

## 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:

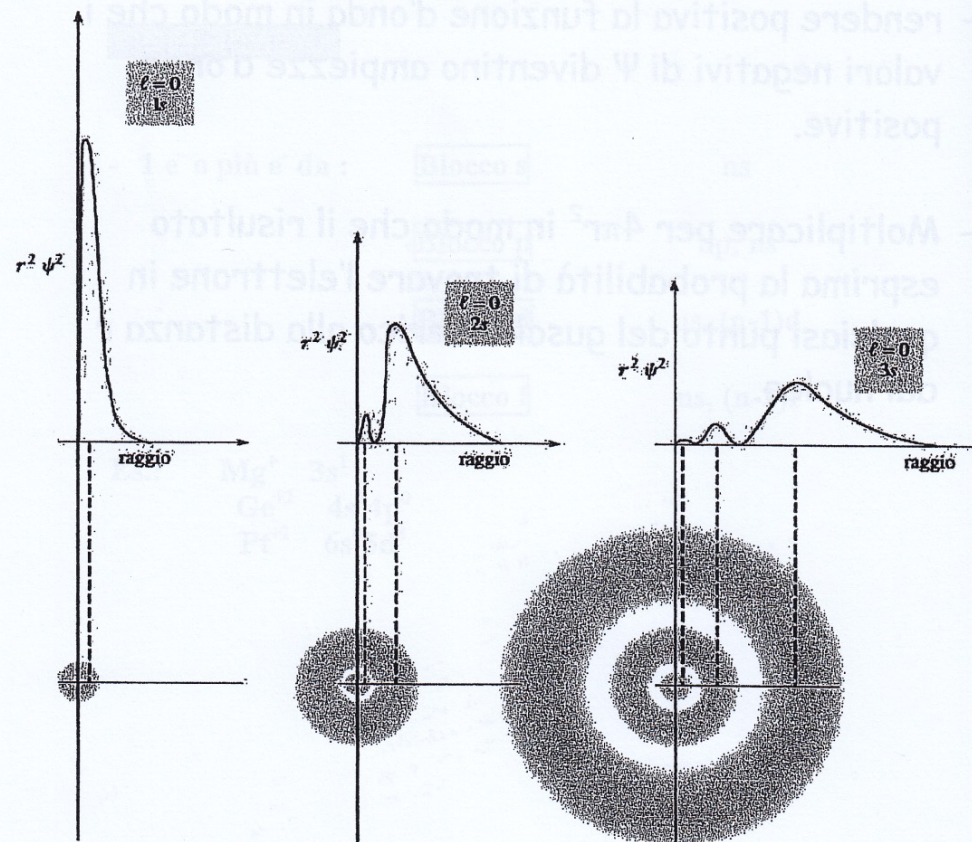
- Rendere quadrata la funzione d'onda in modo che i valori negativi di  $\psi$  diventino ampiezze d'onda positive
- Moltiplicare per  $4\pi r^2$  in modo che il risultato esprima la possibilità di trovare l'elettrone in qualsiasi punto del guscio sferico alla distanza  $r$  dal nucleo.

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.

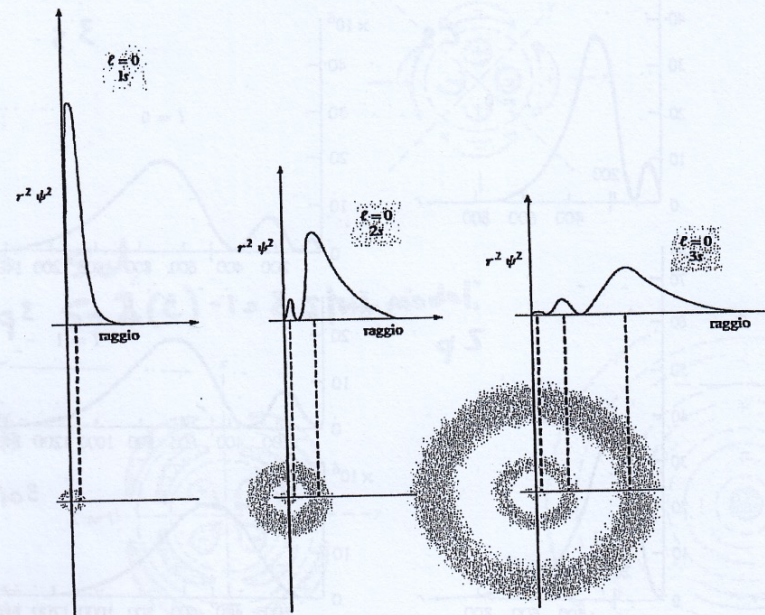


un generico orbitale con  $n, l$  avrà:

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

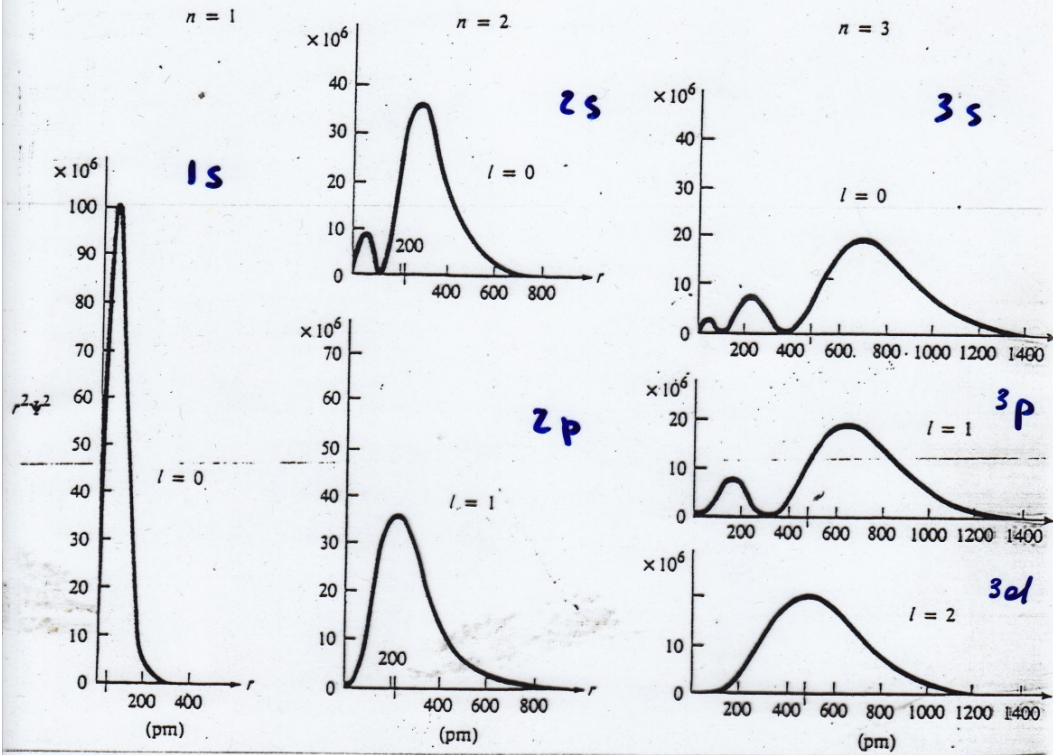
$l$  piani nodali;

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

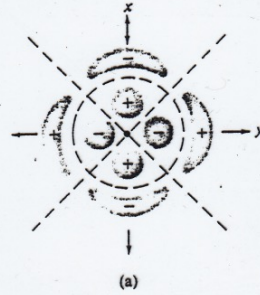


- $n - l - 1$  spca nodali
- $l$  superfici nodali

$n - 1$  nodi (probabilità zero di trovare l'elettrone)

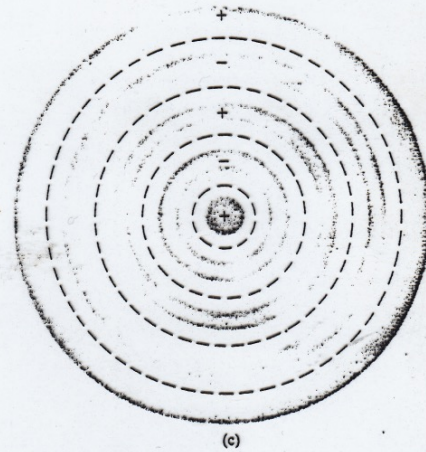
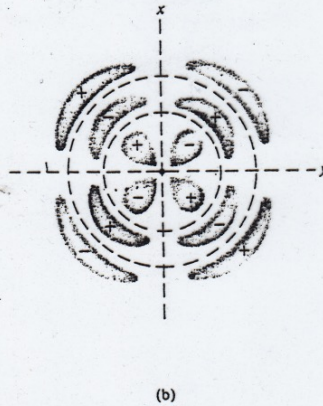
4d

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



5d

$$5 - 2(l) - 1 = 2 \text{ spher. mode!}$$

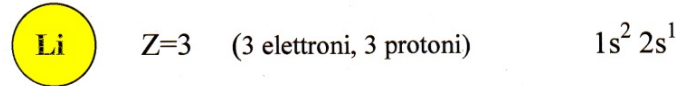


5s

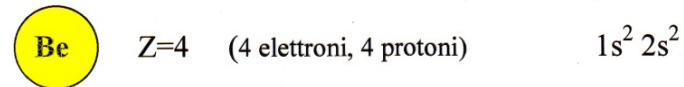
$$5 - 0(l) - 1 = 4 \text{ spher. mode!}$$

## Effetto Schermante

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



n° di protoni che attraggono l'elettrone in 2s     $3-2 = 1$



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  $s > p > d > f$
- 2) dalla capacità di penetrazione dell'orbitale in cui si trova l'elettrone  $s > p > d > f$

*steno  
m*

## 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 schermo 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:

**Br**  $Z=35$   $4^{\circ}$  periodo, gruppo  $17(7)$  blocco p

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

Configurazione elettronica completa:  
 $(1s^2) (2s^2 2p^6) (3s^2 3p^6) (3d^{10}) (4s^2 4p^5)$

Raggruppare orbitali s p e d f  
 $(1s)^2 (2s2p)^8 (3s3p)^8 (3d)^{10} (4s4p)^7$

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:

$(1s)^2 (2s2p)^8 (3s3p)^8 (3d)^{10} (4s4p)^7$

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

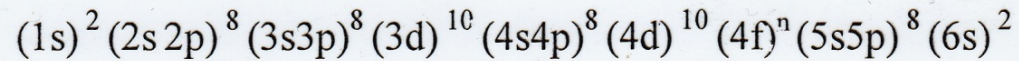
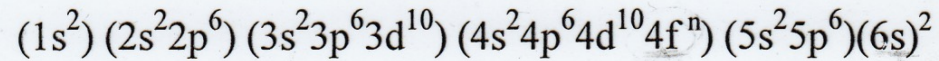
Raggruppare orbitali s p e d  
 $(1s)^2 (2s2p)^8 (3s3p)^8 (3d)^{10} (4s4p)^8$

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:



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

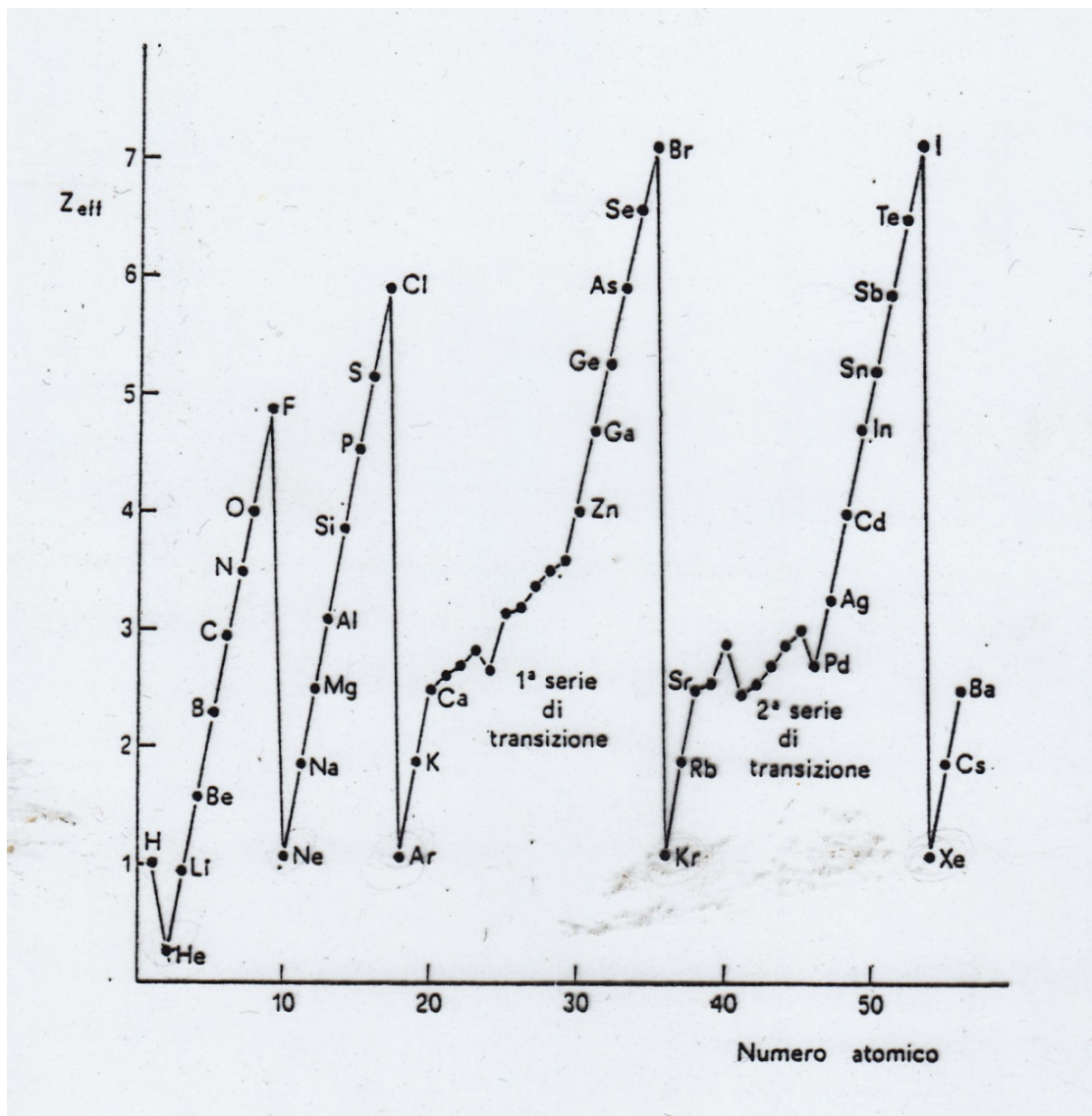
$$8 \text{ e- in } n-1 \quad 8 \times 0.85 \quad S = 6.8$$

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

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

$$Z^* = 2.85$$

costante

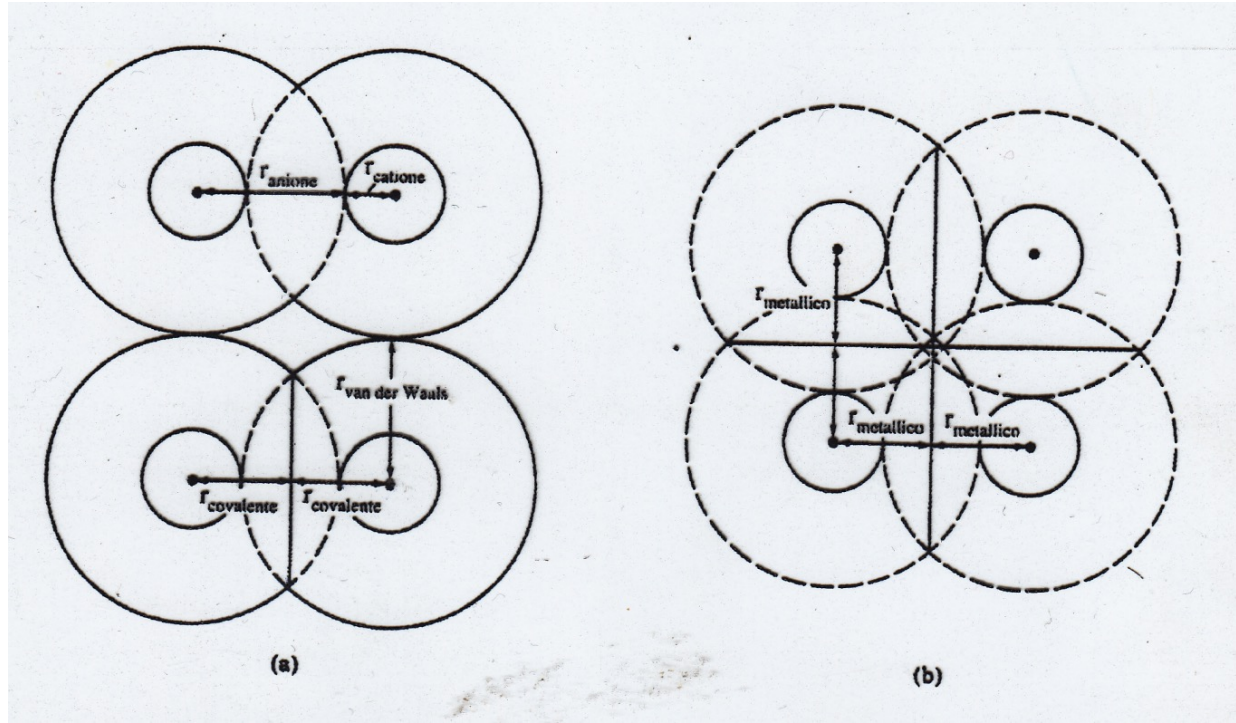


## Andamento periodico dei raggi atomici

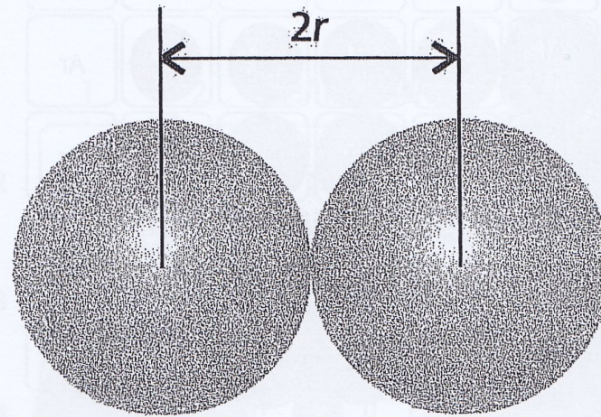
$$r = \frac{a_0 (n^*)^2}{Z^*}$$

- **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<max>**)

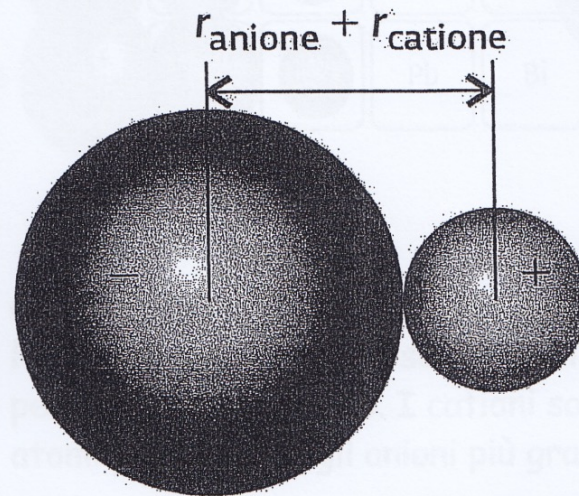
Non è il raggio covalente o ionico di un elemento ma solo una stima grossolana utile per capire l'andamento delle dimensioni degli atomi



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



RAGGIO IONICO





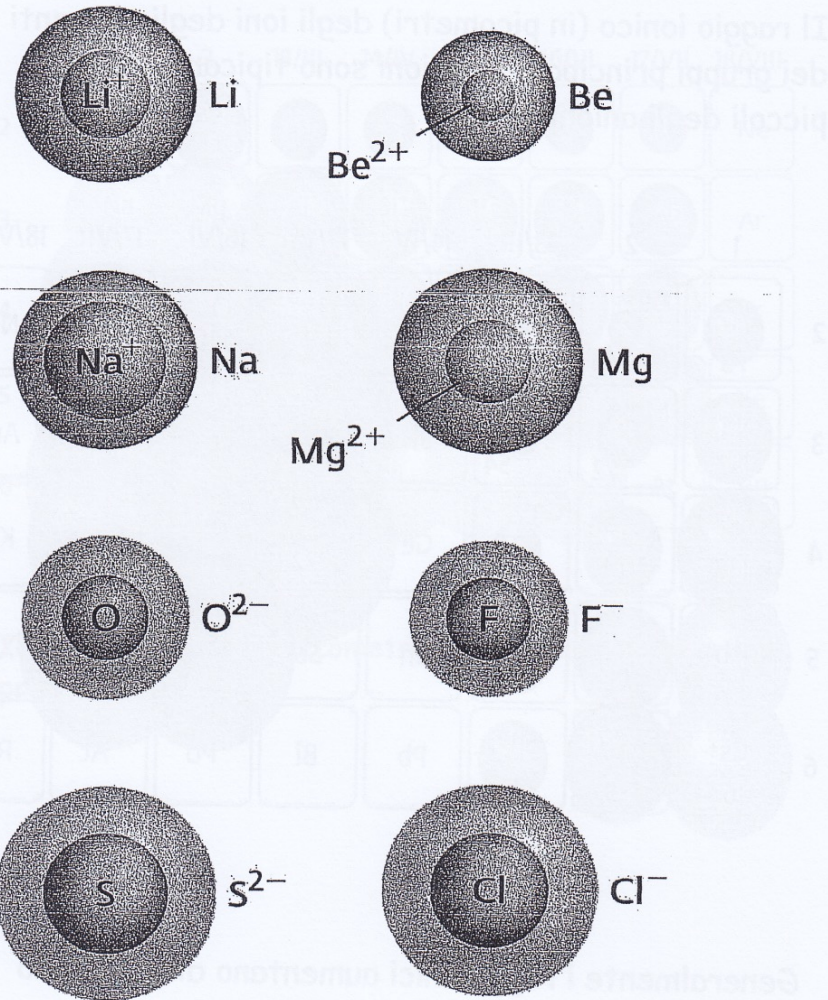
	1	2	13/III	14/IV	15/V	16/VI	17/VII	18/VIII
2	Li 152	Be 113	B 38	C 77	N 75	O 66	F 58	Ne
3	Na 154	Mg 160	Al 143	Si 117	P 110	S 104	Cl 99	Ar
4	K 227	Ca 197	Ga 122	Ge 122	As 121	Se 117	Br 114	Kr
5	Rb 248	Sr 215	In 163	Sn 141	Sb 141	Te 137	I 133	Xe
6	Cs 265	Ba 217	Tl 170	Pb 175	Bi 155	Po 167	At	Rn

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.

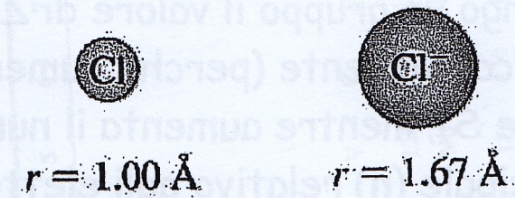
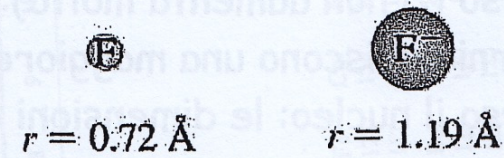
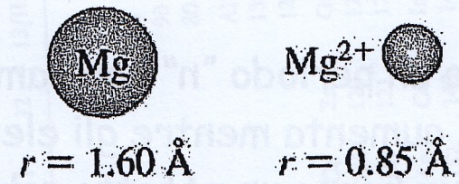
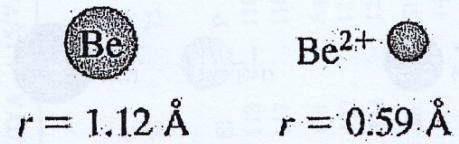
	1	2	13/III	14/IV	15/V	16/VI	17/VII	18/VIII
2	Li <sup>+</sup> 78	Be <sup>2+</sup> 45	B <sup>3+</sup> 23	C	N <sup>3-</sup> 171	O <sup>2-</sup> 140	F <sup>-</sup> 133	Ne
3	Na <sup>+</sup> 102	Mg <sup>2+</sup> 72	Al <sup>3+</sup> 54	Si	P <sup>3-</sup> 212	S <sup>2-</sup> 184	Cl <sup>-</sup> 181	Ar
4	K <sup>+</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

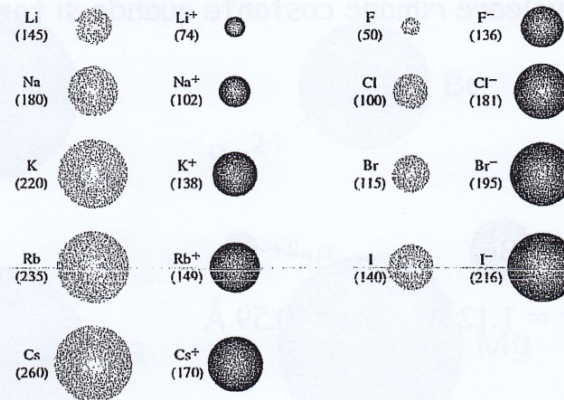
Generalmente i raggi ionici aumentano discendendo lungo il gruppo e diminuiscono da sinistra a destra percorrendo il periodo. I cationi sono più piccoli degli atomi progenitori, gli anioni più grandi.



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>ca. 146 Scandolo</i>				
Atomo	Zn	Cd	Hg							
$\langle r_{\max} \rangle$	166	195	214							
$r_{\text{cov}}$	121	138	139	<i>ca. 139 Lantanide</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  $2s$ , 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 53		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										
			<i>3f</i>	<i>4f</i>	<i>5f</i>	<i>6f</i>	<i>7f</i>	<i>8f</i>	<i>9f</i>	<i>10f</i>	<i>11f</i>	<i>12f</i>	<i>13f</i>	<i>14f</i>	<i>15f</i>	<i>16f</i>			
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<sup>0</sup>**

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<sup>0</sup> 2p<sup>0</sup>**

**3s<sup>0</sup>**

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<sup>0</sup> 3p<sup>0</sup>**

**3s<sup>2</sup>3p<sup>0</sup>**

**4s<sup>0</sup>**

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<sup>0</sup>3d<sup>0</sup>**

**4s<sup>0</sup>3d<sup>10</sup>**

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

**4s<sup>0</sup>4p<sup>0</sup>**

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<sup>2</sup>4p<sup>0</sup>**

**5s<sup>0</sup>**

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<sup>0</sup>4d<sup>0</sup>**

**5s<sup>0</sup>4d<sup>10</sup>**

Ag <sup>+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	In <sup>3+</sup>	Sn <sup>4+</sup>	Sb <sup>5+</sup>	Te <sup>6+</sup>
1.26	0.97	0.81	0.71	0.62	0.56
					I <sup>7+</sup>
					0.5

**5s<sup>0</sup>5p<sup>0</sup>**

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<sup>2</sup>5p<sup>0</sup>**

<b>6s<sup>0</sup></b>	<table border="0"> <tr> <td style="border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black;">Cs<sup>+</sup></td> <td style="border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black;">Ba<sup>2+</sup></td> <td style="border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black;">La<sup>3+</sup></td> <td style="border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black;">Ce<sup>4+</sup></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> </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="border-top: 1px solid black;">Eu<sup>2+</sup></td> <td style="border-top: 1px solid black;">Gd<sup>3+</sup></td> <td style="border-top: 1px solid black;">Tb<sup>4+</sup></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> </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-bottom: 1px solid black;">Yb<sup>2+</sup></td> <td style="border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black;">Lu<sup>3+</sup></td> <td style="border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black;">Hf<sup>4+</sup></td> <td style="border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black;">Ta<sup>5+</sup></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> </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-bottom: 1px solid black;">Au<sup>+</sup></td> <td style="border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black;">Hg<sup>2+</sup></td> <td style="border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black;">Tl<sup>3+</sup></td> <td style="border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black;">Pb<sup>4+</sup></td> <td style="border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black;">Bi<sup>5+</sup></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> </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="border-top: 1px solid black;">Ti<sup>+</sup></td> <td style="border-top: 1px solid black;">Pb<sup>2+</sup></td> <td style="border-top: 1px solid black;">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-bottom: 1px solid black;">Fr<sup>+</sup></td> <td style="border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black;">Ra<sup>2+</sup></td> <td style="border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black;">Ac<sup>3+</sup></td> <td style="border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black;">Th<sup>4+</sup></td> <td style="border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black;">Pa<sup>5+</sup></td> <td style="border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black;">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									



## 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 usuetat; attendibili

### - Elettronegatività di Allred - Rochow

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

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

Electronegatività di Pauling degli Elementi

I																	II		
II												III	IV	III	II	I	He		
1	H 2.20																		
2	Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne	
3	Na 0.93	Mg 1.31	III	II	II	II	II	II	II	I	II	Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar		
4	K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00	
5	Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.60	Mo 2.16	Tc 1.90	Ru 2.20	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.80	Sb 2.05	Te 2.10	I 2.66	Xe 2.60	
6	Cs 0.79	Ba 0.89	Lu 1.27	Hf 1.30	Ta 1.50	W 2.36	Re 1.90	Os 2.20	Ir 2.20	Pt 2.28	Au 2.54	Hg 2.00	Tl 2.04	Pb 2.33	Bi 2.02	Po 2.00	At 2.20	Rn	
7	Fr 0.70	Ra 0.90	Lr	Rf	Ra	106	107		109				Tl(I) 1.60	Pb(II) 1.87					
			6	La 1.10	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm	Sm 1.17	Eu	Gd 1.20	Tb	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb		
			7	Ac 1.10	Th 1.30	Pa 1.50	U 1.38	Np 1.36	Pu 1.28	Am 1.30	Cm 1.30	Bk 1.30	Cf 1.30	Es 1.30	Fm 1.30	Md 1.30	No <sup>4</sup> 1.30		

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

Composto	Electronegatività 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	

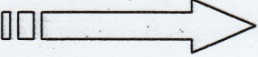
Electronegatività di Allred-Rochow degli Elementi

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	Ge 2.02	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	In 1.49	Sn 1.72	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	Hg 1.44	Tl 1.44	Pb 1.55	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		



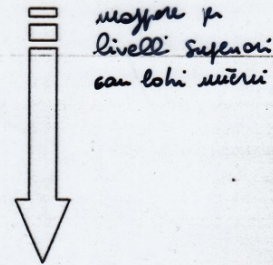
# Effetti della relatività sugli orbitali

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


 Contrazione relativistica  
 (orbitali ns, orbitali np)

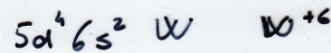
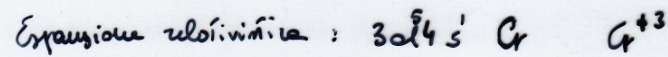
da BOHR

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



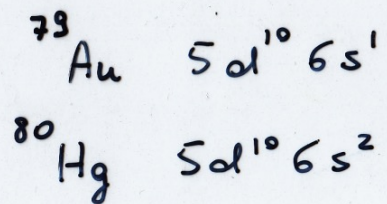
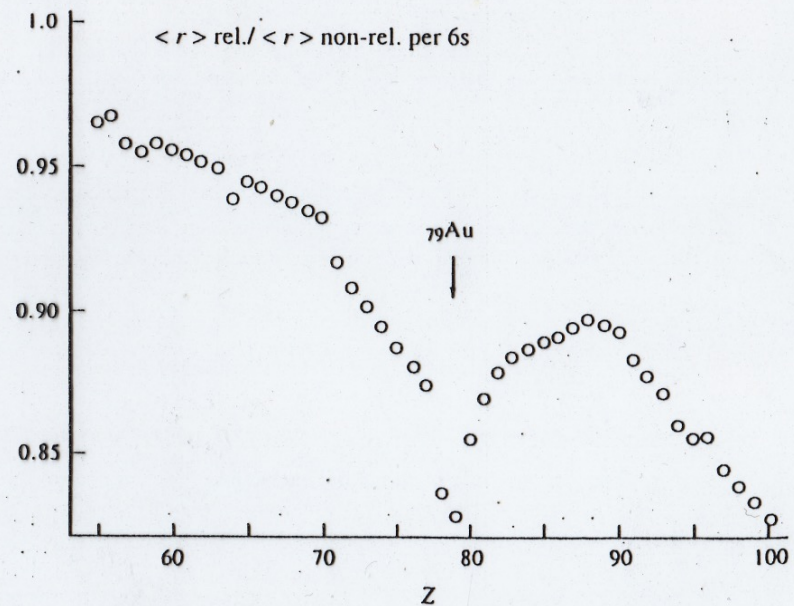
Espansione relativistica  
 (orbitali nd, orbitali nf)

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



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.  $Hg^{+2}$  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

Le 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 e secondo dell'elettrone abbassato.

Si aggiunge un nuovo numero quantico J

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

Quindi esistono  
elettroni

$$6p_{3/2} \quad 6p_{1/2} \quad (l=1 \text{ x orbitali p})$$

$$5d_{5/2} \quad 5d_{3/2} \quad (l=2 \text{ x orbitali d})$$

(gli elettroni  $6p_{1/2}$  restano meglio nel "buco", e subiscono una correzione relativistica (sano + stabile 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/VIII	14/IVA	15/VA	16/VIA	17/VIIA	18/VIIIA														
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	Ha	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 condivisa

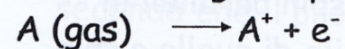
blocco d comune +2 +3

blocco f comune +3

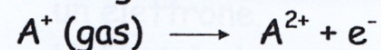
## ENERGIA DI IONIZZAZIONE

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

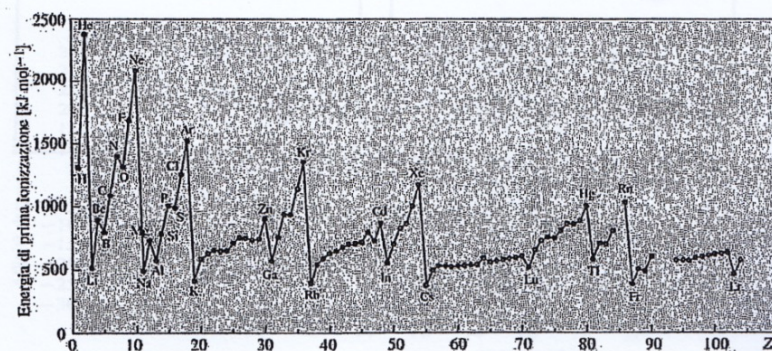


L'energia relativa alla reazione:

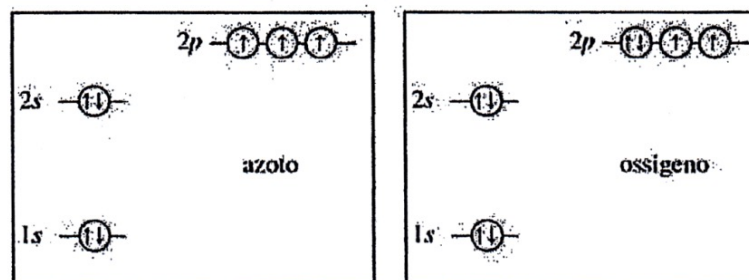


Si definisce energia di seconda ionizzazione, etc.

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



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	Te 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	509	Ra	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

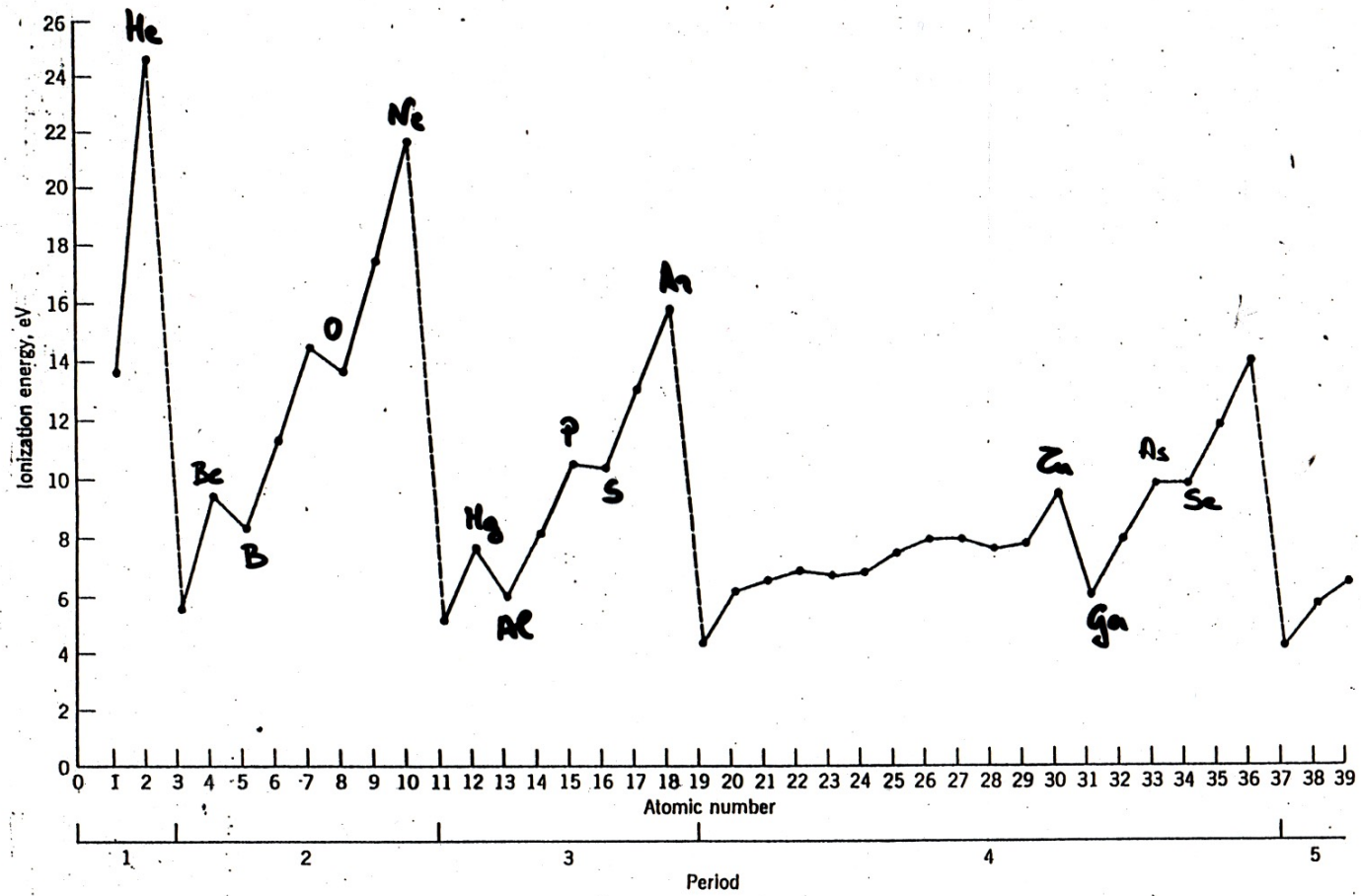
Element	First	Second	Third	Fourth	Fifth	Sixth	Seventh	Eighth
H	13.6							
He	24.6	54.4						
Li	5.4	75.6	122.4					
Be	•9.3	18.2	153.9	217.7				
→ B	8.3	•25.1	37.9	259.3	340.2			
C	11.3	•24.4	•47.9	64.5	342.1	490.0		
N	14.5	29.6	47.4	•77.5	97.9	552.1	667.0	
O	13.6	35.1	54.9	77.4	113.9	138.1	739.3	871.1
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.

-19

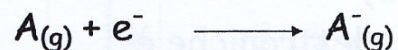
$$1\text{eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ Joules} = 23 \text{ kcal/mol}$$





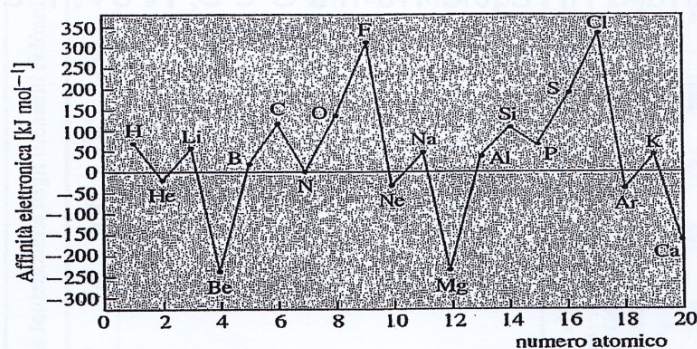
## AFFINITÀ ELETTRONICA.

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	0										27	122	-7	141	328	
3	Ne	Na	Mg										Al	Si	P	S	Cl	
0	53	0	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	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	0	50	100	100	70	110	120	60	126	0	29	121	101	190	295
6	Xe	Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
0	46	0	0	50	0	60	60	15	110	160	205	223	0	30	110	110	180	270