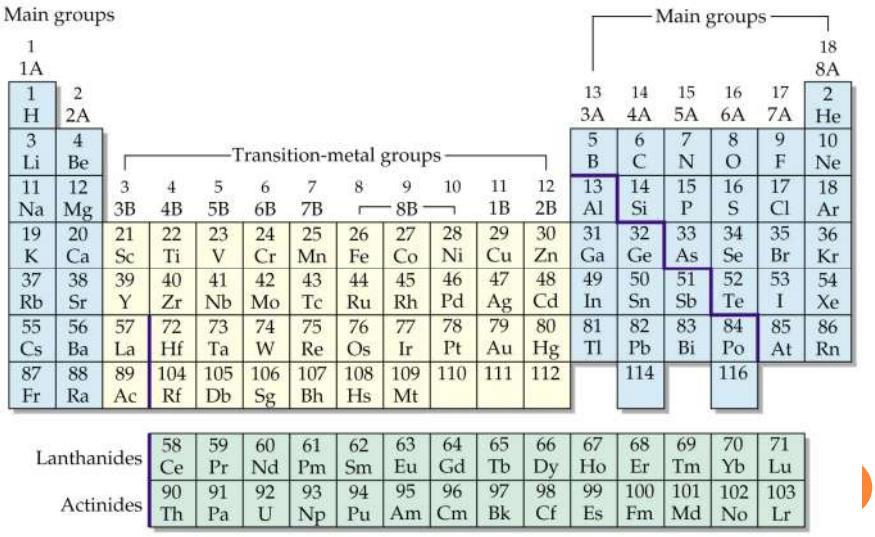
ธาตุแทรนซิชัน
(TRANSITION ELEMENTS)

โครงการจัดตั้งภาควิชาเคมี
คณะศิลปศาสตร์และวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตกำแพงแสน

ธาตุแทรนซิชัน (TRANSITION ELEMENTS)

1. สมบัติของธาตุแทรนซิชัน
2. สารประกอบของธาตุแทรนซิชัน
3. สารประกอบเชิงซ้อนของธาตุแทรนซิชัน

ธาตุแทรนซิชัน



ธาตุแทรนสิชัน (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 ธาตุแทรนสิชันอยู่ระหว่าง s-block กับ p-block ของ Representative elements

d-block transition elements

IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIIIB	VIIIB	VIIIB	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

Element	Configuration
Sc	$[Ar]3d^1 4s^2$
Ti	$[Ar]3d^2 4s^2$
V	$[Ar]3d^3 4s^2$
Cr	$[Ar]3d^5 4s^1$
Mn	$[Ar]3d^5 4s^2$

[Ar] = $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

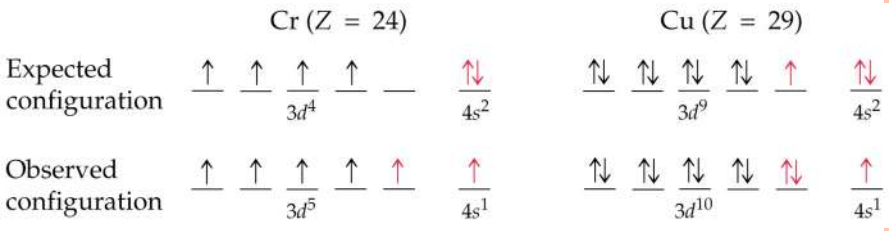
Electronic Configurations

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] = $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

ธาตุแทรนซิชัน

Electron configurations of Cr and Cu



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

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

เช่น $_{26}Fe$

ในอะตอมอิสระ

$Fe \Rightarrow [Ar]\ 4s^2\ 3d^6$

เมื่อเกิดเป็นสารประกอบ → การเสีย e ก็จะเสีย e ใน 4s-orbital ก่อน

$Fe^{2+} \Rightarrow [Ar]\ 3d^6$

$Fe^{3+} \Rightarrow [Ar]\ 3d^5$

สมบัติของธาตุแทรนซิชัน

ลักษณะที่สำคัญของธาตุแทรนซิชันเป็นดังนี้

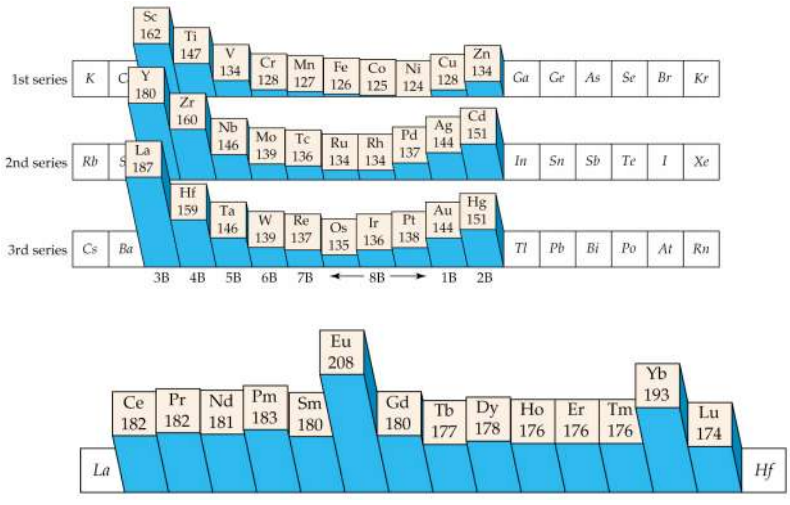
1. มีเลขออกซิเดชันมากกว่า 1 ค่า ยกเว้นหมู่ IIIB เช่น Sc เป็น +3 ค่าเดียว และหมู่ IIB (Zn, Cd) เป็น +2 ค่าเดียว
2. ธาตุแทรนซิชันเป็นโลหะ จึงดึงดูดกับแม่เหล็ก และมีบางธาตุ เช่น Fe, Co, และ Ni แสดงสมบัติเป็นแม่เหล็กได้เมื่อนำไปวางไว้ในสนามแม่เหล็กนาน
3. สารประกอบส่วนใหญ่ มีสี (ยกเว้นหมู่ IIIB) ซึ่งเป็นสีของไอออนเชิงซ้อนของธาตุแทรนซิชัน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

สมบัติของธาตุแทรนซิชัน

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

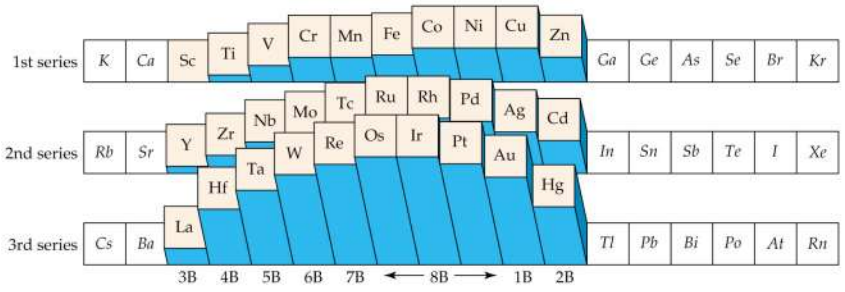
สมบัติของธาตุแทรนซิชัน

Atomic radii

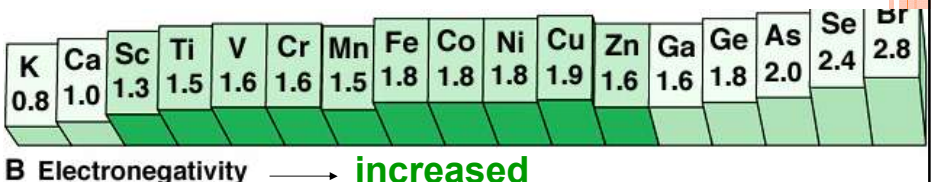


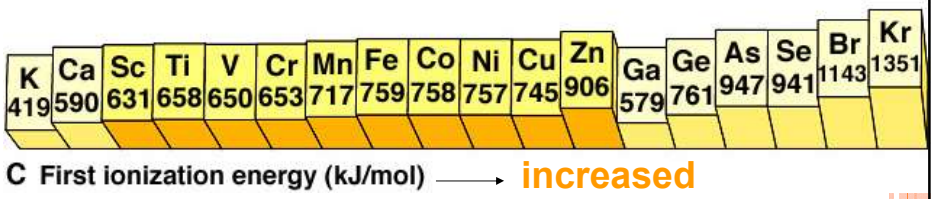
สมบัติของธาตุแทรนซิชัน

Transition metal densities



First Transition Series Metals (3*d*)





Oxidation Number

หมู่ IIIB: $_{21}Sc$ +3

หมู่ IVB: $_{22}Ti$ +2, +3, +4

หมู่ VB: $_{23}V$ +2, +3, +4, +5

หมู่ VIB: $_{24}Cr$ +2, +3, +6

หมู่ VIIB: $_{25}Mn$ +2, +3, +4, +6, +7

หมู่ VIIIB: $_{26}Fe$ +2, +3, +6

$_{27}Co$, $_{28}Ni$ +2, +3

หมู่ IB: $_{29}Cu$ +1, +2

หมู่ IIB: $_{30}Zn$ +2

เลขสีน้ำเงินแสดงให้เห็นความสัมพันธ์กับเลขหมู่

ธาตุหมู่ IIIB (Sc, Y, La,… Lu, Ac,…Lr

- สแคนเดียม อิตเทรียม แลนทานัมและอนุกรมแลนทาไนด์ แอกทิเนียม และอนุกรมแอกทิไนด์

- Sc, Y และ La มีการจัด e แบบ $(n-1)\,d^1\,ns^2$

- เกิดไอออนแบบ +3 ซึ่งมีการจัด e แบบ $(n-1)\,d^0\,ns^0$

$_{21}Sc$: [Ar] $3d^1\,4s^2$ Sc^{3+} : [Ar]

- ไอออนเหล่านี้จึงคล้ายธาตุเรพรีเซนเททีฟ

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

1. ธาตุในอนุกรมแลนทาไนด์มีอิเล็กตรอนใน 4f-orbital ไม่เต็ม มีเลขอะตอม 58-71 (อยู่ระหว่าง $_{57}$La - $_{72}$Hf)
ขนาดเล็กลงเมื่อเลขอะตอมสูงขึ้น
เลขออกซิเดชันหลายค่าเมื่อเกิดเป็นสารประกอบที่สำคัญคือ +3
2. ธาตุในอนุกรมแอกทิไนด์มีอิเล็กตรอนใน 5f-orbital ไม่เต็ม เลขอะตอม 90-103 (อยู่ระหว่าง $_{89}$Ac - $_{104}$Rf)
ทุกตัวเป็นกัมมันตรังสี และหลายธาตุไม่ปรากฏในธรรมชาติ

ธาตุหมู่ IVB (Ti, Zr, Hf)

- ไทเทเนียม เซอร์โคเนียม และแฮฟเนียม

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

$_{22}$Ti: [Ar] $3d^2\ 4s^2$ Ti^{4+} : [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 แข็ง เหนียว มีความหนาแน่นต่ำสุดในโลหะแทรนสิชัน (ชิ้นส่วนเครื่องบิน)

ธาตุหมู่ IVB (Ti, Zr, Hf)

Ti เป็นโลหะที่เสถียรในสภาวะปกติ ที่ T สูงมาก ๆ ก็ทำ rxn กับอโลหะได้ สารประกอบโคเวเลนต์ เช่น $TiCl_4$ ซึ่งใช้ทำให้เกิดควันขาวในอากาศ (เขียนข้อความบนท้องฟ้า หรือม่านควันในกิจการทหาร) ดัง rxn

$$TiCl_4\ (l) \xrightarrow{H_2O} TiCl_2 \longrightarrow TiO_2 \cdot xH_2O + HCl$$

TiO_2 เป็นของแข็งสีขาว เสถียรมาก ใช้เป็น pigment ในอุตสาหกรรมสี

ธาตุหมู่ VB (V, Nb, Ta)

- วาเนเดียม ไนโอเบียม และแทนทาลัม
  - V มีเลขออกซิเดชัน +2, +3, +4, +5 (+4 เสถียรที่สุด)
  - ส่วน Nb และ Ta มี +3 และ +5 (เทียบกับ Sb และ Bi ใน VA)
  - $_{23}V$: [Ar] $3d^3\ 4s^2$, Ti^{5+} : [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 โมลิบดินัม และทังสเตน

- มีจุดหลอมเหลวและจุดเดือดสูงมาก

- $_{24}Cr$: [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 $Cr_2O_7^{2-}$

$$2CrO_4^{2-} \underset{OH^-}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} Cr_2O_7^{2-}$$

- 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 จึงใช้ทำหลอดเอกซ์เรย์ เตาหลอมไฟฟ้า และเส้นลวดในหลอดไฟฟ้า (tungsten wire)
- การเจือ Mo ในเหล็กกล้า ทำให้เหล็กนั้นแข็งขึ้น
- การเจือ W ในเหล็กกล้า ทำให้เหล็กนั้นมีความแข็งตัวอยู่ในช่วง T กว้างขึ้นกว่าเดิม

ธาตุหมู่ VIIB (Mn, Tc, Re)

- แมงกานีส เทคนีเชียม และรีเนียม
  - $_{25}Mn$: [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 fim)

ธาตุหมู่ VIIB (Mn, Tc, Re)

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

$$3\ MnO_2 \xrightarrow{\Delta} MnO.\ Mn_2O_3 + O_2$$

$$3\ MnO.\ Mn_2O_3 + 8\ Al \xrightarrow{\Delta} 4Al_2O_3 + 9\ Mn$$

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

เหล็ก (Fe)

เพิ่มความแข็งแรงของเหล็กโดยนำไปผสมกับธาตุอื่น ๆ

1. <u>เหล็กกล้า</u> (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. <u>เหล็กหล่อ</u> (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 $Fe_2O_3.xH_2O$ (สนิม สีน้ำตาลแดง)
- เผาในอากาศจะได้ Fe_3O_4 ซึ่งเป็นออกไซด์ผสมของ $FeO.Fe_2O_3$ ซึ่งสามารถใช้ฉาบผิวเหล็กเพื่อป้องกันสนิมได้
- Co มีความแข็งแรงสูงกว่าเหล็ก มักมีเลขออกซิเดชัน +2 และ +3
- Ni มักเป็น +2 เช่น NiO, NiS, $NiCl_2.6H_2O$ แต่มีโอกาสเป็น +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 ใช้ทำอิเล็กโทรด

ธาตุหมู่ IB (Cu, Ag, Au)

- ทองแดง เงิน และทองคำ
- electron: $(n-1)d^{10}\ ns^1$ (คล้ายโลหะอัลคาไล หมู่ IA)

$_{29}Cu$: $[Ar]\ 3d^{10}\ 4s^1$ ไม่ใช่ $[Ar]\ 3d^9\ 4s^2$

- เมื่อเสีย e ไป 1 ตัว จะได้ไอออน M^+ (ประจุ +1)
- นอกจากนี้ทองแดงและทองคำยังมี +2. +3 ตามลำดับ
- จุดหลอมเหลว ความหนาแน่น การเป็นตัวนำ ดีกว่าหมู่ IA
- ไม่ถูกออกซิไดส์ง่าย สารประกอบถูกรีดิวซ์เป็นโลหะบริสุทธิ์ง่าย ผิวเป็นมันวาว ===> โลหะเงินตรา

ธาตุหมู่ IIB (Zn, Cd, Hg)

- สังกะสี แคดเมียม และปรอท
- valence electrons : $(n-1)d^{10}\ ns^2$ $_{30}Zn$: $[Ar]\ 3d^{10}\ 4s^2$
- สมบัติต่างจากธาตุแทรนสิชันอื่น แต่คล้ายกับธาตุ representative เช่นจุดหลอมเหลว จุดเดือดต่ำ tensile strength ต่ำ
- ปรอทซึ่งเป็นธาตุที่หนักที่สุดในกลุ่ม เป็นของเหลวที่ T ห้อง
- เลขออกซิเดชันสูงสุดคือ +2 (ซึ่งต่างจากโลหะแทรนสิชันอื่น)
- Hg มี +1 ได้ แต่อยู่ในรูป diatomic ion $(Hg_2)^{2+}$