เอกสารประกอบการสอน

วิชา

อินทรีย์เคมี 1

โดย

บรพิเศล ม่วงไทย

ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์

มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

ประสานมิตร

2529

คำนำ

หนังสืออนินทรียเคมี 1 นี้ ผู้เขียนได้รวบรวมเขียนขึ้น เพื่อใช้เป็นเอกสารประกอบการสอนวิชาเคมี 212 (อนินทรียเคมี 1) ซึ่งประกอบด้วยบทใหญ่ 3 บท บทที่ 1 และ 2 เกี่ยวกับเรื่องสารประกอบไอออนิก และสมดุลไอออนิก ส่วนบทสุดท้ายเกี่ยวข้องกับธาตุต่าง ๆ ในตารางธาตุเป็นรายละเอียดของแต่ละธาตุในแต่ละหมู่ ซึ่งจะเห็นว่าเนื้อหาสาระของบทสุดท้ายจึงค่อนข้างจะมาก ฉะนั้น ในการเรียนการสอนในห้องเรียนจึงเป็นจะต้องมีการจัดพิมพ์ในรูป sheet เพื่อประกอบการเรียน มิฉะนั้น ผู้เรียนจะไม่สามารถศึกษาธาตุต่าง ๆ ได้ในกำหนดเวลา ดังนั้น เอกสารประกอบการสอนเล่มนี้คงเป็นประโยชน์ต่อผู้นำไปใช้บ้าง และหากพบข้อผิดพลาดใด กรุณาแจ้งให้ผู้เขียนทราบด้วย จักขอบคุณยิ่ง

พรพิมล ม่วงไทย
ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
มศว. ประสานมิตร

29 ก.ย. 2529

160665

สารบาญ

		หน้า
บทที่ 1	สารประกอบไอออนิก	1 - 33
	1.1 การเกิดสารประกอบไอออนิก	1 - 2
	1.2 สมบัติทั่วไปและโครงสร้างสารประกอบไอออนิก	2 - 23
	1.3 พลังงานโครงผลึก	23 - 32
บทที่ 2	สมดุลไอออนิก (Ionic equilibria)	34 - 81
	2.1 อิเลกโตรไลท์อ่อน (K_a, K_b)	34 - 42
	2.2 การแตกตัวของน้ำ (Ionization of water)	43 - 44
	2.3 pH และการหาค่า pH	44 - 47
	2.4 อินดิเคเตอร์	47 - 49
	2.5 ผลของไอออนร่วม	49 - 50
	2.6 บัฟเฟอร์	50 - 57
	2.7 กรดโปลีโปรติก	57 - 60
	2.8 ค่าคงที่ผลคูณการละลายและตะกอน	60 - 64
	2.9 สมดุลของไอออนเชิงซ้อน	65 - 66
	2.10 ไฮโดรลิซิส	66 - 69
	2.11 การไตเตรทกรด-เบส	70 - 77
	2.12 รีดอกซ์ไตเตรชัน	77 - 79
บทที่ 3	สมบัติของธาตุต่าง ๆ ในตารางธาตุ	82 - 238
	3.1 ธาตุเรพรีเซนเตทีฟ	82 - 181
	3.2 ธาตุทรานสิชัน รวมทั้งธาตุแลนทาไนด์และแอกทิไนด์	182 - 236

บทที่ 1

สารประกอบไอออนิก

1.1 การเกิดสารประกอบไอออนิก

การที่อะตอมตั้งแต่ 2 อะตอมมาอยู่รวมกัน จะมีการสร้างพันธะทางเคมีขึ้นจนเกิดเป็นสารประกอบ โดยทั่วไปแล้วพันธะทางเคมีจะมีหลายชนิด เช่น พันธะไอออนิก พันธะโคเวเลนซ์ พันธะไฮโดรเจน (hydrogen bond) เป็นต้น ซึ่งพันธะเคมีแต่ละประเภทต่างก็มีลักษณะพิเศษของตัวเอง ในที่นี้จะกล่าวถึงเฉพาะพันธะไอออนิกเท่านั้น เนื่องจากเกี่ยวข้องกับการเกิดสารประกอบไอออนิก พันธะไอออนิกนี้เกิดจากการเคลื่อนย้าย (transfer) อิเลกตรอนจากอะตอมที่มีเวเลนซ์อิเลกตรอนน้อยกว่า 4 ไปยังอะตอมที่มีเวเลนซ์อิเลกตรอนมาก สารประกอบที่เกิดขึ้นจากการเกิดพันธะชนิดนี้จะเรียกว่า สารประกอบไอออนิก

อะตอมที่มีเวเลนซ์อิเลกตรอนน้อย ๆ เป็นอะตอมของธาตุโลหะ ได้แก่ ธาตุในหมู่ IA และ IIA เป็นต้น อะตอมที่มีเวเลนซ์อิเลกตรอนเพียง 1 หรือ 2 มีแนวโน้มที่จะให้อิเลกตรอนส่วนอะตอมที่มีเวเลนซ์อิเลกตรอนเป็น 6 หรือ 7 จะมีแนวโน้มที่จะรับอิเลกตรอน ซึ่งเป็นที่น่าสังเกตว่าพวกธาตุที่มีเวเลนซ์อิเลกตรอนน้อย เช่น โลหะหมู่ IA, IIA จะมีพลังงานไอออไนเซชันต่ำ และในทางตรงข้ามธาตุที่มีเวเลนซ์อิเลกตรอนมาก เช่น อโลหะหมู่ VI A และ VII A จะมีสัมพรรคภาพของอิเลกตรอนสูง ฉะนั้น จึงอาจกล่าวได้อีกอย่างหนึ่งว่า พันธะไอออนิกเกิดจากการย้ายเวเลนซ์อิเลกตรอนจากอะตอมของธาตุที่มีพลังงานไอออไนเซชันต่ำไปยังอะตอมของธาตุที่มีสัมพรรคภาพของอิเลกตรอนสูง

โซเดียม (Na) เป็นโลหะหมู่ IA มีเวเลนซ์อิเลกตรอนเป็น 1 มีจัดเรียงตัวของอิเลกตรอน (electronic configuration) เป็น 2, 8, 1 เมื่อให้อิเลกตรอนไปแก่อะตอมอื่น การจัดเรียงอิเลกตรอนจะเป็น 2, 8 ในขณะที่อิเลกตรอน

ลดลงเป็น 10 โปรตอนยังคงเป็น 11 เท่าเดิม จึงกลายเป็นโซเดียมไอออน (Na^+) อาจแสดงได้ดังสมการ 1.1)

คลอไรด์ (Cl) เป็นอโลหะหมู่ VIIA มีเวเลนซ์อิเลกตรอนเป็น 7 การจัดเรียงตัวของอิเลกตรอนเป็น 2, 8, 7 เมื่อรับอิเลกตรอนมา 1 แล้ว จะมีอิเลกตรอนเพิ่มเป็น 18 ในขณะที่มีโปรตอนเป็น 17 เท่าเดิม จึงเป็นคลอไรด์ไอออน (Cl^-) ดังแสดงในสมการ 1.2)

$$Na \xrightarrow{\text{ร}} Na^+ + e^- \qquad .....1.1)$$

$$Cl + e^- \xrightarrow{\text{ย}} Cl^- \qquad .....1.2)$$

การจัดเรียงตัวอิเลกตรอนของ Na^+ จะเหมือนกับ Ne คือ 2, 8 และของ Cl^- จะเหมือนกับ Ar คือ 2, 8, 8 อะตอมของ Ne และ Ar ถือว่าเป็นอะตอมที่เสถียร Na^+และ Cl^- ซึ่งเป็นไอออนบวกและไอออนลบ จะอยู่ด้วยกันโดยแรงยึดเหนี่ยวที่เป็นแรงดึงดูดระหว่างประจุต่างชนิดกัน กลายเป็นสารประกอบไอออนิก โซเดียมคลอไรด์ (NaCl) ตัวอย่างสารประกอบไอออนิก เช่น NaCl, $MgCl_2$, Li_2O และ MgO เป็นต้น

ดังนั้น อาจกล่าวได้ว่า สารประกอบไอออนิกจะประกอบด้วยไอออนบวกและไอออนลบซึ่งยึดเหนี่ยวด้วยแรงดึงดูดคูลอมบ์หรือแรงไฟฟ้าสถิต ไอออนจะเรียงตัวกันเป็นโครงสร้าง 3 มิติ ถ้ารัศมีของผลึกถูกเลื่อนจะทำให้ไอออนชนิดเดียวกันมาอยู่ใกล้กัน จึงเกิดผลักกันขึ้น ทำให้แตกหักได้ง่ายเมื่อออกแรงหักสารประกอบไอออนิก

1.2 สมบัติทั่วไปและโครงสร้างของสารประกอบไอออนิก

ผลึกของสารประกอบไอออนิกจะประกอบด้วยไอออนบวกและไอออนลบเกาะอยู่ด้วยกันด้วยระยะทางเหมาะสม การจัดตัวนี้จะทำให้ไอออนบวกและลบมีแรงดึงดูดมากที่สุดและมีแรงผลัก (repulsive) น้อยที่สุด จำนวนของไอออนที่ล้อมรอบไอออนใดไอออนหนึ่งนั้นจะเรียกว่าเลขโคออร์ดิเนชัน (co-ordination number) การที่สารประกอบไอออนิกประกอบด้วยไอออนบวกและลบ ทำให้สารประกอบนี้มีสมบัติเฉพาะ

ซึ่งสมบัตินี้จะเป็นข้อที่นำมาเป็นเกณฑ์ในการพิจารณาว่าสารใดควรเป็นสารประกอบไอออนิก สมบัติดังกล่าว ได้แก่

1. นำไฟฟ้า (conductivity) เนื่องจากไอออนในผลึกจะยึดเหนี่ยวกับด้วยแรงคูลอมบ์ ทั้งนี้เพราะไอออนไม่สามารถจะเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระ จึงทำให้สารประกอบไอออนิกที่เป็นสภาพของแข็งจึงไม่นำไฟฟ้า แต่ถ้าโครงสร้างผลึกถูกทำให้แตกสลายลงอาจโดยการหลอมเหลว (melting) หรือการละลายในตัวทำละลายโพลาร์ทำให้กลายเป็นของเหลว ก็จะมีผลทำให้ไอออนเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระ จึงสามารถจะยอมให้กระแสไฟฟ้าไหลผ่านได้เป็นการนำไฟฟ้าได้นั่นเอง นอกจากนี้ยังอาจก่อให้เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ขึ้นได้ที่อิเลกโตรด สำหรับการนำไฟฟ้านี้จะพิจารณาจากค่าไอออนิกโมบิลิตี (ionic mobility) ซึ่งขึ้นกับขนาดและประจุของไอออน กล่าวคือ ถ้าไอออนมีประจุสูง จะมีโมบิลิตีลดลง การนำไฟฟ้าจะลดลงด้วย

2. ความแข็ง (hardness) ความแข็งของสารประกอบไอออนิกขึ้นอยู่กับสิ่งต่อไปนี้

2.1 ระยะทางระหว่างไอออน (interionic distance) พบว่าความแข็งของผลึกจะเพิ่มขึ้นเมื่อระยะระหว่างไอออนลดลง ทั้งนี้เมื่อประจุของไอออน (z) เท่ากัน ตัวอย่างดังแสดงในตาราง 1.1

ตารางที่ 1.1 แสดงระยะระหว่างไอออนกับความแข็งของออกไซด์บางชนิด

สารประกอบ	MgO	CaO	SrO	BaO
ระยะทางระหว่างไอออน ($^{\circ}A$)	2.05	2.40	2.53	2.75
ความแข็ง (Mohs' scale)	6.5	4.5	3.5	3.2

2.2 ประจุของไอออน (ionic charge) ความแข็งของผลึกไอออนิกจะเพิ่มขึ้นเมื่อประจุของไอออนเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เมื่อเปรียบเทียบกับสารที่มีระยะระหว่างไอออนที่ใกล้เคียงกัน ดังแสดงในตารางที่ 1.2

ตารางที่ 1.2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างประจุของไอออนกับความแข็งของสารประกอบ

สารประกอบ	$Li^{+}Cl^{-}$	$Sr^{2+}O^{2-}$	$Na^{+}Cl^{-}$	CaS
ระยะระหว่างไอออน (Å)	2.57	2.57	2.81	2.84
ความแข็ง (Mohs' scale)	3.0	3.5	2.5	4.0

2.3 ผลึกของสารประกอบที่มีไอออนบวกมีโครงสร้างเป็นแบบเดียวกับของก๊าซมีตระกูล (noble gas) จะมีความแข็งกว่าผลึกของสารที่มีไอออนบวกมาจากโลหะทรานสิชัน ทั้งนี้เมื่อเปรียบเทียบเฉพาะผลึกของสารที่มีระยะระหว่างไอออนใกล้เคียงกัน ประจุของไอออนเท่ากันและมีโครงสร้างผลึกแบบเดียวกัน ดังที่กล่าวตอนต้นว่าอะตอมของธาตุมีแนวโน้มที่จะให้หรือรับอิเลกตรอนเพื่อให้มีโครงสร้างเหมือนก๊าซมีตระกูลจึงจะเสถียรมาก ไอออนบวกจากกลุ่ม A เมื่อเสียอิเลกตรอนไปจะมีโครงสร้างเป็น s^2 หรือ ns^2np^6 แบบเดียวกับก๊าซมีตระกูล เช่น Li เมื่อเสียอิเลกตรอน 1 ตัว จะได้ Li^+ ซึ่งมีการจัดเรียงอิเลกตรอนเป็นแบบ $1s^2$ เหมือน ^3He สำหรับพวกไอออนบวกที่เกิดจากโลหะทรานสิชันหรือโลหะกลุ่ม B เมื่อเสียอิเลกตรอนไป อิเลกตรอนจะจัดเรียงตัวเป็นแบบ $ns^2\ np^6\ nd^{10}$ ซึ่งจัดว่าเป็นแบบคล้ายก๊าซมีตระกูล (pseudo-noble gas) พิจารณาจากตารางที่ 1.3

ตารางที่ 1.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างของไอออนบวกที่ต่างกันกับความแข็ง

สารประกอบ	ระยะระหว่างไอออนอังสตรอม	ความแข็ง (Mohs' scale)
CaF_2	2.36	6.0
CdF_2	2.34	4.0
SrF_2	2.50	3.5
PbF_2	2.57	3.2

2.4 ความสามารถในการละลาย กล่าวคือ สารประกอบไอออนิกละลายได้ดีในตัวทำละลายที่มีโพลาริตีสูง เช่น น้ำ

นอกจากนี้ Pauling ได้มีการศึกษาสมบัติของโพลาริตีของสารประกอบไอออนิก โดยพิจารณาผลของการเกิดโพลาไรเซชันกับสารประกอบไอออนิกที่เกิดจากโลหะชนิดต่าง ๆ กับไอออนลบชนิดเดียวกัน ซึ่งหมายความถึงลักษณะโคเวเลนซ์ในพันธะไอออนิก Fajan จึงเสนอกฎของ Fajan ดังนี้

1. ลักษณะความเป็นโพลาร์ของสารประกอบจะลดลงถ้าขนาดไอออนบวกลดลงหรือประจุของไอออนบวกเพิ่มขึ้น ถ้าไอออนบวกที่มีขนาดเล็กหรือไอออนบวกที่มีประจุสูงจะมีแนวโน้มที่จะทำให้รูปร่างของไอออนลบผิดไป คือ เกิดโพลาไรซ์กลุ่มอิเล็กตรอนรอบ ๆ ไอออนลบ การที่ไอออนลบเกิดโพลาไรเซชันมากเพียงใดก็ยิ่งจะทำให้เกิดมีลักษณะโคเวเลนซ์มากขึ้น



ไม่เกิดโพลาไรเซชัน โพลาไรเซชันของไอออนลบ

รูปที่ 1.1 แสดงการเกิดโพลาไรเซชันของไอออนลบ

ในตารางที่ 1.4 แสดงการเปรียบเทียบผลของประจุและขนาดของไอออนบวกที่มีต่อความสามารถในการนำไฟฟ้าของสารประกอบแอนไฮดรัสคลอไรด์ กรณีของ NaCl , $CaCl_2$, $MgCl_2$, $AlCl_3$ หรือ $ScCl_3$ จะเห็นผลของประจุ ส่วนกรณีของ $AlCl_3$, $ScCl_3$, $BeCl_2$, $MgCl_2$ และ $CaCl_2$ จะเปรียบเทียบผลของขนาด

2. ลักษณะความเป็นโพลาร์ของสารประกอบจะเพิ่มขึ้นในขณะที่ขนาดของไอออนลบและประจุเพิ่มขึ้น กรณีที่มีไอออนลบขนาดใหญ่ขึ้น และมีประจุลบมากขึ้น ทำให้ถูกโพลาร์ไรซ์ได้ง่ายเพราะอิเล็กตรอนถูกยึดจับอย่างหลวม ๆ ลักษณะโคเวเลนซ์จะสูงขึ้น

3. ไอออนบวกที่มีการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนไม่ใช่แบบก๊าซมีตระกูล จะมีความเป็นโพลาร์มากกว่าพวกไอออนบวกที่มีการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนแบบก๊าซมีตระกูล

ไอออนบวกที่มีโครงสร้างแบบ 8 อิเลกตรอน จะก่อให้เกิดความบิดเบี้ยว (distortion) น้อยกว่าพวกไอออนบวกที่มีโครงสร้างแบบ 18 อิเลกตรอน หรือ แบบคล้ายก๊าซมีตระกูล เช่น ถ้าเราเปรียบเทียบไอออนบวกของ Na^+ และ Cu^+ ซึ่งมีขนาดเท่ากัน จะพบว่าไอออนที่มีโครงสร้างคล้ายก๊าซมีตระกูลจะมีประจุของนิวเคลียสสูงกว่าและอิเลกตรอนใน d - ออร์บิตอลของพวก 18 อิเลกตรอนก็จะไม่บดบังประจุของนิวเคลียส ไอออนลบที่อยู่ใกล้ Cu^+ เมื่อเทียบกับ Na^+ จะประพฤติตัวภายใต้อิทธิพลของประจุของไอออนจึงถูกทำให้บิดเบี้ยวได้ง่ายกว่าอิเลกตรอนใน 8 อิเลกตรอน พิจารณาจากตารางที่ 1.5 จะเห็นว่าสารประกอบไอออนิกที่มีไอออนบวกที่มีการจัดอิเลกตรอนเหมือนก๊าซมีตระกูลจะมีลักษณะโคเวเลนซ์สูงกว่า

ตารางที่ 1.4 แสดงผลของประจุและขนาดของไอออนบวกที่มีต่อโพลาริตีของสารประกอบแอนไฮดรัสคลอไรด์

ไอออนบวก	ขนาดไอออนบวก CN = 6	จุดหลอมเหลว (°C)	จุดเดือด (°C)	สมมูลเคมีไฟฟ้า
Na^+	116	800	1470	133
Ca^{2+}	114	772	1600	51.9
Mg^{2+}	86	712	1412	28.8
Al^{3+}	67.5	subl.	subl.~178	1.5×10^{-5}
Sc^{3+}	88.5	subl.	subl.~800	15
Be^{2+}	41 (CN=4)	405	550	0.066
Mg^{2+}	86	712	1412	28.8
Cu^{2+}	114	772	>1600	51.9
Sn^{2+}	112 (CN=8)	246	606	21.9
Sn^{4+}	83	-33	114	0

หมายเหตุ : subl. หมายถึง เกิดการระเหิด

ตารางที่ 1.5 แสดงผลของโครงสร้างอิเลกตรอนของไอออนบวกที่มีต่อโพลาริตีของสารประกอบแอนไฮดรัสคลอไรด์

ไอออนบวก	ขนาดไอออนบวก (CN = 6)	จุดหลอมเหลว (°C)
Na^+	116	800
Cu^+	91	430
K^+	152	776
Ag^+	129	455
Ca^{2+}	114	772
Cd^{2+}	109	568

การที่สารประกอบไอออนิกมีโพลาริตีลดลงหรือนอนโพลาร์เพิ่มขึ้นจะปรากฏว่าสีของสารนั้นอาจจางหายไป เช่น ออกไซด์ของไอออนบวกจะมีสีขาว กรณีซัลไฟด์ของไอออนบวกที่มีสีเข้มออกดำหรือเฮไลด์ของ Ag^+, Hg^{2+} และ Pb^{2+} ประเภท F^-, Cl^- และ Br^- จะไม่มีสี การที่มีสีเปลี่ยนไปเช่นนี้เนื่องมาจากลักษณะความเป็นนอนโพลาร์ การเกิดโพลาไรเซชันจะเกิดการดูดกลืนแสงหรือเกิดการเคลื่อนย้ายของอิเลกตรอนจากภาวะปกติสู่ภาวะเร้าซึ่งมีผลทำให้เกิดการดูดกลืนแสงเป็นแถบ.

โครงสร้างของผลึกสารประกอบไอออนิก โดยทั่วไปแล้วอาจแบ่งชนิดหรือประเภทโครงสร้างของผลึกได้ 6 แบบ ดังต่อไปนี้

1. โครงสร้างแบบโซเดียมคลอไรด์ (NaCl structure or Rock salt structure)
2. โครงสร้างแบบซีเซียมคลอไรด์ (CsCl structure)
3. โครงสร้างแบบฟลูออไรท์ (Fluorite structure or CaF_2 structure)
4. โครงสร้างแบบรูไทล์ (Rutile structure or TiO_2 structure)
5. โครงสร้างแบบซิงก์เบลนด์(Zinc blende or Cubic ZnS)

6. โครงสร้างแบบเวิร์ทไซท์ (Wurtzite or hexagonal ZnS)

1. โครงสร้างแบบโซเดียมคลอไรด์ ในกรณีนี้ผลึกจะเป็นแบบ (face centered cubic structure) คือ ไอออนแต่ละตัวจะสัมผัสตามแนวผิวสี่เหลี่ยมลูกบาศก์ การจัดเรียงตัวของไอออนในผลึกแบบนี้ถือเอาไอออนใดไอออนหนึ่งเป็นหลัก เช่น พิจารณา Na^+ จะมีไอออนอยู่ตามมุมทั้ง 8 ของลูกบาศก์มุมละ 1 ไอออน ส่วนอีก 6 ไอออนซึ่งเป็นไอออนชนิดเดียวกับ 8 ไอออนแรกจะอยู่ตรงกลางของแต่ละผิวหน้าของสี่เหลี่ยมลูกบาศก์ ดังรูปที่ 1.2 ก. ทั้งไอออนบวกและไอออนลบจะมีเลขโคออร์ดิเนชัน (CN)เท่ากับ 6 คือ ไอออนบวก 1 ไอออนจะถูกล้อมรอบโดยไอออนลบ 6 ไอออน และในทำนองเดียวกัน ถ้าพิจารณาไอออนลบ 1 ไอออน ก็จะถูกล้อมรอบโดยไอออนบวก 6 ไอออน ดังนั้น อัตราส่วนของเลขโคออร์ดิเนชันของไอออนบวกต่อไอออนลบ จึงเท่ากับ 6 : 6 หรือ 1 : 1 จึงมีสูตรทั่วไปสำหรับสารประกอบที่มีโครงสร้างแบบนี้เป็น AB ตัวอย่างของสารประกอบที่มีโครงสร้างแบบนี้ ได้แก่ อัลคาไลเฮไลด์ อัลคาไลน์เอิร์ธซัลไฟด์ อัลคาไลน์เอิร์ธออกไซด์ และซีเซียมฟลูออกไรด์ พิจารณาตัวอย่างเพิ่มเติมจากตารางที่ 1.6

2. โครงสร้างแบบซีเซียมคลอไรด์ ผลึกเป็นรูปลูกบาศก์ มีไอออนบวก 8 ไอออนอยู่ที่มุมทั้ง 8 ของลูกบาศก์ มุมละ 1 ไอออน โดยไอออนบวก 1 ไอออนจะอยู่ตรงกลางของลูกบาศก์ ในทำนองเดียวกัน ถ้ามีไอออนลบอยู่ที่มุมทั้ง 8 ของลูกบาศก์ ตรงกลางของลูกบาศก์ก็จะเป็นไอออนบวก ซึ่งพิจารณาแล้วโครงสร้างคล้ายคลึงกับโครงสร้าง body centered cubic (bcc) แต่โครงสร้างแบบ bcc นั้น ไอออนทั้ง 9 ไอออนต้องเป็นไอออนชนิดเดียวกัน ในกรณีนี้ไอออนบวกและไอออนลบต่างก็มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 8 ตัวอย่างของสารประกอบที่มีโครงสร้างแบบเดียวกับซีเซียมคลอไรด์ ได้แก่ ซีเซียมโบรไมด์และซีเซียมไอโอไดด์ รูปร่างของผลึกแบบนี้จะเป็นดังรูปที่ 1.2 ข.

3. โครงสร้างแบบฟลูออไรท์ พิจารณาดังรูปที่ 1.2 ค. ตัวอย่างของสารประกอบนี้ เช่น CaF_2 ไอออนบวกมีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 8 คือ Ca^{2+} 1 ไอออน ถูกล้อมรอบด้วย F^- 8 ไอออน และไอออนลบมีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 4 คือ F^- 1 ไอออน ถูกล้อมรอบด้วย Ca^{2+} 4 ไอออน โครงสร้างนี้แปรมาจากโครงสร้างแบบ face centered cubic

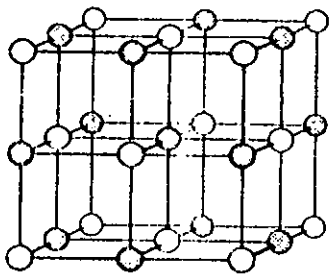
ถ้าตำแหน่งของไอออนบวกและไอออนลบสลับที่กัน จะได้โครงสร้างใหม่อีกแบบหนึ่ง เรียกว่า แบบแอนติฟลูออไรท์ เช่น Li_2O และ Na_2O เป็นต้น

สูตรทั่วไปของโครงสร้างแบบฟลูออไรท์และแอนติฟลูออไรท์ เป็น AB_2 และ A_2B ตามลำดับ พิจารณาตัวอย่างของผลึกไอออนิกที่มีสูตร AB_2 และ A_2B ได้ในตารางที่ 1.7

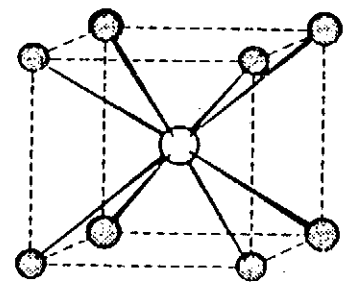
4. โครงสร้างแบบรูไทล์ ตัวอย่างของสารประกอบที่มีรูปผลึกแบบนี้ ได้แก่ TiO_2 ดังแสดงในรูปที่ 1.2 ง. ไอออนบวกจะมีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 6 และไอออนลบมีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 3 สูตรทั่วไปของโมเลกุลแบบนี้เป็น AB_2 พิจารณาตัวอย่างในตารางที่ 1.7

5. โครงสร้างแบบซิงก์เบลนด์ ตัวอย่างของสารประกอบที่มีรูปผลึกแบบนี้ ได้แก่ HgS ดังแสดงในรูปที่ 1.2 จ. ไอออนบวกจะมีเลขโคออร์ดิเนชันเป็น 4 สูตรทั่วไปของโมเลกุลนี้เป็นแบบ AB พิจารณาตัวอย่างในตารางที่ 1.6

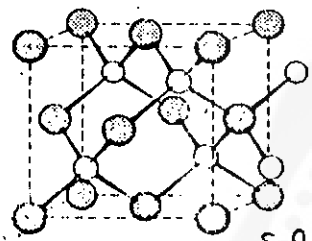
6. โครงสร้างแบบเวิรท์ไซท์ ผลึกแบบนี้มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 4 เช่นเดียวกับซิงก์เบลนด์แต่แปรมาจากรูปลูกบาศก์เอกซะโกนาล โมเลกุลของสารประกอบนี้เป็นแบบ AB ดังแสดงในรูปที่ 1.2 ฉ. พิจารณาตัวอย่างในตารางที่ 1.6



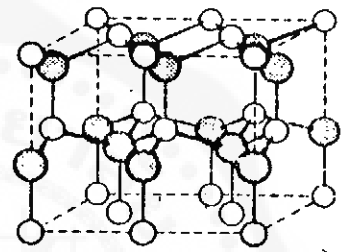
ก



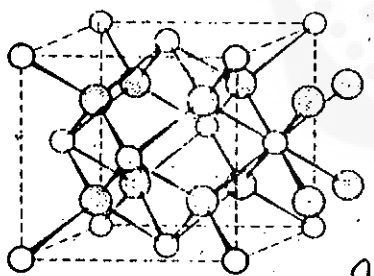
ข



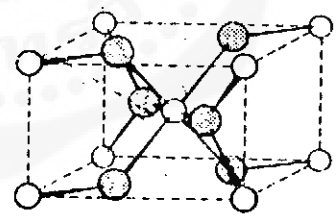
ค



ง



จ



ฉ

รูปที่ 1.2 แสดงโครงสร้างของผลึกสารประกอบไอออนิก

ก. โซเดียมคลอไรด์ ข. ซีเซียมคลอไรด์ ค. ฟลูออไรท์ ง. ซิงก์เบลนด์ จ. รูไทล์ ฉ. เวิรท์ไซท์

ตารางที่ 1.6 แสดงตัวอย่างผลึกของสารประกอบไอออนิกที่มีสูตรเป็น AB

ไอออน	F	Cl	Br	I	H
Li	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl
Na	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl
K	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl
Rb	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl
Cs	NaCl	CsCl	CsCl	CsCl	NaCl
Ag	NaCl	NaCl	NaCl	Z	NaCl

ไอออน	O	S	Se	Te
Be	W	Z	Z	Z
Mg	NaCl	NaCl	NaCl	Z
Ca	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl
Sr	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl
Ba	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl
Zn	W	W	W	Z
Cd	NaCl	W	W	Z
Hg	-	Z	Z	Z

หมายเหตุ NaCl หมายถึง โครงสร้างแบบโซเดียมคลอไรด์

CsCl หมายถึง โครงสร้างแบบซีเซียมคลอไรด์

W หมายถึง โครงสร้างแบบเวิรท์ไซท์

Z หมายถึง โครงสร้างแบบซิงก์เบลนด์

ตารางที่ 1.7 แสดงผลึกของสารประกอบไอออนิกที่มีสูตรเป็น AB_2 และ A_2B

ฟลูออไรท์	แอนติฟลูออไรท์	รูไทล์
CaF_2 CdF_2 ZrO_2	Li_2O Li_2S Li_2Se Li_2Te	MgF_2 MnF_2 FeF_2
SrF_2 HgF_2 ThO_2	Na_2O Na_2S Na_2Se Na_2Te	CoF_2 NiF_2 ZnF_2
BaF_2 PbF_2 CeO_2	K_2O K_2S K_2Se K_2Te	TiO_2 CrO_2 MnO_2
$BaCl_2$ $SrCl_2$ UO_2	Rb_2S	RuO_2 OsO_2 IrO_2
		GeO_2 SnO_2

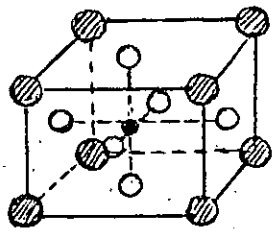
สารประกอบไอออนิกจะมีโครงสร้างเป็นแบบใดแบบหนึ่งใน 6 แบบที่กล่าวมา แต่ถ้าเป็นกรณีที่เป็นสารประกอบไอออนิกที่มีไอออนบวกมาจากโลหะ 1 - 2 ชนิด ที่แตกต่างกันมาอยู่รวมกันก็อาจจะมีโครงสร้างต่าง ๆ ได้ 3 แบบ ดังนี้

1. โครงสร้างสไปเนียล(spinel structure) สไปเนียลเป็นแร่ธาตุ $MgAl_2O_4$ โครงสร้างจะมีลักษณะของ cubic closet packed เป็นหลักโดยที่ออกไซด์ของไอออนจะเรียงตัวเป็น ccp มี Mg^{2+} อยู่ในช่องเตตระฮีดรอล (tetrahedral hole) และ Al^{3+} อยู่ในช่องออกตะฮีดรอล(octahedral hole) สารประกอบหลายชนิดเป็นต้นว่า $M^{2+}M_2^{3+}O_4$, $M^{4+}M_2^{2+}O_4$ ที่มีโครงสร้างเป็นแบบสไปเนียล โดยที่ไอออนบวกที่มีประจุสูงกว่าจะอยู่ในช่องว่างออกตะฮีดรอล

2. โครงสร้างแบบอิลเมไนท์ (ilmenite structure) อิลมีไนท์เป็นแร่ธาตุ $FeTiO_3$ การจัดตัวจะเกี่ยวข้องกับโครงสร้างคอรันดัม (corundum structure) ยกเว้นไอออนบวกจะมี 2 ชนิด ในอิลเมไนท์ Fe จะมีประจุ +2 Ti จะมีประจุ +4 สารต่าง ๆ ที่จะมีโครงสร้างแบบอิลเมไนท์จะต้องมีไอออนบวกที่มีประจุ +1,+5 หรือ +3,+3

3. โครงสร้างแบบเพอโรสไกท์(peroovskite structure) เพอโรสไกท์เป็นแร่ธาตุ $CaTiO_3$ มีโครงสร้างดังภาพที่ 1.3 โครงสร้างนี้จะจัดออกไซด์ไอออนแบบ

ccp รวมกัน ไอออนบวกที่มีขนาดใหญ่จะอยู่ตามมุมและไอออนบวกที่มีขนาดเล็กจะวางตัวในช่องว่างออกตะฮีดรอล สารประกอบที่มีโครงสร้างเช่นนี้ ส่วนมากจะเป็นสารประกอบของฟลูออไรด์ $KZnF_3$



● แทนไอออนบวกขนาดเล็ก
◍ แทนไอออนบวกขนาดใหญ่
○ แทนออกไซด์หรือเฮไลด์ไอออน

รูปที่ 1.3 แสดงโครงสร้างเพอโรฮไกท์ $\frac{r^+}{r^-}$ $\frac{r^+}{r^-}$

จากที่กล่าวถึงรูปแบบของโครงสร้างผลึกไอออนิกข้างต้น จะเห็นว่าโครงสร้างผลึกจะเกิดจากอนุภาคของไอออนที่มีประจุต่างกันมาอยู่ใกล้กัน โดยพยายามจะให้เกิดแรงดึงดูดระหว่างไอออนต่างชนิดกันมากที่สุดและเกิดแรงผลักระหว่างไอออนที่เหมือนกันน้อยที่สุด ระยะทางที่ไอออนบวกสัมผัสกับไอออนลบเราจะหมายถึงอัตราส่วนของรัศมีไอออนลบ (r^-) ต่อรัศมีของไอออนบวก (r^+) จะสามารถคำนวณได้จากหลักของขนาดไอออนในการวิเคราะห์โครงสร้าง อัตราส่วนของ r^-/r^+ ดังกล่าวนี้ ซึ่งในบางกรณีเราอาจเรียกว่า อัตราส่วนของการบรรจุสมบูรณ์ (perfect packing) ค่าอัตราส่วนนี้จะมีผลต่อการจัดตัวของโครงสร้างว่าจะเป็นไปในรูปแบบใด หมายรวมไปถึงความเสถียรของผลึกด้วยดังจะกล่าวในตอนท้ายของหัวข้อนี้ ก่อนจะกล่าวถึงค่าอัตราส่วน r^-/r^+ ที่มีผลต่อโครงสร้างผลึกจะมาพิจารณาถึงที่มาของการคำนวณหาค่า r^-/r^+

เนื่องจากการวัดรัศมีของไอออนหรืออะตอมเดี่ยว ๆ เป็นสิ่งที่ทำไม่ได้ ดังนั้นจึงต้องอาศัยการหาระยะทางระหว่างไอออนหรืออะตอมในผลึกหรือในโมเลกุลของก๊าซเสียก่อนแล้วจึงจะคำนวณหารัศมีอีกทีหนึ่งด้วยวิธีที่เหมาะสม ในการคำนวณจะต้องคำนึงถึงแฟคเตอร์ต่าง ๆ เช่น ชนิดของพันธะ เลขออกซิเดชันของอะตอมหรือไอออนที่อยู่ใกล้เคียง โครงสร้างของผลึกหรือโมเลกุล เป็นต้น เนื่องจากแฟคเตอร์ต่าง ๆ มีผลต่อความถูกต้องจึงทำให้รัศมีที่วัดได้จึงไม่ถูกต้องร้อยเปอร์เซนต์ สำหรับรัศมีที่วัดได้มี 2 ประเภทใหญ่ ๆ คือ รัศมีพันธะ (bonded radii) และรัศมีที่ไม่ได้สร้างพันธะ

(non-bonded radii) ซึ่งรัศมีของไอออน (ionic radii) เป็นประเภทหนึ่งในรัศมีพันธะที่จะกล่าวในที่นี้

ถ้าให้ d คือ ระยะทางระหว่างนิวเคลียสของไอออนหนึ่งถึงนิวเคลียสของอีกไอออนหนึ่ง มีค่าเท่ากับผลบวกของรัศมี (r) ของไอออนทั้งสอง จะได้ว่า

$$d = r^+ + r^-$$

ความแตกต่างของรัศมีของไอออนบวก 2 ไอออน เช่น $r_{K^+} - r_{Na^+}$ หาได้ยาก ฉะนั้น จะนิยมหาค่า d ของสารประกอบชนิดต่าง ๆ ที่มีไอออนลบชนิดเดียวกันเป็นองค์ประกอบมาลบกัน ผลที่ได้ปรากฏว่ามีค่าคงที่ เช่น $d_{KF} - d_{NaF} = 0.35$ Å , $d_{KCl} - d_{NaCl} = 0.33$ Å , $d_{KBr} - d_{NaBr} = 0.32$ Å จึงเป็นค่า $r_{K^+} - r_{Na^+}$ การที่ค่าผลต่างของรัศมีของไอออนมีค่าคงที่ แสดงว่ารัศมีของแต่ละไอออนมีค่าคงที่นั่นเอง

Pauling ได้เสนออัตราส่วนระหว่างรัศมีของไอออน r^-/r^+ ในสารประกอบว่าเป็นปฏิภาคกลับกับอัตราส่วนระหว่างประจุของนิวเคลียส (nuclear charge) ของไอออนทั้งสอง ดังสมการที่ 1.3)

$$\frac{r^-}{r^+} = \frac{\text{ขนาดประจุของนิวเคลียสของไอออนบวก}}{\text{ขนาดประจุของนิวเคลียสของไอออนลบ}} \quad \ldots 1.3)$$

เนื่องจากอิเลกตรอนรอบ ๆ นิวเคลียสจะถูกดูดโดยโปรตอนในนิวเคลียส แต่อิเลกตรอนก็มีแรงผลักซึ่งกันและกันในชั้นต่าง ๆ จึงทำให้นิวเคลียสส่งแรงดึงดูดอิเลกตรอนได้ไม่เต็มที่ได้น้อยกว่าความเป็นจริง (actual nuclear charge, Z) ค่าที่ได้น้อยกว่าค่าที่ควรจะเป็น เรียกว่า ประจุนิวเคลียสสุทธิ (effective nuclear charge, Z^*) ผลที่เกิดขึ้นดังกล่าวเป็นที่รู้จักกันว่าเกิดจากการกำบังประจุโดยอิเลกตรอนชั้นใน (shielding effect) Slater ได้เป็นผู้ที่คิดพัฒนาสมการ 1.3) โดยใช้ค่าของประจุนิวเคลียสสุทธิ ดังสมการที่ 1.4)

$$\frac{r^-}{r^+} = \frac{Z^+}{Z^*} \quad \ldots\ldots(1.4)$$

ตัวอย่าง การหารัศมีของ Na^+ กับ F^- ปรากฏว่าค่า Z^* น้อยกว่าค่า Z = 4.15 และค่าระยะทางระหว่างนิวเคลียส(d_{NaF}) = 2.31 Å

ดังนั้น

$$Z^*_{Na^+} = 11 - 4.15 = 6.85$$

$$Z^*_{F^-} = 9 - 4.15 = 4.85$$

และ $d_{NaF} = r_{Na^+} + r_{F^-} = 2.31$ Å

จะได้ว่า $\frac{r_{Na^+}}{r_{F^-}} = \frac{4.85}{6.85} = 0.71$

$$r_{Na^+} + r_{F^-} = 2.31$$

แก้สมการทั้งสอง จะได้ว่า $r_{Na^+} = 0.96$ และ $r_{F^-} = 1.35$

ค่าผลต่างของ Z^* กับ Z คือ ค่ากำบัง คงที่(screening constant หรือ shielding constant) แทนด้วย σ หรือ S นั่นคือค่า $Z^* = Z - \sigma$ หรือ $Z - S$ วิธีหาค่าของ σ หรือ S จะใช้กฎของ Slater (Slater's rules) ดังนี้

1. ให้เขียนการจัดเรียงตัวของอิเลกตรอนของธาตุเป็นกลุ่ม ๆ ตามลำดับ เช่น (1s), (2s, 2p), (3s, 3p), (3d), (4s, 4p), (4d) (4f), (5s, 5p) เป็นต้น

2. อิเลกตรอนที่อยู่ในกลุ่มทางขวาของอิเลกตรอนที่จะคำนวณหาค่า σ ไม่ต้องใช้ในการคำนวณ เช่น ต้องการหา σ ของอิเลกตรอนใน 3s ก็ไม่ต้องนำอิเลกตรอนใน 3p มาเกี่ยวข้องในการคำนวณ

3. อิเลกตรอนต่าง ๆ ที่อยู่ในกลุ่มเดียวกัน (เช่น ns,np) จะบดบังซึ่งกันและกันด้วยค่า 0.35 เท่ากันหมด ยกเว้นอิเลกตรอนใน 1s ให้ค่า 0.30

4. อิเลกตรอนทั้งหมดในออร์บิตาลที่ (n - 1) คือ ออร์บิตาลที่ถัดเข้าไปจากออร์บิตอลที่มีอิเลกตรอนนั้นอยู่จะบดบังด้วยค่า 0.85 เท่ากันหมด

5. อิเลกตรอนทั้งหมดในออร์บิตอลที่ (n - 2), (n - 3),...จะบดบังได้เท่ากับ 1.00

ถ้าอิเลกตรอนที่ต้องการหาค่า σ อยู่ในออร์บิตาล d หรือ f ให้ใช้กฎข้อที่ 6 แทนข้อ 4 และ 5

6. อิเลกตรอนทั้งหมดที่อยู่ในกลุ่มทางซ้ายของ (nd) และ (nf) ให้ใช้ค่า 1.00

<u>ตัวอย่างการคำนวณหาค่า Z^* และ σ</u>

<u>ตัวอย่างที่</u> 1 จงคำนวณหา Z^* ของวาเลนซ์อิเลกตรอน 1 อิเลกตรอนของ N ที่มีการจัดเรียงตัวของอิเลกตรอนเป็น $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$

ถ้าจัดอิเลกตรอนเป็นกลุ่ม $(1s)^2$, $(2s, 2p)^5$

$$\sigma = (2 \times 0.85) + (4 \times 0.35) = 3.10$$

$$Z^* = Z - \sigma = 7 - 3.10$$

$$= 3.9$$

<u>ตัวอย่างที่</u> 2 จงคำนวณหา Z^* ของวาเลนซ์อิเลกตรอน 1 อิเลกตรอนของ $_{14}Si$

จัดอิเลกตรอนเป็นกลุ่ม $(1s)^2$, $(2s, 2p)^8$, $(3s, 3p)^4$

$$\sigma = (2 \times 1.00) + (8 \times 0.85) + (3 \times 0.35)$$

$$= 9.85$$

$$Z^* = 14 - 9.85$$

$$= 4.15$$

นอกจากนี้เราสามารถจะคำนวณหารัศมีของไอออนโดยใช้สูตร ดังแสดงในสมการ (1.5)

$$r_x = \frac{r_1}{Z^{2/(n-1)}} \qquad .....(1.5)$$

เมื่อ n = ค่า Born exponent ค่า Born exponent เช่น He = 5, Ne = 7

r_1 = ค่ารัศมีของไอออนที่หาโดยวิธีของ Pauling เรียกว่า univalent radius

$\frac{r^+}{r_r} = \frac{z^+}{z^-}$

z = ประจุของไอออน

r_x = รัศมีของผลึกสำหรับไอออนจริง

การใช้สูตร (1.5) ไม่ค่อยนิยมแพร่หลายเท่าการใช้สมการ 1.4)

ค่ารัศมีไอออนสามารถจะเปลี่ยนแปลงไปได้ตามสิ่งต่อไปนี้

1. สำหรับไอออนที่มีประจุเท่ากัน มีโครงสร้างอิเลกตรอนคล้ายกัน จะพบว่าไอออนที่มีจำนวนชั้นของอิเลกตรอนมากขึ้นจะมีรัศมีใหญ่ขึ้น

2. ไอออนที่มีจำนวนอิเลกตรอนเท่ากัน(isoelectronic ions) เช่น Na^+ และ F^- ต่างมีอิเลกตรอน 10 อิเลกตรอน (2, 8) เท่ากัน พบว่ารัศมีจะเล็กลง ถ้าไอออนมีประจุเพิ่มขึ้น เช่น S^{2-} , Cl^-,K^+,Ca^{2+} ต่างก็มี 18 อิเลกตรอนเท่ากัน ดังตารางที่ 1.8

ตารางที่ 1.8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างรัศมีไอออนกับประจุ

ชนิดของไอออน	ประจุ	รัศมีไอออน (Å)
S^{2-}	-2	1.74
Cl^-	-1	1.81
K^+	+1	1.33
Ca^{2+}	+2	0.99

สาเหตุที่เป็นเช่นนี้ เนื่องจาก

ก) เมื่อประจุเพิ่มขึ้น แสดงว่า อิเลกตรอนเหลือน้อยลงจึงถูกนิวเคลียสดึงดูดได้แรงยิ่งขึ้น ทำให้อิเลกตรอนเข้าไปใกล้นิวเคลียสมากขึ้น รัศมีไอออนของไอออนจึงเล็กลง

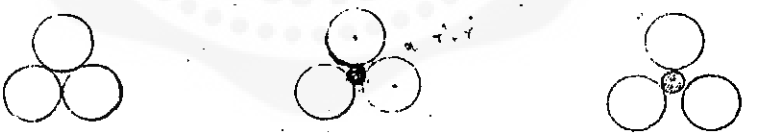
ข) ไอออนที่ประจุต่างกันจะดึงดูดซึ่งกันและกัน ถ้าประจุเพิ่มมากขึ้นแรงดึงดูดก็จะแรงขึ้น ทำให้ระยะระหว่างนิวเคลียสสั้นขึ้น

3. ไอออนที่มีการจัดอิเลกตรอนเหมือนก๊าซมีตระกูล จะมีรัศมีใหญ่กว่าไอออนที่มีวาเลนซ์อิเลกตรอนอยู่ใน d- ออร์บิตาล เช่น รัศมีของ K^+ และ Rb^+ เป็น 1.33 A°

และ 1.47 Å ตามลำดับ แต่รัศมีของ Cu^+ = 0.96 Å ที่เป็นเช่นนี้เพราะในแต่ละคาบเมื่อประจุของนิวเคลียสเพิ่มขึ้น อิเลกตรอนเข้าไปอยู่ใน s,p และ d แต่จำนวนเชลล์เท่าเดิม เช่น Z_K = 19, Z_{Cu} = 29 ต่างก็อยู่ในคาบที่ 4 จึงมี 4 เชลล์เท่ากัน อิเลกตรอนของ Cu จะถูกดึงดูดได้มากกว่า สำหรับไอออนที่อยู่ในคาบเดียวกัน ประจุเท่ากัน ไอออนที่มีประจุของนิวเคลียสสูง จะมีรัศมีเล็กกว่า เช่น $r_{Mn^{2+}}$ = 0.80 Å ส่วน $r_{Ni^{2+}}$ = 0.69 Å ก็อธิบายได้ด้วยเหตุผลเดียวกัน ผลดังกล่าวจะพบในธาตุหมู่ VIII เราเรียกว่า เกิดการหดตัวของ d- ออร์บิตาล (d-contraction)

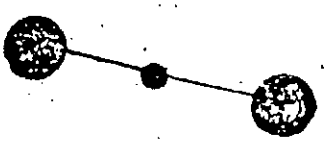
4. เมื่อไอออนของธาตุในกลุ่มแลนทาไนด์ที่เลขอะตอมเพิ่มขึ้น รัศมีของไอออนก็จะเล็กลง เรียกว่า เกิดการหดตัวของธาตุแลนทาไนด์(lanthanide contraction) เช่น Ce^{3+}มีรัศมี 1.07 Å ส่วน Lu^{3+} จะมีรัศมี 0.85 Å (เลขอะตอมของ Ce = 58, Lu = 71)

เมื่อถึงการพิจารณาอัตราส่วนของรัศมีแล้วก็ควรกลับมาศึกษาผลของอัตราส่วนของรัศมีไอออนิกที่มีต่อโครงสร้าง กล่าวคือ โครงสร้างที่เสถียรของผลึก การเกาะหรือยึดกันของไอออนจะต้องมีขนาดพอดีเหมาะสม เช่น ถ้ามีไอออนหรืออะตอมอยู่ตรงกลาง ไอออนหรืออะตอมที่ล้อมรอบจะแตะหรือสัมผัสซึ่งกันและกันระหว่างไอออนหรืออะตอมกลุ่มนั้น ดังรูปที่ 1.4 โครงสร้างที่เสถียรที่สุดคือ รูปกลาง

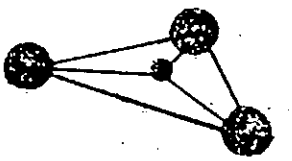


รูปที่ 1.4 แสดงผลของขนาดของไอออนที่มีต่อการกระจายไอออนลบรอบไอออนบวก

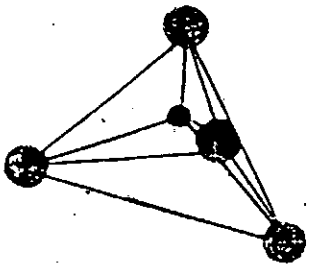
การที่จะให้ไอออนหรืออะตอมสัมผัสกันนั้น ผลึกจะมีรูปทรงเรขาคณิตได้หลายแบบ ดังรูปที่ 1.5



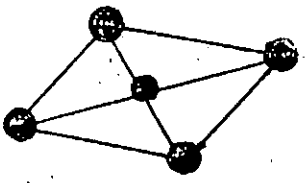
เส้นตรง



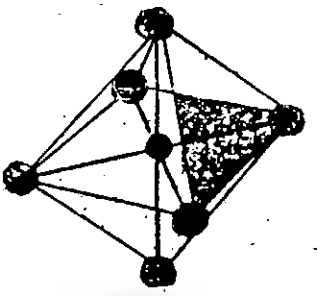
สามเหลี่ยม



เตตระฮีดรอล



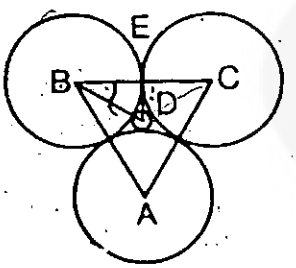
ระนาบ



ออกตะฮีดรอล

รูปที่ 1.5 แสดงลักษณะของโครงสร้างซึ่งขึ้นกับอัตราส่วนของรัศมีของอนุภาค

รัศมีของไอออนมีอิทธิพลต่อรูปทรงผลึกเป็นอย่างมาก พิจารณารูปที่ 1.6



รูปที่ 1.6 แสดงอัตราส่วนของรัศมีไอออนที่จัดเรียงเป็นรูปสามเหลี่ยม

ไอออนตรงกลางมีเลขโคออร์ดิเนชัน = 3 ทุกไอออนอยู่ในระนาบเดียวกันและสัมผัสซึ่งกันและกันพอดี ให้ A, B และ C เป็นนิวเคลียสของไอออนซึ่งสมมุติให้เป็นไอออนลบ D เป็นนิวเคลียสของไอออนบวก

ให้รัศมีของไอออนลบเป็น r_a และรัศมีของไอออนบวกเป็น r_c พิจารณา $\triangle$ มุมฉาก BDE จะได้ว่า

$$\frac{BE}{BD} = \cos 30^\circ$$

หรือ $$\frac{r_a}{r_a + r_c} = \sqrt{3/2}$$

$$2r_a = \sqrt{3}\, r_a + \sqrt{3}\, r_c$$

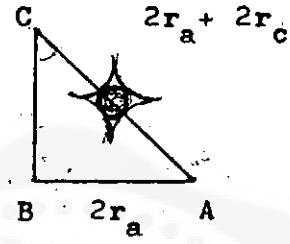
$$2r_a - \sqrt{3}\, r_a = \sqrt{3}\, r_c$$

$$2r_a - 1.732 r_a = 1.732\, r_c$$

$$\frac{r_c}{r_a} = \frac{0.268}{1.732} = 0.1547$$

จะเห็นว่า ถ้าอัตราส่วนของรัศมีของไอออนบวกกับไอออนลบเป็น 0.15 ผลึกจะมีรูปร่างเป็นสามเหลี่ยม ซึ่งมีเลขโคออร์ดิเนชันเป็น 3 จึงจะมีเสถียรภาพสูงสุด

ถ้าพิจารณาผลึกโซเดียมคลอไรด์ Na^+ถูกล้อมรอบโดย Cl^- 6 ไอออน นั่นคือมีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 6 แต่ถ้ามองเพียงระนาบเดียวจะมีไอออนล้อมรอบเพียง 4 ดังรูปที่ 1.7)



รูปที่ 1.7 แสดงอัตราส่วนของรัศมีของไอออนที่จัดเป็นรูปออกตะ-ฮีดรอน พิจารณาที่สามเหลี่ยมมุมฉาก ABC

$$\frac{BC}{AC} = \cos 45^\circ$$

$$\frac{2r_a}{2r_a + 2r_c} = \cos 45^\circ = \frac{1}{\sqrt{2}} = 0.707$$

$$\frac{r_a}{r_a + r_c} = 0.707$$

$$r_a = 0.707r_a + 0.707r_c$$

$$0.293r_a = 0.707r_c$$

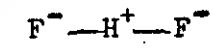
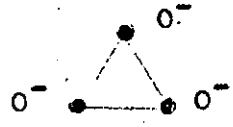
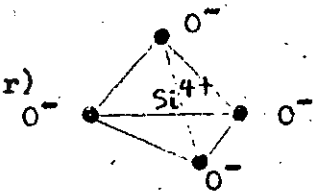
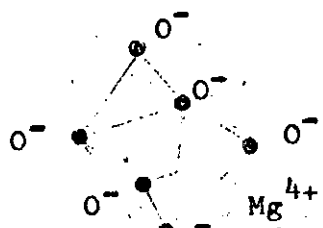
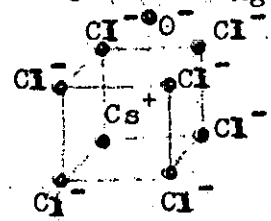
$$r_c / r_a = 0.414$$

นั่นคืออัตราส่วนของ r_c/r_a มีค่ามากขึ้นเป็น 0.414 ผลึกจะมีรูปทรงเป็นแบบหรือออกตะฮีดรอน หรือ ระนาบสี่เหลี่ยม (square planar)

จากผลการคำนวณจะเห็นความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนของ r_c/r_a กับรูปทรงเรขาคณิตของผลึก ดังแสดงในตารางที่ 1.7 และจากอัตราส่วนของรัศมีไอออนจะทำให้สามารถทำนายโครงสร้างของสารประกอบไอออนิก ดังแสดงในตารางที่ 1.9

แม้ว่าอัตราส่วนของรัศมีไอออนิกจะใช้ทำนายรูปร่างผลึกได้ แต่ในบางกรณีก็จำเป็นจะต้องคำนึงถึงจำนวนอะตอมหรือปริมาณสัมพันธ์ (stoichiometry) ของสารประกอบด้วย เช่น MgF_2 และ SrF_2 มีค่าอัตราส่วนของรัศมีไอออนเท่ากับ 0.60 และ 0.97 ตามลำดับ จากตารางที่ 1.8 จะเห็นว่า เลขโคออร์ดิเนชันของ Mg^{2+} เท่ากับ 6 รูปร่างของโครงผลึกอาจเป็นแบบโซเดียมคลอไรด์หรือรูไทล์ก็ได้ จึงต้องพิจารณาอัตราส่วนของจำนวนอะตอมใน MgF_2 ซึ่งมีอัตราส่วนเป็น 1:2 และมีสูตรทั่วไปเป็น AB_2 ตรงกับสูตรของสารประกอบที่มีโครงสร้างแบบรูไทล์ ไม่ใช่ AB เหมือนสารประกอบที่มีรูปโครงสร้างแบบโซเดียมคลอไรด์ ส่วนเลขโคออร์ดิเนชันของ เท่ากับ 8 ก็จะทราบได้ว่าผลึกเป็นแบบฟลูออไรท์

ตารางที่ 1.9 แสดงผลของอัตราส่วนของรัศมีไอออนที่มีต่อรูปทรงเรขาคณิตของผลึก

เลขโคออร์-ดิเนชัน	อัตราส่วนรัศมี	โครงสร้าง	ตัวอย่าง
2	0 - 0.155	เส้นตรง	
3	0.155 - 0.225	สามเหลี่ยม (triangular)	
4	0.41 - 0.73	สี่เหลี่ยมระนาบ (square planar)	
		เตตระฮีดรอน (tetrahedral)	
6	0.414 - 0.732	ออกตะฮีดรอล	
8	0.732 - 1.0	สี่เหลี่ยมลูกบาศก์ (cubic)	

160665

ตารางที่ 1.10 แสดงอัตราส่วนของรัศมีไอออนกับโครงสร้างของสารประกอบไอออนิก

สารประกอบ	เลขโคออร์ดิเนชันของไอออนบวก	r_c / r_a	แบบของโครงสร้าง
BeO	4	0.22	เวิร์ทไซท์
MgSe	6	0.33	โซเดียมคลอไรด์
SiO_2	4	0.29	ควอทซ์
MgF_2	6	0.48	รูไทล์
TiO_2	6	0.49	รูไทล์
ZnF_2	6	0.54	รูไทล์
$SrCl_2$	8	0.62	ฟลูออไรท์
SrF_2	8	0.83	ฟลูออไรท์

ในบางกรณีที่ไอออนบวกมีขนาดเล็กมากเมื่อเทียบกับไอออนลบ การสัมผัสกันระหว่างไอออนบวกและลบจะไม่ดีเท่าที่ควร แม้ว่าไอออนลบจะสัมผัสกันดี โครงผลึกไอออนิกเช่นนี้ก็จะไม่ค่อยเสถียร เช่น Li^+, Be^{2+}, Al^{3+} และ Mg^{2+} เป็นไอออนบวกที่มีขนาดเล็กมากถ้าเทียบกับไอออนเหล่านี้ ClO_4^-, CO_3^{2-}, NO_3^-, O_2^-, Cl^-, Br^- และ I^- การที่ผลึกของสารประกอบไอออนิกไม่เสถียรอาจมีเหตุเนื่องมาจาก

1. สารประกอบแอนไฮดรัสจะไม่ค่อยเสถียรถ้าเทียบกับสภาพที่ไอออนบวกถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลของน้ำ เช่น เกลือของ $Mg(ClO_4)_2$ จะมีอำนาจในการดูดน้ำมาก หรือกรณีลิเทียมเปอร์คลอเรทก็จะดูดน้ำได้กลายเป็น $LiClO_4.3H_2O$ แต่ถ้าเป็นอัลคาไลเปอร์คลอเรทจะไม่ดูดน้ำกลายสภาพเป็นสารประกอบไฮเดรท

2. ในบางกรณีไอออนจะเกาะตัวอย่างไม่ดีทำให้ไม่เสถียรต่อความร้อน (thermal instabitity) เช่น พวกโพลีอะตอมจะสลายตัวเพื่อกลายเป็นโมเลกุล

ที่เล็กกว่าและเกาะตัวกันได้ดีกว่า ตัวอย่าง เช่น

$$Li_2CO_3 \longrightarrow Li_2O + CO_2$$

$$2NaO_2 \longrightarrow Na_2O + \tfrac{3}{2}O_2$$

$$4Be(NO_3)_2 \longrightarrow Be_4O(NO_3)_6 + N_2O_4 + \tfrac{1}{2}O_2$$

3. เนื่องมาจากผลึกสารประกอบไอออนิกบางชนิดมีความสามารถละลายได้ดี จึงมีแนวโน้มที่จะไม่คงตัว เช่น $LiClO_4$ จะละลายในน้ำได้ดีกว่า $NaClO_4$ ประมาณ 10 เท่า และละลายได้ดีกว่า $KClO_4$, $RbClO_4$ และ $CsClO_4$ ประมาณ 10^3 เท่า ฉะนั้น $LiClO_4$ จึงไม่มีเสถียรภาพเท่าสารประกอบตัวอื่น ๆ

1.3 <u>พลังงานโครงผลึก</u> (crystal lattice energy)

พลังงานโครงผลึก หมายถึง พลังงานที่ต้องใช้ในการทำให้ 1 โมลของผลึกแตกสลาย (break down) ออกเป็นไอออนที่เป็นองค์ประกอบ โดยให้ไอออนเหล่านั้นอยู่ห่าง ๆ กันและอยู่ในวัฏภาคที่เป็นก๊าซ

ในการคำนวณหาพลังงานโครงผลึกได้อาศัยผลงานของ Born และ Lande' ซึ่งเป็นผู้ปรับปรุงทฤษฎีโครงสร้างของผลึกของของแข็ง โดยคำนึงถึงความเกี่ยวพันระหว่างไอออน 2 ไอออนที่มีประจุต่างชนิดกัน เสถียรภาพของผลึกขึ้นอยู่กับแรงดึงดูดระหว่างไอออนที่ต่างชนิดกัน ผลึกของสารประกอบไอออนิกที่มีเสถียรภาพสูง จะต้องใช้พลังงานสูงในการแตกสลายผลึกให้กลายสภาพเป็นก๊าซหรืออาจกล่าวได้ว่าในวัฏภาคก๊าซเหล่านั้นจะต้องคายพลังงานออกมาเป็นจำนวนมากจึงจะรวมตัวเป็นผลึกได้

เมื่อไอออนต่างชนิดกันมาอยู่ใกล้กันจะดึงดูดกัน แรงดึงดูดนี้จะแปรผกผันกับระยะทางระหว่างนิวเคลียสของไอออนทั้งสอง

ถ้าให้ E_{att} เป็นพลังงานคูลอมบ์หรือพลังงานไฟฟ้าสถิต (coulombic or electrostatic attroctive energy

Z^+ เป็นประจุของไอออนบวก

Z^- เป็นประจุของไอออนลบ

r เป็นระยะระหว่างนิวเคลียสของไอออน

$$E_{att} = \frac{Z^+ Z^-}{r} \qquad .....(1.6)$$

การเขียนสมการส่วนมากจะใช้ประจุของอิเลกตรอนมากกว่าประจุของไอออน จึงเขียนความสัมพันธ์ได้ใหม่ตาม (1.7)

$$E_{att} = \frac{Z^+ Z^- e^2}{r} \qquad .....(1.7)$$

ในผลึกของสารประกอบไอออนิกจะมีทั้งแรงดูดและแรงผลัก เช่น ในผลึกโซเดียมคลอไรด์ Na^+ แต่ละไอออนจะล้อมรอบด้วย Cl^- 6 ไอออน ในระยะ r เท่า ๆ กันจึงเกิดแรงดึงดูดระหว่าง Cl^- ทั้ง 6 ไอออนกับ $Na^+ = \frac{6e^2}{r}$ ถัดออกไปจาก Cl^- จะเป็น Na^+ จำนวน 12 ไอออน โดยอยู่ห่างจาก Na^+ แรกเป็นระยะ $\sqrt{2}r$ จึงเกิดแรงผลักระหว่าง Na^+ กับ Na^+ ทั้ง 12 ไอออน $= -\frac{12e^2}{2r}$ ถัดไปมี Cl^- อีก 8 ไอออน โดยห่างจาก Na^+ แรกเป็นระยะ $\sqrt{3}r$, Na^+ อีก 6 ไอออน ในระยะ $2r$ และจะมี Cl^- กับ Na^+ สลับกันไปในระยะห่างมากยิ่งขึ้น ในที่สุดจะได้พลังงานรวมของไอออนกลุ่มนี้กับ Na^+ แรกเป็น

$$E = \frac{6e^2}{r} - \frac{12e^2}{2r} + \frac{8e^2}{3r} - \frac{6e^2}{2r} + ...$$

$$= \frac{e^2}{r}\left(6 - \frac{12}{2} + \frac{8}{3} - \frac{6}{2} + ...\right) .....(1.8)$$

ค่าที่ได้จากสมการ 1.8) ในวงเล็บจะเป็นค่าคงที่ค่าหนึ่งเป็นลักษณะของโครงสร้างและไม่ขึ้นกับไอออน เรียกว่า ค่าคงที่มาดีลุง (Madelung constant,M) ค่า M สำหรับโครงสร้างผลึกไอออนิก ได้แสดงในตารางที่ 1.11)

ตารางที่ 1.11 แสดงค่าคงที่มาดีลุง (M) สำหรับผลึกที่มีโครงสร้างต่างกัน

ชนิดของโครงสร้างผลึก	เลขโคออร์ดิเนชัน	ค่า M
โซเดียมคลอไรด์	6 : 6	1.74756
ซีเซียมคลอไรด์	8 : 8	1.76267
ซิงก์เบลนด์	4 : 4	1.63806
เวิรท์ไซท์	4 : 4	1.64132
ฟลูออไรท์	8 : 4	5.03878
รูไทล์	6 : 3	4.816

ดังนั้น พลังงานของไอออนในผลึกซึ่งเป็นพลังงานที่ถูกคายออกมาเป็นดังนี้

$$E_{+} = \frac{M Z^{+} Z^{-} e^{2}}{r} \qquad .....(1.9)$$

พลังงานที่ใช้ในการดึงดูดจะมีค่ามากเมื่อนิวเคลียสของไอออนทั้งคู่อยู่ใกล้กันมาก ๆ คือมีค่า r น้อย แต่เนื่องจากในไอออนยังประกอบด้วยกลุ่มของอิเลกตรอน อิเลกตรอนเหล่านี้จะผลักกันเอง พลังงานนี้เรียกว่าพลังงานที่ใช้ในการผลัก (repulsive energy, E_{rep}) พลังงานนี้จะมีค่าน้อยมากถ้าไอออนอยู่ห่างกันแต่จะมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างมากเมื่อระยะทางระหว่างไอออนใกล้เข้ามา Born จึงเป็นผู้เสนอพลังงานในการผลักเป็นสมการดังนี้

$$E_{rep} = \frac{B}{r^{n}} \qquad .....(1.10)$$

หรือ

$$E_{rep} = \frac{Be^{2}}{r^{n}} \qquad .....(1.11)$$

เมื่อ B คือค่าคงที่

n คือค่า Born exponent ซึ่งมีค่าแตกต่างกันตามชนิดของไอออน หรือการจัดเรียงตัวของอิเลกตรอน n จะมีค่าตั้งแต่ 5 ถึง 14 ดังแสดงในตารางที่ 1.12

ตารางที่ 1.12 แสดงค่าของ Born exponent (n)

การจัดเรียงตัวอิเลกตรอน	n
He	5
Ne	7
Cu^+ Ar	9
Ag^+ Kr	11
Au^+ Xe	12
Rn	14

ในผลึกจะมีเสถียรภาพอยู่ได้เมื่ออยู่ในสมดุลระหว่างพลังงานทั้ง 2 แบบ ฉะนั้น พลังงานที่มีอยู่ในไอออนรวม (net energy, U) จะได้ดังสมการ

$$U = E_{att.} + E_{rep.}$$

หรือ

$$U = \frac{MZ^+Z^-e^2}{r} + \frac{Be^2}{r^n} \qquad .....(1.12)$$

ถ้า N เป็นเลขของโวกาโดร ฉะนั้น พลังงานรวมสำหรับ 1 โมล จะมีค่า

$$U = -\frac{M N Z^+ Z^- e^2}{r} + \frac{N B e^2}{r^n} .....(1.13)$$

เนื่องจากพลังงานที่ใช้ในการดึงดูดจะเป็นพลังงานคายความร้อน (exothermic reaction) จึงแทนด้วยเครื่องหมายลบ ส่วนพลังงานที่ใช้ในการผลักเป็นพลังงานดูดความร้อน (endothermic reaction)

ที่สภาวะสมดุล ค่า $r = r_o$ จะได้

$$\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r = r_o} = 0 = \frac{MNZ^+Z^-e^2}{r_o^2} - \frac{nNBe^2}{r^{n+1}} \qquad .....(1.14)$$

จากสมการจะหาค่า B ได้ดังนี้

$$B = \frac{MZ^+Z^-r_o^{n-1}}{n} \qquad .....(1.15)$$

เมื่อแทนค่า B ในสมการจะได้เป็น

$$U_o = \frac{-MNZ^+Z^-e^2}{r_o} + \frac{Ne^2MZ^+Z^-r_o^{n-1}}{r_o^n \cdot n} \qquad .....(1.16)$$

$$U_o = \frac{-MNZ^+Z^-e^2}{r_o} + \frac{MNZ^+Z^-e^2}{r_o \cdot n} \qquad .....(1.17)$$

$$U_o = \frac{-MNZ^+Z^-e^2}{r_o}\left(1 - \frac{1}{n}\right) \qquad .....(1.18)$$

U_o คือ พลังงานโครงผลึก

ในการหาค่าพลังงานโครงผลึกอาจจะหาได้จากวัฏจักรของบอร์น-ฮาเบอร์ (Born Haber cycle) บอร์นและฮาเบอร์ได้ใช้กฎของเฮสส์ (Hess) ในการคำนวณพลังงานเอนทาลปีของการเกิดของแข็งจากไอออน เช่น การเกิดผลึก MX จากการรวมตัวของโลหะ M กับธาตุ X มีขั้นตอนในการเกิดดังนี้

1. จากโลหะ M ซึ่งอยู่รวมกันหลายอะตอม ให้แยกออกมาเป็นอะตอมเดี่ยวและให้อยู่ในสภาวะก๊าซ พลังงานที่ใช้ในการแยกอะตอมออกมาจากของแข็งเป็นอะตอมสภาวะก๊าซนี้เรียกว่า พลังงานในการทำให้เกิดอะตอม (atomization energy) หรือพลังงานในการระเหิด (sublimation energy) แทนด้วย S หรือ H_s

2. จากธาตุ X_2 ซึ่งเป็นโมเลกุลคู่จะถูกแยกให้เป็นอะตอมเดี่ยว ๆ ในสภาวะก๊าซเช่นเดียวกัน พลังงานที่ใช้ในการนี้เรียกว่า พลังงานในการแตกสลาย (dissociation energy, D)

$$X_2\ (g) \longrightarrow 2X\ (g)$$

แต่เราต้องการ X เพียงอะตอมเดียว จึงเขียนใหม่ได้เป็น

$$\frac{1}{2}\ X_2\ (g) \longrightarrow X\ (g) \qquad \frac{1}{2}\ D$$

3. เปลี่ยนอะตอมของ M ให้เป็นไอออน (M^+) ต้องใช้พลังงานในการดึงอิเลกตรอนออกจากอะตอมของ M พลังงานนี้เรียกว่าพลังงานไอออไนเซชัน (ionization energy, IE.)

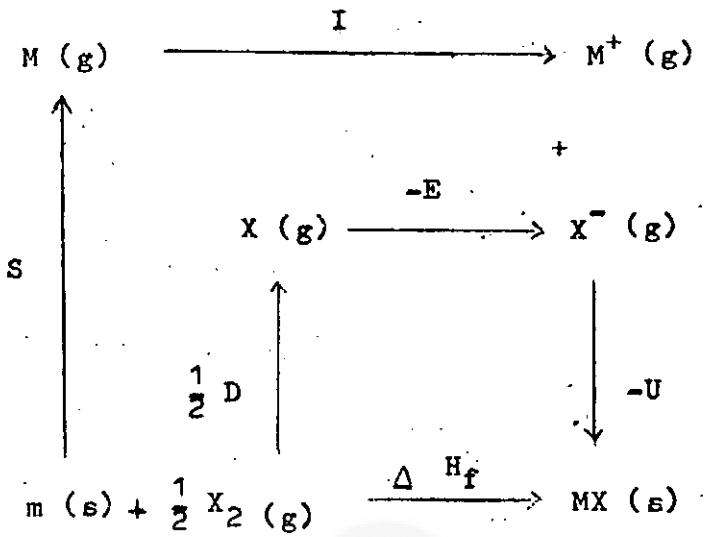
$$M\ (g) \longrightarrow M^+\ (g) + e^-$$

4. อะตอมของ X เมื่อทำให้เป็นไอออน (X^-) ต้องรับอิเลกตรอนมาจากอะตอมอื่น ในการรับอิเลกตรอนเพิ่มเข้ามาจะต้องคายพลังงานจำนวนหนึ่งเรียกว่า พลังงานเอฟินิตี (electron affinity, E).

$$X\ (g) + e^- \longrightarrow X^-\ (g)$$

5. M^+ (g) รวมกับ X^- (g) เพื่อเกิดเป็นผลึก MX โดยคายพลังงานจำนวนหนึ่งออกมา พลังงานนี้เรียกว่า พลังงานแลตทิซ (Lattice energy, U)

เครื่องหมาย + หมายถึง ดูดพลังงาน ส่วนเครื่องหมาย - หมายถึง คายพลังงาน เขียนเป็นวัฏจักรดังนี้



จากแผนภาพข้างบนจะเห็นว่า การเกิดสารประกอบ MX เกิดได้ 2 ทาง คือ แบบแรกแยกเป็น 5 ขั้นย่อยดังกล่าวแล้ว ส่วนอีกแบบหนึ่งแสดงให้เห็นเพียงขั้นเดียว คือ M 1 อะตอมรวมกับ X 1 อะตอม เกิด MX 1 โมเลกุล พลังงานที่คายออกเพื่อการเกิดสารประกอบ 1 โมลนั้น เรียก heat of farmation ผลรวมของพลังงานที่ได้จากแบบแรกและแบบหลังจะมีค่าเท่ากันเสมอตามกฎของ Hess ซึ่งเขียนเป็นรูปสมการได้เป็น

$$-H_f = S + \frac{1}{2} D + I - E - U \qquad .....(1.19)$$

หรือ

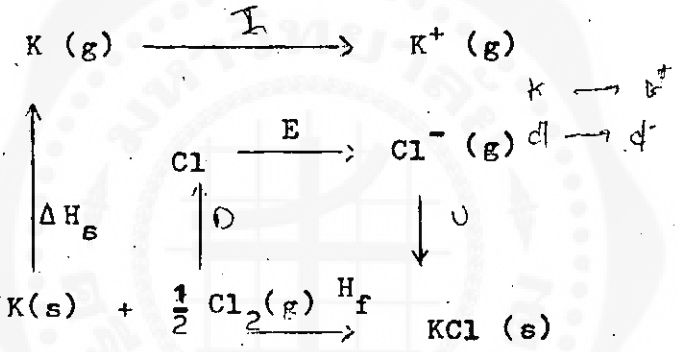
$$U = S + \frac{1}{2} D + I - E + H_f \qquad .....(1.20)$$

จากสมการที่ 20) จะเห็นว่าเราสามารถจะคำนวณค่าของพลังงานแลตทิซได้จากวัฏจักรของบอร์นฮาเบอร์

<u>ตัวอย่างที่</u> 3 จงคำนวณหาพลังงานโครงผลึกของผลึก KCl โดยมีค่าที่กำหนดให้ที่ 298 °K ดังนี้

ชนิดของพลังงาน	ค่าของพลังงาน (กิโลแคลอรี/โมล)
ΔH_f	104.2
ΔH_s	21.5
I	100.0
D	57.8
E	83.3

เขียนแผนภาพดังนี้



ถ้าแยกเป็นสมการย่อยจะได้ดังนี้

$K(s) \longrightarrow K(g)$; $\Delta H_s = 21.5$ กิโลแคลอรี/โมล

$K(g) \longrightarrow K^+(g) + e^-$; $I = 100.0$ กิโลแคลอรี/โมล

$\frac{1}{2} Cl_2(g) \longrightarrow Cl(g)$; $D/2 = \frac{57.8}{2}$ กิโลแคลอรี/โมล

$Cl(g) + e^- \longrightarrow Cl^-(g)$; $E = -83.3$ กิโลแคลอรี/โมล

จาก $\Delta H_f = \Delta H_s + I + \frac{D}{2} + E + U$

หรือ $U = \Delta H_f - H_s - I - \frac{D}{2} - E$

แทนค่า $U = (-104.2) - (21.5) - (100.0) - (28.9) - (-83.3)$

= - 171.3 กิโลคาลอรี/โมล

ดังนั้น การเกิดผลึก KCl ต้องคายพลังงานโครงผลึกออกเท่ากับ 171.3 กิโลคาลอรี/โมล

ในกรณีที่องค์ประกอบของผลึกมาจากอะตอมของธาตุที่เป็นของแข็งทั้งคู่จะต้องเพิ่มพลังงานในการระเหิด (ΔH_s) เข้ามาอีกเทอมหนึ่ง ส่วนพลังงานที่ใช้ในการแตกตัวของโมเลกุลไม่ต้องใช้ ถ้าองค์ประกอบของผลึกมาจากอะตอมของธาตุที่เป็นของเหลว เทอมของพลังงานที่จะต้องเพิ่มเข้ามา คือพลังงานในการระเหย (vapourization energy, V) เพื่อใช้ในการเปลี่ยนสถานะจากของเหลวเป็นไอเพื่อก๊าซ เช่น โบรมีน

$$Br_2\ (l) \longrightarrow Br_2\ (g)$$

ค่าพลังงานโครงผลึกของสารประกอบไอออนิกประเภทต่าง ๆ ดังแสดงในตารางที่ 1.13

ตารางที่ 1.13 แสดงพลังงานโครงผลึกของสารประกอบไอออนิก

สารประกอบไอออนิก	ΔH_f	H_s	I	D/2	E	U
LiF	145.7	38.4	124.4	18.9	79.5	247.9
NaF	136.3	35.9	118.4	18.9	79.5	220.0
KF	134.5	21.5	100.0	18.9	79.5	195.4
RbF	131.8	19.5	96.3	18.9	79.5	187.0
CsF	135.1	18.7	89.7	18.9	79.5	182.9
LiCl	96.0	38.4	124.4	28.9	83.3	204.4
NaCl	98.2	25.9	118.4	28.9	83.3	188.1
KCl	104.2	21.5	100.0	28.9	83.3	171.3
RbCl	103.4	19.5	96.3	28.9	83.3	164.8

สารประกอบไอออนิก	H_f	H_s	I	D/2	E	U
CsCl	106.9	18.7	89.7	28.9	83.3	160.9
LiBr	83.7	38.4	124.4	26.8	77.6	195.7
NaBr	86.0	25.9	118.4	26.8	77.6	179.5
KBr	93.7	21.5	100.0	26.8	77.6	164.4
RbBr	93.0	19.5	96.3	26.8	77.6	158.0
CsBr	97.7	18.7	89.7	26.8	77.6	155.3
LiI	64.8	38.4	124.4	25.5	70.6	182.5
NaI	68.8	25.9	118.4	25.5	70.6	168.0
KI	78.3	21.5	100.0	25.5	70.6	154.7
RbI	79.0	19.5	96.3	25.5	70.6	149.7
CsI	83.9	18.7	89.7	25.5	70.6	147.2

โจทย์แบบฝึกหัดบทที่ 1

1. ไอออนบวกของ CsCl และ BaF_2 ต่างก็มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 8 จงอธิบายว่าโครงผลึกของสารทั้งสองนี้มีความสัมพันธ์กันอย่างไร
2. จงคำนวณหาเลขโคออร์ดิเนชันของไอออนบวก และทำนายรูปทรงเรขาคณิตที่เป็นไปได้ของผลึกของสารต่อไปนี้ โดยอาศัยค่ารัศมีไอออนจากตารางที่ 1.10

ก. MgS

ข. KI

ค. MgO

ง. SrF_2

จ. PbO_2

ฉ. CsF

3. จงคำนวณค่ารัศมีของ $_{12}Mg^{2+}$ และ $_{8}O^{2-}$ กำหนดให้ระยะทางระหว่างนิวเคลียส (d_{MgO}) = 2.58 Å

4. จงคำนวณค่ารัศมีของ $_{12}Mg^{2+}$ และ $_{8}O^{2-}$ โดยวิธีของ pauling เมื่อ d_{MgO} = 2.58 Å และจากค่าของรัศมีที่คำนวณได้ ให้คำนวณหา CN ของ Mg^{2+} และรูปทรงเรขาคณิตของ O^{2-}

5. จงคำนวณพลังงานโครงผลึกของ CsI และ MgO จากข้อมูลที่กำหนดให้

สาร	H_f	H_s	I	E	D
CsI	-350.70	78.17	374.94	-307.73	213.18
MgO	-396.50	36.50	523.00	-156.0	119.00

บทที่ 2

สมดุลไอออนิก

(Ionic Equilibria)

2.1 อิเลกโตรไลท์อ่อน (weak electrolyte)

สารบางชนิดเมื่อละลายน้ำหรืออยู่ในสภาพหลอมเหลว จะนำไฟฟ้าได้ดี และขณะที่กระแสไฟฟ้าผ่านจะเกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมี การนำไฟฟ้าของสารละลายลักษณะนี้เรียกว่า การนำไฟฟ้าด้วยอิเลกโตรไลท์ (electrolytic conduction) สารที่มีสมบัตินำไฟฟ้าได้นี้จึงเรียกว่า อิเลกโตรไลท์ เช่น โซเดียมคลอไรด์, โปตัสเซียมไนเตรตและกรดไฮโดรคลอริก เป็นต้น การที่สารละลายเหล่านี้นำไฟฟ้าได้เนื่องจากโมเลกุลประกอบด้วยไอออนและการละลายน้ำหรือหลอมเหลวจะทำให้เกิดการแตกตัวเป็นไอออนอิสระจึงสามารถจะเคลื่อนที่ไปยังอิเลกโตรดที่มีประจุตรงข้ามกับประจุของไอออนได้ กล่าวคือ ไอออนบวกจะเคลื่อนที่ไปยังคะโทดและไอออนลบจะเคลื่อนที่ไปยังอะโนด

อิเลกโตรไลท์ยังสามารถแบ่งออกเป็นอิเลกโตรไลท์แก่ (strong electrolyte) และอิเลกโตรไลท์อ่อน (weak electrolyte) โดยการแบ่งประเภทของอิเลกโตรไลท์อาศัยความสามารถในการแตกตัว (degree of dissociation) ที่มีความเข้มข้นปกติ 1 โมลาร์ สารที่จะจัดเป็นอิเลกโตรไลท์แก่จะมีความสามารถในการแตกตัวดีมากเกือบร้อยเปอร์เซนต์ และสารที่แตกตัวได้น้อยจะวัดเป็นอิเลกโตรไลท์อ่อน เกลือส่วนมากจะเป็นอิเลกโตรไลท์แก่ ส่วนกรดและเบสก็มีทั้งอิเลกโตรไลท์แก่และอ่อน ตัวอย่างเช่น กรดไฮโดรคลอริก, กรดซัลฟูริก และกรดไนตริก เป็นอิเลกโตรไลท์แก่ กรดอะซีติกเป็นกรดอ่อน โซเดียมไฮดรอกไซด์, โปตัสเซียมไฮดรอกไซด์ และไฮดรอกไซด์ของอัลคาไลน์เอริธ์ เป็นอิเลกโตรไลท์แก่ ดังแสดงตารางการจัดจำแนกประเภทของอิเลกโตรไลท์

ตารางที่ 2.1 แสดงการจัดจำแนกประเภทอิเลกโตรไลท์

ประเภทสาร	อิเลกโตรไลท์แก่	อิเลกโตรไลท์อ่อน
กรด	HCl, HBr, HI, $HClO_3$ $HBrO_3$, HIO_3, $HCeO_4$ HNo_3, H_2So_4	HBO_3, HCN, $HCNO$ $HClO$, H_2S, H_2So_3, H_3Po_4, H_4AsO_4, HF, HNo_2, H_2CO_3, H_2SiO_3
เบส	$LiOH$, $NaOH$, KOH, $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$	NH_3
เกลือ	เกลือส่วนใหญ่ยกเว้นทางขวามือ	halide salt, cyonide Salt, Thiocyanate salt ของ Zn, Cd และ Hg (II)

ต่อไปเราจะพิจารณาเกี่ยวกับกรดและเบส คำนิยามของกรดเบสมีของนักวิทยาศาสตร์ได้ตั้งไว้หลายท่าน บางนิยามก็มีข้อเสียก็ต้องมีนิยามกรดเบสใหม่ ๆ มาเทียบตัวอย่าง นิยามกรดเบส ซึ่งนิยามเหล่านั้น ได้แก่ คำนิยามของ Arrhenius ได้ให้นิยามไว้ว่า

กรด คือ สารซึ่งเมื่อละลายน้ำแล้วจะแตกตัวให้ H^+ เบส คือ สารซึ่งละลายน้ำแล้วจะแตกตัวให้ OH^- ความแรงของกรดและเบสขึ้นอยู่กับความสามารถในการแตกตัวให้ H^+ และ OH^- ตามลำดับ นอกจากนี้ถ้าเป็นปฏิกิริยาสะเทินของกรดและเบสจะเป็นปฏิกิริยาระหว่าง H^+ และ OH^- เกิดเป็นน้ำตามสมการ

$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O \qquad .....(2.1)$$

จากความคิดของ Arrhenius สามารถจะเขียนการแตกตัวของกรดอ่อน, HA ได้ดังนี้

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \qquad .....(2.2)$$

ฉะนั้น ค่าสมดุลคงที่ คือ

$$K = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \qquad .....(2.3)$$

ค่า K ในที่นี้ คือค่าคงที่ของการแตกตัว (dissociation constant) ซึ่งเขียนแทนด้วย K_{diss}, K_d หรือ K_a a ในที่นี้แทนแอซิด ในบางกรณีอาจเรียกว่าค่าคงที่ของการไอออนไนซ์ (ionization constant, K_i) อย่างไรก็ตามนิยามของ Arrhenius ก็มีข้อเสียเกี่ยวกับสารที่เป็นกรดแต่ไม่ให้โปรตอน

ถ้าเป็นนิยามกรดเบสของ Brønsted-Lowry จะสามารถเขียนออกมาในรูปการให้โปรตอนเมื่อละลายน้ำนั่นเอง

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^- \qquad .....(2.4)$$

ฉะนั้น ค่าสมดุลคงที่จะได้ว่า

$$\frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA][H_2O]} = K' \qquad .....(2.5)$$

ในสารละลายที่เจือจาง ความเข้มข้นของ H_2O เหมือนกับของน้ำบริสุทธิ์ ประมาณ 55 โมลาร์ จัดว่ามีความเข้มข้นสูงคงที่ สมการ (2.5) จะกลายเป็น

$$\frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = K'[H_2O] = K \qquad .....(2.6)$$

จากสมการ (2.3) และ (2.6) เป็นความหมายของนิยามกรดเบสของ Arrhenius และ Brønsted ตามลำดับ ที่เขียนในรูปของสมดุลเคมี จะเห็นว่าที่สมดุลจะเป็นผลคูณของความเข้มข้นของ H^+ และ A^- หารด้วย HA ที่ไม่ได้แตกตัว (undissociate) เป็นค่าคงที่ รวมเรียกว่า ค่าคงที่ของการแตกตัวของกรด

การที่เขียนสมการสมดุลเคมีขณะที่ปฏิกิริยาถึงสมดุล แสดงในรูปของความเข้มข้น (concentration term) แทนเทอมแอคติวิตี (activity term) ได้ในกรณีของสารละลายเจือจางเท่านั้น

ความแรงของกรดจะแสดงในเทอมของค่าคงที่ของการแตกตัวในที่นี้จะเขียนแทนด้วย K_a ดังแสดงไว้ในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 แสดงค่า K_a ของกรดอ่อนที่ 25° C

กรด	ปฏิกิริยาการแตกตัว a) Arrhenius b) Brønsted-lowry	K_a
อะซีติก	a) $HC_2H_3O_2 \rightleftharpoons H^+ + C_2H_3O_2^-$ b) $HC_2H_3O_2 \rightleftharpoons H_3O^+ + C_2H_3O_2^-$	1.8×10^{-5}
คลอรัส (chlorous)	a) $HClO_2 \rightleftharpoons H^+ + ClO_2^-$ b) $HClO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + ClO_2^-$	1.1×10^{-2}
ไฮโดรไซยานิก	a) $HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^-$ b) $HCN + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CN^-$	4.0×10^{-10}
ไฮโดรฟลูออริก	a) $HF \rightleftharpoons H^+ + F^-$ b) $HF + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + F^-$	6.7×10^{-4}

ที่กล่าวมานี้เป็นกรณีที่กรดแตกตัวให้โปรตอนเพียงตัวเดียว (monoprotic acid) แต่ถ้ากรดนั้นสามารถจะแตกตัวให้โปรตอนมากกว่า 1 ตัว หรือที่เรียกว่ากรดโปลีโปรติก (polyprotic acid) เช่น กรดซัลฟูรัส (H_2SO_3) สามารถจะเขียนสมการของ Arrhenius ได้ว่า

$$H_2SO_3 \rightleftharpoons H^+ + HSO_3^- \quad ; \quad \frac{[H^+][HSO_3^-]}{[H_2SO_3]} = K_1 = 1.3 \times 10^{-2}$$

$$HSO_3^- \rightleftharpoons H^+ + H^+ + SO_3^{2-} \quad ; \quad \frac{[H^+][SO_3^{2-}]}{[HSO_3^-]} = K_2 = 6.8 \times 10^{-8}$$

ถ้าเขียนสมการตามนิยาม Brønsted-Lowry จะได้ว่า

$$H_2SO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_3^- \quad ; \quad \frac{[H_3O^+][HSO_3^-]}{[H_2SO_3]} = K_1$$

$$HSO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + SO_3^{2-} \quad ; \quad \frac{[H_3O^+][SO_3^{2-}]}{[HSO_3^-]} = K_2$$

สำหรับตัวอย่างของค่า K_a ของกรดโพลีโปรติกจะมีตั้งแต่ 2 ค่าขึ้นไปตามจำนวนโปรตอนที่กรดสามารถแตกตัวให้ออกมา ดังแสดงในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 แสดงค่า K_a ของกรดโพลีโปรติกบางชนิด

กรด	สูตร	K_a
แอสคอบิก (ascorbic)	$H_2C_6H_6O_6$	$K_1 = 5.0 \times 10^{-5}$ $K_2 = 1.5 \times 10^{-12}$
คาร์บอนิก (carbonic)	H_2CO_3	$K_1 = 4.2 \times 10^{-7}$ $K_2 = 5.6 \times 10^{-11}$
ฟอสฟอริก (phosphoric)	H_3PO_4	$K_1 = 7.6 \times 10^{-3}$ $K_2 = 6.3 \times 10^{-8}$ $K_3 = 4.4 \times 10^{-10}$
ซัลฟูริก (sulfuric)	H_2SO_4	K_1 มีค่ามาก $K_2 = 1.2 \times 10^{-2}$

<u>ตัวอย่างที่ 1</u> จงคำนวณหาความเข้มข้นของไอออนแต่ละชนิดในกรดอะซีติกเข้มข้น 0.50 โมลาร์ สมดุลของการแตกตัวของกรดอะซีติก

$$HC_2H_3O_2 \overset{CH_3COOH}{\rightleftharpoons} H^+ + C_2H_3O_2^- \quad ; \quad K_a = 1.8 \times 10^{-5}$$

	$HC_2H_3O_2$	H^+	$C_2H_3O_2^-$
ที่จุดเริ่มต้น	0.50	0	0
ที่จุดสมดุล	0.50 - X	X	X

สมมุติให้ที่สมดุล กรดอะซีติก 0.50 M แตกตัวให้ H^+ X โมลาร์ และ $C_2H_3O_2^-$ X โมลาร์และมีกรดอะซีติกเหลือ 0.50 - X โมลาร์

$$K_a = \frac{[H^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]}$$

แทนค่า

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{(X)(X)}{0.50 - X}$$

$$X = 3.0 \times 10^{-3}$$

นั่นคือ

$$[H^+] = 3.0 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[CH_3COO^-] = 3.0 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[HC_2H_3O_2] = 0.50 - 3.0 \times 10^{-3} \cong 0.50 \text{ M}$$

<u>ตัวอย่างที่ 2</u> จงคำนวณหาความเข้มข้นของไอออนทุกชนิดรวมทั้งสารตั้งต้น ในสารละลายกรด H_2SO_3 เข้มข้น 0.10 M

จากสมดุลของสมการ

$$H_2SO_3 \rightleftharpoons H^+ + HSO_3^- \quad ; \quad K_1 = 1.3 \times 10^{-2}$$

$$HSO_3^- \rightleftharpoons H^+ + SO_3^{2-} \quad ; \quad K_2 = 6.3 \times 10^{-8}$$

$K_2 \angle\angle K_1$ มาก ฉะนั้น การแตกตัวขั้นที่สองอาจตัดทิ้งได้ ถ้าเทียบกับการแตกตัวขั้นแรก เราอาจจะตัด HSO_3^- ในขั้นที่สองออกไป

สมมุติให้ H_2SO_3 แตกตัวให้ H^+ X โมล/ลูกบาศก์เดซิเมตร และให้ HSO_3^- X โมล/ลูกบาศก์เดซิเมตร

ที่สมดุล $[H^+] = X$, $[HSO_3^-] = X$ $[H_2SO_3] = 0.10 - X$

การที่ให้ $[H^+] = X$ เนื่องจากเราตัด $[H^+]$ ที่เกิดจากการแตกตัวขั้นที่สอง ออกไปด้วยสาเหตุดังกล่าวข้างต้น

จาก $$K_1 = \frac{[H^+][HSO_3^-]}{[H_2SO_3]}$$

$$1.3 \times 10^{-2} = \frac{(X)(X)}{0.10 - X}$$

$$X = 3.0 \times 10^{-2}$$

$$\therefore [H^+] = X = 3.0 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$[HSO_3^-] = X = 3.0 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$[H_2SO_3] = 0.10 - (3.0 \times 10^{-2}) = 0.07 \text{ M}$$

จากการแตกตัวขั้นที่ 2 จะสามารถคำนวณหา SO_3^{2-} ด้วยสมการ K_2

$$K_2 = \frac{[H^+][SO_3^{2-}]}{[HSO_3^-]}$$

แทนค่าต่าง ๆ

$$6.3 \times 10^{-8} = \frac{(3.0 \times 10^{-2})[SO_3^{2-}]}{3.0 \times 10^{-2}}$$

$$[SO_3^{2-}] = 6.3 \times 10^{-8} \text{ M}.$$

สำหรับการแตกตัวของเบสอ่อนก็เช่นเดียวกับกรดอ่อน แต่เรามุ่งให้ความสนใจกับไฮดรอกไซด์ไอออน ถ้าเราพิจารณาเบส BOH จะสามารถเขียนการแตกตัวของเบสตามนิยามของ Arrhenius ได้ดังนี้

$$BOH \rightleftharpoons B^+ + OH^- \qquad \text{.....(2.7)}$$

จะได้ว่า $$\frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]} = K \qquad \text{.....(2.8)}$$

ค่า K ในกรณีนี้จะเขียนได้ด้วย K_{diss}, K_d, K_b (b - แทนเบส) หรือ

ถ้าจะเขียนการแตกตัวของเบสตามนิยม Brønsted-Lowry ได้ดังนี้

$$BOH + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + 2OH^-$$

จะได้ว่า $$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]^2}{[BOH]}$$

ตัวอย่างเช่น ก๊าซแอมโมเนียละลายน้ำได้ดีเป็นเบส จะเขียนสมการตามนิยามของ Arrhenius

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]}$$

ถ้าเขียนในเทอมของ Brønsted-Lowry

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]}$$

สำหรับค่า K_b ก็มีการคำนวณค่าดังแสดงในตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 แสดงค่า K_b ของเบสบางชนิด

เบส	ปฏิกิริยาการแตกตัว	K_b
แอมโมเนีย	$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$	1.8×10^{-5}
ไฮดรอกซิลเอมีน	$NH_2OH + H_2O \rightleftharpoons NH_3OH^+ + OH^-$	9.1×10
เมทิลเอมีน	$CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + OH^-$	4.1×10
ฟอสฟีน	$PH_3 + H_2O \rightleftharpoons PH_4^+ + OH^-$	1.0×10

ตัวอย่างที่ 3 จงคำนวณหาความเข้มข้นของตัวถูกละลายทุกตัวในสารละลายแอมโมเนียเข้มข้น 0.40 โมลาร์ และจงคำนวณหาเปอร์เซนต์การแตกตัวของสารละลายนี้

สมดุลของการแตกตัวดังนี้

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

ถ้า X เป็นจำนวนโมลของ NH_3 ต่อ 1 ลูกบาศก์เดซิเมตร ที่แตกตัวให้ไฮดรอกไซด์ไอออน ณะนั้นที่สมดุลจะมี $NH_4^+ = X$, $OH^- = X$ และ $NH_3 = 0.40 - X$ จาก

$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = K_b$$

$$\frac{(X)(X)}{0.40 - X} = 1.8 \times 10^{-5}$$

เนื่องจาก K_b มีค่าน้อยมาก ณะนั้น สมมุติว่า $X \ll 0.40$ สมการข้างบนจะกลายเป็น

$$\frac{(X)(X)}{0.40} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$X \simeq 2.7 \times 10^{-3}$$

ทำการตรวจสอบสมมติฐาน ปรากฏว่า $X = 2.7 \times 10^{-3} \ll 0.40$ จริง

$$[NH_4^+] = 2.7 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[OH^-] = 2.7 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[NH_3] = 0.40 - X = 0.40 - (2.7 \times 10^{-3} \simeq 0.40 \text{ M}$$

$$\text{เปอร์เซนต์การแตกตัว} = \frac{\text{จำนวนโมลของแอมโมเนียที่แตกตัว}}{\text{จำนวนโมลของแอมโมเนียทั้งหมด}} \times 100$$

$$= \frac{2.7 \times 10^{-3}}{0.40} \times 100$$

$$= 0.68\ \%$$

2.2 การแตกตัวของน้ำ (Ionization of water)

น้ำบริสุทธิ์จะแสดงความสามารถในการแตกตัว เรียกว่า self-dissociation หรือ auto-dissociation ซึ่งอาจแสดงสมการการแตกตัวของน้ำได้ ดังนี้

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad .....(2.9)$$

หรือ $$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \qquad .....(2.10)$$

ที่สมดุลค่าคงที่ของการแตกตัวจะเท่ากับ

$$\frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = K'$$

หรือ $$\frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2} = K''$$

ในแต่ละกรณี ค่าความเข้มข้นของ H_2O คงที่ ฉะนั้น

$$[H^+][OH^-] = K'[H_2O] = K_w$$

หรือ $$[H_3O^+][OH^-] = K''[H_2O]^2 = K_w$$

ค่าคงที่ Kw เป็นค่าที่แสดงการแตกตัวของน้ำ มีค่าเท่ากับ 1.0×10^{-14} ที่ 25 องศาเซลเซียส โดยทั่วไปจะนิยมเรียกค่า Kw ว่า ค่าผลคูณคงที่ของไอออนของน้ำ (ion product constant) ดังนั้น ไม่ว่าน้ำจะสะอาดหรือบริสุทธิ์ หรือสกปรกอย่างไรก็ตาม จะมีค่าผลคูณของ $[H^+]$ กับ $[OH^-]$ คงที่ คือ 1.0×10^{-14} ที่ 25 องศาเซลเซียส

สารละลายที่เป็นกรดจะเป็นสารละลายที่มีความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนมากกว่าไฮดรอกไซด์ไอออน แต่กรณีสารละลายเป็นเบสจะมีไฮดรอกไซด์ไอออนเข้มข้นมากกว่าไฮโดรเจนไอออน และในสารละลายที่มีสภาพเป็นกลางจะมีไฮดรอกไซด์ไอออนเท่ากับไฮโดรเจนไอออน

ตัวอย่างที่ 4 ในสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.020 โมลาร์ จะมีไฮดรอกไซด์ไอออนเข้มข้นเท่าไร

เนื่องจากกรดไฮโดรคลอริกเป็นกรดเข้มข้น จะแตกตัวสมบูรณ์ ดังนั้น ไฮโดรเจนไอออนในสารละลายจะมาจากกรดไฮโดรคลอริกเป็นส่วนใหญ่ เพราะน้ำเป็นอิเลกโตรไลท์อ่อน

ดังนั้น $[H^+] = 0.020$ โมลาร์

$[H^+][OH^-] = Kw$

$$[OH^-] = \frac{Kw}{[H^+]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{0.020} \quad 5.0 \times 10^{-13} \text{ โมลาร์}$$

2.3 pH และการคำนวณหาค่า pH

pH เป็นค่าที่แสดงความเป็นกรดเบสของสารละลาย ซึ่งมีค่าสัมพันธ์กับเทอมลบของลอการิทึมของไฮโดรเจนไอออน หรือ ไฮโดรเนียมไอออน ดังสมการ

$$pH = -\log [H^+] \quad \text{หรือ} \quad -\log [H_3O^+] \quad .....(2.11)$$

ตัวอย่างการคำนวณหาค่า pH จากโจทย์

ตัวอย่างที่ 5 จงคำนวณหา pH ของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 4.6×10^{-3} โมลาร์

เนื่องจากกรดไฮโดรคลอริกเป็นกรดเข้มข้นจึงแตกตัวสมบูรณ์ ดังนั้น $[H^+] = 4.6 \times 10^{-3}$ โมลาร์

$$pH = -\log (4.6 \times 10^{-3})$$
$$= -\log 4.6 - \log 10^{-3}$$
$$= -0.66 + 3 = 2.34$$

ตัวอย่างที่ 6 ถ้า pH ของสารละลายมีค่า 11.68 จงคำนวณหาความเข้มข้นของ H^+

จาก $pH = -\log [H^+] = 11.68 = 12 - 0.32$

$$\log [H^+] = 0.32 - 12 = 0.32 + (-12)$$

$[H^+] = 2.4 \times 10^{-12}$ โมลาร์

เราสามารถจะให้ฟังก์ชัน p นำหน้าปริมาณที่สนใจได้เช่น pCl, pOH

$$pOH = -\log [OH^-]$$

$$pCl = -\log [Cl^-]$$

สำหรับ pOH จะสัมพันธ์กับ pH ตามค่า Kw

$$Kw = [H^+][OH^-]$$

ทำเป็นเทอมลอการิทึมทั้งสองข้าง

$$\log [H^+] + \log [OH^-] = \log Kw$$

$$-\log [H^+] - \log [OH^-] = \log Kw$$

$$pH + pOH = pKw$$

ที่ 25°C Kw มีค่า 1.0×10^{-14} ฉะนั้น pKw = 14 จึงได้ว่า

$$pH + pOH = 14$$

* <u>ตัวอย่างที่</u> 7 จงคำนวณหา pH และ pOH ของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.016 โมลาร์

เนื่องจากโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นเบสแก่ จึงตัดความเข้มข้นของไฮดรอกไซด์ที่มาจากน้ำ เราอาจพูดได้ว่า $[OH^-] = 0.016 = 1.6 \times 10^{-2}$ โมลาร์

$\therefore$ $pOH = -\log (1.6 \times 10^{-2}) = 1.80$

การหา pH ทำได้ 2 วิธี

<u>วิธีที่</u> 1 $[H^+][OH^-] = Kw$

$$[H^+] = \frac{Kw}{[OH^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.6 \times 10^{-2}}$$

$= 6.3 \times 10^{-13}$ โมลาร์

$pH = -\log (6.3 \times 10^{-13})$

12.20

วิธีที่ 2 $pH + pOH = 14.00$

$pH = 14.00 - pOH = 14.00 - 1.80$

$= 12.20$

ความสัมพันธ์ระหว่าง $[H^+]$, $[OH^-]$, pH, pOH, acidity และ basicity สามารถแสดงได้ดังตารางข้างล่างนี้

$[H^+]$, M	pH	$[OH^-]$, M	pOH	
10	-1	10^{-15}	15	↑ ความเป็นกรดเพิ่มขึ้น
1	0	10^{-14}	14	
10^{-1}	1	10^{-13}	13	
10^{-2}	2	10^{-12}	12	
10^{-3}	3	10^{-11}	11	
10^{-4}	4	10^{-10}	10	
10^{-5}	5	10^{-9}	9	
10^{-6}	6	10^{-8}	8	
สภาพกลาง 10^{-7}	7	10^{-7}	7	สภาพเป็นกลาง
10^{-8}	8	10^{-6}	6	
10^{-9}	9	10^{-5}	5	
10^{-10}	10	10^{-4}	4	
10^{-11}	11	10^{-3}	3	
10^{-12}	12	10^{-2}	2	
10^{-13}	13	10^{-1}	1	
10^{-14}	14	1	0	
10^{-15}	15	10	-1	↓ ความเป็นเบสเพิ่มขึ้น

ความเป็นกรดเพิ่มขึ้น ↑ (ด้านซ้าย) ความเป็นกรดเพิ่มขึ้น ↑ (ด้านขวา)

ความเป็นเบสเพิ่มขึ้น ↓ (ด้านซ้าย) ความเป็นเบสเพิ่มขึ้น ↓ (ด้านขวา)

ตัวอย่าง pH ของสารละลายที่น่าสนใจ ดังแสดงในตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.5 แสดง pH ของสารละลายต่าง ๆ

สารละลาย	pH	สารละลาย	pH
กรดไฮโดรคลอริก 0.1	1	เบียร์	4.2 - 5
กรดในกระเพาะ	1 - 3	น้ำบริสุทธิ์	7
น้ำโซดา	1.8 - 3	โซเดียมไบคาร์บอเนต 0.1 ม	8.4
น้ำมะนาว	2.2-2.5	แอมโมเนียที่ใช้ในบ้าน	11.8 - 12.4
น้ำส้มสายชู	2.5-3.2	โซเดียมไฮดรอกไซด์	13
น้ำส้มคั้น	3 - 4	0.1 โมลาร์	

2.4 อินดิเคเตอร์ (Indicator)

อินดิเคเตอร์เป็นคอนจูเกตของคู่กรดเบส (conjugate acid base pair) ถ้ามีรูปร่างเป็นกรด (acid form) จะมีสีหนึ่งและถ้ามีรูปร่างเป็นเบส (basic form) มีอีกสีหนึ่ง สีจะมีความเข้มมาก แม้ว่าสารละลายจะเจือจางมาก อินดิเคเตอร์ส่วนใหญ่จะเป็นโมเลกุลของสารอินทรีย์ที่มีโครงสร้างซับซ้อน (complex structure) มักจะแทนด้วยสัญลักษณ์ HIn เมื่อเป็นรูปของกรด และ In^- ในรูปของคอนจูเกตเบส เมื่ออินดิเคเตอร์ละลายน้ำจะเกิดสมดุล ดังสมการ

$$\underset{\text{รูปกรด}}{HIn} + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{รูปเบส}}{In^-} + H_3O^+ \qquad .....(2.12)$$

อินดิเคเตอร์รูปของกรดจะปรากฏมากในสารละลายกรด และในสารละลายเบสจะปรากฏอินดิเคเตอร์รูปของเบส ตัวอย่าง ฟีนอลฟ์ทาลีนในรูปของกรดจะไม่มีสีแต่ในรูปของเบสจะมีสีชมพู ส่วนกรณีบรอมไทมอลบลู ในรูปของกรดจะมีสีเหลืองแต่รูปของเบสจะมีสีน้ำเงิน

สมดุลเคมีของการแตกตัวของ HIn คือ

$$\frac{[In^-][H_3O^+]}{[HIn]} = K_{In}$$

จัดเทอมใหม่จะได้

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} = \frac{K_{In}}{[H_3O^+]}$$

สมมุติเราสังเกตสีของคลอโรฟีนอลเรด (chlorophenol red) ในสารละลาย pH ต่าง ๆ ซึ่งในรูปของกรดของคลอโรฟีนอลเรด (HIn) เป็นสีเหลือง และรูปเบส (In^-) เป็นสีแดง K_{In} จะมีค่า 1.0×10^{-6}

จะได้ว่า

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} = \frac{1 \times 10^{-6}}{[H_3O^+]}$$

สีที่เราสังเกตในสารละลายขึ้นกับอัตราส่วนของ $[In^-]/[HIn]$ ในกรณีนี้จะเห็นการเปลี่ยนสีเมื่อ pH = 4.0 ดังนั้น $[H_3O^+]$ จึงมีค่า 1.0×10^{-4} แทนค่าในสมการข้างบน

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} = \frac{1.0 \times 10^{-6}}{1.0 \times 10^{-4}} = 1.0 \times 10^{-2} = \frac{1}{100}$$

หมายความว่า $[HIn]$ จะต้องมีค่าเป็น 100 เท่าของ In^- จึงจะเห็นสารละลายเป็นสีเหลือง ในทำนองเดียวกัน ที่ pH 5 อัตราส่วนของ $[In^-]/[HIn]$ จะมีค่าประมาณ 1/10 สารละลายก็จะปรากฏเป็นสีเหลือง ที่ pH 6 อัตราส่วนของ $[In^-]/[HIn]$ จะมีค่าประมาณ 1/1 การที่สัดส่วนของเบสและกรดเท่ากันสารละลายจะแสดงเป็นสีส้ม ถ้าอัตราส่วนของ $[In^-]/[HIn]$ มากขึ้นเรื่อย ๆ สีของสารละลายจะแดงขึ้นเรื่อย ๆ ดังแสดงการเปลี่ยนแปลงในตารางที่ 2.6

ตารางที่ 2.6 แสดงการเปลี่ยนแปลง pH และสีของคลอโรฟีนอลเรด

1.0×10^{-6}

pH	$[In^-] / [HIn]$	สีที่ปรากฏ
4	1/100	เหลือง
5	1/10	เหลือง
6	1/1	ส้ม
7	10/1	แดง
8	100/1	แดง

ดังนั้น อินดิเคเตอร์จะเปลี่ยนสีที่ pH ใด จึงขึ้นอยู่กับค่าคงที่สมดุลของอินดิเคเตอร์นั้น ๆ ถ้าอินดิเคเตอร์เป็นกรดอ่อนจะมีค่า K_{In} ต่ำ อินดิเคเตอร์ก็จะเปลี่ยนสีที่ pH สูงขึ้น ช่วง pH ของสารละลายที่อินดิเคเตอร์เปลี่ยนสีจากสีหนึ่งไปเป็นอีกสีหนึ่ง เรียกว่า ช่วง pH (pH range หรือ pH interval) ช่วง pH นี้จะมีปรากฏในหนังสือคู่มือทั่ว ๆ ไป

2.5 ผลของไอออนร่วม (common ion effect)

จากการที่ปฏิกิริยาเคมีที่ดำเนินไปสู่สภาวะสมดุลและที่สมดุลนั้นระบบจะมีสมบัติคงที่ แต่ถ้ามีการเปลี่ยนแปลงสภาวะแวดล้อมของระบบ เช่น อุณหภูมิสูงขึ้นหรือต่ำลง ความดันเพิ่มขึ้นหรือลดลง การที่มีไอออนที่เป็นสารตั้งต้นเข้าไปในระบบ ทำให้สมดุลของระบบจะถูกรบกวนทำให้ไม่อาจอยู่ในสภาวะสมดุลอีกต่อไป ระบบจะเกิดการเปลี่ยนแปลงเพื่อปรับตัวเข้าสู่สภาวะสมดุลอีกโดยอาจเกิดการเปลี่ยนแปลงจากซ้ายไปขวาของสมการเพื่อให้เกิดผลิตผลมากขึ้นหรือเปลี่ยนแปลงจากขวาไปซ้ายของสมการเพื่อลดปริมาณของผลิตผลให้น้อยลงได้

จากกฎของ Le Chatelier ได้สรุปหลักเกณฑ์เพื่อใช้ในการทำนายทิศทางของปฏิกิริยาซึ่งใช้อธิบายการเปลี่ยนแปลงของสภาวะสมดุลเนื่องจากการรบกวนจากสภาวะ

แวดล้อมแล้ว สำหรับไอออนร่วม (common ion) เป็นอิทธิพลชนิดหนึ่งที่มีผลต่อสมดุลเคมี โดยที่เป็นไอออนที่เป็นหนึ่งในสารตั้งต้น พิจารณาสมดุลในปฏิกิริยาต่อไปนี้

$$BaSO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$$

ถ้าเติม Na_2SO_4 ลงไปเล็กน้อย จะทำให้ปริมาณ SO_4^{2-} มากขึ้นจึงทำให้ระบบสมดุลเสียไปตามหลักของ Le Chatelier ระบบจะพยายามปรับตัวเพื่อลดการรบกวนโดยขจัด SO_4^{2-} ออกไปจากสารละลาย โดยจะทำให้ $BaSO_4$ ตกตะกอนมากขึ้น

พิจารณาค่า K ที่สภาวะสมดุล

$$K = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$$

เมื่อเติม Na_2SO_4 ลงไปจะทำให้

$$K < [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$$

จะเห็นได้ชัดเจนว่าระบบจะเข้าสู่ภาวะสมดุลเมื่อความเข้มข้นของ Ba^{2+} หรือ SO_4^{2-} อย่างใดอย่างหนึ่งต้องลดลงผลก็คือ $BaSO_4$ จะตกตะกอนมากขึ้นทำให้ปริมาณ Ba^{2+} ในสารละลายลดลงจน $[Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$ เท่ากับ K ระบบจะเข้าสู่สมดุลอีกครั้ง

จากที่กล่าวข้างต้นเป็นอิทธิพลของไอออนร่วมที่มีต่อระบบสมดุลไอออน นอกจากนี้ยังมีอิทธิพลจากแหล่งอื่นที่มีต่อสมดุลไอออนแต่ไม่ได้กล่าวถึงในที่นี้

2.6 <u>บัฟเฟอร์</u> (Buffer)

สารละลายบัฟเฟอร์ คือ สารละลายที่สามารถต้านทานการเปลี่ยนแปลง pH เมื่อมีการเติมสารละลายกรดหรือเบสลงไปในปริมาณไม่มาก สารละลายนี้ประกอบด้วยกรดกับคอนจูเกตเบส หรือเบสกับคอนจูเกตกรด ในปริมาณความเข้มข้นที่เท่า ๆ กัน ตัวอย่างสารละลายบัฟเฟอร์ เช่น กรดอะซีติกกับอะซีเตตไอออนที่มีความเข้มข้นเท่ากัน เราจะพิจารณาว่า กรดอะซีติกและอะซีเตตจะทำหน้าที่เป็นบัฟเฟอร์ได้อย่างไร

จากสมดุลเคมีของกรดและคอนจูเกตเบส

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

การที่เติม H^+ จะทำให้สมดุลเกิดการเปลี่ยนแปลงจากขวาไปซ้าย แต่เติม OH^- ลงไปปฏิกริยาจะเปลี่ยนแปลงจากซ้ายไปขวา ทำให้เป็นการปรับ pH ของสารละลาย

$$Ka = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

จัดเทอมใหม่

$$[H^+] = Ka \cdot \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

ทำให้เป็นเทอม Log

$$-\log [H^+] = -\log Ka - \log \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

$$pH = pKa - \log \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

สมการที่ 2.13) เรียกว่า Henderson-Hasselbalch equation

ถ้าในสารละลายมี $[CH_3COOH] = [CH_3COO^-]$

$$\log \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = 0$$

ดังนั้น $pH = pKa = -\log(1.8 \times 10^{-5}) = 4.74$

ถ้าเติม H^+ หรือ OH^- ในปริมาณที่ไม่มากลงในสารละลายบัฟเฟอร์ จะเปลี่ยน CH_3COO^- เป็น CH_3COOH หรือตรงกันข้าม แต่อัตราส่วนของกรดอะซีติกต่ออะซีเตทไอออนจะไม่เปลี่ยนแปลงไปมาก สมมุติว่า $[CH_3COOH] = [CH_3COO^-] = 1.00$ M ถ้าเติม 0.10 โมล ของ OH^- ไอออนต่อสารละลาย 1 ลูกบาศก์เดซิเมตร จะเห็นการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนดังนี้

$$\frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = \frac{1.00 - 0.10}{1.00 + 0.10} = 0.82$$

เนื่องจาก log 0.82 มีค่า - 0.09 ฉะนั้นค่า pH คือ

$$pH = 4.74 - (-0.09) = 4.83$$

จะเห็นว่าเบสเข้มข้น 0.10 โมล จะทำให้บัฟเฟอร์มี pH เปลี่ยนไป 0.09 หน่วย

ถ้าอัตราส่วนของกรดต่อคอนจูเกตมีค่าประมาณ 1 หรือใกล้เคียง 1 pH จะเปลี่ยนแปลงไปน้อยมาก แต่อย่างไรก็ตาม สารละลายบัฟเฟอร์ที่มีประสิทธิภาพดีที่สุดจะมีความเข้มข้นของกรดอะซีติกเท่ากับความเข้มข้นของอะซีเตตไอออน

ตัวอย่างที่ 8 จงเปรียบเทียบผลของการเติม H^+ เข้มข้น 0.10 โมล ลงในสารละลาย 1 ลิตรของ

ก) สารละลายกรดฟอร์มิก-ฟอร์เมต ที่มีความเข้มข้นของกรดฟอร์มิก ($HCOOH$) และฟอร์เมตไอออน ($HCOO^-$) อย่างละ 1.00 โมลาร์

ข) น้ำบริสุทธิ์

(Ka ของกรดฟอร์มิก มีค่า 1.8×10^{-4})

ก. สำหรับสารละลายบัฟเฟอร์

$$pKa = -\log (1.8 \times 10^{-4}) = 3.74$$

ใช้สมการ Henderson-Hasselbalch

$$pH = pKa - \log \frac{[HCOOH]}{[HCOO^-]}$$

$$= 3.74 - \log \frac{1.00}{1.00} = 3.74 - 0 = 3.74$$

pH ของสารละลายบัฟเฟอร์เดิม เท่ากับ 3.74 เมื่อเติม 0.10 โมลของ H^+ ลงไปจะเกิดปฏิกิริยากับ $HCOO^-$ เป็น $HCOOH$

	H^+	+	$HCOO^-$	⟶	$HCOOH$
จำนวนโมลเริ่มต้น;	0.10		1.00		1.00
จำนวนโมลที่สมดุล;	0		0.90		1.10

จะได้ว่า pH หลังจากเติม H^+ เป็นดังนี้

$$pH = 3.74 - \log \frac{1.10}{0.90}$$

$$= 3.74 - \log 1.22$$

$$= 3.74 - 0.09 = 3.65$$

ข. เมื่อ H^+ 0.10 โมล ลงในน้ำบริสุทธิ์ 1 ลิตร

เริ่มแรก pH ของน้ำบริสุทธิ์ จาก pH = $-\log [H^+]$ H^+ ที่แตกตัวจากน้ำ คิดจาก Kw = 1.0×10^{-14}

$$[H^+][OH^-] = Kw$$

$$[H^+]^2 = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$[H^+] = 1.0 \times 10^{-7}$$

ฉะนั้น $$pH = -\log (1.0 \times 10^{-7})$$

$$pH = 7$$

เมื่อเติม H^+ 0.10 โมล ลงในน้ำ จะทำให้น้ำมีสภาพเป็นกรด เนื่องจาก H^+ ที่เติม มีความเข้มข้นสูง จึงถือว่า H^+ ของสารละลายจะเกิดจากการแตกตัวของ H^+ 0.10 โมล

ฉะนั้น จะได้ว่า $$pH = -\log (0.10)$$

$$= -\log (1/10)$$

$$= -\log 1 + \log 10$$

$$= 1$$

สรุปในข้อ ก) ถ้าเติม H^+ เข้มข้น 0.10 โมล ลงในสารละลายบัฟเฟอร์จะมี pH เปลี่ยนไป 3.74 - 3.65 เท่ากับ 0.09

ข) ถ้าเติม H^+ เข้มข้น 0.10 โมล ลงในน้ำบริสุทธิ์ จะมี pH เปลี่ยนไป 7.00 - 1.00 เท่ากับ 6.00

<u>ตัวอย่างที่</u> 9 จงคำนวณ pH ของสารละลายบัฟเฟอร์ที่ได้จากการเติมแอมโมเนียเข้มข้น 0.6 โมลาร์ จำนวน 200 ลูกบาศก์เซนติเมตร ลงในสารละลายแอมโมเนียมคลอไรด์เข้มข้น 0.3 โมลาร์ จำนวน 300 ลูกบาศก์เซนติเมตร และจงคำนวณหา pH ที่เปลี่ยนไปถ้าเติมกรด H^+ เข้มข้น 0.02 โมล (กำหนด $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$)

จำนวนโมลของแอมโมเนีย = $0.6 \times \frac{200}{1000} = 0.12$ โมล ต่อ 500 ลูกบาศก์เซนติเมตร

จำนวนโมลของแอมโมเนียม = $0.3 \times \frac{300}{1000} = 0.09$ โมล ต่อ 500 ลูกบาศก์เซนติเมตร

$\therefore$ $NH_3 = 0.12 \times \frac{1000}{500} = 0.24$ โมล/ลูกบาศก์เดซิเมตร

$\therefore$ $NH_4^+ = 0.09 \times \frac{1000}{500} = 0.18$ โมล/ลูกบาศก์เดซิเมตร

จากสมการ

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

$$[OH^-] = K_b \cdot \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$$

$$= 1.8 \times 10^{-5} \times \frac{0.24}{0.18} = 2.4 \times 10^{-5}$$

$$pOH = 4.62$$

$$pH = 14 - 4.62 = 9.38$$

ถ้าเติม H^+ ลงไป 0.02 โมล จะเกิดปฏิกิริยาสะเทินขึ้นในสารละลายบัฟเฟอร์

$$NH_3 + H^+ \longrightarrow NH_4^+$$

ฉะนั้น จะเหลือ NH_3 เข้มข้น $0.12 - 0.02 = 0.10$ โมล และเกิด NH_4^+ เพิ่มขึ้นเป็น $0.09 + 0.02 = 0.11$ โมล

$$[NH_3] = 0.10 \times \frac{1000}{500} = 0.20 \text{ โมล/ลูกบาศก์เดซิเมตร}$$

$$[NH_4^+] = 0.11 \times \frac{1000}{500} = 0.22 \text{ โมล/ลูกบาศก์เดซิเมตร}$$

จากสมการ $[OH^-] = 1.8 \times 10^{-5} \times \frac{0.20}{0.22} = 1.6 \times 10^{-5}$

$$pOH = 4.80$$

$$pH = 9.2$$

pH จึงเปลี่ยนไป 0.18 หน่วย pH

<u>การเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์</u> การเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์ที่มี pH ค่าหนึ่ง ๆ นั้น ทำได้โดยการเลือกกรดที่มีค่า Ka ใกล้เคียงกับความเข้มข้นของ $[H_3O^+]$ ที่ต้องการ

แล้วปรับอัตราส่วนของ [กรด] / [เกลือ] ให้เหมาะสม เช่น ถ้าต้องการสารละลายที่มี $[H_3O^+] = 3.3 \times 10^{-2}$ กรดที่มีค่า Ka ใกล้เคียงกับ $[H_3O^+]$ คือ ไฮโดรเจนซัลเฟตไอออน HSO_4^- ($K_a = 1.2 \times 10^{-2}$)

$$HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + SO_4^{2-}$$

$$[H_3O^+] = Ka. \frac{[HSO_4^-]}{[SO_4^{2-}]} \text{ salt}$$

$$\frac{[HSO_4^-]}{[SO_4^{2-}]} = \frac{3.3 \times 10^{-2}}{1.2 \times 10^{-2}} = 2.5 : 1$$

นั่นคือ จะต้องผสม $NaHSO_4$ และ Na_2SO_4 ในอัตราส่วน 2.5 : 1 จึงจะได้สารละลายบัฟเฟอร์ที่มี pH 5.7

<u>ตัวอย่างที่</u> 10 จงคำนวณหาอัตราส่วนของกรดอะซีติกต่อโซเดียมอะซีเตตเพื่อจะเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์ที่มี pH 5.7

จาก pH = $-\log [H_3O^+]$

$[H_3O^+] = 10^{-5.7} = 2.0 \times 10^{-6}$ โมล/ลูกบาศก์เดซิเมตร

และจากความสัมพันธ์

$$[H_3O^+] = Ka. \frac{[\text{กรด}]}{[\text{เกลือ}]}$$

$$\frac{[\text{กรด}]}{[\text{เกลือ}]} = \frac{2.0 \times 10^{-6}}{18.0 \times 10^{-6}} = \frac{1}{9}$$

สารละลายบัฟเฟอร์ไม่จำกัดว่าเป็นของผสมของกรดโมโนโปรติกกับเกลือหรือ เบสโมโนโปรติกกับเกลือ แต่อาจจะเป็นกรดโพลีโปรติกกับเกลือก็ได้ เช่น NaH_2PO_4 และ Na_2HPO_4 โดยมี $H_2PO_4^-$ (เกิดจากการแตกตัวของ NaH_2PO_4) เป็นกรดออน และแตกตัวให้ HPO_4^{2-} ดังสมการ

$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}; \quad Ka = 6.2 \times 10^{-8}$$

การเติม Na_2HPO_4 ลงใน NaH_2PO_4 ก็เหมือนกับการเติมอะซีเตตลงในกรดอะซีติก จึงกลายเป็นระบบบัฟเฟอร์

การใช้สารละลายบัฟเฟอร์ ใช้อย่างกว้างขวางในงานหลายด้านที่สำคัญเราจะสามารถพบระบบบัฟเฟอร์ในระบบชีวภาพได้ ปฏิกิริยาทางชีวเคมีปรากฏในพืชและสัตว์ส่วนใหญ่จะว่องไวต่อการเปลี่ยนแปลง pH เนื่องจากปฏิกิริยาส่วนใหญ่เปลี่ยนแปลงตามการเปลี่ยนแปลง pH ของตัวกลาง โดยปกติแล้วการเปลี่ยนแปลง pH จะไม่พบในส่วนของร่างกายหรือส่วนใด ๆ (organism) ที่มีสุขภาพดี ทั้งนี้เพราะของเหลวภายใน (internal fluid) จะเป็นบัฟเฟอร์อย่างดี การเปลี่ยนแปลงจะเกิดขึ้นเมื่อเรากินหรือดื่มอาหารเข้าไปภายในร่างกายซึ่งจะมีผลต่อ pH ของเลือดเพียงเล็กน้อย หรือกรณีป่วยก็จะเกิดการเปลี่ยนแปลงบ้างอย่างเห็นได้ชัด

ในระบบเลือดของมนุษย์ จะมีระบบบัฟเฟอร์อยู่ในสมดุล ดังนี้

$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H^+ \quad ; \text{pKa} = 7.20$$

และ $$H_2CO_3 \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+ \quad ; \text{pKa} = 6.38$$

H_2CO_3-HCO_3^- ที่อยู่ในเลือดเป็นสิ่งที่น่าสนใจมาก CO_2 จะละลายในน้ำเพียง 1 % ซึ่งกลายเป็น H_2CO_3 ตามสมการ

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$$

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^- \quad ; K1 = 4.2 \times 10^{-7}$$

H_2CO_3 จะสามารถให้ H^+ ออกมาโดยมีค่า K1 $= 4.2 \times 10^{-7}$

ถ้าเขียนเป็นสมดุล เราจะพิจารณาความเข้มข้นของ CO_2 ที่ละลายได้ทั้งหมดรวมกับ H_2CO_3 จะเป็นความเข้มข้นของ CO_2 รวม

$$\frac{[H^+][HCO_3^-]}{[CO_2 + H_2CO_3]} = K1$$

เนื่องจาก CO_2 ที่ละลายน้ำได้นอยมีเพียง 1 % โอกาสที่จะเกิด H_2CO_3 จะได้ความเข้มข้นน้อยกว่า CO_2 จึงถือว่า $[CO_2] >> [H_2CO_3]$

ฉะนั้น $$\frac{[H^+][HCO_3^-]}{[CO_2]} = K1$$

ดังนั้น จะเขียนสมดุลได้เป็น

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$$

การเติม CO_2 ลงในน้ำจะทำให้สารละลายเป็นกรด CO_2 กับ HCO_3^- จึงเป็นระบบบัฟเฟอร์ สำหรับเซลล์ของร่างกายจะผลิต CO_2 เมื่อละลายในเส้นเลือดเวนัส (Venous blood) ซึ่งกลับเข้าสู่หัวใจและปอด ในปอดมี CO_2 สูญเสียไปได้เนื่องจากขบวนการหายใจ จะทำให้ pH ของเลือดเพิ่มขึ้นเล็กน้อย การที่เราหายใจลึก ๆ และเร็ว ๆ จะเกิดการสูญเสีย CO_2 อย่างมาก จากการวิจัยพบว่าทำให้ pH ในเลือดเพิ่มขึ้น 0.05 หน่วย ซึ่งอาจก่อให้เกิดอาการเจ็บที่หน้าอกและอาจทำให้เจ็บแปลบที่หัวใจได้ ในทางตรงข้าม ถ้า pH ของเลือดลดต่ำลง คือมี CO_2 มากเกินไปเป็นผลมาจากโรคปอดบวม เรียกว่า เกิดภาวะแอซิโดซิส (acidosis) มีผลต่อหน้าที่ต่าง ๆ ของเนื้อเยื่อในร่างกาย

2.7 <u>กรดโปลีโปรติก</u> (Polyprotic acids)

กรดโปลีโปรติก คือ กรดที่มีโปรตอนมากกว่า 1 ตัว เช่น H_2SO_4, H_2CO_3, ทั้ง 2 ชนิด เป็นกรดไดโปรติก และ H_3PO_4 เป็นกรดไตรโปรติก

การศึกษาสมดุลของกรดโปลีโปรติก โดยพิจารณาโมเลกุลของกรดจะให้โปรตอนครั้งละ 1 ตัว เช่น H_2S

$$H_2S \rightleftharpoons HS^- + H^+ \quad \ldots\ldots\ldots ; \quad K1$$

$$HS^- \rightleftharpoons S^{2-} + H^+ \quad \ldots\ldots\ldots ; \quad K2$$

ค่าคงที่ของสมดุลแรก จะแทนด้วย K1 และค่าคงที่ของสมดุลที่สอง แทนด้วย K2 ในสมการแรก HS^- จะเป็นคอนจูเกตเบสของ H_2S HS^- นี้เป็นแอมโฟเทอริก (amphoteric) เพราะสามารถรับโปรตอนเพื่อกลับไปเป็น H_2S และขณะเดียวกันก็สามารถจะให้ H^+ เพื่อเกิดเป็น S^{2-} จึงเป็นกรด ดังนั้น ไอออนลบที่เกิดจากการเคลื่อนย้ายโปรตอนของกรดโปลีโปรติก จะเป็นแอมโฟเทอริก

กรณี H_3PO_4 เป็นไตรโปลีโปรติก จะเขียนการแตกตัวแต่ละขั้นตอน ดังนี้

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H^+ \quad : \quad K1$$

$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H^+ \quad : \quad K2$$

$$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H^+ \quad : \quad K3$$

ทั้ง $H_2PO_4^-$ และ HPO_4^{2-} เป็นแอมโฟเทอริก

สำหรับค่า K ของกรดโปลีโปรติก ดังแสดงในตารางที่ 2.7

ตารางที่ 2.7 แสดงค่า K ของกรดโปลีโปรติก

กรด	K
<u>กรดอินทรีย์</u>	
กรดคาร์บอนิก , H_2CO_3	$K_1 = 4.3 \times 10^{-7}$
	$K_2 = 5.61 \times 10^{-11}$
กรดโครมิก , H_2CrO_4	$K_1 = 1.8 \times 10^{-1}$
	$K_2 = 3.20 \times 10^{-7}$
กรดไฮโดรเจนซัลไฟด์, H_2S	$K_1 = 1.1 \times 10^{-7}$
	$K_2 = 1.0 \times 10^{-12}$
กรดฟอสฟอรัส , H_2PO_3	$K_1 = 1.0 \times 10^{-2}$
	$K_2 = 2.6 \times 10^{-7}$
กรดซีเลนิก, H_2SeO_4	K_1 = มีค่ามาก
	$K_2 = 1.0 \times 10^{-2}$
กรดซัลฟูริก , H_2SO_4	K_1 = มีค่ามาก
	$K_2 = 1.20 \times 10^{-2}$
<u>กรดอินทรีย์</u>	
กรดอะดิปิก (adipic acid)	$K_1 = 3.8 \times 10^{-5}$
	$K_2 = 3.89 \times 10^{-6}$
กรดซิตริก (citric acid)	$K_1 = 8.4 \times 10^{-4}$
	$K_2 = 1.8 \times 10^{-5}$
	$K_3 = 5.0 \times 10^{-7}$
กรดออกซาลิก (oxalic acid)	$K_1 = 5.36 \times 10^{-2}$
	$K_2 = 5.42 \times 10^{-5}$

ตัวอย่างที่ 11 เมื่อละลายก๊าซ H_2S 0.20 โมล ในน้ำและทำให้เป็นสารละลายครบ 2.00 ลิตร จงคำนวณหาความเข้มข้นของ H_2S และไอออนอื่น ๆ ในสารละลายที่สมดุล โดยใช้ค่า K จากตาราง

ที่สมดุล $H_2S \rightleftharpoons HS^- + H^+$; $K1 = 1.1 \times 10^{-7}$

$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$

เนื่องจากน้ำแตกตัวให้ H^+ ดังสมการล่าง แต่ถือว่า H^+ มาจากน้ำน้อยมาก ถ้าเทียบกับการแตกตัวของกรด H_2S ฉะนั้น พิจารณาสมการแรก

$$H_2S \rightleftharpoons HS^- + H^+$$

ที่จุดเริ่มต้น $\frac{0.20}{2.00}$ M 0 0

ที่สมดุล $0.10 - X$ M X X

จาก $$K1 = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = \frac{(X)(X)}{(0.10 - X)}$$

$$\frac{X^2}{0.10 - X} = 1.1 \times 10^{-7}$$

ใช้การประมาณค่า (approximation) X มีค่า << 0.10 มากตัดทิ้งได้

ฉะนั้น $X = 1.0 \times 10^{-4}$ โมลาร์

นั่นคือ $[H^+] = 1.0 \times 10^{-4}$ โมลาร์

$[HS^-] = 1.0 \times 10^{-4}$ โมลาร์

และ $[H_2S] = 0.10 - 1.0 \times 10^{-4} = 0.10$ โมลาร์

จากการแตกตัวขั้นที่สอง $HS^- \rightleftharpoons S^{2-} + H^+$

$$K2 = \frac{[S^{2-}][H^+]}{[HS^-]} = 1.0 \times 10^{-12} \text{ โมลาร์}$$

แทนค่า

$$\frac{[S^{2-}][1.0 \times 10^{-4} \text{ M}]}{1.0 \times 10^{-4} \text{ M}} = 1.0 \times 10^{-12} \text{ โมลาร์}$$

จะได้ว่า $[S^{2-}] = 1.0 \times 10^{-12}$ โมลาร์

ตัวอย่างที่ 12 เนื่องจาก CO_2-HCO_3^- เป็นระบบบัฟเฟอร์ที่สำคัญในระบบเลือดของร่างกายมนุษย์ พบว่ามี $[HCO_3^-]$ เท่ากับ 2.4×10^{-2} M และ $[CO_2]$ เท่ากับ 1.2×10^{-3} M ในเลือด ถ้าค่า K1 ของการแตกตัวของ $[CO_2]$ มีค่า 7.9×10^{-7} M และ K2 มีค่า 1.0×10^{-10} M จงคำนวณหา pH ของเลือดและ $[CO_3^{2-}]$ ในสารละลาย

จากสมดุล $CO_2 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+$

ที่จุดเริ่มต้น 1.2×10^{-3} 2.4×10^{-2} 0

ที่สมดุล $1.2 \times 10^{-3} - X$ $2.4 \times 10^{-2} + X$ X

ใช้การประมาณค่า $1.2 \times 10^{-3} - X \simeq 1.2 \times 10^{-3}$ M

และ $2.4 \times 10^{-2} + X \simeq 2.4 \times 10^{-2}$ M

แทนค่า

$$K1 = 7.9 \times 10^{-7} = \frac{(2.4 \times 10^{-2})(X)}{1.2 \times 10^{-3}}$$

$$X = [H^+] = 4.0 \times 10^{-8}$$

$$\therefore \quad pH = 7.40$$

จาก

$$K2 = \frac{[CO_3^{2-}][H^+]}{[HCO_3^-]}$$

$$K2 = \frac{[CO_3^{2-}](4.0 \times 10^{-8})}{2.4 \times 10^{-2}} = 1.0 \times 10^{-10}$$

$$[CO_3^{2-}] = 6.0 \times 10^{-5} \text{ M}$$

2.8 ค่าคงที่ของผลคูณการละลายและการตกตะกอน (Solubility product and precipitation)

เกลือแต่ละชนิดมีความสามารถในการละลายเฉพาะตัว เช่น AgCl (s) เมื่อนำไปละลายน้ำจะเกิดการละลายได้เล็กน้อย

$$AgCl\ (s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$$

เมื่อ AgCl ละลายจะเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับได้เป็นการรวมตัวของ Ag^+ และ Cl^-

$$Ksp = [Ag^+][Cl^-]$$

Ksp คือ ค่าคงที่ของผลคูณการละลาย (solubility product constant) ค่า Ksp นี้ก็เหมือนค่า K ทั่ว ๆ ไป คือมีค่าคงที่ที่อุณหภูมิคงที่ ค่า Ksp มีแสดงเป็นตาราง เช่น

ตารางที่ 2.8 แสดงค่า Ksp ของเกลือชนิดต่าง ๆ

ชนิดของสาร	Ksp
$[Ba^{2+}][F^-]^2$	1.05×10^{-6}
$[Ca^{2+}][F^-]^2$	4.0×10^{-11}
$[Pb^{2+}][F^-]^2$	6.3×10^{-9}
$[Ca^+][Cl^-]$	1.9×10^{-7}
$[Hg_2^{2+}][Cl^-]^2$	1.3×10^{-18}
$[Ag^+][I^-]$	8.3×10^{-17}
$[Ca^+][I^-]$	1.4×10^{-12}
$[Ba^{2+}][CrO_4^{2-}]$	1.2×10^{-10}
$[Pb^{2+}][CrO_4^{2-}]$	1.6×10^{-14}
$[Al^{3+}][OH^-]^3$	1.0×10^{-32}
$[Ni^{2+}][OH^-]^2$	1.0×10^{-15}
$[Mn^{2+}][S^{2-}]$	7.1×10^{-16}

<u>ตัวอย่างที่</u> 13 ที่อุณหภูมิ 25 C° AgCl 0.00188 กรัม สะลายได้ในน้ำ 1 ลูกบาศก์เดซิเมตร จงคำนวณค่า Ksp ของ AgCl

$$0.00188 \text{ กรัม} = \frac{0.00188}{143} = 1.31 \times 10^{-5} \text{ โมล}$$

จากสมการ $AgCl\ (s) \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$

$$Ksp = [1.31 \times 10^{-5}][1.31 \times 10^{-5}]$$

$$Ksp = [Ag^+][Cl^-]$$

$= (1.31 \times 10^{-5})(1.31 \times 10^{-5})$

∴ ค่า Ksp ของ AgCl $= 1.71 \times 10^{-10}$

สำหรับผลคูณของความเข้มข้นของไอออนแต่ละชนิด ยกกำลังด้วยสัมประสิทธิ์บอกจำนวนโมลของไอออนนั้น เรียกว่า ผลคูณของไอออน (ion product) ของสารละลาย ซึ่งในสารละลายอิ่มตัวที่มีของแข็งที่เป็นตัวถูกละลายมากเกินพอ ค่าผลคูณของไอออนจะเท่ากับค่า Ksp แต่ถ้าสารละลายไม่อิ่มตัว ค่าผลคูณของไอออนน้อยกว่าค่า K_{sp} ต้องเติมของแข็งที่ถูกละลายลงไปอีกของแข็งนั้นจะละลายได้อีกต่อไป แต่ถ้าค่าผลคูณของไอออนมากกว่าค่า Ksp สารละลายจะเกิดการอิ่มตัวยิ่งยวด (supersaturated) ทำให้มีตะกอนเกิดขึ้นจนกว่าค่าผลคูณของไอออนจะเท่ากับค่า Ksp

<u>ตัวอย่างที่</u> 14 ถ้าต้องการตกตะกอนของ $BaSO_4$ จะต้องเติม Ba^{2+} ปริมาณเท่าใดลงในสารละลายของ SO_4^{2-} เข้มข้น 0.0010 โมล/ลูกบาศก์เดซิเมตร

จาก $Ksp = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-10}$

สารละลายจะอยู่ในสภาพอิ่มตัวเมื่อ $[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-10}$

แทนค่า $[Ba^{2+}]\ (0.0010) = 1.0 \times 10^{-10}$

$$[Ba^{2+}] = \frac{1.0 \times 10^{-10}}{0.0010}$$

$= 1.0 \times 10^{-7}$ โมลาร์

สารละลายจะตกตะกอนเมื่อปริมาณ Ba^{2+} ในสารละลายต้องมากกว่า 1.0×10^{-7} โมลาร์ ตะกอน $BaSO_4$ จึงจะตกตะกอน

<u>ตัวอย่างที่</u> 15 เมื่อละลาย Ag_2CrO_4 10.0 กรัมในน้ำ 250 ลูกบาศก์เซนติเมตร จงคำนวณหาความเข้มข้นของ Ag^+ และ CrO_4^{2-} และจงคำนวณหาปริมาณที่ Ag_2CrO_4 จะละลายได้เป็น มิลลิกรัม/ลูกบาศก์เดซิเมตร

เมื่อ Ag_2CrO_4 ละลายน้ำ จะเกิดการแตกตัวดังสมการ

$$Ag_2CrO_4 \rightleftharpoons 2Ag^+ + CrO_4^{2-}$$

จากสมการจะเห็นว่า 1 โมล ของ Ag_2CrO_4 ละลายน้ำจะแตกตัวให้ Ag^+ 2 โมล และ CrO_4^{2-} 1 โมล อยู่ในสารละลาย

สมมุติให้ S เป็นจำนวน โมล/ลูกบาศก์เดซิเมตร ของไอออนในสารละลาย ดังนั้น ในสารละลายจะมี Ag^+ 2S โมล/ลูกบาศก์เดซิเมตร และ CrO_4^{2-} S โมล/ลูกบาศก์เดซิเมตร

จากตารางแสดงค่า Ksp

$$[Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] = Ksp = 1.9 \times 10^{-12}$$

แทนค่า $(2S)^2(S) = 1.9 \times 10^{-12}$

$$4S^3 = 1.9 \times 10^{-12}$$

$$S = 0.78 \times 10^{-4}$$

$$[CrO_4^{2-}] = 0.78 \times 10^{-4} \text{ M}$$

และ $[Ag^+] = 2[CrO_4^{2-}] = 1.56 \times 10^{-4}$

ฉะนั้น เมื่อมี CrO_4^{2-} 0.78×10^{-4} โมล/ลูกบาศก์เดซิเมตร จะเกิดจากการแตกตัวของ Ag_2CrO_4 จำนวน 0.78×10^{-4} โมล/ลูกบาศก์เดซิเมตร

∴ ปริมาณ Ag_2CrO_4 ละลายน้ำได้ = 0.78×10^{-4} โมล/ลูกบาศก์เดซิเมตร $\times$ 332 กรัม/โมล

$$= 0.0258 \text{ กรัม/ลูกบาศก์เดซิเมตร}$$

$$= 25.8 \text{ มิลลิกรัม/ลูกบาศก์เดซิเมตร}$$

สำหรับในการตกตะกอน ถ้ามีไอออนเพียงชนิดเดียวก็สามารถจะตกตะกอนได้ โดยเลือกหาไอออนที่เหมาะสมมาทำปฏิกิริยาเพื่อให้เกิดตะกอน ในกรณีที่ในสารละลายมีไอออนหลายชนิดปนกัน เราอาจจะแยกไอออนแต่ละชนิดออกจากกันได้โดยพิจารณาค่า Ksp เช่น สารละลายที่มี Na^+ และ Ag^+ ถ้าเติม Cl^- ลงไปจะทำให้ AgCl ตกตะกอนออกมา แต่ NaCl จะยังคงเป็นสารละลายอยู่ หรือบางกรณีถ้าในสารละลายมี Ca^{2+} และ Ba^{2+} แล้วเราเลือก SO_4^{2-} เป็นไอออนที่จะทำปฏิกิริยากับไอออนบวกทั้งสองกลายเป็น $CaSO_4$ และ $BaSO_4$ ตามลำดับ เมื่อมาพิจารณาจากค่า Ksp ของเกลือ

ซัลเฟตทั้งสองชนิด พบว่า $CaSO_4$ ละลายได้ดีกว่า $BaSO_4$ ประมาณ 1000 เท่า ดังนั้น ถ้าในสารละลายมี Ca^{2+} และ Ba^{2+} ในปริมาณที่เท่ากัน เมื่อเติม SO_4^{2-} ลงไป จะปรากฏว่า $BaSO_4$ จะตกตะกอนออกมาก่อน ถ้าเติม SO_4^{2-} ลงในปริมาณที่เหมาะสม จะสามารถแยก Ba^{2+} ออกมาได้หมดโดยที่ Ca^{2+} ยังคงอยู่ในสารละลาย

<u>ตัวอย่างที่</u> 16 ในสารละลายประกอบด้วย 0.10 โมล/ลูกบาศก์เดซิเมตร ของคลอไรด์-ไอออน และ 0.10 โมล/ลูกบาศก์เดซิเมตรของโครเมทไอออน (CrO_4^{2-}) ถ้าค่อย ๆ เติม $AgNO_3$ ลงไปในสารละลาย อยากทราบว่า ตะกอนชนิดใดจะตกตะกอนออกมาก่อน และในการเติมลงไปในสารละลาย ไม่ทำให้ปริมาตรของสารละลายเปลี่ยนแปลง

กำหนดให้ Ksp ของ $AgCl = 1.8 \times 10^{-10}$

Ksp ของ $Ag_2CrO_4 = 1.9 \times 10^{-12}$

สารจะเริ่มตกตะกอนเมื่อค่าผลคูณของไอออนมากกว่าค่า Ksp ฉะนั้น เริ่มคำนวณหาความเข้มข้นของ Ag^+ ที่จะทำให้ AgCl และ Ag_2CrO_4 ตกตะกอนได้

จากสมการ $AgCL\ (s) \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$

$$Ksp = [Ag^+][Cl^-] = 1.8 \times 10^{-10}$$

$$[Ag^+] = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{0.10}$$

$$= 1.8 \times 10^{-9} \text{ โมล/ลูกบาศก์เดซิเมตร}$$

$$Ag_2CrO_4\ (s) \rightleftharpoons 2Ag^+ + CrO_4^{2-}$$

$$Ksp = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = 1.9 \times 10^{-12}$$

$$[Ag^+]^2 = \frac{1.9 \times 10^{-12}}{0.10}$$

$$[Ag^+] = 4.4 \times 10^{-6} \text{ โมล/ลูกบาศก์เดซิเมตร}$$

แสดงว่า AgCl จะตกตะกอนเมื่อมี $[Ag^+]$ อยู่ในสารละลาย 1.8×10^{-9} โมล/ลูกบาศก์เดซิเมตร

แต่ Ag_2CrO_4 จะเริ่มตกตะกอนเมื่อมี $[Ag^+]$ อยู่ในสารละลาย 4.4×10^{-6} โมล/ลูกบาศก์เดซิเมตร ดังนั้น สรุปว่า AgCl จะตกตะกอนก่อน

2.9 สมดุลของไอออนเชิงซ้อน (equilibria involving complex ions)

ไอออนของโลหะที่อยู่ในสารละลายจะรวมตัวกับไอออนหรือโมเลกุลอื่น ๆ ที่เรียกว่า ลิแกนด์ (Ligands) เพื่อทำให้ไอออนของโลหะนั้นเสถียรอยู่ได้ในสารละลาย ไอออนของโลหะที่รวมกับลิแกนด์กลายเป็นไอออนเชิงซ้อน (complex ion) ได้แก่ Fe^{3+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Ag^{+} และ Pt^{3+} โลหะเหล่านี้มักจะเป็นโลหะทรานสิชันแต่ก็มีโลหะอัลคาไลเอิร์ท เช่น Ca^{2+}, Ba^{2+} และ Sr^{2+} สามารถจับกับลิแกนด์เป็นไอออนเชิงซ้อน

สำหรับไอออนหรือโมเลกุลที่ทำหน้าที่เป็นลิแกนด์ เรียกว่า เอเจนต์ในการเกิดสารเชิงซ้อน (complexing agent) เป็นสารที่มีคู่อิเลกตรอนอิสระที่สามารถจะให้อิเลกตรอนกับไอออนของโลหะได้ เช่น F^-, Cl^-, และ CN^- เป็นต้น แต่ก็มีลิแกนด์บางชนิดที่เป็นโมเลกุลที่เป็นกลาง เช่น H_2O, NH_3, CO และ en (ethylene diomine) เป็นต้น ตัวอย่างการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน เช่น ตะกอน AgCl ซึ่งละลายน้ำได้น้อย ถ้าหยด NH_3 ลงไป จะทำให้ AgCl ละลายได้มากขึ้น เพราะ Ag^+ เกิดจับกับ NH_3 กลายเป็นไอออนเชิงซ้อน ดังสมการ

$$AgCl\ (s) + 2NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$$

วิธีการที่ทำให้เกิดเป็นสารเชิงซ้อนนี้จะมีผลทำให้สารที่ละลายน้ำได้น้อย สามารถจะละลายได้มากขึ้น ซึ่งเป็นประโยชน์ต่องานด้านวิเคราะห์ ตัวอย่างเช่น ในสารละลายมี Al^{3+} และ Zn^{2+} ถ้าทำปฏิกิริยากับ NH_3 $Al(OH)_3$ จะตกตะกอนแต่ Zn^{2+} จะจับกับ NH_3 เกิดเป็นไอออนเชิงซ้อน $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ ละลายอยู่ในสารละลาย ดังสมการ

$$Al^{3+}(aq) + 3OH^-(aq) \rightleftharpoons Al(OH)_3\ (s)$$

$$Zn^{2+}(aq) + 4NH_3(aq) \rightleftharpoons [Zn(NH_3)_4]^{2+}\ (aq)$$

สำหรับไอออนเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นจะแตกตัวได้บ้างเล็กน้อย

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_3$$

ในทางกลับกันถ้าเขียนสมการการรวมตัวของ Ag^+ กับ NH_3 จะได้ค่าคงที่การเกิดไอออนเชิงซ้อน (formation coustant) ย่อว่า K_f

$$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+$$

$$K_f = \frac{[Ag(NH_3)_2]^+}{[Ag^+][NH_3]^2}$$

ค่า K_f นี้บางกรณีอาจเรียกว่าค่าคงที่ความเสถียร

ถ้าค่า K_f มีค่ามากแสดงว่าโอกาสที่จะเกิดสารเชิงซ้อนมีมาก การแตกตัวจึงเป็นไปได้น้อย และถ้าเราพิจารณาในทางกลับกัน การแตกตัวของไอออนเชิงซ้อน จะมีค่าคงที่ของการแตกตัว (K_d, dissociation constant) หรืออาจเรียกว่า ค่าคงที่ความไม่เสถียร ($K_{instab.}$ instability constant) ค่า K_d นี้จะเป็นส่วนกลับของค่า K_f

ดังนั้น จะได้ว่า

$$K_d = \frac{1}{K_f} = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]^+}$$

ถ้าค่า K_d มีค่าน้อยแสดงว่าไอออนเชิงซ้อนนั้นเสถียรมาก เนื่องจากแตกตัวได้น้อย

2.10 ไฮโดรลิซิส (Hydrolysis)

ไฮโดรลิซิสเป็นปฏิกิริยาระหว่างไอออนกับน้ำ ถ้าเป็นไอออนลบกับน้ำสามารถแสดงดังสมการ

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^- \quad .....(2.13)$$

และถ้าเป็นไอออนบวกทำปฏิกิริยากับน้ำจะเขียนได้ดังสมการ

$$M^+ + H_2O \rightleftharpoons MOH + H^+ \quad .....(2.14)$$

จากสมการ

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$$

จะได้ $$K_h = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$

K_h เรียกว่าค่าคงที่ไฮโดรลิซิส (hydrolysis constant) ปกติค่า K_h ไม่ได้มีการคำนวณและแสดงค่าไว้ในตารางเช่นค่าคงที่ชนิดอื่น ๆ เพราะคำนวณได้ง่ายจากข้อมูลอื่น ๆ

กรณีเป็นปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของไอออนลบกับน้ำ

$$\frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} \cdot \frac{[H^+]}{[H^+]} = K_h$$

$$\frac{K_w}{K_a} = K_h$$

และในทำนองเดียวกันค่า K_h ของปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของไอออนบวกจะได้ว่า

$$K_h = \frac{K_w}{K_b}$$

<u>ตัวอย่างที่</u> 17 จงคำนวณหา pH และเปอร์เซนต์การไฮโดรลิซิสในสารละลายโซเดียมไซยาไนด์ (NaCN) เข้มข้น 1.0 โมลาร์

เมื่อ NaCN ละลายน้ำจะเกิดการแตกตัวให้ Na^+ เข้มข้น 1.0 M CN^- เข้มข้น 1.0 M

$$NaCN \rightleftharpoons Na^+ + CN^-$$

สำหรับ CN^- จะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสได้ HCN

$$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$$

$$K_h = \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]}$$

จาก $K_h = \frac{K_w}{K_a}$

$$= \frac{1.0 \times 10^{-14}}{4.0 \times 10^{-10}} = 2.5 \times 10^{-5}$$

สมมุติให้จำนวนโมลของ CN^- ที่เกิดไฮโดรลิซิส X โมล/ลูกบาศก์เดซิเมตร ฉะนั้น จากสมการข้างบน $[HCN] = X$, $[OH^-] = X$ $[CN^-] = 1.0 - X$

จาก $K_h = \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]}$

$$2.5 \times 10^{-5} = \frac{(X)(X)}{1.0 - X}$$

ใช้การประมาณค่า $X \ll 1.0$ มาก ๆ ฉะนั้น $1.0 - X \cong 1.0$

$$X^2 = 2.5 \times 10^{-5}$$

$$X = 5.0 \times 10^{-3}$$

$$\therefore \quad [OH^-] = X = 5.0 \times 10^{-3} \ M$$

$$[CN^-] = 1.0 - 5.0 \times 10^{-3} \cong 1.0 \ M$$

จาก $$K_w = [H^+][OH^-]$$

$$[H^+] = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{5.0 \times 10^{-3}} = 2.0 \times 10^{-12}$$

$$pH = - \log (2.0 \times 10^{-12})$$

$$= 11.70$$

% ของการไฮโดรลิซิส $= \frac{\text{จำนวนโมลของ } CN^- \text{ ที่เกิดไฮโดรลิซิส}}{\text{จำนวนโมล } CN^- \text{ ทั้งหมด}} \times 100$

$$= \frac{5.0 \times 10^{-3}}{1.0} \times 100$$

$$= 0.50 \ \%$$

<u>กลไกของการเกิดไฮโดรลิซิสของไอออนบวก</u>

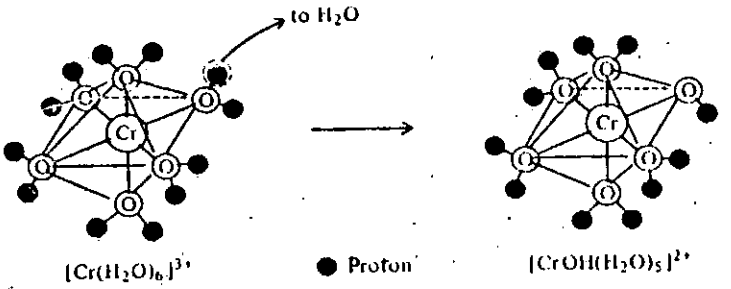
สำหรับไอออนบวกที่มีประจุสูง เช่น $Cr(NO_3)_3$ เมื่อเกิดปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส Cr^{3+} จะทำปฏิกิริยากับน้ำ ดังสมการ

$$Cr^{3+} + H_2O \rightleftharpoons CrOH^{2+} + H^+$$

สมการข้างบนนี้เป็นการเขียนแบบง่าย ๆ ซึ่งตามปกติแล้วโครมิกไอออนจะถูกล้อมรอบโดยโมเลกุลของน้ำ 6 โมเลกุล มีสูตรเป็น $Cr(H_2O)_6^{3+}$ และสารประกอบเชิงซ้อนนี้จึงจะเกิดการแตกตัวโดยให้โปรตอนกับน้ำ

$$Cr(H_2O)_6^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Cr(OH)(H_2O)_6^{2+} + H_3O^+$$

โมเลกุลของน้ำทั้ง 6 จะอยู่ตามมุมของโครงสร้างออกตระฮีดรอน ดังภาพที่ 2.1



รูปที่ 2.1 แสดงกลไกการเกิดไฮโดรลิซิสของไอออนบวก Cr^{3+}

การที่โครมิกไอออนมีประจุบวกสูงจึงมีแนวโน้มในการดึงอิเลกตรอนจากโมเลกุลของน้ำ ทำให้เกิดพันธะระหว่าง O - H อย่างอ่อน ๆ ขึ้น ดังนั้น โปรตอน 1 ตัว หรืออาจจะมากกว่า 1 ตัว จึงสามารถเคลื่อนย้ายไปยังโมเลกุลของน้ำได้ บางกรณี เช่น S^{6+} จะเกิดการไฮโดรไลซ์ได้ดังสมการ ซึ่งจะเห็นว่าต้องเกิดหลายขั้นตอนจึงจะได้เป็น SO_4^{2-}

$$S^{6+} + 4H_2O \longrightarrow [S(H_2O)_4]^{6+}$$

$$[S(H_2O)_4]^{6+} \xrightarrow{8\ \text{ขั้น}} SO_4^{2-} + 8H^+$$

ตัวอย่างที่ 18 จงคำนวณหา pH ของสารละลาย $Cr(NO_3)_3$ เข้มข้น 0.10 M

พิจารณาเพียงขั้นตอนแรกของการไฮโดรลิซิส กำหนด $K_h = 1.3 \times 10^{-4}$

จากสมการไฮโดรลิซิสขั้นแรก

$$Cr^{3+} + H_2O \rightleftharpoons CrOH^{2+} + H^+$$

ให้ x เป็นจำนวนของ Cr^{3+}ที่เกิดไฮโดรไลซ์

$$x = [CrOH^{2+}] \quad , \quad x = [H^+] \quad , \quad 0.10 - x = [Cr^{3+}]$$

$$\frac{[CrOH^{2+}][H^+]}{[Cr^{3+}]} = K_h$$

$$\frac{(x)(x)}{(0.10 - x)} = 1.3 \times 10^{-4}$$

ใช้สมมุติฐาน $0.10 >> x$ มาก ฉะนั้น

$$\frac{x^2}{0.10} \cong 1.3 \times 10^{-4} \; ; \; x \cong 3.6 \times 10^{-3}$$

$$pH = -\log (3.6 \times 10^{-3}) = 2.44$$

2.11 การไทเทรตกรด-เบส (Titration of acid-base)

การไทเทรชันเป็นขบวนการทางเคมีวิเคราะห์เพื่อหาปริมาณความเข้มข้นของกรดหรือเบส ถ้าเป็นการไทเทรตหาความเข้มข้นของกรดก็จะให้เบสที่ทราบความเข้มข้นแน่นอนมาทำปฏิกิริยากับกรดนั้นจนถึงจุดสมมูล (equivalent point) ซึ่งหมายถึงจุดที่กรดและเบสทำปฏิกิริยาสมมูลกัน ในทางปฏิบัติเราจะใช้อินดิเคเตอร์ช่วยในการติดตามปฏิกิริยาระหว่างกรดเบส ซึ่งจุดที่เห็นการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์จะเรียกว่าจุดยุติ (end point) ซึ่งเป็นจุดที่สารทำปฏิกิริยากันพอดี โดยปกติแล้วจุดยุติควรจะมีค่าใกล้เคียงกับจุดสมมูลของปฏิกิริยา จะแตกต่างกันมากน้อยเพียงใดขึ้นกับความสามารถของสายตาในการติดตามการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์ ปกติแล้ว pH ของสารละลายที่จุดสมมูลจะเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็ว เมื่อเติมสารที่เป็นไตแตรนท์ (titrant) ลงไปในปริมาณที่น้อยมาก pH ที่จุดสมมูลไม่จำเป็นต้องมีค่า 7 เสมอไป ดังแสดงช่วง pH ที่จะเกิดการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์ในตารางที่ 2.9

ตารางที่ 2.9 แสดงช่วง pH ที่เกิดการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์บางชนิด

อินดิเคเตอร์	pK_{In}	ช่วง pH	การเปลี่ยนสี
เมตร-ครีซอลเพอร์เพิล	1.5	1.2 - 2.8	แดง - เหลือง
เมทิลออเรนจ์	3.4	3.1 - 4.4	แดง - ส้ม
บรอมฟีนอลบลู	3.8	3.0 - 4.6	เหลือง - น้ำเงิน
เมทิลเรด	4.9	4.4 - 6.2	แดง - เหลือง
คลอโรฟีนอลเรด	6.0	5.2 - 6.8	เหลือง - แดง
บรอมไทมอลบลู	7.1	6.2 - 7.6	เหลือง - น้ำเงิน
เมตา-ครีซอลเพอร์เพิล	8.3	7.6 - 9.2	เหลือง - ม่วง
ฟีนอลฟ์ทาลีน	9.4	8.0 - 10.0	ไม่มีสี - แดง
ไทมอลฟ์ทาลีน	10.0	9.4 - 10.6	ไม่มีสี - น้ำเงิน
อะรินซารินเยลโล อาร์	11.2	10.0 - 12.0	เหลือง - ม่วง

ช่วง pH ของการเปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์แต่ละชนิดจะมีประโยชน์ในการเลือกชนิดของอินดิเคเตอร์ในการไตเตรต

<u>ตัวอย่างที่</u> 19 จงคำนวณหา pH ที่จุดสมมูล ของการไตเตรตระหว่างสารละลายกรดอะซีติกเข้มข้น 0.10 โมลาร์ จำนวน 25 ลูกบาศก์เซนติเมตร กับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.10 โมลาร์ เราสามารถเขียนปฏิกิริยาสะเทินได้ ดังนี้

$$CH_3COOH + OH^- \longrightarrow H_2O + CH_3COO^- \quad ...(1)$$

อะซีเตตไอออนจะเกิดไฮโดรลิซิสกับน้ำ

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^- \quad ...(2)$$

จำนวนโมลของกรดอะซีติกเริ่มต้น

= 0.025 ลูกบาศก์เดซิเมตร $\times$ 0.10 โมล/ลูกบาศก์เดซิเมตร

= 2.5×10^{-3} โมล

จาก (1) จะได้ว่า จำนวนโมลของกรดอะซีติก = จำนวนโมลของอะซีเตตไอออน

$\therefore$ จำนวนโมลของอะซีเตตไอออน = 2.5×10^{-3} โมล

สารละลายตอนนี้มีปริมาตร 50 ลูกบาศก์เซนติเมตร (มาจากกรดอะซีติก 25 ลูกบาศก์เซนติเมตร ทำปฏิกิริยากับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 25 ลูกบาศก์เซนติเมตร)

$\therefore$ โมลาริตีของอะซีเตตไอออน = $\dfrac{2.5 \times 10^{-3} \text{ โมล}}{0.050 \text{ ลูกบาศก์เดซิเมตร}}$

= 0.050 M

จากสมการ (2) ให้ X = จำนวนโมล/ลูกบาศก์เดซิเมตร ของอะซีเตตไอออนที่เกิดไฮโดรไลซ์

จะได้ว่าที่สมดุล $[CH_3COOH] = X$

$[OH^-] = X$

$[CH_3COO^-] = 0.050 - X$

และจาก $\dfrac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} = K_h$

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}}$$

$$= 5.6 \times 10^{-10}$$

แทนค่าในสมการ

$$\frac{(X)(X)}{(0.050 - X)} = 5.6 \times 10^{-10}$$

ใช้การประมาณค่า เนื่องจาก $X \angle\angle 0.050$ มาก ฉะนั้นจะได้ว่า

$$\frac{X^2}{0.050} = 5.6 \times 10^{-10}$$

$$X = 5.3 \times 10^{-6}$$

นั่นคือ $OH^- = 5.3 \times 10^{-6}$

$$= -\log (5.3 \times 10^{-6}) = 5.28$$

$$= 14 - 5.28 = 8.72$$

นั่นคือ pH ที่จุดสมมูลของการไตเตรชันระหว่างกรดอะซีติกกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ มีค่า 8.72 ค่อนข้างจะไปทางเบสเล็กน้อย

ในการไตเตรตระหว่างกรดเบส เราอาจจะคำนวณ pH ในระหว่างการไตเตรชัน เมื่อนำค่า pH มาพลอตกับปริมาตรของไตแตรนท์ที่เติมลงไปจะได้กราฟที่เรียกว่า <u>กราฟของการไตเตรชัน</u> (Titration curve)

<u>ตัวอย่างที่</u> 20 จงคำนวณ pH ในระหว่างการไตเตรชันของสารละลายกรดอะซีติกเข้มข้น 0.10 โมลาร์ 25 ลูกบาศก์เซนติเมตร กับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.10 โมลาร์ เมื่อเติมเบสไป 10 ลูกบาศก์เซนติเมตร

จำนวนโมลเริ่มต้นของสารละลายกรดอะซีติก

= 0.025 ลูกบาศก์เดซิเมตร x 0.10 โมล/ลูกบาศก์เดซิเมตร

= 2.5×10^{-3} โมล

จำนวนโมลของ OH^- 10 ลูกบาศก์เซนติเมตร = 1.0×10^{-3} โมล

สมการของการทำปฏิกิริยา

$$CH_3COOH + OH^- \longrightarrow CH_3COO^- + H_2O$$

จำนวนโมลเริ่มต้น 2.5×10^{-3} 1.0×10^{-3}

จำนวนโมลเมื่อ 1.5×10^{-3} 1.0×10^{-3}

เกิดปฏิกิริยา

ความเข้มข้นหลังจากการผสม NaOH 10 ลูกบาศก์เซนติเมตร

$$[CH_3COOH] = \frac{1.5 \times 10^{-3} \text{ โมล}}{0.035 \text{ ลูกบาศก์เดซิเมตร}} = 4.3 \times 10^{-2} \text{ โมลาร์}$$

$$[CH_3COO^-] = \frac{1.0 \times 10^{-3} \text{ โมล}}{0.035 \text{ ลูกบาศก์เดซิเมตร}} = 2.9 \times 10^{-2} \text{ โมลาร์}$$

ปริมาตรสุดท้ายตอนนี้ประมาณ 35 ลูกบาศก์เซนติเมตร และยังมีกรดอะซีติกเหลืออีกในการแตกตัว

$$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$$

ให้ x เป็นจำนวนโมลของกรดอะซีติกที่แตกตัวต่อลูกบาศก์เดซิเมตร

จะได้ว่า $[H^+] = x$

$$[CH_3COO^-] = 2.9 \times 10^{-2} + x$$

$$[CH_3COOH] = 4.3 \times 10^{-2} - x$$

$$\frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = K_a$$

$$\frac{x\left((2.9 \times 10^{-2}) + x\right)}{(4.3 \times 10^{-2})} = 1.8 \times 10^{-5}$$

ใช้การประมาณค่า x มีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับ 2.9×10^{-2} และ 4.3×10^{-2}

จะได้ว่า $\frac{x(2.9 \times 10^{-2})}{4.3 \times 10^{-2}} \simeq 1.8 \times 10^{-5}$

$$x \simeq 2.7 \times 10^{-5}$$

นั่นคือ $[H^+] = x = 2.7 \times 10^{-5}$ M

$$pH = -\log [H^+] = -\log (2.7 \times 10^{-5}) = 4.57$$

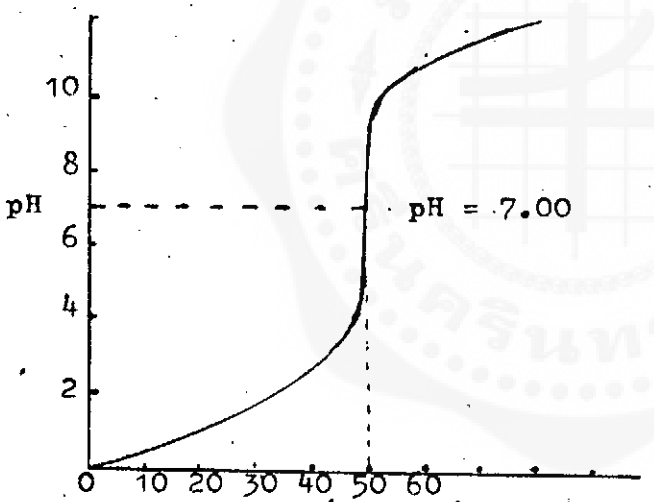
ในการไตเตรชันโดยทั่วไปแล้วมี 4 ประเภท ได้แก่

1. การไตเตรตระหว่างกรดแก่กับเบสแก่
2. การไตเตรตระหว่างกรดอ่อนกับเบสแก่
3. การไตเตรตระหว่างกรดแก่กับเบสอ่อน
4. การไตเตรตระหว่างกรดอ่อนกับเบสอ่อน

<u>การไตเตรตระหว่างกรดแก่กับเบสแก่</u> ตัวอย่าง เช่น การไตเตรตระหว่าง HCl กับ NaOH ดูรูปกราฟของการไตเตรชันรูปที่ 2.2 กรดแก่-เบสแก่ทุกชนิดจะเกิดปฏิกิริยาเหมือนกัน คือ

$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$$

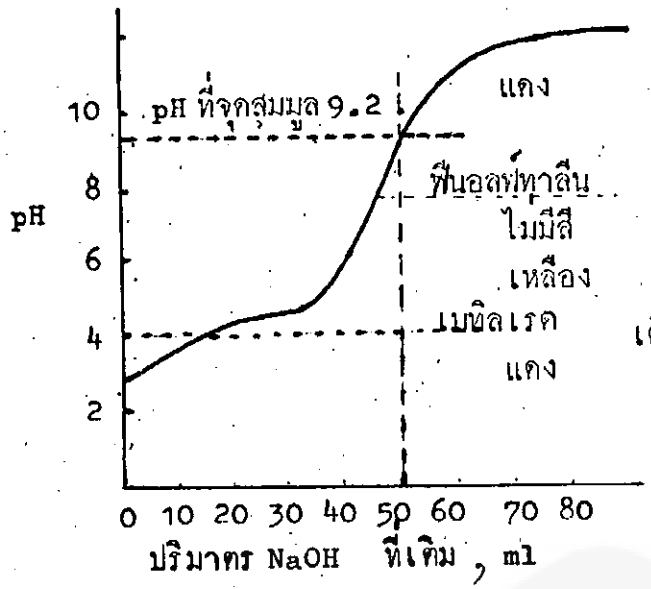
<u>จุดสมมูลที่ได้จะคมชัดมาก เพราะค่า pH</u> จะเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็ว จากกราฟเราจะเลือกอินดิเคเตอร์ที่มีการเปลี่ยนแปลงสีในช่อง pH 4 - 10



รูปที่ 2.2
กราฟของการไตเตรชันระหว่างกรดแก่-เบสแก่

การไตเตรตระหว่างกรดแก่-เบสแก่ จะได้ pH ที่จุดสมมูลประมาณ 7.00

<u>การไตเตรตระหว่างกรดอ่อน-เบสแก่</u> เช่น การไตเตรตระหว่างกรด CH_3COOH กับ NaOH กรณีนี้ pH ที่จุดสมมูลจะมีค่ามากกว่า 7 พิจารณารูปที่ 2.3

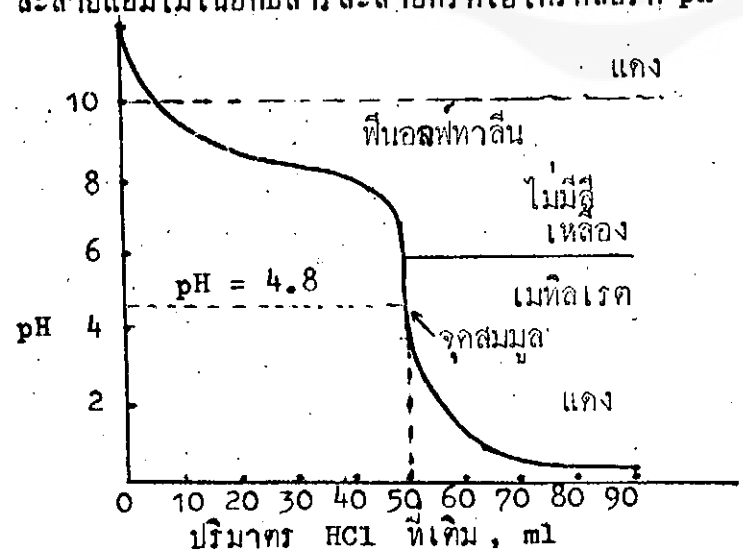


รูปที่ 2.3
กราฟของการไตเตรชันระหว่าง
กรดอ่อน-เบสแก่

เติม 1 M NaOH ลงใน 50 ml 1 M CH_3COOH

จากรูปที่ 2.3 เป็นการไตเตรตระหว่างสารละลายกรดอะซีติกเข้มข้น 1 โมลาร์ 50 ลูกบาศก์เซนติเมตร กับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1 โมลาร์ จะเห็นว่า pH ที่จุดสมมูลประมาณ 9 - 10 และการเปลี่ยนแปลง pH จะไม่คมชัดเท่าการไตเตรตระหว่างกรดแก่-เบสแก่ สำหรับการเลือกใช้อินดิเคเตอร์ ควรเลือกอินดิเคเตอร์ที่มีช่วงการเปลี่ยนสีระหว่างจุดสมมูล จากภาพจะเห็นว่า ฟีนอลฟ์ทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสม แต่ถ้าเราเลือกใช้เมทิลเรดจะเห็นว่าช่วงการเปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์จะเกิดขึ้นก่อนที่จะถึงจุดสมมูล นั่นคือ จะเห็นจุดยุติก่อนถึงจุดสมมูลที่แท้จริง ซึ่งทำให้ผลการทดลองผิดพลาด

<u>การไตเตรตระหว่างกรดแก่-เบสอ่อน</u> ตัวอย่างเช่นการไตเตรตระหว่างสารละลายแอมโมเนียกับสารละลายกรดไฮโดรคลอริก pH ที่จุดสมมูลจะต่ำกว่า 7 ดังรูปที่ 2.4



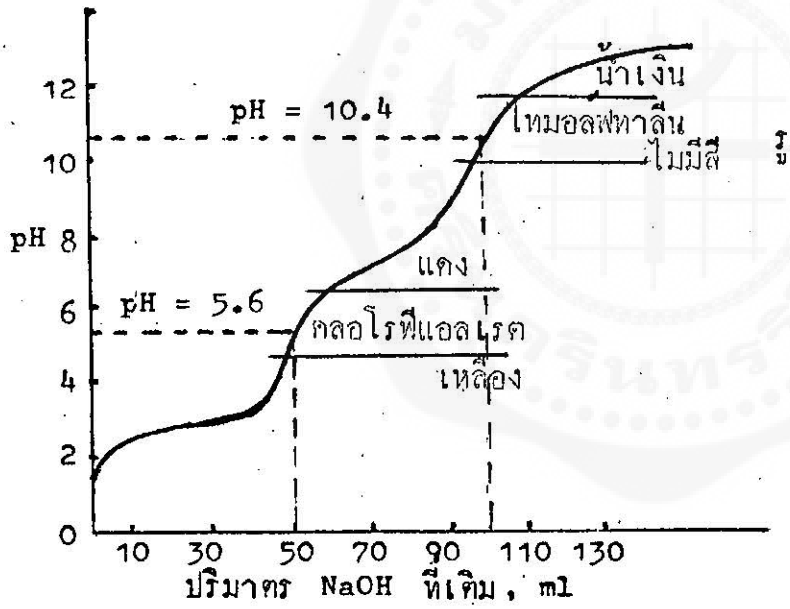
รูปที่ 2.4 แสดงกราฟของการไตเตรชันระหว่างกรดแก่-เบสอ่อน

ในกราฟรูปที่ 2.4 จะเห็นว่า pH ที่จุดสมมูลจะมีค่า = 4.8 ดังนั้นควรเลือกเมทิลเรดเป็นอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมเพราะช่วงการเปลี่ยนสีใกล้เคียงกับจุดสมมูลมาก ส่วนฟีนอลฟ์ทาลีนไม่เหมาะที่จะนำมาใช้ในการไตเตรตนี้

การไตเตรตกรดโปลีโปรติกจะมีจุดสมมูลมากกว่า 1 จุด เช่น กรดซัลฟูรัส H_2SO_3 จะเกิดปฏิกิริยา ดังนี้

$$H_2SO_3 + OH^- \longrightarrow HSO_3^- + H_2O$$
$$HSO_3^- + OH^- \longrightarrow SO_3^{2-} + H_2O$$

รูปของการไตเตรชันดังภาพที่ 2.5 จะเห็นว่าจุดยุติแต่ละจุดไม่คมชัด การเลือกอินดิเคเตอร์ในการไตเตรชันใช้หลักเกณฑ์เดียวกับกรดโมโนโปรติก ในที่นี้เลือกใช้คลอโรฟีนอลเรด ในการติดตามจุดสมมูลจุดแรกและใช้ไทมอล์ฟทาลีนติดตามจุดสมมูลที่สอง



รูปที่ 2.5 แสดงกราฟของการไตเตรตระหว่างกรดโปลีโปรติกกับเบสแก่

ในการไตเตรตของกรด-เบส บางกรณี เช่น การไตเตรตระหว่างกรดอ่อน-เบสแก่ และกรดแก่-เบสอ่อน จะเห็นได้จากกราฟของการไตเตรชัน รูปที่ 2.3, 2.4 จะเห็นว่าเริ่มต้น pH จะค่อย ๆ เพิ่มขึ้นแล้วค่อย ๆ คงที่หรือเพิ่มทีละน้อยขณะที่เติมเบสลงไป และในกรณีหลังก็เกิดตรงข้าม เหตุที่เป็นเช่นนี้เพราะเกิดพฤติกรรมของบัฟเฟอร์ขึ้นในสารละลาย

ตามที่กล่าวแล้วในข้อของสารละลายบัฟเฟอร์ว่าเป็นสารละลายที่สามารถจะต้านทานการเปลี่ยนแปลง pH ได้เมื่อเติม H^+ หรือ OH^- เช่น กรณีการไตเตรต CH_3COOH กับ NaOH ก็จะเกิด CH_3COO^- ขึ้นในขณะที่เติม OH^- ลงในสารละลาย

$$CH_3COOH + OH^- \longrightarrow CH_3COO^- + H_2O$$

เมื่อในระบบมีทั้ง CH_3COOH และ CH_3COO^- ก็จะกลายเป็นระบบบัฟเฟอร์ จึงสามารถจะต้านทานการเปลี่ยนแปลง pH ได้ทีละน้อย จึงทำให้ pH ไม่เปลี่ยนแปลงมากเมื่อเติม OH^- ลงไปทีละน้อย

2.12 รีดอกซ์ไตเตรชัน

ปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน เป็นขบวนการที่เกี่ยวข้องกับการเคลื่อนย้าย หรือให้อิเลกตรอนจากสารหนึ่งไปสู่อีกสารหนึ่ง สารที่ถูกออกซิไดส์จะเป็นตัวรีดิวซ์ เพราะทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชัน และในทางตรงข้ามสารที่ถูกรีดิวซ์จะเป็นตัวออกซิไดส์ ตัวอย่างเช่น

$$Cl_2 + 2Br^- \longrightarrow Br_2 + 2Cl^-$$

เลขออกซิเดชัน ; 0 −1 0 −1

จะเห็นว่า Cl_2 ถูกรีดิวซ์เพราะเลขออกซิเดชันลดลง ส่วน Br^- จะถูกออกซิไดส์ ดังนั้น Cl_2 จึงเป็นตัวออกซิไดส์ ทำให้เกิด Br_2 และ Br^- จะเป็นตัวรีดิวซ์

สำหรับการทำรีดอกซ์ไตเตรชันก็เหมือนการไตเตรตกรด-เบส เพียงแต่การจะใช้สารตัวใดเป็นไทแตรนท์ขึ้นกับสภาวะออกซิเดชันของสารที่จะวิเคราะห์ กล่าวคือ ถ้าชาตุที่จะวิเคราะห์มีสภาวะออกซิเดชันต่ำ สารที่เป็นไทแตรนท์จะเป็นออกซิไดส์เอเจนต์ แต่ถ้าชาตุที่จะวิเคราะห์มีสภาวะออกซิเดชันสูง สารที่เป็นไทแตรนท์มักจะเป็นตัวรีดิวซ์ สารที่เป็นตัวออกซิไดส์ หรือตัวรีดิวซ์จะต้องมีอำนาจแรงพอที่จะออกซิไดส์หรือรีดิวซ์สารตัวอย่างได้สมบูรณ์ และปฏิกิริยาจะต้องเกิดรวดเร็ว ในทางปฏิบัติเรานิยมใช้ตัวออกซิไดส์เอเจนต์เป็นไทแตรนท์ ตัวอย่างสารที่เป็นออกซิไดส์เอเจนต์ที่เห็นทั่วไป เช่น MnO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$, Ce^{4+}, BrO_3^-, I_2 ฯลฯ สารเหล่านี้มีสีในตัวเองจึงทำหน้าที่เป็นอินดิเคเตอร์ไปในตัว สำหรับสารที่เป็นตัวรีดิวซ์ เช่น Fe^{2+}, AsO_3^{3-}, $C_2O_4^{2-}$, $H_2C_2O_4$, $S_2O_3^{2-}$

ในการทำรีดอกไตเตรชันนี้จัดว่ามีประโยชน์มากในทางการวิเคราะห์ แต่ในการไตเตรตเราจะติดตามการเปลี่ยนแปลงของศักย์ไฟฟ้าทุกครั้งในขณะที่เติมไตแตรนท์ลงในสาร

ละลายที่จะวิเคราะห์ เช่น การไตเตรต Fe^{2+} โดยใช้ Ce^{4+} เป็นไตแตรนท์ ครึ่งปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้อง คือ

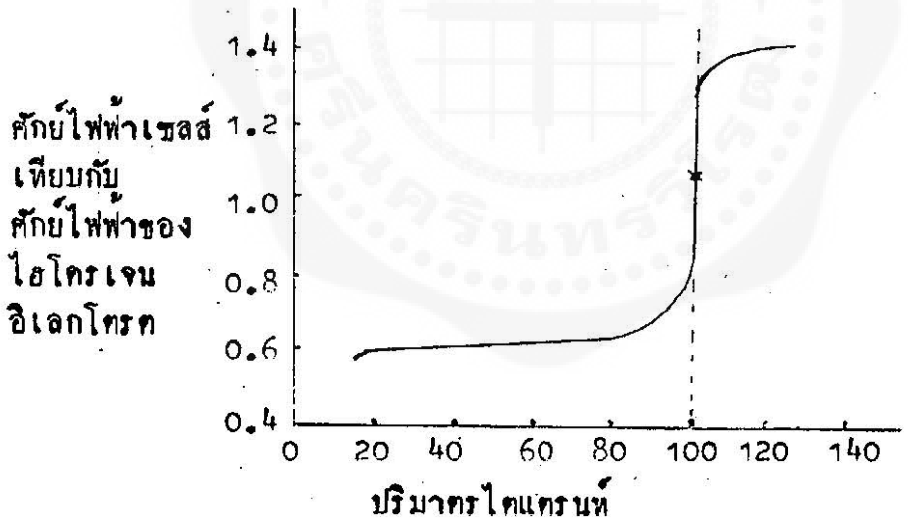
$$Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+} \quad .....(1)$$

$$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e \quad .....(2)$$

ปฏิกิริยารวมคือ $Fe^{2+} + Ce^{4+} \longrightarrow Fe^{3+} + Ce^{3+}$ .....(3)

เราจะติดตามการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าของสารละลาย Fe^{2+} ขณะที่ถูกไตเตรตด้วย Ce^{4+} โดยวัดด้วยแพลตินัมอิเลกโตรดเทียบกับศักย์ไฟฟ้าของไฮโดรเจนอิเลกโตรดมาตรฐานและสามารถจะนำค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้แต่ละจุดของการเติมไตแตรนท์มาพลอตกราฟกับปริมาตรไตแตรนท์ก็จะได้กราฟของรีดอกซ์ไตเตรชันที่มีลักษณะคล้ายกับกราฟของการไตเตรตกรด-เบส ดังแสดงตัวอย่างในรูปที่ 2.6

นอกจากนี้เราสามารถจะคำนวณค่าศักย์ไฟฟ้าแต่ละจุดของการไตเตรตได้ด้วยการใช้สมการของเนรินท์ช่วย ซึ่งจะไม่กล่าวถึงในที่นี้ เพราะไม่อาจจะนำรายละเอียดทั้งหมดมากล่าวในเวลาจำกัดได้หมด



รูปที่ 2.6 แสดงการไตเตรตระหว่างสารละลาย Fe^{2+} เข้มข้น 0.100 ฟอร์มาล จำนวน 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร ด้วยสารละลาย Ce^{4+} เข้มข้น 0.1 ฟอร์มาล

สำหรับการไตเตรตของระหว่างคู่สารบางคู่ อาจจำเป็นต้องใช้อินดิเคเตอร์เช่นเดียวกับการไตเตรตกรดเบส อินดิเคเตอร์ที่นิยมใช้ในปฏิกิริยารีดอกซ์ เช่น 5 -ไนโตร-

1,10 -ฟีแนนโทรลีน -เฟอร์รัสคอมเพลกซ์, อีรีโอกลูซิน A (erioglaucin A), ไดฟีนิลเอมีน (diphenylamine) เมทิลีนบลู, อินดิโกเตตระซัลโฟเนต (indigo tetrasulfonate)

ประโยชน์ของการทำรีดอกซ์ไตเตรชันมีมากมาย เช่น การวิเคราะห์ของปริมาณของสารหรือธาตุต่าง ๆ เป็นต้นว่า การหาปริมาณ I, Br, As, Sb ด้วยการไตเตรตกับสารละลายเปอร์แมงกาเนต การหาปริมาณเหล็กด้วยไดโครเมท นอกจากนี้ยังสามารถนำไปใช้ในปฏิกิริยาการเติมโปรมีนในสารประกอบอินทรีย์ได้

โจทย์แบบฝึกหัด

1. จงคำนวณหา % การแตกตัวของสารละลายกรดอะซีติกเข้มข้น 0.50 โมลาร์ (คำตอบ 0.60%)
2. ในการเตรียมสารละลายชนิดหนึ่งโดยการผสมโซเดียมอะซีเตต 0.40 โมล และกรดอะซีติก 0.50 โมล และน้ำ จนมีปริมาตร 1 ลิตร จงคำนวณหาความเข้มข้นของตัวถูกละลายทุกชนิดและคำนวณหาเปอร์เซนต์การแตกตัวของกรดอะซีติกในสารละลายนี้ (คำตอบ 2.3×10^{-5}, 4.6×10^{-3}%) → buffer
3. สมมุติให้เติมแอมโมเนีย 0.10 โมล ลงในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.10 โมลาร์ 1 ลิตร จงคำนวณหาความเข้มข้นของ NH_4^+ ถ้าปริมาตรของสารละลายนี้ยังคงที่ (คำตอบ 1.8×10^{-5} โมลาร์) $\underset{0.10}{NH_3} + H_2O \rightleftharpoons NH_4 + \underset{0.10}{OH^-}$
4. จงคำนวณหาความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนในสารละลายที่มีสภาพเป็นกลาง (คำตอบ 1.0×10^{-7} โมลาร์)
5. คลอไรด์ไอออนสามารถจะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสหรือไม่ เพราะเหตุใด
6. ในเลือดมนุษย์จะมี pH ประมาณ 7.4 จงคำนวณหา $[CO_2] / [HCO_3^-]$ ในเลือดที่นี้ (คำตอบ 0.1)
7. จงคำนวณหา $[H^+]$ ในสารละลายผสมระหว่างกรดอะซีติก 0.10 โมล และกรดไฮโดรไซยานิก 0.10 โมล ซึ่งมีปริมาตรรวมกัน 1 ลูกบาศก์เดซิเมตร (คำตอบ 1.3×10^{-3} โมลาร์) HCN

8. จากข้อ 7 จงคำนวณหา % ไฮโดรเจนไอออนที่เกิดจาก

ก) การแตกตัวของ HCN (2.4×10^{-3}%)

ข) การแตกตัวของน้ำ (5.9×10^{-7}%)

9. ที่อุณหภูมิ 25° C สารละลายอิ่มตัวของ $BaSO_4$ มีความเข้มข้น 3.9×10^{-5} โมล/ลูกบาศก์เดซิเมตร และค่า Ksp ของ $BaSO_4$ = 1.0×10^{-10} จงหาปริมาณ $BaSO_4$ ที่จะละลายได้ใน 0.50 โมล/ลูกบาศก์เดซิเมตร Na_2SO_4

10. ในสารละลายชนิดหนึ่งมี 0.10 โมลาร์ Zn^{2+} และ 0.10 โมลาร์ Fe^{2+} จงคำนวณ $[S^{2-}]$ ในสารละลายที่จะทำให้ Zn^{2+} ตกตะกอนเป็น ZnS หมดหรือเกือบหมด

Ksp ของ ZnS = 4.5×10^{-24}

Ksp ของ FeS = 1.0×10^{-19}

11. จงคำนวณหา pH ของสารละลาย NH_4Cl เข้มข้น 0.20 โมลาร์

12. ถ้าค่า Ksp ของ $Mn(OH)_2$ ที่ 25 C มีค่าเท่ากับ 1.6×10^{-13} จงคำนวณหาความสามารถในการละลายในหน่วยโมล/ลูกบาศก์เดซิเมตร (3.4×10^{-5} M)

13. จงเขียนสมการแสดงปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของไอออนต่อไปนี้

ก. Zn^{2+} จ. S^{2-}

ข. Fe^{3+} ฉ. Al_2S_3

ค. Cu^{2+} ช. $BiCl_3$

จ. No_2^-

14. จงคำนวณหาอัตราการไฮโดรลิซิสและ pH ของสารละลาย NaN_3 เข้มข้น 1.0 โมลาร์ เมื่อ K_a = 1.9×10^{-5}

15. จงคำนวณหาค่า Ksp ของสารต่อไปนี้ เมื่อกำหนดให้การละลายในหน่วยโมล/ลูกบาศก์เดซิเมตรที่ 20° C เป็นดังนี้

		ค่า solubility			ค่า solubility
ก.	AgCl	1.6×10^{-5}	ง.	HgS	1.0×10^{-25}
ข.	Ag_2CO_3	1.3×10^{-4}	จ.	PbI_2	1.35×10^{-3}
ค.	$Cu_3(AsO_4)_2$	5.9×10^{-8}			

$AgCl$ จะสามารถละลายได้ในสารละลายNH_3แอมโมเนียเข้มข้น 0.25 โมลาร์ 500 ลูกบาศก์เซนติเมตร จำนวนกี่กรัม กำหนดให้

Ksp ของ $AgCl$ = 2.6×10^{-10}

Ki ของ $Ag(NH_3)_2^+$ = 9.3×10^{-8}

บทที่ 3

สมบัติของธาตุต่าง ๆ ในตารางธาตุ

(Properties of elements)

3.1 ธาตุเรพรีเซนเตทีฟ

ธาตุเรพรีเซนเตทีฟ เป็นธาตุที่มีอิเลกตรอนอยู่ใน s และ p ออร์บิตาล ซึ่งถ้าพิจารณาจากตารางธาตุแล้วจะอยู่ทางซ้ายสุดและขวาสุดของตารางธาตุ ได้แก่ ธาตุที่อยู่ในหมู่ IA - VIIIA มีทั้งธาตุที่เป็นโลหะ (metals) และอโลหะ (non-metals) ในที่นี้เราจะศึกษาสมบัติของธาตุในหมู่ต่าง ๆ

3.1.1 ธาตุหมู่ IA

ธาตุหมู่นี้ประกอบด้วยไฮโดรเจน (H), ลิเธียม (Li), โซเดียม (Na) โปตัสเซียม (K), รูบิเดียม (Rb), ซีเซียม (Cs) และแฟรนเซียม (Fr) ที่เราสนใจพิจารณาคือ H - Cs โดยเฉพาะไฮโดรเจนจัดเป็นธาตุที่น่าสนใจมากซึ่งเราจะศึกษาต่อไปนี้

ไฮโดรเจน (H)

ไฮโดรเจนมี 3 ไอโซโทป คือ ^{1}H, ^{2}H (ดิวเทอเรียม, D) และ ^{3}H (ทริเตรียม, T) 2 ไอโซโทป หลังมีน้ำหนักมากกว่า ^{1}H สำหรับสมบัติทางเคมีของ H, D และ T คล้ายกัน เช่น เรื่องของอัตราการเกิดปฏิกิริยาและค่าคงที่ของสมดุลของปฏิกิริยา รูปร่างโดยปกติทั่ว ๆ ไป จะอยู่ในลักษณะของโมเลกุลที่มีอะตอมคู่ (diatomic motecule) เช่น H_2, D_2, T_2, HD, HT และ DT

ในธรรมชาติการเกิดก๊าซ H_2 จะมี D_2 ประมาณ 0.0156 % ส่วน T_2 จะเกิดในบรรยากาศชั้นสูง ๆ โดยเกิดจากปฏิกิริยานิวเคลียร์เนื่องจากรังสีคอสมิก มีประมาณ 1 หน่วยใน 10^{17} หน่วย และเป็นธาตุกัมมันตรังสี ให้รังสีแบตาลบ (β^-) มีครึ่งชีวิต 12.4 ปี

การเตรียมก๊าซ H_2 เตรียมได้ง่ายจากโลหะ เช่น สังกะสี และเหล็ก โดยให้โลหะทำปฏิกิริยากับกรดเจือจางหรือเตรียมโดยขบวนการอิเลกโตรลิซิสของน้ำ สำหรับในทางอุตสาหกรรมจะเตรียมก๊าซ H_2 โดยปฏิกิริยา steam reforming ของมีเทนและมีนิเกิลเป็นตะตะลิสส์ ปฏิกิริยาเป็นดังนี้

$$\left(CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2 : \Delta H = 205 \text{ กิโลจูล โมล}^{-1} \right)$$

หรืออาจจะใช้ปฏิกิริยาระหว่างก๊าซ CO กับน้ำก็ได้ แต่ใช้เหล็กและทองแดงเป็นตะตะลิสส์

$$\left[CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 : \Delta H = -42 \text{ กิโลจูล โมล}^{-1} \right)$$

ในปฏิกิริยานี้จะแยกก๊าซ CO_2 ออกโดยให้ก๊าซ CO_2 ละลายในสารละลายโปตัสเซียม-คาร์บอเนต

ไฮโดรเจนสามารถจะทำปฏิกิริยากับโลหะและอโลหะได้เกิดเป็นสารประกอบชนิดต่าง ๆ ดังนี้

1. ไฮโดรเจนสามารถจะทำปฏิกิริยากับโลหะที่มีความเป็นอิเลกโตรโพซิตีฟสูง เช่น โซเดียม จะเกิดเป็นสารประกอบไอออนิกไฮไดร์ (ionic hydrides หรือ salt-like hydrides หรือ saline hydrides) ดังปฏิกิริยา

$$2Na + H_2 \longrightarrow 2NaH$$

ถ้าสารประกอบไฮไดร์นี้ทำปฏิกิริยากับน้ำจะกลายเป็นสารประกอบไฮดรอกไซด์ เช่น

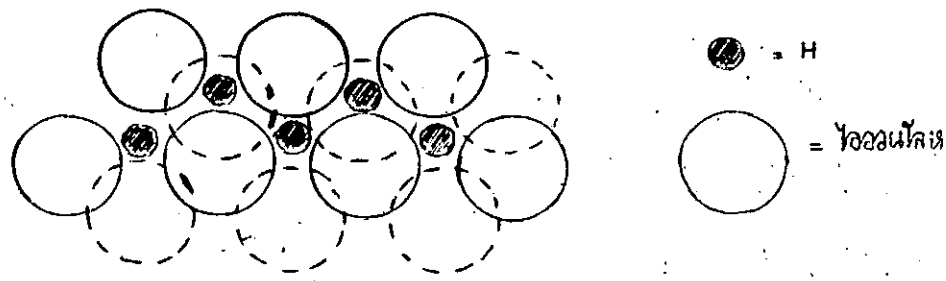
$$CaH_2 + 2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + 2H_2$$

ทั้งนี้ H^- จะทำหน้าที่เป็นเบสแก่ดึงโปรตอนจากน้ำ ขบวนการนี้เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน จึงจะต้องระมัดระวัง เนื่องจากไฮไดร์บางชนิดไม่ควรถูกน้ำหรือความชื้นอาจเกิดอันตราย เช่น LiH

สำหรับรัศมีไอออนของ H^- จะอยู่ระหว่าง F^- และ Cl^- ฉะนั้น ไอออนิกไฮไดร์ของ LiH ถึง CsH ทั้งหมดจะมีโครงสร้างแบบโซเดียมคลอไรด์

2. ไฮโดรเจนสามารถจะทำปฏิกิริยากับโลหะทรานสิชัน เกิดเป็นสารประกอบโลหะทรานสิชันไฮไดร์ (Transition metal hydrides) โดยเกิดขบวนการเคมิซอร์พชัน (Chemisorption) ขึ้น โดยที่อะตอมของไฮโดรเจนไปอยู่บนผิวหน้าของโลหะ และเมื่อได้รับความร้อนอะตอมของไฮโดรเจนจะเคลื่อนที่เข้าไปอยู่ในช่องว่างของโลหะ

(metal lattice) ดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 แสดงขบวนการเกิดเคมิซอร์พชัน

3. ไฮโดรเจนสามารถทำปฏิกิริยากับอโลหะและโลหะที่มีความเป็นอิเลกโตร-โพซิตีพต่ำ เนื่องจากธาตุในหมู่ III ถึง VII เมื่อทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนจะเกิดเป็นสารประกอบไฮไดรด์ประเภทโคเวเลนท์ไฮไดรด์ (covatent hydride) เช่น BH_3, B_2H_6, PH_3, CH_4 เป็นต้น

ที่กล่าวมาในข้อ 1-3 จะเห็นว่า ไฮโดรเจนสามารถทำปฏิกิริยากับโลหะ อโลหะต่าง ๆ เกิดเป็นสารประกอบไฮไดรด์ประเภทต่าง ๆ พอจะแบ่งประเภทสารประกอบไฮไดรด์ดังรูปที่ 3.2

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti*	V*	Cr*	Mn*	Fe*	Co*	Ni*	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo*	Tc*	Ru*	Rh*	Pd*	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta*	W*	Re*	Os*	Ir*	Pt*	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac			U, Pu												
Saline hydrides		Transition metal hydrides								Borderline hydrides		Covalent hydrides					

รูปที่ 3.2 แสดงสารประกอบไฮไดรด์ชนิดต่าง ๆ

4. ไฮโดรเจนทำปฏิกิริยากับธาตุหมู่ฮาโลเจน เกิดเป็นสารประกอบมีสูตร HX ไฮโดรเจนจะทำปฏิกิริยากับฟลูออรีนที่อุณหภูมิห้อง ปฏิกิริยาเกิดได้อย่างรุนแรงและเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน

$$H_2 + F_2 \longrightarrow 2HF + \text{ความร้อน}$$

ถ้าให้ไฮโดรเจนทำปฏิกิริยากับก๊าซคลอรีนต้องให้ความร้อนจึงเกิดเป็นก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ ถ้าไม่ให้ความร้อนเป็นคะตะลิสส์ก็อาจให้ถูกแสงอาทิตย์ได้ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะรุนแรงอาจระเบิดได้พร้อมกับให้ความร้อนด้วย

$$H_2 + Cl_2 \xrightarrow{\Delta} 2HCl + \text{ความร้อน}$$

สำหรับไฮโดรเจน ถ้าทำปฏิกิริยากับก๊าซโบรมีน ก็ให้ความร้อนถึง 200 จึงจะเกิดเป็นก๊าซไฮโดรเจนโบรไมด์ ปฏิกิริยาไม่รุนแรงเท่ากับการรวมกับคลอรีน แต่ก็เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน

$$H_2 + Br_2 \xrightarrow{\Delta} 2HBr + \text{ความร้อน}$$

กรณีทำปฏิกิริยากับก๊าซไอโอดีนได้ก๊าซไฮโดรเจนไอโอไดด์ ก๊าซนี้ไม่ค่อยเสถียรและสลายตัวได้ง่ายที่อุณหภูมิสูง ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน

$$H_2 + I_2 \longrightarrow 2HI - \text{ความร้อน}$$

สารประกอบ HX เหล่านี้จะมีความเสถียรแตกต่างกันและเกิดได้ยากง่ายไม่เท่ากัน ดังแสดงผลในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 แสดงการเกิดสารประกอบไฮโดรเจนเฮไลด์ (HX)

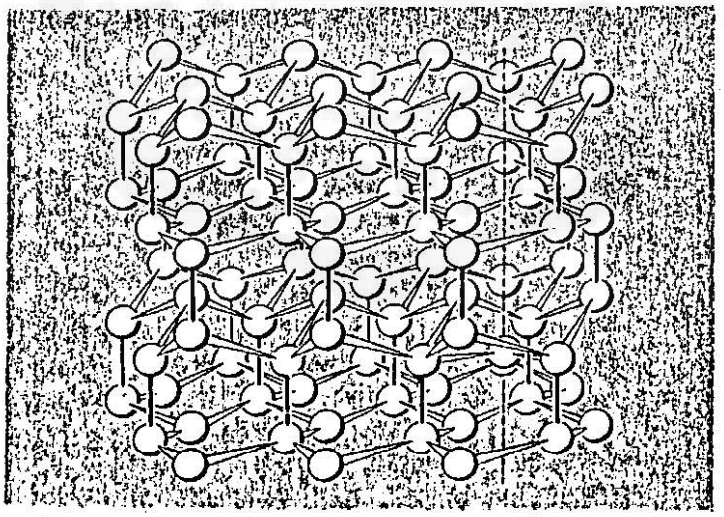
สารประกอบ HX	ความร้อนในการเกิด (H°_f) กิโลแคลอรี/โมล	อิเลกโตรเนกาติวิตีของ X	รัศมีอะตอมของ X ($^\circ$A)
HF	-78.66	4.0	0.64
HCl	-22.06	2.98	0.99
HBr	-8.66	2.73	1.14
HI	6.2	2.50	1.33

จากตารางจะเห็นว่า การเกิด HX เกิดง่ายที่สุด เนื่องจาก F มีค่าอิเลกโตรเนกาติวิตีสูงที่สุด จึงมีแนวโน้มจะรวมกับ H มาก ประกอบกับขนาดของ F เล็กที่สุดเมื่อเทียบกับ Cl, Br และ I

5. <u>ไฮโดรเจนสามารถทำปฏิกิริยากับออกซิเจน</u> โดยการสันดาป จะได้น้ำที่มีสภาพเป็นไอน้ำ ปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน โดยความร้อนในการเกิดน้ำ เท่ากับ -57.8 กิโลแคลอรี่ต่อโมล

$$2H_2 + O_2 \xrightarrow{\Delta} 2H_2O$$

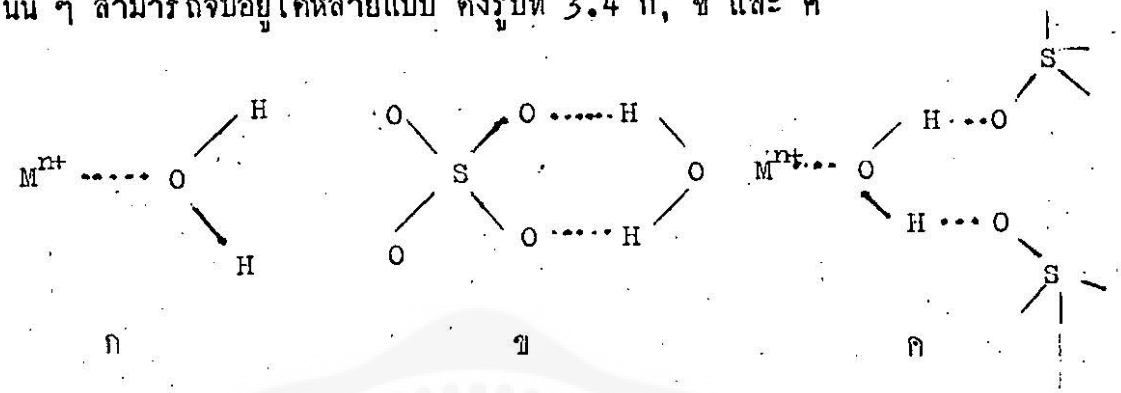
โมเลกุลของน้ำนี้ประกอบด้วยไฮโดรเจนและออกซิเจน โครงสร้างของน้ำที่อยู่ในสภาพเป็นของเหลว ถ้าอุณหภูมิปกติโมเลกุลของน้ำจะมีพันธะไฮโดรเจน แต่ถ้าอุณหภูมิสูงขึ้นถึง 90°C โครงสร้างจะเริ่มแตกสลายพันธะไฮโดรเจน ถ้ามีอุณหภูมิถึงจุดเยือกแข็งน้ำจะกลายเป็นน้ำแข็ง (ice) โครงสร้างของน้ำแข็งจะมีถึง 9 แบบ แต่ละแบบจะมีเสถียรภาพแตกต่างกันขึ้นกับอุณหภูมิและความดัน แต่น้ำแข็งที่มีโครงสร้างเสถียรที่สุดจะเป็นโครงสร้างดังรูปที่ 3.3 เรียกว่า ไอซ์ I (ice I) มีระยะ O....O 2.75 Å O จะจับกันเป็นชั้น ๆ มีรูปร่างเป็นเตตระฮีดรอน ล้อมรอบด้วย O และเชื่อมกับ H เป็นคู่ ๆ



รูปที่ 3.3 แสดงโครงสร้างของน้ำแข็งที่เสถียร

โมเลกุลของน้ำในสภาพของเหลวจะมีความหนาแน่นมากกว่าน้ำแข็ง จะสังเกตได้จากการที่น้ำแข็งสามารถลอยในน้ำได้

น้ำเป็นตัวทำละลายที่ดี เป็นตัวกลางที่นิยมใช้กันมาก และยังเป็นส่วนหนึ่งของชีวิตมนุษย์ สัตว์ด้วย นอกจากนี้ ถ้าโมเลกุลของสารประกอบใดมีน้ำเข้าไปเชื่อมติดอยู่ หรือไปล้อมรอบ จะเรียกสารประกอบนั้นว่าเป็น ไฮเดรต (Hydrate) การเชื่อมของโมเลกุลน้ำกับสารนั้น ๆ สามารถจับอยู่ได้หลายแบบ ดังรูปที่ 3.4 ก, ข และ ค



ก ข ค

รูปที่ 3.4 ก. แสดงการจับของอะตอมของออกซิเจนกับไอออนบวก
ข. แสดงการจับของอะตอมของไฮโดรเจนกับไอออนลบ
ค. แสดงการจับแบบ ก และ ข รวมกัน

ถ้านำสารประกอบไฮเดรตมาให้ความร้อนสูงกว่า 100°C ก็จะสามารถไล่น้ำออกไปได้กลายเป็นสารประกอบแอนไฮดรัส บางกรณีอาจเกิดปฏิกิริยามากกว่าการไล่น้ำ เช่น

$$ScCl_3.6H_2O \xrightarrow{\text{ความร้อน}} ScOCl + 2HCl\,(g) + 5H_2O\,(g)$$

นอกจากนี้ น้ำยังสามารถเกิดสารประกอบก๊าซไฮเดรต (gas hydrates) ซึ่งเป็นคราเทรต (clathrate) ประเภทหนึ่ง ปกติคราเทรต จะหมายถึงสารประกอบที่มีโครงสร้างใหญ่มีช่องว่างที่ให้องค์ประกอบของสารอื่น ๆ เข้าไปอยู่ได้ สำหรับก๊าซไฮเดรตนี้มี 2 รูปแบบ คือ รูปแบบหนึ่งมีโมเลกุลของน้ำต่อกัน 46 โมเลกุล จับกันโดยมีลักษณะแบบลูกบาศก์ มี 6 หน้า และมีช่องเล็ก ๆ 2 ช่อง อีกรูปแบบหนึ่งจะมีโมเลกุลของน้ำต่อกัน 136 โมเลกุล จับกันเป็นกล่องใหญ่ ๆ หน้า 8 หน้า และมีช่อง ๆ ประมาณ 16 ช่อง โครงสร้างนี้อาจเรียกว่า ลิควิดไฮเดรต (Liquid hydrate)

โครงสร้างของสารเหล่านี้จะยึดกันด้วยพันธะไฮโดรเจนของโมเลกุลของน้ำ และอาจมีไอออนลบหรือไอออนบวก หรืออาจเป็นส่วนอื่น ๆ ของไอออนลบ เข้าไปแทรกในช่องว่างอย่างเกะกะและแทรกอย่างไม่สมบูรณ์

6. ไฮโดรเจนที่อยู่ในรูปไฮไดรด์ สามารถทำปฏิกิริยากับสารประกอบโคเวเลนท์ไฮไดรด์ เกิดเป็นไฮไดรด์เชิงซ้อน (complex hydrides) เช่น ธาตุในหมู่ IIIA ปกติจะเกิดเป็นสารประกอบ XH_3 แต่เนื่องจากเป็นโมเลกุลที่สามารถจะรับอิเลกตรอนจากได้ดังสมการ

$$BH_3 + H^- \longrightarrow BH_4^-$$

โบเรน เตตระไฮดริโดบอเรต หรือ โบโรไฮไดรด์

$$AlH_3 + H^- \longrightarrow AlH_4^-$$

อเรน เตตระไฮโดรอลูมิเนต หรือ อลูมิโนไฮไดรด์

7. ไฮโดรเจนยังสามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับสารต่าง ๆ ทั้งสารอินทรีย์และอินทรีย์ได้ ทั้งนี้ เนื่องมาจากสมบัติที่สำคัญของไฮโดรเจน คือเป็นตัวรีดิวซ์

7.1 <u>ปฏิกิริยากับสารอินทรีย์</u> ถ้าผ่านก๊าซไฮโดรเจนลงไปในออกไซด์ของโลหะโดยให้ความร้อน ก๊าซไฮโดรเจนจะไปรีดิวซ์ให้ออกไซด์เหล่านั้นกลายเป็นไอออนของโลหะ เช่น Fe_2O_3, FeO, NiO, PbO และ CuO

$$Fe_2O_3 + 3H_2 \xrightarrow{\Delta} 2Fe^\circ + 3H_2O$$

$$FeO + H_2 \xrightarrow{\Delta} Fe^\circ + H_2O$$

$$NiO + H_2 \xrightarrow{\Delta} Ni^\circ + H_2O$$

$$PbO + H_2 \xrightarrow{\Delta} Pb^\circ + H_2O$$

$$CuO + H_2 \xrightarrow{\Delta} Cu^\circ + H_2O$$

นอกจากนี้ ก๊าซไฮโดรเจนยังสามารถรีดิวซ์ออกไซด์ของโลหะที่มีสภาวะออกซิเดชันสูงไปสู่สภาวะออกซิเดชันต่ำได้ ถ้ามีการควบคุมอุณหภูมิและอัตราการไหลผ่านของก๊าซได้อย่างเหมาะสม

$$PbO_2 + H_2 \xrightarrow{\Delta} PbO + H_2O$$

$$MnO_2 + H_2 \xrightarrow{\Delta} MnO + H_2O$$

7.2 ปฏิกิริยากับสารอินทรีย์ ถ้าให้ไฮโดรเจนทำปฏิกิริยากับสารประกอบไฮโดรคาร์บอนแบบไม่อิ่มตัว (unsatarated hydrocasbon) หรือ สารประกอบอินทรีย์ที่มีพันธะคู่และพันธะสาม อยู่ในโมเลกุล จะเกิดปฏิกิริยาเติมไฮโดรเจน (hydrogenation) ขึ้น กลายเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนแบบอิ่มตัว เช่น ปฏิกิริยาระหว่างเอทิลีนกับไฮโดรเจน โดยใช้นิเกิลเป็นคะตะลิสส์และควบคุมอุณหภูมิประมาณ 200° C

$$H_2 + H_2C = CH_2 \xrightarrow[200^\circ C]{Ni} H_3C - CH_3$$

ปฏิกิริยาข้างต้นนี้จะทำให้เอทิลีนกลายเป็น อีเทน

ประโยชน์ของไฮโดรเจน

จากที่กล่าวมาทั้งหมด พอจะสรุปประโยชน์ของไฮโดรเจนได้ดังนี้

1. ใช้ในปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในพวกน้ำมัน (oils) และไขมัน (fats) เพื่อผลิตสบู่ มาการีน หรือไขมันในการทำอาหารชนิดต่าง ๆ

2. ใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตแอมโมเนีย เมทานอล ฟอร์มาลดีไฮร์ด์ และสารประกอบอินทรีย์อื่น ๆ

3. ใช้ในการเปลี่ยนถ่านหิน (coal) ให้เป็นน้ำมันปิโตรเลียม

4. ไฮโดรเจนเหลวใช้เป็นเชื้อเพลิงของจรวด

5. ใช้ในการตัดเชื่อมโลหะ เรียกว่า ไฮโดรเจนโบรไฟพ์ (hydrogen blowpipes)มีอุณหภูมิสูงถึง 4,000° C ที่อุณหภูมินี้ ไฮโดรเจนจะแตกตัวเป็นอะตอม และเมื่อรวมกับออกซิเจนในน้ำ จะให้ความร้อนสูงมาก

ลิเธียม โซเดียม โปตัสเซียม รูบิเดียม และซีเซียม

ธาตุหมู่ IA ที่เหลือที่จะกล่าวต่อไป คือ Li, Na, K, Rb และ Cs มักจะถูกเรียกว่า โลหะอัลคาไล (alkali metal) ในหมู่โลหะอัลคาไลนี้โปตัสเซียมถูกค้นพบในปี 1807 และโซเดียมก็ถูกค้นพบถัดจากการค้นพบโปตัสเซียม 2 - 3 วัน โดย Davy ลิเธียม ถูกค้นพบโดย Johannes-Arfvedon ในปี 1818 โดยการวิเคราะห์แร่ปีทาไลท์ ($LiAl(Si_2O_5)_2$) ต่อมาในปี 1882 ซีเซียมจึงถูกค้นพบโดย Bunsen

และ Gustav Robert Kirchhoff ซึ่งต่อมารูบิเดียมถูกค้นพบในปี 1855 โดยนักวิทยาศาสตร์ 2 ท่านนี้ สำหรับแฟรนเซียมเป็นธาตุกัมมันตรังสี ถูกค้นพบโดย Mille ในปี 1939

การเกิดในธรรมชาติ

ลิเธียมเป็นธาตุที่หายากจะมีอยู่ในแร่ซิลิเกต $Li_2O.\ Al_2O_3.\ 4SiO_2$ เป็นแหล่งแร่ที่พบใน South Dakota ประเทศอเมริกาจัดเป็นแหล่งที่สำคัญ และแหล่งรองลงมา ได้แก่ แร่ลิปิโดไลท์ (Lepidolite) $KLi(Al(OH,F)_2)AlSi_3O_9$ แร่เหล่านี้จะมีลิเธียมประมาณ 6% ในแร่นี้ยังมีรูบิเดียมและซีเซียมปะปนอยู่ในปริมาณที่น้อยมาก

โซเดียมเป็นธาตุที่มีมากเป็นอันดับ 6 ของโลก แหล่งใหญ่จะมาจากโซเดียมคลอไรด์ในทะเล โปตัสเซียมก็ได้แหล่งจากทะเล นอกจากนี้ โซเดียมและโปตัสเซียมเรายังพบในบรรยากาศชั้น ลิโทรสเฟียร์ (Lithosphere) ประมาณ 2.6 และ 2.4% ตามลำดับ

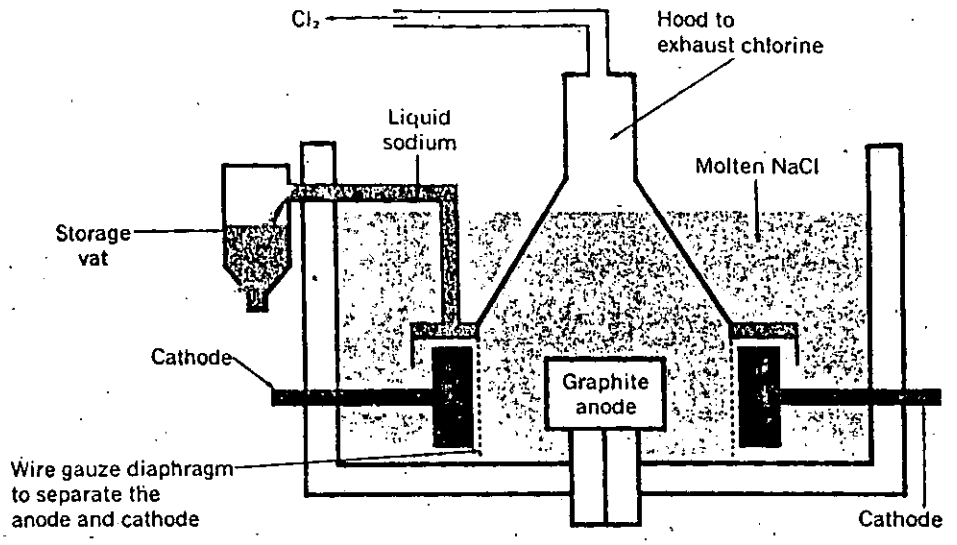
การเกิดของโลหะอัลคาไลในโลก ดังแสดงปริมาณที่พบในตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 แสดงปริมาณของโลหะอัลคาไลที่พบในโลก

ธาตุ	% ที่พบ
ลิเธียม	0.0065
โซเดียม	2.83
โปตัสเซียม	2.59
รูบิเดียม	0.029
ซีเซียม	0.0007

การเตรียม

ในทางการค้าการผลิตโซเดียมจะทำโดยใช้ดาวน์เซลล์ (Down Cell) ดังรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 แสดงคาวน์เซลล์

เซลล์นี้จะหลอมโซเดียมคลอไรด์และเติมคัลเซียมคลอไรด์ลงไปเล็กน้อยเพื่อลดจุดหลอมเหลวให้ต่ำลง ในเซลล์นี้มีอะโนดทำด้วยแกรไฟท์และมีตู้ดูดควันซึ่งคลอรีนออกโดยมิให้สัมผัสกับโซเดียม **คะโทดทำด้วยคาร์บอน** โซเดียมจะเกิดขึ้นโดยขบวนการอิเลกโตรลิติก

โปตัสเซียมอาจเตรียมจากขบวนการอิเลกโตรลิซิสเช่นกัน แต่วิธีก็นิยมโดยการใช้โลหะโซเดียม ทำปฏิกิริยากับโปตัสเซียมคลอไรด์ที่หลอมเหลว ดังสมการ

$$Na^{\circ} + KCl \longrightarrow K^{\circ}\uparrow + NaCl$$

รูบิเดียมและซีเซียม จะไม่มีการเตรียมในปริมาณมาก เนื่องจากประโยชน์ของมันไม่มาก แต่ก็อาจเตรียมได้โดยวิธีอิเลกโตรลิซิส กรณีลิเซียมก็เช่นกัน

<u>สมบัติทางกายภาพ</u>

ลิเซียม โซเดียม โปตัสเซียม และรูบิเดียม จะมีสีเงินเงาวาว (silvery luster) ถ้ามีการตัดส่วนหนึ่งส่วนใดของโลหะ หรือ เตรียมทิ้งไว้ในอากาศ ก็จะเกิดหมองลงไป เพราะเกิดการออกซิเดชันโดยอากาศ ซีเซียมเป็นโลหะที่อ่อนที่สุด มีสีเหลืองทอง เนื่องจากซีเซียมมีจุดหลอมเหลวต่ำ ฉะนั้นที่อุณหภูมิห้องจึงกลายเป็นของเหลวได้เล็กน้อย สมบัติต่าง ๆ ของโลหะอัลคาไลได้แสดงในตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 แสดงสมบัติทางกายภาพของโลหะอัลคาไล

ธาตุ	ความหนาแน่น	จุดหลอมเหลว(°C)	รัศมีอะตอม(°A)	รัศมีไอออนิก(Å)	พลังงานไอออนไนเซชัน	E°
Li	0.535	180.5	1.56	0.60	123.8	-3.02
Na	0.971	97.8	1.90	0.95	118	-2.71
K	0.862	63.7	2.34	1.33	99.7	-2.925
Rb	1.52	38.9	2.48	1.48	96	-2.925
Cs	1.90	28.7	2.65	1.68	89	-2.923

สมบัติทางเคมี

ธาตุในหมู่ IA เป็นโลหะทั้งหมด มีวาเลนซ์อิเลกตรอนเป็น ns^1 และมีสภาวะออกซิเดชันเป็น + 1 จึงทำให้ธาตุในหมู่นี้มีความไวในการทำปฏิกิริยา ลักษณะของสารประกอบที่เกิดจากธาตุหมู่ IA นี้จะมีลักษณะค่อนไปทางสารประกอบไอออนิก เนื่องจากสมบัติทางเคมีเกี่ยวข้องกับการเกิดปฏิกิริยาเคมี ฉะนั้น จะพิจารณาปฏิกิริยาต่าง ๆ ดังนี้

การเกิดปฏิกิริยาเคมี

1. ปฏิกิริยาเคมีระหว่างธาตุหมู่ IA กับอโลหะ ธาตุหมู่นี้สามารถทำปฏิกิริยากับออกซิเจน ไฮโดรเจน ฮาโลเจน และไนโตรเจน

กรณีที่เกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนจะได้ออกไซด์ของโลหะซึ่งมีสีแตกต่างกัน ดังสมการ

$4Li + O_2 \longrightarrow 2Li_2O$ (ขาว)

$2Na + O_2 \longrightarrow 2Na_2O_2$ (เหลืองอ่อน)

$K + O_2 \longrightarrow KO_2$ (ส้ม)

$Rb + O_2 \longrightarrow RbO_2$ (น้ำตาล)

$Cs + O_2 \longrightarrow CsO_2$ (ส้ม)

เมื่อธาตุหมู่ IA ทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนโดยให้ความร้อน จะเกิดเป็นโลหะไฮไดรด์ ซึ่งเป็นสารประกอบไอออนิก ไฮไดรด์ของโลหะเหล่านี้จะมีสีขาวทั้งหมด ปฏิกิริยาการเกิดไฮไดรด์

$$2M + H_2 \xrightarrow{\Delta} 2MH$$

M แทน โลหะอัลคาไล

ถ้าไฮไดรด์ของโลหะทำปฏิกิริยากับน้ำ จะเกิดเป็นเบสและก๊าซ

กรณีที่ธาตุหมู่นี้ทำปฏิกิริยากับฮาโลเจน จะเกิดปฏิกิริยาอย่างรุนแรง เกิดเป็นไอออนิกไฮไดรด์ มีสีขาว ดังสมการ

$$2M + X_2 \longrightarrow 2MX$$

แทน ฮาโลเจน

สำหรับธาตุหมู่ IA นี้ ลิเธียมเป็นธาตุที่สามารถรวมกับไนโตรเจนได้ง่ายและรวมกันโดยตรง ได้สารประกอบไนไตรด์ ดังสมการ แต่ไนไตรด์ของธาตุอื่น ๆ ในหมู่นี้จะต้องเตรียมโดยวิธีทางอ้อม

$$6Li + N_2 \longrightarrow 2Li_3N \text{ (แดงทับทิม)}$$

ลักษณะเด่นของไฮไดรด์ คือ ถูกไฮโดรไลซ์จะได้ไฮดรอกไซด์และแอมโมเนีย

2. <u>ปฏิกิริยาระหว่างธาตุหมู่ IA กับสารประกอบต่าง</u> ๆ

2.1 <u>ปฏิกิริยากับน้ำ</u> จากตารางที่ 3.3 จะเห็นว่าค่า E° มีค่าต่ำ แสดงให้เห็นค่าโลหะของธาตุหมู่นี้สามารถทำปฏิกิริยากับน้ำได้ สารประกอบไฮดรอกไซด์และก๊าซไฮโดรเจน ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะรุนแรงโดยค่อย ๆ เพิ่มขึ้นจาก Li – Cs กล่าวคือ ลิเธียมจะทำปฏิกิริยากับน้ำได้ช้ามาก โซเดียมจะทำปฏิกิริยากับน้ำอย่างรุนแรงกว่า กรณีโปตัสเซียมเมื่อทำปฏิกิริยากับน้ำอาจลุกเป็นไฟได้ และรูบิเดียม ซีเซียมเมื่อทำปฏิกิริยากับน้ำ อาจเกิดระเบิดได้ ปฏิกิริยาโดยทั่วไปดังนี้

$$2M + 2H_2O \longrightarrow 2MOH + H_2\uparrow$$

2.2 ปฏิกิริยากับกรดและเบส โลหะหมู่ IA นี้ ทำปฏิกิริยากับกรดได้ และเกิดปฏิกิริยารุนแรง เมื่อทำปฏิกิริยากับเบสที่เกิดปฏิกิริยาเหมือนทำปฏิกิริยากับน้ำ คือให้ก๊าซไฮโดรเจน

2.3 ปฏิกิริยากับแอมโมเนียและตัวทำละลายอื่น ๆ โลหะอัลคาไล เมื่อทำปฏิกิริยากับแอมโมเนีย จะได้เอไมด์ (amides) ดังสมการ

$$2M + 2NH_3 \xrightarrow{\Delta} 2MNH_2 + H_2\uparrow$$

M แทนโลหะ

เช่น $Na + NH_3 \longrightarrow NaNH_2 + \frac{1}{2}H_2$

ปฏิกิริยานี้มีประโยชน์ช่วยเตรียมโซเดียมเอไมด์ได้ นอกจากนี้ โลหะหมู่นี้ยังอาจทำปฏิกิริยากับเอมีน เฮกซะเมทิลฟอสฟอเอไมด์ $(OP(NMe)_2)_3$ ได้ด้วย และในบางกรณีอาจละลายได้ในอีเทอร์ด้วย

สารประกอบของธาตุหมู่ IA

1. ออกไซด์ โลหะอัลคาไลทุกตัวสามารถทำปฏิกิริยากับออกซิเจนได้เป็นออกไซด์ของโลหะ ซึ่งมีสมบัติเป็นสารประกอบไอออนิกและเป็นเบสแก่ เมื่อทำปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส จะได้ไฮดรอกไซด์ ดังสมการทั่วไป

$$M_2O + H_2O \rightleftharpoons 2M^+ + 2OH^-$$

$$M_2O_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 2M^+ + 2OH^- + H_2O_2$$

$$2MO_2 + 2H_2O \rightleftharpoons O_2 + 2M^+ + 2OH^- + H_2O_2$$

2. ไฮดรอกไซด์ ไฮดรอกไซด์ของโลหะหมู่ IA นี้มักจะเป็นของแข็งสีขาว ดูดความชื้นได้ จึงหลอมเหลวได้ง่ายที่อุณหภูมิปานกลาง เมื่อหลอมเหลวแล้วจะกัดแก้วหรือแพลตินัมได้ ถ้าละลายน้ำจะเกิดปฏิกิริยาคายความร้อน หรือแม้แต่ละลายในแอมโมเนียก็ให้ความร้อนด้วย ไฮดรอกไซด์ของโลหะหมู่นี้มีความเป็นเบสที่แรงมาก ไม่ว่าจะอยู่ในสภาพของแข็งหรือเป็นสารละลายก็สามารถจะดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จากอากาศได้ ความสามารถในการละลายของไฮดรอกไซด์จะเป็นดังตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.4 แสดงค่าการละลายของไฮดรอกไซด์ของโลหะอัลคาไลที่ 20°C

สารประกอบ	การละลายในน้ำ g/100 g ของน้ำ
LiOH	79
NaOH	108
KOH	113
RbOH	195
CsOH	390

จากตารางจะเห็นว่า LiOH ละลายได้น้อยกว่าไฮดรอกไซด์ของโลหะอื่น ๆ และสามารถจะสลายตัวให้ Li_2O

3. <u>คาร์บอเนต</u> เกลือคาร์บอเนตของธาตุหมู่ IA นี้สามารถละลายน้ำได้ทุกชนิด แต่ลิเธียมคาร์บอเนตละลายได้น้อยที่สุด ถ้าเป็นเกลือที่เกิดจากกรดแก่ ลิเธียมจะละลายได้ดีที่สุด ดังแสดงในตารางที่ 3.5 จะเห็นการละลายของเกลือคาร์บอเนต ฟลูออไรด์ คลอไรด์ และคลอเรต ความสามารถในการละลายของสารประกอบของลิเธียมจะคล้ายกับสารประกอบของแมกนีเซียม

ตารางที่ 3.5 แสดงความสามารถในการละลายของเกลือของโลหะหมู่ IA ในหน่วย กรัม/100 กรัม น้ำ ที่ 20° C

ไอออนบวก	ไอออนลบ			
	CO_3^{2-}	F^-	Cl^-	ClO_3^-
Li	1.33	0.27	81	314
Na	22	4.3	35.9	101
K	117	97	34.4	7.2
Rb	223	131	91.2	5.4
Cs	262	367	186	6.3

โซเดียมคาร์บอเนตและโปตัสเซียมคาร์บอเนตเป็นสารประกอบที่สำคัญมาก จะมีการผลิตกันในปริมาณมาก โซเดียมคาร์บอเนตอาจเตรียมได้โดยขบวนการ solvay

4. ไนเตรต เกลือไนเตรตของโลหะอัลคาไล สามารถละลายน้ำได้ทุกชนิด ถ้าในสภาพเป็นของแข็ง เมื่อนำไปเผาจะกลายเป็นไนไตรต์ แต่ถ้าเป็นเกลือไนเตรตของโลหะอื่น ๆ จะสลายตัวให้ออกไซด์ของโลหะ เรื่องของสารประกอบไนเตรตจะกล่าวละเอียดในเรื่องของไนโตรเจน

5. ซัลเฟต เกลือซัลเฟตของโลหะหมู่นี้ก็เหมือนสารประกอบคาร์บอเนตและไนเตรต คือ สามารถละลายน้ำได้หมดทุกตัว เกลือซัลเฟตของโลหะอัลคาไลที่เป็นที่รู้จักกันดี คือ โซเดียมซัลเฟต $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ หรือเรียกว่า Glauber's salt เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์กับกรดซัลฟูริก

6. เฮไลด์ พิจารณาตารางที่ 3.5 จะเห็นว่า LiF ละลายได้น้อยที่สุดจากสมบัตินี้ทำให้ใช้เป็นหลักในทางวิเคราะห์ด้วยแกรวิเมตริกเทคนิค แต่ถ้าเติมแอลกอฮอล์ในสารละลายจะทำให้การละลายของ LiF ดีขึ้น และเฮไลด์ของโลหะอื่น ๆ ก็ยิ่งจะละลายได้ดีขึ้น สำหรับเกลือโซเดียมคลอไรด์ปกติจะละลายได้ดีกว่าโปตัสเซียมคลอไรด์ แต่ถ้าอุณหภูมิสูงขึ้นเกลือโปตัสเซียมคลอไรด์จะละลายได้ดีกว่าโซเดียมคลอไรด์ ดังแสดงในตารางที่ 3.6 เป็นที่น่าสังเกตว่าการละลายของโซเดียมคลอไรด์ไม่ค่อยเปลี่ยนแปลงมากเท่าของโปตัสเซียมคลอไรด์

ตารางที่ 3.6 แสดงการละลายของโซเดียมคลอไรด์และโปตัสเซียมคลอไรด์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ในหน่วย $g/100\ g$ ของน้ำ

อุณหภูมิ°	0	20	40	60	80
การละลายของ NaCl	35.6	35.9	36.6	37.3	38.4
การละลายของ KCl	27.6	34.0	40.0	45.5	51.1

สำหรับสมบัติของสารประกอบเฮไลด์ของโลหะอัลคาไล ได้แสดงในตารางที่ 3.7

ตารางที่ 3.7 แสดงสมบัติบางประการของสารประกอบเฮไลด์ชนิดต่าง ๆ ของโลหะอัลคาไล

เฮไลด์ \ ธาตุ	Li	Na	K	Rb	Cs
F^-	ละลายน้อยมาก	การละลายเพิ่มขึ้นจาก Na-Cs →			
	ความร้อนในการเกิดสารประกอบลดลงมาก Li-Cs →				
	จุดหลอมเหลวลดลง →				
Cl^-	ของแข็งที่ดูดความชื้น	ของแข็งที่แห้ง →			
	ความร้อนในการเกิดสารประกอบเพิ่มขึ้นจาก Li-Cs →				
	จุดหลอมเหลวลดลง →				
Br^- และ I^-	ละลายได้ในสารอินทรีย์	ไม่ละลายในสารอินทรีย์ →			
	จุดหลอมเหลวลดลง →				
	ความร้อนในการเกิดสารประกอบเพิ่มขึ้นจาก Li-Cs →				

7. <u>ไซยาไนด์</u> ในสารประกอบไซยาไนด์ที่สำคัญที่สุด คือโซเดียมไซยาไนด์ การเตรียมโซเดียมไซยาไนด์ อาจทำได้หลายวิธี เช่น การเผาโซเดียมคลอไรด์รวมกับคาร์บอนและแคลเซียมไซยาไนด์ในเตาไฟฟ้า ปฏิกิริยาดังสมการ

$$2NaCl + C + CaCN_2 \xrightarrow{\Delta} 2NaCN + CaCl_2$$

วิธีอื่น ๆ เช่น เผาโซเดียมเอมีนกับคาร์บอน

$$2NaNH_2 + C \xrightarrow{\Delta} Na_2CN_2 + 2H_2\uparrow$$

$$Na_2CN_2 + C \xrightarrow{\Delta} 2NaCN$$

8. ไฮไดรด์ เนื่องจากโลหะอัลคาไลสามารถจะทำปฏิกิริยาโดยตรงกับไฮโดรเจน จึงเกิดเป็นสารประกอบไฮไดรด์ดังกล่าวในตอนต้น สมบัติของสารประกอบไฮไดรด์ของโลหะหมู่นี้ จะเป็นสารประกอบไอออนิก เมื่อทำปฏิกิริยากับน้ำจะได้สารประกอบไฮดรอกไซด์ ดังสมการ

$$MH + H_2O \longrightarrow MOH + H_2$$

ในไฮไดรด์ของโลหะหมู่ IA นี้ ลิเธียมไฮไดรด์สามารถจะทำปฏิกิริยากับโลหะในหมู่ III ได้ เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนของไฮไดรด์ (complex hydride) เช่น ลิเธียมอลูมิเนียมไฮไดรด์ ($LiAlH_4$)

ประโยชน์ของธาตุหมู่ IA

ลิเธียม 1. ใช้ในการผลิตแมกนีเซียมอัลลอยด์ ซึ่งเป็นคะตะลิสส์ในปฏิกิริยาโพลีเมอไรเซชัน

2. สารประกอบของลิเธียม LiClO เป็นสารที่นิยมใช้มากในการเป็นสารที่ช่วยในการฟอกสี และเป็นสารที่ใช้ฆ่าเชื้อโรคในสระว่ายน้ำ

3. สารประกอบลิเธียมคาร์บอเนต Li_2CO_3 ใช้มากในอุตสาหกรรมเครื่องปั้นดินเผา และใช้ในอุตสาหกรรมแก้ว

4. ใช้เป็นส่วนผสมในการทำคะโทดในแบตเตอรี่

โซเดียม 1. ใช้โซเดียมในการผลิตเตตระเอทิลเลด

2. โซเดียมเหลวมีความสามารถในการนำความร้อนสูงจึงใช้ในเตาปฏิกรณ์ปรมาณู

3. สารประกอบของโซเดียม เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์, โซเดียมคาร์บอเนต จะใช้มากในอุตสาหกรรมการผลิตแก้ว, กระดาษ, สิ่งทอ, สี, สังเคราะห์สารเคมี และสบู่ นอกจากนี้สารประกอบอื่น ๆ เช่น โซเดียมซัลเฟตก็ใช้มากในการผลิตกระดาษ คือเป็นตัวทำละลายของลิกนิน (Lignin) และช่วยดึงเซลลูโลสจากเยื่อไม้ และโซเดียมซัลเฟตนี้ยังใช้ในการผลิตเครื่องปั้นดินเผา ผงซักฟอก สิ่งทอ ยา และผลิตภัณฑ์อื่น ๆ

4. โซเดียมเองยังมีประโยชน์ต่อระบบชีวภาพ คือช่วยในการควบคุมระบบประสาท (nerve impulse) ช่วยทำให้กรด-เบสในร่างกายสมดุล ควบคุมความดันออสโมติก

โปตัสเซียม 1. โปตัสเซียมมีประโยชน์มากในการผลิตปุ๋ย

2. ใช้ในการเตรียมโปตัสเซียมซูเปอร์ออกไซด์ ซึ่งทำปฏิกิริยากับน้ำและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ได้ก๊าซออกซิเจน

$$4KO_2 + 2H_2O + 4CO_2 \longrightarrow 4KHCO_3 + 3O_2$$

3. นอกจากนี้โปตัสเซียมก็ยังมีประโยชน์ต่อระบบชีวภาพ ดังเช่นประโยชน์ในข้อ 4 ของโซเดียม

รูบิเดียมและซีเซียม เนื่องจากธาตุ 2 ชนิดนี้มีประโยชน์สำคัญคือใช้ในโฟโตอิเลกตริกเซลล์ และหลอดสูญญากาศ และยังใช้ในเครื่องจักรบางชนิด

3.1.2 ธาตุหมู่ IIA

ธาตุหมู่นี้ประกอบด้วยเบริเลียม (Be), แมกนีเซียม (Mg), แคลเซียม (Ca) สตรอนเตียม (Sr), แบเรียม (Ba) และเรเดียม (Ra)

เบริเลียม ถูกแยกออกจากแร่เบริล (Beryl) $Bl_2(SiO_3)_6$ โดย Louis-Nicolas Vauquelin แต่ยังไม่เป็นที่ระบุสื่อสาร จนปี คศ. 1828 Wohler จึงแยกเบริเลียมออกจากโลหะโปตัสเซียมได้ แต่ตอนนั้นใช้ชื่อ 2 ชื่อ คือ กลูซินัม และเบริเลียม ซึ่งต่อมาเป็นที่รู้จักกันในนามของเบริเลียม

แมกนีเซียม เป็นที่รู้จักกันมานานก่อนที่ตัวของโลหะจะถูกแยกออกมาได้ ในปี คศ.1808 Davy จึงได้ทำการแยกแมกนีเซียมโดยวิธีอิเลกโตรไลติก

แคลเซียมก็เป็นที่รู้จักกันดีมานานในนามของแคลเซียมออกไซด์ หินปูน Davy ก็เป็นคนแยกแคลเซียมเช่นกันโดยวิธีอิเลกโตรลิซิส

ส่วนสตรอนเตียมและแบเรียม Davy ก็เป็นผู้แยกได้เช่นกัน สำหรับเรเดียมเป็นสารกัมมันตภาพรังสี ถูกแยกออกมาโดย Pierre และ Marie Curie จากธาตุยูเรเนียมพลิชเบลนด์

การเกิดในธรรมชาติ

เบริเลียมเกิดในแร่เบริล แร่นี้มีจำนวนไม่มาก พบใน South Dakota และ New Mexico การผลิตแร่เบริเลียมในอเมริกาจึงไม่ใช่อุตสาหกรรมขนาดใหญ่ สำหรับ

สารประกอบของเบริเลียมจะมีพิษเมื่อร่างกายได้สูดดมเข้าไปจะทำให้เนื้อเยื่อที่ปอดตายได้ คล้ายกับเป็นโรค miners' silicosis ฉะนั้น จึงต้องระมัดระวังเมื่อทำงานกับสารนี้

แมกนีเซียมเป็นธาตุที่มีมากกระจายอยู่ในหลาย ๆ ส่วนของโลกพบในแร่ธาตุต่าง ๆ ได้แก่ แร่โอลิวิน (olivin, Mg_2SiO_4) พบใน North carolina และ Washington แร่แมกนีไซท์ $MgCO_3$ พบมากใน California และ Canada แร่โดโลไมท์ ($MgCO_3 . CaCO_3$). นอกจากนี้เรายังพบแมกนีเซียมในทะเลในรูปของดีเกลือ $MgSO_4.7H_2O$ และเคซิเตอไรท์ $MgSO_4.H_2O$

แคลเซียมพบมากในรูปของหินปูน (limestone), ชอล์ค เป็น $CaCO_3$ ยิบซัม ($CaSO_4.2H_2O$) ส่วนสตอนเตียมและแบเรียม จะพบในพวกสตรอนเตียไนท์ ($SrCO_3$), วิทเทอไรท์ ($BaCO_3$), เซเลสไทน์ ($SrSO_4$) และแบเริทร์ ($BaSO_4$)

<u>การเตรียม</u>

เบริเลียม เตรียมจากการต้มของกรดซัลฟูริกกับแร่เบริล เมื่อเย็นตัวลงจะเกิดตะกอนซัลเฟตของเบริเลียมและอลูมิเนียม การแยกโลหะ 2 ตัวนี้ออกจากกันทำได้โดยให้ทำปฏิกิริยากับไฮดรอกไซด์ของโลหะอัลคาไล เมื่อนำไปต้มจะเกิดตะกอนของ $Be(OH)_2$ แต่อลูมิเนียมไม่ตกตะกอน จึงนำ $Be(OH)_2$ ไปเปลี่ยนเป็นฟลูออไรด์โดยนำไปรีดิวซ์ด้วยโลหะแมกนีเซียมในเตาไฟฟ้า

แมกนีเซียม เตรียมโดยขบวนการอิเลกโตรลิซิส สารละลายแมกนีเซียมคลอไรด์เซลล์ทำด้วยเหล็กและทำหน้าที่เป็นคะโทด มีแท่งคาร์บอนเป็นอะโนด หรืออาจเตรียมจากการแยกด้วยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออน หรือทำปฏิกิริยารีดักชัน MgO หรือ CaO.MgO. ด้วยถ่านโค๊ก (C) และเฟอร์โรซิลิคอน (FeSi) ตามลำดับดังสมการ

$$MgO + C \longrightarrow Mg + CO\uparrow$$

$$CaO.MgO + FeSi \longrightarrow Mg + \text{ซิลิเกตของแคลเซียมและเหล็ก}$$

แคลเซียม สามารถจะเตรียมจากการอิเลกโตรลิซิส แคลเซียมคลอไรด์ก็ได้ แต่ต้องเติมแคลเซียมฟลูออไรด์ เพื่อช่วยลดจุดหลอมเหลวของอิเลกโตรไลท์

สตรอนเตียมและแบเรียม อาจเตรียมโดยการอิเลกโตรลิซิสได้

สมบัติทางกายภาพ

แคลเซียม สตรอนเตียม และแบเรียม อาจเรียกว่า โลหะอัลคาไลน์เอิร์ท สมบัติบางประการได้แสดงในตารางที่ 3.8 จะเห็นว่าธาตุในหมู่นี้มีจำนวนอิเลกตรอนที่ใช้ในการสร้างพันธะมากกว่าธาตุหมู่ IA มีจุดหลอมเหลว จุดเดือด ความหนาแน่น และพลังงานไอออนไนเซชันสูงกว่าของโลหะหมู่ IA เนื่องจากธาตุหมู่นี้มีความเป็นอิเลกโตรโพสิตีฟสูงกว่าหมู่ IA จึงมีความว่องไวมากกว่าธาตุหมู่นี้มีรัศมีอะตอมเล็กและมีพลังงานไอออนไนเซชันสูง จึงมักจะแสดงลักษณะโคเวเลนท์

ลักษณะของแมกนีเซียมเป็นโลหะสีขาวอมเทา ส่วนแคลเซียม สตรอนเตียม และแบเรียม เป็นโลหะที่มีสีเงิน

ตารางที่ 3.8 แสดงสมบัติทางกายภาพบางชนิดของธาตุหมู่ II A

ธาตุ	โครงสร้างอิเลกตรอน	ความหนาแน่น	รัศมีไอออน	m.p (°C)	พลังงานไอออนไนเซชัน(eV)	E° (v)
Be	[He] $2s^2$	1.85	0.31	1280	214	-1.85
Mg	[Ne] $3s^2$	1.74	0.66	657	175	-2.37
Ca	[Ar] $4s^2$	1.54	0.99	845	141	-2.87
Sr	[Kr] $5s^2$	2.60	1.14	757	131	-2.89
Ba	[Xe] $6s^2$	3.6	1.36	710	120	-2.90
Ra	[Rn] $7s^2$	-	1.40	700	-	-2.92

สมบัติทางเคมี

เคมีของโลหะเหล่านี้คล้ายกัน เนื่องจากมีอิเลกตรอนวาเลนซ์อยู่ใน ns^2 และถ้าสูญเสียอิเลกตรอนจะอยู่ในสภาวะออกซิเดชัน + 2 เป็นสภาวะสามัญ ในหมู่ II A นี้ เบริเลียมจัดเป็นธาตุที่มีสมบัติแตกต่างจากธาตุอื่นในหมู่นี้ คือแสดงสมบัติของแอมโฟเทอริซึม (amphoterism)

ปฏิกิริยาทางเคมี

1. เกิดปฏิกิริยากับออกซิเจน โลหะหมู่นี้ทุกตัวสามารถรวมตัวกับออกซิเจนให้ออกไซด์, MO, ถ้า M แทนโลหะ ดังสมการ

$$2M + O_2 \xrightarrow{\Delta} 2MO$$

เช่น

$$Ba + O_2 \xrightarrow{\Delta} BaO_2$$

สมการของแบเรียมจะเกิดขึ้นเมื่อมีออกซิเจนมากเกินพอ

2. เกิดปฏิกิริยากับไฮโดรเจน เมื่อโลหะหมู่ IIA ทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนจะเกิดเป็นสารประกอบไฮไดรด์ ยกเว้นเบริเลียมไฮไดรด์ (BeH_2) เนื่องจากโลหะตัวอื่น ๆ สามารถรวมกับไฮโดรเจนได้โดยตรง ดังสมการ

$$M + H_2 \xrightarrow{\Delta} MH_2$$

กรณีของเบริเลียมจะต้องเตรียมโดยปฏิกิริยารีดักชัน $Be(CH_3)_2$ ด้วยลิเธียมอะลูมิเนียมไฮไดรด์

3. เกิดปฏิกิริยากับฮาโลเจน ธาตุในหมู่นี้จะทำปฏิกิริยากับฮาโลเจนอย่างรุนแรง เกิดเป็นเฮไลด์ ดังสมการ

$$M + X_2 \xrightarrow{\Delta} MX_2$$

4. เกิดปฏิกิริยากับไนโตรเจน เมื่อไนโตรเจนทำปฏิกิริยากับธาตุหมู่นี้ จะได้สารประกอบไนไตรด์ ดังสมการทั่ว ๆ ไป

$$3M + N_2 \xrightarrow{\Delta} M_3N_2$$

5. เกิดปฏิกิริยากับซัลเฟอร์ ซัลเฟอร์สามารถรวมโดยตรงกับโลหะเหมือนออกซิเจน ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นค่อนข้างจะรุนแรงตอนเริ่มต้น ดังสมการ

$$M + S \xrightarrow{\Delta} MS$$

6. เกิดปฏิกิริยากับน้ำ โลหะหมู่นี้สามารถทำปฏิกิริยากับน้ำได้แต่ช้ามาก แต่เบริเลียมจะไม่ทำปฏิกิริยากับน้ำเลย ส่วนธาตุที่เหลือจะทำปฏิกิริยากับน้ำเป็นได้อย่างรุนแรง เหตุที่เบริเลียมไม่ทำปฏิกิริยากับน้ำ เพราะจะเกิดไฮดรอกไซด์มาเคลือบที่ผิวของโลหะ

จึงทำให้โอกาสที่โลหะจะสัมผัสกับน้ำมีน้อยแล้วจึงไม่เกิดปฏิกิริยา ปฏิกิริยาโดยทั่วไปดังนี้

$$2M + 2H_2O \longrightarrow 2MOH + H_2 \uparrow$$

7. <u>เกิดปฏิกิริยากับกรด</u> ถ้าเราพิจารณาจากค่าศักย์ที่อิเลกโตรดจะเห็นชัดว่าโลหะเหล่านี้ทำปฏิกิริยากับกรดได้ก๊าซไฮโดรเจน ความรุนแรงของปฏิกิริยาจะค่อย ๆ เพิ่มขึ้นจากเบริเลียมถึงแบเรียม ดังสมการ

$$M + 2H^+ \longrightarrow M^{2+} + H_2 \uparrow$$

8. <u>เกิดปฏิกิริยากับไฮดรอกไซด์ของโลหะอัลคาไล</u> เนื่องจากเบริเลียมมีสมบัติเป็นแอมโฟเทอริก ฉะนั้น จึงเป็นธาตุตัวเดียวที่ทำปฏิกิริยากับเบสให้ก๊าซไฮโดรเจน ดังสมการ

$$Be + 2NaOH + 2H_2O \longrightarrow 2Na^+ + Be(OH)_4^{2-} + 2H_2 \uparrow$$

<u>สารประกอบของธาตุหมู่ II A</u>

1. <u>ออกไซด์และไฮดรอกไซด์</u> โดยทั่วไปสารประกอบออกไซด์จะเกิดจากปฏิกิริยาของโลหะกับออกซิเจน แต่ในบางกรณีอาจเกิดจากการเผาเกลือคาร์บอเนต ไฮดรอกไซด์ หรือไนเตรต ตัวอย่างเช่น

$$MCO_3 \longrightarrow MO + CO_2 \uparrow$$

ออกไซด์ของโลหะหมู่นี้มีสีขาว การละลายน้ำไม่ค่อยดี แมกนีเซียมออกไซด์ไม่ละลายน้ำ แคลเซียมออกไซด์ละลายน้ำได้เล็กน้อย ส่วนสตรอนเตรียมออกไซด์และแบเรียมออกไซด์ละลายน้ำได้ดีกว่า เมื่อออกไซด์ละลายน้ำจะได้สารประกอบไฮดรอกไซด์ ดังสมการ

$$MO + H_2O \longrightarrow M(OH)_2$$

สำหรับการละลายของไฮดรอกไซด์ของโลหะหมู่นี้ ดังแสดงในตารางที่ 3.9

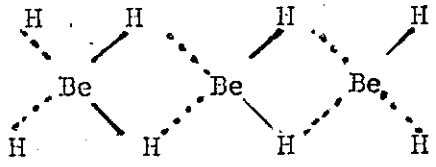
ตารางที่ 3.9 แสดงการละลายของไฮดรอกไซด์ของโลหะหมู่ II A ที่ 20° C

สารประกอบ	การละลาย กรัม/ลิตร
$Be(OH)_2$	0.0007
$Mg(OH)_2$	0.0019
$Ca(OH)_2$	1.31
$Sr(OH)_2$	8.9
$Ba(OH)_2$	41.8

ความเป็นเบสจะเพิ่มขึ้นจากแนวคอลัมน์บนลงล่าง โดยเฉพาะออกไซด์และไฮดรอกไซด์ของธาตุ 3 ตัวล่างเป็นเบสมาก สามารถจะดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จากบรรยากาศได้ สำหรับออกไซด์และไฮดรอกไซด์ของโลหะอัลคาไลน์เอริธ์จะรวมกับออกไซด์ของกรดโดยตรงได้ง่าย

ถ้านำแบเรียมออกไซด์มาเผาในอากาศที่อุณหภูมิสูงถึง 400° C จะเปลี่ยนเป็นเปอร์ออกไซด์ นอกจากนี้สตรอนเตียมออกไซด์ก็สามารถเปลี่ยนเป็นเปอร์ออกไซด์ได้ แต่โลหะออกไซด์ตัวอื่น ๆ จะไม่แสดงสมบัตินี้

2. <u>ไฮไดรด์</u> สารประกอบไฮไดรด์ของธาตุหมู่ II A เป็นของแข็งสีขาว ทนหรือเสถียรต่อความร้อนไฮไดรด์ของโลหะอัลคาไลน์เอริธ์มีลักษณะเป็นสารประกอบไอออนิกแต่ไฮไดรด์ของเบริเลียมและแมกนีเซียมมีลักษณะโคเวเลนท์ เบริเลียมไฮไดรด์จะจับกันเป็นโพลีเมอร์ด้วยพันธะไฮโดรเจน อาจเรียกว่า electron deficient chain structure เช่น โครงสร้างของ BeH_2 ดังรูป



ภาพที่ 3.6 แสดงโครงสร้างโพลีเมอร์ของ BeH_2

แมกนีเซียมไฮไดรด์จะมีโครงสร้างแบบรูไทล์ ไฮไดรด์ของเบริเลียมและแมกนีเซียม เมื่อละลายน้ำก็จะให้ก๊าซไฮโดรเจนเช่นกับไฮไดรด์ของโลหะอัลคาไลน์เอริธ์ เช่น

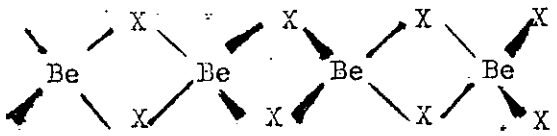
$$MgH_2 + 2H_2O \longrightarrow Mg(OH)_2 + 2H_2\uparrow$$

3. <u>เฮไลด์</u> สารประกอบเฮไลด์ของโลหะหมู่ II A เช่น สารประกอบของเบริเลียมฟลูออไรด์จะมีการละลายได้ดีที่สุด ดังแสดงค่าการละลายในตารางที่ 3.10

ตารางที่ 3.10 แสดงการละลายของสารประกอบฟลูออไรด์ของธาตุหมู่ II A ที่ 20° C

สารประกอบ	การละลาย กรัม/ลิตร
BeF_2	50.0
MgF_2	0.17
CaF_2	0.03
SrF_2	0.07
BaF_2	3.12

ถ้าเป็นเฮไลด์ชนิดอื่น ๆ ที่สำคัญเช่น แคลเซียมคลอไรด์ มีสมบัติดูดความชื้นได้ดี จึงนิยมใช้ในเดซิเคเตอร์ ลักษณะสำคัญของ<u>สารประกอบเฮไลด์แทบทุกตัวมีลักษณะเป็นไอออนิก แต่สารประกอบของเบริเลียมจะมีลักษณะโคเวเลนท์</u> เช่น BeF_2, $BeCl_2$ สามารถจะจับตัวเป็นสายโพลีเมอร์ มีลักษณะดังรูปที่ 3.7



รูปที่ 3.7 แสดงโครงสร้างของเบริเลียมเฮไลด์

นอกจากนี้ สารประกอบเบริเลียมเฮไลด์ยังสามารถทำปฏิกิริยากับตัวทำละลายได้เป็นสารประกอบโคออร์ดิเนต เช่น $BeCl_2(OEt_2)_2$ หรือกลายเป็นสารประกอบเชิงซ้อน เช่น BeF_4^{2-}

4. <u>ไนเตรต</u> สารประกอบไนเตรตของโลหะหมู่นี้ละลายน้ำได้ทุกตัว เมื่ออยู่ในสภาพเป็นผลึกของแข็งมีสีขาว

5. <u>ซัลเฟต</u> สารประกอบซัลเฟตของเบริเลียมและแมกนีเซียมละลายน้ำได้ แต่ซัลเฟตของโลหะตัวอื่นละลายได้น้อย ดังแสดงในตารางที่ 3.11 จากตารางจะเห็นว่าแบเรียมซัลเฟตละลายได้น้อยมากจึงนำประโยชน์ข้อนี้ไปใช้ในการตรวจโรคเกี่ยวกับทางเดินอาหาร โดยใช้เป็นแบบเรียมมีล (barium meals) เนื่องจากแบเรียมซัลเฟตทึบแสงต่อรังสีเอกซ์ ทำให้เห็นเงาทึบในลำไส้ กระเพาะอาหาร บริเวณใดมีรอยรั่วก็จะเห็นช่องนั้นได้ เนื่องจากแบเรียมซัลเฟตไม่ละลายน้ำ เราอาจจะเปลี่ยนไปอยู่ในรูปที่ละลายน้ำได้ เช่น นำแบเรียมซัลเฟตเผากับถ่านโค๊กจะได้แบเรียมซัลไฟด์ซึ่งละลายน้ำได้ดี ดังสมการ

ตารางที่ 3.11 แสดงการละลายของสารประกอบซัลเฟตของธาตุหมู่ II A ที่ 20° C

สารประกอบ	การละลาย กรัม/100 กรัม น้ำ
$BeSO_4 \cdot 4H_2O$	43
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	36
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	0.20
$SrSO_4$	0.011
$BaSO_4$	0.00024

$$BaSO_4 + 4C \xrightarrow{\Delta} BaS + 4CO\uparrow$$

หรืออาจเปลี่ยนไปในรูปของแบเรียมคลอไรด์ ดังสมการ

$$BaSO_4 + 4C + Cl_2 \xrightarrow{\Delta} BaCl_2 + BaS + 4CO\uparrow$$

ในทำนองเดียวกับยิปซัม ($CaSO_4.2H_2O$) สามารถจะเปลี่ยนเป็นปูนปลาสเตอร์ (plaster of paris) มีสูตรทางเคมีว่า $2CaSO_4.H_2O$ คือ แคลเซียมซัลเฟต ฮีมิไฮเดรต โดยการเผาอย่างระมัดระวัง สารนี้สามารถดูดน้ำได้กลายเป็น $CaSO_4.2H_2O$ กลายสภาพเป็นของแข็ง ปูนปลาสเตอร์จึงนิยมใช้มากในการก่อสร้าง หรือใช้เป็นแม่แบบหล่อเมื่อตามกระดูกที่แตก

สำหรับเกลือแมกนีเซียมซัลเฟตจะใช้เป็นส่วนผสมในเกลือสุขภาพ (health salt) เนื่องจากมีความสามารถละลายน้ำได้ดี

6. <u>คาร์บอเนต</u> เกลือคาร์บอเนตของโลหะหมู่ II A จะเสถียรที่อุณหภูมิห้องทุกตัว ยกเว้นเบริเลียมคาร์บอเนต ($BeCO_3$) นอกจากนี้ถ้าเบริเลียมคาร์บอเนตอยู่ในบรรยากาศของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จะเกิดการสลายตัวให้เบริเลียมออกไซด์และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ เกลือคาร์บอเนตของธาตุทั้งหมดค่อนข้างจะไม่ละลายน้ำ ในเกลือคาร์บอเนตทั้งหมดนี้แคลเซียมคาร์บอเนตสำคัญมากที่สุด เพราะเป็นวัตถุดิบในอุตสาหกรรมเคมีต่าง ๆ เช่น แคลเซียมออกไซด์ แคลเซียมไฮดรอกไซด์ แคลเซียมคาร์ไบด์ ดังสมการ

$$CaCO_3 \underset{\Delta}{\rightleftharpoons} CaO + CO_2 \uparrow$$

$$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$$

$$CaO + 3C \xrightarrow[\text{เตาไฟฟ้า}]{} CaC_2 + CO \uparrow$$

เมื่อให้แคลเซียมคาร์ไบด์ละลายน้ำจะได้สารอินทรีย์ เช่น อะเซทิลีน

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow C_2H_4 \uparrow + Ca(OH)_2$$

นอกจากนี้ยังอาจเตรียมแคลเซียมไซยานาไมด์จากแคลเซียมคาร์ไบด์ โดยการเผากับก๊าซไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 1100° C

$$CaC_2 + N_2 \xrightarrow{\Delta} CaCN_2 + C$$

7. <u>สารประกอบเชิงซ้อน</u> จากการศึกษาด้วยนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปี พบว่า เบริเลียม แมกนีเซียม สามารถจะจับกับน้ำ อะซีโตน เมทานอล กลายเป็นสารประกอบเชิงซ้อน เช่น เมื่อจับกับน้ำจะมีเลขโคออร์ดิเนชันเป็น 6

$[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ หรือ กรณีเบริเลียมจะเป็น $[Be(H_2O)_4]^{+2}$ จะเห็นว่าการที่เบริเลียมไม่ละลายน้ำเพราะเกิดเป็นสารเชิงซ้อนนั่นเอง เนื่องจากเบริเลียมละลายได้ในเบสแก่จะกลายเป็นไอออนเชิงซ้อนของ $[Be(OH)_4]^{2-}$ และถ้าละลายในกรดแก่จะเป็น $[Be(H_2O)_4]^{+2}$ จะเกิดสมดุลของไอออน ดังสมการ

$$[Be(H_2O)_4]^{2+} \rightleftharpoons [Be(H_2O)_3OH]^{+} + H^{+}$$

ฉะนั้น สารละลายของเกลือเบริเลียมจะเป็นกรดหรือเบสก็ขึ้นกับการแตกตัวของไอออนเชิงซ้อน

นอกจากนี้ แมกนีเซียมและแคลเซียมยังสามารถจับกับสารที่มีโมเลกุลใหญ่ เช่น อีดีทีเอ (EDTA) ดังสมการ

$$Ca^{2+} + EDTA^{4-} \rightleftharpoons [Ca(EDTA)]^{2-}$$

<u>ประโยชน์</u>

<u>เบริเลียม</u>

1. ใช้ในอุตสาหกรรมเซรามิกส์ ในการผลิตฉนวนกั้นไฟฟ้า และเป็นองค์ประกอบในปลั๊กไฟฟ้า
2. ใช้ผสมเป็นอัลลอยด์จะสามารถต้านทานความร้อนได้สูง
3. ใช้เป็นนิวตรอนรีเฟลกเตอร์ในเตาปฏิกรณ์ปรมาณู
4. เนื่องจากมันมีความแข็งมากและนำไฟฟ้าได้ดีมาก จึงผสมกับทองแดงใช้ในการติดตั้งโทรศัพท์ เครื่องจักร วงจรอิเลกโทรนิกส์ และเป็นตัวจุดในเครื่องยนต์

<u>แมกนีเซียม</u>

1. เป็นสารประกอบที่สำคัญของชีวิต เป็นองค์ประกอบของคลอโรฟิลล์ ช่วยแอคติเวตเอนไซม์
2. ใช้เป็นส่วนผสมของอัลลอยด์ เป็นอัลลอยด์ แมกนาเลียม (magnalium) ผสมระหว่างแมกนีเซียมและอะลูมิเนียม เป็นอัลลอยด์ที่มีน้ำหนักเบาและมีความแข็งแรงดี จึงใช้ในการผลิตเครื่องบิน
3. ใช้ในการเตรียมรีเอเจนต์ เช่น กรินยาร์ดรีเอเจนต์ (Grignard reagent)

แคลเซียม ปกติความสำคัญของตัวแคลเซียมมีไม่มากเท่าสารประกอบของมัน เช่น แคลเซียมคลอไรด์จะถูกนำมาใช้ในการดึงน้ำแข็งหรือหิมะออกจากผิวการจราจร แคลเซียมคาร์ไบด์ใช้เป็นสารในการเตรียมอะเซทิลีน ซึ่งเป็นวัตถุดิบในการผลิตสารอินทรีย์หลายชนิด เช่น อะซีโตน อะเซทาลดีไฮรด์ สารประกอบไวนิล เป็นต้น แคลเซียมไซยานาไมด์ใช้ผลิตปุ๋ย ดังสมการ

$$CaCN_2 + 3H_2O \longrightarrow CaCO_3 + 2NH_3\uparrow$$

นอกจากนี้แคลเซียมยังมีประโยชน์ต่อร่างกาย สิ่งมีชีวิต เช่น ควบคุมประสาท การยืดหดของกล้ามเนื้อ และเป็นโครงสร้างของกระดูก ฟัน

สตรอนเตียม ใช้ในการเตรียมเซรามิกและใช้ผสมในสีให้เรืองแสง

แบเรียม สารประกอบของแบเรียมที่ใช้มาก คือแบเรียมซัลเฟต ใช้เป็นแบเรียมมีลตรวจโรคทางเดินอาหาร และใช้ผสมกับซิงก์ซัลไฟด์ (ZnS) เพื่อให้สีขาว เรียกว่า ลิโทรโฟน (Lithopone) อาจเตรียมจากการผสมสารละลายแบเรียมซัลไฟด์และซิงก์ซัลเฟต

$$BaS + ZnSO_4 \xrightarrow{\Delta} BaSO_4 + ZnS$$

ลิโทรโฟน

3.1.3 ธาตุหมู่ III A

ธาตุหมู่นี้ประกอบด้วยโบรอน (B), อะลูมิเนียม (Al), แกลเลียม (Ga) อินเดียม (In) และทอลเลียม (Tl) ในหมู่นี้โบรอนเป็นธาตุที่มีลักษณะแตกต่างจากธาตุอื่น ๆ แต่คล้ายกับซิลิกอน โบรอนพบในบอแรกซ์ Heinrich Weintraub เป็นผู้แยกได้โบรอนบริสุทธิ์ในปี คศ. 1909 อะลูมิเนียมเป็นที่สนใจกันมานาน พบในอลัม ($K_2SO_4 \cdot Al_2SO_4 \cdot 24H_2O$) แต่ Wöhler เป็นผู้ได้รับเกียรติในการค้นพบอะลูมิเนียม ตลอดจนการศึกษาสมบัติของอะลูมิเนียม แกลเลียมเป็นหนึ่งใน 3 ธาตุที่ Mendeleev ได้ทำนายไว้ได้ถูกต้อง เพราะในปี 1875 Lecoq-de Boisbaubron เป็นผู้ที่ค้นพบ อินเดียมถูกค้นพบในปี 1863 โดย Ferdinand Reich ส่วนทอลเลียมถูกค้นพบโดย Sir William Crookes

การเกิดในธรรมชาติ

แหล่งที่สำคัญของโบรอน คือแร่บอแรกซ์ $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ นอกจากนี้อาจพบในแร่เคอไมท์ (kermite) $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ และโคลเมไนท์ (colemanite, $Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$)

อะลูมิเนียมเป็นธาตุที่มีมากเป็นอันดับสามในโลก พบกระจายในแร่ธาตุ เช่น ออโทรเคส (orthoclase) $K(AlSi_3O_8)$, คาโอลิน $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, บอกไซท์ (bauxite) $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ และครีโอไลท์ (cryolite, Na_3AlF_6)

แกลเลียม อินเดียมและทอลเลียม จะพบในปริมาณน้อยมากที่แร่ซัลไฟด์ของทองแดง ตีบุก และเหล็ก

การเตรียม

โบรอน เราเตรียมโบรอนจากโบรอนไตรคลอไรด์ BCl_3 โดยใช้ประกายไฟฟ้าช่วยจุดปฏิกิริยาซึ่งทำในบรรยากาศของไฮโดรเจน ดังสมการ

$$2BCl_3 + 3H_2 \xrightarrow[\text{ไฟฟ้า}]{\text{ประกาย}} 2B + 6HCl\uparrow$$

นอกจากนี้อาจเตรียมจากปฏิกิริยารีดักชัน โบรอนไตรออกไซด์ B_2O_3 กับโลหะแมกนีเซียม ดังสมการ

$$B_2O_3 + 3Mg^{\circ} \xrightarrow{\Delta} 2B^{\circ} + 3MgO$$

อะลูมิเนียม ในการเตรียมอะลูมิเนียมทางอุตสาหกรรมจะใช้ขบวนการฮอลล์ (Hall process) โดยใช้แร่บอกไซท์หรือครีโอไลท์

แกลเลียม อินเดียม และทอลเลียม อาจเตรียมได้จากขบวนการอิเลกโตรลิซิสจากเกลือของมันเอง

สมบัติทางกายภาพ

สมบัติทางกายภาพดังแสดงในตารางที่ 3.12

ตารางที่ 3.12 แสดงสมบัติทางกายภาพของธาตุหมู่ III A

ธาตุ	ความหนาแน่น	จุดหลอมเหลว	จุดเดือด	รัศมีอะตอม	อิเลกโตร-เนกาติวิตี
โบรอน	2.34	2300	-	0.98	2.0
อะลูมิเนียม	2.70	660.2	2450	1.43	1.5
แกลเลียม	5.91	29.8	2237	1.41	1.6
อินเดียม	7.31	156.4	2000	1.66	1.7
ทอลเลียม	11.84	302.5	1457	1.71	1.8

สมบัติทางเคมี

ธาตุในหมู่นี้มีโครงสร้างอิเลกตรอนเป็นแบบ $ns^2\ np^2$ อิเลกตรอนชั้นนอกสุด ดังแสดงในตารางที่ 3.13 รวมทั้งลักษณะความเป็นกรดเบสของธาตุ

ตารางที่ 3.13 แสดงวาเลนซ์อิเลกตรอนและลักษณะของออกไซด์

ธาตุ	สภาวะออกซิเดชัน	ชนิดออกไซด์	ความเป็นกรด-เบส
โบรอน	3+	B_2O_3	กรด
อะลูมิเนียม	3+	Al_2O_3	แอมโฟเทอริก
แกลเลียม	3+	Ga_2O_3	แอมโฟเทอริก
อินเดียม	3+	In_2O_3	เบส
	1+	In_2O	เบส
ทอลเลียม	3+	Tl_2O_3	เบส
	1+	Tl_2O	เบส

จะเห็นว่าออกไซด์ของโบรอน จะมีสภาพเป็นกรด ซึ่งแตกต่างจากออกไซด์ของโลหะอื่นที่เป็นแอมโฟเทอริกและเป็นเบส ลักษณะความเป็นเบสจะเพิ่มขึ้นตามแนวคอลัมน์

จากบนลงล่าง อินเดียมที่มีสภาวะออกซิเดชัน + 1 จะไม่เสถียรในตัวกลางที่เป็นน้ำ จะเกิดการแตกตัวเป็น In° และ In^{3+} แต่ออกไซด์ In_2O นี้แม้ว่าจะละลายน้ำได้น้อย ก็ยังแสดงความเป็นเบส แต่ละลายได้ดีในสารละลายกรดไฮโดรคลอริก สำหรับทอลเลียมที่มีเลขออกซิเดชัน + 1 จะเสถียรและแสดงความเป็นเบส ธาตุหมู่ III A นี้โบรอนและอะลูมิเนียมมีความสำคัญที่สุด

ปฏิกิริยาทางเคมี

1. ปฏิกิริยากับออกซิเจน โลหะของธาตุหมู่นี้จะรวมตัวโดยตรงกับออกซิเจนกลายเป็นสารประกอบที่มีเลขออกซิเดชัน + 3 เป็นส่วนใหญ่ นอกจากอินเดียมและทอลเลียมจะมีได้ 2 สภาวะ คือ + 3 และ + 1 ตัวอย่างปฏิกิริยา

$$4B^{\circ} + 3O_2 \xrightarrow{\Delta} 2B_2O_3$$

2. ปฏิกิริยากับไฮโดรเจน โลหะของธาตุหมู่นี้จะไม่เกิดปฏิกิริยารวมตัวโดยตรงกับไฮโดรเจน แต่สามารถจะเตรียมสารประกอบของธาตุกับไฮโดรเจนได้จากวิธีการอื่น ๆ ซึ่งจะกล่าวต่อไป

3. ปฏิกิริยากับฮาโลเจน จะเกิดปฏิกิริยาคล้ายกับธาตุหมู่ IV A คือจะเกิดรวมตัวโดยตรง เช่น ปฏิกิริยาระหว่างโบรอนกับฟลูออไรด์

$$2B^{\circ} + 3F_2 \xrightarrow{\Delta} 2BF_3$$

4. ปฏิกิริยากับไนโตรเจน แม้ว่าโบรอนและอะลูมิเนียมจะทำปฏิกิริยาโดยตรงกับไนโตรเจน ส่วนธาตุอื่น ๆ ก็ทำปฏิกิริยากับไนโตรเจนได้เช่นกันเกิดเป็นสารประกอบไนไตรด์ได้แต่ทางอ้อม โบรอนและอะลูมิเนียมจะทำปฏิกิริยากับก๊าซโดยให้ความร้อน เช่นปฏิกิริยา

$$2B^{\circ} + N_2 \xrightarrow{\Delta} 2BN$$

อาจจะเตรียมโดยวิธีให้ทำปฏิกิริยากับแอมโมเนีย ดังสมการ

$$2B^{\circ} + 2NH_3 \xrightarrow{\Delta} 2BN + 3H_2\uparrow$$

5. <u>ปฏิกิริยากับโลหะ</u> เนื่องจากธาตุในหมู่นี้ โบรอนมีลักษณะเป็นโลหะน้อยที่สุด สามารถทำปฏิกิริยากับโลหะ เช่น แมกนีเซียม เกิดเป็นสารประกอบบอไรด์ (boride) Mg_3B_2 ดังปฏิกิริยา

$$2B^{\circ} + 3Mg^{\circ} \xrightarrow[\Delta]{} Mg_3B_2$$

เมื่อบอไรด์เกิดปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส จะได้สารประกอบโบรอนไฮไดรด์

6. <u>ปฏิกิริยากับกรด</u> โลหะในหมู่นี้ยกเว้นโบรอนและทอลเลียม สามารถทำปฏิกิริยากับกรดไฮโดรคลอริกเจือจางได้ไตรไฮไลด์และไฮโดรเจน สำหรับโบรอนจะไม่ทำปฏิกิริยากับกรดและเบสเจือจาง แต่ทอลเลียมเมื่อทำปฏิกิริยากับกรดไฮโดรคลอริกเจือจางได้สารประกอบทอลเลียมคลอไรด์ (TlCl) ซึ่งเป็นคลอไรด์ +1 ซึ่งไม่ละลาย ตัวอย่างปฏิกิริยาของธาตุหมู่นี้ เช่นอะลูมิเนียม

$$2Al^{\circ} + 6HCl \longrightarrow 2AlCl_3 + 3H_2\uparrow$$

ถ้าเป็นกรดซัลฟูริกเจือจางเย็น อะลูมิเนียมจะไม่ทำปฏิกิริยาแต่ถ้าเป็นกรดที่ร้อน อะลูมิเนียมจะทำปฏิกิริยาด้วย ดังสมการ

$$2Al^{\circ} + 6H_2SO_4 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O + 3SO_2\uparrow$$

โลหะอื่น ๆ จะทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟูริกได้สารประกอบซัลเฟตและได้ก๊าซไฮโดรเจนแทนก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ สำหรับแกลเลียมและอินเดียมจะอยู่ในสารประกอบในสภาวะ +3 แต่ทอลเลียมจะอยู่ในรูป Tl_2SO_4 ถ้าให้กรดซัลฟูริกเข้มข้นและร้อนสามารถจะทำปฏิกิริยากับโบรอนได้กรดบอริก , H_3BO_3- และโบรอนก็สามารถทำปฏิกิริยากับกรดไนตริกเข้มข้นและร้อนได้กรดบอริกด้วย เนื่องจากอะลูมิเนียมจะไม่ทำปฏิกิริยากับกรดไนตริกเนื่องจากอะลูมิเนียมจะทำปฏิกิริยาเป็นออกไซด์เคลือบผิวโลหะทำให้ไม่อาจทำปฏิกิริยากับกรดไนตริก แต่โลหะในหมู่นี้ที่เหลือจะทำปฏิกิริยากับกรดไนตริกได้สารประกอบไนเตรด เช่น

$$Ga^{\circ} + 4HNO_3 \longrightarrow Ga(NO_3)_3 + NO\uparrow + 2H_2O$$

7. <u>ปฏิกิริยากับไฮดรอกไซด์ของโลหะอัลคาไล</u> อะลูมิเนียมและแกลเลียมจะทำปฏิกิริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์ได้ไฮดรอกซีแอนไอออนและไฮโดรเจน ดังปฏิกิริยา

$$2Al^{\circ} + 2NaOH + 6H_2O \xrightarrow[\Delta]{} 2NaAL(OH)_4 + 3H_2\uparrow$$

สำหรับอินเดียมและทอลเลียมจะไม่เกิดปฏิกิริยา แต่ถ้านำโซเดียมไฮดรอกไซด์มาหลอมกับโบรอนจะเกิดปฏิกิริยาให้โซเดียมบอเรตและไฮโดรเจน

8. <u>ปฏิกิริยากับออกไซด์ของโลหะอื่น</u> ถ้านำผงอะลูมิเนียมผสมกับผงออกไซด์ของโลหะทรานสิชัน อะลูมิเนียมจะถูกออกซิไดส์ให้อะลูมิเนียมออกไซด์ ให้ความร้อนสูงกว่า 2000 °C ดังปฏิกิริยา

$$Cr_2O_3 + 2Al^{\circ} \xrightarrow[\Delta]{} Al_2O_3 + 2Cr^{\circ}$$

<u>สารประกอบของธาตุหมู่ III A</u>

1. <u>สารประกอบออกไซด์และไฮดรอกไซด์</u> ในตารางที่ 3.14 แสดงตัวอย่างของสารประกอบออกไซด์

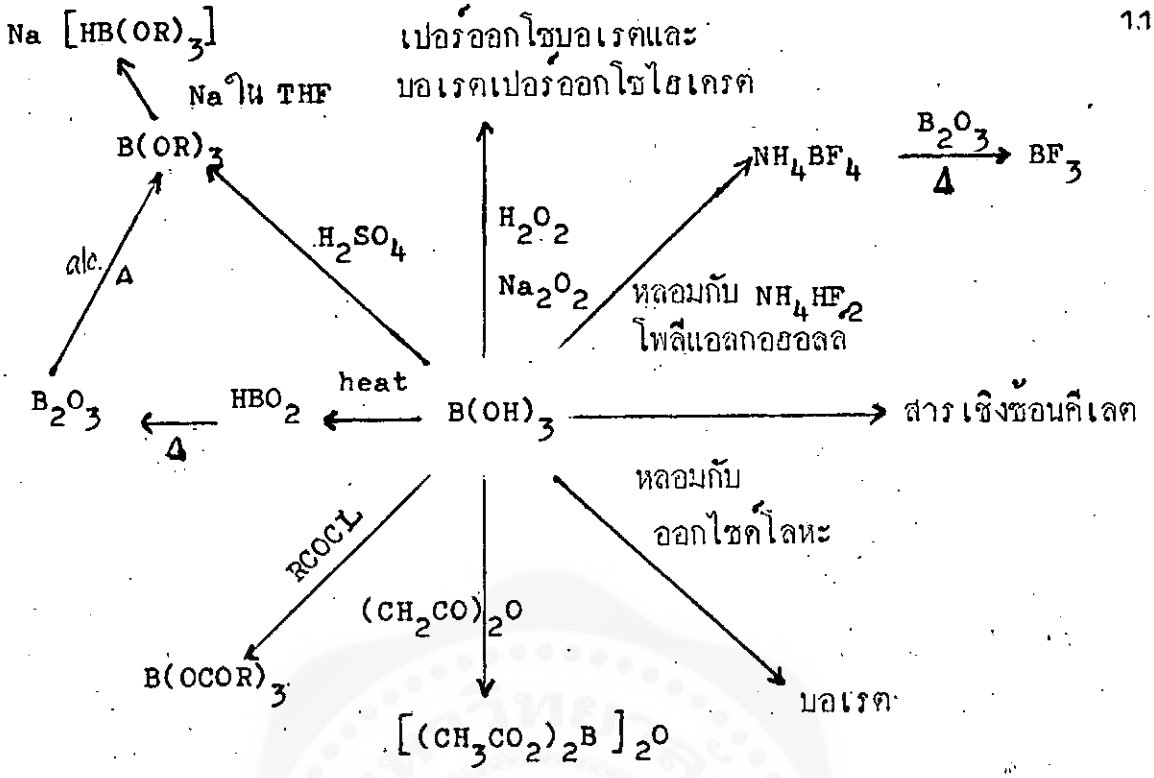
ตารางที่ 3.14 แสดงออกไซด์ของธาตุหมู่ IIIA

ออกไซด์	ปฏิกิริยา	ความเป็นกรดเบส
B_2O_3	$B(OH)_3 \rightleftharpoons H^+ + H_2BO_2^-$	กรด
Al_2O_3	$Al^{3+} + 3OH^- \rightleftharpoons Al(OH)_3 \rightleftharpoons H^+ + AlO_2^- + H_2O$	แอมโฟเทอริก
Ga_2O_3	$Ga^{3+} + 3OH^- \rightleftharpoons Ga(OH)_3 \rightleftharpoons H^+ + GaO_2^- + H_2O$	แอมโฟเทอริก
In_2O_3	$In(OH)_3 \rightleftharpoons In^{3+} + 3OH^-$	เบส
Tl_2O_3	$Tl(OH)_3 \rightleftharpoons Tl^{3+} + 3OH^-$	เบส

กรดบอริกเป็นกรดอ่อน มีค่า Ka = 6.0×10^{-10} เมื่อรวมกับน้ำได้เตตระไฮดรอกซีบอเรตไอออน $B(OH)_4^-$ ดังสมการ

$$B(OH)_3 + H_2O \longrightarrow H^+ + B(OH)_4^- \qquad pK = 9.0$$

ปฏิกิริยาของกรดบอริกมีหลายแบบดังแผนภาพ



แผนภาพที่ 1 แสดงปฏิกิริยาของกรดบอริก

ออกไซด์ของอะลูมิเนียมและแกลเลียม มีสมบัติเป็นแอมโฟเทอริก สามารถทำปฏิกิริยาได้กับกรดและเบสได้ดังสมการในตารางที่ 3.14 ออกไซด์ของอะลูมิเนียมมี 2 แบบ คือ α - Al_2O_3 และ γ - Al_2O_3 α-Al_2O_3จะเสถียรที่สุดที่อุณหภูมิสูงและจะเสถียรปานกลางที่อุณหภูมิต่ำ α- Al_2O_3จะแข็งและทนต่อการเกิดปฏิกิริยากับกรดและน้ำ γ- Al_2O_3 จะตรงข้ามคือดูดน้ำและละลายในกรด อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ใช้ในทางโครมาโตกราฟีเป็น γ - Al_2O_3 สำหรับโครงสร้างของอะลูมินาแบบไฮเดรด คือ AlO.OH $Al(OH)_3$แกลเลียมออกไซด์ อินเดียมออกไซด์มีลักษณะคล้ายกัน ส่วนทอลเลียมออกไซด์จะสลายตัวให้ติเตเนียมไดออกไซด์ TiO_2 ที่ 100°C

2. <u>เฮไลด์</u> สารประกอบเฮไลด์ที่สำคัญคือ BF_3, BCl_3, $AlCl_3$ สำหรับโบรอนไตรฟลูออไรด์เป็นก๊าซไม่มีสี จุดเดือด - 101°C เป็นกรดลิวอิสที่แก่ สามารถทำปฏิกิริยากับลิวอิสเบส เช่น อีเทอร์ แอลกอฮอลล์ เอมีน และน้ำได้ โดยเฉพาะเมื่อทำปฏิกิริยากับน้ำ จะเกิดปฏิกิริยาเป็นขั้น ดังสมการ

$$4BF_3 + 6H_2O \rightleftharpoons 3H_3O^+ + 3BF_4^- + B(OH)_3$$

$$BF_4^- + H_2O \rightleftharpoons [BF_3OH]^- + HF$$

โบรอนไตรฟลูออไรด์จะใช้มากในปฏิกิริยาเคมีต่าง ๆ เช่น

ก. อีเทอร์หรือแอลกอฮอลล์ + กรด ⟶ เอสเทอร์ + H_2O หรือ ROH

ข. แอลกอฮอลล์ + เบนซิน ⟶ อัลคิลเบนซิน + H_2O

ค. ปฏิกิริยาโพลีเมอไรซ์ของอัลคีนออกไซด์ เช่น โปรบีลีนออกไซด์

ง. ปฏิกิริยา Friedel-Crafts acylation หรือ alkylation

$$C_2H_5F + BF_3 \longrightarrow \left[C_2H_5^{\delta+} \cdots F \cdots BF_3^{\delta-} \right]$$

$$\downarrow C_6H_6$$

$$C_2H_5 + HBF_4 \longleftarrow \left[\text{C}_6\text{H}_6\text{H}(C_2H_5) \right]^+ + BF_4^-$$

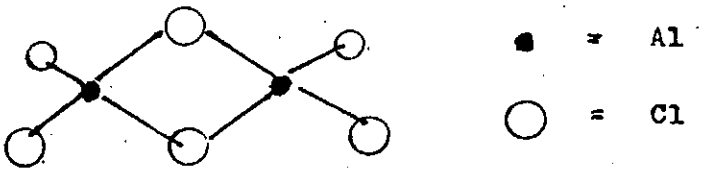
ในปฏิกิริยานี้ BF_3 ไม่ใช่คะตะลิสส์ แต่การใส่ในปฏิกิริยาต้องใส่ในจำนวนที่จะทำปฏิกิริยากันจริง ๆ และจะกลายเป็น HBF_4

โบรอนไตรคลอไรด์ มีจุดเดือด 17.5 °C สามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสได้ง่าย ดังสมการ

$$BCl_3 + 3H_2O \rightleftharpoons B(OH)_3 + 3HCl$$

โบรอนไตรคลอไรด์ก็จัดว่าเป็นกรดลิวอิสที่แก่ที่สุดอีกตัวหนึ่ง เพราะถูกไฮโดรไลซ์ได้ง่าย และนิยมใช้เป็นวัตถุดิบในการเตรียมสารประกอบออแกนโนโบรอน

อะลูมิเนียมเฮไลด์ก็สามารถเกิดไฮโดรลิซิส โดยปกติถ้าเป็นอะลูมิเนียมฟลูออไรด์จะมีสมบัติเป็นสารประกอบไอออนิก คือมีจุดหลอมเหลวสูง จุดเดือดสูง ส่วนสารประกอบเฮไลด์อื่น ๆ จะมีจุดเดือดหลอมเหลวต่ำ กรณีเฮไลด์ของแกลเลียมและอินเดียมก็เช่นกัน คือถ้าเป็นสารประกอบฟลูออไรด์จะมีสมบัติเป็นไอออนิก อะลูมิเนียมไตรคลอไรด์เป็นของแข็งสีขาว ละลายได้ง่ายในสารอินทรีย์ ไอของมันจะอยู่ในสภาพเป็นไดเมอร์ คือ Al_2Cl_3 มีโครงสร้างดังภาพ



รูปที่ 3.8 แสดงโครงสร้างของ Al_2Cl_3

อะลูมิเนียมไตรคลอไรด์และไตรโบรไมด์จะใช้เป็นคะตะลิสส์ในปฏิกิริยา Friedel Craft ดังกลไกต่อไปนี้

$$ROCl + AlCl_3 \rightleftharpoons RCO^+ + AlCl_4^-$$

$$RCO^+ + C_6H_6 \longrightarrow [RCOC_6H_6]^+ \longrightarrow RCOC_6H_5 + H^+$$

สารประกอบเฮไลด์ของธาตุหมู่นี้ ยังสามารถจะเกิดปฏิกิริยากับเฮไลด์ได้มากกว่า 3 ตัว กลายเป็นไอออนเชิงซ้อน เช่น AlF_6^{3-} ฉะนั้น จำนวนเลขโคออร์ดิเนชันของเฮไลด์ที่ทำปฏิกิริยากับโลหะได้แสดงในตารางที่ 3.15

ตารางที่ 3.15 แสดงเลขโคออร์ดิเนชันของเฮไลด์ (CN number)

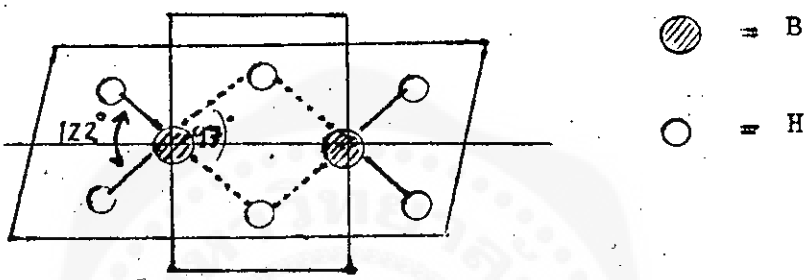
ธาตุ \ เฮไลด์	เลข CN			
	F	Cl	Br	I
Al	6	6	4	4
Ga	6	4	4	4
In	6	6	6	4
Tl	6	6	4	

ทอลเลียมเฮไลด์บางชนิดจะทนต่อความร้อน เช่น TlF_3 จะเสถียรถึงอุณหภูมิ 500° C แต่ $TlCl_3$ จะสูญเสีย Cl ที่อุณหภูมิเพียง 40° C และ $TlBr_3$ ก็จะสลายตัวให้ Br ที่อุณหภูมิต่ำ ๆ เช่นกัน

3. <u>ไฮไดรด์</u> เนื่องจากไฮโดรด์ของโบรอนและอะลูมิเนียม มีความสำคัญมาก จึงจะกล่าวเน้นในที่นี้ โบรอนสามารถจะทำปฏิกิริยาและจับกับไฮโดรเจนกลายเป็นโมเลกุลลาร์ไฮไดรด์ เรียกว่า บอเรน เช่น B_2H_6, B_4H_{10}, B_9H_{15}, $B_{10}H_{14}$ และ $B_{10}H_{16}$ ที่สำคัญที่สุดคือ B_2H_6 เรียกว่า ไดบอเรนเตรียมจากปฏิกิริยา

$$3NaBH_4 + 4BF_3 \xrightarrow{(MeOCH_2CH_2)_2O} 3NaBF_4 + 2B_2H_6$$

โครงสร้างของไดบอเรน ดังรูปที่ 3.9

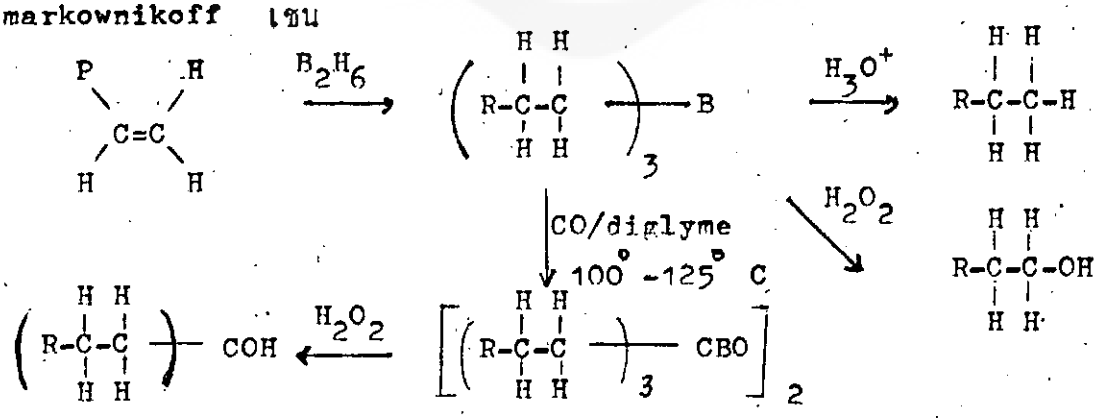


รูปที่ 3.9 แสดงโครงสร้างของไดบอเรน

B_2H_6 สามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสได้

$$B_2H_6 + 6H_2O \longrightarrow 2H_3BO_3 + 6H_2\uparrow$$

B_2H_6 เมื่ออยู่ในอีเทอร์จะเกิดปฏิกิริยากับพวกไฮโดรคาร์บอนที่ไม่อิ่มตัว เรียกว่า เกิดปฏิกิริยาไฮโดรบอเรชัน (hydroboration) จะให้ผลิตภัณฑ์แบบ anti-markownikoff เช่น



ตระกูลของไดบอเรน พวกอนุพันธ์ของมันที่สำคัญ เช่น เตตระไฮโดรโบเรต ไอออน, BH_4^- เป็นตัวรีดิวซ์ที่สำคัญที่สุด คือเป็นแหล่งให้ H^- โบโรไฮโดรด์ของโลหะหลายชนิด ที่เตรียมได้ เช่น

$$4NaH + B(OMe)_3 \xrightarrow{\sim 250^\circ C} NaBH_4 + 3NaOCH_3$$

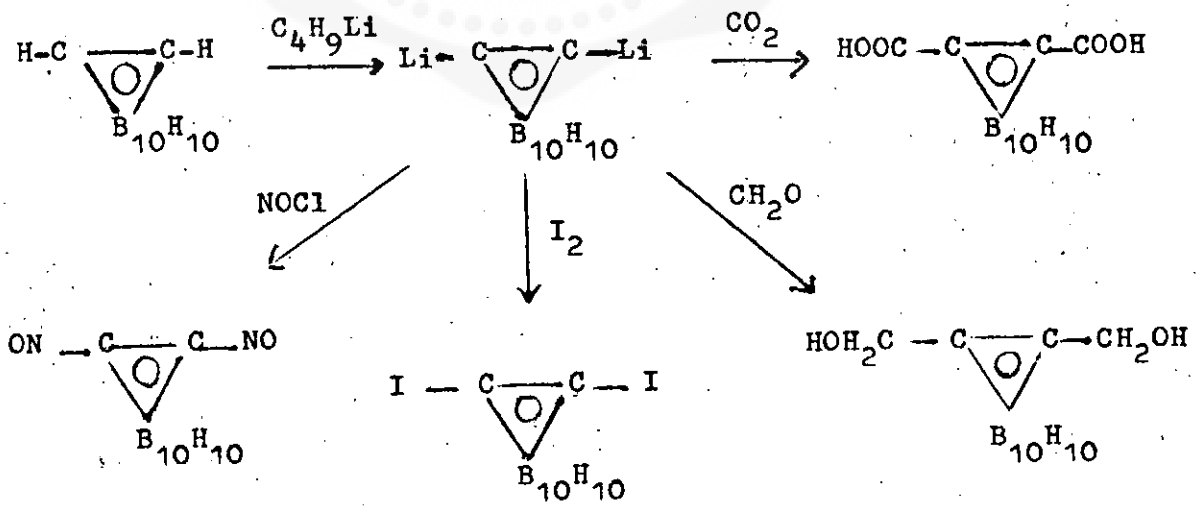
$$NaH + B(OMe)_3 \xrightarrow{THF} NaBH(OMe)_3$$

$$2LiH + B_2H_6 \xrightarrow{\text{อีเทอร์}} 2LiBH_4$$

$$4LiH + BF_3 \longrightarrow LiBH_4 + 3LiF$$

ที่สำคัญที่สุด คือโซเดียมโบโรไฮไดรด์ มีลักษณะเป็นผลึกของแข็งสีขาว เสถียรที่อากาศแห้งและไม่ระเหยพวกโบโรไฮไดรด์จะเป็นสารประกอบไอออนิก โดยที่ BH_4^- จะทำหน้าที่เป็นสิแกนด์

นอกจากนี้ยังมีคาร์บอเรน (carboranes) มีสูตรทั่วไป คือ $B_{n-2}C_2H_n$ n มีค่า 5 - 12 พวกนี้จะมีไอโซเมอร์ 2 หรือมากกว่า ตัวอย่าง คาร์บอเรนที่สำคัญ เช่น 1,2 - และ 1,7 - ไดคาร์บาโดรโซเดคะบอเรน, $B_{10}C_2H_{12}$ ถ้าให้ความร้อนที่ 450° C 1,2 - ไอโซเมอร์จะเปลี่ยนเป็น 1,7 - ไอโซเมอร์ อาจเตรียมอนุพันธ์ของสารนี้ได้จากการแทนที่ไฮโดรเจน ดังแผนภาพที่ 2



แผนภาพที่ 2 แสดงการเตรียมอนุพันธ์ของคาร์โบเรน

ไฮไดรด์ของอะลูมิเนียม อาจเตรียมเป็นอนุพันธ์ เช่น $LiAlH_4$ ซึ่งเป็นสารที่มีประโยชน์มาก ดังสมการ

$$4LiH + AlCl_3 \longrightarrow LiAlH_4 + 3LiCl$$

นอกจากนี้ อะลูมิเนียมและแกลเลียมจะจับกับ H^- เพื่อให้เกิดเป็นเตตระฮีดรอนไฮไดรด์ เช่น BH_4^- ที่กล่าวมาได้ในลักษณะเป็น AlH_4^- และ GaH_4^- ดังปฏิกิริยาทั่วไป

$$MH_3 + H^- \longrightarrow MH_4^-$$

แกลเลียมอาจจับกับ LiH กลายเป็น $LiGaH_4$ ซึ่งสลายตัวได้ที่ 25° C กลายเป็น LiH Ga และ H_2 $LiGaH_4$ เป็นตัวรีดิวซ์ที่มีอำนาจปานกลางอ่อนกว่า $LiAlH_4$ พวกไฮไดรด์ผสมของ $LiAlH_4$, $LiGaH_4$ เมื่อถูกไฮโดรไลซ์จะเกิดระเบิดได้

4. <u>สารประกอบที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบ</u> (aquo ions, oxosalts)

ธาตุในหมู่นี้สามารถจะจับกับโมเลกุลของน้ำเป็นออกตระฮีดรอนเอโควคอมเพล็กซ์ $[M(H_2O)_6]^{3+}$ และสามารถจะเกิดเกลือได้หลายชนิด เช่น ไฮเดรตเฮไลด์, ซัลเฟต ไนเตรต และเปอร์คลอเรต

พิจารณา $[M(H_2O)_6]^{3+}$ จะมีลักษณะเป็นกรด ดังสมการ

$$[M(H_2O)_6]^{3+} \rightleftharpoons [M(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H^+$$

ซึ่งมีค่า K_a ต่าง ๆ กัน ดังนี้

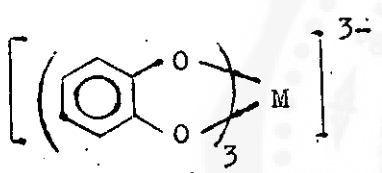
$$K_a\ (Al) = 1.12 \times 10^{-5}$$
$$K_a\ (Ga) = 2.5 \times 10^{-3}$$
$$K_a\ (In) = 2.0 \times 10^{-4}$$
$$K_a\ (Tl) \cong 7 \times 10^{-2}$$

จากขนาด K_a แสดงให้เห็นว่า เกลือ M^{3+} ไฮโดรไลซ์ได้ง่าย แต่เกลือของกรดอ่อน เช่น ซัลไฟด์ คาร์บอเนต ไซยาไนด์ อะซีเตต จะไม่ทำปฏิกิริยากับน้ำ นอกจากนี้ยังเกิดปฏิกิริยาไดเมอร์ไรเซชันได้ เช่น

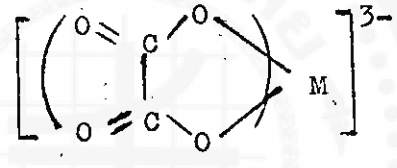
$$2AlOH^{2+}\ (aq) \rightleftharpoons Al_2(OH)_2^{4+}\ (aq)$$

อะลูมิเนียมยังอาจเกิดสารเชิงซ้อนที่ซับซ้อนกว่า เช่น $Al\left[Al_3(OH)_8\right]_m^{m+3}$, $\left[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}\right]^{+1}$

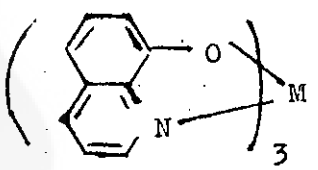
5. <u>สารประกอบเชิงซ้อน</u> พวกที่มีวาเลนซ์อิเลกตรอน 3 สามารถจะเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน 4, 5-, และ 6 -โคออร์ดิเนท อาจมีลักษณะเป็นไอออนบวกเหมือน $\left[Al(H_2O)_6\right]^{3+}$ หรือ $\left[Al(OSMe_2)_6\right]^{3+}$ หรือเป็นกลาง $AlCl_3(NMe_3)_2$ หรือเป็นไอออนลบเหมือน AlF_6^{3-} และ $In(SO_4)_2^-$ ตัวอย่างที่สำคัญ คือการที่ธาตุหมู่นี้สามารถจับกับสารประกอบโครงสร้างใหญ่ เช่น ไพโรเคทีคอล (pyrocatechol) โครงสร้าง ก., ไดคาร์บอกซิลิก โครงสร้าง ข., และ 8 -ควิโนลินอล (8 โครงสร้าง ค.,



โครงสร้าง ก.



โครงสร้าง ข.



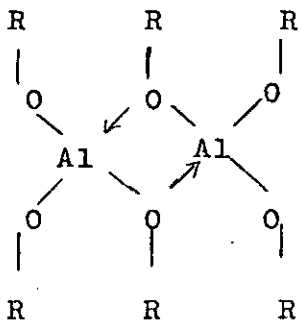
โครงสร้าง ค.

M แทน โลหะในหมู่ III A

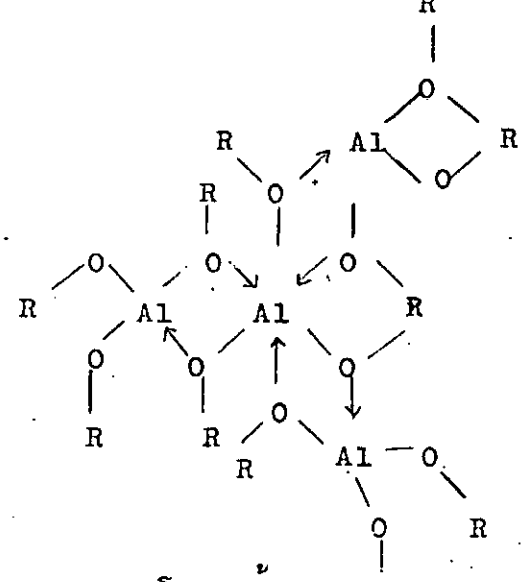
เนื่องจากธาตุในหมู่นี้สามารถเกิดเป็นสารประกอบอัลคอกไซด์ เช่น ไอโซโปรปอกไซด์ใช้มากในการคะตะลิสส์ ปฏิกิริยารีดักชันของอัลดีไฮด์, คีโตน คือปฏิกิริยา Meerwein-Panndorf-Oppenauer-Verley อัลคอกไซด์อาจเตรียมได้จากปฏิกิริยา

$$Al + 3ROH \xrightarrow[\Delta]{1\%\ HgCl_2} (RO)_3Al + \frac{3}{2}H_2$$

พวกอัลคอกไซด์ เมื่อทำปฏิกิริยากับน้ำจะเกิดปฏิกิริยารุนแรง และกลายเป็นสารประกอบไซคลิกไดเมอร์ หรือ เตตระเมริก ดังโครงสร้าง ก. และ ข.

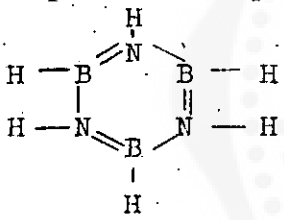


โครงสร้าง ก.



โครงสร้าง ข. R

6. <u>สารประกอบโบรอน-ไนโตรเจน</u> ถ้าเรานำไดบอเรนมาทำปฏิกิริยากับแอมโมเนีย โดยให้ความร้อน 120° C จะได้ผลึกมีสูตรว่า $[H_2B(NH_3)_2]^+ (BH_4)^-$ ถ้านำสารนี้มาให้ความร้อนถึง 200° C จะได้สารประกอบบอราซีน หรือบอราโซล (boraqine or boraqote), $B_3N_3H_6$ มีสูตรโครงสร้างดังรูปที่ 3.9



บอราซีน มีลักษณะคล้ายเบนซีน สมบัติทางกายภาพคล้ายกัน แต่บอราซีนมีความว่องไว (more reactive) กว่าเบนซีน และเกิดปฏิกิริยา เช่น

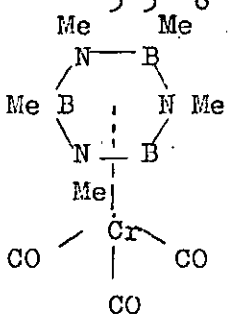
รูปที่ 3.9 แสดงโครงสร้างบอราซีน

$$B_3N_3H_6 + 3HX \longrightarrow (\text{-}H_2N\text{-}BHX\text{-})_3$$

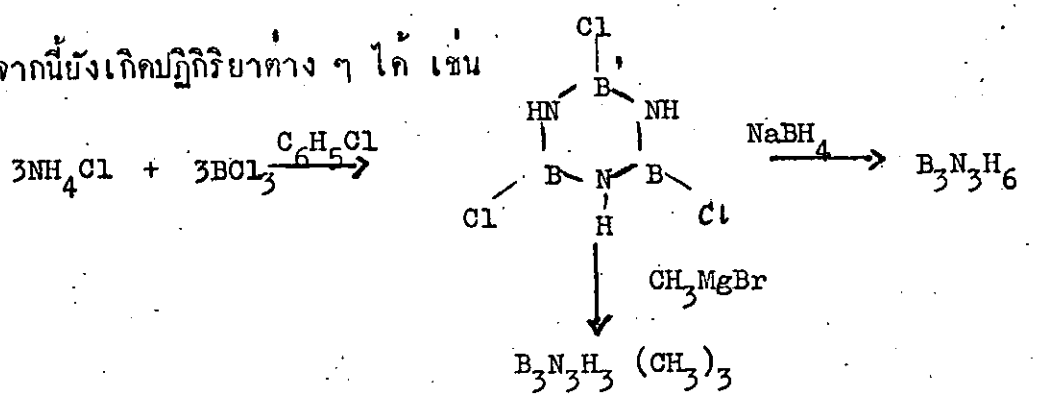
$$X = CL, OH, OR$$

ปฏิกิริยาข้างต้นนี้จะไม่เกิดกับเบนซีน นอกจากนี้บอราซีนยังสามารถจะสลายตัวได้อย่างช้า ๆ และอาจจะเกิดไฮโดรลิซิสเป็น NH_3 และ $B(OH)_3$ ได้ที่อุณหภูมิสูง ๆ

บอราซีน ยังสามารถทำปฏิกิริยากับโลหะทรานสิชันได้ เช่น เฮกซะเมทิลบอราซีน จะให้สารประกอบเชิงซ้อน $(B_3N_3Me_6)\ Cr(CO)_3$ ดังรูปที่ 3.10



นอกจากนี้ยังเกิดปฏิกิริยาต่าง ๆ ได้ เช่น



7. <u>อลัม</u> อลัมคือเกลือของอะลูมิเนียม เกลือนี้จะจับกับธาตุอื่น ๆ มีสูตรทั่วไป คือ $M\,Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ M จะเป็นธาตุที่มีสภาวะออกซิเดชัน + 1 ยกเว้น Li^{+1} เพราะขนาดเล็กเกินไป

<u>ประโยชน์</u>

โบรอนมีประโยชน์มาก เช่น ใช้ในอุตสาหกรรมแก้ว, เซรามิกส์ โดยนำโบรอนที่อยู่ในรูปบอแรกซ์ไปเผากับเกลือของโลหะโดยเลือกโลหะที่เหมาะสมจะทำให้ได้เซรามิกส์สีต่าง ๆ กัน สารประกอบโบรอนไฮไดรด์ใช้เป็นเชื้อเพลิงในการให้พลังงานในอวกาศ เพราะให้ความร้อนในการสันดาปสูงกว่าไฮโดรเจนเหลว นอกจากนี้สารประกอบอื่น ๆ ของโบรอนยังใช้ผลิตดีเทอร์เจน, กาว, สี, เหล็ก และผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ

อะลูมิเนียมเป็นโลหะที่มีความเบาและเหนียวแข็งแรง ใช้ผลิตรถยนต์ สีพ่นรถยนต์ นอกจากนี้ โลหะผสมของอะลูมิเนียมกับ Fe_2O_3 เรียกว่าเทอร์ไมท์ ใช้ในการหุ้มพวกวัตถุระเบิด

แกลเลียมและอินเดียมใช้เป็นสารกึ่งตัวนำ ทอลเลียมที่นิยมใช้ในรูปของทอลเลียมซัลเฟต Tl_2SO_4 ใช้ผสมในยาฆ่าแมลง

3.1.4 <u>ธาตุหมู่ IV A</u>

ธาตุหมู่นี้ประกอบด้วย คาร์บอน ซิลิกอน เจอร์มาเนียม ดีบุก และตะกั่ว คาร์บอนเป็นธาตุที่สำคัญมากในหมู่นี้ มีหลายอัลโลทรอป เช่น แกรไฟต์ เพชร ซิลิกอนเป็นธาตุที่แยกได้ในปี 1823 เจอร์มาเนียม พบในปี 1885 โดย Clemens Winkler ดีบุกและตะกั่วเป็นธาตุที่รู้จักกันมานาน

การเกิดในธรรมชาติ

คาร์บอนพบในธรรมชาติในสภาพเป็นธาตุอิสระและเป็นสารประกอบ แกรไฟต์พบมากในประเทศทางซีลอนมาดากาสการ์ นิวซีแลนด์และอเมริกา เพชรจะพบเป็นที่เฉพาะแห่ง ถ่านหินก็เป็นแหล่งคาร์บอนที่สำคัญมากที่สุดแหล่งหนึ่ง เพราะคาร์บอนจะพบในถ่านหินประมาณ 90% สำหรับแอนทราไซต์ ถ้าเป็นบิทูมินัสจะมีคาร์บอนประมาณ 65% และพีท 30% ปิโตรเลียมก็เป็นแหล่งคาร์บอนที่อยู่ในสภาพสารประกอบไฮโดรคาร์บอน เป็นสารอินทรีย์ ในก๊าซธรรมชาติจะเป็นแหล่งใหญ่ของมีเทน ซึ่งเป็นแหล่งคาร์บอนที่สำคัญเช่นกัน

ซิลิกอน เป็นธาตุที่พบในโลกมากเป็นอันดับ 2 ส่วนใหญ่พบในรูปของสารประกอบ เช่น ซิลิกอนออกไซด์ (SiO_2) ควอทซ์ เฟลสปาร์ ออร์โทรเลส $K(AlSi_3O_8)$ และ เอนอร์ไทท์ $Ca(Al_2Si_2O_8)$

เจอร์มาเนียม เป็นธาตุที่หายากธาตุหนึ่ง พบในแร่สังกะสีในปริมาณที่น้อยมาก นอกจากนี้แร่ที่มีเจอร์มาเนียม เช่น เจอร์มาไนท์ ประเทศอัฟริกาใต้เป็นประเทศเดียวที่มีขบวนการแยกเจอร์มาเนียมออกมา

ดีบุก พบมากในแร่หินสโตนหรือแคสซิเทอร์ไลท์ พบมากในโบลิเวีย มาลายา อินโดนีเซีย

ตะกั่ว ส่วนมากจะพบในแร่กาลีนา (PbS) ซึ่งพบมากในไอดาโฮ มิสซูรี ยูดาร์โคโรลาโด

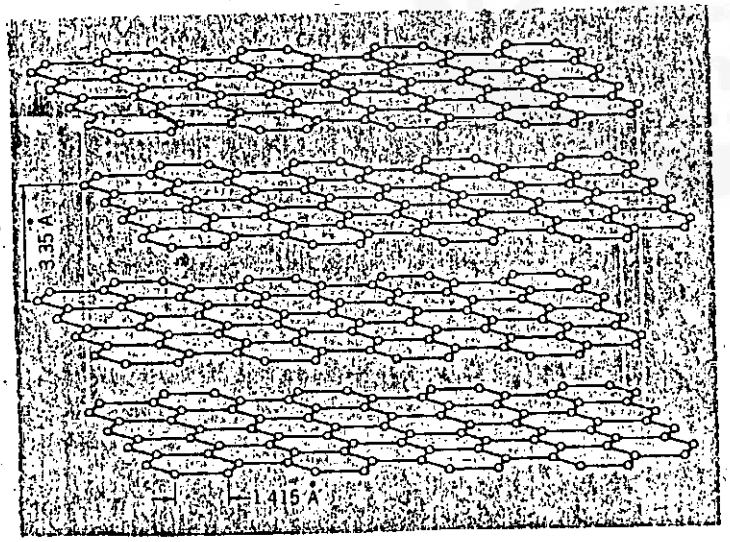
สมบัติทางกายภาพ

สมบัติบางประการของธาตุหมู่ IVA ได้แสดงในตารางที่ 3.16 จะเห็นว่าค่าพลังงานไอออนไนเซชันอันดับแรกของ Ge, Sn และ Pb มีค่าใกล้เคียงกัน ทั้งนี้เนื่องมาจากผลของการกำลังประจุของ d และ f ออร์บิตอล

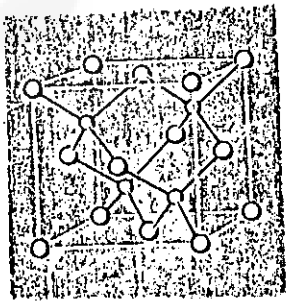
ตารางที่ 3.16 แสดงสมบัติทางกายภาพของธาตุหมู่ IV A

ธาตุ	ความหนาแน่น	โครงสร้างอะตอม	พลังงานไอออนไนเซชันอันดับแรก	อิเลกโตรเนกาติวิตี	รัศมีอะตอม (Å)
คาร์บอน	2.25	$(He)2s^2 2p^2$	260	2.5	0.77
ซิลิกอน	2.4	$(Ne)3s^2 3p^2$	188	1.8	1.18
เจอร์มาเนียม	5.35	$(Ar)3d^{10} 4s^2 4p^2$	187	1.8	1.22
ดีบุก	7.28	$(Kr)4d^{10} 5s^2 5p^2$	169	1.8	1.41
ตะกั่ว	11.34	$(Xe)4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$	171	1.8	1.74

สมบัติทางกายภาพของแกรไฟต์และเพชรจะแตกต่างกัน เนื่องจากต่างกันที่โครงสร้าง คือเพชรจะมีโครงสร้างเป็นเตตระฮีดรอนค่อนข้างจะแข็งกว่า แต่นำความร้อนและไฟฟ้าไม่ดี ซึ่งตรงข้ามกับแกรไฟต์ที่นำไฟฟ้าและความร้อนได้ดี แต่ไม่แข็ง โครงสร้างที่แสดงในภาพที่ 3.11



แกรไฟต์



เพชร

รูปที่ 3.11 แสดงโครงสร้างแกรไฟต์และเพชร

แกรไฟต์สามารถจะทำให้เปลี่ยนเป็นเพชรได้ โดยใช้ความดันและอุณหภูมิเหมาะสม การที่แกรไฟต์ไม่แข็งกว่าเพชร ก็เนื่องมาจากโครงสร้างแตกต่างกัน

ซิลิกอน เจอร์มาเนียม และดีบุก ก็มีอันยูปด้วยยกเว้นตะกั่วไม่มี ในที่นี้เราจะกล่าวถึงดีบุกที่อุณหภูมิห้อง ดีบุกจะเป็นเงาวาว สีขาว แต่อ่อนนุ่มและสีมัว ๆ ถ้าเก็บที่อุณหภูมิต่ำกว่า 13.2 $^{\circ}$C เป็นเวลานานสีจะค่อย ๆ เปลี่ยนจากขาวเป็นเทา อัตราการเปลี่ยนจากขาวเป็นเทาจะเกิดขึ้นอย่างช้า ๆ แต่จะมีการเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็วถ้าลดอุณหภูมิถึง -50°C

ตะกั่วเป็นโลหะสีออกเทาเป็นมันวาวถ้าตัดใหม่ ๆ แต่จะเริ่มหมองลงเมื่อสัมผัสกับอากาศเป็นเวลานาน เนื่องจากกลายเป็นออกไซด์ ตะกั่วเป็นโลหะที่อ่อนที่สุดแต่เป็นของแข็งที่อุณหภูมิห้อง

<u>การเตรียม</u>

คาร์บอนที่ผลิตออกมามักจะอยู่ในรูปของถ่านโค๊ก ถ่าน ผงคาร์บอน โค๊กได้จากการทำปฏิกิริยาให้ความร้อนของถ่านหิน โดยไม่ให้ถูกอากาศ ผลิตภัณฑ์ที่ระเหยได้ เช่น แอมโมเนีย มีเทน เบนซิน และฟีนอล จะถูกแยกออกมา ปริมาณคาร์บอนในโค๊กจะแปรผันได้ แต่ที่มีมากสูงสุดถึง 90% โค๊กนี้ใช้มากในอุตสาหกรรมผลิตโลหะ

ถ่านได้จากสลายตัวด้วยความร้อนของไม้หรือกระดูก ในที่ไม่มีอากาศ ส่วนผงถ่านได้จากการออกซิไดส์กาซธรรมชาติ หรือสารอินทรีย์อื่น ๆ โดยมีอากาศเป็นตัวออกซิไดส์ และปล่อยให้เย็นตัวลงโดยการใช้น้ำช่วย คาร์บอนในรูปนี้จะใช้ในการผลิตหมึกพิมพ์ ยางลบ หรืออุตสาหกรรมอื่น ๆ

ซิลิกอน ผลิตโดยการรีดักชัน SiO_2 ด้วย C ในเตาไฟฟ้า ดังสมการ

$$SiO_2 + 2C \xrightarrow{\Delta} Si^{\circ} + 2CO\uparrow$$

ถ้ามี Si และ C มากเกินพอจะรวมกันเป็น SiC ดังสมการ

$$Si + C \xrightarrow{\Delta} SiC$$

ปฏิกิริยาเช่นนี้อาจเกิดได้กับ Mg หรือ Al โดยเฉพาะถ้ามี Mg ในปฏิกิริยาจะเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงได้เช่น

$$SiO_2 + 2Mg^{\circ} \xrightarrow[\Delta]{} Si^{\circ} + 2MgO$$

$$Si + 2Mg^{\circ} \xrightarrow[\Delta]{} Mg_2Si$$

การทำให้ซิลิกอนบริสุทธิ์ ทำได้โดยปฏิกิริยารีดักชัน $SiCl_4$ ด้วยไฮโดรเจน หรือโลหะสังกะสี ถ้าจะนำซิลิกอนไปใช้เป็นสารกึ่งตัวนำจะต้องทำให้บริสุทธิ์ โดยวิธี zone refining

เจอร์มาเนียม เตรียมโดยการรีดักชัน GeO_2 ด้วยไฮโดรเจน ดังสมการ

$$GeO_2 + 2H_2 \xrightarrow[\Delta]{} Ge^{\circ} + 2H_2O$$

และในทำนองเดียวกัน การนำเจอร์มาเนียมไปใช้เป็นสารกึ่งตัวนำ ต้องทำให้บริสุทธิ์ โดยวิธี zone refining

ดีบุก เตรียมการรีดักชัน SnO_2 ด้วยคาร์บอนในเตาไฟฟ้า ดังสมการ

$$SnO_2 + 2C \xrightarrow[\Delta]{} Sn^{\circ} + 2CO\uparrow$$

ตะกั่ว ได้มาจากการเปลี่ยนแร่กาลีนา (PbS) เป็นออกไซด์ก่อน ดังสมการ

$$2PbS + 3O_2 \xrightarrow[\Delta]{} 2PbO + 2SO_2\uparrow$$

ในขบวนการข้างต้นอาจซัลไฟด์บางส่วนอาจเปลี่ยนเป็นซัลเฟต ดังสมการ

$$PbS + 2O_2 \xrightarrow[\Delta]{} PbSO_4$$

เมื่อได้ออกไซด์แล้วจึงนำมาเข้าปฏิกิริยารีดักชัน ดังสมการ

$$PbO + C \xrightarrow[\Delta]{} Pb^{\circ} + CO_2\uparrow$$

$$PbO + CO \xrightarrow[\Delta]{} Pb^{\circ} + CO_2\uparrow$$

$$PbS + 2PbO \xrightarrow[\Delta]{} 3Pb^{\circ} + SO_2\uparrow$$

$$PbSO_4 + 2C \xrightarrow[\Delta]{} Pb^{\circ} + SO_2\uparrow + 2CO\uparrow$$

ในปฏิกิริยาที่ 1 และ 3 เป็นปฏิกิริยาที่เด่นที่สุด

สมบัติทางเคมี

เนื่องจากธาตุในหมู่ IV A มีโครงสร้างของวาเลนซ์อิเลกตรอนเป็น ns^2np^2 สำหรับคาร์บอนจะมีเลขออกซิเดชัน 4 + และ 4 - และอยู่ในรูปของคาร์โบเนียมไอออน C^+, คาร์แบนไอออน C^- และยังอยู่ในรูปไดวาเลนท์ เช่น คาร์บีน : CR,R_2 ซึ่งพบในปฏิกิริยาเคมีหลายชนิด การจะจับคาร์บีนทำได้โดยให้ทำปฏิกิริยากับโลหะทรานสิชัน ลักษณะของพวกไดวาเลนท์ยังพบในซิลิกอนและดีบุก ในรูปของ : SiF_2, : $SnCl_2$ มีลักษณะคล้ายคาร์บีน

คาร์บอนสามารถจะจับตัวระหว่างตัวมันเอง เรียกว่า self-binding มีชื่อเฉพาะว่า คาร์ทีเนชัน (catenation)

ปฏิกิริยาทางเคมี

1. ปฏิกิริยากับออกซิเจน ธาตุทั้ง 4 ตัว จะรวมกับออกซิเจนให้ออกไซด์ มีสูตรทั่วไปว่า XO_2 เมื่อ X = C, Si, Ge และ Sn ส่วนตะกั่วจะให้ออกไซด์ ดังสมการ

$$X + O_2 \xrightarrow{\Delta} XO_2$$

$$2Pb + O_2 \xrightarrow{\Delta} 2PbO$$

2. ปฏิกิริยากับฮาโลเจน ฟลูออรีน คลอรีนที่ทำปฏิกิริยาโดยตรงกับคาร์บอนได้ CF_4, CCl_4 แต่ฮาโลเจนตัวอื่นที่เหลือไม่ทำปฏิกิริยากับคาร์บอน สำหรับ Si, Ge, และ Sn จะทำปฏิกิริยากับฮาโลเจนทุกตัวให้เตตระเฮไลด์ ส่วนตะกั่วจะทำปฏิกิริยากับฟลูออรีนเกิดเป็น PbF_4 แต่ฮาโลเจนอื่น ๆ จะเกิดเป็น $PbCl_2$, $PbBr_2$ และ PbI_2

3. ปฏิกิริยากับโลหะต่าง ๆ โลหะบางชนิดสามารถรวมกับธาตุในหมู่นี้ได้โดยการรวมโดยตรงเกิดเป็นสารประกอบ เช่น Mg_2Si

4. ปฏิกิริยากับกรด คาร์บอน ซิลิกอน และเจอร์มาเนียม จะไม่ทำปฏิกิริยากับกรดไฮโดรคลอริกและกรดซัลฟูริกเจือจาง แต่ดีบุกและตะกั่วจะทำปฏิกิริยาให้ไฮโดรเจนและ Sn^{2+}, Pb^{2+} ตามลำดับ ดังสมการ

$$Sn + 2H^+ \longrightarrow Sn^{2+} + H_2\uparrow$$

$$Pb + 2H^+ \longrightarrow Pb^{2+} + H_2\uparrow$$

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นกับตะกั่วจะหยุดลงในไม่ช้า เมื่อเกิดสารประกอบ $PbCl_2$ หรือ $PbSO_4$ เคลือบบนผิวหน้าตะกั่ว แต่ $PbCl_2$ จะละลายได้ถ้าให้ความร้อนสูงถึง 100° C

ถ้าเป็นกรดซัลฟูริกเข้มข้น คาร์บอน เจอร์มาเนียม ดีบุก จะเกิดปฏิกิริยาได้ แต่ซิลิกอนไม่เกิดปฏิกิริยา ดังสมการ

$$C + 2H_2SO_4 \xrightarrow{\Delta} CO_2\uparrow + 2SO_2\uparrow + 2H_2O$$

$$Ge + 2H_2SO_4 \xrightarrow{\Delta} GeO_2 + 2SO_2\uparrow + 2H_2O$$

$$Sn + 4H_2SO_4 \xrightarrow{\Delta} Sn(SO_4)_2 + 2SO_2\uparrow + 4H_2O$$

สำหรับคาร์บอน และธาตุอื่น ๆ ในหมู่นี้ ยกเว้น ซิลิกอน สามารถเกิดปฏิกิริยากับกรดไนตริกเจือจาง ดังสมการ ตัวอย่าง

$$C + 4HNO_3 \xrightarrow{\Delta} CO_2\uparrow + 4NO_2\uparrow + 2H_2O$$

$$Ge + 4HNO_3 \xrightarrow{\Delta} GeO_2 + 4NO_2\uparrow + 2H_2O$$

แต่ดีบุกจะทำปฏิกิริยากับกรดไนตริกได้ผลิตภัณฑ์แตกต่างกัน ขึ้นกับความเข้มข้นของกรด เช่น ถ้าเป็นกรดไนตริกเจือจางเย็น จะเกิดปฏิกิริยา

$$4Sn + 10HNO_3 \xrightarrow{\text{เย็น}} 4Sn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$

ถ้าเป็นกรดไนตริกเข้มข้น ร้อน จะได้ออกไซด์ ดังสมการ

$$Sn + 4HNO_3 \longrightarrow H_2SnO_3\downarrow + 4NO_2\uparrow + 2H_2O$$

กรณีตะกั่วจะทำปฏิกิริยากับกรดไนตริกเจือจางหรือเข้มข้นได้ ดังสมการ

$$Pb + 4HNO_3 \longrightarrow Pb(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$$

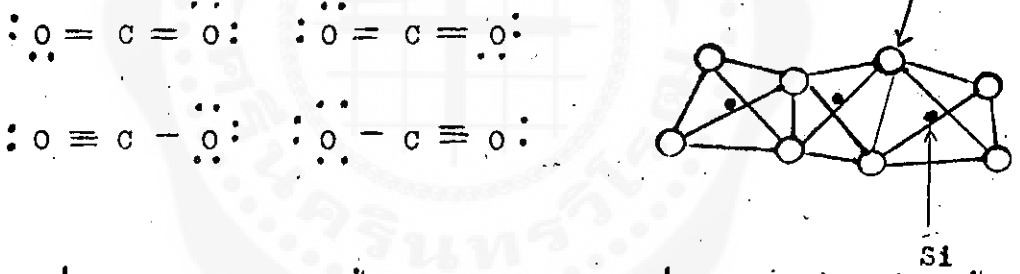
จากปฏิกิริยาของธาตุหมู่นี้กับกรดจะแสดงให้เห็นชัดของความเป็นโลหะและอโลหะของธาตุ สำหรับคาร์บอนจะเกิดปฏิกิริยาและให้ผลิตภัณฑ์เป็นโมเลกุลาออกไซด์ แต่ตะกั่วจะให้เป็นสารประกอบไอออนิก

5. <u>ปฏิกิริยากับไฮดรอกไซด์ของโลหะอัลคาไล</u> ธาตุในหมู่ IV A ทุกตัวทำปฏิกิริยากับไฮดรอกไซด์ของโลหะอัลคาไล หรือโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่หลอมเหลว ยกเว้นคาร์บอน ตัวอย่างสมการ

$$Ge + 2NaOH + H_2O \longrightarrow 2H_2\uparrow + 2Na_2GeO_3$$

<u>สารประกอบของธาตุหมู่ IV A</u>

1. <u>ไดออกไซด์</u> สารประกอบไดออกไซด์ของธาตุหมู่นี้มีลักษณะต่าง ๆ ดังแสดงในตารางที่ 3.17 จะเห็นว่า จุดหลอมเหลวของ CO_2 และ SiO_2 แตกต่างกันมาก เนื่องมาจากโครงสร้างของ CO_2 เป็นโมโนเมอริก มีลักษณะเรโซแนนซ์ แรงระหว่างโมเลกุลเป็นแรงวันเดอวาลล์ ดูรูปที่ 3.12 แต่โครงสร้างของ SiO_2 ประกอบด้วยเตตระฮีดราและเป็นโพลีเมอร์ พันธะ Si-O แข็งแรงมาก จึงเป็นเหตุให้จุดหลอมเหลวของ SiO_2 สูงมาก พิจารณารูปที่ 3.13



รูปที่ 3.12 แสดงโครงสร้างของ CO_2 รูปที่ 3.13 แสดงโครงสร้างของ SiO_2

ตารางที่ 3.17 แสดงสมบัติบางประการของสารประกอบไดออกไซด์

สารประกอบ	สี	จุดหลอมเหลว (°C)	สมบัติกรดเบส
CO_2	ไม่มีสี	-52.2	กรด
SiO_2	ไม่มีสี	1710	กรด
GeO_2	ขาว	1100	แอมโฟเทอริก
SnO_2	ขาว	112.7	แอมโฟเทอริก
PbO_2	น้ำตาลดำ	สลายตัวที่ 290	แอมโฟเทอริก

สำหรับ PbO_2 ซึ่งสลายตัวที่ 290 °C จึงสามารถนำไปใช้เป็นตัวออกซิไดส์เอเจนต์ที่ดี

CO_2 เป็นก๊าซไม่มีสี ไม่มีกลิ่น ที่อุณหภูมิปกติจะไม่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา แต่ถ้าอุณหภูมิสูงขึ้น CO_2 จะกลายเป็นตัวออกซิแคนท์ CO_2 เมื่อทำปฏิกิริยากับน้ำจะได้กรดคาร์บอนิก H_2CO_3 ดังสมการ

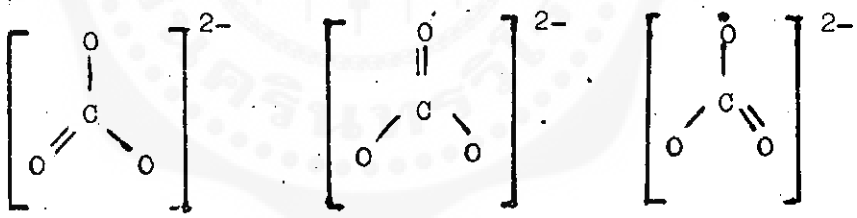
$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$$

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^- \; ; \; K_1 = 3.5 \times 10^{-7}$$

$$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{=} \; ; \; K_2 = 4.4 \times 10^{-11}$$

H_2CO_3 สามารถจะทำปฏิกิริยาให้เป็นเกลือได้ 2 ประเภท เช่น Na_2CO_3 และ $NaHCO_3$

ก๊าซ CO_2 ยังสามารถทำปฏิกิริยากับสารอื่น ๆ เช่น $Ca(OH)_2$ ได้เป็น $CaCO_3$ นั่นคือ เกิดเป็นสารประกอบคาร์บอเนต ซึ่งสารประกอบคาร์บอเนตเหล่านั้นเมื่อได้รับความร้อนจะกลายเป็นโลหะออกไซด์และก๊าซ CO_2 บางกรณีจะสลายตัวให้ CO_3^{2-} คาร์บอเนตไอออนมีโครงสร้างเป็นระนาบ มีลักษณะเป็นเรโซแนนซ์ ดังภาพที่ 3.14



รูปที่ 3.14 แสดงโครงสร้างของ CO_3^{2-}

SiO_3 ตรงข้ามกับ CO_2 คือไม่ว่องไวในการทำปฏิกิริยาและไม่ละลายน้ำ แต่ถ้าเปลี่ยน SiO_2 ให้เป็นสารประกอบซิลิเกตของโลหะอัลคาไลก็จะสามารถละลายน้ำได้ ซึ่งอาจทำได้โดยหลอม SiO_2 กับไฮดรอกไซด์ของอัลคาไลหรือคาร์บอเนตของโลหะอัลคาไล

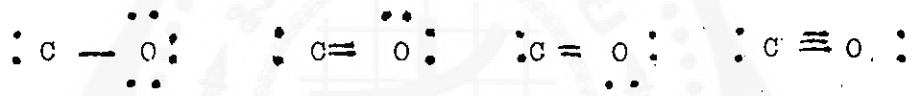
$$Na_2CO_3 + SiO_2 \xrightarrow{\Delta} Na_2SiO_3 + CO_2\uparrow$$

สารละลายของพวกซิลิเกตไอออนมีสภาวะด่าง ถ้านำไปปรับสภาพเป็นกรดจะเกิดตะกอนเป็นวุ้นสีขาวของกรดซิลิซิก (H_2SiO_3) ถ้าให้ความร้อนแก่กรดนี้ น้ำจะระเหยออกไป ถ้าควบคุมสภาพการให้ความร้อนให้ดีจะเกิดเป็นสารประกอบใสคล้ายแก้ว เรียกว่า ซิลิกาเจล (silica gel) ซึ่งนิยมใช้เป็นสารที่ดูดน้ำได้ใส่ในเดซิเคเตอร์

GeO_2 สมบัติต่าง ๆ คล้าย SiO_2 แต่ GeO_2 แสดงสมบัติเป็นแอมโฟเทอริก ส่วน SnO_2 ก็เช่นกัน สามารถทำปฏิกิริยากับกรดและเบสได้ และได้ผลิตภัณฑ์หลายแบบ แล้วแต่การควบคุมสภาวะ

2. <u>โมโนออกไซด์</u> โมโนออกไซด์ ที่สำคัญได้แก่ โมโนออกไซด์ของคาร์บอน ดีบุก และตะกั่ว

คาร์บอนมอนอกไซด์ เป็นก๊าซที่ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น และเป็นก๊าซพิษ มีผลต่อระบบเลือด โครงสร้างของ CO มีได้หลายรูปแบบ ดังรูปที่ 3.15



รูปที่ 3.15 แสดงโครงสร้างของ CO

CO นี้เป็นตัวริดิวซ์ที่ดี ถ้าเผาไหม้ในอากาศจะกลายเป็น CO_2 CO นี้สามารถทำปฏิกิริยาออกไซด์ของโลหะบางชนิดได้ เช่น CuO และ CO ยังสามารถเกิดปฏิกิริยาโดยตรงกับคลอรีนได้ฟอสจีน $COCl_2$ ที่สำคัญอีกประการ คือ CO สามารถทำปฏิกิริยากับโลหะทรานสิชันได้ ดังสมการ

$$Ni + 4CO \xrightarrow{50^\circ C} Ni(CO)_4$$

SnO เป็นแอมโฟเทอริกออกไซด์ สามารถทำปฏิกิริยากับกรดได้ Sn^{2+} และทำปฏิกิริยากับไอดรอกไซด์ของโลหะอัลคาไลได้ $Sn(OH)_4^{2-}$ เป็นสารที่เป็นรีดิวซิงก์เอเจนต์ที่ดี เช่น ปฏิกิริยากับ $Bi(OH)_3$

$$2Bi(OH)_3 + 3Sn(OH)_4^{2-} \longrightarrow 2Bi^{\circ}\downarrow + 3Sn(OH)_6^{2-}$$

ตะกั่วออกไซด์ เป็นของแข็งสีเหลือง มีสมบัติแอมโฟเทอริก ถ้านำ PbO มาให้ความร้อนสูงถึง 470° C เป็นเวลาหลายชั่วโมงจะได้ออกไซด์ Pb_3O_4 และถ้า

ให้ความร้อนแก่ Pb_3O_4 ที่อุณหภูมิสูงขึ้นก็จะสลายตัวให้ PbO และ O_2

3. <u>เฮไลด์</u> สารประกอบของเฮไลด์ที่สำคัญ คือ คาร์บอนเตตระคลอไรด์ โดยปกติคลอรีนไม่อาจเกิดปฏิกิริยาโดยตรงกับคาร์บอนแต่สามารถเตรียมจากปฏิกิริยาของคลอรีนกับคาร์บอนไดซัลไฟด์ CS_2

$$CS_2 + Cl_2 \longrightarrow CCl_4 + S_2Cl_2$$

เตตระคลอไรด์ของ C, Si และ Ge เป็นของเหลวไม่มีสี แต่ $PbCl_4$ มีสีเหลือง โดยปกติแล้ว CCl_4 จะเป็นสารที่ไม่ว่องไวในการทำปฏิกิริยาและไม่เกิดปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสเหมือนเฮไลด์ของธาตุอื่น ๆ ทั้งนี้เพราะคาร์บอนไม่มี d- ออร์บิตอลที่จะใช้ในการสร้างพันธะ ตัวอย่างเช่น $SiCl_4$ เกิดปฏิกิริยากับน้ำ

$$SiCl_4 + 4H_2O \longrightarrow H_4SiO_4 + 4HCl$$

เฮไลด์ของบางธาตุอาจจะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสได้สารประกอบออกโซ-คลอไรด์ เช่น Sn(OH)Cl

4. <u>ไฮไดรด์</u> ไฮไดรด์ของธาตุในหมู่นี้ที่สำคัญ ได้แก่ CH_4, SiH_4, GeH_4, SnH_4 และ PbH_4 ซึ่งไฮไดรด์ของธาตุบางชนิดอาจอยู่ในสภาพเป็นไดเมอร์ เช่น ไดไซเลน (Si_2H_6) ไดเจอร์เมน (Ge_2H_6) ความเสถียรของสารประกอบเหล่านี้จะค่อย ๆ ลดลงตามลำดับจากมีเท่น จนถึง PbH_4 จะเห็นจากอุณหภูมิของการสลายตัวในตารางที่ 3.18

ตารางที่ 3.18 แสดงอุณหภูมิของการสลายตัวของสารประกอบไฮไดรด์

สารประกอบ	อุณหภูมิ (°C)
CH_4	820
SiH_4	450
GeH_4	270
SnH_4	150
PbH_4	0

5. <u>สารประกอบเชิงซ้อน</u> ซิลิกอน สามารถทำปฏิกิริยากับเฮไลด์บางชนิด และเมื่อเกิดปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส จะเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนประเภทไอออนลบ เช่น

$$2SiF_4 + 2H_2O \rightleftharpoons SiO_2 + SiF_6^{2-} + 2H^+ + HF$$

ไอออนเชิงซ้อนที่ค้นพบ เช่น SiF_6^- ซึ่งสามารถแยกออกมาได้ เช่น

$$SiO_2 + HF + R_4N^+Cl^- \xrightarrow{MeOH} [R_3N][SiF_5]$$

นอกจากนี้ Ge, Sn ก็สามารถเกิดสารเชิงซ้อน GeF_6^{2-} และ SnF_6^{2-} ได้ ยังสามารถทำปฏิกิริยากับลิแกนด์บางชนิด ได้สารเชิงซ้อนประเภทไอออนบวก เช่น $[Geacac_3]^+$

6. <u>สารประกอบอื่น</u> ๆ ที่สำคัญได้แก่ ไซยาโนเจน ไฮโดรเจนไซยาไนด์ ไซยาไนด์ คาร์บอนไดซัลไฟด์

ไซยาโนเจน $(CN)_2$ เป็นก๊าซที่ติดไฟได้มีจุดเดือดต่ำ ($-21^\circ C$) เตรียมได้จากปฏิกิริยาต่าง ๆ เช่น

$$2HCN + NO_2 \longrightarrow (CN)_2 + NO + H_2O$$

$$Ca^{2+} + 2CN^- \longrightarrow CaCN + \tfrac{1}{2}(CN)_2$$

ก๊าซไซยาโนเจนที่บริสุทธิ์เท่านั้นจึงจะเสถียรแต่ถ้าไม่บริสุทธิ์จะเกิดโพลีเมอร์ไรด์ได้ นอกจากนี้ $(CN)_2$ ยังสามารถแตกตัวให้ CN แรดิคัล และให้สารประกอบไดไซยาโนได้ ดังสมการ

$$(Ph_3P)_4Pd + (CN)_2 \longrightarrow (Ph_3P)_2Pd(CN)_2 + 2Ph_3P$$

และเมื่อทำปฏิกิริยากับเบสจะเกิดปฏิกิริยาได้ ดังสมการ

$$(CN)_2 + 2OH^- \longrightarrow CN^- + OCN^- + H_2O$$

ไฮโดรเจนไซยาไนด์ เป็นสารมีพิษ แต่น้อยกว่าไฮโดรเจนซัลไฟด์ ถ้าไฮโดรเจนไซยาไนด์ เป็นของเหลวจะไม่เสถียรและเกิดปฏิกิริยาโพลีเมอร์ไรซ์อย่างรุนแรงได้ถ้าไม่มีสารช่วยทำให้เสถียร ในภาพที่เป็นของเหลวบริสุทธิ์จะเป็นกรดแก่ แต่ถ้าอยู่ในสารละลายจะเป็นกรดอ่อน $pK_{25} = 9.21$ แม้ว่าไฮโดรเจนไซยาไนด์จะมีพิษแต่ก็มีประโยชน์ทาง

ชีววิทยา คือเป็นตัวสารตั้งต้นตัวหนึ่งในการสร้างอะดีนีน (Adenine) และใช้มากในทางอุตสาหกรรม

สำหรับสารประกอบไซยาไนด์ที่สำคัญ คือ โซเดียมไซยาไนด์ ถ้าเป็นไซยาไนด์ของโลหะที่มีความเป็นอิเลกโตรโพสิทีฟสูงจะเป็นพวกที่ละลายได้ดี แต่ถ้าเป็นไซยาไนด์ของ Ag(I), Hg(I) และ Pb (II) จะไม่ละลาย นอกจากนี้ตัวไซยาไนด์ไอออนยังเป็นลิแกนด์ที่มีความสำคัญในการเกิดสารเชิงซ้อน เช่น $Ag(CN)_2^-$, $Au(CN)_2^-$

คาร์บอนไดซัลไฟด์ เป็นของเหลวที่มีพิษมากตัวหนึ่ง มีประโยชน์ในการเตรียม CCl_4 เนื่องจากคาร์บอนไดซัลไฟด์ เป็นสารที่มีโมเลกุลขนาดเล็ก จึงสามารถเกิดปฏิกิริยา insertion คือ -S-C-S- จะแทรกเข้าไปในระหว่าง Sn-N, Co-Co หรือพันธะอื่น ๆ เช่น

$$Ti(NR_2)_4 + 4CS_2 \longrightarrow Ti(S_2CNR_2)_4$$

นอกจากนี้ยังเกิดปฏิกิริยานิวคลีโอฟิลิกบนคาร์บอนได้ เช่น

$$\left.\begin{matrix} RO^- \\ HS^- \\ R_2HN \end{matrix}\right\} + S{=}C{=}S \longrightarrow \left\{\begin{matrix} ROCS_2^- & \text{แซนเทรท} \\ CS_3^{2-} & \text{ไทโอคาร์บาเมต} \\ R_2NCS_2^- & \text{ไดไทโอคาร์บาเมต} \end{matrix}\right.$$

ประโยชน์

คาร์บอน โค๊กใช้มากในการถลุงแร่เหล็กและโลหะอื่น ๆ แกรไฟต์ใช้ในการทำดินสอ น้ำมันหล่อลื่น นอกจากนี้เพชร เป็นอันยรูปหนึ่งของคาร์บอนยังเป็นสินค้าที่ส่งออกและนำรายได้ที่ดีมาสู่ประเทศต่าง ๆ ปัจจุบันก็มีทั้งอุตสาหกรรมถลุงสังเคราะห์เพชรด้วย สารประกอบต่าง ๆ ของคาร์บอนก็มีประโยชน์มากมายดังที่กล่าวในตอนแรก ๆ

ซิลิกอน ทั้งซิลิกอนและสารประกอบของซิลิกอนก็เป็นที่สำคัญมากในอุตสาหกรรมผลิตแก้ว กระดาษ น้ำยาเคลือบถ้วยชาม สำหรับซิลิกอนบริสุทธิ์ใช้ในทรานซิสเตอร์และเป็นไดโอด นอกจากนี้ยังเป็นองค์ประกอบสำคัญของตัวเรกทิไฟเออร์ (rectifiers) และเซลล์แสงอาทิตย์

เจอร์มาเนียม ใช้ในการผลิตทรานซิสเตอร์ ไดโอดและเรกทิไฟเออร์ เนื่องจากสมบัติทางไฟฟ้าคล้ายซิลิกอน

ดีบุก นิยมนำดีบุกไปทำกระป๋องบรรจุอาหาร เครื่องดื่มต่าง ๆ

ตะกั่ว โดยทั่วไปจะนำไปใช้ในการทำแบตเตอรี่ สารประกอบที่สำคัญของตะกั่ว คือ เตตระเอทิลเลดยังใช้ผสมในน้ำมันรถยนต์ ใช้ในการผลิตสี

3.1.5 ธาตุหมู่ VA

ธาตุหมู่นี้ประกอบด้วย ไนโตรเจน (N), ฟอสฟอรัส (P), อาร์เซนิก (As), แอนติโมนี (Sb) และบิสมัท (Bi) ในที่นี้ไนโตรเจนและฟอสฟอรัสเป็นธาตุที่สำคัญมากที่สุด

Daniel Rutherford เป็นผู้ที่สามารถแยกก๊าซไนโตรเจนจากอากาศได้ ฟอสฟอรัสถูกค้นพบโดย Hennig Brand โดยการแยกจากยูรีน (urine) ในปี 1669 Albertus Magnus ได้รับยกย่องว่าเป็นผู้ที่เตรียมและแยกอาร์เซนิกได้สำเร็จ ซึ่งก่อนหน้านั้นก็มีผู้ที่พยายามค้นคว้าเกี่ยวกับธาตุนี้มาตลอด แอนติโมนีก็เป็นธาตุหนึ่งที่ถูกนำมาใช้ตั้งแต่สมัยอียิปต์ โดยที่คลีโอพัตรานำมาใช้ในการแต่งดวงตา มาในยุคกลางก็มีการนำแอนติโมนีและสารประกอบของแอนติโมนีมาใช้ในการเตรียมยา ผู้ที่ค้นพบนั้นไม่ทราบแน่ชัดเพียงแต่มีโมโนกราฟบันทึกว่า Basil Valentius ได้ให้ความรู้เกี่ยวกับการนำไปใช้ของยา และ Valentius ก็เป็นผู้บันทึกเกี่ยวกับบิสมัทไว้ด้วย

การเกิดในธรรมชาติ

ไนโตรเจน พบในบรรยากาศประมาณ 78.1% นับว่าเป็นแหล่งไนโตรเจนที่ใหญ่มากที่สุด นอกจากนี้ ยังพบในเกลือ (saltpeter) โซเดียมไนเตรท พบในก๊าซแอมโมเนียในบรรยากาศที่มาจากการสลายตัวของสารอินทรีย์ ไนโตรเจนยังอยู่ในรูปของออกไซด์และกรดไนตริก

ฟอสฟอรัส ที่พบในธรรมชาติจะอยู่กระจายกับธาตุอื่น ๆ และที่อยู่ในพวกเกลือของกรดฟอสฟอริกที่เรียกว่า หินฟอสเฟต (phosphate rock) แหล่งของฟอสฟอรัสที่สำคัญ เช่น ฟอสฟอไรท์, $Ca_3(PO_4)_2$ ไฮดรอกซีอปาไทท์ $3Ca_3(PO_4)_2.Ca(OH)_2$

ฟลูออโรอปาไทท์ $3Ca_3(PO_4)_2.CaF_2$ และคลอโรอปาไทท์ $3Ca_3(PO_4)_2.CaCl_2$

อาร์เซนิก ที่พบในธรรมชาติจะเป็นธาตุอิสระ แหล่งใหญ่ที่พบคือในแร่เรียลการ์ As_2S_2, อาร์เซโนไพไรท์ (FeAsS) และออร์พิเมนท์ (As_2S_3)

แอนติโมนี เป็นธาตุที่ไม่ค่อยมีความสำคัญทางเศรษฐกิจ แต่แหล่งใหญ่ของแอนติโมนี จะพบในแร่สติบไนท์ (Sb_2S_3) และวาเลนติไนท์ (Sb_2O_3)

บิสมัท พบมากในแร่บิสมัทเกลนซ์ (Bi_2S_3) ซึ่งแหล่งใหญ่ที่มีมากคือในโบลิเวีย

<u>การเตรียม</u>

ไนโตรเจน ในขบวนการเตรียมหรือผลิตไนโตรเจนในปัจจุบันจะใช้วิธีแยกจากอากาศ วิธีอื่น ๆ ที่เตรียมไนโตรเจนได้บริสุทธิ์ โดยการผ่านก๊าซแอมโมเนียเข้าไปในคอปเปอร์ (II) ออกไซด์ ที่ให้ความร้อนดังสมการ

$$3CuO + 2NH_3 \xrightarrow{\Delta} N_2 + 3H_2O + 3Cu^{\circ}$$

ฟอสฟอรัส เตรียมโดยการรีดิวซ์หินฟอสเฟตด้วยคาร์บอน โดยที่ผสมทรายและถ่านโค๊กลงไปในปริมาณที่เหมาะสมพร้อมกับหินฟอสเฟตในเตาไฟฟ้า เมื่ออุณหภูมิสูงถึง 1500° ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นเป็นดังสมการ

$$2Ca_3(PO_4)_2 + 6SiO_2 \longrightarrow 6CaSiO_3 + P_4O_{10}\uparrow$$

$$P_4O_{10} + 10C \longrightarrow 4P\uparrow + 10CO\uparrow$$

แคลเซียมซิลิเกตจะถูกแยกออกมาในลักษณะสแลก ฟอสฟอรัสจะอยู่ในเตาไฟฟ้าในรูปของไอและจะถูกควบแน่นด้วยน้ำกลายเป็นฟอสฟอรัสขาว

อาร์เซนิก จะถูกเตรียมจากอาร์เซโนไพไรท์ โดยการให้ความร้อนในที่ไม่มีอากาศ อาร์เซนิกจะระเหิดขึ้นมาดังสมการ

$$FeAsS \xrightarrow{\Delta} FeS + As^{\circ}\uparrow$$

แอนติโมนี เตรียมจากปฏิกิริยาระหว่างสติบไนท์กับแร่เหล็ก โดยให้ความร้อน

$$Sb_2S_3 + 3Fe^{\circ} \xrightarrow{\Delta} 3FeS + 2Sb^{\circ}$$

บิสมัท จะแยกจากแร่โดยให้ความร้อนจนหลอมเหลวก็จะแยกบิสมัทออกมาได้

สมบัติทางกายภาพ

จากตารางที่ 3.19 แสดงสมบัติบางประการของธาตุหมู่ VA จากค่าอิเลกโตรเนกาติวิตี แสดงให้เห็นลักษณะของอโลหะของไนโตรเจนมากที่สุด ความเป็นโลหะจะค่อย ๆ เพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ จากฟอสฟอรัส ถึงบิสมัท

ตารางที่ 3.19 แสดงสมบัติบางประการของธาตุหมู่ VA

ธาตุ	น้ำหนักอะตอม	จุดหลอมเหลว (°C)	จุดเดือด (°C)	ความหนาแน่น	อิเลกโตรเนกาติวิตี	วาเลนซ์ (สามัญ)
ไนโตรเจน	14.0067	-210	-195.8	0.81	3.0	±3,1,2,4,5
ฟอสฟอรัส	30.9738	44.2	280	1.82	2.1	±3,5
อาร์เซนิก	74.922	817	613	5.72	2.0	±3,5
แอนติโมนี	121.75	630.5	1380	6.62	1.9	3,5
บิสมัท	208.980	271.3	1560	9.8	1.9	3,5

ถ้าเปรียบเทียบความเป็นกรดเบสของไตรออกไซด์ของธาตุแต่ละตัว เช่น ไดไนโตรเจนไตรออกไซด์ (N_2O_3) เมื่อละลายน้ำจะได้สารละลายกรดไนตรัส (HNO_2) ซึ่งเป็นกรดอ่อน บิสมัท (III) ออกไซด์ เมื่อละลายน้ำจะได้สารละลายเบส บิสมัท (III) ไฮดรอกไซด์ ($Bi(OH)_3$) ฟอสฟอรัส (III) ออกไซด์ และอาร์เซนิก (III) ออกไซด์ จะมีสภาพเป็นกรด แต่แอนติโมนี (III) ออกไซด์ จะเป็นแอมโฟเทอริก

ไนโตรเจนเป็นก๊าซไม่มีสี ไม่มีกลิ่น มี 2 ไอโซโทป คือ ^{14}N และ ^{15}N มีประมาณ 99.62% และ 0.38% ตามลำดับ ^{15}N เป็นธาตุกัมมันตรังสี เนื่องจากโครงสร้างอิเลกตรอนเป็น $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$ ฉะนั้น N_2 จึงมีพันธะซิกม่า และพันธะ π

พลังงานในการสลายพันธะค่อนข้างมากประมาณ 225.6 กิโลแคลอรีต่อโมล จึงทำให้ไนโตรเจนไม่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา แต่ถ้าให้อุณหภูมิสูงขึ้น ไนโตรเจนจะว่องไวในการทำปฏิกิริยา

สำหรับฟอสฟอรัสมี 2 อันยรูป คือ ฟอสฟอรัสขาวและฟอสฟอรัสแดง ทั้ง 2 อันยรูปแตกต่างกันมาก กล่าวคือ ฟอสฟอรัสขาวอ่อนนุ่มคล้ายขี้ผึ้งมีกลิ่นประหลาด มีสูตรเป็น P_4 โครงสร้างเป็นเตตระฮีดรอน โดยที่อะตอมของฟอสฟอรัสจะอยู่ที่มุม และมีอิเลกตรอนที่ไม่ได้ใช้ในการสร้างพันธะว่างอยู่ ฟอสฟอรัสขาวไม่ละลายน้ำ แต่ต้องเก็บไว้ในน้ำ และละลายได้ดีในคาร์บอนไดซัลไฟด์ เบนซิน เนื่องจากฟอสฟอรัสขาวค่อนข้างจะเป็นพิษ การนำไปใช้จึงต้องระมัดระวังเป็นพิเศษ ส่วนฟอสฟอรัสแดงไม่มีพิษ แต่ไม่ละลายในคาร์บอนไดซัลไฟด์ สำหรับโครงสร้างไม่อาจระบุแน่ชัด แต่ก็คาดว่าอยู่ในสภาพเป็นโพลีเมอร์ แม้ว่าฟอสฟอรัสขาวจะถูกเก็บไว้ได้นานแต่มันก็สามารถเปลี่ยนเป็นฟอสฟอรัสแดงได้อย่างช้า ๆ ฉะนั้น ฟอสฟอรัสแดงจึงเสถียรมากกว่า

อาร์เซนิกก็มี 2 อันยรูป คือ อาร์เซนิกเหลือง คล้ายกับฟอสฟอรัสขาว คือ อ่อนนุ่ม ละลายได้ในคาร์บอนไดซัลไฟด์ เรืองแสงได้ในที่มืดและเป็นพิษ อีกรูปหนึ่งคือ อาร์เซนิกเทา เป็นอาร์เซนิกที่เราพบมากเพราะเสถียรกว่าอาร์เซนิกเหลือง และมีความเป็นโลหะมากกว่า

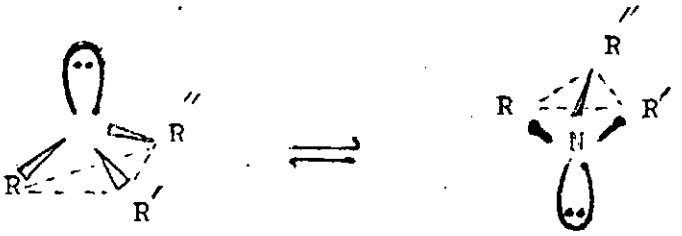
แอนติโมนีก็เช่นกัน มี 2 อันยรูป คือ เหลืองและเทา สมบัติคล้ายกับอาร์เซนิก กล่าวคือ แอนติโมนีสีเทาจะมีลักษณะเป็นโลหะมากกว่าเสถียรกว่า แอนติโมนีเหลืองสามารถเปลี่ยนเป็นสีเทาได้ง่าย

บิสมัทมีรูปเดียว เป็นของแข็งสีชมพูอ่อน เป็นมันเงาเล็กน้อย แข็งแต่เปราะ

<u>สมบัติทางเคมี</u>

เนื่องจากไนโตรเจนเป็นธาตุที่สำคัญมากเราจะแยกมาพิจารณาในที่นี้

แม้ว่าโมเลกุลของไนโตรเจนจะไม่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา แต่สารประกอบของไนโตรเจนค่อนข้างจะว่องไวมาก เนื่องมาจากโมเลกุล NR_3 เป็นปิรามิด และเป็น sp^3 ไฮบริดออร์บิตอล มีอิเลกตรอนว่างอยู่ทำให้สารประกอบไนโตรเจนทุกตัวประพฤติตัวแบบลิวอิสเบส และสามารถเกิดการอินเวอร์ชัน (inversion) ทำให้เป็นไครอลไอโซเมอร์ได้ ดังรูปที่ 3.16



รูปที่ 3.16 แสดงการเกิดอินเวอร์ชันภายในโมเลกุล NRR′R″

ไนโตรเจนสามารถจะจัดตัวเองให้มีวาเลนซี 3 - ถึง 5 + เช่นในไนไตรด์ไอออน , N^{3-} จะจับกับโลหะที่มีความเป็นบวกมาก พิจารณาในตารางที่ 3.20 แสดงสารประกอบต่าง ๆ ของไนโตรเจนที่สภาวะออกซิเดชันต่าง ๆ กัน จะเห็นว่า การที่ไนโตรเจนมีเลขออกซิเดชันหลายค่าจึงทำให้ไนโตรเจนสามารถจะเกิดปฏิกิริยากับโลหะ อโลหะ และสารประกอบต่าง ๆ ได้มากมาย ดังจะกล่าวต่อไป

ตารางที่ 3.20 แสดงเลขออกซิเดชันของสารประกอบไนโตรเจน

เลขออกซิเดชัน	สูตร	ชนิดสารประกอบ
3-	NH_3	แอมโมเนีย
2-	N_2H_4	ไฮดราซีน
1-	NH_2OH	ไฮดรอกซิลเอมีน
0	N_2	ไนโตรเจน
1+	N_2O	ไดไนโตรเจน โมนอกไซด์
2+	NO	ไนโตรเจนออกไซด์
3+	N_2O_3	ไดไนโตรเจน ไตรอออกไซด์
4+	NO_2	ไนโตรเจนไดออกไซด์
5+	N_2O_5	ไดไนโตรเจน เพนตอกไซด์

ปฏิกิริยาทางเคมีของไนโตรเจน

1. ปฏิกิริยากับโลหะ โลหะจะรวมตัวโดยตรงกับไนโตรเจนที่อุณหภูมิสูงประมาณ 500 °C จะเกิดเป็นสารประกอบโลหะไนไตรด์มีสมบัติเป็นไอออนิก ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยากับแมกนีเซียม

$$3Mg + N_2 \xrightarrow{500^\circ C} Mg_3N_2$$

โลหะอื่น ๆ ที่ทำปฏิกิริยากับไนโตรเจนลักษณะนี้ ได้แก่ แคลเซียม (Ca_3N_2) สตรอนเตียม (Sr_3N_2) แบเรียม (Ba_3N_2) ลิเธียม (Li_3N) อะลูมิเนียม (AlN) และสังกะสี (Zn_3N_2) ไนไตรด์ พวกนี้เกิดปฏิกิริยาไดโครลิซิสได้ง่าย ให้ก๊าซแอมโมเนียและไฮดรอกไซด์ เช่น

$$Mg_3N_2 + 6H_2O \longrightarrow 2NH_3\uparrow + 3Mg(OH)_2$$

2. ปฏิกิริยากับอโลหะ เนื่องจากโมเลกุลของไนโตรเจนไม่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา ฉะนั้น จึงเกิดปฏิกิริยากับอโลหะได้ไม่มาก ที่สำคัญคือเกิดปฏิกิริยากับไฮโดรเจนได้แอมโมเนีย เกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนกลายเป็นออกไซด์ โดยใช้ประกอบไฟฟ้าช่วย ดังสมการ

$$N_2 + O_2 \xrightarrow{\text{ประกายไฟฟ้า}} 2NO\uparrow$$

3. ปฏิกิริยากับสารประกอบ ปฏิกิริยาที่สำคัญ คือปฏิกิริยาการเกิดแคลเซียม-ไซยานาไมด์ $CaCN_2$ เกิดจากไนโตรเจนกับแคลเซียมคาร์ไบด์ ดังสมการ

$$CaC_2 + N_2 \xrightarrow{\Delta} CaCN_2 + C$$

ปฏิกิริยานี้สำคัญมากทางการค้า เพราะแคลเซียมไซยานาไมด์ใช้เป็นปุ๋ยเพราะทำปฏิกิริยากับน้ำได้แอมโมเนีย ดังสมการ

$$CaCN_2 + 3H_2O \longrightarrow 2NH_3\uparrow + CaCO_3$$

สารประกอบที่สำคัญของไนโตรเจน

1. สารประกอบไนไตรด์ ไนไตรด์ของโลหะอิเลกโตรโพสิทีฟมีสมบัติเป็นไอออนิก ถ้าเป็นไนไตรด์ของโลหะทรานสิชัน ไนโตรเจนจะเข้าไปแทรกในช่องว่างระหว่างการจัดตัว

ของอะตอมของโลหะ ทำให้สมบัติของพวกนี้ค่อนข้างจะเฉื่อย มีจุดหลอมเหลวสูง และนำไฟฟ้าได้

2. <u>สารประกอบไนโตรเจนไฮไดรด์</u> เช่น แอมโมเนีย เกลือแอมโมเนียม ไฮดราซีน ไฮดรอกซิลเอมีน

<u>แอมโมเนีย</u> เป็นไฮไดรด์ที่มีความสำคัญมาก เตรียมได้โดยขบวนการ Haber-Bosch แต่ในห้องปฏิบัติการมีวิธีการเตรียมหลายวิธี เช่น ปฏิกิริยาระหว่างแอมโมเนียมคลอไรด์และแคลเซียมไฮดรอกไซด์ ดังสมการ

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \longrightarrow NH_3\uparrow + CaCl_2 + 2H_2O$$

แอมโมเนียสามารถเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจน ได้ดังสมการ

$$4NH_3 + 6O_2 \xrightarrow{\Delta} 2N_2\uparrow + 6H_2O$$

$$4NH_3 + 5O_2 \xrightarrow{\Delta} 4NO\uparrow + 6H_2O$$

บางกรณีแอมโมเนียทำปฏิกิริยากับโลหะหมู่ IA และ IIA ได้เป็นโลหะเอไมด์ เช่น $NaNH_2$ ปฏิกิริยาเคมีที่สำคัญ คือปฏิกิริยาระหว่างแอมโมเนียกับน้ำ สามารถเขียนเป็นระบบสมดุล

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

ในปัจจุบันนี้ พบว่าโมเลกุลของแอมโมเนียในน้ำจะอยู่ในรูปของ $NH_3 \cdot H_2O$ จึงเขียนระบบสมดุลใหม่เป็น

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

เมื่อแอมโมเนียทำปฏิกิริยากับกรด จะได้แอมโมเนียมไอออน อาจเขียนสมการได้ เช่น

$$NH_3 \cdot H_2O + HNO_3 \longrightarrow NH_4^+ + NO_3^- + H_2O$$

ถ้าสารละลายแอมโมเนียทำปฏิกิริยากับเกลือของโลหะจะได้ไฮดรอกไซด์ เช่น

$$FeCl_3 + 3NH_3 \cdot H_2O \longrightarrow Fe(OH)_3\downarrow + 3NH_4Cl$$

$$CuSO_4 + 2NH_3 \cdot H_2O \longrightarrow Cu(OH)_2\downarrow + (NH_4)_2SO_4$$

แต่ในบางครั้งถ้าทำปฏิกิริยากับโลหะทรานสิชันอนุกรมแรกและอนุกรมที่ 2 เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน เช่น

$$Cu(OH)_2 + 4NH_3 \cdot H_2O \longrightarrow Cu(NH_3)_4^{2+} + 2OH^- + 4H_2O$$

โลหะอัลคาไลและอัลคาไลน์เอริท์ละลายได้ในแอมโมเนียเหลวได้สารละลายสีฟ้าใส มีลักษณะเป็นตัวรีดิวซ์ที่แรงและนำไฟฟ้าได้

<u>เกลือแอมโมเนียม</u> ที่สำคัญ เช่น แอมโมเนียมคลอไรด์ แอมโมเนียมไนเตรด แอมโมเนียมซัลเฟต เกลือแต่ละชนิดมีความสำคัญแตกต่างกัน แอมโมเนียมคลอไรด์จะใช้มากในการผลิตเซลล์แห้งและในอุตสาหกรรมสิ่งทอ แอมโมเนียมไนเตรดใช้ในการผลิตวัตถุระเบิด และการผลิตปุ๋ย เนื่องจากแอมโมเนียมไนเตรดสามารถสลายตัวให้แอมโมเนียและกรดไนตริกที่อุณหภูมิต่ำ ๆ แต่ถ้าที่อุณหภูมิสูงขึ้นจะสลายตัวให้ก๊าซไดไนโตรเจนโมนอกไซด์ (N_2O) และน้ำ ดังสมการ

$$NH_4NO_3 \xrightarrow{\Delta} N_2O\uparrow + 2H_2O$$

แอมโมเนียมซัลเฟต เป็นสารที่ใช้ในการผลิตปุ๋ยมากกว่าแอมโมเนียมไนเตรด

<u>ไฮดราซีน</u> (N_2H_4) เตรียมโดยขบวนการ Rasching ใช้โซเดียมไฮโปคลอไรด์ ทำปฏิกิริยากับแอมโมเนียโดยมีเยลาตินเป็นคะตะลิสส์ ดังสมการ

$$NaOCl + NH_3 \xrightarrow{cat.} NH_2Cl + NaOH$$

$$NaOH + NH_2Cl + NH_3 \longrightarrow H_2N\text{-}NH_2 + NaCl + H_2O$$

ในไฮดราซีนนี้ ไนโตรเจนจะมีสภาวะออกซิเดชันเป็น 2 - ทำหน้าที่เป็นได้ทั้งตัวออกซิไดส์และรีดิวซ์ ไฮดราซีนทำปฏิกิริยากับน้ำให้เกลือไฮดราซีเนียม 2 ชั้น ดังสมการ

$$N_2H_4 + H_2O \rightleftharpoons N_2H_5^+ + OH^-$$

$$N_2H_5^+ + H_2O \rightleftharpoons N_2H_6^+ + OH^-$$

เมื่อเผาในที่มีออกซิเจนจะให้ก๊าซไนโตรเจน

$$N_2H_4 + 2O_2 \xrightarrow{\Delta} N_2\uparrow + 2H_2O$$

และในทางเคมีวิเคราะห์จะนิยมใช้ไฮดราซีนเป็นรีดิวซิงก์เอเจนต์ เช่น ปฏิกิริยากับโลหะแพลตินัม ดังสมการ

$$PtCl_6^{2-} + N_2H_4 \xrightarrow{\Delta} N_2\uparrow + Pt^{\circ}\downarrow + 4H^+ + 6Cl^-$$

<u>ไฮดรอกซิลเอมีน</u> (NH_2OH) อาจเขียนโครงสร้าง $H-\overset{\cdot\cdot}{\underset{H}{N}}-OH$ มีคู่อิเลกตรอนเหลืออยู่คล้ายแอมโมเนีย ฉะนั้น สารละลายของไฮดรอกซิลเอมีนจึงเป็นเบส แต่ออนกว่าแอมโมเนีย จากสมการ

$$NH_2OH + H_2O \rightleftharpoons NH_3OH^+ + OH^-$$

$$K = 6.6 \times 10^{-9}$$

แสดงให้เห็นว่าเป็นตัวรีดิวซ์ที่ดี เช่น ปฏิกิริยากับโลหะเงิน

$$2NH_2OH + 4Ag^+ \xrightarrow{\Delta} 4Ag^{\circ}\downarrow + N_2O\uparrow + 4H^+ + H_2O$$

3. <u>สารประกอบออกไซด์</u> ออกไซด์ของไนโตรเจนมี 5 ชนิด ดังแสดงในตารางที่ 3.21 สำหรับไนโตรเจนออกไซด์ (NO) มีสมบัติเป็นพาราแมกเนติก อิเลกตรอนใน π - ออร์บิตอลสามารถเคลื่อนย้ายไปได้ง่าย กลายเป็น NO^+

ไดไนโตรเจนออกไซด์ เป็นสารที่มีสมบัติในการออกซิไดส์ คาร์บอน ฟอสฟอรัส และโลหะอื่น ๆ เช่น

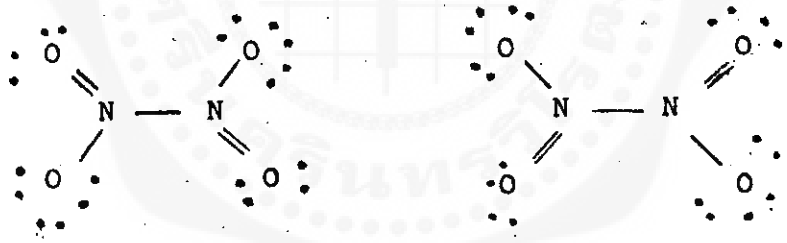
$$N_2O + Zn \xrightarrow{\Delta} ZnO + N_2\uparrow$$

ตารางที่ 3.21 แสดงสมบัติบางประการของออกไซด์ของไนโตรเจน

สูตร	ชื่อ	ลักษณะกายภาพที่ 20°C	การสังเคราะห์
N_2O	ไดไนโตรเจนออกไซด์	ก๊าซไม่มีสี	$NH_4NO_3 \xrightarrow{\Delta} N_2O\uparrow + H_2O$
NO	ไนโตรเจนออกไซด์	ก๊าซไม่มีสี	$3Cu + 8HNO_3 \longrightarrow 2NO\uparrow + 4H_2O + 3Cu(NO_3)_2$

สูตร	ชื่อ	ลักษณะกายภาพที่ 20° C	การสังเคราะห์
N_2O_3	ไดไนโตรเจนไตรออกไซด์	สลายตัวให้ NO และ NO_2	$NO + NO_2 \rightleftharpoons N_2O_3$
$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$	ไดไนโตรเจนเตตรอกไซด์ และไนโตรเจนไดออกไซด์	ก๊าซสีน้ำตาลแดง ผสมระหว่าง NO_2 และ N_2O_4	1) $2Pb(NO_3)_2 \xrightarrow{\Delta} 2PbO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$ 2) $Cu + 4HNO_3 \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$
N_2O_5	ไดไนโตรเจนเพนตอกไซด์	ของแข็งสีขาว	$4HNO_3 + P_4O_{10} \longrightarrow 2N_2O_5\downarrow + 4HPO_3$

ไดไนโตรเจนเตตรอกไซด์ (N_2O_4) ถ้าเป็นของแข็งจะเป็นสารไดอะแมกเนติก โครงสร้างเป็นระนาบ มีลักษณะเรโซแนนซ์ ดังนี้



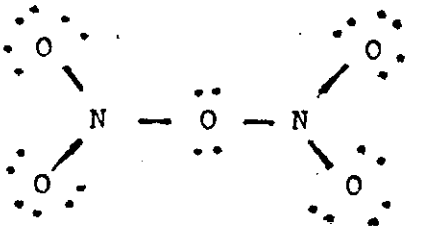
และโมเลกุลของไนโตรเจนไดออกไซด์จะมีโครงสร้างเป็นเรโซแนนซ์ ดังนี้



ถ้าอุณหภูมิสูงถึง 400° C ไดออกไซด์จะสลายตัวให้ไนโตรเจนออกไซด์

$$2NO_2 \xrightarrow{\Delta} 2NO\uparrow + O_2\uparrow$$

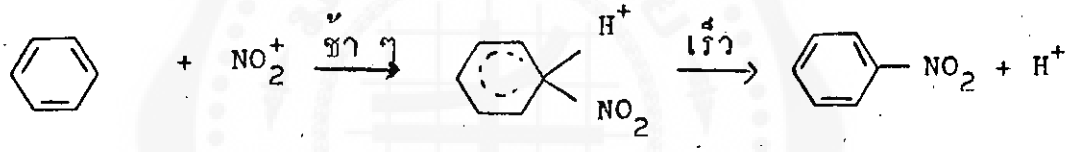
ไนโตรเจนเพนตอกไซด์ เป็นสารที่ไม่ค่อยเสถียรและเกิดระเบิดได้ง่าย คาดว่ามีโครงสร้าง ดังนี้



นอกจากนี้ไนโตรเจนสามารถเกิดเป็นไนโตรเนียมไอออน (NO_2^+) เกิดจากปฏิกิริยาข้างล่างนี้

$$2HNO_3 \underset{}{\overset{H_2SO_4}{\rightleftharpoons}} NO_2^+ + NO_3^- + H_2O$$

ไนโตรเนียมไอออนนี้มีประโยชน์ในปฏิกิริยาไนเตรชัน เช่น



4. <u>กรดที่สำคัญ</u> ได้แก่ กรดไฮดราโซอิก (HN_3) กรดไนตรัส (HNO_2) และกรดไนตริก (HNO_3) ในที่นี้จะกล่าวถึงกรดไฮดราโซอิก มีสูตร HN_3 ซึ่งแตกต่างจากไนโตรเจนไฮไดรด์ แอมโมเนียและไฮดราซีน เนื่องจากโครงสร้างของโมเลกุลจะค่อนข้างโค้งเป็นเรโซแนนซ์ไฮบริด ดังรูป



กรดนี้เป็นกรดอ่อน มีค่า $K = 1.2 \times 10^{-5}$ ซึ่งอ่อนกว่ากรดอะซีติก ถ้าเป็นกรดบริสุทธิ์จะเป็นสารที่อันตรายมาก ไม่เพียงแต่มีพิษเท่านั้น แต่ยังสามารถทำให้เกิดระเบิดรุนแรงได้

สำคัญชาตุอื่น ๆ ในหมู่นี้ที่เหลือจะพิจารณาต่อไปนี้

<u>ปฏิกิริยาทางเคมี</u>

1. <u>ปฏิกิริยากับโลหะ</u> ชาตุในหมู่ VA นี้สามารถทำปฏิกิริยากับโลหะต่าง ๆ เช่น

$$3Mg^{\circ} + 2P^{\circ} \xrightarrow[\Delta]{} Mg_3P_2$$

Mg_3P_2 สามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสได้

$$Mg_3P_2 + 6H_2O \longrightarrow 3Mg(OH)_2 + 2PH_3$$

PH_3 คือฟอสฟีน มีสูตรคล้ายกับแอมโมเนีย

ในทำนองเดียวกัน ธาตุอื่น ๆ ที่เหลือก็สามารถเกิดสารประกอบ เช่น Mg_3P_2 ได้ และให้สาร เช่น BiH_3 ได้

2. <u>ปฏิกิริยากับอโลหะ</u> ธาตุในหมู่นี้สามารถทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนได้ ไฮไดรด์ MH_3 เมื่อ M แทนโลหะต่าง ๆ แต่ต้องควบคุมสภาวะให้เหมาะสมมิใช่เกิดปฏิกิริยารวมตัวโดยตรง แต่ธาตุหมู่นี้รวมกับออกซิเจนโดยตรงได้ เกิดเป็นสารประกอบไตรออกไซด์ เช่น

$$4P + 3O_2 \xrightarrow[\Delta]{} P_4O_6$$

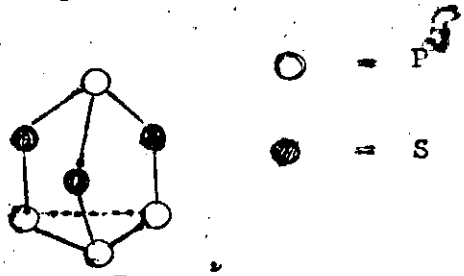
ถ้าออกซิเจนมากเกินพอ จะเกิดเป็นฟอสฟอรัสเพนตอกไซด์ P_4O_{10}

$$4P + 5O_2 \xrightarrow[\Delta]{} P_4O_{10}$$

นอกจากนี้ ธาตุในหมู่นี้ยังทำปฏิกิริยากับซัลไฟด์ กลายเป็นสารประกอบซัลไฟด์ที่สำคัญ คือฟอสฟอรัสไตรซัลไฟด์ P_4S_3 เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่าง P และ S ดังสมการ

$$4P + 3S \xrightarrow[\Delta]{} P_4S_3$$

ฟอสฟอรัสไตรซัลไฟด์มีสูตรโครงสร้างดังรูป



รูปที่ 3.17 แสดงโครงสร้างของ P_3S_3

ส่วนธาตุอื่น ๆ ก็สามารถจะเกิดปฏิกิริยากับซัลไฟด์ได้เป็น As_4S_3, As_2S_3 As_2S_5, Sb_2S_3, Sb_2S_5 และ Bi_2S_3,

สำหรับอโลหะอื่น ๆ ที่สำคัญเช่นฮาโลเจน สามารถจะทำปฏิกิริยากับธาตุหมู่นี้ได้ ถ้ามีฮาโลเจนมากเกินพอ ได้เป็นสารประกอบไตรเฮไลด์ ยกเว้นฟอสฟอรัส ถ้าทำปฏิกิริยาจะให้เป็นเพนตะเฮไลด์ เช่น PF_5

3. <u>ปฏิกิริยากับสารประกอบต่าง</u> ๆ ธาตุในหมู่นี้จะทำปฏิกิริยากับกรดไนตริกเข้มข้นได้ ดังสมการ

$$3P + 5HNO_3 + 2H_2O \xrightarrow{\Delta} H_3PO_4 + 5NO\uparrow$$

$$As + 5HNO_3 \xrightarrow{\Delta} H_3AsO_4 + 5NO_2\uparrow + H_2O$$

$$2Sb + 10HNO_3 \xrightarrow{\Delta} Sb_2O_5 + 10NO_2\uparrow + 5H_2O$$

$$Bi + 6HNO_3 \xrightarrow{\Delta} Bi(NO_3)_3 + 3NO_2\uparrow + 3H_2O$$

แต่ธาตุเหล่านี้ไม่ทำปฏิกิริยากับกรดไฮโดรคลอริกหรือกรดฟอสฟอริก สำหรับฟอสฟอรัสยังสามารถทำปฏิกิริยากับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ได้เป็นฟอสฟีน ดังสมการ

$$P + 3NaOH + 3H_2O \longrightarrow PH_3\uparrow + 3NaH_2PO_2$$

<u>สารประกอบของธาตุหมู่</u> VA

1. <u>ไฮไดรด์</u> ไฮไดรด์ที่สำคัญของธาตุหมู่นี้ ได้แก่ PH_3, AsH_3, SbH_3 และ BiH_3 ถ้าเทียบกับ NH_3 ความเสถียรของไฮไดรด์จะค่อย ๆ ลดลงจาก PH_3 ถึง BiH_3 ความยาวพันธะระหว่าง N-H, P-H, As-H, Sb-H มีค่าเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ ตามลำดับ ดังนี้ 1.01, 1.42, 1.52, 1.71 แต่ความยาวพันธะของ Bi-H ไม่ได้รายงานไว้ จากความยาวพันธะแสดงถึงความแข็งแรงของพันธะ กล่าวคือ ถ้าความยาวพันธะสั้นพันธะนั้นก็จะมีความแข็งแรงมาก พิจารณาได้จากพลังงานพันธะของไฮไดรด์ของ N-H 93.4, P-H 76.4, As-H 58.6 และ Sb-H 60.9 กิโลแคลอรี่/โมล ฉะนั้น NH_3 ซึ่งมีความยาวพันธะสั้นที่สุด ก็จะมีความแข็งแรงที่สุดและเสถียรที่สุดเหนือกว่าไฮไดรด์ชนิดอื่น ๆ

ปฏิกิริยาที่สำคัญของ NH_3 กล่าวแล้วในตอนต้นสำหรับไฮไดรด์ของธาตุที่เหลือ เช่น ฟอสฟีน สามารถเกิดปฏิกิริยากับไฮโดรเจนคลอไรด์ได้ ฟอสฟอเนียมคลอไรด์ (PH_4Cl) ดังสมการ

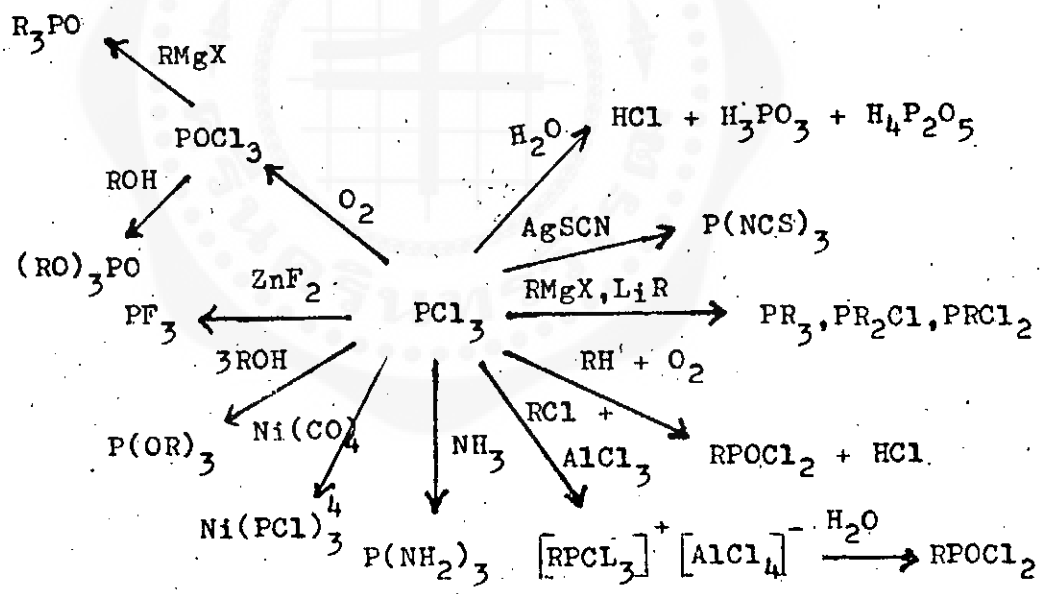
$$PH_3 + HCl \longrightarrow PH_4Cl$$

ไฮไดรด์ของธาตุนี้เผาไหม้ได้ในอากาศได้สารประกอบต่าง ๆ ดังสมการ

$$PH_3 + 2O_2 \longrightarrow H_3PO_4$$

$$4AsH_3 + 6O_2 \longrightarrow As_4O_6 + 6H_2O$$

2. <u>ไฮไลด์</u> ธาตุในหมู่นี้สามารถเกิดสารประกอบ MX_3 (M แทนโลหะหมู่ VA , X แทนเฮไลด์) ถ้ามีฮาโลเจนมากเกินพอจะให้ MX_5 พวกไตรเฮไลด์จะถูกไฮโดรไลซ์ได้และระเหยง่าย เฮไลด์ที่สำคัญที่สุดคือฟอสฟอรัสไตรคลอไรด์ สามารถเกิดปฏิกิริยาได้หลายแบบ ดังแผนภาพที่ 3



แผนภาพที่ 3 แสดงการเกิดปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ ของ PCl_3

ฟอสฟอรัสเพนตะฟลูออไรด์ เป็นคะตะลิสส์ที่ดีมากใช้ในปฏิกิริยาโพลีเมอร์ไรเซชัน อาร์เซนิกเพนตะฟลูออไรด์ก็เช่นกัน นิยมในการเป็นกรดเข้มข้น

3. <u>ออกไซด์</u> ลักษณะที่สำคัญของออกไซด์หมู่ V นี้ คือ ถ้าเลขอะตอมมิกเพิ่มขึ้น ความเสถียรของเลขออกซิเดชันสูงจะค่อย ๆ ลดลง แต่ความเป็นเบสจะเพิ่มขึ้น

ปฏิกิริยาของไตรออกไซด์กับน้ำ เช่น ฟอสฟอรัสไตรออกไซด์กับน้ำจะได้กรดฟอสฟอรัส ดังสมการ

$$P_4O_6 + 6H_2O \longrightarrow 4H_3PO_3$$

ถ้า As_4O_6 ละลายน้ำจะได้กรดอ่อน อาร์เซเนียส H_3AsO_3, แอนติโมนี (III) ออกไซด์ ก็คล้ายกับอาร์เซนิกไตรออกไซด์ แต่ละลายน้ำได้น้อยกว่าอาร์เซนิกไตรออกไซด์ และมีความเป็นกลาง แต่อาร์เซนิกไตรออกไซด์เป็นกรดเมื่อละลายน้ำ นั่นคือ แอนติโมนี (III) ออกไซด์เป็นแอมโฟเทอริก ในสภาพกรดและเบส สามารถแทนด้วยสูตร H_3SbO_3 และ $Sb(OH)_3$ ตามลำดับ แต่บิสมัท (III) ออกไซด์ จะมีสภาพเบสเมื่อละลายน้ำ ถ้าทำปฏิกิริยากับกรดจะได้เกลือ

4. <u>ซัลไฟด์</u> ฟอสฟอรัสจะทำปฏิกิริยากับซัลไฟด์ ได้โดยตรงที่อุณหภูมิสูงกว่า 100° C. ได้ซัลไฟด์หลายชนิดที่สำคัญ ได้แก่ P_4S_3, P_4S_5, P_4S_7, P_4S_{10} อาร์เซนิกก็สามารถทำปฏิกิริยากับซัลไฟด์เช่นกัน มีหลายสารประกอบ ได้แก่ As_4S_3, As_4S_4, As_2S_3 ซัลไฟด์ของแอนติโมนีและบิสมัทที่สำคัญคือ Sb_2S_3 และ Bi_2S_3 ตามลำดับ

สารประกอบไตรซัลไฟด์ของอาร์เซนิก แอนติโมนี และบิสมัท รวมทั้งเพนตะซัลไฟด์ของอาร์เซนิกและแอนติโมนีไม่ละลายในน้ำ จึงสามารถจะนำสมบัตินี้มาใช้ในการตรวจสอบสารด้วย แต่สารพวกนี้ละลายได้ในกรดไนตริกเจือจางและอุ่น

5. <u>กรดออกโซ</u> (oxoacids) ที่สำคัญคือ กรดออโธฟอสฟอริก กรดฟอสฟอรัส

<u>กรดออโธฟอสฟอริก</u> (H_3PO_4) เป็นกรดที่จัดว่าสำคัญที่สุด ชื่อ สามัญ คือ กรดฟอสฟอริก อาจเตรียมจากปฏิกิริยาระหว่าง P_4O_{10} กับน้ำ

$$P_4O_{10} + 6H_2O \longrightarrow 4H_3PO_4$$

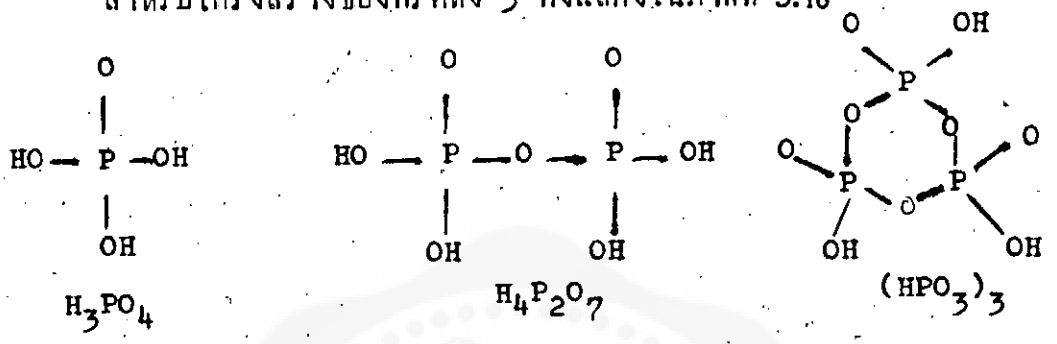
กรดฟอสฟอริกเป็นกรดที่ไม่มีสีค่อนข้างเหนียวหนืด ไม่มีสมบัติออกซิไดส์ ถ้าให้ความร้อนแก่กรดนี้สูงถึง 250° C จะเกิดเป็นกรดไพโรฟอสฟอริก ($H_4P_2O_7$) และ

ถ้าให้ความร้อนต่อจะเปลี่ยนเป็นกรดเมตาฟอสฟอริก (HPO_3) ดังสมการ

$$2H_3PO_4 \xrightarrow{\Delta} H_4P_2O_7 + H_2O$$

$$H_4P_2O_7 \xrightarrow{\Delta} 2HPO_3 + H_2O$$

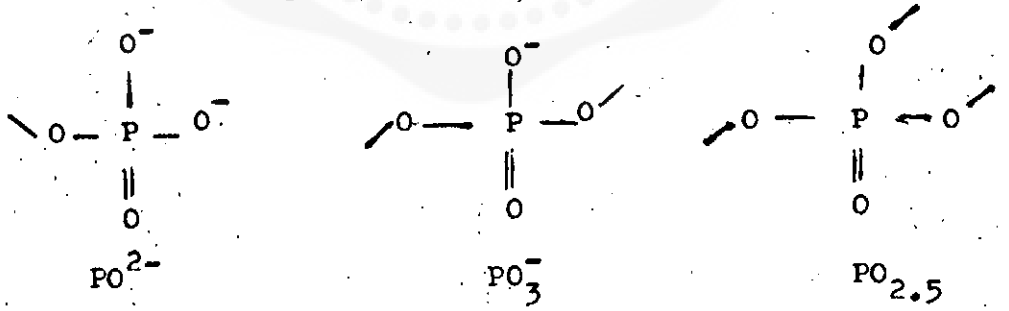
สำหรับโครงสร้างของกรดทั้ง 3 ดังแสดงในภาพที่ 3.18



รูปที่ 3.18 แสดงโครงสร้างกรด H_3PO_4, $H_4P_2O_7$ และ HPO_3

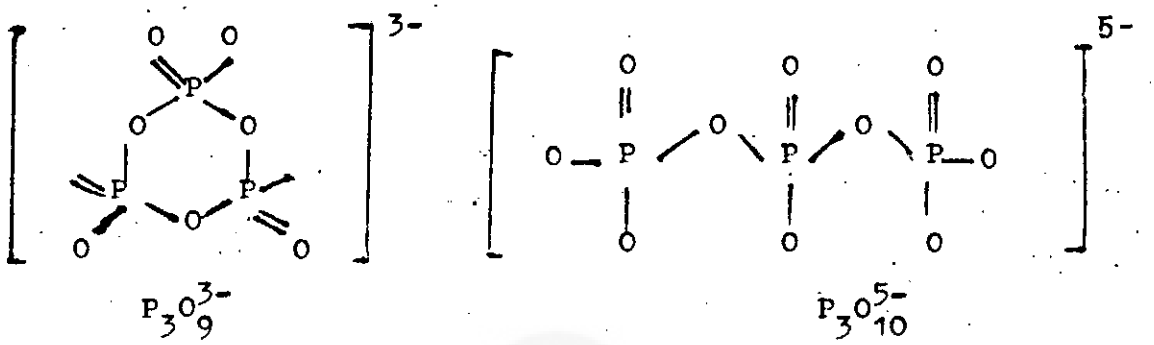
การที่กรดฟอสฟอริกมีลักษณะเป็นของเหลวข้น เพราะในตัวกรดเข้มข้นฟอสเฟตไอออนจะจับกันเอง ถ้าเตรียมเป็นกรดที่มีความเข้มข้นประมาณ 50% ฟอสเฟตไอออนจะจับกับไฮโดรเจนของโมเลกุลของน้ำมากกว่าที่จะจับกับไอออนลบด้วยกัน

ออโธฟอสเฟตไอออน สามารถเชื่อมต่อกันเป็นสะพานโดยเชื่อที่ออกซิเจน การเชื่อมต่ออาจเป็นไปตามรูปแบบของแต่ละหน่วย ดังรูป



รูปที่ 3.19 แสดงโครงสร้างของหน่วยต่าง ๆ ที่สามารถเชื่อมต่อกัน

ถ้าไอออนลบจับกันเป็นวง จะเรียกว่า เมตาฟอสเฟต ดังโครงสร้าง IV และถ้าจับกันเป็นเส้นตรง โครงสร้าง V ดังรูป



$P_3O_9^{3-}$ $P_3O_{10}^{5-}$

รูปที่ 3.20 แสดงโครงสร้างของการจับตัวกันของออโธฟอสเฟตไอออน

เราพบว่า ถ้าเปลี่ยนฟอสเฟตไอออน เป็นฟอสเฟตเอสเตอร์ จะมีประโยชน์ในระบบสิ่งมีชีวิตมาก คือสามารถทำปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสกับน้ำ และทำปฏิกิริยากับไฮดรอกไซด์ไอออน ดังสมการ

$$OP(OR)_3 \xrightarrow{{}^{18}OH^-} OP(OR)_2({}^{18}OP) + RO^-$$

$$OP(OR)_3 \xrightarrow{H_2O^{18}} OP(OR)_2(OH) + {}^{18}ROH$$

การที่ O^{18} เข้าไปทำปฏิกิริยาคนละตำแหน่งกัน ทั้งนี้ขึ้นกับ pH

กรดฟอสฟอรัส (H_3PO_3) เตรียมจากปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของ PCl_3 ดังสมการ

$$PCl_3 + 3H_2O \longrightarrow H_3PO_3 + 3HCl$$

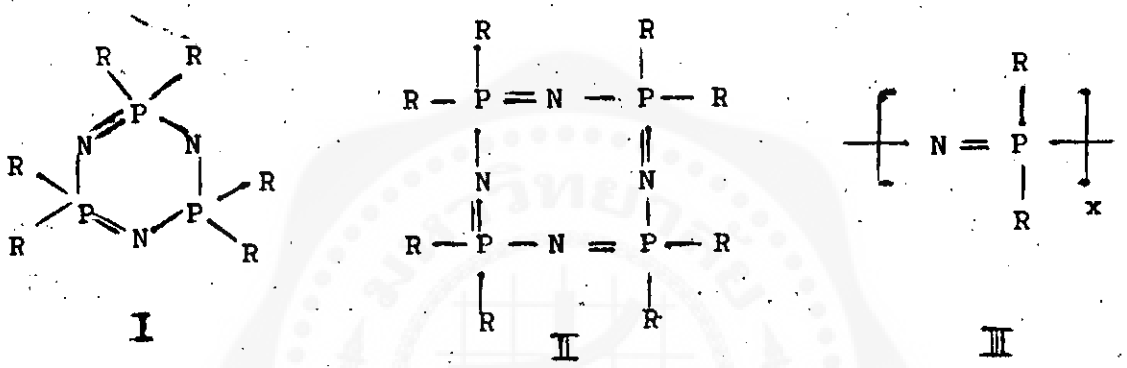
กรดนี้จะถูกออกซิเจนในบรรยากาศออกซิไดส์ให้กลายเป็นกรดฟอสฟอริก ดังสมการ

$$4H_3PO_3 \xrightarrow{\Delta} 3H_3PO_4 + PH_3\uparrow$$

6. <u>สารเชิงซ้อน</u> สารประกอบเชิงซ้อนที่สำคัญ คือของแอนติโมนี เช่น สารประกอบออกซาเลโต ตาร์ตราโต สารประกอบที่มีชื่อว่า "Tartar emetic" นิยมใช้ทางการแพทย์ มีสูตรว่า $K_2[Sb_2(d\text{-}C_4H_2O_6)_2] \cdot 3H_2O$ นอกจากนี้บิสมัทยังสามารถรวมกับโมเลกุลของน้ำเป็นสารประกอบเชิงซ้อน $[Bi(H_2O)_n]^{3+}$ ถ้าอยู่ในสารละลาย

เปอร์คลอเรต จะเป็นสาร $Bi_6O_6^{6+}$ ถ้า pH ของสารละลายสูง ๆ จะอยู่ในรูป ของ $Bi_6O_6(OH)_3^{3+}$

7. <u>สารประกอบของฟอสฟอรัส-ไนโตรเจน</u> มีสารประกอบหลายชนิดที่จับกันด้วย P – N, = N จึงเป็นสารประกอบ P – N สำหรับสารที่น่าสนใจคือ ฟอสฟาซีน (phosphaqenes) เป็นสารที่มีอะตอมของ P และ N สลับกัน มีถึง 3 แบบ คือ ไซคลิค ไตรเมอร์ ไซคลิค เตตระเมอร์ และโอลิโกเมอร์หรือโพลีเมอร์ ดังรูป



I II III

รูปที่ 3.21 I แสดงโครงสร้างไซคลิคไตรเมอร์
II โครงสร้างไซคลิคเตตระเมอร์ และ
III โครงสร้างโพลิเมอร์

ระยะของ P–N จะประมาณ 1.5 Å แต่ถ้าเป็นพันธะเดี่ยวประมาณ 1.80 Å

ตัวอย่างสารประกอบฟอสฟาซีนที่สำคัญ คือ เฮกซะคลอโร ไซโครไตรฟอสฟาซีน $(NPCl_2)_3$ สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยา

$$nPCl_5 + nNH_4Cl \xrightarrow{C_2H_2Cl} (NPCl_2)_n + 4nHCl$$

$n = 3, 4, 5$ ----

ปฏิกิริยาที่สำคัญของฟอสฟาซีนจะเกี่ยวข้องกับการแทนที่ของอะตอมฮาโลเจน เช่น

$$(NPCl_2)_3 + 6NaOR \longrightarrow [NP(OR)_2]_3 + 6NaCl$$

$$(NPCl_2)_3 + 6NaSCN \longrightarrow [NP(NCS)_2]_3 + 6NaCl$$

ประโยชน์

ไนโตรเจน เนื่องจากเป็นสารที่สำคัญต่อสิ่งมีชีวิต โดยการนำไนโตรเจนไปใช้มีได้หลายรูปแบบทั้งเป็นก๊าซ หรือสารประกอบ ที่เรารู้จักดีในนามของวัฏจักรไนโตรเจน นอกจากนี้ไนโตรเจนยังเป็นวัตถุดิบในการเตรียมแอมโมเนีย เกลือแอมโมเนียมต่าง ๆ และที่สำคัญมากคือใช้ผลิตปุ๋ย วัตถุระเบิด

ฟอสเฟต ที่สำคัญคือการนำไปผลิตปุ๋ย ใช้ชุบไม้ขีดไม้ทำให้จุดไฟติดง่าย ใช้ในการผลิตนอนเฟอร์รัสอัลลอยด์ สารประกอบของฟอสเฟตบางชนิด เช่น โซเดียมเมตาฟอสเฟต จะเป็นตัวทำให้น้ำลดความกระด้าง สารอินทรีย์ของฟอสเฟตยังใช้เป็นดีเทอร์เจนต์ และผลิตพลาสติก

อาร์เซนิก ใช้ในการเตรียมยาฆ่าแมลงโดยอยู่ในรูปของตะกั่วและแคลเซียมอาร์เซเนต นอกจากนี้ยังใช้ในการเตรียมพิกเมนท์ การนำสารประกอบของอาร์เซนิกมาใช้ต้องระมัดระวังมาก เพราะเป็นสารพิษ

แอนติโมนี ประโยชน์ที่สำคัญมากคือใช้ในการผลิตอัลลอยด์ ในปัจจุบันยังนิยมใช้ Sb_2S_5 ในการผลิตยาง

บิสมัท ก็มีประโยชน์คล้ายแอนติโมนี คือ ผลิตอัลลอยด์

3.1.6 ธาตุหมู่ VI A

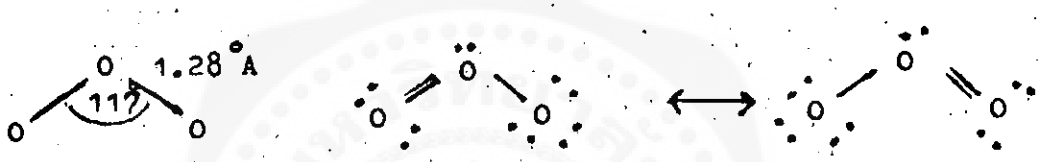
ธาตุหมู่นี้ประกอบด้วยออกซิเจน (O) ซัลเฟอร์ (S), เซลีเนียม (Se), เทลลูเลียม (Te), และโปโลเนียม (Po) ธาตุ 4 ตัวหลังเรียกว่า ชาร์โคเจน (chalcogens) ออกซิเจนจัดเป็นธาตุที่สำคัญมาก จึงจะกล่าวแยกจากธาตุอื่น ๆ

ออกซิเจน (O)

การเกิดในธรรมชาติ ออกซิเจนจัดว่าเป็นธาตุที่มีมากที่สุดอีกตัวหนึ่ง ประกอบในเปลือกโลกประมาณ 50% โดยน้ำหนัก และมีในบรรยากาศประมาณ 20.8% โดยปริมาตร

สมบัติทางกายภาพ เป็นก๊าซไม่มีสี ไม่มีกลิ่น มี 3 ไอโซโทป ^{16}O(99.759%) ^{17}O (0.0374%) และ ^{18}O (0.2039%) ^{18}O จะเป็นไอโซโทปที่เป็นกัมมันตรังสี นิยมใช้เป็นเทรเซอร์ (tracer) ในการศึกษากลไกของปฏิกิริยา ^{17}O จะนำไปใช้ในการศึกษาทางเรโซแนนซ์ แต่ออกซิเจนมี 2 อันยรูป คือ ไดออกซิเจน (O_2) และ

ไตรออกซิเจน (O_3) O_2 จะเป็นพาราแมกเนติก มีค่าพลังงานในการแตกตัวสูงถึง 496 กิโลจูลต่อโมล จากการใช้ทฤษฎีวาเลนซ์บอนด์ (Valence Bond Theory) ทำให้สามารถทำนายโครงสร้างเป็น $:\ddot{O}=\ddot{O}:$ O_2 มีสภาพเป็นได้ทั้งก๊าซ ของเหลว ของแข็ง ส่วน O_3 จะเป็นไดอะแมกเนติกก๊าซ เกิดจากการที่ O_2 ทำปฏิกิริยากับแสงอุลตราไวโอเลต O_3 จะสลายตัวได้อย่างช้า ๆ แม้ไม่มีคะตะลิสส์หรือแสงอุลตราไวโอเลต โมเลกุลของ O_3 จะสมมาตรและโค้ง มุม O-O-O ประมาณ 117° และความยาวพันธะเป็น 1.28 Å และในโมเลกุลมีพันธะเดี่ยวและคู่ ดังรูปแสดงโครงสร้างและรูปของเรโซแนนซ์



รูปที่ 3.22 ก) โครงสร้าง O_3
ข) โครงสร้างเรโซแนนซ์

<u>สมบัติทางเคมี</u>

O_3 จะมีสมบัติเป็นตัวออกซิไดส์ที่แรงกว่า O_2 สามารถทำปฏิกิริยากับสารได้หลายชนิด แต่ O_2 ไม่เกิดปฏิกิริยา เช่น

$$O_3 + 2KI + H_2O \longrightarrow I_2 + 2KOH + O_2$$

O_3 ยังใช้ในการออกซิไดส์สารอินทรีย์และใช้ในการทำให้น้ำบริสุทธิ์ กลไกของการออกซิเดชันอาจเกี่ยวข้องกับการเกิดแรดิคัลอิสระ (free radical)

จากโครงสร้างอิเลกตรอนใน O_2 จะมีอิเลกตรอน 2 ตัวใน π-ออร์บิตอล สามารถจะอยู่ได้ 3 สภาวะ ดังรูป

	สภาวะ	π_a^*	π_b^*	พลังงาน (กิโลจูล)
ซิงเกรด	$^1\Sigma_g^+$	↑	↓	155
ซิงเกรด	$^1\Delta_g$	↑↓	—	92
ทิปเปรด	$^3\Sigma_g^-$	↑	↑	0

โมเลกุลของออกซิเจนอยู่ในสภาวะเร้า $^1\Delta_g$ มีช่วงเวลานานกว่าอยู่ในระดับ $^1\Sigma_g^+$ จะทำปฏิกิริยาได้ต่าง ๆ กัน เช่น ปฏิกิริยาดีล-เอลเดอร์



(ซิงเกรด)
singlet

การจะทำให้โมเลกุลของออกซิเจนเป็นสภาวะซิงเกรดจะใช้ปฏิกิริยาโดยให้แสงช่วย ต้องมีตัวกระตุ้น (sensitizer) หรือแทนด้วย 'sens' เช่น ฟลูออเรสซีน ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้น ดังนี้

$$^1\text{Sens} \xrightarrow{h\nu} {}^1\text{Sens}^*$$

$$^1\text{Sens}^* \longrightarrow {}^3\text{Sens}^*$$

$$^3\text{Sens}^* + {}^3O_2 \longrightarrow {}^1\text{Sens} + {}^1O_2$$

$$^1O_2 + \text{substrate} \longrightarrow \text{ผลิตภัณฑ์}$$

<u>ปฏิกิริยาทางเคมี</u>

ออกซิเจนสามารถจะทำปฏิกิริยากับโลหะ อโลหะ รวมทั้งสารประกอบอินทรีย์ได้

1. <u>ปฏิกิริยากับโลหะ</u> ออกซิเจนจะรวมตัวโดยตรงกับโลหะแทบทุกชนิดเกิดเป็นออกไซด์ของโลหะ ถ้าเป็นโลหะที่มีเลขออกซิเดชันหลายค่า จะเกิดออกไซด์ของโลหะที่มีเลขออกซิเดชันสูงกว่า ตัวอย่างออกซิเจนสามารถทำปฏิกิริยากับโลหะอัลคาไล

$$4Li + O_2 \xrightarrow{\Delta} 2Li_2O$$

$$2Na + O_2 \xrightarrow{\Delta} Na_2O_2$$

นอกจากนี้ออกซิเจนยังเกิดปฏิกิริยาโดยตรงกับโปตัสเซียม รูบิเดียมและซีเซียม ได้เป็นซูเปอร์ออกไซด์ มีสูตรทั่วไปว่า MO_2 ดังสมการ

$$M + O_2 \xrightarrow{\Delta} MO_2$$

M = K, Rb, Cs

ออกไซด์ MO_2 แตกต่างจาก Li_2O และ Na_2O_2 คือทำปฏิกิริยาแล้วให้ H_2O_2

$$Li_2O + H_2O \longrightarrow 2LiOH$$

$$2Na_2O_2 + 2H_2O \longrightarrow 4NaOH + O_2\uparrow$$

$$2MO_2 + 2H_2O \longrightarrow 2MOH + O_2\uparrow + H_2O_2$$

ออกซิเจนสามารถทำปฏิกิริยากับโลหะหมู่ II A ให้ออกไซด์ของโลหะเช่นกัน ยกเว้นแบเรียมจะให้สารประกอบเปอร์ออกไซด์

$$Ba + O_2 \longrightarrow BaO_2$$

และในทำนองเดียวกัน ถ้าออกซิเจนทำปฏิกิริยากับโลหะอื่น ๆ ก็จะได้สารประกอบออกไซด์ เช่น

$$2Pb + O_2 \longrightarrow 2PbO$$

$$Sn + O_2 \longrightarrow SnO_2$$

$$4Fe + 3O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3$$

2. <u>ปฏิกิริยากับอโลหะ</u> ออกซิเจนสามารถทำปฏิกิริยาเคมีกับอโลหะโดยตรง เช่น ปฏิกิริยากับไนโตรเจน คาร์บอนซัลเฟอร์

$$N_2 + O_2 \xrightarrow[\text{arc}]{\text{electric}} 2NO\uparrow$$

$$2C + O_2 \xrightarrow{\Delta} 2CO$$

$$C + O_2 \xrightarrow{\Delta} CO_2$$

$$S + O_2 \xrightarrow{\Delta} SO_2$$

$$4P + 3O_2 \xrightarrow{\Delta} P_4O_6$$

3. ปฏิกิริยากับสารประกอบต่าง ๆ ออกซิเจนสามารถทำปฏิกิริยากับเบนซินและสารประกอบไฮโดรคาร์บอนต่าง ๆ ดังสมการ

$$2C_6H_6 + 15O_2 \xrightarrow{\Delta} 12CO_2 + 6H_2O$$

นอกจากนี้ยังสามารถทำปฏิกิริยากับออกไซด์ของโลหะต่าง ๆ เช่น

$$4FeO + O_2 \xrightarrow{\Delta} 2Fe_2O_3$$

$$2SnO + O_2 \xrightarrow{\Delta} 2SnO_2$$

สำหรับโอโซนก็สามารถเกิดปฏิกิริยาต่าง ๆ ได้เช่นเดียวกับออกซิเจน แต่เงื่อนไขในการเกิดปฏิกิริยาจะไม่แรงเท่าออกซิเจน

สารประกอบที่สำคัญของออกซิเจน

สารประกอบที่สำคัญ ได้แก่ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เปอร์ออกไซด์ ซูเปอร์-ออกไซด์ เปอร์ออกโซและสารประกอบเชิงซ้อน

1. ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เป็นของเหลวไม่มีสี มีจุดเดือด 152.1° C จุดเยือกแข็ง -0.4° C ลักษณะคล้ายน้ำ แต่หนืดในโมเลกุลจะหนาแน่นกว่าน้ำ 40% มีค่าคงที่ไดอิเลกตริกสูง มีสมบัติเป็นออกซิแดนท์และสลายตัวง่าย เมื่อละลายน้ำจะเป็นกรดแก่กว่าน้ำ พิจารณาค่าศักย์ไฟฟ้า

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2H_2O \quad ; \quad E^\circ = 1.77 \text{ V.}$$

$$O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2O_2 \quad ; \quad E^\circ = 0.68 \text{ V.}$$

$$HO_2^- + H_2O + 2e \rightleftharpoons 3OH^- \quad ; \quad E^\circ = 0.87 \text{ V.}$$

แสดงให้เห็นว่าไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นออกซิไดส์เอเจนต์ที่แรง ทั้งในตัวกลางที่เป็นกรดและเบสแต่ในเบสจะเกิดปฏิกิริยาว่องไวกว่า

2. เปอร์ออกไซด์และซูเปอร์ออกไซด์ คือสารประกอบที่มีออกซิเจนอยู่ในสภาพ O_2^{2-} และ O_2^- ถ้าเป็นไอออนิกเปอร์ออกไซด์จะทำปฏิกิริยากับโลหะอัลคาไล เช่น Ca, Sr, Ba และ Na ที่พบมากคือ Na_2O_2 จัดเป็นเปอร์ออกไซด์ที่มีอำนาจในการออกซิไดส์สูง และนิยมใช้ในการหลอมพวกสารอินทรีย์

สารประกอบเปอร์ออกไซด์สามารถทำปฏิกิริยากับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ได้ ดังสมการ

$$2CO_2(g) + 2M_2O_2 \longrightarrow M_2CO_3 + O_2$$

พวกโลหะประเภทอิเลกโตรโพสิทีฟ เช่น Mg , ยูเรนิลไอออน ก็สามารถจะเกิดปฏิกิริยาให้เปอร์ออกไซด์ด้วย แต่มีลักษณะผสมระหว่างไอออนิกและโคเวเลนท์เปอร์-ออกไซด์ ลักษณะที่สำคัญของไอออนิกเปอร์ออกไซด์ คือจะมีการจับกับโมเลกุลน้ำ เป็นสารประกอบไฮเดรต เช่น $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$ โดยที่ O_2^{2-} จะจับเชื่อมกับโมเลกุล H_2O เป็นลูกโซ่

$$\cdots O_2^{2-} \cdots (H_2O)_8 \cdots O_2^{2-} \cdots (H_2O)_8 \cdots$$

ถ้าเป็นสารไอออนิกซูเปอร์ออกไซด์ (MO_2) จะเกิดจากปฏิกิริยาของออกซิเจนกับ K, Rb, Cs มีลักษณะเป็นผลึกของแข็งสีเหลืองถึงสีส้ม ซูเปอร์ออกไซด์จะเป็นออกซิไดส์เอเจนท์ที่แรงมาก และเกิดปฏิกิริยารุนแรงกับน้ำ ดังสมการ

$$2O_2^- + H_2O \rightleftharpoons O_2 + HO_2^- + OH^-$$

$$2HO_2^- \rightleftharpoons 2OH^- + O_2$$

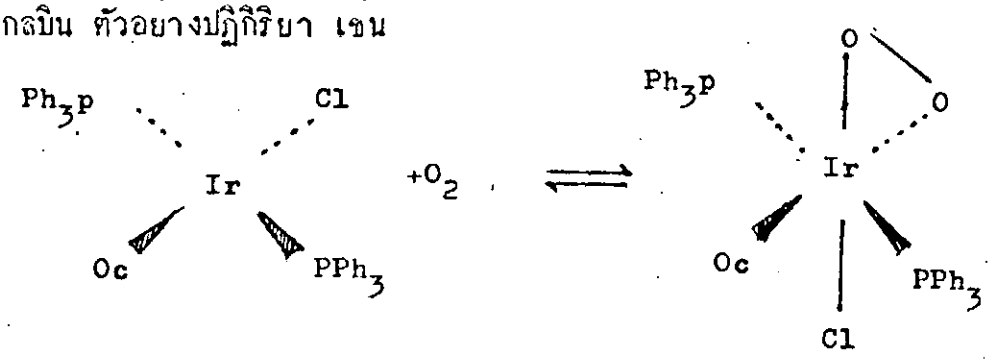
นอกจากนี้ซูเปอร์ออกไซด์ยังทำปฏิกิริยากับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ได้ ดังสมการ

$$4MO_2(s) + 2CO_2(g) \rightleftharpoons 2M_2CO_3(s) + 3O_2(g)$$

3. <u>สารประกอบเปอร์ออกโซ</u> ที่สำคัญ เช่นกรดเปอร์อะซีติก $CH_3(CO)OOH$ เกิดจากปฏิกิริยาของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์กับแอซิดแอนไฮไดรด์ กรดเปอร์ออกโซนี้เป็นตัวออกซิแดนท์ที่มีประโยชน์มาก และเป็นแหล่งของแรดิคัลอิสระ ถ้าเป็นเปอร์ออกโซของสารอนินทรีย์ เช่น กรดเปอร์ออกโซไดซัลฟูริก $(HO)_2S(O)OOS(O)(OH)_2$ เป็นตัวออกซิแดนท์ที่แรงเช่นกัน สามารถเปลี่ยนคาร์บอนเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ได้ Ce^{3+} เป็น Ce^{4+}

4. <u>สารเชิงซ้อนไดออกซิเจน</u> ถ้าโมเลกุลของออกซิเจนทำปฏิกิริยากับสารเชิงซ้อนของโลหะทรานสิชัน เรียกว่าเกิดปฏิกิริยาออกซิเจเนชันหรือเติมออกซิเจน

(oxygenation) ปฏิกิริยานี้จะพบมากในสิ่งมีชีวิต เช่น การเคลื่อนย้าย O_2 ใน ฮีโมโกลบิน ตัวอย่างปฏิกิริยา เช่น



สารประกอบเช่นนี้อาจเกิดได้กับ Fe, Rn, Rh, Ir, Ni, Pd และ Pt

สำหรับธาตุที่เหลืออยู่คือ ซัลเฟอร์ เซเลเนียม เทลลูเรียม และโปโลเนียม จะมีลักษณะต่าง ๆ ดังจะกล่าวต่อไป

<u>การเกิดในธรรมชาติ</u>

<u>ซัลเฟอร์</u> พบในธรรมชาติลักษณะเป็นก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์และซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ถ้าพบในแร่ซัลไฟด์ เช่น กาลีนา (PbS), ไพไรท์ (FeS_2), ซิงก์เบลนด์ (ZnS), ชาร์ลโค-ไพไรท์ ($CuFeS_2$) แหล่งที่พบมากคือยิบซัม ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) แอนไฮไดรท์ ($CaSO_4$) แคซีเทอไรท์ ($MgSO_4 \cdot H_2O$)

<u>เซเลเนียม</u> จะพบเป็นสิ่งเจือปนในแร่ซัลไฟด์โดยเฉพาะไพไรท์

<u>เทลลูเลียม</u> เป็นธาตุที่หายากกว่าเซเลเนียม แต่มีแร่จำเพาะที่พบคือ แร่นากยาไกท์ (nagyagite)

<u>โปโลเนียม</u> เป็นสารกัมมันตรังสี มีองค์ประกอบในแร่พิทช์เบลนด์

<u>สมบัติทางกายภาพ</u>

ซัลเฟอร์จะมีลักษณะเป็นอโลหะ แต่ความเป็นโลหะจะค่อย ๆ เพิ่มขึ้น เทลลูเรียม จะมีมันเงาวาว แต่ธาตุเหล่านี้มีหลายอันยรูป ซึ่งจะพิจารณาต่อไป

<u>ซัลเฟอร์</u> ที่อุณหภูมิห้องซัลเฟอร์จะเสถียรที่สุดจะอยู่ในรูปของรอมบิก (rhombic sulfur) เป็นของแข็งสีเหลือง แทนด้วยอัลฟา-ซัลเฟอร์ ไม่ละลายในน้ำแต่ละลายในสารอินทรีย์ ถ้านำรอมบิกซัลเฟอร์มาให้ความร้อนถึง 95.5° C จะเปลี่ยนเป็นโมโนคลินิก

(monoclinic sulfur) หรือเบตา-ซัลเฟอร์ เป็นผลึกรูปร่างเข้มไม่มีสี ทั้งโมโนคลินิกและรอมบิกจะมีสูตรโมเลกุลเป็น S_8 มีโครงสร้างดังรูปที่ 3.23



รูปที่ 3.23 แสดงโครงสร้าง S_8

ถ้านำโมโนคลินิกซัลเฟอร์มาให้ความร้อนถึง 160° C ซัลเฟอร์จะเริ่มหนืดเปลี่ยนเป็นสีน้ำตาล ถ้าสูงถึง 200°C จะกลายเป็นสีดำ เหนียว จนเพิ่มความร้อนถึง 350°C จะกลายเป็นของเหลวมีสมบัติยืดหยุ่นเหมือนพลาสติก จึงเรียกว่าพลาสติกซัลเฟอร์ หรือแกมมา-ซัลเฟอร์ โครงสร้างของแกมมา-ซัลเฟอร์นี้ยังไม่มีปรากฏ

เซเลเนียม ก็มีหลายรูปแบบ ที่สำคัญคือ รูปสีแดงและสีเทา เซเลเนียมสีแดงไม่เสถียร เมื่อถูกความร้อนจะเปลี่ยนเป็นสีเทา เซเลเนียมสีเทาสามารถนำไฟฟ้าได้ และเมื่อถูกแสงจะนำไฟฟ้าได้ดีสูงขึ้นเป็น 1000 เท่า

เทลลูเรียม มีอันยรูปเดียว คือสีเทา มีลักษณะเป็นโลหะมันเงาวาว

<u>สมบัติทางเคมี</u>

ธาตุหมู่นี้มีโครงสร้างของวาเลนซ์อิเลกตรอนเป็น ns^2np^4 จะมีอิเลกโทรเนกาติวิตีลดต่ำลงเรื่อย ๆ และต่ำกว่าออกซิเจน แสดงให้เห็นถึงสมบัติความเป็นโลหะค่อย ๆ เพิ่มขึ้นจาก S ถึง Te เลขออกซิเดชันของธาตุเหล่านี้มีหลายค่า 2 -, 4 + และ 6 + แสดงให้เห็นว่ามีแนวโน้มในการเกิดคาทีเนชัน หรือเกิดรวมตัวกันเอง เช่น โพลีซัลไฟด์ไอออน S_n^{2-}

<u>การเกิดปฏิกิริยาเคมี</u>

1. <u>ปฏิกิริยากับโลหะ</u> ซัลเฟอร์จะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศโดยการเผาไหม้ เซเลเนียมและเทลลูเรียมก็เช่นเดียวกัน เกิดเป็นสารประกอบไดออกไซด์ เช่น

$$S + O_2 \xrightarrow{\Delta} SO_2\uparrow$$

$$SO_2 + O_2 \underset{\Delta}{\rightleftharpoons} 2SO_3$$

ซัลเฟอร์ไดออกไซด์มีลักษณะเป็นก๊าซ แต่ไดออกไซด์ของเซเลเนียมและเทลลูเรียมเป็นของแข็ง

ซัลเฟอร์และเซเลเนียมยังเกิดปฏิกิริยากับไฮโดรเจนได้ แต่เทลลูเรียมไม่เกิดปฏิกิริยา เช่น

$$H_2 + S \xrightarrow{\Delta} H_2S\uparrow$$

สำหรับพวกฮาโลเจน สามารถทำปฏิกิริยากับธาตุหมู่นี้ได้ โดยเฉพาะฟลูออรีน เมื่อรวมโดยตรงกับซัลเฟอร์จะได้ SF_6 ดังสมการ

$$S + 3F_2 \longrightarrow SF_6\uparrow$$

แต่ถ้าเป็นคลอรีนจะทำปฏิกิริยาได้ไดซัลเฟอร์ไดคลอไรด์ (S_2Cl_2) และสามารถทำปฏิกิริยาต่อได้ SCl_2

$$2S + Cl_2 \xrightarrow{\Delta} S_2Cl_2$$

$$Cl_2 + S_2Cl_2 \longrightarrow SCl_2$$

ไดซัลเฟอร์ไดคลอไรด์ เป็นตัวทำละลายที่ดีมากสำหรับซัลเฟอร์ ใช้ในขบวนการวูลแคนไนเซชัน (vulcanization)

ถ้าผ่านไอของซัลเฟอร์เข้าไปในถ่านโค้กที่ร้อน จะได้คาร์บอนไดซัลไฟด์ ดังสมการ

$$C + 2S \xrightarrow{\Delta} CS_2$$

คาร์บอนไดซัลไฟด์เป็นตัวทำละลายที่ดีสำหรับสารอินทรีย์หลายชนิด และยังนำไปใช้ในการผลิตเรยอน แต่เป็นสารที่ติดไฟง่ายและมีพิษ

2. <u>ปฏิกิริยากับโลหะ</u> ซัลเฟอร์ทำปฏิกิริยากับโลหะให้โลหะซัลไฟด์ เช่น

$$Ca + S \xrightarrow{\Delta} CaS$$

$$Fe + S \xrightarrow{\Delta} FeS$$

$$Hg + S \xrightarrow{\Delta} HgS$$

เซเลเนียมและเทลลูเรียมก็สามารถเกิดปฏิกิริยาได้เช่นเดียวกัน

3. <u>ปฏิกิริยากับสารประกอบ</u> เนื่องจากซัลเฟอร์มีเลขออกซิเดชันเป็นบวกและลบ จึงมีสมบัติเป็นทั้งออกซิไดส์เอเจนต์และ/หรือรีดิวซ์เอเจนต์ ขึ้นอยู่กับสารที่ทำปฏิกิริยาด้วย ถ้าให้ซัลเฟอร์ทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟูริกและไนตริกเข้มข้น ซัลเฟอร์จะทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์ ดังสมการ

$$S + 2H_2SO_4 \xrightarrow{\Delta} 3SO_2\uparrow + 2H_2O$$

$$S + 6HNO_3 \xrightarrow{\Delta} H_2SO_4 + 6NO_2\uparrow + 2H_2O$$

ธาตุบางตัวในหมู่นี้เมื่อหลอมกับสารประกอบบางชนิดจะได้เป็นเกลือ M_4^{2+}, M_8^{2+}, M_6^{2+} เช่น

$$S_8 + 3SbF_5 \rightleftharpoons S_8^{2+} + 2SbF_6^- + SbF_3$$

$$7Te + TeCl_4 + 4AlCl_3 \rightleftharpoons 2Te_4^{2+} + 4AlCl_4^-$$

<u>สารประกอบของธาตุหมู่ VI A</u>

1. <u>ไฮโดรเจน ซาร์ลโคไนด์</u> ได้แก่ สารประกอบของไฮโดรเจนกับธาตุหมู่ VI A ที่สำคัญ คือ ไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) ไฮโดรเจนเซเลไนด์ (H_2Se), ไฮโดรเจนเทลลูไลด์ (H_2Te) ในสารประกอบทั้ง 3 ไฮโดรเจนซัลไฟด์เสถียรที่สุด สารประกอบเหล่านี้ละลายน้ำได้กลายเป็นสารละลายที่มีฤทธิกรด ไฮโดรเจนซัลไฟด์เป็นสารประกอบที่เรารู้จักกันนี้ สารนี้สามารถทำปฏิกิริยาต่าง ๆ มีสมบัติเป็นได้ทั้งออกซิแดนท์หรือรีดักแทนซ์ ดังปฏิกิริยาที่ 1) และ 2) ตามลำดับ

$$H_2S + Br_2 \longrightarrow 2HBr + S^\circ \quad .....(1)$$

$$5H_2S + 2MnO_4^- + 6H^+ \longrightarrow 5S^\circ + 2Mn^{2+} + 8H_2O \quad .....(2)$$

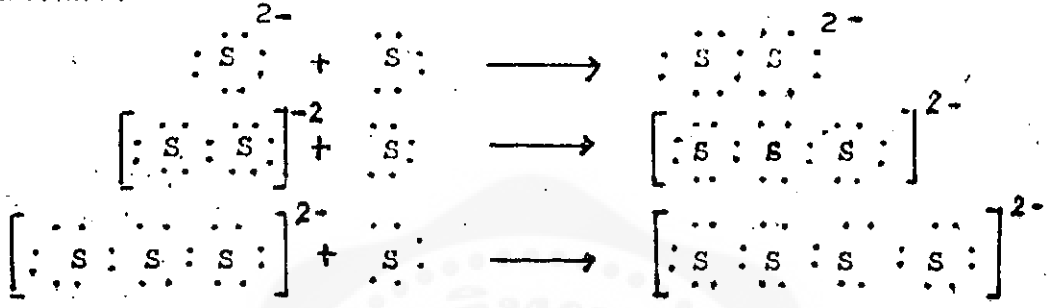
2. <u>สารประกอบโลหะซัลไฟด์และโพลีซัลไฟด์</u> โลหะซัลไฟด์ส่วนใหญ่ไม่ละลายน้ำ ยกเว้นโลหะอัลคาไลซัลไฟด์ละลายน้ำได้ ตัวอย่าง เช่น CaS, Al_2S_3 สารประกอบเหล่านี้ละลายกลายเป็นสารละลายจะมีฤทธิ์เป็นเบส เช่น

$$2CaS + 2H_2O \longrightarrow Ca(HS)_2 + Ca(OH)_2$$

$$Ca(HS)_2 + 2H_2O \xrightarrow{\Delta} Ca(OH)_2 + 2H_2S\uparrow$$

$$Al_2S_3 + 6H_2O \longrightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S$$

ในสารละลายโลหะอัลคาไลซัลไฟด์ ถ้าเติมซัลเฟอร์ลงในสารละลายจะเกิดการเปลี่ยนสีจากไม่มีสีเป็นน้ำตาลแดง ทั้งนี้เพราะเกิดเป็นสารประกอบโพลีซัลไฟด์ อาจเขียนแทนได้ดังนี้



การจับของซัลเฟอร์ อาจจับได้ถึง 6 อะตอม ถ้านำสารละลายปรับสภาพเป็นกรด โพลีซัลไฟด์ จะสลายตัวให้ซัลเฟอร์และไฮโดรเจนซัลไฟด์ ดังสมการ

$$S_5^{2-} + 2H^+ \longrightarrow H_2S\uparrow + S^0\downarrow$$

3. <u>สารประกอบออกซีเจน</u> เช่น ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ปกติเป็นก๊าซไม่มีสี มีกลิ่นฉุน มีจุดหลอมเหลว -75.7° C และจุดเดือด -10.02° C โครงสร้างเป็นเรโซแนนซ์ ดังรูปที่ 3.24



รูปที่ 3.24 แสดงโครงสร้างซัลเฟอร์ไดออกไซด์

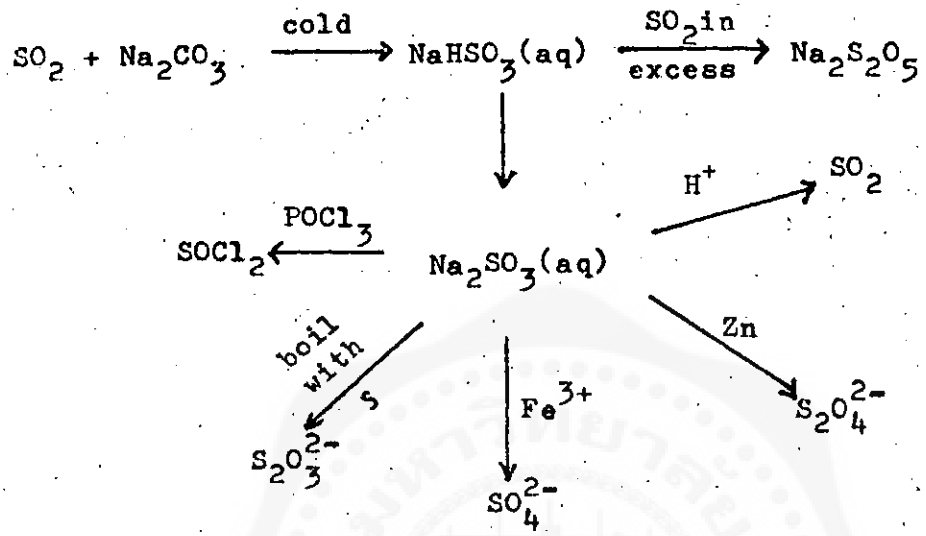
ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ละลายได้ในน้ำ กลายเป็นกรดซัลฟูรัส (H_2SO_3) ดังสมการ

$$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3$$

$$H_2SO_3 \rightleftharpoons H^+ + HSO_3^-$$

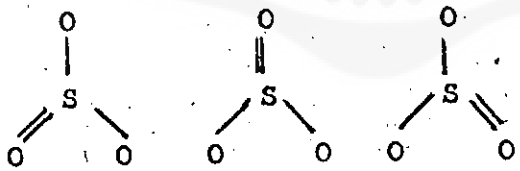
$$HSO_3^- \rightleftharpoons H^+ + SO_3^{2-}$$

กรดนี้แยกออกมาไม่ได้ แต่มักจะจับกับน้ำประมาณ 6 โมเลกุลเป็น $H_2SO_3 \cdot 6H_2O$ เรียกว่า กำซไฮเดรด เกลือของกรดนี้ที่รู้จักกันดี คือ โซเดียมซัลไฟต์ (Na_2SO_3) เกลือซัลไฟท์ สามารถทำปฏิกิริยาต่าง ๆ ได้มาก ดังแผนภาพที่ 4



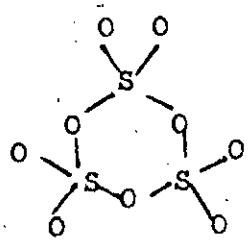
แผนภาพที่ 4 แสดงการเกิดปฏิกิริยาของเกลือซัลไฟท์

ซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ (SO_3) จัดเป็นสารประกอบออกไซด์ที่สำคัญมากที่สุด เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างซัลเฟอร์ไดออกไซด์กับออกซิเจน โครงสร้างของซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ มีลักษณะเป็นระนาบและมีเรโซแนนท์ ดังโครงสร้าง



รูปที่ 3.25

ถ้าซัลเฟอร์ไตรออกไซด์เปลี่ยนสภาพจากก๊าซเป็นของแข็ง จะอยู่ในรูปของ $\gamma - SO_3$ มีโครงสร้างดังรูปที่ 3.26



รูปที่ 3.26

ซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ เมื่อทำปฏิกิริยากับน้ำจะเกิดกรดซัลฟูริก ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนอย่างรุนแรง

$$SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4 \quad ; \quad \Delta H = -21.3 \text{ กิโลแคลลอรี/โมล}$$

กรดซัลฟูริก (H_2SO_4) เป็นของเหลวไม่มีสี ไม่มีกลิ่น หนืด มีความหนาแน่น 1.84 กรดนี้มีความสามารถในการออกซิไดส์ และสามารถทำปฏิกิริยาต่าง ๆ ได้ เช่น

$$Zn + H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + H_2\uparrow$$

$$Cu + H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 + SO_2\uparrow + H_2O$$

สำหรับกรดของเซเลนิก (H_2SeO_4) ถ้าทำปฏิกิริยากับสารละลายแบเรียมไนเตรต ($Ba(NO_3)_2$) ได้ตะกอนแบเรียมเซเลเนต

$$Ba(NO_3)_2 + H_2SeO_4 \longrightarrow BaSeO_4\downarrow + 2HNO_3$$

กรดนี้คล้ายกรดซัลฟูริก แต่มีอำนาจในการออกซิไดส์สูงกว่า

กรดอื่น ๆ ที่พบ คือ กรดไดซัลฟูริก ($H_2S_2O_7$) กรดเปอร์ซัลฟูริก ($H_2S_2O_8$) กรดโพลีไทโอนิก ($H_2S_xO_6$) ค่า x มีค่าตั้งแต่ 2 ถึง 6

ประโยชน์

ออกซิเจน เป็นธาตุที่มีความสำคัญมากต่อชีวิตของสิ่งมีชีวิต นอกจากนี้ยังใช้ในการทำเปลวไฟ ถ้าเป็นออกซิเจนเหลว ก็สามารถจะนำไปใช้ในจรวดเป็นเชื้อเพลิงขับไล่ ส่วนโอโซนก็นิยมใช้เป็นสารที่ช่วยในการฟอกสีของหนังสือ และใช้ในการฆ่าเชื้อโรคในอาหาร

ซัลเฟอร์ นิยมใช้ในการผลิตกรดซัลฟูริก ซึ่งใช้กรดนี้ในการกลั่นปิโตรเลียม และใช้ในการผลิตสีและไฟเบอร์ สารประกอบซัลเฟอร์ เช่น ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ใช้ในการฟอกกระดาษ ขนสัตว์ และไฟเบอร์

เซเลเนียม ใช้มากในการผลิตโลหะในเรกทิไฟเออร์ การชุบ ทำแบตเตอรี่ โวลท์เทจเรกกูเรเตอร์ นอกจากนี้ในอุตสาหกรรมการผลิตสี ยังต้องใช้เซเลเนียมผสมกับวัสดุอื่น ๆ เพื่อให้ได้เฉดสีส้ม - แดง

เทลลูเรียม ที่เรานำไปใช้มาก คือ สารประกอบของเทลลูเรียม เช่น PbTe, Bi_2Te_3, CdTe เป็นเทอร์โมอิเลกตริกที่สามารถเปลี่ยนความร้อนเป็นกระแสไฟฟ้า และสามารถเปลี่ยนกระแสไฟฟ้าเป็นความร้อนและเย็น ถ้านำเทลลูเรียมผสมในดีบุก ทำให้แข็งขึ้น โลหะผสม

3.1.7 ธาตุหมู่ VII A

ธาตุหมู่นี้เรียกว่า ฮาโลเจน ประกอบด้วยฟลูออรีน (F), คลอรีน (Cl), โบรมีน (Br), ไอโอดีน (I) และแอสตาทีน (At)

Henri Moissan เป็นผู้เตรียมฟลูออรีน โดยขบวนการอิเลกโตรลิซิส ในปี คศ. 1886 คลอรีนถูกค้นพบในปี คศ. 1774 โดย Scheele โบรมีนถูกค้นพบในปี คศ. 1826 โดย Antoine Jerome Balard ในปี คศ. 1811 Bernard Courtois เป็นผู้พบไอโอดีน แต่ Gaylussac เป็นผู้ใช้ชื่อว่า ไอโอดีน และในปี 1940 Corson MacKenzie และ Segree เป็นคณะที่เตรียมแอสตาทีน โดยการยิงอนุภาคอัลฟา เข้าไปใน Bi^{209}

การเกิดในธรรมชาติ

ฟลูออรีน พบมากในฟลูโอสปาร์(fluospar , CaF_2) , ครีโอไลท์(cryolite, Na_3AlF_6) , และฟลูโออปาไทท์(fluorapatite, $3Ca_3(PO_4)_2Ca(F,Cl)_2$)

คลอรีน พบมากในน้ำทะเลอยู่ในสารประกอบ โซเดียมคลอไรด์ (NaCl) โปตัสเซียมคลอไรด์(KCl) และแมกนีเซียมคลอไรด์($MgCl_2$). คลอรีนเป็นก๊าซสีเขียว ละลายได้ในน้ำปานกลาง

โบรมีน จะพบแหล่งเดียวกับคลอรีน แต่มีปริมาณน้อยกว่า โบรมีนเป็นของเหลว มีสีแดงดำละลายในน้ำได้ปานกลาง และละลายได้ในพวกนอนโพลาร์ เช่น คาร์บอนไดซัลไฟด์ และคาร์บอนเตตระคลอไรด์ แต่แยกชั้นเห็นชัด

ไอโอดีน พบมากในโซเดียมไอโอเดท($NaIO_3$) แหล่งใหญ่พบในชิลีและเปรู

การเตรียม

ฟลูออรีน เตรียมโดยขบวนการอิเลกโตรลิซิส ดังสมการ

$$2KHF_2 \xrightarrow[\text{กระแสตรง}]{\text{ไฟฟ้า}} 2KF + H_2\uparrow + F_2\uparrow$$

คลอรีน เป็นผลพลอยได้จากการผลิตโซเดียมไฮดรอกไซด์ด้วยขบวนการอิเลกโตร-ลิซิส โซเดียมคลอไรด์ ดังสมการ

$$2Na^+ + 2Cl^- + 2H_2O \xrightarrow[\text{กระแสตรง}]{\text{ไฟฟ้า}} 2Na^+ + 2OH^- + H_2\uparrow + Cl_2\uparrow$$

ในห้องปฏิบัติการอาจเตรียมจากปฏิกิริยาระหว่างแมงกานีสไดออกไซด์, โปตัส-เซียมเปอร์แมงกาเนต, หรือโปตัสเซียมไดโครเมทกับกรดไฮโดรคลอริก ดังสมการ

$$MnO_2 + 4HCl \longrightarrow MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2\uparrow$$

$$2KMnO_4 + 16HCl \longrightarrow 2KCl + 2MnCl_2 + 5Cl_2\uparrow + 8\ H_2O$$

$$K_2Cr_2O_7 + 14HCl \longrightarrow 2KCl + 2CrCl_3 + 3Cl_2 + 7H_2O$$

โบรมีน จะแยกจากไบรน์ (brines) ด้วยการผ่านคลอรีน ดังสมการ

$$2Br^- + Cl_2 \longrightarrow Br_2 + 2Cl^-$$

ไอโอดีน สามารถจะเตรียมจากการรีดิวซ์ไอโอเดทเป็นไอโอไดด์

$$IO_3^- + 3H_2SO_3 \longrightarrow I^- + 3H_2SO_4$$

ถ้าไอโอไดด์เพิ่มขึ้นมาก ๆ จะเกิดปฏิกิริยาในขั้นที่สอง ดังนี้

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \longrightarrow 3I_2 + 3H_2O$$

สมบัติทางกายภาพ

สมบัติบางประการได้แสดงในตารางที่ 3.22 จะเห็นว่า ฟลูออรีนเป็นธาตุที่ว่องไวที่สุดและมีสมบัติเป็นออกซิแดนท์ที่แรงที่สุด เนื่องจากมีพลังงานพันธะต่ำที่สุด

ตารางที่ 3.22 แสดงสมบัติทางกายภาพของฮาโลเจน

สมบัติ	ฟลูออรีน	คลอรีน	โบรมีน	ไอโอดีน
น้ำหนักอะตอม	18.9984	35.453	79.09	126.9044
รัศมีโควาเลนท์ (Å)	0.72	0.99	1.14	1.133
อิเลกโตรเนกาติวิตี	4.0	3.0	2.8	2.5
พลังงานพันธะ (กิโล-แคลอรี/โมล)	37	57.2	45.4	35.6
ลักษณะทางกายภาพ	ก๊าซสีเหลืองจาง	ก๊าซสีเขียวเหลือง	ของเหลวน้ำตาลแดง	ของแข็งม่วงดำ
จุดเดือด (°C)	-187.92	-34.06	+ 58.8	+ 184.5
จุดหลอมเหลว (°C)	-219.6	-101.0	- 7.3	+ 113.6
ความหนาแน่น (กรัม/ลูกบาศก์เดซิเมตร)	1.11	1.56	3.12	4.94

สมบัติทางเคมี

เนื่องจากธาตุหมู่นี้เป็นฮาโลเจนและเป็นตัวออกซิแดนท์ ความแรงของการออกซิไดส์จะค่อย ๆ ลดลงจากฟลูออรีนถึงไอโอดีน แต่การที่ธาตุเหล่านี้จะถูกออกซิไดส์ได้นั้น พบว่า ฟลูออไรด์ไอออนจะถูกออกซิไดส์ยากที่สุดขณะที่ไอโอไดด์ไอออนถูกออกซิไดส์ได้ง่าย นั่นคือ กรณีที่เป็นไอออนจะมีอำนาจเป็นตัวรีดิวซ์ ฉะนั้น ถ้าเรียงอำนาจของการเป็นตัวรีดิวซ์ได้ ดังนี้ $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$

ฟลูออรีนเป็นธาตุที่มีค่าอิเลกโตรเนกาติวิตีสูงมาก จึงมีเลขออกซิเดชันเพียงค่าเดียว แต่ธาตุอื่น แสดงเลขออกซิเดชันหลายค่า 1+, 3+, 5+ และ 7+

ปฏิกิริยาทางเคมี

1. ปฏิกิริยากับโลหะ ธาตุหมู่นี้จะทำปฏิกิริยากับโลหะทุกชนิดได้โดยเฉพาะโลหะหมู่

IA - III A ดังสมการ เมื่อ X = F, Cl, Br, I

$$(IA) \quad 2M + X_2 \longrightarrow 2MX$$

$$(II\,A) \quad M + X_2 \longrightarrow MX_2$$

$$(III\,A) \quad 2M + 3X_2 \longrightarrow 2MX_3$$

ลักษณะของพันธะจะแปรผันตามชนิดของโลหะและชนิดของฮาโลเจน เช่น AlF_3 จะมีลักษณะเป็นสารไอออนิก แต่ AlI_3 จะเป็นสารโควาเลนท์

ถ้าทำปฏิกิริยากับธาตุหมู่ IV A และ V A จะแสดงความสามารถในการออกซิไดส์ของธาตุในหมู่นี้แตกต่างกัน เช่น ถ้าให้ทำปฏิกิริยากับตะกั่ว จะให้สารประกอบ PbF_4 , ขณะที่ฮาโลเจนอื่น ๆ จะได้ $PbCl_2$, $PbBr_2$ และ PbI_2 กรณีถ้าให้ทำปฏิกริยากับธาตุทรานสิชันยิ่งแสดงความสามารถในการออกซิไดส์เห็นได้ชัด เช่น เหล็ก ถ้าทำปฏิกิริยากับ F_2 จะได้ FeF_3 เป็นผลึกของแข็ง มีจุดหลอมเหลวสูง แสดงว่าเป็นสารประกอบไอออนิก แต่ถ้าปฏิกิริยากับ Cl_2 จะได้ $FeCl_3$ ระเหิดง่ายที่อุณหภูมิ 400° C แสดงสมบัติโควาเลนท์ กรณีทำปฏิกิริยากับ Br_2 จะได้ $FeBr_3$ เป็นสารที่ระเหยตัวที่อุณหภูมิ 300° C

2. <u>ปฏิกิริยากับโลหะ</u>

2.1 <u>ปฏิกิริยากับไฮโดรเจน</u> ธาตุหมู่ฮาโลเจนทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนได้โดยตรง เกิดเป็นสารประกอบไฮโดรเจนเฮไลด์ เช่น ปฏิกิริยาระหว่าง H_2 กับ Cl_2 ดังสมการ

$$Cl_2 \longrightarrow :\dot{\underset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}}\cdot + :\dot{\underset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}}\cdot$$

$$:\dot{\underset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}}\cdot + H_2 \longrightarrow HCl + H$$

$$H\cdot + Cl_2 \longrightarrow HCl + :\dot{\underset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}}\cdot$$

ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาที่ต้องใช้แสงช่วย (photochemical reaction) แม้ว่าจะเกิดรวมตัวโดยตรงได้ แต่ในบางกรณีก็จะเตรียมจากเกลือทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟูริก ดังเช่นสมการต่อไปนี้

$$CaF_2 + H_2SO_4 \xrightarrow{\Delta} 2HF\uparrow + CaSO_4$$

$$NaCl + H_2SO_4 \xrightarrow{\Delta} HCl + NaHSO_4$$

$$NaBr + H_2SO_4 \xrightarrow{\Delta} HBr + NaHSO_4$$

$$NaI + H_2SO_4 \xrightarrow{\Delta} NaHSO_4 + HI$$

ในบางครั้งอาจใช้กรดฟอสฟอริกแทนเช่น

$$2NaBr + H_3PO_4 \longrightarrow 2HBr + Na_2HPO_4$$

นอกจากนี้อาจเตรียมจากปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของฟอสฟอรัสไตรเฮไลด์กับน้ำ เช่น

$$PX_3 \ (x = Cl, Br, I) + 3H_2O \longrightarrow 3HX\uparrow + H_3PO_3$$

2.2 <u>ปฏิกิริยากับฟอสฟอรัส</u> ฮาโลเจนจะทำปฏิกิริยากับฟอสฟอรัสได้เป็นฟอสฟอรัสไตรเฮไลด์ ดังสมการ

$$2P + 3X_2 \longrightarrow 2PX_3$$

สำหรับสารประกอบ PF_3 เป็นก๊าซ PCl_3 และ PBr_3 เป็นของเหลว ส่วน PI_3 เป็นของแข็ง สามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสดังกล่าวแล้ว นอกจากนี้ยังสามารถเกิดเป็นสารประกอบเพนตะเฮไลด์ได้ต่ออีก ดังสมการ

$$PX_3 + X_2 \longrightarrow PX_5$$

PF_5 มีความเสถียรที่สุด แต่ PBr_5 และ PCl_5 จะสลายตัวให้ไตรเฮไลด์ที่อุณหภูมิ 100° C และ 300°C ตามลำดับ แต่ PI_5 ไม่เกิดขึ้น สำหรับเพนตะเฮไลด์เมื่อเกิดปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสกับน้ำ จะเกิดเป็นกรดฟอสฟอริก ดังสมการ

$$PX_5 + 4H_2O \longrightarrow H_3PO_4 + 5HX$$

2.3 <u>ปฏิกิริยากับซัลเฟอร์</u> ฟลูออรีนทำปฏิกิริยากับซัลเฟอร์ได้สารประกอบเฮกซะฟลูออไรด์ ดังสมการ

$$S + 3F_2 \longrightarrow SF_6$$

ส่วนคลอรีนและโบรมีน เมื่อทำปฏิกิริยากับซัลเฟอร์จะได้สารประกอบไดซัลเฟอร์ไดคลอไรด์ และไดซัลเฟอร์ไดโบรไมด์ตามลำดับ ดังสมการ สารทั้งสองเป็นของเหลว

$$X_2 + 2S \longrightarrow S_2X_2$$

ไอโอดีนจะไม่ทำปฏิกิริยากับซัลเฟอร์

3. <u>ปฏิกิริยาระหว่างฮาโลเจน</u>

ฮาโลเจนสามารถจะทำปฏิกิริยากันเองได้เป็นสารประกอบอินเตอร์ฮาโลเจน (inter halogen compound) อาจแสดงด้วยสูตร AX, AX_3, AX_5 และ AX_7 เมื่อ A และ X เป็นฮาโลเจนต่างชนิดกัน เช่น ตัวอย่างสารประกอบ AX ได้แก่ ClF, BrF, ICl, IBr สารประกอบ AX_3 ได้แก่ ClF_3, BrF_3, ICl_3 สารประกอบ AX_5 ได้แก่ BrF_5, IF_5 และสารประกอบ AX_7 เช่น IF_7 จะกล่าวถึงสารประกอบประเภทนี้โดยละเอียดในหัวข้อต่อไป

<u>สารประกอบที่สำคัญของธาตุหมู่ VIIA</u>

สารประกอบที่พบและเป็นที่รู้จักกันดีคือ สารประกอบเฮไลด์ ฮาโลเจนออกไซด์ กรดออกโซ สารประกอบอินเตอร์ฮาโลเจน สารประกอบอินทรีย์

1. <u>สารประกอบเฮไลด์</u> มีหลายประเภท เช่น สารประกอบเฮไลด์ธาตุคู่ ออกไซด์เฮไลด์ ไฮดรอกซีเฮไลด์ ออแกนโนเฮไลด์

การเตรียมแอนไฮดรัสเฮไลด์ อาจทำได้ 4 วิธี

1.1 การรวมโดยตรงระหว่างธาตุกับฮาโลเจน ฮาโลเจนที่ใช้มาจากกรด HF, HCl, HBr ดังที่กล่าวว่าโลหะและอโลหะจะสามารถทำปฏิกิริยากับฮาโลเจนได้ โดยเฉพาะถ้าทำปฏิกิริยากับฟลูออรีนจะเกิดปฏิกิริยารุนแรง หรือถ้าทำปฏิกิริยากับอโลหะ เช่น ฟอสฟอรัสจะเกิดการระเบิดได้

1.2 ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันพวกไฮเดรตเฮไลด์ ทำได้โดยการละลายโลหะออกไซด์หรือคาร์บอเนตในสารละลายกรดฮาโลเจน แล้วระเหยหรือทำการตกผลึกจะได้สารประกอบเฮไลด์ เช่น

$$CrCl_3 \cdot 6H_2O + 6SOCl_2 \longrightarrow CrCl_3 + 12HCl + 6SO_2$$

1.3 <u>ปฏิกิริยาระหว่างออกไซด์กับสารประกอบฮาโลเจน</u> ตัวอย่างเช่น สารประกอบ ClF_3, BrF_3, CCl_4, CCl_3CCl_2 เป็นสารประกอบของฮาโลเจน

ทำปฏิกิริยากับออกไซด์ของโลหะ เช่น นิเกิล สแกนเดียม ดังสมการ

$$NiO + ClF_3 \longrightarrow NiF_2$$

$$UO_2 + CCl_2 = CCl - CCl = CCl_2 \xrightarrow{\Delta} UCl_4$$

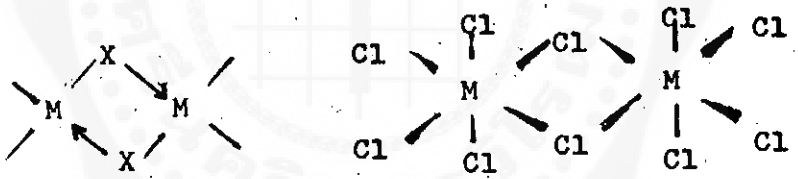
$$Sc_2O_3 + CCl_4 \xrightarrow[\Delta]{600^\circ C} ScCl_3$$

1.4 <u>ปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนฮาโลเจน</u> วิธีนี้มีความสำคัญในการสังเคราะห์ฟลูออไรด์จากคลอไรด์ โดยใช้โลหะฟลูออไรด์ พวก CoF_3, AsF_5, AgF_2, SbF_3, HgF_2, KHF_2, AsF_3

$$PCl_3 + ZnF_2 \longrightarrow PF_3$$

$$PhCCl_3 + SbF_3 \longrightarrow PhCF_3 + SbCl_3$$

กรณีที่เป็นธาตุที่เป็นอิเลกโตรเนกาติวิตี และมีเลขออกซิเดชันสูงจะสามารถทำปฏิกิริยาและเกิดเป็นสารโมเลกุลไฮไดรด์ เป็นโมเลกุลที่ยึดเกาะกันด้วยแรงวันเดอวาลล์ อาจมีลักษณะเป็นก๊าซ ของเหลว หรือของแข็งที่ระเหยง่าย ถ้าสารประกอบนี้ยึดกันด้วยพันธะโควาเลนท์ จะเรียกว่า สารประกอบโควาเลนท์ไฮไดรด์ (covalent hydrides) โครงสร้างอาจเป็นลักษณะของสะพาน (bridge) เช่น รูปที่ 3.25



รูปที่ 3.25 ก. แสดงโครงสร้างของสารประกอบ MX

ข. แสดงโครงสร้างของสารประกอบ MCl_3

M-X-M เรียกว่า 3-เซนเตอร์ -4-อิเลกตรอน (3-center-4-electron)

ถ้า M จับกับ Cl^- หรือ Br^- สะพานจะโค้งแต่ถ้าเป็นจับกับ F^- อาจจะโค้ง (bent) หรือเป็นเส้นตรง (Linear) ทั้งนี้เนื่องจาก F^- มีขนาดเล็กกว่า Cl^- มาก จึงมีแรงผลักระหว่าง M-X น้อยกว่า จึงสามารถสร้างสารประกอบเป็นเส้นตรง

2. <u>สารประกอบฮาโลเจนออกไซด์</u> แม้ว่าฮาโลเจนไม่อาจรวมตัวโดยตรงกับออกซิเจน แต่ก็สามารถเตรียมสารประกอบออกไซด์ได้โดยทางอ้อม สารประกอบที่สำคัญ

เช่น ออกซิเจนไดฟลูออไรด์ (OF_2) ไดออกซิเจน ไดฟลูออไรด์ (O_2F_2) ไดคลอรีนโมนอกไซด์ (Cl_2O) คลอรีนไดออกไซด์ (ClO_2) ไดโบรมีนออกไซด์ (Br_2O), ไดโบรมีนออกโตไซด์ (Br_3O_8), โบรมีนไดออกไซด์ (BrO_2) และไดไอโอดีนเพนตอกไซด์ (I_2O_5) เป็นต้น

ออกซิเจนไดฟลูออไรด์ เป็นก๊าซพิษ มีโครงสร้างคล้ายน้ำ อาจเตรียมได้จากปฏิกิริยาข้างล่างนี้

$$2F_2 + 2NaOH \longrightarrow 2NaF + OF_2\uparrow + H_2O$$

ไดออกซิเจน ไดฟลูออไรด์ เป็นสารที่ใช้ในการเติมฟลูออไรด์ในปฏิกิริยาเตรียมจากการผ่านกระแสไฟฟ้าเข้าไปในก๊าซผสมของฟลูออรีนและออกซิเจน โดยทำที่อุณหภูมิ -180° C

ไดคลอรีนโมนอกไซด์ เป็นตัวออกซิไดส์ที่มีกำลังมาก ใช้ในการฟอกเยื่อไม้ อาจเตรียมจากปฏิกิริยาระหว่าง

$$2NaClO_3 + SO_2 + H_2SO_4 \rightleftharpoons 2ClO_2 + 2NaHSO_4$$

ออกไซด์ของโบรมีนเป็นสารที่ไม่เสถียร จึงไม่ค่อยเป็นที่น่าสนใจมากนัก

ไดไอโอดีน เพนตอกไซด์ เกิดจากการให้ความร้อน กรดไอโอดิก ที่อุณหภูมิ 240°C

$$2HIO_3 \underset{H_2O}{\overset{240^\circ C}{\rightleftharpoons}} I_2O_5 + H_2O$$

ไดไอโอดีนเพนตอกไซด์นี้เป็นตัวออกซิไดส์ที่ใช้มากในการทำปฏิกิริยาไอโอโดเมตรี เช่น

$$5CO + I_2O_5 \rightleftharpoons I_2 + 5CO_2$$

3. <u>กรดออกโซ (oxo acids)</u> ฮาโลเจนทุกตัวยกเว้นฟลูออรีนสามารถทำปฏิกิริยาเกิดเป็นกรดที่มีออกซิเจน กรดออกโซนี้ อาจเขียนแสดงสูตรทั่วไปตามองค์ประกอบในกรดได้ดังนี้ HXO, HXO_2, HXO_3, HXO_4

กรดออกโซ HXO ที่สำคัญ เช่น กรดไฮโปคลอรัส ($HClO$), กรดไฮโปโบรมัส ($HBrO$) และกรดไฮโปไอโอดัส (HIO) กรดเหล่านี้จะละลายได้ในน้ำและเกิดปฏิกิริยาผกผันกลับได้ ดังสมการ

$$HClO + H^+ + Cl^- \rightleftharpoons Cl_2 + H_2O$$

กรดพวกนี้จะเกิดจากปฏิกิริยาของฮาโลเจนและออกไซด์ของปรอทได้ดังสมการ

$$2X_2 + 2HgO + H_2O \longrightarrow Hgo.HgX_2 + 2HXO$$

กรดไฮโปฮาลัสนี้เป็นกรดอ่อนมากแต่เป็นออกซิไดส์เอเจนท์ที่ดี ไอออนลบของกรดเหล่านี้ เรียกว่า ไฮโปฮาไลท์ไอออน (hypohalite ion) เกิดจากปฏิกิริยาของฮาโลเจนกับเบส

$$X_2 + 2OH^- \longrightarrow XO^- + X^- + H_2O$$

ไฮโปฮาไลท์ไอออนที่สำคัญ เช่น แคลเซียมไฮโปคลอไรท์ $Ca(ClO_2)$, โซเดียมไฮโปคลอไรท์ (NaClO) เป็นสารที่ช่วยในการฟอกสี

กรดฮาลัส (HXO_2) ที่พบคือ กรดคลอรัส ($HClO_2$) เตรียมโดยปฏิกิริยาระหว่างคลอรีนไดออกไซด์กับน้ำ

$$2\,ClO_2 + H_2O \longrightarrow HClO_2 + HClO_3$$

กรดฮาลิก (HXO_3) มีทั้งกรดคลอริก กรดโบรมิก และกรดไอโอดิก แต่กรดไอโอดิกเท่านั้นที่แยกออกมาเป็นผลึกได้ กรดนี้อาจเตรียมมาจากปฏิกิริยาออกซิเดชันไอโอดีนด้วยกรดไนตริกเข้มข้น ดังสมการ

$$I_2 + 10HNO_3 \longrightarrow 2HIO_3 + 10NO_2\uparrow + 4H_2O$$

กรดฮาลิกนี้เป็นกรดแก่และมีอำนาจในการออกซิไดส์สูง

กรดที่มีองค์ประกอบ HXO_4 ที่สำคัญคือ กรดเปอร์คลอริกและกรดเปอร์ไอโอดิก กรณีที่เป็นกรดเปอร์คลอริกอาจเตรียมจากปฏิกิริยาระหว่างโปตัสเซียมเปอร์คลอเรตกับกรดซัลฟูริก ดังสมการ

$$K^+ + ClO_4^- + H_2SO_4 \longrightarrow HClO_4 + K^+ + HSO_4^-$$

ถ้าเป็นภาวะดังกล่าวนี้ กรดที่ได้จะเป็นกรดเปอร์คลอริกโมโนไฮเดรต $HClO_4.H_2O$ เป็นของแข็งสีขาว ถ้ากลั่นอีกครั้งจึงจะได้กรดบริสุทธิ์ เป็นของเหลวไม่มีสี แต่ไม่เสถียร

มีแนวโน้มจะสลายตัวได้พร้อมการระเบิดรุนแรง

กรดเปอร์ไอโอดิก ถ้าอยู่ในสารละลายจะเป็นรูปของ H_5IO_6 (กรดพาราเปอร์ไอโอดิก) เมื่อให้ความร้อนกรด H_5IO_6 จะกลายเป็นกรดไดมีโซเปอร์ไอโอดิก ($H_4I_2O_9$) ดังสมการ

$$2H_5IO_6 \longrightarrow 3H_2O + H_4I_2O_9$$

ถ้าให้ความร้อนต่อจะกลายเป็นกรดเมตาเปอร์ไอโอดิก (HIO_4)

$$H_4I_2O_9 \longrightarrow H_2O + 2HIO_4$$

ในที่สุดถ้าให้ความร้อนต่อไปจะกลายเป็นไอโอดีนเพนตอกไซด์

$$2H_4I_2O_9 \longrightarrow I_2O_5 + O_2 + H_2O$$

โครงสร้างของออกซีแอนไอออน แต่ละชนิดเป็นดังนี้ XO^- และ XO^- เป็นเส้นตรง XO_3^- เป็นปิรามิดเหมือนแอมโมเนีย ส่วน XO_4^- เป็นเตตระฮีดรอน เสถียรภาพต่อความร้อนขึ้นกับจำนวนอิเลกตรอนที่เหลืออยู่

4. <u>สารประกอบอินเตอร์ฮาโลเจน</u> จากที่กล่าวในปฏิกิริยาเคมี พบว่า สารประกอบชนิดนี้อาจอยู่ในสภาพเป็นกลางหรือเป็นไอออน เช่น BrCl, IF_5, BF_3^+, I_3^- ถ้าเป็นกลางจะเขียนแทนว่า XX'_n n เป็นจำนวนเลขคี่ X′ มักจะเป็นฮาโลเจนที่เบากว่า เมื่อ $n \geq 1$ ที่สำคัญ คือ คลอรีนไตรฟลูออไรด์ โบรมีนไตรฟลูออไรด์ เป็นสารที่ให้ฟลูออไรด์ สำหรับสารประกอบอินทรีย์

5. <u>สารประกอบอินทรีย์ของฟลูออรีน</u> อาจเรียกว่าสารออแกนโนฟลูออรีน ใช้ในอุตสาหกรรมต่าง ๆ สามารถเตรียมได้หลายวิธี ดังนี้

5.1 <u>ปฏิกิริยาแทนที่คลอรีนด้วยฟลูออไรด์</u> ตัวอย่างดังสมการ

$$2CCl_4 + 3HF \longrightarrow CCl_2F_2 + CCl_3F + 3HCl$$

$$CCl_3COCCl_3 + 6HF \longrightarrow CF_3cOcF_3 + 6HCl$$

กรดไฮโดรฟลูออริกราคาถูก สามารถใช้แทนที่คลอไรด์ในสารประกอบคลอโรโดยมี $SbCl_5$ หรือ CrF_4 เป็นตะตะลิสส์

5.2 <u>การทำอิเลกโตรลิติกแทนที่ไฮโดรเจนด้วยฟลูออไรด์</u> วิธีนี้ใช้มากทั้งในห้องปฏิบัติการและในระดับโรงงานอุตสาหกรรม เป็นการทำขบวนการอิเลกโตรลิซิส สารอินทรีย์ในกรดไฮโดรฟลูออริก โดยใช้ศักย์ไฟฟ้า 4.5 - 6 โวลท์ ดังสมการตัวอย่าง

$$(C_2H_5)_2O \longrightarrow (C_2F_5)_2O$$

$$C_8H_{18} \longrightarrow C_8F_{18}$$

$$(CH_3)_2S \longrightarrow CF_3SF_5 + (CF_3)_2SF_4$$

$$CH_3COOH \longrightarrow CF_3COOF \xrightarrow{H_2O} CF_3COOH$$

5.3 <u>ปฏิกิริยาการแทนที่ไฮโดรเจนโดยตรงด้วยฟลูออรีน</u> ตัวอย่างเช่น การทำปฏิกิริยาคะตะลิติกฟลูออริเนชัน ทำในบรรยากาศก๊าซไนโตรเจนและมีลวดทองแดงเป็นคะตะลิสส์ ดังสมการ

$$C_6H_5 + 9F_2 \xrightarrow{Cu,265^\circ C} C_6F_{12} + 6HF$$

5.4 <u>วิธีอื่น</u> ๆ เป็นการใช้ฟลูออริเนติงเอเจนต์ที่จำเพาะสำหรับสารประกอบที่มีออกซิเจน เช่น ใช้ SF_4 เปลี่ยน $RR'CO$ เป็น $RR'CF_2$ เปลี่ยน $-COOH$ เป็น $-CF_3$ ฟลูออไรด์ไอออนนี้จะทำหน้าที่นิวคลีโอฟิลล์ในปฏิกิริยาการเติม (addition) ตัวอย่างเช่น

$$CF_2 = CFCF_3 \xrightarrow{F^-} (CF_3)_2CF^- \xrightarrow{I_2} (CF_3)_2CFI + I^-$$

สมบัติของสารประกอบออแกนโนฟลูออรีน ถ้าพิจารณาพลังงานพันธะ C-F ประมาณ 486 กิโลจูล โมล$^{-1}$ ขณะที่พลังงานพันธะ C-H เพียง 415 กิโลจูล โมล$^{-1}$ หรือ C-Cl มีค่า 332 กิโลจูล โมล$^{-1}$ การที่มีพลังงานพันธะค่อนข้างสูงจึงทำให้มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาต่ำ แต่การที่ฟลูออรีนมีขนาดเล็ก จึงแทนที่ไฮโดรเจนได้ โดยมีแรงผลักน้อยที่สุด เมื่อเทียบกับกรณีที่ฮาโลเจนชนิดอื่นมาแทนที่ไฮโดรเจน พันธะ C-F ไม่อาจถูกออกซิไดส์ด้วยออกซิเจนแต่ถูกออกซิไดส์ได้โดยโลหะร้อน เช่น โซเดียมที่หลอมเหลว

ตัวอย่าง สารประกอบที่สำคัญ เช่น กรดฟลูออริเนตคาร์บอกซิลิก (CF_3COOH) จัดเป็นกรดแก่มี Ka ประมาณ 5.9×10^{-1} ขณะที่กรดคาร์บอกซิลิกมี Ka เท่ากับ 1.8×10^{-5}

ประโยชน์

ฟลูออรีน สารประกอบของฟลูออรีน นิยมนำไปใช้ในอุตสาหกรรมการเตรียมสารอินทรีย์ เช่น ไฮโดรเจน ฟลูออไรด์ใช้เป็นคะตะลิสส์ เนื่องจากสารประกอบฟลูออรีนมีความเสถียรสูง แต่ระเหยง่าย จึงนิยมใช้ในการช่วยกระจายไอของสาร สารที่นิยมใช้มาก เช่น CF_2Cl_2 และ CH_2F_2 ทางการค้าจะเรียกว่า ฟรีออน (Freons) ใช้เป็นรีฟริเจอร์แรนท์ (refrigerants) ในส่วนของเครื่องทำความเย็น นอกจากนี้สารประกอบโพลีเตตระฟลูออโรเอทิลีน หรือที่รู้จักดีในนามของเตฟรอน (Teflon) เป็นสารที่ทนความร้อนมาก สามารถทนต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิได้เป็นพันองศาโดยไม่มีการสลายตัว สารที่ใช้มากอีกชนิด คือ โซเดียมเฮกซะฟลูออโรซิลิเกต (Na_2SiF_6) ใช้ผสมในน้ำช่วยในการเคลือบรักษาฟัน

คลอรีน คลอรีนใช้มากในการผลิตสี พลาสติก สารอินทรีย์ต่าง ๆ และยังใช้ในการฟอกสี ในการผลิตสิ่งทอโดยใช้ร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ นอกจากนี้ยังใช้ผลิตกรดไฮโดรคลอริก ซึ่งกรดนี้ใช้มากในการผลิตสบู่ กาว และกลูโคส

โบรมีน ประมาณ 90% ของโบรมีนทั้งหมดจะนำมาใช้ในการผลิตเอทิลีนไดโบรไมด์ สารประกอบนี้ใช้ในการเติมในก๊าซโซลีนเพื่อช่วยในการแยกตะกั่วที่จับอยู่จากการสลายตัวของเตตระเอทิลเลด ซึ่งใช้เป็นสารป้องกันการน็อคของเครื่องยนต์ นอกจากนี้โบรมีนยังใช้ในการผลิตซิลเวอร์โบรไมด์เป็นสารที่ว่องไวต่อแสงใช้ฉาบบนแผ่นฟิลม์ และใช้ในการผลิตสารอินทรีย์ต่าง ๆ และเป็นสารประกอบของยา

ไอโอดีน ไอโอดีนใช้มากในการผลิตยาปฏิชีวนะ ยาป้องกันการติดเชื้อ สำหรับถ้าเตรียมเป็นสารประกอบซิลเวอร์ไอโอไดด์ใช้ในการช่วยกระตุ้นการรวมตัวของเมฆในการทำฝนเทียม

3.1.8 ก๊าซมีตระกูล (Noble gas compounds)

เนื่องจากก๊าซมีตระกูลมีการจัดอิเลกตรอนครบออกเตต คือเป็น $ns^2\ np^6$ (ยกเว้นฮีเลียม ซึ่งเป็น is^2) จึงทำให้ก๊าซมีตระกูลมีค่าพลังงานไอออนไนเซชันสูง ดังแสดงสมบัติบางประการในตารางที่ 3.23

ตารางที่ 3.23 แสดงสมบัติบางประการของก๊าซมีตระกูล

ธาตุ	น้ำหนักอะตอม	เลขออกซิเดชัน	พลังงานไอออนไนเซชัน (กิโลจูล/โมล)	
			ลำดับที่ 1	ลำดับที่ 2
ฮีเลียม	4.003	0	2.38×10^3	5.26×10^3
นีออน	20.184	0	2.09×10^3	3.96×10^3
อาร์กอน	39.946	0	1.53×10^3	2.67×10^3
คริปทอน	83.80	+ 2	1.36×10^3	2.37×10^3
ซีนอน	131.31	+2,+4,+6 +8	1.17×10^3	2.05×10^3
เรดอน	222	+4	1.04×10^3	2.05×10^3

จากตารางที่ 3.23 จะเห็นว่า ฮีเลียม นีออน และอาร์กอน มีค่าพลังงานไอออนไนเซชันสูง จึงเฉื่อยต่อปฏิกิริยาเคมี ไม่อาจสร้างพันธะกับธาตุหรือหมู่ธาตุได้ นั่นคือ เกิดเป็นสารประกอบไม่ได้จึงมีเลขออกซิเดชันเป็นศูนย์ แต่คริปทอน ซีนอน เรดอน มีค่าพลังงานไอออนไนเซชันต่ำกว่าพวกแรกจึงว่องไวในการทำปฏิกิริยาเคมี เกิดเป็นสารประกอบที่มีเลขออกซิเดชันต่าง ๆ ได้หลายค่า

<u>สารประกอบของก๊าซมีตระกูล</u>

1. <u>สารประกอบไฮเดรต</u> อาร์กอน คริปทอน และซีนอน สามารถจะให้โมเลกุลของน้ำเข้ามาจับอยู่โดยใช้แรงไดโพล กลายเป็นสารประกอบไฮเดรต เช่น $Xe \cdot 7.67\ H_2O$ สารนี้ไม่เสถียรสลายตัวได้รวดเร็ว

นอกจากนี้ยังสามารถจับตัวกันเป็นโมเลกุลใหญ่มีช่องว่างภายใน ทำให้สารอินทรีย์เข้าไปแทรกในช่องว่างได้ ลักษณะคล้ายสารประกอบคลาเทรต

2. <u>สารประกอบฟลูออไรด์</u> ได้มีผู้ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาระหว่างก๊าซมีตระกูลกับฟลูออรีน หรือสารประกอบของฟลูออรีน พบว่าเกิดเป็นสารประกอบต่าง ๆ ของฟลูออไรด์ เช่น ถ้าให้ซีนอนทำปฏิกิริยากับแพลตินัม (<u>VI</u>) ฟลูออไรด์จะเกิดเป็นสารประกอบซีนอน

เอกซะฟลูออโรแพลทิเนท (Ⅴ) ($XePtF_6$) ซึ่งเป็นสารประกอบตัวแรกของก๊าซที่ตระกูลที่เตรียมได้ เกิดปฏิกิริยาดังสมการ

$$Xe\ (g) + PtF_6\ (g) \longrightarrow [Xe^+][PtF_6^-]\ (s)$$

สารนี้เป็นผลึกของแข็งสีเหลือง เดิมเชื่อว่ามีสูตรดังที่เขียน แต่ปัจจุบันนี้ พบว่าสารนี้มีสูตรซับซ้อนและเข้าใจกันว่าเป็น $Xe\ [PtF_6]_x$ เมื่อ x มีค่าอยู่ระหว่าง 1 และ 2

สารประกอบนี้ละลายได้ในไอโอดีนเพนตะฟลูออไรด์ (IF_5) และสามารถเกิดปฏิกิริยากับรูบิเดียมหรือซีเซียมฟลูออไรด์ได้ แสดงให้เห็นว่าสารประกอบนี้เป็นสารไอออนิก

นอกจากนี้มีนักเคมีสามารถเตรียมสารประกอบโควาเลนท์ของซีนอนฟลูออไรด์ โดยการให้ทำปฏิกิริยากับฟลูออรีนโดยตรงที่อุณหภูมิสูงกว่า 250° C ในภาชนะที่ทำด้วยนิกเกิล พบว่า ถ้าใช้ซีนอนกับฟลูออรีนในอัตราส่วนต่าง ๆ กัน จะได้ผลึกไม่มีสีของซีนอนฟลูออไรด์ต่างชนิดกัน ดังสมการ

$$Xe\ (g) + F_2\ (g) \longrightarrow XeF_2\ (s)$$
ซีนอน (Ⅱ) ฟลูออไรด์

$$XeF_2\ (s) + F_2\ (g) \longrightarrow XeF_4\ (s)$$
ซีนอน (Ⅳ) ฟลูออไรด์

$$XeF_4\ (s) + F_2\ (g) \longrightarrow XeF_6\ (s)$$
ซีนอน (Ⅵ) ฟลูออไรด์

ซีนอนฟลูออไรด์ทั้ง 3 ชนิดเป็นออกซิไดส์เอเจนต์ที่แรง สามารถออกซิไดส์ไฮดรอกไซด์ ไอออน น้ำ และไอโอไดด์ ได้ดังสมการ

$$XeF_2 + 2OH^- \longrightarrow Xe + \tfrac{1}{2}O_2 + 2F^- + H_2O$$

$$2XeF_2 + 2H_2O \longrightarrow O_2 + 2Xe + 4HF$$

$$XeF_4 + 2H_2O \longrightarrow Xe + 4HF + O_2$$

$$XeF_4 + 4I^- \longrightarrow Xe + 2I_2 + 4F^-$$

$$XeF_6 + 6H_2O \longrightarrow H_6XeO_6 + 6HF$$

XeF_6 เป็นสารที่ว่องไวต่อปฏิกิริยามาก สามารถทำปฏิกิริยากับควอทซ์ได้ ดังสมการ

$$SiO_2 + 2XeF_6 \longrightarrow 2XeOF_4 + SiF_4$$

ซีนอนออกโซฟลูออไรด์

สำหรับคริปทอนฟลูออไรด์และเรดอนฟลูออไรด์ เช่น KrF_2 และ RnF_2 ก็สามารถสังเคราะห์ได้โดยวิธีเดียวกับซีนอนฟลูออไรด์

3. <u>สารประกอบไฮดรอกไซด์</u> ถ้านำสารประกอบซีนอนเตตระฟลูออไรด์มาทำการไฮโดรลิซิส จะเกิดปฏิกิริยารุนแรง และเกิดเป็นสารประกอบของแข็งสีขาว มีสูตร $Xe(OH)_4$ แต่เป็นสารที่ไม่เสถียร สามารถสลายตัวได้ที่อุณหภูมิสูงกว่า 30°c

4. <u>สารประกอบออกไซด์และออกโซฟลูออไรด์</u> สารประกอบทั้ง 2 นี้เกิดจากสารประกอบซีนอนทำปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส ดังสมการ

$$XeF_6 + 3H_2O \longrightarrow XeO_3 + 6HF$$

$$XeF_6 + H_2O \longrightarrow XeOF_4 + 2HF$$

5. <u>สารประกอบเปอร์ซีเนต</u> เมื่อนำเอาซีนอนเฮกซะฟลูออไรด์ละลายน้ำและทำปฏิกิริยากับเบส จะเกิดเป็นเกลือเปอร์ซีเนต ดังสมการ

$$2Xe(OH)_6 + 4Na^+ + 4OH^- \longrightarrow Na_4XeO_6 \cdot 8H_2O + Xe + O_2$$

โซเดียมเปอร์ซีเนต

<u>ประโยชน์</u>

<u>ฮีเลียม</u> ฮีเลียมที่นำมาใช้มากอยู่ในสภาพของเหลวใช้บรรจุในบอลลูน ใช้ผสมกับออกซิเจนเพื่อบรรจุในถังก๊าซใช้ในการดำน้ำ ก๊าซฮีเลียมยังใช้เป็นก๊าซพาหะในการทดลองในห้องปฏิบัติการ เช่น การทดลองด้วยเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟี

<u>นีออน</u> ใช้มากในการเป็นเครื่องหมายโฆษณา

<u>อาร์กอน</u> ใช้บรรจุในหลอดอินแคนเดสเซนท์และใช้ในการผลิตทิเตเนียม, เซอร์โคเนียม

<u>เรดอน</u> เนื่องจากเป็นสารกัมมันตภาพรังสีจึงใช้ในการรักษามะเร็ง

3.2 ธาตุทรานสิชัน (Transition elfments)

ธาตุทรานสิชัน หมายถึง ธาตุที่อะตอมหรือไอออนมีอิเลกตรอนใน d- และ f- ออร์บิตอลไม่เต็ม ซึ่งได้แก่ ธาตุกลุ่ม d และ f ในตารางธาตุ ธาตุทรานสิชันแบ่งเป็นหมู่ต่าง ๆ เริ่มด้วย IIIB, IVB,.... VIII และ IB ธาตุหมู่ VII ประกอบด้วย 9 ธาตุ มากกว่าหมู่อื่น ๆ เนื่องจากมีสมบัติใกล้เคียงกันมาก สำหรับธาตุหมู่ IIB จะไม่นับเป็นธาตุทรานสิชันเพราะมีอิเลกตรอนครบใน d- ออร์บิตอล แต่ธาตุนี้เป็นพรมแดนระหว่างธาตุทรานสิชันและธาตุเรพรีเซนเตติฟ จึงนำมาพิจารณาในที่นี้ด้วย

ธาตุทรานสิชันมีสมบัติคล้ายคลึงกันทั้งในแนวนอนและแนวดิ่ง นอกจากจะแบ่งธาตุทรานสิชันออกเป็นหมู่ ๆ ตามแนวดิ่งแล้ว ยังอาจแบ่งตามแนวนอนได้ ดังนี้

1. อนุกรมทรานสิชันที่ 1 (frist transition series) ได้แก่ ธาตุทรานสิชันแถวแรกที่มีอิเลกตรอนใน 3d- ออร์บิตอลไม่ครบ นั่นคือ ธาตุ Sc ถึง Cu

2. อนุกรมทรานสิชันที่ 2 (Second transition series) ได้แก่ ธาตุทรานสิชันแถวที่สองที่มีอิเลกตรอนใน 4d- ออร์บิตอลไม่ครบ นั่นคือ ธาตุ Y ถึง Ag

3. อนุกรมทรานสิชันที่ 3 (third transition series) ได้แก่ ธาตุทรานสิชันแถวที่สามที่มีอิเลกตรอนใน 5d- ออร์บิตอลไม่ครบ นั่นคือ ธาตุ La ถึง Au

4. อนุกรมแลนทาไนด์ (Lanthanide series) ได้แก่ ธาตุทรานสิชันซึ่งมีอิเลกตรอนใน 4f- ออร์บิตอลไม่ครบ นั่นคือ ธาตุ Ce ถึง Lu

5. อนุกรมแอกทิไนด์ (actinide series) ได้แก่ ธาตุทรานสิชัน ซึ่งมีอิเลกตรอนใน 5f- ออร์บิตอลไม่ครบ นั่นคือ ธาตุ Th ถึง Lr

ธาตุในอนุกรมแลนทาไนด์ และแอกทิไนด์อาจเรียกรวม ๆ ว่า "ธาตุทรานสิชันชั้นใน" เนื่องจากมีการเติมอิเลกตรอนใน (n-2) f- ออร์บิตอล ซึ่งอยู่ชั้นในเข้าไปเมื่อเทียบกับเวเลนซ์อิเลกตรอนใน ns- ออร์บิตอล

ธาตุทรานสิชันมีสมบัติเฉพาะตัวที่แตกต่างไปจากธาตุแรพรีเซนเตติฟ ดังนี้

1. ธาตุทรานสิชันจะเป็นโลหะทั้งหมด แข็ง เปราะง่าย มีจุดหลอมเหลวสูง เป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดีโดยเฉพาะทองแดง การที่มีสมบัตินี้เนื่องมาจากธาตุเหล่านี้มีอิเลกตรอนมาก ทำให้เกิดพันธะโลหะยึดกันอย่างแข็งแรง จึงนิยมนำโลหะนี้ไปใช้ทำวัสดุที่ต้องการความแข็งแรง

2. ขนาดอะตอมของธาตุทรานสิชันจะมีขนาดลดลงเมื่อเลขอะตอมเพิ่มขึ้น แต่ขนาดอะตอมต่าง ๆ ใกล้เคียงกัน ทั้งนี้ เนื่องจากธาตุเหล่านี้เลขอะตอมสูงขึ้นจึงมีประจุที่นิวเคลียสเป็นจำนวนมาก แต่ในขณะเดียวกัน อิเลกตรอนที่มีอยู่ในบางระดับพลังงานจะทำหน้าที่คล้ายฉากกำบังประจุจากนิวเคลียสได้ไม่ดี จึงทำให้เอเลนท์อิเลกตรอนเกิดแรงดึงดูดกับนิวเคลียสเพิ่มขึ้น ยังผลให้อะตอมของธาตุมีขนาดเล็กลง ทำให้ค่าอิเลกโตรเนกาติวิตีและพลังงานไอออนไนเซชันของอะตอมเพิ่มขึ้น

3. การเป็นแม่เหล็ก เนื่องจากอิเลกตรอนเป็นอนุภาคที่เคลื่อนที่ได้และมีประจุมีการหมุนรอบแกนตัวเอง จึงมีคุณสมบัติคล้ายเป็นแท่งแม่เหล็กเล็ก ๆ การกระจายอิเลกตรอนของอะตอมใน 1 ออร์บิตอล จะมีได้ไม่เกิน 2 ตัว และอิเลกตรอนทั้งสองจะเข้าคู่กันโดยหมุนไปในทิศตรงกันข้าม ถ้าอะตอมใดมีอิเลกตรอนไม่ได้อยู่เป็นคู่ (unpaired electron) จะทำให้เกิดการดึงดูดอย่างอ่อน ๆ กับสนามแม่เหล็กภายนอก แต่ในทางตรงข้าม ถ้าในอะตอมไม่มีอิเลกตรอนเดี่ยวเลย ก็จะเกิดการผลักกับสนามแม่เหล็ก

4. แสดงเลขออกซิเดชันหลายค่า ยกเว้นหมู่ III B และ II B ซึ่งเกิดสารประกอบที่มีเลขออกซิเดชัน +3 และ +2 ตามลำดับ ธาตุทรานสิชันอื่น ๆ สามารถแสดงเลขออกซิเดชัน +2 รวมกันเป็นอย่างน้อย สาเหตุเนื่องมาจากธาตุทรานสิชันมีระดับพลังงานของ d- ออร์บิตอลอยู่ใกล้กันมาก และใกล้กับพลังงานของ S- ออร์บิตอล จึงเป็นการง่ายที่อะตอมของธาตุจะให้หรือรับอิเลกตรอน เพื่อทำให้เกิดเลขออกซิเดชันต่าง ๆ กัน

5. สารประกอบส่วนใหญ่และไอออนของโลหะมีสี ไอออนของโลหะทรานสิชันส่วนมากที่มีเลขออกซิเดชันต่าง ๆ กัน สามารถดูดกลืนแสงสีใดในแถบสีที่มองเห็นได้ที่ระดับพลังงานต่างกัน คลื่นแสงที่เหลือจะเป็นสีของสารนั้น ๆ เช่น สีของไอออนของโครเมียมในน้ำ อาจมีสีเขียวอ่อน สีฟ้า หรือสีชมพู ขึ้นอยู่กับสภาวะเลขออกซิเดชันของโครเมียมไอออน

6. มีแนวโน้มที่จะเกิดสารเชิงซ้อน (complex หรือ coordination compound) ได้ง่ายกว่าธาตุเรพรีเซนเตทีฟ

3.2.1 โครงสร้างอิเลกตรอนของธาตุทรานสิชัน

ธาตุทรานสิชันที่อยู่ในคาบที่ n จะมีอิเลกตรอนเต็มใน ns- ออร์บิตอลและมีอิเลกตรอนบางส่วนใน (n-1)d- ออร์บิตอล หรือ (n-2)f- ออร์บิตอล ถ้าเราพิจารณาจากตารางที่ 3.24 ซึ่งแสดงการจัดอิเลกตรอนของธาตุทรานสิชันใน 3 อนุกรมแรก จะเห็นว่าในการเกิดไอออนนั้น อะตอมจะเสียอิเลกตรอนใน 4s- ออร์บิตอลเสียก่อน และในบางกรณีก็จะเสียอิเลกตรอนใน 3d- ออร์บิตอลด้วย แสดงว่าอิเลกตรอนใน 4s- ออร์บิตอลอยู่ไกลจากนิวเคลียสมากกว่า 3d- ออร์บิตอลหรืออาจกล่าวว่าพลังงานใน 4s- ออร์บิตอลสูงกว่า 3d- ออร์บิตอล

ตารางที่ 3.24 แสดงการจัดอิเลกตรอนของธาตุทรานสิชัน

อนุกรมที่ 1	อนุกรมที่ 2	อนุกรมที่ 3
Se $[Ar]\ 3d^1\ 4s^2$	Y $[Kr]\ 4d^1\ 5s^2$	La $[Xe]\ 5d^1\ 6s^2$
Ti $[Ar]\ 3d^2\ 4s^2$	Zr $[Kr]\ 4d^2\ 5s^2$	Hf $[Xe]\ 4f^{14}\ 5d^2\ 6s^2$
V $[Ar]\ 3d^3\ 4s^2$	Nb $[Kr]\ 4d^4\ 5s^1$	Ta $[Xe]\ 4f^{14}\ 5d^3\ 6s^2$
Cr $[Ar]\ 3d^5\ 4s^1$	Mo $[Kr]\ 4d^5\ 5s^1$	W $[Xe]\ 4f^{14}\ 5d^4\ 6s^2$
Mn $[Ar]\ 3d^5\ 4s^2$	Tc $[Kr]\ 4d^6\ 5s^1$	Re $[Xe]\ 4f^{14}\ 5d^5\ 6s^2$
Fe $[Ar]\ 3d^6\ 4s^2$	Ru $[Kr]\ 4d^7\ 5s^1$	Os $[Xe]\ 4f^{14}\ 5d^6\ 6s^2$
Co $[Ar]\ 3d^7\ 4s^2$	Rh $[Kr]\ 4d^8\ 5s^1$	Ir $[Xe]\ 4f^{14}\ 5d^7\ 6s^2$
Ni $[Ar]\ 3d^8\ 4s^2$	Pd $[Kr]\ 4d^{10}\ 5s^0$	Pt $[Xe]\ 4f^{14}\ 5d^9\ 6s^1$
Cu $[Ar]\ 3d^{10}\ 4s^1$	Ag $[Kr]\ 4d^{10}\ 5s^1$	Au $[Xe]\ 4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^1$
Zn $[Ar]\ 3d^{10}\ 4s^2$	Cd $[Kr]\ 4d^{10}\ 5s^2$	Hg $[Xe]\ 4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2$

เพื่อให้เข้าใจจะพิจารณาหัวข้อต่อไปนี้

1. <u>การกำบังประจุโดยอิเลกตรอนชั้นใน</u> (shielding effect)

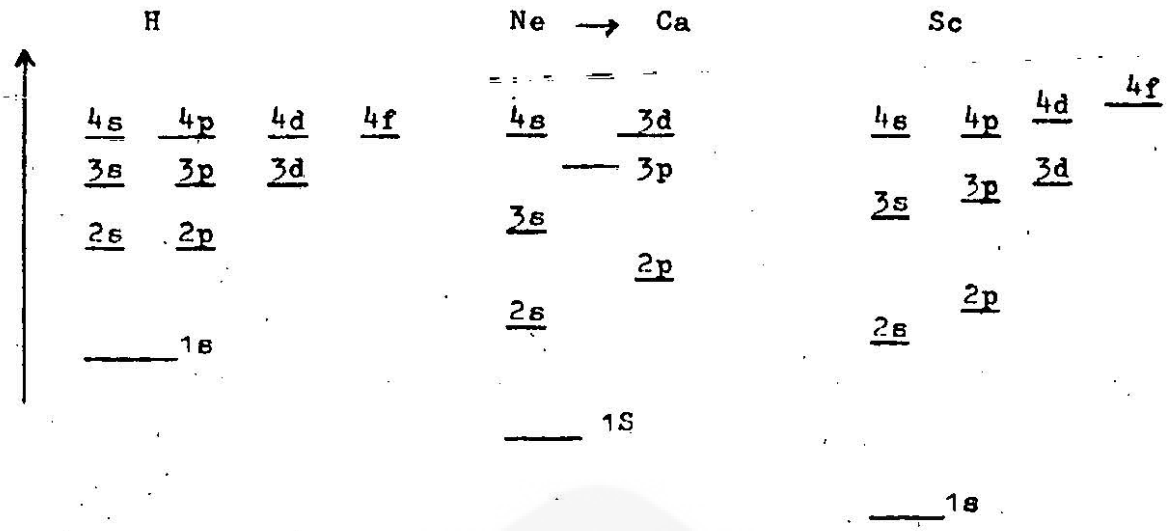
ในอะตอมที่มีอิเลกตรอนหลายตัวจะพบว่าอิเลกตรอนที่อยู่ใกล้นิวเคลียสจะเป็นเสมือน "ฉาก" บาง ๆ ทำหน้าที่ "กำบัง" อิเลกตรอนที่อยู่ไกลกว่า ทำให้ได้รับแรงดึงดูดจากโปรตอนที่นิวเคลียสไม่มากเท่าที่ควร ตัวอย่างเช่น อาร์กอน (เลขอะตอมิก 18) มีการจัดอิเลกตรอนเป็น $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$ ปรากฏว่าอิเลกตรอนใน 3p-ออร์บิตอลจะได้รับอิทธิพลจากประจุบวกที่นิวเคลียสไม่ถึง 18 หน่วย หรือได้รับแรงดึงดูดไม่เต็มที่จากโปรตอนทั้ง 18 ตัว อิเลกตรอนที่อยู่ใกล้นิวเคลียสมากก็ยิ่งทำหน้าที่กำบังได้ดีขึ้น สำหรับอิเลกตรอนที่มีระดับพลังงานหลักเดียวกันแต่อยู่ในออร์บิตอลต่างกันก็มีความสามารถในการกำบังต่างกัน ตามลำดับ คือ $s > p > d > f$ และอิเลกตรอนในออร์บิตอลเดียวกันจะกำบังซึ่งกันและกันได้ไม่ดีนัก

2. <u>อำนาจทะลุทะลวง (penetrating power) ของเวเลนซ์อิเลกตรอน</u>

หมายถึงความสามารถของเวเลนซ์อิเลกตรอนที่จะ "ทะลุทะลวง" ฉากกำบังของอิเลกตรอนข้างในเพื่อเข้าใกล้นิวเคลียสมากขึ้น ยิ่งมีโอกาสเข้าใกล้มากก็ยิ่งได้รับแรงดึงดูดจากนิวเคลียสมากขึ้น อิเลกตรอนในออร์บิตอลต่าง ๆ จะมีความสามารถในการทะลุทะลวงต่างกัน ดังนี้ $s > p > d > f$ (สำหรับค่า n เดียวกัน)

3. <u>ระดับพลังงานของออร์บิตอลต่าง ๆ</u>

โดยทั่วไปถ้าเป็นธาตุเรพรีเซนเตทีฟบางธาตุระดับพลังงานของอิเลกตรอนที่อยู่ในระดับพลังงานหลักเดียวกันกับของธาตุทรานสิชัน ก็อาจเหมือนกันที่ต่างกันก็คืออิเลกตรอนใน 3d- ออร์บิตอล และ 4s- ออร์บิตอล พิจารณารูปที่ 3.26 แสดงการเปรียบเทียบระดับพลังงานของธาตุ H, Ne → Ca และ Sc. สำหรับไฮโดรเจนนั้นออร์บิตอลที่มีระดับพลังงานหลักเดียวกันจะมีพลังงานเท่ากันหมด ธาตุอื่น ๆ ไม่เป็นเช่นนี้ เมื่อเปรียบเทียบ กรณี Ne Ca และ Sc จะเห็นว่าคล้ายกัน นอกจากระดับพลังงานของ 3d- กับ 4S-ออร์บิตอล คือระดับพลังงาน 4--ออร์บิตอลจะต่ำกว่า 3d-ออร์บิตอล ในธาตุ Na Ca แต่ใน Sc จะตรงข้าม ซึ่งธาตุอื่น ๆ ที่มีเลขอะตอมมิกสูงกว่า 21 ก็จะมีระดับพลังงานเหมือน Sc



รูปที่ 3.26 แสดงการเปรียบเทียบระดับพลังงานของธาตุ H, Ne → Ca และ Sc

แม้ว่าธาตุทรานสิชันจะมีระดับพลังงาน 4S- ออร์บิตอลสูงกว่า 3d- ออร์บิตอล พบว่าในการเติมอิเลกตรอนบางกรณีซึ่งจะเติมใน d- และ S- ออร์บิตอล โดยใช้หลักของ Aufbau ฉะนั้น โครงสร้างอิเลกตรอนของ Sc ถ้าเป็น Sc^{2+} และ Sc^{+} จะจัดตัวใหม่จาก $[Ar]4s^2$ เป็น $[Ar]\,3d^1\,4s^1$ และ $[Ar]\,3d^1\,4s^2$ ตามลำดับ

การที่ธาตุทรานสิชันมีการจัดอิเลกตรอนในลักษณะดังกล่าว จะมีผลต่อสมบัติทางกายภาพและทางเคมีด้วย กล่าวคือ ในอนุกรมเดียวกันขนาดอะตอมจะลดลงเล็กน้อยจากซ้ายไปขวาในทำนองเดียวกันกับธาตุเรพรีเซนเททีฟ แต่ถ้าพิจารณาแต่ละหมู่จะพบว่า ธาตุที่หนักขึ้นไม่ค่อยมีขนาดใหญ่ขึ้นเท่าที่คาดไว้ และโดยเฉพาะธาตุในอนุกรมที่สามมีขนาดใกล้เคียงกับธาตุหมู่เดียวกันในอนุกรมที่สองมาก หรืออาจเล็กกว่า ดังที่แสดงในตารางที่ 3.25 ทั้งนี้เพราะธาตุอนุกรมที่ 3 มีประจุ + ที่นิวเคลียสสูง แต่เวเลนซ์อิเลกตรอนบางส่วนอยู่ใน 5d- หรือ 4f- ออร์บิตอล ซึ่งอาจทำหน้าที่ กำบังได้ไม่ดีนัก เวเลนซ์อิเลกตรอนใน 6S-ออร์บิตอล จึงได้รับอิทธิพลจาก "ประจุนิวเคลียสสุทธิ" (effective nuclear charge) สูงมาก ทำให้เกิดแรงดึงดูดซึ่งกันและกันมาก ผลก็คือทำให้อะตอมมีขนาดเล็กลง ปรากฏการณ์นี้เรียกว่า "Lanthanide contraction" เมื่อขนาดเล็กลงแต่ประจุที่นิวเคลียสสูงขึ้น

ค่าพลังงานไอออนไนเซชัน สัมพรรคภาพอิเลกตรอน และอิเลกโตรเนกาติวิตีก็สูงขึ้นด้วย เมื่อเทียบกับโลหะกลุ่ม S อนึ่ง จะพบว่า ธาตุทรานสิชันอนุกรมที่ 2 และ 3 มีสมบัติใกล้เคียงกันมากกว่าอนุกรมแรก

ตารางที่ 3.25 แสดงรัศมีอะตอมของธาตุกลุ่ม d. (pm)

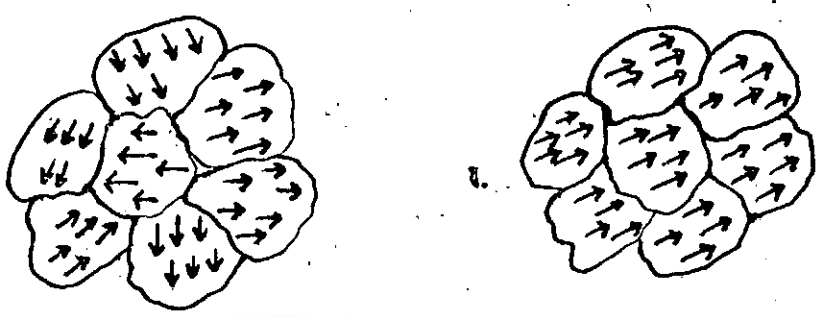
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
144	132	122	117	117	116	116	115	117	125
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
...	145	134	129	...	124	125	125	134	141
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
...	144	134	130	128	126	126	129	134	144

3.2.2 สมบัติทั่วไป

1. สมบัติทางกายภาพ ธาตุทรานสิชันถือว่าเป็นโลหะตามแบบฉบับ กล่าวคือ เป็นตัวนำที่ดี มีความแข็งแรง จุดหลอมเหลว จุดเดือดสูง ความหนาแน่นสูง ผิวเป็นมันแวววาว เป็นต้น การที่เป็นเช่นนี้เพราะมีพันธะโลหะและจำนวนเวเลนซ์อิเลกตรอนเป็นส่วนสำคัญ เพราะมีจำนวนอิเลกตรอนในพันธะโลหะมาก ทำให้อะตอมยึดกันอย่างแข็งแรงและนำความร้อน นำไฟฟ้าได้ดีอีกด้วย ในธาตุหมู่นี้ ทองแดงจัดว่านำไฟฟ้าดีที่สุด จึงมีประโยชน์ในการทำลวดไฟฟ้า

จากที่กล่าวในตอนต้นแล้วว่า สมบัติสำคัญของธาตุทรานสิชัน คือ ธาตุบางตัวสามารถทำให้เป็นแม่เหล็กได้ ซึ่งได้แก่ เหล็ก โคบอลท์ นิกเกิล เนื่องมาจากโลหะทั้ง 3 นี้ ปกติแม่เหล็กดูดได้ ถ้าปล่อยให้อยู่ในสนามแม่เหล็กเป็นเวลานานพอจะกลายเป็นแม่เหล็กไปด้วย การเป็นแม่เหล็ก อาจอธิบายได้จากกลุ่มอิเลกตรอนในธาตุเหล่านี้ ซึ่งเป็นอิเลกตรอนเดี่ยวอยู่รวมกันเป็นกลุ่ม ๆ เรียกว่า โดเมน (domain) แต่ละโดเมนจะหันขั้วไปทางเดียวกันถ้าไม่มีอิทธิพลภายนอกมาบังคับ อิเลกตรอนเดี่ยวที่เป็นหมู่เหล่านั้นจะวางตัวตามใจชอบไม่มีทิศทาง

แต่ถ้านำไปวางในสนามแม่เหล็กที่แรงมากหรือถูกด้วยแม่เหล็กให้ถูกวิธี โดเมนเหล่านั้นจะจัดตัวให้เป็นระเบียบ มีชี้ขึ้นไปในทิศทางเดียวกับสนามแม่เหล็ก ดังรูปที่ 3.27



รูปที่ 3.27 ก. แสดงโดเมนในสารแม่เหล็กเมื่อยังไม่เป็นแม่เหล็ก
ข. แสดงโดเมนในสารแม่เหล็กเมื่อถูกทำให้เป็นแม่เหล็กแล้ว

ความเป็นแม่เหล็กนี้ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิมากและจะพบในของแข็งเท่านั้น นอกจากนี้ยังขึ้นกับความสามารถในการรวมกลุ่มของโดเมนแม่เหล็ก

2. สมบัติทางเคมี

อาจจะสรุปสมบัติสำคัญเกี่ยวกับการเกิดปฏิกิริยาเคมีได้ ดังนี้

2.1 ธาตุในหมู่ทรานสิชันไม่ค่อยว่องไวต่อปฏิกิริยาเท่าธาตุเรพรีเซนเตทีฟ เพราะค่าพลังงานไอออนไนเซชันและค่าอิเลกโตรเนกาติวิตีสูงกว่า

2.2 ไอออนของธาตุทรานสิชัน ถูกรีดิวซ์ได้ง่ายกว่าธาตุหมู่เรพรีเซนเตทีฟ นอกจากนี้พลังงานไอออนไนเซชันลำดับต่าง ๆ ของธาตุหนึ่ง ๆ ก็มีค่าไม่ต่างกันมากนัก จึงทำให้ธาตุหมู่นี้แสดงเลขออกซิเดชันมากกว่า 1 ค่า โดยมีค่า + 2 เป็นตัวร่วม ยกเว้นธาตุหมู่ IIIB $[(n-1)\,d^1ns^2]$ ซึ่งมีระดับพลังงานของ $(n-1)d$ และ ns- ออร์บิทอลใกล้เคียงกันมากจึงพบแต่สารประกอบของ M^{3+} เช่น Sc_2O_3, $La(OH)_3$

พิจารณาตารางที่ 3.26 แสดงเลขออกซิเดชันต่าง ๆ ของธาตุทรานสิชัน

ตารางที่ 3.26 แสดงเลขออกซิเดชัน ๆ ของธาตุทรานสิชันอนุกรมที่ 1 และของ Zn

ธาตุ	เลขออกซิเดชัน	ข้อสังเกต
Sc	+ 2	ไม่ปรากฏ
	+ 3	แสดงเฉพาะเลขออกซิเดชันค่านี้เท่านั้น $Sc + 3H_2O \longrightarrow Sc^{3+} + 3OH^- + \frac{3}{2} H_2$
Ti	+ 2	ไม่เสถียรในน้ำ สามารถรีดิวซ์น้ำได้
	+ 3	เตรียมโดยรีดิวซ์ Ti (IV) ด้วยสังกะสี
	+ 4	เสถียรที่สุด
V	+ 2	เป็นตัวรีดิวซ์ที่แรง ถูกออกซิไดส์ง่าย
	+ 3	เสถียร
	+ 4	เสถียรที่สุดในสภาวะปกติ
	+ 5	เป็นตัวออกซิไดส์ที่แรงปานกลาง ก่อพันธะกับธาตุที่มีค่าอิเลกโตรเนกาติวีตีสูง
Cr	+ 2	เป็นตัวรีดิวซ์ที่แรง ถูกออกซิไดส์ง่าย
	+ 3	เสถียรที่สุด
	+ 6	เป็นตัวออกซิไดส์ที่ดี
Mn	+ 2	เสถียรที่สุด
	+ 3	เสถียรถ้าอยู่ในรูปของสารเชิงซ้อน
	+ 4	เช่น MnO_2
	+ 6	เช่น MnO_4^{2-} เสถียรในสารละลายเบสเท่านั้น
	+ 7	เช่น MnO_4^- เป็นตัวออกซิไดส์ที่แรงมาก
Fe	+ 2	เสถียร แต่ก็ถูกออกซิไดส์ง่าย
	+ 3	เสถียรที่สุด
	+ 6	หายาก

ธาตุ	เลขออกซิเดชัน	ข้อสังเกต
Co	+ 2	เสถียร โดยเฉพาะในน้ำ
	+ 3	เสถียรถ้าอยู่ในรูปของสารเชิงซ้อน
Ni	+ 2	เสถียรที่สุด
	+ 3	หายาก เป็นตัวออกซิไดส์ที่แรง
Cu	+ 1	Cu^+ ไม่ค่อยเสถียรในสารละลายจะเกิดปฏิกิริยา disproportionation $2Cu^+ \rightarrow Cu^{2+} + Cu$
	+ 2	เสถียรมากในน้ำ
Zn	+ 2	พบเฉพาะเลขออกซิเดชันค่านี้เท่านั้น

ธาตุทรานสิชันส่วนมากทำปฏิกิริยาโดยตรงกับอโลหะได้เมื่อให้ความร้อน แต่ปฏิกิริยาไม่รุนแรงเท่าธาตุกลุ่ม S ธาตุบางชนิดค่อนข้างเฉื่อยต่อปฏิกิริยาเพราะปกติมีชั้นออกไซด์บาง ๆ เคลือบผิวอยู่ เช่น โครเมียม นิกเกิล ส่วนเหล็กไม่มีสมบัติเช่นนี้ ฉะนั้น เมื่อทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศและมีความชื้นจะเกิดไฮเดรตออกไซด์ ซึ่งจะช่วยเร่งให้เกิดปฏิกิริยามากขึ้น สิ่งที่เห็นก็คือชนิมเหล็กนั่นเอง

3.2.3 สารประกอบ

โดยทั่วไปสารประกอบของธาตุทรานสิชันจะมีลักษณะโคเวเลนท์แฝงอยู่มากกว่าสารประกอบของโลหะกลุ่มเรพรีเซนเตทิฟ โดยเฉพาะกรณีที่ธาตุทรานสิชันมีเลขออกซิเดชันสูง ทั้งนี้ เนื่องจากไอออนของธาตุเหล่านี้มีขนาดเล็กแต่แสดงประจุบวกมากจึงดึงดูดกลุ่มหมอกอิเลกตรอนของไอออนลบได้ดี นั่นคือ มีโพลาไรเซชันเกิดขึ้น ทั้งไอออนบวกและลบต่าง ๆ ก็ไม่ได้อยู่อิสระมีแนวโน้มจะรวมเข้าเป็นหน่วยเดียวกัน หรือกลายเป็นสารโคเวเลนท์

สมบัติที่เด่นของสารประกอบของธาตุกลุ่มนี้ คือมักปรากฏเป็นสีต่าง ๆ กันแล้วแต่ชนิดของธาตุ เลขออกซิเดชันและชนิดของไอออนลบ พิจารณาจากไอออนของโลหะทรานสิชันที่มี d- ออร์บิทอล ถูกล้อมรอบด้วยไอออนอื่น ๆ หรือพิจารณาไอออนเชิงซ้อนในสารละลาย

ปกติใน d- ออร์บิทอลจะมี 5 ออร์บิทอล มีพลังงานเท่ากัน (degeneracy) เมื่อมีแสงผ่านเข้ามาในไอออนนั้น อิเลกตรอนจะเกิดการเคลื่อนที่ระหว่างระดับชั้น พลังงานที่อิเลกตรอนดูดกลืนเป็นพลังงานพอเหมาะ เมื่ออิเลกตรอนกลับสู่สภาวะเดิมจะปล่อยแสงออกมาที่ความยาวคลื่นช่วงหนึ่ง ความเข้มของแสงที่ปล่อยออกมาจะขึ้นกับเลขโคออร์ดิเนชันและชนิดลิแกนด์ ตัวอย่าง Cu^{2+} ในคอปเปอร์ (II) ซัลเฟต แอนไฮดรัส Cu^{2+} จะมี So_4^{2-} ล้อมรอบ ในสภาวะนี้เมื่อ Cu^{2+} ดูดกลืนแสง จะไม่เห็นสีในช่วงที่ตาเห็นได้ (visible) จึงปรากฏเป็นสีขาว แต่ถ้านำคอปเปอร์ซัลเฟตไปละลายในน้ำ Cu^{2+} จะถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลน้ำ สารเชิงซ้อนจึงอยู่ในรูปของ $Cu(H_2O)_6^{2+}$ ซึ่งดูดกลืนแสงในช่วงที่ตาเห็นได้ ปรากฏเป็นสีฟ้าอ่อน ถ้าทำให้สารละลายนี้ตกผลึก โมเลกุลของน้ำที่ล้อม Cu^{2+} จะปรากฏเป็น $CuSO_4 .5H_2O$ มีสีฟ้าอ่อน และถ้าเติมแอมโมเนียลงในสารละลายให้มากเกินพอ แอมโมเนียจะแทนที่โมเลกุลของน้ำได้ดังสมการ

$$\underset{\text{สีฟ้าอ่อน}}{[Cu(H_2O)_6]^{2+}} + 4NH_3 \longrightarrow \underset{\text{สีฟ้าเข้ม}}{[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}} + 4H_2O$$

การที่มีสีเปลี่ยนไปนี้มีผลมาจาก d- ออร์บิทอลเกิดความแตกต่างของระดับพลังงานและดูดกลืนแสงในช่วงคลื่นใหม่ ถ้าเติมคลอไรด์ไอออนลงในสารละลายนี้จะเกิดเป็นสีใหม่ ดังสมการ

$$\underset{\text{สีฟ้าอ่อน}}{[Cu(H_2O)_6]^{2+}} + 4Cl^- \longrightarrow \underset{\text{สีเหลือง}}{[CuCl_4]^{2-}} + 6H_2O$$

ตัวอย่างสีของไอออน M^{n+} ในน้ำซึ่งจะอยู่ในรูปของ $[M(H_2O)_6]^{n+}$ ยกเว้น Zn^{2+} ซึ่งอยู่ในรูป $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$ มากกว่า ได้แสดงในตารางที่ 3.27

ตารางที่ 3.27 สีของไอออน $[M(H_2O)_6]^{n+}$ (เฉพาะธาตุในอนุกรมแรก)

M	n	สี	M	n	สี
Sc	3	ไม่มีสี	Fe	3	ม่วงอ่อน
Ti	3	ม่วงอ่อน		2	เขียวอ่อน

M	n	สี	M	n	สี
V	3	เขียวอ่อน	Co	2	ชมพู
	2	ม่วงอ่อน			
Cr	3	เขียวอ่อน	Ni	2	เขียว
	2	ฟ้า	Cu	2	น้ำเงิน
Mn	2	ชมพูอ่อน (และไม่มีสี)	Zn	2	ไม่มีสี

ออกไซด์และไฮดรอกไซด์ของธาตุกลุ่มนี้เป็นเบสที่ค่อนข้างอ่อน จะละลายได้ในกรดดังสมการ

$$Cr_2O_3 \cdot xH_2O + 6H^+ (aq) \longrightarrow 2Cr^{3+} (aq) + (x + 3) H_2O$$

$$CuO + 2H^+ (aq) \longrightarrow Cu^{2+} (aq) + H_2O$$

แต่ออกไซด์ของธาตุที่แสดงเลขออกซิเดชันสูง ๆ จะเป็นแอมโฟเทอริก เช่น V_2O_5 จะละลายได้ทั้งในกรดและเบส

$$V_2O_5 + OH^- (aq) \longrightarrow \text{เกลือวานาเดท}$$

$$V_2O_5 + 2H^+ (aq) \longrightarrow 2VO_2^+ (aq) + H_2O$$

โดยทั่วไปสารประกอบของธาตุหนึ่ง ๆ ที่มีเลขออกซิเดชันสูงจะเป็นกรดมากกว่าสารประกอบของธาตุเดียวกันที่มีเลขออกซิเดชันต่ำ เช่น สารประกอบของ Fe(Ⅲ) เมื่อละลายน้ำจะถูกไฮโดรไลซ์ทำให้สารละลายมีฤทธิ์เป็นกรด ดังสมการ

$$Fe^{2+} + 6H_2O \longrightarrow [Fe(H_2O)_6]^{2+}$$

$$Fe^{3+} + 6H_2O \longrightarrow [Fe(H_2O)_6]^{3+} \rightleftharpoons [Fe(H_2O)_5OH]^{2+} + H^+ ; \; Ka \simeq 10^{-3}$$

3.2.4 ธาตุหมู่ต่าง ๆ

3.2.4.1 ธาตุหมู่ ⅢB หรือธาตุกระถูดสแคนเดียม (Sc, Y, La..... Lu, Ac....Lr)

ธาตุหมู่นี้ประกอบด้วยสแคนเดียม อิตเทรียม แลนทานัม และอนุกรมแลนทาไนด์ แอกทิเทียม และอนุกรมแอกทิไนด์

ธาตุสแคนเดียม อิตเทรียม และแลนทานัม มีการจัดวาเลนซ์อิเลกตรอนในแบบ $(n-1)d^1\ ns^2$ ธาตุเหล่านี้เกิดไอออน +3 เท่านั้น โดยมีการจัดอิเลกตรอนแบบ $(n-1)\ d^0\ ns^0$ ไอออนเหล่านี้มีสมบัติเหมือนไอออนของธาตุเรฟรีเซนเตทิฟมากกว่า สารประกอบส่วนใหญ่ไม่มีสี สแคนเดียมมีสมบัติทั่วไปคล้ายอะลูมิเนียมมาก เช่น ทำปฏิกิริยารุนแรงกับน้ำ $Sc(OH)_3$ หรือ $Sc_2O_3 \cdot xH_2O$ ไม่ละลายน้ำและเป็นแอมโฟเทอริก สำหรับอิตเทรียมและแลนทานัมมีสมบัติคล้ายกัน แต่ว่องไวต่อปฏิกิริยามากกว่าสแคนเดียม

ธาตุในอนุกรมแลนทาไนด์ มีสมบัติต่างไปจากพวกที่ได้กล่าวข้างต้น ธาตุพวกนี้มีอิเลกตรอนใน 4f- ออร์บิทอลไม่เต็ม มีสมบัติทั่วไปเช่นเดียวกับโลหะทรานสิชันและมีความคล้ายคลึงกันมาก

ดังที่ปรากฏข้อมูลบางประการในตารางที่ 3.28 ธาตุในอนุกรมนี้จะมีขนาดเล็กลงเป็นลำดับ เมื่อเลขอะตอมิกสูงขึ้น และสามารถแสดงเลขออกซิเดชันได้หลายค่าเมื่อเกิดสารประกอบซึ่งรวมทั้งสารประกอบเชิงซ้อนด้วย ในธรรมชาติธาตุเหล่านี้มักเกิดรวม ๆ กัน เช่น แร่โมนาไซต์ การแยกธาตุเหล่านี้ออกจากกันให้บริสุทธิ์ทำได้ยาก ปกติจะใช้วิธีไอออนเอกเชนจ์คอลัมน์ด้วยสภาวะที่เหมาะสม ธาตุพวกนี้มีอยู่บนผิวโลกในปริมาณที่ค่อนข้างน้อย จึงมักเรียกว่า "rare earth"

ตารางที่ 3.28 แสดงสมบัติบางประการของธาตุกลุ่มแลนทานัม

ธาตุ	เลขอะตอมิก	การจัดอิเลกตรอน				รัศมี M^{3+} (pm)	E° (V)
		อะตอม	M^{2+}	M^{3+}	M^{4+}		
La	57	$5d\ 6s^2$	5d	Xe	.....	106.1	-2.52
Ce	58	$4f^1 5d^1 6s^2$	$4f^2$	4f	Xe	103.4	-2.48
Pr	59	$4f^3\ 6S^2$	$4f^3$	$4f^2$	4f	101.3	-2.47
Nd	60	$4f^4\ 6s^2$	$4f^4$	$4f^3$	$4f^2$	99.5	-2.44
Pm	61	$4f^5\ 6S^2$	.....	$4f^4$	.....	97.9	-2.42

ธาตุ	เลขอะตอมิก	การจัดอิเลกตรอน				รัศมี M^{3+} (pm)	E° (V)
		อะตอม	M^{2+}	M^{3+}	M^{4+}		
Sm	62	$4f^6\ 6s^2$	$4f^6$	$4f^5$	.....	96.4	-2.41
Eu	63	$4f^7\ 6s^2$	$4f^7$	$4f^6$	.....	95.0	-2.41
Gd	64	$4f^7\ 5d\ 6s^2$	$4f^7 5d$	$4f^7$	.....	93.8	-2.40
Tb	65	$4f^9\ 6s^2$	$4f^9$	$4f^8$	$4f^7$	92.3	-2.39
Dy	66	$4f^{10}\ 6s^2$	$4f^{10}$	$4f^9$	$4f^8$	90.8	-2.35
Ho	67	$4f^{11}\ 6s^2$	$4f^{11}$	$4f^{10}$	.....	89.4	-2.32
Er	68	$4f^{12}\ 6s^2$	$4f^{12}$	$4f^{11}$	.....	88.1	-2.30
Tm	69	$4f^{13}\ 6s^2$	$4f^{13}$	$4f^{12}$	.....	86.9	-2.28
Yb	70	$4f^{14}\ 6s^2$	$4f^{14}$	$4f^{13}$	.....	85.8	-2.27
Lu	71	$4f^{14}\ 5d6s^2$	.....	$4f^{14}$	.....	84.8	-2.25

ธาตุในอนุกรมแลนทาไนด์เป็นโลหะสีขาว เงาวาว และจะหมองลงเมื่อสัมผัสกับอากาศ โลหะเหล่านี้สามารถทำปฏิกิริยากับออกซิเจนได้เป็นสารประกอบไตรออกไซด์ ยกเว้น ซีเรียม (Ce) จะให้สารประกอบ CeO_2 ถ้าให้ทำปฏิกิริยากับฮาโลเจนจะได้สารประกอบไตรเฮไลด์ กรณีซีเรียมและเทอร์เบียม เมื่อทำปฏิกิริยากับฟลูออไรด์ และมีฟลูออไรด์มากเกินพอจะเกิดเป็นเตตระฟลูออไรด์ (CeF_4 และ TbF_4) สารประกอบไตรฟลูออไรด์ของธาตุอนุกรมนี้ไม่ละลายน้ำหรือในกรดเข้มข้น แต่สารประกอบเฮไลด์อื่นละลายสารประกอบไนเตรต ซัลเฟต และอะซีเตตของธาตุอนุกรมนี้จะละลายได้ในน้ำ

ในอีกพวกหนึ่ง คือสารประกอบฟลูออไรด์ คาร์บอเนต ฟอสเฟต และออกซาเลต จะไม่ละลายในน้ำ เมื่อนำเกลือออกซีของโลหะเหล่านี้มาเผา จะได้ไตรออกไซด์ ยกเว้นโลหะบางชนิดจะให้ออกไซด์อื่น ๆ เช่น CeO_2 , Pr_6O_{11} และ Tb_4O_7 ลักษณะสำคัญของโลหะอนุกรมนี้ถือว่าแม้จะแสดงเลขออกซิเดชันหลายค่า แต่เลขออกซิเดชัน +3 จะแสดงลักษณะเฉพาะของธาตุ คือแสดงสีของไอออน +3 ในตารางที่ 3.29 ออกซิเดชัน +3 นี้ ยังเป็นสภาวะที่เสถียรที่สุดของธาตุด้วย

ตารางที่ 3.29 แสดงสีของแลนทาไนด์ไอออนชนิดต่าง ๆ

ชนิดไอออน	สี	ชนิดไอออน	สี
La	ไม่มีสี	Tb	ชมพูอ่อน
Ce	ไม่มีสี	Dy	บัฟฟ์
Pr	เขียว	Ho	เหลือง
Nd	ชมพู	Er	ชมพู
Pm	ม่วงแดง	Tm	เขียวอ่อน
Sm	บัฟฟ์	Yb	ไม่มีสี
Eu	ไม่มีสี	Lu	ไม่มีสี
Gd	ไม่มีสี		

ประโยชน์

โลหะเหล่านี้ใช้ในการผลิตเซรามิคส์ แก้วมีสีต่าง ๆ โลหะบางชนิดนำไปผสมเป็นโลหะเจือสารประกอบของยูโรเนียมใช้ในเลเซอร์

ธาตุอนุกรมแอกทิไนด์ ธาตุหมู่นี้ประกอบด้วยธาตุต่าง ๆ ซึ่งทุกตัวเป็นธาตุกัมมันตรังสี และมีหลายธาตุที่ไม่พบในธรรมชาติ แต่ก็สามารถสังเคราะห์ขึ้นมาได้ ดังแสดงในตารางที่ 3.30 สำหรับธาตุที่พบในธรรมชาติ ได้แก่ ทอเรียม ยูเรเนียม เนปจูเนียม และพลูโตเนียม ทอเรียมพบมากในทรายโมนาไซต์ ยูเรเนียมพบมากในแร่พิทช์เบลนด์ ส่วนเนปจูเนียมและพลูโตเนียมมีเพียงเล็กน้อย

ตารางที่ 3.30 แสดงวิธีการสังเคราะห์ธาตุในอนุกรมแอกทิไนด์บางชนิด

ธาตุ	เลขอะตอมิก	วิธีการสังเคราะห์
Ac	89	$^{226}_{88}Ra\ (n,\gamma)^{227}_{88}Ra\ (t_{\frac{1}{2}} = 41.2\ min) \xrightarrow{-\beta} {}^{227}_{89}Ac$

ธาตุ	เลขอะตอมิก	วิธีการสังเคราะห์
Pa	91	$^{230}_{90}Th\ (n,\gamma)\ ^{231}_{90}Th\ (t_{\frac{1}{2}} = 25.6\ \text{ชม.}) \xrightarrow{-\beta} {}^{227}_{91}Pa$
Am	95	$^{239}_{94}Pu\ (n,\gamma)\ ^{240}_{94}Pu\ (n,\gamma)\ ^{241}_{24}Pu\ (t_{\frac{1}{2}} = 13.2\ \text{ปี}) \xrightarrow{-\beta} {}^{241}_{95}Am$
Cm	96	$^{239}_{94}Pu\ (\alpha,n)\ ^{242}_{96}Cm\ (t_{\frac{1}{2}} = 162.5\ \text{วัน})$
Bk	97	$^{241}_{95}Am\ (\alpha,2n)\ ^{243}_{97}Bk\ (t_{\frac{1}{2}} = 4.5\ \text{ชม.})$
Cf	98	$^{242}_{96}Cm\ (\alpha,n)\ ^{245}_{98}Cf\ (t_{\frac{1}{2}} = 44\ \text{นาที})$
Es	99	$^{250}_{98}Cf\ (n,\gamma)\ ^{251}_{98}Cf\ (n,\gamma)\ ^{252}_{98}Cf\ (n,\gamma)\ ^{253}_{98}Cf\ (t_{\frac{1}{2}} = 20\ \text{วัน}) \xrightarrow{-\beta} {}^{253}_{99}Es$
Fm	100	$^{253}_{99}Es\ (n,\gamma)\ ^{254}_{99}Es\ (t_{\frac{1}{2}} = 36\ \text{ชม.}) \xrightarrow{-\beta} {}^{254}_{100}Fm$
Md	101	$^{253}_{99}Es\ (\alpha,n)\ ^{256}_{101}Md$
No	102	$^{246}_{96}Cm\ (^{12}_{6}C,\ 4n)\ ^{254}_{102}No$
Lw	103	$^{252}_{98}Cf\ (^{11}_{5}B,\ 6n)\ ^{257}_{103}Lw$

ธาตุในอนุกรมนี้สามารถแสดงเลขออกซิเดชันหลายค่า เลขออกซิเดชันต่ำสุดคือ + 3 และสูงสุดคือ + 6 ธาตุที่แสดงเลขออกซิเดชัน + 3 ถึง + 6 ได้แก่ ยูเรเนียม เนปจูเนียม พลูโตเนียม และอเมริเซียม สำหรับธาตุที่มีเลขออกซิเดชัน + 4 มีแนวโน้มที่จะเกิดไฮโดรลิซิสได้ง่าย แต่เสถียรได้ในสารละลายกรด และสภาวะออกซิเดชัน + 4 นี้ มักจะมีแนวโน้มที่จะเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน

สำหรับสภาวะเลขออกซิเดชันเป็น + 5 และ + 6 จะพบในรูปออกซิไอออน MO_2^+ และ MO_2^{2+} กรณีเป็น UO_2^+, NpO_2^+, PuO_2^+ และ AmO_2^+ ความเสถียรจะแตกต่างกันไปขึ้นกับ pH ของสารละลาย แต่ถ้าเป็นสภาวะเลขออกซิเดชัน + 6 ความเสถียรจะลดลงจากยูเรเนียมถึงอเมริเซียม ประโยชน์นี้จะนำมาเตรียมพลูโตเนียมโดยแยกจากยูเรเนียมได้ พิจารณาความยากง่ายของการออกซิไดส์ U, Np และ Pu โดยดูที่ค่าออกซิเดชันโพเทนเชียล

$$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O \quad : \quad E^\circ = + 0.32V$$

$$NpO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons NP^{4+} + 2H_2O \quad : \quad E^\circ = + 0.94V$$

$$PuO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pu^{4+} + 2H_2O \quad : \quad E^\circ = + 1.04V$$

<u>ประโยชน์</u>

เนื่องจากธาตุอนุกรมนี้เป็นธาตุกัมมันตรังสี สามารถจะนำไปใช้ประโยชน์ในการเป็นพลังงานนิวเคลียร์ ในบางครั้งเราอาจจะนำรังสีที่ได้จากธาตุเหล่านี้ที่สลายตัวไปใช้ในการศึกษาปฏิกิริยาทางเคมีบางชนิด

3.2.4.2 <u>ธาตุหมู่ IV B หรือ ธาตุตระกูลไทเทเนียม</u> (Ti, Zr, Hf)

ธาตุหมู่นี้ประกอบด้วยไทเทเนียม เซอร์โคเนียม และแฮฟเนียม 2 ธาตุแรกมีเลขออกซิเดชันตั้งแต่ +2, +3 และ +4 แต่แฮฟเนียมมีเพียง +4 เท่านั้น สมบัติทั่วไปของธาตุหมู่ IV B นี้ จะคล้ายหมู่ IV A คือ มีลักษณะโควาเลนท์สูง บางสารประกอบอยู่เป็นโมเลกุลเดียวเช่น $TiCl_4$ บางสารประกอบก็อยู่เป็นโมเลกุลขนาดใหญ่แบบโครงตาข่าย เช่น TiO_2

<u>ไทเทเนียม</u> มีลักษณะสีขาววาวคล้ายเงิน จุดหลอมเหลว จุดเดือดสูง แข็ง เหนียว คืงเป็นเส้นได้ เป็นโลหะทรานสิชันที่มีความหนาแน่นต่ำที่สุด ส่วนมากใช้ทำชิ้นส่วนของเครื่องบิน ไอพ่น และถ้าผสมกับโลหะอื่น ๆ เช่น 5% Al และ Fe, Cr และ Mo อย่างละ 2% จะได้โลหะเจือที่ทนความร้อนดีขึ้น ที่สภาวะปกติไทเทเนียมค่อนข้างจะเฉื่อยมาก ทนต่อก๊าซคลอรีนแห้ง แต่ถ้าอุณหภูมิสูงมาก ๆ มากกว่า 500° C ก็จะสามารถทำปฏิกิริยารุนแรงกับอโลหะได้สารประกอบโควาเลนต์ นอกจากนี้ยังทำปฏิกิริยากับน้ำได้ ดังสมการ

$$Ti + 2H_2O \xrightarrow{\Delta} TiO_2 + 2H_2$$

สารประกอบที่สำคัญ คือ TiO_2 และ $TiCl_4$

ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) มีสีขาว เสถียรมาก ใช้เป็นสารสี (pigment) ในอุตสาหกรรมผลิตสี

ไทเทเนียมเตตระคลอไรด์ เป็นของเหลวไม่มีสี จุดเดือดต่ำ ระเหยง่ายและถูกไฮโดรไลซ์ด้วยน้ำ ดังสมการ

$$TiCl_4 \xrightarrow{H_2O} TiOCl_2 \longrightarrow TiO_2 \cdot xH_2O + HCl$$

เมื่อรีดิวซ์ไทเทเนียมเตตระคลอไรด์จะได้เป็นไทเทเนียมไดคลอไรด์ หรือไตรคลอไรด์ ดังสมการ

$$TiCl_4 \xrightarrow{Zn/HCl} TiCl_3$$

$$TiCl_4 \xrightarrow{Ti} TiCl_2$$

นอกจากนี้ไทเทเนียมยังสามารถจะอยู่ในรูปของไอออนเชิงซ้อนได้ เช่น $[TiCl_6]^{2-}$

<u>เซอร์โคเนียมและแฮฟเนียม</u> ธาตุทั้ง 2 นี้คล้ายกันมาก ทั้งขนาด สมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเคมี สารประกอบของธาตุทั้งสองที่สำคัญ คือ ออกไซด์ เซอร์โคเนียมออกไซด์มีจุดหลอมเหลวสูงมาก 3300° K และถ้าทำให้ร้อนมากจะทนกรดและเบส จึงนิยมใช้เป็นวัสดุทนไฟและใช้ในการผลิตครูซิเบิล เซอร์โคเนียมออกไซด์และแฮฟเนียมออกไซด์ มีความเป็นเบสมากกว่าไทเทเนียมออกไซด์ และมีความสามารถในการละลายในกรดได้ดีกว่า แต่เซอร์โคเนียมไอออนและแฮฟเนียมไอออน ไม่ถูกไฮโดรไลซ์ง่ายเท่าไทเทเนียมไอออน

สำหรับธาตุทั้ง 2 ตัวนี้ เมื่อละลายในกรดไฮโดรฟลูออริก จะได้สารประกอบไอออนเชิงซ้อน $[ZrF_6]^{2-}$, $[HfF_6]^{2-}$

3.2.4.3 <u>ธาตุหมู่ VB หรือ ธาตุตระกูลวาเนเดียม</u> (V, Nb, Ta)

ธาตุหมู่นี้ ได้แก่ วาเนเดียม ไนโอเบียม และแทนทาลัม วาเนเดียมมีเลขออกซิเดชันตั้งแต่ +2, +3, +4 และ +5 ส่วนไนโอเบียมและแทนทาลัมมีเลขออกซิเดชัน +3 และ +5 เท่านั้นที่นับว่าสำคัญ

<u>วาเนเดียม</u> สมบัติทางเคมีคล้ายไทเทเนียม แต่วาเนเดียมมีอิเลกโตรโพสิทีฟกว่ามีในโลกน้อยกว่า

<u>การเตรียม</u> วาเนเดียมบริสุทธิ์ อาจเตรียมจากการรีดิวซ์ วาเนเดียมเตตระคลอไรด์ (VCl_4) ด้วยแมกนีเซียม หรือรีดิวซ์ V_2O_5 ด้วยอะลูมิเนียม ในธรรมชาติมักจะพบวาเนเดียมเกิดปนกับโลหะอื่น ที่พบมากในแร่พาโทรไนต์ (patronite), วาเนดิไนต์ (vanadinite, $Pb_5(VO_4)_3Cl$) และคาร์โนไทต์ (carnotite, $K(UO_2VO_4 \cdot \frac{3}{2}H_2O)$)

วาเนเดียมสามารถทำปฏิกิริยากับอโลหะและสารประกอบบางตัว เมื่อได้รับความร้อน ดังสมการ

$$V \xrightarrow[\Delta]{H_2} VH$$

$$V \xrightarrow[\Delta]{C} VC$$

$$V \xrightarrow[\Delta]{N} VN$$

$$V \xrightarrow[\Delta]{X_2} VX_3 \quad (X = Br, I)$$

$$V \xrightarrow[\Delta]{Cl_2} VCl_4$$

$$V \xrightarrow[\Delta]{F_2} VF_5$$

$$V \xrightarrow[\Delta]{HCl} VCl_3 + VCl_2$$

$$V \xrightarrow{NaOH} \text{vanadate}$$

$$V \xrightarrow[\Delta]{O_2} V_2O_5$$

สารประกอบของวาเนเดียมที่มีเลขออกซิเดชัน +5 มีสมบัติเป็นตัวออกซิไดส์ จะถูกรีดิวซ์ได้สารประกอบที่มีเลขออกซิเดชันต่ำลง เป็นค่าต่าง ๆ แล้วแต่ความแรงของ

ตัวรีดิวซ์ เช่น

$$V_2O_5 \underset{O_2,\ \Delta}{\overset{C_2O_4^{2-},\ \Delta}{\rightleftharpoons}} VO_2$$

ถ้าตัวรีดิวซ์เอเจนต์ที่ค่อนข้างอ่อน เช่น SO_2, Fe^{2+}, Sn^{2+}, $C_2O_4^{2-}$, I^- จะรีดิวซ์ V (V) เป็น V(IV) แต่ถ้าเป็นรีดิวซ์เอเจนต์ที่แรง เช่น H_2, CO จะได้วาเนเดียม (III)

การเปลี่ยนเลขออกซิเดชันต่าง ๆ ของวาเนเดียม สามารถติดตามได้โดยปฏิกิริยาของวาเนเดียม (+5) กับ Zn ในกรดไฮโดรคลอริก พร้อมกับให้ความร้อน จะเห็นสีของสารละลายเปลี่ยนเป็นสีน้ำเงิน (+4), เขียว (+3), ม่วง (+2) ตามลำดับ ทั้งนี้เป็นไปตามลำดับของค่า E° (ในสารละลายกรด)

$$VO_2^+ \xrightarrow{+1.0} VO^{2+} \xrightarrow{+0.30} [V(H_2O)_6]^{3+} \xrightarrow{-0.25} [V(H_2O)_6]^{2+} \xrightarrow{-1.2} V$$

<u>ประโยชน์</u>

วาเนเดียมส่วนมากใช้ผสมเหล็กเป็นโลหะเจือเพื่อเพิ่มสมบัติในการดึงเป็นเส้นได้ดีขึ้น

<u>ไนโอเบียมและแทนทาลัม</u> ธาตุทั้งสองมีสมบัติทั่วไปคล้ายคลึงกันมาก มักจะเกิดด้วยกันในธรรมชาติ และแยกจากกันได้ยาก ทำให้เป็นโลหะบริสุทธิ์ยากมาก ไนโอเบียมจะมีความสามารถนำไฟฟ้าได้ดีมากเมื่ออุณหภูมิต่ำลง จัดว่าเป็นสื่อนำวิเศษเมื่ออุณหภูมิต่ำมาก ๆ สารประกอบที่สำคัญ เช่น Nb_2O_5, Ta_2O_5 แทนทาลัมยังมีประโยชน์ในการผลิตเครื่องมือทางการแพทย์

3.2.4.4 <u>ธาตุหมู่ VI B หรือ ธาตุตระกูลโครเมียม</u> (Cr, Mo, W)

ธาตุกลุ่มนี้ ได้แก่ โครเมียม โมลิบดีนัม และทังสเตน (หรือวุลแฟรม Wolfram) มีจุดเดือดและจุดหลอมเหลวสูงมาก สมบัติทางเคมีของโครเมียมคล้ายวาเนเดียม

โครเมียม อยู่ในธรรมชาติในรูปออกไซด์ผสม แร่ที่สำคัญคือ โครไมท์ (FeO, Cr_2O_3)

การเตรียมอาจทำโดยการรีดิวซ์ด้วยคาร์บอนในเตาไฟฟ้า จะได้โลหะผสมของเหล็กและโครเมียมในอัตราส่วน 1:2 เรียกว่า เฟอร์โรโครม (ferrochrome)

$$FeO.Cr_2O_3 + C \longrightarrow Fe\text{-}Cr + CO_2 \quad (1:2)$$

โลหะเจือนี้ใช้ผสมในเหล็กกล้าทำให้มีคุณสมบัติดีขึ้น คือ ทนทานและแข็งแรงขึ้น ถ้าต้องการโลหะบริสุทธิ์ อาจทำโดยนำแร่โครไมท์มาเผากับโปตัสเซียมคาร์บอเนตในอากาศ จะได้โปตัสเซียมโครเมท มาตกผลึกเพื่อให้ได้สารบริสุทธิ์ จึงรีดิวซ์ด้วยคาร์บอนและอะลูมิเนียม ดังสมการ

$$FeO.Cr_2O_3 \xrightarrow{K_2CO_3, O_2} K_2CrO_4 \text{(ละลาย)} \xrightarrow{\text{ตกผลึก}} K_2CrO_4 \text{ (บริสุทธิ์)}$$

$$K_2CrO_4 + FeO \text{ (ตะกอน)}$$

$$K_2CrO_4 \xrightarrow{C,\ \Delta} Cr_2O_3 \xrightarrow[\Delta]{Al} Cr$$

โมลิบดีนัม เตรียมจากโมลิบดีไนท์ (MoS_2) โดยการเผาให้ร้อนแดงจะเปลี่ยนเป็นออกไซด์ ดังสมการ

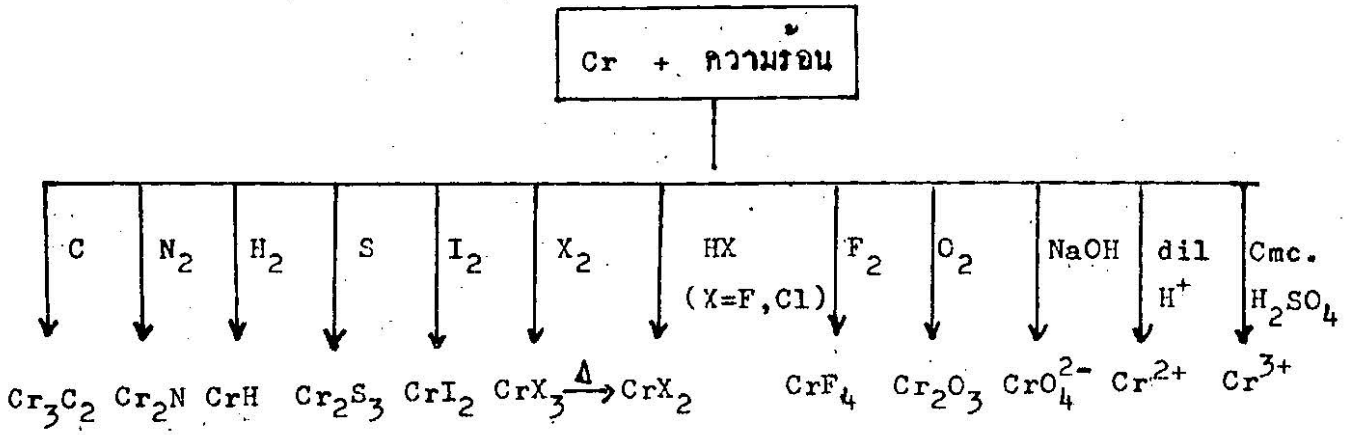
$$2MoS_2 + 7O_2 \xrightarrow{\Delta} 2MoO_3 + 4SO_2\uparrow$$

การแยกออกมาเป็นโลหะจะทำโดยการรีดักชันด้วยอะลูมิเนียม

ทังสเตน เตรียมโดยขบวนการเดียวกับโครเมียม แร่ที่พบทังสเตนมาก คือ ชีไลท์ (scheelite, $CaWO_4$) และวุลแฟรมไมท์ (wolframite, $FeWO_4$)

<u>สมบัติทางเคมี</u>

โครเมียม สามารถทำปฏิกิริยากับธาตุต่าง ๆ ได้ เมื่อได้รับความร้อน ดังแสดงในแผนภาพข้างล่างนี้



โครเมียมในสารประกอบมีเลขออกซิเดชันค่าต่าง ๆ ตั้งแต่ +6 ถึง +2 ที่สำคัญ คือ +6, +3, +2

<u>โครเมียม (VI)</u> เป็นตัวออกซิไดส์ที่แรงมากในสารละลายกรด และมักจะรวมกับธาตุที่มีค่าอิเลกโตรเนกาติวิตีสูง ๆ (O, F, Cl)ได้สารประกอบ เช่น $Cr_2O_7^{2-}$, CrO_4^{2-} และ CrO_2Cl_2 แต่ไม่ให้สารประกอบไฮดรอกไซด์

<u>โครเมียม (II)</u> เป็นตัวรีดิวซ์ที่แรงมาก สามารถจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนได้ โครเมียม (III) โครเมียม (II) เมื่ออยู่ในน้ำจะเกิดเป็นสารเชิงซ้อน $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ มีสีน้ำเงิน สารประกอบที่สำคัญของโครเมียม (II) ได้แก่ CrO, CrX_2 (X = F, Cl, Br, I), $CrSO_4, 5H_2O$ และสารประกอบเชิงซ้อนหลายชนิด

<u>โครเมียม (III)</u> ถือว่าเป็นสภาวะที่เสถียรที่สุดในกลุ่มของโครเมียม ไม่เป็นทั้งตัวรีดิวซ์และตัวออกซิไดส์ สารประกอบส่วนใหญ่ละลายน้ำได้ดี ยกเว้นออกไซด์และไฮดรอกไซด์ Cr_2O_3 และ $Cr(OH_3)$ สารทั้งสองเป็นแอมโฟเทอริก จะละลายได้ในสารละลายเข้มข้นของโลหะอัลคาไลไฮดรอกไซด์ได้เป็น $[Cr(OH)_6]^{3-}$ เมื่อละลายในกรดจะให้สารละลายสีเขียวของ $[Cr(OH)_6]^{3+}$ Cr_2O_3 นี้ใช้มากในการเป็นสารสี ที่เรียกว่า "โครม กรีน" (chrome green) แต่สารนี้เป็นพิษ อาจเตรียมจากการเผาแอมโมเนียมไดโครเมท $(NH_4)_2Cr_2O_7$ ดังสมการ

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \xrightarrow{\Delta} Cr_2O_3 + N_2 + 4H_2O$$

<u>โครเมียม (III)</u> นี้สามารถจะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่เสถียรกับอิแกนต์หลายชนิดให้สีต่าง ๆ กัน เช่น $Cr(H_2O)_6Cl_3$ สีม่วง $Cr(H_2O)_5Cl\ Cl_2.H_2O$ สีเขียวอ่อน $Cr(H_2O)_3Cl_3.3H_2O$ สีน้ำตาล $Cr(H_2O)_4Cl_2\ Cl."H_2O$ สีเขียวแก่ สารเชิงซ้อนของ Cr (III) นี้ส่วนมากมีโครงสร้างเป็นรูปออกตะฮีดรอน

<u>โมลิบดีนัมและทังสเตน</u>

ธาตุทั้งสองมีสมบัติคล้ายกัน สามารถเกิดสารประกอบโดยมีเลขออกซิเดชันสูง ๆ เช่น +4, +5 และ +6 ที่สำคัญ คือ เลขออกซิเดชัน +6 ซึ่งโมลิบดีนัม (VI) และทังสเตน (VI) ต่างก็ไม่เป็นตัวออกซิไดส์ที่แรงเหมือนโครเมียม (VI) นอกจากนี้ออกไซด์

ของโมลิบดีนัม และทังสเตนยังมีฤทธิ์เป็นกรดซึ่งเมื่อละลายในเบสจะให้อิออนลบ เช่น

ประโยชน์

โครเมียมใช้มากในการผลิตอัลลอยด์ สารประกอบของโครเมียมที่นำมาใช้เป็นสารสี เช่น ตะกั่วโครเมท ($PbCrO_4$) เป็นสารสีส้ม ตะกั่วโครเมท ตะกั่วไฮดรอกไซด์ ($PbCrO_4.Pb(OH)_2$) เป็นสารสีส้ม (chrome orange) นอกจากนี้สารประกอบไดโครเมท ของโซเดียมโปตัสเซียม ยังใช้มากในทางอุตสาหกรรม โดยทำหน้าที่เป็นตัวออกซิไดส์ สำหรับอุตสาหกรรมชุบเคลือบด้วยโครเมียมก็ต้องการโครเมียมมาใช้ในขบวนการนี้

สำหรับโมลิบดีนัม ใช้ในการผลิตเหล็กหล่อ ทังสเตนก็เช่นกัน ใช้ในการผลิตอัลลอยด์ โดยสามารถทนต่ออุณหภูมิสูง และที่สำคัญยังใช้ในการผลิตขั้วไส้หลอดไฟฟ้า

3.2.4.5 ธาตุหมู่ VII B หรือ ธาตุตระกูลแมงกานีส (Mn, Tc, Re)

ธาตุหมู่นี้ประกอบด้วย แมงกานีส, เทคนีเชียม และรีเนียม

แมงกานีส พบมากในแร่ไพโรลูไซท์ (MnO_2) เป็นธาตุมีปริมาณมากในโลก นอกจากนี้อาจพบในรูปของแร่บราไนท์ (Mn_2O_3), แมงกานีสสปาร์ ($MnCO_3$)

เทคนีเชียมไม่พบในแร่ที่เกิดในธรรมชาติ รีเนียมก็เช่นกัน แต่จะพบในปริมาณน้อยมากปะปนกับแร่โมลิบดีนัม

สมบัติทั่วไปของแมงกานีส คือเป็นโลหะสีขาว เงาวาว และเมื่อถูกอากาศจะหมองลง มีความแข็งกว่าเหล็กแต่เปราะกว่า ทนความร้อนได้ไม่ดีเท่าเหล็ก แมงกานีสมีจุดหลอมเหลวเพียง 1247° C จัดเป็นธาตุที่มีอิเลกโตรโพสิทีฟพอสมควร จึงละลายได้ในสารละลายกรดเจือจาง เช่น กรดไฮโดรคลอริก

สำหรับการเตรียมแมงกานีส ได้มาจากการทำรีดักชัน แมงกานีสออกไซด์ (MnO_2) ด้วยโลหะอะลูมิเนียม ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นรุนแรงอาจเกิดระเบิด ฉะนั้นจึงนิยมเตรียมโดยเผาแมงกานีสออกไซด์ จนสมบูรณ์ดังสมการ

$$3MnO_2 \xrightarrow{\Delta} Mn_3O_4 + O_2$$

แล้วจึงนำมารีดิวซ์ต่อด้วยอะลูมิเนียม

$$8\ Al + 3Mn_3O_4 \xrightarrow{\Delta} 9Mn^{+} + 4Al_2O_3$$

<u>สมบัติทางเคมี</u>

แมงกานีสสามารถเกิดสารประกอบที่มีเลขออกซิเดชัน +2 ถึง +7

<u>แมงกานีส (II)</u> มีสีชมพูอ่อน ซึ่งตรวจสอบได้ยาก การเตรียมแมงกานีส +2 นี้ได้จากปฏิกิริยาของโลหะกับกรดแร่เจือจาง เช่น กรดไนตริก กรดซัลฟูริก หรืออาจเตรียมแมงกานีส +2 ในรูปของสารประกอบ โดยให้โลหะแมงกานีสทำปฏิกิริยากับฮาโลเจน ดังสมการ

$$Mn + X_2 \longrightarrow MnX_2$$

เกลือของแมงกานีส +2 ที่เกิดจากกรดแร่จะละลายในน้ำและเมื่อเติมแอมโมเนียจะได้แมงกานีสไฮดรอกไซด์ ($Mn(OH)_2$) ซึ่งเป็นสารที่ไม่เสถียรถูกออกซิไดส์กลายเป็นแมงกานีสออกไซด์ (MnO) เป็นออกไซด์สีเขียว มีสมบัติเป็นเบส ละลายในกรดได้ไอออนเชิงซ้อน $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$

<u>แมงกานีส (III)</u> ปกติไม่เสถียรแต่เป็นตัวออกซิไดส์ที่แรงมาก สามารถเกิดปฏิกิริยา disproportionation ได้แมงกานีส +2 และแมงกานีสไดออกไซด์ (MnO_2) ดังสมการ

$$Mn^{3+} + e^- \longrightarrow Mn^{2+} \qquad E^\circ = 1.51\ V$$

$$MnO_2 + 4H^+ + e^- \longrightarrow Mn^{3+} + 2H_2O \qquad E^\circ = 0.95\ V$$

$$2Mn^{3+} + 2H_2O \longrightarrow Mn^{2+} + MnO_2 + 4H^+ \qquad \Delta E^\circ = +0.56\ V$$

แมงกานีสไดออกไซด์จัดเป็นออกไซด์ที่สำคัญของแมงกานีส แมงกานีสไดออกไซด์นี้เป็นตัวออกซิไดส์ที่แรงและนิยมใช้มาก สามารถทำปฏิกิริยากับกรดได้ดังสมการ ได้แมงกานีส +2

ถ้านำแมงกานีสไดออกไซด์มาหลอมรวมกับโซเดียมคาร์บอเนตในที่มีอากาศจะได้โซเดียมแมงกาเนท (Na_2MnO_4) ซึ่งแมงกานีสในสารนี้แสดงเลขออกซิเดชัน +6 ถ้านำโซเดียมแมงกาเนทไปละลายน้ำดังสมการ จะได้แมงกานีสไดออกไซด์

$$3Na_2MnO_4 + 2H_2O \longrightarrow 2NaMnO_4 + MnO_2 + 4NaOH$$

แมงกานีส (IV) ที่สำคัญ คือแมงกานีสไดออกไซด์ MnO_2 ที่กล่าวข้างต้น

สารประกอบแมงกานีส (V) และ (VI) มักไม่เสถียร ที่สำคัญ คือแมงกาเนท ไอออน (MnO_4^{2-}) มีสีเขียว เสถียรเฉพาะในสารละลายเบส และสามารถเกิด disproportionation ในสารละลายกรดได้

แมงกานีส (VII) สารประกอบที่สำคัญของแมงกานีส +7 นี้ คือโปตัสเซียมเปอร์แมงกาเนท ($KMnO_4$) เป็นตัวออกซิไดส์ที่แรง เมื่อละลายน้ำจะได้สารละลายสีม่วงเข้ม และถ้าอยู่ในกรดจะเปลี่ยนเป็นแมงกานีส +2 ซึ่งไม่มีสี การเปลี่ยนแปลงสีอย่างชัดเจนนี้มีประโยชน์ในการทำการไทเตรชัน เช่น ปฏิกิริยาต่อไปนี้

$$10\ FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \longrightarrow 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + 8H_2O$$

$$5H_2O_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5O_2\uparrow + 8H_2O$$

ถ้าเติมกรดซัลฟูริกลงในสารละลายที่เย็นของโปตัสเซียมเปอร์แมงกาเนท จะได้สารประกอบ Mn_2O_7 สารนี้ไม่ค่อยเสถียร

<u>เทคนีเชียมและรีเนียม</u> เนื่องจากเทคนีเชียมเป็นธาตุที่สร้างขึ้น ไม่พบในธรรมชาติ และเป็นธาตุกัมมันตรังสี เทคนีเชียมและรีเนียมมีความคล้ายคลึงกันมาก จึงมีสมบัติต่างจากแมงกานีสอย่างเห็นได้ชัด เทคนีเชียมมักเกิดสารประกอบที่มีเลขออกซิเดชัน +4 และ + 7 ส่วนรีเนียมมีเลขออกซิเดชัน + 3, + 4 และ + 7 สารประกอบที่สำคัญ ได้แก่ ออกไซด์ Tc_2O_7 และ Re_2O_7 ออกไซด์นี้ละลายน้ำได้ทันทีได้ไอออน TcO_4^- และ ReO_4^- ซึ่งเป็นตัวออกซิไดส์ที่ไม่แรงมากนัก

<u>ประโยชน์</u>

แมงกานีสใช้ผสมกับเหล็กเป็นเฟอร์โรอัลลอยด์ที่มีความแข็งและเหนียว สารประกอบของแมงกานีส เช่น MnO_2 ยังใช้ในการผลิตแก้ว โดยทำหน้าที่เป็นตัวช่วยป้องกันสีถูกออกซิไดส์

รีเนียมใช้ในการผลิตปลายปากกาเพราะมีความแข็งมากและทนต่อการสึกกร่อน

3.2.4.6 <u>ธาตุหมู่ VIII</u> (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt)

ธาตุหมู่นี้ประกอบด้วย เหล็ก โคบอลต์ นิกเกิล จัดเป็นกลุ่มเหล็ก หรือตระกูลเหล็กและกลุ่มแพลทินัม (Platinum family) ซึ่งประกอบด้วย รูทิเนียม โรเดียม แพลเลเดียม ออสเมียม อิริเดียม และแพลทินัม

<u>ธาตุตระกูลเหล็ก</u>

เหล็ก โคบอลต์ และนิกเกิลเป็นโลหะแข็ง มีจุดหลอมเหลวและจุดเดือดสูง

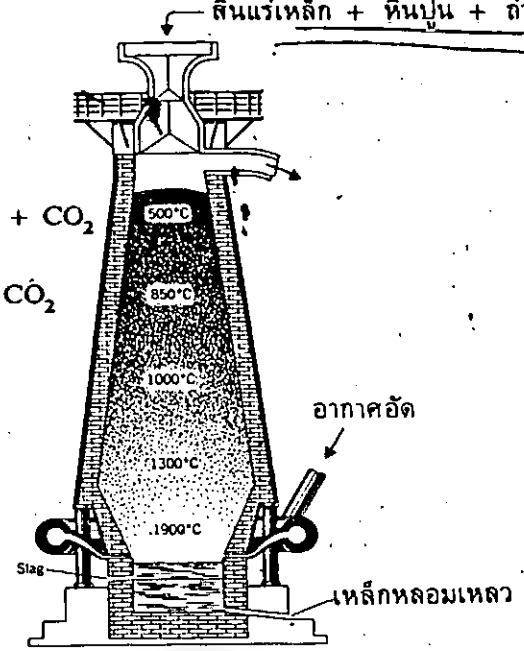
<u>เหล็ก</u> เป็นธาตุทรานสิชันที่มีปริมาณมากที่สุด คือประมาณ 4.7% ของผิวโลก ซึ่งนับเป็นอันดับ 4 ในบรรดาธาตุทั้งหมด เป็นโลหะที่มีความแข็งแรงมาก เหมาะที่จะใช้เป็นวัสดุโครงสร้าง เหล็กจึงเป็นธาตุที่มีความสำคัญในวงการอุตสาหกรรมอย่างมาก เหล็กที่นำมาใช้ประโยชน์ดังกล่าว ไม่ใช่เหล็กบริสุทธิ์ แต่เป็นเหล็กที่ผ่านขบวนการเพื่อเพิ่มความแข็งแรง

ในธรรมชาติเหล็กเกิดร่วมกับธาตุอื่น สินแร่เหล็กที่สำคัญ ได้แก่ พวกออกไซด์ แร่ฮีมาไทต์ (hematite, Fe_2O_3) แมกนีไทต์ (magnetite, $FeO.Fe_2O_3$) และซิเดอร์ไรต์ (siderite, $FeCO_3$) นอกจากนี้ยังพบในรูปซัลไฟด์ คือ เหล็กไพไรต์ (FeS_2)

การถลุงเหล็ก จะทำโดยใช้คาร์บอนและคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นตัวรีดิวซ์ที่อุณหภูมิสูง โดยขั้นแรกจะต้องเผายาง (roast) สินแร่เหล็กเสียก่อนเพื่อจำกัดน้ำและทำให้สินแร่เปลี่ยนเป็นออกไซด์ เตาที่ใช้ถลุงเหล็กเรียกว่า blast furnace มีลักษณะดังรูปที่ 3.28 ส่วนแร่เหล็กพร้อมทั้งหินปูน (limestone) และถ่านโค้กจะถูกนำมาทางส่วนบนของเตา จากนั้นก็ผ่านอากาศที่ร้อนจัดเข้าทางส่วนล่าง ถ่านจะรวมกับออกซิเจนในอากาศให้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ดังสมการ

$$2C\ (s) + O_2\ (g) \xrightarrow{\Delta} 2CO \quad : \quad \Delta H = -220 \text{ กิโลจูล}$$

ปฏิกิริยาข้างต้นนี้ให้ความร้อนสูง ซึ่งจะใช้ประโยชน์ต่อในปฏิกิริยารีดักชันของเหล็กออกไซด์ โดยก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งจะผ่านไปยังส่วนบนของเตา ปฏิกิริยา ณ จุดต่าง ๆ จะเกิดไม่เหมือนกันโดยขึ้นกับอุณหภูมิที่จุดนั้น ๆ กล่าวคือ ส่วนบนสุดของเตาถลุงอุณหภูมิไม่สูงมาก ประมาณ 250° C Fe_2O_3 จะถูกรีดิวซ์บางส่วนกลายเป็น Fe_3O_4



$*\ 3Fe_2O_3 + CO \longrightarrow 2Fe_3O_4 + CO_2$

$Fe_3O_4 + CO \longrightarrow 3FeO + CO_2$

$FeO + CO \longrightarrow Fe + CO_2$

$CO_2 + C \longrightarrow 2CO$

$C + O_2 \longrightarrow CO_2$

รูปที่ 3.28 แสดงการถลุงแร่เหล็ก

$$3Fe_2O_3(s) + CO(g) \longrightarrow 2Fe_3O_4(s) + CO_2(g)$$

Fe_3O_4 ที่เกิดขึ้นจะเคลื่อนลงสู่ส่วนล่างของเตาถลุง บริเวณนี้จะมีอุณหภูมิประมาณ 850° C ก็จะเกิดปฏิกิริยากับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ดังสมการ

$$Fe_3O_4(s) + CO(g) \longrightarrow 3FeO(s) + CO_2(g)$$

ณ บริเวณก้นเตา FeO จะถูกรีดิวซ์เป็นโลหะเหล็ก ด้วยอุณหภูมิสูง 1300-1800° C

$$FeO(s) + CO(g) \longrightarrow Fe(l) + CO_2(g)$$

ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นจะทำปฏิกิริยากับถ่านโค้กต่อไป สำหรับในแร่เหล็กมักจะมีสารประกอบ SiO_2 และ Al_2O_3 ปนอยู่ หินปูนจะทำปฏิกิริยากับสารทั้งสองได้เป็นสแลก (slag) ลอยอยู่ผิวหน้าเหล็ก สแลกสามารถนำไปใช้ประโยชน์ต่อไปได้ เหล็กที่ถลุงได้ มีคาร์บอนประมาณ 4% ซิลิกอน 2% ฟอสฟอรัสและแมงกานีสประมาณ 1% อาจมีกำมะถันปะปนเล็กน้อย การที่มีคาร์บอนสูง จะทำให้เหล็กแข็งแต่เปราะ ฉะนั้น จึงมีการนำเหล็กนี้ไปผสมโลหะอื่น ๆ เพื่อให้ได้คุณภาพดีขึ้นตามต้องการ เช่น ตัวอย่างโลหะเจือของเหล็กกล้า ดังแสดงในตารางที่ 3.31

<u>สมบัติทางเคมี</u> เหล็กเป็นโลหะที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาปานกลาง สามารถทำปฏิกิริยากับกรดเจือจาง ได้ก๊าซไฮโดรเจน ดังสมการ

$$Fe(s) + 2H^+(aq) \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + H_2$$

$$Fe(s) + HNO_3 \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + Fe^{3+}(aq) + H_2$$

ตารางที่ 3.31

ชื่อ	ส่วนผสมโดยประมาณ (%)	สมบัติพิเศษ	ประโยชน์
เหล็กกล้าปลอดสนิม (stainless steel)	73Fe, 18Cr, 8Ni + C	ทนต่อการกัดกร่อน	เครื่องตัด เครื่องใช้ต่าง ๆ
เหล็กกล้าทังสเตน	94 Fe, 5W, C	มีความแข็งสูงมาก	ทำเครื่องตัดความเร็วสูง
อินวาร์ (Invar)	64 Fe, 36 Ni	มีการขยายตัวต่ำมาก	ทำลานนาฬิกา
เหล็กกล้าแมงกานีส (manganese steel)	86 Fe, 13 Mn, C	มีความแข็งและเหนียว	ทำลูกกลิ้งบดหิน
เฟอร์มัลลอย (permalloy)	78 Ni, 21 Fe, C	ถูกเหนี่ยวนำให้เป็นแม่เหล็กได้รุนแรงมาก โดยกระแสไฟฟ้าและเสื่อมอย่างรวดเร็ว เมื่อไม่มีกระแสผ่าน	ทำแม่เหล็กไฟฟ้า

เมื่อทิ้งเหล็กไว้ให้ถูกความชื้นจะเกิดสนิมเหล็ก เนื่องจากเกิดไฮดรัสออกไซด์ ($Fe_2O_3 \cdot xH_2O$) จึงต้องมีการป้องกันการเกิดสนิมด้วยการทาสี หรือเคลือบด้วยโลหะอื่น ๆ เช่น ดีบุก โครเมียม ถ้าเผาไหม้เหล็กในอากาศจะได้ออกไซด์ผสม FeO. Fe_2O_3 หรือ Fe_3O_4

เหล็กยังสามารถทำปฏิกิริยากับอโลหะหลายชนิด เมื่อได้รับความร้อน ยกเว้นไนโตรเจน โดยปกติ เมื่อเป็นสารละลายเหล็กจะอยู่ในรูป เหล็ก (II) และ III ปนกัน แต่เหล็ก (II) ถูกออกซิไดส์ในอากาศง่ายกว่า

สารประกอบของเหล็กที่สำคัญ เช่น $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ เป็นสารประกอบประเภทไฮเดรตตัวหนึ่งที่นิยมใช้เป็นสารมาตรฐานในทางการวิเคราะห์ สารประกอบของเหล็ก (II) ที่พบ ถ้าปราศจากน้ำจะไม่มีสี แต่ถ้ามีน้ำจะมีสีเขียวอ่อน คืออยู่ในรูป $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ แต่ถ้าเป็นสารประกอบของเหล็ก (III) $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ จะมีสีม่วงอ่อน แต่ในบางกรณีอาจเกิดสมดุลกับไอออนเชิงซ้อน $[Fe(H_2O)_5OH]^{2+}$ มีสีเหลือง ดังสมการ

$$\underset{\text{ม่วงอ่อน}}{[Fe(H_2O)_6]^{3+}} \rightleftharpoons \underset{\text{สีเหลือง}}{[Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+}} + H^+$$

นอกจากนี้ Fe (II) และ Fe (III) ยังสามารถเกิดสารเชิงซ้อนอีกหลายชนิด เช่น $KFe^{II}[Fe^{III}(CN)_6](s)$ (turnbull's blue), $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6](s)$ (prussian blue) สารทั้งสองเกิดจากปฏิกิริยาระหว่าง Fe^{2+} กับ $K_4[Fe(CN)_6]$ และ Fe^{3+} กับ $K_3[Fe(CN)_6]$ มีประโยชน์ในการตรวจสอบหา Fe^{2+} และ Fe^{3+}

สำหรับเหล็กที่มีปริมาณน้อยระดับมิลลิกรัม การตรวจสอบหาปริมาณอาจใช้วิธีให้เหล็กทำปฏิกิริยากับสารที่เป็นลิแกนด์บางตัว เช่น SCN^-, 1,10 -ฟีแนนโทรลีน เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนมีสีที่เราสามารถวัดความสามารถในการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นที่เหมาะสมด้วยเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์

<u>ประโยชน์</u>

เหล็กเป็นธาตุที่เราสามารถนำมาใช้ประโยชน์เป็นโครงสร้างของสิ่งต่าง ๆ สารประกอบต่าง ๆ ของเหล็กมีประโยชน์ในการทำสิ่งต่าง ๆ เช่น เครื่องใช้ แม่เหล็กไฟฟ้า ทำลานนาฬิกา ส่วนสารประกอบประเภทสารเชิงซ้อนบางตัวก็มีความสำคัญต่อชีวิต เช่น ฮีม (Heme) ซึ่งสามารถรวมกับโปรตีนบางชนิดและทำหน้าที่รับส่งออกซิเจน นอกจากนี้สมบัติที่เหล็กสามารถเกิดสารเชิงซ้อนที่มีสีกับสารบางชนิดจึงมีประโยชน์ในทางการวิเคราะห์

<u>โคบอลต์</u> โคบอลต์มีลักษณะเป็นโลหะสีขาวปนน้ำเงินเล็กน้อย เป็นสารเฟอร์โรแมกเนติก ที่มีความแข็งและแข็งแรงมากกว่าเหล็ก แม้ว่าจะไม่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา แต่ก็

สามารถทำปฏิกิริยากับอโลหะได้บ้างเมื่อได้รับความร้อน โคบอลต์ไม่ละลายในกรดเข้มข้นและในเบส แต่ละลายได้ช้า ๆ ในกรดเจือจาง เกิดเป็นไอออนเชิงซ้อน $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ มีสีชมพู

โคบอลต์มีเลขออกซิเดชัน + 2 และ + 3 โคบอลต์ + 2 มีความเสถียรมากในสภาวะปกติ แต่ถ้าในสารประกอบเชิงซ้อน สภาวะ + 3 จะเสถียร แต่ถ้าเป็นสารเชิงซ้อนประเภทน้ำ $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ จะเสถียร ส่วน $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ เป็นตัวออกซิไดส์ที่แรงมาก นอกจากนี้ โคบอลต์สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับสารอื่น ๆ ได้

<u>ประโยชน์</u>

ถ้านำโคบอลต์มาผสมกับเหล็ก นิกเกิล และอะลูมิเนียม จะได้โลหะเจืออัลนิโค (alnico) ใช้ทำเป็นแม่เหล็กถาวร สารประกอบโคบอลต์ที่สำคัญต่อสิ่งมีชีวิต เช่น วิตามิน B_{12}

<u>นิกเกิล</u> นิกเกิลเป็นอีกธาตุหนึ่งที่มีสมบัติเป็นสารแม่เหล็ก ลักษณะสีขาววาวคล้ายเงิน ในธรรมชาติจะพบนิกเกิลในรูปซัลไฟด์ เช่น แร่มิลเลอร์ไรท์ (millerite) นอกจากนี้ยังอาจเกิดร่วมกับสารหนู พลวง การแยกนิเกิลมักจะทำจากการนำแร่ซัลไฟด์ไปเผาย่าง และรีดิวซ์ ดังสมการ

$$NiS \xrightarrow[O_2]{\text{เผาย่าง}} NiO \xrightarrow[\Delta]{C} Ni$$

ถ้าจะทำให้นิกเกิลบริสุทธิ์ จะต้องเปลี่ยนเป็นสารประกอบคาร์บอนิล เตตระคาร์บอนิลนิกเกิล (0) $Ni(CO)_4$ แล้วจึงจะนำไปสลายตัวด้วยความร้อน ดังสมการ

$$Ni\ (s) + 4CO\ (g) \underset{200^\circ C}{\overset{70^\circ C}{\rightleftharpoons}} Ni(CO)_4\ (g)$$

นิกเกิลมีสมบัติทนต่อการกัดกร่อนเป็นอย่างดีในสภาวะเบส จึงนิยมใช้ทำครูซิเบิล ถ้าผสมนิกเกิลให้มีสภาพพรุน จะสามารถดูดซับก๊าซไฮโดรเจนได้ดี มีประโยชน์ในการเป็นตะตะลิสต์ ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันพวกอัลคีน

$$H_2 + RHC = CHR \xrightarrow{Ni} RH_2C - CH_2R$$

สารประกอบนิกเกิลส่วนมากมีเลขออกซิเดชัน + 2 เช่น ซัลไฟด์ ออกไซด์ ไอออนเชิงซ้อน ส่วนออกซิเดชันสูง + 3, + 4, + 6 ไม่ค่อยพบ นิกเกิลสามารถรวมกับคีเลตเอเจนต์ (chelate agent) เกิดเป็นสารมีสี เช่น นิกเกิลรวมกับไดเมทิลไกลออกซีม (dimethyl glyoxime) เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนสีแดงชมพู เป็นประโยชน์ในการตรวจสอบหรือวิเคราะห์นิกเกิล

ประโยชน์

นิกเกิลใช้ผสมกับธาตุอื่น ๆ เช่น โมเนล (monel) เกิดจากนิกเกิลผสมทองแดง และมีอะลูมิเนียม ซิลิคอนเจือเล็กน้อย เป็นโลหะผสมที่ทนต่อการกัดกร่อนของฟลูออรีน จึงใช้ทำภาชนะบรรจุก๊าซฟลูออรีน นอกจากนี้ใช้ทำอุปกรณ์ต่าง ๆ ในโรงงานอุตสาหกรรมเคมีที่มีการกัดกร่อนสูง โลหะผสมระหว่างนิกเกิลและโครเมียม ใช้ทำลวดในเตาไฟฟ้า

ธาตุตระกูลแพลทินัม

ธาตุตระกูลนี้ประกอบด้วย รูทีเนียม โรเดียม แพลเลเดียม ออสเมียม อิริเดียม และแพลทินัม ปกติลักษณะของโลหะแต่ละชนิดทางกายภาพ จะเป็นสีขาววาวเป็นมัน บางชนิดก็มีสีเทา ธาตุเหล่านี้มีสมบัติคล้ายคลึงกัน มีจุดเดือด จุดหลอมเหลวสูงมาก ดังแสดงในตารางที่ 3.32

ตารางที่ 3.32 แสดงสมบัติทางกายภาพบางประการของกลุ่มแพลทินัม

โลหะ	การจัดอิเล็กตรอน	จุดเดือด ($^\circ$C)	จุดหลอมเหลว ($^\circ$C)	รัศมีอะตอม (pm)	พลังงานไอออไนเซชัน
รูทีเนียม	(Kr) $4d^7\ 5s^1$	4000	2770	124	717
โรเดียม	(Kr) $4d^8\ 5s^1$	4000	2250	125	726
แพลเลเดียม	(Kr) $4d^{10}\ 5s^0$	3300	1823	125	811
ออสเมียม	(Xe) $4f^{14}\ 5d^6\ 6s^2$	4500	2970	126	850
อิริเดียม	(Xe) $4f^{14}\ 5d^7\ 6s^2$	4400	2720	126	880
แพลทินัม	(Xe) $4f^{14}\ 5d^{10}6s^0$	4100	2043	129	870

จากการที่มีจุดเดือดและจุดหลอมเหลวสูง แสดงถึงความแข็งแรงของพันธะโลหะ (metallic bond) และแสดงให้เห็นถึงสาเหตุของความไม่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา สารประกอบของธาตุกลุ่มนี้มักไม่ค่อยเสถียร เมื่อได้รับความร้อนสูงขึ้นจะสลายตัวให้โลหะ ฉะนั้น เราจึงพบโลหะพวกนี้ในรูปของโลหะอิสระได้ในธรรมชาติ และยังพบรวมกับสินแร่อื่น ๆ หรือโลหะอื่น ๆ เช่น ทองแดง เงิน และทองคำ ธาตุพวกนี้จึงมีน้อยมาก ราคาจึงสูงด้วย

สำหรับสารประกอบของธาตุเหล่านี้มีเลขออกซิเดชันสูง เมื่อเทียบกับธาตุในอนุกรมที่ 1 แต่เลขออกซิเดชันที่สำคัญ คือ + 2 ถึง + 4 เท่านั้น สารประกอบที่สำคัญที่พบได้แก่ สารประกอบเฮไลด์ และออกไซด์ ดังแสดงตัวอย่างสารประกอบในตารางที่ 3.33

ประโยชน์

ธาตุที่พบว่านำไปใช้ประโยชน์มาก คือ แพลเลเดียม ซึ่งนิยมใช้ในการทดลองหรืองานด้านเคมีพื้นผิว คือเป็นตัวคะตะลิสต์ในปฏิกิริยาต่าง ๆ เช่น ปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของสารอินทรีย์บางชนิด แพลทินัมนิยมใช้ทำอิเลกโทรด ทำครูซิเบิลเนื่องจากนำความร้อนได้ดีมาก และนอกจากนี้ใช้ทำภาชนะที่ทนอุณหภูมิสูง และต้องการความต้านทานต่อการกัดกร่อนสูง และใช้ทำเครื่องประดับ

ตารางที่ 3.33 แสดงตัวอย่างของสารประกอบของธาตุกลุ่มแพลทินัม

	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
F	RuF_5	RhF_3	PdF_3	OsF_5, OsF_6	IrF_3, IrF_6	PtF_4, PtF_6
Cl	$RuCl_3$	$RhCl_3$	$PdCl_2$	$OsCl_3$, $OsCl_4$	$IrCl_3$	$PtCl_2$, $PtCl_3$, $PtCl_4$
Br		$RhBr_3$				$PtBr_2$, $PtBr_3$, $PtBr_4$
I						PbI_2, PtI_3, PtI_4
MO			PdO			
M_2O_3		Rh_2O_3			Ir_2O_3	
MO_2	RuO_2	RhO_2		OsO_2	IrO_2	PtO_2
MO_4	RuO_4			OsO_4		

3.2.4.7 ธาตุหมู่ IB หรือ ธาตุตระกูลทองแดง (Cu, Ag, Au)

ธาตุหมู่นี้ ได้แก่ ทองแดง เงิน และทองคำ

ทองแดง พบทั้งในสภาพเป็นธาตุอิสระ และอยู่ในสินแร่ แต่พบในสินแร่มีปริมาณสูงกว่าแร่ที่สำคัญที่พบทองแดง ได้แก่ แร่ชาร์ลโคลไพไรท์ (chalcopyrite, $CuFeS_2$) มาลาไคท์ (matachite, $CuCo_3 \cdot Cu(OH)_2$) และเอซูไรท์ (azurite $2CuCo_3 \cdot Cu(OH)_2$) ฉะนั้น การแยกทองแดงออกมาเป็นโลหะจะต้องมีวิธีการนำแร่มาเผาแล้วนำไปรีดิวซ์ ดังสมการ

$$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 \xrightarrow{\text{เผาในอากาศ}} CuO \xrightarrow{\text{รีดิวซ์}} Cu$$

$$CuFeS_2 \xrightarrow{\text{เผาในอากาศ}} Cu_2O + Cu_2S \xrightarrow{\text{รีดิวซ์}} Cu + SO_2$$

โลหะที่ได้ยังไม่บริสุทธิ์ จะต้องนำมาทำให้บริสุทธิ์ด้วยขบวนการอิเลกโตรลิซิส โดยใช้แท่งทองแดงที่ไม่บริสุทธิ์ ทำหน้าที่เป็นอะโนด ซึ่งจะค่อย ๆ ละลายออกมาเป็นไอออน Cu^{2+} ในสารละลายและจะไปรับอิเลกตรอนกลายเป็นทองแดงบริสุทธิ์ที่คะโทด

เนื่องจากวาเลนซ์อิเลกตรอนของธาตุหมู่นี้ คือ $nd^{10}(n+1)S^1$ ฉะนั้น โลหะทั้งหมดแสดงเลขออกซิเดชัน + 1, + 2 สำหรับทองคำอาจแสดงเลขออกซิเดชัน + 3 แต่สารประกอบของทองแดงที่แสดงเลขออกซิเดชัน + 3 เช่น $KCuO_2$, K_3CuF_6 แต่โดยทั่วไปแล้ว เลขออกซิเดชัน + 3 ของทองแดงนี้ไม่ค่อยเสถียร

คอปเปอร์ + 1 ไม่เสถียรในสารละลาย จะสามารถเกิดปฏิกิริยา disproportionation เป็นโลหะทองแดง และคอปเปอร์ + 2 ดังสมการแสดงสมดุล

$$2\,Cu^{+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + Cu^{0}$$

ค่าคงที่ของสมดุลข้างบนนี้มีค่าสูง $K \approx 10^6$ แสดงให้เห็นว่า ปฏิกิริยาจะนิยมเดินทางขวา ถ้าพิจารณาจากค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน

$$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu^{0} \quad : \quad E^{\circ} = +0.337$$

$$Cu^{2+} + e \rightleftharpoons Cu^{+} \quad : \quad E^{\circ} = +0.153$$

การที่มีค่าโพเทนเชียลเป็น + แสดงว่ากรดที่ไม่มีสมบัติในการออกซิไดส์จะไม่ทำปฏิกิริยากับโลหะ แต่กรดไนตริกและกรดซัลฟูริกเข้มข้น จะทำปฏิกิริยาด้วย ถ้าพิจารณาจากสมการออกซิเดชันโพเทนเชียลของกรดไนตริก จะเห็นว่ากรดไนตริกสามารถจะทำปฏิกิริยากับโลหะทองแดง และคอปเปอร์ 1 + ให้เป็นคอปเปอร์ + 2

$$NO_3^- + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O + No \quad : \quad E^\circ = +0.96$$

แต่สารประกอบคอปเปอร์ 1+ จะเสถียรมากขึ้น ถ้าอยู่ในสภาวะของแข็งหรือเป็นสารประกอบที่มีการละลายต่ำ เช่น พวกเฮไลด์ ไซยาไนด์ และไทโอไซยาเนต สารประกอบคอปเปอร์ 1 นี้ อาจจะละลายต่อ ถ้ามีรีเอเจนต์มากเกินพอเกิดเป็นไอออนเชิงซ้อนที่เสถียร ดังสมการ

$$CuCl\ (s) + 3Cl^-\ (aq) \longrightarrow [CuCl_4]^{3-}\ (aq)$$

$$CuCN\ (s) + 3CN^-\ (aq) \longrightarrow [Cu(CN_4)]^{3-}\ (aq)$$

โลหะทองแดงเองสามารถทำปฏิกิริยากับออกซิเจนเมื่อได้รับความร้อน ได้สารประกอบออกไซด์ ดังสมการ

$$2Cu^\circ + O_2 \xrightarrow{\Delta} 2CuO$$

ถ้ามีโลหะทองแดงเหลืออยู่จะเกิดปฏิกิริยาต่อได้ ดังสมการ

$$Cu^\circ + CuO \xrightarrow{\Delta} Cu_2O$$

สารประกอบ Cu_2O ไม่ละลายน้ำ แต่ละลายในกรดซัลฟูริก ได้สารประกอบคอปเปอร์ซัลเฟต ดังสมการ

$$Cu_2O + H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 + Cu + H_2O$$

และทำนองเดียวกัน อาจเตรียมคอปเปอร์ (I) คลอไรด์ จากปฏิกิริยาระหว่าง Cu_2O กับกรดไฮโดรคลอริก

$$Cu_2O + 2HCl \longrightarrow CuCl + H_2O$$

โลหะทองแดงยังสามารถทำปฏิกิริยากับฮาโลเจนโดยตรงได้สารประกอบเฮไลด์ เช่น ตัวอย่างที่แสดงในสมการ แม้จะสามารถเตรียมสารประกอบเฮไลด์ได้ก็เป็นวิธีที่ไม่นิยม

$$Cu^{0} + F_2 \xrightarrow{\Delta} CuF_2$$

$$Cu^{0} + Cl_2 \xrightarrow{\Delta} CuCl_2$$

$$Cu^{0} + Br_2 \xrightarrow{\Delta} CuBr_2$$

$$2Cu^{0} + I_2 \xrightarrow{\Delta} 2CuI$$

สารประกอบของคอปเปอร์ที่สำคัญ เช่น $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$, $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Cu(CN)_4]^{2-}$, $[CuCl_4]^{2}$ สารเหล่านี้เป็นสารประกอบเชิงซ้อนมีสีต่าง ๆ กัน คอปเปอร์ในสารประกอบนี้เป็นคอปเปอร์ (II) ปกติ คอปเปอร์ 2+ อยู่ในสารละลายจะอยู่ในรูปของ $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ หรือ $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ ซึ่งมีสีฟ้าหรือฟ้าออกเขียว ถ้าเติมสารละลายแอมโมเนีย ($NH_3.H_2O$) ลงในคอปเปอร์ (II) จะเกิดสารประกอบไฮดรอกไซด์ และถ้าใช้สารละลายแอมโมเนียมากเกินพอจะเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนของเอมีน $Cu(NH_3)_4^{2+}$ มีสีน้ำเงินเข้ม ดังสมการ

$$Cu^{2+} + 2NH_3.H_2O \longrightarrow Cu(OH)_2\downarrow + 2NH_4^{+}$$

$$Cu(OH)_2 + 4NH_3.H_2O \longrightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^{-} + 4H_2O$$

<u>ประโยชน์</u>

ทองแดงเป็นโลหะที่เป็นที่ต้องการของอุตสาหกรรมมาก นิยมนำมาใช้ทำเป็นลวดนำไฟฟ้า อุปกรณ์ไฟฟ้าหลายชนิด นอกจากนี้ใช้ทำโลหะเจือ เช่น เจือกับนิกเกิลได้"นิกเกิลซิลเวอร์"

<u>เงิน</u> โลหะเงินที่พบมีในรูปอิสระเหมือนกัน แต่ไม่มากเท่าพบในแร่ แร่ที่พบมากคือ แร่อาเจนไทต์ (argentite, Ag_2S) ลักษณะนี้การแยกโลหะเงินออกมาจากแร่จะใช้วิธีการให้ไซยาไนด์ทำปฏิกิริยากับแร่ เพื่อให้เกิดเป็นสารเชิงซ้อนที่ละลายได้ ดังสมการ

$$2Ag_2S + 8CN^{-} + O_2 + 2H_2O \longrightarrow 4[Ag(CN)_2]^{-} + 2S^{0}\downarrow + 4OH^{-}$$

นอกจากนี้ Ag_2S และไซยาไนด์ไอออน ยังเกิดสมดุลเคมี ดังสมการ

$$Ag_2S + 4CN^- \rightleftharpoons 2[Ag(CN)_2]^{1-} + S^{2-}$$

ปฏิกิริยาจะดำเนินไปทางขวาได้มาก ถ้าผ่านอากาศเข้าไปในสารละลายตลอดเวลา ต่อจากนั้นใช้โลหะสังกะสีที่เป็นฝุ่น (dust) ทำปฏิกิริยาแทนที่เงิน ในสารเชิงซ้อน ดังสมการ

$$Zn^0 + 2[Ag(CN)_2]^{1-} \longrightarrow 2Ag^0 + [Zn(CN)_4]^{2-}$$

เงินนี้มีเลขออกซิเดชัน + 1, + 2 ซึ่งอยู่ในสมดุลดังสมการ

$$2Ag^+ \rightleftharpoons Ag^{2+} + Ag^0$$

สภาวะเงิน (I) เป็นสภาวะที่เสถียร แต่เงิน (II) ไม่เสถียรและจะพบในสารประกอบเชิงซ้อน จากค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน แสดงถึงการเกิดปฏิกิริยากับกรดที่มีสมบัติในการออกซิไดส์ เช่น กรดไนตริก

$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag^0 \quad : \quad E^\circ = + 0.80$$

$$Ag^{2+} + e^- \rightleftharpoons Ag^+ \quad : \quad E^\circ = + 1.98$$

โลหะเงินสามารถทำปฏิกิริยากับฮาโลเจนโดยตรง เมื่อได้รับความร้อนดังสมการ

$$\begin{cases} Ag^0 + F_2 \xrightarrow{\Delta} AgF_2 \\ 2Ag^0 + Cl_2 \xrightarrow{\Delta} 2AgCl \\ 2Ag^0 + Br_2 \xrightarrow{\Delta} 2AgBr \\ 2Ag^0 + I_2 \xrightarrow{\Delta} 2AgI \end{cases}$$

วิธีนี้แม้จะเตรียมสารประกอบเฮไลด์ได้ แต่ก็ไม่เป็นที่นิยม โดยปกตินิยมเตรียมจากสารละลายของเงิน (I) ให้ทำปฏิกิริยากับกรด เช่น กรดไฮโดรคลอริก กรดไฮโดรฟลูออริก สารประกอบเฮไลด์ที่สำคัญ คือซิลเวอร์คลอไรด์ สามารถทำปฏิกิริยากับสารละลายแอมโมเนียได้สารประกอบเชิงซ้อน ดังสมการ

$$AgCl + 2NH_3.H_2O \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^{1+} + Cl^- + 2H_2O$$

ซิลเวอร์โบรไมด์ เป็นสารที่ใช้มากในเรื่องการถ่ายรูป คือใช้เป็นสารที่เคลือบแผ่นฟิลม์ เนื่องจากซิลเวอร์โบรไมด์ไวต่อแสง จึงสลายตัวง่ายเมื่อถูกแสงเป็นบริเวณ ดังสมการ

$$AgBr(s) \xrightarrow{h\nu} AgBr^{(*)}(s)$$

โมเลกุลของซิลเวอร์โบรไมด์บางตัวจะถูกเปลี่ยนไปอยู่ที่สภาวะเร้า แสดงด้วยเครื่องหมาย *

เมื่อนำฟิลม์ที่ถูกแสง แล้วมาทำปฏิกิริยากับตัวรีดิวซ์ที่เหมาะสม เรียกว่า ดีเวลลอปเปอร์ เช่น ไฮโดรควินโนน ในการนี้ $AgBr^*$ จะสลายตัวให้โลหะเงินเป็นเม็ดเล็ก ๆ ติดอยู่บนแผ่นฟิลม์

$$AgBr^*(s) + e \longrightarrow Ag(s) + Br^-$$

ในฟิลม์เดียวกันนี้จะมีบางส่วนที่ไม่ถูกแสงและยังคงเป็นซิลเวอร์โบรไมด์อยู่ จะล้างออกด้วยสารละลายไทโอซัลเฟต หรือที่เรียกว่า น้ำยาไฮโป จะเกิดปฏิกิริยา ดังสมการ

$$AgBr(s) + 2S_2O_3^{2-}(aq) \longrightarrow [Ag(S_2O_3)_2]^{3-}(aq) + Br^-(aq)$$

เมื่อเสร็จจากกระบวนการนี้แล้วจะได้ฟิลม์สีขาว - ดำ ตรงข้ามกับความเป็นจริง ส่วนสีดำ คือส่วนที่เคยถูกแสง และในที่สุดกลายเป็นโลหะเงินเม็ดเล็ก ๆ ส่วนที่ขาว คือส่วนที่ไม่ถูกแสง ซิลเวอร์โบรไมด์จะถูกล้างออกไปเหลือแต่แผ่นฟิลม์ว่าง ๆ ฟิลม์นี้เรียกว่า "เนกาทีฟ"

นอกจากนี้ เงินยังสามารถเกิดสารประกอบของเงินอื่น ๆ เช่น Ag_2SO_4, $AgNO_3$, $AgC_2H_3O_2$ และสารเชิงซ้อนได้

ประโยชน์

เงินใช้ประโยชน์มากในการผลิตแผ่นฟิลม์ ใช้ทำเหรียญต่าง ๆ

ทองคำ เป็นโลหะที่หายาก แต่ก็พบในรูปโลหะอิสระ และยังพบในแร่บางชนิด ซึ่งอยู่รวมกับตะกั่ว ทองแดง และพลวง ลักษณะของโลหะจะเป็นเงาวาว สามารถนำมาแผ่ให้เป็นแผ่นบางได้ เนื่องจากโลหะทองคำนี้ไม่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา จึงเป็นโลหะที่ถูกนำมาใช้เป็นตัวเทียบอัตราเงินตราของประเทศต่าง ๆ ในโลก

สำหรับการแยกทองคำจากสินแร่ก็สามารถใช้ไซยาไนด์มาเปลี่ยนทองคำที่อยู่ในสารประกอบปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น คล้ายปฏิกิริยาของเงิน

$$4Au^0 + 8CN^- + O_2 + H_2O \longrightarrow 4[Au(CN)_2]^- + 4OH^-$$

$$Zn^0 + 2[Au(CN)_2]^{1-} \longrightarrow 2Au^0\downarrow + [Zn(CN)_4]^{2-}$$

ทองคำนี้สามารถทำปฏิกิริยากับฮาโลเจนโดยตรงเมื่อได้รับความร้อนเช่นเดียวกับทองแดง เงิน ดังสมการ

$$2Au^0 + 3F_2 \xrightarrow{\Delta} 2AuF_3$$

$$2Au^0 + 3Cl_2 \xrightarrow{\Delta} 2AuCl_3$$

$$2Au^0 + 3Br_2 \xrightarrow{\Delta} 2AuBr_3$$

$$2Au^0 + I_2 \xrightarrow{\Delta} 2AuI$$

ทองคำไม่ละลายในกรดไฮโดรคลอริกหรือไนตริก แต่ละลายในกรดกัดทอง ดังสมการ

$$Au^0 + NO_3^- + 4Cl^- + 4H^+ \longrightarrow [AuCl_4]^{1-} + NO\uparrow + 2H_2O$$

สารประกอบของทองคำมีไม่มากนัก และเท่าที่พบจะเป็นสารประกอบทองคำที่มีเลขออกซิเดชัน +3 ทั้งนี้เพราะทองคำ (I) เกิด disproportionation เป็นโลหะทองคำ (0) และทองคำ (III) ได้ง่ายมาก ดังจะเห็นจากค่าศักย์ไฟฟ้า

(1) ... $Au^+ + e^- \longrightarrow Au$: $E^\circ = 1.68$ V

(2) ... $Au^{3+} + 2E^- \longrightarrow Au^+$: $E^\circ = 1.29$ V

(1) x 2 - (2) $3Au^+ \longrightarrow 2Au + Au^{3+}$: $E^\circ = 0.39$ V

<u>ประโยชน์</u>

ทองคำเป็นโลหะที่มีค่าสูง จึงใช้เป็นตัวเปรียบเทียบอัตราเงินของโลก นอกจากนี้ยังนิยมมาทำเป็นเครื่องประดับ

3.2.4.8 <u>ธาตุหมู่ II B หรือ ธาตุตระกูลสังกะสี</u> (Zn, Cd, Hg)

ธาตุหมู่นี้ประกอบด้วย สังกะสี แคดเมียมและปรอท ซึ่งมีวาเลนซ์อิเลกตรอนเป็น $(n-1)\,d^{10}ns^2$ สมบัติทั่วไปของธาตุทั้งสามต่างจากพวกโลหะทรานสิชันอื่น ๆ มาก และมี

ส่วนคล้ายกับธาตุเรพรีเซนเตทีฟบ้าง ธาตุเหล่านี้คืงให้เป็นเส้นได้ยาก จุดเดือด และจุดหลอมเหลวต่ำ ดังแสดงสมบัติบางประการของธาตุหมู่ II B ในตาราง 3.34

ตารางที่ 3.34 แสดงสมบัติบางประการของธาตุหมู่ II B

	Zn	Cd	Hg
เลขอะตอมิก	30	48	80
การจัดวาเลนซ์อิเลกตรอน	$3d^{10}\ 4s^2$	$4d^{10}\ 5s^2$	$4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2$
รัศมีอะตอม (pm)	137	154	157
รัศมีไอออน (pm)	74	97	110
รัศมีโควาเลนต์ (pm)	125	144	147
จุดหลอมเหลว (C)	419	321	-39
จุดเดือด (C)	907	765	357
เลขโคออร์ดิเนชัน	(2),4,6	4,6	2,4,(6)
เลขออกซิเดชัน	+ 2	+ 2	+ 2, 1

สังกะสีนี้เป็นโลหะที่มีอยู่ประมาณ 80 ส่วนในล้านส่วน แหล่งสำคัญที่พบ คือ ซิงก์คาร์บอเนต ($ZnCO_3$) และซิงก์เบลนด์ (ZnS) แคดเมียมและปรอทมีน้อยกว่า 1 ส่วนในล้านส่วน ฉะนั้น ธาตุทระกูลนี้จึงมีปริมาณน้อยในโลก แคดเมียมจะพบปะปนในสินแร่ของสังกะสี ส่วนปรอทนั้นส่วนมากจะพบในแร่ซินนาบาร์ (cinnabar, HgS)

การผลิตสังกะสีจากสินแร่มักนิยมทำด้วยขบวนการอิเลกโตรลิซิส บางครั้งอาจใช้วิธีเปลี่ยนซัลไฟด์ของสังกะสีเป็นออกไซด์ แล้วจึงนำมาเผากับถ่านโค้กหรือถ่านหิน กลั่นแยกสังกะสีออกมา แคดเมียมจะแยกออกจากสังกะสีโดยการกลั่น หรืออาจใช้ผงสังกะสีรีดิวซ์แคดเมียม ดังสมการ

$$Zn(s) + Cd^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cd(s) \qquad E^{\circ} = +0.36\ V$$

ส่วนปรอทจะแยกได้โดยการนำแร่ไปบดและเผาย่างเพื่อเปลี่ยนซัลไฟด์เป็นโลหะดังสมการ แต่ถ้าจะทำให้ปรอทบริสุทธิ์ต้องกลั่น

$$HgS + O_2 \xrightarrow{\Delta} Hg^{o} + SO_2$$

โลหะสังกะสีปกติมีสีขาวออกเทา แคดเมียมสีขาววาว เมื่อทิ้งไว้ในอากาศจะหมองลง เพราะเกิดออกไซด์ที่ผิวโลหะ ออกไซด์นี้ช่วยป้องกันการสึกกร่อนของโลหะภายในได้ดี จึงมีประโยชน์ในการชุบหรือเคลือบผิวเหล็กด้วยสังกะสี ปรอทไม่ทำปฏิกิริยากับออกซิเจนที่อุณหภูมิปกติถ้าไม่มีความชื้น แต่ก็พบว่าปรอทสามารถเกิดฟิลม์ออกไซด์ได้มีสีแดง ซึ่งนิยมนำไปฉาบเป็นกระจกเงา

สำหรับสารประกอบของธาตุทั้งสาม แสดงเลขออกซิเดชันสูงสุด + 2 แต่ปรอทสามารถแสดงเลขออกซิเดชัน + 1 ด้วย ธาตุหรือโลหะนี้นอกจากจะถูกออกซิไดส์ได้แล้ว ยังเกิดปฏิกิริยากับฮาโลเจนและซัลไฟด์ได้ ดังสมการทั่วไป

$$M + X_2 \xrightarrow{\Delta} MX_2 \quad ; \; M = \text{โลหะ}$$

$$M + S \xrightarrow{\Delta} MS \quad ; \; X = \text{ฮาโลเจน}$$

สังกะสีและแคดเมียมทำปฏิกิริยากับกรดเจือจางได้ แต่ปรอทไม่ทำปฏิกิริยากับกรดที่ไม่มีสมบัติในการออกซิไดส์ ปรอทจะทำปฏิกิริยากับกรดไนตริกได้ ดังสมการ

$$6\,Hg + 8HNO_3 \longrightarrow 3Hg_2(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

สารประกอบไฮดรอกไซด์ของสังกะสีเท่านั้นที่เป็นแอมโฟเทอริก แต่ของธาตุอื่นมีความเป็นเบส เมื่อไฮดรอกไซด์ของสังกะสีละลายในเบสจะได้ไอออนเชิงซ้อน

$$Zn(OH)_2 + 2OH^- \longrightarrow Zn(OH)_4^{2-}$$

แคดเมียมไฮดรอกไซด์ละลายได้เพียงเล็กน้อย ไฮดรอกไซด์ของสังกะสีและแคดเมียมเมื่อให้ทำปฏิกิริยากับสารละลาย แอมโมเนียม ได้สารประกอบเชิงซ้อนของเอมีน เช่น

$$Cd(OH)_2 + 4NH_3.H_2O \rightleftharpoons [Cd(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^- + 4H_2O$$

$$Zn(OH)_2 + 4NH_3.H_2O \rightleftharpoons [Zn(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^- + 4H_2O$$

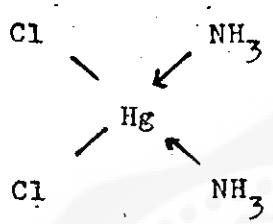
เนื่องจากออกไซด์ของปรอท ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาดังสมการบนได้ แต่ถ้าจะเตรียมเป็นสารประกอบเอมีน อาจเริ่มจากการใช้ เมอร์คิวรี (II) คลอไรด์ ทำปฏิกิริยา

กับสารละลายแอมโมเนีย ดังสมการ

$$HgCl_2 + 2NH_3.H_2O \longrightarrow Hg(NH_2)Cl \downarrow + NH_4Cl$$

ถ้ามีแอมโมเนียมคลอไรด์มากเกินพอจะเกิดปฏิกิริยาต่อได้ ไดเอมีนเมอร์คิวรี (II) คลอไรด์ มีโครงสร้างดังรูปที่ 3.29

$$HgNH_2Cl + NH_4Cl \rightleftharpoons Hg(NH_3)_2Cl_2$$



รูปที่ 3.29 แสดงโครงสร้างไดเอมีนเมอร์คิวรี (II) คลอไรด์

สารประกอบของหมู่ II B นี้จะมีลักษณะโคเวเลนท์สูงเมื่อเทียบกับหมู่ II A ออกไซด์ของสังกะสีและแคดเมียมระเหิดได้ พวกเฮไลด์บางตัวละลายได้ในแอลกอฮอล์ ซึ่งเป็นไปตามกฎของฟาจานส์ (Fajan's rule) เช่น HgF_2 เป็นผลึกไอออนิก มีโครงสร้างแบบฟลูออไรท์แต่ $HgCl_2$ เมื่ออยู่ในสารละลายส่วนใหญ่จะคงรูปโมเลกุลไม่ใช่ไอออน ส่วนซิงค์เฮไลด์แม้จะมีจุดหลอมเหลวไม่สูงนักแต่เมื่อหลอมเหลวแล้วนำไฟฟ้าได้ แสดงว่ายังมีลักษณะไอออนิกสูง

<u>ประโยชน์</u>

สังกะสีใช้ชุบโลหะเพื่อป้องกันสนิม ใช้ผสมเป็นอัลลอยด์ชนิดต่าง ๆ เช่น ผสมกับอะลูมิเนียมแคดเมียม ใช้ในการเคลือบผิวโลหะ ปกติแคดเมียมทนต่อการกัดกร่อนดีกว่าสังกะสี แคดเมียม นิยมใช้ในการผลิตชิ้นส่วนรถยนต์ วิทยุ เครื่องโทรทัศน์ ส่วนประกอบในเครื่องจักรที่ใช้ในอุตสาหกรรม อุปกรณ์อิเลคโทรนิค นอก นอกจากนี้สารประกอบแคดเมียม เช่น แคดเมียมซัลไฟด์ นิยมนำมาใช้เป็นสารสีที่ผสมในสีโดยเฉพาะสีมีคุณภาพดีราคาแพง และใช้ในงานเกี่ยวกับการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์ สำหรับปรอทใช้ประโยชน์ในการทำเทอร์โมมิเตอร์ อิเลกโทรด ถ้านำไปผสมกับโลหะอื่นเรียกว่า อะมัลกัม (amalgam) นอกจากนี้สารประกอบของปรอทใช้ในการผลิตยาฆ่าแมลง

3.2.5 <u>เคมีเกี่ยวกับสารเชิงซ้อน</u> (Coordination Chemistry)

เมื่อได้ศึกษาสมบัติทั่วไป ทั้งทางเคมีและกายภาพของธาตุต่าง ๆ ในทรานสิชันแล้ว สิ่งที่ควรให้ความสนใจ คือการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน หรือไอออนเชิงซ้อนของโลหะทรานสิชัน ซึ่งได้มีการกล่าวถึงสมบัติอันนี้ตลอดเวลา

สำหรับการที่โลหะทรานสิชันถูกล้อมรอบโดยอะตอมหรือกลุ่มของอะตอมที่อาจเรียกง่าย ๆ ว่า ลิแกนด์ โดยใช้พันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนท์ จะเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน มีสูตรโครงสร้างและรูปทรงทางเรขาคณิตหลายแบบ และมีสมบัติที่สำคัญหลายประการ เช่น เป็นสารมีสีต่าง ๆ ดึงดูดโดยสนามแม่เหล็กได้ สมบัติเหล่านี้ของสารประกอบเชิงซ้อนจึงมีประโยชน์มากในทางเคมีวิเคราะห์ ทางเคมีแขนงอื่น ๆ และเป็นประโยชน์ทางอุตสาหกรรมต่าง ๆ เช่น การย้อมสี การชุบโลหะการทำแร่ให้บริสุทธิ์ การแก้ไขปัญหาน้ำเสีย

Werner เป็นผู้เริ่มวางรากฐานของเคมีที่เกี่ยวข้องกับสารเชิงซ้อน เขาได้เสนอทฤษฎีว่า ไอออนบวกของโลหะทรานสิชันจะมีวาเลนซีอยู่ 2 ชนิด คือ ไอออนิกวาเลนซี (ปัจจุบันเรียก เลขออกซิเดชัน) และออกซิลเรียลีวาเลนซี (auxiliary valency) (ปัจจุบันเรียกว่า เลขโคออร์ดิเนชัน) เขาได้ทำการทดลองเกี่ยวกับสารเชิงซ้อนของแพลทินัม และเขียนสูตรของสารเชิงซ้อน โดยแสดงโลหะและลิแกนด์ที่ล้อมรอบโดยมีวาเลนซีชั้น 2 บอกอยู่ในวงเล็บ [ ] และแสดงผลรวมประจุทางด้านขวาของวงเล็บ เช่น $[Pt(NH_3)_5Cl]^{3+}$ นั่นคือ บอกถึงแพลทินัมมีไอออนิกวาเลนซี +4 มีวาเลนซีชั้น 2 เท่ากับ 6 NH_3 ไม่มีประจุ แต่ Cl^- มีประจุ -1 ฉะนั้น ผลรวมประจุจะเท่ากับ $+4 + (-1) = +3$

จากการทดลองของ Werner พบว่า ลิแกนด์ในสารเชิงซ้อนจะยึดอยู่กับไอออนของโลหะอย่างใกล้ชิด และแม้ว่าสารเชิงซ้อนจะอยู่ในสารละลาย ลิแกนด์ก็ยังคงยึดแน่นกับไอออนของโลหะ ผลสรุปนี้ได้จากการทดลองกับสารเชิงซ้อนของแพลทินัม ชนิดต่าง ๆ ว่าจะเกิดปฏิกิริยากับสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตอย่างไร ซึ่งพบว่าเกิดปฏิกิริยาได้ ดังสมการ

$$[Pt(NH_3)_6]^{4+}(Cl^-)_4 + 4Ag^+ \longrightarrow [Pt(NH_3)_6]^{4+} + 4AgCl$$

$$[Pt(NH_3)_5Cl]^{3+}(Cl^-)_3 + 3Ag^+ \longrightarrow [Pt(NH_3)_5Cl]^{3+} + 3AgCl$$

$$[Pt(NH_3)_4Cl_2]^{2+}(Cl^-)_2 + 2Ag^+ \longrightarrow [Pt(NH_3)_4Cl_2]^{2+} + 2AgCl$$

$$[Pt(NH_3)_3Cl_3]^{+}[Cl^-] + Ag^+ \longrightarrow [Pt(NH_3)_3Cl_3]^{+} + AgCl$$

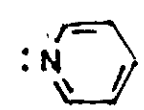
$$[Pt(NH_3)_2Cl_4]^{0} + Ag \longrightarrow \text{ไม่เกิดปฏิกิริยาเคมี}$$

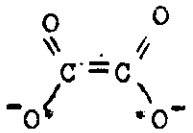
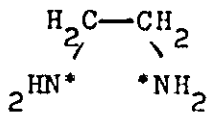
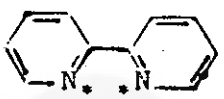
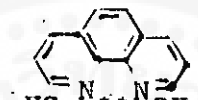
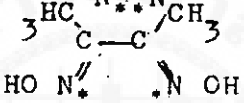
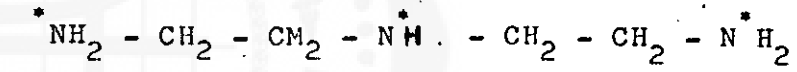
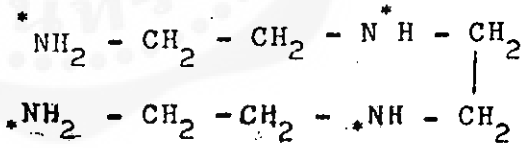
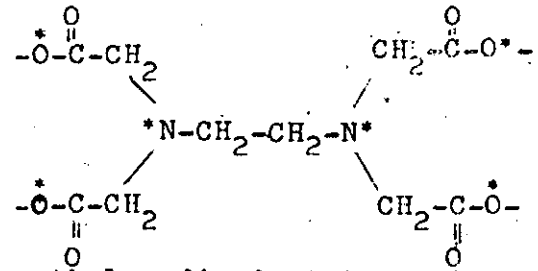
จากปฏิกิริยาทั้ง 5 จะเห็นว่า สารเชิงซ้อน 4 ชนิดแรกของแพลทินัม อยู่ในลักษณะที่เป็นไอออนเชิงซ้อน Cl^- จึงสามารถทำปฏิกิริยากับ $AgNO_3$ ได้ ส่วนสารเชิงซ้อนตัวสุดท้ายไม่มี Cl^- ที่เป็นไอออนอิสระจึงไม่เกิดปฏิกิริยาเคมีกับ $AgNO_3$

โลหะทรานสิชัน เมื่อรวมตัวกับลิแกนด์ เช่น CN^-, Cl^-, NO_2^-, OH^- หรือรวมกับโมเลกุล เช่น CO, H_2O และ NH_3 ลิแกนด์ต่าง ๆ ดังกล่าวเป็นตัวให้คู่อิเลกตรอนที่จะสามารถสร้างพันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์กับไอออนของโลหะได้ อะตอมของลิแกนด์จึงเป็นโดเนอร์อะตอม (donor atom) ถ้าลิแกนด์สามารถให้หรือมีคู่อิเลกตรอน 1 คู่ในการสร้างพันธะจะเรียกลิแกนด์นั้นว่า โมโนเดนเทต (monodentate) ถ้ามีคู่อิเลกตรอนมากกว่า 1 คู่ จะเรียกว่า โพลีเดนเทตลิแกนด์ (polydentate ligands) กรณีนี้จะทำให้เกิดสารเชิงซ้อนแบ่งเป็นวง ที่เรียกว่า คีเลต (chelates) ตัวอย่างลิแกนด์ที่พบในสารเชิงซ้อนทั่วไป ดังแสดงในตารางที่ 3.35

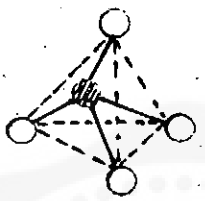
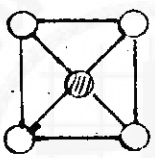
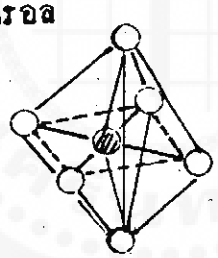
สำหรับตัวเลขที่บอกจำนวนโดเนอร์อะตอมทั้งหมดในสารเชิงซ้อน คือ เลขโคออร์ดิเนชัน เช่น $[CoCl_6]^{3-}$, $[Co(en)_2Cl_2]^+$ และ $[Co(en)_3]^{3+}$ Co^{3+} ในสารเชิงซ้อนทั้ง 3 เท่ากับ 6 การที่โลหะจะมีเลขโคออร์ดิเนชันเท่าใดขึ้นอยู่กับธรรมชาติของโลหะ เลขออกซิเดชันของโลหะนั้น ชนิดของลิแกนด์ และสิ่งแวดล้อมที่อยู่รอบ ๆ สารเชิงซ้อน รูปทรงของสารเชิงซ้อน มีได้หลายแบบ ได้แก่ เส้นตรง (linear), เตตระฮีดรอน (tetrahedral), จัตุรัส (square planar) และออกตะฮีดรอน (octahedral) ดังแสดงในตารางที่ 3.36

ตารางที่ 3.35 แสดงตัวอย่างลิแกนด์บางชนิดที่พบในสารเชิงซ้อนทั่วไป

ชนิดลิแกนด์	ตัวอย่าง (ชื่อย่อลิแกนด์อยู่ในวงเล็บ)
โมโนเดนเทต	H_2O, Br^-, I^-, CN^-, NO_2^- NH_3, Cl^-, F^-, OH^-, SCN^-, $S_2O_3^{2-}$  pyridine (py)

ชนิดลิแกนด์	ตัวอย่าง (ชื่อย่อลิแกนด์อยู่ในวงเล็บ)
ไบเดนเทต	 oxalate (OX)
	 ethylenediamine (en)
	 2,2 - dipyridyl หรือ 2,2- bipyridyl (dipy) หรือ (bipy)
	 O-phenanthrolinc (phen)
	 dimethylglyoxime (DMG)
ไตรเดนเทต	 diethyienetriamine (dien)
เตตระเดนเทต	 triethylenetetramine (trien)
เฮกซะเดนเทต	 ethylenediaminetetraacetate (EDTA)

ตารางที่ 3.36 แสดงรูปทรงเรขาคณิตพร้อมตัวอย่างสารเชิงซ้อน

เลขโคออร์ดิเนชัน	โครงสร้าง	ตัวอย่าง
2	เส้นตรง 	$[AgCl_2]^-$, $[Ag(NH_3)_2]^+$
4	เตตระฮีดรอล 	$[FeCl_4]^-$, $[CO(py)_4]^{2-}$ $[NiCl_4]^{2-}$, $[MnO_4]^-$
	สี่เหลี่ยมจัตุรัสระนาบ 	$[Ni(NH_3)_4]^{2+}$, $[PtCl_4]^{2-}$ $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$
6	ออกตะฮีดรอล 	$[Co(H_2O)_6]^{2+}$ $[Fe(CN)_6]^{4-}$ $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$

สำหรับการเรียกชื่อสารเชิงซ้อนมีกฎเกณฑ์ตามระบบ IUPAC ดังนี้

1. เรียกชื่อไอออนบวกก่อนไอออนลบ เช่นเดียวกับสารประกอบไอออนิกทั่วไป

2. ในการเรียกชื่อไอออนเชิงซ้อน ให้เรียกชื่อลิแกนด์ก่อนแล้วตามด้วยชื่อของไอออนของโลหะทรานสิชัน

3. เรียกชื่อของลิแกนด์ที่เป็นไอออนลบลงท้ายด้วย "o" ตามเกณฑ์ต่อไปนี้

ก. ไอออนลบที่มีชื่อลงท้ายด้วย "ide" ให้เปลี่ยนเป็น "o"

ไอออนลบ	อ่านว่า
Cl^- chloride	chloro

ไอออนลบ		อ่านว่า
Br^-	bromide	bromo
CN^-	cyanide	cyano
O^{2-}	oxide	oxo

ข. ไอออนลบที่มีชื่อลงท้ายด้วย "ite" หรือ "-ate" ให้เปลี่ยนเป็น "-ito" และ "-ato" ตามลำดับ

ไอออนลบ		อ่านว่า	
CO_3^{2-}	carbonate	carbonato	
$S_2O_3^{2-}$	thiosulfate	thiosulfato	
SCN^-	thiocyanate	thiocyanato	(เมื่อ S- เป็นโคเนอร์อะตอม)
		isothiocyanato	(เมื่อ N- เป็นโคเนอร์อะตอม)

4. สิแกนด์ที่ไม่มีประจุ (neutral ligand) เรียกชื่อเหมือนกับโมเลกุลที่ไม่มีประจุ เช่น ethylenediamine เมื่อเป็นสิแกนด์ จะเรียกว่า ethylenediamine เช่นเดิม มีข้อยกเว้นในกรณี H_2O จะเรียกว่า aquo-, NH_3 เรียกว่า ammine และ CO เรียกว่า carbonyl

5. สารเชิงซ้อนที่มีจำนวนสิแกนด์เหมือนกันมากกว่า 1 กลุ่ม ให้บอกจำนวนสิแกนด์ที่ซ้ำกันไว้หน้าชื่อของสิแกนด์นั้น ดังนี้

2 สิแกนด์ ใช้คำว่า di
3 สิแกนด์ ใช้คำว่า tri
4 สิแกนด์ ใช้คำว่า tetra
5 สิแกนด์ ใช้คำว่า penta
6 สิแกนด์ ใช้คำว่า hexa

ถ้าสิแกนด์เป็นชนิดโพลีเดนเทต ให้บอกจำนวนสิแกนด์ ดังนี้

2 สิแกนด์ ใช้คำว่า bis-
3 สิแกนด์ ใช้คำว่า tris-
4 สิแกนด์ ใช้คำว่า tetrakis-

6. ไอออนเชิงซ้อนที่มีประจุลบ (anionic complex ions) ให้เรียกชื่อโลหะลงท้ายด้วย "-ate" ดังนี้ เช่น aluminium จะเรียก aluminate, chromium จะเรียก chromate, manganese จะเรียก manganate, iron จะเรียก ferrate plumbum จะเรียก plumbate เป็นต้น

ไอออนเชิงซ้อนที่มีประจุบวก และสารเชิงซ้อนที่ไม่มีประจุให้อ่านชื่อโลหะตามชื่อเดิมของธาตุนั้น ๆ

7. ในกรณีที่มีลิแกนด์หลายชนิด ให้เรียกชื่อ ลิแกนด์ที่เป็นไอออนลบก่อนแล้วจึงตามด้วยชื่อลิแกนด์ที่เป็นกลางและเป็นไอออนบวก ตามลำดับ

8. ให้เขียนค่าเลขออกซิเดชันของโลหะด้วยเลขโรมัน แสดงในวงเล็บตามหลังชื่อของโลหะ ตัวอย่างการเรียกชื่อสารเชิงซ้อน

$[Co(H_2O)_6]^{3+}$ hexaaquocobalt (III) ion

$[Co(NH_3)_4Cl_2]^{+}$ dichlorotetramminecobalt (III) ion

$[Ni(CN)_4]^{2-}$ tetracyanonickelate (II) ion

$Na_3[Cr(NO_2)_6]$ sodium hexanitrochromate (III)

ในสารประกอบเชิงซ้อนก็มีไอโซเมอร์เช่นเดียวกันสารประกอบทั่วไป ปรากฏการณ์ไอโซเมอร์ของสารประกอบเชิงซ้อนมี 2 ประเภท คือ ไอออนไนเซชันไอโซเมอริซึม (ionization isomerism) เป็นปรากฏการณ์ที่สารประกอบต่างชนิดมีสูตรโมเลกุลเหมือนกัน แต่สูตรโครงสร้างต่างกัน ซึ่งมีสมบัติทางเคมีเกี่ยวกับการแตกตัวเป็นไอออนต่างกัน อีกปรากฏการณ์หนึ่ง คือ สเตอริโอไอโซเมอริซึม (stereoisomerism) เป็นปรากฏการณ์ที่สารมีโครงสร้างได้หลายแบบ โดยที่แต่ละแบบมีจำนวนอะตอมชนิดเดียวกันอยู่เท่ากัน แต่มีการจัดเรียงตัวของบรรดาอะตอมเหล่านั้นในที่ว่าง (space) แตกต่างกัน เช่น $[Co(NH_3)_4Cl_2]^{+}$ มี 2 ไอโซเมอร์ คือ ซีส (cis)- และทรานส์ (trans-)

เนื่องจากสารเชิงซ้อนมีสมบัติที่สำคัญ คือ สมบัติทางแม่เหล็ก สมบัติของการมีสีและสมบัติการดูดกลืนคลื่นแสง ทั้งนี้เป็นผลมาจากโครงสร้างภายในสารเชิงซ้อนและการจัดเรียงตัวของอิเลกตรอน การอธิบายสมบัติดังกล่าวจะใช้ทฤษฎีเกี่ยวกับพันธะเคมี ได้แก่

Valence bond theory, Crystal field theory และ Molecular orbital theory ในที่นี้จะพิจารณา 2 ทฤษฎีแรก

Valence bond theory ทฤษฎีนี้สามารถอธิบายการเกิดพันธะเคมีและสมบัติความเป็นแม่เหล็กของสารเชิงซ้อน โดยอาศัยหลักการที่ว่าพันธะเคมีเกิดจากการซ้อนทับของอะตอมิกออร์บิตอลอย่างน้อย 2 ออร์บิตอล โดยที่ลิแกนด์เป็นฝ่ายให้คู่อิเลกตรอนสำหรับการใช้ร่วมกันระหว่างอะตอมทั้งสองภายในขอบเขตที่มีการซ้อนทับกัน

ถ้าพิจารณาสารประกอบเชิงซ้อน $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ เนื่องจากอะตอมของโครเมียมจะมีการจัดอิเลกตรอน ดังนี้

Cr $[Ar]$ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ (3d) ↑ (4s) — — — (4p) — — — — — (4d)

กรณีเป็น จะจัดตัวดังนี้

Cr^{3+} $[Ar]$ ↑ ↑ ↑ (3d) — — (4s) — — — (4p) — — — — — (4d)

สารประกอบ $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ มีโครงสร้างออกตะฮีดรอล จึงจัดตัวและใช้ไฮบริดออร์บิตอลแบบ d^2sp^3 โดยใช้ 2-ออร์บิตอลจาก 3d, 1-ออร์บิตอลจาก 4s และ 3-ออร์บิตอลจาก 4p ไฮบริดออร์บิตอลทั้ง 6 นี้ว่างอยู่ จึงสามารถจะรับอิเลกตรอนได้ 6 คู่จากลิแกนด์ ฉะนั้น เมื่อ Cr^{3+} เกิดพันธะเคมีกับ H_2O 6 โมเลกุล จะมีการจัดอิเลกตรอน ดังนี้

$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ $[Ar]$ ↑ ↑ ↑ (3d) : : : : : : (d^2sp^3) — — — — — (4d)

↑ แทน อิเลกตรอนจาก Cr^{3+}

: แทน อิเลกตรอนจาก H_2O ซึ่งใช้ร่วมกับ Cr ในการสร้างพันธะ

สำหรับออร์บิตอลผสม d^2sp^3 นี้ เกิดจากการใช้ d-ออร์บิตอลจาก 3d-ออร์บิตอล เพราะ 3d-ออร์บิตอล บางออร์บิตอลยังว่างและมีระดับพลังงานต่ำกว่า 4d-ออร์บิตอล ฉะนั้นจึงใช้ 3d-ออร์บิตอลในการเกิดพันธะ เมื่อเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนแล้วจะเห็นว่า ใน 3d-ออร์บิตอล จะมีอิเลกตรอนเดี่ยวปรากฏอยู่ ซึ่งทำให้สารประกอบนี้

แสดงสมบัติในการเป็นแม่เหล็กอย่างอ่อน ๆ ดังที่เคยกล่าวถึงสมบัตินี้ในตอนต้น

ตามทฤษฎีนี้ เราจะเรียกสารเชิงซ้อนแบบออกตะฮีดราล และมีไฮบริไดซ์เซชันแบบ d^2sp^3 ซึ่งมีการใช้ d -ออร์บิตอลที่มีระดับพลังงานต่ำว่าเป็น inner orbital complex และถ้ามีไฮบริไดซ์เซชันแบบ sp^3d^2 ซึ่งใช้ d- ออร์บิตอลที่มีระดับพลังงานสูงกว่า จะเรียกว่า outer orbital complex ในบางกรณีเราอาจเขียนไฮบริไดซ์-เซชันได้ 2 แบบ ดังกล่าว ซึ่งจะเขียนแสดงแบบใดนั้น ขึ้นกับว่าสารนั้นมีสมบัติเป็นแม่เหล็กหรือไม่ถูกดูดโดยแม่เหล็ก ถ้าเป็นแม่เหล็กหรือดูดกับแม่เหล็กได้ แสดงว่าต้องมีอิเลกตรอนเดี่ยวเหลืออยู่ แต่ในทางตรงข้ามถ้าไม่มีอิเลกตรอนเดี่ยวเลยก็จะไม่เกิดดูดกับแม่เหล็กเลย

ทฤษฎีนี้ยังสามารถอธิบายการเกิดพันธะในสารประกอบเชิงซ้อนที่มีรูปทรงอื่น ๆ ได้เช่น เตตระฮีดรอล และรูปสี่เหลี่ยมจัตุรัสแบบระนาบ

ตัวอย่างสารประกอบ $[CoCl_4]^{2-}$ Co^{2+} ใช้ไฮบริดออร์บิตอลแบบ sp^3 การจัดตัวจะเป็น ดังนี้

Co^{2+} $[Ar]$ $\underline{\uparrow\downarrow}$ $\underline{\uparrow\downarrow}$ $\underline{\uparrow}$ $\underline{\uparrow}$ $\underline{\uparrow}$ ___ ___ ___ ___

$[CoCl_4]^{2-}$ $[Ar]$ $\underline{\uparrow\downarrow}$ $\underline{\uparrow\downarrow}$ $\underline{\uparrow}$ $\underline{\uparrow}$ $\underline{\uparrow}$ $\underline{\cdot\cdot}$ $\underline{\cdot\cdot}$ $\underline{\cdot\cdot}$ $\underline{\cdot\cdot}$

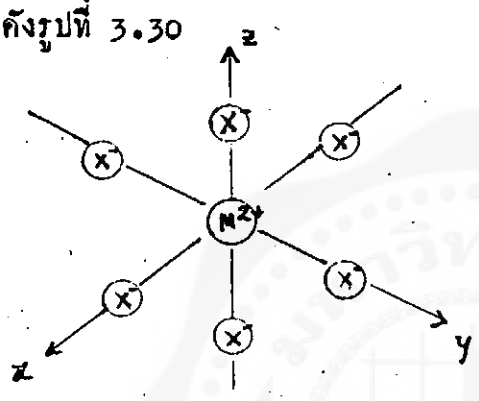
ใน $[CoCl_4]^{2-}$ จะมีอิเลกตรอนเดี่ยว 3 ตัว จึงสามารถดูดกับแม่เหล็กได้

แม้ว่าจะใช้ทฤษฎี Valence bond อธิบายโครงสร้างและสมบัติทางแม่เหล็กของสารเชิงซ้อนได้เป็นอย่างดี แต่ไม่อาจนำทฤษฎีนี้มาอธิบายถึงสมบัติการมีสี และการดูดกลืนคลื่นแสงได้ เช่น $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ มีสีชมพู, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ มีสีเหลืองอมส้ม, $[Co(NO_2)_6]^{3-}$ มีสีเหลือง $[Co(en)_3]^{3+}$ มีสีเหลืองอมส้ม และ $[Co(EDTA)]^-$ มีสีม่วง สารประกอบเชิงซ้อนของโคบอลท์เหล่านี้มีสีต่าง ๆ กัน จะอธิบายปรากฏการณ์นี้ได้นิยมใช้ทฤษฎี Crystal Field หรือ Ligand Fieid

<u>Crystal Field Theory</u> ทฤษฎีนี้จะพิจารณาถึงแรงผลักจากลิแกนด์ที่มีต่ออิเลกตรอนที่อยู่ใน d -ออร์บิตอลของโลหะ มีผลทำให้ระดับพลังงานของ d -ออร์บิตอลทั้ง 5 ออร์บิตอล เกิดแตกต่างกัน

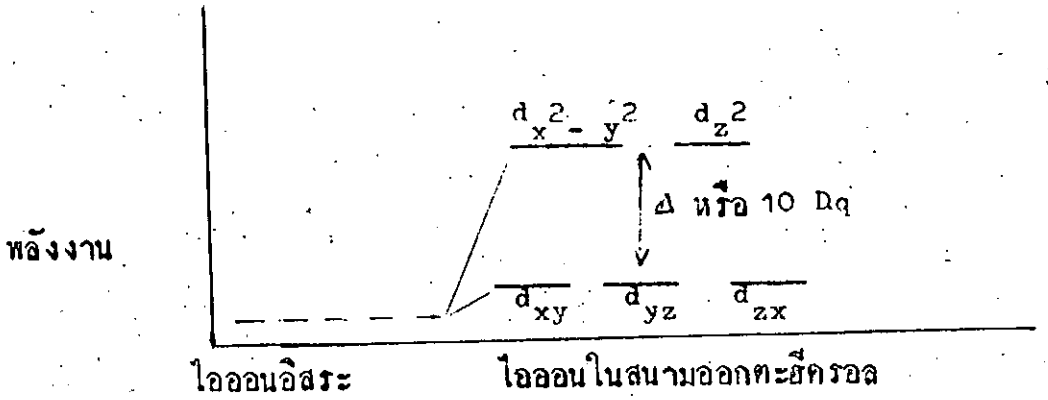
ถ้าพิจารณารูปร่างของ d -ออร์บิตอลทั้ง 5 คือ d_{xy}, d_{yz}, $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}

d -ออร์บิทอลทั้ง 5 ของไอออนโลหะที่อยู่ในสถานะก๊าซ มีระดับพลังงานเท่ากันทั้งหมด (5-fold degeneracy) จากรูป d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} และ $d_{x^2-y^2}$ มีลักษณะคล้ายกัน แต่ d_{z^2} แตกต่างไปมาก ที่สำคัญคือ d_{z^2} และ $d_{x^2-y^2}$ ออร์บิทอลจะมีกลุ่มหมอกอิเลกตรอนตามแนวแกน z และ x, y ตามลำดับ ส่วน d_{xy}, d_{yz} และ d_{zx} จะมีกลุ่มหมอกอิเลกตรอนอยู่ระหว่างแกน ในสารเชิงซ้อนแบบออกตะฮีดรอล ลิแกนด์ทั้ง 6 จะเข้าไปสร้างพันธะกับไอออนของโลหะซึ่งอยู่ตรงกลาง ในแนวแกน d_{z^2} และ $d_{x^2-y^2}$ ออร์บิทอลดังรูปที่ 3.30



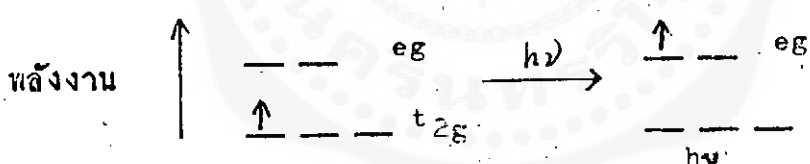
รูปที่ 3.30 แสดงการจัดเรียงตัวของลิแกนด์ (x^-) ของสารเชิงซ้อนแบบออกตะฮีดรอล

ฉะนั้น ในสารเชิงซ้อนแบบนี้จะเกิดแรงผลักระหว่างอิเลกตรอนใน d_{z^2} และ $d_{x^2-y^2}$ - ออร์บิทอลของโลหะกับประจุลบของลิแกนด์ หรือเกิดแรงผลักกับขั้วลงของไดโพลจากลิแกนด์ที่ไม่มีประจุ แต่อิเลกตรอนใน d_{xy}, d_{yz} และ d_{zx} - ออร์บิทอลไม่ได้อยู่ในทิศทางของลิแกนด์ จึงถูกลิแกนด์ผลักได้น้อยกว่าอิเลกตรอนใน d_{z^2} และ $d_{x^2-y^2}$ - ออร์บิทอล เมื่อเป็นเช่นนี้ระดับพลังงานของ d -ออร์บิทอลทั้ง 5 ของไอออนก็จะเกิดการแตกต่างกัน โดยที่ออร์บิทอลที่ได้รับอิทธิพลของแรงผลักมากก็จะมีพลังงานสูงขึ้น และออร์บิทอลอีก 3 ออร์บิทอล ที่ได้รับอิทธิพลจากแรงผลักน้อยกลับมีพลังงานต่ำกว่าออร์บิทอลทั้ง 2 ดังแสดงในรูปที่ 3.31 ระดับพลังงานของ $d_{x^2-y^2}$ และ d_{z^2} แทนด้วย e_g และระดับพลังงานของ d_{xy}, d_{yz} และ d_{zx} แทนด้วย t_{2g} ผลต่างของระดับพลังงานระหว่าง e_g และ t_{2g} เรียกว่า crystal field splitting energy แทนด้วย " Δ " "10 dq"



รูปที่ 3.31 แสดงการแยกระดับพลังงานของ d -ออร์บิตอลภายใต้ octahedral field

ถ้าลิแกนด์ คือน้ำ (H_2O) และเกิดสารเชิงซ้อนกับ Ti^{3+} กลายเป็น $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ อิเลกตรอนของ Ti^{3+} จะเข้าไปอยู่ในออร์บิตอลที่มีพลังงานต่ำสุดคือ t_{2g} เมื่อผ่านแสงช่วงวิสิเบิลเข้าไปในสารละลายของ $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ พลังงานช่วงคลื่นแสงที่พอเหมาะกับระดับพลังงาน 10 Dq ของ $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ เท่านั้น ที่จะทำให้ $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ เกิดการดูดกลืนแสง อิเลกตรอนที่ t_{2g} จะเปลี่ยนระดับพลังงานไปที่ eg อาจเขียนแทนได้ ดังนี้



ฉะนั้นถ้าแทนด้วยสมการ จะได้ว่า $t_{2g}^{1}eg^{0} \xrightarrow{h\nu} t_{2g}^{0}eg^{1}$

พบว่าความยาวคลื่นที่พอเหมาะสำหรับสารประกอบนี้ $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ มีค่า ~ 500 นาโนเมตร ฉะนั้น คลื่นแสงที่ไม่ถูกดูดกลืนจะถูกปล่อยออกมาเราจึงเห็นสีของ $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ เป็นสีม่วง จะเห็นว่าทฤษฎีนี้สามารถอธิบายการมองเห็นสีของสารประกอบเชิงซ้อนได้ สำหรับคลื่นแสงที่ถูกสารดูดกลืนและสีที่เรามองเห็นได้แสดงในตารางที่ 3.37

ตารางที่ 3.37 แสดงคลื่นแสงที่ถูกสารดูดกลืนและสีที่มองเห็น

ความยาวคลื่น (นาโนเมตร)	สีที่ถูกดูดกลืน	สีที่มองเห็น
400 - 450	ม่วง	เหลืองเขียว
450 - 480	น้ำเงิน	เหลือง
480 - 490	น้ำเงินเขียว	ส้ม
490 - 500	เขียวน้ำเงิน	แดง
500 - 560	เขียว	คราม
560 - 580	เหลืองเขียว	ม่วง
580 - 600	เหลือง	น้ำเงิน
600 - 650	ส้ม	น้ำเงิน
650 - 670	แดง	น้ำเงินเขียว

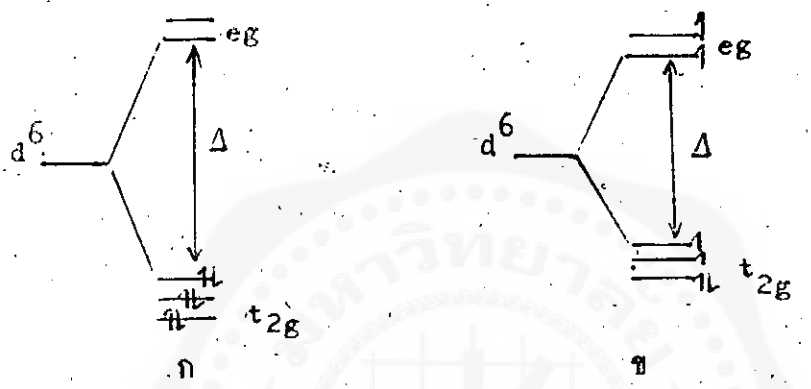
สำหรับระดับพลังงาน 10 Dq นี้ขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะและชนิดของลิแกนด์

กรณีโลหะ พบว่าขึ้นกับชนิดโลหะ และเลขออกซิเดชัน กล่าวคือ ถ้าเปรียบเทียบในระหว่างโลหะทรานสิชัน อนุกรม 1, 2 และ 3 โลหะอนุกรมที่ 3 จะมีค่า Δ สูงกว่าอนุกรมอื่น และในทำนองเดียวกัน ถ้าโลหะมีเลขออกซิเดชันสูง คือมีอิเลกตรอนน้อยก็จะเกิดการผลักกับลิแกนด์ได้ไม่ดี จึงมีค่า Δ ต่ำ

กรณีของชนิดลิแกนด์ พบว่าจากการศึกษาสเปกตรัมของการดูดกลืนแสงของสารเชิงซ้อนชนิดต่าง ๆ แล้วหาค่าผลต่างของระดับพลังงานระหว่าง eg และ t_{2g} จากการเรียงลำดับขนาดของพลังงานจากมากไปหาน้อย จะได้อนุกรมของความแรงของลิแกนด์เรียกว่า spectrochemical series ได้ดังนี้

$$CO, CN^- > NO_2^- > en > NH_3 > H_2O > OH^- > F^- > CL^- > Br^- > I^-$$

สำหรับสมบัติความเป็นแม่เหล็กของสารประกอบเชิงซ้อนอาจอธิบายได้ด้วยทฤษฎีนี้ โดยพิจารณาจากจำนวนอิเลกตรอนเดี่ยวที่มีอยู่ในระดับ eg และ t_{2g} ปกติแล้วการเติมอิเลกตรอนในอะตอมิกออร์บิตอลจะใช้กฎของ Hund โดยการเติมอิเลกตรอนแบบเดี่ยวลงไปก่อนจึงเติมอิเลกตรอนที่เหลือลงไปเป็นคู่ แต่เนื่องจากในสารเชิงซ้อนระดับ eg และ t_{2g} จะต่างกันมากน้อยขึ้นกับค่า Δ หรือ 10 Dq เช่นกรณี d^6 อาจเกิดได้ 2 แบบ ดังแสดงในรูปที่ 3.32 ก และ ข



กรณีรูป ก. ถ้าค่า Δ มีค่ามาก อิเลกตรอนจะไม่สามารถเติมลงใน eg-ออร์บิตอลได้ จึงไม่เป็นไปตามกฎของ Hund จะเรียกสารเชิงซ้อนพวกนี้ว่า spin-pair หรือ low-spin complex

กรณีรูป ข. ถ้าค่า Δ มีค่าต่ำ การเติมอิเลกตรอนจะเป็นไปตามกฎของ Hund จึงมีอิเลกตรอนปรากฏใน eg-ออร์บิตอลด้วย และเรียกสารเชิงซ้อนพวกนี้ว่า spin-free หรือ high-spin

ฉะนั้น การกระจายตัวของอิเลกตรอนใน d-ออร์บิตอล ที่มีจำนวนอิเลกตรอนต่าง ๆ ดังแสดงในตารางที่ 3.38

ตารางที่ 3.38 แสดงการกระจายของอิเลกตรอนใน d -ออร์บิตอล

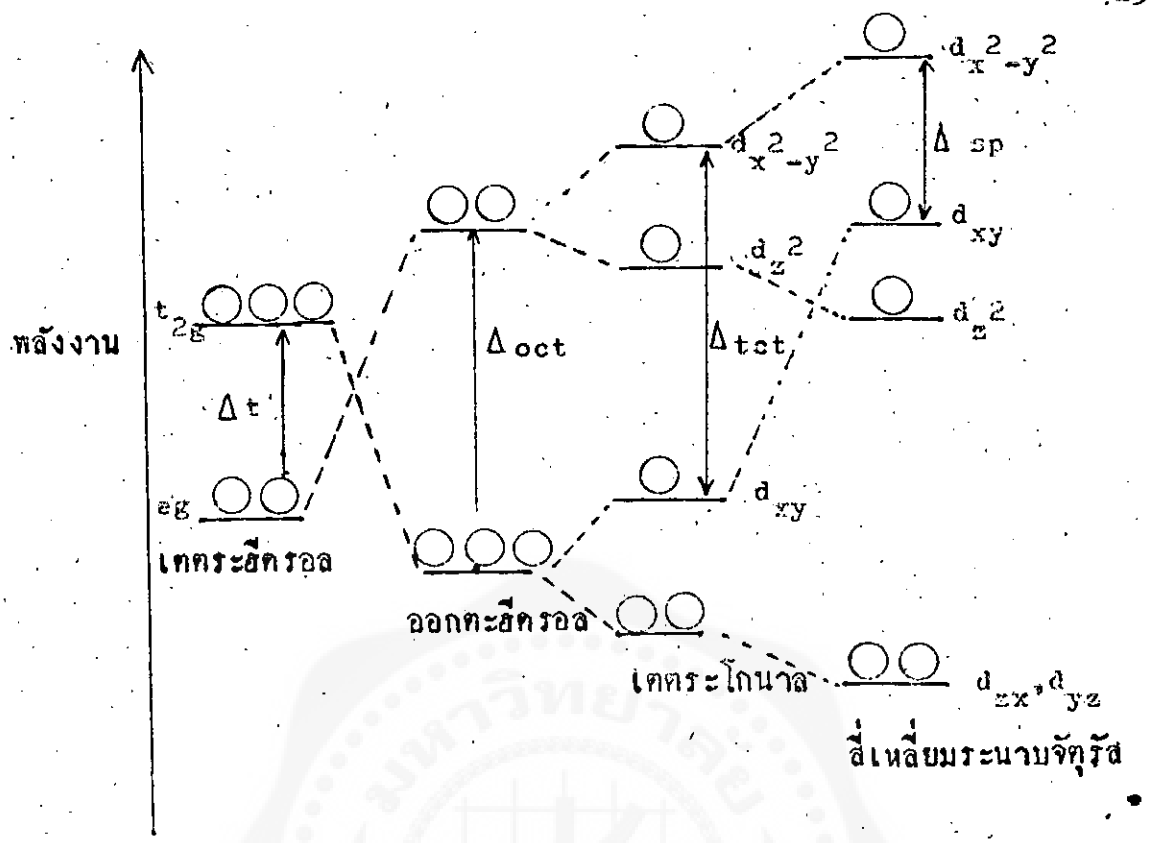
จำนวน d -อิเลกตรอน	t_{2g}	eg
1	↑ ○ ○	○ ○
2	↑ ↑ ○	○ ○
3	↑ ↑ ↑	○ ○
4	↑ ↑ ↑	↑ ○
	↓↑ ↑ ↑	○ ○
5	↑ ↑ ↑	↑ ↑
	↓↑ ↓↑ ↑	○ ○
6	↓↑ ↑ ↑	↑ ↑
	↓↑ ↓↑ ↓↑	○ ○
7	↓↑ ↓↑ ↑	↑ ↑
	↓↑ ↓↑ ↓↑	↑ ○
8	↓↑ ↓↑ ↓↑	↓↑ ○
9	↓↑ ↓↑ ↓↑	↓↑ ↑

จะเห็นว่า d^4, d^5, d^6, d^7 มีโอกาสที่จะจัดตัวได้ทั้ง low spin และ high spin

d^1, d^2, d^3, d^8, d^9, d^{10} มีเพียงโอกาสที่จะจัดได้แบบเดียว

ตัวอย่างสารประกอบ $[Co(NO_2)_6]^{4-}$ Co^{2+} มีการจัดอิเลกตรอนแบบ d^7 และ NO_2^- เป็นลิแกนด์ที่มีความแรงสูง ฉะนั้น ระดับพลังงานระหว่าง eg และ t_{2g} จึงสูงมาก อิเลกตรอนจึงอยู่กันเป็นคู่ใน t_{2g}-ออร์บิตอล แต่ก็มีอิเลกตรอนเดียวเหลืออยู่ใน eg

สำหรับกรณีที่สารเชิงซ้อนมีโครงสร้างเทตระฮีดรอล และสี่เหลี่ยมจัตุรัส จะมีการแยกระดับพลังงานของ d -ออร์บิตอลต่างไปจากในออกตะฮีดรอล ดังแสดงในรูปที่ 3.33



รูปที่ 3.33 แสดงระดับพลังงานของ d -ออร์บิทอลในสารเชิงซ้อนที่มีโครงสร้างต่าง ๆ

การเกิดปฏิกิริยาเคมีของสารเชิงซ้อนเกี่ยวข้องกับการแทนที่ของลิแกนด์ เช่น

$$[Cu(H_2O)_4]^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 4H_2O$$

การที่เกิดการแลกเปลี่ยนลิแกนด์ของ H_2O และ NH_3 ถ้าเกิดขึ้นได้ง่ายและรวดเร็วจะเรียกสารเชิงซ้อนว่าเป็นสารเชิงซ้อนเลไบล์ (labile complex) แต่ถ้าปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างช้า ๆ หรืออาจไม่เกิดการแลกเปลี่ยน แต่ถ้าจะให้เกิดปฏิกิริยาต้องเติมตะตะลิสต์ เราจะเรียกสารเชิงซ้อนนั้นว่าเป็น นอนเลไบล์ (non-labile cornplex) สำหรับอัตราการแลกเปลี่ยนลิแกนด์ในสารเชิงซ้อนจะขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะ ชนิดของลิแกนด์ และความเข้มข้นของสารเชิงซ้อนด้วย

จากการที่สารประกอบเชิงซ้อน สามารถทำปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไอออนได้ จึงทำให้เราพิจารณาความเสถียรของสารเชิงซ้อนนั้น โดยเปรียบเทียบกับโมเลกุลที่มีน้ำเป็นลิแกนด์

ความเสถียรของไอออนจึงแสดงด้วยค่าคงที่เสถียร (stability constant, Kstab)

จากที่กล่าวถึงเคมีที่เกี่ยวกับสารเชิงซ้อนมาแล้วนั้น เรายังพบว่ามีสารเชิงซ้อนที่มีความสำคัญต่อสิ่งมีชีวิต เช่น ฮีโมโกลบิน (hemoglobin) คลอโรฟิลล์ (chlorophyll) วิตามินบี 12 สารต่าง ๆ ดังกล่าวเป็นสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ เช่น Fe, Mg และ Co และเรายังสามารถนำผลของการเกิดสารเชิงซ้อนบางชนิดไปใช้ในการศึกษาทางเคมีได้นานัปการ

แบบฝึกหัด

1. จงเขียนแผนภาพของตารางธาตุพร้อมทั้งแสดงขอบเขตของธาตุที่เป็นโลหะ อโลหะ และกึ่งโลหะ
2. "แอมโฟเทอริก" หมายความว่าอย่างไร ธาตุในหมู่ IIA และ IIIA มีธาตุใดบ้างแสดงสมบัตินี้ จงเขียนอธิบายด้วยสมการ
3. เหตุใด $SiCl_4$ จึงทำปฏิกิริยากับน้ำได้ แต่ CCl_4 ไม่ทำปฏิกิริยา
4. โครงสร้างของ B_2H_6 เป็นอย่างไร และพันธะที่เกิดขึ้นในโมเลกุลเป็นชนิดใด
5. Catenation หมายความว่าอะไร ธาตุใดที่สามารถจะเกิด catenation ได้มากที่สุด
6. จงกล่าวถึงวิธีการเตรียมออกไซด์ของธาตุหมู่ IA
7. จงเขียนปฏิกิริยาระหว่างโลหะหมู่ IA และ IIA กับสารต่อไปนี้
   ก) ออกซิเจน
   ข) ฮาโลเจน
   ค) ไฮโดรเจน
   ง) ไนโตรเจน
8. เหตุใดจึงไม่อาจเตรียมเบริลเลียมไฮไดรด์โดยวิธีการรวมตัวโดยตรงกับไฮโดรเจน
9. พันธะในไดบอเรนหรือไนไซเลน เหมือนกันหรือไม่ จงอธิบาย

10. จงอธิบายสมบัติของไตรออกไซด์ของโลหะหมู่ III A เมื่อเกิดปฏิกิริยากับน้ำด้วยสมการ
11. ธาตุในหมู่ IV A มีธาตุใดบ้างแสดงสมบัติแอมโฟเทอริก
12. จงเขียนสมการแสดงปฏิกิริยาระหว่างธาตุหมู่ IV A กับกรดไนตริกเข้มข้นและกรดซัลฟูริกเข้มข้น
13. จงเขียนสมการต่อไปนี้ให้สมบูรณ์และดุลสมการ

ก) $HF + SiO_2 \longrightarrow$

ข) $SnCl_2 + HgCl_2 \longrightarrow$

ค) $SnS + NO_3^- + H^+ \longrightarrow$

ง) $SiH_4 + H_2O \longrightarrow$

จ) $Sn(OH)_4^{2-} + Bi(OH)_3 \longrightarrow$

ฉ) $Ge + NaOH + H_2O \longrightarrow$

ช) $PbO + CO \longrightarrow$

14. PH_3 เป็นตัวรีดิวซ์ที่ดีกว่าแอมโมเนียหรือไม่ เพราะเหตุใด
15. จงเขียนสมการของไตรออกไซด์ของโลหะหมู่นี้ เมื่อเกิดปฏิกิริยากับน้ำ จงระบุถึงความเป็นกรดเบสต่อกระดาษลิตมัส
16. จงแสดงสมการเพื่อแสดงให้เห็นว่าแอมโมเนียเป็น

ก) ตัวรีดิวซ์

ข) กรด

ค) เบส

17. ออกไซด์ของไนโตรเจนที่สำคัญมีอะไรบ้าง และมีวิธีการเตรียมได้อย่างไร
18. จงอธิบายสมบัติทางเคมีของซาร์ลโคเจนและแสดงสมการของธาตุเหล่านี้กับ

ก) ไฮโดรเจน

ข) ออกซิเจน

ค) ฟลูออรีน

ง) คลอรีน

จ) กรดไนตริก

19. จงอธิบายเทอมต่อไปนี้

ก) เลขโคออร์ดิเนชัน ข) ไอออนเชิงซ้อน

ค) ลิแกนด์ ง) สารประกอบโคออร์ดิเนชัน

20. จงอ่านชื่อของสารประกอบเชิงซ้อนและไอออนเชิงซ้อนต่อไปนี้

ก) $[Ag(CN)_2]^-$ ข) Na_2SnCl_6

ค) $[PtClNH_3(en)_2]^{2+}$ ง) $Na_2[Zn(CN)_4]$

จ) $[Ag(S_2O_3)_3]^{5-}$

21. จงเติมสมการต่อไปนี้ให้สมบูรณ์และถูกต้อง

ก) Cu^0 + กรด HNO_3 (เจือจาง) $\longrightarrow$

ข) $Ag + F_2 \longrightarrow$

ค) Cu^{2+} + excess $CN^- \longrightarrow$

ง) $AgCl + HCl \longrightarrow$

22. "Lanthanide contraction" คืออะไร มีผลต่อสมบัติของธาตุกลุ่ม d อย่างไรบ้าง

23. ธาตุหมู่ IA และ IB มีความคล้ายคลึงและแตกต่างกันอย่างไรบ้าง ยกตัวอย่างประกอบ

24. จงใช้ valence bond theory ทำนายการจัดอิเลกตรอน และจำนวนอิเลกตรอนเดี่ยวในไอออนเชิงซ้อนต่อไปนี้

ก) $[VCl_6]^{3-}$ ง) $[Co(H_2O)_6]^{2+}$

ข) $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ จ) $[CoCl_4]^{2-}$

ค) $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ฉ) $[Ni(CN)_4]^{2-}$

25. ท่านจะอธิบายการมีสีของไอออนเชิงซ้อนต่าง ๆ อย่างไร

26. จงอธิบายและเปรียบเทียบคำต่อไปนี้

ก) high-spin complex
low-spin complex

ข) inner-orbital complex
outer-orbital complex

เอกสารอ้างอิง

1. คณะอนุกรรมการปรับปรุงหลักสูตรวิทยาศาสตร์ระดับมหาวิทยาลัย, เคมีเล่ม 2, กรุงเทพฯ, อักษรเจริญทัศน์, 2524.

2. ผศ.จันทิรา ชัยมงคล, อนินทรียเคมี, ทฤษฎี-โครงสร้าง, กรุงเทพฯ, สำนักพิมพ์โอเดียนสโตร์, 2525.

3. Bahl, B.S., and Sharma, G.D., "Modern Approach elementary. Inorganic Chemistry", S.Chand & Company, LTD.

4. Chamber, C. and A.K. Holliday, "Modern Inorganic Chemistry, Butterworths, Great Britain, 1979.

5. Companion, Audrey L., "Chemical Bonding", Mc.Graw-Hill, New York, 1964.

6. Cotton, F. Albert and Wilkinson, Geoffery, "Basic Inorganic Chemistry", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1976.

7. Emeleus, H.J. and Sharpe, A.G., "Modern Aspects of Inorganic Chemistry", Routledge & Keganpaul, London, 1973.

8. Huheey, I.E. "Inorgauic Chemistry : Principles of Structure and Reactivity", Harber and Row Publishers, N.Y., 2nd ed., 1978.

9. Mahan, Bruce H., University Chemistry,", Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Massachasetts, 1976.

10. Russell S., Drago., "Physical Methods in Inorganic Chemistry", Van Nostrand Reinhold., Holland., 1965.

11. Sienko. M.J., "Equilibrium"., W.A. Benjamin, Inc., New York, 1964.

12. Theodore P. Perros., "Chemistry", American Book Company., New York, 1967.