

# unit 3

## รายงานผู้นำที่ REPRESENTATIVE ELEMENTS

รายงานผู้นำที่  
REPRESENTATIVE ELEMENTS

### 3.1 โลหะ อโลหะ และกึ่งโลหะ

จากเรื่องตารางธาตุที่ผ่านมาอาจแบ่งธาตุออกได้เป็น 3 พวก คือ โลหะ และกึ่งโลหะ ซึ่งมีสมบัติกำกังระหว่างโลหะกับอโลหะ แต่จะต้องเข้าใจไว้ก่อนว่า การแบ่งธาตุแบบนี้ยังไม่อาจชัดลงไปได้อย่างเด็ดขาด ยังมีอะไรอีกหลาย ๆ อย่างที่ยังกำกังกันอีก

Periodic Table of the Elements																		0	
IA																		He	
1	H	2		3		4		5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne
Li		B																	
Na	Mg		Al	Si	P	S	Cl												
Ca	Mg	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	In	Sn	Bi				
Sr	Ca	Y	Ta																
Ba	Rb	La	Lu																
Ra	Fr	Ra	Lu																
87	88	89	Lu																

Period

Metals      Nonmetals      Metalloids

รูปที่ 3.1 การกระจายของโลหะ อโลหะและกึ่งโลหะในตารางธาตุ

จากตารางธาตุในรูปที่ 3.1 แสดงให้เห็นการแบ่งธาตุอย่างหยาบ ๆ ออกเป็น 3 พวก โดยใช้สมบัติเป็นเกณฑ์ จะเห็นได้ว่าธาตุส่วนใหญ่มีสมบัติเป็นโลหะ ซึ่งโลหะเกือบทั้งหมด จะอยู่ในหมู่ธาตุทรานสิชันและอินเนอร์ทรานสิชัน (หมู่ธาตุแลนกานด์และแอกตีนด์) แต่ในบทนี้จะกล่าวถึงเฉพาะธาตุเรฟรีเซนเต็ฟก่อน

โลหะมีสมบัติทางกายภาพหลายอย่างที่รู้จักกันดี เช่น การนำไฟฟ้า การนำความร้อน เป็นมันวาว เหนียว ตื้นแต่เป็นแผ่นได้ เป็นต้น นอกจากนี้ยังมีสมบัติทางเคมีอีกหลายอย่าง เช่น ทำปฏิกิริยากับออกซิเจนได้สารประกอบที่เป็นผลิตภัณฑ์ของโลหะ เช่น ออกไซด์ ไฮด्रอเจนไนเต้ ไฮดรอกไซด์ ออนโซเดียมและแคลเซียมจะเป็นโลหะ เนื่องจากปฏิกิริยาของออกไซด์ของธาตุเหล่านี้กับน้ำจะเป็นไปตามที่กล่าวมาแล้ว คือ



นอกจากนี้ยังทำปฏิกิริยากับกรดได้ด้วย เช่น



ออกไซซ์เดอร์ของโลหะบางชนิดไม่ละลายน้ำ แต่เกิดปฏิกิริยากับกรดได้ เช่น เหล็ก จัดว่าเป็นโลหะเพระออกไซซ์เดอร์ของเหล็ก คือ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟูริกได้ดังสมการ



ปฏิกิริยานี้ใช้มากในการกำจัดสนิมออกจากเหล็กหรือเหล็กกล้าก่อนที่จะนำไปด้วยสังกะสีหรือดีบุก การทำปฏิกิริยากับกรดเช่นนี้ เรียกว่า Pickling

ลักษณะอย่างอื่นของโลหะที่อาจจะทราบกันแล้ว ก็คือ ในสารประกอบของโลหะโดยทั่ว ๆ ไปโลหะจะมีค่าออกซิเดชันนัมเบอร์เป็นบาก (ในสารประกอบของธาตุบางธาตุ โลหะมีค่าออกซิเดชันนัมเบอร์เป็นศูนย์หรือลบ เช่น นิกเกิลคาร์บอนิล  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  นิกเกิลจะมีค่าออกซิเดชันนัมเบอร์เป็นศูนย์ เพราะโมเลกุลของคาร์บอนิล เป็นกลางทางไฟฟ้าส่วนใน  $\text{NaCo}(\text{CO})_4$  โคลบอลต์ มีค่าออกซิเดชันนัมเบอร์เป็นลบหนึ่ง (-1))

สมบัติทั่วไปของโลหะอธิบายได้ค่อนข้างดีในรูปของโครงสร้างทางอิเล็กตรอน คือ โลหะมีอิเล็กตรอนในชั้นนอกสุดน้อย (1 หรือ 2) ดังนั้นในการรวมตัวกับอะตอมของธาตุอื่นจึงเป็นไปไม่ได้ที่จะเกิดการแชร์อิเล็กตรอนกันเป็นพันธะโโคเวเลนต์ นอกจากนี้ โลหะยังมีค่าพลังงานอิオนในชั้น (IE) และอิเล็กตรอนแอดฟิโนดี (EA) ต่ำ โลหะจึงไม่ทำปฏิกิริยากันเอง เพราะว่าไม่มีแนวโน้มที่จะเกิดพันธะโโคเวเลนต์และไม่ชอบรับอิเล็กตรอนจากอะตอมอื่นด้วย โลหะจะเกิดสารประกอบกับก้อนโลหะ ซึ่งโลหะมีแนวโน้มที่จะสูญเสียอิเล็กตรอน และเกิดประจุบวกอยู่แล้ว พันธะอิออนิกจึงมีความสำคัญในการศึกษาเกี่ยวกับโลหะ

ในสภาพอิสระโลหะอยู่ในโครงผลึก (lattice) ซึ่งอะตอมของโลหะทั้งหลายมีแนวโน้มที่จะสูญเสียเวเลนซ์อิเล็กตรอนให้แก่ โครงผลึกทั้งหมด ผลก็คือเกิดอิออนของโลหะที่มีประจุบวก จมอยู่ในทะเลของอิเล็กตรอนที่เคลื่อนไหวอยู่ตลอดเวลา ทำให้อิเล็กตรอนเหล่านี้สามารถเคลื่อนไหวได้่ายและรวดเร็วลดอคตัวทั้งก้อนของโลหะและสามารถส่งถ่ายพลังงานความร้อนได้อย่างรวดเร็ว โลหะจึงนำความร้อนได้ดี

ในการทรงกันข้ามอลูหะจะไม่นำไฟฟ้า และจัดว่าเป็นอนวนไฟฟ้าอลูหะหลายตัว เช่น H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> และชาตุในหมู่ O จะเป็นแก๊สที่อุ่นหกมีห้อง ส่วนพวากที่เป็นของแข็งก็จะไม่นำไฟฟ้าและเปราะ เช่น C ออกไซด์ของอลูหะมีฤทธิ์เป็นกรดซึ่งเมื่อทำปฏิกิริยากับน้ำ จะได้อโซโรเนียมอิออน และทำปฏิกิริยากับน้ำได้เกลือ ซึ่งมีอ่องโซเน昂อิออน (oxoanions) ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนไดออกไซด์กับ LiOH



ปฏิกิริยานี้ได้เคยใช้ในการกำจัด CO<sub>2</sub> จากลมหายใจของนักบินอาวกาศในยานอวกาศ จำกตำแหน่งในตารางชาตุ จะเห็นได้ว่าชาตุพวกลูอลูโดยทั่วๆไป เมื่อได้รับ อิเล็กตรอนอีกเพียงเล็กน้อยก็จะมีโครงสร้างใหม่มีองแก๊สเฉื่อยหรือแก๊สมีตระกูล ตั้งนั้น ในสภาพที่เป็นชาตุ อโลหะจะรวมตัวกับตัวมันเองเกิดเป็นโมเลกุลที่มี 2 อะตอมหรือมากกว่า ยึดกันด้วยพันธะโคลเวเลนต์ จุดที่สำคัญก็คือในการทำให้มีโครงสร้างใหม่มีองแก๊สเฉื่อยนั้น อิเล็กตรอนห้องหมดจะอยู่เป็นคู่และถูกจำกัดอยู่ในแต่ละโมเลกุล ผลก็คือไม่มีอิเล็กตรอนเหลือ ที่จะนำไฟฟ้าจึงเป็นอนวน การที่ไม่มีอิเล็กตรอนที่มีอิสระในการเคลื่อนที่นี้ บังมีผลถึงการส่งผ่านความร้อนจะทำให้ได้โดยการสั่นของอิเล็กตรอนเท่านั้น อโลหะจึงนำความร้อนไม่ดี

อโลหะรวมกับตัวมันเอง รวมตัวกับอโลหะอื่นและโลหะเกิดปฏิกิริยาเคมีขึ้นได้ อโลหะมีค่าพลังงานอิเล็กทรอนในชั้น อิเล็กตรอนแอฟฟินิตี้และอิเล็กโตรเนกติวิตี้สูง ในการเกิดสารประกอบประเทกชาตุคู่กับโลหะ เช่น NaCl หรือ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> อโลหะจะมีค่าออกซิเดชัน-นัมเบอร์เป็นลบ ในสารประกอบที่มีอโลหะมากกว่า 1 ชนิด มีกฎที่ใช้พิจารณาเครื่องหมายของค่าออกซิเดชันนัมเบอร์คือ อโลหะที่มีค่าอิเล็กโตรเนกติวิตี้มากกว่าจะมีค่าออกซิเดชัน-นัมเบอร์เป็นลบ เช่น ใน CO<sub>2</sub> ออกซิเจนมีค่าอิเล็กโตรเนกติวิตี้สูงกว่า carbon บนจึงมีค่าอออกซิเดชันนัมเบอร์เป็นบวก (โดยกฎนี้หาได้ = +4)

กึ่งโลหะเป็นชาตุที่มีอิเล็กตรอนเหลือนอกสุดโดยประมาณเกือบจะเป็นแบบเซลล์อยเต็มครึ่งพอเดียว (half-filled) และมีค่าอิเล็กโตรเนกติวิตี้อยู่ระหว่างโลหะกับอโลหะ มีค่าการนำไฟฟ้าต่ำกว่าโลหะแต่ยังสูงกว่าอโลหะและสมบัติกึ่งตัวนำมีประโยชน์มากในสิ่งประดิษฐ์ทางอิเล็กโตรนิค เช่น ใช้ทำไดโอดและทรานซิสเตอร์

กึงโลหะจะแสดงค่าออกซิเดชันนั้นเมื่อเปรียบเทียบกับโลหะและในบางกรณีรวมตัวกับโลหะได้ด้วยออกไซด์ของกึงโลหะมีแนวโน้มที่จะเป็นแอมโฟเทอริก (amphoteric) แม้ว่าสมบัติของออกไซด์จะค่อนไปทางกรดมากกว่าเบสิกตาม แต่ในความจริงแล้วราดูร์กึงโลหะ แสดงความเป็นโลหะได้มากกว่าโลหะ

### 3.2 แนวโน้มการเป็นโลหะ (Trends in metallic behavior)

แนวโน้มการเป็นโลหะของราดูร์ได้จากค่าอิเล็กโตรเนกติวิตี้ซึ่งจะเปลี่ยนแปลงไปในตารางราดูร์ ค่าอิเล็กโตรเนกติวิตี้จะสะท้อนให้เห็นถึงค่าพลังงานอิオในเชิง และอิเล็กโตรอนแอฟพินิตี้ซึ่งจะบ่งชี้ถึงความเป็นโลหะหรือโลหะด้วย

ภายใต้แรงดึงดัน ดังนั้นค่าอิเล็กโตรเนกติวิตี้จะเพิ่มขึ้นเมื่อค่าอะตอมมีขนาดใหญ่เพิ่มขึ้น ลดลงขณะที่ความเป็นโลหะจะค่อยๆ เพิ่มขึ้นตามมา ความเป็นโลหะของราดูร์จะค่อยๆ ลดลงขณะที่ความเป็นโลหะจะค่อยๆ เพิ่มขึ้น ในตารางที่ 3 ตัวอย่างเช่น โซเดียม, เมกนีเซียมและอลูมิเนียม จัดว่าเป็นโลหะ ออกไซด์จะมีความเป็นแบบลดลงตามลำดับ (เป็นกรดมากขึ้น) ซึ่งทราบว่า  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ละลายได้ในเบสแก๊ส่วน  $\text{Na}_2\text{O}$  และ  $\text{MgO}$  จะไม่ทำปฏิกิริยากับเบส พิจารณาต่อไปทางขวา ซิลิกอนจัดว่าเป็นราดูร์กึงโลหะและแสดงสมบัติเป็นกึงตัวนำ ราดูร์ที่เหลืออยู่ในตารางคือ ฟอสฟอรัส ซัลเฟอร์ คลอรีนและออกซิเจน เป็นโลหะ ยกเว้นออกซิเจนซึ่งไม่มีแนวโน้มที่จะเกิดปฏิกิริยาเป็นออกไซดิกออกไซด์

เมื่อพิจารณาราดูร์ในหมู่เดียวกันจากบนลงล่าง พบว่า พลังงานอิオในเชิง อิเล็กโตรอน และฟินิตี้และอิเล็กโตรเนกติวิตี้จะลดลง ความเป็นโลหะของราดูร์จะค่อยๆ เพิ่มขึ้นตามลำดับ ราดูร์ในหมู่ IV A จะแสดงแนวโน้มนี้ให้เห็นอย่างเด่นชัด คาร์บอนซึ่งอยู่บนสุดของหมู่จะเป็นโลหะในทุกๆ กรณี ราดูร์ที่อยู่ต่ำจากการบันลงไปได้แก่ ซิลิกอนและเจอร์เมเนียม เป็นกึงโลหะ ราดูร์ที่ต่ำลงไปอีกคือ ดีบุกและตะกั่วซึ่งเป็นโลหะ

ดีบุกจะผิดปกติไป เพราะว่าที่อุณหภูมิสูงๆ มันจะเกิดผลึกเป็นโลหะแต่ที่อุณหภูมิต่ำๆ (ต่ำกว่า  $13.2^\circ\text{C}$ ) มันจะค่อยๆ เปลี่ยนเป็นโลหะคือเป็นผง ของใช้ที่เป็นดีบุกเมื่อทิ้งไว้นานๆ

ในที่เย็น ๆ จะค่อย ๆ แตกร่วนออกเป็นชิ้นเล็ก ๆ ในสมัยหนึ่งมีผู้คิดว่ามีโรคทำลายดีบุก และเรียกการแตกออกของเครื่องใช้ที่เป็นดีบุกนี้ว่า “tin disease”

ตะกั่วซึ่งอยู่ต่ำสุดในหมู่ IV A จะแสดงความเป็นโลหะเพียงอย่างเดียว

แนวโน้มความเป็นโลหะของธาตุที่ค่อย ๆ เพิ่มขึ้นจากบนลงล่าง เช่นนี้ จะปรากฏ เช่นเดียวกันกับธาตุในหมู่ VA ด้วย กล่าวคือธาตุกุ่แรกที่อยู่บนสุดและถัดรองลงมาของหมู่ ได้แก่ ใน石榴เจนและฟอสฟอรัส เป็นอโลหะ สารหงส์ (arsenic) และพลวง (antimony) เป็นธาตุกึ่งโลหะและบิスマัทซึ่งอยู่ล่างสุดของหมู่แสดงความเป็นโลหะอย่างชัดเจน

ดังนั้นความเป็นโลหะของธาตุเมื่อพิจารณาตามคาบจะค่อย ๆ เพิ่มขึ้นจากขวาไปซ้าย และจากบนลงล่าง เมื่อพิจารณาธาตุในหมู่เดียวกันธาตุที่มีความเป็นโลหะมากที่สุดจะอยู่บริเวณมุมซ้ายล่างของตารางธาตุ ในลักษณะที่คล้ายคลึงกันก็หวังได้ว่าธาตุที่มีความเป็นอโลหะมากที่สุดจะพบในบริเวณมุมขวาบนของตารางธาตุเช่นนั้น แนวโน้มในเรื่องสมบัติ ต่าง ๆ เหล่านี้ทำให้เราเข้าใจได้ว่า ทำไมธาตุพวกกึ่งโลหะจึงเกิดขึ้นในลักษณะเป็นแบบ เส้นทางแบ่งมุมจากบนซ้ายไปยังล่างขวาของตารางธาตุ ถ้าเราตัดธาตุทุกรายสิ้นออกไป ให้เหลือแต่เพียงธาตุเรพรีเซนเตติฟ จะได้ตารางธาตุใหม่ค่อนข้างสมดุล ระหว่างโลหะ กับอโลหะดังรูปที่ 3.2

IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	O
Li	Be	B	C	N	O	H	He
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra						

รูปที่ 3.2 ธาตุเรพรีเซนเตติฟ และองค์ประกอบกึ่งโลหะด้วยเส้นทางสีเหลืองอัครรัสสีเข้ม

### 3.3 การเตรียมโลหะ

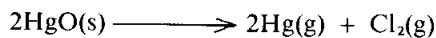
โลหะส่วนมากทั้งชาติเรพรีเซนเตติฟและชาติหวานสิชันจะปราศจากในรูปที่รวมอยู่กับชาติอื่นเสมอ เช่น มหาสมุทรซึ่งเป็นแหล่งเก็บกักแร่ชาติขนาดใหญ่มา โลหะจะปราศจากอยู่ในรูปของชัลเฟตและคลอไรด์ที่ละลายน้ำ

แหล่งที่สำคัญของแมกนีเซียมก็อยู่ในมหาสมุทร ในอนาคตเมื่อแร่ชาติในดินถูกใช้ไปจนหมด แหล่งวัตถุดิบที่จะมาทดแทนก็คงเป็นมหาสมุทร นอกจากนี้มหาสมุทรยังเป็นแหล่งแร่ที่สำคัญของโลหะอีก เช่น คลอรีน ไบรอน และไอโอดีน

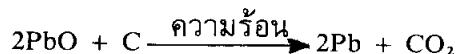
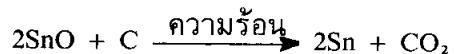
ส่วนบนบกโลหะบางชนิดจะอยู่ในรูปคาร์บอนेट สารหลักของหินปูนคือ  $\text{CaCO}_3$  หินปูนที่เป็นของผสมระหว่าง  $\text{CaCO}_3$  กับ  $\text{MgCO}_3$  เรียกว่าโดโลไมท์ (dolomite) ซึ่งถูกบดขี้นมาใช้ในนาและสนามหญ้าเพื่อลดความเป็นกรดของดิน (กรดทำปฏิกิริยากับคาร์บอนेट) และเป็นแหล่งให้แมกนีเซียมซึ่งจำเป็นในการสร้างคลอโรฟิลล์ของพืช

ออกไซด์ก็เป็นแหล่งของโลหะที่สำคัญด้วย ตัวอย่างที่สำคัญ 2 ชนิดคือ อะลูมิเนียม ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) และเหล็ก ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ชัลไฟด์เป็นแหล่งใหญ่ของตะกั่ว ( $\text{PbS}$ ) และทองแดง ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) ในแร่ชนิดต่าง ๆ โลหะมักจะมีค่าออกซิเดชันนัมเบอร์เป็นบวกเสมอ การแยกโลหะออกจากแร่จึงใช้วิธีดักชัน โลหะไดจะถูกรีดิวฟ์ง่ายหรือยากขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะ

โลหะบางชนิดถูกรีดิวฟ์ได้ง่ายมาก สารประกอบของมันหลายชนิดถูกทำให้สลายได้เพียงให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่ำ ๆ เช่น การทดลองของพรีสเลย์ (Priestley) เกี่ยวกับออกซิเจนเพียงใช้เลนส์聚光燈 แสงให้จุดไฟก๊าซอยู่ที่  $\text{HgO}$  ก็จะได้ปรอทและออกซิเจน ในกรณีนี้  $\text{HgO}$  เก็บจะสลายตัวได้เองเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเพียงเล็กน้อย ดังสมการ

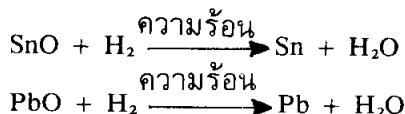


มีข้อยกเว้นในบางกรณี ที่ไม่อาจผลิตโลหะโดยใช้การสลายตัวด้วยความร้อนได้ต้องใช้สารประกอบของโลหะทำปฏิกิริยากับสารบางชนิดที่เป็นตัวรีดิวฟ์ที่ดีกว่าโลหะสารชนิดหนึ่งที่ใช้กันมากในการรีดิวฟ์โลหะออกไซด์ ก็คือคาร์บอนเจิงเอ้าไปใช้รีดิวฟ์ออกไซด์ของดีบุกและตะกั่ว โดยการเพารวมกันดังสมการ



การบอนใช้กันมากในการถลุงโลหะทางการค้า เนื่องจากมีมากและราคาถูก ในการถลุงเหล็กและทำเหล็กกล้าจึงใช้การบอนมาก

ไฮโดรเจนเป็นตัวรีดิวซ์อีกตัวหนึ่งที่ใช้แยกโลหะที่มีความว่องไวปานกลางออกจากสารประกอบของมัน ตัวอย่างเช่น ดิบุกและตะกั่วจะถูกรีดิวซ์เมื่อผ่านร่วมกับไฮโดรเจน ดังสมการ

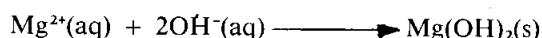


ในบางครั้งมีการใช้ชาตุที่มีความว่องไวในปฏิกิริยามากกว่ามารีดิวซ์ เช่น การเตรียมอะลูมิเนียมครั้งแรกในปี ค.ศ. 1825 ก็ใช้โพแทสเซียมซึ่งว่องไวในปฏิกิริยามากกว่าอะลูมิเนียม ไปรีดิวซ์อะลูมิเนียมคลอไรด์ ดังสมการ

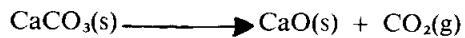


การผลิตโลหะโดยการใช้ชาตุที่เป็นตัวรีดิวซ์ที่ดีกว่าไปรีดิวซ์สารประกอบของโลหะที่ต้องการ บางครั้งก็ประสบความยุ่งยากบางประการ โดยเฉพาะการหาชาตุที่เป็นตัวรีดิวซ์และราคา ชาตุที่เป็นตัวรีดิวซ์เมื่อใช้แล้วจะต้องนำกลับคืนมาใช้ได้อีก โดยเอกสารประกอบของมันไปทำปฏิกิริยากับตัวรีดิวซ์ที่ดีกว่า แต่ถ้าหากมันเป็นตัวรีดิวซ์ที่ดีที่สุดเสียแล้วก็ไม่อาจจะหาสารไดมาทำปฏิกิริยากับมันได้อีก การแก้ปัญหาในเรื่องนี้ก็คือ ใช้การอิเล็กโทรลิซิสโดยการป้อนศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมที่จะทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันได้ดังนั้นชาตุที่เป็นตัวรีดิวซ์ที่มีอำนาจถูง จึงต้องเตรียมโดยวิธีอิเล็กโทรลิซิสในระหว่างชาตุเรพรีเซนเตติพซึ่งรวมເອชาตุที่ว่องไวในปฏิกิริยามาก ๆ ในหมู่ IA และ IIA เข้าไว้ด้วย

การผลิตแมกนีเซียมจากน้ำทะเลได้โดยนำน้ำทะเลไปทำปฏิกิริยากับ  $\text{CaO}$  ซึ่งจะตกรอกอนออกมานเป็น  $\text{Mg(OH)}_2$  ดังสมการ



CaO ที่ใช้ในกระบวนการนี้มักจะได้มาจากการเผาเปลือกหอยซึ่งมี CaCO<sub>3</sub> จะได้ CaO ดังสมการ



หลังจากการองเอา Mg(OH)<sub>2</sub> ออกมาแล้วก็นำไปทำปฏิกิริยากับกรดเกลือจะได้สารละลายของ MgCl<sub>2</sub> นำไปรับประทานจะได้ผลึกของ MgCl<sub>2</sub> หลอมแล้วนำไปทำอิเล็กโทรลิซิสจะได้ Mg กับ Cl<sub>2</sub>

ธาตุที่ว่องไว้อยกว่าธาตุในหมู่ IA และ IIA เช่น ธาตุหมู่ IIIA โดยทั่วๆ ไปก็ใช้กระบวนการอิเล็กโทรลิซิสแยกออกมายได้ด้วย

### 3.4 สมบัติทางเคมีและสารประกอบชนิดต่างๆ ของโลหะ

การศึกษาสมบัติทางเคมีของธาตุหมู่ A ต่อไปนี้จะไม่พิจารณาและอีกด้วยที่จะเป็นธาตุแต่จะพูดถึงสมบัติที่คล้ายคลึงและแตกต่างกันรวมๆ กันไปที่เดียว ธาตุที่อยู่ในหมู่เดียวกันโดยปกติจะมีความละม้ายคล้ายคลึงกันในเรื่องสมบัติอยู่แล้ว โดยเฉพาะหมู่ IA และ IIA จะมีความคล้ายคลึงกันเป็นพิเศษ ตัวอย่างเช่น โลหะอัลคาไลน์หมู่ IA (ตัดไฮโดรเจนออกไปเพราจะไม่ใช่โลหะ) จะเป็นธาตุที่มีความว่องไวในปฏิกิริยาสูงสุดสามารถรีดิวชันได้แก่สไชโตรเจนและโลหะไฮดรอกไซด์

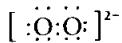


ธาตุหมุนนี้จะเกิดสารประกอบเฉพาะที่โลหะมีออกซิเดชันนัมเบอร์เป็น +1 เท่านั้น และสารประกอบของธาตุหมุนนี้ส่วนมากจะละลายน้ำได้คล้ายคลึงกัน

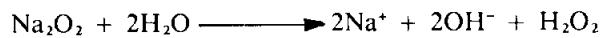
การทำปฏิกิริยาของโลหะอัลคาไล กับโลหะต่างๆ จะเป็นไปอย่างดี ที่น่าสนใจเป็นพิเศษก็คือ การทำปฏิกิริยากับออกซิเจน เพราะมีลิเทียมเท่านั้นที่ทำปฏิกิริยากับออกซิเจนแล้วได้ออกไซด์ปกติ (Li<sub>2</sub>O) ส่วนโซเดียมเมื่อทำปฏิกิริยากับออกซิเจนจะได้ทังออกไซด์ปกติคือ Na<sub>2</sub>O และบางครั้งก็ได้เปอร์ออกไซด์ซึ่งมีสีเหลืองซีด ดังนี้



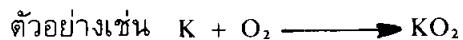
สารประกอบนี้มีเปอร์ออกไซด์อ่อน O<sub>2</sub><sup>-</sup>



โซเดียมเปอร์ออกไซด์ใช้มากสำหรับเป็นตัวฟอกขาวสี เพราะเมื่อทำปฏิกิริยา กับน้ำ (hydrolysis) แล้วได้ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

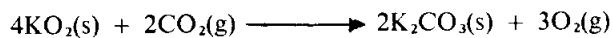


โลหะอัลคาไลที่เหลือคือ K, Rb และ Cs รวมกับออกซิเจนจะได้ทังออกไซด์ปักติ คือ K<sub>2</sub>O, Rb<sub>2</sub>O, Cs<sub>2</sub>O และบางครั้งก็ได้ซูเปอร์ออกไซด์ด้วย เช่น KO<sub>2</sub> มีสีเหลืองส้มเข้ม

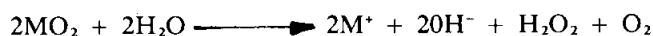


ซูเปอร์ออกไซด์อ่อน (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) อาจจะพิจารณาว่าเป็นโมเลกุลของออกซิเจนที่ได้รับ อิเล็กตรอนเกินมาหนึ่ง อิเล็กตรอนคู่นี้ 1 ใน 2 ตัวเป็นอิเล็กตรอนเดี่ยวในออกซิเจน ดังนั้น อ่อน O<sub>2</sub> จะยังมีอิเล็กตรอนเดี่ยวอีกหนึ่งอิเล็กตรอน และยังมีสมบัติเป็นพาราเมกนิติกอยู่

โพแทสเซียมซูเปอร์ออกไซด์ (KO<sub>2</sub>) มีใช้ในเครื่องกรองอากาศสำหรับหายใจ (recirculating breathing equipment) เพื่อให้ได้ออกซิเจนดังนี้



กระบวนการนี้เป็นการขัด CO<sub>2</sub> ที่ไม่ต้องการให้ได้ O<sub>2</sub> สำหรับหายใจ ซูเปอร์ออกไซด์ยังทำปฏิกิริยากับน้ำได้โดยเรนเปอร์ออกไซด์และออกซิเจน ดังสมการ

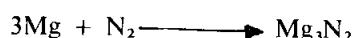


โลหะอัลคาไลน์เออร์ทกัลัย ๆ กับโลหะอัลคาไล คือมีความคล้ายคลึงกันมากใน หมู่เดียวกัน ตัวอย่างเช่น มีออกซิเดชันฟัลเวอร์เดพะ +2 อย่างเดียวเหมือนกัน และค่อนข้าง ว่องไวในปฏิกิริยาแม้จะน้อยกว่าโลหะอัลคาไลตาม อย่างไรก็ต้องสองหมู่นี้จะเหมือนกันมาก สำหรับธาตุที่อยู่ตั้งแต่ carb ที่ 3 ลงไป เช่นในหมู่ IA Na จะเหมือนกับ K มากกว่า Li กับ Na และในโลหะอัลคาไลน์เออร์ทความเหมือนกันระหว่าง Mg กับ Ca จะมีมากกว่า Be

กับ Mg ทั้ง ๆ ที่ความจริงแล้วธาตุในความที่ 2 แสดงลักษณะทางเคมีให้เห็นได้กว่าธาตุในความอื่น ๆ ทั้งในบรรดาพวกลोหะและอลูมิเนียม

ในการศึกษาความคล้ายคลึงกันของโลหะในหมู่ A มีสิ่งที่น่าสนใจคือ พบว่ามีความสัมพันธ์ตามเส้นทางแยงมุมเกิดขึ้นระหว่างธาตุตัวแรกของหมู่ได้หมุนหนึ่งกับธาตุที่สองของหมู่ถัดไป เช่น ลิเทียม ในบางกรณีจะคล้ายแมgnีเซียมมากกว่าโซเดียม ตัวอย่างเช่น เกลือของลิเทียมและแมgnีเซียม หลายชนิดละลายน้ำได้คล้ายกันซึ่งต่างจากเกลือของธาตุต่าง ๆ ในหมู่ IA อย่างเห็นได้ชัด อย่างเช่น เกลือ  $MgF_2$  และ  $LiF$  ไม่ละลายน้ำในขณะที่เกลือพวกลอหะเดียวกัน คือ  $NaF$ ,  $KF$  และอื่น ๆ ละลายน้ำได้ นอกจากนี้ลิเทียมไฮไนเดต ( $LiCl$ ,  $LiBr$ ,  $LiI$ ) และ  $LiClO_4$  ยังละลายได้บ้างในตัวทำละลายที่ไม่มีข้อจำกัด (*non polar solvents*) เช่น แอลกอฮอล์ เมื่อนำเกลือเหล่านี้ของแมgnีเซียมในขณะที่เกลือโซเดียมมีแนวโน้มที่จะไม่ละลายในแอลกอฮอล์

ยังมีความคล้ายคลึงกันระหว่างลิเทียมและแมgnีเซียมในด้านอื่น ๆ อีก คือการทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของไนโตรเจน ทั้งคู่ทำปฏิกิริยาได้ที่อุณหภูมิสูงได้ในไตรด์



ซึ่งโลหะในหมู่ IA ตัวอื่น ๆ จะไม่ค่อยทำปฏิกิริยากับไนโตรเจน

ความคล้ายคลึงกันในพฤติกรรมทางเคมีของลิเทียมและแมgnีเซียมโดยทั่ว ๆ ไป จะตีความอกรมาในรูปของอัตราส่วนของประจุอ่อนนิภัย (*ionic charge*) กับรัศมีอ่อนนิภัย (*ionic radius*) อัตราส่วนนี้เรียกว่า ศักย์อ่อนนิภัย (*ionic potential*) โดยปกติจะใช้แทนด้วย  $\phi$  ซึ่งจะได้

$$\phi = \frac{q}{r}$$

ในเมื่อ  $q$  คือประจุ และ  $r$  คือรัศมีอ่อนนิภัย

ปรากฏว่าทั้ง  $Li^+$  และ  $Mg^{2+}$  มีค่าศักย์อ่อนนิภัยคล้ายกัน อีกทั้ง  $Mg^{2+}$  มีขนาดใหญ่กว่า  $Li^+$  แต่มันก็มีประจุมากกว่าด้วย องค์ประกอบ 2 อย่างนี้ เมื่อคิดรวมกันข้าทำให้มีค่า *ionic potential* ของอ่อนน 2 ชนิดนี้ใกล้เคียงกัน

ความสัมพันธ์กันตามแนวเส้นเทبغangmum ในทำง Li และ Mg ยังพบอีกในกรณีของ Be และ Al และดูจะสอดคล้องกับว่าด้วย ค่าศักย์ออกอนิกของ Be และ Al เป็น 5.88 และ 5.71 ตามลำดับ ขณะที่รัศมีออกอนิกของ  $\text{Be}^{2+}$  และ  $\text{Al}^{3+}$  เป็น 0.35 และ 0.51 Å ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบ  $\text{Be}^{2+}$  กับ  $\text{Mg}^{2+}$  ซึ่งอยู่ในหมู่ IIA เห็นอกันแต่กลับมีค่าศักย์ออกอนิกน้อยกว่า คือ  $\text{Mg}^{2+}$  ผลจึงทำให้ Be และ Al มีลักษณะทางเคมีคล้ายคลึงกันมาก ดังนี้

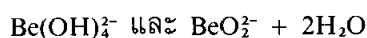
1. ทั้ง Be และ Al ทำปฏิกิริยากับออกซิเจนเกิดเป็นออกไซด์นาบผิว ซึ่งป้องกันไม่ให้โลหะที่อยู่ภายใต้ปฏิกิริยาต่อไป ดังนั้นแม้ว่าทั้งคู่จะมีค่า reduction potential เป็นลบมาก ซึ่งควรจะถูกออกซิได้ซึ่งได้อย่างดีก็ตาม ( $E_{\text{Be}}^{\circ} = -1.85\text{V}$ ,  $E_{\text{Al}}^{\circ} = -1.66\text{V}$ ) แต่โลหะทั้งสองก็เพียงแต่ละลายอย่างช้าๆ ในกรดเท่านั้น

2. ออกไซด์ของ Be และ Al ( $\text{BeO}$  และ  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) มีจุดหลอมเหลวสูงมาก (ของ  $\text{BeO} = 2530^\circ\text{C}$ , ของ  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 2045^\circ\text{C}$ ) และแข็งมากอาจจะเป็นไปได้ว่าการมีประจุบวกสูงของอิออนที่มีขนาดเล็กมากนี้นำไปสู่การมีแรงยึดโครงผลึกที่แข็งแรงมากและทำให้ยากต่อการที่จะเอาชนะพลังงานโครงผลึกนี้เพื่อให้ออกไซด์หลอมเหลวอะลูมิเนียมออกไซด์นั่นว่า น่าสนใจ เพราะว่าการมีผลึกที่แข็งแรงนี้จะทำให้เกิดผลึกที่มีสีสรรต่างๆ ทำเป็นเครื่องประดับได้ เมื่อผลึกเป็น  $\text{Cr}^{3+}$  จะได้ทับทิม ถ้าผลึกเป็น  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  และ  $\text{Ti}^{4+}$  จะได้ในลักษณะเงิน รัตนชาติทั้งสองอย่างนี้ในปัจจุบันได้มีอุตสาหกรรมสังเคราะห์ขึ้นอย่างกว้างขวาง

3. Be และ Al ละลายในเบสแก๊สได้แก๊สไฮโดรเจน ในขณะที่เมกานีซียมที่อยู่ต่ำลงมาในหมู่ IIA ไม่ละลายในเบส ปฏิกิริยาของ Be และ Al กับเบสเป็นดังนี้



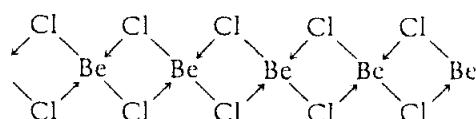
สูตร  $\text{BeO}_2^-$  (beryllate) และ  $\text{AlO}_2^-$  (aluminate) เขียนง่ายกว่าความเป็นจริง ในสารละลายจริงๆ แล้วอิออนเหล่านี้มีความซับซ้อนมากอาจจะเป็น  $\text{Be}(\text{OH})_2^-$  และ  $\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2^-$  ให้สัมภากาด stoichiometric equivalence ระหว่าง



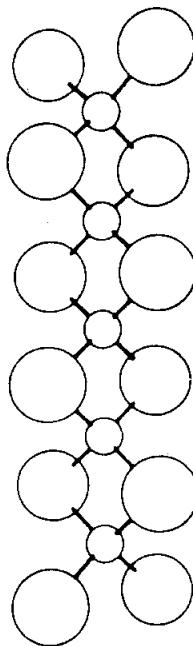
จากที่ยกมาจะเห็นว่าเป็นการยกที่จะหารูปแบบของอิオนที่มีอยู่จริง ๆ ในสารละลาย เพราะอาจจะไปเกิดปฏิกิริยากับตัวทำละลายเข้าก็ได้

4. เอไอล์ด์ของ Be และ Al เป็นสารโโคเวเลนด์ เนื่องจากอิオน  $\text{Be}^{2+}$  และ  $\text{Al}^{3+}$  มีค่า-  
ionic potential สูง เช่น  $\text{BeCl}_2$  และ  $\text{AlCl}_3$  ในขณะที่แมgnีเซียมคลอไรด์ และคลอไรด์ของโลหะอัลคาไลน์เออร์ทตัวอื่น ๆ เป็นสารอิオอนิก

โครงสร้างของเอไอล์ดที่เป็นโโคเวเลนต์เหล่านี้มีความคล้ายคลึงกัน ตัวที่ง่าย ๆ เช่น  $\text{BeCl}_2$  และ  $\text{AlCl}_3$  เป็นพากที่ขาดอิเล็กตรอน คือ มีเวลนซ์อิเล็กตรอนเพียง 4 และ 6 ตัว ตามลำดับ สารทั้งคู่นี้จึงเป็นกรดตามนิยามของลิวิส โดยจะทำปฏิกิริยากับพากที่ให้อิเล็กตรอนคู่ (เบส) ในกรณีที่หาเบสที่เหมาะสมรวมด้วยไม่ได้ ความที่ต้องการจะทำให้เวลนซ์อิเล็กตรอนครบແປดมันจะรวมกับอะตอมของคลอรินในโมเลกุลโลหะเอไอล์ดที่อยู่ใกล้เคียงกันด้วยพันธะโคงอร์ดิเนตโโคเวเลนต์ ตัวอย่างเช่น  $\text{BeCl}_2$  ที่เป็นของแข็งจะเกิดพันธะโคงอร์ดิเนตโโคเวเลนต์กับอะตอม Be 2 พันธะเกิดเป็นโครงสร้างที่มีลักษณะคล้ายโซ่ ดังรูป

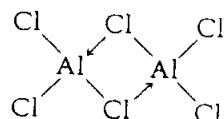


อะตอมต่าง ๆ ของคลอรินในโครงสร้างนี้เป็นเหมือนสะพานระหว่างอะตอมของ Be ที่อยู่ติดกันโดยทำให้คู่อิเล็กตรอนโดดเดี่ยว (lone pair electron) ของมันหมายความว่าตัว Be ที่ว่านี้จะไม่มีอยู่ในระนาบเดียวกัน เพราะว่าแต่ละอะตอมของ Be ในโครงสร้างนี้จะถูกกล้อมรอบด้วยอิเล็กตรอนคู่ 4 คู่ ซึ่งโครงสร้างทางเรขาคณิตรอบ ๆ อะตอม Be จะเป็นรูปเตตราหีดرونหรือกล่าวอีกอย่างหนึ่งได้ว่า แต่ละอะตอมของ Be ในสายโซ่จะอยู่ต่างกันทางของรูปเตตราหีดرونและมีสะพานอะตอมของคลอรินอยู่ที่ยอดของรูปเตตราหีดرون ซึ่งเป็นแบบสเตริโอ (stereoscopically) ได้ดังรูป 3.3

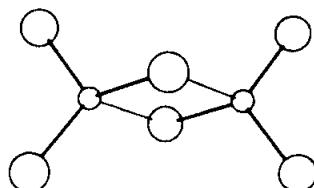


รูปที่ 3.3 โครงสร้างของ  $(\text{BeCl}_2)_x$  (รูปกลม代表คือ Be, รูปกลมไขัญคือ Cl)

ในอะลูมิเนียมไฮโลเจน อัตโนมของอะลูมิเนียมจะเกิดพันธะโคเวเลนต์กับไฮโลเจน 3 อัตโนม เมื่อจะทำให้ไฮโลเจนซึ่งมีเล็กตรอนครบแปด อัตโนมของอะลูมิเนียมไฮโลเจน 2 โมเลกุลจะรวมกันด้วย พันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์ เช่น  $\text{AlCl}_3 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$  โมเลกุล รวมกันเป็น  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  ดังรูป



ในการนี้อัตโนมของ Al จะมีอิเล็กตรอน 4 คู่ ในไฮโลเจนซึ่งมีอัตโนมของ ไฮโลเจนล้อมรอบเป็นรูปเตตราэดรอยน ดังรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 โครงสร้างของ  $\text{Al}_2\text{X}_6$  (รูปกลม代表คือ Al, รูปกลมไขัญคือ X)

สิ่งที่น่าสนใจอีกประการหนึ่งคือ ทั้ง ๆ ที่ Be และ Al มีสมบัติทางเคมีคล้ายคลึงกันมากในหลาย ๆ ด้าน แต่ผลทางสรีรศาสตร์ (physiological effects) จะแตกต่างกัน ร่างกายสามารถทนทานต่ออะลูมิเนียมได้ในปริมาณมาก แต่ทนต่อบेरิลเลียมได้น้อย โดยเฉพาะเมื่อหายใจเอาออกใช้ด้วยเบริลเลียมเข้าไปจะทำให้เป็นอันตรายถึงชีวิตได้ ความเป็นพิษสูงของเบริลเลียมเป็นเหตุสำคัญที่ทำให้ผู้ประกอบอุตสาหกรรมหลอดฟลูออเรสเซนต์หยุดใช้เบริลเลียมที่มีฟอสฟอร์ ในปี ค.ศ. 1949 เมื่อพบว่าคนงานที่ทำงานเกี่ยวกับเบริลเลียมจำนวนมากเป็นโรคเบริลเลียมเรื้อรัง (Chronic berylliosis) จากการหายใจเอาฝุ่นละอองที่มี BeO เข้าไป โรงงานอุตสาหกรรมทั้งหลายในปัจจุบันที่ทำงานเกี่ยวกับสารประกอบของเบริลเลียมได้เพิ่มความระมัดระวังอย่างมากเพื่อประกันว่าลูกจ้างและผู้คนในแวดวงใกล้เคียงจะไม่ได้รับเบริลเลียมไม่ว่าในรูปแบบใด

### 3.5 ออกแบบนัมเบอร์ของโลหะ

ตามที่ทราบกันแล้วว่าออกแบบชิเดชันนัมเบอร์ของธาตุขึ้นอยู่กับโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิก ลองพิจารณาออกแบบชิเดชันนัมเบอร์ที่บ่งบอกลักษณะความเป็นหมู่ (group) และแนวโน้มของความง่ายในการเกิดสารต่าง ๆ

หมู่ IA ธาตุหมู่ IA จะมีอิเล็กตรอนในชั้นอนุกตุ 1 ตัว จำนวนอิเล็กตรอนในชั้นถัดเข้ามาจะเหมือนแก๊ส惰性 惰性 นี้ การเสียอิเล็กตรอนในชั้นอนุกตุไป 1 ตัวจะทำให้มีออกแบบชิเดชันนัมเบอร์ +1 และการเสียอิเล็กตรอน 1 ตัวนี้จะเป็นไปได้ง่ายมาก จากตารางที่ 3.1 จะเห็นได้ว่าธาตุหมู่นี้มีค่า reduction potential ( $E^\circ$ ) เป็นลบสูงและมีค่าพลังงานอิオในเชื้อ (IE) ต่ำ

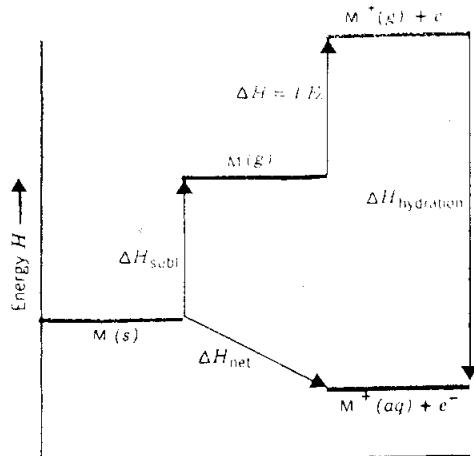
### ตารางที่ 3.1 สมบัติบางชนิดของโลหะอัลคาไล

ธาตุ	พลังงานอิオอื่นๆ		$E^\circ(V)$	$M^+$ รัศมี (Å)
	กำตับที่หนึ่ง	กำตับที่สอง		
ลิเทียม	123.6	1735	-3.04	0.68
โซเดียม	118.0	1084	-2.71	0.98
โพแทสเซียม	99.5	730	-2.92	1.33
รูบิเดียม	95.9	631	-2.93	1.48
ซีเชียม	89.2	539	-2.92	1.67

ถ้าตรวจสอบดูค่าพลังงานอิオอื่นๆและ reduction potential อย่างละเอียดจะพบว่า มีข้อขัดแย้งบางประการเกิดขึ้น ให้สังเกตว่าค่า IE จะลดลงจากข้างบนลงมาทางข้างล่างของ หมู่ และดูว่าธาตุที่อยู่ล่าง ๆ ของหมู่จะถูกออกซิไดซ์ได้ง่ายขึ้นตามลำดับ จาก Li ถึง Cs ธาตุ Cs จะถูกออกซิไดซ์ได้ง่ายที่สุด (เสียอิเล็กตรอนง่ายที่สุด) และอาจจะคิดต่อไปได้ว่า ค่า  $E^\circ$  ก็จะเป็นลบมากขึ้นในขณะที่ธาตุมีค่า IE ต่ำลง แนวโน้มนี้เป็นความจริงตั้งแต่ Na ลงไป แต่อย่างไรก็ดี Li กลับมีค่า  $E^\circ$  เป็นลบมากกว่า Na และโลหะอัลคาไลตัวอื่น ๆ ทั้งหมด ทำไม่ใช่เป็นเช่นนั้น

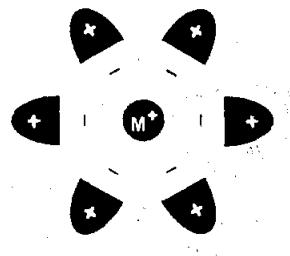
พลังงานอิオอื่นๆ เป็นค่าที่บ่งบอกถึงความยากง่ายที่จะตัดในสภาพแก๊สจะเสีย อิเล็กตรอนแล้วกลายเป็นอิオンที่เป็นแก๊ส ส่วน reduction potential เป็นค่าที่เกี่ยวข้องกับการเสียอิเล็กตรอนของโลหะที่เป็นของแข็งเพื่อให้เกิดเป็นอิออนบวก ในสารละลายของน้ำ ซึ่งจะถูกไฮเดรตโดยโมเลกุลของน้ำที่ล้อมรอบอยู่ กระบวนการหลังนี้จะซับซ้อนมากกว่า การดึงอิเล็กตรอนออกจากอะตอมที่อยู่โดดเดี่ยวเพื่อให้เข้าใจแนวโน้มในเรื่อง reduction

potential จะต้องแต่กสิมการของปฏิกิริยาออกเป็นหลาย ๆ ขั้น ถ้าเน้นไปที่การเปลี่ยนเอนทัลปี (enthalpy change) ที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา เราจะสร้างแผนภาพได้ดังรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 แผนภาพการเปลี่ยนเอนทัลปีสำหรับปฏิกิริยา :  $M(s) \rightarrow M^+(aq) + e^-$

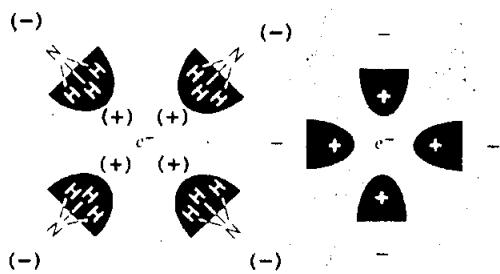
จะเห็นว่าการเปลี่ยนเอนทัลปีทั้งหมดเป็นผลรวมของค่าพลังงาน 3 ค่า ด้วยกัน 2 ค่าเป็นพลังงานที่ดูดกลืน คือพลังงานการระเหิด (sublimation energy;  $\Delta H_{sub}$ ) ซึ่งเป็นค่าพลังงานที่ต้องใช้ในการเปลี่ยนของแข็งให้เป็นอะตอมที่เป็นแก๊ส และพลังงานอิオนในเชิงซึ่งได้กล่าวมาแล้ว ค่าสุดท้ายเป็นพลังงานไฮเดรชัน (hydration energy) เป็นการคายพลังงานอย่างแรง เป็นพลังงานที่คายออกมากเมื่อใส่อ่อนบางลงในตัวทำละลาย มันจะถูกกล้อมรอบด้วยโมเลกุลของน้ำซึ่งเป็น dipole โดยน้ำจะหันข้ามที่เป็นลบเข้าหาอ่อนบาง ดังรูปที่ 3.6



รูปที่ 3.6 อ่อนบางเมื่อออยู่ในน้ำ

ผลลัพธ์ของการระเหิดของโลหะอัลคาไลทั้งหลายจะค่อนข้างคงที่ เมื่อมองตามหมู่ราชุจากบนลงล่าง ขณะที่ค่าพลังงานอิオโนไซซันลดลง เพื่อให้ถึง peak บนแผนภาพพลังงาน เราจะต้องใช้พลังงานจำนวนมากมหาศาลสำหรับ Li และน้อยมากสำหรับ Cs เพราะความมีขนาดเล็กแต่มีค่าศักย์อิโอนิกสูงของ  $\text{Li}^+$  ในการเกิดไฮเดรต  $\text{Li}^+$  จะเกิดปฏิกิริยากับโมเลกุลของน้ำที่เป็น dipole มากกว่าอิโอนตัวอื่น ในหมู่ IA ผลกระทบทำให้ค่าพลังงานไฮเดรซันของ  $\text{Li}^+$  มากผิดปกติ มากกว่าอิโอน  $M^+$  อื่น ๆ ในหมู่เดียวกันและผลกระทบของค่าการเปลี่ยนเส้นทางปี จะเป็นพลังงานคายอุกมา伽ที่สุด จึงเป็นเหตุให้ Li ถูกออกซิไดซ์ได้ง่ายกว่า โลหะอัลคาไลอื่น ๆ พุดอีกอย่างหนึ่งก็คือ การมีค่าพลังงานไฮเดรซันสูงกว่าปกติของ อิโอน  $\text{Li}^+$  ซึ่งมีขนาดเล็กได้ไปหักล้างความมีค่าพลังงานอิโอนในเซชันสูงของมันจนเป็นเหตุให้ Li มีค่า  $E^\circ$  เป็นลบมากกว่าที่คาดไว้

นอกจากโลหะอัลคาไลจะเสียอิเล็กตรอนง่ายแล้ว ยังมีที่น่าสนใจอีกอย่างหนึ่งคือ พฤติกรรมของโลหะอัลคาไลในแอมโมเนียเหลว เราทราบมาแล้วว่าโลหะเหล่านี้สามารถดิวาร์ฟ์น้ำได้แก่สีไฮโดรเจน แอมโมเนียริดิวาร์ฟากไม่เหมือนน้ำ เมื่อใส่ลงในแอมโมเนียโลหะอัลคาไลจะละลายโดยไม่เกิดปฏิกิริยากับแอมโมเนียได้สารละลายสิน้ำเงินเข้ม โดยทั่วไปก็ยอมรับกันว่าสินีเหมือนกันหมดสำหรับโลหะอัลคาไลทั้งหลายเช่นเดียวกับ Ca, Sr และ Ba ในหมู่ IIA เป็นผลมาจากการมีอิเล็กตรอนอิสระ ซึ่งถูกละลาย โดยโมเลกุลของแอมโมเนีย เมื่อโลหะละลายในแอมโมเนียมันจะเสียอิเล็กตรอนแล้วกล้ายเป็นอิออนบวก อิเล็กตรอนนี้จะถูกกล้อมรอบโดยโมเลกุลของ  $\text{NH}_3$  ซึ่งจะมีการจัดตัวให้ข้ามวงของอิเล็กตรอนของมันหันเข้าหากันประจุลบของอิเล็กตรอน ดังรูปที่ 3.7 ทำให้มีสกีรภาพอยู่ได้ โลหะอัลคาไลในแอมโมเนียเหลวซึ่งมีอิเล็กตรอนอิสระอยู่มาก จะเป็นตัวรีดิวาร์ฟ์ที่ดีเลิศ



รูปที่ 3.7 อิเล็กตรอนในแอมโมเนียเหลว

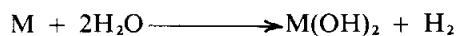
หมู่ II A เป็นธาตุที่มีอิเล็กตรอนมากกว่าแก๊สเนื้อยือก 2 อิเล็กตรอน คือมีอิเล็กตรอนในชั้นนอกสุด 2 อิเล็กตรอน เมื่อทำปฏิกิริยา กับสารอื่นมันจะเสียอิเล็กตรอน 2 อิเล็กตรอนนี้ทำให้มีออกซิเดชันนัมเบอร์ +2 เช่น  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  โดยทั่วไปธาตุหมู่ II A จะถูกออกซิไดซ์ได้ง่าย จะเห็นได้ว่าค่า reduction potential ของพลาสติกไลน์เออร์ท ทั้งหมดจะเป็นลบสูง ดังตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 สมบัติบางชนิดของโลหะอัลคาไลน์เออร์ท

ธาตุ	พลังงานอิオอ่อนเชื้อน			$E^\circ(V)$	$M^{2+}$ รัศมี ( $\text{\AA}$ )
	ลำดับที่หนึ่ง	ลำดับที่สอง	ลำดับที่สาม		
เบริลเลียม	213.9	417.7	3529	-1.70	0.30
แมกนีเซียม	175.4	344.8	1838	-2.34	0.65
แคลเซียม	140.9	273.8	1181	-2.87	0.94
สกรอนเซียม	130.6	253.1	1005	-2.89	1.10
แบเรียม	119.6	229.3	818.7	-2.90	1.29
เรเดียม	122	234	-	-2.92	1.52

แม้ว่าโดยทั่วไป จะมีความเป็นบวกมากกว่าธาตุในหมู่ IA ตาม จึงเป็นการสะท้อนให้เห็นความจริงที่ว่า ภายในควบคุมที่กำหนดให้อันหนึ่ง โลหะอัลคาไลน์เออร์ทจะมีค่าพลังงานอิオอ่อนเชื้อนมากกว่าโลหะอัลคาไล จึงเสียอิเล็กตรอนยากกว่า

ภายในหมู่เดียวกัน  $Ca$  และธาตุที่หนักกว่าตัวอื่น ๆ จะรีดิวซ์น้ำที่อุณหภูมิห้องได้ดังสมการ

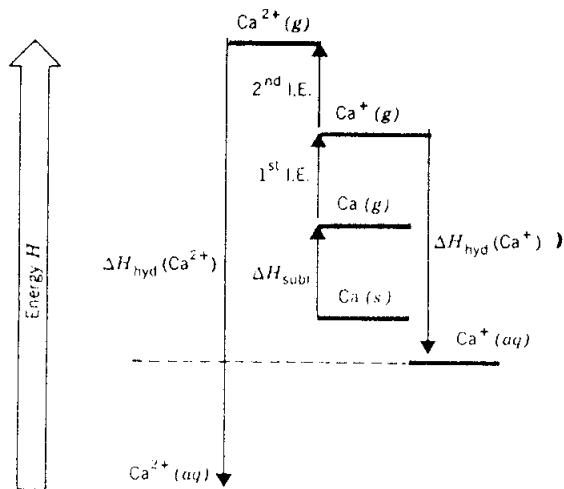


ขณะที่เมกนีเซียมไม่ทำปฏิกิริยากับน้ำเย็น แต่จะทำปฏิกิริยาได้กับน้ำเดือดและไอน้ำ ส่วนเบริลเลียมจะไม่ทำปฏิกิริยากับน้ำไม่ว่ากรณีใด

คำถามที่น่าสนใจที่จะพิจารณาคือทำไมโลหะอัลคาไลน์เออร์ทจีนไม่เกิดสารประกอบที่ใช้ออกซิเดชันแม่เบอร์ +1 แม้ว่าการใช้ออกซิเดชันแม่เบอร์ +2 จะต้องการพลังงานมากกว่า +1 ก็ตาม เช่นเราทำไม่พบการเกิด  $\text{CaCl}$  แต่พบเฉพาะ  $\text{CaCl}_2$  เท่านั้น

เพื่อตอบคำถามเราจะต้องมองให้ไกลกว่า ค่าพลังงานอิオนในเซชั่นง่าย ๆ ที่ใช้ตั้งอิเล็กตรอนออกจากอะตอมเดียว  $\text{Ca}$  และอิอ่อนบวก  $\text{Ca}^+$  (140.9 และ 273.8 kcal / mol ตามลำดับ) ค่าเหล่านี้บอกให้ทราบว่าในสภาพที่เป็นแก๊ส การเกิด  $\text{Ca}^+$  ต้องการพลังงานมากกว่า  $\text{Ca}^{2+}$  อย่างไรก็ต้องแข็งหรือในสารละลายมีองค์ประกอบอื่น ๆ ที่จะต้องพิจารณาอีก

ในสารละลายในน้ำ อิทธิพลของพลังงานไฮเดรชัน ที่มีผลต่อเสถียรภาพจะเด่นมาก พบว่าอิอ่อน +2 ซึ่งมีขนาดเล็กกว่าและมีประจุมากกว่าจะเกิด interact กับตัวทำละลาย ได้แรงกว่าอิอ่อน +1 พลังงานไฮเดรชันจึงมีค่ามากกว่า ค่าพลังงานไฮเดรชันของ  $\text{Ca}^{2+}$  ที่เพิ่มเข้ามาจะไปหักล้างค่าพลังงานที่ใช้ในการดึงอิเล็กตรอนตัวที่ 2 ได้ การเปลี่ยนแปลงพลังงานเหล่านี้แสดงไว้ในรูปที่ 3.8



รูปที่ 3.8 แผนภูมิการเปลี่ยนเนินกาลปั๊สหารับปฏิกิริยาออกขีดชั้นของ  $\text{Ca}^0(s)$   
ไปเป็น  $\text{Ca}^+(aq)$  และ  $\text{Ca}^{2+}(aq)$

จากรูปจะเห็นว่าแม้จะต้องใช้พลังงานเพื่อให้เกิดอิオน  $\text{Ca}^{2+}$  มากกว่าอิオน  $\text{Ca}^+$  แต่การเกิด  $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$  ก็ให้พลังงานไอลเดรชันมากกว่า  $\text{Ca}^+(\text{aq})$  (เสถียรกว่า)

ข้อโต้แย้งที่คล้ายคลึงกันอาจจะเกิดได้เมื่อพิจารณาถึงของแข็งที่มีอิオน  $\text{Ca}^+$  หรือ  $\text{Ca}^{2+}$  ในกรณีนี้ราบบว่าพลังงานโครงผลึก (lattice energy) ที่มากกว่าของเกลือ  $\text{M}^{2+}$  (เมื่อเทียบกับสารประกอบ  $\text{M}^+$ ) สามารถนำไปหักล้างพลังงานที่ต้องใช้มากเป็นพิเศษในการดึงอิเล็กตรอนที่ 2 ออกจากอะตอมของอัลคาไลน์เออร์ทได้

คำถามที่อาจจะเกิดขึ้นตรงจุดนี้ก็คือ ในเมื่อพลังงานไอลเดรชันเพิ่มขึ้น สำหรับ  $\text{Ca}^{2+}$  มากกว่า  $\text{Ca}^+$  สามารถทำให้อิオนที่มีประจุมากกว่าอยู่ด้วยได้ดีกว่าแล้ว ทำไมเราไม่พบเกลือที่มีอิオน  $\text{Ca}^{2+}$  ใน การเกิดสารประกอบของ  $\text{Ca}^{2+}$  เราจะต้องใช้พลังงานจำนวนหนึ่งเพิ่มขึ้นเท่ากับค่าพลังงานอิオโนในเชิงลำดับที่สามของแคลเซียม ปฏิกิริยา



ต้องการพลังงานสำหรับใช้ดึงอิเล็กตรอนออกจากเซลล์ที่มีอิเล็กตรอนเต็ม (เหมือน อาร์กอน) ของอิオน  $\text{Ca}^{2+}$  กระบวนการนี้ต้องใช้พลังงานอย่างมหาศาล ค่าพลังงาน อิオโนในเชิงลำดับที่สามของ Ca เท่ากับ 1181 kcal / mol พลังงานจำนวนนี้ไม่อาจจะหักล้าง ด้วย พลังงานไอลเดรชันของ  $\text{Ca}^{2+}$  แม้ว่าพลังงานไอลเดรชันของ  $\text{Ca}^{2+}$  จะมากกว่า  $\text{Ca}^{2+}$  ก็ตาม ด้วยเหตุนี้อิオน  $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$  จึงอยู่ตัวมากกว่ามีพลังงานต่ำกว่า  $\text{Ca}^+(\text{aq})$  คำอธิบายนี้ใช้ได้กับธาตุ ตัวอื่น ๆ ในหมู่ IIA ซึ่งจะมีเฉพาะ +2 เท่านั้น

หมู่ IIIA ธาตุในหมู่ IIIA จะมีค่าออกซิเดชันนั้มเบอร์ที่เสถียรมากกว่าหนึ่งค่า โดยเฉพาะพวกราดูหนัก ๆ ขณะที่อะลูมิเนียมจะมีค่า +3 เท่านั้น, ส่วนธาตุแกลเลียม อินเดียม และแทลเลียม จะมีทั้ง +1 (เสียอิเล็กตรอน 1 ตัวจากเซล P นอก) และ +3 (เสียอิเล็กตรอน ในเซลนอกทั้งหมด)

ค่าออกซิเดชันนั้มเบอร์ต่ำ จะเสถียรมากขึ้นเมื่อค่าอะตอมมิกนั้มเบอร์ของธาตุภายใน หมู่เพิ่มขึ้น เช่น  $\text{Ga}^{3+}$  จะเสถียรมากกว่า  $\text{Ga}^+$  ในขณะที่  $\text{Tl}^+$  เสถียรกว่า  $\text{Tl}^{2+}$  แนวโน้ม เรื่องความเสถียรของค่าออกซิเดชันนั้มเบอร์สูงและต่ำจะยังคงมีอยู่ในหมู่ต่อ ๆ ไป ซึ่งผล

ปรากฏว่าพันธะ M-X จะมีความเสถียรน้อยลงเมื่อขนาดของอะตอมของโลหะใหญ่ขึ้นยันเป็นผลมาจากการไม่มีพลังงานเพียงพอที่จะชดเชยในการเกิดพันธะให้ได้พลังงานพอดีที่จะต้องใช้ใน การดึงอิเล็กตรอนเพิ่มขึ้นอีก

หมู่ IVA ในหมู่ IVA มีเพียง 2 ธาตุเท่านั้นที่จัดว่าเป็นโลหะอย่างแท้จริง คือ ดิบุกและตะกั่ว การจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนในชั้นนอกสุดเป็น  $s^2p^2$  ออกซิเดชันนัมเบอร์ที่พบมี 2 ค่าคือ +2 และ +4 ความเสถียรของออกซิเดชันนัมเบอร์ +2 จะเพิ่มขึ้นจากบนลงล่างในหมู่เดียวกันแม้มีอนกับหมู่ IIIA ดังนั้นสารละลายของ  $\text{Sn}^{2+}$  จะถูกออกซิไดซ์กลาຍเป็น  $\text{Sn}^{4+}$  ได้ง่าย ตรงข้าม  $\text{Pb}^{2+}$  ไม่มีความโน้มเอียงที่จะถูกออกซิไดซ์เป็น  $\text{Pb}^{4+}$  ตามความเป็นจริง  $\text{Pb}^{4+}$  ค่อนข้างจะเป็นตัวออกซิไดซ์ที่ดีในสารละลายที่เป็นกรดทำให้  $\text{Pb}^{4+}$  กลายเป็น  $\text{Pb}^{2+}$  ได้เสถียรกว่า จึงได้นำหลักการนี้ไปทำแบบเตอร์รีแบบต่อๆ กัน เช่นใช้  $\text{PbO}_2$  เป็น ตะโพด และใช้  $\text{Pb}$  เป็น อะโนด ในสารละลายอิเล็กโตรไรล์ต์กรดซัลฟูริก ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ซึ่งมีปฏิกิริยารวมดังนี้



หมู่ VA มีธาตุเพียงตัวเดียวที่เป็นโลหะที่แท้จริงคือ บิสมัทมีการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนในชั้นนอกเป็น  $6s^26p^3$  เมื่อมีอนกับธาตุที่อยู่ต่อนล่างของ 2 หมู่ ข้างหน้าที่กล่าวมาแล้วเกิดสารประกอบโดยมีออกซิเดชันนัมเบอร์ได้ 2 ค่า คือ +3 (เสียอิเล็กตรอนใน  $6p$  ทั้ง 3 ตัว) และ +5 (เสียอิเล็กตรอน 2 ตัวใน  $6s$  และ 3 ตัวใน  $6p$ ) ในสภาพจริง ๆ ไม่มีอ่อน  $\text{Bi}^{4+}$  การพูดถึงออกซิเดชันนัมเบอร์ +5 ของ Bi เป็นการพูดตามผลการคำนวณค่าออกซิเดชันนัมเบอร์เท่านั้น

ออกซิเดชันนัมเบอร์ค่าต่ำของ Bi จะเสถียรกว่าค่าสูง เมื่อมีอนกับธาตุที่อยู่ต่อนล่างของหมู่อื่น ๆ ตัวอย่างเช่น  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  จะเกิดได้ง่ายแต่  $\text{Bi}_2\text{O}_5$  จะเกิดได้ต้องใช้การออกซิไดซ์ที่รุนแรง เพราะเหตุว่าเตรียมยาก สารประกอบบิสมัทที่มีออกซิเดชันนัมเบอร์ +5 จึงมีอยู่เพียง 2-3 ชนิดเท่านั้น เช่น  $\text{NaBiO}_3$  ซึ่งมีแนวโน้มที่ต้องการอิเล็กตรอนมากจึงเป็นตัวออกซิไดซ์ที่มีกำลังสูงมาก

### 3.6 ลักษณะโคลเวเลนต์ในพันธะอิออนิกของสารประกอบโลหะ

โดยทั่วไปเรามักจะคิดว่าสารประกอบระหว่างโลหะกับโลหะเป็นสารอิออนิก ซึ่งก็เป็นความจริง แต่อย่างไรก็ได้เราต้องจำไว้ว่าไม่มีพันธะที่เป็นอิออนิกบริสุทธิ์และสำคัญที่สุดก็คือมีการเปลี่ยนไปมาระหว่างพันธะอิออนิกกับโคลเวเลนต์ ในที่นี้จะได้พิจารณาองค์ประกอบบางประการที่ช่วยให้เราทำนายแนวโน้มความเป็นอิออนิก (หรือโคลเวเลนต์) ในสารประกอบต่าง ๆ

ความคิดพื้นฐานที่จะต้องทำความเข้าใจก็คือ หมอกอิเล็กตรอนที่ล้อมรอบอะตอม หรืออิออนเป็นสิ่งที่อ่อนและบิดเบี้ยวได้ง่ายเมื่อมีอิออนอื่นเข้ามาเกี่ยวข้อง ลองพิจารณาอิออน 2 ชนิดในรูปที่ 3.9 ก



รูปที่ 3.9 โพลาไรเซชันของอิออนลบโดยประจุบวกของอิออนบวก

- อิออนลบและอิออนบวกที่ยังไม่ได้เกิดโพลาไรเซชัน
- หมอกอิเล็กตรอนของอิออนลบบิดเบี้ยวไปเพื่อระอิ้อนบวก

ซึ่งอิออนบวกมีขนาดเล็กกว่าอิออนลบ เนื่องจากประจุบวกของมัน แคโทอิออน (cation) จึงมีแนวโน้มที่จะดึงหมอกอิเล็กตรอนแอนอิออน (anion) เข้าหาตัวมัน ทำให้อิเล็กตรอนกระจายออกดังรูปที่ 3.9 ข. กล้ายเป็นสิ่งที่มี 2 ข้อ เราเรียกปรากฏการณ์นี้ว่าหมอกอิเล็กตรอนของแอนอิออนถูกโพลาไรซ์โดยแคಥอิออน

เมื่อแอนอิออนเกิดโพลาไรซ์ ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนจะอยู่บริเวณระหว่างนิวเคลียสของอิออนหงส์สอง โพลาไรซ์ของแอนอิออนเป็นผลให้เกิดพันธะโคลเวเลนต์บางส่วน ปริมาณการเกิดโพลาไรเซชัน เป็นครึ่งของซึ่งดีกรีของความเป็นโคลเวเลนต์ในพันธะอิออนิก ข้อจำกัดในเรื่องนี้ก็คืออิเล็กตรอนของแอนอิออนถูกดึงไปหาแคಥอิออนมากจนกระแทกกับพันธะโคลเวเลนต์ชนิดไม่มีข้าวที่จุดนี้สิ่งที่มีอิทธิพลต่อการเกิดโพลาไรเซชันของแอนอิออนก็คือ

ศักย์อ่อนนิกของแคทอิออน ซึ่งเป็นอัตราส่วนของประจุกับรัศมีของแคทอิออนเป็นการบอกความเข้มของประจุและแคทอิออนมีความเข้มของประจุสูงจะทำให้หมอกอิเล็กตรอนของอ่อนนิกเดียงบิดเบี้ยวได้มากกว่าแคทอิออนที่มีความเข้มของประจุน้อย

ค่าศักย์อ่อนนิก จะเพิ่มขึ้นเมื่อขนาดของแคทอิออนลดลง ตั้งนั้นอ่อนนิกที่มีขนาดเล็กจะทำให้แอนอ่อนนิกเดียงบิดเบี้ยวได้ดีกว่าอ่อนนิกที่มีขนาดใหญ่จากนี้ถ้าขนาดของแคทอิออนคงที่ การเพิ่มประจุก็จะทำให้เกิดผลเช่นเดียวกัน

เมื่อพิจารณาในหมู่เดียวกันจากบันลงล่างอ่อนนิกที่อยู่ตอนล่างจะมีขนาดใหญ่ขึ้น ดังนั้นค่าศักย์อ่อนนิกจึงค่อยๆ ลดลง เช่นในหมู่ IA อ่อนนิก  $\text{Li}^+$  จะเล็กมาก  $\text{Na}^+$  จะใหญ่ขึ้น  $\text{K}^+$  จะยิ่งใหญ่ขึ้นไปอีกเรื่อยๆ  $\text{Li}^+$  จึงมีค่าศักย์อ่อนนิกสูงที่สุดในหมู่นี้ สามารถเกิดสารประกอบที่มีดีกรีของโคลเวเลนต์สูง ในบรรดาโลหะอัลคาไลด์วายกัน ลิตเทียมจะเป็นธาตุเดียวที่เกิดสารประกอบกับโมเลกุลของสารอินทรี (organic molecules) เรียกว่า organolithium compounds ซึ่งมีสมบัติคล้ายกับพวากสารโคลเวเลนต์ เช่น มีจุดหลอมเหลวต่ำหลายเท่าๆ กัน ที่ไม่มีข้าว ส่วนสารประกอบประเภทเดียวกันของโลหะอัลคาไลอื่นๆ จะแสดงความเป็นอ่อนนิกดีกว่า

ในหมู่ IIA ความเป็นโคลเวเลนต์จะมากขึ้น เพราะประจุของอ่อนนิกในหมู่นี้เพิ่มขึ้น ได้เคยกล่าวมาแล้วว่าสารประกอบของเบริลเลียมจะเป็นโคลเวเลนต์ การเกิดอ่อนนิก  $\text{Be}^{2+}$  จริงๆ จึงเป็นไปได้น้อยมาก เมื่อจะทำการอิเล็กโทรลิซิส  $\text{BeCl}_2$  จะต้องใส่  $\text{NaCl}$  ลงไปเป็นอิเล็กโทรไรล์ “ไม่ชั้นนั้น”  $\text{BeCl}_2$  ที่หลอมเหลวจะไม่นำไฟฟ้า สารประกอบของแมกนีเซียมในหลายกรณีเหมือนกับสารประกอบของลิเทียม แมกนีเซียม เกิดสารประกอบ organo-magnesium ได้เหมือนกับ organolithium แสดงสมบัติเป็นสารโคลเวเลนต์อย่างไรก็ได้  $\text{Mg}$  จะแตกต่างจาก  $\text{Be}$  ในข้อที่ว่ามีสารประกอบของแมกนีเซียมหลายอย่างเช่น ออกไซด์จะเป็นอ่อนนิกอย่างเด่นชัด ธาตุตัวอื่นๆ ในหมู่ IIA ที่อยู่ต่ำกว่าแมกนีเซียมลงไป จะแสดงสมบัติเป็นอ่อนนิก เนื่องจากมีขนาดใหญ่ขึ้นและมีค่าศักย์อ่อนนิกลดลง ความเป็นโคลเวเลนต์ของสารที่อยู่ในตอนล่างๆ ของหมู่จะลดลง เช่นเดียวกับหมู่ IA

ผลของจำนวนประจุจะพบในสารประกอบเช่น  $\text{SnCl}_4$  และ  $\text{PbCl}_4$  ซึ่งมองในดอนแรก จะคิดว่าเป็นเกลือของแคโทอ่อน  $\text{Sn}^{4+}$  และ  $\text{Pb}^{4+}$  แต่ความจริงเป็นสารโคเวเลนต์ ตัวอย่าง เช่น สารทั้งสองเป็นของเหลวที่มีจุดหลอมเหลวต่ำ (จุดหลอมเหลวของ  $\text{SnCl}_4 = -33^\circ\text{C}$ , ของ  $\text{PbCl}_4 = -15^\circ\text{C}$ ) เมื่อเทียบกับสารประกอบเดตระसีไลด์ของธาตุอื่นในหมู่ IVA เช่น  $\text{CCl}_4$  (จุดหลอมเหลว =  $-23^\circ\text{C}$ )  $\text{SiCl}_4$  (จุดหลอมเหลว =  $-70^\circ\text{C}$ ) และ  $\text{GeCl}_4$  (จุดหลอมเหลว =  $-49.5^\circ\text{C}$ ) ศักย์ออกอนิกที่สูงของอิออน  $+4$  จะไปเพลาไวร์เรชแอนอิออน เช่น  $\text{Cl}^-$  จึงทำให้เกิดโมเลกุลที่มีพันธะโคเวเลนต์ขึ้นได้

เมื่อพิจารณาแนวโน้มของความเป็นโคเวเลนต์ในแนวอนปั่ง โดยพิจารณาจากข่ายไปข้ามตามคาดจะพบว่า แคโทอ่อนมีข่านาดเล็กลงและมีประจุมากขึ้น เช่น  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Be}^{2+}$  และ  $\text{B}^{3+}$  ไปเรื่อยๆ ดังนั้นศักย์ออกอนิกจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วและดีกรีของความเป็นโคเวเลนต์จะเพิ่มตามไปด้วย เช่น  $\text{LiCl}$  จะเป็นอิออนิกที่สุด  $\text{BeCl}_2$  เป็นโคเวเลนต์และจะพบไฮด์รัสตัวอื่นๆ ตามคาดที่ 2 ต่อไป เช่น  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$  เป็นต้น

ในคาดที่ 3 แคโทอ่อนมีขนาดใหญ่กว่าในคาดตันๆ จึงแสดงความเป็นโคเวเลนต์มากขึ้น ตัวอย่าง เช่น  $\text{NaCl}$  และ  $\text{MgCl}_2$  จะเป็นอิออนิกทั้งคู่และจะยังไม่เป็นโคเวเลนต์จนกระทั่งถึงหมู่ IIIA คือ  $\text{AlCl}_3$  ซึ่งเป็นโคเวเลนต์อาจจะทำนายได้ว่าพันธะของแอนอิออนที่เกิดกับ  $\text{Mg}^{2+}$  จะเป็นอิออนิกน้อยกว่าที่เกิดกับ  $\text{Na}^+$  จะเห็นได้จากสารประกอบ organo-magnesium เป็นโคเวเลนต์ขณะที่สารประกอบกับโซเดียมเป็นอิออนิก

ลักษณะการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนในชั้นนอกของแคโทอ่อนจะมีผลต่อความสามารถของแคโทอ่อนที่จะโพลาไวร์ซึ่งอ่อนลับด้วยแคโทอ่อนที่มี 18 อิเล็กตรอน ( $n^2$ ,  $np^6$ ,  $nd^{10}$ ) เหมือนแก๊ส惰性มีค่าศักย์ออกอนิกสูงกว่าพากอ่อนที่มีขนาดใกล้เคียงกันและมีประจุเท่ากัน แต่มีอิเล็กตรอนในชั้นนอกเป็น 8 เพียงอย่างเดียวที่เป็นชั้นนี้พระอาทิตย์จึงสามารถบังประจุที่นิวเคลียสที่เพิ่มขึ้นได้สมบูรณ์ ผลกระทบคือแคโทอ่อนที่มีการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนเหมือนแก๊ส惰性จะส่งแรงดึงดูดของประจุบวกที่นิวเคลียสได้มากกว่าผลกระทบของประจุอ่อนที่มีอยู่จริง จึงทำให้หมอกอิเล็กตรอนของแอนอิออนบิดเบี้ยมากกว่าปกติ

ผลที่เกิดขึ้นนี้แสดงไว้ในตารางที่ 3.3

### ตารางที่ 3.3 จุดหลอมเหลวของโซเดียมคลอไรด์บางชนิด

ธาตุก้อนธาตุกรานสิชัน				ธาตุหลังธาตุกรานสิชัน			
M - Cl	ระยะห่าง (Å)	สารประ- กอน	จุดหลอม- เหลว (°C)	M - Cl	ระยะห่าง (Å)	สารประ- กอน	จุดหลอม- เหลว (°C)
Na-Cl	2.81	NaCl	800	Ag-Cl	2.77	AgCl	455
Rb-Cl	3.29	RbCl	715	Tl-Cl	3.31	TlCl	430
Ca-Cl	2.74	CaCl <sub>2</sub>	772	Cd-Cl	2.76	CaCl <sub>2</sub>	568
Sr-Cl	3.02	SrCl <sub>2</sub>	873	Pb-Cl	3.02	PbCl <sub>2</sub>	501
Mg-Cl	2.46	MgCl <sub>2</sub>	708	Hg-Cl	2.91	HgCl <sub>2</sub>	276
				Zn-Cl	2.53	ZnCl <sub>2</sub>	283
				Sn-Cl	2.42	SnCl <sub>2</sub>	246

จากตารางจะเห็นว่าพวกร่มีจุดหลอมเหลวสูงเป็นพวกร่มีพันธะอิออนิกจึงดูดกันอย่างแรง ในขณะที่สารอีกชุดหนึ่งมีจุดหลอมเหลวต่ำเนื่องจากมีพันธะโโคเวเลนต์แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลจึงอ่อนลง โดยนัยนี้ถ้าคิดหมายๆ ก็อาจจะใช้จุดหลอมเหลวของสารเป็นเครื่องนำพาพันธะของสารได้ คือ เมื่อจุดหลอมเหลวต่ำถึงความเป็นโโคเวเลนต์ของพันธะมีมากขึ้น แต่ก็ต้องยกเว้นพวกร่มोเลกุลยักษ์ (giant molecule) เช่น เพชรและคราฟท์ ซึ่งพวนี้เป็นโโคเวเลนต์แต่มีจุดหลอมเหลวสูงมาก

ขนาดแอนอิออนก็มีอิทธิพลมากเมื่อกีดพันธะโโคเวเลนต์กับแคโทอิออน กล่าวคือถ้าขนาดแอนอิออนใหญ่จะมีผลให้กีดพันธะโโคเวเลนต์ได้ง่ายหรือดีกว่า ขนาดของแอนอิออนที่เล็กกว่า เช่น แอนอิออนของพวกรเชไอล์ด ซึ่งไดแก่ F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> และ I<sup>-</sup> ถ้าเปรียบเทียบ

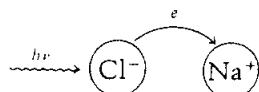
4 ชนิดแล้ว  $I^-$  มีขนาดใหญ่ที่สุด ( เพราะอิเล็กตรอนตัวนอกสุดของเซลล์อยู่ห่างประจุบวก ในนิวเคลียสมาก จึงถูกดึงดูดเพียงเล็กน้อย อิเล็กตรอนกระจำตัวทำให้ขนาดอ่อนนิ่งเป็นได้ยาก ) เมื่อ  $I^-$  รวมกับโลหะ (แคโทอิโอน) จึงทำให้เกิดพันธะโคเวเลนต์ได้ง่าย ได้ดีกว่า  $F^-$ ,  $Cl^-$  และ  $Br^-$

ในกรณีนี้อิบิยาได้ด้วยสีของสารประกอบซึ่งเกิดจากไฮไลต์รวมกับ Ag ดังตาราง ที่ 3.4

### ตารางที่ 3.4 สีของสารประกอบเงิน เอลิດ

สารประกอบ	สี	รัศมีของแอนอิโอน [ $\text{\AA}$ ]
AgF	ขาว	1.36
AgCl	ขาว	1.81
AgBr	ครีม	1.95
AgI	เหลือง	2.16

สารประกอบอิโอนิกโดยทั่วไปไม่ดูดกลืนแสงจึงปรากฏว่ามีสีขาวหรือไม่มีสี เช่น NaCl เป็นผลึกไม่มีสี สารอิโอนิกจะดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่นต่ำกว่าแสงสีขาว (visible light) คือแสงอุตตราไวโอลेट พลังงานที่ดูดกลืนเข้าไปจะทำให้อิเล็กตรอนกระโดดจากแอนอิโอนไปยังแคಥอิโอน เช่น



การดูดกลืนแบบความยาวคลื่นจากอุตตราไวโอลेट, สีรุ้ง (rainbow) ทำให้เกิดแบบการดูดกลืนแสงที่มีการถ่ายเทประจุขึ้น

ในขณะที่พันธะระหว่างโลหะกับโลหะมีความเป็นโคเวเลนต์มากขึ้น (ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเลื่อนจากแอนอิโอนไปยังแคಥอิโอน) พลังงานที่ต้องการใช้ในการถ่ายเทประจุจะลดลง ผลก็คือแบบการดูดกลืนจะเลื่อนไปยังแบบแสงสีขาว (visible region) การดูดกลืนแบบสีบางสีออกจากการแสงสีขาวทำให้มองเห็นเป็นสีอื่นได้

ความเข้มของสีในสารประกอบ (โดยเฉพาะของธาตุที่ไม่ใช่ทรานสิชัน) สามารถใช้เป็นเครื่องวัดความแรงของพันธะโคเวเลนท์ในพันธะระหว่างโลหะกับอลูมิเนียมได้ ในบรรดาไฮล์ดของเงินจะพบว่าเมื่อแอนอิโอนมีขนาดใหญ่ขึ้น สารประกอบจะมีสีเข้มขึ้นซึ่งเป็นเครื่องแสดงถึงความเป็นโคเวเลนต์มากขึ้นในพันธะ Ag - X

ยังมีความสัมพันธ์ที่คล้ายคลึงกันระหว่างความเป็นอิโอนิกกับขนาดของแอนอิโอนถ้าเราเปรียบเทียบรัศมีของแอนอิโอนในออกไซด์ของโลหะ ( $r_o^{2-} = 1.40 \text{ \AA}$ ) และชัลไฟฟ์ของโลหะ ( $r_s^{2-} = 1.84 \text{ \AA}$ ) สารประกอบทั้งสองชนิดนี้ ได้แก่  $\text{Na}_2\text{O}$  และ  $\text{Na}_2\text{S}$  ซึ่งไม่มีสีแต่กับอะลูมิเนียมพบว่า  $\text{Al}_2\text{O}_3$  มีสีขาว ขณะที่  $\text{Al}_2\text{S}_3$  มีสีเหลือง เป็นการชี้ให้เห็นว่ามีความเป็นอิโอนิกสูงในออกไซด์ นอกจากนั้นยังใช้จุดหลอมเหลวเป็นเครื่องสนับสนุนได้อีกด้วย  $\text{Al}_2\text{O}_3$  มีจุดหลอมเหลว =  $2045^\circ\text{C}$  ขณะที่  $\text{Al}_2\text{S}_3 = 1100^\circ\text{C}$  ตัวอย่างเพิ่มเติมคือ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ในตารางที่ 3.5

### ตารางที่ 3.5 สมบัติของออกไซด์ของโลหะบางชนิดและชัลไฟฟ์ของโลหะบางชนิด

ออกไซด์ของโลหะบางชนิด			ชัลไฟฟ์ของโลหะบางชนิด		
	สี	จุดหลอมเหลว (°C)		สี	จุดหลอมเหลว (°C)
$\text{Al}_2\text{O}_3$	ขาว	2045	$\text{Al}_2\text{S}_3$	เหลือง	1100
$\text{Ga}_2\text{O}_3$	ขาว	1900	$\text{Ga}_2\text{S}_3$	เหลือง	1255
$\text{Sb}_2\text{O}_3$	ขาว	656	$\text{Sb}_2\text{S}_3$	เหลือง-แดง	550
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	เหลือง	860	$\text{Bi}_2\text{S}_3$	น้ำตาล-ดำ	685 ลาย
$\text{SnO}_2$	ขาว	1127	$\text{SnS}_2$	เหลือง	882
$\text{ZnO}$	ขาว	1975	$\text{ZnS}$	ขาว	1850

สำหรับแอนอิโอนที่มีขนาดคงที่จะมี โพลาไรเซชัน เพิ่มขึ้นถ้าประจุของแอนอิโอนเพิ่มขึ้น เราสามารถเปรียบเทียบได้จากสารประกอบคลอร์ไรด์ ( $r = 1.81 \text{ \AA}$ ) และชัลไฟฟ์ ( $r = 1.84 \text{ \AA}$ ) ในตารางที่ 3.6  $\text{Cl}^-$  (เป็นแอนอิโอนมีประจุ  $-1$ ) และ  $\text{S}^{2-}$  (เป็นแอนอิโอนมีประจุ  $-2$ )

### ตารางที่ 3.6 สีของคลอไรด์และชัลไฟด์ของโลหะ

คลอไรด์ ( $r = 1.81 \text{ \AA}$ )		ชัลไฟด์ ( $r = 1.84 \text{ \AA}$ )	
$\text{AgCl}$	ขาว	$\text{Ag}_2\text{S}$	ดำ
$\text{CuCl}$	ขาว	$\text{Cu}_2\text{S}$	ดำ
$\text{AuCl}$	เหลือง	$\text{Au}_2\text{S}$	น้ำตาล-ดำ
$\text{CdCl}_2$	ขาว	$\text{CdS}$	เหลือง
$\text{HgCl}_2$	ขาว	$\text{HgS}$	ดำหรือแดง ขึ้นอยู่กับโครงสร้างของผลีก
$\text{PbCl}_2$	ขาว	$\text{PbS}$	ดำ
$\text{SnCl}_2$	ขาว	$\text{SnS}$	ดำ
$\text{AlCl}_3$	ขาว	$\text{Al}_2\text{S}_3$	เหลือง
$\text{GaCl}_3$	ขาว	$\text{Ga}_2\text{S}_3$	เหลือง
$\text{BiCl}_3$	ขาว	$\text{Bi}_2\text{S}_3$	น้ำตาล-ดำ

สารประกอบชัลไฟด์จะมีสีเข้มกว่าคลอไรด์ของโลหะชนิดเดียวกัน จึงเป็นเครื่องชี้ว่าสารประกอบซึ่งแอนอ่อนมีประจุมากกว่าจะเป็นโคเวเลนต์มากกว่า เราจะพบด้วยว่าโดยทั่ว ๆ ไป โลหะชัลไฟด์ส่วนมากยกเว้นโลหะอัลคาไลและอัลคาไลน์யอร์ทจะมีสีเข้มอันแสดงถึงความเป็นโคเวเลนต์ของพันธะ

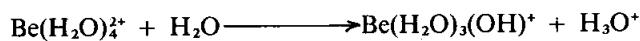
การเกิดสีของสารประกอบจะพบได้ในชีวิตประจำวัน เช่น เมื่อโลหะเงินหมองลงเนื่องจากทำปฏิกิริยากับ  $\text{H}_2\text{S}$  ในอากาศเป็น  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  ซึ่งโดยทั่ว ๆ ไป เกิดจากการถ่ายตัวของสารอินทรีย์นี้ยังทำให้สีทาซึ่งเป็นสารตะกั่วเกิดดำด้วย สารที่มีสี  $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$  ที่เรียกว่าตะกั่วขาวจะทำปฏิกิริยากับ  $\text{H}_2\text{S}$  เกิดเป็น  $\text{PbS}$  ที่มีสีดำ

จากความจริงที่สารประกอบเหล่านี้หลายตัวที่มีสีสะดุกดำทำให้มีการนำมาใช้ประโยชน์ตลอดสมัยโบราณตั้งแต่ตัวอย่างเช่น สีเหลืองสดของ  $\text{CdS}$  ในธรรมชาติและสีแดง (vermillion) ของ  $\text{HgS}$  ใช้เป็นตัวสี (pigment) ในสีน้ำมันที่จิตรกรใช้เมื่อไม่นานมานี้ได้มีการค้นพบแท่งสีดำของ  $\text{PbS}$  จำนวนมากที่ใช้ทาขอบตา (mascara) จากหลุมฝังศพโบราณของชาวอียิปต์

### 3.7 ไฮโดรลิซิส (Hydrolysis)

เมื่ออิโอนของโลหะ ( $M^{n+}$ )- ออยู่ในน้ำ อิโอนของโลหะจะถูกห้อมล้อมด้วยโมเลกุลของน้ำ โดยน้ำจะหันข้ามที่เป็นลบเข้าหาอิโอนน้ำของโลหะ ประจุบวกของอิโอนจะรบกวนหมอกอเล็กตรอนที่ล้อมรอบนิวเคลียสของออกซิเจนในโมเลกุลของน้ำ ทำให้เพิ่มความเป็นโคเวเลนต์ของพันธะ  $M^{n+} - \text{OH}$  ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่ถูกดึงมาสู่พันธะ  $M - \text{O}$  นี้มีแนวโน้มว่ามาจากพันธะ  $\text{O} - \text{H}$  ของน้ำ ผลทำให้อะตอมของ  $\text{H}$  เป็นบากมากขึ้นและหลุดออกจากไปเป็น  $\text{H}^+$  ง่ายขึ้น ปรากฏการณ์นี้เรียกว่า ไฮโดรลิซิส จะเห็นได้ว่าปริมาณการเกิดไฮโดรลิซิสขึ้นอยู่กับปริมาณประจุที่ย้ายจากพันธะ  $\text{O} - \text{H}$  ไปยังพันธะ  $M - \text{O}$  อย่างไร ก็ด้วยความเป็นโคเวเลนต์ที่เกิดขึ้นในพันธะ  $M - \text{O}$  จะตัดสินได้ด้วยค่าศักย์อิโอนิกของอิโอนน้ำ กด้วยเหตุนี้แนวโน้มของ  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n^{n+}$  ที่จะเสียprotoon (เข่น แนวโน้มของอิโอนน้ำที่จะถูกไฮโดรไลซ์) จะมากสำหรับอิโอนที่มีศักย์อิโอนิกสูง

จากความจริงนี้จะเห็นได้ว่าอิโอนในหมู่ IIA และ IIIA ส่วนใหญ่ไม่มีแนวโน้มที่จะถูกไฮโดรไลซ์ ส่วนธาตุเบรลเลียมเป็นข้อยกเว้น เพราะว่ามีขนาดเล็กและประจุสูงจึงมีค่าศักย์อิโอนิกสูง เกลือ เบรลเลียม เมื่อละลายน้ำจึงมีฤทธิ์เป็นกรด ดังสมการ



อิโอนของโลหะในหมู่ IIIA, IVA และ VA เกือบทั้งหมดจะเกิดไฮโดรลิซิสอย่างเห็นได้ชัด การเกิดไฮโดรลิซิสของ  $\text{Al}^{3+}$  ซึ่งน่าจะอยู่ในรูปของ  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  ธาตุที่อยู่ด้านกว่า  $\text{Al}$  ในส่วน +3 จะมีโครงสร้างแบบ pseudonoble gas จึงมีค่าศักย์อิโอนิกสูงเหมือน  $\text{Al}^{3+}$  ผลทำให้  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$  และ  $\text{Tl}^{3+}$  มีแนวโน้มที่จะเกิดไฮโดรลิซิสได้อย่างกว้างขวางด้วย ส่วน

อิอ่อนของธาตุเหล่านี้ในสภาพ +1 จะถูกไฮโดรไลซ์ได้น้อยกว่าเพราเมค่าศักย์อิอ่อนก็ต่ำกว่าซึ่งจะเป็นจริงเมื่อเปรียบเทียบระหว่าง  $Tl^+$  กับ  $Tl^{3+}$  ส่วน  $Ga^+$  และ  $In^+$  ไม่มีอยู่จริงในสารละลายนองน้ำจึงได้แต่เพียงคาดหวังเท่านั้น

สารละลายนองโลหะในหมู่ VA จะเกิดไฮโดรლิซเซ่นเดียวกัน สารละลาย  $Sn(II)$  จะเกิดไฮโดรლิซได้มากและ  $Pb^{2+}$  ซึ่งมีค่าศักย์อิอ่อนน้อยกว่า  $Sn^{2+}$  เนื่องจากมีขนาดใหญ่กว่าจะถูกไฮโดรไลซ์ได้พอประมาณ อิอ่อนของโลหะในหมูนี้เมื่อมีค่าออกซิเดชันนัมเบอร์สูงขึ้นจะถูกไฮโดรไลซ์ได้ดีขึ้น ส่วนธาตุในหมู่ VA เราจะพบ  $Bi^{3+}$  ซึ่งมีประจุสูงจึงถูกออกซิเดซ์ได้ดี ในกรณีนี้ พบร่วางกิจ  $BiO^+$  (เรียก bismuthyl ion) ดังปฏิกิริยา



$BiO^+$  เป็นผลจากการเกิดไฮโดรლิซโดยรุนแรงมากจนโปรดอน 2 ตัว ของโมเลกุลน้ำหลุดออกไป เราจะพบอิอ่อนในลักษณะนี้อีกในเรื่องชาตุกรานสิชันเมื่ออิอ่อนมีประจุสูงและมีค่าศักย์อิอ่อนสูง

### 3.8 กํงโลหะและอโลหะ

สารประกอบของธาตุกํงโลหะ ส่วนใหญ่เกิดจากธาตุกํงโลหะรวมตัวกับอโลหะไม่ว่าจะอยู่ในสภาพเป็นโมเลกุล เช่น  $SiO_2$  หรือเป็นออกโซแอนอิอ่อน (oxoanion) อย่างที่พบในพวากซิลิกาต่าง ๆ ในการรวมตัวกันเป็นสารประกอบนี้ธาตุกํงโลหะมีอิเล็กโตรเนกติกิตติ์ต่ำกว่าอโลหะ ธาตุกํงโลหะจึงมีค่าออกซิเดชันนัมเบอร์เป็นบวก การแยกธาตุกํงโลหะออกมานั้นเป็นอิสระ จึงต้องใช้สารประกอบของธาตุกํงโลหะมาทำปฏิกิริยาเริดักชัน โดยปกติจะใช้คาร์บอนหรือไฮโดรเจนเป็นตัวเริดิวาร์ ตัวอย่างเช่น บอรอน เตรียมได้โดยผ่านของผสมระหว่างไอของ  $BCl_3$  กับแก๊สไฮโดรเจนไปบน乩หินที่ร้อน ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาดังนี้



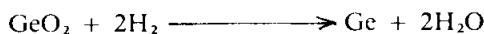
ส่วนธาตุซิลิคอนเตรียมได้โดยการเผา  $SiO_2$  กับคาร์บอนในเตาไฟฟ้าจะเกิดปฏิกิริยาดังนี้



ปฏิกิริยานี้ต้องใช้อุณหภูมิสูงกว่า  $3000^{\circ}\text{C}$  (ถ้าอุณหภูมิต่ำกว่านี้ปฏิกิริยาจะย้อนกลับ)

ชาตุกิ่งโลหะอื่น ๆ อาจเตรียมได้โดยเผาออกไฮด์ริดของมันกับคาร์บอนหรือไฮโดรเจน

เช่น



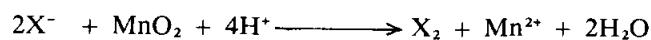
ในสภาพที่บริสุทธิ์มาก ๆ ซิลิคอนและเจอร์เมเนียมสามารถนำไปใช้ได้อย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ เช่น ทำทรานซิสเตอร์และอุปกรณ์หน่วยนำทางแสง (photoconduction devices) โดยอาศัยการย่อส่วนของรังสีแผ่นซิลิคอนที่บางเบา ทำให้สามารถสร้างคอมพิวเตอร์ที่sslับชั้นช้อนแต่เม็ดขนาดเล็กสำหรับบังคับ咽นาอุปกรณ์และจราจรนำวิถีต่าง ๆ สร้างเครื่องมือคำนวนขนาดเล็ก และกล้องถ่ายรูปที่มีเครื่องปรับอัตโนมัติ

โลหะจะแตกต่างจากโลหะและกิ่งโลหะคือไม่มีวิธีเตรียมทั่วไป เพราะโลหะบางชนิด เช่น แก๊สมีตระภูลจะไม่รวมตัวกับสารได้ ในธรรมชาติ ในขณะที่โลหะอื่น ๆ พบรังสีในสภาพเป็นสารประกอบและอิสระ เช่น ในบรรยายความเมืองค์ประกอบที่สำคัญ คือ ในไฮเดรเจน (ประมาณ 80%) และออกซิเจน (ประมาณ 20%) ในขณะเดียวกันทั้งในไฮเดรเจนและออกซิเจน ก็พบอยู่เป็นจำนวนมากในสภาพของสารประกอบด้วย แหล่งที่มีความสำคัญทางเศรษฐกิจของสองชาตุนี้ก็คือ อากาศ นอกจากนี้บรรยายคัณเป็นแหล่งสำคัญของแก๊สมีตระภูลอีกด้วย เมื่อมีอยู่ในปริมาณน้อยมากก็ตาม แก๊สมีตระภูลทั้งหมด (ยกเว้นอีเลี่ยมและเรดอน) เตรียมได้จากอากาศ อีเลี่ยมพบในแหล่งแก๊สไฮโดรเจน โดยอนุภาคแอลฟ่าซึ่งเกิดจากการสลายตัวของชาตุกัมมันตรังสี เช่น ยูเรเนียมจะจับอิเล็กตรอนไว้แล้วกลายเป็นอีเลี่ยม ส่วนเรดอนนั้นเป็นชาตุกัมมันตรังสีเกิดจากการสลายตัวของชาตุกัมมันตรังสีที่หนักกว่าและเรดอนก็จะสลายตัวต่อไปเป็นชาตุอื่น ดังนั้น เรดอนจึงมีอยู่ในธรรมชาติน้อยมาก

กำมะถันและคาร์บอนเป็นธาตุที่พบในธรรมชาติทั้งในสภาพอิสระและเป็นสารประกอบ เช่น ในสภาพของสารประกอบกำมะถันเกิดเป็นพากชัลเฟต (ตัวอย่างเช่น  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) และชัลไฟร์ (เช่น  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{HgS}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{ZnS}$ ) ส่วนในสภาพอิสระกำมะถันมีอยู่ได้ในเป็นจำนวนมาก วิศวกรชื่อ Herman Frasch ได้พัฒนาวิธีขุดกำมะถันขึ้นมาใช้ในปีค.ศ. 1890 เรียกว่า Frasch process โดยการอัดฉีดน้ำที่ร้อนมากๆ ภายใต้ความดันลงไปยังแหล่งของกำมะถันใต้ดิน ทำให้กำมะถันหลอมเหลว แล้วอัดอากาศลงไปเพื่อทำให้ของผสมของน้ำและกำมะถันกลอยเป็นฟองลอยขึ้นสู่ผิวน้ำ กำมะถันปริมาณมหาศาลที่ได้จาก Frasch-process นี้ ถูกนำมายังโรงงานอุตสาหกรรมเคมีที่สำคัญ เช่น การผลิตกรดชัลฟูริก เป็นต้น

สำหรับcarbon สารประกอบที่เกิดในธรรมชาติที่สำคัญได้แก่ คาร์บอนเนต เช่น หินปูน ( $\text{CaCO}_3$ ) ส่วนในสภาพอิสระcarbon พบอยู่ใน 2 รูป คือ เพชรและแกรไฟร์

อะโลหะรวมตัวกันสองไดเดียว ๆ กับการรวมตัวกับโลหะ เมื่อร่วมตัวกับโลหะ จะมีออกซิเดชันนัมเบอร์เป็นลบ ฉะนั้นการจะให้ไดอะโลหะในสภาพอิสระจึงต้องใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชัน ตัวอย่างเช่น เอโลเจน  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  และ  $\text{I}_2$  สามารถเตรียมได้สะดวกในห้องปฏิบัติการโดยออกซิไดร์เกลือเอไอล์ด้วยตัวออกซิไดร์ เช่น  $\text{MnO}_2$  ในสารละลายกรด ดังสมการ



เมื่อ  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  หรือ  $\text{I}$

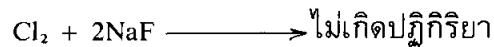
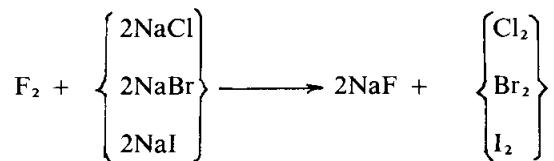
คลอรินเป็นสารที่มีความสำคัญมากในทางอุตสาหกรรมและได้มีการผลิตขึ้นเป็นจำนวนมาก (ประมาณ 10 ล้านตันต่อปี) โดยวิธีอิเล็กโทรลิซของ  $\text{NaCl}$  ทั้งในสภาพหลอมเหลวและเป็นสารละลาย คลอรินใช้มากในการทำน้ำให้สะอาดและการผลิตไวนิลคลอไรด์ (Vinyl chloride) สำหรับใช้ในอุตสาหกรรมไวนิลพลาสติก

พากเอโลเจนเองยังเป็นตัวออกซิไดร์ในปฏิกิริยาแทนที่ได้ ซึ่งแนวโน้มในการรับอิเล็กตรอนจะค่อย ๆ ลดลงจากธาตุตัวบามายังธาตุตัวล่างของหมู่ และความสามารถที่จะเป็นตัวออกซิไดร์ก็จะลดลงตามไปด้วย จะพบว่า reduction potential ดังตารางที่ 3.7 จะลดลงตามลำดับจากฟลูออรีนถึงไอโอดีน ด้วยเหตุนี้ธาตุเอโลเจนที่อยู่ข้างบนจึงเป็นตัวออกซิไดร์

### ตารางที่ 3.7 Reduction potential ของเอโอลเจน

ปฏิกิริยา	$E^\circ(V)$
$F_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$	2.87
$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	1.36
$Br_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	1.09
$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	0.54

ที่ดีกว่า ธาตุที่อยู่สูงกว่าในหมู่ VIIA จะแทนที่ธาตุที่อยู่ต่ำกว่าในสารประกอบธาตุคู่กับโลหะได้ เช่น  $F_2$  จะแทนที่  $Cl^-$ ,  $Br^-$  และ  $I^-$  ขณะที่  $Cl_2$  จะแทนที่ได้เฉพาะ  $Br^-$  และ  $I^-$  แต่จะแทนที่  $F^-$  ไม่ได้ ดังนี้



ความสัมพันธ์เกี่ยวกับอัตราการออกซิเดชันของเอโอลเจนนี้ได้นำไปใช้ในการเตรียม ไบร์นในทำการค้า ไบร์นจะถูกแยกออกจากน้ำทะเลและนำเข้ามาจากบ่อลึก ๆ โดยการผ่าน คลอรินแล้วตามด้วยอากาศลงมาในสารละลายที่เป็นของเหลว  $Cl_2$  จะออกซิเดชัน  $Br^-$  เป็น

$\text{Br}_2$  และอากาศจะพา  $\text{Br}_2$  ซึ่งกล้ายเป็นไอออกมารจากสารละลาย บอร์มีนจะใช้เป็นตัวเริ่มต้น เตรียมเอทิลีนบอร์ไมต์ ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}_2$ ) ซึ่งใช้เติมเป็นสาร “antiknock” ของน้ำมันเบนซิน (gasoline) ร่วมกับเตตระเอทิลเลต  $[\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$

ในระหว่างเกิดการสันดาปบอร์มีนจะรวมตัวกับตะกั่วเกิดเป็นสารที่ระเหยง่าย คือ- $\text{PbBr}_2$  ออกมาพร้อมกับไอเสีย ถ้าไม่มีเอทิลีนบอร์ไมต์จะเกิดตะกั่วตกค้างอยู่ในเครื่องยนต์

ฟลูออรีนเป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรงที่สุดจึงไม่สามารถจะเตรียมได้โดยปฏิกิริยาการแทนที่ดังกล่าวมาแล้ว แต่สามารถเตรียมได้โดยวิธีอิเล็กโทรลิชิส (electrolytic oxidation) เท่านั้น กระบวนการนี้จะต้องทำในที่ที่ไม่มีน้ำเพาะน้ำภูกออกซิไดซ์ได้ง่ายกว่าฟลูอิร์ด อ่อนนุ่ม ถ้ามีน้ำอยู่ด้วยปฏิกิริยาจะเป็นดังนี้



แทนที่จะเกิดเป็นดังนี้



ในการปฏิบัติจริงใช้ของผสมที่หลอมเหลวระหว่าง  $\text{KF}$  และ  $\text{HF}$  ซึ่งมีจุดหลอมเหลวต่ำกว่า  $\text{KF}$  ตามลำพัง มาทำอิเล็กโทรลิชิส จะได้  $\text{H}_2$  ที่คงทนและ  $\text{F}_2$  ที่อะโนด

นอกจากนี้โลหะยังสามารถแยกออกจากการประกอบของมันได้โดยปฏิกิริยาเดักชัน ถ้าโลหะนั้นปราศจากอยู่ในรูปที่มีออกซิเดชันนั้มเบอร์เป็นบวก เช่น พอสฟอรัสสามารถเตรียมได้จากฟอสเฟต เช่น  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  ซึ่งฟอสฟอรัสในสูตรนี้มีออกซิเดชันนั้มเบอร์เป็น +5 ในกรณีนี้  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  จะถูกเ pare รวมกับของผสมของคาร์บอนและ  $\text{SiO}_2$  (กราย) ดังนี้



ในปฏิกิริยานี้  $\text{SiO}_2$  จะรวมตัวกับแคลเซียมเพราเซาร์บอนจะรีดิวซ์  $\text{SiO}_2$  ได้จะต้องใช้อุณหภูมิสูงมาก (สูงกว่า  $3000^\circ\text{C}$ ) จะนั้นจึงมีแต่ฟอสฟอรัสเท่านั้นที่จะถูกรีดิวซ์ออกมานะ

### 3.9 โครงสร้างโมเลกุลของโลหะและกําลังโลหะ

โดยปกติเมื่ออะตอมทำปฏิกิริยากันไม่ว่าจะเป็นแบบไฮด์รอกตอนร่วมกันหรือถ่ายเท อิเล็กตรอนแก่กันก็ตาม อะตอมจะพยายามจัดอิเล็กตรอนให้เหมือนกันแก่สิ่งที่มีตระกูล อะโลหะ

และกึ่งโลหะ ยกเว้นแก๊สมีตระกูล มีชลนอกรังไม่สมบูรณ์คือมีอิเล็กตรอนไม่ครบอ กเตต (octet) ดังนั้นอะตอมเหล่านี้จึงมีการรวมตัวกันจนมีการจัดอิเล็กตรอนเหมือนกับแก๊สมีตระกูล เช่น อะตอมของไฮโดรเจนรวมตัวกันเป็น  $H_2$  เพื่อให้อะตอมของไฮโดรเจนแต่ละอะตอม มีการจัดอิเล็กตรอนเหมือนของ  $He$

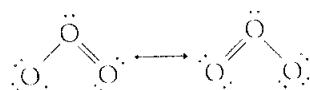


ในทำนองเดียวกัน อะตอมของโลหะและกึ่งโลหะอื่น ๆ ตั้งแต่ 2 อะตอมขึ้นไปก็ อาจรวมตัวกันเพื่อให้มีโครงสร้างแบบแก๊สมีตระกูลได้

โครงสร้างโมเลกุลที่ซับซ้อนของโลหะและกึ่งโลหะนั้น เพราะเนื่องจากธาตุในควบคุมที่สอง ได้แก่ คาร์บอน ในไฮโดรเจน และออกซิเจน สามารถเกิดพหุพันธะ (multiple bond) ได้โดยการซ้อนทับกันของ  $p$ -ออร์บิโตลที่อยู่ใกล้กัน (พันธะคู่, พันธะสาม  $p\pi - p\pi$ ) สำหรับธาตุในควบคุมที่ 3 และควบคุมที่ 4 ต่อไปแนวโน้มที่จะเกิดพหุพันธะมีลดลง ทั้งนี้อาจเป็นเพราะ เมื่อขนาดของอะตอมใหญ่ขึ้นโอกาสที่อะตอมจะเข้าใกล้กันจน  $p$ -ออร์บิโตลซ้อนทับกันได้ จะน้อยลง พหุพันธะ  $p\pi - p\pi$  (พันธะคู่, พันธะสาม  $p\pi - p\pi$ ) จึงเกิดได้ยาก แต่จะเกิดพันธะเดี่ยว 2 พันธะ หรือ 3 พันธะ จึงสรุปได้ว่าธาตุในควบคุมที่สองสามารถเกิดพหุพันธะได้ดี ส่วนธาตุในควบคุมที่ 4 ไปเมื่อแนวโน้มที่จะเกิดพันธะเดี่ยวมากกว่า ปรากฏการณ์นี้จะเห็นได้ชัดเจนเมื่อเราพิจารณาโครงสร้างของธาตุที่อยู่ในสภาพอิสระ

ธาตุบางธาตุในควบคุมที่สองจะเกิดเป็นโมเลกุลชนิดอะตอมคู่ (diatomic molecule) ที่เสถียร เช่น  $N_2$ ,  $O_2$  และ  $F_2$  ซึ่งธาตุทั้งสามนี้เวลน์เซลของอะตอมจะสมบูรณ์โดยการแชร์ อิเล็กตรอนกัน 3, 2, และ 1 คู่ ตามลำดับ โดยในไฮโดรเจนและออกซิเจนมีการใช้พันธะ  $p\pi - p\pi$  ด้วย

สำหรับออกซิเจน นอกจากจะเกิดโมเลกุลที่เสถียรในรูปของ  $O_2$  แล้วยังเกิดโมเลกุลที่ว่องไวต่อปฏิกิริยามากในรูปของ  $O_3$  ที่เรียกว่า โอโซนได้ออกด้วย ซึ่งอาจเป็นสูตร โครงสร้างแสดงเร旌แนนซ์ไฮบริดได้ดังนี้



โมเลกุลของโอโซนไม่เสถียร (ดูได้จากพลังงานที่คูดกลืนเข้าไปในการเกิด O<sub>3</sub> จาก O<sub>2</sub>,  $\Delta H_r = +34 \text{ kcal/mol}$ ) สามารถเตรียมได้โดยผ่านประกายไฟฟ้าเข้าไปใน O<sub>2</sub>. จะมีกลิ่นฉุนของโอโซนเกิดขึ้นในเครื่องไฟฟ้านั้น นอกจากนี้โอโซนยังเกิดได้ปริมาณเล็กน้อยในบรรยายอากาศชั้นสูง ๆ เมื่อ O<sub>2</sub> ถูกรังสีอุตตราไวโอลे�ตจากแสงอาทิตย์ โอโซนที่มีอยู่ในบรรยากาศชั้นสูง ๆ นั้นช่วยกันไม่ให้มนุษย์และสัตว์ถูกแสงอุตตราไวโอลे�ตซึ่งเป็นอันตรายมากเกินไป เมื่อไม่กี่ปีมานี้ ได้มีการตั้งตระหนกเกี่ยวกับสารที่เป็นตัวกรະตุนแก่จรวดจำพวกคลอรอฟลูออโรคาร์บอน เช่น CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub> เกิดปฏิกิริยากับโอโซนเป็นการทำลายชั้นของโอโซนในบรรยายอากาศให้หมดไป

ปัจจุบันเชื่อว่าโอโซนเป็นองค์ประกอบที่สำคัญอันหนึ่งของหมอกควันที่เกิดจากสารเคมีกับแสง (photochemical smog) เป็นเหตุให้อากาศเกิดมลพิษชนิดหนึ่งโดยเกิดร่วมกับการใช้เครื่องยนต์ที่สันดาปภายใน

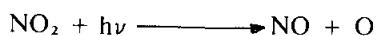
เมื่อเครื่องยนต์ทำงานมันจะปล่อยของผสมของแก๊สต่าง ๆ ออกมาย่างท่อไอเสียซึ่งมีไฮดรคาร์บอนจากเชื้อเพลิงที่เผาไหม้ไม่หมดและ NO จำนวนเล็กน้อยที่เกิดจากปฏิกิริยาของซีเดชันของ N<sub>2</sub> ในอากาศ ขั้นตอนในการเกิดหมอกควันเชื่อว่าเป็นดังนี้

### 1. การเกิดออกซิเดชันของ NO โดยออกซิเจนในอากาศ



เมื่อเกิดหมอกควันที่มีดีทีบีในเมืองใหญ่ ๆ อาจจะเห็นสีน้ำตาลของ NO<sub>2</sub> และอาการระคายเคืองเนื้องจาก NO<sub>2</sub> ผ่านเข้าจมูกหรือปอด

### 2. Photochemical reaction ซึ่งเกิดจากโมเลกุลของ NO<sub>2</sub> คูดกลืนโฟตอน (พลังงาน = $h\nu$ )



### 3. ปฏิกิริยาของออกซิเจนที่เป็นอะตอมกับโมเลกุลของออกซิเจนเป็นโอโซน



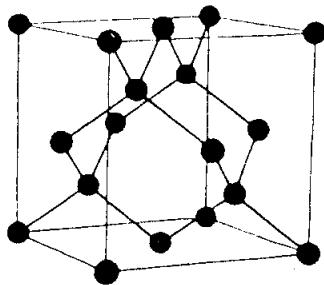
4. ปฏิกิริยาอีกหลายอย่างเนื่องจากไฮโดรคาร์บอนทำปฏิกิริยากับ O<sub>3</sub> และในโตรเจนออกไซด์ทำให้เกิดผลผลิตต่าง ๆ ที่ไม่เป็นที่ต้องการ สมบูติเฉพาะของหมอกควันที่เกิดจากสารเคมีกับแสง (photochemical smog) คือสมบูตในการออกซิไดซ์ซึ่งเป็นผลมาจากการที่ O<sub>3</sub> มีความเข้มข้นสูงขึ้น

อำนาจการออกซิไดซ์ของโอโซนถูกนำมาใช้เป็นทางเลือกอีกทางหนึ่งในการทำน้ำดื่มให้บริสุทธิ์แทนวิธีใช้คลอริน ซึ่งพบว่าคลอรินในน้ำดื่มสามารถเกิดสารประกอบคลอรินกับสารประกอบอินทรีย์บางชนิด ซึ่งมีอยู่ปริมาณเล็กน้อยในน้ำ และกลัวกันว่าในระยะยาวความเป็นพิษเนื่องจากสารประกอบคลอรินนี้อาจจะเกิดขึ้น สถานการณ์เช่นนี้สามารถหลีกเลี่ยงได้เมื่อใช้โอโซนมา代替คลอริน

การที่ธาตุหนึ่งเกิดปรากฏได้มากกว่าหนึ่งรูป จะโดยเนื่องมาจากมีโครงสร้างโมเลกุลแตกต่างกันอย่างเช่น O<sub>2</sub> และ O<sub>3</sub> หรือว่า เนื่องมาจากอะตอมหรือโมเลกุลจัดเรียงตัวในของแข็งต่างกันก็ตาม ปรากฏการณ์นี้เรียกว่า อันยูรูป (allotropism) นอกจากออกซิเจนแล้วโลหะอื่น ๆ ก็เกิดอันยูรูปได้มาก เช่น กำมะถัน คาร์บอน เป็นต้น การเกิดอันยูรูปไม่จำกัดเฉพาะโลหะเท่านั้น โลหะก็เกิดได้ เช่น ดิบุกจะเกิดโครงผลึกของโลหะที่อุณหภูมิสูงแต่ที่อุณหภูมิต่ำจะเกิดโครงผลึกของโลหะ เป็นต้น

ย้อนกลับมาพิจารณาถึงการบอนซึ่งเป็นธาตุที่อยู่ในควบคุมที่สองอีกรึหนึ่ง จะพบว่า การบอนจะต้องแชร์อิเล็กตรอนหักสีตัวร่วมกับธาตุอื่นจึงจะทำให้มีอิเล็กตรอนครบออกเตต คาร์บอนไม่อาจเกิดพันธะสี่ (quadruple bond) ได้และ C<sub>2</sub> ก็ไม่มีอยู่ด้วยที่ภาวะปกติ แต่อย่างไรก็ตาม คาร์บอนก็อาจจะทำให้มีอิเล็กตรอนครบออกเตตได้ 2 ทางด้วยกันและทำให้เกิดอันยูรูปของคาร์บอนได้ 2 รูป คือ เพชรกับแกรไฟต์

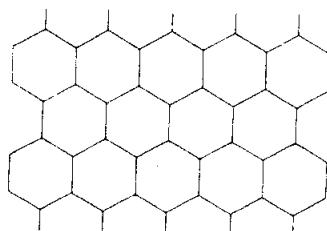
เพชรซึ่งเป็นอันยูรูปหนึ่งของคาร์บอนนั้น คาร์บอนแต่ละอะตอมจะเกิดพันธะโคเวเลนต์กับคาร์บอนอื่นอีก 4 อะตอมซึ่งอยู่ที่มุมของรูปเตตระหีดron และแต่ละอะตอมของคาร์บอนที่มุมของเตตระหีดron ก็จะเกิดพันธะกับคาร์บอนอื่นอีก 3 อะตอม และเกิดเช่นนี้ต่อไปเรื่อย ๆ ดังรูปที่ 3.10



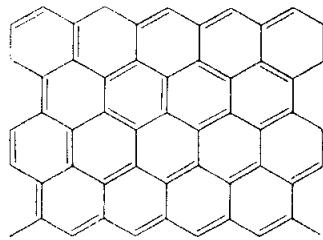
รูปที่ 3.10 โครงสร้างของเพชร

ในวิธีการเช่นนี้โครงสร้างของเพชรจึงมีลักษณะเป็นตาข่ายสามมิติซึ่งประกอบด้วยอะตอมของคาร์บอนจำนวนมากหลายต่อ กันด้วยพันธะโคลเวเลนต์เป็นโมเลกุลใหญ่มาก ถ้าจะทำให้ผลึกของเพชรแตกออกก็จะต้องท้าลายพันธะโคลเวเลนต์จำนวนมากในโมเลกุลของเพชรนั้นเอง เพชรจึงมีความแข็งมาก

คาร์บอนอิกอันยูรูปหนึ่งคือ แกรไฟต์ มีอะตอมของคาร์บอนเกิดพันธะกันเป็นวงแหวนหกเหลี่ยมต่อ กันเป็นแผ่นแนบราบเหมือนลวดตาข่าย ดังรูปที่ 3.11 คาร์บอนแต่ละอะตอมจะจับกับอะตอมของคาร์บอนที่อยู่ติดกันอีก 3 อะตอม ทำมุมกัน 120° เท่ากันหมดด้วยพันธะซิกมา ( $\sigma$  bond) ในแบบ  $sp_2$  ไฮบริดออร์บิตอล คาร์บอนแต่ละอะตอมจะยังมี  $p$ -ออร์บิตอลที่ไม่ได้เกิดไฮบริเดชันอีก 1 ออร์บิตอล และจะใช้  $p$ -ออร์บิตอลนี้ซ้อนทับกันทางด้านข้างกับอะตอมที่อยู่ติดกันเป็นพันธะ  $p(p\pi - p\pi)$  ซึ่งอยู่ส่วนบนและส่วนล่างของระนาบที่เป็นเหมือนลวดตาข่าย และเนื่องจาก  $p$ -ออร์บิตอลที่ไม่ได้เกิดไฮบริเดชันมีอิเล็กตรอนอยู่ 1 อิเล็กตรอนดังนั้นอิเล็กตรอนในแต่ละ  $p$ -ออร์บิตอลเหล่านี้จึงมีอิสระที่จะเคลื่อนที่ไปได้ทั่วทั้งแผ่นของแกรไฟต์ โดยการเกิดเรโซแนนซ์จึงทำให้แกรไฟต์นำไฟฟ้าได้ ซึ่งเรียกว่า "รูปที่ 3.12"

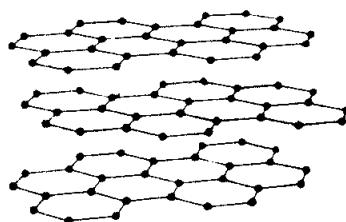


รูปที่ 3.11 โครงสร้างของแกรไฟต์ในระนาบเดียวกัน



รูปที่ 3.12 โครงสร้างกราฟีนของกราฟิต

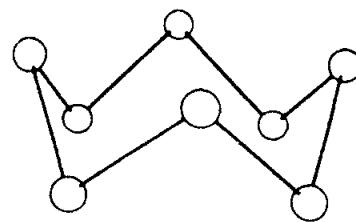
เมื่อพิจารณาโครงสร้างของกราฟิตทั้งก้อนจะพบว่าประกอบด้วยระนาบของอะตอมของคาร์บอนห้องกันอยู่เป็นชั้น ๆ ดังรูปที่ 3.13 ระนาบเหล่านี้จะยึดกันอยู่ด้วยแรงเวนเดอวาลซึ่งอ่อนมากเพราะแต่ละระนาบจะห่างกันถึง  $3.34\text{ \AA}$  ในขณะที่อะตอมของคาร์บอนชั้นอยู่ติดกันในระนาบเดียวกันจะห่างกันเพียง  $1.41\text{ \AA}$  เท่านั้น แรงยึดรหว่างระนาบที่อ่อนมากนี้ทำให้กราฟิตแต่ละระนาบจะเลื่อนออกจากกันได้ ทำให้กราฟิตมีประดิษฐ์สำหรับใช้ทำเป็นสารหล่อลิ่นที่เป็นของแข็ง ถ้าทำเป็นไส้ดินสอเมื่อเขียนบนกระดาษชั้นของกราฟิตก็จะเลื่อนหลุดไปติดบนกระดาษเป็นรอยเขียนเกิดขึ้น



รูปที่ 3.13 โครงสร้างของกราฟิตทั้งหมด

ในกราฟิต คาร์บอนจะมีการสร้างพันธะคู่ต่อกันได้คล้าย ๆ กับพากในโตรเจนและออกซิเจนซึ่งสร้างพันธะที่สูงกว่าพันธะเดียวได้ แต่ถ้าพิจารณาชาตุในภาพที่ 3 และต่อ ๆ ไปจะพบว่าแนวโน้มในการสร้างพันธะที่สูงกว่าพันธะเดียวจะลดลง เช่น คลอริน เมื่อเป็นโมเลกุลก็จะสร้างพันธะเดียวเหมือนกันพากบอร์บิน และไอโอดีน อโลหะชาตุอื่น ๆ จะมีโครงสร้างที่ซับซ้อนยิ่งขึ้น เช่น กำมะถันแทนที่จะเกิดพันธะคู่เป็น  $S_2$  กลับเกิดพันธะเดียว กับอะตอมที่อยู่ข้างเคียง 2 อะตอมต่อกันเป็นสาย  $-S-S-S-S-$  โดยในสภาพที่เสียรุ่นที่สุดโมเลกุลของ  $S$  จะจับกันเป็นวง 8 อะตอม ( $S_8$ ) มองดูคล้าย ๆ มงกุฎ ดังรูปที่ 3.14 ซึ่งเนื่อง

อันยรูปหนึ่งก็จับกันเป็นวงในสภาค  $Se_x$  เมื่อยังไม่ห้องตัวกัน S นอกจากนี้ซีลีเนียมและเทลลูเรียมที่มีสีเทา ก็จับกันเป็นสายยาวในลักษณะ  $Se_x$  และ  $Te_x$  ด้วย



รูปที่ 3.14 โครงสร้างเป็นวง S<sub>8</sub> ของกำมะถัน

กำมะถันจะมีพฤติกรรมที่น่าสนใจเมื่อยูป ที่อุณหภูมิห้องอันยรูปที่เสียบร้าสุดของกำมะถันจะอยู่ในรูป S<sub>8</sub> เป็นกำมะถันรอมบิก ถ้าหломกำมะถันและค่อย ๆ ทำให้เย็นลงจนแข็งตัวอย่างช้า ๆ จะได้ออกอันยรูปหนึ่ง คือกำมะถันโมโนคลินิก ซึ่งเกิดจากวง S<sub>8</sub> ของกำมะถันจัดตัวกันใหม่ กำมะถันโมโนคลินิกจะเสียบร้าอุณหภูมิสูงกว่า 95.5°C เมื่อทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องจะค่อย ๆ เปลี่ยนกลับมาเป็นกำมะถันรอมบิก การเปลี่ยนกลับ (รอมบิก → โมโนคลินิก) จะเกิดได้ถ้าให้กำมะถันรอมบิกอยู่ที่อุณหภูมิสูงกว่า 95.5°C แต่อัตราการเปลี่ยนจะช้ามาก โดยปกติเมื่อกำมะถันถูกทำให้ร้อนรอมบิกจะหломเสียก่อนที่จะมีโอกาสเปลี่ยนกลับเป็นโมโนคลินิก

กำมะถันเหลวที่จุดหломเหลวของมันจะมีสีเหลืองและไม่หนืด ประกอบด้วยวง S<sub>8</sub> อยู่ปะปนกัน เมื่อของเหลวมีอุณหภูมิสูงขึ้นจะขัน หนีดและมีสีเข้มขึ้นจนกระทั่งเป็นสีแดงเข้ม เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นไปอีกจะกลับเหลวใสและมีสีขาวลง จนกระทั่งเมื่อถึง 445°C ก็จะเดือด ลักษณะพิเศษที่เกิดขึ้นเป็นเพราะเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจะมีการถ่ายทอดพลังงานให้กับโมเลกุลที่สั่นอยู่ให้สั่นแรงเข้าจนทำให้วง S<sub>8</sub> แตกออกกลายเป็นสาย S<sub>8</sub> ซึ่งอะตอมของ S ที่อยู่ทั้งสองปลายจะมีอิเล็กตรอนเดียว 1 อิเล็กตรอน ดังรูป

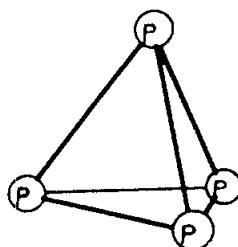
เมื่อ S ที่อยู่ปลายสายโซ่ของแต่ละสายโซ่พบกันจะต่อ กันเป็นสายยาวเป็น  $S_{16}$ ,  $S_{24}$ ,  $S_{32}$ ,  $S_{40}$  สายยาวขึ้นเรื่อยๆ จนถึงประกอบด้วยกำมะถันเป็นร้อยๆ พันๆ อะตอมสายโซ่เหล่านี้จะพันกันแม่กันสายเชือก ทำให้เคลื่อนกันได้ยาก ของเหลวจึงมีลักษณะหนืดเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นไปอีกพังงานที่เพิ่มขึ้นจะทำให้สายโซ่ขาดเป็นสายสั้นๆ ของเหลวจะไหลดได้สะดวกไม่หนืด

สำหรับกำมะถันเหลวที่มีลักษณะหนืดนั้น ถ้าทำให้เย็นลงอย่างรวดเร็วโดยเทลงในน้ำเย็น สายโซ่ของกำมะถันจะไม่มีโอกาสกลับเป็น S<sub>8</sub> จะได้ของเหลวเยือกแข็งที่เรียกว่า amorphous sulfur (เรียกอีกชื่อว่า กำมะถันพลาสติก) มีความยืดหยุ่นคล้ายยาง เมื่อทิ้งไว้นานๆ สายโซ่ S<sub>8</sub> ก็จะค่อยๆ เปลี่ยนไปอยู่ในรูป S<sub>8</sub> ของกำมะถันรวมบิกที่เสถียรกว่า ลองพิจารณาชาตุฟอสฟอรัสซึ่งอยู่ในหมู่ VA บ้าง อะตอมของฟอสฟอรัสมีอิเล็กตรอนเดียว 3 อิเล็กตรอนดังนี้

· P ·

ถ้าจะให้มีโครงสร้างเหมือนแก๊สมีตระกูล ฟอสฟอรัสจะต้องได้รับ 3 อิเล็กตรอนซึ่งแนวโน้มที่จะเกิดพันธะสามเหมือนในตอรเจนมีน้อยมาก จึงเกิดพันธะเดี่ยว กับฟอสฟอรัสอีก 3 อะตอมแทน

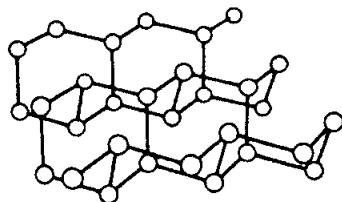
รูปที่ง่ายที่สุดของชาตุฟอสฟอรัสจะมีลักษณะเหมือนขี้ผึ้ง เรียกว่า ฟอสฟอรัสสี่ขา ประกอบด้วยโมเลกุลของ P<sub>4</sub> ซึ่งแต่ละอะตอมของฟอสฟอรัสจะอยู่ที่มุมทั้ง 4 ของรูปเตตระหีดron ดังรูปที่ 3.15 ฟอสฟอรัสขาวจะว่องไว้ต่อบปฏิกริยาเคมีมาก เพราะมุ่งหวังพันธะ P-P-P ซึ่งกาง 60° มีความเครียดสูง ฟอสฟอรัสขาวติดไฟได้容易ในอากาศเกิดเป็นออกไซด์



รูปที่ 3.15 โครงสร้างของฟอสฟอรัสขาว (P<sub>4</sub>)

ฟอสฟอรัสอันยรูปที่สอง คือ ฟอสฟอรัสแดงซึ่งไม่ว่องไวต่อปฏิกิริยา ปัจจุบันยังไม่ทราบโครงสร้างที่แน่นอน แม้จะมีผู้แนะนำว่าประกอบด้วย  $P_4$  จึงต้องเป็นรูปเตตราэดรอยนอยู่ที่มุมทั้ง 4 ฟอสฟอรัสแดงมีประโยชน์ในการทำวัตถุระเบิดและทำไม้ขีดไฟ

อันยรูปที่สาม คือ ฟอสฟอรัสดำ เตรียมได้โดยเผาฟอสฟอรัสขาวที่ความดันสูงมาก ๆ เมื่อโครงสร้างเป็นชั้น ๆ ซึ่งแต่ละอะตอมของฟอสฟอรัสภายในชั้นจะสร้างพันธะเดียวกับฟอสฟอรัสอีก 3 อะตอม ดังรูปที่ 3.16 แต่ละชั้นจะมีฟอสฟอรัสถูกต่อกัน 2 ระหว่าง ซึ่งมีส่วนคล้ายแกร์ไฟร์ ดังนั้นคุณสมบัติทางกายภาพของฟอสฟอรัสดำจึงคล้ายแกร์ไฟร์ และไม่ว่องไวในปฏิกิริยาเหมือนฟอสฟอรัสแดง



รูปที่ 3.16 โครงสร้างของฟอสฟอรัสดำ

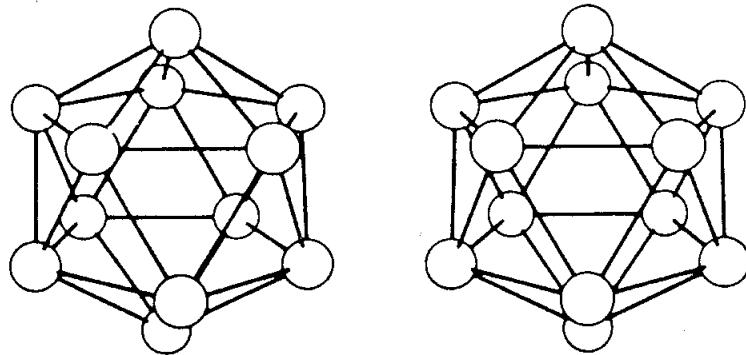
ธาตุที่อยู่ต่ำจากฟอสฟอรัสมาก็สารหนู (arsenic, As) และพловง (antimony, Sb) สามารถเกิดอันยรูปซึ่งประกอบด้วยโมเลกุล  $As_4$  และ  $Sb_4$  โดยอันยรูปที่เสถียรที่สุดจะมีคุณสมบัติเป็นโลหะมีโครงสร้างคล้ายฟอสฟอรัสดำ

ท้ายที่สุดให้พิจารณาธาตุหนักในหมู่ IVA คือ ซิลิคอน และเจอร์เมเนียม ธาตุเหล่านี้จะนำ 4 อิเล็กตรอนไปสร้างพันธะเดียวกับอะตอมอื่น ๆ จึงมีโครงสร้างเหมือนเพชร และไม่สามารถสร้างพันธะ  $P\pi - P\pi$  เหมือนแกร์ไฟร์ได้

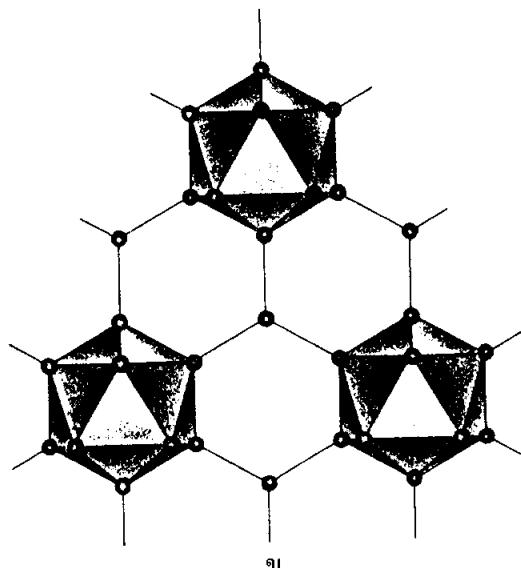
ยังมีธาตุที่ไม่ได้พิจารณาอีกธาตุหนึ่ง คือ โบรอน ซึ่งอยู่ในคาบที่ 2 หมู่ IIIA ซึ่งจะแตกต่างจากธาตุอื่นมากเพราะไม่สามารถทำให้มีอิเล็กตรอนในชั้นนอกครบ 8 ได้ จะมีได้ก๊าซเพียง 6 อิเล็กตรอนแต่ก็เสถียร ดังนั้นโครงสร้างของโบรอนจึงเข้าใจได้ยาก

โบรอนเปรากวอยู่ในรูปผลึกหลายอย่าง แต่ละรูปผลึกจะประกอบด้วยกลุ่มอะตอมของโบรอน 12 อะตอม อยู่ที่มุมของรูป icosahedron (รูปเหลี่ยม 20 หน้า) ดังรูปที่ 3.17 ก. และอะตอมของโบรอนในกลุ่มยังจับกับอะตอมของโบรอนที่อยู่นอกกลุ่มอีก ดังรูปที่ 3.17 ข.

ทำให้อลีกตระหนักรู้ความสามารถเคลื่อนไหวไปยังอะตอมของบอรอนได้เป็นจำนวนมาก การนำกลุ่มอะตอมของบอรอนมาเข้ามาร่วมต่อ กัน เกิดเป็นโครงสร้างสามมิติแบบตาข่ายที่จะทำให้แตกได้ยาก ดังนั้นบอรอนจึงแข็งมาก (เป็นที่สองรองจากเพชร) และมีจุดหลอมเหลวสูงมาก (ประมาณ  $2200^{\circ}\text{C}$ )



ก.



ข.

รูปที่ 3.17 ก. รูปเหลี่ยม 20 หน้าของ  $\text{B}_{12}$

ข. แต่ละหน่วยของบอรอนที่ต่อ กับ อะตอมอื่นของบอรอน

### 3.10 ออกซิเดชันนัมเบอร์ของโลหะและกําลังโลหะ

ออกซิเดชันนัมเบอร์จะมีประโยชน์มากในการอธิบายเกี่ยวกับสภาพการมีประจุไฟฟ้าของอะตอมของโลหะ โดยทั่วไปออกซิเดชันนัมเบอร์ของโลหะก็จะเท่ากับค่าประจุไฟฟ้าของอะตอมของโลหะนั้นเอง แต่ในกรณีของโลหะและกําลังโลหะ ค่าออกซิเดชันนัมเบอร์จะไม่ใช่ค่าประจุไฟฟ้าที่แท้จริง เช่น S ใน  $\text{SO}_4^{2-}$  มีค่าออกซิเดชันนัมเบอร์ +6 แต่ไม่ได้หมายความว่า S มีประจุ +6 จริง ๆ การใช้ประโยชน์จากค่าออกซิเดชันนัมเบอร์ ในการอธิบายหรือเปรียบเทียบเกี่ยวกับอโลหะและกําลังโลหะจึงทำได้ในวงจำกัด ลองพิจารณาอย่างย่อ ๆ เกี่ยวกับค่าออกซิเดชันนัมเบอร์ของธาตุเหล่านี้

เมื่ออโลหะอยู่ในสภาพสารประกอบกับโลหะ เช่น  $\text{NaCl}$  หรือ  $\text{Mg}_3\text{Si}$  ค่าออกซิเดชันนัมเบอร์ของโลหะจะเป็นลบ สารประกอบเหล่านี้จะเป็นสารอิオอนิก และค่าออกซิเดชันนัมเบอร์ของโลหะสัมพันธ์กับค่าประจุของโลหะ ซึ่งค่าประจุของโลหะหาได้จากการจำนวนอิเล็กตรอนที่อโลหะรับมา เช่น เอลอเจนรับอิเล็กตรอนมา 1 อิเล็กตรอน ก็จะมีประจุ -1 เช่น  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  ในลักษณะเดียวกันธาตุในหมู่ VIA ก็จะรับ 2 อิเล็กตรอนเกิดเป็นอิオอนลบที่มีประจุ -2 เช่น  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$  เป็นต้น ในขณะที่ธาตุในหมู่ VA จะรับ 3 อิเล็กตรองกล้ายเป็นอิโอนที่มีประจุ -3 เช่น  $\text{N}^{3-}$  ใน  $\text{Li}_3\text{N}$

เมื่ออโลหะรวมกับอโลหะด้วยกัน ค่าออกซิเดชันนัมเบอร์ต้องพิจารณาจากค่าอิเล็กตรอนกาติวิตี ธาตุที่มีค่าอิเล็กตรอนกาติวิตีสูงกว่าจะเป็นลบที่ต่ำกว่าจะเป็นบวกพากอโลหะจึงมีค่าออกซิเดชันนัมเบอร์ทั้งบวกและลบ เช่น ในโตรเรนจะมีได้ตั้งแต่ -3 ถึง +5 ดังตารางที่ 3.8 บางครั้งก็มีค่าเป็นเศษส่วน เช่น S ใน  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  จะมีค่าออกซิเดชันนัมเบอร์เป็น  $+\frac{5}{2}$  เป็นต้น ค่าออกซิเดชันนัมเบอร์สูงสุดจะเท่ากับหมายเลขหมู่ธาตุของโลหะ เช่น พากเอลอเจนในหมู่ VIIA จะมีค่าสูงสุดเป็น +7 เช่นที่พบใน  $\text{ClO}_4^-$  ในขณะที่ธาตุในหมู่ VIA จะมีค่าสูงสุดเป็น +6 เช่น S ใน  $\text{SO}_4^{2-}$  และธาตุในหมู่ VA จะเป็น +5 เช่น N ใน  $\text{NO}_3^-$  และธาตุในหมู่ IVA ก็จะเป็น +4 เช่น Si ใน  $\text{SiO}_2$

### ตารางที่ 3.8 ออกรชีเดชันนัมเบอร์ของไนโตรเจน

ออกรชีเดชัน นัมเบอร์	ตัวอย่าง	ปฏิกิริยาที่เตรียม
-3	NH <sub>3</sub> (ammonia)	N <sub>2</sub> + 3H <sub>2</sub> → 2HN <sub>3</sub>
-2	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (hydrazine)	2NH <sub>3</sub> + NaOCl → N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + NaCl + H <sub>2</sub> O
-1	NH <sub>2</sub> OH (hydroxylamine)	NaNO <sub>2</sub> + NaHSO <sub>3</sub> + SO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O → 2NaHSO <sub>4</sub> + NH <sub>2</sub> OH
0	N <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> (s) $\xrightarrow{\Delta}$ N <sub>2</sub> (g) + 2H <sub>2</sub> O (g)
+1	N <sub>2</sub> O (nitrous oxide)	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (s) $\xrightarrow{\Delta}$ N <sub>2</sub> O (g) + 2H <sub>2</sub> O (g)
+2	NO (nitric oxide)	4NH <sub>3</sub> + 5O <sub>2</sub> → 4NO + 6H <sub>2</sub> O
+3	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (dinitrogen trioxide)	NO + NO <sub>2</sub> $\xrightarrow{-20^{\circ}\text{C}}$ N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
+4	NO <sub>2</sub> (nitrogen dioxide)	2NO + O <sub>2</sub> → 2NO <sub>2</sub> $\xrightarrow{\text{cool}}$ N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
+5	HNO <sub>3</sub> (nitric acid)	3NO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O → 2HNO <sub>3</sub> + NO

### 3.11 ไฮไดรด์ของอะโลหะ

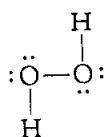
ไฮไดรเจนเป็นธาตุที่มีเพียง 1 อิเล็กตรอน สามารถจะมีเวลนซ์อิเล็กตรอนเป็น 2 แบบแก๊สมิตรากูลได้โดยใช้อิเล็กตรอนร่วมกับอะตอมอื่นอีก 1 อิเล็กตรอน หรือรับอิเล็กตรอนจากอะตอมอื่น 1 อิเล็กตรอน สารประกอบธาตุคู่ที่ได้เรียกรวม ๆ กันว่า ไฮไดรด์ โดยไม่คำนึงว่า ไฮไดรเจนจะมีอกรชีเดชันนัมเบอร์เป็นบวกหรือลบ ยกเว้นเป็นพิเศษจริง ๆ ในกรณีของบอรอนและออกซอนของไฮไดรเจนไดฟลูออไรด์ (HF<sub>2</sub>) ซึ่งอะตอมของ H จะจับกับ F เป็น [F-H-F]<sup>-</sup> โดยปกติโครงสร้างของไฮไดรด์จะไม่สลับซับซ้อนมากนัก ไฮไดรเจนรวมกับอะโลเจนจะได้สารประกอบที่มีสูตรทั่วไปเป็น HX เช่น HF, HCl เมื่อรวมกับธาตุในหมู่ VIA ได้สูตรทั่วไปเป็น H<sub>2</sub>X เช่น H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S หรือรวมกับธาตุในหมู่ VA ได้เป็น H<sub>3</sub>X ซึ่งโดยปกติจะเขียนเป็น XH<sub>3</sub> เช่น NH<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub> และรวมกับธาตุในหมู่ IVA ได้เป็นสูตร H<sub>4</sub>X หรือ XH<sub>4</sub> เช่น CH<sub>4</sub>, SiH<sub>4</sub> ซึ่งโครงสร้างเรขาคณิตของโมเลกุลเหล่านี้ทำนายได้โดยใช้กฎปฏิกิริยาผลักกันของอิเล็กตรอนคู่

นอกจากไฮไดรด์อย่างง่ายที่เกิดจากไฮไดรเจนรวมกับอะตอมของอะโลหะ เพียง 1 อะตอมแล้ว ยังมีสารที่เกิดจากไฮไดรเจนรวมกับอะโลหะมากกว่า 1 อะตอมอีก ดังตัวอย่างในตารางที่ 3.9

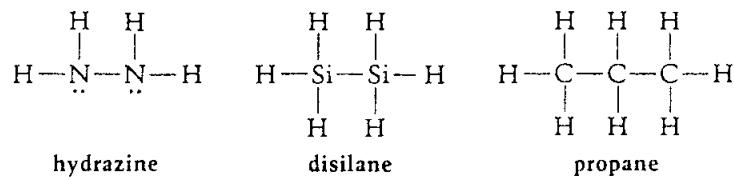
### ตารางที่ 3.9 Catenation ระหว่างไฮไดรเดของโลหะ

Group IVA	$\text{CH}_4$ $\text{C}_2\text{H}_6$ $\text{C}_3\text{H}_8$  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ + many others	$\text{SiH}_4$ $\text{Si}_2\text{H}_6$ $\text{Si}_3\text{H}_8$  $\text{Si}_n\text{H}_{4n}$	$\text{GeH}_4$ $\text{Ge}_2\text{H}_6$ $\text{Ge}_3\text{H}_8$	$\text{SnH}_4$ $\text{Sn}_2\text{H}_6$	
Group VA	$\text{NH}_3$ $\text{N}_2\text{H}_4$	$\text{PH}_3$ $\text{P}_2\text{H}_4$	$\text{AsH}_3$	$\text{SbH}_3$	$\text{BiH}_3$
Group VIA	$\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{S}$ $\text{H}_2\text{S}_2$ $\text{H}_2\text{S}_n \{n = 1 - 6\}$	$\text{H}_2\text{Se}$	$\text{H}_2\text{Te}$	$\text{H}_2\text{Po}$

สารประกอบทั้งหมดเกิดจากอะตอมของโลหะชนิดเดียวกันจับกันเองแล้วจึงจับกับไฮโดรเจน ปรากฏการณ์นี้เรียกว่า Catenation เช่น ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์  $\text{H}_2\text{O}_2$  มีโครงสร้างแบบลิวอิส เป็น



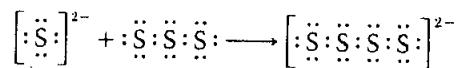
นอกจากนี้ยังมี



ความสามารถของโลหะที่จะเกิดสารประกอบชั้งอะตอมของโลหะจะเกิดพันธะกับโลหะชนิดเดียวกันจะเปรียบไปได้มาก เช่นในหมู่ VIA จะมีเพียงออกซิเจนและกำมะถันเท่านั้นที่เกิดสารประกอบในลักษณะดังกล่าวได้ ในหมู่ VA ทั้งในโทรเจนและฟอสฟอรัสจะเกิดสาร Catenate แต่ดูเหมือนจะจำกัดความยาวแค่เพียง 2 อะตอม เมื่อพิจารณาต่อไปจะพบว่าธาตุในหมู่ IVA จะเกิดสารประกอบดังกล่าวได้ตั้งแต่ธาตุ C จนถึง Sn และมีความยาวตั้งแต่ 3, 4 อะตอมไปจนถึงมากกว่านั้น นอกจากนี้ยังพบว่าการเกิด Catenation ของธาตุต่าง ๆ ในหมู่ธาตุจะค่อย ๆ ลดลงจากข้างบนลงล่าง ซึ่งดูได้จากความยาวของอะตอมที่ต่อกันค่อย ๆ ลดลงในกรณีของธาตุหนักมากขึ้น เช่น Ge และ Sn

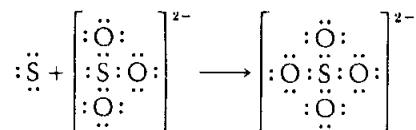
ธาตุคาร์บอนจะจับตัวกันเองได้ยาวมากที่สุด เช่น ในสารประกอบไฮโดรคาร์บอนและสารนี้ได้จากไฮโดรคาร์บอน

Catenation เป็นสมบติที่ไม่ได้จำกัดเฉพาะไฮโดรเจน์ของโลหะเท่านั้นยังเกิดในสารประกอบอื่น ๆ ได้ด้วย เช่น S<sub>n</sub> นอกจากจะสามารถเกิดพันธะกับ S ด้วยกันได้ดังนี้ได้ก่อร่วมกับ O ยังสามารถเกิดเป็นสารประกอบได้ด้วย เช่น สารละลายของ S<sup>2-</sup> ในน้ำ เมื่อต้มกับ S จะเกิดโพลิซัลไฟต์อ่อน S<sup>2-</sup>, S<sub>3</sub><sup>2-</sup>, .....S<sub>n</sub><sup>2-</sup> เขียนเป็นสมการได้ดังนี้

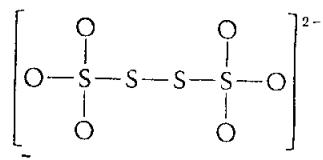


การเติมกรดแก่ลงในสารละลายนี้จะได้ไฮโดรเจน (H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, .....H<sub>2</sub>S<sub>n</sub>)

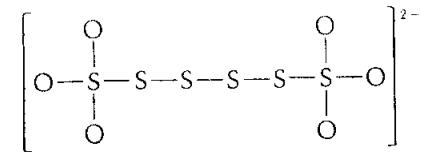
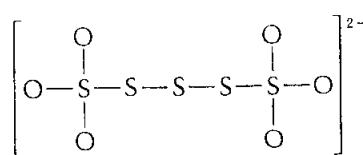
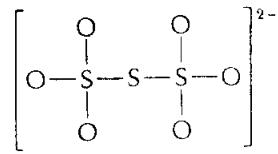
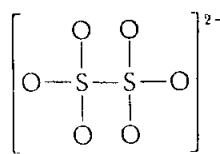
ในทำนองเดียวกันสารละลายของซัลไฟต์ในน้ำเมื่อต้มกับ S ก็จะเกิด thiosulfate ion, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> ดังนี้



การออกซิไดซ์ thiosulfate จะได้ Catenated sulfur ที่เรียกว่า tetrathionate ion, S<sub>4</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup> มีโครงสร้าง ดังนี้

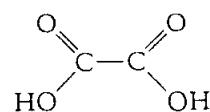


อิโอนที่มีโครงสร้างคล้ายกันคือ dithionate ( $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ ), trithionate ( $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ ), pentathionate ( $\text{S}_5\text{O}_6^{2-}$ ) และ hexathionate ( $\text{S}_6\text{O}_6^{2-}$ ) ซึ่งมีโครงสร้างเป็นดังนี้



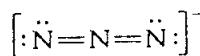
นอกจากกำมะถันแล้วยังมีอะโลหะอื่นเกิดสาร catenate ที่ไม่ใช้ไฮไดรดไดอิกเช่น

1. คาร์บอนในรูปของกรดออกชาลิก

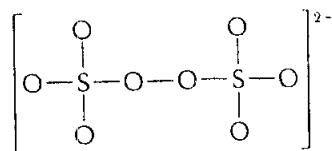


2. ในต่อเจนในรูปของ azide ซึ่งมีอิโอน  $\text{N}_3^-$  (ได้มาจากการลดของ  $\text{HN}_3$ )

ดังนี้



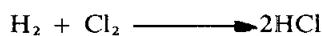
3. ออกซิเจนในรูปของเบอร์ออกไซด์ เช่น peroxydisulfate ion,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  ซึ่งอาจจะถือว่าได้มากจาก  $\text{H}_2\text{O}_2$



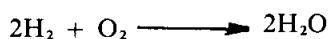
### 3.12 การเตรียมไฮไดรด์

ไฮไดรด์ของอละเตรียมได้หลายวิธี แต่จะกล่าวเฉพาะวิธีทั่วไป 2 วิธี

วิธีที่ 1 ใช้การรวมกันโดยตรงของธาตุ เช่น ไฮโดรเจนรวมกับคลอรีน



หรือรวมกับออกซิเจน



อย่างไรก็ตามนี่ใช้ไม่ได้กับไฮไดรด์ทั้งหมด ดังจะเห็นได้จากการพิจารณาสมบัติทางเคมีโดยรวมของไฮไดรด์ทั้งหมด 3.10 ซึ่งพบว่า เฉพาะไฮไดรด์ของอละที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาเท่านั้นที่มีค่าพลังงานอิสระของการเกิดสารเป็นลบส่วนที่อยู่ต่ำกว่าเส้นทึบในตารางจะมีค่าเป็นบวก และไม่สามารถเตรียมได้จากธาตุอิสระโดยตรง จะต้องใช้วิธีทางอ้อมแทน

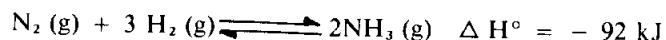
### ตารางที่ 3.10 เอนทาลปีมาตรฐานและพลังงานอิสระของการเกิดออกไซไดร์ด

	$XH_n$ $\Delta G_f^\circ [kJ/mol]$ $\Delta H_f^\circ [kJ/mol]$			
$BH_3$ Not stable, simplest hydride is $B_2H_6$	$CH_4$ -74.9 -50.6	$NH_3$ -46.0 -16	$H_2O$ -242 -228	$HF$ -271 -273
	$SiH_4$ +34 +56.9	$PH_3$ +5.4 +13	$H_2S$ -21 -33	$HCl$ -92.5 -95.4
	$GeH_4$ (positive)	$AsH_3$ +66.5 +69.0	$H_2Se$ +30 +16	$HBr$ -36 -53.6
		$SbH_3$ (?)	$H_2Te$ +154 +138	$HI$ +26 +2

อัตราการเกิดปฏิกิริยากับไฮโดรเจนจะแปรผันไปมากขึ้นอยู่กับออกไซไดร์ดที่มาทำปฏิกิริยาด้วย ในคบพที่ 2 จะเห็นว่าฟลูออรินรวมได้โดยตรงเมื่อสัมผัสถกับไฮโดรเจน แต่ของผสมระหว่าง  $H_2$  กับ  $O_2$  จะอยู่ได้นานเท่านาน โดยไม่เกิดปฏิกิริยาจนกว่าจะมีการเริ่มต้นอย่างเช่นให้ความร้อนหรือใส่ตะลิสต์

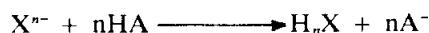
ในไฮโดรเจนเป็นธาตุไม่ว่องไวในปฏิกิริยากับธาตุเกือบทุกธาตุ เพราะโมเลกุล  $N_2$  ซึ่งเป็นแบบพันธะสามมีความเสถียรมาก (พลังงานพันธะของ  $N_2 = 946 \text{ kJ/mol}$  เมื่อเทียบกับของ  $O_2$  และ  $F_2$  จะเท่ากับ 502 และ 159  $\text{kJ/mol}$  ตามลำดับ)

การผลิตเอมโมเนียโดยใช้  $N_2$  ทำปฏิกิริยากับ  $H_2$  มีความสำคัญมาก เพราะเมื่อได้เอมโมเนียแล้วสามารถนำไปใช้ประโยชน์ทำปุ๋ยได้อีก การผลิตเอมโมเนียนี้กระบวนการไฮเบอร์ (Haber process) ซึ่งได้พัฒนาขึ้นในประเทศเยอรมัน ระหว่างสงครามโลกครั้งที่ 1 ดังนี้



จะเห็นได้ว่าปฏิกิริยาเป็นแบบคายความร้อนและโดยอาศัยความรู้สึกว่าในเรื่องสมดุลเคมีสามารถทำนายได้ว่าจะได้  $\text{NH}_3$  หากถ้าให้ปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลที่อุณหภูมิต่ำและความดันสูงแต่ความจริงปรากฏว่าปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นมากที่อุณหภูมิต่ำ แม้ว่าจะมีค่าคงที่ (เหล็กที่มีออกไซต์ปนอยู่ด้วยเล็กน้อย) จึงต้องใช้อุณหภูมิสูง แม้จะได้  $\text{NH}_3$  ลดลงก็ตาม โดยใช้อุณหภูมิ  $400 - 500^\circ\text{C}$  ความดัน  $1000$  บาร์ยากาค

การเตรียมไฮโดรคลอริกที่  $2$  ใช้การเติมโปรดอนจากกรดบรอนสเตต (Bronsted acid) ให้กับคู่เบส (Conjugate base) ของไฮโดรคลอร์ดังนี้



เมื่อ  $\text{X}^-$  เป็นคู่เบสของไฮโดรคลอร์  $\text{H}_n\text{X}$  และ  $\text{HA}$  เป็นกรดบรอนสเตต ตัวอย่างปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจริงเป็นดังนี้



ถ้าไฮโลเจนมีน้ำหนักมากขึ้น เช่น  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$  ไม่สามารถใช้กรดซัลฟูริกได้ เพราะเป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรง จะออกซิไดซ์  $\text{Br}^-$  และ  $\text{I}^-$  เป็นชาตุอิสระ ดังนี้



ถ้าจะให้ได้  $\text{HI}$  ต้องใช้  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ซึ่งเป็นตัวออกซิไดซ์ที่อ่อน雁นดังนี้



เมื่อพิจารณาจากข่าวไปช้ายในความเดียวกัน (เช่นจากฟลูออรินถึงคาร์บอน)

จะพบว่าความแรงของกรด  $\text{H}_n\text{X}$  จะลดลง ดังนั้น  $\text{HF}$  จึงเป็นกรดแก่กว่า  $\text{H}_2\text{O}$  ซึ่งเป็นกรดแก่กว่า  $\text{NH}_3$  และเป็นดังนี้ต่อ ๆ ไป หมายความว่าความแรงของคู่เบสเพิ่มขึ้นจากซ้ายไปขวา ( $\text{C}^+ > \text{N}^3 > \text{O}^2 > \text{F}^-$ ) ผลทำให้กรดบรอนสเตตที่จะรวมกับอ่อนลับของไฮโลหะเพื่อให้เกิดเป็นไฮโดรคลอร์ลดลง ตัวอย่างเช่นการเตรียม  $\text{HF}$  ซึ่งคู่เบสคือ  $\text{F}^-$  นั้นอ่อนจะต้องใช้กรดแก่ เช่น  $\text{H}_2\text{SO}_4$  แต่อ่อนของไฮด์ริดเป็นเบสแก่กว่า  $\text{F}^-$  สามารถทำปฏิกิริยากับกรดที่อ่อนกว่าได้ ได้ผลเป็นน้ำ



ในไตรดิออกซอน  $N_3^-$  เป็นแบบแก่กว่า  $O^{2-}$  ดังนั้น  $Mg_3N_2$  จึงทำปฏิกิริยากับกรดอ่อน เช่น  $H_2O$  ได้เคมโมเนี่ยม ซึ่งคงจะถือว่าเป็นปฏิกิริยาไฮโดรคลิชของอิออน  $N_3^-$  ก็ได้



โลหะคาร์บไบเดก็เกิดปฏิกิริยาได้ทำงานองเดียวกัน เช่น  $Al_4C_3$  กับน้ำ



ยังมีการ์บไบเดก็มีอะตอมของคาร์บอนเป็นคู่สามารถเขียนได้เป็น  $C_2^{2-}$  เช่น ใน  $CaC_2$  อิออนมีโครงสร้างเป็น



เมื่อเกิดไฮโดรคลิชได้อะเซทิลิน  $C_2H_2$  ดังนี้



อะเซทิลินที่ใช้เชื้อมโลหะก็เตรียมโดยวิธีนี้

วิธีเตรียมโดยทั่ว ๆ ไปที่กล่าวมานี้สามารถนำไปใช้ได้กับโลหะในคาบที่ 3, 4 และ 5 ด้วย ในคาบที่ 3 จะมีอ่อนลงเหล่านี้

หมู่	IV	V	VI	VII
อิออน	$Si^{4-}$	$P^{3-}$	$S^{2-}$	$Cl^-$

อ่อนลงจะเป็นแบบมากขึ้นเมื่อพิจารณาจากขวาไปซ้าย ( $Cl^-$  ถึง  $Si^{4-}$ ) เพราะฉะนั้น ความเป็นกรดจึงลดลง ในการเตรียม  $HCl$  จาก  $NaCl$  จึงต้องใช้กรดแก่ แต่ชัลไฟร์ดอ่อนจะเป็นแบบแรงพอที่จะไฮโดรไอลซ์ได้ในน้ำเกิดเป็น  $H_2S$  ดังนี้



โลหะชัลไฟร์ดที่ไม่ละลายน้ำจะละลายได้ในกรดให้  $H_2S$

ฟอสไฟร์ดก็เช่นเดียวกับชัลไฟร์ด เมื่อสัมผัสกับน้ำจะถูกไฮโดรไอลซ์แต่เมื่อจาก  $P^{3-}$  เป็นแบบแรงกว่า  $S^{2-}$  จึงเกิดไฮโดรคลิชได้ดีกว่า เช่น  $AlP$  เมื่อทำปฏิกิริยากับ  $H_2O$  จะได้  $PH_3$



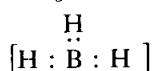
เมื่อคุณต่อไปที่หมู่ IVA ก็สามารถใช้ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสเตรียมซิลิคอนไฮไทรด์ได้ โลหะซิลิไซด์ เช่น  $Mg_2Si$  ซึ่งเตรียมได้ง่าย ๆ โดยมา  $Mg$  กับ  $Si$  จะเกิดปฏิกิริยากำบังได้ ของผสมของไฮเซเลน  $SiH_4$ ,  $Si_2H_6$ ,  $Si_3H_8$  เป็นต้นไปจนถึง  $Si_6H_{14}$

ไฮโลหะที่หนักกว่าก็จะมีสมบัติคล้ายคลึงกับไฮโลหะเบาที่กล่าวมาแล้ว เช่น  $H_2Se$  และ  $H_2Te$  สามารถเตรียมได้คล้าย ๆ  $H_2S$  โดยเติมกรดลงไปในโลหะซีลีโนนิตร หรือเทลลูไรด์  $AsH_3$  ก็คล้ายกับ  $PH_3$  คือเตรียมจากปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส โลหะอาเซไนต์ เช่น  $Na_3As$  หรือ  $AlAs$  และเจอร์เมน  $GeH_4$ ,  $Ge_2H_6$  และ  $Ge_3H_8$  ก็เตรียมได้จากปฏิกิริยาของ  $HCl$  เจือจางกับ  $Mg_2Ge$

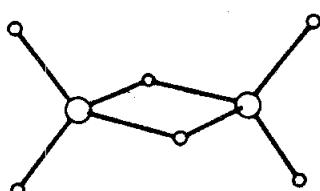
### 3.13 บอรอนไฮไทรด์

สารประกอบของไฮโดรเจนที่นำสนิมมากคือ บอรอนไฮไทรด์ จากการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอน บอรอนน่าจะมีสมบัติทางเคมีคล้ายกับอะลูมิเนียม (โลหะ) ซึ่งอยู่ตัวจาก บอรอนลงไปในหมู่ IIIA แต่เนื่องจาก  $B^{3+}$  มีขนาดเล็กมากและมีค่าศักย์อิオนิกสูงทำให้ ไม่เกิดสารอิออนิก จะเกิดแต่สารโคเวเลนต์

บอรอนไฮไทรด์ในสภาพ  $BH_3$



ไม่คุยกันแต่จะอยู่ตัวในรูป  $B_2H_6$  (ไดโบเรน) มีโครงสร้างดังรูปที่ 3.18

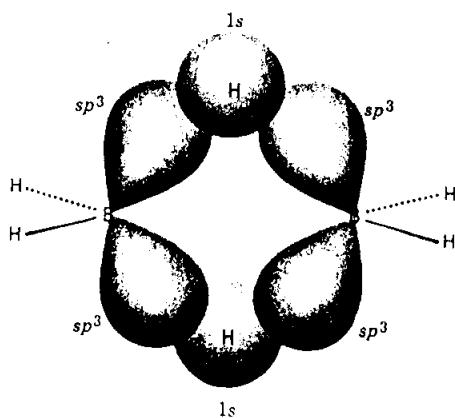


รูปที่ 3.18 โมเลกุลของไดโบเรน ( $B_2H_6$ )

(อะตอมใหญ่คือบอรอน, อะตอมเล็กคือไฮโดรเจน)

เมื่อพิจารณาจากรูปให้เห็นอิเดจะพบว่ามีพันธะ  $B-H$  เกิดขึ้น 8 พันธะ ทั้งที่ไม่เกิด  $B_2H_6$  มีเวลนช์อิเล็กตรอนเพียง 12 จะเกิดพันธะเดี่ยวตามปกติได้เพียง 6 พันธะเท่านั้น

ในโมเลกุลของไดโบเรน,  $B_2H_6$ , มีพันธะที่ต่างกันอยู่ 2 ชนิด 4 พันธะ เป็นแบบ  $B-H$  ตามปกติเกิดจากการซ้อนหันกันระหว่างไฮบริดออร์บิทัล  $sp^3$  ของโบรอนกับ  $1s$  ของไฮโดรเจน แต่ละตัวแห่งที่ซ้อนหันกันมี 2 อิเล็กตรอน รวมได้ 8 อิเล็กตรอน พันธะที่เหลือเกิดจากอะตอมของไฮโดรเจนทำตัวเป็นสะพานเชื่อมระหว่างโบรอน 2 อะตอมโดย  $H$  ใช้  $1s$  ออร์บิทัลซ้อนหันกับ  $sp^3$  ไฮบริดออร์บิทัลของโบรอน ดังรูปที่ 3.19 ทำให้



รูปที่ 3.19 Three-center bonding ใน  $B_2H_6$

เกิดพันธะ 2 พันธะ เรียกว่า three-centered bond โดยแต่ละพันธะจะกระจายอยู่บน 3 นิวเคลียส และแต่ละพันธะจะมีอิเล็กตรอนเพียง 1 คู่เท่านั้น ซึ่งเป็นลักษณะแผลกมาก เพราะอะตอม 3 อะตอม ยึดกันอยู่ได้ด้วยอิเล็กตรอนเพียง 2 อิเล็กตรอน

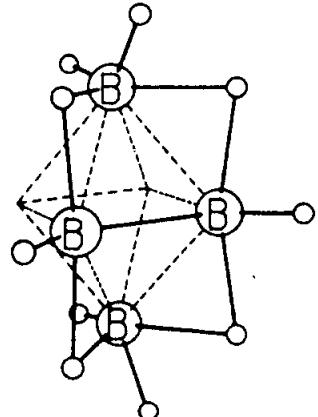
จะเห็นได้ว่าไม่อาจใช้ทฤษฎีเวเลนซ์บอนด์อธิบายพันธะที่เกิดขึ้นได้ เพราะในแต่ละพันธะที่มี 3 อะตอมอยู่ร่วมกันมีอิเล็กตรอนเพียงคู่เดียวซึ่งไม่เพียงพอ (น่าจะมีอิเล็กตรอน 2 คู่) แต่ปรากฏการณ์นี้สามารถใช้ทฤษฎีโมเลกุลาร์ออร์บิทัลธิบายได้ โดยถือว่ามีการดีโลคัลไลซ์ของอิเล็กตรอนระหว่างนิวเคลียสของทั้งสามอะตอมที่สร้างพันธะร่วมกัน ทำองเดียวกับการดีโลคัลไลซ์ของพันธะ  $\pi$  ในโมเลกุลของ  $SO_3$

### 3.14 รูปทรงเรขาคณิตของไฮไดร์ดของโลหะ

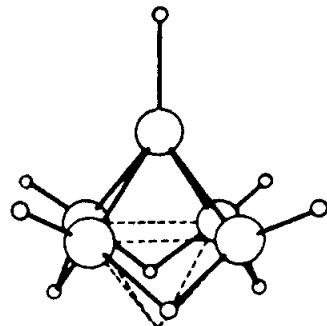
โดยทั่วไปจะพบว่าไฮไดร์ดของโลหะเกิดขึ้นโดยอโลหะมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเหมือนกับแก๊สเมตระกูล คือ มีอิเล็กตรอนในเวลเนซ์เซล 4 คู่ และอิเล็กตรอนคู่เหล่านี้จะจัดตัวอยู่ที่มุ่งทั้ง 4 ของรูปเตตราหีดرون ดังนั้นโครงสร้างของโมเลกุลของโลหะไฮไดร์ด ส่วนใหญ่จะมีพื้นฐานมาจากรูปเตตราหีดرون

บอรอนไฮไดร์ดจะมีรูปทรงเรขาคณิตแปรเปลี่ยนไปอย่างน่าสนใจ สำหรับ  $B_2H_6$  มีการจัดตัวของอะตอมของไฮไดร์เจนรอบ ๆ บอรอนกือจะเป็นรูปเตตราหีดرون (ตามรูปที่ 3.18) และอาจกล่าวได้ว่าโครงสร้างของโมเลกุลทั้งหมดได้มาจากการใช้ขอบด้านร่วมกันของรูปเตตราหีดرون 2 รูป

นอกจากนี้ยังมีบอรอนไฮไดร์ดที่ซับซ้อนขึ้นไปอีก เช่น  $B_4H_{10}$  และ  $B_5H_9$  ซึ่งมีโครงสร้างดังรูปที่ 3.20 และ 3.21 โดยอะตอมของบอรอนจะอยู่ที่มุ่งของรูปออกตะหีดرون

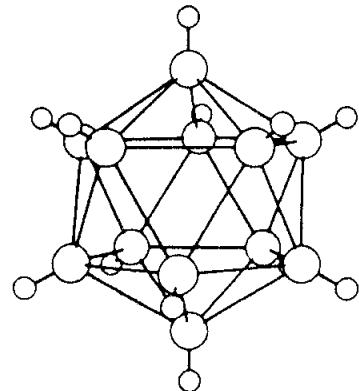


รูปที่ 3.20 โครงสร้างของ  $B_4H_{10}$

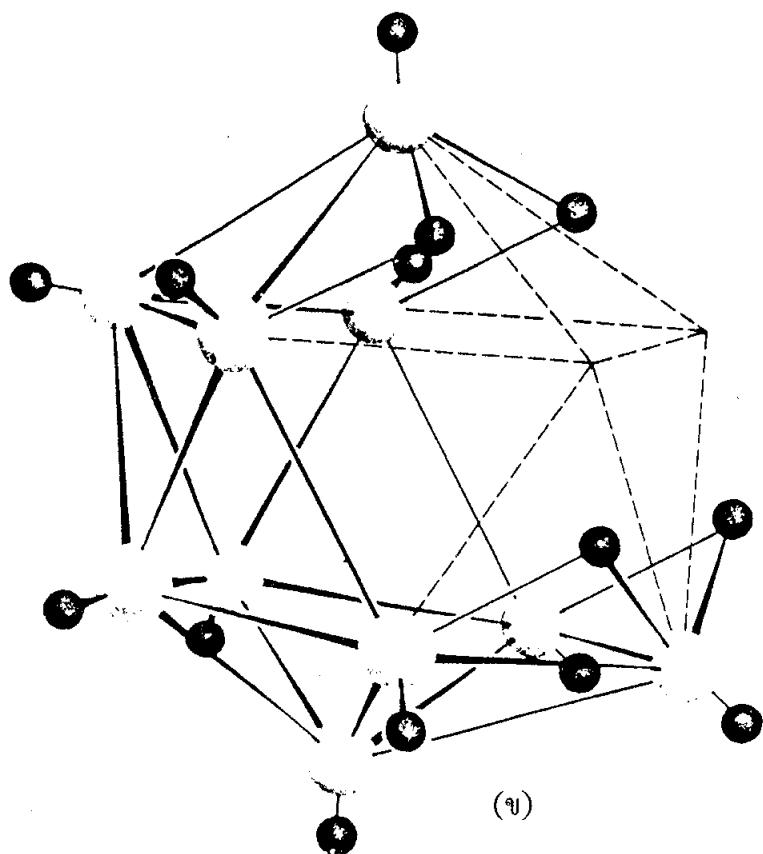


รูปที่ 3.21 โครงสร้างของ  $B_5H_9$

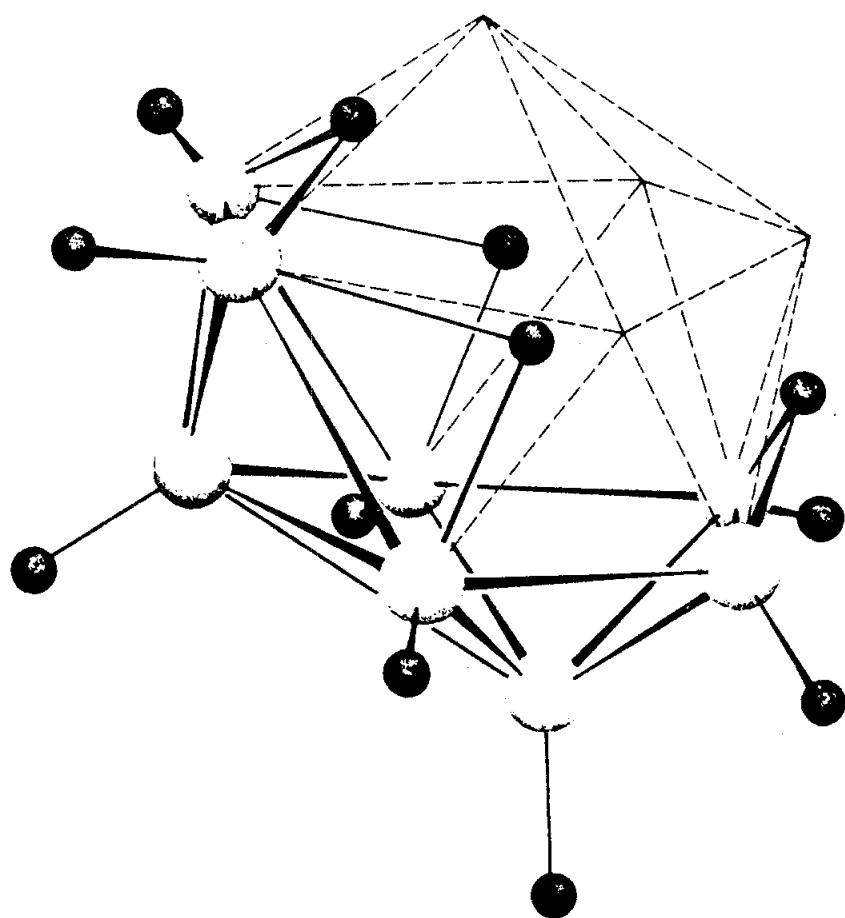
บั่งมีโบรอนไฮไดร์ดที่มีโครงสร้างเป็นรูปเหลี่ยม 20 หน้า โดยอะตอมของโบรอนจะอยู่ที่มุมบางมุมของรูปเหลี่ยม 20 หน้า เช่นเดียวกับโครงสร้างของโบรอนองที่เคยกล่าวมาแล้ว (รูปที่ 3.17) ตัวอย่างโครงสร้างที่ซับซ้อนนี้ได้แก่โครงสร้างของอิโอน  $B_{12}H_{22}^{+}$  ดังรูปที่ 3.22 (ก)



(ก)



(ห)



(๙)

ญี่ปุ่น 3.22 โครงสร้างของ (๙)  $B_{12}H_{22}$

(๗)  $B_{10}H_{14}$

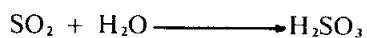
(๘)  $B_8H_{12}$

(ญี่ปุ่นใหม่ = ญี่ปุ่น)

### 3.15 สารประกอบระหว่างօլոහະກັບອອກໃຈເຈນ

ອອກໃຈ໌ແລະສາրປະກອບທີ່ໄດ້ມາຈາກອອກໃຈ໌ ເຊັ່ນ ກຽດອອກໂຫຼ້ (ກຽດທີ່ມີຄອກຕື່ເຈນ) ແລະອີອນລົບອອກໂຫຼ້ (ອີອນລົບທີ່ມີອອກຕື່ເຈນ) ເປັນສາຮ່າທີ່ມີຄວາມສຳຄັນມາກທີ່ສຸດໃນບຣາດາ ສາຮ່າປະກອບຂອງໂລຮະ ສາຮ່າມັນທີ່ພົບບ່ອຍ ຈຸ ໃນທົ່ວປະກິບຕິກາຣ ເຊັ່ນ  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ , ແລະເກລືອຂອງກຽດເຫຼຸ່ນ ດື່ອ ພວກຊັລເຟແລະໄນເຕຣຕ ນອກຈາກນີ້ສິນແຮ່ສ່ວນໃຫຍ່ຈະເປັນ ພວກອອກໃຈ໌ ເຊັ່ນ  $SiO_2$  (ຈີລິກາ) ແລະ  $Fe_2O_3$  (ເຢົມາໄຕຕ) ອີເວີໂພກຄາຣົບອຸເນຕ (ທິນປູນ) ແລະຫຼືລິເກາດ (ແອລເບນສຕອສ, ໄມຄາ ແລະອື່ນ ຈຸ)

ເຮົາຮ່າມາແລ້ວວ່າອອກໃຈ໌ຂອງໂລຮະຈະມີສົມບັດເປັນກຽດ ເມື່ອອອກໃຈ໌ຂອງໂລຮະທຳ ປົງກິກີຣິຍາກັນນໍ້ຈະໄດ້ກຽດ ເຊັ່ນ



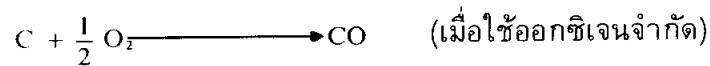
ອອກໃຈ໌ຂອງໂລຮະບາງໜົດກີ່ໄມ່ລະລາຍໜ້າ ຈຶ່ງໄມ່ໄດ້ກຽດເຊັ່ນ  $SiO_2$  ແລະ  $NO$  ໃນຂະນະ ທີ່  $NO_2$  ຈະເປັນໄປໃນລັກຊະນະ disproportionates (ເກີດອອກຕີເດັ່ນ ແລະຮົດຕັກຫັ້ນ ໃນສາຮ່າຕັ້ງເດືອນ ກັນ)



ກຽດທີ່ໄດ້ຈາກໂລຮະອອກໃຈ໌ບາງໜົດກີ່ໄມ່ເຄຍປຣາກງູໃນສກາພບຣິສຸທີ່ ເຊັ່ນ  $H_2CO$ , ທີ່ໄດ້ຈາກ  $CO_2$  ລະລາຍໜ້າ ເມື່ອຄວາມເຂັ້ມຂັ້ນຂອງ  $H_2CO_3$  ສູງມາກໜຶ່ງຈະສລາຍຕັ້ງໄດ້  $CO_2$ , ຮະເຫຍອອກໄປຈາກຕັ້ງທຳລະລາຍທັນທີ

### 3.16 ກາຮເຕັ້ງມອອກໃຈ໌ຂອງໂລຮະ

ຕາຮາງທີ່ 3.11 ແສດງອອກໃຈ໌ຂອງໂລຮະໄວ້ຫລາຍໜົດ ແລະກີ່ໄມ່ມີວິທີ່ທີ່ວິທີ່ໄດ້ທີ່ຈະໃຊ້ ເຕັ້ງມອອກໃຈ໌ໄດ້ທຸກໜົດ ເຊັ່ນຍູ້ກັບສົມບັດຂອງໂລຮະນັ້ນ ຈຸ ແຕ່ກີ່ມີວິທີ່ທຸ່ງ ຈຸ ໄປທີ່ໃຊ້ເຕັ້ງມອອກໃຈ໌ໄດ້ຫລາຍໜົດ ວິທີ່ທີ່ໃຊ້ເຕັ້ງມອອກໃຈ໌ໄດ້ມາກຄືອປົງກິກີຣິຍາກາຮວມໂດຍຕຽງ



ตารางที่ 3.11 อออกไซด์ของโลหะ

หมู่ III	$B_2O_3$			
หมู่ IV	CO $CO_2$	$SiO_2$	$GeO_2$	
หมู่ V	$N_2O$ NO $N_2O_3$ $NO_2; (N_2O_4)$ $N_2O_5$	$P_4O_6$ $P_4O_{10}$	$As_4O_6$ $As_2O_5$ ( $As_2O_5$ ยังไม่ ทราบโครงสร้าง ไม่เลกุล)	$Sb_4O_6$ $Sb_2O_5$ ( $Sb_2O_5$ ยังไม่ ทราบโครงสร้าง ไม่เลกุล)
หมู่ VI	$O_2$ $O_3$	$SO_2$ $SO_3$	$SeO_2$ $SeO_3$	$TeO_2$ $TeO_3$
หมู่ VII	$OF_2$ $O_2F_2$	$Cl_2O$ $ClO_2$ $Cl_2O_7$	$Br_2O$ $BrO_2$	$I_2O_5$ $I_2O_7$

ออกไซด์บางชนิดก็ไม่อาจเตรียมได้โดยวิธีนี้ เช่น ในตารางที่ 3.12 จะเห็นว่า ออกไซด์ของไนโตรเจนหลายชนิดมีค่าพลังงานอิสระของการเกิดสารเป็นบวก จากความรู้ทางเคมีโมโนไดนามิกส์ทำให้ทราบว่าไม่สามารถถังเคราะห์ด้วยวิธีการรวมกันโดยตรงได้ ต้องเตรียมโดยทางอ้อม

### ตารางที่ 3.12 สมบัติทางเคมีโมโนไดนามิกของออกไซด์ของไนโตรเจนบางตัว

Oxide	$\Delta H_f^\circ$ [kJ/mole]	$\Delta G_f^\circ$ [kJ/mole]
$\text{N}_2\text{O}$ (g)	+81.5	+104
NO (g)	90.4	86.8
$\text{NO}_2$ (g)	38	51.9
$\text{N}_2\text{O}_4$ (g)	9.7	98.3
$\text{N}_2\text{O}_5$ (g)	11	115

$\text{SO}_3$  สามารถเตรียมได้จากการออกซิไดซ์  $\text{SO}_2$  โดยมีค่าคงที่ดังนี้



ปฏิกิริยาโดยปกติจะดำเนินไปช้ามากทั้งๆ ที่ค่าทางเคมีโมโนไดนามิกส์ก็อำนวยให้ ( $\Delta G^\circ = -140 \text{ kJ}$ ) ต้องใช้ค่าคงที่จึงจะเกิดได้เร็ว การเปลี่ยน  $\text{CO}$  เป็น  $\text{CO}_2$  ถ้าจะให้เป็นไปได้เร็วก็ต้องใช้ค่าคงที่เมื่อนอกัน



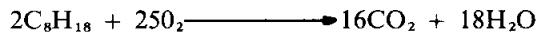
$\text{CO}$  เป็นเชื้อเพลิงที่ใช้ในโรงงานอุตสาหกรรม เตรียมได้โดยผ่านไอน้ำไปบนถ่านที่เผาให้ร้อนจนเป็นสีขาว จะได้ของผสมของ  $\text{CO}$  กับ  $\text{H}_2$  ซึ่งติดไฟได้ทั้งคู่ เรียกของผสมนี้ว่า water gas



เชื้อเพลิงพวกไฮโดรคาร์บอนเมื่อเกิดการสันดาปสมบูรณ์ (มีออกซิเจนมาก) ก็จะได้  $\text{CO}_2$  กับน้ำ



methane



octane

(gasoline)

ปฏิกิริยาถ้ามีออกซิเจนไม่เพียงพอ เช่น ในรถยนต์จะได้ CO และ  $\text{CO}_2$

ปฏิกิริยาท่านองนี้ที่มีความสำคัญทางการค้ามากคือ การออกซิไนต์ แอมโมเนีย โดยใช้แพลทินัมเป็น cata-lisit



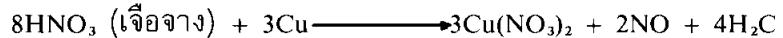
NO ที่เกิดขึ้นจะถูกออกซิไนต์ต่อไปเป็น  $\text{NO}_2$  ได้อย่างดียิ่ง



เมื่อนำ  $\text{NO}_2$  ไปละลายน้ำก็จะได้กรด  $\text{HNO}_3$  ดังได้กล่าวมาแล้ว

การเตรียม  $\text{NO}_2$  ดังกล่าวแล้วนำไปใช้ประโยชน์ในการการค้าสำหรับทำการดื่นตริก, ในแต่ตระ ในอุตสาหกรรมการทำวัตถุระเบิด ปุ๋ย พลาสติก และสารที่มีประโยชน์อื่น ๆ

การเตรียมโดยวิธีทางอ้อมเพื่อให้ได้โลหะออกไซด์คือใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน เช่น เมื่อกรดในตริกเป็นตัวออกซิไนต์ ในแต่ตระจะถูกเริ่มต้นได้ NO หรือ  $\text{NO}_2$ , ขึ้นอยู่กับสภาวะที่ใช้ดังนี้

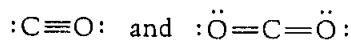


ในทำนองเดียวกันกรดกำมะถันที่ร้อนและเข้มข้นจะถูกเริ่มต้นด้วยทองแดงได้  $\text{SO}_2$ , ดังนี้



### 3.17 โครงสร้างของโลหะออกไซด์

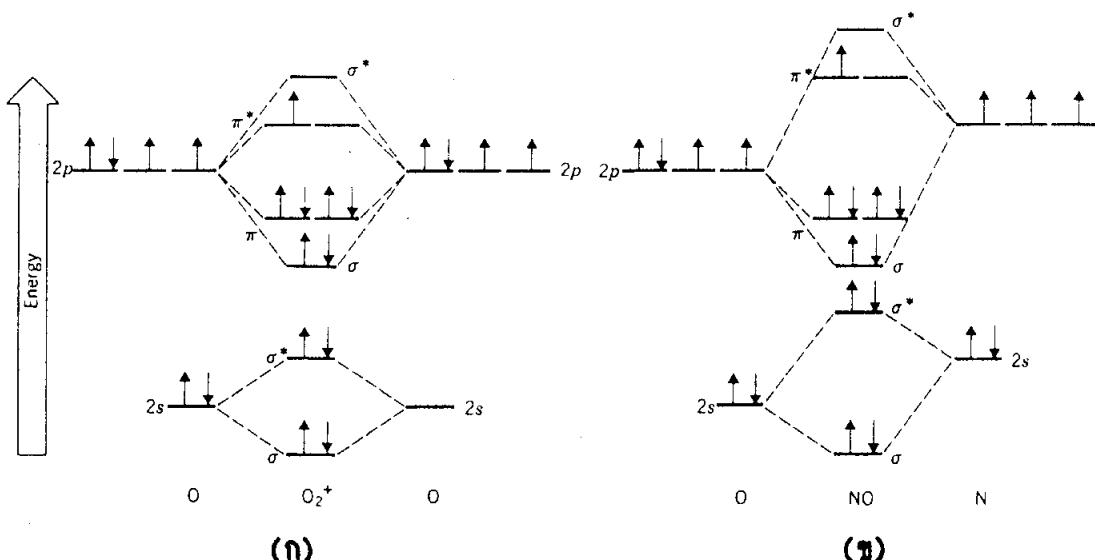
โครงสร้างของโลหะออกไซด์พิจารณาจากความสามารถของโลหะที่จะเกิดพันธะที่สูงกว่าพันธะเดียวกับออกซิเจน ชาตุในควบที่ 2 มีแนวโน้มที่จะเกิดได้ เช่น C จะเกิดเป็น CO และ  $\text{CO}_2$  ซึ่งเขียนโครงสร้างได้เป็น



สำหรับออกไซด์ของไนโตรเจนคือ  $\text{NO}$  และ  $\text{NO}_2$  จะมีอิเล็กตรอนเดี่ยวทั้งคู่ จึงไม่สามารถทำให้เป็นไปตามกฎของออกเตตได้ โครงสร้างของ  $\text{NO}$  เกิดเรโซแนนซ์ได้ดังนี้



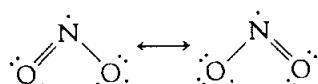
ทฤษฎีโมเลกุลาร์ ออร์บิ托ล อธิบายรูปร่างของโมเลกุลได้ดีกว่า สามารถนำไปเทียบกับ  $\text{O}_2^+$  ได้  $\text{NO}$  และ  $\text{O}_2^+$  ซึ่งเป็นไอโซอิเล็กโตรนิกกัน (มีจำนวนอิเล็กตรอนเท่ากัน) ระดับพลังงานของ  $\text{O}_2^+$  ซึ่งเกิดจากการดึง 1 อิเล็กตรอนใน antibonding ออกไปจาก  $\text{O}_2$  จะเป็นดังรูปที่ 3.23 ก. และตรงกันกับภาพพลังงานของ  $\text{NO}$  ดังรูปที่ 3.23 ข.



รูปที่ 3.23 แผนภาพระดับพลังงานของโมเลกุลาร์ออร์บิ托ลของ  $\text{O}_2^+$

และ  $\text{NO}$  (g)  $\text{O}_2^+$  (h)  $\text{NO}$

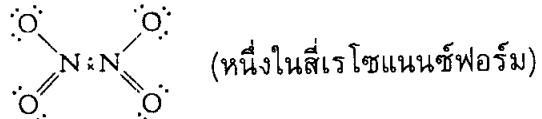
โมเลกุลของ  $\text{NO}_2$  ก็มีโครงสร้างที่น่าสนใจสามารถเกิดเรโซแนนซ์และไม่เป็นไปตามกฎของออกเตตดังนี้



ในแต่ละโครงสร้างจะมีอิเล็กตรอนเดี่ยวอยู่ที่อะตอมของ N และ NO<sub>2</sub> จะเกิดไคเมอไรซันในสมดุลดังนี้



N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (dinitrogen tetroxide) มีโครงสร้างเป็น



ใน N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> อิเล็กตรอนเดี่ยวของสองโมเลกุลของ NO<sub>2</sub> จะเข้าคู่กัน เกิดพันธะโคเวเลนต์ ระหว่างอะตอมของไนโตรเจนทั้งสอง N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> เหลวเป็นตัวออกซิไดซ์ที่มีประสิทธิภาพสูง เคยใช้เป็นออกซิแดนท์ในเชื้อเพลิงเหลวของจรวด

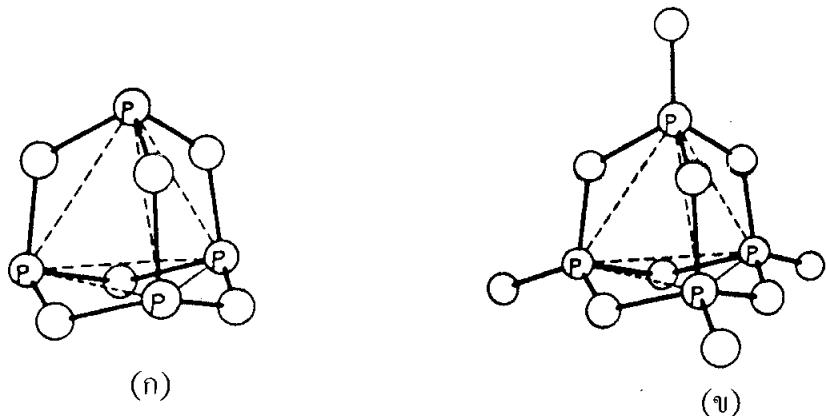
ในคาบที่ 3 แนวโน้มที่จะเกิดพันธะที่สูงกว่าพันธะเดี่ยวจะลดลงแต่ก็ยังเกิดได้ใน S เช่น SO<sub>2</sub> และ SO<sub>3</sub> ซึ่งเขียนโครงสร้างเรโซแนนซ์ได้ 2 และ 3 โครงสร้างตามลำดับ เช่น



สำหรับฟอสฟอรัสแนวโน้มยังน้อยลง เมื่อทำปฏิกิริยากับออกซิเจนจะได้ออกไซด์ 2 ชนิดขึ้นอยู่กับสภาพในการเกิดปฏิกิริยา



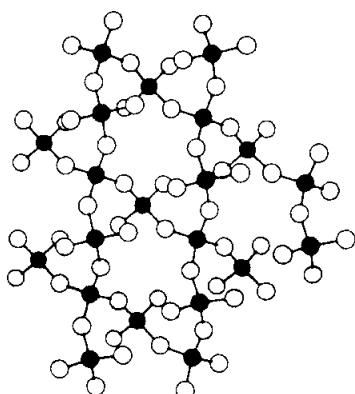
โครงสร้างของออกไซด์ทั้งสองนี้จะสัมพันธ์กับโครงสร้างของ P<sub>4</sub> (รูปที่ 3.15) ซึ่งเป็นเตตราэดرون ดังรูปที่ 3.24 (ก) และ 3.24 (ข)



รูปที่ 3.24 ออกไซด์ของฟอสฟอรัส (ก)  $P_4O_6$  (ข)  $P_4O_{10}$

ในรูปที่ 3.24 (ก) แสดงโครงสร้างของ  $P_4O_6$  ซึ่งมีอะตอมของ O อยู่ที่ขอบด้านทั้ง 6 ของรูปเตตราระฮีดรอนที่เกิดจาก  $P_4$  ส่วนในโมเลกุลของ  $P_4O_{10}$  ในรูปที่ 3.24 (ข) มีออกซิเจนไปเพิ่มอยู่ที่มุมทั้ง 4 ของรูปเตตราระฮีดรอน

ชาตุชิลิคอนในหมู่ IV A มีออกไซด์เพียงชนิดเดียวคือ  $SiO_2$  แม้ว่าจะมีสูตรเอมไพริกแล้ว  $CO_2$  แต่โครงสร้างต่างกันมาก โดยชิลิคอนไม่สามารถเกิดพหุพันระหว่าง  $Si - O$  ได้เลย ในความที่และรูปอื่น ๆ ของ  $SiO_2$  (เช่นทราย) Si แต่ละอะตอมจะถูกล้อมรอบด้วยออกซิเจน 4 อะตอมเป็นรูปเตตราระฮีดรอน โดยออกซิเจนแต่ละอะตอมจะไปจับกับ Si ดังรูปที่ 3.25 ซึ่งดูซับซ้อนและเป็นโครงสร้างแบบตามข่ายสามมิติ



รูปที่ 3.25 โครงสร้างของกาอทซ์ (รูปกลมคำว่าคือชิลิคอน  
รูปกลมขาวคือออกซิเจน)

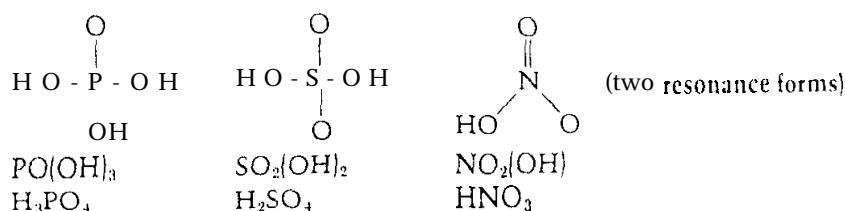
### 3.18 กรดออกไซและอิออนลบออกไซอ่อนย่างง่าย

กรดออกไซและอิออนลบของกรดออกไซอาจแบ่งได้เป็น 2 พวก คือ กรดไมโนเมอริก และอิออนลบอ่อนย่างง่ายที่มีโลหะอยู่ 1 อะตอม ดังตารางที่ 3.13 กับกรดโพลีเมอริกและอิออนลบเชิงซ้อน ซึ่งมีโลหะอยู่มากกว่า 1 อะตอม

ตารางที่ 3.13 กรดออกไซและอิออนลบออกไซของโลหะ

Group IIIA	$H_3BO_3$ (no simple borates)			
Group IVA	$H_2CO_3$ ( $CO_3^{2-}$ )	$H_4SiO_4^{\prime\prime}$ ( $SiO_4^{4-}$ )	$H_4GeO_4^{\prime\prime}$ ( $GeO_4^{4-}$ )	
Group VA	$HNO_2$ ( $NO_2^-$ ) $HNO_3$ ( $NO_3^-$ )	$H_3PO_3$ ( $HPO_3^{2-}$ ) $H_3PO_4$ ( $PO_4^{3-}$ )	$H_3AsO_4$ ( $AsO_4^{3-}$ )	
Group VIA		$H_2SO_3$ ( $SO_3^{2-}$ ) $H_2SO_4$ ( $SO_4^{2-}$ )	$H_2SeO_3$ ( $SeO_3^{2-}$ ) $H_2SeO_4$ ( $SeO_4^{2-}$ )	$H_2TeO_3^{\prime\prime}$ ( $TeO_3^{2-}$ ) $Te(OH)_6$ ( $TeO(OH)_5^-$ )
Group VIIA	HOF	$HOCl$ ( $OCI^-$ ) $HClO_2$ ( $ClO_2^-$ ) $HClO_3$ ( $ClO_3^-$ ) $HClO_4$ ( $ClO_4^-$ )	$HOBr$ ( $OBr^-$ ) $HBrO_2$ ( $BrO_2^-$ ) $HBrO_3$ ( $BrO_3^-$ ) $HBrO_4$ ( $BrO_4^-$ )	$HOI$ ( $OI^-$ ) $HIO_3$ ( $IO_3^-$ ) $H_3JO_6$ ( $H_2IO_6^{3-}$ ) $HIO_4$ ( $IO_4^-$ )

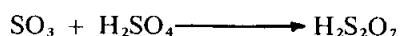
โดยทั่วไปกรดออกไซประกอบด้วยโลหะ 1 อะตอม เกิดพันธะกับหมุ่ไฮดรอกซิล ( $OH^-$ ) 1 หมุ่ หรือมากกว่า และบางทีก็มีออกซิเจนซึ่งไม่ได้สร้างพันธะกับไฮดรอกซิล เนื่องจากมีสูตรทั่วไปเป็น  $XO_n(OH)_n$  ดังตัวอย่างเช่น



รูปทรงเรขาคณิตของกรดโมโนเมอริกและอ่อนลบจะคล้ายกับออกไซด์อย่างง่ายสามารถทำนายได้โดยใช้กฎปฏิการผลักกันของคู่อิเล็กต clue

สำหรับการเตรียมกรดเหล่านี้ไม่มีวิธีใดที่จะเตรียมได้ก็ว่างวางไว้ทั้งหมด อาจจะเตรียมได้โดยนำออกไซด์ของโลหะไปทำปฏิกิริยากับน้ำ และเมื่อทำให้เป็นกลางก็จะได้อ่อนลบออกโซ เช่นเมื่อนำ  $\text{SO}_2$  และ  $\text{SO}_3$  ละลายน้ำก็จะได้กรด  $\text{H}_2\text{SO}_3$  และ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ตามลำดับ

ปฏิกิริยาที่มีความสำคัญมากในวงการอุตสาหกรรมทุกวันนี้คือการเตรียม  $\text{H}_2\text{SO}_4$  จาก  $\text{SO}_3$  โดยนำกำมะถันมาเผาจะได้  $\text{SO}_2$  และออกซิไดซ์โดยมีcacit ก็จะได้  $\text{SO}_3$  ซึ่ง  $\text{SO}_3$  ที่บริสุทธิ์จะละลายน้ำช้ามาก จึงต้องนำไปละลายใน  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ให้ได้เป็น  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  เสียก่อนดังนี้

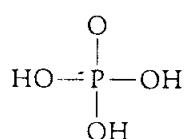


แล้วจึงเติมน้ำลงไปก็จะได้  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ดังสมการ

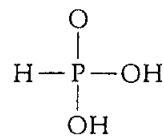


กรด  $\text{H}_2\text{SO}_4$  มีการผลิตปีละประมาณ 30 ล้านตันซึ่งส่วนใหญ่นำไปใช้ผลิตกรดฟอสฟอริกและปุ๋ยฟอสเฟต

ในการนีของฟอสฟอรัสปฏิกิริยาไฮโดรคลิซิลของ  $\text{P}_4\text{O}_6$  และ  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  จะได้  $\text{H}_3\text{PO}_3$  และ  $\text{H}_3\text{PO}_4$  สำหรับกรด 2 ชนิดนี้ เนพาะ  $\text{H}_3\text{PO}_4$  เท่านั้นที่สามารถแตกตัวให้ proton ( $\text{H}^+$ ) ได้หมดถึง 3 โปรตอน เมื่อทำให้สะเทินกับเบสได้เกลือที่มีอ่อน  $\text{PO}_4^{3-}$  ส่วน  $\text{H}_3\text{PO}_3$  เมื่อทำให้สะเทินกับเบสจะได้เกลือที่มี  $\text{HPO}_3^{2-}$  การที่กรด 2 ชนิดนี้เกิดปฏิกิริยาแตกต่างกันพราะจะอธิบายได้จากโครงสร้าง ดังนี้



กรดฟอสฟอริก



กรดฟอสฟอรัส



จะเห็นได้ว่าในกรณีของการฟอกฟอร์สจะมี H<sup>+</sup> อะตอม ที่ต่ออยู่กับ P โดยตรงซึ่ง H<sup>+</sup> อะตอมนี้ไม่สามารถจะหลุดออกไประเป็น H<sup>+</sup> ได้ ดังนั้น H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> จึงเป็นเพียงกรดไดโพรติก กรดฟอสฟอริกก็เป็นอีกชนิดหนึ่งที่มีความสำคัญมากในทางอุตสาหกรรมเคมี นอกจากจะเตรียมโดยละลาย P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> ในน้ำดังกล่าวแล้วยังเตรียมได้จากปฏิกิริยาของหินฟอสเฟตซึ่งประกอบด้วย Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> กับกรดซัลฟูริกเข้มข้น ดังสมการ

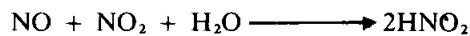


กรดฟอสฟอริกใช้ในการทำดีเทอร์เจนท์ ปุ๋ย เครื่องสำอางค์และเครื่องดื่มที่ไม่มีอัลกอฮอล์

กรดออกโซและอิออนลบของมันอาจจะเตรียมได้โดยปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน เช่น เมื่อใช้ NO<sub>2</sub> ทำปฏิกิริยากับน้ำ



ปฏิกิริยาคล้ายคลึงกันอาจจะใช้ NO และ NO<sub>2</sub> ที่มีจำนวนโมลเท่ากันละลายน้ำ



NO และ NO<sub>2</sub> เมื่อคิดรวมกันจะได้เป็น N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ซึ่งเป็นแอนไฮไดรด์ของ HNO<sub>2</sub> และตามความจริงแล้วเมื่อนำของผสมระหว่าง NO และ NO<sub>2</sub> ที่มีจำนวนโมลเท่ากันไปทำให้ควบแน่นเป็นของเหลว หรือเย็นจัดจนเป็นของแข็งก็จะได้โมเลกุล N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เกิดขึ้น เกลือในไตรติกสามารถเตรียมได้จากของผสม NO / NO<sub>2</sub> โดยให้ทำปฏิกิริยากับเบส



กรดออกโซและอิออนลบอื่น ๆ ซึ่งเตรียมได้โดยปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันคือพากที่มีอะตอมของไฮเจนอยู่ (ยกเว้นฟลูออรีน) เช่น เมื่อนำไปทำปฏิกิริยากับน้ำจะเกิดปฏิกิริยาดังนี้



ถ้าไฮโลเจนเป็นคลอรีนก็จะได้กรดไฮโปคลอรัส HOCl และไฮโดรคลอริก ถ้าเป็นไบร์มีจะได้ HOBr และ HBr เป็นต้น ถ้ามีเบสอยู่ด้วย กรดที่เกิดขึ้นจะถูกสะเทินได้อิออนลบ

## ออกโซซ เช่นในกรณีของคลอรีน



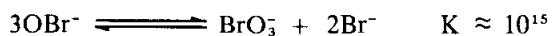
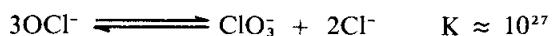
เขียนเป็นสมการทั่วไป



ไฮโปเอไล์ติอ่อน ( $\text{OCl}^-$ ,  $\text{OBr}^-$ ,  $\text{OI}^-$ ) มีแนวโน้มที่จะเกิด disproportionate เป็นเชลต ( $\text{XO}_3^-$ ) และไฮไลด์ ( $\text{X}^-$ ) ดังนี้



ค่าคงที่ของสมดุลสำหรับปฏิกิริยาของไฮโลเจนแต่ละชนิดเป็นดังนี้

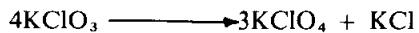


ค่า  $K$  ที่มากแสดงให้เห็นว่าอิオン  $\text{OX}^-$  ทั้งหมดจะเปลี่ยนเป็นอิออน  $\text{XO}_3^-$  ได้ค่อนข้างสมบูรณ์ สารละลายไฮโปคลอไรต์จะอยู่ได้เมื่ออญูในที่ยืน แม้ว่าเมื่อทำให้ร้อนจะเปลี่ยนเป็น  $\text{ClO}_3^-$  ก็ตาม เนื่องจากสารละลายของ  $\text{OCl}^-$  ที่ยืนอยู่ตัวได้ ของเหลวที่ใช้ในการฟอกขาวสีจึงประกอบด้วย 5% ของ  $\text{NaOCl}$  ส่วนอิออนไฮโปบรอยต์จะเปลี่ยนเป็น  $\text{BrO}_3^-$  ได้อย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิห้อง ในขณะที่  $\text{OI}^-$  จะทำปฏิกิริยาต่อไปทันทีที่ละลาย  $\text{I}_2$  ในเบส จนไม่อ้าสังเกต  $\text{OI}^-$  ได้ จะเห็นได้ว่า เสถียรภาพของ  $\text{OCl}^-$  อธิบายด้วยจลนศาสตร์ได้ดีกว่าเทอร์โม-ไนโ丹มิกส์ ถ้าอิออน  $\text{OX}^-$  ทั้งหมดเกิดการเปลี่ยนแปลงได้รวดเร็วเหมือน  $\text{OI}^-$  และปฏิกิริยาของชาดุไฮโลเจนกับเบสก็จะได้แต่  $\text{XO}_3^-$  เท่านั้น

ยังมีปฏิกิริยาอย่างอื่นที่ให้ผลเป็นอิออนลบออกโซได้แม้ในสภาพที่เป็นของแข็ง เมื่อเผา เช่น การเผาในเตรตอย่างแรงจะทำให้สลายให้  $\text{O}_2$  และได้ในไตรต



หรือคล้ายๆ กับ เมื่อเผา  $\text{KClO}_3$  ที่อุณหภูมิปานกลางโดยไม่มีcacelisic จะเกิด disproportionate ได้เปอร์คลอเรต



(ถ้ามีคตตะลิสต์และเพาท์อุณหภูมิสูงจะได้ KCl และ O<sub>2</sub>)



ดังได้เดยกล่าวมาแล้วว่ามีกรดบางชนิดไม่อาจอยู่ได้ในสภาพบริสุทธิ์ จะอยู่ได้เฉพาะในสภาพสารละลายเท่านั้น เช่น HNO<sub>3</sub> และ HClO<sub>3</sub> กรดเหล่านี้เตรียมได้โดยเติมกรดแก่ เช่น HCl หรือ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ลงในเกลือของกรดอ่อน เช่น HNO<sub>2</sub> เตรียมได้โดยทำเกลือในไตรต์ที่เป็นกรด



การเกิด HNO<sub>2</sub> โดยปฏิกิริยานี้ทำให้กรงกันว่าการใช้ในไตรต์ทำให้อาหารจำพวกเนื้อมีสีแดง เช่น ทำไส้กรอกแดง จะทำให้เป็นมะเร็งได้ง่าย เพราะ HNO<sub>2</sub> ทำปฏิกิริยากับสารอินทรีย์ที่ซื้อ เอเม็น ได้เป็นไนโตรโซเอเม็น (nitrosoamine) ซึ่งได้มีการพิสูจน์แล้วว่าเป็นตัวกระตุ้นให้เกิดสาร carcinogen (Carcinogen) ที่ทำให้เป็นมะเร็ง เมื่อเรารับประทานอาหารจำพวกเนื้อที่มีในไตรต์เข้าไปในตัวจะถูกกรดเกลือในกระเพาะเปลี่ยนเป็น HNO<sub>2</sub> และเนื่องจากโปรตีนจากเนื้อมีเอเม็นอยู่ด้วย จึงมีโอกาสที่จะเกิดไนโตรโซเอเม็นได้ในกระเพาะอาหาร กรดคลอริก (HClO<sub>3</sub>) เป็นกรดแก่ไม่สามารถเตรียมโดยวิธีเดียวกับ HNO<sub>2</sub> ได้ต้องเตรียมโดยใช้สารละลายของแม่เรียมคลอเรตทำปฏิกิริยากับสารละลายของกรดซัลฟูริก จะได้ตะกอนของ BaSO<sub>4</sub> และมี HClO<sub>3</sub> อยู่ในสารละลาย

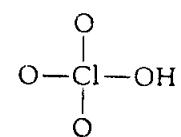
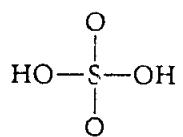
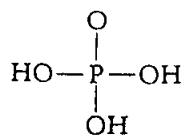
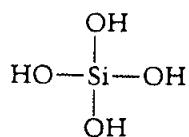


จะเห็นได้ว่าการเตรียมกรดแก่จะต้องใช้เกลือแบเรียมที่ละลายน้ำได้กว่า BaSO<sub>4</sub> ทำปฏิกิริยากับสารละลายกรดซัลฟูริก

### 3.19 กรดออกโซและอิออนลบออกโซเชิงช้อน

ด้วยอะตอมของโลหะตั้งแต่ 2 อะตอมขึ้นไปต่อชื่อมกันโดยผ่านทางสะพานออกซิเจน จะเกิดได้กับโลหะในคาบที่ 3 เป็นต้นไป โดยการนำโครงสร้างพื้นฐานที่เป็นรูปเตตระซีดرون XO<sub>4</sub> มาเชื่อมตอกันที่มุมเกิดเป็นโครงสร้างตั้งแต่ง่ายจนถึงซับซ้อน เพื่อให้เห็นความสัมพันธ์ระหว่างกรดออกโซที่เป็นเชิงช้อนกับกรดออกโซอย่างง่าย ลองพิจารณา

โครงสร้างกรดออกโซซีงเกิดจากอะโละในควบที่ 3 ใช้ค่าออกซิเดชันนัมเบอร์สูงสุดดังนี้



กรดออกซิลิก  
(ไม่เสียร)

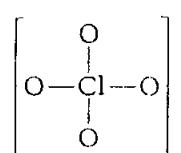
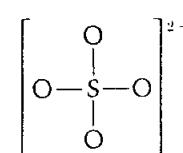
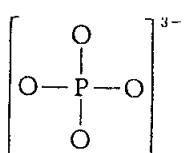
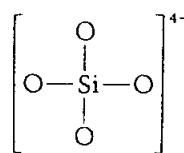
กรดออกไซ-

กรดออกซิฟูริก

กรดออกซิ-

เปอร์คลอริก

เนื่องจากอะตอมของไฮโดรเจนใน  $-\text{OH}$  มีสมบัติเป็นกรด เมื่อเกิดปฏิกิริยากับเบส  $\text{H}$  จะถูกดึงออกไปได้อ่อนลงดังนี้



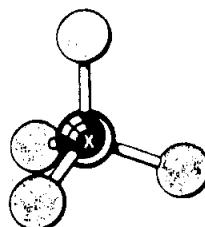
ออกซิลิกेट

ออกไซฟอสเฟต

ฟัลเฟต

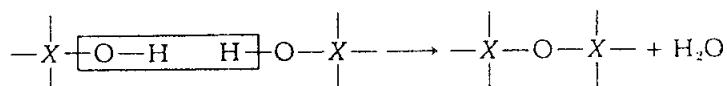
เปอร์คลอเรต

ในอ่อนลงเหล่านี้อะตอมกลางจะถูกกล้อมรอบด้วยอิเล็กตรอน 4 คู่ (ในพันธะ  $\text{X}-\text{O}$ ) จึงมีโครงสร้างเป็นรูปเตตราэดรอยอน ดังรูปที่ 3.26



รูปที่ 3.26 อ่อนลง “ออกซิ”  $\text{Xo}_4^-$  มีโครงสร้างเป็นเตตราэดรอยอน

กรดออกโซและอ่อนลงของออกโซซีงซึ่งข้อนเกิดจากการนำโครงสร้างที่เป็นเตตราэดรอยอนมาเชื่อมต่อกัน โดยนำเอาส่วนที่เป็น  $-\text{OH}$  ต่อกันแล้วดึงเอาโมเลกุลของน้ำออกซีงแสดงเป็นลักษณะทั่ว ๆ ไปได้ดังนี้



ได้สารเชิงซ้อนซึ่งมีสะพานออกซิเจนเป็นตัวเชื่อมเกิดขึ้น

การเชื่อมต่อกันด้วยสะพานออกซิเจนจะเป็นไปได้มากน้อยเพียงใดขึ้นอยู่กับจำนวน  $-OH$  ในกรดโมโนเมอริก เช่น ถ้าอะtomกลางเป็น Si (มี  $-OH$  4 หมู่) จะเกิดสะพานออกซิเจนได้สูงสุดถึง 4 ส่วน P, S และ Cl จะเกิดได้ 3, 2 และ 1 ตามลำดับ

เมื่อน้ำ 1 โมเลกุลถูกตีงอกออกจากกรด 2 โมเลกุล จะได้สารที่มีสูตรเป็น  $H_xX_2O_7$  เกิดขึ้น ดังตารางที่ 3.14 เรียก กรดที่ได้นี้ว่ากรดไฟโว (pyro) ซึ่งเมื่อทำให้เป็นกลางจะได้อ่อนลับออกไซด์

ตารางที่ 3.14 กรด “ไฟโว” และอ่อนลับออกไซด์

Silicon	Phosphorus	Sulfur	Chlorine
$\begin{array}{c} OH & OH \\   &   \\ HO-Si-O-Si-OH \\   &   \\ OH & OH \\ \text{pyrosilicic acid} \\ H_6Si_2O_7 \end{array}$	$\begin{array}{c} O & O \\    &    \\ HO-P-O-P-OH \\   &   \\ OH & OH \\ \text{pyrophosphoric acid} \\ H_4P_2O_7 \end{array}$	$\begin{array}{c} O & O \\    &    \\ HO-S-O-S-OH \\   &   \\ O & O \\ \text{pyrosulfuric acid} \\ H_2S_2O_7 \end{array}$	$\begin{array}{c} O & O \\    &    \\ O-Cl-O-Cl-O \\   &   \\ O & O \\ \text{chlorine heptoxide} \\ Cl_2O_7 \\ (H_6Cl_2O_7) \end{array}$
$\left[ \begin{array}{c} O & O \\    &    \\ O-Si-O-Si-O \\   &   \\ O & O \\ \text{pyrosilicate} \\ Si_2O_7^{6-} \end{array} \right]^{6-}$	$\left[ \begin{array}{c} O & O \\    &    \\ O-P-O-P-O \\   &   \\ O & O \\ \text{pyrophosphate} \\ P_2O_7^{4-} \end{array} \right]^{4-}$	$\left[ \begin{array}{c} O & O \\    &    \\ O-S-O-S-O \\   &   \\ O & O \\ \text{pyrosulfate} \\ S_2O_7^{2-} \end{array} \right]^{2-}$	

ในตารางนี้ได้รวมเอาออกไซด์  $Cl_2O_7$ , ซึ่งมีโครงสร้างเหมือนอ่อนลับไฟโว (รูปที่ 3.27) เข้าไว้ด้วย ความจริงแล้ว  $Cl_2O_7$  เตรียมได้โดยใช้  $HClO_4$  ทำปฏิกิริยากับสารที่เป็นตัวดูดนำอย่างแรง เช่น  $P_4O_{10}$  ดังนั้น  $Cl_2O_7$  จึงเป็นแอนไฮไดรต์ของกรด  $HClO_4$ .

คำว่า “ไฟโว” (pyro) หมายถึง มีการขัดโมเลกุลของนำออกไประดับ 2 โมเลกุล โดยการเผา เช่น อ่อนลับไฟโวซัลเฟต ได้จากการเผาเกลือ  $KHSO_4$  ดังนี้

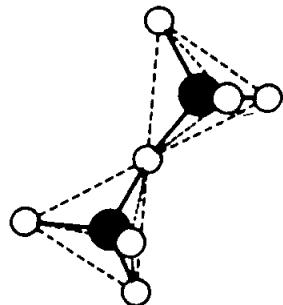


ส่วนกรด  $H_2S_2O_7$  ได้จากการละลาย  $SO_3$  ในกรด  $H_2SO_4$  เข้มข้นดังที่ได้เคยกล่าวมาแล้ว

กรด “ไฟฟ์โพรอฟฟ์ฟอร์ิก” ได้จากการเผา  $H_3PO_4$  ดังสมการ



ในขณะที่อ่อนไฟฟ์ซิลิกะจะมีอยู่ในสินแร่บางชนิดเท่านั้น เช่น แร่ thortveitite ( $Sc_2Si_2O_7$ ) ส่วนกรด  $H_2Si_2O_7$  ไม่สามารถเตรียมได้

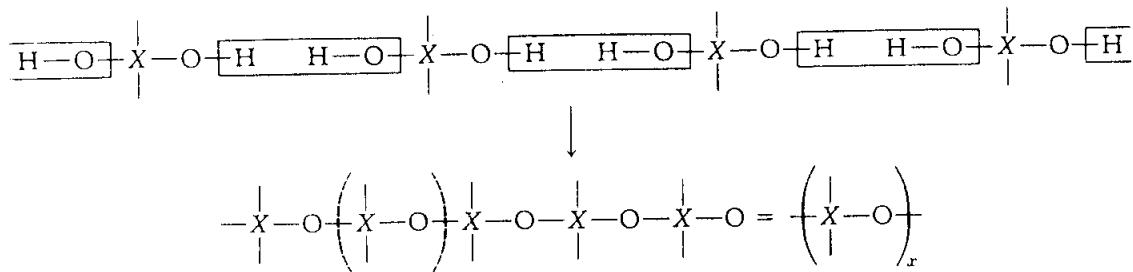


รูปที่ 3.27 โครงสร้างของอ่อนลับ “ไฟฟ์”  $X_2O_7^-$  (รูปกลมดำ = X)

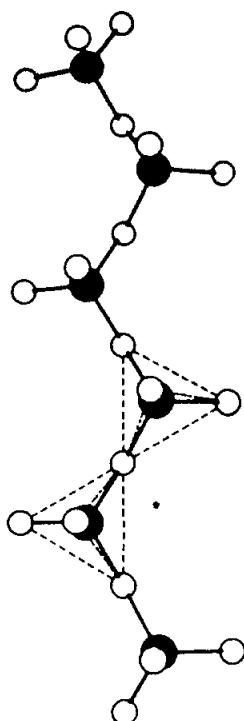
การกำจัดโมเลกุลของน้ำออกไปจากการเพื่อให้เกิดเป็นสารเชิงช้อน จะมีความยากง่ายต่างกัน สำหรับอะโลหะในคาบที่ 3 จาก Cl ไปถึง Si จะค่อย ๆ ง่ายขึ้น การเตรียม  $Cl_2O$  จาก  $HClO_4$  จะต้องใช้สารดูดนำที่แรงมาก เมื่อเลื่อนมาทางซ้ายจะค่อย ๆ ง่ายขึ้นจนถึง Si เพียงทำสารละลายซิลิกะให้เป็นกรดก็จะได้ตะกอนของซิลิกาที่มีโมเลกุลของน้ำอยู่ด้วย  $[SiO_2(H_2O)_x]$  เกิดขึ้น การกำจัดโมเลกุลของน้ำออกเพื่อให้ได้กรดออกโซและอ่อนลับเชิงช้อนนั้น ถ้าเติมน้ำลงไปปฏิกิริยาจะย้อนกลับได้เป็นสารเดิม ยกเว้นในกรณีของซิลิคอน ตัวอย่างเช่น กรดไฟฟ์ซัลฟูริก เมื่อเติมน้ำจะได้กรดซัลฟูริกกลับคืนมา



กรด “ไฟฟ์” ที่เป็นไดเมอร์ทั้งหมด ที่กล่าวมาแล้วหากเว้นคลอริน ยังมีหมู่  $-OH$  เหลืออยู่พอที่จะกำจัดโมเลกุลของน้ำออกไปได้อีก ทำให้เกิดกรดและอ่อนลับ “เมตา” (meta) ซึ่งมีอักษรเจน เป็นส่วนของเชื่อมตอกันเป็นสายโซ่มีหน่วยอยู่ตัวๆ กันไป ดังนี้

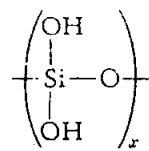


อิオนหักเหลี่ยมที่ได้จากการล้วนแต่ประกอบด้วย  $\text{XO}_4^-$  ซึ่งเป็นเตตราไฮเดรตันเชื่อมต่อ กันทึ่ม มีสูตรเคมีพิริกัล  $\text{XO}_4^{3-}$  โครงสร้างทั่ว ๆ ไป แสดงไว้ในรูปที่ 3.28

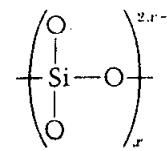


รูปที่ 3.28 โครงสร้างที่เป็นเส้นอย่างจ่ายของ  $(\text{XO}_4^-)_x$  ที่เกิดจาก  $\text{XO}_4^-$  เตตราไฮเดรตันเชื่อมต่อกัน 2 หมุน (รูปก้อนคำ = X)

สำหรับธาตุซิลิคอน ยังไม่พบกรดอิสระของธาตุนี้ พบรดีอิโอนเมตาซิลิเกต  $\text{SiO}_4^{4-}$  ในสินแร่หลายชนิด เช่น spodumene,  $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$  ซึ่งเป็นแร่สำคัญของ Li มีลักษณะคล้ายเส้นใย

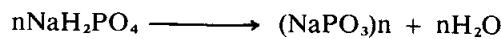


metasilicic acid  
(ไม่เคลยพในสภาพอิสระ)

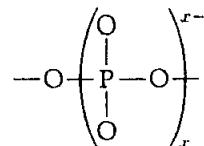


metasilicate ion

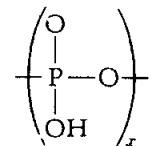
ในกรณีของฟอสฟอรัสก็จะเกิดได้คล้าย ๆ กัน เช่นเมื่อเผา  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  จะทำให้สูญเสียโมเลกุลของน้ำได้  $(\text{NaPO}_3)_n$



มีอ่อนลับที่เป็นเส้นต่อกันอีก

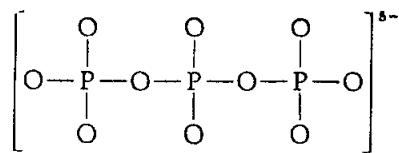


ซึ่งสามารถพิจารณาได้ว่ามาจากกรดเมตาฟอสฟอริก



ให้สังเกตว่ากรดฟอสฟอริกมีหมู่  $-\text{OH}$  ที่ยังไม่ได้ใช้เป็นสะพานชื่อມต่อเหลืออยู่ 1 หมู่ ในขณะที่กรดเมตาซิลิสิกเหลือ 2 หมู่ ดังนั้นอ่อนแມตาฟอสเฟตจึงจะมีประจุ  $-1$  ในขณะที่  $\text{SiO}_3$  มีประจุ  $-2$

เมตาฟอสเฟตที่เป็นส่วนประกอบในผงซักฟอกหลายชนิดคือ โซเดียมไตรโพลีฟอสเฟต  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  ซึ่งมีอ่อน

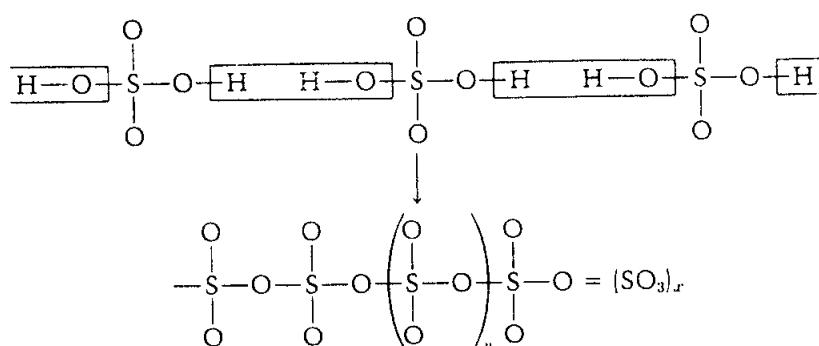


อิออนชนิดนี้มีผลดีหลายประการ เช่น รวมกับอิออนของเหล็กและแมงกานีสซึ่งเป็นตัวทำให้ผ้าเปื้อน เกิดเป็นสารประกอบเชิงช้อน ละลายนำหลุดออกไประดับยังทำให้สิ่งสกปรกที่ติดผ้าหลุดออกจากมาخلفลอยอยู่ในน้ำ ล้างออกไประดับยัง

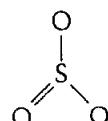
สำหรับดีเทอร์เจนเหลวจะใช้โซเดียมหรือโพแทสเซียมไฟฟอฟอสเฟต ( $P_2O_7^{4-}$ ) เพราะจะถูกไฮโดรไลส์เป็น  $PO_4^{3-}$  ได้ช้ากว่า  $P_3O_{10}^{4-}$

แต่ฟอฟอสเฟตในผงซักฟอกก็มีผลเสียต่อสิ่งแวดล้อม เช่นสะสมอยู่ในน้ำทำให้สาหร่ายเจริญมากขึ้นป่ากรดเร็วจนปลานและสัตว์มีชีวิตในน้ำกินไม่ทัน เมื่อสาหร่ายตายจะเน่าทำให้น้ำเสียเป็นอันตรายแก่ปลาและสัตว์น้ำอื่น ๆ ได้

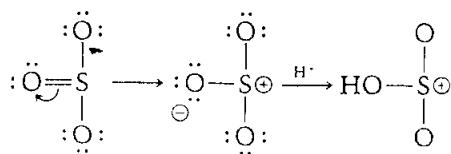
จากที่กล่าวมาแล้วในตอนต้นจะเห็นว่า การกำจัดโมเลกุลของน้ำออกจากโมเลกุลของ  $HClO_4$  คู่หนึ่งจะได้ออกไซด์  $Cl_2O$ , และโดยวิธีเดียวกันนี้เมื่อดึงน้ำออกจาก  $H_2SO_4$  ก็จะได้ออนุกรม  $SO_3$  ที่ตอกันเป็นสายโซ่ ดังนี้



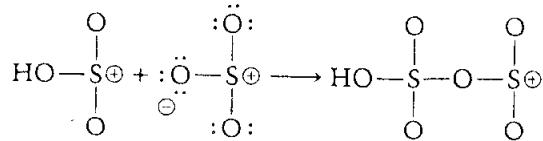
เราเคยพูดถึงโมเลกุลของ  $SO_3$  ซึ่งเขียนในรูปเรโซแนนซ์ได้เป็น



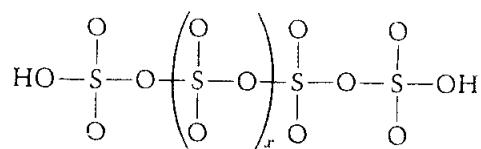
เมื่อมีอยู่เพียงเล็กน้อย  $SO_3$  จะจับกันเป็นโพลีเมอร์ที่มีลักษณะเป็นเส้นใยที่แข็ง เราสามารถพิจารณาได้ว่า  $H^+$  จาก  $H_2O$  เข้ารวมกับ  $O^-$  ในโมเลกุลของ  $SO_3$



แล้วผลที่ได้ก็รวมกับ  $\text{SO}_3$  ต่อไปดังนี้

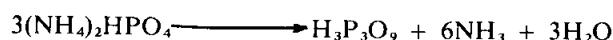


การรวมกันนี้จะเกิดต่อไปจนกระทั่งประจุบวกที่ S ถูกสะสมโดย  $\text{OH}^-$  ที่เหลือจาก การสูญเสีย  $\text{H}^+$  ของ  $\text{H}_2\text{O}$  จึงหยุด

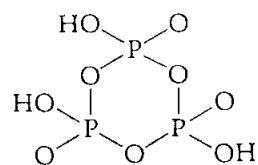


ถ้าสายโซ่ยาวมากเวลาเขียนอาจไม่พริกัด ก็ยังคงใช้  $\text{SO}_3$  ได้ เพราะ  $\text{H}^+$  และ  $\text{OH}^-$  ไม่ใช่ส่วนที่สำคัญของโมเลกุล

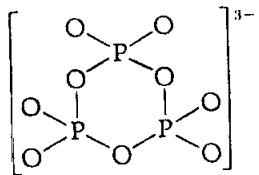
บังมีการเชื่อมต่อกันที่ให้ผลเปลกออกไบอิก คือ แทนที่จะได้โครงสร้างเป็นสายโซ่ กลับได้เป็นวงแทน เช่น เมื่อเผา  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$



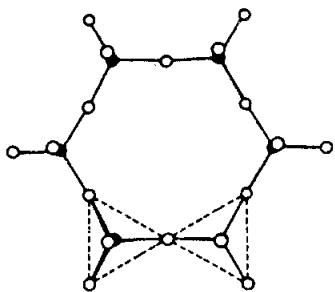
ซึ่ง  $\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_9$  คือ กรดไฮโคลไตรเมตาฟอสฟอริก มีโครงสร้างเป็นวงดังนี้



$\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_9$  เป็นกรดไฮโพรติก เมื่อเกิดเกลือเช่น  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$  ก็จะมีอ่อนไหวโคลไตรเมตาฟอสเฟต มีลักษณะเป็นวงเช่นกัน

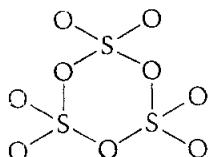


อิออนลบของ Si ที่เป็นโพลีเมอร์ก็มีโครงสร้างที่เป็นวงได้เช่นเดียวกัน เช่น อิออน  $\text{Si}_6\text{O}_{15}^{3-}$  ที่อยู่ในสินแร่ beryl  $[\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})]$  มีโครงสร้างดังรูปที่ 3.29 ซึ่งประกอบด้วย  $\text{SiO}_4$  ที่เป็นรูปเตトラหีดرونใช้มุน 2 มุน ต่อกันเป็นวงมีสูตร เออมไพริกัลเป็น  $\text{SiO}_4^{4-}$  beryl เป็นแหล่งเรื่องสำคัญของเบรลเลียมที่มีสีเขียวและประกายส่องมรกต (emerald)



รูปที่ 3.29 โครงสร้างที่เป็นวงของอิออนลบ  $\text{Si}_6\text{O}_{15}^{3-}$  (รูปกลมคำว่า Si)

ซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ ( $\text{SO}_3$ ) ที่เป็นของแข็งก็มีโครงสร้างเป็นวงประกอบด้วย  $\text{SO}_3$  3 โมเลกุลมาต่อกันดังนี้

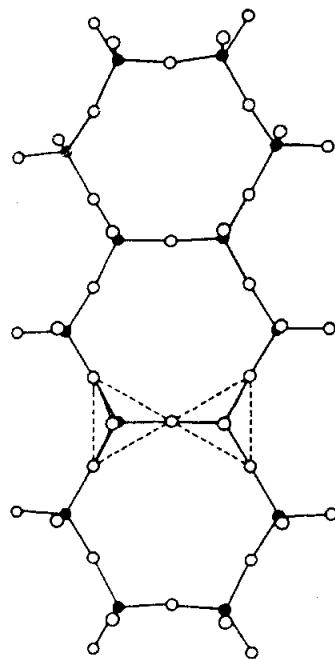


ซึ่งมีลักษณะคล้าย ๆ อิออน  $\text{P}_3\text{O}_6^{3-}$

การใช้มุนของเตตราหีดرونมากกว่า 2 มุน เช่นมต่อกันเกิดเป็นสะพานออกซิเจน 3 หรือ 4 ตำแหน่ง จะทำให้โครงสร้าง слับซับซ้อนยิ่งขึ้น อย่างเช่นในกรณีของ  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  ซึ่งจะใช้ O ที่มุน 3 มุน ของเตตราหีดرونเชื่อมต่อกันดังรูปที่ 3.24 ที่กล่าวมาแล้วโครงสร้างของ  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  จะคล้ายกับ  $\text{H}_3\text{PO}_4$  โดยถ้า拿  $\text{H}_3\text{PO}_4$  มา 4 โมเลกุลแล้วเอา去 6 โมเลกุลออก

ไปจาก  $-OH$  ทั้ง 12 หมู่จะเกิดการเชื่อมต่อกันด้วยมุนของเตตราซิเดรอน 3 มุนได้ดังรูปที่ 3.24

ชิลิคอนซึ่งมีออกซิเจน 4 อะตอมเป็นสะพานเชื่อมต่อกันได้จะเกิดเป็นอิออนลบที่สลับชับช้อนที่สุด นอกจาก  $SiO_4$  จะต่อกันเป็นโซ่แควเดียวของอิออนลบ  $SiO_4^{4-}$  ดังรูปที่ 3.28 แล้ว ยังใช้มุนทั้ง 3 ของเตตราซิเดรอน  $SiO_4$  ต่อกันเป็น 2 แคว ดังรูปที่ 3.30



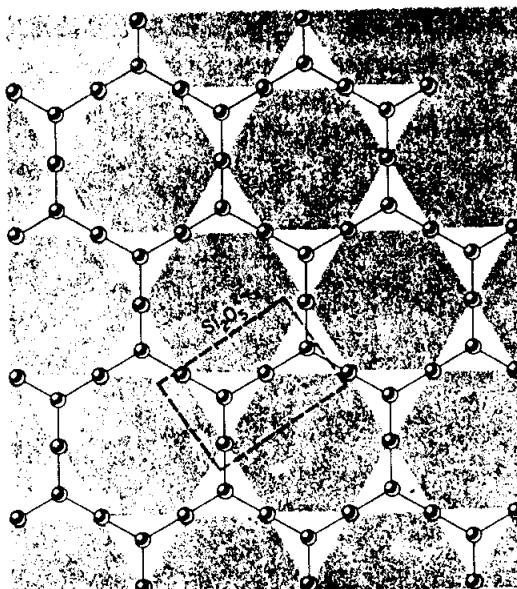
รูปที่ 3.30 ไข่สองแควที่เกิดจากแต่ละเตตราซิเดรอน  $SiO_4$  มาเข้ามต่อเข้าด้วยกัน สามมุน (รูปกลมคำว่า Si)

อะตอมของออกซิเจนที่ไม่ได้เป็นสะพานเชื่อมอะตอมอื่นจะมีประจุลบ เหมือนในชิลิเกตอิน ฯ และหน่วยที่ซ้ำ ฯ กันในสายโซ่จะเป็น  $Si_4O_{11}^4$  อิออนลบชนิดนี้พบในแอกเซบส-ตอส  $[Ca_2Mg_5(Si_4O_{11})_2(OH)_2]$  ทำให้แอกเซบสตอสมีลักษณะเป็นเส้นใย เพราะมีโซ่ของ  $(Si_4O_{11})_x$  ซึ่งค่อนข้างจะขนาดกันอยู่

แอกเซบสตอสมีประโยชน์หลายอย่าง เช่นใช้ทำผ้าเบรค ทำแผ่นรองในเตารีดไฟฟ้า

ทำม่านกันไฟ และทำฉนวนความร้อน ฯลฯ การหายใจเอาเส้นใยของแอกซ์บีสตอลเข้าไปจะทำให้เป็นมะเร็งที่ปอด และถ้ากินเข้าไปก็จะเป็นมะเร็งที่กระเพาะอาหารได้

ยังมีซิลิกेटอีกชนิดหนึ่งเกิดจาก  $\text{SiO}_4$  ที่เป็น เตตราซิลิคัตอิชามุน 3 มุนเชื่อมต่อกันในระบบ ทำให้ได้โครงสร้างเป็นแผ่นดังรูปที่ 3.31 ซึ่งมีหน่วย  $(\text{Si}_2\text{O}_5^-)_4$  ต่อ กันอยู่



รูปที่ 3.31 แผ่นซิลิกेटที่เกิดจากแต่ละเตตราซิลิคัต  $\text{SiO}_4$  มาเชื่อมต่อเข้าด้วยกันทั้งสามมุน

มีแร่หลายชนิดที่ประกอบไปด้วยแผ่น  $(\text{Si}_2\text{O}_5^-)_4$  แร่เหล่านี้จะต่างกันที่วิธีการซ้อนกันของชั้นซิลิกेटและชนิดของอิออนบวกและอิออนลบที่อยู่ในโครงสร้าง แต่โดยทั่วไปก็ล้ายคลึงกัน เช่น ทัลก์ และหินสูญซึ่งเกิดจากแผ่น  $(\text{Si}_2\text{O}_5^-)_4$  ชั้นกันอยู่โดยมีแรงดึงดูดระหว่างอิออนบวกกับอิออนลบที่อยู่คุณละชั้นน้อยที่สุด ทำให้แต่ละชั้นหลุดออกจากกันได้ง่าย รวมทั้งสองชนิดจึงมีลักษณะลื่น

แร่ที่คล้ายคลึงกันอีกชนิดหนึ่งคือ ไมกา ในแร่ชนิดนี้ทุก ๑ อะตอมที่ 4 ของ Si จะถูกแทนที่ด้วยอิออน  $\text{Al}^{3+}$  ทำให้ไมกามีสมบัติต่างจากทัลก์และหินสูญแต่ก็ยังคงมีลักษณะเป็นชั้นเช่นเดียวกัน

เมื่อ Si ใช้ออกซิเจนหัก 4 อะตอม เชื่อมโยงกันจะได้โครงสร้างเป็นรูปตาข่าย 3 มิติ มีสูตรเอมไฟร์กัลเป็น  $\text{SiO}_2$  เช่นค่าothz

จะเห็นได้ว่าออกไซด์ อิออนลบหักที่เป็นโพลีเมอร์และไม่ใช่โพลีเมอร์ของอละในคาบที่ 3 ล้วนแต่มีลักษณะโครงสร้างคล้ายคลึงกันหักสิ้น ดังแสดงไว้ในตารางที่ 3.15 ซึ่งล้วนแต่มีโครงสร้างเป็นรูปเตตระไฮดรอฟิลหรือไมก์เกิดจากการใช้เตตระไฮดรอฟิลมาเชื่อมต่อ กันทำให้ได้โครงสร้างที่สลับซับซ้อนยิ่งขึ้น

ตารางที่ 3.15 สรุปออกโซแอนอิออนของอละ

แอนอิออน	ชิลิกอน	ฟอสฟอรัส	กำมะถัน	คลอริน
อิออนลบอย่างง่าย (ไม่มี $x\text{-o-x}$ )	$\text{SiO}_4^{4-}$	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{ClO}_4^-$
อิออนลบ “ไฟโร” (มี $1x\text{-o-x}$ )	$\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	$\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$	$\text{Cl}_2\text{O}_7$
อิออนลบ “เมตา” (มี $2x\text{-o-x}$ )	$(\text{SiO}_3)^{2x-}$	$(\text{PO}_3)_x^{x-}$	$(\text{SO}_3)_x$	
แผ่น 2 มิติ (มี $3x\text{-o-x}$ )	$(\text{Si}_2\text{O}_5)_2^{2x-}$	$\text{P}_4\text{O}_{10}$		
แผ่น 3 มิติ (มี $4x\text{-o-x}$ )	$(\text{SiO}_2)_x$			

### 3.20 สารประกอบเอไอล์ดของอละ

ชาตุไฮโลเจน ( $\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$  และ  $\text{I}$ ) เกิดสารประกอบกับอละอื่นได้มากมายหลายชนิด เป็นสารประกอบเอไอล์ด ในตารางที่ 3.16 แสดงสารประกอบเอไอล์ดของอละจะเห็นได้

ตารางที่ 3.16 สารประกอบไฮโลเจนของโลหะ

หมู่ IIIA	$BX_3$ ( $X = F, Cl, Br, I$ ) $BF_4^-$			
หมู่ IV A	$CX_4$ ( $X = F, Cl, Br, I$ )	$SiF_4$ $SiF_6^{2-}$ $SiCl_4$	$GeF_4$ $GeF_6^{2-}$ $GeCl_4$	
หมู่ VA	$NX_3$ ( $X = F, Cl, Br, I$ ) $N_2F_4$	$PX_3$ ( $X = F, Cl, Br, I$ ) $PF_5$ $PCl_5$ $PBr_5$	$AsF_3$ $AsF_5$	$SbF_3$ $SbF_5$
หมู่ VIA	$OF_2$ $(O_2F_2)$ $OCl_2$ $OBBr_2$	$SF_2$ $SCl_2$ $S_2F_2$ $S_2Cl_2$ $SF_4$ $SCl_4$ $SF_6$	$SeF_4$ $SeF_6$ $SeCl_2$ $SeCl_4$ $SeBr_4$	$TeF_4$ $TeF_6$ $TeCl_4$ $TeBr_4$ $TeI_4$
หมู่ VIIA	$ICl$ $IBr$ $BrF$ $BrCl$ $ClF$	$ClF_3$ $BrF_3$ $ICl_3$ $IF_3$	$ClF_5$ $BrF_5$ $IF_5$	$IF_7$

แบบ  
II

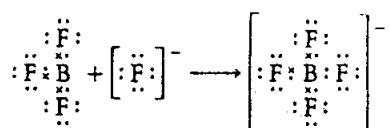
ว่าอิเล็กตรอนที่ทำปฏิกิริยากับธาตุไฮโลเจนชนิดหนึ่งเกิดสารประกอบได้มากกว่า 1 ชนิด จำนวนอะตอมของไฮโลเจนรวมกับอิเล็กตรอนที่เข้ามายังกับองค์ประกอบ 2 ประการคือ การจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนของไฮโลเจนและขนาดอะตอมของไฮโลเจนแต่ละอะตอมของไฮโลเจนจะมีเวลเนอร์อิเล็กตรอน 7 อิเล็กตรอนเมื่อได้รับอีก 1 อิเล็กตรอนก็จะมีโครงสร้างเหมือนแก๊สมีตระกูล ด้วยเหตุนี้แนวโน้มที่ไฮโลเจนจะเกิดพันธะ กับไฮโลเจนอื่นจึงน้อยมาก และไม่เกิดพันธะ โคลอร์ดิเนต โคเวเลนต์ด้วย เพราะจะต้องรับมา 2 อิเล็กตรอนซึ่งทำให้เกิน 8 ไป 1 อิเล็กตรอน

จากหลักพื้นฐานนี้เราสามารถแบ่งสารประกอบของไฮโลเจนออกเป็น 2 พฤกติอิเล็กตรอนที่เป็นไปตามกฎของเดตและไม่เป็นไปตามกฎของเดต สูตรของสารประกอบในการนี้ แรกพิจารณาจากจำนวนอิเล็กตรอนที่ไฮโลเจนต้องการ เพื่อให้ครบ 8 ถ้าต้องการ 1 อิเล็กตรอน ตัวอย่าง เช่น ธาตุในหมู่ VII A ซึ่งเป็นไฮโลเจน รวมกับไฮโลเจนด้วยกันจะต้องการเพียง 1 อิเล็กตรอนก็จะครบ 8 สารประกอบจึงเกิดจากไฮโลเจนชนิดหนึ่ง 1 อะตอม รวมกับไฮโลเจนอีกชนิดหนึ่ง 1 อะตอม ได้สารประกอบพวาก diatomic เช่น ClF, BrF, BrCl, BrI และ ICl



ธาตุในหมู่ VI A ต้องการ 2 อิเล็กตรอนเพื่อให้ครบ 8 จึงเกิดสารประกอบ เช่น OF<sub>2</sub> และ SCl<sub>2</sub> ในหมู่ V A ต้องการ 3 อิเล็กตรอนจากไฮโลเจนจึงเกิดสารประกอบเช่น NF<sub>3</sub>, PF<sub>3</sub>, AsF<sub>3</sub> ถ้าเป็นธาตุในหมู่ IVA ก็ต้องการ 4 อิเล็กตรอนสารประกอบจึงมีสูตรเป็น CCl<sub>4</sub> และ SiCl<sub>4</sub>

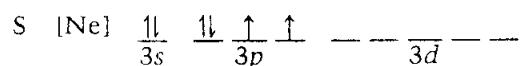
ธาตุไบرونในหมู่ III A ถือว่าเป็นกรณีพิเศษ เพราะไบรอนมีเวลเนอร์อิเล็กตรอนเพียง 3 อิเล็กตรอน จึงเกิดพันธะโคเวเลนต์กับไฮโลเจนได้ 3 พันธะ ในกรณีฟลูออรีนได้ BF<sub>3</sub> ซึ่งสามารถรวมกับ F<sup>-</sup> ได้อีกเป็น BF<sub>4</sub><sup>-</sup> เตตราฟลูออโรไบรอนเรตอ่อนดังสมการ



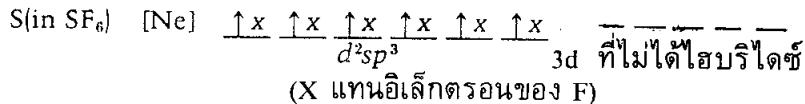
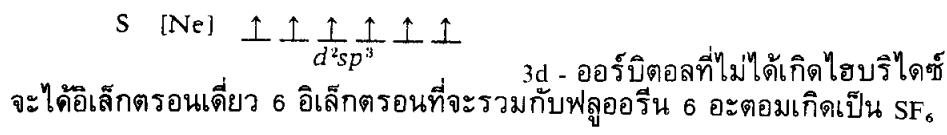
จะเห็นได้ว่าเกิดพันธะโคออร์ดิเนตโคลเวเลนต์ 1 พันธะ (ในทางปฏิบัติไม่อาจตรวจสอบได้ว่าพันธะใดเป็นพันธะโคออร์ดิเนต) ดังนั้นโดยอนเชิล์ดจึงเป็นพวากที่ขาดอิเล็กตรอนและเป็นการลดตามนิยามกรดและเบสของลิวอิส

สารประกอบอนเชิล์ดพวากที่ 2 เป็นพวากที่มีอิเล็กตรอนล้อมรอบอะตอมกลางมากกว่า 4 คู่ ได้แก่สารประกอบของอลูมิเนียมที่อยู่ต่ำกว่าคาบที่ 2 ลงมาเพราชาตุในคาบที่ 2 มีเวลเนซ์ อิเล็กตรอนสูงสุดเพียง 8 อิเล็กตรอนคือ  $2s^2$  และ  $2p^6$  ส่วนชาตุที่อยู่ต่ำกว่าคาบที่ 2 ยังมี d- ออร์บิตอลว่างและมีพลังงานต่ำ และ d- ออร์บิตอลเหล่านี้ยังอาจใช้ไฮบริเดช์ แล้วรับอิเล็กตรอนเพิ่ม เพื่อสร้างพันธะได้อีก เช่นในกรณีของ S เกิดสารประกอบ SF<sub>6</sub>

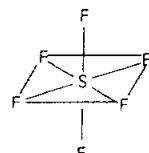
การจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนในสภาพปกติของกำมะถันเป็นดังนี้



ถ้าใช้ d- ออร์บิตอล 2 ออร์บิตอลเกิดไฮบริเดช์แบบ  $d^2sp^3$  จะได้ 6 ออร์บิตอลที่มีอิเล็กตรอนเดียวดังนี้



โครงสร้างของ SF<sub>6</sub> เป็นรูปปolygonห้าเหลี่ยมดังรูปที่ 3.32



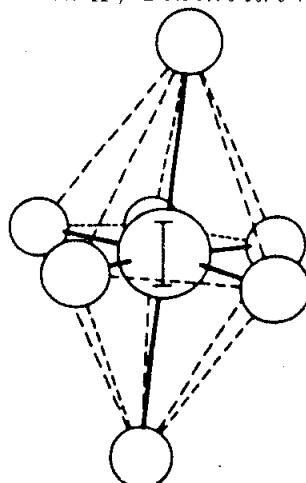
รูปที่ 3.32 octahedral SF<sub>6</sub>

ซึ่งพิจารณาได้ทั้งจากรูปร่างของ  $d^2sp^3$  ไฮบริเดและจากทฤษฎีการผลักกันของคู่อิเล็กตรอนซึ่งกล่าวว่าถ้ามีเวลเนซ์ อิเล็กตรอน 6 คู่ มันจะจัดตัวกันอยู่ที่มุมของรูปปolygonห้าเหลี่ยม โดยสรุประสาสามารถอธิบายรูปร่างลักษณะของสารประกอบที่เกิดจากไฮโลเจนรวมกับอลูมิเนียมที่อยู่ต่ำกว่าคาบที่ 2 ได้โดยขยายกฎอ古เตตออกไปรวมทั้งการใช้ d- ออร์บิตอลเกิดไฮบริเดช์ เพื่อให้มีเวลเนซ์ อิเล็กตรอนที่เหมาะสมที่จะสร้างพันธะ

องค์ประกอบที่ 2 ที่มีอิทธิพลต่อจำนวนอะตอมของไฮโลเจนที่จะสร้างพันธะกับไฮโลเจน คือขนาดอะตอมของไฮโลเจน และขนาดอะตอมของไฮโลเจนในตารางที่ 3.16 จะเห็นได้ว่าสารประกอบที่มีจำนวนอะตอมของไฮโลเจนไปล้อมรอบมากมักจะได้เกี่ยวกับประจุของไฮโลเจนอยู่ส่วนล่าง ๆ ของตารางธาตุ เพราะอะตอมของไฮโลเจนเหล่านี้มีขนาดใหญ่กว่าอะตอมของไฮโลเจน จึงเข้าไปล้อมได้มากโดยไม่เกิดการเบี้ยดเสียดกัน แต่ถ้าอะตอมของไฮโลเจนมีขนาดเล็กกว่าอะตอมของไฮโลเจน ก็จะเข้าไปล้อมໄจัดมาก เช่นอะตอมของไฮโลเจนที่อยู่ส่วนบน ๆ ของตารางธาตุ

ไฮโลร์ดของธาตุ ในหมู่ VI A จะเห็นได้ชัด เช่น S เกิดสารประกอบ  $SF_4$  และ  $SF_6$  กับ F ซึ่งมีขนาดเล็กที่สุด แต่กับ Cl ซึ่งมีขนาดใหญ่ขึ้นจะเกิดสารประกอบได้เพียง  $SCl_4$  แต่จะไม่เกิด  $SBr_4$  และ  $SI_4$  เนื่องจาก Br และ I มีขนาดใหญ่มาก เมื่อไฮโลเจนมีขนาดของอะตอมใหญ่ขึ้นเป็น Te ก็จะเกิดไฮโลร์ดที่มีอะตอมของไฮโลเจน 4 อะตอมล้อมรอบได้ทั้งหมดคือ  $TeF_4$ ,  $TeCl_4$ ,  $TeBr_4$ , และ  $TeI_4$

ในหมู่ VII A ก็เช่นเดียวกันทั้ง Cl และ Br เกิดสารประกอบที่มีสูตร  $XF_3$  และ  $XF_5$  แต่  $CIF_5$  เพิ่งสังเคราะห์ได้เมื่อไม่นานมานี้และสังเคราะห์ได้ยาก ส่วน I สามารถเกิดสารประกอบกับ F ได้โดยใช้ F ถึง 7 อะตอมได้  $IF_7$  ซึ่งมีโครงสร้างดังรูปที่ 3.33



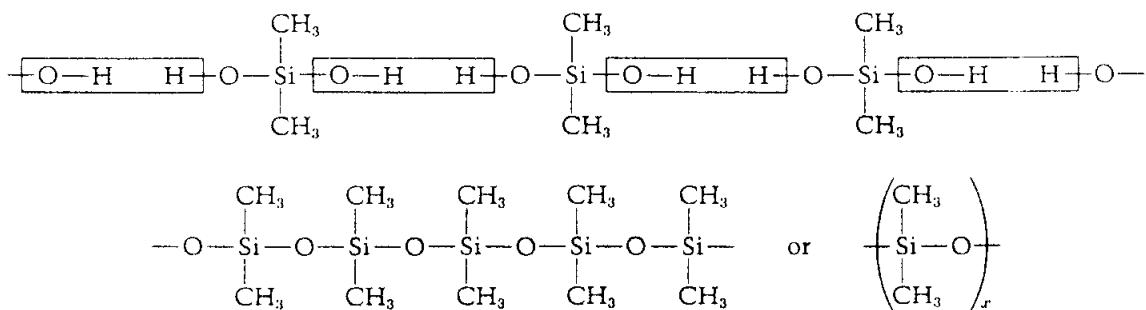
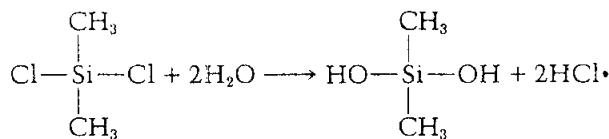
รูปที่ 3.33 โครงสร้างของ  $IF_7$  (pentagonal bipyramid)

สิ่งที่น่าสนใจอีกอย่างหนึ่ง คือความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของไฮโลเจนกับสารประกอบที่มีหมู่  $-OH$  โดยเฉพาะ  $H_2O$  ทำให้เกิดกรดออกไซด์ หรือออกไซด์รวมกับไฮโดรเจนไฮโลร์ด เช่นปฏิกิริยาของ  $FCl_5$ ,  $SiCl_4$  และ  $SF_4$  กับน้ำ



ปฏิกิริยาเหล่านี้เกิดเร็วมากและสมบูรณ์พร้อมทั้งให้ความร้อนออกมาเป็นจำนวนมาก โดยปกติไฮไลต์ของธาตุที่อยู่ต่ำกว่าควบคุมที่ 2 ก็จะเป็นชั้นนี้ เช่น  $\text{SnX}_4$  และ  $\text{PbX}_4$  ซึ่งเป็นสารประกอบโคลาเลนต์ก็เกิดปฏิกิริยากับน้ำได้ในทำนองเดียวกัน ได้ของผสมของ  $\text{Sn}^{4+}$  และ  $\text{Pb}^{4+}$  กับไฮโลร์อิโอน

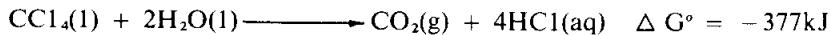
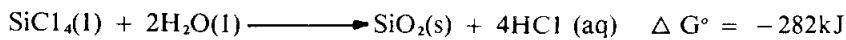
สารประกอบที่สำคัญมากพอกหนึ่งคือซิลิโคน ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาไฮดรอลิซของ  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  การเกิดโพลีเมอร์ของซิลิโคนสามารถคิดได้ว่าเกิดสารไฮดรอกซีชีนก่อนแล้วจึงดึงเอามOLEกุลของน้ำออกไปคล้ายๆ กับการเกิดโพลีเมอร์ของ  $\text{Si}(\text{OH})_4$



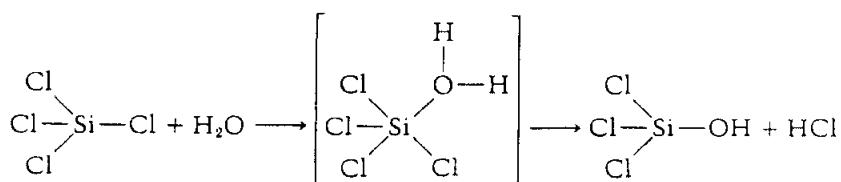
ซิลิโคนอาจเป็นน้ำมัน الجاري หรือเป็นยางที่เป็นของแข็ง ขึ้นอยู่กับความยาวของสายโซ่และการจับกันในระหว่างสายโซ่ (Cross-linked) มีประโยชน์มากในการทำผ้ากันฝน และสิ่งของเครื่องใช้อื่นๆ เช่นยาง ซิลิโคนซึ่งทนต่อการทำลายไฮดรคลิบอนและ الجاريไม่เหมือนยางธรรมดานี้ไม่ทัน และไม่เกิดปฏิกิริยากับโอโซน ซึ่งจะทำให้ยางแตกเป็นรอย

ไฮไลต์ของโลหะบางชนิดก็ไม่ว่องไวในปฏิกิริยากับน้ำเช่น  $\text{CCl}_4, \text{SF}_6$  และ  $\text{NF}_3$  ซึ่งจะอธิบายได้ด้วยเหตุผลทางเคมีศาสตร์มากกว่าเหตุผลทางเทอร์โมไดนามิกส์

เมื่อเปรียบเทียบกับการไฮดรอลิซของ  $\text{SiCl}_4$  กับ  $\text{CCl}_4$  ด้วยค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์ พบว่าปฏิกิริยาทั้งสองอาจเกิดได้เกือบสมบูรณ์

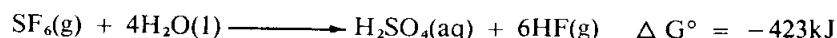


เมื่อพิจารณาจากค่า  $\Delta G^\circ$  จะเห็นว่าการไฮโดรไลซ์  $\text{CCl}_4$  จะเกิดได้容易กว่า  $\text{SiCl}_4$  แต่จากการจนศาสตร์พบว่าการไฮโดรไลซ์  $\text{CCl}_4$  จะเกิดไม่ได้เนื่องจากขาดพลังงาน กระดันที่ต่ำพอที่จะทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซ์ได้ เพราะอะตอมของ Cl จะป้องกันไม่ให้น้ำ เข้าไปถึงอะตอมของคาร์บอนได้ แต่ในกรณีของ  $\text{SiCl}_4$  อะตอมของ Si มีขนาดใหญ่น้ำจึงมี โอกาสเข้าไปทำปฏิกิริยากับ Si ได้ (Cl ล้อมไว้ไม่หมด) นอกจากนี้การที่ 3d- ออร์บิตอลของ Si มีพลังงานต่ำจะทำให้เกิดพันธะชั่วคราวระหว่างโมเลกุลของน้ำกับอะตอมของ Si ก่อนที่จะ มีการผลักโมเลกุลของ HCl ออกไป กลไกของการเกิดไฮโดรไลซ์เช่นว่าเป็นดังนี้



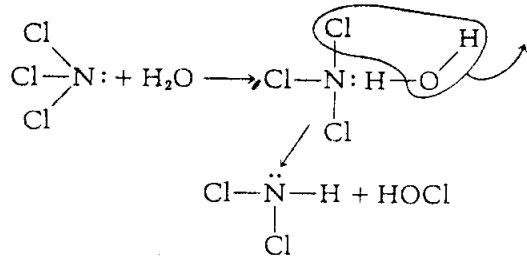
ถ้าปฏิกิริยานี้ดำเนินต่อไปก็จะได้  $\text{Si}(\text{OH})_4$  (กรดออร์โทซิลิก) ซึ่งจะเสียโมเลกุลของ น้ำได้容易กลายเป็น  $\text{SiO}$ ,

การเกิดปฏิกิริยาของ  $\text{SF}_6$  และ  $\text{NF}_3$  กับน้ำก็อย่างที่ได้เรียนเดียวกัน เช่นในกรณีของ  $\text{SF}_6$



เมื่อดูจากค่า  $\Delta G^\circ$  ก็จะเห็นว่าการเกิดปฏิกิริยาได้หันที่แต่เนื่องจาก  $\text{SF}_6$  มีอะตอมของ F ล้อมรอบอยู่มากจึงกันไม่ให้เกิดปฏิกิริยากับน้ำ (จนกว่าจะถึง  $500^\circ\text{C}$ ) แต่ถ้าเป็น  $\text{SF}_4$  จะเกิด ได้หันที่ เพราะจำนวนอะตอมของ F ที่มาล้อม S น้อยลง

$\text{NF}_3$  ไม่เกิดปฏิกิริยากับน้ำแต่ไม่อาจอยู่ในลักษณะเช่นเดียวกับ  $\text{SF}_6$  ได้ เพราะอะตอม ของ N มี F ล้อมรอบน้อยกว่า โมเลกุลของ  $\text{NF}_3$  เป็นรูปปริามิด ซึ่งโมเลกุลของน้ำจะเข้า ไปทำปฏิกิริยากับ N ได้ง่ายเมื่อเปรียบเทียบ  $\text{NF}_3$  กับ  $\text{NCI}_3$  ซึ่งเกิดปฏิกิริยากับน้ำได้ (ถ้าไม่ เกิดระเบิดเสียก่อน เพราะ  $\text{NCI}_3$  ไม่เสถียรอย่างยิ่ง) กลไกของปฏิกิริยาเริ่มจากการเกิดพันธะ ไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลของน้ำกับอิเล็กตรอนคู่ของ N แล้วกรดไฮโดรคลอริกจะออกไปดังนี้



ถ้าปฏิกิริยาดำเนินต่อไปในที่สุดจะได้  $\text{NH}_3$  และ  $\text{HCl}$  ก็哉นี้ไม่อาจใช้อธิบายได้ เพราะ  $\text{NF}_3$  มีความเป็นเบสน้อยมาก เนื่องจาก F ซึ่งมีค่าอิเล็กโตรเนกติกิติสูงสุดจะดึง อิเล็กตรอนเข้าหาตัวจนทำให้อิเล็กตรอนหู่ของ N ไม่อยู่ในสภาพที่จะให้โมเลกุลของน้ำเข้าทำปฏิกิริยาได้เหมือนอย่าง  $\text{NCI}_3$  ที่กล่าวมาแล้ว

### 3.21 สารประกอบของแก๊สมีตระภูล

แก๊สมีตระภูลเป็นโลหะอีกพวกหนึ่ง ซึ่งมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนที่เสถียรมาก ( $ns^2 np^6$  ยกเว้น  $\text{He}$  ซึ่งเป็น  $1s^2$ ) ไม่น่าจะสร้างพันธะกับสารได้ดีอีกสารประกอบของแก๊สมีตระภูลจึงไม่น่าจะเกิดขึ้นได้ แต่ในปัจจุบันทราบมาแล้วว่าแก๊สมีตระภูลเกิดสารประกอบได้แต่กิดได้ยากมากต้องใช้สภาวะที่เหมาะสมจริง ๆ

การศึกษาเกี่ยวกับสารประกอบของแก๊สมีตระภูลเริ่มต้นในปี 1962 โดย Neil Bartlett ที่มหาวิทยาลัยบริติชโคลัมเบีย เขียนว่าออกซิเจนทำปฏิกิริยากับ  $\text{PtF}_6$  ได้สารประกอบ  $\text{O}_2\text{PtF}_6$  ซึ่งมีสีแดงปนส้ม และมี  $\text{O}_2^+$  อยู่ด้วย ซึ่งค่าพลังงานอิอนน์ในเชิงชั้นของ  $\text{O}_2$  และ  $\text{Xe}$  มีค่าใกล้เคียงกันมาก (1210 และ 1170 kJ/mol ตามลำดับ) เขาจึงคิดว่า  $\text{Xe}$  น่าจะทำปฏิกิริยา กับ  $\text{PtF}_6$  ได้และเมื่อเขาใช้  $\text{Xe}$  ทำปฏิกิริยากับ  $\text{PtF}_6$  เขายสามารถแยกสารประกอบสีเหลือง ของ  $\text{Xe}$  ซึ่งมีสูตร  $\text{XePtF}_6$  ออกมาได้ หลังจากมีรายงานการค้นพบของ Bartlett ออกไปไม่นานก็มีการค้นพบว่า  $\text{Xe}$  ยังเกิดปฏิกิริยาได้โดยตรงกับฟลูออรีนที่อุณหภูมิสูง ได้สารประกอบซึ่งอนฟลูออไรด์ที่มีสูตร  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_4$  และ  $\text{XeF}_6$  จากนั้นไม่นานก็มีการค้นพบสารประกอบของ  $\text{Xe}$  อีกหลายชนิดดังตารางที่ 3.17 ออกไซด์และออกโซฟลูออไรด์ของ  $\text{Xe}$  ได้จากปฏิกิริยาไฮโดรคลิซของฟลูออไรด์



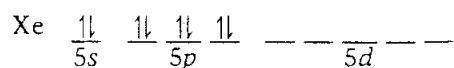
### ตารางที่ 3.17 สารประกอบของซีนอนบางตัว

	จุดหลอมเหลว ( $^{\circ}\text{C}$ )	สมบัติ
ฟลูออิร์ด		
$\text{XeF}_2$	140	ผลึกไม่มีสี
$\text{XeF}_4$	114	ผลึกไม่มีสี
$\text{XeF}_6$	47.7	ผลึกไม่มีสี
ออกไซด์		
$\text{XeO}_3$	ระเบิดง่าย	ผลึกไม่มีสี
$\text{XeO}_4$	ระเบิดง่าย	แก๊สไม่มีสี
เกลือ		
$\text{XePtF}_6^a$		ผลึกสีแดง-ส้ม
$\text{CsXeF}_7$	slavery > $50^{\circ}\text{C}$	ของแข็งไม่มีสี
$\text{Cs}_2\text{XeF}_8$	slavery > $400^{\circ}\text{C}$	ของแข็งสีเหลือง

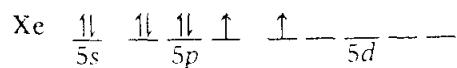
สารประกอบเหล่านี้บางชนิดก็ไม่เสียรอย่างมาก มีแนวโน้มที่จะละลายตัว เช่น  $\text{XeO}_3$  และ  $\text{XeO}_4$  ซึ่งระเบิดได้ ( $\text{XeO}_3$  มีค่า  $\Delta H_f^\circ = 400 \text{ kJ/mol}$ ) บางชนิดก็เสียรอย่างมาก เช่น  $\text{Cs}_2\text{XeF}_8$  จะไม่ละลายตัวแม้จะทำให้ร้อนถึง  $400^{\circ}\text{C}$  และมีจุดหลอมเหลวค่อนข้างสูง

โครงสร้างและการเกิดพันธะในสารประกอบเหล่านี้น่าสนใจมากในเมื่อมีเวลน์ช อิเล็กตรอน 4 คู่ คือ  $5s^2$  และ  $5p^6$  การกระจายกุญแจเดตออกไปทำให้  $\text{Xe}$  มีอิเล็กตรอนเดียวที่จะสร้างพันธะกับสารอื่นได้ ลองพิจารณา  $\text{XeF}_2$  และ  $\text{XeF}_4$

การจัดเรียงอิเล็กตรอนของ  $\text{Xe}$  จะเป็น



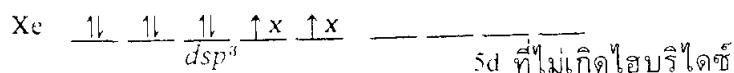
เพื่อที่จะเกิดเป็น  $\text{XeF}_2$  จะต้องกราจายอิเล็กตรอน 1 อิเล็กตรอนไปยัง 5d และเกิดไฮบริไดซ์แบบ  $dsp^3$  ดังนี้



เกิดไฮบริไดซ์ได้เป็น

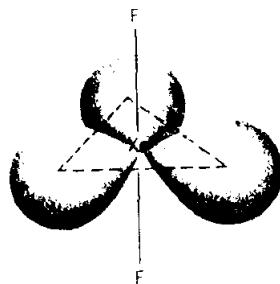


อิเล็กตรอนเดียว 2 อิเล็กตรอนจะเกิดพันธะกับฟลูออรีนเป็น



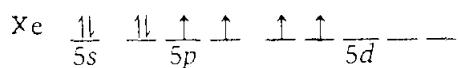
(X แทนอิเล็กตรอนของฟลูออรีน)

จากที่เคยกล่าวมาแล้วจะเห็นได้ว่า  $dsp^3$  ไฮบริไดซ์จะมีลักษณะที่ซับซ้อนตามรูปปีรามิดสามเหลี่ยม 2 รูปที่มีฐานร่วมกัน จากทฤษฎีการผลักกันของคุณอิเล็กตรอนจะได้ว่าอิเล็กตรอนทั้ง 5 คู่จะจัดตัวอยู่ในรูปดังกล่าวโดยอิเล็กตรอนคู่ใดคู่หนึ่งจะจัดตั้งอยู่ในระนาบเดียว กันเป็นรูปสามเหลี่ยมโดยมีอะตอมของ F อยู่ที่ส่วนบนและส่วนล่างของรูปสามเหลี่ยมดังรูปที่ 3.34 โมเลกุล  $\text{XeF}_2$  จึงมีลักษณะเป็นเส้นตรง

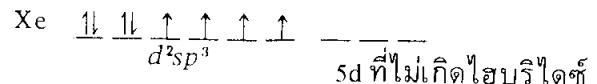


รูปที่ 3.34 โครงสร้างโมเลกุลของ  $\text{XeF}_2$

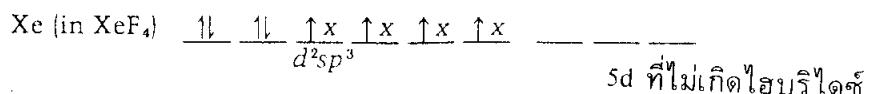
ในการนีของ  $\text{XeF}_4$  จะต้องให้มีอิเล็กตรอนเดียว 4 อิเล็กตรอนสำหรับเกิดพันธะกับ F 4 อะตอม ซึ่งทำได้โดยกราจายอิเล็กตรอนไปยัง 5d และเกิดไฮบริไดซ์แบบ  $d^2p^3$  ดังนี้



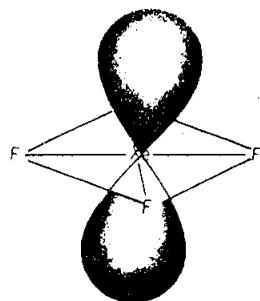
เกิดไฮบริไดซ์ไดเป็น



แล้วสร้างพันธะกับ F 4 อะตอม ดังนี้



ใน  $\text{XeF}_4$  มีอิเล็กตรอน 6 คู่ รอบ ๆ อะตอมของ Xe จากทฤษฎีเวเลนซ์บอนเดอร์และทฤษฎีการผลักกันของคู่อิเล็กตรอน สามารถทำนายได้ว่า อิเล็กตรอนคู่เหล่านี้จะซึ่งปะปันมุมทั้ง 6 ของรูปสี่เหลี่ยมจัตุรัสโดยอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว 2 คู่จะอยู่ที่ส่วนบนและล่างของรูป square planar ดังนั้น  $\text{XeF}_4$  จึงมีโครงสร้างเป็นรูป square planar มีอะตอมของ F อยู่ที่มุมทั้ง 4 ดังรูปที่ 3.35



รูปที่ 3.35 โครงสร้างโมเลกุลของ  $\text{XeF}_4$

หลังจากการค้นพบสารประกอบของ Xe โดย Bartlett และมีการค้นพบสารประกอบของแก๊สมีตระกูลอีก 2 ชนิดคือ ของ Rn และ Kr นอกจากนี้เมื่อพบร่วมกับสารประกอบเนื้องจากมีค่าพลังงานอิオในเชิงสูงมาก

จะเห็นได้ว่าการค้นพบสารประกอบของแก๊สมีตระกูลได้ช่วยทำให้ดูบดทดสอบเคมีที่ว่าธาตุที่มีเวเลนซ์อิเล็กตรอนเป็น  $n^2np^6$  ไม่สามารถเกิดสารประกอบได้หมดไปเป็นการเปิดทางให้การศึกษาเกี่ยวกับสารประกอบของแก๊สมีตระกูลเป็นไปได้กว้างขวาง

## แบบฝึกหัด

1. จงเขียนภาพตารางธาตุอย่างหยาบ ๆ แสดงให้เห็นช่วงที่เป็นโลหะ อโลหะ และกึ่งโลหะ
2. จงบอกสมบัติทางกายภาพของโลหะมา 3 ข้อ และบอกสมบัติทางเคมีที่โลหะทั่ว ๆ ไปมีเหมือนกัน
3. การกำจัดสนิมออกจากเหล็กหรือเหล็กกล้าก่อนที่จะฉบับด้วยดีบุกหรือสังกะสีทำอย่างไร
4. จงแสดงการจัดเรียงอิเล็กตรอนในชัล นอกสุดของธาตุ CA, T1, Bi, Cs และ Sn
5. ทำไมโลหะจึงนำความร้อนได้ดีกว่า อโลหะ
6. ทำไมในสภาพปกติโลหะจึงไม่เกิดเป็นโมเลกุลโดยการใช้อิเล็กตรอนร่วมกันกับโลหะด้วยกันในลักษณะของพันธะโคลเวนแลนเดอร์
7. ลักษณะความเป็นโลหะขึ้นอยู่กับค่าอิเล็กโตรเนกติกวิตี้ อย่างไรบ้าง แนวโน้มของความเป็นโลหะในแนวอนและแนวตั้งในตารางธาตุเป็นอย่างไร จงอธิบาย แนวโน้มเหล่านี้ของธาตุในคาบที่ 2 และในหมู่ IV A
8. จงเลือกธาตุคู่ที่มีความเป็นโลหะมากที่สุดจากกลุ่มธาตุต่อไปนี้
  - a. Li หรือ Be
  - b. B หรือ Al
  - c. Al หรือ Cs
  - d. Sn หรือ P
  - e. Ga หรือ I
9. Amphoteric คืออะไร จงเขียนสมการเคมีเพื่อแสดงความเป็น amphoteric ของ Be และ Al
10. จงเขียนสมการเคมีแสดงปฏิกิริยาเคมีที่เกี่ยวข้องในการแยกแมกนีเซียมออกจากน้ำทะเล
11. โรคที่เกิดกับดีบุก (tin disease) เป็นอย่างไร
12. ถ้า  $\Delta H_f^\circ$  ของ CuO และ ZnO เท่ากับ  $-155 \text{ kJ/mol}$  และ  $-348 \text{ kJ/mol}$  ตามลำดับ จงคำนายว่าระหว่าง CuO กับ ZnO สารใดจะเสียรากว่ากันเมื่อใช้ความร้อนทำให้สลายตัว

13. จงเขียนปฏิกิริยาเคมีแสดงการเกิดรีดักชันของสารประกอบโลหะโดยใช้  
 ก. คาร์บอน      ข. ไฮโดรเจน      ค. โพแทสเซียม      ง. อิเล็กโทรลิซิส
14. ทำไมจึงนิยมใช้คาร์บอนเป็นตัวรีดิวเซอร์ในการถลุงโลหะทางการค้า
15. จงเขียนสมการแสดงปฏิกิริยาระหว่างโลหะอัลคาไลกับออกซิเจน
16. ทำไเมจิ้งใช้  $KO_2$  ในเครื่องมือกรองลมหายใจกลับมาใช้ใหม่
17. จงบอกสมบัติที่คล้ายคลึงกันระหว่าง Li และ Mg มา 3 ข้อ
18. เราจะบอกความสัมพันธ์ระหว่าง Li กับ Mg และ Be กับ Al ซึ่งอยู่ในแนวทะแยงในตารางธาตุได้อย่างไรบ้าง
19. เราใช้อะไรเป็นเครื่องบอกถึงการมีค่า reduction potential สูงผิดปกติของ Li และทำไมจึงไม่พบ  $Li^{2+}$  ในสารประกอบ
20. ในบรรดาพวกธาตุเรพรีเซนเตติฟ ทำไม ธาตุที่อยู่ต่อนล่างของตารางธาตุจึงชอบใช้ค่าออกซิเดชันนั้นเบอร์ค่าต่ำมากกว่าค่าสูง
21. สารในแต่ละคู่ต่อไปนี้สารใดเป็นตัวออกซิไดซ์ที่ดีกว่ากัน  
 ก.  $Bi_2O_3$       หรือ  $Bi_2O_5$   
 ข.  $SnO_2$       หรือ  $SnO$   
 ค.  $PbO_2$       หรือ  $PbO$   
 ง.  $TiCl_3$       หรือ  $TiCl_4$
22. ทำไมการผลิตธาตุกึ่งโลหะจึงใช้ปฏิกิริยาเรดักชันมากกว่าใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชัน
23. จงเขียนสมการเคมีแสดง  
 ก. ปฏิกิริยาเรดักชันของ  $BCl_3$  กับไฮโดรเจน  
 ข. การเตรียม Si จาก  $SiO_2$  โดยใช้คาร์บอนเป็นตัวรีดิวเซอร์  
 ค. ปฏิกิริยาเรดักชันของ  $As_2O_3$  ด้วยไฮโดรเจน
24. จงทำสมการต่อไปนี้ให้สมบูรณ์ ถ้าไม่มีปฏิกิริยาเกิดขึ้นให้เขียนว่า N.R.  
 ก.  $Cl_2 + KI$   
 ข.  $Br_2 + CaF_2$   
 ค.  $I_2 + MgCl_2$   
 ง.  $F_2 + SrCl_2$

25. ทำไมจึงมีการเติม  $C_2H_4Br_2$  ลงในน้ำมันเบนซินที่ผสมตะกั่ว และจะเขียนสมการแสดงการสั้นด้าปของ  $Pb(C_2H_5)_4$  ในเมื่อมี  $C_2H_4Br_2$  ออยด์ด้วยโดยถือว่าคาร์บอนและไฮโดรเจนจะกลายเป็น  $CO_2$  และ  $H_2O$
26. ทำไมจึงเตรียมฟลูออร์จากสารละลายของ  $NaF$  ในน้ำไม่ได้ในกรณีนี้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะเป็นอย่างไร
27. ทำไมโซนจึงใช้มาเบคที่เรียกในน้ำประปาแทนคลอร์น้ำได้
28. จงบอกอันยูรูปของคาร์บอน 2 ชนิด และความแตกต่างในด้านโครงสร้างและสมบัติทางกายภาพของอันยูรูปทั้งสองนั้น
29. จงบอกอันยูรูป 2 ชนิดของกำมะถันและความแตกต่างของอันยูรูปทั้ง 2 ชนิดนั้น
30. จงบรรยายการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นเมื่อเผากำมะถันจนเดือด
31. จงอธิบายการนำไฟฟ้าของแกรไฟต์ว่าเป็นไปได้อย่างไร
32. หน่วยโครงสร้างของธาตุบอรอนมีลักษณะเป็นอย่างไร
33. จงหาค่าออกซิเดชันนัมเบอร์ของ S ใน  $SO_2$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $S_2O_6^{2-}$ ,  $S_3O_6^{2-}$ ,  $S_6O_6^{2-}$
34. จงบอกค่าออกซิเดชันนัมเบอร์สูงสุดของโลหะในหมู่ A ทั้งหมด
35. รูปร่างโมเลกุลของ  $PH_3$ ,  $H_2S$ ,  $CH_4$ ,  $H_2Se$  และ  $Si_2H_6$  เป็นอย่างไร
36. ทำไมโลหะตั้งแต่ในควบที่ 3 เป็นต้นไป จึงไม่อ灸เกิดพันธะ π ที่เสถียรได้
37. Catenation คืออะไร ธาตุใดเกิด catenation และได้สารประกอบมากที่สุด
38. โพลีชัลไฟต์อิออน  $S_x^{2-}$  จะมีโครงสร้างเป็นเส้นตรงหรือไม่ จงอธิบาย
39. โครงสร้างของ  $B_2H_6$  เป็นอย่างไร พันธะในโมเลกุลนี้เป็นแบบใด
40. กรดออกไซด์และอิออนลบออกไซด์ คืออะไร
41. ปฏิกิริยา disproportionation คืออะไร จงบอกตัวอย่างสัก 2 ตัวอย่าง
42. จงเปรียบเทียบโครงสร้างของ  $P_4$ ,  $P_4O_6$  และ  $P_4O_{10}$
43. อิออนเมตาฟอสเฟตชนิดใดที่ใช้มากในผงซักฟอกและมีผลต่อสิ่งแวดล้อมอย่างไร
44. ขนาดของอะตอมของโลหะมีผลต่อ จำนวนอะตอมของไฮโลเจนที่จะมาร่วมกับโลหะอย่างไร
45. ทำไม  $SiCl_4$  จึงเกิดปฏิกิริยากับน้ำในขณะที่  $CCl_4$  ไม่เกิดปฏิกิริยา