

TAVOLA PERIODICA (Mendeleev, 1869)

- Osservazione e correlazione di proprietà chimiche (reattività, colore, solubilità, acidità, etc.)
Li, Na, K, Rb
Mg, Ca, Sr, Ba
F, Cl, Br, I
- Ordinamento secondo Peso Atomico (non Numero Atomico Z: non si conosceva la struttura intima della materia.)
Inversioni: Co/Ni; Te/I
- Previsione dell'esistenza di nuovi elementi in base a 'buchi' nella classificazione

Proprietà	Eka-Silicio	Germanio (1886)
Peso atomico	72 g mole ⁻¹	72,6 g mole ⁻¹
Densità	5,5 g cm ⁻³	5,5 g cm ⁻³
Punto di fusione	Alto	937 °C
Aspetto	Grigio	Grigio
Ossido	EO ₂	GeO ₂
<i>Aspetto</i>	<i>Solido bianco</i>	<i>Solido bianco</i>
<i>Densità</i>	<i>4,7 g cm⁻³</i>	<i>4,23 g cm⁻³</i>
Cloruro	ECl ₄	GeCl ₄
<i>Punto di ebollizione</i>	<i><100°C</i>	<i>84°C</i>
<i>Densità</i>	<i>1,9 g cm⁻³</i>	<i>1,84 g cm⁻³</i>

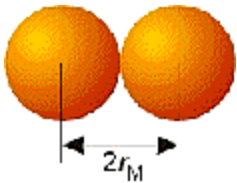
Proprietà Periodiche

I: Raggi Atomici e Ionici

- I raggi di atomi, ioni, etc., sono delle grandezze fittizie, *additive*, che rendono conto delle distanze interatomiche.
- Le distanze interatomiche si possono misurare in fase gassosa con tecniche di spettroscopia rotazionale e diffrazione di elettroni, in fase solida con tecniche di diffrazione di raggi-X o neutroni.

Raggio Atomico: valore della distanza più probabile nella distribuzione della densità elettronica radiale del guscio più esterno (*teorico*, non sperimentale)

Raggio Metallico: Distanza fra i due nuclei: $d = 2r_M$

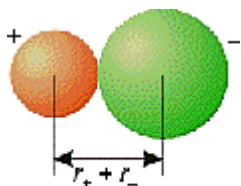


1 Metallic radius

Per il metallo Rame: $\text{Cu-Cu} = 2.70 \text{ \AA}$
da cui: $r_{\text{Cu}} = 1.35 \text{ \AA}$

Raggio Ionico:

Distanza fra i due nuclei: $d = r_{\text{Catione}} + r_{\text{Anione}}$



3 Ionic radius

Per il solido MgO: $\text{Mg} - \text{O} = 2.05 \text{ \AA}$
 $d = r_{\text{Mg(II)}} + r_{\text{O(-II)}}$
assumendo $r_{\text{O(-II)}} = 1.40 \text{ \AA}$ $r_{\text{Mg(II)}} = 0.65 \text{ \AA}$

Questi valori sono arbitrari, fissi, universali, trasferibili?

- $Z_{\text{eff}} = Z - s = \text{Carica efficace}$; $s = \text{costante di schermo}$, che dipende dalla presenza, o meno, di elettroni di core.
- E ed r dipenderanno da Z_{eff} , non da Z .
- Scendendo in un gruppo, i raggi atomici **crescono**, dato che, a parità di carica nucleare 'efficace' sentita dagli elettroni di valenza, cambia il numero quantico n - *diversa distribuzione radiale*
- Muovendosi, in un periodo, da sinistra a destra, rimango nello stesso sottolivello, ma schermo sempre meno l'aumento di Z : il raggio atomico **diminuisce**.
- All'interno delle transizioni d ed f , si hanno minime variazioni, per lo più legate alla possibilità di distribuire *omogeneamente* gli elettroni spaiati.

Ti	1.47	V	1.34	Cr	1.28	Mn	1.27
Zr	1.60	Nb	1.46	Mo	1.39	Tc	1.36
Hf	1.59	Ta	1.46	W	1.39	Re	1.37

- La variazione netta tra la I e la II transizione (0.10-0.20 Å) non c'è fra la II e la III.

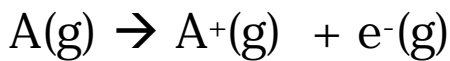
Contrazione Lantanoidea

Ovvero gli elettroni f non schermano a sufficienza il nucleo, e gli atomi sono più piccoli di quanto previsto da $Z_{\text{eff}} = Z - \sigma$.

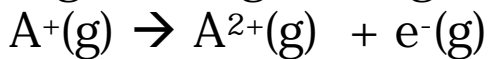
Proprietà Periodiche

II: Energia di Ionizzazione

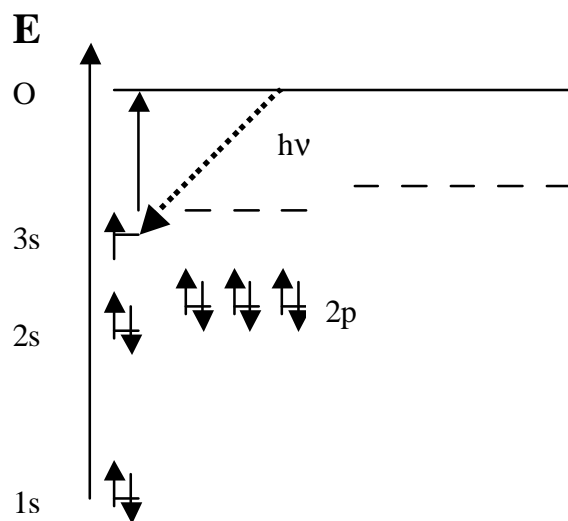
- L'energia di ionizzazione (impropriamente detta Potenziale di Ionizzazione) è *la minima energia necessaria per rimuovere - all'infinito - un elettrone da un qualsiasi sistema (atomico, molecolare, etc.)*
- Per gli atomi, si fa riferimento allo *stato gassoso*



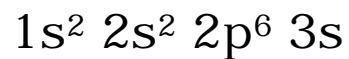
I ionizzazione



II ionizzazione



Na, Z = 11



Osservazioni:

$$E_{II} > E_I$$

rimozione di e^- da ione carico +
metalli alcalini

$$E_{II} \gg E_I$$

$ns \rightarrow$ gas nobile $\rightarrow (n-1)s^2(n-1)p^5$

$$E_{II} \sim E_I$$

metalli alcalino-terrosi

$ns^2 \rightarrow ns \rightarrow$ gas nobile

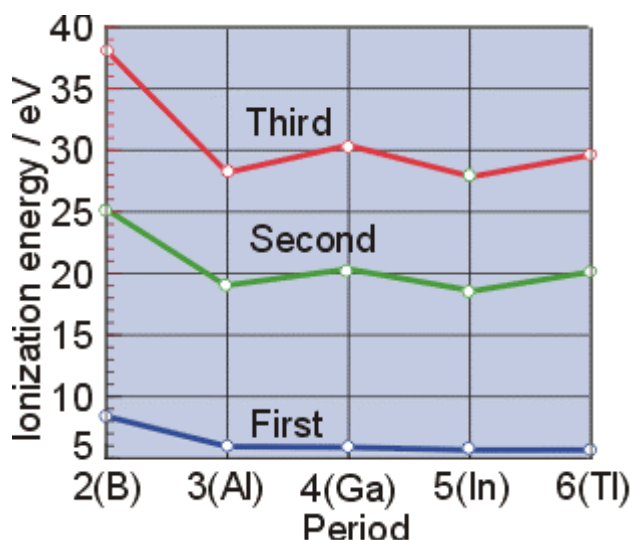
L'energia di I ionizzazione:

- **Aumenta** da sinistra a destra nello stesso periodo parallelamente all'aumento di Z_{eff} .
- **Crolla** dopo i gas nobili poiché l'elettrone va in uno strato - shell - nuovo (la carica nucleare è efficacemente schermata da tutti gli altri elettroni di core)

La separazione ns e np , negli elementi *tipici*, **aumenta** da sinistra a destra e dall'alto in basso:

- *Le energie di ionizzazione degli elettroni p sono più piccole di quelle degli elettroni s.*
- *Per elementi a Z alto, i doppietti s sono inerti (di core?)*

B	3+	C		N	
Al	3+	Si	4+	P	
Ga	3+	Ge	4+	As	5+/3+
In	3+/1+	Sn	4+/2+	Sb	5+/3+
Tl	3+/1+	Pb	4+/2+	Bi	5+/3+

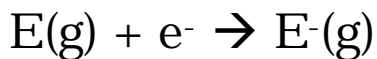


Variazione delle energie di I, II e III ionizzazione

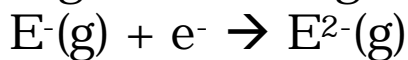
Proprietà Periodiche

III: Affinità elettroniche

- L'affinità elettronica è l'energia sviluppata nel processo di *addizione di un elettrone* in una specie gassosa:



I Affinità elettronica



II Affinità elettronica

Diversamente dalle E.I. (sempre >0!), le A.E. possono avere segni positivi e negativi:

- A.E. < 0 La reazione è *favorita*
- A.E. > 0 La reazione è *sfavorita*

In kJ mole⁻¹

Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
-60	+240	-28	-122	+7	-142 (+844)	-328	+21
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
-53	+232	-44	-120	-72	-200 (+532)	-349	+29
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
-48	+156	-29	-117	-77	-195	-325	+35
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
-47	+52	-29	-121	-101	-190	-295	+41

- Alcalini: $ns \rightarrow ns^2$; alcalino-terrosi: $ns^2 \rightarrow ns^2 np$
- Alogeni: $ns^2 np^5 \rightarrow ns^2 np^6$ (gas nobile!)
- A.E.(II) sempre > 0 !
- Gas Nobili: A.E.(I) > 0 (ed anche E.I.(I) >> 0 !)

Proprietà Periodiche

IV: Elettronegatività (Pauling)

- L'elettronegatività misura la tendenza di un atomo ad attrarre elettroni di valenza su di sé:

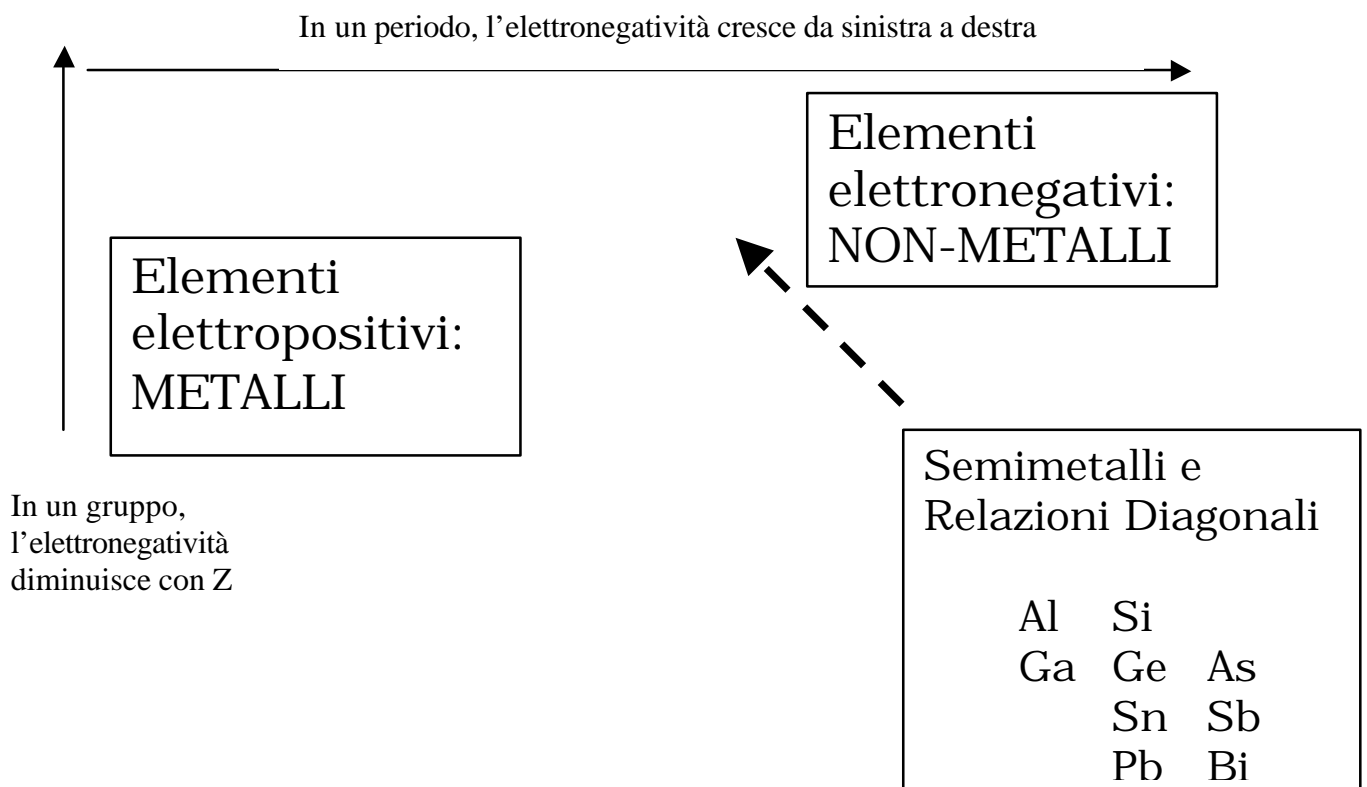
Se una specie ha E.I. bassa e A.E. bassa, tenderà a formare specie cariche *positivamente*.

Se una specie ha E.I. alta e A.E. alta, tenderà a formare specie cariche *negativamente*.

$$\chi = (E.I. + A.E.) / 2$$

χ bassa : forma cationi

χ alta : forma anioni



Scale di elettronegatività:

Mulliken: $\chi = (E.I. + A.E.) / 2$

Pauling: $\chi_A - \chi_B = 0.102 \Delta^{1/2}$, ove:

$$\Delta = DE_{AB} - (DE_{A_2} DE_{B_2})^{1/2} \text{ e}$$

$$\chi_F = 3.98$$

$DE_{XY} =$

Energia di dissociazione della molecola biatomica X-Y

$$\chi_{A(\text{Pauling})} = 1.35 \chi_{A(\text{Mulliken})}^{1/2} - 1,37$$

Allred-Rochow: $\chi = 3590 Z_{\text{eff}} / (r_{\text{cov}})^2 + 0.744$

- χ dipende dalla carica netta che risiede sull'atomo
- In una *molecola*, gli atomi tendono ad assumere la stessa elettronegatività (Sanderson)