Periodic Table of the Elements

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H Hydrogen 1.008																	2 He Helium 4.003
2	3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012											5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.011	7 N Nitrogen 14.007	8 O Oxygen 15.999	9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180
3	11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.305											13 Al Aluminum 26.982	14 Si Silicon 28.086	15 P Phosphorus 30.974	16 S Sulfur 32.066	17 Cl Chlorine 35.453	18 Ar Argon 39.948
4	19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.631	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.971	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.798
5	37 Rb Rubidium 85.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.95	43 Tc Technetium 98.907	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.906	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.868	48 Cd Cadmium 112.414	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.711	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.6	53 I Iodine 126.904	54 Xe Xenon 131.293
6	55 Cs Cesium 132.905	56 Ba Barium 137.328	57-71	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.217	78 Pt Platinum 195.085	79 Au Gold 196.967	80 Hg Mercury 200.592	81 Tl Thallium 204.383	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.980	84 Po Polonium [208.982]	85 At Astatine 209.987	86 Rn Radon 222.018
7	87 Fr Francium 223.020	88 Ra Radium 226.025	89-103	104 Rf Rutherfordium [261]	105 Db Dubnium [262]	106 Sg Seaborgium [266]	107 Bh Bohrium [264]	108 Hs Hassium [269]	109 Mt Meitnerium [278]	110 Ds Darmstadtium [281]	111 Rg Roentgenium [280]	112 Cn Copernicium [285]	113 Nh Nihonium [286]	114 Fl Flerovium [289]	115 Mc Moscovium [289]	116 Lv Livermorium [293]	117 Ts Tennessine [294]	118 Og Oganesson [294]

Number
Symbol
Name
Mass

Lanthanide Series	57 La Lanthanum 138.905	58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.908	60 Nd Neodymium 144.243	61 Pm Promethium 144.913	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.925	66 Dy Dysprosium 162.500	67 Ho Holmium 164.930	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Thulium 168.934	70 Yb Ytterbium 173.055	71 Lu Lutetium 174.967
Actinide Series	89 Ac Actinium 227.028	90 Th Thorium 232.038	91 Pa Protactinium 231.036	92 U Uranium 238.029	93 Np Neptunium 237.048	94 Pu Plutonium 244.064	95 Am Americium 243.061	96 Cm Curium 247.070	97 Bk Berkelium 247.070	98 Cf Californium 251.080	99 Es Einsteinium [254]	100 Fm Fermium 257.095	101 Md Mendelevium 258.1	102 No Nobelium 259.101	103 Lr Lawrencium [262]

Alkali Metal | Alkaline Earth | Transition Metal | Basic Metal | Metalloid | Nonmetal | Halogen | Noble Gas | Lanthanide | Actinide

© 2019 Todd Helmenstine
sciencenotes.org
thoughtco.com

Chapter 2 Representative Elements (CH331-64)

ธาตุเรพรีเซนเตทีฟ คือ ธาตุที่มีวาเลนซ์อิเล็คตรอนบรรจุอยู่ใน s และ p orbital โดยที่ d และ f orbital อาจจะไม่มีอิเล็คตรอนหรือมีอิเล็คตรอนบรรจุอยู่เต็ม ไม่ว่าจะเป็นอะตอมหรือไอออน ได้แก่

- ธาตตุหมู่ IA และ IIA **(s block)**

- ธาตตุหมู่ IIIA ไปถึง VIIA และ inert gas **(p block)**

ส่วนธาตตุหมู่ IIB ได้แก่ Zn, Cd และ Hg มีการจัดเรียงอิเล็คตรอนวงนอกเป็น $(n-1)d^{10}\ ns^2$ **(d block)** ควรนับเป็นธาตุเรพรีเซนเตทีฟ แต่ธาตุเหล่านี้มีสมบัติคล้ายธาตุทรานสิชัน จึงจัดอยู่ในธาตุทรานสิชัน

จากแนวโน้มสมบัติตามตารางพีริกออดิก (Periodic Table) อาจแบ่งธาตุเรพรีเซนเตทีฟออกเป็น 3 พวกคือ

1. โลหะ อยู่ทางซ้ายของตารางธาตุ
2. อโลหะ อยู่ทางขวาของตารางธาตุ
3. กึ่งโลหะ ได้แก่ B, Si, Ge, As, Sb, Te, Po, At

Element of Hydrogen (H)

ไฮโดรเจนไม่จัดเข้าอยู่ในหมู่ใดตามตารางธาตุ เพราะ

1. ไฮโดรเจน มี electron configuration เป็น $1s^1$ มีหนึ่งอิเล็คตรอนใน s orbital เหมือนหมู่ IA ซึ่งมีแนวโน้มอย่างมากในการสูญเสีย valence electron ใน s orbital ในการเกิดปฏิกิริยาเคมี
2. ไฮโดรเจนมีแนวโน้มอย่างมากในการใช้อิเล็คตรอนร่วมกับธาตุอื่นเพื่อเกิดพันธะโควาเลนต์คล้ายกับธาตุหมู่คาร์บอน
3. ไฮโดรเจนมีแนวโน้มในการรับอิเล็คตรอนเข้าไปใน s orbital เกิดเป็น H^- (hydride) เหมือนหมู่ธาตุ VIIA(halogen element)
4. ฟอร์มปกติทั่วไปเป็น diatomic molecule คือ H_2, D_2, T_2, HD, HT, DT

Properties of Hydrogen, Deuterium, and Tritium

			Properties of Molecules, X_2			
Isotope	*Abundance (%)*	*Atomic Mass*	*Melting Point (K)*	*Boiling Point (K)*	*Critical Temperature (K)*[a]	*Enthalpy of Dissociation*
Protium (^{1}H), H	99.985	1.007825	13.957	20.30	33.19	435.88
Deuterium (^{2}H), D	0.015	2.014102	18.73	23.67	38.35	443.35
Tritium (^{3}H), T	$\sim 10^{-16}$	3.016049	20.62	25.04	40.6 (calc)	446.9

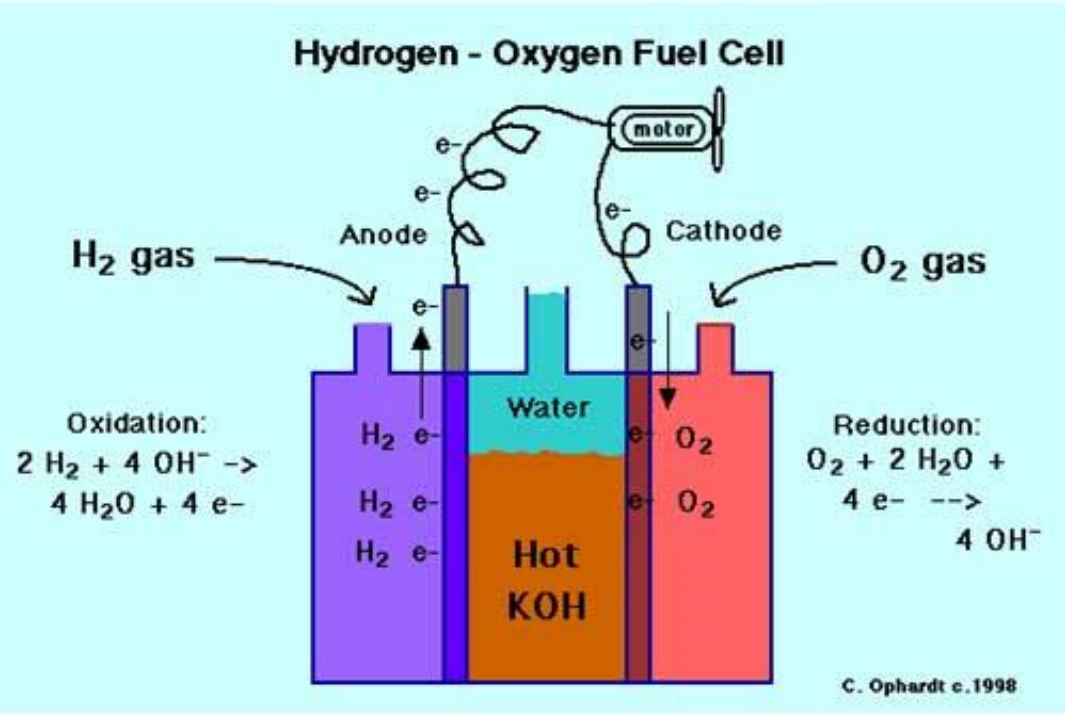
$^3_1H \longrightarrow {}^4_2He + \beta^-$ ($t_{1/2}$ = 12.4 years) (tritium เป็น radioactive)

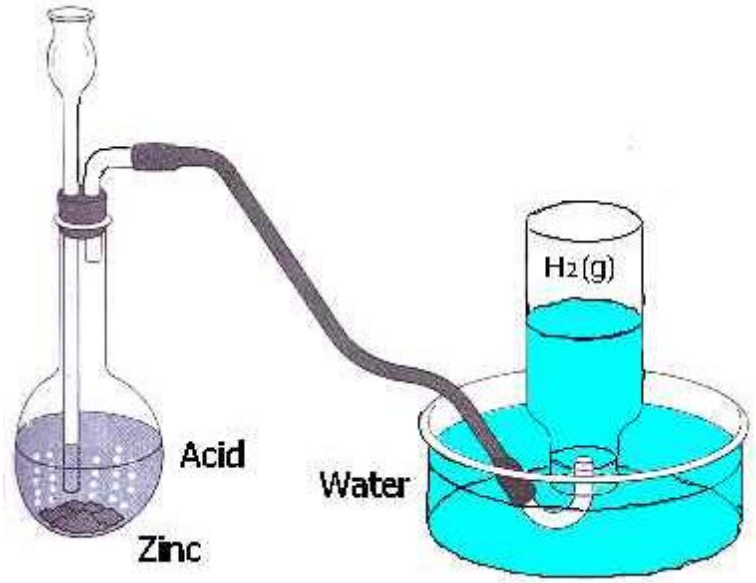
การเตรียม Hydrogen gas (H_2)

ในห้องปฏิบัติการ

1. Electrolysis: $2H_2O \longrightarrow 2H_2 + O_2(g)$

2. โลหะที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยากับกรด: $Zn(s) + 2HCl(aq) \longrightarrow ZnCl_2(aq) + H_2(g)$





http://www.vcharkarn.com/vblog/34551

http://www.blewbury.co.uk/energy/hydrogen.htm

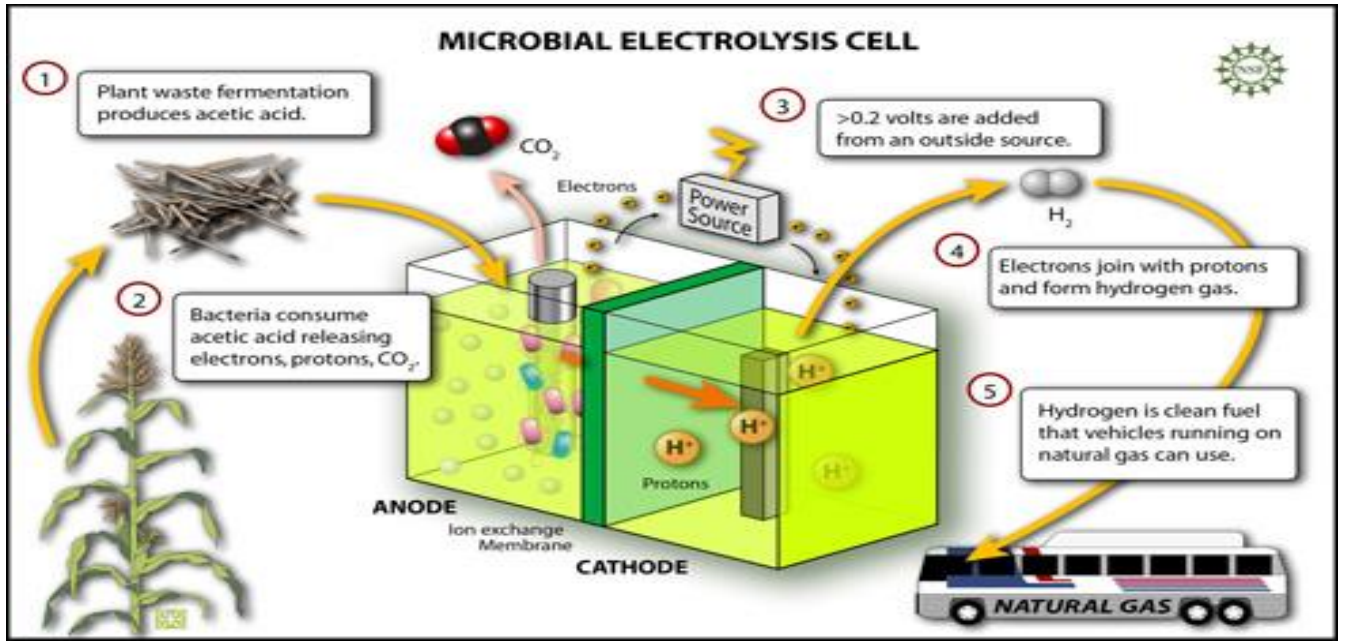
http://library.thinkquest.org/22361/energy/hydrogen.htm

วิธีการในการผลิตก๊าซไฮโดรเจน มีหลายวิธี เช่น

1) แยกจากไอน้ำ
2) สกัดจากแอลกอฮอล์ เช่น เมทานอล
3) ได้จากชีวมวล เช่น ข้าวโพด
4) แยกสลายน้ำ ให้ได้ก๊าซออกซิเจน และก๊าซไฮโดรเจน

แต่ทั้งหมดนี้ เมื่อพิจารณาในด้านใช้จ่ายจะแพงมาก ไม่คุ้มทุน

5) หาทางพัฒนาปรับปรุง ตัวเร่งปฏิกิริยา หรือแคตตาลิส ที่ช่วยการผลิตก๊าซไฮโดรเจนให้เร็วขึ้น ซึ่งแคตตาลิสที่ใช้กันแพร่หลาย ได้แก่ โลหะทอง และทองคำขาว



http://www.thaigoodview.com/library/contest2551/science04/101/2/html/hydro.htm

ในทางอุตสาหกรรม

1. Stream reforming: $CH_4(g) + H_2O(g) \xrightarrow{100^\circ C} CO(g) + 3H_2(g)$
2. Water-gas reaction: $C(s) + H_2O(g) \xrightarrow{100^\circ C} CO(g) + H_2(g)$
3. Shift reaction: $CO(g) + H_2O(g) \xrightarrow{100^\circ C} CO_2(g) + H_2(g)$

Hydrogen Production

- There is no natural source of hydrogen
- Hydrogen can be considered as a **energy carrier**, not an energy source.
- To supply the hydrogen for energy needs, economical processes are needed to produce hydrogen from abundant energy sources

The bonding of hydrogen

1. ไฮโดรเจนเกิดพันธะกับโลหะเรียกว่า metal hydride เช่น

-nickel hydride: ใช้ใน NiMH batteries

-palladium hydride: ใช้เป็น electrodes ในการทดลอง cold fusion

-lithium aluminium hydride: ใช้เป็น reducing agent ในเคมีอินทรีย์

-sodium borohydride: ใช้เป็น reducing agent เฉพาะ, ใช้ทำ hydrogen storage ในเซลล์เชื้อเพลิง

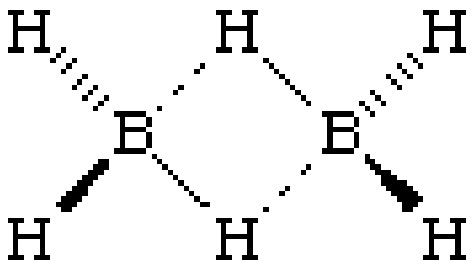
-sodium hydride: ใช้เป็นตัวตั้งต้นในเคมีอินทรีย์

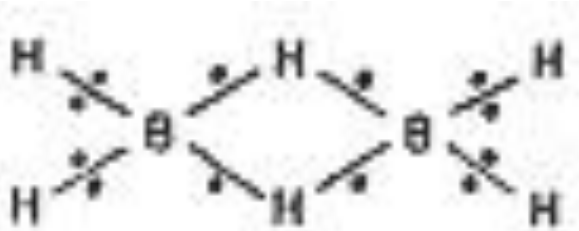
-ไฮโดรเจนเกิดพันธะกับธาตุหมู่ IA และ IIA ยกเว้น Be เรียก Saline hydride (ionic cpd)

-Covalent hydrides รวมถึงไฮโดรคาร์บอนมีความเป็นโควาเลนต์ที่เกิดพันธะกับไฮโดรเจนอะตอม

-Interstitial hydrides มีความเป็นโลหะที่เกิดพันธะโลหะ

2. สามารถเกิดเป็นพันธะเชื่อม (bridge bond) ในสารประกอบที่ขาดอิเล็คตรอน (electron-deficient compound) เช่น B_2H_6 (diborane)





3C-2e$^-$

3. Hydrogen bond: ไฮโดรเจนที่เกาะอะตอมที่มีค่าelectronegativity สูงเช่น F, O, N, Cl สามารถเกิดพันธะกับอะตอมที่มี electron rich เรียกพันธะนี้ว่า hydrogen bond

X–H···Y (negative หรือ electron rich)

hydrogen bond เป็น electrostatic interaction ของ H และ Y ทำให้ระยะทาง H···Y bond จะยาวกว่า covalent X–H bond โดยที่ H ยังคงเกิดพันธะกับ X

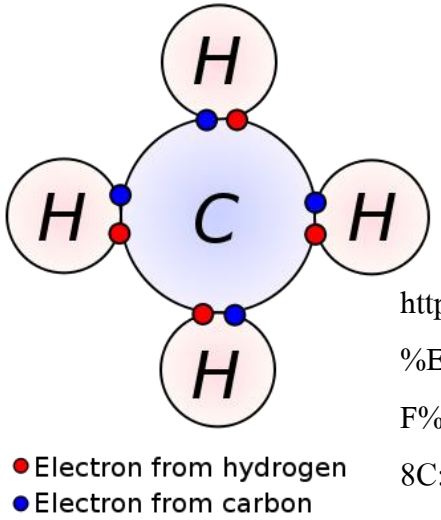
4. ไฮโดรเจนสามารถเกิดสารประกอบได้กับธาตุทุกธาตุยกเว้น inert gas

Chemistry of hydrogen

1. ไฮโดรเจนมีการสูญเสียอิเล็คตรอนให้ H^+ นั้นคือ H มีเลขออกซิเดชัน +1 เรียก protonic ซึ่งเป็นกรด

2. ไฮโดรเจนรับอิเล็คตรอนให้ H^- นั้นคือ H มีเลขออกซิเดชัน –1 เรียก hydride ซึ่งเป็นเบส

3. การเกิดพันธะ covalent ของไฮโดรเจน เช่น CH_4



http://th.wikipedia.org/wiki/%E0%B9%84%E0%B8%9F%E0%B8%A5%E0%B9%8C:Covalent.svg

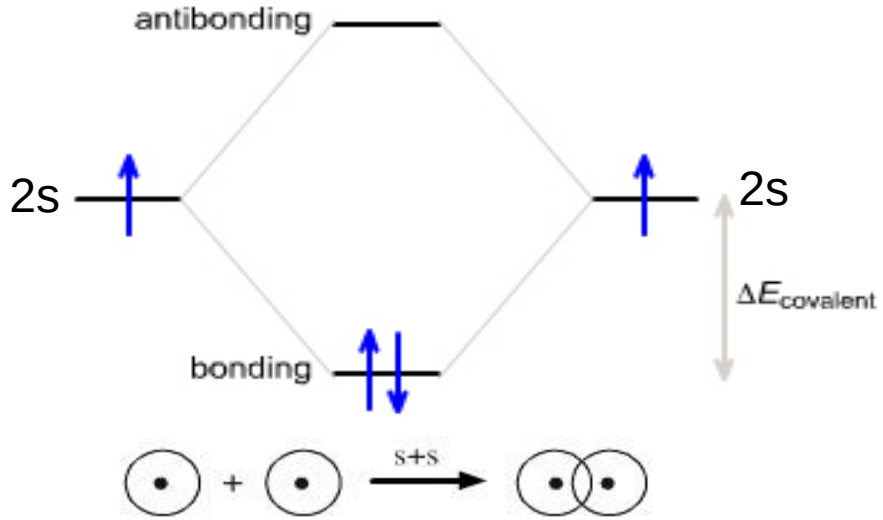
4. มี nonmetal บางตัว เช่น C และ P และ metalloid เช่น As และ Ge มีค่า electronegativity ใกล้เคียงกับไฮโดรเจน เวลาทำปฏิกิริยากัน ไฮโดรเจนจะมีเลขออกซิเดชันทั้ง +1 และ -1 ขึ้นกับสภาวะในการเตรียมปฏิกิริยา

เช่น PH_4^+ PH_3 PH_2^-

PH_4^+ PH_3 CH_3PH_2

ธาตุหมู่ IA (Alkali metal)

ได้แก่ Li Na K Rb Cs Fr (oxidation state = +1)



ลักษณะเด่นของธาตุหมู่ IA

- มีแนวโน้มอย่างมากในการเกิดเป็นไอออนบวกมีประจุบวกหนึ่ง
- เป็นหมู่ธาตุที่มีสภาพไฟฟ้าบวกสูง จึงมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา
- มีความอ่อน หลอมละลายง่าย และนำไฟฟ้าได้
- เป็น reducing agent ที่ดี
- ในสภาวะก๊าซอยู่ในรูปโมเลกุลที่ประกอบด้วยสองอะตอมใน สัดส่วนไม่มากนัก และพันธะที่ยึดระหว่างสองอะตอมเป็นพันธะ covalent เกิดจากการซ้อนทับกันของ s orbital
- ปฏิกิริยาระหว่างธาตุหมู่ IA กับน้ำ อย่างรวดเร็วและเป็นปฏิกิริยา exothermic

$$2Na + 2H_2O \longrightarrow 2NaOH + H_2$$

http://dl.clackamas.cc.or.us/ch105-09/spontane.htm

Properties of the Group 11 (IA) Elements: Alkali metal

Element	IE (kJ mol^{-1})	EA (kJ mol^{-1})	Melting point (°C)	Boiling point (°C)	EN
Li	520	60	180.5	1347	0.912
Na	496	53	97.8	881	0.869
K	419	48	63.2	766	0.734
Rb	403	47	39.0	688	0.706
Cs	376	46	28.5	705	0.659
Fr	400	60	27		0.7

สารประกอบของธาตุหมู่ IA

1. Hydrides

โลหะทุกตัวในหมู่ IA เกิดสารประกอบ hydride (MH) เกิดจากการรวมตัวโดยตรงระหว่างโลหะกับธาตุไฮโดรเจนที่อุณหภูมิสูง

ปฏิกิริยา hydrolysis สารประกอบ hydride ได้สารประกอบ hydroxide และ H_2

$$LiH + H_2O \longrightarrow LiOH + H_2(g)$$

สารประกอบ hydride เช่น $LiBH_4$ และ $LiAlH_4$ เป็นสาร reducing agent ที่ใช้ในปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์ เตรียมจาก LiH ใน ether

$$4LiH + AlCl_3 \xrightarrow{\text{ether}} Li(AlH_4) + 3LiCl$$

2. Oxides

Alkali metal	Oxide	Peroxide	Superoxide (hyperoxide)
Li	Li_2O	(Li_2O_2)	
Na	(Na_2O)	Na_2O_2	
K			KO_2
Rb			RbO_2
Cs			CsO_2

Peroxide และ Superoxide ของธาตุหมู่นี้เป็น oxide และเกิดปฏิกิริยารวดเร็วกับน้ำและให้ hydroxide เป็นเบสแก่ ดังสมการ

$$2Na_2O_2 + 2H_2O \longrightarrow 4NaOH + O_2(g)$$

$$2KO_2 + 2H_2O \longrightarrow 2KOH + H_2O_2 + O_2(g)$$

3. Nitride

Lithium nitride (Li_3N) เป็น alkali metal nitride ชนิดเดียวที่มีความเสถียร เป็นของแข็งสีแดงหรือม่วง และมีจุดเดือดสูง

Li_3N เตรียมจากการเผาโลหะ Li ในก๊าซไนโตรเจน

Li_3N ทำปฏิกิริยารุนแรงกับน้ำให้สารประกอบไฮดรอกไซด์และก๊าซแอมโมเนีย

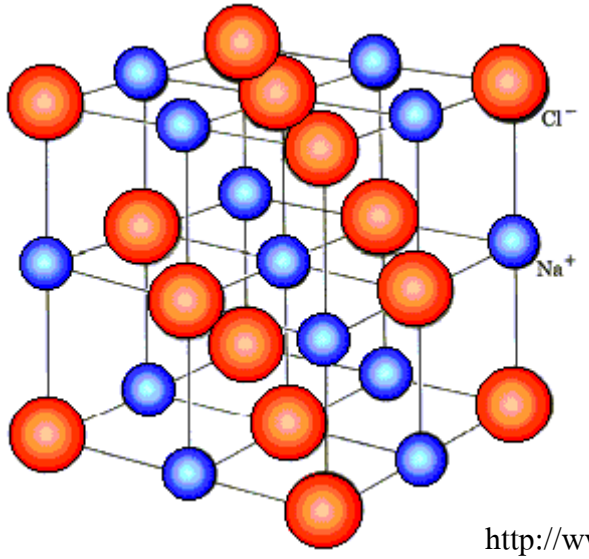
$$Li_3N\ (s) + 3H_2O\ (l) \longrightarrow 3LiOH\ (aq) + NH_3\ (g)$$

เนื่องจาก N^{3-} เป็น Brønsted base ที่แรงมาก จึงมีสมบัติเป็น superbase และเป็นเบสที่แรงกว่า hydride (H^-) ดังนั้นก๊าซไฮโดรเจนจึงเกิด deprotonates ด้วยตัวเอง ดังสมการ

$$Li_3N\ (s) + 2H_2\ (g) \longrightarrow LiNH_2\ (s) + 2LiH\ (s)$$

4. Halide

- Alkali halide เป็นสารประกอบเชิงไอออน (ionic)
- Alkali halide มีจำนวน coordination number = 6 หรือ 8

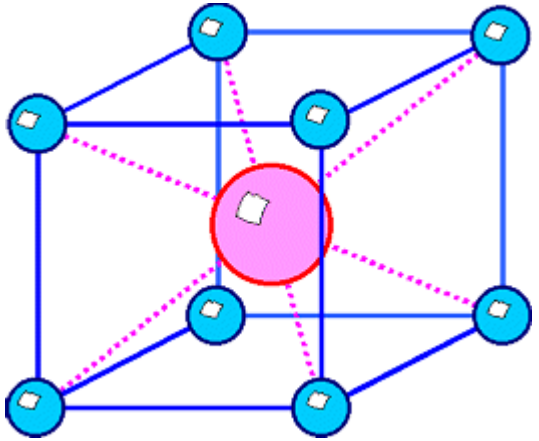


LiCl

NaCl

KCl

RbCl

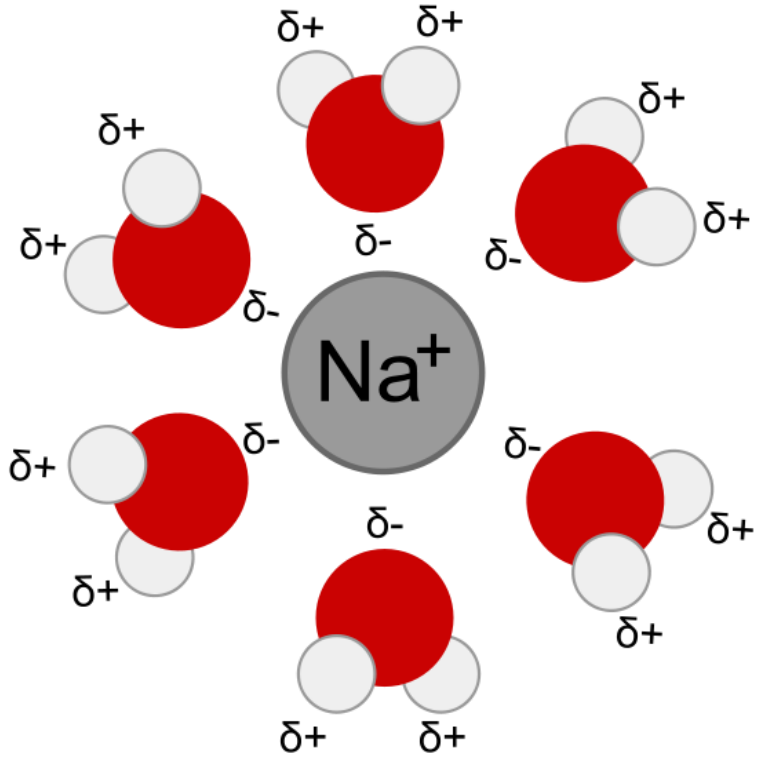


CsCl

http://www.freewebs.com/diendanhoak26/hoahocvoco.htm

เกลือของโลหะ alkali ละลายในน้ำและในตัวทำละลายที่มีขั้วได้ดีกว่าเกลือของโลหะอื่น การเกิด solvation ลดลงจาก Li ไปยัง Cs เพราะ Li มีขนาดเล็กและมีความหนาแน่นประจุบวกสูง

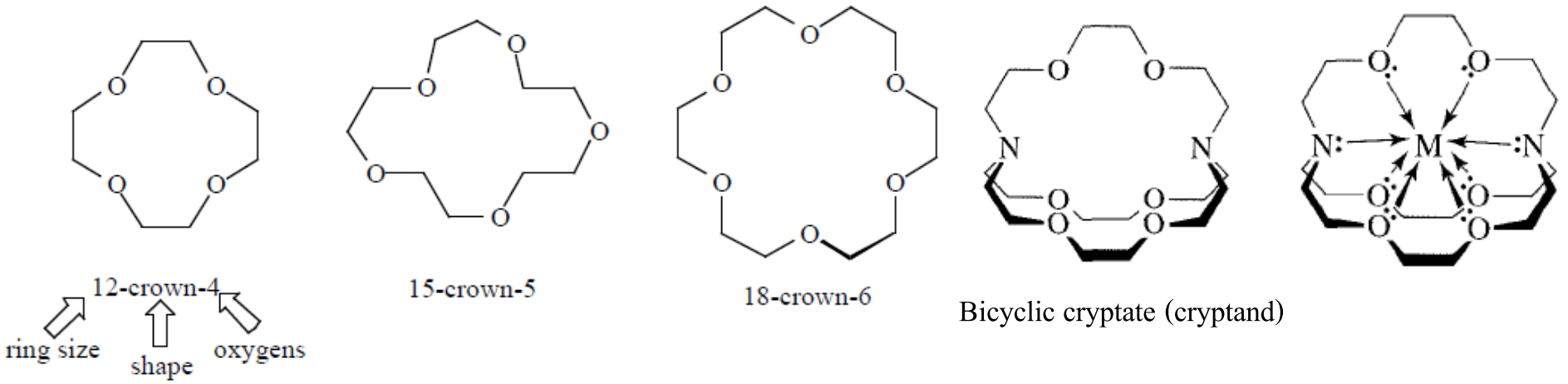
Solvation, also sometimes called dissolution, is the process of attraction and association of molecules of a solvent with molecules or ions of a solute. As ions dissolve in a solvent they spread out and become surrounded by solvent molecules.



http://en.wikipedia.org/wiki/File:Na%2BH2O.svg

Group IA cations with crown ether

Crown ethers are cyclic chemical compounds that consist of a ring containing several ether groups. Crown ethers such as 18-crown-6 form complexes with alki metal ions that survive indefinitely in nonaqueous solution, and for this reason crown ethers are useful in phase transfer catalysis. The dominant factor in the selectivity for a particular metal ion is the geometrical fit between the cation and the cavity in the ligand that accommodate it.



Cation	Ionic radius	Crown ether	Cavity diameter	Strongest binding
Li^+	1.39 Å	12-crown-4	1.2 – 1.4 Å	Li^+
Na^+	1.94 Å	15-crown-5	1.7 – 2.2 Å	Na^+
K^+	2.66 Å	18-crown-6	2.6 – 3.2 Å	K^+

Solutions of alkali metals in liquid ammonia

- Alkali metal ยกเว้น Cs ละลายใน liquid ammonia และ donor solvent เช่น aliphatic amines (NR_3; R = alkyl และ $OP(NMe_2)_3$; hexamethylphosphoramide) ให้สารละลายสีน้ำเงิน และเชื่อว่ามี sovalted electrons

$$Na + xNH_3 \longrightarrow Na^+ + e(NH_3)^{x-}$$

- เพราะ solvated electrons ทำให้สารละลายของ alkali metals ใน ammonia นำไฟฟ้าได้ดีกว่าสารประกอบไอออนิกใน aqueous solutions

- เมื่อความเข้มข้นของสารละลาย alkali metal เข้มข้นในระดับหนึ่ง สีของสารละลายจะเป็นสีน้ำเงิน และนำไฟฟ้าได้ สารละลายเจือจางของ alkali metals มีสมบัติเป็น paramagnetic ด้วยหนึ่ง unpaired electron ต่อโลหะหนึ่งอะตอม ความเป็นแม่เหล็กลดลงเมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้นใน ammonia นำไฟฟ้าได้ดีกว่าสารประกอบไอออนิกใน aqueous solutions

- สารละลายของalkali metals ไม่เสถียรและถูก decomposed อย่างช้าๆ เกิดเป็นสารประกอบ amine

$$M + NH_3 \longrightarrow MNH_2 + 1/2H_2(g)$$

ธาตุหมู่ IIA (Alkali earth)

ได้แก่ Be Mg Ca Sr Ba Ra (radioactive) oxidation state = +2

สารประกอบของ Be มีลักษณะเป็น covalent มากกว่า ionic เนื่องจากอะตอมมีขนาดเล็กและความหนาแน่นประจุสูง โดยที่สารประกอบของธาตุหมู่ IIA มีลักษณะเป็น ionic

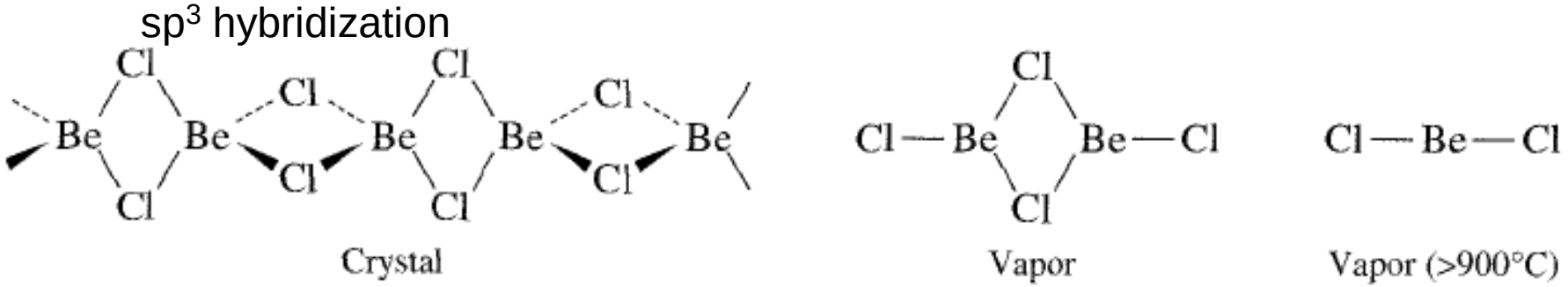


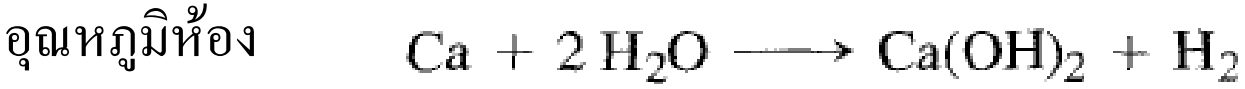
FIGURE 8-9 Structure of $BeCl_2$.

Berylium halides (BeX_2) เป็นได้ทั้ง monomeric และ linear ในสถานะแก๊สที่อุณหภูมิสูง

Berylium halides (BeX_2) เป็นพอลิเมอร์ได้เมื่อเกิดสายโซ่โดยมีธาตุฮาโลเจนเป็นสะพานเชื่อม โดย Be มีโครงสร้างเป็น tetrahedral ที่เกิดพันธะโคออร์ดิเนชัน

- โลหะ alkali earth เกิดปฏิกิริยารุนแรงกับน้ำเย็น แต่ Mg เกิดปฏิกิริยากับน้ำร้อน

- ทำปฏิกิริยากับน้ำได้ก๊าซไฮโดรเจน ยกเว้น Be เฉื่อยต่อการเกิดปฏิกิริยากับน้ำ แม้ที่อุณหภูมิห้อง



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

- เป็น reducing agent ที่ดี ความสามารถในการรีดิวซ์เพิ่มขึ้นเมื่อเลขอะตอมเพิ่มขึ้น

- ทำปฏิกิริยากับกรดได้อย่างรวดเร็ว ได้ก๊าซไฮโดรเจน

$$Mg + 2\,H^+ \longrightarrow Mg^{2+} + H_2$$

Properties of the Group 12 (IIA) Elements: Alkali Earth

Element	IE (kJ mol^{-1})	EA (kJ mol^{-1})	Melting point (°C)	Boiling point (°C)	EN
Be	899	-50	1287	2500	1.576
Mg	738	-40	649	1105	1.293
Ca	590	-30	839	1494	1.034
Sr	549	-30	768	1381	0.963
Ba	503	-30	727	1850	0.881
Ra	509	-30	700	1700	0.9

สารประกอบของธาตุหมู่ IIA

1. Hydrides

-ธาตุหมู่ IIA มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนมากขึ้น เมื่อเลขอะตอมเพิ่มขึ้น
ยกเว้น Be และ Mg ซึ่งมีแนวโน้มในการทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเพียงเล็กน้อย

-Ca Sr และ Ba เกิดสารประกอบ saline hydrides มีสูตร MH_2 ซึ่งมีความเสถียรต่อความร้อนมากกว่าธาตุหมู่ IA แต่สมบัติการ hydrolysis และ electrolysis เหมือนธาตตุหมู่ IA

2. Nitrides

-เมื่อเผาธาตุหมู่ IIA กับก๊าซไนโตรเจนให้สารประกอบ nitride มีสูตรทั่วไปเป็น M_3N_2 หรือเผาโลหะในก๊าซแอมโมเนียให้สารประกอบ nitride เช่นกัน

-ความเสถียรภาพของสารประกอบ nitride ลดลงเมื่อเลขอะตอมเพิ่มขึ้น

การ hydrolysis สารประกอบ nitride ให้สารประกอบ hydroxide และก๊าซแอมโมเนีย

3. Oxides

- เผาธาตุหมู่ IIA ในบรรยากาศออกซิเจนให้สารประกอบ oxide มีสูตร MO

- สารประกอบ oxide ของ Ca Sr และ Ba เตรียมจากการแตกสลายด้วยความร้อนของสารประกอบ carbonate ของโลหะทั้งสามที่อุณหภูมิสูงมากๆ

- Be มีความเฉื่อยต่อการเกิด hydrolysis แต่ oxide ของธาตุที่เหลือถูก hydrolysis ให้สารประกอบ hydroxide เป็นเบสแก่

- hydroxide ของธาตุหมู่ IIA ละลายน้ำได้น้อยกว่า hydroxide ของธาตุหมู่ IA

NaOH	109 g / 100 mL @ 20 °C
$Mg(OH)_2$	0.12 g / 100 mL

4. Halide

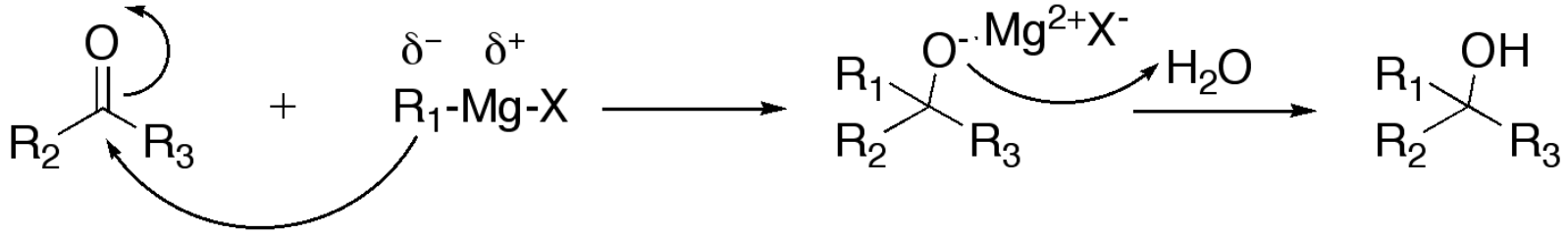
- BeX_2 (X = halogen) เป็นสารประกอบ covalent
- สารประกอบ halide ของธาตุที่เหลือมีความเป็น ionic เพิ่มขึ้น เมื่อรัศมีไอออนบวกเพิ่มขึ้น (halide ion ชนิดเดียวกัน) และรัศมีไอออนลบลดลง (โลหะหมู่ IIA ชนิดเดียวกัน)
- สารประกอบ fluoride มีค่า lattice energy สูงมากเมื่อเทียบกับ halide ชนิดอื่น ทำให้สารประกอบ fluoride ละลายน้ำได้น้อยกว่า halides ชนิดอื่น การละลายของสารประกอบ halides (ยกเว้น F^-) ลดลงจาก Mg ไปยัง Ba

- สารประกอบ halides ของธาตุหมู่ IIA เกิดสารประกอบ hydrate ได้ง่าย
- anhydrous halides เกิดจาก dehydration ของ hydrated salts เช่น $CaCl_2$ anhydrous
- Mg และ Ca halides เกิดการดูดซับน้ำได้ดี ความสามารถในการละลายน้ำลดลงเมื่อขนาดอะตอมเพิ่มขึ้น ดังนั้น Sr Ba และ Ra halide เป็น anhydrous halide

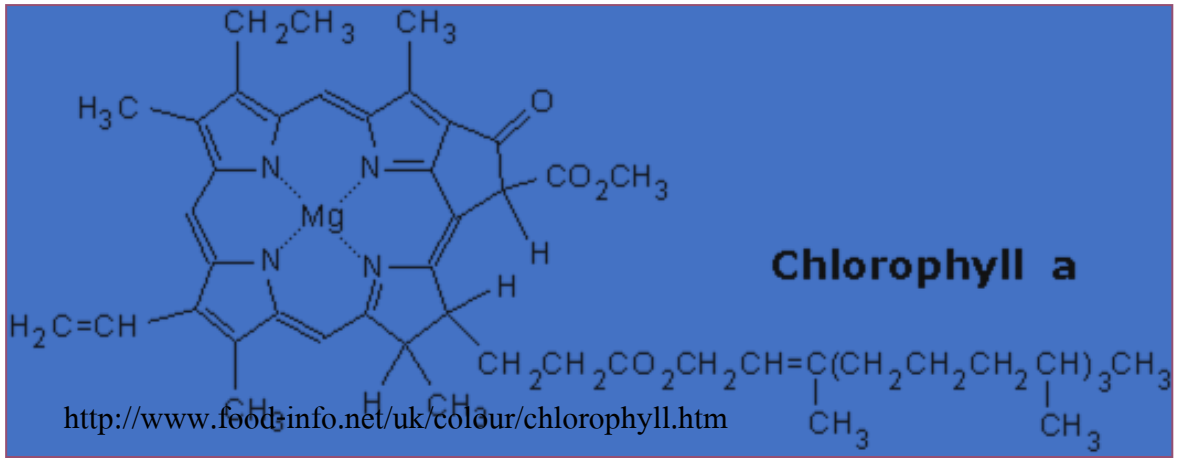
BaF_2 $K_{sp} = 1.7 \times 10^{-6}$ MgF_2 $K_{sp} = 6.4 \times 10^{-9}$ CaF_2 $K_{sp} = 3.9 \times 10^{-11}$

Grignard reagent (RMgX; X = alkyl or aryl)

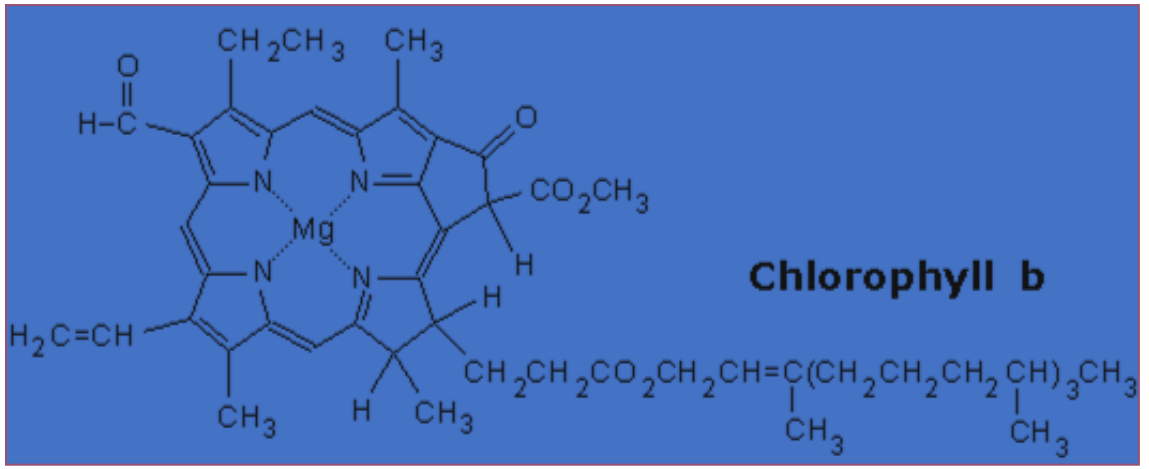
Grignard reagents are versatile and can be used to synthesize a vast range of organic compounds, including alcohols, aldehydes, ketones, carboxylic acids, esters, thiols, and amines.



Bioinorganic compounds



http://www.food-info.net/uk/colour/chlorophyll.htm



ธาตุหมู่ IIIA (Triel elements)

ได้แก่ B (semimetal, oxidation state = +3) Al Ga In Tl (metal, oxidation state = +1, +3)

- เป็นไอออนขนาดเล็ก ประจุสูง ค่า IE1 และ IE3 มีค่ามาก แสดงว่าธาตุหมู่นี้ส่วนใหญ่เกิดสารประกอบ covalent เช่น $AlCl_3$ $GaCl_3$ แต่ไอออนโลหะอยู่ในสถานะ hydrated ได้

Properties of the Group 13 (IIIA) Elements

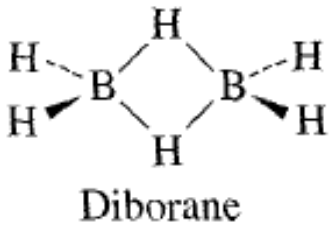
Element	IE (kJ mol^{-1})	EA (kJ mol^{-1})	Melting point (°C)	Boiling point (°C)	EN
B	801	27	2180	3650	2.051
Al	578	43	660	2467	1.613
Ga	579	30	29.8	2403	1.756
In	558	30	157	2080	1.656
Tl	589	20	304	1457	1.789

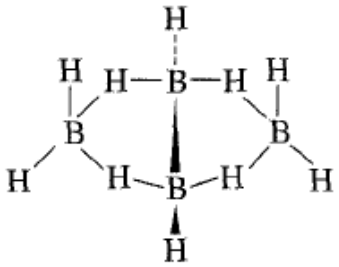
- ธาตุที่หนักมากขึ้น เช่น Ga In และ Tl มีเลขออกซิเดชันเท่ากับ +1 (ns^2) เพราะ s electron ในวงนอกสุดยังคงจับคู่กันอยู่ จึงไม่มีส่วนในการเกิดพันธะเพราะพลังงานที่จะทำให้อิเล็คตรอนเป็นอิเล็คตรอนเดี่ยวมีค่าสูงมากเกินไป ปรากฏการณ์นี้เกิดกับธาตุหนักๆ ในกลุ่ม p block เรียก The inert pair effect โดยอิเล็คตรอนใน np orbital เท่านั้นที่เกิดพันธะ

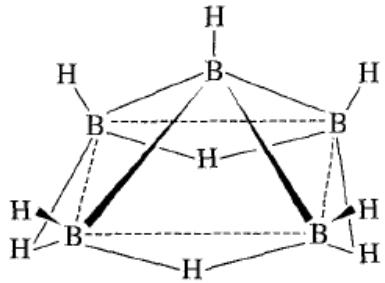
Boron

- เคมีของธาตุ B แตกต่างจากธาตุอื่นในหมู่ โดย B เป็นอโลหะมีแนวโน้มที่เกิดพันธะโควาเลนต์คล้ายกับกับ C และ Si มากกว่า Al และธาตุอื่นในหมู่ IIIA
- B เกิดสารประกอบ hydrides คล้ายกับ C และ Si ที่เรียกกันว่า สารประกอบ borane หรือ boron hydride มี 2 classes คือ B_nH_{n+4} และ B_nH_{n+6}

- เคมีของธาตุ B แตกต่างจากธาตุอื่นในหมู่ โดย B เป็นอโลหะมีแนวโน้มที่เกิดพันธะโควาเลนต์คล้ายกับกับ C และ Si มากกว่า Al และธาตุอื่นในหมู่ IIIA


Diborane


B_4H_{10}


B_5H_9

B_2H_6	diborane	B_6H_{10}	hexaborane (10)
B_4H_{10}	tetraborane (10)	$B_{10}H_{14}$	decaborane (14)
B_5H_9	pentaborane (9)	$B_{10}H_{16}$	decaborane (16)
B_5H_{11}	pentaborane (11)		

สมบัติ diborane (B_2H_6)

1. B_2H_6 ลุกไหม้ได้เองในอากาศ (flammable gas โดย autoignition temperature = 38 °C)

2. B_2H_6 ถูก hydrolyzed ด้วย H_2O ให้ $B(OH)_3$ (boric acid, H_3BO_3) และ $H_2(g)$

$$B_2H_6 + 6H_2O \longrightarrow 2B(OH)_3 + H_2(g)$$

$$B(OH)_3 + H_2O \longrightarrow B(OH)_4^- + H^+ \ (K_a = 5.8\text{x}10^{-10} \text{ mol/l};\ pK_a = 9.24)$$

3. ทำปฏิกิริยากับ NH_3 ที่มากเกินพอและที่อุณหภูมิต่ำ

$$B_2H_6 + NH_3 \longrightarrow B_2H_6.2NH_3$$

4. Diborane ถูก decomposed ด้วยความร้อนให้ผลิตภัณฑ์ดังนี้

$$2B_2H_6 \longrightarrow BH_3 + B_3H_9$$

การเตรียม diborane (B_2H_6)

$$2BF_3 + 6NaH \longrightarrow B_2H_6 + 6NaF$$

$$4BCl_3 + 3LiAlH_4 \longrightarrow 2B_2H_6 + 3LiAlCl_4$$

$$4BF_3 + 3NaBH_4 \longrightarrow 2B_2H_6 + 3NaBF_4$$

สารประกอบของธาตุหมู่ IIIA

1. Boron sesquioxides (M_2O_3) และ borate อื่นๆ

$$H_3BO_3 \xrightarrow[-H_2O]{\text{dehydration}} HBO_2 \longrightarrow B_2O_3$$

Orthoboric acid — Metaboric acid — Boron sesquioxides

$$B_2O_3 + CoO \xrightarrow{\Delta} Co(B_2O_3)_2$$

cobaltoxide — Cobaltborate ใช้ทดสอบบอแรกซ์ ($Na_2B_4O_7.10H_2O$)

2. Oxdies

$$3Mn_3O_4 + 8Al \xrightarrow{\text{dehydration}} 4Al_2O_3 + 9Mn$$

$Al(OH)_3$ เป็น weak amphoteric แต่แสดงความเป็นเบสมากกว่าเพราะละลายใน strong NaOH ให้ $Na(AlO_2)$ (sodium aluminate)

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

ในสถานะกรด $Al(OH)_3 \rightleftharpoons H^+ + AlO_2^- + H_2O$

$Al(OH)_3 \rightleftharpoons 3H^+ + AlO_3^{3-}$

Ga เหมือน Al คือเป็น amphoteric

3. Hydrides

ไม่มีธาตุใดในหมู่ IIIA ที่เกิดสารประกอบ hydride โดยการรวมตัวโดยตรงกับ H_2

Aluminiumhydride ได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่าง LiH กับ $AlCl_3$ ใน ether แต่ถ้ามี LiH มากเกินพอได้ $LiAlH_4$ ดังปฏิกิริยา

$$LiH + AlCl_3 \xrightarrow{\text{ether}} (AlH_3)_n$$

$$LiH(\text{excess}) + AlCl_3 \longrightarrow Li(AlH_4)$$

Ga เกิดสารประกอบคล้าย borohydride เช่น $Li(GaH_4)$

สารประกอบ indium hydride เช่น Cl_2InH

Pergamon

Tetrahedron Letters 42 (2001) 4661–4663

TETRAHEDRON LETTERS

Indium hydride: a novel radical initiator in the reduction of organic halides with tributyltin hydride

Katsuyuki Inoue, Akemi Sawada, Ikuya Shibata and Akio Baba*

Department of Molecular Chemistry, Graduate School of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamada-Oka, Suita, Osaka 565-0871, Japan

Received 11 April 2001; revised 8 May 2001; accepted 11 May 2001

สารประกอบ Tl hydride เช่น TlH ***Nature* 140**, 365-366 (28 August 1937)

4. Halides

ธาตุหมู่ IIIA ทุกตัวเกิดสารประกอบ trihalide เช่น BX_3, AlX_3, GaX_3, InX_3, TlX_3 (X=halogen) โดยธาตุทุกตัวมีเลขออกซิเดชันเท่ากับ 3 (ยกเว้น TlI_3 ไม่เกิด)

In และ Tl สามารถเกิดสารประกอบ monohalide เช่น InX, TlX โดย In และ Tl มีเลขออกซิเดชัน เท่ากับ 1

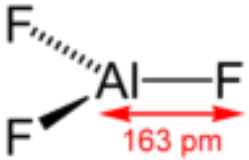
BX_3 - เป็นสารประกอบโควาเลนต์ เกิด hybridazation แบบ sp^2

- เกิด hydrolysis ดังนี้ $BF_3 + H_2O \longrightarrow H(BF_3OH)$

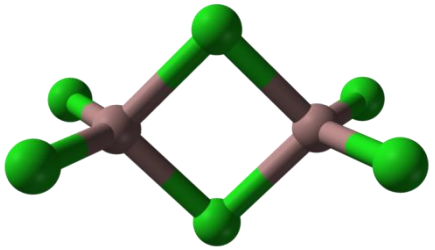
$$BCl_3 + 3H_2O \longrightarrow H_3BO_3 + 3HCl$$

dihalide: B สามารถเกิดสารประกอบ dihalide มีสูตร B_2X_4

สารประกอบ trifluoride ของ Al, Ga, In, Tl เป็นสารประกอบไอออนิก



สารประกอบ trichloride และ tribromide ของ Al, Ga, In, Tl เป็นสารประกอบโควาเลนต์ที่โครงสร้างเป็น dimer ประกอบด้วย Ga ที่มี 4 coordinate และมี halogen เป็นสะพานเชื่อม



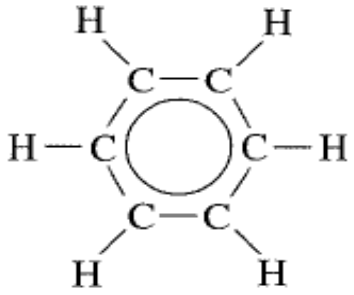
5. Complexes (สารประกอบเชิงซ้อน)

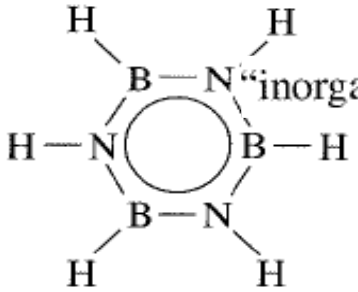
ธาตุหมู่ IIIA เกิดสารประกอบเชิงซ้อนได้ดี เนื่องจากมีขนาดเล็กและประจุนิวเคลียสสูง เช่น

$LiAlH_4$

$(GaCl_6)^{3-}$ $(InCl_6)^{3-}$ $(TlCl_6)^{3-}$

Parallel between main group and organic chemistry





"inorganic benzene"), $B_3N_3H_6$

Property	*Benzene*	*Borazine*
Melting point (°C)	6	−57
Boiling point (°C)	80	55
Density (*l*) (g cm^{-3})[a]	0.81	0.81
Surface tension (*l*) (N m^{-1})[a]	0.0310	0.0311
Dipole moment	0	0
Internuclear distance in ring (pm)	142	144
Internuclear distance, bonds to H (pm)	C—H: 108	B—H: 120 N—H: 102

SOURCE: Data from N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Elmsford, NY, 1984, p. 238.

ธาตุเรพรีเซนเตทีฟ หมู่ IVA (Tetrel elements)

ได้แก่ C Si Ge Sn Pb

oxidation state = +4 for C and Si

oxidation state = +2 for Sn and Pb

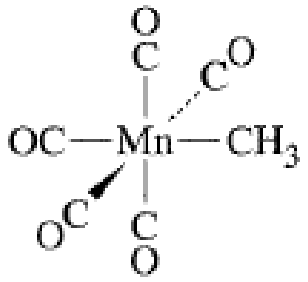
- C มี coordination number = 4
- Si, Ge, Sn และ Pb มี coordination number = 6 เนื่องจากสามารถใช้ d orbital ในการเกิดพันธะ

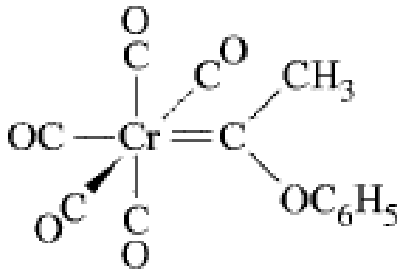
Properties of the Group 14 (IVA) Elements

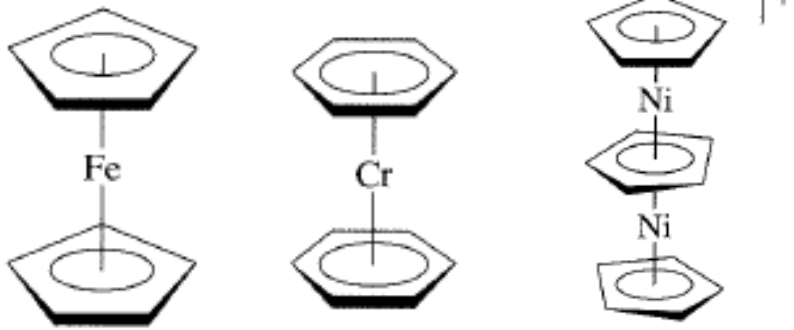
Element	IE (kJ mol^{-1})	EA (kJ mol^{-1})	Melting point (°C)	Boiling point (°C)	EN
C	1086	122	4100		2.544
Si	786	134	1420	3280	1.916
Ge	762	120	945	2850	1.994
Sn	709	120	232	2623	1.824
Pb	716	35	327	1751	1.854

Carbon

- เกิดพันธะกับโลหะเป็น organometallic เช่น



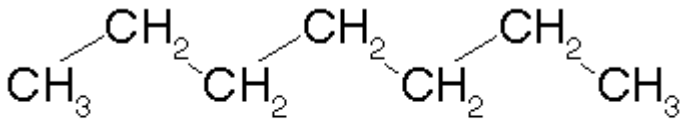




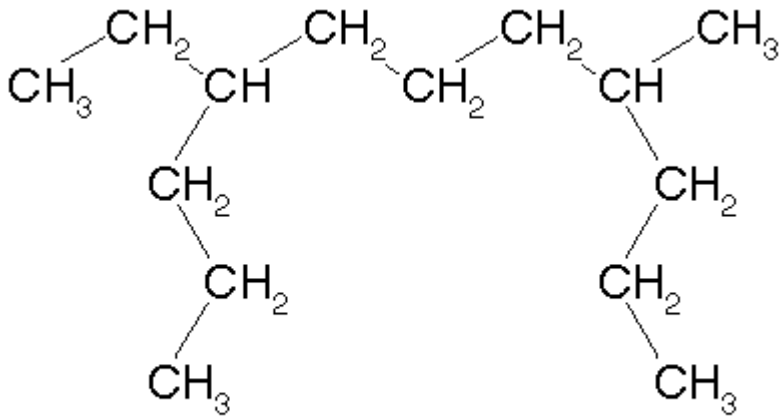
- เกิด multiple bond กับตัวมันเองและอะตอมอื่นด้วย

–C–C– –C=C– —C≡C— –C=O– –C–SCN

- เกิด catenation โดยเกิด chain-like structure ด้วย covalent bond กับ C ตัวอื่นๆหรือเรียกว่า carbon catenation (bonds to itself)



"straight" chain

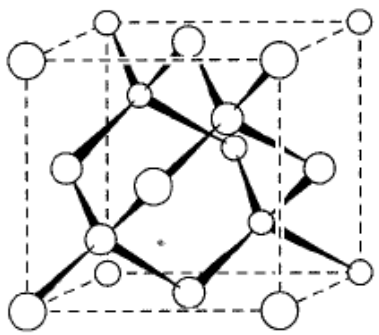


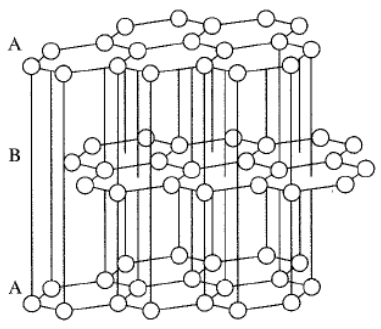
"branched" chain

http://www.chem.lsu.edu/lucid/courseinfo/chem1002/ch12.html

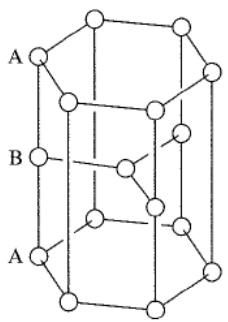
TABLE 8-8
Physical Properties of Diamond and Graphite

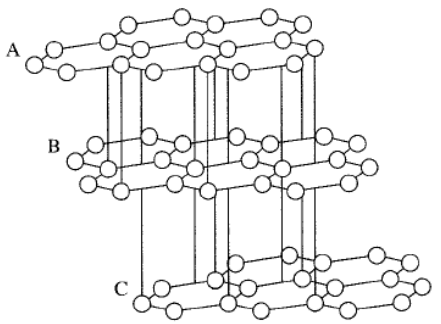
Property	*Diamond*	*Graphite*
Density (g cm^{-3})	3.513	2.260
Electrical resistivity (Ωm)	10^{11}	1.375×10^{-5}
Standard molar entropy (J mol^{-1} K^{-1})	2.377	5.740
C_p at 25° C (J mol^{-1} K^{-1})	6.113	8.527
C—C distance (pm)	154.4	141.5 (within layer) 335.4 (between layers)


Diamond

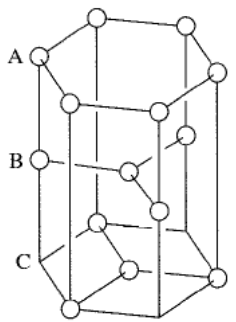


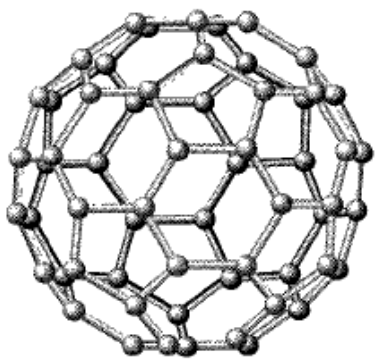
α–Graphite

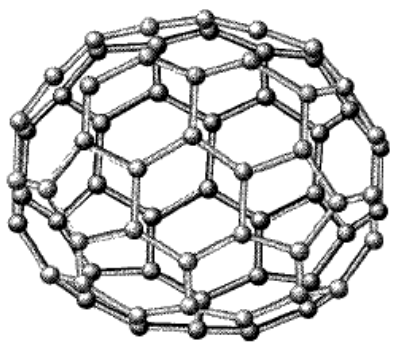


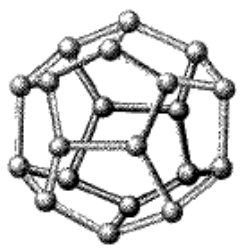


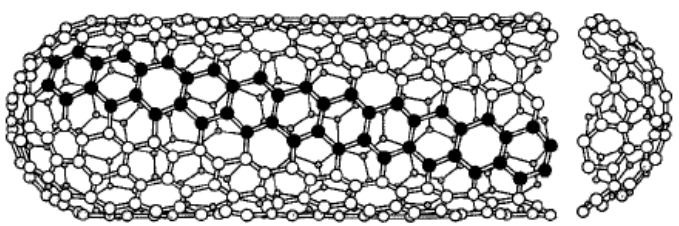
β–Graphite

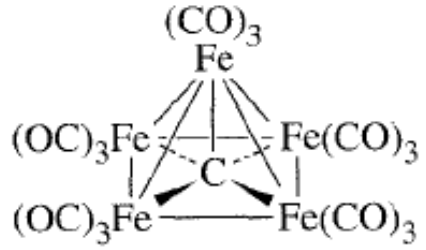


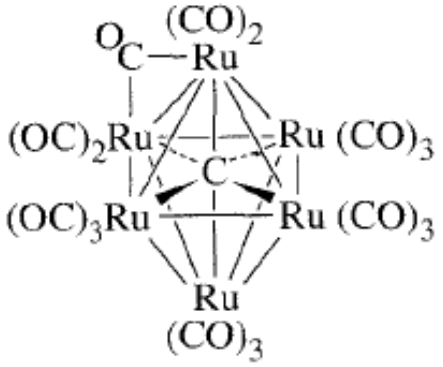

C_{60}

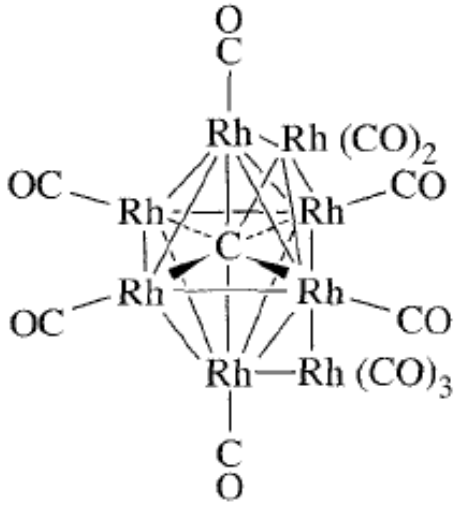

C_{70}


C_{20}


A carbon nanotube

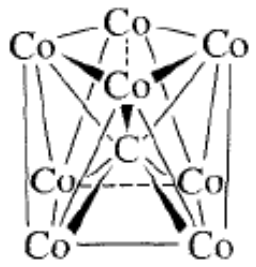






$Rh_8C(CO)_{19}$

Not shown: Eight COs bridging edges of polyhedron



$[Co_8C(CO)_{18}]^{2-}$

COs not shown: One on each cobalt; ten bridging edges of polyhedron

High coordination numbers of carbon

Ion	*Common Name*	*Systematic Name*	*Example*	*Major Hydrolysis Product*
C^{4-}	Carbide or methanide	Carbide	Al_4C_3	CH_4
C_2^{2-}	Acetylide	Dicarbide (2−)	CaC_2	$H-C\equiv C-H$
C_3^{4-}		Tricarbide (4−)	Mg_2C_3[a]	$H_3C-C\equiv C-H$

NOTE: [a]This is the only known compound containing the C_3^{4-} ion.

สารประกอบของธาตุหมู่ IVA

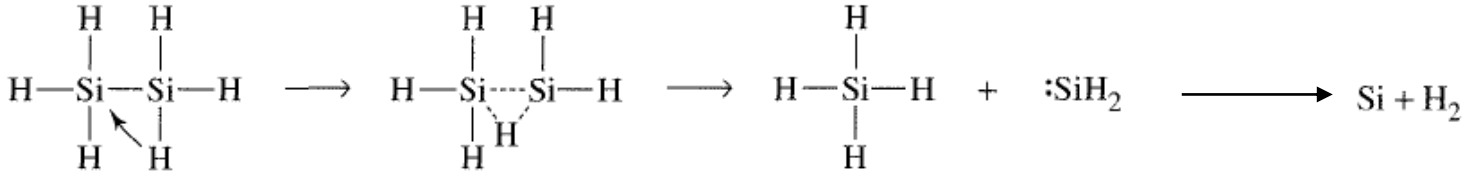
1. Hydrides

- เกิดได้ดีกับ C เช่น alkane, alkene, alki

-Si เช่น SiH_4 (silane) มีความเสถียรและคล้ายกับ CH_4 มีโครงสร้าง tetrahedral

Si_nH_{2n+2} (n มีได้มากที่สุดคือ 8) เช่น Si_2H_6 (disilane) Si_8H_{18} ย่อยสลายได้เร็วมาก

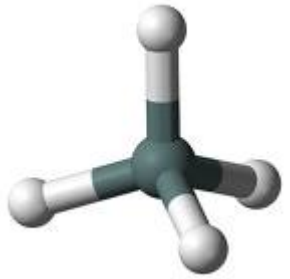
Decomposition of silane



-Ge เช่น GeH_4 ไปจนถึง Ge_5H_{12} เรียกว่า germanes

trialkyl(aryl)element hydrides, R_3EH (E = Si, Ge) (Russian Journal of General Chemistry, 75(7), 1161-1170, 2005)

- โลหะ Sn และ Pb ที่พบมีเพียง SnH_4 (stannane) และ PbH_4 (plumbane)



2. Oxides

Monoxide เช่น CO, SiO, GeO, SnO, PbO

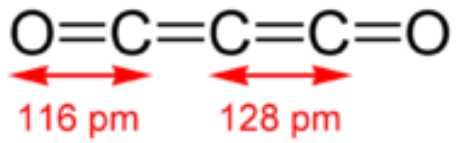
เช่น การเตรียม CO $C(s) + CO_2(g) \longrightarrow 2CO(g)$

$CO_2(g) + H_2(g) \longrightarrow CO(g) + H_2O$

Dioxide เช่น CO_2, SiO_2, GeO_2, SnO_2, PbO_2

Oxide อื่นๆ เช่น

Carbon suboxide or tricarbon dioxide (O=C=C=C=O)



Oxocarbons ($O=C_n=O$) รวมถึง CO_2 และ C_5O_2 (pentacarbon dioxide)

Oxycarbons ($C_{n+1}O_n$) ได้แก่ C_2O, C_3O_2, C_4O_3, C_5O_4,…

Pb_3O_4 (red lead) ได้จากการเผา PbO (litharge) ประกอบด้วย Pb_2^{2+}, Pb^{4+}, O_4

Pb_2O_3 (lead sesquioxide) ประกอบด้วย Pb^{2+}, Pb^{4+}, O_3

3. Halides

MX_4 ยกเว้น X = Br^-, I^- ของ Pb (เนื่องจาก Pb ออกซิไดซ์ Br^- และ I^- ไปเป็น Br_2 และ I_2)

MX_6 (M ≠ C) เช่น $(SiF_6)^{2-}$, $(GeCl_6)^{2-}$, $(SnBr_6)^{2-}$

Dihalide (MX_2) (M ≠ C) เช่น $GeCl_2$, $SnCl_2$, $PbCl_2$ ทั้งหมดนี้เป็นสารประกอบไอออนิก

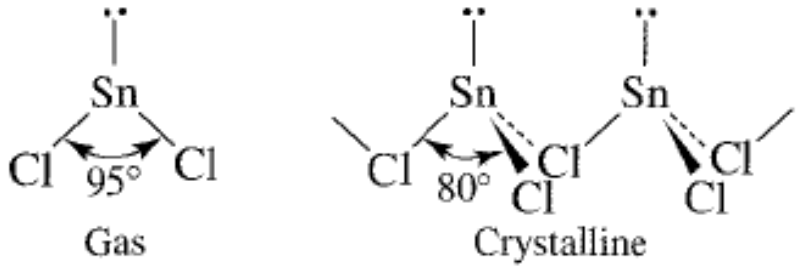


FIGURE 8-22 Structure of $SnCl_2$ in Gas and Crystalline Phases.

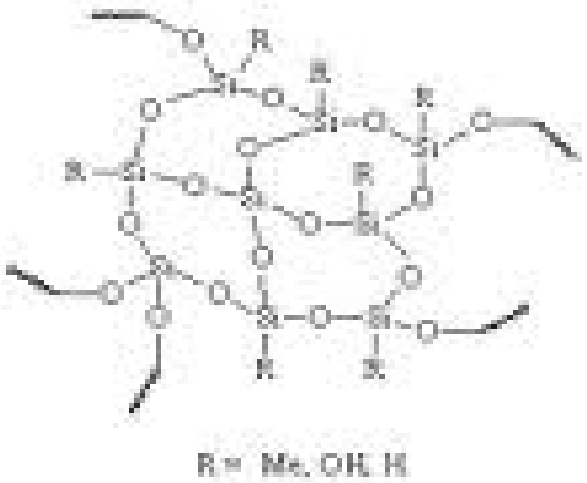
4. Cyanides (–C≡N) และ cyanogens (N≡C–C≡N)

การเตรียม HCN $2CH_4 + 2NH_3 + 3O_2 \xrightarrow[>800\ ^\circ C]{Cat.} 2HCN + 6H_2O$

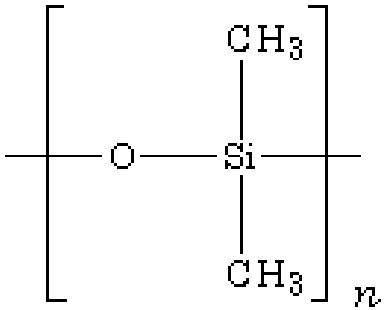
$CH_4 + NH_3 \xrightarrow[1200\ ^\circ C]{Pt} HCN + H_2$

5. Silicone สารประกอบ polymer ของ organosilicone

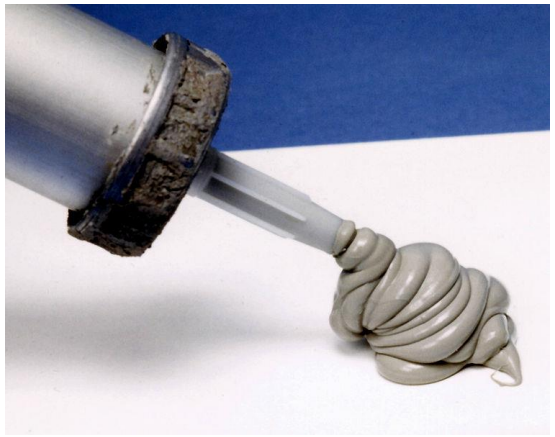
$$n\ Si(CH_3)_2Cl_2 + n\ H_2O \longrightarrow [Si(CH_3)_2O]_n + 2nHCl$$



R = Me, OH, H



ydimethylsilocane (PDMS)



http://en.wikipedia.org/wiki/File:Caulking.jpg

Silicones are obtained by the condensation of hydroxy organosilicon compounds formed by the hydrolysis of organosilicon halides. The first products are usually low in molecular weight (n = 2 to 7), and usually consist of a mixture of linear and cyclic species, especially the tetramer.

ธาตุเรพรีเซนเตทีฟ หมู่ VA (Pnicogens)

ได้แก่ N P As (semimetal) Sb(semimetal) Bi (metal)

ลักษณะเด่นของธาตุหมู่ VA

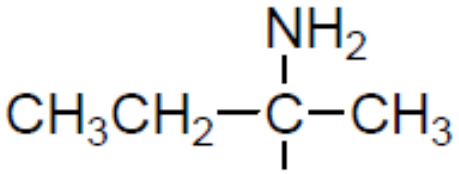
- Oxidation number = +3, +5
- มีแนวโน้มอย่างมากในการเกิดเป็นไอออนบวกมีประจุบวกหนึ่ง

Properties of the Group 13 (VA) Elements

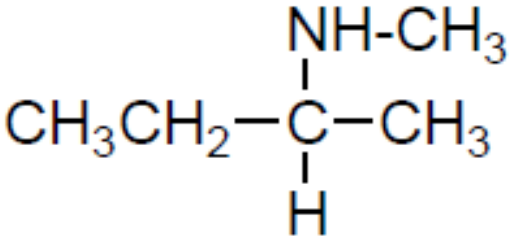
Element	IE (kJ mol^{-1})	EA (kJ mol^{-1})	Melting point (°C)	Boiling point (°C)	EN
N	1402	-7	-210	-195.8	3.066
P	1012	72	44	280.5	2.053
As	947	78			2.211
Sb	834	103	631	1587	1.984
Bi	703	91	271	1564	2.01

Nitrogen

- รับอิเล็คตรอนเกิด anionic forms ได้แก่ N^{3-} (nitride), N_3^- (azide), N^{2-}
- เกิดพันธะเดี่ยว (NH_3) หรือ multiple bond ได้ เช่น :N≡N:, –N=N–, azide
- เกิดพันธะเมื่อได้รับอิเล็คตรอนเพิ่มขึ้น เช่น NH_2^- (amide) หรือ NH^{2-} (imide)
- และเกิดพันธะเมื่อมีการสูญอิเล็คตรอน เช่น NH_4^+ และ NR_4^+
- มี coordination number ได้สูงสุดเท่ากับ 4 เช่น NH_4^+ และ NR_4^+
- เกิด cartenation



2-butanamine



N-methyl-2-butanamine

NITROGEN (Group VA or 15) Maximum (highest) oxidation state: +5 Minimum: –3

+5	NO_3^-	Nitrate ion. A strong oxidizing agent in acid solution.
+4	NO_2	Nitrogen dioxide, a reddish-brown gas. (Dimerizes to colorless N_2O_4.) NO_2 is the principal product of the reduction of *concentrated* HNO_3.
+3	NO_2^-	Nitrite ion (in basic solution).
	HNO_2	Nitrous acid (in acidic solution).
+2	NO	Nitric oxide, a colorless gas. Reacts rapidly with O_2 to form NO_2. NO is the principal product of the reduction of *dilute* HNO_3.
+1	N_2O	Nitrous oxide (laughing gas). Seldom formed in oxidation-reduction reactions.
0	N_2	Nitrogen gas. (Also called dinitrogen.) Very stable and unreactive.
–1	$HONH_2$	Hydroxylamine. A weak base.
–2	N_2H_4	Hydrazine. A weak base.
–3	NH_3	Ammonia (in basic solution). A colorless gas, very soluble in water.
	NH_4^+	Ammonium ion (in acidic solution).

สารประกอบของธาตุหมู่ VA

1. Hydrides

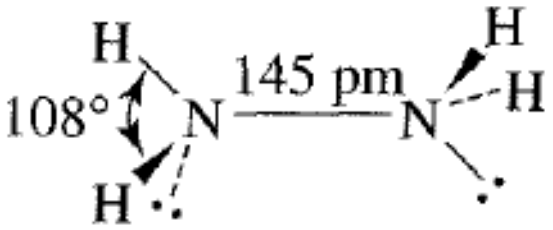
- **NH_3** เตรียมจาก $NH_4X + OH^- \longrightarrow NH_3 + H_2O + X^-$

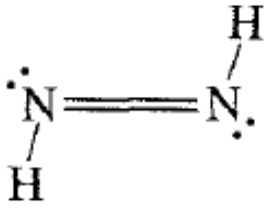
$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$

NH_3 เป็นเบสอ่อนในน้ำ; $NH_3(aq) + H_2O \longrightarrow NH_4^+ + OH^-$

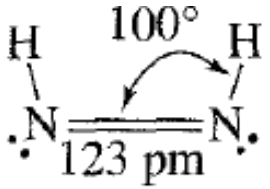
NH_3 รวมกับ H^+ ให้ ammonium salt; $NH_3(aq) + H^+ \longrightarrow NH_4^+$

อนุพันธ์ของ NH_3 ที่สำคัญ เช่น N_2H_4 (hydrazine), NH_2OH (hydroxylamine) ซึ่งเป็นเบสที่อ่อนกว่า NH_3





trans



cis

Diazene isomers

- **PH_3** (phosphine) เป็นเบสที่อ่อนกว่า NH_3 แต่เป็น reducing agent ที่แรงกว่า NH_3

เตรียมจาก $PH_4I + H_2O \longrightarrow PH_3 + H_3O^+ + I^-$

- **AsH_3, SbH_3, BiH_3** ไม่เสถียรและเป็นreducing agent ที่แรง

NH_3 is synthesized from its elements by the Haber-Bosch process, which typically uses finely divided iron as catalyst:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$$

Haber-Bosch process

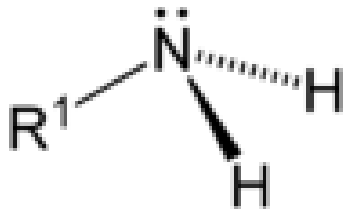
N_2 (adsorbed) $\longrightarrow$ 2N (adsorbed)

$H_2(g) \longrightarrow H_2$ (adsorbed)

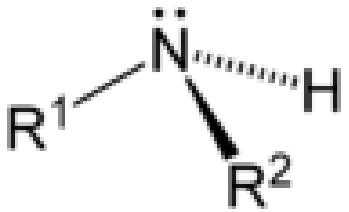
H_2 (adsorbed) $\longrightarrow$ 2H (adsorbed)

N (adsorbed) + 3H (adsorbed) $\longrightarrow$ NH_3 (adsorbed)

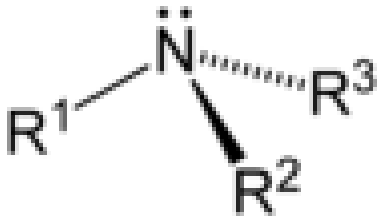
NH_3 (adsorbed) $\longrightarrow$ NH_3 (g)



Primary amine



Secondary amine



Tertiary amine

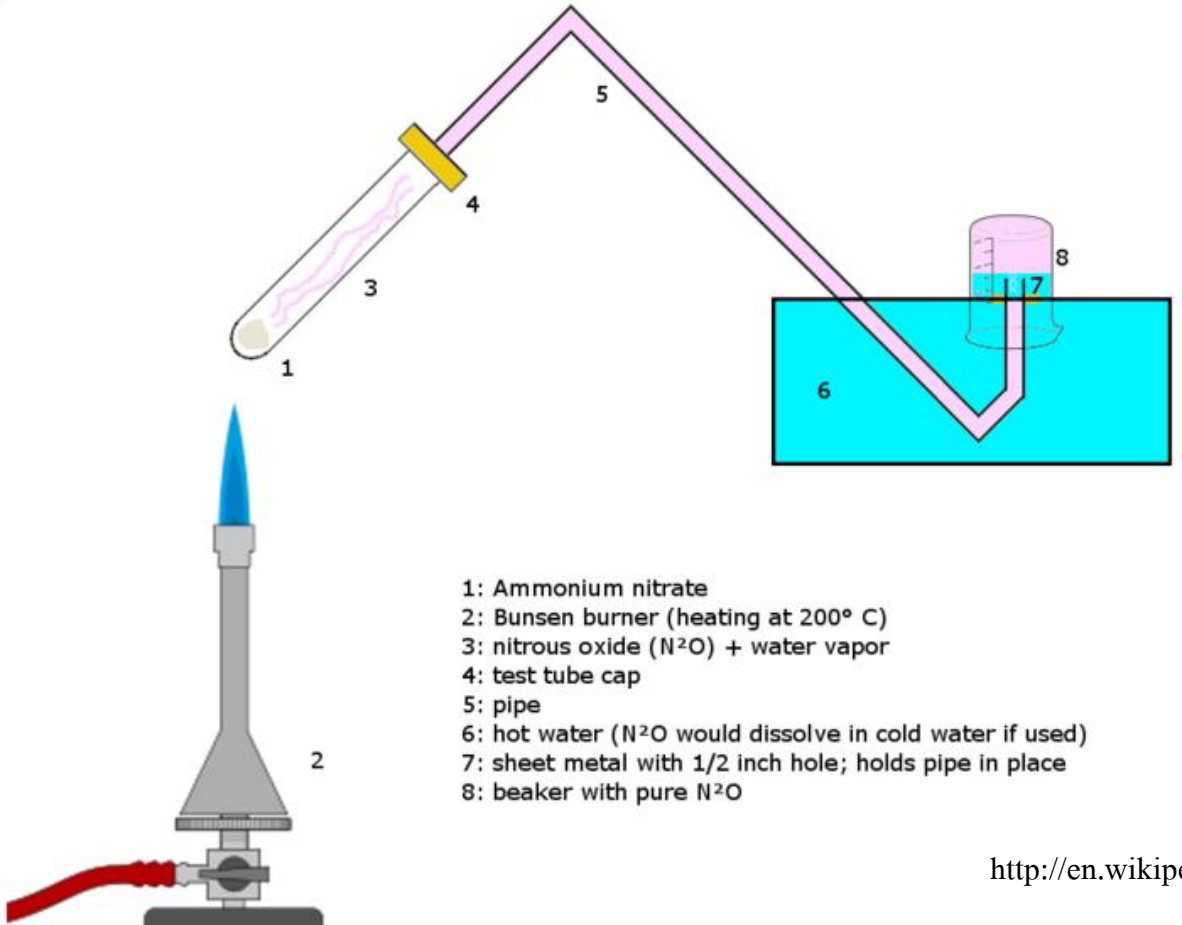
2. Oxides

Nitrous oxide (N_2O) เกิดจาก thermal decomposition ของ NH_4NO_3 (ammonium nitrate)

$$NH_4NO_3(s) \xrightarrow{>240\ ^\circ C} N_2O(g) + 2H_2O(g)$$

ก๊าซ N_2O หรือก๊าซหัวเราะ (laughing gas) มีสีน้ำตาลแดง

$$NH_3OH + Cl^- + NaNO_2 \longrightarrow N_2O + NaCl + 2H_2O$$



1: Ammonium nitrate
2: Bunsen burner (heating at 200° C)
3: nitrous oxide (N^2O) + water vapor
4: test tube cap
5: pipe
6: hot water (N^2O would dissolve in cold water if used)
7: sheet metal with 1/2 inch hole; holds pipe in place
8: beaker with pure N^2O

http://en.wikipedia.org/wiki/File:Nitrous_oxide_production.png

Nitric oxide (NO) เกิดจาก

$$8HNO_3 + 3Cu \longrightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO$$

NO ทำปฏิกิริยากับ O_2 อย่างรวดเร็ว $2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$

Phosphorous(III) oxide (P_4O_6) ได้จากการเผา phophorous ในที่มีอากาศอย่างจำกัด สารนี้เป็น anhydride ของ H_3PO_3

3. Halides

- เกิดสารประกอบ trihalide และ pentahalide
- N เกิดเฉพาะ trihalide เพราะมี coordination number สูงสุด เท่ากับ 4
- PCl_5 เป็น halide ที่ศึกษามาก เป็นของแข็งที่อุณหภูมิห้อง สลายตัวด้วยความร้อน ดังปฏิกิริยา

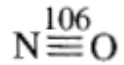
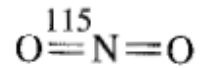
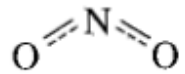
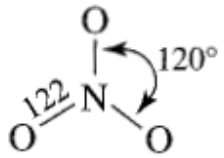
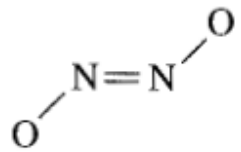
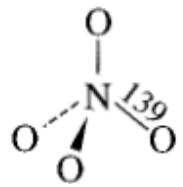
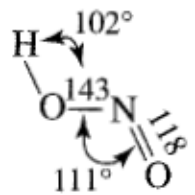
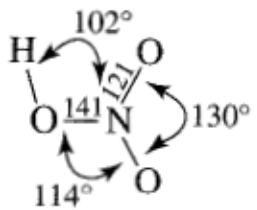
$$PCl_5 \longrightarrow PCl_3 + Cl_2$$

4. Phosphides และ Arsenides ได้แก่ M_3P หรือ M_3As (M = หมู่ IA)

M_3P_2 หรือ M_3As_2 (M = หมู่ IIA)

TABLE 8-10
Compounds and Ions Containing Nitrogen and Oxygen

Formula	*Name*	*Structure*[a]	*Notes*
N_2O	Nitrous oxide	$N{=}N{=}O$	mp = −90.9°C; bp = −88.5°C
NO	Nitric oxide	$N{\equiv}O$ (115)	mp = −163.6°C; bp = −151.8°C; bond order approximately 2.5; paramagnetic
NO_2	Nitrogen dioxide	O(119)N(134°)O	Brown, paramagnetic gas; exists in equilibrium with N_2O_4; $2\ NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$
N_2O_3	Dinitrogen trioxide	O(114)N(186)N(120)O; O(105°); N(117°); O(122); O(130°)	mp = −100.1°C; dissociates above melting point: $N_2O_3 \rightleftharpoons NO + NO_2$
N_2O_4	Dinitrogen tetroxide	O(121)N(175)N(135°)O	mp = −11.2°C; bp = −21.15°C; dissociates into $2\ NO_2$ [ΔH(dissociation) = 57 kJ/mol]
N_2O_5	Dinitrogen pentoxide	O–N–O–N–O	N—O—N bond may be bent; consists of $NO_2^+NO_3^-$ in the solid

NO^+	Nitrosonium or nitrosyl		Isoelectronic with CO
NO_2^+	Nitronium or nitryl		Isoelectronic with CO_2
NO_2^-	Nitrite		N—O distance varies from 113 to 123 pm and bond angle varies from 116° to 132° depending on cation; versatile ligand (see Chapter 9)
NO_3^-	Nitrate		Forms compounds with nearly all metals; as ligand, has a variety of coordination modes
$N_2O_2^{2-}$	Hyponitrite		Useful reducing agent
NO_4^{3-}	Orthonitrate		Na and K salts known; decomposes in presence of H_2O and CO_2
HNO_2	Nitrous acid		Weak acid (pK_a = 3.3 at 25°C); disproportionates: $3\ HNO_2 \rightleftharpoons H_3O^+ + 2\ NO + NO_3^-$ in aqueous solution
HNO_3	Nitric acid		Strong acid in aqueous solution; concentrated aqueous solutions are strong oxidizing agents

ธาตุเรพรีเซนเตทีฟ หมู่ VIA (Chalcogens)

ได้แก่ O S Se Te (semimetal) Po (metal)

การรับอิเล็คตรอนเพิ่มอีก 2 เพื่อให้ครบ octet rule ดังนี้

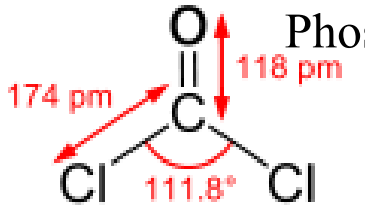
1. เกิดเป็นไอออนลบมีประจุ 2 (X^{2-}) เช่น สารประกอบ oxide และ sulfide

2. เกิดเป็นไอออนลบ OH^- และ SH^-

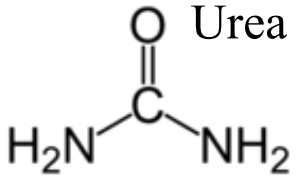
สารประกอบ SeH^- และ TeH^-

3. เกิดพันธะ covalent 2 พันธะในสารประกอบ hydride เช่น H_2O, H_2S, H_2Se และ H_2Te

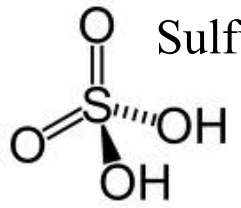
4. เกิดพันธะคู่ 1 พันธะ พบในสารประกอบ oxygen และ sulfur เช่น



Phosgene



Urea (carbamide)



Sulfuric acid

5. O รับอิเล็คตรอนคู่ที่ให้มาจากอะตอมอื่น ได้ดีกว่า S เพราะค่า E.N. ลดลงจากบนลงล่าง

$R_3N: \longrightarrow O$

$R_3N: \longrightarrow S$

Properties of the Group 16 (VIA) Elements

Element	IE (kJ mol^{-1})	EA (kJ mol^{-1})	Melting point (°C)	Boiling point (°C)	EN
O	1314	141	-218.8	-183.0	3.610
S	1000	200	112.8	444.7	2.589
Se	941	195	217	685	2.424
Te	869	190	452	990	2.158
Po	812	180	250	962	2.19

สารประกอบของธาตุหมู่ VIA

1. Hydrides

สูตร H_2X ได้แก่ H_2O, H_2S, H_2Se, H_2Te

H_2O ระเหยยากกว่า H_2S เพราะ H_2O เกิด hydrogen bond

H_2S เป็นกรดในน้ำ: $H_2S + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + SH^-$

H_2O ระเหยยากกว่า H_2S เพราะ H_2O เกิด hydrogen bond

Sulfanes เป็นสารประกอบ H_2S_2 ถึง H_2S_6 เกิดจากปฏิกิริยา

$$2H_2S_2\,(l) + S_nCl_2 \qquad 2HCl(g) + H_2S_n$$

2. Oxides

SO_2 (sulfurdioxide) เตรียมจากการเผา sulfur หรือ sulfide ในอากาศ

H_2SO_3 (sulfurous acid) อยู่ในรูปของ hydrate ($H_2SO_3.6H_2O$)

3. Halides เช่น S_2F_2 Se_2Cl_2 $TeBr_2$ TeI_4

พวกที่มี halide ต่ำ (A_2X_2, AX_2, AX_4) เกิดจากการรวมตัวกันโดยตรงของธาตุกับ halogen เป็นสารประกอบ covalent มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาและถูก hydrolysis ได้ง่ายเช่น SF_4

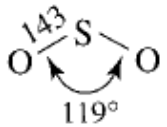
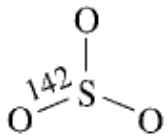
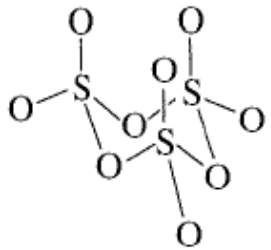
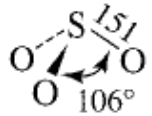
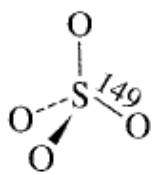
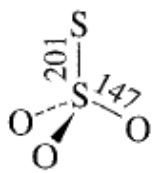
$$SF_4 + 2H_2O \longrightarrow SO_2 + 4HF$$

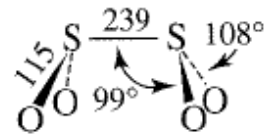
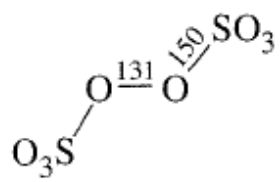
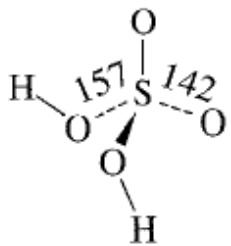
พวกที่มี halide มาก เช่น SF_6 มีความเฉื่อยต่อการเกิดปฏิกิริยาเคมี เพราะมีค่า dielectric strength และ M.W. สูง, ความแข็งแรงของพันธะ S–F สูง, coordination saturation และ steric hindrance ที่ sulfur

Dielectric Strength is a measure of the electrical **strength** of a material as an insulator.

Dielectric strength is defined as the maximum voltage required to produce a **dielectric** breakdown through the material and is expressed as Volts per unit thickness.

TABLE 8-13
Molecules and Ions Containing Sulfur and Oxygen

Formula	*Name*	*Structure*[a]	*Notes*
SO_2	Sulfur dioxide		mp = −75.5°C; bp = −10.0°C; colorless, choking gas; product of combustion of elemental sulfur
SO_3	Sulfur trioxide		mp = 16.9°C; bp = 44.6°C; formed from oxidation of SO_2: $SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow SO_3$; in equilibrium with trimer S_3O_9 in liquid and gas phases; reacts with water to form sulfuric acid
	Trimer		
SO_3^{2-}	Sulfite		Conjugate base of HSO_3^-, formed when SO_2 dissolves in water
SO_4^{2-}	Sulfate		T_d symmetry, extremely common ion, used in gravimetric analysis
$S_2O_3^{2-}$	Thiosulfate		Moderate reducing agent, used in analytical determination of I_2: $I_2 + 2\,S_2O_3^{2-} \longrightarrow 2\,I^- + S_4O_6^{2-}$

$S_2O_4^{2-}$	Dithionite		Very long S—S bond; dissociates into SO_2^-: $S_2O_4^{2-} \rightleftharpoons 2\ SO_2^-$; Zn and Na salts used as reducing agents
$S_2O_8^{2-}$	Peroxodisulfate		Useful oxidizing agent, readily reduced to sulfate: $S_2O_8^{2-} + 2\ e^- \rightleftharpoons 2\ SO_4^{2-}$, $\mathscr{E}^\circ = 2.01$ V
H_2SO_4	Sulfuric acid		C_2 symmetry; mp = 10.4°C; bp = ~300°C (dec); strong acid in aqueous solution; undergoes autoionization: $2\ H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3SO_4^+ + HSO_4^-$, $pK = 3.57$ at 25° C

Formula	Name	O–O distance (pm)	Notes
O_2^+	Dioxygenyl	112.3	Bond order 2.5
O_2	Dioxygen	120.7	Coordinates to transition metals; singlet O_2 (excited state) important in photochemical reactions, oxidizing agent
O_2^-	Superoxide	128	Moderate oxidizing agent; most stable compounds are KO_2, RbO_2, CsO_2
O_2^{2-}	Peroxide	149	Forms ionic compounds with alkali metals, Ca, Sr, Ba; strong oxidizing agent
O_3	Ozone	127.8	Bond angle 116.8°; strong oxidizing agent; absorbs in UV (below 320 nm)
O_3^-	Ozonide	134	Formed from reaction of O_3 with dry alkali metal hydroxides, decomposed to O_2^-

Polonium (Po)

เป็นธาตุกัมมันตภาพรังสี (radioactive) ได้จากปฏิกิริยา

$$^{210}_{83}\text{Bi}\ (n,\gamma) \longrightarrow {}^{210}_{84}\text{Po} + {}^{0}_{-1}\text{e}$$

- มีความอ่อน จุดหลอมเหลวต่ำ เป็นธาตุที่มีสภาพไฟฟ้าบวกมากที่สุดในหมู่ VIA
- มีโครงสร้าง cubic และ rhombohedral
- เกิดเป็นสารประกอบเช่น PoO, PoO_2, $PoCl_2$, $PoCl_4$, PoI_4

  สารประกอบ sulfate เช่น $(PoO_2)SO_4$
- Toxic สูง เพราะเป็นธาตุ radioactive ที่มีความเข้มรังสีสูง

ธาตุเรพรีเซนเตทีฟ หมู่ VIIA (Halogens, salt fomer)

ได้แก่ F Cl Br I At (oxidation state = –1)

สมบัติทั่วไป

- รับอิเล็คตรอน 1 ตัวเกิด halide ion (X^-)

-เกิดพันธะ covalent กับอโลหะ

- เป็นอโลหะที่ไวในการเกิดปฏิกิริยา

- เกิดสารประกอบที่มีเลขออกซิเดชันเป็นได้ทั้งบวกและลบ (–1 ถึง +7) ยกเว้น F มีเลขออกซิเดชันเป็น –1 เท่านั้น (เพราะไม่สามารถขยาย quantum ได้)

				Halogen Molecules, X_2			
Element	*Ionization Energy ($kJ\ mol^{-1}$)*	*Electron Affinity ($kJ\ mol^{-1}$)*	*Electro-negativity*	*Melting Point (°C)*	*Boiling Point (°C)*	*X—X Distance (pm)*	*ΔH of Dissociation ($kJ\ mol^{-1}$)*
F	1681	328	4.193	−218.6	−188.1	143	158.8
Cl	1251	349	2.869	−101.0	−34.0	199	242.6
Br	1140	325	2.685	−7.25	59.5	228	192.8
I	1008	295	2.359	113.6[a]	185.2	266	151.1
At	930[b]	270[b]	2.39[b]	302[b]			

สารประกอบของธาตุหมู่ VIIA

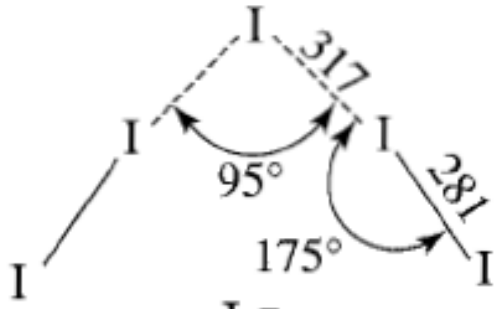
1. Hydrogenhalide (HX)

เตรียมจากการรวมตัวกันโดยตรงระหว่างธาตุ H กับ X

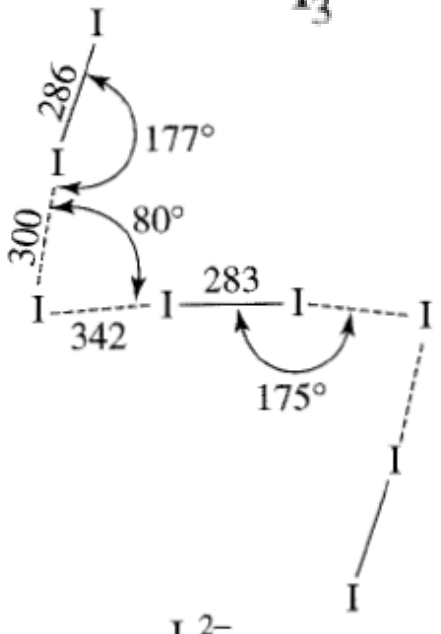
2. Polyatomic ions

$I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$ $K \approx 698$ at 25° C in aqueous solution

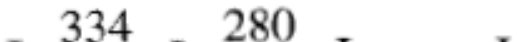
I_3^-



I_5^-



I_8^{2-}



I_4^{2-}

3. Interhalogen compounds

TABLE 8-15
Interhalogen Species

Formation Oxidation State of Central Atom	*Number of Lone Pairs on Central Atom*	*Compounds and Ions*						
+7	0			IF_7				
				IF_6^+				
				IF_8^-				
+5	1	ClF_5	BrF_5	IF_5				
		ClF_4^+	BrF_4^+	IF_4^+				
			BrF_6^-	IF_6^-				
+3	2	ClF_3	BrF_3	IF_3		I_2Cl_6		
		ClF_2^+	BrF_2^+	IF_2^+		ICl_2^+	IBr_2^+	$IBrCl^+$
		ClF_4^-	BrF_4^-	IF_4^-		ICl_4^-		
+1	3	ClF	BrF	IF	BrCl	ICl	IBr	
		ClF_2^-	BrF_2^-	IF_2^-	$BrCl_2^-$	ICl_2^-	IBr_2^-	
					Br_2Cl^-	I_2Cl^-	I_2Br^-	$IBrCl^-$

4. Pseudohalogens

เป็นสารประกอบที่มีสมบัติคล้ายกับ halogen เช่น cyanogen $(CN)_2$ มีสมบัติคล้าย dihalogens ที่เกิด dissociation ด้วยความร้อนและแสง

$$NC{-}CN \xrightarrow{\Delta \text{ or light}} 2CN\cdot$$

TABLE 8-16
Pseudohalogens

Characteristics	*Examples*[a]		
Neutral diatomic species	Cl_2	$(CN)_2$	$[Co(CO)_4]_2$
Ion of 1− charge	Cl^-	CN^-	$[Co(CO)_4]^-$
Formation of hydrohalic acids	HCl	HCN	$HCo(CO)_4$ (strong)[b]
Formation of interhalogen compounds	ICl, BrCl, ClF	$Cl_2 + (CN)_2 \longrightarrow 2\,ClCN$	$[Co(CO)_4]_2 + I_2 \longrightarrow 2\,ICo(CO)_4$
Formation of heavy metal salts of low solubility	AgCl, $PbCl_2$	AgCN	$AgCo(CO)_4$
Addition to unsaturated species	$Cl_2 + C{=}C \longrightarrow -\overset{Cl}{\underset{|}{C}}-\overset{Cl}{\underset{|}{C}}-$	$[Co(CO)_4]_2 + F_2C{=}CF_2 \longrightarrow (OC)_4Co-\overset{F}{\underset{F}{C}}-\overset{F}{\underset{F}{C}}-Co(CO)_4$	

Astatine (At)

$$^{209}Bi\ (\alpha,2n) \longrightarrow {}^{210}At$$

- มี 21 isotopes แต่ ^{211}At มีชีวิตนานที่สุด ($t_{1/2}$ = 8.3 hr)
- สารประกอบเช่น AtI, $CsAtI_2$

Pseudohalide and Pseudohalogen

Pseudohalide	Ion	Pseudohalogen
Cyanide	CN^-	Cyanogen $(CN)_2$
Cyanate	OCN^-	
Thiocyanate	SCN^-	Thiocyanogen $(SCN)_2$
Selenocyanate	$SeCN^-$	Selenocyanogen $(SeCN)_2$
Tellurocyanate	$TeCN^-$	
Azide	N_3^-	
Aziothiocarbonate	$SCSN_3^-$	Azidocarbondisulphide $(SCSN_3)_2$
Isocyanate	ONC^-	

A guide to advance study, p. 421

ธาตุเรพรีเซนเตทีฟ หมู่ VIIIA (Noble gases)

ได้แก่ He Ne Ar Kr Xe Rn

สมบัติทั่วไป

- อยู่ในสถานะก๊าซ เป็นอะตอมเดี่ยวๆในหนึ่งโมเลกุล
- เฉื่อยต่อการเกิดปฏิกิริยาเคมี
- มีการเตรียมสารประกอบของ Xe ได้เช่น

$$Xe + F_2 \longrightarrow XeF_2$$

$$XeF_2 + F_2 \longrightarrow XeF_4$$

$$XeF_4 + F_2 \longrightarrow XeF_6$$

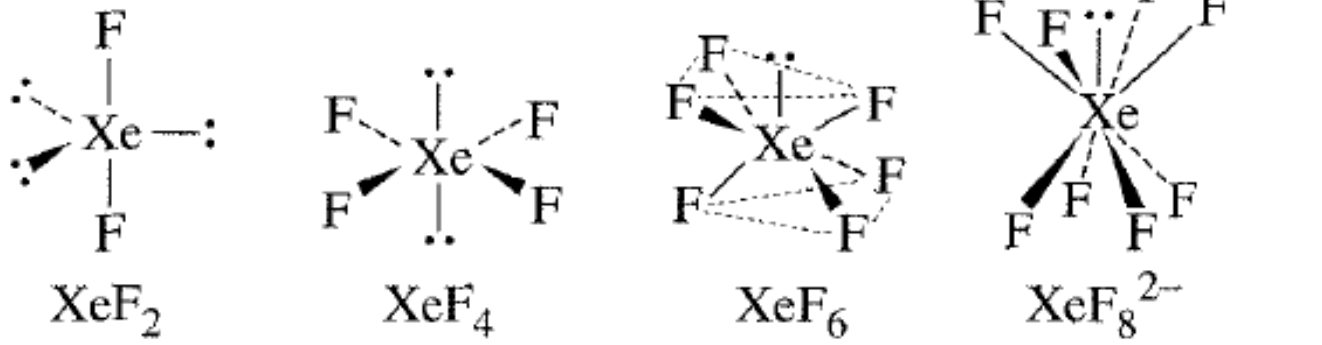
- Isotope ของ Rn เกิดขึ้นระหว่างมีการแตกสลายของธาตุกัมมันตภาพรังสี
- He เกิดจากการแตกสลายทางกัมมันตภาพรังสีให้ γ และ α

TABLE 8-17
Properties of the Group 18 (VIIIA) Elements: The Noble Gases

Element	*Ionization Energy (kJ mol^{-1})*	*Melting Point (°C)*	*Boiling Point (°C)*	*Enthalpy of Vaporization (kJ mol^{-1})*	*Electronegativity*	*Abundance in Dry Air (% by Volume)*
He[a]	2372	—	−268.93	0.08	4.160	0.000524
Ne	2081	−248.61	−246.06	1.74	4.787	0.001818
Ar	1521	−189.37	−185.86	6.52	3.242	0.934
Kr	1351	−157.20	−153.35	9.05	2.966	0.000114
Xe	1170	−111.80	−108.13	12.65	2.582	0.0000087
Rn	1037	−71	−62	18.1	2.60[b]	Trace

TABLE 8-18
Noble Gas Compounds and Ions

Formal Oxidation State of Noble Gas	*Number of Lone Pairs on Central Atom*	*Compounds and Ions*			
+2	3	KrF^+	XeF^+		
		KrF_2	XeF_2		
+4	2		XeF_3^+		
			XeF_4	$XeOF_2$	
			XeF_5^-		
+6	1		XeF_5^+	$XeOF_4$	XeO_3
			XeF_6	XeO_2F_2	
			XeF_7^-	XeO_3F^-	
			XeF_8^{2-}	$XeOF_5^-$	
+8	0			XeO_3F_2	XeO_4
					XeO_6^{4-}



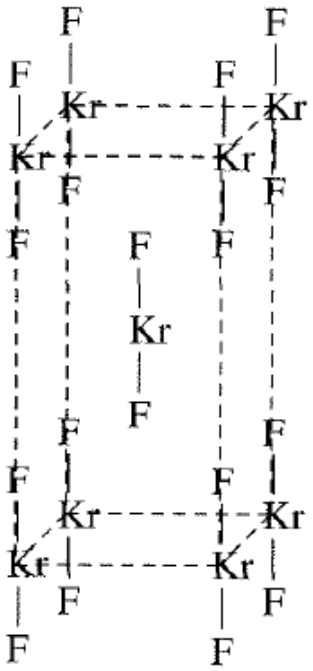


FIGURE 8-35 Krypton Fluoride Crystal Structure.

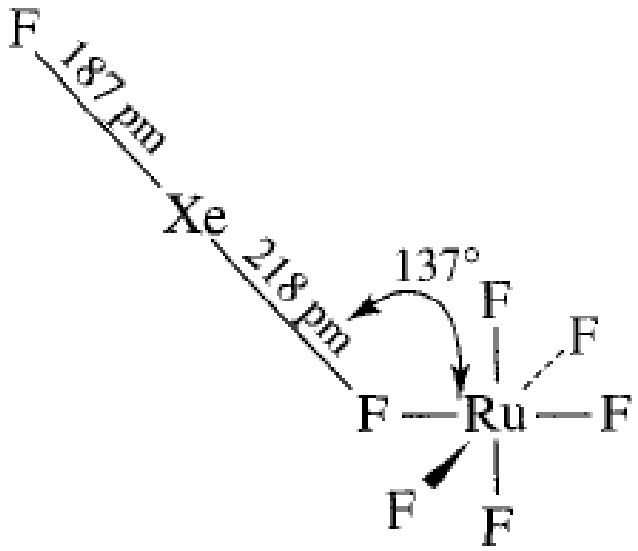


FIGURE 8-33 $[XeF]^+[RuF_6]^-$.

Cations whose salts are generally soluble	Na^+, K^+, NH_4^+, and other Group IA metal ions
Anions whose salts are all soluble	NO_3^-, CH_3COO^-, and ClO_4^-
Anions whose salts are generally soluble	Cl^-, except for AgCl, Hg_2Cl_2, and $PbCl_2$
	Br^-, except for AgBr, Hg_2Br_2, $PbBr_2$, and $HgBr_2$
	I^-, except for AgI, Hg_2I_2, PbI_2, and HgI_2
	SO_4^{2-} except for $CaSO_4$, $SrSO_4$, $BaSO_4$, $PbSO_4$, Hg_2SO_4, and Ag_2SO_4
Anions whose salts are generally insoluble	S^{2-}, except for those of IA and IIA metals and $(NH_4)_2S$
	CO_3^{2-} except for those of IA metals and $(NH_4)_2CO_3$
	SO_3^{2-} except for those of IA metals and $(NH_4)_2SO_3$
	PO_4^{2-} except for those of IA metals and $(NH_4)_2PO_4$
	OH^- except for those of IA metals, $Ba(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, and $Ca(OH)_2$