

TORTUGA  
Publisher

# Chimica inorganica

Proprietà degli elementi dei gruppi principali

**Alberto Maggi**

[219,915]

55 via Lopez, 57010 Guasticce (LI)

0586 984 980



# Sommario

<b>I</b>	<b>L'idrogeno</b> .....	5
	<b>I.1</b> Caratteristiche generali .....	5
	<b>I.2</b> Preparazione .....	6
	<b>I.3</b> Reattività .....	6
	<b>I.4</b> Sintesi .....	6
	<b>I.5</b> Isotopi .....	6
<b>II</b>	<b>Gas nobili (gruppo 18)</b> .....	7
	<b>II.1</b> Caratteristiche generali .....	7
	<b>II.2</b> Preparazione .....	7
<b>III</b>	<b>Metalli alcalini (gruppo 1)</b> .....	9
	<b>III.1</b> Caratteristiche generali .....	9
	<b>III.2</b> Reattività e principali composti .....	10
	<b>III.3</b> Preparazione .....	11
<b>IV</b>	<b>I metalli alcalino-terrosi (gruppo 2)</b> .....	13
	<b>IV.1</b> Caratteristiche generali .....	13
	<b>IV.2</b> Reattività e principali composti .....	14
	<b>IV.3</b> Preparazione .....	14

<b>V</b>	<b>I metalli terrosi (gruppo 13)</b> .....	17
	V.1 Caratteristiche generali .....	17
	V.2 Boro .....	18
	V.3 Alluminio .....	19
<b>VI</b>	<b>Il gruppo del carbonio (gruppo 14)</b> .....	21
	VI.1 Caratteristiche generali .....	21
	VI.2 Monossido di carbonio, anidride carbonica e silice .....	22
<b>VII</b>	<b>Il gruppo dell'azoto (gruppo 15)</b> .....	25
	VII.1 Caratteristiche generali .....	25
	VII.2 Preparazione .....	26
	VII.3 Generalità sui composti .....	26
	VII.4 Composti dell'azoto .....	27
	VII.5 Composti del fosforo .....	28
<b>VIII</b>	<b>I calcogeni (gruppo 16)</b> .....	29
	VIII.1 Caratteristiche generali .....	29
	VIII.2 Ossigeno .....	30
	VIII.3 Zolfo .....	31
<b>IX</b>	<b>Gli alogeni (gruppo 17)</b> .....	33
	IX.1 Caratteristiche generali .....	33
	IX.2 Composti degli alogeni .....	34

# L'idrogeno

## I.1 Caratteristiche generali

I dati salienti per l'idrogeno sono

Idrogeno atomico		Idrogeno molecolare	
Numero atomico	1	Calore di formazione (kcal mol <sup>-1</sup> )	0.105
Carica nucleare effettiva	0.95	Distanza internucleare (nm)	0.0741
Peso atomico	1.0079	Potenziale standard $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0$	0
Configurazione elettronica esterna	1s	Temperatura critica (°C)	-239.9
Raggio atomico (nm)	0.037	Temperatura di fusione (°C)	-259.1
Energia di ionizzazione (kcal mol <sup>-1</sup> )	313.5	Temperatura di ebollizione (°C)	-252.9
Affinità elettronica (kcal mol <sup>-1</sup> )	17.39	Calore di evaporazione (a -252 °C)	3.7
Elettronegatività (secondo Pauling)	2.2	Entalpia di dissociazione (kcal mol <sup>-1</sup> )	103.25

L'idrogeno è un elemento molto leggero (ha una densità di 0.07 g cm<sup>3</sup>), sfugge facilmente alla gravità terrestre, perciò l'atmosfera ne è povera. Di contro, è uno degli elementi più abbondanti nell'universo, essendo tra i costituenti principali delle stelle. Molto comune è allo stato combinato, si pensi all'acqua e ai composti organici. L'idrogeno fonde ed evapora a temperature molto basse sicché i legami secondari tra le sue molecole sono molto deboli, come conferma il dato sull'entalpia di evaporazione che è molto bassa.

La combinazione con l'ossigeno a dare acqua è esplosiva una volta innescata. Dunque, l'idrogeno è un gas pericoloso. Infatti, presentando un coefficiente di Joule-Thomson negativo a temperature maggiori di -78°C,

$$\mu \equiv \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_{H=\text{const}} < 0$$

aperta una bombola di idrogeno, la diminuzione della pressione comporta il riscaldamento dell'idrogeno, e perciò l'innescò della reazione con l'ossigeno di cui è ricca l'aria.

L'idrogeno molecolare si mantiene difficilmente allo stato liquido. Questo perché, l'H<sub>2</sub> si trova in due forme possibili, la forma **orto** in cui gli spin nucleari sono paralleli e la forma più stabile, la **para**, in cui gli spin nucleari sono antiparalleli. La produzione industriale di idrogeno vede la forma instabile presente al 25%, la trasformazione della orto nella para libera calore a sufficienza (come detto l'entalpia di evaporazione è irrisoria) per far evaporare l'idrogeno liquido. Si deve perciò fare in modo che la conversione dall'una all'altra forma avvenga nel modo più veloce possibile.

## I.2 Preparazione

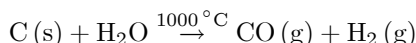
L'idrogeno elementare,  $H_2$ , si può ottenere dai composti contenenti  $H^+$  mediante riduzione



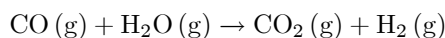
il potenziale della coppia  $H^+/H_2$  vale, secondo la formula di Nernst,

$$E = -0.059 \text{ pH}$$

perciò, trattando con acido (ad esempio  $HCl$  1N) un metallo come lo zinco ( $E^0 = -0.76 \text{ V}$ ) si ha formazione di idrogeno. In acqua, il potenziale di riduzione dell'idrogeno vale  $-0.41 \text{ V}$ , sicché solo usando metalli con potenziali inferiori, si riesce ad ottenere idrogeno per elettrolisi. I processi industriali per ottenere idrogeno sono il processo **Bosch** e lo **shift del gas d'acqua**. Si arroventa il carbone fino a  $1000^\circ\text{C}$  e lo si fa reagire con vapor d'acqua a dare gas d'acqua

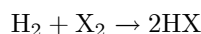


la miscela gassosa ottenuta viene fatta reagire ancora con acqua in presenza di opportuni catalizzatori, per ottenere



## I.3 Reattività

L'idrogeno reagisce spontaneamente (cioè senza innesco o catalizzatori) solo con il fluoro a dare l' $HF$  composto ad alta percentuale ionica (l'elettronegatività del fluoro vale  $\epsilon = 4.0$ ). Sia  $X$  un alogeno, vogliamo studiare la reazione con idrogeno..



L'entalpia di reazione è data dalla somma delle energie di legame di idrogeno e  $X_2$  meno il doppio dell'energia di legame di  $HX$ . Consideriamo la molecola di  $X_2$ . Ci aspettiamo che l'energia del legame diminuisca scendendo lungo un gruppo a causa della diminuzione di sovrapposizione orbitale dovuta all'aumento del volume atomico. Ciò è vero solo a partire dal cloro. L'energia di legame di  $F_2$  è più bassa di quella di  $I_2$ . Questo si deve alle piccole dimensioni del fluoro che comportano una notevole repulsione elettrostatica tra i due atomi  $F$ . Se uniamo queste considerazioni al fatto che il legame tra  $H$  e fluoro è il più forte della serie, ricaviamo che l'entalpia di formazione dell'acido fluoridrico è la più negativa. Ecco giustificato il fatto che, mentre le reazioni con bromo e iodio sono d'equilibrio, quelle con fluoro e cloro sono quantitative.

L'idrogeno si combina anche con alcalini e alcalino-terrosi, formando idruri. I legami sono covalenti polari con spiazamento di carica negativa sull'atomo di idrogeno che viene ad avere numero d'ossidazione  $-1$ . I sali di questo composto allo stato fuso, per elettrolisi, liberano idrogeno al polo positivo, a indicare che in questi composti l'idrogeno si ossida. L'idrogeno può dunque avere proprietà riducenti.

## I.4 Sintesi

L'idrogeno viene utilizzato nella sintesi dell'ammoniaca, del metano del  $CH_3OH$ , di oli vegetali idrogenati (margarine), nell'idrogenazione di idrocarburi e benzine e nelle celle a combustibile.

## I.5 Isotopi

L'idrogeno si trova al 99.985% sottoforma di  $^1_1H$ , allo 0.015% come **pròzio**,  $^2_1H$ . Infine, il **trizio** è radioattivo,  $^3_1H$ .

## Capitolo II

# Gas nobili (gruppo 18)

### II.1 Caratteristiche generali

Elemento	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Numero atomico	2	10	18	36	54	86
Peso atomico	4.0026	20.179	39.948	83.80	131.30	222
Configurazione elettronica esterna	2s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>	4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup>	5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>	6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup>
Carica nucleare effettiva	0.30	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20
Potenziale di ionizzazione (kcal mol <sup>-1</sup> )	564	497	363	323	280	248
Temperatura di ebollizione	-268.9	-246.0	-185.7	-152.3	-108.0	-61.8
Temperatura di fusione	-272.2	-248.7	-189.2	-156.6	-111.9	-71.0
Entalpia di evaporazione	0.376	7.52	26.33	46.56	65.76	86.4

Elio e Neon presentano una configurazione a guscio chiuso che li rende **molto stabili**. Gli altri, presentano una notevole stabilità (configurazione **otteziale**), perciò si conoscono pochissimi composti dei gas nobili. Tracce di gas nobili sono presenti nell'atmosfera.

La stabilità dei gas nobili (che sono monoatomici) è confermata dagli alti valori del potenziale di ionizzazione (che coerentemente con la costanza della carica efficace, e con l'aumento del volume atomico diminuiscono scendendo lungo il gruppo).

L'elio presenta una entalpia di evaporazione minore di un ordine di grandezza rispetto a quella dell'idrogeno molecolare, questo perché i legami secondari sono estremamente deboli (aspetto confermato dalle temperature di ebollizione e fusione inferiori a quelle dell'idrogeno). Le temperature di fusione e di ebollizione, così come l'entalpia di evaporazione, aumentano scendendo lungo un gruppo, aumentano, in effetti, il volume atomico e il numero di elettroni (perciò la polarizzabilità), ciò favorisce le interazioni di Van der Waals.

L'elio, non polarizzandosi, presenta una solubilità in acqua molto bassa (minore di quella dell'azoto), siccome la solubilità aumenta con la pressione, si preferisce talvolta caricare le bombole dei sub con elio e ossigeno, anziché con aria, per diminuire il pericolo di embolia.

Si noti come il potenziale di ionizzazione dello xeno sia confrontabile con quello dell'ossigeno, si ha inoltre che il secondo potenziale di ionizzazione dello xeno (489.8) è inferiore a quello dell'ossigeno (490). Siccome il PtF<sub>6</sub> (il platino ha numero d'ossidazione +6, si tratta di un fortissimo ossidante) riesce a ossidare l'ossigeno, si ha che si può ossidare lo xeno usando proprio PtF<sub>6</sub>, ottenendo lo XeF<sub>6</sub>.

A  $p = 38$  torr e  $T = 2.18$  K, l'elio liquido si trasforma nel cosiddetto **Elio II**, un fluido che presenta una conducibilità 800 volte maggiore di quella del rame e una viscosità 1000 volte minore di quella dell'idrogeno. Ha perciò caratteristiche metalliche.

### II.2 Preparazione

Tutti i gas nobili si ottengono per distillazione dell'aria liquida, eccetto il radon che si ha dal

radio per disintegrazione radioattiva spontanea.



# Metalli alcalini (gruppo 1)

## III.1 Caratteristiche generali

Per i metalli alcalini, **gruppo 1**, si registrano i seguenti dati

Elemento	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Numero atomico	3	11	19	37	55	87
Peso atomico	6.941	22.99	39.098	85.468	132.90	~223
Carica nucleare effettiva	0.95	1.85	1.85	1.85	1.85	1.85
Configurazione elettronica esterna	2s <sup>1</sup>	3s <sup>1</sup>	4s <sup>1</sup>	5s <sup>1</sup>	6s <sup>1</sup>	7s <sup>1</sup>
Potenziale di ionizzazione (kcal mol <sup>-1</sup> )	124.3	118.5	100.1	96.3	89.7	-
Potenziale elettrodo standard	-3.04	-2.71	-2.931	-2.93	-2.93	-
Elettronegatività (secondo Pauling)	1	0.9	0.8	0.8	0.7	0.7
Temperatura di fusione	180.5	97.81	63.65	38.89	28.40	~27
Temperatura di ebollizione	1347	882.9	774	688	678.4	~667
Entalpia di idratazione dello ione M <sup>+</sup>	-123	-97	-77	-70	-63	-
Entalpia di sublimazione	38	26	21	20	18	-

Si tratta di un gruppo compatto, per il quale, cioè, le proprietà non variano considerevolmente tra litio e cesio. A causa della configurazione elettronica di valenza,  $ns^1$ , gli elementi del primo gruppo presentano un potenziale di ionizzazione molto basso (diminuisce lungo il gruppo a causa dell'aumento del volume atomico), bassa elettronegatività e un notevole potenziale di seconda ionizzazione. Ne deriva che la mobilità elettronica è dovuta esclusivamente a un elettrone e questo implica la formazione di un legame metallico molto debole. Ciò è confermato dal fatto che le temperature di fusione sono molto basse, Cs e Fr si trovano comunemente allo stato liquido, e dalla tenerezza di questi metalli se confrontati con quelli alcalino-terrosi. Il legame metallico più forte attiene al litio che presenta la più alta entalpia di sublimazione.

Coerentemente con quanto detto, i metalli alcalini hanno potenziali di riduzione standard molto negativi. Questo significa che sono forti riducenti, ovvero che si ossidano molto facilmente. I dati del P.I. e dei potenziali standard sembrerebbero tradire una contraddizione: il Li ha  $E^0$  più negativo e P.I. più alto. Da un lato sembra che tenda a ossidarsi meglio degli altri, dall'altro sembra che perda più difficilmente l'elettrone di valenza. È giusto il caso di ricordare che il P.I. è una misura che si fa allo stato gassoso isolato, mentre  $E^0$  riguarda l'ossidazione allo stato cristallino con discioglimento dello ione in soluzione acquosa. Dai due dati si prevede perciò che l'energia di solvatazione del Li<sup>+</sup> sarà più negativa delle altre: infatti, la variazione di entalpia  $\Delta H$  "misurata" dal potenziale standard è pari a

$$\Delta H = \Delta H_{\text{atomizzazione}} + \Delta H_{\text{solvatazione}} + \text{P.I.}$$

perciò, dovendo essere  $\Delta H$  del Li più negativa delle altre, ed essendo P.I. per il Li il massimo,  $\Delta H_{\text{solv.}}$  del Li dovrà essere la minima. Ciò è confermato dai dati in tabella.

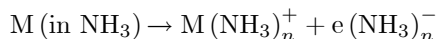
La alta attitudine ad ossidarsi fa sì che i metalli alcalini si trovino in natura solo sotto forma di composti. I metalli cristallini tendono infatti a reagire con l'umidità dell'aria a dare idrossidi alcalini molto forti e ottimi elettroliti (si pensi alla soda caustica, NaOH).

Il fatto che i cationi (in soluzione acquosa) siano incolori è ancora legato alla configurazione elettronica. Il colore di una specie chimica dipende dalla radiazione luminosa che essa assorbe: ad esempio, i composti di coordinazione del manganese assumono colore rosso intenso, poiché essi assorbono i fotoni delle lunghezze d'onda che cadono nel giallo-verde. I fotoni assorbiti sono quelli che hanno energia sufficiente per consentire agli elettroni esterni di raggiungere il primo orbitale libero: se denotiamo con  $\Delta$  il salto energetico tra due orbitali consecutivi non degeneri, il secondo dei quali libero, abbiamo che vengono assorbiti i fotoni tali che

$$\Delta = h\nu \Rightarrow \frac{c}{\lambda} = \frac{\Delta}{h} \Rightarrow \lambda = \frac{hc}{\Delta}$$

perciò se  $\Delta$  è molto grande, come per  $M^+$ , con M alcalino, poiché  $\Delta$  misura lo scarto tra  $(n-1)p$  e  $ns$ , si ha che  $\lambda$  è corto e cade nell'ultravioletto.

D'altra parte, i metalli alcalini si sciolgono bene anche in ammoniaca e le loro soluzioni, al contrario di quelle acquose, risultano colorate. Il colore non dipende dal catione in sé, ma dal catione solvatato dall'ammoniaca. Succede cioè che avvenga la reazione



che non può tornare indietro perché ione positivo ed elettrone sono tenuti lontani dalle molecole di ammoniaca che essi coordinano. Il complesso  $M(\text{NH}_3)_n^+$  comporta una colorazione blu. Svaporando ora la soluzione e aggiungendo M, si ha la reazione tra M ed elettrone a dare lo ione  $M^-$ , aggiunta l'ammoniaca, l'anione viene solvatato e non riesce a riacquistare l'elettrone. Ne deriva che la soluzione si colora di marrone.

Il fatto che l'entalpia di disidratazione sia più grande per il litio, si spiega pensando che la densità di carica del  $\text{Li}^+$  è la più grande e risulta perciò difficile rompere il complesso coordinato.

### III.2 Reattività e principali composti

Come detto i metalli alcalini sono molto reattivi. In natura non se ne trovano perciò giacimenti, ma la terra è relativamente ricca di loro sali. Il più diffuso è il cloruro di sodio NaCl (sale da cucina), che si trova disciolto nei mari (esistono anche miniere di sale, il sale proveniente dalle miniere non è igroscopico e non teme l'umidità).

Gli alcalini reagiscono violentemente con acqua a dare idrossido e idrogeno gassoso. Gli idrossidi sono solidi con la struttura ionica del cloruro di sodio e si scindono completamente in acqua.

Con l'ossigeno reagiscono facilmente, ma la natura dei composti è diversa a seconda del volume atomico del reagente. Così, il litio forma l'ossido  $\text{Li}_2\text{O}$  (n.o.(O) = -2) (covalente), il sodio forma il perossido  $\text{Na}_2\text{O}_2$  (n.o.(O) = -1) (ionico) e potassio, rubidio e cesio formano il superossido  $\text{MO}_2$  (n.o.(O) = -0.5) (ionico).

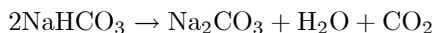
A causa delle alte entalpie di disidratazione (cioè entalpie di idratazione molto negative), i sali dei metalli alcalini sono idratati e igroscopici fino al potassio (a differenza dei sali di rubidio e cesio).

I composti del litio sono i più covalenti grazie alla relativamente più alta elettronegatività.

Di grande importanza risultano i composti carbonati del sodio,  $\text{NaHCO}_3$  (bicarbonato, molto usato in medicina per le deboli proprietà alcaline) e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (carbonato o soda Solvay). Il carbonato si ottiene dal processo Solvay: si tratta il cloruro di sodio in soluzione acquosa con  $\text{CO}_2$ , secondo la reazione

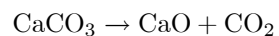


il bicarbonato precipita e si separa per filtrazione, per riscaldamento viene trasformato in carbonato



l'anidride viene impiegata nella prima reazione. Infine, il cloruro di ammonio viene fatto reagire con idrossido di calcio per ottenere nuova ammoniaca da impiegare nella reazione

precedente. L'anidride carbonica viene comunque prodotta per arrostitimento del calcare



e l'ossido di calcio trattato con acqua fornisce l'idrossido di calcio che occorre per la produzione dell'ammoniaca.

### III.3 Preparazione

Tutti i metalli alcalini si ottengono per elettrolisi dei sali fusi, a causa del potenziale standard così negativo, non possono essere infatti prodotti per elettrolisi di loro soluzioni acquose.



## I metalli alcalino-terrosi (gruppo 2)

### IV.1 Caratteristiche generali

Il gruppo 2 comprende i metalli alcalino-terrosi, Mg, Ca, Sr, Ba, ai quali si aggiungono berillio e radio. I dati salienti sono

Elemento	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Numero atomico	4	12	20	38	56	88
Peso atomico	9.012	24.305	40.08	87.62	137.33	226.025
Carica nucleare effettiva	1.60	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50
Configurazione elettronica esterna	2s <sup>2</sup>	3s <sup>2</sup>	4s <sup>2</sup>	5s <sup>2</sup>	6s <sup>2</sup>	7s <sup>2</sup>
Potenziale di ionizzazione (kcal mol <sup>-1</sup> )	214.9	176.18	140.9	131.2	120.1	119.2
Potenziale di seconda ionizzazione	419.9	346.6	273.7	254.4	230.6	230.6
Potenziale elettrodico standard	-1.85	-2.37	-2.87	-2.89	-2.91	-2.92
Elettronegatività (secondo Pauling)	1.5	1.2	1.0	1.0	0.9	0.9
Temperatura di fusione	1280	648	840	769	725	700
Temperatura di ebollizione	2970	1090	1484	1384	1640	~1700
Entalpia di idratazione dello ione M <sup>2+</sup>	-580	-460	-400	-349	-299	-
Entalpia di sublimazione	78	35	34	30	-	-

I metalli alcalino-terrosi presentano proprietà compatte dal calcio al bario, affine a questi è il magnesio, molto diversi primo e ultimo elemento. Il radio è addirittura radioattivo, mentre le differenze comportamentali del berillio sono imputabili alle sue piccole dimensioni. Queste provocano una maggiore forza del legame metallico (gli atomi sono impaccati meglio, e gli orbitali meglio sovrapposti), infatti il berillio ha il punto di fusione più alto ed entalpia di sublimazione nettamente superiore a quelle degli altri elementi.

Sempre a causa delle dimensioni, il berillio ha la più alta energia di prima ionizzazione e la più alta elettronegatività, così i suoi composti, al contrario degli altri, sono a carattere covalente. Confrontiamo gli alcalino-terrosi con gli alcalini. Come questi sono elementi metallici, ma grazie alla presenza di due elettroni di valenza, il loro carattere metallico risulta più spiccato. I metalli del secondo gruppo sono appunto più duri e hanno temperature di fusione ed ebollizione più alte.

Inoltre, perdono facilmente un elettrone come quelli del primo, ma al contrario di essi perdono con poco dispendio energetico anche il secondo elettrone, essendo esso di valenza. Ne deriva che i potenziali di seconda ionizzazione degli alcalino-terrosi sono nettamente minori di quelli degli alcalini. Sebbene perdano facilmente un elettrone gli alcalino-terrosi si trovano solo a valenza due, ciò dipende dal fatto che essi hanno entalpie di idratazione molto grandi, più che sufficienti a fornire l'energia necessaria per allontanare l'elettrone.

Rispetto agli elementi del primo gruppo, gli alcalino-terrosi hanno volume atomico minore.

Se a questo si aggiunge il fatto che il catione presenta carica doppia, si capisce il perché le entalpie di disidratazione di questi elementi siano nettamente superiori a quelle degli alcalini. Come per gli alcalini, i cationi degli alcalino-terrosi hanno configurazione elettronica otteziale perciò risultano incolore in soluzione acquosa.

I potenziali redox degli alcalino-terrosi sono molto negativi (a conferma del loro carattere riducente e della loro reattività, non si trovano in natura allo stato standard), come per gli alcalini, il metallo che ha somma dei PI più grande (si ossida peggio allo stato gassoso), ha potenziale redox più negativo (si ossida meglio in soluzione acquosa), ancora, ciò è dovuto all'entalpia di idratazione che cresce all'aumentare del raggio atomico, al contrario dei P.I. Si può aggiungere che i potenziali redox del calcio, dello stronzio e del bario, sono confrontabili con quelli del potassio del rubidio e del cesio. Ciò dipende dal fatto che mentre i metalli alcalini hanno P.I. più bassi, hanno energie di idratazione meno negative, sicché i due effetti si compensano. I ragionamenti fatti tendono conto del fatto già citato che l'entalpia di ossidazione vale

$$\Delta H = \Delta H_{\text{atomizzazione}} + \Delta H_{\text{idratazione}} + \text{P.I.}$$

## IV.2 Reattività e principali composti

Molti dei composti degli alcalino-terrosi sono insolubili o meno solubili dei composti analoghi del primo gruppo. Ciò si deve all'aumentata energia reticolare, all'aumentata carica ionica e alle diminuite dimensioni atomiche.

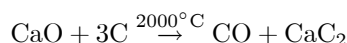
La solubilità degli idrossidi aumenta solo con le dimensioni del catione, per i  $pK_{ps}$  si passa dal 24 del  $\text{Be}(\text{OH})_2$  al 2 dell'idrossido di bario. Ricordiamo che la soda caustica si dissocia, invece, completamente in acqua.

Comuni sono gli alogenuri, i solfati, i nitrati e i carbonati degli alcalino-terrosi. Gli ossidi dei metalli di questo gruppo si ottengono per decomposizione dei carbonati. La decomposizione del carbonato di calce reca alla produzione di calce viva,  $\text{CaO}$ , da questa si ottiene la calce spenta,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

L'idrossido di calcio è usato per preparare la *malta da costruzione*. Si tratta di un impasto di calce spenta e sabbia, che reagisce con l'anidride carbonica atmosferica per formare carbonato. La formazione di carbonato, che è duro, è accompagnata dall'indurimento di tutta la massa. La sabbia viene aggiunta per far diffondere meglio la  $\text{CO}_2$ .

In natura si trovano la dolomite che è una lega dei carbonati di magnesio e calcio. Il carbonato di calcio si trova come calcite o come marmo, il solfato di calcio come gesso o alabastro.

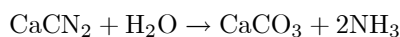
Il carburo di calcio si ottiene dalla



mentre il calciocianammide, secondo la

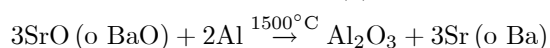
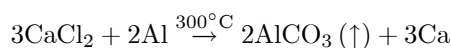
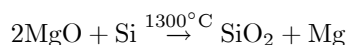
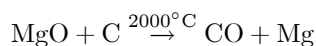


dal calciocianammide si ottiene l'ammoniaca



## IV.3 Preparazione

Questi metalli si preparano generalmente per elettrolisi dei loro sali fusi. Si possono anche ottenere per riduzione con carbonio, cloro, silicio o alluminio dell'ossido, questi infatti catturano l'ossigeno, sono poco costosi e formano anidridi volatili (o composti facilmente separabili, come la  $\text{SiO}_2$ )



l'ultima reazione è estremamente esotermica, ma non esplosiva.





# I metalli terrosi (gruppo 13)

## V.1 Caratteristiche generali

Il primo elemento del gruppo, il boro (B), presenta caratteristiche a sé stanti, tanto che non è un metallo, ma, semmai, un semimetallo. I dati per gli elementi del gruppo 13 sono i seguenti

Elemento	B	Al	Ga	In	Tl
Numero atomico	5	13	31	49	81
Peso atomico	10.81	26.98	69.72	114.82	204.37
Carica nucleare effettiva	2.25	3.15	4.65	4.65	4.65
Configurazione elettronica esterna	$2s^2p^1$	$3s^2p^1$	$4s^2p^1$	$5s^2p^1$	$6s^2p^1$
Potenziale di ionizzazione ( $\text{kcal mol}^{-1}$ )	191	138	138	133	138
Potenziale di seconda ionizzazione	580	434	473	434	468
Potenziale di terza ionizzazione	874	656	708	646	684
Potenziale elettrodo standard $M^{3+}/M$	-	-1.664	-0.56	-0.34	$1.25 M^+/M$
Elettronegatività (secondo Pauling)	2.0	1.6	1.6	1.5	1.4
Temperatura di fusione	2300	660.2	29.78	156.6	303.5
Temperatura di ebollizione	2550	2467	2400	2000	1460
Entalpia di idratazione dello ione $M^{2+}$	-	-1160	-1170	-1005	-1005
Entalpia di sublimazione	130	75	65	55	45

Gli atomi degli elementi del gruppo 13 presentano cariche nucleari superiori a quelle degli atomi dei gruppi precedenti, perciò hanno dimensioni notevolmente inferiori ed elettroni di valenza legati molto più fortemente al nucleo. Questo comporta un carattere metallico meno spiccato. Come detto, il boro non è neppure un metallo, tanto è che ha il potenziale di ionizzazione più grande e un'elettronegatività molto elevata (2.0), paragonabile con quella dell'idrogeno. Vedremo addirittura che il composto  $B(OH)_3$  è un acido monoprotico e che il boro non forma composti ionici, nemmeno con il fluoro.

Gli altri elementi cedono più facilmente elettroni e, a parte il tallio, assumono valenza 3. Il tallio forma solo composti monovalenti, cioè perde solo l'elettrone in  $6p^1$ , il doppietto  $6s^2$  risulta così inerte (si trova a un'energia più bassa del dovuto).

Come possiamo vedere le proprietà periodiche, non sono molto regolari, il boro fa quasi sempre eccezione, e così spesso l'alluminio. Si osservi per esempio l'andamento delle temperature di fusione.

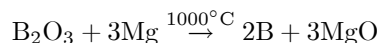
Per il boro le proprietà si spiegano considerando la nota **relazione diagonale**, per cui (per i primi gruppi) il primo elemento di un gruppo somiglia più che altro al secondo elemento del gruppo successivo. (Questa relazione è dovuta prevalentemente ad effetti di polarizzazione. Infatti, ad esempio, benché gli ioni  $Li^+$  e  $Na^+$  abbiano carica uguale e siano isoelettronici, gli ioni  $Li^+$  e  $Mg^{2+}$  sono molto più polarizzanti di  $Na^+$ , a causa delle dimensioni ridotte).

Gli elementi del gruppo 13 sono tutti abbastanza reattivi, perciò si trovano in natura sotto forma di composti. L'alluminio metallico è il componente principale della litosfera. Gallio, indio e tallio sono poco abbondanti e hanno scarsa rilevanza pratica.

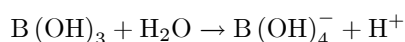
Con l'idrogeno questi composti formano idruri monomeri,  $\text{GaH}_3$ , o polimeri, nel caso di boro e alluminio che formano molecole **elettrondeficienti**. Consideriamo, ad esempio il  $\text{BH}_3$ . Il composto conta 6 elettroni di valenza. Il boro si ibrida  $\text{sp}_2$  e l'idruro ha forma trigonale: il boro non completa l'ottetto. Tuttavia, sperimentalmente si ricava che la formula dell'idruro è  $(\text{BH}_3)_2$ . Per legare tra loro gli otto atomi con normali legami covalenti (in cui coppie di atomi si legano mettendo in comune due elettroni) dovremmo pensare a un legame boro-boro e sei legami boro-idrogeno: occorrerebbero 14 elettroni. Invece in questa molecola gli elettroni di valenza sono 12, da qui il nome di molecola **elettrondeficiente**. Il fatto che questa molecola sia stabile si spiega pensando alla formazione di **legami  $\sigma$  policentrici**, ossia di legami  $\sigma$  delocalizzati tra tre atomi. Nel nostro caso, si creano due legami di tipo **tricentrico bivalente**. Ciascun atomo di boro si ibrida  $\text{sp}_3$ , dei quattro orbitali che si vengono a creare, due si sovrappongono normalmente ( $\sigma$ ) agli 1s di due atomi d'idrogeno, ognuno degli altri due orbitali  $\text{sp}_3$  si sovrappone ( $\sigma$ ) all'1s di un idrogeno che è a sua volta sovrapposto a un altro  $\text{sp}_3$  del secondo atomo di boro. Si creano cioè due legami a ponte, boro-idrogeno-boro in ciascuno dei quali due elettroni sono a comune tra tre atomi. La sovrapposizione dei due  $\text{sp}_3$  (provenienti da ciascun boro) con l'1s dell'idrogeno reca alla formazione di 6 orbitali: due  $\sigma$  di legame, due  $\sigma^*$  di antilegame, due di non legame. I quattro elettroni coinvolti occupano completamente i due orbitali di legame, da qui la stabilità della molecola.

## V.2 Boro

Il boro si trova in natura sottoforma di borati, come ad esempio la borace  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . Il boro allo stato standard è un solido covalente (perciò molto duro), grigio scuro, lucente come un metallo e altofondente, ma cattivo conduttore dell'elettricità: infatti il legame non è metallico. Il boro si può ottenere elettrolizzando i borati fusi (tecnica poco usata). Principalmente si ottiene riducendo l'ossido con magnesio ad alte temperature



Abbiamo già parlato del diborano, l'idruro di boro  $\text{B}_2\text{H}_6$ . Il composto  $\text{B}(\text{OH})_3$  è un acido. Questo nonostante il boro non sia direttamente legato all'idrogeno, ma al gruppo  $\text{OH}^-$ . In effetti, ciò si spiega considerando l'elevata elettronegatività del boro. A causa delle dimensioni molto ridotte, il boro attrae a sé la nuvola elettronica dell'ossigeno, impedendo agli ioni ossidrili di passare in soluzione, anzi l'acido borico reagisce in acqua secondo la reazione



cioè va ad acquistare un ulteriore gruppo  $\text{OH}^-$ . Ciò perché il boro tende alla tetraordinazione, ha infatti un orbitale vacante,  $2p_z$  o un  $\text{sp}_3$ , perciò si comporta da acido di Lewis e reagisce con l'acqua che fa da base di Lewis. L'addotto acido-base è lo ione  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ . Siccome il  $\text{B}(\text{OH})_3$  ha liberato protoni in soluzione è un acido di Brønsted e Lowry.

Quanto detto non accade ovviamente per gli altri elementi del gruppo che tendono a formare composti via via più basici (man mano che aumenta il carattere metallico degli elementi), così, l'idrossido di alluminio è anfotero, gli idrossidi di gallio e indio sono basi deboli, e l'idrossido di tallio è una base forte.

Un comportamento peculiare hanno gli alogenuri del boro. Tanto per cominciare si tratta di composti covalenti, perciò i loro punti di fusione aumentano col peso atomico (le forze di Van der Waals per molecole covalenti aumentano col numero di elettroni). Al contrario, gli alogenuri degli altri elementi del gruppo 13 formano composti ionici i cui punti di fusione diminuiscono scendendo lungo il gruppo (il legame ionico è tanto più forte quanto più gli ioni sono piccoli). La forza dei legami tra boro e alogeno diminuisce scendendo lungo il gruppo degli alogeni, aumentando le dimensioni atomiche la sovrapposizione diviene peggiore.

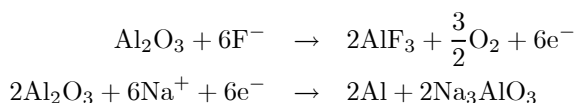
Ancora, è da notare che negli alogenuri, il boro non completa l'ottetto, allora  $\text{BX}_3$  tende a reagire con  $\text{X}^-$  per formare  $\text{BX}_4^-$ , in cui il boro raggiunge l'ottetto, mediante un legame dativo con l'anione  $\text{X}^-$ . Come per l'acqua, avviene una reazione acido-base secondo Lewis. Ma ciò significa che nel formare  $\text{BX}_3$  il boro non si ibrida a  $\text{sp}_2$  ma tende a un ibridazione  $\text{sp}_3$ , infatti

$\text{BX}_4^-$  è un composto tetraedrico.

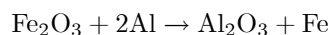
### V.3 Alluminio

L'alluminio si trova in natura sotto forma di silicati complessi, dai quali è però impossibile estrarre l'alluminio in modo economico. L'alluminio si ricava per elettrolisi dell'ossido d'alluminio che si trae dalla bauxite (processo Bayer).

La produzione elettrolitica dell'alluminio (processo Hall) si effettua a una temperatura di circa  $960^\circ\text{C}$ , in un bagno costituito da  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (criolite fusa, si trova solo in Groenlandia) nel quale si sciolgono allumina (ossido di alluminio,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , se ne scioglie l'8%),  $\text{AlF}_3$  (5%),  $\text{CaF}_2$  (5%). La cella ha il catodo costituito da una suola di grafite sulla quale si forma l'alluminio fuso che viene spillato dal fondo (è il materiale più denso). L'anodo, ancora di grafite, si consuma in seguito alla produzione di monossido di carbonio. I processi elettrolici (in realtà non ben definiti) sono i seguenti:

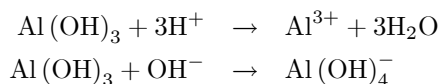


L'alluminio è un metallo di colore argenteo, leggero e tenero; è un buon conduttore del calore e dell'elettricità. Il potenziale redox è molto negativo e ciò indica che l'alluminio è un forte riducente. Reagendo con molti acidi non ossidanti svolge idrogeno. Non con l'acido nitrico o con l'acqua perché si forma sul metallo una sottile e resistente pellicola uniforme di ossido di alluminio. Tale pellicola passiva il metallo e lo protegge da un'ossidazione ulteriore. Questo fa dell'alluminio un metallo resistente agli agenti atmosferici, al contrario del ferro che si corrode dando luogo alla ruggine. L'ossido di alluminio è un composto molto stabile, avendo una entalpia di formazione pari a  $-400\text{ kcal mol}^{-1}$ . La stabilità dell'ossido di alluminio è tale che l'alluminio può ridurre a metallo qualsiasi ossido metallico, ad esempio



una tale reazione si dice **alluminotermia**. Innescata la reazione, per esempio con una fiamma ossidrica, essa procede spontaneamente sviluppando una notevole quantità di calore (proprio perché l'entalpia di formazione dell' $\text{Al}_2\text{O}_3$  è molto negativa), sufficiente addirittura a fondere il metallo formato. Allora la miscela in polvere di alluminio e ossido ferrico, che si dice **termite**, serve per saldare manufatti ferrosi (come un tempo avveniva per le rotaie).

Pur essendo un metallo l'alluminio si comporta da anfotero, cioè il suo idrossido si scioglie sia negli acidi sia nelle basi



nella seconda reazione l'alluminio si trova tetracoordinato, cioè ibridato  $\text{sp}_3$  e non  $\text{sp}_2$  come si poteva pensare considerando l'idrossido.



## Il gruppo del carbonio (gruppo 14)

### VI.1 Caratteristiche generali

Elemento	C	Si	Ge	Sn	Pb
Numero atomico	6	14	32	50	82
Peso atomico	12.011	28.086	72.59	118.69	207.2
Carica nucleare effettiva	2.90	3.80	5.30	5.30	5.30
Configurazione elettronica esterna	$2s^2p^2$	$3s^2p^2$	$4s^2p^2$	$5s^2p^2$	$6s^2p^2$
Potenziale di ionizzazione ( $\text{kcal mol}^{-1}$ )	259.6	187.9	182.1	169.3	170.9
Potenziale di seconda ionizzazione	562.7	375.9	367.4	337.3	345.9
Potenziale di terza ionizzazione	1104.6	772.2	789	703.2	737.9
Potenziale di quarta ionizzazione	1487.4	1040.7	1054	939.1	970.8
Elettronegatività (secondo Pauling)	2.6	1.9	1.9	1.8	1.8
Temperatura di fusione	3800	1410	937.4	231.9	327.50
Temperatura di ebollizione	-	2355	2830	2270	1740
Entalpia di sublimazione	170	105	90	70	45

Tra gli elementi del gruppo del 14 carbonio e silicio sono particolarmente importanti. Il primo è il costituente principale di tutti i composti organici su cui si basano gli organismi viventi, il secondo è l'elemento più abbondante, dopo l'ossigeno, della litosfera.

Questi elementi presentano una configurazione con quattro elettroni di valenza, presentano un graduale aumento del volume atomico, col peso atomico, e una graduale diminuzione del potenziale di ionizzazione. I primi sono perciò nettamente non metallici, il germanio è un semimetallo, lo stagno e il piombo sono metalli.

Il carbonio si presenta in tre forme allotropiche differenti: grafite, diamante e fullerene. I fullereni sono di recente acquisizione (1985). Si ottengono per riscaldamento in elio della grafite. Dalle fuliggini si ottengono  $C_{60}$  e  $C_{70}$ . I composti che forma sono molto stabili. A temperature di circa 30 K divengono superconduttori, se drogati con metalli alcalini.

Nel diamante ciascun atomo di carbonio è legato ad altri quattro atomi (disposti ai vertici di un tetraedro), mediante quattro legami covalenti, derivanti dalla sovrapposizione degli orbitali ibridi  $sp_3$ . La distanza internucleare è relativamente piccola (1.5 Å). La struttura che ne risulta è molto compatta, con gli atomi fortemente legati tra di loro e con gli elettroni localizzati in coppie fisse. Se ne ricava che il diamante è molto duro (la sostanza più dura che si conosca, durezza pari a 10 nella scala di Mohs) e fonde a temperature molto alte (3500 °C). Non conduce la corrente (per mancanza di elettroni mobili), ma conduce bene calore e suono per la vibrazione degli atomi rispetto alle posizioni di equilibrio.

Nella grafite, invece, ciascun atomo di carbonio è ibridato  $sp_2$ , si lega perciò, secondo un legame di tipo  $\sigma$ , ad altri tre atomi di carbonio. In questi legami vengono perciò utilizzati solo tre dei

quattro elettroni di valenza. L'elettrone residuo si trova sull'orbitale  $p_z$ . Grazie alle dimensioni ridotte dell'atomo di carbonio, gli orbitali  $p_z$  possono essere sovrapposti per la formazione di un ulteriore legame di tipo  $\pi$ . Si formano quindi anelli esagonali a cui vertici si trovano atomi di carbonio, sopra e sotto il piano dell'esagono si trovano le nuvole elettroniche delocalizzate degli orbitali  $p_z$  sovrapposti. Ne risulta una struttura a piani, cioè costituita da strati, ciascuno dei quali legato al sottostante mediante forze di Van der Waals. Il legame covalente carbonio-carbonio è più che singolo, ne deriva, in effetti, una distanza internucleare inferiore a quella che si riscontra nel diamante pari a 1.4 Å. D'altra parte la distanza tra due piani adiacenti è pari a 3.4 Å. Si ha perciò che la grafite è una sostanza leggera, tenera e sfaldabile, benché ancora altofondente. Poiché vi è un elettrone mobile, essa conduce la corrente, però solo nel senso dei piani di atomi di carbonio: cioè la grafite presenta un comportamento anisotropo. La forma termodinamicamente stabile in condizioni standard è la grafite, tuttavia la velocità di conversione del diamante nella grafite è pressoché nulla.

Il fatto che il carbonio ibridato  $sp_2$  o  $sp$  possa formare anche legami  $\pi$  sovrapponendo gli orbitali  $p$ , non è comune agli altri elementi del gruppo, che hanno dimensioni troppo grandi. Mentre è possibile avere (e su di esse di basa la vita) catene di atomi di carbonio, ciò non può avvenire per il silicio.

A causa delle ridotte dimensioni del carbonio, il legame carbonio-carbonio ha un'energia pari a  $350 \text{ J mol}^{-1}$  contro un'energia di  $180 \text{ J mol}^{-1}$  del legame silicio-silicio. Il silicio è ancora un solido covalente, cristallizza nella stessa forma del diamante, ma è molto meno duro e ha una temperatura di fusione più bassa.

Il germanio si presenta in masse grigie di aspetto metallico e cristallizza come il diamante. Lo stagno si presenta in forma metallica (stagno bianco) che cristallizza con reticolo trigonale. Può presentarsi anche in forma non metallica (stagno grigio), stabile a basse temperature (sotto i tredici gradi), che cristallizza come un solido covalente con reticolo tetraedrico. Il piombo non ha cristallizzazioni covalenti, ma solo il reticolo cubico a facce centrate tipico dei metalli.

Quanto detto è consistente col fatto che l'entalpia di sublimazione diminuisca scendendo lungo il gruppo. La conducibilità elettrica aumenta scendendo lungo il gruppo, dal diamante al piombo, via via che aumenta il disimpegno degli elettroni di valenza nella formazione del legame. Il diamante è un perfetto isolante, germanio e silicio sono semiconduttori, stagno e piombo sono buoni conduttori.

Solo il carbonio presenta tutti i numeri di ossidazione da -4 a 4. Gli altri possono presentare i n.o. 2 e 4. I composti con stato 4 possono essere solo covalenti. I composti con n.o. 2, sono tanto più ionici quanto più è bassa è l'elettronegatività.

La grafite viene utilizzata per realizzare elettrodi, come moderatore nei reattori nucleari, come lubrificante e nelle mine per le matite. Il diamante negli utensili. Il carbon fossile per la produzione di gas d'acqua, nel processo Fisher-Tropsch per le benzine.

Il silicio si usa nelle celle solari, nei transistor, nella produzione di ottiche, vetro, ceramica e silicone.

Il germanio, per la sua caratteristica di essere un semiconduttore, si usa nell'elettronica e nella produzione di celle fotovoltaiche.

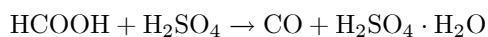
Dallo stagno, in lega col rame, si ricava il bronzo. Viene utilizzato anche per ricoprire metalli soggetti a corrosione.

Il piombo, infine, si usa negli accumulatori, nelle vernici e negli schermi contro le radiazioni.

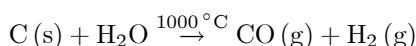
## VI.2 Monossido di carbonio, anidride carbonica e silice

Con l'ossigeno, il carbonio forma monossido,  $\text{CO}$ , e biossido  $\text{CO}_2$ . Il monossido è un gas incolore e inodore, molto velenoso, (si lega tenacemente con l'emoglobina impedendole di trasportare l'ossigeno), che si forma per combustione di carbonio e sostanze organiche (quali metano) in difetto di ossigeno. Il monossido presenta buone capacità riducenti, bruciando con l'ossigeno a dare biossido, e reagendo a freddo con la velenosissima fosgene ( $\text{COCl}_2$ ).

Il monossido si ottiene in laboratorio per sottrazione di acqua dall'acido formico con acido solfidrico

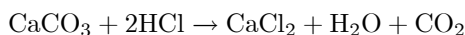


industrialmente, si ottiene misto all'idrogeno nel gas d'acqua:

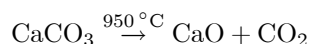


Il biossido di carbonio è un gas incolore, di odore e sapore leggermente frizzanti, moderatamente solubile in acqua. Del biossido disciolto in acqua, solo una piccola parte reagisce a dare lo ione bicarbonato e lo ione idrogeno idratato. L'anidride carbonica ha un carattere da debole acido di Lewis, perciò reagisce con base forte a dare lo ione carbonato.

In laboratorio l'anidride carbonica si ottiene dalla reazione di un carbonato con un acido, per esempio

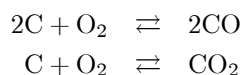


Industrialmente, il biossido può essere ottenuto per riscaldamento (calcinazione) dei carbonati



Reagendo con acqua e  $\text{CO}_2$  i carbonati (che sono insolubili, precipitando danno luogo a stalattiti e stalagmiti) danno bicarbonati ( $\text{HCO}_3^-$ ) che sono solubili in acqua.

Denotiamo con  $k_1$  e  $k_2$ , rispettivamente, le due costanti d'equilibrio delle



abbiamo, in  $\text{kJ mol}^{-1}$   $\Delta H_1^0 = -221.1$ ,  $\Delta S_1^0 = 179.4$ , e  $\Delta H_2^0 = -393.5$ ,  $\Delta S_2^0 = 2.9$  (la notevole differenza nelle variazioni di entropia è dovuta al fatto che nella prima da una mole di gas si passa a due moli di gas). D'altra parte

$$\log k = \frac{T\Delta S^0 - \Delta H^0}{RT} = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}$$

da cui

$$k = \exp\left(\frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}\right),$$

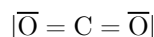
in accordo col fatto che le due reazioni sono esotermiche, la costante di equilibrio diminuisce con la temperatura. D'altra parte  $k_2$  diminuisce più rapidamente di  $k_1$ , perciò a temperature maggiori di 700 gradi, la costante di equilibrio della prima reazione diventa più grande ed è favorita la produzione di monossido.

Il monossido di carbonio presenta, nella formula di Lewis, un legame doppio carbonio-ossigeno, due doppietti liberi sull'ossigeno e uno sul carbonio che non completa l'ottetto



il doppio legame è di tipo  $\pi$ . Nella teoria dell'orbitale molecolare, il carbonio e l'ossigeno si ibridano sp, due dei quattro orbitali sp danno un orbitale  $\sigma$  e un orbitale  $\sigma^*$ , gli orbitali p danno due orbitali  $\pi$  e due orbitali  $\pi^*$ , i restanti sp danno due orbitali di non legame. Si popolano tutti gli orbitali di legame e quelli di non legame, l'ordine di legame è 3 e si spiegano facilmente le proprietà anfotere secondo Lewis della CO.

Per la  $\text{CO}_2$  la formula di Lewis è

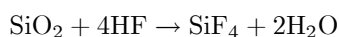


perciò anche il biossido è lineare. La migliore sovrapposizione si ottiene perciò utilizzando gli orbitali sp del carbonio e dell'ossigeno. Ciascun atomo di ossigeno sovrappone un orbitale sp con un sp del carbonio a dare un legame  $\sigma$  e un legame  $\sigma^*$ , il rimanente sp diviene un orbitale di non legame. Su ciascun atomo restano gli orbitali  $p_y$  e  $p_z$ . Siccome il  $p_z$  (risp.  $p_y$ ) del C non ha alcun motivo per privilegiare il  $p_z$  (risp.  $p_y$ ) di un ossigeno piuttosto che dell'altro, si vanno a combinare i 3  $p_z$  (risp.  $p_y$ ) per ottenere un orbitale  $\pi$ , un orbitale  $\pi^*$  e un orbitale di non legame. In tutto, si hanno, in ordine crescente di energia, due orbitali di tipo  $\sigma$ , due orbitali di non legame sp, due orbitali  $\pi$ , due orbitali di non legame p, due  $\pi^*$  e due  $\sigma^*$ . Gli elettroni sono in tutto 16, si popolano perciò completamente tutti gli orbitali esclusi quelli di antilegame. L'ordine di legame è 2 e si spiegano le proprietà da acido di Lewis considerando gli orbitali vuoti  $\pi^*$ .

Come abbiamo visto sia CO che CO<sub>2</sub> formano un legame doppio e si trovano allo stato gassoso. L'ossido di silicio SiO<sub>2</sub>, silice, cioè la sabbia, si trova solida allo stato standard. Questo si spiega notando in primo luogo che il silicio non è in grado di stabilire legami di tipo  $\pi$  a causa delle dimensioni. Ne deriva che il legame nella silice sarà singolo. Perciò sull'ossigeno si localizzano ben tre doppietti solitari, mentre sul silicio rimangono due orbitali vuoti. Allora, la silice è costituita da un reticolo indefinito tenuto assieme da legami dativi tra l'ossigeno di una molecola e il silicio di un'altra. Ecco spiegata la natura solida della silice contro quella gassosa dell'anidride carbonica. Quanto detto è consistente col fatto che l'anidride carbonica solida è costituita da molecole singole e non da un reticolo.

La silice fonde ad alta temperatura (circa 17000 gradi Celsius). Quando si raffredda la silice fusa non si ottiene un solido cristallino, ma una massa vetrosa, detta vetro di quarzo, molto resistente agli sbalzi di temperatura e ai raggi ultravioletti. La stabilità della struttura di questo vetro si spiega considerando le alte barriere energetiche che si devono superare per rompere i legami interatomici e riorganizzare il solido secondo una struttura ordinata.

La silice è una sostanza chimicamente inerte, tuttavia viene attaccata dall'acido fluoridrico secondo la reazione



Per quel che riguarda i silicati, ci limitiamo a ricordare che il SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup> dà lo smeraldo, SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> dà lo zirconio, Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>-</sup> dà il talco.



# Il gruppo dell'azoto (gruppo 15)

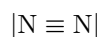
## VII.1 Caratteristiche generali

Elemento	N	P	As	Sb	Bi
Numero atomico	7	15	33	51	83
Peso atomico	14.007	30.974	74.922	121.75	208.98
Carica nucleare effettiva	3.55	4.45	5.95	5.95	5.95
Configurazione elettronica esterna	2s <sup>2</sup> p <sup>3</sup>	3s <sup>2</sup> p <sup>3</sup>	4s <sup>2</sup> p <sup>3</sup>	5s <sup>2</sup> p <sup>3</sup>	6s <sup>2</sup> p <sup>3</sup>
Potenziale di ionizzazione (kcal mol <sup>-1</sup> )	335.1	241.8	226.2	199.2	168.3
Potenziale di seconda ionizzazione	682.5	454.8	429.6	381.1	392.0
Potenziale di terza ionizzazione	1094	695.8	653.6	583	576.5
Potenziale di riduzione MO <sup>+</sup> /M	-	-	0.254	0.212	0.320
Elettronegatività (secondo Pauling)	3.05	2.75	2.0	1.9	1.8
Temperatura di fusione	-209.86	44.1	814.5	630.7	271.3
Temperatura di ebollizione	-195.8	280	613	1750	1560
Energia di legame D <sub>X-X</sub>	226	117	91	72	48

Il gruppo 15 comprende azoto, fosforo, arsenico, antimonio e bismuto. Questi elementi presentano una netta diminuzione dell'elettronegatività all'aumentare del numero atomico, conseguentemente, il loro carattere varia da non metallico a metallico. Infatti, l'azoto è un non metallo gassoso, il fosforo è un non metallo solido, l'arsenico e l'antimonio sono semimetalli, e il bismuto può essere considerato un metallo. La variazione di elettronegatività e di P.I., responsabile dell'aumento del carattere metallico, è imputabile all'aumento delle dimensioni atomiche.

Gli elementi di questo gruppo hanno cinque elettroni di valenza, perciò i possibili numeri di ossidazione vanno da -3 a 5. Tutti, a parte l'azoto, possono espandere l'ottetto, avendo a disposizione gli orbitali *nd* liberi. Perciò, mentre l'azoto può al massimo ibridarsi a sp<sub>3</sub> (può cioè fare al massimo tre legami), gli altri possono passare a dsp<sub>3</sub> (cinque legami) e a d<sub>2</sub>sp<sub>3</sub> (sei legami).

Tuttavia, a differenza degli altri, grazie alle dimensioni ridotte, l'azoto può formare - oltre ai legami semplici - legami doppi o tripli. Nella forma standard, infatti, l'azoto è bimolecolare, N<sub>2</sub>, e presenta un legame triplo



tale legame è dato dalla sovrapposizione di tipo  $\sigma$  dei due orbitali  $p_x$  e dalla sovrapposizione  $\pi$  degli orbitali  $p_y$  e  $p_z$ . Questo spiega perché  $D_{\text{N-N}}$  è così grande nei confronti delle altre (il doppio di  $D_{\text{P-P}}$ ).

Il fosforo non forma molecole dimere (P<sub>2</sub>) se non a temperature di circa 1000 °C; più facilmente

si trova in molecole tetramere,  $P_4$ , sottoforma del cosiddetto **fosforo bianco**. Ciascun fosforo è legato (con legami semplici) ad altri tre atomi e ha un doppietto libero. Le molecole di fosforo bianco sono legate tra loro da deboli interazioni di Van der Waals, perciò esso è bassofondente, di consistenza cerosa e risulta molto reattivo. Ancora più facilmente il fosforo si trova in forma di catene polimeriche  $P_x$ , come **fosforo rosso**. Questo può essere considerato come ottenuto dal fosforo bianco per rottura di un legame P-P nel tetraedro  $P_4$  e successiva polimerizzazione dovuta alla formazione di legami P-P tra tetraedri adiacenti. Tuttavia, la forma più stabile del fosforo è il **fosforo nero**, che è formato da strati di atomi di fosforo uniti secondo legami covalenti semplici in anelli esagonali (il fosforo è ibridato  $sp_3$ ). I vari strati sono uniti da forze di Van der Waals, sicché il fosforo nero è simile alla grafite, è un solido fragile, sfaldabile e poco reattivo.

L'arsenico e l'antimonio possono esistere in forme non metalliche, di colore giallo, costituite da molecole tetramere, analoghe al fosforo bianco, ma ancora più instabili. La loro forma più stabile e comune è costituita da una struttura simile al fosforo nero che presenta caratteristiche metalliche.

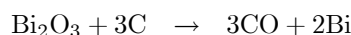
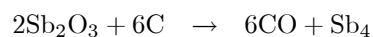
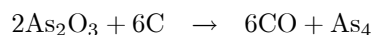
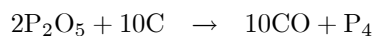
Il bismuto si trova solo nella forma metallica grigia. Tuttavia, poiché il bismuto è bassofondente e fragile, le sue caratteristiche metalliche non sono poi così spiccate, cioè esso trattiene fortemente i propri elettroni. Avendo completo l'orbitale  $6s_2$  che è inerte, il bismuto può formare solo composti trivalenti.

L'ammoniaca viene usata come fertilizzante e come liquido refrigerante. Il fosforo viene usato nei fiammiferi, dove reagisce con un ossidante ( $KClO_4/KMnO_4$ ). Se il potassio è depositato sulla scatola (e non sulla capocchia del fiammifero) si hanno i fiammiferi di sicurezza. L'arsenico è usato nel drogaggio di semiconduttori. Il bismuto nell'industria farmaceutica.

## VII.2 Preparazione

L'azoto si ottiene per distillazione frazionata dell'aria liquida (di cui costituisce il 78%). Esso bolle infatti prima dell'ossigeno.

Gli altri elementi si ottengono per riduzione con carbone secondo lo schema seguente



In pratica, per ottenere il fosforo si tratta il fosfato di calcio con carbone e sabbia silicea; ad alta temperatura si formano silicato di calcio e anidride fosforica che viene poi ridotta come scritto sopra, in definitiva



## VII.3 Generalità sui composti

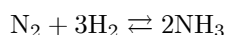
Come detto, per raggiungere la configurazione otteziale, gli elementi del gruppo 15 devono acquistare 3 elettroni. Azoto e fosforo, che hanno elevata elettronegatività, reagiscono ad alte temperature con alcalini e alcalino-terrosi, a dare i corrispondenti nitruri e fosfuri ionici. Con elementi più elettronegativi, come il boro, azoto e fosforo formano composti covalenti. Un atomo di boro e uno di carbonio sono, nell'insieme, isoelettronici a due atomi di carbonio, sicché il BN può essere equivalente al carbonio e di esso esisteranno due forme, la grafite e il diamante. Preparare arseniuri, antimoniuri e bismuturi diviene invece più difficile quanto minore è la differenza di elettronegatività tra i reagenti.

Con l'idrogeno gli elementi di questo gruppo formano idruri

Idruro		Energia di legame	
NH <sub>3</sub>	ammoniaca	N-H	95
PH <sub>3</sub>	fosfina	P-H	75
AsH <sub>3</sub>	arsina	As-H	60
SbH <sub>3</sub>	stibina	Sb-H	55
BiH <sub>3</sub>	bismutina	Bi-H	?

Questi idruri sono sostanze gassose covalenti, in cui ciascun legame è singolo. Il numero dei doppietti è 4, il numero di coordinazione è 3, perciò la geometria di queste molecole è piramidale trigonale. La presenza del doppietto libero conferisce a tutti questi idruri proprietà basiche secondo Lewis (decrementi dall'azoto al bismuto).

L'ammoniaca si ottiene per sintesi degli elementi. L'idrogeno si ottiene dallo shift del gas d'acqua. L'azoto bruciando carbonio all'aria a 1000 °C. La reazione di sintesi è



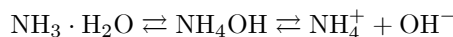
essa ha  $\Delta H_f^0 = -22.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ , perciò è esotermica. La reazione è favorita da una pressione grande (perché la reazione avviene con diminuzione di volume, da quattro moli gassose a due) e, essendo esotermica, da una temperatura bassa. Tuttavia, la velocità di reazione decresce al decrescere della temperatura, sicché non si può abbassare più di tanto la temperatura. L'esperienza suggerisce di lavorare a temperatura di 400-500 °C e a pressioni di 250 atm in presenza di Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> come catalizzatore.

L'ammoniaca, come l'acqua, subisce una reazione di autoprotolisi, avente una costante di  $10^{-31}$  molto minore della  $k_w$ :



come detto parlando dei metalli alcalini, l'ammoniaca scioglie i metalli alcalini solvatando un elettrone.

La soluzione acquosa di ammoniaca è leggermente basica. Essa infatti contiene il monoidrato NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O e l'idrossido di ammonio che è praticamente tutto dissociato



dove il secondo equilibrio è probabilmente tutto spostato a destra.

La reazione dell'ammoniaca con acidi porta alla formazione di sali di ammonio, ad esempio NH<sub>4</sub>Cl

La fosfina si ottiene per dismutazione ( $4\text{P}^0 \rightarrow \text{P}^{3-} + 3\text{P}^+$ ) del fosforo con alcali. In generale, comunque, gli idruri si ottengono nell'idrolisi dei composti degli elementi del gruppo 15 con un metallo alcalino o alcalino-terrosi.

Come appare dai valori dell'energia di legame, la stabilità di questi composti diminuisce all'aumentare del peso molecolare. In acqua solo l'ammoniaca è molto solubile, si forma il monoidrato di cui sopra, al contrario di tutti gli altri idruri.

Ricordiamo che i composti con lo stato di ossidazione 5, dato l'elevato P.I., non possono essere ionici, ma covalenti.

## VII.4 Composti dell'azoto

Dell'ammoniaca abbiamo già parlato diffusamente. In essa il n.o. dell'azoto vale -3.

Nell'idrazina, H<sub>2</sub>N - NH<sub>2</sub>, il n.o. vale -2. Questo è un composto instabile ( $\Delta G_f^0 = 36 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), ed è infatti usato come propellente per missili (come nell'Apollo durante la missione sulla Luna), l'ossidante essendo N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:



Nell'idrossilammina, H<sub>2</sub>N - OH, l'azoto ha numero d'ossidazione -1. Essa si decompone secondo la reazione



Nell'ossido di diazoto, N<sub>2</sub>O, il n.o. vale 1. L'ossido di diazoto è un composto lineare che presenta un triplo legame azoto-azoto. Si tratta di un composto instabile ( $\Delta G_f^0 =$

25 kcal mol<sup>-1</sup>) che si può ottenere per riscaldamento del nitrato di ammonio. È un anestetico noto col nome di *gas esilarante*.

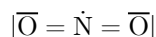
Nell'ossido di azoto, NO, il n.o. è 2. Esso ha formula di Lewis



perciò è paramagnetico. Si tratta di un gas incolore che reagendo con ossigeno dà luogo a NO<sub>2</sub> che ha invece colore marrone.

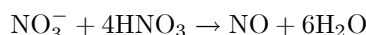
Nel triossido di azoto, il n.o. è 3. Esso ha formula di Lewis O = N – N – N = O, è un liquido blu instabile, essendo  $\Delta G_f^0 = 32 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

Numero d'ossidazione +4 si raggiunge nel biossido di azoto, NO<sub>2</sub>. Questo è ancora un composto paramagnetico, infatti ha formula di struttura

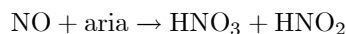
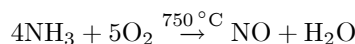


a differenza dell'ossido, tende a dare la forma dimerica N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Si giunge, infine, al n.o. 5 tipico dell'acido nitrico che è un ossidante



$E^0 = 0.96$ . L'acido nitrico si prepara industrialmente per ossidazione dell'ammoniaca, secondo lo schema (processo Ostwald)



## VII.5 Composti del fosforo

I composti più importanti del fosforo sono gli acidi fosforici, l'acido fosforoso e l'acido ipofosforoso. Gli acidi fosforici contengono il fosforo con n.o. 5. Sono l'acido ortofosforico, pirofosforico e metafosforico.

L'acido ortofosforico H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> è un acido triprotico di media forza ( $pK_1 = 2$ ;  $pK_2 = 7$ ;  $pK_3 = 12$ ). In questo acido esiste un doppio legame fosforo-ossigeno. Gli altri legami sono semplici e coinvolgono il fosforo e il gruppo ossidrilico.

L'acido pirofosforico, H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> è un acido tetraprotico abbastanza forte ( $pK_1 = 1$ ;  $pK_2 = 2$ ;  $pK_3 = 7$ ;  $pK_4 = 9$ ). L'anione P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup> è costituito da due atomi di fosforo legati tra loro da un atomo di ossigeno. Ciascun fosforo è poi legato a tre atomi di ossigeno. Tutti i legami sono singoli.

L'acido metafosforico, HPO<sub>3</sub>, è monoprotico forte.

Nell'acido ipofosforoso, H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub> due atomi di idrogeno sono legati direttamente all'atomo di fosforo, perciò non sono dissociabili e l'acido è monoprotico. Nell'acido fosforoso, H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> solo un atomo di idrogeno è legato al fosforo, sicché l'acido è biprotico.

# I calcogeni (gruppo 16)

## VIII.1 Caratteristiche generali

Elemento	O	S	Se	Te	Po
Numero atomico	8	16	34	52	84
Peso atomico	15.999	32.06	78.96	127.60	(209)
Carica nucleare effettiva	4.20	5.10	6.00	6.00	6.00
Configurazione elettronica esterna	$2s^2p^4$	$3s^2p^4$	$4s^2p^4$	$5s^2p^4$	$6s^2p^4$
Potenziale di ionizzazione ( $\text{kcal mol}^{-1}$ )	314.0	238.8	224.8	207.7	194.2
Potenziale di seconda ionizzazione	809.6	537.9	488.5	429.0	-
Elettronegatività (secondo Pauling)	3.5	2.6	2.5	2.0	1.8
Temperatura di fusione	-218.4	112.8	217	450	254
Temperatura di ebollizione	-182.96	444.7	684	1390	962
Energia del legame X-H	110.7	81.3	65.8	57.4	-

Il gruppo 16 contiene l'ossigeno, lo zolfo, il selenio, il tellurio e il polonio, detti **calcogeni**. L'ossigeno si differenzia notevolmente dagli altri elementi del gruppo, è l'elemento più diffuso sulla crosta terrestre (50% in peso). Lo zolfo è 1000 volte meno abbondante, mentre selenio e tellurio sono molto scarsi. Il polonio si trova solo in tracce, come elemento radioattivo, ed è poco conosciuto.

Tutti gli elementi hanno sei elettroni di valenza, pertanto possono formare legami acquistando due elettroni; inoltre, eccetto l'ossigeno, possono presentare i n.o. 2, 4 e 6. Essi hanno elevata elettronegatività, perciò non sono metallici. Tuttavia scendendo lungo il gruppo si incontrano selenio e tellurio che sono solidi grigi di aspetto metallico. Mentre ossigeno e zolfo sono isolanti, il selenio è un semiconduttore, il tellurio è un modesto conduttore, il polonio è un buon conduttore.

I calcogeni presentano strutture gradatamente più complesse scendendo lungo il gruppo. Si passa dall'ossigeno che è bimolecolare, allo zolfo che si presenta come  $S_8$ , a tellurio e selenio che sono aggregati di un numero indefinito di atomi. La tendenza a formare catene, minima per l'ossigeno (che arriva a formare l'ozono  $O_3$ , instabile), sale scendendo lungo il gruppo fino a raggiungere il massimo per il tellurio. Le catene che si formano hanno forma a zig-zag a causa della repulsione dei doppietti elettronici solitari.

Con i metalli i calcogeni formano composti chiamati calcogenuri (a parte quelli dell'ossigeno, gli ossidi). A parte i solfuri alcalini, queste sostanze sono covalenti.

Con sostanze più elettronegative i calcogeni, a parte l'ossigeno - lo abbiamo già detto, formano composti con n.o. 2, 4, 6. La formazione di sei legami avviene per espansione dell'ottetto e ibridazione  $d_2sp_3$ .

Le strutture dei composti dei calcogeni possono essere

- (i) angolari (due legami e due doppietti) come per  $\text{H}_2\text{S}$  e acqua, ibridazione  $sp_3$ ;
- (ii) piramidali trigonali (tre legami e un doppietto),  $\text{SO}_3$ ;
- (iii) tetraedriche (quattro legami), come nell'anione  $\text{SO}_4^{2-}$ ;
- (iv) ottaedriche (sei legami covalenti),  $\text{SF}_6$ ,  $\text{Te}(\text{OH})_6$ .

I calcogeni formano idruri  $\text{H}_2\text{X}$ , volatili, maleodoranti e velenosi. La loro struttura è simile a quella dell'acqua, ma le proprietà nettamente differenti a causa dell'impossibilità di formare legami idrogeno.

In acqua, tali idruri danno luogo a idracidi poco dissociati e la cui forza aumenta scendendo lungo il gruppo, grazie alla diminuzione della forza del legame con l'idrogeno.

Vediamo brevemente le proprietà dei biossidi dei calcogeni:

- (i)  $\text{SO}_2$ : è un gas che si scioglie in acqua dando acido solforoso, che è debole e facilmente ossidabile a solfato;
- (ii)  $\text{SeO}_2$ : solido, si scioglie in acqua a dare  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ , che è debole, poco ossidabile e riducibile a Se;
- (iii)  $\text{TeO}_2$ : solido, insolubile in acqua. Si scioglie negli alcali per dare telluriti.

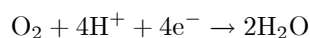
## VIII.2 Ossigeno

L'**ossigeno**,  $\text{O}_2$ , è un gas incolore, inodore e insapore. Non è molto solubile in acqua (5 ml per 1 l d'acqua). L'ossigeno può essere ottenuto dall'elettrolisi dell'acqua, ma viene preparato industrialmente dalla distillazione dell'aria (di cui costituisce il 21%).

L'ossigeno, sia allo stato liquido che a quello gassoso, presenta proprietà paramagnetiche. Ciò indica che possiede elettroni spaiati e ciò sarebbe inspiegabile alla luce della teoria del legame di valenza. Si ricorre allora alla teoria dell'orbitale molecolare. I due orbitali  $s$  danno luogo a un orbitale  $\sigma$  e un orbitale  $\sigma^*$ . A energia superiore si trova l'orbitale  $\sigma$  dovuto alla sovrapposizione dei due  $p_x$ . Poi vengono i due orbitali  $\pi$  e  $\pi^*$  dati dalla sovrapposizione di  $p_y$  e  $p_z$ . Infine, si ha l'orbitale  $2p_x\sigma^*$ . Siccome gli elettroni sono 12, si ha riempimento di  $2s\sigma$  e  $2s\sigma^*$ , riempimento di  $2p_x\sigma$ , riempimento dei due  $\pi$  e semirimpimento degli orbitali  $\pi^*$ . Da qui la natura paramagnetica. L'ordine di legame che se ne ricava è 2.

L'elevata energia di legame ossigeno-ossigeno ( $120 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) spiega la stabilità della molecola.

L'elettronegatività dell'ossigeno è molto elevata, vale 3.5, ed è inferiore solo a quella del fluoro. In soluzione acquosa il sistema



ha  $E^0 = 1.23 \text{ V}$ . L'alto valore del potenziale indica che l'ossigeno è un ottimo ossidante; tuttavia la sua azione è lenta a causa dell'energia di attivazione elevata, dovuta, a sua volta, alla forza del legame ossigeno-ossigeno.

Dunque, le reazioni dell'ossigeno, pur essendo molto esotermiche, sono molte lente a temperature ambiente. Nelle combustioni all'interno delle cellule degli esseri viventi intervengono gli enzimi, che agiscono da catalizzatori.

Nella maggior parte dei suoi composti l'ossigeno ha numero d'ossidazione -2. Infatti, per completare l'ottetto l'ossigeno può acquistare due elettroni. I composti binari in cui l'ossigeno ha n.o. -2 sono detti **ossidi**. Gli ossidi degli elementi non metallici si dicono anche anidridi, reagendo con l'acqua essi danno luogo agli ossoacidi.

Gli ossidi degli elementi metallici danno luogo ad ossidi che reagendo con l'acqua danno luogo agli idrossidi. Per gli ossidi (risp. anidridi) poco solubili, che dunque non reagiscono con l'acqua, la denominazione è giustificata dal fatto che reagendo con basi (risp. con acidi) essi formano ossoanioni (risp. cationi).

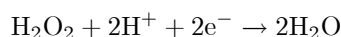
La formazione dello ione  $\text{O}^{2-}$  è sfavorita termodinamicamente ed avviene solo perché il dispendio di energia è compensato dalla formazione di un reticolo e pertanto dalla liberazione

dell'energia reticolare.

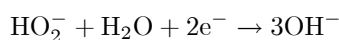
Si chiamano **perossidi** i composti caratterizzati da due atomi di ossigeno legati tra loro. Nei perossidi, allora, l'ossigeno ha n.o. -1. Lo ione perossido  $O_2^{2-}$  ha ordine di legame singolo e presenta un legame molto debole. In esso viene infatti a completarsi il riempimento degli orbitali  $\pi^*$  (ne deriva un comportamento diamagnetico).

Esempio notevole di perossido è l'**acqua ossigenata**  $H_2O_2$ . Si tratta di un liquido di colore leggermente blu, viscoso che solidifica a  $-0.5^\circ C$  e bolle a  $150^\circ C$ . L'acqua ossigenata si prepara industrialmente per trattamento di un idrochinone, disciolto in solventi organici, con ossigeno atmosferico. L'acqua ossigenata che si forma viene estratta con acqua dal solvente organico, mentre l'antrachinone viene nuovamente ridotto a idrochinone con idrogeno in presenza di palladio. L'acqua ossigenata è instabile e tende a decomporsi (specie in ambiente basico) in acqua e ossigeno.

L'acqua ossigenata è un ossidante energico poiché si riduce ad acqua in ambiente acido

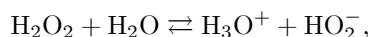


con  $E^0 = 1.78 V$  e in ambiente basico



con  $E^0 = 0.88 V$ . Ossidandosi a ossigeno è un blando riducente.

Infine, è più acida dell'acqua, si ha, infatti, per la reazione



una costante pari a  $k = 2.4 \times 10^{-12}$ .

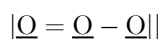
L'aggruppamento monovalente  $-O - O^-$  è detto ione **superossido**. Esso è di nuovo paramagnetico e presenta un ordine di legame pari a 1.5.

Il composto di gran lunga più importante dell'ossigeno è l'**acqua**. Essa deve tutte le sue particolarità al legame a ponte d'idrogeno che viene a formarsi tra atomi di ossigeno e atomi di idrogeno di molecole differenti.

Allo stato solido, l'acqua presenta una struttura cristallina in cui ogni atomo di ossigeno è circondato da quattro atomi di idrogeno, due legati in modo covalente, due, più lontani, legati da forze di legame idrogeno. Gli atomi di ossigeno sono disposti ai vertici di un tetraedro; tra i tetraedri vi sono cavità esagonali, da cui dipende la bassa densità del ghiaccio. Nell'acqua la struttura tetraedrica è parzialmente meno ordinata, sicché l'acqua liquida è più densa di quella solida. Da ciò la caratteristica proprietà, fondamentale per la vita, del ghiaccio di galleggiare sull'acqua. La densità dell'acqua ha un massimo a  $4^\circ C$ . Infatti, aumentando gradualmente la temperatura tra zero e quattro gradi, il volume dell'acqua continua a diminuire, la densità ad aumentare, poi però il moto delle molecole diventa sempre più forte e questo effetto, sopra i quattro gradi, diviene prevalente e comporta un aumento di volume, da cui la diminuzione della densità.

Per la sua forte tensione superficiale l'acqua ha la capacità di bagnare, cioè di aderire alla superficie di molti corpi.

Qualche parola, infine, per l'**ozono**. In esso l'ossigeno si presenta in forma triatomica. L'ozono è un gas instabile che ha un'entalpia di formazione di  $68 \text{ kcal mol}^{-1}$ . L'energia necessaria alla formazione dell'ozono può essere fornita mediante radiazioni ultraviolette. La formula di Lewis dell'ozono è



L'ozono è presente negli strati più alti dell'atmosfera, dove si forma per azione dei raggi ultravioletti del Sole, e la sua funzione è utile perché scherma la Terra dalle radiazioni solari più energetiche.

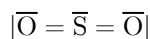
### VIII.3 Zolfo

Lo zolfo può esistere in varie forme allotropiche, tuttavia, fino alla temperatura di 100 gradi, è stabile nella forma cristallina rombica (zolfo  $\alpha$ ). Dai cristalli rombici, a 100 gradi, si possono ottenere i cristalli monoclini (zolfo  $\beta$ ). Ambedue le forme sono costituite da molecole anulari  $S_8$ , ma queste sono disposte a cubetti nell'una, ad aghi nell'altra. Entrambe le forme di zolfo

fondono tra i 110 e 120 gradi. Lo zolfo liquido ( $\lambda$ ) è dato da molecole anulari e da catene. Lo zolfo si trova come pirite  $\text{FeS}_2$ , galena  $\text{PbS}$ , blenda  $\text{ZnS}$ , come solfato di calcio o magnesio. I suoi composti più importanti sono l' $\text{H}_2\text{SO}_4$  e l' $\text{H}_2\text{S}$ .

L' $\text{H}_2\text{S}$  è un gas che si scioglie nell'acqua formando una soluzione di acido solfidrico. L'acido solfidrico è debole (ha costanti di dissociazione con  $pK$  pari a 7 e 15). Nell' $\text{H}_2\text{S}$  l'angolo di legame è di circa  $90^\circ$ , perciò lo zolfo non si ibrida (come fa l'ossigeno nell'acqua) ma sovrappone direttamente gli orbitali  $p_y$  e  $p_z$  all'orbitale  $s$  di ciascun idrogeno.

Il biossido di zolfo e il triossido di zolfo sono entrambi stabili termodinamicamente. Il biossido è chiaramente un anfotero di Lewis, avendo formula di struttura



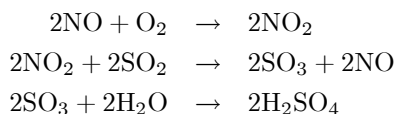
Il biossido si ottiene dalla combustione della pirite. Il triossido si ottiene dal biossido in presenza di catalizzatori, come il pentaossido di vanadio,  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

L'acido solforico è un liquido incolore, pesante e oleoso. È un energico disidratante perché con l'acqua reagisce formando diversi idrati, tra cui il monoidrato  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . In tale reazione si libera molto calore, perciò l'acido solforico è assai caustico e attacca molte sostanze organiche fino a carbonizzarle. Si tratta di un acido forte e poco volatile. È un blando ossidante, infatti la coppia  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$  ha un potenziale redox pari a 0.17 volts.

L'acido solforico si prepara industrialmente tramite processo di contatto e camere a piombo (da cui però si ottiene poco puro).

Il processo di contatto consiste nella reazione di combustione dello zolfo. Essa libera  $\text{SO}_2$ , questa viene fatta reagire in presenza di pentaossido di vanadio a dare triossido, questo, reagendo con l'acqua dà l'acido.

Nelle camere a piombo si sfrutta la catalisi del monossido di azoto. Si hanno le seguenti reazioni



Lo zolfo si estrae per fusione dai giacimenti.



# Gli alogeni (gruppo 17)

## IX.1 Caratteristiche generali

Elemento	F	Cl	Br	I	At
Numero atomico	9	17	35	53	85
Peso atomico	18.99	35.45	79.90	126.90	(210)
Carica nucleare effettiva	4.85	5.75	7.25	7.25	7.25
Configurazione elettronica esterna	$2s^2p^5$	$3s^2p^5$	$4s^2p^5$	$5s^2p^5$	$6s^2p^5$
Potenziale di ionizzazione ( $\text{kcal mol}^{-1}$ )	401.7	299.0	272.4	240.9	207.5
Affinità elettronica	79.5	83.25	77.84	70.56	69.18
Elettronegatività (secondo Pauling)	4	3.15	2.85	2.65	2.2
Temperatura di fusione	-219.62	-100.98	-7.2	113.5	302
Temperatura di ebollizione	-188.14	-34.01	59.47	184.35	337
Energia del legame X–X	38	58	46	36	21

Il gruppo 17 comprende fluoro, cloro, bromo e iodio, chiamati alogeni. A questi si aggiunge l'**astato** che è un elemento radioattivo poco conosciuto.

Avendo sette elettroni di valenza, gli alogeni tendono ad acquistare un elettrone per raggiungere l'ottetto. Poiché è elevata l'affinità elettronica, gli alogeni hanno caratteristiche prettamente non metalliche. Nello iodio, a causa dell'aumento del volume atomico e dell'elettropositività, compaiono proprietà metalliche. Oltre alla formazione di legami ionici, con acquisto di un elettrone, gli alogeni possono completare l'ottetto con la formazione di un legame singolo covalente. Infatti gli alogeni sono formati da molecole biatomiche. Si possono inoltre legare ad atomi non metallici, come avviene nel tetraedrico  $\text{CCl}_4$ .

Lungo il gruppo, con l'aumentare del numero atomico e perciò degli elettroni, aumentano le forze di Van der Waals, cioè le interazioni tra le molecole  $\text{X}_2$ . Ciò spiega il progressivo aumento della temperatura di fusione, è il motivo per cui allo stato standard fluoro e cloro sono gassosi, il bromo è liquido e lo iodio è solido.

L'energia di legame X–X non è molto elevata. Anzi nel fluoro essa è molto piccola poiché, per le loro piccole dimensioni, gli atomi tendono a respingersi contrastando l'azione attrattiva della sovrapposizione orbitale. ecco che gli alogeni, e in particolare il fluoro, sono molto reattivi.

Ancora, per le sue piccole dimensioni, il fluoro ha un elevata entalpia di disidratazione. Il fluoro risulta allora un energico ossidante (poiché l'entalpia di ossidazione è data, praticamente, dalla somma di energia di idratazione dell' $\text{F}^-$  e dell'opposto dell'affinità per l'elettrone), anzi il sistema  $\text{F}/\text{F}^-$  ha il più elevato potenziale redox della serie (2.9 volts).

Il fluoro, essendo l'elemento più elettronegativo ( $\varepsilon = 4$ ), può formare solo composti in cui abbia n.o. -1, a parte ovviamente quelli con se stesso. Gli altri alogeni, oltre a -1, possono presentare i n.o. 1, 3, 5 e 7.

Gli alogeni si trovano in natura solo come alogenuri e si preparano dall'ossidazione degli alogenuri stessi. In ogni caso, il fluoro si ottiene dalla fluorite ( $\text{CaF}_2$ ), il cloro e il bromo dal salgemma e dall'acqua di mare.

Il fluoro si produce per elettrolisi di  $\text{KHF}_2$ . Il cloro proviene al 95% dall'elettrolisi di soluzioni acquose di sale, e al 5% dall'elettrolisi di sale fuso. Si prepara anche dalla reazione del permanganato di potassio con acido cloridrico. Il bromo si ha dall'ossidazione di bromuri con cloro. Lo iodio dall'ossidazione di ioduro con  $\text{MnO}_2$  o  $\text{KMnO}_4$ , oppure per riduzione di  $\text{IO}_3^-$  con  $\text{NaHSO}_3$ .

Siccome non esiste l'orbitale 2d il fluoro risulta incolore, al contrario degli altri alogeni: il cloro è verde, il bromo è rosso-marrone, lo iodio è violetto.

Il fluoro si usa nella sintesi di idrocarburi fluorati, nei vetri al fluoro per fibre ottiche. Il cloro nella sintesi di idrocarburi clorati (cloroformio e trielene), nella produzione del PVC. I clorati si usano nei fiammiferi e negli esplosivi. Gli ipocloriti nei disinfettanti. L'acido cloridrico è usato nella produzione del PVC e nella sintesi organica. Il bromuro di argento è usato nella fotografia. Il bromo trova utilizzazione nei prodotti anticendio.

Lo iodio si usa diffusamente nell'industria farmaceutica. Nei coloranti e nelle foto ( $\text{AgI}$ ).

## IX.2 Composti degli alogeni

L'entalpia di formazione dei composti ionici (**ciclo di Born-Haber**) ha come addendi l'energia di legame alogeno-alogeno e l'opposto dell'affinità elettronica. Ne deriva che essa è molto negativa, contribuendo alla stabilità del composto.

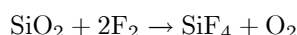
Per gli alogenuri covalenti, la stabilità decresce dai fluoruri agli ioduri, perché la forza del legame alogeno-non metallo diminuisce all'aumentare del volume atomico.

Particolarmente sono gli alogenuri di idrogeno, che sono gassosi e di carattere covalente. Possono essere ottenuti per sintesi diretta degli elementi (la reazione che porta al fluoruro è però molto violenta). Sono molto solubili in acqua dove si sciolgono a dare gli acidi alogenidrici, tutti forti, tranne l'acido fluoridrico.

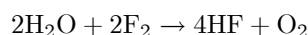
Con l'ossigeno, gli alogeni danno ossidi poco stabili, addirittura esplosivi. A parte il fluoro gli alogeni danno ossoacidi esplicando i n.o. 1, 3, 5 e 7 (iposalogenoso, alogenoso, alogenico, iperalogenico).

Il fluoro è un elemento molto ossidante (il più forte) e gli unici metalli che possono resistere al suo attacco sono quelli che si passivano formando uno strato di fluoruro.

Il fluoro è l'unico elemento in grado di spostare l'ossigeno, per esempio



La reazione con acqua del fluoro svolge ossigeno, poiché il fluoro ossida lo ione  $\text{O}^{2-}$



Il fluoruro di ossigeno,  $\text{OF}_2$ , è una sostanza gassosa, poco stabile e molto ossidante, per esempio reagisce con acqua svolgendo idrogeno e producendo acido fluoridrico. Si può ottenere in ambiente basico secondo la reazione



La soluzione acquosa di fluoruro di idrogeno, detta acido fluoridrico, è costituita da molecole monomere, dimere e polimere di HF. Le molecole monomere sono presenti soprattutto nelle soluzioni diluite e sono poco dissociate a causa della forza del legame H-F. Le molecole dimere invece sono presenti nelle soluzioni concentrate e tendono a dissociarsi negli ioni  $\text{H}^+$  e  $\text{HF}_2^-$ . Ne deriva che la forza dell'acido fluoridrico aumenta notevolmente con la concentrazione.

Il cloro è l'alogeno più abbondante in natura. A 20 gradi liquefa a 5.7 atm. Reagendo con acqua dà luogo ad acido ipocloroso e acido cloridrico con una costante di equilibrio di  $5.8 \times 10^{-5}$ . L'acido cloridrico si ottiene industrialmente dalla sintesi diretta dei reagenti, in cui il cloro è ottenuto dall'elettrolisi dell' $\text{NaCl}$ . Come liquido, l' $\text{HCl}$  è un non conduttore. La soluzione acquosa è satura quando raggiunge la concentrazione di  $10^{14}$  M.

Il bromo è poco solubile in acqua. Con essa reagisce come il cloro a dare l'acido ipobromoso e quello bromidrico con una costante termodinamica di  $6 \times 10^{-9}$ .

Infine lo iodio ha aspetto metallico ed è stabile in acqua. Con questa reagisce allo stesso modo di cloro e bromo, ma con una costante di  $3 \times 10^{-16}$ .