

*Lezione 22*  
*Chimica degli elementi*

## **Andamenti periodici negli elementi dei gruppi principali: legami, strutture e reattività**

**14.1** L'Idrogeno, l'atomo più semplice

**14.2** Tendenze attraverso la Tavola Periodica: gli elementi del Periodo 2

**14.3** Gruppo 1A(1): i Metalli Alcalini

**14.4** Gruppo 2A(2): I Metalli Alcalino-terrosi

**14.5** Gruppo 3A(13): la famiglia del Boro

**14.6** Gruppo 4A(14): la famiglia del Carbonio

**14.7** Gruppo 5A(15): la famiglia dell'Azoto

**14.8** Gruppo 6A(16): la famiglia dell'Ossigeno

**14.9** Gruppo 7A(17): gli Alogeni

**14.10** Gruppo 8A(18): I Gas Nobili

# Tavola Periodica degli Elementi

1 IA <b>H</b> Idrogeno 1.00784	2 IIA <b>He</b> Elio 4.002602											13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA	18 VIIIA <b>Ne</b> Neon 20.1797	K
3 <b>Li</b> Litio 6.941	4 <b>Be</b> Berillio 9.012182											5 <b>B</b> Boro 10.811	6 <b>C</b> Carbonio 12.0107	7 <b>N</b> Azoto 14.00674	8 <b>O</b> Ossigeno 15.9994	9 <b>F</b> Fluoro 18.9984032	10 <b>Ne</b> Neon 20.1797	K
11 <b>Na</b> Sodio 22.989770	12 <b>Mg</b> Magnesio 24.3050	3 IIIB	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8 VIII	9 VIII	10 VIII	11 IB	12 IIB	13 <b>Al</b> Alluminio 26.981538	14 <b>Si</b> Silicio 28.0855	15 <b>P</b> Fosforo 30.973761	16 <b>S</b> Zolfo 32.066	17 <b>Cl</b> Cloro 35.453	18 <b>Ar</b> Argon 39.948	K
19 <b>K</b> Potassio 39.0983	20 <b>Ca</b> Calcio 40.078	21 <b>Sc</b> Scandio 44.955910	22 <b>Ti</b> Titanio 47.867	23 <b>V</b> Vanadio 50.9415	24 <b>Cr</b> Cromo 51.9961	25 <b>Mn</b> Manganese 54.938049	26 <b>Fe</b> Ferro 55.8457	27 <b>Co</b> Cobalto 58.933200	28 <b>Ni</b> Nichel 58.6934	29 <b>Cu</b> Rame 63.546	30 <b>Zn</b> Zinco 65.409	31 <b>Ga</b> Gallio 69.723	32 <b>Ge</b> Germanio 72.64	33 <b>As</b> Arsenico 74.92160	34 <b>Se</b> Selenio 78.96	35 <b>Br</b> Bromo 79.904	36 <b>Kr</b> Kriptone 83.798	K
37 <b>Rb</b> Rubidio 85.4678	38 <b>Sr</b> Stronzio 87.62	39 <b>Y</b> Ittrio 88.90585	40 <b>Zr</b> Zirconio 91.224	41 <b>Nb</b> Niobio 92.90638	42 <b>Mo</b> Molibdeno 95.94	43 <b>Tc</b> Tecnezio (98)	44 <b>Ru</b> Rutenio 101.07	45 <b>Rh</b> Rodio 102.90550	46 <b>Pd</b> Palladio 106.42	47 <b>Ag</b> Argento 107.8682	48 <b>Cd</b> Cadmio 112.411	49 <b>In</b> Indio 114.818	50 <b>Sn</b> Stagno 118.710	51 <b>Sb</b> Antimonio 121.760	52 <b>Te</b> Tellurio 127.60	53 <b>I</b> Iodio 126.90447	54 <b>Xe</b> Xeno 131.293	K
55 <b>Cs</b> Cesio 132.90545	56 <b>Ba</b> Bario 137.327	57 to 71 Lantanidi	72 <b>Hf</b> Hafnio 178.49	73 <b>Ta</b> Tantalio 180.9479	74 <b>W</b> Tungsteno 183.84	75 <b>Re</b> Renio 186.207	76 <b>Os</b> Osmio 190.23	77 <b>Ir</b> Iridio 192.217	78 <b>Pt</b> Platino 195.078	79 <b>Au</b> Oro 196.96655	80 <b>Hg</b> Mercurio 200.59	81 <b>Tl</b> Tallio 204.3833	82 <b>Pb</b> Piombo 207.2	83 <b>Bi</b> Bismuto 208.98038	84 <b>Po</b> Polonio (209)	85 <b>At</b> Astatio (210)	86 <b>Rn</b> Radone (222)	K
87 <b>Fr</b> Francio (223)	88 <b>Ra</b> Radio (226)	89 to 103 Attinidi	104 <b>Rf</b> Rutherfordio (261)	105 <b>Db</b> Dubnio (262)	106 <b>Sg</b> Seaborgio (266)	107 <b>Bh</b> Bohrio (264)	108 <b>Hs</b> Hassio (269)	109 <b>Mt</b> Meitnerio (268)	110 <b>Ds</b> Darmstadtio (271)	111 <b>Rg</b> Roentgenio (272)	112 <b>Uub</b> Ununbio (285)	113 <b>Uut</b> Ununtrio (284)	114 <b>Uuq</b> Ununquadio (289)	115 <b>Uup</b> Ununpentio (288)	116 <b>Uuh</b> Ununhexio (292)	117 <b>Uus</b> Ununseptio	118 <b>Uuo</b> Ununoctio	K

- Metalli alcalini
- Metalli alcalino terrosi
- Metalli del blocco d
- Lantanidi
- Attinidi
- Metalli del blocco p
- Nonmetalli
- Gas nobili
- C** Solidi
- Br** Liquidi
- H** Gas
- Tc** Artificiali

Le masse atomiche tra sono quelle degli isotopi più stabili o più comuni.

Design Copyright © 1997 Michael Dayah (michael@dayah.com), <http://www.dayah.com/periodic/>

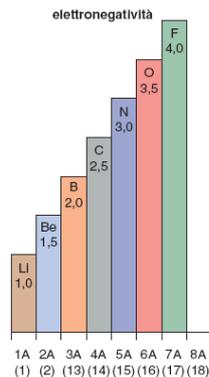
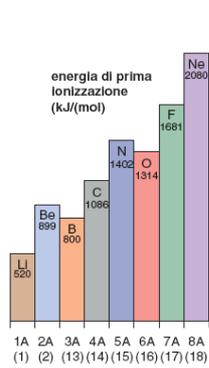
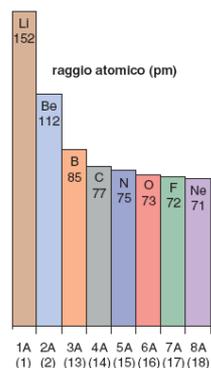
Nota: il sotto gruppo dei numeri 1-18 è stato adottato nel 1984 dalla International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). I nomi degli elementi 112-118 sono gli equivalenti latini di quei nomi.

57 <b>La</b> Lantanio 138.9055	58 <b>Ce</b> Cerio 140.116	59 <b>Pr</b> Praseodimio 140.90765	60 <b>Nd</b> Neodimio 144.24	61 <b>Pm</b> Promezio (145)	62 <b>Sm</b> Samario 150.36	63 <b>Eu</b> Europio 151.964	64 <b>Gd</b> Gadolinio 157.25	65 <b>Tb</b> Terbio 158.92534	66 <b>Dy</b> Disperbio 162.500	67 <b>Ho</b> Olmio 164.93032	68 <b>Er</b> Erbio 167.259	69 <b>Tm</b> Terbio 168.93421	70 <b>Yb</b> Itterbio 173.04	71 <b>Lu</b> Lutetio 174.967
89 <b>Ac</b> Attinio (227)	90 <b>Th</b> Torio 232.0381	91 <b>Pa</b> Protoattinio 231.03688	92 <b>U</b> Uranio 238.02891	93 <b>Np</b> Nettunio (237)	94 <b>Pu</b> Plutonio (244)	95 <b>Am</b> Americio (243)	96 <b>Cm</b> Curio (247)	97 <b>Bk</b> Berkelio (247)	98 <b>Cf</b> Californio (251)	99 <b>Es</b> Einsteinio (252)	100 <b>Fm</b> Fermio (257)	101 <b>Md</b> Mendelevio (288)	102 <b>No</b> Nobelio (289)	103 <b>Lr</b> Laurenzio (262)

**Tabella 14.1** Tendenze nelle proprietà atomiche, fisiche e chimiche degli elementi del Periodo 2

Gruppo: elemento/ numero atomico:	1A(1) litio (Li) Z = 3	2A(2) berillio (Be) Z = 4	3A(13) boro (B) Z = 5	4A(14) carbonio (C) Z = 6
<b>Proprietà</b> Configurazione elettronica condensata; diagramma parziale degli orbitali	[He] 2s <sup>1</sup> 	[He] 2s <sup>2</sup> 	[He] 2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup> 	[He] 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup> 
<b>Proprietà fisiche</b> Aspetto				
<b>Carattere metallico</b>	metallo	metallo	metalloide	non metallo
<b>Durezza</b>	tenero	duro	molto duro	grafite: tenera diamante: estremamente duro
<b>Temperatura di fusione (T<sub>f</sub>)/ temperatura di ebollizione (T<sub>e</sub>)</b>	T <sub>f</sub> bassa per un metallo	T <sub>f</sub> alta	T <sub>f</sub> estremamente alta	diamante: estremamente duro T <sub>f</sub> estremamente alta
<b>Proprietà chimiche</b> Reattività generale	reattivo	bassa reattività a temperatura ambiente	bassa reattività a temperatura ambiente	bassa reattività a temperatura ambiente; grafite più reattiva
<b>Legame tra gli atomi dell'elemento</b>	metallico	metallico	covalente reticolare	covalente reticolare
<b>Legame con non metalli</b>	ionico	covalente polare	covalente polare	covalente (legami π comuni)
<b>Legame con metalli</b>	metallico	metallico	covalente polare	covalente polare
<b>Comportamento acido/base dell'ossido comune</b>	fortemente basico	anfotero	molto debolmente acido	molto debolmente acido
<b>Comportamento redox (numero di ossidazione)</b>	riducente forte (+1)	riducente moderatamente forte (+2)	idruri complessi buoni riducenti (+3, -3)	ogni stato di ossidazione da +4 a -4

5A(15) azoto (N) Z = 7	6A(16) ossigeno (O) Z = 8	7A(17) fluoro (F) Z = 9	8A(18) neon (Ne) Z = 10
[He] 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup> 	[He] 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup> 	[He] 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup> 	[He] 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 
		nessun campione disponibile	
non metallo	non metallo	non metallo	non metallo
T <sub>f</sub> e T <sub>e</sub> molto basse	T <sub>f</sub> e T <sub>e</sub> molto basse	T <sub>f</sub> e T <sub>e</sub> molto basse	T <sub>f</sub> e T <sub>e</sub> estremamente basse
inattivo a temperatura ambiente	molto reattivo	estremamente reattivo	chimicamente inerte
molecole N <sub>2</sub> covalenti	molecole O <sub>2</sub> (o O <sub>3</sub> ) covalenti	molecole F <sub>2</sub> covalenti	nessuno; atomi separati
covalente (legami π comuni)	covalente (legami π comuni)	covalente	nessuno
ionico/covalente polare; anioni con metalli attivi	ionico	ionico	nessuno
fortemente acido (NO <sub>2</sub> )	-	acido	nessuno
ogni stato di ossidazione da +5 a -3	O <sub>2</sub> (e O <sub>3</sub> ) ossidanti molto forti	ossidanti più forti (-1)	nessuno



# Idrogeno



- L'idrogeno ha una struttura molto semplice:
  - Il nucleo ha una sola carica positiva e ha 1 elettrone
- L'idrogeno è l'elemento più abbondante nell'universo.
- L'idrogeno esiste come gas biatomico,  $H_2$ .
  - $H_2$  è incolore e inodore, ha temperature di ebollizione e di fusione molto basse.
- Il composto più abbondante dell'idrogeno è  $H_2O$ .

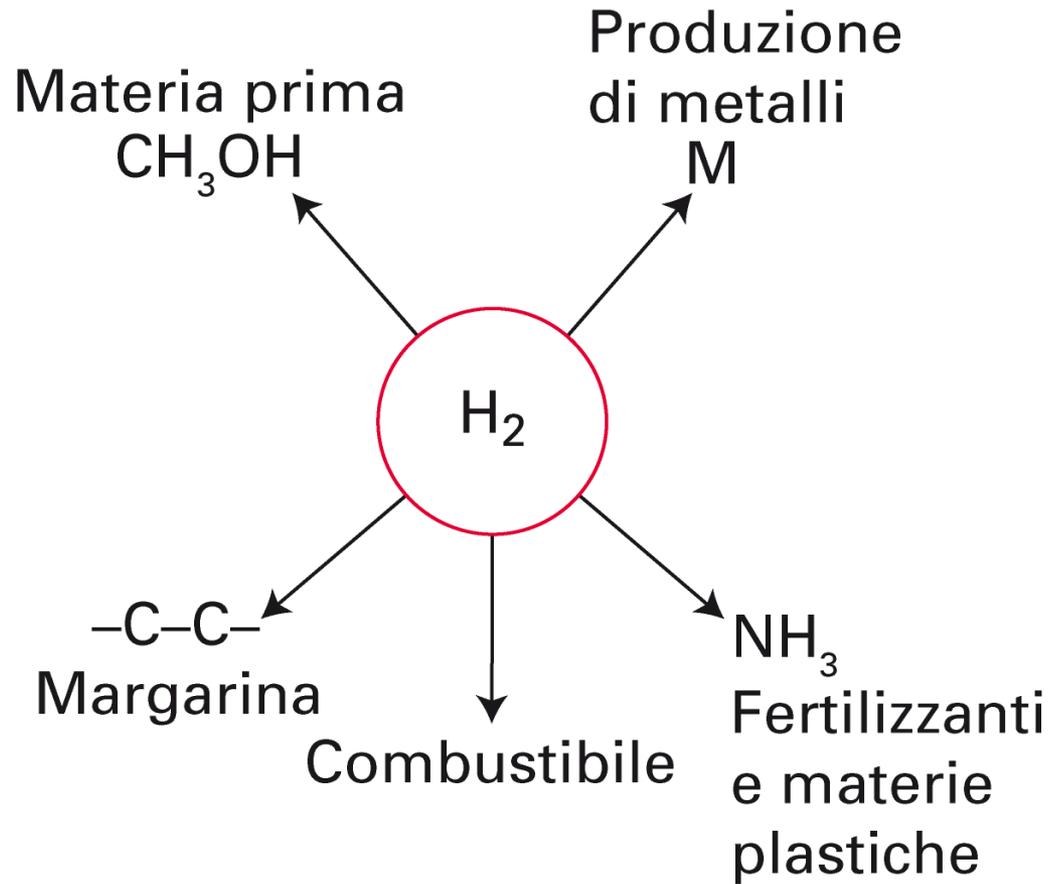
Figura 14.1

# Dove risiede l'idrogeno?

	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A
	(1)	(2)	(13)	(14)	(15)	(16)	(17)	(18)
1	H						H	
2								
3								
4								
5								
6								
7								

- Come gli elementi del Gruppo 1A (1), l'idrogeno:
  - Ha configurazione elettronica esterna  $ns^1$ ;
  - Ha un solo elettrone di valenza;
  - Il suo numero di ossidazione più comune è +1.
- A differenza dei metalli alcalini, l'idrogeno:
  - **Condivide** elettroni con i non metalli invece di cederli;
  - La sua energia di ionizzazione è molto maggiore di quella dei metalli alcalini a causa delle sue piccole dimensioni.

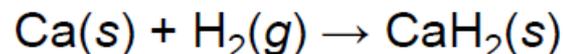
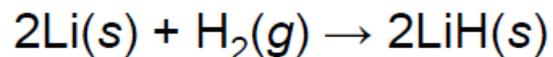
- Come gli elementi del Gruppo 4A (1), H ha un livello di valenza semipieno.
- H è simile agli altri elementi del Gruppo 4A in termini di
  - energia di ionizzazione;
  - affinità elettronica;
  - elettronegatività;
  - energie di legame.



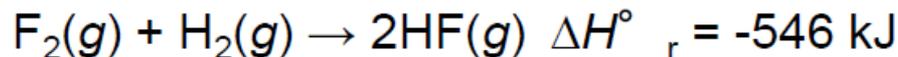
Si formano ***idruri ionici (o salini)*** quando l'idrogeno reagisce con metalli reattivi.



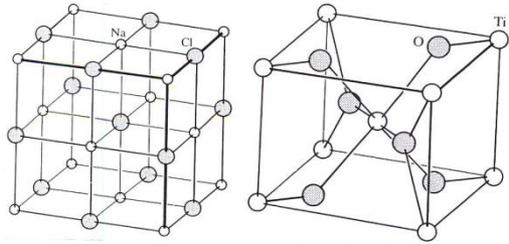
Questi idruri sono solidi bianchi cristallini.



Si formano ***idruri covalenti (molecolari)*** quando l'idrogeno reagisce con non metalli. Nella maggior parte degli idruri covalenti, l'idrogeno ha numero di ossidazione +1.



## Gli idruri salini o ionici



- Solidi ionici con struttura cristallina formati dallo ione di un metallo elettropositivo (alcalini, alcalino-terrosi) e dallo ione  $H^-$
- Le prove sperimentali della ionicità sono date da:
  - conducibilità elettrica di  $LiH$  fuso
- ossidazione all'anodo di  $H^-$  a dare  $H_2$  in una miscela di idruro salino e alogenuro alcalino fusi



# Gli idruri covalenti

## Idruri covalenti

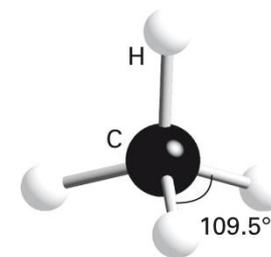
• Composti binari molecolari formati con gli elementi p

• Idruri carenti di elettroni

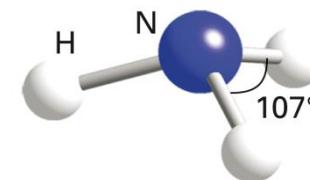
composti con meno elettroni di quanto richiesto dalla struttura di Lewis

Gruppo	Formula e nome
13/3	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , diborano
14/IV	CH <sub>4</sub> , metano SiH <sub>4</sub> , silano GeH <sub>4</sub> , germano SnH <sub>4</sub> , stannano
15/V	NH <sub>3</sub> , ammoniaca PH <sub>3</sub> , fosfina AsH <sub>3</sub> , arsina SbH <sub>3</sub> , stibina
16/VI	H <sub>2</sub> O, acqua H <sub>2</sub> S, solfuro di idr. H <sub>2</sub> Se, seleniuro di idrogeno H <sub>2</sub> Te, telluriuro di idr.
17/VII	HF, fluoruro di idr. HCl, cloruro di idr. HBr, bromuro di idrogeno HI, ioduro di idr.

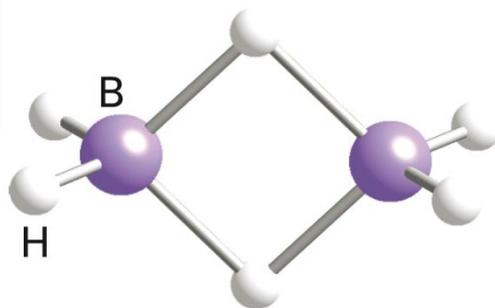
12 e<sup>-</sup> di valenza invece di 14e<sup>-</sup>



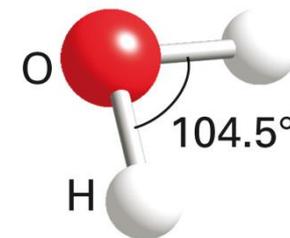
1 Metano, CH<sub>4</sub>



2 Ammoniaca, NH<sub>3</sub>



4 Diborano, B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>



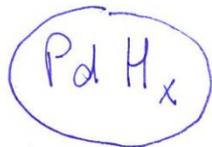
3 Acqua, H<sub>2</sub>O

# Gli idruri metallici

- Idruri dei metalli d ed f
- Non si conoscono idruri dei gruppi da 7 a 9  
(LACUNA DEGLI IDRURI)

## • Proprietà:

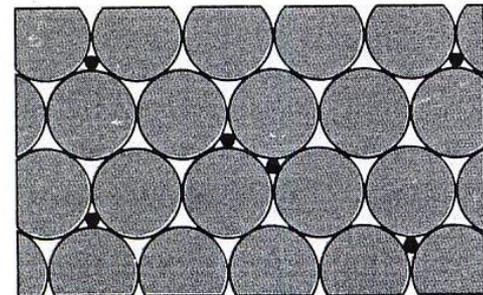
- conduttori di tipo metallico
- composizione variabile (un numero variabile di atomi di idrogeno può occupare interstizi o lacune del reticolo metallico)
- a temperature leggermente elevate gli atomi di H diffondono velocemente per tutto il solido



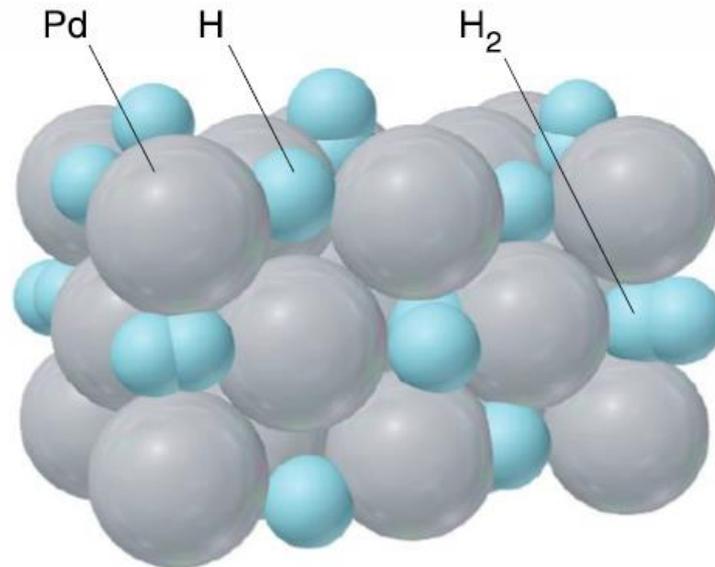
$x < 1$

gli atomi di H occupano gli interstizi tra gli atomi metallici impaccati nel reticolo

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
MH										
MH <sub>2</sub>										
MH <sub>3</sub>										
	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
MH										
MH <sub>2</sub>										
MH <sub>3</sub>										
	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
MH										
MH <sub>2</sub>										
MH <sub>3</sub>										



Molti metalli di transizione formano ***idruri metallici interstiziali***, in cui molecole di  $H_2$  e atomi di H occupano gli interstizi nella struttura cristallina del metallo.



# Tavola Periodica degli Elementi

1 IA <b>H</b> Idrogeno 1.00784	2 IIA <b>He</b> Elio 4.002602											13 IIIA <b>B</b> Boro 10.811	14 IVA <b>C</b> Carbonio 12.0107	15 VA <b>N</b> Azoto 14.00674	16 VIA <b>O</b> Ossigeno 15.9994	17 VIIA <b>F</b> Fluoro 18.9984032	18 VIIIA <b>Ne</b> Neon 20.1797	
3 <b>Li</b> Litio 6.941	4 <b>Be</b> Berillio 9.012182											5 <b>B</b> Boro 10.811	6 <b>C</b> Carbonio 12.0107	7 <b>N</b> Azoto 14.00674	8 <b>O</b> Ossigeno 15.9994	9 <b>F</b> Fluoro 18.9984032	10 <b>Ne</b> Neon 20.1797	
11 <b>Na</b> Sodio 22.989770	12 <b>Mg</b> Magnesio 24.3050	3 IIIB	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8 VIII	9 VIII	10 VIII	11 IB	12 IIB	13 <b>Al</b> Alluminio 26.981538	14 <b>Si</b> Silicio 28.0855	15 <b>P</b> Fosforo 30.973761	16 <b>S</b> Zolfo 32.066	17 <b>Cl</b> Cloro 35.453	18 <b>Ar</b> Argon 39.948	
19 <b>K</b> Potassio 39.0983	20 <b>Ca</b> Calcio 40.078	21 <b>Sc</b> Scandio 44.955910	22 <b>Ti</b> Titanio 47.867	23 <b>V</b> Vanadio 50.9415	24 <b>Cr</b> Cromo 51.9961	25 <b>Mn</b> Manganese 54.938049	26 <b>Fe</b> Ferro 55.8457	27 <b>Co</b> Cobalto 58.933200	28 <b>Ni</b> Nichel 58.6934	29 <b>Cu</b> Rame 63.546	30 <b>Zn</b> Zinco 65.409	31 <b>Ga</b> Gallio 69.723	32 <b>Ge</b> Germanio 72.64	33 <b>As</b> Arsenico 74.92160	34 <b>Se</b> Selenio 78.96	35 <b>Br</b> Bromo 79.904	36 <b>Kr</b> Kripton 83.798	
37 <b>Rb</b> Rubidio 85.4678	38 <b>Sr</b> Stronzio 87.62	39 <b>Y</b> Ittrio 88.90585	40 <b>Zr</b> Zirconio 91.224	41 <b>Nb</b> Niobio 92.90638	42 <b>Mo</b> Molibdeno 95.94	43 <b>Tc</b> Tecnezio (98)	44 <b>Ru</b> Rutenio 101.07	45 <b>Rh</b> Rodio 102.90550	46 <b>Pd</b> Palladio 106.42	47 <b>Ag</b> Argento 107.8682	48 <b>Cd</b> Cadmio 112.411	49 <b>In</b> Indio 114.818	50 <b>Sn</b> Stagno 118.710	51 <b>Sb</b> Antimonio 121.760	52 <b>Te</b> Tellurio 127.60	53 <b>I</b> Iodio 126.90447	54 <b>Xe</b> Xeno 131.293	
55 <b>Cs</b> Cesio 132.90545	56 <b>Ba</b> Bario 137.327	57 to 71	72 <b>Hf</b> Afrnio 178.49	73 <b>Ta</b> Tantalio 180.9479	74 <b>W</b> Tungsteno 183.84	75 <b>Re</b> Renio 186.207	76 <b>Os</b> Osmio 190.23	77 <b>Ir</b> Iridio 192.217	78 <b>Pt</b> Platino 195.078	79 <b>Au</b> Oro 196.96655	80 <b>Hg</b> Mercurio 200.59	81 <b>Tl</b> Tallio 204.3833	82 <b>Pb</b> Piombo 207.2	83 <b>Bi</b> Bismuto 208.98038	84 <b>Po</b> Polonio (209)	85 <b>At</b> Astatio (210)	86 <b>Rn</b> Radon (222)	
87 <b>Fr</b> Francio (223)	88 <b>Ra</b> Radio (226)	89 to 103	104 <b>Rf</b> Rutherfordio (261)	105 <b>Db</b> Dubnio (262)	106 <b>Sg</b> Seaborgio (266)	107 <b>Bh</b> Bohrio (264)	108 <b>Hs</b> Hassio (269)	109 <b>Mt</b> Meitnerio (268)	110 <b>Ds</b> Darmstadtio (271)	111 <b>Rg</b> Roentgenio (272)	112 <b>Uub</b> Ununbio (285)	113 <b>Uut</b> Ununtrio (284)	114 <b>Uuq</b> Ununquadio (289)	115 <b>Uup</b> Ununpentio (288)	116 <b>Uuh</b> Ununhexio (292)	117 <b>Uus</b> Ununseptium	118 <b>Uuo</b> Ununoctium	

- Metalli alcalini
- Metalli alcalino terrosi
- Metalli del blocco d
- Lantanidi
- Attinidi
- Metalli del blocco p
- Nonmetalli
- Gas nobili
- Solidi
- Liquidi
- Gas
- Artificiali

Le masse atomiche tra sono quelle degli isotopi più stabili o più comuni.

Design Copyright © 1997 Michael Dayah (michael@dayah.com), <http://www.dayah.com/periodic/>

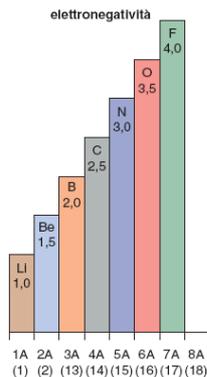
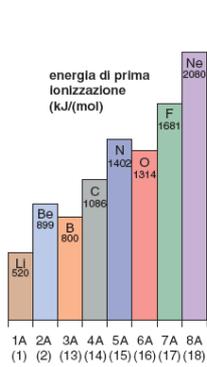
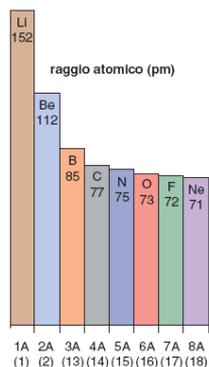
Nota: il sotto gruppo dei numeri 1-18 è stato adottato nel 1984 dalla International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). I nomi degli elementi 112-118 sono gli equivalenti latini di quei nomi.

57 <b>La</b> Lantanio 138.9055	58 <b>Ce</b> Cerio 140.116	59 <b>Pr</b> Praseodimio 140.90765	60 <b>Nd</b> Neodimio 144.24	61 <b>Pm</b> Promezio (145)	62 <b>Sm</b> Samario 150.36	63 <b>Eu</b> Europio 151.964	64 <b>Gd</b> Gadolinio 157.25	65 <b>Tb</b> Terbio 158.92534	66 <b>Dy</b> Disperbio 162.500	67 <b>Ho</b> Olmio 164.93032	68 <b>Er</b> Erbio 167.259	69 <b>Tm</b> Tullio 168.93421	70 <b>Yb</b> Itterbio 173.04	71 <b>Lu</b> Lutetio 174.967
89 <b>Ac</b> Attinio (227)	90 <b>Th</b> Torio 232.0381	91 <b>Pa</b> Protoattinio 231.03688	92 <b>U</b> Uranio 238.02891	93 <b>Np</b> Nettunio (237)	94 <b>Pu</b> Plutonio (244)	95 <b>Am</b> Americio (243)	96 <b>Cm</b> Curio (247)	97 <b>Bk</b> Berkelio (247)	98 <b>Cf</b> Californio (251)	99 <b>Es</b> Einsteinio (252)	100 <b>Fm</b> Fermio (257)	101 <b>Md</b> Mendelevio (288)	102 <b>No</b> Nobelio (289)	103 <b>Lr</b> Laurenzio (262)

**Tabella 14.1** Tendenze nelle proprietà atomiche, fisiche e chimiche degli elementi del Periodo 2

Gruppo: elemento/ numero atomico:	1A(1) litio (Li) Z = 3	2A(2) berillio (Be) Z = 4	3A(13) boro (B) Z = 5	4A(14) carbonio (C) Z = 6
<b>Proprietà</b> Configurazione elettronica condensata; diagramma parziale degli orbitali	[He] 2s <sup>1</sup> 	[He] 2s <sup>2</sup> 	[He] 2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup> 	[He] 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup> 
<b>Proprietà fisiche</b> Aspetto				
<b>Carattere metallico</b>	metallo	metallo	metalloide	non metallo
<b>Durezza</b>	tenero	duro	molto duro	grafite: tenera diamante: estremamente duro
<b>Temperatura di fusione (T<sub>f</sub>)/ temperatura di ebollizione (T<sub>e</sub>)</b>	T <sub>f</sub> bassa per un metallo	T <sub>f</sub> alta	T <sub>f</sub> estremamente alta	diamante: estremamente duro T <sub>f</sub> estremamente alta
<b>Proprietà chimiche</b> Reattività generale	reattivo	bassa reattività a temperatura ambiente	bassa reattività a temperatura ambiente	bassa reattività a temperatura ambiente; grafite più reattiva
<b>Legame tra gli atomi dell'elemento</b>	metallico	metallico	covalente reticolare	covalente reticolare
<b>Legame con non metalli</b>	ionico	covalente polare	covalente polare	covalente (legami π comuni)
<b>Legame con metalli</b>	metallico	metallico	covalente polare	covalente polare
<b>Comportamento acido/base dell'ossido comune</b>	fortemente basico	anfotero	molto debolmente acido	molto debolmente acido
<b>Comportamento redox (numero di ossidazione)</b>	riducente forte (+1)	riducente moderatamente forte (+2)	idruri complessi buoni riducenti (+3, -3)	ogni stato di ossidazione da +4 a -4

5A(15) azoto (N) Z = 7	6A(16) ossigeno (O) Z = 8	7A(17) fluoro (F) Z = 9	8A(18) neon (Ne) Z = 10
[He] 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup> 	[He] 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup> 	[He] 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup> 	[He] 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 
		nessun campione disponibile	
non metallo	non metallo	non metallo	non metallo
T <sub>f</sub> e T <sub>e</sub> molto basse	T <sub>f</sub> e T <sub>e</sub> molto basse	T <sub>f</sub> e T <sub>e</sub> molto basse	T <sub>f</sub> e T <sub>e</sub> estremamente basse
inattivo a temperatura ambiente	molto reattivo	estremamente reattivo	chimicamente inerte
molecole N <sub>2</sub> covalenti	molecole O <sub>2</sub> (o O <sub>3</sub> ) covalenti	molecole F <sub>2</sub> covalenti	nessuno; atomi separati
covalente (legami π comuni)	covalente (legami π comuni)	covalente	nessuno
ionico/covalente polare; anioni con metalli attivi	ionico	ionico	nessuno
fortemente acido (NO <sub>2</sub> )	-	acido	nessuno
ogni stato di ossidazione da +5 a -3	O <sub>2</sub> (e O <sub>3</sub> ) ossidanti molto forti	ossidanti più forti (-1)	nessuno



- In generale, il raggio atomico diminuisce lungo il periodo.
- L'energia di ionizzazione e l'elettronegatività aumentano lungo il periodo.
- Il carattere metallico diminuisce lungo il periodo.
  - il tipo di legame cambia da metallico a covalente.
- L'acidità degli ossidi degli elementi aumenta lungo il periodo.
- Lungo il periodo, il potere riducente diminuisce per gli elementi metallici e il potere ossidante aumenta per i non metalli.



Alcuni elementi del Periodo 2 hanno comportamenti anomali perché hanno raggi atomici relativamente piccoli e un piccolo numero di elettroni di valenza.

Il **litio** è l'unico elemento del Periodo 2 che forma un semplice ossido e nitruro.

Tutti i composti del **berillio** sono **covalenti** a causa dell'elevata densità di carica dello ione  $\text{Be}^{2+}$ .

Il **boro** forma una complessa famiglia di composti con i metalli e composti covalenti con l'idrogeno detti **borani**.

Il **carbonio** può formare lunghe catene alla base della chimica organica.



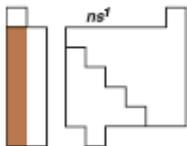
L'**azoto** è una molecola gassosa biatomica in cui è presente un triplo legame. È non reattivo contrariamente agli altri elementi del Gruppo 5A.

L'**ossigeno** è l'unico gas e l'elemento più reattivo del Gruppo 6A .

Il **fluoro** è molto più elettronegativo degli altri alogeni. Reagisce violentemente con l'acqua e HF è un acido **debole** contrariamente agli altri acidi alogenidrici.

**LEGENDA**

Numero atomico  
**Simbolo**  
 Massa atomica  
 Valenza e  
 configurazione  
 elettronica  
 Stati di  
 ossidazione  
 comuni

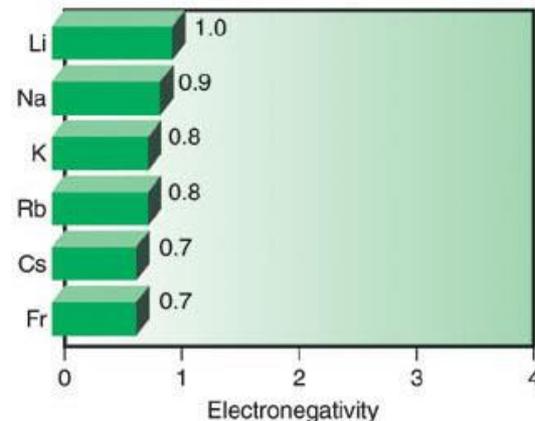
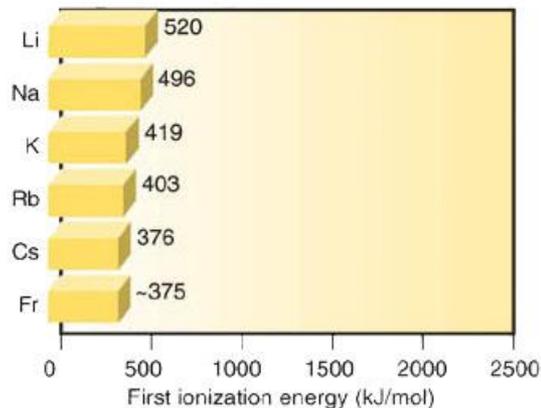


**GRUPPO 1A(1)**

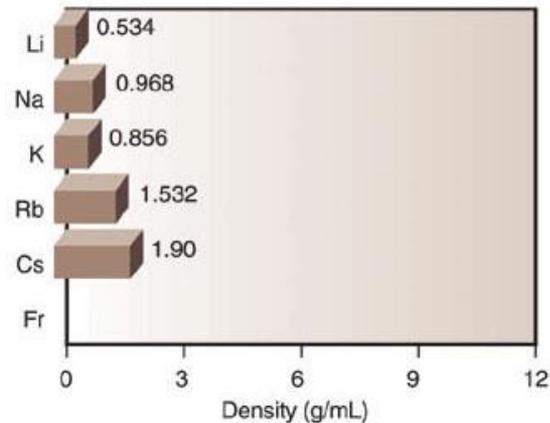
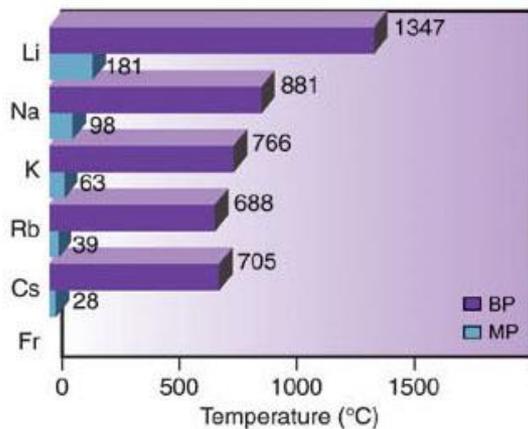
**RITRATTO DI FAMIGLIA Gruppo 1A(1): i metalli alcalini**

3 <b>Li</b> 6.941 2s <sup>1</sup> +1	
11 <b>Na</b> 22.99 3s <sup>1</sup> +1	
19 <b>K</b> 39.10 4s <sup>1</sup> +1	
37 <b>Rb</b> 85.47 5s <sup>1</sup> +1	
55 <b>Cs</b> 132.9 6s <sup>1</sup> +1	
87 <b>Fr</b> (223) 7s <sup>1</sup> +1	No sample available

Atomic radius (pm)		Ionic radius (pm)
Li 152		Li <sup>+</sup> 76
Na 186		Na <sup>+</sup> 102
K 227		K <sup>+</sup> 138
Rb 248		Rb <sup>+</sup> 152
Cs 265		Cs <sup>+</sup> 167
Fr (~270)		Fr <sup>+</sup> 180



*Proprietà atomiche*



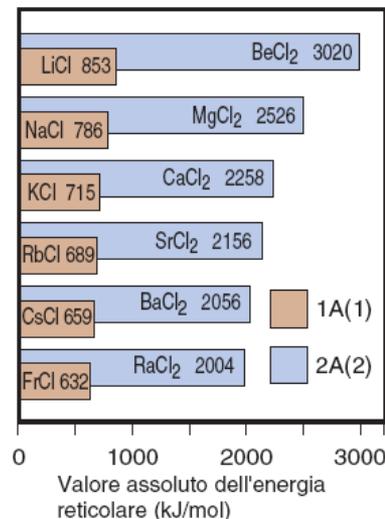
*Proprietà fisiche*

- I metalli alcalini sono gli elementi più grandi dei loro rispettivi periodi e la loro configurazione elettronica esterna è  $ns^1$ .
  - L'elettrone di valenza è relativamente lontano dal nucleo il che comporta un debole legame metallico.
- A differenza della maggior parte dei metalli, i metalli alcalini sono soffici e possono essere facilmente tagliati con un coltello
- I metalli alcalini hanno temperature di ebollizione e di fusione più basse di qualsiasi altro gruppo di metalli.
- I metalli alcalini hanno densità minori della maggior parte dei metalli.



Il litio galleggia sull'olio, che a sua volta galleggia sull'acqua.

I metalli alcalini hanno basse densità.



- I metalli alcalini sono ***forti agenti riducenti***.
  - In natura esistono sempre come cationi +1 cations e non come metalli.
- I metalli alcalini riducono gli alogeni per formare composti ionici:
  - $2E(s) + X_2 \rightarrow 2EX(s)$  (X = F, Cl, Br, I e E è il metallo alcalino).
- I metalli alcalini reagiscono vigorosamente con H<sub>2</sub>O:
  - $2E(s) + H_2O(l) \rightarrow 2E^+(aq) + 2OH^-(aq) + H_2(g)$
- I metalli alcalini riducono H<sub>2</sub> per formare idruri ionici
  - $2E(s) + H_2(g) \rightarrow 2EH(s)$



Reazione tra il potassio e l'acqua.

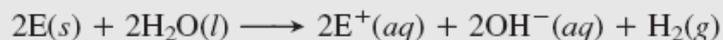
I metalli alcalini sono molto reattivi.



## Reazioni rappresentative

Il potere riducente dei metalli alcalini (E) è indicato nelle reazioni 1÷4. Alcune applicazioni industriali dei composti degli elementi del Gruppo 1A(1) sono indicate nelle reazioni 5÷7.

1. I metalli alcalini riducono H in H<sub>2</sub>O dallo stato di ossidazione +1 allo stato 0:

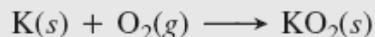
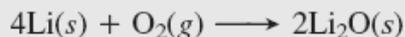


La reazione diventa sempre più vigorosa dall'alto al basso lungo il gruppo (vedi fotografia).



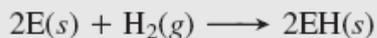
Reazione del potassio con l'acqua

2. I metalli alcalini riducono l'ossigeno, ma il prodotto dipende dal metallo. Li forma l'ossido, Li<sub>2</sub>O; Na forma il perossido, Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; K, Rb e Cs formano il superossido, EO<sub>2</sub>:



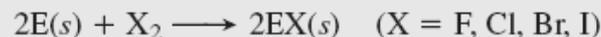
Nei sistemi di respirazione di emergenza, KO<sub>2</sub> reagisce con H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> presenti nell'aria espirata per rilasciare O<sub>2</sub>.

3. I metalli alcalini riducono l'idrogeno per formare idruri ionici (salini):



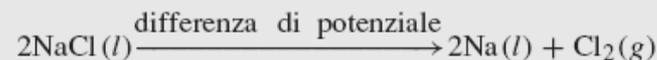
NaH è una base industriale e un agente riducente usato per preparare altri agenti riducenti come NaBH<sub>4</sub>.

4. I metalli alcalini riducono gli alogeni per formare alogenuri ionici:

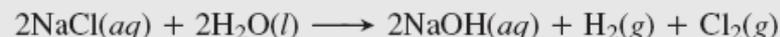


5. Il cloruro di sodio è il più importante alogenuro di metallo alcalino.

(a) Nel processo Downs per la produzione di sodio metallico, si inverte la reazione 4 applicando una differenza di potenziale a NaCl fuso:



(b) Nel processo elettrolitico a diaframma per la produzione industriale di cloro, NaCl(aq) viene sottoposto a elettrolisi per formare diverse sostanze chimiche industriali importanti:



(c) In una reazione con l'acido solforico, NaCl forma due prodotti principali:



Il solfato di sodio è importante nell'industria della carta; HCl è essenziale nella produzione dell'acciaio, delle materie plastiche, dei tessuti e dei cibi.

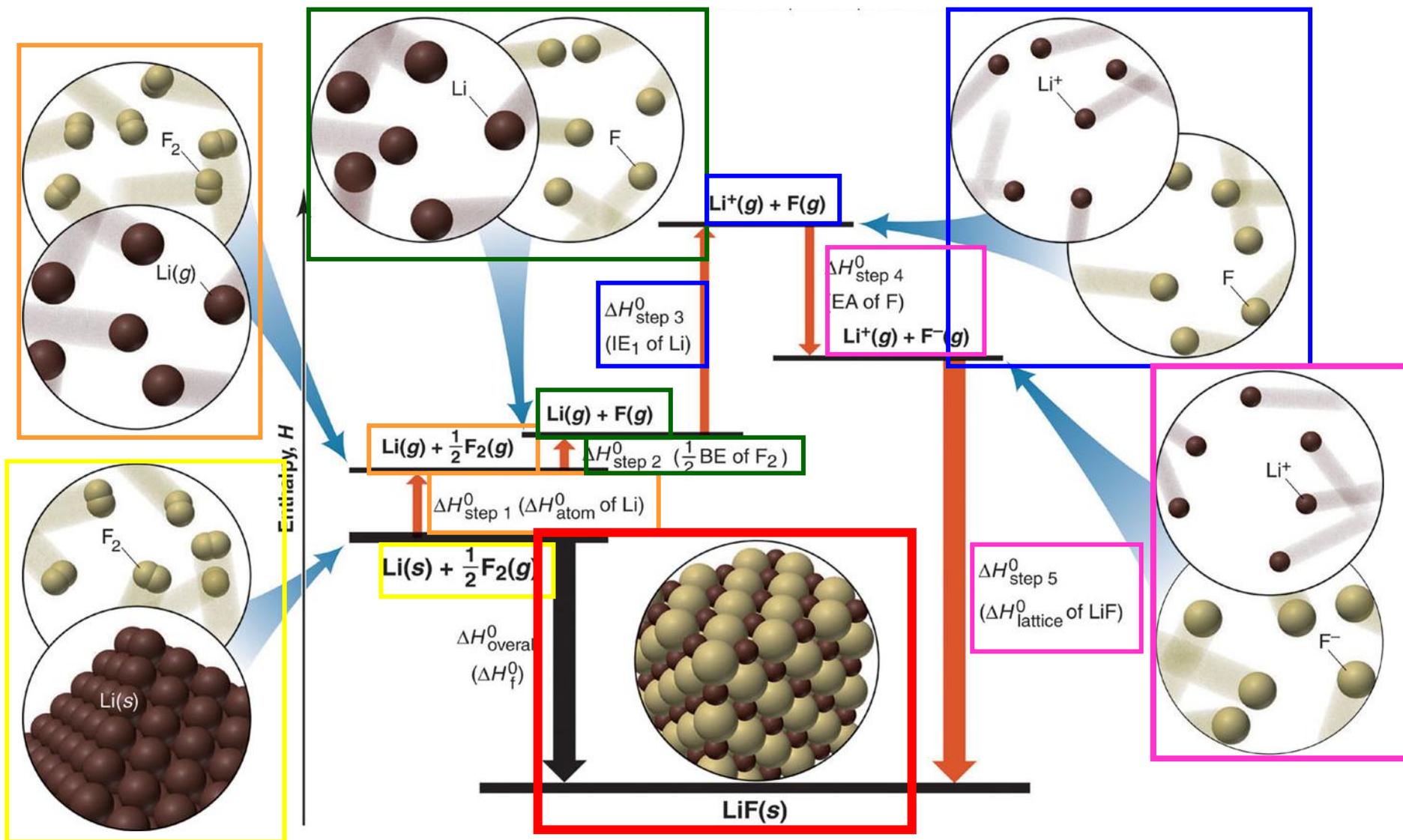
6. L'idrossido di sodio è usato nella preparazione di soluzioni sbiancanti:



7. In un processo a scambio ionico (*Connessioni chimiche, Paragrafo 13.6*), l'acqua dura viene "addolcita" mediante la rimozione dei cationi in essa disciolti, che vengono scambiati con gli ioni Na<sup>+</sup> di una resina a scambio ionico:

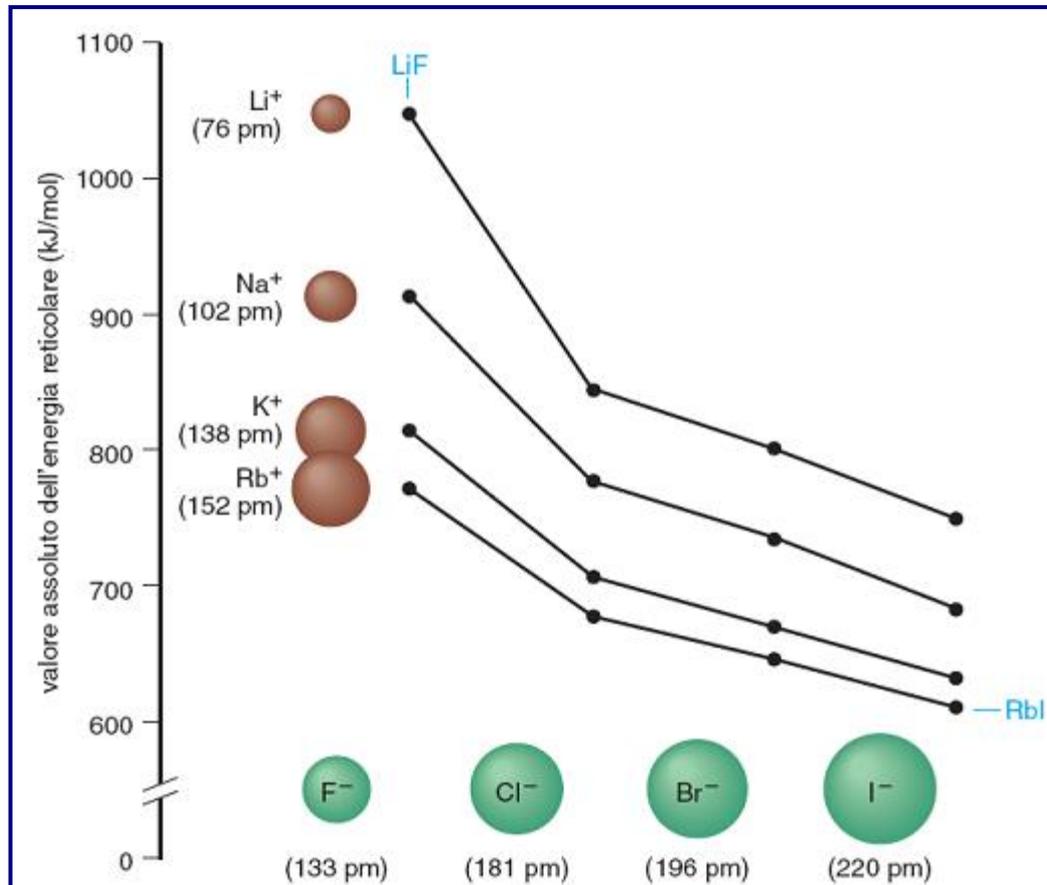


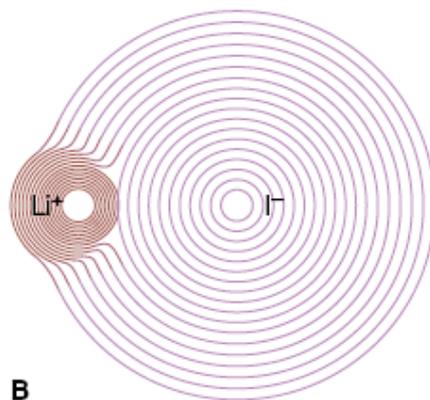
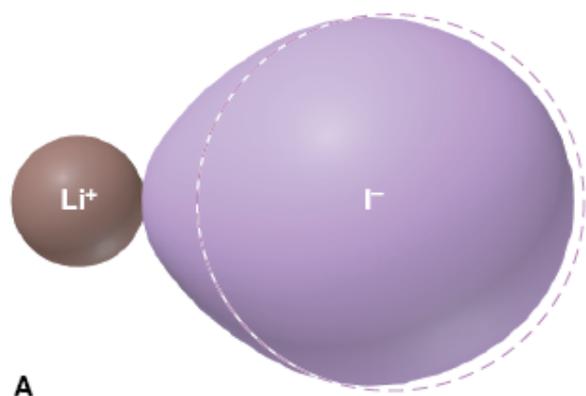
# Il ciclo di Born-Haber per il fluoruro di litio



# Raggi ionici ed energia reticolare

## Alogenuri alcalini





**L'effetto della densità di carica di  $\text{Li}^+$  su una nuvola elettronica vicina.** La capacità dello ione  $\text{Li}^+$  di deformare le nuvole elettroniche vicine dà origine a molte proprietà anomale. In questo caso,  $\text{Li}^+$  polarizza uno ione  $\text{I}^-$ , il che conferisce un certo carattere covalente all'ioduro di litio,  $\text{LiI}$ , come è illustrato dai modelli **(A)** e dalle linee di uguale densità elettronica **(B)**.

## Composti importanti

1. Cloruro di litio ( $\text{LiCl}$ ) e bromuro di litio ( $\text{LiBr}$ ). Essendo lo ione  $\text{Li}^+$  molto piccolo, i sali di Li hanno un'elevata affinità per  $\text{H}_2\text{O}$  e tuttavia hanno un calore di soluzione positivo. Perciò, sono usati nei sistemi di deumidificazione e di raffreddamento dell'aria.

2. Carbonato di litio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ). È usato nella preparazione di smalti per porcellane e vetri rinforzati e come farmaco nel trattamento dei disturbi maniaco-depressivi.

3. Cloruro di sodio ( $\text{NaCl}$ ). Ne sono usati milioni di tonnellate nella produzione industriale di  $\text{Na}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HCl}$ . Inoltre, è utilizzato in forma purificata come sale da cucina.

4. Carbonato di sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e idrogenocarbonato (bicarbonato) di sodio ( $\text{NaHCO}_3$ ). Il carbonato è usato come base industriale e nella preparazione del vetro.

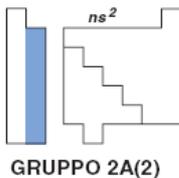
L'idrogenocarbonato, che rilascia  $\text{CO}_2$  a basse temperature ( $50 \div 100$  °C), è usato nel lievito artificiale in polvere e negli estintori di incendio.

5. Idrossido di sodio ( $\text{NaOH}$ ). Base industriale molto importante; è usato nella preparazione di sbiancanti, fosfati di sodio e alcoli.

6. Nitrato di potassio ( $\text{KNO}_3$ ). Potente ossidante usato nelle polveri da sparo e nei fuochi d'artificio.

## LEGENDA

Numero atomico  
**Simbolo**  
 Massa atomica  
 Valenza e configurazione elettronica  
 Stati di ossidazione comuni

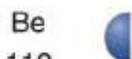


# Gruppo 2A(2): i metalli alcalino-terrosi

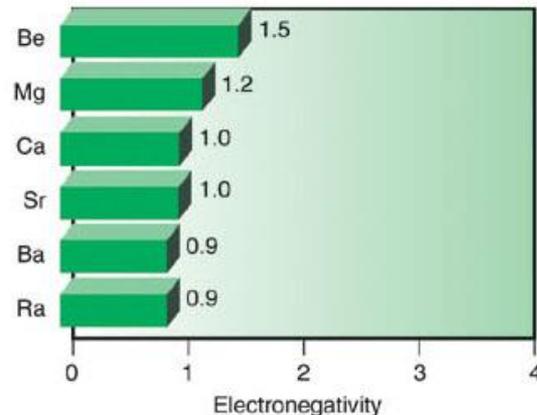
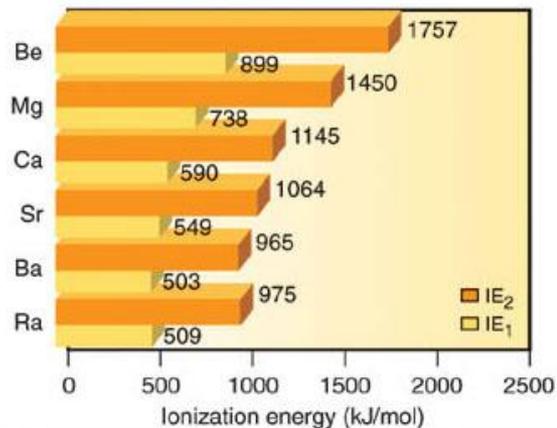
## RITRATTO DI FAMIGLIA

4 <b>Be</b> 9.012 2s <sup>2</sup> +2	
12 <b>Mg</b> 24.30 3s <sup>2</sup> +2	
20 <b>Ca</b> 40.08 4s <sup>2</sup> +2	
38 <b>Sr</b> 87.62 5s <sup>2</sup> +2	
56 <b>Ba</b> 137.3 6s <sup>2</sup> +2	
88 <b>Ra</b> (226) 7s <sup>2</sup> +2	No sample available

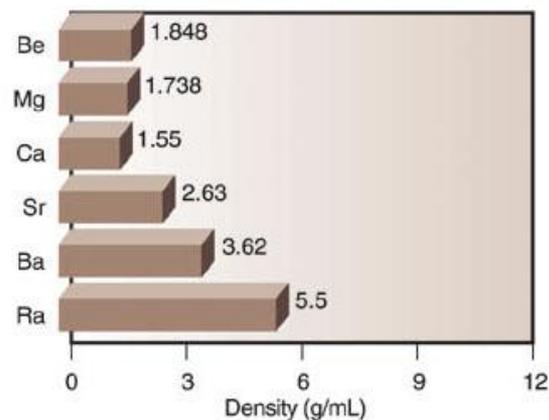
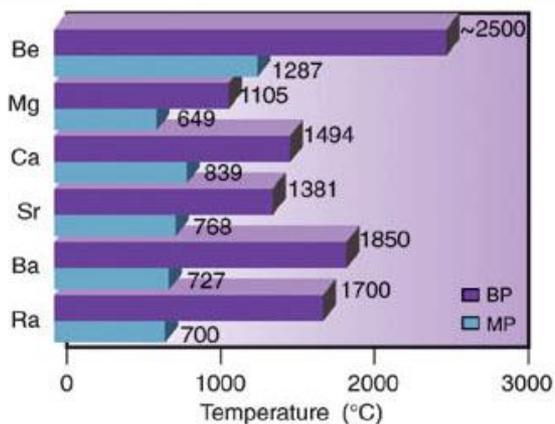
Atomic radius (pm)



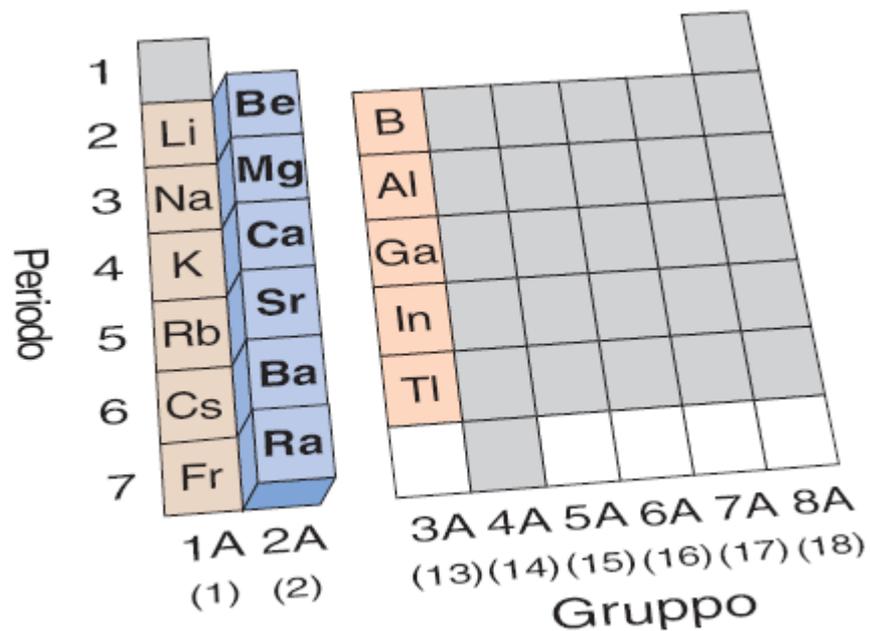
Ionic radius (pm)



### Proprietà atomiche



### Proprietà fisiche



**Figura 14.5** Tre relazioni diagonali nella tavola periodica. Certi elementi del Periodo 2 presentano comportamenti che sono assai simili a quelli degli elementi del Periodo 3 immediatamente al di sotto e a destra. Esistono tre di queste relazioni diagonali: Li e Mg, Be e Al, B e Si.

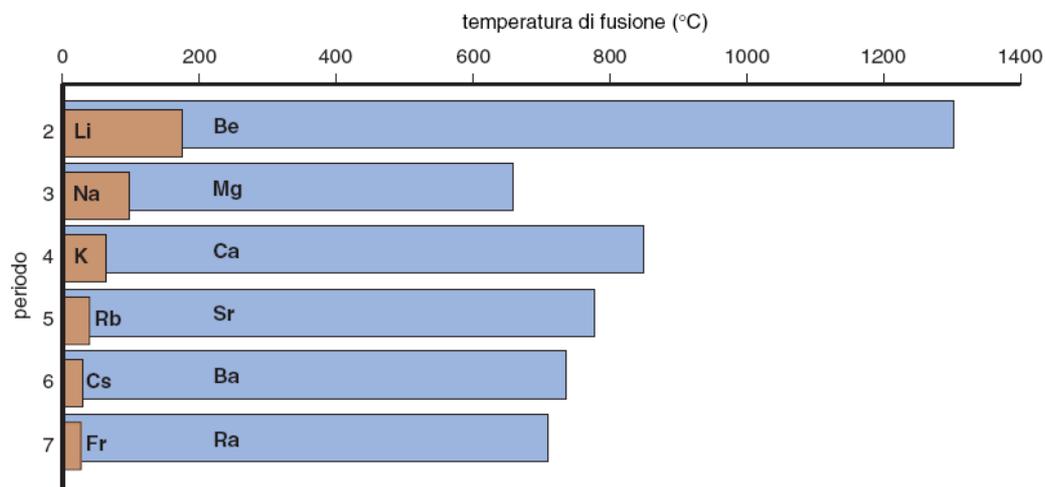
	1A (1)	2A (2)	3A (13)	4A (14)
2	Li	Be	B	
3		Mg	Al	Si



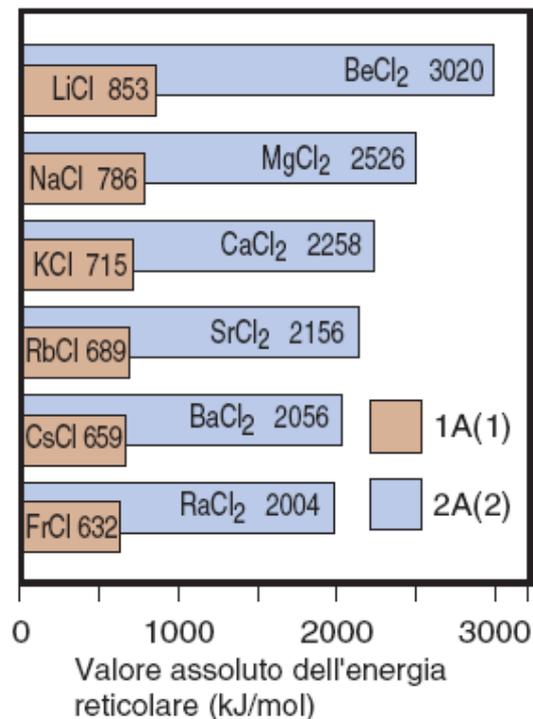
- Gli ossidi degli elementi del Gruppo 2A (2) formano soluzioni basiche e fondono a temperature estremamente alte.
- Gli elementi del Gruppo 2A (2) hanno energie di ionizzazione più alte di quelle degli elementi del Gruppo 1A (1)
  - perché hanno carica nucleare effettiva maggiore e raggio atomico minore.
- Gli elementi del Gruppo 2A (2) sono forti agenti riducenti.

**Tabella 9.5** Temperature di fusione e di ebollizione di alcuni metalli

Elemento	Temperatura di fusione (°C)	Temperatura di ebollizione (°C)
litio (Li)	180	1347
stagno (Sn)	232	2623
alluminio (Al)	660	2467
bario (Ba)	727	1850
argento (Ag)	961	2155
rame (Cu)	1083	2570
uranio (U)	1130	3930

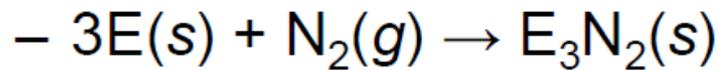


**Figura 9.23** Temperature di fusione degli elementi dei Gruppi 1A(1) e 2A(2). I metalli alcalino-terrosi [Gruppo 2A(2), blu] hanno temperature di fusione più alte di quelle dei metalli alcalini [Gruppo 1A(1), marrone] perché i loro ioni hanno cariche 2+ e il “mare di elettroni” ha un numero doppio di elettroni di valenza, con conseguenti attrazioni più forti.

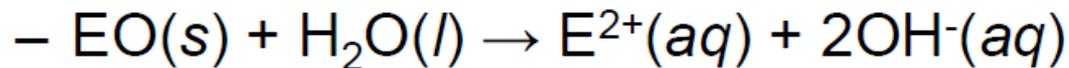


**Figura 14.2** Energie reticolari dei cloruri di elementi dei Gruppi 1A(1) e 2A(2). Il valore assoluto dell'energia reticolare decresce in modo regolare in entrambi i gruppi di cloruri metallici via via che i cationi diventano più grandi. Le energie reticolari dei cloruri degli elementi del Gruppo 2A(2) sono maggiori perché i cationi 2A hanno una carica maggiore e un raggio minore.

- Gli elementi riducono l'azoto per formare nitruri ionici:



- Eccettuato BeO, anfotero, gli ossidi sono basici:



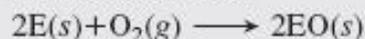
- Tutti i carbonati si decompongono termicamente formando il corrispondente ossido:



## Reazioni rappresentative

Gli elementi (E) si comportano come riducenti nelle reazioni 1÷5; si noti la similarità con le reazioni degli elementi del Gruppo 1A(1). La reazione 6 mostra la basicità generale degli ossidi degli elementi del Gruppo 2A(2); la reazione 7 mostra l'instabilità generale dei loro carbonati a temperature elevate.

1. I metalli riducono O<sub>2</sub> per formare gli ossidi:

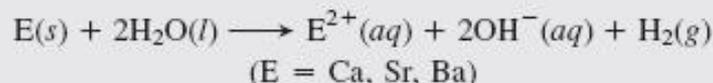


Ba forma anche il perossido, BaO<sub>2</sub>.

combustione di un nastro di magnesio

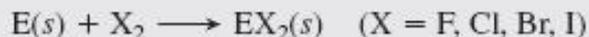


2. I metalli più grandi riducono l'acqua per formare idrogeno gassoso:

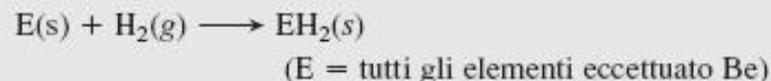


Be e Mg formano un rivestimento aderente di ossido che consente soltanto una reazione blanda.

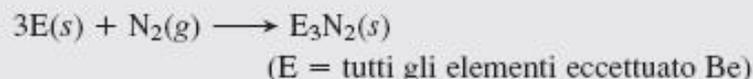
3. I metalli riducono gli alogeni per formare alogenuri ionici:



4. La maggior parte degli elementi riducono l'idrogeno per formare idruri ionici:



5. La maggior parte degli elementi riducono l'azoto per formare nitruri ionici:

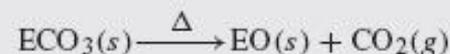


6. Eccettuato BeO anfotero, gli ossidi sono basici:

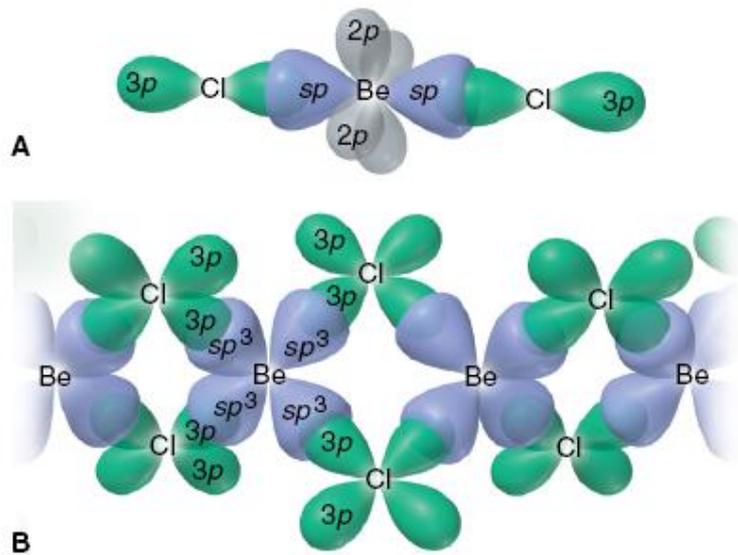


Ca(OH)<sub>2</sub> è un componente del cemento e della malta.

7. Tutti i carbonati subiscono la decomposizione termica all'ossido:



Questa reazione è utilizzata per produrre CaO (calce) in enormi quantità a partire da calcare naturale (vedi Nota a margine, p. 532).



**Figura 14.4** Come è superata la carenza di elettroni nel cloruro di berillio. **A.** A temperature elevate,  $\text{BeCl}_2$  è una molecola gassosa con soltanto quattro elettroni attorno a ciascun Be. **B.** Il  $\text{BeCl}_2$  solido esiste in lunghe catene in cui ciascun atomo Cl fa da ponte tra due atomi Be, conferendo un otetto elettronico a ciascun Be.

## Composti importanti

1. Berillo ( $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ). Il berillo, la fonte industriale del metallo Be, si presenta anche come gemma. È chimicamente identico allo smeraldo, eccettuate le tracce di  $\text{Cr}^{3+}$  che conferiscono allo smeraldo il suo colore verde.

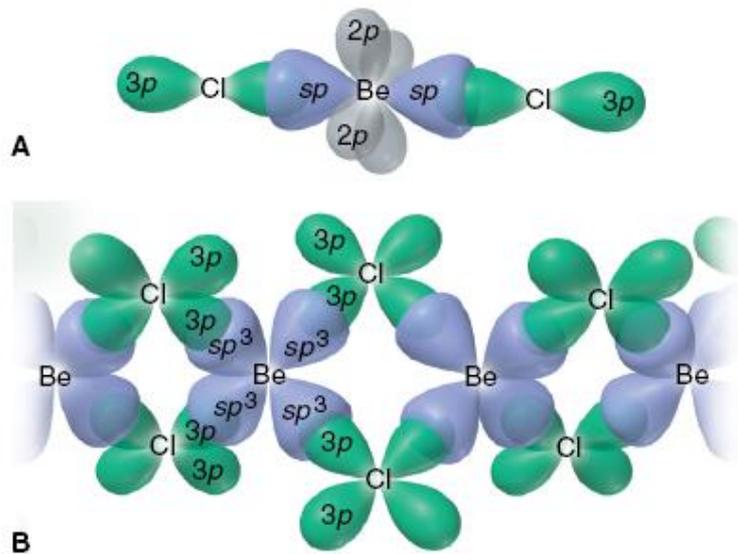
2. Ossido di magnesio ( $\text{MgO}$ ). In virtù della sua alta temperatura di fusione ( $2852\text{ }^\circ\text{C}$ ),  $\text{MgO}$  è usato come materiale refrattario per la fabbricazione dei mattoni da forno e l'isolamento dei fili conduttori.

3. Alogenuri di alchilmagnesio ( $\text{RMgX}$ , R = gruppo idrocarburo, X = alogeno). Questi composti sono usati per sintetiz-

zare molti composti organici. I fungicidi agricoli a base di organostagno si preparano trattando  $\text{RMgX}$  con  $\text{SnCl}_4$ :



4. Carbonato di calcio ( $\text{CaCO}_3$ ). Si presenta come enormi giacimenti naturali di calcare, marmo, gesso e corallo. È usato come materiale edile, nella produzione di calce e, a un elevato grado di purezza, come abrasivo per dentifrici e come antiacido.



**Figura 14.4** Come è superata la carenza di elettroni nel cloruro di berillio. **A.** A temperature elevate,  $\text{BeCl}_2$  è una molecola gassosa con soltanto quattro elettroni attorno a ciascun Be. **B.** Il  $\text{BeCl}_2$  solido esiste in lunghe catene in cui ciascun atomo Cl fa da ponte tra due atomi Be, conferendo un otetto elettronico a ciascun Be.

# Tavola Periodica degli Elementi

1 IA <b>H</b> Idrogeno 1.00784	2 IIA <b>He</b> Elio 4.002602											13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA	18 VIIIA <b>Ne</b> Neon 20.1797	K
3 <b>Li</b> Litio 6.941	4 <b>Be</b> Berillio 9.012182											5 <b>B</b> Boro 10.811	6 <b>C</b> Carbonio 12.0107	7 <b>N</b> Azoto 14.00674	8 <b>O</b> Ossigeno 15.9994	9 <b>F</b> Fluoro 18.9984032	10 <b>Ne</b> Neon 20.1797	K
11 <b>Na</b> Sodio 22.989770	12 <b>Mg</b> Magnesio 24.3050	3 IIIB	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8 VIII	9 VIII	10 VIII	11 IB	12 IIB	13 <b>Al</b> Alluminio 26.981538	14 <b>Si</b> Silicio 28.0855	15 <b>P</b> Fosforo 30.973761	16 <b>S</b> Zolfo 32.066	17 <b>Cl</b> Cloro 35.453	18 <b>Ar</b> Argon 39.948	K
19 <b>K</b> Potassio 39.0983	20 <b>Ca</b> Calcio 40.078	21 <b>Sc</b> Scandio 44.955910	22 <b>Ti</b> Titanio 47.867	23 <b>V</b> Vanadio 50.9415	24 <b>Cr</b> Cromo 51.9961	25 <b>Mn</b> Manganese 54.938049	26 <b>Fe</b> Ferro 55.8457	27 <b>Co</b> Cobalto 58.933200	28 <b>Ni</b> Nichel 58.6934	29 <b>Cu</b> Rame 63.546	30 <b>Zn</b> Zinco 65.409	31 <b>Ga</b> Gallio 69.723	32 <b>Ge</b> Germanio 72.64	33 <b>As</b> Arsenico 74.92160	34 <b>Se</b> Selenio 78.96	35 <b>Br</b> Bromo 79.904	36 <b>Kr</b> Kripton 83.798	K
37 <b>Rb</b> Rubidio 85.4678	38 <b>Sr</b> Stronzio 87.62	39 <b>Y</b> Ittrio 88.90585	40 <b>Zr</b> Zirconio 91.224	41 <b>Nb</b> Niobio 92.90638	42 <b>Mo</b> Molibdeno 95.94	43 <b>Tc</b> Tecnezio (98)	44 <b>Ru</b> Rutenio 101.07	45 <b>Rh</b> Rodio 102.90550	46 <b>Pd</b> Palladio 106.42	47 <b>Ag</b> Argento 107.8682	48 <b>Cd</b> Cadmio 112.411	49 <b>In</b> Indio 114.818	50 <b>Sn</b> Stagno 118.710	51 <b>Sb</b> Antimonio 121.760	52 <b>Te</b> Tellurio 127.60	53 <b>I</b> Iodio 126.90447	54 <b>Xe</b> Xeno 131.293	K
55 <b>Cs</b> Cesio 132.90545	56 <b>Ba</b> Bario 137.327	57 to 71	72 <b>Hf</b> Afnio 178.49	73 <b>Ta</b> Tantalio 180.9479	74 <b>W</b> Tungsteno 183.84	75 <b>Re</b> Renio 186.207	76 <b>Os</b> Osmio 190.23	77 <b>Ir</b> Iridio 192.217	78 <b>Pt</b> Platino 195.078	79 <b>Au</b> Oro 196.96655	80 <b>Hg</b> Mercurio 200.59	81 <b>Tl</b> Tallio 204.3833	82 <b>Pb</b> Piombo 207.2	83 <b>Bi</b> Bismuto 208.98038	84 <b>Po</b> Polonio (209)	85 <b>At</b> Astatio (210)	86 <b>Rn</b> Radon (222)	K
87 <b>Fr</b> Francio (223)	88 <b>Ra</b> Radio (226)	89 to 103	104 <b>Rf</b> Rutherfordio (261)	105 <b>Db</b> Dubnio (262)	106 <b>Sg</b> Seaborgio (266)	107 <b>Bh</b> Bohrio (264)	108 <b>Hs</b> Hassio (269)	109 <b>Mt</b> Meitnerio (268)	110 <b>Ds</b> Darmstadtio (271)	111 <b>Rg</b> Roentgenio (272)	112 <b>Uub</b> Ununbio (285)	113 <b>Uut</b> Ununtrio (284)	114 <b>Uuq</b> Ununquadio (289)	115 <b>Uup</b> Ununpentio (288)	116 <b>Uuh</b> Ununhexio (292)	117 <b>Uus</b> Ununseptium	118 <b>Uuo</b> Ununoctium	K

- Metalli alcalini
- Metalli alcalino terrosi
- Metalli del blocco d
- Lantanidi
- Attinidi
- Metalli del blocco p
- Nonmetalli
- Gas nobili
- C** Solidi
- Br** Liquidi
- H** Gas
- Tc** Artificiali

Le masse atomiche tra sono quelle degli isotopi più stabili o più comuni.

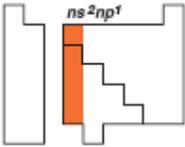
Design Copyright © 1997 Michael Dayah (michael@dayah.com), <http://www.dayah.com/periodic/>

Nota: il sotto gruppo dei numeri 1-18 è stato adottato nel 1984 dalla International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). I nomi degli elementi 112-118 sono gli equivalenti latini di quei nomi.

57 <b>La</b> Lantanio 138.9055	58 <b>Ce</b> Cerio 140.116	59 <b>Pr</b> Praseodimio 140.90765	60 <b>Nd</b> Neodimio 144.24	61 <b>Pm</b> Promezio (145)	62 <b>Sm</b> Samario 150.36	63 <b>Eu</b> Europio 151.964	64 <b>Gd</b> Gadolinio 157.25	65 <b>Tb</b> Terbio 158.92534	66 <b>Dy</b> Disperbio 162.500	67 <b>Ho</b> Olmio 164.93032	68 <b>Er</b> Erbio 167.259	69 <b>Tm</b> Tulio 168.93421	70 <b>Yb</b> Itterbio 173.04	71 <b>Lu</b> Lutetio 174.967
89 <b>Ac</b> Attinio (227)	90 <b>Th</b> Torio 232.0381	91 <b>Pa</b> Protoattinio 231.03688	92 <b>U</b> Uranio 238.02891	93 <b>Np</b> Nettunio (237)	94 <b>Pu</b> Plutonio (244)	95 <b>Am</b> Americio (243)	96 <b>Cm</b> Curio (247)	97 <b>Bk</b> Berkelio (247)	98 <b>Cf</b> Californio (251)	99 <b>Es</b> Einsteinio (252)	100 <b>Fm</b> Fermio (257)	101 <b>Md</b> Mendelevio (288)	102 <b>No</b> Nobelio (289)	103 <b>Lr</b> Laurenzio (262)

**LEGENDA**

Numero atomico  
**Simbolo**  
 Massa atomica  
 Valenza e configurazione elettronica  
 Stati di ossidazione comuni



GRUPPO 3A(13)

**RITRATTO DI FAMIGLIA**

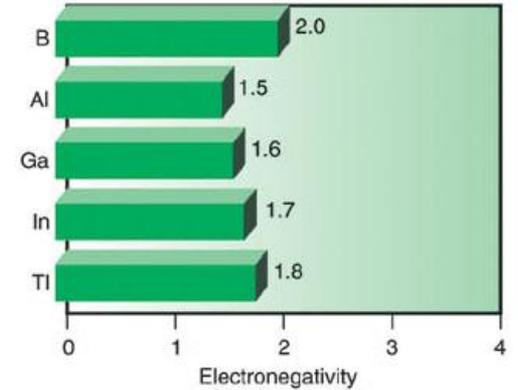
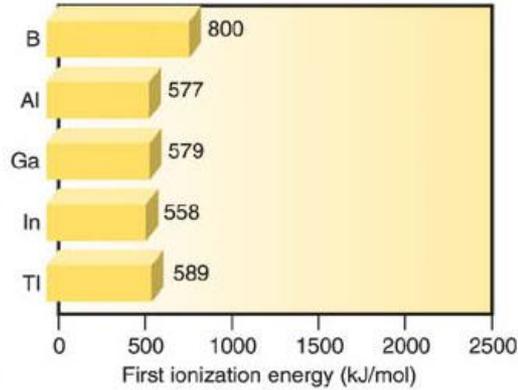
**Gruppo 3A(13): la famiglia del boro**

5 <b>B</b> 10.81 2s²2p¹ +3	
13 <b>Al</b> 26.98 3s²3p¹ +3	
31 <b>Ga</b> 69.72 4s²4p¹ +3, +1	
49 <b>In</b> 114.8 5s²5p¹ +3, +1	
81 <b>Tl</b> 204.4 6s²6p¹ +1	

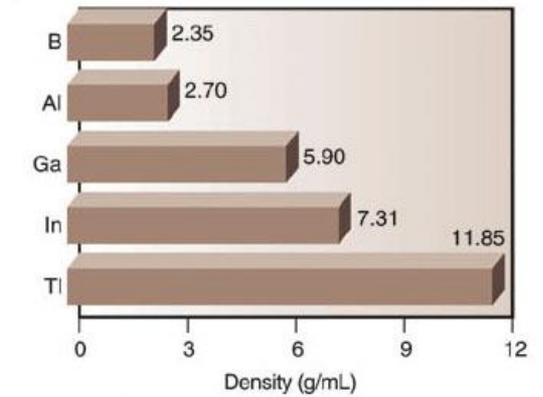
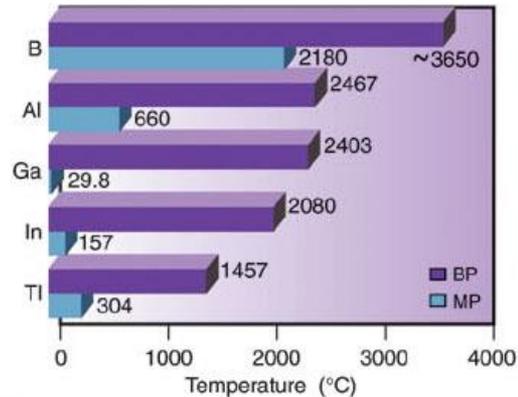
Atomic radius (pm)

Ionic radius (pm)

B 85		
Al 143		Al³⁺ 54
Ga 135		Ga³⁺ 62
In 167		In³⁺ 80
Tl 170		Tl⁺ 150



*Proprietà atomiche*



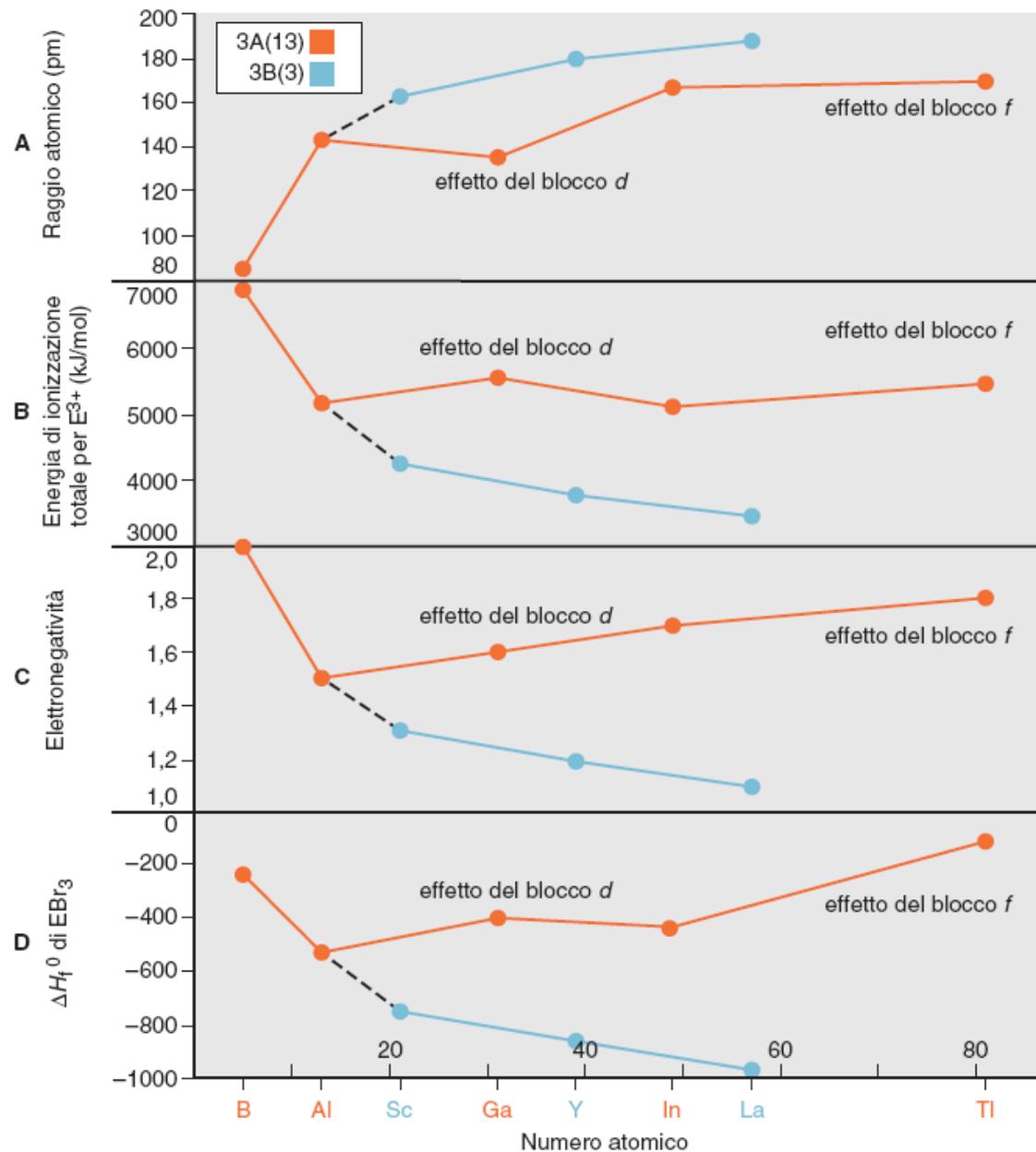
*Proprietà fisiche*

$Z_{eff}$  **aumenta** per gli elementi più grandi del Gruppo 3A a causa del basso potere di schermo degli elettroni *d* e *f*.

Gli elementi più grandi del Gruppo 3A hanno raggi atomici **minori**, energie di ionizzazione **maggiori** ed elettronegatività **maggiori** di quanto aspettato.

Queste proprietà influenzano il comportamento chimico e fisico degli elementi.

**Figura 14.7** L'effetto degli elementi di transizione sulle proprietà: Gruppo 3B(3) rispetto a Gruppo 3A(13). I protoni aggiuntivi nei nuclei degli elementi di transizione esercitano un'attrazione eccezionalmente forte perché gli elettroni *d* e *f* schermano scarsamente la carica nucleare. Questa maggiore carica nucleare effettiva influenza gli elementi del blocco *p* nei Periodi 4÷6, come si può vedere confrontando le proprietà del Gruppo 3B(3), il primo gruppo dopo il blocco *s*, con quelle del Gruppo 3A(13), il primo gruppo dopo il blocco *d*. **A.** Raggio atomico. Nel Gruppo 3B, il raggio aumenta in modo regolare, mentre nel Gruppo 3A i raggi di Ga e Tl sono più piccoli del previsto. **B.** Energia di ionizzazione totale di  $E^{3+}$ . Le deviazioni del raggio atomico determinano deviazioni dell'energia di ionizzazione ( $E_i$ ) totale ( $E_{i1} + E_{i2} + E_{i3}$ ). Si noti la diminuzione regolare per il Gruppo 3B e i valori inaspettatamente più alti per Ga e Tl nel Gruppo 3A. **C.** Elettonegatività. Le deviazioni del raggio atomico, inoltre, rendono Ga e Tl più elettonegativi del previsto. **D.** Calore di formazione di  $EBr_3$ . I più alti valori dell'energia di ionizzazione per Ga e Tl significano che viene liberato meno calore in seguito alla formazione del composto ionico e quindi i valori assoluti di  $\Delta H_f^0$  per  $GaBr_3$  e  $TlBr_3$  sono più piccoli del previsto.



Gli elementi più grandi del Gruppo 3A presentano **stati di ossidazione multipli**. Possono perdere sia solo l'elettrone  $np$  sia gli elettroni  $np$ .

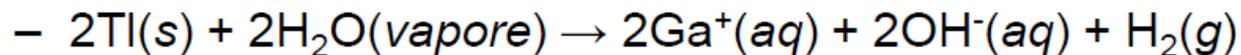
Lo stato di ossidazione **inferiore** diventa prevalente via via che si scende nel Gruppo poiché gli elettroni  $ns^2$  formano una **coppia inerte**.

Gli ossidi con l'elemento in uno stato di ossidazione **inferiore** sono **più basici** degli ossidi con l'elemento in uno stato di ossidazione superiore.

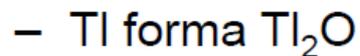
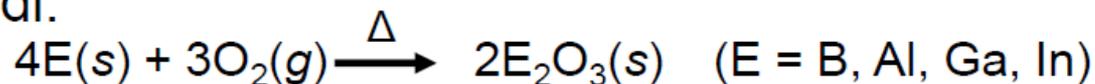
$\text{In}_2\text{O}$  è più basico di  $\text{In}_2\text{O}_3$ .



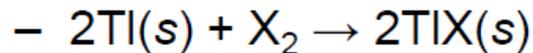
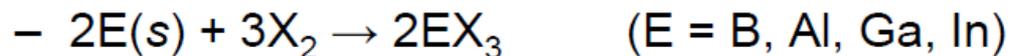
- Gli elementi reagiscono lentamente, o non reagiscono affatto, con l'acqua: 



- Se fortemente riscaldati in  $\text{O}_2$  puro, formano gli ossidi:



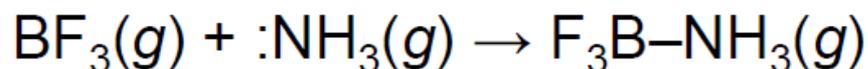
- Tutti gli elementi del gruppo riducono gli alogeni ( $\text{X}_2$ )



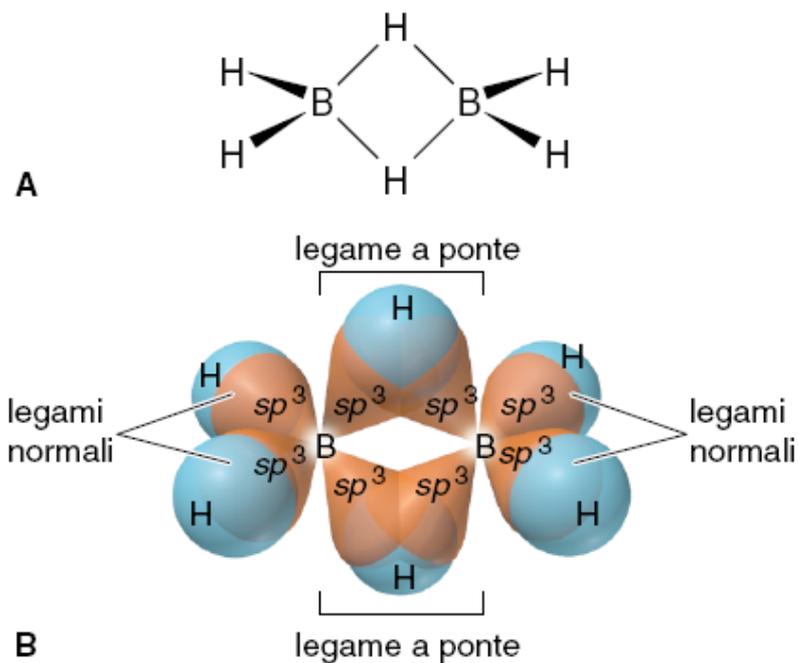


Tutti i composti del boro sono **covalenti** e il B forma composti covalenti reticolari con molti altri elementi.

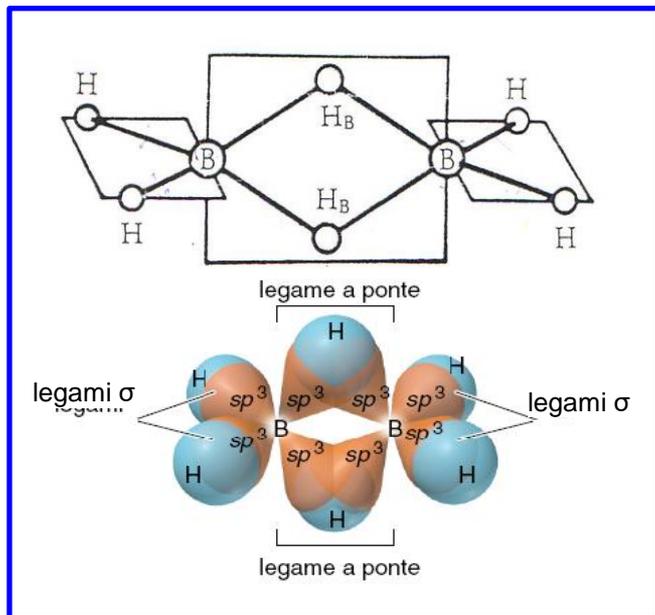
I composti del boro sono spesso elettroneficienti e si comportano come **acidi di Lewis** accettando una coppia di e<sup>-</sup>.



Il boro forma **legami a ponte**, in cui **una coppia** di elettroni è condivisa da **tre** atomi. Questo tipo di legame è comune tra B e H.

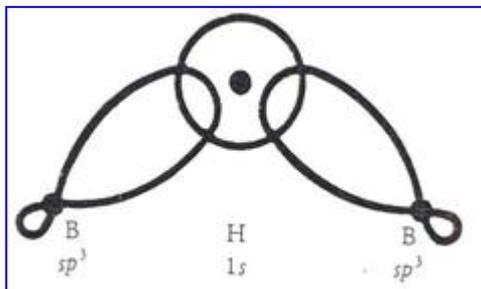


**Figura 14.10** I due tipi di legame covalente nel diborano. **A.** Una rappresentazione in prospettiva di  $B_2H_6$  mostra l'insolito legame a ponte  $B-H-B$  e la disposizione tetraedrica attorno a ciascun atomo B. **B.** Una rappresentazione dei legami di valenza mostra ciascun atomo B ibridato  $sp^3$  che forma legami covalenti normali con due atomi di idrogeno e due legami a ponte, in cui due elettroni legano tre atomi, a livello dei due gruppi  $B-H-B$  centrali.

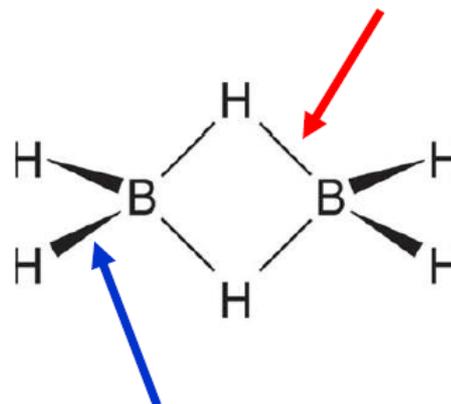


- B  $\rightarrow$  ibridi  $sp^3$
- 12 elettroni di valenza
- 8 elettroni nei legami  $\sigma$  B-H
- 2 elettroni in ogni legame a tre centri B-H-B

- Schema di legame a tre centri nei borani  
L'orbitale  $1s$  dell'atomo di idrogeno interagisce con due orbitali  $sp^3$  di due atomi di boro

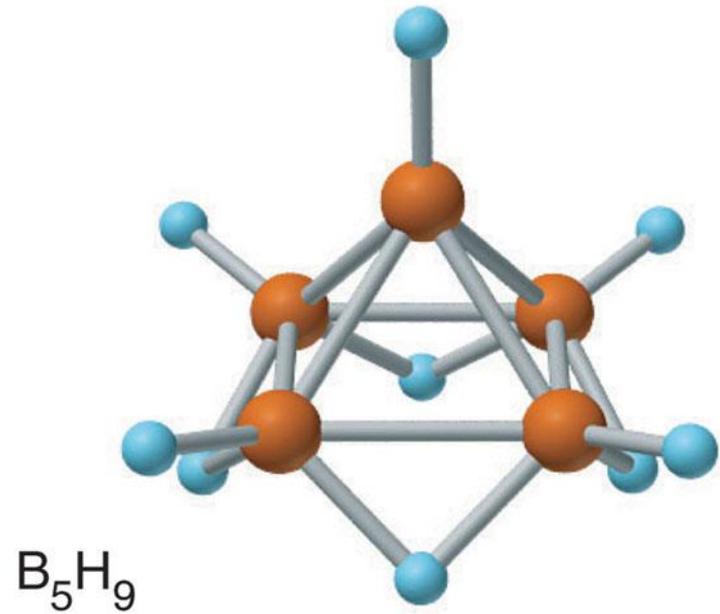
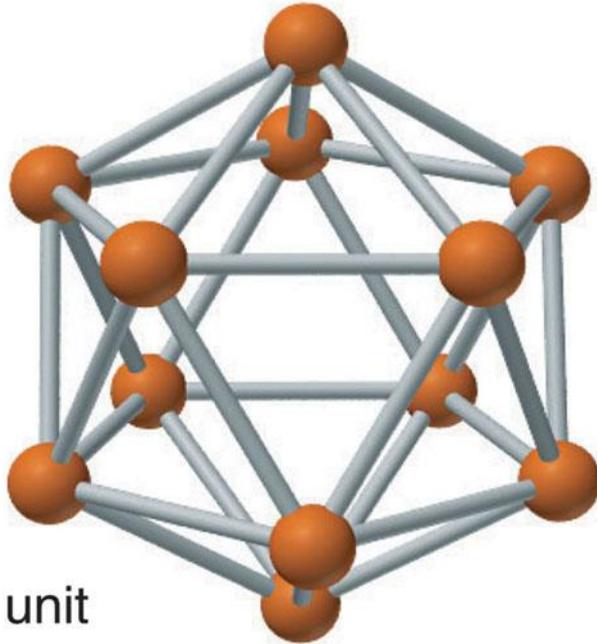


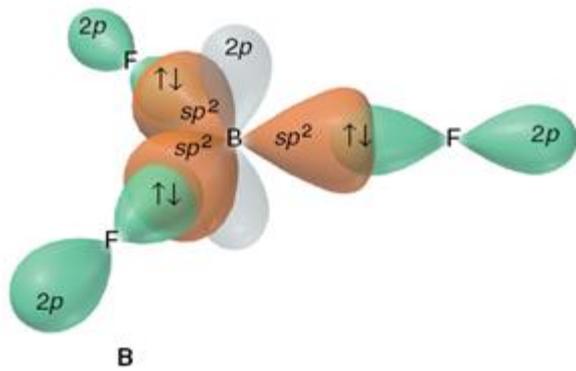
**Legame a ponte (o a tre centri o a due elettroni).**

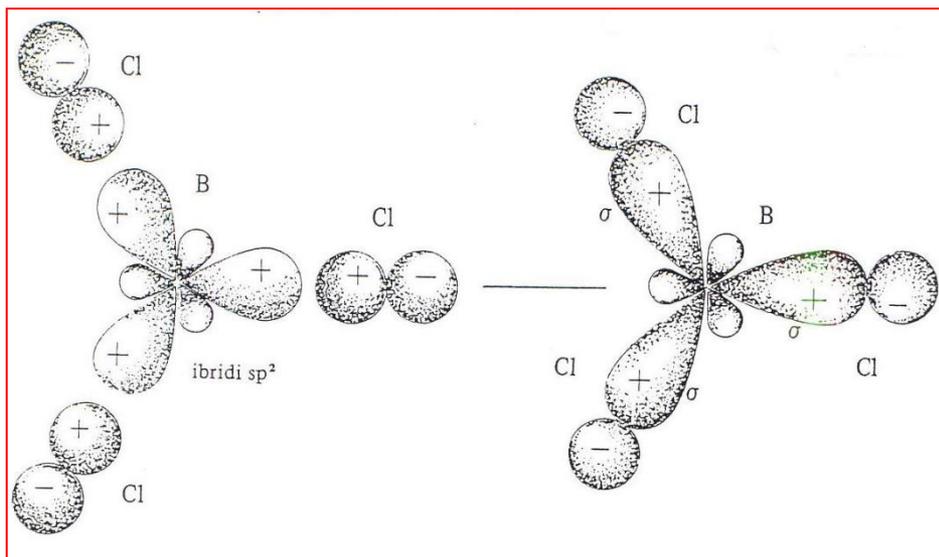


**Normale legame covalente formati per sovrapposizione dell'orbitale ibrido  $sp^3$  del B con l'orbitale  $s$  dell'H.**

## L'icosaedro del boro e uno dei borani

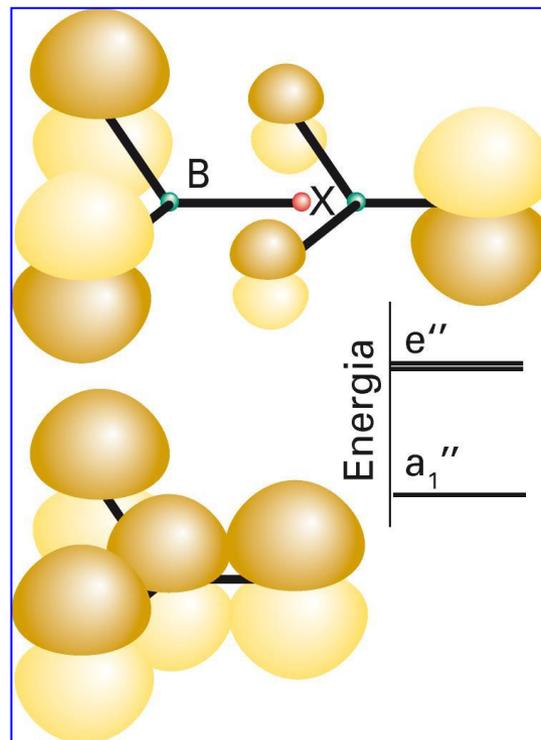


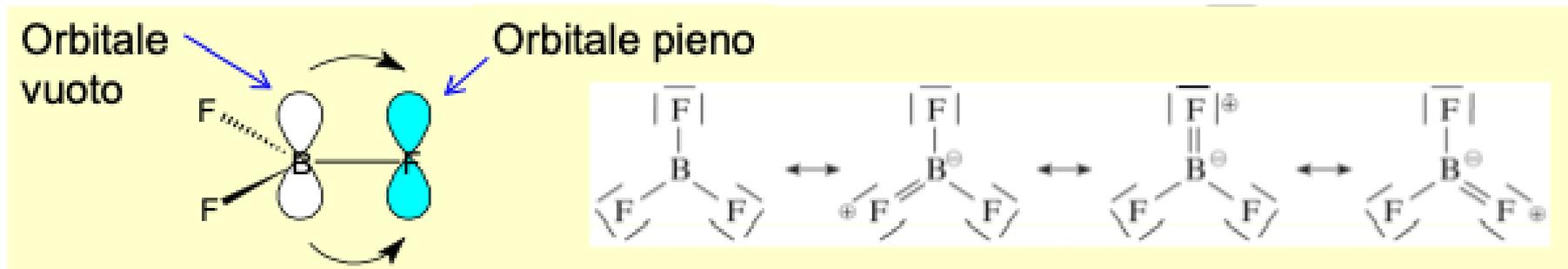




- Formazione di legami  $\sigma$  tra il B (ibrido  $sp^2$ ) e l'alogenuro (orbitale p)

- Il contributo  $\pi$  è dato dalla combinazione dell'orbitale p vuoto del B perpendicolare al piano della molecola con un orbitale p pieno dell'alogenuro con medesima simmetria



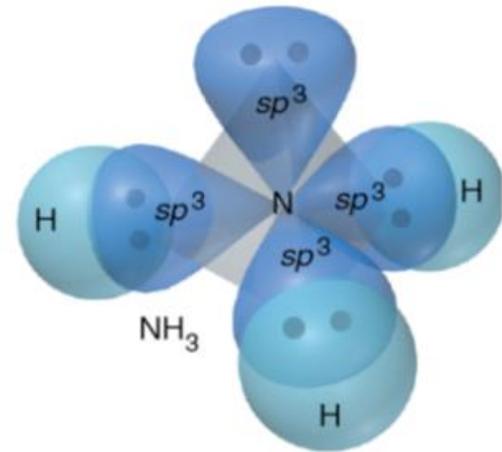
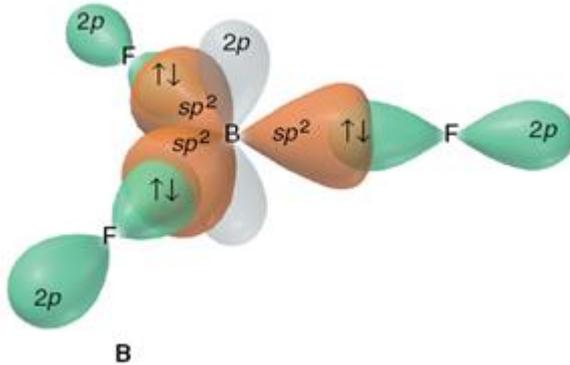
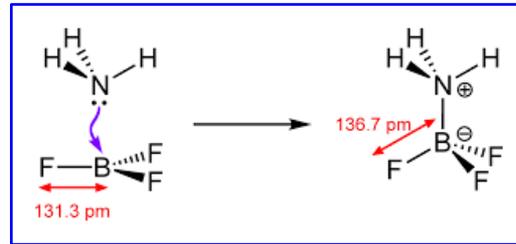
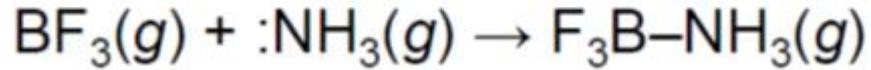


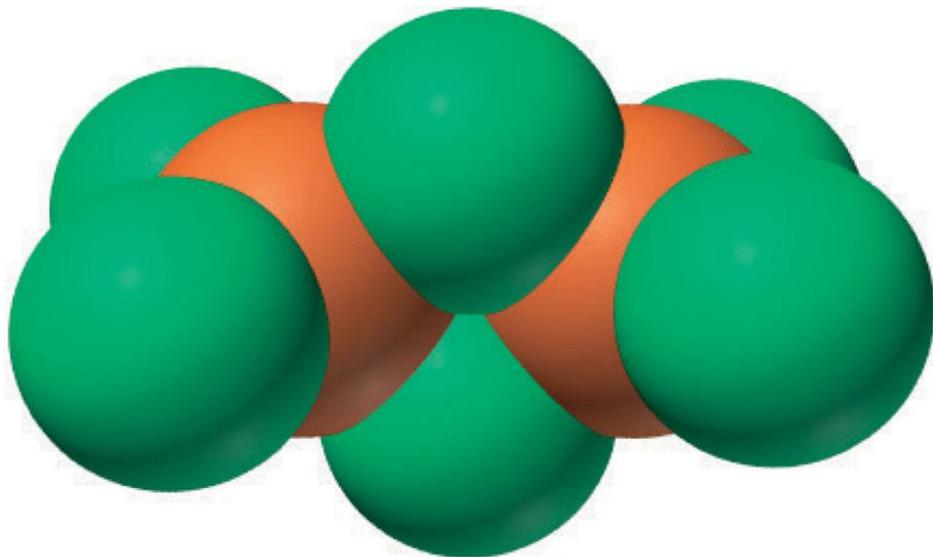
- ❑ Il fluoro forma un legame  $\pi$  più forte con il boro grazie al piccolo raggio atomico che favorisce la sovrapposizione degli orbitali 2p degli elementi del secondo periodo rispetto agli elementi dei periodi superiori.
- ❑ Quando una base di Lewis reagisce con  $BX_3$  formando un nuovo legame  $\sigma$  il legame  $\pi$  deve essere rotto
- ❑ Più forte è tale legame meno favorita è la reazione

➔ L'acidità degli alogenuri è  $BF_3 < BCl_3 < BBr_3 < BI_3$  (acido di Lewis più forte)

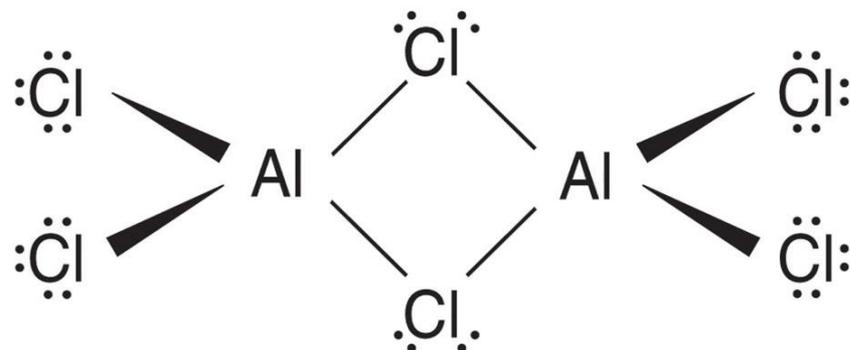
(anche se elettronegatività  $I < Br < Cl < F$ )

I composti del boro sono spesso elettroneficienti e si comportano come **acidi di Lewis** accettando una coppia di e<sup>-</sup>.





**Figura 14.8** Struttura dimerica del cloruro di alluminio gassoso. Nonostante il nome, il tricloruro di alluminio esiste in fase gassosa come dimero,  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ .

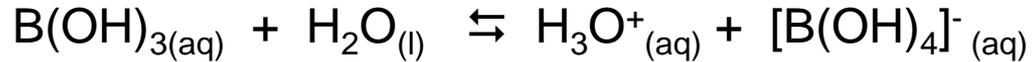


I composti degli elementi del Gruppo 3A hanno maggior carattere covalente dei corrispondenti elementi del Gruppo 2A.

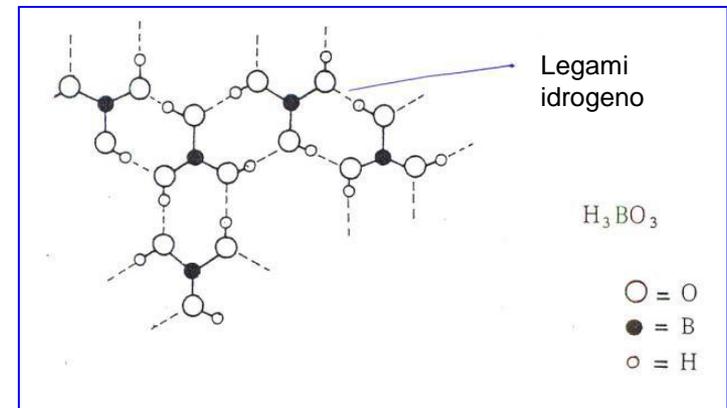
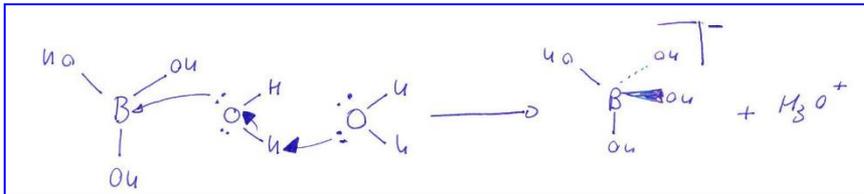
L'alluminio ha le caratteristiche fisiche di un metallo, ma i suoi alogenuri esistono come *dimeri* covalenti.

- **Acido borico  $B(OH)_3$**

- Acido debolissimo -  $K_a = 10^{-9.2}$



- $B(OH)_3$  agisce da acido di Lewis formando con l'acqua il complesso  $H_2O-B(OH)_3$  tetracoordinato che è il reale donatore di protoni (acido di Bronstaed)



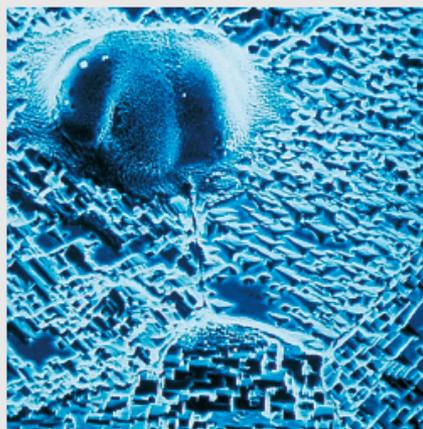
## Reazioni rappresentative

Si noti che nelle reazioni 1÷3 gli elementi (E), per reagire, richiedono di solito temperature più alte di quelle richieste dagli elementi dei Gruppi 1A(1) e 2A(2). Si noti lo stato di ossidazione inferiore di Tl. Le reazioni 4÷6 mostrano alcuni composti in importanti processi industriali.

1. Gli elementi reagiscono lentamente, o non reagiscono affatto, con l'acqua:

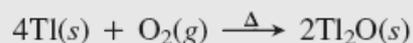
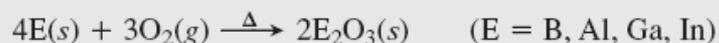


Al si ricopre di uno strato di  $\text{Al}_2\text{O}_3$  che impedisce ulteriori reazioni (vedi fotografia).



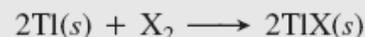
fotografia al microscopio elettronico del rivestimento di ossido su una superficie di alluminio

2. Quando vengono fortemente riscaldati in  $\text{O}_2$  puro, tutti gli elementi formano ossidi:



L'acidità degli ossidi decresce dall'alto verso il basso lungo il gruppo:  $\text{B}_2\text{O}_3$  (debolmente acido)  $>$   $\text{Al}_2\text{O}_3$   $>$   $\text{Ga}_2\text{O}_3$   $>$   $\text{In}_2\text{O}_3$   $>$   $\text{Tl}_2\text{O}$  (fortemente basico), e l'ossido +1 è più basico dell'ossido +3.

3. Tutti gli elementi del gruppo riducono gli alogeni ( $\text{X}_2$ ):



I triallogenuri  $\text{BX}_3$  sono composti covalenti volatili. I triallogenuri di Al, Ga e In sono (in prevalenza) solidi ionici, ma esistono come dimeri covalenti nella fase gassosa; l'atomo 3A raggiunge così un livello elettronico esterno completo.

4. Il trattamento di  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con acidi è importante nella depurazione dell'acqua:



In acqua,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaO}$  formano un colloide che facilita la rimozione delle particelle in sospensione.

5. La reazione complessiva nella produzione di alluminio metallico è un processo redox:



Questo processo viene fatto svolgere elettrochimicamente in presenza di criolite ( $\text{Na}_2\text{AlF}_6$ ), che abbassa la temperatura di fusione della miscela di reagenti e partecipa alle reazioni.

6. Una reazione di spostamento produce arseniuro di gallio, GaAs (vedi nota a margine, p. 537):



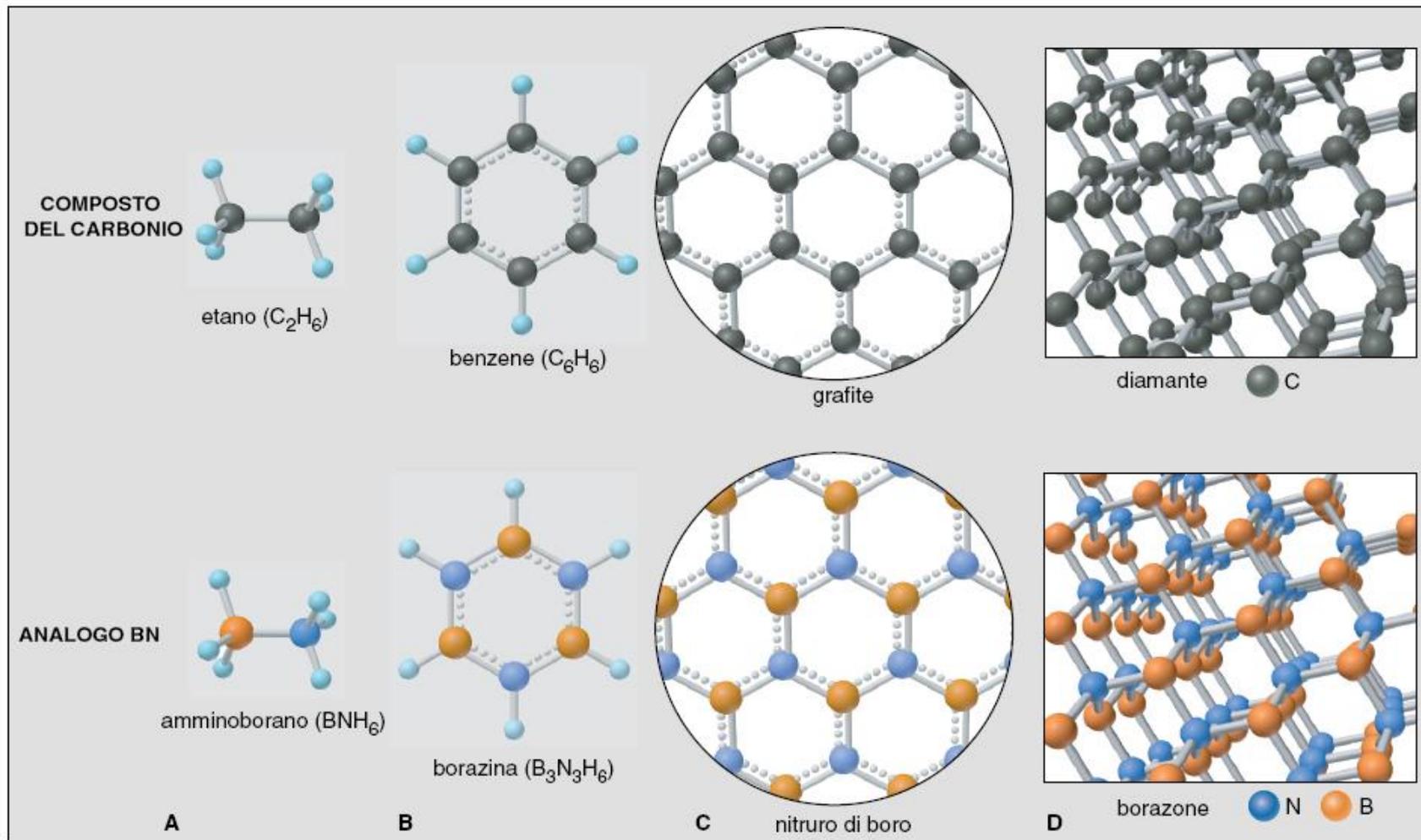
## Composti importanti

1. Ossido di boro ( $B_2O_3$ ). È usato nella produzione di vetro borosilicato (*vedi nota a margine, p. 538*).
2. Borace ( $Na_2[Ba_4O_5(OH)_4] \cdot 8H_2O$ ). È un'importante fonte minerale di composti del boro e di  $B_2O_3$ . È usato come materiale isolante incombustibile e come detersivo in polvere.
3. Acido borico [ $H_3BO_3$  o  $B(OH)_3$ ]. È usato come disinfettante per usi esterni, collirio e insetticida.
4. Diborano ( $B_2H_6$ ). È un potente riducente suscettibile di impiego come propellente per razzi. È usato per sintetizzare borani superiori, composti che hanno condotto a nuove teorie sul legame chimico.
5. Solfato di alluminio (allume),  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ . Usato per la purificazione delle acque, per la conciatura del

pellame, come fissante dei coloranti dei tessuti e come antitraspirante.

6. Ossido di alluminio ( $Al_2O_3$ ). È un importante composto nella fonte naturale (bauxite) di Al metallico. È usato come abrasivo nella carta abrasiva, nei dispositivi di sabbatura e taglio, e nei dentifrici. Si presenta sotto forma di grandi cristalli con impurità costituite da ioni metallici, spesso di qualità di gemma. È usato come supporto inerte per la cromatografia. Nelle forme fibrose, è utilizzato per tessuti termoresistenti; è usato anche per rinforzare ceramiche e metalli.

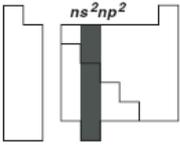
7.  $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ . Diventa un superconduttore ad alta temperatura di transizione, 125 K, che può facilmente essere raggiunta con  $N_2$  liquido.



**Figura 14.9** Similarità fra sostanze contenenti legami C—C e sostanze contenenti legami B—N. Si noti che, in ciascun caso, B raggiunge un ottetto elettronico legandosi con N ricco di elettroni. **A.** L'etano e il suo analogo BN. **B.** Il benzene e la borazina, detta spesso "benzene inorganico". **C.** La grafite e la simile struttura esagonale estesa del nitruro di boro. **D.** Il diamante e il borazone hanno la stessa struttura cristallina e sono tra le sostanze più dure che si conoscano.

# LEGENDA

- Numero atomico
- Simbolo**
- Massa atomica
- Valenza e configurazione elettronica
- Stati di ossidazione comuni



## GRUPPO 4A(14)

### RITRATTO DI FAMIGLIA

### Gruppo 4A(14): la famiglia del carbonio

6 <b>C</b> 12.01 $2s^2 2p^2$ (-4, +4, +2)	
14 <b>Si</b> 28.09 $3s^2 3p^2$ (-4, +4)	
32 <b>Ge</b> 72.61 $4s^2 4p^2$ (+4, +2)	
50 <b>Sn</b> 118.7 $5s^2 5p^2$ (+4, +2)	
82 <b>Pb</b> 207.2 $6s^2 6p^2$ (+4, +2)	
114 (285) $7s^2 7p^2$	Observed in experiments at Dubna, Russia, in 1998

Atomic radius (pm)

C  
77

Si  
118

Ge  
122

Sn  
140

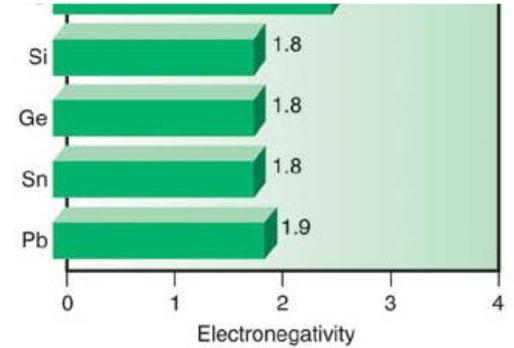
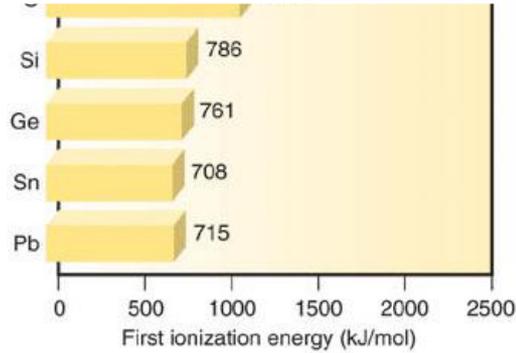
Pb  
146

Ionic radius (pm)

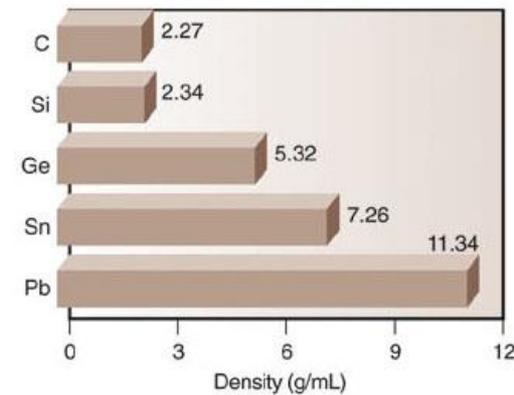
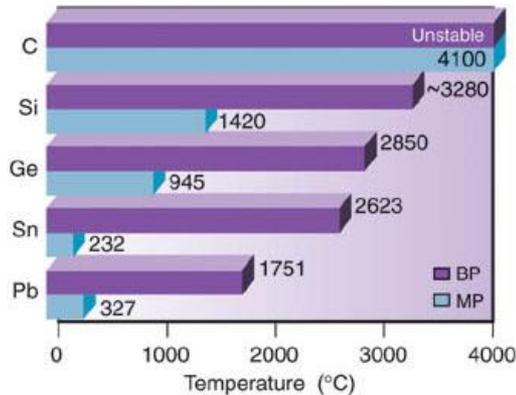


$Sn^{2+}$   
118

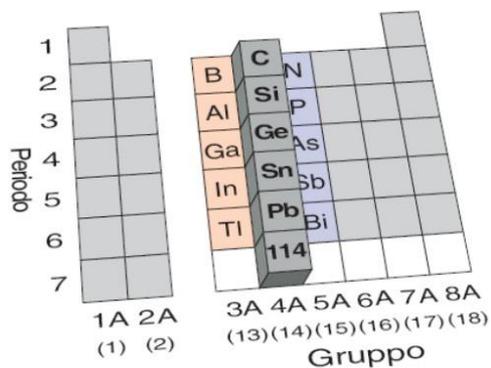
$Pb^{2+}$   
119



### Proprietà atomiche



### Proprietà fisiche



**Figura 14.18** Guardando indietro al Gruppo 3A(13) e avanti al gruppo 5A(15) dal punto di vista del Gruppo 4A(14).



Element	Ionization Energy (kJ mol <sup>-1</sup> )	Electron Affinity (kJ mol <sup>-1</sup> )	Melting Point (°C)	Boiling Point (°C)	Electro-negativity
C	1086	122	4100	a	2.544
Si	786	134	1420	3280 <sup>b</sup>	1.916
Ge	762	120	945	2850	1.994
Sn	709	120	232	2623	1.824
Pb	716	35	327	1751	1.854

- Diminuzione della T di fusione tra C e Si: legami nel Si sono più lunghi e deboli rispetto a C
- Tra Ge e Sn, cambia il tipo di legame, da covalente a metallico

Gli **allotropi** sono diverse forme cristalline o molecolari dello stesso elemento.



Un allotropo è di solito più stabile di un altro a una data pressione e temperatura.

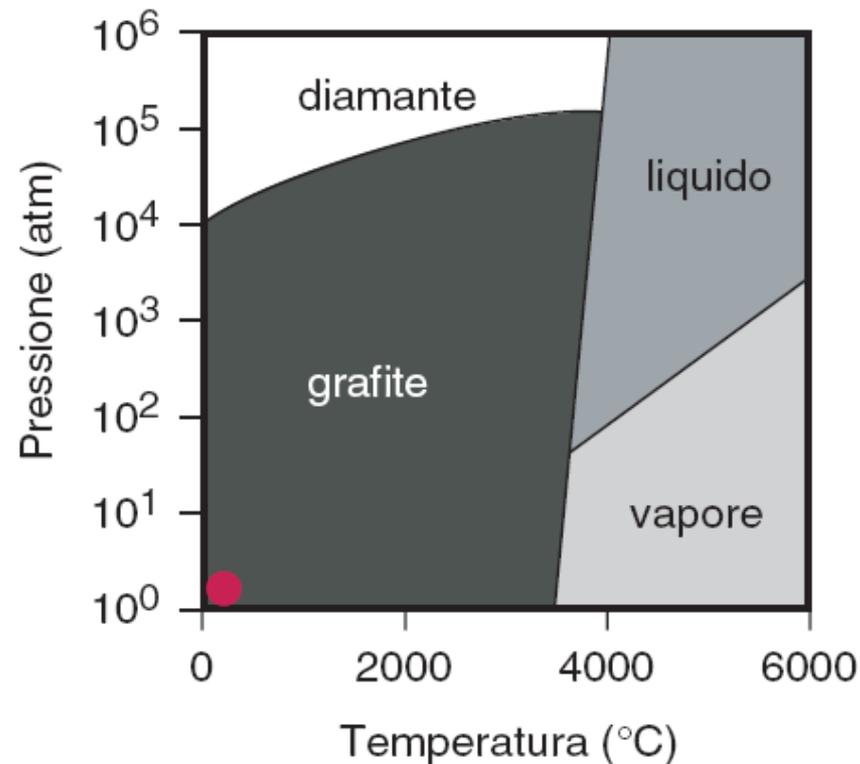
Il **carbonio** ha diversi allotropi: grafite, diamante, fullerene.

Lo **stagno** ha due allotropi: lo stagno  $\beta$  bianco e lo stagno  $\alpha$  grigio.

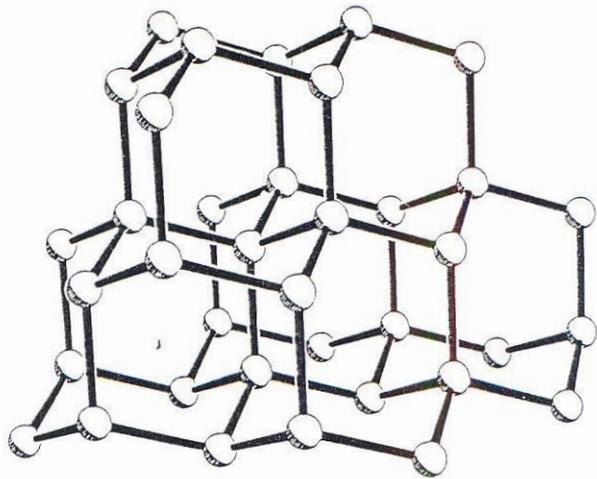
**Tabella 14.2** Tipo di legame e processo di fusione nei Gruppi 3A(13), 4A(14) e 5A(15)

Periodo	Gruppo 3A(13)				Gruppo 4A(14)				Gruppo 5A(15)				Legenda	
	Elemento	Tipo di legame	Temperatura di fusione (°C)	$\Delta H_{fus}$ (kJ/mol)	Elemento	Tipo di legame	Temperatura di fusione (°C)	$\Delta H_{fus}$ (kJ/mol)	Elemento	Tipo di legame	Temperatura di fusione (°C)	$\Delta H_{fus}$ (kJ/mol)		
2	<b>B</b>		2180	23,6	<b>C</b>		4100	Molto alta	<b>N</b>		-210	0,7		metallico
3	<b>Al</b>		660	10,5	<b>Si</b>		1420	50,6	<b>P</b>		44,1	2,5		reticolo covalente
4	<b>Ga</b>		30	5,6	<b>Ge</b>		945	36,8	<b>As</b>		816	27,7		molecola covalente
5	<b>In</b>		157	3,3	<b>Sn</b>		232	7,1	<b>Sb</b>		631	20,0		metallo
6	<b>Tl</b>		304	4,3	<b>Pb</b>		327	4,8	<b>Bi</b>		271	10,5		metalloide

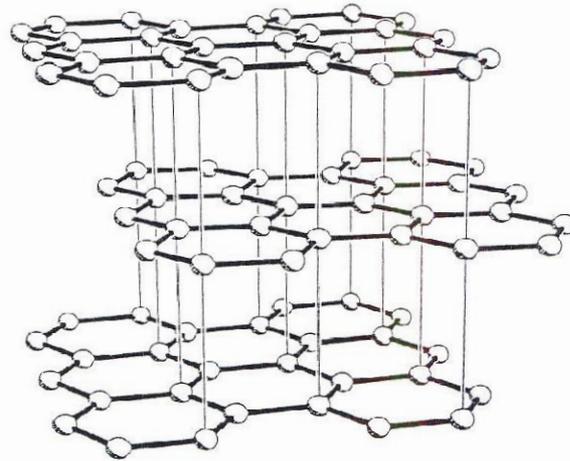
Legenda	
	metallico
	reticolo covalente
	molecola covalente
	metallo
	metalloide
	non metallo



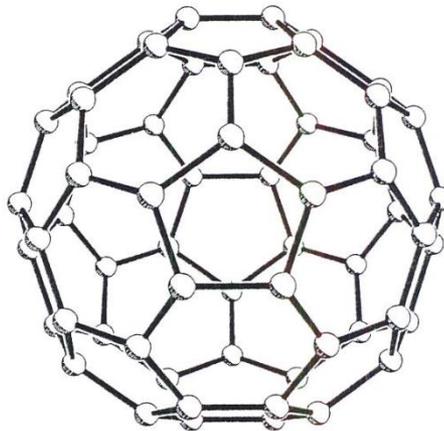
**Figura 14.12** Diagramma di fase del carbonio. La grafite è la forma di carbonio più stabile in condizioni ordinarie (*circoletto rosso in basso all'estrema sinistra*). Il diamante è più stabile a pressioni molto alte.



structure of cubic diamond.



structure of hexagonal graphite.



structure of Buckminsterfullerene, C<sub>60</sub>.

# L'elemento carbonio – Diamante e Grafite

## Diamante

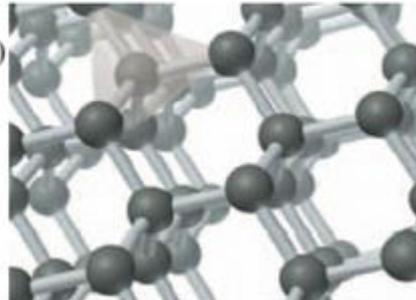
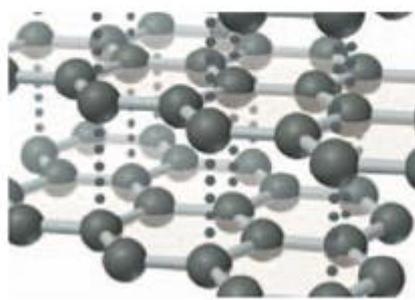
- Isolante
- Duro
- Trasparente
- Elevata conducibilità termica
- Alto indice di rifrazione

## Grafite

- Buon conduttore
- Tenera e sfaldabile
- Nera
- Debole lucentezza metallica

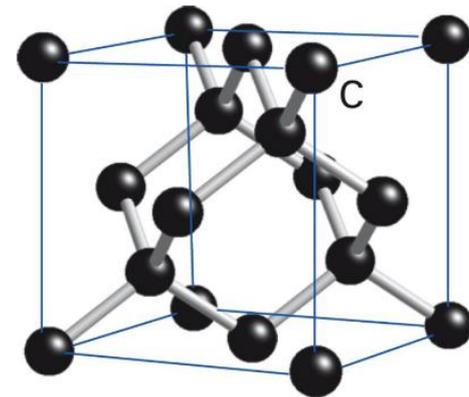
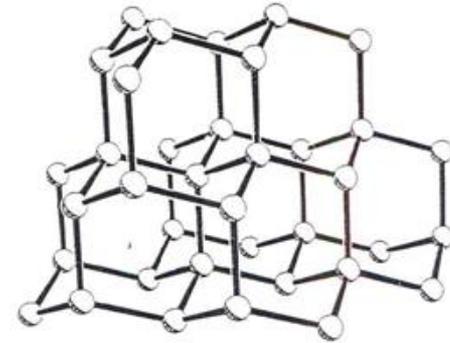
### Confronto delle proprietà del diamante e della grafite

Proprietà	Grafite	Diamante
Densità (g/cm <sup>3</sup> )	2,27	3,51
Durezza	<1 (molto tenera)	10 (la sostanza più dura)
Temperatura di fusione (K)	4100	4100
Colore	Nero lucente	Trasparente incolore
Conducibilità elettrica	Alta (lungo i piani reticolari)	Nulla
$\Delta H_{\text{comb}}^0$ (kJ/mol)	-393,5	-395,4
$\Delta H_f^0$ (kJ/mol)	0 (stato standard)	1,90



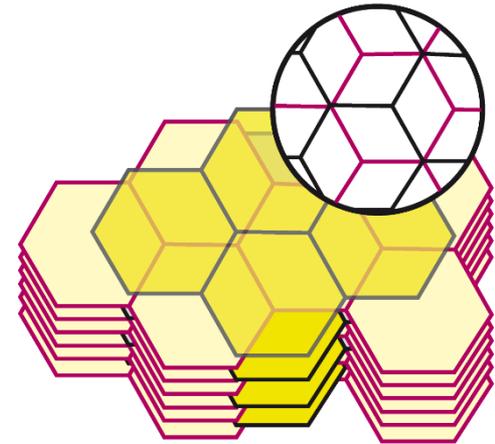
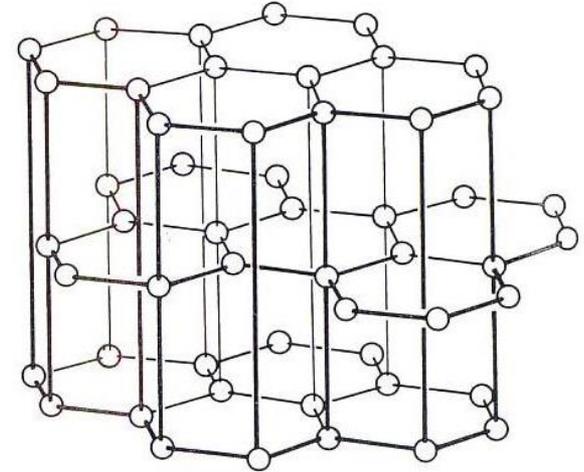
- **Struttura del diamante**

- Struttura cubica
- Reticolo tridimensionale, rigido, covalente
- Ogni atomo di C è legato a quattro atomi di C disposti ai vertici di un tetraedro mediante legami  $\sigma$  (C ibridizzato  $sp^3$ )
- Lunghezza di legame C-C 154 pm



- **Struttura della grafite**

- Strati planari sovrapposti di grafene nei quali ogni atomo di C è legato a tre atomi primi vicini di C con legami  $\sigma$  (C ibridizzato  $sp^2$ ) e gli orbitali p perpendicolari al piano formano legami  $\pi$  delocalizzati sull'intero piano
- Lunghezza di legame C-C 142 pm
- I piani sono tenuti insieme da forze deboli di Van der Waals (335 pm distanza tra i piani)



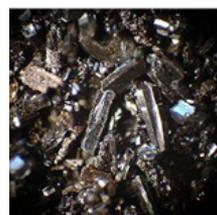
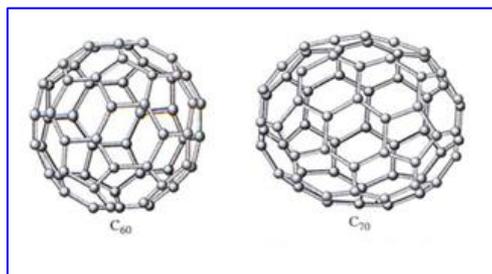
Fullerenes = spherical or tubular C oligomers of 5- and 6 membered rings

- i. Buckminsterfullerene =  $C_{60}$  discovered in 1985 (Nobel Prize)
- ii. Found in nature at meteorite impact sites
- iii.  $C_{70}$ ,  $C_{80}$ , Carbon Nanotubes prepared soon after by Laser vaporization of graphite: Kroto, Curl, Smalley 1996 Nobel Prize in Chemistry
- iv. Easily functionalized and used to trap small molecules
- v. Hard to synthesize in large amounts
- vi. Non-fullerene  $-C-C\equiv C-C\equiv C-C\equiv C-$  also identified in nature

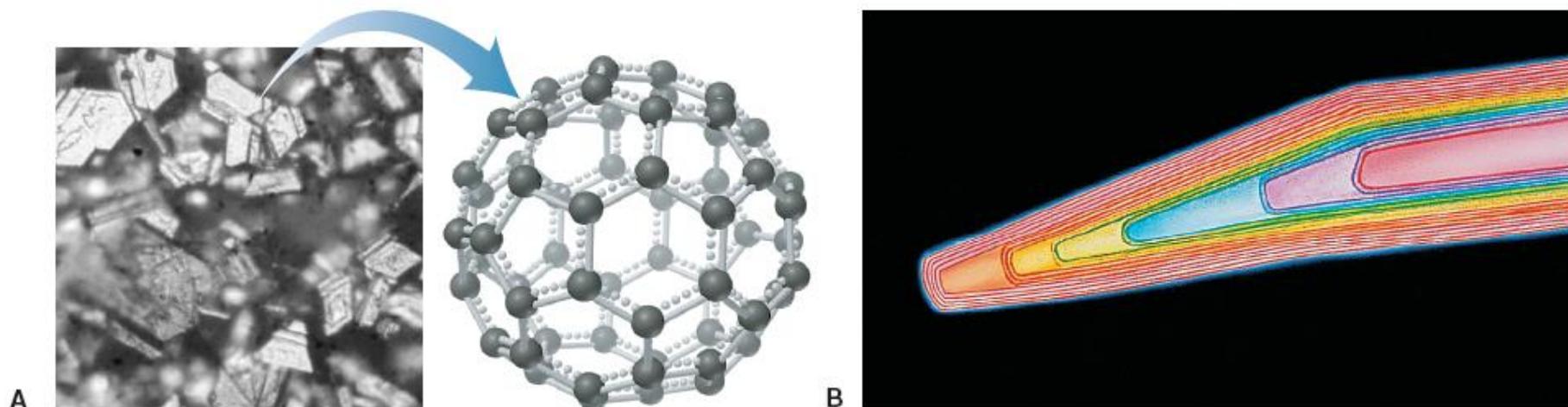
Graphene: «single layer of carbon», Nobel Prize 2010

Si and Ge also have diamond structures, but much weaker bonds

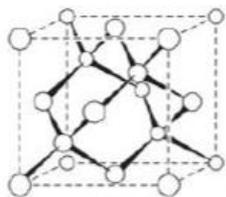
Ge(mp) = 945 °C while C(mp) = 4100 °C



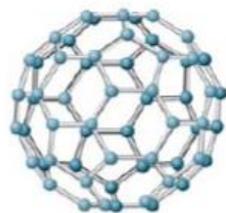
Crystalline  $C_{60}$



**Figura 14.13** Buckyball e nanotubi. **A.** Sono mostrati cristalli di buckminsterfullerene ( $C_{60}$ ) da cui deriva un modello ball-and-stick (a “sferette e bastoncini”). La madre dei fullereni, la “buckyball”, è una molecola a forma di pallone da calcio costituita da 60 atomi di carbonio. **B.** I nanotubi sono singoli tubi o, come è mostrato in questa fotografia (colorata) al microscopio elettronico, tubi concentrici simili a grafite con estremità di fullerene (vedi *Gallery*, Capitolo 10).



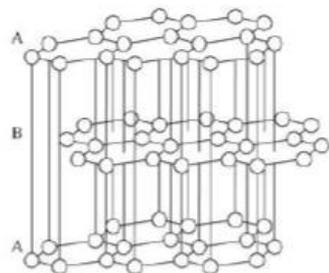
Diamond



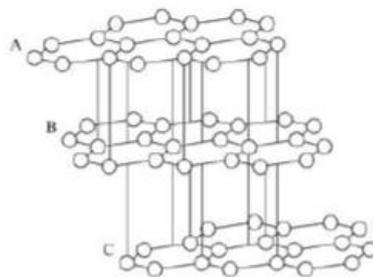
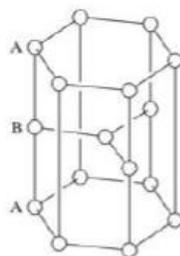
C<sub>60</sub>



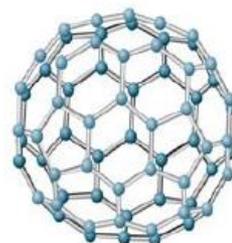
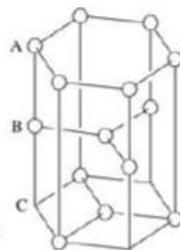
C<sub>60</sub> End view



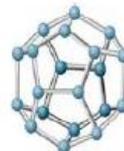
α-Graphite



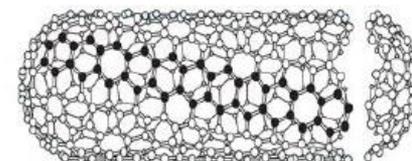
β-Graphite



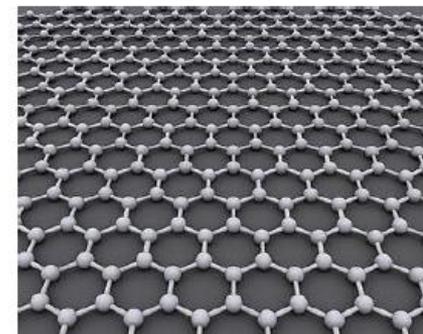
C<sub>70</sub>



C<sub>20</sub>



A carbon nanotube



Graphene

**Property**

**Diamond**

**Graphite**

Density (g cm <sup>-3</sup> )	3.513	2.260
Electrical resistivity (Ωm)	10 <sup>11</sup>	1.375 × 10 <sup>-5</sup>
Standard molar entropy (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	2.377	5.740
C <sub>p</sub> at 25° C (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	6.113	8.527
C—C distance (μm)	154.4	141.5 (within layer) 335.4 (between layers)

Il **carbonio** forma quasi sempre legami covalenti, ma gli elementi più grandi del gruppo formano legami con crescente carattere ionico.

Gli elementi hanno stati di ossidazione multipli. Gli stati di ossidazione **inferiori** diventano predominanti scendendo lungo il gruppo.

Pb e Sn mostrano un maggior carattere metallico nei loro stati di ossidazione inferiori.

$\text{SnCl}_2$  e  $\text{PbCl}_2$  sono solidi bianchi, cristallini, altofondenti.

$\text{SnCl}_4$  è un liquido volatile, solubile in benzene.



Il maggiore carattere metallico dello stagno e del piombo nello stato di ossidazione inferiore. I metalli con più di uno stato di ossidazione presentano un comportamento più metallico nello stato di ossidazione inferiore. I cloruri di stagno(II) e di piombo(II) sono solidi cristallini bianchi. Per contro, i cloruri di stagno(IV) e piombo(IV) sono liquidi volatili, la qual cosa indica la presenza di molecole singole.

Il carbonio forma due ossidi gassosi molto diffusi, CO e CO<sub>2</sub>. Gli altri elementi del Gruppo 4A(14) formano ossidi solidi covalenti reticolari o ionici.

**Carbon Monoxide :C≡O:**

- i. Stable carbon with only 3 bonds
- ii. Toxic gas byproduct of combustion; takes place of O<sub>2</sub> in hemoglobin

**Carbon Dioxide O=C=O**

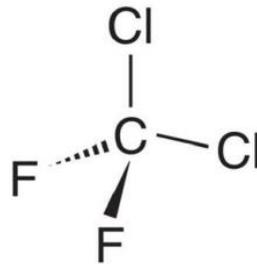
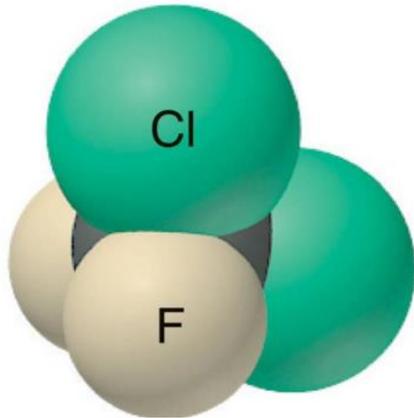
- i. Component of the atmosphere; product of respiration and combustion
- ii. Greenhouse effect = reabsorption of heat bouncing off Earth
  - Carbon dioxide concentrations increasing since industrial revolution
  - Global Climate change is predicted

Il carbonio si lega con l'ossigeno formando ***carbonati***.

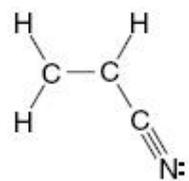
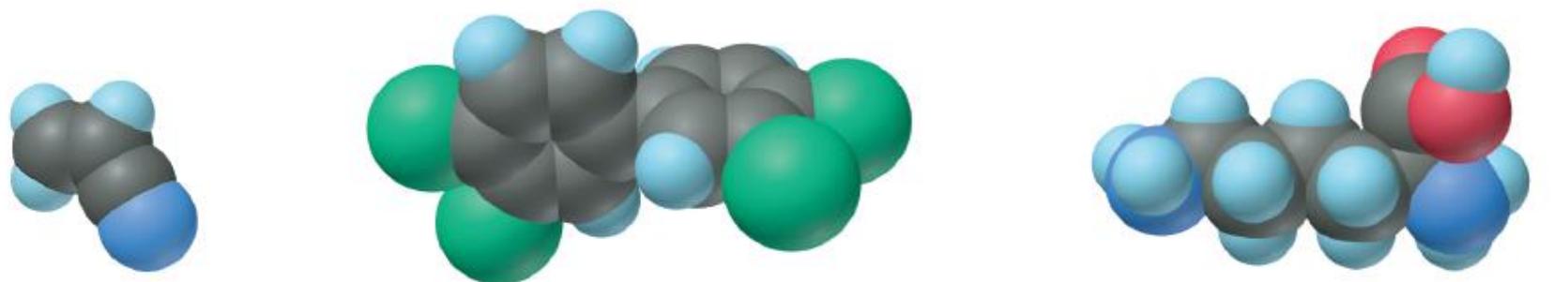


I carbonati metallici, quali  $\text{CaCO}_3$ , sono la principale forma minerale.

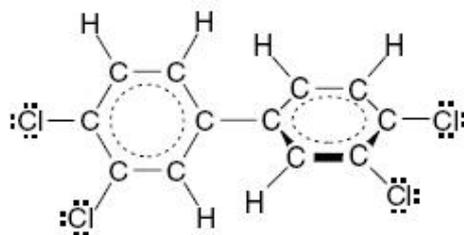
Gli alogenuri di carbonio sono molto usati come solventi.



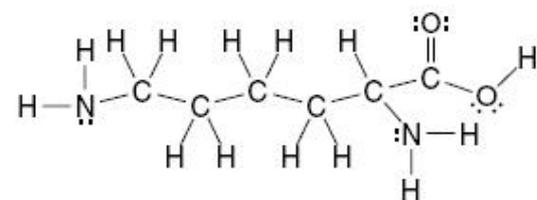
I CFC sono chimicamente e termicamente stabili, atossici e ininfiammabili. Sono eccellenti detergenti per componenti elettronici, fluidi refrigeranti nei frigoriferi e nei condizionatori d'aria, e propellenti nelle bombole aerosol ma si decompongono molto lentamente vicino alla superficie terrestre e si comportano come gas serra. Quando raggiungono la stratosfera, sono bombardati dalle radiazioni UV e si decompongono rilasciando atomi Cl liberi che iniziano reazioni di distruzione dell'ozono.



acrinonitrile



PCB



lisina

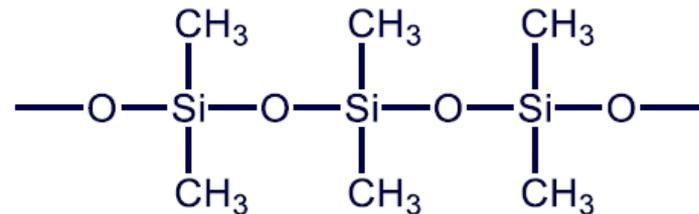
**Figura 14.15** Tre dei molti milioni di composti organici noti del carbonio. L'acrinonitrile, un precursore delle fibre acriliche. Il PCB, uno dei bifenili policlorurati. La lisina, uno di circa 20 amminoacidi che sono presenti nelle proteine.

Il silicio si lega all'ossigeno formando unità ripetitive   $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$  che si trovano nei **silicati** e nei **siliconi**.

L'unità costitutiva dei silicati è il gruppo tetraedrico **ortosilicato**,  $-\text{SiO}_4-$ .

I minerali silicati sono la forma dominante di materia nel mondo non vivente (per es. argilla, sabbia e alcune pietre semi-preziose).

I polimeri siliconici sono sostanze artificiali costituite da atomi Si e O alternati. Sono polimeri sintetici che hanno molte applicazioni.

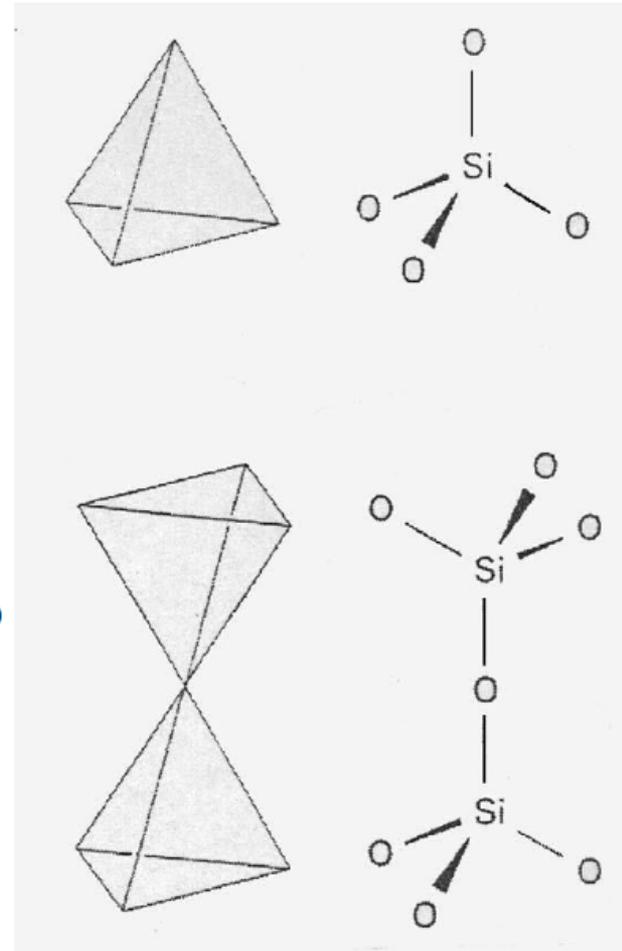


## silicati

La grande **affinità** del silicio per l'ossigeno spiega l'esistenza di una grande varietà di **silicati** e **composti Si/O** sintetici, che sono importanti in mineralogia, nei processi industriali e in laboratorio.

⇒ Nella grande maggioranza dei silicati si riscontra il Si in **coordinazione tetraedrica**.

Le complicate strutture si razionalizzano meglio disegnando l'unità **SiO<sub>4</sub>** come **tetraedro** (Si al centro e O ai vertici). In generale questi tetraedri condividono i vertici e (più raramente) gli spigoli o le facce.



## Reazioni rappresentative

Le reazioni 1 e 2 riguardano tutti gli elementi (E); le reazioni 3÷7 riguardano impieghi industriali dei composti di C e Si.

1. Gli elementi di questo gruppo vengono ossidati dagli alogeni:

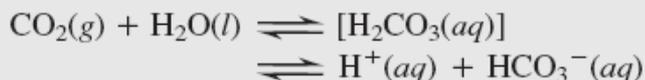


Gli alogenuri +2 sono più stabili nel caso dello stagno e del piombo:  $SnX_2$  e  $PbX_2$ .

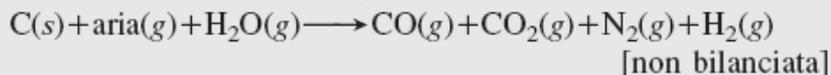
2. Gli elementi di questo gruppo vengono ossidati da  $O_2$ :



Pb forma l'ossido +2,  $PbO$ . Gli ossidi diventano progressivamente più basici dall'alto verso il basso lungo il gruppo. La reazione di  $CO_2$  e  $H_2O$  è la causa della debole acidità delle acque naturali non inquinate:



3. L'aria e il vapore acqueo fatti fluire sul coke rovente producono miscele combustibili gassose:



4. Gli idrocarburi reagiscono con  $O_2$  per formare  $CO_2$  e  $H_2O$ . La reazione per il metano può essere utilizzata per generare calore o energia elettrica:



5. Alcuni carburi metallici reagiscono con l'acqua per produrre acetilene:



Il gas è utilizzato per produrre altri composti organici e come combustibile nella saldatura.

6. I freon (clorofluorocarburi) si ottengono fluorurando il tetracloruro di carbonio:

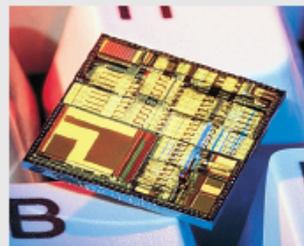


La produzione di triclorofluorometano (freon-11), il principale refrigerante su scala mondiale, è in corso di eliminazione a causa dei suoi effetti fortemente nocivi sull'ambiente (*vedi nota a margine, p. 538*).

7. La silice viene ridotta per formare silicio elementare:



Il silicio grezzo è reso ultrapuro mediante la raffinazione a zone (*vedi Gallery, Capitolo 13*) per la fabbricazione di



microprocessori (chip) per computer (*vedi fotografia*).

microprocessore per computer

## Composti importanti

1. Monossido di carbonio (CO). È usato come combustibile gassoso, come precursore di composti organici e come reagente nella purificazione del nichel. Si forma nei motori a combustione interna, da cui viene emesso nell'aria dove costituisce un inquinante tossico.
2. Diossido di carbonio (CO<sub>2</sub>), comunemente detto anidride carbonica. È il componente dell'atmosfera che le piante fotosintetizzanti utilizzano per produrre carboidrati e O<sub>2</sub>. È il prodotto di ossidazione finale di tutti i combustibili a base di carbonio; il suo aumento nell'atmosfera sta causando il riscaldamento globale (planetario). È utilizzato nell'industria come gas refrigerante, come gas di inertizzazione (sostituzione dell'aria con un gas inerte attorno a un incendio) negli estintori, e come gas effervescente nelle bevande gasate. Viene combinato con NH<sub>3</sub> per formare urea per la produzione di fertilizzanti e materie plastiche.
3. Metano (CH<sub>4</sub>). È usato come combustibile e nella produzione di molti composti organici. È il principale componente del gas naturale. Si forma per decomposizione anaerobica delle piante (gas di palude), per opera di microrganismi nelle termiti e in alcuni mammiferi. Può contribuire al riscaldamento globale (planetario).
4. Diossido di silicio (SiO<sub>2</sub>). Esiste in molte forme amorfe (vetrose) e cristalline, di cui il quarzo è la più comune. È usato

nella produzione del vetro e come materiale di supporto inerte in cromatografia.

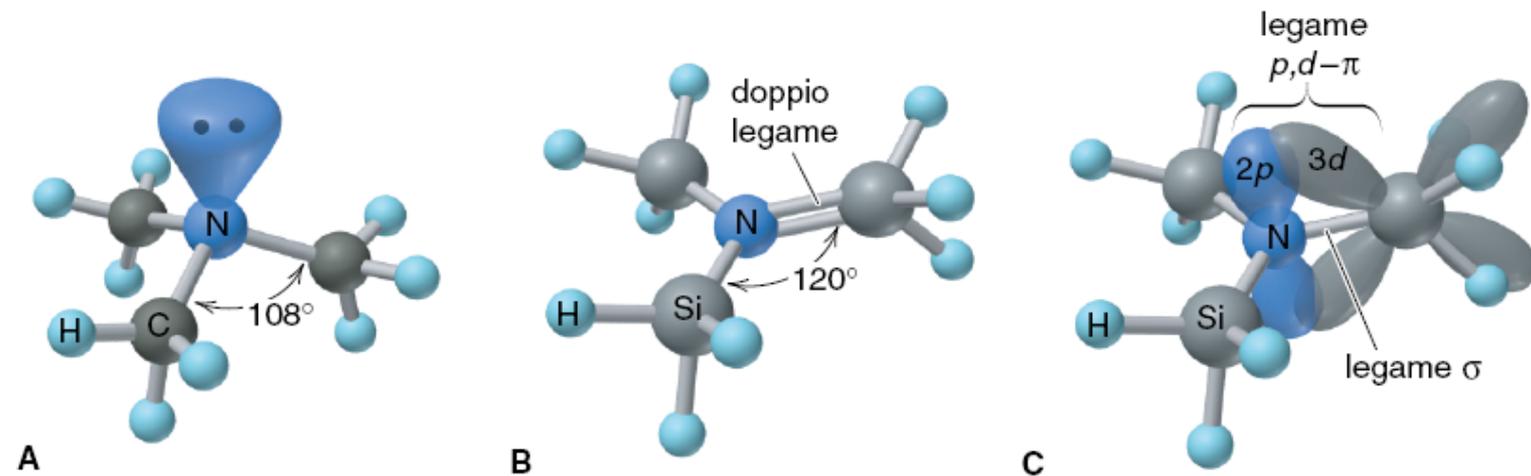
5. Carburo di silicio (SiC). Comunemente detto *carborundum*, è un importante abrasivo industriale e un materiale ceramico altamente refrattario per impieghi che richiedono resistenza alle alte temperature.

Può essere drogato per formare un semiconduttore ad alta temperatura di transizione.

6. Composti organostannici (R<sub>4</sub>Sn). Sono usati per stabilizzare il PVC [poli(vinil)cloruro], le materie plastiche (vedi *fotografia*), e per vulcanizzare le gomme siliciche. Sono impiegati come biocida agricolo nella lotta contro gli insetti e i funghi nocivi e le piante infestanti.

7. Piombo tetraetile [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Pb]. Era usato un tempo come additivo (antidettonante) delle benzine per migliorare il rendimento del carburante, ma oggi il suo impiego è proibito perché esso disattiva i convertitori catalitici (marmitte catalitiche) degli autoveicoli. È la principale fonte di piombo come inquinante tossico dell'aria.





**Figura 14.16** L'impatto del legame  $p,d-\pi$  sulla struttura della trisililammina. **A.** La forma molecolare della trimetilammina è *piramidale* trigonale, come quella dell'ammoniaca. **B.** La trisililammina, l'analogo del silicio, ha una forma *planare* trigonale a causa della formazione di un doppio legame tra N e Si. Il modello ball-and-stick mostra una delle tre forme di risonanza. **C.** La coppia solitaria (*ione pair*) in un orbitale  $p$  non ibridato di N si sovrappone a un orbitale  $d$  vuoto di Si per formare un legame  $p,d-\pi$ . Nell'ibrido di risonanza, un orbitale  $d$  su ciascun Si interviene nel legame  $\pi$ .

## SiO<sub>2</sub>

- Duro, resistente, trasparente alla luce visibile e UV.
- Inerte chimicamente.
- Reagisce con alcali a caldo:  $\text{SiO}_2(\text{s}) + 2 \text{NaOH}(\text{l}) \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
- Reagisce con HF:  $\text{SiO}_2(\text{s}) + 6\text{HF}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SiF}_6(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$



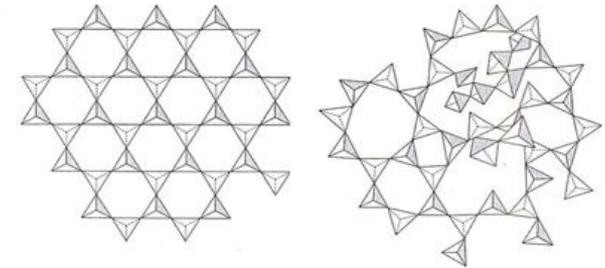
quarzo

## Silice, Silicati e vetri

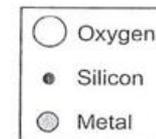
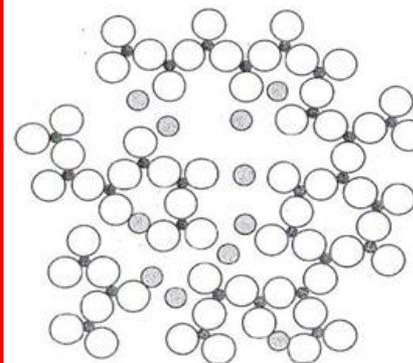
La **silice** e molti **silicati** cristallizzano lentamente e, raffreddando la fusione a velocità appropriata, si possono ottenere **solidi amorfi**, i **vetri**. Come per i liquidi, la struttura è ordinata entro distanze di pochi intervalli interatomici. A differenza dei liquidi, però, la loro **viscosità** è elevatissima, e sotto molti aspetti essi si comportano come solidi.

La **composizione** dei vetri ai silicati incide fortemente sulle loro **proprietà fisiche**.

Il quarzo fuso ( $\text{SiO}_2$  amorfa), si ammorbidisce intorno ai  $1600^\circ \text{C}$ , il vetro al borosilicato (con ossido di boro) si ammorbidisce a circa  $800^\circ \text{C}$ , e il vetro cristallo (che contiene ossidi di piombo ed è fortemente rifrangente) a temperature ancora più basse. Tutto ciò dipende dal fatto che i responsabili della rigidità dell'intelaiatura sono i **ponti Si-O-Si**. Quando si incorporano ossidi basici come  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{CaO}$ , essi reagiscono con  $\text{SiO}_2$  fusa e trasformano i ponti Si-O-Si in gruppi Si-O terminali, abbassando con ciò la temperatura di ammorbidimento.

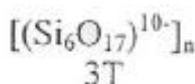
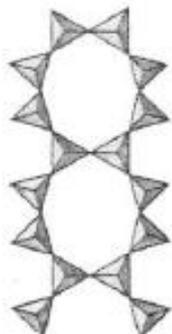
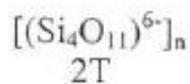
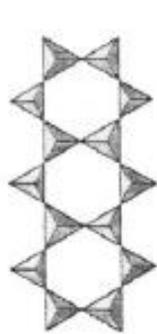
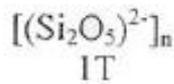
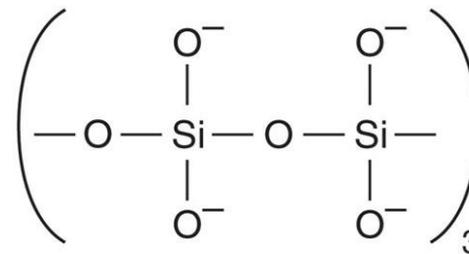
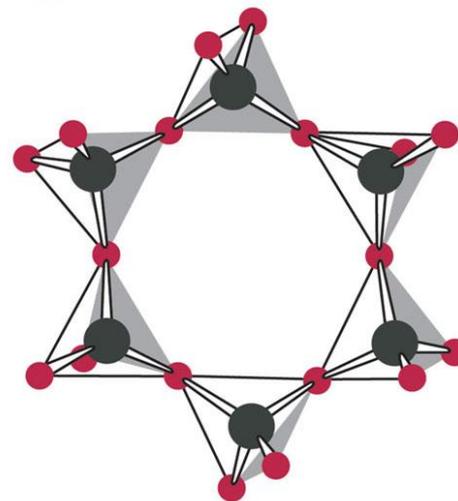
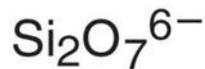
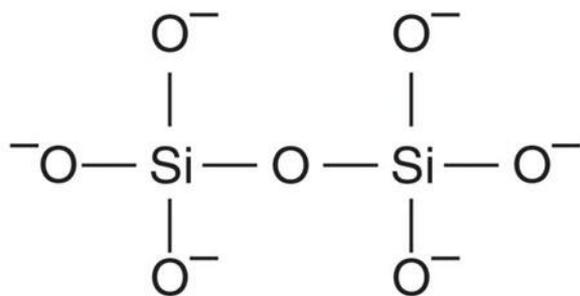
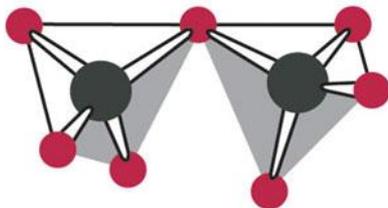
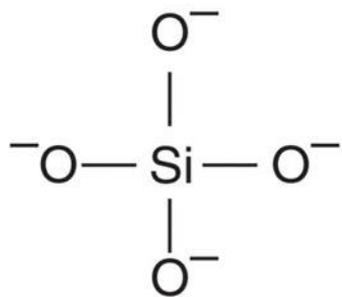
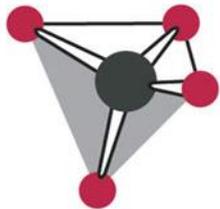


Schematic structure of crystalline (left) and amorphous silica (right). In the crystalline forms of silica the  $[\text{SiO}_4]$  tetrahedra (the silicon atoms are located in the center of the tetrahedra, and the oxygen atoms at the vertices) are regularly arranged. There is no long-range order in the amorphous form.



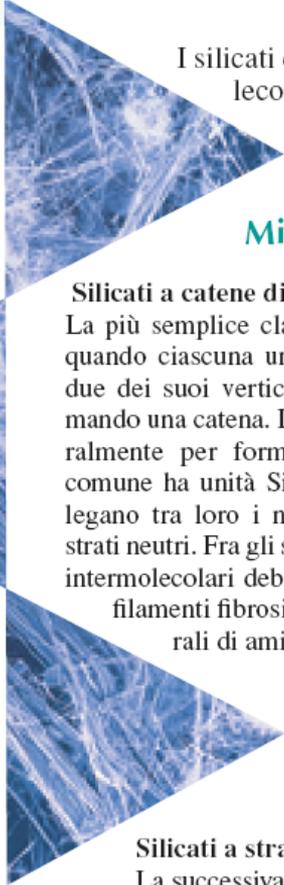
Schematic two-dimensional drawing of the structure of a silicate glass. The fourth oxygen atom of each  $[\text{SiO}_4]$  tetrahedron positioned above or below the silicon atom is not drawn for clarity.

# Strutture degli anioni silicato in alcuni minerali



# Minerali silicatici e polimeri siliconici

RY GALLERY GALLERY GALLERY



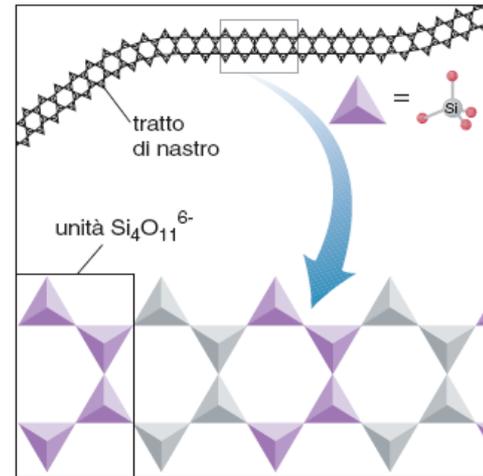
Amianto

I silicati e i siliconi illustrano elegantemente come l'organizzazione a livello molecolare si manifesta nelle proprietà delle sostanze macroscopiche. È interessante che entrambi questi tipi di materiali presentino le stesse tre classi strutturali: catene, strati e impalcature.

## Minerali silicatici

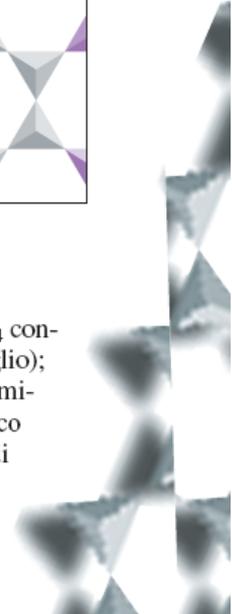
### Silicati a catene di tetraedri (inosilicati)

La più semplice classe strutturale di silicati si ha quando ciascuna unità tetraedrica  $\text{SiO}_4$  condivide due dei suoi vertici O con altre unità  $\text{SiO}_4$ , formando una catena. Due catene possono legarsi lateralmente per formare un nastro; il nastro più comune ha unità  $\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-}$  ripetute. Ioni metallici legano tra loro i nastri polianionici per formare strati neutri. Fra gli strati si esercitano soltanto forze intermolecolari deboli e il materiale si presenta in filamenti fibrosi, come nella famiglia dei minerali di amianto.



### Silicati a strati di tetraedri (fillosilicati)

La successiva classe strutturale di silicati si ha quando ciascuna unità tetraedrica  $\text{SiO}_4$  condivide tre dei suoi quattro vertici O con altre unità  $\text{SiO}_4$  per formare uno strato (o foglio); si formano doppi strati quando il quarto O è condiviso con un altro strato. Nel talco, il minerale più tenero, gli strati interagiscono mediante forze deboli; perciò, la polvere di talco dà al tatto una sensazione di scivolosità. Se Al sostituisce una parte di Si, o se strati di  $\text{Al}(\text{OH})_3$  si interfogliano con strati di silicati, ne risulta un alluminosilicato, come la caolinite. Differenti sostituzioni e/o interstratificazioni di ioni danno le miche. Nella muscovite, una mica, gli ioni giacciono tra doppi strati di alluminosilicato. La mica si sfalda quando vengono sopraffatte le attrazioni ioniche.



- anfiboli (o asbesti) 2T, che comprendono gli «amianti».
- Gli amianti possiedono molte qualità pregevoli dal punto di vista industriale (sono fibrosi e possono essere tessuti, ma le loro particelle più fini vanno in sospensione nell'aria, e i lavoratori che manipolano il minerale sono soggetti a una degenerazione del tessuto dei polmoni che si può manifestare anche dopo molti anni dall'assunzione

## AMIANTI



Crisotilo



Actinolite



Amosite



Antofillite



Crocidolite



Tremolite

Sono specie in cui **alcuni atomi di Al** sostituiscono atomi di Si.

Gli **alluminosilicati** sono in gran parte responsabili della grandissima **varietà del mondo minerale**.

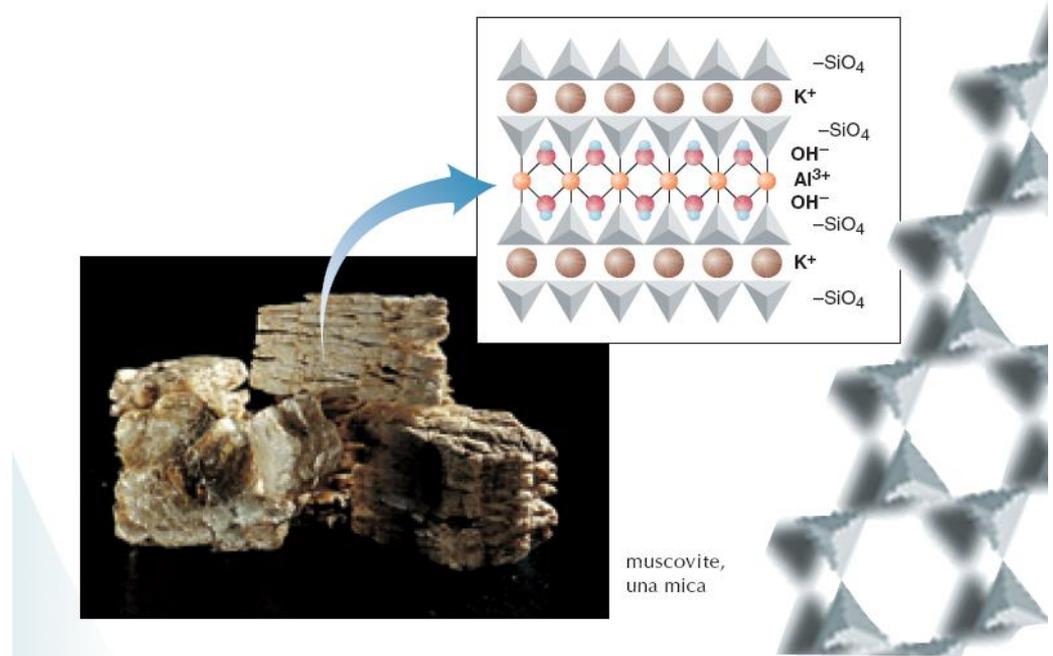
Poiché l'alluminio è presente come Al(III), la sua sostituzione di un Si(IV) aggiunge un'unità alla carica **negativa complessiva**. Per ciascun atomo di Al introdotto al posto di Si, occorre un ulteriore catione, quale  $H^+$ ,  $Na^+$  o  $\frac{1}{2}Ca^{2+}$ . Questi cationi in più determinano un effetto profondo sulle **proprietà dei materiali**.

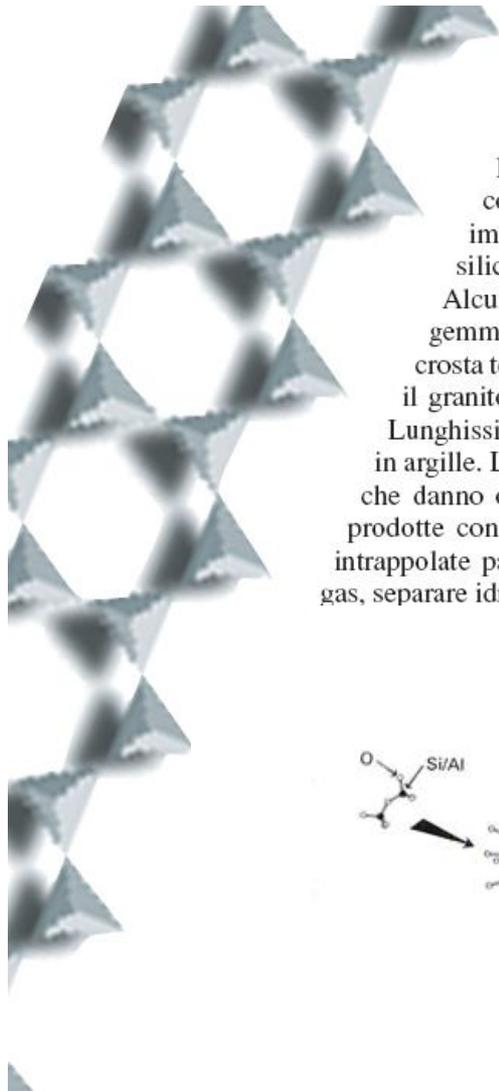
### Alluminosilicati a strati

Molti minerali importanti sono varietà di alluminosilicati **stratificati (fillosilicati)**, contenenti anche metalli quali Mg, Li e Fe: fra di essi le **argille**, il **talco** e varie **miche**.

⇒ Una classe di alluminosilicati è costituita dalla ripetizione di **un solo strato** di silicato, di composizione  $[(Si_2O_5)^{2-}]_n$  con un O terminale per Si. Questo strato interagisce con l'O terminale (che funge da ponte per due metalli M) con uno strato di unità ottaedriche  $[MO_6]$ .

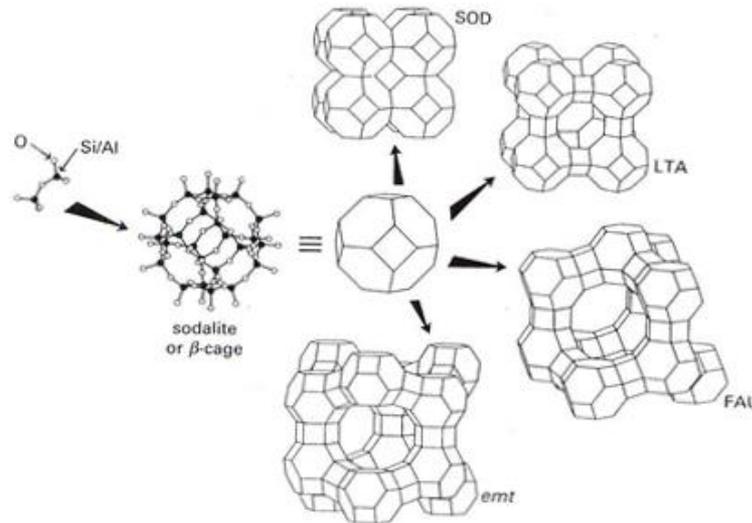
Una classe più vasta di alluminosilicati contiene ioni  $Al^{3+}$  disposti in sandwich fra strati di silicato. Un esempio è la **pirofillite**,  $Al_2(OH)_2Si_4O_{10}$ . Il minerale **talco**,  $Mg_3(OH)_2Si_4O_{10}$ , si ha quando due ioni  $Al^{3+}$  vengono sostituiti da tre  $Mg^{2+}$  nei siti ottaedrici. Nel talco (come nella pirofillite) gli strati sono neutri e, di conseguenza, il talco si fende facilmente.



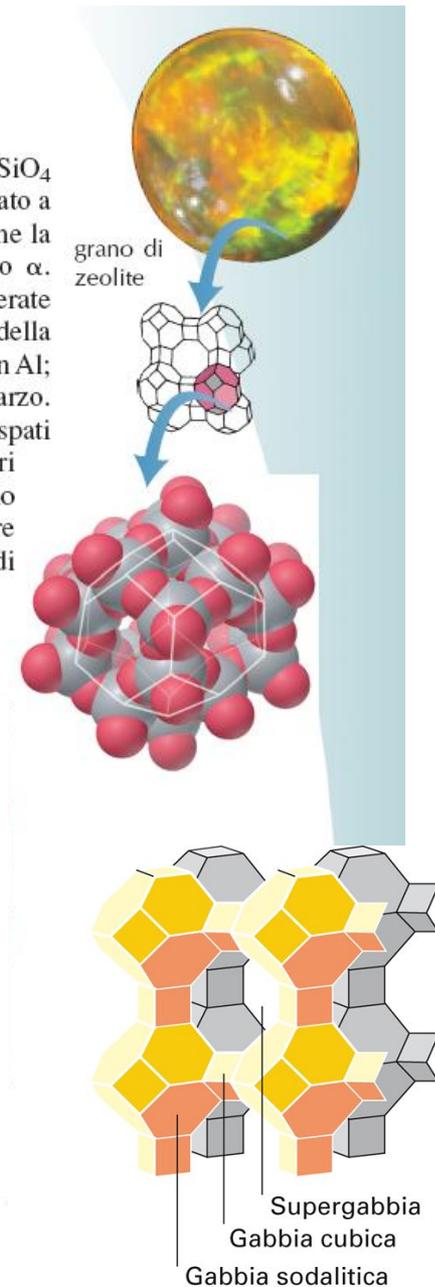


### Silicati a impalcature tridimensionali di tetraedri (tectosilicati)

L'ultima classe strutturale di silicati si ha quando unità  $\text{SiO}_4$  condividono tutti e quattro i vertici O per formare un silicato a impalcature tridimensionali di tetraedri (tectosilicato), come la silice ( $\text{SiO}_2$ ), che si presenta molto spesso come quarzo  $\alpha$ . Alcune delle 12 forme cristalline della silice sono considerate gemme semipreziose. I feldspati, che costituiscono il 60% della crosta terrestre, si formano quando una parte di Si è sostituita con Al; il granito è costituito da microcristalli di feldspato, mica e quarzo. Lunghissimi periodi di degradazione meteorica convertono i feldspati in argille. Le zeoliti hanno strutture tridimensionali aperte di poliedri che danno origine a minuscole gallerie. Le zeoliti sintetiche sono prodotte con cavità di specifiche dimensioni in cui possono essere intrappolate particolari molecole; sono usate per essiccare miscele di gas, separare idrocarburi e preparare catalizzatori.



The figurative construction of four different zeolite frameworks that contain sodalite or  $\beta$ -cages (truncated octahedra). A pair of  $\text{TO}_4$  tetrahedra sharing one vertex is linked into a single sodalite cage. In a less cluttered representation, the oxygen atoms are omitted and the cage is drawn as straight lines connecting the tetrahedral (T) sites (with hidden lines removed). The sodalite cage unit is found in the SOD, LTA, and FAU frameworks. The *emt* framework is a hexagonal variant of FAU that occurs in EMC-2 and to a limited extent in zeolite ZSM-20<sup>21</sup>.



## Polimeri siliconici

### Chimica dei polimeri

La progettazione, la sintesi e la produzione di polimeri costituiscono una delle più grandi branche della chimica moderna, di cui si occupa quasi la metà di tutti i chimici industriali e ingegneri chimici. Un'importante branca della chimica dei polimeri è dedicata allo studio delle proprietà e degli innumerevoli impieghi dei siliconi.

### Siliconi a catena

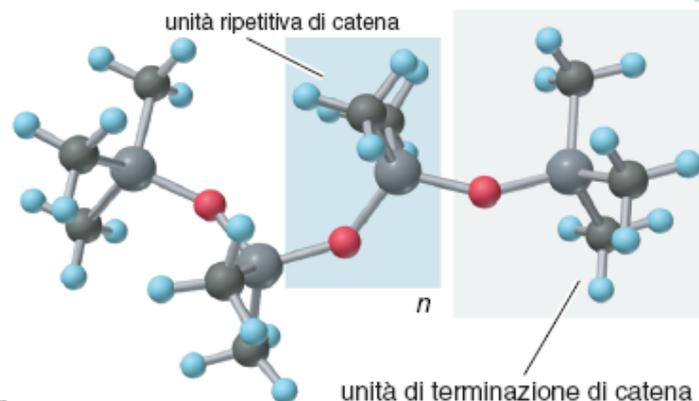
La più semplice classe strutturale di siliconi è costituita dalla catena polidimetilsilossano, in cui ciascuna unità  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OH})_2$  usa entrambi i gruppi OH per legarsi ad altre due unità. Per controllare la lunghezza della catena si aggiunge un composto di terminazione di catena con un terzo gruppo organico, quale  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ . Questi polimeri sono liquidi oleosi non reattivi, con alta viscosità e bassa tensione superficiale. Sono utilizzati come oli idraulici e lubrificanti, come agenti antischiumogeni per la frittura delle patatine, e come componenti degli oli abbronzanti, dei polish per carrozzerie di automobile, dei farmaci digestivi e dei cosmetici.

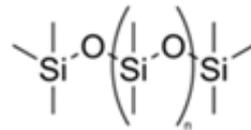
### Siliconi a strati: elastomeri siliconici

Nella successiva classe di siliconi, è presente un composto quale  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_3$  il cui terzo gruppo OH funge da ponte, reagendo per condensare lateralmente le catene e formare strati gommosi che danno origine a elastomeri (gomme siliconiche), che sono flessibili, elastici e stabili da  $-100\text{ }^\circ\text{C}$  a  $250\text{ }^\circ\text{C}$ . Gli elastomeri siliconici sono impiegati in guarnizioni, rulli, isolamenti di cavi elettrici, tute spaziali, lenti a contatto e protesi dentarie.

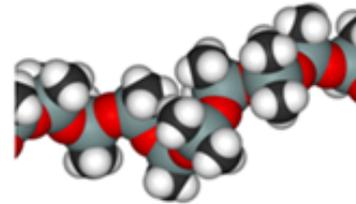
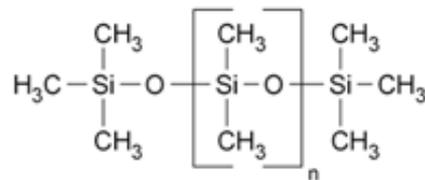
### Siliconi a impalcature: resine siliconiche

Nell'ultima classe strutturale di siliconi, reazioni che liberano gruppi OH e al tempo stesso sostituiscono gruppi organici più grandi ad alcuni gruppi  $\text{CH}_3$  interconnettono gli strati per produrre resine termostabili resistenti. Queste resine siliconiche sono usate come lamine isolanti su schede a circuiti stampati e come rivestimenti antiaderenti di tappi di sughero e simili. Gli elastomeri siliconici e le resine siliconiche hanno rivoluzionato la moderna pratica chirurgica fornendo numerose parti che possono essere impiantate in permanenza in un paziente per sostituire quelle danneggiate. Alcune di queste parti sono la cute, le ossa, le articolazioni, i vasi sanguigni e le parti di organi artificiali.

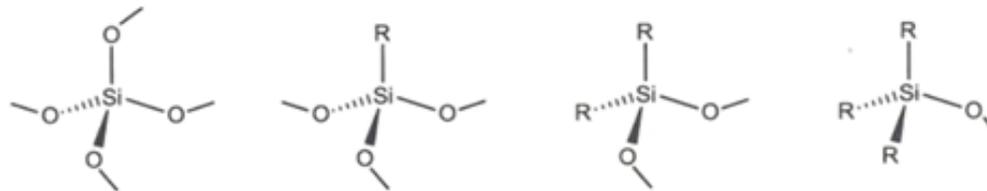




Il polidimetilsilossano (PDMS) o dimetilsilicone, avente due gruppi metilici legati agli atomi di Si, e il componente più importante di questa classe di materiali.



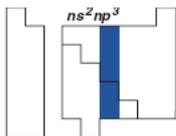
Le caratteristiche strutturali dei silossani sono determinate dal numero di legami Si-O per atomo silicio presenti nelle unità strutturali che costituiscono il silossano:



dove R sono i sostituenti organici (es.: metile, etile, vinile, fenile ecc.) e Si-O- indicano i legami del silicio con la catena silossanica (funzionalità). Il rapporto tra unità di-funzionali e mono-funzionali determina la lunghezza della catena del silossano. Più unità monofunzionali (unità terminali di catena) sono presenti più corte sono le catene polisilossaniche. La presenza di unità trifunzionali e tetrafunzionali determina la formazione di catene ramificate

**LEGENDA**

Numero atomico  
**Simbolo**  
 Massa atomica  
 Valenza e configurazione elettronica  
 Stati di ossidazione comuni



GRUPPO 5A(15)

RITRATTO DI FAMIGLIA

Gruppo 5A(15): la famiglia dell'azoto

<p>7 <b>N</b> 14.01 <math>2s^2 2p^3</math> (-3, +5, +4, +3, +2, +1)</p> 
<p>15 <b>P</b> 30.97 <math>3s^2 3p^3</math> (-3, +5, +3)</p> 
<p>33 <b>As</b> 74.92 <math>4s^2 4p^3</math> (-3, +5, +3)</p> 
<p>51 <b>Sb</b> 121.8 <math>5s^2 5p^3</math> (-3, +5, +3)</p> 
<p>83 <b>Bi</b> 209.0 <math>6s^2 6p^3</math> (+3)</p> 

Atomic radius (pm)

Ionic radius (pm)

N  
75



$N^{3-}$   
146

P  
110



$P^{3-}$   
212

As  
120



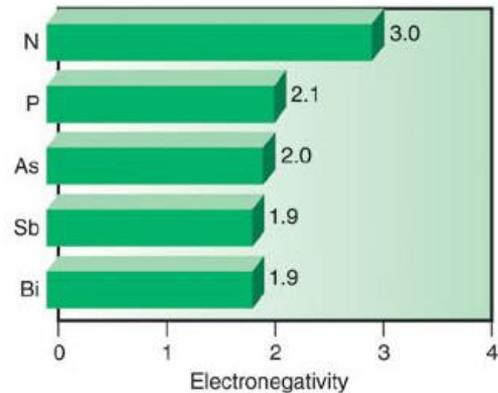
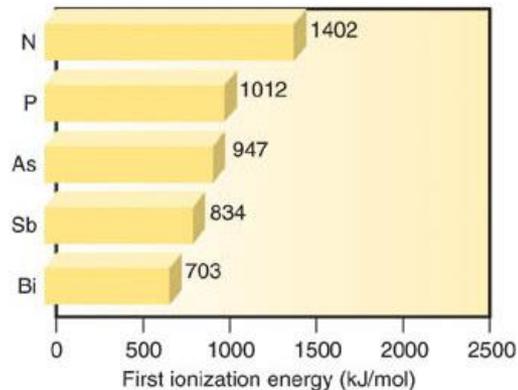
Sb  
140



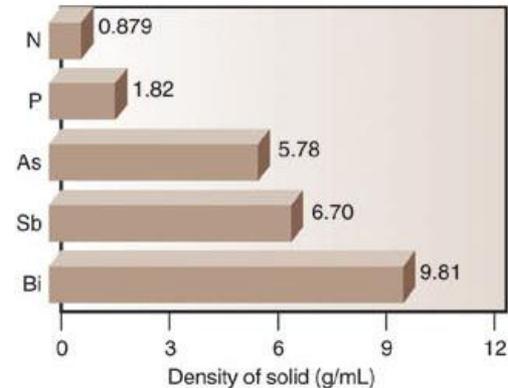
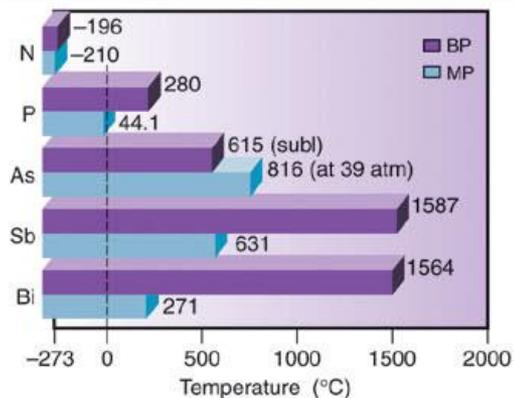
Bi  
150



$Bi^{3+}$   
103



Proprietà atomiche



Proprietà fisiche

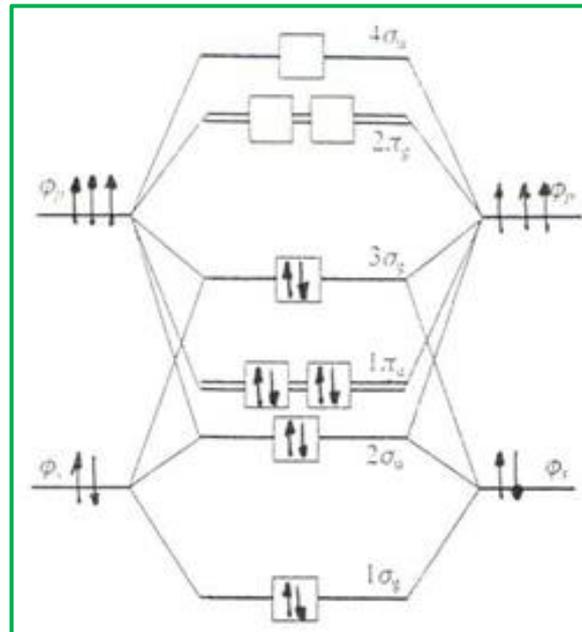
- N acquista 3 elettroni per formare l'anione  $N^{3-}$ , ma solo nei composti con metalli attivi.
- Gli elementi più pesanti nel Gruppo sono ***metallici*** e ***perdono*** elettroni per formare cationi.
- Scendendo lungo il Gruppo, gli ossidi passano da acidi, ad anfoteri a basici.
- Tutti gli elementi del Gruppo 5A (15) formano idruri gassosi di formula  $EH_3$ .

- **Azoto:** gas biatomico ( $N_2$ ) tra cui esistono forze intermolecolari di dispersione molto deboli e dunque con punto di ebollizione molto basso. *Isolated from air in 1772 by Rutherford, Cavendish, and Scheele.*
- **Fosforo:** la forma più comune è quella di molecole  $P_4$ . Le forze di dispersione sono di entità maggiore rispetto a quelle in  $N_2$ .
- **Arsenico:** è costituito da strati estesi, corrugati, in cui ciascun atomo As è legato covalentemente ad altri tre atomi e forma interazioni di non legame con tre vicini più prossimi in strati adiacenti. Ha la temperatura di fusione più alta del Gruppo a causa dell'esistenza del reticolo covalente.
- **Antimonio:** è costituito da un reticolo covalente.
- **Bismuto:** ha legami metallici. La sua temperatura di fusione è inferiore a quella di As o Sb. E' l'elemento più pesante non radioattivo

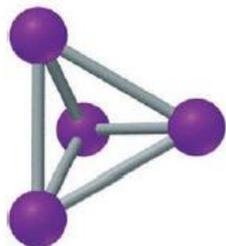


- Molecola  $N_2$  con un legame triplo è molto forte (941.7 kJ/mol)
- Inerzia chimica: reagisce a T ambiente solo con Li per dare  $Li_3N$ . La reazione diretta con gli altri elementi avviene solo a T elevate o in presenza di catalizzatori

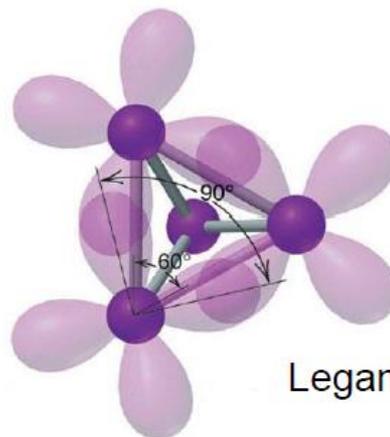
L'inerzia è dovuta alla forza del triplo legame, che rende la molecola resistente ai processi redox



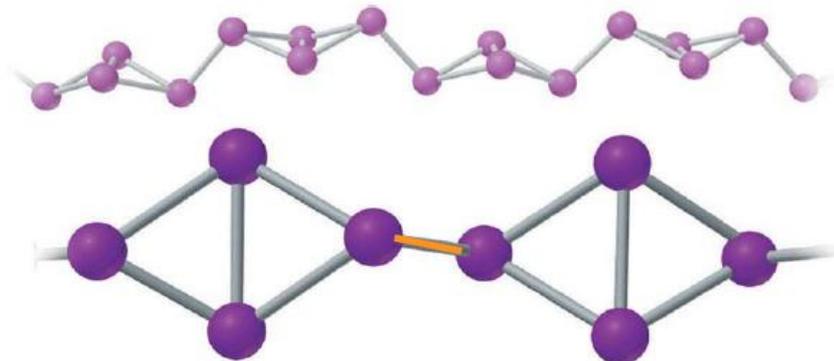
## Due allotropi del fosforo



Fosforo bianco ( $P_4$ )

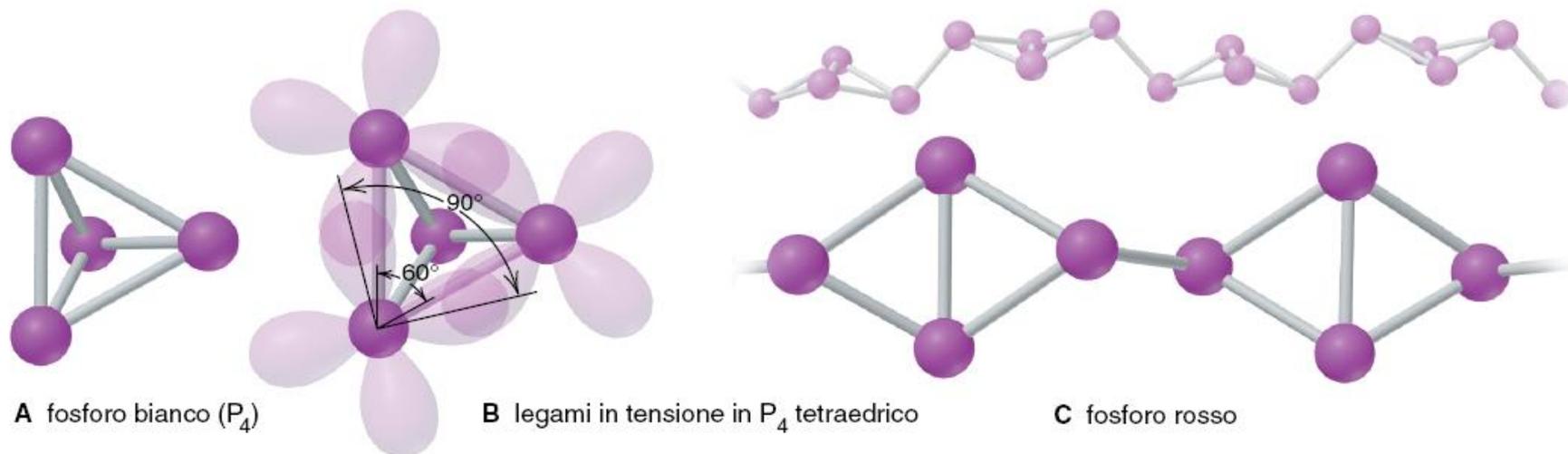


Legami in tensione in  $P_4$



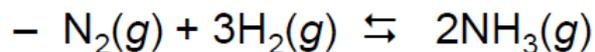
Fosforo rosso





**Figura 14.19** Due allotropi del fosforo. **A.** Il fosforo bianco esiste sotto forma di molecole P<sub>4</sub> individuali, in cui i legami P—P formano gli spigoli di un tetraedro. **B.** La reattività di P<sub>4</sub> è attribuita in parte alla tensione dei legami derivante dal fatto che in P<sub>4</sub> tetraedrico gli angoli di legame sono uguali a 60°, mentre gli angoli tra gli orbitali 3p di un atomo P isolato sono uguali a 90°. È importante notare che la sovrapposizione degli orbitali 3p è diminuita perché essi non si incontrano estremità con estremità (nella figura la sovrapposizione è mostrata soltanto per tre dei legami P—P), il che facilita la rottura dei legami. **C.** Nel fosforo rosso uno dei legami P—P del fosforo bianco si è rotto e i tetraedri si legano formando lunghe catene. Le coppie solitarie (non rappresentate) risiedono in orbitali s in entrambi gli allotropi.

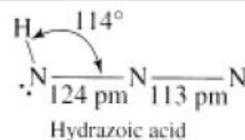
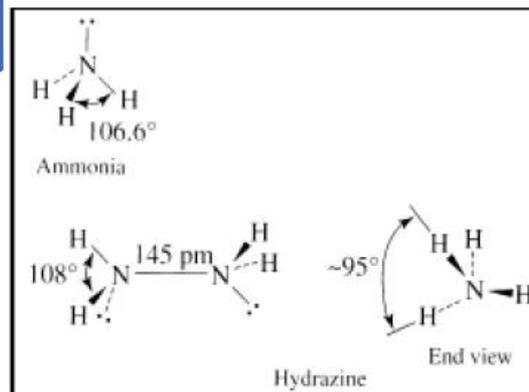
L'azoto viene "fissato" industrialmente nel processo Haber:



## Azoto: composti con H

$\text{NH}_3$ : from the elements  $\text{N}_2$  &  $\text{H}_2$   
elegant prep.: Nitrogenase  
poor attempt: Haber-Bosch

fertilizers & explosives  
synthetic fibers, e.g.,  
nylon, polyurethanes  
organic & inorg. synth.  
non-aq. ionizing solvent



Hydrazine in a 70% solution is used to power the EPU (Emergency Power Unit) on the F-16 fighter plane.

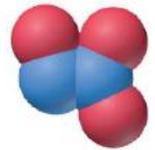
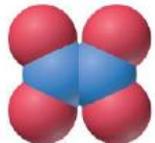
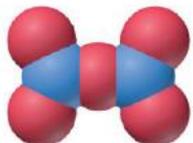


- Gli ossiacidi si formano a partire dagli alogenuri in una reazione con acqua:
- $EX_3 + 3H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3EO_{3(aq)} + 3HX_{(aq)}$  (E = tutti eccetto N)
- $EX_5 + 4H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3EO_{4(aq)} + 5HX_{(aq)}$  (E = tutti eccetto N e Bi)
- Gli alogenuri si formano per combinazione diretta degli elementi:
  - $2E(s) + 3X_2 \rightarrow 2EX_3$  (E = tutti eccetto N)
  - $EX_3 + X_2 \rightarrow EX_5$  (E = tutti eccetto N e Bi con X = F e Cl; E = P per X = Br)

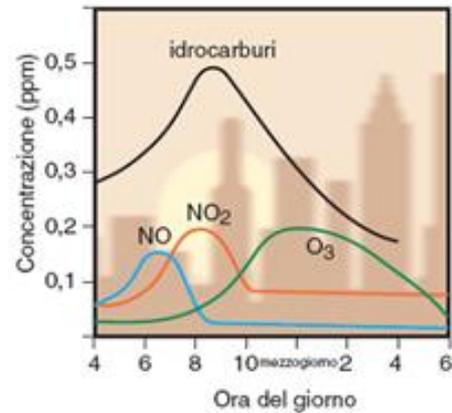
## Ossidi di azoto

- L'azoto forma sei ossidi stabili.  $\Delta H_f$  è **positivo** per tutti a causa della grande forza del triplo legame  $N \equiv N$ .
- NO si produce per ossidazione dell'ammoniaca:
  - $4NH_3(g) + 5O_2(g) \rightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g)$
  - Questo è il primo passaggio nella sintesi dell'acido nitrico.
- NO si trasforma termicamente in altri due ossidi:
$$3NO(g) \xrightarrow{\Delta} N_2O(g) + NO_2(g)$$
  - Questo tipo di reazione redox si chiama **disproporzione**.
- $NO_2$  è uno dei componenti dello smog fotochimico.

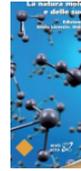
# Strutture e proprietà degli ossidi di azoto

Formula	Nome	Modello space filling	Struttura di Lewis	Stato di ossidazione di N	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol) a 298 K	Commento
N <sub>2</sub> O	monossido di diazoto (ossido di diazoto, ossido nitroso)		$:\text{N}\equiv\text{N}-\ddot{\text{O}}:$	+1 (0, +2)	82,0	gas incolore; usato come anestetico odontoiatrico ("gas esilarante") e come propellente degli aerosol
NO	monossido di azoto (ossido di azoto, ossido nitrico)		$:\ddot{\text{N}}=\ddot{\text{O}}:$	+2	90,3	gas incolore paramagnetico; messaggero biochimico; inquinante dell'aria
N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	triossido di diazoto		$\begin{array}{c} :\ddot{\text{O}}: \quad :\ddot{\text{O}}: \\ \diagdown \quad / \\ \text{N} - \text{N} \\ / \quad \diagdown \\ :\ddot{\text{O}}: \quad :\ddot{\text{O}}: \end{array}$	+3 (+2, +4)	83,7	gas di colore bruno rossastro; si dissocia reversibilmente in NO e NO <sub>2</sub>
NO <sub>2</sub>	diossido di azoto		$:\ddot{\text{O}}: - \ddot{\text{N}} = \ddot{\text{O}}:$	+4	33,2	gas paramagnetico, di colore bruno arancio, formato durante la produzione di HNO <sub>3</sub> ; inquinante tossico dell'aria
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	tetrossido di diazoto		$\begin{array}{c} :\ddot{\text{O}}: \quad :\ddot{\text{O}}: \\ \diagdown \quad / \\ \text{N} - \text{N} \\ / \quad \diagdown \\ :\ddot{\text{O}}: \quad :\ddot{\text{O}}: \end{array}$	+4	9,16	liquido da incolore a giallo; si dissocia reversibilmente in NO <sub>2</sub>
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	pentossido di diazoto		$\begin{array}{c} :\ddot{\text{O}}: \quad :\ddot{\text{O}}: \\ \diagdown \quad / \\ \text{N} - \ddot{\text{O}} - \text{N} \\ / \quad \diagdown \\ :\ddot{\text{O}}: \quad :\ddot{\text{O}}: \end{array}$	+5	11,3	solido incolore, volatile, costituito da NO <sub>2</sub> <sup>+</sup> e NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ; il gas è costituito da molecole N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>

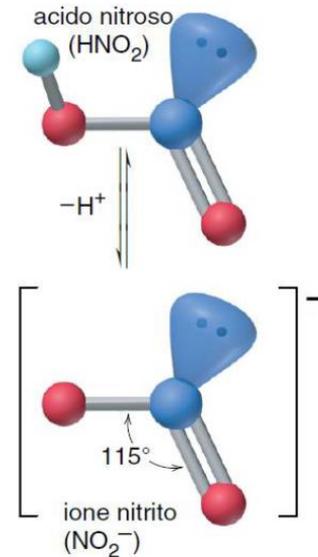
**Formazione dello smog fotochimico.** Le concentrazioni atmosferiche localizzate dei componenti precursori dello smog variano durante il giorno. Nel traffico del primo mattino, le concentrazioni di NO e idrocarburi aumentano a causa delle emissioni delle automobili; a ciò fa seguito l'aumento delle concentrazioni di NO<sub>2</sub> quando NO reagisce con l'aria. La concentrazione di ozono raggiunge il massimo più tardi quando NO<sub>2</sub> si dissocia per effetto dell'aumento dell'intensità della radiazione solare e rilascia atomi O che reagiscono con O<sub>2</sub>. A metà pomeriggio sono presenti tutti i componenti per la produzione di perossiacilnitrati (PAN) e si forma lo smog fotochimico.



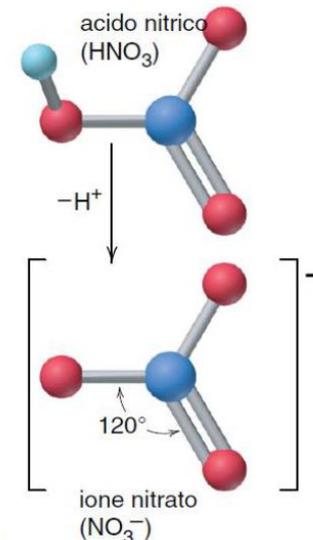
## Ossiacidi e ossoanioni di azoto



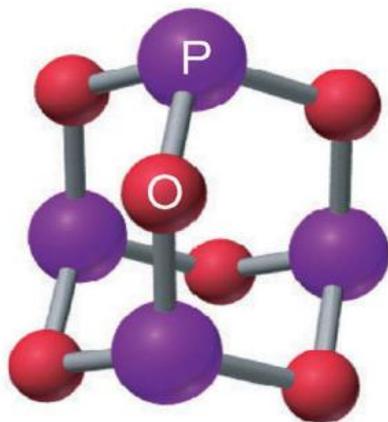
- L'**acido nitrico** ( $\text{HNO}_3$ ) viene prodotto con il processo Ostwald:
  - Il terzo passaggio è:  $3\text{NO}_2(g) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow 2\text{HNO}_3 + \text{NO}(g)$
- L'acido nitrico è un acido forte e un forte ossidante.
- Lo ione nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) è un agente ossidante.
  - Tutti i nitrati sono solubili in acqua.
- L'**acido nitroso** ( $\text{HNO}_2$ ) è un acido molto più debole dell'acido nitrico.
  - In generale, per gli ossiacidi, maggiore è il numero di atomi di O legati al non metallo centrale, più forte è l'acido.



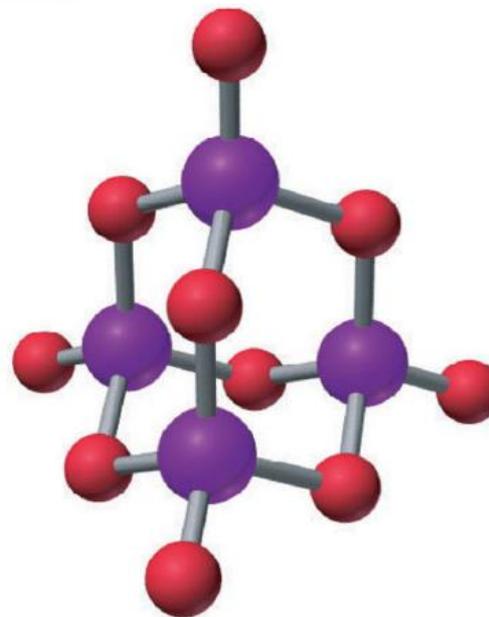
Strutture dell'acido nitrico e dell'acido nitroso e dei loro ossoanioni. A. L'acido nitrico perde un protone ( $\text{H}^+$ ) per formare lo ione nitrato planare trigonale (è mostrata una di tre forme di risonanza). B. L'acido nitroso, un acido molto più debole, forma lo ione nitrito planare. Si noti l'effetto della coppia solitaria dell'azoto (le coppie solitarie sugli atomi di ossigeno non sono rappresentate) nel ridurre l'angolo di legame ideale da  $120^\circ$  a  $115^\circ$  (è mostrata una di due forme di risonanza).



## Ossidi importanti del fosforo



In  $P_4O_6$  il P è nello stato di ossidazione +3.

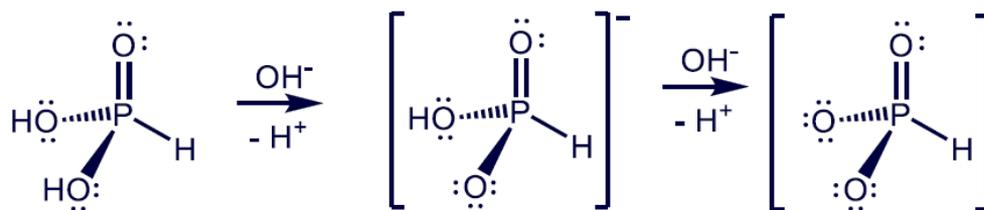
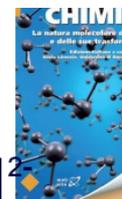


In  $P_4O_{10}$  il P è nello stato di ossidazione +5.

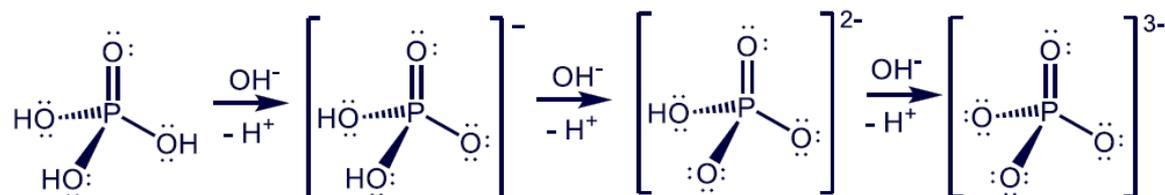
Questo composto è un forte agente essiccante



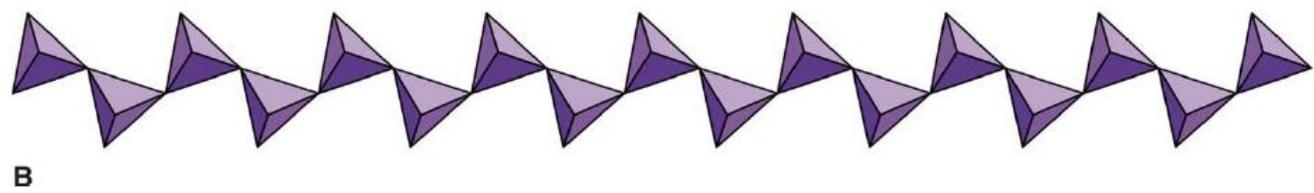
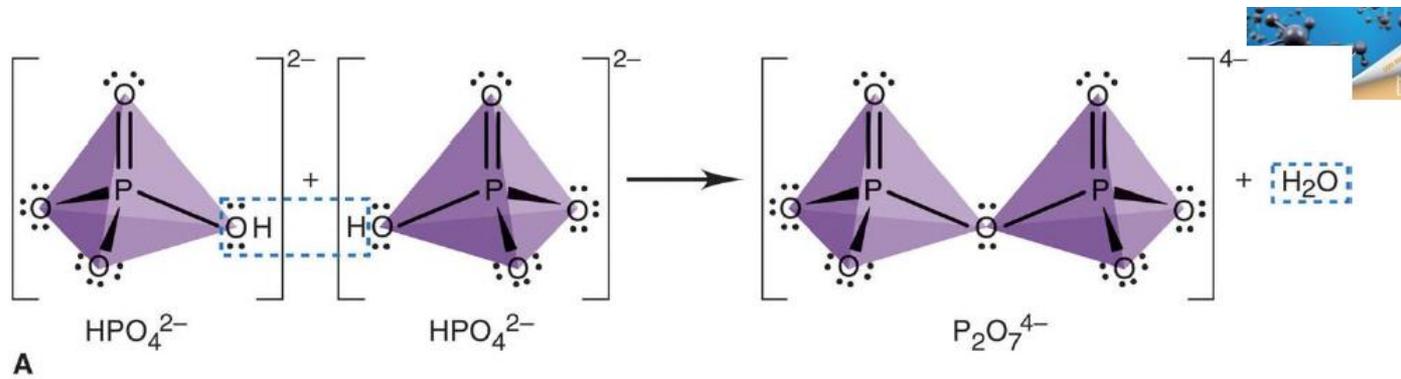
## Ossiacidi del fosforo



$\text{H}_3\text{PO}_3$  ha solo **due** H acidi; il terzo è legato all'atomo di P centrale e non si dissocia.



$\text{H}_3\text{PO}_4$  ha **tre** H acidi. È un acido debole, ma tutti e tre gli  $\text{H}^+$  reagiscono in soluzione basica per formare l'anione fosfato.



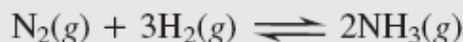
Quando due ioni idrogenofosfato subiscono una reazione di disidratazione-condensazione, perdono una molecola d'acqua e si uniscono mediante un atomo O condiviso per formare uno ione difosfato. I polifosfati sono catene di molte di queste unità  $PO_4$  tetraedriche.



## Reazioni rappresentative

Il comportamento generale del gruppo è mostrato nelle reazioni 1÷3, mentre la chimica del fosforo è il tema nelle reazioni 4 e 5.

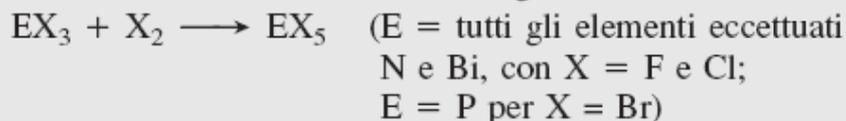
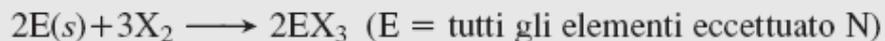
1. L'azoto viene "fissato" industrialmente nel processo Haber:



Ulteriori reazioni convertono  $\text{NH}_3$  in  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  e  $\text{HNO}_3$  (vedi *Punti salienti della chimica dell'azoto*). Gli idruri di alcuni altri elementi del gruppo si formano a partire da reazioni in acqua (o  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) di un fosfuro, di un arseniuro ecc. di un metallo:



2. Gli alogenuri si formano per combinazione diretta degli elementi:



3. Gli ossiacidi si formano a partire dagli alogenuri in una reazione con acqua che è comune a molti alogenuri non metallici:



(E = tutti gli elementi eccettuato N)



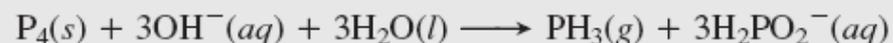
(E = tutti gli elementi eccettuati N e Bi)

Si noti che il numero di ossidazione di E *non* varia.

4. Gli ioni fosfato si disidratano per formare polifosfati:



5. Quando  $\text{P}_4$  reagisce in soluzione basica, il suo stato di ossidazione diminuisce e aumenta (disproporzione):



Reazioni analoghe sono tipiche di molti non metalli, quali  $\text{S}_8$  e  $\text{X}_2$  (alogeni).

### Composti importanti

1. Ammoniaca ( $\text{NH}_3$ ). È la prima sostanza che si forma quando  $\text{N}_2$  atmosferico è usato per produrre composti azotati (contenenti N). Ogni anno ne vengono prodotti milioni di tonnellate che vengono impiegati nella produzione di fertilizzanti, esplosivi, rayon e polimeri quali nylon, resine urea-formaldeide e resine acriliche.
2. Idrazina ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) (*vedi nota a margine, p. 543*).
3. Ossido nitrico ( $\text{NO}$ ), diossido di azoto ( $\text{NO}_2$ ) e acido nitrico ( $\text{HNO}_3$ ). Gli ossidi sono intermedi nella produzione di  $\text{HNO}_3$ . Questo acido è usato nella produzione di fertilizzanti, nylon ed esplosivi e nell'incisione chimica dei metalli (*vedi Punti salienti della chimica dell'azoto*).
4. Amminoacidi [ $\text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH}(\text{R}) - \text{COO}^-$  (R = uno di 20 differenti gruppi organici)]. Sono presenti in ogni organismo, sia liberi sia legati tra loro a formare proteine. Sono essenziali per la crescita e la funzione di tutte le cellule. Gli amminoacidi sintetici sono usati come integratori della dieta.
5. Tricloruro di fosforo ( $\text{PCl}_3$ ). È usato per formare molti composti organici del fosforo, comprendenti additivi per oli e combustibili, plastificanti, ritardanti di fiamma e insetticidi. È usato anche per produrre  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{POCl}_3$  e altri importanti composti fosforati (contenenti P).
6. Decaossido di tetrafosforo ( $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ) e acido fosforico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) (*vedi Punti salienti della chimica del fosforo*).
7. Tripolifosfato di sodio ( $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ). Quando è usato come addolcitore dell'acqua dura (per esempio, Calgon), si combina con gli ioni  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  presenti nell'acqua dura, impedendo loro di reagire con gli anioni presenti nei saponi, e quindi migliora l'azione detergente. Negli Stati Uniti il suo impiego è stato ridotto perché il composto inquina i laghi e i corsi d'acqua causando un'eccessiva crescita di alghe (*vedi fotografia*).



crescita di alghe in un lago inquinato

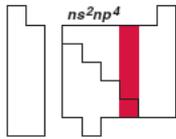
8. Adenosina trifosfato (ATP) e altri biofosfati. L'ATP è deputato al trasferimento di energia chimica nella cellula; è necessario per tutti i processi biologici endoenergetici (endoergonici). I gruppi fosfato sono presenti negli zuccheri, nei grassi, nelle proteine e negli acidi nucleici.

9. Subsalicilato di bismuto [ $\text{BiO}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)$ ]. È il principio attivo in preparazioni farmaceutiche ampiamente usate contro la diarrea e la nausea.



## LEGENDA

Numero atomico  
**Simbolo**  
 Massa atomica  
 Valenza e configurazione elettronica  
 Stati di ossidazione comuni



GRUPPO 6A(16)

## RITRATTO DI FAMIGLIA

## Gruppo 6A(16): la famiglia dell'ossigeno

8 <b>O</b> 16.00 $2s^2 2p^4$ (-1, -2)	
16 <b>S</b> 32.07 $3s^2 3p^4$ (-2, +6, +4, +2)	
34 <b>Se</b> 78.96 $4s^2 4p^4$ (-2, +6, +4, +2)	
52 <b>Te</b> 127.6 $5s^2 5p^4$ (-2, +6, +4, +2)	
84 <b>Po</b> (209) $6s^2 6p^4$ (+4, +2)	

Atomic radius (pm)



73

S

103

Se

119

Te

142

Po

168

Ionic radius (pm)



140



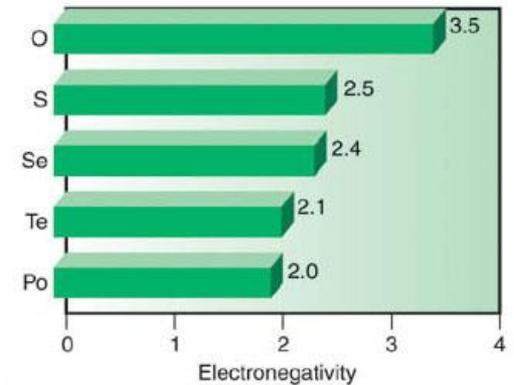
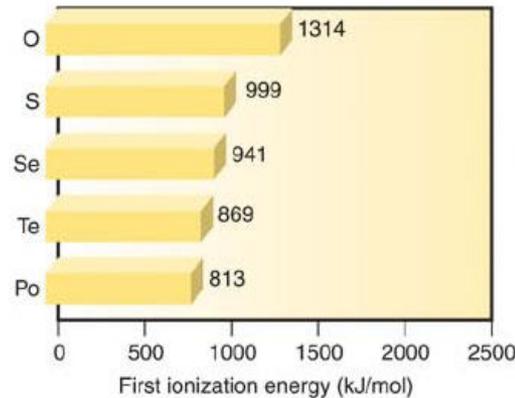
184



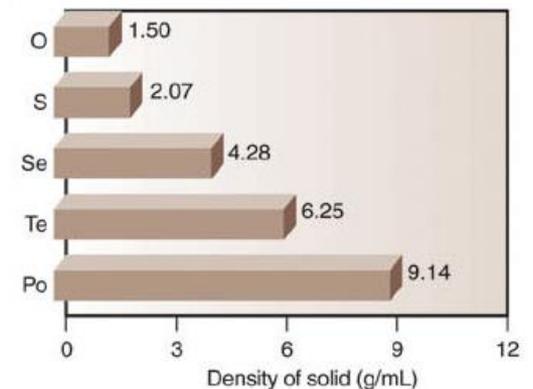
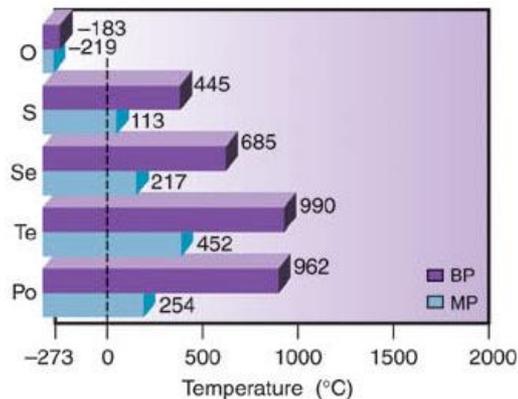
198



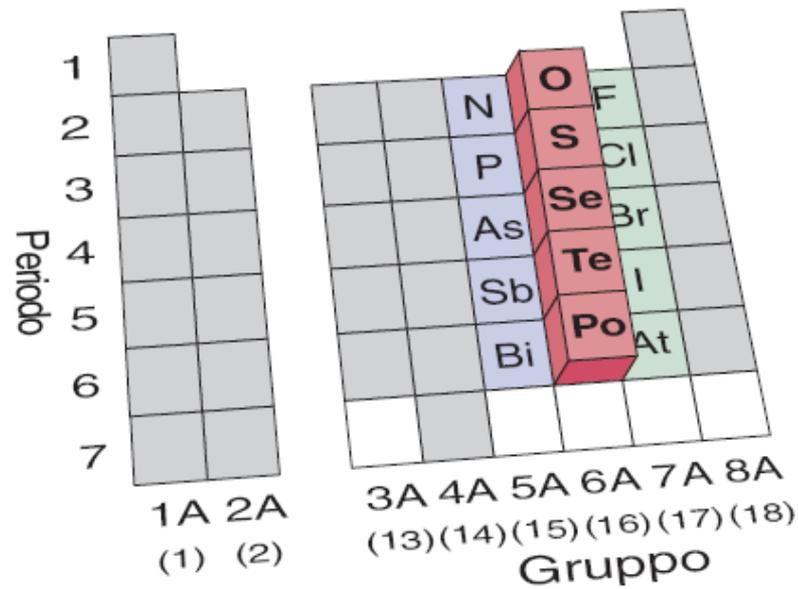
94



### Proprietà atomiche



### Proprietà fisiche

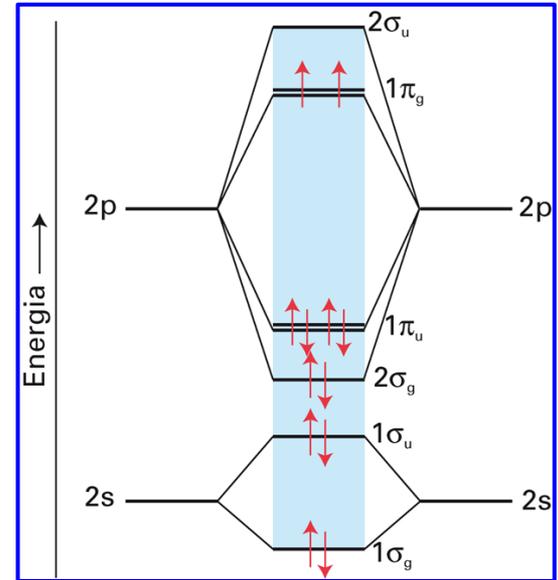
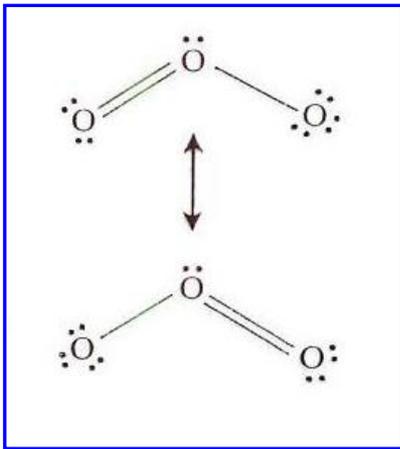


**Figura 14.28** Guardando indietro al Gruppo 5A(15) e avanti al Gruppo 7A(17) dal punto di vista del Gruppo 6A(16).

- **Ossigeno**: come l'azoto esiste come gas biatomico bassobollente,  $O_2$ .
- **Zolfo**: come il fosforo si presenta come un solido molecolare poliatomico.
- **Selenio**: come l'arsenico, esiste come un metalloide grigio.
- **Tellurio**: come l'antimonio, presenta legami reticolari covalenti.
- **Polonio**: come il bismuto ha una struttura cristallina metallica.

L'ossigeno ha due allotropi:

- $O_2$ , essenziale per la vita;
- $O_3$  o ozono, che è velenoso.



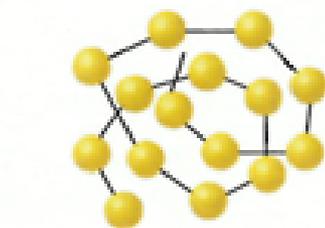
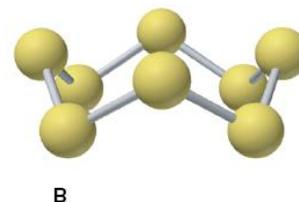
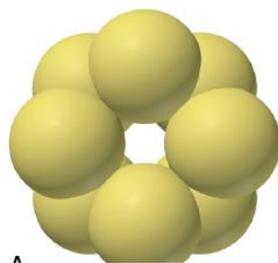
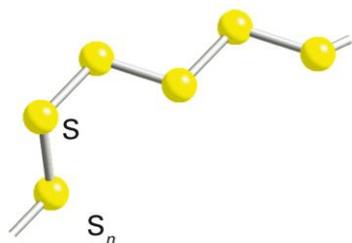
Lo zolfo esiste in più di 10 forme diverse, a causa della sua capacità di catenazione. La lunghezza e l'angolo del legame S–S sono ampiamente variabili.

Il selenio ha diversi allotropi, alcuni dei quali costituiti da molecole  $\text{Se}_8$  a forma di corona.

A temperatura ambiente, la molecola di zolfo è un anello di otto atomi a forma di corona, detto *molecola ciclica*  $\text{S}_8$ .

L'allotropo più stabile è l' $\alpha$ - $\text{S}_8$  ortorombico, costituito interamente da queste molecole.

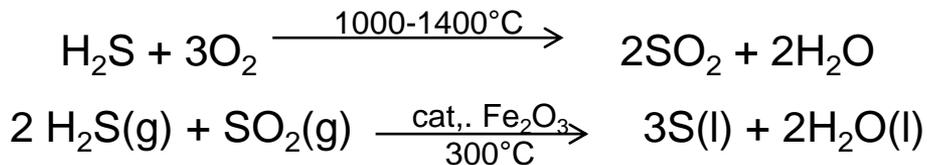
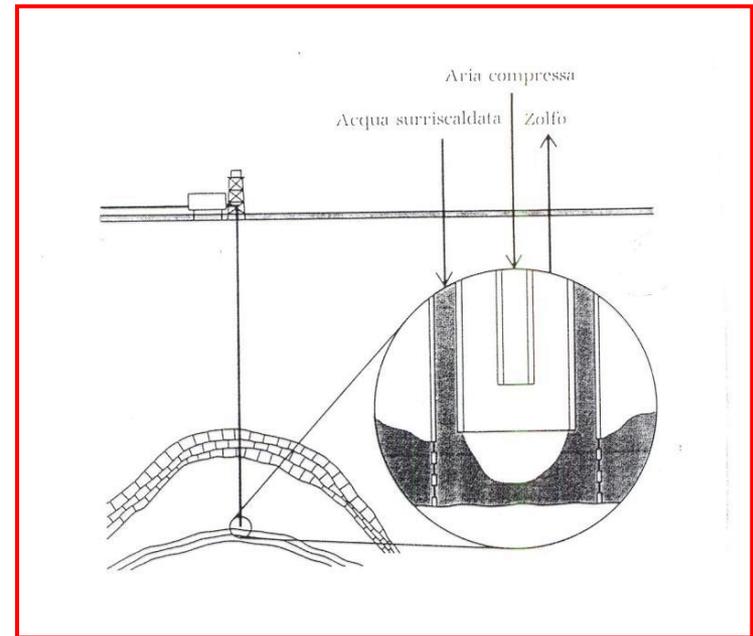
**Figura 14.24** La molecola ciclica  $\text{S}_8$ . **A.** Vista dall'alto di un modello space filling della molecola ciclica  $\text{S}_8$ . **B.** Vista laterale di un modello ball-and-stick ("a sferette e bastoncini") della molecola; si noti la forma a corona.



$\text{S}_n$  ( $n = 2000 - 5000$ )

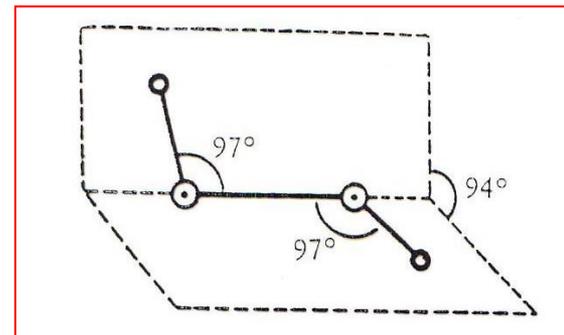
# Gli elementi – Zolfo

- Produzione:
- **Processo Frash**  
Giacimento dell'elemento allo stato nativo.  
Estrazione dopo fusione dello zolfo mediante vapore surriscaldato (160°C e 16 atm) e pompaggio di aria compressa (25 atm) per portare lo zolfo fino in superficie (processo che necessita di disponibilità di acqua ed energia).  
S fuso estratto raffredda in bacini superficiali.
- **Processo Clauss**  
Ossidazione di H<sub>2</sub>S proveniente dal gas naturale e dal petrolio greggio



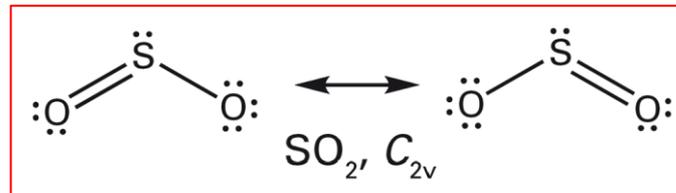
## Idruri della famiglia dell'ossigeno

- L'ossigeno forma due idruri:
  - L'acqua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) e il perossido di idrogeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ );
  - Lo stato di ossidazione dell'ossigeno in  $\text{H}_2\text{O}_2$  è -1.
- Gli idruri degli altri elementi del Gruppo 6A sono gas maleodoranti e tossici.
  - $\text{H}_2\text{S}$  si forma naturalmente nelle paludi per degradazione della materia organica ed è tossico quanto HCN.
- $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  possono formare legami H e hanno perciò temperature di ebollizione e di fusione maggiori di altri composti di formula  $\text{H}_2\text{E}$ .
- Gli angoli di legame diminuiscono lungo il Gruppo, mentre le lunghezze di legame aumentano.



- Gli alogenuri si formano per combinazione diretta:
  - $E(s) + X_2(g) \rightarrow$  vari alogenuri (E = S, Se, Te; X = F, Cl)
- Gli altri elementi del gruppo sono ossidati da  $O_2$ :
  - $E(s) + O_2(g) \rightarrow EO_2$  (E = S, Se, Te, Po)

## Punti salienti della chimica dello zolfo

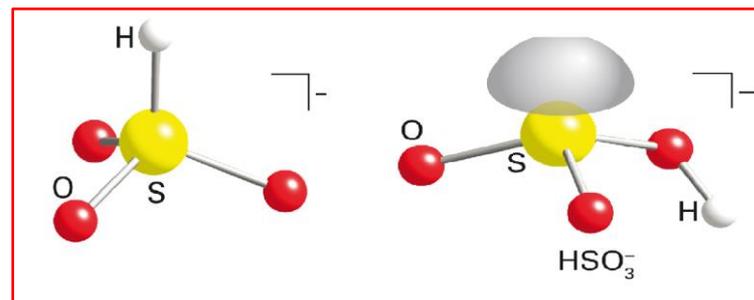


- Lo zolfo forma due importanti ossidi:
  - $\text{SO}_2$  in cui il numero di ossidazione dello S è +4, è un gas incolore, soffocante che si forma bruciando S,  $\text{H}_2\text{S}$  o un solfuro metallico in aria.
  - $\text{SO}_3$  in cui lo S è nello stato di ossidazione +6.
- Lo zolfo forma due importanti ossiacidi:
  - L'acido solforoso ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) è un acido debole diprotico.
  - L'acido solforico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) è un acido forte ed è un composto importante nell'industria. È un eccellente agente disidratante.

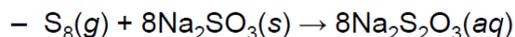


Combustione di S o di  $\text{H}_2\text{S}$  e di solfuri

- $\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$
- $\text{H}_2\text{S} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- $4 \text{FeS} + 7 \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{SO}_2 + 2 \text{Fe}_2\text{O}_3$



Si forma lo ione tiosolfato quando il solfito di un metallo alcalino reagisce con lo zolfo:

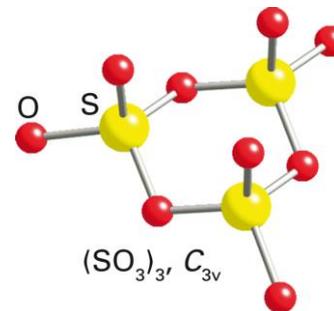
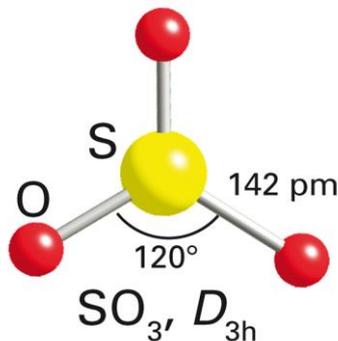


## Punti salienti della chimica dello zolfo



- Lo zolfo forma due importanti ossidi:
  - $\text{SO}_2$  in cui il numero di ossidazione dello S è +4, è un gas incolore, soffocante che si forma bruciando S,  $\text{H}_2\text{S}$  o un solfuro metallico in aria.
  - $\text{SO}_3$  in cui lo S è nello stato di ossidazione +6.
- Lo zolfo forma due importanti ossiacidi:
  - L'acido solforoso ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) è un acido debole diprotico.
  - L'acido solforico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) è un acido forte ed è un composto importante nell'industria. È un eccellente agente disidratante.

- **Triossido di zolfo  $\text{SO}_3$**   
anidride solforica - N.ox +6
- liquido (p.e.  $44,8\text{ }^\circ\text{C}$ )  
forte acido di Lewis

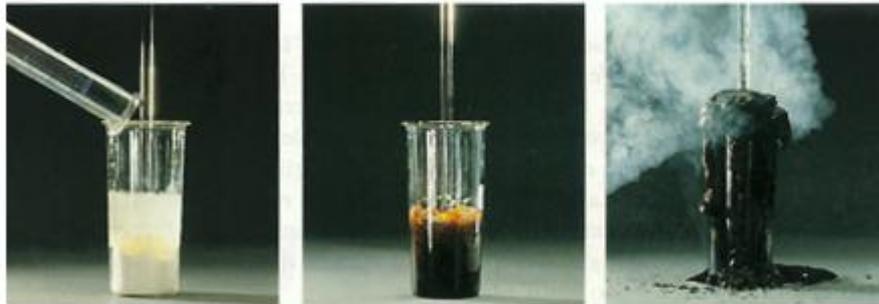
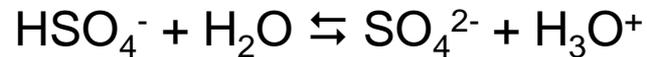
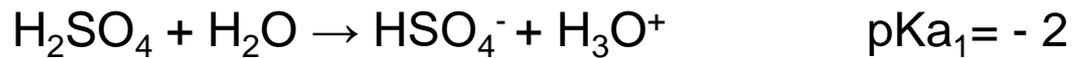


- Ossido acido



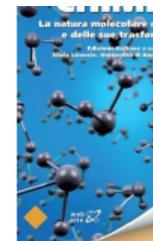
Reazione molto esotermica

- **acido solforico  $\text{H}_2\text{SO}_4$**
- Si scioglie in acqua con reazione estremamente esotermica
 
$$\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) \quad \Delta\text{H}^\circ = -880 \text{ kJ/mol}$$
- Acido di Brönsted molto forte per la sua prima deprotonazione



**Disidratazione dei carboidrati per opera dell'acido solforico.** I protoni di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrato si combinano esotermicamente con acqua, disidratando molte sostanze organiche. Quando lo zucchero da tavola viene trattato con acido solforico, i componenti dell'acqua vengono rimossi dalle molecole di carboidrati  $(\text{CH}_2\text{O})_n$ . Si forma vapore acqueo, e il carbonio restante si espande trasformandosi in una massa porosa.

## Alogenuri della famiglia dell'ossigeno



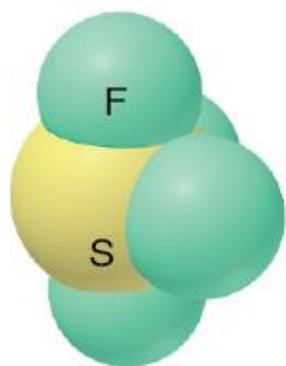
Con l'eccezione di O, gli elementi del Gruppo 6A formano numerosi alogenuri.

La loro struttura e reattività sono funzione della dimensione dell'atomo centrale e del tipo di alogeno.

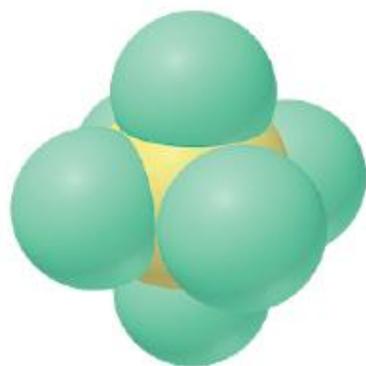
La stabilità degli alogenuri **augmenta** al crescere del raggio atomico dell'atomo centrale.

Questo andamento è dovuto all'effetto di repulsioni elettroniche dovute all'ingombro di coppie solitarie e di atomi di alogeno (X) attorno all'atomo centrale del Gruppo 6A.

L'andamento è opposto all'osservata diminuzione della forza di al crescere della lunghezza di legame.



tetrafluoruro  
di zolfo ( $\text{SF}_4$ )



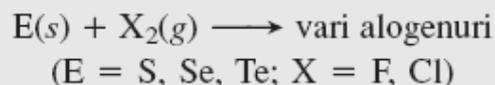
esafluoruro  
di zolfo ( $\text{SF}_6$ )

**Figura 14.25** Differenze strutturali tra  $\text{SF}_4$  e  $\text{SF}_6$ .  $\text{SF}_4$  ha una coppia solitaria e orbitali d vuoti che possono intervenire nella formazione di legami.  $\text{SF}_6$  ha già il numero massimo di legami che possono essere formati da S, e gli atomi F strettamente impaccati racchiudono l'atomo S centrale, rendendo chimicamente inerte  $\text{SF}_6$ .

## Reazioni rappresentative

L'alogenazione e l'ossidazione degli elementi (E) compaiono nelle reazioni 1 e 2, e la chimica dello zolfo compare nelle reazioni 3 e 4.

1. Gli alogenuri si formano per combinazione diretta:

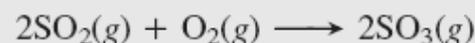


2. Gli altri elementi del gruppo sono ossidati da  $O_2$ :



$SO_2$  viene ossidato ulteriormente e il prodotto viene usato nel passaggio finale della produzione di  $H_2SO_4$  (vedi Punti

*salienti della chimica dello zolfo*):

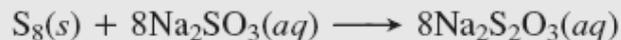


3. Lo zolfo viene recuperato quando il solfuro di idrogeno viene ossidato:



Questa reazione è usata per ottenere lo zolfo quando non sono disponibili giacimenti naturali.

4. Si forma lo ione tiosolfato quando il solfito di un metallo alcalino reagisce con lo zolfo, come nella preparazione del tiosolfato di sodio impiegato in fotografia:



## Composti importanti

1. Acqua ( $H_2O$ ). Il composto più importante sulla Terra (*Paragrafo 12.5*).

2. Perossido di idrogeno ( $H_2O_2$ ). È usato come ossidante, disinfettante e sbiancante e nella produzione di perossidi destinati alla polimerizzazione (*vedi nota a margine, p.554*).

3. Solfuro di idrogeno ( $H_2S$ ). È un gas tossico, con tipico odore di uova marce, che si forma durante la decomposizione anaerobica di materia vegetale e animale, nei vulcani, e nelle bocche idrotermali sul fondo oceanico. È usato come fonte di zolfo e nella fabbricazione della carta. Il solfuro di idrogeno presente in tracce nell'atmosfera provoca l'annerimento dell'argento per formazione di  $Ag_2S$  nero.

4. Diossido di zolfo ( $SO_2$ ). È un gas incolore, soffocante, che si forma nei vulcani o quando si bruciano materiali contenenti S (carbone fossile, petrolio, minerali contenenti solfuri metallici, e così via). Più del 90% del  $SO_2$  prodotto è impiegato nella produzione di acido solforico. È usato anche come fumi-

gante e conservante di frutta, sciroppi e vini. Come riducente, rimuove l'eccesso di  $Cl_2$  dalle acque reflue industriali, rimuove  $O_2$  dai serbatoi di movimentazione del petrolio, e si utilizza nella preparazione di  $ClO_2$  per la sbiancatura della carta. È un inquinante atmosferico nella pioggia acida.

5. Triossido di zolfo ( $SO_3$ ) e acido solforico ( $H_2SO_4$ ).  $SO_3$ , formato a partire da  $SO_2$  su un catalizzatore di  $V_2O_5$ , viene poi convertito in  $H_2SO_4$ . L'acido solforico è l'acido forte meno costoso ed è usato così ampiamente nell'industria che il suo livello di produzione è un indicatore della forza economica di un Paese. È un forte disidratante che rimuove l'acqua da ogni forma di materia organica (*vedi Punti salienti della chimica dello zolfo*).

6. Esafluoruro di zolfo ( $SF_6$ ). È un gas estremamente inerte impiegato come isolante elettrico.

## Un minerale solfuro comune

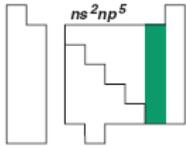
*pirite*



$FeS_2$

## LEGENDA

Numero atomico  
**Simbolo**  
 Massa atomica  
 Valenza e configurazione elettronica  
 Stati di ossidazione comuni



GRUPPO 7A(17)

## RITRATTO DI FAMIGLIA

## Gruppo 7A(17): gli alogeni

9 <b>F</b> 19.00 $2s^2 2p^5$ (-1)	Photograph not available
17 <b>Cl</b> 35.45 $3s^2 3p^5$ (-1, +7, +5, +3, +1)	
35 <b>Br</b> 79.90 $4s^2 4p^5$ (-1, +7, +5, +3, +1)	
53 <b>I</b> 126.9 $5s^2 5p^5$ (-1, +7, +5, +3, +1)	
85 <b>At</b> (210) $6s^2 6p^5$ (-1)	Extremely rare, no sample available

Atomic radius (pm)

F  
72



Cl  
100



Br  
114



I  
133



At  
(140)



Ionic radius (pm)

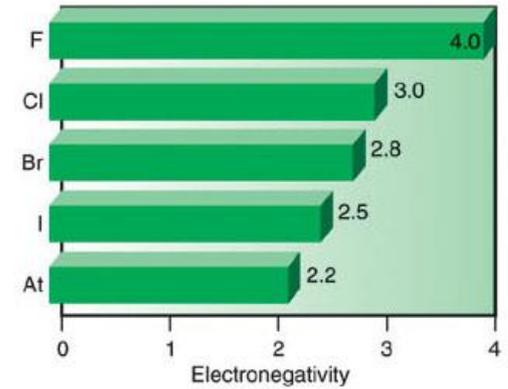
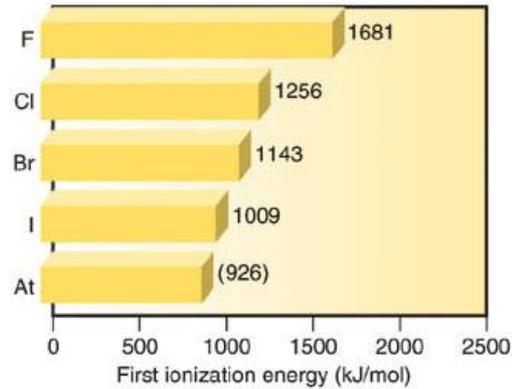
F<sup>-</sup>  
133

Cl<sup>-</sup>  
181

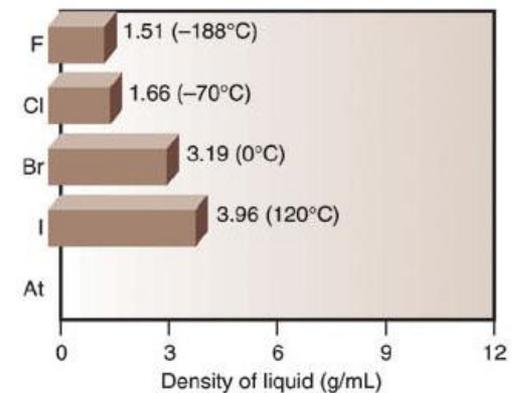
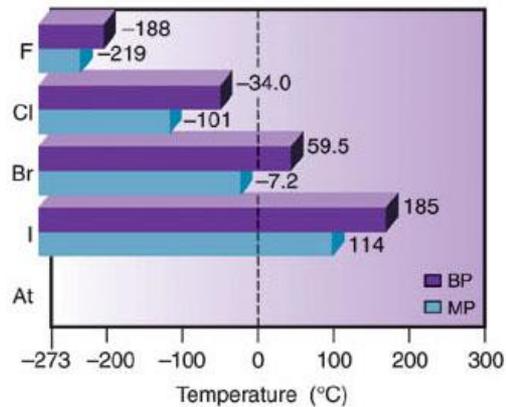
Br<sup>-</sup>  
196

I<sup>-</sup>  
220

no data



### Proprietà atomiche



### Proprietà fisiche

Un atomo di alogeno ha bisogno di un solo elettrone per completare il suo guscio di valenza. Gli alogeni sono elementi molto reattivi.



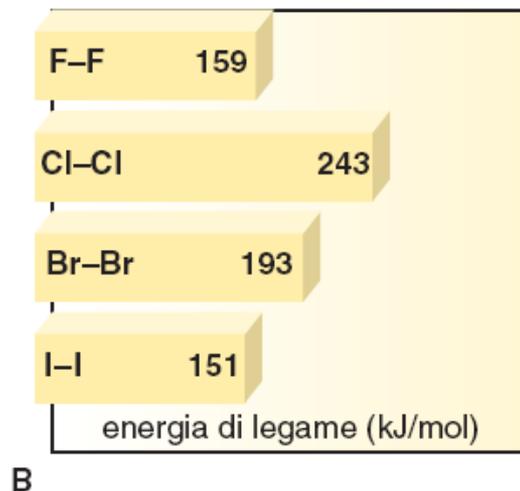
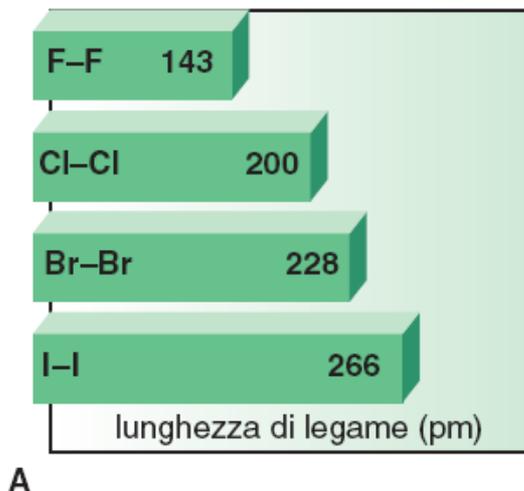
Gli alogeni hanno valori di elettronegatività molto diversi, ma sono tutti abbastanza elettronegativi da essere classificati come non metalli.

Un alogeno può:

- acquistare un elettrone per formare un anione alogenuro;
- condividere una coppia di elettroni con un non metallo.

La reattività degli alogeni **diminuisce** lungo il Gruppo seguendo lo stesso andamento dell'elettronegatività.

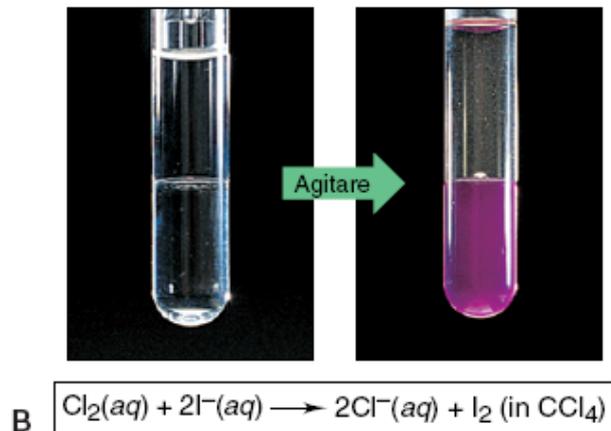
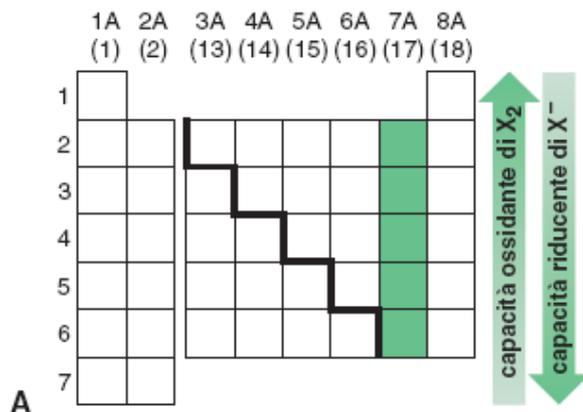
▪



**Figura 14.29** Energie di legame e lunghezze di legame degli alogeni. **A.** In conformità con l'aumento del raggio atomico dall'alto al basso lungo il gruppo, le lunghezze di legame aumentano in modo regolare. **B.** Gli alogeni presentano una diminuzione generale dell'energia di legame all'aumentare della lunghezza di legame. Però,  $F_2$  si discosta da questa tendenza perché i suoi atomi piccoli, ricchi di elettroni, si respingono mutuamente, abbassando così la sua energia di legame.

$F_2$  ha energia di legame anomala. Il legame F-F è ***più debole*** perché i lone pair nel piccolo atomo di fluoro si respingono molto di più di quanto avviene per gli alogeni più grandi.

$F_2$  è l'alogeno ***più reattivo*** e  $I_2$  il ***meno reattivo***.



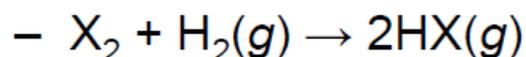
**Figura 14.30** Capacità ossidante relativa degli alogeni. **A.** Il comportamento redox degli alogeni si basa su proprietà atomiche quali l'affinità elettronica, la densità di carica ionica e l'elettronegatività. Un alogeno (X<sub>2</sub>) che risiede più in alto nel gruppo è capace di ossidare uno ione alogenuro (X<sup>-</sup>) di un alogeno che risiede più in basso. **B.** Come esempio, quando si aggiunge Cl<sub>2</sub> acquoso a una soluzione di I<sup>-</sup> (*strato superiore*), esso ossida I<sup>-</sup> a I<sub>2</sub>, che si scioglie nel solvente CCl<sub>4</sub> (*strato inferiore*) per dare una soluzione violetta.

Gli alogeni sono forti agenti **ossidanti**. Il potere ossidante delle molecole X<sub>2</sub> **diminuisce** lungo il Gruppo e parallelamente **aumenta** il potere riducente degli ioni X<sup>-</sup>.

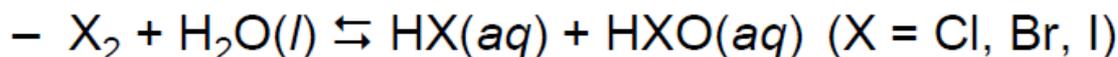
Cl<sub>2</sub> è un **agente ossidante più forte** di I<sub>2</sub>. Cl<sub>2</sub> sposta I<sup>-</sup> dalla soluzione. I<sub>2</sub> non sposta gli ioni Cl<sup>-</sup>.



- Gli alogeni ( $X_2$ ) ossidano molti metalli e non metalli. reazione con l'idrogeno è caratteristica di questi forti agenti ossidanti:



Gli alogeni subiscono una reazione di disproporzione in acqua:

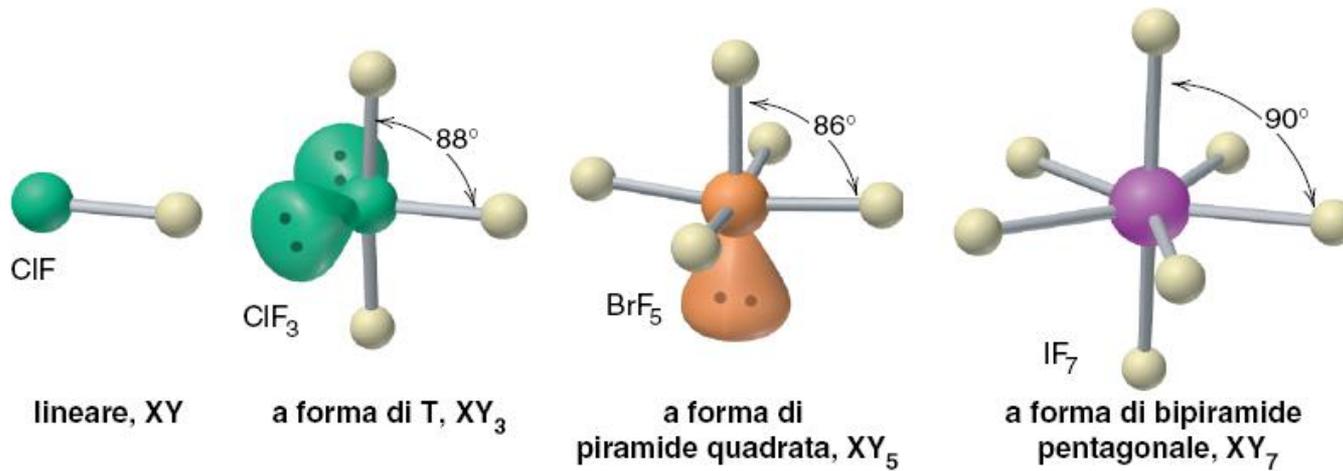


- In una base acquosa, la reazione giunge a completamento per formare ipoalogeniti e, a temperature più elevate, alogenati:



Gli alogeni reagiscono esotermicamente l'uno con l'altro per formare molti **composti interalogenici**

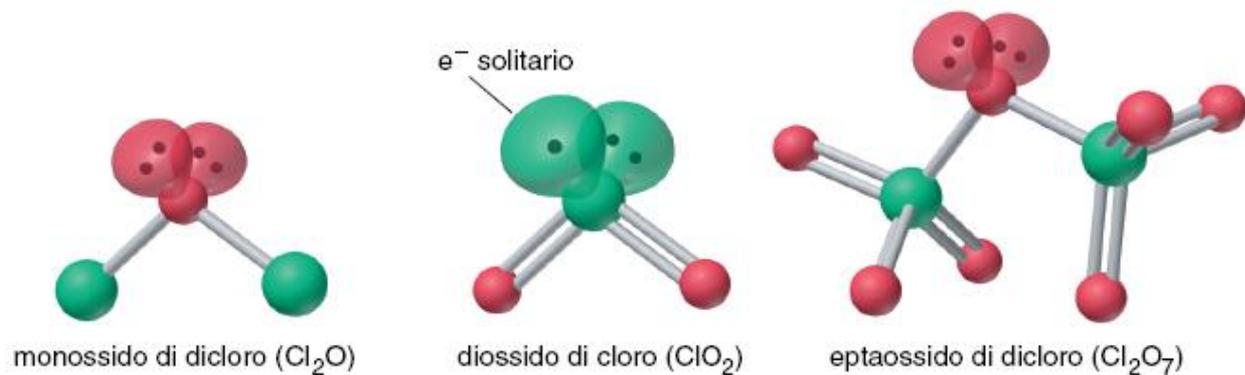
L'atomo centrale è quello meno elettronegativo e con stato di ossidazione positivo.



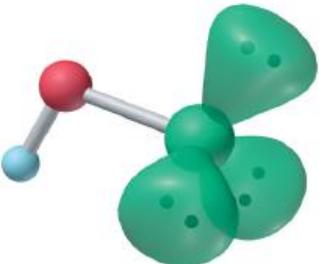
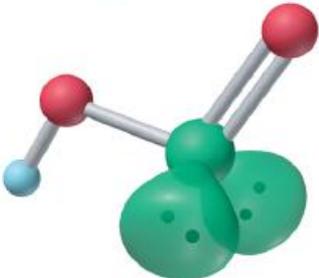
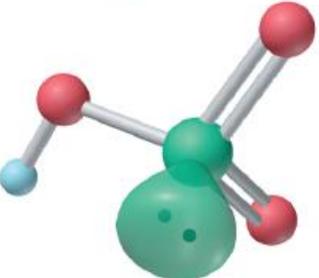
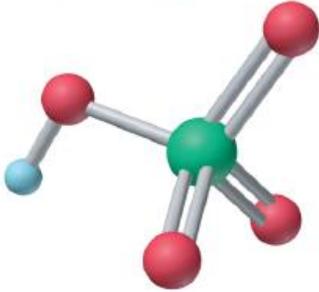
**Figura 14.31** Forme molecolari dei principali tipi di composti interalogenici.



**Figura 14.32** Ossidi del cloro. Il monossido di dicloro e il diossido di cloro sono molecole piegate a V (angolate); si noti l'elettrone spaiato in  $\text{ClO}_2$ . Si può considerare che l'epptaossido di dicloro sia costituito da due tetraedri  $\text{ClO}_4$  uniti mediante un vertice O. (Ogni modello ball-and-stick mostra la struttura in cui ciascun atomo ha la carica formale più bassa. Le coppie solitarie sono mostrate soltanto sugli atomi centrali).



**Tabella 14.4** Gli ossiacidi noti degli alogeni\*

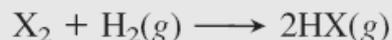
Atomo centrale	Acido ipoalogenoso (HOX)	Acido alogenoso (HOXO)	Acido alogenico (HOXO <sub>2</sub> )	Acido peralogenico (HOXO <sub>3</sub> )
				
fluoro	HOF	—	—	—
cloro	HOCl	HOCIO	HOCIO <sub>2</sub>	HOCIO <sub>3</sub>
bromo	HOBr	(HOBrO)?	HOBrO <sub>2</sub>	HOBrO <sub>3</sub>
iodio	HOI	—	HOIO <sub>2</sub>	HOIO <sub>3</sub> , (HO) <sub>5</sub> IO
ossoanione	ipoalogenito	alogenito	alogenato	peralogenato

\* Le coppie solitarie di elettroni sono mostrate soltanto sull'atomo di alogeno.

## Reazioni rappresentative

La forza ossidante e la chimica redox in soluzione acquosa degli alogeni sono illustrate nelle reazioni 1 e 2, e i processi industriali che coinvolgono il fluoro nelle reazioni 3 e 4.

1. Gli alogeni ( $X_2$ ) ossidano molti metalli e non metalli. La reazione con l'idrogeno, anche se non utilizzata industrialmente per la produzione di HX (fatta eccezione per la produzione di HCl ultrapuro), è caratteristica di questi forti agenti ossidanti:



2. Gli alogeni subiscono una reazione di disproportionazione in acqua:



In una base acquosa, la reazione giunge a completamento per formare ipoalogeniti (*vedi testo*) e, a temperature più elevate, alogenati; per esempio,



3.  $F_2$  viene prodotto elettroliticamente a temperature moderate:



4. Il vetro (silice amorfa) viene attaccato da HF:



## Composti importanti

1. Fluorite ( $\text{CaF}_2$ ). Minerale ampiamente diffuso impiegato nella fabbricazione dell'acciaio e nella produzione di HF (*vedi fotografia*).

2. Fluoruro di idrogeno (HF). È un gas incolore, estremamente tossico, impiegato per produrre  $\text{F}_2$ , composti organici del fluoro e polimeri. È usato anche nella fabbricazione dell'alluminio e nell'incisione chimica del vetro (*vedi nota a margine, p. 570*).

3. Cloruro di idrogeno (HCl). È un gas estremamente solubile in acqua, dove forma acido cloridrico, che è fisiologicamente presente nei liquidi dello stomaco dei mammiferi (la specie umana produce giornalmente 1,5 L di HCl 0,1 M) ed è presente in natura nei gas vulcanici (dove deriva dalla reazione di  $\text{H}_2\text{O}$  e sale marino). È prodotto dalla reazione di NaCl e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e come sottoprodotto della produzione di materie plastiche (PVC). È usato nel decapaggio dell'acciaio (rimozione degli ossidi adesivi) e nella produzione di sciroppi, rayon e plastiche.



fluorite

4. Ipoclorito di sodio ( $\text{NaClO}$ ) e ipoclorito di calcio [ $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ ]. Sono ossidanti impiegati nella sbiancatura della polpa di legno e dei tessuti e nella disinfezione di piscine, alimenti e acque reflue (furono usati anche nella disinfezione dell'Apollo 11 dopo il ritorno dalla Luna). Lo sbiancante per usi domestici (candeggina) è una soluzione acquosa di NaClO al 5,25% in massa.

5. Perclorato di ammonio ( $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ). È un ossidante forte impiegato (tra l'altro) nei programmi spaziali.

6. Ioduro di potassio (KI). È lo ioduro solubile più comune. È aggiunto al sale da cucina per prevenire il gozzo, una malattia della tiroide. È usato nell'analisi chimica perché viene facilmente ossidato a  $\text{I}_2$ , che fornisce un punto finale colorato.

7. Bifenili policlorurati o policlorobifenili (PCB). Miscela di composti organici clorurati usata nei trasformatori elettrici come liquido isolante ininfiammabile. La produzione è stata sospesa a causa della persistenza nell'ambiente, dove i PCB si concentrano nei pesci, negli uccelli e nei mammiferi e causano patologie riproduttive e forse il cancro.

**Figura 14.33** Cristalli di tetrafluoruro di xeno ( $\text{XeF}_4$ ).

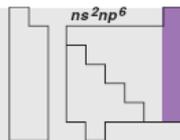


1								He
2	Li						F	Ne
3	Na						Cl	Ar
4	K						Br	Kr
5	Rb						I	Xe
6	Cs						At	Rn
7	Fr							
	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A
	(1)	(2)	(13)	(14)	(15)	(16)	(17)	(18)
	Gruppo							

**Figura 14.34** Guardando indietro agli alogeni, Gruppo 7A(17), e avanti ai metalli alcalini, Gruppo 1A(1), dal punto di vista del Gruppo 8A(18).

## LEGENDA

Numero atomico  
**Simbolo**  
 Massa atomica  
 Valenza e configurazione elettronica  
 Stati di ossidazione comuni



GRUPPO 8A(18)

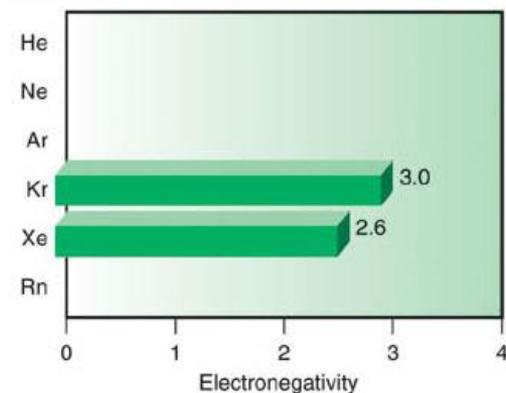
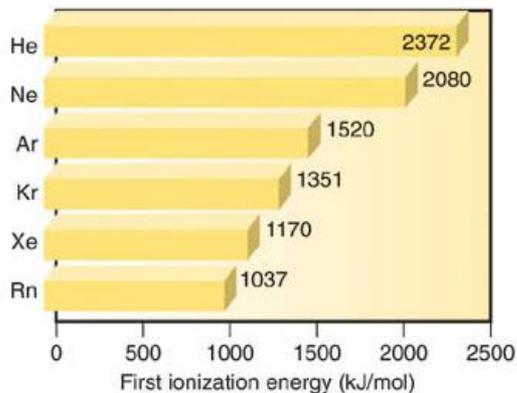
# Gruppo 8A(18): i gas nobili

# RITRATTO DI FAMIGLIA

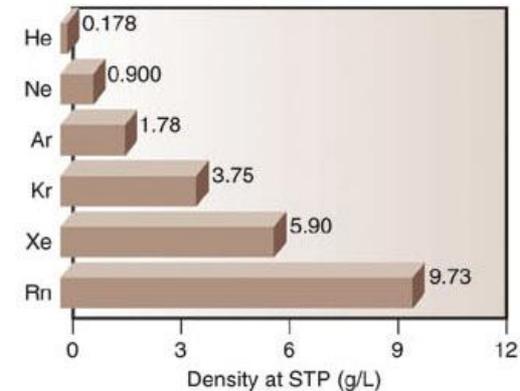
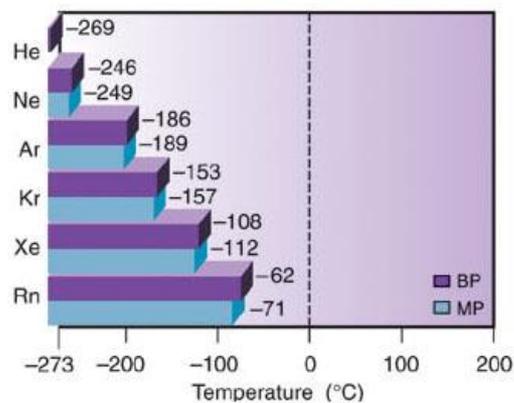
2 <b>He</b> 4.003 $1s^2$ (none)	
10 <b>Ne</b> 20.18 $2s^2 2p^6$ (none)	
18 <b>Ar</b> 39.95 $3s^2 3p^6$ (none)	
36 <b>Kr</b> 83.80 $4s^2 4p^6$ (+2)	
54 <b>Xe</b> 131.3 $5s^2 5p^6$ (+8, +6, +4, +2)	
86 <b>Rn</b> (222) $6s^2 6p^6$ (+2)	

Atomic radius (pm)

He	31
Ne	71
Ar	98
Kr	112
Xe	131



*Proprietà atomiche*



*Proprietà fisiche*