

## Storia della tavola periodica

- Gli elementi conosciuti fino al 1700 circa erano  
Au, Ag, Cu, Fe, Sn, Pb; Hg, S, C, As, Sb, Bi, P.

- Fra il 1737 ed il 1869 furono scoperti altri 49 elementi

- Triadi di Dobereiner (1829)

Cl	Ca	S	Pt	Ag
Br	Sr	Se	Ir	Pb
I	Ba	Te	Os	Hg

- Ottave di Newland (1863)

“...l’ottavo elemento partendo da uno dato è la ripetizione del primo come l’ottava nota in una ottava di musica...”

- Nel 1869 Mendeleev in Russia e Meyer in Germania pubblicano indipendentemente la prima tavola periodica per i 60 elementi all’epoca noti. (B. Brauner vi aggiungerà i gas nobili)

- Nel 1913 Moseley ordina gli elementi in base al numero atomico.

TABELLA PERIODICA DI BOHR

[20 - 1 ; 20 - 2]

Gruppi Periodi	I		Elementi di transizione										III	IV	V	VI	VII	0	livelli che si riempiono lungo il periodo	
	I	II											III	IV	V	VI	VII	0		
1°	1 H																		2 He	1s
2°	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	2s2p	
3°	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	3s 3p	
4°	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	4s(3d) 4p	
5°	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	5s (4d) 5p	
6°	55 Cs.	56 Ba	57* La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	6s(4f)(5d) 6p	
7°	87 Fr	88 Ra	89** Ac															7s (5f)		

* Lantanidi 4f	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sa	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
-------------------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

** Attinidi 5f	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lw
-------------------	----------	----------	---------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	-----------	-----------	-----------	-----------

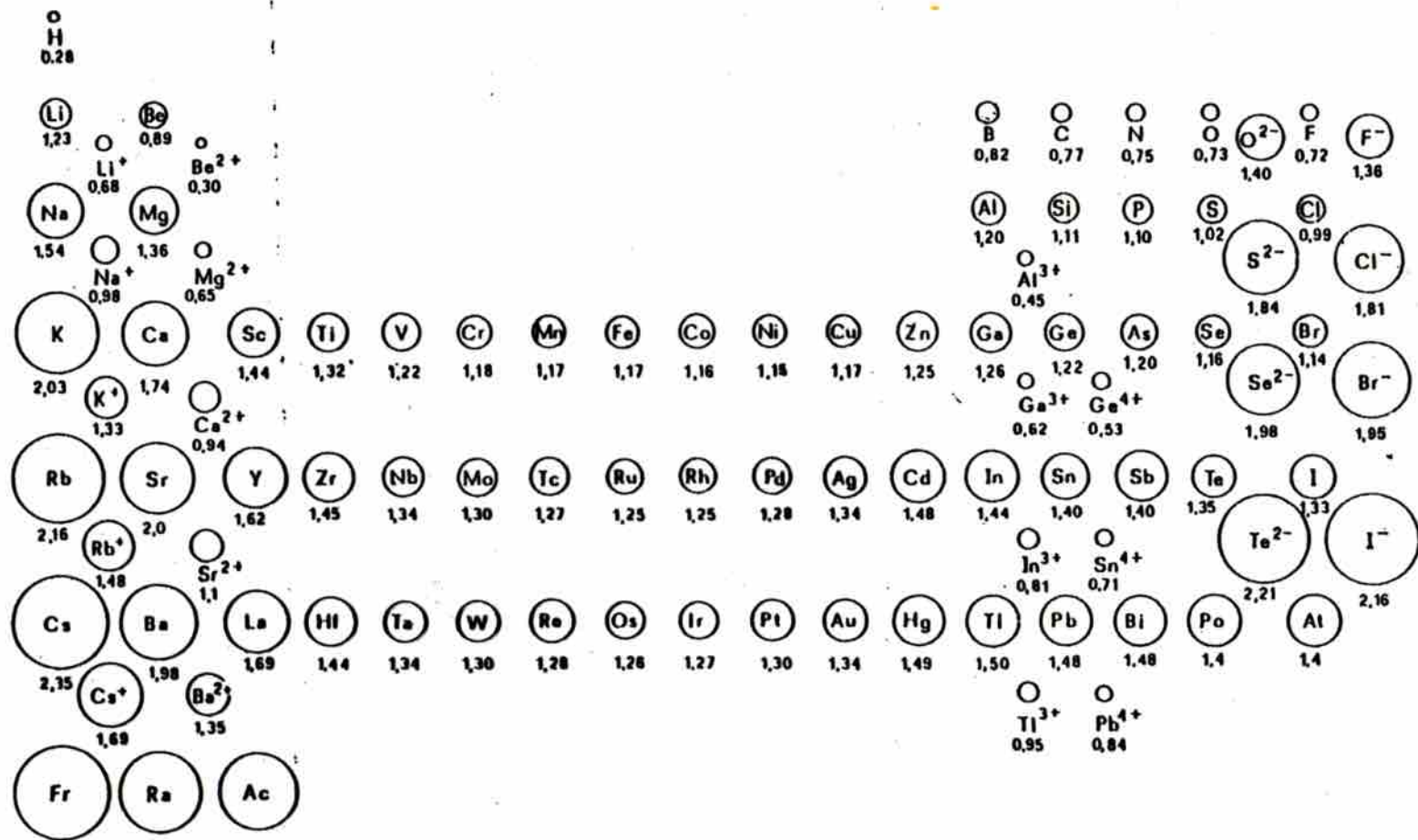


Fig. 2 — Tavola periodica di Campbell (raggi atomici e ionici in Å)

**Tabella 1.1** Forma Allungata della Tavola Periodica e Configurazioni Elettroniche di Valenza Caratteristiche

Periodo	1	2	3f	4f	5f	6f	7f	8f	9f	10f	11f	12f	13f	14f	15f	16f	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	(13) IIIA	(14) IVA	(15) VA	(16) VIA	(17) VIIA	(18) VIIIA										
1	1s <sup>1</sup>																																1s <sup>2</sup>									
	1																																2									
	H																																	He								
2	2s <sup>n</sup>																										2s <sup>2</sup> 2p <sup>n-2</sup>															
	3	4																									5	6	7	8	9	10										
	Li	Be																									B	C	N	O	F	Ne										
3	3s <sup>n</sup>																										3s <sup>2</sup> 3p <sup>n-2</sup>															
	11	12																									13	14	15	16	17	18										
	Na	Mg																									Al	Si	P	S	Cl	Ar										
4	4s <sup>n</sup>																										4s <sup>2</sup> 3d <sup>n-2</sup>															
	19	20																									21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
	K	Ca																									Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	5s <sup>n</sup>																										5s <sup>2</sup> 4d <sup>n-2</sup>															
	37	38																									39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
	Rb	Sr																									Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	6s <sup>n</sup>			6s <sup>2</sup> 4f <sup>n-2</sup>																							6s <sup>2</sup> 5d <sup>n-2</sup>															
	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86										
	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn										
7	7s <sup>n</sup>			7s <sup>2</sup> 5f <sup>n-2</sup>																							7s <sup>2</sup> 6d <sup>n-2</sup>															
	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107			109																		
	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	Rf	Ha																							

Per ottenere la configurazione elettronica di valenza caratteristica di un elemento, usare la formula data, in cui  $n$  si riferisce alla parte numerica della designazione del gruppo. Così per Np, nel gruppo  $7f$ , la configurazione elettronica di valenza caratteristica  $7s^25f^{n-2}$  è  $7s^25f^5$ .

Le designazioni del gruppo, date in parentesi, sono quelle raccomandate da American Chemical Society Division of Inorganic Chemistry Nomenclature Committee.

7s 7p 7d 7f  
 6s 6p 6d 6f  
 5s 5p 5d 5f  
 4s 4p 4d 4f  
 3s 3p 3d  
 2s 2p  
 1s



# TAVOLA PERIODICA DEGLI ELEMENTI

Secondo la International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)

**PERIODO** ↓

**Gruppo**

**Gas Nobili**

**Blocco s** **Blocco p**

**Blocco d** **Blocco f**

**III IV V VI VII**

**III IV V VI VII VIII I II**

**III IV A V VI VII VIII I II**

**Num. Atomico** ↓

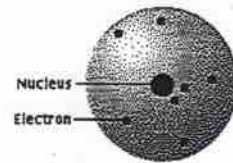
**Peso Atomico**

**Simbolo**

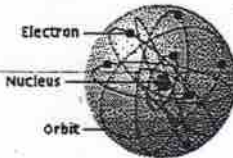
**Rame**

1 1.0079 H Idrogeno	2 4.00260 He Elio	3 6.941 Li Litio	4 9.01218 Be Berillio	5 10.81 B Boro	6 12.011 C Carbonio	7 14.0064 N Azoto	8 15.9994 O Ossigeno	9 18.998403 F Fluoro	10 20.179 Ne Neon	11 22.98977 Na Sodio	12 24.305 Mg Magnesio	13 26.98154 Al Alluminio	14 28.0855 Si Silicio	15 30.97376 P Fosforo	16 32.06 S Zolfo	17 35.453 Cl Cloro	18 39.948 Ar Argo	19 39.962 K Potassio	20 40.08 Ca Calcio	21 44.9559 Sc Scandio	22 47.88 Ti Titanio	23 50.9415 V Vanadio	24 51.9961 Cr Cromo	25 54.938 Mn Manganese	26 55.847 Fe Ferro	27 58.9332 Co Cobalto	28 58.933 Ni Nichel	29 63.546 Cu Rame	30 65.38 Zn Zinco	31 69.723 Ga Gallio	32 72.59 Ge Germanio	33 74.9216 As Arsenico	34 76.02 Se Selenio	35 78.96 Br Bromo	36 83.80 Kr Cripto	37 85.4678 Rb Rubidio	38 87.62 Sr Stronzio	39 88.9058 Y Ittrio	40 91.224 Zr Zirconio	41 92.9064 Nb Niobio	42 95.94 Mo Molibdeno	43 98 Tc Technetio	44 101.07 Ru Rutenio	45 102.9055 Rh Rodio	46 106.42 Pd Palladio	47 107.8682 Ag Argento	48 112.411 Cd Cadmio	49 114.904 In Indio	50 118.710 Sn Stagno	51 127.76 Sb Antimonio	52 127.60 Te Tellurio	53 126.905 I Iodio	54 131.29 Xe Xenone	55 132.9054 Cs Cesio	56 137.327 Ba Bario	57 138.9055 La Lantanio	58 140.12 Ce Cerio	59 140.9077 Pr Praseodimio	60 144.24 Nd Neodimio	61 144.913 Pm Prometio	62 150.36 Sm Samario	63 151.96 Eu Eurio	64 157.25 Gd Gadolino	65 158.9254 Tb Terbio	66 162.50 Dy Diziodio	67 164.9304 Ho Osmio	68 167.26 Er Erbio	69 168.9348 Tm Termostio	70 173.04 Yb Ytterbio	71 174.967 Lu Lutetio	72 175.053 Hf Hafnio	73 180.9479 Ta Tantalio	74 183.84 W Tungsteno	75 186.207 Re Reni	76 186.207 Os Osmio	77 190.23 Ir Iridio	78 195.08 Pt Platino	79 196.9665 Au Oro	80 200.59 Hg Mercurio	81 204.384 Tl Tallio	82 207.2 Pb Piombo	83 208.9804 Bi Bismuto	84 208.98 Po Polonio	85 208.98 At Astatio	86 222 Rn Radone	87 223 Fr Francio	88 226.1054 Ra Raffaello	89 227.0278 Ac Attinio	90 232.0377 Th Torio	91 231.03689 Pa Protattinio	92 238.02891 U Uranio	93 237.04817 Np Neptunio	94 244 Pu Plutonio	95 244 Am Americio	96 244 Cm Curcio	97 247 Bk Berkelio	98 247 Cf Californio	99 251 Es Einsteinio	100 252 Fm Fermio	101 252 Md Mendelevio	102 252 No Nobelio	103 258 Lr Lawrencio
------------------------------	----------------------------	---------------------------	--------------------------------	-------------------------	------------------------------	----------------------------	-------------------------------	-------------------------------	----------------------------	-------------------------------	--------------------------------	-----------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	---------------------------	-----------------------------	----------------------------	-------------------------------	-----------------------------	--------------------------------	------------------------------	-------------------------------	------------------------------	---------------------------------	-----------------------------	--------------------------------	------------------------------	----------------------------	----------------------------	------------------------------	-------------------------------	---------------------------------	------------------------------	----------------------------	-----------------------------	--------------------------------	-------------------------------	------------------------------	--------------------------------	-------------------------------	--------------------------------	-----------------------------	-------------------------------	-------------------------------	--------------------------------	---------------------------------	-------------------------------	------------------------------	-------------------------------	---------------------------------	--------------------------------	-----------------------------	------------------------------	-------------------------------	------------------------------	----------------------------------	-----------------------------	-------------------------------------	--------------------------------	---------------------------------	-------------------------------	-----------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	-------------------------------	-----------------------------	-----------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	-------------------------------	----------------------------------	--------------------------------	-----------------------------	------------------------------	------------------------------	-------------------------------	-----------------------------	--------------------------------	-------------------------------	-----------------------------	---------------------------------	-------------------------------	-------------------------------	---------------------------	----------------------------	-----------------------------------	---------------------------------	-------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------	-----------------------------	---------------------------	-----------------------------	-------------------------------	-------------------------------	----------------------------	--------------------------------	-----------------------------	-------------------------------

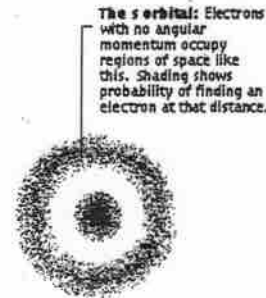
## Il Modello Atomico



**The Rutherford Model** pictured the atom as a miniature solar system with the electrons moving like planets around the nucleus.



**The Bohr Model** 'quantized' the orbits in order to explain the stability of the atom.



**The s orbital:** Electrons with no angular momentum occupy regions of space like this. Shading shows probability of finding an electron at that distance.

**The Schrödinger Model** abandoned the idea of precise orbits, replacing them with a description of the regions of space (called orbitals) where the electrons were most likely to be found.

Microsoft Illustration

1911 . Modello planetario di Rutherford

1913. Modello quantistico di Bohr :  $E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{2\pi^2 m e^2}{h^2}$   $mvr = m \frac{h}{2\pi}$

1915. Sommerfeld ipotizza orbite ellittiche quantizzate ed introduce il numero quantico secondario ( l )

1925. Pauli enuncia il principio di esclusione

1927. Principio di Indeterminazione di Heisenberg

1926. De Broglie - Modello ondulatorio.

1926. Schrodinger sviluppa la trattazione matematica che descrive l'onda stazionaria associata all'elettrone .

Numeri quantici  
 $n$  = energia  
 $l$  = forma  
 $m_l$  = orientamento  $\pm l$   
 $s_{el}$  =  $\pm \frac{1}{2}$

$\psi_{mlm}$

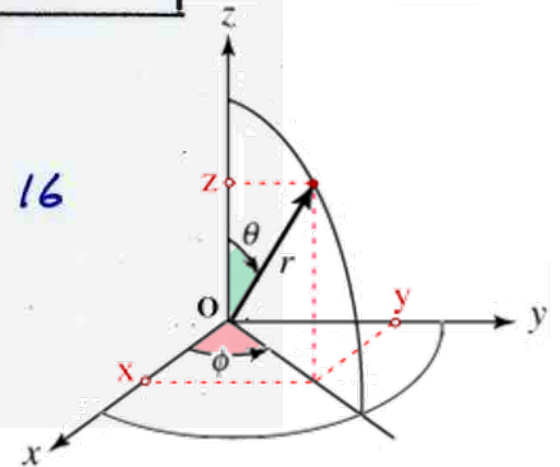
AND. 2

I			II	III	IV	
$n$	$l$	$m$				
1	0	0	$\psi_{100}$	1 orbitale 1s	1	
2	0	0	$\psi_{200}$	1 orbitale 2s	4	
		1	-1			$\psi_{21-1}$
	0		$\psi_{210}$			
	+1		$\psi_{211}$			
3	0	0	$\psi_{300}$	1 orbitale 3s	9	
		1	-1			$\psi_{31-1}$
			0			$\psi_{310}$
	+1		$\psi_{311}$			
	2	-2	$\psi_{32-2}$	5 orbitali 3d		
		-1	$\psi_{32-1}$			
		0	$\psi_{320}$			
		+1	$\psi_{321}$			
			+2	$\psi_{322}$		

4

0	0
1	-1 0 +1
2	-2 0 +2
3	-3 0 +3

1 orbitale 4s  
 3 orbitali 4p  
 5 orbitali 4d  
 7 orbitali 4f





Tre diversi modi di rappresentare un orbitale p.

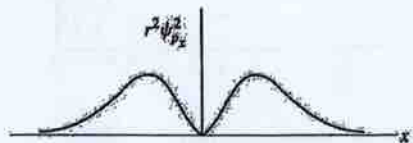
1 - rappresentazione "classica";



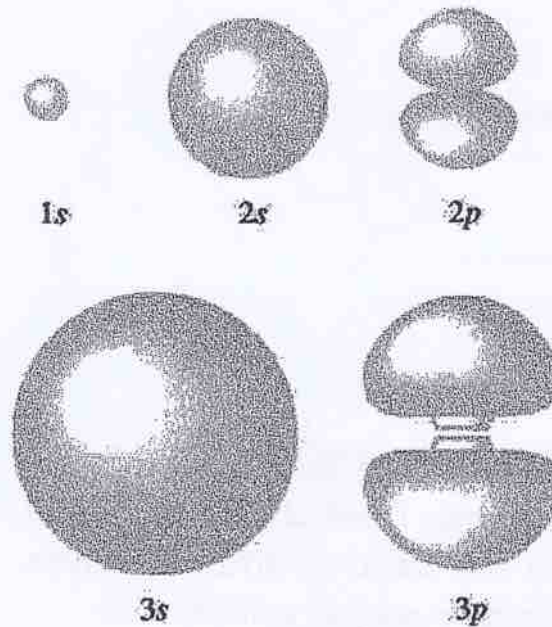
2- rappresentazione probabilistica;



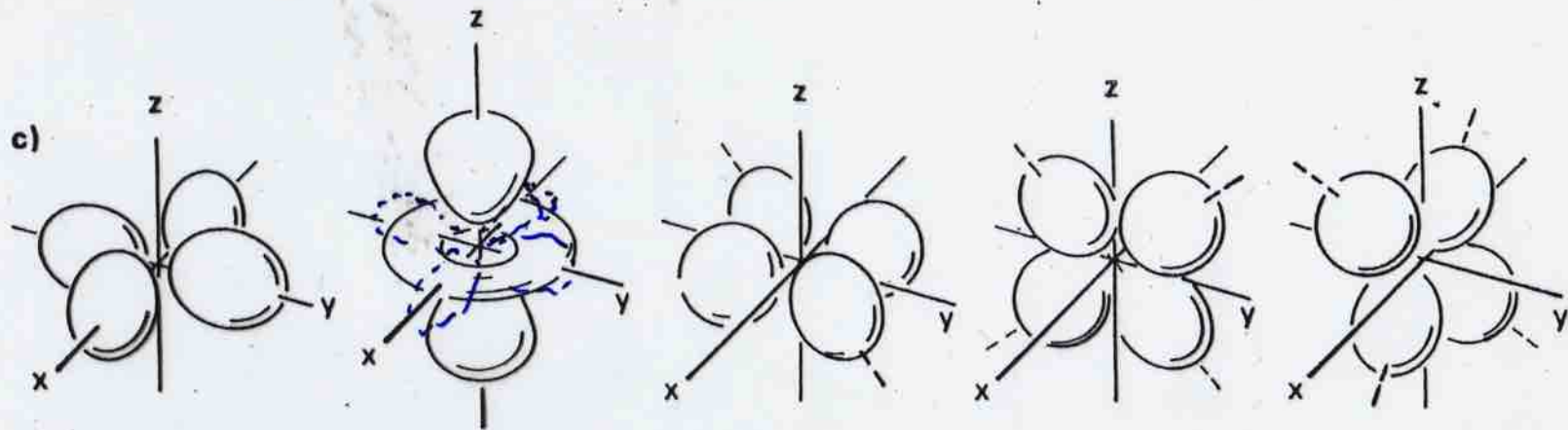
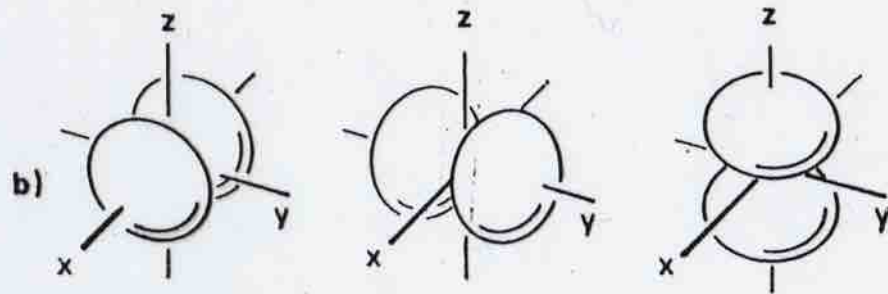
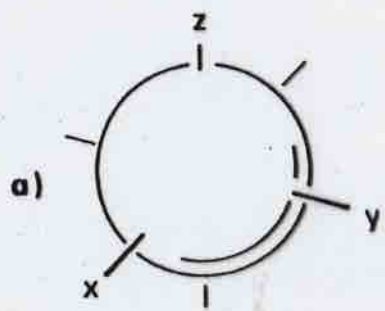
3 - rappresentazione dell'andamento della densità elettronica per l'orbitale p lungo l'asse principale. Si noti che non avendo simmetria sferica, la densità elettronica dell'orbitale p non è la stessa in ogni direzione



Forme e dimensioni relative di orbitale di uno stesso atomo







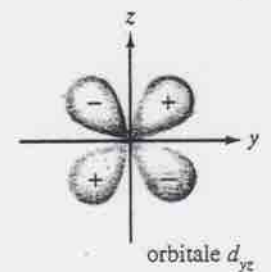
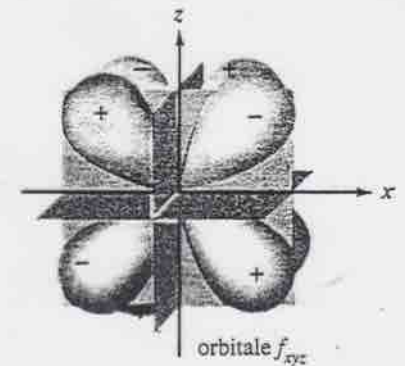
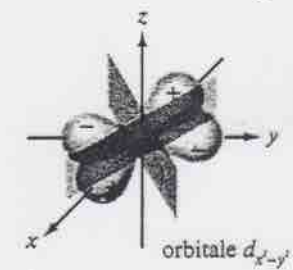
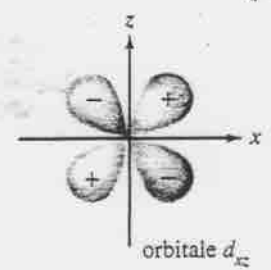
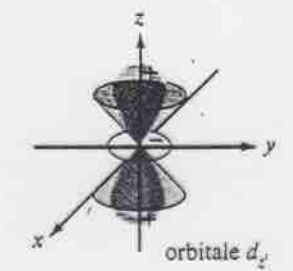
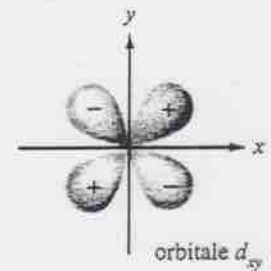
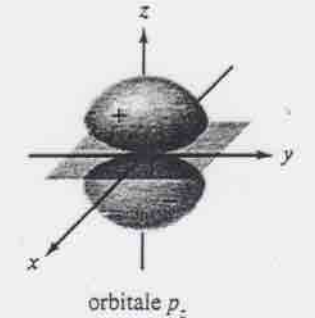
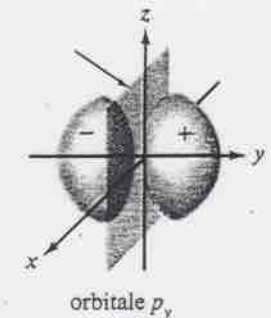
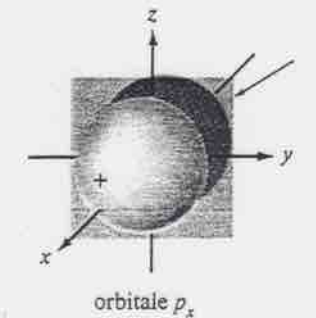
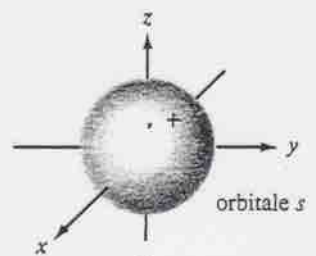
$d_{x^2-y^2}$

$d_{z^2}$

$d_{xy}$

$d_{yz}$

$d_{xz}$



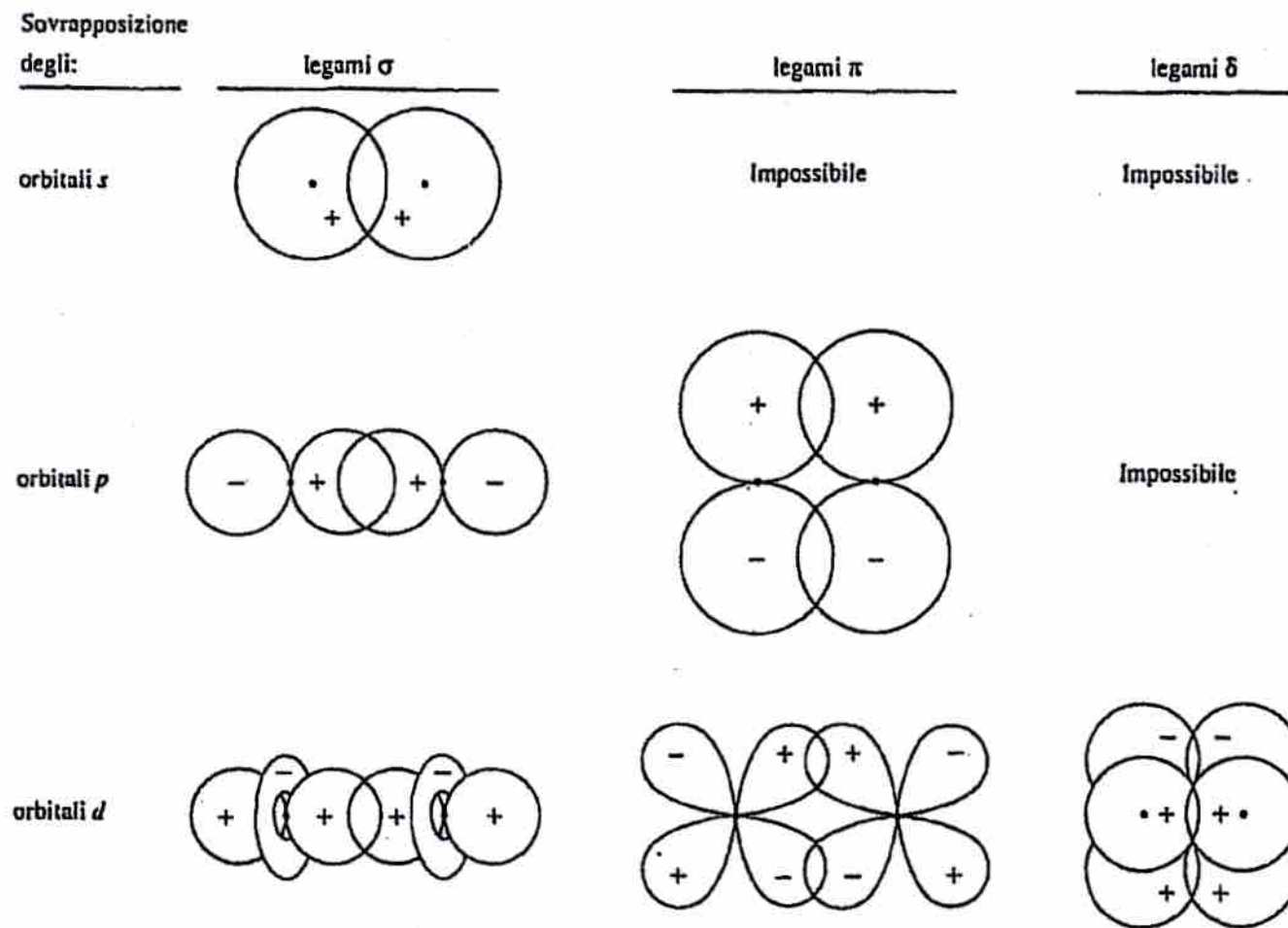
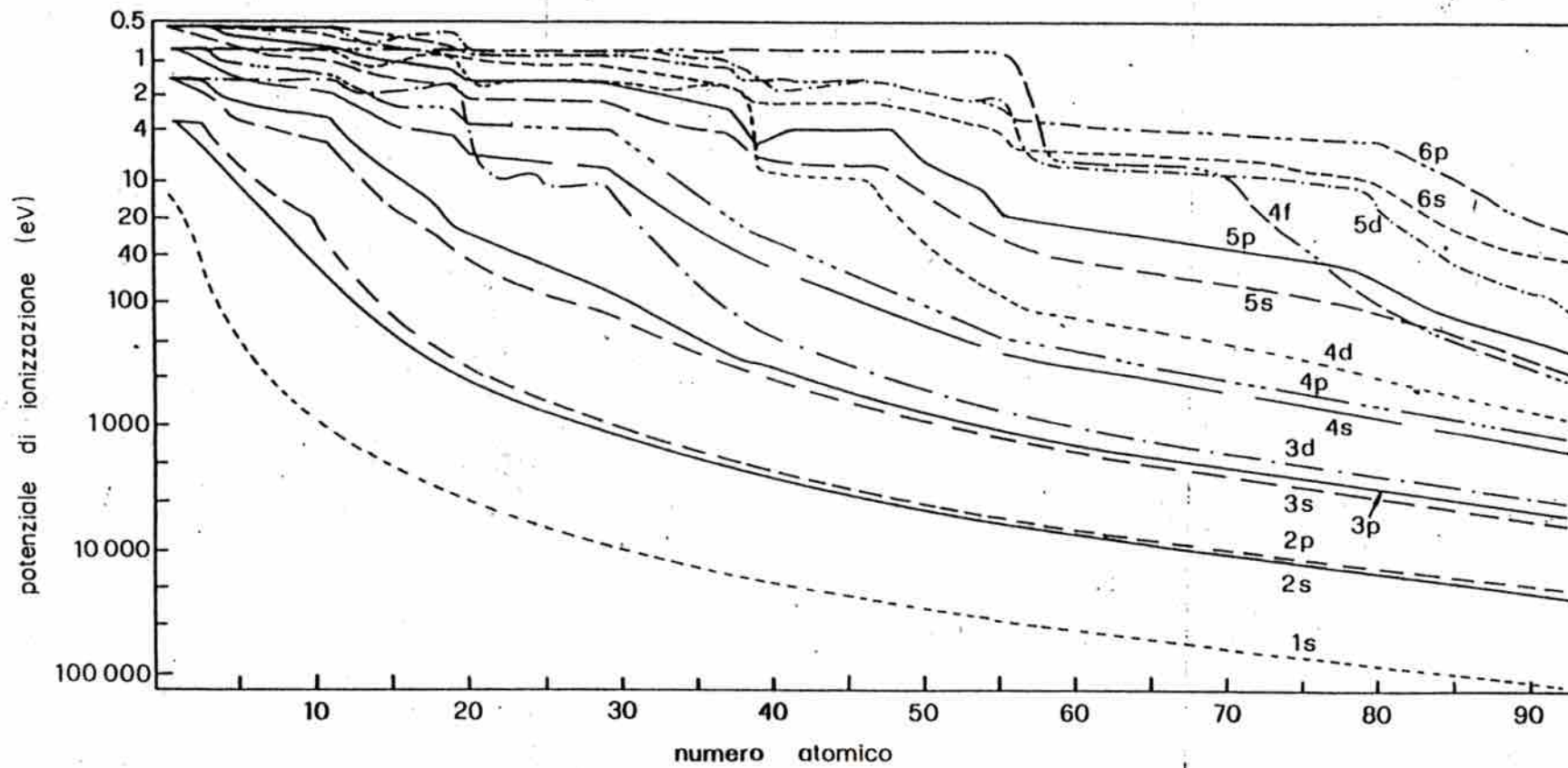
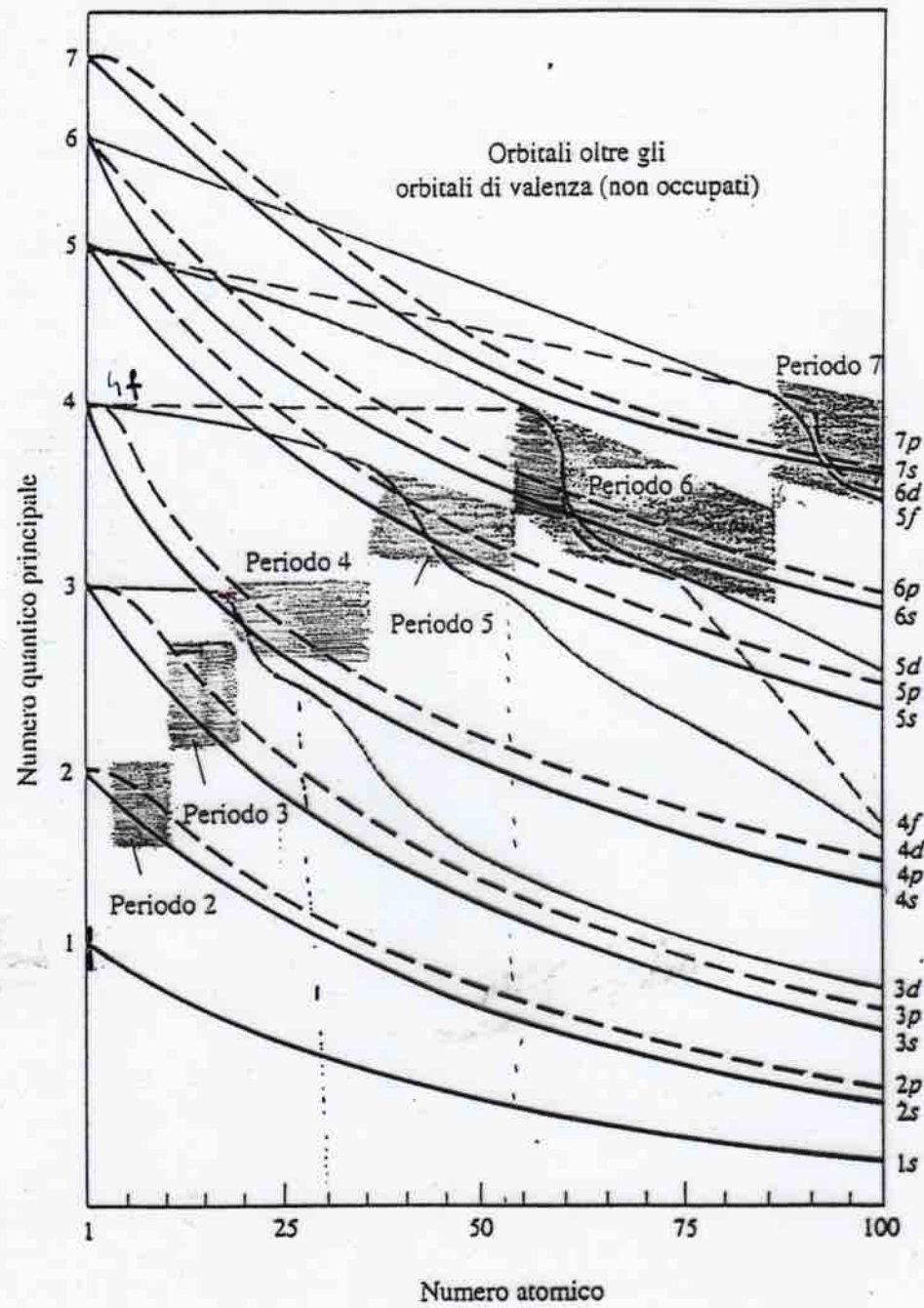


Fig. 11.3 (simile alla Figura 6.7) Sovrapposizione degli orbitali atomici di due atomi, i nuclei dei quali sono rappresentati da punti, per dare legami covalenti. Le regioni di sovrapposizione positiva dell'orbitale sono indicate dall'ombreggiatura; l'asse  $z$  per ogni atomo è considerato come asse internucleare.



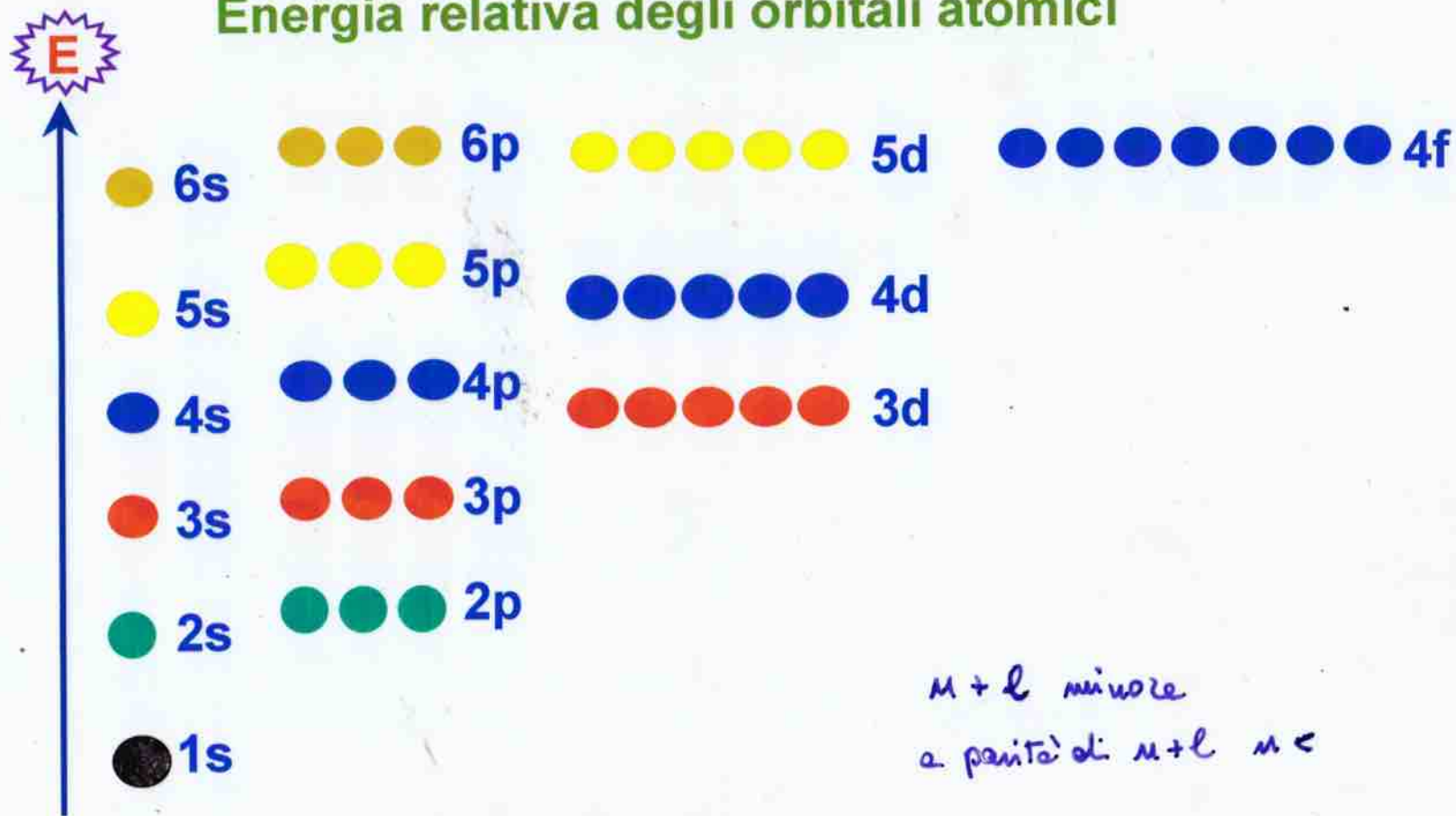
Dipendenza del valore dell'energia degli orbitali dal numero atomico





# ATOMI POLIELETTRONICI

## Energia relativa degli orbitali atomici



# TAVOLA PERIODICA DEGLI ELEMENTI con le loro proprietà chimiche:

GRUPPO IA

1 H <sub>2</sub> 1,0 (1) IDROGENO	2 He 4,0 (1) ELIO
3 Li 6,9 (1) LITIO	4 Be 9,0 (2) BERILLIO
11 Na 22,9 (1) SODIO	12 Mg 24,3 (2) MAGNESIO
19 K 39,1 (1) POTASSIO	20 Ca 40,1 (2) CALCIO
37 Rb 85,4 (1) RUBIDIO	38 Sr 87,6 (2) STRONZIO
55 Cs 132,9 (1) CESIO	56 Ba 137,3 (2) BARIO
87 Fr 223 (1) FRANCIO	88 Ra 226 (2) RADIO

STRUTTURA MOLECOLARE, NUMERI DI OSSIDAZIONE, ELETTRONEGATIVITA', POTENZIALE ELETTRODICO STANDARD, STRUTTURA ELETTRONICA.

(Gas nobili) VIII A

CHIAVE

NUMERO ATOMICO	25	2;3;4;7	numeri di ossidazione (1);
SIMBOLO (3)	Mn	1,5	elettronegatività secondo Pauling; :
		-1,03	potenziale elettrodico standard (2);
	(Ar) 3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	(2 +)	struttura elettronica;
	MANGANESE		nome;

										III B		IV B		V B		VI B		VII B		VIII B		IB		IIB		IIIA		IVA		VA		VIA		VIIA		VIII A														
21 Sc 44,9 (3) SCANDIO	22 Ti 47,9 (2) TITANIO	23 V 50,9 (2) VANADIO	24 Cr 52,0 (2) CROMO	25 Mn 54,9 (2) MANGANESE	26 Fe 55,8 (2) FERRO	27 Co 58,9 (2) COBALTO	28 Ni 58,7 (2) NICKEL	29 Cu 63,5 (1) RAME	30 Zn 65,4 (2) ZINCO	31 Ga 69,7 (3) GALLIO	32 Ge 72,6 (4) GERMANIO	33 As 74,9 (3) ARSENICO	34 Se 78,9 (2) SELENIO	35 Br 79,9 (1) BROMO	36 Kr 83,8 (0) KRIPTON	37 Rb 85,4 (1) RUBIDIO	38 Sr 87,6 (2) STRONZIO	39 Y 88,9 (3) ITRIO	40 Zr 91,2 (4) ZIRCONIO	41 Nb 92,9 (5) NIOBIO	42 Mo 95,9 (6) MOLOIBDENO	43 Tc 98,9 (7) TECNEZIO	44 Ru 101,1 (8) RUBIDIO	45 Rh 101,1 (9) RUBIDIO	46 Pd 106,4 (10) PALLADIO	47 Ag 107,9 (11) ARGENTO	48 Cd 112,4 (12) CADMIO	49 In 114,8 (13) INDIO	50 Sn 118,7 (14) STANNO	51 Sb 121,8 (15) ANTIMONIO	52 Te 127,6 (16) TELLURIO	53 I 126,9 (17) IODIO	54 Xe 131,3 (18) XENON	55 Cs 132,9 (19) CESIO	56 Ba 137,3 (20) BARIO	57 La 138,9 (3) LANTANIO	58 Ce 140,1 (4) CERIO	59 Pr 140,9 (3) PRASEODIMIO	60 Nd 144,2 (4) NEODIMIO	61 Pm 144,9 (5) PROMEZIO	62 Sm 150,4 (3) SAMARIO	63 Eu 151,9 (3) EUROPIO	64 Gd 157,3 (3) GADOLINIO	65 Tb 158,9 (3) TERBIO	66 Dy 162,5 (3) DISPROSIO	67 Ho 164,9 (3) OLIVIO	68 Er 167,3 (3) ERBIO	69 Tm 168,9 (3) TULIO	70 Yb 173,1 (3) ITTEBIO	71 Lu 175,0 (3) LUTECIO

## TERRE RARE (lantanidi)

58 Ce 140,1 (3) CERIO	59 Pr 140,9 (3) PRASEODIMIO	60 Nd 144,2 (3) NEODIMIO	61 Pm 144,9 (5) PROMEZIO	62 Sm 150,4 (3) SAMARIO	63 Eu 151,9 (3) EUROPIO	64 Gd 157,3 (3) GADOLINIO	65 Tb 158,9 (3) TERBIO	66 Dy 162,5 (3) DISPROSIO	67 Ho 164,9 (3) OLIVIO	68 Er 167,3 (3) ERBIO	69 Tm 168,9 (3) TULIO	70 Yb 173,1 (3) ITTEBIO	71 Lu 175,0 (3) LUTECIO
-----------------------------------	---	--------------------------------------	--------------------------------------	-------------------------------------	-------------------------------------	---------------------------------------	------------------------------------	---------------------------------------	------------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------	-------------------------------------

## ATTINIDI

88 Th 232,0 (4) TORIO	89 Pa 231,0 (5) PROTATTINIO	90 U 238,0 (6) URANIO	91 Np 237,0 (7) NETTUNIO	92 Pu 239,0 (6) PLUTONIO	93 Am 243,0 (7) AMERICIO	94 Cm 247,0 (8) CURIO	95 Bk 247,0 (9) BERKELIO	96 Cf 251,0 (10) CALIFORNIO	97 Es 252,0 (11) EINSTEINIO	98 Fm 257,0 (12) FERMIUM	99 Md 258,0 (13) MEDELLINIO	100 No 259,0 (14) NOBELIO	101 Lw 262,0 (15) LORENTZIO
-----------------------------------	---	-----------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	--------------------------------------	---	---	--------------------------------------	---	---------------------------------------	---

### LETTURA DELLA CHIAVE

1. NUMERI DI OSSIDAZIONE: L'eventuale segno (+, -) si riferisce al numero che immediatamente lo segue.

2. POTENZIALE ELETTRODICO STANDARD: Potenziale elettrodico rispetto a quello dell'elettrodo ad idrogeno; è espresso in volta ed è specificata la carica dello ione che passa in soluzione: potenziale

di ossido riduzione o redox; il simbolo tra parentesi [(2+) nell'esempio] che immediatamente segue, indica il particolare equilibrio ionico cui il potenziale si riferisce (nell'esempio:  $Mn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mn$ ).

N.B. Quando il dato non è noto è stata messa una linea al suo posto. Per i gas nobili (VIII A) non ha senso parlare di potenziale di ionizzazione.

3. SIMBOLO: Il simbolo, contrariamente all'altra tavola, si riferisce alla molecola dell'elemento: nel caso preso come esempio (chiave), la molecola è monoatomica, quindi non ha indice. Il simbolo è indicato con lettera vuota per gli elementi prodotti artificialmente, mentre per gli altri, cioè quelli naturali, è di colore diverso a seconda dello stato dell'elemento a condizione

ni normali e precisamente: I.V.A. incl

solido ■  
liquido ■  
gassoso ■

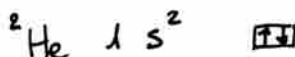
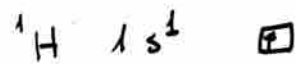
Sono noti gli elementi 104 peso atomico (261) e p.a. (260) appartengono rispettivamente al gruppo B e V B, nomi suggeriti (e non ancora decisi) dagli americani Rutherfordio (104) e Hahnio (105); dai russi: Kurchatovio (104) e Meitnerio (105).

APPARTENONO ENTRAMBI AL PERIODO 7.

EDIZIONE UNIVERSITARIA ROMANA - VIA M. ROCCOGLIOLI 3 ROMA - TEL. 06/491503

1° Periodo

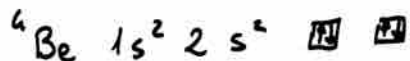
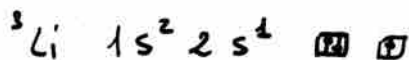
$$n = 1 \quad l = 0 \\ l + n = 1$$



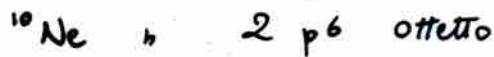
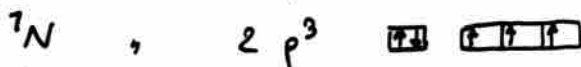
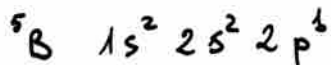
GUSCIO "K"

2° Periodo

$$n = 2 \quad l = 0 \\ l + n = 2$$



$$n = 2 \quad l = 1 \\ l + n = 3$$



ottetto

GUSCIO L

GUSCI

K, L, M, N, .....

ogni volta che si completa il riempimento di un livello energetico n



4<sup>o</sup> Periodo

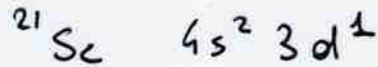


n = 4 l = 0



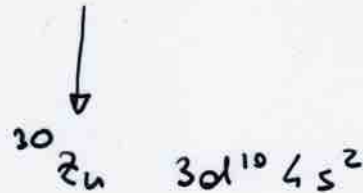
n + l = 4

occupano gli orb. 3d



n = 3 l = 2

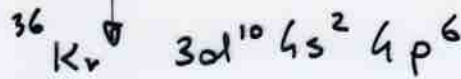
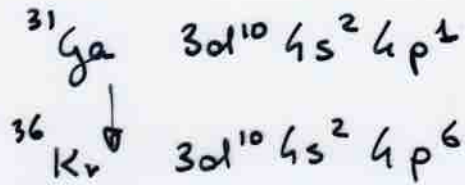
n + l = 5



orbitali 4p

n = 4 l = 1

n + l = 5



5<sup>o</sup> Periodo si occupano gli orbitali 5s poi 4d poi 5p

6<sup>o</sup> Periodo

6s (n+l = 6+0); 4f (n+l = 4+3); 5d (n+l = 5+2)

6p (n+l = 6+1)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13/IIIA	14/IVA	15/VA	16/VIA	17/VIIA	18/VIIIA
1 H																	He
2 Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3 Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4 K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5 Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6 Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7 Fr	Ra																
		3f	4f	5f	6f	7f	8f	9f	10f	11f	12f	13f	14f	15f	16f		
	6	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb		
	7	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No		

## Elettroni di Valenza

$e^-$  di valenza  $\approx$  n° del gruppo

Blocco s : **Ca** (Gruppo 2/IIA)

2  $e^-$  di valenza

Blocco p : **Al** (Gruppo 13/IIIA)

3  $e^-$  di valenza

Blocco d : **Zn** (Gruppo 12/IIB)

12  $e^-$  di valenza

Blocco f : **Eu** (Gruppo 9f)

9  $e^-$  di valenza

## Orbitali di Valenza

Blocco s : **ns** : **Ca** 4° periodo  
 $4s^2$

Blocco p : **ns, np** : **Al** 3° periodo  
 $3s^2, 3p^1$

Blocco d : **ns, (n-1)d** : **Zn** 4° periodo  
 $4s^2, 3d^{10}$

Blocco f : **ns, (n-2)f** : **Eu** 6° periodo  
 $6s^2, 4f^7$



## Configurazioni di valenza degli ioni

### IONI NEGATIVI:

+ 1 e<sup>-</sup> o più e<sup>-</sup> in **np**      Es.: Bi<sup>-3</sup> 6s<sup>2</sup>6p<sup>6</sup>

### IONI POSITIVI:

- 1 e<sup>-</sup> o più e<sup>-</sup> da :

Blocco s	ns
Blocco p	np, ns
Blocco d	ns, (n-1)d
Blocco f	ns, (n-2)f

Es.: Mg<sup>+</sup> 3s<sup>1</sup>  
Ge<sup>+2</sup> 4s<sup>2</sup>4p<sup>0</sup>  
Pt<sup>+2</sup> 6s<sup>0</sup>5d<sup>8</sup>

## PARTE RADIALE DELLA FUNZIONE D'ONDA

Probabilità di trovare l'elettrone in qualsiasi punto del guscio sferico che è alla distanza  $r$  dal nucleo.

Le operazioni matematiche comprendono:

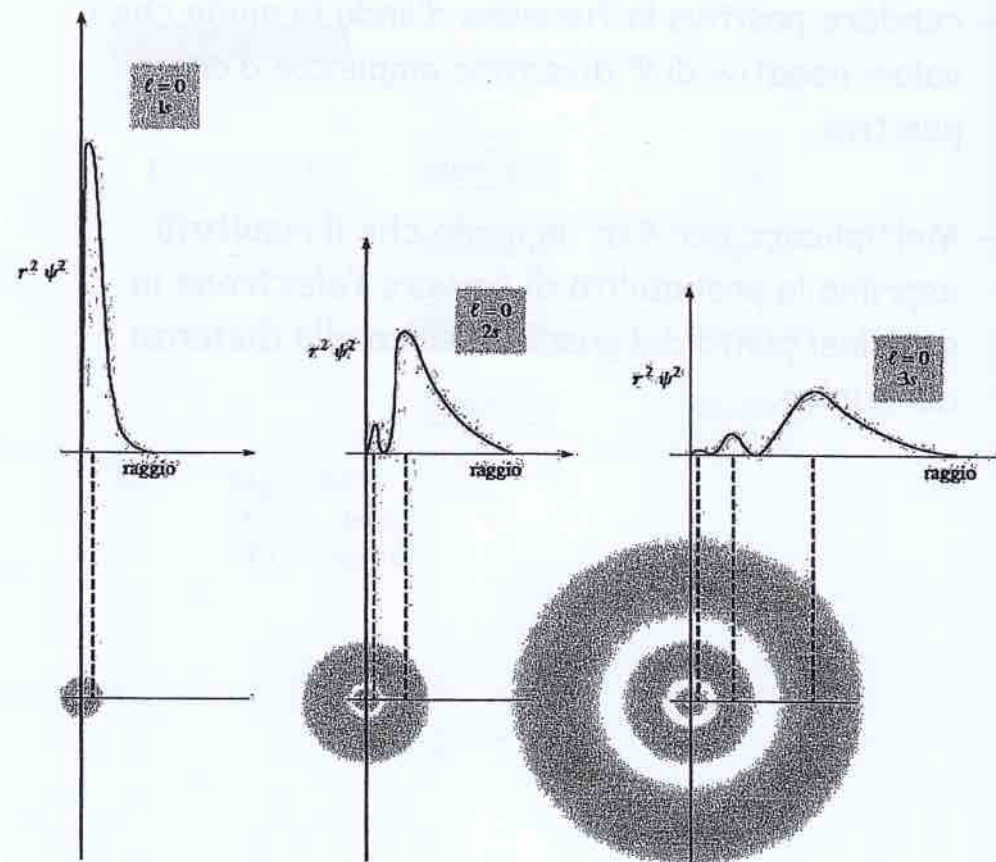
- Rendere quadrata la funzione d'onda in modo che i valori negativi di  $\psi$  diventino ampiezze d'onda positive
- Moltiplicare per  $4\pi r^2$  in modo che il risultato esprima la possibilità di trovare l'elettrone in qualsiasi punto del guscio sferico alla distanza  $r$  dal nucleo.

Diagrammi della distribuzione della densità elettronica associata ad orbitali s.

Per ciascun orbitale l'andamento è uguale in qualsiasi direzione (simmetria sferica).

Sotto ogni grafico si riporta una rappresentazione (sezione trasversale nel piano del nucleo atomico) della nuvola elettronica associata all'orbitale.

La densità elettronica è proporzionale a  $r^2\psi^2$ . Gli orbitali s aventi  $n > 1$  hanno  $(n-1)$  regioni o nodi dove la densità elettronica è uguale a zero.

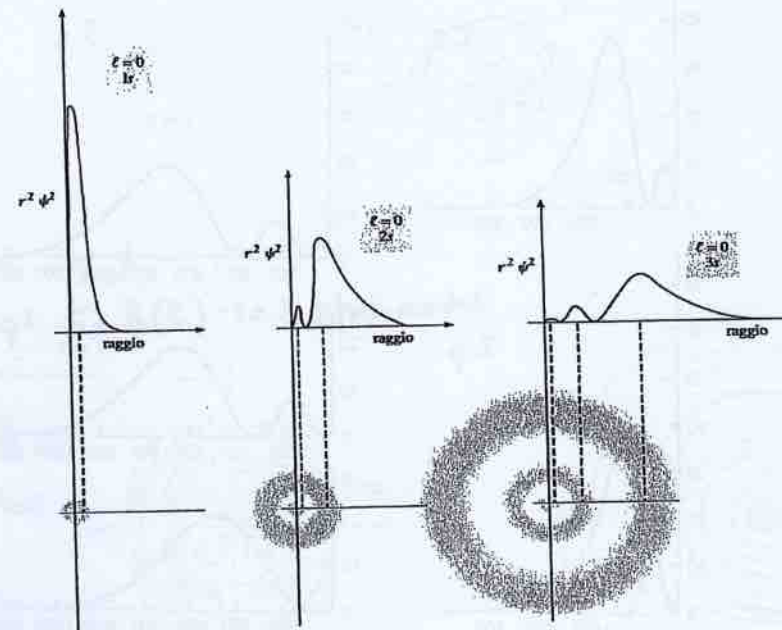


un generico orbitale con  $n, l$  avrà:

$(n-l-1)$  sfere nodali;

$l$  piani nodali;

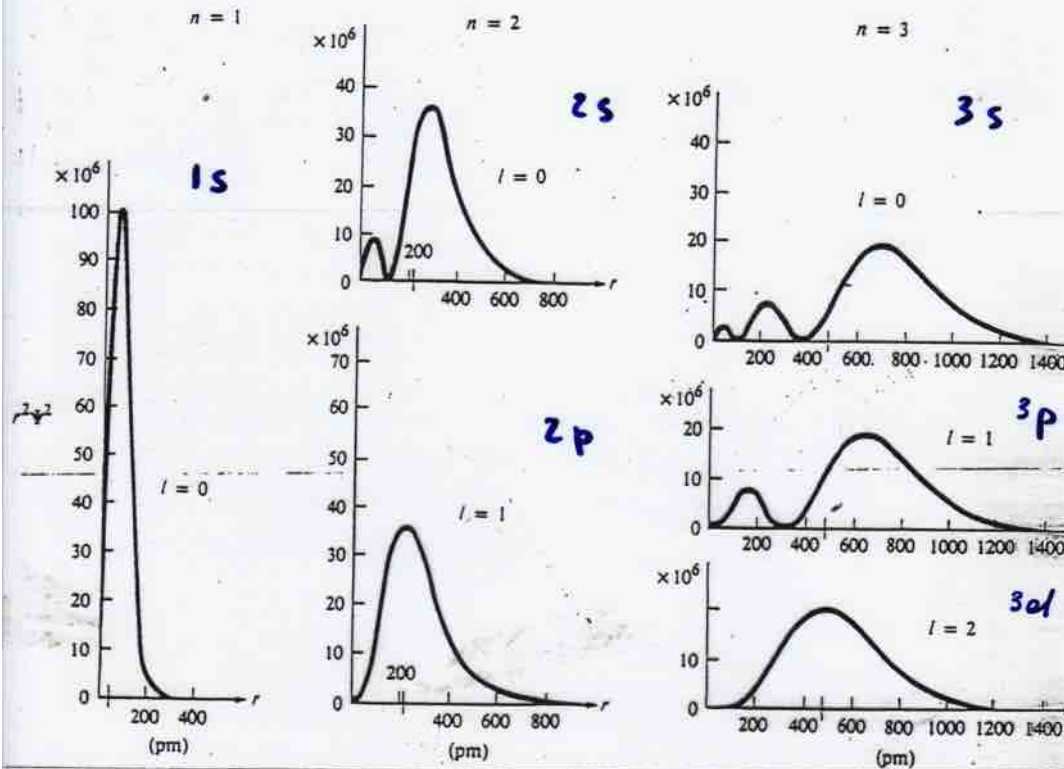
dunque in totale ci saranno  $(n-1)$  SUPERFICI NODALI



Diagrammi della distribuzione della densità elettronica associata agli orbitali  $s$  (simmetria sferica). La densità elettronica è proporzionale a  $r^2 \psi^2$ .  
Gli orbitali  $s$  con  $n > 1$  hanno  $(n-1)$  nodi dove la densità elettronica è zero.



# $\psi^2 r^2$ funzione di probabilità radiale



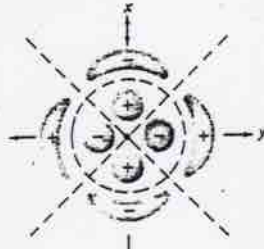
-  $n - l - 1$  spica nodali

-  $l$  superfici nodali

$n - 2$  nodi (probabilità zero di trovare l'elettrone)

4d

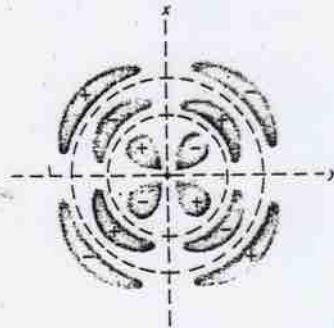
$$4 - 2(l) - 1 = 1 \text{ free mode}$$



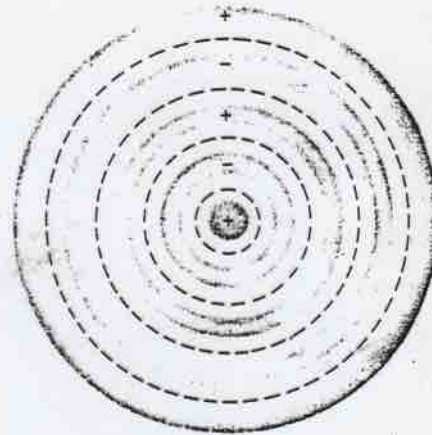
(a)

5d

$$5 - 2(l) - 1 = 2 \text{ free modes}$$



(b)



(c)

5s

$$5 - 0(l) - 1 = 4 \text{ free modes}$$

mode:

### Effetto Schermante

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{n^2 h^2}$$

Li

Z=3 (3 elettroni, 3 protoni)

$1s^2 2s^1$

n° di protoni che attraggono l'elettrone in 2s

$$3 - 2 = 1$$

Be

Z=4 (4 elettroni, 4 protoni)

$1s^2 2s^2$

n° di protoni che attraggono l'elettrone in 2s

$$4 - 2 = 2$$

$$Z^* \text{ (carica nucleare effettiva)} = Z - \Sigma S$$

$Z^* = 1.279$  per l'atomo di Li


Dipende:

- 1) dal potere schermante degli elettroni interni  $s > p > d > f$  sterno m
- 2) dalla capacità di penetrazione dell'orbitale in cui si trova l'elettrone  $s > p > d > f$

## Regole di Slater

Si applicano ad un elettrone in un orbitale specifico in un atomo con carica nucleare specifica  $Z$

- 1) - Scrivere la configurazione elettronica completa dell'elemento raggruppando a) insieme gli orbitali ns e np b) separatamente tutti gli altri tipi di orbitali

es.:  $(1s)^2 (2s, 2p)^8 (3s, 3p)^8 (3d)^{10} (4s, 4p)^8$  

- 2) - Gli elettroni alla destra di quello per cui si vuole calcolare  $Z$ , non contribuiscono a fare da schermo e non vengono considerati

- 3) - Tutti gli elettroni dello stesso gruppo schermano l'elettrone in questione fino a 0.35 unità di carica nucleare ciascuno

- 4) - Se l'elettrone in questione si trova su un orbitale s o p

- a) tutti gli elettroni in orbitali di  $n-1$  lo schermano fino a 0.85 unità di carica nucleare ciascuno
- b) tutti gli elettroni in orbitali  $n-2$  o inferiori lo schermano fino a 1.00 unità di carica nucleare

- 5) - Se l'elettrone in questione si trova su orbitali d o f

tutti gli elettroni alla sinistra del suo gruppo lo schermano fino a 1.00 unità di carica nucleare

- 6) - Le costanti di schermo così ottenute devono essere sommate o sottratte alla carica nucleare  $Z$  per ottenere  $Z^*$

- 7) - Se l'elettrone appartiene all'orbita esterna di un gas nobile ciascun elettrone dello stesso livello scherma 0.85 volte e quelli dei livelli inferiori 1

**Tabella 11.1** Confronto delle Cariche Nucleari Effettive Calcolate Secondo le Regole di Slater e dai Calcoli QuantoMeccanici Self-Consistent Field (SCF)

Atomo	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Z* (Slater)	1.30	1.95	2.60	3.25	3.90	4.55	5.20	5.85
Z* (SCF)	1.279	1.912	2.421	3.136	3.834	4.453	5.100	5.758
Atomo	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
Z* (Slater)	2.20	2.85	3.50	4.15	4.80	5.45	6.10	6.75
Z* (SCF)	2.507	3.308	4.066	4.285	4.886	5.482	6.116	6.764
Atomo	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Z* (Slater)	2.20	2.85	5.00	5.65	6.30	6.95	7.60	8.25
Z* (SCF)	3.495	4.398	6.222	6.780	7.449	8.287	9.028	9.769



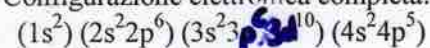
Calcolare  $Z^*$  per per l'elettrone 4s del Br:



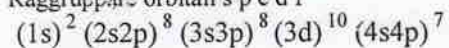
$Z=35$   $\sqrt{VII}$   
4° periodo, gruppo 17(7) blocco p

Configurazione elettronica esterna:  $4s^2 4p^5$

Configurazione elettronica completa:



Raggruppare orbitali s p e d f



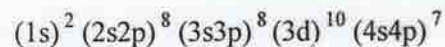
6 e- nello stesso livello 4s 4p  $0,35 \times 6$   $S = 2.1$

18 e- nel livello sottostante n-1  $0.85 \times 18$   $S = 15.3$

10 e- nei livelli interni n-2  $1 \times 10$   $S = 10$

$$Z^* = 35 - (2.1 + 15.3 + 10) = 7.6$$

Calcolare  $Z^*$  per per l'elettrone 3d del Br:



I 7 e- a destra non contano

I 9 e- sullo stesso livello 3d schermano per  $0.35 \times 9$   $S = 3.15$

I 18 e- nei livelli interni schermano  $1 \times 18$   $S = 18$

$$Z^* = 35 - 3.15 - 18 = 13.85$$

Calcolare  $Z^*$  per l'ultimo e- di valenza di ogni atomo del secondo periodo:

$$(1s)^2 (2s2p)^n$$

$$n-1 \text{ e- in } 2s \text{ e } 2p \quad n-1 \times 0.35 \quad S = -0.35 + 0.35n$$

$$2 \text{ e- in } 1s \quad 2 \times 0.85 \quad S = 1.70$$

$$Z^* = Z - (1.35 + 0.35n) = (2 + n) - (1.35 + 0.35n) =$$

$$Z^* = 0.65 + 0.65n$$

$$Li = 0.65 + 0.65 \times 1 = 1.3$$

Calcolare  $Z^*$  per l' e- 4s di una serie di atomi del blocco d:

$$(1s^2) (2s^2 2p^6) (3s^2 3p^6 3d^n) (4s^2)$$

$$(1s)^2 (2s 2p)^8 (3s 3p)^8 (3d^n) (4s^2)$$

$$1 \text{ e- in } 4s \quad 1 \times 0.35 \quad S = 0.35$$

$$n + 8 \text{ e- in } n-1 \quad n + 8 \times 0.85 \quad S = 0.85n + 6.8$$

$$10 \text{ e- in } n-2 \quad 10 \times 1.00 \quad S = 10$$

$$Z^* = Z - (0.35 + 0.85n + 6.8 + 10) = (20 + n) - (17.15 + 0.85n) =$$

$$Z^* = 2.85 + 0.15n$$

Calcolare  $Z^*$  per un elettrone di valenza del Kr:

**Kr**  $Z=36$  4° periodo, gruppo 18(8) gas nobile

Configurazione elettronica esterna:  $4s^2 4p^6$

Configurazione elettronica completa:  
 $(1s^2) (2s^2 2p^6) (3s^2 3p^6 3d^{10}) (4s^2 4p^6)$

Raggruppare orbitali s p e d  
 $(1s)^2 (2s2p)^8 (3s3p)^8 (3d)^{10} (4s4p)^8$

7 e- nello stesso livello 4s 4p       $0.85 \times 7$        $S = 5.95$

28 e- nei livelli sottostanti       $1 \times 28$        $S = 28$

$$Z^* = 36 - (5.95 + 28) = 2.05$$

Calcolare  $Z^*$  per l' e- 6s di una serie di atomi del blocco f:



$$1 \text{ e- in } 6s \quad 1 \times 0.35 \quad S = 0.35$$

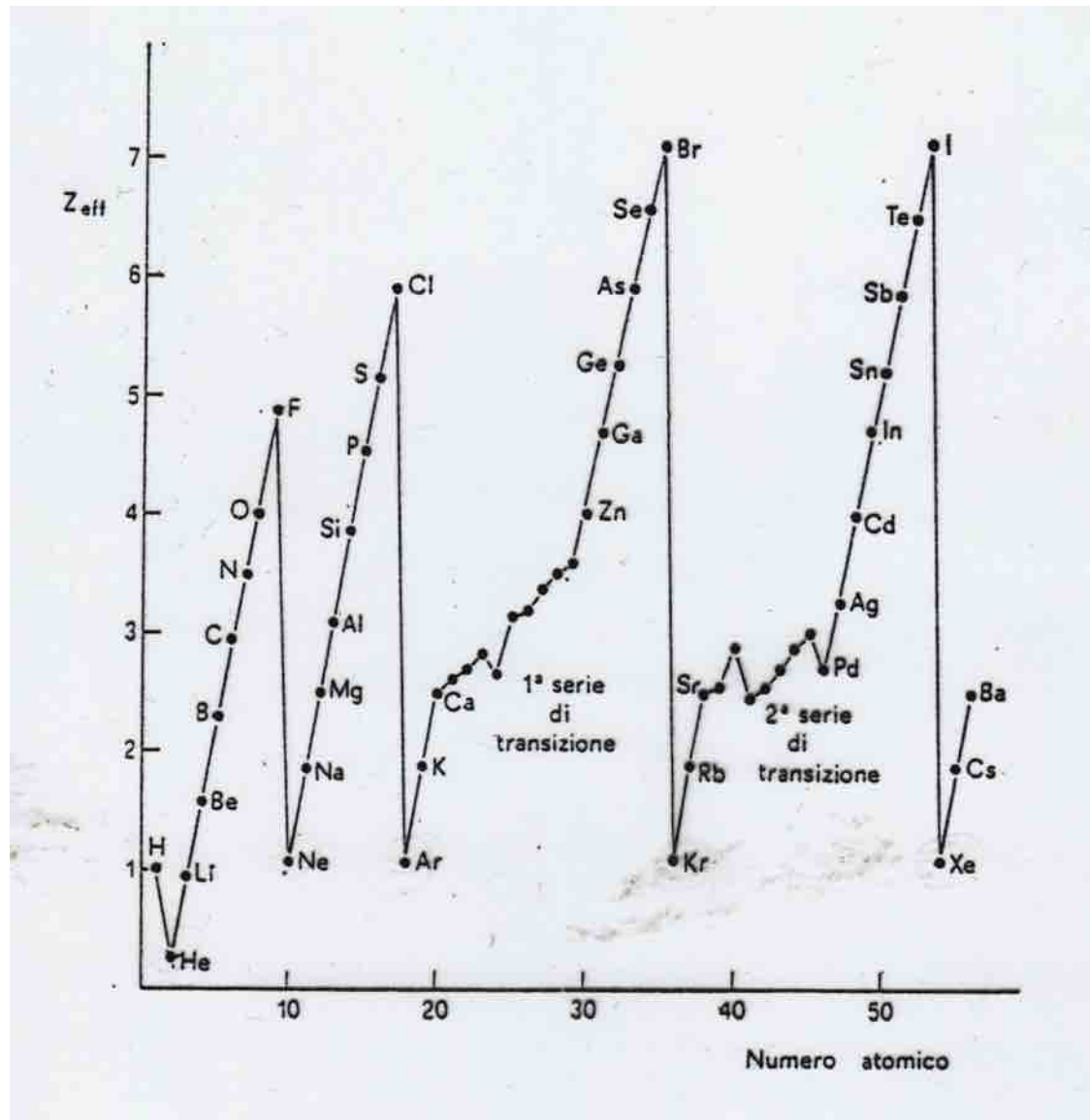
$$8 \text{ e- in } n-1 \quad 8 \times 0.85 \quad S = 6.8$$

$$46+n \text{ e- in } n-2 \quad 46 + n \times 1.0 \quad S = 46 + n$$

$$Z^* = Z - (0.35 + 6.8 + 46 + n) = (56 + n) - (53.15 + n) =$$

$$Z^* = 2.85$$

*costante*



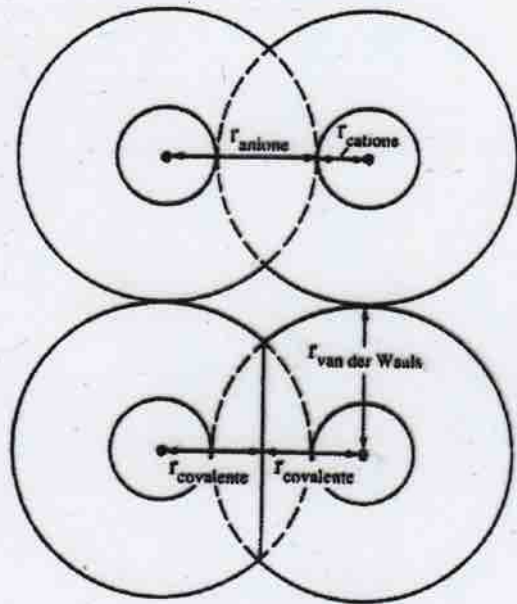


## Andamento periodico dei raggi atomici

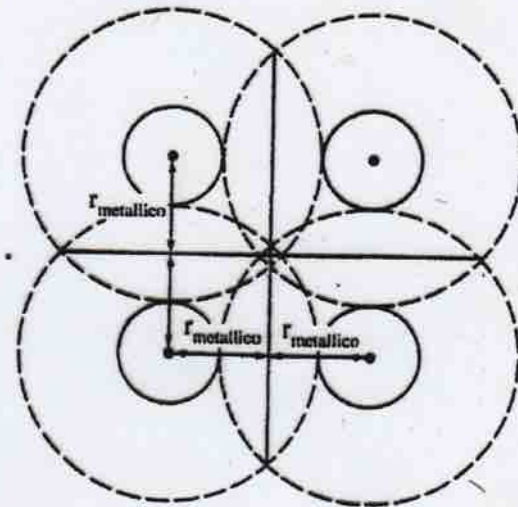
$$r = \frac{a_0 (n^*)^2}{Z^*}$$

- $r$  rappresenta la distanza massima che ci si può aspettare tra il nucleo e il punto più lontano della funzione di probabilità radiale per l'orbita dell'elettrone. ( $r_{\langle \max \rangle}$ )

Non è il raggio covalente o ionico di un elemento ma solo una stima grossolana utile per capire l'andamento delle dimensioni degli atomi

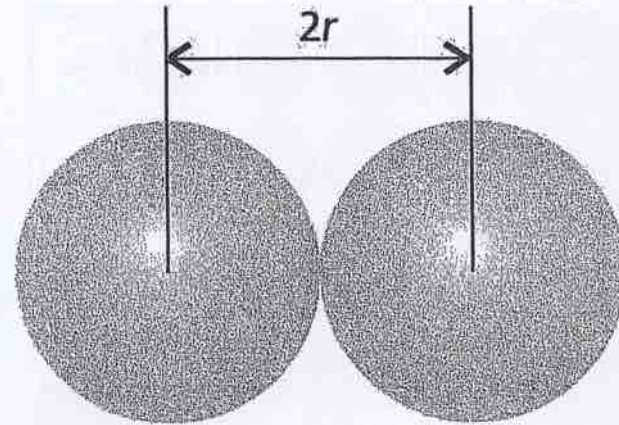


(a)

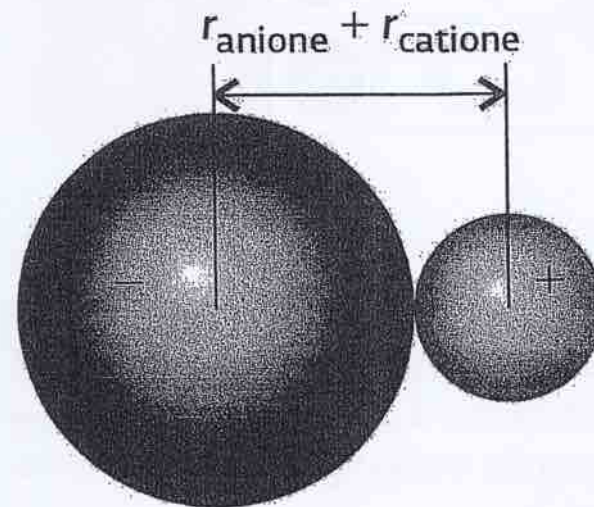


(b)

Il RAGGIO COVALENTE è pari alla metà della distanza tra i nuclei di due atomi vicini (es.  $\text{Cl}_2$ )



RAGGIO IONICO



	1	2	13/III	14/IV	15/V	16/VI	17/VII	18/VIII
2	Li 152	Be 113	B 88	C 77	N 75	O 65	F 58	Ne
3	Na 154	Mg 160	Al 143	Si 117	P 110	S 104	Cl 99	Ar
4	K 227	Ca 197	Ga 122	Ge 122	As 121	Se 117	Br 114	Kr
5	Rb 248	Sr 215	In 163	Sn 141	Sb 141	Te 137	I 133	Xe
6	Cs 265	Ba 217	Tl 170	Pb 175	Bi 155	Po 167	At	Rn

Il raggio atomico (in picometri) degli elementi dei gruppi principali.

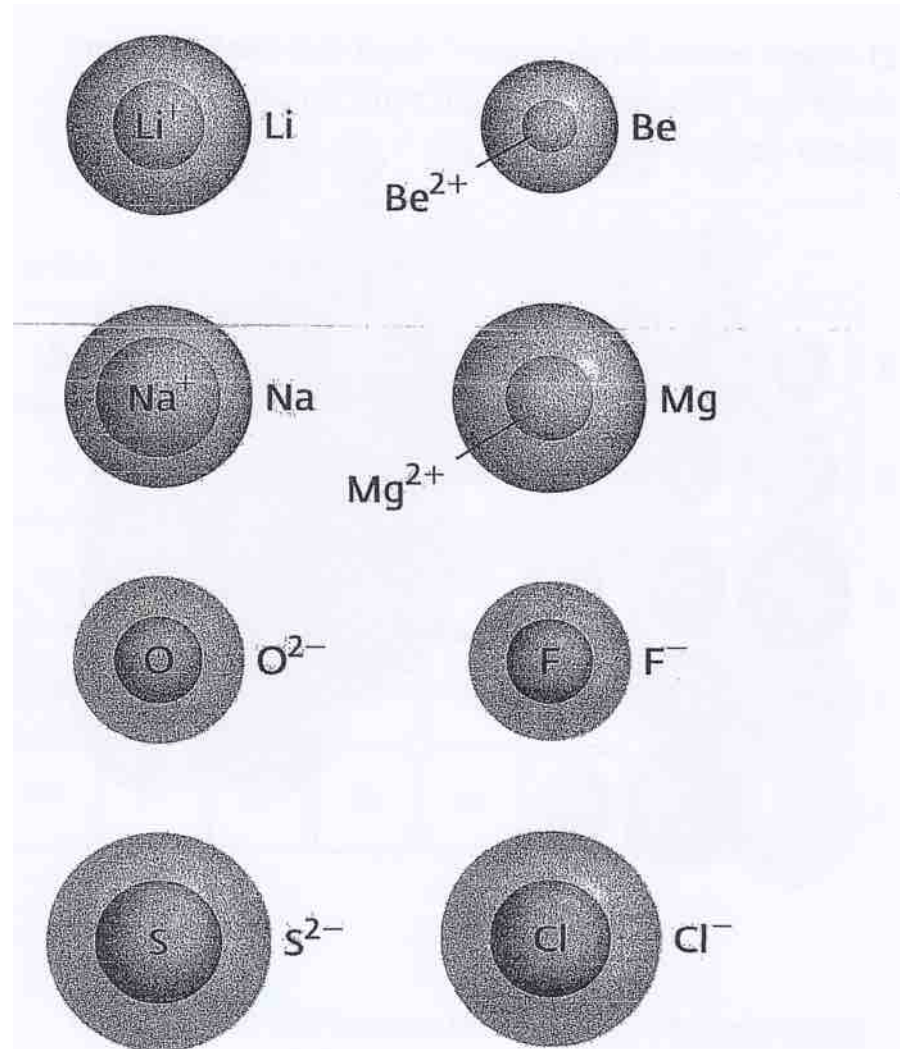


Il raggio ionico (in picometri) degli ioni degli elementi dei gruppi principali. I cationi sono tipicamente più piccoli degli anioni.

	1	2	13/III	14/IV	15/V	16/VI	17/VII	18/VIII
2	Li <sup>+</sup> 76	Be <sup>2+</sup> 45	B <sup>3+</sup> 23	C	N <sup>3-</sup> 171	O <sup>2-</sup> 140	F <sup>-</sup> 133	Ne
3	Na <sup>+</sup> 102	Mg <sup>2+</sup> 72	Al <sup>3+</sup> 54	Si	P <sup>3-</sup> 212	S <sup>2-</sup> 184	Cl <sup>-</sup> 181	Ar
4	K <sup>+</sup> 138	Ca <sup>2+</sup> 100	Ga <sup>3+</sup> 62	Ge	As <sup>3-</sup> 222	Se <sup>2-</sup> 198	Br <sup>-</sup> 196	Kr
5	Rb <sup>+</sup> 152	Sr <sup>2+</sup> 118	In <sup>3+</sup> 80	Sn	Sb	Te <sup>2-</sup> 221	I <sup>-</sup> 220	Xe
6	Cs <sup>+</sup> 167	Ba <sup>2+</sup> 135	Tl <sup>3+</sup> 89	Pb	Bi	Po	At	Rn

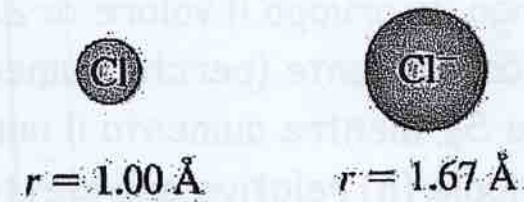
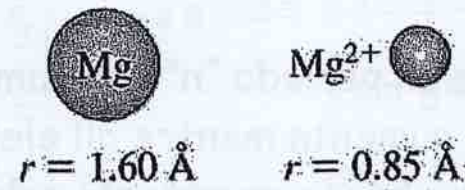
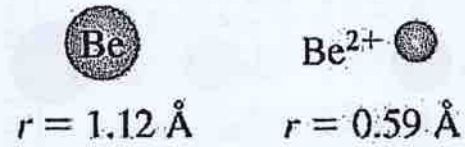
Generalmente i raggi ionici aumentano discendendo lungo il gruppo e diminuiscono da sinistra a destra percorrendo il periodo. I cationi sono più piccoli degli atomi progenitori, gli anioni più grandi.

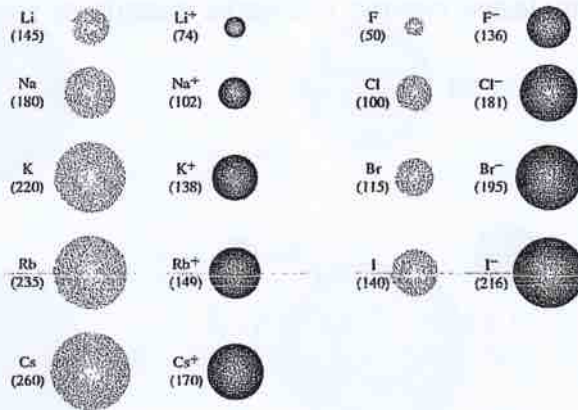




Le dimensioni relative di alcuni cationi e anioni in confronto con quelle degli atomi progenitori. I cationi (in rosa) sono più piccoli degli atomi dai quali derivano (in grigio), gli anioni (in verde) sono più grandi.

La carica nucleare rimane costante quando si forma lo ione





Procedendo lungo un periodo "n" non cambia ma  $Z_{eff}$  aumenta:  $Z$  aumenta mentre gli elettroni dello stesso guscio hanno un effetto schermante reciproco scarso ( $S$  non aumenta molto): gli elettroni esterni subiscono una maggiore attrazione verso il nucleo: le dimensioni atomiche si riducono.

Scendendo lungo un gruppo il valore di  $Z_{eff}$  non cambia significativamente (perché aumenta  $Z$  ma aumenta anche  $S$ ), mentre aumenta il numero quantico principale ( $n$ ) relativo agli elettroni di valenza (del guscio più esterno) e pertanto essi vengono a trovarsi sempre più distanti dal nucleo: le dimensioni atomiche aumentano



**Tabella 11.2** Calcolo del Raggio Atomico per Atomi Selezionati

Atomo	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne		
$\langle r_{\max} \rangle$	162	108	81	63	54	46	41	36		
$r_{\text{cov}}$	134	125	90	77	75	73	71	—		
Atomo	Be	Mg	Ca	Sr	Ba					
$\langle r_{\max} \rangle$	108	167	254	297	327					
$r_{\text{cov}}$	89	136	174	191	198					
Atomo	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
$\langle r_{\max} \rangle$	241	230	219	210	201	193	186	179	172	166
$r_{\text{cov}}$	144	132	122	119	118	117	116	115	118	121
Atomo	C	Si	Ge	Sn	Pb					
$\langle r_{\max} \rangle$	65	115	128	150	165					
$r_{\text{cov}}$	77	118	122	140	146	<i>cafosima scandolea</i>				
Atomo	Zn	Cd	Hg							
$\langle r_{\max} \rangle$	166	195	214							
$r_{\text{cov}}$	121	138	139	<i>superiore lanthanide</i>						



Capacità covalente legante

Dipende dal volume dell'elemento

Diminuisce lungo i vari gruppi

Gli orbitali di valenza degli atomi più grandi ( $n >$ )  
sono "DIFFUSI",

Hanno più sfere nodali e lobi interni.

Quando l'elettrone si trova nei lobi interni non può  
essere coinvolto nel legame covalente con altri atomi

Orbitali  $d$  e soprattutto  $f$  hanno minore probabilità  
rispetto all'interno degli orbitali del core, per  
cui sono "meno" disponibili a formare legami  
covalenti.

**Tabella C** Raggio Ionico di Shannon-Prewitt del Cristallo dei Cationi (pm)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13/IIIA	14/IVA	15/VA	16/VIA	17/VIIA	18/VIIIA	
1	H																		He
2	Li +1 90	Be +2 59											B +3 41	C +4 30	N +5 27	O	F		Ne
3	Na +1 116	Mg +2 86											Al +3 67	Si +4 54	P +5 52	S +6 43	Cl +7 41		Ar
4	K +1 152	Ca +2 114	Sc +3 88	Ti +2 100 +3 81 +4 74	V +2 93 +3 78 +4 72 +5 68	Cr +2 94 +3 75 +4 69 +6 58	Mn +2 97 +3 78 +4 67 +7 60	Fe +2 92 +3 78 +4 72	Co +2 88 +3 75 +4 67	Ni +2 83 +3 74	Cu +1 91 +2 87	Zn +2 88	Ga +3 76	Ge +2 87 +4 67	As +3 72 +5 60	Se +4 64 +6 56	Br +7 55		Kr
5	Rb +1 166	Sr +2 132	Y +3 104	Zr +4 86	Nb +3 86 +4 82 +5 78	Mo +4 79 +5 75 +6 73	Tc +4 78 +5 74 +7 70	Ru +3 82 +4 76 +5 70	Rh +3 80 +4 74 +5 69	Pd +2 100 +4 75	Ag +1 129 +2 108 +3 89	Cd +2 109	In +3 94	Sn +4 83	Sb +3 90 +5 74	Te +4 111 +6 70	I +5 109 +7 69		Xe +8 62
6	Cs +1 181	Ba +2 149	Lu +3 100	Hf +4 85 +4 82 +5 78	Ta +3 86 +4 82 +5 78	W +4 80 +5 76 +6 74	Re +4 77 +5 72 +7 67	Os +4 77 +5 71 +7 66	Ir +3 82 +4 76 +5 71	Pt +2 94 +4 76	Au +1 151 +3 99	Hg +2 116	Tl +1 164 +3 102	Pb +2 133 +4 91	Bi +3 117 +5 90	Po +4 108 +6 81	At +7 76		Rn
7	Fr +1 194	Ra	Lr	Rf	Ha	106	107		109										
			3f	4f	5f	6f	7f	8f	9f	10f	11f	12f	13f	14f	15f	16f			
6			La +3 117	Ce +3 115 +4 101	Pr +3 113 +4 99	Nd +3 112	Pm +3 111	Sm +3 110	Eu +2 131 +3 109	Gd +3 108	Tb +3 106 +4 90	Dy +2 121 +3 105	Ho +3 104	Er +3 103	Tm +2 117 +3 102	Yb +2 116 +3 101			
7			Ac +3 126	Th +4 108	Pa +3 118 +4 104 +5 92	U +3 116 +4 103 +5 90 +6 87	Np +3 115 +4 101 +5 89 +6 86 +7 87	Pu +3 114 +4 100 +5 88 +6 85	Am +3 111 +4 99	Cm +3 111 +4 99	Bk +3 110 +4 97	Cf +3 109 +4 96	Es	Fm	Md	No +2 124			

I dati sono per cationi con numero di coordinazione sei e sono tratti da R.D. Shannon e C.T. Prewitt, *Acta Cryst.*, B25 (1969), and R.D. Shannon, *Acta Cryst.*, A 32, 751 (1976).

$2s^0$	<table border="0"> <tr> <td></td> <td>Li<sup>+</sup></td> <td>Be<sup>2+</sup></td> <td>B<sup>3+</sup></td> <td>C<sup>4+</sup></td> <td>N<sup>5+</sup></td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td>0.68</td> <td>0.35</td> <td>0.23</td> <td>0.16</td> <td>0.13</td> <td></td> </tr> </table>		Li <sup>+</sup>	Be <sup>2+</sup>	B <sup>3+</sup>	C <sup>4+</sup>	N <sup>5+</sup>			0.68	0.35	0.23	0.16	0.13		$2s^0 2p^0$																		
	Li <sup>+</sup>	Be <sup>2+</sup>	B <sup>3+</sup>	C <sup>4+</sup>	N <sup>5+</sup>																													
	0.68	0.35	0.23	0.16	0.13																													
$3s^0$	<table border="0"> <tr> <td></td> <td>Na<sup>+</sup></td> <td>Mg<sup>2+</sup></td> <td>Al<sup>3+</sup></td> <td>Si<sup>4+</sup></td> <td>P<sup>5+</sup></td> <td>S<sup>6+</sup></td> <td>Cl<sup>7+</sup></td> </tr> <tr> <td></td> <td>0.97</td> <td>0.67</td> <td>0.52</td> <td>0.42</td> <td>0.35</td> <td>0.30</td> <td>0.27</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> <td>P<sup>3+</sup></td> <td>S<sup>4+</sup></td> <td>Cl<sup>5+</sup></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> <td>0.44</td> <td>0.37</td> <td>0.33</td> <td></td> <td></td> </tr> </table>		Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Si <sup>4+</sup>	P <sup>5+</sup>	S <sup>6+</sup>	Cl <sup>7+</sup>		0.97	0.67	0.52	0.42	0.35	0.30	0.27				P <sup>3+</sup>	S <sup>4+</sup>	Cl <sup>5+</sup>						0.44	0.37	0.33			$3s^0 3p^0$  $3s^2 3p^0$
	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Si <sup>4+</sup>	P <sup>5+</sup>	S <sup>6+</sup>	Cl <sup>7+</sup>																											
	0.97	0.67	0.52	0.42	0.35	0.30	0.27																											
			P <sup>3+</sup>	S <sup>4+</sup>	Cl <sup>5+</sup>																													
			0.44	0.37	0.33																													
$4s^0$	<table border="0"> <tr> <td></td> <td>K<sup>+</sup></td> <td>Ca<sup>2+</sup></td> <td>Sc<sup>3+</sup></td> <td>Ti<sup>4+</sup></td> <td>V<sup>5+</sup></td> <td>Cr<sup>6+</sup></td> <td>Mn<sup>7+</sup></td> </tr> <tr> <td></td> <td>1.33</td> <td>0.99</td> <td>0.81</td> <td>0.68</td> <td>0.59</td> <td>0.52</td> <td>0.46</td> </tr> </table>		K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Sc <sup>3+</sup>	Ti <sup>4+</sup>	V <sup>5+</sup>	Cr <sup>6+</sup>	Mn <sup>7+</sup>		1.33	0.99	0.81	0.68	0.59	0.52	0.46	$4s^0 3d^0$																
	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Sc <sup>3+</sup>	Ti <sup>4+</sup>	V <sup>5+</sup>	Cr <sup>6+</sup>	Mn <sup>7+</sup>																											
	1.33	0.99	0.81	0.68	0.59	0.52	0.46																											
$4s^0 3d^{10}$	<table border="0"> <tr> <td></td> <td>Cu<sup>+</sup></td> <td>Zn<sup>2+</sup></td> <td>Ga<sup>3+</sup></td> <td>Ge<sup>4+</sup></td> <td>As<sup>5+</sup></td> <td>Se<sup>6+</sup></td> </tr> <tr> <td></td> <td>0.96</td> <td>0.74</td> <td>0.62</td> <td>0.53</td> <td>0.46</td> <td>0.42</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> <td>Ge<sup>2+</sup></td> <td>As<sup>3+</sup></td> <td>Se<sup>4+</sup></td> <td>Br<sup>5+</sup></td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> <td>0.73</td> <td>0.58</td> <td>0.50</td> <td>0.47</td> </tr> </table>		Cu <sup>+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Ga <sup>3+</sup>	Ge <sup>4+</sup>	As <sup>5+</sup>	Se <sup>6+</sup>		0.96	0.74	0.62	0.53	0.46	0.42				Ge <sup>2+</sup>	As <sup>3+</sup>	Se <sup>4+</sup>	Br <sup>5+</sup>				0.73	0.58	0.50	0.47	$4s^0 4p^0$  $4s^2 4p^0$				
	Cu <sup>+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Ga <sup>3+</sup>	Ge <sup>4+</sup>	As <sup>5+</sup>	Se <sup>6+</sup>																												
	0.96	0.74	0.62	0.53	0.46	0.42																												
			Ge <sup>2+</sup>	As <sup>3+</sup>	Se <sup>4+</sup>	Br <sup>5+</sup>																												
			0.73	0.58	0.50	0.47																												
$5s^0$	<table border="0"> <tr> <td></td> <td>Rb<sup>+</sup></td> <td>Sr<sup>2+</sup></td> <td>Y<sup>3+</sup></td> <td>Zr<sup>4+</sup></td> <td>Nb<sup>5+</sup></td> <td>Mo<sup>6+</sup></td> <td>Tc<sup>7+</sup></td> <td>Ru<sup>8+</sup></td> </tr> <tr> <td></td> <td>1.47</td> <td>1.12</td> <td>0.92</td> <td>0.79</td> <td>0.69</td> <td>0.62</td> <td>0.57</td> <td>0.5</td> </tr> </table>		Rb <sup>+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Y <sup>3+</sup>	Zr <sup>4+</sup>	Nb <sup>5+</sup>	Mo <sup>6+</sup>	Tc <sup>7+</sup>	Ru <sup>8+</sup>		1.47	1.12	0.92	0.79	0.69	0.62	0.57	0.5	$5s^0 4d^0$														
	Rb <sup>+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Y <sup>3+</sup>	Zr <sup>4+</sup>	Nb <sup>5+</sup>	Mo <sup>6+</sup>	Tc <sup>7+</sup>	Ru <sup>8+</sup>																										
	1.47	1.12	0.92	0.79	0.69	0.62	0.57	0.5																										
$5s^0 4d^{10}$	<table border="0"> <tr> <td></td> <td>Ag<sup>+</sup></td> <td>Cd<sup>2+</sup></td> <td>In<sup>3+</sup></td> <td>Sn<sup>4+</sup></td> <td>Sb<sup>5+</sup></td> <td>Te<sup>6+</sup></td> <td>I<sup>7+</sup></td> </tr> <tr> <td></td> <td>1.26</td> <td>0.97</td> <td>0.81</td> <td>0.71</td> <td>0.62</td> <td>0.56</td> <td>0.5</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> <td>Sn<sup>2+</sup></td> <td>Sb<sup>3+</sup></td> <td>Te<sup>4+</sup></td> <td>I<sup>5+</sup></td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> <td>0.93</td> <td>0.76</td> <td>0.70</td> <td>0.62</td> <td></td> </tr> </table>		Ag <sup>+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	In <sup>3+</sup>	Sn <sup>4+</sup>	Sb <sup>5+</sup>	Te <sup>6+</sup>	I <sup>7+</sup>		1.26	0.97	0.81	0.71	0.62	0.56	0.5				Sn <sup>2+</sup>	Sb <sup>3+</sup>	Te <sup>4+</sup>	I <sup>5+</sup>					0.93	0.76	0.70	0.62		$5s^0 5p^0$  $5s^2 5p^0$
	Ag <sup>+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	In <sup>3+</sup>	Sn <sup>4+</sup>	Sb <sup>5+</sup>	Te <sup>6+</sup>	I <sup>7+</sup>																											
	1.26	0.97	0.81	0.71	0.62	0.56	0.5																											
			Sn <sup>2+</sup>	Sb <sup>3+</sup>	Te <sup>4+</sup>	I <sup>5+</sup>																												
			0.93	0.76	0.70	0.62																												

<b>6s<sup>0</sup></b>	<table border="0"> <tr> <td style="border-top: 1px solid black; border-left: 1px solid black; border-right: 1px solid black; width: 50px;"></td> <td style="border-top: 1px solid black; border-left: 1px solid black; border-right: 1px solid black; width: 50px;"></td> <td style="border-top: 1px solid black; border-left: 1px solid black; border-right: 1px solid black; width: 50px;"></td> <td style="border-top: 1px solid black; border-left: 1px solid black; border-right: 1px solid black; width: 50px;"></td> <td style="border-top: 1px solid black; border-left: 1px solid black; border-right: 1px solid black; width: 50px;"></td> <td style="border-top: 1px solid black; border-left: 1px solid black; border-right: 1px solid black; width: 50px;"></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">Cs<sup>+</sup></td> <td style="text-align: center;">Ba<sup>2+</sup></td> <td style="text-align: center;">La<sup>3+</sup></td> <td style="text-align: center;">Ce<sup>4+</sup></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">1.67</td> <td style="text-align: center;">1.34</td> <td style="text-align: center;">1.14</td> <td style="text-align: center;">0.94</td> <td></td> <td></td> </tr> </table>							Cs <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	La <sup>3+</sup>	Ce <sup>4+</sup>			1.67	1.34	1.14	0.94			<b>6s<sup>0</sup> 4f<sup>0</sup></b>
Cs <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	La <sup>3+</sup>	Ce <sup>4+</sup>																	
1.67	1.34	1.14	0.94																	
	<table border="0"> <tr> <td style="width: 50px;"></td> <td style="width: 50px;"></td> <td style="width: 50px;"></td> <td style="width: 50px;"></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">Eu<sup>2+</sup></td> <td style="text-align: center;">Gd<sup>3+</sup></td> <td style="text-align: center;">Tb<sup>4+</sup></td> <td></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">1.09</td> <td style="text-align: center;">0.97</td> <td style="text-align: center;">0.81</td> <td></td> </tr> </table>					Eu <sup>2+</sup>	Gd <sup>3+</sup>	Tb <sup>4+</sup>		1.09	0.97	0.81		<b>6s<sup>0</sup> 4f<sup>7</sup></b>						
Eu <sup>2+</sup>	Gd <sup>3+</sup>	Tb <sup>4+</sup>																		
1.09	0.97	0.81																		
<b>6s<sup>0</sup> 4f<sup>14</sup></b>	<table border="0"> <tr> <td style="border-top: 1px solid black; border-left: 1px solid black; border-right: 1px solid black; width: 50px;"></td> <td style="border-top: 1px solid black; border-left: 1px solid black; border-right: 1px solid black; width: 50px;"></td> <td style="border-top: 1px solid black; border-left: 1px solid black; border-right: 1px solid black; width: 50px;"></td> <td style="border-top: 1px solid black; border-left: 1px solid black; border-right: 1px solid black; width: 50px;"></td> <td style="border-top: 1px solid black; border-left: 1px solid black; border-right: 1px solid black; width: 50px;"></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">Yb<sup>2+</sup></td> <td style="text-align: center;">Lu<sup>3+</sup></td> <td style="text-align: center;">Hf<sup>4+</sup></td> <td style="text-align: center;">Ta<sup>5+</sup></td> <td></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">0.93</td> <td style="text-align: center;">0.85</td> <td style="text-align: center;">0.78</td> <td style="text-align: center;">0.68</td> <td></td> </tr> </table>						Yb <sup>2+</sup>	Lu <sup>3+</sup>	Hf <sup>4+</sup>	Ta <sup>5+</sup>		0.93	0.85	0.78	0.68		<b>6s<sup>0</sup> 5d<sup>0</sup></b>			
Yb <sup>2+</sup>	Lu <sup>3+</sup>	Hf <sup>4+</sup>	Ta <sup>5+</sup>																	
0.93	0.85	0.78	0.68																	
<b>6s<sup>0</sup> 5d<sup>10</sup></b>	<table border="0"> <tr> <td style="border-top: 1px solid black; border-left: 1px solid black; border-right: 1px solid black; width: 50px;"></td> <td style="border-top: 1px solid black; border-left: 1px solid black; border-right: 1px solid black; width: 50px;"></td> <td style="border-top: 1px solid black; border-left: 1px solid black; border-right: 1px solid black; width: 50px;"></td> <td style="border-top: 1px solid black; border-left: 1px solid black; border-right: 1px solid black; width: 50px;"></td> <td style="border-top: 1px solid black; border-left: 1px solid black; border-right: 1px solid black; width: 50px;"></td> <td style="border-top: 1px solid black; border-left: 1px solid black; border-right: 1px solid black; width: 50px;"></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">Au<sup>+</sup></td> <td style="text-align: center;">Hg<sup>2+</sup></td> <td style="text-align: center;">Tl<sup>3+</sup></td> <td style="text-align: center;">Pb<sup>4+</sup></td> <td style="text-align: center;">Bi<sup>5+</sup></td> <td></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">1.37</td> <td style="text-align: center;">1.10</td> <td style="text-align: center;">0.95</td> <td style="text-align: center;">0.84</td> <td style="text-align: center;">0.74</td> <td></td> </tr> </table>							Au <sup>+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Tl <sup>3+</sup>	Pb <sup>4+</sup>	Bi <sup>5+</sup>		1.37	1.10	0.95	0.84	0.74		<b>6s<sup>0</sup> 6p<sup>0</sup></b>
Au <sup>+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Tl <sup>3+</sup>	Pb <sup>4+</sup>	Bi <sup>5+</sup>																
1.37	1.10	0.95	0.84	0.74																
<b>6s<sup>2</sup> 6p<sup>0</sup></b>	<table border="0"> <tr> <td style="width: 50px;"></td> <td style="width: 50px;"></td> <td style="width: 50px;"></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">Ti<sup>+</sup></td> <td style="text-align: center;">Pb<sup>2+</sup></td> <td style="text-align: center;">Bi<sup>3+</sup></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">1.47</td> <td style="text-align: center;">1.20</td> <td style="text-align: center;">0.93</td> </tr> </table>				Ti <sup>+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Bi <sup>3+</sup>	1.47	1.20	0.93										
Ti <sup>+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Bi <sup>3+</sup>																		
1.47	1.20	0.93																		

<b>7s<sup>0</sup></b>	<table border="0"> <tr> <td style="border-top: 1px solid black; border-left: 1px solid black; border-right: 1px solid black; width: 50px;"></td> <td style="border-top: 1px solid black; border-left: 1px solid black; border-right: 1px solid black; width: 50px;"></td> <td style="border-top: 1px solid black; border-left: 1px solid black; border-right: 1px solid black; width: 50px;"></td> <td style="border-top: 1px solid black; border-left: 1px solid black; border-right: 1px solid black; width: 50px;"></td> <td style="border-top: 1px solid black; border-left: 1px solid black; border-right: 1px solid black; width: 50px;"></td> <td style="border-top: 1px solid black; border-left: 1px solid black; border-right: 1px solid black; width: 50px;"></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">Fr<sup>+</sup></td> <td style="text-align: center;">Ra<sup>2+</sup></td> <td style="text-align: center;">Ac<sup>3+</sup></td> <td style="text-align: center;">Th<sup>4+</sup></td> <td style="text-align: center;">Pa<sup>5+</sup></td> <td style="text-align: center;">U<sup>6+</sup></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">1.80</td> <td style="text-align: center;">1.43</td> <td style="text-align: center;">1.18</td> <td style="text-align: center;">1.02</td> <td style="text-align: center;">0.90</td> <td style="text-align: center;">0.80</td> </tr> </table>							Fr <sup>+</sup>	Ra <sup>2+</sup>	Ac <sup>3+</sup>	Th <sup>4+</sup>	Pa <sup>5+</sup>	U <sup>6+</sup>	1.80	1.43	1.18	1.02	0.90	0.80	<b>7s<sup>0</sup> 5f<sup>0</sup></b>
Fr <sup>+</sup>	Ra <sup>2+</sup>	Ac <sup>3+</sup>	Th <sup>4+</sup>	Pa <sup>5+</sup>	U <sup>6+</sup>															
1.80	1.43	1.18	1.02	0.90	0.80															

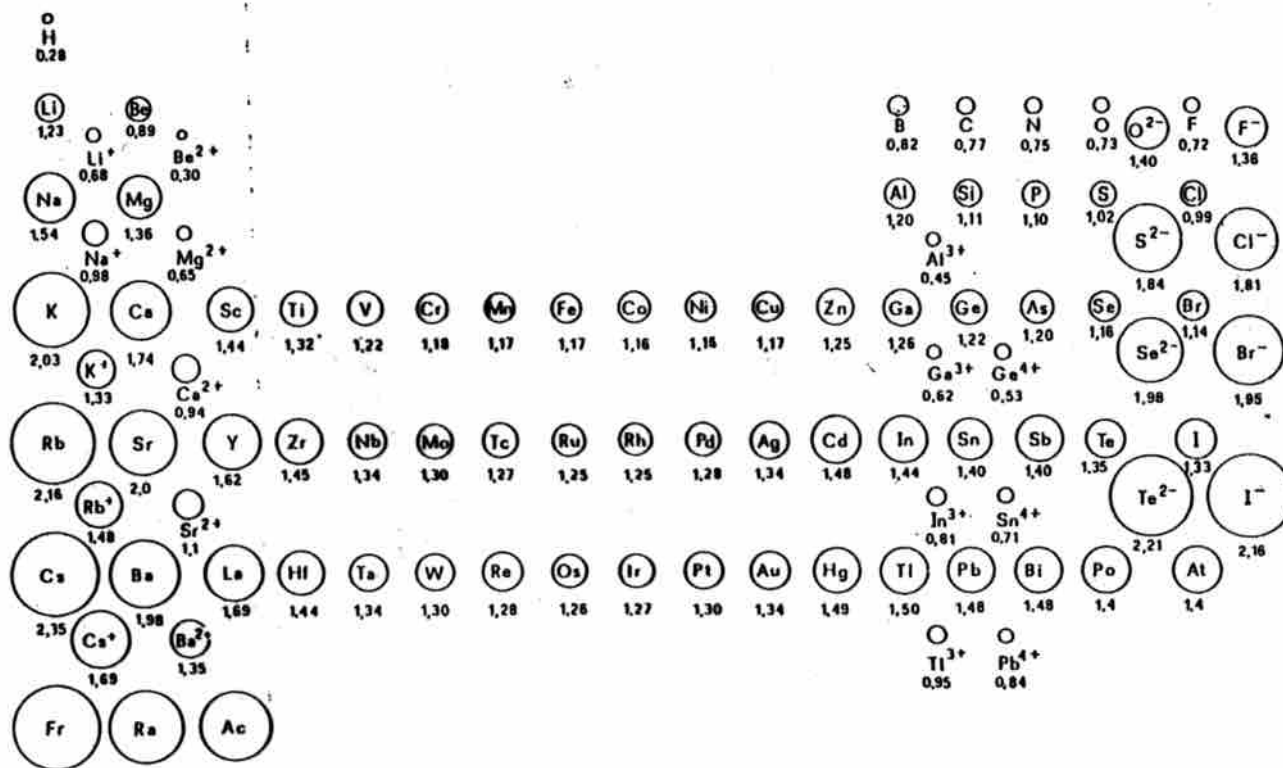


Fig. 2 — Tavola periodica di Campbell (raggi atomici e ionici in Å)



## Il comportamento periodico dell' elettronegatività degli atomi

### - Elettronegatività di Pauling

La forza di un legame può essere correlata al grado di polarità:

$$E_{\text{ionic}} > E_{\text{cov-pol}} > E_{\text{cov-nonpol}}$$

Le energie di legame possono essere considerate come la somma di un contributo di legame covalente ( la media delle Energie di dissociazione di legame gassoso X-X ed E-E) e di legame ionico ( $Z^2/r$ ). Quindi per il legame E-X:

$$\Delta H(\text{E-X}) = 1/2 [\Delta H(\text{X-X}) + \Delta H(\text{E-E})] + k (\delta^+) (\delta^-)$$

$$\delta^+ = -\delta^- = k' \chi_p(\text{X}) - \chi_p(\text{E})$$

$$\Delta H(\text{E-X}) = 1/2 [\Delta H(\text{X-X}) + \Delta H(\text{E-E})] + 96.5 [\chi_p(\text{X}) - \chi_p(\text{E})]^2$$

$\Delta > 1,8$  non danno risultati attendibili

### - Elettronegatività di Allred - Rochow

$$F = \frac{e^2 Z^*}{r_{\text{cov}}^2}$$

$$\chi_{\text{AR}} = 3590 \frac{(Z^* - 0.35)}{r_{\text{cov}}^2} + 0.74$$




**Tabella 8.7** Effetti dei Sostituenti sull'Elettronegatività di Pauling di un Atomo

Composto	Elettronegatività dell'elemento	$\chi_p$ Tabulato
<b>A. Composti del carbonio</b>		2.55
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Cl}$	2.29	
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{Cl}$	2.33	
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{Cl}$	2.36	
$\text{CH}_3-\text{Cl}$	2.40	
$\text{ClCH}_2-\text{Cl}$	2.47	
$\text{Cl}_2\text{CH}-\text{Cl}$	2.56	
$\text{Cl}_3\text{C}-\text{Cl}$	2.64	
<b>B Valori estremi per atomi diversi dal Carbonio</b>		
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{Cl}$	1.76	} 1.90
$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{Cl}$	1.92	
$(\text{CH}_3)_3\text{Ge}-\text{Cl}$	1.82	} 2.01
$\text{Cl}_3\text{Ge}-\text{Cl}$	2.11	
$(\text{HNBCl})_3$	1.90	} 2.04
$\text{HCB}_{10}\text{Cl}_{10}-\text{CH}$	2.13	
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}-\text{Cl}$	2.88	} 3.04
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CO})_2-(\text{NCl})_2$	3.28	

Elettronegatività di Allred-Rochow degli Elementi																		
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13/IIIA	14/IVA	15/VA	16/VIA	17/VIIA	18/VIIIA	
1 H 2.20																	He 5.50	
2 Li 0.97	Be 1.47												B 2.01	C 2.50	N 3.07	O 3.50	F 4.10	Ne 4.84
3 Na 1.01	Mg 1.23												Al 1.47	Si 1.74	P 2.06	S 2.44	Cl 2.83	Ar 3.20
4 K 0.91	Ca 1.04	Sc 1.20	Ti 1.32	V 1.45	Cr 1.56	Mn 1.60	Fe 1.64	Co 1.70	Ni 1.75	Cu 1.75	Zn 1.66	Ga 1.82	In 1.49	Sn 1.72	As 2.20	Se 2.48	Br 2.74	Kr 2.94
5 Rb 0.89	Sr 0.99	Y 1.11	Zr 1.22	Nb 1.23	Mo 1.30	Tc 1.36	Ru 1.42	Rh 1.45	Pd 1.35	Ag 1.42	Cd 1.46	Hg 1.44	Tl 1.44	Pb 1.55	Sb 1.82	Te 2.01	I 2.21	Xe 2.40
6 Cs 0.86	Ba 0.97	Lu 1.14	Hf 1.23	Ta 1.33	W 1.40	Re 1.46	Os 1.52	Ir 1.55	Pt 1.44	Au 1.42					Bi 1.67	Po 1.76	At 1.90	Rn 2.06
7 Fr 0.86	Ra 0.97																	
		3f	4f	5f	6f	7f	8f	9f	10f	11f	12f	13f	14f	15f	16f			
	6	La 1.08	Ce 1.08	Pr 1.07	Nd 1.07	Pm 1.07	Sm 1.07	Eu 1.01	Gd 1.11	Tb 1.10	Dy 1.10	Ho 1.10	Er 1.11	Tm 1.11	Yb 1.06			
	7	Ac 1.00	Th 1.11	Pa 1.14	U 1.22	Np 1.22	Pu 1.22	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No			

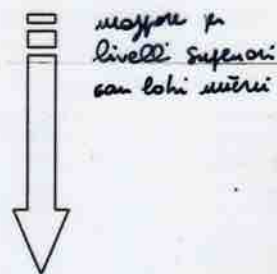
## Effetti della relatività sugli orbitali

$$m = \frac{m_0}{[1-(v/c)^2]^{1/2}}$$


 Contrazione relativistica  
 (orbitali ns, orbitali np)

di BOHR

$$m v r = n \frac{h}{2\pi}$$



Espansione relativistica  
 (orbitali nd, orbitali nf)

hanno meno lobi vicini  
 al nucleo e sono  
 schemati degli orbitali s e p

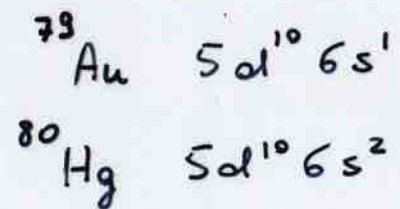
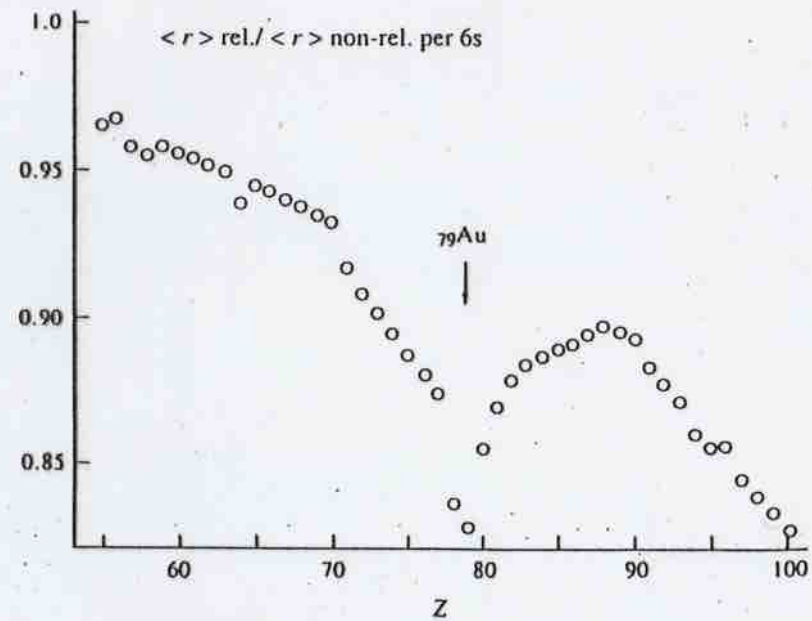
Espansione relativistica:  $3d^4 4s^1$  Cr  $Cr^{+3}$

$5d^4 6s^2$  W  $W^{+6}$

Gli orbitali 5d e 6s sono vicini il Tungsteno / riferisce lo stato di ossidazione +6



Fig. 11.8 Contrazione relativistica dell'orbitale 6s negli elementi Cs(Z = 55) fino a Fm(Z = 100). Riprodotto su autorizzazione di P. Pyykko e J.-P. Desclaux, *Accounts Chem. Res.*, 12, 276, (1979). Copyright © 1979 American Chemical Society.



## Effetti della contrazione relativistica

La contrazione maggiore si ha nell'orbitale  $6s$  dell'oro e del mercurio

- Alta elettronegatività dell'oro  $5d^{10}6s^1$   
" alogeno simile, poiché gli orbitali  $6s$  contratti;
- non sono più orbitali di valenza  
 $Au_2$  molto stabile
- Mercurio  $5d^{10}6s^2$  è un "metallo nobile",  
alta energia di ionizzazione, bassa energia di atomizzazione  
(è un metallo liquido con tensione di vapore non trascurabile.  $Hg_2^{+2}$  isoelettronico con l' $Au$ )
- (gli elementi successivi perdono meno facilmente gli elettroni  $6s^2$  per cui preferiscono il max uguale al gruppo - 2.  
 $Tl^+$ ;  $Pb^{+2}$ ;  $Bi^{+3}$ ;  
(effetto del doppietto inerte.)

## Accoppiamento Spin - Orbitale

La rotazione dell'elettrone sul suo asse si può rinforzare o annullare in parte quando si "mescola" con il movimento angolare dell'elettrone nei lobi non sferici degli orbitali p, d e f.

"mescola", = in fase o non in fase

Nei atomi + pesanti più pesante a differenza marcata nella ionizzazione di atomi a seconda dell'elettrone abbassato.

Si aggiunge un nuovo numero quantico J

$$J = l + \frac{1}{2} \quad J = l - \frac{1}{2}$$

Quindi esistono  
elettroni

$6p_{3/2}$

$6p_{1/2}$

( $l=1$  x orbitali p)

$5d_{5/2}$

$5d_{3/2}$

( $l=2$  x orbitali d)

(gli elettroni  $6p_{1/2}$  restano meglio nel loro, e subiscono una correzione relativistica (sono + stabili e meno facilmente abbassabili))

Numero di Ossidazione Positivo più Comune per Ciascun Elemento

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13/VIIIA	14/IVA	15/VA	16/VIA	17/VIIA	18/VIII													
II																			He												
Li	Be																	B	C	N	O	F	Ne								
+1	+2																	+3	+4	+5											
Na	Mg																	Al	Si	P	S	Cl	Ar								
+1	+2																	+3	+4	+5	+6	+5									
K	Ca															Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Cu	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
+1	+2															+3	+4	+5	+3	+2	+3	+2	+2	+2	+2	+3	+4	+5	+6	+5	
Rb	Sr															Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
+1	+2															+3	+4	+5	+6	+7	+3	+3	+2	+1	+2	+3	+4	+3	+4	+5	+6
Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
+1	+2	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+4	+5	+6	+7	+4	+4	+4	+3	+2	+1	+2	+3			
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	Rf	Hf	106	107		109									
+1	+2	+3	+4	+5	+6	+5	+4	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+2	+3															

$n_{ox} \leq \text{gruppo}$

blocco p  $n_{ox} \text{ minimo} = \text{gruppo} - 8$

blocco p 5-6 periodo conservano coppie di elettroni non condivise

blocco d comuni +2 +3

blocco f comuni +3

## ENERGIA DI IONIZZAZIONE

la rimozione di un elettrone esterno di un atomo (A) allo stato gassoso comporta una spesa di energia

L'energia minima che occorre fornire ad un atomo isolato gassoso per sottrargli un elettrone si chiama energia di prima ionizzazione

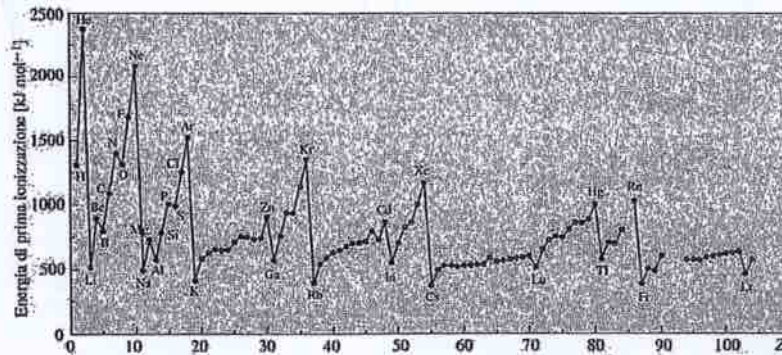


L'energia relativa alla reazione:

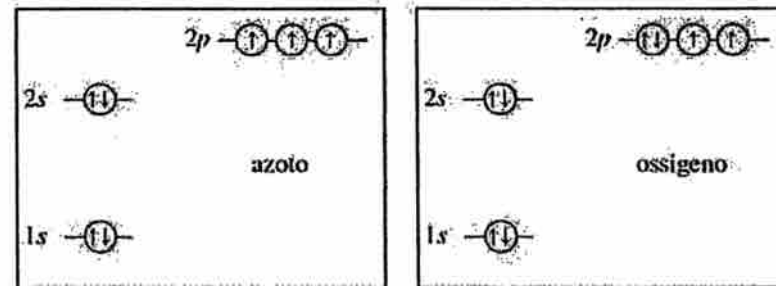


Si definisce energia di seconda ionizzazione, etc.

$E(\text{prima ioniz.}) < E(\text{seconda ioniz.})$



L'andamento a zig-zag può essere spiegato sulla base della configurazione elettronica dei relativi elementi: l'energia di ionizzazione dell'azoto è più alta di quella dell'ossigeno (è più facile sottrarre un elettrone ad O che ad N) perché nella configurazione elettronica dell'ossigeno ( $2s^2 2p^4$ ) due elettroni sono a spin paralleli in una configurazione meno stabile di quella a spin paralleli.





Energie di Prima Ionizzazione degli Elementi (kJ/mol)

	$s^1$	$s^2$	$s^2d^1$	$s^2d^2$	$s^2d^3$	$s^2d^4$	$s^2d^5$	$s^2d^6$	$s^2d^7$	$s^2d^8$	$s^2d^9$	$s^2d^{10}$	$s^2p^1$	$s^2p^2$	$s^2p^3$	$s^2p^4$	$s^2p^5$	$s^2p^6$	
1 H	1312																		He 2372
2 Li	520	Be 899											B 801	C 1086	N 1402	O 1314	F 1681		Ne 2081
3 Na	496	Mg 738											Al 578	Si 786	P 1012	S 1000	Cl 1251		Ar 1520
4 K	419	Ca 590	Sc 631	Ti 658	V 650	Cr 653	Mn 717	Fe 759	Co 758	Ni 737	Cu 746	Zn 906	Ga 579	Ge 762	As 944	Se 941	Br 1140		Kr 1351
5 Rb	403	Sr 550	Y 616	Zr 660	Nb 664	Mo 685	Tc 702	Ru 711	Rh 720	Pd 805	Ag 731	Cd 868	In 558	Sn 709	Sb 832	Tc 869	I 1008		Xe 1170
6 Cs	376	Ba 503	Lu 524	Hf 654	Ta 761	W 770	Re 760	Os 840	Ir 880	Pt 870	Au 890	Hg 1007	Tl 589	Pb 716	Bi 703	Po 812	At		Rn 1037
7 Fr		Ra 509	Lr	Rf	Ha														
			$s^2f^1$	$s^2f^2$	$s^2f^3$	$s^2f^4$	$s^2f^5$	$s^2f^6$	$s^2f^7$	$s^2f^8$	$s^2f^9$	$s^2f^{10}$	$s^2f^{11}$	$s^2f^{12}$	$s^2f^{13}$	$s^2f^{14}$			
6		La 538	Ce 528	Pr 523	Nd 530	Pm 536	Sm 543	Eu 547	Gd 592	Tb 564	Dy 572	Ho 581	Er 589	Tm 597	Yb 603				
7		Ac 490	Th 590	Pa 570	U 590	Np 600	Pu 585	Am 578	Cm 581	Bk 601	Cf 608	Es 619	Fm 627	Md 635	No 642				

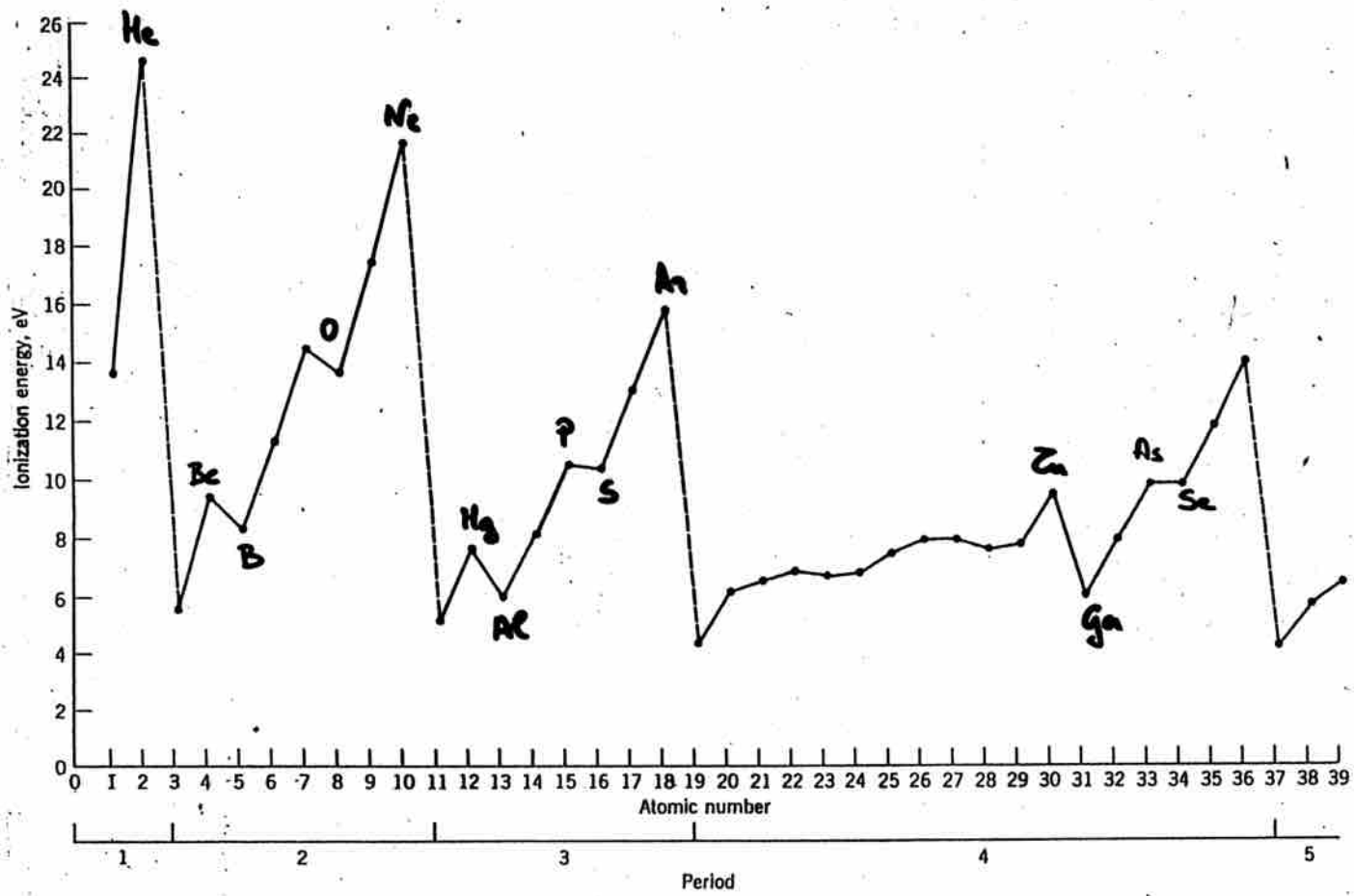
$$E = \frac{e \cdot z^*}{r_{cov}}$$

Ionization Energies, in Electron Volts

Element	First	Second	Third	Fourth	Fifth	Sixth	Seventh	Eighth
H	13.6							
He	24.6	54.4						
Li	5.4	75.6	122.4					
Be	9.3	18.2	153.9	217.7				
B	8.3	25.1	37.9	259.3	340.2			
C	11.3	24.4	47.9	64.5	342.1	490.0		
N	14.5	29.6	47.4	77.5	97.9	552.1	667.0	
O	13.6	35.1	54.9	77.4	113.9	138.1	739.3	871.1
F	17.4	35.0	62.7	87.2	114.2	157.1	185.2	953.9
Ne	21.6	41.0	63.5	97.1	126.2	157.9	207.3	239.1
Na	5.1	47.3	71.7	98.9	138.4	172.2	208.4	264.2
Mg	7.6	15.0	80.1	109.2	141.2	186.5	224.9	266.0
Al	6.0	18.8	28.4	120.0	153.7	190.4	241.4	284.6
Si	8.1	16.3	33.5	45.1	166.8	205.1	246.5	303.2
P	10.5	19.7	30.2	51.4	65.0	220.4	263.2	309.3
S	10.4	23.3	34.8	47.3	72.7	88.0	281.0	328.2
Cl	13.0	23.8	39.6	53.5	67.8	97.0	114.2	348.3
Ar	15.8	27.6	40.7	59.8	75.0	91.0	124.3	143.5
K	4.3	31.6	45.7	60.9	82.7	100.0	117.6	154.9
Cu	6.1	11.9	50.9	67.1	84.4	108.8	127.7	147.2

National Standard Reference Data Service, National Bureau of Standards (U.S.) NSRDS-NBS 34, 1970.

$$1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ joules} = 23 \text{ kcal/mol}$$



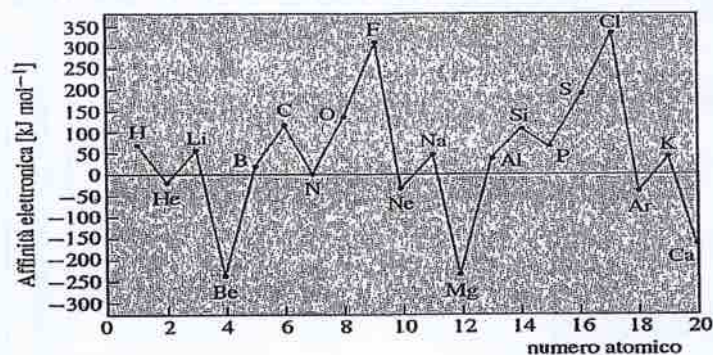
## AFFINITÀ ELETTRONICA.

quando un atomo gassoso cattura un elettrone si parla di affinità elettronica.



è la quantità di energia ceduta o acquistata (a seconda che il processo sia spontaneo oppure no) quando un atomo neutro gassoso acquista un elettrone.

L'affinità elettronica ci dice quanto fortemente si possa legare un elettrone in più ad un atomo



le affinità elettroniche sono generalmente positive e aumentano nella tavola periodica da sinistra verso destra (lungo il periodo), mentre tendono a diminuire dall'alto verso il basso (scendendo lungo un gruppo)

L'andamento delle affinità elettroniche è spiegabile sulla base della configurazione elettronica degli elementi: per il cloro è molto alta perché acquistando un elettrone il Cl può raggiungere la configurazione elettronica del gas nobile che segue, Ar ( $2s^2 2p^6$ ), particolarmente stabile perché presenta tutto il guscio elettronico completo.

N.B. Notare l'irregolarità tra O e S; N e P; F e Cl.

Come si spiega?

Affinità Elettroniche degli Elementi (kJ/mol) (Energie di Ionizzazione di ordine Zero degli Ioni -1 degli Elementi)

$s^1$	$s^2$	$s^2p^1$											$s^2p^2$	$s^2p^3$	$s^2p^4$	$s^2p^5$	$s^2p^6$
1	H																
	73																
2 He	Li	Be											B	C	N	O	F
0	60	0											27	122	-7	141	328
3 Ne	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl
0	53	0											44	134	72	200	349
4 Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
0	48	0	0	20	50	64	0	24	70	111	118	0	29	120	77	195	325
5 Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
0	47	0	0	50	100	100	70	110	120	60	126	0	29	121	101	190	295
6 Xe	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
0	46	0	50	0	60	60	15	110	160	205	223	0	30	110	110	180	270



## REAZIONI DI OSSIDORIDUZIONE



TERMODINAMICA  $\rightarrow \Delta G$

SPERIMENTALMENTE DALLA PILA  $\rightarrow$  TENSIONE TOTALE

TENSIONE DI UN SEMIELEMENTO?



$E^\circ = 0.0\text{ V}$  POTENZIALE DI RIDUZIONE STANDARD

A acquista elettroni si riduce è un agente ossidante  
(il suo  $\text{NOX}$  diminuisce)

B cede elettroni si ossida è un agente riducente  
(aumenta il suo  $\text{NOX}$ )

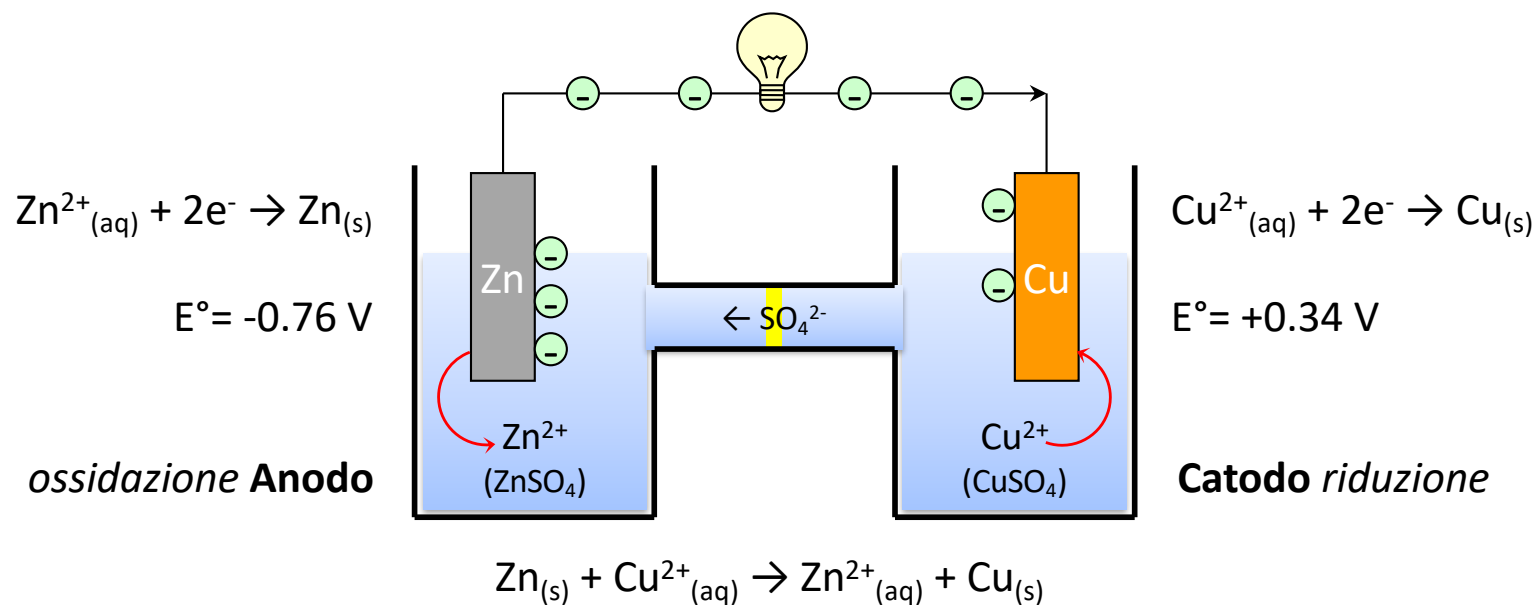
# Celle elettrochimiche

Conversione dell'energia chimica in energia elettrica

Celle galvaniche (pile)

Conversione dell'energia elettrica in energia chimica

Celle elettrolitiche (elettrolisi)



**Pila Daniell**

### METALLI MOLTO ELETTROPOSITIVI

Elettronegatività di Pauling  $< 1,4$

$E^\circ \leq -1,6 \text{ V}$

Gruppi 1, 2, 3; blocco f

Sono forti riducenti, reagiscono violentemente con l' $\text{H}_2\text{O}$  liberando  $\text{H}_2$  e con l' $\text{O}_2$  (si infiammano all'aria)

### METALLI ELETTROPOSITIVI

Elettronegatività di Pauling compresa tra 1,4 e 1,9

$E^\circ$  tra 0 e  $-1,6 \text{ V}$

Metalli del blocco d 4° periodo e blocco p 4° e 5° periodo

Sono buoni riducenti ma non reagiscono violentemente con l' $\text{H}_2\text{O}$  ma maggiormente con gli ioni  $\text{H}^+$

Non bruciano all'aria ( $\text{O}_2$ ) ma si ossidano (passivazione)

### METALLI ELETTRONEGATIVI

Elettronegatività di Pauling tra 1,9 e 2,5

$E^\circ$  è positivo

Elementi blocco d 5° e 6° periodo e metalli blocco p 6° periodo

Non vengono ossidati dall' $\text{H}^+$  (non sono riducenti) ma al contrario ossidano l' $\text{H}_2$  a  $\text{H}^+$  depositandosi come metallo (si riducono)

METALLI MOLTO ELETTRONEGATIVI

$$\chi_p > 1,9 \quad E^\circ > 0V$$

METALLI ELETTROPOSITIVI

$$\chi_p 1,4 \div 1,9 \quad E^\circ 0 \div -1,6V$$

METALLI MOLTO ELETTROPOSITIVI

$$\chi_p < 1,4 \quad E^\circ < -1,6V$$

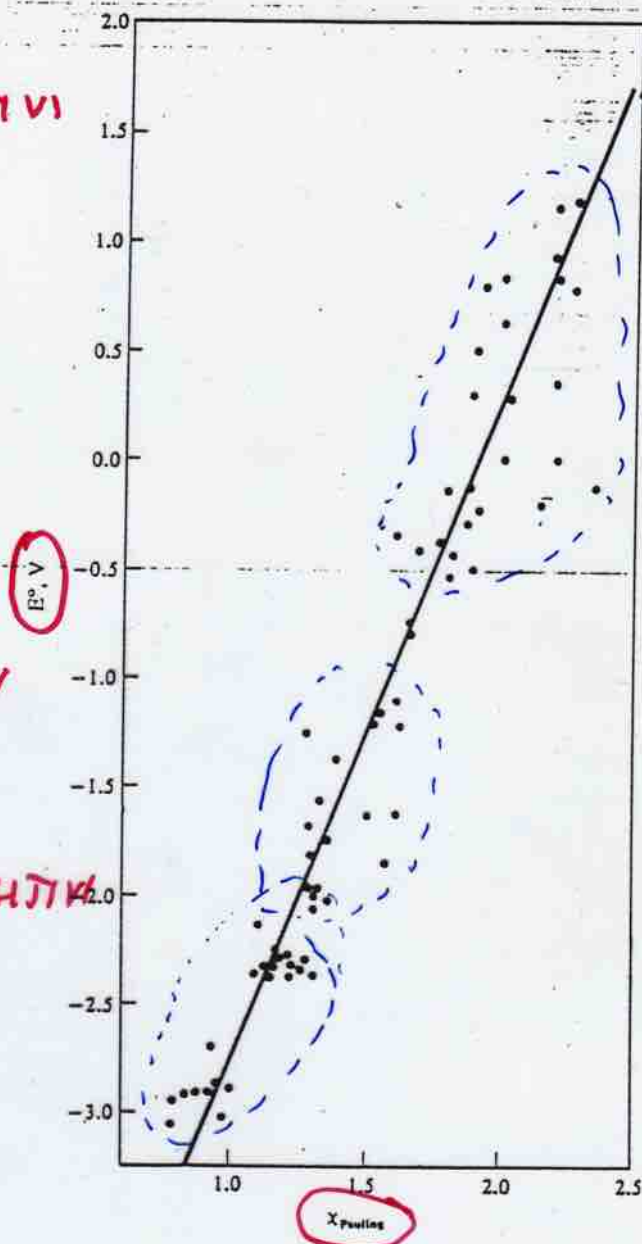


Fig. 5.6 Potenziale di riduzione standard ( $E^\circ$ ) del catione più comune di ogni elemento metallico in funzione della sua elettronegatività di Pauling.

Potenziali di Riduzione Standard degli Ioni Metallici Idratati

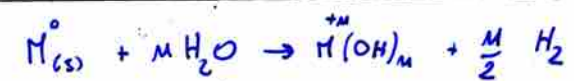
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13/IIIA	14/IVA	15/VA	16/VIA
1 H	+1 0.00															
2 Li	+1 -3.04	Be +2 -1.85														
3 Na	+1 -2.71	Mg +2 -2.37											Al +3 -1.66			
4 K	+1 -2.93	Ca +2 -2.87	Sc +3 -2.02	Ti +3 -1.21	V +3 -0.87	Cr +3 -0.74	Mn +2 -1.19	Fe +2 -0.47	Co +2 -0.28	Ni +2 -0.23	Cu +1 +0.52	Zn +2 -0.76	Ga +3 -0.56	Ge +2 0.00		
5 Rb	+1 -2.92	Sr +2 -2.89	Y +3 -2.37	Zr +4 -1.54	Nb +3 -1.10	Mo +3 -0.20	Tc +2 -0.50	Ru +3 +0.38	Rh +3 +0.80	Pd +2 +0.92	Ag +1 +0.80	Cd +2 -0.40	In +3 -0.34	Sn +2 -0.14		
6 Cs	+1 -3.08	Ba +2 -2.91	Lu +3 -2.30	Hf +4 -1.70	Ta +3 -0.11	W +3 +0.3	Re +3 +0.85	Os +2 +1.16	Ir +3 +1.2	Pt +2 +1.2	Au +1 +1.68	Hg +2 +0.85	Tl +1 -0.34	Pb +2 -0.13	Bi +3 +0.29	Po +2 +0.65
7	Ra +2 -2.92	Lr +3 -2.06														
			3f	4f	5f	6f	7f	8f	9f	10f	11f	12f	13f	14f	15f	16f
6		La +3 -2.36	Ce +3 -2.34	Pr +3 -2.35	Nd +3 -2.32	Pm +3 -2.29	Sm +3 -2.30	Eu +3 -1.99	Gd +3 -2.29	Tb +3 -2.30	Dy +3 -2.29	Ho +3 -2.33	Er +3 -2.31	Tm +3 -2.31	Yb +3 -2.22	
7		Ac +3 -2.13	Th +4 -1.80	Pa +4 -1.62	U +4 -1.37	Np +4 -1.75	Pu +4 -1.25	Am +3 -2.07	Cm +3 -2.06	Bk +3 -2.01	Cf +3 -2.01	Es +3 -1.98	Fm +3 -1.95	Md +3 -1.66	No +3 -1.18	

metalli molto elettropositivi

metalli elettropositivi

METALLI ECETTERONEGATIVI (NOBILI)

Differenze dall'elettrochimica





**Tabella 5.4** Potenziali di Riduzione Standard degli Ioni Metallici Idratati

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13/IIIA	14/IVA	15/VA	16/VIA
1	H +1 0.00															
2	Li +1 -3.04	Be +2 -1.85														
3	Na +1 -2.71	Mg +2 -2.37											Al +3 -1.66			
4	K +1 -2.93	Ca +2 -2.87	Sc +3 -2.02	Ti +3 -1.21	V +3 -0.87	Cr +3 -0.74	Mn +2 -1.19	Fe +2 -0.47	Co +2 -0.28	Ni +2 -0.23	Cu +1 +0.52	Zn +2 -0.76	Ga +3 -0.56	Ge +2 0.00		
5	Rb +1 -2.92	Sr +2 -2.89	Y +3 -2.37	Zr +4 -1.54	Nb +3 -1.10	Mo +3 -0.20	Tc +2 -0.50	Ru +3 +0.38	Rh +3 +0.80	Pd +2 +0.92	Ag +1 +0.80	Cd +2 -0.40	In +3 -0.34	Sn +2 -0.14		
6	Cs +1 -3.08	Ba +2 -2.91	Lu +3 -2.30	Hf +4 -1.70	Ta +3 -0.11	W +3 +0.3	Re +2 +0.85	Os +3 +1.16	Ir +2 +1.2	Pt +1 +1.68	Au +2 +0.85	Hg +1 -0.34	Tl +2 -0.13	Pb +3 +0.29	Bi +2 +0.65	Po +2 +0.65
7	Ra +2 -2.92		Lr +3 -2.06													
			3f	4f	5f	6f	7f	8f	9f	10f	11f	12f	13f	14f	15f	16f
6			La +3 -2.36	Ce +3 -2.34	Pr +3 -2.35	Nd +3 -2.32	Pm +3 -2.29	Sm +3 -2.30	Eu +3 -1.99	Gd +3 -2.29	Tb +3 -2.30	Dy +3 -2.29	Ho +3 -2.33	Er +3 -2.31	Tm +3 -2.31	Yb +3 -2.22
7			Ac +3 -2.13	Th +4 -1.80	Pa +4 -1.62	U +4 -1.37	Np +4 -1.75	Pu +4 -1.25	Am +3 -2.07	Cm +3 -2.06	Bk +3 -1.97	Cf +3 -2.01	Es +3 -1.98	Fm +3 -1.95	Md +3 -1.66	No +3 -1.18

## NON METALLI MOLTO ELETTRONEGATIVI

Elettronegatività  $> 2.8$

$F_2$ ;  $Cl_2$ ;  $Br_2$ ;  $O_2$ ;  $N_2$

Sono buoni ossidanti  $F_2 \rightarrow 2F^-$  ossida anche  $H_2O$

Diminuendo la loro elettronegatività diminuisce il loro potere ossidante

## NON METALLI ELETTRONEGATIVI

Elettronegatività di Pauling comprese tra 1.9 e 2.8

Sono deboli ossidanti.

$S^0 \xrightarrow{e^-} S^{2-}$  ossida  $Ag$  e  $Ag_2S$

Le migliori però non ossida  $H_2O$  o  $H^+$

I loro anioni sono invece dei buoni riducenti.

hanno il n°ox minimo ma sono stabili

Tabella 5.5 Potenziali di Riduzione Standard degli Elementi Non Metallici

## A. Potenziali di riduzione standard in soluzione acida

$C \rightarrow CH_4$ +0.13 V	$N_2 \rightarrow NH_4^+$ +0.27 V	$O_2 \rightarrow H_2O$ +1.23 V	$F_2 \rightarrow F^-$ +2.87 V
$Si \rightarrow SiH_4$ +0.10 V	$P_4 \rightarrow PH_3$ +0.01 V	$S_8 \rightarrow H_2S$ +0.14 V	$Cl_2 \rightarrow Cl^-$ +1.36 V
$Ge \rightarrow GeH_4$ -0.86 V	$As \rightarrow AsH_3$ -0.60 V	$Se \rightarrow H_2Se$ -0.40 V	$Br_2 \rightarrow Br^-$ +1.07 V
	$Sb \rightarrow SbH_3$ -0.51 V	$Te \rightarrow H_2Te$ -0.72 V	$I_2 \rightarrow I^-$ +0.54 V
	$Bi \rightarrow BiH_3$ -0.80 V	$Po \rightarrow H_2Po$ -1.00 V	$At_2 \rightarrow At^-$ +0.3 V

*MOLTO EUSITONICITÀ*

*EUSITONICITÀ*

## B. Potenziali di riduzione standard in soluzione basica

$C \rightarrow CH_4$ -0.70 V	$N_2 \rightarrow NH_3$ +0.1 V	$O_2 \rightarrow OH^-$ +0.40 V	$F_2 \rightarrow F^-$ +2.87 V
$Si \rightarrow SiH_4$ -0.93 V	$P_4 \rightarrow PH_3$ -0.89 V	$S_8 \rightarrow S^{2-}$ -0.48 V	$Cl_2 \rightarrow Cl^-$ +1.36 V
$Ge \rightarrow GeH_4$ < -1.1 V	$As \rightarrow AsH_3$ -1.21 V	$Se \rightarrow Se^{2-}$ -0.92 V	$Br_2 \rightarrow Br^-$ +1.07 V
	$Sb \rightarrow SbH_3$ -1.34 V	$Te \rightarrow Te^{2-}$ -1.14 V	$I_2 \rightarrow I^-$ +0.54 V
	$Bi \rightarrow BiH_3$ < -1.6 V	$Po \rightarrow Po^{2-}$ < -1.4 V	$At_2 \rightarrow At^-$ +0.3 V

Dati tratti da B.Douglas, D.H.McDaniel e J.J.Alexander, *Concepts and Models of Inorganic Chemistry*, 2<sup>a</sup> ed., John Wiley, N.Y., 1983.

**Tabella 5.6 Basicità Acquosa degli Anioni Monoatomici e Loro Forme Parzialmente Protonate**

**A. Anioni monoatomici**

C<sup>4-</sup> molto forte

*RIDUCENTI:*

Si<sup>4-</sup> molto forte

*FONTI:*

Ge<sup>4-</sup> molto forte

N<sup>3-</sup> molto forte

P<sup>3-</sup> molto forte

As<sup>3-</sup> molto forte

O<sup>2-</sup> molto forte

pK<sub>1</sub> = -22

S<sup>2-</sup> forte

pK<sub>1</sub> = 0

Se<sup>2-</sup> moderato

pK<sub>1</sub> = 3.0

Te<sup>2-</sup> debole

pK<sub>1</sub> = 9.0

F<sup>-</sup> debole

pK<sub>1</sub> = 10.85

Cl<sup>-</sup> non basico

pK<sub>1</sub> = 20.3

Br<sup>-</sup> non basico

pK<sub>1</sub> = 22.7

I<sup>-</sup> non basico

pK<sub>1</sub> = 23.3

*Riducenti  
alcolici*

**B. Anioni parzialmente protonati**

CH<sub>3</sub><sup>-</sup> molto forte

pK<sub>4</sub> = -30

SiH<sub>3</sub><sup>-</sup> molto forte

pK<sub>4</sub> = -24

GeH<sub>3</sub><sup>-</sup> molto forte

pK<sub>4</sub> = -11

NH<sub>2</sub><sup>-</sup> molto forte

pK<sub>3</sub> = -25

PH<sub>2</sub><sup>-</sup> molto forte

pK<sub>3</sub> = -31

AsH<sub>2</sub><sup>-</sup> molto forte

pK<sub>3</sub> = -9

OH<sup>-</sup> forte

pK<sub>2</sub> = -1.74

SH<sup>-</sup> moderato

pK<sub>2</sub> = 7.11

SeH<sup>-</sup> debole

pK<sub>2</sub> = 10.3

TeH<sup>-</sup> molto debole

pK<sub>2</sub> = 11.4

FONTI: i valori di pK<sub>3</sub> sono calcolati dai valori di pK<sub>2</sub> riportati da W.L.Jolly; *Modern Inorganic Chemistry*, McGraw-Hill, N.Y., 1984, p.177; da R.V.Dilts, *Analytical Chemistry*, Van Nostrand, N.Y., 1974, p.553; da F.A.Cotton e G.Wilkinson, *Basic Inorganic Chemistry*, John Wiley, N.Y., 1976; da W.H.Nebergall, H.H.Holtzclaw Jr. e W.R.Robinson, *General Chemistry*, 6<sup>a</sup> ed., Health, Lexington, 1980.



14 / IVA

15 / VA

16 / VIA

17 / VII A

Potenziali di Riduzione Standard degli Elementi nei Numeri di Ossidazione di Gruppo Ridotti da due Elettroni

		<sup>+4</sup>	<sup>+5</sup>			
		CO <sub>2</sub> → CO -0.12 V	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> → HNO <sub>2</sub> +0.94 V			
<i>Risale</i>			H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> → H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> -0.28 V	<sup>+6</sup>		
				SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> → H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> +0.17 V	<sup>+7</sup>	
4	<sup>+3</sup>	GeO <sub>2</sub> → Ge <sup>2+</sup> -0.50 V	H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> → H <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub> +0.56 V	SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> → H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> +1.15 V	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> → ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> +1.19 V	
	Ga <sup>3+</sup> → Ga <sup>+</sup> -0.40 V				BrO <sub>4</sub> <sup>-</sup> → BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> +1.74 V	
5	In <sup>3+</sup> → In <sup>+</sup> -0.43 V	Sn <sup>4+</sup> → Sn <sup>2+</sup> +0.15 V	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> → SbO <sup>+</sup> +0.58 V	H <sub>6</sub> TeO <sub>6</sub> → TeO <sub>2</sub> +1.02 V	H <sub>5</sub> IO <sub>6</sub> → IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> +1.60 V	<sup>+8</sup>
						H <sub>4</sub> XeO <sub>6</sub> → XeO <sub>3</sub> +2.36 V
6	Tl <sup>3+</sup> → Tl <sup>+</sup> +1.25 V	PbO <sub>2</sub> → Pb <sup>2+</sup> +1.46 V	Bi <sub>2</sub> O <sub>5</sub> → BiO <sup>+</sup> +1.60 V	PoO <sub>3</sub> → PoO <sub>2</sub> +1.52 V	H <sub>5</sub> AtO <sub>6</sub> → AtO <sub>3</sub> <sup>-</sup> +1.6 V	
	Hg <sup>2+</sup> → Hg +0.85 V					


- Sono misurati rispetto all'elettrodo ad iodogeno  
pH acidi ossoanioni o ossoacidi a seconda della loro forza


→ + OSSIDANTI (Tendono ad acquisire elettroni)  
minore stabilità altri stati di ossidazione

↕ massimo potere ossidante ogni elemento del gruppo (10 e V)  
no 6 e 7 gruppo



	VI	VII	VIII	
	Potenziali di Riduzione Standard degli Ossoanioni e Acidi del Blocco-d ( <i>alt. ox</i> )			
4	$\overset{+6}{\text{HCrO}_4^-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ +1.20 V	$\overset{+7}{\text{MnO}_4^-} \rightarrow \text{MnO}_2$ +1.68 V		$\overset{+6}{\text{FeO}_4^{2-}} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ +2.20 V
5	$\text{H}_2\text{MoO}_4 \rightarrow \text{Mo}^{3+}$ +0.34 V	$\text{TcO}_4^- \rightarrow \text{TcO}_2$ +0.74 V	$\overset{+8}{\text{RuO}_4} \rightarrow \text{RuO}_2$ +1.40 V	$\overset{+6}{\text{RuO}_4^{2-}} \rightarrow \text{Ru}^{3+}$ +0.90 V
6	$\text{WO}_3 \rightarrow \text{W}^{3+}$ -0.07 V	$\text{ReO}_4^- \rightarrow \text{ReO}_2$ +0.51 V	$\overset{+8}{\text{OsO}_4} \rightarrow \text{OsO}_2$ +0.96 V	


  
 maggiore potere ossidante  
 minore stabilità degli alti stati di ossidazione


  
 massimo potere ossidante in alto

## PROPRIETÀ DEGLI ELEMENTI

CALORE DI VAPORIZZAZIONE : variazione di entalpia del processo di vaporizzazione di un elemento nel suo stato naturale a  $T = \text{ambiente}$  e  $P = 1 \text{ Atm}$

CALORE DI ATOMIZZAZIONE : variazione di entalpia del processo di atomizzazione (conversione dell'elemento nel suo stato naturale in atomi gassosi a  $T = \text{ambiente}$  e  $P = 1 \text{ Atm}$ )

(considero  $n$  l'elemento allo stato gassoso consistente solo di atomi singoli.

Differenze per molecole biatomiche allo stato gassoso come  $O_2$  ;  $N_2$  ;  $F_2$  ;  $H_2$

La tendenza ad evaporare di una molecola dipenderà dal suo grado di polimerizzazione

Tabella 6.1 Calori di Atomizzazione degli Elementi (kJ/mol)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13/IIIA	14/IVA	15/VA	16/VIA	17/VIIA	18/VIIIA
1 H 218																	He 0
						<b>METALLI</b>								<b>NON METALLI</b>			
2 Li 159	Be 324											B 563	C 717	N 473	O 249	F 79	Ne 0
3 Na 107	Mg 146											Al 326	Si 456	P 315	S 279	Cl 122	Ar 0
4 K 89	Ca 178	Sc 378	Ti 471	V 515	Cr 397	Mn 283	Fe 415	Co 426	Ni 431	Cu 338	Zn 131	Ga 277	Ge 377	As 303	Se 227	Br 112	Kr 0
5 Rb 81	Sr 165	Y 423	Zr 605	Nb 733	Mo 659	Tc 661	Ru 652	Rh 556	Pd 377	Ag 285	Cd 112	In 244	Sn 302	Sb 262	Te 197	I 107	Xe 0
6 Cs 76	Ba 182	Lu *414	Hf 621	Ta 782	W 860	Re 776	Os 789	Ir 671	Pt 564	Au 368	Hg 64	Tl 182	Pb 195	Bi 207	Po 142	At	Rn 0
		3f	4f	5f	6f	7f	8f	9f	10f	11f	12f	13f	14f	15f	16f		
	6	La 423	Ce 419	Pr 356	Nd 328	Pm 301	Sm 207	Eu 178	Gd 398	Tb 389	Dy 291	Ho 301	Er 317	Tm 232	Yb 152		
	7	Ac *293	Th 575	Pa *481	U 482	Np *337	Pu 352	Am *239	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No		

FONTI: I calori (entalpie) di atomizzazione degli elementi dei blocchi-s e -d sono tratti da W.L.Jolly, *Modern Inorganic Chemistry*, McGraw-Hill, N.Y., 1984, p.292; quelli degli elementi del blocco-d da W.W.Porterfield, *Inorganic Chemistry: A Unified Approach*, Addison-Wesley, Reading, Mass., 1984, p.84; quelli degli elementi del blocco-f da N.N.Greenwood e A.Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon, Oxford, 1984.

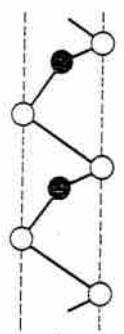
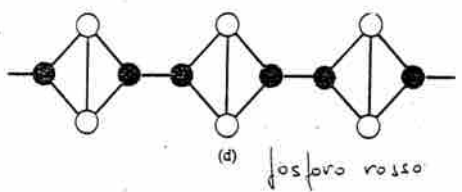
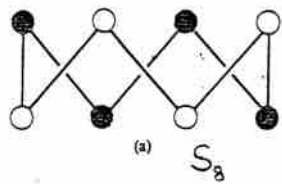
NOTA: I valori preceduti da \* sono entalpie di vaporizzazione, che di solito sono leggermente inferiori ai calori di atomizzazione reali, in quanto i metalli vaporizzano parzialmente come molecole diatomiche o poliatomiche.

IIIA	IVA		VA	VIA		VIIA	VIIIA	
						H <sub>2</sub> P <sub>eb</sub> = -253°C	He P <sub>eb</sub> = -269°C	
B Allotropi Icosaedrici	C Diamante	C Grafite stratificata	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	F <sub>2</sub> P <sub>eb</sub> = -188°C	Ne P <sub>eb</sub> = -246°C	
	Si Diamante		P <sub>nero</sub> <i>Stafiloc.</i> Proso → T <sub>F</sub> = 600°C	P <sub>4</sub> <i>Tetraed.</i> (Bianco) T <sub>F</sub> = 44°C	S <sub>8..</sub> <i>Ciclo</i> P <sub>F</sub> = 119°C	S <sub>3, S<sub>2</sub></sub> <b>HT</b>	Cl <sub>2</sub> P <sub>eb</sub> = -34°C	Ar P <sub>eb</sub> = -186°C
	Ge Diamante		As grigio stratificato	As <sub>4</sub>	Se <sub>8..</sub> (Rosso)	Se <sub>n</sub> <i>Ciclo</i> (Nero) <b>m → 1000</b>	Br <sub>2</sub> P <sub>eb</sub> = 59°C	Kr P <sub>eb</sub> = -152°C
	Sn <i>&lt; 13°C</i> grigio, a Diamante	Sn <i>+ stabile Tandy</i> bianco, metallico	Sb grigio stratificato	Sb <sub>4</sub>	Te elcoidale	I <sub>2</sub> <i>solido</i>	Xe P <sub>eb</sub> = -107°C	
	Pb Metallico		Bi stratificato	Po Metallico			Rn P <sub>eb</sub> = -62°C	

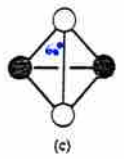
Piccole molecole

Macromolecole

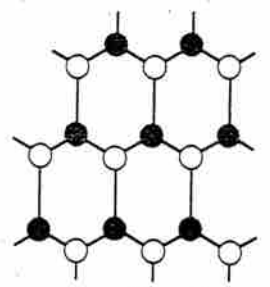
Reticoli metallici



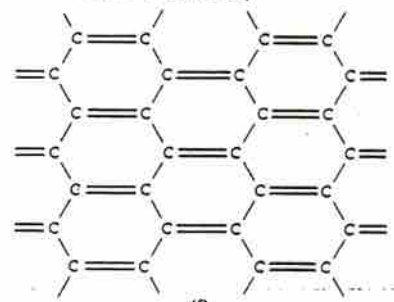
Selenio zigzag  
(struttura eucaidale)



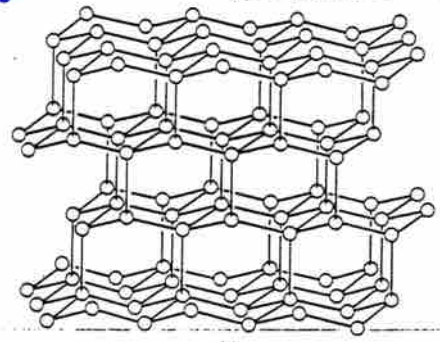
fosforo bianco  
Tetraedrico



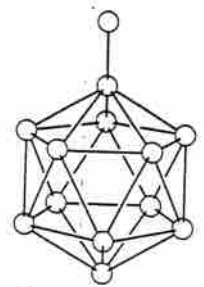
fosforo nero  
(forma zombacchica)



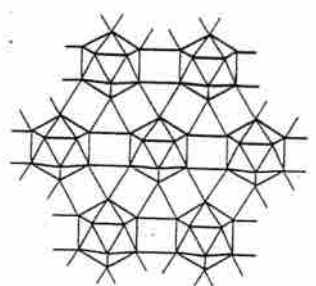
grafite (ipponesit + stibite)



Diamante (tolusa)



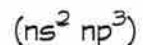
Unità icosaedrica  $B_{12}$



Allotropo  $\alpha$  zombacchico  
del boro



Allotropi del gruppo 15/VA



2° periodo:

a) Se l'elemento forma 3 legami  $\sigma$  con tre diversi atomi :

En rilasciata per atomo =  $3 \times 1/2$  (en di legame  $\sigma$ )

Per (N):  $E = 3/2 \times 167 = 250$  kJ per mole

b.) Se l'elemento forma un legame triplo ( $1\sigma$  e  $2\pi$ ):

En rilasciata per atomo =  $1/2$  (en di legame  $\sigma$ ) +  $2 \times 1/2$  (en di legame  $\pi$ )

Per (N):  $E = 1/2 \times 167 + 387 = 470$  kJ per mole

È PREFERIBILE L'ALLOTROPO CON LEGAME TRIPLO

3° periodo:

a) Se l'elemento forma 3 legami  $\sigma$  con tre diversi atomi :

Per (P):  $E = 3/2 \times 201 = 301$  kJ per mole

b) Se l'elemento forma un legame triplo ( $1\sigma$  e  $2\pi$ ):

Per (P):  $E = 1/2 \times 201 + 140 = 240$  kJ per mole

È PREFERIBILE L'ALLOTROPO CON LEGAME SINGOLO

REGOLA di ENGEL - BREWER : In legame si perde dal n° medio per atomo di elettroni non accoppiati disponibili per il legame.

Tabella 6.2 Andamenti Periodici Orizzontali dei Numeri di Elettroni Spaiati Disponibili per i Legami

Struttura di Lewis dell'atomo:	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	3p
Configurazione elettronica di valenza:	$s^1$	$s^2$	$s^2p^1$	$s^2p^2$	$s^2p^3$	$s^2p^4$	$s^2p^5$	
Configurazione pronta per legare:	$s^1$	$s^1p^1$	$s^1p^2$	$s^1p^3$	$s^2p^3$	$s^2p^4$	$s^2p^5$	
Numero di elettroni non accoppiati disponibili:	1	2	3	4	3	2	1	
Struttura di Lewis dell'atomo:	Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	6p
Configurazione elettronica di valenza:	$s^1$	$s^2$	$s^2d^1$	$s^2d^2$	$s^2d^3$	$s^2d^4$	$s^2d^5$	
Configurazione pronta per legare:	$s^1$	$s^1d^1$	$s^1d^2$	$s^1d^3$	$s^1d^4$	$s^1d^5$	$s^1d^6$	
Numero di elettroni non accoppiati disponibili:	1	2	3	4	5	6	5	

Orbitali 3d meno pronti a legare dei 4d e 5d  
(espansione relativistica)

Orbitali 4f < 5f



Energie di Legame Covalente Elemento-Elemento (kJ/mol)

(a) Energie di legame singolo ( $\sigma$ )

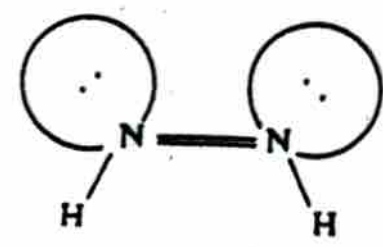
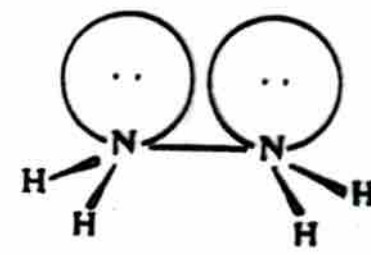
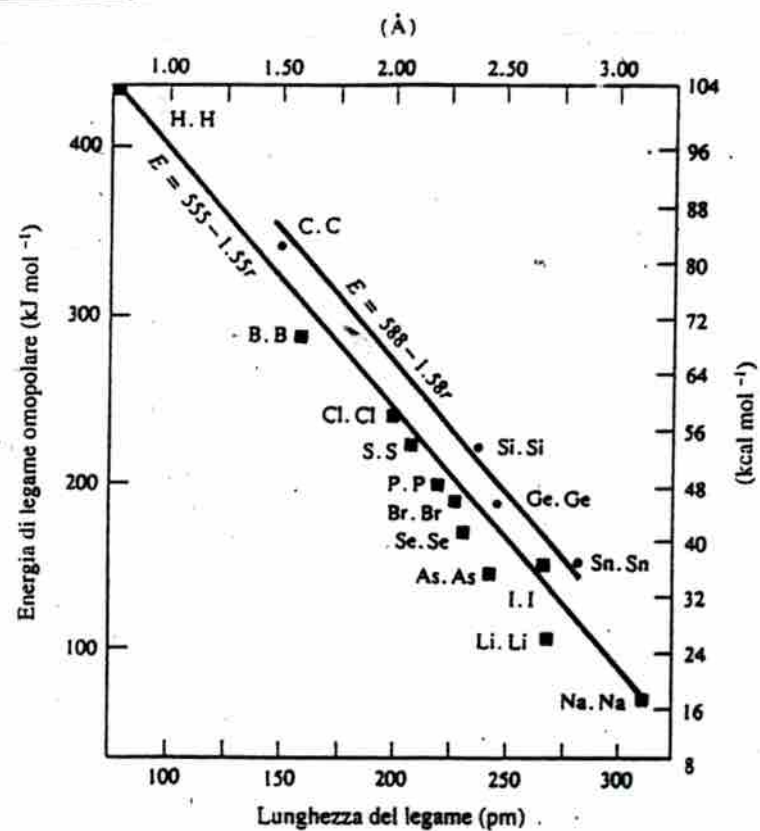
H—H 432						
Li—Li 105	Be—Be (208)	B—B 293	C—C 346	N—N <u>167</u>	O—O <u>142</u>	F—F <u>155</u>
Na—Na 72	Mg—Mg (129)	Al—Al	Si—Si 222	P—P 201	S—S 226	Cl—Cl 240
K—K 49	Ca—Ca (105)	Ga—Ga 113	Ge—Ge 188	As—As 146	Se—Se 172	Br—Br 190
Rb—Rb 45	Sr—Sr (84)	In—In 100	Sn—Sn 146	Sb—Sb 121	Te—Te 126	I—I 149
Cs—Cs 43						At—At 116

(b) Energie di legame  $\pi$

C—C 256	N—N 387	O—O 352
	P—P 140	S—S 199
Ge—Ge 84	As—As 117	Se—Se 100
	Sb—Sb 87	Te—Te 92

MOLTO + SENSIBILI  
ALLA DISTANZA DEI  
LEGAMI  $\sigma$

- E correlati  $\pi_{cov}$  e  $\pi_{met}$
- atomi piccoli generalmente formano legami + FORTI
- $N_2, O_2, F_2$  (?) DIMEN. PICCOLE  $\rightarrow$  EFFETTI OPPOSTI (~~?~~)
- sfere e piani nodali



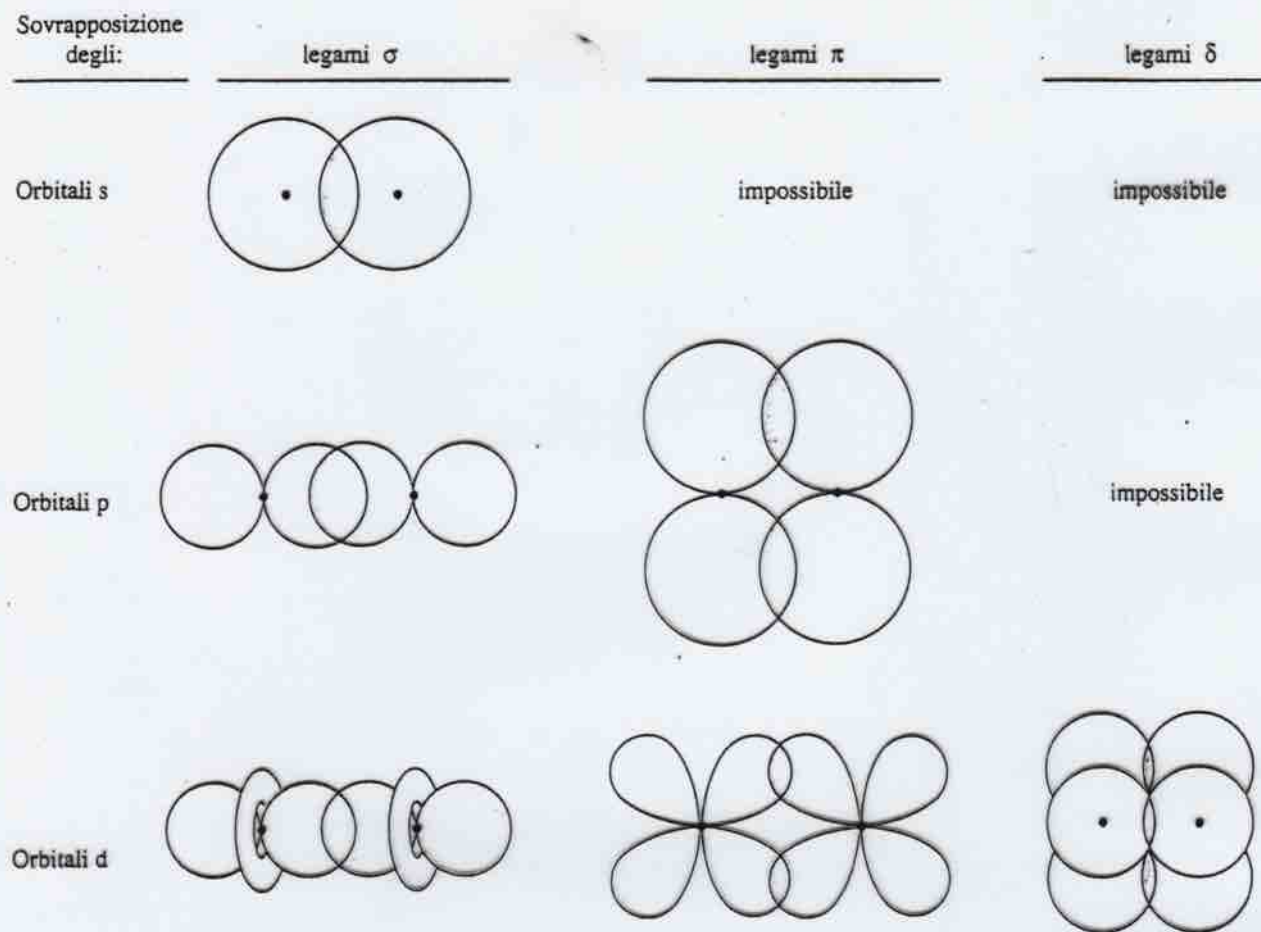
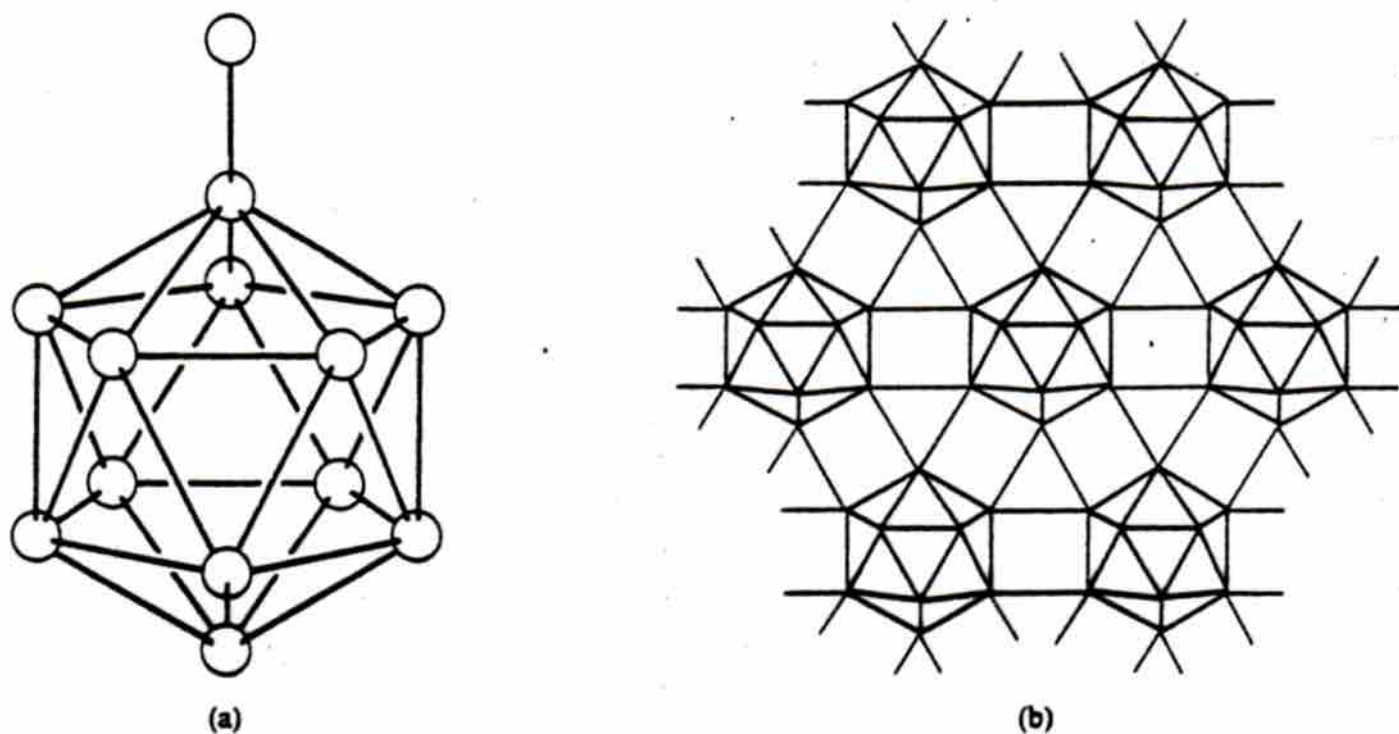


Fig. 6.7 La sovrapposizione di orbitali atomici di due atomi (i cui nuclei sono rappresentati da puntini) che dà legami covalenti. Le regioni di sovrapposizione degli orbitali atomici sono quelle ombreggiate. A sinistra, due orbitali atomici  $s$ ,  $p$  o  $d$  si sovrappongono nella regione ombreggiata dando legami  $\sigma$ . Al centro, due orbitali atomici  $p$  o  $d$  si sovrappongono in due regioni dando legami  $\pi$ . A destra, due orbitali  $d$  si sovrappongono in quattro regioni (una di esse è nascosta) dando un legame  $\delta$ .





**Fig. 6.3** (a) l'unità strutturale della chimica del boro, l'unità icosaedrica  $B_{12}$ , che presenta anche un atomo addizionale legato ad uno degli atomi del boro icosaedrico. (b) Le connessioni (solamente in due dimensioni) degli icosaedri del boro nell'allotropo alfa-romboedrico del boro. Tratto su autorizzazione da N. N. Greenwood ed A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, copyright © 1984 by Pergamon Press.

# PRINCIPALI ALLOTROPI NEI METALLI

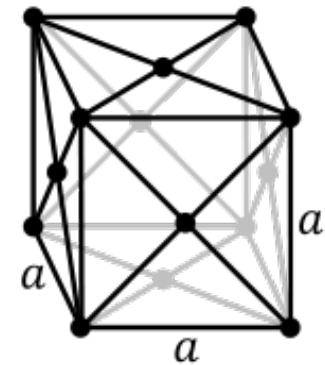
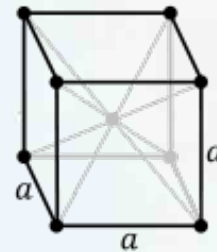
## RETICOLI METALLICI

RETICOLI AD IMPACCHETTAMENTO  
n° di coordinazione 12

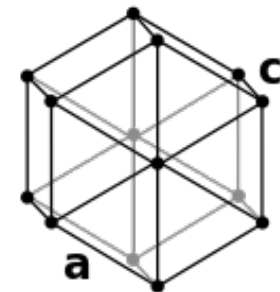
- CUBICO
- ESAGONALE

## RETICOLO CUBICO A CORPO CENTRATO

n° di coordinazione 8



$a <> c$



## TEORIA DELL'ORBITALE MOLECOLARE

Le coppie di elettroni di legame ~~non~~ possono essere localizzate da tutti gli atomi della macromolecola. Gli elettroni di valenza possono essere distribuiti su orbitali molecolari delocalizzati che si estendono a tutto il cristallo (**legame metallico**).

Il numero massimo di orbitali molecolari di legame disponibili per gli elettroni in 1 mole di cristallo sono

blocco s e p  $4/2 N$  ( $2N$ )

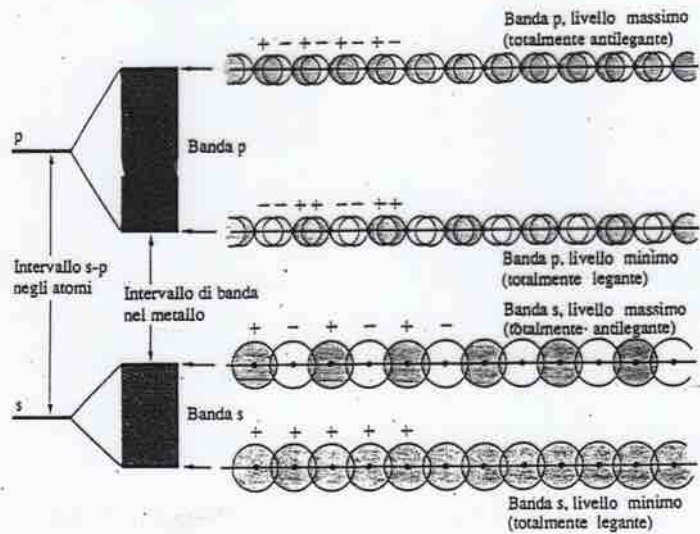
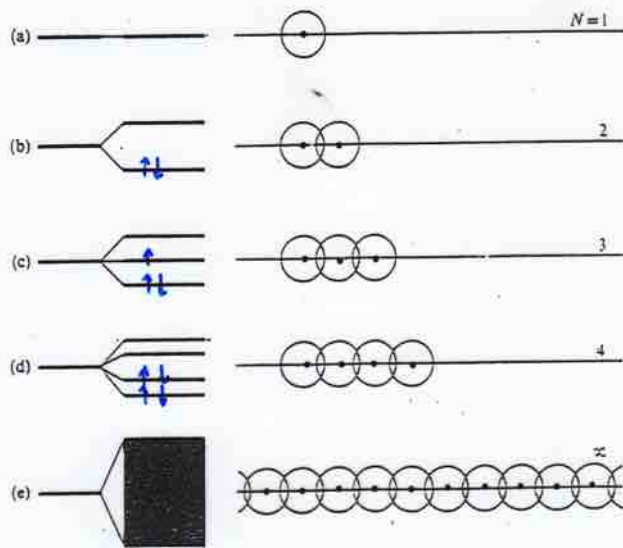
blocco d  $9/2 N$

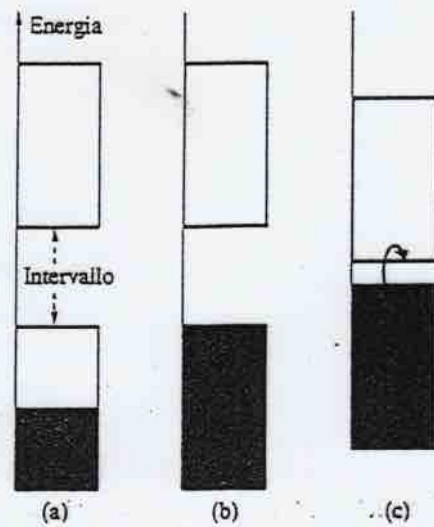
Questi orbitali molecolari differiscono per quantità infinitesimali di energia e stanno lungo ad una banda di orbitali molecolari.

Ogni elettrone su un orbitale molecolare occupato ha a disposizione un orbitale molecolare vuoto ad energia vicina (Lucezza; Conduttività).

La forza di legame metallico dipende sempre dal n° di elettroni di valenza.

# Metalli





(a) Quando  $N$  elettroni occupano una banda di  $N$  orbitali, essa risulta semipiena e gli elettroni prossimi al livello di Fermi (in cima ai livelli completi) risultano mobili. (b) Quando sono presenti  $2N$  elettroni, la banda è completa e il materiale si comporta da isolante. (c) Quando l'intervallo di banda è piccolo, si può verificare il fenomeno della semiconducibilità. In questo caso lo si deve all'eccitazione termica che fa saltare gli elettroni al di là dell'intervallo, ma lo si può indurre anche tramite drogaggio.



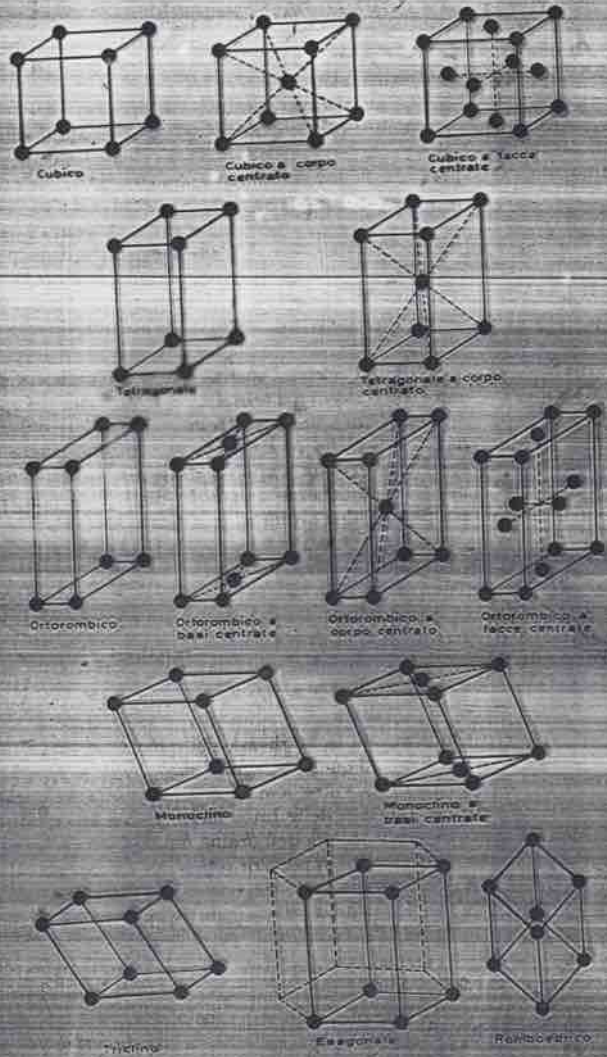


Fig. 2.5 - Reticoli di Bravais

RETICOLO CRISTALLINO E CELLA  
ELEMENTARE

