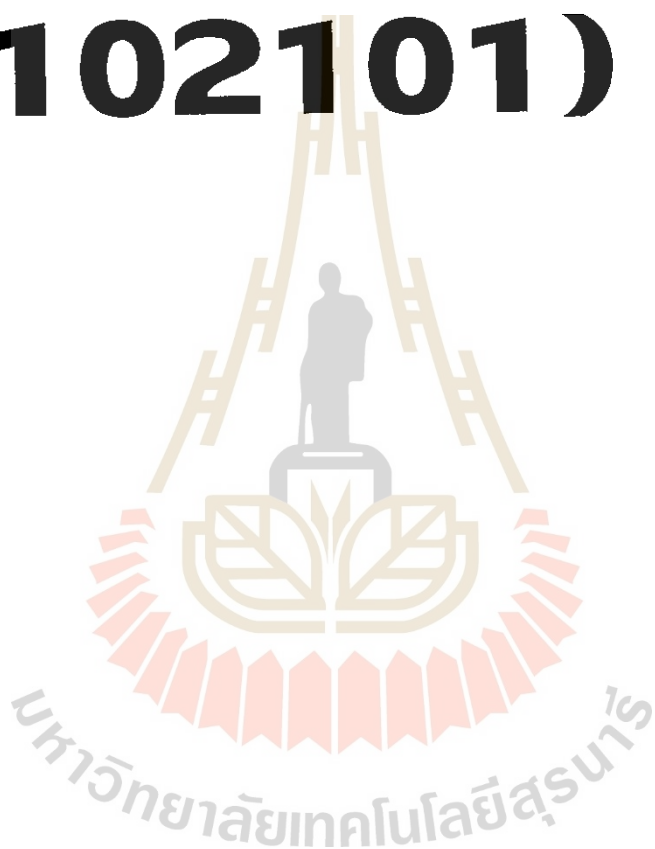


# เดมี 1

## (102101)



พต.ดร. ตรีตากรรณ์ ชูตรี  
รศ.ดร. กฤษณะ สาตริภัก  
พต.ดร. มาลี ตั้งสภิตตย์กุลเมษี  
จ.ดร. กุลวดี รัชชิวฒินานนท์

สาขาวิชาเดมี  
สำนักวิชาวิทยาศาสตร์  
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

# สารบัญ

หัวข้อ	หน้า
โครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์	1-45
พันธะเคมี	47-113
แก๊ส	115-166
ของเหลว	167-215
ของแข็ง	217-269
ธาตุทรานสิชันและสารประกอบโคออร์ดิเนชัน	271-321
อุณหเคมี	323-351
ภาคผนวก	353-366

# เรื่อง โครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์



**รศ.ดร. กฤษณะ สาตริก**  
**สาขาวิชาเคมี**  
**สำนักวิชาวิทยาศาสตร์**  
**มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี**

# เนื้อหาวิชาเคมี 1 เรื่อง โครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์

คำนำ	3
ประวัติย่อของวิชาเคมี	6
1. ทฤษฎีควอนตัมและโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของอะตอม	8
และโมเลกุล	
1.1 ประวัติความเป็นมาจากกลศาสตร์แบบฉบับจนถึงทฤษฎีควอนตัม	8
1.2 คุณสมบัติของคลื่น	9
1.3 การแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้า	12
1.4 ทฤษฎีควอนตัมของ Planck	14
1.5 ปรากฏการณ์ photoelectric effect	16
1.6 ทฤษฎีอะตอมของ Bohr สำหรับอะตอมไฮโดรเจน	20
1.7 สเปกตรัมของอะตอมไฮโดรเจน	21
1.8 ธรรมชาติคู่ของอิเล็กตรอน	27
2 กลศาสตร์ควอนตัม	31
3. การประยุกต์สมการ Schroedinger กับ อะตอมไฮโดรเจน	33
4. ตัวเลขควอนตัม	35
5. พลังงานออร์บิทัล	38
6. โครงแบบอิเล็กทรอนิกส์	39
7. Pauli exclusion principle	40
8. Diamagnetic และ Paramagnetic	41
9. Shielding effect ในกรณีอะตอมมีอิเล็กตรอนหลายตัว	42
10 กฎของ Hund	44

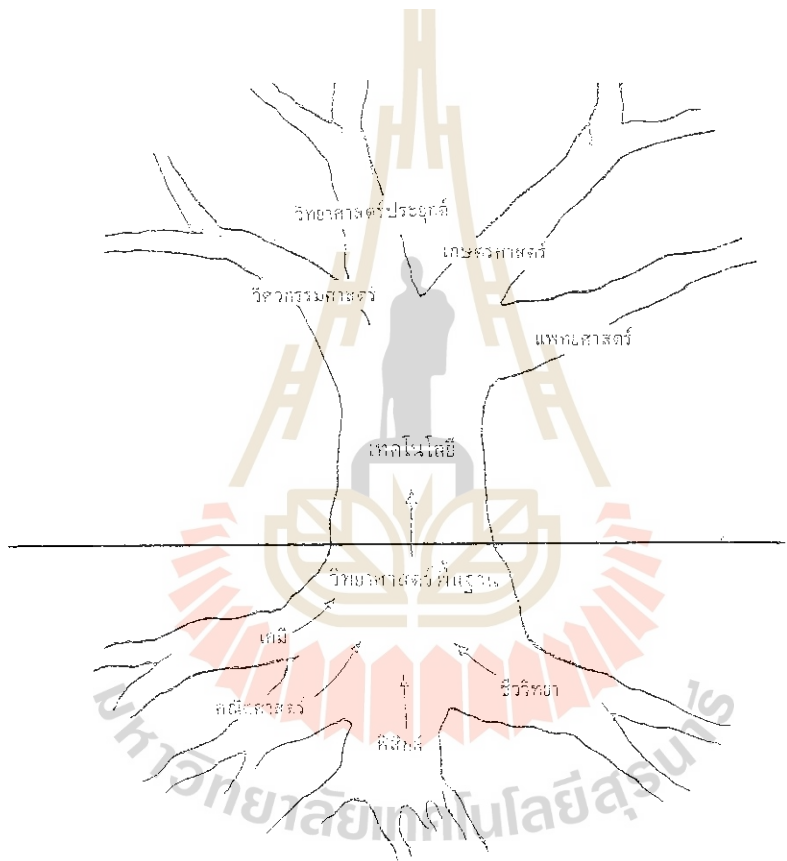
## เอกสารประกอบการสอน

- 1) Raymond Chang, Chemistry, 5th Edition, McGraw-Hill 1994.
- 2) เคมีทั่วไป เล่ม 1 ทบวงมหาวิทยาลัย สำนักพิมพ์อักษรเจริญทัศน์ 2533
- 3) อินทรีา หาญพงษ์พันธ์ เคมีทั่วไปสำหรับนิสิตวิศวกรรมศาสตร์  
สำนักพิมพ์จุฬา 2532

## คำนำ

ทำไมนักเทคโนโลยีเช่น วิศวกรและนักวิชาการเกษตรจึงต้องศึกษาวิชาเคมี?

เพราะวิชาเคมีเป็นวิชาวิทยาศาสตร์พื้นฐาน ซึ่งพยายามทำความเข้าใจธรรมชาติ อันจะนำไปสู่การพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี



รูปต้นไม้วิทยาศาสตร์ แสดงความสัมพันธ์ระหว่างวิทยาศาสตร์พื้นฐานกับวิชาทางเทคโนโลยี

**วิชาเคมี** เป็นวิชาวิทยาศาสตร์ที่กล่าวถึงเรื่องราวของสมบัติ ส่วนประกอบโครงสร้างของสารและการเปลี่ยนแปลงภายในของสาร ซึ่งจะมีการให้และรับพลังงานเข้ามาเกี่ยวข้องด้วย

วิชาเคมีโดยทั่วไป เป็นวิชาที่เกี่ยวข้องกับการทดลอง การค้นพบสิ่งต่างๆ ในทางเคมี มักจะเกิดขึ้นในห้องทดลอง วิชาเคมีเป็นวิชาที่เจริญเติบโตอย่างรวดเร็ว และมีความสำคัญ ทั้งในทาง การศึกษาวิทยาศาสตร์ธรรมชาติ และการนำมาแปลงเป็นเทคโนโลยี เพื่อให้เกิดการผลิต วิชาเคมีอาจพิจารณาได้ว่า เป็นศูนย์กลางของวิทยาศาสตร์ เพราะความรู้พื้นฐานทางเคมี จะนำไปใช้ในการศึกษาวิชาวิทยาศาสตร์แขนงอื่นๆ เช่น ชีววิทยา ฟิสิกส์ ธรณีวิทยา นิเวศวิทยา และอื่นๆ

การศึกษาวิชาเคมี ซึ่งเป็นวิชาที่สัมพันธ์กับการทดลอง อาจแบ่งได้เป็น 3 ขั้นตอนคือ

- 1) การสังเกต (Observation) มักทำในห้องปฏิบัติการ เช่น การเพิ่มอุณหภูมิ ความดัน มีการเปลี่ยนสี เป็นต้น
- 2) การบันทึกและการอธิบายการทดลอง โดยใช้สัญลักษณ์ทางเคมี หรือสมการเคมีแสดง
- 3) การตีความ (Interpretation) ในขั้นตอนนี้ นักเคมีจะพยายามอธิบาย และให้เหตุผลของการเกิดหรือการค้นพบสิ่งต่างๆ

**ตัวอย่าง** เช่น การเกิดสนิมเหล็ก การเกิดสนิมในเหล็กเป็นกระบวนการทางเคมีที่เกิดขึ้น และสังเกตได้ในชีวิตประจำวัน การอธิบายการเกิดสนิมเหล็ก นักเคมีจะอาศัยสมการเคมีอธิบาย ซึ่งอธิบายว่า เหล็กจะเกิดสนิมได้ ต้องมีก๊าซออกซิเจน และน้ำภายใต้เงื่อนไขบางประการ นักเคมีอาจถามต่อไปว่าแล้วทำไมทองจึงไม่เกิดสนิม เป็นต้น นักเคมีเชื่อว่าสารต่างๆประกอบด้วยอะตอมและโมเลกุล จึงพยายามอธิบายปรากฏการณ์ต่างๆ ที่พบโดยใช้ทฤษฎีดังกล่าว เป็นสำคัญ

## สาขาต่าง ๆ ของวิชาเคมี

1) เคมีอินทรีย์ (organic chemistry) ศึกษาสมบัติและปฏิกิริยาเคมีของสารประกอบที่มีธาตุคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ ยกเว้นพวกออกไซด์ของธาตุคาร์บอนและสารคาร์บอนेटซึ่งจัดอยู่ในสาขาวิชาเคมีอนินทรีย์

2) เคมีอนินทรีย์ (inorganic chemistry) ศึกษาสมบัติและปฏิกิริยาเคมีของธาตุทั้งหมดและสารประกอบของมัน ยกเว้นสารประกอบส่วนใหญ่ของธาตุคาร์บอน

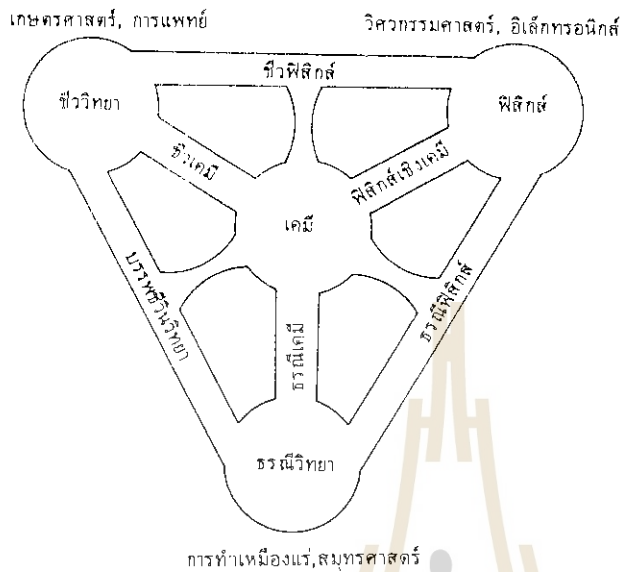
3) เคมีเชิงฟิสิกส์ (physical chemistry) ศึกษาหลักการ ทฤษฎี และสมมติฐานต่างๆของวิชาเคมี เพื่อไขข้ออธิบายการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ ตลอดจนการเปลี่ยนแปลงของสารและความสัมพันธ์ในเชิงพลังงาน

4) เคมีวิเคราะห์ (analytical chemistry) จะศึกษาเกี่ยวกับวิธีการวิเคราะห์สารซึ่งมีได้ 2 แบบคือ

- การวิเคราะห์เชิงคุณภาพ (qualitative analysis)
- การวิเคราะห์เชิงปริมาณ (quantitative analysis)

5) ชีวเคมี (biochemistry) เป็นสาขาเคมีที่ว่าด้วยการศึกษาสมบัติและปฏิกิริยาเคมีของสารประกอบที่มีอยู่ในสิ่งมีชีวิต

\*นอกจากนี้วิชาเคมียังแบ่งออกเป็นสาขาย่อยๆ อีกมากมาย เช่น เคมีไฟฟ้า (electrochemistry) เคมีอาหาร (food chemistry) และอื่นๆ



ภาพแสดงความสัมพันธ์ระหว่างวิชาเคมีกับวิชาวิทยาศาสตร์แขนงอื่น

### ประวัติย่อของวิชาเคมี

1) สมัยก่อนประวัติศาสตร์ (Prehistorical Period) -คศ 500 ชาวอียิปต์ รู้จักใช้ความรู้ทางเคมีในการผลิตเครื่องดินเผา เครื่องใช้ และเครื่องประดับมาก่อน รู้จักผลิต เหล้าองุ่น ถลุงโลหะจากสินแร่ ทั้งยังรู้จักทำน้ำยาอาบศพไม่ให้เน่าเปื่อยด้วย

นักปรัชญากรีกได้วางรากฐานของวิชาเคมีโดยเชื่อว่าในโลกนี้มีธาตุอยู่ 4 ธาตุเท่านั้น คือ ดิน น้ำ ลม ไฟ และสสารต่างๆ เกิดจากการรวมตัวตามสัดส่วนที่เหมาะสมของธาตุทั้ง 4 ถ้าเราพิจารณาว่า ดินเป็นตัวแทนของของแข็ง น้ำเป็นตัวแทนของของเหลวลมเป็นตัวแทนของก๊าซ และ ไฟเป็นตัวแทนของพลังงาน ความเชื่อดังกล่าวก็สมเหตุสมผลแล้วในสมัยนั้น



2) สมัยกลาง (Middle age) คศ. 500- 1600 ในสมัยนี้วิชาเคมีเน้นหนักไปในเรื่องของการเล่นแร่แปรธาตุ ยุคนี้เรียกว่ายุค alchemy หรือ "ร่ายยาเวทย์" นักเคมีในยุคนี้ใช้เวลาส่วนใหญ่อยู่ในห้องปฏิบัติการเพื่อพยายามเปลี่ยนธาตุโลหะที่มีค่าต่ำ เช่น เหล็ก สังกะสี และทองแดง ไปเป็นโลหะที่มีค่าสูงเช่น ทองคำ

\* ถึงแม้จะประสบความล้มเหลวในการเปลี่ยนโลหะต่างๆ เป็นทองคำ แต่ผลพลอยได้ที่สำคัญคือ การสร้างอุปกรณ์ต่างๆที่ใช้ในการทดลอง ตลอดจนการพบสารประกอบที่สำคัญอื่นๆ จะเห็นว่าในทางวิทยาศาสตร์ การทดลองที่ล้มเหลว ก็อาจเป็นการทดลองที่มีประโยชน์ได้

ในสมัยปลายคริสตศตวรรษที่ 15 และ 16 นักเคมีหันไปเสาะแสวงหายารรักษาโรค หรือยาอายุวัฒนะ เรียกว่า ยุค iatrochemistry

Paracelsus (1493-1541) เป็นชาวสวิส เชื่อว่ามนุษย์เกิดจากธาตุทางเคมีและดำรงชีวิตอยู่ได้ก็โดยกระบวนการทางเคมี เขาเชื่อต่อไปด้วยว่า

\* สุขภาพของมนุษย์ขึ้นอยู่กับสัดส่วนที่ถูกต้องขององค์ประกอบทางเคมีภายในร่างกาย การเจ็บป่วยเกิดจากความเปลี่ยนแปลงสัดส่วนขององค์ประกอบเหล่านี้ ดังนั้นการรักษาจึงต้องใช้สารเคมี เพื่อทำให้สมดุลดังกล่าวกลับคืนมา \*

3) เคมียุคใหม่ เริ่มต้นในคริสตศตวรรษที่ 17 และ 18 นักเคมีที่มีบทบาทสำคัญในการพัฒนาสาขาวิชาเคมี ตัวอย่างเช่น

Robert Boyle (1627-1691) ใช้การทดลองบ่งบอกการค้ำค้ำชว เพื่อทดลองหาความจริงและพิสูจน์ทฤษฎีต่างๆ ทางวิชาเคมี

Joseph Priestley ค้นพบธาตุออกซิเจน ใน คศ. 1774

Antoine Lavoisier (1743-1794) วางรากฐานการทดลองโดยใช้น้ำเครื่องชั่งหน้าหน้าของสาร ทั้งก่อนและหลังการทดลอง และเป็นผู้ตั้งกฎทรงมวลของสสาร (law of conservation of mass)

# 1 ทฤษฎีควอนตัมและโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของอะตอมและโมเลกุล

(Quantum theory and electronic structure of atoms and molecules)

นักวิทยาศาสตร์ค้นพบว่า อะตอมมีพฤติกรรมที่ไม่สามารถอธิบายได้โดย ทฤษฎีกลศาสตร์ที่ใช้กับวัตถุขนาดใหญ่ หรือกลศาสตร์แบบฉบับ (classical mechanics) จึงต้องมีการพัฒนาฟิสิกส์สาขาใหม่เพื่ออธิบายปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นในระดับอะตอมหรือโมเลกุล กลศาสตร์ที่คิดขึ้นมาใหม่หรือค้นพบใหม่ มีชื่อว่า "กลศาสตร์ควอนตัม" (quantum mechanics) กลศาสตร์ควอนตัมช่วยให้นักวิทยาศาสตร์เข้าใจบทบาทของอิเล็กตรอนในระบบเคมีและการเกิดปฏิกิริยาเคมี

โดยทั่วไปในการศึกษาธรรมชาติของอะตอมเรามักถามคำถามดังต่อไปนี้

- 1) มีอิเล็กตรอนกี่ตัวในอะตอมที่เราสนใจ
- 2) อิเล็กตรอนแต่ละตัวมีพลังงานเท่าใด
- 3) จะพบอิเล็กตรอนที่ใดในอะตอม เป็นต้น

\* คำตอบของคำถามเหล่านี้จะนำไปสู่ความเข้าใจการเกิดปฏิกิริยาเคมี

## 1.1 ประวัติความเป็นมาจากกลศาสตร์แบบฉบับจนถึงทฤษฎีควอนตัม

(From classical mechanics to quantum theory)

ในศตวรรษที่ 19 นักวิทยาศาสตร์พยายามทำความเข้าใจธรรมชาติของอะตอมและโมเลกุล โดยพิจารณาว่า โมเลกุลและอะตอมมีพฤติกรรมคล้ายลูกบอล การพิจารณาในลักษณะนี้ทำให้สามารถอธิบายปรากฏการณ์เชิงมหัพภาค (macroscopic phenomena) เช่น การที่ก๊าซมีความดันได้ อย่างไรก็ตาม แนวคิดนี้ไม่สามารถตอบคำถามที่ว่า ทำไมโมเลกุลที่ประกอบขึ้นจากอะตอมจึงมีความเสถียร (stable) และทำไมอะตอมจึงสามารถอยู่รวมกันเป็นโมเลกุลได้มีแรงยึดเหนี่ยวอะไรดึงดูดมันไว้ นักวิทยาศาสตร์ค้นพบว่า คุณสมบัติของอะตอมและโมเลกุล ไม่สามารถอธิบายได้โดยอาศัยกลศาสตร์แบบฉบับ (classical mechanics) ซึ่งใช้สำหรับวัตถุใหญ่ แต่ต้องใช้กลศาสตร์แนวใหม่ ซึ่งมีประวัติการวิวัฒนาการดังต่อไปนี้

1900 Max Planck นักฟิสิกส์ชาวเยอรมันทำการวิเคราะห์ข้อมูลที่ได้จากการทดลองเรื่องการแผ่รังสีของของแข็งที่อุณหภูมิต่างๆ การทดลองนี้เป็นที่รู้จักกันว่า "การทดลองเรื่องการแผ่รังสีจากวัตถุดำ" (black body radiation) โดยมีสมมติฐานว่าวัตถุดำสามารถดูดกลืนและคายพลังงานในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าหรือความร้อนได้ทุกความยาวคลื่น Planck พบว่าอะตอมและโมเลกุลเมื่อได้รับความร้อนหรือคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า จะแผ่รังสีหรือคายพลังงานออกมาเป็นจำนวนเท่าของพลังงานค่าหนึ่ง การค้นพบของ Planck ขัดกับความเชื่อของนักฟิสิกส์รุ่นก่อนที่ว่า พลังงานมีค่าต่อเนื่องค่าใดก็ได้ แต่งานของ Planck กลับแสดงว่า พลังงานที่แผ่ออกจากวัตถุดำที่ได้รับความร้อน มีค่าไม่ต่อเนื่อง โดยเป็นผลคูณของตัวเลขจำนวนเต็มกับค่าพลังงานพื้นฐานเรียก ควอนตา (quanta)

$$\text{พลังงาน} = n * \text{จำนวนควอนตา}$$

โดยที่  $n$  เป็นตัวเลขจำนวนเต็ม  $1, 2, \dots, n$

ในตอนแรกนักวิทยาศาสตร์ รวมทั้งตัว Planck เอง ก็สงสัยสิ่งที่เขาค้นพบ Planck ใช้เวลาเป็นแรมปีเพื่อตรวจสอบทฤษฎีนี้ ซึ่งท้ายที่สุดนักวิทยาศาสตร์ ก็ยอมรับแนวคิดของ Planck

จะเห็นได้ว่าการพัฒนาทฤษฎีทางวิทยาศาสตร์ การทดลองอันเดียวสามารถเปลี่ยนความเชื่อหรือทฤษฎีที่มีมานานได้ และนำไปสู่ความเข้าใจธรรมชาติได้ดีขึ้น อีกทั้ง การทดลองที่ไม่เป็นไปตามทฤษฎีอาจนำไปสู่การคิดทฤษฎีใหม่ได้ การที่จะทำความเข้าใจทฤษฎีของ Planck จะต้องรู้จักธรรมชาติของการแผ่รังสีก่อน ซึ่งเรารู้ในเบื้องต้นว่า การแผ่รังสีจะอยู่ในรูปของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า

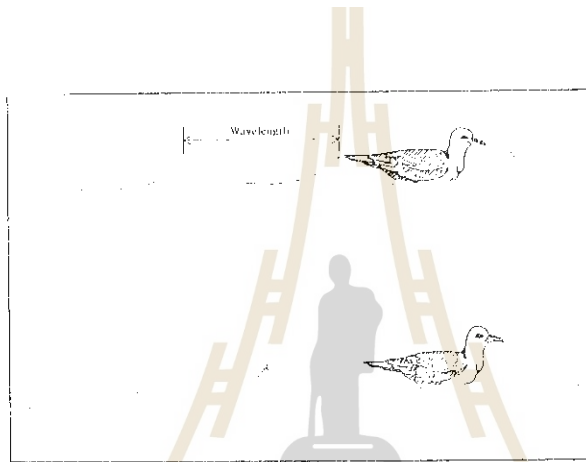
## 1.2 คุณสมบัติของคลื่น (Properties of waves)

คลื่น (wave) อาจพิจารณาได้ว่าเกิดจากการสั่น (vibration) ทำให้มีการส่งผ่านพลังงาน ความเร็วในการเดินทางของคลื่น จะขึ้นอยู่กับ

- 1) ชนิดของคลื่น
- 2) ธรรมชาติของตัวกลางที่คลื่นเดินทางผ่านไป

เราอาจพิจารณาคุณสมบัติพื้นฐานของคลื่นโดยอาศัยตัวอย่างที่คุ้นเคยคือ  
นกลอยในน้ำทะเล

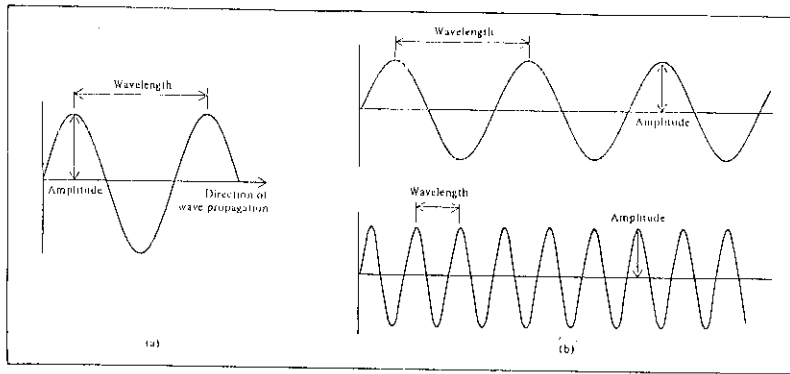
โดยทั่วไปคลื่นในทะเลเกิดจากความแตกต่างของความดันในบริเวณต่างๆ ที่พื้นผิวน้ำ  
ถ้าพิจารณาการเคลื่อนที่ของคลื่นในน้ำกับการเคลื่อนที่ของนกจะพบว่า มีลักษณะเป็นคาบ  
(periodic character) ซึ่งหมายความว่าคลื่นมีคุณสมบัติซ้ำๆ ในคาบเวลาหนึ่ง



ความยาวคลื่น (wavelength) เป็นระยะห่างระหว่าง จุดสองจุดที่ซ้ำกันในคลื่นที่ถัดมา

ความถี่ (frequency) เป็นจำนวนคลื่นที่ผ่านจุดสังเกตใดๆ ที่กำหนดในหนึ่งวินาที  
ในกรณีของเรา ความถี่จะเป็นจำนวนครั้งใน 1 วินาที  
ที่นกเคลื่อนที่ขึ้นและลงครบรอบ

ความสูงของคลื่น (amplitude) จะมีความสูงตามแนวตั้งจากกึ่งกลางของคลื่น  
ถึงจุดสูงสุดของคลื่น



จากรูปจะเห็นคลื่นสองชุดมีความสูงของคลื่นเท่ากัน แต่มีความถี่ต่างกัน

คุณสมบัติที่สำคัญอีกข้อหนึ่งของคลื่นคือ ความเร็วที่คลื่นเดินทางไปในตัวกลาง ความเร็วของคลื่นจะขึ้นกับจำนวนรอบของคลื่นที่ผ่านจุดสังเกตใดๆในหนึ่งวินาที (ความถี่) และ ความยาวคลื่น

ความเร็วของคลื่นจะเป็น ผลคูณระหว่างความยาวคลื่นและความถี่

$$u = \lambda \nu \quad (1)$$

ทำการวิเคราะห์หน่วย

$$\begin{aligned}
 &= \frac{\text{ระยะทาง}}{\text{คลื่น}} \times \frac{\text{คลื่น}}{\text{เวลา}} \\
 &= \frac{\text{ระยะทาง}}{\text{เวลา}} = \frac{\text{เมตร}}{\text{วินาที}} \quad (\text{SI unit})
 \end{aligned}$$

หน่วยสำหรับความถี่ที่นิยมใช้กันคือ เฮิรตซ์ (Hertz) Hz

$$1 \text{ Hz} = 1 \text{ รอบ/วินาที}$$

หรือ  $1 \text{ Hz} = 1/\text{วินาที}$  โดยตัดคำว่ารอบทิ้งไปได้

ตัวอย่าง จงคำนวณความเร็วของคลื่นซึ่งมีความยาวคลื่นเป็น 17.4 cm และความถี่เป็น 87.4 Hz

$$\text{โดยที่ } u = \lambda \nu$$

$$\begin{aligned}
 u &= 17.4 \text{ cm} \times 87.4 \text{ Hz} \\
 &= 17.4 \text{ cm} \times 87.4 / \text{s} \\
 &= 1.52 \times 10^3 \text{ cm/s}
 \end{aligned}$$

### 1.3 การแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic radiation)

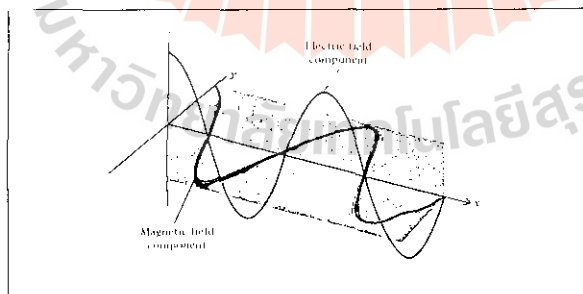
รังสี (radiation) เป็นการส่งผ่านพลังงานผ่านตัวกลาง หรือที่ว่างในรูปของคลื่น ซึ่งคลื่นนี้มีหลายชนิดด้วยกัน เช่น คลื่นน้ำ คลื่นเสียง และคลื่นแสง เป็นต้น

1873 James Maxwell แสดงให้เห็นในเชิงทฤษฎีว่า แสงในช่วงคลื่นที่สายตามองเห็นได้ (visible light) ประกอบด้วย คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic wave)

ทฤษฎีคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าของ Maxwell กล่าวว่า

“คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าประกอบด้วย 2 ส่วน คือ ส่วนที่เป็นสนามไฟฟ้า (electric field) และส่วนที่เป็นสนามแม่เหล็ก (magnetic field) โดยที่คลื่นทั้งสองส่วนนี้将有ความยาวคลื่นและความถี่เท่ากัน ทำให้มีความเร็วเท่ากันด้วย”

อย่างไรก็ตามคลื่นทั้งสองส่วนจะเดินทางในระนาบ (plane) ที่ตั้งฉากซึ่งกันและกัน (mutually perpendicular planes) ดังรูป



รูป electric field และ magnetic field ตั้งฉากกัน

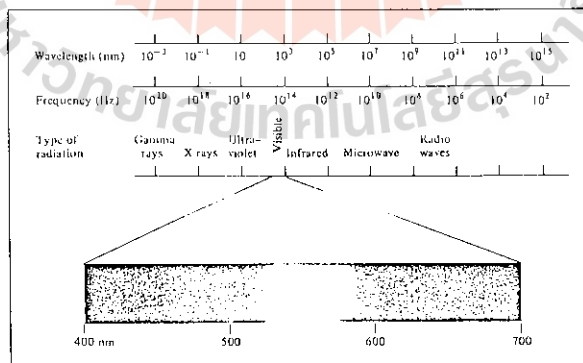
ทฤษฎีคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าของ Maxwell เป็นพื้นฐานทางทฤษฎีที่ใช้ อธิบายพฤติกรรมของแสง โดยเฉพาะอย่างยิ่งทำให้สามารถอธิบายว่าทำไมพลังงานซึ่ง อยู่ในรูปของรังสีสามารถเดินทางในที่ว่างในรูปของสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็กได้

เราอาจสรุปโดยอาศัยทฤษฎีคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าของ Maxwell ว่า **แสงมีพฤติกรรมเหมือนการแผ่รังสีของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า** ความเร็วของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้ามีค่า  $3 \times 10^8$  เมตรต่อวินาที หรือ 180,000 ไมล์ต่อวินาที ซึ่งก็คือความเร็วของแสงในสุญญากาศนั่นเอง ถึงแม้ว่าความเร็วของคลื่นจะขึ้นกับชนิดของตัวกลางด้วย แต่ความแตกต่างของความเร็วของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในตัวกลางต่าง ๆ มีน้อยมาก จึงนิยมประมาณให้มีค่าเป็น  $3 \times 10^8$  เมตรต่อวินาทีเท่ากันหมด โดยทั่วไปจะใช้สัญลักษณ์  $c$  แทนความเร็วแสง

ตัวอย่าง แสงสีเขียวที่มีความยาวคลื่นเป็น 522 nm จะมีความถี่เท่าใด

$$\begin{aligned} \text{โดยที่} \quad v &= \frac{c}{\lambda} \\ c &= 3.0 \times 10^8 \text{ m/s} \\ \therefore v &= \frac{3.0 \times 10^8 \text{ m/s}}{522 \text{ nm} \times 10^{-9} \text{ m}} \\ &= 5.75 \times 10^{14} / \text{s} \text{ หรือ } 5.75 \times 10^{14} \text{ Hz} \end{aligned}$$

คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าอาจแบ่งย่อยออกไปตามย่านของความถี่ ดังรูป



รูปแสดงรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าชนิดต่างๆ ซึ่งจะแตกต่างกันทั้งความยาวคลื่นและความถี่\*

**คลื่นวิทยุ** (radio wave) มีความยาวคลื่นค่อนข้างยาว ในช่วงเมตรส่งจากสายอากาศของสถานีวิทยุต่างๆ

**แสงที่มองเห็นได้** (visible light) เกิดจากการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในอะตอมหรือในโมเลกุล

**รังสีแกมมา** (gamma ray) เป็นคลื่นที่มีความยาวคลื่นสั้นที่สุดและมีความถี่สูงที่สุด

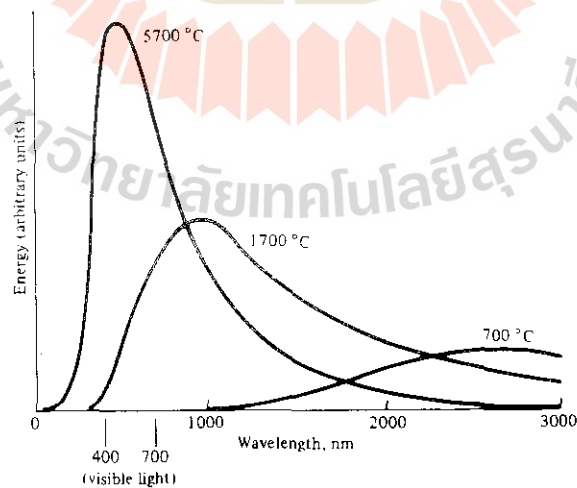
รังสีแกมมาเกิดจากการเปลี่ยนแปลงในนิวเคลียสของอะตอม

\* เราจะพบว่ายิ่งความถี่ของคลื่นสูงขึ้น รังสีที่แผ่ออกมาจะมีพลังงานมากขึ้นด้วย ดังนั้น UV รังสีเอกซ์ และ รังสีแกมมา จึงเป็นพวกรังสีที่มีพลังงานสูง

#### 1.4 ทฤษฎีควอนตัมของ Planck (Planck's Quantum Theory)

ต่อไปจะพิจารณากลศาสตร์ควอนตัมในรายละเอียดโดยเริ่มจากการวิเคราะห์ของ Planck

เมื่อวัตถุหรือของแข็งได้รับความร้อน มันจะแผ่รังสีออกมาโดยมีความยาวคลื่นในช่วงกว้างๆ เช่นกรณีหลอดไฟทั่วสแตนจะให้แสงสีขาว ผลการทดลองเรื่องการแผ่รังสีของวัตถุตั้งแสดงดังรูป





จากการทดลอง พบว่า ความสูงของพลังงานของรังสีที่แผ่ออกมาจะขึ้นอยู่กับความยาวคลื่น มีนักวิทยาศาสตร์ในสมัยนั้นพยายามอธิบายปรากฏการณ์ดังกล่าวค่อนข้างมากแต่ไม่ประสบผลสำเร็จ ในปี 1900 Max Planck อธิบายปรากฏการณ์นี้ โดยพิจารณาว่าอะตอมหรือโมเลกุลสามารถปล่อยพลังงาน หรือรับพลังงาน ที่มี ค่าบางค่า และไม่ต่อเนื่องเท่านั้น (discrete energy) Planck ให้ชื่อจำนวนพลังงานที่น้อยที่สุดที่สามารถเปล่งออกมาจากอะตอมหรือโมเลกุล หรือรับเข้าไปในรูปของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าว่า "ควอนตัม"(Quantum)

พลังงาน 1 ควอนตัมจะแปรผันโดยตรงกับความถี่ของรังสี

$$E \propto \nu$$

ดังนั้น

$$E = h\nu \quad (2)$$

โดยที่  $h$  เป็นค่าคงที่ของ Planck (Planck's constant) ซึ่งมีค่า  $6.63 \times 10^{-34}$  Js

ดังนั้นตามทฤษฎีควอนตัมของ Planck พลังงานจะถูกเปล่งออกมาเป็นจำนวนเท่าของ  $h\nu$  เช่น  $h\nu$   $2h\nu$   $3h\nu$  เป็นต้น เราอาจกล่าวได้ว่าพลังงานเป็นปริมาณที่ "quantized"

จริงๆ แล้ว Planck เองก็ไม่เข้าใจว่าทำไมพลังงานจึงมีค่าไม่ต่อเนื่อง แต่เมื่อใช้สมมติฐานดังกล่าวแล้วพบว่าเขาสามารถอธิบายปรากฏการณ์การแผ่รังสีของวัตถุที่ได้รับความร้อนได้เป็นอย่างดี

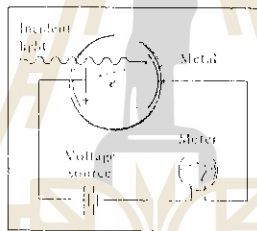
แนวคิดที่ว่าพลังงานมีค่าไม่ต่อเนื่องและ quantized อาจจะแปลกในตอนต้น แต่ในธรรมชาติมีปริมาณหลายอย่างที่ quantized เช่น

- ประจุไฟฟ้าจะเป็นจำนวนเท่าของประจุอิเล็กตรอน ( $e$ )
- จำนวนอิเล็กตรอน โปรตอน นิวตรอนในอะตอมจะ quantized

- จำนวนโฟตอนที่แม่ไก่โฟลออกมา หรือจำนวนลูกแมว ก็เป็นปริมาณ quantized ทั้งสิ้น เป็นต้น ฯลฯ

## 1.5 ปรากฏการณ์ photoelectric effect

ในปี 1905 5 ปีหลังจากที่ Planck เสนอทฤษฎีควอนตัม Albert Einstein ใช้ทฤษฎีควอนตัมของ Planck เพื่ออธิบายปรากฏการณ์ photoelectric effect ซึ่งเป็นปรากฏการณ์ที่อิเล็กตรอนหลุดออกจากผิวของโลหะเมื่อได้รับพลังงานแสงที่มีความถี่มากกว่าความถี่หนึ่ง โดยอิเล็กตรอนจะไม่หลุดจากผิวของโลหะถ้าได้รับพลังงานแสงที่มีความถี่ต่ำกว่าความถี่นี้ ไม่ว่าแสงจะมีความเข้มมากเท่าใดก็ตาม ความถี่นี้ เรียกว่า ความถี่ขีดเริ่มเปลี่ยน (threshold frequency) การทดลองเพื่อสังเกตปรากฏการณ์ photoelectric effect แสดงดังรูป



การทดลองประกอบด้วยหลอดสุญญากาศที่มีขั้วบวกที่ต่อกับแบตเตอรี่ภายนอก ส่วนขั้วลบจะเป็นแผ่นโลหะซึ่งต่อกับแอมป์มิเตอร์เพื่อตรวจสอบการไหลของกระแสไฟฟ้าในวงจร

กระแสไฟฟ้าจะไหลในวงจรเมื่อมีแสงที่มีความถี่สูงกว่าค่าความถี่ขีดเริ่มเปลี่ยนมากระทบผิวโลหะ โดยจะสังเกตการไหลของกระแสไฟฟ้าได้จากเข็มของแอมป์มิเตอร์ มีการเบี่ยงเบน แบตเตอรี่มิไว้ในวงจรเพื่อควบคุมทิศทางการไหลของอิเล็กตรอน โดยในกรณีนี้ อิเล็กตรอนจะหลุดจากผิวโลหะที่มีขั้วลบจากนั้นจะวิ่งเข้าสู่ขั้วบวก ทำให้ครบวงจรและมีกระแสไฟฟ้าไหลได้

ปรากฏการณ์ photoelectric effect ไม่สามารถอธิบายได้โดยทฤษฎีแสงธรรมดา Einstein อธิบายปรากฏการณ์นี้โดยพิจารณาว่า แสงนอกจากจะมี

พฤติกรรมเป็นคลื่นแล้ว จะพิจารณาว่าเป็น "กระแสอนุภาค" ด้วย (stream of particles) โดยอนุภาคของแสงเรียก "โฟตอน" (photon) โฟตอนแต่ละตัวมีพลังงาน

$$E = h\nu$$

โดยที่  $h$  คือค่าคงที่ Planck และ  $\nu$  คือความถี่ของแสงที่ตกกระทบบนผิวโลหะ

คำถามที่ตามมาคือทำไมแสงที่ตกกระทบบนผิวโลหะจะต้องมีความถี่มากกว่าความถี่ขีดเริ่มเปลี่ยน (threshold frequency) จะน้อยกว่านั้นไม่ได้จึงจะทำให้อิเล็กตรอนหลุดจากผิวโลหะได้ คำตอบคืออิเล็กตรอนถูกยึดในโลหะโดยแรงดึงดูด (attractive force) ดังนั้นการที่จะให้อิเล็กตรอนหลุดจากโลหะจะต้องให้พลังงานกับอิเล็กตรอนให้มากพอที่จะทำให้มันเป็นอิสระได้ การให้พลังงานแสงกับผิวโลหะเปรียบเสมือนการยิงลำอนุภาค (beam of particles) ไปยังผิวของโลหะ ถ้าโฟตอนที่ยิงใส่ผิวโลหะมีความถี่ที่ทำให้ค่า  $h\nu$  มากกว่าหรือเท่ากับพลังงานยึดเหนี่ยว (binding energy) ระหว่างอิเล็กตรอนกับโลหะแล้ว แสงจะมีพลังงานมากพอที่จะทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกจากผิวโลหะได้

ถ้าแสงที่ตกกระทบบนผิวโลหะมีความถี่สูงกว่าความถี่ขีดเริ่มเปลี่ยน อิเล็กตรอนนอกจากจะหลุดออกมาแล้วยังจะมีพลังงานจลน์ (kinetic energy) มากขึ้นด้วย

$$h\nu = KE + BE \quad (3)$$

KE = พลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาจากผิวของโลหะ

BE = พลังงานยึดเหนี่ยวระหว่างอิเล็กตรอนกับโลหะ

จัดสมการที่ 3 ใหม่

$$KE = h\nu - BE$$

ซึ่งจะแสดงให้เห็นว่าถ้าแสงที่ตกกระทบมีความถี่สูง อิเล็กตรอนที่หลุดออกมาจะมีพลังงานจลน์สูงด้วย

KE ในสมการที่ 3 มีค่า  $\frac{1}{2} m v^2$  และ BE มีชื่อเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า workfunction ซึ่งจะสัมพันธ์กับงานที่น้อยที่สุดที่ใช้ในการทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกจากผิวโลหะ ( $\phi$ ) Einstein เสนอต่อไปได้ว่า workfunction จะสัมพันธ์กับความถี่ขีดเริ่มเปลี่ยน ( $\nu_0$ ) โดย

$$\phi = h\nu_0$$

ดังนั้น สมการที่ 3 เขียนใหม่เป็น

$$h\nu = \frac{1}{2} m v^2 + h\nu_0$$

โดยที่การทดลองเรื่อง photoelectric effect ค่อนข้างทำได้ด้วยความยากลำบาก ในสมัยนั้นเนื่องจากจะต้องทำให้ผิวของโลหะสะอาดปราศจากฝุ่นละออง ทฤษฎีของ Einstein จึงยังไม่มีผู้ศึกษาต่อมากนัก ในปี 1916 นักวิทยาศาสตร์ชาวอเมริกัน คือ Robert Millikan ทำการทดลองดังกล่าวในสุญญากาศ พบว่าพลังงานจลน์สูงสุดของอิเล็กตรอนที่หลุดออกมา อาจวัดได้โดยให้มีศักดาไฟฟ้าต้านทานกระแสของอิเล็กตรอนที่หลุดออกจากผิวโลหะเมื่อมันได้รับแสง ศักดาไฟฟ้างี้ดังกล่าวมีค่า  $V_{ge}$  ดังนั้นสมการของ Einstein อาจเขียนใหม่เป็น

$$V_{ge} = h\nu - h\nu_0$$

ตัวอย่าง จงคำนวณพลังงานของ

ก. โฟตอนที่มีความยาวคลื่น  $5.00 \times 10^4$  nm (ช่วง IR)

ข. โฟตอนที่มีความยาวคลื่น  $5.00 \times 10^{-2}$  nm (ช่วง x-ray)

ก. โดยที่  $E = h\nu$  และ  $\nu = c/\lambda$

ดังนั้น 
$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

$$= \frac{(6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}) (3.00 \times 10^8 \text{ m/s})}{(5.00 \times 10^4 \text{ nm}) \left( \frac{1 \times 10^{-9} \text{ m}}{1 \text{ nm}} \right)}$$

$$\therefore E = 3.98 \times 10^{-21} \text{ J}$$

ข. คำนวณด้านงานเช่นเดียวกับ ก พบว่า

$$E = 3.98 \times 10^{-15} \text{ J}$$

ซึ่งแสดงให้เห็นว่า โฟตอนในช่วง x-ray มีพลังงานสูงกว่าในช่วง IR ถึง  $10^6$  เท่า

ต่อไปลองพิจารณากรณีที่ลำแสงมีความถี่สูงกว่าความถี่ขีดเริ่มเปลี่ยน แต่มีความเข้มของแสงไม่เท่ากัน ลำแสงที่มีความเข้มสูงจะมีจำนวนโฟตอนมากกว่าลำแสงที่มีความเข้มต่ำ ดังนั้นจำนวนอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาเมื่อมีโลหะถูกฉายด้วยลำแสงที่มีความเข้มสูงจะมีมากด้วย

ดังนั้นอาจสรุปจากการทดลองเรื่อง photoelectric effect ว่า

"แสงที่มี ความเข้มสูง จะทำให้มีจำนวนอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาเยอะ และแสงที่มี ความถี่สูง จะทำให้ พลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาสูง"

จะเห็นได้ว่า ทฤษฎีของ Einstein ถึงแม้จะอธิบายปรากฏการณ์ photoelectric effect ได้อย่างดี แต่ การพิจารณาว่า แสงเป็นอนุภาคด้วยขัดกับความเข้าใจเกี่ยวกับแสงที่มีมานานและยอมรับกันว่าแสงเป็นคลื่น วิธีที่ดีที่สุดคือ นักวิทยาศาสตร์ต้องยอมรับว่า แสงมีคุณสมบัติทั้งสองอย่าง คือมีลักษณะเหมือนคลื่น (wavelike) และ เหมือนอนุภาค (particlelike) ในขณะเดียวกัน

หลังจากทฤษฎีของ Einstein ได้รับการเผยแพร่ นักวิทยาศาสตร์ค้นพบต่อมาว่า คุณสมบัติเหมือนคลื่นและเหมือนอนุภาค ไม่ได้จำกัดอยู่แต่เฉพาะแสงเท่านั้น แต่ยังเป็นคุณสมบัติของสสารโดยทั่วไปอีกด้วย รวมทั้งอิเล็กตรอนซึ่งจะอธิบายต่อไป

## 1.6 ทฤษฎีอะตอมของ Bohr สำหรับอะตอมไฮโดรเจน

การเกิดสเปกตรัมของอะตอมเป็นปรากฏการณ์ที่นักวิทยาศาสตร์ในสมัยศตวรรษที่ 19 ยังไม่สามารถอธิบายได้ ในศตวรรษที่ 17 Newton แสดงให้เห็นว่า แสงอาทิตย์ประกอบด้วยแถบสีต่าง ๆ รวมกันจนเกิดเป็นแสงสีขาว จากนั้นนักวิทยาศาสตร์ได้ศึกษาลักษณะเฉพาะของแถบสี (spectra) ที่เปล่งออกมาโดยสารชนิดต่าง ๆ ซึ่งพบว่าอาจมีลักษณะความยาวคลื่นต่อเนื่อง (continuous) หรือ เป็นเส้นที่ความยาวคลื่นต่างๆ (line spectra) สารใดๆ จะเปล่งแสงได้ก็ต่อเมื่อได้รับพลังงาน เช่นพลังงานแสง พลังงานความร้อน หรือพลังงานไฟฟ้า เป็นต้น

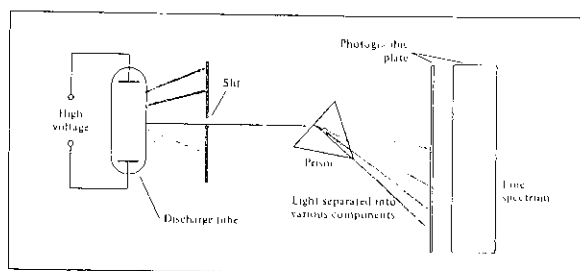
ตัวอย่างเช่นแท่งเหล็กที่ถูกเผาร้อนจัดจนเป็นสีแดงหรือสีขาว สีที่เราเห็นจะเป็นส่วนของสเปกตรัมในช่วงคลื่นที่ มองด้วยตาเปล่าได้ (visible region) ความร้อนที่เรารู้สึกได้ในระยะห่างจะเป็นส่วนของสเปกตรัมในช่วงอินฟราเรด (infrared region)

ลักษณะที่คล้ายคลึงกันของสเปกตรัมที่เปล่งจากดวงอาทิตย์และที่เปล่งจากวัตถุที่ได้รับความร้อนคือ จะมีความต่อเนื่องและมีทุกความยาวคลื่นปนกันไป

อย่างไรก็ตาม สเปกตรัมที่เปล่งออกมาจากอะตอมในสถานะก๊าซจะไม่ต่อเนื่อง จากสีแดงไปถึงสีม่วง เช่น แสงอาทิตย์และวัตถุร้อน แต่จะมีเพียงบางช่วงคลื่นเท่านั้น สเปกตรัมชนิดนี้เรียก สเปกตรัมเชิงเส้น (line spectra) เหตุที่มีชื่อเรียกเช่นนี้เพราะรังสีที่เปล่งออกมามีลักษณะเป็นเส้นสว่างอย่างเห็นได้ชัดที่บางความยาวคลื่นเท่านั้น

การทดลองเพื่อศึกษาสเปกตรัมเชิงเส้นทำโดยนำแก๊สไฮโดรเจนบรรจุในภาชนะสุญญากาศที่ต่อกับขั้วไฟฟ้าที่มีศักดาไฟฟ้าสูง (high voltage) ภายนอก ถัดจากภาชนะสุญญากาศจะมีฉากกันแฉากรู (slit) เพื่อให้แสงผ่านออกไปได้ จากนั้นมีปริซึม (prism) ทำหน้าที่แยกหรือกระจายแสง แสงที่กระจายโดยปริซึมจะบันทึกลงบนแผ่นฟิล์ม การทำให้เกิดความต่างศักดาไฟฟ้าระหว่างขั้วไฟฟ้าในหลอดสุญญากาศจะเป็นการให้พลังงานกับ

บัลแกสไฮโดรเจน แก๊สไฮโดรเจนจะรับพลังงานแล้วเปล่งแสงออกมาผ่านปริซึมและเกิดสเปกตรารังสีเส้นปรากฏบนแผ่นฟิล์ม



รูปแสดง discharge tube ที่ใช้ในการศึกษาสเปกตรารังสีของอะตอม

\* ธาตุต่างชนิดกันจะเปล่งแสงให้สเปกตรารังสีเส้นที่ต่างกัน ดังนั้น นักวิทยาศาสตร์จึงนิยมใช้สเปกตรารังสีเส้น เพื่อวิเคราะห์ธาตุที่สนใจว่าเป็นธาตุอะไร

### 1.7 สเปกตรัมของอะตอมไฮโดรเจน

(Emission Spectrum of the Hydrogen Atom)

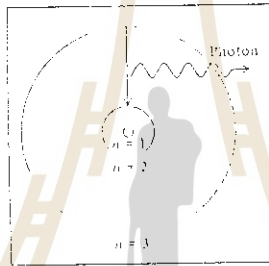
ต่อไปจะพิจารณาการเกิดสเปกตรัมของอะตอมไฮโดรเจนเพื่อทำความเข้าใจทฤษฎีของการเกิดสเปกตรัม

ในปี 1913 Niels Bohr นักวิทยาศาสตร์ชาวเดนมาร์ก เสนอคำอธิบายทางทฤษฎีของการเกิดสเปกตรัมของอะตอมไฮโดรเจน ทฤษฎีที่เสนอโดย Bohr ค่อนข้างจะสลับซับซ้อนและได้รับการพิสูจน์ว่ารายละเอียดบางอย่างไม่ถูกต้อง ในที่นี่จะกล่าวแต่เฉพาะสมมุติฐานที่สำคัญเท่านั้น

ในครั้งที่ Bohr พิจารณาปัญหาของอะตอมไฮโดรเจน นักวิทยาศาสตร์ในสมัยนั้นทราบแล้วว่าอะตอมประกอบด้วยโปรตอนและอิเล็กตรอน นอกจากนั้น นักวิทยาศาสตร์ยังเชื่อกันว่า อิเล็กตรอนวิ่งรอบนิวเคลียสโดยมีวงโคจร (Orbit) เป็นวงกลม ด้วยความเร็วสูง เปรียบได้กับการเคลื่อนที่ของดาวนพเคราะห์รอบ ๆ ดวงอาทิตย์ ในกรณีของอะตอมไฮโดรเจน เชื่อกันว่าแรงอิเล็กโตรสแตติก เป็นแรงที่ยึดเหนี่ยวระหว่างนิวเคลียส กับอิเล็กตรอนซึ่งแรงนี้จะสมดุลกับแรงหนีศูนย์กลางที่เกิดจากการที่อิเล็ก

วเคลียส กับอิเล็กตรอนซึ่งแรงนี้จะสมดุลกับแรงหนีศูนย์กลางที่เกิดจากการที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ เป็นวงโคจรรอบนิวเคลียส

ทฤษฎีของ Bohr พิจารณาว่าอิเล็กตรอนในวงโคจรเป็นวงโคจร เช่นกัน แต่เพิ่มแนวคิดที่ว่า อิเล็กตรอนในอะตอมไฮโดรเจนจะเคลื่อนที่อยู่ในวงโคจรบางวงโคจรเท่านั้น โดยที่อิเล็กตรอนในวงโคจรต่างกัน มีพลังงานไม่เท่ากัน ทฤษฎีของ Bohr จึงแสดงว่า พลังงานของอิเล็กตรอนในอะตอมไฮโดรเจนมีค่าได้เพียงบางค่าเท่านั้น (quantized) โดยอาศัยทฤษฎีของ Bohr ปรากฏการณ์ที่อะตอมไฮโดรเจนเปล่งแสงเป็นสเปกตรัมเชิงเส้น สามารถอธิบายได้ว่าเกิดจากการที่อิเล็กตรอนที่อยู่ในวงโคจรที่มีพลังงานสูงกว่า เปลี่ยนแปลงวิถีการเคลื่อนที่ลงมายังวงโคจรที่มีพลังงานต่ำกว่า โดยปล่อยพลังงานออกมาในรูปของโฟตอน ซึ่งก็คือพลังงานแสงนั่นเอง



รูปแสดงวงโคจรของ Bohr (Bohr orbit)

Bohr แสดงให้เห็นต่อไปว่า อิเล็กตรอนในอะตอมไฮโดรเจน มีพลังงานซึ่งเป็นไปตามสมการ

$$E_n = -R_H \left( \frac{1}{n^2} \right) \quad (4)$$

โดยที่  $R_H$  เป็นค่าคงที่ Rydberg ซึ่งมีค่า  $2.18 \times 10^{-18} \text{ J}$

$n$  เป็นตัวเลขจำนวนเต็มเรียก principal quantum number ซึ่งจะมีค่าตั้งแต่  $1, 2, 3, \dots, n$  เป็นต้นไป



เครื่องหมายลบในสมการที่ 4 แสดงว่า ค่าพลังงานของอิเล็กตรอนในอะตอมไฮโดรเจนจะเป็นลบ และหมายความต่อไปได้ว่า อิเล็กตรอนในอะตอมไฮโดรเจนมีพลังงานต่ำกว่าอิเล็กตรอนอิสระ โดยทั่วไปนักวิทยาศาสตร์จะกำหนดให้ค่าพลังงานของอิเล็กตรอนอิสระเป็นศูนย์ ซึ่งก็สอดคล้องกันดีกับสมการที่ 4 เมื่อให้  $n$  มีค่าอนันต์ ค่า  $E = 0$  จะเป็นสถานะการณที่ อิเล็กตรอนห่างจากนิวเคลียสมากๆ เมื่ออิเล็กตรอนเข้ามาใกล้นิวเคลียส ค่า  $n$  ลดลง ค่าสัมบูรณ์ (absolute value) ของ  $E_n$  ใหญ่ขึ้น แต่ยังคงเป็นค่าลบ ค่า  $n$  ที่ทำให้  $E_n$  เป็นลบมากที่สุดคือเมื่อ  $n=1$  ซึ่งจะเป็นวงโคจรที่อิเล็กตรอนมีความเสถียรมากที่สุด เราเรียกสถานะนี้ว่าสถานะพื้น (ground state) ซึ่งหมายถึงสถานะที่ระบบมีพลังงานต่ำสุด ดังนั้นอิเล็กตรอนจะมีความเฉื่อยลดลง เมื่อ  $n$  เพิ่มขึ้น เช่น  $n = 2, 3, \dots$  เป็นต้น สถานะเหล่านี้เรียกว่า สถานะเร้า หรือ สถานะกระตุ้น (excited state) ซึ่งจะมีพลังงานสูงกว่าสถานะพื้น ยิ่งอิเล็กตรอนอยู่ในสถานะเร้าสูงขึ้นเท่าใด อิเล็กตรอนจะห่างจากนิวเคลียสมากขึ้นเท่านั้น ทำให้มีแรงดึงดูดกับนิวเคลียสลดลงด้วย

ทฤษฎีของ Bohr ทำให้นักวิทยาศาสตร์สามารถอธิบายการเกิดสเปกตรัมในอะตอมไฮโดรเจนได้ เมื่ออะตอมไฮโดรเจนได้รับพลังงานที่เหมาะสม อิเล็กตรอนจะถูกกระตุ้นขึ้นไปในระดับพลังงานที่สูงขึ้น อะตอมไฮโดรเจนในสถานะนี้มีความเสถียรน้อยลง

อิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงขึ้นไปจะพยายามปรับตัวเองให้มีพลังงานต่ำลงโดยคายพลังงานออกมาในรูปแสง แล้วลงมาสู่วงโคจรที่มีพลังงานต่ำกว่า

ลองใช้สมการที่ 4 ประยุกต์กับปัญหาการเปล่งรังสีของอะตอมไฮโดรเจน สมมุติให้ในตอนแรกอิเล็กตรอนอยู่ในสถานะเร้าที่มีค่า principal quantum number เป็น  $n_i$  ในขบวนการเปล่งรังสี อิเล็กตรอนเปลี่ยนวงโคจรมาที่ค่า  $n_f$  ต่ำกว่า คือ  $n_f < n_i$  อาจเป็นสถานะเร้าอีกสถานะ หรืออาจเป็นสถานะพื้นก็ได้

ความแตกต่างระหว่างพลังงานของทั้งสองสถานะ

$$\Delta E = E_f - E_i$$

จากสมการที่ 4

$$E_f = -R_H \left( \frac{1}{n_f^2} \right) \quad (5)$$

และ

$$E_i = -R_H \left( \frac{1}{n_i^2} \right) \quad (6)$$

ดังนั้น

$$\begin{aligned} \Delta E &= -R_H \left( \frac{1}{n_f^2} \right) + R_H \left( \frac{1}{n_i^2} \right) \\ &= R_H \left( \frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) \end{aligned}$$

โดยที่พลังงานที่คายออกมาหรือเปล่งรังสีออกมามีค่าเท่ากับ  $h\nu$

ดังนั้น

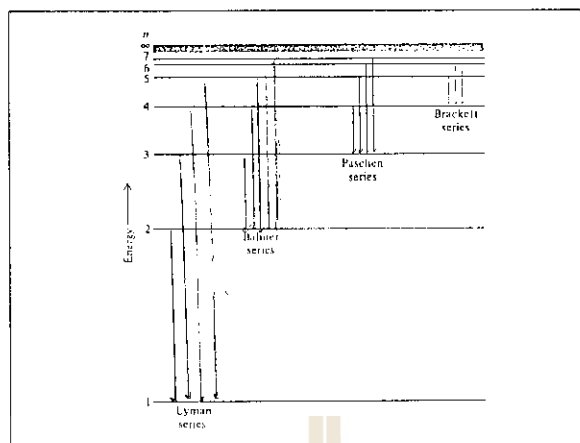
$$\Delta E = h\nu = R_H \left( \frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$$

สมการที่ 5  $\Delta E$  จะมีค่าเป็นลบ ถ้ามีการคายพลังงานจากระบบไปสู่สิ่งแวดล้อม ในที่นี้ในรูปโฟตอน ในทางตรงกันข้าม  $\Delta E$  จะมีค่าเป็นบวกถ้าอะตอมไฮโดรเจนรับพลังงานเข้าไปทำให้เกิดสถานะเร้า ดังนั้น ตำแหน่งของเส้นสเปกตราแต่ละเส้น ในกรณีการทดลองเรื่องการแย่งสีของอะตอมไฮโดรเจน จะสัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอน ภายในอะตอม ความสว่างของเส้นสเปกตราจะสัมพันธ์กับจำนวนโฟตอน ที่มีความยาวคลื่นเดียวกันและเปล่งออกมาพร้อมๆ กัน

สเปกตราที่สังเกตจากการเร้าอะตอมไฮโดรเจนจะมีความยาวคลื่นอยู่ในช่วงค่อนข้างกว้างโดยครอบคลุมจากช่วงความยาวคลื่นรังสีเหนือม่วง (ultraviolet) จนกระทั่งถึงช่วงรังสีใต้แดงหรืออินฟราเรด (infrared)

ตารางที่ต่อไปนี้จะแสดงอนุกรมของเส้นสเปกตราที่ได้จากอะตอมไฮโดรเจน โดยที่ชื่อของแถบสเปกตราดังตามชื่อของผู้ค้นพบ

อนุกรม	$n_f$	$n_i$	บริเวณช่วงคลื่น
Lyman	1	2,3,4,.....	เหนือม่วง
Balmer	2	3,4,5,.....	ตามองเห็น และเหนือม่วง
Paschen	3	4,5,6,.....	อินฟราเรด
Brackett	4	5,6,7,.....	อินฟราเรด



เส้นตามแนวนอนจะแทนระดับพลังงาน (Energy level) ซึ่งจะสัมพันธ์กับพลังงานในวงโคจรต่าง ๆ โดยวงโคจรจะถูกกำหนดโดยค่า principal quantum number  $n$  จากภาพจะสังเกตเห็นได้ว่า ความแตกต่างระหว่างพลังงานในระดับที่ 1 กับ 2 2 กับ 3 3 กับ 4 จะลดลงจนเมื่อ  $n$  เข้าใกล้อนันต์ จะไม่มีความแตกต่างของระดับชั้นพลังงานอีก

ตัวอย่าง จงคำนวณความยาวคลื่นของโฟตอนที่เปล่งออกมา เมื่ออิเล็กตรอนของอะตอมไฮโดรเจนมีการเปลี่ยนระดับพลังงานจาก  $n_i = 5$  ไปยัง  $n_f = 2$

โดยที่  $n_f = 2$  เส้นสเปกตรাজัดในพวก Balmer

จากสมการ

$$\Delta E = R_H \left( \frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$$

$$= 2.18 \times 10^{-18} \text{ J} \left( \frac{1}{5^2} - \frac{1}{2^2} \right)$$

$$= -4.58 \times 10^{-19} \text{ J}$$

เครื่องหมายลบแสดงว่าเกิดจากเปล่งรังสี (emission)

$$\Delta E = h\nu \text{ หรือ } \nu = \Delta E/h$$

$$\text{และ } \lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{ch}{\Delta E}$$

$$\begin{aligned} \therefore \lambda &= \frac{(3.0 \times 10^8 \text{ m/s})(6.63 \times 10^{-34} \text{ J s})}{4.58 \times 10^{-19} \text{ J}} \\ &= 4.34 \times 10^{-7} \text{ m} \end{aligned}$$

### 1.8 ธรรมชาติคู่ของอิเล็กตรอน (Dual Nature of Electron)

ธรรมชาติคู่ในที่นี้หมายถึงการที่อิเล็กตรอน มีพฤติกรรมสองแบบในขณะใด ๆ ซึ่งจะกล่าวในรายละเอียดต่อไป

คำถามที่นักวิทยาศาสตร์ในสมัยของ Bohr มักจะถามก็คือ ทำไมพลังงานของอิเล็กตรอนในอะตอมไฮโดรเจนจึงต้อง quantized หรือ ทำไมอิเล็กตรอนใน

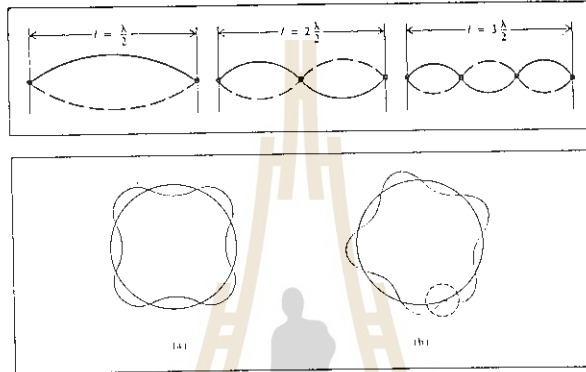
ทรงกลมของ Bohr จึงจำเป็นต้องโคจรในวงโคจรบางวงเท่านั้น Bohr เองก็ไม่สามารถตอบคำถามนี้ได้ จนกระทั่งประมาณอีก 10 ปีต่อมา

ในปี 1924 Louis de Broglie ได้เสนอคำตอบที่เหมาะสมและสมเหตุสมผล โดยกล่าวว่า

“เมื่อแสงมีคุณสมบัติเหมือนเป็นกระแสของอนุภาค (โฟตอน) ได้ อนุภาค เช่น อิเล็กตรอน ก็น่าจะมีพฤติกรรมเชิงคลื่นได้เช่นกัน”

de Broglie เสนอว่าอิเล็กตรอนที่ดึงดูดอยู่กับนิวเคลียสของอะตอม น่าจะมี

**พฤติกรรมคลื่นนิ่ง** (standing wave) เราอาจจะแสดงการเกิดคลื่นนิ่งโดยอาศัยการสั่นของสายกีตาร์เป็นตัวอย่าง เหตุที่เรียกว่าคลื่นนิ่ง เนื่องจากเป็นคลื่นที่ไม่มีการเคลื่อนที่ เช่นที่จุดบางจุดบนสายกีตาร์อาจไม่มีการเคลื่อนที่เลยจุดนี้เรียก "ข้อ" (node) ที่ตำแหน่งที่เป็นข้อ ความสูงของคลื่นจะเป็นศูนย์ จะเห็นว่าสำหรับสายกีตาร์จะมีข้ออยู่สองข้อที่ปลายสายแต่ละข้างเป็นอย่างน้อย ยิ่งการสั่นของสายกีตาร์มีมากเท่าใด ความยาวคลื่นของคลื่นนิ่งจะสั้นลง และจำนวนข้อจะมากขึ้นด้วย การที่สายกีตาร์มีการสั่นเพิ่มขึ้น พลังงานของมันจะสูงขึ้นด้วย พลังงานที่สูงขึ้นมาจากการที่เราดีดกีตาร์แรงขึ้น



รูปแสดงการสั่นของคลื่นนิ่ง (standing wave)

จากรูปจะเห็นว่ามีความยาวคลื่นบางค่าเท่านั้นที่เกิดกับคลื่นนิ่งได้

de Broglie เสนอต่อไปว่าถ้าอิเล็กตรอนในอะตอมไฮโดรเจน มีพฤติกรรมเหมือนคลื่นนิ่งแล้ว จำนวนเท่าของความยาวคลื่นของมันจะต้องพอดีกับเส้นรอบวงของวงโคจร มิฉะนั้นแล้วจะเกิดการหักล้างกันเองของคลื่น ทำให้ความสูงของคลื่นเป็นศูนย์และจะไม่มีคลื่นปรากฏอีกต่อไป

เราอาจเขียนสมการแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง เส้นรอบวงของวงโคจรกับความยาวคลื่นโดย

$$2\pi r = n\lambda \quad (7)$$

โดย  $r$  ในสมการ  $\theta$  จะเป็นรัศมีของวงโคจร

$\lambda$  เป็นความยาวคลื่น

$n$  เป็นตัวเลขจำนวนเต็มมีค่าจาก 1,2,3,....., n

เนื่องจากขนาดของวงโคจรสัมพันธ์กับพลังงาน และวงโคจรมีได้บางวงเท่านั้น เราอาจสรุปได้ว่า พลังงานของอะตอมไฮโดรเจน quantized

เหตุผลที่เสนอโดย de Broglie นำไปสู่ข้อสรุปที่ว่า คลื่นมีพฤติกรรมคล้ายอนุภาค และอนุภาคมีพฤติกรรมคล้ายคลื่นได้เช่นกัน โดยสมการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างคลื่นและอนุภาคคือ

$$\lambda = \left( \frac{h}{mu} \right)$$

$m$  ในสมการที่ 7 เป็นมวลของอนุภาค  $u$  เป็นความเร็ว

**ข้อสังเกต**  $mu$  เป็นมวลคูณความเร็ว ซึ่งก็คือโมเมนตัม  
 $\lambda$  คือความยาวคลื่น ซึ่งเป็นคุณสมบัติของคลื่น  
ส่วนโมเมนตัมเป็นคุณสมบัติของอนุภาค

พิจารณาสมการที่ 7 ต่อไป ถ้ามวล  $m$  มีขนาดใหญ่  $\lambda$  ซึ่งเป็นความยาวคลื่น จะมีขนาดเล็ก ดังนั้นเราจึงไม่สังเกตเห็นว่าลูกเทนนิส หรือลูกฟุตบอลมีพฤติกรรมเชิงคลื่น เราอาจสรุปได้ว่าสมการของ de Broglie สามารถใช้ได้กับวัตถุทุก ๆ ชนิดไม่ว่าจะเป็นวัตถุใหญ่ ๆ หรืออนุภาคที่มีขนาดเล็ก

**ตัวอย่าง** จงคำนวณความยาวคลื่นของอนุภาคดังต่อไปนี้

- ลูกเทนนิสวิ่งด้วยความเร็ว 130 ไมล์ต่อชั่วโมงหรือ 58 m/s และมีน้ำหนัก  $0.0 \times 10^{-2}$  กิโลกรัม
- อิเล็กตรอนที่มีความเร็ว 58 m/s

$$\begin{aligned} \text{ก. } \lambda &= \frac{h}{mu} \\ &= \frac{6.63 \times 10^{-34} \text{ Js}}{6.0 \times 10^{-2} \text{ kg} \times 58 \text{ m/s}} \end{aligned}$$

โดยที่  $1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2/\text{s}^2$

$$\lambda = 1.9 \times 10^{-34} \text{ m}$$

จะเห็นได้ว่า ความยาวคลื่นของลูกเทนนิสจะสั้นมาก ทำให้ไม่มีเครื่องมือใดๆ สามารถวัดความยาวคลื่นของลูกเทนนิสได้

ข. ใช้การคำนวณแบบเดียวกันได้ว่า

$$\lambda = 1.3 \times 10^4 \text{ nm}$$

หลังจากที่ de Broglie เสนอสมการความสัมพันธ์ระหว่างคลื่นและอนุภาคได้ไม่นาน Clinton Davisson และ Lester Germer ที่สหรัฐอเมริกา และ C.P. Thomson ในอังกฤษ ได้แสดงและพิสูจน์ว่าอิเล็กตรอนมีคุณสมบัติของคลื่น โดยการทดลองผ่านลำอิเล็กตรอนลงไปสู่แผ่นทองคำเปลว Thomson พบว่าที่แผ่นฉากกันลำอิเล็กตรอน จะมีลักษณะเป็นเป็นวงแหวนซ้อนกัน ลักษณะเช่นนี้พบได้เช่นกันในกรณีถ้าใช้ X-rays และ X-rays ก็เป็นคลื่น ดังนั้นเขาจึงสรุปว่า อิเล็กตรอนก็สามารถมีคุณสมบัติของคลื่นได้เช่นกัน





## 2 กลศาสตร์ควอนตัม (Quantum Mechanics)

ถึงแม้ทฤษฎีอะตอมของ Bohr จะประสบผลสำเร็จในการอธิบายสเปกตรัมของอะตอมไฮโดรเจน แต่ทฤษฎีนี้ก็ยังไม่สามารถอธิบายระบบอะตอมอื่น ๆ ที่มีอิเล็กตรอนมากกว่า 1 ตัวได้ เช่น อะตอมลิเทียมและฮีเลียม และยังไม่สามารถอธิบายการเกิดเส้นสเปกตรัม เมื่ออะตอมไฮโดรเจนอยู่ในสนามแม่เหล็กได้ คำถามที่ตามมาหลังจากยอมรับว่าอิเล็กตรอนมีคุณสมบัติเป็นคลื่นด้วย คือ เราจะกำหนดตำแหน่งของอิเล็กตรอนได้อย่างไร เราอาจจะหาความสูงของคลื่นที่จุดใด ๆ ในที่ว่างได้ แต่เราไม่สามารถหาตำแหน่งที่แน่นอนของมันได้เพราะคลื่นเดินทางหรือเคลื่อนที่ไปตลอดเวลา

เมื่อพิจารณาว่าสสารโดยทั่วไปมีคุณสมบัติเป็นคลื่นด้วย จะต้องคำนึงถึงหลักความไม่แน่นอนของไฮเซนเบิร์ก (Heisenberg uncertainty principle) ซึ่งกล่าวว่า

“เป็นไปได้ที่เราจะสามารถวัดโมเมนตัมและกำหนดตำแหน่งของอนุภาคได้อย่างแม่นยำพร้อม ๆ กัน ไม่ว่าเครื่องมือที่ใช้วัดจะดีเท่าใด”  
หรืออาจเขียนเป็นสมการได้ว่า

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{h}{4\pi} \quad (8)$$

โดยที่  $\Delta x$  และ  $\Delta p$  เป็นความไม่แน่นอนในการวัดตำแหน่งและโมเมนตัมของอนุภาคตามลำดับ

จากสมการที่ 8 จะสังเกตว่า ผลคูณของ  $\Delta x$  และ  $\Delta p$  ต้องมีค่ามากกว่าหรือเท่ากับค่าคงที่ คือ  $h/4\pi$  ดังนั้นถ้าเราพยายามวัดให้มีความคลาดเคลื่อนในตำแหน่งน้อย  $\Delta x$  จะมีค่าน้อย แต่  $\Delta p$  จะใหญ่ขึ้น ในทำนองเดียวกันถ้าพยายามวัดให้  $\Delta p$  มีค่าน้อย  $\Delta x$  จะใหญ่ขึ้น หรือมีความคลาดเคลื่อนในตำแหน่งมากขึ้น ถ้าใช้หลักความไม่แน่นอนของไฮเซนเบิร์ก กับอะตอมไฮโดรเจน จะพบว่า อิเล็กตรอนไม่ได้วิ่งเป็นวงโคจรที่ตายตัวแน่นอนอย่างที่ Bohr เสนอไว้ เพราะถ้าเป็นอย่างที่ Bohr เสนอ เราจะสามารถวัดทั้งตำแหน่งและโมเมนตัมของอิเล็กตรอนได้โดยมีความแม่นยำพร้อม ๆ กันได้ ซึ่งจะขัดกับหลักความไม่แน่นอนของไฮเซนเบิร์ก

ข้อสังเกต ในการวัดปริมาณใด ๆ จะต้องมีความแม่นยำในการวัด เช่น การวัดความยาว ต้องมีไม้บรรทัดหรือแถบผ้าที่มีความยาวและสเกลที่ถูกต้อง สำหรับวัตถุใหญ่ ๆ เครื่องมือที่ใช้วัดเช่นไม้บรรทัดจะไม่รบกวนระบบที่ถูกวัด สำหรับอนุภาคเล็ก ๆ เช่น อิเล็กตรอน การวัดมักจะทำให้พฤติกรรมของอิเล็กตรอนเปลี่ยนไป เช่นถ้าเราใช้แสงในการวัดตำแหน่งอิเล็กตรอน แสงที่มีความถี่สูงจะสามารถวัดตำแหน่งของอิเล็กตรอนได้แม่นยำขึ้น แต่แสงที่มีความถี่สูงจะมีพลังงานสูงด้วย ทำให้เกิดการถ่ายเทพลังงาน ความเร็วและพลังงานของอิเล็กตรอนจึงเปลี่ยนแปลงไป ทำให้เกิดความคลาดเคลื่อนในค่าโมเมนตัมที่วัดได้ ในทางตรงกันข้าม ถ้าต้องการวัดโมเมนตัมให้มีความแม่นยำสูงอาจใช้แสงที่มีความถี่ต่ำ หรือมีความยาวคลื่นยาว จะทำให้เกิดความไม่แน่นอนในการวัดตำแหน่งอีก

ถึงแม้ว่าทฤษฎีอะตอมไฮโดรเจนของ Bohr จะทำให้นักวิทยาศาสตร์ในสมัยนั้นเข้าใจพฤติกรรมและธรรมชาติของอะตอมมากขึ้น เช่นพลังงานในอะตอมจะต้อง quantized แต่ทฤษฎีของ Bohr ยังไม่สมบูรณ์พอที่จะอธิบายพฤติกรรมอื่น ๆ และปรากฏการณ์อื่น ๆ ในอะตอมโดยทั่วไปได้ นักวิทยาศาสตร์พยายามอย่างยิ่งที่จะค้นหาทฤษฎีที่สมบูรณ์ ที่สามารถอธิบายพฤติกรรมของ อนุภาคต่าง ๆ ในระดับอะตอมได้

ในปี 1928 Erwin Schroedinger อาศัยคณิตศาสตร์ขั้นสูงสร้างสมการเพื่ออธิบายพฤติกรรมของอนุภาคต่าง ๆ การแก้สมการ Schroedinger ซึ่งเป็นสมการดิฟเฟอเรนเชียล มีความสลับซับซ้อนมาก และจะไม่กล่าวในรายละเอียดในที่นี้ อย่างไรก็ตามผลเฉลยของสมการ Schroedinger จะเป็น ฟังก์ชันคลื่น (wave function)

$\psi$  ซึ่งเป็นฟังก์ชันที่สัมพันธ์กับตำแหน่งของอนุภาคในระบบ

ถึงแม้เราจะไม่สามารถให้ความหมายหรือคำจำกัดความของฟังก์ชันคลื่นได้โดยง่าย แต่  $\psi^2$  จะสัมพันธ์ กับค่าโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนในบริเวณใดบริเวณหนึ่งในที่ว่าง

เราอาจพิจารณาว่า  $\psi^2$  เป็นโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร ดังนั้น ผลคูณของ  $\psi^2$  กับปริมาตรเล็ก ๆ

$$\psi^2 dV$$

จะให้ผลเป็นค่าโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนในปริมาตรเล็ก ๆ นั้นเอง สาเหตุที่พิจารณาเริ่มจากการแบ่งที่วางเป็นปริมาตรเล็ก ๆ  $dv$  เพราะ  $\varphi^2$  จะเปลี่ยนไปแล้วแต่ตำแหน่งที่สนใจ แต่เราอาจประมาณให้  $\varphi^2$  คงที่ในปริมาตรเล็ก ๆ ได้ ดังนั้นโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนในที่วางทั้งหมดจะเป็นผลรวมของผลคูณของ  $\varphi^2$  กับปริมาตรเล็ก ๆ ทั้งหมด

แนวความคิดที่ให้  $\varphi^2$  สัมพันธ์กับค่าโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนในที่ต่าง ๆ ในที่ว่าง มีรากฐานจากทฤษฎีของคลื่น (wave theory) โดยกล่าวว่า

“ความเข้มของ (คลื่น) แสงแปรผันโดยตรงกับกำลังสองของความสูงของคลื่น”

ซึ่งก็คือ  $\varphi^2$  นั้นเอง

สมการ Schroedinger นำไปสู่ความเปลี่ยนแปลงในวิชาเคมีและฟิสิกส์ และอาจกล่าวได้ว่า วิชากลศาสตร์ควอนตัม (quantum mechanics) นำวิชาเคมีและฟิสิกส์ไปสู่ยุคใหม่ เราอาจแบ่งวิวัฒนาการหรือพัฒนาการของวิชากลศาสตร์ควอนตัมออกเป็นสองช่วงคือ ช่วงแรกตั้งแต่ปี 1913 ซึ่งเป็นปีที่ Bohr เสนอทฤษฎีอะตอมของไฮโดรเจน จนถึงปี 1928 เป็นช่วงกลศาสตร์ควอนตัมเก่า (old quantum theory) และหลังจากนั้นจะเป็นกลศาสตร์ควอนตัมใหม่ (new quantum theory)

### 3. การประยุกต์สมการ Schroedinger กับอะตอมไฮโดรเจน

ต่อไปจะพิจารณาว่ากลศาสตร์ควอนตัมสามารถเปลี่ยนความคิดของนักวิทยาศาสตร์ในยุคต้นนั้นอย่างไร โดยจะใช้อะตอมที่ง่ายที่สุดคือไฮโดรเจน เป็นตัวอย่าง ข้อมูลสำคัญที่ได้จากการแก้สมการ Schroedinger คือ

- สถานะพลังงาน (energy state) ที่เป็นไปได้ทั้งหมดของอิเล็กตรอนในอะตอม
- ฟังก์ชันคลื่น  $\Psi$  (wave function) สำหรับสถานะพลังงานเหล่านั้น

สถานะพลังงานและฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนจะถูกกำหนดโดย **ตัวเลขควอนตัม (quantum numbers)** ต่าง ๆ นักศึกษาคงยังจำได้ว่า ค่าโอกาสหรือค่าความเป็นไปได้ (probability) ที่จะพบอิเล็กตรอนที่บริเวณใด ๆ เป็น  $\Psi^2$  ดังนั้นถ้าเรารู้  $\Psi$  และพลังงาน เราก็พอจะมองภาพของอะตอมไฮโดรเจนได้ดีขึ้น

ถึงแม้ข้อมูลที่ได้จากอะตอมไฮโดรเจนจะมีประโยชน์มาก แต่ข้อมูลของอะตอมเล็ก ๆ เช่น ไฮโดรเจนอย่างเดียวไม่พอที่จะทำให้นักวิทยาศาสตร์เข้าใจธรรมชาติของธาตุอื่น ๆ ที่มีความสลับซับซ้อนมากกว่าได้ ยิ่งไปกว่านั้นสมการ (Schroedinger) เองก็มีปัญหาเมื่อนำไปใช้กับระบบที่มีอิเล็กตรอนมากกว่าหนึ่งตัว เนื่องจากคณิตศาสตร์สำหรับอธิบายระบบที่มีอิเล็กตรอนมากกว่าหนึ่งตัวมีความสลับซับซ้อน

อย่างไรก็ตามนักเคมีและนักฟิสิกส์ยังไม่ท้อถอย และได้เสนอวิธีการแก้สมการ (Schroedinger) โดยอาศัย **การประมาณ (approximation)** เข้าช่วยสำหรับระบบที่อิเล็กตรอนหลายตัว โดยพิจารณาว่า ถึงแม้ว่าพฤติกรรมของอิเล็กตรอนในอะตอมที่มีอิเล็กตรอนหลายตัวจะแตกต่างจากในอะตอมไฮโดรเจน แต่นักวิทยาศาสตร์ประมาณว่าความแตกต่างจะไม่มากนัก การประมาณโดยวิธีนี้พบว่าได้ลดีพอใช้

อย่างที่ได้อ่านมาแล้วในตอนต้นว่าทฤษฎีอะตอมของ Bohr และสมการ Schroedinger ให้ผลที่คล้ายกันสำหรับอะตอมไฮโดรเจน คือ พลังงานที่คำนวณได้จะ quantized แต่จะมีความแตกต่างคือ อิเล็กตรอนในอะตอมในทฤษฎีควอนตัม จะไม่สามารถกำหนดตำแหน่งที่แน่นอนได้ ในกรณีนี้เพื่อความสะดวกจึงมักใช้ **ความหนาแน่นอิเล็กตรอน (electron density) หรือเมฆหมอกประจุ (Charge Cloud)** แทนการบอกตำแหน่งอิเล็กตรอน และอาจกล่าวได้ว่าบริเวณที่มีความหนาแน่นอิเล็กตรอนสูงจะเป็นบริเวณที่มีค่าโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนสูงด้วย

เพื่อที่จะบอกความแตกต่างระหว่างทฤษฎีอะตอมของ Bohr และ ทฤษฎีอะตอมในกลศาสตร์ควอนตัม เราจะแทนคำว่า "วงโคจร" (orbit) ในทฤษฎีของ Bohr ด้วย **ออร์บิทัล** (orbital) หรือ **ออร์บิทัลเชิงอะตอม** (atomic orbital) ออร์บิทัลอาจพิจารณาได้ว่าสัมพันธ์กับฟังก์ชันคลื่น ( $\psi$ ) ของอิเล็กตรอนในอะตอม ดังนั้น  $\psi^2$  จะแสดงการกระจายความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในที่ว่างรอบ ๆ นิวเคลียส

#### 4. ตัวเลขควอนตัม (quantum numbers)

จากการศึกษาวิชากลศาสตร์ควอนตัมพบว่า จะต้องใช้ตัวเลขควอนตัมสามตัวเป็นอย่างน้อย เพื่ออธิบายการกระจายอิเล็กตรอนรอบนิวเคลียสของอะตอมไฮโดรเจน ตัวเลขควอนตัมเหล่านี้ได้จากการหาผลเฉลย (solution) ทางคณิตศาสตร์ของสมการ Schrodinger สำหรับอะตอมไฮโดรเจน โดยตัวเลขควอนตัมสามตัวนี้มีชื่อเฉพาะว่า **principal quantum number** **angular momentum quantum number** และ **magnetic quantum number** ตัวเลขควอนตัมเหล่านี้จะใช้ในการกำหนดออร์บิทัลเชิงอะตอม ตัวเลขควอนตัมตัวที่สี่ที่เรียก **spin quantum number** ซึ่งใช้อธิบายพฤติกรรมของอิเล็กตรอนในสนามแม่เหล็ก ซึ่งจะกล่าวต่อไป

**principal quantum number ( $n$ )** เป็นตัวเลขจำนวนเต็ม เช่น 1,2,3,...,  $n$  ซึ่งสัมพันธ์กับค่าตัวเลขควอนตัมในสมการที่ 4 ในกรณีอะตอมไฮโดรเจน  $n$  จะเป็นตัวกำหนดพลังงานของอิเล็กตรอนในวงโคจร ซึ่งจะต่างกับกรณีระบบอะตอมที่มีอิเล็กตรอนมากกว่า 1 ตัว และยิ่งค่า  $n$  มีค่าสูงขึ้นระยะห่างเฉลี่ยของอิเล็กตรอนจากนิวเคลียสจะสูงขึ้นด้วย ซึ่งหมายความว่า ออร์บิทัลจะมีขนาดใหญ่ขึ้นด้วย

**angular momentum quantum number ( $l$ )** เป็นข้อมูลที่แสดงลักษณะ รูปร่าง (shape) ของออร์บิทัล ค่า  $l$  จะขึ้นอยู่กับค่า principal quantum number  $n$  ด้วย สำหรับค่า  $n$  แต่ละค่าจะมีค่า  $l$  ซึ่งเป็นตัวเลขจำนวนเต็ม จาก 0 ถึง  $(n - 1)$  เช่น

ถ้า  $n = 1$  จะมี  $l$  อยู่ค่าเดียว คือ  $l = n - 1 = 1 - 1 = 0$

ถ้า  $n = 2$  จะมี  $l$  สองค่า คือ 0 และ 1

ถ้า  $n = 3$  จะมี  $l$  สามค่า คือ 0, 1 และ 2 เป็นต้น

เราอาจกำหนดตัวอักษร s,p หรือ d แทน l ที่มีค่า 0,1 หรือ 2 ตามลำดับ

นักศึกษาอาจสงสัยว่าอักษร s p d f g และ h มาได้อย่างไร อักษรเหล่านี้มาจากการศึกษาสเปกตรัมของอะตอม พยายามหาความสัมพันธ์ระหว่างเส้นสเปกตรัมที่สังเกตได้ กับสถานะพลังงานที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนสถานะ (transition) โดยเรียกเส้นที่มีความคมชัดสูงกว่า sharp หรือ s พวกที่ค่อนข้างที่จะแพร่กระจายว่า diffuse หรือ d และเส้นที่สว่างจ้าว่า principal หรือ p เป็นต้น อย่างไรก็ตามหลังจาก d แล้ว นักวิทยาศาสตร์จะเรียงลำดับออร์บิทัลจาก f และขึ้นไปตามลำดับของตัวอักษรในภาษาอังกฤษ

ออร์บิทัลที่มีค่า n ค่าเดียวกัน อาจกล่าวว่ายู่ใน "ชั้น" (shell) เดียวกัน ชั้นนี้อาจแบ่งออกไปอีกเป็น "ชั้นย่อย" (subshell) ตัวอย่าง เช่น เมื่อ  $n = 2$  จะประกอบไปด้วย  $l = 0$  และ  $1$  จะเรียกว่าเป็นชั้นย่อย 2s และ 2p เป็นต้น

magnetic quantum number ( $m_l$ ) อธิบายการจัดเรียงตัว (orientation) ของอิเล็กตรอนในที่ว่าง  $m_l$  จะขึ้นกับค่า  $l$  โดยสำหรับค่า  $l$  แต่ละค่าจะมี  $m_l$  อยู่  $(2l+1)$  ค่า เช่น  $-l, (-l+1), \dots, 0, \dots, (l-1), +l$

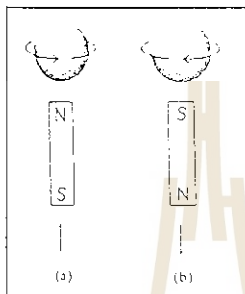
ดังนั้นถ้า  $l = 0$   $m_l = 0$   
 $l = 1$  จะมี  $m_l$   $(2 \times 1 + 1)$  ค่าคือ 3 ค่าคือ  $-1, 0, 1$   
 $l = 2$  จะมี  $m_l$   $(2 \times 2 + 1)$  ค่าคือ 5 ค่าคือ  $-2, -1, 0, 1, 2$  เป็นต้น

ค่า  $m_l$  จะแสดงจำนวนออร์บิทัลในชั้นย่อย

เราอาจสรุปโดยยกตัวอย่างกรณี  $n = 2$   $l = 1$  ว่าค่าตัวเลขควอนตัมทั้งสอง แสดงว่า ชั้นย่อยที่กำลั้งสนใจเป็น 2p และชั้นย่อย 2p นี้ มีออร์บิทัล 2p อยู่ สามอันด้วยกัน (มี  $m_l$  สามค่าคือ  $-1, 0, 1$ )

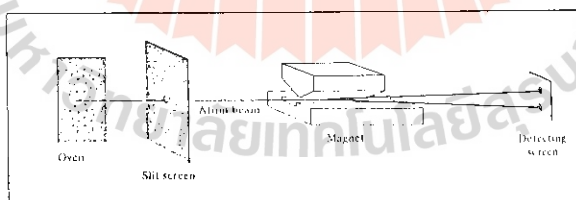
electron spin quantum number ( $m_s$ ) จากการทดลองเพื่อศึกษาสเปกตรัมของอะตอมไฮโดรเจนและโซเดียม พบว่าเราต้องมีตัวเลขควอนตัมอีก 1 ตัว เพื่ออธิบายพฤติกรรมของอิเล็กตรอนในอะตอมให้สมบูรณ์มากขึ้น การทดลองนี้พบว่า เส้นสเปกตรัมเส้นเดียวจะสามารถแยกออกเป็นเส้นย่อยได้ ถ้าในขณะที่ทำการทดลองมีสนาม

แม่เหล็กภายนอกเข้าไปรบกวน นักฟิสิกส์อธิบายปรากฏการณ์ที่มีการแยกเส้นสเปกตรัมในสนามแม่เหล็กโดยพิจารณาว่า อิเล็กตรอนแต่ละตัวหมุนหรือปั่น (spin) ด้วยขณะเคลื่อนที่ไป จึงมีพฤติกรรมเชิงแม่เหล็ก โดยเปรียบอิเล็กตรอนว่ามีพฤติกรรมเช่นเดียวกับแท่งแม่เหล็กเล็กๆ ซึ่งปั่นรอบแกนของมัน คล้ายๆ กับการหมุนของโลกรอบแกนแม่เหล็กโลก อธิบายโดยอาศัยทฤษฎีแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งกล่าวว่า การปั่นของประจุจะทำให้เกิดสนามแม่เหล็ก และการปั่นนี้เอง ที่ทำให้อิเล็กตรอนมีคุณสมบัติเชิงแม่เหล็ก



จากรูปการปั่นของอิเล็กตรอนนี้ได้สองทางคือ ทวนเข็มนาฬิกาและตามเข็มนาฬิกา

การที่จะนำพฤติกรรมเชิงแม่เหล็กของอิเล็กตรอนเข้ามาพิจารณา จะต้องมิตัวเลขควอนตัมตัวใหม่คือ electron spin quantum number ( $m_s$ ) ซึ่งมีค่าได้สองค่าคือ  $+1/2$  และ  $-1/2$  ซึ่งจะสัมพันธ์กับการปั่นของอิเล็กตรอนที่แสดงในรูป



รูปแสดงการทดลองเพื่อยืนยันว่าอิเล็กตรอนมีพฤติกรรมเชิงแม่เหล็ก

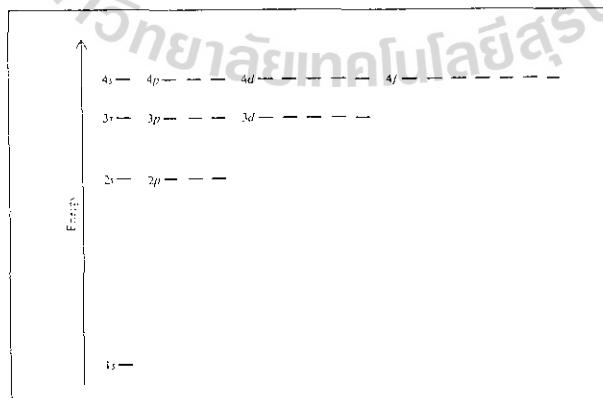
ในปี 1924 **Otto Stern** และ **Walther Gerlach** ยืนยันโดยการทดลองว่า อิเล็กตรอนมีการปั่น (spin) รอบตัวเอง โดยปล่อยลำอะตอม (beam of atom) ไฮโดรเจน ซึ่งกำเนิดจากเตาที่ร้อนจัดผ่านสนามแม่เหล็กไปยังจอร์บอะตอม ซึ่งพบว่าลำอะตอมมีปฏิกิริยากับสนามแม่เหล็ก ทำให้ลำอะตอมแยกออกจากกัน โดยที่การปั่นของอิเล็กตรอนมีลักษณะเป็นแบบสุ่ม (random) ลำอะตอมจึงแยกออกเป็นสองส่วนเท่าๆกัน โดยลำอะตอมที่แยกออกนี้ จะมีความหนาแน่นของอะตอมเท่ากันและเกิดเป็นจุดที่ฉากกันเท่าๆกัน

### 5. พลังงานออร์บิทัล (Orbital energy)

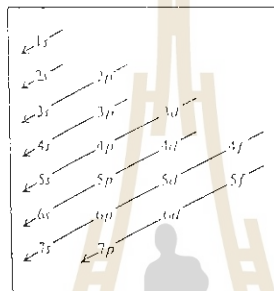
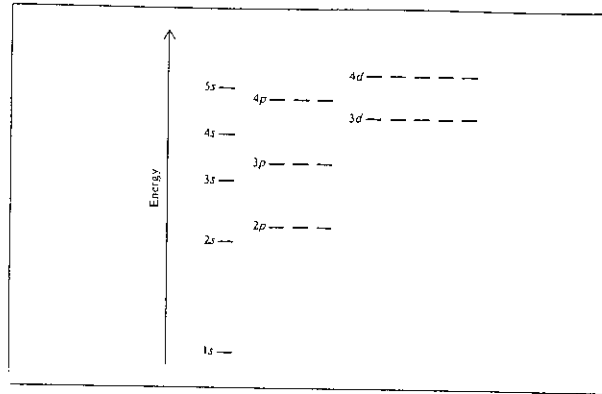
จากสมการที่ 4 พบว่าพลังงานของอิเล็กตรอนในอะตอมไฮโดรเจน จะถูกกำหนดโดย principal quantum number (n) ดังนั้น พลังงานของออร์บิทัลเชิงอะตอมจะเรียงลำดับจากต่ำไปสูงดังต่อไปนี้

$$1s < 2s = 2p < 3s = 3p = 3d < 4s = 4p \dots\dots$$

ถึงแม้ว่ารูปร่างของออร์บิทัล 2s และ 2p จะต่างกัน สำหรับอะตอมไฮโดรเจนแล้ว 2s และ 2p ออร์บิทัลจะมีพลังงานเท่ากัน ออร์บิทัลต่างกันที่มีระดับพลังงานเท่ากัน เรียก degenerate orbital





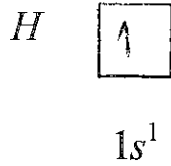


การบรรจุอิเล็กตรอนลงในออร์บิทัล จะบรรจุในออร์บิทัลที่มีพลังงานจากต่ำไปสูง  
ตั้งลูกศร

### 8. โครงแบบอิเล็กตรอน (Electron configuration)

เราใช้ตัวเลขควอนตัม 4 ตัวคือ  $n$   $l$   $m_l$  และ  $m_s$  เพื่อกำหนดออร์บิทัลเชิงอะตอม ตัวอย่างเช่น  $n=2, l=0, m_l=0$  และ  $m_s = +1/2$  หรือ  $-1/2$  กำหนดว่าเป็น อิเล็กตรอนที่อยู่ใน  $2s$  ออร์บิทัล เพื่ออธิบายและทำความเข้าใจพฤติกรรมของอิเล็กตรอนในอะตอมที่มีอิเล็กตรอนหลายตัว เราคงต้องทราบก่อนว่า อิเล็กตรอนมีการจัดตัว หรือกระจายตัวในออร์บิทัลต่างๆอย่างไร โครงแบบอิเล็กตรอนจะบอกการกระจายอิเล็กตรอนในออร์บิทัลต่างๆ เราจะเขียนสัญลักษณ์

$1s^1$  แสดงโครงแบบอิเล็กตรอนของอะตอมไฮโดรเจน โดยตัวเลข  $1s$  แสดงว่า  $n=1$  และ  $l=0$  ส่วนตัวเลขยกกำลังบอกว่ามีอิเล็กตรอน 1 ตัว ในออร์บิทัลนี้ เราอาจเขียนอีกแบบหนึ่งเป็น

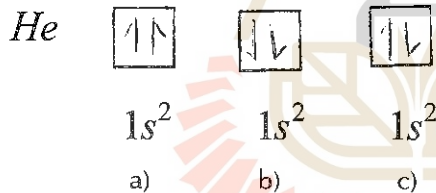


### 7. Pauli Exclusion Principle

กรณีอะตอมไฮโดรเจนเป็นกรณีที่ง่ายที่สุด เพราะมีอิเล็กตรอนเพียงตัวเดียว ในอะตอมที่มีอิเล็กตรอนหลายตัวเราจะเติมอิเล็กตรอนลงในออร์บิทัลต่างๆได้อย่างไร Pauli exclusion principle กล่าวว่า

“เราจะไม่พบว่าอิเล็กตรอนสองตัวในอะตอมเดียวกัน มีตัวเลขควอนตัมทั้งสี่ตัวเท่ากัน”

จะต้องมีตัวเลขควอนตัมอย่างน้อย 1 ตัวที่ต่างกัน ลองพิจารณากรณีอะตอมฮีเลียม มีวิธีบรรจุอิเล็กตรอนสองตัวลงใน  $1s$  ออร์บิทัลได้สามวิธีคือ



จาก Pauli exclusion principle จะอนุญาตให้บรรจุอิเล็กตรอนตามวิธี c) เท่านั้น

ในตัวอย่าง a) อิเล็กตรอนทั้งสองตัวจะมีควอนตัมสปินเบอร์ทั้ง 4 ตัว เท่ากัน คือ

$$\begin{array}{l} n \quad l \quad m_l \quad m_s \\ (1, 0, 0, 0 + \frac{1}{2}) \end{array}$$

ในตัวอย่าง b) อิเล็กตรอนทั้งสองตัวก็มีควอนตัมสปินเบอร์ทั้ง 4 ตัวเท่ากัน คือ

$$\begin{array}{l} n \quad l \quad m_l \quad m_s \\ (1, 0, 0, -\frac{1}{2}) \end{array}$$

ส่วนในตัวอย่าง c) อิเล็กตรอนตัวหนึ่งจะมีควอนตัมสปินเบอร์เป็น

$$(1, 0, 0, +\frac{1}{2})$$

และอีกตัวหนึ่งจะเป็น  $(1, 0, 0, -\frac{1}{2})$

จึงเป็นไปตาม Pauli exclusion principal

### 8. Diamagnetism และ Paramagnetism

เราอาจตรวจสอบและทำความเข้าใจ Pauli exclusion principle โดยพิจารณาจาก สนามแม่เหล็ก ที่เกิดขึ้นจากการเรียงตัวของอิเล็กตรอน

ในกรณี He ถ้าการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนเป็นอย่าง a) หรือ b)

ทิศทางของขั้วเหนือ และขั้วใต้ ที่เกิดจากอิเล็กตรอนปั่นรอบตัวเองจะ เสริมกัน ทำให้อะตอม He มีสมบัติ Paramagnetic และสามารถดึงดูดกับสนามแม่เหล็กภายนอกได้

ในทางตรงกันข้าม ถ้าการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนเป็นอย่าง c) ทิศทางของสนามแม่เหล็กที่เกิดจากการปั่นของอิเล็กตรอน จะหักล้างกัน ทำให้อะตอม He มีคุณสมบัติเป็น Diamagnetic โดยจะผลักเล็กน้อยกับสนามแม่เหล็กภายนอก

จากการทดลองพบว่าอะตอม He มีคุณสมบัติเป็น diamagnetic ที่สถานะพื้น "การค้นพบนี้สนับสนุน Pauli exclusion principle"

อาจพิจารณาจาก Pauli exclusion principle ได้ว่าอะตอมที่มีจำนวนอิเล็กตรอน เป็นคู่ อาจเป็นได้ทั้งสาร Paramagnetic และ Diamagnetic ในขณะที่อะตอมที่มีจำนวนอิเล็กตรอน เป็นคี่ จะเป็นสารพวก Paramagnetic เท่านั้น

พิจารณาอะตอมลิเทียมเป็นตัวอย่างต่อไป Li มีโครงสร้างอิเล็กตรอนเป็น  $1s^2 2s^1$  ดังนี้



ทำให้ Li มีคุณสมบัติเป็น Paramagnetic

### 9. Shielding Effect ในกรณีที่มีอะตอมมีอิเล็กตรอนหลายตัว

จากระดับพลังงานสำหรับอะตอมที่มีอิเล็กตรอนหลายตัว อาจมีผู้สงสัยว่าทำไมอะตอมประเภทนี้ ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในออร์บิทัล 2 s จึงต่ำกว่า 2 p

พิจารณาเปรียบเทียบอะตอม  $1s^2 2s^1$  และ  $1s^2 2p^1$  ทั้งสองกรณีมีอิเล็กตรอนเต็มใน  $1s$  โดยที่ออร์บิทัล  $2s$  และ  $2p$  มีขนาดใหญ่กว่า  $1s^2$

"อิเล็กตรอนใน  $2s$  และ  $2p$  จึงอยู่ห่างจากนิวเคลียส และมีพลังงานสูงกว่า  $1s$ "

อาจกล่าวได้ว่าอิเล็กตรอนใน  $2s$  และ  $2p$  ถูก "Shield" หรือ "บดบัง" จากอิเล็กตรอนใน  $1s$  ทำให้แรงอิเล็กโตรสแตติกที่ดึงดูดนิวเคลียสกับอิเล็กตรอนใน  $2s$  และ  $2p$  มีน้อย

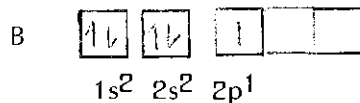
แล้วทำไม อิเล็กตรอนในออร์บิทัล  $2p$  จึงมีพลังงานสูงกว่า  $2s$  สำหรับอะตอมที่มีหลายอิเล็กตรอน

คำตอบ คือ ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนใน  $2s$  ออร์บิทัล มีมากบริเวณใกล้นิวเคลียสมากกว่า  $2p$  ทำให้อิเล็กตรอนใน  $2s$  ถูกบดบังหรือถูก Shield น้อยกว่าอิเล็กตรอนใน  $2p$  ทำให้อิเล็กตรอนใน  $2s$  มีพลังงานต่ำกว่าใน  $2p$

พิจารณาอะตอม Beryllium ซึ่งมีโครงแบบอิเล็กตรอนเป็น  $1s^2 2s^2$



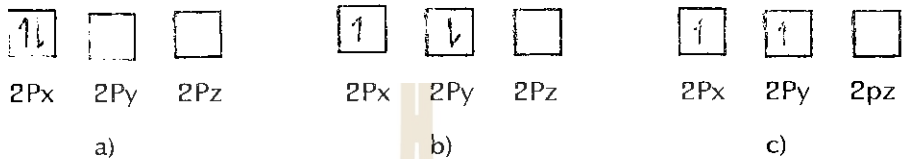
ในขณะที่ Boron  $1s^2 2s^2 2p^1$



มีคุณสมบัติเป็น paramagnetic

## 10. กฎของ Hund (Hund's rule)

พิจารณาอะตอมคาร์บอน คาร์บอนมีโครงแบบอิเล็กตรอนได้หลายแบบ  
เช่น



ทั้ง a) , b) และ c) ไม่ขัดกับ Pauli exclusion principle คำถามคือ  
อันไหนเสถียรที่สุด Hund's rule กล่าวว่า

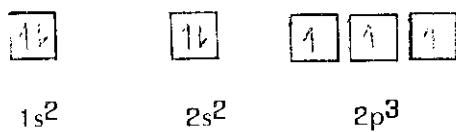
"การจัดเรียงตัวในชั้นย่อย (Subshell) จะเสถียรที่สุดเมื่อ การจัดเรียงตัวนั้นทำให้เกิดการขนานของสปินสูงสุด"

ดังนั้นการจัดเรียงตัวชนิด c) จะทำให้อะตอมคาร์บอนเสถียรที่สุด  
การที่ c) เสถียรกว่า a) เพราะอิเล็กตรอนใน a) มาอยู่ใกล้กันทำให้เกิดการผลักกัน  
และไม่เสถียร

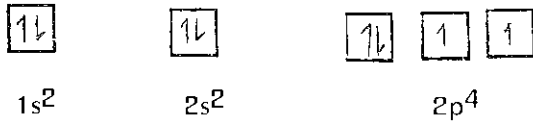
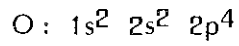
แต่เหตุผลที่ว่าทำไม c) จึงเสถียรกว่า b) นั้นจะต้องให้ทฤษฎีควอนตัมขั้นสูงมาพิสูจน์  
และไม่กล่าวในรายละเอียด

พิจารณาตัวอย่างต่อไป

N :  $1s^2 2s^2 2p^3$  จาก Hund's rule

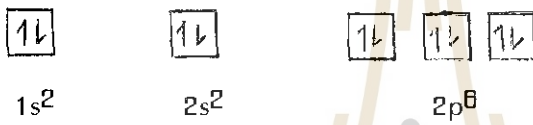
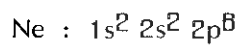


ทำให้ N มีคุณสมบัติเป็น Paramagnetic



เป็น paramagnetic

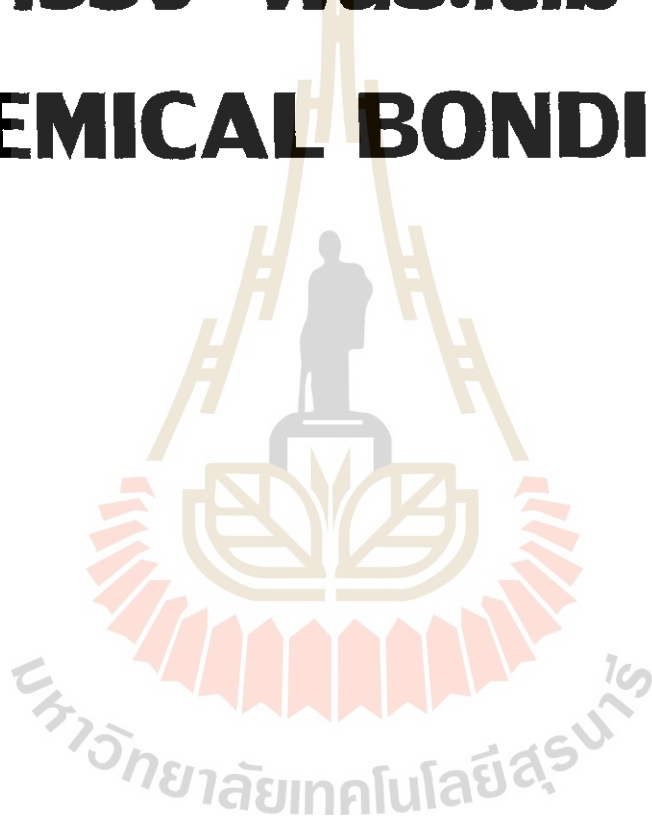
ตัวอย่างสุดท้าย Ne



มีคุณสมบัติเป็น diamagnetic ซึ่งก็สอดคล้องกับการทดลองทั้งหมด



# เรื่อง พันธะเคมี (CHEMICAL BONDING)



พต.ดร. มาลี ตั้งสติกุลชัย  
สาขาวิชาเคมี  
สำนักวิชาวิทยาศาสตร์  
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี



## จุดประสงค์ของหัวข้อพันธะเคมี

เพื่อศึกษาเกี่ยวกับพันธะเคมี โดยมีขอบข่ายเนื้อหาตามลำดับดังนี้

1. การเขียนโครงสร้างอิเล็กตรอนแบบจุดและสูตรโครงสร้างลิวอิส
2. ลักษณะพันธะเคมีแบบไอออนิกและแบบโคเวเลนต์
3. กฎออกเตตและข้อยกเว้น
4. การหาประจุฟอร์มัล
5. เรโซแนนซ์
6. สมบัติพันธะ
7. รูปทรงเรขาคณิตของโมเลกุล
8. ทฤษฎีพันธะเวเลนซ์
9. หลักการไฮบริไดเซชัน
10. ทฤษฎีโมเลกุลาร์ออร์บิทัล

## ความรู้พื้นฐานที่ต้องทราบมาก่อนการศึกษาหัวข้อพันธะเคมี

1. โครงสร้างอิเล็กตรอนของอะตอม
2. อะตอมิกออร์บิทัล
3. ตารางธาตุ
4. การจัดเรียงอิเล็กตรอนของธาตุ

## หนังสืออ่านประกอบ

1. CHEMISTRY, RAYMOND CHANG, 5<sup>th</sup> EDITION, Mc GRAW-HILL, INC., 1994.
2. CHEMISTRY AND CHEMICAL REACTIVITY, J.C. KOTZ AND K.F. PURCELL, 2<sup>nd</sup> EDITION, SAUNDERS COLLEGE PUBLISHING Co., 1991.
3. CHEMISTRY, THE CENTRAL SCIENCE, T.L. BROWN AND H.E. LeMAY, JR., 3<sup>rd</sup> EDITION, PRENTICE-HALL, INC., 1985.
4. CHEMISTRY , JAMES P. BIRK , HOUGHTON MIFFLIN Co., 1994.

## พันธะเคมี (CHEMICAL BONDING)

### บทนำ

ในสภาวะปกติ สารทุกอย่าง (ยกเว้นแก๊สเฉื่อย) ไม่ได้อยู่เป็นอะตอมโดดเดี่ยว แต่จะยึดกันเป็นกลุ่มของอะตอมโดยมีการสร้างพันธะเคมีขึ้นระหว่างอะตอม กลุ่มของอะตอมได้แก่ โมเลกุลของสารประกอบและธาตุบริสุทธิ์

ในอะตอมซึ่งประกอบด้วยนิวเคลียสและอิเล็กตรอนนั้น อิเล็กตรอนส่วนที่อยู่รอบนอกสุดของอะตอมที่เรียกว่า เวเลนซ์อิเล็กตรอน (valence electron) มีบทบาทอย่างมากในการสร้างพันธะเคมี ดังนั้น การที่จะเข้าใจและรู้จักพันธะในสารต่างๆ จึงต้องศึกษาลักษณะพันธะที่เกิดขึ้นโดยพิจารณาจากโครงสร้างอิเล็กตรอนของโมเลกุลว่ามีการเปลี่ยนแปลงจากอะตอมเดิมอย่างไร และศึกษาว่ามีการจัดตัวของอะตอมโดยอยู่ในลักษณะเช่นไรในโมเลกุล อะตอมเหล่านั้นมีแรงยึดกันมากน้อยเพียงใด ลักษณะพันธะ และการจัดตัวของอะตอมในโมเลกุลส่งผลให้โมเลกุลแต่ละชนิดมีสมบัติต่าง ๆ ความเสถียรภาพและปฏิกิริยาเคมีที่แตกต่างกัน

สิ่งที่ศึกษาในเรื่องพันธะเคมีมักจะเริ่มกันด้วยคำถามที่ว่าเหตุใดอะตอมจึงมีการสร้างพันธะเคมีกันเป็นโมเลกุลขึ้น เพราะโดยकारที่อะตอมไม่อยู่โดดเดี่ยว แสดงว่าการเกิดเป็นโมเลกุลมีพลังงานต่ำกว่าพลังงานรวมของอะตอมเมื่อยังแยกกันอยู่เป็นอิสระ สิ่งที่พบโดยทั่วไปคืออะตอมที่อยู่ในโมเลกุลมีโครงสร้างอิเล็กตรอนที่เสถียรกว่าเดิม โดยมีการจัดอิเล็กตรอนให้เท่ากับพวกแก๊สเฉื่อย ซึ่งกระทำได้โดยอาจใช้วิธีถ่ายโอนอิเล็กตรอน หรืออาจใช้วิธีใช้อิเล็กตรอนร่วมกัน

หัวข้อพันธะเคมีจัดเป็นหัวข้อที่สำคัญมากในวิชาเคมี เพราะถ้ารู้จักพันธะเคมีในโมเลกุลก็จะ เป็นแนวทางนำไปสู่ความเข้าใจในสมบัติของสาร และปฏิกิริยาเคมีซึ่งเกี่ยวข้องอย่างยิ่งกับการสร้างพันธะและการทำลายพันธะในโมเลกุลของสารเหล่านั้น

### โครงสร้างอิเล็กตรอนแบบจุด (Electron dot structure)

ดังที่ได้กล่าวมาแล้วว่า เมื่ออะตอมมาสร้างพันธะเคมีกันเป็นโมเลกุล มันจะสร้างโดยมีเวเลนซ์อิเล็กตรอนมาเกี่ยวข้อง ดังนั้นจึงต้องทราบจำนวนเวเลนซ์อิเล็กตรอนของอะตอมแต่ละชนิดก่อนที่จะรวมกันเป็นโมเลกุล กิลเบิร์ต นิวตัน ลิวอิส (Gilbert Newton Lewis) ได้ให้หลักเกณฑ์การแสดงถึงจำนวนเวเลนซ์อิเล็กตรอนของแต่ละอะตอมไว้เรียกว่า โครงสร้างอิเล็กตรอนแบบจุด โดยกำหนดให้จุดหนึ่งจุดแทนเวเลนซ์อิเล็กตรอนหนึ่งตัว ในรูปที่ 1 แสดงถึงโครงสร้างอิเล็กตรอนแบบจุดของธาตุหมู่ A (representative elements) ทั้งหมดในตารางธาตุ เนื่องจากธาตุหมู่ A ทั้งหมดเป็นธาตุซึ่งออร์บิทัล



(orbital) ที่อยู่ในวงชั้นในมีอิเล็กตรอนอยู่เต็มหมด แต่ออร์บิทัลที่อยู่วงชั้นนอกเท่านั้นที่มีอิเล็กตรอนอยู่ไม่เต็ม นั่นคือ ทุกธาตุ (ยกเว้น He) ในหมู่ A เดียวกันจะมีโครงสร้างอิเล็กตรอนแบบจุดอย่างเดียวกัน โดยมีจำนวนเวเลนซ์อิเล็กตรอนของทุกธาตุในหมู่ A แต่ละหมู่เท่ากับตัวเลขประจำหมู่นั้นๆ เช่น หมู่ 1A ได้แก่ธาตุ H Li Na K Rb Cs และ Fr มีจำนวนเวเลนซ์อิเล็กตรอนหนึ่งตัวจึงแสดงไว้ด้วยจุดหนึ่งจุด ส่วนธาตุในหมู่ 2A, 3A, 4A, ... และ 8A มีจำนวนเวเลนซ์อิเล็กตรอนเท่ากับ 2, 3, 4, ... และ 8 ตามลำดับ จำนวนของจุดเดี่ยว (unpaired dot) ของธาตุจะตรงกับกับจำนวนพันธะที่ธาตุนั้นเกิดเป็นโมเลกุลขึ้น

สำหรับธาตุในหมู่ B ทั้งหมด (transition elements) ไม่อาจแสดงโครงสร้างอิเล็กตรอนแบบจุดประจำไว้แต่ละหมู่ได้ เนื่องจากธาตุเหล่านี้บางธาตุมีอิเล็กตรอนในออร์บิทัลชั้นในไม่เต็มและส่วนใหญ่มีความแตกต่างกันในจำนวนเวเลนซ์อิเล็กตรอนอีกด้วย ธาตุในหมู่เดียวกันจึงไม่มีแนวโน้มที่จะมีจำนวนเวเลนซ์อิเล็กตรอนอย่างเดียวกันเหมือนธาตุในหมู่ A

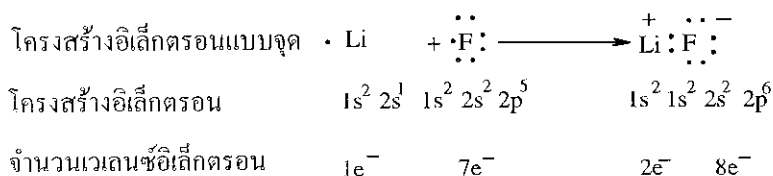
### ประเภทของพันธะเคมี

พันธะเคมีในสารต่างๆ แบ่งเป็นประเภทได้ดังนี้

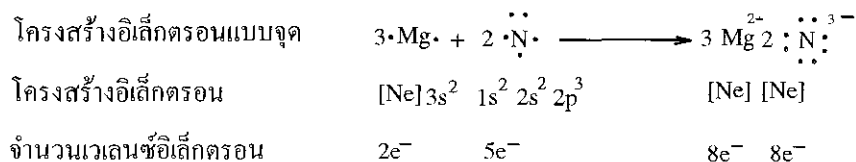
#### 1. พันธะไอออนิก (Ionic bond)

พันธะไอออนิกเป็นพันธะในสารประกอบประเภทที่อะตอมที่มาสร้างพันธะมีความแตกต่างกันมากในค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี (electronegativity) จึงเกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจากอะตอมหนึ่งไปอีกอะตอมหนึ่งได้ เช่นธาตุในหมู่ A ช่วงต้นๆ (1A, 2A) มีพลังงานไอออไนเซชัน (ionization energy) ต่ำ ทำให้มันมีอิเล็กตรอนหลุดไปได้ง่าย พวกนี้มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีต่ำ ส่วนพวกธาตุในหมู่ A ช่วงท้ายๆ (6A, 7A) เป็นพวกที่มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูงและมีค่าอิเล็กตรอนแอฟฟินิตี (electron affinity) เป็นค่าคิดลบมากๆ ทำให้มันรับอิเล็กตรอนที่เพิ่มเข้าไปได้ดี เมื่ออะตอมทั้งสองชนิดนี้มาอยู่ใกล้กันการสร้างพันธะจะเกิดขึ้นได้ง่าย โดยมีการถ่ายโอนอิเล็กตรอน ซึ่งทำให้อะตอมที่ให้อิเล็กตรอนไปกลายเป็นไอออนที่มีประจุบวกและอะตอมที่รับอิเล็กตรอนเพิ่มเข้าไปกลายเป็นไอออนที่มีประจุลบ จึงเกิดเป็นสารประกอบไอออนิก (ionic compound) ซึ่งประกอบด้วยไอออนบวก (cation) และไอออนลบ (anion) ชิดกันอยู่ด้วยแรงดึงดูดของประจุต่างชนิด เรียกพันธะแบบนี้ว่า พันธะไอออนิก

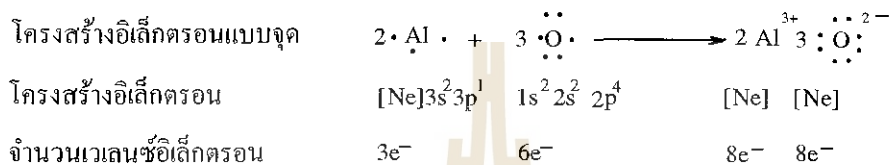
#### ตัวอย่างสารประกอบไอออนิก LiF



ตัวอย่างสารประกอบไอออนิก  $Mg_3N_2$



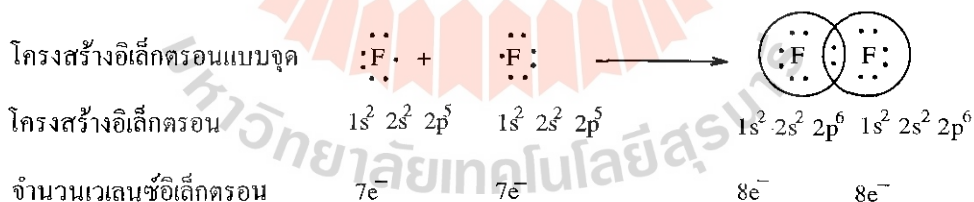
ตัวอย่างสารประกอบไอออนิก  $Al_2O_3$



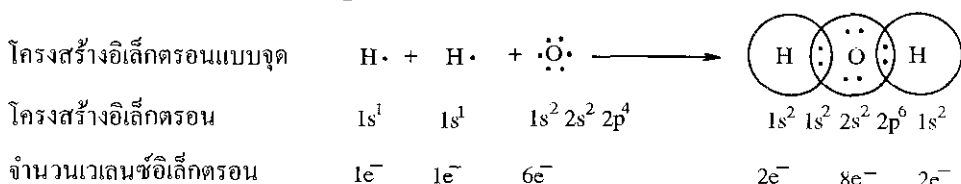
2. พันธะโควาเลนต์ (Covalent bond)

พันธะ โควาเลนต์เป็นพันธะในสารประกอบประเภทที่อะตอมที่มาสร้างพันธะมีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีเท่ากันหรือใกล้เคียงกัน จึงไม่มีการถ่ายโอนอิเล็กตรอนเกิดขึ้น ลิวิธสได้อธิบายไว้ว่า สำหรับพันธะโควาเลนต์นั้นอะตอมที่มาใกล้ชิดกันจะสร้างพันธะโดยการใช้เวเลนซ์อิเล็กตรอนร่วมกัน โดยการจัดให้เวเลนซ์อิเล็กตรอนของแต่ละอะตอมเท่ากับเวเลนซ์อิเล็กตรอนของพวกแก๊สเฉื่อยคือเท่ากับแปดอิเล็กตรอน (ยกเว้น H จัดให้ครบสองอิเล็กตรอน) อะตอมจึงยึดกันอยู่ด้วยแรงดึงดูดระหว่างอิเล็กตรอนที่เข้าร่วมกันกับนิวเคลียสของ อะตอมเหล่านั้น เกิดเป็นสารประกอบโควาเลนต์ขึ้นได้

ตัวอย่างสารประกอบโควาเลนต์  $F_2$



ตัวอย่างสารประกอบโควาเลนต์  $H_2O$



### 3. พันธะโลหะ (Metallic bond)

พันธะโลหะเป็นพันธะเฉพาะที่มีในสารประเภทผลึกโลหะ โดยโลหะแต่ละอะตอมมีเวเลนซ์อิเล็กตรอนที่สามารถเคลื่อนไปยังจุดต่างๆ ในผลึกได้ง่าย ทำให้เวเลนซ์อิเล็กตรอนเหล่านี้สามารถยึดอะตอมของผลึกไว้โดยดึงดูดกับนิวเคลียสเหล่านั้นไว้ด้วยกัน ตัวอย่างได้แก่โลหะทรานซิชันบางธาตุที่มีเวเลนซ์อิเล็กตรอนมากในแต่ละอะตอม จึงสามารถสร้างพันธะที่ยึดอะตอมในผลึกโลหะไว้ด้วยกันอย่างแน่นหนา ทำให้ผลึกของธาตุเหล่านี้มีพันธะโลหะที่แข็งแรง

ในเรื่องพันธะเคมีสำหรับวิชาเคมี 1 นี้จะได้กล่าวถึงพันธะโคเวเลนต์เป็นพิเศษเนื่องจากเป็นพันธะที่พบในสารประกอบเป็นส่วนใหญ่ โดยจะกล่าวถึงหลักการและทฤษฎีพันธะเคมี เพื่อให้เข้าใจถึงการเกิดพันธะเคมี สมบัติพันธะเคมีต่างๆ เช่น พลังงานพันธะ (bond energy) ความยาวพันธะ (bond length) และอันดับพันธะ (bond order) เป็นต้น สมบัติพันธะเหล่านี้ยังใช้ในการตัดสินใจว่า สารประกอบชนิดใดจะมีขั้วหรือไม่มี มีความเสถียรมากน้อยเท่าใดได้

#### พันธะไอออนิก

เนื่องจากพันธะไอออนิกเป็นพันธะที่เกิดขึ้นได้จากการถ่ายโอนอิเล็กตรอน จึงทำให้อะตอมที่อยู่ในโมเลกุลเป็นไอออนบวกและไอออนลบ แรงดึงดูดระหว่างอะตอมทั้งสองจึงเป็นแรงดึงดูดระหว่างไอออนที่มีประจุต่างชนิดกัน เช่น ในกรณีของไอออนโซเดียม ( $\text{Na}^+$ ) และ  $\text{Cl}^-$  จะมีแรงดึงดูดระหว่างอนุภาคทั้งสอง โดยมีพลังงานที่เกี่ยวข้องในการนี้คือ พลังงานศักย์ ตามกฎของคูลอมบ์ (Coulomb Law) พลังงานศักย์จะแปรผกผันกับระยะห่างระหว่างไอออนทั้งสองนั้นดังนี้

$$E = k \frac{Q_1 Q_2}{r} \dots\dots\dots(2)$$

$Q_1$  และ  $Q_2$  เป็นประจุของไอออนทั้งสองมีหน่วยเป็นคูลอมบ์ (C) ไอออนทั้งสองมีหน่วยเป็นเมตร  $k$  คือ proportionality constant มีค่าเท่ากับ  $8.99 \times 10^9 \text{ Jm/C}^2$

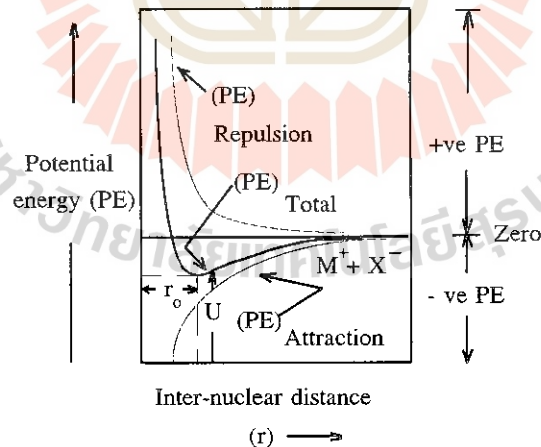
นั่นคือ ถ้าระยะ  $r$  ห่างกันมาก ขนาดของ  $E$  จะเล็กมากแรงดึงดูดจะน้อย ถ้าไอออนทั้งสองมีประจุตรงกันข้ามไม่ว่า  $Q_1$  หรือ  $Q_2$  จะเป็นลบก็ตาม จะได้ว่า  $E$  มีค่าติดลบ นั่นคือ พลังงานศักย์ของอนุภาคที่มีประจุตรงข้ามเป็นลบเสมอ

เมื่อพิจารณาจากตัวอย่างของสารประกอบโซเดียมคลอไรด์ โดยเริ่มต้นให้โซเดียมและคลอไรด์อยู่ห่างกัน แล้วค่อยให้เข้ามาใกล้กันมากขึ้นเรื่อยๆ จะพบว่า พลังงานศักย์เปลี่ยนไปเรื่อยๆ ตามค่า  $r$  ดัง แสดงไว้ในรูปที่ 2 ซึ่งเป็นกราฟระหว่างค่าพลังงานศักย์และระยะทางระหว่างนิวเคลียสของโซเดียม

และคลอไรด์ เมื่อ  $r$  มีค่ามากพลังงานศักย์มีค่าเกือบเป็นศูนย์เนื่องจากมีแรงดึงดูดน้อยมากระหว่างโซเดียมและคลอไรด์ แต่เมื่อเข้ามาใกล้กัน โดยเคลื่อนตามแกนนอนจากขวามาซ้าย พลังงานจะลดลงเรื่อยๆ เนื่องจากแรงดึงดูดระหว่างไอออนทั้งสองมีมากขึ้นเมื่อ  $r$  น้อยลงตามลำดับ แต่เมื่อ  $r$  มีระยะทาง 2.81 Å สำหรับ NaCl แล้วพบว่าพลังงานจะต่ำสุด แต่ถ้าไอออนทั้งสองเข้ามาใกล้กันมากกว่า 2.81 Å ไอออนทั้งสองจะเริ่มแยกห่างจากกัน เนื่องจากหมอกของอิเล็กตรอนของไอออนทั้งสองจะผลักกันและนิวเคลียสของไอออนทั้งสองก็ผลักกันด้วย เมื่อแรงผลักมากกว่าแรงดึงดูดพลังงานจะเริ่มมากขึ้น ไอออนทั้งสองก็จะแยกออกจากกัน

สภาวะที่เสถียรที่สุดสำหรับไอออนโซเดียม และไอออนคลอไรด์อยู่ที่พลังงานต่ำสุด ( $u$ ) คือ -768 kJ/mol ซึ่งเกิดขึ้นที่ระยะห่างระหว่างไอออนทั้งสองเท่ากับ 2.81 Å นั่นเอง เนื่องจากพลังงานเพิ่มขึ้นทั้งที่ระยะทางมากกว่าและน้อยกว่า 2.81 Å ดังนั้นถ้าไม่มีพลังงานอื่นใดมาเพิ่มเข้าไปไอออนทั้งสองจะยังคงอยู่ด้วยกันที่ระยะห่าง 2.81 Å ตลอดเวลา ระยะห่างระหว่างไอออนทั้งสองที่มีพลังงานต่ำสุดนี้คือความยาวพันธะ (bond length) ( $r_0$ ) นั่นเอง รูปแบบของกราฟที่แสดงในรูปที่ 2 นั้นเป็นแบบฉบับสำหรับสารประกอบไอออนิกทั่วไป จากกราฟยังแสดงให้เห็นว่า พันธะไอออนิกนั้นนอกจากจะเป็นแรงดึงดูดระหว่างไอออนประจุบวกและไอออนประจุลบแล้วยังรวมแรงผลักเข้าไปด้วย ความสมดุลของแรงดึงดูดและแรงผลักเหล่านี้ทำให้ผลลัพธ์เป็นพลังงานต่ำสุดเพื่อให้สารประกอบไอออนิกอยู่ในสภาวะที่เสถียรที่สุด

สารประกอบไอออนิกจะอยู่รวมกันเป็นกลุ่มใหญ่มีโครงสร้างเฉพาะตัว มีการจัดเรียงอนุภาคภายใน



รูปที่ 2 ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานศักย์ (PE) และระยะห่างระหว่างนิวเคลียส  $r$  ของไอออนในสารประกอบไอออนิก ( $M^+ X^-$ )



โครงสร้างเป็นไปอย่างมีระเบียบเรียกว่า ผลึกของแข็ง หรือผลึกไอออนิก (ionic crystal) พลังงานที่เกี่ยวข้องเรียกว่า พลังงานแลตทิซ (Lattice Energy) ซึ่งเป็นพลังงานที่คายออกมาเมื่อไอออนบวกและไอออนลบในสถานะแก๊สรวมตัวกันเป็นผลึกของแข็ง 1 โมล



พลังงานแลตทิซเป็นพลังงานที่บอกได้ถึงเสถียรภาพของผลึกนั้น การคำนวณและรายละเอียดของการหาพลังงานแลตทิซทั้งโดยการใช้อนุกรมและวิธี Born Haber Cycle นักศึกษาจะได้เรียนในหัวข้อเรื่องของแข็ง (solid) ตอนช่วงท้ายของวิชาเคมี 1 นี้

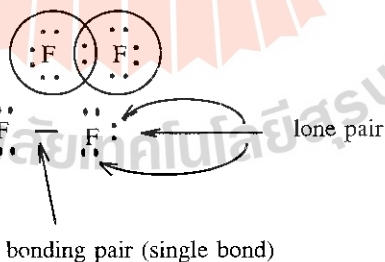
### พันธะโคเวเลนต์

จากข้อสังเกตของลิวอิสที่พบว่าโดยทั่วไปพันธะโคเวเลนต์สร้างมาจากการที่อะตอมนำเวเลนซ์อิเล็กตรอนมาใช้ร่วมกัน โดยจัดให้มีโครงสร้างอิเล็กตรอนของอะตอมในโมเลกุลให้ครบแปดนั้น ลิวอิสได้เรียกว่ากฎออกเตต (octet rule) โดยการยึดกฎนี้ทำให้ลิวอิสสามารถเขียนสูตรสารประกอบโคเวเลนต์เรียกว่า สูตรโครงสร้างลิวอิส (Lewis Structure) ได้ โดยกำหนดว่าถ้าแต่ละอะตอมมีเวเลนซ์อิเล็กตรอนหนึ่งตัวมาใช้ร่วมกันจะเกิดพันธะได้หนึ่งพันธะเรียกว่า พันธะเดี่ยว (single bond) และเรียกอิเล็กตรอนคู่ที่ใช้ร่วมกันว่า คู่อิเล็กตรอนสร้างพันธะ (bonding pair) โดยในสูตรใช้เป็นเส้นตรงเชื่อมระหว่างอะตอมได้ ถ้าอะตอมเหล่านั้นมีเวเลนซ์อิเล็กตรอนเหลืออยู่โดยไม่ได้เกี่ยวข้องกับการเกิดพันธะเรียกอิเล็กตรอนคู่ที่เหลืออยู่นั้นว่าคู่อิเล็กตรอนโดดเดี่ยว (lone pair) โดยในสูตรยังคงเขียนเป็นจุดไว้เป็นคู่ๆ บนแต่ละอะตอม

ตัวอย่าง  $F_2$

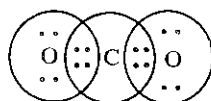
โครงสร้างอิเล็กตรอนแบบจุด

สูตร โครงสร้างลิวอิส



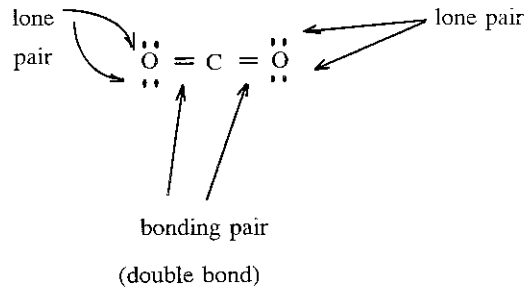
ถ้าโมเลกุลมีเวเลนซ์อิเล็กตรอน 4 ตัวมาใช้ร่วมกันจะเกิดพันธะที่เรียกว่าพันธะคู่ (double bond) ตัวอย่างเช่น  $CO_2$  ดังนี้

โครงสร้างอิเล็กตรอนแบบจุด



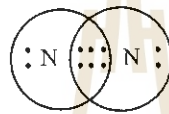


สูตร โครงสร้างลิวอิส

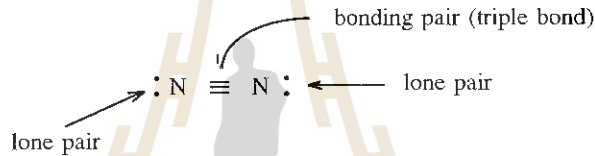


สำหรับโมเลกุลที่มีพันธะสาม (triple bond) ซึ่งมีเวเลนซ์อิเล็กตรอนมาใช้ร่วมกัน 6 ตัวเช่น  $N_2$  และ  $C_2H_2$  ดังต่อไปนี้

โครงสร้างอิเล็กตรอนแบบจุด



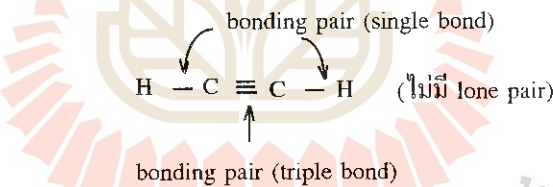
สูตร โครงสร้างลิวอิส



โครงสร้างอิเล็กตรอนแบบจุด



สูตร โครงสร้างลิวอิส



จากการที่สูตร โครงสร้างลิวอิสสำหรับโมเลกุลสามารถบอกได้ถึงลักษณะพันธะและการจัดตัวของอะตอมในสารประกอบโคเวเลนต์ ดังนั้นจึงควรทราบถึงหลักการเขียนสูตร โครงสร้างลิวอิสสำหรับแต่ละสารประกอบที่ถูกต้อง ซึ่งสรุปเป็นขั้นตอนได้ดังนี้

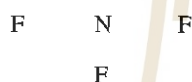
ขั้นตอนที่หนึ่งให้เขียนเค้าโครงร่าง (skeletal structure) ของโมเลกุลนั้นก่อน โดยกำหนดว่าอะตอมชนิดใดควรจะอยู่ที่ตำแหน่งใดในโมเลกุล เช่น H มีอิเล็กตรอนหนึ่งตัวและ F มีอิเล็กตรอน 7 ตัว อะตอมเหล่านี้สามารถเข้าร่วมกับอะตอมอื่นได้เพียงอะตอมเดียวจึงมักอยู่ที่ตำแหน่งริมสุดของเค้าโครงร่าง เรียกว่าอะตอมเหล่านี้ว่า terminal atom ส่วนอะตอมที่อยู่ตรงกลางเค้าโครงร่างมีชื่อเรียกว่าอะตอมกลาง (central atom) นั้นมักเป็นอะตอมที่มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีต่ำ สามารถเข้าร่วมกับอะตอมอื่นได้มากกว่าหนึ่งอะตอมโดยอาจเกิดพันธะเดี่ยว, พันธะคู่ หรือพันธะสามได้

ขั้นตอนที่สองให้รวมจำนวนเวเลนซ์อิเล็กตรอนทั้งหมดของทุกอะตอมในโมเลกุลนั้น ถ้าโมเลกุลมีประจุลบต้องรวมเข้าไปอีกหนึ่งเวเลนซ์อิเล็กตรอนต่อหนึ่งประจุลบ ถ้าโมเลกุลมีประจุบวกให้หักออกไปอีกหนึ่งเวเลนซ์อิเล็กตรอนต่อหนึ่งประจุบวก

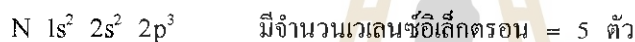
ขั้นตอนที่สามให้ลองเขียนพันธะเดี่ยวระหว่างอะตอมกลางกับอะตอมที่อยู่ล้อมรอบ จากนั้นให้ใส่อิเล็กตรอนล้อมรอบอะตอมให้ครบแปดอิเล็กตรอน (ยกเว้น H ให้ครบสองอิเล็กตรอน) ทั้งนี้ให้เปรียบเทียบกับจำนวนเวเลนซ์อิเล็กตรอนที่หาไว้ในขั้นตอนที่ 2 ถ้าอะตอมกลางเหลือจำนวนเวเลนซ์อิเล็กตรอนไม่ครบแปด ให้ลองเปลี่ยนจากพันธะเดี่ยวเป็นพันธะคู่หรือพันธะสามโดยใช้อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวจากอะตอมที่อยู่ล้อมรอบ

ตัวอย่าง ให้เขียนสูตรโครงสร้างลิวอิส สำหรับสารประกอบ nitrogen trifluoride ( $\text{NF}_3$ )

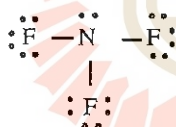
ขั้นตอนที่ 1 เขียนเค้าโครงร่างของ  $\text{NF}_3$  เป็นดังนี้



ขั้นตอนที่ 2 หาจำนวนเวเลนซ์อิเล็กตรอนทั้งหมดดังนี้



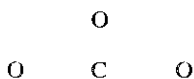
ขั้นตอนที่ 3 เขียนพันธะเดี่ยวและใส่อิเล็กตรอนให้ครบแปดตัว



เห็นได้ว่าทุกอะตอมมีอิเล็กตรอนครบแปดตัวและมีจำนวนเวเลนซ์อิเล็กตรอนทั้งหมดเท่ากับ 26 ตัว พอดี

ตัวอย่าง ให้เขียน สูตรโครงสร้างลิวอิส สำหรับ carbonate ion ( $\text{CO}_3^{2-}$ )

ขั้นตอนที่ 1 เค้าโครงร่างของ  $\text{CO}_3^{2-}$  เป็นดังนี้

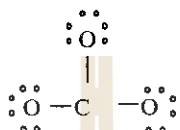


ขั้นตอนที่ 2 C  $1s^2 2s^2 2p^2$  มีเวเลนซ์อิเล็กตรอน = 4 ตัว

O  $1s^2 2s^2 2p^4$  มีเวเลนซ์อิเล็กตรอน = 6 ตัว

จำนวนเวเลนซ์อิเล็กตรอนทั้งหมด =  $4 + (6 \times 3) = 22$  ตัว แต่  $\text{CO}_3^{2-}$  มีประจุ - 2 ด้วย จึงมีเวเลนซ์อิเล็กตรอนอีก 2 ตัว ดังนั้นจำนวนเวเลนซ์อิเล็กตรอนทั้งหมด =  $22 + 2 = 24$  ตัว

ขั้นตอนที่ 3 เขียนพันธะเดี่ยวและใส่อิเล็กตรอนให้ครบแปด



เห็นได้ว่าเมื่อใส่อิเล็กตรอนในอะตอมที่ล้อมรอบครบแปดจนหมดจำนวนเวเลนซ์อิเล็กตรอนทั้งหมด 24 ตัวแล้ว C มีอิเล็กตรอนเพียง 6 ตัวเท่านั้น และเมื่อลองนำอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวจาก O ไปเปลี่ยนพันธะเดี่ยวให้เป็นพันธะคู่ระหว่าง C และ O พบว่ามีอิเล็กตรอนครบแปดทุกอะตอม และใส่ประจุประจำสำหรับ carbonate ion ด้วย ดังนั้นสูตรโครงสร้างลิวอิสเป็นดังนี้



การที่ carbonate ion มีประจุของโมเลกุลเป็น -2 นั้น เป็นผลมาจากการรวมประจุบนแต่ละอะตอมในโมเลกุล ประจุของแต่ละอะตอมในโมเลกุลเรียกว่า ประจุฟอร์มัล (Formal charge (F)) ซึ่งจะหา F ของแต่ละอะตอมในโมเลกุลได้จากความสัมพันธ์ดังนี้

$$F = V - N - \frac{1}{2}(B)$$

V = จำนวนเวเลนซ์อิเล็กตรอนของอะตอมที่ต้องการหา F

N = จำนวนเวเลนซ์อิเล็กตรอนที่ไม่สร้างพันธะ

B = จำนวนเวเลนซ์อิเล็กตรอนที่สร้างพันธะรอบอะตอมที่ต้องการหา F

ตัวอย่าง การหาประจุ Carbonate ion

$$F \text{ ของอะตอม C ใน } \text{CO}_3^{2-} = 4 - 0 - \frac{1}{2}(8) = 0$$

$$F \text{ ของอะตอม O ใน } \text{C}=\ddot{\text{O}} = 6 - 4 - \frac{1}{2}(4) = 0$$

$$F \text{ ของอะตอม O ใน } \text{C}-\ddot{\text{O}}: = 6 - 6 - \frac{1}{2}(2) = -1$$

ดังนั้นประจุบน  $\text{CO}_3^{2-}$  เขียนเป็นสูตรโครงสร้างลิวอิสดังนี้



การเขียนสูตรโครงสร้างลิวอิสที่ถูกต้องมีความสำคัญเนื่องจากถ้าเขียนผิดไปจะทำให้ F ที่คำนวณได้ต่างกัน โดยทั่วไปจึงใช้หลักเกณฑ์ในการตัดสินใจว่า โครงสร้างแบบใดน่าจะเป็นได้มากที่สุดดังนี้

1. อะตอมหรือไอออนในโมเลกุลจะมีค่า F ต่ำที่สุดเสมอ
2. อะตอมที่มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูงมีค่า F เป็นลบ
3. ถ้ามีอะตอมชนิดเดียวกันค่า F ของมันจะไม่มีเครื่องหมายตรงกันข้าม
4. ในโมเลกุลที่เป็นกลาง สูตรที่อะตอมมีค่า  $F = 0$  เป็นไปได้มากกว่าสูตรที่อะตอมมีค่า F เป็นบวก หรือ F เป็นลบ

ตัวอย่าง โมเลกุลของ  $\text{CO}_2$  เขียนสูตรโครงสร้างลิวอิสได้ทั้งสองแบบดังนี้



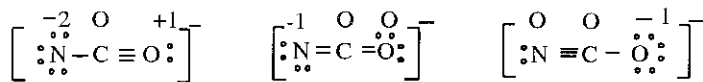
อาศัยหลักเกณฑ์ข้างต้นพบว่าสูตร (A) เป็นไปได้มากกว่าสูตร (B) เพราะในสูตร (B) นั้น ออกซิเจนซึ่งมีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูงควรมีประจุ (F) เป็นลบ

ตัวอย่าง โมเลกุลของ  $\text{CH}_2\text{O}$



เห็นได้ว่าผลรวมของ F ในสูตร (A) และสูตร (B) ต่างก็มีค่าที่ทำให้โมเลกุลมีประจุเป็นกลาง แต่เมื่ออาศัยหลักเกณฑ์ข้างต้นนี้พบได้ว่า สูตร (A) เป็นไปได้น้อยกว่า เนื่องจาก O มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูงกว่า C ดังนั้น F ของ O น่าจะเป็นลบและ F ของ C น่าจะเป็นบวก

ตัวอย่าง โมเลกุลของ  $\text{NCO}^-$



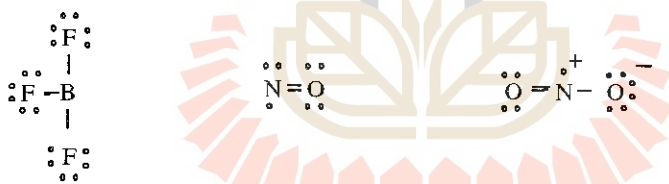
(A)

(B)

(C)

สูตร (C) เป็นไปได้มากกว่า เนื่องจาก F ของ O มีค่าเป็นลบ

กฎออกเตทใช้ได้กับธาตุส่วนใหญ่ แต่ยังมีธาตุบางชนิดที่สามารถเกิดเป็นโมเลกุลได้โดยมีอิเล็กตรอนไม่ครบแปดหรือมากกว่าแปด ตัวอย่างต่อไปนี้เป็นตัวอย่างของธาตุที่อยู่ในโมเลกุลโดยมีอิเล็กตรอนไม่ครบแปดตัว เช่น ธาตุในหมู่ 2A และ 3A ที่มีเวเลนซ์อิเล็กตรอนน้อยกว่าสี่ เมื่อสร้างพันธะโคเวเลนต์อะตอมของธาตุเหล่านี้จะมีอิเล็กตรอนไม่ครบแปด ตัวอย่างเช่น B และ N ดังนี้

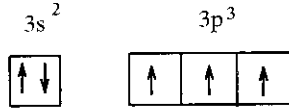


ซึ่งโมเลกุลเหล่านี้เมื่อทำปฏิกิริยามักจะแสวงหาอิเล็กตรอนมาเพิ่มให้ครบแปดต่อไปนี้เป็นตัวอย่างของธาตุในโมเลกุลโดยมีอิเล็กตรอนเกินแปดตัว เช่น ธาตุในคาบที่ 3 ขึ้นไป เช่น P และ S ดังนี้



จำนวนอิเล็กตรอนของอะตอมในโมเลกุลซึ่งมีเกินแปดนั้น อาจอธิบายได้โดยอาศัยกฎที่ว่า อะตอมมีแนวโน้มที่จะมีจำนวนออร์บิทัลที่มีอิเล็กตรอนบรรจุครึ่งหนึ่งให้มากที่สุด (maximum possible half-filled orbital) เช่น อะตอมของ P เกิดเป็นสารประกอบ  $\text{PCl}_3$  และ  $\text{PCl}_5$  ได้ดังนี้

P  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$  มีจำนวนเวเลนซ์อิเล็กตรอน 5 ตัวดังนี้



เห็นได้ว่ามีอยู่สามออร์บิทัลที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ครึ่งหนึ่งทำให้ P สร้างพันธะเดียวกับ Cl ได้สามพันธะเป็น  $\text{PCl}_3$  สำหรับ  $\text{PCl}_5$  นั้นอธิบายได้ว่า P มีออร์บิทัลของ 3d-orbital ที่ยังว่างอยู่ อิเล็กตรอนใน  $3s^2$  จำนวนหนึ่งตัวจะแยกไปอยู่ใน 3d-orbital อีกหนึ่งออร์บิทัลดังนี้



จากการจัดตัวดังกล่าวข้างต้นนี้ ทำให้ P มีออร์บิทัลที่มีอิเล็กตรอนบรรจุครึ่งหนึ่งถึงห้าออร์บิทัล ซึ่งสามารถสร้างพันธะเดียวกับ Cl ได้ห้าพันธะ ทำให้ P ใน  $\text{PCl}_5$  มีอิเล็กตรอนถึงสิบตัวได้

เรโซแนนซ์ (Resonance)

สูตรโครงสร้างลิวอิสสำหรับโมเลกุลที่มีหลายอะตอมอาจเขียนได้มากกว่าหนึ่งแบบเช่น ozone ( $\text{O}_3$ ) เขียนได้สองแบบดังนี้



แต่ละแบบก็มี O สร้างพันธะเดียวกับ O และพันธะคู่กับ O อีกอะตอมหนึ่ง ซึ่งเมื่อเขียนแบบ (A) และ (B) ดังข้างต้นนี้สมบัติพันธะ O-O และ O=O ย่อมต้องต่างกัน แต่ตามความจริงพบว่า สมบัติพันธะเช่น ความยาวพันธะและพลังงานพันธะระหว่าง O และ O ไม่ว่าจะเขียนพันธะเดี่ยวหรือพันธะคู่ในโมเลกุล  $\text{O}_3$  ดังกล่าวนี้มีค่าเท่ากัน (ความยาวพันธะ 128 pm) แสดงว่า พันธะ O และ O ทั้งสอง

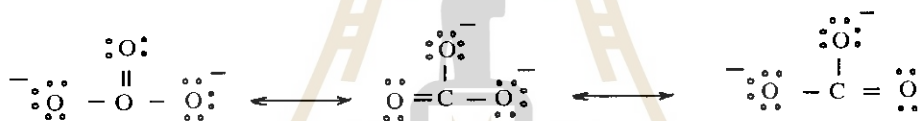
พันธะใน  $O_3$  ไม่แตกต่างกัน สูตรโครงสร้างลิวอิสที่แท้จริงจึงยอมไม่ใช่สูตร (A) หรือสูตร (B) แต่ต้องเป็นสูตรที่ประกอบด้วยสองแบบร่วมกัน โดยการเขียนลูกศรระบุไว้ระหว่างสองสูตรจะได้สูตรที่เรียกว่า โครงสร้างเรโซแนนซ์ (resonance structures) ดังนี้



### โครงสร้างเรโซแนนซ์

โมเลกุลที่เกิดเรโซแนนซ์จึงเป็นโมเลกุลที่สูตรโครงสร้างลิวอิสเพียงหนึ่งโครงสร้างไม่อาจใช้เขียนแทนโมเลกุลได้ต้องแสดงไว้ทั้งสองสูตร และลูกศร  $\longleftrightarrow$  ไม่ได้แสดงว่าโมเลกุลได้เปลี่ยนจากรูปหนึ่งไปเป็นอีกรูปหนึ่ง และบางโมเลกุลมีสูตรโครงสร้างลิวอิสมากกว่าสองสูตร

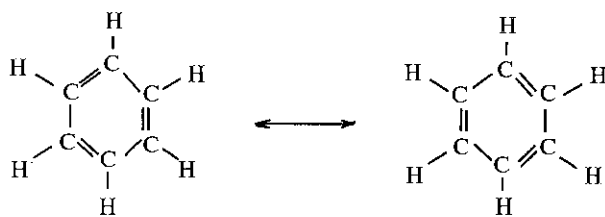
ตัวอย่าง  $CO_3^{2-}$  มีโครงสร้างเรโซแนนซ์ดังนี้



ตัวอย่าง  $NO_2$  มีโครงสร้างเรโซแนนซ์ดังนี้



ตัวอย่าง  $C_6H_6$  มีโครงสร้างเรโซแนนซ์ดังนี้



สมบัติพันธะของสารประกอบโคเวเลนต์

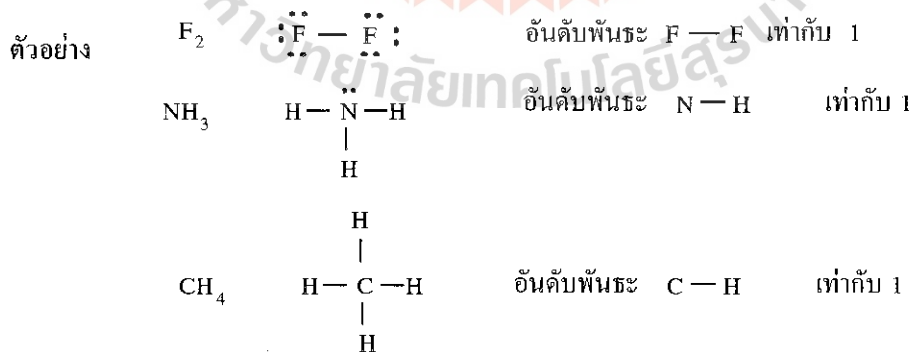
(Bond properties of covalent compounds)

สมบัติพันธะของโมเลกุลแต่ละชนิดมีค่าต่างกันขึ้นกับธรรมชาติของอะตอมที่มาสร้างพันธะเคมีกันนั้น สมบัติพันธะส่งผลให้โมเลกุลของสารประกอบโคเวเลนต์แต่ละชนิดมีสมบัติทางกายภาพและทางเคมีที่แตกต่างกัน สมบัติพันธะของโมเลกุลได้แก่ อันดับพันธะ (Bond order) , ความยาวพันธะ (Bond length) มุมพันธะ (Bond angle) พลังงานพันธะ (Bond energy) และสภาพขั้วของพันธะ (Bond polarity) สมบัติพันธะค่าต่าง ๆ เหล่านี้สามารถวัดได้จากการทดลองและสามารถคาดคะเนได้โดยอาศัยข้อมูลเกี่ยวกับโครงสร้างอิเล็กตรอนตลอดจนสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของอะตอมและโมเลกุลมาประกอบ

อันดับพันธะ

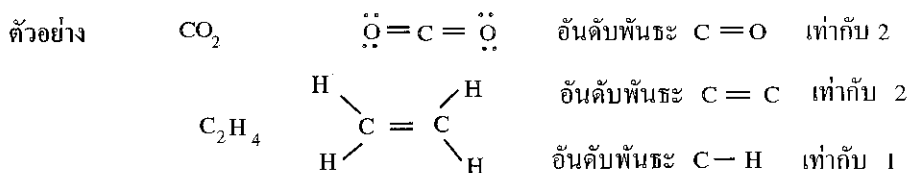
อันดับพันธะคือจำนวนคู่ของอิเล็กตรอนที่ใช้ร่วมกันในการสร้างพันธะระหว่างอะตอมสองอะตอมในโมเลกุล

พันธะระหว่างอะตอมที่มีอันดับพันธะเท่ากับ 1 เป็นพันธะที่มีจำนวนคู่ของอิเล็กตรอนมาสร้างพันธะ 1 คู่ โดยการสร้างพันธะแบบซิกมา จำนวนหนึ่งพันธะขึ้นระหว่างอะตอมสองอะตอมนั้น

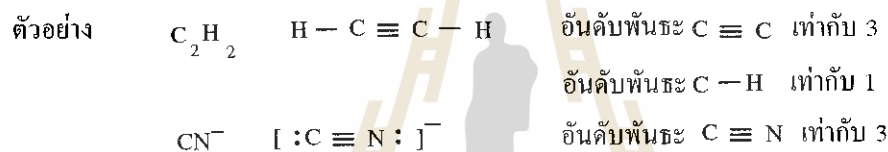




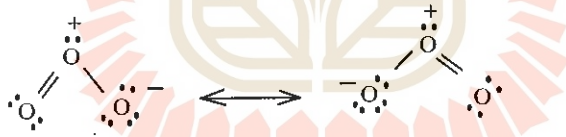
พันธะระหว่างอะตอมที่มีอันดับพันธะเท่ากับ 2 เป็นพันธะที่มีจำนวนคู่อิเล็กตรอนมาสร้างพันธะ 2 คู่ โดยการสร้างพันธะคู่ซึ่งประกอบด้วยพันธะซิกมาจำนวนหนึ่งพันธะและพันธะไพจำนวนหนึ่งพันธะขึ้นระหว่างอะตอมสองอะตอมนั้น



พันธะระหว่างอะตอมที่มีอันดับพันธะเท่ากับ 3 เป็นพันธะที่มีจำนวนคู่อิเล็กตรอนมาสร้างพันธะ 3 คู่ โดยการสร้างพันธะสามซึ่งประกอบด้วยพันธะซิกมาจำนวนหนึ่งพันธะและพันธะไพจำนวนสองพันธะขึ้นระหว่างอะตอมสองอะตอมนั้น



พันธะระหว่างอะตอมที่มีอันดับพันธะเป็นเลขเศษส่วนอาจเกิดขึ้นในโมเลกุลที่มีโครงสร้างเรโซแนนซ์เกิดขึ้น เช่น  $\text{O}_3$

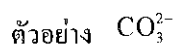


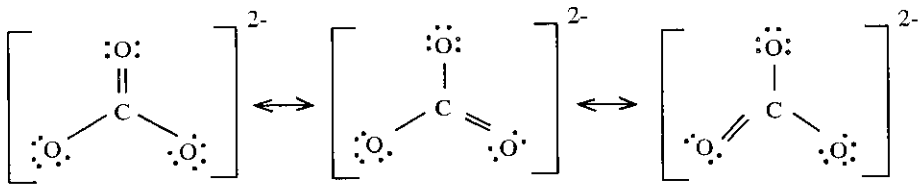
เนื่องจากพันธะในโมเลกุลนี้มีสมบัติอยู่ระหว่างสมบัติของพันธะเดี่ยวและพันธะคู่ จึงต้องอาศัยวิธีพิจารณาจากคู่อิเล็กตรอนและจำนวนพันธะของอะตอมทั้งหมดดังนี้

$$\text{อันดับพันธะ} = \frac{\text{จำนวนคู่อิเล็กตรอนที่สร้างพันธะ}}{\text{จำนวนพันธะ}}$$

(\* จำนวนพันธะเป็นจำนวนพันธะของพันธะเดี่ยว, พันธะคู่, พันธะสามที่มีในโมเลกุล)

$$\text{ดังนั้น } \text{O}_3 \text{ มีอันดับพันธะของพันธะระหว่างออกซิเจนอะตอม} = \frac{3}{2} = 1.5$$





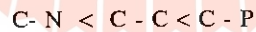
$\text{CO}_3^{2-}$  มีอันดับพันธะของพันธะระหว่างคาร์บอนและออกซิเจนอะตอมเท่ากับ  $\frac{4}{3}$  หรือ 1.3

ซึ่งผลจากการทดลองวัดได้ว่าโมเลกุล  $\text{CO}_3^{2-}$  มีความยาวพันธะของแต่ละพันธะเท่ากันหมดและเท่ากับ 129 pm ซึ่งเป็นความยาวพันธะที่อยู่ระหว่างพันธะเดี่ยว C-O (143 pm) และพันธะคู่ C=O (122 pm)

### ความยาวพันธะ

ความยาวพันธะเป็นระยะห่างระหว่างนิวเคลียสของทั้งสองอะตอมที่มาร่วมสร้างพันธะกัน ระยะห่างนี้เป็นระยะที่ทำให้อะตอมทั้งสองดึงดูดกันได้มากที่สุดทำให้โมเลกุลมีพลังงานศักย์ต่ำสุด แต่จะเป็นระยะที่ไม่คงที่เนื่องจากอะตอมมีการสั่นอยู่ตลอดเวลา ความยาวพันธะจึงเป็นระยะทางเฉลี่ยระหว่างนิวเคลียส ซึ่งวัดได้โดยอาศัยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ การเลี้ยวเบนอิเล็กตรอนและนิวตรอน หรือสเปกโทรสโกปีของโมเลกุล

ความยาวพันธะของแต่ละคู่อะตอมขึ้นกับขนาดของอะตอม โดยที่อะตอมที่มีขนาดใหญ่มาสร้างพันธะกันจะมีความยาวพันธะมาก รูปที่ 3 แสดงขนาดของอะตอมในตารางพีริออดิก ตัวอย่างเช่น ความยาวพันธะระหว่างอะตอม C และธาตุอื่น ๆ จะมีความสัมพันธ์กับขนาดของอะตอมดังนี้

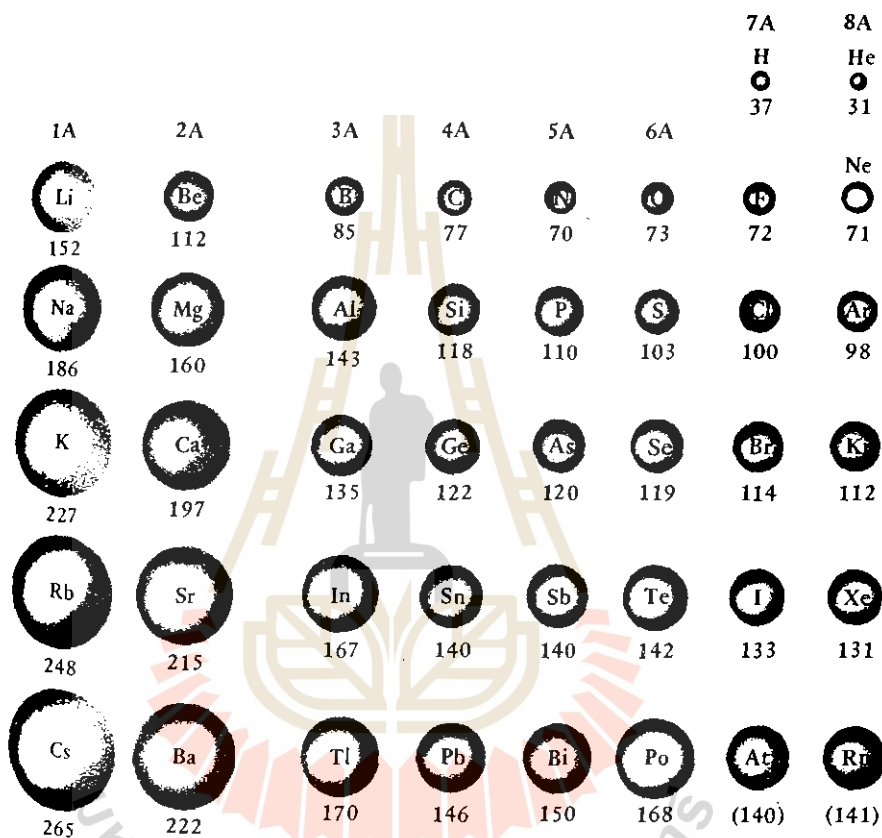


increase in bond distance  $\rightarrow$

ในกรณีของพันธะแบบที่คู่อะตอมเป็นอะตอมชนิดเดียวกันแต่มีอันดับพันธะต่างกันก็จะมี ความยาวพันธะต่างกันด้วย ตัวอย่างเช่นในพันธะระหว่างคาร์บอนและออกซิเจน

พันธะ	C-O	C=O	C≡O
อันดับพันธะ	1	2	3
ความยาวพันธะ (pm)	143	122	113

**Figure 3** Atomic radii in picometers ( $1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$ ) for the main group elements. The data in this figure, and in other figures and tables in this chapter, are taken from *KC? Discoverer*, a computer database of information on the elements. The program is available from Project SERAPHIM through *Journal of Chemical Education: Software*. SERAPHIM's source for atomic radii was N.N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford, 1984. (You are cautioned that there are numerous tabulations of atomic and covalent radii, and they can vary considerably since there is no agreement on precisely how they are to be calculated. For example, tabulations of the atomic radius of N vary from 54.9 pm to 92 pm, and those for O vary from 60.4 to 73 pm.)



การที่อันดับพันธะมากกว่ามีความยาวพันธะสั้นกว่าเนื่องจากอันดับพันธะที่มากกว่ามาจากการมีพันธะไพเพิ่มขึ้นจากพันธะซิกมาทำให้อะตอมทั้งสองมีแรงดึงดูดมากขึ้น อะตอมจึงเข้ามาใกล้กันได้มากขึ้น

ในกรณีพันธะชนิดเดียวกันแต่อยู่ในโมเลกุลต่างชนิดกันจะมีความแตกต่างกันในความยาวพันธะ เช่น พันธะ C—H ในโมเลกุล  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , และ  $\text{C}_2\text{H}_2$  มีความยาวพันธะ 110 pm, 110 pm, 108 pm และ 106 pm ตามลำดับ ตารางที่ 1 แสดงความยาวพันธะเฉลี่ยของคู่อะตอมบางชนิด ทั้งพันธะเดี่ยวพันธะคู่และพันธะสาม

### มุมพันธะ

มุมพันธะคือมุมที่เกิดจากอะตอมสองอะตอมทำกับอะตอมกลาง โดยอะตอมกลางสร้างพันธะได้ 2 พันธะขึ้นไป ตัวอย่างเช่น โมเลกุลของ  $\text{H}_2\text{O}$



$\theta$  คือมุมพันธะมีหน่วยเป็นองศา

มุมพันธะเป็นค่าเฉลี่ยวัดได้โดยวิธีเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์หรือวิธีทางสเปกโทรสโคปี ตัวอย่างมุมพันธะของโมเลกุลต่าง ๆ แสดงไว้ในตารางที่ 2 และ 3

มุมพันธะมีค่าเท่าใดขึ้นกับธรรมชาติของโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของอะตอมที่ทำมุมกัน ขนาดของมุมพันธะจึงเกี่ยวข้องกับรูปร่างของโมเลกุลและเชื่อมโยงไปถึงสมบัติอื่น ๆ ของโมเลกุลนั้นด้วย

ในตารางที่ 3 แสดงมุมพันธะของสารประกอบประเภท  $\text{XO}_2$  เช่น  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  และ  $\text{SO}_2$  มีสูตรออกไซด์ที่คล้ายกันแต่มีมุมพันธะต่างกันมาก ทั้งนี้เพราะ C, N และ S มีโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ที่ไม่เหมือนกัน

**Table 1 Some Approximate Single and Multiple Bond Lengths\***

		Single Bond Lengths										
		Group										
	1A	4A	5A	6A	7A	4A	5A	6A	7A	7A	7A	
	H	C	N	O	F	Si	P	S	Cl	Br	I	
H	74											
C		110										
N		154	98	94	92	145	138	132	127	142	161	
O			147	143	141	194	187	181	176	191	210	
F			140	136	134	187	180	174	169	184	203	
Si				132	130	183	176	170	165	180	199	
P					128	181	174	168	163	178	197	
S						234	227	221	216	231	250	
Cl							220	214	209	224	243	
Br								208	203	218	237	
I									200	213	232	
										228	247	
											266	
				Multiple Bond Lengths								
				C=C	134	C≡C	121					
				C=N	127	C≡N	115					
				C=O	122	C≡O	113					
				N=O	115	N≡O	108					

\*In picometers (pm); 1 pm =  $10^{-12}$  m.

ตารางที่ 2 มุมพันธะของโมเลกุลและไอออนที่มีไฮโดรเจน

$\text{CH}_4$	$109.5^\circ$	$\text{OH}_3^+$	$110^\circ$	$\text{H}_2\text{O}$	$105^\circ$
$\text{NH}_4^+$	$109.5^\circ$	$\text{NH}_3$	$107^\circ$	$\text{H}_2\text{N}^-$	$104^\circ$
$\text{BH}_4^-$	$109.5^\circ$	$\text{PH}_3$	$94^\circ$	$\text{H}_2\text{S}$	$92^\circ$
$\text{SiH}_4$	$109.5^\circ$	$\text{AsH}_3$	$92^\circ$	$\text{H}_2\text{Se}$	$91^\circ$
$\text{PH}_4^+$	$109.5^\circ$				
$\text{AlH}_4^-$	$109.5^\circ$				

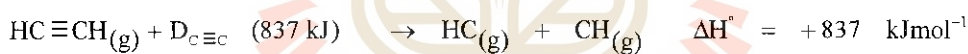
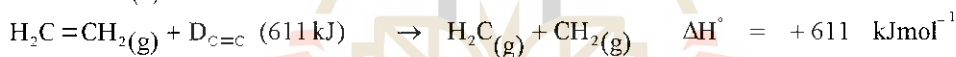
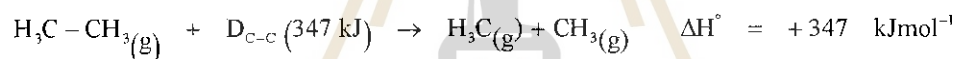
ตารางที่ 3 มุมพันธะของสารประกอบประเภท  $\text{XO}_2$

	O-X-O		O-X-O
$\text{CO}_2$	$180^\circ$	$\text{O}_3$	$117^\circ$
$\text{NO}_2^+$	$180^\circ$	$\text{SO}_2$	$120^\circ$
$\text{NO}_2$	$134^\circ$	$\text{ClO}_2$	$116^\circ$
$\text{NO}_2^-$	$115^\circ$	$\text{ClO}_2^-$	$110^\circ$

อีกกรณีหนึ่งของโมเลกุล  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_2^+$  และ  $\text{NO}_2^-$  แต่ละโมเลกุลมีจำนวนอะตอมไนโตรเจนและออกซิเจนเท่ากันแต่มีประจุต่างกัน โมเลกุลเหล่านี้พบว่ามีความพันธะต่างกันมากและมีผลทำให้มีรูปร่างโมเลกุลต่างกัน

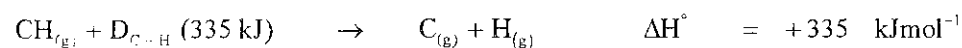
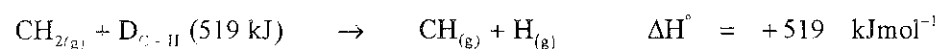
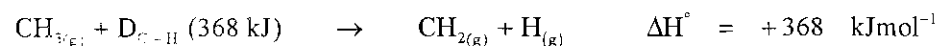
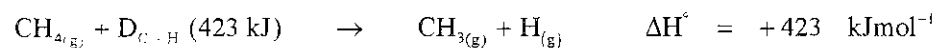
### พลังงานพันธะ

การสร้างพันธะระหว่างอะตอมคู่หนึ่งๆ เกิดขึ้นได้โดยมีแรงดึงดูดระหว่างอะตอม ดังนั้นการที่จะแยกออกจากกันจึงต้องใช้พลังงานจำนวนหนึ่ง พลังงานสลายพันธะ (Bond dissociation energy) หรือที่เรียกทั่วไปว่าพลังงานพันธะหมายถึง พลังงานที่ใช้เพื่อสลายพันธะที่ยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมในสถานะแก๊สและใช้สัญลักษณ์เป็น  $D$  พลังงานที่ใช้สลายพันธะมีค่าเท่าใดขึ้นอยู่กับว่าในอะตอมคู่หนึ่งมีแรงดึงดูดมากน้อยเท่าใด ซึ่งเกี่ยวข้องกับอันดับพันธะ เช่น โมเลกุลต่อไปนี้ ethane ( $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ ), ethylene ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ) และ acetylene ( $\text{HC}\equiv\text{CH}$ ) ซึ่งมีอันดับพันธะ 1, 2 และ 3 ตามลำดับนั้น พบว่ามีพลังงานสลายพันธะระหว่างคู่คาร์บอนอะตอมในโมเลกุลเหล่านี้ไม่เท่ากัน เนื่องจากความยาวพันธะของ  $\text{C}-\text{C}$  ใน ethane ยาวที่สุดและมีแรงดึงดูดน้อยที่สุด ส่วนความยาวพันธะ  $\text{C}\equiv\text{C}$  ใน acetylene สั้นที่สุดและมีแรงดึงดูดมากที่สุด ทำให้พลังงานสลายพันธะของ  $\text{C}-\text{C}$  ใน ethane มีค่าน้อยที่สุดส่วนพลังงานสลายพันธะของ  $\text{C}\equiv\text{C}$  ใน acetylene มีค่ามากที่สุด ดังนี้



พลังงานที่สลายพันธะเป็นกระบวนการ endothermic ( $\Delta H^\circ$  มีค่าเป็นบวก) ซึ่งในทางตรงกันข้ามพลังงานขนาดเดียวกันกับพลังงานสลายพันธะจัดเป็นพลังงานที่ได้มาจากกระบวนการสร้างพันธะ ซึ่งเป็นกระบวนการ exothermic  $\Delta H^\circ$  มีค่าเป็นลบ

การสลายพันธะชนิดเดียวกันในสารต่างชนิดกัน เช่น การสลายพันธะ  $\text{C}-\text{H}$  ของ methane



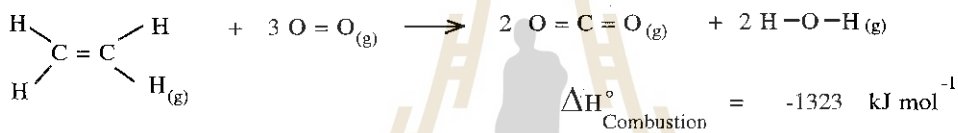
เห็นได้ว่าในแต่ละโมเลกุลมีการสลายพันธะ C-H เช่นเดียวกันแต่ใช้ขนาดของพลังงานไม่เท่ากัน ดังนั้นการกล่าวถึงพลังงานพันธะ C-H ใน CH<sub>4(g)</sub> จึงใช้เป็นค่าเฉลี่ยดังนี้

$$D_{C-H \text{ เฉลี่ย}} = 413 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ตารางที่ 4 แสดงค่าพลังงานพันธะของอะตอมในสถานะแก๊ส ซึ่งเป็นค่าที่ได้จากการทดลอง และเป็นค่าเฉลี่ย ถ้าอะตอมคู่ที่พิจารณามีสถานะของเหลวหรือของแข็งต้องใช้พลังงานในการเปลี่ยนสถานะให้อยู่ในสถานะแก๊สก่อนใช้ค่าในตารางนี้

การคาดคะเนค่าพลังงานพันธะจากค่าพลังงานความร้อนของการเผาไหม้

สมมติว่าเราไม่ทราบค่าพลังงานพันธะ C=C เราอาจคาดคะเนได้ว่ามันมีค่าเท่าใด เช่น ในกรณี ethylene (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) หากทราบค่าพลังงานความร้อนของการเผาไหม้ของมันซึ่งมีค่า -1323 kJ/mol ก็จะทำให้สามารถคาดคะเนค่าพลังงานพันธะ C=C ได้ ดังนี้



โดยทั่วไปเราใช้สูตรดังนี้

$$\Delta H_{\text{reaction}}^{\circ} = \sum mD (\text{bonds broken}) - \sum nD (\text{bonds made})$$

D = พลังงานพันธะ

m, n = จำนวนโมลของพันธะที่ถูกสลายและถูกสร้างขึ้นตามลำดับ

จากค่าพลังงานพันธะในตารางที่ 4 เราสามารถนำมาใช้คำนวณได้ดังนี้

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{reaction}}^{\circ} &= [D_{C=C} + 4D_{C-H} + 3D_{O=O}] - [4D_{C=O} + 4D_{O-H}] \\ -1323 \text{ kJ} &= [D_{C=C} + 4(414 \text{ kJ}) + 3(498 \text{ kJ})] - [4(603 \text{ kJ}) + 4(464 \text{ kJ})] \\ -1323 \text{ kJ} &= D_{C=C} + (-1918 \text{ kJ}) \\ D_{C=C} &= 595 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

พบว่าค่าที่คาดคะเนได้นี้ใกล้เคียงกับค่าที่วัดได้จากการทดลอง คือ 611 kJ/mol

การทราบค่าพลังงานพันธะของโมเลกุลทำให้คำนวณหา enthalpy of formation ( $\Delta H_f^{\circ}$ ) ของโมเลกุลนั้นได้ ดังแสดงไว้ในตัวอย่างต่อไปนี้

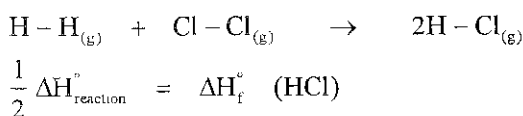




Table 4 Some Average Single and Multiple Bond Energies\*

Single Bonds											
	H	C	N	O	F	Si	P	S	Cl	Br	I
H	436										
C		414									
N		347	389								
O			293	464							
F			159	351	569						
Si				201	272	293	318		431	368	297
P				138	184	289	264	259	330	276	238
S					159	368	209		201	243?	
Cl						540	351	285	205		201
Br						176	490	255	360	197?	
I							213	226	289		
							213	230	272		213
								213	251	213	
								243	243	218	209
										192	180
											151
Multiple Bonds											
			N=N	418		C=C			611		
			N≡N	946		C≡C			837		
			C=N	615		C=O (in O=C=O)			803		
			C≡N	891		C=O (as in H <sub>2</sub> C=O)			745		
			O=O (in O <sub>2</sub> )	498		C≡O			1075		

\*In kJ/mol.

$$\Delta H_{\text{reaction}}^{\circ} = \sum mD(\text{bonds broken}) - \sum nD(\text{bonds made})$$

$$\Delta H_{\text{reaction}}^{\circ} = [D_{\text{H-H}} + D_{\text{Cl-Cl}}] - [2 D_{\text{H-Cl}}]$$

$$\Delta H_{\text{reaction}}^{\circ} = [436 \text{ kJ} + 243 \text{ kJ}] - [2 (431 \text{ kJ})]$$

$$\Delta H_{\text{reaction}}^{\circ} = -183 \text{ kJ}$$

$$\therefore \Delta H_f^{\circ} = -91.5 \text{ kJ}$$

จากค่า  $\Delta H^{\circ}$  ที่ได้ซึ่งเป็นค่าลบหมายความว่าปฏิกิริยาการเกิด HCl เป็นปฏิกิริยา exothermic.

ในอีกทางหนึ่งค่า enthalpy of reaction ( $\Delta H_{\text{reaction}}^{\circ}$ ) จะสามารถหาได้จากค่า  $\Delta H_f^{\circ}$  ของสารแต่ละตัวในปฏิกิริยา โดยค่า  $\Delta H_f^{\circ}$  ได้จาก appendix และอาศัยความสัมพันธ์ต่อไปนี้

$$\Delta H_{\text{reaction}}^{\circ} = \sum n \Delta H_f^{\circ}(\text{Pr oducts}) - \sum m \Delta H_f^{\circ}(\text{Re actan ts})$$

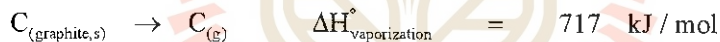
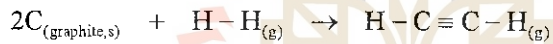
ซึ่งในปฏิกิริยาของการเกิด HCl นี้คำนวณหา  $\Delta H_{\text{reaction}}^{\circ}$  ได้ดังนี้

$$\Delta H_{\text{reaction}}^{\circ} = [2 \Delta H_f^{\circ}(\text{HCl})] - [\Delta H_f^{\circ}(\text{H}_2) + \Delta H_f^{\circ}(\text{Cl}_2)]$$

$$= [2 (-92.3 \text{ kJ})] - 0 - 0$$

$$\Delta H_{\text{reaction}}^{\circ} = -184.6 \text{ kJ}$$

ตัวอย่าง การคาดคะเนหา enthalpy of formation ของ acetylene จากปฏิกิริยาการเกิด acetylene ดังนี้



$$\Delta H_{\text{reaction}}^{\circ} = [2\Delta H_{\text{vaporization}}^{\circ}(\text{C}) + D_{\text{H-H}}] - [2D_{\text{C-H}} + D_{\text{C}\equiv\text{C}}]$$

$$= [2 (717 \text{ kJ}) + 436 \text{ kJ}] - [2 (414 \text{ kJ}) + 837 \text{ kJ}]$$

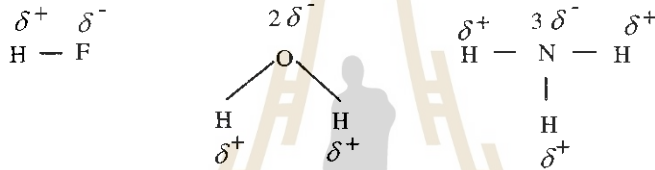
$$= +205 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^{\circ} = +205 \text{ kJ/mol}$$

(ค่า  $\Delta H_f^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_2)$  ที่ได้จากการทดลอง = 226.7 kJ/mol)

## สภาพัฒของพันธะ

การเกิดพันธะโคเวเลนต์ในโมเลกุลที่ประกอบด้วยอะตอมชนิดเดียวกัน (homonuclear molecule) ซึ่งการสร้างพันธะเกิดขึ้นโดยการใช้อิเล็กตรอนร่วมกันของอะตอมคู่ดังกล่าว เราประมาณเอาได้ว่าโอกาสจะพบอิเล็กตรอนในแนวความยาวของพันธะนั้นเท่ากันหมดเรียกว่าเป็นพันธะโคเวเลนต์แบบไม่มีขั้ว (nonpolar covalent bond) โมเลกุลที่มีพันธะดังกล่าวเรียกว่า โมเลกุลแบบไม่มีขั้ว (nonpolar molecule) แต่สำหรับโมเลกุลที่ประกอบด้วยอะตอมต่างชนิดกัน (heteronuclear molecule) พบว่าโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนใกล้ไปทางอะตอมหนึ่งมีมากกว่าอีกอะตอมหนึ่ง เนื่องจากอะตอมต่างชนิดกันมีความสามารถในการดึงอิเล็กตรอนต่างกัน ความสามารถในการดึงอิเล็กตรอนของอะตอมคือค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี (electronegativity) ปรากฏการณ์เช่นนี้ทำให้อะตอมที่ดึงอิเล็กตรอนได้มากกว่าจะมีสมบัติทางไฟฟ้าค่อนข้างเป็นลบมากกว่า พันธะแบบนี้เรียกว่าพันธะโคเวเลนต์แบบมีขั้ว (polar covalent bond) โดยเราใช้สัญลักษณ์  $\delta^+$  และ  $\delta^-$  ให้เป็นประจุของขั้ว (polar charge) กับคู่อะตอมที่มีพันธะโคเวเลนต์แบบมีขั้ว เช่น



F, O และ N มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีมากกว่า H

$\delta$  มีค่ากำหนดไว้ระหว่าง 0 ถึง 1 เมื่อ  $\delta = 0$  หมายถึงเป็นพันธะโคเวเลนต์แบบไม่มีขั้ว ถ้ามากกว่า 0 แต่น้อยกว่า 1 เป็นพันธะโคเวเลนต์แบบมีขั้ว ความมีขั้วของพันธะเพิ่มขึ้นตามค่าของ  $\delta$  ที่เพิ่มขึ้น เมื่อ  $\delta = 1$  พันธะจะมีขั้วมากที่สุดจนจัดว่าเป็นพันธะไอออนิก ค่า  $\delta$  คาดคะเนได้จากสูตร

$$\delta = \frac{\Delta \chi}{\sum \chi}$$

เมื่อ  $\chi$  เป็นค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีของอะตอมดังแสดงไว้ในตารางที่ 5  $\Delta \chi$  คือความแตกต่างของค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีของอะตอมทั้งสอง และ  $\sum \chi$  คือผลบวกของค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีของอะตอมทั้งสอง

ตัวอย่าง	CsF		
	อิเล็กโตรเนกาติวิตีของ Cs	=	0.8
	อิเล็กโตรเนกาติวิตีของ F	=	4.0

Increasing electronegativity

1A												3A					4A	5A	6A	7A	8A
H	2.1	2A												B	C	N	O	F			
Li	1.0	Be	1.5											Al	Si	P	S	Cl			
Na	0.9	Mg	1.2	3B	4B	5B	6B	7B	8B		1B	2B	Ga	Ge	As	Se	Br				
K	0.8	Ca	1.0	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	1.6	1.6	1.8	2.0	2.4	2.8		
Rb	0.8	Sr	1.0	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	1.7	1.7	1.8	1.9	2.1	2.5		
Cs	0.7	Ba	0.9	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	1.8	1.8	1.9	1.9	2.0	2.2		
Fr	0.7	Ra	0.9																		

ตารางที่ 5 The electronegativities of common elements.

$$\delta = \frac{4.0 - 0.8}{4.0 + 0.8} = 0.67$$

ดังนั้น

พันธะ  $\overset{\delta+}{\text{Cs}} - \overset{\delta-}{\text{F}}$  เป็นพันธะแบบมีขั้ว

ในกรณีอะตอมที่มาสรางพันธะมีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีเท่ากัน เช่น C และ S มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีเท่ากับ 2.5 จะได้ว่า  $\delta = 0$  ซึ่งแสดงว่า C-F เป็นพันธะแบบไม่มีขั้ว ในการทดลองมีการวัดถึงค่าสภาพขั้วของพันธะของโมเลกุลได้เรียกว่า ค่าไดโพลโมเมนต์ (dipole moment,  $\mu$ ) ส่วนการคาดคะเนค่า  $\mu$  เราสามารถใช้สูตร

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

เมื่อ  $\delta$  เป็นประจุของขั้วพันธะ,  $e$  เป็นประจุของอิเล็กตรอนมีค่า  $1.6 \times 10^{-19}$  คุลอมบ์ (C) หรือ  $4.8 \times 10^{-10}$  esu ส่วน  $l$  เป็นความยาวพันธะ หน่วยของ  $\mu$  คือ เดอบาย (debye) ใช้สัญลักษณ์ D

$$1 \text{ เดอบาย หรือ } 1 \text{ D} = 3.33 \times 10^{-30} \text{ Cm}$$

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

ค่าไดโพลโมเมนต์ของสารประกอบได้แสดงไว้ในหน่วย D ในตารางที่ 6

ตัวอย่าง โมเลกุลของ HCl ถ้าทราบว่ามี  $\mu = 1.03 \text{ D}$  และความยาวพันธะ H-Cl เท่ากับ  $1.27 \times 10^{-10} \text{ m}$  สามารถคำนวณหาประจุของขั้ว ( $\delta$ ) สำหรับ HCl ได้ดังนี้

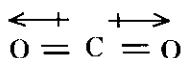
$$\mu = (\delta e) \times l$$

$$\delta = \frac{\mu}{e \times l}$$

$$\delta = \frac{1.03 \text{ D} \left( \frac{3.33 \times 10^{-30} \text{ Cm}}{1 \text{ D}} \right)}{(1.6 \times 10^{-19} \text{ C}) (1.27 \times 10^{-10} \text{ m})}$$

$$\delta = 0.17$$

สำหรับโมเลกุลที่ประกอบด้วยอะตอมสามอะตอมหรือมากกว่า (เช่น  $\text{CO}_2$ ,  $\text{BF}_3$  และ  $\text{PF}_3$ ) ค่า  $\mu$  ของโมเลกุลขึ้นกับสภาพขั้วของแต่ละพันธะและรูปทรงเรขาคณิตของโมเลกุลนั้น โดย  $\mu$  ของโมเลกุลหาได้จากผลรวมของ  $\mu$  ของแต่ละพันธะ เนื่องจาก  $\mu$  เป็นปริมาณเวกเตอร์มีทั้งขนาดและทิศทาง ดังนั้นในบางโมเลกุลแม้ว่าแต่ละพันธะมีขั้ว แต่อาจรวมกันแล้วได้ค่า  $\mu$  ของโมเลกุลเป็นศูนย์ก็ได้ ดังเช่น โมเลกุลของ  $\text{CO}_2$



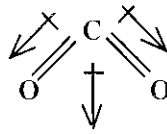
$$\mu = 0$$

linear molecule

ตารางที่ 6 ค่าไดโพลโมเมนต์ (มีหน่วยเป็น D) สำหรับโมเลกุลในสถานะแก๊ส

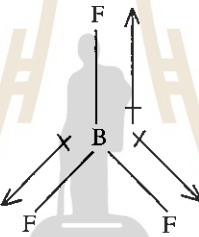
โมเลกุล	ไดโพลโมเมนต์	โมเลกุล	ไดโพลโมเมนต์
NH <sub>3</sub>	1.47	H <sub>2</sub> Te	0.2
PH <sub>3</sub>	0.55	N <sub>2</sub> O	0.14
AsH <sub>3</sub>	0.22	NO <sub>2</sub>	0.3
SbH <sub>3</sub>	0.12	O <sub>3</sub>	0.52
ClF	0.88	HF	1.98
ClBr	0.57	HCl	1.03
BrF	1.29	HBr	0.79
H <sub>2</sub> O	1.86	HI	0.38
H <sub>2</sub> S	1.1	NO	0.16
H <sub>2</sub> Se	0.4	CO	0.13

เนื่องจากในแต่ละพันธะ C=O มีขนาดเท่ากันแต่มีทิศทางการหักล้าง เมื่อรวมกันแล้ว  $\text{CO}_2$  จึงมี  $\mu = 0$  ถ้าสมมติว่ารูปทรงเรขาคณิตของ  $\text{CO}_2$  เป็นแบบ bent ดังนี้



resultant dipole moment ( $\mu \neq 0$ )

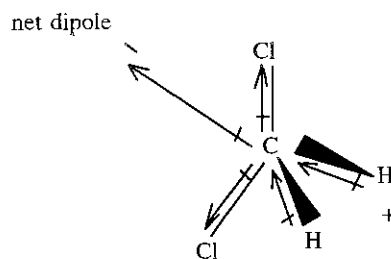
ซึ่งรูปร่างของ bent แบบนี้ทำให้เมื่อรวมกันแล้วจะมี  $\mu \neq 0$  แต่ในตามความเป็นจริงจากการทดลองวัดค่า  $\mu$  ของ  $\text{CO}_2$  พบว่า  $\mu = 0$  ซึ่งให้เห็นว่า  $\text{CO}_2$  มีรูปทรงเรขาคณิตเป็น linear เท่านั้น  
พิจารณาอีกตัวอย่างหนึ่ง คือ  $\text{BF}_3$  ซึ่งมีรูปทรงเรขาคณิตแบบ trigonal planar ดังนี้



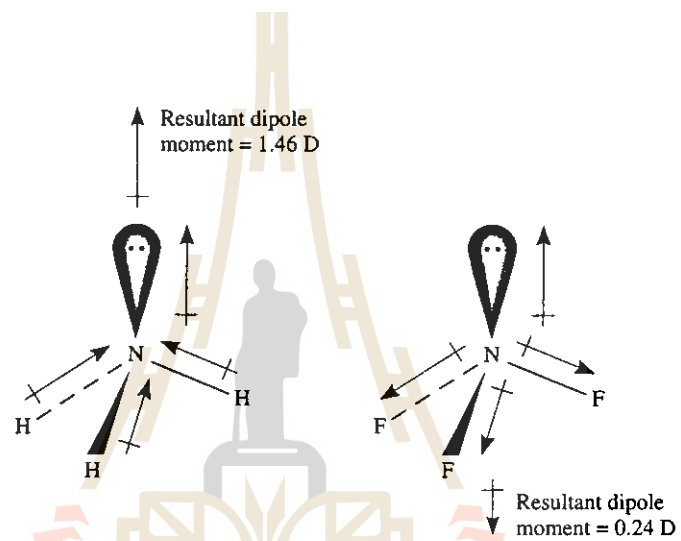
เนื่องจากโมเลกุลมีสมมาตร (symmetry) ซึ่งแต่ละพันธะ B-F มี  $\mu$  ขนาดที่เท่ากันแต่ทิศทางการหักล้าง จึงหักล้างกัน ทำให้โมเลกุล  $\text{BF}_3$  มี  $\mu = 0$  และเป็นโมเลกุลที่ไม่มีขั้ว

สำหรับโมเลกุล  $\text{NH}_3$  และ  $\text{NF}_3$  ที่แสดงไว้ในรูปที่ 4 เนื่องจากมี lone pair electrons ของ N จึงทำให้โมเลกุลมีรูปร่างค้งกล่าว เห็นได้ว่า ในโมเลกุลของ  $\text{NH}_3$  นั้น N มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูงกว่า H ดังนั้น N จึงดึงอิเล็กตรอนจาก H เข้าหาตัวเอง ส่งผลให้ผลรวมของ  $\mu$  มีค่ามาก (1.46 D) และมากกว่า  $\text{NF}_3$  เนื่องจาก N มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีต่ำกว่า F ดังนั้น อิเล็กตรอนของ N จึงถูกดึงไปหา F ทั้งสามอะตอม เมื่อหักล้างกันแล้วจึงส่งผลให้ผลรวมของ  $\mu$  มีค่าน้อยกว่า (0.24D)

โมเลกุลเช่น  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ซึ่งมีรูปทรงเรขาคณิตเป็น tetrahedral ดังนี้



**Figure 4** Bond moments and resultant dipole moments in  $\text{NH}_3$  and  $\text{NF}_3$ .

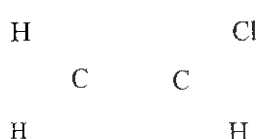




เห็นได้ว่าโมเลกุลนี้เป็นแบบมีขั้ว โดยมีความเป็นลบไปทางด้านระหว่างอะตอมคลอรีนทั้งสอง อะตอม และความเป็นบวกไปทางด้านไฮโดรเจนทั้งสองอะตอม

ตัวอย่าง ให้เขียนสูตร โครงสร้างลิวอิสของ vinyl chloride ( $C_2H_3Cl$ ) ให้บอกด้วยว่าพันธะเป็นแบบมีขั้วหรือไม่

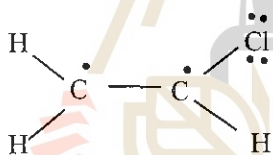
ขั้นตอนแรก เขียน skeletal structure



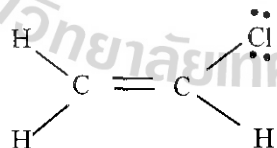
ขั้นตอนสอง หาจำนวนเวเลนซ์อิเล็กตรอนทั้งหมด

$$(2 \times 4) + (3 \times 1) + 7 = 18 e^-$$

ขั้นตอนสาม ลองเขียนพันธะเดี่ยวและใส่อิเล็กตรอนให้ครบแปด



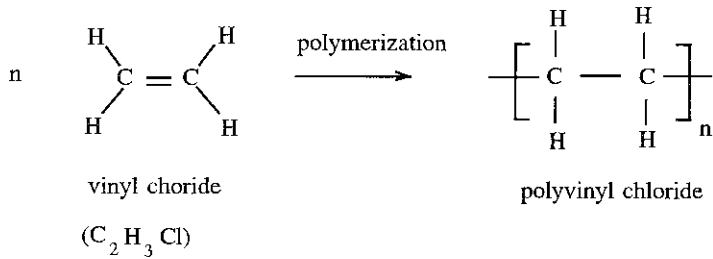
พบว่า C ยังขาดอิเล็กตรอนเพราะไม่ครบแปด ให้เอาอิเล็กตรอนเดี่ยวของทั้งสองอะตอมมาสร้างเป็นพันธะคู่ จะพบว่าอิเล็กตรอนครบแปดทุกอะตอม



เมื่อพิจารณาพร้อมกับค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีของอะตอม

สรุปได้ว่า  $C=C$  เป็นพันธะแบบไม่มีขั้ว  
 $C-Cl$  เป็นพันธะแบบมีขั้ว  
 $C-H$  เป็นพันธะแบบมีขั้วเล็กน้อย

ตัวอย่าง จงคำนวณหาความร้อนของปฏิกิริยา ( $\Delta H_{\text{reaction}}^\circ$ ) ของปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์จาก vinyl chlorideหนัก  $1.0 \times 10^3 \text{ kg}$  ได้เป็น polyvinyl chloride



เห็นได้ว่า polyvinyl chloride เกิดจากการเชื่อมต่อโมเลกุลของ vinyl chloride ซึ่งเปลี่ยน  $\text{C}=\text{C}$  ไปเป็น  $\text{---C---C---}$  นั่นคือ ทุก ๆ พันธะคู่ของโมเลกุล vinyl chloride จะถูกสลายไปได้พันธะเดียว  $\text{C---C}$  จำนวน 2 พันธะ โดยที่พันธะอื่นได้แก่  $\text{C---H}$  และ  $\text{C---Cl}$  ไม่ได้ถูกสลายไป

$$\begin{aligned}
 \Delta H_{\text{reaction}}^{\circ} &= \sum mD (\text{bonds broken}) - \sum nD (\text{bonds made}) \\
 \Delta H_{\text{reaction}}^{\circ} &= [D_{\text{C}=\text{C}}] - [2 D_{\text{C}-\text{C}}] \\
 \Delta H_{\text{reaction}}^{\circ} &= (620 \text{ kJ}) - 2 (347 \text{ kJ}) = -74 \text{ kJ/mol}
 \end{aligned}$$

เครื่องหมายลบแสดงว่าปฏิกิริยาดังกล่าวเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ความร้อนทั้งหมดเมื่อใช้ vinyl chloride  $1.0 \times 10^3 \text{ kg}$  มีค่า

$$\begin{aligned}
 &= (1000 \times 10^3 \text{ g C}_2\text{H}_3\text{Cl}) \left( \frac{1 \text{ mol C}_2\text{H}_3\text{Cl}}{62.49 \text{ g C}_2\text{H}_3\text{Cl}} \right) \left( \frac{-74 \text{ kJ}}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_3\text{Cl}} \right) \\
 &= -1.2 \times 10^6 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

จากความร้อนปริมาณมากนี้ ส่งผลให้วิศวกรเคมีต้องทำการออกแบบเตาปฏิกรณ์ (reactors) สำหรับการทำให้พอลิเมอร์ polyvinyl chloride โดยต้องออกแบบให้มีการกำจัดความร้อนที่เกิดจากปฏิกิริยาดังกล่าวด้วย

## รูปทรงเรขาคณิตของโมเลกุล (Molecular geometry)

รูปทรงเรขาคณิตของโมเลกุลเป็นรูปร่างสามมิติของโมเลกุลที่เกิดจากการเรียงอะตอมรอบอะตอมกลาง รูปทรงเรขาคณิตของโมเลกุลนับเป็นอีกปัจจัยหนึ่งนอกเหนือจากพันธะเคมีที่มีผลต่อสมบัติทางกายภาพและทางเคมีซึ่งได้แก่ จุดหลอมเหลว จุดเดือด ความหนาแน่น และความว่องไวในปฏิกิริยาเคมีเป็นต้น แม้ว่าจากการเขียนโครงสร้างลิวอิสสำหรับโมเลกุลสามารถแสดงเค้าโครงของอะตอมที่เรียงตัวบนระนาบเดียวกันได้ แต่ในความเป็นจริงโมเลกุลมีรูปทรงเรขาคณิตเป็นสามมิติ และทุกอะตอมในโมเลกุลอาจไม่อยู่ในระนาบเดียวกัน เราพบว่าโมเลกุลแต่ละชนิดมีรูปทรงเรขาคณิตเฉพาะแบบแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับโครงสร้างอิเล็กตรอนของโมเลกุล

ในโครงสร้างลิวอิสได้แสดงถึงจำนวนอิเล็กตรอนในวงเวเลนซ์ (Valence shell electron) ของอะตอม ซึ่งทำให้เราทราบว่าแต่ละอะตอมโดยเฉพาะอะตอมกลางนั้นมีจำนวนคู่อิเล็กตรอนสร้างพันธะ (bonding pair) และจำนวนคู่อิเล็กตรอนที่ไม่สร้างพันธะ (non - bonding pair) หรือที่เรียกว่าคู่อิเล็กตรอนโดดเดี่ยว (lone pair) เป็นจำนวนมากน้อยเท่าใดได้ เราพบว่า จำนวนคู่อิเล็กตรอนในวงเวเลนซ์มีผลต่อรูปทรงเรขาคณิตของโมเลกุล ทั้งนี้เนื่องมาจากการผลัดกันระหว่างคู่อิเล็กตรอนที่อยู่บนอะตอมกลาง ส่งผลให้คู่อิเล็กตรอนเหล่านี้จัดตัวให้อยู่ห่างไกลกันมากที่สุดเท่าที่จะเป็นไปได้ และทำให้อะตอมที่ยึดติดกับอะตอมกลางจัดรูปทรงเป็นแบบสามมิติที่มีมุมพันธะมากที่สุดไปด้วย ทั้งนี้เพื่อลดแรงผลัดกันและทำให้โมเลกุลมีพลังงานต่ำสุด

จากหลักการที่พิจารณาถึงการผลัดกันของคู่อิเล็กตรอนที่มีอยู่ในวงเวเลนซ์ของอะตอมกลางนี้ R.J. Gillespie และ R.S. Nyholm สามารถตั้งแบบจำลองเพื่อใช้คาดคะเนและอธิบายรูปทรงเรขาคณิตของโมเลกุลได้ เรียกว่า แบบจำลองการผลัดกันคู่อิเล็กตรอนในวงเวเลนซ์ (Valence Shell Electron Pair Repulsion Model) มีสัญลักษณ์ย่อว่า VSEPR

ก่อนการใช้หลักการของแบบจำลอง VSEPR มีข้อคำนึงสองข้อเพื่อช่วยลดความซับซ้อนได้ดังต่อไปนี้

1. สำหรับพหุพันธะ (multiple bond) ซึ่งได้แก่พันธะคู่และพันธะสามนั้น ให้ถือว่าเป็นคู่อิเล็กตรอนที่สร้างพันธะเพียง 1 กลุ่มเหมือนกับคู่อิเล็กตรอนที่สร้างพันธะเดี่ยว แม้ว่าพหุพันธะจะมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนมากกว่าในพันธะเดี่ยว แต่พบว่ามันมีผลน้อยมากต่อการคาดคะเนถึงรูปทรงเรขาคณิตของโมเลกุลที่ใช้หลักการของแบบจำลองนี้

2. โมเลกุลที่เกิดเรโซแนนซ์ซึ่งมีสูตรโครงสร้างลิวอิสหลายสูตร ให้ใช้หลักการของแบบจำลองนี้โดยพิจารณาเพียงโครงสร้างเดี่ยว และไม่ต้องแสดงประจุฟอร์มัล

สำหรับหลักการของแบบจำลอง VSEPR ให้พิจารณาจากโมเลกุลที่มีสูตรทั่วไปดังต่อไปนี้

## $AB_x E_y$

เมื่อ A เป็นอะตอมกลาง

B เป็น อะตอมหรือหมู่อะตอมที่ยึดติดกันกับ A ด้วยพันธะโคเวเลนต์

E เป็น สัญลักษณ์แทนคู่อิเล็กตรอนโดดเดี่ยว

x เป็น จำนวนคู่อิเล็กตรอนสร้างพันธะ มีค่าเป็นเลขจำนวนเต็มตั้งแต่ 2, 3, 4, .... กลุ่ม

y เป็น จำนวนคู่อิเล็กตรอนโดดเดี่ยว มีค่าเป็นเลขจำนวนเต็ม 1, 2, 3, .... กลุ่ม

ถ้าอะตอมกลางของโมเลกุลมีคู่อิเล็กตรอนสร้างพันธะแต่ไม่มีคู่อิเล็กตรอนโดดเดี่ยว สูตรทั่วไปจะลดรูปเป็น  $AB_x$  โดยรูปทรงเรขาคณิตของโมเลกุลเหล่านี้จะขึ้นกับค่า x ในวงเวเลนซ์ของโมเลกุล นั่นคือพบว่าเมื่อโมเลกุล มีค่า x เท่ากับ 2, 3, 4, 5, และ 6 กลุ่มนั้น โมเลกุลจะมีรูปทรงเรขาคณิตเป็นแบบต้นแบบ (parent structure) ได้แก่ linear , triangular planar , tetrahedral , trigonal bipyramidal , และ octahedral ตามลำดับ (ดูตารางที่ 7)

เพื่อให้เข้าใจในหลักเกณฑ์ดังกล่าวข้างต้นนี้ ให้เริ่มพิจารณาจากภาพที่ 5 (a) ซึ่งจะช่วยในการมองภาพรูปทรงเรขาคณิตให้ชัดเจนยิ่งขึ้น ในภาพ 5 (a) จะมีอะตอมกลางอยู่ตรงศูนย์กลางของรูปทรงกลม ส่วนคู่อิเล็กตรอนในวงเวเลนซ์จะจัดตัวล้อมรอบอะตอมกลางโดยอยู่บนผิวของทรงกลม

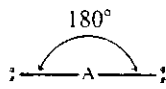
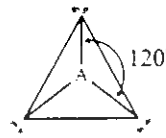
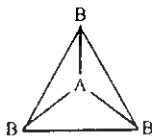
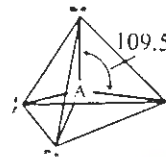
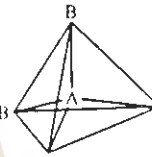
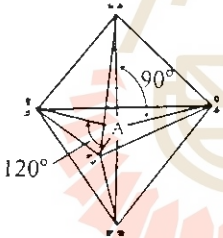
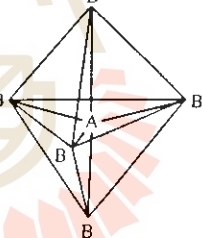
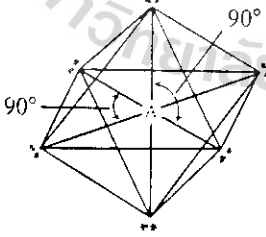
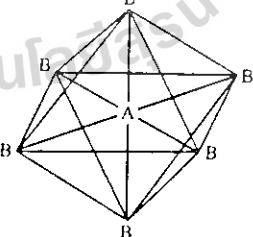
ในกรณีของโมเลกุลที่อะตอมกลางมีคู่อิเล็กตรอนสร้างพันธะ 2 กลุ่ม คู่อิเล็กตรอน 2 กลุ่มนี้จะอยู่ห่างกันมากที่สุดต่อเมื่อมันจัดตัวอยู่กันตรงข้าม โดยมีอะตอมกลางอยู่ตรงกลางบนแนวเส้นตรงเดียวกัน นั่นคือคู่อิเล็กตรอน 2 กลุ่ม นี้ทำมุมกับอะตอมกลางเป็น  $180^\circ$  โมเลกุลที่เกิดจากการจัดเรียงตัวดังกล่าวนี้จะได้รูปทรงเรขาคณิตต้นแบบที่เรียกว่า linear ดูรูปที่ 5 (b)

สำหรับโมเลกุลที่อะตอมกลางมีคู่อิเล็กตรอนสร้างพันธะ 3 กลุ่ม กลุ่มที่ 3 จะเข้าไปโดยเกิดการผลักกับ 2 กลุ่มแรก ทำให้แต่ละคู่อิเล็กตรอนทำมุมกับอะตอมกลางเป็น  $120^\circ$  เท่ากันทุกคู่ โมเลกุลดังกล่าวนี้จะมีอะตอมทั้งหมดอยู่บนระนาบเดียวกัน ได้เป็นรูปทรงเรขาคณิตต้นแบบที่เรียกว่า trigonal planar ดูรูปที่ 5 (c) ถ้าโมเลกุลที่อะตอมกลางมีคู่อิเล็กตรอนสร้างพันธะ 4 กลุ่ม กลุ่มที่ 4 จะจัดตัวอยู่เหนือหรือใต้ระนาบของ trigonal planar นั้น ด้วยอิทธิพลของแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนด้วยกัน จะส่งผลให้แต่ละคู่อิเล็กตรอนทำมุมกับอะตอมกลางเป็น  $109.5^\circ$  เท่ากันหมด โมเลกุลดังกล่าวนี้จะมีรูปทรงเรขาคณิตต้นแบบที่เรียกว่า tetrahedral ดูรูปที่ 5 (d)

สำหรับโมเลกุลที่อะตอมกลางมีคู่อิเล็กตรอนที่สร้างพันธะ 5 กลุ่ม พบว่า กลุ่มที่ 5 จัดตัวเข้าที่ตำแหน่งตรงกันข้ามกับกลุ่มที่ 4 คือเหนือหรือใต้ระนาบ trigonal planar ซึ่งกลุ่มที่ 5 จะผลักกันให้คู่อิเล็กตรอนของ 3 กลุ่มแรก (ซึ่งทำมุม  $109.5^\circ$ ) กลับไปทำมุม  $120^\circ$  ดังเดิม ส่งผลให้คู่อิเล็กตรอน 3 กลุ่มแรกเรียงตัวเป็น trigonal planar ส่วนกลุ่ม 4 และกลุ่ม 5 ซึ่งอยู่เหนือและใต้ระนาบนี้ต่างก็ทำมุมกับอะตอมกลางเป็น  $90^\circ$  ได้เป็นรูปทรงเรขาคณิตต้นแบบที่เรียกว่า trigonal bipyramidal (ดูรูป 5 (e) )

ในกรณีที่โมเลกุลมีคู่อิเล็กตรอนที่สร้างพันธะ 6 กลุ่มพบว่ากลุ่มที่ 6 จะเข้าไปยังระนาบ trigonal planar และโดยอิทธิพลของแรงผลักรวมจะทำให้มุมของแต่ละคู่อิเล็กตรอนบนระนาบนี้ตลอดจนคู่อิเล็กตรอนที่อยู่

**Table 7 Arrangement of electron pairs about a central atom (A) in a molecule and geometry of some simple molecules and ions in which the central atom has no lone pairs**

Number of electron pairs	Arrangement of electron pairs*	Molecular geometry*	Examples
2	 <p>Linear</p>	$B-A-B$ Linear	$BeCl_2$ , $HgCl_2$
3	 <p>Trigonal planar</p>	 <p>Trigonal planar</p>	$BF_3$
4	 <p>Tetrahedral</p>	 <p>Tetrahedral</p>	$CH_4$ , $NH_4^+$
5	 <p>Trigonal bipyramidal</p>	 <p>Trigonal bipyramidal</p>	$PCl_5$
6	 <p>Octahedral</p>	 <p>Octahedral</p>	$SF_6$

\*The colored lines are used only to show the overall shapes; they do not represent bonds.

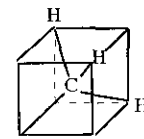
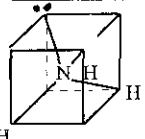
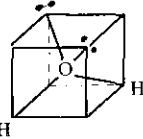
เหนือและใต้ระนาบจัดตัวทำมุมกับอะตอมกลางเป็น  $90^\circ$  เท่ากันทุกมุม โมเลกุลที่มีการจัดตัวแบบนี้ จะได้รูปทรงเรขาคณิตต้นแบบที่เรียกว่า octahedral (ดูรูปที่ 5 (f))

ถ้าอะตอมกลางของโมเลกุลมีคู่อิเล็กตรอนสร้างพันธะและมีคู่อิเล็กตรอนโดดเดี่ยวด้วย จะพิจารณาจากสูตรทั่วไปเป็น  $AB_xE_y$  โดยรูปทรงเรขาคณิตของโมเลกุลเหล่านี้จะขึ้นกับค่า  $x$  และ  $y$  และจะมีรูปทรงเบี่ยงเบนไปจากรูปทรงต้นแบบดังที่กล่าวมาแล้วใน โมเลกุลที่มีเฉพาะคู่อิเล็กตรอนสร้างพันธะ ทั้งนี้เนื่องมาจากกรณีที่มีคู่อิเล็กตรอนโดดเดี่ยวในอะตอมกลางเพิ่มขึ้นมานั้นต่างจากการมีคู่อิเล็กตรอนสร้างพันธะเพียงอย่างเดียว เพราะคู่อิเล็กตรอนโดดเดี่ยวจะอยู่ภายใต้อิทธิพลของนิวเคลียสของอะตอมเดียว จึงมีแรงดึงดูดระหว่างคู่อิเล็กตรอนโดดเดี่ยวกับนิวเคลียสน้อย หมอกออิเล็กตรอนจึงแผ่กระจายออกไปเป็นบริเวณกว้าง และกว้างกว่าหมอกออิเล็กตรอนของคู่อิเล็กตรอนที่สร้างพันธะซึ่งอยู่ภายใต้อิทธิพลของนิวเคลียสของทั้งสองอะตอมที่มีพันธะยึดติดกันนั้น ทำให้คู่อิเล็กตรอนโดดเดี่ยวจะมีแรงผลักรับกับคู่อิเล็กตรอนอื่นมากกว่าที่คู่อิเล็กตรอนสร้างพันธะจะมีแรงผลักรับกับคู่อิเล็กตรอนอื่น พบว่าแรงผลักระหว่างคู่อิเล็กตรอนจะลดลงตามลำดับดังนี้

$$\text{คู่อิเล็กตรอนโดดเดี่ยว} - \text{คู่อิเล็กตรอนโดดเดี่ยว} > \text{คู่อิเล็กตรอนโดดเดี่ยว} - \text{คู่อิเล็กตรอนสร้างพันธะ} > \text{คู่อิเล็กตรอนสร้างพันธะ} - \text{คู่อิเล็กตรอนสร้างพันธะ}$$

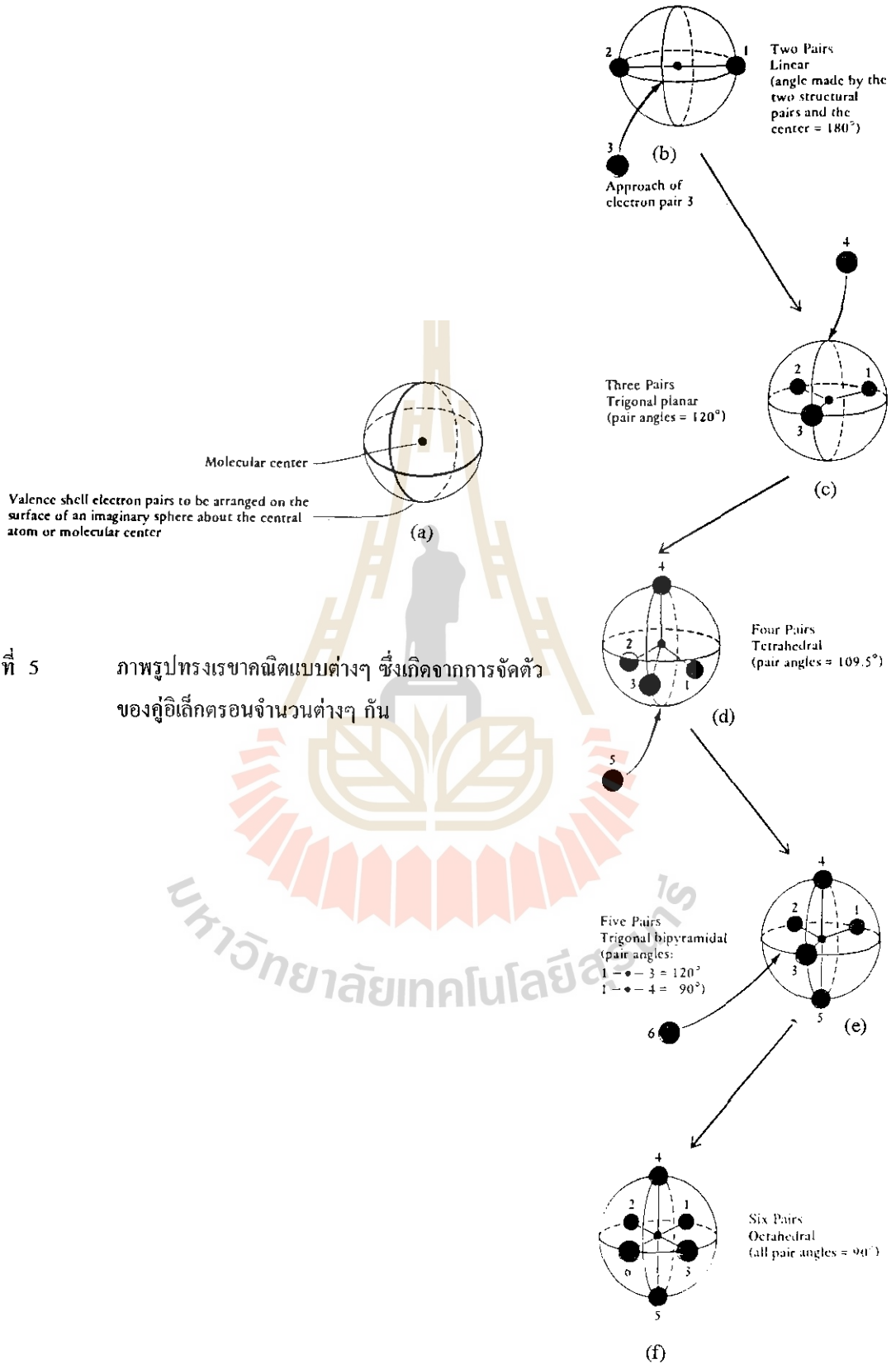
นั่นคือถ้าอะตอมกลางมีจำนวนคู่อิเล็กตรอนโดดเดี่ยวมากจะมีแรงผลักรับมาก ผลก็คือจะบีบให้คู่อิเล็กตรอนที่สร้างพันธะ ทำมุมกันให้หดแคบลงยิ่งขึ้น ดังตัวอย่างเช่น  $CH_4$ ,  $NH_3$  และ  $H_2O$  ซึ่งในโมเลกุลเหล่านี้ อะตอมกลางมีคู่อิเล็กตรอนทั้งหมด 4 กลุ่ม ควรจะมีรูปทรงเรขาคณิตต้นแบบที่เรียกว่า tetrahedral แต่เนื่องจากใน โมเลกุลเหล่านี้มีจำนวนคู่อิเล็กตรอนที่สร้างพันธะและคู่อิเล็กตรอนโดดเดี่ยวต่างกัน ซึ่งส่งผลให้โมเลกุลเหล่านี้มีรูปร่างต่างไปจากรูปทรงเรขาคณิตต้นแบบเดิม ดังแสดงเปรียบเทียบไว้ในตารางที่ 8 เห็นได้ว่า  $H_2O$  ซึ่งมีจำนวนคู่อิเล็กตรอนโดดเดี่ยวมากที่สุด มีรูปทรงเรขาคณิตแบบ bent ซึ่งมีมุมพันธะเล็กที่สุด

ตารางที่ 8 รูปทรงเรขาคณิตของ โมเลกุล  $CH_4$ ,  $NH_3$  และ  $H_2O$

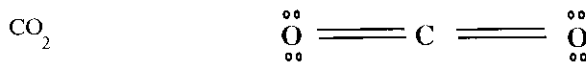
โมเลกุล	$CH_4$	$NH_3$	$H_2O$
จำนวนกลุ่มของคู่อิเล็กตรอนโดดเดี่ยว	0	1	2
มุมพันธะ	$109.5^\circ$	$107.5^\circ$	$105.5^\circ$
มุมที่ถูกหดแคบไปเมื่อเทียบกับมุมของ $CH_4$	$109.5^\circ - 109.5^\circ = 0^\circ$	$109.5^\circ - 107.5^\circ = 2^\circ$	$109.5^\circ - 105.5^\circ = 4^\circ$
โครงสร้างเป็น แบบ	 $CH_4$ $\angle HCH = 109.5^\circ$ Tetrahedral	 $NH_3$ $\angle HNH = 107.3^\circ$ Trigonal pyramidal	 $H_2O$ $\angle HOH = 104.5^\circ$ Angular (Bent)

รูปที่ 5

ภาพรูปทรงเรขาคณิตแบบต่างๆ ซึ่งเกิดจากการจัดตัวของคู่อิเล็กตรอนจำนวนต่างๆ กัน



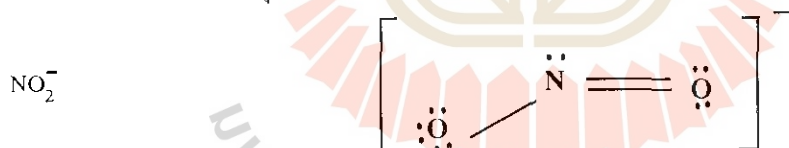
อีกตัวอย่าง เช่น  $\text{CO}_2$  และ  $\text{SO}_2$  ซึ่งมีจำนวนอะตอมเท่ากันแต่มีรูปทรงเรขาคณิตที่ต่างกัน สำหรับ  $\text{CO}_2$  นั้น C มีคู่อิเล็กตรอนที่สร้างพันธะ 2 กลุ่มและไม่มีคู่อิเล็กตรอนโดดเดี่ยวจึงมีรูปทรงเรขาคณิตเป็นแบบเส้นตรง คือ linear ส่วน  $\text{SO}_2$  นั้น S มีคู่อิเล็กตรอนที่สร้างพันธะ 2 กลุ่มเช่นกัน แต่มันมีคู่อิเล็กตรอนโดดเดี่ยวอีก 1 กลุ่ม คู่อิเล็กตรอนโดดเดี่ยวผลัดกับคู่อิเล็กตรอนที่สร้างพันธะได้มากกว่า มันจึงพยายามบีบให้มุมพันธะน้อยลงและมีรูปทรงเรขาคณิตเป็นแบบ bent ดังรูปข้างล่าง



สำหรับโมเลกุลเช่น nitrate ion ( $\text{NO}_3^-$ ) และ nitrite ion ( $\text{NO}_2^-$ ) พบว่า  $\text{NO}_3^-$  มีรูปทรงเรขาคณิตเป็นแบบเส้นตรงแบบ คือ trigonal planar เนื่องจาก N มีคู่อิเล็กตรอนที่สร้างพันธะ 3 กลุ่ม แต่ไม่มีคู่อิเล็กตรอนโดดเดี่ยวดังนี้

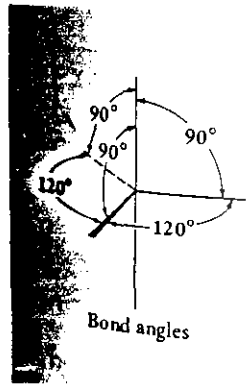


ส่วน  $\text{NO}_2^-$  มีรูปทรงเรขาคณิตแบบ bent เนื่องจาก N มีคู่อิเล็กตรอนที่สร้างพันธะ 2 กลุ่ม และมีคู่อิเล็กตรอนโดดเดี่ยว 1 กลุ่มดังนี้

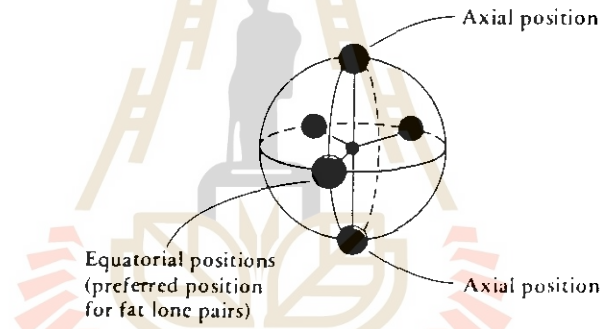


สำหรับโมเลกุลแบบ  $\text{AB}_4\text{E}$  เช่น  $\text{SF}_4$  ซึ่งอะตอมกลางมีคู่อิเล็กตรอน 5 กลุ่ม จึงให้พิจารณาโดยเริ่มต้นจากรูปทรงเรขาคณิตแบบเส้นตรงแบบของ  $\text{AB}_5$  คือ trigonal bipyramidal เป็นหลักก่อนแล้วค่อยพิจารณาต่อไปว่า คู่อิเล็กตรอนโดดเดี่ยวจะอยู่ในรูปทรงเรขาคณิต ณ ตำแหน่งใด และจะส่งผลให้โมเลกุลมีรูปทรงเรขาคณิตต่างไปจากต้นแบบเดิมไปเป็นรูปทรงแบบใด ในรูปทรงเรขาคณิตแบบ trigonal bipyramidal นั้น เราสามารถแยกคู่อิเล็กตรอนได้เป็น 2 กลุ่ม กล่าวคือ คู่อิเล็กตรอนที่ทำมุมกับอะตอมกลาง  $120^\circ$  ซึ่งกันและกันบนระนาบของ trigonal planar เรียกตำแหน่งนี้ว่า ตำแหน่งแนวระนาบ (equatorial position) ให้ดูรูปที่ 6 ส่วนคู่อิเล็กตรอนที่อยู่เหนือและใต้ระนาบ trigonal planar และได้ทำมุม  $90^\circ$  กับระนาบดังกล่าวนี้เรียกว่า ตำแหน่งแนวตั้ง (axial position) ดังนั้น ถ้าอะตอมกลางมีคู่อิเล็กตรอนโดดเดี่ยว มันจะจัดตัวอยู่ในตำแหน่งแนวระนาบ เพราะมีบริเวณที่ให้มันอยู่ได้กว้างกว่าในตำแหน่งแนวตั้ง ทำให้โมเลกุลมีแรงผลักรุนแรงน้อยกว่า เนื่องจากคู่อิเล็กตรอนโดดเดี่ยวไม่ได้สร้างพันธะกับอะตอม ดังนั้น ตำแหน่งที่มันอยู่จึงไม่นับเป็นส่วนของ

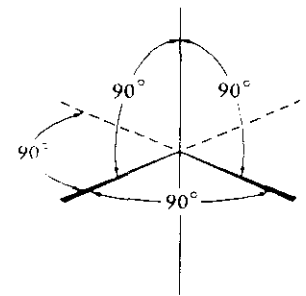




The trigonal bipyramid



The octahedron



รูปที่ 6

ภาพแสดงตำแหน่งแนวระนาบและแนวตั้งและมุมพันธะ  
ของรูปทรงเรขาคณิตแบบ trigonal bipyramid

รูปทรงเรขาคณิต นั่นคือโมเลกุลแบบ  $AB_4E$  จึงมีรูปทรงเรขาคณิตแบบ Distorted tetrahedral หรือเรียกว่า แบบ seesaw (ดูรูปในตารางที่ 9)

สำหรับโมเลกุลแบบ  $AB_3E_2$  ซึ่งมีคู่อิเล็กตรอนโดดเดี่ยว 2 กลุ่ม พบว่ามันจะจัดตัวอยู่ในตำแหน่งแนวระนาบของรูปทรงเรขาคณิตต้นแบบ trigonal bipyramidal ส่งผลให้โมเลกุล  $AB_3E_2$  มีรูปทรงเรขาคณิตแบบ T - shape (ดูรูปในตารางที่ 9)

คู่อิเล็กตรอนโดดเดี่ยว 3 กลุ่มของโมเลกุลแบบ  $AB_2E_3$  ก็จัดตัวอยู่ในตำแหน่งแนวระนาบของรูปทรงเรขาคณิตต้นแบบ trigonal bipyramidal เช่นเดียวกัน ส่งผลให้โมเลกุลนี้มีรูปทรงเรขาคณิตแบบ linear

สำหรับโมเลกุลแบบ  $AB_5E$  ซึ่งมีรูปทรงเรขาคณิตต้นแบบเป็น octahedral นั้น เนื่องจากทุกตำแหน่งของคู่อิเล็กตรอนต่างก็ทำมุม  $90^\circ$  เท่ากันทุกมุม ดังนั้นคู่อิเล็กตรอนโดดเดี่ยวที่มีจะจัดตัวเข้าที่ตำแหน่งใดก็ได้ ส่งผลให้โมเลกุล  $AB_5E$  มีรูปทรงเรขาคณิตเป็นแบบ square pyramidal แต่ในโมเลกุลแบบ  $AB_4E_2$  นั้น คู่อิเล็กตรอนโดดเดี่ยวทั้ง 2 กลุ่มต้องจัดตัวให้อยู่ห่างกัน มากที่สุดเพื่อลดแรงผลักรันมันจึงจัดตัวอยู่ในตำแหน่งของแนวตั้งโดยอยู่ตรงกันข้าม ส่งผลให้โมเลกุลมีรูปทรงเรขาคณิตเป็น square planar (ดูตารางที่ 9)

หลักการของแบบจำลอง VSEPR พบว่าใช้ได้ดีในการทำนายและอธิบายโมเลกุลที่ประกอบด้วยธาตุพีริเมนเททิฟ (Representative elements) ซึ่งได้แก่ธาตุกลุ่ม s และ กลุ่ม p ส่วนโมเลกุลของกลุ่มธาตุทรานสิชัน (transition elements) พบว่าใช้ได้เป็นบางโมเลกุลเท่านั้น ทั้งนี้เพราะหลักการของแบบจำลอง VSEPR นี้ใช้ได้ดีเฉพาะกับโมเลกุลที่มีพันธะโคเวเลนต์ โมเลกุลที่พันธะแบบอื่นเช่น พันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์ (coordinate covalent bond) หรือพันธะไอออนิก หรือบางโมเลกุลที่พันธะมีขั้วมาก (polar bond) ก็พบว่านำไปใช้ไม่ได้ ดังเช่น  $Li_2O$  พบว่าหากใช้หลักการของแบบจำลอง VSEPR แล้วโมเลกุลนี้ควรมีรูปทรงเรขาคณิตเช่นเดียวกับ  $H_2O$  คือเป็น bent (มุมพันธะ  $104.5^\circ$ ) แต่ตามความเป็นจริงแล้ว  $Li_2O$  มีรูปทรงเรขาคณิตแบบ linear (มุมพันธะ  $180^\circ$ ) ยิ่งกว่านี้หลักการของแบบจำลอง VSEPR ไม่อาจใช้อธิบายรูปทรงเรขาคณิตของโมเลกุลประเภทที่มีพันธะไพแบบอิเล็กตรอนไม่ประจำที่ (delocalized  $\pi$  - electron) ได้

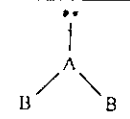
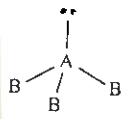
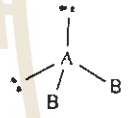
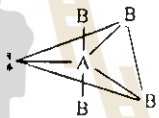
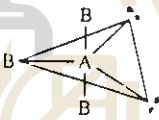
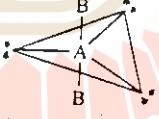
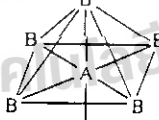
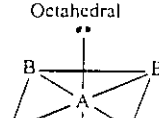
### ทฤษฎีพันธะเคมี

หลักการของทิวอิสที่กล่าวมาข้างต้นซึ่งได้อธิบายว่าพันธะโคเวเลนต์เกิดจากการใช้เวเลนซ์อิเล็กตรอนร่วมกันระหว่างสองอะตอมนั้น ไม่อาจให้รายละเอียดว่าอะตอมใช้ออร์บิทัลของมันในการสร้างพันธะได้อย่างไร เนื่องจากไม่ได้อธิบายถึงการสร้างพันธะแบบ sigma bond ( $\sigma$ -bond) และแบบ pi bond ( $\pi$ -bond) ตลอดจนไม่ได้กล่าวถึงสมบัติพันธะของโมเลกุลอย่างละเอียด ต่อมาเมื่อมีความรู้ทางกลศาสตร์ควอนตัม (Quantum mechanics) แพร่หลาย จึงได้มีการตั้งทฤษฎีพันธะเคมีสำหรับพันธะโคเวเลนต์ไว้สองทฤษฎีได้แก่

1. ทฤษฎีพันธะเวเลนซ์ (Valence Bond Theory (VBT))
2. ทฤษฎีโมเลกุลาร์ออร์บิทัล (Molecular Orbital Theory (MOT))

แม้ว่าทฤษฎีทั้งสองนี้ได้อธิบายถึงการเกิดซ้อนเหลื่อม (overlap) ของอะตอมิกออร์บิทัล (atomic orbital) ระหว่างอะตอมทั้งสอง ซึ่งจะทำให้โมเลกุลมีพลังงานลดต่ำกว่าเมื่ออะตอมอยู่เป็นอิสระ พันธะเคมีจึงเกิดขึ้นได้ แต่การอธิบายถึงพันธะเคมีในแต่ละทฤษฎีอาศัยหลักการที่ต่างกัน และพบว่าแต่ละทฤษฎีอธิบายถึงสมบัติพันธะโคเวเลนต์ได้ดีกันคนละแง่มุม เช่น โมเลกุลชนิดหนึ่งใช้ทฤษฎีพันธะเวเลนซ์อธิบายถึงการคำนวณหาพลังงานพันธะของโมเลกุลนี้ได้ใกล้เคียงกับที่วัดได้จากการทดลอง แต่สมบัติการดูดกลืนแสงของโมเลกุลชนิดนี้ต้องใช้ทฤษฎีโมเลกุลาร์ออร์บิทัลอธิบายถึงจะถูกดีกว่า เป็นต้น

Table 9 Geometry of simple molecules and ions in which the central atom has one or more lone pairs

Class of molecule	Total number of electron pairs	Number of bonding pairs	Number of lone pairs	Arrangement of electron pairs*	Geometry	Examples
$AB_2E$	3	2	1	 <p>Trigonal planar</p>	Bent	$SO_2, O_3$
$AB_3E$	4	3	1	 <p>Tetrahedral</p>	Trigonal pyramidal	$NH_3$
$AB_2E_2$	4	2	2	 <p>Tetrahedral</p>	Bent	$H_2O$
$AB_4E$	5	4	1	 <p>Trigonal bipyramidal</p>	Distorted tetrahedron (or seesaw)	$IF_5, SF_4, XeO_3F_2$
$AB_3E_2$	5	3	2	 <p>Trigonal bipyramidal</p>	T-shaped	$ClF_3$
$AB_2E_3$	5	2	3	 <p>Trigonal bipyramidal</p>	Linear	$XeF_2, I_3^-$
$AB_5E$	6	5	1	 <p>Octahedral</p>	Square pyramidal	$BrF_5, XeOF_4$
$AB_4E_2$	6	4	2	 <p>Octahedral</p>	Square planar	$XeF_4, ICl_4^-$

\*The colored lines are used to show the overall shape, not bonds.

## ทฤษฎีพันธะเวเลนซ์

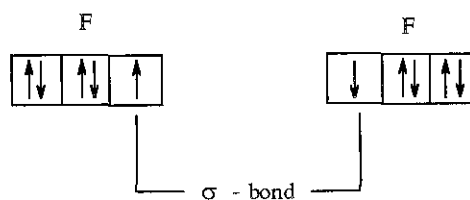
ทฤษฎีพันธะเวเลนซ์มีหลักการว่า ในการสร้างพันธะนั้น อะตอมิกออร์บิทัลที่มีอิเล็กตรอนบรรจุครึ่งหนึ่งจะซ้อนเหลื่อมกัน (overlap) และอิเล็กตรอนที่มาร่วมกัน ต้องมี spin ตรงกันข้าม อิเล็กตรอนที่มาร่วมกันนี้สามารถแลกเปลี่ยนที่อยู่กันได้ โดยเคลื่อนที่ไปรอบๆ นิวเคลียสของอะตอมทั้งสองได้ แต่ จะอยู่ในบริเวณที่ซ้อนเหลื่อมกันมากที่สุด หลักการนี้ทำให้เห็นภาพว่าอะตอมใดมีส่วนสร้างพันธะ กัน อย่างไร เป็นการพิจารณาเฉพาะอิเล็กตรอนที่มาร่วมกันโดยให้มีบริเวณที่อยู่ในอะตอมคู่หนึ่งๆ เท่านั้น ส่วนอิเล็กตรอนที่ไม่เกี่ยวข้องกับการสร้างพันธะยังคงอยู่กับอะตอมเดิม ซึ่งเป็นการมองภาพแบบประจำที่ (localized picture)

เริ่มต้นจากโมเลกุลง่ายที่สุดคือ  $H_2$  ซึ่งมีอิเล็กตรอนหนึ่งตัวในแต่ละ H อะตอม และได้นำมาใช้ร่วมกัน การสร้างพันธะเกิดจากการซ้อนเหลื่อมของ s-orbital ของแต่ละ H อะตอมทำให้ได้พันธะโคเวเลนต์แบบ  $\sigma$ -bond ขึ้น การซ้อนเหลื่อมของอะตอมิกออร์บิทัลโดยทั่วไปจะสอดคล้องกับความแข็งแรงของพันธะในโมเลกุลพิจารณารูปที่ 7 เมื่ออะตอมของ H ทั้งสองเข้ามาใกล้กันมากขึ้นพลังงานศักย์มีค่าลดลงเรื่อยๆ ถ้ามีการซ้อนเหลื่อมเกิดขึ้นได้มาก นิวเคลียสของ H ทั้งสองอะตอมจะเข้ามาใกล้กันกับอิเล็กตรอนคู่ที่มาร่วมกันมาก ทำให้มีแรงดึงดูดมาก จุดที่มีแรงดึงดูดมากที่สุดและมีแรงผลัคน้อยที่สุดทำให้มีผลลัพธ์เป็นพลังงานศักย์ที่ต่ำสุดเกิดที่ระยะห่างระหว่างนิวเคลียสเท่ากับ 74 pm ระยะนี้เรียกว่า ความยาวพันธะนั้นเอง ส่วนผลต่างระหว่างพลังงานศักย์ของอะตอมอิสระ (มีค่าศูนย์) กับพลังงานศักย์ที่ลดต่ำสุดเมื่ออะตอมเกิดการซ้อนเหลื่อมได้มากที่สุด ได้แก่พลังงานสลายพันธะ (bond dissociation energy) ซึ่งมีค่าเท่ากับ  $436 \text{ kJ mol}^{-1}$  ถ้าพลังงานสลายพันธะมีค่ามากโมเลกุลจะเสถียรมาก

สำหรับโมเลกุลอื่นๆ ที่มีเวเลนซ์อิเล็กตรอนใน p-orbital หรือ d-orbital นั้น การเกิดพันธะในโมเลกุลนอกจากจะเกิดโดยมีการซ้อนเหลื่อมของอะตอมิกออร์บิทัล ตามแนวปลายเป็น  $\sigma$ -bond แล้ว (ดูรูปที่ 8 ประกอบ) p-orbital หรือ d-orbital ที่เหลืออยู่ยังเกิดการซ้อนเหลื่อมตามแนวข้างเป็น  $\pi$ -bond ได้อีก โดยทั่วไปโมเลกุลที่มี  $\pi$ -bond จะมี  $\sigma$ -bond ด้วยทำให้เกิดพันธะคู่และพันธะสามขึ้นซึ่งจะแข็งแรงกว่าพันธะเดี่ยว

ตัวอย่าง การเกิดพันธะใน  $F_2$  เป็นพันธะเดี่ยว ( $:\ddot{F}-\ddot{F}:$ )

F  $1s^2 2s^2 2p^5$  เขียนแสดงเฉพาะเวเลนซ์อิเล็กตรอนของ  $2p^5$  ดังนี้



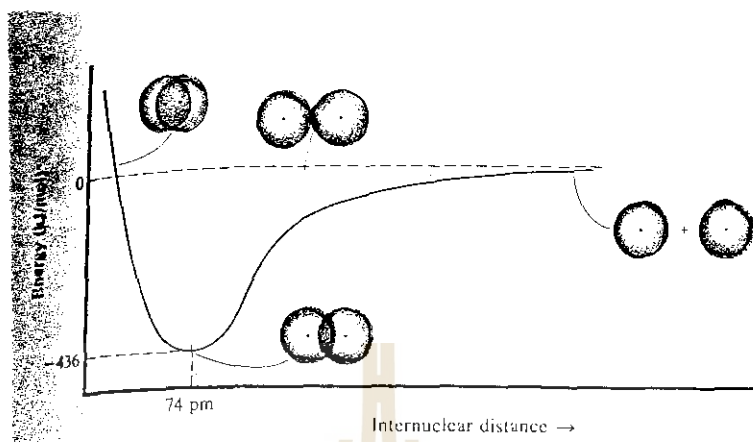


Figure 7 Energy change in the course of H—H bond formation from isolated H atoms.

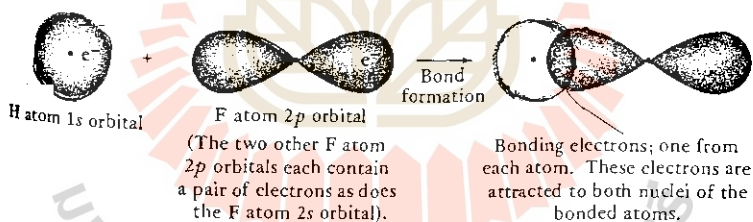
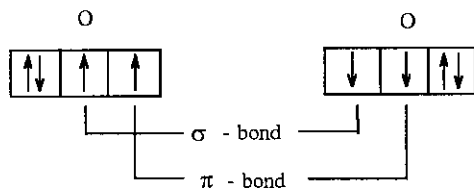


Figure 8 The formation of a covalent bond between an H atom and an F atom. One pair of electrons (one from each atom) moves into the internuclear region and is attracted to both the H and the F nuclei. It is this mutual attraction of 2 (or sometimes 4 or 6) electrons by two nuclei that leads to bond formation.

ตัวอย่างการเกิดพันธะใน  $O_2$  เป็นพันธะคู่ ( $:\ddot{O} = \ddot{O}:$ )

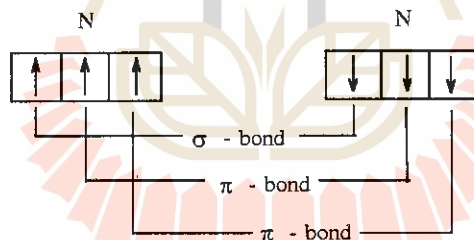
O  $1s^2 2s^2 2p^4$  เขียนแสดงเฉพาะเวเลนซ์อิเล็กตรอนของ  $2p^4$  ดังนี้



เห็นได้ว่า  $O_2$  เกิดพันธะคู่จากการใช้อิเล็กตรอนเดี่ยว 2 คู่ร่วมกันใน p-orbital ที่ซ้อนเหลื่อมกันตามแนวปลายได้  $\sigma$ -bond หนึ่งพันธะและ p-orbital ที่ซ้อนเหลื่อมกันตามแนวข้างได้  $\pi$ -bond อีกหนึ่งพันธะ

ตัวอย่างการเกิดพันธะใน  $N_2$  เป็นพันธะสาม ( $:\text{N} \equiv \text{N}:$ )

N  $1s^2 2s^2 2p^3$  เขียนแสดงเฉพาะเวเลนซ์อิเล็กตรอนของ  $2p^3$  ดังนี้



เห็นได้ว่า  $N_2$  เกิดพันธะสามจากการใช้อิเล็กตรอนเดี่ยว 3 คู่ ร่วมกันในออร์บิทัลที่ซ้อนเหลื่อมกันตามแนวปลายได้  $\sigma$ -bond หนึ่งพันธะและออร์บิทัลที่ซ้อนเหลื่อมกันตามแนวข้างได้  $\pi$ -bond อีกสองพันธะ

ตัวอย่างการไม่เกิดพันธะใน  $Be_2$

Be  $1s^2 2s^2$  เขียนแสดงเฉพาะเวเลนซ์อิเล็กตรอนของ  $2s^2$  ดังนี้



โดยหลักการของ VBT จะไม่มีการซ้อนเหลื่อมเกิดขึ้นเพราะ Be ไม่มีออร์บิทัลที่มีอิเล็กตรอนบรรจุครั้งหนึ่ง จึงไม่มีพันธะเคมีเกิดขึ้น โมเลกุล  $\text{Be}_2$  จึงไม่เกิดขึ้น แต่ตามความเป็นจริงพบว่า  $\text{Be}$  นั้น แม้จะไม่สร้างพันธะกับอะตอมของมันเอง แต่มันสามารถสร้างพันธะกับอะตอมอื่นได้ เช่น สามารถเกิดเป็นสารประกอบ  $\text{BeCl}_2$  ได้ โดยเกิดพันธะโคเวเลนต์กับ Cl อีกสองอะตอม เมื่อ VBT ใช้อธิบายโมเลกุล  $\text{BeCl}_2$  และอีกบางโมเลกุลไม่ได้ จึงจำเป็นต้องมีแนวคิดใหม่ เพื่อเสริมเข้าไปในทฤษฎีดังกล่าว แนวคิดนี้คือ การเกิดไฮบริดไอเซชัน (hybridization) ของอะตอมออร์บิทัลนั่นเอง

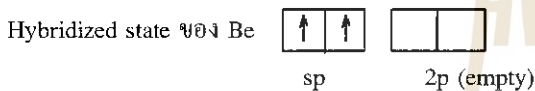
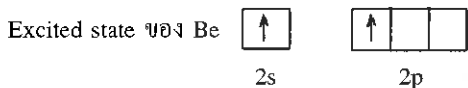
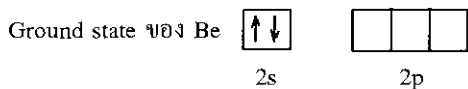
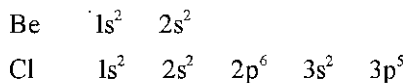
### ไฮบริดไอเซชัน (hybridization)

ไฮบริดไอเซชันเป็นการผสมอะตอมออร์บิทัลต่างชนิดกัน (s, p, d-orbital) ซึ่งมีพลังงานใกล้เคียงกันของอะตอมเดียวกัน เพื่อให้เกิดเป็นออร์บิทัลใหม่ที่มีความสามารถในการซ้อนเหลื่อมได้มากกว่า และสร้างพันธะได้แข็งแรงกว่าออร์บิทัลเดิม การเกิดไฮบริดไอเซชันของอะตอมออร์บิทัลยึดหลักดังต่อไปนี้

1. ไฮบริดไอเซชันใช้อธิบายถึงการซ้อนเหลื่อมของอะตอมออร์บิทัลในการเกิดพันธะสำหรับโมเลกุล และไม่ใช้อธิบายสำหรับอะตอมอิสระ
2. ต้องเป็นการผสมอย่างน้อยระหว่างอะตอมออร์บิทัลที่ต่างกันสองชนิดซึ่งมีพลังงานใกล้เคียงกัน ได้เป็นออร์บิทัลชนิดใหม่เรียกว่า ไฮบริดออร์บิทัล (hybrid orbital)
3. แม้ว่าไฮบริดออร์บิทัลมีลักษณะรูปร่างต่างไปจากอะตอมออร์บิทัลเดิม แต่จะยังคงเป็นของ อะตอมนั้นทุกประการ ไม่ใช่ของโมเลกุล
4. แต่ละไฮบริดออร์บิทัลที่ได้มีพลังงานเท่ากัน และรูปร่างเหมือนกันทุกประการ
5. จำนวนไฮบริดออร์บิทัลที่เกิดขึ้นใหม่มีจำนวนเท่ากับจำนวนอะตอมออร์บิทัลที่มาผสมกันนั้น
6. อะตอมที่เกิดไฮบริดไอเซชันขึ้นแล้วมีสภาวะใหม่เรียกว่า สภาวะไฮบริดไอซ์ (hybridized state) การเกิดไฮบริดไอเซชันต้องรับเอาพลังงานเข้าไปทำ แต่ระบบสามารถคายพลังงานออกมาได้มากกว่าที่ใช้ไปเมื่อเกิดการสร้างพันธะเป็นโมเลกุลขึ้น
7. ไฮบริดออร์บิทัลสามารถสร้างพันธะโคเวเลนต์ โดยการซ้อนเหลื่อมกันไฮบริดออร์บิทัลหรือกับออร์บิทัลที่ไม่ได้ผสม (unhybridized orbitals) ก็ได้
8. รูปร่างของไฮบริดออร์บิทัลของอะตอมที่ได้ ขึ้นอยู่กับแบบของการไฮบริดไอเซชัน โดยรูปร่างของไฮบริดออร์บิทัลเป็นตัวกำหนดรูปร่างเรขาคณิตของโมเลกุลอีกทีหนึ่ง

### ตัวอย่างแบบต่างๆ ของไฮบริไดเซชัน

sp-hybridization เป็นการผสม s-orbital จำนวนหนึ่งออร์บิทัลและ p-orbital จำนวนหนึ่งออร์บิทัล เกิดเป็น sp-hybrid orbital จำนวนสองออร์บิทัล ดังตัวอย่างของ Be ซึ่งเกิดพันธะกับ Cl สองอะตอมเป็น  $\text{BeCl}_2$  ดังนี้



การไฮบริไดเซชันของอะตอมออร์บิทัลแบบ sp-hybridization ของอะตอม Be ทำให้ได้ sp-hybrid orbitals จำนวนสองออร์บิทัลที่มีอิเล็กตรอนเดี่ยวอยู่ด้วย ทำให้ Be สามารถเกิดพันธะโดยการซ้อนทับกับ 3p-orbital ของ Cl เป็น  $\sigma$ -bond ได้ถึงสองพันธะ เนื่องจาก sp-hybrid orbital ทั้งสองออร์บิทัลของ Be ทำมุม  $180^\circ$  ซึ่งกันและกันมีรูปร่างอยู่เป็นแนวเส้นตรง (linear) ดังแสดงไว้ในรูปที่ 9 โมเลกุลที่เกิดขึ้นจึงมีรูปร่างเรขาคณิตเป็นแบบ linear ดังแสดงไว้ในรูปที่ 10

ตัวอย่าง  $sp^2$  hybridization เห็นได้จากสารประกอบ  $\text{BF}_3$  โดย B มีเวเลนซ์อิเล็กตรอน เดียวหนึ่งตัวใน 2p-orbital แต่โดยการเกิดไฮบริไดเซชันขึ้น 2s-orbital ผสมกับ 2p-orbital อีกสองออร์บิทัล จะได้เป็น  $sp^2$ -hybrid orbital จำนวนสามออร์บิทัล ซึ่งทำมุม  $120^\circ$  ซึ่งกันและกันบนระนาบเดียวกัน จึงเกิดพันธะได้กับ F อีกสามอะตอม ดังแสดงไว้ในรูปที่ 11 และ 12 สำหรับตัวอย่างของ  $sp^3$  hybridization เห็นได้จากสารประกอบ  $\text{CH}_4$  ซึ่งรูปร่างของ  $sp^3$  hybrid orbital ได้แสดงไว้ในรูปที่ 13 และการสร้างพันธะ  $\sigma$ -bond ระหว่าง C และ H ทั้ง 4 bonds ได้แสดงไว้ในรูปที่ 14 ตัวอย่างการไฮบริไดเซชันแบบต่างๆ เพิ่มเติมได้แสดงไว้ในตารางที่ 10 สำหรับตัวอย่างที่กล่าวมาเป็นแบบต่างๆ ของโมเลกุลที่มีพันธะเดี่ยวเท่านั้น ส่วนไฮบริไดเซชันสำหรับโมเลกุลที่มีพันธะคู่และพันธะสามเช่นที่เกิดขึ้นในโมเลกุลของ  $\text{C}_2\text{H}_4$  และ  $\text{C}_2\text{H}_2$  นั้น นักศึกษาจะได้ศึกษาโดยละเอียดในวิชาเคมีอินทรีย์ต่อไป



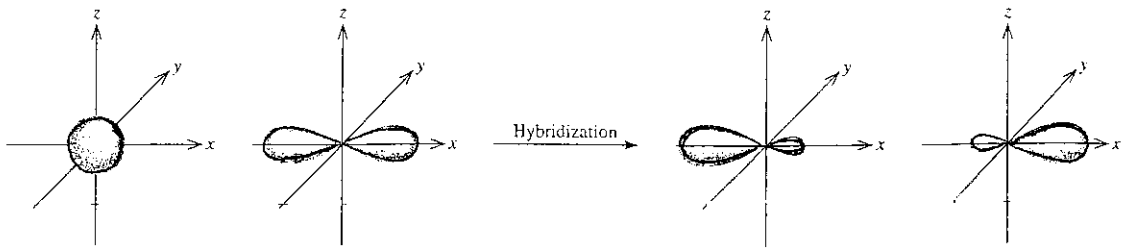


Figure 9 Formation of  $sp$  hybrid orbitals.

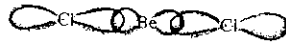


Figure 10 The linear geometry of  $\text{BeCl}_2$  can be explained by assuming Be to be  $sp$ -hybridized. The two  $sp$  hybrid orbitals overlap with the two  $3p$  orbitals of chlorine to form two covalent bonds.

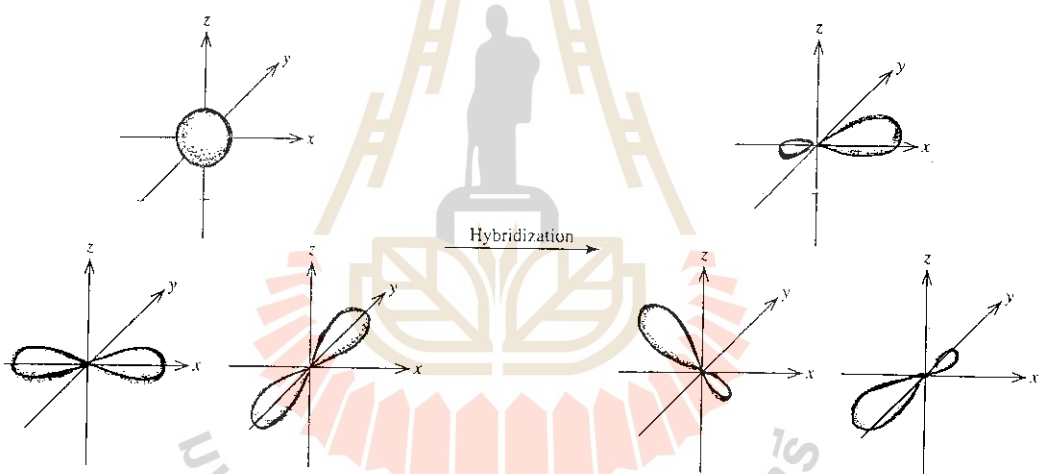


Figure 11 Formation of  $sp^2$  hybrid orbitals.



Figure 12 Overlap of the  $sp^2$  hybrid orbitals of the boron atom with the  $2p$  orbitals of the fluorine atoms. The  $\text{BF}_3$  molecule is planar, and all the  $\text{FBF}$  angles are  $120^\circ$ .

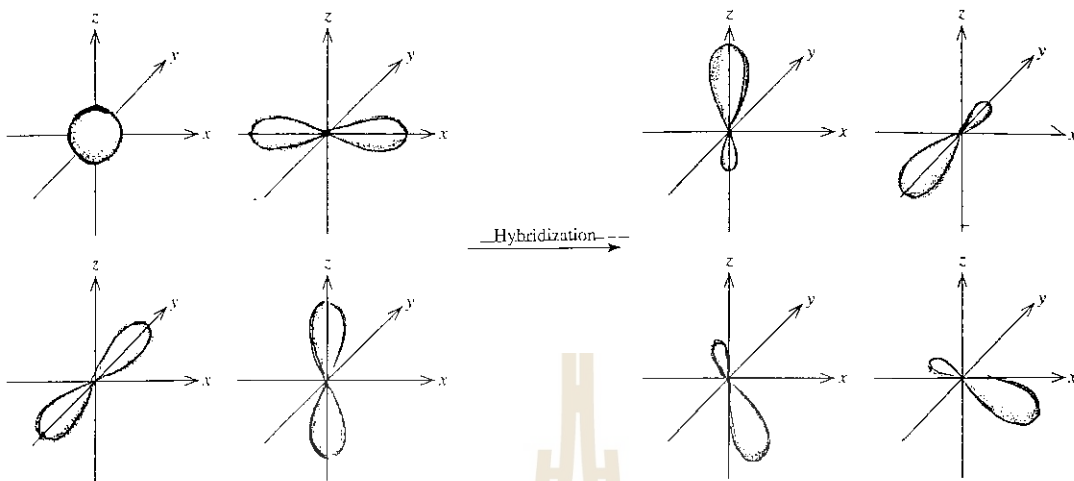


Figure 13 Formation of  $sp^3$  hybrid orbitals.

$sp^3$  is pronounced "s-p three."

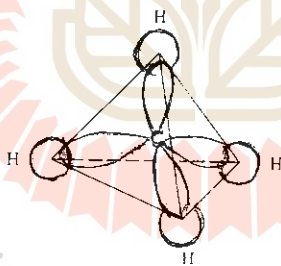
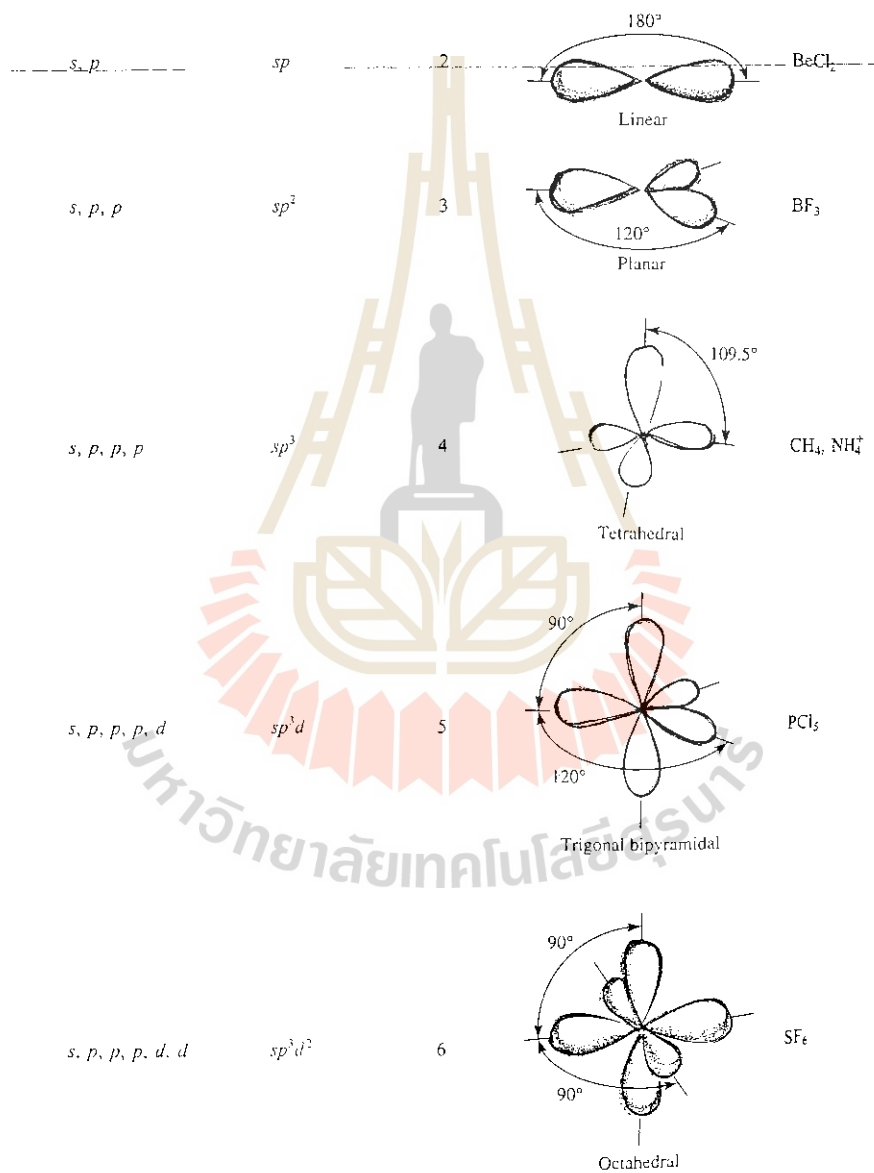


Figure 14 Formation of four bonds between the carbon  $sp^3$  hybrid orbitals and the hydrogen  $1s$  orbitals in  $CH_4$ .

Table 10 Important hybrid orbitals and their shapes

Pure atomic orbitals of the central atom	Hybridization of the central atom	Number of hybrid orbitals	Shape of hybrid orbitals	Examples
--	-----------------------------------	---------------------------	--------------------------	----------



## ทฤษฎีโมเลกุลาร์ออร์บิทัล

หลักการในทฤษฎีนี้ได้อธิบายว่า ในการซ้อนเหลื่อมเพื่อสร้างพันธะนั้น มีการรวมอะตอมิกออร์บิทัล (AO) ของแต่ละอะตอมได้เป็น โมเลกุลาร์ออร์บิทัล (MO) ซึ่งครอบคลุมไปทั่วโมเลกุล (ในลักษณะเดียวกับอะตอมิกออร์บิทัลที่ครอบคลุมไปทั่วอะตอม) โดยอิเล็กตรอนของโมเลกุลจะจัดตัวอยู่ในโมเลกุลาร์ออร์บิทัลนั้น และอาจเคลื่อนที่ไปได้หลายอะตอมแล้วแต่ว่า โมเลกุลาร์ออร์บิทัลจะครอบคลุมไปถึงที่ใด จึงเป็นการมองภาพแบบไม่ประจำที่ (delocalized picture)

วิธีการรวมอะตอมิกออร์บิทัลที่เหมาะสมเพื่อสร้างให้เป็น โมเลกุลาร์ออร์บิทัลนั้น ใช้วิธีรวมฟังก์ชันคลื่น (wave function) ของแต่ละอะตอมิกออร์บิทัลตามวิธีการที่เรียกว่า การรวมเชิงเส้นตรงของอะตอมิกออร์บิทัล (Linear Combination of Atomic Orbitals (LCAO)) โดยจำนวนโมเลกุลาร์ออร์บิทัลที่สร้างใหม่จะเท่ากับจำนวนอะตอมิกออร์บิทัลที่มารวมกันนั้น ตัวอย่างเช่น ถ้าเป็นรวม s-orbital ของไฮโดรเจนอะตอม A และไฮโดรเจนอะตอม B ตามหลักการ LCAO ประมาณเอาว่า ในโมเลกุลาร์ออร์บิทัลนั้นอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไปได้ทั่วทั้งโมเลกุล แต่เมื่อมันเข้าใกล้นิวเคลียสใดก็ตาม มันจะประพฤติตัวเหมือนกับว่ามันอยู่ในอะตอมของนิวเคลียสนั้น นั่นคือมันถูกควบคุมโดยนิวเคลียสของอะตอมนั้น โดยไม่ได้รับอิทธิพลจากนิวเคลียสอื่นในโมเลกุลเลย เช่น เมื่ออิเล็กตรอนเข้าใกล้นิวเคลียสของอะตอม A ฟังก์ชันคลื่นจะเป็น  $\psi_A$  ถ้าอิเล็กตรอนเข้าใกล้นิวเคลียสของอะตอม B ฟังก์ชันคลื่นจะเป็น  $\psi_B$  แต่ถ้าอิเล็กตรอนใช้เวลาส่วนใหญ่อยู่ในบริเวณแนวกลางระหว่างนิวเคลียส A และ B นั่นคือไม่ได้เข้าใกล้แต่เฉพาะอะตอม A หรืออะตอม B มากจนเกินไป ฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนนั้นก็จะเป็นการรวม  $\psi_A$  และ  $\psi_B$  เข้าด้วยกัน นั่นคือ ฟังก์ชันคลื่นของโมเลกุลาร์ออร์บิทัลได้มาจากการรวมของฟังก์ชันคลื่นของอะตอมิกออร์บิทัลนั่นเอง การรวมดังกล่าวนี้เป็นการรวมที่เป็นไปได้ 2 แบบ คือ แบบผลบวก  $\psi_A + \psi_B$  และแบบผลต่าง  $\psi_A - \psi_B$  การรวมแบบแรกเป็นการรวมแบบเสริมกันเกิดเป็นโมเลกุลาร์ออร์บิทัลแบบสร้างพันธะ (bonding molecular orbital) สัญลักษณ์ย่อคือ BMO เขียนเป็นฟังก์ชันคลื่นได้ว่า  $\psi_b$  ส่วนการรวมแบบ  $\psi_A - \psi_B$  เป็นการรวมแบบผลต่างจะหักล้างกันเกิดเป็นโมเลกุลาร์ออร์บิทัลแบบต้านพันธะ (antibonding molecular orbital) สัญลักษณ์ย่อคือ AMO เขียนเป็นฟังก์ชันคลื่นได้ว่า  $\psi_a$  ดังนั้นจึงสรุปเป็นสมการดังต่อไปนี้

$$\psi_b = \psi_A + \psi_B$$

$$\psi_a = \psi_A - \psi_B$$

ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในโมเลกุลสามารถนำมาพิจารณาได้เมื่อนำเอาฟังก์ชันคลื่นมา ยกกำลังสองซึ่งจะได้ว่า

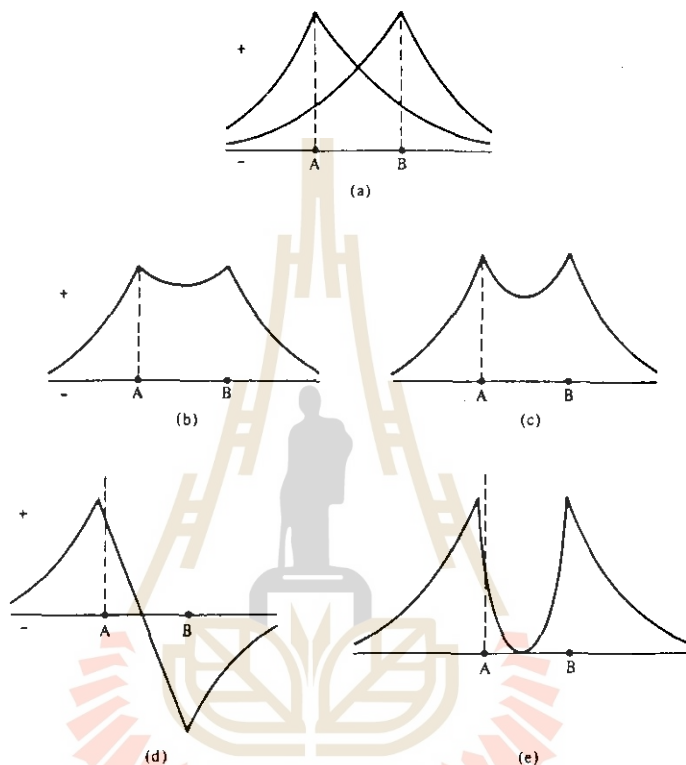
$$\psi_b^2 = \psi_A^2 + 2\psi_A\psi_B + \psi_B^2 \quad \dots\dots\dots(1)$$

$$\psi_a^2 = \psi_A^2 - 2\psi_A\psi_B + \psi_B^2 \quad \dots\dots\dots(2)$$

จากสมการ (1) และ (2) สามารถเขียนอยู่ในรูปของสมการต่อไปนี้

$$\begin{aligned} \psi_b^2 - 2\psi_A\psi_B &= \psi_A^2 + \psi_B^2 \\ \psi_a^2 + 2\psi_A\psi_B &= \psi_A^2 + \psi_B^2 \end{aligned}$$

แสดงว่าค่าของ  $\psi_b^2$  มีค่ามากกว่า  $\psi_A^2 + \psi_B^2$  นั่นคือความหนาแน่นของอิเล็กตรอนของโมเลกุลตรงบริเวณแนวกลางระหว่างนิวเคลียส A และนิวเคลียส B มีค่ามากกว่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเมื่ออะตอมอยู่เป็นอิสระ ในทำนองเดียวกัน  $\psi_a^2$  มีค่าน้อยกว่า  $\psi_A^2 + \psi_B^2$  นั่นคือความหนาแน่นของอิเล็กตรอนของโมเลกุลตรงบริเวณแนวกลางระหว่างนิวเคลียสทั้งสองมีค่าน้อยกว่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเมื่ออะตอมอยู่เป็นอิสระ รูปที่ 15 แสดงการเปรียบเทียบความหนาแน่นของอิเล็กตรอนของฟังก์ชันคลื่นทั้งหมด จะเห็นได้ว่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในโมเลกุลาร์-ออร์บิทัลแบบสร้างพันธะ ( $\psi_b^2$ ) มีความหนาแน่นมากกว่าโมเลกุลาร์ออร์บิทัลแบบต้านพันธะ ( $\psi_a^2$ ) อยู่เท่ากับ  $4\psi_A\psi_B$  ดังนั้นจะพบว่าอิเล็กตรอนที่อยู่ใน  $\psi_b^2$  ส่วนใหญ่จะใช้เวลาส่วนใหญ่อยู่ตรงบริเวณแนวกลางระหว่างนิวเคลียสทั้งสองทำให้เกิดพันธะขึ้น ส่วนอิเล็กตรอนที่อยู่ใน  $\psi_a^2$  จะใช้เวลาน้อยมากตรงบริเวณแนวกลางระหว่างนิวเคลียสทั้งสองทำให้ไม่เกิดพันธะขึ้น ในกรณีของ  $\psi_b^2$  นิวเคลียสทั้งสองจะถูกกำบังจากความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่อยู่ระหว่างแนวกลางระหว่างนิวเคลียสทำให้นิวเคลียสมีแรงผลักรันกันน้อยลง หรืออีกนัยหนึ่งทำให้แรงดึงดูดระหว่างนิวเคลียสและอิเล็กตรอนเพิ่มขึ้น ส่งผลให้พลังงานของโมเลกุลลดลง นั่นคือสภาวะของการเกิดพันธะทำให้โมเลกุลเสถียร ส่วนในกรณีของ  $\psi_a^2$  การที่ไม่มีอิเล็กตรอนอยู่บริเวณแนวกลางระหว่างนิวเคลียสทั้งสอง ทำให้นิวเคลียสทั้งสองมีแรงผลักรันกันมากกว่าในกรณีของ  $\psi_b^2$  นั่นคือ เป็นสภาวะของการต้านพันธะทำให้มีพลังงานสูงและไม่เสถียร



**Fig. 15** (a)  $\Psi_A$  and  $\Psi_B$  for individual hydrogen atoms (*cf.* Fig. 2.8). (b)  $\Psi_+ = \Psi_A + \Psi_B$ . (c) Probability function for the bonding orbital,  $\Psi_+^2$ . (d)  $\Psi_- = \Psi_A - \Psi_B$ . (e) Probability function for the antibonding orbital,  $\Psi_-^2$ . Note that the bonding orbital increases the electron density between the nuclei (c) but that the antibonding orbital decreases the electron density between the nuclei (e). [Adapted from H. H. Jaffé, in "Comprehensive Biochemistry," M. Florin and E. H. Stotz, Eds., Elsevier, Amsterdam, 1961. Reproduced with permission.]

ดังนั้นการรวมอะตอมออร์บิทัลสองออร์บิทัลที่มีพลังงานเท่ากันหรือใกล้เคียงกัน จะเกิดโมเลกุลาร์ออร์บิทัลจำนวนสองออร์บิทัลที่มีพลังงานไม่เท่ากันโดยเกิดเป็น BMO ซึ่งมีพลังงานต่ำกว่าและ AMO ซึ่งมีพลังงานสูงกว่ันเอง ถ้าเป็นการรวมระหว่าง s-s orbital ด้วยกันจะเกิดเป็นพันธะแบบ  $\sigma$  -bond เนื่องจากการรวมตามแนวปลายต่อปลายของออร์บิทัล (ดูรูปที่ 16) แต่ถ้าเป็นการรวมที่มี p- และ d-orbital ซึ่งรวมตามแนวข้างได้ก็จะมี  $\pi$ -bond เกิดขึ้นได้ดูรูปที่ 17 ซึ่งรูปร่างของโมเลกุลาร์ออร์บิทัลที่ได้เป็นลักษณะการกระจายของอิเล็กตรอนในโมเลกุล

ในโมเลกุลาร์ออร์บิทัลมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนที่มาสร้างพันธะให้เข้าอยู่ในออร์บิทัลตามหลักการเกี่ยวกับการจัดเรียงอิเล็กตรอนของอะตอม เนื่องจาก BMO มีพลังงานต่ำกว่าอะตอมออร์บิทัลเดิม และ AMO มีพลังงานสูงกว่าอะตอมออร์บิทัลเดิม ดังนั้นถ้ามีอิเล็กตรอนอยู่ใน BMO โมเลกุลจะเสถียรกว่าเมื่ออิเล็กตรอนอยู่ในอะตอมออร์บิทัลเดิมก่อนมารวมกันเป็นโมเลกุล แต่ถ้ามีอิเล็กตรอนอยู่ใน AMO โมเลกุลจะมีความเสถียรน้อย ความเสถียรของโมเลกุลจึงดูได้จากการที่มีจำนวนอิเล็กตรอนจัดตัวอยู่ใน BMO และ AMO มากน้อยเท่าใด ซึ่งตามหลักการของทฤษฎีโมเลกุลาร์ออร์บิทัลจะหาออกมาในเทอมของอันดับพันธะ (Bond order) ดังนี้

$$\text{อันดับพันธะ} = \frac{1}{2}(N_B - N_A)$$

$N_B$  และ  $N_A$  คือจำนวนอิเล็กตรอนใน BMO และ AMO ตามลำดับ ถ้าโมเลกุลมีค่าอันดับพันธะสูงโมเลกุลเสถียรมากกว่าโมเลกุลที่มีค่าอันดับพันธะต่ำ สำหรับโมเลกุลที่มีค่าอันดับพันธะเป็นศูนย์ หรือมีค่าติดลบ โมเลกุลนั้นไม่อยู่ในสภาพที่เกิดขึ้นได้เพราะอะตอมในโมเลกุลดังกล่าวไม่สร้างพันธะกัน

ตัวอย่าง  $H_2$  มีแผนภาพระดับพลังงานของ MO ในโมเลกุลดังแสดงไว้ในรูปที่ 18 จากการซ้อนเหลื่อมของ 1s-orbital ของ H ทั้งสองอะตอมรวมกันเป็น BMO และ AMO นั้นจะมีการสร้างพันธะ  $\sigma$  - bond ขึ้น และใน BMO มีอิเล็กตรอนอยู่สองตัว ดังนั้นโครงสร้างอิเล็กตรอนของ  $H_2$  เขียนได้เป็น

$(\sigma_{1s})^2$  มีอันดับพันธะใน  $H_2 = \frac{1}{2}(2 - 0) = 1$  สำหรับสมบัติแม่เหล็กพิจารณาได้จากการมีอิเล็กตรอนเดี่ยวในออร์บิทัลหรือไม่ ถ้ามีอิเล็กตรอนเดี่ยวโมเลกุลมีสมบัติเป็นแม่เหล็กแบบพาราแมกเนติก (para-magnetic) ถ้าไม่มีอิเล็กตรอนเดี่ยว (มีอิเล็กตรอนเป็นคู่) อย่างในกรณีของ  $H_2$  นี้ โมเลกุล  $H_2$  มีสมบัติไดอะแมกเนติก (diamagnetic)

โดยทั่วไปอันดับพันธะใช้ในการเปรียบเทียบความเสถียรของโมเลกุลได้ดี ดังตัวอย่างโมเลกุล  $H_2^+$ ,  $H_2$ ,  $He^+$  และ  $He_2$  (รูปที่ 19 และ 20) เห็นได้ว่า ข้อมูลที่อ่านได้จากแผนผังของระดับพลังงานของ BMO และ AMO ของแต่ละโมเลกุลได้ดังนี้

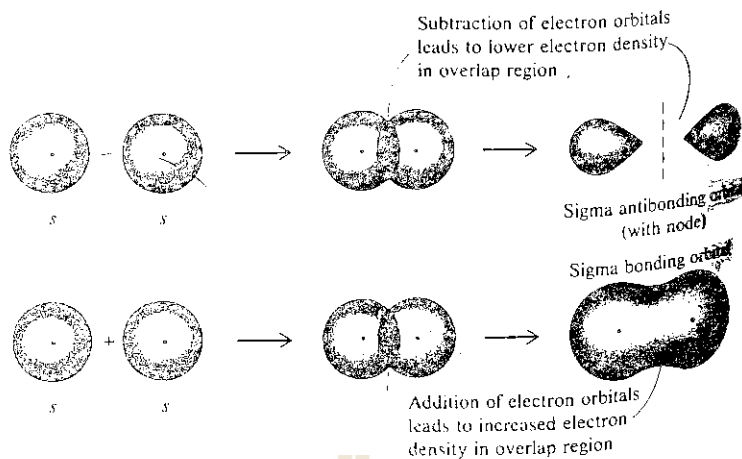


Figure 16 Formation of bonding and antibonding molecular orbitals from two  $s$  atomic orbitals on adjacent atoms. Notice the presence of a node in the antibonding orbital.

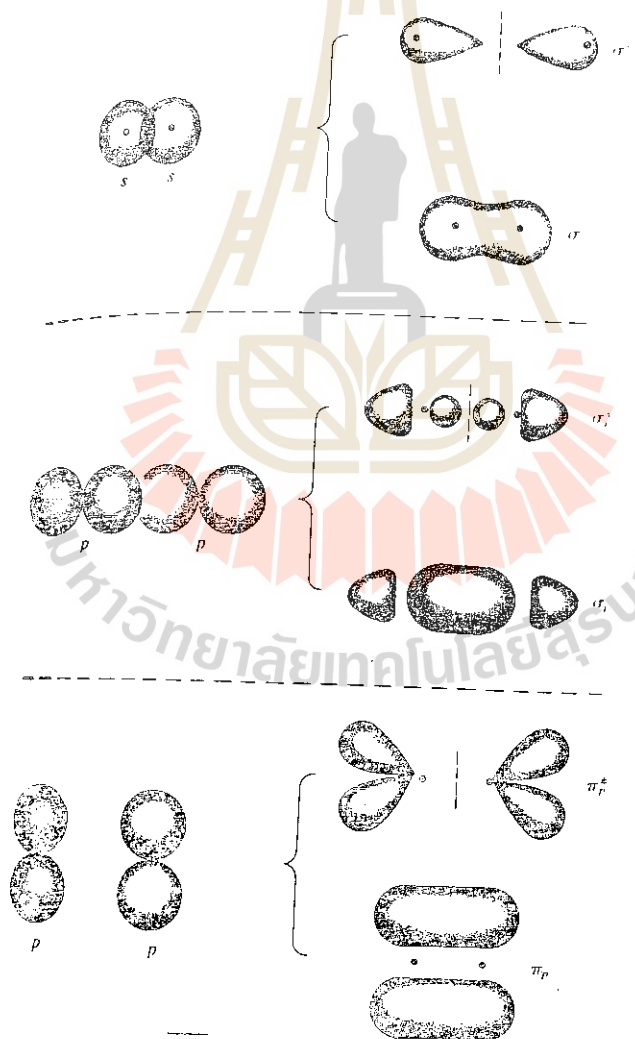


Figure 17 The bonding and antibonding molecular orbitals that come from  $s$  and  $p$  orbital overlap. The drawings represent only the general shapes of the orbitals.



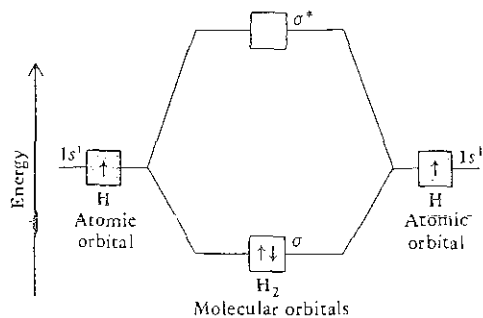


Figure 18 Energy level diagram for the molecular orbitals from two atomic 1s orbitals. The two electrons of  $H_2$  are placed in the lowest energy  $\sigma_1$  MO.

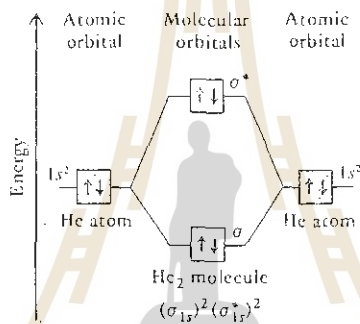


Figure 19 Energy level diagram for the hypothetical dihelium molecule,  $He_2$ .

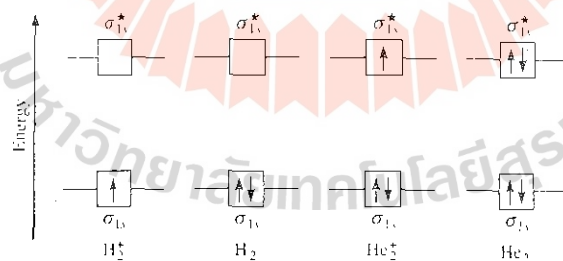


Figure 20 Energy levels of the bonding and antibonding molecular orbitals in  $H_2^+$ ,  $H_2$ ,  $He_2^+$ , and  $He_2$ . In all these species, the molecular orbitals are formed by the interaction of two 1s orbitals.

	โมเลกุล $H_2^+$	$H_2$	$He_2^+$	$He_2$
โครงสร้างอิเล็กตรอน	$(\sigma_{1s})^1$	$(\sigma_{1s})^2$	$(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^1$	$(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2$
อันดับพันธะ	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$	0
สมบัติแม่เหล็ก	พาราแมกเนติก	ไดอาแมกเนติก	พาราแมกเนติก	-
ความเสถียร	น้อยกว่า $H_2$ เท่ากับ $He_2^+$	มากที่สุด	น้อยกว่า $H_2$ เท่ากับ $H_2^+$	ไม่เสถียร (โมเลกุล ไม่เกิดขึ้น)

สำหรับโมเลกุลที่ประกอบด้วยธาตุชนิดเดียวกันและเป็นธาตุที่อยู่ในคาบที่สองของตารางธาตุ ถ้ามีเฉพาะ 2s-orbital จะมีการสร้างโมเลกุลาร์ออร์บิทัลในลักษณะเดียวกับธาตุที่มีอิเล็กตรอนใน 1s-orbital เพียงแต่มีระดับพลังงานของ  $\sigma_{2s}$  และ  $\sigma_{2s}^*$  สูงกว่าเท่านั้น ดังตัวอย่าง  $Li_2$  โมเลกุลในรูปที่ 21 แต่ถ้าโมเลกุลประกอบด้วยธาตุที่มี p-orbitals อยู่ด้วยจะมีความซับซ้อนกว่า เนื่องจากมีการซ้อนเหลื่อมสร้างพันธะทั้งในแนวปลายเป็น  $\sigma$ -bond และในแนวข้างเป็น  $\pi$ -bond ด้วย ดังแสดงไว้ในรูปที่ 17 ดังกล่าวมาแล้ว

ตัวอย่างสำหรับแผนผังระดับพลังงานของโมเลกุลาร์ออร์บิทัลที่สร้างขึ้นในโมเลกุลของ  $X_2$  ซึ่งเป็นธาตุในคาบที่สองของตารางธาตุ ได้แก่  $Be_2$ ,  $B_2$ ,  $C_2$  และ  $N_2$  แสดงไว้ในรูปที่ 22 เห็นได้ว่าโมเลกุลเหล่านี้มีระดับพลังงานของ  $\sigma_{2p_x}$  สูงกว่า  $\pi_{2p_y}$  และ  $\pi_{2p_z}$  ซึ่งตามลักษณะของการซ้อนเหลื่อมแล้ว การซ้อนเหลื่อมแบบแนวปลายได้  $\sigma$ -bond นั้นจะซ้อนเหลื่อมกันได้มาก จึงมีพลังงานต่ำกว่า การซ้อนเหลื่อมตามแนวข้างที่ได้  $\pi$ -bond อย่างไรก็ตามในโมเลกุลเหล่านี้เมื่อได้มีการซ้อนเหลื่อมของ s-orbital ได้เป็น MO ชนิด  $\sigma_{ns}$  ( $\sigma_{1s}, \sigma_{1s}^*, \sigma_{2s}, \sigma_{2s}^*$  orbital) แล้วอิเล็กตรอนในพันธะจะจัดตัวอยู่หนาแน่นตามแนวระยะระหว่างนิวเคลียสทั้งสองนั้นมาก เนื่องจากพลังงานของ 2s-orbital และ 2p-orbital ในอะตอมของโมเลกุลเหล่านี้ใกล้เคียงกันมาก เมื่อเกิด  $\sigma_{2p_x}$  ขึ้นมาอีก อิเล็กตรอนของมันก็จะไปหนาแน่นบริเวณเดียวกับพวก  $\sigma_{ns}$  เช่นกัน ส่งผลให้อิเล็กตรอนที่อยู่ใน  $\sigma_{2p_x}$  ถูกแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนด้วยกันมาก ทำให้  $\sigma_{2p_x}$  มีพลังงานสูงและสูงกว่า  $\pi_{2p_y}$  และ  $\pi_{2p_z}$  ดังกล่าวตารางที่ 11 แสดงแผนผังระดับพลังงานของ MO และสมบัติต่างๆ ของโมเลกุลที่กล่าวมาแล้ว สำหรับโมเลกุลของ  $O_2$  และ  $F_2$  ซึ่งอะตอม O และ F มีพลังงานของ 2s-orbital และ 2p-orbital ห่างกันมากขึ้นนั้น พบว่าอิเล็กตรอนใน  $\sigma_{2p_x}$  จะมีแรงผลักกับอิเล็กตรอนใน  $\sigma_{ns}$  น้อยลง พลังงานของ  $\sigma_{2p_x}$  จึงต่ำกว่า  $\pi_{2p_y}$  และ  $\pi_{2p_z}$  ให้สังเกตว่าในตารางที่ 11 สำหรับ  $O_2$  และ  $F_2$  ได้แสดงลำดับพลังงานของ  $\sigma_{2p_x}$  ไว้สูงกว่า  $\pi_{2p_y}$  และ  $\pi_{2p_z}$  ทั้งนี้เพื่อให้เปรียบเทียบสมบัติกับโมเลกุลอื่น ๆ ในตารางได้เท่านั้น แต่ตามความถูกต้องแล้วลำดับพลังงานของโมเลกุลาร์ออร์บิทัลดังกล่าวต้องกลับกัน

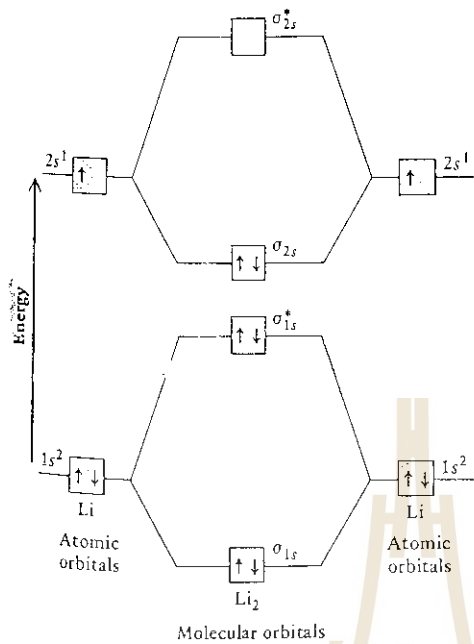


Figure 21 Energy level diagram for the combination of two atoms with 1s and 2s atomic orbitals. The electron configuration shown is for Li<sub>2</sub>.

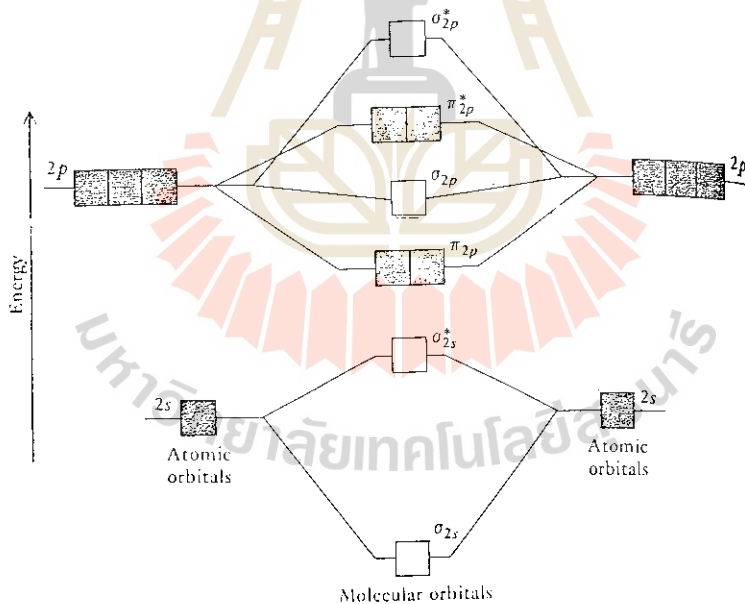


Figure 22 A molecular orbital energy level diagram for X<sub>2</sub>, a homonuclear diatomic molecule of second period elements.

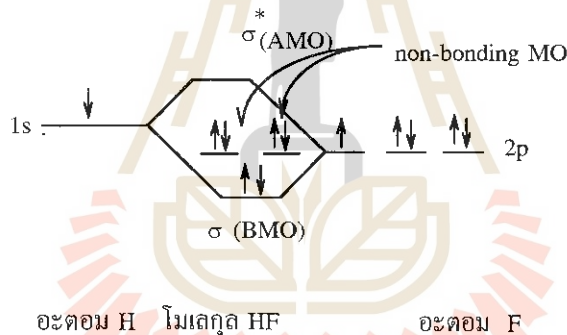
Table 11 Properties of homonuclear diatomic molecules of the second-period elements\*

	Li <sub>2</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>
$\sigma_{2p}^*$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
$\pi_{2p_x}^*, \pi_{2p_y}^*$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
$\sigma_{2p}$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
$\pi_{2p_x}, \pi_{2p_y}$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
$\sigma_{2s}^*$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
$\sigma_{2s}$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Bond order	1	1	2	3	2	1
Bond length (pm)	267	159	131	110	121	142
Bond dissociation energy (kJ/mol)	104.6	288.7	627.6	941.4	498.7	156.9
Magnetic properties	Diamagnetic	Paramagnetic	Diamagnetic	Diamagnetic	Paramagnetic	Diamagnetic

\* For simplicity the  $\sigma_{1s}$  and  $\sigma_{1s}^*$  orbitals are omitted. These two orbitals hold a total of four electrons. Remember that the order of  $\pi_{2p_x}$ ,  $\pi_{2p_y}$ , and  $\sigma_{2z}$  is reversed for O<sub>2</sub> and F<sub>2</sub>.

สำหรับโมเลกุลที่ประกอบด้วยอะตอมสองอะตอมที่ต่างชนิดกัน จะมีโมเลกุลาร์ออร์บิทัลที่แตกต่างกันไปจากโมเลกุลาร์ออร์บิทัลของโมเลกุลที่ประกอบด้วยอะตอมชนิดเดียวกัน เนื่องจากอะตอมิกออร์บิทัลของอะตอมที่ต่างชนิดกันมีระดับพลังงานต่างกัน โมเลกุลาร์ออร์บิทัลแบบสร้างพันธะ (BMO) จะมีพลังงานใกล้เคียงกับอะตอมิกออร์บิทัลที่มีพลังงานต่ำกว่า ตัวอย่างเช่น HF มีโมเลกุลาร์ออร์บิทัลดังแสดงไว้ในรูปที่ 23 เห็นได้ว่า HF มีพันธะแบบ  $\sigma$ -bond โดยเกิดจากการรวม  $1s$ -orbital ของ H กับ  $2p_z$ -orbital ของ F ส่วนโมเลกุลาร์ออร์บิทัลที่ไม่สร้างพันธะ (nonbonding molecular orbital) ได้แก่  $2p_x$  และ  $2p_y$ -orbital ในแผนผังระดับพลังงานของโมเลกุลาร์ออร์บิทัลจะมีระดับพลังงานเท่ากับระดับพลังงานของอะตอมิกออร์บิทัลเดิม เนื่องจากโมเลกุลาร์ออร์บิทัลแบบสร้างพันธะมีระดับพลังงานใกล้เคียงกับอะตอม F อิเล็กตรอนที่มาสร้างพันธะจึงใช้เวลาส่วนใหญ่อยู่ที่อะตอม F ดังนั้น HF จึงเป็นโมเลกุลที่มีขั้ว โดยมีขั้วบวกอยู่ก่อนไปทางอะตอม H และขั้วลบอยู่ก่อนไปทางอะตอม F

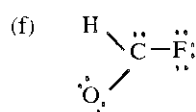
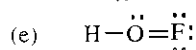
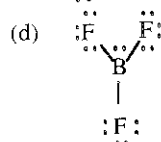
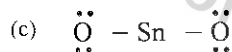
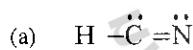
สำหรับโมเลกุลาร์ออร์บิทัลของโมเลกุลที่มีหลายอะตอมไม่ได้กล่าวถึงเนื่องจากมีความซับซ้อนเกินเนื้อหาวิชาเคมี 1 นี้



รูปที่ 23 แผนผังระดับพลังงานของโมเลกุลาร์ออร์บิทัลของ HF

## EXERCISES FOR CHEMICAL BONDING

- Use Lewis dot symbols to show electron transfer between the following atoms to form cations and anions: (a) Na and F, (b) K and S, (c) Ba and O, (d) Al and N.
- Write the Lewis dot symbols of the reactants and products in the following reactions. (First balance the equations.)
  - $\text{Sr} + \text{Se} \longrightarrow \text{SrSe}$
  - $\text{Ca} + \text{H} \longrightarrow \text{CaH}_2$
  - $\text{Li} + \text{N} \longrightarrow \text{Li}_3\text{N}$
  - $\text{Al} + \text{S} \longrightarrow \text{Al}_2\text{S}_3$
- Write Lewis structures for the following molecules : (a) ICl, (b)  $\text{PH}_3$ , (c)  $\text{P}_4$  (each P is bonded to three other P atoms), (d)  $\text{H}_2\text{S}$ , (e)  $\text{N}_2\text{H}_4$ , (f)  $\text{HClO}_3$ , (g)  $\text{COBr}_2$  (C is bonded to O and Br atoms).
- Write Lewis structures for the following ions : (a)  $\text{O}_2^{2-}$ , (b)  $\text{C}_2^{2-}$ , (c)  $\text{NO}^+$ , (d)  $\text{NH}_4^+$ . Show formal charges.
- The following Lewis structures are **incorrect**. Explain what is wrong with each one and give a correct Lewis structure for the molecule. (Relative positions of atoms are shown correctly.)



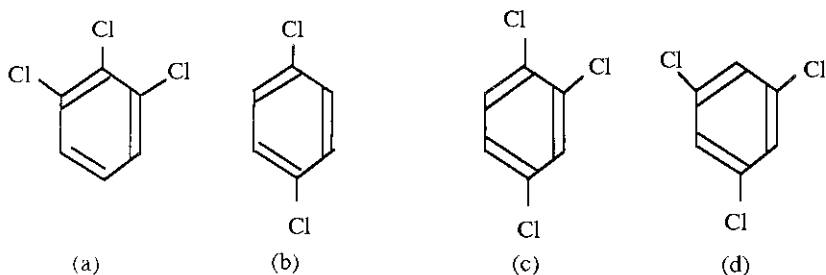
6. Write Lewis structures for  $\text{BrF}_3$ ,  $\text{ClF}_5$ , and  $\text{IF}_7$ . Identify those in which the octet rule is not obeyed.
7. Write Lewis structures for hydrazoic acid,  $\text{HN}_3$ , and diazomethane,  $\text{CH}_2\text{N}_2$ . Are there resonance structures of these molecules? If so, draw their Lewis structures. The skeletal structures of the molecules are



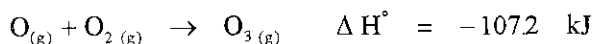
8. Draw three resonance structures for the chlorate ion,  $\text{ClO}_3^-$ . Show formal charges.
9. Which of the following molecules has the shortest nitrogen-to-nitrogen bond?  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_4\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$
10. Write three resonance structures for (a) the cyanate ion ( $\text{NCO}^-$ ) and (b) the isocyanate ion ( $\text{CNO}^-$ ). In each case, rank the resonance structures in importance.
11. Consider the carbon - oxygen bonds in formaldehyde ( $\text{H}_2\text{CO}$ ) and carbon monoxide ( $\text{CO}$ ). In which molecule is the CO bond shorter? In which molecule is the CO bond stronger?
12. The molecule below is acrolein, the starting material for certain plastics.



- (a) Which bonds in the molecule are polar and which are nonpolar?
- (b) Which is the most polar bond in the molecule?
13. KF is a polar molecule. The polar charge ( $\delta$ ) on K and F is 0.826. If the bond distance of KF is 217.2 pm, calculate the dipole moment of KF.
14. Arrange the following compounds in order of increasing dipole moment :



15. For the reaction.



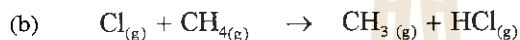
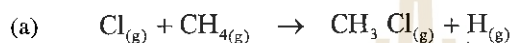
Calculate the average bond energy in  $\text{O}_3$ .

16. Using the following information



and the fact that the average C-H bond energy is 414 kJ/mol, estimate the standard enthalpy of formation of methane ( $\text{CH}_4$ ).

17. Based on energy considerations, which of the following two reactions will occur more readily?



(Assume that the average bond energy of the C-Cl bond is 338 kJ/mol)

18. Calculate the standard enthalpy of formation  $\Delta H_f^\circ$  of ethylene in the gas phase. Compare your results with the enthalpy of formation of acetylene. Why is  $\Delta H_f^\circ$  for ethylene so much less positive than  $\Delta H_f^\circ$  for acetylene?

19. The equation for the combustion of methyl alcohol is

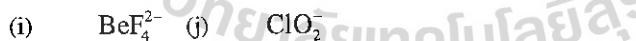


Estimate the enthalpy of this reaction, that is, the heat of combustion of methyl alcohol.

20. Predict the geometries of the following species using the VSEPR model:



21. What are the geometries of the following ions?



22. Which of the following species are tetrahedral?



23. Which would have the greater O-N-O bond angle,  $\text{NO}_2^-$  or  $\text{NO}_2^+$ ? Explain your answer briefly.

24. Use valence bond theory to explain the bonding in  $\text{Cl}_2$  and  $\text{HCl}$ . Show the overlap of atomic orbitals in the bond formation.

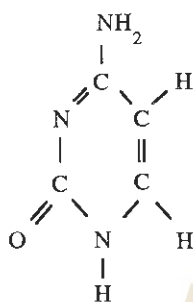


25. Which of the following pairs of atomic orbitals of adjacent nuclei can overlap to form a sigma bond? Which overlap to form a pi bond? Which cannot overlap (no bond)? Consider the x-axis to be the internuclear axis, that is, the line joining the nuclei of the two atoms.

- (a) 1s and 1s;      (b) 1s and 2p<sub>x</sub>;      (c) 2p<sub>x</sub> and 2p<sub>y</sub>;      (d) 3p<sub>y</sub> and 3p<sub>y</sub>;  
 (e) 2p<sub>x</sub> and 2p<sub>x</sub>;      (f) 1s and 2s.

26. What hybrid orbitals are used by carbon atoms in the following species? (a) CO, (b) CO<sub>2</sub>, (c) CN<sup>-</sup>.

27. What are the hybridization states of the C, N, and O atoms in this molecule?



28. Draw a molecular orbital energy level diagram for each of the following species: He<sub>2</sub>, HHe, He<sub>2</sub><sup>+</sup>. Compare their relative stabilities in terms of bond orders. (Treat HHe as a diatomic molecule with three electrons.)

29. Which of these species has a longer bond, B<sub>2</sub> or B<sub>2</sub><sup>+</sup>? Explain.

30. Explain why the bond order of N<sub>2</sub> is greater than that of N<sub>2</sub><sup>+</sup>, but the bond order of O<sub>2</sub> is less than that of O<sub>2</sub><sup>+</sup>.

# เรื่อง เกษ



อาจารย์ ดร. กุลวดี รังษิวัตินานนท์  
สาขาวิชาเคมี  
สำนักวิชาวิทยาศาสตร์  
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

## แก๊ส

### บทนำ

สสารอาจถูกจำแนกตามสถานะทางกายภาพอย่างกว้างๆ ได้ 3 สถานะ คือ ของแข็ง ของเหลว และ แก๊ส ถ้าการจำแนกดังกล่าวพิจารณาตามรูปร่างและปริมาตรเรากล่าวได้ว่า ของแข็งมีรูปร่างที่แน่นอน และปริมาตรที่แน่นอนซึ่งไม่ขึ้นกับภาชนะที่บรรจุอยู่ ส่วนของเหลวมีรูปร่างตามภาชนะที่บรรจุและมีปริมาตรที่แน่นอน สำหรับแก๊สนั้นมีรูปร่างและปริมาตรไม่แน่นอนเปลี่ยนไปตามภาชนะที่บรรจุอยู่ เนื่องจากสมบัติทางกายภาพของสสารที่ปรากฏเป็นผลมาจากพฤติกรรมของอนุภาคที่ประกอบกันขึ้นเป็นสสารนั้น ถ้าเราพิจารณา 3 สถานะในระดับอนุภาค กล่าวได้ว่า แก๊สประกอบด้วยอนุภาคที่อยู่ห่างกันมาก มีการเคลื่อนที่ในทุกทิศทางอย่างไม่เป็นระเบียบ และมีแรงกระทำระหว่างอนุภาคน้อยมาก เนื่องจากอยู่ห่างกัน ส่วนของเหลวและของแข็งประกอบด้วยอนุภาคที่อยู่ชิดกันอนุภาคของเหลวสามารถเคลื่อนที่ผ่านไปมาซึ่งกันและกันด้วยระยะทางในการเคลื่อนที่เพียงเล็กน้อยก็ชนกับอนุภาคข้างเคียง ขณะที่อนุภาคของแก๊สเคลื่อนที่ได้ระยะทางไกลมากจึงจะชนกับอนุภาคอื่น ส่วนของแข็งนั้นอนุภาคไม่สามารถเคลื่อนที่ผ่านไปมาได้ อนุภาคของของแข็งอยู่กับที่และสั่นรอบๆ บริเวณที่อยู่เท่านั้น ซึ่งหมายความว่าแรงกระทำระหว่างอนุภาคของของแข็งมาก อนุภาคจึงอยู่กับที่ไม่สามารถแยกออกจากกัน สสารส่วนมากสามารถดำรงได้ถึง 3 สถานะ ขึ้นอยู่กับเงื่อนไขของอุณหภูมิและความดัน เช่น น้ำ เมื่ออยู่ในสถานะเป็นของแข็งคือ น้ำแข็ง (ice) ถ้าอยู่ในสถานะเป็นแก๊สคือ ไอน้ำ (water vapor) สมบัติทางกายภาพของสสารขึ้นกับสถานะ ซึ่งในบทนี้เราจะศึกษาพฤติกรรมทางกายภาพของแก๊ส การประยุกต์แก๊สสมบูรณ์แบบกับระบบที่เป็นแก๊สผสม การเบี่ยงเบนไปจากแก๊สสมบูรณ์แบบ โมเดลที่ใช้อธิบายพฤติกรรมทางกายภาพของแก๊ส การที่เราศึกษาพฤติกรรมของแก๊สก่อนทั้งนี้เพราะ พฤติกรรม ของแก๊สสามารถเข้าใจได้ง่ายกว่าของเหลว และของแข็ง พฤติกรรมของแก๊สสามารถนำไปใช้อธิบายสมบัติบางประการของของเหลวและของแข็งได้

### การวัดแก๊ส (measurement on gas)

ในการกำหนดสถานะของแก๊สจะต้องระบุด้วยค่าของตัวแปร 4 ตัวแปร คือ ปริมาตร ปริมาณ (amount) อุณหภูมิ และความดัน ดังนั้นเราควรจะต้องทราบถึงวิธีการวัดตัวแปร ทั้ง 4 นี้

ปริมาตร : เนื่องจากแก๊สฟุ้งกระจายเต็มภาชนะที่บรรจุอยู่ ดังนั้นปริมาตรของแก๊สมีค่าเท่ากับปริมาตรของภาชนะที่บรรจุแก๊สนั้น หน่วยของปริมาตรที่ใช้อาจเป็น ลิตรหรือลูกบาศก์เดซิเมตร มิลลิลิตรหรือลูกบาศก์เซนติเมตร หรือ ลูกบาศก์เมตร ซึ่ง  $1 \text{ ลิตร} = 10^3 \text{ ลูกบาศก์เซนติเมตร (cm}^3\text{)} = 10^{-3} \text{ ลูกบาศก์เมตร (m}^3\text{)}$

ปริมาณ : ในวิชาเคมีนั้นการทราบจำนวนโมเลกุล อะตอมของสารมีความสำคัญมากกว่าที่จะทราบมวลของสารนั้น หน่วยที่ใช้วัดปริมาณที่เกี่ยวข้องกับจำนวนอนุภาคคือ โมล (n) สารใด 1 โมล จะมีจำนวนอนุภาคเท่ากับจำนวนอะตอมของคาร์บอน -12 นั่นคือ 12.000 กรัม ซึ่งในทางปฏิบัติพบว่า

$$\text{อนุภาค 1 โมล มีจำนวนอนุภาค} = 6.022 \times 10^{23} \text{ อนุภาค}$$

การหาจำนวนโมลของสารใดอาจหาได้จาก

$$n = \frac{\text{จำนวนอนุภาคของสาร}}{6.022 \times 10^{23} \text{ อนุภาคต่อโมล}}$$

หรือ

$$n = \frac{\text{มวลของสาร (g)}}{\text{มวลโมเลกุลของสาร (g mol}^{-1}\text{)}}$$

ตัวอย่าง 1 แก๊สฮีเลียม (He) น้ก 0.016 กรัม เมื่อมวลโมเลกุลของ He เท่ากับ 4.0 gmol<sup>-1</sup>

จงหาจำนวนโมลและจำนวนอะตอมของฮีเลียม

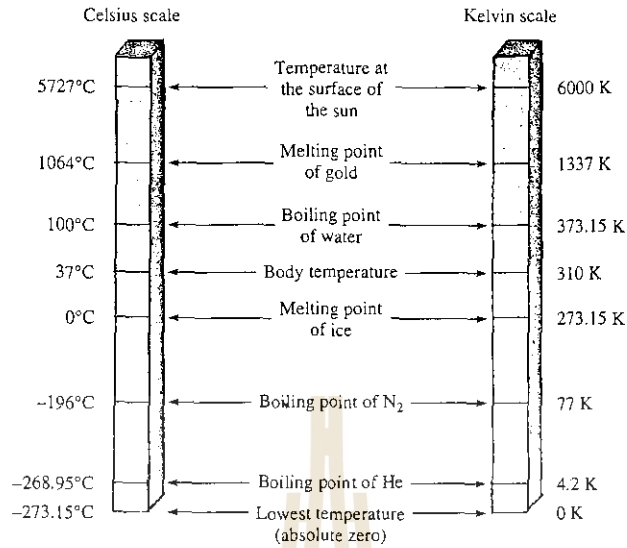
$$n = \frac{0.016 \text{ g}}{4.0 \text{ gmol}^{-1}} = 0.004 \text{ โมล}$$

$$\begin{aligned} \text{จำนวนอะตอมของฮีเลียม} &= 6.022 \times 10^{23} \times 0.004 && \text{อะตอม} \\ &= 2.409 \times 10^{19} && \text{อะตอม} \end{aligned}$$

อุณหภูมิ : ในทางวิทยาศาสตร์ การวัดอุณหภูมิของระบบใดใช้มาตราส่วนเซลเซียสหรือเคลวิน ถ้าเป็นมาตราส่วนเซลเซียสใช้สัญลักษณ์ t ซึ่งถูกกำหนดว่า จุดเยือกแข็งของน้ำอยู่ที่ 0°C และจุดเดือดของน้ำอยู่ที่ 100°C สำหรับมาตราส่วนเคลวินใช้สัญลักษณ์ T (และแสดงถึงอุณหภูมิใช้ K) สัมพันธ์กับเซลเซียสดังนี้

$$T \text{ (K)} = t \text{ (}^{\circ}\text{C)} + 273.15$$

อุณหภูมิเคลวินหาได้โดยการบวกเลข 273.15 ลงในองศาเซลเซียส เรากล่าวได้ว่า น้ำแข็งตัว ที่ 273.15 K และน้ำเดือดที่ 373.15 K การแบ่งมาตราส่วนเคลวินและเซลเซียสดังรูป (1)



รูป (1) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างมาตราส่วนอุณหภูมิเซลเซียสและมาตราส่วนเคลวิน

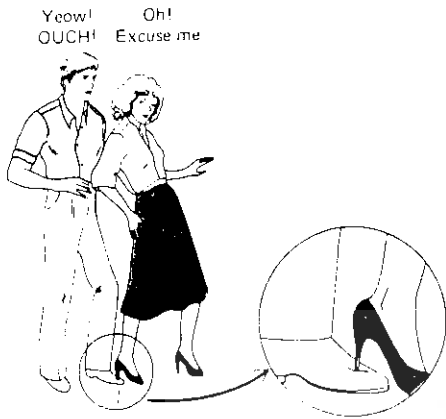
ในการคำนวณกฎแก๊สสมบูรณ์แบบจะใช้มาตราส่วนอุณหภูมิเป็นเคลวิน

ความดัน :

ความดันหมายถึง แรงที่กระทำต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ที่ตั้งฉากกับแรงนั้น

$$P = \frac{\text{แรง}}{\text{พื้นที่}} \dots\dots\dots(1)$$

จากสมการ (1) เห็นได้ว่า ความดันเพิ่มมากขึ้น ถ้าแรงที่กระทำกับพื้นที่ที่เท่ากัน เพิ่มขึ้น และความดันจะเพิ่มขึ้นถ้าแรงที่มีขนาดเท่ากันกระทำกับพื้นที่ที่เล็กกว่า ดังรูป 2 (a) และ (b) หญิงสาวหนัก 125 ปอนด์ สวมรองเท้าที่มีพื้นที่ของส้นรองเท้า 0.5 cm<sup>2</sup> ดังรูป (a) และพื้นที่ของส้นรองเท้า 4 cm<sup>2</sup> ดังรูป (b) เขียบลงบนนิ้วเท้าของชายคนหนึ่ง ความดันที่เกิดขึ้น ดังรูป (a) เท่ากับ 250 lb/cm<sup>2</sup> และเท่ากับ 31 lb/cm<sup>2</sup> ดังรูป (b)



$$p = \frac{125 \text{ lb}}{0.5 \text{ cm}^2} = 250 \text{ lb/cm}^2$$

รูป (2) (a)

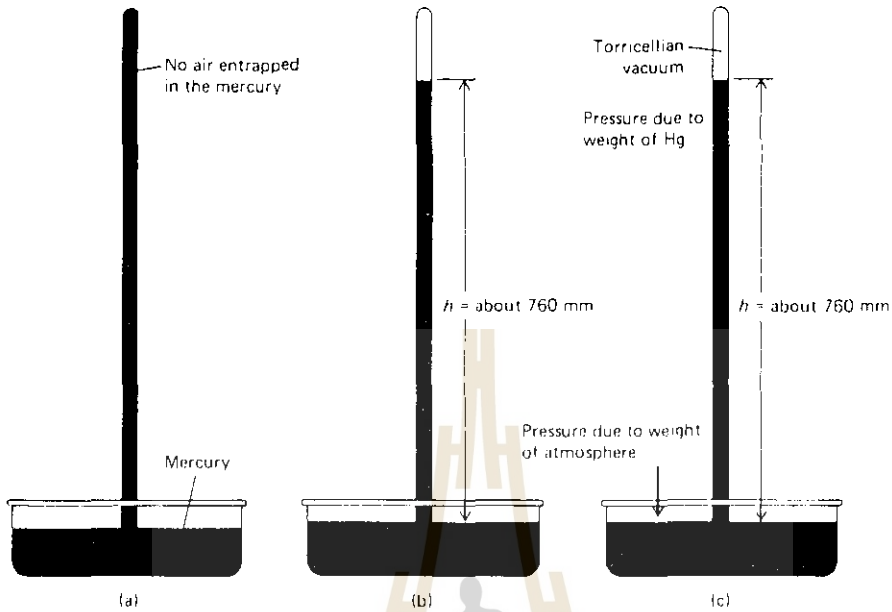


$$p = \frac{125 \text{ lb}}{4 \text{ cm}^2} = 31 \text{ lb/cm}^2$$

(b)

ความดันของอากาศรอบๆ ตัวเราเรียกว่า ความดันบรรยากาศ (atmospheric pressure) เป็นความดันที่เกิดขึ้นเนื่องจากโมเลกุลของอากาศชนกับร่างกายของเรา โมเลกุลของอากาศชนกับพื้นดิน หรือ วัตถุต่างๆ บนโลกความดันนี้มีค่าประมาณ 14.7 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว (lb/in<sup>2</sup>)

คนแรกที่ทำการวัดความดันบรรยากาศ คือ ทอร์ริเชลลี (Torricelli) ซึ่งเป็นนักวิทยาศาสตร์ชาวอิตาลี (1608-1647) เครื่องมือที่สร้างขึ้นเพื่อใช้วัดความดันบรรยากาศ ในสมัยนั้นจนถึงปัจจุบันก็ยังใช้ชื่อเรียกเครื่องมือนี้ว่า บารอมิเตอร์ (barometer) ประกอบด้วย หลอดแก้วยาวปลายข้างหนึ่งปิดเพื่อบรรจุปรอท เมื่อบรรจุปรอทเต็มใช้นิ้วปิดปากหลอดแล้วคว่ำลงในอ่างปรอท โดยไม่ให้ปากหลอดถึงก้นอ่าง ปล่อนิ้วออก จะเห็นว่าปรอทไหลลงสู่อ่างปรอท เกิดช่องว่างสูญญากาศเหนือลำปรอท เรียกสูญญากาศทอร์ริเชลลี (Torricellian vacuum) หลังจากนั้นปรอทจะอยู่นิ่งที่ระดับหนึ่งดังรูป (3) แสดงว่าความดันเนื่องจากมวลของปรอทในหลอดแก้วเหนือระดับปรอทในอ่างเท่ากับความดันบรรยากาศบนผิวปรอทในอ่าง



รูป (3) รูป (a) ป้อนบรรจุเต็มหลอดแก้วแล้วคว่ำลงในอ่างปรอท

รูป (b) แสดงถึงปรอทไหลสู่อ่างปรอทแล้วหยุดนิ่งที่ระดับหนึ่งคือประมาณ 760 มิลลิเมตร

รูป (c) แสดงถึงจุดระหว่างความดันบรรยากาศและความดันของลำปรอทในหลอดแก้ว

จากสูตร

$$P = \frac{\text{แรง}}{\text{พื้นที่}}$$

$$P_{\text{บรรยากาศ}} = P_{\text{ปรอท}} = \frac{\text{แรง}}{\text{พื้นที่}} \dots\dots\dots(2)$$

$P_{\text{บรรยากาศ}}$  คือ ความดันบรรยากาศบนผิวปรอทในอ่าง

$P_{\text{ปรอท}}$  คือ ความดันเนื่องจากมวลของปรอทในหลอดแก้วเหนือระดับปรอท

ตามกฎข้อสองของนิวตัน แรง = มวล x ความเร่ง =  $mg$  .....(3)

เมื่อ  $m$  คือ มวลของปรอท และ  $g$  คือความเร่งเนื่องจากแรงโน้มถ่วง

เขียนสมการ (3) ใหม่ได้ว่า

$$\text{แรง} = \rho V g = \rho(\pi r^2 h) g \quad \dots\dots\dots(4)$$

เมื่อ  $\rho$  คือความหนาแน่นของปรอท  $V$  คือปริมาตรของปรอทในหลอดแก้ว  
 $r$  คือรัศมีของหลอดแก้ว และ  $h$  คือ ความสูงของลำปรอทในหลอดแก้ว

$$\text{พื้นที่ที่ปรอทกดทับ} = \pi r^2 \quad \dots\dots\dots(5)$$

แทนค่าแรงและพื้นที่จากสมการ (4) และ (5) ลงในสมการ (2)

$$\text{ได้ว่า} \quad P_{\text{บรรยากาศ}} = P_{\text{ปรอท}} = \rho \frac{(\pi r^2 h) g}{\pi r^2} = \rho h g \quad \dots\dots\dots(6)$$

จะเห็นได้ว่าความดันบรรยากาศแปรผันโดยตรงกับความสูงของลำปรอทในหลอดแก้วเหนือระดับปรอทในอ่าง ด้วยเหตุนี้จึงใช้ความสูงของลำปรอทในการวัดความดันบรรยากาศ พบว่าที่ระดับน้ำทะเล ความสูงของลำปรอทแต่ละวันอาจมีค่าต่ำกว่าหรือมากกว่า 760 มิลลิเมตร ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับสภาพของอากาศ เนื่องจากเราวัดความดันด้วยความสูงของลำปรอทดังนั้นจึงใช้มิลลิเมตรปรอท (mmHg) หรือ ทอร์รี่ (เพื่อเป็นเกียรติแก่ทอร์ริเชลลี) เป็นหน่วยวัดความดัน ถ้าเรากล่าวว่าวันนี้ความดันบรรยากาศเท่ากับ 755 mmHg หรือ 755 ทอร์รี่ หมายความว่า ความดันของอากาศเท่ากับความดันของลำปรอทสูง 755 มิลลิเมตร นักวิทยาศาสตร์ได้หาค่าเฉลี่ยของความดันบรรยากาศที่ระดับน้ำทะเลพบว่ามีค่าเท่ากับ 760 mmHg เรียกความดันบรรยากาศนี้ว่า ความดันบรรยากาศมาตรฐานเขียนย่อๆ คือ atm ซึ่งจะใช้เป็นอีกหน่วยหนึ่งในการวัดความดัน

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg}$$

การวัดความดันในหน่วย SI เขาใช้ปาสคาล (Pa)

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ Nm}^{-2} = 1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$$

เราสามารถหาความสัมพันธ์ระหว่าง mm Hg และ Pa ดังนี้

$$\text{จากสมการ (6) } P = \rho h g$$



เมื่อลำปรอทมีความสูง 760 มิลลิเมตร ปรอทมีความหนาแน่น 13.6 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และ ความเร่งเนื่องจากแรงโน้มถ่วงโลก  $9.81 \text{ ms}^{-2}$

$$\begin{aligned} P &= (9.81 \text{ ms}^{-2})(13.6 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3})(0.760 \text{ m}) \\ &= 1.01 \times 10^5 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2} \\ &= 101.3 \text{ kPa} \end{aligned}$$

เมื่อต้องการเปลี่ยนแปลงหน่วยความดันอาศัยความสัมพันธ์ดังนี้

$$\begin{aligned} 1 \text{ atm} &= 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torr} \\ &= 101,300 \text{ Pa} = 101.3 \text{ kPa} \\ &= 14.7 \text{ lb/in}^2 \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 2 เมื่อใช้บารอมิเตอร์ที่สร้างขึ้นโดยใช้น้ำแทนปรอทอยากทราบว่าความสูงของน้ำในหลอด เป็นเท่าไรเมื่อวัดความดันอากาศที่ระดับน้ำทะเล ความหนาแน่นของปรอทเป็น 13.6 เท่าของน้ำ

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = \rho_{\text{H}_2\text{O}} h_{\text{H}_2\text{O}} g \quad \text{และ} \quad P_{\text{Hg}} = \rho_{\text{Hg}} h_{\text{Hg}} g$$

ความดันของน้ำในหลอดแก้ว ( $P_{\text{H}_2\text{O}}$ ) เท่ากับความดันของปรอทในหลอดแก้วเพราะต่างก็เท่ากับ ความดันบรรยากาศ

$$\therefore \rho_{\text{H}_2\text{O}} h_{\text{H}_2\text{O}} g = \rho_{\text{Hg}} h_{\text{Hg}} g$$

เนื่องจากความดันบรรยากาศที่ระดับน้ำทะเลลำปรอทสูง 760 มิลลิเมตร

$$h_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\rho_{\text{Hg}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} h_{\text{Hg}} = 13.6 \times 760 \quad \text{มิลลิเมตร}$$

$$= 10.3 \quad \text{เมตร}$$

$$\therefore \text{น้ำในหลอดแก้วสูง} = 10.3 \quad \text{เมตร}$$

จากผลการคำนวณในตัวอย่างที่ 2 เห็นได้ว่าถ้าเราใช้น้ำแทนปรอท เราต้องใช้หลอดแก้วที่มีความยาวหลายเมตรมาก ดังนั้นน้ำจึงไม่เหมาะที่จะนำมาใช้ในบารอมิเตอร์ นอกจากนั้นช่องว่างเหนือน้ำในหลอดไม่เป็นสุญญากาศ เนื่องจากมีไอน้ำอยู่เพราะน้ำระเหยได้ง่ายความสูงของระดับน้ำในหลอดแก้ว จึงไม่ใช่ค่าความดันบรรยากาศโดยตรง แต่เป็นค่าผลต่างระหว่างความดันบรรยากาศกับความดันไอน้ำเหนือน้ำในหลอดด้วยเหตุนี้จึงไม่ใช้น้ำเป็นของเหลวบรรจุในบารอมิเตอร์

ตัวอย่างที่ 3 เมื่อความดันบรรยากาศบนดวงจันทร์ใกล้เคียงกับความดันในระดับน้ำทะเลบนโลก หมายความว่าความสูงของลำปรอทในบารอมิเตอร์เป็นเท่าใด เมื่อวัดความดันบรรยากาศบริเวณนั้น เมื่อความเร่งเนื่องจากแรงโน้มถ่วงของดวงจันทร์มีค่าเป็น 0.165 เท่าของความเร่งเนื่องจากแรงโน้มถ่วงโลก

$$P_{\text{earth}} = \rho g_{\text{earth}} h_{\text{earth}} \quad \text{และ} \quad P_{\text{moon}} = \rho g_{\text{moon}} h_{\text{moon}}$$

เนื่องจากโจทย์กำหนด  $P_{\text{earth}} = P_{\text{moon}}$

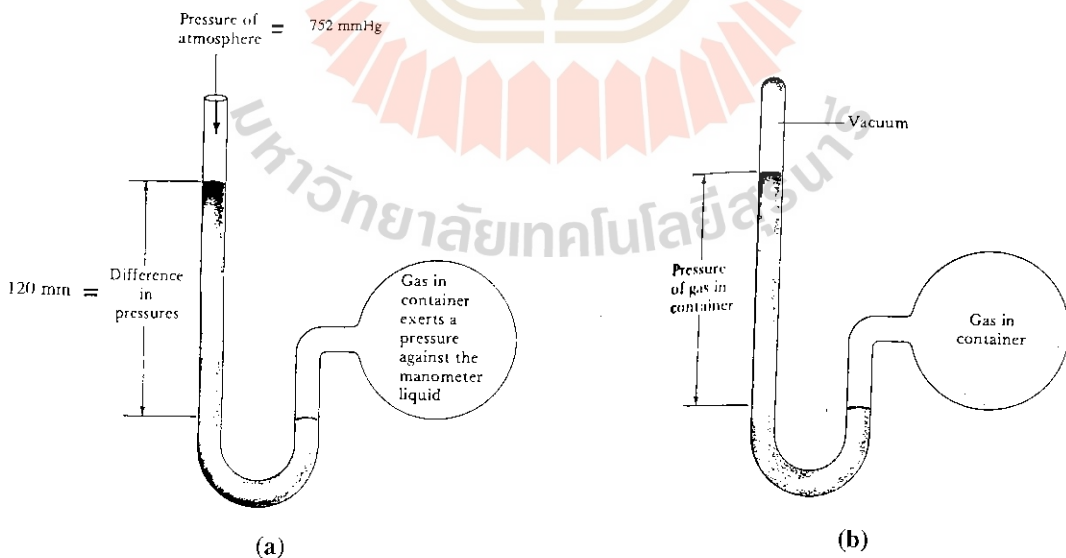
$$\therefore \rho g_{\text{earth}} h_{\text{earth}} = \rho g_{\text{moon}} h_{\text{moon}}$$

เนื่องจากที่ระดับน้ำทะเลความสูงของลำปรอทเนื่องจากความดันบรรยากาศมีค่าเฉลี่ย 760 มิลลิเมตร หรือ 76 เซนติเมตร

$$\therefore h_{\text{moon}} = \frac{g_{\text{earth}}}{g_{\text{moon}}} h_{\text{earth}} = \frac{1}{0.165} \times 76 \text{ เซนติเมตร}$$

$\therefore$  ในบารอมิเตอร์มีลำปรอทสูง = 460 เซนติเมตร

ความดันบรรยากาศ เราใช้บารอมิเตอร์วัดส่วนความดันของแก๊สในภาชนะใช้เครื่องมือที่เรียกว่า มาโนมิเตอร์ (manometer) มาโนมิเตอร์เป็นหลอดแก้วรูปตัว U ภายในบรรจุปรอท มาโนมิเตอร์มี 2 แบบ คือ แบบเปิดปลาย (open-end manometer) และแบบปลายปิด (closed-end manometer) ดังรูป (4)



รูปที่ (4) แสดงมาโนมิเตอร์แบบเปิดปลายดังรูป (a) และแบบปลายปิดดังรูป (b)

มาโนมิเตอร์แบบเปิดปลายนั้น แขนข้างหนึ่งของมาโนมิเตอร์เปิดสัมผัสกับอากาศ ส่วนอีกข้างปลายปิด มีแก๊สที่จะวัดบรรจุอยู่ ในรูป 4 (a) จะเห็นว่าระดับปรอทที่ปลายเปิดสูงกว่าระดับปรอทที่ปลายปิด เท่ากับ 120 มิลลิเมตร ซึ่งความสูงที่แตกต่างกันนี้ คือ ความดันของแก๊สที่มากกว่าความดันบรรยากาศ ดังนั้นความดันของแก๊สในหลอดแก้วจึงเขียนได้ดังสมการ (7)

$$\begin{aligned}
 P_{\text{gas}} &= \text{ความดันบรรยากาศ} + \text{ความดันเนื่องจากความสูงของลำปรอทที่สูงกว่า} \\
 &\quad \text{ระดับปรอทที่ปลายปิด} \quad \dots\dots\dots(7) \\
 &= 752 \text{ mm Hg} + 120 \text{ mm Hg} \\
 &= 872 \text{ mm Hg}
 \end{aligned}$$

กรณีที่ความดันของแก๊สน้อยกว่าความดันบรรยากาศระดับปรอทที่อยู่ในหลอดแก้วปลายปิดหรือด้านซ้ายมือจะสูงกว่าปลายเปิดหรือด้านขวามือ สมมติว่าระดับปรอทในหลอดแก้วด้านซ้ายสูงกว่าด้านขวามือ 30 mmHg ดังนั้นความดันของแก๊สในหลอดแก้วมีค่าเท่ากับ 722 mmHg ซึ่งหาได้ดังนี้

$$P_{\text{gas}} = 752 \text{ mmHg} - 30 \text{ mmHg} = 722 \text{ mmHg}$$

ส่วนมาโนมิเตอร์ปลายปิด หลอดแก้วด้านขวาจะมีที่ว่างเหนือลำปรอทซึ่งเป็นสูญญากาศ ดังนั้นความแตกต่างระหว่างความสูงของลำปรอททั้งสองข้างเป็นความดันของแก๊สในภาชนะโดยตรง ดังรูป 4(b) ความดันของแก๊สมีค่าเท่ากับ 165 mmHg

ตัวอย่างที่ 4 เมื่อต่อมาโนมิเตอร์แบบปลายเปิดเข้ากับภาชนะบรรจุแก๊ส พบว่าระดับปรอทที่ปลายเปิดสูงกว่าระดับปรอทด้านที่บรรจุแก๊สเท่ากับ 121 mm ขณะนั้นความดันบรรยากาศมีค่า 743 mmHg จงหาความดันของแก๊สในภาชนะนั้นเป็น mmHg และ kPa

$$\begin{aligned}
 \text{จากสมการ (7) } P_{\text{gas}} &= P_{\text{บรรยากาศ}} + \text{ความดันเนื่องจากความสูงของลำปรอท} \\
 &= 743 \text{ mmHg} + 121 \text{ mmHg} \\
 &= 864 \text{ mmHg}
 \end{aligned}$$

เนื่องจากความดัน 760 mmHg = 101.3 kPa

$$\begin{aligned}
 \therefore P_{\text{gas}} &= \left( \frac{864 \text{ mmHg}}{760 \text{ mmHg}} \right) (101.3 \text{ kPa}) \\
 &= 115 \text{ kPa}
 \end{aligned}$$

**กฎของบอยล์ (Boyle's law)**

บอยล์ทำการทดลองโดยการวัดปริมาตรต่างๆ ของแก๊สที่ความดันต่าง ๆ ณ อุณหภูมิและมวลคงที่ พบว่า ปริมาตรของแก๊สใดๆ แปรผกผันอย่างผกผันกับความดัน

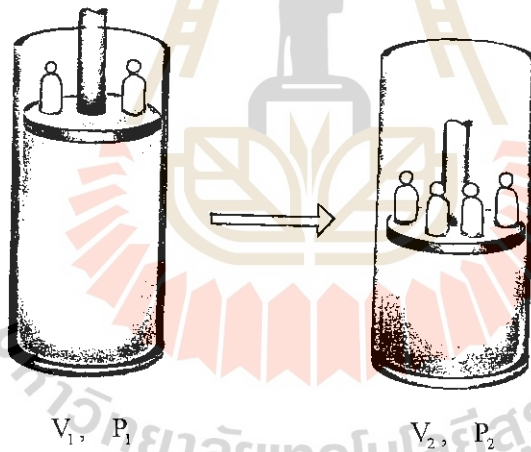
กฎของบอยล์ :  $V \propto \frac{1}{P}$  (T และมวลคงที่)

เมื่อ P V และ T คือ ความดัน ปริมาตรและอุณหภูมิของแก๊สตามลำดับ

$$V = \frac{k'}{P} \text{ เมื่อ } k' \text{ คือค่าคงที่} \dots\dots\dots(8)$$

$$PV = k' \dots\dots\dots(9)$$

ผลคูณระหว่างปริมาตรและความดันของแก๊สใดๆ ณ อุณหภูมิและมวลคงที่มีค่าคงที่ สมมุติว่า แก๊สเริ่มต้นจากความดัน  $P_1$  ปริมาตร  $V_1$  เปลี่ยนไปเป็นความดัน  $P_2$  และปริมาตร  $V_2$  ดังรูป

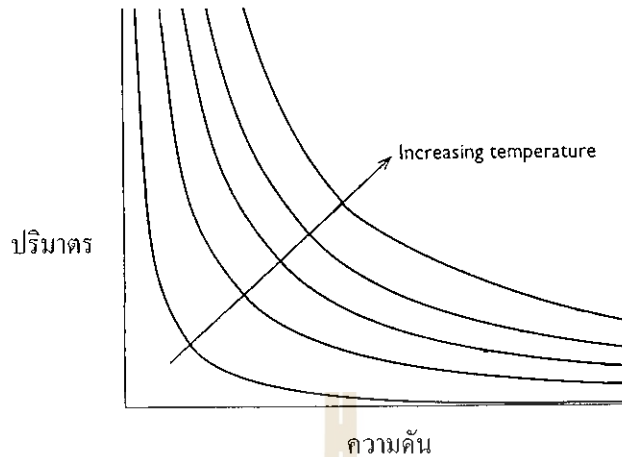


จากสมการ (9) เราจะได้  $P_1 V_1 = k'$

$$P_2 V_2 = k'$$

ดังนั้น  $P_1 V_1 = P_2 V_2$  (T และมวลคงที่)  $\dots\dots\dots(10)$

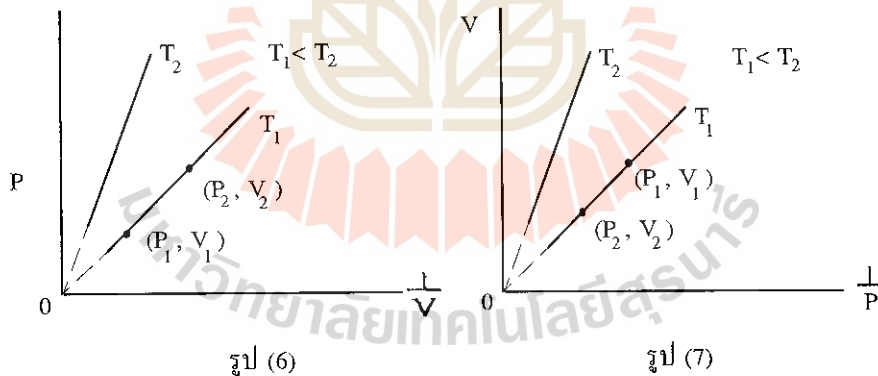
ถ้านำข้อมูลที่ได้จากการวัดปริมาตรและความดันที่อุณหภูมิคงที่ต่าง ๆ มาเขียนกราฟในลักษณะต่าง ๆ จะได้กราฟดังรูป (5) - (7)



รูป (5) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณและความดันของแก๊สที่อุณหภูมิต่าง ๆ

เมื่อเขียนกราฟระหว่างปริมาณและความดัน กราฟที่ได้เป็นรูปไฮเพอร์โบลา ที่มีความโค้งแตกต่างกันขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่ศึกษา แต่ละเส้นกราฟเรียกว่า ไอโซเทอร์ม (isotherm) เพราะแต่ละเส้นได้จากการทำการทดลองที่อุณหภูมิกงที่

รูป (6) และรูป (7) เป็นการเขียนกราฟระหว่าง  $P$  และ  $\frac{1}{V}$  และ  $V$  และ  $\frac{1}{P}$



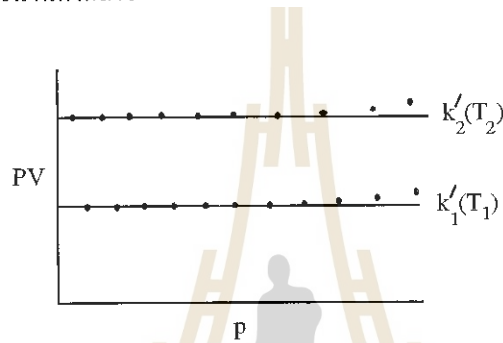
กราฟที่ได้เป็นกราฟเส้นตรงและเมื่อต่อเส้นตรงนี้ออกไปจะไปตัดแกน  $y$  ที่  $0$  เมื่อเปรียบเทียบสมการ

$P = \frac{k'}{V}$  หรือ  $V = \frac{k'}{P}$  กับสมการเส้นตรง  $y = ax + b$  เขียนกราฟระหว่าง  $y$  และ  $x$  ได้กราฟเส้นตรงมีค่าความชันเท่ากับ  $a$  และจุดตัดแกน  $y$  เท่ากับ  $b$  ซึ่งเป็นค่าคงที่ ในทำนองเดียวกัน ถ้าเขียน

กราฟระหว่าง  $P$  และ  $\frac{1}{V}$  หรือ  $V$  และ  $\frac{1}{P}$  จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชันคือค่าคงที่  $k'$  และจุดตัดแกน  $y$  มีค่าเป็น  $0$

การที่เราจะทดสอบว่าแก๊สมีพฤติกรรมเป็นไปตามกฎของบอยล์หรือเปล่า อาจดูได้จากการเขียนกราฟดังรูป (6) และรูป (7) เพราะเป็นกราฟเส้นตรงพิจารณาได้ง่ายกว่ากราฟรูปไฮเปอร์โบลา ถ้าพบว่าภายใต้เงื่อนไขของความดันช่วงหนึ่งเมื่อเขียนกราฟดังกล่าวแล้วได้กราฟเส้นตรงแสดงว่าแก๊สที่ศึกษามีพฤติกรรมตามบอยล์

เมื่อเขียนกราฟระหว่าง PV และ P ได้กราฟรูป (8) เป็นกราฟเส้นตรงที่ขนานกับแกน P ในช่วงความดันหนึ่งให้ผลเป็นไปตามสมการ (9) คือ PV มีค่าคงที่ แต่เมื่อความดันสูงขึ้นผลคูณ P และ V เริ่มเบี่ยงเบนไปจากเส้นขนานดังกล่าว



รูป (8) แสดงการเขียนกราฟระหว่าง PV และ P ที่อุณหภูมิคงที่ที่  $T_1$  และ  $T_2$   
 $k'_1$  และ  $k'_2$  คือค่าคงที่อุณหภูมิ  $T_1$  และ  $T_2$  ตามลำดับ

ตัวอย่างที่ 5 แก๊สออกซิเจนอยู่ในกระบอกสูบที่มีปริมาตร 500 มิลลิเมตรที่ความดัน 760 mmHg ถ้าต้องการอัดแก๊สออกซิเจนนี้ให้มีปริมาตร 450 มิลลิเมตร โดยที่อุณหภูมิคงที่ จะต้องใช้ความดันเท่าใด

$$V_1 = 500 \text{ ml} \quad P_1 = 760 \text{ mmHg}$$

$$V_2 = 450 \text{ ml} \quad P_2 = ?$$

ที่อุณหภูมิคงที่  $P_1 V_1 = P_2 V_2$

$$\therefore P_2 = \frac{760 \text{ mmHg} \times 500 \text{ ml}}{450 \text{ ml}} = 844 \text{ mmHg}$$

ดังนั้นถ้าต้องการให้แก๊สออกซิเจนมีปริมาตร 450 ml ต้องอัดแก๊สด้วยความดัน 844 mmHg หรือกล่าวได้ว่าที่ความดัน 844 mmHg แก๊สออกซิเจนมีปริมาตร 450 ml

จากกฎของบอยล์สามารถแสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างความดันกับความหนาแน่นของแก๊ส ถ้าให้  $m$  และ  $d$  คือมวลและความหนาแน่นของแก๊สตามลำดับ ซึ่ง  $d = \frac{m}{V}$

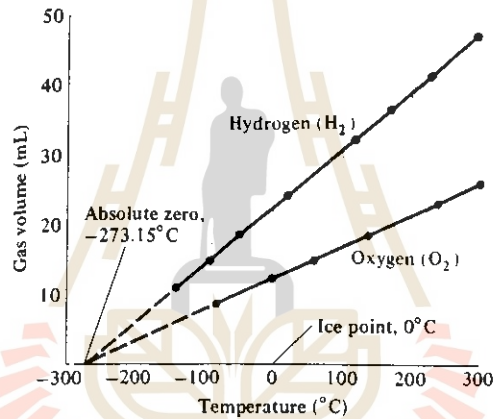
$$\text{จากกฎของบอยล์ } V = \frac{k'}{p} \quad (\text{T และมวลคงที่})$$

$$\therefore d = \left[ \frac{m}{k'} \right] P$$

เห็นได้ถึงความหนาแน่นของแก๊สแปร โดยตรงกับความดันแก๊สเมื่ออุณหภูมิและมวลคงที่

**กฎของชาร์ล (Charles' law)**

ชาร์ลได้ทำการทดลองโดยศึกษาผลของอุณหภูมิต่อปริมาตรของแก๊สที่ความดันคงที่ พบว่าความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรและอุณหภูมิเป็นสมการเส้นตรง เมื่อนำผลที่ได้มาเขียนกราฟได้ดังรูป (9)



รูป (9) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรและอุณหภูมิของแก๊ส H<sub>2</sub> และ O<sub>2</sub>

เมื่อต่อเส้นกราฟทั้งสองออกไปตัดแกนอุณหภูมิตที่ -273.15°C ที่อุณหภูมินี้ดูเหมือนปริมาตรแก๊สทุกชนิดเป็นศูนย์ แต่ความเป็นจริงแก๊สจะกลายเป็นของเหลวหรือของแข็งก่อนที่จะถึงอุณหภูมินี้ นั่นคือ ที่อุณหภูมินี้ไม่มีสารใดอยู่ในสถานะแก๊สอีกต่อไป สมการที่สอดคล้องกับผลการทดลองที่ได้เขียนเป็นสมการเส้นตรงดังนี้

$$V = V_0 + \alpha V_0 t \quad \dots\dots\dots(11)$$

- เมื่อ  $V$  คือ ปริมาตรของแก๊สที่อุณหภูมิใดๆ
- $V_0$  คือ ปริมาตรของแก๊สที่ 0°C
- $\alpha$  คือ สัมประสิทธิ์การขยายตัวของแก๊สเนื่องจากความร้อน
- $t$  คือ อุณหภูมิเป็นองศาเซลเซียส

เมื่อเปรียบเทียบสมการ (11) กับสมการเส้นตรง  $y = ax + b$   $a$  คือความชันของเส้นตรงซึ่งมีค่าเท่ากับ  $\alpha V_0$  ในสมการ (11) และ  $b$  เป็นค่าคงที่ซึ่งมีค่าเท่ากับค่าคงที่  $V_0$  ในสมการ (11)

ผลที่ได้จากการทดลองพบว่าแก๊สทุกชนิดให้ค่า  $\alpha = \frac{1}{273.15^\circ \text{C}}$  ซึ่งหาได้

ได้จากความชันของเส้นกราฟหารด้วยปริมาตรของแก๊สนั้น ๆ ที่  $0^\circ \text{C}$  นั่นคือ

$$\alpha = \frac{\text{ความชันของเส้นกราฟ}}{V_0} = \frac{1}{273.15^\circ \text{C}}$$

เมื่อแทนค่า  $\alpha$  ลงในสมการ (11) จะได้ว่า

$$\begin{aligned} V &= V_0 (1 + \alpha t) \\ &= V_0 \left[ 1 + \frac{t}{273.15} \right] \\ &= V_0 \left[ \frac{273.15 + t}{273.15} \right] \end{aligned} \quad \dots\dots\dots(12)$$

ถ้าใช้อุณหภูมิในหน่วยของเคลวิน หรืออุณหภูมิสัมบูรณ์ซึ่ง  $T = 273.15 + t$  เขียนสมการ (12) ใหม่คือ

$$\begin{aligned} V &= \left[ \frac{V_0}{273.15} \right] T \\ V &= k'' T \end{aligned} \quad \dots\dots\dots(13)$$

ดังนั้นกฎของชาร์ลอาจกล่าวได้ว่า "ปริมาตรของแก๊สแปรผันโดยตรงกับอุณหภูมิสัมบูรณ์"

$$\begin{aligned} V &\propto T \quad (\text{P คงที่}) \\ V &= k'' T \quad (\text{P คงที่}) \end{aligned}$$

ถ้าเปลี่ยนแปลงปริมาตรของแก๊สจาก  $V_1$  และ  $T_1$  ไปเป็น  $V_2$  และ  $T_2$  จะได้

$$\boxed{\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = k''} \quad (\text{P คงที่}) \quad \dots\dots\dots(14)$$

ตัวอย่างที่ 6 จากการศึกษาสมบัติของแก๊สไฮโดรเจนพบว่าที่อุณหภูมิ  $25.00^\circ \text{C}$  และที่ความดันบรรยากาศ แก๊สไฮโดรเจนมีปริมาตร 2.50 ลิตร ถ้าศึกษาแก๊สนี้ที่  $-200.00^\circ \text{C}$  ที่ความดันบรรยากาศ แก๊สไฮโดรเจนมีปริมาตรเท่าใด



$$T_1 = 25.00 + 273.15 = 298.15 \text{ K}, \quad V_1 = 2.50 \text{ ลิตร}$$

$$T_2 = 273.15 + (-200.00) = 73.15 \text{ K}, \quad V_2 = ?$$

จากสมการ (14) 
$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad (\text{ที่ } P \text{ คงที่})$$

$$\therefore V_2 = \frac{(73.15 \text{ K})(2.50 \text{ ลิตร})}{298.15 \text{ K}} = 0.613 \text{ ลิตร}$$

$\therefore$  ที่อุณหภูมิ  $-200.00^\circ\text{C}$  ไฮโดรเจนแก๊สมีปริมาตร 0.613 ลิตร

**เกย์ - ลูสแซก (Gay-Lussac)**

เกย์ - ลูสแซก ได้ศึกษาผลของอุณหภูมิต่อความดันพบว่าความดันของแก๊สใดๆ จะแปรโดยตรงกับอุณหภูมิ เมื่อปริมาตรคงที่ เขียนแสดงความสัมพันธ์ดังกล่าวได้ดังนี้

$$P \propto T \quad (\text{V คงที่})$$

$$P = k T$$

$$\frac{P}{T} = k \quad \dots\dots\dots(15)$$

เมื่อความดันเริ่มต้น  $P_1$  และอุณหภูมิ  $T_1$  เปลี่ยนไปเป็นความดัน  $P_2$  และอุณหภูมิ  $T_2$  จะได้ว่า

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} = k \quad (\text{V คงที่}) \quad \dots\dots\dots(16)$$

ตัวอย่างที่ 7 แก๊สชนิดหนึ่งที่อุณหภูมิ 200 K มีความดัน 270 ทอร์รี่ ถ้าให้ความร้อนกับแก๊สนี้ถึงอุณหภูมิ 400 K โดยที่ปริมาตรคงที่ ความดันของแก๊สมีค่าเท่าไร

$$T_1 = 200 \text{ K} \quad P_1 = 270 \text{ ทอร์รี่}$$

$$T_2 = 400 \text{ K} \quad P_2 = ?$$

จาก

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

$$P_2 = \frac{P_1 T_2}{T_1} = \frac{(400 \text{ K})}{(200 \text{ K})} \quad (275 \text{ Torr})$$

$$= 550 \text{ Torr}$$

### กฎของอาโวกาโดร Avagadro's law

อาโวกาโดรได้ทำให้การศึกษาของบอยล์ ชาร์ล และเกย์-ลุสแซค สมบูรณ์ยิ่งขึ้นในปี ค.ศ. 1811 เขาได้ตีพิมพ์สมมุติฐานที่กล่าวว่า "ที่อุณหภูมิและความดันเดียวกัน แก๊สต่างชนิดกันที่มีปริมาตรเท่ากันจะมีจำนวนโมเลกุลเท่ากัน"

ผลที่ตามมาก็คือ ที่อุณหภูมิและความดันคงที่ ปริมาตรของแก๊สใดๆ แปรผันโดยตรงกับจำนวนโมเลกุลของแก๊สนั้น ซึ่งเขียนได้ว่า

$$V \propto n \quad (P, T \text{ คงที่})$$

$$\text{กฎของอาโวกาโดร} \quad V = k'''n \quad (P, T \text{ คงที่})$$

V คือ ปริมาตรของแก๊สหรือปริมาตรของภาชนะที่บรรจุแก๊ส

n คือ จำนวนโมลของแก๊ส

$k'''$  คือ ค่าคงที่ซึ่งขึ้นอยู่กับความดันและอุณหภูมิ

พบว่าภายใต้ความดัน 1 บรรยากาศอุณหภูมิ  $0^\circ\text{C}$  หรือ  $273.15 \text{ K}$  แก๊สทุกชนิดจำนวน 1 โมล มีปริมาตร  $22.4141$  ลิตร เรียกอุณหภูมิที่  $0^\circ\text{C}$  และความดัน 1 บรรยากาศว่าอุณหภูมิและความดันมาตรฐาน (standard temperature and pressure) เขียนย่อ ๆ ว่า STP

ถ้าแทนค่า  $n = \frac{m}{M}$  (m และ M คือ มวลและมวลโมเลกุลของแก๊สตามลำดับ) ลงในกฎ อาโวกาโดร จะได้

$$V = \frac{k''' m}{M} \quad (P, T \text{ คงที่})$$

$$\frac{M}{k'''} = \frac{m}{V} = d \quad (P, T \text{ คงที่})$$

เห็นได้ว่าความหนาแน่นของแก๊สแปรโดยตรงกับมวลโมเลกุลของแก๊สนั้นที่ P และ T คงที่ เราอาจกล่าวได้ว่ามีความดันและอุณหภูมิเดียวกันเมื่อมีแก๊สต่างชนิดกัน แก๊สที่มีมวล โมเลกุลมากมีความหนาแน่นมากกว่าแก๊สที่มีมวลโมเลกุลน้อยกว่า

ตัวอย่าง 8 แก๊สออกซิเจน 15.0 กรัมที่ความดัน 1 บรรยากาศที่อุณหภูมิ 298 K มีปริมาตร 11.5 ลิตร ที่อุณหภูมิเดียวกันและความดันเดียวกันนี้ พบว่าแก๊ส A มีปริมาตร 5.55 ลิตร จงคำนวณหามวลโมเลกุลของแก๊ส A

ที่ P และ T คงที่เราได้ว่า  $V = k''n$  หาค่า  $k''$  จากข้อมูลของแก๊สออกซิเจนได้ว่า

$$k'' = \frac{V}{n} = \frac{11.5 \text{ ลิตร}}{(15.0 \text{ กรัม}) (32.0 \frac{\text{กรัม}}{\text{โมล}})}$$

$$= 24.5 \text{ ลิตร/โมล}$$

ดังนั้นมวลโมเลกุลของแก๊ส A หาได้ดังนี้

$$n = \frac{V}{k''}$$

$$= \frac{5.55 \text{ ลิตร}}{24.5 \text{ ลิตร/โมล}} = 0.226 \text{ โมล}$$

เพราะว่า

$$n = \frac{m}{M}$$

$$M = \frac{10.0 \text{ กรัม}}{0.226 \text{ โมล}} = 44.2 \text{ กรัม/โมล}$$

**กฎแก๊สสมบูรณ์แบบ (The ideal gas law)**

กฎแก๊สสมบูรณ์แบบเป็นสมการที่แสดงสภาวะของแก๊สสมบูรณ์แบบได้จากการการรวมกฎของบอยล์ กฎของชาร์ลส์และกฎของอาโวกาโดรมาเขียนเป็นกฎแก๊สสมบูรณ์แบบ

- จากกฎของบอยล์  $P \propto \frac{1}{V}$  (n, T คงที่)
- จากกฎของชาร์ลส์  $V \propto T$  (n, P คงที่)
- จากกฎของอาโวกาโดร  $V \propto n$  (P, T คงที่)

รวมความสัมพันธ์ทั้งสามเขียนออกมาเป็นหนึ่งสมการได้ดังนี้

$$V \propto \frac{nT}{P}$$

$$V = R \cdot \frac{nT}{P}$$

$PV = nRT$ 
.....(17)

เมื่อ R คือค่าคงที่ซึ่งเรียกว่า ค่าคงที่ของแก๊ส

สมการ (17) แสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปร 4 ตัวแปร เรียกสมการนี้ว่ากฎแก๊สสมบูรณ์แบบ หรือสมการแก๊สสมบูรณ์แบบ แก๊สใดที่พฤติกรรมเป็นไปตามสมการ (17) เรียกว่า แก๊สสมบูรณ์แบบ แก๊สสมบูรณ์แบบเป็นแก๊สที่สมมุติขึ้นไม่มีจริงแก๊สสมบูรณ์แบบไม่มีแรงกระทำระหว่างโมเลกุล และ ปริมาตรของแก๊สเมื่อเทียบกับปริมาตรของภาชนะที่บรรจุอยู่มีค่าน้อยมากๆ อาจกล่าวได้ว่าไม่มี ปริมาตร ถึงแม้ว่าแก๊สในธรรมชาติมีสมบัติไม่เป็นแก๊สสมบูรณ์แบบ เนื่องจากแก๊สจริงมีแรงกระทำ ระหว่างโมเลกุลแต่สมการแก๊สสมบูรณ์ยังใช้คำนวณเพื่อแก้ปัญหาเกี่ยวกับแก๊สต่าง ๆ มากมายได้ ทั้งนี้ เพราะพฤติกรรมที่ต่างกันของแก๊สจริงและแก๊สสมบูรณ์แบบมีผลไม่มากต่อการคำนวณแก๊สจริง แก๊ส จริงจะมีพฤติกรรมแบบแก๊สสมบูรณ์แบบ ต่อเมื่อความดันต่ำๆ และอุณหภูมิสูง ๆ ก่อนที่เราจะใช้ สมการ (17) แก้ปัญหากับระบบที่เป็นแก๊สจริง เราควรจะต้องหาค่าคงที่ของแก๊ส เราทราบแล้วว่าที่ อุณหภูมิ 273.15 K และความดัน 1 บรรยากาศ แก๊สทุกชนิด 1 โมลมีปริมาตร 22.414 ลิตร เมื่อ แทนค่าเหล่านี้ลงในสมการแก๊สสมบูรณ์แบบให้ผลดังนี้

$$\begin{aligned}
 R &= \frac{PV}{nT} \\
 &= \frac{(1 \text{ atm})(22.414 \text{ l})}{(1 \text{ mol})(273.15 \text{ K})} \\
 &= 0.0820571 \text{ atm} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

ค่า R	ใช้เมื่อไร	R ได้มาอย่างไร
0.0821 lit.atm mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	สมการแก๊ส ที่ปริมาตรมีหน่วยเป็น ลิตร ความดันมีหน่วยเป็น atm	แทนค่า P, V, T และ n ที่ทราบ
8.314 lit. kPa mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	สมการแก๊ส ที่ปริมาตรมีหน่วยเป็น ลิตร ความดันมีหน่วยเป็น kPa	1 atm = 101.3 kPa
8.314 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	สมการ ที่เกี่ยวกับ พลังงาน ซึ่ง พลังงานมีหน่วยเป็นจูล	1 lit.atm = 101.3 J
8.314 kg m <sup>2</sup> s <sup>-2</sup> mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	คำนวณความเร็วของโมเลกุล	1J = 1 kg m <sup>2</sup> s <sup>-2</sup>

ต่อไปนี้เป็นตัวอย่างที่ใช้สมการแก๊สสมบูรณ์แบบในการแก้ปัญหากเกี่ยวกับแก๊สแบบต่างๆ

ตัวอย่างที่ 9 บรรจุแก๊ส SF<sub>6</sub> จำนวน 1.82 โมล ในภาชนะ 5.43 ลิตร ที่ 69.5°C จงคำนวณหาความดันของแก๊สที่กระทำต่อภาชนะ

จากสมการ (17)

$$p = \frac{nRT}{V}$$

$$= \frac{(1.82 \text{ mol})(0.0821 \text{ atm k}^{-1} \text{ mol}^{-1})(69.5 + 273) \text{ K}}{5.43 \text{ lit}}$$

$$= 9.42 \text{ atm}$$

∴ ความดันของแก๊ส SF<sub>6</sub> ที่กระทำต่อภาชนะ = 9.42 atm

ตัวอย่างที่ 10 แก๊สอาร์กอน (Ar) เป็นแก๊สเฉื่อยใช้บรรจุในหลอดไฟเพื่อลดการระเหยกลายเป็นไอของไส้หลอดเมื่อถูกความร้อน เมื่อบรรจุแก๊สอาร์กอนมีความดัน 1.20 atm ที่อุณหภูมิ 18°C ลงในหลอดไฟเมื่อหลอดไฟมีความร้อน 85°C อยากทราบว่าความดันของแก๊สอาร์กอนในหลอดมีค่าเท่าไร

ที่สภาวะเริ่มต้น	ที่สภาวะสุดท้าย
$P_1 = 1.20 \text{ atm}$	$P_2 = ?$
$T_1 = (18 + 273) \text{ K} = 291 \text{ K}$	$T_2 = (85 + 273) \text{ K} = 358 \text{ K}$

เนื่องจากปริมาตรและจำนวนโมลของแก๊สอาร์กอนไม่เปลี่ยนแปลง  
ดังนั้น

$$V_1 = V_2 \text{ และ } n_1 = n_2$$

จากสมการ (17) เราจะได้ว่า

$$P_1 V_1 = n_1 R T_1 \quad \dots\dots\dots(1)$$

$$P_2 V_2 = n_2 R T_2 \quad \dots\dots\dots(2)$$

$$(1) \div (2) \quad \frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

$$\therefore P_2 = \frac{P_1 T_2}{T_1}$$

$$= 1.20 \text{ atm} \times \frac{358 \text{ K}}{291 \text{ K}}$$

แก๊สอาร์กอนในหลอดไฟที่มีอุณหภูมิ 85°C จะมีความดัน = 1.48 atm

ตัวอย่างที่ 11 ฟองอากาศที่อยู่ก้นทะเลสาบแห่งหนึ่งมีปริมาตร 2.1 มิลลิเมตรที่อุณหภูมิ 8°C และความดัน 6.4 atm เมื่อฟองอากาศนี้ลอยตัวขึ้นสู่ผิวน้ำที่มีอุณหภูมิ 25°C และความดัน 1.0 บรรยากาศจงคำนวณหาปริมาตรของฟองอากาศนี้

ที่สภาวะเริ่มต้น

$$P_1 = 6.4 \text{ atm}$$

$$V_1 = 2.1 \text{ ml}$$

$$T_1 = (8+273) \text{ K} = 281 \text{ K}$$

ที่สภาวะสมดุลสุดท้าย

$$P_2 = 1.0 \text{ atm}$$

$$V_2 = ?$$

$$T_2 = (25+273) = 298 \text{ K}$$

เนื่องจากจำนวนอนุภาคของแก๊สในฟองอากาศคงที่ ดังนั้น  $n_1 = n_2$

จากสมการ (17) เราจะได้ว่า

$$\begin{aligned} \frac{P_1 V_1}{R T_1} &= n_1 \\ \frac{P_2 V_2}{R T_2} &= n_2 \\ \therefore \frac{P_1 V_1}{T_1} &= \frac{P_2 V_2}{T_2} \\ V_2 &= V_1 \frac{P_1}{P_2} \times \frac{T_2}{T_1} \\ &= 2.1 \text{ ml} \frac{6.4 \text{ atm}}{1.0 \text{ atm}} \times \frac{298 \text{ K}}{281 \text{ K}} \end{aligned}$$

$$\therefore \text{ปริมาตรของฟองอากาศที่ผิวน้ำมีขนาด} = 14.2 \text{ ml}$$

การคำนวณหาความหนาแน่นและมวลโมเลกุลของแก๊ส เราสามารถที่จะคำนวณได้โดยการจัดสมการ (17) ใหม่ดังนี้

$$PV = nRT$$

เนื่องจาก  $n = \frac{m}{M}$  .....(18)

$m$  คือ มวลของแก๊สมีหน่วยเป็นกรัม (g)

$M$  คือ มวลโมเลกุลของแก๊สมีหน่วยกรัมต่อโมล ( $\text{g mol}^{-1}$ ) แทนค่า  $n$  ลงในสมการ (17)

$$PV = \frac{m}{M} RT$$

$$\frac{m}{V} = \frac{PM}{RT}$$

$$\boxed{d = \frac{m}{V} = \frac{PM}{RT}} \quad \dots\dots\dots(19)$$

เมื่อ d คือความหนาแน่นของแก๊สซึ่งมีหน่วยเป็นมวลต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร ความหนาแน่นของแก๊ส จะใช้หน่วยกรัมต่อลิตร มากกว่ากรัมต่อมิลลิลิตร ทั้งนี้เพราะแก๊สมีความหนาแน่นต่ำ ไม่เหมือนของเหลวหรือของแข็ง

ตัวอย่างที่ 12 จงคำนวณหาความหนาแน่นของแก๊สแอมโมเนียที่ความดัน 752 mmHg และที่อุณหภูมิ 55°C จากสมการ (19)

$$d = \frac{PM}{RT}$$

$$P = \frac{752}{760} \text{ atm} , M_{\text{NH}_3} = 17.03 \text{ g mol}^{-1}$$

$$T = (55 + 273) \text{ K} = 328 \text{ K}$$

$$\therefore d = \frac{\left(\frac{752}{760}\right) (\text{atm}) 17.03 \text{ g mol}^{-1}}{(0.0821 \text{ lit atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) (328 \text{ K})}$$

$$= 0.626 \text{ g/lit}$$

ตัวอย่างที่ 13 นักวิทยาศาสตร์ได้สังเคราะห์สารประกอบชนิดหนึ่งเป็นแก๊สมีสีเหลืองอมเขียว มีส่วนประกอบของธาตุคลอรีนและออกซิเจน พบว่าสารประกอบนี้มีความหนาแน่น 7.71 กรัมต่อลิตรที่ 36 C และที่ความดัน 2.88 atm จงคำนวณหามวลโมเลกุลของสารนี้

จากสมการที่ (19)

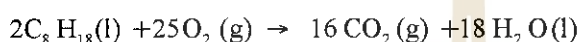
$$d = \frac{PM}{RT}$$

$$M = \frac{dRT}{P}$$

$$= \frac{(7.71 \text{ g lit}^{-1})(0.0821 \text{ lit atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(36 + 273) \text{ K}}{2.88 \text{ atm}}$$

∴ สารประกอบมีมวลโมเลกุล = 67.9 g mol<sup>-1</sup>

ตัวอย่างที่ 14 เมื่อเผาไหม้ออกเทน (C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>) กับแก๊สออกซิเจนได้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์กับน้ำ เมื่อสันดาบออกเทน 1.00 กรัม จะต้องใช้แก๊สออกซิเจนกี่ลิตร ที่ความดัน 740 mmHg และที่ 24 °C สมการการสันดาบ C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> คือ



จากสมการเคมีเห็นได้ว่าออกเทน 2 โมลทำปฏิกิริยาพอดีกับแก๊สออกซิเจน 25 โมล ดังนั้นถ้าออกเทน 1.00 กรัมคิดเป็นจำนวนโมลได้เท่ากับ

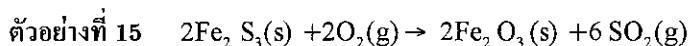
$$\begin{aligned} \text{จำนวนโมลของออกเทน} &= \frac{1.00 \text{ กรัม}}{114 \text{ กรัม/โมล}} \\ &= \frac{1}{114} \text{ โมล} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ออกเทน } 1/114 \text{ โมล ทำปฏิกิริยาพอดีกับออกซิเจน} &= \left(\frac{25 \text{ โมล}}{2 \text{ โมล}}\right) \left(\frac{1}{114}\right) \text{ โมล} \\ &= 0.110 \text{ โมล} \end{aligned}$$

ที่ความดัน 740 mmHg อุณหภูมิ 297 K ออกซิเจน 0.110 โมลมีปริมาตรด้วย

$$\begin{aligned} V &= \frac{nRT}{P} \\ &= \frac{(0.110 \text{ mol})(0.08211 \text{ atm} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(297 \text{ K})}{(740/760) \text{ atm}} \\ &= 2.74 \text{ ลิตร} \end{aligned}$$





จะได้  $\text{SO}_2(\text{g})$  กี่ลิตรที่  $215^\circ\text{C}$  และที่  $545\text{ mmHg}$  เมื่อใช้  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  หนัก  $7.43$  กรัมทำปฏิกิริยาจนหมด

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ หนัก } 7.43 \text{ กรัม คิดเป็นจำนวนโมล} = \frac{7.43 \text{ กรัม}}{207.9 \text{ กรัม/โมล}}$$

$$\text{SO}_2 \text{ ที่ได้จากการเกิดปฏิกิริยา} = \left(\frac{6 \text{ โมล}}{2 \text{ โมล}}\right) \left(\frac{7.43}{207.9}\right) \text{ โมล}$$

$$\text{ดังนั้นที่ } (215 + 273) \text{ K และ } P = \frac{545}{760} \text{ atm } \text{SO}_2 \text{ มีปริมาตรดังนี้}$$

$$\begin{aligned} V &= \frac{nRT}{P} \\ &= \frac{(0.107 \text{ mol})(0.0821 \text{ l} \cdot \text{atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(488 \text{ K})}{(545/760) \text{ atm}} \\ &= 5.98 \text{ ลิตร} \end{aligned}$$

**แก๊สผสม (mixture of gas)**

ที่กล่าวมานั้นเป็นการศึกษาแก๊สบริสุทธิ์ แต่การศึกษาที่เกี่ยวข้องกับแก๊สผสมมีมากเช่นกัน เช่น การศึกษาอากาศโดยดูความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิ ปริมาตร ความดัน ศึกษาองค์ประกอบของอากาศที่เกิดจากการหายใจออก ศึกษาแก๊สผสมระหว่างไฮโดรเจนและไนโตรเจน ในอุตสาหกรรมผลิตแก๊สแอมโมเนีย เป็นต้น ในการศึกษาแก๊สผสมจะต้องเข้าใจถึงความสัมพันธ์ระหว่างความดันรวมของแก๊สผสม และความดันของแก๊สแต่ละชนิดในแก๊สผสมที่เรียกว่า ความดันย่อย (partial pressure) ดาลตัน (Dalton) ได้ทำการทดลองเกี่ยวกับแก๊สผสม และในปี ค.ศ. 1801 ได้เสนอเป็นกฎดังนี้ ความดันรวมของแก๊สผสมมีค่าเท่ากับผลรวมของแก๊สแต่ละชนิดในแก๊สผสมนั้น ซึ่งแก๊สแต่ละชนิดก่อให้เกิดความดันเสมือนหนึ่งว่าแก๊สนั้นอยู่เต็มภาชนะตามลำพังเรียกกฎนี้ว่า กฎของดาลตัน ซึ่งกฎของดาลตันใช้ได้กับแก๊สสมบูรณ์แบบหรือกับแก๊สจริงที่มีพฤติกรรมแบบแก๊สสมบูรณ์แบบ สมมุติว่าแก๊ส A และ B เป็นแก๊สสมบูรณ์แบบถูกบรรจุในภาชนะที่มีขนาด V ความดันของแก๊ส B และ A เขียนตามสมการ (17) ได้ดังนี้

$$P_A = \frac{n_A RT}{V} \dots\dots\dots(20)$$

$$P_B = \frac{n_B RT}{V} \dots\dots\dots(21)$$

เมื่อ  $P_A$  และ  $P_B$  คือ ความดันของแก๊ส A และแก๊ส B ตามลำดับ

$n_A$  และ  $n_B$  คือ จำนวนโมลของแก๊ส A และแก๊ส B ตามลำดับ

ความดันของแก๊สผสมระหว่าง A และ B ก็คือความดันรวม ( $P_T$ ) ซึ่งเป็นความดันเนื่องจากโมเลกุล A และ B ชนกับผนังภาชนะ ค่า  $P_T$  หาได้จากกฎของดาลตันดังนี้

$$\begin{aligned} P_T &= P_A + P_B \\ &= \frac{n_A RT}{V} + \frac{n_B RT}{V} \\ &= \frac{RT}{V} (n_A + n_B) \end{aligned} \quad \dots\dots\dots(22)$$

$$\boxed{P_T = \frac{n_T RT}{V}} \quad \dots\dots\dots(23)$$

เมื่อ  $n_T$  จำนวนโมลของแก๊สผสมซึ่ง  $n_T = n_A + n_B$

$P_A$  และ  $P_B$  คือความดันย่อยของแก๊ส A และแก๊ส B ตามลำดับ

เมื่อเขียนความดันของแก๊สผสมโดยทั่ว ๆ ไปเราจะเขียนได้ดังสมการ (24)

$$P_T = P_1 + P_2 + P_3 + \dots \quad \dots\dots\dots(24)$$

เมื่อ  $P_1, P_2, P_3, \dots$  คือความดันย่อยของแก๊ส 1, 2, 3, ..... ตามลำดับในแก๊สผสม ถ้านำสมการ (20)

หารด้วยสมการ (22) เราจะได้ความสัมพันธ์ระหว่างความดันย่อยของแก๊ส A กับความดันรวมตามสมการ (25)

$$\begin{aligned} \frac{P_A}{P_T} &= \frac{n_A RT/V}{(n_A + n_B) RT/V} \\ &= \frac{n_A}{n_A + n_B} = x_A \end{aligned} \quad \dots\dots\dots(25)$$

ดังนั้น เราจะได้  $P_A = x_A P_T \quad \dots\dots\dots(26)$

เมื่อ  $x_A$  คือ เศษส่วนโมล (mole fraction) ไม่มีหน่วย

เศษส่วนโมลคือ อัตราส่วนระหว่างจำนวนโมลขององค์ประกอบหนึ่งกับผลรวมของจำนวนโมลขององค์ประกอบทั้งหมด เช่น สารผสมระหว่าง A B และ C ประกอบด้วยจำนวนโมลของ A B และ C เท่ากับ  $n_A, n_B$  และ  $n_C$  ตามลำดับ เศษส่วนโมลของสารต่างๆ มีค่าเป็นดังนี้

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_C}$$

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B + n_C}$$

$$x_C = \frac{n_C}{n_A + n_B + n_C}$$

$$x_A + x_B + x_C = 1 \quad \text{ดังนั้น} \quad x_C = 1 - x_A - x_B \quad \text{หรือ} \quad x_B = 1 - x_A - x_C$$

เห็นได้ว่าผลรวมของเศษส่วนโมลมีค่าเท่ากับ 1 ค่าของเศษส่วนโมลของสารต่างๆ ในสารผสมมีค่าน้อยกว่า 1 ถ้าเป็นสารบริสุทธิ์เศษส่วนโมลของสารนั้นมีค่าเท่ากับ 1 เช่น ถ้าเรามีสารชนิดเดียวคือสาร A แสดงว่า  $n_B = 0$   $n_C = 0$  ดังนั้น  $x_A = \frac{n_A}{n_A} = 1$

ในการทำงานเดียวกันถ้า นำ สมการ (21) มารวด้วยสมการ (22) เราจะได้

$$\text{จะได้} \quad P_B = x_B P_T \quad \dots\dots\dots(27)$$

ถ้าเขียนสมการที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดันย่อยและความดันรวมโดยทั่ว ๆ ไป เราจะได้ดังสมการ (28)

$$P_i = x_i P_T \quad \dots\dots\dots(28)$$

เมื่อ  $P_i$  คือความดันย่อยของแก๊ส  $i$  และ  $x_i$  คือเศษส่วนโมลของแก๊ส  $i$

จากความสัมพันธ์นี้ถ้าเราทราบความดันรวมและเศษส่วนโมลของแก๊สแต่ละชนิด เราก็สามารถคำนวณหาความดันย่อยของแก๊สแต่ละชนิดได้ ดังตัวอย่างต่อไปนี้

**ตัวอย่างที่ 16** แก๊สผสมระหว่างแก๊สนีออนจำนวน 4.46 โมล แก๊สอาร์กอนจำนวน 0.74 โมล และแก๊สซีออนจำนวน 2.15 โมล จงคำนวณหาความดันย่อยของแก๊สแต่ละชนิด เมื่อความดันรวมมีค่า 2.00 atm ณ อุณหภูมิหนึ่ง

$$x_{Ne} = \frac{n_{Ne}}{n_{Ne} + n_{Ar} + n_{Xe}} = \frac{4.46 \text{ mol}}{4.46 \text{ mol} + 0.74 \text{ mol} + 2.15 \text{ mol}} = 0.607$$

จากสมการ (28)

$$\begin{aligned} P_{\text{Ne}} &= x_{\text{ne}} P_T \\ &= 0.607 \times 2.00 \text{ atm} \\ &= 1.21 \text{ atm} \end{aligned}$$

ในทำนองเดียวกัน

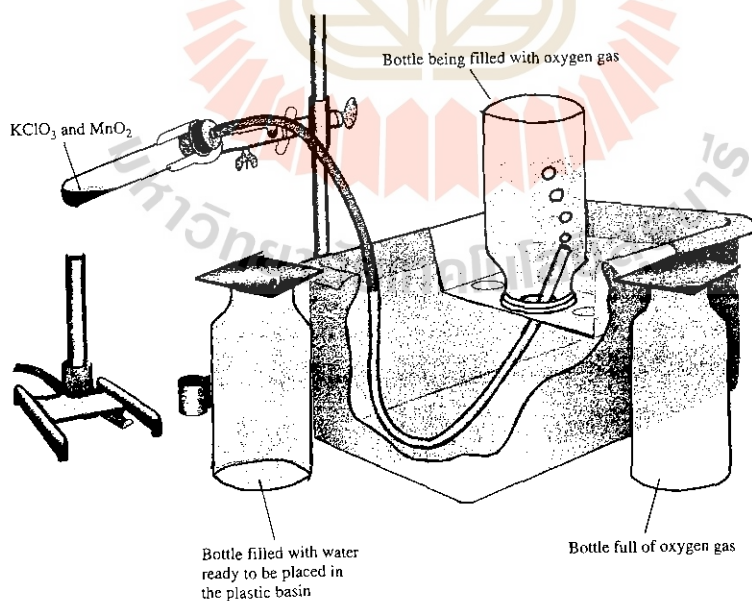
$$\begin{aligned} P_{\text{Ar}} &= 0.10 \times 2.00 \text{ atm} \\ &= 0.20 \text{ atm} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} P_{\text{Xe}} &= 0.293 \times 2.00 \text{ atm} \\ &= 0.586 \text{ atm} \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 17 โพแทสเซียมคลอเรต ( $\text{KClO}_3$ ) เมื่อถูกความร้อนสลายตัวให้แก๊สออกซิเจนและโพแทสเซียมคลอไรด์ ดังสมการ



แก๊ส  $\text{O}_2$  เก็บโดยการแทนที่น้ำ ปริมาตรของแก๊สที่เก็บที่อุณหภูมิ  $24^\circ\text{C}$  ความดัน 762 mmHg มีค่าเท่ากับ 128 มิลลิลิตร จงคำนวณหาปริมาตรของแก๊สออกซิเจนที่เก็บนี้เมื่อความดันไอน้ำที่  $24^\circ\text{C}$  มีค่าเท่ากับ 22.4 mmHg แก๊ส  $\text{O}_2$  ถูกเก็บโดยการแทนที่น้ำดังรูป



การที่จะเก็บแก๊สแทนที่น้ำได้นั้นแก๊สที่เก็บจะต้องไม่ทำปฏิกิริยากับน้ำและไม่ละลายน้ำหรือละลายได้น้อยมาก (ถ้าเป็นแก๊สแอมโมเนียไม่สามารถเก็บแทนที่น้ำได้) การเก็บแก๊สโดยวิธีนี้แก๊สที่ได้จะไม่บริสุทธิ์เพราะมีไอน้ำผสมอยู่ด้วย ดังนั้นความดันรวมของแก๊สจะเป็นผลรวมระหว่างความดันของแก๊สออกซิเจนและความดันไอน้ำ

$$P_T = P_{O_2} + P_{H_2O}$$

จากโจทย์  $P_T = 726 \text{ mmHg}$ ,  $P_{H_2O} = 22.4 \text{ mmHg}$  ที่  $24^\circ\text{C}$

$$\begin{aligned} \therefore P_{O_2} &= P_T - P_{H_2O} \\ &= 726 \text{ mmHg} - 22.4 \text{ mmHg} \\ &= 703.6 \text{ mmHg} \\ &= \frac{703.6}{760} \text{ atm} \end{aligned}$$

จากสมการแก๊สสมบูรณ์แบบ

$$\begin{aligned} PV &= nRT = \frac{m}{M} RT \\ m &= \frac{PVM}{RT} = \frac{(0.974 \text{ atm})(0.128 \text{ lit})(32.00 \text{ g mol}^{-1})}{(0.0821 \text{ lit. atm K}^{-1}\text{mol}^{-1})(273 + 24) \text{ K}} \end{aligned}$$

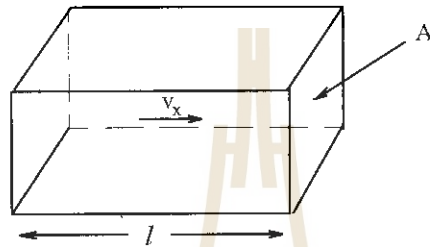
$$\therefore \text{ได้แก๊สออกซิเจนหนัก} = 0.16 \text{ g}$$

### ทฤษฎีจลน์โมเลกุลของแก๊ส (The kinetic molecular theory)

ที่กล่าวมาแล้วนั้นเป็นการศึกษาแก๊สจากปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้น ซึ่งพฤติกรรมของแก๊สที่ปรากฏ ขึ้นกับตัวแปรในระดับมหภาค เช่น ความดัน อุณหภูมิ ปริมาตร และจำนวนโมล ซึ่งเป็นไปตามกฎแก๊สสมบูรณ์แบบ และกฎนี้ไม่ได้กล่าวถึงพฤติกรรมในระดับโมเลกุลแต่อย่างใด การที่จะอธิบายถึงพฤติกรรมของแก๊สต่าง ๆ ว่าเพราะเหตุใดจึงเป็นไปตามกฎดังกล่าวจะต้องใช้ทฤษฎีจลน์โมเลกุลของแก๊ส ซึ่งทฤษฎีนี้เกิดขึ้นจากการศึกษาของเจมส์ เคลิร์ก แมกซ์เวลล์ (James Clerk Maxwell) ลูควิก โบลท์ซมานน์ (Ludwig Boltzmann) และ นักวิทยาศาสตร์อีกหลายท่าน แบบจำลองของทฤษฎีนี้พิจารณาว่าโมเลกุลของแก๊สแต่ละตัวมีขนาดเล็กมาก ๆ เมื่อเทียบกับระยะห่างระหว่างโมเลกุลหรือขนาดของภาชนะที่บรรจุ ดังนั้นจึงถือว่าโมเลกุล เหล่านี้ไม่มีแรงกระทำต่อกัน และมีปริมาตรเป็นศูนย์ และยังพิจารณาอีกว่าโมเลกุลของแก๊สเคลื่อนที่ตลอดเวลาในแนวเส้นตรงอย่างไม่เป็นระเบียบและ การชนกันระหว่างโมเลกุลหรือชนผนังภาชนะ เป็นการชนแบบอิลาสติก (elastic collision) นั่นคือ

พลังงานจลน์รวมของโมเลกุลทั้งสองก่อนชนและหลังชนเท่าเดิมซึ่งโมเลกุลหนึ่งอาจสูญเสียพลังงานจลน์ไปเท่าใด อีกโมเลกุลหนึ่งก็จะมีพลังงานจลน์เพิ่มขึ้นเท่านั้น กรณีที่โมเลกุลชนผนัง พลังงานจลน์ของโมเลกุลจะมีค่าเท่าเดิม (เพราะผนังภาชนะอยู่กับที่)

จากแบบจำลองนี้จะหาสมการที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติทางมหภาคกับสมบัติในระดับโมเลกุล ดังตัวอย่างต่อไปนี้ สมมติว่ามีแก๊สอยู่  $N$  โมเลกุลบรรจุอยู่ในภาชนะที่มีความยาวเท่ากับ  $l$  มีพื้นที่หน้าตัดเท่ากับ  $A$  ดังรูป (9)



รูป (9)

แต่ละโมเลกุลมีมวลเท่ากับ  $m$  และเคลื่อนที่ในแนวแกน  $x$  ด้วยความเร็ว  $v_x$  ถือว่าการเคลื่อนที่ของโมเลกุลเป็นไปตามกฎของนิวตัน เมื่อโมเลกุลวิ่งเข้าชนผนังด้านขวาด้วยโมเมนตัม  $mv_x$  เมื่อชนแล้วโมเลกุลมีโมเมนตัมเท่าเดิม แต่มีทิศทางตรงข้ามเพราะการชนเป็นแบบอีลาสติกและผนังไม่เคลื่อนที่ ดังนั้นเมื่อชนแล้วโมเลกุลจึงมีโมเมนตัมเท่าเดิม การเปลี่ยนแปลงโมเมนตัมในการชนมีค่าเท่ากับ  $mv_x - (-mv_x) = 2mv_x$  จากนั้นโมเลกุลก็อาจเคลื่อนไปทางด้านซ้ายแล้วเข้าชนผนังด้านซ้ายกลับไปกลับมาเช่นนี้ไปเรื่อยๆ ก่อนที่จะชนผนังด้านขวาหรือด้านซ้าย แต่ทุกครั้งโมเลกุลจะต้องเคลื่อนที่เป็นระยะทาง  $2l$  หรือใช้เวลา  $2l/v_x$  จากกฎข้อที่สองของนิวตัน แรงคืออัตราการเปลี่ยนแปลงโมเมนตัมในกรณีนี้แรงเนื่องจากการชนของโมเลกุลกับผนังเราจะได้

$$F = \frac{2 m v_x}{2 l / v_x} = \frac{m v_x^2}{l} \dots\dots\dots(29)$$

เมื่อ  $F$  คือแรงเนื่องจากการชนของโมเลกุลกับผนัง ดังนั้นความดันที่เกิดขึ้นเนื่องจาก  $1$  โมเลกุลมีค่าดังสมการ (30)

$$\frac{F}{A} = \frac{m v_x^2}{l A} = \frac{m v_x^2}{V} \dots\dots\dots(30)$$

เมื่อ  $V = lA$  คือปริมาตรของภาชนะที่บรรจุแก๊ส

ถ้าให้  $v_{xi}$  เป็นความเร็วของโมเลกุล  $i$  ในแนวแกน  $x$  ดังนั้นความดันรวมที่เกิดขึ้นเนื่องจากมี  $N$  โมเลกุลชนผนังมีค่าเป็น

$$P = \frac{m}{V} \sum_{i=1}^N v_{xi}^2$$

$$\therefore PV = m \sum_{i=1}^N v_{xi}^2 = \text{ค่าคงที่} \dots\dots\dots(31)$$

ที่อุณหภูมิคงที่ผลรวมทั้งหมดของความเร็วกำลังสองทั้งหมดมีค่าคงที่ ดังนั้นตามสมการ (31) ผลคูณระหว่างความดันและปริมาตรจึงมีค่าคงที่ซึ่งตรงกับกฎของบอยล์

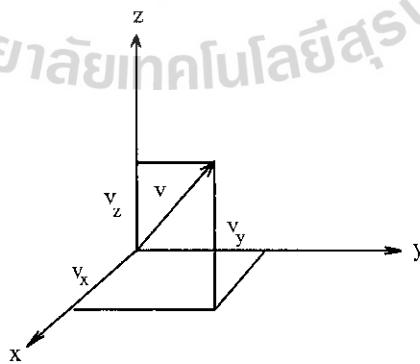
เนื่องจากความเร็วของแต่ละโมเลกุลมีค่าไม่เท่ากันเราจึงควรพิจารณาเป็นค่าเฉลี่ยแทนดังสมการ (32)

ซึ่ง 
$$\overline{v_x^2} = \frac{v_{x1}^2 + v_{x2}^2 + v_{x3}^2 + \dots}{N} = \frac{\sum_{i=1}^N v_{xi}^2}{N} \dots\dots\dots(32)$$

แทนค่า  $\overline{v_x^2}$  จากสมการ (32) ลงในสมการ (31) ได้ว่า

$$PV = Nm\overline{v_x^2} \dots\dots\dots(33)$$

ตามความเป็นจริงแล้วโมเลกุลไม่ได้เคลื่อนที่ในแนวแกนใดแกนหนึ่งแต่เคลื่อนที่อย่างไม่เป็นระเบียบในทุกทิศทาง เราจึงควรพิจารณาเป็น 3 มิติ เมื่อให้  $v$  เป็นความเร็วในทิศใดๆ ที่มีองค์ประกอบในแนวแกน  $x, y, z$  เป็น  $v_x, v_y, v_z$  ตามลำดับดังรูป (10)



รูป (10)

ดังนั้น  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$   
 หรือ  $\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}$

เนื่องจากการเคลื่อนที่ของโมเลกุลไม่เป็นระเบียบดังนั้น ความเร็วเฉลี่ยในแต่ละแกนจึงเท่ากัน

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2} \quad \dots\dots\dots(34)$$

แทนค่า  $\overline{v_x^2}$  จากสมการ (34) ลงในสมการ (33) ได้ว่า

$$PV = \frac{Nm \overline{v^2}}{3} \quad \dots\dots\dots(35)$$

จัดสมการ (35) ใหม่

$$\begin{aligned} PV &= \frac{2}{3} N \left( \frac{1}{2} m \overline{v^2} \right) \quad \dots\dots\dots(36) \\ &= \frac{2}{3} N \overline{\varepsilon} \end{aligned}$$

เมื่อ  $\overline{\varepsilon} = \frac{1}{2} m \overline{v^2}$  ซึ่งเป็นพลังงานจลน์เฉลี่ยของ 1 โมเลกุล ถ้า  $N = N_0$  ( $N_0$  คือเลขอะโวกาโดร) จะได้ว่า

$$PV = \frac{2}{3} N_0 \overline{\varepsilon} = \frac{2}{3} \overline{E} \quad \dots\dots\dots(37)$$

เมื่อ  $\overline{E} = N_0 \overline{\varepsilon}$  คือพลังงานจลน์เฉลี่ยของแก๊ส 1 โมล เมื่อเปรียบเทียบสมการ (37) ซึ่งได้จากการคำนวณตามแบบจำลองของแก๊สสมบูรณ์แบบกับสมการ (17) ซึ่งเป็นกฎแก๊สสมบูรณ์แบบที่ได้จากการทดลอง เราจะได้ว่า

$$\begin{aligned} PV = RT &= \frac{2}{3} \overline{E} \quad (\text{เมื่อพิจารณาแก๊ส 1 โมล}) \\ \boxed{\overline{E} = \frac{3}{2} RT} &\quad \dots\dots\dots(38) \end{aligned}$$



จากสมการ (38) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานจลน์กับอุณหภูมิสัมบูรณ์ หรืออาจพิจารณาว่าเป็น การแสดงความหมายอีกอย่างหนึ่งของอุณหภูมิ หรืออุณหภูมิเป็นเครื่องมือวัดพลังงานจลน์เฉลี่ยของ โมเลกุล ที่อุณหภูมิ 0 K พลังงานจลน์เฉลี่ยมีค่าเป็นศูนย์แสดงว่าโมเลกุลไม่มีการเคลื่อนที่ หรือ อาจกล่าวได้ว่าพลังงานจลน์เกิดขึ้นเนื่องจากความร้อนเท่านั้น จึงมักเรียกการเคลื่อนที่ไม่เป็นระเบียบของ โมเลกุลว่าเป็นการเคลื่อนที่เนื่องจากความร้อน (thermal motion)

จากการทดลองเราทราบว่าความดันขึ้นกับปริมาตร อุณหภูมิ และจำนวนโมลของแก๊ส เราจะเข้าใจผล ของปัจจัยต่างๆ ที่มีต่อความดัน จากทฤษฎีจลน์ของแก๊สได้ดังต่อไปนี้ ทฤษฎีจลน์ของแก๊ส บอกเราว่า ความดันของแก๊ส เกิดจาก โมเลกุลของแก๊สเคลื่อนที่ชนผนังภาชนะ ดังนี้

1. เมื่อเพิ่มจำนวนโมลของแก๊ส (n) เมื่อ V และ T คงที่ ทำให้ความดันเพิ่มขึ้นเพราะว่าใน ระบบมีโมเลกุลเพิ่มขึ้น จึงเกิดการชนของโมเลกุลกับผนังภาชนะต่อหนึ่งหน่วยเวลามากขึ้น
2. เมื่อลดปริมาตรโดยที่ n และ T คงที่ ทำให้ความดันเพิ่มขึ้น เพราะว่ามีปริมาตรของภาชนะ ลดลงโมเลกุลเคลื่อนที่เข้าชนผนังภาชนะต่อหนึ่งหน่วยเวลาได้มากขึ้น
3. เมื่อเพิ่มอุณหภูมิ โดยที่ n และ V คงที่ ทำให้ความดันเพิ่มขึ้นเนื่องจากอุณหภูมิสูงขึ้น โมเลกุลเคลื่อนที่ได้เร็วขึ้น ทำให้เกิดการชนของโมเลกุลกับผนังภาชนะต่อหนึ่งหน่วยเวลา มากขึ้นและด้วยแรงที่เพิ่มขึ้นด้วย

จากทฤษฎีจลน์ของแก๊สสามารถคำนวณความเร็วเฉลี่ยของโมเลกุลได้ดังต่อไปนี้ จากสมการ (38) เราได้

$$PV = \frac{2}{3} \bar{E}$$

$$PV = \left(\frac{2}{3}\right) \frac{1}{2} m \bar{v}^2 N_0 \quad (\because \bar{E} = \bar{\epsilon} N_0 = \frac{1}{2} m \bar{v}^2 N_0)$$

$$\frac{3}{2} PV = \frac{1}{2} m N_0 \bar{v}^2$$

$$\frac{3}{2} RT = \frac{1}{2} M \bar{v}^2$$

เมื่อ  $m N_0 = M$  คือมวลโมเลกุลของแก๊ส

$$\bar{v}^2 = \frac{3 RT}{M}$$

$\left(\bar{v}^2\right)^{1/2} = v_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$

.....(39)

$v_{\text{rms}}$  เป็นความเร็วเฉลี่ยแบบหนึ่งคือ เป็นรากที่สองของค่าเฉลี่ยของความเร็วกำลังสอง (root mean square velocity)

เห็นได้ว่า  $v_{\text{rms}}$  แปรผันตรงกับรากที่สองของอุณหภูมิสัมบูรณ์และแปรผกผันกับรากที่สองของมวลโมเลกุลถ้าแก๊สมีมวลโมเลกุลมากจะเคลื่อนที่ได้ช้าลง

ตัวอย่างที่ 18 จงคำนวณหา  $v_{\text{rms}}$  ในหน่วย SI ของอะตอมฮีเลียมและแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ  $25^{\circ}\text{C}$

จากสมการ (39) 
$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

เมื่อมวลโมเลกุลของ He =  $4.003 \text{ gmol}^{-1}$  หรือ  $4.003 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$

$$\begin{aligned} \therefore v_{\text{rms}} \text{ ของอะตอม He} &= \sqrt{\frac{3(8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1})(298 \text{ K})}{4.003 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}} \\ &= \sqrt{1.86 \times 10^6 \text{ J kg}} \\ &= \sqrt{1.86 \times 10^6 \text{ kg m}^2 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-2}} \\ &= \sqrt{1.86 \times 10^6 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}} \\ &= 1.36 \times 10^3 \text{ ms}^{-1} \end{aligned}$$

เนื่องจากหน่วย SI พลังงานเป็นจูล (J)

$$\begin{aligned} 1 \text{ J} &= 1 \text{ Nm} \\ &= 1 \text{ kgm}^2 \text{ s}^{-2} \end{aligned}$$

ในทำนองเดียวกัน

$$v_{\text{rms}}(\text{N}_2) = \sqrt{\frac{3(8.3143 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(298 \text{ K})}{2.802 \times 10^{-1} \text{ kg mol}^{-1}}}$$

เมื่อมวลโมเลกุลของ

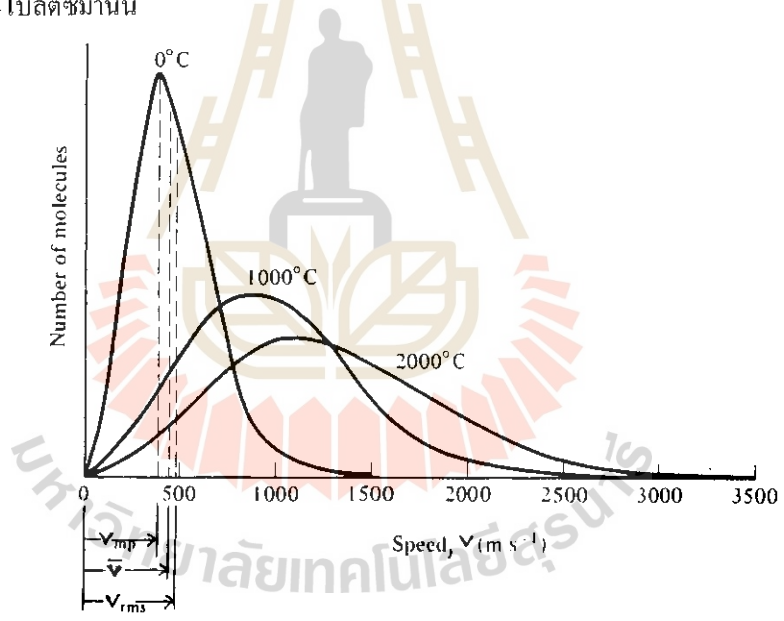
$$\begin{aligned} \text{N}_2 &= 28.02 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1} \\ v_{\text{rms}}(\text{N}_2) &= \sqrt{2.65 \times 10^5 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}} \\ &= 515 \text{ ms}^{-1} \end{aligned}$$

จากผลการคำนวณเห็นได้ว่า He เคลื่อนที่ได้เร็วมาก ๆ พบว่าในบรรยากาศของดาวจูปีเตอร์มีแก๊สฮีเลียมและไฮโดรเจนจำนวนมาก ขณะที่โลกเรามีแก๊สทั้งสองชนิดนี้น้อยมาก ๆ ทั้งนี้เนื่องจากโลกมีขนาดเล็ก เมื่อเปรียบเทียบกับดาวจูปีเตอร์ซึ่งมีขนาดใหญ่กว่าโลกถึง 300 เท่า ดังนั้นแรงดึงดูดของโลก

ที่มีต่อโมเลกุลเบาๆ จึงมีค่าน้อย พบว่าถ้าโมเลกุลที่มีความเร็วสูงกว่า  $1.1 \times 10^3 \text{ ms}^{-1}$  สามารถหลุดจากแรงดึงดูดโลก จากการคำนวณตามตัวอย่างที่ 12 เห็นแล้วว่า ความเร็วเฉลี่ยของอะตอมฮีเลียมสูงกว่า  $\text{N}_2$  หรือ  $\text{O}_2$  มาก ๆ ดังนั้นฮีเลียมจึงสามารถหลุดออกจากบรรยากาศโลกได้มาก เราจึงมีแก๊สฮีเลียมหรือไฮโดรเจนปริมาณน้อยมาก เมื่อเทียบกับดาวจูปิเตอร์ซึ่งสามารถดึงดูดทั้งแก๊สหนักและแก๊สเบา (เพราะมวลมากกว่าโลก 320 เท่า) ทำให้บรรยากาศของจูปิเตอร์มีแก๊สฮีเลียมและไฮโดรเจนอยู่มาก

**การแจกแจงความเร็วของโมเลกุล (The distribution of molecular speeds)**

สมมติเรามีแก๊ส 1 โมล ซึ่งมีจำนวนอนุภาคมากมาย ( $6.02 \times 10^{23}$  อนุภาค) ที่อุณหภูมิคงที่ หนึ่งพลังงานจลน์เฉลี่ยและความเร็วเฉลี่ยของแก๊สจะคงที่ไม่เปลี่ยนแปลงไปกับเวลา แต่สิ่งที่เราสนใจ คือการแจกแจงความเร็วของโมเลกุล ณ อุณหภูมิคงที่หนึ่งๆ ซึ่งทำให้เราทราบว่ามีโมเลกุลที่มีความเร็วค่าหนึ่ง ณ อุณหภูมินั้น แมกซ์เวลล์ ได้คำนวณการแจกแจงความเร็วของโมเลกุล ซึ่งใช้แบบจำลองเช่นเดียวกับในทฤษฎีจลน์ของแก๊ส และได้อาศัยกฎการแจกแจงแบบโบลต์ซมานน์จึงเรียก การแจกแจงของ แมกซ์เวลล์-โบลต์ซมานน์



รูป (12) แสดงถึงการแจกแจงความเร็วแบบแมกซ์เวลล์-โบลต์ซมานน์ที่อุณหภูมิต่างๆ

จากกราฟของการแจกแจงความเร็ว ณ อุณหภูมิหนึ่งทำให้ทราบถึงจำนวนของโมเลกุลที่เคลื่อนที่ด้วยความเร็วค่าต่าง ๆ ที่จุดสูงสุดของกราฟแสดงถึงแก๊สมีความเร็วที่เป็นไปได้มากที่สุด (most probable velocity) ใช้สัญลักษณ์ของโมเลกุล  $v_{mp}$  ซึ่ง  $v_{mp}$  คำนวณออกมาได้มีค่าดังสมการ (40)

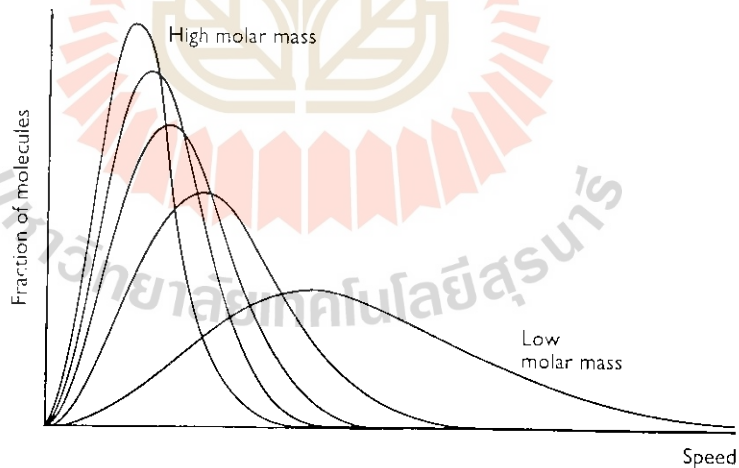
$$v_{mp} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \quad \dots\dots\dots(40)$$

เมื่อเปรียบเทียบกราฟที่มีอุณหภูมิต่างกันเห็นได้ว่า  $v_{mp}$  ที่อุณหภูมิสูงมีค่ามากกว่าที่อุณหภูมิต่ำกว่า นอกจากจุดสูงสุดของกราฟเลื่อนไปที่ความเร็วสูงขึ้นแล้ว กราฟที่ได้จะมีลักษณะเอียงไปทางขวามือ และแบนราบมากขึ้น แสดงให้เห็นว่าที่อุณหภูมิสูงขึ้นมีโมเลกุลจำนวนมากขึ้นที่เคลื่อนที่ด้วยความเร็วสูงขึ้น ในรูป (12)  $\bar{v}$  คือ ความเร็วเฉลี่ยซึ่งมีค่าดังสมการ (41)

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad \dots\dots\dots(41)$$

เมื่อเปรียบเทียบสมการ (39) (40) และ (41) เห็นได้ว่าความเร็วทั้งสามขนาดมีค่าไม่เท่ากันแต่ใกล้เคียงกันและแปรผันตามอุณหภูมิและมวลของโมเลกุลในลักษณะเดียวกัน

กราฟรูป (13) แสดงการกระจายความเร็วของแก๊สที่มีมวลโมเลกุลต่างกัน ณ อุณหภูมิหนึ่ง เห็นได้ว่าโมเลกุลที่เบากราฟแจกแจงความเร็วของ โมเลกุลนั้นจะแผ่กว้างและจำนวนโมเลกุลส่วนมากจะมีความเร็วสูงกว่า โมเลกุลที่หนักซึ่งมีการแจกแจงความเร็วแคบกว่าโมเลกุลที่เบาและจำนวนโมเลกุลส่วนมากจะมีความเร็วต่ำ



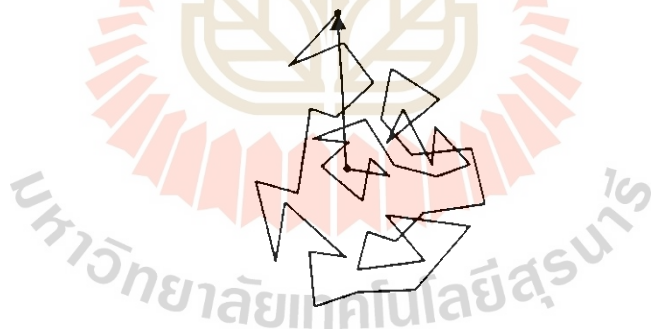
รูป (13) แสดงการแจกแจงความเร็วแบบแมกซ์เวลล์ -โบลต์ซมานน์ โดยพิจารณาจากมวลของโมเลกุลแตกต่างกัน ณ อุณหภูมิคงที่

## กฎเกรแฮมของการแพร่และการแพร่ผ่าน (Graham's law of diffusion and effusion)

ในหัวข้อนี้เราศึกษากฎ 2 ข้อ ที่เกี่ยวข้องกับการเคลื่อนที่ของโมเลกุลซึ่งเป็นผลมาจากทฤษฎีจลน์ของแก๊ส

### การแพร่

การแพร่เป็นกระบวนการที่โมเลกุลของสารต่างชนิดกันเคลื่อนที่เข้ามาผสมรวมซึ่งกันและกัน เช่น เมื่อปล่อยแก๊สคลอรีนจากมุมหนึ่งของห้องแก๊สคลอรีนก็จะแพร่ผ่านอากาศในที่สุดก็กระจายปะปนอยู่กับอากาศทั่วห้อง การแพร่เป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นก่อนข้างซ้ายทั้ง ๆ ที่การเคลื่อนที่ของโมเลกุลเร็วมาก เช่น แก๊สคลอรีนเคลื่อนที่ด้วยความเร็ว ( $v_{rms}$ ) ที่ 298 K ประมาณ  $3.24 \times 10^4$  cm/s แสดงว่า  $Cl_2$  สามารถเคลื่อนที่จากด้านหนึ่งไปยังอีกด้านหนึ่งของห้องที่มีความยาว 40 เมตร ใช้เวลาประมาณ 1/10 วินาที แต่การแพร่ของ  $Cl_2$  ไม่ได้เกิดขึ้นรวดเร็วเช่นนี้ ทั้งนี้เป็นเพราะโมเลกุลเกิดการชนกับโมเลกุลข้างเคียงบ่อยมาก ๆ ทำให้เกิดการเคลื่อนที่ไม่เป็นเส้นตรงซิกแซกไปมา จึงได้ระยะทางของการเคลื่อนที่ของโมเลกุลระหว่างเกิดการชนกันอย่างต่อเนื่องซึ่งเรียกว่า ระยะทางเฉลี่ยอิสระ (mean free path) ดังรูป (14) (เส้นลูกศร) เกิดขึ้นด้วยเหตุนี้การแพร่ของแก๊สจึงใช้เวลานานถึงจะเข้าสู่สมดุล



รูป(14) แสดงการเคลื่อนที่ของโมเลกุลซึ่งเคลื่อนที่เป็นเส้นตรงในช่วงเวลาสั้นมาก ๆ ก่อนที่จะเกิดการชน เมื่อมีการชนเกิดขึ้นแล้ว พิจารณาเส้นทางเปลี่ยนไปเมื่อเส้นทางทั้งหมดจะเป็นลักษณะซิกแซก ระยะทางเฉลี่ยอิสระของแก๊สในรูปคือระยะตามลูกศร ระยะทางนี้จะแปรผันอย่างผกผันกับความหนาแน่นของแก๊สนั้น

ในปี ค.ศ. 1832 แกรแฮมพบว่าภายใต้อุณหภูมิและความดันเดียวกัน อัตราการแพร่ของแก๊สใดๆ จะแปรผันอย่างผกผันกับรากที่สองของโมเลกุล ถ้าเขียนสมการทางคณิตศาสตร์ได้ดังนี้

กฎของแกรแฮม 
$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \dots\dots\dots(42)$$

เมื่อ  $r_1$  และ  $r_2$  คือ อัตราการแพร่ของแก๊สชนิดที่ 1 และ แก๊สชนิดที่ 2 ตามลำดับ  $M_1$  และ  $M_2$  คือ มวลโมเลกุลของแก๊สชนิดที่ 1 และแก๊สชนิดที่ 2

จากกฎแก๊สสมบูรณ์เราทราบว่าความหนาแน่นแปรผันโดยตรงกับมวลโมเลกุลดังนั้นสมการ (42) เขียนได้ว่า

$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}} \dots\dots\dots(43)$$

สมการ (42) หรือสมการ (43) สามารถหาได้จากทฤษฎีจลน์ของแก๊สเช่นกัน จากสมการ (39)

$$\frac{(v_{rms})_1}{(v_{rms})_2} = \frac{(3RT/M_1)^{\frac{1}{2}}}{(3RT/M_2)^{\frac{1}{2}}}$$

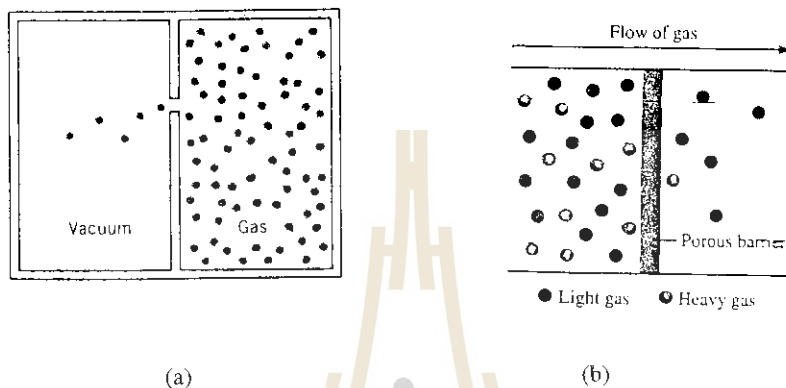
$$\therefore \frac{r_1}{r_2} = \frac{(v_{rms})_1}{(v_{rms})_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

ถ้าเราเปิดฝาขวดสองขวดที่วางห่างกัน ประมาณ 1 เมตร พร้อม ๆ กัน ซึ่งขวดหนึ่งบรรจุกรดไฮโดรคลอริก (HCl) และอีกขวดหนึ่งบรรจุแอมโมเนียเหลว (NH<sub>3</sub>) จะเห็นควันขาวเกิดขึ้นเนื่องจากเกิด NH<sub>4</sub>Cl ซึ่งเป็นของแข็ง อยู่บริเวณใกล้ปากขวด กรดไฮโดรคลอริก มากกว่าใกล้ขวดแอมโมเนียเหลว ทั้งนี้เพราะแก๊ส NH<sub>3</sub> เบากว่าจึงแพร่ได้เร็วกว่าแก๊ส HCl

**การแพร่ผ่าน (effusion)**

หมายถึงกระบวนการที่แก๊สเคลื่อนที่จากบริเวณหนึ่งผ่านรูเล็ก ๆ ไปยังอีกบริเวณหนึ่ง ดังรูป (15) รูป (15)a แสดงการแพร่ผ่านของแก๊สผ่านรูเล็กไปยังบริเวณที่เป็นสุญญากาศ และรูป (15) b แสดงการไหลของแก๊สผ่านแผ่นเยื่อที่มีรูพรุนเล็ก ๆ ถึงแม้ว่ากระบวนการแพร่และกระบวนการแพร่ผ่านแตก

ต่างกัน แต่อัตราของการแพร่ผ่านก็เป็นไปตามกฎแกรแฮมคังสมการ (42) เช่นกัน นั่นคือที่อุณหภูมิคงที่ แก๊สที่เบากว่าจะแพร่ผ่านได้เร็วกว่าแก๊สที่หนักกว่า



รูป (15)

ตัวอย่างที่ 19 เปรียบเทียบอัตราการแพร่ผ่านของแก๊สฮีเลียมและแก๊สออกซิเจนที่อุณหภูมิและความดันเดียวกันเมื่อมวลโมเลกุลของ  $O_2 = 32.00 \text{ gmol}^{-1}$  และของ  $He = 4.003 \text{ gmol}^{-1}$

จากสมการ (42)

$$\frac{r_{He}}{r_{O_2}} = \sqrt{\frac{32.00 \text{ gmol}^{-1}}{4.003 \text{ gmol}^{-1}}} = 2.827$$

อัตราการแพร่ผ่านของ He เร็วกว่าของ  $O_2$  เท่ากับ 2.827 เท่า

ตัวอย่างที่ 20 แก๊สติดไฟชนิดหนึ่งประกอบด้วยธาตุคาร์บอนและไฮโดรเจน ซึ่งผลิตจากแบคทีเรียชนิดหนึ่ง พบว่าเมื่อเอาแก๊สบริสุทธิ์นี้ แพร่ผ่านแผ่นกั้นรูเล็กๆ ใช้เวลา 1.50 นาที ภายใต้เงื่อนไขเช่นเดียวกันนี้ เมื่อนำแก๊ส  $Br_2$  แพร่ผ่านแผ่นกั้นรูเล็กๆ แบบเดียวกันใช้เวลา 4.73 นาที จงคำนวณหามวลโมเลกุลของแก๊สนี้ และจงทำนายว่าแก๊สนี้ควรเป็นแก๊สอะไร

อัตราการแพร่ผ่านของแก๊สผ่านแผ่นกั้นรูเล็กๆ เป็นสัดส่วนผกผันกับเวลาที่ใช้ในการแพร่ผ่าน ถ้าใช้เวลาน้อยในการแพร่ผ่าน แสดงว่าอัตราการแพร่ผ่านมีค่ามาก ถ้าใช้เวลามากในการแพร่ผ่านแสดงว่าอัตราการแพร่ผ่านมีค่าน้อย ดังนั้น เราอาจเขียนได้ว่า

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{r_2}{r_1} = \sqrt{\frac{M_1}{M_2}} \quad \dots\dots\dots(44)$$

เมื่อ  $t_1$  และ  $t_2$  คือเวลาที่ใช้การแพร่ผ่านแผ่นกั้นรูเล็กของแก๊สชนิดที่ 1 และแก๊สชนิดที่ 2 ตามลำดับ จากสมการ (44) แทนค่าตามโจทย์ที่กำหนดและมวลโมเลกุลของ  $\text{Br}_2 = 159.8 \text{ g mol}^{-1}$  เราจะได้ว่า

$$\frac{1.50 \text{ นาที}}{4.73 \text{ นาที}} = \sqrt{\frac{M}{159.8 \text{ g mol}^{-1}}}$$

เมื่อ  $M$  คือมวลโมเลกุลของแก๊สติดไฟที่ต้องการหา

$$\begin{aligned} \therefore M &= \left(\frac{1.50 \text{ นาที}}{4.73 \text{ นาที}}\right)^2 \times 159.8 \text{ g mol}^{-1} \\ &= 16.1 \text{ g mol}^{-1} \end{aligned}$$

เนื่องจากมวลโมเลกุล  $\text{C} = 12.01 \text{ g mol}^{-1}$  และ  $\text{H} = 1.008 \text{ g mol}^{-1}$  ดังนั้นแก๊สดังกล่าวควรจะเป็นแก๊สมีเทน ( $\text{CH}_4$ )

**พฤติกรรมของแก๊สจริง**

ที่กล่าวมาที่เราพิจารณาแก๊สทั่วไปเป็นแก๊สสมบูรณ์แบบคือไม่มีแรงกระทำระหว่าง โมเลกุล ปริมาตรของแก๊สน้อยมากเมื่อเทียบกับภาชนะที่บรรจุจนถึงได้ว่าแก๊สไม่มีปริมาตร ถ้าแก๊สใด เป็นตามเงื่อนไขดังกล่าว จะแสดงพฤติกรรมเป็นแก๊สสมบูรณ์แบบซึ่งข้อสมมุติดังกล่าวก็ใช้ได้ดี แต่อย่างไรก็ตามในบางเงื่อนไขข้อสมมุติดังกล่าวไม่สามารถใช้ได้เช่น ถ้าแก๊สไม่มีแรงกระทำต่อกันแก๊สคงไม่สามารถควมแน่นเป็นของเหลวได้เป็นต้น เราลองมาพิจารณาว่าภายใต้เงื่อนไขใดแก๊สจะมีพฤติกรรมไม่เป็นแก๊สสมบูรณ์แบบ จากสมการแก๊สสมบูรณ์แบบ

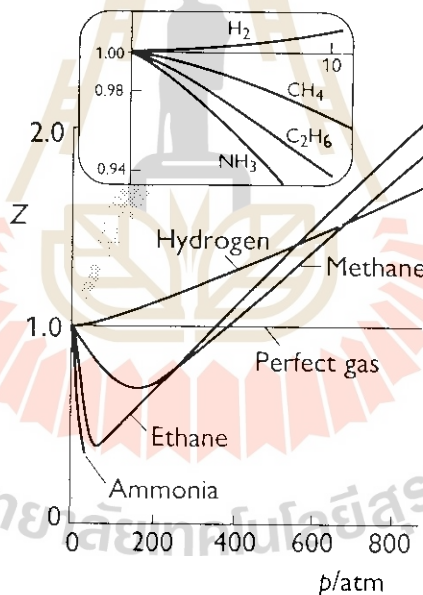
$$PV = nRT$$

ถ้ากำหนดให้

$$Z = \frac{PV}{nRT} \quad \dots\dots\dots(45)$$



เรียก  $Z$  ว่า แฟกเตอร์ของความสามารถในการอัด (compressibility factor) ถ้า  $Z = \frac{PV}{nRT} = 1$  แสดงว่าแก๊สมีพฤติกรรมแบบแก๊สสมบูรณ์แบบ ถ้า  $Z$  ต่างไปจาก 1 ซึ่งอาจจะมากกว่า 1 หรือน้อยกว่า 1 แสดงว่าภายใต้เงื่อนไขนี้แก๊สมีพฤติกรรมต่างไปจากแก๊สสมบูรณ์แบบ รูป (16) เป็นการเขียนกราฟระหว่างค่า  $Z$  กับ  $P$  ของแก๊ส 4 ชนิด คือ แก๊สมีเทน ( $\text{CH}_4$ ) แก๊สอีเทน ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) แก๊สแอมโมเนีย ( $\text{NH}_3$ ) และแก๊สไฮโดรเจน ที่อุณหภูมิ  $0^\circ\text{C}$  ที่ความดันต่ำ ๆ (ค่า  $Z$  ใกล้ 1) แก๊สยังมีพฤติกรรมเป็นแก๊สสมบูรณ์แบบ ทั้งนี้เพราะว่าที่ความดันต่ำโมเลกุลแก๊สอยู่ห่างกัน แรงกระทำระหว่างโมเลกุลยังน้อยที่ความดันสูง ๆ (เห็นได้ว่า  $Z$  มีค่าห่างจากค่า 1) แก๊สจะเบี่ยงเบนไปจากแก๊สสมบูรณ์แบบ ทั้งนี้เพราะที่ความดันสูงแก๊สมีความหนาแน่นมากขึ้นจึงอยู่ใกล้กันมากขึ้น แรงกระทำระหว่างโมเลกุลมากพอที่จะมีผลต่อการเคลื่อนที่ของโมเลกุล แก๊สจึงมีพฤติกรรมไม่เป็นแก๊สสมบูรณ์แบบอีกต่อไป นอกจากความดันที่สูงๆ แล้ว ที่อุณหภูมิต่ำ ๆ แก๊สก็มีพฤติกรรมเช่นเดียวกันทั้งนี้เพราะพลังงานจลน์เฉลี่ย ลดลงโมเลกุลเคลื่อนด้วยความเร็วต่ำจึงไม่สามารถหลุดพ้นจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล



รูป (16) แสดงค่า  $Z$  ที่  $P$  ต่าง ๆ ณ อุณหภูมิ ที่  $0^\circ\text{C}$  ที่ความดันต่ำ ๆ คือ  $P \rightarrow 0$  แก๊สต่างมีพฤติกรรมเป็นแก๊สสมบูรณ์แบบนั่นคือ  $\frac{PV}{nRT} = 1$  ที่ความดันสูงๆแก๊สมีการเบี่ยงเบนไปจากแก๊สสมบูรณ์แบบแตกต่างกันไปซึ่งเห็นได้ว่ามี การเบี่ยงเบนแบบลบ (ความชันของเส้นกราฟเป็นลบเนื่องจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล) และเบี่ยงเบนแบบบวก (ความชันของเส้นกราฟเป็นบวกเนื่องจากแรงผลักระหว่างโมเลกุล)

สมการที่แสดงพฤติกรรมของแก๊สจริงหาได้จากดัดแปลงสมการแก๊สสมบูรณ์แบบ โดยการพิจารณาแรงกระทำระหว่างโมเลกุล และโมเลกุลมีปริมาตรแน่นอน แวนเดอร์วาลส์ (van der waals) เป็นคนแรกที่วิเคราะห์พฤติกรรมของแก๊สจริงในระดับโมเลกุล และได้เขียนสมการที่แสดงพฤติกรรมของแก๊สจริงซึ่งเรียกว่าสมการแวนเดอร์วาลส์ ในการวิเคราะห์พิจารณาดังนี้

จากสมการแก๊สสมบูรณ์แบบ  $PV = nRT$  ที่  $T = 0K$  ปริมาตรของแก๊สต้องเป็นศูนย์แต่ความเป็นจริงเมื่อลดอุณหภูมิลง แก๊สจะควบแน่นเป็นของเหลวและเป็นของแข็งในที่สุด ดังนั้นเมื่อแก๊สอยู่ในสถานะของแข็งจะมีปริมาตรแน่นอน และไม่เท่ากับศูนย์ จึงต้องแก้ไขสมการแก๊สให้สอดคล้องกับความเป็นจริง

เนื่องจากโมเลกุลของแก๊สจริงมีปริมาตรแน่นอน สมมติให้แก๊สจริง 1 โมลที่  $0K$  มีปริมาตรเท่ากับ  $b$  ซึ่งค่า  $b$  เป็นค่าเฉพาะสำหรับแก๊สแต่ละชนิด (ดังตาราง (1)) ดังนั้น ปริมาตรที่ถูกต้อง ( $V_{corr}$ ) นำไปแทนค่าในสมการแก๊สสมบูรณ์แบบก็ควรจะเป็นปริมาตรของภาชนะที่บรรจุแก๊สลบด้วยปริมาตรของโมเลกุลแก๊ส นั่นคือ  $V_{corr} = V - nb$

เมื่อ  $V$  คือปริมาตรที่วัดได้ซึ่งเป็นปริมาตรของภาชนะบรรจุแก๊สจำนวน  $n$  โมล

$b$  เป็นปริมาตรของโมเลกุลแก๊ส 1 โมล

แทนค่า  $V_{corr}$  ลงในสมการแก๊สสมบูรณ์แบบ จะได้

$$P(V - nb) = nRT \quad \dots\dots\dots(46)$$

$$\text{หรือ } P(\bar{V} - b) = RT \quad \dots\dots\dots(47)$$

เมื่อ  $\bar{V} = \frac{V}{n}$  คือปริมาตรของภาชนะที่บรรจุแก๊ส 1 โมล

สมการ (46) หรือสมการ (47) เป็นสมการที่ได้รับการแก้ไขเกี่ยวกับ ปริมาตรเนื่องจากโมเลกุลของแก๊สเท่านั้น

เราอาจพิจารณาค่า  $b$  จากแก๊สโดยตรงได้ดังนี้ เนื่องจากปริมาตรที่ใช้ในสมการ  $P\bar{V} = RT$  เป็นปริมาตรของภาชนะที่ใช้บรรจุแก๊สและโมเลกุลแก๊สสามารถเคลื่อนที่ได้ทุกหนทุกแห่งในปริมาตรนี้ ซึ่งความเป็นจริงโมเลกุลมีขนาดแน่นอน ดังนั้นปริมาตรที่แก๊ส  $n$  โมลเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระจึงมีค่าเท่ากับ  $V - nb$  เมื่อ  $b$  เป็นปริมาตรส่วนที่โมเลกุลเคลื่อนที่ผ่านเข้าไปไม่ได้สำหรับแก๊ส 1 โมลและเรียกปริมาตรส่วนนี้ว่าปริมาตรหวงห้าม (excluded volume)

กลับมาพิจารณา  $Z$  ใหม่ จากนิยามของ  $Z$  ตามสมการ (45) และจากสมการ (46) เราได้ว่า

$$\begin{aligned} Z &= \frac{PV}{nRT} = \frac{P}{RT} \left( b + \frac{RT}{P} \right) \\ &= 1 + \frac{bP}{RT} \quad \dots\dots\dots(48) \end{aligned}$$

สมการ (48) แสดงให้เห็นว่า  $Z$  เป็นฟังก์ชันเส้นตรงของความดัน และมีความชันเป็นค่าบวกมีค่าเท่ากับ  $\frac{b}{RT}$  แต่ในรูป (16) เห็นได้ว่า  $Z$  ไม่ใช่เป็นฟังก์ชันเส้นตรงของความดันและความชันไม่ได้ทั้งค่าบวกและลบ เช่น ความดันของแก๊ส  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  และ  $\text{NH}_3$  มีค่าลบในช่วงความดันหนึ่ง แสดงว่าต้องมีปัจจัยอื่นนอกเหนือจากขนาดของโมเลกุลเข้ามาเกี่ยวข้อง นั่นคือแรงกระทำระหว่างโมเลกุล เราทราบแล้วว่าความดันแก๊สเกิดขึ้น เนื่องจากแก๊สวิ่งชนผนังทำให้เกิดแรงกระทำกับผนังขึ้น ถ้าโมเลกุลมีแรงดึงดูดซึ่งกันและกัน โมเลกุลที่ชนกับผนังถูกดึงกลับด้วยแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล แรงที่โมเลกุลชนผนังลดน้อยลง มีผลทำให้ความดันลดลง ความดันจะลดลงเล็กน้อยเพียงใดขึ้นอยู่กับ จำนวนครั้งของการชนระหว่างโมเลกุลกับผนัง และแรงที่ลดลงในการเข้าชนกับผนัง ซึ่งทั้งสองปัจจัยต่างก็ขึ้นกับความเข้มข้นของแก๊ส (ความเข้มข้นของแก๊สคือจำนวนโมลของแก๊สต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร ;  $\frac{n}{V}$ ) ดังนั้นเราเขียนได้ว่า

$$\begin{aligned} \text{ความดันที่ลดลง} & \propto \left(\frac{n}{V}\right)^2 \\ & = a \frac{n^2}{V^2} \\ & = \frac{a}{V^2} \end{aligned}$$

ซึ่ง  $a$  เป็นค่าคงที่และมีค่าเฉพาะสำหรับแก๊สชนิดต่างๆ ดังตาราง (1)  $a$  จะมีค่ามากถ้าแรงกระทำระหว่างโมเลกุลของแก๊สนั้น ๆ มีค่ามาก  
ความสัมพันธ์ระหว่างความดันของแก๊สสมบูรณ์แบบ ( $P_{\text{ideal}}$ ) และความดันของแก๊สจริง ( $P_{\text{real}}$ ) ซึ่งวัดได้จากการทดลองเขียนได้ตามสมการ (49)

$$P_{\text{ideal}} = P_{\text{real}} + \frac{a}{V^2} \quad \dots\dots\dots(49)$$

จากสมการ (47) ซึ่งพิจารณาเฉพาะโมเลกุลที่มีปริมาตร ถ้าเรารวมผลของแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลที่มีต่อความดันด้วย สมการ (47) เขียนใหม่ได้ดังสมการ (50)

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad \dots\dots\dots(50)$$

$P$  คือ ความดันที่วัดได้จากการทดลอง  $\bar{V}$  คือปริมาตรของภาชนะที่บรรจุแก๊ส  
1 โมล ที่วัดได้จากการทดลอง

จัดสมการ (50) ใหม่ซึ่งเขียนอยู่ในรูปที่นิยมคือ

$$\left(P + \frac{a}{\bar{V}^2}\right)(\bar{V} - b) = RT \quad \dots\dots\dots(51)$$

หรือ 
$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad \dots\dots\dots(52)$$

สมการ (51) หรือสมการ (52) ซึ่งเป็นสมการของแก๊สจริงและเรียกสมการนี้ว่า สมการแวนเดอร์วาลส์ เรียกค่าคงที่ a และ b ว่าเป็นค่าคงที่แวนเดอร์วาลส์ ซึ่งหาได้จากการทดลอง ถ้ากระจายสมการ (51) จะได้ว่า

$$\frac{P\bar{V}}{RT} = 1 + \frac{bP}{RT} - \frac{a}{RT\bar{V}} + \frac{ab}{RT\bar{V}^2} \quad \dots\dots\dots(53)$$

จะเห็นว่าสามเทอมหลังแสดงถึงการเบี่ยงเบนไปจากแก๊สสมบูรณ์แบบเราสามารถทำให้สามเทอมหลังเข้าใกล้ศูนย์โดยทำให้ความดันเข้าใกล้ศูนย์ผลที่ได้คือ  $\bar{V}$  มีค่าเป็นอนันต์ดังนั้น 3 เทอมหลังจะเป็นศูนย์ได้ หรือทำให้อุณหภูมิสูงมากๆ ก็ทำให้เทอมเหล่านั้นเข้าใกล้ศูนย์ได้เช่นกัน ด้วยเหตุนี้เราจึงกล่าวว่ที่ความดันต่ำๆ หรืออุณหภูมิสูงๆ แก๊สจริงมีพฤติกรรมเหมือนแก๊สสมบูรณ์แบบ



ตาราง (1) แสดงค่า a และ b ของแก๊สต่างๆ

Gas	a(atm . lit <sup>2</sup> /mol <sup>2</sup> )	b(lit/mol)
He	0.034	0.0237
Ne	0.211	0.0171
Ar	1.34	0.0322
Kr	2.32	0.0398
Xe	4.19	0.0266
H <sub>2</sub>	0.244	0.0266
N <sub>2</sub>	1.39	0.0391
O <sub>2</sub>	1.36	0.0318
Cl <sub>2</sub>	6.49	0.0562
CO <sub>2</sub>	3.59	0.0427
CH <sub>4</sub>	2.25	0.0428
CCl <sub>4</sub>	20.4	0.138
NH <sub>4</sub>	4.17	0.0371
H <sub>2</sub> O	5.46	0.0305

ตัวอย่างที่ 21 NH<sub>3</sub> จำนวน 3.50 โมลอยู่ในภาชนะ 5.20 ลิตร ที่อุณหภูมิ 47° C จงคำนวณความดันของแก๊สนี้เป็นบรรยากาศ a) ใช้สมการแก๊สสมบูรณ์แบบ b) ใช้สมการแวนเดอร์วาลส์

$$\text{a) } V = 5.20 \text{ ลิตร} \quad T = (47 + 273) \text{ K} = 320 \text{ K}$$

$$n = 3.50 \text{ โมล} \quad R = 0.0821 \text{ lit. atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

จากสมการ (17)

$$\begin{aligned} P &= \frac{nRT}{V} \\ &= \frac{(3.50 \text{ mol})(0.0821 \text{ lit. atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(320 \text{ K})}{5.20 \text{ lit}} \\ &= 17.7 \text{ atm} \end{aligned}$$

b) จากตาราง (a) เราได้ว่า  $a = 4.17 \text{ atm lit}^2 \text{ mol}^{-2}$ ,  $b = 0.0371 \text{ lit mol}^{-1}$

คำนวณหา  $\frac{an^2}{V^2}$  และ  $nb$  ก่อนแล้วค่อยคำนวณหา P

b) จากตาราง (a) เราได้ว่า  $a = 4.17 \text{ atm lit}^2 \text{ mol}^{-2}$ ,  $b = 0.0371 \text{ lit mol}^{-1}$

คำนวณหา  $\frac{an^2}{V^2}$  และ  $nb$  ก่อนแล้วค่อยคำนวณหา  $P$

$$\frac{an^2}{V^2} = \frac{(4.17 \text{ atm lit}^2 \text{ mol}^{-2})(3.50 \text{ mol})^2}{(5.20 \text{ lit})^2} = 1.89 \text{ atm}$$

$$nb = (3.50 \text{ mol})(0.0371 \text{ lit mol}^{-1}) = 0.130 \text{ lit}$$

แทนค่าที่คำนวณได้ลงในสมการ (52)

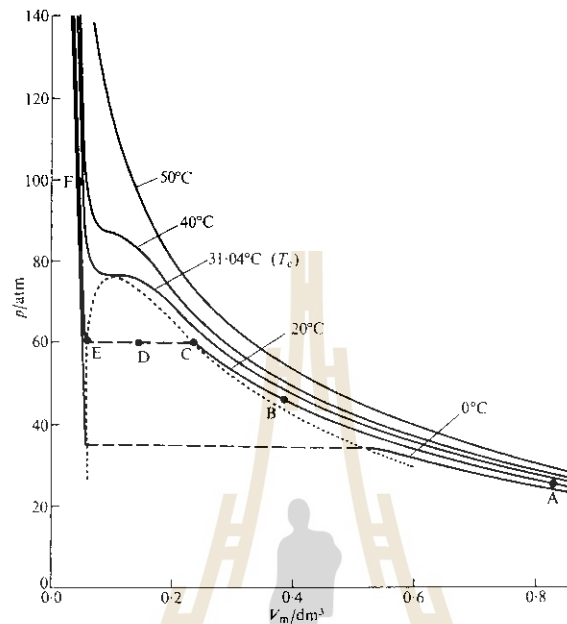
$$(P + 1.89 \text{ atm})(5.20 \text{ lit} - 0.130 \text{ lit}) = (3.50 \text{ mol})(0.0821 \text{ lit atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(320 \text{ K})$$

$$P = 16.2 \text{ atm}$$

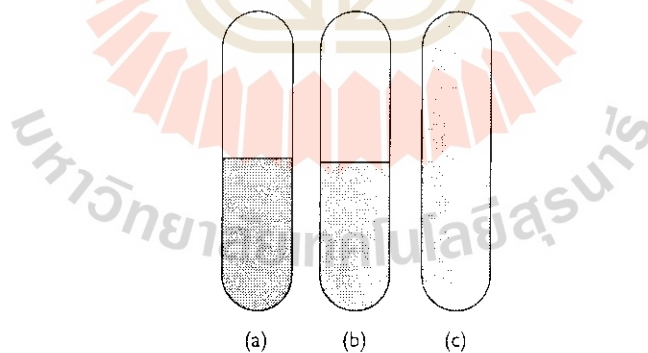
### อุณหภูมิวิกฤต (critical temperature)

เราอาจทำแก๊สให้เป็นของเหลวได้โดยการลดอุณหภูมิหรือเพิ่มความดันถ้าอัดแก๊สที่อุณหภูมิคงที่หนึ่ง แก๊สจะเริ่มควบแน่นเป็นของเหลวเมื่อความดันของแก๊สเท่ากับความดันไอของของเหลว ลองพิจารณา กราฟรูป (17) ซึ่งแสดงไอโซเทอร์มของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เมื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลง ปริมาตร โดยเปลี่ยนความดันที่อุณหภูมิ  $20^\circ\text{C}$  จากจุด A บ่งถึงสภาพที่  $\text{CO}_2$  เป็นแก๊สอย่างเดียวย เมื่อเพิ่มความดันปริมาตรของแก๊สลดลงไปเรื่อย ๆ จนถึงจุด B (พิจารณาเหมือนแก๊สอยู่ในกระบอกสูบ เมื่อปริมาตรของกระบอกสูบลดลงความดันภายในกระบอกสูบเพิ่มขึ้น) ซึ่งเป็นไปตามกฎของบอยล์ และเมื่อเพิ่มความดันต่อไปอีกจนถึงปริมาตรที่จุด C ซึ่งเป็นจุดที่เกิดการควบแน่น จากนั้นปริมาตรของ แก๊สลดลงอย่างรวดเร็วจาก C ผ่าน D จนถึง E โดยที่ไม่ต้องเพิ่มความดัน ทั้งนี้เพราะแก๊สกลายเป็นของเหลวโดยที่ความดันไม่เปลี่ยนคืออยู่ที่ความดันไอของของเหลวจนในที่สุดแก๊สก็จะกลายเป็นของเหลวทั้งหมดที่จุด E นั่นคือที่จุด E มีเฉพาะของเหลว ดังนั้นถ้าต้องการให้ปริมาตรลดลงอีกต้องใช้ความดันสูง มาก ๆ ถ้าเราพิจารณาไอโซเทอร์มที่อุณหภูมิ  $31.04^\circ\text{C}$  ซึ่งเป็นอุณหภูมิวิกฤต (critical temperature ;  $T_c$ ) ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (อุณหภูมิวิกฤตของแก๊สต่าง ๆ แสดงในตาราง (2)) เมื่อเพิ่มความดันถึง ความดันค่าหนึ่งที่เราเรียกว่า ความดันวิกฤต (critical pressure ;  $P_c$ ) ที่อุณหภูมิและความดันนี้ จุดควบแน่นและจุดที่เป็นของเหลวทั้งหมดอยู่ที่ปริมาตรเดียวกัน ซึ่งเรียกว่าปริมาตรวิกฤต (critical volume ;  $V_c$ ) ที่จุดนี้จะไม่เห็นขอบเขตที่แบ่งแยกสถานะแก๊สและของเหลว(ดังรูป 18 C) ความหนาแน่นของแก๊ส และของเหลวเท่ากันเราไม่สามารถบอกได้ว่าส่วนไหนเป็นแก๊สส่วนไหนเป็นของเหลว (ดังที่กล่าวแล้ว ไอโซเทอร์มที่ต่ำกว่า  $T_c$  เราจะได้จุด C เป็นจุดควบแน่นและจุด E มีเฉพาะของเหลว ระหว่างจุด C และ E เราจะมิของเหลวอยู่กับแก๊สด้วยปริมาตรต่างๆ ขณะที่ที่อุณหภูมิวิกฤตและความดันวิกฤต จุดควบแน่นและการกลายเป็นของเหลวทั้งหมดอยู่ที่จุดเดียวกันคือที่  $V_c$  กล่าวได้ว่าพฤติกรรมของแก๊สและของเหลว ที่  $T_c$  นี้ ไม่ต่างกันบางที่เราเรียกรวมกันว่าเป็นของไหล (fluids) ที่อุณหภูมิเหนืออุณหภูมิวิกฤตเส้นกราฟ

ที่ได้คล้ายเส้นกราฟของแก๊สสมบูรณ์แบบ ที่อุณหภูมิสูงกว่า  $T_c$  นี้เราไม่สามารถทำแก๊สให้เป็นของเหลวได้ไม่ว่าจะเพิ่มความดันมากเท่าไร



รูป (17) แสดงไอโซเทอร์มของแก๊ส  $\text{CO}_2$  ที่อุณหภูมิต่าง ๆ พบว่าอุณหภูมิวิกฤตของ  $\text{CO}_2$  มีค่า  $31.04^\circ\text{C}$



รูป (18) แสดงความหนาแน่นของของเหลวและไอของของเหลวในหลอดแก้วปิดเมื่อให้ความร้อนกับของเหลวในหลอดแก้วปิดดังรูป (a) ความหนาแน่นของไอจะเพิ่มขึ้น ขณะที่ความหนาแน่นของของเหลวจะลดลงดังรูป (b) เมื่อถึงสภาวะหนึ่ง เราจะได้ความหนาแน่นของของเหลวและของไอเท่ากันดังรูป (c) เราจะไม่สามารถเห็นรอยแบ่งแยกระหว่างไอและของเหลวได้ มันจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิวิกฤตและความดันวิกฤตพบว่า น้ำมี  $T_c = 374^\circ\text{C}$  และ  $P_c = 218 \text{ atm}$

ตาราง (2) อุณหภูมิวิกฤตของแก๊สต่าง ๆ

แก๊ส	อุณหภูมิวิกฤต/ °C
Noble gas	
He	- 268
Ne	- 229
Ar	- 123
Kr	- 64
Xe	17
Halogen	
Cl <sub>2</sub>	144
Br <sub>2</sub>	311
Small inorganic species	
H <sub>2</sub>	- 240
O <sub>2</sub>	- 118
H <sub>2</sub> O	374
N <sub>2</sub>	- 147
NH <sub>3</sub>	132
CO <sub>2</sub>	31
Organic compound	
CH <sub>4</sub>	- 83
CCl <sub>4</sub>	283
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	289

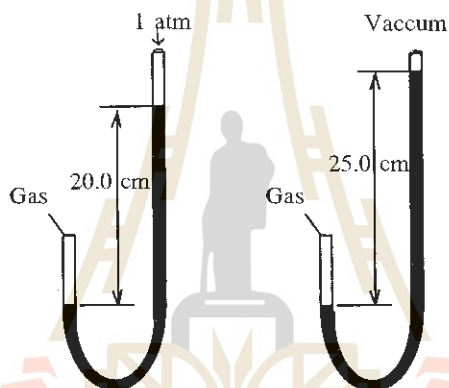
เอกสารอ้างอิง

1. Raymond Chang, Chemistry, 5<sup>th</sup> ed, Mc Graw Hill InC. (1994).
2. Masterton and Hurleg, Chemistry, Rinehart and Winston InC. (1989).
3. P.W. Atkins, The Elementary of Physical Chemistry, Oxford University Press (1992).



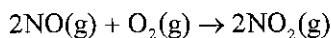
## Exercises

1. Describe how a barometer is used to measure atmospheric pressure.
2. Why is mercury a more suitable substance to use in a barometer than water?
3. Explain why the height of mercury in a barometer is independent of the cross-sectional area of the tube.
4. Is the atmospheric pressure in a mine that is 500 m below sea level greater or less than 1 atm?
5. Calculate the pressure (in mmHg) of the gas in the arrangements shown in the illustration below. The liquid is mercury.

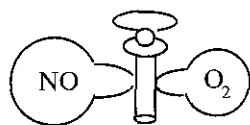


6. In terms of energy considerations, explain why, in principle at least, all substances can be converted to the gaseous state by heating.
7. Explain why a helium weather balloon expands as it rises in the air. Assume that the temperature remains constant.
8. A gas occupying a volume of 725 mL at a pressure of 0.970 atm is allowed to expand at constant temperature until its pressure becomes 0.541 atm. What is its final volume?
9. A diver ascends quickly to the surface of the water from a depth of 4.08 m without exhaling gas from his lungs. By what factor would the volume of his lungs increase by the time he reaches the surface? Assume the density of sea-water to be  $1.03 \text{ g/cm}^3$  and the temperature to remain constant. ( $1 \text{ atm} = 1.0325 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ , and acceleration due to gravity is  $9.0867 \text{ m/s}^2$ )
10. Quantity of 36.4L of methane gas is heated from  $25^\circ\text{C}$  to  $88^\circ\text{C}$  at constant pressure. What is its final volume?

11. Cyanogen is a compound carbon and nitrogen. On combustion in excess oxygen, 500 mL of cyanogen give 500 mL of  $N_2$  and 1000 mL of  $CO_2$ , measured at the same temperature and pressure. What is the formula of cyanogen?
12. What are standard temperature and pressure (STP)? what is the significance of STP in relation to the volume of 1 mole of an ideal gas?
13. Nitrous oxide ( $N_2O$ ) can be obtained by the thermal decomposition of ammonium nitrate ( $NH_4NO_3$ ). (a) Write a balanced equation for the reaction. (b) In a certain experiment, a student obtains 0.340 L of the gas at 781 mmHg and  $24^\circ C$ . If the gas weighs 0.580 g, calculate the value of the gas constant.
14. A certain quantity of gas at  $25^\circ C$  and at a pressure of 0.880 atm is contained in a glass vessel. Suppose that the vessel can withstand a pressure of 2.00 atm. How high can you increase the temperature of the  $36.5^\circ C$  and 1.00 atm pressure?
15. A gas evolved during the fermentation of glucose (wine making) has a volume of 0.78 L when measured at  $20.1^\circ C$  and 1.00 atm. What was the volume of this gas at the fermentation temperature of  $36.5^\circ C$  and 1.00 atm pressure?
16. Dry ice is solid carbon dioxide. A 0.050g sample of dry ice is placed in an evacuated vessel of volume 4.6 L at  $30^\circ C$ . Calculate the pressure inside the vessel after all the dry ice has been converted to  $CO_2$  gas.
17. Calculate the volume in liters of the following at STP : (a) 0.681 g of  $N_2$ , (b) 7.4 moles of  $SO_2$ , (c) 0.58 kg of  $CH_4$
18. Calculate the density of hydrogen bromide (HBr) gas in g/L at 733 mmHg and  $46^\circ C$
19. A volume of 0.280 L of a gas at STP weighs 0.400 g. Calculate the molar mass of the gas.
20. Nitric oxide (NO) reacts with molecular oxygen as follows:



Initially NO and  $O_2$  are separated as shown as below. When the valve is opened, the reaction quickly goes to completion. Determine what gases remain at the end and calculate their partial pressures. Assume that the temperature remains constant at  $25^\circ C$



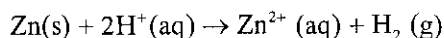
4.00 L at 2.00 at

0.500 atm 1.00 atm

21. A mixture of gases contains  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ , and  $\text{C}_3\text{H}_8$ . If the total pressure is 1.50 atm and the number of moles of the gases present are 0.31 mole for  $\text{CH}_4$ , 0.25 mole for  $\text{C}_2\text{H}_6$ , and 0.29 mole for  $\text{C}_3\text{H}_8$ , calculate the partial pressures of the gases.
22. A mixture of helium and neon gases is collected over water at  $28.0^\circ\text{C}$  and 745 mmHg. If the partial pressure of helium is 368 mmHg. What is the partial pressure of neon? (Vapor pressure of water at  $28^\circ\text{C} = 28.3 \text{ mmHg}$ .)
23. A sample of ammonia ( $\text{NH}_3$ ) gas is completely decomposed to nitrogen and hydrogen gases over heated iron wool. If the total pressure is 866 mmHg, calculate the partial pressures of  $\text{N}_2$  and  $\text{H}_2$ .
24. Which of the following two statements is correct? (a) Heat is produced by the collision of gas molecules against one another. (b) When a gas is heated, the molecules collide with one another more often.
25. Calculate the densities of the following gas at  $27^\circ\text{C}$  and 763 mmHg (a)  $\text{CO}$  (b)  $\text{Cl}_2$
26. Use the ideal gas law to complete the following table for ammonia

pressure	volume	temperature	moles	grams
2.5 atm	.....	$0^\circ\text{C}$	.....	32.0
.....	75.0 ml	$30^\circ\text{C}$	.....	0.385
768 mmHg	6.0 l	$100^\circ\text{C}$	.....	.....

27. To prepare a sample of hydrogen gas, a student reacts zinc with hydrochloric acid, The overall reaction is



The hydrogen is collected over water at  $24^\circ\text{C}$  and the total pressure is 758 mmHg (vapour of  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = 22.4 \text{ mmHg}$ )

- (a) What is the partial pressure of hydrogen

- (b) How many of hydrogen are there in a 2.00 l sample of wet gas?
28. The temperature in the stratosphere is  $-23^{\circ}\text{C}$ . Calculate the root-mean-square speeds of  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  and  $\text{O}_3$  molecules in this region.
29. Two vessels are labeled A and B. Vessel A contains  $\text{NH}_3$  gas at  $70^{\circ}\text{C}$ , and vessel B contains Ne gas at the same temperature. If the average kinetic energy of  $\text{NH}_3$  is  $7.1 \times 10^{-21}$  J/molecule, calculate the mean-square speed of Ne atoms in  $\text{m}^2/\text{s}^2$ .
30. List the following gases in order of increasing diffusion rates:  $\text{PH}_3$ ,  $\text{ClO}_2$ , Kr,  $\text{NH}_3$ , HI. Calculate the ratio of diffusion rates of fastest to slowest.
31. 10.0 moles of a gas in a 1.50-L container exert a pressure of 130 atm at  $27^{\circ}\text{C}$ . Is this an ideal gas?
32. From the following data collected at  $0^{\circ}\text{C}$ , comment on whether carbon dioxide behaves as an ideal gas.

P(atm)	0.0500	0.100	0.151	0.202	0.252
V(L)	448.2	223.8	148.8	11.08	89.0

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

# เรื่อง ของหลวง



**พต.ดร. ตรีถาวรณ ชูตรี**  
**สาขาวิชาเคมี**  
**สำนักวิชาวิทยาศาสตร์**  
**มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี**

## ของเหลวและสารละลาย

### 1. สมบัติทั่วไปของของเหลว

สมบัติทางกายภาพของสารต่างๆ จะเป็นเช่นใด ย่อมขึ้นอยู่กับสถานะทางกายภาพของสารนั้น เราได้ใช้ทฤษฎีจลน์อธิบายสมบัติของแก๊สมาแล้วและเราจะใช้ทฤษฎีดังกล่าวมาอธิบายสมบัติของของเหลวได้เช่นเดียวกัน ในขณะที่มีปริมาตรที่ว่างมากมายในสถานะแก๊สจนทำให้เราใช้แรงภายนอกอัดให้แก๊สมีปริมาตรเล็กลงได้ง่าย แต่ในสถานะของเหลว โมเลกุลของสารจะอยู่ใกล้ชิดกันมากขึ้นเพราะมีแรงดึงดูดระหว่างอนุภาค ที่ว่างระหว่างโมเลกุลจึงมีน้อย ของเหลวจึงถูกอัดให้มีปริมาตรเล็กลงยากกว่าแก๊ส ของเหลวจึงมีความหนาแน่นมากกว่าแก๊สและมีปริมาตรที่แน่นอน แต่โมเลกุลของของเหลวยังเคลื่อนที่ผ่านกันไปมาได้ จึงทำให้ของเหลวไหลได้ และมีปริมาตรตามภาชนะที่บรรจุ นอกจากนี้แรงดึงดูดระหว่างอนุภาคที่มีอยู่ยังทำให้ของเหลวมีความตึงผิว (surface tension) และความหนืด (viscosity) อีกด้วย

### 2. แรงดึงดูดระหว่างอนุภาค

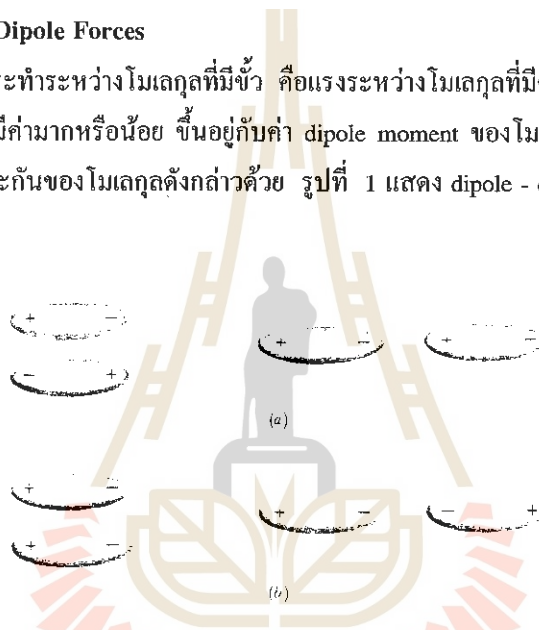
แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล เราเรียกว่า **intermolecular forces** แรงดึงดูดดังกล่าวทำให้เกิดสภาวะเป็น nonideal gas และยังทำให้สสารอยู่ในสถานะที่มีความหนาแน่น เช่น ของเหลวและของแข็งได้ ถ้าทำให้อุณหภูมิของแก๊สลดลง พลังงานจลน์เฉลี่ยของโมเลกุลจะลดลงเมื่ออุณหภูมิต่ำลงมากพอ โมเลกุลจะมีพลังงานไม่มากพอที่จะหนีไปจากแรงดึงดูดของกันและกัน ผลก็คือ โมเลกุลเข้ามารวมกันได้เป็นหยดของเหลว ปรากฏการณ์ดังกล่าวเรียกว่า การควบแน่น (condensation)

ส่วนแรงยึดเหนี่ยวอะตอมต่างๆ ไว้ด้วยกันในโมเลกุล คือ **intramolecular forces** แรงดังกล่าวได้แก่พันธะเคมีชนิดต่างๆ เป็นแรงที่ทำให้โมเลกุลแต่ละโมเลกุลมีความเสถียร ในขณะที่แรงดึงดูดระหว่างอนุภาคจะเกี่ยวข้องโดยตรงกับสมบัติมหัพภาคของสาร เช่น จุดหลอมเหลว และจุดเดือด เป็นต้น ตามปกติ **intermolecular forces** จะมีค่าน้อยกว่า **intramolecular forces** มาก จะเห็นว่าการจะทำให้ของเหลวระเหย ต้องการ ใช้พลังงานน้อยกว่าพลังงานที่ต้องใช้ทำลายพันธะเคมีในโมเลกุลของของเหลว นั้น เช่น จะต้องใช้พลังงาน 41 kJ ในการทำให้น้ำ 1 โมล ระเหยที่จุดเดือดของมัน แต่ต้องใช้พลังงานถึง 930 kJ เพื่อทำลายพันธะ O—H สองพันธะในน้ำ 1 โมล ดังนั้น จุดเดือด จึงเป็นค่าที่แสดงถึงปริมาณของ **intermolecular forces** ที่มีอยู่ระหว่างโมเลกุล โดยทั่วไปแล้วจุดหลอมเหลวของสาร จะมีค่าเพิ่มตาม **intermolecular forces** ที่มีอยู่เช่นกัน

Intermolecular forces มีอยู่หลายแบบ ได้แก่ van der Waals forces ( ตามชื่อของนักฟิสิกส์ชาวดัตช์ Johannes van der Waals) ซึ่งประกอบด้วย dipole-dipole forces, dipole - induced dipole forces, dispersion forces ส่วนแรงดึงดูดระหว่างไอออนกับ dipoles เป็น electrostatic forces เรียกว่า ion - dipole forces ไม่นับว่าเป็น van der Waals forces แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลอีกประเภทหนึ่งได้แก่ Hydrogen bonding ซึ่งเป็น dipole - dipole forces ที่มีความแรงมากชนิดหนึ่ง แต่แยกออกมาพิจารณาต่างหาก เพราะธาตุที่จะมีพันธะไฮโดรเจนได้นั้นมีเพียงไม่กี่ชนิดเท่านั้น

## 2.1 Dipole - Dipole Forces

เป็นแรงกระทำระหว่างโมเลกุลที่มีขั้ว คือแรงระหว่างโมเลกุลที่มีค่า dipole moment นั่นเอง แรงนั้นจะมีค่ามากหรือน้อย ขึ้นอยู่กับค่า dipole moment ของโมเลกุล และขึ้นอยู่กับการจัดตัวซึ่งกันและกันของโมเลกุลดังกล่าวด้วย รูปที่ 1 แสดง dipole - dipole - interaction



รูปที่ 1 Dipole - dipole interaction ที่แตกต่างกันเนื่องจากการจัดตัวของ dipoles

- a) attractive forces
- b) repulsive forces

ที่แตกต่างกันเนื่องมาจากการจัดตัวของ dipole ในภาพ (a) เป็นการจัดตัวของ dipole ที่ทำให้เกิดแรงดึงดูด ส่วน (b) เป็นการทำให้เกิดแรงผลักร ในผลึกของแข็ง โมเลกุล dipole จะพยายามจัดตัวเพื่อให้ความเสถียรและมีค่าพลังงานต่ำสุด ส่วนในของเหลวถึงแม้ว่าโมเลกุลจะไม่ได้ถูกจับยึดไว้แน่นเหมือนในของแข็ง แต่ก็จะมีการจัดตัวของโมเลกุลในลักษณะที่ทำให้แรงดึงดูดระหว่างอนุภาคโดยเฉลี่ยมีค่าสูงสุดเช่นกัน ในตารางที่ 1 เป็นการเปรียบเทียบค่า dipole moment กับจุดเดือดของสารอินทรีย์บางชนิดที่มีน้ำหนักโมเลกุลใกล้เคียงกัน

ตารางที่ 1 มวลโมเลกุล , dipole moments และจุดเดือดของสารอินทรีย์บางชนิด

Substance	Molecular mass (amu)	Dipole moment $\mu$ (D)	Boiling Point (K)
Propane , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	44	0.0	231
Dimethyl ether , $\text{CH}_3\text{OCH}_3$	46	1.3	249
Methyl chloride , $\text{CH}_3\text{Cl}$	50	2.0	249
Acetaldehyde , $\text{CH}_3\text{CHO}$	44	2.7	293
Acetonitrile , $\text{CH}_3\text{CN}$	41	3.9	355

## 2.2 Ion - Dipole Forces

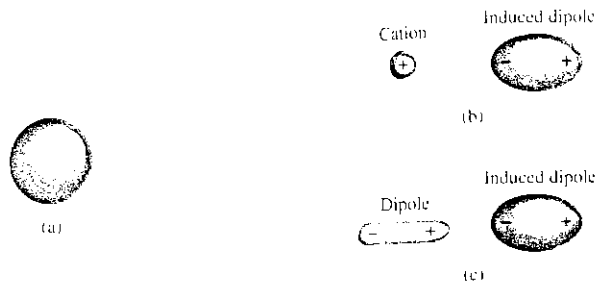
Ion - dipole forces เป็นแรงกระทำระหว่างไอออนซึ่งอาจจะเป็นแคตไอออนหรือแอนไอออนก็ได้กับโมเลกุลมีขั้วที่เป็นกลาง ขนาดของแรงขึ้นอยู่กับประจุ ขนาดของไอออน และ ปริมาณของ dipole moment กับขนาดของโมเลกุล สำหรับไอออนที่มีประจุเท่ากัน แคตไอออนจะมีอันตรกิริยากับ dipole ได้แรงกว่าแอนไอออน เพราะแคตไอออนมักจะมีขนาดเล็กกว่าแอนไอออน ความหนาแน่นของประจุจึงมีมากกว่า

Ion - dipole forces จะมีความสำคัญในสารละลายของสารประกอบไอออนิกในตัวทำละลายมีขั้ว เช่น สารละลายของ NaCl ในน้ำซึ่งไอออน  $\text{Na}^+$  และไอออน  $\text{Cl}^-$  จะมีโมเลกุลของน้ำ ( $\mu = 1.87$  D) มาล้อมรอบ เกิดปฏิกิริยา hydration เนื่องมาจาก ion - dipole forces ซึ่งจะได้กล่าวถึงกระบวนการเกิดเป็นสารละลายต่อไป

## 2.3 Dispersion Forces

เมื่อนำเอาไอออน หรือโมเลกุลที่มีขั้วเข้ามาใกล้อะตอมหรือโมเลกุลที่ไม่มีขั้ว ไอออนหรือ dipole นั้น จะเหนี่ยวนำให้เกิดสภาพขั้วขึ้นในอะตอมหรือโมเลกุลที่แต่เดิมไม่มีขั้ว (ดูรูปที่ 2) เราจะเรียก dipole ที่เกิดขึ้นในลักษณะนี้ว่า **induced dipole** และจะเรียกแรงดึงดูดที่เกิดขึ้นว่า **ion - induced dipole interaction** หรือ **dipole - induced dipole interaction** แล้วแต่ว่า ion หรือ dipole เป็นตัวทำให้เกิด induced dipole ขึ้น

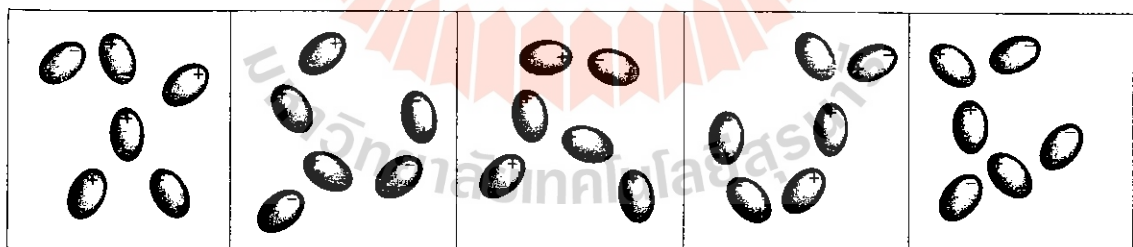




รูปที่ 2 a) การกระจายประจุเป็นทรงกลมในอะตอมฮีเลียม  
 b) การกระจายของประจุผิดปกติรูปไปเมื่อมีแคตไอออนเข้ามาใกล้  
 c) เมื่อ dipole เหนี่ยวนำให้เกิด dipole

dipole moment ที่ถูกเหนี่ยวนำขึ้นนั้น นอกจากจะขึ้นกับประจุของไอออนและความแรงของ dipole ที่เข้ามาใกล้แล้ว ยังขึ้นอยู่กับ polarizability ของอะตอมหรือโมเลกุลนั้นๆ ด้วย polarizability หมายความว่า ความง่ายในการที่จะทำให้การกระจายของอิเล็กตรอนในอะตอมหรือโมเลกุลผิดปกติไป ซึ่งตามปกติแล้ว ยังมีจำนวนอิเล็กตรอนมาก และถ้ากลุ่มหมอกอิเล็กตรอนมีการกระจายไปกว้าง polarizability จะมีค่ามาก

Polarizability นี้ จะทำให้เกิดซึ่งมีอะตอมหรือโมเลกุลที่ไม่มีขั้ว เช่น He , N<sub>2</sub> เกิดการควมแน่นเป็นของเหลวได้ เพราะในช่วงระยะเวลาหนึ่งอะตอมอาจเกิด dipole moment ขึ้นมาได้ จากการจัดตัวของอิเล็กตรอนรอบนิวเคลียส dipole ที่เกิดแบบนี้เรียกว่า instantaneous dipole เพราะเกิดขึ้นและคงอยู่เพียงเสี้ยวของวินาที แต่ก็สามารถเหนี่ยวนำให้เกิด dipole ในอะตอมหรือโมเลกุลที่อยู่รอบๆ ตัวมันได้ในช่วงเวลานั้น ตามรูปที่ 3



รูปที่ 3 Induced dipoles จะกระทำซึ่งกันและกันโดยจะเปลี่ยนแปลงไปเรื่อย ๆ ขึ้นอยู่กับการจัดตัวของ dipoles ในขณะนั้นๆ

อันตรกิริยาระหว่าง instantaneous dipoles มีผลทำให้เกิดเป็นแรงดึงดูดระหว่างอะตอมของ He เมื่ออุณหภูมิต่ำลง และความเร็วนของอะตอมช้าลง แรงดึงดูดจะมีค่ามากพอที่จะยึดอะตอมไว้ด้วยกัน และทำให้เกิดการควมแน่นได้

Fritz London ได้อธิบายว่า อันตรกิริยาแบบดึงดูดกันจาก instantaneous dipole จะแปรผันโดยตรงกับ polarizability ของอะตอมหรือโมเลกุลและเรียกแรงดึงดูดที่เกิดขึ้นว่า dispersion forces แรงดึงดูดจะขึ้นอยู่กับมวลโมเลกุล เพราะยิ่งมวลโมเลกุลมาก จำนวนอิเล็กตรอนก็มีมากตามไปด้วย นอกจากนี้ อิเล็กตรอนในโมเลกุลใหญ่ๆ ยังถูกเหนี่ยวนำได้ง่าย เพราะถูกจับยึดไว้ไม่แข็งแรงนัก โดยเฉพาะอิเล็กตรอนที่อยู่รอบนอกๆ ตารางที่ 2 เปรียบเทียบจุดหลอมเหลวของโมเลกุลที่ไม่มีขั้ว ซึ่งมีลักษณะคล้ายๆ กัน

ตารางที่ 2 จุดหลอมเหลวของโมเลกุลที่ไม่มีขั้ว ที่มีลักษณะคล้ายกัน

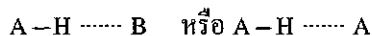
สารประกอบ	จุดหลอมเหลว ( °C )
CH <sub>4</sub>	-182.5
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-183.5
CF <sub>4</sub>	-150.0
CCl <sub>4</sub>	- 23.0
CBr <sub>4</sub>	90.0
CI <sub>4</sub>	171.0

จะเห็นว่าจุดหลอมเหลวจะมีค่ามากขึ้น เมื่อจำนวนอิเล็กตรอนในโมเลกุลมีเพิ่มขึ้น และเนื่องจากโมเลกุลเหล่านี้เป็นโมเลกุลที่ไม่มีขั้ว แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล จึงเป็น dispersion forces แต่เพียงอย่างเดียว

มีหลายกรณีที่ dispersion forces มีขนาดใกล้เคียงหรือมากกว่า dipole - dipole forces ระหว่างโมเลกุลที่มีขั้ว ตัวอย่าง เช่น CH<sub>3</sub>F ซึ่งเป็นโมเลกุลที่มีขั้ว (dipole moment = 1.8 D) มีจุดหลอมเหลว -141.8 °C ในขณะที่ CCl<sub>4</sub> ซึ่งเป็นโมเลกุลที่ไม่มีขั้วกลับมีจุดหลอมเหลวสูงกว่าที่ -23 °C ทั้งนี้ก็เพราะ CCl<sub>4</sub> มีจำนวนอิเล็กตรอนมากกว่า ทำให้ dispersion forces ระหว่างโมเลกุล CCl<sub>4</sub> มีค่ามากกว่าผลรวมของ dispersion forces กับ dipole - dipole forces ระหว่างโมเลกุล CH<sub>3</sub>F อย่างดีว่า dispersion forces เป็นแรงกระทำระหว่างโมเลกุล , อะตอม ทุกชนิด ไม่ว่าจะประจุ เป็นกลาง มีขั้วหรือไม่มีขั้ว เพราะโมเลกุล , อะตอม เหล่านั้น มีอิเล็กตรอนอยู่นั่นเอง

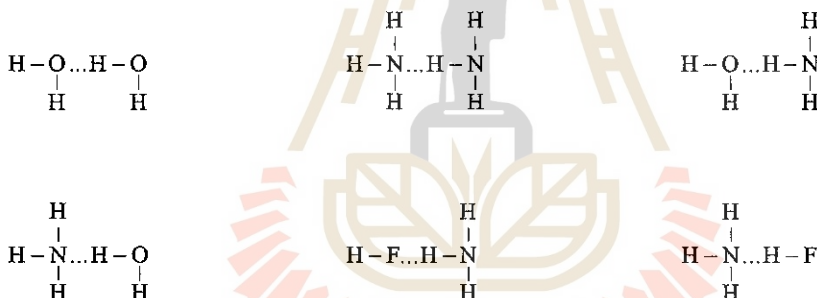
## 2.4 Hydrogen Bond

พันธะไฮโดรเจน เป็น dipole - dipole force ชนิดพิเศษระหว่างอะตอมไฮโดรเจนในพันธะที่มีขั้ว เช่น N-H, O-H, F-H กับอะตอมที่มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูง เช่น O, N หรือ F และเขียนแทนได้ดังนี้



เมื่อ A, B แทน N, O หรือ F, A-H คือโมเลกุลหรือส่วนของโมเลกุล และ B อาจเป็นส่วนหนึ่งของอีกโมเลกุลหนึ่ง ส่วนเส้นประแทนพันธะไฮโดรเจน อะตอมทั้งสามมักจะอยู่ในแนวเดียวกัน แต่บางครั้งมุม AHB, AHA อาจเบี่ยงเบนไปได้ถึง  $30^\circ$  จากแนวเส้นตรง

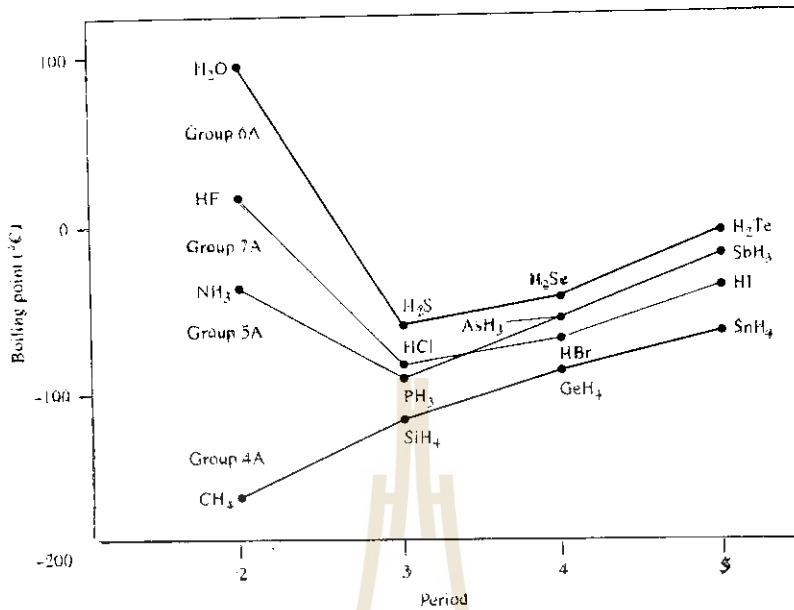
ค่าเฉลี่ยพลังงานของพันธะไฮโดรเจนมีค่าสูงมาก เมื่อเทียบกับ dipole - dipole forces ตามปกติ อาจจะมีค่าสูงถึง  $40 \text{ kJ/mol}$  ดังนั้นพันธะไฮโดรเจน จึงเป็นตัวกำหนดโครงสร้างและสมบัติของสารประกอบหลายชนิด



รูปที่ 4

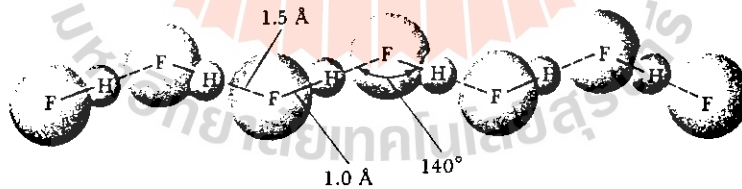
พันธะไฮโดรเจนในน้ำ, แอมโมเนีย, ไฮโดรเจนฟลูออไรด์  
เส้นทึบแทนพันธะโคเวเลนต์ เส้นประแทนพันธะไฮโดรเจน

หลักฐานที่แสดงว่ามีพันธะไฮโดรเจน ได้มาจากการศึกษาจุดเดือดของสารประกอบตามปกติ จุดเดือดของสารประกอบที่มีลักษณะเหมือนๆ กัน คือ ประกอบด้วยธาตุในหมู่เดียวกัน จะเพิ่มขึ้นตามมวลโมเลกุล แต่ปรากฏว่าจุดเดือดของสารประกอบระหว่าง H กับธาตุในหมู่ 5A, 6A, 7A ไม่เป็นไปตามกฎเกณฑ์ดังกล่าว ดังเช่นที่แสดงในรูปที่ 5 จะเห็นว่า ในแต่ละอนุกรมของสารประกอบ ปรากฏว่าสารที่มีมวลโมเลกุลน้อยที่สุด คือ  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HF}$  กลับมีจุดเดือดสูงสุด ทั้งนี้ก็เพราะพันธะไฮโดรเจนที่มีอยู่ระหว่างโมเลกุลนั่นเอง

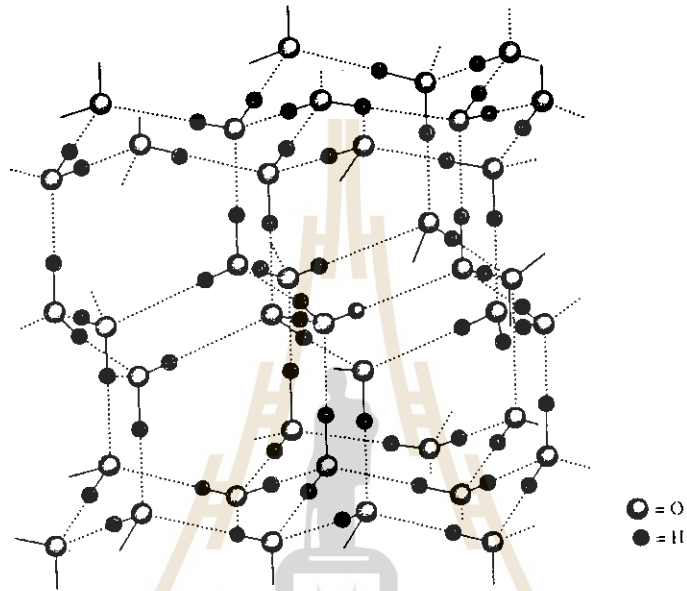


รูปที่ 5 จุดเดือดของสารประกอบของ H กับธาตุในหมู่ 4A , 5A , 6A จะเห็นว่า NH<sub>3</sub> , H<sub>2</sub>O และ HF มีจุดเดือดที่ไม่เป็นไปตามเกณฑ์ที่ว่าจุดเดือดจะสูงขึ้นเมื่อมวลโมเลกุลเพิ่มขึ้น

HF ในสถานะของแข็ง โมเลกุลไม่ได้เป็นหน่วยเดี่ยวๆ แต่จะจัดตัวเป็นโครงสร้างซิกแซ็ก



ในสถานะของเหลวไซซิกแซ็กถูกทำลายลง แต่ยังมีพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลอยู่ โมเลกุลที่มีพันธะไฮโดรเจนอยู่ด้วยนี้ ดึงออกจากกันยาก HF จึงมีจุดเดือดสูงมากแต่จุดเดือดของ HF กลับต่ำกว่าจุดเดือดของน้ำ ทั้งๆที่ F มีอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูงกว่า O ทั้งนี้ก็เพราะว่าโมเลกุลของน้ำแต่ละโมเลกุลเกิดพันธะไฮโดรเจนได้ถึง 4 พันธะ โมเลกุลของน้ำจึงถูกจับยึดไว้อย่างแข็งแรง

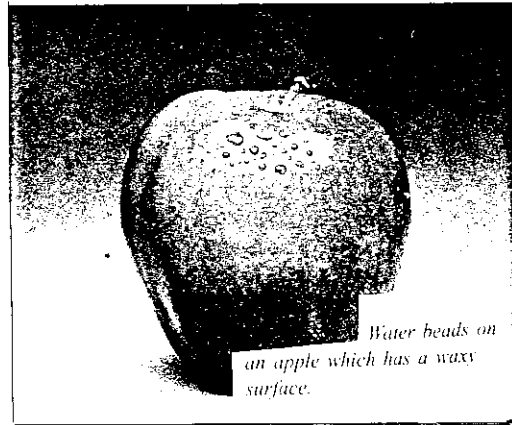
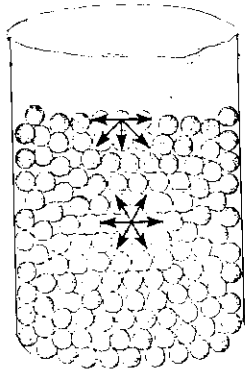


รูปที่ 6 โครงสร้างใน 3 มิติ ของน้ำแข็ง อะตอม O แต่ละอะตอมจับอยู่กับ H 4 อะตอม ด้วยพันธะโคเวเลนต์ 2 อะตอม และด้วยพันธะไฮโดรเจน 2 อะตอม ช่องว่างในโครงสร้างทำให้น้ำแข็งมีความหนาแน่นต่ำ

Intermolecular forces ชนิดต่างๆ ที่ได้กล่าวมาแล้วนั้น เป็นแรงดึงดูดทั้งสิ้น แต่โมเลกุลก็มีแรงผลักระหว่างกันด้วยเช่นกัน ถ้านำโมเลกุลเข้ามาใกล้กัน แรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนและนิวเคลียสจะเริ่มมีบทบาท แรงผลัสดังกล่าว จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เมื่อระยะระหว่างโมเลกุลมีน้อยลง นี่คือเหตุผลที่อธิบายว่า เพราะเหตุใดเราจึงอัดของเหลวหรือของแข็งให้มีปริมาตรเล็กลงได้ยาก

### 3. Surface Tension

สมบัติอย่างหนึ่งของของเหลว คือ แนวโน้มที่จะมีรูปร่างตามภาชนะที่ใส่ แต่เพราะเหตุใดน้ำจึงมักจะรวมตัวเป็นหยดน้ำบนพื้นผิวที่มีความมัน แทนที่จะแผ่กว้างออก คำอธิบายสำหรับปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้น คือ intermolecular forces



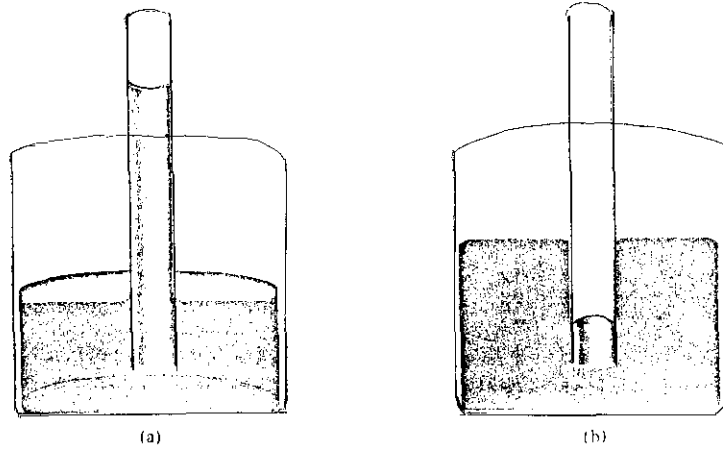
รูปที่ 7 ลักษณะ intermolecular forces ที่กระทำต่อโมเลกุลที่ผิวหน้าของของเหลว และที่กระทำต่อโมเลกุลภายในของเหลว

โมเลกุลที่อยู่ภายในของเหลวจะถูกดึงทุกทิศทุกทางด้วย intermolecular forces ขนาดเท่าๆ กัน ในขณะที่โมเลกุลที่ผิวของเหลวจะมีแรงกระทำทางด้านข้างและด้านล่างเท่านั้น ไม่มีแรงดึงดูดด้านบน แรงดังกล่าวจึงมีแนวโน้มดึงให้โมเลกุลเข้าไปภายในของเหลว จึงทำให้ผิวของเหลวเกิดความตึงผิวขึ้น และจากการที่ไม่มีแรงดึงดูดระหว่างน้ำซึ่งเป็นโมเลกุลที่มีขั้วกับผิวที่มีความมันซึ่งอาจเป็นตัวถยนต์ที่เคลือบ Wax ไว้ (Wax เป็นโมเลกุลที่ไม่มีขั้ว) น้ำจึงรวมตัวเป็นหยดน้ำเล็กๆ บนพื้นผิวซึ่งมีความมัน ดังกล่าว

แรงตึงผิวที่เกิดขึ้นในของเหลว เราเรียกว่า **surface tension** ของของเหลวนั้น และมีค่าเท่ากับพลังงานที่ต้องใช้ในการยืดผิวของของเหลวหรือเพิ่มพื้นที่ของผิวของของเหลว 1 หน่วยพื้นที่ ดังนั้นของเหลวที่มีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลมีค่าสูง ก็จะมี surface tension สูงตามไปด้วย เช่นน้ำจะมี surface tension สูงกว่าของเหลวโดยทั่วไป เพราะมีพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุล

Surface tension ยังเป็นสาเหตุทำให้เกิด capillary action ขึ้นด้วย ในรูปที่ 8 แสดงให้เห็นว่าน้ำสามารถไหลขึ้นไปในหลอดรูเล็กได้ทันที แผ่นฟิล์มบางๆ ของน้ำจะเกาะติดกับผนังของหลอดแก้ว และ surface tension ของน้ำจะทำให้แผ่นฟิล์มของน้ำหดตัว และในขณะที่เดียวกันที่มันหดตัว ก็จะดึงน้ำขึ้นไปตามหลอดแก้ว

มีแรงอยู่ 2 ชนิด ที่ทำให้เกิดปรากฏการณ์ capillary action ขึ้นได้ แรงชนิดแรก คือ intermolecular forces ระหว่างโมเลกุลที่เหมือนกัน (ในกรณีนี้ คือ โมเลกุลของน้ำ) เรียกว่า **cohesion** ส่วนแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลที่ต่างกัน เรียกว่า **adhesion** เช่น แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของน้ำกับผนังของหลอดแก้ว ถ้า adhesion มีค่ามากกว่า cohesion เช่น ในรูปที่ 8 (a) ของเหลวที่อยู่ในหลอดแก้วจะถูกดึงขึ้นไปตามผนังหลอด กระบวนการดังกล่าวจะเกิดไปจนกระทั่งเกิดสมดุลระหว่างแรง adhesion กับน้ำหนักของน้ำ ในกรณีของปรอท แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของปรอทมี



- รูปที่ 8 a) เมื่อแรง adhesion มากกว่า cohesion (เช่น ในกรณีของน้ำ) ของเหลวจะไหลขึ้นไปในหลอดรูเล็ก และ meniscus จะเว้าลง
- b) เมื่อแรง cohesion มากกว่า adhesion (เช่น ในกรณีของปรอท) ของเหลวในหลอดแก้วรูเล็กจะถูกดึงลงมา และ meniscus จะนูนขึ้น

ค่ามากกว่าแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของปรอทกับผนังหลอดแก้ว เมื่อนำหลอดแก้วรูเล็กมาจุ่มลงในปรอท จึงเกิดปรากฏการณ์ตรงกันข้าม ดังในรูปที่ 8 (b)

#### 4. Viscosity

Viscosity หรือความหนืด จะบอกถึงความต้านทานการไหลของของเหลว ยิ่งความหนืดมีค่ามากของเหลวจะไหลได้ช้าลง ตามปกติความหนืดของของเหลวจะลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ดังนั้นน้ำเชื่อมร้อนๆ จะไหลได้เร็วกว่าน้ำเชื่อมที่เย็น

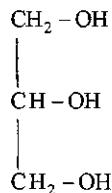
ของเหลวที่มีค่า intermolecular forces สูง จะมีความหนืดมากกว่าของเหลวที่มี intermolecular forces ไม่มากนัก ดังแสดงไว้ในตารางที่ 3

ตารางที่ 3 ความหนืดของของเหลวที่รู้จักกันดีที่ 20°C

ของเหลว	ความหนืด (N s/m <sup>2</sup> )
Acetone (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O)	3.16 x 10 <sup>-4</sup>
Benzene (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	6.25 x 10 <sup>-4</sup>
Carbon tetrachloride (CCl <sub>4</sub> )	9.69 x 10 <sup>-4</sup>
Ethanol (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	1.20 x 10 <sup>-3</sup>
Ethyl ether (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	2.33 x 10 <sup>-4</sup>
Glycerol (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> )	1.49
Mercury (Hg)	1.55 x 10 <sup>-3</sup>
Water (H <sub>2</sub> O)	1.01 x 10 <sup>-3</sup>
Blood	4 x 10 <sup>-3</sup>



จะเห็นว่าน้ำมีความหนืดสูงกว่าของเหลวหลายชนิด เพราะน้ำมีความสามารถในการเกิดพันธะไฮโดรเจน ในตารางที่แสดงนั้น glycerol เป็นของเหลวที่มีค่าความหนืดสูงสุด โมเลกุลของ glycerol จะมีหมู่ -OH ถึง 3 หมู่ ซึ่งสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับ glycerol โมเลกุลอื่นๆ ได้



นอกจากนี้ลักษณะโครงสร้างของโมเลกุลยังมีแนวโน้มที่จะพันกันยุ่งเหยิง ซึ่งต่างจากโมเลกุลของของเหลวที่มีความหนืดต่ำ ซึ่งจะเคลื่อนที่ผ่านกันได้ง่าย glycerol ที่กล่าวถึงนั้นเป็นของเหลวชั้นใสไม่มีกลิ่น ใช้เป็นส่วนประกอบในการทำวัตถุระเบิด, หมึก และน้ำมันหล่อลื่นต่างๆ

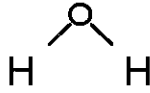
## 5. Structure and Properties of Water

น้ำเป็นสารประกอบที่มีธรรมชาติเฉพาะตัว กระบวนการของชีวิตทั้งหมดจะเกี่ยวข้องกับน้ำ น้ำเป็นตัวทำละลายที่ดีของสารประกอบไอออนิกหลายชนิดและเป็นตัวทำละลายที่ดีสำหรับสารที่เกิดพันธะไฮโดรเจนกับน้ำได้ น้ำมีความร้อนจำเพาะสูงถึง  $4.184 \text{ J / g}^\circ\text{C}$  ทั้งนี้ก็เพราะเหตุว่า ในการที่จะทำให้อุณหภูมิของน้ำสูงขึ้น ซึ่งก็คือการทำให้พลังงานจลน์เฉลี่ยของโมเลกุลของน้ำสูงขึ้น จะต้องทำลายพันธะไฮโดรเจนที่มีอยู่เป็นจำนวนมากเสียก่อน น้ำจึงสามารถดูดซับเอาความร้อนเอาไว้ได้มาก ในขณะที่อุณหภูมิของน้ำจะเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเท่านั้น และในทางกลับกัน น้ำจะให้ความร้อนออกมาจำนวนมากในขณะที่อุณหภูมิของน้ำจะลดลงเล็กน้อยเท่านั้น ด้วยเหตุนี้แหล่งน้ำขนาดใหญ่ เช่น ทะเลสาบ หรือมหาสมุทร จึงสามารถปรับสภาพอากาศของแผ่นดินที่อยู่ใกล้ๆ ได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยการดูดซับความร้อนไว้ระหว่างฤดูร้อน และคายความร้อนออกมาในฤดูหนาว โดยอุณหภูมิของน้ำจะมีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย

สมบัติของน้ำที่แปลกมากอีกอย่างหนึ่ง คือ น้ำในสภาพของแข็งจะมีความหนาแน่นน้อยกว่าน้ำในสภาพของเหลว น้ำแข็งจึงลอยน้ำได้ สมบัติเช่นนี้ไม่พบในสารอื่นๆ เพราะตามปกติแล้วสารในสถานะของแข็งจะมีความหนาแน่นมากกว่าเมื่ออยู่ในสถานะของเหลวเสมอ

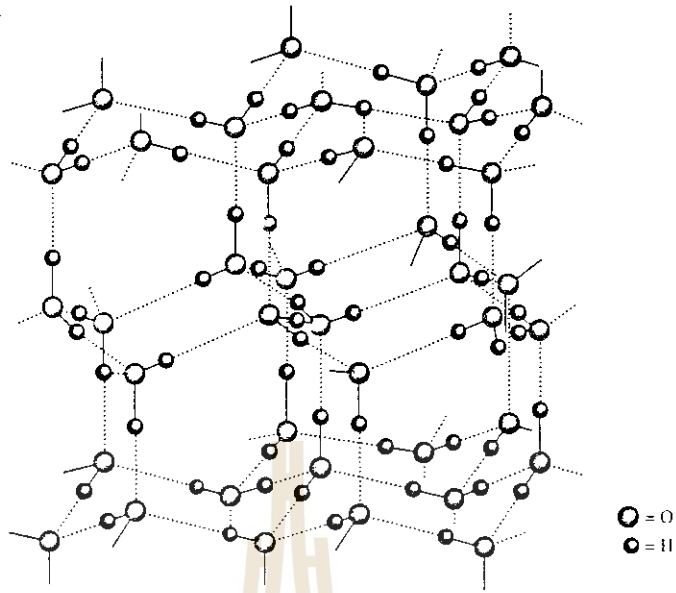
เพื่อที่จะเข้าใจความแปลกของน้ำ จะต้องศึกษาโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ในโมเลกุลของน้ำ ซึ่งจะเห็นว่ามิถุนีอิเล็กตรอนที่ไม่ได้ใช้สร้างพันธะ หรือคู่อิเล็กตรอนโดดเดี่ยว 2 คู่ บนอะตอมของออกซิเจนในโมเลกุลของน้ำ



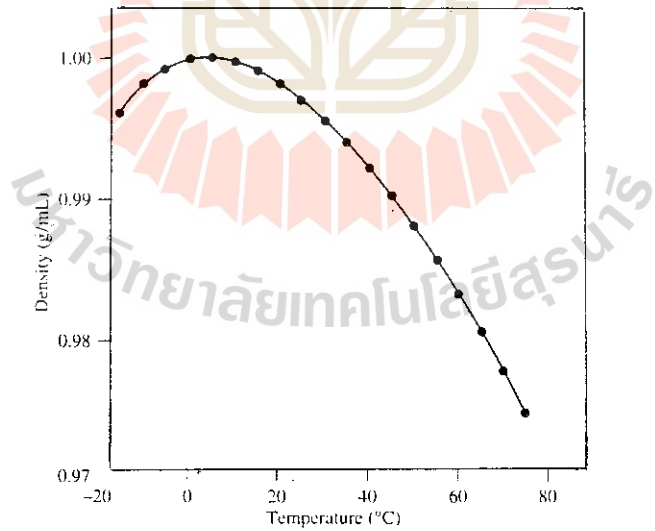


ถึงแม้สารประกอบหลายชนิดจะมีพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลได้ แต่ก็มีความแตกต่างกันอย่างมากระหว่างโมเลกุลของน้ำและโมเลกุลที่มีขั้วอื่นๆ เช่น  $\text{NH}_3$  และ  $\text{HF}$  ในน้ำนั้น ออกซิเจนจะเกิดพันธะไฮโดรเจนได้ถึง 2 พันธะ เท่ากับจำนวนคู่อิเล็กตรอนโดดเดี่ยวที่มีอยู่ โมเลกุลของน้ำจึงจับยึดกันอยู่เป็นโครงสร้างร่างแหขนาดใหญ่ โดยมีอะตอมออกซิเจน สร้างพันธะกับอะตอมไฮโดรเจน 4 อะตอม โดยเกิดพันธะโคเวเลนต์ 2 พันธะ และพันธะไฮโดรเจนอีก 2 พันธะ ในลักษณะที่เกือบจะเป็นเพชรสี่เหลี่ยม การที่จำนวนอะตอมไฮโดรเจนเท่ากับจำนวนคู่อิเล็กตรอนโดดเดี่ยวเช่นนี้ จะไม่ปรากฏใน  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HF}$  หรือโมเลกุลที่เกิดพันธะไฮโดรเจนชนิดอื่นๆ เลย ซึ่งโมเลกุลเหล่านั้นเมื่อเกิดพันธะไฮโดรเจนแล้ว อาจจะเป็นโครงสร้างวงแหวน หรือโซ่ แต่จะไม่เป็นโครงสร้างร่างแหสามมิติเช่นน้ำ

โครงสร้างใน 3 มิติ ที่เป็นระเบียบของน้ำแข็ง (รูปที่ 9) จะทำให้โมเลกุลของมันเข้ามาใกล้กันมากขึ้นได้ อย่างไรก็ดีถ้าให้ความร้อนแก่น้ำแข็ง จนน้ำแข็งเริ่มหลอมละลาย ที่จุดหลอมเหลว โมเลกุลของน้ำบางส่วนมีพลังงานจลน์มากพอที่จะเป็นอิสระจากพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุล และถูกกักไว้ในช่องว่างของโครงสร้าง 3 มิติ ของน้ำแข็ง ซึ่งจะแตกหักออกเป็นกลุ่มก้อนเล็กๆ ผลก็คือ ทำให้น้ำมีจำนวนโมเลกุลต่อหน่วยปริมาตรมากกว่าของน้ำแข็ง และเนื่องจากความหนาแน่นมีค่าเท่ากับ มวล / ปริมาตร ความหนาแน่นของน้ำจึงมากกว่าน้ำแข็ง และเมื่อให้ความร้อนต่อไปอีก โมเลกุลของน้ำที่เป็นอิสระจากพันธะไฮโดรเจนมีจำนวนเพิ่มขึ้น ดังนั้นที่อุณหภูมิสูงกว่าจุดหลอมเหลวเล็กน้อย ความหนาแน่นของน้ำจึงมีแนวโน้มที่จะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ แต่ในขณะเดียวกัน เมื่อน้ำได้รับความร้อน น้ำจะมีการขยายตัวด้วย ผลก็คือ ความหนาแน่นของน้ำจะลดลง กระบวนการทั้งสองอย่าง คือ กระบวนการที่โมเลกุลของน้ำที่เป็นอิสระจากพันธะไฮโดรเจนถูกกักไว้ในช่องว่างของโครงสร้างน้ำแข็ง และกระบวนการขยายตัวเนื่องจากความร้อนจะเกิดในทิศทางตรงกันข้าม จากอุณหภูมิ  $0-4^\circ\text{C}$  การกักเก็บมีผลมากกว่า และน้ำจะมีความหนาแน่นเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ หลังจาก  $4^\circ\text{C}$  การขยายตัวเชิงความร้อนจะมีอิทธิพลมากกว่า ความหนาแน่นของน้ำจะลดลงตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น ดังกราฟในรูปที่ 10 ซึ่งจะเห็นว่าน้ำมีความหนาแน่นสูงสุดที่  $4^\circ\text{C}$  และน้ำแข็งที่  $0^\circ\text{C}$  จะมีความหนาแน่นประมาณ  $0.92 \text{ g / cm}^3$



รูปที่ 9 โครงสร้าง 3 มิติ ของน้ำแข็ง อะตอมออกซิเจนแต่ละตัวสร้างพันธะกับไฮโดรเจน 4 อะตอม พันธะโคเวเลนต์แสดงด้วยเส้นทึบ และเส้นประแสดงพันธะไฮโดรเจน ช่องว่างในโครงสร้างทำให้น้ำแข็งมีความหนาแน่นต่ำ



รูปที่ 10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกับอุณหภูมิของน้ำในสถานะของเหลว

## CHEMISTRY IN ACTION

### Why Do Lakes Freeze from Top to Bottom?

The fact that ice is less dense than water has a profound ecological significance. Consider, for example, the temperature changes in the fresh water of a lake in a cold climate. As the temperature of the water near the surface is lowered, its density increases. The colder water then sinks toward the bottom, while warmer water, which is less dense, rises to the top. This normal convection motion continues until the temperature throughout the water reaches  $4^{\circ}\text{C}$ . Below this temperature, the density of water begins to decrease with decreasing temperature (see Figure 11.14), so that it no longer sinks. On further cooling, the water begins to freeze at the surface. The ice layer formed does not sink because it is less dense than the liquid; it even acts as a thermal insulator for the water below it. Were ice heavier, it would sink to the bottom of the lake and eventually the water would freeze upward. Most living organisms in the body of water could not survive. Fortunately, this does not happen, and it is this unusual property of water that makes the sport of ice fishing possible (Figure 11.12).

**Figure 11.12** *Ice fishing.* The ice layer that forms on the surface of a lake insulates the water beneath and maintains a high enough temperature to sustain aquatic life.



## 6. การเปลี่ยนสถานะ

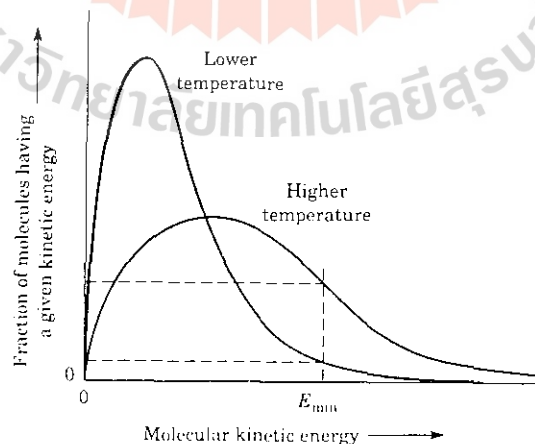
ในบางครั้งจะใช้คำว่า phase แทนสถานะต่างๆ ของสสาร เช่นในระบบที่มีน้ำแข็งลอยอยู่ในน้ำ จะประกอบด้วยเฟส 2 เฟส คือ ของแข็งกับของเหลว เมื่อมีการให้ความร้อนหรือดึงความร้อนออกจากสสาร จะทำให้เกิดมีการเปลี่ยนแปลงสถานะหรือเปลี่ยนแปลงเฟสเกิดขึ้น เราทราบกันอยู่แล้วว่าโมเลกุลของของแข็งจะมีการจัดตัวเป็นระเบียบมากที่สุด ในขณะที่โมเลกุลของแก๊สมีความไม่เป็นระเบียบมากที่สุด และจะต้องมีการใช้พลังงานซึ่งตามปกติจะอยู่ในรูปของความร้อน ในการที่จะทำให้มีการเปลี่ยนสถานะจากของแข็ง  $\rightarrow$  ของเหลว  $\rightarrow$  แก๊ส ซึ่งจะไม่เป็นระเบียบของโมเลกุลเพิ่มขึ้นในขณะเดียวกัน ดังนั้นในขณะที่ทำการศึกษาเกี่ยวกับการเปลี่ยนแปลงสถานะ ถ้าจะคิดถึงความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงพลังงานกับความเป็นระเบียบของโมเลกุลที่เพิ่มขึ้นหรือลดลงประกอบไปด้วย ก็จะทำให้เข้าใจการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพดังกล่าวได้ดีขึ้น

### 6.1 สมดุลระหว่างไอ-ของเหลว

#### 6.1.1 การระเหย

โมเลกุลของของเหลวไม่ได้อยู่ในตำแหน่งแน่นอน เช่น ในแลตทิซของของแข็ง และไม่ได้มีอิสระในการเคลื่อนที่ดังเช่น โมเลกุลของแก๊ส แต่โมเลกุลของของเหลวก็มีการเคลื่อนที่อยู่ตลอดเวลา และเนื่องจากของเหลวมีความหนาแน่นมากกว่าแก๊ส อัตราการชนกันของโมเลกุลจึงสูงกว่า

สมบัติที่สำคัญอย่างหนึ่งของของเหลวคือ ความสามารถในการระเหย (evaporate หรือ vaporize) หรือคือการเปลี่ยนสถานะกลายเป็นแก๊ส โมเลกุลของของเหลวจะมีความเร็วต่างๆ กัน รูปที่ 11 แสดงการแจกแจงพลังงานจลน์ของโมเลกุลในของเหลว ที่อุณหภูมิต่ำและที่อุณหภูมิสูง ซึ่งจะเห็นว่าที่อุณหภูมิต่ำ ส่วนใหญ่ของโมเลกุลจะมีพลังงานจลน์ต่ำ ในขณะที่จำนวนโมเลกุลที่



รูปที่ 11 แสดงการแจกแจงพลังงานจลน์ของ โมเลกุลในของเหลว

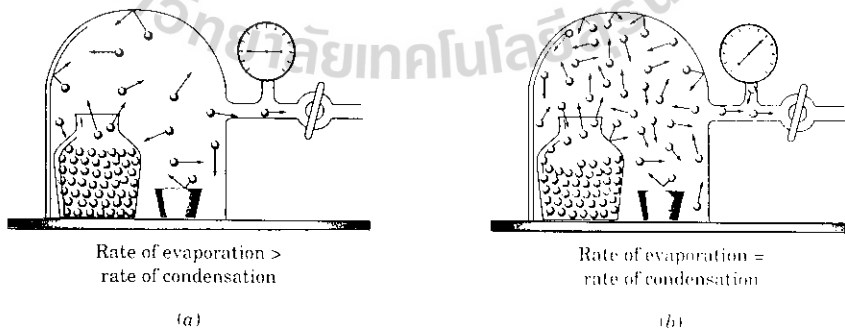
มีความเร็วสูงที่อุณหภูมิสูงจะมีมากกว่าที่อุณหภูมิต่ำ ณ อุณหภูมิใดๆ จะมีโมเลกุลของเหลวจำนวนหนึ่ง มีพลังงานจลน์มากพอที่จะเอาชนะแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล แล้วหลุดออกไปจากผิวของของเหลวได้ กระบวนการดังกล่าวก็คือ evaporation หรือ vaporization นั่นเอง

หลายๆ คนคงมีประสบการณ์มีความรู้สึกเย็นยะเยือก เมื่อขึ้นจากสระแล้วโดนลมอ่อนๆ พัดมาแล้ว ซึ่งเป็นผลมาจากการระเหยของน้ำบนผิวหนังของเรานั้นเอง ในระหว่างการระเหยนั้น โมเลกุลที่หลุดออกไปเป็นไอ คือโมเลกุลที่มีความเร็วสูงหรือมีพลังงานจลน์สูง โมเลกุลที่เหลือจะเป็นโมเลกุลที่มีพลังงานต่ำ ดังนั้นพลังงานจลน์เฉลี่ยของโมเลกุลของเหลวที่เหลือจึงลดลง อุณหภูมิจึงลดลงดังกล่าวแล้ว ปรากฏการณ์ที่เกิดความเย็นจากการระเหยของของเหลวได้นี้มาประยุกต์ใช้ในการปรับอุณหภูมิของอากาศที่ถ่ายเทในอาคารบ้านเรือน ซึ่งเป็นกระบวนการที่ประหยัดพลังงานมากกว่าการใช้เครื่องปรับอากาศตามปกติ

กราฟในรูปที่ 11 จะใช้ในการอธิบายได้ว่า เพราะเหตุใดน้ำร้อนจึงระเหยได้ง่ายกว่าน้ำเย็น เส้นประในแนวตั้งแสดงค่าพลังงานจลน์ต่ำสุดที่โมเลกุลจะต้องมีก่อนที่จะระเหยกลายเป็นแก๊สได้ ซึ่งจะเห็นว่าส่วนของโมเลกุลที่มีพลังงานดังกล่าวจะเพิ่มตามอุณหภูมิ ดังนั้น เมื่ออุณหภูมิของของเหลวเพิ่มขึ้น จำนวนโมเลกุลที่มีพลังงานจลน์มากเพียงพอที่จะหลุดออกไปจากของเหลวก็จะมีเพิ่มขึ้นและจำนวนโมเลกุลที่หลุดออกไปต่อหน่วยเวลา ก็จะเพิ่มขึ้น หรืออัตราการระเหยจะเพิ่มตามอุณหภูมิ

### 6.1.2 ความดันไอ

พิจารณาการทดลองต่อไปนี้ นำขวดใส่น้ำจนเต็มไม่มีอากาศเหลืออยู่เลย ปิดจุกแล้วนำไปวางในกรอบแก้วซึ่งมีเกจวัดความดันอยู่ด้วย (รูปที่ 12) แล้วทำให้ภายในกรอบแก้วเป็นสุญญากาศ เปิดจุกขวดใส่น้ำออก (ใช้ remote control) น้ำจะเริ่มระเหย และในไม่ช้าไอน้ำที่เกิดขึ้นจะทำให้เกิดความดันขึ้นอ่านได้จากเกจที่มีอยู่ ตามรูปที่ 12 (a) ความดันจะเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ จนกระทั่ง



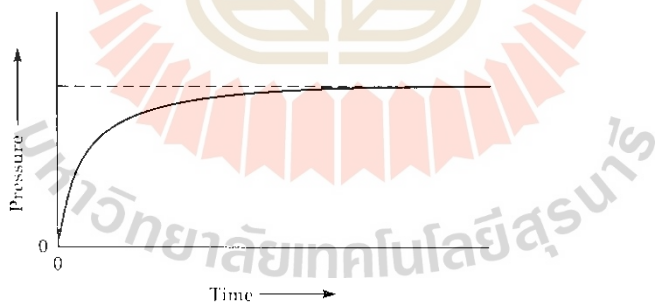
รูปที่ 12 Equilibrium vapor pressure

a) เมื่อเริ่มเปิดจุกขวด b) ที่สมดุล

จะถึงค่าคงที่ในช่วงเวลาอันหนึ่ง เพราะเหตุใดความดันในครอบแก้วจึงไม่เพิ่มอีกต่อไป? ทั้งนี้ก็ เพราะว่าเมื่อมีโมเลกุลบางส่วนหลุดออกมาเป็นแก๊สแล้ว โมเลกุลของแก๊สบางส่วนก็วิ่งชนของเหลว และกลับไปเป็นของเหลวใหม่ และถูกจับยึดไว้ด้วยแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล กระบวนการนี้เรียกว่า การควบแน่น (Condensation) ซึ่งอัตราการควบแน่นจะเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของโมเลกุลในสถานะแก๊สเพิ่มขึ้น และในที่สุดอัตราการควบแน่นจะเท่ากับอัตราการระเหย ระดับของเหลวจะไม่มี การเปลี่ยนแปลงอีกต่อไป และความดันจะคงที่ (รูปที่ 12 b) ในสภาพดังกล่าวดูเหมือนกับว่า ไม่มี การเปลี่ยนแปลงใดๆ เกิดขึ้น แต่ที่จริงแล้วเมื่อถึงสมดุลทั้งการระเหยและการควบแน่นยังคง เกิดต่อไปอย่างรวดเร็ว แต่เนื่องจากกระบวนการที่เกิดตรงกันข้ามกันนั้นเกิดด้วยอัตราเร็วที่เท่ากัน จึงไม่มีการเปลี่ยนแปลงสุทธิเกิดขึ้น จึงสังเกตไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงใดๆ และเรียกสมดุลที่เกิดขึ้น ในลักษณะนี้ว่าสมดุลพลวัต (dynamic equilibrium) จะเขียนสมการแทนสมดุลที่เกิดขึ้นได้ดังนี้



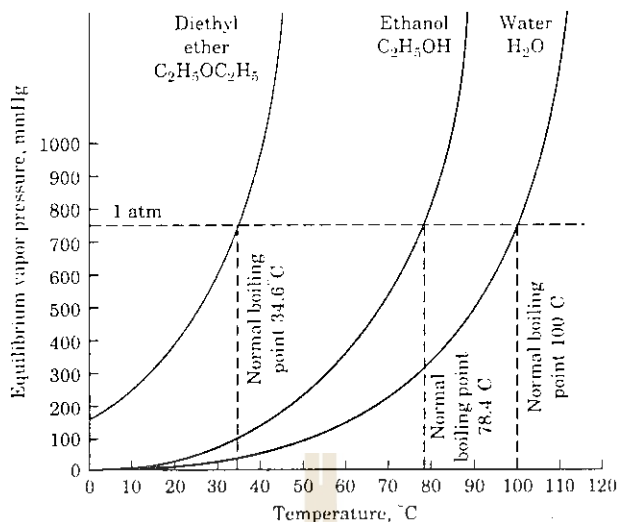
ความดันที่เกิดขึ้นเนื่องจากแก๊สที่อยู่ในสมดุลกับของเหลว เรียกว่า 'equilibrium vapor pressure' หรือความดันไอที่สมดุล แต่เรียกสั้นๆ ว่า ความดันไอ ของของเหลวนั้น ความดันไอของของเหลวจะ ขึ้นอยู่กับความสามารถของโมเลกุลในการหลุดออกมาจากของเหลว ซึ่งก็ขึ้นอยู่กับแรงดึงดูดระหว่าง อนุภาคของของเหลวนั้นเอง



รูปที่ 13 การเกิดสมดุลระหว่างไอ-ของเหลว

ความดันไอของของเหลวจะเพิ่มตามอุณหภูมิด้วย เพราะเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ส่วนของ โมเลกุลที่มีพลังงานจลน์มากพอที่จะหลุดออกจากของเหลวจะมีมากขึ้นจึงทำให้ความดันไอเพิ่มขึ้น

รูปที่ 14 เปรียบเทียบความดันไอของของเหลว 3 ชนิด คือ diethyl ether, ethanol และน้ำ



รูปที่ 14 การเปลี่ยนแปลงความดันไอเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ

เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ จะเห็นว่าที่อุณหภูมิใดๆ ค่าความดันไอจะเรียงจากมากไปหาน้อยได้ดังนี้ diethyl ether , ethanol , น้ำ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของ diethyl ether มีค่าต่ำสุดนั่นเองรูปที่ 14 ยังแสดงให้เห็นว่าความดันไอเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิมิอีกด้วย

### 6.1.3 Boiling Point

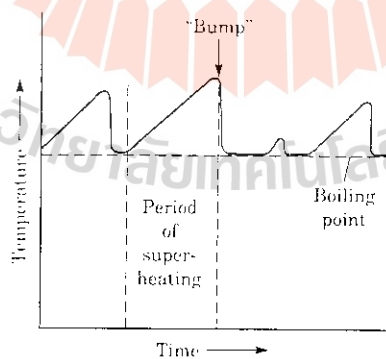
เมื่อของเหลวมีอุณหภูมิสูงจนถึงค่าหนึ่ง แนวน้ำโมที่โมเลกุลจะหลุดออกไปเป็นแก๊สมีมากขึ้นจนเกิดการเดือดขึ้นมา เมื่อความดันไอของของเหลวมีค่าเท่ากับความดันภายนอกที่กระทำต่อของเหลวซึ่งปกติก็คือ ความดันบรรยากาศ จุดเดือดของของเหลว ก็คือ อุณหภูมิที่ทำให้ความดันไอของของเหลวมีค่าเท่ากับความดันภายนอก หรือความดันบรรยากาศ และเนื่องจากจุดเดือดจะขึ้นกับความดันภายนอก จึงกำหนดให้จุดเดือดปกติ (normal boiling point) ของของเหลวเป็นอุณหภูมิที่ทำให้ความดันไอมีค่าเท่ากับความดัน 1 บรรยากาศ ในรูปที่ 14 มีเส้นลากตามแนวอนที่ความดัน 1 บรรยากาศ จุดที่เส้นกราฟของความดันไอดัดกับเส้นดังกล่าวก็คือจุดเดือดของของเหลวนั้น

ที่จุดเดือด จะเกิดฟองแก๊สขึ้นภายในของเหลว ฟองแก๊สจะดันของเหลวที่มันแทนที่ออกไปข้างๆ ระดับของของเหลวในภาชนะจึงเพิ่มขึ้น ความดันที่กระทำต่อฟองแก๊ส ส่วนใหญ่จะเป็นความดันบรรยากาศและเป็นความดันจากของเหลว (hydrostatic pressure) เล็กน้อย ความดันภายในฟองแก๊สจะเป็นความดันไอของของเหลวแต่เพียงอย่างเดียว เมื่อความดันไอไม่มีค่าเท่ากับความดันภายนอก ฟองแก๊สก็จะลอยขึ้นมาที่ผิวหน้าของของเหลวแล้วจะแตกออก ถ้าความดันไอในฟองแก๊สน้อยกว่าความดันภายนอก ฟองแก๊สจะแฟบลงก่อนที่จะได้ลอยขึ้นไป จึงสรุปได้ว่าจุดเดือดของของเหลวจะขึ้นกับความดันภายนอก (โดยถือว่า hydrostatic pressure มีค่าน้อยจนไม่ต้องนำมาพิจารณาก็ได้) ตัวอย่างเช่น น้ำจะเดือดที่  $100^{\circ}C$  ที่ความดัน 1 บรรยากาศ แต่ถ้าความดันลดลงเหลือเพียง 0.5 บรรยากาศ น้ำจะเดือดที่  $82^{\circ}C$



โดยหลักการ ของเหลวจะเริ่มเดือด เมื่ออุณหภูมิสูงมากพอที่จะทำให้ความดันไอของมันมีค่าเท่ากับความดันของบรรยากาศ ตามที่ได้กล่าวมาแล้ว แต่ที่จริงนั้น ของเหลวอาจมีอุณหภูมิสูงกว่าจุดเดือด โดยที่ยังไม่เดือดก็ได้ สภาพดังกล่าวเรียกว่า การร้อนยวดยิ่ง (super heating) ตามปกติ เมื่อของเหลวจะเริ่มเดือด จะเกิดเป็นฟองเล็กๆ จากการรวมตัวของโมเลกุลจำนวนไม่มากนักและจะทำหน้าที่เป็น growth center ให้โมเลกุลอื่นๆ เข้ามารวมกลายเป็นฟองแก๊สขนาดใหญ่ ที่เรามองเห็นแล้วลอยขึ้นมาที่ผิวหน้าของของเหลว แต่มีของเหลวหลายชนิด ที่มีโมเลกุลของมันรวมตัวเป็น bubble nucleus ได้ยากแม้อุณหภูมิจะสูงถึงจุดเดือดแล้วก็ตาม อาจต้องรอหลายวินาที หรืออาจจะเป็นนาที ของเหลวจึงจะเดือด ถึงแม้ว่าของเหลวบริสุทธิ์จะมีจุดเดือดที่แน่นอนแต่เมื่อไม่เกิด bubble nuclei ความร้อนที่สูงขึ้นจะทำให้เกิดปรากฏการณ์ การร้อนยวดยิ่งขึ้นมาได้ ของเหลวบางชนิดเกิดการร้อนยวดยิ่งได้ง่ายกว่าของเหลวอื่นๆ แต่ของเหลวส่วนใหญ่พร้อมที่จะเกิดการร้อนยวดยิ่ง ถ้าภาชนะที่ใช้เป็นแก้วสะอาดปราศจากรอยขีดข่วน เพราะรอยขีดข่วนหรือสิ่งสกปรกเช่นผงเล็กๆ จะทำหน้าที่เป็นตำแหน่งที่ทำให้เกิดฟองแก๊สเล็กๆ ขึ้นมาได้ จึงลดโอกาสที่จะเกิดการร้อนยวดยิ่งได้

การร้อนยวดยิ่ง อาจทำให้เกิดปัญหาในขณะที่ทำปฏิบัติการได้ เพราะของเหลวจะไม่คงสภาพร้อนยวดยิ่งอยู่ตลอดไป เพราะในที่สุดจะเกิด bubble nucleus ขึ้น และฟองแก๊สจะเพิ่มขนาดขึ้นอย่างรวดเร็วและรุนแรง การที่ของเหลวจำนวนหนึ่งเปลี่ยนสถานะเป็นแก๊สอย่างฉับพลัน จะทำให้อุณหภูมิลดต่ำลงชั่วขณะ เพราะมีการใช้ heat of vaporization ไปในกระบวนการดังกล่าว เมื่ออุณหภูมิลดต่ำลงจนถึงจุดเดือดปกติ การเดือดอาจจะเกิดต่อไปอย่างสม่ำเสมอ หรืออาจเกิดการร้อนยวดยิ่งขึ้นมาใหม่อีก สภาพเช่นนี้จะทำให้อุณหภูมิต่ำกว่าที่จะมีการขึ้นๆ ลงๆ ดูตามรูปที่ 15 นอกจากนี้ การเกิดฟองแก๊สขนาดใหญ่



รูปที่ 15 สภาพที่อุณหภูมิต่ำลงเนื่องจาก 'bumping' ของของเหลว



ในของเหลวซึ่งเราเรียกว่าเกิดการ 'bumping' อาจทำให้ของเหลวบางส่วนกระเด็นออกไปจากภาชนะที่ใส่ โดยเฉพาะอย่างยิ่งถ้าเป็นภาชนะแคบๆ และยาว เช่นหลอดทดลอง เราจะลดสภาพการร้อนขวดขังและการเกิด bumping นี้ได้โดยการเติม **boiling chip** ลงไปสัก 2-3 ชิ้น boiling chip เป็นชิ้นส่วนเซรามิกส์ที่ไม่ได้เคลือบ มีรูพรุน อากาศที่ถูกกักอยู่ในรูพรุนเหล่านั้น จะทำหน้าที่เป็น bubble nuclei ได้ ปกตินิยมใช้ Teflon (PTFE, Polytetra fluoroethylene) ทำ boiling chip เพราะ Teflon เป็นวัสดุที่แทบจะไม่ทำปฏิกิริยาเคมีกับสารใดๆ

#### 6.1.4 Heat of vaporization

ปริมาณที่บอกว่าโมเลกุลถูกจับยึดไว้ในของเหลวแข็งแรงมากน้อยเพียงใดได้แก่ molar heat of vaporization ,  $\Delta H_{\text{vap}}$  , ซึ่งก็คือ พลังงาน (มักใช้หน่วยเป็น กิโลจูล) ที่ต้องใช้ในการทำให้ของเหลว 1 โมล ระเหยกลายเป็นไอ ค่า  $\Delta H_{\text{vap}}$  จะแปรผันโดยตรงกับแรงยึดเหนี่ยว ระหว่างโมเลกุลในของเหลว ถ้า intermolecular forces มีค่ามากโมเลกุลจะหลุดออกมาจากของเหลวยาก ของเหลวนั้นจะมีความดันไอต่ำ และมีค่า  $\Delta H_{\text{vap}}$  สูง นั่นคือของเหลวที่มีจุดเดือดสูง จะมีค่า  $\Delta H_{\text{vap}}$  สูงด้วย ค่า  $\Delta H_{\text{vap}}$  นี้หาได้จากการทดลอง โดยใช้สมการของ Clausius - Clapeyron ที่บอกความสัมพันธ์เชิงปริมาณระหว่างความดันไอ , P , ของของเหลวกับอุณหภูมิสัมบูรณ์ T ดังนี้

$$\ln P = \frac{-\Delta H_{\text{vap}}}{RT} + C$$

ln = natural logarithm

R = gas constant (8.314 J / K. mol)

C = ค่าคงที่

หรืออาจเขียนในรูปของ log ฐาน 10 ได้เป็น

$$\log P = \frac{-\Delta H_{\text{vap}}}{2.303 RT} + C$$

ซึ่งอยู่ในรูปของสมการเส้นตรง  $y = mx + b$

ดังนั้น เมื่อพล็อต  $\ln P$  เป็นฟังก์ชันกับ  $\frac{1}{T}$  จะได้กราฟเส้นตรงซึ่งมี slope เป็น  $\frac{-\Delta H_{\text{vap}}}{R}$  ตารางที่ 4 แสดงค่า  $\Delta H_{\text{vap}}$  ของของเหลวที่รู้จักกันดีหลายชนิด

ตารางที่ 4 Molar heats of vaporization for selected liquids.

Substance	Boiling Point ( $^{\circ}\text{C}$ ) (measured at 1 atm)	$\Delta H_{\text{vap}}$ (kJ / mol)
Argon (Ar)	-186	6.3
Methane ( $\text{CH}_4$ )	-164	9.2
Ethyl ether ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ )	34.6	26.0
Ethanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )	78.3	39.3
Benzene ( $\text{C}_6\text{H}_6$ )	80.1	31.0
Water ( $\text{H}_2\text{O}$ )	100	40.79
Mercury (Hg)	357	59.0

จากตารางที่ 4 จะเห็นว่าทั้งจุดเดือดและค่า  $\Delta H_{\text{vap}}$  ถูกกำหนดด้วยความแข็งแรงของ intermolecular forces ตัวอย่างเช่น argon และ methane ซึ่งมี dispersion force ไม่แข็งแรงนัก จะมีจุดเดือดและค่า  $\Delta H_{\text{vap}}$  ต่ำ, ethyl ether มีค่า dipole moment จึงทำให้จุดเดือด และ ค่า  $\Delta H_{\text{vap}}$  มีค่าสูงปานกลาง ส่วน ethanol และน้ำมีพันธะไฮโดรเจนที่แข็งแรง จุดเดือดและ  $\Delta H_{\text{vap}}$  จึงมีค่าสูง ในขณะที่ mercury จะมีพันธะโลหะที่แข็งแรงมาก จุดเดือดและ  $\Delta H_{\text{vap}}$  ของ mercury จึงมีค่าสูงที่สุดในของเหลวกลุ่มนี้ มีข้อยกเว้นคือ benzene ซึ่งเป็นสารประกอบไม่มีขั้ว แต่กลับมีจุดเดือดใกล้เคียงกับ ethanol ทั้งนี้ก็เพราะว่า benzene มีค่า polarizability สูง อันเนื่องจากการกระจายของอิเล็กตรอนซึ่งเคลื่อนที่ไปได้ทั่ว pi molecular orbitals จึงทำให้ dispersion forces ระหว่างโมเลกุลของ benzene มีความแข็งแรงพอๆ กับ หรืออาจมากกว่า dipole-dipole forces และพันธะไฮโดรเจน

เราสามารถประยุกต์สมการ Clausius-Clapeyron ได้หลายแบบ เช่น ถ้าทราบค่า  $\Delta H_{\text{vap}}$  และ P ของของเหลวที่  $T_1$  ก็จะสามารถคำนวณค่าความดันไอของของเหลวที่อุณหภูมิอื่นๆ ได้ดังนี้

ถ้าให้  $P_1$ ,  $P_2$  เป็นความดันไอของของเหลวที่อุณหภูมิ  $T_1$  และ  $T_2$  จะเขียนได้ว่า

$$\ln P_1 = \frac{-\Delta H_{\text{vap}}}{RT_1} + C$$

$$\ln P_2 = \frac{-\Delta H_{\text{vap}}}{RT_2} + C$$

นำสมการทั้งสองมาลบกัน จะได้

$$\begin{aligned}\ln P_1 - \ln P_2 &= \frac{-\Delta H_{\text{vap}}}{RT_1} - \left( \frac{-\Delta H_{\text{vap}}}{RT_2} \right) \\ &= \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\ln \frac{P_1}{P_2} &= \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \\ &= \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left( \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right)\end{aligned}$$

ตัวอย่างคำนวณ The vapor pressure of ethyl ether is 401 mm Hg at 18.0°C .Calculate its vapor pressure at 32.0°C

จากข้อมูลในตารางที่ 4  $\Delta H_{\text{vap}} = 26.0 \text{ kJ/mol}$   
 $= 26000 \text{ J/mol}$

กำหนดให้

$$\begin{aligned}P_1 &= 401 \text{ mmHg} \\ T_1 &= 18^\circ\text{C} = 291 \text{ K} \\ P_2 &= ? \\ T_2 &= 32^\circ\text{C} = 305 \text{ K}\end{aligned}$$

จาก

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left( \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right)$$

$$\ln \frac{401}{P_2} = \frac{26000 \text{ J/mol}}{8.314 \text{ J/K}\cdot\text{mol}} \left( \frac{291 \text{ K} - 305 \text{ K}}{(291 \text{ K})(305 \text{ K})} \right)$$

$$\frac{401}{P_2} = 0.6106$$

$$P_2 = 657 \text{ mm Hg}$$

จะสาธิตเกี่ยวกับ molar heat of vaporization ได้โดยการหาแอลกอฮอล์ลงบนมือ ความร้อนจากร่างกายจะทำให้พลังงานจลน์ของโมเลกุลแอลกอฮอล์เพิ่มขึ้น แอลกอฮอล์จึงระเหยได้อย่างรวดเร็ว และดึงความร้อนจากมือเราไป จึงรู้สึกเย็น กระบวนการนี้เหมือนกับกรณีที่ร่างกายเรามีเหงื่อออก เพื่อรักษาอุณหภูมิของร่างกายให้คงที่ เนื่องจากน้ำมีปริมาณพันธะไฮโดรเจนอยู่มาก จึงต้องใช้พลังงานค่อนข้างสูงในการที่จะทำให้เหงื่อของเราระเหยจากผิวหนังไปได้ พลังงานจำนวนดังกล่าวได้มาจากกระบวนการเมแทบอลิซึมต่างๆ ในร่างกาย

### 6.1.5 Critical Temperature and Pressure

กระบวนการตรงกันข้ามกับการระเหย คือ การควบแน่น ซึ่งโดยหลักการแล้วเราจะทำให้แก๊สเปลี่ยนสถานะเป็นของเหลวได้โดยใช้เทคนิคหนึ่งในสองอย่างนี้ คือ การทำให้แก๊สเย็นลง ซึ่งจะเป็นการลดพลังงานจลน์ของโมเลกุลแก๊ส จนในที่สุดโมเลกุลก็เข้ามารวมตัวกันเกิดเป็นหยดเล็กๆ ของของเหลว หรืออีกวิธีหนึ่งอาจจะใช้ความดันอัดแก๊สภายใต้ความดันสูง ระยะทางเฉลี่ยระหว่างโมเลกุลจะลดลง จนต่างฝ่ายต่างดึงดูดซึ่งกันและกันเอาไว้ กระบวนการทำแก๊สเหลวในทางอุตสาหกรรม จะใช้เทคนิคทั้งสองอย่างนี้ประกอบกัน สารทุกชนิดจะมีค่าอุณหภูมิวิกฤต (critical temperature,  $T_c$ ) ซึ่งเราจะไม่สามารถจะใช้ความดันไม่ว่าจะมากสักเท่าใดก็ตาม อัดให้สารนั้นในสถานะแก๊สเปลี่ยนเป็นของเหลวได้เหนืออุณหภูมิดังกล่าว และอุณหภูมิวิกฤตจะเป็นอุณหภูมิสูงสุดที่สารจะดำรงสถานะเป็นของเหลวอยู่ได้ และความดันน้อยที่สุดที่ทำให้สารในสถานะแก๊สเปลี่ยนเป็นของเหลวที่อุณหภูมิวิกฤต ก็คือ ค่าความดันวิกฤต (critical pressure,  $P_c$ ) นั่นเอง

ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิวิกฤต intermolecular force จะมีความแข็งแรงพอที่จะดึงโมเลกุลไว้ด้วยกันให้อยู่เป็นของเหลว (ต้องมีค่าความดันที่เหมาะสมด้วย) แต่เมื่ออุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิวิกฤต โมเลกุลจะมีพลังงานจลน์มากขึ้น จนเอาชนะแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลได้

ตารางที่ 5 แสดงค่า  $T_c$  และ  $P_c$  ของสารบางชนิด ซึ่งจะเห็นว่าค่า  $T_c$  และ  $P_c$  จะถูกกำหนดด้วย intermolecular forces เช่นกัน สารที่มีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลสูง จะมีค่า  $T_c$  และ  $P_c$  สูงด้วย

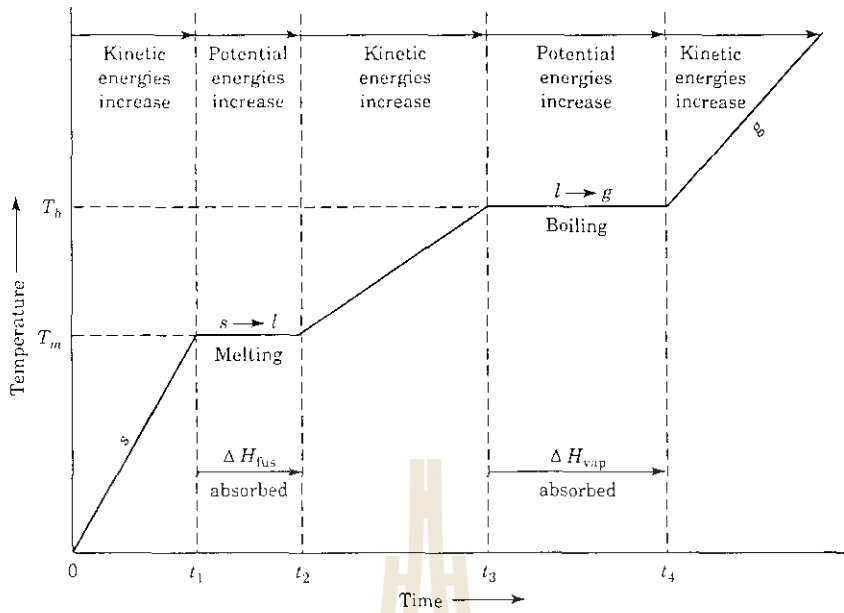
ตารางที่ 5 Critical temperature และ critical pressure ของสารบางชนิด

Substance	Critical temperature, K	Critical pressure, atm
He	5	2.3
H <sub>2</sub>	33	12.8
N <sub>2</sub>	126	33.5
O <sub>2</sub>	154	49.7
CO <sub>2</sub>	304	72.8
HCl	325	81.5
NH <sub>3</sub>	406	111.3
Cl <sub>2</sub>	417	76.1
H <sub>2</sub> O	647	218.3
Hg	1735	1036.0

## 6.2 สมดุลระหว่างของเหลว-ของแข็ง

การเปลี่ยนสภาพจากของเหลวเป็นของแข็ง เรียกว่า การแข็งตัว (freezing) และกระบวนการตรงกันข้ามคือ การหลอมเหลว (melting หรือ fusion) จุดหลอมเหลวของของแข็ง ซึ่งก็คือจุดเยือกแข็งของของเหลวคืออุณหภูมิที่ของแข็งและของเหลวอยู่ร่วมกันที่สมดุล และกำหนดให้จุดหลอมเหลวปกติ (normal melting point) หรือจุดเยือกแข็งปกติ (normal freezing point) ของสารก็คือจุดหลอมเหลวหรือจุดเยือกแข็งที่ความดัน 1 บรรยากาศนั่นเอง แต่ตามปกติจะใช้คำว่าจุดหลอมเหลวเฉยๆ เมื่อหมายถึง normal melting point

เนื่องจากโมเลกุล ของของแข็งถูกจับยึดไว้แน่นกว่าโมเลกุลของของเหลว จึงจำเป็นต้องใช้ความร้อนในการที่จะทำให้เกิดการเปลี่ยนสถานะจากของแข็งเป็นของเหลว พิจารณากราฟของการให้ความร้อน (heating curve) ในรูปที่ 16 ว่ามีการเปลี่ยนแปลงอย่างไรบ้าง เมื่อเราให้ความร้อนแก่ของแข็งช้าๆ แต่ด้วยอัตราที่สม่ำเสมอ จุดเริ่มต้นของแข็งอยู่ที่อุณหภูมิเกือบศูนย์องศาสัมบูรณ์ การสั่นสะเทือนของอนุภาครอบตำแหน่ง lattice point มีไม่มากนัก พลังงานที่อนุภาคมีอยู่ที่อุณหภูมิดังกล่าวเรียกว่า zero-point energy เมื่อเริ่มให้ความร้อนด้วยอัตราเร็วที่สม่ำเสมอ อนุภาคของของแข็งจะสั่นสะเทือนรอบ lattice point ได้มากขึ้น เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นไปเรื่อยๆ พลังงานจลน์จะมีค่ามากพอที่เอาชนะแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอนุภาค ที่เวลาดังกล่าว ( $t_1$  ในรูปที่ 16) อนุภาคที่ผิวของของแข็ง หลุดออกจากอนุภาคข้างเคียง และของแข็งเริ่มหลอมเหลว



รูปที่ 16 Heating curve แสดงการเปลี่ยนสถานะของสสารจาก ของแข็ง→ของเหลว→แก๊ส สารจะใช้เวลา ในการหลอมเหลวสั้นกว่าเวลาที่ใช้ในการเดือด เพราะค่า  $\Delta H_{fus}$  น้อยกว่า  $\Delta H_{vap}$  ความชันของ heating curve ของของแข็ง ของเหลว และไอ จะขึ้นอยู่กับค่าความร้อนจำเพาะของสารในสถานะนั้นๆ

ในช่วงเวลา  $t_1$ - $t_2$  อุณหภูมิจะคงที่ ที่  $T_m$  (melting point) ซึ่งของแข็งจะหลอมเหลวไปเรื่อยๆ และดูดกลืนความร้อน (heat of fusion) เข้าไป ในช่วงการหลอมเหลว อุณหภูมิจะคงที่เพราะอนุภาคไม่มีพลังงานจลน์เฉลี่ยเพิ่ม แต่จะมีการเพิ่มของพลังงานศักย์เฉลี่ยของอนุภาค อย่างที่กล่าว เมื่ออุณหภูมิคงที่ พลังงานจลน์เฉลี่ยของอนุภาคจะเพิ่มขึ้นไม่ได้และในขณะที่ของแข็งหลอมเหลว จะต้องมีการกระทำเพื่อดึงอนุภาคของแข็งออกจากกันใน crystal lattice การใส่งานให้กับระบบ จะทำให้พลังงานศักย์ของระบบเพิ่มขึ้น ดังนั้นค่า heat of fusion จะเป็นตัวบอกถึงปริมาณพลังงานศักย์ที่เพิ่มขึ้นในกระบวนการหลอมเหลว

ที่เวลา  $t_2$  ของแข็งหลอมเหลวหมด และถ้ายังให้ความร้อนเข้าไปอีกอุณหภูมิจะเพิ่มขึ้น จนถึงเวลา  $t_3$  ในช่วงเวลา  $t_2$ - $t_3$  นี้ อนุภาคจะมีพลังงานจลน์เพิ่มขึ้น อุณหภูมิจะคงที่อีกครั้งเมื่อถึงเวลา  $t_3$  ที่จุดเดือด,  $T_b$ , พลังงานความร้อนที่ให้เข้าไป จะใช้ในการเอาชนะ intermolecular attractive forces เพื่อทำให้ของเหลวกลายเป็นไอ ในช่วงนี้พลังงานจลน์เฉลี่ยของอนุภาคจึงไม่เพิ่มขึ้นแต่จะทำให้พลังงานศักย์ของระบบเพิ่มขึ้น ปริมาณความร้อนที่ดูดกลืนเข้าไปในช่วงนี้คือ heat of vaporization ซึ่งจะเป็นค่าที่บอกถึงการเพิ่มของพลังงานศักย์เฉลี่ยของอนุภาคในกระบวนการกลายเป็นไอ ที่เวลา  $t_4$  อุณหภูมิจะเริ่มเพิ่มไปอีก เพราะความร้อนที่ให้เข้าไปอีก จะไปเพิ่มพลังงานจลน์เฉลี่ยของโมเลกุลแก๊สที่เกิดขึ้น

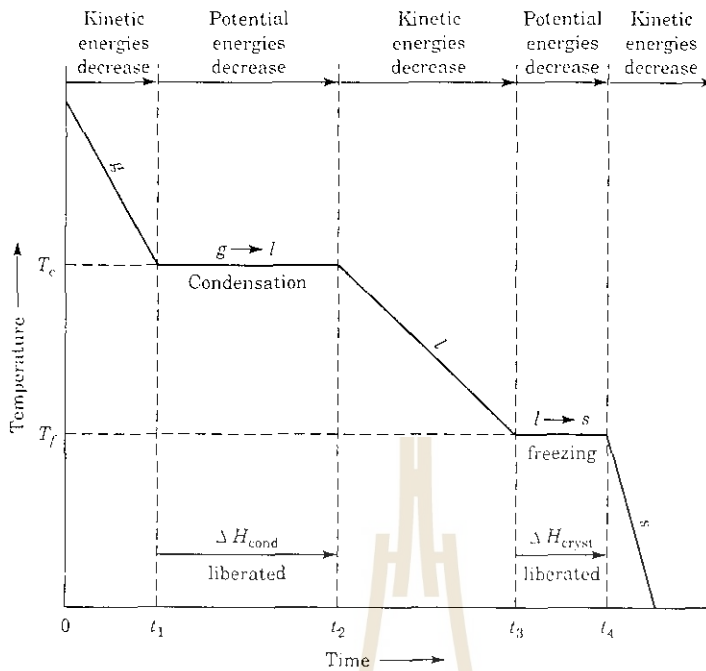
ตารางที่ 6 แสดงค่า molar heat of fusion,  $\Delta H_{\text{fus}}$ , ของสารชุดเดียวกันกับที่แสดงไว้ในตารางที่ 4 ซึ่งแสดงค่า heat of vaporization ค่า **molar heat of fusion** คือพลังงานที่ต้องใช้ในการทำให้ของแข็ง 1 โมล หลอมเหลว นิยมใช้หน่วยเป็นกิโลจูล

ตารางที่ 6 Molar heats of fusion for selected substances.

Substance	Melting point (°C) measured at 1 atm	$\Delta H_{\text{fus}}$ (kJ / mol)
Argon (Ar)	-190	1.3
Methane (CH <sub>4</sub> )	-183	0.84
Ethyl ether (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	-116.2	6.90
Ethanol(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	-117.3	7.61
Benzene (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	5.5	10.9
Water (H <sub>2</sub> O)	0	6.01
Mercury (Hg)	-3.9	23.4

เมื่อเปรียบเทียบข้อมูลในตารางที่ 4 และตารางที่ 6 จะเห็นว่า  $\Delta H_{\text{fus}}$  ของสารแต่ละตัวจะมีค่าน้อยกว่า  $\Delta H_{\text{vap}}$  ทั้งนี้ก็เพราะว่าเมื่อของแข็งเปลี่ยนเป็นของเหลวนั้น โมเลกุลของเหลวยังคงอยู่ใกล้กัน ยังมีแรงยึดเหนี่ยวอนุภาคเอาไว้ แต่เมื่อของเหลวกลายเป็นไอ โมเลกุลของมันจะแยกจากกันเป็นอิสระอย่างสมบูรณ์ พลังงานที่ต้องใช้ในขั้นนี้หรือค่า  $\Delta H_{\text{vap}}$  จึงมีค่ามากกว่า  $\Delta H_{\text{fus}}$

ในทางตรงกันข้ามกับ heating curve ถ้าเราดึงความร้อนออกจากสาร กราฟที่พล็อตระหว่างอุณหภูมิที่ลดลงกับเวลาจะเรียกว่า **กราฟการเย็นตัว (cooling curve)** รูปที่ 17 แสดงตัวอย่างของ cooling curve ของแก๊ส ในช่วงแรกอุณหภูมิลดลง เพราะการดึงพลังงานออกไปจะทำให้โมเลกุลของแก๊สเคลื่อนที่ได้ช้าลง ในช่วงเวลา  $t_1$ - $t_2$  เกิดกระบวนการควบแน่น พลังงานศักย์ของโมเลกุลลดลง เพราะ heat of condensation,  $\Delta H_{\text{cond}}$ , ถูกดึงออกไป ( $\Delta H_{\text{cond}}$  ก็คือ  $-\Delta H_{\text{vap}}$  นั่นเอง) ในช่วงเวลา  $t_2$ - $t_3$  พลังงานจลน์เฉลี่ยของโมเลกุลของของเหลวลดลง ซึ่งก็ทำให้อุณหภูมิลดลง ที่เวลา  $t_3$  ของเหลวเริ่มแข็งตัว (crystallization) และเนื่องจาก heat of crystallization,  $\Delta H_{\text{cryst}}$ , ถูกดึงออกไป พลังงานศักย์ของโมเลกุลจึงลดลง และมี  $\Delta H_{\text{cryst}} = -\Delta H_{\text{fus}}$ , หลังจากของเหลวแข็งตัวหมดที่  $t_4$  อุณหภูมิจะลดลงอีกครั้งหนึ่ง เมื่อโมเลกุลเคลื่อนไหวน้อยลง



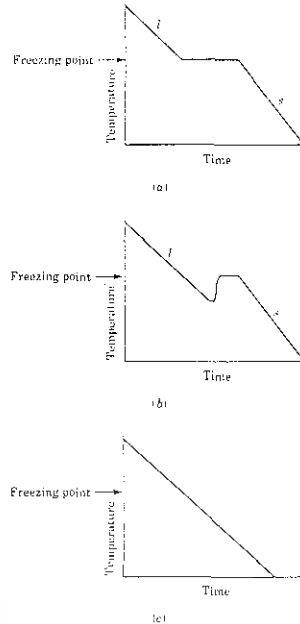
รูปที่ 17 Cooling curve

ในกรณีนี้ของเหลวเกิดสภาพเย็นยิ่งยวด (supercooling) คือการที่ของเหลวยังคงสภาพเป็นของเหลวทั้งๆ ที่อุณหภูมิถึงหรือต่ำกว่าจุดเยือกแข็งแล้ว ซึ่งสาเหตุก็คือคล้ายๆ กับการเกิด superheating กล่าวคือ การที่ของเหลวจะแข็งตัวได้เมื่อความร้อนถูกดึงออกไปจนถึงจุดเยือกแข็งแล้วนั้น จะต้องมีการรวมตัวกันเป็นผลึกเล็กๆ เสียก่อน เป็นจุดเริ่มต้นให้เกิดผลึกขนาดใหญ่ต่อไปได้ หลังจากนั้นของเหลวจึงจะเริ่มตกผลึกอย่างรวดเร็ว พร้อมทั้งให้พลังงานออกมา ที่เรียกว่า heat of crystallization ทำให้อุณหภูมิสูงขึ้นจนถึงจุดเยือกแข็งได้ ถ้าไม่เกิดการเย็นยิ่งยวดมากนัก และถ้ายังคงดึงความร้อนออกไปอีก ของเหลวก็จะแข็งตัวต่อไป ถึงแม้ว่าจะช้าลง

ในห้องปฏิบัติการ จะทำให้ของเหลวในสภาพเย็นยิ่งยวด เริ่มแข็งตัวได้โดยใช้ แท่งแก้วสำหรับคนขูดผนังด้านในของภาชนะ หรือเติมผลึกเล็กๆ ของของแข็งลงไปเป็นตัวล่อ ซึ่งจะให้เกิดการตกผลึกตามมาอย่างรวดเร็ว

ในรูปที่ 18 แสดงกราฟการเย็นตัว 3 ลักษณะคือสภาพการแข็งตัวตามปกติ สภาพที่เกิดการเย็นยิ่งยวดเล็กน้อย และสภาพที่เกิดการเย็นยิ่งยวดอย่างรุนแรง จนของเหลวมีสภาพเป็น glass ซึ่งเป็น amorphous solid ประเภทหนึ่ง

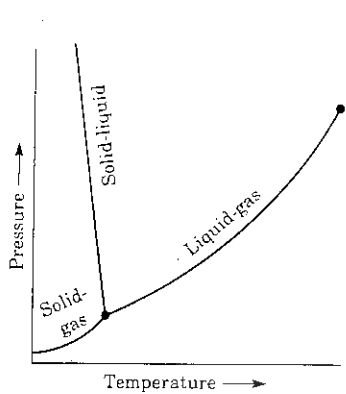




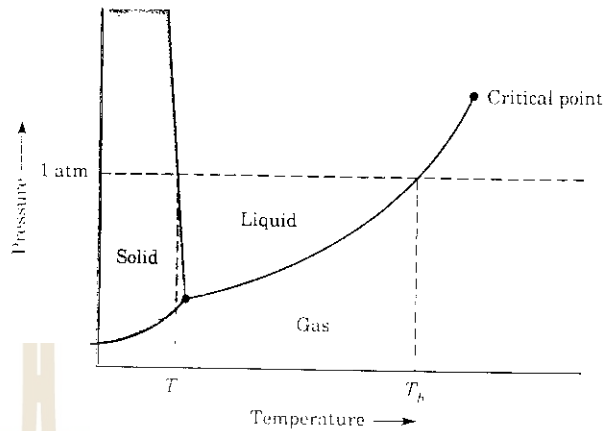
- รูปที่ 18 (a) cooling curve ปกติ  
 (b) เกิดการเย็นขดยั้งปานกลาง  
 (c) เกิดการเย็นขดยั้งอย่างรุนแรง

### 6.3 Phase diagram

Phase diagram หรือแผนผังวัฏภาค จะแสดงสถานะที่ทำให้สารมีความเสถียรใน phase ใด phase หนึ่ง และแสดงสถานะที่สารใน phase ต่างๆ อยู่ร่วมกันได้อย่างสมดุล แผนผังวัฏภาคอาจจะเป็นระบบสารชนิดเดียว เช่นในรูปที่ 19 เป็นแผนผังวัฏภาคของน้ำ หรืออาจจะเป็นแผนผังวัฏภาคของระบบซึ่งมีองค์ประกอบมากกว่าหนึ่งชนิดก็ได้ นอกจากนี้ ตัวแปรที่ใช้สร้างแผนผังวัฏภาคอาจเป็นตัวแปรอื่นๆ นอกเหนือจากค่าความดันและอุณหภูมิก็ได้ แต่ในที่นี้ จะพิจารณาเฉพาะแผนผังวัฏภาคของระบบซึ่งมีองค์ประกอบเดียวและเป็นแผนผังวัฏภาคที่ใช้ตัวแปรเป็นความดันและอุณหภูมิ ในรูปที่ 19 (a) นั้น พื้นที่แต่ละส่วนที่อยู่ระหว่างเส้น จะแสดงค่าความดันและอุณหภูมิที่สารนั้นจะเสถียรเมื่ออยู่ใน phase ที่กำหนดไว้ในพื้นที่นั้น จุดแต่ละจุดในพื้นที่ที่จะแสดงค่าความดันและอุณหภูมิต่ำเดียว เส้นแต่ละเส้นจะแสดงค่าความดันและอุณหภูมิที่สารจะปรากฏอยู่ได้ทั้งสอง phase อย่างสมดุล ส่วนจุดที่เส้นทั้งสามมาตัดกันนั้น เรียกว่า **triple point** จะเป็นจุดที่สารจะปรากฏอยู่ได้ทั้งสาม phase ในขณะเดียวกัน ในรูปที่ 19 (b) จะมีเส้นลากตามแนวอนที่ค่าความดัน 1 บรรยากาศ จะบอกตำแหน่งของ normal melting point,  $T_m$ , และ normal boiling point,  $T_b$ , ของน้ำ เนื่องจากจุดหลอมเหลว คืออุณหภูมิซึ่งน้ำแข็งและน้ำอยู่ร่วมกันอย่างสมดุลที่ 1 บรรยากาศ จึงเป็นจุดที่เส้นกราฟแสดงสมดุลระหว่างของแข็ง-ของเหลว ตัดกับเส้นที่ลากตามแนวอนนั่นเอง จะสังเกตว่าเส้นกราฟดังกล่าวเกือบจะเป็นเส้นตรง และมีความชันเอียงไปทางซ้าย ในขณะที่สารตัวอื่นๆ จะมีเส้นกราฟแสดงสมดุลระหว่างของแข็ง-ของเหลวเอียงไปทางขวา



(a)

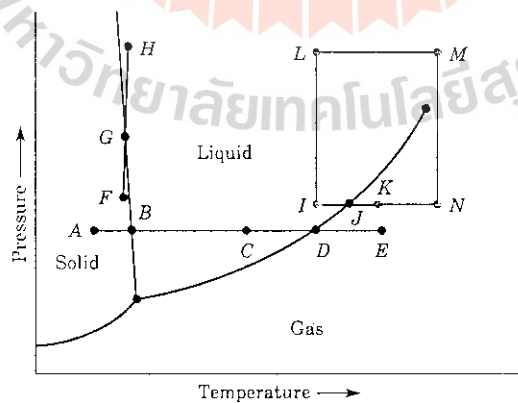


(b)

รูปที่ 19 (a) สภาวะซึ่งมีสมดุลระหว่าง phase ต่างๆ ของน้ำ  
 (b) แผนผังวัฏภาคของน้ำ แสดงจุดสิ้นสุดของเส้นกราฟ  
 แสดงสมดุลระหว่างของเหลว-แก๊ส ที่ critical point

ในแผนผังวัฏภาคของสารทุกชนิด พื้นที่ของเหลวและพื้นที่ของแก๊สจะมีขอบเขตแยกออกจากกัน โดยชัดเจนที่อุณหภูมิและความดันต่ำกว่าค่าอุณหภูมิวิกฤตและความดันวิกฤตเท่านั้น ที่ความดันและอุณหภูมิสูงๆ ดังเช่น ทางขวาตอนบนของแผนผัง พื้นที่ส่วนของของเหลวจะเชื่อมต่อกับพื้นที่ของแก๊ส ในบริเวณดังกล่าว จะไม่สามารถบอกความแตกต่างระหว่างของเหลวและแก๊สได้

เราอาจจะใช้แผนผังวัฏภาคติดตามการเปลี่ยนแปลงของสารเมื่ออุณหภูมิและความดันเปลี่ยนแปลงได้ ดังเช่น พิจารณาจุด A ในรูปที่ 20

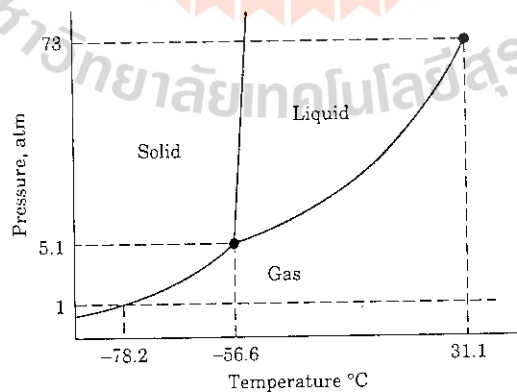


รูปที่ 20 การเปลี่ยนแปลง phase ของน้ำ

ในภาวะดังกล่าว น้ำจะอยู่ในสภาพเป็นน้ำแข็ง ถ้าค่อยๆ ให้ความร้อนกับน้ำแข็งโดยให้ความดันคงที่ จนกระทั่งถึงจุด B น้ำแข็งจะเริ่มละลาย เพราะจุด B คือจุดหลอมเหลวที่ความดันที่ใช้ ระบบจะหยุดอยู่ที่จุด B จนน้ำแข็งละลายหมดแล้ว อุณหภูมิก็จะเพิ่มต่อไปได้ ที่จุด C น้ำจะอยู่ในสภาพของเหลวเท่านั้น และที่จุด D ซึ่งอยู่บนเส้นกราฟแสดงสมดุลระหว่างของเหลว-แก๊ส น้ำจะเริ่มเดือดอุณหภูมิจะคงที่อีกครั้งหนึ่ง ที่จุดเดือด จนกระทั่งน้ำกลายเป็นไอน้ำไปจนหมด อุณหภูมิก็จะเพิ่มต่อไป ที่จุด E น้ำจะอยู่ในสถานะไอน้ำซึ่งมีอุณหภูมิสูงกว่าเดิม

ในกรณีที่เพิ่มความดันให้กับน้ำแข็ง (ถือการทำให้ปริมาตรน้ำแข็งลดลง) ที่อุณหภูมิคงที่ เช่นที่จุด F ระบบจะมีความดันเพิ่มขึ้นเรื่อย จนถึงจุด G บนเส้นแสดงสมดุลระหว่างแข็ง-ของเหลว น้ำแข็งจะเริ่มละลาย (ถ้าเส้นกราฟดังกล่าวมีความชัน เอียงไปทางขวา น้ำแข็งจะไม่ละลาย) และที่จุด G นี้การลดลงของปริมาตรน้ำแข็ง จะไม่ทำให้ความดันเพิ่มขึ้น ทรายไคที่ยังมีน้ำแข็งเหลืออยู่ จนกระทั่งน้ำแข็งละลายหมดแล้ว ความดันจึงจะเพิ่มขึ้น จนถึงจุด H ระบบจะเป็นน้ำในสภาพของเหลว ที่มีอุณหภูมิต่ำกว่าจุดเริ่มต้น แต่อยู่ที่ความดันสูงกว่า

ถ้าต้องการเปลี่ยนสถานะจากน้ำที่จุด I ไปเป็นแก๊สที่ความดันเดียวกัน แต่อุณหภูมิสูงขึ้นที่จุด K จะสามารถทำได้หลายวิธีด้วยกัน วิธีแรก คือ การเพิ่มอุณหภูมิที่ความดันคงที่จาก I→K โดยตรง โดยน้ำจะเดือดเมื่อถึงจุด J และเมื่อน้ำกลายเป็นไอน้ำแล้วอุณหภูมิ ก็จะเพิ่มจนถึง K ส่วนวิธีที่สองทำได้โดยการเปลี่ยนแปลงจาก I→L→M→N→K โดยที่ I→L เป็นการเพิ่มความดันที่อุณหภูมิกงที่แล้วจึงเพิ่มอุณหภูมิที่ความดันคงที่ตามเส้น LM แล้วลดความดันที่อุณหภูมิกงที่ตามเส้น MN และขั้นสุดท้ายจึงลดอุณหภูมิเมื่อความดันคงที่ตามเส้น NK ถ้าใช้วิธีนี้ จะทำให้น้ำกลายเป็นไอได้โดยไม่ต้องผ่านการเดือดแต่อย่างใด เพราะระบบไม่ได้ผ่านเส้นแสดงสมดุลระหว่างของเหลว-แก๊สเลย



รูปที่ 21 แผนผังวิภาคของ CO<sub>2</sub>

รูปที่ 21 เป็นแผนผังวัฏภาคของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ความดันต่ำ ซึ่งจะมีลักษณะเหมือนแผนผังวัฏภาคของสารอื่นๆ ซึ่งจะมีเส้นกราฟแสดงสมดุลระหว่างของแข็ง-ของเหลว เอียงไปทางขวา ซึ่งเป็นลักษณะปกติของสารซึ่งในสภาวะของแข็งจะมีความหนาแน่นมากกว่าในสภาวะของเหลว ในรูปที่ 21 จะเห็นว่าความดันที่ triple point ของ  $\text{CO}_2$  มีค่ามากกว่า 1 บรรยากาศซึ่งหมายความว่า liquid  $\text{CO}_2$  จะไม่เสถียรที่ความดันดังกล่าว ดังนั้นจะไม่เกิดสภาวะสมดุลของการหลอมเหลว หรือสภาวะสมดุลของการเดือดที่ความดันบรรยากาศ  $\text{CO}_2$  จึงไม่มีค่า normal melting point และ normal boiling point แต่  $\text{CO}_2$  สามารถระเหิดได้ที่ความดันต่ำกว่า 5.1 บรรยากาศซึ่งเป็นค่าความดันที่ triple point ที่ความดัน 1 บรรยากาศนั้น solid  $\text{CO}_2$  หรือที่เราเรียกกันว่า dry ice จะระเหิดได้ที่  $-78.2\text{ }^\circ\text{C}$  ที่เรียกว่า dry ice เพราะว่า solid  $\text{CO}_2$  ไม่หลอมเหลวที่ความดันบรรยากาศนั่นเอง ตามปกติมัน มักจะอัดเก็บ  $\text{CO}_2$  ไว้ในสภาพเป็นของเหลวในถัง

## 7. สารละลาย

สารละลายเป็นของผสมเนื้อเดียวกันมีส่วนประกอบตั้งแต่สองชนิดขึ้นไป และอาจมีได้หลายประเภทขึ้นอยู่กับธรรมชาติของส่วนประกอบของสารละลาย เช่น อากาศเป็นสารละลายของแก๊ส น้ำโซดาเป็นสารละลายของแก๊สกับน้ำ หรือทองเหลืองเป็นสารละลายของแข็งระหว่างทองแดงและสังกะสี เป็นต้น

### 7.1 กระบวนการการเกิดสารละลาย

อนุภาคของของแข็งและของเหลว จะถูกจับยึดไว้ด้วย intermolecular forces แรงดึงดูดจะมีบทบาทสำคัญในกระบวนการการเกิดเป็นสารละลาย เมื่อตัวถูกละลาย (solute) ละลายในตัวทำละลาย (solvent) อนุภาคของทั้งตัวถูกละลายและตัวทำละลายจะกระจายเข้าไปอยู่ซึ่งกันและกัน การเกิดเป็นสารละลายจะยากหรือง่าย ขึ้นอยู่กับอันตรกิริยา 3 ชนิดคือ

อันตรกิริยาระหว่างตัวทำละลาย-ตัวทำละลาย

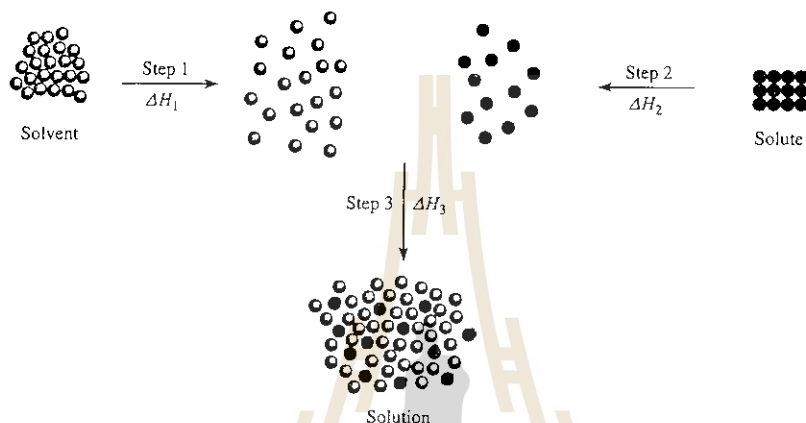
อันตรกิริยาระหว่างตัวถูกละลาย-ตัวถูกละลาย

อันตรกิริยาระหว่างตัวถูกละลาย-ตัวทำละลาย

เราอาจพิจารณาว่า การเกิดเป็นสารละลาย เกิดเป็น 3 ขั้นตอน ตามรูปที่ 22 ดังนี้ ขั้นตอนที่ 1 เป็นการแยกโมเลกุลของตัวทำละลายออกจากกัน ขั้นตอนที่ 2 เป็นการแยกโมเลกุลของตัวถูกละลายออกจากกัน ทั้งสองขั้นตอนต้องใช้พลังงานในการเอาชนะแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล จึงเป็นกระบวนการดูดกลืนความร้อน ในขั้นตอนที่ 3 มีการแพร่กระจายเข้าหากันระหว่างโมเลกุลของตัว

ถูกละลายและตัวทำละลาย ในขั้นตอนนี้จะให้พลังงานออกมา ส่วนกระบวนการเกิดเป็นสารละลาย นั้นอาจเป็นไปได้ทั้งกระบวนการดูดกลืนความร้อนหรือกระบวนการคายความร้อน โดยพิจารณา จากค่าความร้อนของการละลาย,  $\Delta H_{\text{soln}}$ , ซึ่งกำหนดค่าดังนี้

$$\Delta H_{\text{soln}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$



รูปที่ 22 กระบวนการเกิดสารละลาย

ถ้าอันตรกิริยาระหว่างตัวถูกละลาย-ตัวทำละลาย มีค่ามากกว่าอันตรกิริยาระหว่างตัวทำละลาย-ตัวทำละลาย และตัวถูกละลาย-ตัวถูกละลาย ก็จะเกิดเป็นสารละลายได้ดี และเป็นกระบวนการคายความร้อน ( $\Delta H_{\text{soln}} < 0$ ) แต่ถ้าอันตรกิริยาระหว่างตัวถูกละลาย-ตัวทำละลาย มีค่าน้อยกว่าอันตรกิริยาระหว่างตัวทำละลาย-ตัวทำละลาย และตัวถูกละลาย-ตัวถูกละลาย กระบวนการเกิดสารละลาย จะเป็นกระบวนการดูดความร้อน ( $\Delta H_{\text{soln}} > 0$ )

ดังนั้น เพราะเหตุใดจึงเกิดสารละลายได้ ทั้งๆ ที่อันตรกิริยาระหว่างตัวถูกละลาย-ตัวถูกละลาย, ตัวทำละลาย-ตัวทำละลาย มีค่ามากกว่าอันตรกิริยาระหว่างตัวถูกละลาย-ตัวทำละลาย ทั้งนี้ก็เพราะว่า กระบวนการเกิดเป็นสารละลายนั้น ถูกควบคุมด้วยแฟกเตอร์ 2 อย่างคือ พลังงาน ซึ่งจะเป็นตัวกำหนดว่าการเกิดสารละลายจะเป็นการดูดความร้อน หรือการคายความร้อน อีกแฟกเตอร์หนึ่งคือ เอนโทรปีที่จะเพิ่มความไม่เป็นระเบียบ ตัวถูกละลาย และตัวทำละลายบริสุทธิ์จะมีการจัดตัวของอนุภาคที่ค่อนข้างจะเป็นระบบ แต่เมื่ออนุภาคของทั้งสองแพร่กระจายเข้าหากัน ความไม่เป็นระเบียบจะเพิ่มขึ้น จึงทำให้การละลายเกิดขึ้นได้ ถึงแม้จะเป็นการละลายแบบดูดความร้อนก็ตาม

ในกรณีที่ตัวถูกละลาย และตัวทำละลายเป็นสารที่มีลักษณะคล้ายๆ กัน เช่น benzene กับ toluene อันตรกิริยาระหว่าง benzene-benzene ; toluene-toluene ; benzene-toluene จะมีขนาดเท่าๆ กัน ในสารละลายซึ่งมีตัวถูกละลาย และตัวทำละลายเช่นนี้จะมีค่า  $\Delta H_{\text{soln}}$  เป็นศูนย์ กระบวนการเกิดสารละลายไม่มีการดูดความร้อนหรือคายความร้อนเกิดขึ้น และเรียกสารละลายที่ได้ว่า สารละลายสมบูรณ์แบบหรือ **Ideal solution**

## 7.2 หน่วยความเข้มข้นของสารละลาย

หน่วยที่ใช้กับความเข้มข้นของสารละลายมีได้หลายแบบ แต่ที่นิยมใช้กันมีอยู่ 4 แบบคือ ร้อยละโดยมวล (percent by mass) , เศษส่วนโมล (mole fraction) , โมลาริตี (molarity) โมแลลลิตี (molality)

### 7.2.1 Percent by mass

อาจเรียกอีกชื่อหนึ่งว่า ร้อยละโดยน้ำหนัก (percent by weight หรือ weight percent) มีนิยามดังนี้

$$\begin{aligned} \text{percent by mass of solute} &= \frac{\text{mass of solute}}{\text{mass of solute} + \text{mass of solvent}} \times 100\% \\ &= \frac{\text{mass of solute}}{\text{mass of solution}} \times 100\% \end{aligned}$$

ความเข้มข้น percent by mass จะไม่มีหน่วย

ตัวอย่างการคำนวณ A sample of 0.892 g of KCl is dissolved in 54.6 g of water. What is the percent by mass of KCl in this solution?

$$\begin{aligned} \text{percent by mass of KCl} &= \frac{0.892 \text{ g}}{0.892 \text{ g} + 54.6 \text{ g}} \times 100\% \\ &= 1.61 \% \end{aligned}$$

## 7.2.2 Mole fraction ,X

เศษส่วน โมลของ A ซึ่งเป็นองค์ประกอบของสารประกอบจะเขียนแทนด้วย  $X_A$  และมีนิยามดังนี้

$$\text{mole fraction of component A} = X_A = \frac{\text{moles of A}}{\text{sum of moles of all components}}$$

ความเข้มข้นเป็นเศษส่วน โมล จะไม่มีหน่วยเช่นกัน

**ตัวอย่างการคำนวณ** A chemist prepared a solution by adding 200.4 g of pure ethanol ( $C_2H_5OH$ ) to 143.9 g of water. Calculate the mole fractions of these two components. The molar masses of ethanol and water are 46.02 g and 18.02 g respectively.

$$\text{จำนวน โมลของ ethanol ที่มีอยู่} = \frac{200.4 \text{ g}}{46.02 \text{ g/mol}} = 4.355 \text{ mol}$$

$$\text{จำนวน โมลของน้ำที่มีอยู่} = \frac{143.9 \text{ g}}{18.02 \text{ g/mol}} = 7.986 \text{ mol}$$

$$X_{C_2H_5OH} = \frac{\text{mole of } C_2H_5OH}{\text{sum of moles of } C_2H_5OH \text{ and water}}$$

$$= \frac{4.355 \text{ mol}}{(4.355 + 7.986) \text{ mol}} = 0.3529$$

$$X_{H_2O} = \frac{7.986 \text{ mol}}{(4.355 + 7.986) \text{ mol}} = 0.6471$$

จากค่าจำกัดความ จะได้ว่า ผลรวมของเศษส่วน โมลขององค์ประกอบแต่ละตัวในสารละลาย จะมีค่าเท่ากับ 1

$$X_{C_2H_5OH} + X_{H_2O} = 0.3529 + 0.6471 = 1.0000$$

## 7.2.3 Molarity

Molarity คือจำนวนโมลของตัวถูกละลายในสารละลาย 1 ลิตร

$$\text{molarity} = \frac{\text{moles of solute}}{\text{liters of solution}}$$

Molarity จะมีหน่วยเป็น mol / l

## 7.2.4 Molality

Molality คือจำนวนโมลของตัวถูกละลายในตัวทำละลาย 1 กิโลกรัม

$$\text{molality} = \frac{\text{moles of solute}}{\text{mass of solvent (kg)}}$$

ตัวอย่างเช่น สารละลาย  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  เข้มข้น 1 โมลแลต จะเตรียมได้จากการนำเอา 1 โมล  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (142.0 g) มาละลายในน้ำ 1000 กรัม สารละลายที่ได้จะมีปริมาตรสุดท้ายมากกว่า หรือน้อยกว่า  $1000 \text{ cm}^3$  ขึ้นอยู่กับลักษณะอันตรกิริยาระหว่างตัวถูกละลาย-ตัวทำละลาย

ตัวอย่างการคำนวณ Calculate the molality of a sulfuric acid solution containing 24.4 g of sulfuric acid in 198 g of water .The molar mass of sulfuric acid is 98.08 g

$$\text{จำนวนกรัมของ } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ ในน้ำ } 1000 \text{ g} = \frac{24.4 \text{ g } \text{H}_2\text{SO}_4}{198 \text{ g } \text{H}_2\text{O}} \times \frac{1000 \text{ g } \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ kg } \text{H}_2\text{O}}$$

$$\begin{aligned} \text{จำนวนโมลของ } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ ในน้ำ } 1000 \text{ g} &= \frac{24.4 \text{ g } \text{H}_2\text{SO}_4}{198 \text{ g } \text{H}_2\text{O}} \times \frac{1000 \text{ g } \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ kg } \text{H}_2\text{O}} \times \frac{1 \text{ mol } \text{H}_2\text{SO}_4}{98.08 \text{ g } \text{H}_2\text{SO}_4} \\ &= 1.26 \text{ mol } \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{kg } \text{H}_2\text{O} \\ &= 1.26 \text{ m} \end{aligned}$$

## 8. Colligative Properties

มีสมบัติที่สำคัญบางอย่างของสารละลายที่ขึ้นอยู่กับจำนวนอนุภาคของตัวถูกละลายที่มีอยู่ในสารละลายเท่านั้น แต่ไม่ขึ้นกับชนิดของตัวถูกละลาย สมบัติกลุ่มนี้เรียกรวมๆ ว่า สมบัติคอลลิเกทีฟ (colligative properties หรือ collective properties) เพราะมีจุดเริ่มต้นเหมือนกัน คือ ล้วนแล้วแต่ขึ้นอยู่กับจำนวนอนุภาคที่มีอยู่ โดยที่อนุภาคอาจจะเป็นอะตอม , ไอออน หรือโมเลกุล สมบัติคอลลิเกทีฟของสารละลายได้แก่

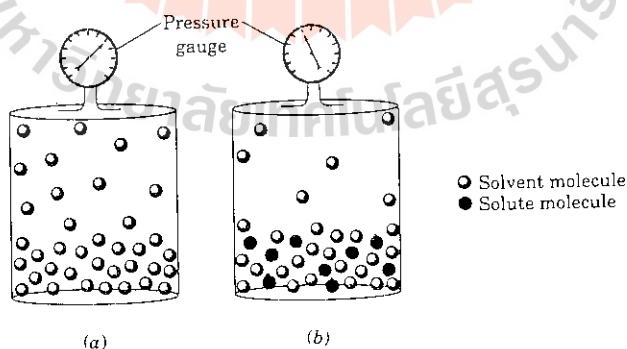
- การลดลงของความดันไอ (vapor pressure lowering)
- การเพิ่มขึ้นของจุดเดือด (boiling point elevation)
- การลดลงของจุดเยือกแข็ง (freezing point depression)
- ความดันออสโมติก (osmotic pressure)

ในขั้นแรกนี้ จะพิจารณาเฉพาะสารละลายที่ไม่เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ก่อน และยังเป็นสารละลายที่ค่อนข้างจะเจือจางด้วย คือความเข้มข้นของสารละลายที่จะศึกษานั้น มีค่า  $\leq 0.2 \text{ M}$

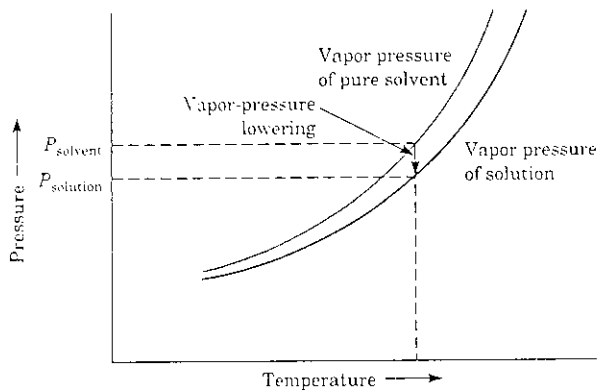


## 8.1 Vapor Pressure Lowering

แนวโน้มน้ำที่โมเลกุลของของเหลวจะหลุดออกไป จะบอกได้ด้วยค่าความดันไอของของเหลว นั้น ความดันไอของของเหลวจะลดลงเมื่อมีอนุภาคตัวถูกละลายอยู่ด้วย เพราะเหตุใดจึงเป็นเช่นนี้ เราทราบจากหัวข้อที่ 6.1.1 แล้วว่า ณ อุณหภูมิใดๆ ความดันไอของของเหลวบริสุทธิ์จะขึ้นอยู่กับส่วนของโมเลกุลซึ่งมีพลังงานจลน์มากพอที่จะเอาชนะแรงดึงดูดของโมเลกุลข้างๆ ได้ รูปที่ 23 (a) แสดงของเหลวบริสุทธิ์ที่อยู่ในสมดุลกับไอของมัน ส่วนรูปที่ 23 (b) แสดงสารละลายที่อุณหภูมิเดียวกันที่อยู่ในสมดุลกับไอของมันเช่นกัน ถ้าตัวถูกละลายไม่สามารถระเหยได้ (nonvolatile) โมเลกุลในสถานะไอก็จะมีแต่โมเลกุลของตัวทำละลายเท่านั้น ในภาพที่แสดงนั้นจะเห็นว่าความเข้มข้นของโมเลกุลของไอในรูป (b) น้อยกว่าในรูป (a) ทั้งนี้ก็เพราะว่าในสารละลาย โมเลกุลที่ผิวมีทั้งโมเลกุลของตัวทำละลายและตัวถูกละลาย แนวโน้มน้ำที่โมเลกุลของตัวทำละลายจะหลุดออกไปจึงมีน้อยลง นั่นคือ อัตราการระเหยของสารละลายจะน้อยกว่าอัตราการระเหยของตัวทำละลายบริสุทธิ์ ผลก็คือ ความเข้มข้นของโมเลกุลในสถานะแก๊สเหนือสารละลาย เมื่อเกิดสมดุลจะมีค่าน้อยกว่าความเข้มข้นเหนือตัวทำละลายบริสุทธิ์ ความดันไอของสารละลายจึงน้อยกว่าความดันไอของตัวทำละลายบริสุทธิ์ รูปที่ 24 แสดงกราฟของความดันไอของสารละลายและความดันไอของตัวทำละลายบริสุทธิ์ระยะห่างระหว่างกราฟทั้งสองตามแนวตั้ง แสดงให้เห็นถึงขนาดของความดันไอที่ลดลง ที่อุณหภูมิต่างๆ



รูปที่ 23 แสดงการลดลงของความดันไอ (a) ของเหลวบริสุทธิ์ (b) สารละลาย



รูปที่ 24 Vapor pressure lowering

### Raoult's Law

ถ้าตัวถูกละลายเป็นสารที่ไม่ระเหย คือมีค่าความดันไอน้อยจนวัดไม่ได้ นั่น ความดันไอของสารละลายจะน้อยกว่าความดันไอของตัวทำละลายบริสุทธิ์เสมอ ตามที่ได้กล่าวมาแล้ว ดังนั้นความสัมพันธ์ระหว่างความดันไอของสารละลายและตัวทำละลายจึงขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของตัวถูกละลายในสารละลายตามกฎของราอูลท์ที่กล่าวไว้

The partial pressure of a solvent over a solution  $P_1$ , is given by the vapor pressure of the pure solvent,  $P_1^\circ$ , times the mole fraction of the solvent in the solution,  $X_1$

$$P_1 = X_1 P_1^\circ \quad (1)$$

ถ้าในสารละลายมีตัวถูกละลายเพียงชนิดเดียว

$$X_1 = 1 - X_2$$

เมื่อ  $X_2$  = เศษส่วนโมลของตัวถูกละลาย

สมการ (1) เขียนได้เป็น

$$P_1 = (1 - X_2)P_1^\circ$$

$$P_1^\circ - P_1 = \Delta P = X_2 P_1^\circ \quad (2)$$

นั่นคือ การลดลงของความดันไอ  $\Delta P$  เป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณตัวถูกละลายที่มีอยู่

ตัวอย่างการคำนวณ At 25°C, the vapor pressure of pure water is 23.76 mmHg and that of an aqueous urea solution is 22.98 mmHg Estimate the molality of the solution.

$$\begin{aligned} \text{จาก } \Delta P &= P_1^\circ - P_1 = X_2 P_1^\circ \\ &= (23.76 - 22.98) \text{ mmHg} = X_2 (23.76 \text{ mmHg}) \end{aligned}$$

$$X_2 = 0.033$$

จากคำจำกัดความ  $X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$

$n_1, n_2$  = จำนวนโมลของตัวทำละลายและตัวถูกละลาย

แต่เนื่องจากสารละลายเป็นสารละลายเจือจาง อาจถือได้ว่า  $n_1 \gg n_2$

$$\begin{aligned} \text{จึงเขียนได้ว่า} \quad X_2 &\sim \frac{n_2}{n_1} \\ n_2 &= n_1 X_2 \end{aligned}$$

หาจำนวน โมลของน้ำใน 1 กิโลกรัม

$$\begin{aligned} &= 1000 \text{ g H}_2\text{O} \times \frac{1 \text{ mole H}_2\text{O}}{18.02 \text{ g H}_2\text{O}} \\ &= 55.49 \text{ โมล} \end{aligned}$$

หาจำนวน โมลของยูเรียที่มีอยู่ใน 1 กิโลกรัมของน้ำ

$$\begin{aligned} n_2 &= n_1 X_2 \\ &= (55.49 \text{ mol}) (0.033) \\ &= 1.8 \text{ โมล} \end{aligned}$$

$$\therefore \text{ ความเข้มข้นของยูเรีย} = 1.8 \text{ โมลแอล}$$

เพราะเหตุใดความดันไอของสารละลายจึงน้อยกว่าตัวทำละลายบริสุทธิ์ ตามที่ทราบแล้วว่า แรงผลักดันที่ทำให้เกิดกระบวนการทางกายภาพและกระบวนการทางเคมี ก็คือ การเพิ่มความไม่ เป็นระเบียบ ยิ่งความไม่ เป็นระเบียบเพิ่มมากขึ้นเท่าใด กระบวนการนั้นจะเกิดได้ง่ายขึ้น การกลายเป็น ไอทำให้ความไม่ เป็นระเบียบของระบบเพิ่มขึ้นและสารละลายก็มีความไม่ เป็นระเบียบมากกว่าตัว ทำละลายบริสุทธิ์ ความแตกต่างระหว่างความไม่ เป็นระเบียบของสารละลายกับไอ จะน้อยกว่าความ แตกต่างระหว่างความไม่ เป็นระเบียบของตัวทำละลายกับไอ ดังนั้น แนวโน้มที่โมเลกุลของตัวทำ ละลายจะหลุดออกไปเป็น ไอจากสารละลาย จึงมีน้อยกว่าโอกาสที่จะหลุดออกจากตัวทำละลาย บริสุทธิ์

ถ้าส่วนประกอบทั้งสองของสารละลายเป็นสารที่ระเหยได้ คือมีค่าความดันไอมากพอที่จะวัด ได้ทั้งคู่ ความดันไอรวมของสารละลายจะเป็นผลรวมของความดันย่อยของแต่ละองค์ประกอบ และใช้ กฎของราอูลต์ได้กับทั้งสองตัว คือ

$$P_A = X_A P_A^\circ$$

$$P_B = X_B P_B^\circ$$

$$P_A, P_B = \text{ความดันย่อยเหนือสารละลายของส่วนประกอบ A, B}$$

$$P_A^\circ, P_B^\circ = \text{ความดัน ไอของสาร A บริสุทธิ์ และสาร B บริสุทธิ์} \\ \text{ตามลำดับ}$$

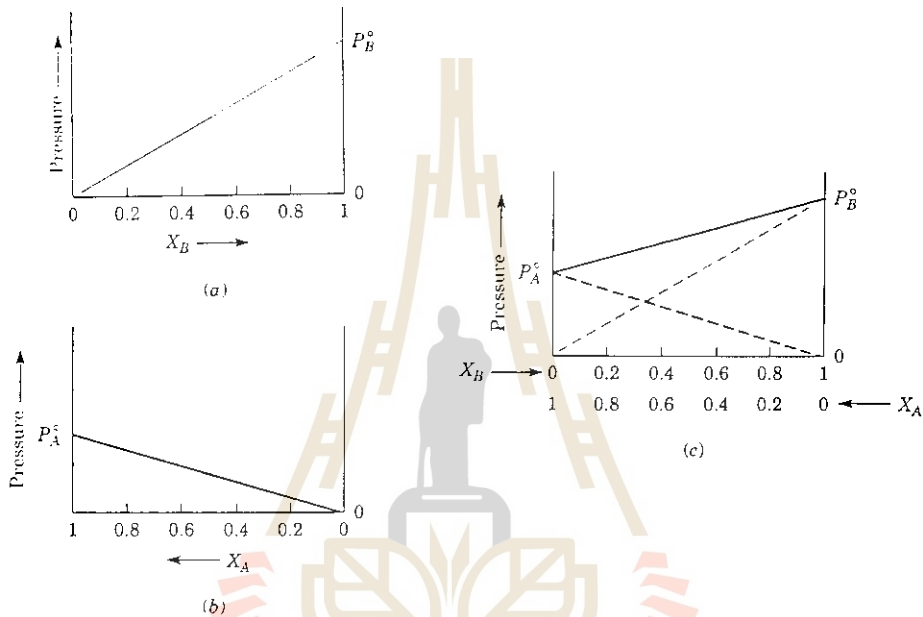
$$X_A, X_B = \text{เศษส่วน โมลของ A, B ในสารละลาย}$$

ความดันไอรวมเหนือสารละลายจะเป็นไปตาม Dalton's law of partial pressure คือ

$$P_T = P_A + P_B$$

ในรูปที่ 25 (a) จะแสดงให้เห็นถึงการที่ความดันไอของสาร B ที่ลดลงเมื่อมี A อยู่ด้วย ส่วนรูปที่ 25 (b) แสดงให้เห็นว่าความดันไอของ A ลดลงเมื่อมี B อยู่ด้วย และรูปที่ 25 (c) เป็นการรวมเอากราฟทั้งสองเข้าด้วยกัน ทำให้ได้ความดันไอรวมของสารละลาย

ตามปกตินี้ ในการแสดงส่วนประกอบของสารละลาย จะแสดงเพียงเศษส่วนโมลขององค์ประกอบเพียงตัวเดียวก็พอแล้ว เช่นในสารละลายของ benzene-toluene เมื่อกำหนดเศษส่วนโมลของ benzene,  $X_{\text{benzene}}$  , ก็จะทราบเศษส่วนโมลของ toluene,  $X_{\text{toluene}}$  , ได้จาก  $1 - X_{\text{benzene}}$



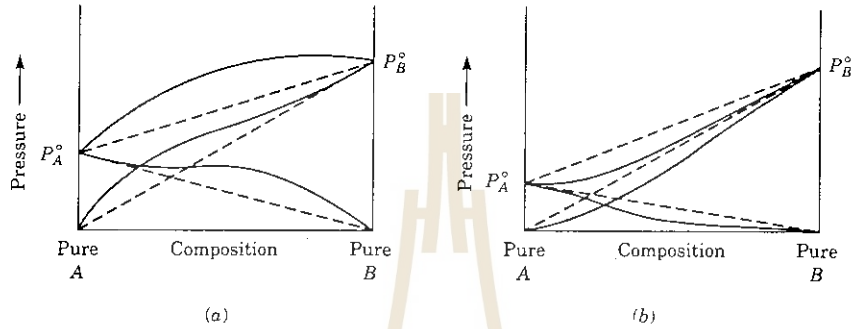
รูปที่ 25 ความดันไอของส่วนประกอบที่ระเหยได้ทั้งคู่เมื่ออุณหภูมิคงที่  
 (a) ความดันไอย่อยของสาร B  
 (b) ความดันไอย่อยของสาร A  
 (c) ความดันไอรวมของสารละลาย

ตามที่ได้กล่าวมาแล้วว่าสารละลาย benzene-toluene จัดได้ว่าเป็น ideal solution และมีพฤติกรรมเป็นไปตามกฎของราอูลท์ แต่สารละลายส่วนใหญ่ จะไม่มีสมบัติเป็น ideal solution ถ้าสารละลาย nonideal นั้น มีส่วนประกอบ 2 ชนิด ที่ระเหยได้ทั้งคู่ อาจมีพฤติกรรมแบบใดแบบหนึ่งดังต่อไปนี้

ให้ A , B เป็นส่วนประกอบที่ระเหยได้ของสารละลาย

กรณีที่ 1 ถ้า intermolecular forces ระหว่าง A และ B (A-B) มีค่าน้อยกว่า intermolecular forces ระหว่างโมเลกุล A กับ A (A-A) และโมเลกุล B กับ B (B-B) ก็มีแนวโน้มว่าโมเลกุลเหล่านี้จะหลุดออกจากสารละลายได้มากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับกรณีที่เป็น ideal solution ผลก็คือ ความดันไอ

ของสารละลายจะมีค่ามากกว่าผลรวมของความดันย่อยขององค์ประกอบ คือ ไม่เป็นไปตามกฎของราอูลท์ ปรากฏการณ์นี้ทำให้เกิดการเบี่ยงเบนจากกฎของราอูลท์ไปในทางบวก (positive deviation) ดังแสดงไว้ในรูปที่ 26 (a) และความร้อนของสารละลาย (heat of solution) จะมีค่าเป็นบวก กระบวนการเกิดสารละลายเช่นนี้จะเป็นกระบวนการดูดความร้อน



รูปที่ 26 nonideal solution

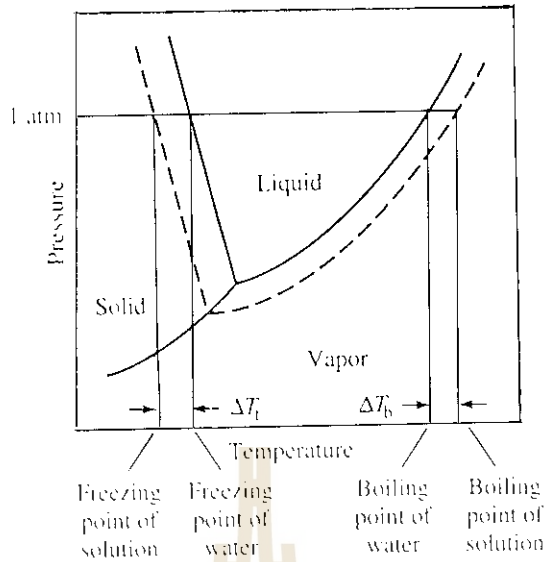
(a) positive deviation ( $P_T$  is greater than that predicted by Raoult's law

(b) negative deviation ( $P_T$  is less than that predicted by Raoult's law

กรณีที่ 2 ถ้า intermolecular forces A-B มีค่ามากกว่า intermolecular forces A-A และ B-B ความดันไอของสารละลายจะมีค่าน้อยกว่าที่ทำนายด้วยกฎของราอูลท์ และจะเกิดการเบี่ยงเบนไปทางลบ (negative deviation) ความร้อนของสารละลายจะมีค่าเป็นลบ กระบวนการเกิดสารละลายจะให้ความร้อนออกมา ดังแสดงไว้ในรูปที่ 26 (b)

## 8.2 Boiling Point Elevation

เมื่อตัวถูกละลายที่ไม่ระเหยทำให้ความดันไอของสารละลายลดลง มันจึงมีผลต่อจุดเดือดของสารละลายด้วย เพราะจุดเดือดของสารละลายคือ อุณหภูมิที่ความดันไอของสารละลายมีค่าเท่ากับความดันบรรยากาศ ในรูปที่ 27 เป็นแผนผังวัฏภาคของน้ำ และการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นในสารละลายเอควิวส



รูปที่ 27 แผนผังวัฏภาคแสดงการเพิ่มขึ้นของจุดเดือด และการลดลงของจุดเยือกแข็งในสารละลายเอควิวสเส้นที่บคือ ตัวทำละลายบริสุทธิ์ เส้นประแทนสารละลาย

เนื่องจากความดันไอของสารละลายมีค่าน้อยกว่าความดันไอของตัวทำละลายบริสุทธิ์ทุกค่าอุณหภูมิ เส้นกราฟแสดงสมดุระหว่าง ของเหลว-แก๊ส ของสารละลาย จึงอยู่ต่ำกว่าเส้นกราฟของตัวทำละลายบริสุทธิ์ กราฟของสารละลายจึงตัดกับเส้นแสดงค่าความดัน 1 บรรยากาศ ที่อุณหภูมิสูงกว่า normal boiling point ของตัวทำละลาย จุดเดือดของสารละลายจึงสูงกว่าตัวทำละลาย การเพิ่มขึ้นของจุดเดือด หรือ  $\Delta T_b$  ก็คือ

$$\begin{aligned} \Delta T_b &= T_b - T_b^0 \\ T_b &= \text{จุดเดือดของสารละลาย} \\ T_b^0 &= \text{จุดเดือดของตัวทำละลาย} \end{aligned}$$

และจากการที่  $\Delta T_b$  เป็นสัดส่วนโดยตรงกับความดันไอที่ลดลง ,  $\Delta T_b$  จึงเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นเป็นโมลลลิตีของสารละลายด้วย นั่นคือ

$$\begin{aligned} \Delta T_b &\propto m \\ \Delta T_b &= K_b m \\ m &= \text{ความเข้มข้นเป็นโมลลล} \\ K_b &= \text{ค่าคงที่ เรียกว่า molal boiling-point elevation constant} \\ &\text{มีหน่วย } ^\circ\text{C} / m \end{aligned}$$

การที่ต้องใช้ความเข้มข้นในหน่วยของ molal ก็เพราะว่าระบบที่เราศึกษาอยู่จะมีอุณหภูมิไม่คงที่ จึงไม่สามารถใช้หน่วยเป็น molarity ได้ เพราะหน่วยดังกล่าว จะเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ

ตารางที่ 7 ค่า  $K_f$  และ  $K_b$  ของของเหลวบางชนิด

ตัวทำละลาย	Normal freezing point ( $^{\circ}\text{C}$ )	$K_f$ ( $^{\circ}\text{C} / \text{m}$ )	normal boiling point ( $^{\circ}\text{C}$ )	$K_b$ ( $^{\circ}\text{C} / \text{m}$ )
Water	0	1.86	100	0.52
Benzene	5.5	5.12	80.1	2.53
Ethanol	-117.3	1.99	78.4	1.22
Acetic acid	16.6	3.90	117.9	2.93
Cyclohexane	6.6	20.0	80.7	2.79

จากตารางที่ 7 จะเห็นว่าสารละลายเอทิลแอลกอฮอล์เข้มข้น 1 โมลลจะเดือดที่  $100.52^{\circ}\text{C}$

### 8.3 Freezing Point Depression

ในรูปที่ 27 จะเห็นว่า การที่ความดันไอของสารละลายลดต่ำลง จะทำให้เส้นกราฟแสดงสมดุลระหว่างของแข็ง-ของเหลว เลื่อนไปทางซ้าย เป็นผลทำให้เส้นกราฟนี้ตัดกับเส้นแสดงค่า 1 บรรยากาศ ที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดเยือกแข็งของน้ำ การลดต่ำลงของจุดเยือกแข็ง,  $\Delta T_f$ , ก็คือ

$$\Delta T_f = T_f^0 - T_f$$

$$T_f^0 = \text{จุดเยือกแข็งของตัวทำละลาย}$$

$$T_f = \text{จุดเยือกแข็งของสารละลาย}$$

และเช่นเดียวกันที่

$$\Delta T_f \propto m$$

$$= K_f m$$

$$m = \text{ความเข้มข้นเป็นโมลล}$$

$$K_f = \text{ค่าคงที่เรียกว่า molal freezing point depression constant มีหน่วยเป็น } ^{\circ}\text{C} / \text{m}$$

ในกรณีของ boiling point elevation, ตัวถูกละลายจะต้องไม่ระเหยได้ใน freezing point depression ไม่มีข้อจำกัดดังกล่าว

ตัวอย่างการคำนวณ What are the boiling point and freezing point of a 2.47 m solution of naphthalene in benzene ? (The boiling point and freezing point of benzene are  $80.1^{\circ}\text{C}$  and  $5.5^{\circ}\text{C}$  respectively.)

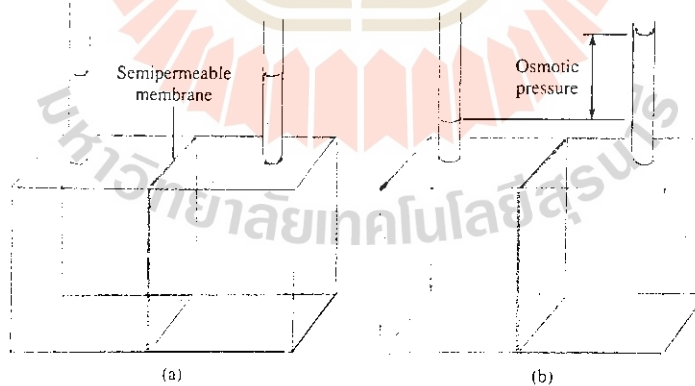
$$\text{จากตารางที่ 7 } K_b = 2.53^{\circ}\text{C} / \text{m}$$

$$K_f = 5.12^{\circ}\text{C} / \text{m}$$

$$\begin{aligned}
 \text{จาก } \Delta T_b &= K_b m \\
 &= (2.53 \text{ }^\circ\text{C} / \text{m}) (2.4 \text{ m}) = 6.25 \text{ }^\circ\text{C} \\
 \therefore \text{จุดเดือดของสารละลาย} &= (80.1 + 6.25) \text{ }^\circ\text{C} = 86.4 \text{ }^\circ\text{C} \\
 \text{จาก } \Delta T_f &= K_f m \\
 &= (5.12 \text{ }^\circ\text{C} / \text{m}) (2.4 \text{ m}) = 12.6 \text{ }^\circ\text{C} \\
 \therefore \text{จุดเยือกแข็งของสารละลาย} &= (5.5 - 12.6) \text{ }^\circ\text{C} = -7.1 \text{ }^\circ\text{C}
 \end{aligned}$$

#### 8.4 Osmotic Pressure

กระบวนการทางเคมีและชีวภาพหลายอย่าง ขึ้นอยู่กับช่องทางที่โมเลกุลของตัวทำละลาย เล็ดลอดเมื่อผ่านเยื่อรูพรุน จากสารละลายเจือจางไปยังสารละลายที่เข้มข้นกว่า รูปที่ 28 แสดง ปรัชญาการณดังกล่าว ช่องทางด้านซ้ายของอุปกรณ์บรรจุตัวทำละลายบริสุทธิ์ ส่วนช่องทางขวาบรรจุ สารละลาย ช่องทั้งสองแยกจากกันด้วย semipermeable membrane ซึ่งมีสมบัติยอมให้โมเลกุลของตัว ทำละลายผ่านไปได้ แต่ไม่ยอมให้โมเลกุลของตัวถูกละลายผ่าน ตอนเริ่มต้นระดับของเหลวทั้งสอง ช่องเท่ากัน ดูรูปที่ 28 (a) เมื่อเวลาผ่านไป ระดับของเหลวทางขวามีจะเพิ่มขึ้นไปเรื่อยๆ จนถึงสมดุล กระบวนการที่มีการเคลื่อนที่สุทธิของโมเลกุลของตัวทำละลายผ่าน semipermeable membrane จากตัวทำละลายบริสุทธิ์ หรือจากสารละลายที่เจือจางกว่าไปยังสารละลายที่เข้มข้น เรียกว่า osmosis ส่วน osmotic pressure หรือความดันออสโมติก ( $\pi$ ) คือความดันที่ต้องใช้เพื่อหยุดกระบวนการ ออสมซิส จะวัดค่าความดันออสโมซิสได้โดยตรงจากความแตกต่างระหว่างระดับ



รูปที่ 28

ความดันออสโมติก

(a) เมื่อเริ่มต้นระดับของตัวทำละลายและสารละลายเท่ากัน

(b) ระหว่างกระบวนการออสโมซิส ระดับสารละลายจะเพิ่มขึ้น



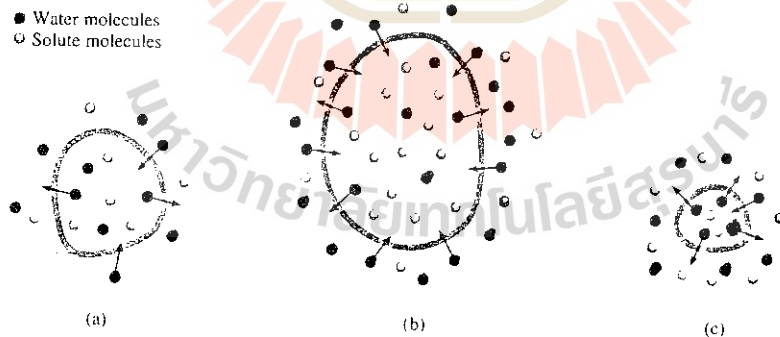
ของของเหลวตามรูปที่ 28 (b) และความดันออสโมติก จะมีค่าเท่ากับ hydrostatic pressure ที่เกิดจากคอลัมน์ของของเหลวในท่อทางด้านขวาที่สมดุล

ความดันออสโมติกของสารละลายหาได้จาก

$$\begin{aligned} \pi &= MRT \\ M &= \text{molarity ของสารละลาย} \\ R &= \text{ค่าคงที่ของแก๊ส ( 0.0821 l atm / K mol)} \\ T &= \text{อุณหภูมิสัมบูรณ์} \\ \pi &= \text{ความดันออสโมติก มีหน่วยเป็น atm} \end{aligned}$$

เนื่องจากเป็นกระบวนการที่อุณหภูมิคงที่ จึงสามารถใช้หน่วยความเข้มข้นเป็น molarity ได้ ความดันออสโมติกขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลาย เช่นเดียวกับการเพิ่มขึ้นของจุดเดือด และการลดลงของจุดเยือกแข็งของสารละลาย

สารละลายที่มีความเข้มข้นเท่ากัน ซึ่งจะมีความดันออสโมติกเท่ากันด้วย เรียกว่า **isotonic solution** ส่วนสารละลายสองชนิดที่มีความดันออสโมติกไม่เท่ากันนั้น จะเรียกสารละลายที่เข้มข้นมากกว่าว่า **hypertonic solution** และเรียกสารละลายที่เจือจางกว่าว่า **hypotonic Solution** จากรูปที่ 29



รูปที่ 29 สภาพของเซลล์เมื่ออยู่ใน

- a) isotonic solution
- b) hypotonic solution
- c) hypertonic solution

ปรากฏการณ์ความดันออสโมติกนี้ นำมาประยุกต์ได้อย่างน่าสนใจหลายด้าน เช่น ในการศึกษาส่วนประกอบของเม็ดเลือดแดง ซึ่งมี semipermeable membrane ห่อหุ้มอยู่เพื่อป้องกันจากสิ่งแวดล้อมภายนอก นักชีวเคมีได้ใช้เทคนิคที่เรียกว่า hemolysis โดยการนำเอาเม็ดเลือดแดงไปแช่ใน hypotonic solution ซึ่งมีความเข้มข้นน้อยกว่าสารละลายภายในเซลล์ น้ำจึงเคลื่อนที่เข้าไปในเซลล์ (รูป 29 (b)) เซลล์จะโป่งพองและในที่สุดจะแตกออก ทำให้ฮีโมโกลบิน และส่วนประกอบอื่นๆ หลุดออกมา

การทำแยม ก็เป็นการประยุกต์ความดันออสโมติกอีกกรณีหนึ่ง การทำแยม จะต้องใช้น้ำตาลเป็นจำนวนมากในการเก็บถนอมรักษาแยม เพราะน้ำตาลจะฆ่าแบคทีเรียที่ก่อให้เกิดอาหารเป็นพิษ (botulism) เมื่อแบคทีเรียอยู่ใน hypertonic solution ของน้ำตาล น้ำภายในเซลล์ของแบคทีเรียจะเคลื่อนที่ออกมาซึ่งสารละลายที่เข้มข้นกว่าด้วยกระบวนการออสโมซิส กระบวนการเช่นนี้เรียกว่า crenation จะทำให้เซลล์หดเล็กลง และในที่สุดก็หยุดการทำหน้าที่ สภาพความเป็นกรดตามธรรมชาติของผลไม้ก็ยับยั้งการเจริญของแบคทีเรียได้เช่นกัน

ความดันออสโมติก เป็นกลไกสำคัญในการขนน้ำขึ้นไปในลำต้นของพืช ใบของพืชมีการคายน้ำสู่อากาศตลอดเวลา ความเข้มข้นของตัวถูกละลายในใบไม้จึงเพิ่มขึ้น น้ำจึงถูกดันขึ้นไปตามลำต้น และกิ่งก้านสาขาด้วยความดันออสโมติก ซึ่งอาจมีค่าสูงถึง 10-15 บรรยากาศ เพื่อให้ถึงใบของต้น Redwood ซึ่งอาจสูงถึง 120 เมตร

**ตัวอย่างการคำนวณ** The average osmotic pressure of seawater is about 30.0 atm at 25°C. Calculate the molar concentration of an aqueous solution of urea (NH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>) that is isotonic with seawater.

สารละลาย urea ซึ่ง isotonic กับ seawater จะต้องมีความดันออสโมติกเท่ากัน คือ 30.0 atm

$$\begin{aligned} \pi &= MRT \\ M &= \frac{\pi}{RT} \\ &= \frac{30.0 \text{ atm}}{(0.0821 \text{ l atm / K mol}) (298 \text{ K})} \\ &= 1.23 \text{ mol / l} \\ &= 1.23 \text{ M} \end{aligned}$$

### 8.5 Using Colligative Properties to Determine Molar Mass

สมบัติคอลลิเกทีฟของสารละลาย nonelectrolyte ใช้หามวลโมเลกุลของตัวถูกละลายได้ โดยหลักการแล้วจะใช้สมบัติคอลลิเกทีฟตัวใดก็ได้ แต่ในทางปฏิบัติจะใช้ค่าการลดต่ำลงของจุดเยือกแข็ง และความดันออสโมติกเพราะมีการเปลี่ยนแปลงที่เห็นชัดเจนกว่า

ตัวอย่างการคำนวณ A 7.85 g sample of a compound with empirical formula  $C_5H_4$  is dissolved in 301 g of benzene. The freezing point of the solution is  $1.05^\circ C$  below that of pure benzene. what are the molar mass and molecular formula of this compound?

จากตารางที่ 7

$$K_f = 5.12^\circ C / m$$

$$\Delta T = K_f m$$

$$m = \frac{\Delta T}{K_f} = \frac{1.05^\circ C}{5.12^\circ C / m} = 0.205 m$$

จำนวนโมลของตัวถูกละลายใน 0.301 kg ของตัวทำละลายหาได้จาก

$$\frac{0.205 \text{ mol}}{1 \text{ kg solvent}} \times 0.301 \text{ kg solvent} = 0.0617 \text{ mol}$$

มวลโมลของตัวถูกละลาย =  $\frac{7.85 \text{ g}}{0.0617 \text{ mol}} = 127 \text{ g / mol}$

ตัวอย่างการคำนวณ A solution prepared by dissolving 35.0 g of hemoglobin (Hb) in enough water to make up 1 l in volume. If the osmotic pressure of the solution is found to be 10.0 mm Hg at  $25^\circ C$ , calculate the molar mass of hemoglobin.

หาความเข้มข้นของสารละลายจาก

$$\pi = \frac{n}{V} RT$$

$$M = \frac{\pi}{RT}$$

$$= \frac{10.0 \text{ mm Hg} \times \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}}}{(0.0821 \text{ l atm / K.mol}) (298 \text{ K})}$$

$$= 5.38 \times 10^{-4} M$$

สารละลายมีปริมาตร 1 l จึงมี Hb  $5.35 \times 10^{-4} \text{ mol}$

$$\text{จำนวน โมล Hb} = \frac{\text{มวลของ Hb}}{\text{มวลของ โมเลกุล Hb}}$$

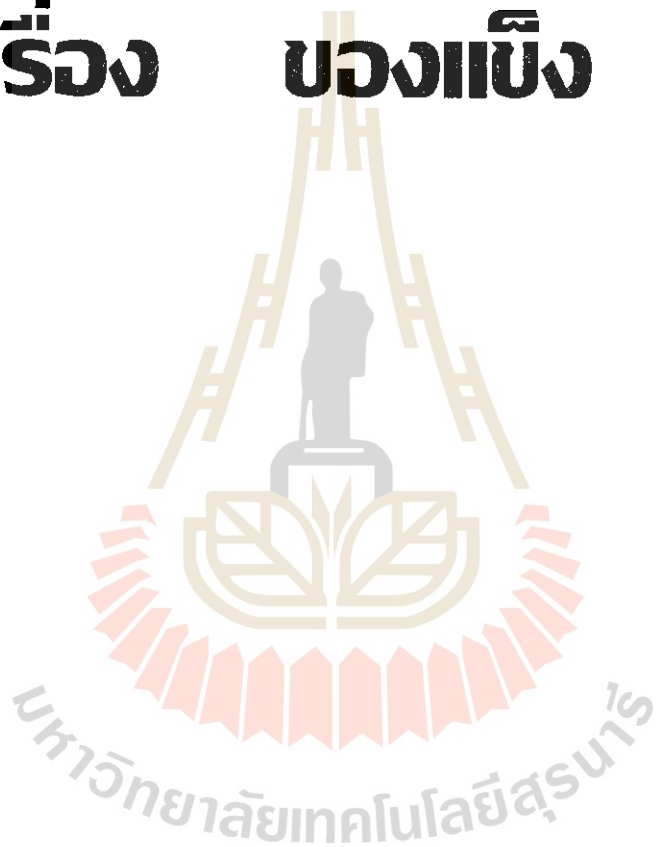
$$\text{มวลโมเลกุล Hb} = \frac{\text{มวลของ Hb}}{\text{จำนวนโมลของ Hb}}$$

$$= \frac{35.0 \text{ g}}{5.38 \times 10^{-4} \text{ mol}} = 6.51 \times 10^4 \text{ g / mol}$$

จากตัวอย่างข้างบนนี้ จะเห็นว่าค่าความดัน 10.0 mm Hg เป็นค่าที่สามารถวัดได้ไม่ยากและวัดได้อย่างถูกต้อง การใช้ความดันออสโมติกเพื่อหามวลโมเลกุลของสารจึงมีประโยชน์อย่างยิ่ง โดยเฉพาะสารโมเลกุลใหญ่ประเภทโปรตีนเพราะถ้าใช้วิธีการลดลงของจุดเยือกแข็งในการหามวลโมเลกุลของ ความเข้มข้นเดียวกันนี้ จะมีค่า  $\Delta T_f = 1.00 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}$  ซึ่งมีค่าน้อยมากจนอาจวัดให้ถูกต้องได้ยาก แต่การใช้ค่าจุดเยือกแข็งที่ลดลงในการหามวลโมเลกุลของสารจะใช้ได้ดีสำหรับสาร โมเลกุลเล็กๆ ที่ละลายได้ดี และมีน้ำหนักโมเลกุลน้อยกว่า 500 g



# เรื่อง **ของแข็ง**



**พต.ดร. ตรีตากรณ์ ชูตรี**  
**สาขาวิชาเคมี**  
**สำนักวิชาวิทยาศาสตร์**  
**มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี**

## ของแข็ง

ของแข็งจะมีสมบัติแตกต่างจากแก๊สเป็นอย่างมาก ของแข็งไม่สามารถจะไหลหรือแพร่ไปได้ แต่มีความแข็งแรง และยังถูกอัดให้มีปริมาตรเล็กลงได้ยากมาก สมบัติมหัพภาคเหล่านี้ สามารถอธิบายได้ด้วยสมบัติจุลภาคของของแข็ง เช่น สมบัติการถูกอัดให้เล็กลงได้ยาก ก็เป็นผลโดยตรงจากการที่ของแข็งมีที่ว่างในโครงสร้างน้อย เพราะแรงดึงดูดระหว่างอะตอมหรือโมเลกุลในของแข็งมีค่ามากกว่าในของเหลวหรือแก๊สนั่นเอง นอกจากนี้ของแข็งยังมีสมบัติที่สำคัญอีกอย่างหนึ่งคือ มีรูปร่างที่สวยงามเป็นผลึก ซึ่งใช้ประโยชน์ในการศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างภายใน และรูปร่างลักษณะของของแข็งชนิดต่าง ๆ ได้

ตามนิยามที่ใช้กันมานานแล้วนั้น กล่าวว่า ของแข็งคือสารที่มีปริมาตรและรูปร่างคงที่ แต่ตามความเป็นจริงแล้ว ปริมาตรของของแข็งจะเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยน ของแข็งส่วนใหญ่จะมีการขยายตัว เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น แต่ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงความร้อน (coefficient of thermal expansion) หรือการเปลี่ยนแปลงปริมาตรต่ออุณหภูมิเคลวินที่เพิ่มขึ้น ของของแข็งมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับแก๊ส นอกจากนี้ความดันก็มีผลต่อปริมาตรของของแข็งได้บ้างเล็กน้อยเช่นกัน แต่ในปัจจุบันมีการนิยามคำว่าของแข็ง ตามลักษณะโครงสร้างภายในมิใช่จากสมบัติทางกายภาพดังแต่ก่อน โดยให้นิยามว่า ของแข็งคือสารซึ่งประกอบด้วยอนุภาคที่มีการจัดตัวเป็นระเบียบ มีรูปร่างลักษณะที่แน่นอน เป็นแถวลำดับซ้ำ ๆ กันอย่างเป็นระบบ นิยามอันหลังนี้จึงไม่ถือว่า ของแข็งอสัณฐาน (amorphous solid) เป็นของแข็ง—แต่อย่างไรก็ตาม จะพิจารณาทั้งของแข็งอสัณฐานและของแข็งที่มีโครงสร้างผลึก (crystalline solid) เพื่อให้ครอบคลุมของแข็งทั้งหมด

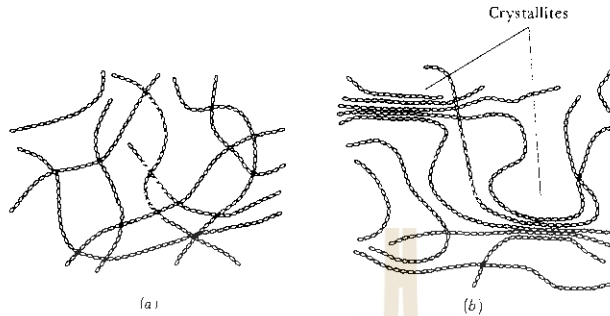
### 1. Amorphous Solids

Amorphous solid จะมีรูปร่างและปริมาตรคงที่ จากรูปร่างลักษณะภายนอกจะคล้ายของแข็ง แต่จะมีสมบัติแตกต่างจากของแข็งที่เป็นผลึกดังนี้

- โครงสร้างไม่เป็นผลึก และไม่มีระบบโครงสร้างที่ชัดเจนในสามมิติ
- สมบัติบางอย่างมีลักษณะเป็นแบบ isotropy คือมีค่าเท่ากันในทุกทิศทาง เช่น ค่าความร้อนที่หักเห ค่าการนำไฟฟ้า
- มีจุดหลอมเหลวไม่ชัดเจน
- เมื่อแตกหัก จะแตกแบบละเอียด ไม่เป็นรูปเป็นร่าง

ถึงแม้ว่า amorphous solid จะมีโครงสร้างโดยรวมไม่เป็นระเบียบ แต่อาจจะมีความเป็นระเบียบอยู่บ้างในบางส่วนของโมเลกุล เรียกว่า 'crystallites' ซึ่งปริมาณ crystallites ที่มีอยู่จะเป็นตัวบอกถึง 'degree of crystallinity' ของ amorphous solid นั้นได้ ตัวอย่างของ amorphous solid

ที่มี crystallites อยู่ในโมเลกุล ได้แก่ พอลิเมอร์สังเคราะห์ (synthetic polymers) ซึ่งเป็นสารประกอบโมเลกุลใหญ่ประกอบด้วยโมเลกุลเล็กๆ หรือ มอนอเมอร์ (monomers) มาต่อกันเป็นโซ่ยาว โมเลกุลที่มีความเป็นระเบียบในบางส่วนเช่นนี้เรียกว่ามีโครงสร้างแบบ short range ordered structure

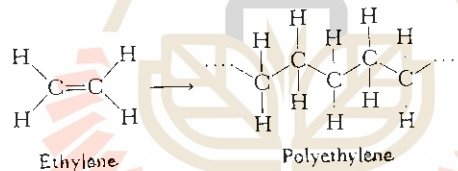


รูปที่ 1 a) amorphous polymer

b) polymer with regions of crystallinity or crystallites

### 1.1 Polymer

Polyethylene เป็นตัวอย่างของพอลิเมอร์สังเคราะห์ ที่มีมอนอเมอร์เป็น ethylene ,  $C_2H_4$  , ในโซ่ของ polyethylene จะมี ethylene 700-2000 โมเลกุล มารวมกันได้เป็นโซ่ยาวประกอบด้วย



อะตอมคาร์บอน 1400-4000 อะตอม ลักษณะโครงสร้างโมเลกุลของ polyethylene จะทำให้เกิดบริเวณที่เป็น crystallites ในโมเลกุลได้

สมบัติของพลาสติก เช่น polyethylene จะถูกกำหนดด้วยแฟกเตอร์อย่างน้อย 3 อย่างคือ

1. Chain length - เมื่อโซ่พอลิเมอร์ยาวขึ้น แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลจะเพิ่มขึ้น ทำให้พอลิเมอร์มีความแข็งแรงทนทานและมีความแข็งเพิ่มขึ้น
2. Degree of crystallinity - ปริมาณความเป็นระเบียบใน โมเลกุลที่เพิ่มขึ้นจะทำให้พอลิเมอร์มีความแข็งแรงทนทานและแข็งมากขึ้นเช่นเดียวกัน
3. Extent of bonding between the chain - การจัดตัวที่เป็นระเบียบของโซ่พอลิเมอร์ในบริเวณ crystallites ทำให้โมเลกุลของพอลิเมอร์เข้ามาใกล้ชิดกันมากขึ้น แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลจึงเพิ่มขึ้น

ตารางที่ 1 จะแสดงสมบัติบางประการของ polyethylene ที่ขึ้นอยู่กับปริมาณของ degree of crystallinity ที่มีอยู่ในโมเลกุล ทั้งนี้ degree of crystallinity ที่แตกต่างกันนั้น เกิดเนื่องมาจากสภาวะที่ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์ (polymerization condition) แตกต่างกัน

ตารางที่ 1 สมบัติของ polyethylene ที่เป็นฟังก์ชันกับ crystallinity

	Degree of crystallinity (%)		
	55	70	85
Melting point (°C)	109	125	133
Density (g/cm <sup>3</sup> )	0.92	0.94	0.96
*Stiffness (psi x 10 <sup>-3</sup> )	25	75	165
*Yield stress (psi)	1700	3300	5100

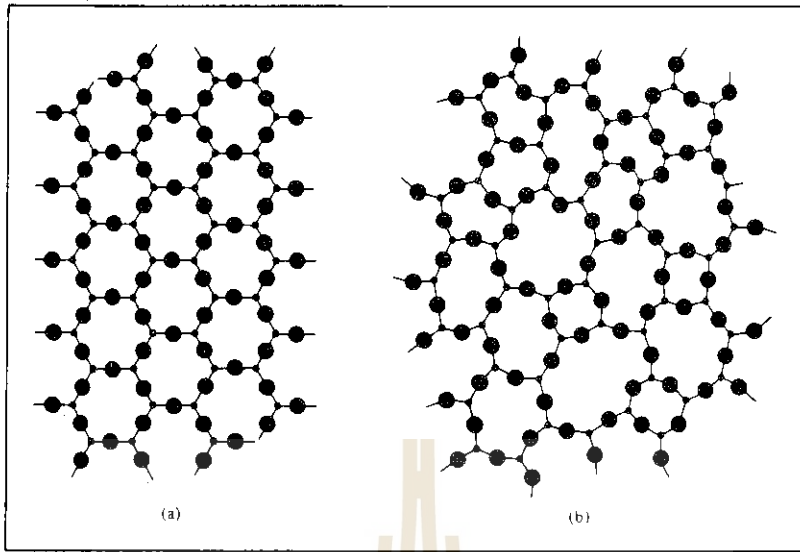
\* สมบัติสองตัวนี้ จะแสดงความทนทานเชิงกลของพอลิเมอร์ เมื่อเพิ่มปริมาณความเป็นระเบียบในโมเลกุล

## 1.2 Glass

Glass เป็นอีกตัวอย่างหนึ่งของ amorphous solid คำว่าแก้วนั้น เรามักจะหมายถึงผลิตภัณฑ์ซึ่งโปร่งแสง ได้มาจากการนำเอาวัสดุอนินทรีย์มาหลอมเหลวแล้วทำให้เย็นลงจนเป็นของแข็งโดยไม่เกิดเป็นผลึก ในบางครั้ง แก้วอาจมีพฤติกรรมคล้ายของเหลวมากกว่าของแข็ง ในโครงสร้างของแก้วจะปราศจาก long range ordered structure จากการที่โมเลกุลของแก้วมีการจัดตัวไม่เป็นระเบียบจะทำให้แรงดึงดูดระหว่างอนุภาคมีความแข็งแรงแตกต่างกันไปในแต่ละส่วนของโมเลกุล เป็นผลทำให้มีค่าจุดหลอมเหลวที่ไม่ชัดเจน เพราะแต่ละส่วนของโมเลกุลจะหลอมเหลวที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน

Quartz (SiO<sub>2</sub>) หรือหินเขี้ยวหนุมาน จะมีโครงสร้างตามปกติใน 3 มิติ เป็นระเบียบเช่นเดียวกับเพชร แต่ถ้าเอา quartz มาหลอมเหลวที่ 1600°C จะได้ของเหลวขุ่นหนืด ซึ่งส่วนใหญ่ของโครงสร้างร่างแหของพันธะ Si-C ยังคงอยู่ แต่พันธะ Si-C บางส่วนถูกทำลายไปทำให้ความเป็นระเบียบในโครงสร้างหมดไป ถ้าเราเอา SiO<sub>2</sub> ที่หลอมเหลวมาทำให้เย็นตัวลงอย่างรวดเร็ว อะตอมไม่สามารถจัดตัวให้เป็นระเบียบได้ทันที crystalline quartz ก็จะเปลี่ยนสภาพเป็น quartz glass หรือ silica glass ดังรูปที่ 2





รูปที่ 2 (a) Crystalline quartz ' วงกลมเล็ก ' (b) Noncrystalline quartz glass  
แทนซิลิกอน

แก้วที่ใช้กันในปัจจุบันมีอยู่ประมาณ 800 ชนิด ในตารางที่ 2 จะเป็นส่วนประกอบและสมบัติของแก้ว quartz , แก้ว pyrex และแก้ว soda-lime ส่วนแก้วที่มีสีนั้น เป็นเพราะมีไอออนโลหะ ในรูปของออกไซด์เจือปนอยู่ ตัวอย่างเช่น แก้วสีเขียว จะมี Ferric oxide,  $Fe_2O_3$ , หรือ Copper oxide,  $CuO$ , เป็นส่วนประกอบ แก้วสีเหลืองจะมี Uranium oxide ,  $UO_2$  , แก้วสีฟ้าจะมี Cobalt oxide ,  $CoO$ , และ Copper oxide ,  $CuO$  , ในขณะที่แก้วสีแดง จะมีอนุภาคเล็กๆ ของทองและทองแดงอยู่ด้วย

ตารางที่ 2 ส่วนประกอบและสมบัติของแก้วบางประเภท

Name	Composition	Properties and Uses
Pure quartz glass	100% $SiO_2$	- low thermal expansion - transparent to wide range of wavelengths - used in optical research
Pyrex glass	60-80% $SiO_2$	- low thermal expansion
	10-25% $B_2O_3$	- transparent to VIS,IR but not to UV
	small amount $Al_2O_3$	- used mainly in lab and household cooking glasswares
Soda-lime glass	75% $SiO_2$	- easily attacked by chemicals
	15% $Na_2O$	- sensitive to thermal shock
	10% $CaO$	- transmit VIS , absorb UV - used mainly in windows,bottles

## 2. Crystalline Solids

Crystalline Solids หรือ ของแข็งที่เป็นผลึกจะมีการจัดตัวเป็นระเบียบตลอดทั่วโครงสร้าง (long range ordered structure) อะตอม โมเลกุล หรือไอออน จะจัดตัวอยู่ในตำแหน่งที่แน่นอน และจะเป็นไปในลักษณะที่ทำให้แรงดึงดูดสุทธิระหว่างโมเลกุลมีค่ามากที่สุด ทั้งนี้แรงยึดเหนี่ยวในโครงสร้างผลึกอาจจะเป็น

- ionic bond
- covalent bond
- van der Waals force
- H - bond
- หรือเป็น combination ของแรงเหล่านี้

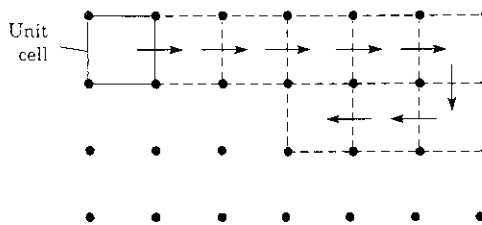
ผลึกของแข็งจะมีจุดหลอมเหลวคมชัด สังเกตเห็นได้ชัดเจน ผลึกของสารบางอย่างเมื่อถูกทำให้แตก จะแตกตามรอยต่อระหว่างชั้นของอนุภาค ซึ่งมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างกันน้อยที่สุด และทำให้ส่วนย่อยยังคงมีรูปร่างผลึกใกล้เคียงกับก้อนโต

ผลึกของแข็งจะมีสมบัติหลายอย่างที่มีค่าขึ้นอยู่กับทิศทาง เช่น ค่าการนำไฟฟ้า และดรชนีหักเห เป็นต้น ลักษณะเช่นนี้เรียกว่าเป็น anisotropy

### 2.1 Lattice point , Crystal lattice , Unit cell

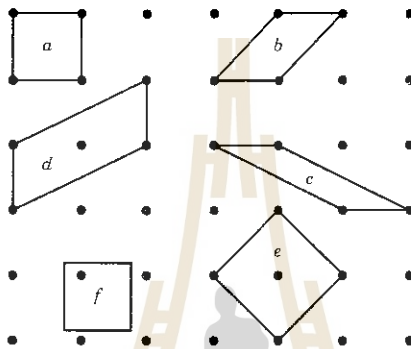
ตามที่ได้กล่าวแล้วว่า อนุภาคในผลึกของแข็งอยู่ในตำแหน่งที่แน่นอน ตำแหน่งดังกล่าวเรียกว่า 'lattice point' และเมื่อนำเอา lattice point มาจัดเรียงเป็นรูปเรขาคณิตต่าง ๆ จะได้เป็น 'crystal lattice' หรือบางครั้งก็เรียกว่า 'space lattice' ส่วนหน่วยพื้นฐานที่นำมาประกอบกันเป็น crystal lattice เรียกว่า 'หน่วยเซลล์' หรือ 'Unit cell'

เพื่อให้เห็นภาพชัดเจนเกี่ยวกับคำว่า lattice point , crystal lattice และ unit cell เราจะใช้เน็ตเป็นตัวเปรียบเทียบพิจารณา เพราะเน็ตซึ่งมีลักษณะเป็นตาข่าย จะให้ภาพคล้าย (analog) ของ crystal lattice ใน 2 มิติ



A net: points in a plane in a regular, repeating array. The square unit cell can be used to generate the entire net, as shown.

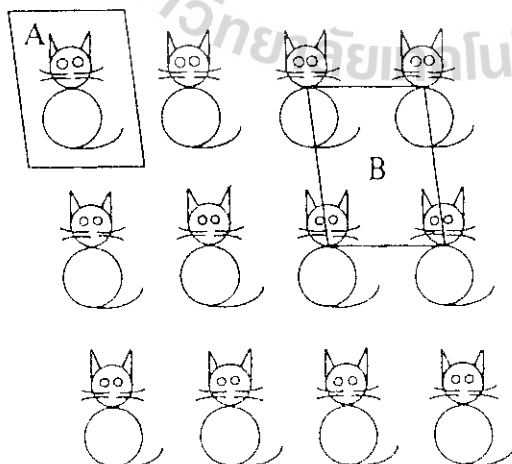
จะเห็นว่าโครงสร้างของเน็ต จะประกอบด้วยแถวลำดับซ้ำๆ กันของจุดอยู่ในระนาบ unit cell ของเน็ตจะต้องประกอบด้วยจุดอย่างน้อย 4 จุด ซึ่งมีวิธีการเลือกได้หลายแบบว่าจะเอา 4 จุดใด แต่แบบหนึ่ง คือ แบบที่อยู่มุมซ้ายด้านบนของรูป เราจะใช้ unit cell หน่วยนั้นทำให้เกิดโครงสร้างทั้งหมดของเน็ตได้โดยการเคลื่อนที่เป็นระยะทางที่กำหนดซ้ำ ๆ กัน ตามทิศทางของลูกศร การเคลื่อนที่ทั้งหมด 8 ครั้ง จะทำให้ได้ lattice point เพิ่มขึ้นอีก 14 จุด นอกจากนี้ยังมี unit cell ที่เป็นไปได้อีกหลายลักษณะ ดังเช่นแสดงในรูปที่ 3



รูปที่ 3 การเลือก unit cell แบบต่าง ๆ กัน

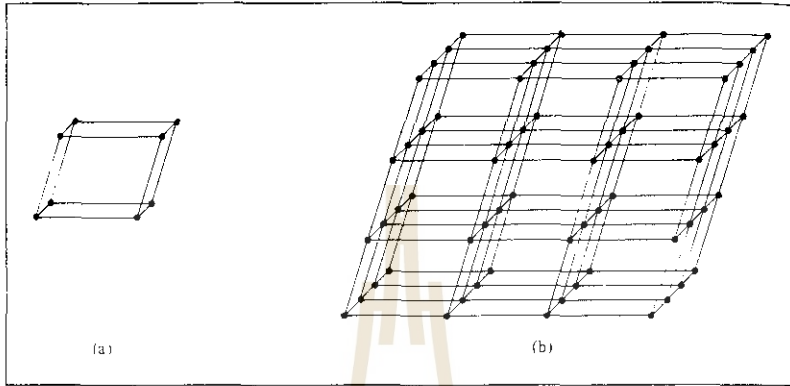
ตามปกติ unit cell ของเน็ตจะมีรูปร่างเป็นสี่เหลี่ยมด้านขนาน unit cell a, b, c จะมีลักษณะเป็น 'primitive' เพราะมี lattice point เฉพาะที่มุม ส่วน unit cell d และ e จะมีจุดเพิ่มตรงกลาง จึงเป็นประเภท 'nonprimitive' และเซลล์ f จะเหมือนกับ a ทุกอย่าง ทั้งขนาด รูปร่าง และการจัดตัว จึงมีลักษณะ equivalent กัน

ถ้าเรานำเอาสิ่งของวางลงไปตรงตำแหน่งของ lattice point ของเน็ตก็จะได้ภาพคล้ายของ crystal lattice ใน 2 มิติ ซึ่งเป็นแพทเทิร์นลักษณะเดียวกันกับกระดาษปิดฝาผนัง (wall paper)



รูปที่ 4 แพทเทิร์นของ wall paper

ในรูปที่ 4 มี unit cell ซึ่งประกอบด้วยแนว 1 ตัว ซึ่งไม่ว่าจะเป็น unit cell แบบ A หรือ B เราจะสามารถใช้ unit cell นั้น มาเรียงต่อกันจนได้กระดาษปิดฝาผนังแผ่นโต ๆ ได้ ในทำนองเดียวกัน เมื่อนำ unit cell มาเรียงต่อ ๆ กันใน 3 มิติ ก็จะได้ crystal lattice ดังในรูปที่ 5



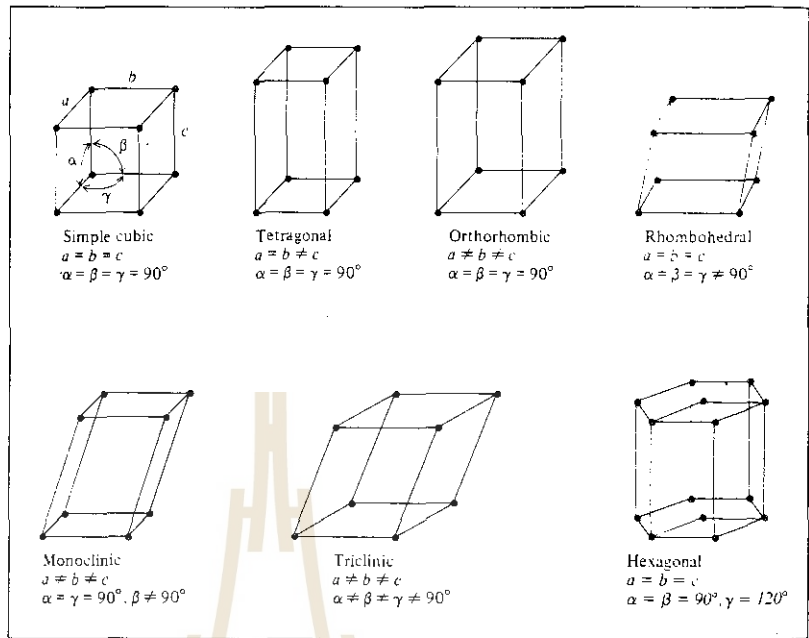
รูปที่ 5 (a) unit cell (b) การเรียงต่อ unit cell ใน 3 มิติ

จะเห็นว่า unit cell คือหน่วยเล็กที่สุดของผลึก ซึ่งสามารถแสดงลักษณะต่างๆ ของโครงสร้างผลึกโดยรวมได้ ตามปกติ crystal lattice จะประกอบด้วย unit cell หลายพันหน่วย

## 2.2 Crystal structure

ผลึกของแข็งจะมีผิวหน้าเรียบและตัดกันเป็นเหลี่ยม มีมุมและด้านที่แน่นอน และมีลักษณะเฉพาะตัว สารชนิดเดียวกันจะมีการจัดเรียงตัวทางเรขาคณิตของอนุภาคเหมือนกันเสมอไม่ว่าสารนั้นจะเกิดขึ้นเองในธรรมชาติหรือสังเคราะห์ขึ้น แต่รูปร่างภายนอกของผลึกอาจจะแตกต่างกันได้ ถ้าภาวะในการเกิดผลึกแตกต่างกัน สิ่งสำคัญในการศึกษาโครงสร้างของผลึก คือ มุมระหว่างหน้า ความยาวของด้านและสมมาตร (symmetry) ของผลึก

ผลึกของแข็งมีรูปผลึกมากมายหลายชนิด และจะใช้ unit cell อธิบายรูปร่างของผลึกได้โดยตั้งแกนให้มีความสัมพันธ์กับรูปร่างของ unit cell โดยให้แกนขนานหรือทับกับหน้าของ unit cell ใน 3 มิติ แกนทั้ง 3 เรียกว่า crystallographic axes ถ้าให้ความยาว ความกว้าง ความสูง ของ unit cell ตามแนวแกนเป็น  $a, b, c$  และมุม  $\alpha, \beta, \gamma$  เป็นมุมระหว่างด้านที่กำหนดตามรูปที่ 6 จะได้ unit cell ที่มีความแตกต่างกันที่ความยาวด้าน และมุมระหว่างด้าน 7 ลักษณะ ดังแสดงในตารางที่ 3 ผลึกระบบนี้จะมีลักษณะเป็น simple lattice หรือ primitive lattice เพราะมี lattice point อยู่ที่มุมของ unit cell เท่านั้น



The seven types of unit cells. Angle  $\alpha$  is defined by edges  $a$  and  $c$ , angle  $\beta$  by edges  $b$  and  $c$ , and angle  $\gamma$  by edges  $a$  and  $b$ .

รูปที่ 6 ระบบ unit cell 7 แบบ

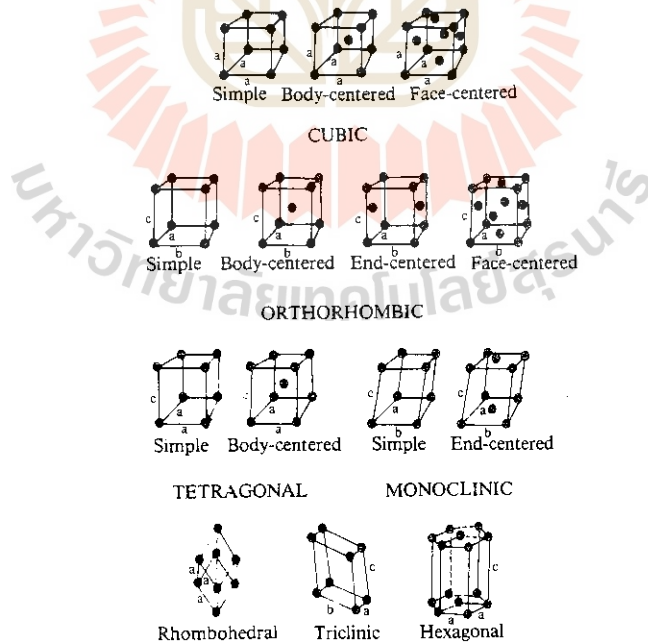
ตารางที่ 3 ระบบของผลึก 7 ชนิด

ระบบผลึก	ด้าน	มุม	ตัวอย่าง
1 Cubic	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	NaCl, เพชร, ทอง
2 Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\text{SnO}_2$ , Sn, $\text{TiO}_2$
3 Orthorhombic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	S, $\text{K}_2\text{SO}_4$ , $\text{I}_2$ , $\text{KNO}_3$
4 Rhombohedral	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , As, Sb, Bi
5 Monoclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	$\text{CaSO}_4$ , S, $\text{KClO}_3$
6 Triclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
7 Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	quartz, Zn

แต่ผลึกที่พบมิได้มีโครงสร้างเป็นแบบ primitive lattice เพียง 7 แบบ ตามที่กล่าวมาเท่านั้น และผลึกส่วนมาก จะมี crystal lattice ได้มากกว่า 1 แบบ ดังแสดงไว้ในตารางที่ 4 ใน crystal lattice แบบอื่น ๆ จะมี lattice point เพิ่มตรงหน้าของผลึก หรืออยู่ตรงกลางของผลึก ซึ่ง Bravais ได้รวบรวมระบบต่าง ๆ ของ crystal lattice ไว้ทั้งหมด 14 แบบ ในรูปที่ 7

ตารางที่ 4 Bravais lattice ชนิดต่าง ๆ

ระบบผลึก	จำนวนแบบแลตทิซ	ชื่อแบบแลตทิซ
1 Cubic	3	simple, face-centered, body-centered
2 Tetragonal	2	simple, body-centered
3 Orthorhombic	4	simple, face-centered, body-centered, base-centered
4 Rhombohedral	1	simple
5 Monoclinic	2	simple, base-centered
6 Triclinic	1	simple
7 Hexagonal	1	simple



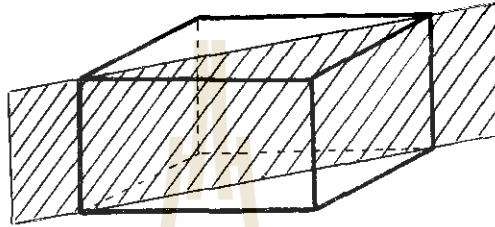
รูปที่ 7 ลักษณะผลึกทั้ง 14 แบบ ของ Bravais

### 2.3 Symmetry

Symmetry หรือสมมาตรที่เกี่ยวกับผลึกมี 3 แบบคือ

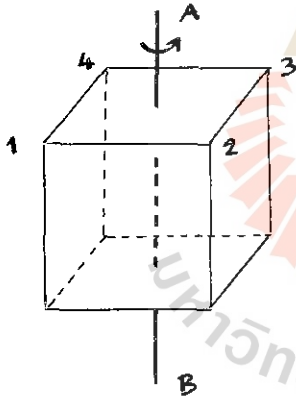
#### ก. ระนาบสมมาตร (plane of symmetry)

เป็นระนาบจินตนาการ (imaginary plane) ที่เราสมมุติขึ้นมาให้แบ่งผลึกออกเป็นสองส่วนที่สมมาตรกัน ถ้าในโครงสร้างของผลึกใดมีระนาบดังกล่าว ก็เรียกว่าผลึกมีระนาบสมมาตร



#### ข. แกนสมมาตร (Axis of symmetry)

คือแกนของผลึก ซึ่งเมื่อหมุนผลึกไปครบหนึ่งรอบแล้ว จะทำให้เห็นรูปร่างผลึกเหมือนเดิมมากกว่าหนึ่งครั้ง

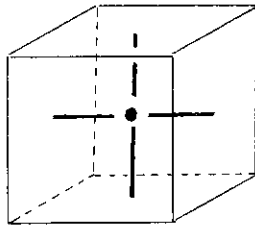


- ถ้าเรามีแกน AB ผ่านตรงกลางของรูปลูกบาศก์ แล้วหมุนผลึกรอบแกนนี้
- หมุนไป  $90^\circ$   $1 \rightarrow 2$  ได้โครงสร้างเหมือนเดิม
- หมุนไปอีก  $90^\circ$   $1 \rightarrow 3$  ได้โครงสร้างเหมือนเดิม
- หมุนไปอีก  $90^\circ$   $1 \rightarrow 4$  ได้โครงสร้างเหมือนเดิม
- หมุนไปอีก  $90^\circ$   $1 \rightarrow 1$  ได้โครงสร้างเดิม

จะเห็นว่าเมื่อหมุนไปทีละ  $90^\circ$  จนครบ  $360^\circ$  จะทำให้ได้โครงสร้างลักษณะเดียวกัน 4 ครั้ง แกน AB เช่นนี้ จะเรียกว่า four fold axis ซึ่งเป็นแกนสมมาตรลักษณะหนึ่ง ส่วนแกนสมมาตรลักษณะอื่น ๆ จะ

เขียนแทนในกรณีทั่ว ๆ ไปได้เป็น p fold axis เมื่อหมุนผลึกรอบแกนเป็นมุม  $\frac{360^\circ}{p}$  แล้วได้โครงสร้างผลึกเหมือนเดิมทุกประการ โดยทั่ว ๆ ไป ผลึกจะมีแกนสมมาตรชนิด 2 fold axis , 3 fold axis , 4 fold axis และ 6 fold axis

ค. จุดศูนย์กลางสมมาตร (Center of symmetry)  
เป็นจุดศูนย์กลางของผลึก

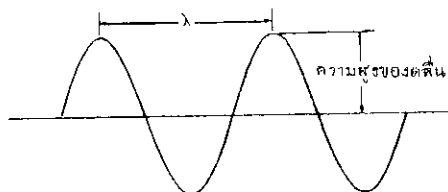


ถ้าลากเส้นจากด้านใดด้านหนึ่งของผลึกไปยังด้านตรงกันข้าม โดยผ่านจุดนี้ ระยะทางระหว่างจุดนี้กับด้านทั้งสองข้างจะเท่ากัน ผลึกอาจมีระนาบสมมาตร เกนสมมาตรได้มากกว่าหนึ่ง แต่จะมีจุดศูนย์กลางสมมาตรเพียงจุดเดียว

### 3. X-ray Diffraction by crystals

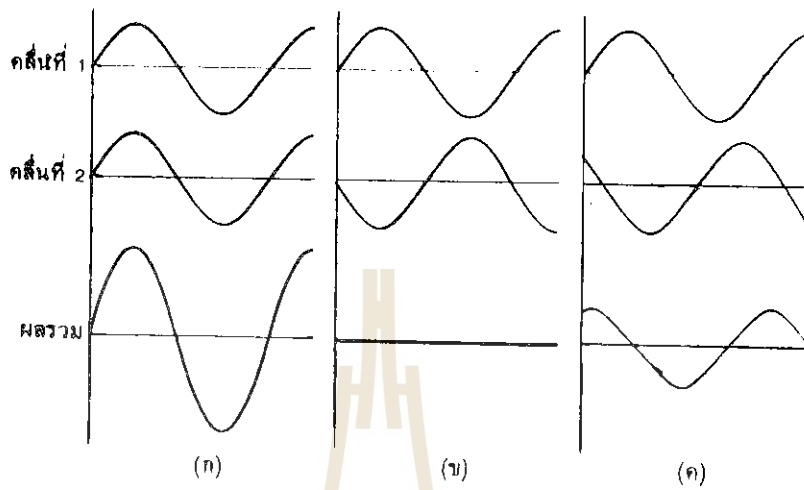
ถึงแม้ว่ารูปร่างภายนอกของผลึกจะบอกข้อมูลบางอย่างเกี่ยวกับโครงสร้างภายในของผลึกได้ แต่ความรู้ส่วนใหญ่เกี่ยวกับโครงสร้างผลึกได้มาจากการใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction) โดยอาศัยความรู้จากสมบัติของแสง ที่ทำให้ถูกเลี้ยวเบนโดยเกรตติง (grating) ได้

เกรตติงเป็นวัสดุทำด้วยแก้วหรือโลหะผิวมัน ที่มีรอยขีดเป็นร่องเล็ก ๆ และอยู่ชิดติดกันมากๆ เมื่อฉายแสงที่มีความยาวคลื่นเดียว (monochromatic light) ไปตกกระทบเกรตติง แสงจะถูกกระจายไปตามทิศทางต่าง ๆ โดยที่ความยาวคลื่น และความถี่ของคลื่นแสงที่ถูกเลี้ยวเบน จะเท่ากับของคลื่นแสงที่ตกกระทบ แสงที่ถูกกระจายไปนั้นอาจจะเคลื่อนที่ไปพบกันในบางจุด จากสมบัติการแทรกสอดของคลื่นแสง ทำให้การรวมกันนั้น อาจเป็นการแทรกสอดแบบเสริม ถ้าคลื่นแสงที่รวมกัน นั้น in phase กัน ความสูงของคลื่นจะเพิ่มขึ้น ซึ่งสังเกตได้จากความเข้มของแสงที่เพิ่มขึ้น หรือมีความสว่างมากขึ้น แต่ถ้าคลื่นแสงที่มารวมกันอยู่ในสภาพ out of phase ซึ่งกันและกัน และมีความสูงของคลื่นเท่ากันก็จะหักล้างกันหมดไป และไม่มีควมสว่างเกิดขึ้น กรณีที่คลื่นทั้งสองไม่ out of phase กันมากนักก็จะมี การหักล้างกันเพียงบางส่วนแต่ไม่ทั้งหมด (ดูภาพในหน้าต่อไป) ความสูงของคลื่น



ลักษณะของคลื่น ,  $\lambda$  (lambda) คือ ความยาวคลื่น

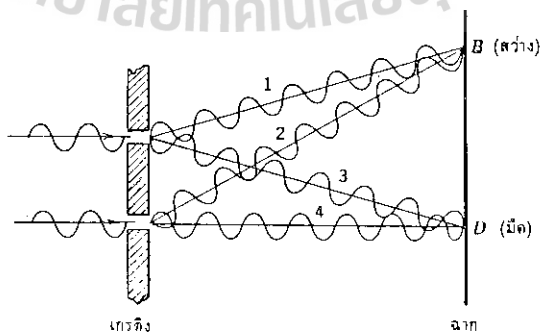




รูปที่ 8 การรวมกันของคลื่น

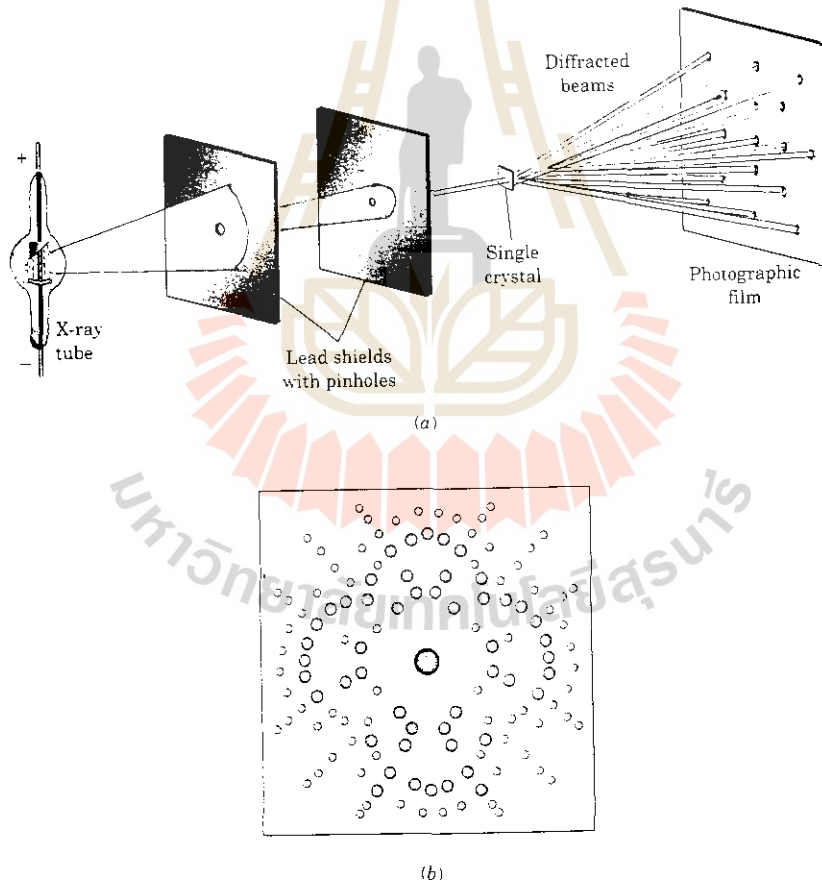
- ก) การรวมกันแบบเสริม (constructive interference)
- ข) การรวมกันแบบหักล้าง (destructive interference)
- ค) การรวมกันแบบหักล้างบางส่วน (semi destructive interference)

จะลดลง ความเข้มหรือความสว่างของแสงก็จะลดลง ถ้าเราเอาจากไปวางไว้หลังเกรตติง จะเห็นส่วนที่สว่างเป็นจุด ๆ บนฉาก จุดที่สว่างเกิดจากคลื่นแสงที่เกิดจากการเลี้ยวเบนไปพบกันบนฉากแบบ in phase กัน ส่วนพื้นที่มืดเกิดจากการที่คลื่นมาพบกันบนฉากแบบ out of phase ทั้งหมดนี้จะเป็นปรากฏการณ์ที่สังเกตเห็นได้เมื่อแสงที่ตกกระทบบนเกรตติงมีขนาดของความยาวคลื่นใกล้เคียงกับระยะห่างของเกรตติง



รูปที่ 9 การรวมกันของคลื่นแบบเสริม (จุด B) และหักล้างกัน (จุด D)

จากหลักการที่ได้กล่าวมาแล้ว ทำให้ Max von Laue นักฟิสิกส์ชาวเยอรมัน ได้เสนอแนะความคิดในการนำเอารังสีเอกซ์มาศึกษาโครงสร้างของของแข็ง ด้วยเขาเห็นว่ารังสีเอกซ์ เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าเช่นเดียวกับแสงแต่มีขนาดของความยาวคลื่นใกล้เคียงกับระยะห่างระหว่างระนาบของ lattice point ใน crystal lattice (0.05-0.2 nm) ดังนั้นอะตอมในผลึกจึงควรจะทำให้รังสีเอกซ์เกิดการเลี้ยวเบนได้ในลักษณะเดียวกับเกรตติง จากการวัดมุมการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ทราบความยาวคลื่นจะทำให้คำนวณระยะห่างระหว่างอะตอมในผลึกได้ จากนั้นก็จะสรุปได้ว่าผลึกควรมีโครงสร้างเป็นอย่างไร รูปที่ 10 แสดงอุปกรณ์ที่ทำให้ได้แพทเทิร์นของการเลี้ยวเบน โดยการใช้ลำแสงเอกซ์เรย์ความยาวคลื่นเดียว ฉายไปยังผลึกเดี่ยว ลำแสงเอกซ์เรย์ที่ถูกทำให้เลี้ยวเบน จะไปตกกระทบฟิล์มถ่ายรูปเป็นจุดสว่างที่มีลักษณะสมมาตรรอบ ๆ จุดศูนย์กลาง ได้เป็นแพทเทิร์นต่าง ๆ กัน ขึ้นอยู่กับโครงสร้างของผลึกที่ใช้ และจากตำแหน่งต่าง ๆ ของจุดเหล่านั้น Max von Laue สามารถคำนวณหาขนาดและรูปร่างของ unit cell ในผลึกได้ด้วย

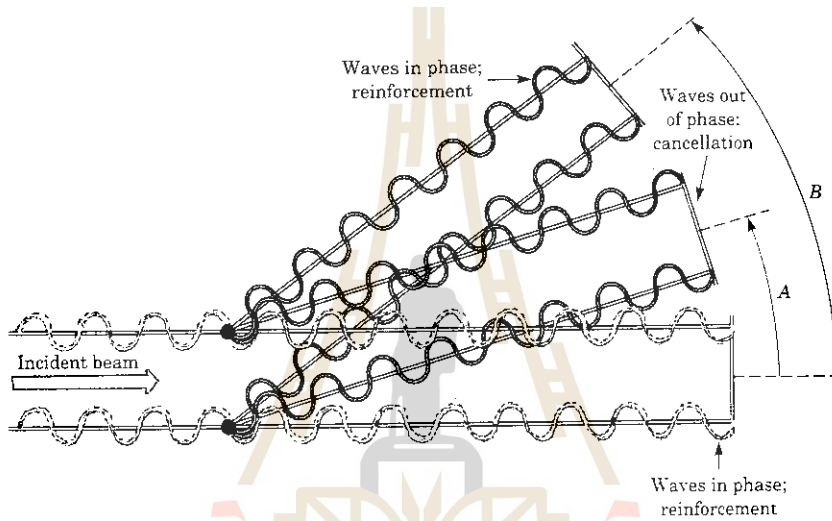


รูปที่ 10 (a) อุปกรณ์ที่ใช้ในเทคนิค X-ray diffraction

(b) Laue diffraction pattern

### 3.1 Mechanism of Diffraction

รังสีเอกซ์ถูกเลี้ยวเบนโดยผลึกได้ เพราะอิเล็กตรอนในอะตอมจะดูดกลืนรังสี แล้วทำหน้าที่เป็นแหล่งกำเนิดแสงทุติยภูมิ ทำให้เกิดการ reemit รังสีออกไปทุกทิศทุกทาง ในบางส่วนอาจจะมีการแทรกสอดแบบเสริมกัน และในบางส่วนอาจเป็นการแทรกสอดแบบหักล้างกัน ในรูปที่ 11 แสดงลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์โดยอะตอม 2 อะตอม ถึงแม้การ reemit รังสีเอกซ์จะเกิดในทุกทิศทุกทาง ในรูปจะแสดงเพียง 3 ทิศทาง รังสีเอกซ์บางส่วนจะผ่านเลยออกไปโดยไม่มีการเลี้ยวเบน ที่มุม A รังสีเอกซ์ที่ถูก reemit ออกมาอยู่ out of phase กัน ดังนั้น จะไม่ปรากฏรังสีเอกซ์จากผลึกในมุมนี้

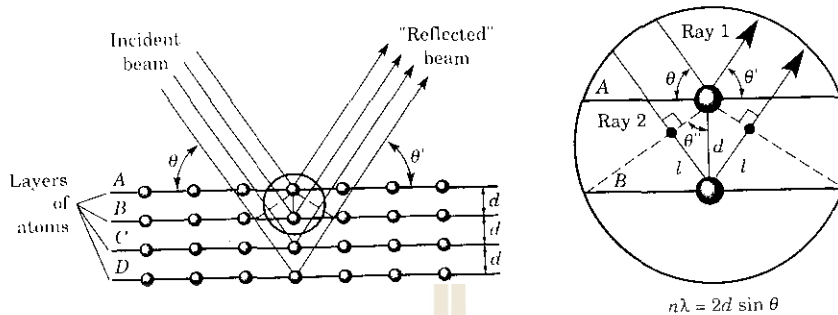


รูปที่ 11 แสดงการทำให้อะตอมเลี้ยวเบนโดยอะตอม 2 อะตอม

แต่ที่มุม B รังสีเอกซ์ที่มารวมกัน in phase กัน จึงเกิดการแทรกสอดแบบเสริม และจะสังเกตเห็นการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในมุมนี้ได้

### 3.2 Bragg Equation

เนื่องจากการคำนวณจาก Laue diffraction pattern ของ Max von Laue ก่อนข้างยุ่งยากและซับซ้อน จึงได้มีนักวิทยาศาสตร์ชาวอังกฤษสองคนพ่อลูก คือ William Henry Bragg และ William Lawrence Bragg ได้แสดงให้เห็นว่าการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์นั้นเกิดราวกับว่าเป็นการสะท้อนรังสีโดยชั้นของอะตอมในผลึก คล้าย ๆ กับการสะท้อนแสงของระนาบกระจกเงา และได้เสนอความสัมพันธ์ระหว่างระยะห่างระหว่างระนาบของอะตอม ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ และมุมของการเลี้ยวเบนไว้ใน Bragg equation ดังนี้



รูปที่ 12 รูปแสดงความสัมพันธ์ตามสมการของ Bragg

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

- เมื่อ  $n$  = เลขจำนวนเต็มบวก (มักจะมีค่า = 1)  
 $\lambda$  = ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์  
 $d$  = ระยะห่างระหว่างชั้นของระนาบของอะตอม  
 $\theta$  = มุมระหว่างรังสีตกกระทบกับระนาบของอะตอม

ในรูปที่ 12 แสดงระนาบของอะตอมหลายชั้นอยู่ห่างกันเป็นระยะทาง  $d$  ถ้าใช้หลักการสะท้อนของแสงมาพิจารณา จะได้มุม  $\theta$  (มุมตกกระทบ) มีค่าเท่ากับ  $\theta'$  (มุมสะท้อน) ดูในรูปขยายใหญ่ทางขวามือ จะเห็นว่าถ้าต้องการให้ลำแสง 1 และลำแสง 2 ออกมาในลักษณะ in phase กัน ลำแสง 2 จะต้องเดินทางไกลกว่าลำแสง 1 เป็นระยะทางเท่ากับจำนวนเต็มคูณกับความยาวคลื่น ในรูป ระยะทางดังกล่าวมีค่าเท่ากับ  $2l$  จึงสามารถเขียนได้ว่า

$$n\lambda = 2l$$

$$\text{แต่ } l = d \sin \theta'$$

$$\text{นั่นคือ } l = d \sin \theta \quad \text{เพราะ } \theta = \theta'$$

สุดท้ายจึงได้สมการของ Bragg เป็น

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

ตามสมการดังกล่าว จะได้ว่าการเลี้ยวเบนจะเกิดขึ้นได้ เมื่อ  $n$ ,  $\lambda$ ,  $d$  และ  $\theta$  มีความสัมพันธ์ตามสมการเท่านั้น  $n$  ซึ่งเป็นอันดับของการเลี้ยวเบนจะเป็นเลขที่ลงตัว และเนื่องจาก  $\sin \theta$  มีค่าสูงสุดไม่เกินหนึ่ง ดังนั้นในแต่ละครั้งของการทดลองตามค่า  $\lambda$ ,  $d$  ที่กำหนด ก็อาจมีมุม  $\theta$  ได้หลาย ๆ ค่า ตามค่า  $n$  ที่เปลี่ยนไป การเลี้ยวเบนที่เกิดขึ้น เมื่อ  $n = 1$  เรียกว่า first-order diffracted ray จะมีความเข้มของแสงสูงสุด และมีค่า  $\theta$  เป็นมุมเล็กที่สุด และเมื่อ  $\theta$  เพิ่มขึ้น  $n$  ก็จะเพิ่มขึ้น ลำแสงที่เลี้ยวเบนจะมีความเข้มต่ำลงอย่างรวดเร็ว

ดังนั้นโดยการปรับค่ามุมการตกกระทบของรังสีเอกซ์บนผิวของผลึกให้เหมาะสม ก็จะสามารถทำให้รังสีเอกซ์ที่ reemit จากระนาบของอะตอมในชั้นต่าง ๆ เกิดการแทรกสอดแบบเสริมได้เต็มที่ ถ้า  $\theta$  ที่ปรับ และ  $d$  ของผลึกเป็นไปตามสมการของ Bragg และจะได้ X-ray diffraction pattern ที่ชัดเจนเพื่อนำไปศึกษาโครงสร้างผลึกที่ทำให้ได้แพทเทิร์นดังกล่าวออกมา

จากสมการของ Bragg

1. ถ้าทราบ  $d$  และวัด  $\theta$  ได้ จะคำนวณหา  $\lambda$  ของรังสีเอกซ์ได้ ซึ่งเป็นวิธีที่ Morseley ใช้ในการคำนวณหา  $\lambda$  ของรังสีเอกซ์ที่ธาตุแต่ละธาตุเปล่งออกมา
2. ถ้าทราบ  $\lambda$  ของรังสีเอกซ์ที่ใช้ และวัดมุม  $\theta$  ได้ ก็จะหา  $d$  ได้

### ตัวอย่างการคำนวณโดยใช้สมการของ Bragg

X-rays with a wavelength of 0.154 nm are diffracted by an NaCl crystal. If the first-order diffraction occurs at an angle  $\theta$  of  $22.77^\circ$ , how far apart are the layers of atoms which produce this diffracted ray ?

วิธีทำ

$$\sin 22.77^\circ = 0.3870$$

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta}$$

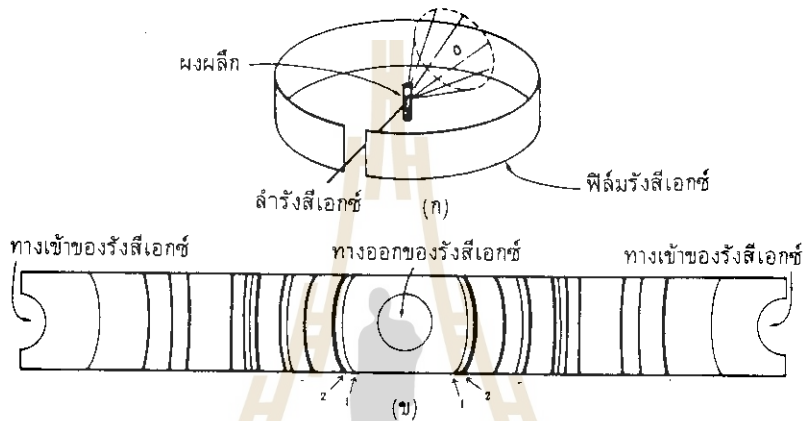
$$= \frac{1(0.154 \text{ nm})}{2(0.3870)} = 0.199 \text{ nm}$$

เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เป็นวิธีการที่แน่นอนในการหาความยาวพันธะ และมุมระหว่างพันธะในโมเลกุลของของแข็ง แต่ถ้าเป็น amorphous solid การจัดเรียงตัวของอนุภาคไม่แน่นอน จะไม่ได้แพทเทิร์นของการเลี้ยวเบนที่ชัดเจน

นอกจากนี้รังสีเอกซ์ยังถูกกระเจิงด้วยอิเล็กตรอนได้ เราจึงสามารถสร้าง electron density contour map ซึ่งจะบอกความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในตำแหน่งต่าง ๆ ของโมเลกุล ทำให้ทราบตำแหน่งของ nuclei เพราะความหนาแน่นของอิเล็กตรอนรอบ nuclei จะมีค่ามากกว่าบริเวณอื่นๆ และจากตำแหน่งของ nuclei ก็จะทำให้ทราบพารามิเตอร์ทางเรขาคณิตของโมเลกุลได้

### 3.3 Powdered X-ray Diffraction

ปัจจุบันได้มีการปรับเปลี่ยนหลักการเดิมของ Laue เพื่อประยุกต์ในการศึกษาโครงสร้างของผลึกกันหลายวิธี ในการประยุกต์แบบหนึ่ง ได้มีการใช้ผงละเอียดของผลึกที่จะหาโครงสร้างแทนการใช้ผลึกเดี่ยว เพราะเป็นการยากที่จะทำผลึกเดี่ยวขึ้นมาใช้ รูปที่ 13 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากผงผลึก



รูปที่ 13 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากผงผลึก

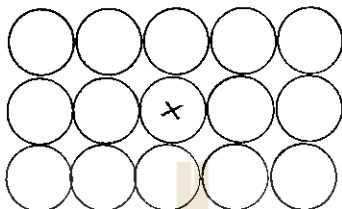
(ก) ลักษณะการจัดการทดลอง

(ข) diffraction pattern ของ NaCl ที่ปรากฏบนฟิล์ม

เมื่อผ่านลำแสงของรังสีเอกซ์ความยาวคลื่นเดียวเข้าไปในหลอดเล็ก ๆ ที่บรรจุผงผลึกซึ่งจัดตัวในลักษณะที่มีทิศทางต่าง ๆ กัน ก็จะมีระนาบจำนวนหนึ่งที่ทำมุมพอเหมาะและเป็นไปตามสมการของ Bragg ระนาบเหล่านั้นจะทำให้เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ออกมาได้ จากการที่ระนาบดังกล่าวมีอยู่ในทุกทิศทาง ทำให้เกิดอนุกรมทรงกรวยของรังสีตามรูปที่ 13 (ก) รังสีเอกซ์ที่เลี้ยวเบนออกมา จะไปตกกระทบกับแผ่นฟิล์มในกล้องทรงกระบอก เกิดเป็นชุดของเส้นต่าง ๆ ดังเช่นในรูปที่ 13 (ข) เป็นชุดเส้นที่เกิดจากผงผลึก NaCl และจะสามารถวัดเส้นเหล่านั้น แล้วคำนวณออกมาเป็นมุม  $\theta$  ตามสมการของ Bragg ได้ นอกจากนี้ชุดของเส้นที่ปรากฏจะเป็นลักษณะเฉพาะตัวของสารตัวหนึ่ง ๆ จึงอาจใช้แพทเทิร์นที่ได้ในลักษณะเป็น "finger print" ในการจำแนกชนิดของสาร โดยการเปรียบเทียบแพทเทิร์นที่ได้จากการทดลอง กับ แพทเทิร์นของสารต่าง ๆ ที่มีอยู่แล้วได้

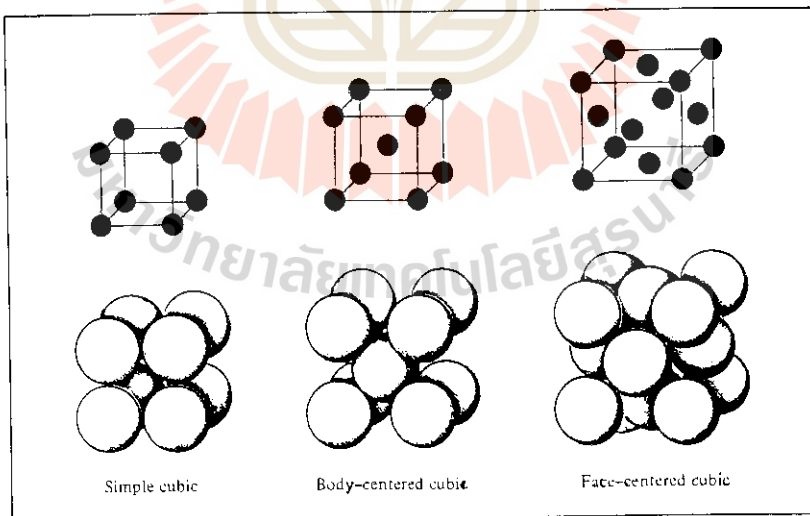
#### 4. Packing of Spheres

เราอาจใช้การจัดเรียงตัวของทรงกลมขนาดเท่ากัน เป็นแบบจำลองในการศึกษาเพื่อให้เข้าใจโครงสร้างของผลึกได้ การเรียงทรงกลมแบบง่ายที่สุดก็คือการจัดเรียงตามรูปข้างล่าง และการเรียงใน 3 มิติ ก็ทำได้โดยการวางชั้นของทรงกลมลงไปข้างบนและข้างล่างของชั้นแรก โดยให้ทรงกลมใน



แต่ละชั้นอยู่ตรงกันพอดี และสามารถต่อทรงกลมออกไปในลักษณะนี้ได้โดยไม่มีที่สิ้นสุดเช่นเดียวกับในโครงสร้างผลึก ทรงกลมที่มีเครื่องหมายกากบาทจะมีทรงกลมล้อมรอบในระนาบเดียวกัน 4 ลูก และสัมผัสกับทรงกลมในระนาบชั้นบนและชั้นล่างอีกชั้นละ 1 ลูก ดังนั้น ทรงกลมแต่ละลูกในการจัดตัวลักษณะนี้จะมีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 6 และเลขโคออร์ดิเนชันจะมีนิยามว่า คือ จำนวนอะตอมหรือไอออนที่ล้อมรอบอะตอมหรือไอออนหนึ่ง ๆ ใน crystal lattice การจัดเรียงตัวของทรงกลมในลักษณะนี้ จะทำให้ได้โครงสร้างที่เรียกว่า simple cubic (scc)

การจัดตัวแบบลูกบาศก์ลักษณะอื่นๆ ได้แก่ body - centered cubic (bcc) และ face - centered cubic (fcc) ตามรูปที่ 14



รูปที่ 14 การจัดตัวแบบลูกบาศก์ 3 ชนิด ทรงกลมที่ใช้จะแทนอะตอม ไอออน หรือ โมเลกุลที่สัมผัสซึ่งกันและกันในโครงสร้างดังกล่าว

การจัดตัวแบบ body - centered cubic จะแตกต่างจาก simple cubic ตรงที่ว่า เมื่อวางทรงกลมชั้นที่สองลงบนชั้นแรกนั้น จะวางทรงกลมแต่ละลูกลงในช่องว่างระหว่างลูกของชั้นแรก ส่วนชั้นที่สามจะอยู่ตรงช่องว่างของชั้นที่สองตามลำดับ เลขโคออร์ดิเนชันของทรงกลมในโครงสร้าง bcc มีค่าเท่ากับ 8 (ลูกทรงกลมแต่ละลูกจะสัมผัสกับทรงกลมในชั้นบน 4 และในชั้นล่างอีก 4 ลูก)

ส่วนการจัดตัวแบบ face-centered cubic นั้น จะมีลูกทรงกลมอยู่ที่หน้าทั้ง 6 ของรูปลูกบาศก์ นอกเหนือไปจากทรงกลม 8 ลูก ที่มุม การจัดตัวแบบ fcc นี้ เป็นการจัดตัวแบบบรรจุชิดที่สุดลักษณะหนึ่ง และทรงกลมใน fcc จะมีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 12 รายละเอียดเกี่ยวกับการบรรจุชิดที่สุด (closest packing) จะได้กล่าวถึงต่อไป

#### 4.1 Closest Packing

การจัดตัวแบบ simple cubic และ body - centered cubic ไม่ได้มีประสิทธิภาพการบรรจุสูงสุด ถ้าต้องการให้มีประสิทธิภาพการบรรจุสูงสุด ก็จะต้องจัดเรียงทรงกลมให้อยู่ชิดกันที่สุด ให้มีที่ว่างเหลือน้อยที่สุด ซึ่งจะกระทำได้โดยเริ่มต้นจากการจัดทรงกลมในชั้น A ให้อยู่ชิดกันมากที่สุด ซึ่งจะทำให้ลูกทรงกลมแต่ละลูก ถูกล้อมรอบด้วยทรงกลม 6 ลูก ตามรูปที่ 15



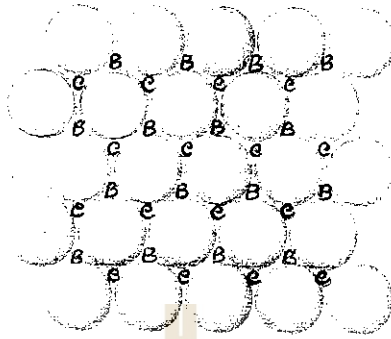
รูปที่ 15

a) non closest packing

b) closest packing

หลังจากนั้นจะต้องจัดทรงกลมในชั้นต่อ ๆ ไป เพื่อทำให้เกิดสภาพการบรรจุชิดที่สุดใน 3 มิติ จะเห็นว่าในชั้น A ของทรงกลมนั้น จะมีช่องว่างลักษณะเดียวกันแต่แบ่งเป็น 2 กลุ่ม คือที่เขียนไว้ด้วยตัวอักษร B และ C ในรูปที่ 16





รูปที่ 16 การบรรจุชิดที่สุดในชั้น A

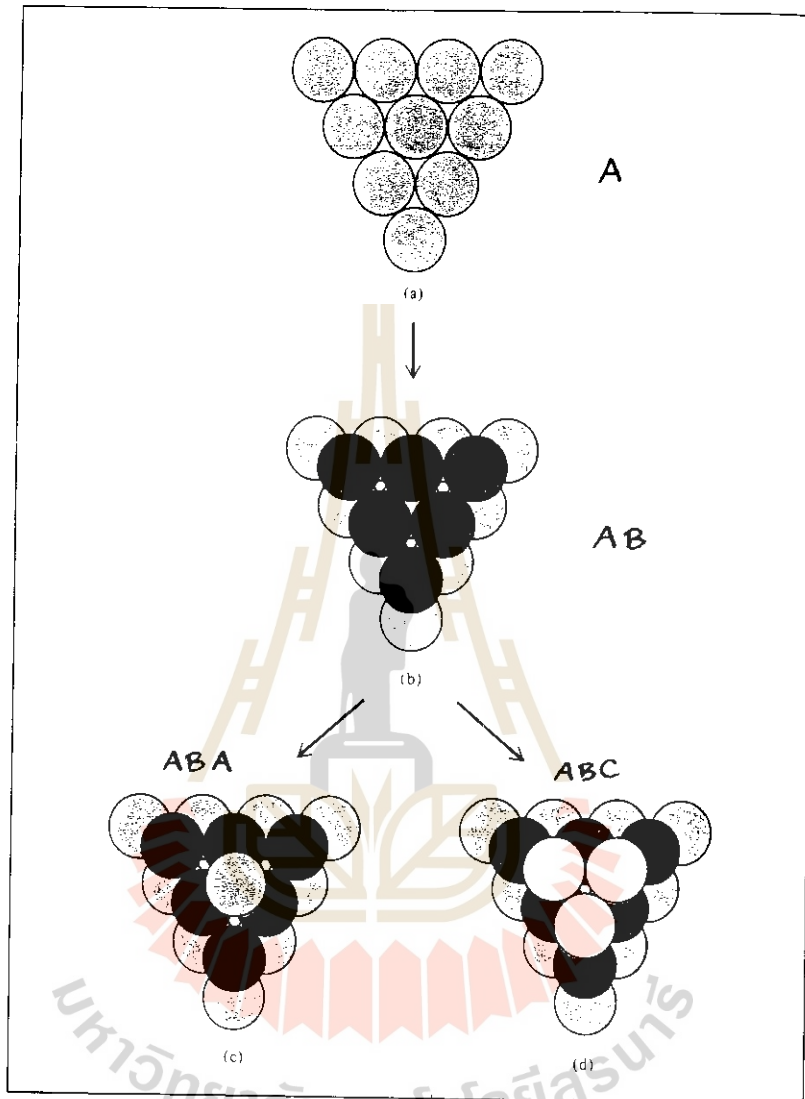
และถ้าเลือกวางทรงกลมชั้นที่สองในตำแหน่ง B จะทำให้ไม่สามารถวางทรงกลมลงบนตำแหน่ง C ที่อยู่ติดกันได้ และในทางกลับกัน ถ้าเลือกวางทรงกลมชั้นที่สองในตำแหน่ง C จะทำให้ไม่สามารถใช้ตำแหน่ง B ที่อยู่ติดกันได้ ดังนั้น การวางทรงกลมในชั้นที่สอง จะต้องวางที่ตำแหน่ง B ทั้งหมด หรือตำแหน่ง C ทั้งหมด เท่านั้น

ถ้าวางทรงกลมชั้นที่สองในตำแหน่ง B จะได้โครงสร้างทรงกลมสองชั้นตามรูปที่ 17 (b) ให้ทรงกลมชั้นที่สองคือชั้น B ส่วนการวางทรงกลมเป็นชั้นที่สามนั้น ทำได้สองแบบแตกต่างกันดังนี้

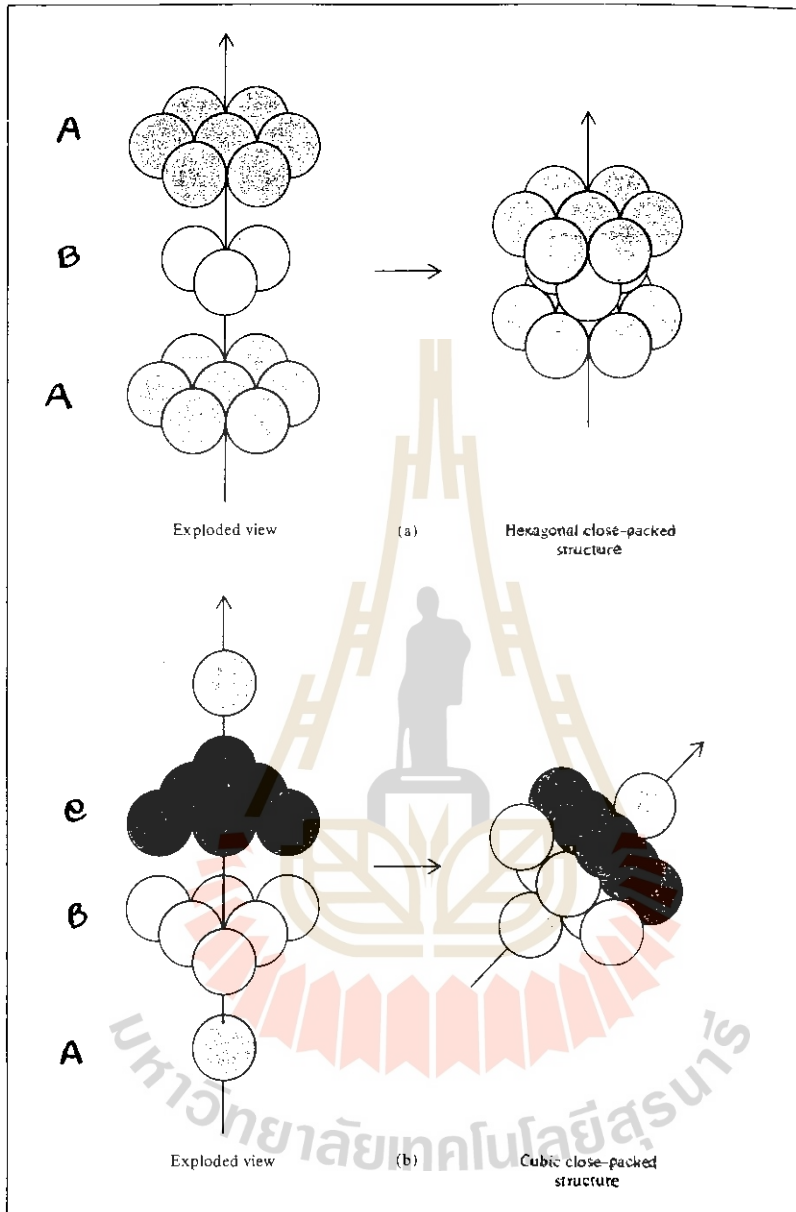
แบบที่ 1 : วางลงให้ตรงกับตำแหน่งของทรงกลมในชั้น A และเมื่อวางทรงกลมในชั้นที่สี่ จะวางได้ตำแหน่งเดียว คือ ตำแหน่งซึ่งตรงกับทรงกลมในชั้น B การจัดทรงกลมลักษณะนี้จะเป็นแบบ ABAB..... และจะทำให้ได้โครงสร้างแบบ hexagonal close - packed (hcp)

แบบที่ 2 : วางลงให้ตรงกับตำแหน่งช่องว่าง C ของชั้น A ให้ทรงกลมชั้นที่สามคือ ชั้น C และทรงกลมทั้ง 3 ชั้น จะมีศูนย์กลางไม่ตรงกันเลย การจัดทรงกลมลักษณะนี้จะเป็นแบบ ABCABC..... และจะทำให้ได้โครงสร้างแบบ cubic close-packed (ccp) หรือ face - centered cubic (fcc)

โครงสร้าง hcp และ fcc จะเป็นโครงสร้างที่ได้จากการจัดทรงกลมแบบชิดที่สุด มีประสิทธิภาพการบรรจุเท่ากับ 74 % และทรงกลมแต่ละลูกในโครงสร้างจะมีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 12 ดังเช่น ในโครงสร้าง hcp ในรูปที่ 18 (a) ทรงกลมแต่ละลูกจะอยู่สัมผัสกับทรงกลมในระนาบเดียวกัน 6 ลูก และสัมผัสกับทรงกลมอีก 3 ลูก ในระนาบชั้นบน และ 3 ลูกในระนาบชั้นล่าง รวมเป็น 12



- รูปที่ 17 a) ในชั้นของการบรรจุที่สูงสุด ทรงกลมแต่ละลูกจะสัมผัสกับทรงกลมอีก 6 ลูก  
 b) ทรงกลมชั้นที่สอง อยู่ในตำแหน่งช่องว่าง B ของชั้น A  
 c) โครงสร้าง hexagonal close - packed มาจากการเรียงทรงกลมแบบ ABAB.....  
 d) โครงสร้าง cubic close - packed มาจากการเรียงทรงกลมแบบ ABCABC.....

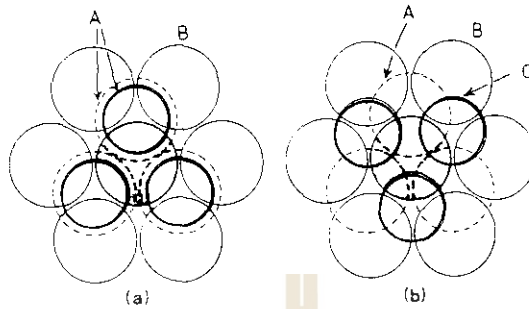


รูปที่ 18 แสดงรายละเอียดชั้นต่าง ๆ ของทรงกลมในโครงสร้างการบรรจุชิดที่สุดแบบ

a) hexagonal close - packed

b) cubic close - packed

รูปที่ 19 จะแสดงเลขโคออร์ดิเนชันในโครงสร้าง hcp และ fcc ได้ชัดเจนมากขึ้น



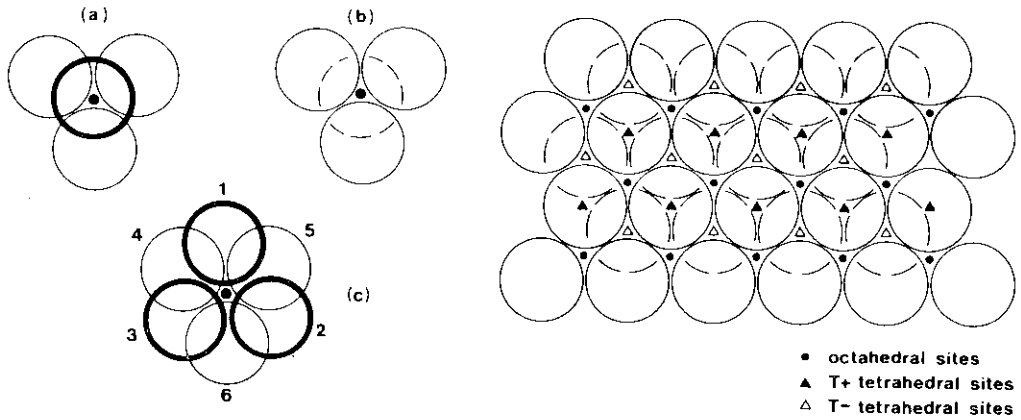
รูปที่ 19 แสดงเลขโคออร์ดิเนชันในโครงสร้าง  
a) hcp  
b) fcc

#### 4.1.1 Interstitial Sites

ในโครงสร้างการบรรจุชิดที่สุด เช่น hcp มีประสิทธิภาพการบรรจุเพียง 74% แสดงว่าปริมาตรที่เหลืออีก 26% จะเป็นช่องว่าง ตำแหน่งช่องว่างในโครงสร้างผลึกเรียกว่า "interstitial site" และมีอยู่ 2 แบบ คือ ช่องเทพระฮีดรัล และ ช่องออกตะฮีดรัล ซึ่งในตำแหน่งช่องว่างดังกล่าว บางทีก็มีอะตอมขนาดเล็ก เช่น H, B, C, N, O เข้าไปอยู่ ถ้าอะตอมเหล่านี้เข้าไปแทรกอยู่ในช่องว่างของโครงสร้างของธาตุที่เป็นโลหะ จะทำให้มีการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกายภาพของโลหะนั้นได้ อาจทำให้โครงสร้างของโลหะอ่อนลง หรือทำให้มีการเปลี่ยนแปลงลักษณะของการบรรจุชิดที่สุดไปบ้าง

ช่องว่างที่เรียกว่าช่องเทพระฮีดรัลนั้น เกิดจากทรงกลม 3 ลูกเรียงแบบชิดที่สุดในระนาบเดียวกัน แล้วมีอีก 1 ลูกวางปิด ในโครงสร้างการบรรจุชิดที่สุดจะมีจำนวนช่องเทพระฮีดรัลเป็น 2 เท่าของจำนวนทรงกลม เพราะว่าทรงกลมแต่ละลูก จะทำให้เกิดช่องเทพระฮีดรัลได้ 2 ช่อง จากการสัมผัสกับทรงกลม 3 ลูก ในระนาบชั้นบน และ 3 ลูกในระนาบชั้นล่าง ดูรูปที่ 20 (a), (b)

ถ้าอะตอม A มีโครงสร้างเป็นการบรรจุชิดที่สุด และ X เป็นอะตอมขนาดเล็กที่เข้าไปอยู่ในช่องเทพระฮีดรัลที่มีอยู่ทั้งหมด จะได้สูตรอย่างง่าย (empirical formula) ของสารประกอบระหว่าง A กับ X เป็น  $AX_2$  ตัวอย่างเช่น titanium hydride,  $TiH_2$  แต่ตามปกตินั้น อะตอมขนาดเล็กอาจจะเข้าไปแทรกอยู่ในช่องว่างเพียงบางส่วนก็ได้ เช่น ZnH จะมี H เข้าไปอยู่ในช่องว่างเพียงครึ่งเดียว ส่วน  $Pd_2H$  จะมี H เข้าไปอยู่ในช่องว่างที่มีอยู่เพียงหนึ่งในสี่



รูปที่ 20 (a) (b) ช่องเททระฮีดรัล  
(c) ช่องออกตะฮีดรัล

(d) การกระจายของ interstitial sites  
ในชั้นของการบรรจุชนิดที่สุดสองชั้น

ในกรณีของช่องออกตะฮีดรัลนั้น เกิดจากทรงกลม 3 ลูก เรียงแบบชิดที่สุดในระนาบเดียวกัน แล้วมีทรงกลมอีก 3 ลูกมาปิดด้านบน นั่นคือ ช่องออกตะฮีดรัลเกิดจากทรงกลม 6 ลูก (รูปที่ 20 c) ในโครงสร้างการบรรจุชนิดที่สุด จะมีจำนวนช่องออกตะฮีดรัลเท่ากับจำนวนทรงกลม เพราะว่าทรงกลม 6 ลูกทำให้เกิดช่องออกตะฮีดรัล 1 ช่อง ทรงกลมแต่ละลูกจึงเป็นเจ้าของช่องออกตะฮีดรัลนั้นเพียง  $\frac{1}{6}$  ช่อง แต่เนื่องจากทรงกลมแต่ละลูกมีช่องออกตะฮีดรัลอยู่ล้อมรอบ 6 ช่อง จำนวนช่องออกตะฮีดรัลที่มีอยู่จึงเท่ากับจำนวนทรงกลม

ถ้าอะตอม A มีการจัดตัวแบบชิดที่สุด และ X เป็นอะตอมที่เข้าไปอยู่ในช่องออกตะฮีดรัลทุกช่องที่มีอยู่ จะได้สูตรอย่างง่ายของสารประกอบระหว่าง A กับ X เป็น AX

โครงสร้างที่มีช่องว่างและมีอะตอมอื่นเข้าไปแทรกอยู่ อาจทำให้ได้สารประกอบที่มีส่วนประกอบเป็นอัตราส่วนที่ไม่ลงตัว (nonstoichiometric) เช่น สารประกอบระหว่าง Pd และ H อาจเกิดเป็นสารประกอบที่มีสูตรอย่างง่ายเป็น PdH<sub>0.7</sub> ตารางที่ 5 แสดงตัวอย่างบางประเภทของ interstitial compound

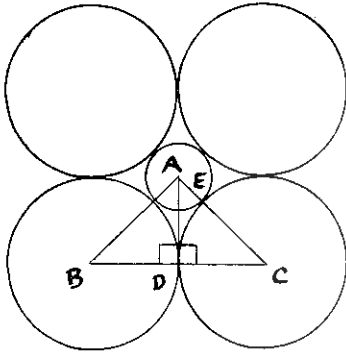
ตารางที่ 5 ตัวอย่างของ interstitial compounds ที่พบในธรรมชาติ

ประเภทของช่อง	เศษส่วนของช่องที่ใช้	ชื่อ	ตัวอย่าง
Octahedral	1	Rock salt	เฮไลด์ของ Li, Na, K, Rb, NH <sub>4</sub> Cl, NH <sub>4</sub> Br, NH <sub>4</sub> I, AgF, AgCl, AgBr ออกไซด์และซัลไฟด์ของ Sr, Ba, Mg, Ca
Tetrahedral	$\frac{1}{2}$	Zinc blende	ZnS, CuCl, CuBr, CuI, AgI, BeS
Tetrahedral	1	Fluorite	CaF <sub>2</sub> , SrF <sub>2</sub> , BaF <sub>2</sub> , PbF <sub>2</sub> , HfO <sub>2</sub> , UO <sub>2</sub>
	1	Antifluorite	ออกไซด์และซัลไฟด์ของ Li, Na, K และ Rb

#### 4.1.2 ขนาดของช่องออกตะฮีดรัลและช่องเทพะฮีดรัล

ขนาดของช่องว่างในโครงสร้างการบรรจุซิดที่สดุจะใหญ่หรือเล็ก ขึ้นอยู่กับว่าทรงกลมที่จัดตัวแบบซิดที่สุดนั้นมีขนาดใหญหรือเล็กด้วย (ทรงกลมใหญ่จะมีเลขโคออร์ดิเนชันสูง เช่น CsCl ; Cs มีเลขโคออร์ดิเนชัน 8, Na ใน NaCl มีเลขโคออร์ดิเนชัน 6 และ Zn ใน ZnS มีเลขโคออร์ดิเนชัน 4)

จะคำนวณหาขนาดของช่องออกตะฮีดรัลได้ดังนี้



ให้ทรงกลมเล็กรัศมี  $r_1$  เป็นอนุภาคขนาดเล็กที่เข้าไปอยู่ในช่องออกตะฮีดรัลของทรงกลมใหญ่ ซึ่งมีการจัดตัวแบบซิดที่สุด และมีรัศมี  $r_2$

$$r_1 = AE$$

$$r_2 = BD = DC$$

$$r_1 + r_2 = AC$$

$$AD = DC = r_2$$

$$AC^2 = AD^2 + DC^2$$

$$(r_1 + r_2)^2 = r_2^2 + r_2^2 = 2r_2^2$$

$$(r_1 + r_2) = \sqrt{2} r_2$$

$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{2} - 1 = 0.414$$

แสดงว่าอนุภาคขนาดเล็กที่จะเข้าไปอยู่ในช่องออกตะฮีดรัลของทรงกลมใหญ่ได้ โดยไม่รบกวนโครงสร้างการบรรจุซิดที่สุด คือสัมผัสกับทรงกลมใหญ่พอดี จะต้องมีรัศมี,  $r_1$ , ไม่เกิน 0.414 เท่าของ  $r_2$

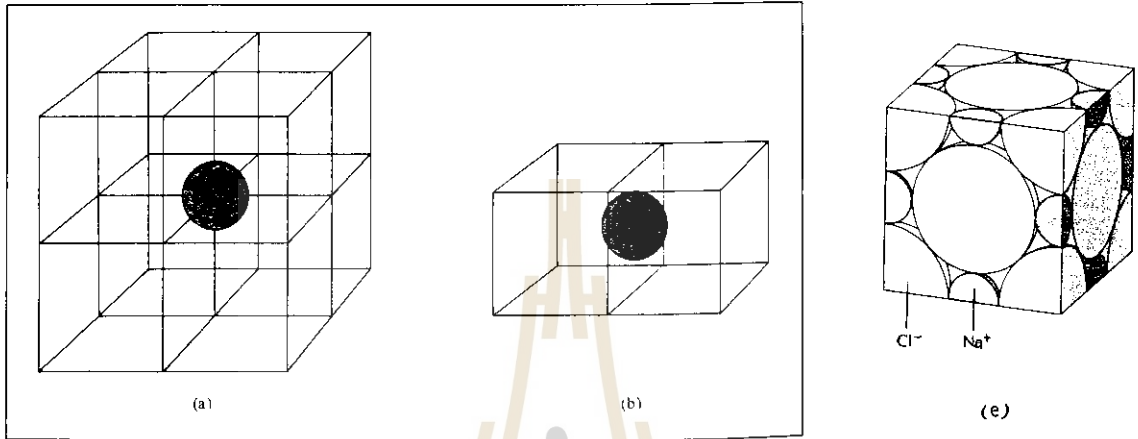
ส่วนการคำนวณหาขนาดของช่องเทพะฮีดรัลในลักษณะเดียวกันได้ผลว่าขนาดของ  $r_1$  ที่จะเข้าไปอยู่ในช่องเทพะฮีดรัลได้พอดี จะต้องไม่เกิน 0.225 เท่าของ  $r_2$  ( $\frac{r_1}{r_2} = 0.225$ ) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าช่องเทพะฮีดรัลมีขนาดเล็กกว่าช่องออกตะฮีดรัล

#### 4.2 Atom Sites

ในโครงสร้างผลึกนั้น unit cell จะอยู่ติดต่อกันไปกับ unit cell อื่น ๆ ะดอมใน unit cell จึงถูกใช้ร่วมกันระหว่างเซลล์ที่อยู่ติดกัน ตัวอย่างเช่นใน unit cell แบบลูกบาศก์ทุกชนิด ะดอมที่มุมจะใช้ร่วมกันระหว่าง unit cell 8 หน่วย (รูปที่ 21) ส่วนอะดอมที่หน้าของลูกบาศก์จะใช้ร่วมกันโดย unit cell 2 หน่วย ใน simple cubic มีมุมอยู่ 8 มุม และทรงกลมที่อยู่ทีมุมแต่ละมุมจะเป็นส่วนของ unit cell นั้นเพียงหนึ่งในแปด ดังนั้น เมื่อรวมกันแล้ว ทรงกลมที่มุมทั้งแปดที่เป็นส่วนของ unit cell

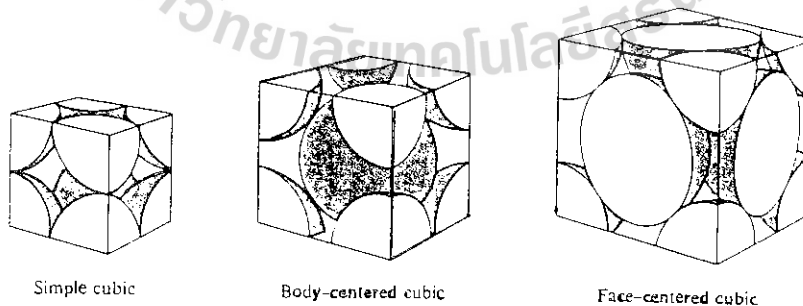
ในโครงสร้างแบบ simple cubic เท่ากับ 1 ลูก หรือพูดว่า atom site ของ simple cubic มีค่าเท่ากับ 1 อะตอม

ใน body-centered cubic จะมีทรงกลมที่เป็นของ unit cell เท่ากับ 2 ลูก คือ 1 ลูกจากมุม ทั้งแปด กับอีก 1 ลูกตรงกลาง



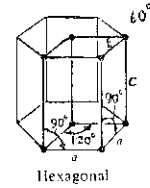
- รูปที่ 21
- (a) อะตอมที่มุมของลูกบาศก์ จะเป็นส่วนของ unit cell 8 หน่วย
  - (b) อะตอมที่หน้าของลูกบาศก์ จะเป็นส่วนของ unit cell 2 หน่วย
  - (c) อะตอมที่ขอบของลูกบาศก์ จะเป็นส่วนของ unit cell 4 หน่วย

และ face-centered cubic จะมี atom site เท่ากับ 4 คือจากที่มุม 1 ลูก และจากหน้าทั้งหมด อีก 3 ลูก รูปที่ 22 แสดง cubic unit cell แสดงเฉพาะทรงกลมส่วนที่เป็นของ unit cell นั้นเท่านั้น

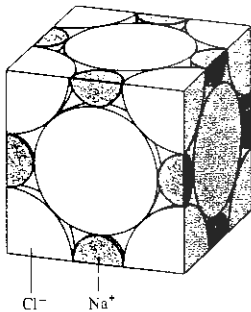


รูปที่ 22 cubic unit cell แสดงทรงกลมในส่วนที่เป็นของ unit cell

ในกรณีของ hexagonal close-packed นั้น unit cell จะเป็นเพียง  $\frac{1}{3}$  ของโครงสร้าง hexagonal prism และมี atom site เท่ากับ 2 คือที่อยู่ด้านบน ทั้งแปลรวมกันแล้วเป็น 1 ลูก และตรงกลางของโครงสร้างอีก 1 ลูก รวมเป็น 2



ตัวอย่างการคำนวณ ให้หาว่าใน unit cell ของ NaCl จะมีไอออนโซเดียมและไอออนคลอไรด์ อยู่จำนวนเท่าใด



NaCl มีโครงสร้างเป็น face centered cubic

- มี Na<sup>+</sup> ตรงกลาง 1 ไอออน
- ที่ขอบมี Na<sup>+</sup> 12 ไอออน แต่ใช้ร่วมกันระหว่าง unit cell 4 หน่วย

$$\therefore \text{Na}^+ \text{ ที่ขอบมีส่วนเป็นของ unit cell นี้} \\ = 12 \times \frac{1}{4} = 3$$

$$\therefore \text{รวมจำนวนไอออนโซเดียมใน unit cell ได้} \\ = 1 + 3 = 4$$

เมื่อพิจารณาไอออนคลอไรด์

- มี Cl<sup>-</sup> ตรงหน้าของลูกบาศก์ 6 ไอออน  
ที่เป็นส่วนของ unit cell =  $6 \times \frac{1}{2} = 3$
- มี Cl<sup>-</sup> ตรงมุมของลูกบาศก์ 8 ไอออน  
ที่เป็นส่วนของ unit cell =  $8 \times \frac{1}{8} = 1$

$$\therefore \text{รวมจำนวนไอออนคลอไรด์ใน unit cell ได้} = 3 + 1 = 4$$

$$\text{จะเห็นว่าอัตราส่วนระหว่าง Na}^+ : \text{Cl}^- = 4 : 4 \\ = 1 : 1$$

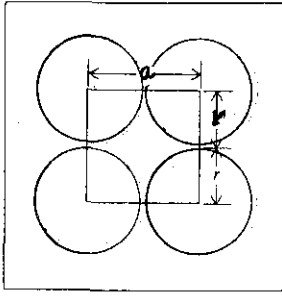
$$\text{ปริมาณสัมพันธ์ระหว่าง Na}^+ : \text{Cl}^- = 1 : 1$$

สูตรอย่างง่ายของ NaCl จึงเป็นตามที่เขียน

#### 4.3 Packing Efficiency

จะเห็นว่าลักษณะการจัดตัวที่แตกต่างกัน จะทำให้ที่ว่างในโครงสร้างต่าง ๆ แตกต่างกันด้วย ดังนั้น ประสิทธิภาพของการบรรจุ หรือ packing efficiency ซึ่งก็คือเปอร์เซ็นต์ของเนื้อที่ใน unit cell ที่เป็นที่อยู่ของทรงกลมหรืออะตอมนั่นเอง หรือในอีกแง่หนึ่ง packing efficiency จะบอกให้ทราบถึงความหนาแน่นของผลึก และจะใช้ simple cubic เป็นตัวอย่างในการคำนวณเกี่ยวกับ packing efficiency ดังนี้





จากรูปข้างมือให้  $a$  เป็นความยาวด้านของ unit cell

$r$  เป็นรัศมีของทรงกลม

ดังนั้น  $a = 2r$

$$\text{ปริมาตรทรงกลม} = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{a}{2}\right)^3$$

$$\text{ปริมาตร unit cell} = a^3$$

ในโครงสร้างแบบ simple cubic จำนวนทรงกลมที่เป็นของ unit cell มีจำนวนเท่ากับ 1

$$\begin{aligned} \text{packing efficiency} &= \frac{\text{volume of spheres inside the cell}}{\text{volume of the cell}} \times 100 \% \\ &= \frac{\frac{4}{3} \pi \left(\frac{a}{2}\right)^3}{a^3} \times 100 \% \\ &= \frac{\pi}{6} \times 100 \% \\ &= 52 \% \end{aligned}$$

ในโครงสร้าง simple cubic

ประสิทธิภาพการบรรจุมีค่าเท่ากับ 52 %

ในโครงสร้าง body-centered cubic

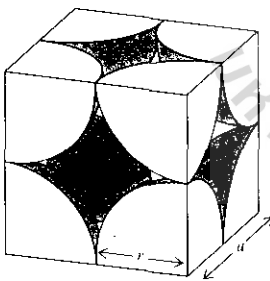
ประสิทธิภาพการบรรจุมีค่าเท่ากับ 68 %

ในโครงสร้าง face-centered cubic

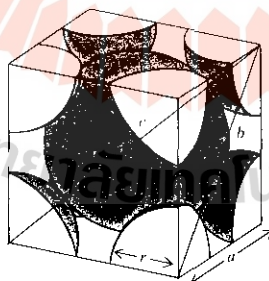
ประสิทธิภาพการบรรจุมีค่าเท่ากับ 74 %

ในโครงสร้าง hexagonal close - packed

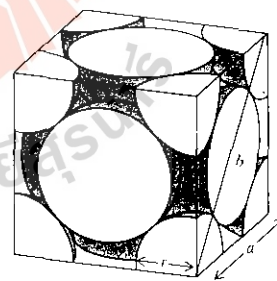
ประสิทธิภาพการบรรจุเท่ากับ 74 %



sc  
 $a = 2r$



bcc  
 $b^2 = a^2 + a^2$   
 $c^2 = a^2 + b^2$   
 $= 3a^2$   
 $c = \sqrt{3}a = 4r$   
 $a = \frac{4r}{\sqrt{3}}$



fcc  
 $b = 4r$   
 $b^2 = a^2 + a^2$   
 $16r^2 = 2a^2$   
 $a = \sqrt{8}r$

รูปที่ 23 ความสัมพันธ์ระหว่างด้านของ unit cell กับรัศมีของอะตอมในโครงสร้าง sc, bcc และ fcc

ตัวอย่างการคำนวณ ทองมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบ fcc จงคำนวณหาค่าความหนาแน่นของทอง กำหนดให้รัศมีอะตอมมีค่า 144 pm และมวลอะตอมมีค่า 197.0 g/mol

จากรูปที่ 23

$$a = \sqrt{8} r$$

$$a = \sqrt{8} (144 \text{ pm}) = 407 \text{ pm}$$

$$\begin{aligned} \text{ให้ปริมาตรของ unit cell} &= v = a^3 \\ &= (407 \text{ pm})^3 \left( \frac{1 \times 10^{-12} \text{ m}}{1 \text{ pm}} \right)^3 \left( \frac{1 \text{ cm}}{1 \times 10^{-2} \text{ m}} \right)^3 \\ &= 6.74 \times 10^{-23} \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

$$\text{unit cell มี atom site} = 4$$

$$\begin{aligned} \text{มวลของ unit cell, m} &= \frac{4 \text{ atoms}}{1 \text{ unit cell}} \times \frac{197.0 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \times \frac{1 \text{ mol}}{6.022 \times 10^{23} \text{ atoms}} \\ &= 1.31 \times 10^{-21} \text{ g / unit cell} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น ทองจะมีความหนาแน่น, } d &= \frac{m}{v} \\ &= \frac{1.31 \times 10^{-21} \text{ g}}{6.74 \times 10^{-23} \text{ cm}^3} = 19.4 \text{ g / cm}^3 \end{aligned}$$

ตัวอย่างการคำนวณ โลหะแมกนีเซียมมีโครงสร้างเป็นแบบ hcp และมีความหนาแน่น 1.74 g/cm<sup>3</sup> จงคำนวณหาความยาวของรัศมีอะตอมในหน่วยเป็น picometer กำหนดให้มวลอะตอมมีค่า 24.31 g/mol

ขั้นตอนแรก หาปริมาตรโครงสร้าง hcp ที่เป็นของ Mg 1 โมล

$$\begin{aligned} \text{ให้ } V_{\text{hcp}} &= \text{molar volume} \\ V_{\text{hcp}} &= \frac{\text{molar mass of Mg}}{\text{density of Mg}} \\ &= \frac{24.31 \text{ g Mg / mol Mg}}{1.74 \text{ g / cm}^3} \\ &= 14.0 \text{ cm}^3 / \text{mol Mg} \end{aligned}$$

จากการที่ V hcp คือค่า molar volume จึงมี Mg อยู่ 6.022 x 10<sup>23</sup> อะตอมและจากประสิทธิภาพการบรรจุเรทราบว่ามี 74 % ของปริมาตร โครงสร้างเป็นที่อยู่ของอะตอม

$$\begin{aligned} \text{ปริมาตรของอะตอม Mg} &= 0.74 \times 14.0 \text{ cm}^3 / \text{mol Mg} \\ &= 10.4 \text{ cm}^3 / \text{mol Mg} \end{aligned}$$

$$\text{ปริมาตรของ Mg 1 อะตอม} = \frac{10.4 \text{ cm}^3}{1 \text{ mol Mg}} \times \frac{1 \text{ mol Mg}}{6.022 \times 10^{23} \text{ Mg atoms}}$$

$$= 1.73 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

$$\text{ปริมาตรของทรงกลม รัศมี } r = \frac{4}{3}\pi r^3$$

$$\text{จึงได้ว่า } \frac{4}{3}\pi r^3 = 1.73 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

$$r^3 = 4.13 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

$$r = 1.60 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$= 160 \text{ pm}$$

## 5. Common Crystal Structures

โครงสร้างของผลึกไอออนิกที่พบบ่อยๆ คือ

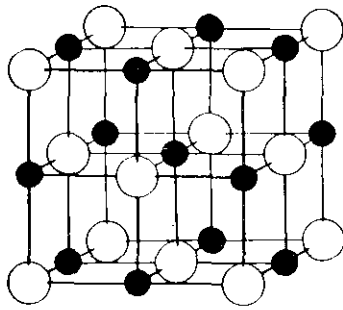
Rock salt	-	NaCl
Fluorite	-	CaF <sub>2</sub>
Zinc blende	-	ZnS (cubic)
Wurtzite	-	ZnS (hexagonal)
Cesium chloride	-	CsCl

ในโครงสร้างแบบไอออนิก แต่ละไอออนจะถูกล้อมรอบด้วยไอออนซึ่งมีประจุตรงกันข้ามจำนวนหนึ่ง ซึ่งก็คือเลขโคออร์ดิเนชันของไอออนนั้นนั่นเอง

เพราะเหตุใดสารประกอบจึงมีโครงสร้างเฉพาะตัว คำตอบคือ สารประกอบจะพยายามมีโครงสร้างที่ทำให้มีความเสถียรมากที่สุดคือ มีพลังงานต่ำสุด ซึ่งแฟกเตอร์ที่เกี่ยวข้องกับพลังงานคือ แรงดึงดูด ระหว่างไอออนซึ่งมีประจุต่างกัน แรงดึงดูดดังกล่าวจะมีค่ามากขึ้น เมื่อเลขโคออร์ดิเนชันเพิ่มขึ้น แต่ในขณะเดียวกัน เมื่อไอออนซึ่งมีประจุเหมือนกัน เข้ามาอยู่ใกล้กันก็จะเกิดแรงผลักรวม ซึ่งจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เมื่อไอออนที่มีประจุเหมือนกันถูกบีบให้เข้ามาใกล้กัน ดังนั้นสารประกอบต่าง ๆ จึงต้องมีการจัดตัวในโครงสร้างที่พอเหมาะ ทำให้มีไอออนประจุตรงกันข้ามจำนวนมากที่สุดมาสัมผัส โดยไม่มีการบีบกันมากเกินไป จนเกิดแรงผลักรวม ซึ่งจะขึ้นกับขนาดสัมพัทธ์ระหว่างไอออนคู่หนึ่ง ซึ่งจะได้กล่าวถึงต่อไปในหัวข้อที่ 5.5

### 5.1 Rock Salt Structure

ในโครงสร้าง Rock salt ตัวอย่างเช่น โซเดียมคลอไรด์ นี้ แอนไอออน คือ ไอออนคลอไรด์ จัดด้วยบรรจุชิดที่สุดแบบ face centered-cubic ส่วนแคตไอออน คือ ไอออนโซเดียม เข้าไปอยู่ในช่องออกตะเตอีดรัล ของคลอไรด์ แต่โซเดียมมีขนาดใหญ่กว่าช่องออกตะเตอีดรัลดังกล่าว จึงทำให้คลอไรด์ถูกผลักรวมออกจากกัน ไอออนคลอไรด์จึงไม่สัมผัสกัน แต่จะสัมผัสกับไอออน

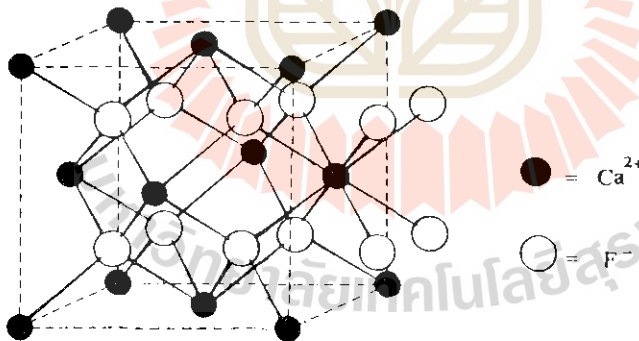


●  $\text{Na}^+$     รูปที่ 24 โครงสร้างโซเดียมคลอไรด์  
 ○  $\text{Cl}^-$     (rock salt)

โซเดียม 6 ไอออน และไอออนโซเดียมแต่ละตัวจะสัมผัสกับไอออนคลอไรด์ 6 ไอออนเช่นเดียวกัน ดังนั้นทั้งแคตไอออนและแอนไอออนต่างมีเลขโคออร์ดิเนชันเป็น 6 เมื่อพิจารณาในรูปที่ 24 จะเห็นว่า นอกจากไอออนคลอไรด์ จะมีการจัดตัวแบบ face centered cubic แล้ว ไอออนโซเดียมก็จัดตัวเป็น face centered-cubic เช่นเดียวกัน ตัวอย่างของสารประกอบที่มีโครงสร้าง rock salt แสดงไว้ในตารางที่ 5 ที่ได้ผ่านมาแล้ว

### 5.2 Fluorite Structure

ในโครงสร้างฟลูออไรต์ ไอออนแคลเซียมมีการจัดตัวบรรจุชิดที่สุดแบบ face centered cubic และไอออนฟลูออไรด์ บรรจุอยู่ในช่องเททเรฮีดรัลทั้ง 8 ช่อง รอบแคลเซียมไอออนแคลเซียม

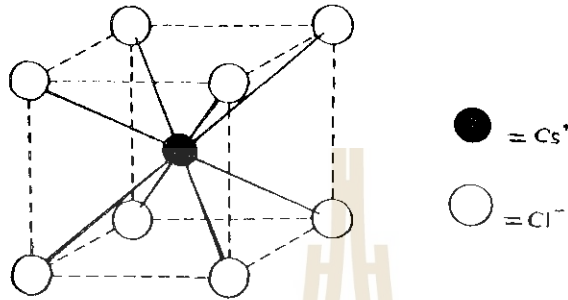


รูปที่ 25 โครงสร้างแคลเซียมฟลูออไรด์ (fluorite structure)

แต่ละตัวจะสัมผัสกับฟลูออไรด์ 8 ตัว ในขณะที่ไอออนฟลูออไรด์สัมผัสกับแคลเซียมเพียง 4 ตัว เท่านั้น ดังนั้นในโครงสร้างฟลูออไรต์ นี้ แคตไอออน จะมีเลขโคออร์ดิเนชัน 8 แต่แอนไอออนมีเลขโคออร์ดิเนชัน 4

### 5.3 Cesium Chloride Structure

ในโครงสร้างของ CsCl นี้ ขนาดของแคตไอออนและแอนไอออนใกล้เคียงกัน คือ รัศมีไอออนของ Cs เท่ากับ 169 พิโกเมตร ส่วนคลอไรด์มีขนาด 181 พิโกเมตร จึงไม่สามารถจัดตัวแบบบรรจุที่สูงสุดได้โดยทั้งแคตไอออนและ แอนไอออน ต่างมีการจัดตัวเป็นแบบ simple cubic แต่

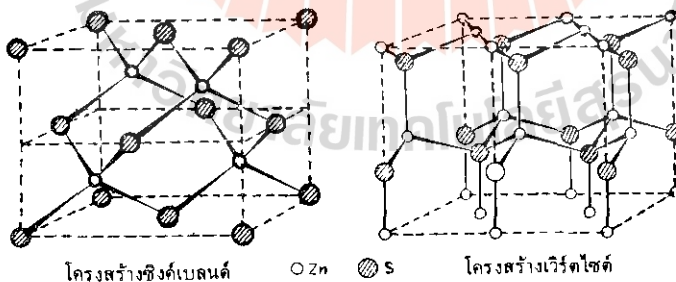


รูปที่ 26 โครงสร้าง Cesium Chloride

unit cell จะเป็น body centered-cubic ทั้งแคตไอออนและแอนไอออนในโครงสร้างชนิดนี้ ต่างมีเลขโคออร์ดิเนชัน เท่ากับ 8 ตัวอย่างของสารประกอบตัวอื่นๆ เช่น CsBr, CsI, RbCl, RbBr, NH<sub>4</sub>Cl, NH<sub>4</sub>Br

### 5.4 Zinc Blende and Wurtzite Structure

โครงสร้าง Zinc blende นี้จะเหมือนกับ โครงสร้าง Fluorite กล่าวคือ ไอออนซัลไฟด์มีการจัดตัวแบบ face centered-cubic แต่ไอออนสังกะสี เข้าไปอยู่ในช่อง tetrahedral รอบ ๆ ซัลไฟด์ เพียงครึ่งเดียว ทั้งไอออนสังกะสี และไอออนซัลไฟด์ ต่างมีการจัดตัวเป็น tetrahedral ถ้าเอาอะตอม



รูปที่ 27 โครงสร้าง Zinc blende และโครงสร้าง Wurtzite

คาร์บอนเข้าไปแทนที่สังกะสีและซัลเฟอร์ทุกตัวในโครงสร้าง ก็จะได้โครงสร้างร่างแหของเพชร ตัวอย่างสารที่มีโครงสร้างชนิดนี้ได้แก่ CuF, CuCl, BeS, CdI, AgI, HgS, SiC

ส่วนโครงสร้าง Wurtzite จะเป็นโครงสร้างอีกแบบหนึ่งของ Zinc sulfide แต่ในโครงสร้างนี้ ไอออนซัลไฟด์มีการจัดตัวแบบ hexagonal close-packed แต่ทั้งไอออนสังกะสีและไอออนซัลไฟด์ มีการจัดตัวเป็นเพระฮีดรัล เช่นเดียวกับโครงสร้าง Zinc blende ตัวอย่างของสารที่มีโครงสร้างชนิดนี้ ได้แก่ BeO, MnSe, AlN, NH<sub>4</sub>F

### 5.5 Ionic Radii Ratio

ตามที่ได้อธิบายแล้วว่า สารประกอบไอออนิก จะมีการจัดตัวในลักษณะที่ทำให้เกิดความเสถียรมากที่สุด คือมีแรงดึงดูดระหว่างไอออนประจุตรงกันข้ามมากที่สุด ในขณะที่เดียวกัน พยายามให้มีแรงผลักรหว่างไอออนประจุเหมือนกันน้อยที่สุด ซึ่งขนาดสัมพัทธ์ของไอออนทั้งสอง จะมีอิทธิพลในการกำหนดการจัดตัวและ โครงสร้างของผลึกด้วย

อัตราส่วนรัศมี ซึ่งเป็นอัตราส่วนของรัศมีแคตไอออนต่อรัศมีแอนไอออน  $\frac{r^+}{r^-}$  จะใช้บอกเลขโคออร์ดิเนชัน หรือชนิดของโครงสร้างได้ และยังอาจบอกขีดจำกัดของค่าอัตราส่วนรัศมี สำหรับโครงสร้างผลึกต่าง ๆ ได้อีกด้วย เราจะใช้โครงสร้างของ CsCl และ NaCl มาเป็นตัวอย่างในการคำนวณ

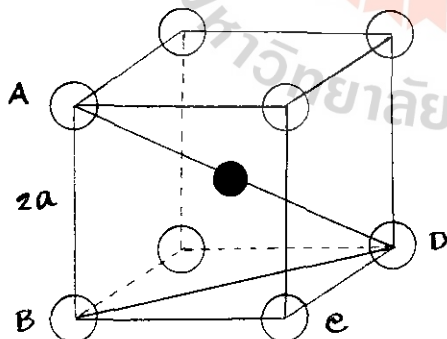
#### โครงสร้าง CsCl

ในโครงสร้าง CsCl มี Cl<sup>-</sup> 8 ตัว ล้อมรอบ Cs<sup>+</sup>

ให้ แคตไอออน Cs<sup>+</sup> มีรัศมี r<sup>+</sup>

แอนไอออน Cl<sup>-</sup> มีรัศมี r<sup>-</sup> = a

ให้ไอออนคลอไรด์อยู่สัมผัสกันพอดี โดยไม่ถูกบีบ (แต่ในรูปเขียนให้อะตอมคลอไรด์หดเล็กน้อย เพื่อจะให้เห็นภาพชัดเจนขึ้น)



แต่  $AD = 2r^- + 2r^+$

$$2r^- + 2r^+ = 2\sqrt{3} a$$

ใน  $\Delta BCD$

$$BD^2 = BC^2 + CD^2$$

2a = ความยาวด้านของ unit cell

$$BD^2 = (2a)^2 + (2a)^2 = 8a^2$$

ใน  $\Delta ABD$

$$AD^2 = AB^2 + BD^2$$

$$= (2a)^2 + 8a^2 = 12a^2$$

$$AD = 2\sqrt{3} a$$

$$\begin{aligned}
 2r^+ &= 2\sqrt{3} a - 2r^- \\
 &= 2\sqrt{3} a - 2a \\
 &= 2a(\sqrt{3} - 1) \\
 &= 2r^-(\sqrt{3} - 1) \\
 \frac{r^+}{r^-} &= \sqrt{3} - 1 = 0.732
 \end{aligned}$$

นั่นคือ รัศมีของแคตไอออนต้องไม่เกิน 0.732 เท่าของรัศมีแอนไอออนจึงจะสัมผัสกันพอดี โดยไม่มีการถูกบีบเข้ามา คือมีสมดุลกันพอดีระหว่างแรงดึงดูดและแรงผลักร

ถ้าหาก  $\frac{r^+}{r^-} < 0.732$  วิธีการเดียวที่จะนำแอนไอออนทั้ง 8 ตัวเข้ามาสัมผัสแคตไอออนได้คือต้องบีบแอนไอออนทั้ง 8 ตัวให้เข้ามาใกล้กันแต่ถ้าเราไม่บีบให้แอนไอออนเข้ามาใกล้กัน ก็จะไม่มีการสัมผัสกับแคตไอออน Stabilization energy ส่วนหนึ่งก็จะสูญหายไป เพราะแรงดึงดูดมีน้อยลง

ดังนั้น ถ้า  $\frac{r^+}{r^-} < 0.732$  จะทำให้โครงสร้างแบบ CsCl ซึ่งแคตไอออนมีเลขโคออร์ดิเนชัน 8 ไม่เสถียร ถ้าเปรียบเทียบกับกรณีโครงสร้างแบบ Rock Salt ซึ่งแคตไอออนจะมีเลขโคออร์ดิเนชันเพียง 6 เท่านั้น

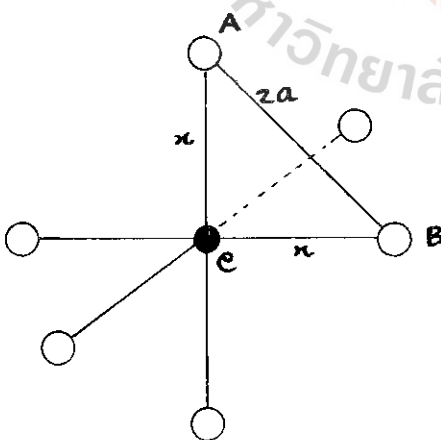
### โครงสร้าง NaCl

ในโครงสร้าง NaCl มี  $\text{Cl}^-$  6 ตัว ล้อมรอบ  $\text{Na}^+$

ให้แคตไอออน  $\text{Na}^+$  มีรัศมี  $r^+$

แอนไอออน  $\text{Cl}^-$  มีรัศมี  $r^- = a$

ในรูปแบบเขียนอะตอมคลอไรด์ให้เล็กลงเพื่อให้เห็นภาพชัดเจน และจะคำนวณหาอัตราส่วนรัศมี ที่ทำให้แคตไอออนและแอนไอออนสัมผัสกันพอดีได้ในทำนองเดียวกัน



$$r^+ + r^- = x$$

$$AB = 2a$$

$$AC = CB = x$$

ใน  $\triangle ABC$

$$2x^2 = (2a)^2 = 4a^2$$

$$x = \sqrt{2} a$$

$$r^+ = x - r^- = x - a$$

$$= \sqrt{2} a - a = a(\sqrt{2} - 1)$$

$$\frac{r^+}{r^-} = \sqrt{2} - 1 = 0.414$$

ในการทำงานเดียวกัน ถ้า  $\frac{r^+}{r^-} < 0.414$  โครงสร้าง NaCl จะไม่เสถียร เท่ากับโครงสร้างซึ่งแคตไอออนมีเลขโคออร์ดิเนชันน้อยกว่า 6 เช่น โครงสร้าง Zinc blende ซึ่งแคตไอออนมีเลขโคออร์ดิเนชัน 4 ซึ่งทำให้  $\frac{r^+}{r^-} = 0.225$

ดังนั้น จะใช้ค่าอัตราส่วนรัศมีเป็นตัวทำนายโครงสร้างของผลึกได้ โดยเฉพาะสารประกอบซึ่งมีสูตรอย่างง่ายเป็น AX โดยใช้ตารางที่ 6 ข้างล่างนี้

ตารางที่ 6 ชี้คจำกัดของอัตราส่วนรัศมีของโครงสร้าง AX

เลขโคออร์ดิเนชัน	โครงสร้าง	$r_+/r_-$
2	linear	$\leq 0.154$
3	triangular	0.154 - 0.225
4	zinc blende	0.225 - 0.414
4	planar	0.414 - 0.732
6	NaCl	0.414 - 0.732
8	CsCl	$> 0.732$

## 6. Isomorphous, Polymorphous, Allotropes

**Isomorphous** คือสถานะที่สารต่างชนิดกัน แต่มี crystal lattice เหมือนกัน เช่น NaCl และ Cu มี crystal lattice เป็น cubic เหมือนกัน เป็นต้น

**Polymorphous** คือสถานะที่สารชนิดเดียวกัน แต่เกิดผลึกในสภาวะแตกต่างกันทำให้ได้ crystal lattice ที่ไม่เหมือนกัน เช่น AgI อาจมี crystal lattice เป็นได้ทั้ง cubic และ hexagonal หรือ  $KNO_3$  และ  $AgNO_3$  อาจมีโครงสร้างเป็นได้ทั้ง rhombic และ rhombohedral

**Allotropes** ธาตุบางชนิดเกิดปรากฏการณ์มีโครงสร้างได้หลายแบบ เช่นเดียวกับสารประกอบ เราเรียกว่าธาตุนั้นมีอัญรูป (allotropes) เช่นซัลเฟอร์ มีโครงสร้างเป็น rhombic และ monoclinic

95.6°C

rhombic S  $\rightarrow$  monoclinic S  
 $\leftarrow$

ลค ๓

ปรากฏการณ์ที่โครงสร้างของสารประกอบ หรือธาตุ สามารถเปลี่ยนไปมาได้ภายใต้ความดัน และ อุณหภูมิค่าหนึ่ง เรียกว่า enantiotropic อุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง เรียกว่า 'transition point' สารซึ่งมีโครงสร้างหลายแบบบางชนิด เมื่อเปลี่ยนโครงสร้างผลึกจากแบบหนึ่งเป็นอีกแบบหนึ่ง



แล้ว ไม่สามารถเปลี่ยนกลับไปเป็นแบบเดิมได้อีก เช่น เมื่อเพชรเปลี่ยนไปเป็นแกรไฟต์ จะไม่สามารถเปลี่ยนกลับไปเป็นเพชรได้อีกปรากฏการณ์นี้เรียกว่า 'monotropic'

## 7. Defects in Crystals

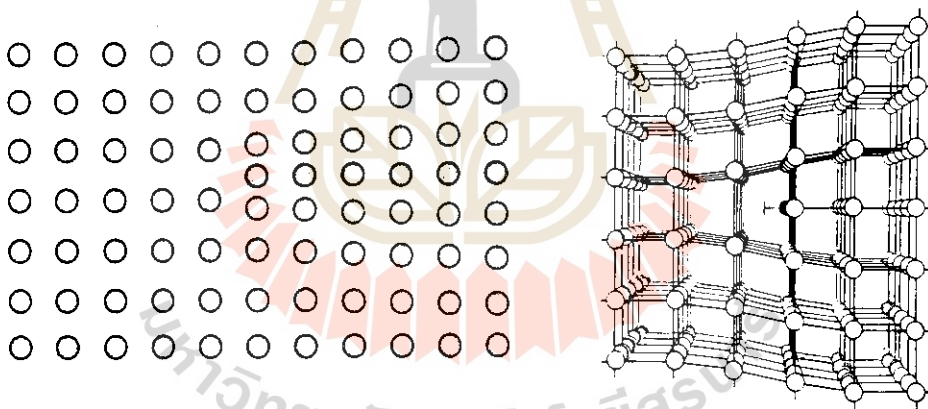
ผลึกจริง ๆ มักจะมีความไม่สมบูรณ์ของโครงสร้าง ซึ่งสามารถตรวจสอบได้โดยการใช้กล้องส่องพื้นผิวของผลึก ความไม่สมบูรณ์ของโครงสร้างผลึกเรียกว่า crystal defects หรือตำหนิผลึกแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ line defects และ point defects

### 7.1 Line defects

คือความไม่สมบูรณ์ของผลึกที่เกิดตามแนวของ lattice อาจเรียกอีกชื่อหนึ่งว่า **dislocation** มีอยู่ 2 แบบที่พบบ่อย ๆ คือ **edge dislocation** และ **screw dislocation**

#### 7.1.1 Edge Dislocation

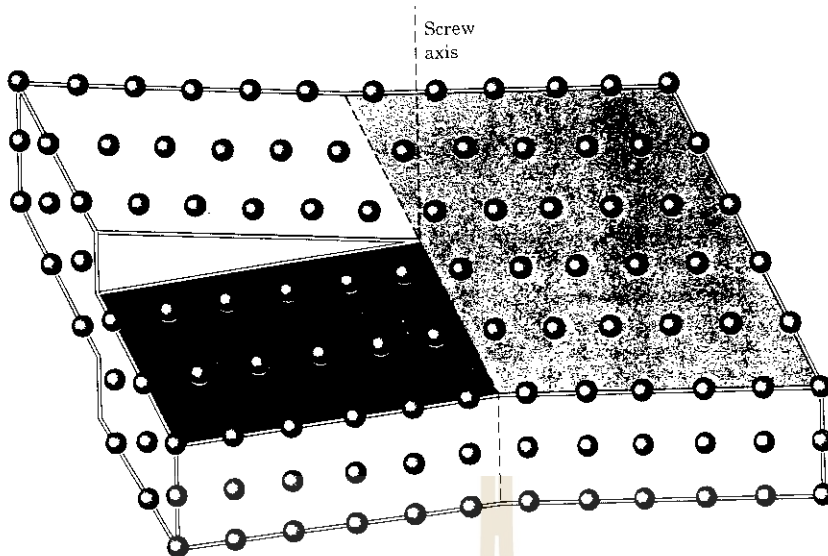
Edge dislocation (รูปที่ 28) เกิดจากการที่ชั้นของผลึกมีความไม่สม่ำเสมอ อาจมีบางชั้นสั้นกว่าชั้นอื่น ๆ ทำให้โครงสร้างผลึกเกิดการบิดเบี้ยวไปได้



รูปที่ 28 Line defects ชนิด edge dislocation

#### 7.1.2 Screw Dislocation

ความไม่สมบูรณ์ของผลึกลักษณะนี้ มีลักษณะคล้ายกับร่องเกลียวที่อยู่รอบแกนของมัน จะสามารถผ่านร่องเกลียวอันหนึ่งไปยังร่องเกลียวอันถัดไปได้โดยการเคลื่อนที่รอบแกนของเกลียวนั้น เช่นเดียวกับ screw dislocation ที่เริ่มจากชั้นของผลึกชั้นหนึ่ง จะเคลื่อนที่ไปยังชั้นของผลึกที่อยู่ติดกันได้ โดยเคลื่อนที่ไปรอบ screw dislocation axis ตามรูปที่ 29

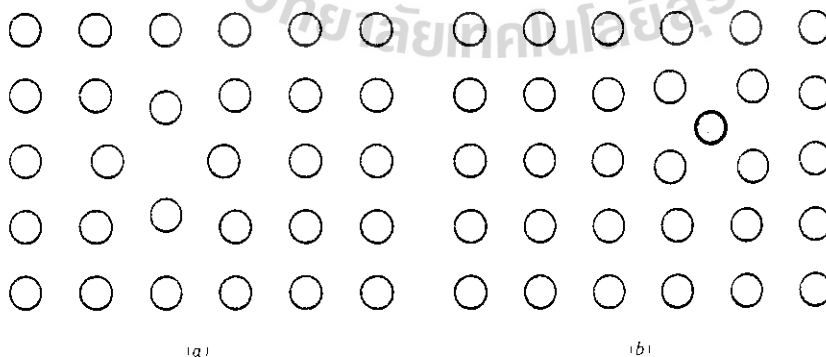


รูปที่ 29 Line defects ชนิด screw dislocation

Line defects ทั้ง 2 แบบ เป็นตำหนิผลึกที่พบกันบ่อย ๆ และเป็นตำแหน่งที่ทำให้ผลึกมีความว่องไวทางเคมี ตัวอย่างเช่น การกัดกร่อน (corrosion) ของโลหะ จะเกิดได้เร็วมากในบริเวณพื้นผิวของผลึกที่มี dislocation อยู่หลายๆ หรือเราอาจจะทำให้ชั้นโลหะขาดออกจากกันได้ โดยการงอไปมา ในตำแหน่งเดิม เพราะทำให้เกิด dislocation จำนวนมากในพื้นที่เดียว

## 7.2 Point Defects

ตำหนิผลึกที่พบบ่อยอีกชนิดหนึ่งคือ point defects ซึ่งมีอยู่หลายแบบ แต่ที่พบบ่อยได้แก่ lattice vacancy และ lattice interstitial กรณีแรก เกิดขึ้นเมื่อมี อะตอม ไอออน หรือโมเลกุล หายไปจากตำแหน่งที่ควรจะอยู่ใน crystal lattice ส่วนกรณีหลังเกิดเนื่องจากมีอนุภาคเข้าไปอยู่ระหว่างชั้นของ lattice รูปที่ 30



รูปที่ 30 Point defects a) Lattice vacancy

b) Lattice interstitial

Point defect อีกลักษณะหนึ่งคือ color center ซึ่งทำให้ผลึกซึ่งตามปกติไม่มีสี เกิดเป็นผลึกที่มีสีขึ้นมาได้ color center แบบหนึ่งเรียกว่า F center ( F มาจากคำในภาษาเยอรมัน Farbenzentrum-color center) เกิดจากการที่มีอิเล็กตรอนเข้าไปอยู่ในตำแหน่งของแอนไอออนที่ว่างอยู่ใน ionic crystal

Crystal defects ไม่ทำให้สมบัติทางเคมีของผลึกเปลี่ยนไป แต่อาจทำให้สมบัติทางกายภาพเช่น ความหนาแน่น ความถ่วงจำเพาะ ดรรชนีหักเห สี ความแข็ง เปลี่ยนไปได้ ตัวอย่างเช่น ความแข็งของเหล็ก

เหล็ก ซึ่งมี 0.12 - 0.25 % C จะมีความแข็ง เหนียวกว่าเหล็กบริสุทธิ์

เหล็ก ซึ่งมี 2.2 - 4.5 % C จะมีความแข็งมากขึ้นจนเปราะได้

ของแข็งบางอย่าง เมื่อเป็นผลึกสมบูรณ์จะไม่นำไฟฟ้า แต่เมื่อมีอนุภาคอื่น ๆ เข้าไปแทรกอยู่อาจนำไฟฟ้าได้ เช่น Si จะมีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ (semiconductor) เมื่อมี P, B, Al เข้าไปแทรกอยู่ใน crystal lattice ในขณะที่ Si บริสุทธิ์ จะเป็นฉนวนไฟฟ้า

### 7.3 Semiconductors

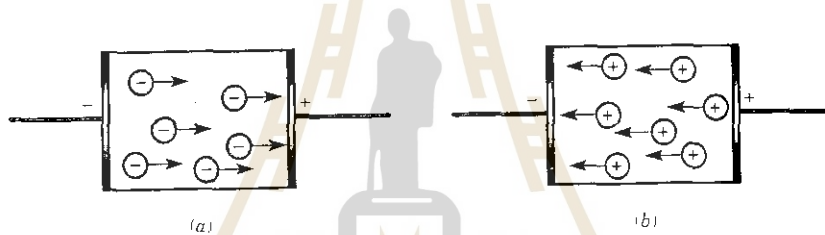
เมื่อมี อะตอม ไอออน โมเลกุลแปลกปลอมเข้าไปอยู่ที่ lattice point จะทำให้เกิด impurity center ซึ่งจัดว่าเป็น point defect อีกลักษณะหนึ่ง และมักจะพบบ่อย ๆ ในของแข็ง ในบางครั้งยังทำให้เกิดปรากฏการณ์เรียกว่า semiconductivity ขึ้นด้วย

Semiconductors คือสารที่มีค่าการนำไฟฟ้าเพิ่มตามอุณหภูมิ ในโลหะปกตินั้น เมื่ออุณหภูมิเพิ่ม จะทำให้ช่วงกว้างของการสั่นของไอออน ที่ lattice point เพิ่มขึ้น ซึ่งจะไปจำกัดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน ซึ่งปกติจะเคลื่อนที่ไปมา (delocalize) ได้ เป็นผลให้ค่าของการนำไฟฟ้าของโลหะลดลง ส่วน semiconductor จะเป็นตัวนำไฟฟ้าที่เลวเมื่ออุณหภูมิต่ำ เพราะอิเล็กตรอนส่วนใหญ่จะอยู่กับอะตอมโคอะตอมหนึ่ง ไม่เคลื่อนที่ เมื่ออุณหภูมิเพิ่ม อิเล็กตรอนบางส่วนถูกปล่อยออกมา และเคลื่อนที่ไปได้ ค่าการนำไฟฟ้าจึงเพิ่มขึ้น สารบริสุทธิ์ ซึ่งแสดงสมบัตินี้เรียกว่า intrinsic semiconductor

เราอาจจะทำให้เกิดสมบัติการเป็นสารกึ่งตัวนำ หรือทำให้มีมากขึ้นได้ โดยการใช้วิธี doping คือการเติมสารแปลกปลอมปริมาณเล็กน้อยแต่แน่นอนเข้าไปในสารอีกตัวหนึ่ง ตัวอย่างเช่น จะใช้เทคนิค doping นี้ ทำให้ซิลิกอนมี semiconductivity เพิ่มขึ้นได้ ในผลึกของซิลิกอนบริสุทธิ์ที่ อุณหภูมิห้อง ซิลิกอนแต่ละอะตอมจะใช้เวเลนซ์อิเล็กตรอน 4 ตัว สร้างพันธะโคเวเลนต์กับซิลิกอน 4 อะตอมที่อยู่ติดกัน ถ้าเรา dope ซิลิกอนด้วยธาตุในหมู่ VA เช่น P, As, Sb, Bi รูปเรขาคณิตของ crystal lattice จะไม่เปลี่ยนแปลง เพราะธาตุหมู่ VA นี้จะเข้าไปอยู่ในบางตำแหน่งที่ซิลิกอนควรจะอยู่ แต่เนื่องจากธาตุหมู่ VA มีเวเลนซ์อิเล็กตรอน 5 ตัว ดังนั้น หลังจากใช้เวเลนซ์อิเล็กตรอน 4 ตัว ในการสร้างพันธะโคเวเลนต์ในลักษณะเดียวกับซิลิกอนแล้ว ก็ยังเหลือเวเลนซ์อิเล็กตรอนอีก 1 ตัวที่เป็นอิสระซึ่ง

เคลื่อนที่ไปมาได้ จึงทำให้ค่าการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้น ซิลิกอนที่ถูก dope ด้วยธาตุหมู่ VA จะเป็น semiconductor ประเภท **n-type semiconductor** ( $n = \text{negative}$ ) เพราะอิเล็กตรอนซึ่งมีประจุลบเป็นตัวทำให้เกิดสมบัติการนำไฟฟ้า

แต่ถ้าเรา dope ซิลิกอนด้วยธาตุหมู่ III A เช่น B, Al, Ga, In ธาตุเหล่านี้จะเข้าไปแทนซิลิกอนบางตำแหน่ง แต่เนื่องจากธาตุในหมู่นี้มีเวเลนซ์อิเล็กตรอนเพียง 3 ตัว ตำแหน่งซึ่งควรจะเป็นเวเลนซ์อิเล็กตรอนตัวที่ 4 หายไป ตำแหน่งดังกล่าวเรียกว่า **electron vacancy** หรือ **hole** ภายใต้อิทธิพลของสนามไฟฟ้าอาจมีอิเล็กตรอนตกลงไปใน hole และทำลายล้างสภาพ hole ให้หมดไป แต่ก็ทำให้เกิดตำแหน่ง hole อันใหม่ในตำแหน่งที่อิเล็กตรอนตัวนั้นเคยอยู่ขึ้นมาอีก จึงดูเหมือนกับว่า hole อันแรกเคลื่อนที่ไปในทิศทางตรงกันข้ามกับที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ การเคลื่อนที่ของ hole ในลักษณะดังกล่าวจึงคล้ายกับการเคลื่อนที่ของประจุบวก semiconductor ซึ่งเกิดจากการ dope ซิลิกอนด้วยธาตุหมู่ III A จึงเรียกว่า **p-type semiconductor** เพราะเหมือนกับการเคลื่อนที่ของประจุบวกทำให้เกิดสมบัติ conductivity



รูปที่ 31 การนำไฟฟ้าของ semiconductor

a) n-type      b) p-type

Semiconductor ประเภท n-type และ p-type ตามรูปที่ 31 สามารถนำมารวมกันในลักษณะต่าง ๆ ได้เป็นชิ้นส่วนทางอิเล็กทรอนิกส์ เช่น solid state diode ใช้เป็น rectifier (เปลี่ยนกระแสสลับให้เป็นกระแสตรง) หรือใน transistor ซึ่งใช้ pnp semiconductor หรือ npn semiconductor ในการตรวจสอบหรือขยายสัญญาณ LED-light emitting diode เป็น diode ซึ่งเมื่ออิเล็กตรอนเข้าไปทำลายล้าง hole บริเวณรอยต่อระหว่าง pn semiconductor จะให้พลังงานออกมาในรูปของแสง รายละเอียดเกี่ยวกับเรื่องนี้ นักศึกษาจะได้ศึกษาในวิชาฟิสิกส์ต่อไป

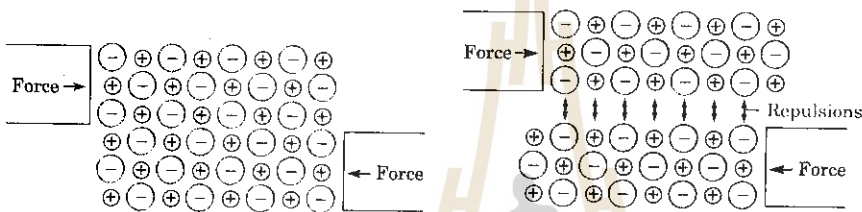
## 8. Bondings in Solids

นอกจากรูปร่างผลึกของ crystal lattice จะมีส่วนในการกำหนดสมบัติของของแข็งแล้วธรรมชาติของ อะตอม ไอออน หรือโมเลกุลที่ lattice point ตลอดจนแรงยึดเหนี่ยวหน่วยต่าง ๆ ไว้ด้วยกัน ก็มีผลต่อสมบัติของของแข็งด้วย

ลักษณะแรงดึงดูดระหว่างอนุภาคที่แตกต่างกัน จะเป็นตัวกำหนดโครงสร้างและรูปร่างของผลึก ซึ่งถ้าพิจารณาตามหลักการนี้ จะแบ่งของแข็งออกได้เป็น 4 ประเภทคือ ionic solid, molecular solid, covalent solid และ metallic solid

### 8.1 Ionic Solids

ในโครงสร้างของ ionic solid จะมีแคตไอออนและแอนไอออน อยู่ที่ lattice point และเนื่องจากพันธะไอออนิกมีความแข็งแรงมาก จึงทำให้โครงสร้าง ionic solid เปลี่ยนแปลงได้ยาก ionic solid จึงมีความแข็งแต่อาจจะเปราะ และแตกหักตามแนวระนาบ ดังรูปที่ 32



รูปที่ 32 Brittleness in ionic solids

สารประกอบไอออนิกส่วนใหญ่ จะมีโครงสร้างเหมือนกับ

CsCl - simple cubic

ZnS - zinc blende

CaF<sub>2</sub> - fluorite

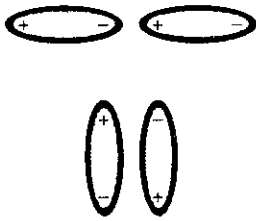
Ionic solids จะมีจุดหลอมเหลวสูง เพราะพันธะไอออนิกมีความแข็งแรง ตัวอย่างเช่น NaCl จะหลอมเหลวที่ 808 °C และความเสถียรของผลึกไอออนิก จะดูได้จากค่าพลังงานแลตทิซ

Ionic solids จะเป็นตัวนำไฟฟ้าที่เลว เพราะถึงแม้จะมีอนุภาคที่มีประจุอยู่ในโครงสร้าง อนุภาคเหล่านั้นก็อยู่ใน crystal lattice เคลื่อนที่ได้ แต่ในสภาวะหลอมเหลว ผลึกไอออนิกหลายชนิด รวมทั้ง NaCl จะเป็นตัวนำที่ดี เพราะอนุภาคของมันเคลื่อนที่ได้

### 8.2 Molecular Solids

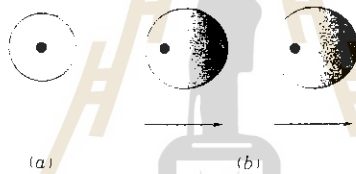
ใน crystal lattice ของ molecular solids จะมีโมเลกุลอยู่ที่ lattice point แรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลเป็นประเภท van der Waals forces ซึ่งไม่แข็งแรงนัก van der Waals forces มีอยู่หลายประเภท แต่ที่สำคัญได้แก่ dipole - dipole forces และ London forces (van der Waals เป็นชื่อนักฟิสิกส์ชาวอังกฤษในศตวรรษที่ 19)

### Dipole - dipole forces



เป็นแรงดึงดูดทางไฟฟ้าระหว่างโมเลกุลที่มีขั้ว  
ในรูปทางด้านซ้ายมือแสดงโมเลกุลที่มีขั้ว 2 คู่  
ในลักษณะการจัดตัวที่ทำให้เกิด dipole - dipole  
force แรงยึดเหนี่ยวประเภทนี้มีค่าน้อยกว่าพันธะ  
ไฮโดรเจน และพันธะโคเวเลนต์

**London forces** หรือเรียกอีกอย่างว่า **dispersion forces** เป็นแรงยึดเหนี่ยวที่อ่อนมาก แต่ก็เป็แรงยึดเหนี่ยวที่ทำให้โมเลกุล  $H_2$  หรือโมเลกุล  $He$  ซึ่งเป็นโมเลกุลที่ไม่มีขั้ว ถูกจับยึดไว้ในสภาพของแข็งที่อุณหภูมิต่ำ ๆ ได้ London forces เป็นแรงที่เกิดในช่วงขณะเมื่อเกิดการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งกลุ่มหมอกอิเล็กตรอนของอนุภาค ซึ่งจะอธิบายโดยใช้อะตอมอาร์กอนเป็นตัวอย่าง ดังนี้



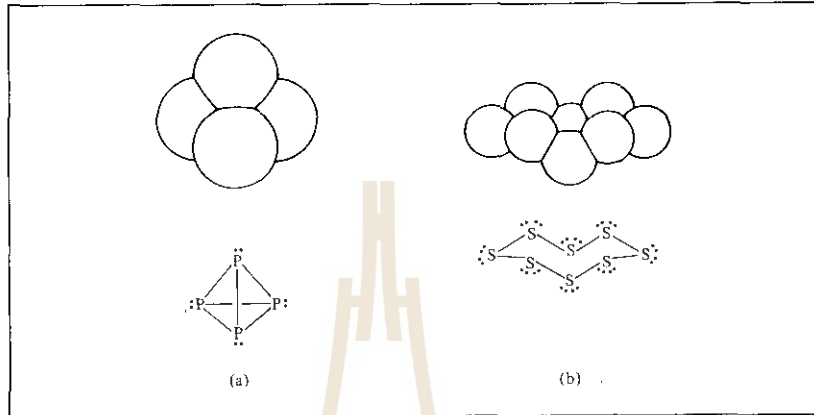
รูปที่ 33 London (dispersion) forces ระหว่างอะตอมอาร์กอน

a) One atom แสดงกลุ่มหมอกอิเล็กตรอน (ค่าเฉลี่ย)

b) Two atoms แสดงการดึงดูดระหว่าง dipoles ที่เกิดขึ้นในช่วงขณะใดขณะหนึ่ง

ตามปกติ นั้น จะใช้ทรงกลมแทนกลุ่มหมอกอิเล็กตรอนของอะตอม ในลักษณะที่มีประจุลบกระจายอยู่อย่างมีสมมาตรกัน Fritz London นักฟิสิกส์อเมริกันเชื้อสายเยอรมันได้แสดงให้เห็นในปี 1930 ว่า ทรงกลมที่ใช้เป็นเพียงค่าเฉลี่ยของรูปร่างและตำแหน่งของประจุเท่านั้น การกระจายของประจุจริง ๆ จะมีการเปลี่ยนแปลงอยู่ตลอดเวลา ในช่วงขณะหนึ่งอาจมีการกระจายของประจุเป็นดังอะตอมซ้ายมือของรูป 33 (b) ในช่วงขณะนั้น อะตอมจะไม่มีสมมาตร แต่เกิดเป็น dipole ขึ้น การที่กลุ่มหมอกอิเล็กตรอนไปรวมกันอยู่ทางด้านขวาของอะตอม จะทำให้เกิดแรงหลักอิเล็กตรอนในอะตอมที่อยู่ใกล้กัน ทำให้อะตอมดังกล่าวเปลี่ยนแปลงสภาพเป็น dipole ขึ้นมาเช่นกัน ดังนั้น การที่อะตอมแรกเกิดเป็น dipole ช่วงขณะ แล้วไปเหนี่ยวนำให้เกิด dipole ในอะตอมที่สองช่วงขณะ จะทำให้เกิดแรงดึงดูดอย่างอ่อนๆ ระหว่างอะตอมทั้งสอง แต่แรงดึงดูดดังกล่าวมีอยู่เพียงระยะเวลาสั้นๆ เพราะจะมีการเปลี่ยนแปลงการกระจายของประจุอยู่ตลอดเวลาและอย่างรวดเร็ว ผลลัพธ์สุทธิคือ เกิดเป็นแรง

ดึงดูดระหว่างอะตอมอาร์กอน แรงดึงดูดลักษณะนี้เกิดระหว่างโมเลกุลได้เช่นเดียวกัน เพราะในโมเลกุลมีอิเล็กตรอนอยู่ ตามปกติยิ่งโมเลกุลมีขนาดใหญ่ขึ้นเท่าใด จำนวนอิเล็กตรอน ในโมเลกุลก็มีมากขึ้น และ London forces ก็จะมีค่ามากด้วยเช่นกัน



รูปที่ 34 Molecular solids (a) P<sub>4</sub> molecule (b) S<sub>8</sub> molecule

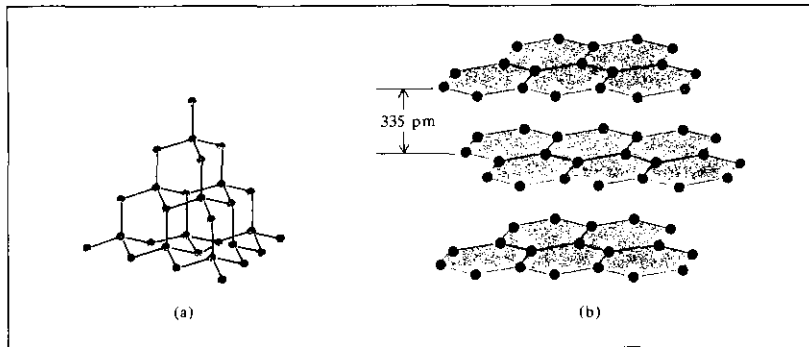
Molecular solids มีแนวโน้มที่จะมีจุดหลอมเหลวต่ำกว่า 100°C และค่อนข้างอ่อน เพราะแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลมีค่าน้อย จึงแตกหักได้ง่ายกว่าผลึกไอออนิก นอกจากนี้ยังมีสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้าแม้ในสภาวะหลอมเหลว เพราะไม่มีอนุภาคที่มีประจุ

### 8.3 Covalent Solids

ในผลึกโคเวเลนต์ ตำแหน่งที่ lattice point คืออะตอมซึ่งถูกจับยึดไว้ด้วยพันธะโคเวเลนต์ โครงสร้างจะถูกกำหนดด้วยทิศทางของพันธะโคเวเลนต์ที่มีอยู่ ทำให้มีลักษณะเป็นโครงสร้างแบบร่างแห ตัวอย่างที่รู้จักกันดี คืออัญรูปของคาร์บอน ได้แก่ เพชรและแกรไฟต์ (รูปที่ 35) ในโครงสร้างของเพชร คาร์บอนแต่ละตัวเกิดพันธะโคเวเลนต์กับคาร์บอนอีก 4 ตัว แบบทรงแปดหน้า โดยคาร์บอนแต่ละตัวจะเกิด sp<sup>3</sup> hybridization แล้วคาร์บอนแต่ละตัวจะใช้ ออร์บิทัล Sp<sup>3</sup> หนึ่งออร์บิทัลซ้อนเหลื่อมกันได้เป็นพันธะ C-C unit cell จะเป็นแบบ zinc blende โดยอะตอมคาร์บอนเข้าไปอยู่ในตำแหน่งของ Zn<sup>2+</sup> และ S<sup>2-</sup> ในลักษณะ face - centered cubic

โครงสร้างซึ่งมีลักษณะเป็นร่างแหคล้าย ๆ กัน ได้แก่ Silicon carbide, SiC หรือ carborundum ซึ่งซิลิกอนแต่ละตัวสร้างพันธะโคเวเลนต์แบบทรงแปดหน้ากับคาร์บอน 4 อะตอม และคาร์บอนแต่ละตัวก็สร้างพันธะโคเวเลนต์กับซิลิกอน 4 อะตอมเช่นกัน ทำให้โครงสร้างมีการจับยึดกันอย่างแน่นหนา ทำให้ carborundum มีความแข็งแรงมาก มีจุดหลอมเหลวสูง และใช้เป็นตัวขัด (abrasive) ได้ดี





รูปที่ 35 Covalent solids a) diamond  
b) graphite

ส่วนโครงสร้างแกรไฟต์นั้นจะมีลักษณะเป็น sheet ของอะตอมคาร์บอนที่เกิดพันธะโคเวเลนต์ซึ่งกันและกันได้เป็นรูปหกเหลี่ยม ซ้อนกันอยู่เป็นชั้น ๆ ในการเกิดพันธะนั้น คาร์บอนแต่ละตัวจะเกิด  $sp^2$  hybridization และใช้ orbital  $sp^2$  3 orbital ซ้อนเชื่อมกับคาร์บอนอีก 3 อะตอม ได้พันธะเดี่ยว ( $\sigma$  - bond) อยู่ในระนาบเดียวกัน และเนื่องจากยังมี p orbital เหลืออยู่ในทิศทางตั้งฉากกับระนาบจึงเกิดการซ้อนเชื่อมกันได้พันธะคู่ ( $\pi$  - bond) ทำให้ pi - electron สามารถเคลื่อนที่ไปได้ทั่วระนาบ สภาพดังกล่าวคือคำอธิบายว่า เพราะเหตุใดแกรไฟต์ จึงเป็นตัวนำที่ดีในทิศทางของระนาบ ส่วนแรงยึดเหนี่ยวระหว่างชั้นของแกรไฟต์ จะเป็นประเภท van der Waals forces ซึ่งเป็นแรงที่อ่อนชั้นของแกรไฟต์จึงเลื่อนผ่านกันได้ง่าย แกรไฟต์จึงเป็นตัวหล่อลื่นได้อีกด้วย

#### 8.4 Metallic Solids

Lattice point ใน metallic solids เป็นที่อยู่ของอะตอมของโลหะชนิดเดียวกัน จึงมีขนาดเท่ากัน ตามปกติ metallic solid จะมีการจัดตัวของอะตอมเป็น body centered-cubic , face centered-cubic และ hexagonal closed-pack

โครงสร้าง bcc - Li Na K Rb Cs

Ba V Cr Fe

Nb Mo

Ta M

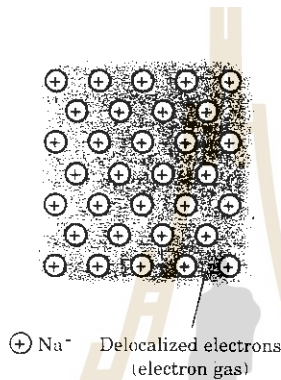
โครงสร้าง fcc - Ca Sr Ni Cu Al

Rh Pd Ag Ir Pt Au Pb



โครงสร้าง hcp - Be Mg Sc Ti Co Zn  
 Y Zr Tc Ru Cd  
 La Hf Re Os Tl

เราอาจพิจารณาได้ว่า อะตอมของโลหะในผลึกมีลักษณะเป็นแถวลำดับของประจุบวก จมอยู่ในทะเลของเวเลนซ์อิเล็กตรอน อิเล็กตรอนดังกล่าวจะไม่จับอยู่กับอะตอมใดอะตอมหนึ่ง แต่จะเคลื่อนที่ไปได้ตลอดโครงสร้าง ในบางครั้งจะเรียกว่า free electron หรือ electron gas ในโลหะ



รูปที่ 36 ภาพหน้าตัดของผลึกโลหะ

โซเดียม และโลหะอื่นๆ โดยทั่วไป จะมีแรงดึงดูดระหว่างอิเล็กตรอนอิสระกับแคตไอออนในโครงสร้างทั้งหมด เกิดเป็นพันธะโลหะทำให้โครงสร้างคงสภาพอยู่ได้ ถึงแม้ทำให้บิดเบี้ยวไป ก็ไม่แตกหักออกจากกัน

โลหะบางชนิดยังมีพันธะโคเวเลนต์ เกิดเสริมพันธะโลหะ ทำให้มีความแข็งแรงเพิ่มขึ้น โดยเฉพาะโลหะแทรนซิชัน เช่น Cr และ W โลหะแทรนซิชันจะมีอิเล็กตรอนใน subshell (n-1) d ไม่เต็ม จึงสามารถใช้อิเล็กตรอนร่วมกันระหว่างแคตไอออนที่อยู่ติดกันใน lattice ได้เป็นพันธะโคเวเลนต์ซึ่งจะจับยึดอะตอมโลหะให้อยู่กับที่ ไม่บิดเบี้ยวเสียรูปทรงโดยง่าย

จุดหลอมเหลวของโลหะมีค่าแตกต่างกันมาก ขึ้นอยู่กับปริมาณพันธะโคเวเลนต์ที่มีอยู่ในโครงสร้าง ตัวอย่าง เช่น โซเดียม หลอมเหลวที่ 98° แต่ทั้งสแตนจะหลอมเหลวที่ 3410°C เป็นต้น

อิเล็กตรอนอิสระในโครงสร้างของโลหะ ยังทำให้โลหะเป็นตัวนำความร้อนและเป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดี โลหะยังมีสมบัติเฉพาะตัวอีกอย่างหนึ่งคือ ความเป็นเงาวาว (metallic luster) ก็เนื่องจากอิเล็กตรอนอิสระเช่นกัน โดยอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่อยูบริเวณผิวของโลหะ จะถูกคลื่นแสงที่มาจาก

กระทบผิวโลหะแล้วปล่อกลับออกไปใหม่ ถ้าเป็นผิวเรียบของโลหะ การ resorb จะเกิดในเวลาที่สั้นกว่า ทำให้เกิดความเป็นเงาวาวดังกล่าว สารที่ไม่ใช่โลหะบางชนิด อาจมีเงาวาวได้จากการสะท้อนแสงที่มุมของแสงที่มากกระทบ แต่ในมุมที่เล็กมากเท่านั้น ตารางที่ 7 สรุปลักษณะเฉพาะของผลึกของแข็งทั้ง 4 ชนิด

ตารางที่ 7 ลักษณะพันธะ และสมบัติของของแข็ง

	Ionic	Molecular	Covalent	Metallic
Units at lattice points	Positive and negative ions	Molecules	Atoms	Positive ions
Bonding force between units	Ionic bonds	Dipole-dipole forces London forces	Covalent	Attraction between electron gas and positive ions
Hardness	Fairly hard, brittle	Soft	Very hard	Soft to hard
Melting point	Fairly high	Low	Very high	Medium to high
Conductivity	Low	Low	Low	Good to excellent
Examples	NaCl K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> H <sub>2</sub> O CH <sub>4</sub>	SiC SiO <sub>2</sub> (quartz) C (diamond) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na Ag Fe W

## 9. Lattice Energy

Lattice energy จะเป็นค่าที่บอกว่าหน่วยต่างๆ ที่อยู่ใน lattice point ของของแข็ง ปรากฏตัวไว้แข็งแรงมากน้อยเพียงใด พลังงานแลตทิซมีนิยามว่า คือปริมาณพลังงานที่ต้องใช้เพื่อแยกอนุภาคของของแข็ง 1 โมล ออกจากกัน และแสดงด้วยค่า  $\Delta H$  (อ่านว่า delta H) ของกระบวนการนี้ พลังงานแลตทิซ จะขึ้นอยู่กับ

1. ปริมาณอันตรกิริยา (interaction) ที่มีอยู่ระหว่างอนุภาค
2. รูปร่างของ crystal lattice

ตารางที่ 8 แสดงตัวอย่างค่าพลังงานแลตทิซ และจุดหลอมเหลวของของแข็งบางชนิด ในกรณีนี้สารไม่หลอมเหลวที่ 1 atm ก็แสดงค่า sublimation point หรือถาอุณหภูมิของแข็งจะเกิดกลายเป็นไอโดยตรง

ค่าพลังงานแลตทิซหาได้จากค่าบวมโดยการใช้อุณหภูมิ และจากการทดลอง  
 จารณ. ถ้าตามทฤษฎีนั้น จะต้องคำนวณหาพลังงานที่เกี่ยวข้องทั้งหมดที่มีอยู่ในผลึกทั้งแรงดึงดูดและ  
 แรงผลึก วิธีนี้จะได้ผลค่อนข้างดีสำหรับผลึกไอออนิก แต่ถ้าในผลึกมีพันธะโคเวเลนต์อยู่ด้วย จะไม่  
 ค่อยได้ผลนัก

ตารางที่ 8 พลังงานแลตทิซและจุดหลอมเหลว

Solid type	Substance	Lattice energy, kJ mol <sup>-1</sup>	Melting point, °C
Ionic	NaCl	787	801
	CaF <sub>2</sub>	2590	1423
	CaO	3520	2614
Molecular	H <sub>2</sub>	0.8	-259
	CH <sub>4</sub>	9	-182
	CO <sub>2</sub>	25	-78 (sublimes)
Covalent	C	714	3600
	SiC	1235	2700 (sublimes)
	SiO <sub>2</sub>	1865	1610
Metallic	Na	108	98
	Ag	285	962
	Cu	340	1083

ส่วนการหาค่าพลังงานแลตทิซของผลึกไอออนิกจากการทดลอง จะอาศัยการคำนวณของ  
 Born-Mayer Cycle จากการศึกษาเกี่ยวกับเคมีความร้อน

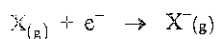
### 9.1 Formation of Ionic Bonds

ก่อนอื่นมาดูก่อนว่า พันธะไอออนิกเกิดขึ้นได้อย่างไร เราจะพบว่า

- อะตอมของธาตุที่มีค่า Ionization energy ต่ำ มีแนวโน้มจะเกิดเป็นแคตไอออน



- อะตอมของธาตุที่มีค่า Electron affinity เป็นลบมากๆ มีแนวโน้มจะเกิดเป็นแอนไอออน



ผลของไอออน และแอนไอออนมีประจุต่างกัน ก็จะมีแรงดึงดูดระหว่างกันเกิดขึ้น แต่ถ้าอะตอมเข้ามาใกล้  
 กันแล้วทำให้เกิดพันธะเคมีขึ้นมาได้ แสดงว่าพลังงานสุทธิจะต้องลดลง เพราะแสดงว่าสถานะการเกิด  
 พันธะเคมีจะเสถียรกว่าการอยู่เป็นอะตอมอิสระ

อาจพิจารณาว่าการเกิดพันธะเกิดเป็น 2 ขั้นตอนดังนี้

1. อิเล็กตรอนถูกถ่ายโอนระหว่างอะตอม 2 อะตอม ซึ่งอยู่แยกจากกัน เกิดเป็นแก๊สไอออนและแอนไอออน
  2. ไอออนประจุตรงกันข้ามเกิดดึงดูดซึ่งกันและกันได้พันธะไอออนิก
- แต่จริงๆ แล้ว ขั้นตอน 1 และ 2 เกิดไปพร้อมๆ กัน แต่พลังงานสุทธิที่เกี่ยวข้องจะมีค่าเท่ากับไม่ว่าแยกพิจารณาเป็นสองขั้น หรือพิจารณาเป็นขั้นตอนเดียว ยกตัวอย่างกรณีของ NaCl ดังนี้

electron configuration ของ Na -  $[\text{Ne}] 3s^1$

electron configuration ของ Cl -  $[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$



ผลของการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจาก Na ไปยัง Cl ทำให้ได้ไอออนสองตัวซึ่งมี electron configuration เหมือนของ Noble gas ซึ่งแสดงว่าไอออนที่ได้มีความเสถียรมาก กล่าวคือ

$\text{Na}^+$  มี electron configuration  $[\text{Ne}]$  เหมือน Neon

$\text{Cl}^-$  มี electron configuration  $[\text{Ar}]3s^2 3p^6$  เหมือน Argon

ในขั้นตอนที่ 1 มีการดึงอิเล็กตรอน ออกจาก 3s orbital ของ Na และมีการเติมอิเล็กตรอนเข้าไปใน valence shell ของ Cl

การดึงอิเล็กตรอนจาก Na ต้องใช้พลังงาน และพลังงานที่เกี่ยวข้องคือ first ionization energy ของ Na และมีค่าเท่ากับ 496 kJ/mol

การเติมอิเล็กตรอนให้กับ Cl จะมีการคายพลังงานออกมา และพลังงานที่ปล่อยออกมาคือ electron affinity ของ Cl มีค่าเท่ากับ -349 kJ/mol

จะเห็นว่า ต้องใช้พลังงานในการดึงอิเล็กตรอนจาก Na มาหนึ่งตัวซึ่งเท่ากับ 496 kJ/mol อิเล็กตรอนเข้าไป ดังนั้น การเกิดเป็นไอออนจากอะตอมไม่ได้เกิดง่าย เมื่อมองในแง่ของพลังงาน เพราะต้องการพลังงานเพิ่มถึง 147 kJ/mol ( $496 - 349 = 147 \text{ kJ/mol}$ )

แต่ในความเป็นจริงแล้วเมื่อ  $\text{Na}^+$  และ  $\text{Cl}^-$  เกิดพันธะระหว่างกันนั้น จะมีผลต่อพลังงานออกมาเกินพอ ตัวที่จะบอกว่า จะมีพลังงานปล่อยออกมาอย่างน้อยเพียงไหน คือ แรงดึงดูดระหว่างไอออนซึ่งมีประจุต่างกัน และจะประมาณค่าแรงดึงดูดดังกล่าวได้จากกฎของคูลอมบ์ เราจะพิจารณาแบบง่ายๆ ว่าเป็นทรงกลมอยู่สัมผัสกันพอดี และให้  $r$  เป็นระยะห่างระหว่างนิวเคลียส

กฎของคูลอมบ์กล่าวว่า เมื่อนำไอออน 2 ตัว ที่มีประจุทางไฟฟ้าเป็น  $Q_1$  และ  $Q_2$  จากระยะทางอนันต์ เข้ามาอยู่ห่างกันเป็นระยะทาง  $r$  จะมีแรงดึงดูดระหว่างกัน

$$E = \frac{kQ_1Q_2}{r}$$

$$k = \text{physical constant} \\ = 8.99 \times 10^9 \text{ Jm} / \text{C}^2$$

คำนวณ NaCl

$$\text{ประจุของ } \text{Na}^+ \text{ หรือ } Q_1 = +e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$\text{ประจุของ } \text{Cl}^- \text{ หรือ } Q_2 = -e = -1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$r = 282 \text{ \AA} = 2.82 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$E = \frac{(8.99 \times 10^9 \text{ Jm} / \text{C}^2) (1.602 \times 10^{-19} \text{ C})^2}{2.82 \times 10^{-10} \text{ m}} \\ = -8.18 \times 10^{-19} \text{ J}$$

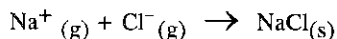
เมื่อรวมค่าลบ แสดงว่าเป็นกระบวนการคายความร้อน (Exothermic process) จะให้ความร้อนออกมา  $8.18 \times 10^{-19} \text{ J}$  เมื่อเป็นแคตไอออนจับคู่กับแอนไอออน 1 คู่ ดังนั้น ถ้าต้องการจะทราบว่ามี ion pair จำนวน 1 โมล จะได้อะไรออกมาทำให้อีกคูณจำนวนดังกล่าวด้วยเลขอะโวกาโดร ( $6.02 \times 10^{23}$ )

$$= -8.18 \times 10^{-19} \text{ J} \times 6.02 \times 10^{23}$$

$$= -493 \text{ kJ} / \text{mol}$$

มีผลพลังงานที่ได้เอามาเมื่อ 1 โมลของ  $\text{Na}^+$  รวมกับ 1 โมลของ  $\text{Cl}^-$  เป็น 1 โมลของ ion pair  $\text{NaCl}$  ซึ่งมากกว่าพลังงานที่ต้องการ

นอกจากนี้ แรงดึงดูดระหว่างประจุตรงกันข้ามไม่ได้หยุดเพียง ion pair คู่เดียว แต่จะเกิดต่อเนื่องไปเป็น ionic solid พลังงานที่ปล่อยออกมาจึงมีค่ามาก ถ้าทราบโครงสร้างและส่วนประกอบของผลึกไอออนิก จะใช้กฎของคูลอมบ์ คำนวณหาค่าพลังงานนี้ออกมาได้ สำหรับ NaCl แล้ว เมื่อเกิดกระบวนการ



จะให้พลังงานออกมา 786 kJ / mol ดังนั้นพลังงานสุทธิที่จะได้ออกมาเมื่ออะตอม Na และอะตอม Cl ในสถานะแก๊สเข้ามารวมกันเป็นผลึก NaCl คือ

$$(-786 + 147) \text{ kJ / mol} = - 639 \text{ kJ / mol}$$

เครื่องหมายลบ แสดงถึงการคายพลังงานออกมาเมื่อเกิดพันธะ และพันธะที่เกิดจึงเป็นพันธะที่เสถียรด้วย กระบวนการที่ได้กล่าวมาแล้วนี้ เป็นกระบวนการตรงกันข้ามกับพลังงานแลตทิซ เพราะจากนิยามของพลังงานแลตทิซ กระบวนการที่เกิดขึ้นคือ

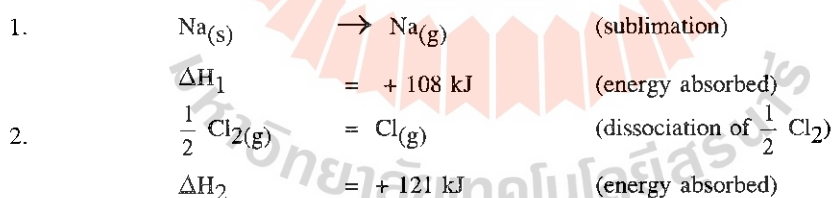


∴ และค่าพลังงานแลตทิซของ NaCl มีค่า 786 kJ / mol

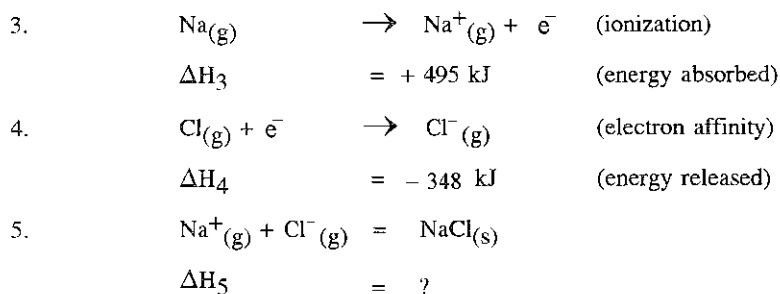
## 9.2 Born Haber Cycle

เราสามารถใช่วิธีทางอ้อมหาค่าพลังงานแลตทิซได้ โดยพิจารณาว่าการเกิดเป็นสารประกอบไอออนิกนั้นจะเกิดเป็นขั้นตอนตามที่เรียกว่า Bron Haber Cycle (ตามชื่อของ Max Born นักฟิสิกส์ชาวเยอรมัน และ Fritz Haber ชาวเยอรมัน)

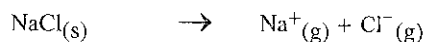
ยกตัวอย่างการเกิดผลึก NaCl อีกเช่นกัน ในกระบวนการการเกิดเป็นผลึกอาจแยกออกเป็น 5 ขั้นตอน โดยที่  $\Delta H$  ของแต่ละขั้นตอนรวมกันแล้วจะเท่ากับ  $\Delta H$  ของปฏิกิริยารวม



(ถ้า 1 โมล  $\text{Cl}_2$  แยกตัวเป็นอะตอม ต้องใช้พลังงาน 242 kJ)

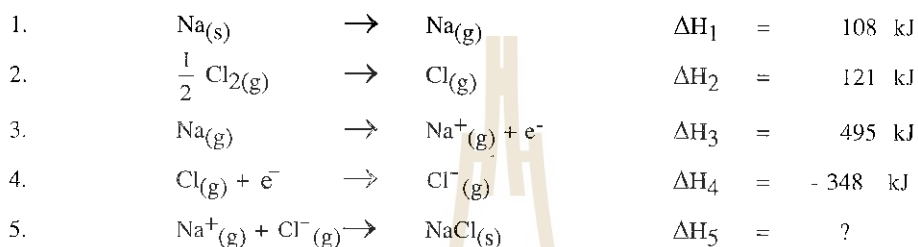


ในขั้นตอน E นี้ ถ้ามกลับทิศทางของปฏิกิริยา



ค่าพลังงานที่เกี่ยวข้องก็คือพลังงานแลตทิซนั่นเอง

ดังนั้น  $\Delta H_5$  จะมีค่าเท่ากับพลังงานแลตทิซ แต่เครื่องหมายตรงกันข้าม  
เมื่อรวมปฏิกิริยาทั้ง 5 ขั้นตอนเข้าด้วยกัน จะได้ผลดังนี้



ปฏิกิริยารวม เป็นปฏิกิริยาการเกิดผลึก NaCl จากส่วนประกอบในสถานะปกติของมัน คือ จากโซเดียมในสถานะของแข็ง และแก๊สคลอรีน

จาก Hess's Law  $\rightarrow$  Hess's law of heat summation

"When reactants are converted to products, the change in enthalpy is the same whether the reaction takes place in one step or in a series of steps."

นั่นคือ

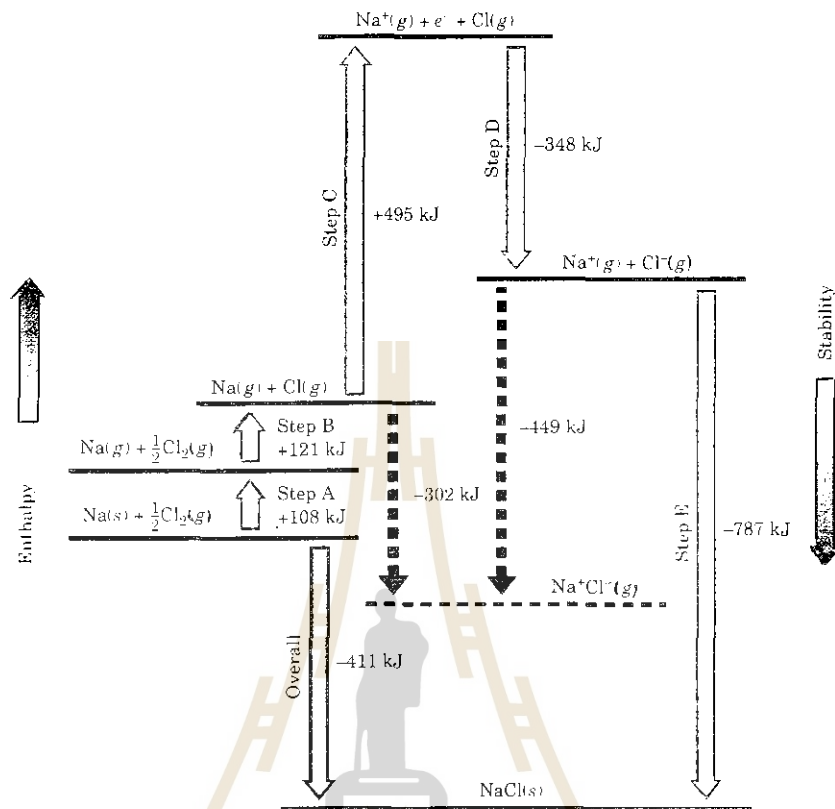
$$\Delta H_{\text{รวม}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5$$

$$-411 = 108 + 121 + 495 - 348 + \Delta H_5$$

$$\Delta H_5 = -787 \text{ kJ}$$

และพลังงานแลตทิซจะมีค่า 787 kJ

อาจเขียนสรุป Born-Haber Cycle เป็นแผนผังได้ตามรูปที่ 37



รูปที่ 37 แผนผังแสดง Born-Haber Cycle ในการหาค่าพลังงานแลตทิซของ NaCl

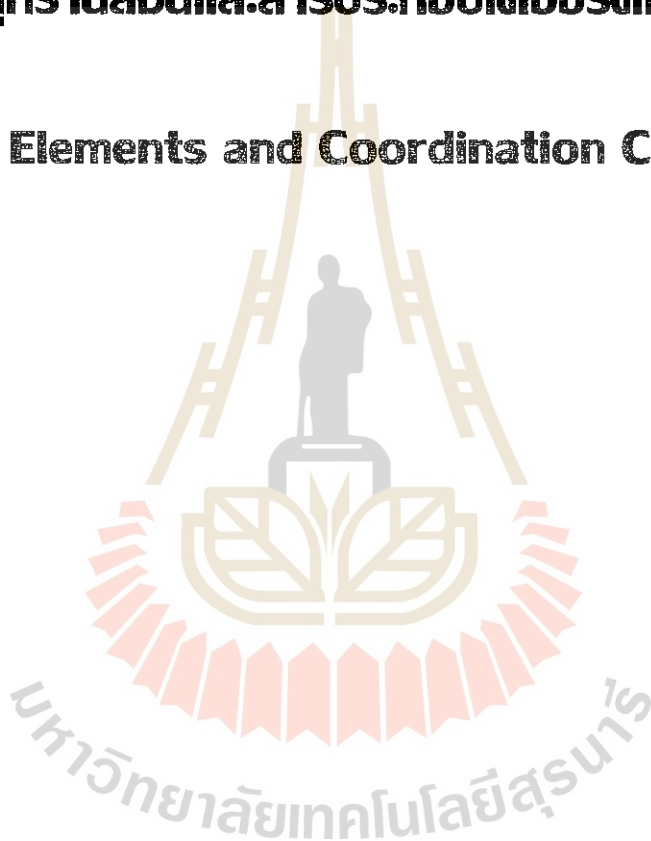
ค่าพลังงานแลตทิซจะมีค่าเป็นบวกเสมอ เพราะการแยกเอาไอออนออกจากของแข็งไปเป็นไอออนในสถานะแก๊สเป็นกระบวนการดูดความร้อน (Endothermic process)



# เรื่อง

ธาตุทรานสิชันและสารประกอบโคออร์ดิเนชัน

(Transition Elements and Coordination Compounds)



พต.ดร. มาลี ตังสทิตย์กุลชัย  
สาขาวิชาเคมี  
สำนักวิชาวิทยาศาสตร์  
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

## จุดประสงค์

1. ศึกษาเคมีเกี่ยวกับธาตุทรานสิชัน โดยศึกษาจากตำแหน่งในตารางธาตุ การจัดเรียงอิเล็กตรอนในอะตอมของธาตุทรานสิชัน ซึ่งเชื่อมโยงกับสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของธาตุทรานสิชัน
2. ศึกษาเคมีเกี่ยวกับสารประกอบโคออร์ดิเนชัน เริ่มต้นด้วยทอมที่สำคัญ การเรียกชื่อ รูปทรงเรขาคณิต ไอโซเมอร์ ทฤษฎีพันธะเคมี สมบัติที่สำคัญ ปฏิกิริยาเคมีและประโยชน์

## หนังสือประกอบ

1. CHEMISTRY , RAYMOND CHANG , 5<sup>th</sup> EDITION , McGRAW-HILL INC., 1994
2. เคมี เล่ม 2 ทบวงมหาวิทยาลัย พิมพ์ครั้งที่ 5 , 2533
3. เคมีทั่วไป เล่ม 2 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย พิมพ์ครั้งที่ 5 , 2536
4. CHEMISTRY - THE CENTRAL SCIENCE , T.L. BROWN AND H.E. Le MAY , JR., . 3<sup>rd</sup> EDITION , PRENTICE - HALL INC., 1985.
5. CHEMISTRY AND CHEMICAL REACTIVITY , J.C. KOTZ, AND K.F.PURCELL, 2nd EDITON , SAUNDERS COLLEGE PUBLISHING , USA. 1991.

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

## I. ธาตุทรานสิชัน

หมายถึงธาตุที่อะตอมหรือไอออนมีอิเล็กตรอนใน d - หรือ f - orbital ไม่เต็ม

ธาตุทรานสิชันทั้งหมดเป็นโลหะ จึงเรียกธาตุกลุ่มนี้ว่า โลหะทรานสิชัน

ธาตุทรานสิชันมีประมาณ 50 ธาตุ การศึกษาเคมีของแต่ละธาตุทรานสิชันและสารประกอบของมันมีเนื้อหาละเอียดมากเกินระดับวิชาปีหนึ่ง จึงกำหนดเนื้อหาไว้เพียงธาตุทรานสิชันที่มีอิเล็กตรอนใน d - orbital ไม่เต็มและศึกษาถึงสมบัติที่เด่นที่สุดของธาตุทรานสิชัน คือการเกิดเป็นสารประกอบโคออร์ดิเนชันตลอดจนเคมีของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน

### I.1 ตำแหน่งของธาตุทรานสิชันในตารางธาตุ

ธาตุในตารางธาตุถูกแบ่งออกตามลักษณะการจัดอิเล็กตรอนเป็นกลุ่ม s กลุ่ม p กลุ่ม d และกลุ่ม f โดยรวมเป็น 2 กลุ่มใหญ่ ได้แก่

กลุ่ม s, กลุ่ม p เรียกว่า ธาตุเรพรีเซนเททิฟ (Representative elements)

กลุ่ม d, กลุ่ม f เรียกว่า ธาตุทรานสิชัน

**ดูตารางที่ 1** ประกอบ

ธาตุทรานสิชันแบ่งเป็นหมู่ตามแนวตั้ง เริ่มจากหมู่ III B, IV B, VB, ... VIII และ IB ธาตุในหมู่ VIII มีมากที่สุด (9 ธาตุ) เนื่องจากมีสมบัติใกล้เคียงกันมาก ธาตุในหมู่อื่น ๆ จัดไว้เพียง 3 ธาตุ

ธาตุในหมู่ IIB ไม่นับว่าเป็นธาตุทรานสิชัน เนื่องจากมีอิเล็กตรอนอยู่เต็มใน d - orbital ธาตุทรานสิชันมีสมบัติคล้ายกันทั้งในแนวตั้งและแนวนอนด้วย ดังนั้นนอกจากจะแบ่งธาตุตามแนวตั้งเป็นหมู่แล้ว ยังแบ่งธาตุตามแนวนอนออกเป็นอนุกรมต่าง ๆ ดังแสดงไว้ใน ตารางที่ 2

ธาตุในแต่ละอนุกรมทรานสิชัน 1, 2, และ 3 มี 9 ธาตุเนื่องจากแต่ละธาตุในอนุกรมมีอิเล็กตรอนเพิ่มทีละหนึ่งจาก  $d^1, d^2, \dots, d^8, d^{10}$  และมีสมบัติใกล้เคียงกันทั้ง 9 ธาตุ

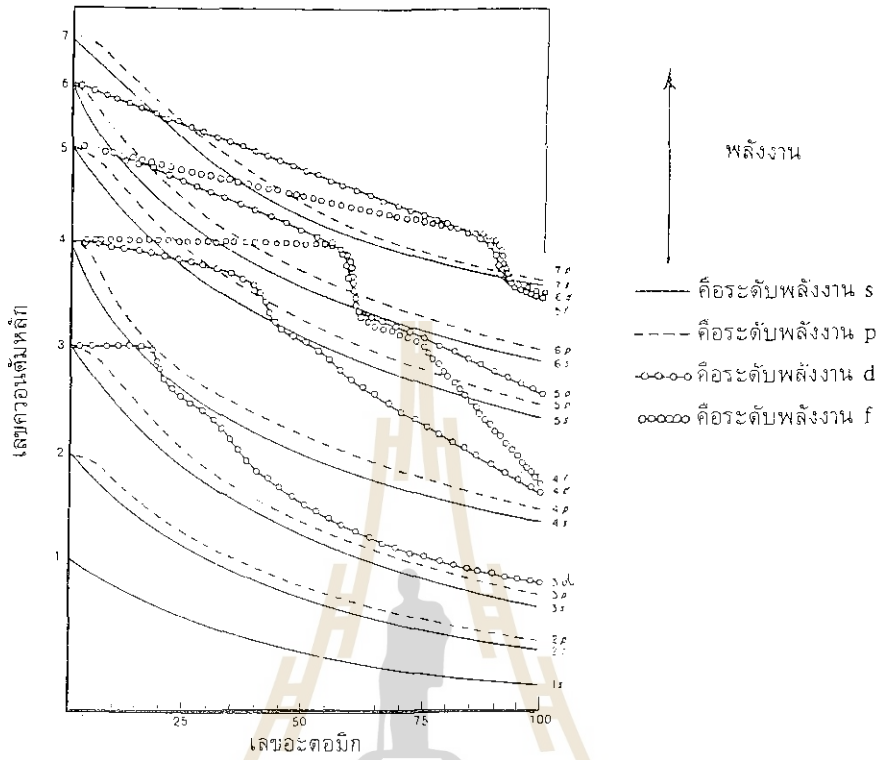
ส่วนธาตุในอนุกรมแลนทาไนด์และอนุกรมแอกทิไนด์มี 14 ธาตุ เนื่องจากแต่ละธาตุในอนุกรมมีอิเล็กตรอนเพิ่มทีละหนึ่งจาก  $f^1, f^2, \dots, f^{14}$  และมีสมบัติใกล้เคียงกันทั้ง 14 ธาตุ ธาตุในอนุกรมแลนทาไนด์และอนุกรมแอกทิไนด์นี้มีชื่อเรียกรวมกันว่า ธาตุทรานสิชันชั้นใน (inner transition elements) เนื่องจากมีอิเล็กตรอนอยู่ใน  $(n-2)f$ -orbital ซึ่งอยู่ชั้นในใกล้นิวเคลียสมากกว่า ns-orbital

### I.2 การจัดอิเล็กตรอนในอะตอมของธาตุทรานสิชัน

ธาตุในอนุกรมทรานสิชันที่ 1 มี Valence orbitals ที่อิเล็กตรอนจะจัดตัวเข้าไปคือ 3d - และ 4s - orbitals ซึ่งเมื่อพิจารณาจากระดับพลังงานของ 3d และ 4s - orbital แล้ว อิเล็กตรอนควรเข้าไปอยู่ใน 3d-orbital ซึ่งมีพลังงานต่ำกว่าก่อน

เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 1 จะพบว่าธาตุในช่วง atomic number 20-30 นั้น ระดับพลังงานของ 3d - orbital ต่ำกว่า 4s - orbital เล็กน้อย ทั้งนี้เนื่องมาจากการที่ธาตุมีการเพิ่มขึ้นของ nuclear





รูปที่ 1 ความสัมพันธ์ระหว่างระดับพลังงานสัมพันธ์ของอะตอมิกออร์บิทัลต่าง ๆ กับเลขอะตอมิก

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

charge มีแรงดึงดูดจากนิวเคลียสต่อ d-electron ได้ดี ยิ่งการเพิ่มขึ้นของ nuclear charge มากขึ้นอีก ก็มีแรงดึงดูดจากนิวเคลียสต่อ d-electron ที่เพิ่มขึ้นมากขึ้นตามไปด้วย เพราะ d-electron ที่มีอยู่แล้วก้ำกึ่งแรงดึงดูดจากนิวเคลียสได้น้อย ดังนั้น 3d-orbital จึงมีระดับพลังงานต่ำกว่า 4s-orbital

**ตารางที่ 2** ธาตุทรานสิชันแบ่งตามอนุกรมต่าง ๆ

แถวที่ (คาบที่)	ชื่ออนุกรม	ธาตุ	มีอิเล็กตรอนไม่เต็มอยู่ใน orbital
4	อนุกรมทรานสิชันที่ 1	จาก Sc ถึง Cu	3d
5	อนุกรมทรานสิชันที่ 2	จาก Y ถึง Ag	4d
6	อนุกรมทรานสิชันที่ 3	จาก La ถึง Au	5d
7	อนุกรมแลนทาไนด์ (lanthanide serie)	จาก Ce ถึง Lu	4f
8	อนุกรมแอกทิไนด์ (actinide serie)	จาก Th ถึง Lr	5f

แต่แม้ว่าระดับพลังงานของ 3d - orbital จะต่ำกว่า 4s - orbital ก็ตาม ธาตุทรานสิชันจะไม่จัด Valence electron ทั้งหมดไว้ใน 3d - orbital นั่นคือ ไม่จัดแบบ  $3d^x$  (x คือจำนวน Valence electron) ทั้งนี้เพราะว่าจะเกิดแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนใน d - orbital มาก มีผลทำให้อะตอมอยู่ในสภาวะที่มีพลังงานสูง ขณะเดียวกัน ถ้าจัดให้อิเล็กตรอนอยู่ใน 4s - orbital นิวเคลียสจะดึงดูด s - electron ได้ดีกว่า d - electron มีผลให้อะตอมเสถียรมากขึ้น ดังนั้นการจัดอิเล็กตรอนของธาตุทรานสิชันในสภาวะที่เสถียรจึงเป็นแบบ  $3d^{x-2} 4s^2$  นั่นคือ ธาตุในอนุกรมทรานสิชันที่ 1 จะมีอิเล็กตรอนเต็มใน 4s-orbital และมีอิเล็กตรอนไม่เต็มใน 3d-orbital ดังแสดงไว้ในตารางที่ 3

**TABLE 3** Electronic configurations of the transition elements

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
$3d^1 4s^2$	$3d^2 4s^2$	$3d^3 4s^2$	$3d^5 4s^1$	$3d^5 4s^2$	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$	$3d^9 4s^1$	$3d^{10} 4s^2$
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
$4d^1 5s^2$	$4d^2 5s^2$	$4d^4 5s^1$	$4d^5 5s^1$	$4d^5 5s^2$	$4d^7 5s^1$	$4d^8 5s^1$	$4d^{10}$	$4d^{10} 5s^1$	$4d^{10} 5s^2$
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
$5d^1 6s^2$	$4f^{14} 5d^2 6s^2$	$4f^{14} 5d^3 6s^2$	$4f^{14} 5d^4 6s^2$	$4f^{14} 5d^5 6s^2$	$4f^{14} 5d^6 6s^2$	$4f^{14} 5d^7 6s^2$	$4f^{14} 5d^9 6s^1$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^1$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2$

สำหรับธาตุโครเมียม (Cr) เป็นธาตุที่มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนต่างไปจากปกติ เนื่องจากเป็น การจัดอิเล็กตรอนแบบทุก d - orbital มีอิเล็กตรอนอยู่ครึ่งหนึ่ง (half - filled orbital) ได้เป็น  $3d^5 4s^1$  ซึ่งเป็นแบบทำให้อะตอม เสถียรกว่าแบบปกติ (คือ  $3d^4 4s^2$ )

ส่วนธาตุทองแดง (Cu) จัดอิเล็กตรอนเป็นแบบที่ทุก orbital มีอิเล็กตรอนอยู่เต็ม (filled orbital) ได้เป็น  $3d^{10} 4s^1$  ซึ่งเป็นแบบที่ทำให้อะตอมเสถียรกว่าแบบปกติ ( $3d^9 4s^2$ ) เช่นกัน

จากการที่ธาตุในอนุกรมทรานสิชันที่ 1 มีระดับพลังงาน 3d - orbital ต่ำกว่า 4s - orbital ดังนั้นเมื่อธาตุเหล่านี้เป็นไอออน อะตอมจะเสี่ยอิเล็กตรอน ใน 4s - orbital ไปก่อน ดังตัวอย่าง เช่น

Sc มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น  $[Ar]3d^1 4s^2$

Sc<sup>+</sup> มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น  $[Ar]3d^1 4s^1$

Sc<sup>2+</sup> มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น  $[Ar]3d^1$

สำหรับธาตุในอนุกรมทรานสิชันที่ 2 นั้น มีลักษณะการจัดเรียงอิเล็กตรอนต่างไป จากธาตุในอนุกรมทรานสิชันที่ 1 อยู่บ้าง กล่าวคือ ในช่วงต้นอนุกรม คือ ธาตุ Y, Zr และ Nb นั้น มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น  $4d^{x-2} 5s^2$  ซึ่งคล้ายกับธาตุในอนุกรมทรานสิชันที่ 1 แต่ธาตุตั้งแต่ Nb ถึง Ag ยกเว้น Tc และ Pd มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น  $4d^{x-1} 5s^1$  ทั้งนี้เนื่องมาจากการที่ Valence electrons ของธาตุเหล่านี้ถูก 3d - electrons และ 4s - electrons กำบังแรงดึงดูดจาก นิวเคลียสไว้บางส่วน และเมื่อธาตุเหล่านี้มีจำนวนอิเล็กตรอนใน 4d - orbital เพิ่มขึ้นมากขึ้นจะลด อิทธิพลจากแรงดึงดูดของนิวเคลียสลงอีก การจัดอิเล็กตรอนเข้าอยู่ใน 5s - orbital สองตัวให้เต็ม orbital นั้น จึงไม่อาจทำให้อะตอมมีความเสถียรมากขึ้น แต่มีผลทำให้อะตอมมีความเสถียรน้อยลงจาก แรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนด้วยกันเอง ดังนั้นธาตุในอนุกรมทรานสิชันที่ 2 จึงมีการจัดเรียงตัวแบบ ดังกล่าว

ธาตุในอนุกรมทรานสิชันที่ 3 นั้น แม้ว่าจะเป็นกลุ่มธาตุที่ผ่านอนุกรมแลนทาไนด์ซึ่งมีการจัด เรียงอิเล็กตรอนใน 4f - orbital มาแล้ว แต่เนื่องจาก 4f - electron ทำหน้าที่กำบังไม่ดีนัก ทำให้มี อิทธิพลจากแรงดึงดูดของนิวเคลียสมายังอิเล็กตรอนใน 6s-orbital ได้มาก การจัดเรียงอิเล็กตรอนของ ธาตุอนุกรมนี้จึงคล้ายกับธาตุในอนุกรมทรานสิชันที่ 1 นั่นคือ  $5d^{x-2} 6s^2$  ดังแสดงไว้ในตารางที่ 3

การที่ธาตุทรานสิชันและไอออนของมันมีการจัดอิเล็กตรอนในลักษณะเฉพาะดังข้างต้น มีผล ต่อความแตกต่างและความคล้ายกันในสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของแต่ละธาตุในกลุ่มและกับธาตุ กลุ่มอื่นด้วย

### I.3 สมบัติของธาตุทรานสิชัน

ตารางที่ 4 และ 5 แสดงสมบัติบางประการของธาตุในอนุกรมทรานสิชันที่ 1

การที่ธาตุในกลุ่มนี้มีอิเล็กตรอนจำนวนน้อย (คือ 1 หรือ 2) ในระดับพลังงานนอกสุด (คือ 4s - orbital) จึงมีแนวโน้มที่จะเสียอิเล็กตรอนกลายเป็นไอออนประจุบวกได้ง่าย ธาตุเหล่านี้จึงมีค่า electropositivity สูง หรืออีกนัยหนึ่งมีค่า electronegativity ต่ำ อันเป็นสมบัติของโลหะนั่นเอง

อะตอมของโลหะทรานสิชันส่วนใหญ่มีโครงสร้างชิดติดกันมาก (closed pack structure) โดยแต่ละอะตอมมักมีเลขโคออร์ดิเนชัน (coordination number) เท่ากับ 12 ประกอบกับโลหะเหล่านี้มีรัศมีอะตอมค่อนข้างเล็ก ทำให้ d - electron เข้าไปเกี่ยวข้องกับโครงสร้าง metallic bond ส่งผลให้อะตอมของโลหะทรานสิชันมี metallic bond ที่แข็งแรง ธาตุทรานสิชันจึงมีความหนาแน่นสูง มีจุดหลอมเหลวและจุดเดือดสูง ดังแสดงไว้ในตารางที่ 5

จากตารางที่ 4 เริ่มจากธาตุ Sc ไปยัง Cu รัศมีอะตอมของธาตุเหล่านี้ลดลงเพียงเล็กน้อย ทั้งนี้เนื่องจากธาตุในแถวเดียวกันมีการเพิ่มขึ้นของ nuclear charge ซึ่งทำให้ electron cloud เล็กลง แต่การที่มีอิเล็กตรอนเพิ่มขึ้นใน 3d - orbital นั้น อิเล็กตรอนเหล่านี้จะกำบัง (shield) 4s - electron ไว้จากแรงดึงดูดที่เพิ่มขึ้นของ nuclear charge ส่งผลให้มีแรงต้านกับการหดขนาดของ electron cloud จึงทำให้การลดลงของรัศมีอะตอมและรัศมีไอออนมีไม่มากนัก

จากเหตุผลเดียวกันนี้ทำให้ค่า electronegativity และค่า ionization energy ของธาตุจากซ้ายไปขวาในแถวเดียวกันมีการเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเช่นกัน

ในตารางที่ 6 ได้เปรียบเทียบรัศมีอะตอมของธาตุในอนุกรมทรานสิชันที่ 1, 2 และ 3 เห็นได้ว่าธาตุในอนุกรมทรานสิชันที่ 2 และ 3 จากซ้ายไปขวามีการลดลงของรัศมีอะตอมไม่มากนักเช่นเดียวกับธาตุในอนุกรมทรานสิชันที่ 1 เมื่อพิจารณาธาตุในหมู่เดียวกันจากบนลงล่างพบว่า ธาตุในอนุกรมทรานสิชันที่ 1 และ 2 มีขนาดเพิ่มขึ้นตาม atomic number ที่เพิ่มขึ้น แต่ธาตุในอนุกรมทรานสิชันที่ 2 และ 3 มีขนาดเพิ่มขึ้นน้อยมาก ทั้งนี้เนื่องมาจากธาตุในอนุกรมทรานสิชันที่ 3 ผ่านอนุกรมแลนทาไนด์มาแล้ว ธาตุเหล่านี้มีประจุบวกที่นิวเคลียสสูง แต่ Valence electron บางส่วนที่อยู่ใน 4f - หรือ 5d - orbitals ทำหน้าที่กำบังไม่เต็มที่ Valence electron ใน 6s - orbital จึงได้รับอิทธิพลจากแรงดึงดูดของนิวเคลียสมาก ส่งผลให้อะตอมของธาตุในอนุกรมนี้มีขนาดเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า Lanthanide contraction ทำให้ธาตุในอนุกรมนี้มีความหนาแน่นสูงมากกว่าธาตุในอนุกรมอื่น เช่น Ir ในอนุกรมทรานสิชันที่ 3 มีความหนาแน่นเท่ากับ  $22.5 \text{ g/cm}^3$  ส่วนธาตุหมู่เดียวกันในอนุกรมทรานสิชันที่ 2 คือ Rh มีความหนาแน่นเท่ากับ  $12.4 \text{ g/cm}^3$



ตารางที่ 4 Electron configuration and other properties of the first-row transition metals

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Electron configuration									
M	$4s^2 3d^1$	$4s^2 3d^2$	$4s^2 3d^3$	$4s^1 3d^5$	$4s^2 3d^5$	$4s^2 3d^6$	$4s^2 3d^7$	$4s^2 3d^8$	$4s^1 3d^{10}$
M <sup>2+</sup>	-	$3d^2$	$3d^3$	$3d^4$	$3d^5$	$3d^6$	$3d^7$	$3d^8$	$3d^9$
M <sup>3+</sup>	[Ar]	$3d^1$	$3d^2$	$3d^3$	$3d^4$	$3d^5$	$3d^6$	$3d^7$	$3d^8$
Electronegativity	1.3	1.5	1.6	1.6	1.5	1.8	1.9	1.9	1.9
Ionization energy (kJ/mol)									
First	631	658	650	652	717	759	760	736	745
Second	1235	1309	1413	1591	1509	1561	1645	1751	1958
Third	2389	2650	2828	2986	3250	2956	3231	3393	3578
Radius (pm)									
M	162	147	134	130	135	126	125	124	128
M <sup>2+</sup>	-	90	88	85	80	77	75	69	72
M <sup>3+</sup>	81	77	74	64	66	60	64	-	-
Standard reduction Potential (V)*	-2.08	-1.63	-1.2	-0.74	-1.18	-0.44	-0.28	-0.25	0.34

\*The half-reaction is  $M^{2+}(aq) + 2e \rightarrow M(s)$  (except for Sc and Cr, where the ions are  $Sc^{3+}$  and  $Cr^{3+}$ , respectively)

ตารางที่ 5 Physical properties of elements K to Zn

	1A	2A	Transition metals								2B	
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Atomic radius (pm)	235	197	162	147	134	130	135	126	125	124	128	138
Melting point (°C)	63.7	838	1539	1668	1900	1875	1245	1536	1495	1453	1083	419.5
Boiling point (°C)	760	1440	2730	3260	3450	2665	2150	3000	2900	2730	2595	906
Density (g/cm <sup>3</sup> )	0.86	1.54	3.0	4.51	6.1	7.19	7.43	7.86	8.9	8.9	8.96	7.14

ดังที่ได้กล่าวแล้วว่า  $(n-1)d$  และ  $ns$  - orbital ของธาตุทรานซิชันมีพลังงานใกล้เคียงกัน และเนื่องจากพลังงานไอออนไนเซชันลำดับต่าง ๆ ของแต่ละธาตุทรานซิชันมีค่าไม่ต่างกันมาก เมื่อเกิดปฏิกิริยาเคมีธาตุเหล่านี้จึงเสียอิเล็กตรอนเฉพาะใน  $s$  - orbital แล้วกลายเป็น  $M^{+2}$  หรือจะเสียอิเล็กตรอนใน  $d$  - orbital อีกจำนวนหนึ่งแล้วกลายเป็นไอออนที่มี oxidation state สูงขึ้นได้ ดังนั้นธาตุทรานซิชันมีลักษณะเฉพาะคือ มี oxidation state ได้หลายค่า

ตารางที่ 6 รัศมีอะตอม ( $A^\circ$ ) ของธาตุทรานซิชัน

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
1.62	1.47	1.34	1.27	1.26	1.26	1.25	1.24	1.28	1.38
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
1.80	1.60	1.46	1.39	1.36	1.34	1.34	1.37	1.44	1.54
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
1.87	1.58	1.46	1.39	1.37	1.35	1.36	1.38	1.44	1.57

แต่ละธาตุมักมี oxidation state +2, +3 หรือทั้งสองค่าเป็นค่า common

ธาตุในช่วงต้นและกลางแถว มีระดับพลังงานของ  $(n-1)d$  และ  $ns$  - orbital ไม่ต่างกันมาก จึงมักแสดง oxidation state ที่เสถียรที่สุดเท่ากับจำนวน Valence electron ธาตุในช่วงต้นและกลางแถวจึงมักมี oxidation state ที่มีค่าสูง เช่น +4, +5, +6 และ +7 เป็นต้น ส่วนธาตุทางปลายแถวมีความแตกต่างในระดับพลังงาน  $(n-1)d$  และ  $ns$  - orbital มากขึ้น เนื่องจากมีจำนวน  $d$ -electron มากขึ้น จึงได้รับอิทธิพลจากแรงดึงดูดของนิวเคลียสมากขึ้น ทำให้อิเล็กตรอนถูกดึงดูไว้แน่น จึงมักแสดง oxidation state ที่เสถียรที่สุดที่มีค่าต่ำเช่น +2 ดังแสดงไว้ในตารางที่ 7

ความเสถียรของค่า oxidation state ในแต่ละธาตุขึ้นกับสิ่งแวดล้อมอื่น ๆ ด้วย เช่น ธาตุ Mn นั้น +2 ( $Mn^{2+}$ ) และ +7 ( $MnO_4^-$ ) เสถียรที่สุดในสารละลาย ขณะที่ +4 ( $MnO_2$ ) เสถียรที่สุดในรูปของแข็ง ส่วน Co นั้น +2 ( $Co^{2+}$ ) เสถียรที่สุดในน้ำ ส่วน +3 ( $Co^{3+}$ ) ไม่เสถียรในน้ำแต่เสถียรได้ ในรูปไอออนเชิงซ้อน เป็นต้น

**Table 7** Oxidation States of the Transition Elements  
(Less Common, or Unstable, States in Parentheses)

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
								1+	
	(2+)	(2+)	2+	2+	2+	2+	2+	2+	2+
3+	3+	3+	3+	(3+)	3+	3+	(3+)	(3+)	
	4+	4+	(4+)	4+	(4+)	(4+)	(4+)		
		5+	(5+)		(5+)				
			6+	(6+)	(6+)				
				7+					
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
						(1+)		1+	
	(2+)	(2+)	(2+)	(2+)	2+	(2+)	2+	(2+)	2+
3+	(3+)	(3+)	3+	(3+)	3+	3+	(3+)	(3+)	
	4+	(4+)	4+	4+	4+	4+	4+		
		5+	5+	(5+)	(5+)	(5+)			
			6+	(6+)	(6+)	(6+)			
				7+	(7+)				
			(8+)		(8+)				
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
						(1+)		1+	1+
		(2+)	(2+)		(2+)	(2+)	2+		2+
(3+)	(3+)	(3+)	(3+)	3+	(3+)	3+	(3+)	3+	
	4+	(4+)	4+	4+	4+	4+	4+		
		5+	5+	(5+)	(5+)	(5+)	(5+)		
			6+	(6+)	6+	(6+)	(6+)		
				7+					
					8+				

สมบัติเด่นที่สุดเฉพาะตัวของโลหะทรานสิชัน คือ การมีแนวโน้มสูงในการเกิดสารประกอบโคออร์ดิเนชันได้ง่าย ทั้งนี้เนื่องมาจาก

- 1) ไอออนประจุบวกของโลหะทรานสิชันมักมีที่ว่างใน (n-1)d - orbital ซึ่ง orbitals เหล่านี้มีพลังงานพอเหมาะที่จะรับ electron pair จากลิแกนด์ (ligand)
- 2) ไอออนประจุบวกของโลหะทรานสิชันมีขนาดเล็ก ทำให้มีแรงดึงดูด electron pair จากลิแกนด์ได้ดี
- 3) โลหะทรานสิชันมี oxidation state ได้หลายค่า ทำให้เกิดสารประกอบโคออร์ดิเนชันได้มากหลายรูปแบบโดยเกิดเป็นรูปทรงเรขาคณิตแบบ linear, square planar, tetrahedral และ octahedral เป็นต้น

ตัวอย่างเช่น Pt (II) และ Pt (IV) เกิดไอออนเชิงซ้อนเป็น  $[Pt(NH_3)_2 Cl_2]$  มีรูปทรงเป็น square planar และ  $K [Pt (NH_3)(N_3)_5]$  มีรูปทรงเป็น octahedral ตามลำดับ

ธาตุทรานสิชันบางตัวมีสมบัติแม่เหล็ก ซึ่งเกิดจากผลของการมีอิเล็กตรอนเดี่ยวใน Valence orbitals ของอะตอมของโลหะหรือไอออนของโลหะ สมบัติแม่เหล็กของโลหะทรานสิชันใช้ในเทคโนโลยีด้านต่าง ๆ และการวัดถึงสมบัติแม่เหล็ก บอกได้ถึงข้อมูลเกี่ยวกับพันธะในโลหะและสารประกอบ สารพาราแมกเนติก (paramagnetic substance) เป็นสารที่มีอิเล็กตรอนเดี่ยวอยู่ โดยที่อิเล็กตรอนเดี่ยวเป็นแหล่งกำเนิดสมบัติแม่เหล็กของสาร อิเล็กตรอนมีการหมุนตัว (spin) ทำให้เกิด magnetic moment นั่นคือมันประพฤติตัวเป็นแม่เหล็กก้อนเล็ก ๆ ซึ่งเมื่ออยู่รวมกันเป็นกลุ่มก้อน แม่เหล็กเล็ก ๆ เหล่านี้จะรวมกันเป็นโดเมน (domain) กระจายกันอยู่ แต่ละโดเมนจะหันขั้วแม่เหล็กไปในทิศทางต่างกัน แต่เมื่อสารนี้อยู่ในสนามแม่เหล็ก โดเมนเหล่านี้จะจัดตัวให้ขั้วแม่เหล็กทั้งหมดชี้ไปในทิศทางเดียวกับสนามแม่เหล็ก ก้อนโลหะก็จะกลายเป็นแม่เหล็กชั่วคราว ถ้านำสนามแม่เหล็กออกไป สารนี้จะไม่เป็นแม่เหล็ก

ความเป็นแม่เหล็กขึ้นกับอุณหภูมิเป็นอย่างมาก และสารจะต้องมีสภาพเป็นของแข็ง นอกจากนี้ยังต้องมีความสามารถในการรวมกลุ่มเป็นโดเมนแม่เหล็กเล็ก ๆ ด้วย บางสารแม้จะมีอิเล็กตรอนเดี่ยวอยู่มาก เช่น Mn ( $4s^2 3d^5$ ) ซึ่งมีอิเล็กตรอนเดี่ยว 5 ตัวในแต่ละอะตอม ควรจะมีสมบัติแม่เหล็ก แต่พบว่ามันไม่สามารถจัดให้ขั้วแม่เหล็กเล็ก ๆ ทั้งหมดรวมกลุ่มกันเป็นโดเมนได้ จึงไม่แสดงสมบัติแม่เหล็ก

สารพาราแมกเนติกต้องเป็นสารที่มีอะตอมหรือไอออนอยู่ห่างกันพอสมควร แต่ถ้าหากสารมีอะตอมหรือไอออนอยู่ใกล้กัน อิเล็กตรอนเดี่ยวที่อยู่ใกล้กันจะมี orbital ที่ซ้อนเหลื่อมกัน (overlap) ซึ่งจะมีการกระทำซึ่งกันและกันไปในทิศทางที่ทำให้โดเมนจัดตัวไปในทิศทางเดียวกันและมี magnetic moment มาก เมื่อเอาสารนี้ไปวางไว้ในสนามแม่เหล็กจะถูกดึงดูดด้วยสนามแม่เหล็กอย่างแข็งแรงมาก และเมื่อเอาสนามแม่เหล็กออกไป สารนี้ยังคงมีอิเล็กตรอนเดี่ยวที่มีการกระทำซึ่งกันและกันเหมือนเดิมทำให้สารนี้คงความเป็นแม่เหล็กได้อย่างถาวร สารเหล่านี้เรียกว่า สารเฟอร์โรแมกเนติก (ferromagnetic substance) ตัวอย่างธาตุทรานสิชันที่เป็นสารเฟอร์โรแมกเนติกได้แก่ Fe, Co และ Ni เป็นต้น

สารไดอาแมกเนติก (diamagnetic substance) เป็นสารที่ไม่มีอิเล็กตรอนเดี่ยวใน valence orbital ของอะตอมหรือไอออน นั่นคือสารนี้มีอิเล็กตรอนอยู่เป็นคู่ซึ่งทำให้ค่า magnetic moment ของแต่ละอิเล็กตรอนหักล้างกันไป ถ้านำสารนี้ไปวางไว้ในสนามแม่เหล็ก จะถูกผลักเนื่องจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในอะตอมถูกรบกวนจากสนามแม่เหล็กไปในทางที่สารถูกผลักห่างจากแม่เหล็ก

สมบัติทางเคมีของธาตุทรานสิชันแตกต่างกันมากหรือน้อยมีความเกี่ยวข้องกับโครงสร้างอิเล็กตรอนของมัน บางธาตุก็ว่องไว บางธาตุก็เฉื่อย

พิจารณาจากค่า standard reduction potential ( $E^0$ ) ของธาตุทรานสิชันที่ได้แสดงไว้ในตารางที่ 8 เห็นได้ว่าในอนุกรมทรานสิชันที่ 1 นั้น ธาตุเกือบทุกตัวมีค่า  $E^0$  เป็นลบ ธาตุเหล่านี้มีสมบัติทางเคมีคือเป็นตัวรีดิวซ์ (Reducing agent) ที่ดี เพราะว่าให้อิเล็กตรอนแก่ธาตุอื่นง่าย เช่น อาจทำปฏิกิริยากับตัวออกซิไดซ์ที่เป็นกรด (หรือแม้แต่ น้ำ) ได้โดยให้  $H_2$  และเมื่อธาตุกลุ่มนี้เกิดตามธรรมชาติจะพบอยู่ในรูปที่รวมอยู่กับธาตุอื่น (เป็นสารประกอบ)

แต่มีบางธาตุ เช่น Cr แม้ว่าจะมี  $E^0 (M^{2+}/M) = -0.9 V$  แต่พบว่ามันไม่ทำปฏิกิริยากับกรดไนตริก ( $HNO_3$ ) ซึ่งเป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรง เนื่องจากธาตุโครเมียมมีออกไซด์ของมันเคลือบผิวโลหะไว้ จัดเป็นออกไซด์ที่เสถียร จึงทำให้ไม่ทำปฏิกิริยาดังกล่าวและสามารถใช้ธาตุโครเมียมผสมกับโลหะอื่นเพื่อลดการเกิดสนิมได้

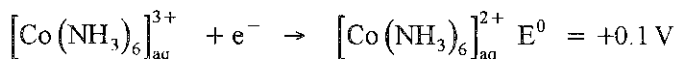
ธาตุ Cu พบว่า  $E^0 (M^+/M) = +0.52 V$  และมี  $E^0 (M^{2+}/M) = +0.34 V$  นอกจากนี้ธาตุในหมู่เดียวกัน (IB) ได้แก่ Ag และ Au ก็มีค่า  $E^0$  เป็นบวกเช่นกัน ธาตุเหล่านี้มีสมบัติทางเคมีคือเป็นตัวรีดิวซ์ที่อ่อน (ไม่ชอบให้อิเล็กตรอน) โดยเฉพาะอย่างยิ่ง Au มีค่า  $E^0$  เป็นบวกมาก พบว่ามีความเสถียรมาก ทนต่อการกัดกร่อนของน้ำหรือกรด (ยกเว้นกรดกัดทอง  $HCl : HNO_3$  3:1 ซึ่งทำปฏิกิริยาเกิดเป็นไอออนเชิงซ้อน  $[AuCl_4]^-$  ขึ้น)

โดยทั่วไปธาตุทางปลายแถวของแต่ละอนุกรมมักมีค่า  $E^0$  เป็นบวกโดยเฉพาะธาตุในอนุกรมทรานสิชันที่ 2 และ 3 ทั้งนี้เนื่องมาจากแม้ว่าธาตุเหล่านี้มี atomic number มากขึ้น แต่ก็จะไม่เพิ่มขนาดอะตอมมาก อิเล็กตรอนจึงถูกดึงดูดไว้แน่นมาก ธาตุเหล่านี้จึงไม่ชอบให้อิเล็กตรอนและทำให้ความเป็น electropositive น้อยลงด้วย

ไอออนของธาตุทรานสิชันเมื่ออยู่ในน้ำ มันจะทำหน้าที่เป็นกรดลิวอิส (Lewis acid) คือรับ electorn pair จากโมเลกุลของน้ำที่ล้อมรอบได้ แต่ถ้ามีไอออนอื่นอาจเกิดเป็นไอออนเชิงซ้อนที่เสถียรกว่าได้ ตัวอย่างเช่น  $Co^{3+}$  ไม่เสถียรในน้ำเนื่องจากมีค่า  $E^0$  เป็นบวกมาก (+1.95 V)



ถ้า  $Co^{3+}$  เกิดไอออนเชิงซ้อนกับแอมโมเนีย จะมีค่า  $E^0$  เป็นบวกน้อยลง

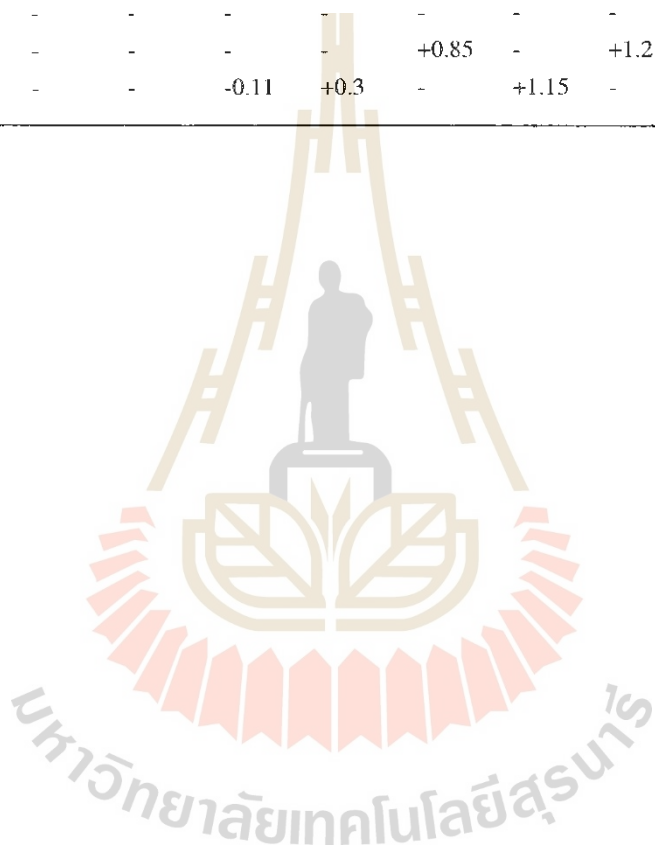


นั่นคือ แม้ว่า  $Co^{3+}$  จะเป็น oxidation state ที่ไม่เสถียรของ Co แต่การเกิดเป็นไอออนเชิงซ้อนทำให้  $Co^{3+}$  มีความเสถียรอยู่ได้ ตัวอย่างนี้แสดงให้เห็นถึงการมีแนวโน้มสูงของธาตุทรานสิชันในการเกิดสารประกอบโคออร์ดิเนชันได้ง่ายจากการที่ธาตุเหล่านี้มี oxidation state หลายค่า

**Table 8** Standard Electrode Potentials of the Transition

Elements (Volt)

	<i>Sc</i>	<i>Ti</i>	<i>V</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>
$M^+/M$	-	-	-	-	-	-	-	-	+0.52	-
$M^{2+}/M$	-	-1.63	-1.19	-0.91	-1.18	-0.44	-0.28	-0.25	+0.34	-0.76
$M^{3+}/M$	-2.08	-1.21	-0.88	-0.74	-0.28	-0.04	+0.42	-	-	-
	<i>Y</i>	<i>Zr</i>	<i>Nb</i>	<i>Mo</i>	<i>Tc</i>	<i>Ru</i>	<i>Rh</i>	<i>Pd</i>	<i>Ag</i>	<i>Cd</i>
$M^+/M$	-	-	-	-	-	-	+0.6	-	+0.80	-
$M^{2+}/M$	-	-	-	-	+0.4	+0.45	+0.6	+0.99	-	-0.40
$M^{3+}/M$	-2.37	-	-1.1	-0.2	-	-	+0.8	-	-	-
	<i>La</i>	<i>Hf</i>	<i>Ta</i>	<i>W</i>	<i>Re</i>	<i>Os</i>	<i>Ir</i>	<i>Pt</i>	<i>Au</i>	<i>Hg</i>
$M^+/M$	-	-	-	-	-	-	-	-	+1.69	+0.79
$M^{2+}/M$	-	-	-	-	-	+0.85	-	+1.2	-	+0.85
$M^{3+}/M$	-2.52	-	-	-0.11	+0.3	-	+1.15	-	+1.50	-

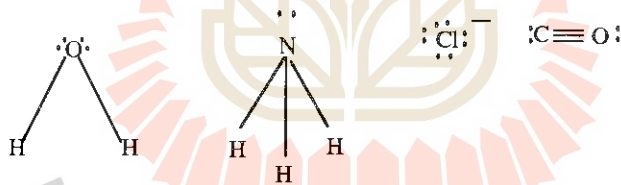


## II. เคมีของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน

### II.1 ความหมายของเทอมที่สำคัญในเคมีของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน

**สารประกอบโคออร์ดิเนชัน** สารประกอบที่ประกอบด้วยโลหะกลาง (central metal) และลิแกนด์ (ligand) โดยเกิดพันธะแบบโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์ (Coordinate covalent bond) สารประกอบโคออร์ดิเนชันประกอบด้วยไอออนเชิงซ้อน (complex ion) หนึ่งไอออนหรือมากกว่าก็ได้ โดยไอออนเชิงซ้อนรวมกับไอออนอื่นหรือรวมกับไอออนเชิงซ้อนอื่นกลายเป็นสารประกอบโคออร์ดิเนชัน ซึ่งเป็นกลาง

**โลหะกลาง** โลหะที่เป็นอะตอมหรือไอออนของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน ทำหน้าที่เป็นตัวรับและใช้ร่วม (share) electron pair จากลิแกนด์ที่มาล้อมรอบ โลหะกลางจึงจัดเป็นกรดลิวอิส (Lewis acid) และเป็นโลหะทรานซิชันซึ่งมี d-orbital ที่ว่างและมีพลังงานต่ำพอที่จะรับ electron pair ได้ ลิแกนด์ อะตอมหรือไอออนหรือโมเลกุลซึ่งมีอะตอมหนึ่งทำหน้าที่เป็นตัวให้ (และใช้ร่วม) electron pair แก่โลหะกลาง เรียกว่าอะตอมตัวให้ (donor atom) ลิแกนด์จึงจัดเป็นเบสลิวอิส (Lewis base) ทุกลิแกนด์จะมีคู่อิเล็กตรอนที่ไม่เป็นอิสระ (unshared pair of valence electrons) อยู่อย่างน้อยหนึ่งคู่เสมอ เช่น



**เลขโคออร์ดิเนชัน (coordination number)** จำนวนอะตอมตัวให้ทั้งหมดของลิแกนด์ที่เป็นตัวให้ electron pair แก่โลหะกลางเพื่อให้เกิดพันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์ ตัวอย่างเช่น  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{Cl}]^{2+}$  มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 6 เนื่องจากมีอะตอมตัวให้ทั้งหมด 6 อะตอม ได้แก่ N 5 อะตอมจาก  $\text{NH}_3$  5 กลุ่ม และ Cl 1 อะตอม ส่วนเลขโคออร์ดิเนชันของ  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  คือ 4

**ไอออนเชิงซ้อน** ไอออนที่ประกอบด้วยโลหะกลางและลิแกนด์ซึ่งอยู่ในเขตของโคออร์ดิเนชัน (coordination sphere) ไอออนนี้จะมีประจุเป็นบวก, ลบ หรือศูนย์ก็ได้ ประจุของไอออนเชิงซ้อนจะระบุไว้ด้านบนขวามือของเครื่องหมายวงเล็บสี่เหลี่ยมซึ่งแสดงเขตของโคออร์ดิเนชัน

ดังตัวอย่างเช่น  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  และ  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  ซึ่งมีประจุของไอออนเชิงซ้อนเป็น 2+, 3- และ ศูนย์ เป็นต้น

ประจุของไอออนเชิงซ้อนหาได้จากผลบวกของเลขออกซิเดชัน (oxidation number) ของโลหะกลางและประจุของลิแกนด์ทั้งหมดที่อยู่ในเขตของโคออร์ดิเนชัน ตัวอย่างเช่น  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$  มี  $\text{Cr}^{+3}$  ประจุเท่ากับ +3,  $\text{H}_2\text{O}$  มี 4 โมเลกุลซึ่งเป็นกลางประจุเท่ากับศูนย์และ  $\text{Cl}^-$  มี 2 อะตอมประจุเท่ากับ -2 ผลบวกทั้งหมดคือ  $+3 + 0 + (-2) = +1$

การทราบถึงประจุของไอออนเชิงซ้อนทำให้ทราบถึงค่าเลขออกซิเดชันของโลหะกลางได้ ตัวอย่างเช่น  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  พบว่า Pt มีเลขออกซิเดชันเป็น +4 เนื่องจาก Cl มีประจุ -1 ส่วน  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$  นั้น  $\text{NH}_3$  เป็นกลาง ดังนั้น Cu จึงมีเลขออกซิเดชันเป็น +2

การทราบประจุของไอออนเชิงซ้อนทำให้สามารถทดสอบสารประกอบโคออร์ดิเนชันที่ต่างชนิดกันได้ เนื่องจากถ้าไอออนเชิงซ้อนมีประจุต่างกันจะทำให้ค่าสภาพนำไฟฟ้า (conductivity) ต่างกัน หรือถ้าไอออนเชิงซ้อนไม่มีประจุก็จะให้ค่าสภาพนำเป็นศูนย์ การวัดค่าสภาพนำใช้มากในการทดสอบไอโซเมอร์ ตัวอย่างเช่น โคออร์ดิเนชัน ไอโซเมอร์ระหว่าง  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{NO}_2)_6]$  และ  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$  ซึ่งให้ค่าสภาพนำเนื่องจากประจุของไอออนเชิงซ้อนเป็น 3+, 3- และ 1+, 1- ตามลำดับ

**พันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์** พันธะซึ่งอะตอมหรือไอออนหนึ่งเป็นตัวให้อิเล็กตรอนทั้งสองตัวมาใช้ร่วมกันอีกอะตอมหรือไอออนหนึ่ง ในสารประกอบโคออร์ดิเนชันโลหะกลางใช้ electron pair จากลิแกนด์ในการเกิดพันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์



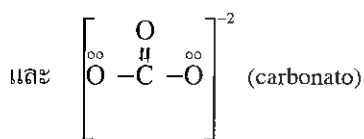


## II.2 ชนิดของลิแกนด์

ลิแกนด์แบ่งออกเป็นชนิดต่าง ๆ ตามจำนวนอะตอมตัวให้ที่มีอยู่ในลิแกนด์นั้น และลักษณะการเกิดพันธะของลิแกนด์กับโลหะกลาง

**ลิแกนด์โมนอดেন্ট** (monodentate ligand) หมายถึง ลิแกนด์ชนิดที่มีอะตอมตัวให้เพียงหนึ่งอะตอม จึงเกิดพันธะกับโลหะกลางหนึ่งพันธะ ตัวอย่างเช่น  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $CN^-$ ,  $H_2O$  และ  $NH_3$  เป็นต้น

**ลิแกนด์ไบเดนเตท** (bidentate ligand) หมายถึงลิแกนด์ชนิดที่มีอะตอมตัวให้สองอะตอม จึงเกิดพันธะกับโลหะกลางสองพันธะ ตัวอย่างเช่น  $H_2\overset{\ominus\ominus}{N}-CH_2-CH_2-\overset{\ominus\ominus}{N}H_2$  (ethylenediamine)



**ลิแกนด์โพลีเดนเตท** (polydentate ligand) หมายถึง ลิแกนด์ชนิดที่มีอะตอมตัวให้ตั้งแต่สองอะตอมขึ้นไป ซึ่งอะตอมตัวให้ทุกตัวสามารถเกิดพันธะกับโลหะกลางตัวเดียวกันได้ ตัวอย่างเช่น

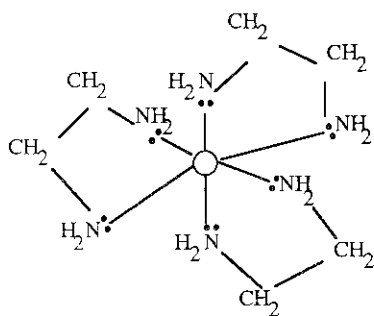
$H_2\overset{\ominus\ominus}{N}-(CH_2)_2-\overset{\ominus\ominus}{N}H-(CH_2)_2-\overset{\ominus\ominus}{N}H_2$  (diethylenetriamine) ซึ่งมีอะตอมตัวให้เท่ากับสาม และ ethylenediaminetetraacetate ion (EDTA) มีอะตอมตัวให้เท่ากับหก

**ลิแกนด์เชื่อม** (bridging ligand) หมายถึงลิแกนด์ที่สามารถเกิดพันธะเชื่อมอยู่ระหว่างโลหะกลางสองอะตอม ตัวอย่างเช่น  $[(NH_3)_5-Cr-OH-Cr-(NH_3)_5]Cl_5$  มีลิแกนด์เชื่อมคือ  $OH$

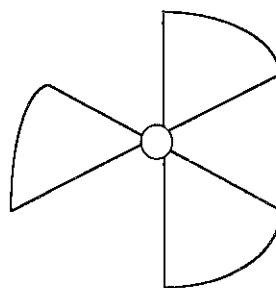
**แอมไบเดนเตทลิแกนด์** (ambidentate ligand) หมายถึงลิแกนด์ที่มีอะตอมตัวให้สองตัวอยู่ในโมเลกุล แต่ใช้เพียงอะตอมตัวให้เพียงตัวหนึ่งตัวใดในการเกิดพันธะกับโลหะกลาง ตัวอย่างเช่น ลิแกนด์  $SCN^-$  มีอะตอมตัวให้คือ  $S$  และ  $N$  ซึ่งอาจเกิดพันธะกับโลหะกลาง ( $M$ ) ได้ ตัวอย่างของแอมไบเดนเตทลิแกนด์ ได้แก่

$M-NO_2$	อ่านว่า	nitro	มี $N$ เป็นอะตอมตัวให้
$M-ONO$	อ่านว่า	nitrito	มี $O$ เป็นอะตอมตัวให้
$M-SCN$	อ่านว่า	thiocyanato	มี $S$ เป็นอะตอมตัวให้
$M-NCS$	อ่านว่า	isothiocyanato	มี $N$ เป็นอะตอมตัวให้

**คีเลตลิแกนด์** (chelate ligand) เป็นไบเดนเตทหรือโพลีเดนเตทลิแกนด์ที่เป็นโมเลกุลใหญ่ทำให้เมื่อเกิดพันธะกับโลหะแล้วจัดตัวเป็นวงได้ ซึ่งทำให้สารประกอบมีความเสถียรมากกว่าปกติดังตัวอย่างที่แสดงไว้ในรูปที่ 2



(a)



(b)

รูปที่ 2 แสดงโครงสร้างของสารประกอบโคออร์ดิเนชันที่มีไบเดนเตทลิแกนด์เป็น ethylene-diamine ที่เรียกว่า ทีเลตติแกนด์

ตัวอย่างลิแกนด์สามัญบางตัวที่พบในสารประกอบโคออร์ดิเนชันทั่วไปได้แสดงไว้ในตารางที่ 9

### II.3 การเรียกชื่อของสารประกอบโคออร์ดิเนชันและไอออนเชิงซ้อน

การเรียกชื่อตามระบบ IUPAC ให้ใช้หลักเกณฑ์ดังนี้

การเรียกลำดับไอออน : ให้เรียกชื่อไอออนที่มีประจุบวกก่อนไอออนที่มีประจุลบ ไม่ว่าไอออนจะเป็นไอออนเชิงซ้อนหรือเป็นไอออนที่อยู่นอกเขตของโคออร์ดิเนชัน

การเรียกชื่อไอออนที่อยู่นอกเขตของโคออร์ดิเนชัน : ให้เรียกชื่อเดิมของไอออนนั้นตามปกติ ถ้าจำนวนไอออนมีมากกว่าหนึ่งไม่ต้องระบุจำนวน

การเรียกชื่อไอออนเชิงซ้อน : ให้เรียงลำดับการเรียกชื่อของลิแกนด์ทุกตัวพร้อมระบุจำนวนก่อน จากนั้นจึงเรียกชื่อโลหะกลางพร้อมระบุเลขออกซิเดชัน โดยใส่เป็นเลขโรมันในวงเล็บ ถ้าไอออนเชิงซ้อนมีประจุต้องเติมคำว่า ion ไว้ท้ายสุด ถ้าไอออนเชิงซ้อนไม่มีประจุไม่ต้องมีคำว่า ion


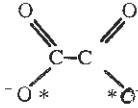
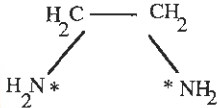
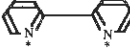
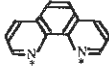
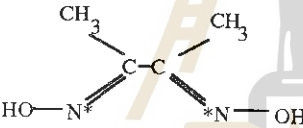
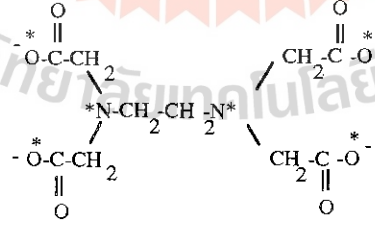
การเรียกชื่อลิแกนด์ : ถ้าลิแกนด์ต่างชนิดกันให้เรียกลิแกนด์ที่มีชื่อนำด้วยตัวอักษรต้นก่อน ลิแกนด์ที่มีชื่อนำด้วยตัวอักษรตัวหลัง ถ้าลิแกนด์ชนิดเดียวกันที่มีจำนวนมากกว่าหนึ่งกลุ่มให้ระบุจำนวนลิแกนด์ที่ซ้ำกันไว้หน้าชื่อลิแกนด์โดยใช้ di, tri, tetra, penta, และ hexa สำหรับ ลิแกนด์ที่มีจำนวน 2, 3, 4, 5 และ 6 ตามลำดับ แต่ถ้าเมื่อใส่จำนวนไว้หน้าชื่อลิแกนด์แล้วมีผลกระทบต่อสูตรเคมีของลิแกนด์ให้ใส่ชื่อลิแกนด์ไว้ในวงเล็บ ส่วนจำนวนที่ใส่ไว้หน้าชื่อลิแกนด์ให้ใช้คำว่า bis, tris, tetrakis, pentakis, ... แทน 2, 3, 4, 5, ... ตามลำดับ

การเรียกชื่อลิแกนด์ที่มีประจุลบที่มาจากไอออนที่มีชื่อเรียกลงท้ายด้วย -ide ให้เปลี่ยนเป็น -o ถ้าตัวเลขนำหน้าของไอออนนี้ซึ่งเรียกลงท้ายด้วย -ate ให้เปลี่ยนเป็น -ato สำหรับลิแกนด์ที่มาจากไอออนที่ลงท้ายชื่อด้วย -ite ให้เปลี่ยนเป็น -ito

การเรียกชื่อลิแกนด์ชนิดที่ไม่มีประจุ (เป็นกลาง) ให้เรียกชื่อแบบที่เรียกตามปกติ มียกเว้นเป็นบางลิแกนด์ ดูตัวอย่างการเรียกชื่อลิแกนด์ในตารางที่ 10

ตารางที่ 9 ตัวอย่างลิแกนด์สามัญบางตัวที่พบในสารโคออร์ดิเนชันทั่วไป

(ชื่อที่ให้เป็นชื่อเดิมส่วนคำที่อยู่ในวงเล็บท้ายชื่อเป็นชื่อย่อของลิแกนด์นั้น ๆ)

Monodentate	$\text{H}_2\text{O}$ water $\text{NH}_3$ ammonia $\text{CN}^-$ cyanide $\text{OH}^-$ hydroxide $\text{F}^-$ fluoride $\text{Cl}^-$ chloride $\text{Br}^-$ bromide $\text{I}^-$ iodide $\text{NO}_2^-$ nitrite $\text{SCN}^-$ thiocyanate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  pyridine (py)
Bidentate	 oxalate (ox)  ethylenediamine (en)  2,2' - dipyridyl หรือ 2,2 - bipyridyl (dipy หรือ bipy)  o-phenanthroline (phen)  dimethylglyoxime (DMG)
Tridentate	$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ diethylenetriamine (dien)
Tetradentate	$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ triethylenetetramine (trien)
Hexadentate	 ethylenediaminetetraacetate (EDTA)

\* อะตอมที่สามารถสร้างพันธะโคออดิเนตโคเวเลนต์ได้ (donor atom)

การเรียกชื่อลิแกนด์ที่เป็นลิแกนด์เชื่อมให้ใช้  $-\mu-$  นำหน้าแล้วจึงเรียกชื่อของลิแกนด์นั้น หากเป็นลิแกนด์ชนิดเดียวกันที่มีจำนวนมากกว่าหนึ่งกลุ่มให้ใช้ di, tri,... นำหน้า  $-\mu-$  เมื่อต้องการระบุจำนวน 2, 3,... ตามลำดับ ถ้าลิแกนด์มีจำนวนมากกว่าหนึ่งกลุ่มแต่เป็นลิแกนด์ที่ต่างชนิดกัน ทำหน้าที่เป็นลิแกนด์เชื่อมให้ใช้  $-\mu-$  นำหน้าลิแกนด์เหล่านั้นทุกตัว

**การเรียกชื่อโลหะกลาง :** ถ้าไอออนเชิงซ้อนมีประจุบนไอออนเชิงซ้อนเป็นบวกหรือไม่มีประจุ ให้เรียกชื่อโลหะกลางตามแบบที่เรียกกันตามปกติ แต่ถ้าไอออนเชิงซ้อนมีประจุเป็นลบให้ตัดอักษรหรือสระตัวสุดท้ายชื่อออกไป แล้วเติมคำว่า -ate แทน มีข้อยกเว้นเป็นบางโลหะ ดูตัวอย่างการเรียกชื่อโลหะได้ในตารางที่ 11

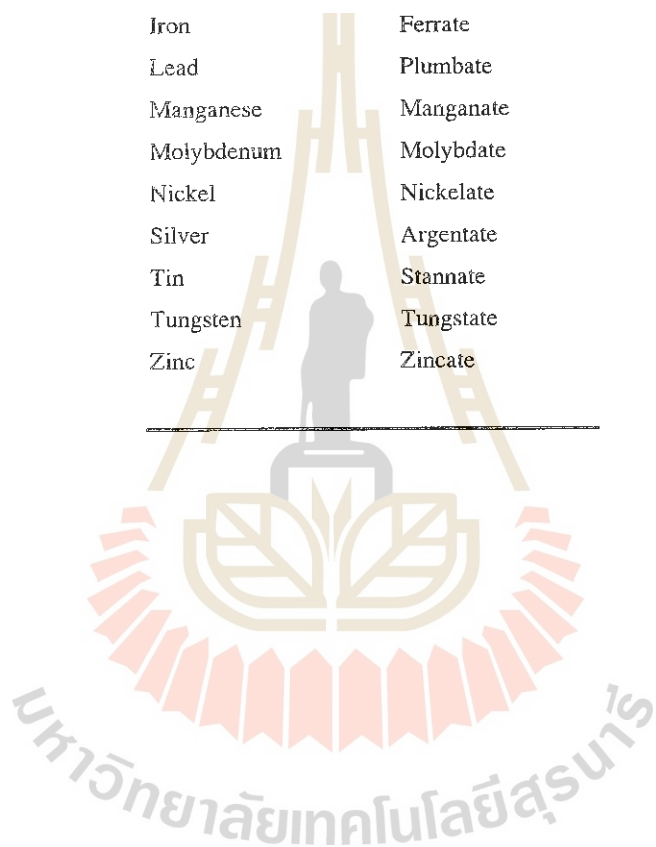
**การเรียกชื่อไอโซเมอร์ :** ถ้าสารประกอบโคออร์ดิเนชันมีไอโซเมอร์ด้วยให้ระบุชนิดของไอโซเมอร์โดยใส่หน้าชื่อของสารประกอบโคออร์ดิเนชันดังกล่าว ให้ดูตัวอย่างการเรียกชื่อสารประกอบโคออร์ดิเนชันในตารางที่ 12

**Table 10 Name of common ligands in coordination compounds**

Ligand	Name of ligand in coordination compound
Bromide, Br <sup>-</sup>	Bromo
Chloride, Cl <sup>-</sup>	Chloro
Cyanide, CN <sup>-</sup>	Cyano
Hydroxide, OH <sup>-</sup>	Hydroxo
Oxide, O <sup>2-</sup>	Oxo
Carbonate, CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Carbonato
Nitrite, NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Nitro
Oxalate, C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Oxalato
Ammonia, NH <sub>3</sub>	Ammine
Carbon monoxide, CO	Carbonyl
Water, H <sub>2</sub> O	Aquo
Ethylenediamine	Ethylenediamine
Ethylenediaminetetraacetate	Ethylenediaminetetraacetato

Table 11 Names of  
anions containing metal  
atoms

Metal	Name of metal in anionic complex
Aluminum	Aluminate
Chromium	Chromate
Cobalt	Cobaltate
Copper	Cuprate
Gold	Aurate
Iron	Ferrate
Lead	Plumbate
Manganese	Manganate
Molybdenum	Molybdate
Nickel	Nickelate
Silver	Argentate
Tin	Stannate
Tungsten	Tungstate
Zinc	Zincate



ตารางที่ 12 ตัวอย่างการเรียกชื่อสารประกอบโคออร์ดิเนชันและไอออนเชิงซ้อน

สารประกอบโคออร์ดิเนชัน และไอออนเชิงซ้อน	ชื่อ
$[Ni(CN)_4]^{2-}$	tetracyanonickelate (II) ion
$[SnS_3]^{2-}$	trithiostannate (I) ion
$[Ag(NH_3)_2]^+$	diamminesilver (I) ion
$[Ag(CN)_2]$	dicyanoargentate (I) ion
$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	bis (thiosulfato) argentate (I) ion
$[CoCl_2(NH_3)_4]^+$	tetraamminedichloro cobalt (III) ion
$[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$	tris (oxalato) chromate (III) ion
$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$	hexaaquochromium (III) ion
$[Co(NCS)_4]^{2-}$	tetrakis (isothiocyanato) cobaltate (II) ion
$[Co(SO_4)(NH_3)_5]^+$	pentaamminesulfatocobalt (III) ion
$[Pt(py)_4]^{2+}$	tetrakis (pyridine) platinum (II) ion
$[Co(en)_3]^{3+}$	tris (ethylenediamine) cobalt (III) ion
$[Fe(CO)_5]$	pentacarbonyliron (0)
$Na_3[Cr(NO_2)_6]$	sodium hexanitrochromate (III)
$[Pt(en)_2Cl_2](NO_3)_2$	dichlorobis (ethylenediamine) platinum (II) dinitrate
$K_4[Fe(CN)_6]$	potassium hexacyanoferrate (II)
$[Co(NH_3)_5Cl](NO_3)_2$	pentaamminechlorocobalt (III) dinitrate
$[CoN_3(NH_3)_5]SO_4$	pentaammineazidocobalt (III) sulfate
$[(NH_3)_5Cr - OH - Cr(NH_3)_5]Cl_5$	$\mu$ - hydroxobis (pentaamminechromium(III) chloride)
$[(en)_2Co \begin{matrix} \nearrow NH \\ \searrow OH \end{matrix} Co(en)_2]^{4+}$	bis (ethylenediamine) cobalt (III) - $\mu$ = amido
	- $\mu$ - hydroxobis (ethylenediamine) cobalt (III) ion
$d - [Co(en)_3]Cl_3$	dextro-tris (ethylenediamine) cobalt (III) chloride
$Cis - [Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^2-$	cis- diaquodioxalatochromate (II)

## II.4 รูปทรงเรขาคณิตของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน

สารประกอบโคออร์ดิเนชันแต่ละชนิดมักมีจำนวนลิแกนด์มาล้อมรอบได้ไม่เท่ากันนั่นคือ มีเลขโคออร์ดิเนชันต่างกัน ซึ่งมีได้ตั้งแต่ 2 ถึง 9 แต่โดยทั่วไปจะพบสารประกอบโคออร์ดิเนชันที่มีเลขโคออร์ดิเนชัน 2, 4 และที่พบมากที่สุดคือ 6


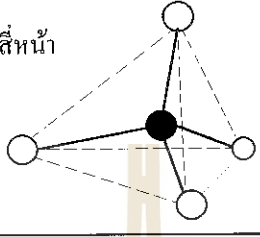
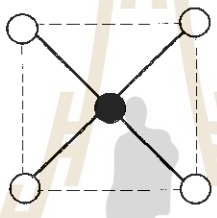
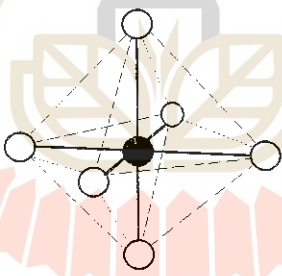
การที่สารประกอบโคออร์ดิเนชันใดมีเลขโคออร์ดิเนชันมากหรือน้อย พบว่าขึ้นอยู่กับธรรมชาติของโลหะ, oxidation state ของโลหะ ชนิดของลิแกนด์ ตลอดจนสิ่งแวดล้อม เช่นตัวทำละลายด้วย ทั้งนี้เพื่อที่จะได้เป็นสารประกอบที่มีรูปทรงเรขาคณิตที่เสถียรโดยมีแรงดึงดูดระหว่างโลหะและลิแกนด์มากที่สุด ขณะเดียวกันต้องมีแรงผลักร้อยที่สุดด้วย

รูปทรงเรขาคณิตที่เสถียรที่สุดของสารประกอบที่มีเลขโคออร์ดิเนชันต่าง ๆ ได้แสดงไว้ในตารางที่ 13 เห็นได้ว่าสารประกอบที่มีเลขโคออร์ดิเนชัน = 2 นั้น มีรูปทรงเรขาคณิตเป็นแบบเส้นตรง (linear) ถ้ามีเลขโคออร์ดิเนชัน = 4 สารประกอบจะมีรูปทรงเรขาคณิตได้ 2 แบบ คือ แบบระนาบจตุรัส (square planar) และแบบทรงสี่หน้า (tetrahedral) ส่วนสารประกอบที่มีเลขโคออร์ดิเนชัน = 6 นั้นมีได้แบบเดียวคือแบบทรงแปดหน้า (octahedral) ตัวอย่างของสารประกอบโคออร์ดิเนชันที่มีรูปทรงเรขาคณิตแบบต่าง ๆ ได้แสดงไว้ในตารางที่ 13

## II.5 ไอโซเมอร์ของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน

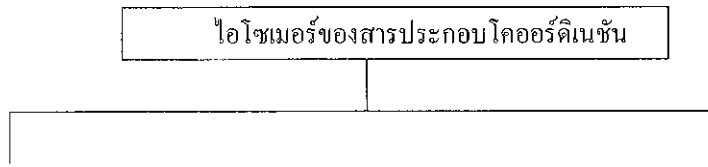
ในการศึกษาถึงรูปทรงทางเรขาคณิตต่าง ๆ ของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน พบว่ามีทางเป็นไปได้มากกว่าหนึ่งทางในการที่ลิแกนด์จะจัดเรียงตัวล้อมรอบโลหะกลาง เรียกว่าเกิดปรากฏการณ์ไอโซเมอร์ซิม (isomerism) ขึ้น สารประกอบที่เป็นไอโซเมอร์กันจะมีสูตรโมเลกุลเช่นเดียวกันแต่มีการจัดเรียงอะตอมต่างกันและมักจะมีสมบัติทางกายภาพและทางเคมีต่างกัน

ตารางที่ 13 รูปทรงเรขาคณิตของไอออนเชิงซ้อนที่มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 2, 4 และ 6

เลขโคออร์ดิเนชัน	โครงสร้าง	ตัวอย่าง
2	เส้นตรง 	$[\text{AgCl}_2]^-$ , $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
4	ทรงสี่หน้า 	$[\text{FeCl}_4]^-$ $[\text{Co}(\text{py})_4]^{2-}$ $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ $[\text{Co}(\text{OH})_4]^{2-}$
4	จตุรึกระนาบ 	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
6	ทรงแปดหน้า 	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$



ไอโซเมอร์ในสารประกอบโคออร์ดิเนชันแบ่งออกเป็นสองแบบใหญ่ คือ สตรีกเจอร์ไอโซเมอร์ (structure isomers) และสเตริโอไอโซเมอร์ (stereoisomers) ซึ่งแต่ละแบบยังแบ่งย่อยได้อีกตามแผนผังดังนี้



I. สตรีกเจอร์ไอโซเมอร์

- I.1 ไอออนไนเซชันไอโซเมอร์ (ionization isomer)
- I.2 ไฮเดรทไอโซเมอร์ (hydrate isomer)
- I.3 โคออร์ดิเนชันไอโซเมอร์ (coordination isomer)
- I.4 ลิงเกจไอโซเมอร์ (linkage isomer)
- I.5 โพลีเมอไรเซชันไอโซเมอร์ (polymerization isomer)

II. สเตริโอไอโซเมอร์

- II.1 จีโอมेटริกัลไอโซเมอร์ (geometrical isomer)
- II.2 ออปติคัลไอโซเมอร์ (optical isomer)

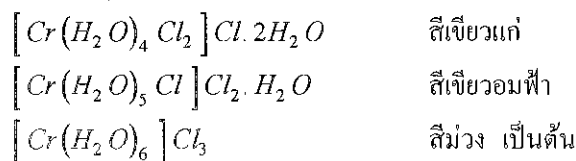
สตรีกเจอร์ไอโซเมอร์ สารประกอบที่เป็นไอโซเมอร์แบบนี้เป็นสารประกอบที่มีลิแกนด์แตกต่างกันโมเลกุลของโคออร์ดิเนชัน ไอโซเมอร์แบบนี้มักมีสมบัติทางกายภาพ และทางเคมีต่างกันค่อนข้างชัดเจน แบ่งออกได้เป็น 5 ชนิดดังนี้

ไอออนไนเซชันไอโซเมอร์ เป็นสตรีกเจอร์ไอโซเมอร์ที่พันธะระหว่างโลหะและลิแกนด์ต่างกัน โดยมีลิแกนด์ของไอโซเมอร์หนึ่งอยู่ในเขตของโคออร์ดิเนชัน ส่วนอีกไอโซเมอร์หนึ่งลิแกนด์ดังกล่าวอยู่นอกเขตของโคออร์ดิเนชัน ตัวอย่างเช่น



ไอโซเมอร์ทั้งสองนี้มีสีม่วงเข้มและสีแดงตามลำดับ

ไฮเดรทไอโซเมอร์ เป็นสตรีกเจอร์ไอโซเมอร์ที่คล้ายกับไอออนไนเซชันไอโซเมอร์ แต่ลิแกนด์หนึ่งซึ่งเปลี่ยนแปลงคือ น้ำ ( $H_2O$ ) ดังตัวอย่างเช่น



ลิงเกจไอโซเมอร์ เป็นสตรีกเจอร์ไอโซเมอร์ที่มีลิแกนด์เป็นแบบแอมไบเดนเตทลิแกนด์

ตัวอย่างเช่น

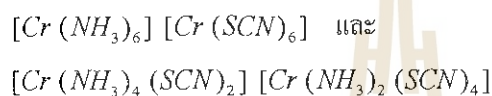


อีกตัวอย่างเช่น



โคออร์ดิเนชันไอโซเมอร์ เป็นสตกเจอร์ไอโซเมอร์ที่มีลิแกนด์ต่างกันในแต่ละไอออนเชิงซ้อน แบ่งเป็นประเภทต่าง ๆ ดังนี้

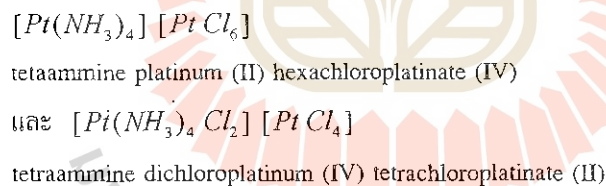
ก. ประเภทที่มีโลหะไอออนเหมือนกัน เช่น



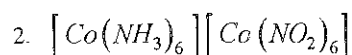
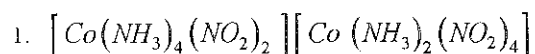
ข. ประเภทที่มีโลหะไอออนต่างกัน เช่น

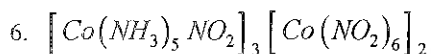
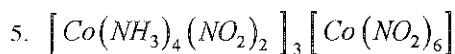
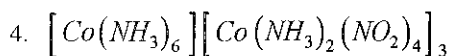
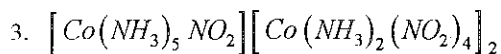


ค. ประเภทที่เลขออกซิเดชันของโลหะต่างกันเช่น



โพลิเมอร์ไรเซชันไอโซเมอร์ จัดเป็นไอโซเมอร์เทียม เนื่องจากสารประกอบมีสูตรเคมีเหมือนกัน แต่มีน้ำหนักโมเลกุลต่างกัน ตัวอย่างเช่น

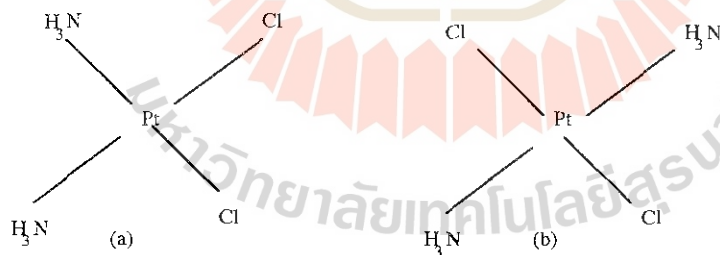




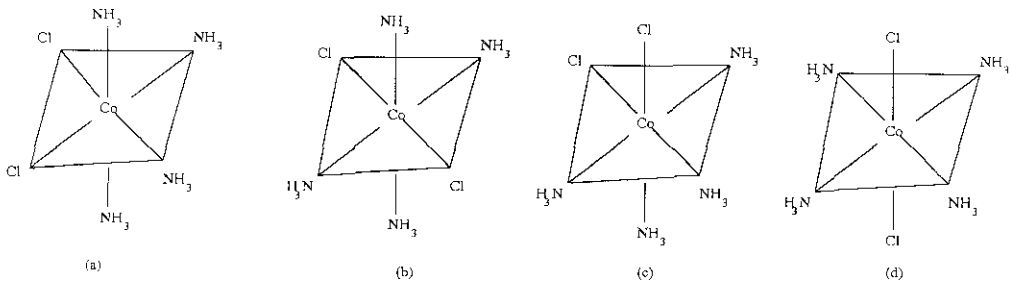
สารประกอบทั้งหกตัวนี้ต่างก็มีสูตรเอมไพริคัลเป็น  $Co(NH_3)_3(NO_2)_3$  แต่มีน้ำหนักโมเลกุลมากกว่าสูตรเอมไพริคัลเป็น 2, 2, 3, 4, 4, และ 5 เท่าตามลำดับ

สเตริโอไอโซเมอร์ เป็นไอโซเมอร์ที่สารประกอบมีลิแกนด์ในเขตของโคออร์ดิเนชันเหมือนกัน แต่ต่างกันที่การจัดเรียงลิแกนด์ในที่ว่าง แบ่งได้เป็นสองแบบดังนี้

จีโอเมตริกัลไอโซเมอร์ เป็นสเตริโอไอโซเมอร์ที่มีการจัดตัวของลิแกนด์คู่ที่เหมือนกันอยู่ใกล้กันเรียกว่า cis-ไอโซเมอร์ ส่วน trans-ไอโซเมอร์มีการจัดตัวของลิแกนด์คู่ที่เหมือนกันอยู่ตรงกันข้าม ตัวอย่างแสดงไว้ในรูปที่ 3 ซึ่งเป็นสารประกอบแบบทรงระนาบจตุรัส ส่วนสารประกอบแบบทรงแปดหน้าได้แสดงไว้ในรูปที่ 4 โดยทั่วไปแล้วไอโซเมอร์ของ cis- และ trans นี้ก็มีสมบัติทางกายภาพและทางเคมีแตกต่างกัน เช่น สี, จุดหลอมเหลว, ไดโพลโมเมนต์ ตลอดจนปฏิกิริยาเคมีด้วย

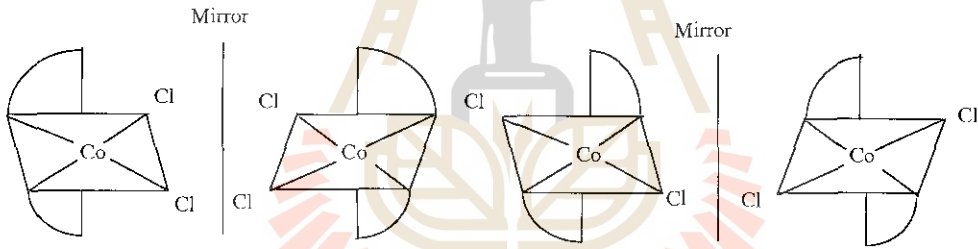


**Figure 3** The (a) cis and (b) trans isomers of diamminedichloroplatinum (II). Note that the two Cl atoms are adjacent to each other in the cis isomer and diagonally across from each other in the trans isomer.



**Figure 4** The (a) cis and (b) trans isomers of tetraamminedichlorocobalt (III) ion. The structure shown in (c) can be generated by rotating that in (a) and the structure shown in (d) can be generated by rotating that in (b). The ion has only two geometric isomers. (a) [or (c)] and (b) [or (d)].

ออปติคัลไอโซเมอร์ เป็นสเตอริโอไอโซเมอร์ที่มีการจัดตัวของลิแกนด์ของแต่ละไอโซเมอร์เป็นภาพในกระจกเงาซึ่งกันและกันโดยแต่ละไอโซเมอร์เมื่อยกซ้อนทับกันตรง ๆ จะซ้อนทับไม่สนิทดังตัวอย่างของ  $cis - [Co(en)_2 Cl_2]^+$  ในรูปที่ 5



**Figure 5** The (a) cis and (b) trans isomers of dichlorobis(ethylenediamine) cobalt (III) ion and their mirror images. If you could rotate the mirror image of the trans isomer  $90^\circ$  clockwise about the vertical position and place the ion over the trans isomer, you would find that the two are superimposable. No matter how you rotated the cis isomer and its mirror image, however you could not superimpose one on the other

cis- ไอโซเมอร์ตัวนี้จัดเป็นออปติคัลไอโซเมอร์เพราะซ้อนทับกันไม่สนิท ไอโซเมอร์แบบนี้ เรียกว่า ไครัล (chiral) ส่วน trans ไอโซเมอร์ของมันไม่จัดเป็นออปติคัลไอโซเมอร์เพราะซ้อนทับกันได้สนิท (เมื่อลองหมุนภาพในกระจกเงาภาพหนึ่งแล้วยกซ้อนทับ) เรียกไอโซเมอร์แบบนี้ว่า อะไครัล (achiral)

ออปติคัลไอโซเมอร์มักมีสมบัติทางกายภาพและทางเคมีไม่ต่างกัน สิ่งที่แตกต่างกันคือ ความสามารถในการหมุนระนาบแสงโพลาไรซ์ (plane of polarized light) ถ้าไอโซเมอร์ใดหมุนระนาบแสงไปทางขวาเรียกว่า dextrorotatory (d) ถ้าหมุนไปทางซ้ายเรียกว่า levorotatory (l)

## II.6 พันธะในสารประกอบโคออร์ดิเนชัน : ทฤษฎีสถานามผลึก

ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพันธะในสารประกอบโคออร์ดิเนชันมีหลายทฤษฎีเช่น ทฤษฎีพันธะเวเลนซ์ (valence bond theory) ทฤษฎีสถานามผลึก (Crystal field theory) และทฤษฎีออร์บิทัลเชิงโมเลกุล (molecular orbital theory) แต่ละทฤษฎีมีหลักการเฉพาะและสามารถนำมาใช้อธิบายถึงพันธะและสมบัติของสารประกอบโคออร์ดิเนชันได้ ในวิชาเคมีระดับนี้จะกล่าวถึงเฉพาะทฤษฎีสถานามผลึก ซึ่งอธิบายการเกิดพันธะให้เข้าใจง่าย และใช้อธิบายสมบัติเด่นของสารประกอบโคออร์ดิเนชันเช่น สีสมบัติทางแม่เหล็ก และความเสถียรได้

ทฤษฎีสถานามผลึกอธิบายถึงพันธะในไอออนเชิงซ้อนโดยใช้หลักการของแรงระหว่างประจุ (electrostatic force) 2 แบบได้แก่ แรงดึงดูดระหว่างประจุต่างชนิดของโลหะกลางที่มีประจุบวกและลิแกนด์ที่มีประจุลบ (หรือลิแกนด์ที่มีปลายขั้วประจุลบ) แรงดึงดูดนี้ทำให้เกิดพันธะระหว่างโลหะและลิแกนด์ขึ้นได้ในไอออนเชิงซ้อน ส่วนแรงระหว่างประจุนั้นอีกแบบหนึ่งคือ แรงผลักระหว่างประจุชนิดเดียวกันระหว่าง electron pair ของลิแกนด์และอิเล็กตรอนใน d-orbital ของโลหะ แรงผลักรนี้กล่าวได้ว่าเป็นผลของลิแกนด์ที่มากเกิดพันธะกับโลหะกลางก่อให้เกิดสนามไฟฟ้าหรือสนามผลึกขึ้น

สนามผลึกนี้ส่งผลให้มีการเปลี่ยนแปลงโดยมีการแยกระดับพลังงานของ d-orbital ของโลหะกลางในไอออนเชิงซ้อน เรียกว่า การแตกตัวของสนามผลึก (crystal field splitting)

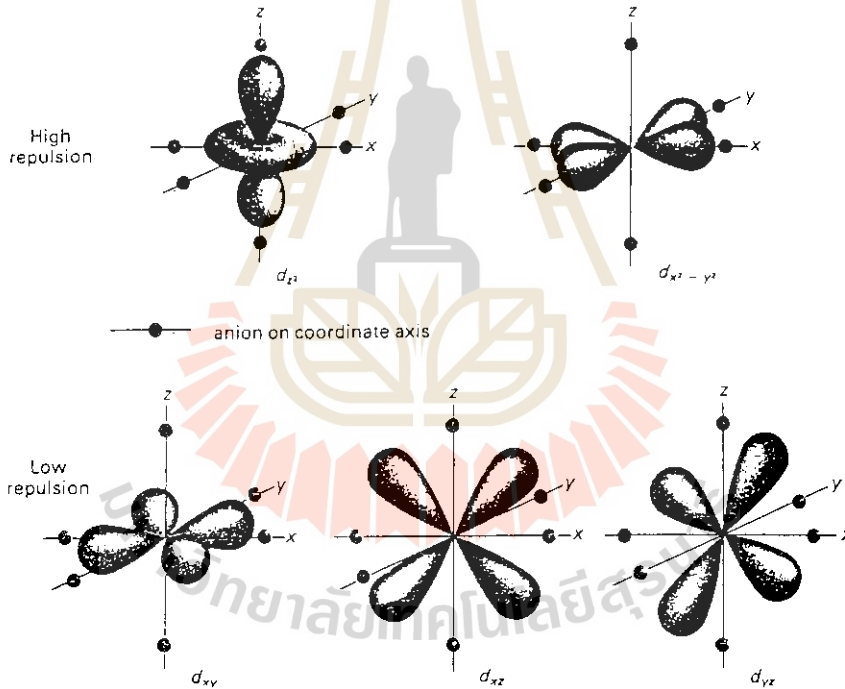
ไอออนเชิงซ้อนแต่ละชนิดมีการแยกระดับพลังงานต่างกันขึ้นกับลิแกนด์ซึ่งจัดตัวรอบโลหะแบบต่างๆ กัน เช่น รูปทรงแบบทรงแปดหน้า แบบทรงสี่หน้า และแบบจตุรัสระนาบ เป็นต้น

### การแยกระดับพลังงานในไอออนเชิงซ้อนทรงแปดหน้า

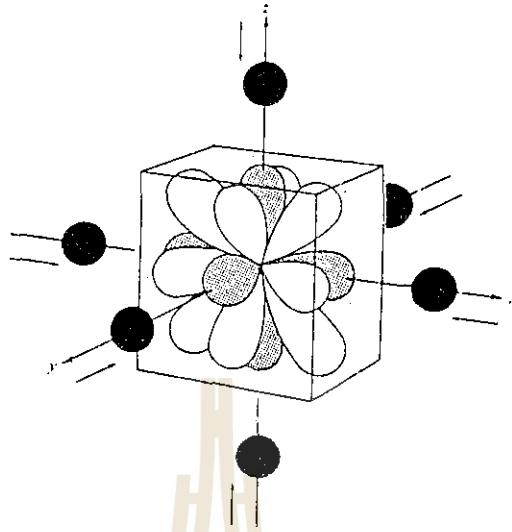
การพิจารณาถึงอิทธิพลของสนามผลึกจากลิแกนด์ที่มีต่อระดับพลังงานของ d-orbital ของโลหะกลาง ให้เริ่มพิจารณาจากรูปร่างของ d-orbital ทั้ง 5 แบบก่อน โดยจัดให้ลิแกนด์เข้าล้อมรอบโลหะกลางให้เกิดเป็นทรงแปดหน้า ดังแสดงไว้ในรูปที่ 6 และ 7 ซึ่งเห็นได้ว่า d-orbital 3 แบบที่มีรูปร่างคล้ายกันได้แก่  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$  มี lobe ที่ชี้ไปในทิศทางระหว่างแกนสองแกนได้แก่ แกน x, y และ y, z และ แกน x, z ตามลำดับ  $d_{x^2-y^2}$  มีทิศทางชี้ไปตามแนวแกน x และแกน y สำหรับ  $d_{z^2}$  มีรูปร่างต่างออกไปคือมี lobe ที่ชี้ไปตามแนวแกน z และ lobe ที่เป็นวงกลมอยู่บนระนาบ xy อีกด้วย

แม้ว่า d-orbital ทั้งห้ามีรูปร่างต่างกันแต่สามารถจัดรูปร่างได้ตามสมมาตร (symmetry) คือ กลุ่ม  $t_{2g}$  (triple degeneracy) หมายถึง กลุ่ม d-orbital (3 orbitals) ที่มีพลังงานเท่ากัน ได้แก่  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  และ  $d_{zx}$  -orbital อีกกลุ่มหนึ่งได้แก่กลุ่ม  $e_g$  (double degeneracy) หมายถึง กลุ่ม d-orbital (2 - orbitals) ที่มีพลังงานเท่ากัน ได้แก่  $d_{x^2-y^2}$  และ  $d_{z^2}$ -orbital

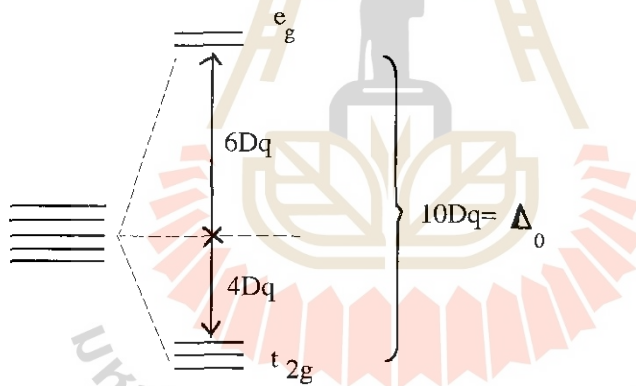
เมื่อเปรียบเทียบระหว่างแรงผลักของอิเล็กตรอนใน d-orbital กับอิเล็กตรอนของลิแกนด์แล้ว พบว่า กลุ่ม  $e_g$  ซึ่งมี lobe ชี้ตรงกับลิแกนด์จึงใกล้ชิดลิแกนด์มาก จะมีขนาดของแรงผลักมากกว่า กลุ่ม  $t_{2g}$  ซึ่งเป็น orbital ที่มี lobe ชี้ระหว่างแกนซึ่งไกลลิแกนด์กว่า ทำให้พลังงานของกลุ่ม  $e_g$  สูงกว่าพลังงานของกลุ่ม  $t_{2g}$  ดังแสดงไว้ในรูปที่ 8



รูปที่ 8 รูปร่างของ d-orbital เมื่ออยู่ในสนามลิแกนด์ทรงแปดหน้าของ  $[ML_6]$



**Figure 7** Complete set of d orbitals in an octahedral field. The  $e_g$  orbitals are shaded and the  $t_{2g}$  orbitals are unshaded. The torus of the  $d_{z^2}$  orbital has omitted for clarity.



**Figure 8** Splitting of the degeneracy of the five d-orbitals by an octahedral ligand field.

ค่าความแตกต่างของพลังงานระดับ  $t_{2g}$  และ  $e_g$  ในรูปที่ 8 เรียกว่า พลังงานการแตกตัว (splitting energy) ใช้สัญลักษณ์  $\Delta_0$  หรือ  $10 Dq$  โดยทั่วไปขนาดของ  $\Delta_0$  นี้ขึ้นกับชนิดของโลหะกลางและลิแกนด์ ตลอดจนจำนวนและรูปร่างเรขาคณิตของลิแกนด์ที่ล้อมรอบ ซึ่งส่งผลให้แต่ละไอออนเชิงซ้อนมีสมบัติต่างกันไป

### การแยกระดับพลังงานในไอออนเชิงซ้อนทรงสี่หน้า

ในรูปทรงของไอออนเชิงซ้อนแบบสี่หน้านี้ ลิแกนด์ทั้งสี่จะเข้ามารวมกับโลหะกลางในทิศทางที่ตรงกับ lobe ของ  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  และ  $d_{yz}$  จึงทำให้เกิดแรงผลักรวมกับลิแกนด์มาก ส่วน  $d_{x^2-y^2}$  และ  $d_{z^2}$  มีแรงผลักรวมกับลิแกนด์น้อยกว่า (ดูรูปที่ 9 ประกอบ) ดังนั้นการแตกตัวในสนามผลึกจึงกลับกันกับของไอออนเชิงซ้อนทรงแปดหน้าและขนาดของ  $\Delta_t$  นี้มีค่าน้อยกว่า  $\Delta_0$  เนื่องมาจากมีจำนวนลิแกนด์น้อยกว่าและการล้อมรอบของลิแกนด์ต่างกันนั่นเอง ดูรูปที่ 10

## II.7 สมบัติที่สำคัญ

### สีของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน

การมีสีของสารประกอบเกิดจาก การที่สารประกอบนั้นดูดกลืนคลื่นแสงสีใดสีหนึ่งหรือหลายสีไปจากคลื่นแสงที่มองเห็นได้\* คลื่นแสงที่เหลือจะเป็นสีของสารประกอบนั้น แต่ละความยาวคลื่นของคลื่นแสงที่มองเห็นได้จะมีสีต่าง ๆ กัน ตารางที่ 14 แสดงความสัมพันธ์ของคลื่นแสงที่ถูกดูดกลืนและสีที่ปรากฏต่อสายตา ตัวอย่างเช่น  $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$  มีสีฟ้าเนื่องมาจากมันดูดกลืนคลื่นแสงในช่วง 600 nm (สีส้ม) ไว้ สีที่ปรากฏของไอออนเชิงซ้อนนี้จึงเป็นสีฟ้า

สีของคลื่นแสงที่ถูกดูดกลืนโดยไอออนเชิงซ้อนขึ้นอยู่กับผลต่างระหว่างระดับพลังงานระหว่าง  $t_{2g}$  กับ  $e_g$  หรือ  $\Delta_0$  เนื่องจากพลังงานของคลื่นแสงมีความสัมพันธ์กับความถี่ของคลื่นแสงและความยาวของคลื่นแสงดังนี้

$$E = h\nu \quad (1)$$

\* คลื่นแสงที่ตาคนเรามองเห็นได้ คือคลื่นแสงที่มีความยาวคลื่น 400-700 nm (visible range)



ในที่นี้  $E =$  พลังงานของคลื่นแสง,  $h =$  Planck's constant

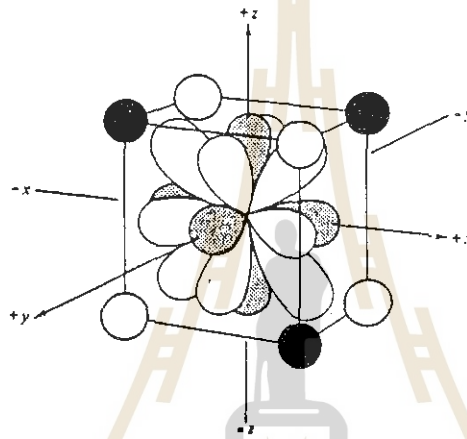
$\nu =$  ความถี่ของคลื่นแสงซึ่งมีความสัมพันธ์กับความยาวของคลื่นแสงดังนี้

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad \text{เมื่อ } c = \text{ความเร็วของคลื่นแสง}$$

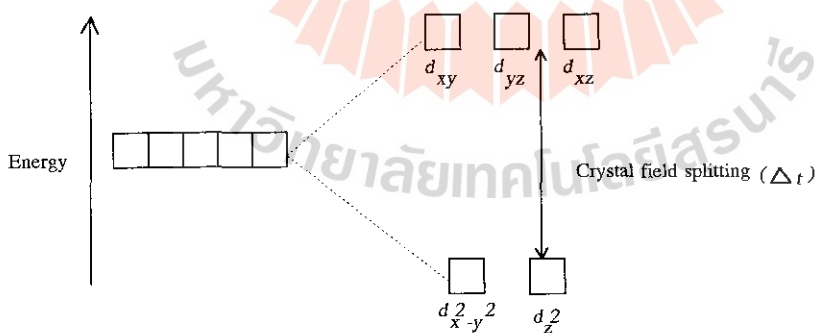
เมื่อแทนค่า  $\nu = \frac{c}{\lambda}$  ลงในสมการ (1) จะได้ว่า

$$E = h \frac{c}{\lambda} \quad (2)$$

จากความสัมพันธ์ของสมการที่ (1) และสมการที่ (2) จะได้ว่าคลื่นแสงที่มีความถี่สูง (หรือมีความยาวคลื่นสั้น) มีพลังงานมาก และคลื่นแสงที่มีความถี่ต่ำ (หรือมีความยาวคลื่นมาก) มีพลังงานน้อย



**Figure 9** Complete set of  $d$  orbitals in a cubic field. All eight ligands produce a field  $\frac{8}{9}$  as strong as a corresponding octahedral field (see Fig. 8). Either set of four tetrahedral ligands (O or ●) produces a field  $\frac{4}{9}$  as strong as the octahedral field.



**Figure 10** Crystal field splitting between  $d$  orbitals in a tetrahedral complex.

Table 14 Relationship of wavelength to color

Wavelength absorbed (nm)	Color observed
400 (violet)	Greenish yellow
450 (blue)	Yellow
490 (blue green)	Red
570 (yellow green)	Violet
580 (yellow)	Dark blue
600 (orange)	Blue
650 (red)	Blue green

โดยทั่วไปไอออนเชิงซ้อนส่วนมากจะดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นที่มองเห็นได้ ไอออนเชิงซ้อนส่วนมากจึงมีสี สีของคลื่นแสงที่ถูกดูดกลืนขึ้นอยู่กับผลต่างของระดับพลังงานระหว่าง  $t_{2g}$  และ  $e_g$  (หรือ  $\Delta_0$ ) ถ้าไอออนเชิงซ้อนใดมีขนาด  $\Delta_0$  มาก จะต้องใช้คลื่นแสงที่มีพลังงานมากในการทำให้อิเล็กตรอนเปลี่ยนจากระดับ  $t_{2g}$  ไปยัง  $e_g$  ไอออนเชิงซ้อนดังกล่าวจะดูดกลืนคลื่นแสงที่มีความถี่สูง (ความยาวคลื่นสั้น) นั่นเอง

ตัวอย่างของไอออนเชิงซ้อนเช่น  $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ ,  $Ti^{3+}$  มีอิเล็กตรอนใน 3d-orbital เพียงตัวเดียว เมื่อดูดกลืนคลื่นแสงจะดูดกลืนคลื่นแสงมากที่สุดในช่วงความยาวคลื่น 498 nm ซึ่งเป็นคลื่นแสงสีเขียวแล้วกระโดดจากระดับ  $t_{2g}$  ไปยัง  $e_g$  แสดงว่าพลังงานของคลื่นแสงอันนี้เท่ากับขนาด  $\Delta_0$  ของไอออนเชิงซ้อนตัวนี้พอดี (ดูรูป 11) คลื่นแสงที่ถูกปล่อยออกมาเป็นสี ปรากฏแก่ตาเราคือสีม่วงแดงนั่นเอง

จากข้อมูลนี้เราสามารถคำนวณหาค่า  $\Delta_0$  ของไอออนเชิงซ้อนนี้ได้ดังนี้

$$\Delta_0 = E = \frac{h c}{\lambda}$$

$$h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ Js}$$

$$c = 3.00 \times 10^8 \text{ m/s}$$

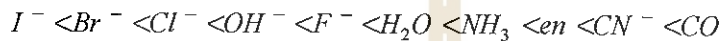
$$\lambda = 498 \text{ nm}$$

$$\Delta_0 = \frac{(6.63 \times 10^{-34} \text{ Js})(3.00 \times 10^8 \text{ m/s})}{(498 \text{ nm}) \left( \frac{1 \times 10^{-9} \text{ m}}{1 \text{ nm}} \right)}$$

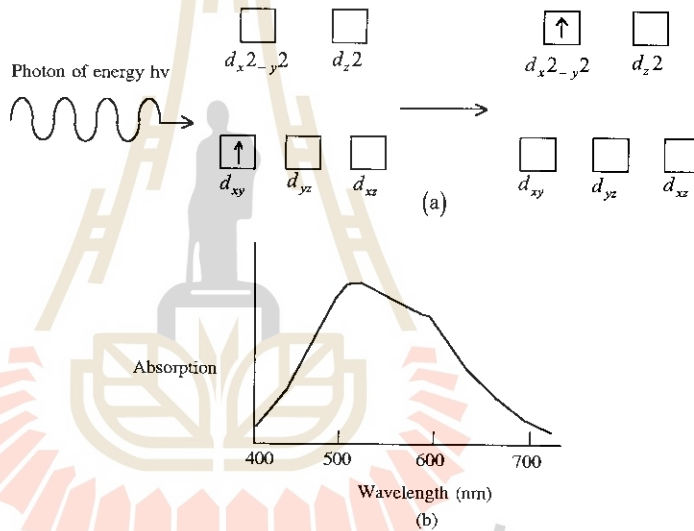
$$\Delta_0 = 3.99 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$\begin{aligned} \Delta_0 & \text{ อาจเปลี่ยนเป็นหน่วย kilojoules/mole ได้ดังนี้} \\ \Delta_0 & = \left[ 3.99 \times 10^{-19} \frac{J}{ion} \right] \left[ 6.02 \times 10^{23} \frac{ions}{mole} \right] \\ \Delta_0 & = 2.4 \times 10^5 \text{ J/mole} \\ \Delta_0 & = 240 \text{ kJ/mole} \end{aligned}$$

จากการศึกษาสเปกตรัมของการดูดกลืนแสงของไอออนเชิงซ้อนชนิดต่าง ๆ ที่มีโลหะกลางเดียวกันแต่มีลิแกนด์ต่างชนิดกัน จากนั้นหาค่า  $\Delta_0$  ในทำนองเดียวกับตัวอย่าง  $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$  ข้างต้น แล้วนำมาเรียงขนาดของ  $\Delta_0$  จากน้อยไปมากเป็นอนุกรมที่เรียกว่า spectrochemical series ซึ่งเป็นความแรงของสนามลิแกนด์ ในการที่ทำให้ระดับพลังงาน d-orbital แยกตัวเป็น  $t_{2g}$  และ  $e_g$  ดังนี้



**Figure 11** (a) The absorption process of a photon and (b) a graph of the absorption spectrum of  $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ . The energy of the incoming photon is equal to the crystal field splitting. The maximum absorption peak in the visible region occurs at 498 nm.



นั่นคือ  $CN^-$  และ  $CO$  เรียกได้ว่าเป็น strong field ligand เนื่องจากเมื่อรวมกับโลหะกลางเป็นไอออนเชิงซ้อนแล้วจะให้ค่า  $\Delta_0$  ที่มีขนาดมาก ส่วนพวกแฮไลด์ และ  $OH^-$  จัดเป็น weak field ligand เนื่องจากเมื่อรวมกับโลหะกลางเป็นไอออนเชิงซ้อนแล้วจะให้ค่า  $\Delta_0$  ที่มีขนาดน้อย

สมบัติแม่เหล็กของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน

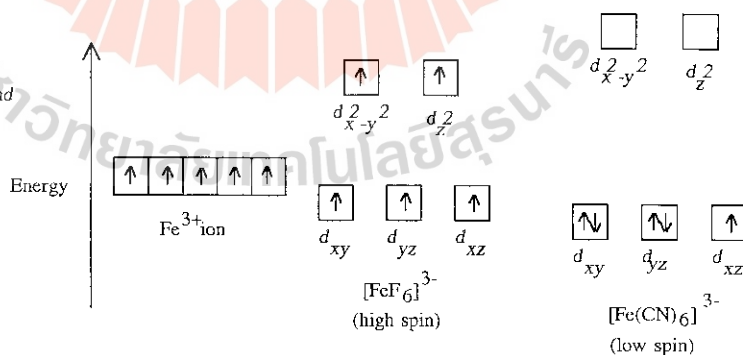
สมบัติแม่เหล็กของไอออนเชิงซ้อนพิจารณาได้จากจำนวนอิเล็กตรอนเดี่ยวที่มีอยู่ในระดับพลังงาน  $t_{2g}$  และ  $e_g$  orbital ของโลหะกลาง

ตัวอย่างเช่น  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  มีอิเล็กตรอนใน 3d-orbital อยู่ 1 ตัว ซึ่งจัดตัวอยู่ใน  $t_{2g}$  orbital ดังนั้นไอออนเชิงซ้อนตัวนี้จะเป็นสารพาราแมกเนติก

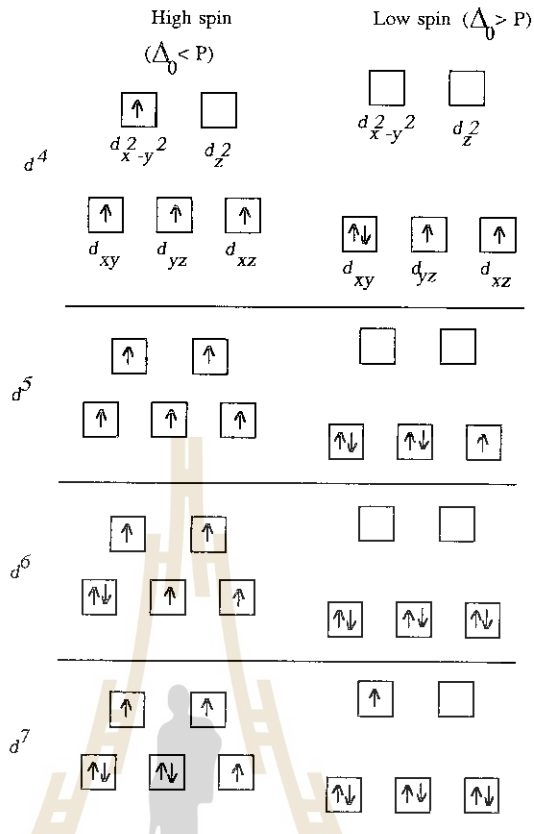
อย่างไรก็ตาม ในไอออนเชิงซ้อนที่โลหะกลางมีจำนวนอิเล็กตรอนใน 3d - orbital มากขึ้น เช่น ในไอออนเชิงซ้อนของ  $\text{Fe}^{+3}$  ซึ่งมี 3d - electron อยู่ 5 ตัว พบว่าไอออนเชิงซ้อนของเหล็กจะมีสมบัติแม่เหล็กอย่างไรนั้นขึ้นอยู่กับชนิดของลิแกนด์ ด้วย

ดังตัวอย่างเมื่อเปรียบเทียบระหว่าง  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  และ  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  (รูปที่ 12 ประกอบ) พบว่า  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  นั้น  $\text{F}^-$  เป็น weak field ligand ซึ่งให้ค่า  $\Delta_0$  น้อย ส่วน  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  นั้น  $\text{CN}^-$  เป็น strong field ligand ซึ่งให้ค่า  $\Delta_0$  มากกว่า ดังนั้นการที่อิเล็กตรอนของ  $\text{Fe}^{+3}$  ทั้ง 5 ตัวจะจัดเรียงตัวเข้าอยู่ในระดับพลังงาน  $t_{2g}$  และ  $e_g$  จึงเป็นไปได้ว่า สำหรับ  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  นั้นอิเล็กตรอนจะจัดตัวอยู่เดี่ยวๆ ในแต่ละ orbital ทั้งใน  $t_{2g}$  และ  $e_g$  ส่วน  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  อิเล็กตรอนทั้งห้าตัวจะจัดตัวอยู่ใน  $t_{2g}$  เท่านั้น จากการจัดตัวดังกล่าว เรียกได้ว่า  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  มีการจัดตัวแบบ high spin และ  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  มีการจัดตัวแบบ low spin การจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนดังกล่าว ส่งผลให้  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  มีสมบัติแม่เหล็กมากกว่า  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  เนื่องจากมีจำนวนอิเล็กตรอนเดี่ยวมากกว่า

Figure 12 Energy-level diagrams for the  $\text{Fe}^{3+}$  ion and  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  and  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  complex ions.



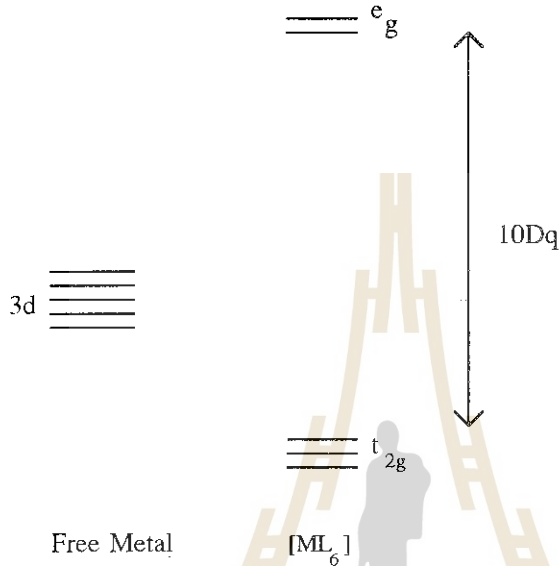
**Figure 13** Orbital diagrams for the high-spin and low-spin octahedral complexes corresponding to the electron configurations  $d^4$ ,  $d^5$ ,  $d^6$  and  $d^7$ . No such distinctions can be made for  $d^1$ ,  $d^2$ ,  $d^3$ ,  $d^8$ ,  $d^9$ , and  $d^{10}$



การจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนใน  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  นั้นจะเกิดขึ้นเมื่อขนาดของ  $\Delta_0$  มีค่ามากกว่าพลังงานที่ต้องใช้ในการอยู่คู่กันของอิเล็กตรอนในแต่ละออร์บิทัล (pairing energy; P) ส่งผลให้  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  จัดตัวแบบ low spin ซึ่งเสถียรกว่า ตัวอย่างการจัดเรียงอิเล็กตรอนของไอออนเชิงซ้อนที่โลหะกลางมีอิเล็กตรอนเป็น  $d^4$ ,  $d^5$ ,  $d^6$  และ  $d^7$  ได้แสดงไว้ในรูปที่ 13 ทั้งแบบที่  $\Delta_0 > P$  (low spin) และแบบ  $\Delta_0 < P$  (high spin)

พลังงานเสถียรของสนามผลึก (Crystal Field Stabilization Energy, CFSE)

จากแผนผังของการแยกระดับพลังงานของ d-orbital ของโลหะกลางในไอออนเชิงซ้อนทรงแปดหน้าดังนี้



ถ้าให้  $x$  เป็นพลังงานเสถียร (energy of stabilization) สำหรับ  $t_{2g}$  orbital ซึ่งเป็นพลังงานที่ได้มาเนื่องจากการเกิดเป็นไอออนเชิงซ้อน และให้  $y$  เป็นพลังงานที่ไม่เสถียร (energy of destabilization) สำหรับ  $e_g$  orbital ซึ่งเป็นพลังงานที่ใช้ไปจากการเกิดเป็นไอออนเชิงซ้อน

$$\text{ดังนั้น } y + (-x) = 10 Dq$$

$$\text{หรือ } y = 10 Dq + x$$

ถ้าในแต่ละ orbital ของ  $t_{2g}$  และ  $e_g$  มีอิเล็กตรอนอยู่ จะไม่มีการเพิ่มขึ้นของพลังงานสุทธิ

$$\text{นั่นคือ } 3x + 2y = 0$$

$$\therefore 3x + 2(10Dq + x) = 0$$

$$5x = -20Dq$$

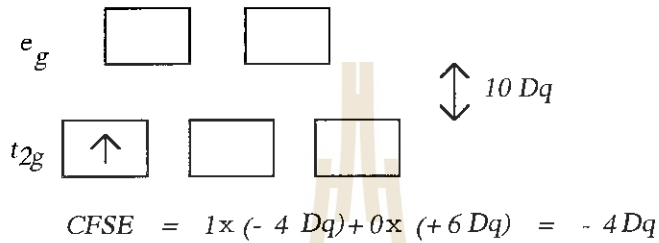
$$\therefore x = -4Dq$$

$$\text{และ } \therefore y = +6Dq$$

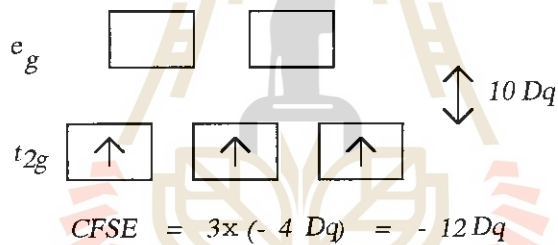
เครื่องหมายลบและบวกนั้นแสดงถึงความเสถียรมากน้อยกว่ากัน เห็นได้ว่า  $t_{2g}$  orbital มีพลังงานต่ำกว่าระดับพลังงานเดิมจึงเสถียรมากขึ้นเรียกว่ามีค่า CFSE เท่ากับ  $-4 Dq$  ต่ออิเล็กตรอนใน

$t_{2g}$  orbital ส่วน  $e_g$  orbital มีพลังงานสูงกว่าระดับพลังงานเดิมจึงเสถียรน้อยลงเรียกว่ามีค่า  $CFSE$  เท่ากับ  $+6 Dq$  ต่ออิเล็กตรอนใน  $e_g$  orbital

ค่า  $CFSE$  ของแต่ละชนิดของไอออนเชิงซ้อนมีค่าต่างกัน ขึ้นกับธรรมชาติของโลหะกลางที่มีจำนวนอิเล็กตรอนต่างกันและการจัดตัวของอิเล็กตรอนแบบ low spin หรือ high spin ดังตัวอย่างเช่น ถ้าไอออนเชิงซ้อนมีโลหะไอออนที่มีอิเล็กตรอนใน 3d - orbital เพียงตัวเดียวจะมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนและค่า  $CFSE$  ดังนี้



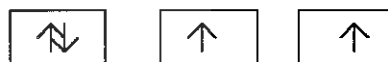
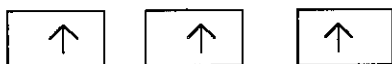
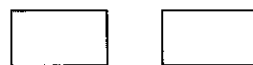
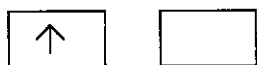
อีกตัวอย่างเช่น  $d^3$



สำหรับไอออนเชิงซ้อนซึ่งโลหะมีอิเล็กตรอนใน 3d orbital เป็น 4, 5, 6, และ 7 ตัว และมีการจัดตัวได้สองแบบได้แก่ แบบ low spin ( $\Delta_0 > P$ ) และแบบ high spin ( $\Delta_0 < P$ ) นั้นมีค่า  $CFSE$  ตลอดจนสมบัติต่างๆ ของไอออนเชิงซ้อนแบบ low spin ต่างจากแบบ high spin ไปด้วย ดังตัวอย่างค่า  $CFSE$  ของ  $d^4$  ของ  $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$  ต่อไปนี้

ถ้า  $d^4$  เป็น high spin

ถ้า  $d^4$  เป็น low spin



$$CFSE = 3 \times (-4 Dq) + 1 \times (+6 Dq)$$

$$CFSE = -6 Dq$$

$$CFSE = 4 \times (-4 Dq) + P$$

$$CFSE = -16 Dq + P$$

P = pairing energy

ที่กล่าวมาข้างต้นเป็นการหาค่า  $CFSE$  ในหน่วย  $10Dq$  ซึ่งสามารถใช้เปรียบเทียบความเสถียรของไอออนเชิงซ้อนได้ สำหรับการคำนวณหาค่า  $CFSE$  ที่แท้จริงต้องอาศัยข้อมูลเพิ่มเติม ได้แก่ ค่า  $10Dq$  และพลังงานการอยู่ในแต่ละ orbital (P) ด้วย

ตัวอย่างของไอออนเชิงซ้อน  $d^4$  ของ  $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$  ซึ่งมีค่า  $10Dq$  เท่ากับ  $166.46 \text{ kJ/mol}$  และค่า  $P = 281.44 \text{ kJ/mol}$  นั้นสามารถคำนวณค่า  $CFSE$  ในกรณีที่ไอออนเชิงซ้อนที่เป็น high spin  $d^4$  complex ได้ดังนี้

$$CFSE = 3(-4Dq) + 6Dq = -6Dq$$

$$CFSE = -6 \times 16.646 = -99.88 \text{ kJ/mol}$$

สำหรับกรณีที่ไอออนเชิงซ้อนเป็น low spin  $d^4$  complex จะคำนวณได้ค่า  $CFSE$  ดังนี้

$$CFSE = 4(-4Dq) + P = -16Dq + P$$

$$= -16 \times 16.646 + 281.44 = +15.10 \text{ kJ/mol}$$

นั่นคือ complex ของ  $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$  จะเกิดอยู่ในรูป  $d^4$  high spin จึงจะมีความเสถียร



ตารางที่ 15 แสดงค่า CFSE ของ  $M^{2+}$  ในไอออนเชิงซ้อน  $[M(H_2O)_6]^{2+}$  แบบ high spin

ไอออน	จำนวน 3d - electrons	อิเล็กตรอนใน $t_{2g}$ - orbital	อิเล็กตรอนใน $e_g$ - orbital	ค่า CFSE
$Ca^{2+}$	0	0	0	0
$Sc^{2+}$	1	1	0	- 4 Dq
$Ti^{2+}$	2	2	0	- 8 Dq
$V^{2+}$	3	3	0	- 12 Dq
$Cr^{2+}$	4	3	1	- 6 Dq
$Mn^{2+}$	5	3	2	0
$Fe^{2+}$	6	4	2	- 4 Dq
$Co^{2+}$	7	5	2	- 8 Dq
$Ni^{2+}$	8	6	2	- 12 Dq
$Cu^{2+}$	9	6	3	- 6 Dq
$Zn^{2+}$	10	6	4	0

หมายเหตุ ค่าในตารางแสดงเฉพาะค่า CFSE ที่คำนวณได้แต่ไม่ได้ใส่ค่า pairing energy ไว้

ค่า CFSE ของไอออนของโลหะในอนุกรมทรานสิชันที่ 1 ที่ได้แสดงไว้ในตารางที่ 15 นั้นใช้เป็นหลักฐานในการสนับสนุนถึงอิทธิพลของ CFSE ที่มีต่อค่า enthalpy of hydration,  $\Delta H_h$  ของไอออนของโลหะที่เกิดเป็นไอออนเชิงซ้อนขึ้นดังนี้



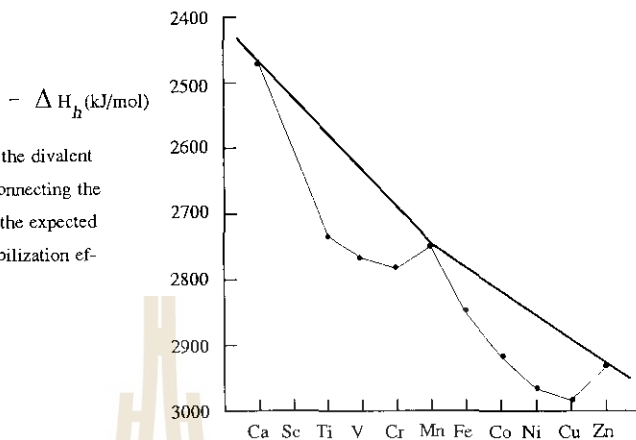
ซึ่ง  $\Delta H_h$  ได้จาก Thermochemical data โดยได้ว่า สำหรับไอออนจาก  $Ca^{2+}$  ถึง  $Zn^{2+}$  นั้น ค่า  $\Delta H_h$  มีค่าติดลบมากขึ้น โดยมีเส้นกราฟที่ลดลงเป็นเส้นตรงตามค่ารัศมีไอออนที่ลดลงของไอออนดังกล่าว ทั้งนี้เนื่องจากค่าที่ลดลงของรัศมีไอออนส่งผลให้มีแรงดึงดูดระหว่างลิแกนด์ ( $H_2O$ ) กับไอออนของโลหะมากขึ้น (ดูรูปที่ 14)

สำหรับไอออน  $Ca^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  และ  $Zn^{2+}$  นั้นมีค่า  $\Delta H_h$  ที่อยู่บนเส้นตรง เนื่องจากไม่มีอิทธิพลของพลังงานเสถียรของสนามผลึกเพิ่มเข้ามา (ค่า CFSE = 0 ดูในตารางที่ 15) จึงคิดค่า  $\Delta H_h$  จากอิทธิพลของรัศมีไอออนเท่านั้น

แต่สำหรับไอออนอื่นแล้ว เนื่องจากมีอิทธิพลของพลังงานเสถียรของสนามผลึกเกิดขึ้นในกระบวนการด้วย ดังนั้น  $\Delta H_h$  จึงมีค่าเบี่ยงเบนไปจากค่าที่พิจารณาโดยคิดเฉพาะอิทธิพลจากรัศมี

ไอออนแต่เพียงอย่างเดียว ขนาดของการเบี่ยงเบนไปจากเส้นกราฟมีความสัมพันธ์กับขนาดของค่า  $CFSE$  ที่ได้แสดงไว้ในตารางที่ 15

FIGURE 14 Enthalpies of hydration of the divalent transition metal ions. The smooth curve connecting the data for  $Ca^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ , and  $Zn^{2+}$  represents the expected variation in the absence of crystal field stabilization effects. ( $Sc^{2+}$  is not known.)



ตัวอย่างต่อไปนี้เป็นการหาค่า  $10Dq$  ของ  $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$  โดยอาศัยข้อมูลของ  $\Delta H_h$  ของ  $Cr^{2+}$  จากรูปที่ 14 และ  $CFSE$  ของมัน

เนื่องจาก  $\Delta H_h$  ของ  $Cr^{2+}$  ใน  $[Cr(H_2O)_6]^{2+} = -2780 \text{ kJ/mol}$

และถ้าไม่มีอิทธิพลของ  $CFSE$ ,  $\Delta H_h$  จะมีค่า  $-2680 \text{ kJ/mol}$

นั่นคือ จะมีความแตกต่างของ  $\Delta H_h$  อยู่เท่ากับ  $-2780 - (-2680)$

$$= -100 \text{ kJ/mol}$$

ค่า  $\Delta H_h$  ที่แตกต่างนี้เป็นค่า  $CFSE$  ของ  $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$  ซึ่งเป็น  $d^4$  high spin

นั่นคือมี  $CFSE$   $d^4$  high spin =  $-6Dq$

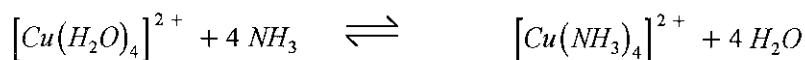
ดังนั้น  $-6Dq = -100 \text{ kJ/mol}$

$$\therefore 10Dq = 166.7 \text{ kJ/mol}$$

## II.8 ปฏิริยาเคมีที่สำคัญและการนำไปใช้ประโยชน์ของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน

โดยทั่วไปปฏิริยาเคมีของสารประกอบ โคออร์ดิเนชันมีหลายชนิด แต่ปฏิริยาเคมีที่มีการแลกเปลี่ยนหรือแทนที่ลิแกนด์ (ligand exchange or substitution reactions) ของไอออนเชิงซ้อนในสารละลายจัดเป็นเรื่องที่น่าสนใจและมีประโยชน์มาก ปฏิริยาเหล่านี้มีอัตราเร็วแตกต่างกันมากขึ้นกับธรรมชาติและความเข้มข้นของโลหะไอออนและลิแกนด์

ตัวอย่างเช่น สารละลายของเกลือ Cu (II) ในน้ำมีสีฟ้าอ่อน โดยอยู่ในรูปของ  $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$  เมื่อเติมแอมโมเนียลงไปจะเปลี่ยนเป็นสีฟ้าเข้มของ  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$  ทั้งนี้ด้วยปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนลิแกนด์ดังนี้



ซึ่งไอออนเชิงซ้อน  $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$  มีการแลกเปลี่ยนลิแกนด์ด้วยอัตราที่รวดเร็ว เรียกไอออนเชิงซ้อนนี้ว่า labile complex ซึ่งจัดเป็นไอออนที่มีเสถียรภาพทางจลนศาสตร์ (kinetic stability) สำหรับไอออนเชิงซ้อนที่มีอัตราแลกเปลี่ยนลิแกนด์ต่ำเรียกว่าเป็น inert complex

สำหรับเสถียรภาพทางอุณหพลศาสตร์ (thermodynamic stability) พิจารณาเมื่อระบบนั้นอยู่ในสภาวะสมดุล (equilibrium) ระหว่างสารที่เข้าทำปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ ไอออนเชิงซ้อนที่มีเสถียรภาพทางอุณหพลศาสตร์ต่ำเรียกว่า unstable complex นั้นจะมีค่าคงที่สมดุล (equilibrium constant) สูง ตัวอย่างเช่น



พบว่าปฏิกิริยานี้มีค่าคงที่สมดุลประมาณ  $10^{20}$  แสดงว่า  $[Cu(NH_3)_6]^{3+}$  เป็น unstable complex สำหรับไอออนเชิงซ้อนที่มีค่าคงที่สมดุลต่ำเรียกว่าเป็น stable complex

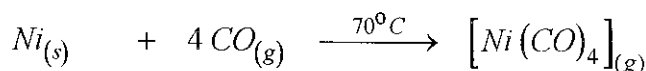
เสถียรภาพทางจลนศาสตร์และเสถียรภาพทางอุณหพลศาสตร์ของไอออนเชิงซ้อนบางชนิดอาจไม่สอดคล้องกันก็ได้ เช่น ไอออนเชิงซ้อนที่เป็น unstable complex ในทางอุณหพลศาสตร์ อย่างไรก็ตาม

$[Cu(NH_3)_6]^{3+}$  พบว่ามีอัตราเร็วของปฏิกิริยาดำเนินไปช้ามาก จัดว่าเป็น inert complex ในความหมายของทางจลนศาสตร์ เนื่องจากมีพลังงานกระตุ้น (activation energy) สูง

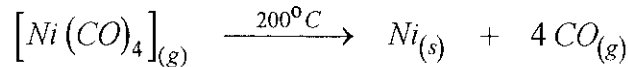
ประโยชน์ของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน ตลอดจนปฏิกิริยาของสารประกอบเหล่านี้มีมากทั้งที่มีความสำคัญต่อสิ่งที่มีชีวิต ในชีวิตประจำวัน อุตสาหกรรม การแพทย์ การวิเคราะห์หัตถ์ทางเคมีหลายแขนง

ตัวอย่างเช่น สารประกอบโคออร์ดิเนชันที่มีสีและไม่ละลายน้ำใช้เป็นตัวทำให้เกิดสีในอุตสาหกรรมทำสี

ประโยชน์ใช้ในการทำแร่ให้บริสุทธิ์ เช่น ในการถลุงแร่ निकเกิลใช้กระบวนการชื่อ Mond (Mond Process) โดยผ่านแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ไปยังแร่ निकเกิลที่ไม่บริสุทธิ์จะเกิดปฏิกิริยาดังนี้



โดยปฏิกิริยาดังกล่าวจะทำให้สิ่งปลอมปนถูกทิ้งไว้เป็นของแข็งอยู่เบื้องหลัง จากนั้นผ่าน  $Ni(CO)_4(g)$  ไปยังเตาเผาที่อุณหภูมิ  $200^\circ C$  จะสลายตัวได้แร่ निकเกิดที่บริสุทธิ์ดังนี้

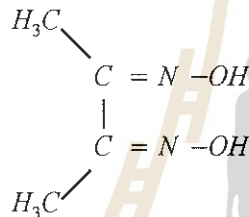


แก๊ส  $CO(g)$  นั้นนำย้อนกลับไปใช้ใหม่ในกระบวนการดังกล่าวได้

กรดออกซาลิก ( $H_2C_2O_4$ ) ใช้กำจัดสนิมออกจากเสื้อผ้าได้ เพราะรวมกับเหล็กและเกิดเป็น ไอออนเชิงซ้อนของ  $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$  ที่เสถียรและละลายน้ำจึงกำจัดออกไปได้

ในทางเคมีวิเคราะห์ ตัวอย่างเช่น EDTA-4 เป็นโพลีเดนเตทลิแกนด์ที่เกิดรวมกับโลหะ ไอออน  $Ca^{+2}$  หรือ  $Mg^{+2}$  ได้ดี จึงใช้หาปริมาณแคลเซียมหรือแมกเนเซียม และใช้แก้ความ กระด้างของน้ำได้โดยเกิดเป็นไอออนเชิงซ้อน แสดงไว้ดังรูปที่ 15

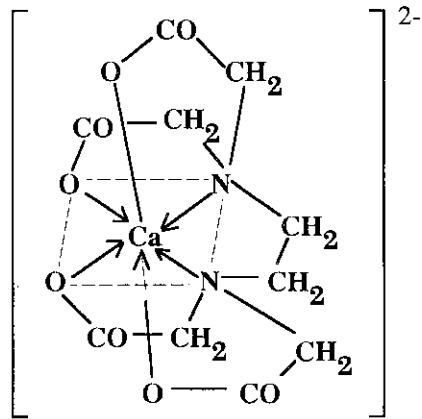
อีกตัวอย่างหนึ่งได้แก่ dimethylglyoxime



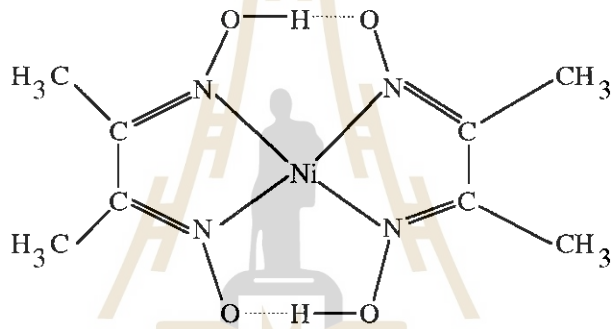
เมื่อรวมกับ  $Ni^{+2}$  จะได้ไอออนเชิงซ้อนที่แสดงไว้ในรูปที่ 16 ซึ่งเป็นตะกอนสีอิฐ แต่ถ้า มั่นรวมกับ  $Pd^{+2}$  จะได้ตะกอนสีเหลือง จึงอาจใช้ dimethylglyoxime วิเคราะห์หาปริมาณหรือแยก ออกได้ว่าเป็น  $Ni^{+2}$  หรือ  $Pd^{+2}$

ในโครงสร้างของฮีโมโกลบิน ซึ่งมีในเม็ดเลือดแดงของสิ่งมีชีวิตนั้น จัดเป็นสารโคออร์ดิเนชัน ที่มีโลหะเป็น  $Fe^{+2}$  และลิแกนด์เป็น porphyrin ดังแสดงไว้ในรูปที่ 17

สำหรับคลอโรฟิลล์ที่ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งในกระบวนการสังเคราะห์แสงของพืชเป็นสาร โคออร์ดิเนชันระหว่าง  $Mg^{+2}$  กับ porphyrin ดังแสดงไว้ในรูปที่ 18



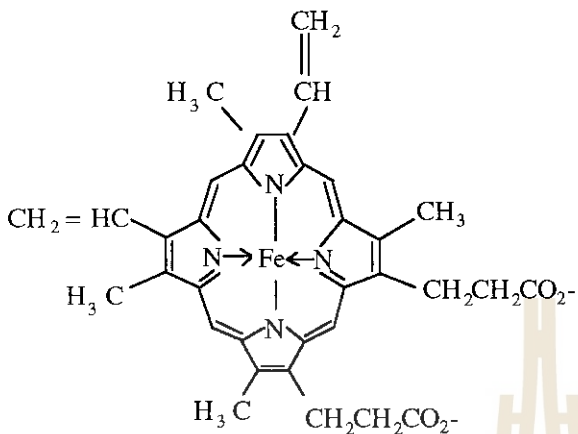
รูปที่ 15 สูตรโครงสร้างของ  $[Ca(EDTA)]^{2-}$



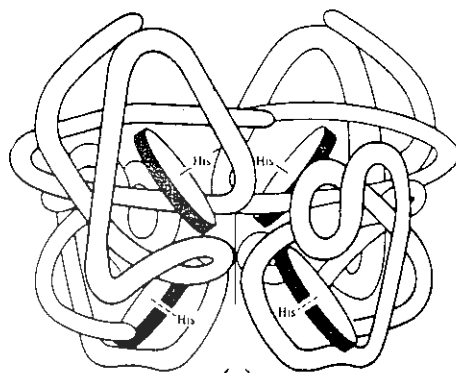
รูปที่ 16 สูตรโครงสร้างของ NICKEL DIMETHYLGlyoxime

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

hemoglobin = 4(heme-globin)



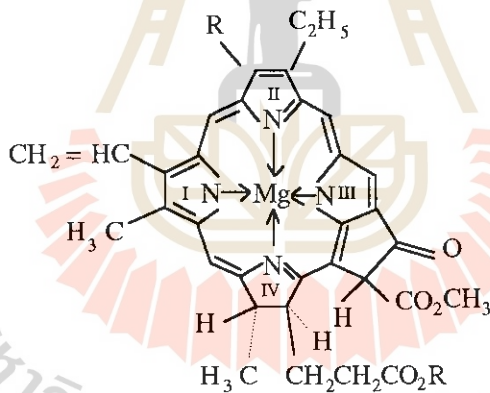
(ก)



(ข)

รูปที่ 17 (ก) โครงสร้างของฮีม

(ข) โครงสร้างของฮีโมโกลบินแผ่นกลมทั้งสี่คือ ฮีม และเส้นขดล้อมอยู่คือโปรตีน



รูปที่ 18 สูตรโครงสร้างของคลอโรฟิลล์

**Exercises**  
**for**  
**Transition Elements and Coordination Compounds**

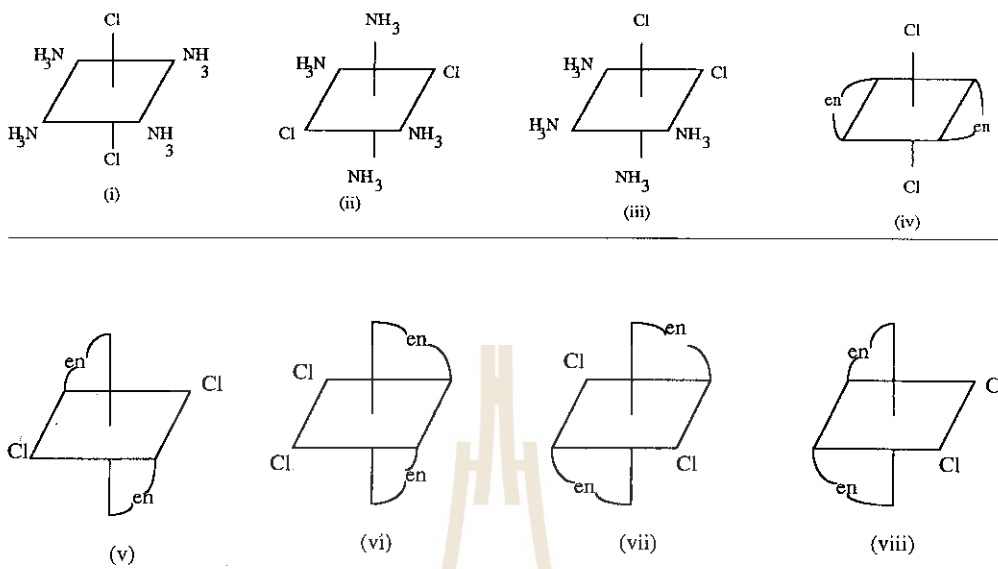
- Write electron configuration of the following atoms and ions:  
 $V, V^{5+}, Cr^{3+}, Mn^{5+}, Fe^{3+}, Co, Ni^{2+}, Cu^{2+}$
- Give the type of magnetic behavior for  $Co^{3+}, Ni, Ni^{2+}, Zn$ .
- The statement has been made that the chemistries of zirconium (At. no. 40) and hafnium (At. no. 72) are more nearly identical than for any other two elements of a given group.  
What accounts for this similarity?
- Explain why so few transition elements have +1 oxidation states and list those which do.
- Which is more powerful oxidizing agents,  $Mn^{3+}$  or  $Cr^{3+}$ ?  
Given  $Mn^{3+} + e^- \rightarrow Mn^{2+} \quad E_{\text{Reduction}}^\circ = +1.51 \text{ V}$   
 $Cr^{3+} + e^- \rightarrow Cr^{2+} \quad E_{\text{Reduction}}^\circ = -0.41 \text{ V}$
- Given that a complex ion contains a chromium (III) bound to four water molecules and two chloride ions, write its formula.
- Indicate the oxidation state of the central metal and the coordination number of the following complex ions:  
 $[Cu Br_4]^{2-}, [Co Br_2(C_2O_4)_2]^{3-}, [Fe(CO)_5],$   
 $[Pt Cl_4]^{2-}, [Cr(NH_3)_4(CO_3)]^+, [Fe(en)_3]^{2+}$
- Arrange the following compounds in order of increasing molar conductivity:  
(a)  $K[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$   
(b)  $[Cr(NH_3)_3(NO_2)_3]$   
(c)  $[Cr(NH_3)_5(NO_2)]_3[Co(NO_2)_6]_2$   
(d)  $Mg[Cr(NH_3)(NO_2)_5]$
- Based on the molar conductance values listed below for the series of platinum (IV) complexes, write the formula for each complex so as to show which ligands are in the coordination sphere of the metal.

Complex	Molar Conductance ( $\Omega^{-1}$ ) of 0.05 M solution
$Pt(NH_3)_6Cl_4$	523
$Pt(NH_3)_4Cl_4$	228
$Pt(NH_3)_3Cl_4$	97
$Pt(NH_3)_2Cl_4$	0
$KPt(NH_3)Cl_5$	108

10. Sketch the structure of each of the following complexes:
- $Cis-[CrCl_2(en)_2]^+$
  - $trans-[Pt(NH_3)_4Cl_2]^{2+}$
  - $[Cd(en)(SCN)_2]$
11. Name each of the complex in exercise 10.
12. Write formulas for the following complexes:
- Potassium carbonylpentacyanoferrate (II)
  - Diaquo tetrahydroxoaluminate (III) ion
  - Tetraamminebromochlorocobalt (III) sulfate
  - Aluminium tetrachloroaurate (III)
  - Hexaamminenickel (II) hexanitrocobaltate (III)
  - Tri- $\mu$ -carbonyl bis (tricarbonyl iron (0))
13. Write a formula for an example of each of the following:
- a linkage isomer of  $[Cr(NH_3)_5(NO_2)]Br_2$
  - an ionization isomer of  $[Co(en)_2Cl(NO_2)]NO_2$
  - a coordination isomer of  $[Co(en)_3][Cr(C_2O_4)_3]$
  - a hydrate isomer of  $[Co(NH_3)_5(H_2O)](NO_3)_3$
14. Select from Figure 1. the pairs of (a) Geometrical isomers (b) optical isomers (c) identical structures.

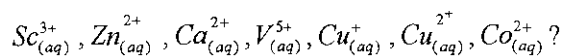


Figure 1.



15. (a)  $[\text{Pt}(\text{en})(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2]$  has four different isomers. Draw the structures of these isomers.
- (b) The above complex also has two optical isomers. Draw the structures of these two isomers.
16. Draw the crystal field energy level diagrams and show the placement of electrons for the following complexes:
- (a)  $[\text{MnF}_6]^{3-}$  (a high spin complex)
- (b)  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  (a low spin complex)
- (c)  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$
17. Explain why many cyano complexes of divalent transition metal ions are yellow, whereas many aqua complexes of these ions are blue or green.
18. From the following complexes with their  $10 Dq$ , arrange the following complexes in order of increasing CFSE:
- (a)  $[\text{CrF}_6]^{3-}$ , 182 kJ/mol
- (b)  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ , 258 kJ/mol
- (c)  $[\text{MoCl}_6]^{3-}$ , 230 kJ/mol
- (d)  $[\text{Rh}(\text{CN})_6]^{3-}$ , 545 kJ/mol

19. Which of the following hydrated cations are colorless:

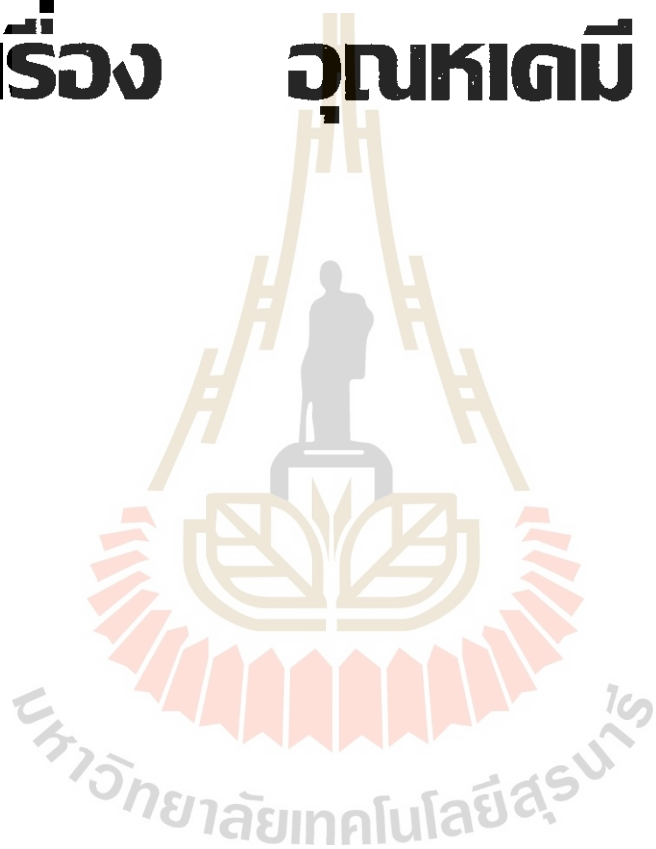


Explain your choice.

20. The value of  $10Dq$  for the  $[\text{CrF}_6]^{3-}$  complex is  $182 \text{ kJ/mol}$ . Calculate the expected wavelength of the absorption. Should the complex absorb in the visible range? (658 nm).



# เรื่อง อุณหาดมีย์



พต.ดร. ตรีตาภรณ์ ชูตรี  
สาขาวิชาเคมี  
สำนักวิชาวิทยาศาสตร์  
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

## อุณหเคมี (Thermochemistry)

ในปฏิกิริยาเคมีนั้น มักจะมีการให้พลังงานหรือรับเอาพลังงานเข้าไปเสมอ ถึงแม้ว่าปริมาณพลังงานที่เกี่ยวข้องจะไม่มากนักก็ตาม ถ้าพลังงานของผลิตภัณฑ์น้อยกว่าพลังงานของสารตั้งต้น ก็จะได้พลังงานออกมาในขณะที่ปฏิกิริยากำลังดำเนินไป ในทางตรงกันข้าม ถ้าพลังงานของผลิตภัณฑ์มากกว่าสารตั้งต้น ระบบก็จะดูดกลืนพลังงานจากสิ่งแวดล้อมเข้าไปในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา พลังงานความร้อนเป็นรูปแบบหนึ่งของพลังงานที่มีการเปลี่ยนแปลงนั้น และอุณหเคมี หรือ Thermochemistry ก็คือการศึกษาเกี่ยวกับความร้อนที่เกี่ยวข้อง ในระหว่างกระบวนการเปลี่ยนแปลงทางเคมีหรือกายภาพ อุณหเคมีเป็นส่วนหนึ่งของอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamics) ซึ่งนักศึกษายังได้ศึกษาต่อไปในเคมี 2

### 1. Energy

ปกติความหมายของ energy คือ ความสามารถในการทำงาน โดยที่งานนั้น ก็มีได้หลายรูปแบบ ที่เรารวบรวมกันก็คือ งานคือ แรง  $\times$  ระยะทาง แต่งานในความหมายของนักเคมีก็คือ พลังงานที่ถูกทำให้เปลี่ยนแปลงในกระบวนการต่างๆ และพลังงานรูปแบบต่างๆ ที่สำคัญทางเคมี ได้แก่ kinetic energy, radiant energy, thermal energy, chemical energy และ potential energy

#### 1.1 Radiant Energy

Radiant energy จากดวงอาทิตย์ หรือ solar energy เป็นแหล่งพลังงานที่สำคัญของโลก ทำให้บรรยากาศและพื้นผิวโลกรอบอุ่น ทำให้พืชมีการเจริญเติบโตจากการสังเคราะห์แสง และยังมีผลต่อสภาพดินฟ้าอากาศของโลกอีกด้วย

#### 1.2 Thermal Energy

คือพลังงานที่อยู่กับการเคลื่อนที่ของอะตอม และโมเลกุล เราจะคำนวณหา thermal energy ได้จากการวัดค่าอุณหภูมิ เพราะยิ่งอะตอม, โมเลกุล ในสสารมีการเคลื่อนที่รุนแรงมากขึ้นเท่าใด สสารนั้นก็ยิ่งร้อนมากขึ้นและมีค่า thermal energy สูงตามไปด้วย แต่เราจะต้องแยกให้ออกระหว่างค่าอุณหภูมิกับ thermal energy พิจารณาจากตัวอย่างดังนี้ กาแฟถ้วยหนึ่งซึ่งมีอุณหภูมิ  $70^{\circ}\text{C}$  จะมีอุณหภูมิสูงกว่าน้ำในอ่างซึ่งมีอุณหภูมิ  $40^{\circ}\text{C}$  แต่น้ำในอ่างจะมี thermal energy กักเก็บไว้มากกว่า เพราะน้ำในอ่างมีปริมาตรและมวลมากกว่ากาแฟในถ้วย น้ำในอ่างจึงมีจำนวนโมเลกุลของน้ำมากกว่า และมีการเคลื่อนที่ของโมเลกุลมากกว่า

#### 1.3 Chemical Energy

Chemical energy คือรูปแบบของพลังงานที่กักเก็บไว้ในหน่วยโครงสร้างของสารเคมี ปริมาณ chemical energy ที่มีอยู่ จะขึ้นอยู่กับชนิดและลักษณะการจัดตัวของอะตอมในสาร

นั้นๆ เมื่อสารดังกล่าวทำปฏิกิริยาเคมี ก็อาจจะมีการคาย chemical energy ออกมา หรือเก็บ chemical energy เข้าไป หรือมีการเปลี่ยนเป็นพลังงานรูปแบบอื่นๆ

#### 1.4 Potential Energy

คือรูปแบบของพลังงานที่นำมาใช้ได้เนื่องจากตำแหน่งที่อยู่ของวัตถุ ตัวอย่างเช่น ก้อนหินสองก้อนขนาดเท่ากัน ก้อนหินที่อยู่สูงกว่าจะมี potential energy มากกว่า ก้อนหินที่อยู่เบื้องล่าง และจะทำให้ น้ำที่อยู่เบื้องล่างเกิดการกระจายได้มากกว่า ถ้าปล่อยก้อนหินลงไป ในน้ำ chemical energy อาจถือว่าเป็น potential energy รูปแบบหนึ่งได้ เพราะขึ้นอยู่กับตำแหน่งและการจัดตัวของอะตอมในสารต่างๆ

โดยหลักการแล้ว พลังงานชนิดต่างๆ จะเปลี่ยนรูปกันได้ เช่นเมื่อเราไปยืนอยู่ในแสงแดด จะรู้สึกร้อน เพราะ radiant energy เปลี่ยนรูปเป็น thermal energy บนผิวหนังของเรา หรือเมื่อเราออกกำลังกาย chemical energy ในร่างกายจะถูกเปลี่ยนเป็น kinetic energy และการเคลื่อนไหว เมื่อลูกบอลกลิ้งลงทางลาด potential energy จะถูกเปลี่ยนเป็น kinetic energy ดังนั้น จะเห็นว่า แม้พลังงานจะได้หลายชนิด และสามารถเปลี่ยนรูปแบบไปมาได้ แต่พลังงานไม่สามารถถูกสร้างหรือถูกทำลายลงไปได้ เมื่อพลังงานรูปแบบหนึ่งหายไป จะต้องมีการพลังงานอีกรูปแบบหนึ่งในขนาดเท่ากับเกิดขึ้นเสมอ ปริมาณพลังงานทั้งหมดในจักรวาลจะมีค่าคงที่ นี่ก็คือ กฎทรงมวลพลังงาน (Law of conservation of energy)

## 2. Energy Changes in Chemical Reactions

ในปฏิกิริยาเคมีนั้น ถึงแม้จะมีการเปลี่ยนแปลงทั้งพลังงานและการเปลี่ยนแปลงมวล สิ่งที่เกี่ยวข้องกับชีวิตของเราจะเป็นการเปลี่ยนแปลงพลังงานเสียมากกว่า เช่นปฏิกิริยาการเผาไหม้เชื้อเพลิง เช่นแก๊สธรรมชาติ เราก็สนใจความร้อนที่ได้ออกมามากกว่าที่จะไปสนใจว่าเผาไหม้แก๊สธรรมชาติ แล้วได้ผลิตภัณฑ์เป็นอะไร จำนวนเท่าไร เป็นต้น

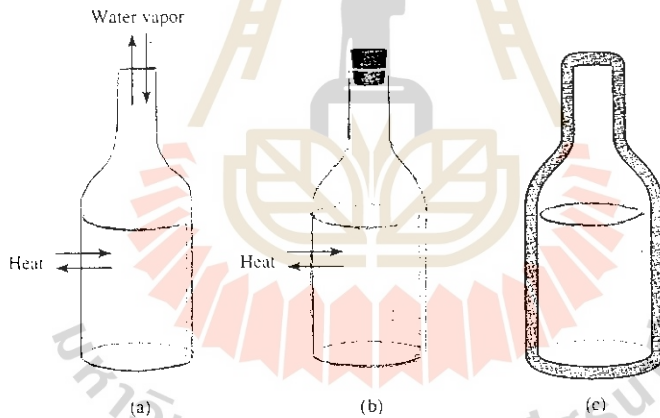
จากการที่ปฏิกิริยาเคมีจะดูดกลืนพลังงานไปหรือปล่อยพลังงานออกมาในรูปพลังงานความร้อนเป็นส่วนใหญ่ จึงควรจะต้องเข้าใจความแตกต่างระหว่าง thermal energy กับ heat เสียก่อน Heat หรือความร้อน คือ thermal energy ที่มีการถ่ายโอนระหว่างสิ่งสองสิ่งที่มีอุณหภูมิต่างกัน แต่ถึงแม้คำว่าความร้อนจะมีความหมายในตัวเองว่าเป็นการถ่ายโอนพลังงานก็ตาม เราก็ยังอธิบายการเปลี่ยนแปลงพลังงานในกระบวนการต่างๆ ว่าเป็นการดูดความร้อนหรือคายความร้อน

ก่อนที่จะพิจารณาในรายละเอียดเกี่ยวกับการเปลี่ยนแปลงพลังงานในปฏิกิริยาเคมี จะต้องนิยามความหมายของคำว่า ระบบ (system) และสิ่งแวดล้อม (surroundings) เสียก่อน system คือ ส่วนของจักรวาลที่เราสนใจ สำหรับนักเคมีแล้วปกติ system จะหมายถึงสารที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงทางเคมีและการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพที่สนใจ ตัวอย่างเช่น ในปฏิกิริยาการสะเทิน

ระหว่างกรด-เบส (acid-base neutralization reaction) system อาจจะเป็นขวดรูปชมพู่ ซึ่งบรรจุกรดไฮโดรคลอริก 50 ลบ.ซม. ซึ่งจะถูกไทเทรตด้วย โซเดียมไฮดรอกไซด์ 50 ลบ. ซม. เป็นต้น ส่วนของจักรวาลที่นอกเหนือไปจาก system ที่กำหนด ถือว่าเป็น surroundings ทั้งหมด

ระบบหรือ system มีอยู่ 3 ประเภทคือ

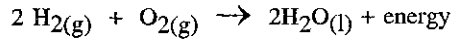
- Open system คือระบบซึ่งมีการแลกเปลี่ยนมวลและพลังงาน (ซึ่งส่วนใหญ่ในรูปของพลังงานความร้อน) กับสิ่งแวดล้อม ตัวอย่างเช่น น้ำบรรจุอยู่ในขวดซึ่งไม่ได้ปิดฝา ดูรูปที่ 1 (a)
- Closed system ถ้าเราปิดจุกขวด น้ำจะระเหยออกไปไม่ได้ ไอ้ในอากาศก็ควบแน่นกลับเป็นน้ำในขวดไม่ได้ จะได้ระบบปิดซึ่งมีการถ่ายเทเฉพาะความร้อนกับสิ่งแวดล้อม ตามรูปที่ 1 (b)
- Isolated system ถ้านำขวดไปบรรจุในภาชนะที่เป็นฉนวน จะได้ระบบโดดเดี่ยว ซึ่งจะไม่มีการถ่ายโอนพลังงาน และมวลกับสิ่งแวดล้อม ดูรูปที่ 1 (c)



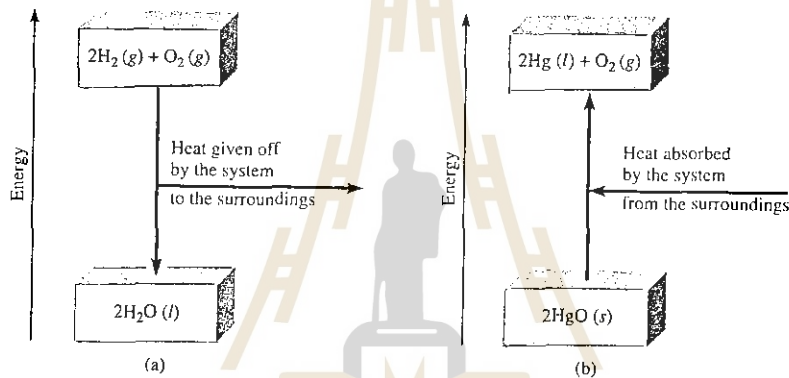
รูปที่ 1

- a) Open system
- b) Closed system
- c) Isolated system

ปฏิกิริยาการเผาไหม้แก๊สไฮโดรเจนในออกซิเจน เป็นปฏิกิริยาเคมีที่ให้พลังงานจำนวนมากออกมา

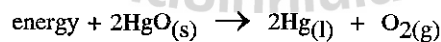


ในกรณีนี้ จะกำหนดให้ระบบ คือ ของผสมที่ทำปฏิกิริยาทั้งหมด ได้แก่ ไฮโดรเจน ออกซิเจน และ น้ำ ส่วนที่เหลือของจักรวาลทั้งหมดคือ สิ่งแวดล้อม และเนื่องจากพลังงานจะไม่สามารถเกิดขึ้นมาเองหรือถูกทำลายไปได้ พลังงานที่ระบบสูญเสียไป จะต้องเป็นพลังงานที่สิ่งแวดล้อมได้รับ ดังนั้น ความร้อนที่ได้จากกระบวนการเผาไหม้จะถูกถ่ายโอนจากระบบไปให้สิ่งแวดล้อม กระบวนการใดๆ ซึ่งให้ความร้อนออกมา ซึ่งก็คือมีการถ่ายโอน thermal energy ให้กับสิ่งแวดล้อมจะเรียกว่า กระบวนการคายความร้อน (exothermic process) รูปที่ 2 (a) จะแสดงการเปลี่ยนแปลงพลังงานในกระบวนการเผาไหม้แก๊สไฮโดรเจน



รูปที่ 2 (a) exothermic process (b) endothermic process  
 สเกลในรูป (a) ไม่เหมือนกับสเกลที่ใช้ใน (b)

พิจารณาอีกปฏิกิริยาหนึ่ง ได้แก่การสลายตัวของ mercury (II) oxide (HgO) ที่อุณหภูมิสูง



ปฏิกิริยาดังกล่าว เป็นตัวอย่างของกระบวนการดูดความร้อน (endothermic process) ซึ่งสิ่งแวดล้อมจะต้องให้ความร้อนแก่ระบบ (HgO)

จากรูปที่ 2 จะเห็นว่าในปฏิกิริยาคายความร้อน พลังงานรวมของผลิตภัณฑ์มีค่าน้อยกว่า พลังงานรวมของสารตั้งต้น ความแตกต่างของพลังงานก็คือ ความร้อนที่ระบบให้กับสิ่งแวดล้อม ส่วนในปฏิกิริยาดูดความร้อน ความแตกต่างของพลังงานระหว่างผลิตภัณฑ์กับสารตั้งต้นก็คือ ความร้อนที่สิ่งแวดล้อมให้กับระบบ

### 3. Enthalpy

การเปลี่ยนแปลงทางเคมีและกายภาพส่วนใหญ่ รวมทั้งกระบวนการที่เกิดในสิ่งมีชีวิต จะเกิดภายใต้ความดันที่คงที่ คือ ความดันของบรรยากาศ การทดลองต่างๆ ที่ทำในห้องปฏิบัติการก็เช่นเดียวกัน เป็นการทดลองในสภาวะของความดันบรรยากาศ ซึ่งใกล้เคียงกับ 1 บรรยากาศ ภายใต้สภาวะเช่นนี้ ระหว่างที่กระบวนการดำเนินไป ระบบมีการดูดกลืนหรือคายความร้อนออกมา ในการที่จะบอกปริมาณความร้อนที่ผ่านเข้าไป หรือออกมาจากระบบในกระบวนการที่ความดันคงที่ นักเคมีใช้คำว่า เอนทัลปี , enthalpy, ซึ่งใช้สัญลักษณ์แทนด้วย  $H$  และนิยามว่า  $H = E + PV$  ซึ่งนักศึกษาจะได้ศึกษารายละเอียดต่อไปในอุณหพลศาสตร์ ในที่นี้เราจะสนใจเฉพาะการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี ,  $\Delta H$  , ( $\Delta$  อ่านว่า delta เป็นอักษรตัวพิมพ์ใหญ่ในภาษากรีก) ซึ่งเราสามารถจะวัดได้ enthalpy of reaction,  $\Delta H$  ก็คือ ความแตกต่างระหว่างเอนทัลปีของผลิตภัณฑ์กับเอนทัลปีของสารตั้งต้น

$$\Delta H = H(\text{products}) - H(\text{reactants})$$

หรืออาจจะกล่าวว่า  $\Delta H$  มีค่าเท่ากับความร้อนที่คายออกมาหรือดูดกลืนเข้าไป

$\Delta H$  ของปฏิกิริยาอาจมีค่าเป็นบวก หรือลบก็ได้ ขึ้นอยู่กับกระบวนการนั้นๆ

ในกระบวนการดูดความร้อน ระบบดูดกลืนความร้อนจากสิ่งแวดล้อม

$$\Delta H > 0 \quad \text{และ} \quad q > 0$$

ในกระบวนการคายความร้อน ระบบคายความร้อนให้กับสิ่งแวดล้อม

$$\Delta H < 0 \quad \text{และ} \quad q < 0$$

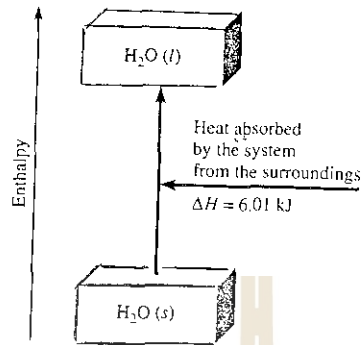
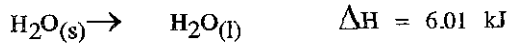
จะเห็นว่า เราถือระบบเป็นหลัก ถ้าระบบเป็นผู้รับ เครื่องหมายจะเป็นบวก แต่ถ้าระบบสูญเสียออกไป เครื่องหมายจะเป็นลบ

มาดูกระบวนการที่คุ้นเคยสองชนิด กระบวนการแรกเป็นการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพ อีกกระบวนการหนึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงทางเคมี

กระบวนการที่ 1 - การละลายของน้ำแข็ง

ที่  $0^{\circ}\text{C}$  และความดัน 1 บรรยากาศ น้ำแข็งจะละลายเป็นน้ำ และพบว่า ทุกๆ 1 โมล ของน้ำแข็งที่ละลายเป็นน้ำภายใต้สภาวะดังกล่าว ระบบ (น้ำแข็ง) จะดูดกลืนพลังงานเข้าไป 6.01 กิโลจูล กระบวนการนี้มีค่า  $\Delta H$  เป็นบวก จึงเป็นกระบวนการดูดความร้อน จะเขียนสมการแสดงการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพนี้ได้เป็น

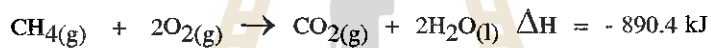




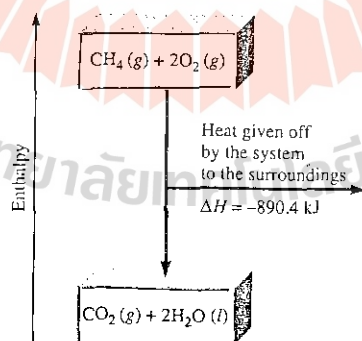
รูปที่ 3 เมื่อน้ำแข็ง 1 โมล หลอมเหลวที่  $0^{\circ}\text{C}$  ระบบจะมีเอนทัลปี เพิ่มขึ้น 6.01 kJ

กระบวนการที่ 2 - การเผาไหม้แก๊สมีเทน

พิจารณากระบวนการเผาไหม้แก๊สมีเทน ซึ่งเป็นส่วนประกอบสำคัญของแก๊สธรรมชาติ



จากประสบการณ์เราทราบว่า การเผาไหม้ของแก๊สธรรมชาติจะให้ความร้อนออกมาสู่สิ่งแวดล้อม จึงเป็นกระบวนการคายความร้อน และค่า  $\Delta H$  เป็นลบ ดูรูปที่ 4



รูปที่ 4 การเผาไหม้แก๊สมีเทน 1 โมล ในออกซิเจน ระบบจะมีเอนทัลปีลดลง 890.4 kJ

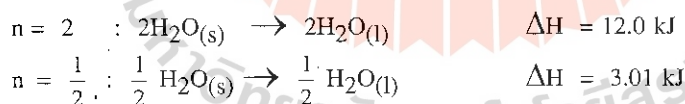
สมการที่เขียนแทนการละลายของน้ำแข็ง และการเผาไหม้แก๊สมีเทนจะแสดงถึงความสัมพันธ์เชิงมวล และการเปลี่ยนแปลงค่าเอนทัลปี สมการลักษณะนี้ เรียกว่า **thermochemical equations** แนวทางข้างล่างจะเป็นประโยชน์ในการเขียนหรือใช้ในการอธิบาย thermochemical equations ได้

1. stoichiometric coefficient จะหมายถึงจำนวนโมลของสารแต่ละตัว ดังนั้นในสมการที่แสดงการละลายของน้ำแข็ง จึงอ่านได้ว่า เมื่อเกิดน้ำ 1 โมล จากน้ำแข็ง 1 โมล ที่ 0°C การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีมีค่า 6.01 kJ สำหรับกระบวนการเผาไหม้ของมีเทน จะอธิบายสมการ ดังนี้ เมื่อ 1 โมลของแก๊สมีเทนทำปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจน 2 โมล แล้วได้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 1 โมล กับน้ำ 2 โมล การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีมีค่า - 890.4 kJ
2. เมื่อกลับทิศทางของปฏิกิริยา เราได้สลับหน้าที่ของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ ผลที่ตามมาคือขนาดของ  $\Delta H$  ของปฏิกิริยายังคงเท่าเดิมแต่เครื่องหมายจะเปลี่ยนไป ดังนั้นเมื่อกลับทิศทางของการหลอมเหลวของน้ำแข็ง และการเผาไหม้ของแก๊สมีเทน จะได้ thermochemical equations อันใหม่ ดังนี้

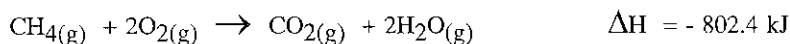


กระบวนการดูดความร้อนก็จะกลายเป็นกระบวนการคายความร้อน และกระบวนการคายความร้อนก็จะกลายเป็นกระบวนการดูดความร้อน

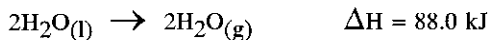
3. ถ้าแอฟแฟกเตอร์ n คูณทั้งสองข้างของ thermochemical equation ค่า  $\Delta H$  ก็จะเปลี่ยนด้วยแฟกเตอร์เท่ากัน ดังนั้นถ้าในการหลอมเหลวของน้ำแข็ง ใช้  $n = 2$  และ  $\frac{1}{2}$  จะเป็นดังนี้



4. ในการเขียน thermochemical equations จะต้องระบุสถานะทางกายภาพของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ทุกตัว เพราะจะทำให้ทราบค่าเอนทัลปีที่เปลี่ยนแปลงอย่างแท้จริงได้ ตัวอย่างเช่น ในสมการแสดงการเผาไหม้แก๊สมีเทน ถ้าผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นไอน้ำ



ค่าเอนทัลปี จะแตกต่างจากเมื่อผลิตภัณฑ์เป็นน้ำของเหลว (- 890.4 kJ) เพราะการที่น้ำ 2 โมล จะเปลี่ยนเป็นไอน้ำนั้น จะต้องใช้พลังงานอีก 88.0 kJ นั่นคือ



5. ค่าเอนทัลปีของสารจะเพิ่มตามอุณหภูมิ นอกจากนี้การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของปฏิกิริยาก็ยังขึ้นกับอุณหภูมิที่กำหนด ตามปกติค่าเอนทัลปีจะกำหนดเป็นมาตรฐานที่  $25^\circ\text{C}$  ซึ่งอาจจะดูว่าน่าจะเป็นปัญหากับปฏิกิริยาประเภทการเผาไหม้ ตัวอย่างเช่น ระหว่างการเผาไหม้แก๊สมีเทน อุณหภูมิของระบบที่กำลังเกิดปฏิกิริยา จะต้องสูงกว่า  $25^\circ\text{C}$  มาก แต่อุณหภูมิที่แตกต่างกันระหว่างการเกิดปฏิกิริยาจะไม่ทำให้เกิดปัญหาแต่อย่างใด เพราะที่เราสนใจก็คือ การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีเมื่อเราเปลี่ยนมีเทน 1 โมล และออกซิเจน 2 โมล ที่  $25^\circ\text{C}$  ไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ 1 โมลกับน้ำ 2 โมล ที่อุณหภูมิเดียวกัน ถึงแม้จะเกิดผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิสูงกว่า  $25^\circ\text{C}$  แต่ในที่สุดมันก็จะเย็นลงจนถึง  $25^\circ\text{C}$  และความร้อนที่คายออก เนื่องจากการเย็นตัวก็จะเป็นส่วนหนึ่งของการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี

#### 4. Calorimetry

ในห้องปฏิบัติการ เราจะใช้ Calorimeter วัดความร้อนที่เปลี่ยนแปลงในกระบวนการทางเคมีและกายภาพ และวิธีการวัดความร้อนที่เปลี่ยนแปลงเรียกว่า Calorimetry ทั้งนี้เราจะต้องเข้าใจเกี่ยวกับความร้อนจำเพาะ (specific heat) และความร้อนจุความร้อน (heat capacity) เสียก่อน

##### 4.1 Specific Heat and Heat Capacity

ความร้อนจำเพาะ หรือ specific heat (s) ของสารใดๆ คือปริมาณความร้อนที่ต้องใช้ในการทำให้อุณหภูมิของสารนั้น 1 กรัม มีอุณหภูมิเพิ่มขึ้น  $1^\circ\text{C}$

ความร้อนจุความร้อน หรือ heat capacity (C) ของสารใดๆ คือปริมาณความร้อนที่ต้องใช้ในการทำให้สารจำนวนที่กำหนด มีอุณหภูมิเพิ่มขึ้น  $1^\circ\text{C}$   
ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความร้อนจำเพาะกับความร้อนจุมีดังนี้

$$C = ms$$

$$m = \text{มวลของสารเป็นกรัม}$$

เช่นถ้าความร้อนจำเพาะของน้ำมีค่า  $4.184 \text{ J/g}\cdot^\circ\text{C}$  จะหาความร้อนของน้ำ  $60.0 \text{ g}$  ได้จาก

$$\begin{aligned} C &= (60.0 \text{ g}) (4.184 \text{ J/g}\cdot^\circ\text{C}) \\ &= 251 \text{ J/}^\circ\text{C} \end{aligned}$$

โปรดสังเกตว่าหน่วยของความร้อนจำเพาะและความจุความร้อนจะไม่เหมือนกัน ในตารางที่ 1 เป็นค่าความร้อนจำเพาะของสารที่เราจำกันดี

ตารางที่ 1 ค่าความร้อนจำเพาะของสารบางชนิด

สาร	ความร้อนจำเพาะ (J / g.°C)
Al	0.900
Au	0.129
C (graphite)	0.720
C (diamond)	0.502
Cu	0.385
Fe	0.444
Hg	0.139
H <sub>2</sub> O	4.184
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	2.46

ถ้าเราทราบค่าความร้อนจำเพาะและปริมาณของสาร และทราบค่าการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของสาร ( $\Delta t$ ) จะหาปริมาณความร้อน ( $q$ ) ที่ดูดกลืน หรือคายออกมาในกระบวนการนั้นๆ ได้ สมการที่ใช้คำนวณหาความร้อนที่เปลี่ยนแปลงคือ

$$q = ms \Delta t$$

$$q = C \Delta t$$

$$\Delta t = \text{การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ}$$

$$= t_{\text{final}} - t_{\text{initial}}$$

ตัวอย่างการคำนวณ A 466 g sample of water is heated from 8.50°C to 74.60°C. Calculate the amount of heat absorbed by the water.

จากสมการ

$$q = ms \Delta t$$

$$= (466 \text{ g}) (4.184 \text{ J / g}^\circ\text{C}) (74.60^\circ\text{C} - 8.50^\circ\text{C})$$

$$= 1.29 \times 10^5 \text{ J}$$

$$= 129 \text{ kJ (endothermic process)}$$

ตัวอย่างการคำนวณ An iron bar of mass 869 g cools from 94°C to 5°C. Calculate the heat released by the metal.

จากสมการ  $q = ms \Delta t$

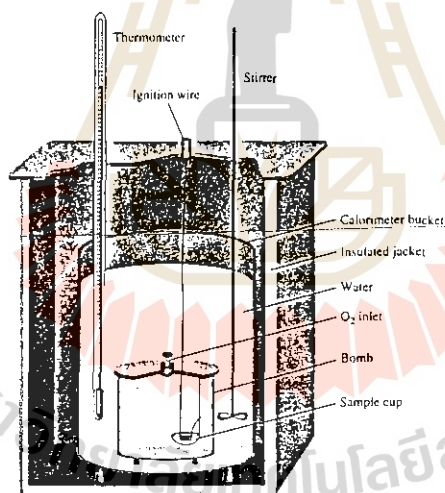
$$= (869 \text{ g}) (0.444 \text{ J/g} \cdot ^\circ\text{C}) (5^\circ\text{C} - 94^\circ\text{C})$$

$$= - 34354 \text{ J}$$

$$= - 34.3 \text{ kJ (exothermic process)}$$

#### 4.2 Constant - Volume Calorimetry

เราจะหาค่าความร้อนของการเผาไหม้ (heat of combustion) ได้โดยการนำเอาสารที่ต้องการศึกษา ที่ทราบมวล ไปใส่ไว้ในภาชนะที่ทำด้วยเหล็กกล้าซึ่งมีชื่อเรียกว่า 'constant-volume bomb calorimeter' ใน bomb จะบรรจุออกซิเจน ซึ่งมีความดันประมาณ 30 บรรยากาศเอาไว้ นำ bomb ที่ผนึกมิดชิด จุ่มลงไปใต้น้ำที่ทราบปริมาณตามรูปที่ 5 แล้วเผาสารตัวอย่างโดยการจุดด้วยไฟฟ้า ความร้อนของการเผาไหม้จะคำนวณได้อย่างถูกต้อง จากการวัดค่าอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นของน้ำ ความร้อนจากการเผาไหม้สารจะถ่ายโอนให้กับน้ำ และ calorimeter



รูปที่ 5 Constant-volume bomb calorimeter (คำว่า bomb calorimeter ได้มาจากปฏิกิริยาการเผาไหม้ที่เกิดขึ้นภายใน ซึ่งเป็นการระเบิดในสเกลย่อยๆ)

จากการออกแบบ bomb calorimeter เป็นกรณีพิเศษ จะทำให้ไม่มีมวลและพลังงานสูญเสียไปให้สิ่งแวดล้อมในระหว่างทำการทดลอง ดังนั้นอาจจะถือได้ว่า bomb calorimeter และน้ำเป็น isolated system และจากการที่ไม่มีความร้อนเข้าไปหรือออกจากระบบตลอดกระบวนการ เราจะเขียนได้ว่า

$$\begin{aligned}
 q_{\text{system}} &= q_{\text{water}} + q_{\text{bomb}} + q_{\text{reaction}} = 0 \\
 q_{\text{water}} &= \text{ความร้อนที่เปลี่ยนแปลงของน้ำ} \\
 q_{\text{bomb}} &= \text{ความร้อนที่เปลี่ยนแปลงของ bomb} \\
 q_{\text{reaction}} &= \text{ความร้อนที่เปลี่ยนแปลงของปฏิกิริยา}
 \end{aligned}$$

ดังนั้น  $q_{\text{reaction}} = -(q_{\text{water}} + q_{\text{bomb}})$

ความร้อนที่เปลี่ยนแปลงของน้ำหาได้จาก

$$\begin{aligned}
 q_{\text{water}} &= ms \Delta t \\
 &= (m_{\text{water}}) (4.184 \text{ J / g} \cdot ^{\circ}\text{C}) \Delta t
 \end{aligned}$$

ความร้อนที่เปลี่ยนแปลงของ bomb หาได้จาก

$$\begin{aligned}
 q_{\text{bomb}} &= C_{\text{bomb}} \Delta t \\
 &= m_{\text{bomb}} s_{\text{bomb}} \Delta t
 \end{aligned}$$

สำหรับค่าความจุความร้อนของ bomb จะเป็นค่าคงที่สำหรับทุกการทดลองที่กระทำใน bomb calorimeter อันนี้

หมายเหตุ เนื่องจากปฏิกิริยาใน bomb calorimeter เป็นปฏิกิริยาที่เกิดภายใต้ปริมาตรคงที่มิใช่ความดันคงที่ค่าความร้อนที่เปลี่ยนแปลง จึงมิใช่ค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี,  $\Delta H$ , และสามารถจะแก้ไขค่าที่คำนวณได้ให้เป็นค่า  $\Delta H$  ได้ แต่ความแตกต่างมีเพียงเล็กน้อยเท่านั้น

**ตัวอย่างการคำนวณ** A quantity of 1.435 g of naphthalene ( $\text{C}_{10}\text{H}_8$ ) was burned in a constant-volume bomb calorimeter, Consequently, the temperature of the water rose from  $20.17^{\circ}\text{C}$  to  $25.84^{\circ}\text{C}$ . If the quantity of water surrounding the calorimeter was exactly 2000 g and the heat capacity of the bomb calorimeter was  $1.80 \text{ kJ / }^{\circ}\text{C}$ , calculate the heat of combustion of naphthalene on a molar basis; that is, find the molar heat of combustion.

หาความร้อนที่เปลี่ยนแปลงของน้ำและ bomb calorimeter

$$\begin{aligned}
 q &= ms \Delta t \\
 q_{\text{water}} &= (2000 \text{ g}) (4.184 \text{ J / g} \cdot ^{\circ}\text{C})(25.84^{\circ}\text{C} - 20.17^{\circ}\text{C}) \\
 &= 4.74 \times 10^4 \text{ J} \\
 q_{\text{bomb}} &= (1.80 \times 1000 \text{ J / }^{\circ}\text{C}) (25.84^{\circ}\text{C} - 20.17^{\circ}\text{C})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= 1.02 \times 10^4 \text{ J} \\
 q_{\text{reaction}} &= -(q_{\text{water}} + q_{\text{bomb}}) \\
 &= -(4.74 \times 10^4 \text{ J} + 1.02 \times 10^4 \text{ J}) \\
 &= -5.76 \times 10^4 \text{ J}
 \end{aligned}$$

∴ heat of combustion ของ naphthalene 1 mole จะหาได้จาก

$$\text{molar heat of combustion} = \frac{q_{\text{reaction}}}{\text{จำนวนโมลของ naphthalene}}$$

$$\text{จำนวนโมลของ naphthalene} = \frac{\text{น.น. ของ naphthalene}}{\text{molar mass of naphthalene}}$$

$$= \frac{1.435 \text{ g}}{128.2 \text{ g/mol}}$$

$$= 0.011 \text{ mol}$$

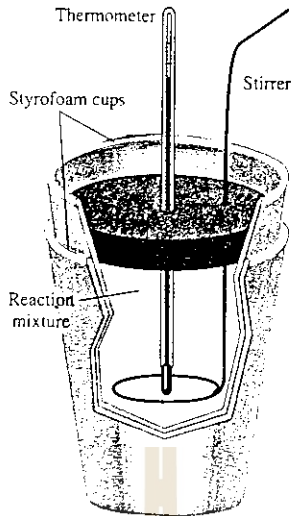
$$\text{molar heat of combustion} = \frac{-5.76 \times 10^4 \text{ J}}{0.011 \text{ mol}} = -5.15 \times 10^6 \text{ J/mol}$$

$$= -5.15 \times 10^3 \text{ kJ/mol}$$

หมายเหตุ จะหาค่าความจุความร้อนของ bomb calorimeter ได้จากการเผาสารที่ทราบค่าความร้อนของการเผาไหม้แล้ว จากมวลของสาร และค่าอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น จะคำนวณหาค่าความจุความร้อนของ calorimeter ได้ ปกติ จะใช้ bomb calorimeter ในการหาค่าพลังงานที่ได้จากอาหาร

#### 4.3 Constant-Pressure Calorimetry

อุปกรณ์ง่ายๆ ที่ใช้วัดความร้อนของปฏิกิริยาอื่นๆ นอกเหนือจากปฏิกิริยาการเผาไหม้ คือ constant-pressure calorimeter สามารถจัดทำเองได้ง่ายๆ จากการใช้อัดยโฟม 2 ใบ ซ้อนกันตามรูปที่ 6 ถ้วยโบนอกทำหน้าที่เป็นฉนวนกั้นระบบจากสิ่งแวดล้อม สารละลายที่ทราบปริมาตรของสารตั้งต้นสองชนิดที่อุณหภูมิเดียวกัน จะผสมกันใน calorimeter และหากความร้อนที่ถูกดูดกลืนเข้าระบบ หรือคายออกมาจากปฏิกิริยาได้จากการวัดอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น



รูปที่ 6 constant-pressure calorimeter แบบง่ายๆ

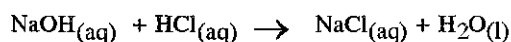
Calorimeter เช่นนี้ใช้วัดหาความร้อนในปฏิกิริยาต่างๆ ได้หลายชนิด เช่น ความร้อนของปฏิกิริยาสะเทินกรด-เบส (acid - base neutralization reaction), ความร้อนของการเกิดเป็นสารละลาย (heat of solution), ความร้อนของการเจือจางสารละลาย (heat of dilution) เป็นต้น และเนื่องจากเราทำการทดลองภายใต้สภาวะความดันคงที่ ความร้อนที่เปลี่ยนแปลงในปฏิกิริยา (heat of reaction) จะมีค่าเท่ากับการเปลี่ยนแปลงของเอนทัลปี,  $\Delta H$ , ส่วนการวัดนั้นก็ทำลักษณะเดียวกับ constant-volume calorimeter คือเราต้องทราบค่าจุความร้อนของ calorimeter และค่าอุณหภูมิที่เปลี่ยนไปของสารละลาย ตารางที่ 2 เป็นตัวอย่างของปฏิกิริยาที่ได้เคยศึกษาโดยใช้ constant-pressure calorimeter

ตารางที่ 2 ความร้อนของปฏิกิริยาที่วัดภายใต้ความดันคงที่

ชนิดของปฏิกิริยา	ตัวอย่าง	$\Delta H$ (kJ)
Heat of neutralization	$\text{HCl}_{(\text{aq})} + \text{NaOH}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{NaCl}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	-56.2
Heat of ionization	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow \text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}$	56.2
Heat of fusion	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	6.01
Heat vaporization	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	44.0 (ที่ $25^\circ\text{C}$ )
Heat of reaction	$\text{MgCl}_2_{(\text{s})} + 2\text{Na}_{(\text{l})} \rightarrow 2\text{NaCl}_{(\text{s})} + \text{Mg}_{(\text{s})}$	-180.2



ตัวอย่างการคำนวณ A quantity of  $1.00 \times 10^2$  ml of 0.500 M HCl is mixed with  $1.00 \times 10^2$  ml of 0.500 M NaOH in a constant - pressure calorimeter having a heat capacity of  $335 \text{ J / } ^\circ\text{C}$ . The initial temperature of the HCl and NaOH solutions is the same,  $22.50^\circ\text{C}$ , and the final temperature of the mixed solution is  $24.90^\circ\text{C}$ . Calculate the heat change for the neutralization reaction.



เนื่องจากไม่มีความร้อนสูญเสียให้กับสิ่งแวดล้อม

$$q_{\text{system}} = q_{\text{solution}} + q_{\text{calorimeter}} + q_{\text{reaction}} = 0$$

$$q_{\text{reaction}} = -(q_{\text{solution}} + q_{\text{calorimeter}})$$

เนื่องจากเป็นสารละลายเจือจาง อาจใช้ความร้อนจำเพาะและความหนาแน่นของน้ำมาใช้ได้

$$\begin{aligned} q_{\text{solution}} &= (1.00 \times 10^2 \text{ g} + 1.00 \times 10^2 \text{ g}) (4.184 \text{ J / g} \cdot ^\circ\text{C}) (24.90^\circ\text{C} - 22.50^\circ\text{C}) \\ &= 2.01 \times 10^3 \text{ J} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} q_{\text{calorimeter}} &= (335 \text{ J / } ^\circ\text{C}) (24.90^\circ\text{C} - 22.50^\circ\text{C}) \\ &= 804 \text{ J} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น } q_{\text{reaction}} &= -(2.01 \times 10^3 \text{ J} + 804 \text{ J}) \\ &= -2.81 \times 10^3 \text{ J} \\ &= -2.81 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{จำนวนโมลของ HCl} &= 1.00 \times 10^2 \times 10^{-3} \text{ l} \times 0.500 \text{ M} \\ &= 0.0500 \text{ mol} \end{aligned}$$

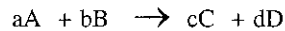
$$\therefore \text{heat of neutralization} = \frac{-2.81 \text{ kJ}}{0.0500 \text{ mol}} = -56.2 \text{ kJ / mol}$$

## 5. Standard Enthalpy of Formation and Reaction

จากความสัมพันธ์  $\Delta H = H_{(\text{products})} - H_{(\text{reactants})}$  เราอาจจะหาค่า  $\Delta H$  ได้จากการคำนวณ ถ้าเราทราบค่าเอนทัลปีที่แท้จริงของผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นทุกตัว แต่เราไม่มีวิธีที่จะหาค่าสัมบูรณ์ของเอนทัลปีของสารได้ เราจะทราบเพียงค่าที่เปรียบเทียบกับค่าอ้างอิงที่กำหนดขึ้นเท่านั้น เช่นเดียวกับที่นักภูมิศาสตร์ไม่สามารถบอกความสูงที่แท้จริงของภูเขาได้ นอกจากจะบอกเป็นความสูงเมื่อเทียบกับระดับน้ำทะเล โดยกำหนดให้ระดับความสูงที่ระดับน้ำทะเลเป็นศูนย์ เช่นเดียวกับค่าเอนทัลปี นักเคมีได้ตกลงกำหนดค่าอ้างอิงขึ้นมาค่าหนึ่งไว้เปรียบเทียบกับค่าเอนทัลปีอื่นๆ ค่าอ้างอิงนั้น เรียกว่า standard enthalpy of formation,  $\Delta H_f^\circ$ , ซึ่งมีความหมายว่าเป็นความร้อนที่เปลี่ยน

แปลง เมื่อ 1 โมลของสารประกอบถูกสร้างขึ้นมาจากธาตุองค์ประกอบที่ความดัน 1 บรรยากาศ ซึ่งที่ความดัน 1 บรรยากาศนั้น ธาตุจะอยู่ที่ standard state ค่าเอนทัลปีที่เกี่ยวข้องจึงเป็น standard enthalpy และใช้ superscript  $^{\circ}$  เพื่อแสดงว่าเป็นการวัดที่สภาวะ standard state (1 บรรยากาศ) ส่วน subscript f มาจากคำว่า formation. และเรามักจะกำหนดค่าอุณหภูมิของ  $\Delta H_f^{\circ}$  ไว้ที่  $25^{\circ}\text{C}$

ความสำคัญของค่า  $\Delta H_f^{\circ}$  ก็คือ เราจะสามารถคำนวณหาเอนทัลปีของปฏิกิริยาได้ ถ้าทราบค่า  $\Delta H_f^{\circ}$  ตัวอย่างเช่น ถ้าเรามีปฏิกิริยาอันหนึ่งเป็น



เมื่อ  $a, b, c, d$  คือ stoichiometric coefficients ถ้าปฏิกิริยาเกิดที่สภาวะ standard state จะหาค่า standard enthalpy of reaction,  $\Delta H_{\text{rxn}}^{\circ}$ , ได้จาก

$$\Delta H_{\text{rxn}}^{\circ} = [c \Delta H_f^{\circ}(\text{C}) + d \Delta H_f^{\circ}(\text{D})] - [a \Delta H_f^{\circ}(\text{A}) + b \Delta H_f^{\circ}(\text{B})]$$

$$\Delta H_{\text{rxn}}^{\circ} = \sum n \Delta H_f^{\circ}(\text{products}) - \sum m \Delta H_f^{\circ}(\text{reactants})$$

$m, n$  = stoichiometric coefficients ของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์  
= sum of

ดังนั้น จะหาค่า  $\Delta H_{\text{rxn}}^{\circ}$  ได้จากค่า  $\Delta H_f^{\circ}$  ของสารประกอบ ซึ่งเป็นข้อมูลที่นักเคมีได้รวบรวมเอาไว้แล้ว จากข้อตกลงร่วมกัน กำหนดให้ ' $\Delta H_f^{\circ}$  ของธาตุใดๆ ในสภาวะที่เสถียรจะมีค่าเป็นศูนย์' ตัวอย่างเช่น โมเลกุลออกซิเจนกับโอโซน  $\text{O}_2$  มีความเสถียรมากกว่า  $\text{O}_3$  ที่ความดัน 1 บรรยากาศ และ  $25^{\circ}\text{C}$  ดังนั้น

$$\Delta H_f^{\circ}(\text{O}_2) = 0$$

$$\Delta H_f^{\circ}(\text{O}_3) \neq 0$$

ในทำนองเดียวกัน แกรไฟต์เป็นฟอร์มของคาร์บอนที่เสถียรมากกว่าเพชรที่ 1 บรรยากาศ และ  $25^{\circ}\text{C}$  ดังนั้น

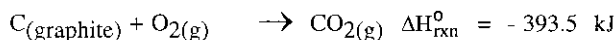
$$\Delta H_f^{\circ}(\text{C, graphite}) = 0$$

$$\Delta H_f^{\circ}(\text{C, diamond}) \neq 0$$

วิธีการที่จะหาค่า  $\Delta H_f^{\circ}$  สารประกอบหาได้ 2 แบบ คือวิธีทางตรง (direct method) และวิธีทางอ้อม (indirect method)

### 5.1 The Direct Method

วิธีการนี้จะใช้กับสารประกอบที่สามารถสังเคราะห์ขึ้นมาจากธาตุองค์ประกอบของมันได้ ตัวอย่างเช่น ถ้าต้องการหาค่า  $\Delta H_f^\circ$  ( $\text{CO}_2$ ) เราจำเป็นต้องวัดค่าเอนทัลปีของปฏิกิริยาเมื่อ  $\text{C}(\text{graphite})$  และ  $\text{O}_2$  ที่ standard state เปลี่ยนไปเป็น  $\text{CO}_2$  ที่ standard state



ปฏิกิริยาข้างบน สามารถเกิดต่อไปอย่างสมบูรณ์ เราจะเขียนได้ว่า

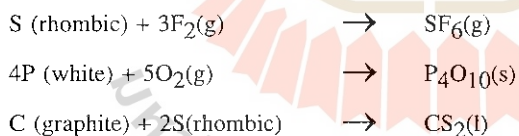
$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{rxn}}^\circ &= (1 \text{ mol}) \Delta H_f^\circ (\text{CO}_2, \text{g}) - [(1 \text{ mol}) \Delta H_f^\circ (\text{C}, \text{graphite}) + (1 \text{ mol}) \Delta H_f^\circ (\text{O}_2, \text{g})] \\ &= -393.5 \text{ kJ} \end{aligned}$$

แต่  $\Delta H_f^\circ$  ( $\text{C}, \text{graphite}$ ) และ  $\Delta H_f^\circ$  ( $\text{O}_2, \text{g}$ ) มีค่าเป็นศูนย์

$$\Delta H_{\text{rxn}}^\circ = (1 \text{ mol}) \Delta H_f^\circ (\text{CO}_2, \text{g}) = -393.5 \text{ kJ}$$

นั่นคือ  $\Delta H_f^\circ$  ( $\text{CO}_2, \text{g}$ ) = -393.5 kJ

การที่เรากำหนดให้  $\Delta H_f^\circ$  ของธาตุในสภาพที่เสถียรที่ standard state มีค่าเป็นศูนย์นั้น จะไม่มีผลต่อการคำนวณของเราแต่อย่างใด อย่างลึ้มว่าในอุณหเคมี เราสนใจค่า  $\Delta H$  เพราะสามารถหาได้จากการทดลอง ในขณะที่ไม่สามารถหาค่าสมบูรณ์ของเอนทัลปีได้ การกำหนด  $\Delta H_f^\circ$  ของธาตุเป็นศูนย์จะทำให้การคำนวณง่ายขึ้นเท่านั้น เช่นเดียวกับที่เราสามารถบอกได้เสมอว่าภูเขา Everest จะสูงกว่า ภูเขา McKinley 8708 ฟุต ทั้งนี้ไม่ว่าเราจะกำหนดให้ความสูงที่ระดับน้ำทะเลเป็น 0 ฟุตหรือ 1000 ฟุต ก็ตาม สำหรับสารประกอบอื่นๆ ที่ศึกษาได้ในลักษณะเดียวกันได้แก่  $\text{SF}_6$ ,  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ , และ  $\text{CS}_2$  สมการที่แสดงการสังเคราะห์สารประกอบเหล่านี้ได้แก่



ทั้งนี้ S (rhombic) และ P (white) คือฟอร์มที่เสถียรของ S,P ที่ 1 บรรยากาศ และ  $25^\circ\text{C}$  ดังนั้นค่า  $\Delta H_f^\circ$  ของมันจะมีค่าเป็นศูนย์

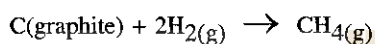
### 5.2 The Indirect Method

มีสารประกอบหลายตัว ที่ไม่สามารถสังเคราะห์ขึ้นมาจากธาตุองค์ประกอบของมันได้ ในบางกรณีปฏิกิริยาอาจเกิดได้ช้ามาก หรือเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงทำให้ได้สารประกอบตัวอื่นซึ่งไม่ใช่ตัวที่เราต้องการ ถ้าเป็นเช่นนั้น จะต้องใช้วิธีทางอ้อมในการหาค่า  $\Delta H_f^\circ$  โดยใช้หลักการของ Hess's law of heat summation ซึ่งได้เคยเขียนไว้ในเอกสารเรื่องของแข็ง เมื่อพูดถึงพลังงานแลตทิซมาก่อนแล้ว

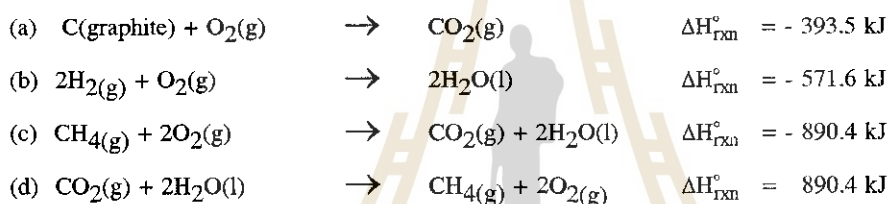
Hess's law : When reactants are converted to products, the change in enthalpy is the same whether the reaction takes place in one step or in a series of step.

นั่นคือถ้าเราสามารถแบ่งปฏิกิริยาที่สนใจออกเป็นขั้นตอนย่อยๆ ซึ่งสามารถหา  $\Delta H_f^\circ$  ของขั้นตอนย่อยแต่ละขั้นตอนได้ ก็จะหาค่า  $\Delta H_f^\circ$  ของปฏิกิริยารวมได้

ตัวอย่างเช่น ถ้าต้องการหาค่า  $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_4)$  เราอาจจะเขียนสมการแสดงการสังเคราะห์มีเทนจากธาตุองค์ประกอบได้ดังนี้

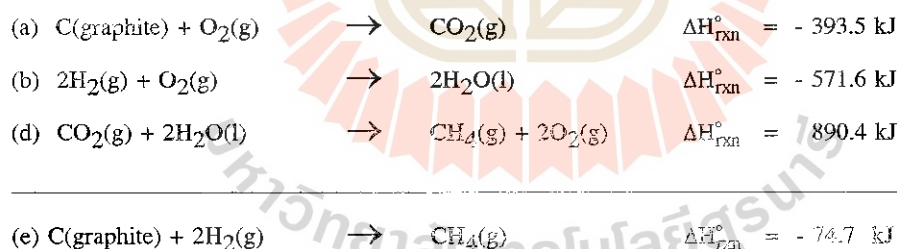


แต่ในความเป็นจริงแล้ว ปฏิกิริยาจะไม่เป็นไปตามที่เขียน จึงไม่สามารถหาค่า  $\Delta H$  ของปฏิกิริยาโดยตรงได้ แต่จะทำได้ถ้าใช้วิธีทางอ้อม จากการใช้ Hess's law



กลับทิศทางของสมการ (c) เพราะต้องการผลิตภัณฑ์เป็น  $\text{CH}_4$  ได้สมการ (d) ขึ้นต่อไปนำ

สมการ (a) (b) และ (d) มารวมกัน



สมการ (e) คือสมการที่แสดงการสังเคราะห์  $\text{CH}_4$  1 โมล จากธาตุองค์ประกอบ

$$\text{ดังนั้น } \Delta H_f^\circ(\text{CH}_4) = -74.7 \text{ kJ}$$

หลักในการใช้ Hess's law ก็คือจะต้องจัดปฏิกิริยาเคมีในลักษณะที่ เมื่อนำมารวมกันแล้ว จะมีเทอมที่หักล้างกันหมดไป เหลือเฉพาะสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่ต้องการในสมการรวมเท่านั้น ซึ่งในบางครั้งอาจต้องคูณปฏิกิริยาบางอันหรือทุกปฏิกิริยาคด้วย coefficient ที่เหมาะสม

ตารางที่ 3 Standard enthalpies of formation ของสารอนินทรีย์บางชนิดที่ 25°C

Substance	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)	Substance	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)
Ag(s)	0	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (l)	-187.6
AgCl(s)	-127.04	Hg(l)	0
Al(s)	0	I <sub>2</sub> (s)	0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	-1669.8	HI(g)	25.94
Br <sub>2</sub> (l)	0	Mg(s)	0
HBr(g)	-36.2	MgO(s)	-601.8
C(graphite)	0	MgCO <sub>3</sub> (s)	-1112.9
C(diamond)	1.90	N <sub>2</sub> (g)	0
CO(g)	-110.5	NH <sub>3</sub> (g)	-46.3
CO <sub>2</sub> (g)	-393.5	NO(g)	90.4
Ca(s)	0	NO <sub>2</sub> (g)	33.85
CaO(s)	-635.6	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (g)	9.66
CaCO <sub>3</sub> (s)	-1206.9	N <sub>2</sub> O(g)	81.56
Cl <sub>2</sub> (g)	0	O(g)	249.4
HCl(g)	-92.3	O <sub>2</sub> (g)	0
Cu(s)	0	O <sub>3</sub> (g)	142.2
CuO(s)	-155.2	S(rhombic)	0
F <sub>2</sub> (g)	0	S(monoclinic)	0.30
HF(g)	-268.61	SO <sub>2</sub> (g)	-296.1
H(g)	218.2	SO <sub>3</sub> (g)	-395.2
H <sub>2</sub> (g)	0	H <sub>2</sub> S(g)	-20.15
H <sub>2</sub> O(g)	-241.8	ZnO(s)	-347.98
H <sub>2</sub> O(l)	-285.8		

ตัวอย่างการคำนวณ

From the following equations and the enthalpy changes,

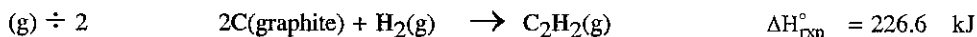
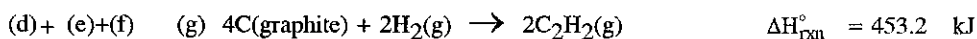
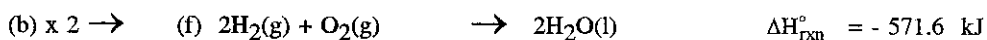
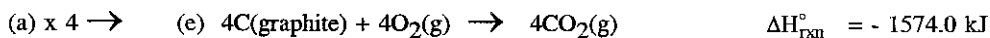
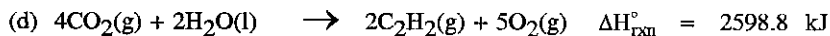


Calculate the standard enthalpy of formation of acetylene (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) from its elements :  $2 \text{C}(\text{graphite}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$

เนื่องจากในสมการสุดท้าย เราต้องการให้มีเพียง C , H<sub>2</sub> , C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ดังนั้นต้องกำจัดเทอมอื่นๆ ในสมการ

(a) → (c) ออกไป

กลับทิศทางของ (c)



และจะได้ว่า  $\Delta H_f^\circ (\text{C}_2\text{H}_2) = 226.6 \text{ kJ}$

## 6. Heat of Solution and Dilution

### 6.1 Heat of Solution

เมื่อนำเอาตัวถูกละลาย มาละลายในตัวทำละลาย มักจะมีความร้อนเกี่ยวข้อง และวัดหาค่าได้ เมื่อความดันคงที่ ปริมาณความร้อนที่เปลี่ยนแปลงจะมีค่าเท่ากับ  $\Delta H$

ความร้อนของสารละลาย (heat of solution หรือ enthalpy of solution ,  $\Delta H_{\text{soln}}$ ) คือ ปริมาณความร้อนที่ให้ออกมา หรือดูดกลืนเข้าไปเมื่อตัวถูกละลายปริมาณที่กำหนด ละลายในตัวทำละลายปริมาณที่กำหนด และ  $\Delta H_{\text{soln}}$  ก็คือค่าเอนทัลปีที่แตกต่างกันระหว่าง เอนทัลปีของสารละลายที่ได้กับเอนทัลปีขององค์ประกอบเริ่มแรก คือ ตัวถูกละลาย และตัวทำละลาย ก่อนที่จะผสมกัน และเช่นเดียว

$$\Delta H_{\text{soln}} = H_{\text{soln}} - H_{\text{components}}$$

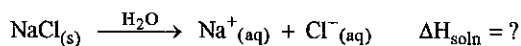
กับกระบวนการอื่นๆ ที่เราจะหาได้เฉพาะ  $\Delta H_{\text{soln}}$  เท่านั้น และอาจมีได้ทั้งกระบวนการดูดกลืนความร้อน ( $\Delta H_{\text{soln}} > 0$ ) และกระบวนการคายความร้อน ( $\Delta H_{\text{soln}} < 0$ )

ลองพิจารณา ความร้อนของสารละลาย เมื่อตัวถูกละลายเป็นสารประกอบไอออนิกและตัวทำละลายคือน้ำ เช่นการละลายของ NaCl ในน้ำ ตามปกติ NaCl เป็นของแข็ง  $\text{Na}^+$  ,  $\text{Cl}^-$  ถูกจับยึดไว้ด้วยกันด้วย electrostatic force แต่เมื่อผลึกเล็กๆ ของ NaCl ละลายในน้ำ โครงสร้างสามมิติของไอออนถูกทำลายลงเป็นหน่วยย่อยๆ และไอออน  $\text{Na}^+$  ,  $\text{Cl}^-$  จะคงสภาพเป็นไอออนอยู่ในสารละลายได้เพราะมีอันตรกิริยากับโมเลกุลของน้ำ (ดูรูปที่ 7) ในสภาพเช่นนี้เราพูดว่าไอออนอยู่ในสภาพเป็น hydrated ion



รูปที่ 7 Hydration process of  $\text{Na}^+$  and  $\text{Cl}^-$  ions.

ในที่นี้ น้ำทำหน้าที่เหมือนกับเป็นฉนวนไฟฟ้า เพราะโมเลกุลของน้ำจะกั้นไอออนแต่ละตัวมิให้เข้าใกล้กัน ทำให้ electrostatic force ลดลง ความร้อนของสารละลายจะนิยามได้จากกระบวนการข้างล่างนี้

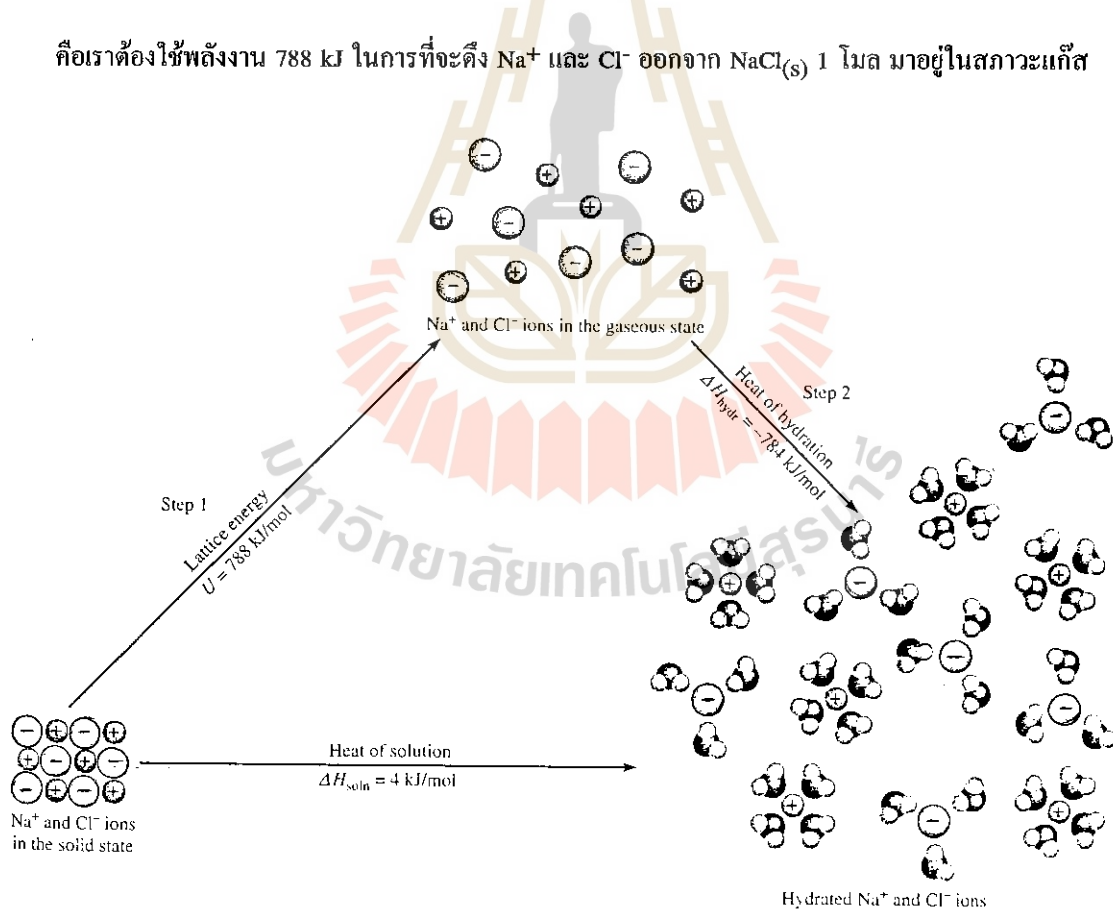


เมื่อละลายสารประกอบไอออนิก เช่น NaCl ในน้ำ จะเกิดอันตรกิริยาที่ซับซ้อนระหว่างตัวถูกละลายกับตัวทำละลาย แต่อาจจะพิจารณาได้ง่ายๆ ว่าการเกิดสารละลาย อาจเกิดเป็น 2 ขั้นตอน ดังนี้

**ขั้นตอนที่ 1**  $\text{Na}^+$  และ  $\text{Cl}^-$  ใน crystal lattice ของ NaCl ถูกแยกออกจากกันเป็นไอออนในสถานะแก๊ส ขั้นตอนนี้ต้องใช้พลังงาน และพลังงานที่ต้องใช้ คือ พลังงานแลตทิซ และพลังงานแลตทิซของ NaCl มีค่า 788 kJ/mol

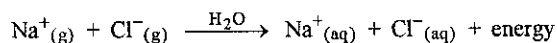


คือเราต้องใช้พลังงาน 788 kJ ในการที่จะดึง  $\text{Na}^+$  และ  $\text{Cl}^-$  ออกจาก  $\text{NaCl}_{(s)}$  1 โมล มาอยู่ในสถานะแก๊ส



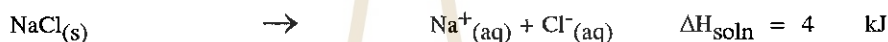
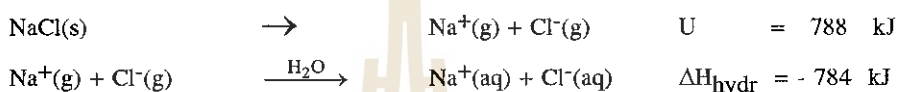
รูปที่ 8 กระบวนการเกิดสารละลายของ NaCl

ขั้นตอนที่ 2  $\text{Na}^+(\text{g})$  และ  $\text{Cl}^-(\text{g})$  เข้าไปในน้ำ และถูก hydrate คือมีโมเลกุลของน้ำมาล้อมรอบ



เอนทัลปีที่เปลี่ยนแปลงในกระบวนการไฮเดรชัน เรียกว่า 'heat of hydration ( $\Delta H_{\text{hydr}}$ )' ซึ่งจะมีค่าเป็นลบสำหรับแคตไอออนและแอนไอออน

ถ้านำ Hess's law มาใช้ จะได้ว่า  $\Delta H_{\text{soln}}$  เป็นผลรวมของพลังงานแลตทิซ กับ  $\Delta H_{\text{hydr}}$  นั้นเอง



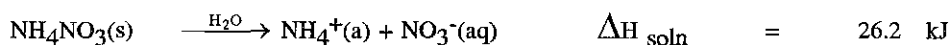
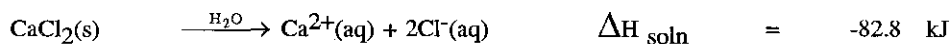
ดังนั้นเมื่อ NaCl 1 โมล ละลายในน้ำ จะมีการดูดกลืนความร้อนจากสิ่งแวดล้อมเข้าไปในระบบ 4 kJ ภาชนะที่บรรจุสารละลายจะเย็นลงเล็กน้อย ตารางที่ 4 แสดงค่าความร้อนที่เปลี่ยนแปลงเมื่อสารประกอบไอออนิกบางชนิดละลายน้ำ ซึ่งจะเห็นว่าสารประกอบไอออนิกบางชนิดเมื่อละลายน้ำแล้วจะให้ความร้อนออกมา และบางชนิดทำให้ความเย็นเกิดขึ้น ซึ่งเราสามารถประยุกต์ปรากฏการณ์นี้มาใช้ในทางการแพทย์ โดยนำมาใช้ใน Hot Packs และ Cold Packs เพื่อใช้เป็นอุปกรณ์ first-aid

ตารางที่ 4 ความร้อนของสารละลายของสารประกอบไอออนิกบางชนิด

สารประกอบ	$\Delta H_{\text{soln}}$ (kJ / mol)
LiCl	-37.1
CaCl <sub>2</sub>	-82.8
NaCl	4.0
KCl	17.2
NH <sub>4</sub> Cl	15.2
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	26.2



สำหรับนักกีฬา ใช้ประคบ เมื่อเกิดอาการบาดเจ็บ Instant Hot Packs หรือ Instant cold Packs จะทำเป็นถุงพลาสติก ภายในบรรจุของใส่น้ำและสารเคมีที่แห้งเอาไว้ เมื่อต้องการใช้งาน ก็ทุบถุงพลาสติกทำให้ของใส่น้ำภายในแตก น้ำออกมาผสมกับสารเคมีเกิดเป็นสารละลาย ก็จะทำให้อุณหภูมิของถุงพลาสติกเพิ่มขึ้นหรือลดลง แล้วแต่ว่ากระบวนการเกิดสารละลายนั้น เป็นกระบวนการคายความร้อนหรือดูดความร้อน ซึ่งตามปกติจะใช้  $\text{CaCl}_2$  หรือ  $\text{MgSO}_4$  ใน Hot Packs และใช้  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ใน Cold Packs ทั้งนี้ปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องคือ



จากการทดลองพบว่า เมื่อใช้  $\text{CaCl}_2$  40 กรัม (0.36 โมล) ละลายในน้ำ 100 ลบ.ซม. อุณหภูมิของน้ำจะเพิ่มจาก  $20^\circ\text{C}$  เป็น  $90^\circ\text{C}$  และเมื่อใช้  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  30 กรัม (0.38 โมล) ละลายในน้ำ 100 ลบ. ซม. ที่  $20^\circ\text{C}$  อุณหภูมิของน้ำจะลดลงเป็น  $0^\circ\text{C}$  ปกติ Hot Packs และ Cold Packs จะใช้งานได้นานประมาณ 20 นาที

## 6.2 Heat of Dilution

เมื่อเราทำให้สารละลายที่มีอยู่แล้ว เจือจาง (dilute) ลง โดยการเติมตัวทำละลายลงไปเพิ่ม และทำให้ความเข้มข้นของสารละลายลดลงด้วยนั้น มักจะมีความร้อนเกี่ยวข้องด้วย โดยอาจจะดูดความร้อนเข้าไป หรือให้ความร้อนออกมา ความร้อนที่เปลี่ยนแปลงในกระบวนการเจือจางสารละลาย เรียกว่า **heat of dilution** ถ้าสารละลายชนิดหนึ่ง ดูดความร้อนเข้าไปในช่วงการเกิดเป็นสารละลาย แล้วถูกทำให้เจือจางภายหลัง ก็จะมีการดูดความร้อนเข้าไปอีก เช่นเดียวกับ สารละลายที่เกิดแบบคายความร้อน เมื่อถูกเจือจางก็จะคายความร้อนออกมาอีก ดังนั้นจึงต้องมีความระมัดระวังเมื่อทำการเจือจางสารละลายในห้องปฏิบัติการ โดยเฉพาะกรดซัลฟูริก ซึ่งความร้อนของการเจือจางมีค่าสูงมาก เมื่อจะเจือจางกรด จะต้องเทกรดลงในน้ำพร้อมกับคนอย่างสม่ำเสมอ การเทน้ำลงในกรด ความร้อนที่เกิดขึ้นอาจทำให้กรดเดือดและกระเด็นออกมาทำให้เกิดอันตรายได้

ตัวอย่างการคำนวณเพิ่มเติม เกี่ยวกับความร้อนจำเพาะ และความจุความร้อน

1. Calculate the amount of heat liberated (in kJ) from 366 g of mercury when it cools from  $77.0^\circ\text{C}$  to  $12.0^\circ\text{C}$

$$\begin{aligned} \text{ความร้อนจำเพาะของ Hg} &= 0.139 \text{ J / g}\cdot^\circ\text{C} \\ q &= ms \Delta t \\ &= (366 \text{ g}) (0.139 \text{ J / g}\cdot^\circ\text{C}) (12.0^\circ\text{C} - 77.0^\circ\text{C}) \\ &= -3.3 \times 10^3 \text{ J} \\ &= -3.31 \text{ kJ} \end{aligned}$$

2. A sheet of gold weighing 10.0 g and at a temperature of 18.2°C is placed flat on a sheet of iron weighing 20.0 g and at a temperature of 55.6°C. What is the final temperature of the combined metals ? Assume that no heat is lost to the surroundings (Hint : The heat gained by gold must be equal to the heat lost by iron .

$$\text{ความร้อนจำเพาะของทอง} = 0.129 \text{ J / g} \cdot ^\circ\text{C}$$

$$\text{ความร้อนจำเพาะของเหล็ก} = 0.444 \text{ J / g} \cdot ^\circ\text{C}$$

$$\text{ความร้อนที่ทองได้รับ} = ms \Delta t = (10.0\text{g}) (0.129 \text{ J / } ^\circ\text{C}) (t - 18)^\circ\text{C}$$

$$\text{ความร้อนที่เหล็กสูญเสีย} = ms \Delta t = (20.0\text{g}) (0.444 \text{ J / } ^\circ\text{C}) (t - 55.6)^\circ\text{C}$$

$$\text{ความร้อนที่ทองได้รับ} = \text{ความร้อนที่เหล็กสูญเสีย}$$

$$(10.0 \text{ g}) (0.129 \text{ J / g} \cdot ^\circ\text{C}) (t - 18)^\circ\text{C} = - (20.0\text{g}) (0.444 \text{ J / g} \cdot ^\circ\text{C}) (t - 55.6)^\circ\text{C}$$

เนื่องจากกระบวนการหนึ่งเป็น endothermic และอีกกระบวนการหนึ่งเป็น exothermic ความร้อนที่เกี่ยวข้องมีค่าเท่ากัน แต่เครื่องหมายจะตรงกันข้าม

$$\text{จะหาได้ว่า } t = 50.8 \text{ } ^\circ\text{C}$$

ตัวอย่างการคำนวณเพิ่มเติม เกี่ยวกับ Calorimetry

1. The enthalpy of combustion of benzoic acid ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ) is commonly used as the standard for calibrating constant volume bomb calorimeters ; its value has been accurately determined to be  $-3226.7 \text{ kJ / mol}$ . When 1.9862 g of benzoic acid is burned, the temperature rises from  $21.84 \text{ } ^\circ\text{C}$  to  $25.67 \text{ } ^\circ\text{C}$ . What is the heat capacity of the calorimeter? (Assume that the quantity of water surrounding the calorimeter is exactly 2000 g.)

$$\text{ความร้อนของการเผาไหม้ benzoic acid} = -3226.7 \text{ kJ / mol}$$

(เครื่องหมายลบ เป็นแต่เพียงการบอกให้ทราบว่าป็นกระบวนการคายความร้อน)

$$\text{น้ำหนักโมเลกุล benzoic acid} = 122.1 \text{ g / mol}$$

∴ เผาไหม้ benzoic acid 1.9862 g ได้ความร้อน

$$= 1.9862 \text{ g} \left( \frac{1 \text{ mol}}{122.1 \text{ g}} \right) \left( \frac{3226.7 \text{ kJ}}{1 \text{ mol}} \right)$$

$$= 52.49 \text{ kJ}$$

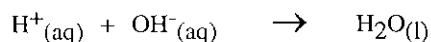
ถ้าให้ C เป็นความจุความร้อนของ Calorimeter

$$\text{ความร้อนของการเผาไหม้} = \text{ความร้อนที่น้ำได้รับ} + \text{ความร้อนที่ Calorimeter ได้รับ}$$

$$52.49 \times 10^3 \text{ J} = (2000 \text{ g}) (4.184 \text{ J / g} \cdot ^\circ\text{C}) (25.67 - 21.84)^\circ\text{C} + C (25.67 - 21.84)^\circ\text{C}$$

$$C = 5337 \text{ J/}^\circ\text{C}$$

2. A quantity of  $2.00 \times 10^2$  ml of 0.862 M HCl is mixed with  $2.00 \times 10^2$  ml of 0.431 M  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  in a constant - pressure calorimeter having a heat capacity of  $453 \text{ J}/^\circ\text{C}$ . The initial temperature of the HCl and  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  solutions is the same at  $20.48^\circ\text{C}$ . Given that the heat of neutralization for the process.



is  $-56.2 \text{ kJ}$ , what is the final temperature of the mixed solution ?

ปฏิกิริยาการสะเทิน คือ



จากสมการจะเห็นว่า 1 โมล HCl ทำให้ได้ 1 โมลของน้ำ

$$\begin{aligned} \text{จำนวนโมลของ HCl} &= (200 \times 10^{-3} \text{ l})(0.862 \text{ mol / l}) \\ &= 0.172 \text{ mol} \end{aligned}$$

เราทราบว่าทุก 1 โมล ของกรดเมื่อถูกสะเทินจะให้ความร้อนออกมา  $56.2 \text{ kJ}$

$$\begin{aligned} \therefore 0.172 \text{ โมล ของกรดถูกสะเทิน จะได้ความร้อน} &= 0.172 \text{ mol} \times 56.2 \text{ kJ / mol} \\ &= 9.67 \text{ kJ} \\ &= 9.67 \times 10^3 \text{ J} \end{aligned}$$

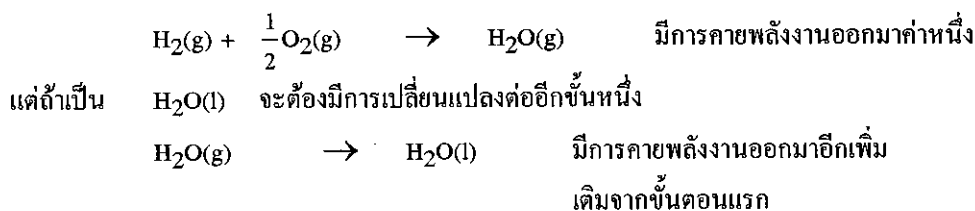
ถ้า assume ว่า ไม่มีความร้อนสูญเสียให้กับสิ่งแวดล้อม

$$\begin{aligned} q_{\text{system}} &= q_{\text{soln}} + q_{\text{calorimeter}} + q_{\text{reaction}} = 0 \\ q_{\text{reaction}} &= -(q_{\text{soln}} + q_{\text{calorimeter}}) \\ q_{\text{calorimeter}} &= -9.67 \times 10^3 \text{ J (exothermic process)} \\ q_{\text{soln}} &= (400 \text{ g})(4.184 \text{ J / g} \cdot ^\circ\text{C})(t - 20.48^\circ\text{C}) \\ &= (453 \text{ J / }^\circ\text{C})(t - 20.48^\circ\text{C}) \\ 9.67 \times 10^3 \text{ J} &= (400 \text{ g})(4.184 \text{ J / g} \cdot ^\circ\text{C})(t - 20.48^\circ\text{C}) + (453 \text{ J / }^\circ\text{C})(t - 20.48^\circ\text{C}) \\ t &= 25.03^\circ\text{C} \end{aligned}$$

ตัวอย่างโจทย์เพิ่มเติม เกี่ยวกับ  $\Delta H_f^\circ$

1. Which is a greater negative quantity at  $25^\circ\text{C}$  :  $\Delta H_f^\circ$  for  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  or  $\Delta H_f^\circ$  for  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  ? Explain.

ในการเกิดเป็น  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  จะได้จากปฏิกิริยา



∴ การเกิดเป็น  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  ให้พลังงานออกมามากกว่าการเกิดเป็น  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

ดังนั้น  $\Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{l})$  เป็นลบมากกว่า  $\Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{g})$

จากตาราง พบว่า  $\Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.8 \text{ kJ/mol}$

$\Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -241.8 \text{ kJ/mol}$

2. Consider the halogens chlorine, bromine, and iodine. Predict the value of  $\Delta H_f^\circ$  (greater than, less than, or equal to zero) for these elements present in the following physical states at  $25^\circ\text{C}$  :



(a)  $\Delta H_f^\circ(\text{Cl}_2, \text{g}) = 0$  ที่ standard state  $\text{Cl}_2$  เสถียรในสถานะแก๊ส

(b)  $\Delta H_f^\circ(\text{Cl}_2, \text{l}) < 0$  จะต้องคายพลังงานออกมาอีก เมื่ออยู่ในสถานะของเหลว

(c)  $\Delta H_f^\circ(\text{Br}_2, \text{g}) > 0$  ปกติ  $\text{Br}_2$  จะเป็นของเหลว ถ้าอยู่ในสถานะแก๊สต้องดูดความร้อนเข้าไปเพิ่ม

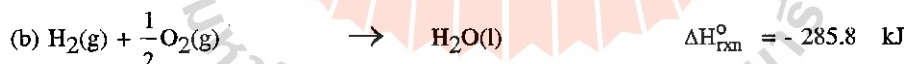
(d)  $\Delta H_f^\circ(\text{Br}_2, \text{l}) = 0$  ที่ standard state  $\text{Br}_2$  เสถียรในสถานะของเหลว

(e)  $\Delta H_f^\circ(\text{I}_2, \text{g}) > 0$  ปกติ  $\text{I}_2$  จะเป็นของแข็ง ถ้าต้องการทำให้เป็นแก๊ส ต้องใช้พลังงานเพิ่ม

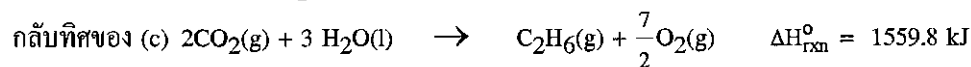
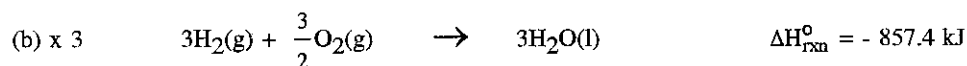
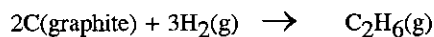
(f)  $\Delta H_f^\circ(\text{I}_2, \text{s}) = 0$  ที่ standard state  $\text{I}_2$  เสถียรในสถานะของแข็ง

ตัวอย่างการคำนวณเพิ่มเติม เกี่ยวกับ Hess's law

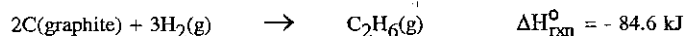
1. From the following data,



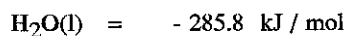
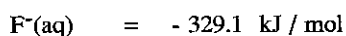
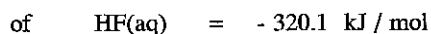
Calculate the enthalpy change for the reaction



แล้วหารด้วย 2



2. The standard enthalpy of formation at 25°C

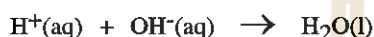


(a) Calculate the standard enthalpy of neutralization of

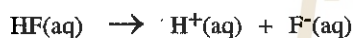
$\text{HF(aq)}$  :



(b) Using the value of -56.2 kJ as the standard enthalpy change for the reaction



Calculate the standard enthalpy change for the reaction



$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= \Delta H_f^\circ(\text{F}^-) + \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O, l}) - \Delta H_f^\circ(\text{HF}) - \Delta H_f^\circ(\text{OH}^-) \\ &= (1 \text{ mol})(-329.1 \text{ kJ/mol}) + (1 \text{ mol})(-285.8 \text{ kJ/mol}) - \\ &\quad (1 \text{ mol})(-320.1 \text{ kJ/mol}) - (1 \text{ mol})(-229.6 \text{ kJ/mol}) \\ &= -65.2 \text{ kJ} \end{aligned}$$



ตัวอย่างการคำนวณเพิ่มเติม เกี่ยวกับ enthalpies of reaction

1. The standard enthalpy change for the reaction



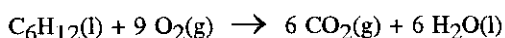
is 436.4 kJ. Calculate the standard enthalpy of formation of atomic hydrogen (H)

$$\Delta H^\circ = 2\Delta H_f^\circ(\text{H}) - \Delta H_f^\circ(\text{H}_2) = 436.4 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{H}_2) = 0$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{H}) = \frac{436.4}{2} \text{ kJ} = 218.2 \text{ kJ}$$

2. From the standard enthalpies of formation, calculate  $\Delta H^\circ_{\text{rxn}}$  for the reaction



$$\text{Given } \Delta H^\circ_f(\text{C}_6\text{H}_{12}, \text{l}) = -151.9 \text{ kJ/mol}$$

standard enthalpy ของปฏิกิริยาที่คือ enthalpy of combustion ของ  $\text{C}_6\text{H}_{12}$

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= (6 \text{ mol})(-393.5 \text{ kJ/mol}) + (6 \text{ mol})(-285.8 \text{ kJ/mol}) - \\ &\quad (1 \text{ mol})(-151.9 \text{ kJ/mol}) - (9 \text{ mol})(0) \\ &= -3924 \text{ kJ} \end{aligned}$$

ตัวอย่างการคำนวณเพิ่มเติม เกี่ยวกับ Heat of Solution

1. Dissolving 2.00 g LiCl in 1.00 x 10<sup>2</sup> ml of water results in a temperature change from 18.4 °C to 22.6 °C. Calculate the enthalpy of solution (kJ / mol) of LiCl. Assume the specific heat of solution to be the same as that for water.

$$\begin{aligned} \text{ความร้อนที่ให้ออกมา} &= ms\Delta t \\ &= (100 \text{ g})(4.184 \text{ J / g} \cdot ^\circ\text{C})(22.6^\circ\text{C} - 18.4^\circ\text{C}) \\ &= 1.76 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\text{น.น โมเลกุล LiCl} = 42.39 \text{ g / mol}$$

$$\begin{aligned} \therefore \text{heat of solution} &= -\frac{1.76 \text{ kJ}}{2.00 \text{ g}} \times 42.39 \text{ g / mol} \\ &= -37.3 \text{ kJ / mol} \end{aligned}$$

heat of solution ต้องมีเครื่องหมายเป็นลบ เพราะในกรณีนี้การละลาย เป็น exothermic process

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี



ภาคผนวก  
(Appendix)





# Selected Radioactive Isotopes

IA	2 IIA
$^1_1\text{H}$ 1.00784 $^2_1\text{H}$ 2.01410 $^3_1\text{H}$ 3.01605 $^4_2\text{He}$ 4.00260 $^6_3\text{Li}$ 6.01512 $^7_3\text{Li}$ 7.01603 $^9_4\text{Be}$ 9.01218 $^{10}_4\text{Be}$ 10.01353 $^{11}_5\text{B}$ 11.00931 $^{12}_6\text{C}$ 12.00384 $^{13}_6\text{C}$ 13.00335 $^{14}_6\text{C}$ 14.00324 $^{15}_7\text{N}$ 15.00309 $^{16}_7\text{N}$ 16.00610 $^{17}_8\text{O}$ 17.00349 $^{18}_8\text{O}$ 18.00443 $^{19}_9\text{F}$ 18.99840 $^{20}_{10}\text{Ne}$ 19.99244 $^{21}_{10}\text{Ne}$ 21.00413 $^{22}_{10}\text{Ne}$ 22.00419 $^{23}_{11}\text{Na}$ 22.98977 $^{24}_{12}\text{Mg}$ 24.00000 $^{25}_{12}\text{Mg}$ 25.00494 $^{26}_{12}\text{Mg}$ 26.00487 $^{27}_{13}\text{Al}$ 26.98154 $^{28}_{14}\text{Si}$ 27.97693 $^{29}_{14}\text{Si}$ 28.97649 $^{30}_{14}\text{Si}$ 30.00376 $^{31}_{15}\text{P}$ 30.97376 $^{32}_{16}\text{S}$ 31.97207 $^{33}_{16}\text{S}$ 33.96786 $^{34}_{16}\text{S}$ 34.96903 $^{35}_{17}\text{Cl}$ 34.96885 $^{36}_{17}\text{Cl}$ 36.96590 $^{37}_{18}\text{Ar}$ 36.96338 $^{38}_{18}\text{Ar}$ 38.96186 $^{39}_{19}\text{K}$ 38.96371 $^{40}_{19}\text{K}$ 39.96400 $^{41}_{19}\text{K}$ 40.96139 $^{42}_{20}\text{Ca}$ 40.07804 $^{43}_{20}\text{Ca}$ 42.06187 $^{44}_{20}\text{Ca}$ 43.95940 $^{45}_{20}\text{Ca}$ 44.95591 $^{46}_{20}\text{Ca}$ 46.04556 $^{47}_{21}\text{Sc}$ 46.95476 $^{48}_{22}\text{Ti}$ 47.88279 $^{49}_{22}\text{Ti}$ 48.92170 $^{50}_{22}\text{Ti}$ 49.92187 $^{51}_{23}\text{V}$ 50.94386 $^{52}_{24}\text{Cr}$ 51.94041 $^{53}_{24}\text{Cr}$ 52.94065 $^{54}_{24}\text{Cr}$ 54.94089 $^{55}_{25}\text{Mn}$ 54.93804 $^{56}_{26}\text{Fe}$ 55.93494 $^{57}_{26}\text{Fe}$ 56.93530 $^{58}_{26}\text{Fe}$ 57.93533 $^{59}_{27}\text{Co}$ 58.93319 $^{60}_{28}\text{Ni}$ 58.93319 $^{61}_{28}\text{Ni}$ 60.93208 $^{62}_{28}\text{Ni}$ 61.92834 $^{63}_{29}\text{Cu}$ 62.92960 $^{64}_{29}\text{Cu}$ 64.92779 $^{65}_{29}\text{Cu}$ 65.92709 $^{66}_{30}\text{Zn}$ 65.92646 $^{67}_{30}\text{Zn}$ 67.92479 $^{68}_{30}\text{Zn}$ 68.92242 $^{69}_{31}\text{Ga}$ 68.92547 $^{70}_{32}\text{Ge}$ 68.92547 $^{71}_{32}\text{Ge}$ 70.92470 $^{72}_{32}\text{Ge}$ 72.92444 $^{73}_{33}\text{As}$ 72.92354 $^{74}_{34}\text{Se}$ 73.92199 $^{75}_{34}\text{Se}$ 75.92149 $^{76}_{34}\text{Se}$ 76.92089 $^{77}_{35}\text{Br}$ 76.92089 $^{78}_{36}\text{Kr}$ 77.92036 $^{79}_{36}\text{Kr}$ 79.92013 $^{80}_{36}\text{Kr}$ 80.92013 $^{81}_{37}\text{Rb}$ 80.91134 $^{82}_{38}\text{Sr}$ 81.91640 $^{83}_{38}\text{Sr}$ 83.91343 $^{84}_{38}\text{Sr}$ 84.91258 $^{85}_{39}\text{Y}$ 84.91328 $^{86}_{40}\text{Zr}$ 85.90926 $^{87}_{40}\text{Zr}$ 87.90561 $^{88}_{40}\text{Zr}$ 88.90486 $^{89}_{41}\text{Nb}$ 88.90710 $^{90}_{42}\text{Mo}$ 89.90468 $^{91}_{42}\text{Mo}$ 90.90509 $^{92}_{42}\text{Mo}$ 92.90445 $^{93}_{43}\text{Tc}$ 92.90627 $^{94}_{44}\text{Ru}$ 93.90481 $^{95}_{44}\text{Ru}$ 94.90534 $^{96}_{44}\text{Ru}$ 96.90470 $^{97}_{45}\text{Rh}$ 96.90708 $^{98}_{46}\text{Pd}$ 97.90431 $^{99}_{46}\text{Pd}$ 98.90476 $^{100}_{46}\text{Pd}$ 100.90431 $^{101}_{47}\text{Ag}$ 100.90389 $^{102}_{48}\text{Cd}$ 101.90390 $^{103}_{48}\text{Cd}$ 103.90354 $^{104}_{48}\text{Cd}$ 105.90329 $^{105}_{49}\text{In}$ 104.90404 $^{106}_{50}\text{Sn}$ 105.90648 $^{107}_{50}\text{Sn}$ 107.90562 $^{108}_{50}\text{Sn}$ 109.90507 $^{109}_{51}\text{Sb}$ 108.90625 $^{110}_{52}\text{Te}$ 109.90733 $^{111}_{52}\text{Te}$ 111.90688 $^{112}_{52}\text{Te}$ 113.90643 $^{113}_{53}\text{I}$ 112.90453 $^{114}_{54}\text{Xe}$ 113.90549 $^{115}_{54}\text{Xe}$ 115.90504 $^{116}_{54}\text{Xe}$ 117.90459 $^{117}_{55}\text{Ba}$ 116.90459 $^{118}_{56}\text{La}$ 117.90459 $^{119}_{56}\text{La}$ 119.90414 $^{120}_{56}\text{La}$ 121.90369 $^{121}_{57}\text{Ce}$ 120.90414 $^{122}_{58}\text{Pr}$ 121.90369 $^{123}_{58}\text{Pr}$ 123.90324 $^{124}_{59}\text{Nd}$ 121.90369 $^{125}_{60}\text{Sm}$ 122.90319 $^{126}_{60}\text{Sm}$ 124.90274 $^{127}_{61}\text{Eu}$ 123.90319 $^{128}_{62}\text{Gd}$ 124.90274 $^{129}_{62}\text{Gd}$ 126.90229 $^{130}_{63}\text{Tb}$ 124.90274 $^{131}_{64}\text{Dy}$ 125.90229 $^{132}_{64}\text{Dy}$ 127.90184 $^{133}_{65}\text{Ho}$ 125.90229 $^{134}_{66}\text{Er}$ 126.90184 $^{135}_{66}\text{Er}$ 128.90139 $^{136}_{67}\text{Tm}$ 126.90184 $^{137}_{68}\text{Yb}$ 127.90139 $^{138}_{68}\text{Yb}$ 129.90094 $^{139}_{69}\text{Lu}$ 127.90139 $^{140}_{70}\text{Y}$ 128.90094 $^{141}_{70}\text{Y}$ 130.90049 $^{142}_{71}\text{Sc}$ 128.90094 $^{143}_{72}\text{Zr}$ 129.90049 $^{144}_{72}\text{Zr}$ 131.90004 $^{145}_{73}\text{Nb}$ 129.90049 $^{146}_{74}\text{Mo}$ 130.90004 $^{147}_{74}\text{Mo}$ 132.90000 $^{148}_{75}\text{Tc}$ 130.90004 $^{149}_{76}\text{Ru}$ 131.90000 $^{150}_{76}\text{Ru}$ 133.90000 $^{151}_{77}\text{Rh}$ 131.90000 $^{152}_{78}\text{Pd}$ 132.90000 $^{153}_{78}\text{Pd}$ 134.90000 $^{154}_{79}\text{Ag}$ 132.90000 $^{155}_{80}\text{Cd}$ 133.90000 $^{156}_{80}\text{Cd}$ 135.90000 $^{157}_{81}\text{In}$ 132.90000 $^{158}_{82}\text{Sn}$ 133.90000 $^{159}_{82}\text{Sn}$ 135.90000 $^{160}_{83}\text{Sb}$ 133.90000 $^{161}_{84}\text{Te}$ 134.90000 $^{162}_{84}\text{Te}$ 136.90000 $^{163}_{85}\text{I}$ 134.90000 $^{164}_{86}\text{Xe}$ 135.90000 $^{165}_{86}\text{Xe}$ 137.90000 $^{166}_{87}\text{Ba}$ 135.90000 $^{167}_{88}\text{La}$ 136.90000 $^{168}_{88}\text{La}$ 138.90000 $^{169}_{89}\text{Ce}$ 136.90000 $^{170}_{90}\text{Pr}$ 137.90000 $^{171}_{90}\text{Pr}$ 139.90000 $^{172}_{91}\text{Nd}$ 137.90000 $^{173}_{92}\text{Sm}$ 138.90000 $^{174}_{92}\text{Sm}$ 140.90000 $^{175}_{93}\text{Eu}$ 138.90000 $^{176}_{94}\text{Gd}$ 139.90000 $^{177}_{94}\text{Gd}$ 141.90000 $^{178}_{95}\text{Tb}$ 139.90000 $^{179}_{96}\text{Dy}$ 140.90000 $^{180}_{96}\text{Dy}$ 142.90000 $^{181}_{97}\text{Ho}$ 140.90000 $^{182}_{98}\text{Er}$ 141.90000 $^{183}_{98}\text{Er}$ 143.90000 $^{184}_{99}\text{Tm}$ 141.90000 $^{185}_{100}\text{Yb}$ 142.90000 $^{186}_{100}\text{Yb}$ 144.90000 $^{187}_{101}\text{Lu}$ 142.90000 $^{188}_{102}\text{Y}$ 143.90000 $^{189}_{102}\text{Y}$ 145.90000 $^{190}_{103}\text{Sc}$ 143.90000 $^{191}_{104}\text{Zr}$ 144.90000 $^{192}_{104}\text{Zr}$ 146.90000 $^{193}_{105}\text{Nb}$ 144.90000 $^{194}_{106}\text{Mo}$ 145.90000 $^{195}_{106}\text{Mo}$ 147.90000 $^{196}_{107}\text{Tc}$ 145.90000 $^{197}_{108}\text{Ru}$ 146.90000 $^{198}_{108}\text{Ru}$ 148.90000 $^{199}_{109}\text{Rh}$ 146.90000 $^{200}_{110}\text{Pd}$ 147.90000 $^{201}_{110}\text{Pd}$ 149.90000 $^{202}_{111}\text{Ag}$ 147.90000 $^{203}_{112}\text{Cd}$ 148.90000 $^{204}_{112}\text{Cd}$ 150.90000 $^{205}_{113}\text{In}$ 148.90000 $^{206}_{114}\text{Sn}$ 149.90000 $^{207}_{114}\text{Sn}$ 151.90000 $^{208}_{115}\text{Sb}$ 149.90000 $^{209}_{116}\text{Te}$ 150.90000 $^{210}_{116}\text{Te}$ 152.90000 $^{211}_{117}\text{I}$ 150.90000 $^{212}_{118}\text{Xe}$ 151.90000 $^{213}_{118}\text{Xe}$ 153.90000 $^{214}_{119}\text{Ba}$ 151.90000 $^{215}_{120}\text{La}$ 152.90000 $^{216}_{120}\text{La}$ 154.90000 $^{217}_{121}\text{Ce}$ 152.90000 $^{218}_{122}\text{Pr}$ 153.90000 $^{219}_{122}\text{Pr}$ 155.90000 $^{220}_{123}\text{Nd}$ 153.90000 $^{221}_{124}\text{Sm}$ 154.90000 $^{222}_{124}\text{Sm}$ 156.90000 $^{223}_{125}\text{Eu}$ 154.90000 $^{224}_{126}\text{Gd}$ 155.90000 $^{225}_{126}\text{Gd}$ 157.90000 $^{226}_{127}\text{Tb}$ 155.90000 $^{227}_{128}\text{Dy}$ 156.90000 $^{228}_{128}\text{Dy}$ 158.90000 $^{229}_{129}\text{Ho}$ 156.90000 $^{230}_{130}\text{Er}$ 157.90000 $^{231}_{130}\text{Er}$ 159.90000 $^{232}_{131}\text{Tm}$ 157.90000 $^{233}_{132}\text{Yb}$ 158.90000 $^{234}_{132}\text{Yb}$ 160.90000 $^{235}_{133}\text{Lu}$ 158.90000 $^{236}_{134}\text{Y}$ 159.90000 $^{237}_{134}\text{Y}$ 161.90000 $^{238}_{135}\text{Sc}$ 159.90000 $^{239}_{136}\text{Zr}$ 160.90000 $^{240}_{136}\text{Zr}$ 162.90000 $^{241}_{137}\text{Nb}$ 160.90000 $^{242}_{138}\text{Mo}$ 161.90000 $^{243}_{138}\text{Mo}$ 163.90000 $^{244}_{139}\text{Tc}$ 161.90000 $^{245}_{140}\text{Ru}$ 162.90000 $^{246}_{140}\text{Ru}$ 164.90000 $^{247}_{141}\text{Rh}$ 162.90000 $^{248}_{142}\text{Pd}$ 163.90000 $^{249}_{142}\text{Pd}$ 165.90000 $^{250}_{143}\text{Ag}$ 163.90000 $^{251}_{144}\text{Cd}$ 164.90000 $^{252}_{144}\text{Cd}$ 166.90000 $^{253}_{145}\text{In}$ 164.90000 $^{254}_{146}\text{Sn}$ 165.90000 $^{255}_{146}\text{Sn}$ 167.90000 $^{256}_{147}\text{Sb}$ 165.90000 $^{257}_{148}\text{Te}$ 166.90000 $^{258}_{148}\text{Te}$ 168.90000 $^{259}_{149}\text{I}$ 166.90000 $^{260}_{150}\text{Xe}$ 167.90000 $^{261}_{150}\text{Xe}$ 169.90000 $^{262}_{151}\text{Ba}$ 167.90000 $^{263}_{152}\text{La}$ 168.90000 $^{264}_{152}\text{La}$ 170.90000 $^{265}_{153}\text{Ce}$ 168.90000 $^{266}_{154}\text{Pr}$ 169.90000 $^{267}_{154}\text{Pr}$ 171.90000 $^{268}_{155}\text{Nd}$ 169.90000 $^{269}_{156}\text{Sm}$ 170.90000 $^{270}_{156}\text{Sm}$ 172.90000 $^{271}_{157}\text{Eu}$ 170.90000 $^{272}_{158}\text{Gd}$ 171.90000 $^{273}_{158}\text{Gd}$ 173.90000 $^{274}_{159}\text{Tb}$ 171.90000 $^{275}_{160}\text{Dy}$ 172.90000 $^{276}_{160}\text{Dy}$ 174.90000 $^{277}_{161}\text{Ho}$ 172.90000 $^{278}_{162}\text{Er}$ 173.90000 $^{279}_{162}\text{Er}$ 175.90000 $^{280}_{163}\text{Tm}$ 173.90000 $^{281}_{164}\text{Yb}$ 174.90000 $^{282}_{164}\text{Yb}$ 176.90000 $^{283}_{165}\text{Lu}$ 174.90000 $^{284}_{166}\text{Y}$ 175.90000 $^{285}_{166}\text{Y}$ 177.90000 $^{286}_{167}\text{Sc}$ 175.90000 $^{287}_{168}\text{Zr}$ 176.90000 $^{288}_{168}\text{Zr}$ 178.90000 $^{289}_{169}\text{Nb}$ 176.90000 $^{290}_{170}\text{Mo}$ 177.90000 $^{291}_{170}\text{Mo}$ 179.90000 $^{292}_{171}\text{Tc}$ 177.90000 $^{293}_{172}\text{Ru}$ 178.90000 $^{294}_{172}\text{Ru}$ 180.90000 $^{295}_{173}\text{Rh}$ 178.90000 $^{296}_{174}\text{Pd}$ 179.90000 $^{297}_{174}\text{Pd}$ 181.90000 $^{298}_{175}\text{Ag}$ 179.90000 $^{299}_{176}\text{Cd}$ 180.90000 $^{300}_{176}\text{Cd}$ 182.90000 $^{301}_{177}\text{In}$ 180.90000 $^{302}_{178}\text{Sn}$ 181.90000 $^{303}_{178}\text{Sn}$ 183.90000 $^{304}_{179}\text{Sb}$ 181.90000 $^{305}_{180}\text{Te}$ 182.90000 $^{306}_{180}\text{Te}$ 184.90000 $^{307}_{181}\text{I}$ 182.90000 $^{308}_{182}\text{Xe}$ 183.90000 $^{309}_{182}\text{Xe}$ 185.90000 $^{310}_{183}\text{Ba}$ 183.90000 $^{311}_{184}\text{La}$ 184.90000 $^{312}_{184}\text{La}$ 186.90000 $^{313}_{185}\text{Ce}$ 184.90000 $^{314}_{186}\text{Pr}$ 185.90000 $^{315}_{186}\text{Pr}$ 187.90000 $^{316}_{187}\text{Nd}$ 185.90000 $^{317}_{188}\text{Sm}$ 186.90000 $^{318}_{188}\text{Sm}$ 188.90000 $^{319}_{189}\text{Eu}$ 186.90000 $^{320}_{190}\text{Gd}$ 187.90000 $^{321}_{190}\text{Gd}$ 189.90000 $^{322}_{191}\text{Tb}$ 187.90000 $^{323}_{192}\text{Dy}$ 188.90000 $^{324}_{192}\text{Dy}$ 190.90000 $^{325}_{193}\text{Ho}$ 188.90000 $^{326}_{194}\text{Er}$ 189.90000 $^{327}_{194}\text{Er}$ 191.90000 $^{328}_{195}\text{Tm}$ 189.90000 $^{329}_{196}\text{Yb}$ 190.90000 $^{330}_{196}\text{Yb}$ 192.90000 $^{331}_{197}\text{Lu}$ 190.90000 $^{332}_{198}\text{Y}$ 191.90000 $^{333}_{198}\text{Y}$ 193.90000 $^{334}_{199}\text{Sc}$ 191.90000 $^{335}_{200}\text{Zr}$ 192.90000 $^{336}_{200}\text{Zr}$ 194.90000 $^{337}_{201}\text{Nb}$ 192.90000 $^{338}_{202}\text{Mo}$ 193.90000 $^{339}_{202}\text{Mo}$ 195.90000 $^{340}_{203}\text{Tc}$ 193.90000 $^{341}_{204}\text{Ru}$ 194.90000 $^{342}_{204}\text{Ru}$ 196.90000 $^{343}_{205}\text{Rh}$ 194.90000 $^{344}_{206}\text{Pd}$ 195.90000 $^{345}_{206}\text{Pd}$ 197.90000 $^{346}_{207}\text{Ag}$ 195.90000 $^{347}_{208}\text{Cd}$ 196.90000 $^{348}_{208}\text{Cd}$ 198.90000 $^{349}_{209}\text{In}$ 196.90000 $^{350}_{210}\text{Sn}$ 197.90000 $^{351}_{210}\text{Sn}$ 199.90000 $^{352}_{211}\text{Sb}$ 197.90000 $^{353}_{212}\text{Te}$ 198.90000 $^{354}_{212}\text{Te}$ 200.90000 $^{355}_{213}\text{I}$ 198.90000 $^{356}_{214}\text{Xe}$ 199.90000 $^{357}_{214}\text{Xe}$ 201.90000 $^{358}_{215}\text{Ba}$ 199.90000 $^{359}_{216}\text{La}$ 200.90000 $^{360}_{216}\text{La}$ 202.90000 $^{361}_{217}\text{Ce}$ 200.90000 $^{362}_{218}\text{Pr}$ 201.90000 $^{363}_{218}\text{Pr}$ 203.90000 $^{364}_{219}\text{Nd}$ 201.90000 $^{365}_{220}\text{Sm}$ 202.90000 $^{366}_{220}\text{Sm}$ 204.90000 $^{367}_{221}\text{Eu}$ 202.90000 $^{368}_{222}\text{Gd}$ 203.90000 $^{369}_{222}\text{Gd}$ 205.90000 $^{370}_{223}\text{Tb}$ 203.90000 $^{371}_{224}\text{Dy}$ 204.90000 $^{372}_{224}\text{Dy}$ 206.90000 $^{373}_{225}\text{Ho}$ 204.90000 $^{374}_{226}\text{Er}$ 205.90000 $^{375}_{226}\text{Er}$ 207.90000 $^{376}_{227}\text{Tm}$ 205.90000 $^{377}_{228}\text{Yb}$ 206.90000 $^{378}_{228}\text{Yb}$ 208.90000 $^{379}_{229}\text{Lu}$ 206.90000 $^{380}_{230}\text{Y}$ 207.90000 $^{381}_{230}\text{Y}$ 209.90000 $^{382}_{231}\text{Sc}$ 207.90000 $^{383}_{232}\text{Zr}$ 208.90000 $^{384}_{232}\text{Zr}$ 210.90000 $^{385}_{233}\text{Nb}$ 208.90000 $^{386}_{234}\text{Mo}$ 209.90000 $^{387}_{234}\text{Mo}$ 211.90000 $^{388}_{235}\text{Tc}$ 209.90000 $^{389}_{236}\text{Ru}$ 210.90000 $^{390}_{236}\text{Ru}$ 212.90000 $^{391}_{237}\text{Rh}$ 210.90000 $^{392}_{238}\text{Pd}$ 211.90000 $^{393}_{238}\text{Pd}$ 213.90000 $^{394}_{239}\text{Ag}$ 211.90000 $^{395}_{240}\text{Cd}$ 212.90000 $^{396}_{240}\text{Cd}$ 214.90000 $^{397}_{241}\text{In}$ 212.90000 $^{398}_{242}\text{Sn}$ 213.90000 $^{399}_{242}\text{Sn}$ 215.90000 $^{400}_{243}\text{Sb}$ 213.90000 $^{401}_{244}\text{Te}$ 214.90000 $^{402}_{244}\text{Te}$ 216.90000 $^{403}_{245}\text{I}$ 214.90000 $^{404}_{246}\text{Xe}$ 215.90000 $^{405}_{246}\text{Xe}$ 217.90000 $^{406}_{247}\text{Ba}$ 215.90000 $^{407}_{248}\text{La}$ 216.90000 $^{408}_{248}\text{La}$ 218.90000 $^{409}_{249}\text{Ce}$ 216.90000	

---

## APPENDIX B

---

### Common Units, Equivalences, and Conversion Factors

#### FUNDAMENTAL UNITS OF THE SI SYSTEM

The metric system was begun by the French National Assembly in 1790 and has undergone many modifications. The International System of Units or *Système International* (SI), which represents an extension of the metric system, was adopted by the 11th General Conference of Weights and Measures in 1960. It is constructed from seven base units, each of which represents a particular physical quantity (Table I).

Table I SI Fundamental Units

Physical Quantity	Name of Unit	Symbol
Length	meter	m
Mass	kilogram	kg
Time	second	s
Temperature	kelvin	K
Amount of substance	mole	mol
Electric current	ampere	A
Luminous intensity	candela	cd

The first five units listed in Table I are particularly useful in general chemistry. They are defined as follows.

1. The *meter* was redefined in 1960 to be equal to 1,650,763.73 wavelengths of a certain line in the emission spectrum of krypton-86.
2. The *kilogram* represents the mass of a platinum-iridium block kept at the International Bureau of Weights and Measures at Sèvres, France.
3. The *second* was redefined in 1967 as the duration of 9,192,631,770 periods of a certain line in the microwave spectrum of cesium-133.
4. The *kelvin* is 1/273.15 of the temperature interval between absolute zero and the triple point of water.
5. The *mole* is the amount of substance that contains as many entities as there are atoms in exactly 0.012 kg of carbon-12 (12 g of  $^{12}\text{C}$  atoms).

#### PREFIXES USED WITH TRADITIONAL METRIC UNITS AND SI UNITS

Decimal fractions and multiples of metric and SI units are designated by using the prefixes listed in Table II. Those most commonly used in general chemistry are in italics.

**Table II Traditional Metric and SI Prefixes**

Factor	Prefix	Symbol	Factor	Prefix	Symbol
$10^{12}$	tera	T	$10^{-1}$	<i>deci</i>	d
$10^9$	giga	G	$10^{-2}$	<i>centi</i>	c
$10^6$	mega	M	$10^{-3}$	<i>milli</i>	m
$10^3$	<i>kilo</i>	k	$10^{-6}$	micro	$\mu$
$10^2$	hecto	h	$10^{-9}$	<i>nano</i>	n
$10^1$	deka	da	$10^{-12}$	<i>pico</i>	p
			$10^{-15}$	femto	f
			$10^{-18}$	atto	a

**DERIVED SI UNITS**

In the International System of Units, all physical quantities are represented by appropriate combinations of the base units listed in Table I. A list of the derived units frequently used in general chemistry is given in Table III.

**Table III Derived SI Units**

Physical Quantity	Name of Unit	Symbol	Definition
Area	square meter	$m^2$	
Volume	cubic meter	$m^3$	
Density	kilogram per cubic meter	$kg/m^3$	
Force	newton	N	$kg\ m/s^2$
Pressure	pascal	Pa	$N/m^2$
Energy	joule	J	$kg\ m^2/s^2$
Electric charge	coulomb	C	A s
Electric potential difference	volt	V	$J/(A\ s)$

**Common Units of Mass and Weight**

1 Pound = 453.59 Grams

1 pound = 453.59 grams = 0.45359 kilogram

1 kilogram = 1000 grams = 2.205 pounds

1 gram = 10 decigrams = 100 centigrams = 1000 milligrams

1 gram =  $6.022 \times 10^{23}$  atomic mass units

1 atomic mass unit =  $1.6605 \times 10^{-24}$  gram

1 short ton = 2000 pounds = 907.2 kilograms

1 long ton = 2240 pounds

1 metric tonne = 1000 kilograms = 2205 pounds

**Common Units of Length**

1 Inch = 2.54 Centimeters (Exactly)

1 mile = 5280 feet = 1.609 kilometers

1 yard = 36 inches = 0.9144 meter

1 meter = 100 centimeters = 39.37 inches = 3.281 feet = 1.094 yards

1 kilometer = 1000 meters = 1094 yards = 0.6215 mile

1 Ångstrom =  $1.0 \times 10^{-8}$  centimeter = 0.10 nanometer = 100 picometers

=  $1.0 \times 10^{-10}$  meter =  $3.937 \times 10^{-9}$  inch

### Common Units of Volume

---

1 Quart = 0.9463 Liter

1 Liter = 1.0567 Quarts

---

1 liter = 1 cubic decimeter = 1000 cubic centimeters = 0.001 cubic meter

1 milliliter = 1 cubic centimeter = 0.001 liter =  $1.056 \times 10^{-3}$  quart

1 cubic foot = 28.316 liters = 29.924 quarts = 7.481 gallons

---

### Common Units of Force\* and Pressure

---

1 atmosphere = 760 millimeters of mercury =  $1.013 \times 10^5$  pascals  
= 14.70 pounds per square inch

1 bar =  $10^5$  pascals

1 torr = 1 millimeter of mercury

1 pascal =  $1 \text{ kg/m s}^2 = 1 \text{ N/m}^2$

---

\*Force: 1 newton (N) =  $1 \text{ kg m/s}^2$ , i.e., the force that when applied for 1 second gives a 1 kilogram mass a velocity of 1 meter per second.

### Common Units of Energy

---

1 Joule =  $1 \times 10^7$  Ergs

---

1 thermochemical calorie\* = 4.184 joules =  $4.184 \times 10^7$  ergs

=  $4.129 \times 10^{-2}$  liter-atmospheres

=  $2.612 \times 10^{19}$  electron volts

1 erg =  $1 \times 10^{-7}$  joule =  $2.3901 \times 10^{-8}$  calorie

1 electron volt =  $1.6022 \times 10^{-19}$  joule =  $1.6022 \times 10^{-12}$  erg = 96.485 kJ/mol†

1 liter-atmosphere = 24.217 calories = 101.32 joules =  $1.0132 \times 10^9$  ergs

1 British thermal unit = 1055.06 joules =  $1.05506 \times 10^{10}$  ergs = 252.2 calories

---

\*The amount of heat required to raise the temperature of one gram of water from 14.5 °C to 15.5 °C.

†Note that the other units in this line are per particle and must be multiplied by  $6.022 \times 10^{23}$  to be strictly comparable.

# APPENDIX C

## Physical Constants

Quantity	Symbol	Traditional Units	SI Units
Acceleration of gravity	$g$	980.6 cm/s	9.806 m/s
Atomic mass unit (1/12 the mass of $^{12}\text{C}$ atom)	amu or u	$1.6605 \times 10^{-24}$ g	$1.6605 \times 10^{-27}$ kg, $\sim$
Avogadro's number	$N$	$6.0221367 \times 10^{23}$ particles/mol	$6.0221367 \times 10^{23}$ particles/mol
Bohr radius	$a_0$	0.52918 Å $5.2918 \times 10^{-9}$ cm	$5.2918 \times 10^{-11}$ m
Boltzmann constant	$k$	$1.3807 \times 10^{-16}$ erg/K	$1.3807 \times 10^{-23}$ J/K
Charge-to-mass ratio of electron	$e/m$	$1.7588 \times 10^8$ coulomb/g	$1.7588 \times 10^{11}$ C/kg
Electronic charge	$e$	$1.6022 \times 10^{-19}$ coulomb $4.8033 \times 10^{-10}$ esu	$1.6022 \times 10^{-19}$ C
Electron rest mass	$m_e$	$9.1094 \times 10^{-28}$ g 0.00054858 amu	$9.1094 \times 10^{-31}$ kg
Faraday constant	$F$	96,485 coulombs/mol $e^-$ 23.06 kcal/volt mol $e^-$	96,485 C/mol $e^-$ 96,485 J/V mol $e^-$
Gas constant	$R$	0.08206 $\frac{\text{L atm}}{\text{mol K}}$ $1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}}$	$8.3145 \frac{\text{Pa dm}^3}{\text{mol K}}$ 8.3145 J/mol K
Molar volume (STP)	$V_m$	22.414 L/mol	$22.414 \times 10^{-3}$ m <sup>3</sup> /mol 22.414 dm <sup>3</sup> /mol
Neutron rest mass	$m_n$	$1.67495 \times 10^{-24}$ g 1.008665 amu	$1.67493 \times 10^{-27}$ kg
Planck's constant	$h$	$6.6261 \times 10^{-27}$ erg s	$6.6260755 \times 10^{-34}$ J s
Proton rest mass	$m_p$	$1.6726 \times 10^{-24}$ g 1.007276 amu	$1.6726 \times 10^{-27}$ kg
Rydberg constant	$R_\infty$	$3.289 \times 10^{15}$ cycles/s $2.1799 \times 10^{-11}$ erg	$1.0974 \times 10^7$ m <sup>-1</sup> $2.1799 \times 10^{-18}$ J
Velocity of light (in a vacuum)	$c$	$2.9979 \times 10^{10}$ cm/s (186,282 miles/second)	$2.9979 \times 10^8$ m/s

$$\pi = 3.1416$$

$$e = 2.7183$$

$$\ln X = 2.303 \log X$$

$$2.303 R = 4.576 \text{ cal/mol} \cdot \text{K} = 19.15 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

$$2.303 RT \text{ (at } 25^\circ\text{C)} = 1364 \text{ cal/mol} = 5709 \text{ J/mol}$$

## APPENDIX D

# Selected Thermodynamic Data at 1 atm and 25°C

### Inorganic Substances

Substance	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta G_f^\circ$ (kJ/mol)	$S^\circ$ (J/K · mol)
Ag(s)	0	0	42.7
Ag <sup>+</sup> (aq)	105.9	77.1	73.9
AgCl(s)	-127.0	-109.7	96.1
AgBr(s)	-99.5	-95.9	107.1
AgI(s)	-62.4	-66.3	114.2
AgNO <sub>3</sub> (s)	-123.1	-32.2	140.9
Al(s)	0	0	28.3
Al <sup>3+</sup> (aq)	-524.7	-481.2	-313.38
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	-1669.8	-1576.4	50.99
As(s)	0	0	35.15
AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (aq)	-870.3	-635.97	-144.77
AsH <sub>3</sub> (g)	171.5		
H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> (s)	-900.4		
Au(s)	0	0	47.7
Au <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	80.8	163.2	125.5
AuCl(s)	-35.2		
AuCl <sub>3</sub> (s)	-118.4		
B(s)	0	0	6.5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	-1263.6	-1184.1	54.0
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (s)	-1087.9	-963.16	89.58
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (aq)	-1067.8	-963.3	159.8
Ba(s)	0	0	66.9
Ba <sup>2+</sup> (aq)	-538.4	-560.66	12.55
BaO(s)	-558.2	-528.4	70.3
BaCl <sub>2</sub> (s)	-860.1	-810.86	125.5
BaSO <sub>4</sub> (s)	-1464.4	-1353.1	132.2
BaCO <sub>3</sub> (s)	-1218.8	-1138.9	112.1
Be(s)	0	0	9.5
BeO(s)	-610.9	-581.58	14.1

(Continued)

Substance	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta G_f^\circ$ (kJ/mol)	$S^\circ$ (J/K · mol)
Br <sub>2</sub> (l)	0	0	152.3
Br <sup>-</sup> (aq)	-120.9	102.8	80.7
HBr(g)	-36.2	-53.2	198.48
C(graphite)	0	0	5.69
C(diamond)	1.90	2.87	2.4
CO(g)	-110.5	-137.3	197.9
CO <sub>2</sub> (g)	-393.5	-394.4	213.6
CO <sub>2</sub> (aq)	-412.9	-386.2	121.3
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (aq)	-676.3	-528.1	-53.1
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)	-691.1	-587.1	94.98
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (aq)	-699.7	-623.2	187.4
CS <sub>2</sub> (g)	115.3	65.1	237.8
CS <sub>2</sub> (l)	87.9	63.6	151.0
HCN(aq)	105.4	112.1	128.9
CN <sup>-</sup> (aq)	151.0	165.69	117.99
CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (s)	-333.19	-197.15	104.6
CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (aq)	-319.2	-203.84	173.85
Ca(s)	0	0	41.6
Ca <sup>2+</sup> (aq)	-542.96	-553.0	-55.2
CaO(s)	-635.6	-604.2	39.8
Ca(OH) <sub>2</sub> (s)	-986.6	-896.8	76.2
CaF <sub>2</sub> (s)	-1214.6	-1161.9	68.87
CaCl <sub>2</sub> (s)	-794.96	-750.19	113.8
CaSO <sub>4</sub> (s)	-1432.69	-1320.3	106.69
CaCO <sub>3</sub> (s)	-1206.9	-1128.8	92.9
Cd(s)	0	0	51.46
Cd <sup>2+</sup> (aq)	-72.38	-77.7	-61.09
CdO(s)	-254.6	-225.06	54.8
CdCl <sub>2</sub> (s)	-389.1	-342.59	118.4
CdSO <sub>4</sub> (s)	-926.17	-820.2	137.2
Cl <sub>2</sub> (g)	0	0	223.0
Cl <sup>-</sup> (aq)	-167.2	-131.2	56.5
HCl(g)	-92.3	-95.27	187.0
Co(s)	0	0	28.45
Co <sup>2+</sup> (aq)	-67.36	-51.46	155.2
CoO(s)	-239.3	-213.38	43.9
Cr(s)	0	0	23.77
Cr <sup>2+</sup> (aq)	-138.9		
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	-1128.4	-1046.8	81.17
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (aq)	-863.16	-706.26	38.49
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> (aq)	-1460.6	-1257.29	213.8
Cs(s)	0	0	82.8
Cs <sup>+</sup> (aq)	-247.69	-282.0	133.05
Cu(s)	0	0	33.3
Cu <sup>+</sup> (aq)	51.88	50.2	-26.36

(Continued)



Substance	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta G_f^\circ$ (kJ/mol)	$S^\circ$ (J/K · mol)
Cu <sup>2+</sup> (aq)	64.39	64.98	98.7
CuO(s)	-155.2	-127.2	43.5
Cu <sub>2</sub> O(s)	-166.69	-146.36	100.8
CuCl(s)	-134.7	-118.8	91.6
CuCl <sub>2</sub> (s)	-205.85		
CuS(s)	-48.5	-49.0	66.5
CuSO <sub>4</sub> (s)	-769.86	-661.9	113.39
F <sub>2</sub> (g)	0	0	203.34
F <sup>-</sup> (aq)	-329.1	-276.48	-9.6
HF(g)	-271.6	-270.7	173.5
Fe(s)	0	0	27.2
Fe <sup>2+</sup> (aq)	-87.86	-84.9	-113.39
Fe <sup>3+</sup> (aq)	-47.7	-10.5	-293.3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	-822.2	-741.0	90.0
Fe(OH) <sub>2</sub> (s)	-568.19	-483.55	79.5
Fe(OH) <sub>3</sub> (s)	-824.25		
H(g)	218.2	203.2	114.6
H <sub>2</sub> (g)	0	0	131.0
H <sup>+</sup> (aq)	0	0	0
OH <sup>-</sup> (aq)	-229.94	-157.30	-10.5
H <sub>2</sub> O(g)	-241.8	-228.6	188.7
H <sub>2</sub> O(l)	-285.8	-237.2	69.9
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (l)	-187.6	-118.1	?
Hg(l)	0	0	77.4
Hg <sup>2+</sup> (aq)		-164.38	
HgO(s)	-90.7	-58.5	72.0
HgCl <sub>2</sub> (s)	-230.1		
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (s)	-264.9	-210.66	196.2
HgS(s)	-58.16	-48.8	77.8
HgSO <sub>4</sub> (s)	-704.17		
Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (s)	-741.99	-623.92	200.75
I <sub>2</sub> (s)	0	0	116.7
I <sup>-</sup> (aq)	55.9	51.67	109.37
HI(g)	25.9	1.30	206.3
K(s)	0	0	63.6
K <sup>+</sup> (aq)	-251.2	-282.28	102.5
KOH(s)	-425.85		
KCl(s)	-435.87	-408.3	82.68
KClO <sub>3</sub> (s)	-391.20	-289.9	142.97
KClO <sub>4</sub> (s)	-433.46	-304.18	151.0
KBr(s)	-392.17	-379.2	96.4
KI(s)	-327.65	-322.29	104.35
KNO <sub>3</sub> (s)	-492.7	-393.1	132.9
Li(s)	0	0	28.0
Li <sup>+</sup> (aq)	-278.46	-293.8	14.2

(Continued)



Substance	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta G_f^\circ$ (kJ/mol)	$S^\circ$ (J/K · mol)
Li <sub>2</sub> O(s)	-595.8	?	?
LiOH(s)	-487.2	-443.9	50.2
Mg(s)	0	0	32.5
Mg <sup>2+</sup> (aq)	-461.96	-456.0	-117.99
MgO(s)	-601.8	-569.6	26.78
Mg(OH) <sub>2</sub> (s)	-924.66	-833.75	63.1
MgCl <sub>2</sub> (s)	-641.8	-592.3	89.5
MgSO <sub>4</sub> (s)	-1278.2	-1173.6	91.6
MgCO <sub>3</sub> (s)	-1112.9	-1029.3	65.69
Mn(s)	0	0	31.76
Mn <sup>2+</sup> (aq)	-218.8	-223.4	-83.68
MnO <sub>2</sub> (s)	-520.9	-466.1	53.1
N <sub>2</sub> (g)	0	0	191.5
N <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)	245.18	?	?
NH <sub>3</sub> (g)	-46.3	-16.6	193.0
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (aq)	-132.80	-79.5	112.8
NH <sub>4</sub> Cl(s)	-315.39	-203.89	94.56
NH <sub>3</sub> (aq)	-366.1	-263.76	181.17
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (l)	50.4		
NO(g)	90.4	86.7	210.6
NO <sub>2</sub> (g)	33.85	51.8	240.46
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (g)	9.66	98.29	304.3
N <sub>2</sub> O(g)	81.56	103.6	219.99
HNO <sub>2</sub> (aq)	-118.8	-53.6	
HNO <sub>3</sub> (l)	-173.2	-79.9	155.6
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)	-206.57	-110.5	146.4
Na(s)	0	0	51.05
Na <sup>+</sup> (aq)	-239.66	-261.87	60.25
Na <sub>2</sub> O(s)	-415.89	-376.56	72.8
NaCl(s)	-411.0	-384.0	72.38
NaI(s)	-288.0		
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (s)	-1384.49	-1266.8	149.49
NaNO <sub>3</sub> (s)	-466.68	-365.89	116.3
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (s)	-1130.9	-1047.67	135.98
NaHCO <sub>3</sub> (s)	-947.68	-851.86	102.09
Ni(s)	0	0	30.1
Ni <sup>2+</sup> (aq)	-64.0	-46.4	-159.4
NiO(s)	-244.35	-216.3	38.58
Ni(OH) <sub>2</sub> (s)	-538.06	-453.1	79.5
O(g)	249.4	230.1	160.95
O <sub>2</sub> (g)	0	0	205.0
O <sub>3</sub> (aq)	-12.09	16.3	110.88
O <sub>3</sub> (g)	142.2	163.4	237.6
P(white)	0	0	44.0
P(red)	-18.4	13.8	29.3
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (aq)	-1284.07	-1025.59	-217.57
P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (s)	-3012.48		

(Continued)

Substance	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta G_f^\circ$ (kJ/mol)	$S^\circ$ (J/K · mol)
Pt(s)	0	0	41.84
PtCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (aq)	-516.3	-384.5	175.7
Rb(s)	0	0	69.45
Rb <sup>+</sup> (aq)	-246.4	-282.2	124.27
S(rhombic)	0	0	31.88
S(monoclinic)	0.30	0.10	32.55
SO <sub>2</sub> (g)	-296.1	-300.4	248.5
SO <sub>3</sub> (g)	-395.2	-370.4	256.2
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (aq)	-624.25	-497.06	43.5
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (aq)	-907.5	-741.99	17.15
H <sub>2</sub> S(g)	-20.15	-33.0	205.64
HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)	-627.98	-527.3	132.38
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (aq)	-885.75	-752.87	126.86
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (l)	-811.3	?	?
SF <sub>6</sub> (g)	-1096.2	?	?
Se(s)	0	0	42.44
SeO <sub>2</sub> (s)	-225.35		
H <sub>2</sub> Se(g)	29.7	15.90	218.9
Si(s)	0	0	18.70
SiO <sub>2</sub> (s)	-859.3	-805.0	41.84
Sr(s)	0	0	54.39
Sr <sup>2+</sup> (aq)	-545.5	-557.3	39.33
SrCl <sub>2</sub> (s)	-828.4	-781.15	117.15
SrSO <sub>4</sub> (s)	-1444.74	-1334.28	121.75
SrCO <sub>3</sub> (s)	-1218.38	-1137.6	97.07
W(s)	0	0	33.47
WO <sub>3</sub> (s)	-840.3	-763.45	83.26
WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (aq)	-1115.45		
Zn(s)	0	0	41.6
Zn <sup>2+</sup> (aq)	-152.4	-147.2	106.48
ZnO(s)	-348.0	-318.2	43.9
ZnCl <sub>2</sub> (s)	-415.89	-369.26	108.37
ZnS(s)	-202.9	-198.3	57.7
ZnSO <sub>4</sub> (s)	-978.6	-871.6	124.7

(Continued)

## Organic Substances

Substance	Formula	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta G_f^\circ$ (kJ/mol)	$S^\circ$ (J/K · mol)
Acetic acid(l)	CH <sub>3</sub> COOH	-484.2	-389.45	159.83
Acetaldehyde(g)	CH <sub>3</sub> CHO	-166.35	-139.08	264.2
Acetone(l)	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	-246.8	-153.55	198.74
Acetylene(g)	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	226.6	209.2	200.8
Benzene(l)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	49.04	124.5	124.5
Ethanol(l)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	-276.98	-174.18	161.04
Ethane(g)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-84.7	-32.89	229.49
Ethylene(g)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	52.3	68.1	219.45
Formic acid(l)	HCOOH	-409.2	-346.0	128.95
Glucose(s)	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	-1274.5	-910.56	212.1
Methane(g)	CH <sub>4</sub>	-74.85	-50.8	186.19
Methanol(l)	CH <sub>3</sub> OH	-238.7	-166.3	126.78
Sucrose(s)	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	-2221.7	-1544.3	360.24

