

Proprietà periodiche dei composti

Il numero e il tipo di legami che gli elementi formano dipendono in larga parte dalla forza relativa dei legami e dalle dimensioni relative degli atomi.

Frequenza di formazione di specie radicaliche

[illegible]

Nero: elementi che formano normalmente composti con elettroni spaiati

Grigio chiaro: elementi che formano dei radicali stabili che si possono isolare

Grigio: elementi che formano raramente radicali stabili

Presenza di elettroni spaiati

I composti con elettroni spaiati sono formati più comunemente da elementi in cui si stanno riempiendo gli orbitali 2p, 3d, e 4f. Questi orbitali non hanno nodi radiali, e quindi l'occupazione con due elettroni è sfavorita (orbitali più compatti, effetti di repulsione elettrone – elettrone più forte). Inoltre l'energia di scambio è tanto più favorevole quanto più alta è la repulsione elettrone – elettrone.

I radicali sono meno comuni per gli elementi pesanti in ciascun blocco: essi hanno orbitali più espansi e di conseguenza possono formare legami covalenti E–E (e.g. N(IV) vs P(IV), NO_2 vs $\text{P}_2\text{O}_6^{4-}$).

Lo zolfo è un caso limite: sono comuni sia specie radicaliche, come lo ione ditionito SO_2^- , altamente reattivo, e S_3^- , che legami covalenti, ad esempio il forte legame disolfuro RS-SR .

Numeri di coordinazione

Generalmente i numeri di coordinazione bassi sono prevalenti per atomi piccoli; i numeri di coordinazione elevati (*ipervalenza*) diventano possibili scendendo lungo un gruppo (e.g. NCl_3 vs PCl_3 , PCl_5 e PCl_6^-).

Gli elementi delle serie 4d e 5d spesso presentano numeri di coordinazione più alti rispetto ai congeneri della serie 3d (e.g. $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-}$).

I composti dei metalli d in bassi stati di ossidazione spesso esistono come solidi ionici, mentre quelli in alti stati di ossidazione tendono ad avere carattere covalente (cfr. OsO_2 , solido ionico con la struttura del rutilo vs OsO_4 , specie molecolare covalente).

Entalpia di legame E–X (blocco p)

Per un elemento E del blocco p che non ha coppie solitarie, l'entalpia di legame E–X diminuisce scendendo lungo un gruppo. Gli atomi più piccoli formano legami più forti (e.g. tendenza alla catenazione del carbonio), perché gli elettroni condivisi sono più vicini a entrambi i nuclei atomici.

<i>B</i> /(kJ mol ⁻¹)		<i>B</i> /(kJ mol ⁻¹)	
C–C	348	C–Cl	338
Si–Si	226	Si–Cl	391
Ge–Ge	188	Ge–Cl	342

La forza «anomala» del legame Si–Cl è attribuita al fatto che gli orbitali atomici dei due elementi hanno energie simili e si sovrappongono in modo particolarmente efficace.

Entalpia di legame E–X (blocco p)

Per gli elementi E del blocco p che hanno coppie solitarie l'entalpia di legame per gli elementi in testa a un gruppo (Periodo 2) è anomala e più piccola di quella dell'elemento congenere nel Periodo 3. Le entalpie poi diminuiscono scendendo nel gruppo.

<i>B</i> /(kJ mol ⁻¹)		<i>B</i> /(kJ mol ⁻¹)	
N–N	163	N–Cl	200
P–P	201	P–Cl	319
As–As	180	As–Cl	317

La relativa debolezza dei legami singoli tra atomi degli elementi del Periodo 2 viene attribuita alla vicinanza fra le coppie solitarie presenti sugli atomi vicini e alla loro mutua repulsione (cfr. F–F 155 kJ mol⁻¹ vs Cl–Cl 242 kJ mol⁻¹) o, secondo il modello MO, al popolamento di orbitali molecolari fortemente di antilegame.

Entalpia di legame π (blocco p)

La sovrapposizione p–p di tipo π è più forte per gli elementi del periodo 2 e diventa meno efficiente scendendo lungo un gruppo

$B/(\text{kJ mol}^{-1})$		$B/(\text{kJ mol}^{-1})$	
O–O	142	O=O	498
S–S	263	S=S	431

d > 3s

d < 2s

Per questo motivo lo zolfo forma anelli o catene con legami singoli S–S, mentre l'ossigeno esiste sotto forma di molecole biatomiche.

Proprietà anomale degli elementi leggeri del blocco p

Nel blocco p le proprietà chimiche del primo elemento di ogni gruppo sono significativamente diverse da quelle dei suoi congeneri, a causa del piccolo raggio atomico e alle proprietà a esso correlate (alta energia di ionizzazione ed elettronegatività e bassi numeri di coordinazione). Inoltre esso forma anche forti legami multipli.

L'importanza del legame a idrogeno è molto maggiore nei composti del primo membro di ogni gruppo: la maggiore elettronegatività comporta una maggiore polarizzazione del legame E–H.

Entalpia di legame E–X (blocco d)

Nel blocco d, le entalpie di legame tipicamente aumentano scendendo lungo un gruppo, un **andamento opposto** a quello generale del blocco p.

<i>B/(kJ mol⁻¹)</i>		<i>B/(kJ mol⁻¹)</i>	
Cr–H	258	Fe–C	390
Mo–H	282	Ru–C	528
W–H	339	Os–C	598

Ciò è dovuto al fatto che scendendo lungo un gruppo gli orbitali d – al contrario dei p – diventano più efficaci per la formazione di legami poiché le loro dimensioni aumentano, diventando ottimali per dare un'efficace sovrapposizione con gli orbitali 1s, 2s, e 2p di C e H.

Proprietà anomale degli elementi leggeri del blocco d

Anche nel blocco d – seppure in modo meno marcato che nel blocco p – le proprietà dei metalli più leggeri (serie 3d) differiscono da quelle dei metalli delle serie 4d e 5d a causa dei loro raggi ionici più piccoli e l'assenza di nodi radiali nei 3d:

- Nella serie 3d sono più stabili gli stati di ossidazione più bassi in composti semplici, mentre la stabilità degli stati di ossidazione più alti aumenta scendendo lungo ogni gruppo.
- Il grado di covalenza e i numeri di coordinazione aumentano passando dai composti degli elementi 3d a quelli 4d e 5d.

Composti binari: idruri

																		18
																		He
1	1	2											13	14	15	16	17	
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12						
			Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

Gli idruri covalenti sono gas, ad eccezione dell'acqua (e BeH_2 e AlH_3). Gli idruri salini sono solidi ionici con alti punti di fusione. Gli idruri metallici sono non-stechiometrici.

Composti binari: ossidi

Tipicamente gli elementi metallici formano ossidi basici, prevalentemente ionici (l'anione O^{2-} estrae un protone dall'acqua per dare l'idrossido), mentre quelli nonmetallici formano **ossidi acidi** (anidridi), prevalentemente covalenti (l'atomo elettronegativo polarizza le molecole d'acqua coordinate, rendendole più acide e liberando ioni H^+).

Per un dato stato di ossidazione, la natura acida degli ossidi aumenta da sinistra a destra lungo un periodo e diminuisce scendendo lungo un gruppo.

								18
								He
	1	2	13	14	15	16	17	
2	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

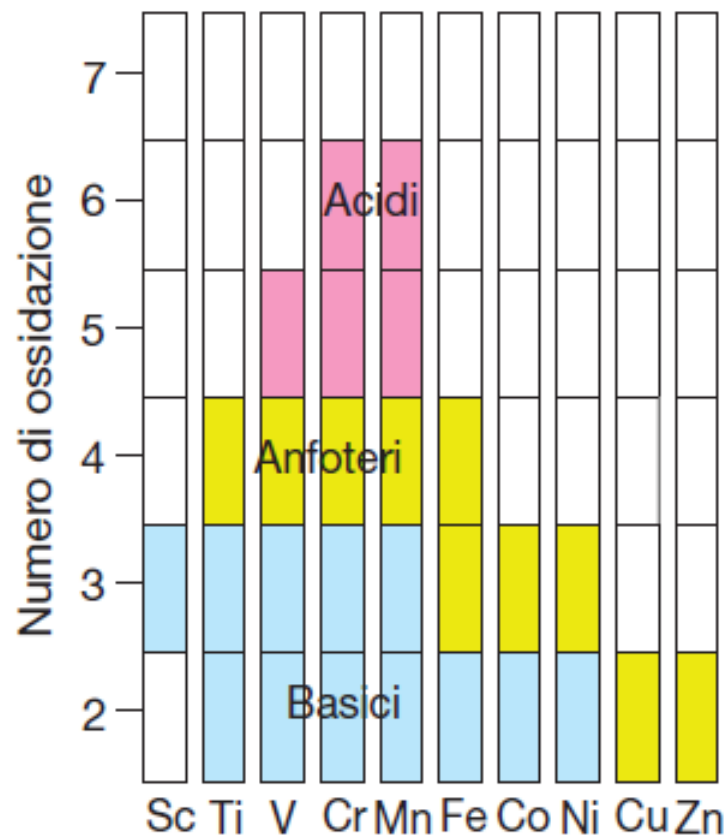
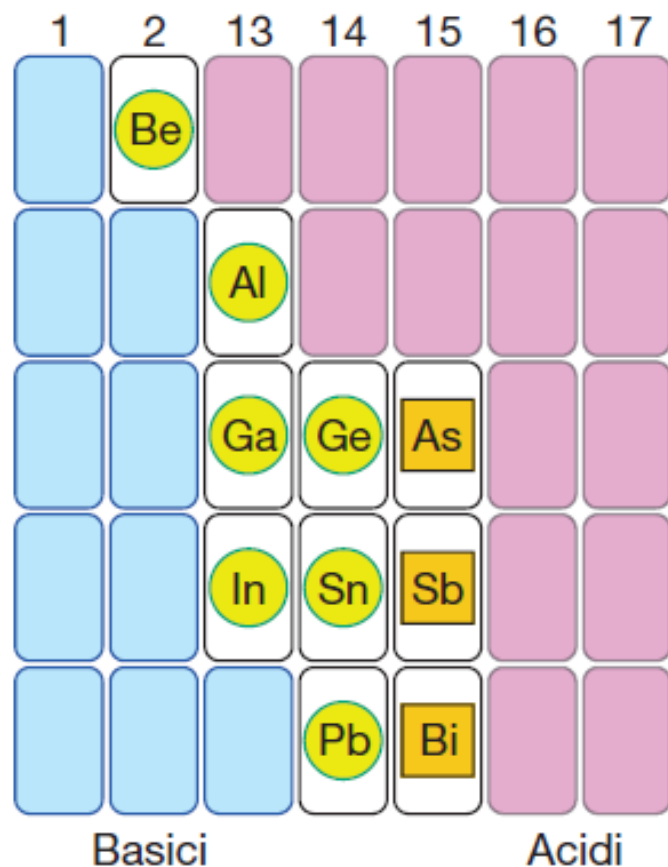
Composti binari: ossidi

La formazione di $\text{O}^{2-}(\text{g})$ da $\text{O}_2(\text{g})$ è un processo molto endotermico (vedi affinità elettronica) e lo ione è stabilizzato allo stato solido dalle energie reticolari molto favorevoli derivanti dall'ampio rapporto carica-raggio.

Con i nonmetalli e con i metalli in alto stato di ossidazione sono comuni i gruppi $\text{E}=\text{O}$ terminali e ponti $\text{E}-\text{O}-\text{E}$.

Composti binari: ossidi

Gli elementi alla frontiera fra metalli e nonmetalli formano ossidi anfoteri; l'anfoterismo dipende anche dallo stato di ossidazione dell'elemento: nel blocco d al crescere dello stato di ossidazione, aumenta il carattere acido e gli ossidi sono spesso covalenti (e.g. OsO_4).



Ossidi del blocco d

Sono noti monossidi per tutti i metalli della serie 3d, con l'eccezione di Cr.

I monossidi di inizio serie del blocco d sono dei buoni agenti riducenti (e.g. TiO e MnO reagiscono prontamente con l'ossigeno).

Gli elementi che dispongono di più stati di ossidazione possono dare ossidi non stechiometrici (e.g. Wüstite, Fe_{1-x}O).

In soluzione acquosa gli elementi del blocco d in alti stati di ossidazione (covalenti) esistono tipicamente come ossoanioni, acidi (e.g. $[\text{MnO}_4]^-$), mentre in stati di ossidazione bassi esistono come semplici aquoioni, basici (e.g. $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$).

Composti binari: alogenuri

Gli alogenuri del blocco s sono prevalentemente ionici (eccetto Li e Be), mentre gli alogenuri del blocco p sono prevalentemente covalenti. La maggior parte degli elementi del blocco p, con l'eccezione di N e O, raggiungono il numero di ossidazione del gruppo quando sono combinati con fluoro o cloro.

Gli elementi del blocco d formano alogenuri in diversi stati di ossidazione. Gli alogenuri con gli stati di ossidazione più alti sono quelli formati da F e Cl. Gli alogenuri con stati di ossidazione bassi tendono a essere ionici, mentre quelli con stati di ossidazione alti tendono a essere covalenti (specialmente per gli alogeni più pesanti, cfr TiF_4 ionico con TiCl_4 covalente).