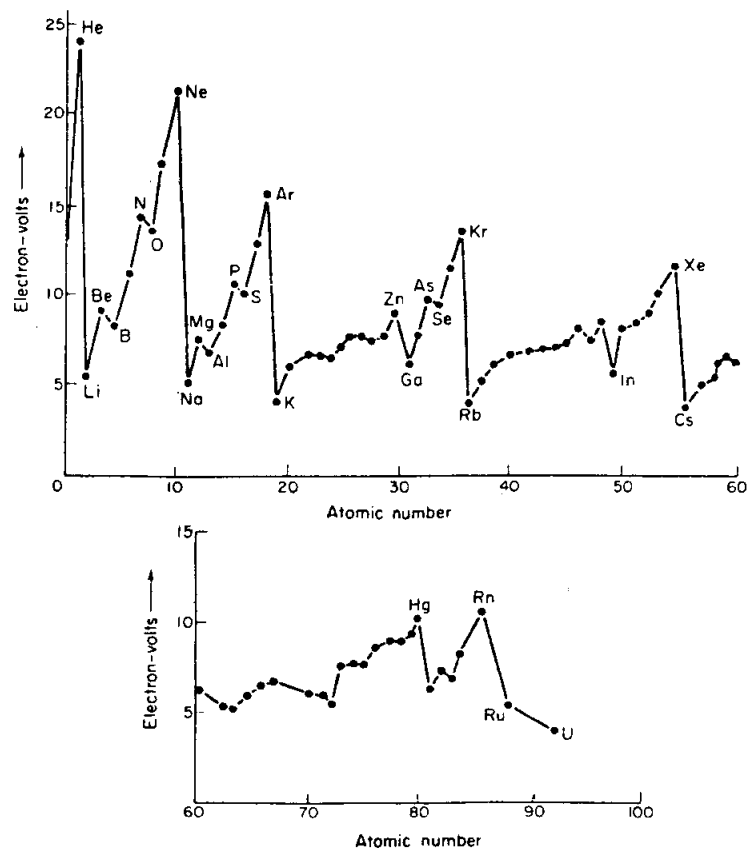
$$= 2.5787 + 0.3326(3 - 1) = 3.2439$$

$$Z^* = Z - S_{2p} = 7.000 - 3.244 = 3.756 \quad \text{ตอบ}$$

ค่าพลังงานการ เกิดออร์บิทัลเป็นคุณสมบัติที่มีความสัมพันธ์กับ เลขอะตอมมีกรุปที่ 1.4 และตารางที่ 1.9 แนวโน้มของฟิร็อกติกซิตีในพลังงานการ เกิดออร์บิทัลปรากฏเป็นระยะ ๆ ไม่ว่าจะ เป็นธาตุในคาบเดียวกันจากซ้ายไปขวา หรือจากธาตุในหมู่เดียวกันจากบนลงล่าง ค่าฟิร็อกติกซิตีของพลังงานการ เกิดออร์บิทัลจะคล้อยตามกันไป ทั้งจะกล่าว เป็นขอ ๆ ต่อไปนี้

### 1.3.1 ฟิร็อกติกซิตีในพลังงานการ เกิดออร์บิทัลของธาตุหมู่เดียวกัน

เนื่องจากขนาดของอะตอมมีผลต่อค่าพลังงานการ เกิดออร์บิทัล คือ ถ้าขนาดอะตอมมาก อิเล็กตรอนตัวนอกสุดย่อมมีระยะห่างจากนิวเคลียสมาก แรงดึงดูดระหว่างนิวเคลียสและอิเล็กตรอนนั้นย่อมน้อย พลังงานการ เกิดออร์บิทัลย่อมคงที่น้อยไป ด้วย เมื่อเป็นดังนี้ การพิจารณาจากคาร์ซีอะตอมของธาตุนั้นทรานซิชัน เป็นหมู่จากบนลงล่างซึ่งมีการ เพิ่มขนาดของอะตอม ย่อมมีค่าพลังงานการ เกิดออร์บิทัลน้อยลงตามลำดับด้วย แต่แนวโน้มดังกล่าวนี้เกิดขึ้นไม่สม่ำเสมอในธาตุทรานซิชัน โดยพบว่า พลังงานการ เกิดออร์บิทัลจะลดลงจากธาตุทรานซิชันอนุกรมที่หนึ่ง ไปยังธาตุทรานซิชันอนุกรมที่สอง ในหมู่เดียวกัน แต่แล้วกลับมีค่าเพิ่มขึ้นอีกจากธาตุทรานซิชันอนุกรมที่สอง ไปยังธาตุทรานซิชัน



รูปที่ 1.4 พลังงานการเกิดไอออนชั้นที่หนึ่ง (eV) และเลขอะตอม

อนุกรมที่สามในหมู่เดียวกัน การลดลงของพลังงานการ เกิดไอออนในช่วงแรกเกิดจากการ  
 เพิ่มขนาดของธาตุทรานซิชันอนุกรมที่หนึ่งไปยังธาตุทรานซิชันอนุกรมที่สอง แต่จากตาราง  
 ที่ 1.8 และตารางที่ 1.9 พบว่า การเพิ่มขึ้นของพลังงานการ เกิดไอออนจาก  
 ธาตุทรานซิชันอนุกรมที่สอง ไปยังธาตุทรานซิชันอนุกรมที่สามนั้น เกิดจากการที่ธาตุทรานซิชัน  
 อนุกรมที่สามมีการ เพิ่มประจุนิวเคลียส แต่ไม่ได้มีการ เพิ่มขนาดอะตอมเลย ดังนั้น  
 พลังงานการ เกิดไอออนที่จะถึง เออาอิเล็กตรอนในธาตุทรานซิชันอนุกรมที่สามจึงต้องใช้มากกว่า

### 1.3.2 ฟิสิกส์ในพลังงานการ เกิดไอออนของธาตุคาบเดียวกัน

แนวโน้มของการ เปลี่ยนแปลงพลังงานการ เกิดไอออนของธาตุภายในคาบ  
 เดียวกัน จะเพิ่มขึ้นจากธาตุทางซ้ายไปทางขวาของคาบ เนื่องมาจาก เมื่อเลขอะตอมมี  
 เพิ่มขึ้นทีละหนึ่งหน่วย ซึ่งหมายถึงประจุนิวเคลียสเพิ่มขึ้นทีละหนึ่งหน่วยด้วย ขณะเดียวกัน  
 ก็มีการ เพิ่มอิเล็กตรอนทีละหนึ่งตัวด้วย ทั้งนี้ทราบมาแล้วว่า ภายของการบัง  
 (Shielding effect) นั้นมีไม่เพียงพอแล้ว แรงดึงดูดที่นิวเคลียสมีต่อ  
 อิเล็กตรอนตัวนอกสุดจะมีมาก และส่งผลให้มีขนาดลดลงจากซ้ายไปขวา นั่นคือ พลังงาน  
 การ เกิดไอออนยอมเพิ่มขึ้นจากซ้ายไปขวาคอย อย่างไรก็ตามในแต่ละคาบนั้น จะมี  
 พลังงานการ เกิดไอออนลดลงอย่างฉับพลันในธาตุที่อยู่ในหมู่ IIIA ซึ่งเป็นหมู่ที่ธาตุมี  
 การ เริ่มคนเติมอิเล็กตรอนใน p ออร์บิทัล ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากพลังงานของระดับ p  
 ออร์บิทัลนี้สูงกว่า s ออร์บิทัลมาก หรือเพราะ p ออร์บิทัลแทรกเข้าไปภายใน  
 อะตอมไคน้อยกว่า s ออร์บิทัลนั่นเอง ดังนั้น p อิเล็กตรอนจึงถูกดึงออกจากนิวเคลียส  
 ไคน้อยกว่า s ออร์บิทัล เมื่อ p อิเล็กตรอน ถูกดึงออกจากนิวเคลียสไคน้อย  
 กว่า จึงใช้พลังงานในการดึง p อิเล็กตรอนออกน้อยกว่า พลังงานการ เกิดไอออน  
 จึงลดลง ตัวอย่างเช่น B ซึ่งอยู่ในหมู่ IIIA มีพลังงานการ เกิดไอออน 8.298 eV  
 เปรียบเทียบกับ Be ซึ่งอยู่ในหมู่ IIA มีพลังงานการ เกิดไอออน 9.322 eV เป็นเช่น  
 นี้ตลอดคาบ เมื่อพิจารณาถึงธาตุในหมู่ที่ VA ก็มีการ เพิ่มพลังงานการ เกิดไอออน  
 ของธาตุในหมู่อย่างฉับพลันด้วย เมื่อเทียบกับพลังงานการ เกิดไอออนของธาตุในหมู่ VIA

ซึ่งไม่ เป็นไป ตามแนว โนมที่ควร จะ เป็น ความนิยปกคตินี้สืบ เนื่องมาจากผลของแรงผลักรัน ระหว่างอิเล็กตรอนสองตัวที่อยู่ใน p ออร์บิทัลเดียวกันในธาตุหมู่ VIA นั้นเอง ธาตุหมู่ VIA เช่น O ซึ่งมีโครงสร้างอิเล็กตรอนเป็น  $1s^2 2s^2 2p^4$  ซึ่ง อิเล็กตรอนทั้งสี่ตัวนี้จะจัดตัวดังนี้

2p orbital

1↓	1	1
----	---	---

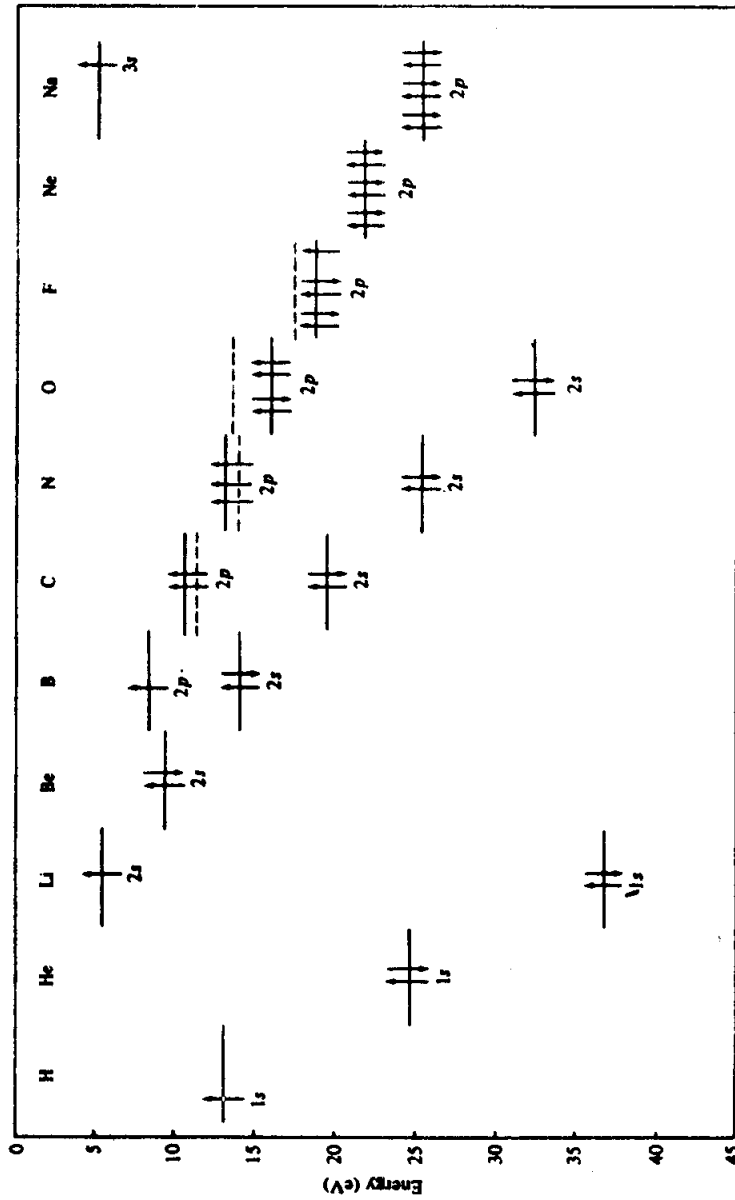
ดังนั้น O จึงมีอิเล็กตรอน 2 ตัวใน p ออร์บิทัลเดียวกันที่มีแรง ผลักรัน ดังนั้นพลังงานที่จะใช้ดึงอิเล็กตรอนในออร์บิทัลนี้จึงน้อยกว่า เมื่อ เปรียบเทียบกับ ธาตุในหมู่ VA เช่น N ซึ่งมีโครงสร้างอิเล็กตรอนเป็น  $1s^2 2s^2 2p^3$  (half filled) ซึ่ง p อิเล็กตรอนทั้งสามตัวจะจัดตัว เป็นดังนี้

2p orbital

1	1	1
---	---	---

ดังนั้น N จึงมีความเสถียรมากกว่า พลังงานที่จะใช้ดึง p อิเล็กตรอน ออกไปจึงใช้มากกว่าของ O แม้ว่า O จะมีเลขอะตอมมากกว่าก็ตาม ความสัมพันธ์ ของออร์บิทัลระหว่างธาตุ N และ O โค้ในรูปที่ 1.5 ปรากฏการณ์นี้ก็พบได้ ในธาตุที่มีโครงสร้างอิเล็กตรอนแบบ  $d^5$  และ  $f^7$  (half filled) ด้วย นอกจากนี้ค่าพลังงานการ เกิดไอออนนี้ยังมีค่ามากสำหรับธาตุที่มีโครงสร้างอิเล็กตรอน แบบ  $p^6$  ของพวกธาตุคาซเฉื่อย แบบ  $s^2$  ของธาตุอัลคาไลน์เอริธ (หมู่ IIA) และแบบ  $d^{10} s^2$  ของธาตุหมู่ IIB

**ธาตุทรานซิชันและธาตุอินเนอร์ทรานซิชัน** ธาตุภายในคาบเดียวกันนั้นจะมี แนว โนมของพลังงานการ เกิดไอออนโดยเพิ่มขึ้นจากซ้ายไปขวาทีละ เล็กละน้อย แต่ก็มีค่า มากน้อยผิดปกติเกิดขึ้นบ้าง โดยเฉพาะ เช่นธาตุในหมู่ที่ VIII แต่ก็ เป็นไป ตาม ความนิยปกคตินี้ในขนาดอะตอมของธาตุดังกล่าวนั้นเอง



รูปที่ 1.5 Relative Orbital energies ของธาตุ ( ไฮโดรเจนถึงโซเดียม )

เส้นทึบหมายถึง one-electron orbital energies

เส้นประหมายถึง ค่าพลังงานการเกิดไอออน ที่ได้จากการทดลอง ซึ่งมีความแตกต่าง  
เนื่องจากผลของ  $e^-e^-$  interactions

### 1.3.3 การนำหลักการของพลังงานการเกิดไอออนมาใช้ประโยชน์

(Applications of the Concept of Ionization Potential)

การนำหลักการของพลังงานการเกิดไอออนมาใช้ประโยชน์ทางเคมีจะได้กล่าวเป็นหัวข้อดังนี้

(1) เพื่ออธิบายแนวโน้มของลักษณะความเป็นโลหะของธาตุจากซ้ายไปขวาในแต่ละคาบของตารางฟิรอกิก

เมื่อพิจารณาธาตุในคาบเดียวกันจากซ้ายไปขวาจะพบว่าธาตุทางซ้ายมีค่าพลังงานการเกิดไอออนต่ำ ดังนั้นธาตุเหล่านี้จะสูญเสียอิเล็กตรอนไปได้ง่าย และเกิดเป็นพันธะไอออนิก ซึ่งเป็นลักษณะเป็นแบบโลหะ (typical metals) ส่วนธาตุที่อยู่ทางขวาของตารางฟิรอกิกมีแนวโน้มที่ค่าพลังงานการเกิดไอออนมีค่าสูง ทำให้ไออิเล็กตรอนสูญเสียไปได้ยากพันธะที่เกิดจึงมักเป็นโควาเลนต์ โดยเฉพาะธาตุที่อยู่ทางขวามือมักชอบที่จะรับอิเล็กตรอนแล้วกลายเป็นไอออนประจุลบ ดังนั้นธาตุเหล่านี้มีลักษณะเป็นแบบอโลหะ (typical non-metals)

(2) เพื่อหาจำนวนเวเลนซ์อิเล็กตรอนในอะตอม

ความรู้ที่ได้จากการทราบค่าพลังงานการเกิดไอออนสามารถนำมาใช้หาจำนวนเวเลนซ์อิเล็กตรอนในอะตอมได้ ดังเช่น Li มีค่า  $IE_1$  และ  $IE_2$  เท่ากับ 5.4 eV และ 75.6 eV ตามลำดับ ค่าทั้งสองนี้ชี้ให้เห็นว่าการเอาอิเล็กตรอนตัวที่หนึ่งรบนอกสุดออกไปทำได้ง่าย ส่วนการเอาอิเล็กตรอนตัวที่สองออกนั้นทำได้ยากมาก ทำให้ทราบได้ทันทีว่า Li มีเวเลนซ์อิเล็กตรอนอยู่เพียง 1 ตัวเท่านั้น

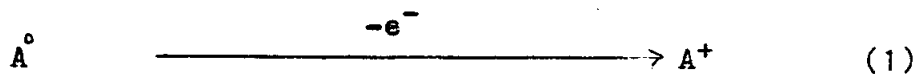
(3) ความไวสัมพัทธ์ในปฏิกิริยาเคมีของธาตุ (Relative Reactivity of elements)

ธาตุที่มีค่าพลังงานการเกิดไอออนสูงมากจะมีความไวในปฏิกิริยา

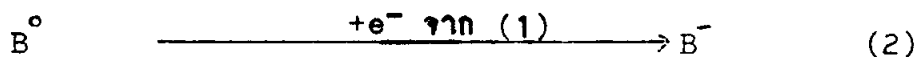
น้อย (เจือย) ส่วนธาตุที่มีค่าพลังงานการเกิดไอออนต่ำย่อมมีความไวในปฏิกิริยามาก เพราะอิเล็กตรอนหลุดไปทำปฏิกิริยาได้ง่ายนั่นเอง เช่นธาตุอัลคาไลเอิร์ท เป็นต้น อย่างไรก็ตามข้อจำกัดว่าการอธิบายดังที่กล่าวมาใช้ได้กับธาตุที่มีอิเล็กโตรโพสิทีฟสูง เช่นในพวกธาตุอัลคาไลและอัลคาไลเอิร์ทเป็นต้น แต่จะใช้ไม่ได้กับธาตุที่มีอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูงมากเช่น F ซึ่งมีค่าพลังงานการเกิดไอออนเท่ากับ 17.42 eV ซึ่งสูงมาก ดังนั้น F ควรจะเจือย แต่จริง ๆ แล้ว F มีความไวในปฏิกิริยามาก

(4) ความสามารถในการรีดิวซ์ของธาตุ (Reducing power of an element)

ธาตุที่มีพลังงานการเกิดไอออนต่ำ จะมีความสามารถในการรีดิวซ์สูง เนื่องจากการที่อิเล็กตรอนหลุดง่ายนี้ จะไปทำให้ตัวออกซิไดซ์ (Oxidizing agent) รับผิดชอบโคไว้เร็ว ตัวออกซิไดซ์ที่มีออกซิเดชันสเตตต่ำลงได้ดังนี้



(reducing agent) (oxidation of A)



(oxidizing agent) (reduction of B)

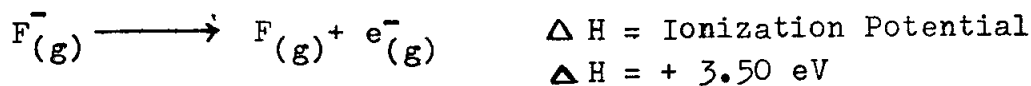
(5) ลักษณะความเป็นเบสของธาตุ (Basic character of elements)

จากนิยามของลิวอิส (Lewis Concept) ที่ว่า เบสคือสารที่สามารถให้อิเล็กตรอนคู่ในการเกิดพันธะโคเวเลนต์ได้ ดังนั้นถ้าธาตุมีค่าพลังงานการเกิดไอออนต่ำ จะให้อิเล็กตรอนได้ง่าย ดังนั้นลักษณะความเป็นเบสก็ย่อมมากด้วย

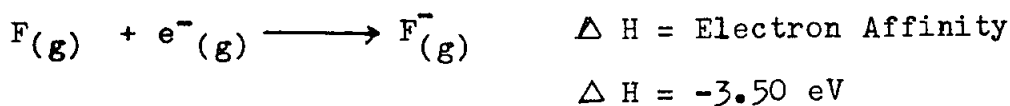
## 1.4 แนวโน้มของพีริออดิกซิตีในสัมพรรคภาพอิเล็กตรอน

### (Periodic Trends in Electron Affinity)

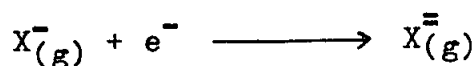
คุณสมบัติของพลังงานการเกิดไอออนที่กล่าวมากในหัวข้อ 1.3 ที่แล้วมานั้น เป็นการวัดแนวโน้มของธาตุในการสูญเสียอิเล็กตรอน และเป็นพลังงานที่ถูกใช้ไปในปฏิกิริยา (Endothermic) จึงแสดงเครื่องหมายเป็นบวกตามหลักการเทอร์โมไดนามิกส์ เช่น



อย่างไรก็ตามในขบวนการที่ธาตุของการอิเล็กตรอน คือ รับอิเล็กตรอนเข้าไว้ในอะตอม จะมีการให้พลังงานออกมา (Exothermic) จึงแสดงเครื่องหมายเป็นลบตามหลักการเทอร์โมไดนามิกส์ เช่น



พลังงานที่ให้ออกมานี้เอง เรียกว่า สัมพรรคภาพอิเล็กตรอน ความสัมพันธ์กันระหว่างพลังงานการเกิดไอออนและสัมพรรคภาพอิเล็กตรอนนี้ จากตัวอย่างข้างต้นจะพบว่า ธาตุที่มีพลังงานการเกิดไอออนสูง ย่อมมีสัมพรรคภาพอิเล็กตรอนสูงตามไปทุกย แต่หากเป็นการเติมอิเล็กตรอนเข้าไปในอะตอมที่มีอิเล็กตรอนเกินอยู่แล้วหนึ่งตัว เช่น



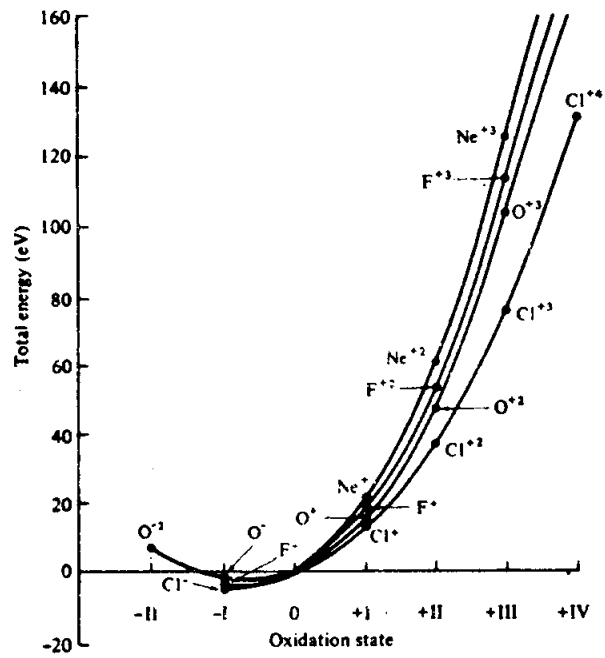
จะพบว่า การเติมอิเล็กตรอนตัวที่สอง เข้าไปอีกจะยากขึ้น เพราะอิเล็กตรอนตัวแรกย่อมมีแรงผลักอิเล็กตรอนตัวที่สอง ไม่ยอมให้เข้ามาได้โดยง่าย การเติมอิเล็กตรอนตัวที่สองจึงต้องให้พลังงานเข้าไปเอาชนะแรงผลักดังกล่าว ก็จะพบว่า



ในการใส่ความสัมพันธ์ของพลังงานการเกิดไอออนและสัมพรรคภาพอิเล็กตรอนและค่าออกซิเดชันสเตตที่เกิดขึ้น ลงในกราฟเดียวกัน โดยอาศัยการคำนวณจากสมการ Quadratic Formular\* คือ

$$E = \alpha q + \beta q^2$$

ซึ่ง q คือ ประจุไอออนหรือค่าออกซิเดชันสเตต



**รูปที่ 1.6 Ionization Energy-Electron Affinity Curves สำหรับออกซิเจน ฟลูออรีน นีออน และคลอรีน**

\* จาก R.P. Iczkowski and J.L. Margrave, J.Amer.Chem.Soc., 83, 3547 (1961)

จากรูปที่ 1.6 จะเห็นได้ว่า การรับอิเล็กตรอนโดยโลหะใน  
 ตอนแรกสัมพรรคภาพอิเล็กตรอนจะเป็นการไหลพลังงาน (Exothermic)  
 ออกมา เช่น จาก  $O^{+3} \xrightarrow{e^-} O^{+2} \xrightarrow{e^-} O^+ \xrightarrow{e^-} O \xrightarrow{e^-} O^-$   
 ขบวนการนี้เกิดอย่างรวดเร็วและอะตอมจะเกิดภาวะอิ่มตัว พลังงาน  
 ถึงจุดค่าสุดที่  $O^-$  ดังนั้นการเติมอิเล็กตรอนตัวต่อไปให้  $O^-$  จึงเป็นการใช้พลังงาน  
 (Endothermic) ดังนั้นค่าสัมพรรคภาพอิเล็กตรอนของ  $O^-$  จะมีค่าเป็นบวก  
 ซึ่งอิเล็กตรอนจะไม่คงตัวอยู่โดยกเว้นอยู่ในโครงผลึกหรือถูกล้อมรอบไว้โดยโมเลกุลของตัว  
 ทำละลายในสารละลาย

คุณสมบัติของสัมพรรคภาพอิเล็กตรอนในแต่ละธาตุในการวางพีรีออดิก  
 มีแนวโน้มดังต่อไปนี้

#### 1.4.1 พีรีออดิกซิตีในสัมพรรคภาพอิเล็กตรอนของธาตุเหมือนกัน

โดยทั่วไปค่าสัมพรรคภาพอิเล็กตรอนจะลดลงจากธาตุข้างบนลงข้างล่าง  
 ในหมู่เดียวกัน เพราะเมื่อธาตุข้างล่างมีขนาดอะตอมใหญ่ขึ้น แม้ว่าจะมีประจุนิวเคลียส  
 เพิ่มขึ้น แต่จำนวนอิเล็กตรอนที่มีอยู่หลายชั้นจะสามารถบ่งแรงดึงดูดจากนิวเคลียสไว้ได้  
 บาง ดังนั้นอำนาจที่จะดึงดูดอิเล็กตรอนไว้จึงมีน้อย อิเล็กตรอนจะหลุดไปได้ง่าย  
 พลังงานที่ให้ออกมาจึงมีน้อยกว่า ค่าสัมพรรคภาพอิเล็กตรอนจึงมีน้อยกว่า เช่น F  
 จะกลายเป็น  $F^-$  มีสัมพรรคภาพอิเล็กตรอนเท่ากับ  $-3.50 \text{ eV}$  ส่วน I ซึ่งมี  
 ขนาดใหญ่กว่าจะกลายเป็น  $I^-$  โดยมีสัมพรรคภาพอิเล็กตรอนเท่ากับ  $-3.28 \text{ eV}$   
 เป็นต้น

อย่างไรก็ตามแนวโน้มค่าสัมพรรคภาพอิเล็กตรอนค่าต่ำกว่าธาตุในคาบที่สาม (Na, Mg, ... Cl) ภาย ทั้งนี้เนื่องมาจากการที่ธาตุในคาบที่สองมีขนาดอะตอมเล็กมาก แม้ว่าในตอนแรกจะมีแนวโน้มสูงที่จะรับอิเล็กตรอนแต่เมื่อกั้มั้ตัวรวกเร็วมากเนื่องมาจากขนาดที่เล็กมากของตัวมันเองและการเพิ่มขึ้นอย่างมากของแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนด้วยกัน

#### 1.4.2 พรีออคซิซีในสัมพรรคภาพอิเล็กตรอนของธาตุคาบเดียวกัน

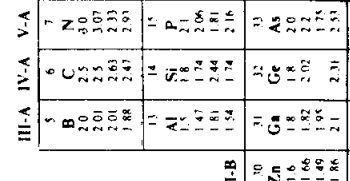
โดยทั่วไปค่าสัมพรรคภาพอิเล็กตรอนจะเพิ่มขึ้นจากธาตุทางซ้ายไปขวาในคาบเดียวกัน เนื่องมาจากมีการลดขนาดจากธาตุทางซ้ายไปขวานั้นเอง เมื่ออะตอมมีขนาดลดลงหมายความว่า อิทธิพลของประจุนิวเคลียสมียมากขึ้น ทำให้มีแรงดึงดูดอิเล็กตรอนไว้ไ้มาก พลังงานที่ให้ออกมาจึงมีมากนั่นเอง

#### 1.5 แนวโน้มของพรีออคซิซีในอิเล็กโตรเนกาติวิตี

(Periodic Trends in Electronegativity)

อิเล็กโตรเนกาติวิตีเป็นคุณสมบัติหนึ่งที่เกี่ยวข้องกับการดึงดูดอิเล็กตรอนของธาตุ เช่นเดียวกับพลังงานการเกิดไอออนและสัมพรรคภาพอิเล็กตรอนที่กล่าวมาข้างต้น แต่ต่างกันตรงที่อิเล็กโตรเนกาติวิตีเป็นค่าที่บอกถึงความสามารถของอะตอมในสารประกอบที่จะดึงดูดอิเล็กตรอนภายในพันธะโควาเลนต์เข้าหาตัวอะตอมนั้น และอิเล็กโตรเนกาติวิตีไม่สามารถวัดได้โดยตรง เพราะเป็นเรื่องเกี่ยวกับอะตอมที่รวมกันอยู่กับอะตอมอื่นไม่ใช่อะตอมที่อยู่เดี่ยว โดยลำพัง จึงนับว่าเป็นคุณสมบัติสัมพันธ์ (relative property) และค่าของอิเล็กโตรเนกาติวิตีของจักทำเป็นมาตราส่วนเปรียบเทียบระหว่างธาตุเอาไว้ กุตารางที่ 1.11 ที่แสดงค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี

Group	Periods																										
	I-A	II-A												III-A				IV-A			V-A		VI-A		VII-A		VIII-A
1	H 1.0																										
2	Li 1.0	Be 1.5																									
3	Na 0.9	Mg 1.2																									
4	K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3																								
5	Rb 0.7	Sr 0.9	Y 1.2	Zr 1.4																							
6	Cs 0.8	Ba 0.9	La-Lu 1.3	Hf 1.5																							
7	Fr 0.7	Ra 0.9	Ac-Lr 1.3																								
	Lanthanide series																										
	Actinide series																										



ตารางที่ 1.1 ค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีของธาตุ ซึ่งหาโดยวิธีทางต่างๆ (ตาม Pauling Scale)

## ตาม Pauling Scale

อย่างไรก็ตามอิเล็กโตรเนกาติวิตีมีความสำคัญมากเกี่ยวกับการพิจารณาและทำนายว่า พันธะที่เกิดขึ้นจากอะตอมเพื่อเกิดเป็นสารประกอบนั้นมีลักษณะเป็นไอออนิก หรือโควาเลนต์มากน้อยเพียงใด ซึ่งต้องเปรียบเทียบค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีของอะตอมที่มาจับกันเกิดเป็นสารประกอบ โดยใช้หลักกว้าง ๆ ว่า ธาตุที่มีอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูง ซึ่งหมายถึงธาตุที่มีความสามารถในการดึงดูดอิเล็กตรอนคู่ที่ใช้ในการเกิดพันธะมาก หรือเรียกว่า ธาตุอิเล็กโตรเนกาติวิตี (Electronegativity Elements) ธาตุนี้ยอมทำให้พันธะที่เกิดขึ้นเป็นไอออนิกได้ ถ้าวรรณกับธาตุที่มีอิเล็กโตรเนกาติวิตีต่ำ ซึ่งหมายถึงธาตุที่มีความสามารถในการดึงคู่อิเล็กตรอนคู่ที่ใช้ในการเกิดพันธะน้อย หรือเรียกว่า ธาตุอิเล็กโตรโพสิทีฟ (Electropositive Elements) ธาตุอิเล็กโตรโพสิทีฟจะสูญเสียอิเล็กตรอนให้กับธาตุอิเล็กโตรเนกาติวิตีแล้วจะกลายเป็นไอออนประจุบวก และธาตุอิเล็กโตรเนกาติวิตีจะรับอิเล็กตรอนจากธาตุอิเล็กโตรโพสิทีฟแล้วจะกลายเป็นไอออนประจุลบ ซึ่งจะเกิดการยึดเหนี่ยวที่เรียกว่า พันธะไอออนิก (Ionic bond) ที่เกิดขึ้นจากการดึงดูดระหว่างไอออนที่มีประจุตรงกันข้าม ดังนั้นสารประกอบที่กล่าวมาจึงเป็นสารประกอบไอออนิก (Ionic Compound)

ในกรณีที่ธาตุที่มารวมกันเป็นสารประกอบมีอิเล็กโตรเนกาติวิตีใกล้เคียงกัน กรณีเช่นนี้ความสามารถในการดึงคู่อิเล็กตรอนคู่ที่ใช้ในการเกิดพันธะมีได้เท่า ๆ กัน จึงไม่มีการเคลื่อนย้ายอิเล็กตรอนจากอะตอมหนึ่งไปยังอีกอะตอมหนึ่ง และจะเกิดการยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมขึ้นอีกแบบหนึ่ง เรียกว่า พันธะโควาเลนต์ (Covalent bond) และเรียกสารประกอบว่า สารประกอบโควาเลนต์ (Covalent Compound) ธาตุต่าง ๆ จัดว่ามีอิเล็กโตรเนกาติวิตีที่มีแนวโน้มคล้ายคลึงกันได้ หรือออกซิไดซ์เป็นดังนี้

### 1.5.1 ฟิร็อกซิซิตีในอิลเลคโตร เนกาติวิตีของธาตุภายในหมู่เดียวกัน

ธาตุในหมู่เดียวกัน ค่าอิลเลคโตร เนกาติวิตีลดลงจากธาตุข้างบนลงมาข้างล่าง เนื่องจากการที่ธาตุในหมู่เดียวกันมีรัศมีอะตอมเพิ่มขึ้นจากธาตุข้างบนลงมาข้างล่าง จึงทำให้ความสามารถในการดึงดูดอิเล็กตรอนลดน้อยลงนั่นเอง ธาตุหมู่ IA โดยเฉพาะ Cs และ Fr มีอิลเลคโตร เนกาติวิตีต่ำสุด เพราะเป็นพวกที่มีอิลเลคตรอนรอบนอก (Valence electron) จำนวนน้อย จึงชอบเสียอิเล็กตรอนกลายเป็นธาตุไอออนบวก เรียกว่า เป็นธาตุที่มีอิลเลคโตร โพลิตีฟที่สุด คือมีอิลเลคโตร เนกาติวิตีต่ำสุดเท่ากับ 0.7 ส่วนธาตุหมู่ VIIA โดยเฉพาะ F จัดเป็นธาตุที่มีอิลเลคโตร-เนกาติวิตีสูงสุด เพราะมีอิลเลคตรอนรอบนอกสุดมากจนเกือบเต็มออร์บิทัลแล้ว จึงเป็นธาตุที่ชอบรับอิเล็กตรอนกลายเป็นธาตุไอออนลบ เรียกว่า เป็นธาตุที่มีอิลเลคโตร เนกาติวิตีสูงสุด คือ 4.0 สำหรับธาตุในหมู่ 0 (โนเบิลแก๊ส) นั้น ไม่มีค่าอิลเลคโตร เนกาติวิตี เนื่องจากไม่เกิดเป็นพันธะโควาเลนต์กับธาตุอื่น เป็นสารประกอบโควาเลนต์

### 1.5.2 ฟิร็อกซิซิตีในอิลเลคโตร เนกาติวิตีของธาตุคาบเดียวกัน

ธาตุในคาบเดียวกัน ค่าอิลเลคโตร เนกาติวิตีเพิ่มขึ้นจากธาตุทางซ้ายไปทางขวา เนื่องมาจากการที่มีขนาดอะตอมลดลง อะตอมเล็กจะมีแรงดึงดูดของนิวเคลียสต่ออิเล็กตรอนมากกว่า ค่าอิลเลคโตร เนกาติวิตีจึงมีมากนั่นเอง อย่างไรก็ตามธาตุทรานซิชันมีขนาดใกล้เคียงกัน จึงมีค่าอิลเลคโตร เนกาติวิตีใกล้เคียงกัน คืออยู่ระหว่างประมาณ 1.0 ถึง 2.0 เท่านั้น

นอกจากค่าอิลเลคโตร เนกาติวิตีจะขึ้นกับขนาดและโครงสร้างอิลเลคตรอนของอะตอมแล้ว ยังขึ้นกับจำนวนและชนิดของอะตอมที่มาทำปฏิริยาเป็นสารประกอบด้วย เพราะค่าอิลเลคโตร เนกาติวิตีเป็นสมบัติของอะตอมเมื่ออยู่ในสารประกอบ ดังนั้นถ้าธาตุเป็นชนิดเดียวกัน แต่ถ้ามียอกซิเคชันสแตกต่างกัน เช่น HCl นั้น Cl มีออกซิเคชันสแตก -1 กับ  $\text{HClO}_4$  ซึ่ง Cl มีออกซิเคชันสแตก +7

ค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีของ Cl ในสารประกอบทั้งสองย่อมต่างกันด้วย ยิ่งกว่านี้สารประกอบ  $\text{HClO}_4$  ยังมีอะตอมอื่นคือ O อีก 4 อะตอมมาเกี่ยวข้องกับอีกด้วย ซึ่งยอมทำให้ค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีของ Cl แยกต่างออกไปอีก สำหรับค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีที่แสดงไว้ในตารางที่ 1.11 นั้น เป็นค่าที่ได้ศึกษาค่าออกซิเดชันสามัญ

(Common Oxidation States) ของธาตุเหล่านั้น

### 1.5.3 การนำอิเล็กโตรเนกาติวิตีมาใช้ประโยชน์

#### (1) ในการศึกษาธรรมชาติความเป็นไอออนิกและโควาเลนต์ของธาตุในสารประกอบ

(Ionic and Covalent Nature of Elements in Compounds)

ฟิร็อกซิวิตีของธาตุที่ใดกล่าวมาแล้วในหัวข้อที่แล้วมีความเกี่ยวข้องกับสารต่าง ๆ ไม่ว่าสารนั้นจะอยู่เป็นอะตอมโดด ๆ หรือเป็นโมเลกุลของธาตุ หรือเป็นสารประกอบ เป็นที่ทราบกันดีแล้วว่า สารทุกอย่างยกเว้นธาตุหมู่ 0 (ก๊าซเฉื่อย) ไม่ได้อยู่เป็นอะตอมโดดเดี่ยวในสภาวะปกติ แต่จะยึดกันเป็นกลุ่มก้อนของอะตอมที่มีจำนวนมากกวาหนึ่ง ด้วยแรงยึดที่เรียกว่า พันธะเคมี (Chemical bond) ซึ่งส่งผลให้สารที่ได้มีสมบัติเฉพาะตัวแตกต่างจากอะตอมเดิม

ดังนั้น เมื่อเราได้พูดถึงคุณสมบัติที่เป็นฟิร็อกซิวิตีของธาตุเช่น รัศมีอะตอม พลังงานการเกิดไอออน และ ฯลฯ แล้ว เราก็ควรพูดถึงคุณสมบัติของอะตอมต่าง ๆ ที่มายึดเหนี่ยวกันด้วย โดยพูดถึงชนิดของพันธะเคมีที่โซ่ยึดเหนี่ยวอะตอมต่าง ๆ นั้น และอธิบายถึงความแข็งแรงของพันธะ (Bond Strength) พลังงานของพันธะ (Bond Energy) และเสถียรภาพของอะตอมที่ยึดเหนี่ยวอยู่ด้วยกันนั้น นอกจากนี้พันธะเคมีที่เกิดขึ้นไม่เป็นแบบหนึ่งแบบใดถึง 100% ดังนั้นจึงต้องอธิบายถึงค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีเพื่อหารอยละของลักษณะพันธะ เช่น % ionic และค่า dipole moment (D) คุณสมบัติและธรรมชาติของพันธะที่เกิดขึ้นในสารประกอบ จะช่วยให้การศึกษาเคมีของปฏิกิริยาและโครงสร้างของสารประกอบง่ายขึ้นได้

เมื่อพิจารณาจากการจัดเรียงอิเล็กตรอนของธาตุหมู่ 0 (ก๊าซเฉื่อย) ซึ่งในสภาวะปกติจะอยู่เป็นอะตอมโดด ๆ และนับว่าเป็นก๊าซที่มีเสถียรภาพสูงที่สุดนั้น พบว่ามีการจัดเรียงอิเล็กตรอนรอบนอกในระดับพลังงานหลักที่สูงที่สุด (Valence Shell) ของก๊าซเฉื่อยเป็นดังนี้  $ns^2 np^6$  (ยกเว้นฮีเลียมที่มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น  $1s^2$ ) แสดงว่า การจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบนี้จะเป็น โครงสร้างที่มีเสถียรภาพสูงที่สุด ซึ่งก๊าซเฉื่อยนี้ทำปฏิกิริยาเคมีได้ยากหรือจะไม่ยึดเหนี่ยวกันเองค่านพันธะเคมีใด ๆ แต่สำหรับธาตุอื่น ๆ ที่ไม่ได้มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบเดียวกับของก๊าซเฉื่อยนั้น พบว่าอะตอมของธาตุต่าง ๆ เหล่านี้พยายามที่จะทำปฏิกิริยากันหรือมายึดเหนี่ยวกัน เพื่อให้มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนอบบเดียวกับก๊าซเฉื่อย ซึ่งอาจทำได้โดย

(1) การเคลื่อนย้ายอิเล็กตรอนตัวนอกสุด (Valence electron) จากอะตอมหนึ่งไปยังอีกอะตอมหนึ่ง เกิดเป็นแรงที่ยึดเหนี่ยวกันด้วยพันธะไอออนิก (Ionic Bond) หรือ

(2) ใช้อิเล็กตรอนร่วมกันระหว่างอะตอมทั้งสองหรือมากกว่าสองแรงที่ยึดเหนี่ยวกันแบบนี้ เรียกว่า พันธะโควาเลนต์ (Covalent Bond)

ในบทนี้จึง เป็นการศึกษาถึงธรรมชาติของความเป็นไอออนิกและ โควาเลนต์ของธาตุในการ เกิดเป็นสารประกอบ เพื่อช่วยให้เราสามารถศึกษาถึงสมบัติต่าง ๆ และปฏิกิริยาเคมีตลอดจนโครงสร้างต่าง ๆ ของธาตุในสารประกอบได้ดียิ่งขึ้น

### (ก) พันธะไอออนิก (Ionic Bond)

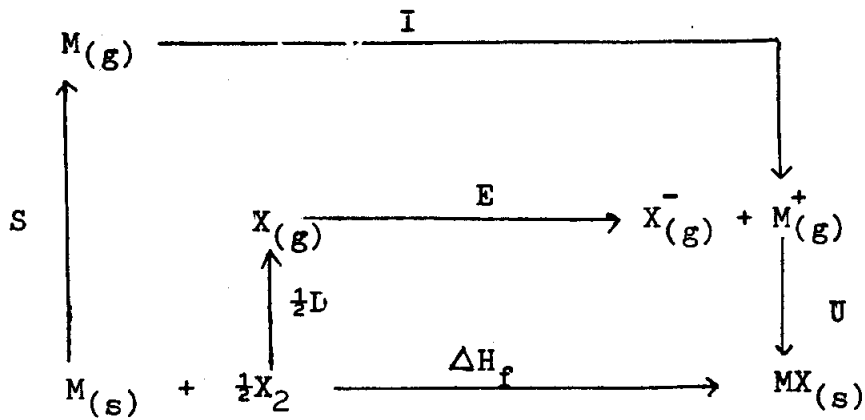
พันธะไอออนิกเกิดจากการเคลื่อนย้ายอิเล็กตรอนจำนวนหนึ่งหรือมากกว่าจาก shell รอบนอกสุดของอะตอมหนึ่ง ไปยัง shell รอบนอกสุด ของอีกอะตอมหนึ่ง ทำให้อะตอมกลายเป็นไอออนประจุบวก (Cation) และไอออนประจุลบ (Anion) ความสำคัญ แรงดึงดูดที่เกิดขึ้นจึง เป็นแรงดึงดูดระหว่างไอออนที่มีประจุตรงกันข้ามตามกฎของคูลอมบ์นั่นเอง



เมื่อพิจารณาถึงธรรมชาติของอะตอมที่จะเกิดพันธะไอออนิก พบว่า  
 อะตอมทั้งสองนี้ต้องมีความแตกต่างกันในสมบัติของการดึงคู่อิเล็กตรอน สมบัติเหล่านี้ได้แก่  
 พลังงานการเกิดไอออน (Ionization Energy)      สัมพรรคภาพอิเล็กตรอน  
 (Electron Affinity)      และอิเล็กโตรเนกาติวิตี (Electro-  
 -negativity) เช่น อะตอมหนึ่งจะต้องมีพลังงานการเกิดไอออนต่ำ เพื่อที่ว่า  
 อิเล็กตรอนจะโคจรอยู่ใกล้ๆ ส่วนอีกอะตอมหนึ่งจะต้องมีสัมพรรคภาพอิเล็กตรอนสูง  
 (หรือมีอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูง) เพื่อจะรับอิเล็กตรอนเพิ่มได้ทันที ดังนั้นโดยทั่วไป  
 สารประกอบไอออนิกจะเกิดจากปฏิกิริยาระหว่างโลหะที่มีความว่องไวในปฏิกิริยาสูง  
 กับอโลหะที่มีความว่องไวในปฏิกิริยาสูง เนื่องจากมีพลังงานการเกิดไอออนและสัมพรรค  
 ภาพอิเล็กตรอนที่พอเหมาะสมควร อย่างไรก็ตามการจะเกิดสารประกอบไอออนิกหรือไม่จะ  
 ต้องพิจารณาจากพลังงานที่เกิดขึ้นในระบบ ซึ่งการที่อะตอมเกิดพันธะขึ้นได้ต้องเนื่องมา  
 จากพลังงานของระบบลดลง หรือเป็นระบบที่มีการเปลี่ยนแปลงแบบคายความร้อน  
 (Exothermic) สารประกอบจึงเสถียร เพื่อประกอบการพิจารณา ให้พิจารณา  
 จากการเกิดเป็นสารประกอบไอออนิกทีละขั้นตอน และใช้ Born Haber Cycles  
 มาคำนวณหาพลังงานของระบบด้วย

### พลังงานที่เกี่ยวข้องในการเกิดพันธะไอออนิก

Born Haber Cycles สำหรับพิจารณาพลังงานในการ  
 เกิดเป็นสารประกอบไอออนิก เขียนเป็นแผนผังง่าย ๆ ดังนี้



S = Sublimation energy ของโลหะ

D = Dissociation energy ของอโลหะ

I = Ionization energy

E = Electron affinity

U = Lattice energy

$\Delta H_f$  = Enthalpy of formation

ค่าต่าง ๆ ของพลังงานที่เปลี่ยนแปลงในปฏิกิริยาเป็นไปตาม Hess's law คือสามารถนำมารวมกันได้ตามหลักพีชคณิต ดังนี้

$$\Delta H_f = S + \frac{1}{2}D + I + E + U$$

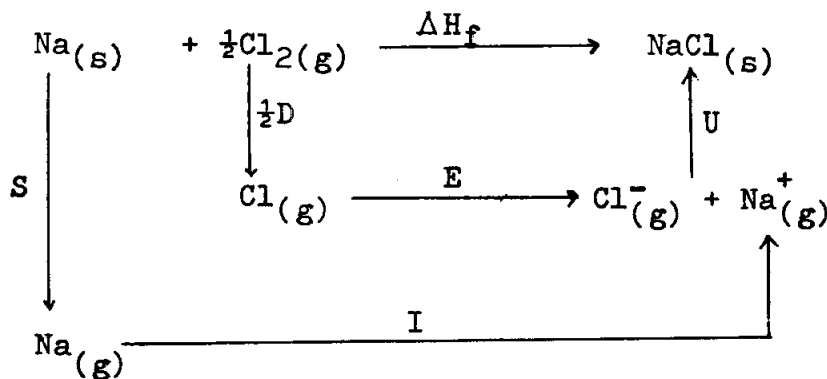
พลังงานระเหิด (Sublimation energy) คือพลังงานที่ใช้ในการทำให้อะตอมแตกออกจากของแข็ง 1 โมล ให้กลายเป็นอะตอมในสภาวะก๊าซ

จัดเป็นพลังงานดูดความร้อน (Endothermic) ถ้าสารตั้งต้น เป็นของเหลว  
 แทนการ เป็นของแข็ง พลังงานระเหิดค่อยเปลี่ยนไปเป็นพลังงานของการกลายเป็นไอ  
 (Vaporization energy) หรือย่อว่า V ซึ่งเป็นพลังงานที่ใช้เปลี่ยน  
 ของเหลวให้กลายเป็นโมเลกุลของก๊าซ จัดเป็นพลังงานดูดความร้อน

พลังงาน Dissociation energy เป็นพลังงานที่ใช้  
 เปลี่ยนให้โมเลกุลที่อยู่ในสภาวะก๊าซกลายเป็นอะตอมในสภาวะก๊าซ จัดเป็นพลังงานดูด  
 ความร้อน

พลังงาน Lattice energy เป็นพลังงานที่ได้ออกมาจากการ  
 การนำไอออนในสภาวะ เป็นก๊าซจากอินฟินิตี้เข้ามาหากันในระยะทางที่ทำให้เกิดเป็นสาร  
 ประกอบไอออนิก จัดเป็นพลังงานคายความร้อน

เพื่อเป็นตัวอย่าง ให้พิจารณาการ เกิดสารประกอบโซเดียมคลอไรด์  
 ใน Born Haber Cycle ดังนี้



หากเราทราบว่าค่าพลังงานต่าง ๆ ที่เกิดในแต่ละขั้นตอนมีค่าเท่าไร  
 เราจะสามารถหาค่าพลังงานของระบบออกมาได้ดังนี้

$$\Delta H_f = S + \frac{1}{2}D + I + E + U$$

ในกรณีของการ เกิดเป็นสารประกอบ โซเดียมคลอไรด์ พบว่า

$$S = +108.7 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$I = +493.8 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$D = +241.8 \text{ kJmol}^{-1}$$

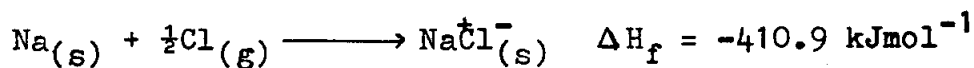
$$E = -379.5 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$U = -754.8 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta H_f = (+108.7 + 493.8 + 120.9 - 379.5 - 754.8)$$

$$\Delta H_f = -410.9 \text{ kJmol}^{-1}$$

หรือเขียนปฏิกิริยาเคมีได้ดังนี้



จะเห็นว่า การ เกิดเป็นสารประกอบ โซเดียมคลอไรด์ นี้ จัดเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน (Exothermic reaction) ซึ่งมีพลังงานของระบบลดลง ทำให้สารประกอบ โซเดียมคลอไรด์ ที่เกิดขึ้นเสถียรได้ พลังงานที่คายออกมานี้เอง เป็นผลเนื่องมาจากพลังงานที่ลดลง เมื่อไอออนในสภาวะก๊าซรวมตัวกัน เกิดเป็นผลึก พลังงานนี้มีชื่อว่า พลังงานโครงผลึก (Ionic Crystal Lattice Energy) ซึ่งถ้ามีค่ามาก (ตัวเลขสูงมาก) ย่อมหมายถึงมีแนวโน้มของการ เกิดเป็นสารประกอบไอออนิกที่เสถียรได้มาก อย่างไรก็ตาม พลังงานโครงผลึกจริง ๆ อาจไม่ได้เท่ากับที่คำนวณได้ ทั้งนี้ เพราะผลึกนอกจากจะมีแรงดึงดูดแล้ว ยังมีแรงผลึก เนื่องจากหมอกอิเล็กตรอนรอบ ๆ ไอออนอีกด้วย จากสมการ (1) ของ Born-Landé equation

จะเห็นได้ว่า พลังงานโครงผลึกขึ้นกับประจุและขนาดของไอออน

$$U_0 = - \frac{ANZ^+Z^-e^2}{r_0} \left( \frac{1}{n} \right) \quad (1)$$

- เมื่อ
- $U_0$  = พลังงานโครงผลึก
  - $N$  = Avogadro's number
  - $Z^+$  = ประจุบวกไอออนประจุบวก
  - $Z^-$  = " " " " ลบ
  - $e$  =  $4.803 \times 10^{-10}$  esu
  - $r_0$  = ระยะทางระหว่างไอออนซึ่งอยู่ในภาวะสมดุล
  - $n$  = Born exponent

จะเห็นได้ว่าค่าพลังงานโครงผลึกจะเป็นลบมากขึ้นถ้าประจุสูงมากขึ้น ทำให้คาดคะเนได้ว่า อะตอมทั้งหลายน่าจะเกิดเป็นไอออนที่มีประจุสูงที่สุดเท่าที่จะเป็นไปได้ แต่ตามความจริงแล้วพบว่า ธาตุที่เป็นโลหะทั้งหลายจะเกิดเป็นไอออนบวกที่มีประจุสูงสุด เท่ากับจำนวนอิเล็กตรอนรอบนอกสุด (Valence electron) เท่านั้น เพราะพลังงานที่จะใช้ดึงอิเล็กตรอนตัวต่อไปมีค่าสูงมาก จนแม้จะได้พลังงานกลับคืนมาเมื่อไอออนในสภาวะก๊าซรวมตัวกันเป็นผลึกก็ยังต่ำกว่าพลังงานที่ใช้ดึงอิเล็กตรอนตัวต่อไปนั้น ดังนั้นจะเห็นว่าธาตุหมู่ IA เช่น Na ซึ่งเป็นธาตุที่มีโครงสร้างอิเล็กตรอน  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$  จะมีประจุบวกได้เป็น  $Na^+$  เท่านั้นไม่เกิดเป็น  $Na^{+2}$  ในทำนองเดียวกันในธาตุหมู่ IIA เช่น Ca ที่มีโครงสร้างอิเล็กตรอน  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$  ก็จะมีประจุได้เป็น  $Ca^{+2}$  เท่านั้นไม่เกิดเป็น  $Ca^{+3}$  เมื่อเกิดเป็นสารประกอบไอออนิก Na กับ Cl ขอมมีสูตรเป็น NaCl และ Na กับ O ขอมมีสูตรเป็น  $Na_2O$  ส่วน Ca กับ Cl มีสูตรเป็น  $CaCl_2$  และ Ca กับ O ขอมมีสูตรเป็น CaO เป็นต้น

## คุณสมบัติทั่วไปของสารประกอบไอออนิก

สารประกอบไอออนิกประกอบด้วยไอออน เช่นผลึกโซเดียมคลอไรด์ประกอบด้วยกลุ่มไอออน  $\text{Na}^+$  และกลุ่มไอออน  $\text{Cl}^-$  ทั้งหมดทำให้มีคุณสมบัติเฉพาะบางอย่างดังต่อไปนี้

### 1. การนำไฟฟ้า (Electrical Conductivity)

ในสภาพของของแข็งสารประกอบไอออนิกจะไม่นำไฟฟ้า ทั้งนี้เพราะในของแข็งไอออนยึดเหนี่ยวกันอย่างแข็งแรงจึงเคลื่อนที่ได้ไม่ดี แต่เมื่อสารประกอบไอออนิกอยู่ในสภาพหลอมเหลว หรืออยู่ในสภาพสารละลาย ก็สามารถนำไฟฟ้าได้ดีขึ้น เพราะจะแตกตัวให้เป็นไอออนมีอิสระในการเคลื่อนที่ จึงเคลื่อนที่ไปยังขั้วไฟฟ้า ทำให้นำไฟฟ้าได้

### 2. ความแข็ง (Hardness)

เนื่องจากสารประกอบไอออนิกเกิดขึ้นจากแรงยึดเหนี่ยวของประจุตรงกันข้ามระหว่างไอออนในโครงสร้างผลึกซึ่งแข็งแรงมาก โดยทั่วไปสารประกอบไอออนิกจึงมีลักษณะเป็นของแข็งที่มีความแข็งสูง อย่างไรก็ตามพันธะไอออนิกนี้ ถ้าใช้แรงเพียงพอที่จะทำให้ไอออนเคลื่อนที่เท่านั้น ก็จะเกิดแรงผลักระหว่างไอออนประจุเช่นเดียวกันซึ่งทำให้ผลึกนั้นแตกใต้ง่ายมาก

### 3. จุดเดือดและจุดหลอมเหลว (Boiling point and Melting

point) โดยธรรมชาติของพันธะไอออนิกแล้วจะแข็งแรงมาก และในโครงสร้างของผลึกซึ่งมีพันธะไอออนิกอยู่มาก เช่น ผลึกของ  $\text{NaCl}$  จะพบว่ามีพันธะไอออนิกระหว่าง  $\text{Na}^+$  กับ  $\text{Cl}^-$  6 ไอออน และแต่ละ  $\text{Cl}^-$  ก็มีพันธะไอออนิกกับ  $\text{Na}^+$  อีก 6 ไอออน ลักษณะการค้ำคูกจะเป็นเช่นนี้ตลอดทั้งผลึก ดังนั้นสารประกอบไอออนิกจึงต้องใช้พลังงานสูงมากในการทำลายพันธะไอออนิก นั่นคือจะมีจุดเดือดและ

#### 4. การละลาย (Solubility)

สารประกอบไอออนิกจะละลายได้ใน polar solvent ที่มีค่า dielectric constant สูง เช่นในน้ำ ทั้งนี้เนื่องจากเมื่อสารประกอบไอออนิกละลายใน polar solvent ไอออนจะแยกออกจากกัน และกระจายกันอย่างไม่มีระเบียบ โดยเกิดปรากฏการณ์ที่โมเลกุลของน้ำ (polar molecule) และไอออนดึงดูดกันด้วยประจุที่ตรงกัน เรียกว่า Ion dipole interaction ส่วนในตัวทำละลายอื่น ๆ ที่เป็น non-polar solvent ซึ่งโมเลกุลของตัวทำละลายเป็น non-polar molecule ย่อมไม่ดึงดูดไอออนในสารประกอบไอออนิก จึงไม่ทำให้ไอออนที่มีประจุตรงกันเข้ามาในสารประกอบไอออนิกแยกออกจากกัน

#### 5. ปฏิกิริยาเคมี (Chemical reactions)

ในทางเคมีโดยทั่วไปสารประกอบไอออนิกเป็นปฏิกิริยาระหว่างไอออน จึงมักเป็นปฏิกิริยาชนิดเร็ว

#### (ข) พันธะโควาเลนต์ (Covalent Bond)

พันธะโควาเลนต์เกิดจากแต่ละอะตอมนำเอาอิเล็กตรอนในวงนอกสุดที่มีจำนวนเท่ากัน มาใช้ร่วมกันเป็นคู่ แรงยึดเหนี่ยว (binding force) เกิดจากอะตอมทั้งสองยึดอิเล็กตรอนคู่ที่ใช้ร่วมกัน หรือกล่าวได้ว่า อิเล็กตรอนทำหน้าที่คล้ายตัวยึดอะตอมให้อยู่ด้วยกันก็ได้

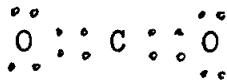
จำนวนอิเล็กตรอนคู่ที่อะตอมนำมาใช้ร่วมกันอาจเป็น 1 คู่ (single bond) 2 คู่ (double bond) หรือ 3 คู่ (triple bond) ก็ได้

ในกรณีที่มีมากกว่า 1 คู่ อาจเรียกว่า (multiple bond) ก็ได้ เช่น

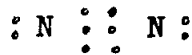
Single bond



Double bond



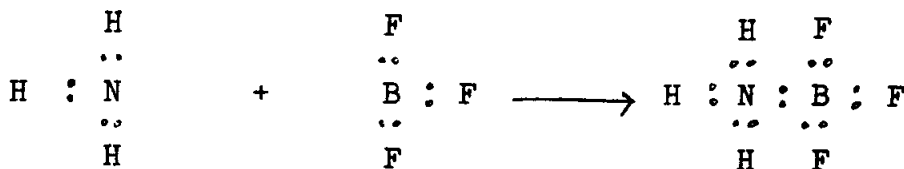
Triple bond



สำหรับอิเล็กตรอนคู่ที่ใช้ร่วมกันในพันธะโควาเลนต์ซึ่งโดยปกติจะมาจากทั้งสองอะตอมนั้น ในบางกรณีอาจจะมาจากอะตอมหนึ่งอะตอมใดเพียงอะตอมเดียว

(donor) โดยที่อีกอะตอมหนึ่งเป็นเพียงตัวรับอิเล็กตรอน (acceptor)

เช่น  $NH_3$  กับ  $BF_3$  เกิดพันธะชนิดนี้ขึ้นได้ เพราะ  $NH_3$  มีอิเล็กตรอนที่ไม่ได้ใช้ในการเกิดพันธะ 1 คู่ ส่วน  $BF_3$  ก็พร้อมที่จะรับอิเล็กตรอน 1 คู่พอดี จึงเกิดปฏิกิริยากันได้ดังนี้



(donor)

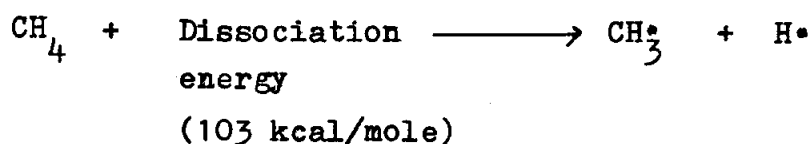
(acceptor)



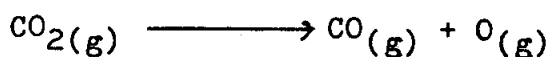
พันธะที่เกิดขึ้นระหว่าง N และ B นี้เรียกว่าพันธะโคออร์ดิเนต  
โควาเลนต์ (Coordinate covalent bond)

### ความแข็งแรงของพันธะ (Bond Strength)

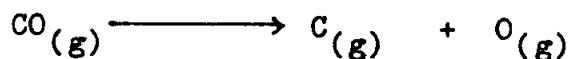
ความแข็งแรงของพันธะวัดได้จากพลังงานการสลายพันธะ  
(Dissociation energy) ซึ่งเป็นพลังงานที่ดูดกลืนในปฏิกิริยา เช่น



ในกรณีของปฏิกิริยาข้างต้นพบว่า พลังงานการสลายพันธะเอาไฮโดรเจนอะตอมตัวแรกออกไปนั้นสูงพอสมควร ส่วนพลังงานการสลายพันธะเอาไฮโดรเจนอะตอมตัวต่อ ๆ มา จะง่ายขึ้น เห็นได้จากการใช้พลังงานเพียง 81 kcal/mole ก็ใช้ในการแยกเอาไฮโดรเจนตัวสุดท้ายออกจากคาร์บอนอะตอมได้ อย่างไรก็ตามในกรณีของคาร์บอนไดออกไซด์ นั้น พลังงานที่ใช้ในการดึงเอาออกซิเจนอะตอมตัวแรกออกมามีค่าเท่ากับ 127 kcal/mole ทั้งนี้



ส่วนพลังงานที่ใช้ในการดึงออกซิเจนอะตอมตัวที่สองออกจากคาร์บอนอะตอมมีค่าเท่ากับ 257 kcal/mole ทั้งนี้



ซึ่งจะเห็นได้ว่า พลังงานการสลายพันธะครั้งที่สองสูงกว่ามาก ความแข็งแรงของพันธะขึ้นอยู่กับการที่แต่ละอะตอมนำเอาออร์บิทัลของตนมาซ้อนทับกัน

(overlap) ได้มากขึ้นเพียงใดซึ่งขึ้นกับชนิดและสมมาตร (Symmetry) ของออร์บิทัลด้วย Pauling ได้สมมติว่าให้การชอนทับของ s ออร์บิทัลมีความแข็งแรงของพันธะสัมพัทธ์ เท่ากับ 1.0000 แล้วคำนวณความแข็งแรงของพันธะสัมพัทธ์สำหรับออร์บิทัลอื่นในตารางที่ 1.12

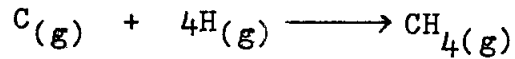
ตารางที่ 1.12 Relative Bond Strength of Typical Bonds

s-s	1.000	s-sp <sup>3</sup>	2.000
s-p	1.730	s-dsp <sup>2</sup>	2.694
s-sp	1.930	s-d <sup>2</sup> sp <sup>3</sup>	2.923
s-sp <sup>2</sup>	1.990	p-p	3.000

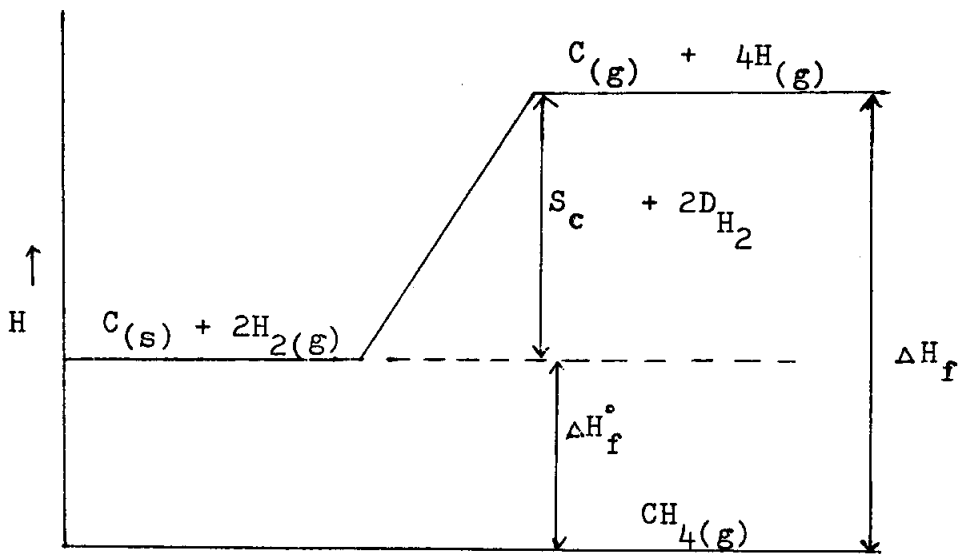
ในตารางที่ 1.12 แสดงพลังงานการสลายพันธะของ โมเลกุลต่าง ๆ ในหน่วยของ kJmol<sup>-1</sup> จะเห็นว่าพลังงานการสลายพันธะใน โมเลกุลที่มีสองอะตอมของธาตุแต่ละหมู่จะมีค่าแตกต่างกันและมีแนวโน้มที่ลดลง เมื่อธาตุมีเลขอะตอมเพิ่มขึ้น ที่น่าสังเกตคือ ใน โมเลกุลที่มีจำนวนพันธะ โควาเลนต์ (Bond Order) ไม่เท่ากัน จะมีพลังงานการสลายพันธะต่างกันมากเช่น พลังงานการสลายพันธะ N-N ในสารประกอบ N<sub>2</sub> และ N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ต่างกันมาก เนื่องจากใน N<sub>2</sub> มีจำนวนพันธะ โควาเลนต์เท่ากับสาม (Bond Order= 3) ส่วนใน N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> มีจำนวนพันธะ โควาเลนต์เท่ากับหนึ่ง (Bond Order = 1) พลังงานการสลายพันธะของ โมเลกุลในกรณีแรกจึงสูงกว่า เป็นคน

พลังงานของพันธะ (Bond Energy)

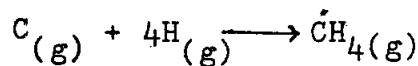
พลังงานของพันธะคือ ค่าเฉลี่ยของพลังงานความร้อนที่ได้ออกมาต่อหนึ่งพันธะ เมื่อนำอะตอมที่อยู่ในสถานะกษมารวมกันเป็นโมเลกุล หรือพูดอีกนัยหนึ่งว่าเป็น Enthalpy of Formation ( $\Delta H_f$ ) นั่นเอง ลองพิจารณาการเกิดเป็นมีเทนด้วยคาร์บอนอะตอมและไฮโดรเจนอะตอมดังนี้



พลังงานทั้งหมดที่ใช้ไปและได้จากปฏิกิริยานี้ได้แสดงไว้ในรูปที่ 1.7



รูปที่ 1.7 ความสัมพันธ์ของพลังงานสำหรับปฏิกิริยา:



ในรูปที่ 1.7  $S_c$  หมายถึงพลังงานระเหิดสำหรับคาร์บอน และ  $D_{H_2}$  คือพลังงานการสลายพันธะของไฮโดรเจนโมเลกุล จากความสัมพันธ์พลังงานในรูปที่ 1.7 จะได้ว่า

$$E_{C-H} = \frac{1}{4}(\Delta H_f) = \frac{1}{4}(\Delta H_f^\circ + S_c + 2D_{H_2})$$

พลังงานของพันธะโคแสดงไว้ในตารางที่ 1.13 ซึ่งพลังงานของพันธะนี้ต่างจากความแข็งแรงของพันธะ เนื่องจากพลังงานของพันธะ เป็นพลังงานเฉลี่ยต่อหนึ่งพันธะ ส่วนความแข็งแรงของพันธะหมายถึงพลังงานการสลายพันธะหนึ่งพันธะหนึ่งพันธะโคในโมเลกุล โดยเฉพาะ

### (ก) ปริมาณร้อยละไอออนิก-โควาเลนต์ของพันธะ

โมเลกุลหรือสารประกอบที่มีพันธะโควาเลนต์หรือพันธะไอออนิกเพียงอย่างใดอย่างหนึ่งหาได้ยากมากหากอะตอมที่มาจับเหนี่ยวกันเป็นอะตอมของธาตุที่ต่างกัน ส่วนใหญ่แล้ว โมเลกุลหรือสารประกอบจะมีพันธะเป็นแบบไอออนิก-โควาเลนต์ผสมกัน เพื่อความสะดวกถ้าพันธะนั้นมีปริมาณร้อยละของลักษณะไอออนิกมากกว่า 50% แล้วให้เรียกพันธะของโมเลกุลหรือสารประกอบนั้นว่าเป็นพันธะไอออนิก ส่วนพันธะของโมเลกุลหรือสารประกอบที่เรียกว่าเป็นพันธะโควาเลนต์ เป็นพันธะที่มีปริมาณร้อยละของลักษณะไอออนิกน้อยกว่า 50% โดยทั่วไปปริมาณร้อยละของไอออนิก-โควาเลนต์มากขึ้นกับความแตกต่างในแรงดึงดูดอิเล็กตรอนที่เข้าร่วมกันของอะตอมทั้งสองนั้น ความสามารถในการดึงดูดอิเล็กตรอนวัดโดยค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีของแต่ละอะตอมนั้นเอง เราใช้ค่าความแตกต่างของอิเล็กโตรเนกาติวิตีของแต่ละอะตอมนี้เป็นเครื่องวัดปริมาณร้อยละไอออนิก-โควาเลนต์ของพันธะโค

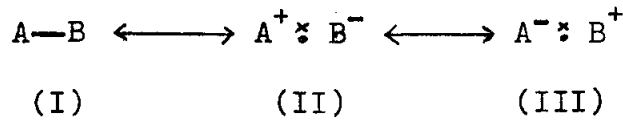
ตารางที่ 1.13 พลังงานพันธะเฉลี่ย (kJ mol<sup>-1</sup>)

พันธะ	พลังงานเฉลี่ย	พันธะ	พลังงานเฉลี่ย	พันธะ	พลังงานเฉลี่ย
H-H	436	N-N	163	Si-Si	226
H-C	413	N-O	222	Si-Cl	396
H-N	391	N-F	275	P-P	201
H-O	463	N-Cl	192	P-Cl	322
H-F	563	O-O	146	P-Br	264
H-Si	318	O-F	193	P-I	184
H-P	322	O-Si	452	S-S	251
H-S	368	O-P	335	S-Cl	271
H-Cl	432	O-Cl	218	Cl-Cl	243
H-Br	366	O-Br	201	Cl-Br	219
H-I	299	O-I	201	Cl-I	211
C-C	346	F-F	158	Br-Br	193
C-N	305	F-Si	586	Br-I	178
C-O	358	F-P	503	I-I	151
C-F	489	F-S	327	N=O	607
C-P	264	F-Cl	253	O=O	498
C-S	272	F-Br	249	O=P	504
C-Cl	328	F-I	280	O=S	498
C-Br	285	C=O <sup>a</sup>	749	C≡C	812
C-I	218	C=O <sup>b</sup>	803	C≡N	890
C=C	615	C=S	536	N≡N	946
C=N	615	N=N	418	P≡P	490

<sup>a</sup>in CO<sub>2</sub>

<sup>b</sup>in SO<sub>2</sub>

Pauling (1932) ได้อธิบายการหาปริมาณร้อยละไอออนิก-  
 โคเวเลนต์ โดยอธิบายจากความแตกต่างของพลังงานของพันธะในโมเลกุล (AB)  
 ตามหลักการของ Valence Bond Theory พันธะที่เกิดขึ้นจะเป็น  
 resonance hybrid ดังนี้



ถ้า B มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูงกว่า A แล้ว โครงสร้าง  
 แบบ (III) ให้ค้ำทิ้งไป จากนั้นให้หาความสัมพันธ์ที่แตกต่างกันของค่าอิเล็กโตรเนกาติ  
 วิตีในโครงสร้างแบบ (II) ตารางที่ 1.14

ตารางที่ 1.14 ข้อมูลของพลังงานพันธะที่ใช้ในการหาค่าอิเล็ก  
 โตรเนกาติวิตีโดยหลักการของ Pauling (kcal/mole)

A	B	$E_{AA}$	$E_{BB}$	$\sqrt{E_{AA}E_{BB}}$	$E_{AB}$	$\Delta(E_{A-B} - \sqrt{E_{AA}E_{BB}})$	$\Delta^{\frac{1}{2}}$
F	Br	38	46	42	61	19	4.4
Si	F	53	38	45	135	90	9.5
Si	Br	53	46	49	73	24	4.9

ในตารางที่ 1.14  $E_{AA}$ ,  $E_{BB}$  และ  $E_{AB}$  หมายความว่า  
 ถึงพลังงานการสลายพันธะ A-A, B-B, และ A-B ตามลำดับ ซึ่งข้อมูลที่

ปรากฏในตารางเป็นข้อมูลทางเทอร์โมไดนามิกส์สำหรับ  $F_2$ ,  $Br_2$ ,  $FBr$ ,  $SiF_4$ , และ  $SiBr_4$  จะเห็นได้ว่า  $E_{AB}$  (เป็นข้อมูลที่ได้อาจจากการทดลอง) จะมีความมากกว่า  $E_{AA}E_{BB}$  เนื่องจากค่า  $E_{AA}E_{BB}$  เป็นค่าที่ได้จากการสมมติว่าพันธะของ A-B เป็นพันธะโควาเลนต์ 100% ดังเช่นโครงสร้างแบบ (I) ส่วน  $\Delta$  คือ ความแตกต่างของพลังงานการสลายพันธะที่เรียกว่า Ionic resonance energy เนื่องมาจากการมีส่วนร่วมของ ionic resonance

structure แบบ (II) และ (III) Pauling อนุมานว่า ถ้า  $\Delta$  มีค่ามาก หมายความว่ามีความแตกต่างกันมากในค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี

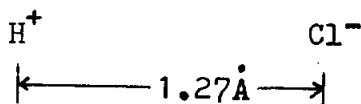
$|X_A - X_B|$  ซึ่ง  $X_A$  และ  $X_B$  คือค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีของอะตอม A และ B ตามลำดับ อย่างไรก็ตามค่า  $\Delta$  ไม่ใกล้เคียงกับ  $|X_A - X_B|$  ที่เกี่ยวข้อง ค่า  $\Delta^{\frac{1}{2}}$  จะมีค่าใกล้เคียงกับ  $|X_A - X_B|$  มาก ดังนั้น

ให้  $|X_A - X_B|$  มีความสัมพันธ์กับ  $\Delta$  ดังนี้

$$|X_A - X_B| = K \Delta^{\frac{1}{2}}$$

ในที่นี้ K คือค่า (23)<sup>1/2</sup> หรือ 0.208 ซึ่งเป็นค่าคงที่ ที่ได้จากการเปลี่ยนหน่วยของพลังงานพันธะจาก eV/mole ไปเป็น kcal/mole และค่า K นี้จะทำให้  $|X_A - X_B|$  มีค่าอยู่ระหว่าง 0 ถึง 4 ซึ่งทำให้ F ที่มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูงสุดเท่ากับ 4

สำหรับความสัมพันธ์ระหว่างความแตกต่างของค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีระหว่างอะตอมสองอะตอมในพันธะ และปริมาณรอยละอ็อกซิเจนในพันธะนั้น Pauling ได้จากข้อมูลทางไดโพลโมเมนต์ (Dipole moment) ของไฮโดรเจนแฮไลด์ เช่น เมื่อพิจารณาให้ HCl มีปริมาณรอยละอ็อกซิเจนเป็น 100% และไฮโดรเจนอะตอม และคลอรีนอะตอมอยู่ห่างกันวัดไคระยะทางเท่ากับ 1.27 Å พบว่าค่าไดโพลโมเมนต์หาได้ดังนี้



$$\mu = q \times l$$

$\mu$  คือ dipole moment มีหน่วยเป็น Debye (D)

$$1D = 1 \times 10^{-18} \text{ esu.}$$

q คือ ขนาดของประจุไฟฟ้า มีหน่วยเป็น esu.

l คือ ระยะทางของพันธะ มีหน่วยเป็น ซม.

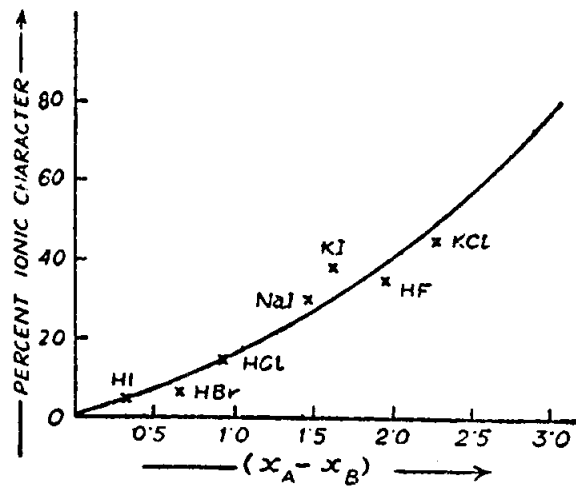
$$\begin{aligned} \mu &= 4.77 \times 10^{-10} \text{ esu.} \times 1.27 \times 10^{-8} \text{ cm.} \\ &= 6.08 \times 10^{-18} \text{ esu-cm.} \\ &= 6.08 \text{ D} \end{aligned}$$

แต่เนื่องจากค่าไดโพลโมเมนต์ของ HCl ที่วัดได้จากการทดลองได้ค่าเท่ากับ 1.03 D ดังนั้นอัตราส่วนของโมเมนต์ที่วัดได้ต่อค่าปริมาณรอยละไอออนิก (100%) ก็คือปริมาณรอยละไอออนิกจริง ๆ ที่มีในพันธะดังนี้

$$\begin{aligned} \text{Percentage ionic character} &= \frac{1.03}{6.08} \times 100 \\ &= 17 \% \end{aligned}$$

จากความแตกต่างของค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีระหว่าง H และ Cl พบว่า  $X_A - X_B$  มีค่าเท่ากับ 0.9 และมีปริมาณรอยละไอออนิกอยู่ 17% ดังนั้น Pauling จึงทำการหาปริมาณรอยละไอออนิกของสารประกอบอื่น ๆ โดยคำนวณแบบเกี่ยวกับการหาปริมาณรอยละไอออนิกของ HCl แล้วนำค่าความแตกต่างของอิเล็กโตรเนกาติวิตีมาพลอตกับปริมาณไอออนิก ดังรูปที่ 1.8





รูปที่ 1.8 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณร้อยละไอออนิกในพันธะ A-B กับค่าความแตกต่างของอิเล็กโตรเนกาติวิตี ( $X_A - X_B$ ) ค่าที่ได้จากการทดลอง แสดงไว้ด้วยเครื่องหมาย x

จากกราฟในรูปที่ 1.8 ใกล้เคียงว่าสมการที่เหมาะสมกับกราฟ ดังกล่าวคือ

$$\text{ปริมาณร้อยละไอออนิก} = 18 |X_A - X_B|^{1.4} \quad (1)$$

จากสมการ (1) นี้เอง Pauling สามารถคาดคะเนได้ถึงความสัมพันธ์ระหว่าง  $|X_A - X_B|$  กับปริมาณร้อยละไอออนิกในพันธะ ดังแสดงไว้ในตารางที่ 1.15

ตารางที่ 1.15 ความสัมพันธ์ระหว่าง  $X_A - X_B$  กับปริมาณ  
 ระเบิดออกในพันธะ A-B ( $X_A - X_B$ ) \*

ค่า ( $X_A - X_B$ )	%ลักษณะออกนิก	ค่า ( $X_A - X_B$ )	%ลักษณะออกนิก
0.1	0.5	1.7	51
0.2	1	1.8	55
0.3	2	1.9	59
0.4	4	2.0	63
0.5	6	2.1	67
0.6	9	2.2	70
0.7	12	2.3	74
0.8	15	2.4	76
0.9	19	2.5	79
1.0	22	2.6	82
1.1	26	2.7	84
1.2	30	2.8	86
1.3	34	2.9	88
1.4	39	3.0	89
1.5	43	3.1	91
1.6	47	3.2	92

\* (จาก Linus Pauling, General Chemistry, 3rd Edition, P.184 )

จากสมการของ Pauling เมื่อทราบค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีของแต่ละอะตอมที่มารวมกัน ก็สามารถบอกได้ว่าพันธะที่เกิดขึ้นเป็นโควาเลนต์ หรือมีความเป็นไอออนิกกี่เปอร์เซ็นต์ อย่างไรก็ตามในกรณีของสารประกอบไอออนิกที่เป็นผลึก เช่นผลึกโซเดียมคลอไรด์ซึ่งแต่ละอะตอมของโซเดียมถูกล้อมรอบด้วยคลอรีนจำนวน 6 อะตอม และแต่ละอะตอมของคลอรีนก็ถูกล้อมรอบด้วยโซเดียมจำนวน 6 อะตอม ในสิ่งแวดล้อมดังกล่าวนี้ พบว่า โซเดียมอะตอมเกิดพันธะโควาเลนต์กับคลอรีนอะตอมหนึ่งได้เท่ากับ 50% covalent เมื่อมีคลอรีน 6 อะตอมจึงเฉลี่ยเป็น  $\frac{1}{6} \times 50 = 8.35\%$  นั่นคือพันธะ NaCl ในโครงผลึกจึงมีปริมาณร้อยละโควาเลนต์เท่ากับ 8.35% หรือ 91.6% ionic เป็นต้น

(2) ใช้ในการหาเสถียรภาพของพันธะ A-B ในโมเลกุล AB

ค่าความแตกต่างของอิเล็กโตรเนกาติวิตี ( $X_A - X_B$ ) สามารถบอกถึงเสถียรภาพของพันธะ A-B ได้ ถ้าอิเล็กโตรเนกาติวิตีมีค่ามาก พันธะ A-B จะแข็งแรงมากเนื่องจากพันธะมีลักษณะเป็นแบบไอออนิกมาก จึงเห็นได้จากเสถียรภาพของพันธะ H-X และ Heat of formation ของพันธะ H-X ดังนี้

พันธะ H-X	H-F	H-Cl	H-Br	H-I
$(X_A - X_H)$ (X=F, Cl, Br, I)	1.9	> 0.9	> 0.7	> 0.4
เสถียรภาพของพันธะ H-X	H-F	> H-Cl	> H-Br	> H-I
Heat of formation of H-X bond (kcal/mole)	-64.5	> -22.0	> -12.5	> -1.5

(3) แนวโน้มในความเป็นกรด-เบสของออกไซด์สามัญ (common oxides) ของธาตุที่อยู่ในคาบเดียวกัน

ธาตุจากซ้ายไปขวาในคาบเดียวกันของตารางที่รีออกตินั้นมีความเป็นกรดของออกไซด์สามัญเพิ่มขึ้นตามลำดับ ลักษณะการ เปลี่ยนจากเบสแก่ไปเป็นกรดแก่จากซ้ายไปขวานั้น เนื่องมาจากการเพิ่มขึ้นของอิเล็กโตรเนกาติวิตีของธาตุ ( $X_E$ ) และการที่ค่า ( $X_O - X_E$ ) ลดลงตามลำดับ เมื่อ  $X_E$  และ  $X_O$  คือค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีของธาตุ E และของออกซิเจนตามลำดับ ตัวอย่างลักษณะแนวโน้มในความเป็นกรด-เบสของออกไซด์ของธาตุในคาบที่สามเป็นดังนี้

ออกไซด์	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
$X_E$	1.0	1.2	1.4	1.7	2.0	2.4	2.8
$(X_O - X_E)$ ( $X_O = 3.5$ )	2.5	2.3	2.1	1.8	1.5	1.1	0.7
	Strongly acidic	Basic	Amphoteric	Weakly acidic	Acidic	Strongly acidic	Very strongly acidic

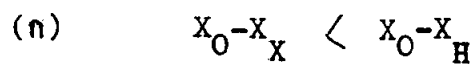
(4) ลักษณะความเป็นโลหะและอโลหะของธาตุ

ธาตุที่มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูงนั้น จะมีลักษณะเป็นอโลหะ ส่วนธาตุที่มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีต่ำจะมีลักษณะเป็นโลหะ เนื่องจากค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีของธาตุในคาบเดียวกันเพิ่มขึ้นจากซ้ายไปขวา ส่วนค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีของธาตุในหมู่เดียวกันลดลงจากบนลงล่าง ทั้งในลักษณะความเป็นโลหะของธาตุลดลงจากซ้ายไปขวา และจะเพิ่มขึ้นจากบนลงล่าง เห็นได้จากธาตุในกลุ่ม IVA และ VA ซึ่ง

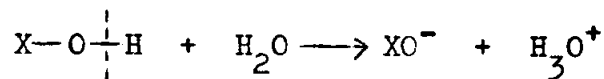
ธาตุในหมู่เหล่านี้เริ่มตนจากธาตุ C และ N ซึ่งเป็นอโลหะ และลงท้ายด้วยธาตุ Pb และ Bi ซึ่งเป็นโลหะ ในทำนองเดียวกัน ไม่เป็นการยากเลยที่จะเข้าใจว่า ทำไม Fr ซึ่งอยู่ตรงมุมล่างสุดทางซ้ายมือของตารางพีริออดิกจะเป็นโลหะที่มีความไวในปฏิกิริยามากที่สุด ขณะที่ F ซึ่งอยู่ตรงมุมบนสุดทางขวามือของตารางพีริออดิกจะเป็นอโลหะที่มีความไวในปฏิกิริยามากที่สุด

(5) ลักษณะความเป็นกรดและด่างของไฮดรอกไซด์ XOH

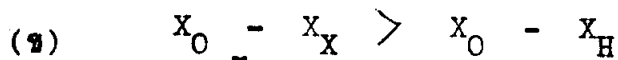
ในปฏิกิริยาการออไนซ์ของไฮดรอกไซด์ XOH ในสารละลายที่น้ำ (aqueous solution) จะเป็นไปได้ 2 กรณีดังนี้



ในกรณีนี้พันธะ O-H จะ polar กว่าพันธะ X-O ดังนั้น การออไนซ์ของ XOH จะเกิดที่พันธะ O-H ดังนี้



เมื่อปฏิกิริยานี้เกิดมี  $H_3O^+$  ออกมา แสดงว่า XOH ประพฤติตัวเป็นกรด



ในกรณีนี้พันธะ X-O จะ polar กว่าพันธะ O-H ดังนั้นการออไนซ์จะเกิดขึ้นที่พันธะ X-O ดังนี้



เมื่อปฏิกิริยาเกิดมี  $OH^-$  ออกมา แสดงว่า XOH ประพฤติตัวเป็นด่าง ดังนั้นจะเห็นว่าจากหลักการของอิเล็กโตรเนกาติวิตีทำให้สามารถทำนายได้ว่าสารประกอบแบบ XOH จะประพฤติตัวเป็นกรดหรือด่างในสารละลายที่น้ำ

