คม 105 เคมีพื้นฐาน ปีการศึกษา 2-2564

สมบัติของธาตุเรพรีเซนเททีฟและทรานสิชัน Part 3

- ตารางธาตุปัจจุบัน และแนวโน้มสมบัติต่างๆ ตามตารางธาตุ
- ธาตุเรพรีเซนเททีฟ
- **ธาตุทรานสิชัน**
- **สารประกอบโคออร์ดิเนชัน**

ผศ.ดร. เพชรลดา กันทาดี
สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้
http://www.chemistry.mju.ac.th

ธาตุทรานซิชัน

ธาตุทรานซิชัน (transition element) คือ ธาตุหรือไอออนที่มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนวงนอกสุดใน *d*-orbital โดยที่อิเล็กตรอนจำนวนนั้นต้องไม่เต็มใน ใน *d*-orbital

	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8	9 8B	10	11 1B	12 2B
1st row transition elements (3d)	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn
2nd row transition elements (4d)	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd
3rd row transition elements (5d)	57-71	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg
4th row transition elements (6d)	89-103	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn

Inner transition

Lanthanide	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
Actinide	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

ธาตุทรานซิชัน

การจัดเรียงอิเล็กตรอน (Electron configuration)

Scandium	$_{21}Sc$	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^1$	$\Rightarrow$ [Ar] $4s^2 3d^1$
Titanium	$_{22}Ti$	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^2$	$\Rightarrow$ [Ar] $4s^2 3d^2$
Vanadium	$_{23}V$	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^3$	$\Rightarrow$ [Ar] $4s^2 3d^3$
Chromium	$_{24}Cr$	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1\ 3d^5$	$\Rightarrow$ [Ar] $4s^1 3d^5$ การบรรจุแบบครึ่ง (half-filled)
Manganese	$_{25}Mn$	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^5$	$\Rightarrow$ [Ar] $4s^2 3d^5$
Iron	$_{26}Fe$	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^6$	$\Rightarrow$ [Ar] $4s^2 3d^6$
Cobalt	$_{27}Co$	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^7$	$\Rightarrow$ [Ar] $4s^2 3d^7$
Nickel	$_{28}Ni$	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^8$	$\Rightarrow$ [Ar] $4s^2 3d^8$
Copper	$_{29}Cu$	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1\ 3d^{10}$	$\Rightarrow$ [Ar] $4s^1 3d^{10}$ การบรรจุแบบเต็ม (full-filled)
Zinc	$_{30}Zn$	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}$	$\Rightarrow$ [Ar] $4s^2 3d^{10}$

ธาตุทรานซิชัน

การเกิดเป็นไอออนบวก (อะตอมสูญเสีย e^-)

$_{23}V$: [Ar] $4s^2 3d^3$

$_{23}V^{2+}$: [Ar] $3d^3$

$_{23}V^{3+}$: [Ar] $3d^2$

$_{23}V^{4+}$: [Ar] $3d^1$

$_{23}V^{5+}$: [Ar]

$_{26}Fe$: [Ar] $4s^2 3d^6$

$_{26}Fe^{2+}$: [Ar] $3d^6$

$_{26}Fe^{3+}$: [Ar] $3d^5$

3d e^- หลุดออกที่หลัง 4s e^- เพราะ 3d orbtial มีอำนาจการทะลุทะลวง (penetrate) ดีกว่า 4s orbital ทำให้ 3d e^- เข้าใกล้นิวเคลียสได้มากกว่า 4s e^-

ธาตุทรานซิชัน

สมบัติทั่วไปของธาตุทรานซิชัน

- ธาตุทรานซิชันที่อยู่ในหมู่เดียวกันจะมีสมบัติทางเคมีและทางกายภาพคล้ายกัน
- มีแนวโน้มเกิดเป็นสารเชิงซ้อน หรือ สารประกอบโคออร์ดิเนชัน (coordination compound)
- มีสมบัติการเป็นแม่เหล็ก
- ธาตุทรานซิชันมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศ เกิดเป็นสารประกอบออกไซด์ซึ่งจะเคลือบเป็นผิวด้านนอกของโลหะเอาไว้ ทำให้ทนทานต่อการเกิดปฏิกิริยากับกรดได้ดีขึ้น เช่น Fe_2O_3 และ Cr_2O_3 เป็นต้น โดย Cr นิยมใช้เป็นวัสดุเคลือบผิวโลหะชนิดอื่นเพื่อป้องกันการผุกร่อนรวมทั้งการเคลือบโครเมียม (chromium plating)

กรณี Au, Ag, Pt และ Pd จะไม่เกิดออกไซด์

ธาตุทรานซิชัน

- ธาตุทรานซิชันมีความหนาแน่นสูง จุดเดือดจุดหลอมเหลวสูง และมีค่าความร้อนของการหลอมและการกลายเป็นไอ มากกว่าโลหะอัลคาไลน์และโลหะอัลคาไลน์เอิร์ธ เนื่องจากมีขนาดของอะตอมและไอออนเล็ก และโครงสร้างแบบจัดเรียงตัวชิดที่สุดเป็นส่วนใหญ่ ทำให้มีลักษณะพันธะเป็นพันธะโลหะที่แข็งแรง
- ธาตุทรานซิชันมีนำไฟฟ้าและความร้อนสูง โดย Ag เป็นตัวนำที่ดีที่สุด และ Cu รองลงมา

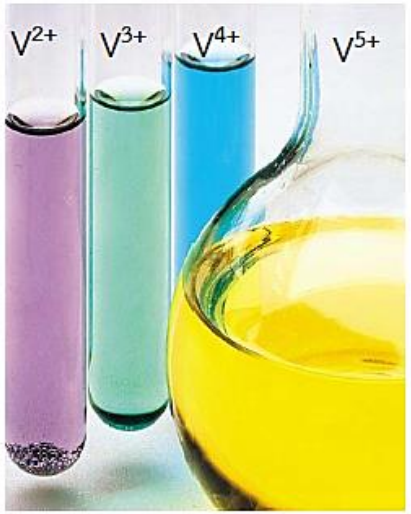
สมบัติทางกายภาพของธาตุ K ถึง Zn

	1A	2A	Transition Metals									2B
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Atomic radius (pm)	227	197	162	147	134	130	135	126	125	124	128	138
Melting point (°C)	63.7	838	1539	1668	1900	1875	1245	1536	1495	1453	1083	419.5
Boiling point (°C)	760	1440	2730	3260	3450	2665	2150	3000	2900	2730	2595	906
Density (g/cm^3)	0.86	1.54	3.0	4.51	6.1	7.19	7.43	7.86	8.9	8.9	8.96	7.14

ธาตุทรานซิชัน

- มีเลขออกซิเดชันได้หลายค่า ยกเว้นหมู่ 3B

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



ธาตุทรานซิชัน

- สารประกอบส่วนใหญ่มีสี (ยกเว้นหมู่ 3B) ขณะที่สารประกอบของธาตุกลุ่ม s และ p ไม่มีสี

ตัวอย่างสีของสารละลายของโลหะไนเตรตบางตัว: $M(NO_3)_x$

ไอออนของโลหะ	สีของสารละลายในน้ำ
Cr^{3+}	น้ำเงินเข้ม
Mn^{2+}	ชมพูอ่อน
Fe^{2+}	เขียวอ่อน
Fe^{3+}	น้ำตาลเหลือง
Co^{2+}	ชมพู
Ni^{2+}	เขียว
Cu^{2+}	น้ำเงิน

สารประกอบโคออร์ดิเนชัน

- ประกอบด้วย **อะตอมกลาง (central atom)** และ **ลิแกนด์ (Ligand)**

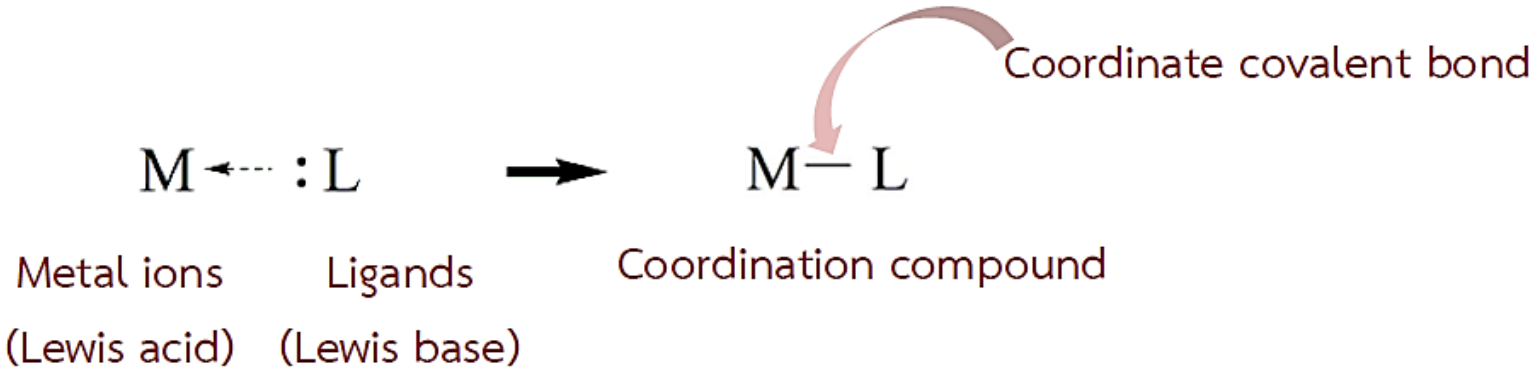
  มาจากภาษาละติน “ligare = to bind

- *ลิแกนด์* อาจเป็นโมเลกุล ไอออน หรือกลุ่มไอออน

- มีชนิดของพันธะเคมีเป็น **“พันธะโคออร์ดิเนตโควาเลนต์ (coordinate covalent bond”** โดยลิแกนด์ให้คู่อิเล็กตรอนแก่โลหะ

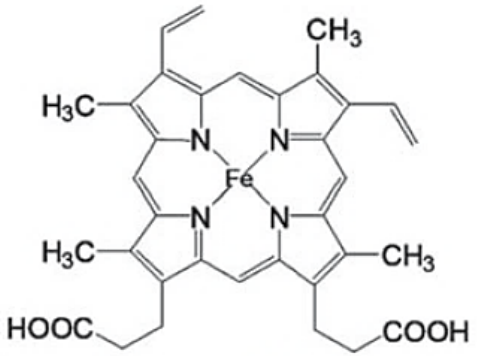
  ลิแกนด์ ทำหน้าที่เป็น “electron donor atom” หรือ “Lewis base”

  โลหะอะตอมกลาง ทำหน้าที่เป็น “electron acceptor atom หรือ “Lewis acid”

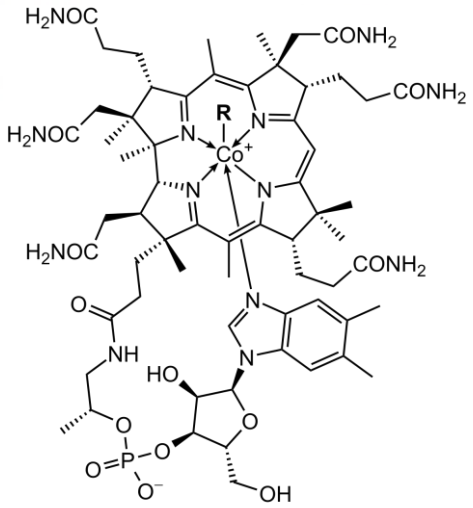


สารประกอบโคออร์ดิเนชัน

ตัวอย่างสารชีวโมเลกุลที่เป็นสารเชิงซ้อน

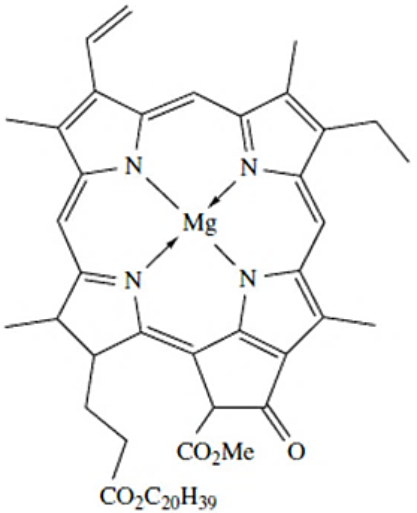


hemoglobin



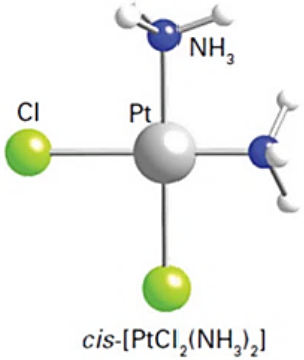
R = 5'-deoxyadenosyl, CH_3, OH, CN

Vitamin B-12



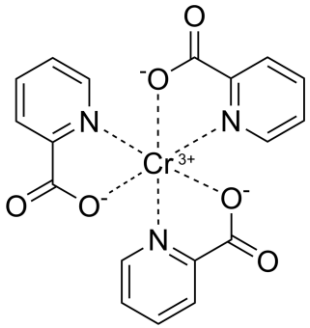
chlorophyll

ตัวอย่างสารเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ขึ้น

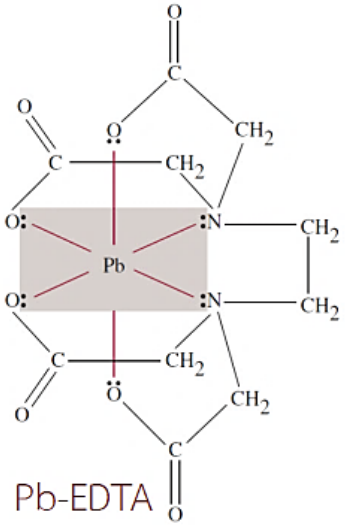


cis-$[PtCl_2(NH_3)_2]$

Cisplatin “chemotherapy”



Chromium(III) picolinate



Pb-EDTA

สารประกอบโคออร์ดิเนชัน

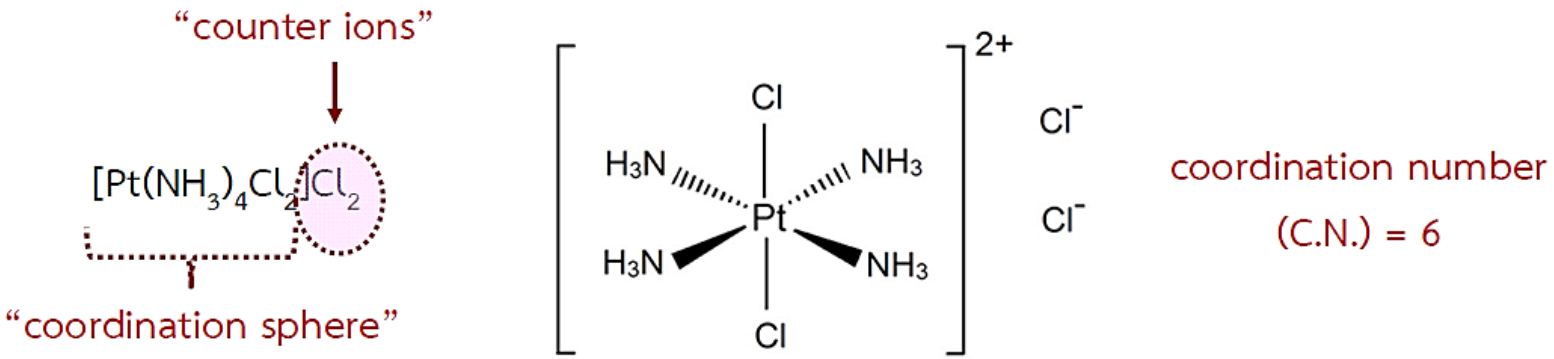
เทอมสำคัญในการศึกษาสารประกอบโคออร์ดิเนชัน

M^{b+} + nL → $[ML_n]^{b+}$

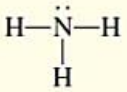
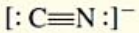
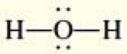
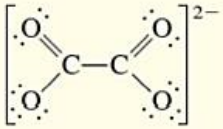
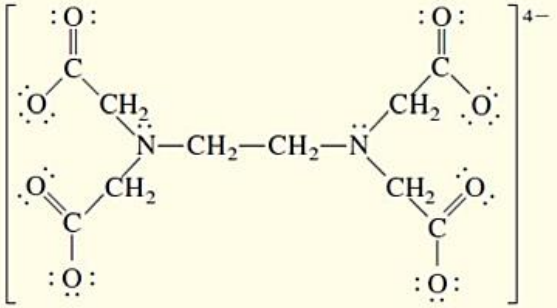
โลหะอะตอมกลาง ลิแกนด์ สารประกอบโคออร์ดิเนชัน

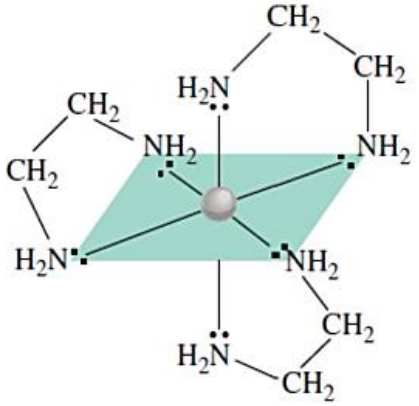
Lewis acid (electron acceptor) Lewis base: (electron donor)

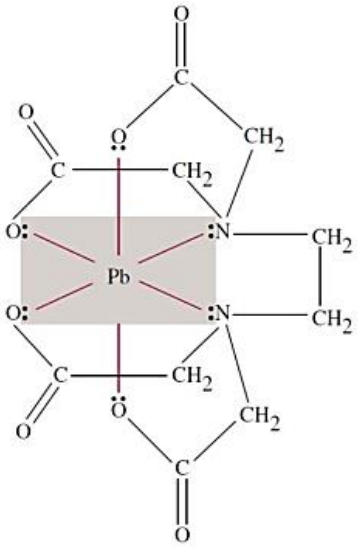
- **Coordination sphere (เขตโคออร์ดิเนชัน):** ประกอบด้วยลิแกนด์ยึดอยู่กับไอออนของโลหะด้วยพันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนซ์ ⟹ เขียนแทนด้วยสัญลักษณ์ [ ]
- **Counter ion:** ไอออนที่อยู่นอก coordination sphere ทำหน้าที่ดุลประจุให้แก่สารประกอบ
- **Coordination number:** จำนวนอะตอมผู้ให้ (donor atom) ที่ล้อมรอบโลหะอะตอมกลาง



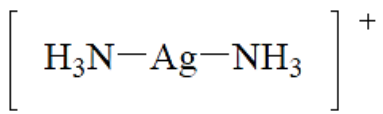
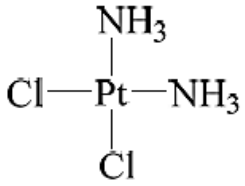
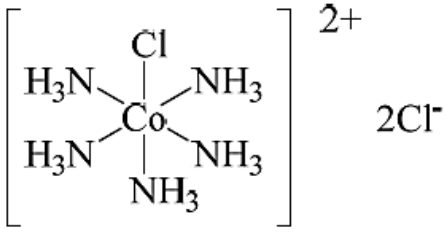
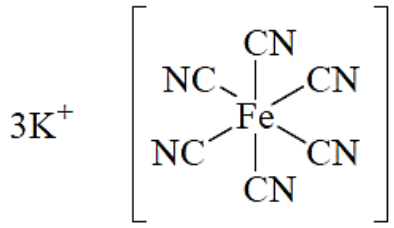
สารประกอบโคออร์ดิเนชัน

Name	Structure
	Monodentate ligands
Ammonia	
Carbon monoxide	
Chloride ion	
Cyanide ion	
Thiocyanate ion	
Water	
	Bidentate ligands
Ethylenediamine	
Oxalate ion	
	Polydentate ligand
Ethylenediaminetetraacetate ion (EDTA)	





สารประกอบโคออร์ดิเนชัน

โครงสร้างของสารเชิงซ้อน	สูตรเคมี	อะตอมกลาง	ลิแกนด์	เลขโคออร์ดิเนชัน
	$[Ag(NH_3)_2]^+$	Ag^+	NH_3 × 2	2
	$[PtCl_2(NH_3)_2]$	Pt^{2+}	NH_3 × 2 Cl^- × 2	4
	$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$	Co^{3+}	NH_3 × 5 Cl^- × 1	6
	$K_3[Fe(CN)_6]$	Fe^{3+}	CN^- × 6	6

สารประกอบโคออร์ดิเนชัน

การอ่านชื่อสารประกอบโคออร์ดิเนชัน

1. อ่านชื่อไอออนบวกก่อน แล้วตามด้วยไอออนลบ และแยกกันโดยการเว้นวรรค เช่นเดียวกับการเรียกชื่อสารไอออนิกทั่วไป

$[Ag(NH_3)_2]Cl$ อ่านไอออนบวก $[Ag(NH_3)_2]^+$ ก่อนไอออนลบ Cl^-

$K_3[Fe(CN)_6]$ อ่านไอออนบวก K^+ ก่อนไอออนลบ $[Fe(CN)_6]^-$

2. ในส่วนของ coordination sphere [ ] ให้อ่านชื่อลิแกนด์ก่อน (เรียงตามลำดับอักษรภาษาอังกฤษ ไม่เกี่ยวกับคำที่ใช้บอกจำนวนลิแกนด์) แล้วตามด้วยชื่อของโลหะอะตอมกลาง และใช้เลขโรมัน (I, II, III, IV, V, VI,...) แสดงเลขออกซิเดชันของโลหะ

3. เมื่อลิแกนด์ชนิดหนึ่งมีมากกว่า 1 ตัว ให้บอกจำนวนลิแกนด์แต่ละชนิด โดยใช้คำนำหน้า 2=di, 3=tri, 4=tetra, 5=penta, 6=hexa, ... ในกรณีที่ชื่อลิแกนด์มีคำว่า di, tri, tetra, ... หรือเป็นลิแกนด์ที่ซับซ้อน การบอกจำนวนให้ใช้ bis, tris, tetrakis, pentakis, hexakis, ...

$[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ อ่าน tetraamminedicholrocobalt(III)

เตตระแอมมีนไดคลอโรโคบอลต์ (III)

$[Cr(en)_2Cl_2]^{2+}$ อ่าน dicholrobis(ethylenediamine)chromium(IV)

ไดคลอโรบิส(เอทิลีนไดเอมีน)โครเมียม (IV)

สารประกอบโคออร์ดิเนชัน

ชื่อลิแกนด์ที่พบบ่อย

ลิแกนด์	ชื่อลิแกนด์ในสารประกอบโคออร์ดิเนชัน
คลอไรด์ (chloride), Cl^-	คลอโร (chloro)
โบรไมด์ (bromide), Bl^-	โบรโม (bromo)
ไซยาไนด์ (cyanide), CN^-	ไซยาโน (cyano)
ไฮดรอกไซด์ (hydroxide) OH^-	ไฮดรอกโซ (hydroxo)
ออกไซด์ (oxide), O^{2-}	ออกโซ (oxo)
ไนไตรต์ (nitrite), NO_2^-	ไนโตร (nitro)
ออกซาเลต (oxalate), $C_2O_4^{2-}$	ออกซาเลโต (oxalato)
คาร์บอเนต (carbonate), CO_3^{2-}	คาร์บอเนโต (carbonato)
ไธโอไซยาเนต (thiocyanate), SCN^-	ไธโอไซยาเนโต (thiocyanato)
แอมโมเนีย (ammonia), NH_3	แอมมีน (ammine)
คาร์บอนมอนอกไซด์ (carbon monoxide), CO	คาร์บอนิล (carbonyl)
น้ำ (water), H_2O	อะควอ (aqua)
เอทิลีนไดเอมีน (ethylenediamine)	เอทิลีนไดเอมีน (ethylenediamine)

สารประกอบโคออร์ดิเนชัน

การอ่านชื่อโลหะ: ในสารเชิงซ้อนที่เป็นกลางและมีประจุบวก อ่านชื่อโลหะตามปกติ
แต่หากสารเชิงซ้อนเป็นไอออนลบ อ่านชื่อโลหะลงท้ายด้วย –เอต (-ate)

โลหะ	ชื่อโลหะในไอออนลบเชิงซ้อน
อะลูมิเนียม (aluminium)	อะลูมิเนต (aluminium)
โครเมียม (chromium)	โครเมต (chromium)
โคบอลต์ (cobalt)	โคบอลต์เตต (cobalt)
นิกเกิล (nickel)	นิกเกิลเลต (nickel)
แมงกานีส (manganese)	แมงกาเนต (manganese)
ซิงค์ (zinc) สังกะสี	ซิงค์เคต (zincate)
ไอเอิร์น (iron) เหล็ก	เฟอร์เรต (ferrate)
ซิลเวอร์ (silver) เงิน	อาร์เจนเตต (argentate)
คอปเปอร์ (copper) ทองแดง	คิวเปรต (cuprate)
โกลด์ (gold) ทอง	ออเรต (aurate)
เลด (lead) ตะกั่ว	พลัมเบต (plumbate)

สารประกอบโคออร์ดิเนชัน

ตัวอย่างการอ่านชื่อสารประกอบโคออร์ดิเนชัน

$[Ag(NH_3)_2]^+$	diamminesilver(I) ion	ไดแอมมีนซิลเวอร์ (I) ไอออน
$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	hexaamminecobalt(III) chloride	
$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$	tetraamminedichlorocobalt(III) chloride	
$[Cr(NH_3)_4(H_2O)_2]Cl_2$	tetraamminediaquachromium(II) chloride	
$[Co(en)_2Cl_2]^+$	dichlorobis(ethylenediamine)cobalt(III) ion	
$[Co(NO_2)_4(H_2O)_2]^-$	diaquatetranitrocobaltate(III) ion	
$K_3[Fe(CN)_6]$	potassium hexacyanoferrate(III)	

สารประกอบโคออร์ดิเนชัน

ตัวอย่าง จงอ่านชื่อของสารประกอบโคออร์ดิเนชันต่อไปนี้

1. $[Fe(\underline{S}CN)]^{2+}$
2. $[Ag(NH_3)_2]Cl$
3. $[Ni(CO)_4]$
4. $K_4[Fe(CN)_6]$
5. $[Fe(H_2O)_5(\underline{N}CS)]^{2+}$
6. $[Co(en)_2Br_2]Cl$
7. $[Al(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{+}$
8. $[Co(NH_3)_4(H_2O)Cl]Cl_2$