คอ 221 เคมีอินทรีย์ทางอุตสาหกรรม

บทที่ 3 เคมีของธาตุ

ปีการศึกษา 2/2557

Part I Representative

Part II Transition

รัชดาภรณ์ ปันทะรส

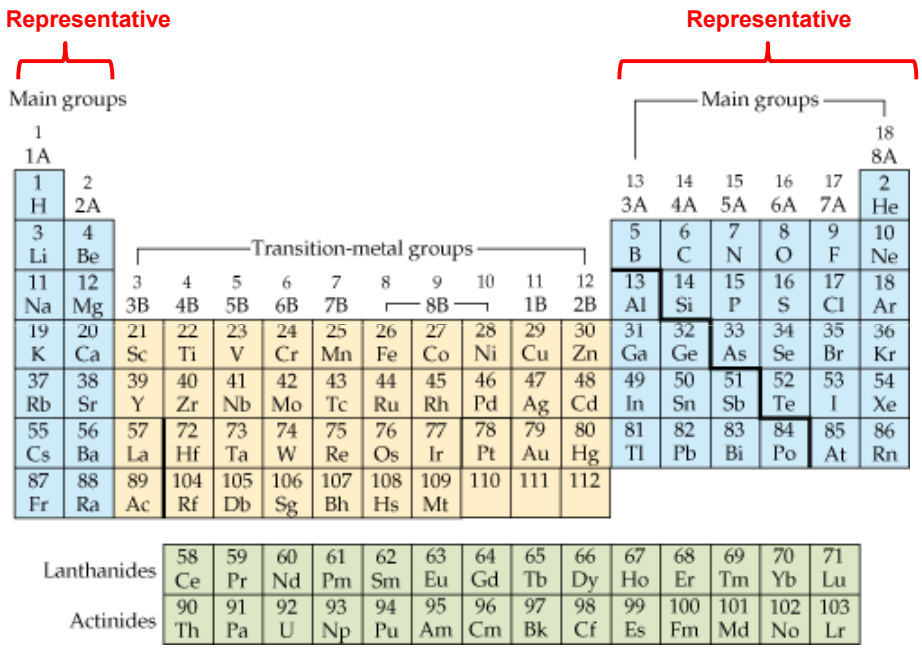
สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้

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

- ธาตุหมู่ IA และ IIA (s block)
- ธาตุหมู่ IIIA ไปถึง VIIA และ inert gas (p block)
- ธาตุหมู่ IIB ได้แก่ Zn, Cd และ Hg มีการจัดเรียงอิเล็คตรอนวงนอกเป็น $(n-1)d^{10}\ ns^2$ 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. ไฮโดรเจนมีแนวโน้มอย่างมากในการใช้อิเล็คตรอนร่วมกับธาตุอื่นเพื่อเกิดพันธะโควาเลนต์ คล้ายกับธาตุหมู่คาร์บอน **H:C≡C:H**
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

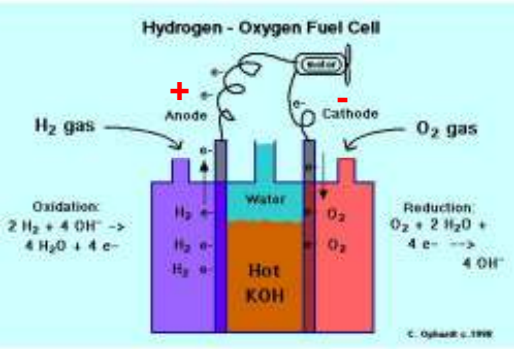
$^3_1H \longrightarrow {}^4_2He + \beta^-$ ($t_{1/2}$ = 12.4 years) (tritium เป็น radioactive)

การเตรียม Hydrogen gas (H_2)

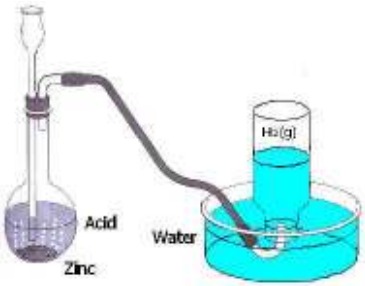
ในห้องปฏิบัติการ

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.blewbury.co.uk/energy/hydrogen.htm



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

Oxidation : $2H_2 + 4OH^- \longrightarrow 4H_2O + 4e^-$

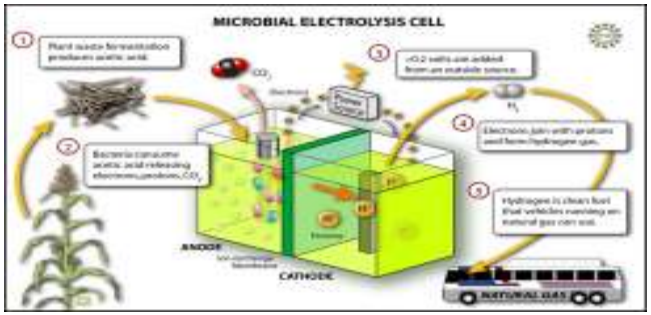
Reduction : $O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-$

วิธีการในการผลิตก๊าซไฮโดรเจน มีหลายวิธี เช่น

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

แต่ทั้งหมดนี้ เมื่อพิจารณาในด้านใช้จ่ายจะแพงมาก ไม่คุ้มทุน

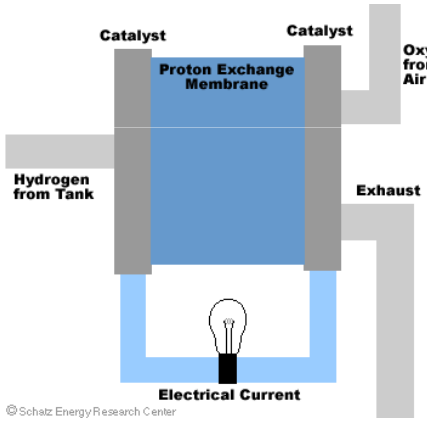
5) หาทางพัฒนาปรับปรุง ตัวเร่งปฏิกิริยา หรือแคตตาลิส ที่ช่วยการผลิตก๊าซไฮโดรเจนให้เร็วขึ้น ซึ่งแคตตาลิสที่ใช้กันแพร่หลาย ได้แก่ โลหะทอง และทองคำขาว



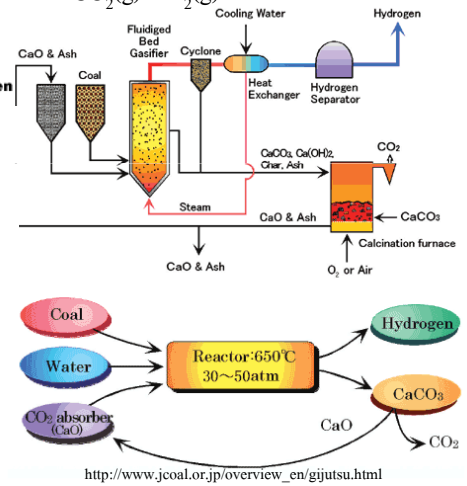
http://www.thaigoodview.com/library/contest2551/science04/101/2/html/hydro.htm

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: $CO(g) + H_2O(g) \xrightarrow{100^\circ C} CO_2(g) + H_2(g)$



https://engineering.purdue.edu/CCD/index.php?page=wgs



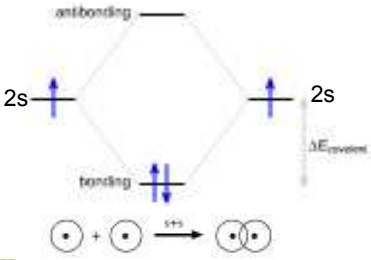
http://www.jcoal.or.jp/overview_en/gijutsu.html

ธาตุหมู่ IA (Alkali metal)

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

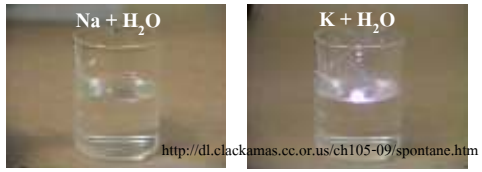
ลักษณะเด่นของธาตุหมู่ IA

- มีแนวโน้มอย่างมากในการเกิดเป็นไอออนบวกมีประจุบวกหนึ่ง
- เป็นหมู่ธาตุที่มีสภาพไฟฟ้าบวกสูง จึงมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา
- มีความอ่อน หลอมละลายง่าย และนำไฟฟ้าได้
- เป็น reducing agent ที่ดี
- ในสภาวะก๊าซอยู่ในรูปโมเลกุลที่ประกอบด้วยสองอะตอมในสัดส่วนไม่มากนัก และพันธะที่ยึดระหว่างสองอะตอมเป็นพันธะ covalent เกิดจากการซ้อนทับกันของ s orbital



- ปฏิกิริยาระหว่างธาตุหมู่ IA กับน้ำอย่างรวดเร็วและเป็นปฏิกิริยา 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

1. Hydrides

โลหะทุกตัวในหมู่ IA เกิดสารประกอบ hydride (MH) เกิดจากการรวมตัวโดยตรงระหว่างโลหะกับธาตุไฮโดรเจน ที่อุณหภูมิสูง

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

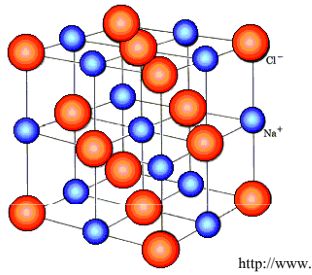
$$Li_3N\,(s) + 3H_2O\,(l) \longrightarrow 3LiOH\,(aq) + NH_3\,(g)$$

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

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

3. Halide

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

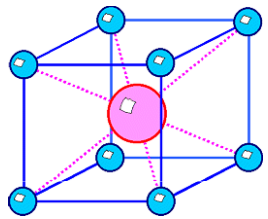


LiCl

NaCl

KCl

RbCl



CsCl

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

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

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

sp^3 hybridization

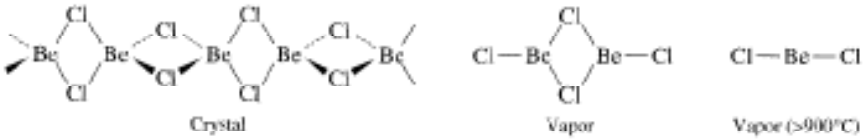


FIGURE 8-9 Structure of $BeCl_2$.

- โลหะ alkali earth เกิดปฏิกิริยารุนแรงกับน้ำเย็น แต่ Ma 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 มีสูตร MH_2

ธาตุหมู่ IIA มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนมากขึ้น เมื่อเลขอะตอมเพิ่มขึ้น ยกเว้น Be และ Mg ซึ่งมีแนวโน้มในการทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเพียงเล็กน้อย

มีความเสถียรต่อความร้อนมากกว่าธาตุหมู่ IA แต่สมบัติการ hydrolysis และ electrolysis เหมือนธาตุหมู่ IA

2. Nitrides มีสูตรทั่วไปเป็น M_3N_2

เมื่อเผาธาตุหมู่ IIA กับก๊าซไนโตรเจนให้สารประกอบ nitride หรือเผาโลหะในก๊าซแอมโมเนียให้สารประกอบ nitride เช่นกัน

ความเสถียรภาพของสารประกอบ nitride ลดลงเมื่อเลขอะตอมเพิ่มขึ้น

การ hydrolysis สารประกอบ nitride ให้สารประกอบ hydroxide และก๊าซแอมโมเนีย

3. Oxides มีสูตร MO

- เผาธาตุหมู่ IIA ในบรรยากาศออกซิเจนให้สารประกอบ oxide
- 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 มีสูตร MX_2

- 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

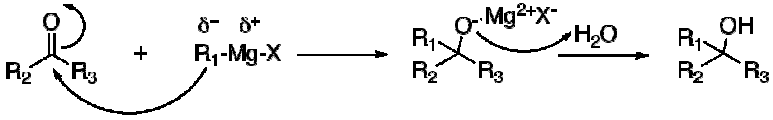
- Mg และ Ca halides เกิดการดูดซับน้ำได้ดี ความสามารถในการละลายน้ำลดลงเมื่อขนาดอะตอมเพิ่มขึ้น ดังนั้น Sr Ba และ Ra halide เป็น anhydrous halide

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)

$$2RMgX \rightleftarrows MgR_2 + MgX_2$$

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.



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

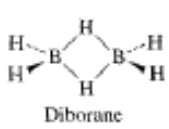
- ธาตุที่หนักมากขึ้น เช่น Ga In และ Tl มีเลขออกซิเดชันเท่ากับ +1 (ns^2) เพราะ s electron ในวงนอกสุดยังคงจับคู่กันอยู่ จึงไม่มีส่วนในการเกิดพันธะเพราะพลังงานที่จะทำให้อิเล็คตรอนเป็นอิเล็คตรอนเดี่ยวมีค่าสูงมากเกินไป ปรากฏการณ์นี้เกิดกับธาตุหนักๆ ในกลุ่ม p block เรียก The inert pair effect โดยอิเล็คตรอนใน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

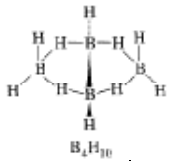
Boron

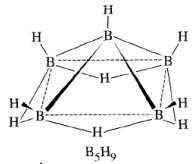
- เคมีของธาตุ B แตกต่างจากธาตุอื่นในหมู่ โดย B เป็นอโลหะมีแนวโน้มที่เกิดพันธะโควาเลนต์คล้ายกับกับ C และ Si มากกกว่า Al และธาตุอื่นในหมู่ IIIA

- 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 มากกกว่า 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)		

สารประกอบของธาตุหมู่ IIIA

1. Boron sesquioxides (M_2O_3) และ borate อื่นๆ

H_3BO_3 (Orthoboric acid) $\xrightarrow[-H_2O]{\text{dehydration}}$ HBO_2 (Metaboric acid) $\longrightarrow$ B_2O_3 (Boron sesquioxides)

$B_2O_3 + CoO \xrightarrow[\Delta]{\text{cobaltoxide}} Co(B_2O_3)_2$

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 LiAlH4 ดังปฏิกิริยา

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

$LiH(excess) + AlCl_3 \longrightarrow Li(AlH_4)$

Ga เกิดสารประกอบคล้าย borohydride เช่น $Li(GaH_4)$

สารประกอบ indium hydride เช่น Cl_2InH

Pergamon

TETRAHEDRON LETTERS

Tetrahedron Letters 42 (2001) 4661–4663

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) โดยธาตุทุกตัวมีเลขออกซิเดชัน เท่ากับ 3 (ยกเว้น TlI_3 ไม่เกิด)

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

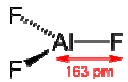
BX_3 - เป็นสารประกอบโควาเลนต์ เกิด hybridazation แบบ sp^2

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

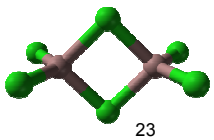
$BCl_3 + 3H_2O \longrightarrow H_3BO_3 + 3HCl$

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

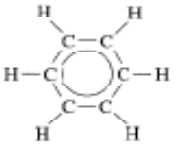


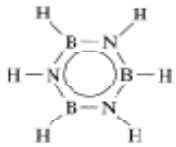
5. Complexes (สารประกอบเชิงซ้อน)

ธาตุหมู่ IIIA เกิดสารประกอบเชิงซ้อนได้ดี เนื่องจากมีขนาดเล็กและประจุนิวเคลียสสูง เช่น

$LiAlH_4$

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





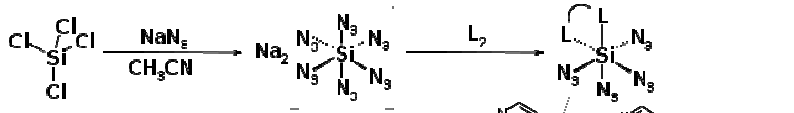
"inorganic benzene"), $B_3N_3H_6$

Property	Benzene	Borazine
Melting point (°C)	6	-57
Boiling point (°C)	80	55
Density (liq) (g cm^{-3})	0.81	0.81
Surface tension (liq) (N m^{-1})	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

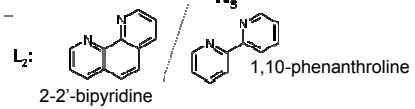
ธาตุเรพรีเซนเตทีฟ หมู่ IVA (Tetrel elements)

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 = 4 และ 6 เนื่องจากสามารถใช้ d orbital ในการเกิดพันธะ



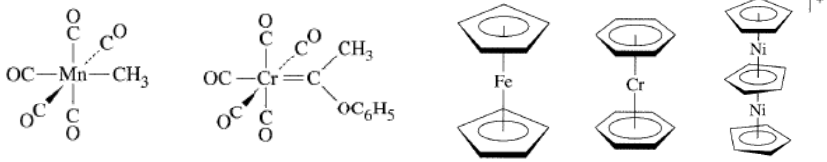
http://en.wikipedia.org/wiki/Silicon_tetraazide



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

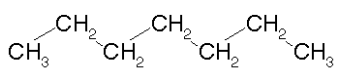
- เกิดพันธะกับโลหะเป็น organometallic เช่น



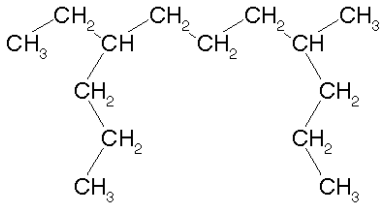
- เกิด multiple bond กับตัวมันเองและอะตอมอื่นด้วย

–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)



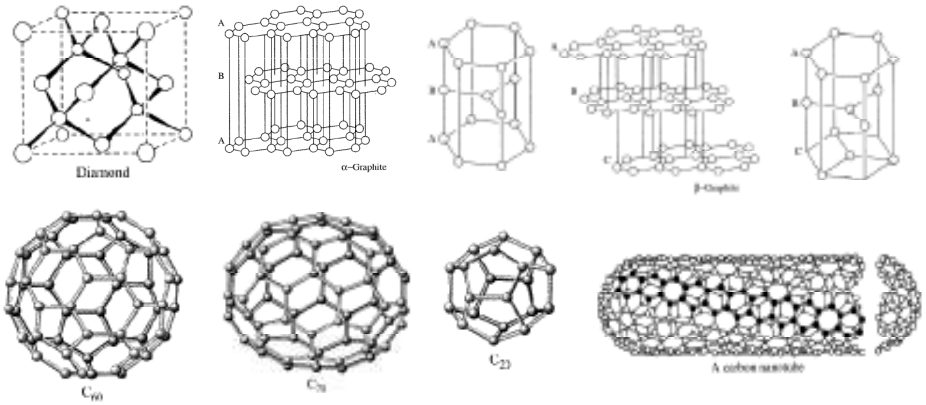
"straight" chain

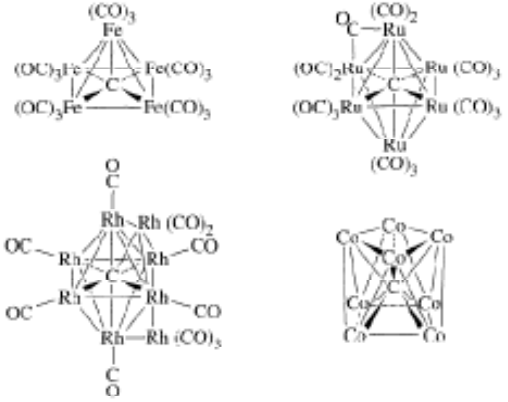


"branched" chain

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

Property	Diamond	Graphite
Density (g cm^{-3})	3.513	2.260
Electrical resistivity (Ωm)	10^{11}	1.375×10^{-5}
Standard molar entropy (Jmol^{-1}K^{-1})	2.377	5.740
Cp 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)





$Rh_8C(CO)_{19}$

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
C^{4-}	Carbide or methanide	Carbide	Al_4C_3
C_2^{2-}	Acetylide	Dicarbide (2-)	CaC_2
C_3^{4-}		Tricarbide (4-)	Mg_2C_3

สารประกอบของธาตุหมู่ IVA

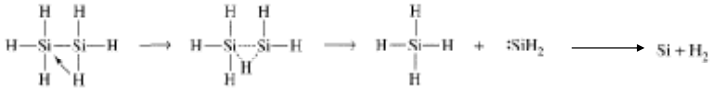
1. Hydrides

- 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

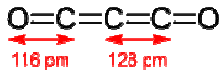
เช่น การเตรียม CO $C(s) + CO_2(g) \longrightarrow 2CO(g)$

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

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

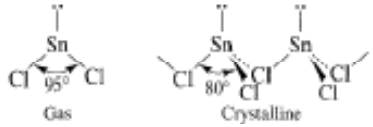


FIGURE 8-22 Structure of $SnCl_2$ in Gas and Crystalline Phases.

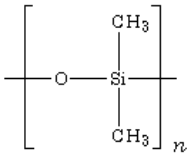
4. Cyanides (–C≡N) และ cyanogens (N≡C–C≡N)

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

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

5. Silicone สารประกอบ polymer ของ organosilicone

$n\ Si(CH_3)_2Cl_2 + n\ H_2O \longrightarrow [Si(CH_3)_2O]_n + 2nHCl$ (n = 2 to 7)



Polydimethylsilocane (PDMS)

ธาตุเรพรีเซนเตทีฟ หมู่ VA (Pnicogens)

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

ลักษณะเด่นของธาตุหมู่ VA

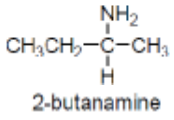
- Oxidation number = +3, +5
- มีแนวโน้มอย่างมากในการเกิดเป็นไอออนบวกมีประจุบวกหนึ่ง

Properties of the Group 13 (VA) Elements

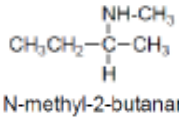
Element	IE (kJ mol^{-1})	EA (kJ mol^{-1})	Melting point (°C)	Boiling point (°C)	EN
N	1402	-7	-210	-195.8	3.066
P	1012	72	44	280.5	2.053
As	947	78			2.211
Sb	834	103	631	1587	1.984
Bi	703	91	271	1564	2.01

Nitrogen

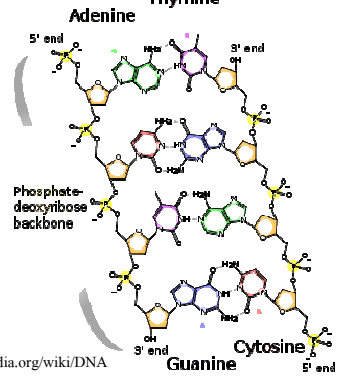
- รับอิเล็คตรอนเกิด anionic forms ได้แก่ N^{3-} (nitride), N_3^- (azide), N^{2-}
- เกิดพันธะเดี่ยว (NH_3) หรือ multiple bond ได้ เช่น :N≡N:, –N=N–, $^-N{=}\overset{+}{N}{=}N^-$ azide
- เกิดพันธะเมื่อได้รับอิเล็คตรอนเพิ่มขึ้น เช่น NH_2^- (amide) หรือ NH^{2-} (imide)
- และเกิดพันธะเมื่อมีการสูญอิเล็คตรอน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



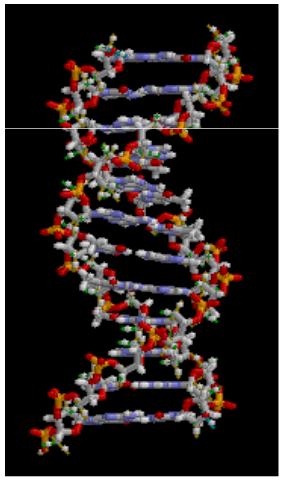
2-butanamine



N-methyl-2-butanamine



http://en.wikipedia.org/wiki/DNA



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 conc. HNO_3
+3	NO_2^- HNO_2	Nitrite ion (in basic solution) Nitrous acid (in acidic solution)
+2	NO	Nitric oxide, a colorless gas. Reacts rapidly with O_2 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 NH_4^+	Ammonia (in basic solution). A colorless gas, very soluble in water. Ammonium ion (in acidic solution)

สารประกอบของธาตุหมู่ VA

1. Hydrides

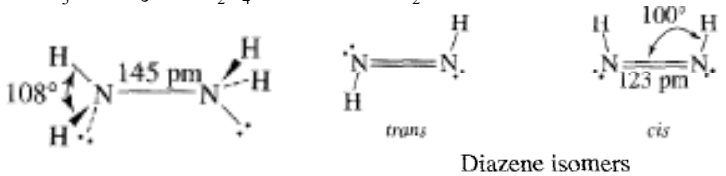
- **NH_3** เตรียมจาก $NH_4X + OH^- \longrightarrow NH_3 + H_2O + X^-$

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

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



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:

Haber-Bosch process $N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$

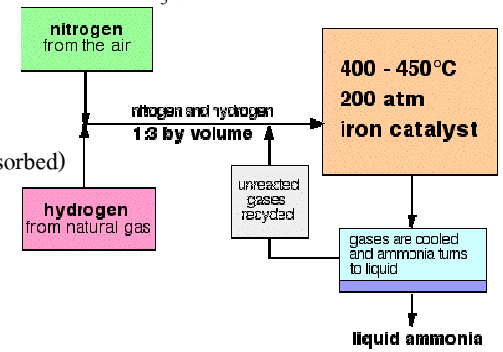
N_2 (adsorbed) $\longrightarrow$ 2N (adsorbed)

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

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

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

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



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

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

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)

Compounds and ions containing nitrogen and oxygen

N_2O	Nitrous oxide	mp = -90.9 °C, bp = -88.5 °C
NO	Nitric oxide	mp = -163.6 °C, bp = -151.8 °C bond order appx 2.5, paramagnetic
NO_2	Nitrogen dioxide	Brown, paramagnetic gas; exists in equilibrium with N_2O_4
N_2O_3	Dinitrogen trioxide	mp = -90.9 °C; dissociates above melting point: $N_2O_3 \leftrightarrow NO + NO_2$
N_2O_4	Dinitrogen tetraoxide	mp = -11.2 °C, bp = -21.15 °C; dissociates into $2NO_2$ [ΔH dissociation = 57 kJ/mol]
N_2O_5	Dinitrogen pentoxide	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
$N_2O_2^{2-}$	hyponitrite	Useful reducing agent
NO_4^{3-}	orthonitrate	Na and K salts known; decomposes in presence of H_2O and CO_2

ธาตุเรพรีเซนเตทีฟ หมู่ VIA (Chalcogens)

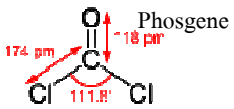
ได้แก่ O S Se Te (semimetal) Po (metal)

การรับอิเล็คตรอนเพิ่มอีก 2 เพื่อให้ครบ octet rule ดังนี้

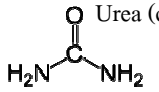
1. เกิดเป็นไอออนลบมีประจุ 2 (X^{2-}) เช่น สารประกอบ oxide และ sulfide
2. เกิดเป็นไอออนลบ OH^- และ SH^-

สารประกอบ SeH^- และ TeH^-

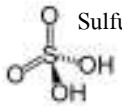
3. เกิดพันธะ covalent 2 พันธะในสารประกอบ hydride เช่น H_2O, H_2S, H_2Se และ H_2Te
4. เกิดพันธะคู่ 1 พันธะ พบในสารประกอบ oxygen และ sulfur เช่น



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

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^-

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

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

SO_2	Sulfur dioxide	Colorless, choking gas, product of combustion of elemental sulfur
SO_3	Sulfur trioxide	Formed from oxidation of SO_2; $SO_2+1/2O_2 \rightarrow SO_3$ React with water to form sulfuric acid
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 $I_2 + S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$
$S_2O_4^{2-}$	dithionite	Zn and Na salts used as reducing agents
$S_2O_8^{2-}$	peroxodisulfate	Useful oxidizing agent, readily reduced to sulfate
H_2SO_4	sulfuric acid	C_2 symmetry, strong acid in aqueous solution; undergoes autoionization: $2H_2SO_4 \leftrightarrows H_3SO_4^+ + HSO_4^-$, pK=3.57 at 25 °C

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]			

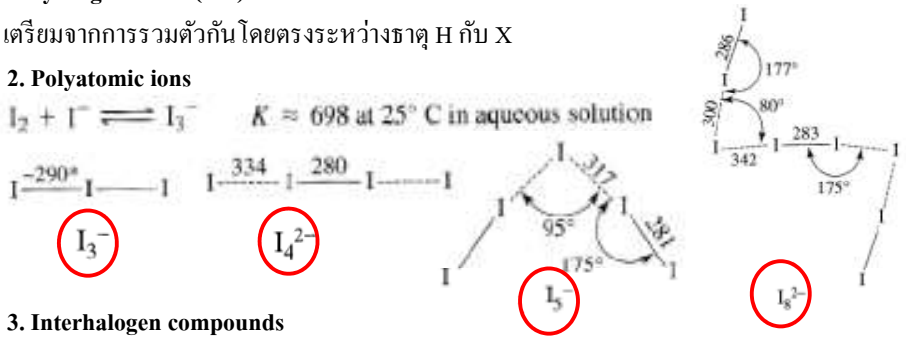
สารประกอบของธาตุหมู่ VIIA

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



3. Interhalogen compounds

Formation oxidation state of central atom	Number of lone pairs on central atom						
+7	0			IF_7			
+5	1	ClF_5	BrF_5	IF_5			
+3	2	ClF_3	BrF_3	IF_3		I_2Cl_6	
+1	3	ClF	BrF	IF	BrCl	ICl	IBr

4. Pseudohalogens

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

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

Characteristic	Examples		
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)
Formation of interhalogen compounds	ICl, BrCl, ClF	ClCN	$ICo(CO)_4$
Formation of heavy metal salts of low solubility	AgCl, $PbCl_2$	AgCN	$AgCo(CN)_4$

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^-	
Azidothiocarbonate	$SCSN_3^-$	Azidocarbondisulphide $(SCSN_3)_2$
Isocyanate	ONC^-	

ธาตุเรพรีเซนเตทีฟ หมู่ VIIIA (Noble gases)

ได้แก่ He Ne Ar Kr Xe Rn

สมบัติทั่วไป

- อยู่ในสถานะก๊าซ เป็นอะตอมเดี่ยวๆในหนึ่งโมเลกุล
- เฉื่อยต่อการเกิดปฏิกิริยาเคมี
- มีการเตรียมสารประกอบของ Xe ได้เช่น

$$Xe + F_2 \longrightarrow XeF_2$$

$$XeF_2 + F_2 \longrightarrow XeF_4$$

$$XeF_4 + F_2 \longrightarrow XeF_6$$

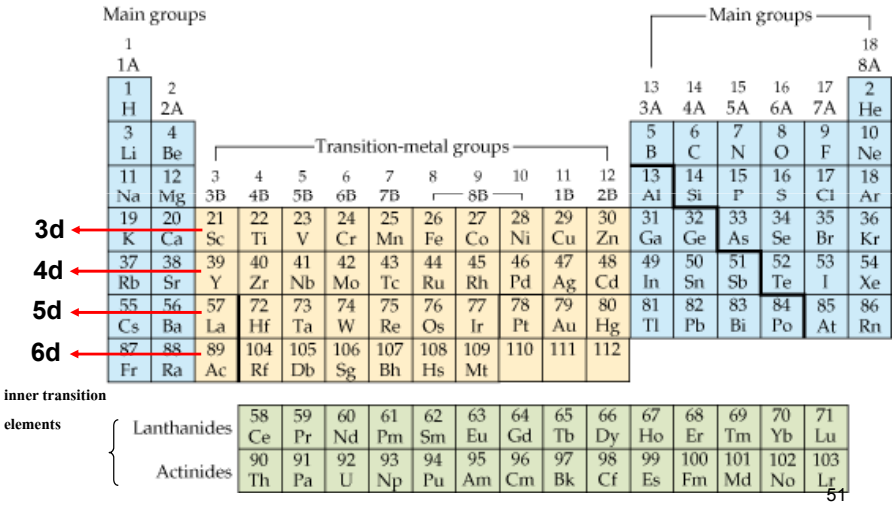
- Isotope ของ Rn เกิดขึ้นระหว่างมีการแตกสลายของธาตุกัมมันตภาพรังสี
- He เกิดจากการแตกสลายทางกัมมันตภาพรังสีให้ γ และ α

Element	IE (kJ mol^{-1})	Melting point (°C)	Boiling point (°C)	Enthalpy of vaporization (kJ mol^{-1})	EN
He	2372	-	-268.93	0.08	4.160
Ne	2081	-248.61	-246.06	1.74	4.787
Ar	1521	-189.37	-185.86	6.52	3.242
Kr	1351	-157.20	-153.35	9.05	2.966
Xe	1170	-111.80	-108.13	12.65	2.582
Rn	1037	-71	-62	18.1	2.60

Formal oxidation state of noble gas	Number of lone pairs on central atom	Compounds			
+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-}

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 $Ca(OH)_2$

ธาตุทรานสิชันคือธาตุที่มีการจัดเรียงอิเล็คตรอนไม่เต็มใน d หรือ f orbital เมื่อเป็นอะตอม อิสระหรือไอออนอิสระ



d block แบ่งเป็น 4 series

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

3d series										
	3 IIIB	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8	9 VIII	10	11 IB	12 IIB
Element Atomic number	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30
Electronic Configuration	$3d^1\,4s^2$	$3d^2\,4s^2$	$3d^3 4s^2$	$3d^5\,4s^1$	$3d^5 4s^2$	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$	$3d^{10} 4s^1$	$3d^{10} 4s^2$

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

4d Series										
	3 IIIB	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8	9 VIII	10	11 IB	12 IIB
Element Atomic Number	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48
Electronic Configuration	$4d^1\,5s^2$	$4d^2\,5s^2$	$4d^3 5s2$	$4d^5\,5s1$	$4d^5 4s2$	$4d^6 5s^2$	$4d^7 5s^2$	$4d^{10}\,s^{10}$	$4d^{10} 5s^1$	$4d^{10} 5s^2$

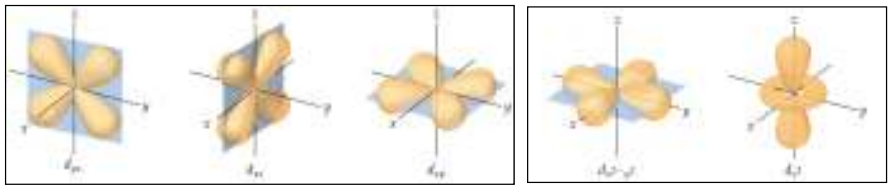
3. Series ที่ 3 (heavy elements) เติมอิเล็คตรอนเข้าไปใน 5d orbital

5d series										
	3 IIIB	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8	9 VIII	10	11 IB	12 IIB
Element Atomic Number:	La 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80
Electronic Configuration	$4f^0 5d^1 6s^2$	$4f^{14} 5d^2 6s^2$	$4f^{14}5d^3 6s^2$	$4f^{14} 5d^5 6s^1$	$4f^{14}4d^5 6s^2$	$4f^{14}5d^6 6s^2$	$4f^{14}5d^7 6s^2$	$4f^{14} 5d^8 6s^2$	$4f^{14}5d^{10} 6s^1$	$4f^{14}5d^{10} 6s^1$

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

6d series										
	3 IIIB	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8	9 VIII	10	11 IB	12 IIB
Element Atomic Number	Ac 89	Ku 104	Ha (Unp) 105	(Unh) 106	(Uns) 107	(Uno) 108	(Une) 109			
Electronic Configuration	$5f^0 6d^1 7s^2$	$5f^{14} 6d^2 7s^2$	$5f^{14} 6d^3 7s^2$							

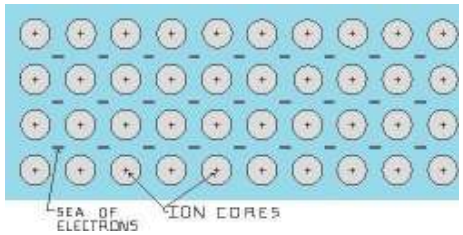
ทั้ง 4 series มีสมบัติทางเคมีและกายภาพแตกต่างกัน เพราะมีการเติมอิเล็คตรอนเข้าไปใน 3d, 4d, 5d และ 6d ตามลำดับ ซึ่ง d orbital มี lope พุ่งออกจากนิวเคลียสซึ่ง d orbital มีอิทธิพลต่อสิ่งแวดล้อม

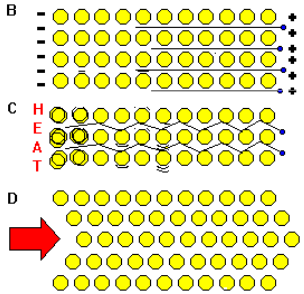


Lanthanide และ Actinide มีการเติมอิเล็คตรอนเข้าไปใน f orbital ซึ่งมี lope พุ่งเข้าหานิวเคลียส ∴ การบดบังซึ่งกันและกันของอิเล็คตรอนใน f orbital มีค่าน้อย เมื่อเติมอิเล็คตรอนเข้าไปใน f orbital จำนวนอิเล็คตรอนเพิ่มขึ้น ประจุบวกที่นิวเคลียสเพิ่มขึ้นด้วยแต่การบดบังมีน้อย ดังนั้นประจุบวกที่นิวเคลียสจึงดึงดูดอิเล็คตรอนได้มาก ดังนั้นขนาดของอะตอมจึงลดลงและเล็กกว่าที่จะเป็น เรียก **Lanthanide contraction** ทำให้พวก lanthanide มีสมบัติทางเคมีและกายภาพใกล้เคียงกัน

ลักษณะทั่วไปของธาตุทรานสิชัน

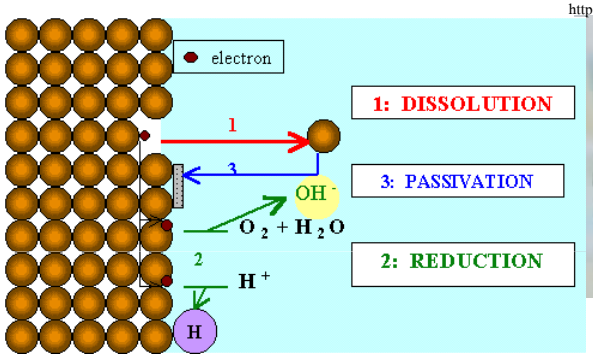
1. เป็นโลหะ มีความเป็นมัน เงา
2. นำไฟฟ้าและความร้อนสูง Ag เป็นตัวนำที่ดีที่สุด Cu รองลงมา
3. หนักและแข็งแรง เช่น เหล็ก ทังสเตน จึงใช้ในการก่อสร้าง แต่ทอง เงิน ทองแดง อ่อน การเกิดพันธะโลหะและมีจำนวนวาเลนซ์อิเล็คตรอนในพันธะโลหะมาก ทำให้อะตอมยึดกันอย่างแข็งแรง มีผลต่อการนำไฟฟ้าและความร้อนที่ดี มีความแข็งแรง จุดเดือด-จุดหลอมเหลวสูง ความหนาแน่นสูง ผิวเป็นมันแวววาว





ประจุบวกของแกนไอออนของธาตุจับกันด้วยทะเลอิเล็คตรอน ซึ่งอิเล็คตรอนในทะเลนี้เคลื่อนที่ไปมาได้ ไม่จับกับอะตอมใดอะตอมหนึ่ง จากเหตุผลนี้ทำให้โลหะมีสมบัติในการเปลี่ยนรูปร่าง (shape) ได้ นำไฟฟ้าและความร้อนได้ดี มีความเหนียว

4. ทำปฏิกิริยากับออกซิเจนเกิดเป็นออกไซด์ที่ผิวของโลหะ เช่น เหล็กออกไซด์ Fe_2O_3(hematite) Au, Ag, Pt, Pd ไม่เกิดออกไซด์



http://www.concretecorrosion.net/html_en/maitrise/corros.htm

Hematite

http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Hematite.jpg

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

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
				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	

2. ดูดกลืนแสงในช่วง visible จึงมีสี

cnx.org/content/m15131/latest

Absorbed wavelength in nm (color)	Observed color
400 (violet)	Greenish yellow
450 (blue)	Yellow
490 (blue-green)	Red
570 (yellow-green)	Violet
580 (yellow)	Dark blue
600 (orange)	Blue
650 (red)	Green

สีของไอออน $[M(H_2O)_6]^{n+}$

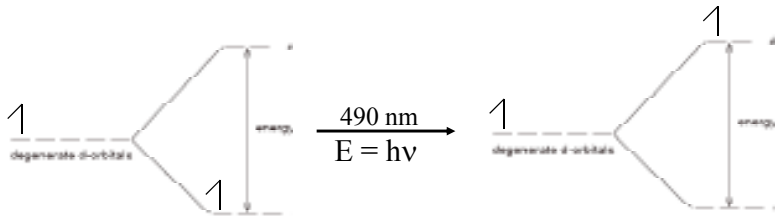
metal	n	สี
Sc	3	ไม่มีสี
Ti	3	ไม่มีสี
V	3	เขียวอ่อน
	2	ม่วงอ่อน
Cr	3	ม่วงอ่อน
	2	ฟ้า
Mn	2	ชมพูอ่อน (และไม่มีสี)
Fe	3	เหลือง
	2	เขียวอ่อนหรือไม่มีสี
Co	2	ชมพู
Ni	2	เขียว
Cu	2	น้ำเงิน
Zn	2	ไม่มีสี

สารประกอบของธาตุทรานสิชันมักมีสี แล้วแต่ชนิดของธาตุ เลขออกซิเดชัน และลิแกนด์

Oxidation state of manganese	Examples of compounds
+2	$Mn(OH)_2$ (pink) MnS (salmon) $MnSO_4$ (reddish) $MnCl_2$ (pink)
+4	MnO_2 (dark brown)
+7	$KMnO_4$ (purple)

Oxidation state of manganese	Examples of compounds
+1	Cu_2O (red) Cu_2S (black) CuCl (white)
+2	CuO (black) $CuSO_4.5H_2O$ (blue) $CuCl_2.2H_2O$ (green) $[Cu(H_2O)_6](NO_3)_2$ (blue)

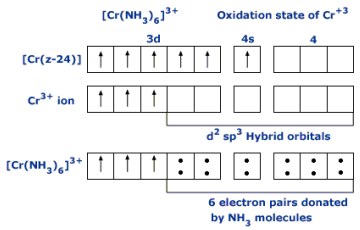
Isomer	**Color**
$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$	Violet
$[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2$	Blue-green
$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$	Green
$[Cr(NH_3)_6]Cl_3$	Yellow
$[Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2$	Purple
$[Cr(NH_3)_4Cl_2]Cl$	Violet

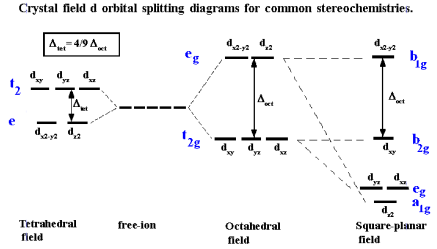


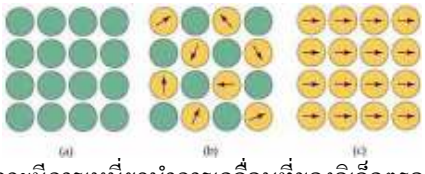
ธาตุทรานสิชันมักมีสี ซึ่งเกิดจากการเคลื่อนที่ของอิเล็คตรอนใน d orbital หรือเกิด d-d electronic transition ซึ่งเกิดเป็น electromagnetic spectrum ในย่านวิซิเบิล โลหะไอออนจะดูดกลืนสีหนึ่งๆเมื่อเกิด d-d electronic transition และมีการคายสีที่เหลือออกมา จึงเป็นสีของไอออนที่มองเห็น

การเกิด d-d electronic transition เกิดได้ต่อเมื่อมีอิเล็คตรอนไม่เต็มใน d orbital ดังนั้นโลหะไอออนที่มีสีเป็นโลหะไอออนที่มีอิเล็คตรอนไม่เต็มใน d orbital ส่วนโลหะไอออนที่มีอิเล็คตรอนเต็มหรือไม่มีอิเล็คตรอนใน d orbital เลย โลหะไอออนนั้นไม่แสดงสี

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







Magnetic properties

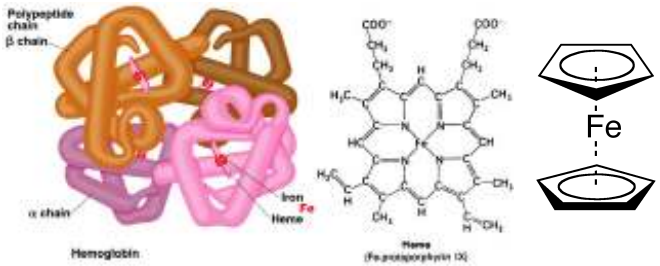
1. Diamagnetism

เมื่อวางสารไว้ในสนามแม่เหล็กจะมีการเหนี่ยวนำการเคลื่อนที่ของอิเล็คตรอนในทิศทางที่จะให้มีค่า magnetic moment ตรงข้ามกับทิศทางของสนามแม่เหล็ก

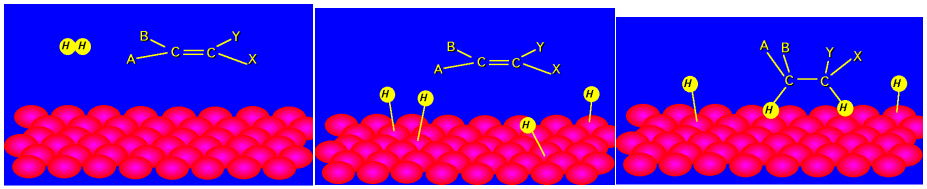
2. Paramagnetism

สารมี magnetic moment มีทิศทางเดียวกับสนามแม่เหล็ก

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



5. สมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Reactivity of metals)



http://www.wou.edu/las/physci/ch334/lecture/lect16.htm

ได้แก่ Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au

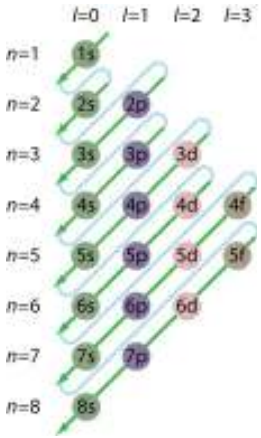
มีสมบัติ Noble character ได้แก่ - high enthalpies of sublimation (high melting point)

- high ionization energies

- low enthapies of solvation

Electron configuration (การจัดเรียงอิเล็คตรอน)$(n-1)d^{1\text{-}10}\ ns^{0 \text{ or } 1 \text{ or } 2}$

Aufbau principle (building-up principle)



Element	s p d configuration	Electrons in boxes configuration	
		3d	4s
Sc	[Ar] $3d^1\ 4s^2$	Ar	
Ti	[Ar] $3d^2\ 4s^2$	Ar	
V	[Ar] $3d^3\ 4s^2$	Ar	
Cr*	[Ar] $3d^5\ 4s^1$	Ar	half filled
Mn	[Ar] $3d^5\ 4s^2$	Ar	
Fe	[Ar] $3d^6\ 4s^2$	Ar	
Co	[Ar] $3d^7\ 4s^2$	Ar	
Ni	[Ar] $3d^8\ 4s^2$	Ar	
Cu*	[Ar] $3d^{10}4s^1$	Ar	full filled
Zn	[Ar] $3d^{10}4s^2$	Ar	

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

$^{26}Fe = [Ar]\ 3d^6\ 4s^2$ $Fe^{2+} = [Ar]\ 3d^6$ $Fe^{3+} = [Ar]\ 3d^5$

$^{24}Cr = [Ar]\ 3d^5\ 4s^1$ $Cr^{2+} = [Ar]\ 3d^4$ $Cr^{3+} = [Ar]\ 3d^3$

$^{29}Cu = [Ar]\ 3d^{10}\ 4s^1$ $Cu^+ = [Ar]\ 3d^{10}$ $Cu^{2+} = [Ar]\ 3d^9$

อะตอมที่มีอิเล็คตรอนตั้งแต่ 1 ถึง 18 อิเล็คตรอน การบรรจุอิเล็คตรอนเข้าไปในออร์บิทัลต่างๆ เป็นไปตามลำดับพลังงานของออร์บิทัลนั้นๆ เหมือนทฤษฎี **Aufbau (Building up principle)**

1s 2s 2p 3s 3p

หลังจาก Ar ระดับพลังงานของออร์บิทัลต่างๆ ใน shell หนึ่งจะลดลงซึ่งเกิดจากการบดบังแรงดึงดูดระหว่างประจุบวกที่นิวเคลียสกับอิเล็คตรอนตัวหนึ่งด้วยอิเล็คตรอนที่มีอยู่ก่อนในอะตอมนั้นมีค่าน้อยมาก ทำให้ Z* มีค่ามากขึ้น

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 เพื่อเข้าหานิวเคลียวได้มากกว่า 3d orbital

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

โครงสร้างอิเล็คตรอนของอะตอมและไอออน

1. การบดบังแรงดึงดูดของประจุบวกที่นิวเคลียสกับอิเล็คตรอนตัวหนึ่งด้วยอิเล็คตรอนตัวอื่นๆ ในออร์บิทัลต่างๆซึ่งจะทำให้เกิด Z^*

2. แรงกระทำของอิเล็คตรอนในออร์บิทัลต่างๆในอะตอมหรือในไอออน เป็นเหตุให้เกิดมีโครงสร้างที่มีความเสถียรเฉพาะเกิดขึ้น

โครงสร้างที่มีความเสถียรเฉพาะเช่น half filled และ full filled

$^{21}Sc = [Ar]\ 3d^1\ 4s^2$

$^{26}Fe = [Ar]\ 3d^6\ 4s^2$

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

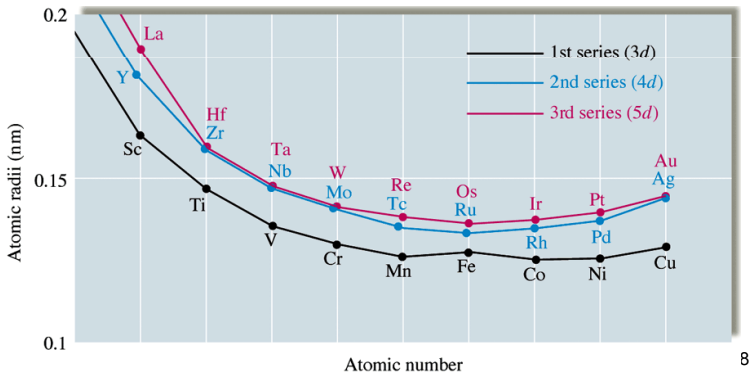
รัศมีอะตอม

คาบเดียวกัน: อะตอมมีขนาดไล่เลี่ยกันแม้เลขอะตอมเพิ่มขึ้น เพราะอิเล็คตรอนที่เพิ่มขึ้นถูกบดบังด้วยอิเล็คตรอนใน inner d obital ได้ไม่ดี ทำให้การดึงดูดของอิเล็คตรอนกับนิวเคลียสไปได้ไม่ดีเท่าที่ควร

หมู่เดียวกัน: ขนาดอะตอมเพิ่มขึ้นจากบนลงล่างจาก 3d series ไปยัง 4d series เพราะเป็นการเพิ่ม shell แต่ 4d series กับ 5d series ขนาดอะตอมใกล้เคียงกันหรือเล็กกว่า เพราะมีกลุ่มธาตุ Lanthanides และ Actinides คั่น ซึ่งธาตุเหล่านี้มีประจุบวกที่นิวเคลียสสูง มีวาเลนซ์อิเล็คตรอนอยู่ใน 5d หรือ 4f orbital แต่ทำหน้าที่บดบังได้ไม่ดี (shielding: s>p>d>f) ทำให้วาเลนซ์อิเล็คตรอนได้รับแรงดึงดูดจากประจุนิวเคลียสสุทธิได้มาก ทำให้ขนาดอะตอมมีขนาดเล็กลง ปรากฏการณ์นี้เรียกว่า **Lanthanide Contraction**

รัศมีอะตอมของธาตุทรานสิชัน

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



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 เพิ่มจากซ้ายไปขวา

โดยปกติค่า I.E เพิ่มขึ้นเมื่อรัศมีอะตอมลดลง และประจุนิวเคลียสเพิ่มขึ้น แต่ธาตุทรานสิชันที่มีการจัดเรียงอิเล็คตรอนแบบ half filled และ full filled มีค่า I.E สูงกว่า เช่น

Cr^{+} และ Cu^{+} มีค่า I.E 2 มาก

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

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

- กรณีธาตุ s และ p block ค่า I.E ลดลงจากบนลงล่างในหมู่เดียวกัน เช่นเดียวกับหมู่ IIIB
- บางหมู่เช่น IVB ค่า I.E เพิ่มขึ้นจาก 4d ไป 5d เพราะขนาดอะตอมใกล้เคียงกัน (เป็นผลจาก lanthanide contraction) และประจุนิวเคลียสที่เพิ่มขึ้น
- ไม่ค่อยว่องไวต่อปฏิกิริยาเท่ากับธาตุกลุ่ม s เพราะมีค่า I.E สูงและไอออนของธาตุนี้ถูกรีดิวซ์ได้ง่ายกว่า
- ทำปฏิกิริยาโดยตรงกับอโลหะเมื่อให้ความร้อน 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 3B และ 4B

แถว	หมู่ 3B	I.E 1 (kJ/mol)	หมู่ 4B	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

เลขออกซิเดชัน (oxidation state)

Series ที่ 1 อิเล็คตรอนใน 3d และ 4s orbital มีส่วนสำคัญในการกำหนดปฏิกิริยาและสมบัติ ∴ เลขออกซิเดชันสูงสุดมาจากผลรวมของจำนวนอิเล็คตรอนใน 3d และ 4s orbital และ oxidation state สูงสุดเท่ากับ group oxidation state มีเลขออกซิเดชัน (oxidation state) ได้หลายค่าเนื่องจากค่า I.E แต่ละลำดับไม่ต่างกัน

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

	Sc	**Ti**	**V**	**Cr**	**Mn**	**Fe**	**Co**	**Ni**	**Cu**	**Zn**
	d^1s^2	**d^2s^2**	**d^3s^2**	**d^5s^1**	**d^5s^2**	**d^6s^2**	**d^7s^2**	**d^8s^2**	**$d^{10}s^1$**	**$d^{10}s^2$**
O.S.				I	I				I	
	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II
	III	III	III	III	III	III	III	III	III	
		IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV		
			V	V	V	V	V			
				VI	VI	VI				
					VII					

Melting point & Boiling point

	Sc	**Ti**	**V**	**Cr**	**Mn**	**Fe**	**Co**	**Ni**	**Cu**	**Zn**
B.P	2748	3285	3350	2960	2060	2750	3100	2929	2570	907
M.P	1539	1667	1915	1900	1244	1535	1495	1452	1083	420
										Cd
B.P										765
M.P										321
										Hg
B.P										357
M.P										-39