

ธาตุแทรนซิชัน (TRANSITION ELEMENTS)

โครงการจัดตั้งภาควิชาเคมี
คณะศิลปศาสตร์และวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตกำแพงแสน

ธาตุแทรนซิชัน (TRANSITION ELEMENTS)

1. สมบัติของธาตุแทรนซิชัน
 2. สารประกอบของธาตุแทรนซิชัน
 3. สารประกอบเชิงซ้อนของธาตุแทรนซิชัน
- 

ธาตุแทรนซิชัน

Main groups												Main groups											
1 1A	2 2A											13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A						
1 H	2 He											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne						
3 Li	4 Be	Transition-metal groups										11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar				
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr						
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe						
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn						
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110	111	112	114	116										
Lanthanides		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								
Actinides		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								

ธาตุแทรนซิชัน (Transition Elements)

- หาก valence electrons อยู่ใน s- หรือ p- orbital ธาตุนั้นเป็น Representative elements (หมู่ IA-VIIIA)
- Transition elements เป็นธาตุที่มี valence electrons อยู่ใน d- หรือ f-orbital (หมู่ IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIIIB, IB และ IIB)
- ในตารางธาตุ ธาตุแทรนซิชันอยู่ระหว่าง s-block กับ p-block ของ Representative elements

d-block transition elements

IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIII			IB	IIB
					↙	↓	↘		
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

Most have partially occupied d subshells in common oxidation states

Electronic Configurations

<u>Element</u>	<u>Configuration</u>
Sc	$[\text{Ar}]3d^14s^2$
Ti	$[\text{Ar}]3d^24s^2$
V	$[\text{Ar}]3d^34s^2$
Cr	$[\text{Ar}]3d^54s^1$
Mn	$[\text{Ar}]3d^54s^2$

$[\text{Ar}] = 1s^22s^22p^63s^23p^6$

Electronic Configurations

Element	Configuration
Fe	[Ar] 3d ⁶ 4s ²
Co	[Ar] 3d ⁷ 4s ²
Ni	[Ar] 3d ⁸ 4s ²
Cu	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹
Zn	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²

[Ar] = 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶



ธาตุทรานซิชัน

Electron configurations of Cr and Cu

	Cr (Z = 24)						Cu (Z = 29)					
Expected configuration	↑	↑	↑	↑	—	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑↓
	3d ⁴					4s ²	3d ⁹					4s ²
Observed configuration	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑
	3d ⁵					4s ¹	3d ¹⁰					4s ¹



ความคล้ายคลึงตามคาบ

ธาตุแทรนสิชันมีสมบัติที่คล้ายคลึงกันตามแนวดิ่ง (หมู่) และยังมีความคล้ายคลึงตามแนวนอนด้วย

อนุกรม	ธาตุ	อิเล็กตรอนไม่ครบในorbital
แทรนสิชันที่ 1	Sc ถึง Cu	3d-orbital
แทรนสิชันที่ 2	Y ถึง Ag	4d-orbital
แทรนสิชันที่ 3	La ถึง Au	5d- orbital
แลนทาไนด์	Ce ถึง Lu	4f- orbital
แอกทิไนด์	Th ถึง Lr	5f- orbital

ลักษณะเด่นของธาตุแทรนสิชัน

1. มีเลขออกซิเดชันได้หลายค่า (มักมี +2) ยกเว้นหมู่ IIIB และ IIB ซึ่งแสดงค่า +3 และ +2 ตามลำดับ
2. สารประกอบหลายตัวเป็นพาราแมกเนติกเพราะมี e เดี่ยวเหลือ ทำให้ถูกดูดในสนามแม่เหล็ก
3. สารประกอบส่วนใหญ่มีสี (ยกเว้นหมู่ IIIB)
4. เกิดสารประกอบเชิงซ้อนได้ง่าย

การจัดอิเล็กตรอน

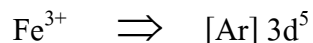
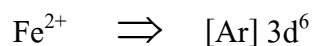
ธาตุแทรนซิชันในคาบที่ n มักมี e อยู่เต็มใน ns-orbital และมี e ไม่เต็มใน $(n-1)$ d-orbital หรือ $(n-2)$ f-orbital

เช่น ${}_{26}\text{Fe}$

ในอะตอมอิสระ



เมื่อเกิดเป็นสารประกอบ $\rightarrow$ การเสีย e ก็จะเสีย e ใน 4s-orbital ก่อน



สมบัติของธาตุแทรนซิชัน

ลักษณะที่สำคัญของธาตุแทรนซิชันเป็นดังนี้

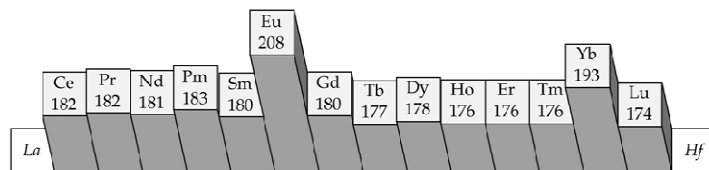
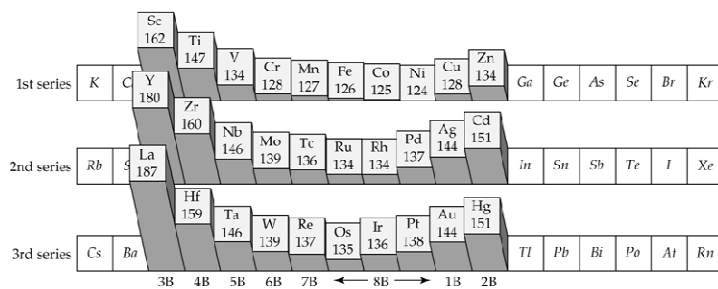
1. มีเลขออกซิเดชันมากกว่า 1 ค่า ยกเว้นหมู่ IIIB เช่น Sc เป็น +3 ค่าเดียว และหมู่ IIB (Zn, Cd) เป็น +2 ค่าเดียว
2. ธาตุแทรนซิชันเป็นโลหะ จึงดึงดูดกับแม่เหล็ก และมีบางธาตุ เช่น Fe, Co, และ Ni แสดงสมบัติเป็นแม่เหล็กได้เมื่อนำไปวางไว้ในสนามแม่เหล็กนาน
3. สารประกอบส่วนใหญ่ มีสี (ยกเว้นหมู่ IIIB) ซึ่งเป็นสีของไอออนเชิงซ้อนของธาตุแทรนซิชัน
4. ธาตุแทรนซิชันมีแนวโน้มที่จะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนได้
5. มีเวเลนซ์อิเล็กตรอนเท่ากับ 2 (ยกเว้น Cr, และ Cu มีเวเลนซ์อิเล็กตรอนเท่ากับ 1) และอิเล็กตรอนถัดจากวงนอกสุดไม่ครบ 18 (ยกเว้น Cu และ Zn)

สมบัติของธาตุแทรนซิชัน

6. รัศมีอะตอมมีแนวโน้มลดลงจากซ้ายไปขวาของคาบ (เมื่อเลขอะตอมเพิ่มขึ้น รัศมีอะตอมจะเล็กลง) เหมือนกับธาตุในคาบเดียวกันทั่วไป)
7. มีจุดหลอมเหลวและจุดเดือดค่อนข้างสูง เพราะมีพันธะโลหะ
8. หนาแน่นเพิ่มขึ้น เมื่อเลขอะตอมเพิ่มขึ้น เนื่องจากมวลเพิ่มขึ้นในขณะที่ขนาดเล็กลง
9. ค่า IE1 , IE2 , และ IE3 แนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเลขอะตอมเพิ่มขึ้น แต่ค่าต่างกันไม่มากนัก เพราะขนาดใกล้เคียงกัน
10. อิเล็กโตรเนกาติวิตีมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เมื่อเลขอะตอมเพิ่มขึ้น
11. เป็นโลหะที่นำความร้อนและนำไฟฟ้าได้ดีเหมือนกับโลหะทั่ว ๆ ไป

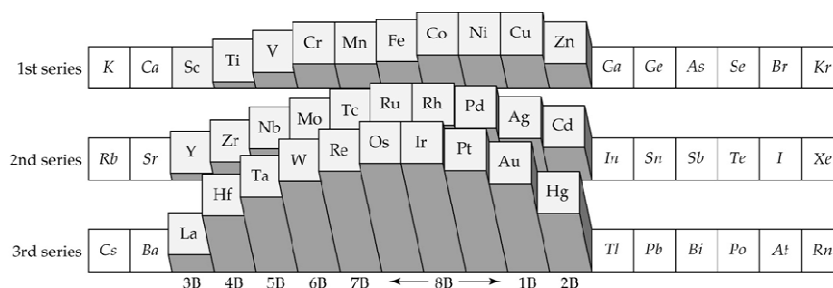
สมบัติของธาตุแทรนซิชัน

Atomic radii

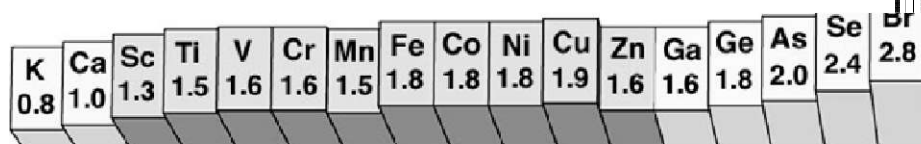


สมบัติของธาตุแทรนซิชัน

Transition metal densities



First Transition Series Metals (3d)



B Electronegativity → increased



C First ionization energy (kJ/mol) → increased

Oxidation Number

หมู่ IIIB: $_{21}\text{Sc}$	+3
หมู่ IVB: $_{22}\text{Ti}$	+2, +3, +4
หมู่ VB: $_{23}\text{V}$	+2, +3, +4, +5
หมู่ VIB: $_{24}\text{Cr}$	+2, +3, +6
หมู่ VIIB: $_{25}\text{Mn}$	+2, +3, +4, +6, +7
หมู่ IIIB: $_{26}\text{Fe}$	+2, +3, +6
$_{27}\text{Co}$, $_{28}\text{Ni}$	+2, +3
หมู่ IB: $_{29}\text{Cu}$	+1, +2
หมู่ IIB: $_{30}\text{Zn}$	+2

เลขสีน้ำเงินแสดงให้เห็น
ความสัมพันธ์กับเลขหมู่

ธาตุหมู่ IIIB (Sc, Y, La,... Lu, Ac,...Lr

- สแกนเดียม อิตเทรียม แลนทานัมและอนุกรมแลนทาไนด์
แอกทิเนียม และอนุกรมแอกทิไนด์
 - Sc, Y และ La มีการจัด e แบบ $(n-1) d^1 ns^2$
 - เกิดไอออนแบบ +3 ซึ่งมีการจัด e แบบ $(n-1) d^0 ns^0$
- $_{21}\text{Sc}: [\text{Ar}] 3d^1 4s^2 \quad \text{Sc}^{3+}: [\text{Ar}]$
- ไอออนเหล่านี้จึงคล้ายธาตุเรฟรีเซนเททีฟ

ธาตุหมู่ IIIB (Sc, Y, La,... Lu, Ac,...Lr)

1. ธาตุในอนุกรมแลนทาไนด์มีอิเล็กตรอนใน 4f-orbital ไม่เต็ม
มีเลขอะตอม 58-71 (อยู่ระหว่าง $_{57}\text{La}$ - $_{72}\text{Hf}$)

ขนาดเล็กลงเมื่อเลขอะตอมสูงขึ้น

เลขออกซิเดชันหลายค่าเมื่อเกิดเป็นสารประกอบที่สำคัญคือ +3

2. ธาตุในอนุกรมแอคทิไนด์มีอิเล็กตรอนใน 5f-orbital ไม่เต็ม

เลขอะตอม 90-103 (อยู่ระหว่าง $_{89}\text{Ac}$ - $_{104}\text{Rf}$)

ทุกตัวเป็นกัมมันตรังสี และหลายธาตุไม่ปรากฏในธรรมชาติ



ธาตุหมู่ IVB (Ti, Zr, Hf)

- ไทเทเนียม เซอร์โคเนียม และแฮฟเนียม

- Ti และ Zr มีเลข oxidation +2, +3, +4 แต่ Hf +4 เท่านั้น

$_{22}\text{Ti}$: $[\text{Ar}] 3d^2 4s^2$ Ti^{4+} : $[\text{Ar}]$ เหมือนกับ Sc (III)

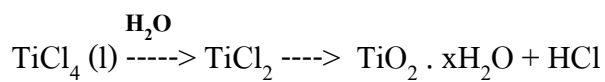
- สมบัติของไอออน +4 ของธาตุหมู่นี้จึงคล้ายกับของ IVA เช่น
ความเป็นโคเวเลนต์สูง เช่น TiCl_4 เป็นโมเลกุลเดี่ยว และ TiO_2
เป็น network เช่นเดียวกับ SiO_2

- Ti มีสมบัติ T_b และ T_m สูงมาก แข็งเหนียว มีความหนาแน่น
ต่ำสุดในโลหะทรานซิชัน (ชิ้นส่วนเครื่องบิน)



ธาตุหมู่ IVB (Ti, Zr, Hf)

Ti เป็นโลหะที่เสถียรในสภาวะปกติ ที่ T สูงมาก ๆ ก็ทำ rxn กับ
อโลหะได้ สารประกอบโคเวเลนต์ เช่น TiCl_4 ซึ่งใช้ทำให้เกิด
ควันขาวในอากาศ (เขียนข้อความบนท้องฟ้า หรือฆ่าควันใน
กิจการทหาร) ดัง rxn



TiO_2 เป็นของแข็งสีขาว เสถียรมาก ใช้เป็น pigment ใน
อุตสาหกรรมสี

ธาตุหมู่ VB (V, Nb, Ta)

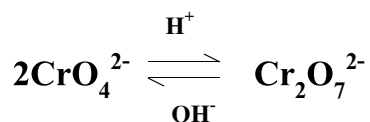
- วาเนเดียม ในโอเปียม และแทนทาลัม
 - V มีเลขออกซิเดชัน +2, +3, +4, +5 (+4 เสถียรที่สุด)
 - ส่วน Nb และ Ta มี +3 และ +5 (เทียบกับ Sb และ Bi ใน VA)
 - $_{23}\text{V}$: $[\text{Ar}] 3d^3 4s^2$, Ti^{5+} : $[\text{Ar}]$ เหมือนกับ Sc (III)
 - สมบัติทางเคมีของ V คล้ายกับ Ti
 - V (II) เป็นตัวรีดิวซ์ที่รุนแรง (ถูกออกซิไดส์ง่าย เป็น +3 หรือ +4)
 - V (V) ถูกรีดิวซ์ด้วย H_2 หรือ CO ได้ V (III)

ธาตุหมู่ VIB (Cr, Mo, W)

- โครเมียม โมลิบดีนัม และทังสเตน
 - มีจุดหลอมเหลวและจุดเดือดสูงมาก
 - $_{24}\text{Cr}$: $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$ (half-filled) ไม่ใช่ $3d^4 4s^2$
 - โครเมียม: ใช้เคลือบผิวโลหะ เพื่อป้องกันการผุกร่อน และเพื่อความสวยงาม
 - Cr ถูกออกซิไดส์ด้วย O_2 เป็น Cr_2O_3 เคลือบที่ผิว และป้องกันเนื้อข้างใน “protective oxide film”

ธาตุหมู่ VIB (Cr, Mo, W)

- Cr มีเลขออกซิเดชัน +2, +3, +6
- Cr (III) เสถียรที่สุด
- Cr (II) เป็นตัวรีดิวซ์ที่แรงมาก (ถูกออกซิไดส์ง่าย)
- Cr (VI) เป็นตัวออกซิไดส์ที่ดี เช่น $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$



- เสถียรภาพของ Cr (III) และ Cr (VI) ขึ้นกับ pH

ธาตุหมู่ VIB (Cr, Mo, W)

- Mo และ W มีสมบัติคล้ายกันมาก
- ออกไซด์อยู่ในรูป MO_3 และอาจถูกรีดิวซ์ด้วย H_2 ได้โลหะบริสุทธิ์
ทน T ได้สูง จึงใช้ทำหลอดเอกซเรย์ เต้าหลอมไฟฟ้า และเส้นลวดใน
หลอดไฟฟ้า (tungsten wire)
- การเจือ Mo ในเหล็กกล้า ทำให้เหล็กนั้นแข็งขึ้น
- การเจือ W ในเหล็กกล้า ทำให้เหล็กนั้นมีความแข็งตัวอยู่ในช่วง T
กว้างขึ้นกว่าเดิม



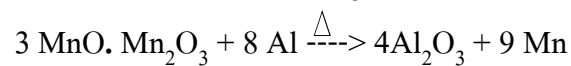
ธาตุหมู่ VIIB (Mn, Tc, Re)

- แมงกานีส เทคนิคเซียม และรีเนียม
 - $_{25}\text{Mn}$: $[\text{Ar}] 3d^5 4s^2$ (half-filled ใน d- และ filled ใน s-)
 - มีเลขออกซิเดชัน +2, +3, +4, +6, +7 ที่สำคัญคือ +2, +4, +7
แต่ที่เสถียรที่สุด คือ +2
 - ในสภาวะปกติ Mn มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาน้อย
 - ที่ T สูง จะทำปฏิกิริยารุนแรง เช่นการเกิด MnCl_2 , Mn_3N_2
และยังทำ rxn กับ B, C, S, Si และ P ได้ (เนื่องจากไม่มี
protective oxide film)



ธาตุหมู่ VIIB (Mn, Tc, Re)

- แมงกานีสแข็งแต่เปราะกว่าเหล็ก ทนความร้อนได้น้อยกว่า
- แมงกานีสมีมากเป็นอันดับ 2 รองจากเหล็ก (ในหมู่โลหะหนัก)
- มักพบในรูปออกไซด์ เช่น MnO_2 , Mn_3O_4 ไฮดรอกไซด์ และคาร์บอเนต
- ทำให้บริสุทธิ์โดยการเผาแล้วรีดิวซ์ด้วย Al ดังปฏิกิริยา



ธาตุหมู่ VIIIB

Fe	Co	Ni
Ru	Rh	Pd
Os	Ir	Pt

1. ตระกูลเหล็ก (Iron family) : เหล็ก Fe, โคบอลต์ Co, นิกเกิล Ni

2. ตระกูลแพลทินัม (Platinum family)

2.1 Light platinum triad: รูทีเนียม Ru, โรเดียม Rh, แพลเลเดียม Pd

2.2 Heavy platinum triads: ออสเมียม Os, อิริเดียม Ir, แพลทินัม Pt

Note: หนังสือบางเล่มเรียกหมู่นี้ว่า VIII และเรียกหมู่ VIII ใน p-block ว่า Noble gas หรือ หมู่ 0

ธาตุตระกูลเหล็ก (Fe, Co, Ni)

- ธาตุทั้งสามมีจุดหลอมเหลวและจุดเดือดสูง
- $_{26}\text{Fe}$: $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$ $_{27}\text{Co}$: $[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$ $_{28}\text{Ni}$: $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$
- มีความว่องไวต่อ rxn ปานกลาง
- เป็นสาร ferromagnetic
- มักมีเลขออกซิเดชัน +2 และ +3
- เหล็กเป็นมีปริมาณมากสุดในกลุ่มโลหะทรานซิชัน (อันดับ 4 ของธาตุทั้งหมด รองจาก O, Si และ Al)
- มีความแข็งแรงมาก มีการใช้งานในการก่อสร้าง

เหล็ก (Fe)

เพิ่มความแข็งแรงของเหล็กโดยนำไปผสมกับธาตุอื่น ๆ

1. เหล็กกล้า (steel) แบ่งเป็น

- เหล็กกล้าคาร์บอน (carbon steel) มี C ไม่เกิน 1.2 % แบ่งเป็น (1) mild steel (C 0.1-0.4%) และ (2) hard steel (C สูงขึ้น)
- เหล็กกล้าเจือ (alloy steel) มีธาตุอื่นเจือ เช่น Mn, Ni, Cr, Mo, W

2. เหล็กหล่อ (cast iron) มี C ประมาณ 2-4% และ Si 0.5-3% สามารถขึ้นรูปได้โดยการหล่อ เพราะหลอมเหลวได้ไม่ยาก และเป็นของไหลที่ดี

ธาตุตระกูลเหล็ก (Fe, Co, Ni)

- Fe มักมีเลขออกซิเดชันเป็น +2 และ +3
- ในอากาศชื้นจะเกิด $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (สนิม สีนํ้าตาลแดง)
- เผาในอากาศจะได้ Fe_3O_4 ซึ่งเป็นออกไซด์ผสมของ $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ซึ่งสามารถใช้ฉาบผิวเหล็กเพื่อป้องกันสนิมได้
- Co มีความแข็งแรงสูงกว่าเหล็ก มักมีเลขออกซิเดชัน +2 และ +3
- Ni มักเป็น +2 เช่น NiO , NiS , $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ แต่มีโอกาเป็น +3, +4, +6 น้อยมาก

ธาตุตระกูลแพลทินัม

Ru Rh Pd
Os Ir Pt

- มีจุดหลอมเหลวและจุดเดือดสูงมาก
- ไม่ว่องไวต่อ rxn
- สารประกอบของธาตุพวกนี้ไม่เสถียรมาก เช่นจะสลายกลายเป็นโลหะที่ T สูง
- มีเลขออกซิเดชัน +2 ถึง +8 (RuO_2 , RuO_4) แต่ที่สำคัญคือ +2 ถึง +4 เช่น PtCl_2 , PtCl_3 , PtCl_4 , PtO_2
- Pd ใช้เป็นตัวเร่ง rxn (catalyst)
- Pt นำความร้อนและไฟฟ้าได้ดี และเสถียร ใช้ทำอิเล็กทรอนิกส์

ธาตุหมู่ IB (Cu, Ag, Au)

- ทองแดง เงิน และทองคำ
- electron: $(n-1)d^{10} ns^1$ (คล้ายโลหะอัลคาไล หมู่ IA)
 $_{29}\text{Cu}$: $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$ ไม่ใช่ $[\text{Ar}] 3d^9 4s^2$
- เมื่อเสีย e ไป 1 ตัว จะได้ไอออน M^+ (ประจุ +1)
- นอกจากนี้ทองแดงและทองคำยังมี +2, +3 ตามลำดับ
- จุดหลอมเหลว ความหนาแน่น การเป็นตัวนำ ดีกว่าหมู่ IA
- ไม่ถูกออกซิไดส์ง่าย สารประกอบถูกจัดว่าเป็นโลหะบริสุทธิ์
ง่าย ผิวน้ำมันวาว $\implies$ โลหะเงินตรา



ธาตุหมู่ IIB (Zn, Cd, Hg)

- สังกะสี แคดเมียม และปรอท
- valence electrons : $(n-1)d^{10} ns^2$ $_{30}\text{Zn}$: $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2$
- สมบัติต่างจากธาตุแทรนซิชันอื่น แต่คล้ายกับธาตุ representative
เช่นจุดหลอมเหลว จุดเดือดต่ำ tensile strength ต่ำ
- ปรอทซึ่งเป็นธาตุที่หนักที่สุดในกลุ่ม เป็นของเหลวที่ T ห้อง
- เลขออกซิเดชันสูงสุดคือ +2 (ซึ่งต่างจากโลหะแทรนซิชันอื่น)
- Hg มี +1 ได้ แต่อยู่ในรูป diatomic ion $(\text{Hg}_2)^{2+}$

