

# Libri di testo consigliati

## In Italiano:

C.E. Housecroft, A.G. Sharpe  
Chimica Inorganica  
(I edizione, dalla V edizione Inglese)  
Piccin

Weller, Overton, Rourke, Armstrong  
La chimica inorganica di Atkins (III edizione 2021),  
Zanichelli  
Capitoli 9, 19, 23, 10-18

Miessler e Tarr  
Chimica Inorganica  
Piccin

## In Inglese:

C.E. Housecroft, A.G. Sharpe  
Inorganic Chemistry (4th edition)  
Pearson

Weller, Overton, Rourke, Armstrong  
Inorganic Chemistry (International Edition)  
Oxford



Peter Atkins 1940-

# Siti web consigliati

<https://www.rsc.org/periodic-table/>

☰ **Periodic Table** Home History Alchemy Podcast Video Trends

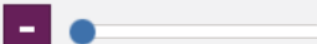


Download our element infographics

Find out more

Visual Elements images

Temperature 0 K



+

6000 K

Classification

Metal

Non-metal

Clear filters

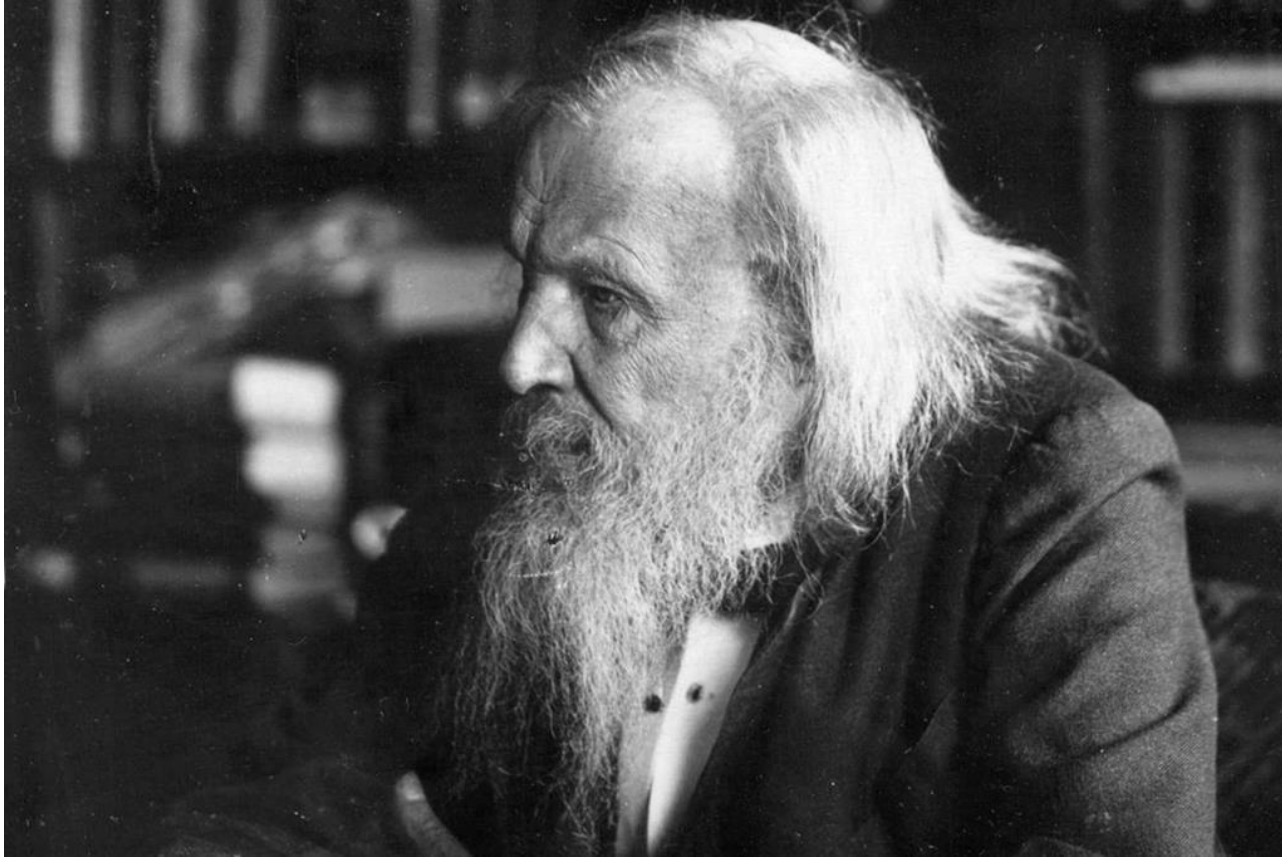
Groups **1** 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18

Blocks **s** p d f

Periods **1** 2 3 4 5 6 7 Lanthanides Actinides

Periodic Table																					
H 1																	He 2				
Li 3	Be 4	The Royal Society of Chemistry's interactive periodic table features history, alchemy, podcasts, videos, and data trends across the periodic table. Click the tabs at the top to explore each section. Use the buttons above to change your view of the periodic table and view Murray Robertson's stunning Visual Elements artwork. Click each element to read detailed information.														B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
Na 11	Mg 12											Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18				
K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36				
Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54				

# Dmitrij Ivanovic Mendeleev (1834-1907)



La tavola periodica (1849) fornisce un principio organizzativo che coordina e razionalizza le diverse proprietà fisiche e chimiche degli elementi.

# Proprietà periodiche degli elementi

La periodicità rappresenta il modo regolare secondo cui le proprietà fisiche e chimiche degli elementi variano in funzione del numero atomico.

La comprensione della periodicità è di aiuto per comprendere la chimica degli elementi e dei loro composti.

# Mendeleev, 1849

			Ti = 50	Zr = 90	? = 180..
			V = 51	Nb = 94	Ta = 182.
			Cr = 52	Mo = 96	W = 186.
			Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,4 <sub>4</sub>
			Fe = 56	Ru = 104,4	Ir = 198.
		Ni = Co = 59	Pl = 106,6	Os = 199.	
H = 1			Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200.
	Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,2	Cd = 112	
	B = 11	Al = 27,4	? = 68	Ur = 116	Au = 197?
	C = 12	Si = 28	? = 70	Sn = 118	
	N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122	Bi = 210?
	O = 16	S = 32	Se = 79,4	Te = 128?	
	F = 19	Cl = 35,5	Br = 80	J = 127	
Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85,4	Cs = 133	Tl = 204..
		Ca = 40	Sr = 87,6	Ba = 137	Pb = 207..
		? = 45	Ce = 92		
		? Er = 56	La = 94		
		? Yt = 60	Di = 95		
		? In = 75,6	Th = 118?		

*Д. Менделеев.*

PROPERTIES PREDICTED FOR  
EKAALUMINUM (Ea) BY  
MENDELÉEFF

Atomic weight about 68.

*Metal* of specific gravity 5.9; melting point low; non-volatile; unaffected by air; should decompose steam at red heat; should dissolve slowly in acids and alkalies.

*Oxide:* formula  $Ea_2O_3$ ; specific gravity 5.5; should dissolve in acids to form salts of the type  $EaX_3$ . The hydroxide should dissolve in acids and alkalies.

*Salts* should have tendency to form basic salts; the sulfate should form alums; the sulfide should be precipitated by  $H_2S$  or  $(NH_4)_2S$ . The anhydrous chloride should be more volatile than zinc chloride.

The element will probably be discovered by spectroscopic analysis.

PROPERTIES FOUND FOR  
BOISBAUDRAN'S  
GALLIUM (Ga)

Atomic weight 69.9.\*

*Metal* of specific gravity 5.94; melting point 30.15; non-volatile at moderate temperature; not changed in air; action of steam unknown; dissolves slowly in acids and alkalies.

*Oxide:*  $Ga_2O_3$ ; specific gravity unknown; dissolves in acids, forming salts of the type  $GaX_3$ . The hydroxide dissolves in acids and alkalies.

*Salts* readily hydrolyze and form basic salts; alums are known; the sulfide is precipitated by  $H_2S$  and by  $(NH_4)_2S$  under special conditions. The anhydrous chloride is more volatile than zinc chloride.

Gallium was discovered with the aid of the spectroscope.

---

\* The 1932 atomic weight of gallium is 69.72.

Quasi tutti gli andamenti delle proprietà degli elementi possono essere ricondotti alle configurazioni elettroniche degli atomi e ai raggi atomici e a come essi variano con il numero atomico.

# Configurazioni elettroniche di valenza

La configurazione elettronica di valenza dello stato fondamentale di un atomo di un elemento può essere dedotta dal numero del suo gruppo.

1	2	13	14	15	16	17	18
$ns^1$	$ns^2$	$ns^2np^1$	$ns^2np^2$	$ns^2np^3$	$ns^2np^4$	$ns^2np^5$	$ns^2np^6$

Nel blocco d vengono riempiti gli orbitali  $(n - 1)d$  e nel blocco f quelli  $(n - 2)f$ . Sono favoriti i sottogusci d o f mezza-pieni e pieni.

3	4	5	6	7
$4s^23d^1$	$4s^23d^2$	$4s^23d^3$	$4s^13d^5$	$4s^23d^5$
8	9	10	11	12
$4s^23d^6$	$4s^23d^7$	$4s^23d^8$	$4s^13d^{10}$	$4s^23d^{10}$

# Raggi atomici

I raggi atomici aumentano spostandosi dall'alto verso il basso in un gruppo e, per i blocchi s e p, diminuiscono da sinistra a destra lungo un periodo. Nel blocco d i raggi atomici della serie 5d sono simili a quelli della serie 4d a causa della contrazione lantanidica.

L'aumento dei raggi è relativamente piccolo per gli elementi che vengono dopo il blocco d a causa della presenza degli elettroni d poco schermanti.

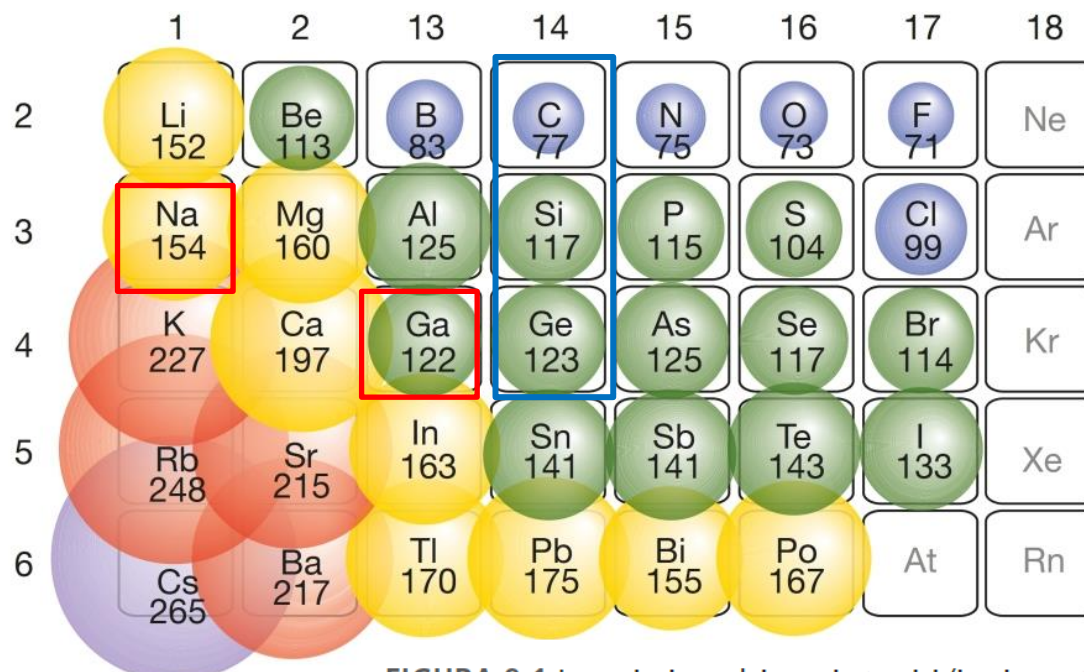


FIGURA 9.1 La variazione dei raggi atomici (in picometri) nella tavola periodica

TABELLA 1.3 Raggi atomici,  $r/\text{pm}^*$ .

Li	Be							B	C	N	O	F				
157	112							88	77	74	73	71				
Na	Mg							Al	Si	P	S	Cl				
191	160							125	118	110	104	99				
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
235	197	164	147	135	129	137	126	125	125	128	137	140	122	122	117	114
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
250	215	182	160	147	140	135	134	134	137	144	152	150	140	141	135	133
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi		
272	224	188	159	147	141	137	135	136	139	144	155	155	154	152		

\* Dati da A.F. Wells, *Structural inorganic chemistry*, Clarendon Press, Oxford, 1984. Per i metalli i valori si riferiscono al raggio metallico per il numero di coordinazione 12, per gli altri elementi al raggio covalente.

TABELLA 1.3 Raggi atomici,  $r/\text{pm}^*$ .

Li	Be											B	C	N	O	F
157	112											88	77	74	73	71
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl
191	160											125	118	110	104	99
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
235	197	164	147	135	129	137	126	125	125	128	137	140	122	122	117	114
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
250	215	182	160	147	140	135	134	134	137	144	152	150	140	141	135	133
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi		
272	224	188	159	147	141	137	135	136	139	144	155	155	154	152		

\* Dati da A.F. Wells, *Structural inorganic chemistry*, Clarendon Press, Oxford, 1984. Per i metalli i valori si riferiscono al raggio metallico per il numero di coordinazione 12, per gli altri elementi al raggio covalente.

TABELLA 13.1 Proprietà rappresentative degli elementi.

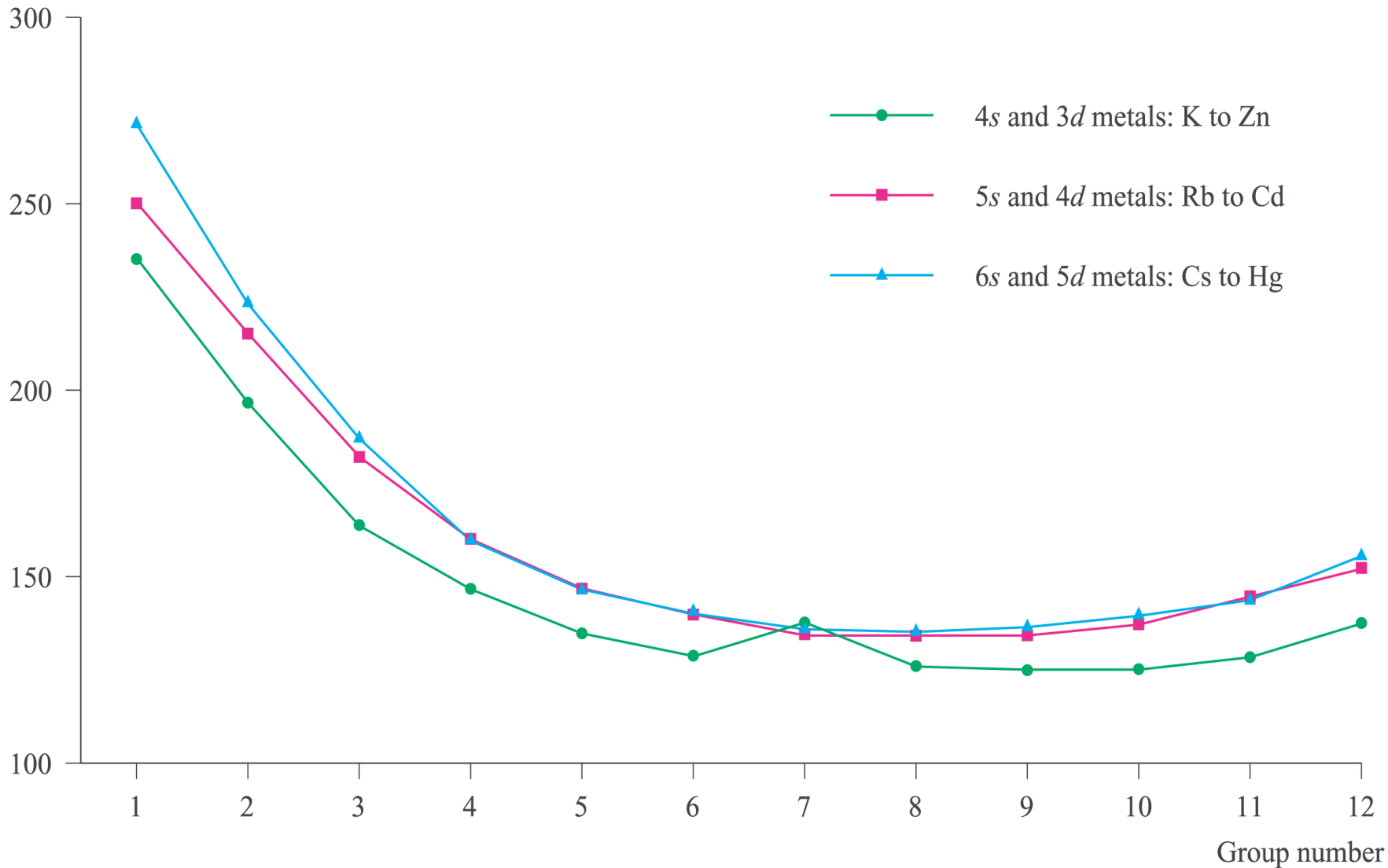
	B	Al	Ga	In	Tl
Raggio covalente/pm	80	125	125	150	155
Raggio metallico/pm		143	141	166	171
Raggio ionico, $r(\text{M}^{3+})/\text{pm}^*$	27	53	62	80	89
Punto di fusione/ $^{\circ}\text{C}$	2300	660	30	157	304
Punto di ebollizione/ $^{\circ}\text{C}$	3930	2470	2403	2072	1473
Energia di prima ionizzazione, $I_1/\text{kJ mol}^{-1}$	799	577	577	556	590
Energia di seconda ionizzazione, $I_2/\text{kJ mol}^{-1}$	2427	1817	1979	1821	1971
Energia di terza ionizzazione, $I_3/\text{kJ mol}^{-1}$	3660	2745	2963	2704	2878
Affinità elettronica, $E_a/\text{kJ mol}^{-1}$	26,7	42,5	28,9	28,9	19,2
Elettronegatività di Pauling	2,0	1,6	1,8	1,8	2,0
$E^{\circ}(\text{M}^{3+}, \text{M})/\text{V}$	-0,89	-1,68	-0,53	-0,34	+0,72

\* Per numero di coordinazione 6.

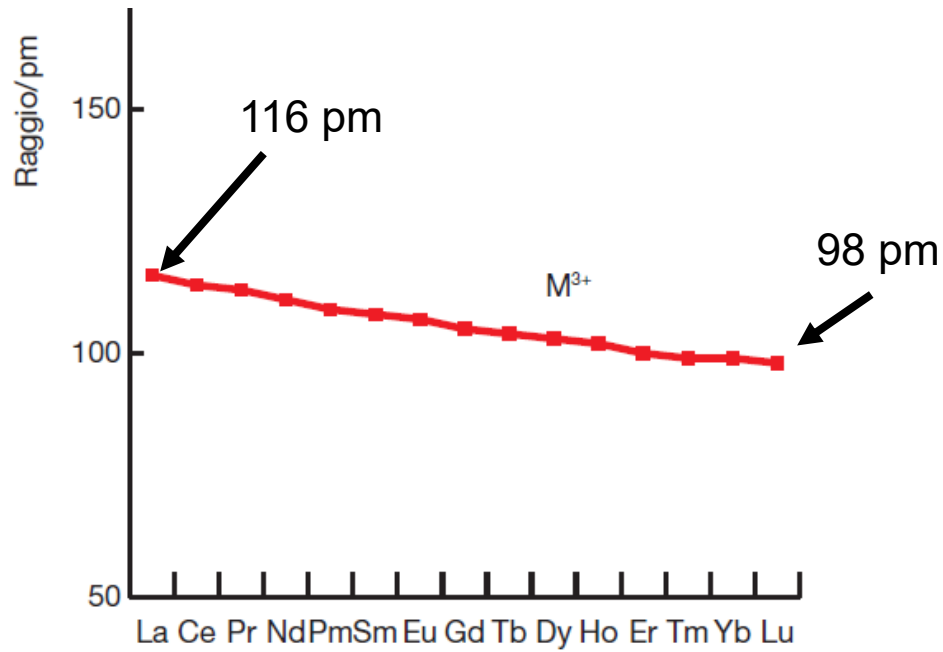
Il raggio degli atomi negli elementi metallici del blocco d allo stato solido (raggio metallico) è determinato da una combinazione tra la forza del legame metallico e la dimensione degli **ioni** (modello del legame metallico).

	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
2	Sc 161	Ti 145	V 139	Cr 125	Mn 137	Fe 124	Co 125	Ni 125	Cu 128	Zn 133
3	Y 178	Zr 159	Nb 143	Mo 136	Tc 135	Ru 133	Rh 134	Pd 138	Ag 144	Cd 149
4	La 187	Hf 156	Ta 143	W 137	Re 137	Os 134	Ir 136	Pt 139	Au 144	Hg 150

# Raggio metallico nel blocco d



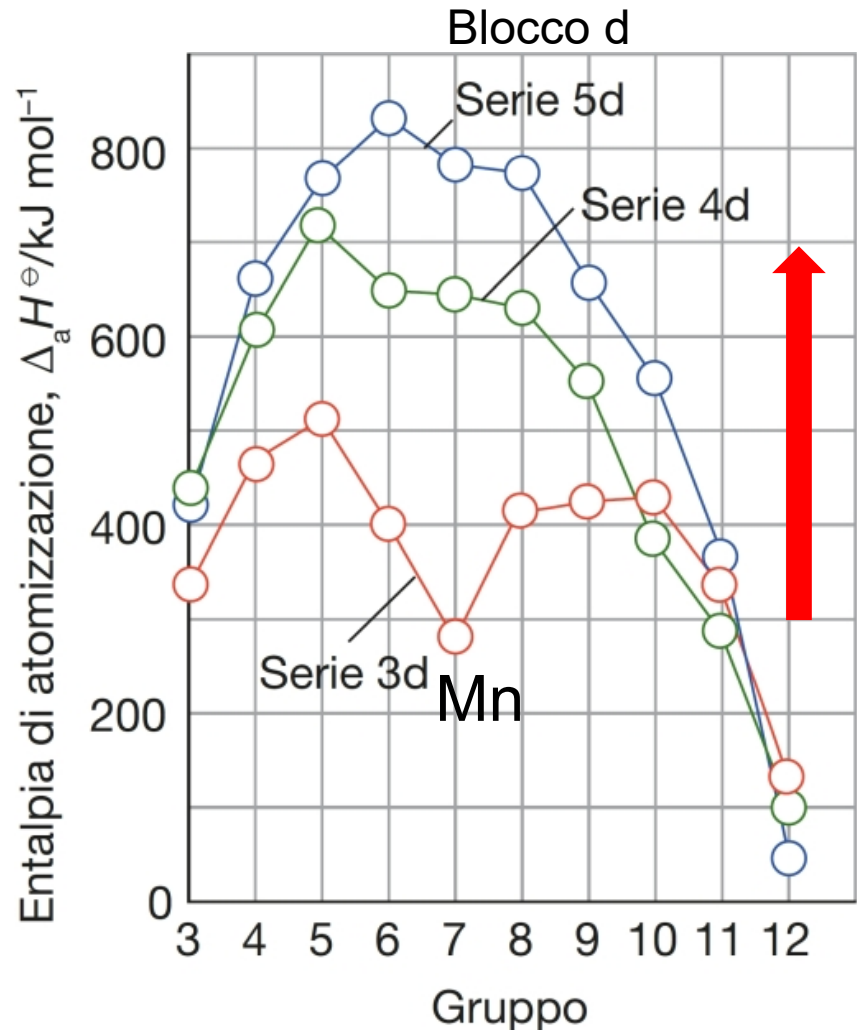
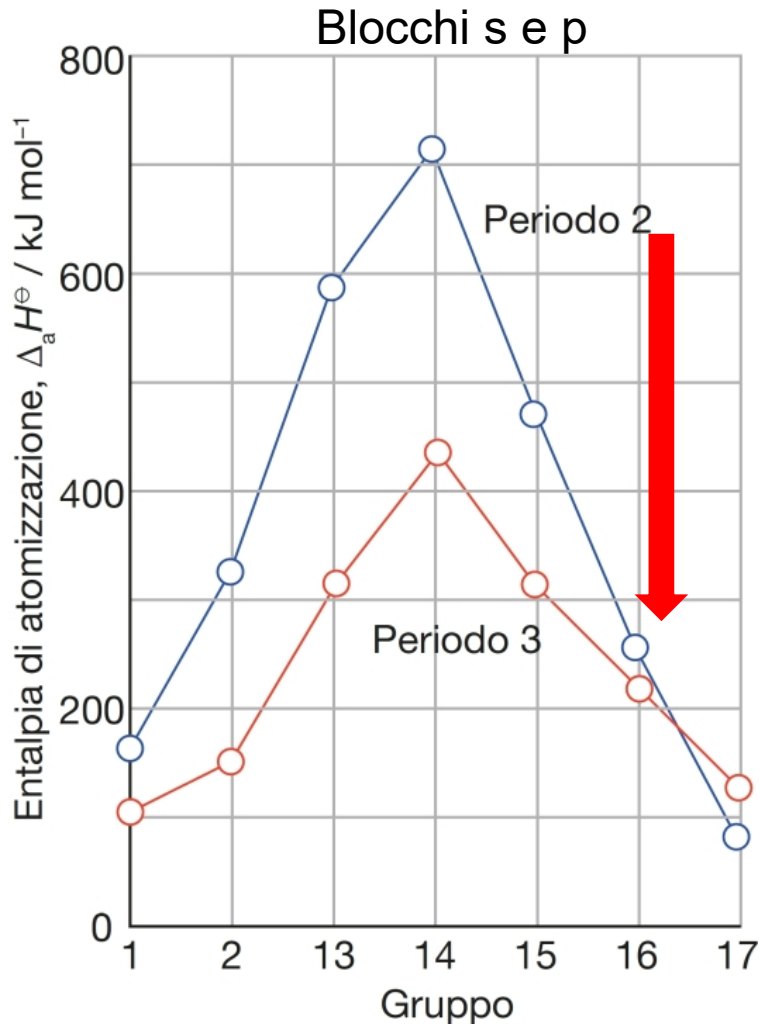
# Contrazione lantanidica



L'andamento dei raggi metallici trova riscontro negli andamenti dell'**entalpia di atomizzazione** e dei **punti di fusione**.

# Entalpia di atomizzazione

Per i solidi, l'entalpia di atomizzazione è la variazione di entalpia associata con l'atomizzazione del solido; per le specie molecolari è l'entalpia di dissociazione delle molecole.



# Entalpia di atomizzazione *andamento orizzontale*

Le entalpie di atomizzazione aumentano lungo ciascuna riga al procedere del riempimento degli orbitali leganti, per poi diminuire quando vengono riempiti orbitali di antilegame (o coppie solitarie).

Le entalpie di atomizzazione degli elementi del blocco d sono maggiori di quelle degli elementi dei blocchi s e p, in accordo con il maggior numero di elettroni di valenza e, di conseguenza, con la maggior forza dei loro legami. A metà di ogni riga vi è una irregolarità – molto evidente per Mn – dovuta alla correlazione di spin, che per l'atomo libero favorisce il guscio d semi-pieno, in particolare per i 3d (*primogenic effect*).

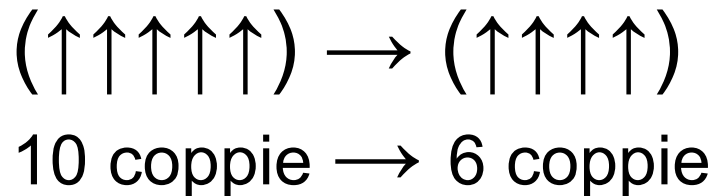
# Energia di correlazione di spin

o

## Energia di scambio

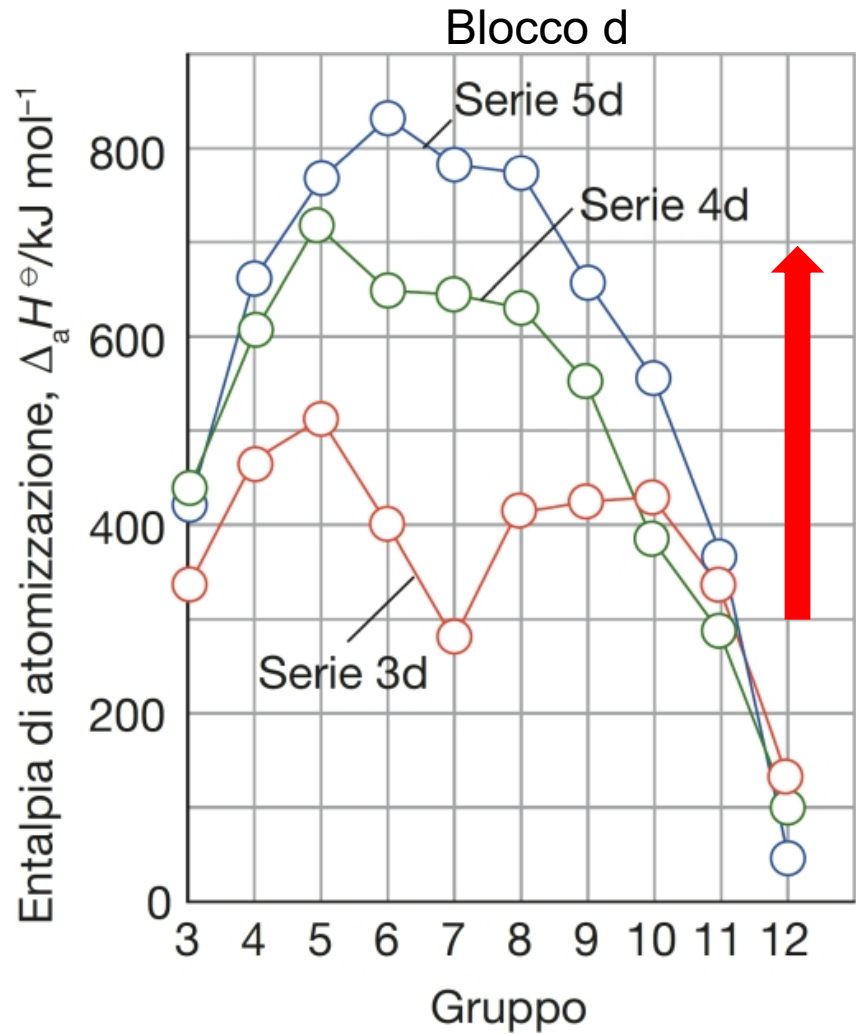
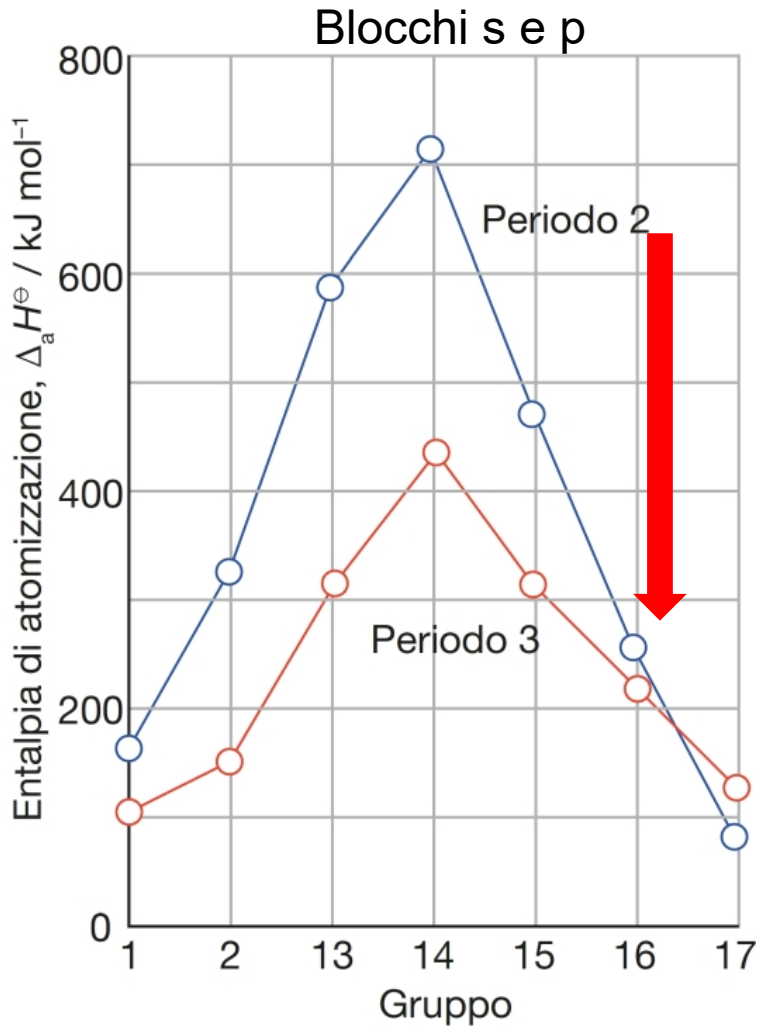
**correlazione di spin:** due elettroni con spin paralleli tendono a stare lontani l'uno dall'altro e quindi si respingono meno. L'energia associata a questo effetto viene chiamata **energia di correlazione o correlazione di scambio**

La massima **energia di scambio** si ottiene nei gusci semi-pieni, nei quali si ha il massimo numero di elettroni a spin paralleli.



i gusci semi-pieni, come  $p^3$ ,  $d^5$ , e  $f^7$ , sono particolarmente stabili

# Entalpia di atomizzazione *andamento verticale*

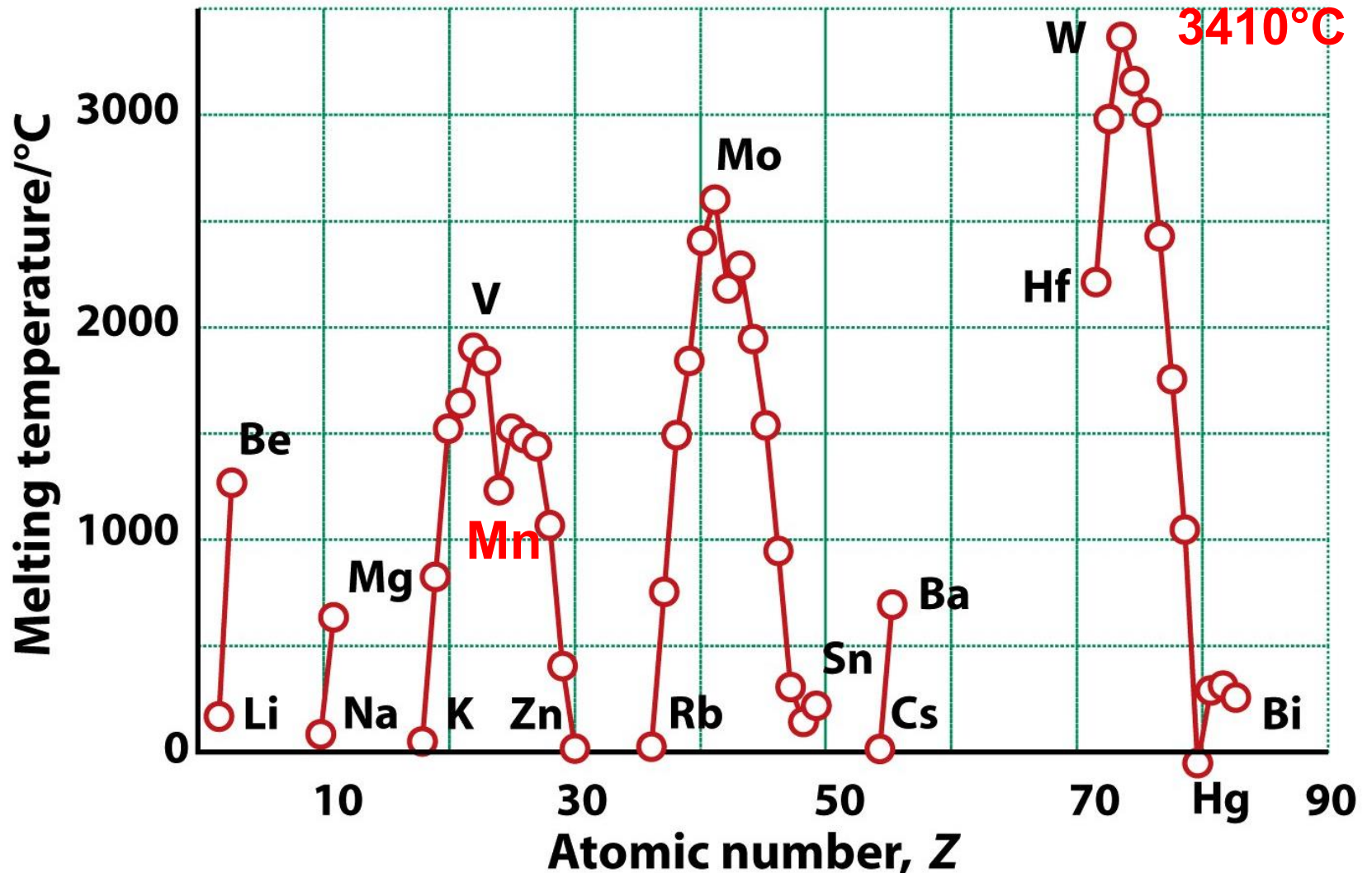


# Entalpia di atomizzazione

Per i **blocchi s e p** l'entalpia di atomizzazione diminuisce dall'alto verso il basso in un gruppo, mentre per il **blocco d** aumenta scendendo lungo un gruppo. Il motivo è la sovrapposizione ottimale in funzione delle dimensioni degli orbitali (legate al numero quantico principale).

Gli orbitali s e p diventano meno efficaci nel formare i legami al crescere del numero del periodo, mentre gli orbitali d diventano più efficaci. Infatti, scendendo lungo un gruppo, gli orbitali p vanno da dimensioni ottimali per la sovrapposizione a dimensioni troppo diffuse per sovrapposizioni estese; viceversa, l'espansione degli orbitali d lungo un gruppo li porta da dimensioni troppo contratte a dimensioni ottimali per la sovrapposizione.

# Punti di fusione



L'andamento del raggio atomico e dell'entalpia di atomizzazione nei solidi sono congruenti con quello dei punti di fusione.

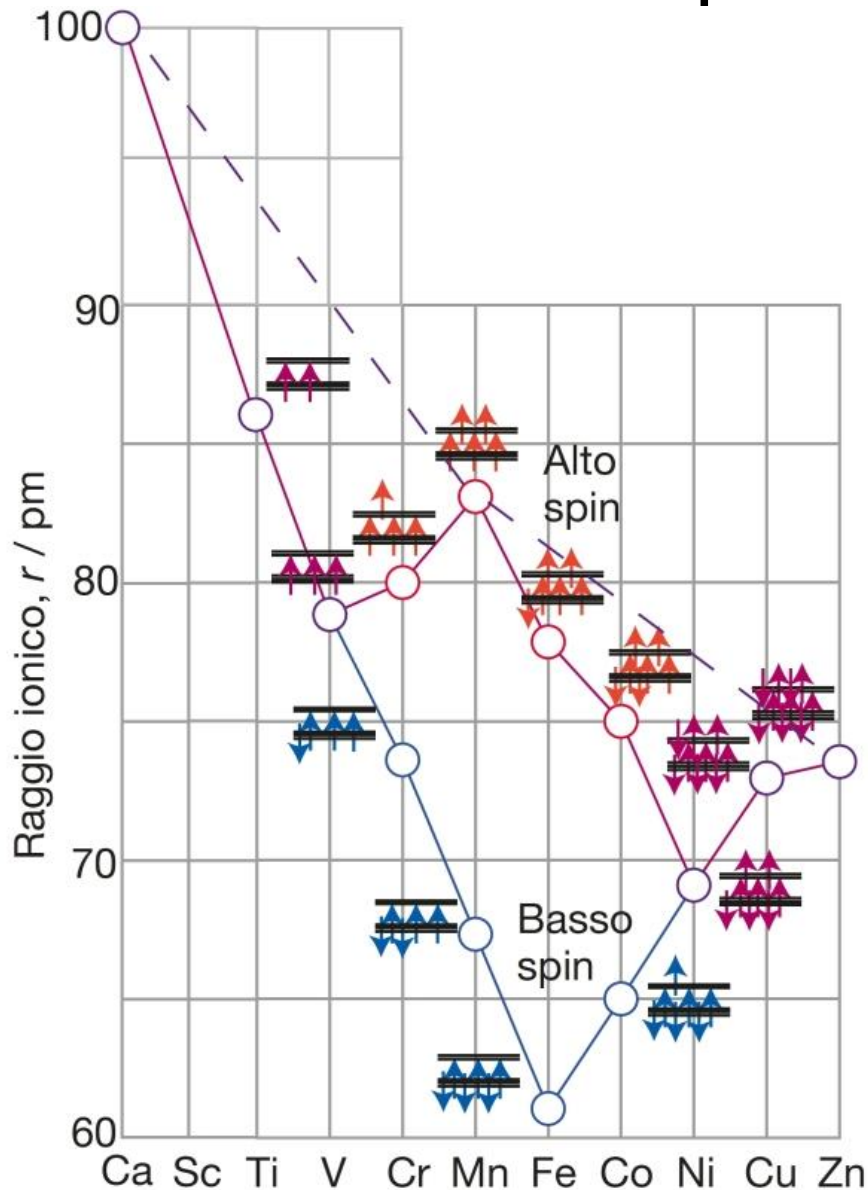
# Raggi ionici

**Table 1.5** Ionic radii,  $r/\text{pm}^*$

<b>Li<sup>+</sup></b>	<b>Be<sup>2+</sup></b>	<b>B<sup>3+</sup></b>			<b>N<sup>3-</sup></b>	<b>O<sup>2-</sup></b>	<b>F<sup>-</sup></b>
59(4)	27(4)	11(4)			146	135(2)	128(2)
						138(4)	131(4)
						140(6)	133(6)
						142(8)	
<b>Na<sup>+</sup></b>	<b>Mg<sup>2+</sup></b>	<b>Al<sup>3+</sup></b>			<b>P<sup>3-</sup></b>	<b>S<sup>2-</sup></b>	<b>Cl<sup>-</sup></b>
99(4)	49(4)	39(4)			212	184(6)	181(6)
102(6)	72(6)	53(6)					
118(8)	89(8)						
<b>K<sup>+</sup></b>	<b>Ca<sup>2+</sup></b>	<b>Ga<sup>3+</sup></b>			<b>As<sup>3-</sup></b>	<b>Se<sup>2-</sup></b>	<b>Br<sup>-</sup></b>
138(6)	100(6)	62(6)			222	198(6)	196(6)
151(8)	112(8)						
159(10)	123(10)						
160(12)	134(12)						
<b>Rb<sup>+</sup></b>	<b>Sr<sup>2+</sup></b>	<b>In<sup>3+</sup></b>	<b>Sn<sup>2+</sup></b>	<b>Sn<sup>4+</sup></b>		<b>Te<sup>2-</sup></b>	<b>I<sup>-</sup></b>
152(6)	118(6)	79(6)	83(6)	69(6)		221(6)	220(6)
160(8)	125(8)	92(8)	93(8)				
173(12)	144(12)						
<b>Cs<sup>+</sup></b>	<b>Ba<sup>2+</sup></b>	<b>Tl<sup>3+</sup></b>					
167(6)	149(6)	88(6)					
174(8)	156(8)	<b>Tl<sup>+</sup></b>					
188(12)	175(12)	164(6)					

\*Numbers in parentheses are the coordination number of the ion. For more values, see *Resource section 1*.

# I raggi degli ioni $M^{2+}$ dei metalli 3d in complessi ottaedrici



La linea tratteggiata  
rappresenta l'andamento  
atteso sulla base del solo  
aumento di carica nucleare  
effettiva

# Energie di ionizzazione



Le energie di ionizzazione sono strettamente correlate con i raggi atomici e gli elementi che hanno raggi atomici piccoli hanno generalmente energie di ionizzazione elevate. Quindi tipicamente l'energia di ionizzazione diminuisce scendendo lungo un **gruppo**.

	1	2	13	14	15	16	17	18
				H 1312				He 2373
2	Li 513	Be 899	B 801	C 1086	N 1402	O 1314	F 1681	Ne 2080
3	Na 495	Mg 737	Al 577	Si 786	P 1011	S 1000	Cl 1251	Ar 1520
4	K 419	Ca 589	Ga 579	Ge 762	As 947	Se 941	Br 1139	Kr 1351
5	Rb 403	Sr 549	In 558	Sn 708	Sb 834	Te 869	I 1008	Xe 1170
6	Cs 375	Ba 502	Tl 590	Pb 716	Bi 704	Po 812	At 926	Rn 1036

$I_{Ga} > I_{Al}$ : effetto di **alternanza**

è dovuto al precedente coinvolgimento del sottoguscio 3d nel Periodo 4, che porta a un aumento di  $Z_{eff}$  e quindi a un raggio atomico più piccolo per Ga.

# Energie di ionizzazione

La diminuzione del raggio atomico lungo un **periodo** comporta un aumento dell'energia di ionizzazione.

Si hanno energie di ionizzazione particolarmente alte quando gli elettroni vengono rimossi da gusci o sottogusci semi-pieni o pieni.

	1	2	13	14	15	16	17	18
				H 1312				He 2373
2	Li 513	Be 899	B 801	C 1086	N 1402	O 1314	F 1681	Ne 2080
3	Na 495	Mg 737	Al 577	Si 786	P 1011	S 1000	Cl 1251	Ar 1520
4	K 419	Ca 589	Ga 579	Ge 762	As 947	Se 941	Br 1139	Kr 1351
5	Rb 403	Sr 549	In 558	Sn 708	Sb 834	Te 869	I 1008	Xe 1170
6	Cs 375	Ba 502	Tl 590	Pb 716	Bi 704	Po 812	At 926	Rn 1036

# Energie di ionizzazione

A causa della **contrazione lantanidica** le energie di ionizzazione degli elementi della **serie 5d** sono più grandi di quanto atteso sulla base di una estrapolazione diretta. Alcuni di questi metalli (Au, Pt, Ir e Os) hanno energie di ionizzazione così alte che essi non sono reattivi in condizioni normali.

	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
2	Sc 637	Ti 664	V 656	Cr 659	Mn 724	Fe 766	Co 765	Ni 743	Cu 752	Zn 913
3	Y 606	Zr 666	Nb 670	Mo 691	Tc 708	Ru 717	Rh 726	Pd 811	Ag 737	Cd 874
4	La 544	Hf 660	Ta 767	W 776	Re 766	Os 850	Ir 880	Pt 870	Au 896	Hg 1013

# Affinità elettronica

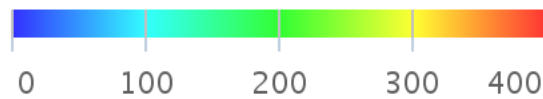


$$E_a = E(A, g) - E(A^{-}, g)$$

Un elemento ha un'alta affinità elettronica se l'elettrone aggiuntivo può entrare in un guscio dove risente di una forte carica nucleare effettiva,  $Z_{\text{eff}}$ .

Le affinità elettroniche sono maggiori per gli elementi vicini al fluoro, in particolare per gli alogeni.

Electron affinity/kJ mol<sup>-1</sup>



H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											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
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo

# Elettronegatività

La definizione di elettronegatività di **Mulliken**, come la media tra l'energia di ionizzazione e l'affinità elettronica di un elemento, serve a comprendere gli andamenti periodici di questa grandezza.

Tuttavia, i valori più comunemente usati sono quelli di **Pauling**.

# Elettronegatività

Gli andamenti dell'elettronegatività ( $\chi$ ) possono essere correlati con gli andamenti dei raggi atomici. In generale, l'elettronegatività degli elementi aumenta da sinistra a destra lungo un periodo e diminuisce dall'alto verso il basso in un gruppo.

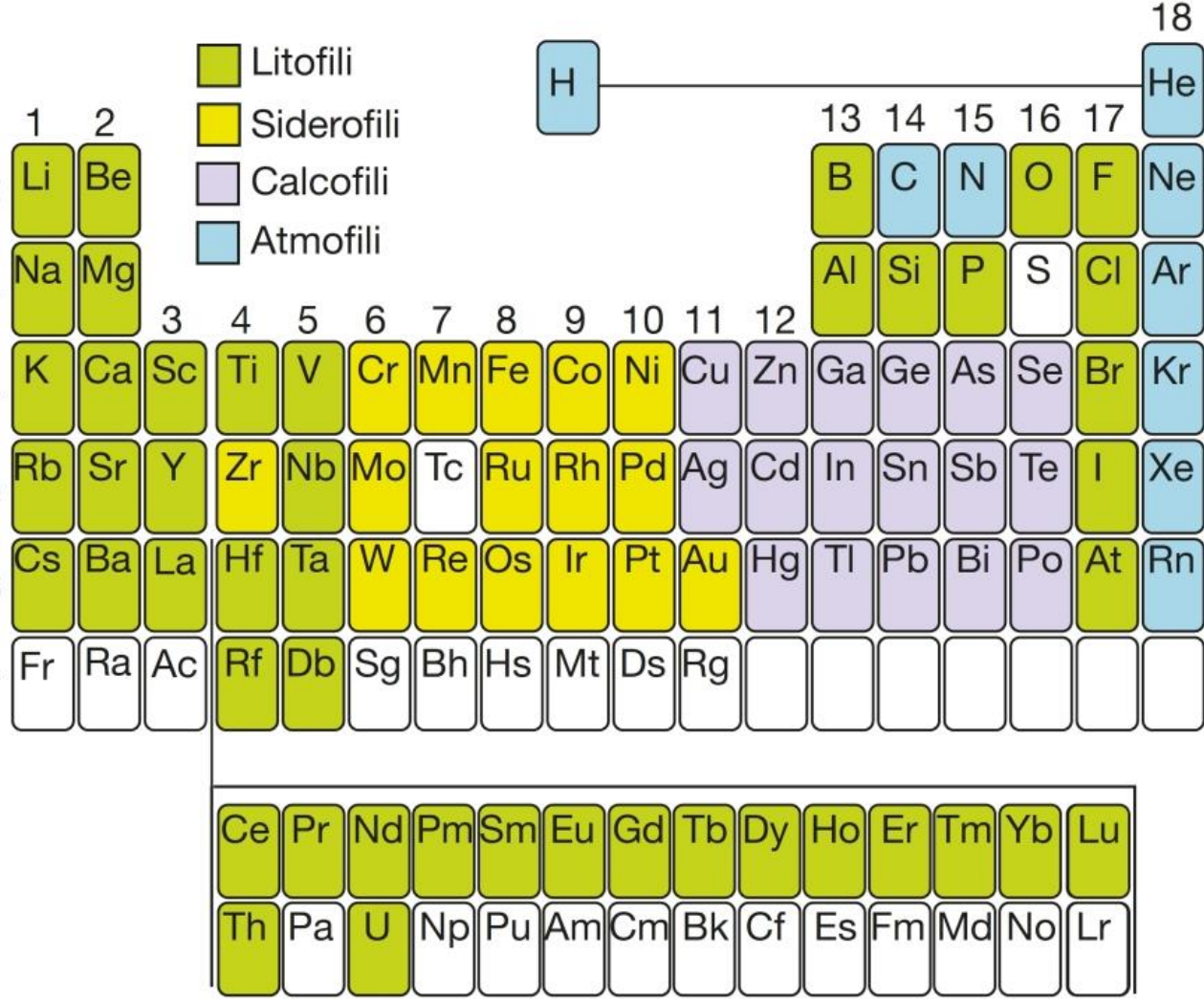
		H 2,20				18 He		<b>Effetto di alternanza</b>	
		1	2	13	14	15	16	17	
2	Li 0,98	Be 1,57	B 2,04	C 2,55	N 3,04	O 3,44	F 3,98	Ne	} Riempimento sottoguscio 3d
3	Na 0,93	Mg 1,31	Al 1,61	Si 1,90	P 2,19	S 2,58	Cl 3,16	Ar	
4	K 0,82	Ca 1,00	Ga 1,81	Ge 2,01	As 2,18	Se 2,55	Br 2,96	Kr	
5	Rb 0,82	Sr 0,95	In 1,78	Sn 1,96	Sb 2,05	Te 2,10	I 2,66	Xe	} Riempimento sottoguscio 4f
6	Cs 0,79	Ba 0,89	Tl 2,04	Pb 2,33	Bi 2,02	Po 2,0	At	Rn	

# Effetto di alternanza

L'effetto di alternanza si manifesta anche in modo **chimicamente più diretto**, dove esso giustifica (ma non spiega) la non-esistenza di diversi composti dei Gruppi dal 13 al 15 (quelli in grigio per gli alogenuri del Gruppo 15 sono sconosciuti).

$\text{NF}_5$	$\text{NCl}_5$	$\text{NBr}_5$
$\text{PF}_5$	$\text{PCl}_5$	$\text{PBr}_5$
$\text{AsF}_5$	$\text{AsCl}_5$	$\text{AsBr}_5$
$\text{SbF}_5$	$\text{SbCl}_5$	$\text{SbBr}_5$
$\text{BiF}_5$	$\text{BiCl}_5$	$\text{BiBr}_5$

# Presenza in natura e classificazione di Goldsmith



**Litofili:** cationi *hard*, si trovano associati con la base *hard*  $O^{2-}$  (prev. come silicati).

**Calcofilo:** cationi *soft*, si trovano associati con la base *soft*  $S^{2-}$  (o  $Se^{2-}$  e  $Te^{2-}$ ).

**Siderofili:** cationi *borderline*, mostrano affinità sia per  $O^{2-}$  che per  $S^{2-}$ .



# Stati di ossidazione

Il numero di ossidazione del gruppo è il più grande numero di ossidazione possibile, in valore assoluto, in base al numero del gruppo, e quindi al numero di elettroni di valenza.

Nei blocchi s e p i numeri di ossidazione degli elementi – sia positivi che negativi – possono essere previsti dalla configurazione elettronica e considerando la tendenza a raggiungere la configurazione di gas nobile (8 elettroni di valenza).

## **Effetto della coppia inerte**

L'effetto della coppia inerte riguarda **gli elementi più pesanti del blocco p (gruppi 13 – 15)** e consiste in un aumento della stabilità di uno stato di ossidazione che è di 2 unità minore del numero di ossidazione del gruppo.

Elemento	$E_1 + E_2 + E_3$ (kJ/mol)
Ga	5521
In	5083
Tl	5438

Nel Gruppo 13, la somma delle tre energie di ionizzazione non **giustifica l'effetto della coppia inerte** ( $Tl^+$  vs  $Ga^{3+}$  e  $In^{3+}$ , ci si aspetterebbe per Tl un valore inferiore a quello di In o Ga). L'effetto deriva da più contributi: stabilizzazione relativistica orbitale 6s, entalpia dei legami M–X ed entalpia reticolare (diminuiscono nel gruppo).

# Stati di ossidazione nel blocco d

Nel blocco d il numero di ossidazione del gruppo è raggiunto soltanto per i Gruppi da 3 a 8 e anche in questo caso per ottenerlo sono necessari gli alogeni più elettronegativi o l'ossigeno.

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
$d^1s^2$	$d^2s^2$	$d^3s^2$	$d^5s^1$	$d^5s^2$	$d^6s^2$	$d^7s^2$	$d^8s^2$	$d^{10}s^1$	$d^{10}s^2$
		+1					+1	+1	
+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2
+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	
	+4	+4	+4	+4	+4	+4	+4		
		+5	+5	+5	+5	+5			
			+6	+6	+6				
				+7					

Lo ione  $\text{Sc}^{2+}(\text{aq})$  non è noto

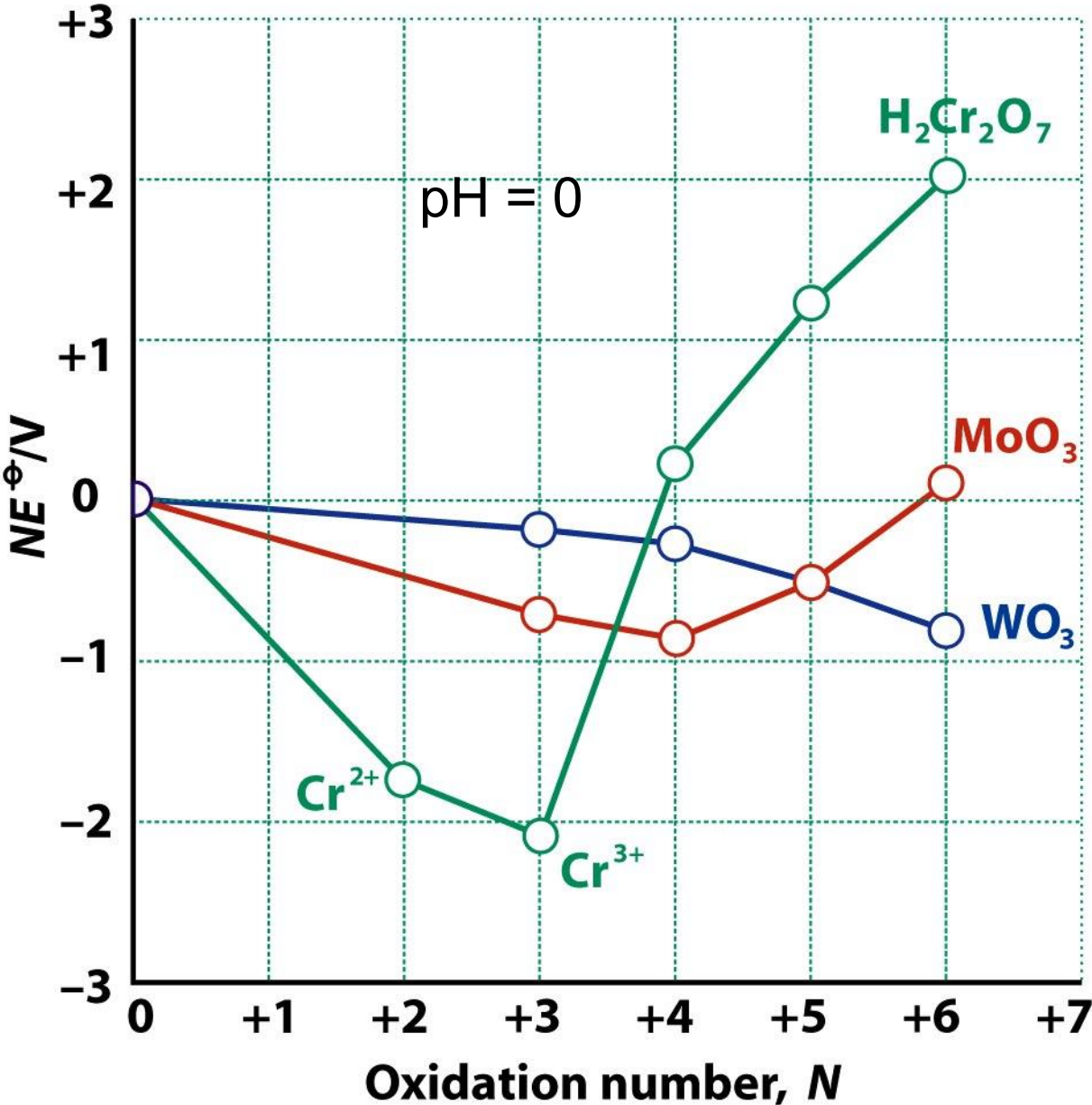
# Stati di ossidazione nel blocco d

Nei metalli 3d, le energie di ionizzazione **successive** aumentano rapidamente perché gli ioni contratti hanno forte repulsioni inter-elettroniche. I **nodi radiali** delle serie 4d e 5d portano a orbitali più diffusi e repulsione inter-elettronica ridotta e minor peso della energia di scambio, per cui è più facile rimuovere gli elettroni di valenza. Inoltre cresce il raggio atomico e diventano più probabili numeri di coordinazione più alti. Di conseguenza scendendo in un gruppo stati di ossidazione elevati diventano più comuni, cioè lo stato di ossidazione più alto di un elemento diventa più stabile.

Gruppo							
4	5	6	7	8	9	10	11
TiI <sub>4</sub>	VF <sub>5</sub>	CrF <sub>5</sub> <sup>†</sup>	MnF <sub>4</sub>	FeBr <sub>3</sub>	CoF <sub>4</sub>	NiF <sub>4</sub>	CuBr <sub>2</sub>
ZrI <sub>4</sub>	NbI <sub>5</sub>	MoCl <sub>6</sub>	TcCl <sub>6</sub>	RuF <sub>6</sub>	RhF <sub>6</sub>	PdF <sub>4</sub>	AgF <sub>3</sub>
HfI <sub>4</sub>	TaI <sub>5</sub>	WBr <sub>6</sub>	ReF <sub>7</sub>	OsF <sub>6</sub>	IrF <sub>6</sub>	PtF <sub>6</sub>	AuF <sub>5</sub>

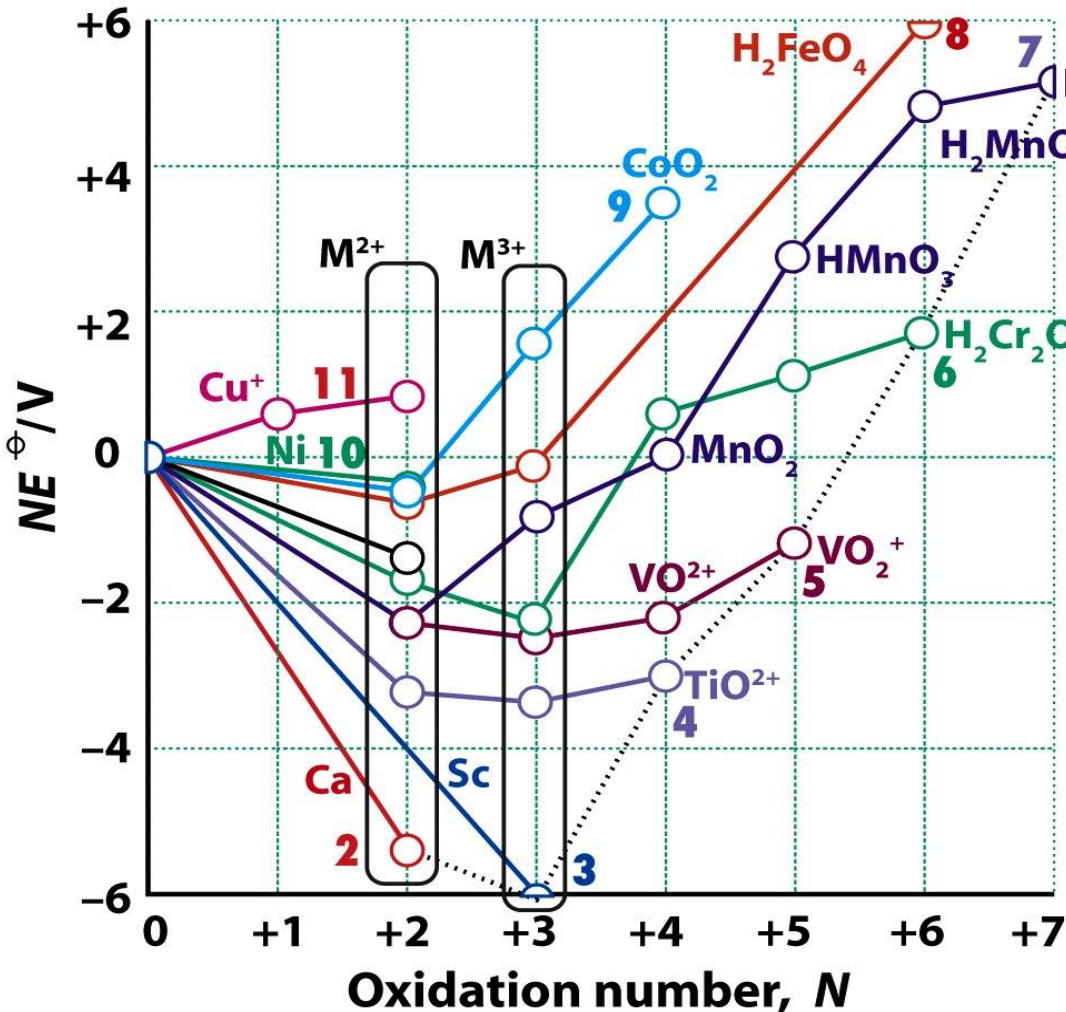
\* Le formule riguardano l'alogenuro meno elettronegativo in grado di fare raggiungere al metallo d il suo stato di ossidazione più alto.

# Diagrammi di Frost



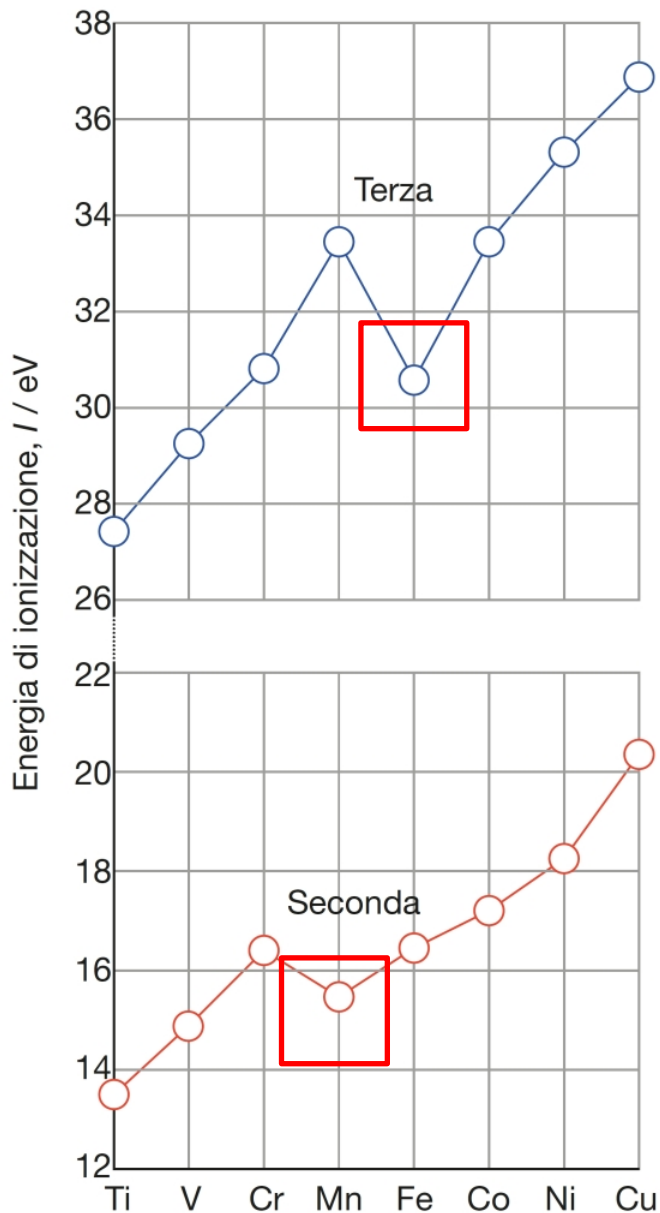
# Stati di ossidazione dei metalli 3d

Lo stato di ossidazione +3 è comune per i metalli di inizio serie, mentre +2 è comune per quelli nella parte centrale e destra del blocco d.



V<sup>2+</sup> e Cr<sup>2+</sup> sono buoni riducenti (in soluzione acida riducono H<sup>+</sup> a H<sub>2</sub>); per Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Cu<sup>2+</sup> lo stato di ossidazione M(II) è stabile rispetto alla reazione con l'acqua e solo Fe<sup>2+</sup> viene ossidato dall'aria. In soluzione acida, Co<sup>3+</sup> è un forte agente ossidante e ossida l'acqua con evoluzione di O<sub>2</sub>.

# Energie di ionizzazione dei metalli 3d



Le energie di seconda e terza ionizzazione dei metalli 3d – come atteso – aumentano lungo il periodo, in accordo con l'aumento di  $Z_{\text{eff}}$ . I **valori anomali per il manganese e il ferro** sono il risultato dell'elevata stabilità delle configurazioni  $d^5$  per gli ioni  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  (gusci semi-pieni, **elevata correlazione di spin**).

L'importanza della correlazione di spin diminuisce man mano che gli orbitali diventano più grandi: per gli orbitali 4d e 5d la repulsione elettronica, che favorisce le configurazioni ad alto spin, è meno importante (cfr.  $\text{Mn(II)}$ ,  $d^5$ , vs  $\text{Tc(II)}$  e  $\text{Re(II)}$ ).

# Relazioni diagonali

Solitamente il primo elemento di ogni gruppo presenta anche una cosiddetta **relazione diagonale** con l'elemento in basso a destra.

Le relazioni diagonali derivano dal fatto che i raggi atomici, le densità di carica, le elettronegatività, e pertanto molte delle proprietà chimiche, dei due elementi sono simili. Per gli elementi dei gruppi principali le relazioni diagonali sono più importanti nei Gruppi 1, 2 e 13.

	1	2	13	14		1	2	13	14
2	Li 157	Be 112	B 88	C	Li 0,98	Be 1,57	B 2,04	C	
3	Na	Mg 160	Al 130	Si 118	Na	Mg 1,31	Al 1,61	Si 1,90	

Raggi atomici (pm)

Elettronegatività di Pauling

# Relazioni diagonali

	1	2	13	14		1	2	13	14
2	Li 157	Be 112	B 88	C	Li 0,98	Be 1,57	B 2,04	C	
3	Na	Mg 160	Al 130	Si 118	Na	Mg 1,31	Al 1,61	Si 1,90	

Raggi atomici (pm)

Elettronegatività di Pauling

- I sali di **Li** e **Mg** presentano un certo carattere covalente nei loro legami
- Sia **Be** che **Al** formano idruri e alogenuri covalenti, mentre i composti analoghi del Gruppo 2 sono prevalentemente ionici
- Sia **B** che **Si** formano idruri gassosi infiammabili, mentre l'idruro di alluminio è un solido

<b>Z</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>	<b>17</b>
<b>Blocco p</b>	Al	Si	P	S	Cl
<b>Z+8</b>	<b>21</b>	<b>22</b>	<b>23</b>	<b>24</b>	<b>25</b>
<b>Blocco d</b>	Sc	Ti	V	Cr	Mn

Le somiglianze tra gli elementi del blocco p con numero atomico  $Z$  e gli elementi del blocco d con numero atomico  $Z + 8$  possono essere spiegate in termini di configurazioni elettroniche