

Chapter 3 Transition Elements

(CH 331 1/2564)

- 3.1 ลักษณะทั่วไปของธาตุทรานสิชัน
- 3.2 ลักษณะเด่นของธาตุทรานสิชัน
- 3.3 การแบ่งตามการเติมอิเล็กตรอนในชั้น d ออร์บิทัล
- 3.4 รัศมีอะตอม (Atomic radii)
- 3.5 พลังงานไอออนไนเซชัน (Ionization energy)
- 3.6 เลขออกซิเดชัน (Oxidation number)
 - Slater's rule
- 3.7 สมบัติความเป็นแม่เหล็ก
- 3.8 การจัดเรียงอิเล็กตรอนของธาตุทรานสิชัน (Electron configuration)

PERIODIC TABLE OF ELEMENTS

1 H Hydrogen Nonmetal																2 He Helium Noble Gas																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
3 Li Lithium Alkali Metal																4 Be Beryllium Alkaline Earth Metal																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
11 Na Sodium Alkali Metal																12 Mg Magnesium Alkaline Earth Metal																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
19 K Potassium Alkali Metal																20 Ca Calcium Alkaline Earth Metal																21 Sc Scandium Transition Metal																22 Ti Titanium Transition Metal																23 V Vanadium Transition Metal																24 Cr Chromium Transition Metal																25 Mn Manganese Transition Metal																26 Fe Iron Transition Metal																27 Co Cobalt Transition Metal																28 Ni Nickel Transition Metal																29 Cu Copper Transition Metal																30 Zn Zinc Transition Metal																31 Ga Gallium Post-Transition Metal																32 Ge Germanium Metalloid																33 As Arsenic Metalloid																34 Se Selenium Nonmetal																35 Br Bromine Halogen																36 Kr Krypton Noble Gas																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
37 Rb Rubidium Alkali Metal																38 Sr Strontium Alkaline Earth Metal																39 Y Yttrium Transition Metal																40 Zr Zirconium Transition Metal																41 Nb Niobium Transition Metal																42 Mo Molybdenum Transition Metal																43 Tc Technetium Transition Metal																44 Ru Ruthenium Transition Metal																45 Rh Rhodium Transition Metal																46 Pd Palladium Transition Metal																47 Ag Silver Transition Metal																48 Cd Cadmium Transition Metal																49 In Indium Post-Transition Metal																50 Sn Tin Post-Transition Metal																51 Sb Antimony Metalloid																52 Te Tellurium Metalloid																53 I Iodine Halogen																54 Xe Xenon Noble Gas																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
55 Cs Cesium Alkali Metal																56 Ba Barium Alkaline Earth Metal																*																72 Hf Hafnium Transition Metal																73 Ta Tantalum Transition Metal																74 W Tungsten Transition Metal																75 Re Rhenium Transition Metal																76 Os Osmium Transition Metal																77 Ir Iridium Transition Metal																78 Pt Platinum Transition Metal																79 Au Gold Transition Metal																80 Hg Mercury Transition Metal																81 Tl Thallium Post-Transition Metal																82 Pb Lead Post-Transition Metal																83 Bi Bismuth Post-Transition Metal																84 Po Polonium Metalloid																85 At Astatine Halogen																86 Rn Radon Noble Gas																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
87 Fr Francium Alkali Metal																88 Ra Radium Alkaline Earth Metal																**																104 Rf Rutherfordium Transition Metal																105 Db Dubnium Transition Metal																106 Sg Seaborgium Transition Metal																107 Bh Bohrium Transition Metal																108 Hs Hassium Transition Metal																109 Mt Meitnerium Transition Metal																110 Ds Darmstadtium Transition Metal																111 Rg Roentgenium Transition Metal																112 Cn Copernicium Transition Metal																113 Nh Nihonium Post-Transition Metal																114 Fl Flerovium Post-Transition Metal																115 Mc Moscovium Post-Transition Metal																116 Lv Livermorium Post-Transition Metal																117 Ts Tennessine Halogen																118 Og Oganesson Noble Gas																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															

ธาตุทรานสิชันคือธาตุที่มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนไม่เต็มใน d หรือ f orbital เมื่อเป็นอะตอมอิสระหรือไอออนอิสระ

3.1 ลักษณะทั่วไปของธาตุทรานสิชัน

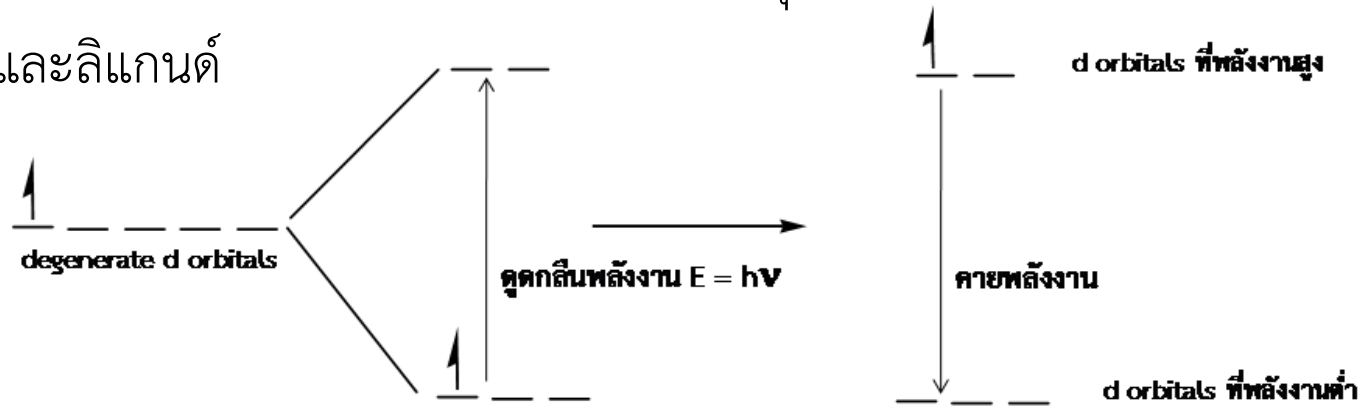
1. มีชั้นถัดจากชั้นนอกสุดที่ขยายได้ ธาตุกลุ่มนี้มีความเป็นโลหะ มีความเป็นมันเงา (luster) ทำให้เป็นเส้นบางได้ (ductile) และใช้ทำโลหะผสม (alloys)
2. นำไฟฟ้าและความร้อนสูง เงินเป็นตัวนำที่ดีที่สุด และทองแดงรองลงมา
3. มีความหนัก (hard) และแข็งแรง (strong) เช่น เหล็ก ทังสเตน จึงใช้ในการก่อสร้าง แต่ทอง เงิน ทองแดง เป็นโลหะที่มีความอ่อน
4. มีสมบัติในการเปลี่ยนรูปร่าง ได้ มีผลต่อการนำไฟฟ้าและความร้อนที่ดี มีความแข็งแรง จุดเดือด-จุดหลอมเหลวสูง ความหนาแน่นสูง ผิวเป็นมันแวววาว เพราะการเกิดพันธะโลหะ มีจำนวนวาเลนซ์อิเล็กตรอนในพันธะโลหะมาก ซึ่งอิเล็กตรอนในทะเลนี้เคลื่อนที่ไปมาได้ไม่จับกับอะตอมใดอะตอมหนึ่ง ทำให้อะตอมยึดกันอย่างแข็งแรง
5. ทำปฏิกิริยากับออกซิเจนเกิดเป็นออกไซด์ที่ผิวของโลหะ เช่น เหล็กออกไซด์ Fe_2O_3 (hematite)
Au, Ag, Pt, Pd ไม่เกิดออกไซด์

3.2 ลักษณะเด่นของธาตุทรานสิชัน (ที่แตกต่างจากธาตุ s และ p block)

1. มีเลขออกซิเดชันได้หลายค่า จึงเป็นได้ทั้ง oxidizing และ reducing agent

ยกเว้น หมู่ IIB (Zn, Cd, Hg) O.S. = 2 หมู่ IIIB (Sc, Y, La, Ac) O.S. = 3

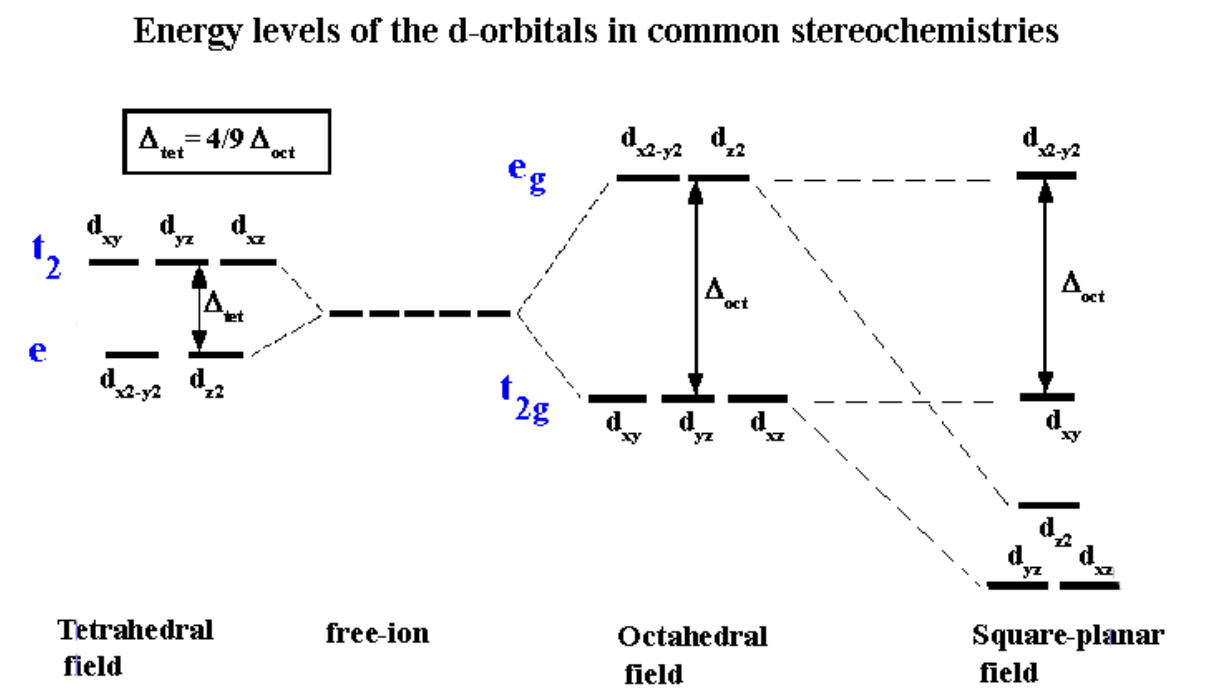
2. ดูดกลืนแสงในช่วง visible จึงมีสี สารประกอบของธาตุทรานสิชันมักมีสี แล้วแต่ชนิดของธาตุ เลขออกซิเดชัน และลิแกนด์



มีสีเกิดจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนใน d orbital หรือเกิด d-d electronic transition ซึ่งเกิดเป็น electromagnetic spectrum ในย่านวิสิเบิล โลหะไอออนจะดูดกลืนสีหนึ่งๆเมื่อเกิด d-d electronic transition และมีการคายสีที่เหลือออกมา จึงเป็นสีของไอออนที่มองเห็น

การเกิด d-d electronic transition เกิดได้ต่อเมื่อมีอิเล็กตรอนไม่เต็มใน d orbital ดังนั้นโลหะไอออนที่มีสีเป็นโลหะไอออนที่มีอิเล็กตรอนไม่เต็มใน d orbital ส่วนโลหะไอออนที่มีอิเล็กตรอนเต็มหรือไม่มีอิเล็กตรอนใน d orbital เลย โลหะไอออนนั้นไม่แสดงสี

3. เป็นสารที่มีสมบัติความเป็นแม่เหล็ก (paramagnetic) ขณะที่สารประกอบของธาตุกลุ่ม s และ p ไม่มีสีและเป็นสารที่ไม่มีสมบัติความเป็นแม่เหล็ก (diamagnetic)



4. มีแนวโน้มที่จะเกิดสารเชิงซ้อน (complex หรือ coordination compound) ได้ง่ายกว่า เช่น heme, ferrocene

5. มีสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น แพททินัมใช้เป็นตัวเร่งในปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันในการเตรียมอัลคีนให้เป็นอัลเคน

3.3 การแบ่งตามการเติมอิเล็กตรอนในชั้น d ออร์บิทัล

1. Series ที่ 1 (light elements) เติมอิเล็กตรอนเข้าไปใน 3d orbital

3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
3B	4B	5B	6B	7B		8B		1B	2B
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
$3d^1 4s^2$	$3d^2 4s^2$	$3d^3 4s^2$	$3d^5 4s^1$	$3d^5 4s^2$	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$	$3d^{10} 4s^1$	$3d^{10} 4s^2$

2. Series ที่ 2 (heavy elements) เติมอิเล็กตรอนเข้าไปใน 4d orbital

3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
3B	4B	5B	6B	7B		8B		1B	2B
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
$4d^1 5s^2$	$4d^2 5s^2$	$4d^3 5s^2$	$4d^5 5s^1$	$4d^5 5s^2$	$4d^7 5s^1$	$4d^8 5s^1$	$4d^{10}$	$4d^{10} 5s^1$	$4d^{10} 5s^2$

3. Series ที่ 3 (heavy elements) เติมอิเล็กตรอนเข้าไปใน 5d orbital

3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
3B	4B	5B	6B	7B		8B		1B	2B
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
57	72	73	74	75	76	77	78	79	80
$4f^0 5d^1$	$4f^{14} 5d^2$	$4f^{14} 5d^3$	$4f^{14} 5d^4$	$4f^{14} 5d^5$	$4f^{14} 5d^6$	$4f^{14} 5d^7$	$4f^{14} 5d^9$	$4f^{14} 5d^{10}$	$4f^{14} 5d^{10}$
$6s^2$	$6s^2$	$6s^2$	$6s^2$	$6s^2$	$6s^2$	$6s^2$	$6s^1$	$6s^1$	$6s^2$

4. Series ที่ 4 (heavy elements) เติมอิเล็กตรอนเข้าไปใน 6d orbital

3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
3B	4B	5B	6B	7B		8B		1B	2B
Ac	Ku	Ha	Sg	Bh	Hs	Mt			
89	104	105	106	107	108	109			
$5f^0 6d^1$	$5f^{14} 6d^2$	$5f^{14} 6d^3$	$5f^{14} 6d^4$	$5f^{14} 6d^5$	$5f^{14} 6d^6$	$5f^{14} 6d^7$			
$7s^2$	$7s^2$	$7s^2$	$7s^2$	$7s^2$	$7s^2$	$7s^2$			

ทั้ง 4 series มีสมบัติทางเคมีและกายภาพแตกต่างกัน เพราะมีการเติมอิเล็กตรอนเข้าไปใน 3d, 4d, 5d และ 6d ตามลำดับ

เช่น Series ที่ 1 อิเล็กตรอนใน 3d และ 4s orbital มีส่วนสำคัญในการกำหนดปฏิกิริยาและสมบัติ $\therefore$ เลขออกซิเดชันสูงสุดมาจากผลรวมของจำนวนอิเล็กตรอนใน 3d และ 4s orbital และ oxidation state สูงสุดเท่ากับ group oxidation state

ธาตุที่มีอิเล็กตรอนใน d orbital > 5 (ธาตุที่อยู่หลังจาก Mn) เลขออกซิเดชันสูงสุดไม่เท่ากับอิเล็กตรอนใน 3d และ 4s orbital อิทธิพลของ 3d และ 4s orbital มีบทบาทต่อปฏิกิริยาและสมบัติทางเคมีลดลง และ oxidation state สูงสุดไม่เท่ากับ group oxidation state

				7					
			6	6	6				
		5	5	5	5	5			
	4	4	4	4	4	4	4		
3	3	3	3	3	3	3	3	3	
	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	1	1	1	1	1	1	1	1	
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn

3.4 รัศมีอะตอม (Atomic radii)

คาบเดียวกัน: อะตอมมีขนาดไล่เลี่ยกันแม้เลขอะตอมเพิ่มขึ้น เพราะอิเล็กตรอนที่เพิ่มขึ้นถูกบดบังด้วยอิเล็กตรอนใน d orbital ได้ไม่ดี ทำให้การดึงดูดของอิเล็กตรอนกับนิวเคลียสไปได้ไม่ดีเท่าที่ควร

หมู่เดียวกัน: ขนาดอะตอมเพิ่มขึ้นจากบนลงล่างจาก 3d series ไปยัง 4d series เพราะเป็นการเพิ่ม shell แต่ 4d series กับ 5d series ขนาดอะตอมใกล้เคียงกันหรือเล็กกว่า เพราะมีกลุ่มธาตุ Lanthanides และ Actinides คั่น ธาตุเหล่านี้มีประจุบวกที่นิวเคลียสสูง มีวาเลนซ์อิเล็กตรอนอยู่ใน 5d และ 4f orbital แต่ทำหน้าที่บดบังได้ไม่ดี (shielding: $s > p > d > f$) ทำให้วาเลนซ์อิเล็กตรอนได้รับแรงดึงดูดจากประจุนิวเคลียสสูงเกินไป ขนาดอะตอมจึงมีขนาดเล็กลง ปรากฏการณ์นี้เรียกว่า **Lanthanide Contraction**

แถว 3d	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
รัศมีอะตอม (Å)	1.64	1.47	1.35	1.29	1.37	1.26	1.25	1.25	1.28	1.37
แถว 4d	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
รัศมีอะตอม (Å)	1.82	1.60	1.47	1.40	1.35	1.34	1.34	1.37	1.44	1.52
แถว 5d	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
รัศมีอะตอม (Å)	1.72	1.59	1.47	1.41	1.37	1.35	1.36	1.39	1.44	1.55

3.5 พลังงานไอออนไนเซชัน (Ionization energy)

I.E (eV/atom)	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
I.E 1	6.54	6.82	6.74	6.77	7.44	7.87	7.86	7.64	7.73	9.39
I.E 2	12.80	13.58	14.65	16.50	15.64	16.18	17.06	18.17	20.29	17.96
I.E 3	24.76	27.49	29.31	30.96	33.67	30.65	33.50	35.17	36.83	39.72

ค่า I.E และ E.N เพิ่มขึ้นจากซ้ายไปขวา

โดยปกติค่า I.E เพิ่มขึ้นเมื่อรัศมีอะตอมลดลง และประจุนิวเคลียสเพิ่มขึ้น

ธาตุทรานสิชันที่มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ half filled และ full filled มีค่า I.E สูงกว่า เช่น

Cr^+ และ Cu^+ มีค่า I.E 2 มาก

$^{24}\text{Cr} = [\text{Ar}] 3d^5 4s^1$ $\text{Cr}^{1+} = [\text{Ar}] 3d^5$ half filled

$^{29}\text{Cu} = [\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$ $\text{Cu}^+ = [\text{Ar}] 3d^{10}$ full filled

- ธรรมชาติ s และ p block ค่า I.E ลดลงจากบนลงล่างในหมู่เดียวกัน เช่นเดียวกับหมู่ IIIB
- หมู่ IVB ค่า I.E เพิ่มขึ้นจาก 4d ไป 5d เพราะขนาดอะตอมใกล้เคียงกัน (เป็นผลจาก lanthanide contraction) และประจุนิวเคลียสที่เพิ่มขึ้น
- ไม่ค่อยว่องไวต่อปฏิกิริยาเท่ากับธาตุกลุ่ม s เพราะมีค่า I.E สูงและ ฤทธิดึงอิเล็กตรอนได้ง่ายกว่า
- ทำปฏิกิริยาโดยตรงกับออกซิเจนเมื่อให้ความร้อน แต่ปฏิกิริยาไม่รุนแรงเท่าธาตุกลุ่ม s

ตาราง 3.5 ค่าพลังงานไอออนไนเซชันของธาตุทรานสิชันในแถวที่ 1

I.E (eV)	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
I.E 1	6.54	6.82	6.74	6.77	7.44	7.87	7.86	7.64	7.73	9.39
I.E 2	12.80	13.58	14.65	16.50	15.64	16.18	17.06	18.17	20.29	17.96
I.E 3	24.76	27.49	29.31	30.96	33.67	30.65	33.50	35.17	36.83	39.72

ตาราง 3.6 พลังงานไอออนไนเซชันของธาตุทรานสิชันหมู่ IIIB และ IVB

แถว	หมู่ IIIB	I.E 1 (kJ/mol)	หมู่ IVB	I.E 1 (kJ/mol)
3d	²¹ Sc	631	²² Ti	656
4d	³⁹ Y	616	⁴⁰ Zr	674
5d	⁵⁷ La	541	⁷² Hf	760

3.6 เลขออกซิเดชัน (Oxidation number)

- มีเลขออกซิเดชัน (oxidation state) ได้หลายค่าเนื่องจากค่า I.E แต่ละลำดับไม่ต่างกัน
- เลขออกซิเดชันสูงสุดเท่ากับเลขหมู่หรือจำนวนเวเลนซ์อิเล็กตรอน
- มักมีเลขออกซิเดชันเท่ากับ 2 เนื่องจากการสูญเสียอิเล็กตรอนใน ns
- เลขออกซิเดชันต่ำสุดเท่ากับจำนวนอิเล็กตรอนใน ns orbital
- เลขออกซิเดชันสูงสุดเท่ากับผลรวมของอิเล็กตรอนใน ns และ (n-1)d

เช่น Mn^{7+} , Os^{8+} (stable), Ru^{8+} (unstable)

- เลขออกซิเดชันที่มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็นแบบ half filled และ full filled เสถียรกว่า เช่น $\text{Mn}^{2+} = [\text{Ar}] 3d^5$, $\text{Fe}^{3+} = [\text{Ar}] 3d^5$, $\text{Zn}^{2+} = [\text{Ar}] 3d^{10}$

- ธาตุที่อยู่ตรงกลางมีจำนวนเลขออกซิเดชันมากที่สุด

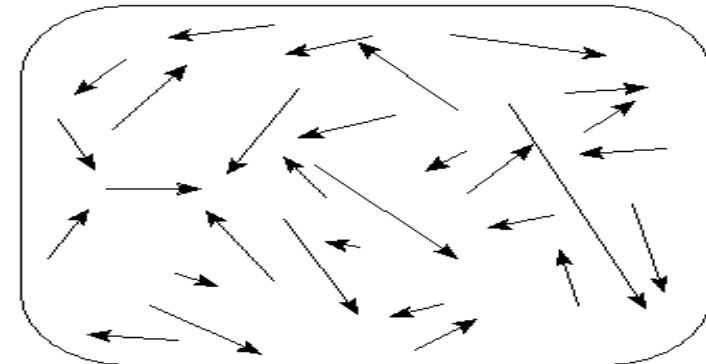
3.7 สมบัติความเป็นแม่เหล็ก

1. Diamagnetism

เมื่อวางสารไว้ในสนามแม่เหล็กจะมีการเหนี่ยวนำการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในทิศทางที่จะให้มีค่า magnetic moment ตรงข้ามกับทิศทางของสนามแม่เหล็ก

2. Paramagnetism

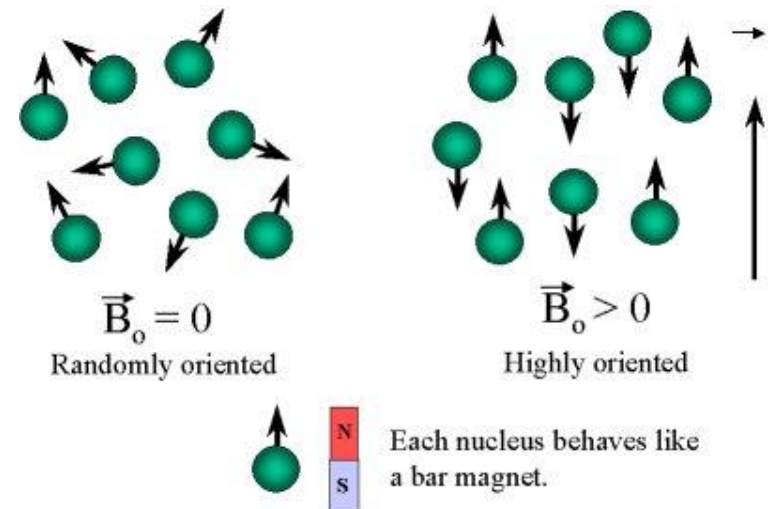
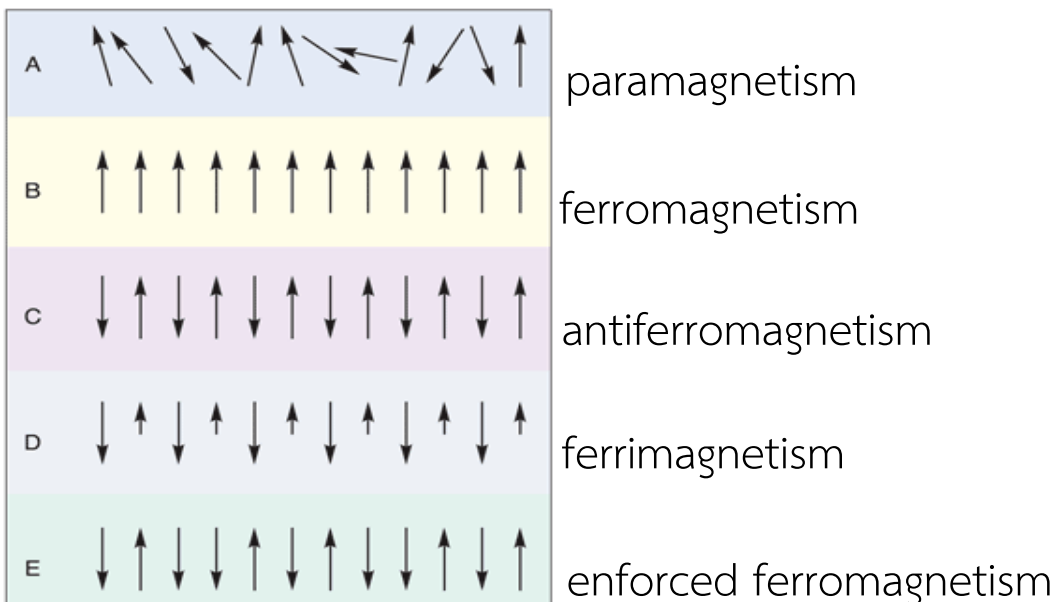
สารมี magnetic moment มีทิศทางเดียวกับสนามแม่เหล็ก



<http://cnx.org/content/m22749/latest/>

Magnetic moment in a diamagnetic sample

Subclass of magnetic ordering



ค่าแมกเนติกโมเมนต์ที่เกิดจากการสปินของอิเล็กตรอนเท่านั้น (spin-only magnetic moment; μ_s) ค่าที่คำนวณได้มีหน่วยเป็น Bohr magneton (B.M) โดย n คือ จำนวนอิเล็กตรอนเดี่ยว

$$\mu_s = \sqrt{n(n + 2)}$$

ตาราง 3.7 ค่าแมกเนติกโมเมนต์ของสารประกอบของธาตุทรานสิชัน

ไอออนของธาตุทรานสิชัน	จำนวนอิเล็กตรอนเดี่ยว	แมกเนติกโมเมนต์ (B.M)
Sc ³⁺	0	0
Ti ³⁺	1	1.73
Ti ²⁺	2	2.84
V ²⁺	3	3.87
Cr ²⁺	4	4.90
Mn ²⁺	5	5.92

3.8 การจัดเรียงอิเล็กตรอนของธาตุทรานสิชัน (Electron configuration)

อะตอมที่มีอิเล็กตรอนตั้งแต่ 1 ถึง 18 อิเล็กตรอน การบรรจุอิเล็กตรอนเข้าไปในออร์บิทัลต่างๆ เป็นไปตามลำดับพลังงานของออร์บิทัลนั้นๆ เหมือนทฤษฎี **Aufbau (Building up principle)** ตามทฤษฎีระดับพลังงานของออร์บิทัลต่างๆ เป็นดังนี้

1s 2s 2p 3s 3p 3d 4s 4p 4d 4f 5s 5p

4s orbital มีพลังงานต่ำกว่า 3d orbital เพราะ 4s electron สามารถเจาะทะลุ (penetrate) เข้าไปใน argon core เพื่อเข้าหานิวเคลียสได้มากกว่า 3d orbital

3d e^- หลุดออกทีหลัง 4s e^- เพราะ 3d e^- มีค่า Z^* มากกว่า 4s e^- ทำให้ 3d e^- เข้าใกล้นิวเคลียสได้มากกว่า 4s e^-

Many- electron atoms

เขียน wave function ของ n electron atom

$$\Psi = \Psi(r_1) \Psi(r_2) \dots \Psi(r_n)$$

แรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนด้วยกันมีการกระจายแบบทรงกลมรอบๆนิวเคลียส ดังนั้นแต่ละอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ภายใต้แรงดึงดูดของนิวเคลียส รวมกับแรงผลักโดยเฉลี่ยของอิเล็กตรอนรวมกัน

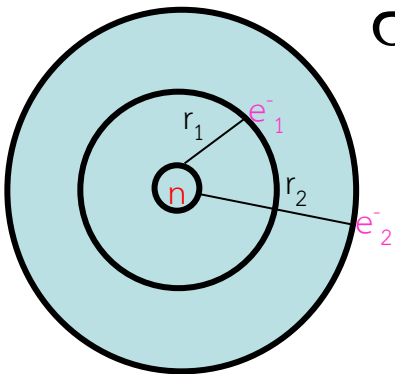
ค่าแรงผลักโดยเฉลี่ยเปรียบให้เป็น point negative charge ไปลบออกจากค่า Z (nuclear charge) ของค่าจริง

$$Z_{\text{eff}} = Z - \sigma$$

Z_{eff} = effective nuclear charge (ประจุนิวเคลียสที่แท้จริง)

Z = atomic number

σ = shielding constant



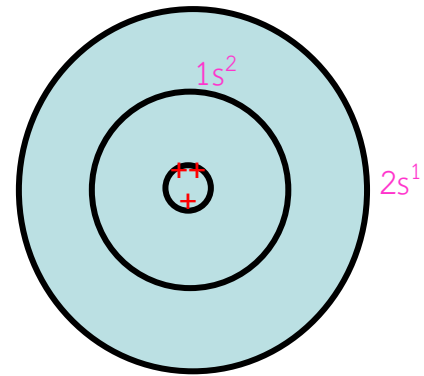
e^-_2 ได้รับแรงดึงดูดจากนิวเคลียส $< e^-_1 \because r_2 > r_1$

e^-_1 ได้รับประจุนิวเคลียสที่แท้จริง = 2 (เท่ากับ Z)

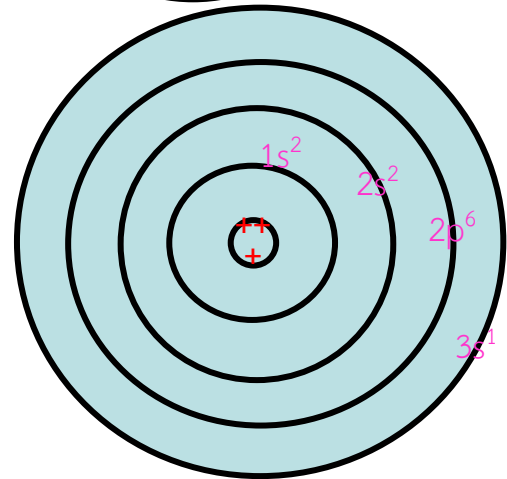
e^-_2 ได้รับประจุนิวเคลียสที่แท้จริง $< 2 \because$ ถูก e^-_1 บดบังแรงดึงดูดจากนิวเคลียส

Effective nuclear charge (Z_{eff} หรือ Z^*)

อิเล็กตรอนในวงในมีแนวโน้มอยู่ระหว่างนิวเคลียสและวงนอก ทำให้อิเล็กตรอนในวงในป้องกัน การดึงดูดของนิวเคลียสกับอิเล็กตรอนในวงนอก เช่น



${}^3\text{Li} (1s^2 2s^1)$ สองอิเล็กตรอนใน $1s$ orbital อยู่ระหว่างนิวเคลียสกับหนึ่งอิเล็กตรอนใน $2s$ orbital ทำให้ $e^- 1s^2$ ไปบดบัง (shielding) การดึงดูดระหว่างนิวเคลียสกับ $e^- 2s^1$ คือลดประจุนิวเคลียสไปสองหน่วย ดังนั้น Z^* ควรเป็น 1.00



${}^{11}\text{Na} (1s^2 2s^2 2p^6 3s^1)$ อิเล็กตรอน 10 ตัวในวงจะบดบังอิเล็กตรอนใน $3s$ orbital ซึ่งอยู่ในวงนอก ดังนั้น $e^- 3s^1$ จะได้รับ Z^* ประมาณ 1 จากนิวเคลียส

Li และ Na ได้รับ Z^* ประมาณ 1 เท่ากัน การเพิ่มขึ้นของขนาดอะตอมจาก Li ไปยัง Cs จึงมีผลมาจากอิเล็กตรอนวงนอกเข้าไปอยู่ใน shell ที่มีค่า n เพิ่มขึ้น อิเล็กตรอนที่อยู่ใน shell เดียวกันสามารถบดบังกันได้บ้าง แต่ความสามารถในการบดบังนี้มีเพียงเล็กน้อย

Slater's rules กฎในการหาค่าคงที่ของการบดบังของอิเล็กตรอนใน ns และ np

1. เขียนโครงสร้างอิเล็กตรอนของธาตุเป็นลำดับและจัดเป็นหมู่ ดังนี้

(1s) (2s, 2p) (3s, 3p) (3d) (4s, 4p) (4d) (4f) (5s, 5p)

2. อิเล็กตรอนที่อยู่ทางขวาของ (ns, np) ที่กำลังพิจารณา ไม่มีผลต่อค่า σ

3. อิเล็กตรอนทุกตัวในหมู่ (ns, np) จะบดบังกันด้วยค่า 0.35 ต่อ 1 อิเล็กตรอน ยกเว้น อิเล็กตรอนใน 1s orbital บดบังด้วยค่า 0.30 ต่อ 1 อิเล็กตรอน

4. อิเล็กตรอนทุกตัวในวง (n - 1) จะบดบังกันด้วยค่า 0.85 ต่อ 1 อิเล็กตรอน

5. อิเล็กตรอนทุกตัวในวง (n - 2) และต่ำลงไปเช่น n - 3, n - 4, ... จะบดบังกันด้วยค่า 1.00 ต่อ 1 อิเล็กตรอน

กรณีอิเล็กตรอนที่พิจารณาเป็น d หรือ f electron ใช้กฎข้อ 1-3 แต่ข้อ 4 และ 5 ใช้ข้อ 6 แทน

6. อิเล็กตรอนทุกตัวที่อยู่ทางซ้ายของอิเล็กตรอน nd, nf จะบดบัง d หรือ f electron ด้วยค่า 1.00 ต่อ 1 อิเล็กตรอน

Z^* ของอิเล็กตรอนในวง valence ของอะตอม F $1s^2 2s^2 2p^5$

แบ่งอิเล็กตรอนเป็นหมู่ตามกฎข้อ 1 ได้ $(1s^2) (2s, 2p)^7$

$$\sigma = (2 \times 0.85) + (6 \times 0.35) = 3.80$$

$$Z^* = Z - \sigma = 9 - 3.80 = 5.20$$

จงหา Z^* ของอิเล็กตรอนใน 4s orbital ของ Zn และ Fe

จงหา Z^* ของอิเล็กตรอนใน 3d orbital ของ Zn และ Fe

Z^* ของอิเล็กตรอนใน 4s orbital ของ Zn = 4.35

Z^* ของอิเล็กตรอนใน 3d orbital ของ Zn = 8.85

จากค่า Z^* อธิบายได้ว่า 3d electron ถูกดึงไว้ในอะตอมด้วยแรงที่มากกว่าเพราะมี Z^* มากกว่า ส่วน 4s electron ถูกดึงไว้ในอะตอมด้วยแรงที่น้อยกว่าเพราะ Z^* น้อยกว่า ดังนั้นเมื่อเกิด ionization เป็นดังนี้ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0$

อิเล็กตรอนใน 4s orbital หลุดออกไปด้วยพลังงานการเกิดไอออนที่ต่ำกว่าพลังงานการเกิดไอออนที่ต้องใช้กับอิเล็กตรอนใน 3d orbital นั่นคือ 4s orbital มีพลังงานต่ำกว่า 3d ดังนั้น 4s electron จะเสถียรน้อยกว่า 3d electron และ 4s electron หลุดก่อน 3d electron

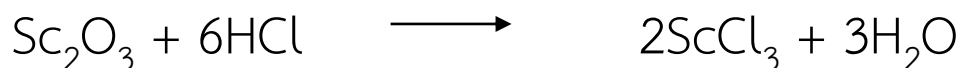
3.9 หมู่ธาตุทรานสิชัน

Group IIIB (หมู่ตระกูลสแกนเดียม) (Sc, Y, La...Lu, Ac...Lr)

valence electron $(n-1)d^1 ns^2$

มีเลขออกซิเดชัน +3 เท่านั้น $(n-1)d^0 ns^0$ จึงเกิดสารประกอบที่ไม่มีสี

Sc มีสมบัติคล้าย Al เช่นเป็น amphoteric



Group IVB (หมู่ตระกูลไทเทเนียม) (Ti, Zr, Hf)

valence electron $(n-1)d^2 ns^2$

มีเลขออกซิเดชัน +2, +3, +4 เท่านั้น ยกเว้น Hf (O.S. = +4)

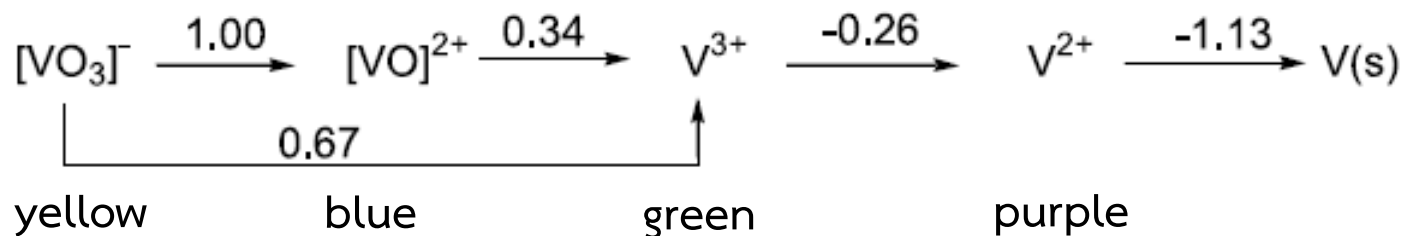
มีลักษณะโควาเลนต์สูงคล้ายหมู่ IVA

Group VB (หมู่ทรูกลวานเนเดียม) (V, Nb, Ta)

valence electron $(n-1)d^3 ns^2$

มีเลขออกซิเดชัน +3, +4, +5

Redox chemistry of vanadium (Latimer diagram)



Standard reduction potentials

Reaction		E_0 (V)
5+ $\rightarrow$ 4+	$\text{VO}_3^- + 4\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{VO}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.00
4+ $\rightarrow$ 3+	$\text{VO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{V}^{3+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	+0.34
3+ $\rightarrow$ 2+	$\text{V}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{V}^{2+}(\text{aq})$	-0.26

Group VIB (หมู่ตระกูลโครเมียม) (Cr, Mo, W)

valence electron $(n-1)d^5 ns^1$

มีเลขออกซิเดชัน +2, +3 (เสถียรที่สุด), +6

ทุกธาตุเป็นโลหะ

Group VIIB (หมู่ตระกูลแมงกานีส) (Mn, Tc, Re)

valence electron $(n-1)d^5 ns^2$

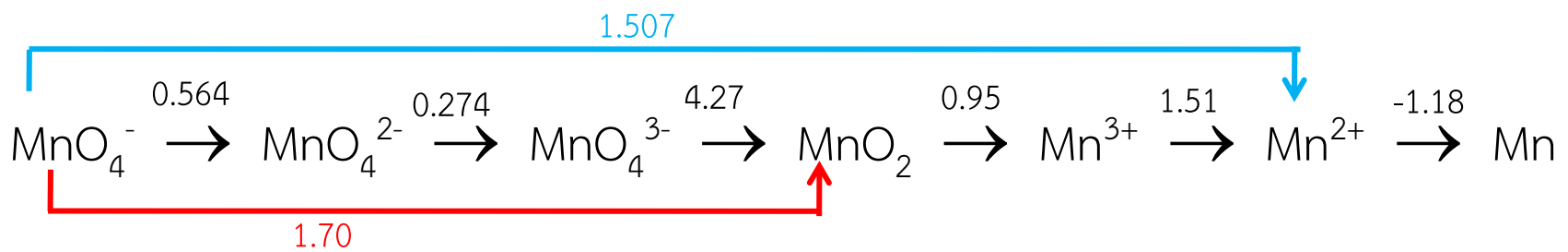
มีเลขออกซิเดชัน +2, +3, +4, (+5), +6, +7

Mn(II) เสถียรมาก เนื่องจากจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น $[Ar]3d^5$

Mn(III) เกิด disproportionation (self redox) ได้ Mn(II) และ MnO_2

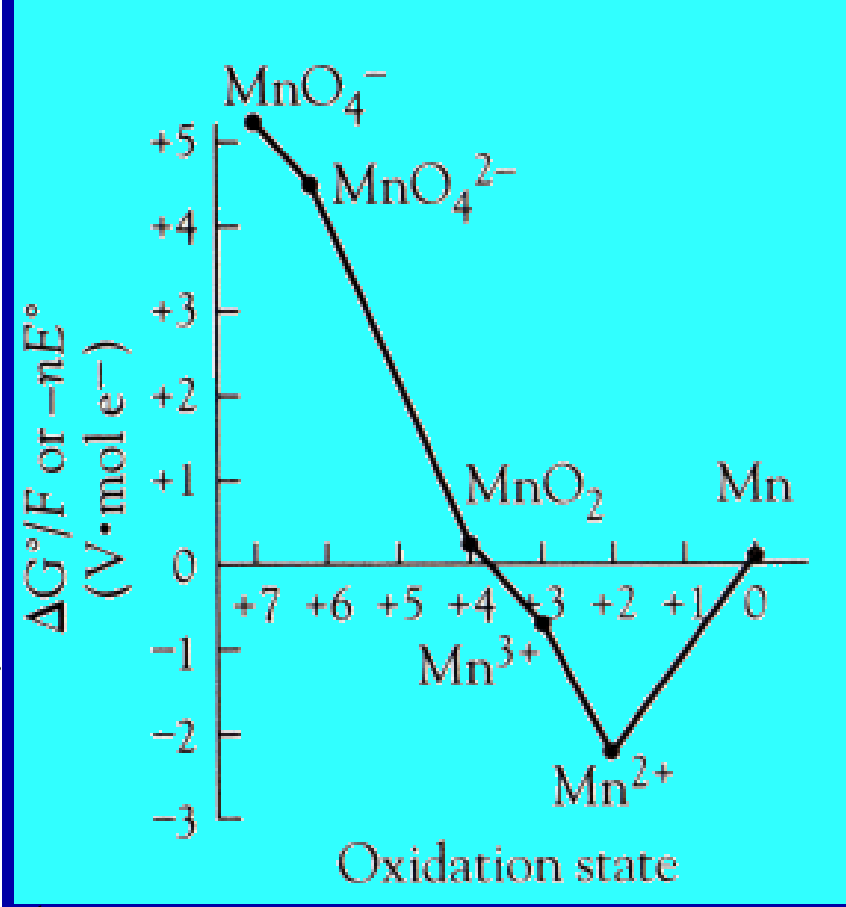


Mn(IV) เกิด disproportionation ได้ MnO_2 และ MnO_4^-



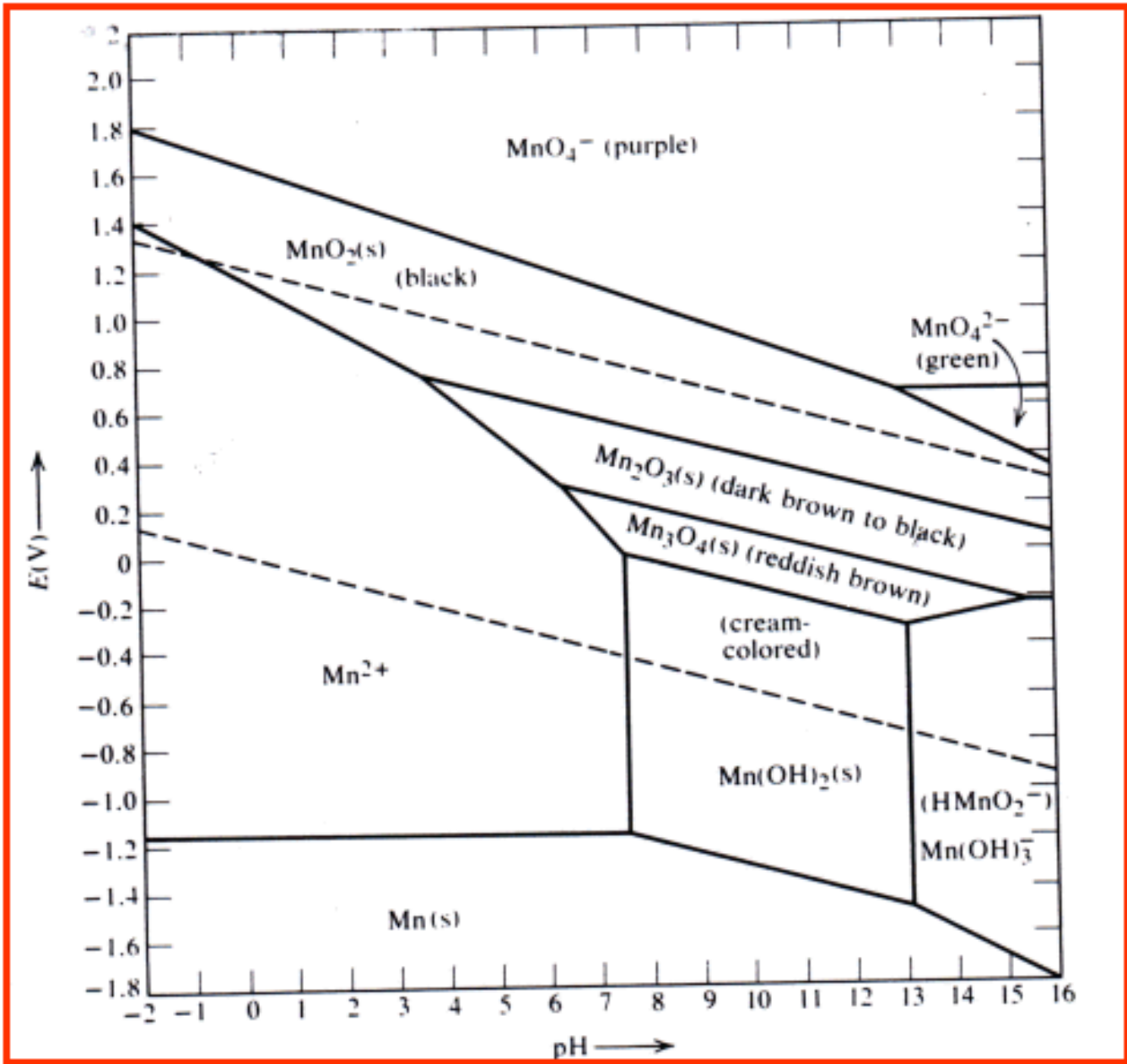
Frost Diagrams

- Mn (II) is the most stable species.
- MnO_4^{2-} and Mn (III) tends to disproportionate.
- MnO_2 does not disproportionate
- MnO_4^- is a strong oxidizer.
- Manganese metal is a moderate reducing agent



- Although it is thermodynamically favorable for permanganate ion to be reduced to Mn (II) ion, the reaction is slow except in the presence of a catalyst. Thus, solutions of permanganate can be stored and used in the laboratory
- Under basic conditions aqueous Mn^{2+} does not exist. Instead Insoluble $\text{Mn}(\text{OH})_2$ forms

Pourbaix Diagrams



Group VIII B

8	9	10
8B		
26 Fe	27 Co	28 Ni
44 Ru	45 Rh	46 Pd
76 Os	77 Ir	78 Pt

แบ่งออกเป็นกลุ่มย่อยตามแนวนอน (เพราะมีสมบัติใกล้เคียงกันมากกว่าแนวตั้ง)

1. Iron family (iron triads): Fe, Co, Ni
2. Platinum family หมายถึงธาตุที่หนักกว่าหมู่ VIIIA
 - Light platinum triads: Ru, Rh, Pd
 - Heavy platinum triads: Os, Ir, Pt

Group IB (หมู่ตระกูลทองแดง) (Cu, Ag, Au: Coinage metal)

valence electron $(n-1)d^{10} ns^1$

Cu oxidation state: +1, +2

Ag oxidation state: +1

Au oxidation state: +1, +3

Group IIB (หมู่ตระกูลสังกะสี) (Zn, Cd, Hg)

valence electron $(n-1)d^{10} ns^2$

Hg มีเลขออกซิเดชัน +1 เพราะอยู่ในรูป diatomic ion $(Hg_2)^{2+}$ มีพันธะ Hg—Hg (diamagnetic)

มีส่วนคล้ายธาตุ Representative จุดเดือดจุดหลอมเหลวต่ำ (Hg mp. = $-39\text{ }^{\circ}\text{C}$)

คำถามท้ายบท

- 1. จงเขียนการจัดเรียงอิเล็กตรอนของธาตุหรือไอออน ต่อไปนี้
(ก) Mn (ข) Cu (ค) V^{3+} (ง) Fe^{2+}
- 2. จงเขียนสมบัติทั่วไปของธาตุทรานสิชันมา 3 ข้อ
- 3. เพราะเหตุใดธาตุทรานสิชันมีค่าพลังไอออไนเซชันมากกว่าธาตุอัลคาไล
- 4. สารประกอบ CuCl มีสมบัติความเป็นแม่เหล็กอย่างไร
- 5. ข้อต่อไปนี้ ถูก หรือ ผิด
(ก) ทองแดงไม่ใช่ธาตุทรานสิชัน เพราะมีอิเล็กตรอนที่เต็มไม่เต็มใน d ออร์บิทัล
(ข) CuCl ไม่มีสี
(ค) $ZnSO_4$ มีสีน้ำเงินเข้มเนื่องจากการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น d^{10}
(ง) Fe^{3+} มีความเสถียรมากกว่า Fe^{2+}