

## 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  $\text{nox}$ )

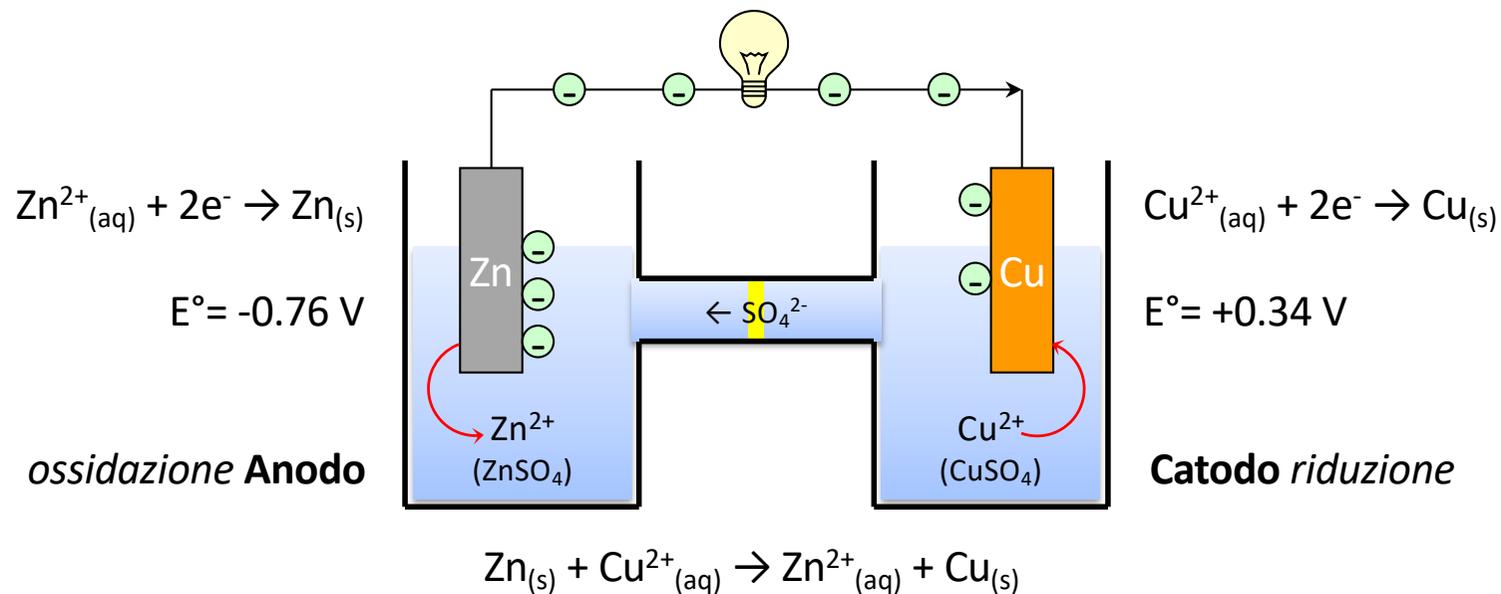
# Celle elettrochimiche

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

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

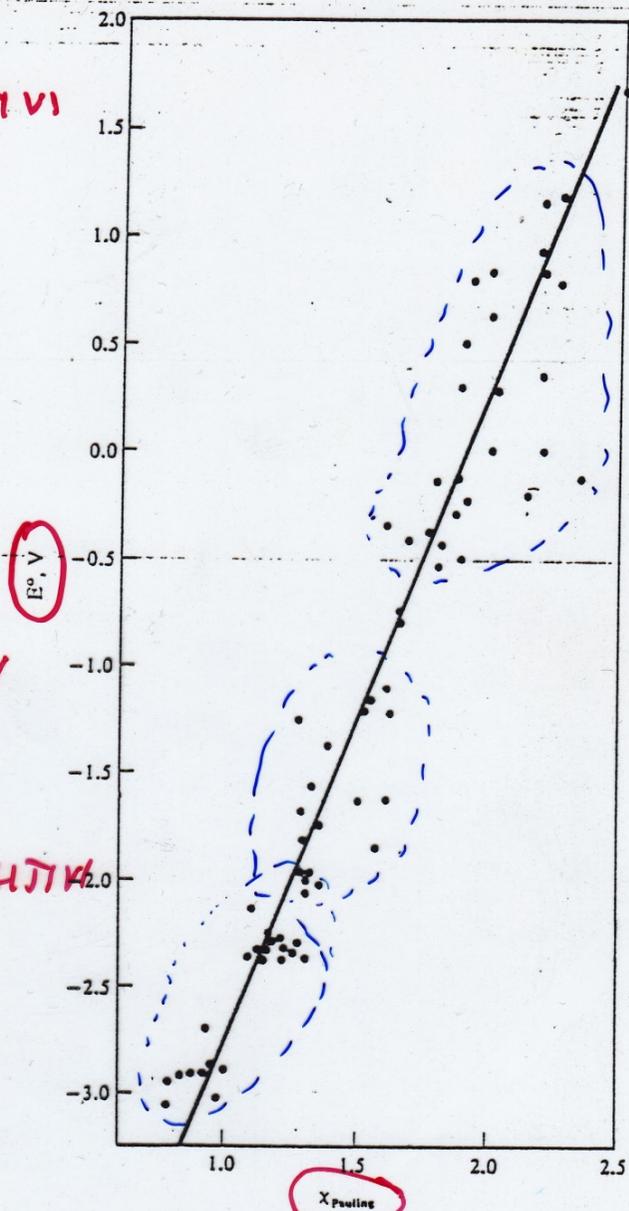


Fig. 5.6 Potenziale di riduzione standard ( $E^\circ$ ) del catione più comune di ogni elemento metallico in funzione della sua elettronegatività di Pauling.

Potenziali di Riduzione Standard degli Ioni Metallici Idratati

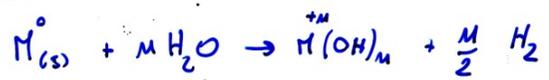
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13/IIIA	14/IVA	15/VA	16/VIA
1	H +1 0.00															
2	Li +1 -3.04	Be +2 -1.85														
3	Na +1 -2.71	Mg +2 -2.37											Al +3 -1.66			
4	K +1 -2.93	Ca +2 -2.87	Sc +3 -2.02	Ti +3 -1.21	V +3 -0.87	Cr +3 -0.74	Mn +2 -1.19	Fe +2 -0.47	Co +2 -0.28	Ni +2 -0.23	Cu +1 +0.52	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 +0.85	Ir +3 +1.16	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 ECCEZIONEGATIVI (NOBILI)

Differenze dall'elettropositivita'



**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 -0.11	Re +3 +0.3	Os +2 +0.85	Ir +3 +1.16	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 -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.

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

Le maggior parte non ossida  $H_2O$  o  $H^+$

I loro anioni sono invece dei buoni riducenti.

hanno il n°ox minimo non 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 ELEGANTE CASI

ELEGANTE CASI

## 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

*Riducibili  
debol*

**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>0</sub> sono calcolati dai valori di pK<sub>n</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 / VIIA			
Potenzi di Riduzione Standard degli Elementi nei Numeri di Ossidazione di Gruppo Ridotti da due Elettroni							
		<sup>+4</sup> CO <sub>2</sub> → CO -0.12 V	<sup>+5</sup> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> → HNO <sub>2</sub> +0.94 V				
Periodo							
			<sup>+6</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> → H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> +0.17 V	<sup>+7</sup> ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> → ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> +1.19 V			
4	<sup>+3</sup> Zn <sup>2+</sup> → Zn -0.76 V	Ga <sup>3+</sup> → Ga <sup>+</sup> -0.40 V	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	BrO <sub>4</sub> <sup>-</sup> → BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> +1.74 V	
5	Cd <sup>2+</sup> → Cd -0.40 V	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	Hg <sup>2+</sup> → Hg +0.85 V	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	

- Sono misurate rispetto all'elemento col idrogeno  
pH acidi ossoanioni o ossoacidi e seconda delle loro forze

→ + OSSIDANTI (Tendono ad acquisire elettroni)  
minore stabilit  alti stati di ossidazione

↕ massimo potere ossidante agli elementi del gruppo (IV e V)  
no 6 e 7 gruppo

VI

VII

VIII

Potenziali di Riduzione Standard degli Ossoanioni e Acidi del Blocco-d (altissimi ox)

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 e  $T = \text{ambiente}$  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 e  $T = \text{ambiente}$  e  $P = 1 \text{ Atm}$ )

(invidioso se l'elemento allo stato gassoso consiste solo di atomi singoli.

Differenze per molecole biatomiche allo stato gassoso come  $\text{O}_2$  ;  $\text{N}_2$  ;  $\text{F}_2$  ;  $\text{H}_2$

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
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 0	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.

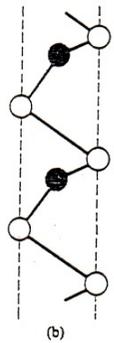
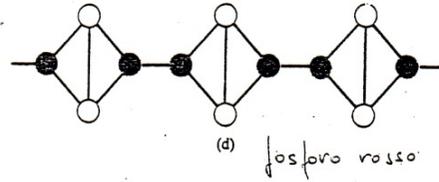
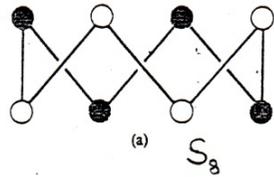
NOTA: I valori preceduti da \* sono entalpie di vaporizzazione, che di solito sono leggermente inferiori ai calori di atomizzazione reali, in quanto i metalli vaporizzano parzialmente come molecole diatomiche o poliatomiche.

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> Stratificat. Proso → T <sub>F</sub> = 600°C	P <sub>4</sub> Tetraed. (Bianco) T <sub>F</sub> = 44°C	S <sub>8..</sub> Ciclico P <sub>F</sub> = 119°C	S <sub>3, S2</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> Ciclico (Nero) n → 1000	Br <sub>2</sub> P <sub>eb</sub> = 59°C	Kr P <sub>eb</sub> = -152°C
	Sn < 13°C grigio, a Diamante	Sn + stable Tami, bianco, metallico	Sb grigio stratificato	Sb <sub>4</sub>	Te elcoidale		I <sub>2</sub> solido	Xe P <sub>eb</sub> = -107°C
	Pb Metallico		Bi stratificato		Po Metallico			Rn P <sub>eb</sub> = -62°C

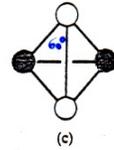
Piccole molecole

Macromolecole

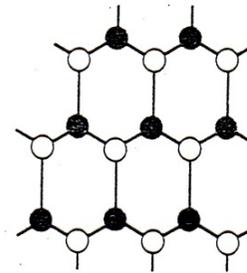
Reticoli metallici



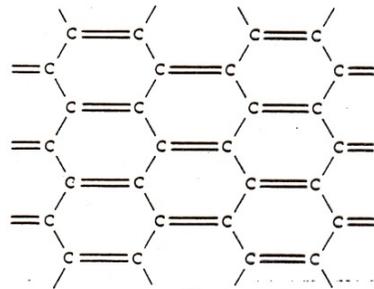
Selenio grigio  
(struttura euclidea)



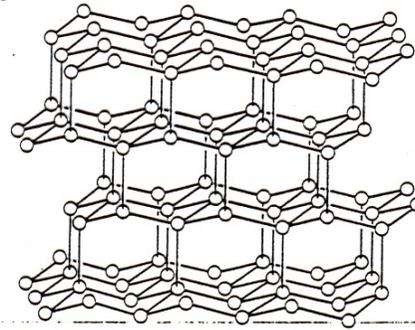
$P_4$   
fosforo bianco  
Tetraedrico



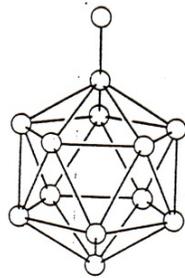
fosforo nero  
(forma zombacchica)



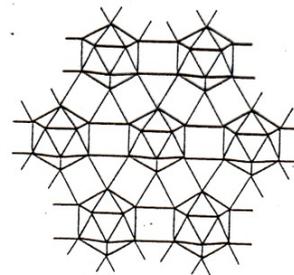
grafite (ipercristallino)



Diamante (tetraco)

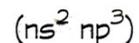


Unità icosaedrica  $B_{12}$



Allotropo 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

E' 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

E' PREFERIBILE L'ALLOTROPO CON LEGAME SINGOLO

REGOLA di ENGEL - BREWER : Em legame  
 di piccoli dal n° medio pu atomo di  
 elettroni non accoppiati disponibili pu 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	<u>6</u>	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

↑ +  
↓ -

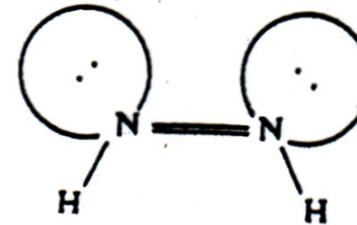
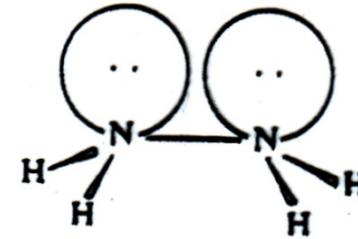
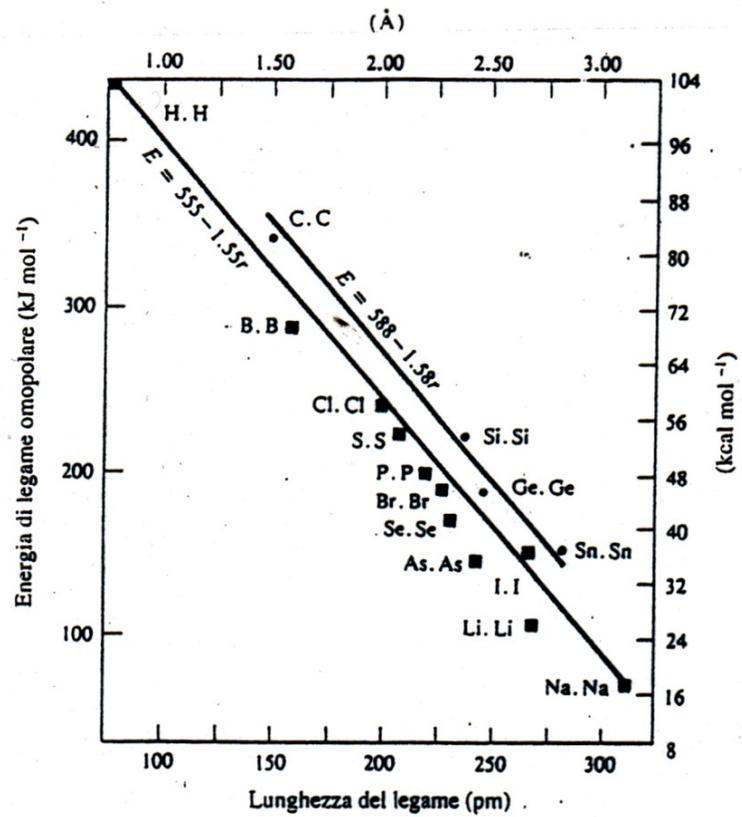
(b) Energie di legame  $\pi$

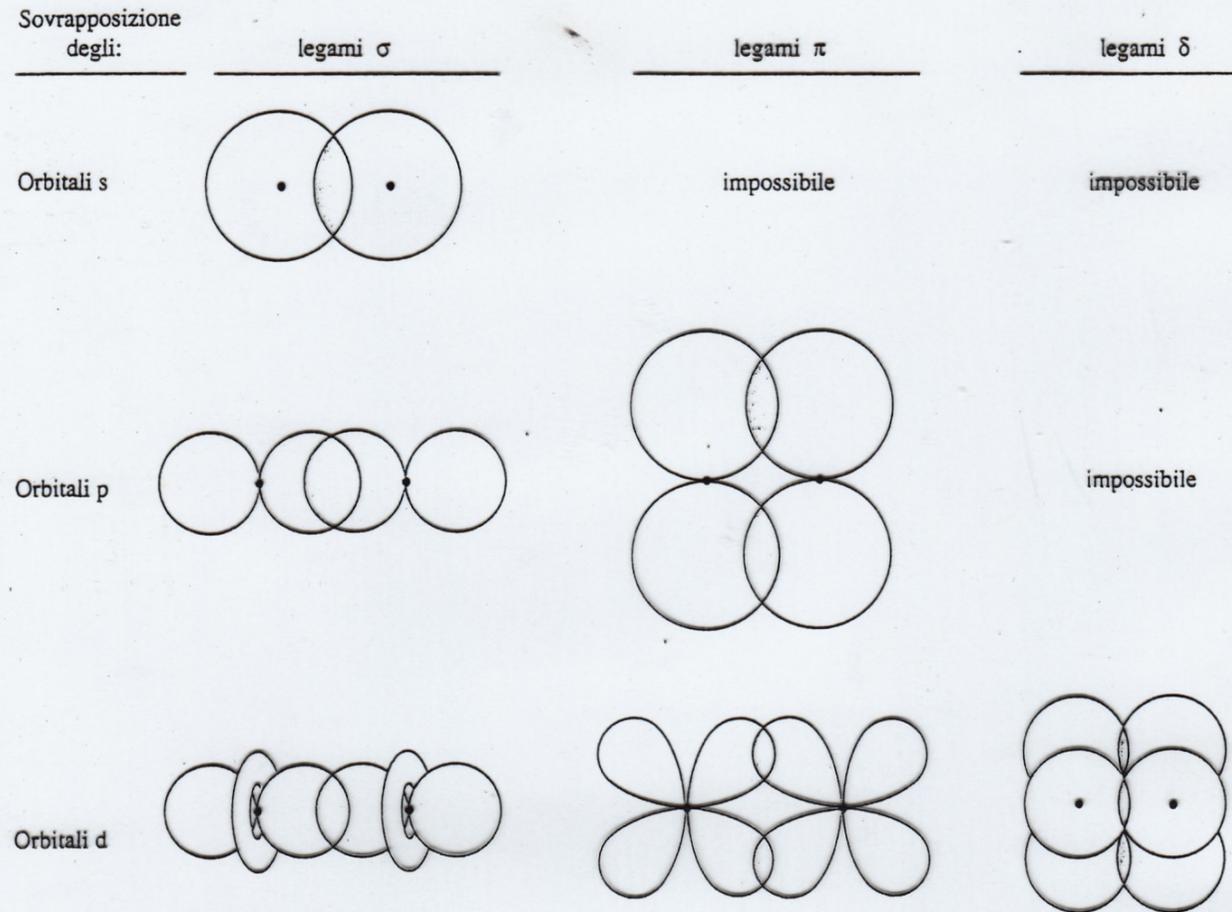
MOLTO + SENSIBILI  
ALLA DISTANZA DEI  
LEGAMI  $\sigma$

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

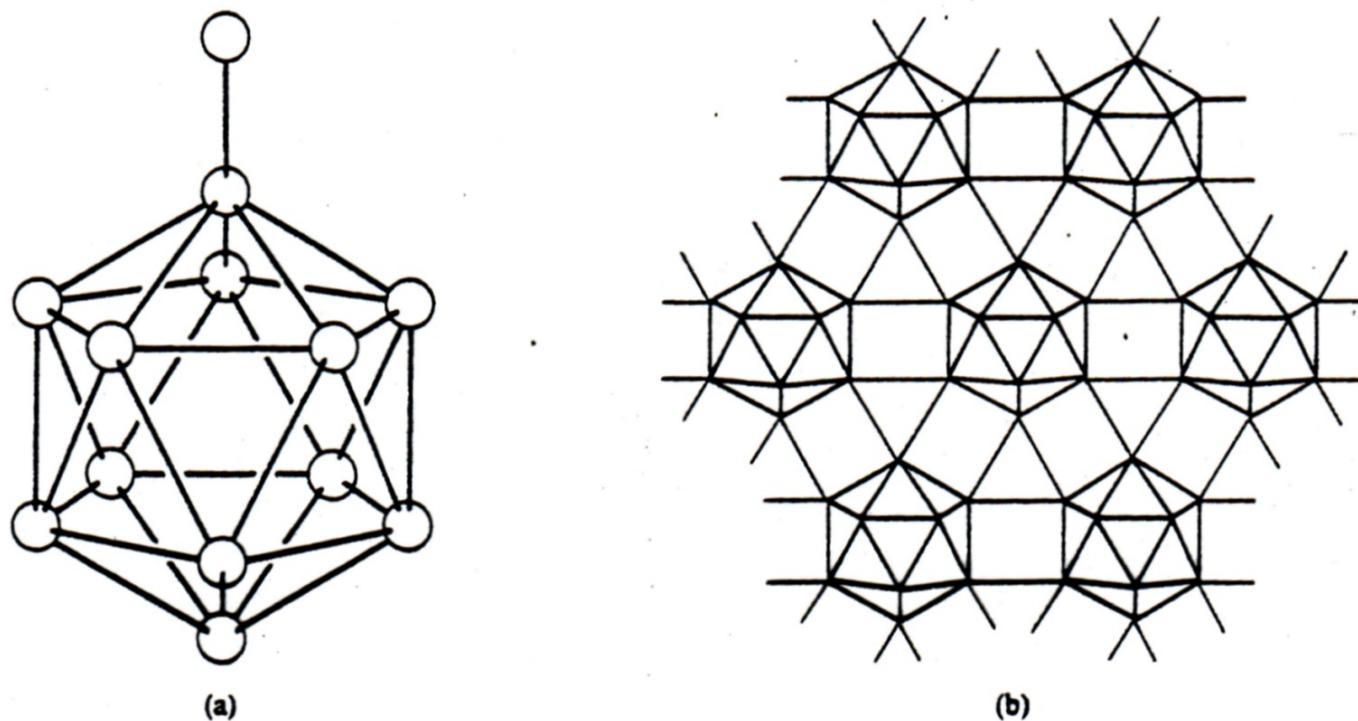
↓

- E correlati  $\pi$  cov e  $\pi$  met
- atomi piccoli generalmente formano legami + FORTI
- $N_2$ ,  $O_2$ ,  $F_2$  (?) DIMEN. PICCOLE → EFFETTI OPPOSTI (~~?~~)
- sp<sup>2</sup> e pi<sup>2</sup> nodale





**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

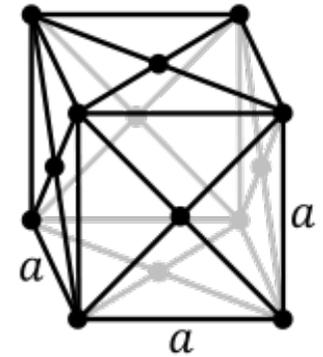
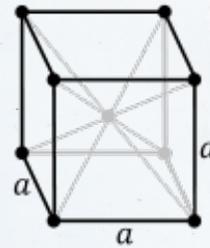
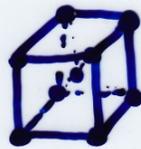
## RETICOLI METALLICI

RETICOLI AD IMPACCHETTAMENTO  
n° di coordinazione 12

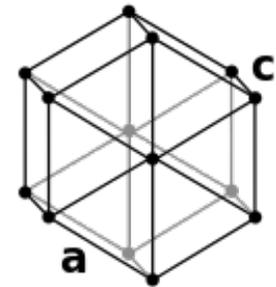
- CUBICO
- ESAGONALE

## 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  $4/2 N$  ( $2N$ )

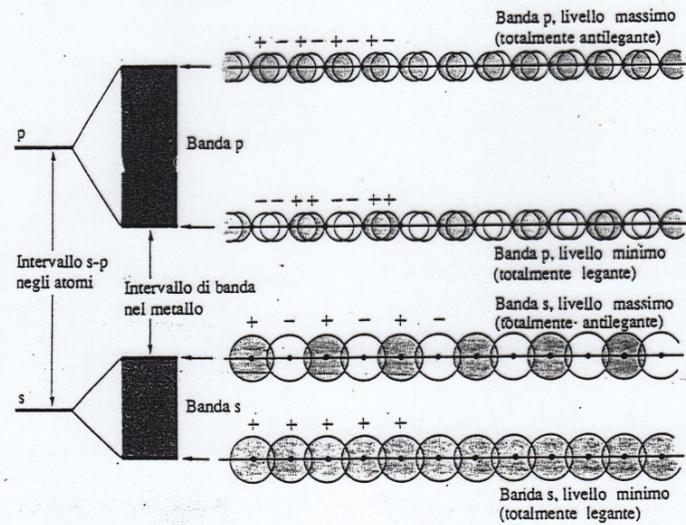
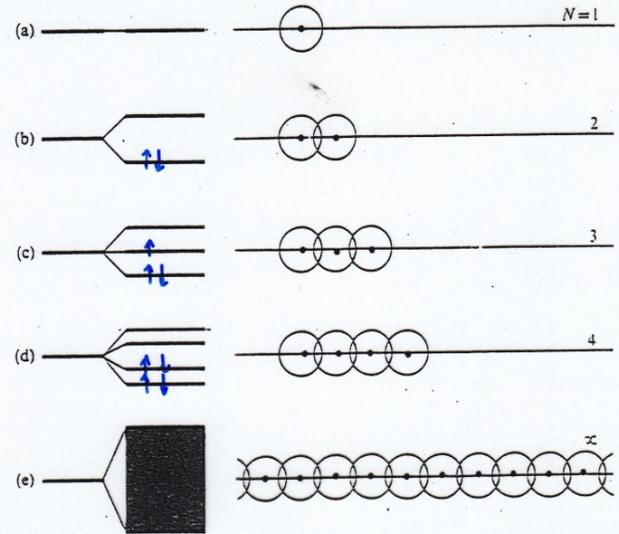
blocco d  $9/2 N$

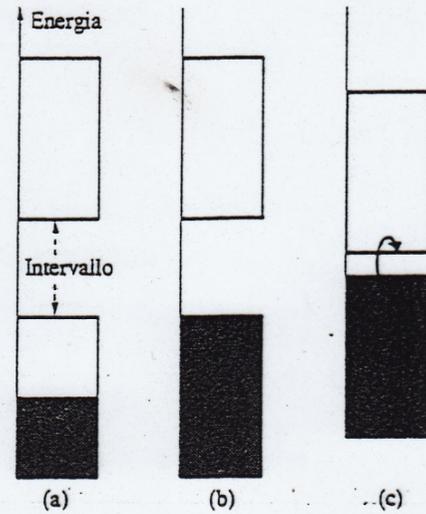
Questi orbitali molecolari differiscono per quantità infinitesimali di energia e stanno lungo ad una banda di orbitali molecolari.

Ogni elettrone su un orbitale molecolare occupato ha a disposizione un orbitale molecolare vuoto ad energia vicina (Luce e calore; 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.

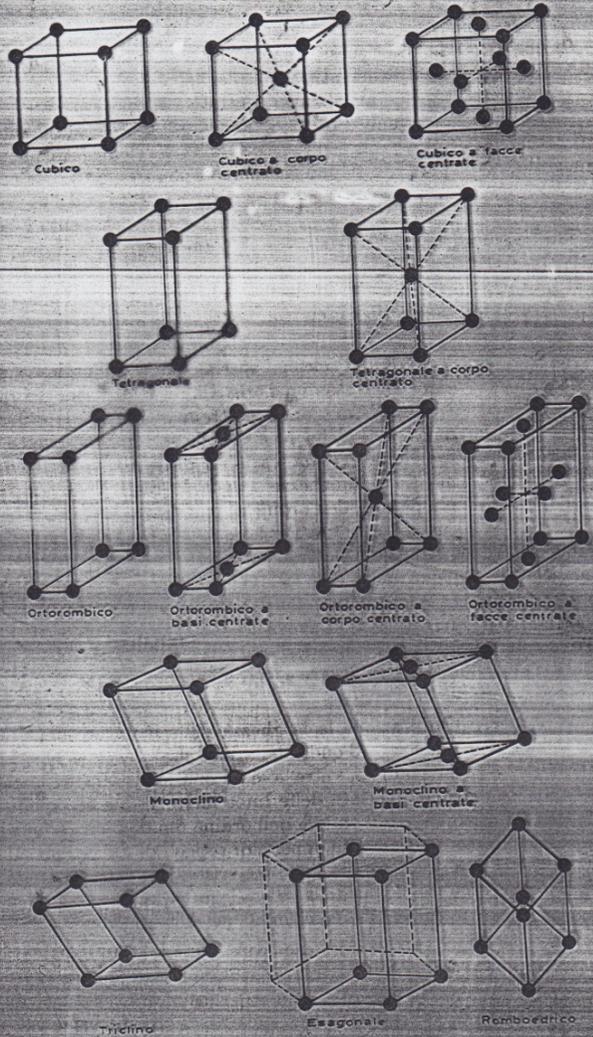


Fig. 3.5 - Reticoli di Bravais

RETICOLO CRISTALLINO E CELLA  
ELEMENTARE

