

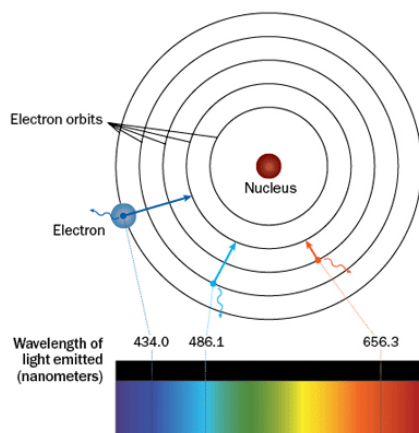
IC 221 Industrial Inorganic Chemistry

Chapter 2 Atomic Structure

1. Hydrogen model by Bohr
2. Dual nature of electron
3. Heisenberg uncertainty principle
4. Schrödinger equation
5. Quantum number
6. Electron configuration
7. Shielding
8. Properties of atom in periodic table

Ratchadaporn Puntharod

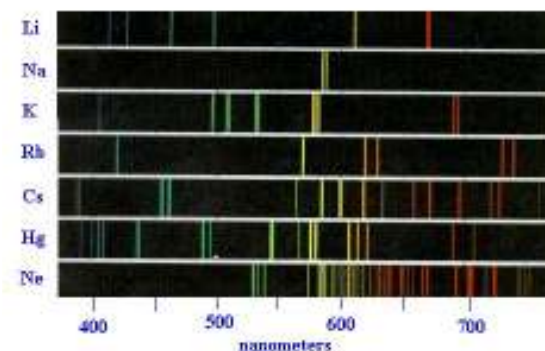
Department of Chemistry, Faculty of Science, Maejo University¹



<https://www.sciencenews.org/article/when-atom-went-quantum>

บอร์พบว่าอิเล็กตรอนแต่ละตัวที่อยู่รอบนิวเคลียสมีพลังงานคงที่และต่ำ เรียกว่า **สภาวะพื้น** (ground state) แต่ถ้ามีการให้พลังงานกับอิเล็กตรอนไม่ว่าในรูปใดจะมีการย้ายไปสู่ **สภาวะเร้า** (excited state) ถ้าอิเล็กตรอนที่สภาวะเร้าที่กลับมาอยู่ที่เดิมจะคายพลังงานออกมาในรูปของพลังงานแสงสีต่างๆ หรือเส้นสเปกตรัม

1. Hydrogen model by Niel Bohr



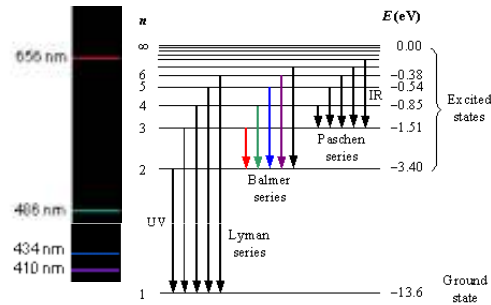
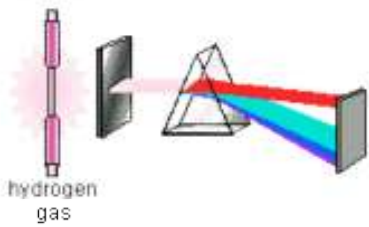
<http://faculty.sdmiramar.edu/>

บอร์ได้ทำการศึกษาโดยศึกษาสเปกตรัมของสารหรือธาตุ พบว่าเมื่อเผาสารประกอบของโลหะชนิดเดียวกันจะเห็นสีของเปลวไฟหรือเส้นสเปกตรัมสีเดียวกันเสมอ เช่น เผาเกลือของโลหะโซเดียมจะให้เปลวไฟหรือเส้นสเปกตรัมสีเหลือง เกลือของโลหะแคลเซียมให้เปลวไฟหรือเส้นสเปกตรัมสีแดงอิฐ จากการเผาสารประกอบต่าง ๆ พบว่าสีของเปลวไฟหรือเส้นสเปกตรัมเกิดจากส่วนที่เป็นโลหะในสารประกอบชนิดนั้น ๆ

จากการศึกษาและการแปลความหมายของเส้นสเปกตรัมของธาตุไฮโดรเจนซึ่งมีอิเล็กตรอนเพียงตัวเดียวพบว่าอิเล็กตรอนในอะตอมของไฮโดรเจนนอกจากจะมีสถานะพื้นแล้ว ยังมีสถานะกระตุ้นหลายระดับที่มีพลังงานต่าง ๆ กัน และความแตกต่างระหว่างพลังงานแต่ละระดับที่อยู่ถัดไปจะไม่เท่ากัน และความแตกต่างจะมีค่าน้อยลงเมื่อระดับพลังงานสูงขึ้น จากเหตุผลที่กล่าวมานี้สรุปได้ว่า

1. เมื่ออิเล็กตรอนได้รับพลังงานที่เหมาะสม อิเล็กตรอนจะย้ายขึ้นไปอยู่ในระดับพลังงานที่สูงกว่าทำให้อิเล็กตรอนไม่เสถียร อิเล็กตรอนจึงกลับมาอยู่ที่ระดับพลังงานต่ำกว่า ในการเปลี่ยนตำแหน่งของอิเล็กตรอนจะคายพลังงานออกมา
2. การเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนไม่จำเป็นจะเปลี่ยนไปอยู่ระดับพลังงานถัดไป อาจเปลี่ยนข้ามขั้นก็ได้
3. ระดับพลังงานต่ำอยู่ห่างกันมากกว่าระดับพลังงานสูง

บอร์เสนอทฤษฎีเพื่ออธิบายเส้นสเปกตรัม (line spectrum) ของอะตอมไฮโดรเจนแบบจำลองจำกัตัวว่า อิเล็กตรอนของอะตอมไฮโดรเจนจะเคลื่อนที่ในวงโคจร (orbit) ที่มีค่าพลังงานแน่นอนค่าหนึ่ง



$$E_n = -(13.605 \text{ eV}) (1/n^2)$$

$$\Delta E = h\nu = R_H \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$$

5

- Lyman ระดับพลังงานต่ำที่ n = 1 (UV)
- Balmer ระดับพลังงานต่ำที่ n = 2 (Vis)
- Paschen ระดับพลังงานต่ำที่ n = 3 (IR)
- Brackett ระดับพลังงานต่ำที่ n = 4 (IR)
- Pfund ระดับพลังงานต่ำที่ n = 5 (IR)

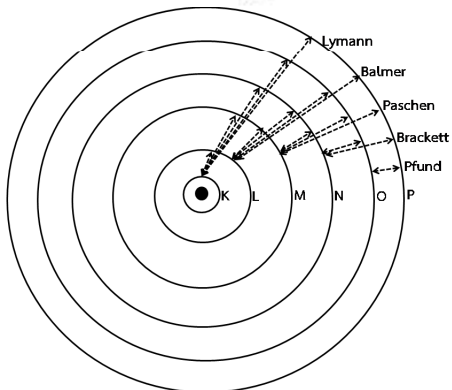
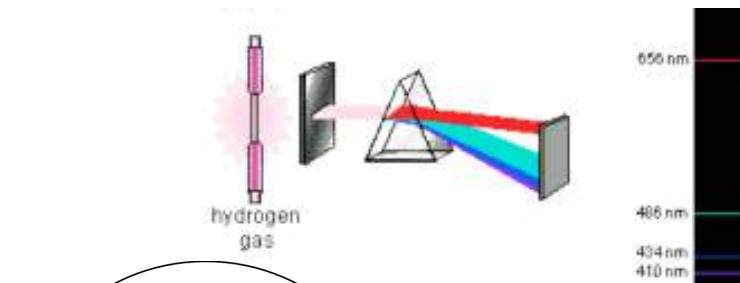
จุดอ่อนของทฤษฎีของ Bohr

1. อธิบายได้เพียงสเปกตรัมของไฮโดรเจนและไอออนที่มีอิเล็กตรอนเพียงตัวเดียว เช่น He⁺ และ Li²⁺ เท่านั้น
2. ไม่อธิบายทำไมอิเล็กตรอนสามารถโคจรในวงโคจรพิเศษได้โดยไม่ยุบตัวเข้าหานิวเคลียส
3. ทฤษฎีของ Bohr อธิบายโครงสร้างอะตอมในสองมิติเท่านั้น

To explain:

1. An electron did not radiate energy if it stayed in one orbital, and therefore did not slow down.
2. When an electron moved from one orbital to another it either radiated or absorbed energy.
3. For an electron to remain in its orbital the electrostatic attraction between the electron and the nucleus which tends to pull the electron towards the nucleus must be equal to the centrifugal force which tends to throw the electron out of its orbital.

6



$$\Delta E = h\nu = R_H \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$$

$R_H = \text{Rydberg constant} = 2.18 \times 10^{-18} \text{ Joule}$
 $n = \text{principle quantum number} = 1, 2, 3, \dots$

7

2. The dual nature of electron (ทวิภาคของอิเล็กตรอน)

Louis de Broglie (1925) ได้มีการเสนอแนวคิดที่ว่า หากคลื่นมีคุณสมบัติเป็นอนุภาคได้ อนุภาคก็มีคุณสมบัติเป็นคลื่นได้เช่นกัน ซึ่งต่อมาได้มีการทดลองและสรุปว่าเป็นจริง นำไปสู่ข้อสรุปที่ว่าคลื่นแสดงตัวเป็นอนุภาคได้และอนุภาคก็แสดงตัวเป็นคลื่นได้

จากทฤษฎีที่ว่า $E = h\nu$

และทฤษฎีสัมพัทธภาพพิเศษที่ว่า $E = pc$ เมื่อ p คือโมเมนตัมของ photon

ทั้งสองทฤษฎีสรุปได้ว่า $p = h/\lambda$

สมการแสดงสมบัติเชิงอนุภาคและคลื่นมีความสัมพันธ์

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

$\lambda = \text{wavelength of matter wave}$
 $p = \text{momentum of particle } (p = mv)$
 $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ Js}$

} dual nature

8

3. หลักความไม่แน่นอนของไฮเซนเบิร์ก (Heisenberg uncertainty principle):

เป็นไปได้ที่จะทราบค่าที่แน่นอนทั้งโมเมนตัมและตำแหน่งของอนุภาคพร้อมๆกัน นั่นคือ

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{h}{4\pi}$$

Δx = uncertainty of position

Δp = uncertainty of momentum

จาก uncertainty principle ไม่สามารถบอกรังโคจรที่แน่นอนของอิเล็กตรอนรอบนิวเคลียสได้ ตำแหน่งของอิเล็กตรอนเป็นเพียงความน่าจะเป็นที่จะพบอิเล็กตรอนในตำแหน่งหนึ่งๆเท่านั้น แนวคิดพื้นฐานของ quantum mechanics ที่ใช้อธิบายปรากฏการณ์ของอิเล็กตรอนในอะตอม

1. สสารมีสมบัติของคลื่น จึงวิเคราะห์หาสมบัติต่างๆของอิเล็กตรอนโดยใช้ wave equation
2. อิเล็กตรอนมีขนาดเล็กเกินกว่าหาสมบัติได้โดยตรง จึงพิจารณาสมบัติต่างๆของอิเล็กตรอนได้แค่ระดับ โอกาสหรือความน่าจะเป็น (probability) จึงนิยมใช้คำว่า ความหนาแน่นอิเล็กตรอน (electron density) หรือ โอกาสที่จะพบอิเล็กตรอน ที่บริเวณต่างๆ

9

4. สมการคลื่น Schrödinger (Schrödinger wave equation)

ทฤษฎีที่ใช้อธิบายโครงสร้างอะตอมและสมบัติของอนุภาคภายในอะตอม ซึ่งมีรากฐานจากสมมติฐานของเดอบรอยล์ที่อธิบายว่าอิเล็กตรอนมีสมบัติเป็นคลื่นได้ การอธิบายปรากฏการณ์หรือพฤติกรรมต่างๆ ของอิเล็กตรอนจึงใช้สมการคลื่นของชโรดิงเจอร์ ซึ่งใช้ได้สำหรับอะตอมไฮโดรเจนและอะตอมบางอะตอมที่มีอิเล็กตรอนมากกว่าหนึ่ง

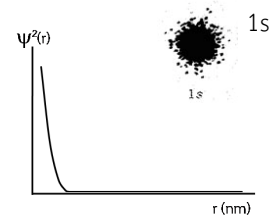
การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนอยู่ในรูปของโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนตามจุดต่างๆ ดังนั้นแนวคิดของบอร์ ที่ว่าอิเล็กตรอนเคลื่อนที่โดยมีวงโคจรที่แน่นอนจึงหมดไป ในการคำนวณความน่าจะเป็นที่จะพบอิเล็กตรอน ตามจุดต่างๆจึงต้องใช้ฟังก์ชันคลื่น (wave function; Ψ , psi อ่านว่า ซาย) แต่ละฟังก์ชันคลื่นมีพลังงานเท่ากับ E ที่ได้จากการแก้สมการคลื่นของชโรดิงเจอร์ซึ่งใช้ได้สำหรับอะตอมไฮโดรเจนและอะตอมบางอะตอมที่มีอิเล็กตรอนมากกว่า 1

โอกาสการพบอิเล็กตรอน ณ จุด (x, y, z) นั้นมีค่าเท่ากับ Ψ^2

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^2 \partial_x \partial_y \partial_z = 1$$

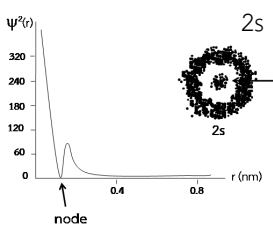
10

พิจารณาโอกาสการกระจาย (probability distribution) ของอิเล็กตรอนใน 1s orbital ของ H atom ซึ่งแทนด้วยกราฟระหว่าง Ψ^2 กับระยะทางจากนิวเคลียส (r)



โอกาสที่พบอิเล็กตรอนมากอยู่ใกล้นิวเคลียสและโอกาสที่พบอิเล็กตรอนลดลงจนเป็นศูนย์เมื่อ r มีค่ามากขึ้น สามารถพบอิเล็กตรอนได้ทุกหนทุกแห่ง แต่ส่วนใหญ่อิเล็กตรอนจะอยู่ในลักษณะที่เป็นกลุ่มหมอกใกล้ๆกับนิวเคลียส

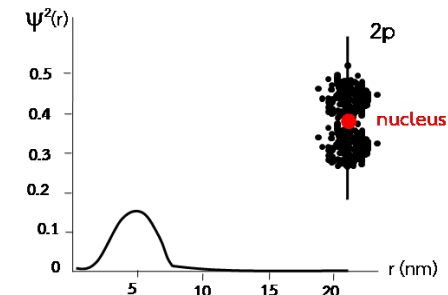
ในบริเวณใกล้นิวเคลียสมีโอกาสพบอิเล็กตรอนสูงเรียกว่า ความหนาแน่นของอิเล็กตรอน (electron density) มีค่าสูง



2s orbital ที่ตำแหน่งห่างจากนิวเคลียส ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนลดลงจนเป็นศูนย์แล้วเพิ่มขึ้นอีกครั้ง บริเวณที่ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนลดลงจนเป็นศูนย์ เรียกว่า node

บริเวณที่มีโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอน จะได้ผิวเป็นรูปทรงกลม ดังนั้น s orbital มีรูปร่างเป็นทรงกลม (spherical)

11



p orbital มีการกระจายตัวของอิเล็กตรอนหนาแน่นบริเวณหนึ่งตามแนวเส้นตรงที่ลากผ่านนิวเคลียส

ดังนั้นรูปร่างของ p orbital จึงเป็นแบบ dumbell 2 อัน ซี่งออกจากนิวเคลียสในทิศทางตรงกันข้าม แต่ p orbital ประกอบด้วย 3 orbital (หรือ 3 subshell) ที่มีพลังงานและรูปร่างเหมือนกัน แต่ต่างกันทิศทางที่พบความหนาแน่นของอิเล็กตรอน ซึ่งพบได้ใน 3 ทิศทาง คือ ทิศตามแกน x, y, z จึงเขียนแต่ละออร์บิทัลได้เป็น p_x, p_y, p_z

12

5. Quantum number

ออร์บิทัลของอะตอมถูกกำหนดด้วยเลขควอนตัม 3 ชนิด

1. n (the principle quantum number): เลขควอนตัมหลัก
2. l (azimuthal quantum number หรือ the angular momentum quantum number)
เลขควอนตัมโมเมนตัมเชิงมุม
3. m_l (the magnetic quantum number) เลขควอนตัมแม่เหล็ก

13

1. n (the principle quantum number): เลขควอนตัมหลัก

แสดงระดับพลังงานในอะตอมซึ่งถูกจัดเป็นระดับหลักหรือวง (shell)

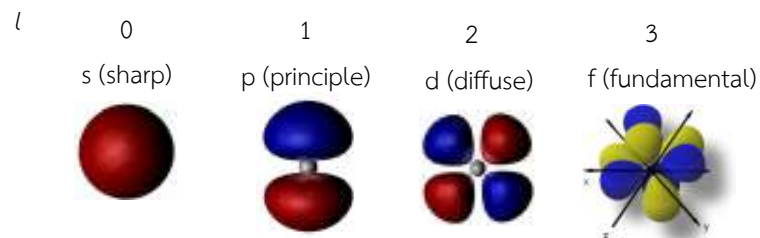
$n = 1$	K shell
$n = 2$	L shell
$n = 3$	M shell
$n = 4$	N shell
$n = 5$	O shell etc.

14

2. l (azimuthal quantum number หรือ the angular momentum quantum number)
เลขควอนตัมโมเมนตัมเชิงมุม

l แสดงวงโคจรย่อย (subshell หรือ sublevel) ซึ่งบอกถึงรูปร่างของออร์บิทัล

l มีค่าตั้งแต่ 0, 1, 2, 3, ..., (n-1)



$n = 1$ $l = 0$ K-shell มี 1 subshell คือ s orbital

$n = 2$ $l = 0, 1$ L-shell มี 2 subshell คือ s, p orbital

$n = 3$ $l = 0, 1, 2$ M-shell มี 3 subshell คือ s, p, d orbital

$n = 4$ $l = 0, 1, 2, 3$ N-shell มี 4 subshell คือ s, p, d, f orbital

15

3. m_l (the magnetic quantum number) เลขควอนตัมแม่เหล็ก

m_l แสดงการวางตัว (orientation) ของออร์บิทัล

จำนวนของออร์บิทัลในแต่ละชั้นย่อยถูกกำหนดโดยจำนวนค่าของ m_l ที่มีได้ และออร์บิทัลที่อยู่ในชั้นย่อยเดียวกัน มีระดับพลังงานเท่ากัน (degeneracy)

$$m_l = -l, \dots, 0, \dots, l$$

$n = 1$, $l = 0$, $m_l = 0$ ใน s subshell ประกอบด้วย 1 orbital

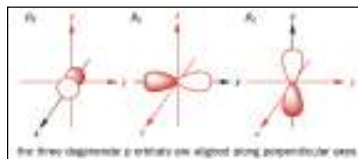
$n = 2$, $l = 1$, $m_l = -1, 0, 1$ ใน p subshell ประกอบด้วย 3 orbitals

$n = 3$, $l = 2$, $m_l = -2, -1, 0, 1, 2$ ใน d subshell ประกอบด้วย 5 orbitals

$n = 4$, $l = 3$, $m_l = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$ ใน f subshell ประกอบด้วย 7 orbitals

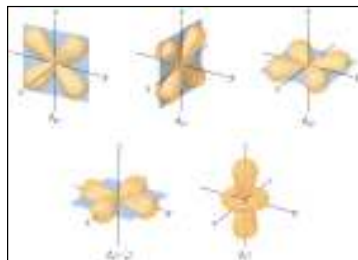
16

p orbital



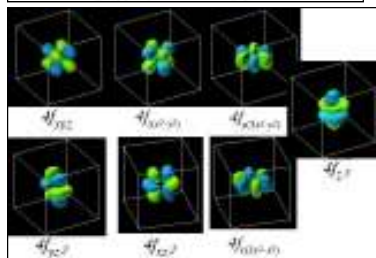
3 degeneracy

d orbital



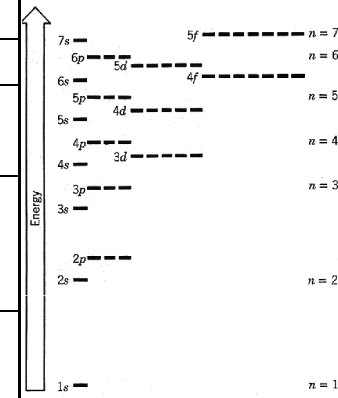
5 degeneracy

f orbital



7 degeneracy

n	shell l	Allowed values of l	subshell	Allowed values of m_l	Number of orbital
1	K	0	1s	0	1
2	L	0	2s	0	3
		1	2p	-1,0,1	
3	M	0	3s	0	5
		1	3p	-1,0,1	
		2	3d	-2,-1,0,1,2	
4	N	0	4s	0	7
		1	4p	-1,0,1	
		2	4d	-2,-1,0,1,2	
		3	4f	-3,-2,-1,0,1,2,3	

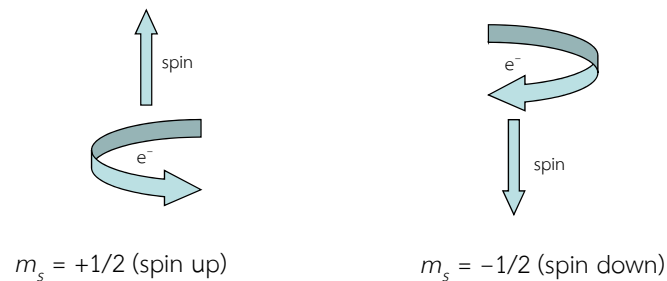


เมื่อ n มีค่าสูงขึ้น ช่องว่างระหว่างระดับพลังงานจะแคบลงทำให้เกิดการซ้อนทับ (overlap) กับ subshell ที่สูงขึ้นไป เช่น 4s subshell มีพลังงานต่ำกว่า 3d subshell การซ้อนทับปรากฏชัดขึ้นใน shell สูงๆ

4. m_s (spin quantum number) เลขควอนตัมสปิน

เกิดจากอิเล็กตรอนมีการหมุนรอบตัวเอง ทำให้เกิดสนามแม่เหล็กอ่อนๆขึ้น ซึ่งอิเล็กตรอนเกิดการสปินได้ 2 ทิศทาง

m_s จึงมี 2 ค่า คือ $+1/2$ (spin up) และ $-1/2$ (spin down)



6. Electron configuration

การศึกษาการจัดเรียงอิเล็กตรอนของแต่ละอะตอมในชั้นต่าง ๆ ด้วยค่าพลังงานไอออไนเซชันของอิเล็กตรอนของธาตุ สรุปได้ดังนี้

1. จำนวนอิเล็กตรอนที่มีได้เต็มที่ในแต่ละชั้น = $2n^2$ เมื่อ n คือชั้นที่

ชั้นที่	จำนวนอิเล็กตรอนที่มีได้เต็มที่
1 (K)	2
2 (L)	8
3 (M)	18
4 (N)	32

2. จำนวนอิเล็กตรอนชั้นนอกสุดซึ่งเรียกว่า เวเลนซ์อิเล็กตรอนมีได้ไม่เกิน 8 ตัว

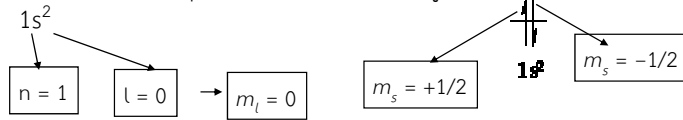
3. จำนวนอิเล็กตรอนชั้นรองสุดท้าย (ชั้นนอกสุด) ต้องเท่ากับ 8 หรือ 18

จากการจัดเรียงอิเล็กตรอนของแต่ละอะตอมนำไปสู่การบอกตำแหน่งธาตุในตารางธาตุ โดยจำนวนชั้นจะบอกตำแหน่งคาบ จำนวนอิเล็กตรอนวงนอกสุดบอกหมู่ของธาตุนั้นๆ หรืออาจกล่าวได้ว่าธาตุที่อยู่ในคาบเดียวกันจะมีจำนวนที่บรรจุอิเล็กตรอนเท่ากัน และธาตุที่อยู่ในหมู่เดียวกันจะมีอิเล็กตรอนวงนอกสุดเท่ากัน

กฎการจัดเรียงอิเล็กตรอน

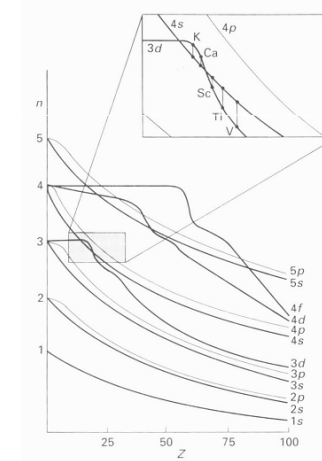
1. Pauli exclusion principle (หลักการกีดกันของเพาลี)

“อิเล็กตรอนคู่ใดๆในอะตอมจะมีค่า n , l , m_l และ m_s เหมือนกันทั้ง 4 ค่าไม่ได้” แต่จะมีเหมือนกันได้มากที่สุด 3 ค่า โดยที่อิเล็กตรอนคู่นี้ต้องมีสปินในทิศทางตรงกันข้าม



ระดับพลังงานของอะตอมที่มีอิเล็กตรอนมากกว่าหนึ่งตัวมีลำดับดังนี้ $ns < np < nd < nf$ แสดงระดับพลังงานดังรูปข้างล่าง ดังนั้น s ออร์บิทัล จึงสามารถเจาะทะลุเข้าไปยังนิวเคลียสได้ดีที่สุด และ f ออร์บิทัล เจาะทะลุไปยังนิวเคลียสได้น้อยที่สุด

อิเล็กตรอนใน 3d ออร์บิทัล หลุดออกทีหลังอิเล็กตรอนใน 4s ออร์บิทัล เพราะ 3d ออร์บิทัล มีอำนาจการทะลุทะลวง (penetrate) ต่ำกว่า 3s ออร์บิทัล ทำให้อิเล็กตรอนใน 3d ออร์บิทัล เข้าไปยังนิวเคลียสได้มากกว่าอิเล็กตรอนใน 4s ออร์บิทัล จึงทำให้อิเล็กตรอนใน 3d ออร์บิทัลถูกดึงดูดด้วยนิวเคลียสได้มากกว่าอิเล็กตรอนใน 4s ออร์บิทัล ทั้งนี้หัวข้อการบดบัง (shielding) จะช่วยอธิบายการดึงดูดอิเล็กตรอนใน 3d ออร์บิทัลด้วยนิวเคลียส



2. Hund's rule

“การเติมอิเล็กตรอนในออร์บิทัลที่มีพลังงานเท่ากัน ให้เติมอิเล็กตรอนเดี่ยวๆ ก่อน แล้วจึงเติมอิเล็กตรอนให้เข้าคู่กัน และอิเล็กตรอนนั้นต้องมีสปินเหมือนกัน”

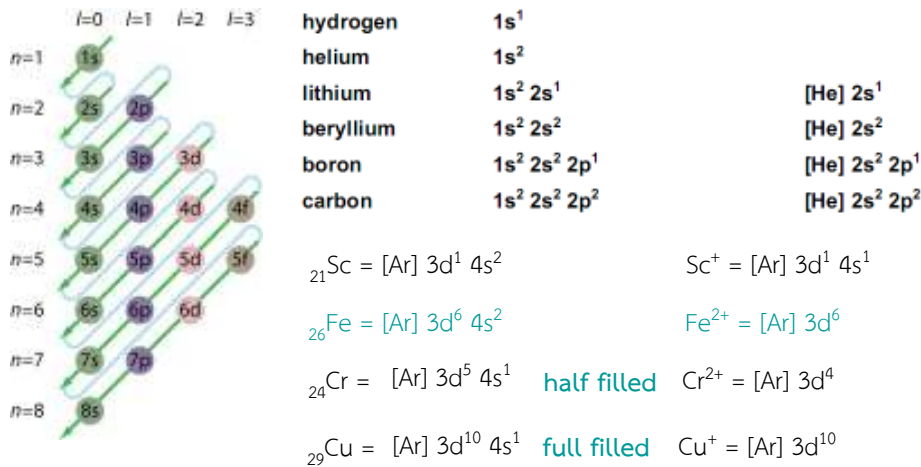


เป็นการเติมอิเล็กตรอนในออร์บิทัลของอะตอมคาร์บอนที่มีเลขอะตอมเท่ากับ 6 มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น $1s^2 2s^2 2p^2$ จึงต้องเติมอิเล็กตรอนเดี่ยวทั้งสองตัวที่มีสปินเหมือนกัน (สปินขึ้น) ลงใน 2p ออร์บิทัล ส่วนรูป 1.18 (ข) เป็นการเติมอิเล็กตรอนที่ไม่เป็นไปตามกฎของฮุนด์ เนื่องจากอิเล็กตรอนเดี่ยวทั้งสองตัวใน 2p ออร์บิทัลมีสปินไม่เหมือนกัน (สปินขึ้นและสปินลง) การจัดเรียงอิเล็กตรอนของธาตุที่มีจำนวนอิเล็กตรอนในออร์บิทัล p

Number of Electrons	Arrangement	Unpaired e^-
1	\uparrow — —	1
2	\uparrow \uparrow —	2
3	\uparrow \uparrow \uparrow	3
4	$\uparrow\downarrow$ \uparrow \uparrow	2
5	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ \uparrow	1
6	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	0

3. Aufbau (Building up principle)

ต้องเติมอิเล็กตรอนในระดับพลังงานต่ำกว่าให้เต็มก่อน แล้วจึงเติมในออร์บิทัลที่พลังงานสูงขึ้น



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

7. Shielding

แรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนด้วยกันมีการกระจายแบบทรงกลมรอบๆนิวเคลียส ดังนั้นแต่ละอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ภายใต้แรงดึงดูดของนิวเคลียส ร่วมกับแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนด้วยกัน

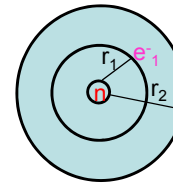
ค่าแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนเปรียบให้เป็น point negative charge ไปลบออกจากค่า Z (nuclear charge) ของค่าจริง

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

Z_{eff} = effective nuclear charge (ประจุนิวเคลียสที่แท้จริง)

Z = atomic number

σ = shielding constant



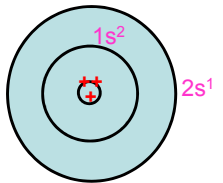
e^-_2 ได้รับแรงดึงดูดจากนิวเคลียส $< e^-_1$ $\because r_2 > r_1$

e^-_1 ได้รับประจุนิวเคลียสที่แท้จริง = 2 (เท่ากับ Z)

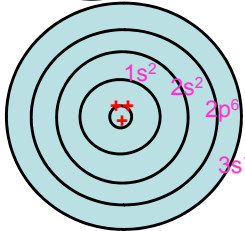
e^-_2 ได้รับประจุนิวเคลียสที่แท้จริง < 2 \because ถูก e^-_1 บดบังแรงดึงดูดจากนิวเคลียส

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

อิเล็กตรอนในวงในมีแนวโน้มอยู่ระหว่างนิวเคลียสและวงนอก ทำให้อิเล็กตรอนในวงในป้องกันการดึงดูดของนิวเคลียสกับอิเล็กตรอนในวงนอก เช่น



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



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

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

Slater's rules กฎในการหาค่าคงที่ของการบดบังของอิเล็กตรอนใน ns และ np

1. เขียนโครงสร้างอิเล็กตรอนของธาตุเป็นลำดับและจัดเป็นหมู่ ดังนี้

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

2. อิเล็กตรอนที่อยู่ทางขวาของ (ns , np) ที่กำลังพิจารณา ไม่มีผลต่อค่า σ

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

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

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

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

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

ตัวอย่างที่ 1 ประจุนิวเคลียสยังผล (Z^*) ของอิเล็กตรอนในวงเวเลนซ์ของอะตอม F แบ่งอิเล็กตรอนเป็นหมู่ตามกฎข้อ 1 ได้ $(1s^2)(2s, 2p)^7$
 $\sigma = (2 \times 0.85) + (6 \times 0.35) = 3.80$
 $Z^* = Z - \sigma = 9 - 3.80 = 5.20$
 \therefore ประจุนิวเคลียสยังผลของอิเล็กตรอนในวงเวเลนซ์ของอะตอม F = 5.20

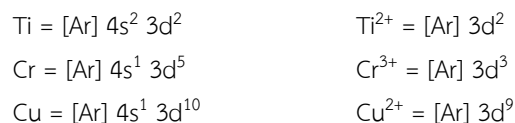
ตัวอย่างที่ 2 ประจุนิวเคลียสยังผล (Z^*) ของอิเล็กตรอนในวงเวเลนซ์ของอะตอม Cl แบ่งอิเล็กตรอนเป็นหมู่ตามกฎข้อ 1 ได้ $(1s^2)(2s, 2p)^8(3s, 3p)^7$
 $\sigma = (2 \times 1) + (8 \times 0.85) + (6 \times 0.35) = 10.9$
 $Z^* = Z - \sigma = 17 - 10.9 = 6.1$
 \therefore ประจุนิวเคลียสยังผลของอิเล็กตรอนในวงเวเลนซ์ของอะตอม Cl = 6.1

ตัวอย่างที่ 3 ประจุนิวเคลียสยังผล (Z^*) ของอิเล็กตรอนใน 4s ออร์บิทัลของ Zn แบ่งอิเล็กตรอนเป็นหมู่ตามกฎข้อ 1 ได้ $(1s^2)(2s, 2p)^8(3s, 3p)^8(3d)^{10}(4s)^2$
 $\sigma = (10 \times 1) + (18 \times 0.85) + (1 \times 0.35) = 25.65$
 $Z^* = Z - \sigma = 30 - 25.65 = 4.35$
 \therefore ประจุนิวเคลียสยังผลของอิเล็กตรอนใน 4s ออร์บิทัลของ Zn = 4.35

ตัวอย่างที่ 4 ประจุนิวเคลียสยังผล (Z^*) ของอิเล็กตรอนใน 3d ออร์บิทัลของ Zn แบ่งอิเล็กตรอนเป็นหมู่ตามกฎข้อ 1 ได้ $(1s^2)(2s, 2p)^8(3s, 3p)^8(3d)^{10}(4s)^2$
 $\sigma = (18 \times 1) + (9 \times 0.35) = 21.15$
 $Z^* = Z - \sigma = 30 - 21.15 = 8.85$
 \therefore ประจุนิวเคลียสยังผลของอิเล็กตรอนใน 3d ออร์บิทัลของ Zn = 8.85

จากค่าประจุนิวเคลียสยังผลของอิเล็กตรอนใน 4s และ 3d ออร์บิทัลของ Zn = 4.35 และ 8.85 ตามลำดับ อธิบายได้ว่าอิเล็กตรอนใน 3d ออร์บิทัลถูกดึงไว้ในอะตอมด้วยแรงที่มากกว่าเพราะมีค่าประจุนิวเคลียสยังผลมากกว่า ส่วนอิเล็กตรอนใน 4s ออร์บิทัลถูกดึงไว้ในอะตอมด้วยแรงที่น้อยกว่าเพราะค่าประจุนิวเคลียสยังผลน้อยกว่า ดังนั้นเมื่อเกิดไอออนในเซชันเป็นดังนี้ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0$ หรือ $[\text{Ar}] 3d^{10}$

อิเล็กตรอนใน 4s ออร์บิทัลหลุดออกไปด้วยพลังงานการเกิดไอออนที่ต่ำกว่าพลังงานการเกิดไอออนที่ต้องใช้กับอิเล็กตรอนใน 3d ออร์บิทัล นั่นคือ 4s ออร์บิทัลมีพลังงานการเกิดไอออนต่ำกว่า 3d ออร์บิทัล ดังนั้นอิเล็กตรอนใน 4s ออร์บิทัลจะเสถียรน้อยกว่าอิเล็กตรอนใน 3d ออร์บิทัล ทำให้อิเล็กตรอนใน 4s ออร์บิทัลหลุดก่อนอิเล็กตรอนใน 3d ออร์บิทัล ดังนั้นไอออนโลหะทรานสิชันมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนดังนี้



จงหาประจุนิวเคลียสยังผล (Z^*) ของเวเลนซ์อิเล็กตรอน Na และ Mg

จงหาประจุนิวเคลียสยังผล (Z^*) ของเวเลนซ์อิเล็กตรอน O และ S

8. Properties of atom in periodic table

ขนาดอะตอม/รัศมีอะตอม ในหมู่เดียวกัน

หมู่เดียวกัน: ขนาดอะตอมเพิ่มจากบนลงล่าง →

ในหมู่เดียวกัน ขนาดอะตอมเพิ่มจากบนลงล่าง เพราะจำนวนวงหลัก (n) ของอิเล็กตรอนเพิ่มขึ้นจากบนลงล่าง จำนวนวงหลักที่เพิ่มขึ้นหมายถึงการเพิ่มระยะทางจากนิวเคลียสด้วย แม้จะมีการเพิ่มแรงดึงดูดระหว่างประจุบวกที่นิวเคลียสและอิเล็กตรอนที่มีจำนวนมากขึ้นก็ตาม แต่ผลของแรงดึงดูดนี้มีน้อยกว่าการเพิ่มระยะทางจากนิวเคลียส เมื่อพิจารณาผลการบดบัง (shielding effect) พบว่าประจุนิวเคลียสยังผลจะเพิ่มขึ้นอย่างช้ามากเมื่อมีการเพิ่มจำนวนวงหลัก เช่น ค่าประจุนิวเคลียสยังผลของหมู่ IA และประจุนิวเคลียสยังผลและรัศมีโควาเลนต์ของหมู่ VIIA

- Li n = 2 ค่าประจุนิวเคลียสยังผล = 2.2
- Na n = 3 ค่าประจุนิวเคลียสยังผล = 2.2
- K n = 4 ค่าประจุนิวเคลียสยังผล = 2.2
- Rb n = 5 ค่าประจุนิวเคลียสยังผล = 2.2
- Cs n = 6 ค่าประจุนิวเคลียสยังผล = 2.2

33

ประจุนิวเคลียสยังผลและรัศมีโควาเลนต์ของหมู่ VIIA

ธาตุหมู่ VIIA	ประจุนิวเคลียส ยังผล	รัศมีโควาเลนต์ (pm)
F	5.20	71
Cl	6.10	99
Br	7.60	114
I	7.60	133

34

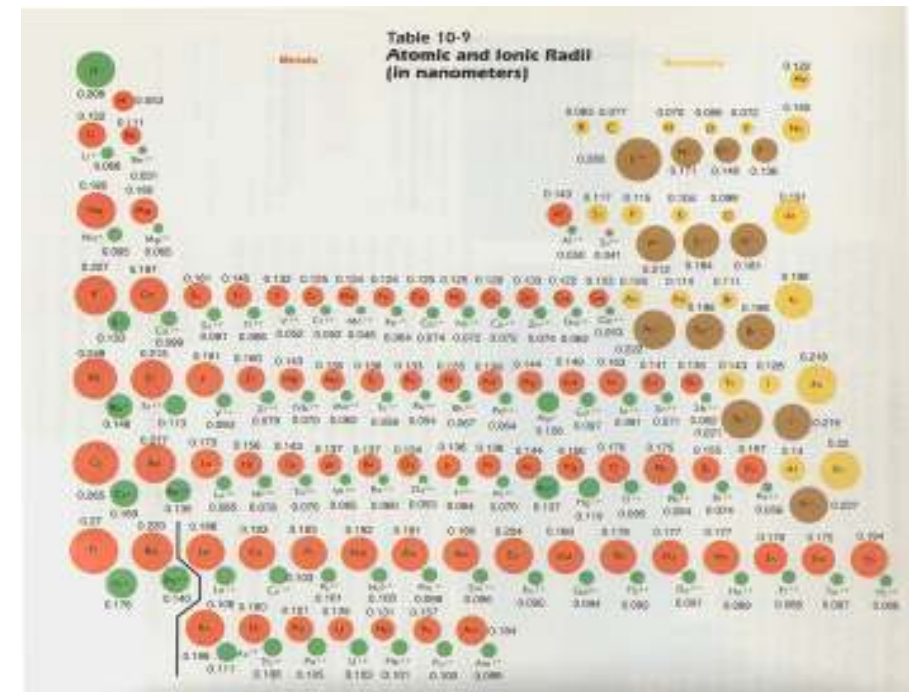
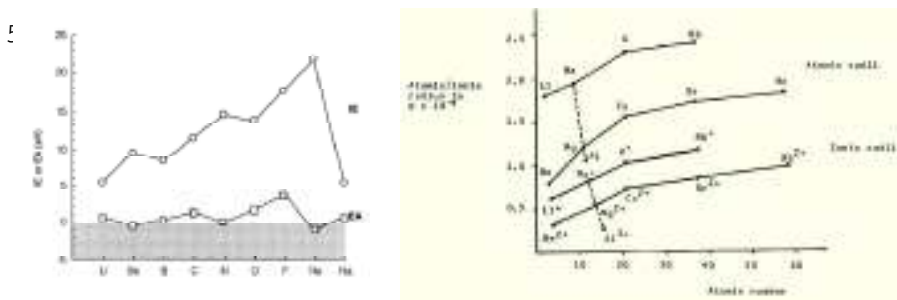
คาบเดียวกัน: ขนาดอะตอมเพิ่มจากขวา → ซ้าย (n ค่าเดียวกัน)

ธาตุถัดไปเพิ่มอิเล็กตรอน 1 ตัว และเพิ่มโปรตอน 1 ตัว เช่นกัน ผลที่เกิดขึ้นมี 2 อย่าง

- เมื่อมีการเพิ่มจำนวนโปรตอน ย่อมเกิดมีแรงดึงดูดของโปรตอนจากนิวเคลียสกับอิเล็กตรอนเพิ่มขึ้น
- เมื่อมีการเพิ่มจำนวนอิเล็กตรอน ย่อมมีผลจากการบดบังกันของอิเล็กตรอนเพิ่มขึ้น จากที่มีอยู่เดิม แต่การ shielding ของอิเล็กตรอนมีผลน้อยมาก เมื่อเทียบกับค่า Z^* ที่เพิ่มขึ้น

จาก Slater's rule พบว่าผลจากค่า shielding ของอิเล็กตรอนมีน้อยมาก เห็นจากมี Z^* เพิ่มขึ้นอย่างมากในธาตุคาบที่สองนี้

Li = 1.3 Be = 1.95 B = 2.60 C = 3.25 N = 3.90 O = 4.55 F = 5.20 Ne = 5.7



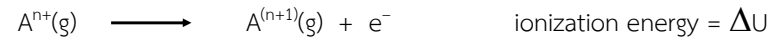
ธาตุ Transition ในแถวเดียวกัน: การเปลี่ยนแปลงขนาดอะตอมของธาตุมีน้อยมากเพราะมีการเติมอิเล็กตรอนลงในวงใน ในขณะที่ประจุของนิวเคลียสเพิ่มขึ้น (ตามการเพิ่มขึ้นของเลขอะตอม) อิเล็กตรอนในวงในบดบังอิเล็กตรอนในวงนอกเพียงเล็กน้อย ทำให้ Z^* ที่อิเล็กตรอนในวงนอก (4s shell) ได้รับจึงเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย ขนาดอะตอมจึงเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย

ไอออนบวก: มีขนาดเล็กกว่าอะตอมที่เป็นกลางของธาตุนั้น เนื่องจากในการเกิดเป็นไอออนบวกมักเกิดจากการดึงอิเล็กตรอนทั้งหมดในวงนอกออกไปจากอะตอมที่เป็นกลาง ทำให้มีขนาดเล็กลง

ไอออนลบ: เกิดจากการเพิ่มอิเล็กตรอนในวงนอกที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ไม่เต็ม ทำให้ Z^* ที่อิเล็กตรอนในวงนอกแต่ละตัวได้รับมีปริมาณลดลง อิเล็กตรอนเหล่านี้จึงอยู่ห่างนิวเคลียสมากขึ้น ไอออนลบจึงมีขนาดใหญ่กว่าอะตอมของธาตุนั้นที่เป็นกลาง

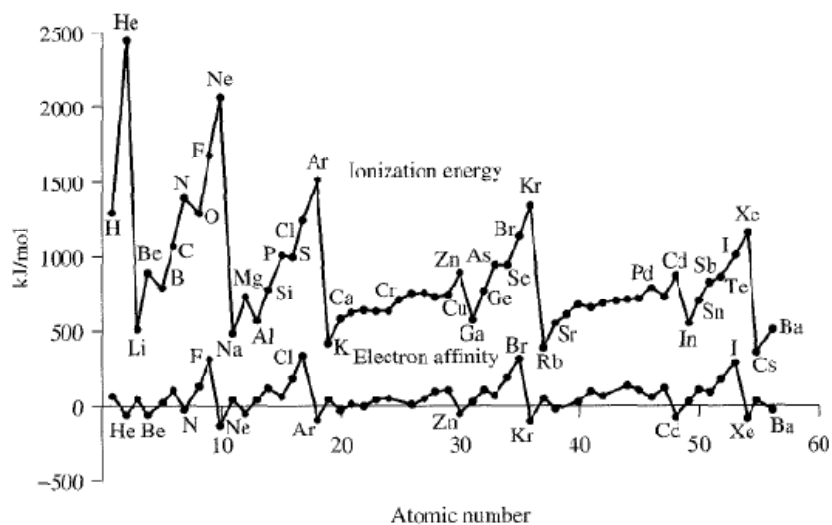
Ionization energy (IE)

Ionization energy หรือ ionization potential เป็นพลังงานที่ใช้ในการดึงอิเล็กตรอนออกจากอะตอมหรือไอออนในสถานะก๊าซ เขียนย่อว่า IE พลังงานที่ใช้ในการทำให้อิเล็กตรอนตัวที่ 1 หลุดออกจากอะตอมในสถานะก๊าซ เรียกว่า พลังงานไอออไนเซชันลำดับที่หนึ่ง (IE_1) ในทำนองเดียวกันเมื่ออิเล็กตรอนตัวที่ 2, 3, 4, ..., n เรียกว่า $IE_2, IE_3, IE_4, \dots, IE_n$ ตามลำดับ



เมื่อ $n = 0$ (first ionization energy), 1, 2,... (second, third,...)

พลังงานไอออไนเซชันลำดับที่หนึ่งของธาตุใด ๆ ก็ตามจะมีค่าน้อยที่สุด เพราะอิเล็กตรอนตัวที่อยู่นอกสุดซึ่งเป็นตัวแรกที่หลุดจะถูกดึงดูดด้วยนิวเคลียสน้อยที่สุด จึงหลุดง่ายที่สุดหรือใช้พลังงานน้อยที่สุด ในทำนองกลับกันพลังงานไอออไนเซชันลำดับที่ n มีค่ามากที่สุด เพราะอิเล็กตรอนตัวที่ n จะอยู่ชั้นในสุดจึงถูกดึงดูดด้วยนิวเคลียสมากที่สุดนอกจากนี้นิวเคลียสที่อยู่ชั้นเดียวกันหรือระดับพลังงานเดียวกันจะถูกดึงดูดด้วยนิวเคลียสพอๆ กันทำให้พลังงานไอออไนเซชันของอิเล็กตรอนเหล่านี้มีค่าใกล้เคียง หรืออาจกล่าวได้ว่าอิเล็กตรอนที่มีพลังงานไอออไนเซชันใกล้เคียงกันจะอยู่ชั้นเดียวกัน

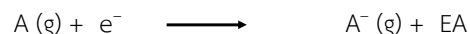


ในคาบเดียวกันพลังงานไอออไนเซชันเพิ่มขึ้นเมื่อ nuclear charge เพิ่มขึ้น (เพิ่มจากซ้ายไปขวา) อย่างไรก็ตามพบว่าพลังงานไอออไนเซชันลดลงที่โบรอน (B) และออกซิเจน (O) เพราะอิเล็กตรอนที่เพิ่มเข้ามาใน 2p ออร์บิทัลของธาตุ B มีความหนาแน่นอิเล็กตรอนที่ไกลจากนิวเคลียสมากกว่าอิเล็กตรอนตัวอื่น ทำให้พลังงานไอออไนเซชันที่ใช้ดึงอิเล็กตรอนใน 2p ออร์บิทัลมีค่าน้อยกว่า พลังงานไอออไนเซชันที่ใช้ดึงอิเล็กตรอนใน 2s ออร์บิทัล โดยธาตุ B มีโครงสร้างอิเล็กตรอนคือ $1s^2 2s^2 2p^1$

ส่วนอิเล็กตรอนตัวที่ 4 ใน 2p ออร์บิทัลของธาตุ O นั้นมีการใช้ 2p ออร์บิทัลร่วมกับอิเล็กตรอนตัวที่สาม และอิเล็กตรอนตัวที่ 4 นี้มีพลังงานสูงกว่า และอิเล็กตรอนตัวที่ 4 นี้ต้องใช้ 2p ออร์บิทัลร่วมกับอิเล็กตรอนอีกตัว ดังนั้นทั้งพลังงานการเข้าสู่คู่อิเล็กตรอน (pairing energy) และพลังงานการผลัก (repulsion energy) ระหว่างอิเล็กตรอนทั้งสองตัวใน 2p ออร์บิทัลนี้จึงไปลดพลังงานไอออไนเซชัน ทำให้พลังงานไอออไนเซชันที่ใช้ดึงอิเล็กตรอนตัวที่ 4 ใน 2p ออร์บิทัลมีค่าน้อยกว่าพลังงานไอออไนเซชันที่ใช้ดึงอิเล็กตรอนตัวที่ 3 ใน 2p ออร์บิทัล โดย O มีโครงสร้างอิเล็กตรอนคือ $1s^2 2s^2 2p^4$

Electron affinities (EA)

Electron affinities เป็นพลังงานที่ใช้ในการเติมอิเล็กตรอนเข้าไปในอะตอมที่อยู่ในสถานะก๊าซ และอยู่สภาวะพื้นเกิดเป็นไอออนลบที่อยู่ในสถานะก๊าซ



สัมพรรคภาพอิเล็กตรอนบางครั้งแสดงเป็นค่าพลังงานไอออนไนเซชันของ A^- ในสถานะก๊าซ ซึ่งเป็นพลังงานที่คายออกมาเมื่อได้รับอิเล็กตรอน สัมพรรคภาพอิเล็กตรอนมีค่าเป็นลบ เพราะอะตอม (ระบบ) คายพลังงานออกมาเมื่อรับอิเล็กตรอนเข้าไปตามหลักเทอร์โมไดนามิกส์ สัมพรรคภาพอิเล็กตรอนมีแนวโน้มการเพิ่มขึ้นตามคาบและลดลงตามหมู่เช่นเดียวกับพลังงานไอออนไนเซชัน

ถ้าพิจารณาสัมพรรคภาพอิเล็กตรอนโดยไม่คำนึงค่าที่เป็นลบ เห็นว่าในคาบเดียวกันสัมพรรคภาพอิเล็กตรอนเพิ่มจากซ้ายไปขวา เพราะ nuclear charge เพิ่มขึ้น และรัศมีไอออนลดลง ธาตุหมู่ VIIA มีสัมพรรคภาพอิเล็กตรอนชี้ให้เห็นได้ว่าอะตอมเหล่านี้มีแนวโน้มที่จะรับอิเล็กตรอนให้เต็มใน np^5 ออร์บิทัล ดังนั้น F รับอิเล็กตรอนได้ดีกว่า Li

41

ในหมู่เดียวกัน สัมพรรคภาพอิเล็กตรอนลดลงจากบนลงล่างเล็กน้อย เพราะ nuclear charge เพิ่มขึ้น และรัศมีไอออนลดลง แสดงว่า Li รับอิเล็กตรอนเข้ามาในอะตอมได้ดีกว่า Cs

สัมพรรคภาพอิเล็กตรอนของธาตุหมู่ IIA และหมู่ VIIIA หรือก๊าซเฉื่อยมีค่าเป็นบวก เนื่องจากการจัดเรียงอิเล็กตรอนที่เสถียร (ns^2 สำหรับธาตุหมู่ IIA และ $ns^2 np^6$ สำหรับหมู่ VIIIA) ซึ่งชี้ให้เห็นว่าไม่มีออร์บิทัลที่ว่างในการบรรจุอิเล็กตรอนที่เติมเข้าไป

สัมพรรคภาพอิเล็กตรอนของ N, O, และ F มีค่าน้อยไปจากแนวโน้มของหมู่ ซึ่งสัมพรรคภาพอิเล็กตรอนของ S \rightarrow Po และ Cl \rightarrow At ลดลงเป็นไปตามแนวโน้ม จากที่สัมพรรคภาพอิเล็กตรอนของ N, O, และ F มีค่าต่ำ ส่งผลให้พลังงานพันธะของธาตุเหล่านี้มีค่าต่ำเมื่อธาตุ N, O, และ F เกิดพันธะกับตัวมันเองหรือกับอะตอมตัวอื่นๆ

42

ค่าสัมพรรคภาพอิเล็กตรอน

1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A
H							He
-72							+20
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
-60	+240	-23	-123	0	-141	-322	+30
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
-53	+230	-44	-120	-74	-201	-348	+35
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
-48	+150	-40	-116	-77	-195	-324	+40
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
-46	+160	-40	-121	-101	-190	-295	+40
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
-45	+50	-50	-101	-101	-170	-270	+40

43

Covalent radii

ขนาดของอะตอมและไอออนมีความสัมพันธ์กับพลังงานไอออนไนเซชันและสัมพรรคภาพอิเล็กตรอน เมื่อ nuclear charge เพิ่มขึ้น อิเล็กตรอนจะถูกดึงเข้าไปยังศูนย์กลางของอะตอม ทำให้ขนาดของอะตอมลดลง ในทางตรงกันข้าม เมื่อ nuclear charge ที่เป็นลบเพิ่มขึ้น จำนวนอิเล็กตรอนที่เพิ่มขึ้นเข้าไปในอะตอมจะผลักรันทำให้ออร์บิทัลที่ข้างนอกมีขนาดที่ใหญ่ขึ้น ดังนั้นการเพิ่มขึ้นของ nuclear charge และจำนวนของอิเล็กตรอนทำให้ขนาดอะตอมใหญ่ขึ้นเมื่อพิจารณาในคาบเดียวกัน ดังนั้นในคาบเดียวกัน ขนาดของอะตอมและไอออนลดลงจากซ้ายไปขวา เมื่อพิจารณาในหมู่เดียวกันขนาดของอะตอมและไอออนเพิ่มขึ้นจากบนลงล่าง

44

รัศมีโคเวเลนต์ (หน่วย pm) ของธาตุบางชนิด

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
32																	31
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
123	89											42	77	75	73	71	69
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
154	136											118	111	106	102	99	98
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
203	174	144	132	122	118	117	117	116	115	117	125	126	122	120	117	114	111
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
216	191	162	145	134	130	127	125	125	128	134	148	144	140	140	136	133	126
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	
235	198	169	144	134	130	128	126	127	130	134	149	148	147	146	(146)	(145)	

TABLE 2-9
Crystal Radii for Selected Ions

	Z	Element	Radius (pm)
Alkali metal ions	3	Li ⁺	90
	11	Na ⁺	116
	19	K ⁺	152
	37	Rb ⁺	166
	55	Cs ⁺	181
Alkaline earth ions	4	Be ²⁺	59
	12	Mg ²⁺	86
	20	Ca ²⁺	114
	38	Sr ²⁺	132
	56	Ba ²⁺	149
Other cations	13	Al ³⁺	68
	30	Zn ²⁺	88
Halide ions	9	F ⁻	119
	17	Cl ⁻	167
	35	Br ⁻	182
	53	I ⁻	206
Other anions	8	O ²⁻	126
	16	S ²⁻	170

SOURCE: K. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, A32, 751. A longer list is given in Appendix B-1. All the values are for 6-coordinate ions.

G.L. Miessler, D.A. Tarr, *Inorganic Chemistry*, 3rd edition ⁴⁶

คำถามท้ายบท

- ในแต่ละ n หรือ shell of principal quantum number มีกี่ออร์บิทัล ยกตัวอย่าง n = 1, 2, 3
- จงวาดรูป (a) the radial wavefunction และ (b) the angular wave function ของ 2s และ 2p ออร์บิทัล
- จงเขียน ground state electron configurations ของอะตอมหรือไอออนต่อไปนี้
(ก) Mn (ข) Cu (ค) V³⁺ (ง) Fe²⁺ (จ) Rh⁺ (ฉ) V⁵⁺ (ช) Mo⁴⁺
- จงเปรียบเทียบค่าสัมพรรคภาพอิเล็กตรอนของ Li และ Be
- จงอธิบายว่าค่าประจุนิวเคลียสยังผล (Z*) ของอิเล็กตรอนใน 2p ออร์บิทัล ระหว่าง N และ O มีแนวโน้มเดียวกับค่า Z* ของอิเล็กตรอนใน 2p ออร์บิทัล ระหว่าง C และ N หรือไม่