

La Tavola Periodica (Mendeleev, 1869)

Mendeleev osservò che le proprietà (quali reattività, solubilità, acidità...) degli elementi allora noti variavano in modo periodico al variare della loro massa atomica (PA).*

Ne derivò una classificazione, disponendo gli elementi nelle caselle di una tabella, in ordine crescente di massa atomica, in modo tale che

- ❖ lungo le righe (periodi) le proprietà variassero periodicamente in modo (approssimativamente) continuo e regolare,
- ❖ lungo le colonne (gruppi) le proprietà fossero simili.

Nel rispetto del concetto di periodicità delle proprietà, Mendeleev propose che alcuni dei PA noti allora (ben 17) fossero scorretti, *i.e.* che determinati elementi dovessero avere una posizione diversa, nella tavola periodica, rispetto a quella che si sarebbe dovuta assegnare sulla base del PA: in molti casi ebbe ragione (*cf.* tellurio, Te, PA = 128 u.m.a. e iodio, I, PA = 127 u.m.a), in quanto la periodicità era dettata non già dalla massa atomica PA, quanto dal numero atomico Z.

Mendeleev seppe inoltre quali caselle non occupare, in attesa della scoperta di nuovi elementi. Di alcuni di essi fu in grado di predire, con un discreto grado di accuratezza, le proprietà (*e.g.* germanio, Ge).

* Non era ancora noto il numero atomico Z: non si conosceva la struttura intima della materia

Previsioni di Mendeleev (1871): Eka-silicio*

Previsione dell'esistenza di nuovi elementi
in base ad 'assenze' nella classificazione

	Proprietà Predette	Proprietà Reali
Peso Atomico (g mol⁻¹)	72	72,59
Densità (g cm⁻³)	5,5	5,35
Valenza	4	4
Punto di Fusione (°C)	Elevato	973,4
Colore	Grigio scuro	Grigio-bianco
Formula dell'Ossido	EsO ₂	GeO ₂
Densità dell'Ossido (g cm⁻³)	4,7	4,23
Formula del Cloruro	EsCl ₄	GeCl ₄
Densità del Cloruro (g cm⁻³)	1,9	1,84
Punto di Ebollizione del Cloruro (°C)	< 100	84

* Eka, dal sanscrito, successivo a.

La Tavola Periodica Attuale e l'Intuizione di Mendeleev

n , numero quantico principale

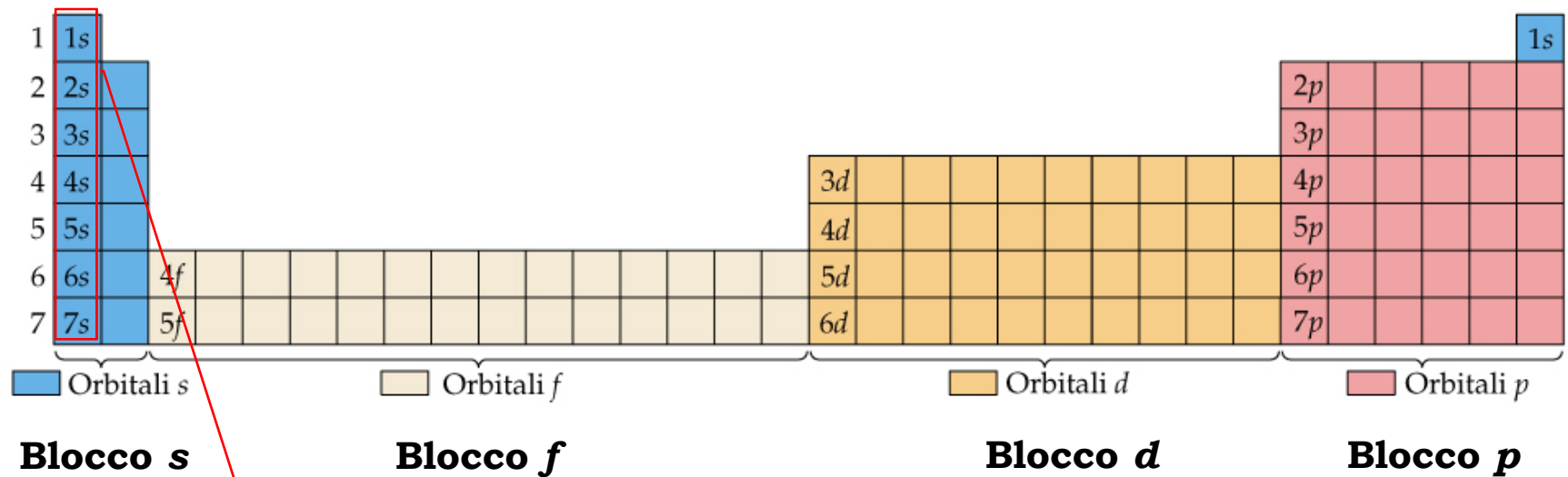
Colonne: **Gruppi**

Righe: **Periodi**

1A 1	2A 2											3A 13	4A 14	5A 15	6A 16	7A 17	8A 18
1 H																	2 He
2 3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3 11 Na	12 Mg	3B 3	4B 4	5B 5	6B 6	7B 7	8B 8 9 10			1B 11	2B 12	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
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
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
6 55 Cs	56 Ba											81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7 87 Fr	88 Ra	103 Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113	114	115	116	117	118

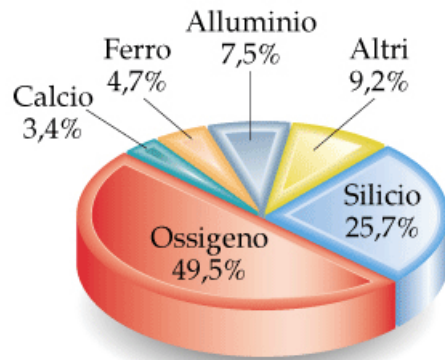
57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	Lantanidi
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	Attinidi

Mendeleev propose che alcuni dei PA noti allora fossero scorretti. Determinati elementi dovevano avere una posizione diversa rispetto a quella che si sarebbe dovuta assegnare sulla base del PA: in molti casi ebbe ragione (Ar/K; Co/Ni; Te/I).

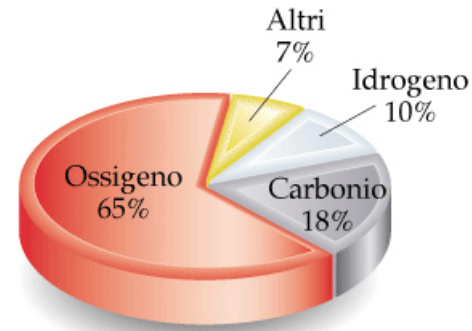


1A
3
Li
[He]2s ¹
11
Na
[Ne]3s ¹
19
K
[Ar]4s ¹
37
Rb
[Kr]5s ¹
55
Cs
[Xe]6s ¹
87
Fr
[Rn]7s ¹

Metalli alcalini



Crosta terrestre, oceani, atmosfera



Corpo umano

Elementi biologicamente essenziali

1A																	8A					
H																	He					
2A																	3A	4A	5A	6A	7A	8A
Li	Be															B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg	3B	4B	5B	6B	7B	8B			1B	2B	Al	Si	P	S	Cl	Ar					
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr					
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe					

■ I sei elementi essenziali più abbondanti

■ I cinque successivi elementi essenziali più abbondanti

■ Elementi necessari solo in tracce

Proprietà Periodiche

- ◆ Raggi atomici
- ◆ Raggi Metallici
- ◆ Raggi Ionici
- ◆ Energie di Ionizzazione
- ◆ Affinità Elettroniche
- ◆ Elettronegatività

Carica Nucleare Efficace

Gli elettroni di un generico strato n vengono attratti dal nucleo, di carica Z , a meno della schermatura dovuta agli elettroni eventualmente presenti negli strati più interni (si trascura, in prima approssimazione, l'influenza degli elettroni dello stesso strato).

Ogni elettrone risente dunque di una carica nucleare media, "attenuata", definita *carica nucleare efficace (o effettiva)* Z_{eff} :

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

$\sigma =$ *costante di schermo*

dipende dalla presenza di elettroni negli strati più interni.

I raggi (atomico, ionico...) sono funzione di Z_{eff} , non di Z

Proprietà Periodiche: Raggi Atomici, Metallici, Ionici

Gli atomi *non* hanno confini definiti, all'esterno dei quali gli elettroni non possono mai trovarsi.

Pertanto, raggi atomici, metallici, ionici, *etc.*, sono grandezze *fittizie*, additive, che rendono ragione delle distanze interatomiche nelle diverse tipologie di composti.

Raggio Atomico

Valore della distanza più probabile nella distribuzione radiale della densità elettronica del livello più esterno (*teorico*, non sperimentale)

Raggi Atomici: Andamento per gli Elementi Tipici (s e p)

IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	XVIII
H 32							He 50
Li 155	Be 112	B 98	C 91	N 92	O 73	F 72	Ne 71
Na 190	Mg 160	Al 143	Si 132	P 128	S 127	Cl 99	Ar 98
K 235	Ca 197	Ga 141	Ge 137	As 139	Se 140	Br 114	Kr 112
Rb 248	Sr 215	In 166	Sn 162	Sb 159	Te 160	I 133	Xe 131
Cs 267	Ba 222	Tl 171	Pb 175	Bi 170	Po 176	At 142	Rn 140

(pm)

Scendendo in un gruppo

il raggio atomico **aumenta**:

per gli elettroni di valenza,

a) cresce la loro distanza dal nucleo;

b) aumenta la schermatura effettuata dagli e⁻ di core sul nucleo.

Muovendosi in un periodo da sinistra a destra

il raggio atomico **diminuisce**:

a) cresce Z_{eff} ;

b) gli e⁻ aggiunti nello stesso livello non contribuiscono ad aumentare la schermatura del core.

Raggi Atomici: Andamento per gli Elementi delle Transizioni *d* e *f*

Nelle tre transizioni *d* si hanno variazioni minime dei raggi atomici nell'ambito dei periodi. I raggi sono determinati dall'estensione degli orbitali *ns*, occupati almeno singolarmente. La variazione della configurazione elettronica lungo i periodi delle transizioni *d* riguarda invece gli orbitali $(n-1)d$. All'aumentare del numero di e^- in questi orbitali, aumenta la loro repulsione nei confronti di *ns*, che compensa parzialmente l'aumento di Z_{eff} lungo il periodo: ne consegue la blanda variazione del raggio atomico. Si parla, al proposito, di contrazione lantanoidea.

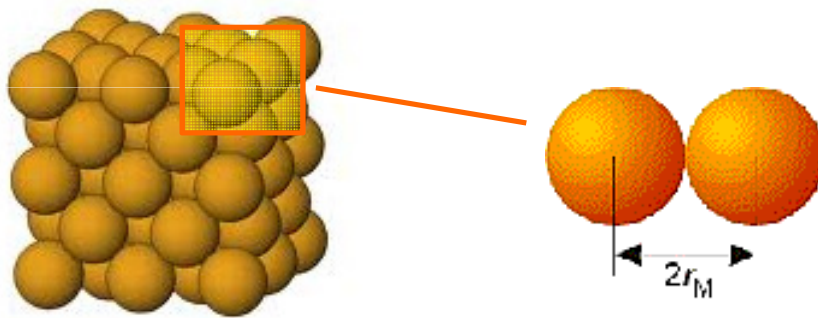
	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII		IB	IIB		
4	Sc 162	Ti 147	V 134	Cr 128	Mn 127	Fe 126	Co 126	Ni 124	Cu 128	Zn 134	
5	Y 180	Zr 160	Nb 146	Mo 139	Tc 136	Ru 134	Rh 134	Pd 137	Ag 144	Cd 151	
6	La 187	Hf 159	Ta 146	W 139	Re 137	Os 135	Ir 136	Pt 138	Au 144	Hg 151	(pm)

Analogo ragionamento può essere applicato per le variazioni modeste dei raggi atomici nel caso delle transizioni *f*

Raggio Metallico

In un metallo la distanza d tra due atomi primi vicini viene definita come somma dei raggi metallici dei due atomi ($d = 2r_M$)

E.g.: Rame, Cu



$$d = \text{Cu-Cu} = 270 \text{ pm}$$

da cui:

$$r_{\text{Cu}} = 135 \text{ pm}$$

Ione: “particella” dotata di carica elettrica.

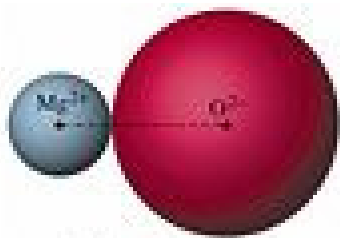
- monoatomico* (e.g. K^+ , Ca^{2+} , F^- , etc.)
- poliatomico (e.g. SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , NH_4^+ , etc.)
- anione, ione negativo
- catione, ione positivo

Raggio Ionico

In un composto ionico la distanza d tra i nuclei di un anione ed un catione *primi vicini* viene definita come somma dei raggi ionici dei due ioni

$$(d = r_{\text{anione}} + r_{\text{catione}})$$

E.g.: MgO



$$d(\text{Mg}-\text{O}) = r(\text{Mg}^{2+}) + r(\text{O}^{2-}) = 205 \text{ pm}$$

assumendo $r(\text{O}^{2-}) = 140 \text{ pm}$, si ha $r(\text{Mg}^{2+}) = 65 \text{ pm}$

Nota: Un po' di nomenclatura

K^+ = ione potassio

Ca^{2+} = ione calcio

F^- = ione fluoruro


SO_4^{2-} = ione solfato

CO_3^{2-} = ione carbonato

NH_4^+ = ione ammonio

* atomi ‘sferici’ dotati di carica netta e permanente

Raggi Ionici: Andamento per gli Elementi Tipici



H						He	
Li ⁺ 60	Be ²⁺ 31	B	C	N ³⁻ 171	O ²⁻ 140	F ⁻ 136	Ne
Na ⁺ 95	Mg ²⁺ 65	Al ³⁺ 50	Si	P	S ²⁻ 184	Cl ⁻ 181	Ar
K ⁺ 133	Ca ²⁺ 99	Ga ³⁺ 62	Ge	As	Se ²⁻ 198	Br ⁻ 185	Kr
Rb ⁺ 148	Sr ²⁺ 113	In ³⁺ 81	Sn	Sb	Te ²⁻ 221	I ⁻ 216	Xe
Cs ⁺ 169	Ba ²⁺ 135	Tl ³⁺ 95	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra						

(pm)

- ❖ Il raggio di un catione è sempre inferiore a quello dell'atomo da cui deriva:
a parità di Z_{eff} , è presente un elettrone in meno
- ❖ Il raggio di un anione è sempre superiore a quello dell'atomo da cui deriva:
a parità di Z_{eff} , è presente un ulteriore elettrone

E.g.: raggi ionici in ioni *isoelettronici* (aventi lo stesso numero di elettroni)

	O²⁻	F⁻	Na⁺	Mg²⁺
Elettroni	10	10	10	10
Protoni	8	9	11	12
Raggio ionico (pm)	126	119	116	86

Nota: Un po' di nomenclatura

Na⁺ = ione sodio

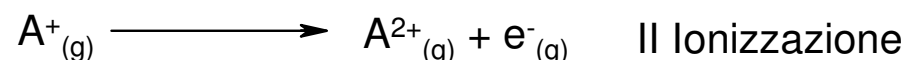
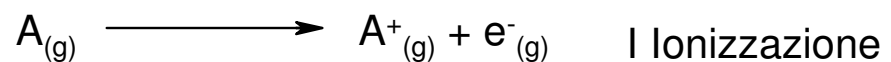
Mg²⁺ = ione magnesio

O²⁻ = ione ossido

F⁻ = ione fluoruro (in generale, lo ione di un alogeno si definisce alogenuro)

Proprietà Periodiche: Energie di Ionizzazione

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

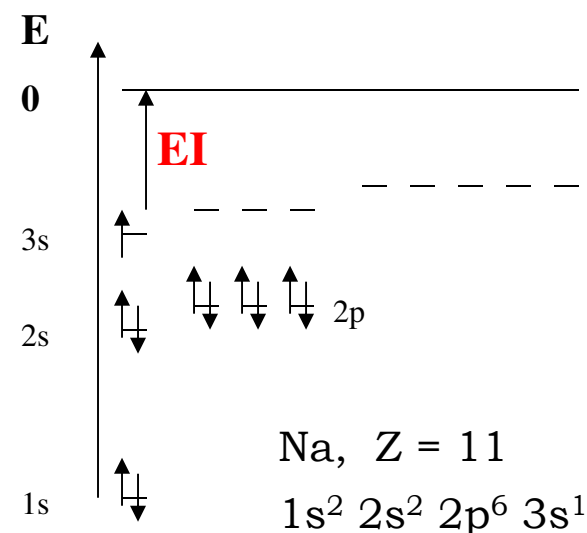


Etc.

Ogni elemento, idrogeno escluso, può avere energie di ionizzazione successive alla prima, perché può essere rimosso, con un dispendio energetico sempre maggiore, più di un e^- .

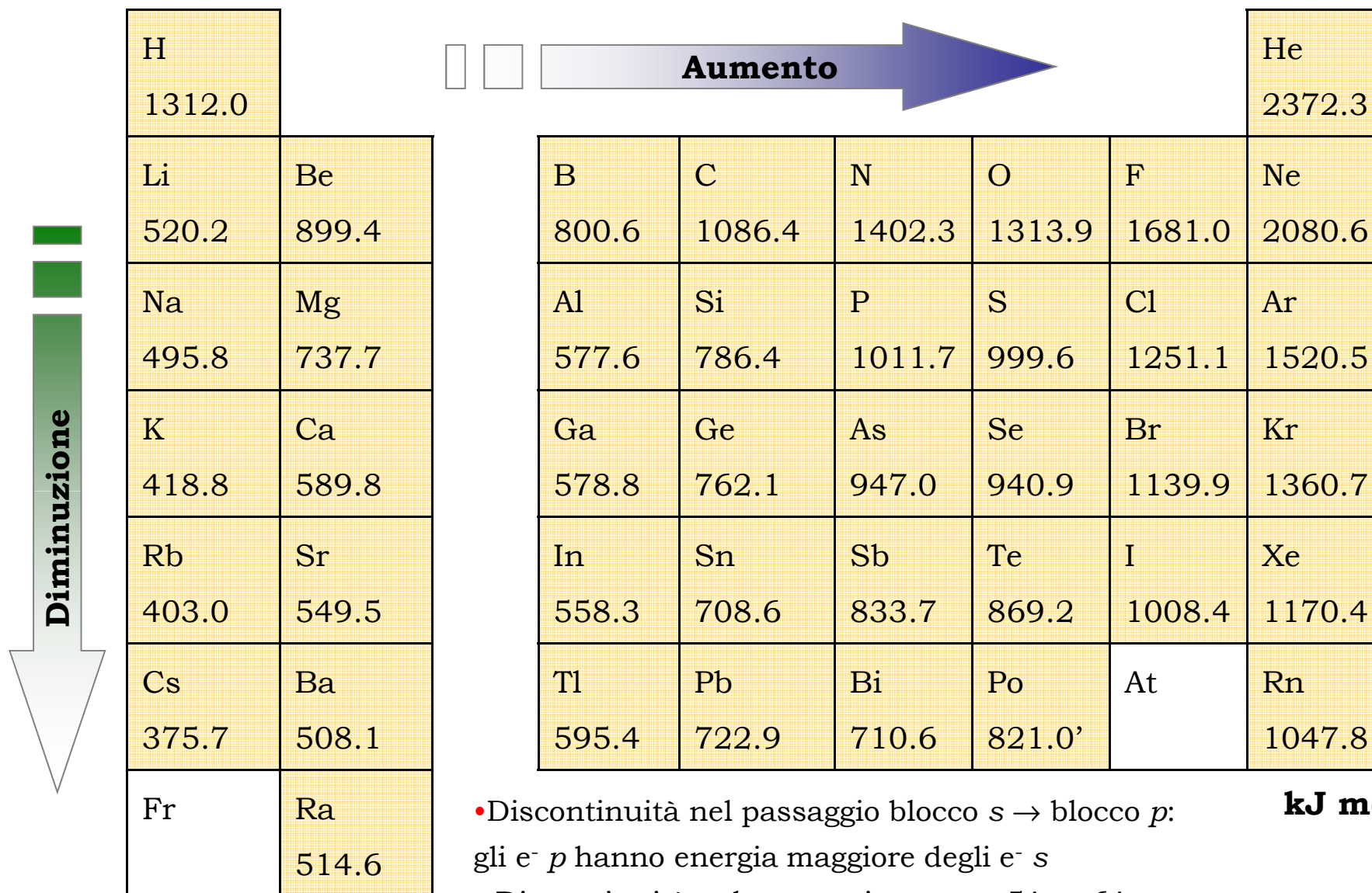
Per convenzione si considera POSITIVA l'energia fornita al (assorbita dal) sistema

Unità di misura $1\text{eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J} = 3.82 \times 10^{-20} \text{ cal}$



*impropriamente detta Potenziale di Ionizzazione

Energie di I Ionizzazione: Andamento per gli Elementi Tipici



H 1312.0						He 2372.3	
Li 520.2	Be 899.4	B 800.6	C 1086.4	N 1402.3	O 1313.9	F 1681.0	Ne 2080.6
Na 495.8	Mg 737.7	Al 577.6	Si 786.4	P 1011.7	S 999.6	Cl 1251.1	Ar 1520.5
K 418.8	Ca 589.8	Ga 578.8	Ge 762.1	As 947.0	Se 940.9	Br 1139.9	Kr 1360.7
Rb 403.0	Sr 549.5	In 558.3	Sn 708.6	Sb 833.7	Te 869.2	I 1008.4	Xe 1170.4
Cs 375.7	Ba 508.1	Tl 595.4	Pb 722.9	Bi 710.6	Po 821.0'	At	Rn 1047.8
Fr	Ra 514.6						

- Discontinuità nel passaggio blocco $s \rightarrow$ blocco p :
gli $e^- p$ hanno energia maggiore degli $e^- s$
 - Discontinuità nel passaggio gruppo $5A \rightarrow 6A$:
introduzione IV e^- negli orbitali p
- kJ mol^{-1} ***

* mol, mole: per ora da considerarsi unità di materia adottata dai chimici

Muovendosi in un periodo da sinistra a destra

L'energia di I ionizzazione **aumenta** al crescere della carica nucleare efficace Z_{eff} , *i.e.* al diminuire del raggio atomico; gli e⁻ aggiunti nello stesso sottolivello non contribuiscono ad aumentare la schermatura del *core*.

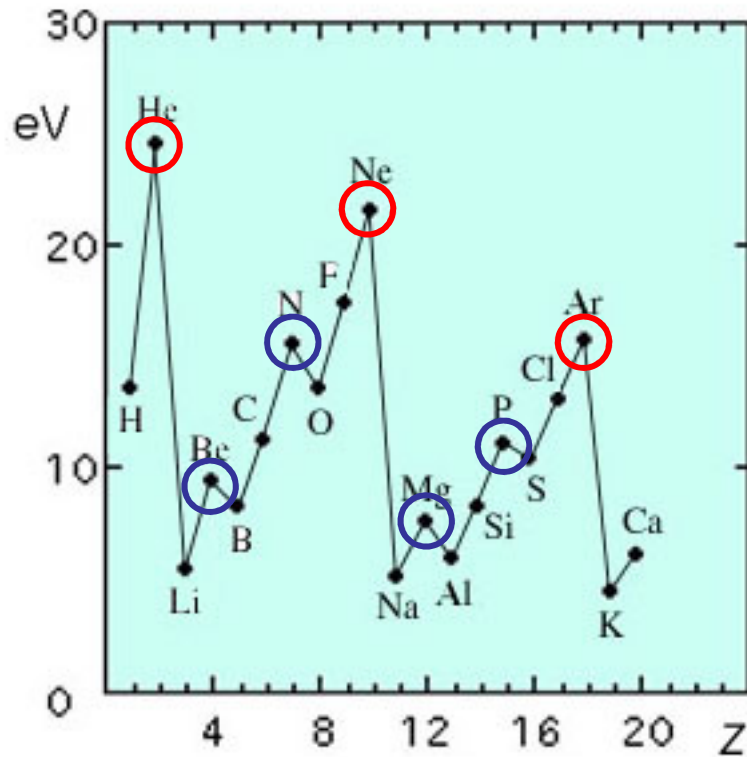
Scendendo in un gruppo

L'energia di prima ionizzazione **diminuisce**:

- a)* cresce la distanza degli e⁻ di valenza dal nucleo;
- b)* aumenta la schermatura effettuata dagli e⁻ di *core* sul nucleo.

Energie di I Ionizzazione: Irregolarità

Le configurazioni elettroniche in cui si hanno livelli o sottolivelli **completamente pieni** o **pieni a metà** risultano particolarmente stabili



Energie di I Ionizzazione:
Andamento per gli Elementi s e p

Massimi assoluti:

He, Ne, Ar: configurazioni ottimali

Massimi relativi:

❖ Nei passaggi Be→B o Mg→Al, si abbandona la configurazione ns^2 e inizia il riempimento degli orbitali np , a contenuto energetico lievemente superiore rispetto agli ns . Da qui la diminuzione in energia di ionizzazione.

❖ Nei passaggi N→O o P→S, si abbandona la configurazione ns^2np^3 , ove i tre e^- degli orbitali p occupano un orbitale ciascuno, e inizia il 'doppio' riempimento degli orbitali p : la repulsione inter-elettronica aumenta e l'energia di ionizzazione decresce.

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

- Le energie di ionizzazione degli $e^- p$ sono inferiori a quelle degli $e^- s$
- Elementi ad alto Z hanno doppietti s inerti

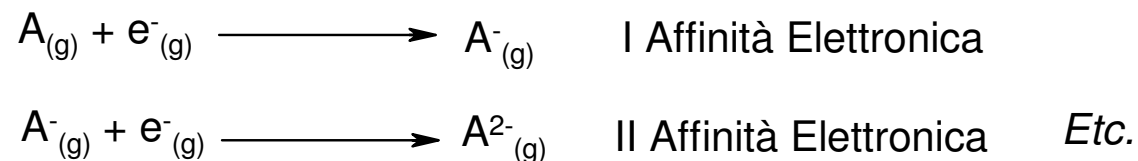
In generale, si definisce *doppietto inerte* una coppia di elettroni di valenza non coinvolta in un legame

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+

In caso di valenza multipla, quella evidenziata è quella d'elezione

Proprietà Periodiche: Affinità Elettroniche

L'affinità elettronica (A.E.) è una misura dell'energia coinvolta (ΔE) nel processo di *addizione di un elettrone* ad una specie gassosa:



- $\Delta E^* < 0$ Reazione *favorita*
- $\Delta E > 0$ Reazione *sfavorita*

$$\mathbf{A.E. = -\Delta E}$$

- A.E. < 0 Reazione *sfavorita*
- A.E. > 0 Reazione *favorita*

Gli andamenti periodici delle A.E. sono correlati a quelli delle E.I.: elementi con elevata E.I. hanno tipicamente alta affinità per l'elettrone

* Con le nozioni di termodinamica che verranno acquisite nel seguito si vedrà come questo generico ΔE sia la *variazione di entalpia* (ΔH) della reazione descritta.

Affinità Elettroniche: Andamento per gli Elementi Tipici

H 73.5								He
Li 60.4	Be	B 27	C 123.4	N -7	O 142.5	F 331.4		Ne
Na 53.2	Mg	Al 45	Si 135.0	P 72.4	S 202.5	Cl 352.4		Ar
K 48.9	Ca	Ga 30	Ge 120	As 78	Se 197.0	Br 327.9		Kr
Rb 47.4	Sr	In 29	Sn 122	Sb 102	Te 192.1	I 298.4		Xe
Cs 46.0	Ba	Tl 30	Pb 110	Bi 110	Po 190	At 270		Rn
Fr 44.5	Ra							

kJ mol⁻¹

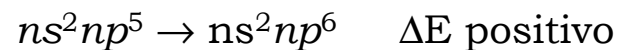
- ALCALINI: $ns^1 \rightarrow ns^2$ ΔE negativo

Si ha completamento di un sottolivello

- ALCALINO-TERROSI: $ns^2 \rightarrow ns^2np^1$ A.E. nulla

L'e⁻ acquisito andrebbe ad occupare un orbitale di un sottolivello (*np*) a energia superiore

- CALCOGENI: $ns^2np^4 \rightarrow ns^2np^5$ ΔE negativo



L'acquisto di un e⁻ da parte di uno ione negativo è sfavorito causa repulsione elettrostatica

- ALOGENI: $ns^2np^5 \rightarrow ns^2np^6$ ΔE negativo: raggiungimento 'ottetto'

$\Delta E(\text{II})$ positivo

- GAS NOBILI: ns^2np^6 A.E. nulla (così come E.I. $\gg 0$)

L'acquisto di un elettrone vanificherebbe la configurazione otteziale

Proprietà Periodiche: Elettronegatività

Una specie con E.I. ed A.E. basse, tende a formare ioni carichi *positivamente*

Una specie con E.I. ed A.E. elevate, tende a formare ioni carichi *negativamente*

E.g.:

- I metalli alcalini hanno E.I. bassa e A.E. trascurabile: tendono a perdere un e⁻ a dare ioni monopositivi (cationi monovalenti)
- Gli alogeni hanno E.I. elevata e A.E. notevole: tendono ad acquistare un e⁻ a dare ioni mononegativi (anioni monovalenti)

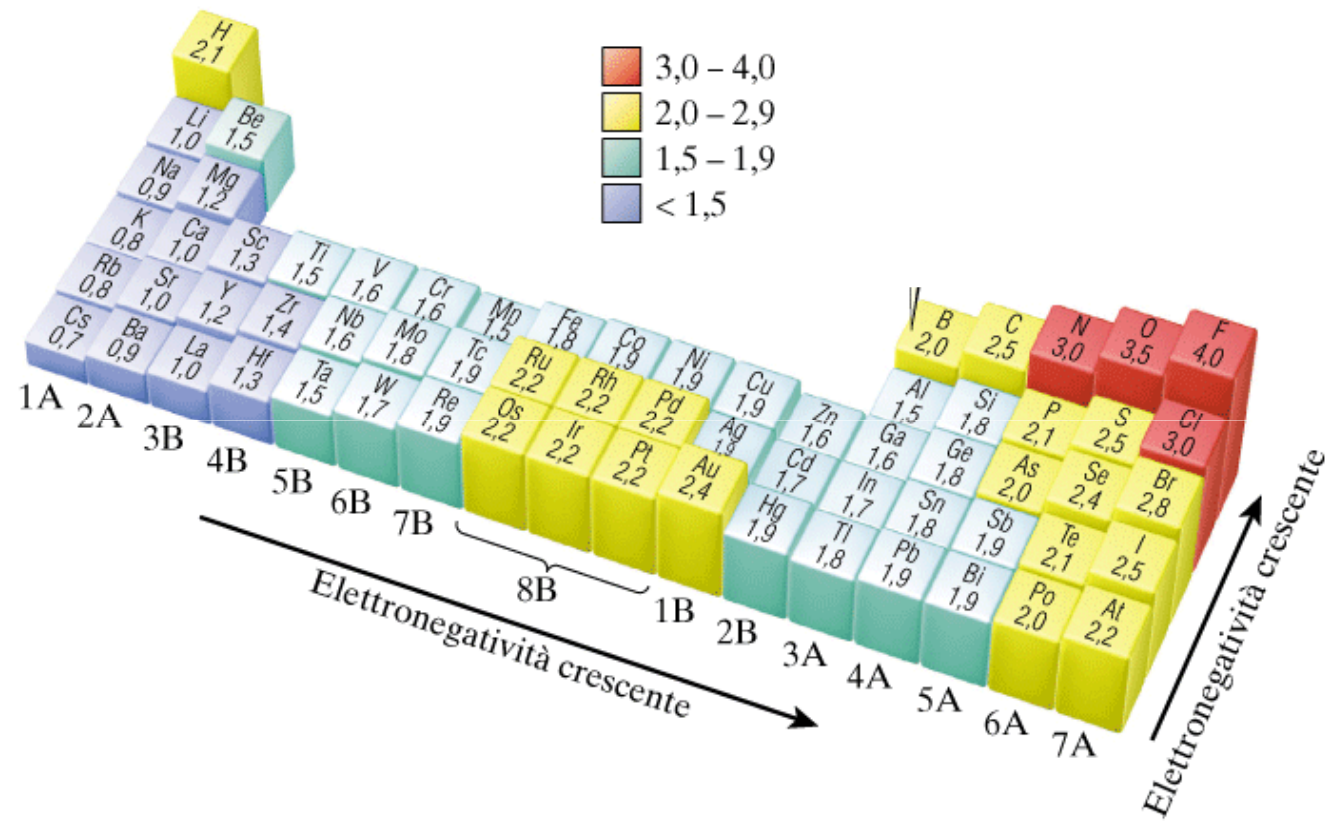
In entrambi i casi, il fine è il raggiungimento della configurazione elettronica del gas nobile più vicino: quello che precede, nel caso dei metalli, quello che segue, nel caso degli alogeni.

*La misura della tendenza di un atomo ad attrarre a sé elettroni di valenza viene definita **elettronegatività** χ*

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

χ bassa:	formazione cationi
χ alta:	formazione anioni

Elettronegatività: Andamento nella Tavola Periodica



Scale di Elettonegatività

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

La formula di Mulliken consente di valutare l'elettonegatività degli elementi di cui sia nota l'A.E., piuttosto pochi, a causa della difficoltà della misura sperimentale di questo parametro

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


$$\Delta = DE_{AB} - (DE_{AA} DE_{BB})^{1/2}$$

DE_{XY} = Energia di dissociazione della molecola biatomica X-Y

Pauling propose per il calcolo dell'elettonegatività un metodo basato sul confronto delle energie di legame in molecole biatomiche. Le due scale sono correlate:

$$\chi_{A(\text{Pauling})} = 1.35 \chi_{A(\text{Mulliken})}^{1/2} - 1.37$$

Scala di Pauling



1	0.7																4							18
H 2.1	2											13	14	15	16	17	He --							
Li 1.0	Be 1.5											B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0	Ne --							
Na 0.9	Mg 1.2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0	Ar --							
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.8	Ni 1.8	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8	Kr 3.0							
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5	Xe 2.6							
Cs 0.7	Ba 0.9	La 1.1	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.9	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2	Rn --							
Fr 0.7	Ra 0.9	Ac 1.1	Rf --	Db --	Sg --	Bh --	Hs --	Mt --	Uun --	Uuu --	Uub --	113 --	Uuq --	115 --	116 --	117 --	118 --							

Ce 1.1	Pr 1.1	Nd 1.1	Pm 1.2	Sm 1.2	Eu 1.1	Gd 1.2	Tb 1.2	Dy 1.2	Ho 1.2	Er 1.2	Tm 1.2	Yb 1.2	Lu 1.3
Th 1.3	Pa 1.5	U 1.7	Np 1.3	Pu 1.3	Am 1.3	Cm 1.3	Bk 1.3	Cf 1.3	Es 1.3	Fm 1.3	Md 1.3	No 1.5	Lr --

In generale:

- χ dipende dalla carica netta che risiede sull'atomo
- In una *molecola*, gli elettroni sono distribuiti in modo tale che le cariche formali sugli atomi siano, in valore assoluto, più piccole possibili (principio di elettroneutralità)

Proprietà Periodiche: Riepilogo

