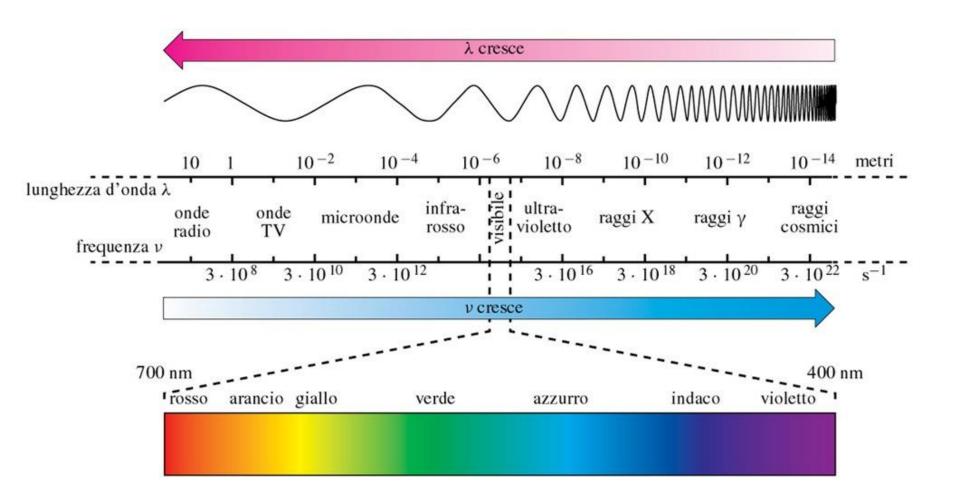
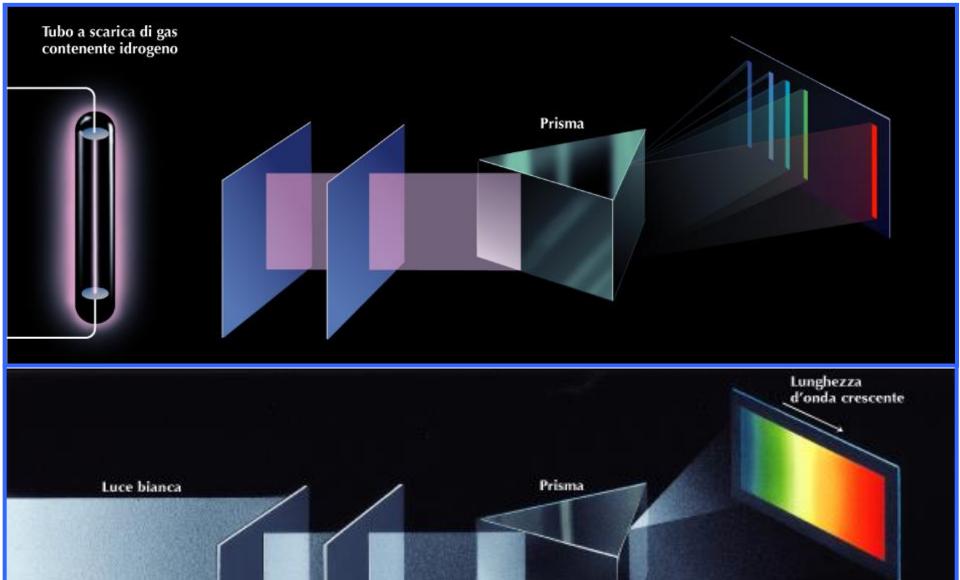


Le onde elettromagnetiche sono quantizzate

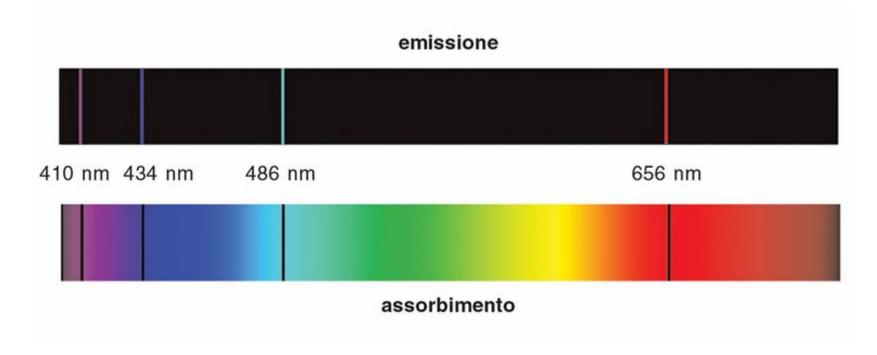
$$E = h \cdot \nu = h \frac{c}{\lambda}$$

 $h = \text{costante di Planck} = 6.6 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$





Spettro dell'atomo di Idrogeno



Johannes Rydberg

$$v = \frac{1}{\lambda} = R_H \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

$$R_H = \text{Costante di Ryberg} = 1.0967 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$$

$$n_1 \text{ ed } n_2 = \text{numeri interi}$$

$$n_1$$
 ed n_2 = numeri interi

Modello atomo di Bohr (1913)

- L'elettrone si muove attorno al nucleo solo su determinate orbite circolari a ciascuna delle quali corrisponde un valore costante dell'energia (*stato stazionario*);
- Finché l'elettrone rimane in uno stato stazionario non assorbe e non cede energia;
- Il momento angolare (o della quantità di moto) dell'elettrone, $m \cdot v \cdot r$, è quantizzato.

$$m \cdot v \cdot r = n \cdot h / (2\pi)$$
 $n = 1, 2, 3, \ldots, \infty$

n viene chiamato *numero quantico principale*

ne consegue che *r* è quantizzato:

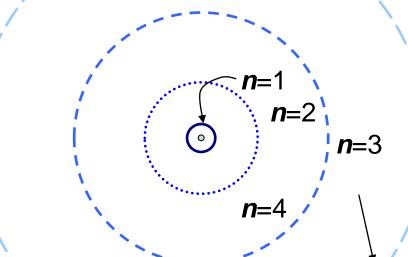
$$r = a_0 \cdot n^2$$
 $(a_0 = 0.529 \cdot 10^{-10} \text{ m})$

e l'*energia totale* risulta:

$$E = -E_0 \cdot \frac{Z^2}{n^2}$$

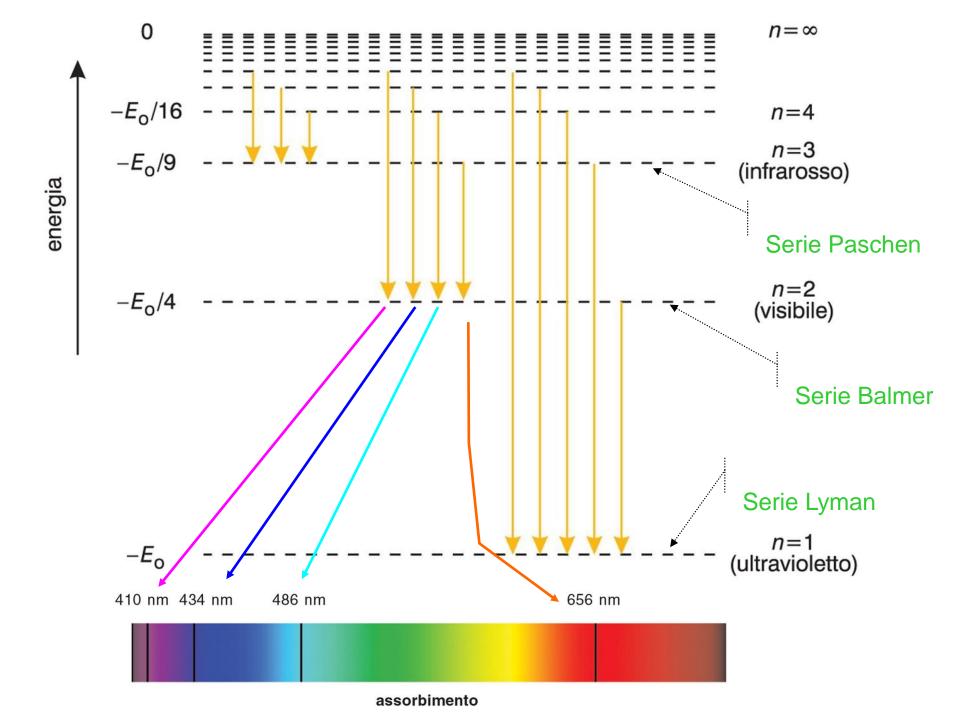
Johannes Rydberg

$$\Delta E = h \cdot \nu = E_0 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$



Zè la carica del nucleo dell'atomo idrogencide.

$$v = \frac{1}{\lambda} = R_H \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$



Meccanica quantistica o ondulatoria

Le onde elettromagnetiche hanno un comportamento *duale* (onda-particella)

De Broglie (1924) ipotizza un comportamento *duale* (onda-particella) anche per la **materia**

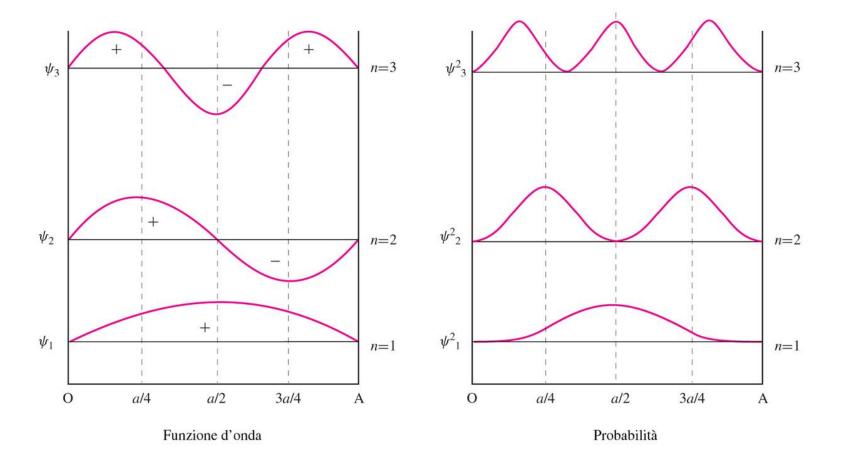
Un elettrone (o una qualsiasi particella materiale) può essere rappresentato da un *onda* di lunghezza

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$$

Tabella 3.1 Le lunghezze d'onda di alcuni corpi							
Corpo	Massa (kg)	Velocità (m/s)	λ (m)				
Elettrone veloce	$9,11 \cdot 10^{-31}$	$2,18\cdot 10^6$	$3,34 \cdot 10^{-10}$				
Palla da tennis	0,200	50,0	$6,63 \cdot 10^{-35}$				
Automobile	1000,0	28,0	$2,37 \cdot 10^{-38}$				

Principio di indeterminazione di Heisenberg (1927)

$$\Delta x \cdot \Delta(m \cdot v) \ge \frac{h}{4 \cdot \pi}$$



necessita di introdurre una nuova equazione per descrivere il comportamento ondulatorio della materia

Equazione di Schrödinger

Le cui soluzioni rappresentano funzioni d'onda (Ψ)

 $\Psi^2(x,y,z)$, il quadrato della *funzioni d'onda* rappresenta la *densità (di probabilità)* di trovare l'elettrone in un dato punto (x,y,z).

La soluzione dell'equazione di **Schrödinger** per l'atomo di Idrogeno evidenzia l'esistenza di stati stazionari (o orbitali elettronici)

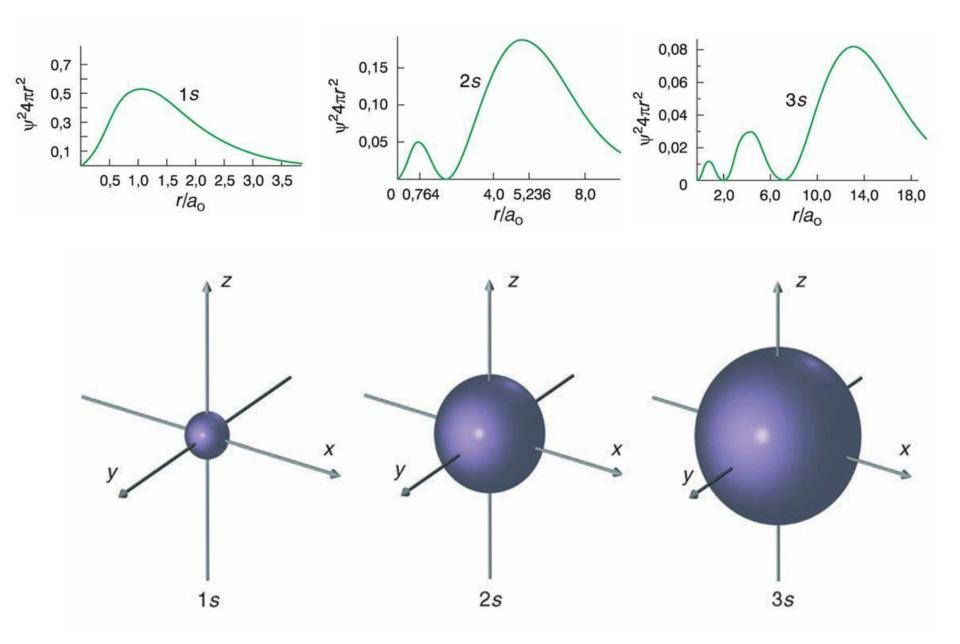
caratterizzati da 3 numeri quantici

n = numero quantico principale

/= numero quantico angolare (o secondario)

m = numero quantico magnetico

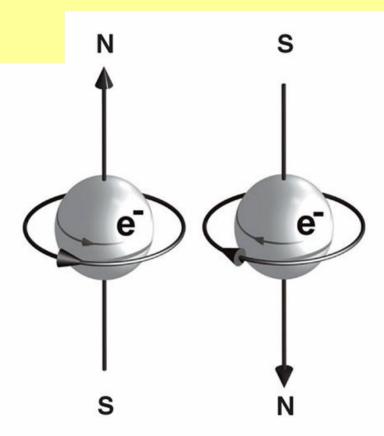
$$E = -E_0 \cdot \frac{Z^2}{n^2}$$



$$n = 1, 2, 3, \dots, \infty$$

 $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$
 $m = -l, -(l-1), -(l-2), \dots, 0, \dots, +(l-2), +(l-1), +l$

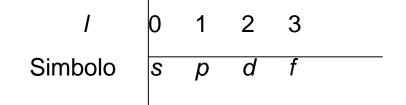
$$m_s = -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$$



Allo spin elettronico «quantizzato» sono associati numeri quantici di spin

$$m_{\rm s} = + \frac{1}{2} e m_{\rm s} = - \frac{1}{2}$$

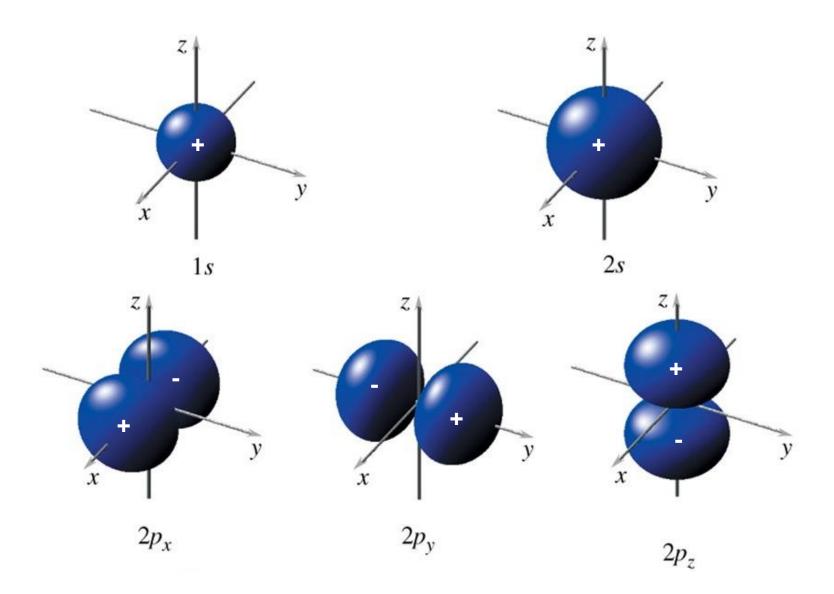
ogni orbitale viene indicato con un numero corrispondente ad **n** ed un simbolo (s, p, d, f) in base al numero quantico angolare (I)

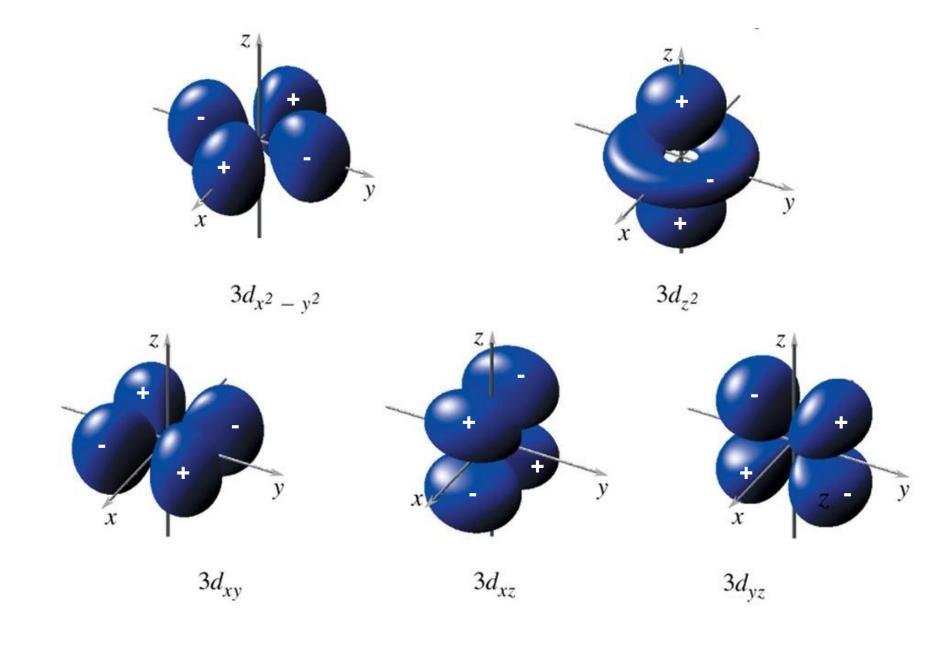


п	1	m	orbitali	simbolo orbitali	n. totale orbitali
1	0	0	Ψ _{1,0,0}	1s	1
2	0	0	Ψ _{2,0,0}	2s	
	1	+1, 0, -1	$\Psi_{2,1,1},\ \Psi_{2,1,0},\ \Psi_{2,1,-1}$	2 <i>p</i>	4
3	0	0	Ψ _{3,0,0}	3 <i>s</i>	
	1	+1, 0, -1	$\psi_{3,1,1},\ \psi_{3,1,0},\ \psi_{3,1,-1}$	3 <i>p</i>	9
	2	+2, +1, 0, -1, -2	$\Psi_{3,2,2},\ \Psi_{3,2,1},\ \Psi_{3,2,0},\ \Psi_{3,2,-1},\ \Psi_{3,2,-2}$	3 <i>d</i>	
4	0	0	Ψ _{4,0,0}	4s	
	1	+1, 0, -1	$\psi_{4,1,1}, \; \psi_{4,1,0}, \; \psi_{4,1,-1}$	4 <i>p</i>	16
	2	+2, +1, 0, -1, -2	$\Psi_{4,2,2},\ \Psi_{4,2,1},\ \Psi_{4,2,0},\ \Psi_{4,2,-1},\ \Psi_{4,2,-2}$	4d	
	3	+3, +2, +1, 0, -1, -2, -3	$\psi_{4,3,3},\;\psi_{4,3,2},\;\psi_{4,3,1},\;\psi_{4,3,0},\;\psi_{4,3,-1},\;\psi_{4,3,-2},\;\psi_{4,3,-3}$	4 <i>f</i>	

Tabella 2.1

Stati quantici od orbitali dell'atomo di idrogeno per i primi valori del numero quantico n.



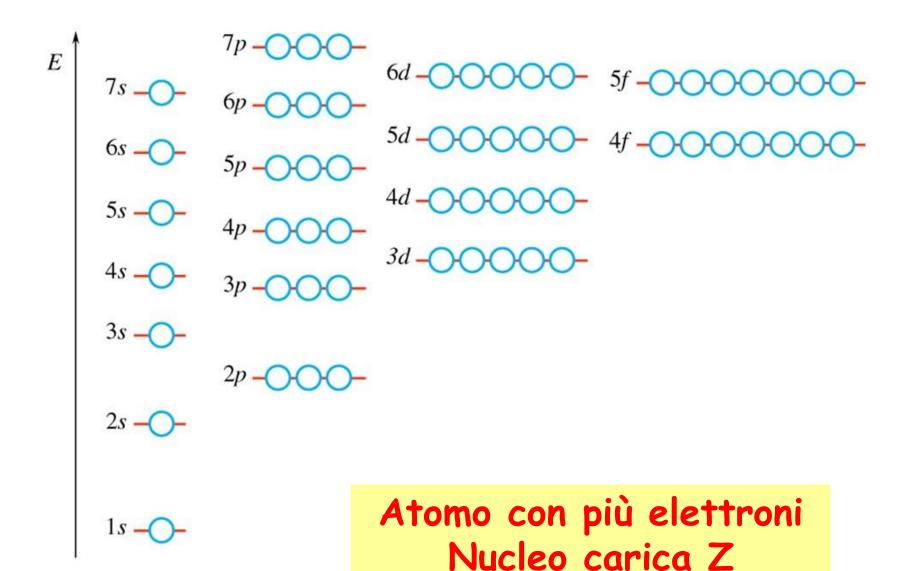


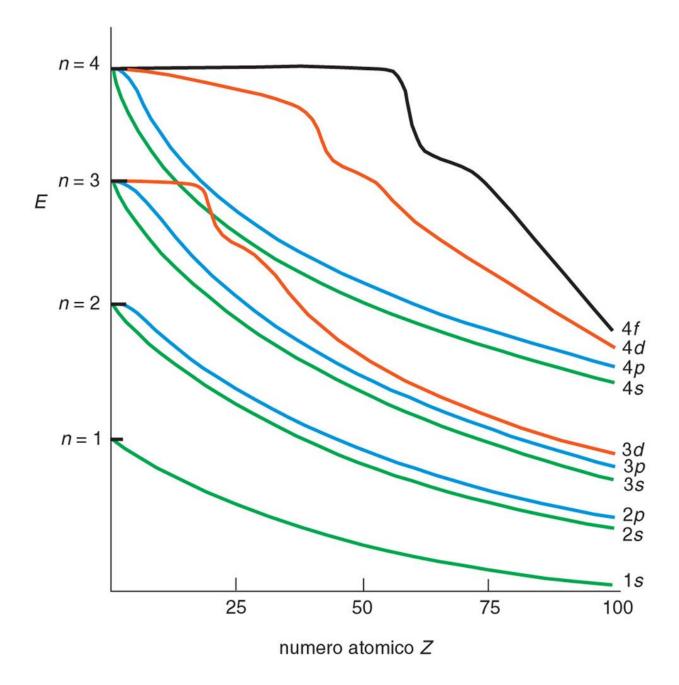
Livelli energetici

Atomo Idrogenoide Nucleo carica Z Un solo elettrone

$$E = -E_0 \cdot \frac{Z^2}{n^2}$$

Livelli energetici





A.M. Manotti Lanfredi, A. Tiripicchio

Fondamenti di chimica

La configurazione degli atomi poli-elettronici la si determina con un «meccanismo fittizio» chiamato *Aufbau* (dal tedesco, costruzione).

Consiste nell'inserire gli elettroni uno ad uno negli orbitali di più bassa energia rispettando il

Principio di esclusione di Pauli:

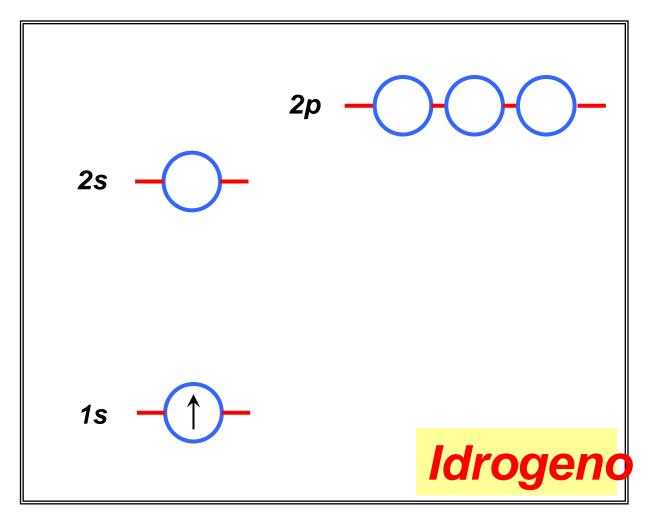
"in un atomo non vi possono essere due (o più) elettroni con tutti i quattro numeri quantici, n, l, m ed m_s , uguali"

e la

Regola di Hund:

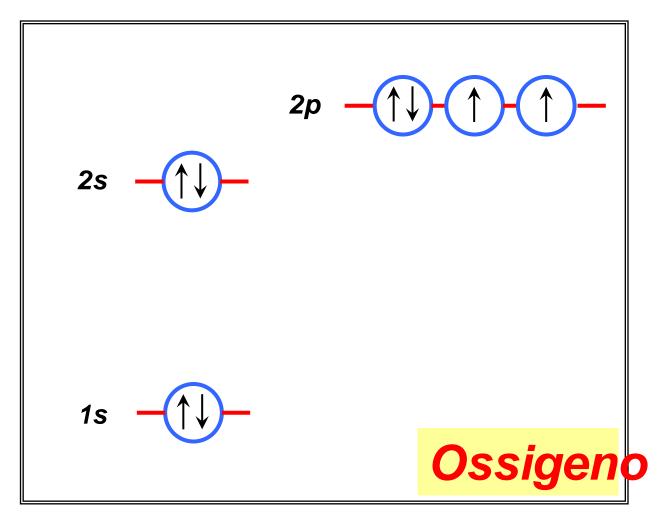
"gli orbitali degeneri vengono dapprima occupati tutti singolarmente da elettroni con spin parallelo e solo successivamente da altri elettroni che si accoppiano con i precedenti"

$Z = 1 \rightarrow \text{un elettrone}$

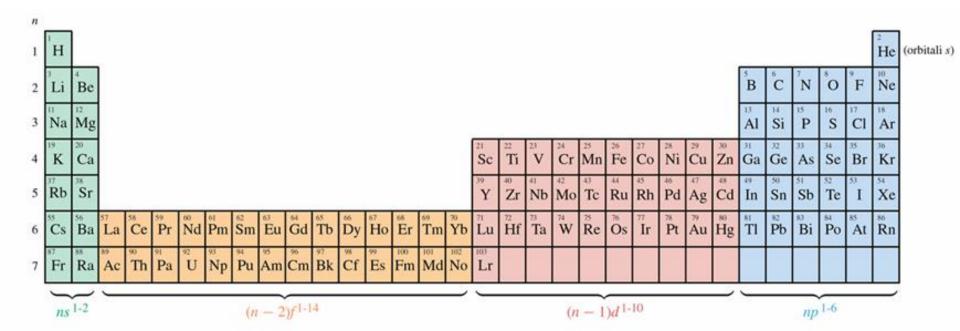


 $1s^1 = [H]$

$Z = 8 \rightarrow \text{otto elettroni}$



 $1s^22s^22p^4 = [He]2s^22p^4$



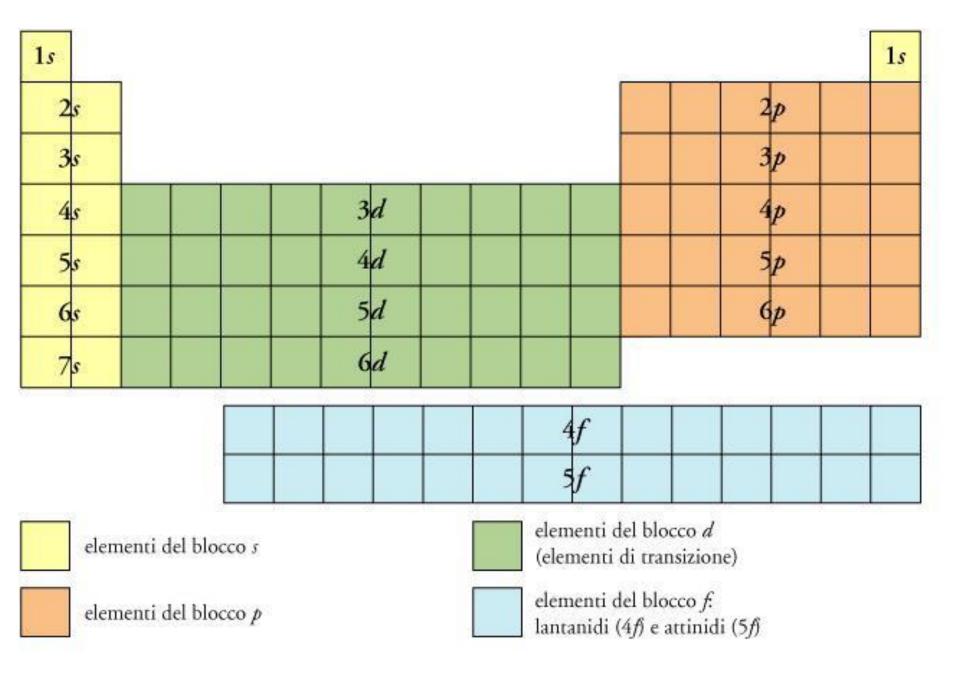
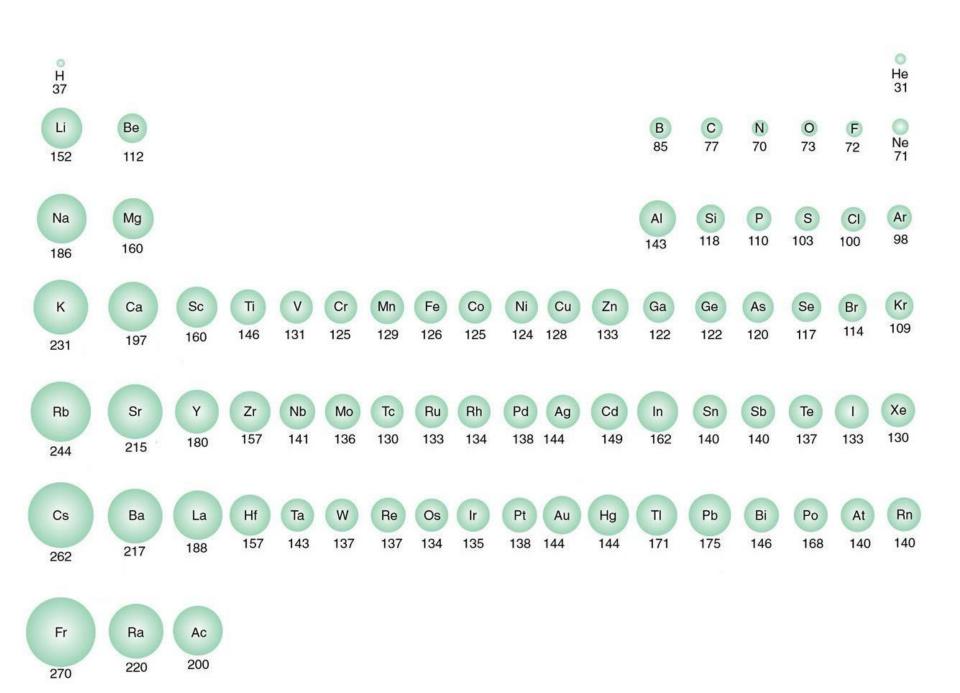


Tabella 3.3	Gli elementi e la loro c	onfigurazione elettronica						
Numero atomico	Elemento	Configurazione elettronica	Numero atomico	Elemento	Configurazione elettronica	Numero atomico	Elemento	Configurazione elettronica
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 31 32 33 34 34 34 36 36 37 38 38 38 38 38 38 38 38 38 38 38 38 38	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	1s ¹ 1s ² [He]2s ¹ -2s ² -2s ² 2p ¹ -2s ² 2p ² -2s ² 2p ³ -2s ² 2p ⁴ -2s ² 2p ⁵ -2s ² 2p ⁶ [Ne]3s ¹ -3s ² -3s ² 3p ¹ -3s ² 3p ² -3s ² 3p ³ -3s ² 3p ⁵ -3s ² 3p ⁶ [Ar]4s ¹ -4s ² -3d ¹ 4s ² -3d ² 4s ² -3d ⁵ 4s ¹ -3d ⁵ 4s ² -3d ⁵ 4s ² -3d ⁶ 4s ² -3d ⁶ 4s ² -3d ¹ 4s ² 4p ²	36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69	Kr Rb Sr Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd In Sb Te I Xe Sb La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm	$\begin{array}{c} -3d^{10}4s^24p^6 \\ [Kr]5s^1 \\ -5s^2 \\ -4d^15s^2 \\ -4d^25s^2 \\ 4d^45s^1 \\ -4d^55s^1 \\ -4d^65s^1 \\ -4d^75s^1 \\ 4d^85s^1 \\ -4d^{10} \\ -4d^{10} \\ 5s^2 \\ -4d^{10} \\ 5s^2 \\ 5p^2 \\ -4d^{10} \\ 5s^2 \\ 5p^3 \\ -4d^{10} \\ 5s^2 \\ 5p^3 \\ -4d^{10} \\ 5s^2 \\ 5p^4 \\ -4d^{10} \\ 5s^2 \\ 5p^6 \\ [Xe]6s^1 \\ -6s^2 \\ -4d^{10} \\ 5s^2 \\ 5p^6 \\ [Xe]6s^1 \\ -6s^2 \\ -4f^3 \\ 6s^2 \\ -4f^3 \\ 6s^2 \\ -4f^5 \\ 6s^2 \\ -4f^6 \\$	70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102 103	Yb Lu Hf Ta W Re Os Ir Pt Au Hg TI Pb Bi Po At Rn Fr Ra Ac Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lr	$\begin{array}{c} -4f^{14}6s^2 \\ -4f^{14}5d^16s^2 \\ -4f^{14}5d^36s^2 \\ -4f^{14}5d^36s^2 \\ -4f^{14}5d^46s^2 \\ -4f^{14}5d^66s^2 \\ -4f^{14}5d^66s^2 \\ -4f^{14}5d^96s^1 \\ -4f^{14}5d^{10}6s^1 \\ -4f^{14}5d^{10}6s^2 \\ -4f^{14}5d^{10}6s^2 \\ -4f^{14}5d^{10}6s^2 p^1 \\ -4f^{14}5d^{10}6s^2 p^2 \\ -4f^{14}5d^{10}6s^2 p^3 \\ -4f^{14}5d^{10}6s^2 p^3 \\ -4f^{14}5d^{10}6s^2 p^5 \\ -5f^{14}5d^{10}6s^2 p^5 \\ -5f^{16}7s^2 \\ -5f^{14}6d^{1}7s^2 \\ -5f^{16}7s^2 \\ -5f^{10}7s^2 \\ -5f^{11}7s^2 \\ -5f^{11}7s^2 \\ -5f^{14}7s^2 \\ -5f^{14}7s^2 \\ -5f^{14}7s^2 \\ -5f^{14}6d^{1}7s^2 \\ -5f^{14}6d^{1}7s^$
33	As	$-3d^{10}4s^24p^3$	68	Er	$-4f^{12}6s^2$	102	No	$-5f^{14}7s^2$



Li+	Be^{2+}		N 3-	O ²⁻	F-
76	34		171	140	133
Na ⁺	Mg^{2+}	AI ³⁺		S ²⁻	CI ⁻
102	72	54		184	181
K ⁺	Ca ²⁺	Ga ³⁺		Se ²⁻	Br ⁻
138	100	62		198	196
Rb ⁺	<i>Sr</i> ²⁺	In ³⁺		Te ²⁻	1-
149	126	80		207	220
Cs ⁺	Ba ²⁺	TI ³⁺			
174	142	89			

Tabella 2.3

Raggi ionici, in picometri (pm), di alcuni ioni.

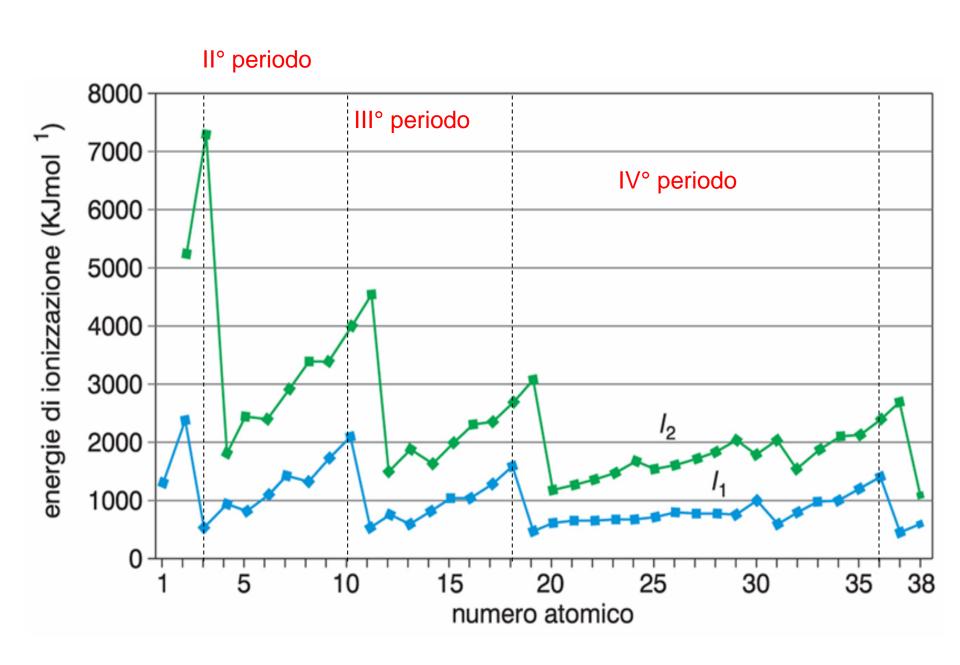
Energia di ionizzazione

L'energia di <u>prima ionizzazione</u> (I_1), è l'energia che occorre fornire ad un atomo gassoso isolato nel suo stato fondamentale, M(g), affinché perda un elettrone e si trasformi in uno ione mono positivo, $M^+(g)$, gassoso isolato:

$$M(g) + I_1 = M^+(g) + e^-$$

L'energia di <u>seconda ionizzazione</u> (I_2), rappresenta l'energia necessaria per allontanare un elettrone da uno ione gassoso mono positivo, $M^+(g)$, gassoso e trasformarlo in uno ione bi-positivo isolato:

$$M^+(g) + I_2 = M^{2+}(g) + e^-$$



Affinità elettronica: A_e è l'energia che viene liberata da un atomo neutro isolato nel suo stato fondamentale quando acquista un elettrone per dare luogo ad uno ione negativo isolato.

Per convenzione, l'energia liberata ha segno

 $X(g) + e^{-} = X^{-}(g) + A_{e}$

numero atomico

positivo. 350 III° Periodo II° Periodo 300 250 Affinità elettronica [kJ mol⁻¹] 200 150 Si H 100 Na K 50 P B Al 0 N -50 He -100-150Ca -200-250Mg Be -30012 8 6 10 16 18 20

Dai potenziali di ionizzazione e dalle affinità elettroniche si evidenzia che i sistemi con gusci elettronici chiusi sono i più stabili.

Elementi con gusci (shell) di elettroni aperti tendono più facilmente a perdere o acquisire elettroni per ottenere una configurazione elettronica con guscio chiuso

Regola dell'ottetto (W. Kossel; 1916).

L'aggruppamento di otto elettroni s^2p^6 prende il nome di ottetto ed è una configurazione di grande stabilità; ... gli atomi, nella formazione dei legami, tendono a realizzare una tale configurazione elettronica esterna, cedendo, acquistando o mettendo in comune elettroni con altri atomi. (da: P. Silvestroni, 'Fondamenti di chimica', Ed. Veschi)

$$2p \qquad -\uparrow \downarrow -\uparrow \downarrow -\uparrow \downarrow -$$

$$2s \qquad -\uparrow \downarrow -$$

$$1s \qquad -\uparrow \downarrow -$$

$$Z = 10 \qquad \text{Ne}$$

Definizione e Caratteristiche Generali degli Elementi di Transizione

Metalli di Transizione (**TM**): Sono gli elementi che hanno orbitali *d* oppure *f* parzialmente occupati in uno qualsiasi dei loro stati di ossidazione stabile.

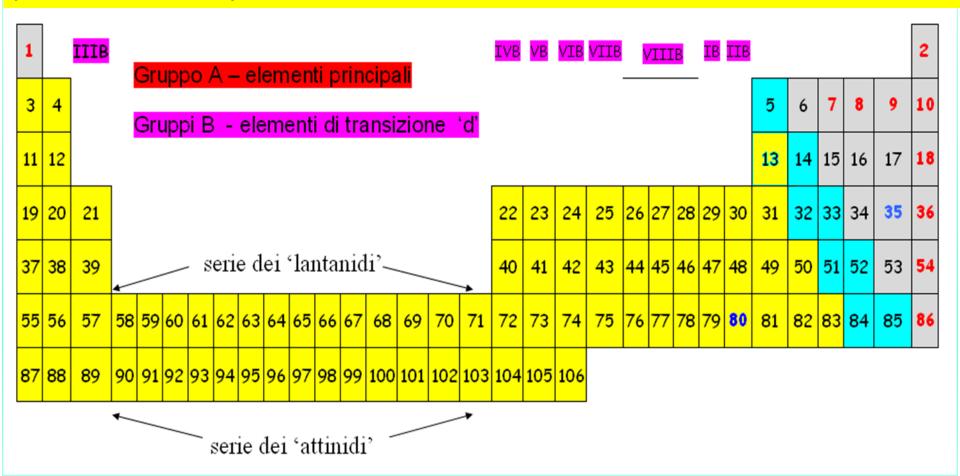
Sono 56 elementi divisi in tre gruppi:

- (a) elementi del gruppo d,
- (b) lantanidi,
- (c) attinidi.

I metalli di transizione *d* sono collocati tra i **Gruppi IIA e IIIA** della Tavola Periodica.

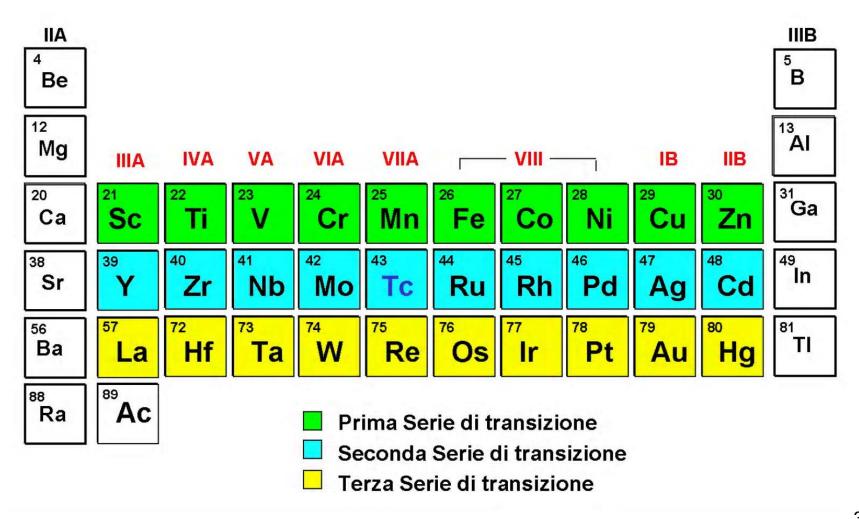
Un metallo di transizione ha gli orbitali atomici (o.a.) d parzialmente riempiti. Eccezione per Zn, Cd e Hg (Z = 30, 48, 80) e i loro cationi che hanno gli o.a. d totalmente riempiti. Questi elementi, date le loro proprietà chimiche, vengono inseriti fra gli elementi di transizione.

Inoltre, esclusi il Palladio (Z = 46) e gli elementi del Gruppo IB che hanno tutti gli orbitali riempiti (ma non i loro cationi), tutti gli altri hanno orbitali d parzialmente occupati.





Elementi di Transizione (Serie d)





Aspetto degli Elementi della 1ª Serie d



Sulla base della definizione iniziale, Scandio e Zinco non dovrebbero essere considerati come metalli di transizione.

Lo Scandio (**Sc**) ha struttura elettronica [Ar]3d¹4s². Quando forma degli ioni perde sempre i tre elettroni esterni: lo Sc³⁺ non ha elettroni *d*.

Lo Zinco (**Zn**) ha la struttura elettronica [Ar]3d¹⁰ 4s². Quando forma degli ioni perde sempre i due elettroni 4s per dare lo ione Zn²⁺ che ha struttura elettronica [Ar]3d¹⁰ con tutti gli orbitali *d* pieni.

Al contrario il rame (**Cu**) [Ar]3d¹04s¹ forma due ioni: lo ione Cu⁺ con struttura elettronica [Ar]3d¹0 mentre <u>il più comune</u> Cu²+ ha la struttura elettronica [Ar]3d9 quindi il rame è un metallo di transizione in quanto lo ione Cu²+ ha orbitali *d* parzialmente riempiti.

Separazione energetica tra gli orbitali di valenza

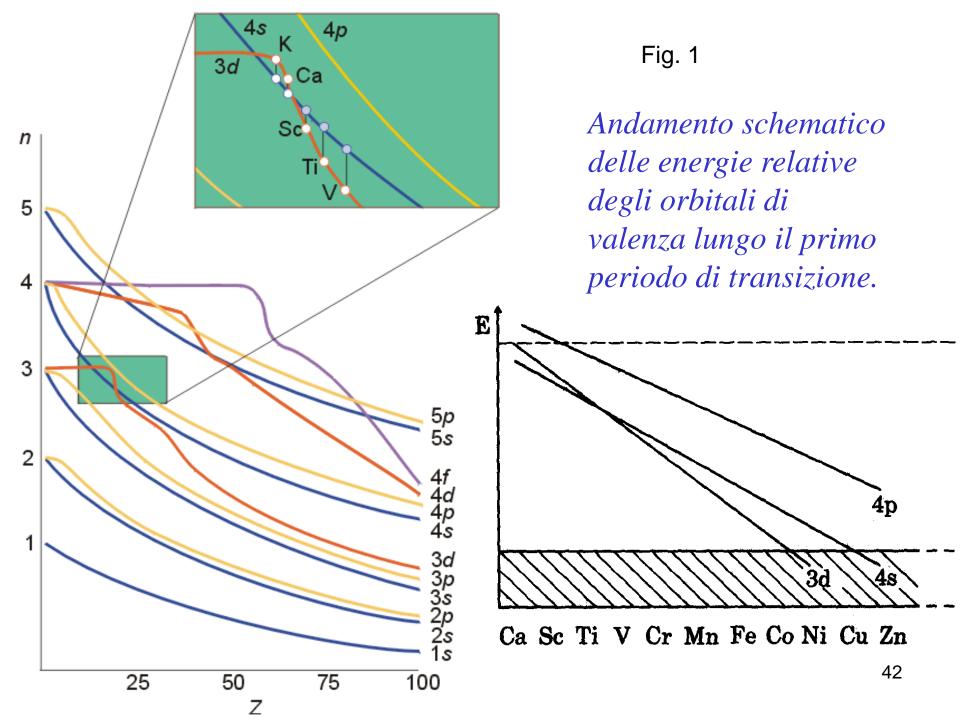
Negli elementi di transizione del **blocco d** ha luogo il **riempimento** degli orbitali **3d**, **4d** o **5d**. Tra il riempimento degli orbitali 4d e 5d, ha luogo anche il riempimento degli orbitali **4f** (**lantanidi**).

⇒ Gli orbitali *3d* risultano effettivamente **schermati** dagli elettroni *1s*, *2s*, *2p*, *3s* e *3p*, mentre gli elettroni *4s* e *4p*, che sono più esterni, sono **inefficienti** allo schermo. L'energia degli orbitali *3d* rimane praticamente **costante** fino a che non comincia a riempirsi il livello *4s* col **K**(19); a questo punto **l'energia dei** *3d* cala **bruscamente**, perché <u>non sono</u> più schermati efficacemente e risentono di una Z_{eff} maggiore (*vedi Fig. 1 e 2*)

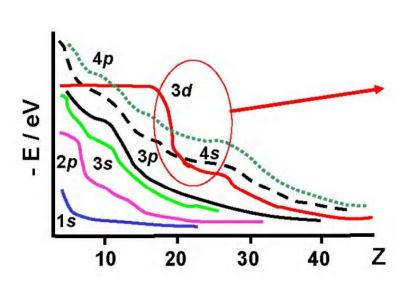
⇒ Nei metalli della prima serie di transizione, si riempiono prima i 4s e poi i 3d. Questo perché in un atomo **vuoto** gli orbitali 4s hanno energia più bassa dei 3d. Tuttavia una volta che gli elettroni sono negli orbitali, l'ordine dei livelli energetici cambia e in tutta la chimica dei metalli di transizione gli orbitali 4s sono quelli più esterni a più alta energia. Pertanto nei metalli di transizione quando si forma uno ione gli elettroni 4s sono quelli persi per primi.

Es.:

Co: [Ar] $3d^74s^2$ **Co²⁺:** [Ar] $3d^7$; V: [Ar] $3d^34s^2$ **V**³⁺: [Ar] $3d^2$







Gli orbitali *d* sono meno penetranti di quelli *s* e *p* per cui negli atomi a bassi Z gli orbitali 3*d* risultano meno energetici dei 4*s* e 4*p*; la sequenza si ripristina con i metalli di transizione, pur rimanendo ad energia simile.

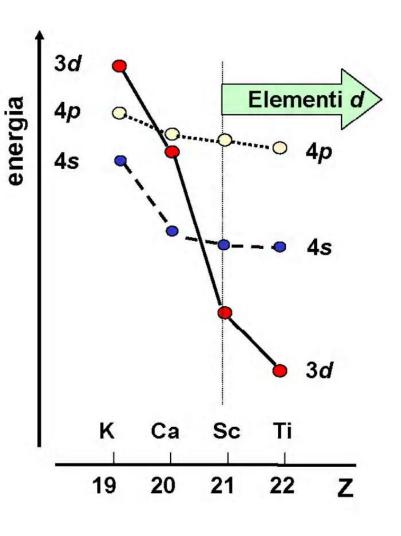


Fig. 2

⇒ Lungo ogni periodo di transizione gli orbitali risentono dell'aumento di carica nucleare nell'ordine (n - 1)d > ns > np.

L'andamento schematico delle energie relative degli **orbitali di valenza** lungo il primo periodo di transizione mostra che insieme all'inversione di energia tra orbitali 3d e 4s ha luogo anche un aumento progressivo della **separazione** 4s-4p. Questo effetto, del tutto simile a quello che si verifica negli altri blocchi, deriva dall'aumento di Z_{eff} lungo il periodo e dalla maggior penetrazione degli orbitali s.

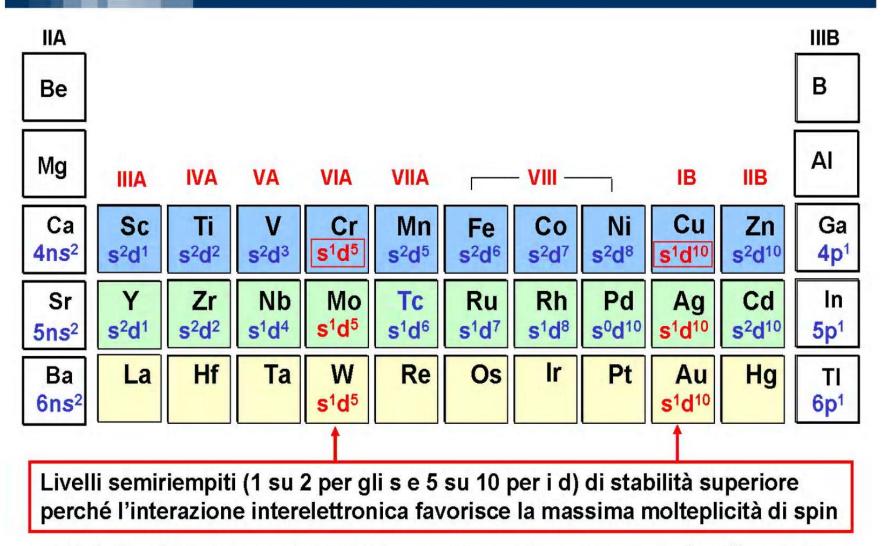
Struttura elettronica della prima serie dei metalli del blocco-d:

Sc	[Ar] 3d ¹ 4s ²	Fe	[Ar] 3d ⁶ 4s ²
Ti	[Ar] 3d² 4s ²	Co	[Ar] 3d ⁷ 4s ²
V	[Ar] 3d ³ 4s ²	Ni	[Ar] 3d ⁸ 4s ²
Cr	[Ar] 3d⁵4s¹	Cu	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹
Mn	[Ar] 3d54s2	Zn	[Ar] $3d^{10}4s^2$

Il riempimento graduale degli elettroni negli orbitali **d** ha solo le eccezioni relative alla stabilita' raggiunta dal guscio semi o totalmente riempito.



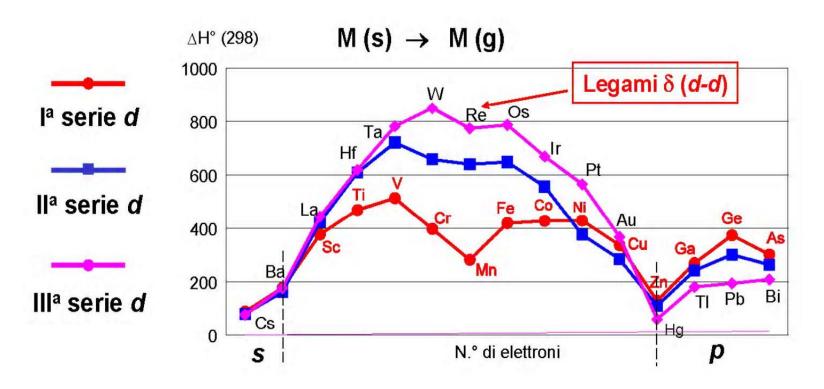
Stabilità Speciale dei Livelli Semiriempiti



^{*} Nella 2ª e 3ª serie le configurazioni sono più complesse con conf. s¹ e d¹0 preferite.



Energie di Atomizzazione per Elementi d



- Tutti presentano significative interazioni M-M (IIIa serie > Iia > Ia)
- Avendo gli atomi agli estremi un numero basso di elettroni spaiati presentano ∆H e p.f. inferiori (le configurazioni d³-d⁴ quelli superiori).
- I legami δ (*d-d*) M-M sono importanti solo per gli elementi centrali.

CARATTERE METALLICO

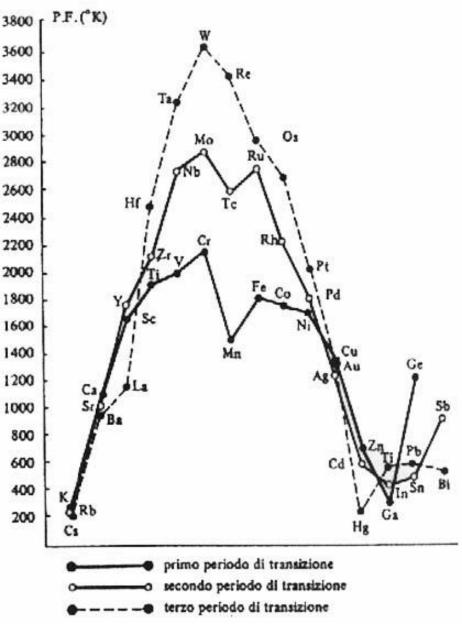
Sono tutti Metalli: lucentezza, elevata conducibilità termica ed elettrica, duttilità e malleabilità, formano leghe.

L'argento e il rame sono i migliori conduttori di calore ed elettricità.

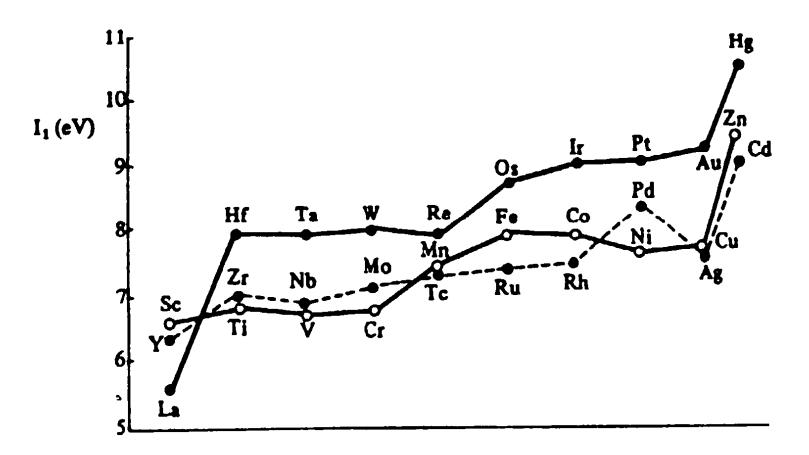
Sono tutti **Metalli** con energia d'atomizzazione elevata, poiché impiegano anche elettroni ed orbitali *d* nei legami metallici.

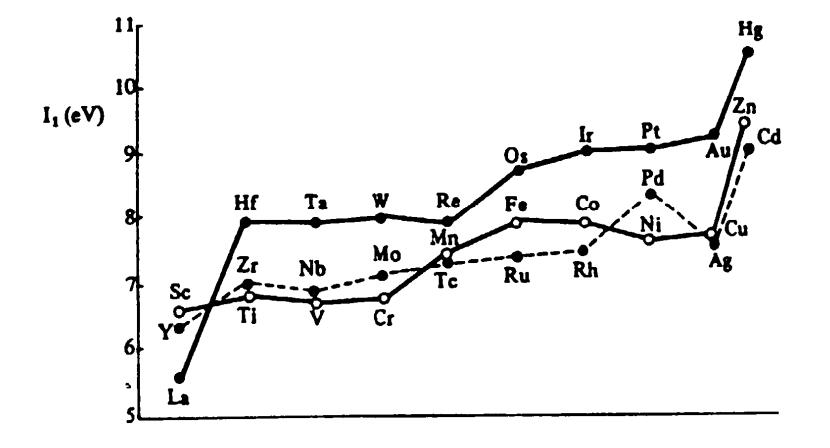
Questo forte legame si traduce in punti di: fusione, ebollizione e calori di vaporizzazione più alti rispetto ai metalli del blocco p (gli elementi di transizione fondono in genere al di sopra dei 1000 °C).

A causa dell'elevata energia di atomizzazione e degli elevati potenziali di ionizzazione (derivanti da un'elevata carica nucleare efficace) presentano elevati valori per il potenziale di ossido-riduzione Mⁿ⁺/M e spesso non si sciolgono in acidi non ossidanti.

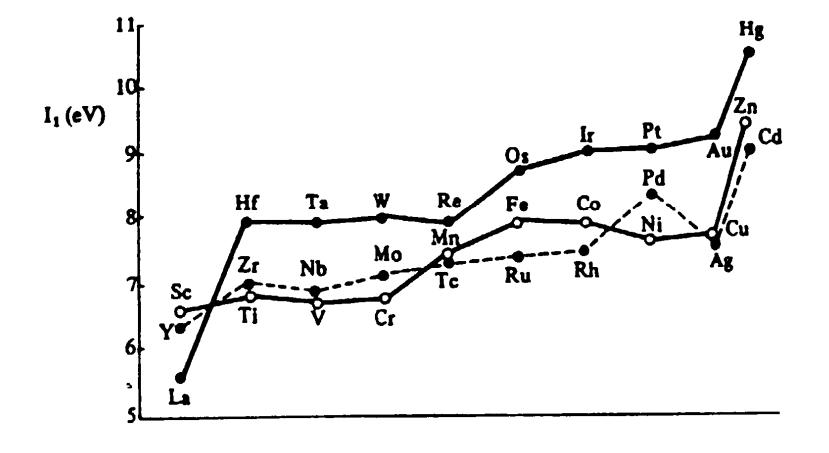


Si noti invece l'elevato potenziale di ionizzazione degli elementi del terzo periodo di transizione. Quest'ultimo fatto è da mettere in relazione col brusco aumento di carica nucleare dovuto al riempimento degli orbitali *4f*. (vedi salto di potenziale tra lantanio ed afnio).

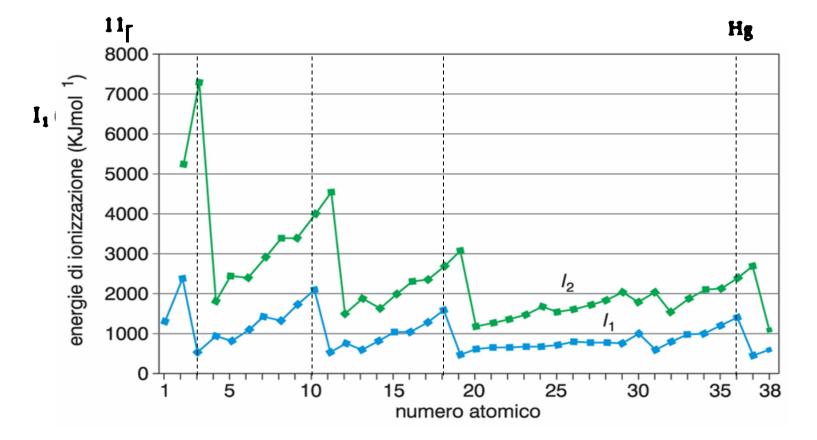




Il potenziale di 1° ionizzazione non presenta grandi diversità tra le prime due serie di transizione, mentre i potenziali successivi sono generalmente **più elevati** per i metalli della **prima serie**. (E' verificato a partire dal 3° potenziale di ionizzazione). Questo effetto è collegato con una crescente tendenza a dare **composti covalenti** in stati di ossidazione elevati via via che si discende nei sottogruppi d.



L'andamento del **potenziale di prima ionizzazione** dei metalli di transizione mostra che praticamente tra metalli di transizione del **primo** e del **secondo** periodo l'aumento di *Z* derivante dal riempimento **3d** compensa l'aumento di numero quantico principale ed il potenziale rimane sostanzialmente costante tra i due periodi.



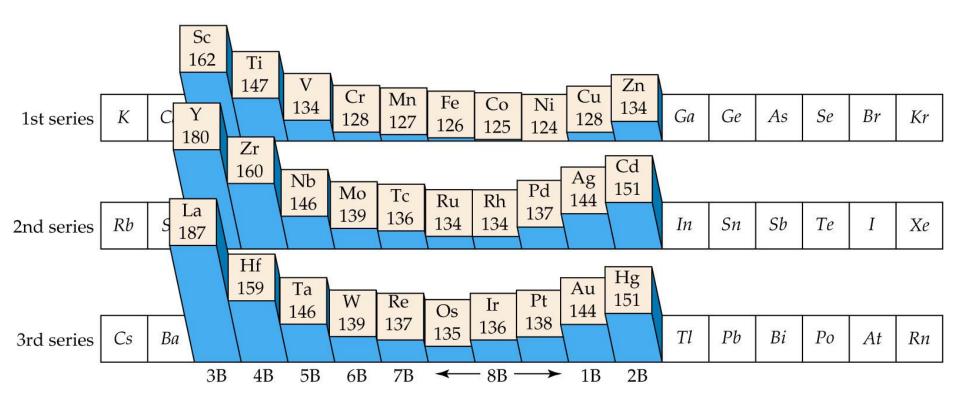
La facilità con cui un elettrone può essere rimosso da un atomo dei metalli di transizione è intermedia tra quella degli elementi del gruppo s e p.

I TM possono quindi formare sia legami ionici che covalenti a seconda delle condizioni.

Generalmente i più bassi stati di ossidazione sono ionici, i più alti sono covalenti.

DIMENSIONI DEGLI ATOMI E DEGLI IONI

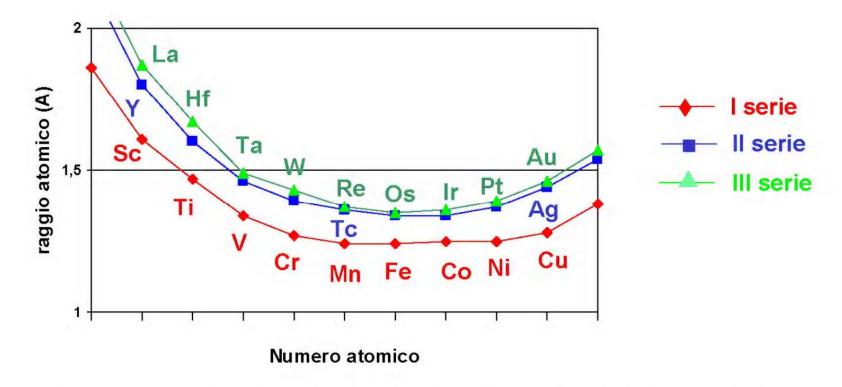
Il raggio covalente (e ionico) diminuisce da sin. a destra lungo una serie di transizione e aumenta leggermente verso la fine.



Le dimensioni aumentano andando dai metalli 3d a 4d ma a causa della **contrazione** lantanidica (i sette orbitali f schermano poco per la scarsa penetrazione) gli elementi della seconda e terza serie di transizione hanno raggi atomici quasi identici. Questo comporta Energie reticolari, Energie di solvatazione ed Energie ionizzazione simili.



Raggi Atomici nelle Serie di Transizione



- I raggi diminuiscono fino a config. d⁵, quindi rimangono costanti per i successivi 3 elementi e poi aumentano.
- I raggi degli elementi della II e III serie di transizione sono molto simili per effetto della contrazione lantanidica (anche la loro chimica è simile).

TABLE 20.1	Selected Properties of First-Series Transition Elements												
Group:		3 B	4B	5B	6B	7B		8 B		1B	2B		
Element:		Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn		
Valence electron configuration													
M atom		$3d^{1}4s^{2}$	$3d^24s^2$	$3d^34s^2$	$3d^54s^1$	$3d^54s^2$	$3d^{6}4s^{2}$	$3d^74s^2$	$3d^84s^2$	$3d^{10}4s^1$	$3d^{10}4s^2$		
M^{2+} ion			$3d^2$	$3d^3$	$3d^4$	$3d^{5}$	$3d^6$	$3d^7$	$3d^{8}$	$3d^9$	$3d^{10}$		
M ³⁺ ion		$3d^{0}$	$3d^1$	$3d^2$	$3d^3$	$3d^{4}$	$3d^{5}$	$3d^{6}$					
Elec. conductivity	y*	3	4	8	11	1	17	24	24	96	27		
Melting point (°C	C)	1541	1668	1910	1907	1246	1538	1495	1455	1085	420		
Boiling point (°C)	2836	3287	3407	2671	2061	2861	2927	2913	2562	907		
Density (g/cm ³)		2.99	4.51	6.0	7.15	7.3	7.87	8.86	8.90	8.96	7.14		
Atomic radius (p	m)	162	147	134	128	127	126	125	124	128	134		
$E_{\rm i}({\rm kJ/mol})^{\dagger}$													
First		631	658	650	653	717	759	758	737	745	906		
Second		1235	1310	1414	1592	1509	1561	1646	1753	1958	1733		
Third		2389	2652	2828	2987	3248	2957	3232	3393	3554	3833		

 $^{^{*}\}mbox{Electrical}$ conductivity relative to an arbitrary value of 100 for silver

 $^{^{\}dagger} Ionization\ energy$



Proprietà di Metalli di Transizione (la Serie, E° (V) in Acqua)

	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
p.f. /°C	1668	1890	1875	1244	1537	1493	1453	1083
	D, N.C.	D., N.C.	F., N.R.	F., R.	AD, R.	D., R.	D., R.C.	M., Duttile
densità / g/cm ⁻³	4,51	6,11	7,19	7,18	7,87	8,90	8,91	8,94
$M^{2+} + 2e \rightarrow M$	-1,6	-1,18	-0,91	-1,18	-0,44	-0,28	-0,24	+0,34
M^{3+} + 2e $\rightarrow M$	-0,37	-0,25	-0,41	+1,54	+0,77	+1,84	_	-
Colore M ²⁺ _(aq)	-	Viola	Blu	Rosa	Verde	Rosa	Verde	Blu/ver
Colore M ³⁺ (aq)	Viola	Blu	Viola	Brund	Ross	o Blu		_
Solubilità in HX	HCI/T	HF	HCI/d	HCI/d	HCI/d	HCI/d	HCI/d	HNO ₃
	HF	HNO ₃	H ₂ SO	4 H ₂ SC	4 H ₂ SO	$_4$ al.	al.	H ₂ SO ₄ /1

D. = Duro, N.C. = resistente alla corrosione, F = fragile, R= reattivo, M = morbido



Andamento Stati di Ossidazione

- ⇒ minimo numero di possibili stati di ossidazione ai due estremi della serie (cioè 1 o 2).
- ⇒ massimo numero di stati nel mezzo (addirittura 10 per Mn da +7 a -3).
- ⇒ in generale stati di ossidazione più alti sono possibili per le serie 4d e 5d.
- ⇒ Variano spesso di 1 unità mentre nei gruppi principali variavano di due unità

Ragioni:

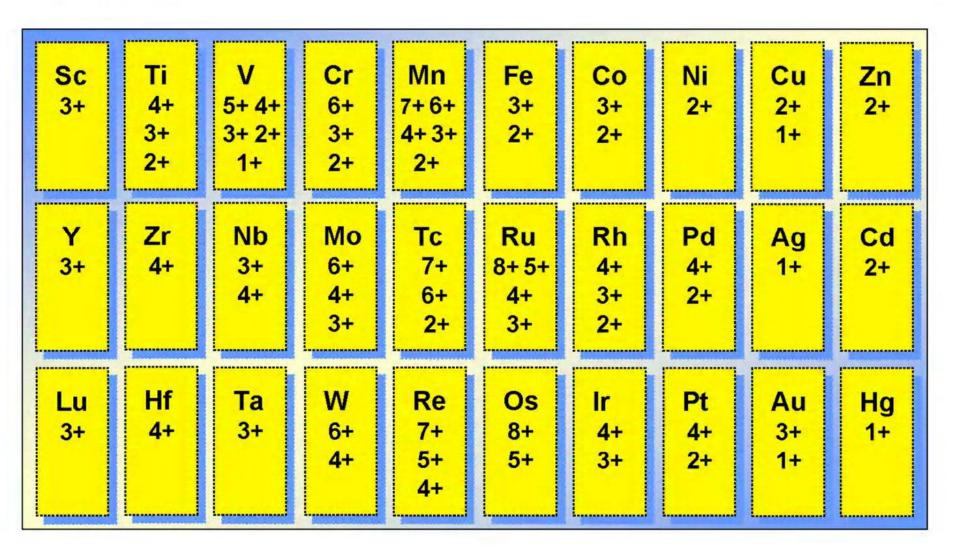
- troppo pochi all'inizio a causa del basso numero di elettroni "d" disponibili
- troppo pochi alla fine a causa dell'aumento nella carica nucleare effettiva
- non è più importante la coppia ns² (ma Au⁺/Au³⁺)

Stati di Ossidazione (I^ Serie di Transizione d)

Ti_	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
	$0 d^5$	$0 d^6$	$0 d^7$	0 d ⁸	0 d ⁹	$0 d^{10}$	
	$1 d^4$	$1 d^5$	1 d ⁶		1 d ⁸	1 d ⁹	1 d ¹⁰
$2 d^2$	$2 d^3$	2 d ⁴	2 d ⁵	2 d ⁶	2 d ⁷	2 d ⁸	2 d ⁹
3 d ¹	$3 d^2$	$3 d^3$	3 d ⁴	3 d ⁵	3 d ⁶	3 d ⁷	3 d ⁸
4 d ⁰	4 d ¹	$4 d^2$	$4 d^3$	4 d ⁴	4 d ⁵	$4 d^6$	M3+
	5 d ⁰	5 d ¹	$5 d^2$		5 d ⁴	21 22 23 24 25 26 Sc Ti V Cr Mn Fe	27 28 29 30 Co Ni Cu Zn
		6 d ⁰	6 d ¹	$6 d^2$	+7 +6 +8 +5		
			7 d ⁰		Oxidation state		
8					+2		

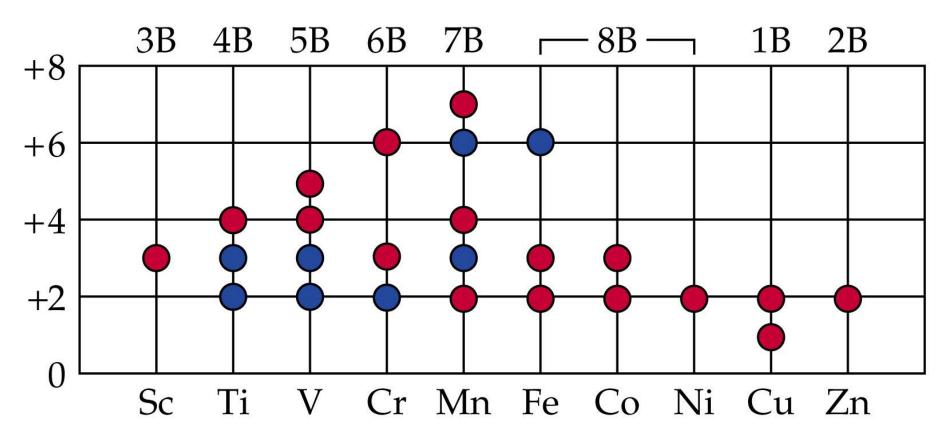


Numeri di Ossidazione Tipici in Metalli di Transizione d



STATI DI OSSIDAZIONE VARIABILI

I TM non sono gli unici elementi ad avere molteplicità di stati di ossidazione (ricordate S, N, Cl) tuttavia questa variabilità è sicuramente meno comune nei metalli non-TM. Ad esempio nei metalli appartenenti al *gruppo p* della tavola periodica solo il Pb e lo Sn mostrano più di uno stato di ossidazione stabile.

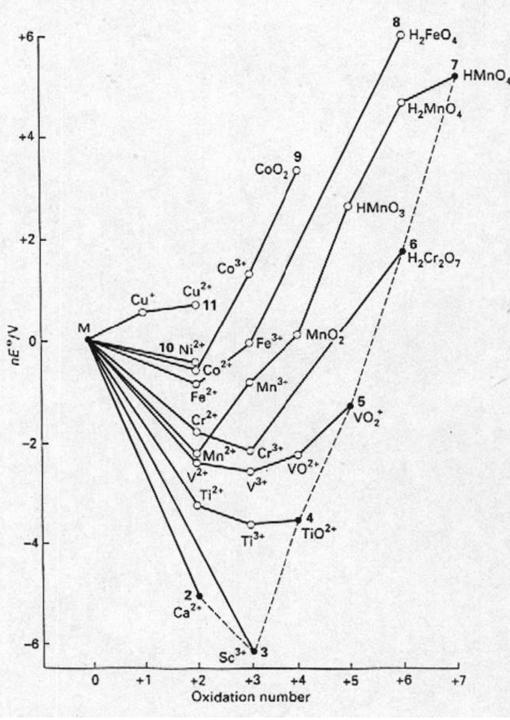


In **rosso** sono gli stati di ossidazione più frequenti; fino al Mn il più alto st.ox. corrisponde al gruppo di appartenenza

Gli stati di ossidazione degli elementi del primo periodo di transizione

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
				-3				
4.			-2	-2	-2			
	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	
	0	0	0*	0*	0*	0*	0*	
		+1	+1	+1	+1	+1	+.1	+1*
	+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			
			+6*	+6*	+6			
				+7*				

N. B. Sono messi in evidenza gli stati di ossidazione più importanti.



Andamento delle proprietà chimiche

Lungo un periodo vi è una continua trasformazione nel carattere degli orbitali d. Questi passano da orbitali di valenza a orbitali inerti, via via che si aggiungono elettroni d. Il risultato di questo effetto è che, nel 1° periodo, l'uso degli orbitali e degli elettroni d aumenta fino al Mn e quindi diminuisce.

Ciò è rilevabile da una tabulazione degli **stati di ossidazione** di questi elementi. L'andamento delle stabilità termodinamiche degli stati di ossidazione dei metalli **3d** è illustrato dai **diagrammi di Frost**.

Si vede che per **Sc**, **Ti** e **V** il massimo numero di ossidazione di gruppo (+3, +4, +5) cade nella parte **inferiore** del diagramma, indicando che il metallo e altri stati intermedi sono **facilmente ossidati** al massimo stato. Invece il massimo stato per **Cr** e **Mn** (+6 e +7) si trova nella parte **superiore** del diagramma, indicando che questi tendono ad **essere ridotti**.

Si vede anche che i **valori massimi** di gruppo per i gruppi 8-11 (Fe, Co, Ni, Cu) **non sono possibili**. 61

Ulteriore andamento che si può osservare per i TM (a differenza dei gruppi s e p) è che scendendo lungo un gruppo (**gruppi 4-10**) il **massimo stato di ossidazione** diviene **più stabile** per gli elementi **più pesanti**, con il salto maggiore tra la 1° e la 2° serie.

⇒Nella 2° e 3° serie di transizione gli ioni (più grossi e con entalpie d'idratazione più basse) hanno minore stabilità negli stati di ossidazione +2 e +3 in soluzione acquosa. Gli ioni idrati **M(II)** e **M(III)** non **sono in genere ben definiti o importanti** per nessuno degli elementi di transizione 4d e 5d.

STABILITA' DEI VARI STATI DI OSSIDAZIONE

Andamento dei potenziali di ossidoriduzione lungo il primo periodo di transizione

Uno dei temi che dominano l'andamento dei potenziali di ossidoriduzione è dovuto all'aumento dei potenziali di ionizzazione che si verifica spostandosi dal titanio verso il rame e che a sua volta deriva dall'aumento di carica nucleare lungo il periodo. Praticamente a partire dal ferro compaiono in soluzione acquosa solo stati di ossidazione intermedi (+2, +3) mentre gli stati di ossidazione elevati sono confinati agli elementi che vanno dal titanio al manganese.

L'altro tema dominante è la dipendenza dei potenziali di ossidoriduzione dai leganti presenti ed in particolare dal pH: in condizioni alcaline (pH elevati) risultano stabili stati di ossidazione elevati mentre in condizioni acide (pH bassi) risultano stabili stati di ossidazione intermedi.

Stati di ossidazione a massima stabilità in soluzione acquosa per i metalli del primo periodo di transizione

Metallo	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
pH = 14	+4	+4	+6	+4	+3	+2	+2	+2
pH = 0	+3 [‡]	+3 [‡]	+3	+2	+2 <mark>‡</mark>	+2	+2	+2

*vengono ossidati dall'ossigeno atmosferico



Andamento Stati di Ossidazione

- ⇒ minimo numero di possibili stati di ossidazione ai due estremi della serie (cioè 1 o 2).
- ⇒ massimo numero di stati nel mezzo (addirittura 10 per Mn da +7 a -3).
- ⇒ in generale stati di ossidazione più alti sono possibili per le serie 4d e 5d.
- ⇒ Variano spesso di 1 unità mentre nei gruppi principali variavano di due unità

Ragioni

- troppo pochi all'inizio a causa del basso numero di elettroni "d" disponibili
- troppo pochi alla fine a causa dell'aumento nella carica nucleare effettiva
- non è più importante la coppia ns² (ma Au⁺/Au³⁺)



Stati di Ossidazione più Bassi

Stati di ossidazione inferiori a II.

Gli stati di ossidazione -2, -1, 0, +1 (ad esclusione del Cu(I)) si riscontrano in complessi con i leganti :

- π-accettori (CO, CN-, NO, PR₃, phen, bipy, ecc.)
- π -datori (olefine, dieni, acetileni, aromatici, ecc.)

La loro chimica è complessa perché è possibile associare leganti di tipo diverso contemporaneamente, modulando le proprietà redox e di coordinazione dei complessi. Dieni come il ciclopentadiene è associabile a stati di ossidazione più alti (II e talvolta III). L'idrogeno è facilmente inseribile come legante nei complessi π -accettori formando complessi idruro molto importanti in catalisi.

Stato di ossidazione II.

E' tipico di composti ionici (gli ossidi, a struttura NaCl, sono basici, gli idrossidi sono poco solubili e gli acquoioni sono debolmente acidi, stabili in mezzi acidi e riducenti quelli del Ti, Cr e Fe). Formano facilmente complessi per lo più ottaedrici con molti tipi di leganti (O, N, S), ma il Cu da complessi planare quadrati e gli alogeni favoriscono quelli tetraedrici.



Stato di Ossidazione +3

E' lo stato di ossidazione comune a tutta la serie d (solo Cu(III) è raro perché non facilmente stabilizzato e quindi sempre forte ossidante).

Sono acidi hard e tendono ad associarsi con ioni F- e O²⁻ in composti ionici ma, con leganti più molli (Cl-, Br-, S²⁻, etc.) i legami sono più covalenti (FeCl₃ acido di Lewis simile a AlCl₃ ma ossidante).

Gli acquoioni idrolizzano estesamente in acqua e sono stabili in mezzi acidi dove presentano proprietà per lo più ossidanti (Co³+, Mn³+, Fe³+; però Ti³+ e V³+ sono riducenti).

Formano con anioni di ossiacidi ed alogenuri sali idrati (6 -12 molecole di H₂O).

Formano complessi per lo più ottaedrici, alcuni sostituzionalmente inerti (Cr³+), con molti leganti basici per atomi di O, N, Alogeni, S.

Con carbossilati danno acetati basici (trimeri con ione O²- triconnesso)

I relativi complessi sono colorati in quanto assorbono comunemente nel visibile (debolmente se le transizioni sono d-d e fortemente se le transizioni sono dal legante al metallo)



Stati di Ossidazione Superiori a 3

- Lo stato di ossidazione IV si riscontra all'inizio della serie d. Comune nel Titanio(IV) (TiO₂ e TiR₄) e significativo nel Vanadio(IV) (VR₄, ione vanadile VO²⁺). Importante è anche nel Manganese(IV) come ossido (MnO₂). In generale lo si trova più facilmente associato a leganti basi hard (F e O).
- Lo stato di ossidazione V si trova in composti del V, Cr, Mn e Fe e non è molto comune.
- Lo stato di ossidazione VI è raggiungibile negli stessi elementi in fluoruri, ossoanioni (cromati CrO₄²⁻, manganati MnO₄²⁻, ferrati FeO₄²⁻) ed è tipico di composti ossidanti.
- Lo stato di ossidazione VII è ottenibile solo in Mn(VII) come ossoanione MnO₄- permanganato, forte ossidante.



Andamento dei N. Ox. in Elementi d

Stato			gruppo —		_
Ox.	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB
VII					[MnO ₄]-
VI				[CrO ₄] ²⁻	$[MnO_4]^{2-}$
V			[VO ₄]-2	[CrO ₄]-3	$[MnO_4]^{-3}$
IV		TiO ₂	[VOF ₄] ²⁻	[CrO ₄] ⁴⁻	MnO_2
Ш	[Sc(H ₂ O) ₆] ³⁺	$[Ti(H_2O)_6]^{3+}$	[V(H ₂ O) ₆] ³⁺	[Cr(H ₂ O) ₆] ³⁺	$[Mn(H_2O)_6]^{3+}$
II		TiCl ₃	$[V(H_2O)_6]^{2+}$	[Cr(H ₂ O) ₆] ²⁺	$[Mn(H_2O)_6]^{2+}$
1				[Cr(dipy) ₂]+	[Mn(CN) ₆]-4
0		[Ti(dipy) ₃]	[V(dipy) ₃]	[Cr(CO) ₆]	[Mn(dipy) ₃]
-1			[V(dipy) ₃]-	[Cr(dipy) ₃]-	[Mn(dipy) ₃]
- II				$[Cr(dipy)_3]^{2-}$	
- III			[V(CO) ₆] ₃₋	[Cr(dipy) ₃] ³⁻	$[Mn(CO)_6]^{3-}$

COMPLESSI

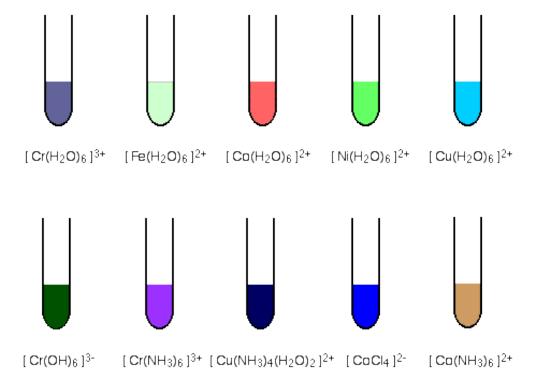
I TM formano una grande varietà di complessi. Alcuni esempi di complessi formati dai TM:

 $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, $[Cr(OH)_6]^{3-}$, $[CuCl_4]^{2-}$

COLORE

La maggior parte dei composti di transizione sono colorati (a differenza dei metalli dei gruppi s e p la maggioranza dei quali forma composti incolori). Il colore varia in dipendenza dal **tipo** dei leganti dal **numero** e dalla **struttura** del complesso.

Alcuni colori per complessi dei metalli di transizione.



Molti ioni di metalli di transizione sono altamente colorati. Questi matracci contengono (da sinistra a destra) soluzioni acquose di Fe(NO₃)₃, Co(NO₃)₂, Ni(NO₃)₂, Cu(NO₃)₂, e Zn(NO₃)₂. Gli ioni incolori dello Zn²⁺ si differenziano dagli altri avendo orbitali 3d completamente pieni.



Acidita'

I metalli di transizione sono *ossiacidi più deboli* dei relativi omologhi strutturali ed isoelettronici degli elementi del gruppo principale (es Ti vs Si; V vs P; Cr vs S) infatti la *minore elettronegatività dei TM* rispetto ai rispettivi elementi a destra nella tavola periodica provoca un minor effetto induttivo di polarizzazione della nuvola elettronica che labilizza meno il legame O-H.

<u>Il potere ossidante</u> (che si deduce dall'analisi dei potenziali $E^{\circ}_{\text{ox/rid}}$) aumenta lungo il periodo $E^{\circ}_{\text{Cr(VI/III)}} < E^{\circ}_{\text{Fe(VI/III)}}$ e diminuisce lungo il gruppo $E^{\circ}_{\text{Cr(VI/III)}} > E^{\circ}_{\text{W(VI/III)}}$; $E^{\circ}_{\text{Mn(VII/IV)}} > E^{\circ}_{\text{Re(VII/IV)}}$

ed è connesso con gli andamenti delle Z* e quindi delle E_{ionizzazione}; infatti il potere ossidante è una misura della forte tendenza a ridursi di uno ione. Inoltre è dipendente dal pH in quanto è influenzato dalla stabilità delle specie presenti in soluzione. Occorre tenere in conto <u>l'ambiente</u> nel quale operiamo, ovvero <u>acquoso e in costante presenza di O₂</u> che a loro volta intervengono come reagenti ossidandosi e riducendosi nei confronti dei metalli presenti in soluzione.

Abbondanza

I dieci elementi di transizione della prima serie sono piuttosto comuni e costituiscono il 6,79% della crosta terrestre. I restanti elementi di transizione sono veramente scarsi; i 20 elementi della seconda e terza serie costituiscono insieme solo lo 0,025% della crosta terrestre. Il Tc non è presente in natura.

REATTIVITA'

La chimica dei metalli di transizione è assai varia e comprende derivati degli stati di ossidazione elevati, intermedi e bassi. Ciò corrisponde alla variabilità di valenza di questi elementi.

Con l'eccezione del rame, tutti gli altri metalli del primo periodo *dovrebbero* sciogliersi in acidi **non** ossidanti a pH = 0. Praticamente risultano attaccati con sufficiente rapidità solo Cr, Mn e Fe (oltre a Zn). Per gli altri metalli si deve ricorrere a condizioni vigorose di temperatura e spesso alla presenza di agenti ossidanti a causa della presenza di un ossido superficiale insolubile. Nella seconda e terza serie di transizione sia i potenziali di ionizzazione che le energie di atomizzazione presentano valori più elevati. Ne risulta un generale comportamento da metalli nobili: spesso i metalli sono rapidamente solubili solo in acqua regia (Pt, Au) o in miscele di acido nitrico e fluoridrico (Zr, Nb, Ta) o di acidi perclorico e cloridrico (Rh, Ir). I composti sono considerati stabili se a T.amb **non** vengono **ossidati** dall'aria **non** sono **idrolizzati** dal vapore acqueo e **non disproporzionano o si decompongono a temperatura ambiente**.

Gli elementi della II e III s.tr.: formano ossidi, ossanioni ed alogenuri con numeri di coordinazione e stati di ossidazione piu' alti e piu' stabili dei corrispondenti elementi della prima serie.

Es.: CrO₄²⁻ forte agente ossidante, MoO₄²⁻ e WO₄²⁻ sono stabili.

Es.: MnO₄- forte agente ossidante ma ReO₄- stabile

		Н																Н	Не
		Li	Ве											В	С	N	0	F	Ne
Chiave Solfuri	Fosfati	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	A
Ossidi	Silicati	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	K
Non combinati in natura	C dal carbone, B dal borace	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Мо		Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Те	1	X
Alogenuri	Carbonati	Cs	Ba	La	Hf	Та	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	TI	Pb	Bi			Ri
			1	Lanta	nidi	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	L

Principali sorgenti naturali degli elementi. Gli alogenuri dei sali solubili si trovano nei mari, nei laghi salati, nelle sorgenti minerali e nei depositi minerali. La maggior parte dell'elio è ottenuta da pozzi negli USA e in Russia. La maggior parte degli altri gas nobili si ricava dall'aria.

Riassumendo



Confronto tra le Tre Serie

In generale scendendo nel gruppo:

- ⇒ A parità di configurazione elettronica la reattività diminuisce
- ⇒ La seconda e la terza serie sono più simili tra loro che non la prima (comune l'esistenza di minerali che contengono elementi della II e III^a serie ma non I^a.
- ⇒ I numeri di ossidazioni più elevati (es. 8) sono possibili nelle due ultime serie ma non nella prima.
- ⇒ Nella stessa direzione è favorito un alto numero di coordinazione e di leganti.
- ⇒ La densità ed il punto di fusione degli elementi cresce nelle tre serie