

Appunti di Chimica Inorganica

-
Cristian Zanetti
cristian.90.zanetti@gmail.com

INDICE

1. Tavola periodica
2. Considerazioni
3. Legami
4. Struttura
5. Idrogeno
6. 1° Gruppo, I metalli Alcalini
7. 2° Gruppo, I metalli Alcalino-Terrosi
8. 3° Gruppo – Gruppo del Boro
9. 14° Gruppo – Gruppo del Carbonio
10. 15° Gruppo – Gruppo dell'Azoto
11. 16° Gruppo – Gruppo dell'Ossigeno
12. 17° Gruppo – Alogeni
13. 18° Gruppo – Gas Nobili
14. Gruppo dei Metalli di Transizione

TAVOLA PERIODICA DEGLI ELEMENTI

PERIODO	GRUPPO																18							
	1	2		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15		16	17	VIIIA				
1	1 H ₁ IDROGENO																	2 He ELIO						
2	3 Li ₁ LITIO	4 Be ₂ BERILLIO																	5 B ₃ BORO	6 C ₊₄₂ CARBONIO	7 N _{+3,5 -4,2} AZOTO	8 O ₋₂ OSSIGENO	9 F ₋₁ FLUORO	10 Ne NEO
3	11 Na ₁ SODIO	12 Mg ₂ MAGNESIO	13 Al ₃ ALLUMINIO	14 Si ₄ SILICIO	15 P _{+3,5 -4} FOSFORO	16 S _{+2,4 6} Zolfo	17 Cl _{+1,3 5,7} CLORO	18 Ar ARGO																
4	19 K ₁ POTASSIO	20 Ca ₂ CALCIO	21 Sc ₃ SCANDIO	22 Ti _{4,3} TITANIO	23 V _{5,4 3,2} VANADIO	24 Cr _{6,3 2} CROMO	25 Mn _{4,2 3} MANGANESE	26 Fe _{2,3} FERRO	27 Co _{2,3} COBALTO	28 Ni _{2,3} NICHEL	29 Cu _{2,1} RAME	30 Zn ₂ ZINCO	31 Ga ₃ GALLIO	32 Ge ₄ GERMANIO	33 As _{+3,5} ARSENICO	34 Se _{2,4 6} SELENIO	35 Br _{+1,5 7} BROMO	36 Kr CRIPTO						
5	37 Rb ₁ RUBIDIO	38 Sr ₂ STRONZIO	39 Y ₃ ITTRIO	40 Zr ₄ ZIRCONIO	41 Nb _{5,3} NIOBIO	42 Mo _{4,3 2} MOLIBDENO	43 Tc ₇ TECNETIO	44 Ru _{4,6 8} RUTENIO	45 Rh _{4,2,3} RODIO	46 Pd _{2,4} PALLADIO	47 Ag ₁ ARGENTO	48 Cd ₂ CADMIO	49 In ₃ INDIO	50 Sn _{4,2} STAGNO	51 Sb _{+3,5} ANTIMONIO	52 Te _{2,4 6} TELLURIO	53 I _{+1,5 7} IODIO	54 Xe XENO						
6	55 Cs ₁ CESIO	56 Ba ₂ BARIO	57-71 La-Lu Lantanidi	72 Hf ₄ AFNIO	73 Ta ₅ TANTALIO	74 W _{6,5 4,3} WOLFRAMIO	75 Re _{4,2 -1} RENIUM	76 Os _{4,6 8} OSMIO	77 Ir _{2,3 4,6} IRIDIO	78 Pt _{2,4} PLATINO	79 Au _{3,1} ORO	80 Hg _{2,1} MERCURIO	81 Tl _{3,1} TALLIO	82 Pb _{4,2} PIOMBO	83 Bi _{3,5} BISMUTTO	84 Po _{4,2} POLONIO	85 At _{+1,3 5,7} ASTATO	86 Rn RADON						
7	87 Fr ₁ FRANCIO	88 Ra ₂ RADIO	89-103 Ac-Lr Attinidi	104 Rf RUTHERFORDIO	105 Db DUBNIO	106 Sg SEABORGIO	107 Bh BOHRIO	108 Hs HASSIO	109 Mt MEITNERIO	110 Uun UNUNILIO	111 Uuu UNUNUNIO	112 Uub UNUNBIO	114 Uuq UNUNQUADRO											
6	Lantanidi 57 138,91 La ₃ 58 140,12 Ce _{3,4} 59 140,91 Pr _{3,4} 60 144,24 Nd ₃ 61 (145) Pm ₃ 62 150,36 Sm _{3,2} 63 151,96 Eu _{3,2} 64 157,25 Gd ₃ 65 158,93 Tb _{3,4} 66 162,50 Dy ₃ 67 164,93 Ho ₃ 68 167,26 Er ₃ 69 168,93 Tm _{3,2} 70 173,04 Yb _{3,2} 71 174,97 Lu ₃ LANTANIO CERIO PRASEODIMIO NEODIMIO PROMETIO SAMARIO EUROPIO GADOLINIO TERBIO DISPROBIO OLMIO ERBIO TULLIO ITTERBIO LUTEZIO																							
7	Attinidi 89 (227) Ac ₃ 90 232,04 Th ₄ 91 231,04 Pa _{5,4} 92 238,03 U _{4,3} 93 (237) Np _{6,5 4,3} 94 (244) Pu _{4,3} 95 (243) Am _{4,3} 96 (247) Cm ₃ 97 (247) Bk _{4,3} 98 (251) Cf ₃ 99 (252) Es ₃ 100 (257) Fm ₃ 101 (258) Md ₃ 102 (259) No ₃ 103 (262) Lr ₃ ATTINIO TORIO PROTATTINIO URANIO NETTUNIO PLUTONIO AMERICIO CURIO BERKELIO CALIFORNIO EINSTEINIO FERMIUM MENDELEVIO NOBELIO LAWRENTIO																							

La natura è composta da **elementi**, essi sono composti da atomi indistinguibili tra altri atomi dello stesso elemento.

- Gli elementi hanno proprietà periodiche, in funzione del numero atomico Z.
- Gli atomi posseggono un nucleo, di protoni, ed escluso l'idrogeno, anche neutroni. Il numero di protoni del nucleo definisce l'elemento.

Es. L'idrogeno ha 1 protone, il nucleo di elio 2, il carbonio 12 ...

Le cariche dei protoni sono bilanciate da un egual numero di elettroni, che si trovano attorno al nucleo. La disposizione degli elettroni gioca un ruolo fondamentale, su come l'elemento interagisce con l'esterno.

Atomi si combinano assieme, scambiando, o condividendo elettroni. Per ottenere una situazione energeticamente più stabile, rilasciando energia all'ambiente.

Questo fenomeno è chiamato formazione di un **legame**.

- L'energia di un sistema tende a diminuire spontaneamente.
- Energia e instabilità di un sistema sono direttamente proporzionali.

Una proprietà importante di un elemento, è la sua **elettronegatività**:

Un elemento elettronegativo, attira a se gli elettroni in modo più efficace, rispetto ad un altro meno elettronegativo.

Siccome i legami coinvolgono gli elettroni, i valori di elettronegatività degli elementi aventi parte nel legame hanno un'importanza decisiva per definire le proprietà del legame stesso.

Legame metallico-nuclei con gas di elettroni.

Elementi Elettropositivi + Elementi elettropositivi Legame metallico
Tutti e due gli atomi tendono a donare elettroni con facilità, si formerà un mare di elettroni, dove i nuclei stanno immersi, questo tipo di legame è chiamato **legame metallico**.

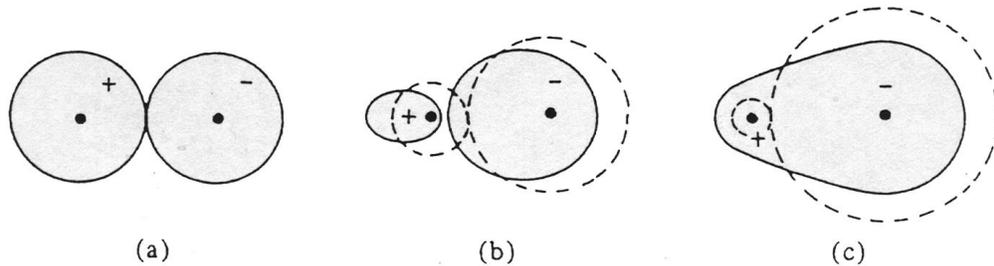
Caratteristiche del legame metallico, sono lucentezza, conducibilità termica ed elettrica, malleabilità, ossidabilità....

* Legame ionico con percentuali di covalenza.

Elementi elettropositivi + Elementi elettronegativi Legame ionico*
Legame Ionico, è un legame in cui c'è la cessione di una certa quantità di elettroni dall'atomo più elettropositivo all'atomo più elettronegativo. Ha caratteristiche di forte energia di legame, con conseguenti alti P.F. e P.E., i composti ionici per eccellenza sono i sali.

Elementi elettronegativi + elementi elettronegativi Legame covalente
Il legame tra questi due tipi di elemento, dà come risultato una *condivisione* degli elettroni, ogni atomo condivide un numero di elettroni con l'altro, per arrivare assieme ad una configurazione stabile, questo tipo di legame viene chiamato **legame covalente**

Legame ionico-----Legame Covalente



notare come in un legame covalente, le nuvole elettroniche siano fuse.

La percentuale di covalenza può essere teorizzata con le tre regole di Fajans.

Considerazioni :

-Ogni atomo cerca di ottenere una configurazione elettronica più stabile, in genere completando un guscio elettronico.

-I processi spontanei avvengono solo con diminuzione di energia.

-I raggi ionici sono approssimazioni.

-La realtà non è quasi mai così semplice come si tenta di rappresentarla:

I legami ionici o situazioni limite, nella realtà si generano legami con percentuali covalenti. Più la differenza di elettronegatività è elevata più la percentuale del legame che verrà a formarsi sarà ionico, dato che un elemento avrà molta più forza di attrarre a se gli elettroni rispetto all'altro.

-L'elettronegatività può essere considerata affine all'energia di ionizzazione, più essa è alta, più l'elettronegatività di quell'elemento sarà elevata anch'essa.

Legame ionico e legame covalente.

Si possono adottare due approcci, uno è considerare il legame covalente e notare gli effetti dello spostamento della nuvola elettronica.

Un altro approccio è considerare il legame ionico, e valutare una presenza di carattere covalente.

Fajans ha preso in considerazione quest'ultima.

Come detto prima, la situazione di legame totalmente ionico, risulta difficile da trovare nella realtà, si trova una percentuale di carattere ionico.

Possono essere visti i due atomi che interagiscono come ioni, il catione attrarrà la nuvola elettronica dell'anione con una certa forza, proporzionale al **rapporto carica/raggio**.

Si dice che il catione può *compennare* l'anione.

Descriviamo meglio questo fenomeno, la compenetrazione (o polarizzazione) è il fenomeno che fa discostare il legame dalla situazione ionica; quando essa avviene, infatti, le nuvole elettroniche si mescolano, magari mantenendo un carattere ionico, ma comunque instaurando una certa condivisione di elettroni.

Regole di Fajans

1-Il fenomeno della compenetrazione aumenta quando si ha a che fare con un catione piccolo, e con carica elevata, cioè è proporzionale anch'esso al rapporto carica/raggio.

2-Aumenta anche man mano che l'anione diventa polarizzabile cioè abbia grandi dimensioni e

grande carica. (dipende dalla sua *mollezza*)

3- Configurazioni elettroniche di cationi con orbitali d esterni pieni possono compenetrare facilmente un anione

es. Hg^{2+} e Ca^{2+} hanno rapporti carica/raggio uguali, ma Hg ha a disposizione orbitali d che possono polarizzare efficacemente il legame, rendendolo covalente. gli elementi delle triadi di transizione saranno meno ionici degli altri.

Legami coordinativi, o dativi

Quando si ha la formazione di un legame covalente tra due atomi, ogni atomo partecipa con un elettrone. Esistono casi in cui però un solo atomo partecipa con due elettroni, e l'altro con nessuno, questi tipi di legami vengono chiamati coordinativi. Una volta formati hanno caratteristiche simili a dei legami covalenti.

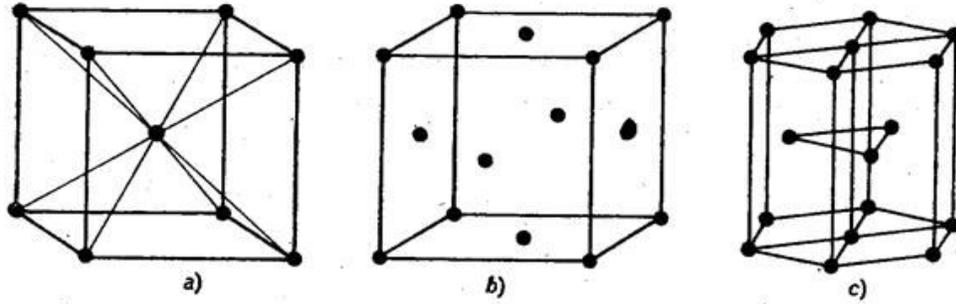
Legame metallico e strutture dei metalli

I metalli possono essere visti come strutture costituite da ioni positivi impaccati insieme, di solito in uno dei tre seguenti reticoli:

- a) cubico a corpo centrale
- b) cubico compatto
- c) Esagonale compatto

Gli elettroni, carichi negativamente tengono assieme gli ioni, interagendo con i gli ioni positivi, e abbassando le repulsioni tra ioni positivi. Vale il principio

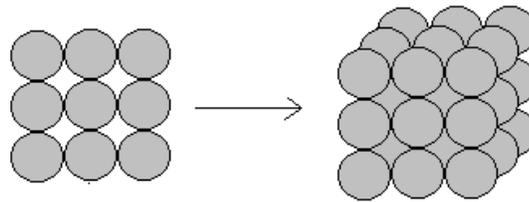
dell'elettroneutralità .



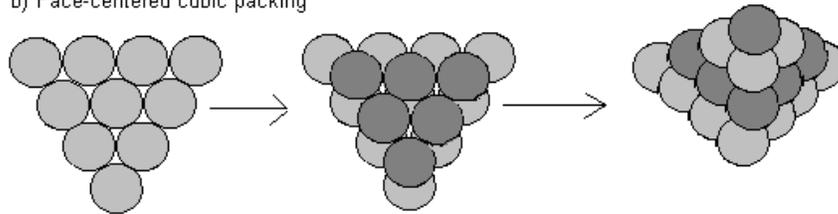
Caratteristiche dei metalli sono l'elevata conducibilità elettrica e termica, che derivano dalla *mobilità* degli elettroni nel reticolo.

Si assume che gli ioni metallici siano assimilabili a sfere, disposte su un piano in modo da riempire in maniera efficace lo spazio.

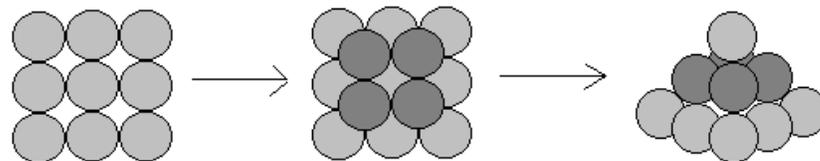
a) Simple cubic packing



b) Face-centered cubic packing



c) Hexagonal packing



In base a come vengono disposte le sfere nei singoli strati, vengono a formarsi differenti strutture.

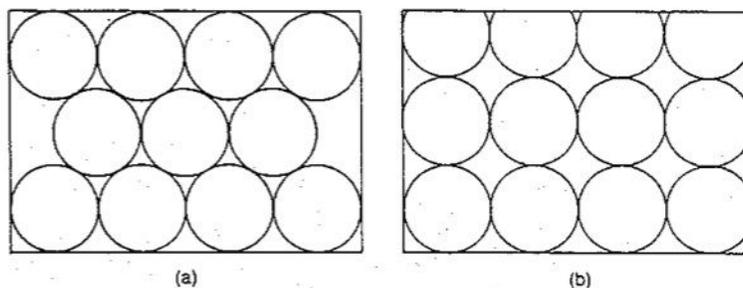


Figura 2.3 Modi possibili di impaccamento di sfere uguali in due dimensioni. (a) Impaccamento compatto (riempie il 74% dello spazio); (b) Cubico a corpo centrato (riempie il 68% dello spazio).

Teorie di legame nei metalli:

- Teoria dell'elettrone libero

Si suppongono i metalli costituiti da un reticolo di sfere rigide cariche positivamente, immerse in un gas di elettroni di valenza. Questa teoria spiega il libero movimento degli elettroni, e la coesione deriva tra l'interazione tra la nube elettronica e gli ioni positivi. Spiega in modo qualitativo il motivo per cui all'aumentare il numero di elettroni di valenza, aumenta l'energia di coesione, i calcoli quantitativi sono meno rispondenti.

- Teoria del legame di valenza

- Teoria degli orbitali molecolari o teoria delle bande

La molecola Li_2 esiste allo stato vapore ed il legame avviene mediante i due orbitali atomici $2s$. La teoria asserisce che il metallo è tenuto assieme da un grande orbitale molecolare, derivante dalla combinazione degli orbitali di ogni atomo. Questa teoria spiega la lucentezza dei metalli, dovuta all'infinitesima quantità di energia richiesta per promuovere un elettrone (grazie ai moltissimi livelli energetici dell'OM) che viene ceduta immediatamente.

Descrizione sistematica degli elementi

Idrogeno

- **Idrogeno**

È l'elemento più abbondante nell'universo, poco abbondante invece nell'atmosfera terrestre per la sua alta reattività.

Dovrebbe fare un gruppo a se.

È nelle proteine, carboidrati e carburanti.

Ha un alto potere calorico, e non dà prodotti tossici, ha quindi buone proprietà combustibili, ma costa molto produrlo.

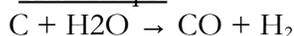
Facilmente infiammabile, e nell'espansione si riscalda.

Metodi di preparazione:

sono principalmente quattro.

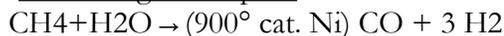
si può preparare in diversi modi, in base alla purezza del prodotto voluto.

-Gas d'acqua



si arroventa il carbone, e si fa passare vapore surriscaldato sul carbone, è un metodo poco costoso, un combustibile industriale, si ottiene idrog. Grezzo.

-Reforming con vapore



è un metodo più costoso, però da percentuali di idrogeno nella miscela finale più alte.

Il metano infatti costa di più del carbone.

-Prodotto secondario da elettrolisi NaCl

Un altro metodo è l'elettrolisi di NaCl:



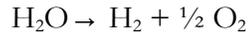
La cella elettrolitica è composta da una vasca riempita di mercurio liquido, che farà da catodo, e gli anodi sono posti sopra. Al catodo si formerà un amalgama di Na in Hg. Poi l'amalgama viene a contatto con acqua che lo "pulisce" formando NaOH e idrogeno gassoso. Al catodo si forma cloro.

Elettrolisi dell'acqua

È il metodo più costoso, e con il quale si ottiene l'idrogeno più puro. Semplicemente si inserisce un elettrolita che non interferisca con la

Metodo per idrogeno più puro.

formazione dei due componenti (es. NaHCO₃)
e si scaricherà all'anodo ossigeno, e al catodo idrogeno, purissimi.



A cosa serve l'idrogeno ?

Come combustibile è antieconomico. È usato per la sintesi di ammoniaca, idrogenazioni, produzione metanolo,... e per fiamme ossidriche.



prod. Metanolo



Isotopi dell'idrogeno

Dall'ingl. *isotope*, comp. di *iso-* 'iso-' e il gr. *τόπος* 'luogo'

Gli isotopi sono atomi con lo stesso numero atomico, ma differente numero di massa.

Stesso numero di protoni, varia il numero di neutroni nel nucleo.

Percentuale
isotopi

¹H prozio, idrogeno comune. 99.986%

²H deuterio , massa doppia 0.014%

³H trizio 7E-16%

Le caratteristiche chimiche degli isotopi sono praticamente identiche, tuttavia *cambia la massa*, ne consegue una differente velocità di reazione, K_{eq}

$K_w 10^{-14}$

$K_{wD} 3 \cdot 10^{-15}$

questa piccola *differenza* può essere utilizzata per separare con elettrolisi l'acqua deuterata (pesante).

L'idrogeno si scarica al catodo più facilmente del deuterio.

Proprietà

Configurazione elettronica $1s^1$

È poco reattivo in genere, H-H $\Delta H \rightarrow 435.99$ KJ/mol, alta energia di legame. Ad opportune pressioni e temperature si combina praticamente con tutti gli elementi.

Ha un solo elettrone nel guscio esterno

Mentre tutti i metalli alcalini sono frequentemente presenti in forma ionica,

l'idrogeno H^+ non esiste, ha un *elevata carica efficace* (raggio molto piccolo) e forma facilmente legami covalenti (molto compenetrante).

Il suo comportamento varia molto nella tavola periodica da destra a sinistra.

NaH

LiH

il doppietto degli elettroni del legame met-H è fortemente spostato verso l'idrogeno, si forma lo **ione idruro** H^- (nel caso di metalli alcalini, idruri salini)

Elettronegatività (Pauling) $\rightarrow 2.1$

Verifica della presenza dello ione idruro:

Gli idruri salini conducono corrente, se faccio un elettrolisi di un idruro salino, l'idrogeno si scarica all'anodo, lo ione idruro è basico, è un forte riducente.

Nel secondo gruppo c'è ancora formazione di idruri.

Andando verso destra, invece, l'elettronegatività degli elementi aumenta, e i legami vengono ad avere più carattere covalenti.

Al 13° gruppo (B,Al) c'è ancora un carattere ionico, ma blando. Gli idruri di questo gruppo hanno ancora caratteristiche riducenti ma il carattere di covalenza aumenta.

14° gruppo (C) i composti C-H vengono considerati covalenti

Nel caso di alogeni, il legame è nettamente polare. Alta $\Delta E_n H^+ Cl^-$

Elementi del 1° gruppo Metalli alcalini s^1

Li Na K Rb Cs Fr

In questo gruppo la chimica è molto semplice, si vede chiaramente l'andamento periodico, e gli effetti delle variazioni di dimensioni sulle proprietà chimiche e fisiche degli elementi.

Le caratteristiche chimiche sono molto simili, sono correlate alla *struttura* dei composti e alle dimensioni del metallo.

Sono tutti metalli, ottimi conduttori, e sono morbidi e altamente reattivi (conservati lontano da aria e umidità, in genere sotto etere).

Si trovano in natura praticamente solo combinati, sotto forma di sali.

Hanno 1 elettrone nel guscio esterno, che perdono facilmente per avere una configurazione stabile. (bassa energia di ionizzazione)

Le proprietà del litio si discosta un poco, rapporto carica/raggio abbastanza grande, maggior tendenza a formare legami covalenti.

Il cesio ha piccole dimensioni, alta energia reticolare alta nei suoi sali. Con anioni piccoli. In quelli grandi “balla”.

Scendendo, dal Li e Cs. Diminuiscono PF e PE, diminuiscono le E_n reticolari dei sali. (aumentano le dimensioni e quindi la distanza degli ioni)

diminuisce la forza dei legami metallo-metallo, diminuisce la facilità della decomposizione termica dei carbonati e nitrati.

Il Fr è radioattivo, 21 minuti $t_{1/2}$

Tabella raggio pf pe energia atomizzazione, ionizzazione.

Grandi dimensioni, l'elettrone risente poco della carica nucleare, sta lontano e viene perso facilmente.

Bassi punti di fusione.

Bassa energia di coesione nel reticolo metallico.

L'energia di coesione, dipende dal numero di elettroni coinvolti nel legame metallico, qui un solo elettrone partecipa al legame metallico.

En coesione alcalini è metà di quella del secondo gruppo, e un terzo rispetto al 13° gruppo.

-Molte di queste proprietà sono strettamente **correlate** tra loro.

Scendendo lungo il gruppo, si nota che le energie di coesione si abbassano, gli atomi diventano più grandi. La sovrapposizione per dare il legame è meno *efficace*.

L'energia di prima ionizzazione è molto bassa, per la seconda si alza di molto, questo si capisce osservando la configurazione elettronica dello ione formato, il secondo elettrone dovrebbe essere tolto da un guscio completo.

Quando la differenza di elettronegatività è tra 1.7 e 1.8 il legame ha il 50% di carattere ionico.

Es NaCl ΔE_n 3.16-0.9 \rightarrow 2.3

questa cosa è confermata da calcoli termodinamici.

Il ΔH di formazione degli alogenuri... molto negativi

difficoltà di impaccamento di cationi piccoli con anioni grandi.

Se il catione balla, non è sufficientemente grande da “separare” gli anioni, si formano forze repulsive tra gli anioni e si sminuiscono le forze attrattive tra il catione e gli anioni.

Idratazione di ioni

Complesso con *legame dativo*, l'ossigeno dona il suo doppietto alla vacanza presente negli orbitali di ioni dei metalli alcalini. (prima sfera)

Tutti i sali semplici si sciolgono in acqua, le solubilità variano, ma comunque tutti solubili.

Le loro soluzioni sono conduttive, la conducibilità è proporzionale alla mobilità dello *ione idratato*.

Il Litio dovrebbe essere più mobile di tutti, ma osservando, si trova che la conducibilità varia in senso opposto,

Il cesio è il più mobile e conduttivo, e il Li è quello che conduce meno.

Questo perché lo ione *idratato* si sviluppa in modo abbastanza complesso.

Lo ione litio viene idratato estesamente, che ne fa aumentare il suo raggio, e diminuire la conducibilità.

Vengono a formarsi diverse *sfere di idratazione*, ci sono diversi fattori da tenere presente.

N° di idratazione: è il numero di molecole di acqua che contornano un catione.

1a sfera e 2a sfera di idratazione...

Prima sfera di idratazione: litio- 4 orbitali liberi, lega quattro molecole di acqua con un legame dativo (o di coordinazione)

geom. Tetraedrica.

 Seconda sfera d'idratazione: si forma attraverso la formazione di un legame *dipolo*. Meno forte della prima.

Il **potassio** ha dimensioni più grandi, e ha a disposizione oltre agli orbitali s e p, anche i d.

quando viene idratato è esacoordinato, ottaedrico, la prima sfera è più grande.

La seconda sfera dipende esclusivamente dalla *distanza* tra le cariche, essendo più grande del litio,

I sali di litio sono generalmente idratati, di sodio spesso, pochi dei sali di K Rb e Cs subiscono idratazione.

Idratazione e solubilità vanno a braccetto.

Affinché avvenga l'idratazione
energia di idratazione > dell'energia reticolare.

L'energia che si libera nella formazione del nuovo legame deve essere maggiore dell'energia necessaria per rompere il reticolo.

È abbastanza difficile prevedere se un sale sia solubile o meno.

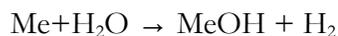
Per carbonati e fluoruri la solubilità aumenta scendendo lungo il gruppo, mentre per molti altri sali la solubilità diminuisce scendendo lungo il gruppo.

Reattività dei metalli alcalini

Per quasi tutti i gruppi si tratterà la reattività con acqua, ossigeno, idrogeno e con gli alogeni.

Con H_2O

Idrossidi.



tutti gli elementi del gruppo reagiscono con acqua, con formazione di idrogeno e relativo idrossido.

Scendendo lungo il gruppo la reazione diventa violenta ed esplosiva.

Tempi

Velocità
cresce
scendendo,
dimensioni, e
energie di
legame.

Il litio reagisce piano, il sodio reagisce sulla superficie e può incendiarsi, il potassio fonde e poi prende fuoco.

Una reazione può liberare molta energia ma essere molto lenta, oppure il contrario.

Il litio libera più energia, ma con molto tempo. In questo caso tempo di reazione ed energia liberata sono indirettamente proporzionali.

C'è da considerare che i Pf scendono lungo il gruppo.

Nel caso del litio, non fonde, il potassio invece fonde, e ha una grande superficie di reazione.

Aria

tutti i metalli reagiscono con l'aria, si ossidano.

Scuriscono velocemente, e si coprono di una crosta.

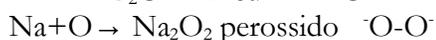
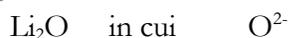
Nel caso del litio, la reattività è leggermente diversa...



questa reazione è stata utilizzata per produrre N_2 , ad alta T si decompone.

E con acqua forma ammoniacale, per idrolisi.

Ossigeno



K Rb e Cs in presenza di ossigeno, si forma il superossido O_2^-

variando le condizioni di pressione e temperatura, con Na K Rb Cs posso

ottenere qualsiasi tipo di ossido.

Con il litio solo ossidi e perossidi, a causa della *difficoltà di impaccamento* di cationi piccoli con anioni grandi.

Tutti questi ossidi sono basici, reagiscono con acqua per dare idrossidi, anch'essi basi molto forti, sono solidi cristallini. Vengono commercializzati in palline, o in scaglie.

Sono tutti solubili in acqua e alcool

in particolare KOH viene usato per fare la potassa alcolica... KOH in alcool denaturato, questa miscela è utilissima per sgrassare.



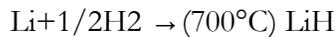
aumentando le dimensioni del catione, la stabilizzazione del reticolo aumenta.

Il catione riduce le repulsioni tra gli anioni, non balla più.

Idruri

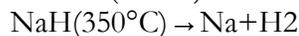
Si è già detto che questi composti sono salini, e si presenta H-, tutti gli alcalini reagiscono con idrogeno, la reattività diminuisce scendendo lungo il gruppo si preparano per reazione diretta, tra metallo ed idrogeno.

T di reazione variano dai 300°C e i 700°C



la temperatura elevata è richiesta per sciogliere l'idruro che si forma.

Perché, quando scaldo, il Li fonde, reagisce, e se il prodotto non fonde anch'esso, passiva il metallo. Bisogna quindi utilizzare una temperatura alta abbastanza per fondere il prodotto.



$\text{Na}(\text{THF}, \text{H}_2, \text{naftalene}, \text{cat.Ti}) \rightarrow \text{NaH}$ il sodio perde l'elettrone, che viene fissato del naftalene, *delocalizzato* sulla molecola di naftalene, a questo punto si ha la reazione con l'idrogeno catalizzata dal titanio.

Considerazioni (T di decomposizione)

LiH 700°C

NaH 350°C

$$E_r = M \frac{(Z^+ Z^-)}{(r^+ r^-)}$$

M costante di madelung

NaH e NaCl (fonde senza decomporre)

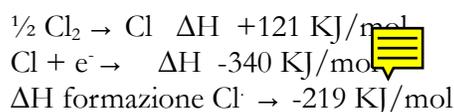
osservando però l'energia reticolare, dovrebbe succedere il contrario, ma quando si parla di stabilità, bisogna tener conto di tutti i fattori *termodinamici* che portano alla formazione del sale.

Energia di ionizzazione sodio, è la stessa. La differenza deve stare nella formazione dei due anioni...



formazione Cl:

È necessario tenere in considerazione più di un fattore.



si nota quindi che la formazione dello ione cloruro è più favorevole rispetto alla formazione dello ione idruro.



Questa dimostrazione serve a far notare che

L'energia reticolare è importante e possiamo prevedere certe cose, però per avere una visione della stabilità vera, bisogna considerare tutte le energie che portano alla formazione del sale.

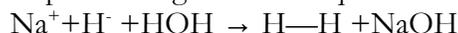
Gli idruri dei metalli alcalini, sono degli energici agenti riducenti

$$E^\circ_{\text{H}_2/\text{H}^-} = -2.28$$

forte potere riducente.

Vengono infatti estesamente usati in chimica organica che in chimica inorganica, ed usati per togliere le ultime tracce di umidità nei solventi organici.

In pratica reagiscono con qualsiasi cosa in grado di liberare un protone.



idruri utilizzati solitamente

Litio alluminio idruro



usato anche il sodio boro idruro

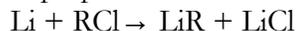


Composti Organo-metallici C—Li

I più importanti sono quelli di litio, e anche i più usati. In questi composti, il legame è prettamente *covalente* nel caso del litio.

Sono gli unici composti degli elementi del primo gruppo con carattere covalente, solo quelli del litio, gli altri invece sono ionici.

Si preparano abbastanza facilmente per reazione



sono **alchilanti** molto energici.

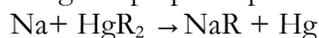
Molto più reattivi dei sali di Grignard.

Reagiscono con acqua, per dare l'alcano e idrossido.

Sono maneggiabili con relativa facilità, al contrario gli elementi successivi al litio, danno degli organo-metallici ionici, e sono estremamente reattivi. Difficili da maneggiare, si incendiano spontaneamente all'aria. Reagiscono con molte sostanze.

Vanno maneggiati in atmosfera inerte (azoto) impiegando come solventi degli alcani.

Vengono preparati per reazione dell'elemento metallico con mercurio alchile.



Legame covalente con Litio, con gli altri legami ionici. Alchilanti.

I complessi. Chelanti, eteri-corona

Acido- Base di Lewis.
Legame coordinativo , legame dativo.

Affinché si formi un complesso  bisogna che ci sia un acido di lewis che accetta un doppietto, ed una base di lewis , che lo dona, per formare un legame dativo.

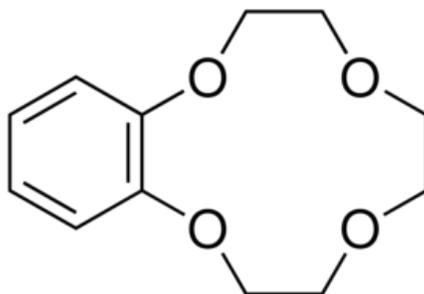
Più un elemento è piccolo, più formerà complessi.

Per una formazione stabile di complessi è possibile usare agenti chelanti, tra questi l'acetil acetone, 2-4 pentano-dione

si ha formazione di una specie in cui il doppio legame è *delocalizzato* su un semicerchio; il che complessa facilmente i cationi.

Altri composti che complessano i metalli alcalini sono i cosiddetti eteri-corona: molecole sintetizzate apposta in base al tipo di catione da complessare, hanno più atomi che coordinano il metallo.

Benzo12 crown 4 (12 atomi componenti l'anello, e 4 ossigeni)



gli anelli vengono costruiti in modo che il catione stia nella cavità in modo da coordinarsi con tutti gli ossigeni. In questo caso è un chelante per il Li.

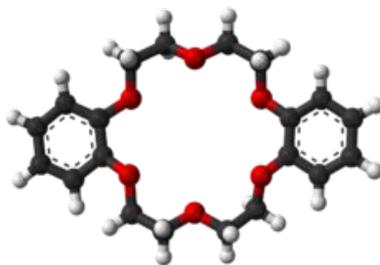
Il litio risulta ingabbiato dentro l'anello. La corona appena mostrata è selettiva, per dimensione, e per il fatto che essa è tetra-coordinante.

Se è necessario complessare cationi più grossi o con più orbitali disponibili.

In questo caso si usano Crown eteri più grossi, e con più ossigeni

Es.

Dibenzo 18 Crown 6



chelante esavalente, per metalli più grandi (K, Rb, Cs)

Effetto chelante:

L'effetto chelante è dovuto ad un fattore entropico, la situazione è più stabile rispetto a più agenti complessanti.

È un *aumento di stabilità* che ha un complesso quando si forma un anello chelante, rispetto alla coordinazione di un singolo atomo, si può spiegare abbastanza facilmente considerando alcune semplici relazioni *termodinamiche*.

$$\Delta G = -RT \ln(\beta) \quad ; \quad M + L \rightarrow ML \quad ; \quad \beta = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

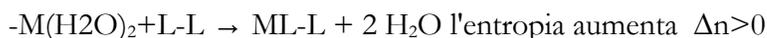
più stabile è il complesso, più il ΔG è negativo

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

il fattore che comporta l'abbassamento dell'energia di Gibbs, di un complessante chelante, rispetto ad un complessante monovalente è di tipo entropico.



il disordine del sistema non aumenta. ($\Delta S \approx 0$)
se invece il chelante è un'unica molecola, avrò



un'altra spiegazione sta nel fatto che nel momento in cui si ha una prima coordinazione, la probabilità di formare un'ulteriore chelazione è data dal fatto che sono già legati, il chelante ed il chelato. 

La lunghezza della catena ha un'importanza fondamentale nella stabilità del chelato.

Solubilità

I solventi protici reagiscono con i metalli alcalini, ossidandoli.

Una situazione interessante si pone con l'ammoniaca liquida (incolore). L'ammoniaca raffreddata,  accetta l'elettrone di valenza del metallo alcalino.

Es. Se prendo del sodio, pulito e sgrassato.  sodio si scioglie in ammoniaca, fino a 3 molare la soluzione diventa di color blu, oltre il colore diventa bronzato (pare si formino aggregati metallici).

Le specie principali, sono specie metalliche ioniche, ed elettroni solvatati. Questi elettroni man mano che aumenta la concentrazione, si accoppiano con spin antiparalleli, questo sembra dimostrato dal fatto che quando si eseguono ESR, fino a che ho tutti gli elettroni ho un forte paramagnetismo, quando si accoppiano, si ha una soluzione diamagnetica. Il paramagnetismo della soluzione diminuisce all'aumentare della concentrazione di sodio.

Come?

Il modello di solvatazione più accettato, ipotizza che l'elettrone è localizzato in un volume grande di soluzione, per cui le molecole di ammoniaca, subiscono una polarizzazione, l'elettrone viene intrappolato in questo campo di polarizzazione, mentre la repulsione tra la carica dell'elettrone e i doppietti dell'ammoniaca, mantiene questa *cavità* grande. Raggio 3 Å, queste soluzioni di sodio e ammoniaca, per esempio, sono utilizzate per produrre la sodio amide, in presenza di Fe(III) si forma $\text{NaNH}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2$

Distribuzione in natura

Allo stato elementare i metalli alcalini sono molto reattivi, si trovano sotto forma di sali, soprattutto sulla crosta terrestre, nitrati, carbonati, e nell'acqua marina (NaCl, KCl)

Li Rb Cs sono i meno diffusi,

Per ottenerli allo stato elementare, è necessario attuare diverse precauzioni

No ossigeno, e no acqua.

Na e K si ottengono per elettrolisi dei sali fusi.

Gli altri elementi vengono prodotti per riduzione con sodio metallico.

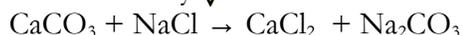
$\text{Rb}^+ + \text{Cs}^+ + \text{Na} \rightarrow (860^\circ\text{C}) \text{Rb, Cs} + \text{Na}^+$

Usi dei metalli alcalini

I più usati sono i composti a base di sodio, vengono usati in maniera estesa, sia il sodio carbonato, che il sodio idrossido. Il sodio idrossido 40 milioni tonnellate/anno. Il sodio carbonato viene utilizzato per fare vetro. Ultimamente è utilizzato abbastanza estesamente nelle centrali termoelettriche, sostanzialmente tutti i combustibili hanno un certo tenore di zolfo (arriva fino al 5%)  eliminare la SO_2 si spara carbonato di sodio finemente polverizzato, agisce da base di Lewis, $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{CO}_2$

Metodi di produzione

Metodo Solvay 



è termodinamicamente sfavorita, si ricorre ad un metodo indiretto, si prende la salamoia, si raffredda, e la si tratta con ammoniaca $\text{NaCl} + \text{NH}_3 + \text{CO}_2 (\text{H}_2\text{O}) \rightarrow \text{NaHCO}_3 (\text{pp}) + \text{NH}_4\text{Cl}$
 successivamente
 $\text{NaHCO}_3 \text{ 150 }^\circ\text{C} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

Produzione NaOH

L'idrossido di sodio si produce industrialmente in due modi, tramite elettrolisi di una soluzione di NaCl, una utilizza un catodo di mercurio, mentre l'altra usa un diaframma.

La cella a diaframma è costituita da un diaframma di asbesto che serve per tenere separati Cl_2 e H_2 prodotti, e separare anche NaOH e cloro, i quali reagirebbero tra loro. Sostanzialmente c'è un diaframma che separa il comparto anodico (Cl_2) e il comparto catodico (NaOH, H_2) gli elettrodi sono composti di grafite. Alcuni ioni OH^- possono fluire però dal comparto catodico, a quello anodico, è utile dunque avere sempre un livello di elettrolita che bagna il catodo superiore all'altro ...

Sovrappressione idrogeno, e formazione dell'amalgama fanno sì che si scarichi sodio.

Celle a catodo di mercurio

Il primo aspetto che rende più negativo il potenziale dell'idrogeno è la sovrappressione, un altro effetto alza il potenziale del sodio.

Se ho sodio puro il suo potenziale di riduzione è -2.71, se faccio un amalgama con sodio al 5% il potenziale è -2.65 e cala ulteriormente calando la concentrazione al 1% -1.7, al 0.01% il potenziale diventa -1.5.

La reazione della formazione dell'amalgama è molto esotermica

Gruppo II Metalli Alcalino Terrosi

Be
Mg
Ca
Sr
Ba

configurazione esterna: s^2

Introduzione

Due elettroni
di valenza

Maggiore
coesione nel
legame
metallico

Il secondo gruppo ha parecchie somiglianze col primo, si formano anche qui facilmente cationi, ma bivalenti positivi, le reattività simili al primo gruppo, ma velocità di reazioni più basse, ed inoltre una considerevole differenza tra il primo elemento del gruppo e gli elementi successivi

Il Berillio ha una chimica prettamente covalente, il Mg in analogia con il Litio  covalente solo nei metalloorganici.

L'ultimo elemento è radioattivo, in seguito alla cui scoperta Marie Curie vinse un Nobel.

Gli idrossidi e gli ossidi sono basici, le basicità sono minori rispetto agli elementi del primo.

Il Berillio si discosta sensibilmente dagli altri, come detto ha una chimica covalente, dovuto prevalentemente ad un elevato rapporto carica/raggio, lo rende molto simile come comportamento all'Alluminio (diagonale), per esempio è anfotero, si passiva di una pellicola molto coprente che lo rende poco reattivo

Similitudini

Al-Be

passivazione

Fe \rightarrow (O) ossidabilità $E^\circ \rightarrow -0.7$

Al (O) \rightarrow non si ossida, $E^\circ \rightarrow -1.6$

nonostante il potenziale dell'alluminio sia più basso, non avviene l'ossidazione.

Quando si ossida l'alluminio, si forma uno strato compatto, ed aderente alla superficie, impermeabile, ripara la superficie del metallo questo fenomeno viene chiamato *passivazione*. Invece gli ossidi di ferro non proteggono il ferro sottostante.

Altro comportamento simile tra berillio ed alluminio, sono i tricloruri, acidi di Lewis,

Il magnesio ha un carattere intermedio tra il berillio e gli elementi successivi, ha un rapporto carica/raggio abbastanza elevato

es MgOH insolubile in acqua, mentre idrossidi alcalini sono solubili in acqua e sono basici

Berillio e Bario sono molto velenosi, mentre Mg e  sono indispensabili alla vita

Caratteristiche- confronto con elementi del primo gruppo

Gli elementi sono sensibilmente più piccoli degli elementi del primo gruppo, la contrazione è dovuta all'aumento della carica nucleare.

Anche gli ioni sono sensibilmente più piccoli, ed anche questo è dovuto all'aumentata carica nucleare.

In seguito all'aumento della massa, e alla diminuzione di dimensioni, ne consegue un aumento della densità.

Hanno *due* elettroni di legame, questa caratteristica fa sì che il legame metallico sia più forte, sono più duri dell'elementi del primo gruppo, es. il sodio si taglia con un coltello il magnesio no.

La forza del legame si ritrova nel notare un aumento dei punti di fusione.

Maggior attrazione del nucleo sugli elettroni fa sì che l'energia di ionizzazione sia più elevata.

Per Mg Ca Sr Ba, nonostante l'energia sia elevata, si formano facilmente composti ionici, per l'elevata energia reticolare. Questo è abbastanza dimostrato dai valori di elettronegatività.

BeCl₄ differenza di en 3, ma il composto è covalente :O

BeF₂ differenza di elettronegatività, ma anche questo è covalente. 

Se consideriamo i potenziali di riduzione

tralasciando il berillio, i potenziali di riduzione, sono molto simili agli elementi accanto del primo gruppo.

Energia di ionizzazione è l'energia richiesta per strappare un elettrone in fase gassosa, i potenziali di riduzione invece si calcolano in soluzione (energie di idratazione)

Differenza tra
Energia di
ionizzazione ed
energia di
idratazione.

	Ca	-	K
vari termini energetici			
ΔH subl.	155		80
ΔH ionizz.	1736		519
ΔH idrat.	-1650		-322
somma			

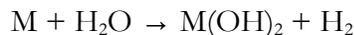
l'energia di idratazione degli elementi alcalino-terrosi di è molto elevata (dimensioni più piccole, più legami con acqua).

In genere gli elementi del secondo gruppo sono degli ottimi disidratanti, soprattutto Mg e Ca.

Reattività

con acqua

mi aspetterei che



in realtà i primi due elementi si scostano da questo comportamento.

Il berillio si passiva, nel caso del magnesio si ha un comportamento intermedio, viene attaccato solo in acqua calda.

Comportamento anfotero del Berillio

Reazione più lenta rispetto ai metalli alcalini per i restanti elementi del gruppo, ma avviene.

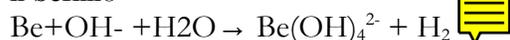
In soluzione *acida* **tutti** gli elementi vengono attaccati. 



in soluzioni basiche

Ca Sr Ba, vengono attaccati, Mg non viene attaccato,

il berillio



Riassumendo la reattività in acqua:

Be H^+ e OH^-

Mg H^+

Ca, Sr, Ba H_2O (indipendentemente dall'ambiente)

Gli ossidi dei metalli in genere sono basici, il BeO è anfotero, per questo è solubile in OH^- . Si può spiegare in due modi, uno è il considerare

$Be + 2OH^- \rightarrow BeO_2^-$ anche se questa reazione è improbabile, ma può spiegare il comportamento.

Quella che invece è stata rilevata è la specie tetraidrossoberillato, è un acido di Lewis.

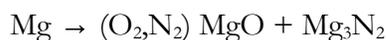
Sembra essere una specie polimerica. Si formano dei ponti ad OH .

Reattività con Ossigeno

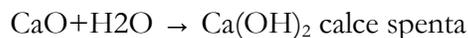
La reattività è simile agli elementi del primo gruppo, le reazioni sono sensibilmente più lente, la velocità diminuisce scendendo lungo il gruppo.

$Be + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow (600^\circ C) BeO$ è un ossido inerte, assomiglia all'ossido di alluminio, ha pf

$2500^\circ C$, viene spesso usato come refrattario, nei forni elettrici. Va usato con estrema attenzione, perché è molto tossico, provoca la *berilliosi*. 



quando il magnesio brucia all'aria, brucia con una brillantezza abbagliante, e con una reazione fortemente esotermica.



Questi ossidi del secondo gruppo non vengono preparati per reazione diretta, ma per decomposizione termica dei carbonati.



$BeCO_3$ decomposizione circa $100^\circ C$ 

$MgCO_3$ $540^\circ C$

$CaCO_3$ $900^\circ C$ 

$SrCO_3$ $1290^\circ C$ 

$BaCO_3$ $1360^\circ C$

Alogenuri

Gli alogenuri di questi elementi possono essere preparati in svariati modi. Per reazione diretta: $M+X_2 \rightarrow MX_2$ $X \rightarrow F, Cl, Br, I$

oppure per reazione di acido alogenidrico



In tutti i casi si ha a che fare con reazioni con meccanismo di ossidoriduzione.

Un altro metodo utile è quello di trattare un carbonato con acido alogenidrico.



Va notato che gli alogenuri di berillio sono tutti covalenti, igroscopici, e fumanò all'aria (vengono idrolizzati) mentre, gli altri alogenuri sono prevalentemente ionici.

È impossibile ottenere alogenuri anidri di berillio, partendo da un sale idrato.

BeX_2 gassoso, ha un monomero lineare $X-Be-X$, covalente con un ibridizzazione sp .

In fase solida, risulta avere una struttura polimerica. Con ponti "a Cloro" il quale dona due elettroni ad un atomo di berillio adiacente.

Gli altri alogenuri sono tutti ionici, hanno strutture cristalline molto stabili.

Il Ca e Mg sono molto igroscopici e vengono usati estesamente per questa proprietà.

Da Mg a Bario formano quelli che vengono chiamati carburi. A temperature piuttosto elevate



Veniva usato estesamente il carburo di calcio.

Ca^{2+} e C_2^{2-} ha la caratteristica di reagire con acqua per dare idrossido di calcio e acetilene.

Calcio cianammide, dal carburo di calcio

$CaC_2 + N_2 \xrightarrow{1100^\circ C} CaN-CN + C$ è un fertilizzante molto utilizzato, è ad azione lenta che per idrolisi nel tempo libera ammoniaca.

I sali di magnesio e di calcio, sotto forma di carbonati, bicarbonati e solfati. Primo inerte il sapone, impediscono la formazione delle bolle. Reagiscono con gli stearati del sapone e li fanno precipitare. Oppure provocano la formazione di calcare.

Durezza Temporanea e Permanente, la durezza temporanea è dovuta alla presenza di carbonati acidi di magnesio e calcio, viene facilmente eliminata per bollitura.



La durezza permanente, dovuta ai solfati di calcio e magnesio. Per eliminarli bisogna ricorrere ad altri sistemi, in genere si usa o la distillazione, oppure si utilizzano delle resine scambiatrici. Quando polifosfati, reagiscono con gli ioni calcio e danno composti piuttosto stabili, che non reagisce più con il sapone.

Composti metalloorganici

I composti metalloorganici sono per la maggiore Be e Mg. I metalloorganici di berillio sono praticamente tutti polimeri, a meno di radicali particolarmente ingombrati.

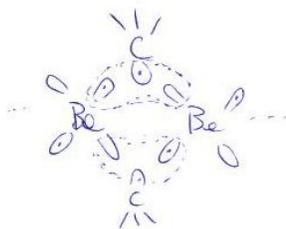
$\text{Be}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ monomero

$[\text{Be}(\text{CH}_3)_2]$ polimero

Gli alogenuri di berillio, anche loro sono polimero. Il tipo di legame è diverso. In questo caso il metile ha un unico elettrone che può utilizzare. non ci sono elettroni sufficienti per fare due legami classici (uno dativo e uno covalente).

di fatto abbiamo un legame che viene chiamato a tre centri e due elettroni.

Be- c- Be-



questo tipo di legame si forma anche in altri casi.

Gli altri metalloorganici molto utilizzati, sono quelli di magnesio, sono degli ottimi alchilanti, hanno lo svantaggio di essere molto sensibili all'acqua, idrolizzano facilmente, sono molto aggressivi. In solido, se vengono tirati a secco hanno una struttura tetraedrica. In acqua ci sono diversi comportamenti.

alcune delle specie identificate in soluzione:

***ponte

formazione di un dialchile

I complessi

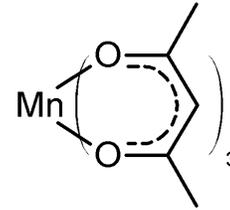
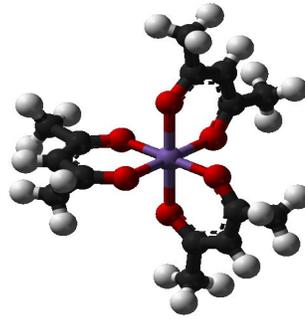
Una situazione in cui è facile formare un complesso, è alta carica di un catione, piccole dimensioni, e orbitali liberi disponibili. In questo gruppo abbiamo un aumento di carica e una contrazione delle dimensioni, quindi la formazione di complessi è favorita rispetto al primo gruppo.

Il berillio ha un' alta capacità di formare complessi.

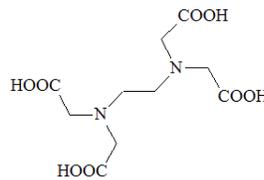
Complessi tipici sono i tetrafluoro berillati

$\text{BeF}_2 + 2 \text{F}^- \rightarrow [\text{BeF}_4]^{2-}$ tetraedrico. Questo comportamento lo ha solo con gli ioni fluoruro. Il Berillio è piccolo e quindi riesce a legare quattro ioni fluoruro che sono anch'essi piccoli, con gli altri alogenuri invece ci sarebbe qualche problema di ingombro sterico.

Altri complessi sono con l'ossalato o con l'acetil acetato.



Mg e Ca hanno un certo numero di complessi, li fanno soprattutto con leganti che hanno atomi donatori di ossigeno o di azoto, e con legami chelanti. tipico esempio è l'EDTA.



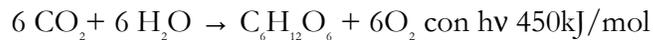
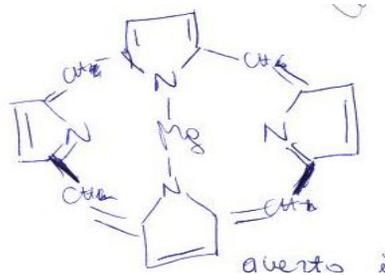
Ca-EDTA

**

Il calcio fa parte del quarto periodo e ha a disposizione anche degli orbitali d che gli permettono di arrivare all'esacoordinazione, il berillio invece ha a disposizione solo quattro orbitali.

Con il magnesio, il complesso più comune è la clorofilla, in questa il magnesio è al centro di un eterociclo chiamato porfirina, è legato a quattro atomi di azoto. Una volta formato il complesso, i quattro azoti non sono eguali, due legano il magnesio con un legame covalente, gli altri due invece formano un legame dativo.

**



Gli elementi che vengono prodotti sono il berillio e il magnesio, il berillio si trova soprattutto sotto forma di silicati, è abbastanza raro.

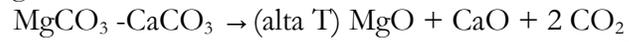
Si può ottenere per trattazione con magnesio del fluoruro di berillio



Un altro metodo è quello elettrochimico. I legami del berillio sono per la maggiore covalente, quindi va aggiunto qualche sale ionico cper aumentare la conducibilità

Gli altri elementi sono diffusi sia nell'acqua sia nella crosta terrestre.

uno tipico è la dolomite $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$. questa può essere una delle fonti di magnesio.



a questo punto si tratta la miscela di ossidi ad alta T con ferro e silicio. In questo modo il Mg passa allo stato elementare, e la formazione di calcio e ferro silicati.

Un altro modo è dall'acqua marina (0.13% MgCl_2) sfruttando la bassa solubilità dell'idrossido di magnesio, si tratta con CaOH , e si ottiene CaCl_2 e il magnesio idrossido che precipita e può essere filtrato. Trattato con acido cloridrico si forma il cloruro e poi si elettrolizza.

13° Gruppo Gruppo del Boro

B
Al
Ga
In
Tl

Gli elementi del terzo gruppo hanno tre elettroni di valenza. I legami sono esclusivamente covalenti per il Boro, per gli elementi successivi hanno una chimica al confine tra ionico e covalente, sono più metallici.

La covalenza è suggerita da tre punti:

- Regole di Fajan- piccole dimensioni e alta carica degli ioni(3+), rendono la specie in questione fortemente compenetrante.
- Le energie di ionizzazione sono alte, per la dissoluzione è necessaria un'alta energia di idratazione.
- I valori di elettronegatività sono alti.

Molti dei composti sono covalenti quando anidri, diventano ionici in soluzione, l'energia di idratazione che si svolge è sufficiente a compensare l'energia di ionizzazione.

Es. AlCl_3 è prettamente covalente. Nel momento in qui lo dissolviamo in un solvente polare, da ioni.



Stati di ossidazione

S.O. 1 meno
comune fino
all'In

S.O. Più comuni e meno comuni

B	III	
Al	III	(I) 
Ga	III	I
In	III	I
Tl	I	III

Differenze-
Effetto della
coppia inerte.

Si nota dunque che la valenza non è sempre tre, man mano che si scende nel gruppo aumenta la stabilità di legami monovalenti.

Il fatto che si stabilizzi la valenza inferiore viene chiamato effetto della *coppia inerte*:

abbiamo che il boro è $2s^2 2p^1$, Al $3s^2 3p^1$, Ga $3d^{10} 4s^2 4p^1$, In $4d^{10} 5s^2 5p^1$ il tallio ha anche i lantanidi, Tl $4s^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$.

L'inerzia degli elettroni s è dovuta a motivi energetici.

Per il boro si hanno ibridizzazioni sp^2

Per gli altri elementi, nel caso in cui si ha valenza I resta un unico elettrone spaiato negli orbitali p, e la coppia di elettroni s rimane di *non* legame. Diventa importante quindi lo stato di ossidazione I.

es. Il carbonio è sempre tetravalente, quando arriviamo allo stagno, gli stati di ossidazione 2 e 5 hanno stabilità simile, al Pb lo stato più stabile è il II, per il bismuto l'unico stato è praticamente il III.

Ci sono anche dei composti $GaCl_2$ è stato creduto per molti anni che il Ga avesse S.O. In realtà era un composto a stato d'ossidazione misto, Ga(I) e Ga(III)



Le energie di legame diminuiscono scendendo lungo il gruppo.

	Energie di legame
$GaCl_3$	242
$InCl_3$	206
$TlCl_3$	153

scendendo lungo il gruppo, l'energia degli orbitali che formano i legami aumenta, aumentano le dimensioni, e le sovrapposizioni diventano meno efficaci.

Se ho degli orbitali molto grandi, la densità elettronica tra i nuclei cala e il legame si indebolisce.

Caratteristiche Fisiche

Sono meno confrontabili rispetto al primo e secondo gruppo, questo dipende da due motivi, le strutture non sono uguali. Il secondo consiste nel fatto che prima del Ga, In e Tl prima degli orbitali p, si riempiono i 5 orbitali d, con 10 elettroni.

Non c'è il normale calo dei potenziali di ionizzazioni scendendo.

Oltre l'Al entra in gioco il fattore degli orbitali d.

Dimensioni-carica nucleare- orbitali d, f.

Tabella

Caratteristica	Raggio M Å	Raggio M^{3+} Å	I ionizz.	II ionizz.	III ionizz.	Tot	PF
B	0,8-0,9		800	2438		6978	2250
Al	1.43		576	1814		5131	660
Ga	()		578	1969		5479	29.8
In	1.67		558	1811		5058	157
tl	1.7		589	1958		5409	303

Prima di In Ga e Tl si riempiono diversi orbitali.

Gli orbitali d e f schermano poco la carica nucleare , di quanto non facciano gli s e i p.

$s > p > d > f$

gli orbitali esterni sentono una carica nucleare maggiore.

Dopo aver riempito gli s, se riempio i d, quest'ultimi diventano più stabili.

Se ionizzo, vanno prima via gli elettroni p , poi gli s e poi i d.

So prende la distanza minima

Queste ultime caratteristiche comportano importanti differenza nel gruppo.

Al metallo, B non-metallo.

Al In e tallio tipicamente metalliche

Il B e il Ga hanno strutture particolari.

Il boro ha almeno quattro forme allotropiche, ha 3 elettroni, fa fatica a saturare la sua deficienza elettronica, quindi il numero delle strutture derivano appunto dalla difficoltà di saturazione della deficienza elettronica.

Strutture B non serve saperle alla perfezione.

Le varie forme si differenziano per come si dispongono i vari icosaedri nella struttura. Nella più semplice, i bori di ogni icosaedro sono legati in maniera diversa. Di fatto la distanza di legame 1.77 Å 2 atomi di boro sono legati ad un atomo di un altro. In questo caso 1.71 , l'altra metà degli atomi è legata a dsbgldclndf 2.03 Å

3 tipi di legame, uno nell'ambito dello stesso icosaedro, e due nell'unione tra i vari icosaedri. E questa è la struttura più semplice, da questo deriva la difficoltà di conoscenza del raggio atomico.

Anche il Ga ha una struttura inusuale. Allo stato elementare sembra una molecola biatomica, ogni Gallio è legato più da vicino con un altro, e più da lontano con altri 6. 2.43-2.79 Å struttura che rende conto del basso punto di fusione.

Legami

Se applico le regole di Fajans, posso dire che i legami sono covalenti, si hanno infatti alta carica e dimensioni relativamente piccole dei metalli. I potenziali di ionizzazione sono abbastanza alti.

Anche l'elettronegatività è sensibilmente aumentata rispetto i gruppi precedenti 1.6-2. questo è a favore di un legame covalente.

Il Boro è sempre covalente, mentre molti composti degli altri elementi sono covalenti in solido, e formano ioni in soluzione.

Energia di idratazione....

AlCl_3 in H_2O ho una dissociazione in ioni che vengono idratati, sia gli ioni positivi che gli ioni negativi. Nel caso del positivo ci sono due sfere. Nel caso di anioni c'è solo una sfera di interazione ione-dipolo. L'energia di idratazione degli anioni sarà minore.

$\Delta H \text{ Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} \quad 5131 \text{ KJ/mol}$

$\Delta H \text{ idr Al}^{3+} \quad -4665$

$\Delta H \text{ idrat. Cl} \rightarrow \text{Cl}^- \quad -381 \text{ KJ/mol}$

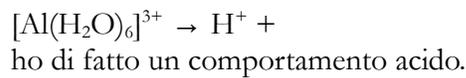
$\Delta H \text{ idratazione} \rightarrow -4665 - (3 \times 381) \rightarrow -5808 \text{ kJ/mol}$

I metalli idratati hanno una struttura ottaedrica. Con 6 molecole di acqua nella

Struttura Boro.
Icosaedri
combinati.

Composti del
boro sempre
covalenti, gli altri
se in soluzione si
ionizzano.

prima sfera di idratazione. Il legame Al-O è molto forte. Il legame O-H viene quindi indebolito.



Elettropositività e carattere metallico.

Gli E° hanno degli andamenti piuttosto strani.

B (-0.86) acido borico/boro

Al -1.66

Ga -0.56

In -0.34

Tl +1.27

E° M⁺/M

B

Al 0.55

Ga -0.79

In -0.18

Tl 0.34

viste le differenze tra il boro e gli altri elementi, tratteremo separatamente il B.

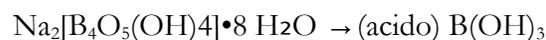
Il Boro B : 1s²2s²2p¹

È un elemento abbastanza raro, siccome i giacimenti sono piuttosto concentrati, è ben conosciuto e molto usato.

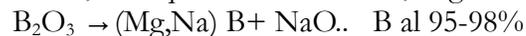
Si può trovare sotto varie forme, le più comuni sono come acido borico B(OH)₃ si trova soprattutto nei geysir e nei soffioni boraciferi. Oppure sotto forma di borace Na₂[B₄O₅(OH)₄]•8 H₂O o kernite •2 H₂O

Il boro elementare è difficile da ottenere puro, viene inquinato facilmente, non lo posso distillare per il pe. Allo stato liquido è molto reattivo.

I metodi di ottenimento partono dal borace



l'acido borico viene riscaldato per produrre B₂O₃ di-boro triossido. Questi ossidi con rapporto 2:3 di ossigeno vengono detti sesquiossidi. A questo punto per ottenere boro, il sesquiossido va ridotto, in genere si usa o sodio o magnesio.



con questo trattamento si ottiene un boro a bassa purezza.

Questi composti con i metalli si chiamano boruri metallici. Ce ne sono sostanzialmente di due tipi: composti con rapporto Met/B alto, la struttura è più tipica del metallo e il Boro va negli interstizi che si formano nella struttura del metallo. Oppure ci possono essere boruri nei quali il rapporto Met/B è basso MB12

in genere quest'ultimo si forma con metalli grandi, e la struttura è determinata dal boro.

Un ulteriore purificazione si fa con una piccola quantità.

I metodi sono differenti

diborano al calor rosso, si ottiene boro molto puro e idrogeno.

Un altro metodo è il trattare il boro al calor rosso con iodio, ottenendo il boro triioduro. Che viene poi scaldato a temperature più alte (circa 1000°C) il boro triioduro si decompone.

Costi elevati, e ridotta produzione per l'alta reattività del boro.

Usi

uno degli usi più ampi è negli acciai al boro.

Hanno una grandissima resistenza agli urti

altro uso è nei carburi di boro, usati per le barre di controllo per i reattori nucleari, ha infatti capacità di catturare elettroni. Il Boro carburo viene usato anche estesamente negli abrasivi.

Anche il borace viene usato industrialmente, ha grande capacità di legarsi con gli ossidi dei metalli, li scioglie, quando vengono fatte le saldature, dove viene fatta, il metallo subisce una parziale ossidazione, si ricopre quindi di borace, che fonde gli ossidi che si formano, facilmente quindi poi si può eliminare l'ossido che si forma.

Altro uso è quello del sesquiossido di boro, usato nei vetri boro-silicati, basso coefficiente di dilatazione termica, e maggiore resistenza agli aggressivi chimici.

I composti del boro con l'ossigeno hanno delle strutture piuttosto complesse.

Il motivo principale è dovuto all'insaturazione elettronica del boro.

B₂O₃ sesquiossido di boro, si ottiene facilmente per decomposizione dell'acido borico a 100°C, che produce l'acido metaborico

[HBO₂]_n che scaldato al calor rosso produce il sesquiossido, questo ha una struttura non ben definita, sembra più un amorfo che un cristallo. È un tipico ossido di un non metallo, tipicamente proprietà acide, per esempio reagisce con le basi.

Possono formarsi per reazione acido base dei borati o metaborati.

L'acido borico esplica la sua attività acida come acido di Lewis.

Acido metaborico, si ottiene per perdita di una mol. Acqua dall'ortoborico.

Qui c'è una forte insaturazione, che induce alla polimerizzazione.

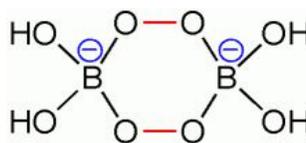
Può essere o un polimero ciclico, con 3 molecole. Un'altra forma sempre a ponti ossigeno è lineare (lunghezza catena variabile). Un'altra forma è il sodio tetraborato, o borace.

**struttura ciclica a ponti di ossigeno. 4 unità di boro unite da ponti ad ossigeno, ogni boro ha anche un OH attaccato. Inoltre è presente un altro ponte interno al ciclo che unisce due bori.

Un ultimo composto è il perborato, viene usato come sbiancante.

Sempre una struttura ciclica, 2 unità di boro legati tra loro da gruppi perossidici.

Con 2 Na⁺ ** sodio perborato.



Alogenuri di Boro

È anch'essa una classe importante, esistono tutti

BF_3 (gas) BCl_3 liquido BBr_3 e solidi gli ultimi due BI_3
 fluoruro è il più usato.

Sono tutti acidi di Lewis. C'è un'insaturazione elettronica. Ad esempio il trifluoruro di boro, ha un orbitale libero, reagisce con basi di Lewis, ad esempio ammoniacale, che va ad occupare l'orbitale vuoto del boro.

Uno dei motivi per cui è utilizzato ampiamente è la sua resistenza all'idrolisi.

Gli altri alogenuri danno un'idrolisi esplosiva, con formazione di acido bórico, e del corrispondente acido alogenidrico.

Resistenza
all'idrolisi di
 BF_3

Al contrario, il trifluoruro di boro, non viene idrolizzato così estesamente



quando reagisce con acqua c'è un'idrolisi iniziale mostrata sopra, però questa reazione è *lenta*. L'ac. fluoridrico che si forma, interagisce con il boro trifluoruro rimasto, per formare un tetrafluoroborato (veloce) di fatto quindi in totale:



questo ha a che fare con le piccole dimensioni del boro e del fluoro. Facilmente quindi riescono a stare attorno ad esso 4 atomi di fluoro, aumentando le dimensioni degli alogeni la tetra-coordinazione è sfavorita.

Doppi legami
elementi
secondo
periodo

Un'altra caratteristica del boro (e degli elementi del secondo periodo) è la capacità di formare doppi legami, con sovrapposizione di legami p, aumentando invece le dimensioni degli orbitali questa sovrapposizione è meno efficace.

Se si osserva la molecola di BF_3 si vede che la distanza di legame è molto corta, 1.30 Å è più piccola della somma dei raggi atomici (0.8+0.72 Å) inoltre l'energia del legame è elevatissima, è uguale a 646 KJ/mol. Questo fa supporre che nel legame B-F ci sia un parziale carattere di doppio legame.

Il boro può disaccoppiare gli elettroni in orbitali p. Ha un orbitale p_z libero, perpendicolare al piano della molecola, questo orbitale può ricevere densità elettronica. Ci sarà un'interazione iperca di un fluoro. In questo modo il boro raggiunge gli otto elettroni. Si ipotizzava una risonanza a 3 forme limite.

Molto più valida è la spiegazione della teoria dell'orbitale molecolare, che ipotizza un legame a quattro centri e due elettroni. C'è una combinazione dell'orbitale p vuoto del boro con i 3 orbitali pieni dei fluoruri, si genera un orbitale molecolare a 4 centri, delocalizzato su tutta la molecola.

Ordine di legame è $1 + 1/3$

Idruri di Boro

In analogia ai composti del C, vengono chiamati borani.

Ne forma svariati, almeno una ventina. Si possono suddividere in due serie:

- Serie dei nido-borani formula bruta B_nH_{n+4}
- serie degli aracno-borani formula bruta B_nH_{n+6}

L a nomenclatura è spesso contraddittoria, si fa seguire il numero di idrogeni dopo il nome.

B_5H_9 pentaborano 9

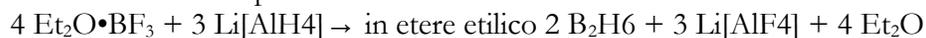
Il più semplice di tutti è il diborano

B_2H_6 è un reagente molto versatile per la preparazione dei metallorganici di boro.

Viene preparato o per reazione del sodio boro idruro con iodio



Un altro modo è di partire da un eterato del boro trifluoruro.



Il diborano è un gas incolore, da maneggiare con estrema cautela. È altamente reattivo, si incendia facilmente all'aria con reazione fortemente esotermica, si forma il sesquiossido di boro e acqua. ΔH di -2137.7 KJ/mol, con ossigeno esplosa. Oltre a questo viene istantaneamente idrolizzato in presenza di acqua.



Reagisce anche con il silicone, utilizzato per ingrassare i coni smerigliati.

Il diborano è utilizzato per produrre gli altri borani. B_2H_6 a caldo decompone in $2[BH_3]$. Questo BH_3 reagisce con il diborano per formare il B_3H_9 un aracnoborano.



che evolve in B_3H_7 , quest'ultimo reagisce con BH_3

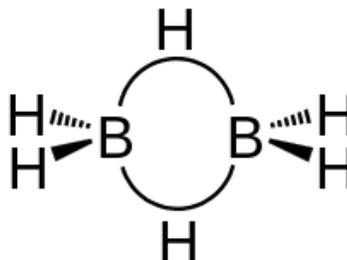
infine si ottiene B_4H_{10} , un altro aracnoborano.

es.



Legame a banana

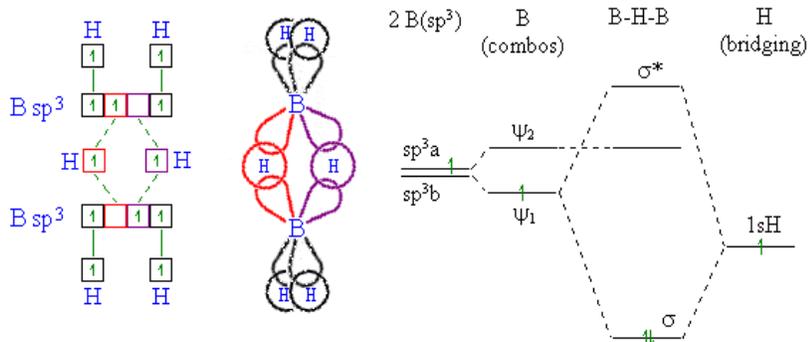
Il tipo di legame dei borani è simile a quello degli idruri di berillio, non abbiamo abbastanza elettroni per fare sufficienti legami classici (2 elettroni).



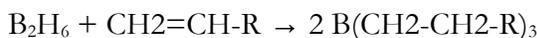
Questi legami vengono detti elettroni-deficienti. Abbiamo su un piano 4 atomi di idrogeno terminali, e su un piano perpendicolare a questo, due atomi di H a ponte. I legami terminali sono più corti, e sono 1.19 \AA , quelli a ponte di 1.33 \AA . A

questi legami più lunghi viene attribuita la deficienza elettronica.

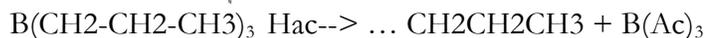
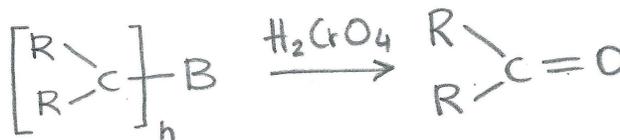
Se consideriamo la molecole avremo 12 elettroni in tutto, 8 impegnati nel classico legame B-H, mangiano 4 elettroni per i ponti, ogni ponte sarà costituito da due elettroni. Ogni ponte è nella situazione di un legame a 2 elettroni e tre centri.



Questi borani sono utilizzati estesamente in Ch. Organica, sono molto reattivi e possono dare origine ad un numero elevato di prodotti.
IdroBorazione.



per trattamento con HAc, ho la formazione del corrispettivo alcano.



Il vantaggio di queste reazioni è che sono molto pulite, senza prodotti indesiderati, e a temperatura ambiente.

Con acqua ossigenata in ambiente basico ho la formazione di alcoli.

Con acido cromatico ho la formazione di ac. Carbossilico ?

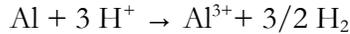
Alluminio

È il metallo *più diffuso* in natura, dopo ossigeno e silicio, è l'elemento più comune. Ha indubbi vantaggi, è un prodotto metallurgico usato in quantità enormi. es. aeronautica, leghe leggere.

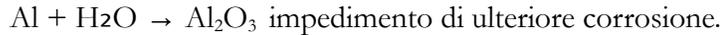
Nonostante sia molto più comune del ferro ha un costo molto più alto. Questo perché l'ottenimento dell'alluminio allo stato elementare è assai costoso.

Metallo leggero, ha un potenziale di RedOx pari a -1.66 V questo fa pensare ad una facile ossidabilità, ma la passivazione fa sì che si ossidi difficilmente.

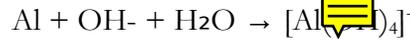
In acqua ha un comportamento simile al berillio.



in acqua neutra la reazione non avviene, si forma una pellicola di sesquiossido di alluminio, compatta ed aderente



In ambiente basico:



È contenuto principalmente nella bauxite, un insieme di ossidi e idrossidi di alluminio. $\text{Al}\cdot\text{O}\cdot\text{OH}$ $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot n \text{H}_2\text{O}$ e $\text{Al}(\text{OH})_3$

È il minerale dal quale l'alluminio viene ricavato, da considerarsi il fatto che questi minerali non sono mai puri.

Si sfruttano le proprietà anfotere dell'alluminio per purificarlo.

Supponiamo di avere dell'ossido di alluminio, viene trattato in soluzione basica,



mentre il ferro precipita sotto forma di ossido di ferro acquato $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, può essere quindi filtrato. 47* si tratta quindi la soluzione contenente l'alluminato con CO_2 essa abbassa il pH e fa precipitare l'idrossido di alluminio, si filtra e lo si calcina ad alta temperatura.



a questo punto per ottenere l'alluminio metallico, si utilizza il processo di Hall-Heroult, un processo elettrochimico...

L'ossido di alluminio viene fuso con la criolite, questo è un composto ionico, che conduce corrente, a differenza dell'ossido di alluminio, in secondo luogo abbassa moltissimo il PF dell'allumina.

PF allumina Al_2O_3 2050°C

se fuso in criolite $\text{PF} = 1000^\circ\text{C}$; $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ il risparmio è evidente.

A questo punto il fuso viene elettrolizzato.

quello che succede durante questo processo elettrolitico, però si sa che gli anodi di grafite si consumano.

Si pensa che l'alluminio (III) subisca una riduzione con formazione di alluminio metallico, all'anodo invece non si sa bene cosa succede. Sembra che l'ossigeno reagisca con la grafite dell'elettrodo e porti alla formazione di CO_2



Un problema è dovuto al recupero della criolite(minerale), I giacimenti non sono sufficienti al fabbisogno di produzione. Si sintetizza:



gli altri tre elementi Ga In Tl sono poco diffusi in natura, gli usi industriali sono molto ridotti. Il Ga e In vengono ottenuti per elettrolisi e vengono utilizzati in elettronica (semiconduttori) il Tl non ha molti usi, è estremamente tossico. È stato estesamente usato come topicida ed insetticida.

Alogenuri degli elementi successivi al Boro.

Al Ga In Tl

I fluoruri degli elementi sono ionici, mentre gli altri alogenuri se sono anidri si

trovano sotto forma di composti covalenti. Hanno tutti formula dimera.



questa formulazione viene ottenuta quando gli alogenuri sono sciolti in solventi non polari, mentre in acqua, l'alta energia di idratazione, favorisce la formazione di ioni.

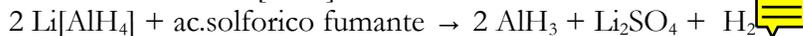
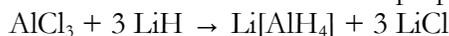


A bassa temperatura si ha un reticolo ionico, l'alluminio occupa delle cavità tetraedriche. Ha intorno 6 ioni Cl^-

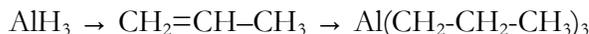
Per riscaldamento, le dimensioni aumentano, ed il passaggio alla struttura dimerica (covalente)

Alchilazioni e acilazioni organiche.

Come già detto l'alluminio ha un carattere acido. È l'unico elemento che forma degli idruri, sono termicamente poco stabili, sono riducenti, e in analogia al boro, hanno una forma polimerica, anche questa raggiunta con formazione di legami a tre centri e due elettroni. Gli idruri si preparano a partire dal tricloruro



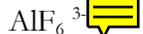
L'alluminio idruro è usato come riducente, e per produrre alluminio alchili:



Si formano anche in questo caso, composti di carbonio. Questi ultimi composti sono utilizzati nella catalisi di Bernard. I più leggeri sono infiammabili all'aria, e rapidamente idrolizzati dall'acqua.

Complessi

La capacità degli elementi di fare i complessi aumenta nel periodo, rispetto i gruppi precedenti calano le dimensioni ed è aumentata la carica. In genere si formano complessi ottaedrici, soprattutto con agenti chelanti. È abbastanza comune la formazione di complessi con alogeni.



con gli elementi più pesanti ci si ferma alla tetraordinazione, l'ingombro sterico prodotto dall'atomo di alogeno impedisce l'ulteriore coordinazione.

Il tallio ha una chimica vasta, però ha un'alta velenosità. Viene di fatto scartato per questioni di sicurezza e costi di conseguenza. È il primo elemento con valenze variabili, ha caratteristiche esemplificative.



qui c'è un forte effetto del complessamento del tallio.

$\text{Tl}^+ + \text{I}_3^- \rightarrow \text{TlI}_4^- \quad \text{I}_2 \cdot \text{I}^-$ eppure $E^\circ \text{ I}_2/\text{I}^- = 0,54$ qui va tenuto conto del forte effetto di complessamento che ha il Tl^+ . Il Tl^+ assomiglia molto agli elementi alcalini, stessa carica e dimensioni simili, è poco complessato. Mentre il Tl^+ (III) in seguito alle ridotte dimensioni e all'aumentata carica è complessato fortemente. Il risultato è che il potenziale attuale della coppia $\text{Tl(III)}/\text{Tl(I)}$ si abbassa di molto

Bassa T
occupazione
efficiente,
ionica

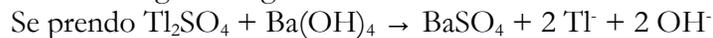
Alluminio
alchili.

Abbassamento
del potenziale
di riduzione, in
seguito a
complessamen-
to.

Vaneggi

$$E = E^\circ_{(Tl^{3+}/Tl^+)} + 0,03 \log_{10} \left(\frac{[Tl^{3+}]}{[Tl^+]} \right)$$

se viene complessato il tallio 3+ in modo sostanzioso il logaritmo assumerà sempre più valore negativo, e quindi si abbasserà il potenziale, complessandolo. Elemento Camaleonte, per alcuni aspetti è simile agli elementi del primo gruppo, per altri assomiglia all'argento.



da questa soluzione si può isolare TlOH, a 100°C decompone.

$TlOH \rightarrow Tl_2O + H_2O$ mentre gli idrossidi alcalini decompongono a temperature più elevate, poi il colore è nero. Assomiglia all'argento nella solubilità degli alogenuri.

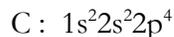
TlF solubile in H₂O

TlCl }
TlBr } insolubili in H₂O
TlI }

Un altro aspetto comune con gli alogenuri di argento, è la decomposizione per effetto della luce. $TlCl \xrightarrow{h\nu} Tl^{pp.} + Cl$

14° gruppo

Gruppo del Carbonio



4 elettroni di valenza

Sono tutti elementi molto utilizzati tranne il Germanio, il carbonio è indispensabile alla vita, proteine, carboidrati, grassi, è inoltre coinvolto nella fotosintesi clorofilliana, ha inoltre estesi usi industriali. Anche il Silicio è molto importante dal punto di vista industriale (cementi, siliconi, ceramiche, vetri) lo stagno ed il piombo sono due metalli e sono noti fino dall'antichità. Un altro uso è stato nel peltro (se si bevono sost. Acide nel peltro, è pericoloso)

Descrizione

Il carattere degli elementi cambia, scendendo lungo il gruppo aumenta di molto il carattere metallico: Carbonio e Silicio sono tipicamente non metalli, il Germanio fa da ponte, e lo Stagno e il Piombo sono metalli.

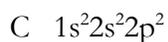
Ci sono differenze consistenti tra il Carbonio e gli elementi successivi dovuto alle minori dimensioni, ed alla elettronegatività più alta del carbonio. Di fatto i potenziali di ionizzazione del C sono più alti, e chimica più covalente.

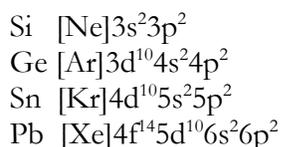
4 elettroni di valenza, stati di ossidazione variabili.

Se utilizziamo la teoria classica del legame di valenza, il C può formare solo 4 legami, in alcuni casi si possono avere pentacoordinazioni (es legami a ponte) il carbonio nel guscio esterno ha 4 orbitali, mentre gli elementi successivi hanno a disposizione gli orbitali d ad energia *accessibile*, e possono arrivare all'esacoordinazione e geometrie ottaedriche.

Altra differenza del carbonio è la grandissima capacità di formare legami $p\pi-p\pi$ (alcheni- alchini, $\text{CO}, \text{CO}_2, \text{CS}_2, \text{CN}^-$) doppi e tripli legami. Nel caso degli elementi più pesanti le dimensioni aumentano, rendendo la formazione di questi legami poco probabile, esistono dei doppi legami $p\pi-d\pi$ tra Si-N (caso raro)

Altra differenza fondamentale è che il carbonio forma lunghissime catene, con legami C-C (alcani, alcheni,..) questa capacità diminuisce scendendo lungo il gruppo. Lo stagno al massimo da dimeri. Si può spiegare questo osservando le elettronegatività, che influisce poi sull'energia di legame elemento-elemento. Il carbonio può creare 4 legami, disaccoppiando degli elettroni. promozione di un elettroni, l'energia spesa è compensata dal numero di legami formati.





Lo stato di Ossidazione del C è spesso 4.

Nel Si è dubbia l'esistenza dello stato di Ossidazione II

nel germanio viene favorito il IV, ma ci sono relativamente stabili stati ox II

Lo Sn IV il II prende rilevanza

Nel piombo il predominante è il II, ed il IV è poco stabile. 

Queste differenze tra gli stati di ossidazione preferiti, possono trovare spiegazione nel tipo di orbitali disponibili.

Caratteristiche

Se prendo i punti di fusione, hanno una variazione piuttosto consistente Il Si e nel legame metallico, c'è un forte effetto della coppia inerte, che rende le interazioni deboli. Nel caso dei raggi, si ha un fenomeno simile al 13° gruppo, scendendo lungo il gruppo, le dimensioni aumentano, ma la struttura elettronica varia, nel silicio e Germanio orbitali d sono poco schermanti, la carica nucleare efficace è consistente.

L'effetto sul potenziale di ionizzazione è consistente, per tutti gli elementi sono alti. L'elettronegatività invece è costante, aparte il C 2.5, per gli altri è tutta 1.8 .

Questi elementi non sono molto reattivi. C Si e Ge non sono attaccati ne da acqua , ne da acidi. Il carbonio è inerte anche con le basi. Mentre il silicio in ambiente basico viene attaccato. Sn e Pb sono più reattivi. Tuttavia non reagiscono con acqua. Il piombo perché non viene passivato. Reagiscono con acidi, ed anche con basi.

Forme allotropiche Carbonio

Esistono tre forme allotropiche del carbonio: La grafite, il diamante, e i fullereni.

Diamante

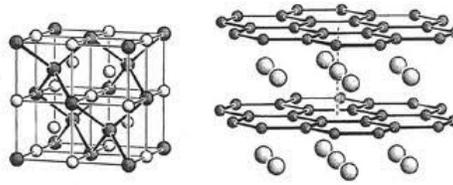
Il diamante è *inerte* in HNO₃ fumante, anche in alogeni, mentre la grafite ha una discreta *reattività* sia con ac. Nitrico che con fluoro. Questa differente reattività va messa in relazione alle differenti strutture.

Diamante, non conduce, incolore, se è colorato è per via di impurezze. è duro.

La grafite è reattiva, conduce, è nera, è tenera.

Fullerene, ha una struttura discreta, a differenza degli altri due allotropi, ha una forma a “palla”.

Differente *ibridizzazione* nelle forme allotropiche: sp² nella grafite, e sp³ nel diamante.

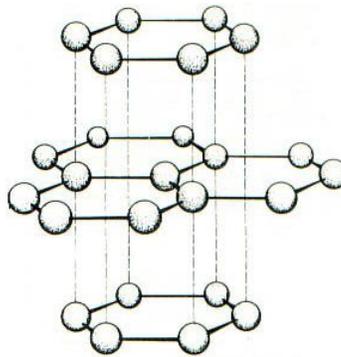


Grafite

È la forma allotropica del carbonio più comune. È nera, reattiva, conduce l'elettricità, ed è tenera.

Presenta una struttura a strati, può essere assimilata come anelli benzenici condensati.

Gli elettroni π sono *delocalizzati* su tutto lo strato, uno strato interagisce con un altro debolmente.



La distanza di legame C-C nel benzene è di $1,40\text{\AA}$ nella grafite è invece di $1,41\text{\AA}$. la distanza tra uno strato ed un altro è di $3,35\text{\AA}$, è più del doppio del raggio atomico del carbonio, questo vuol dire che gli strati sono sufficientemente distanti da impedire interazioni tra le nuvole elettroniche. La conduzione è limitata ad uno strato, gli elettroni si possono spostare in tutto l'ambito dello strato. È tenera perché non è robusta l'interazione tra uno strato e l'altro, possono *scorrere*, oppure *staccare*. Per questo è utilizzata anche come lubrificante.

La grafite con il fluoro a 400°C reagisce dando fluoruri di grafite, di composizione non ben identificata.

$\text{F}_2 + \text{HNO}_3$ per dare ossido di grafite.

Un diamante è per sempre

Diamante e grafite sono in *equilibrio*, termodinamicamente è favorita la grafite, ma per la grande energia di attivazione la reazione è *lentissima*, ma se riscaldo il diamante, fornirò abbastanza energia per il passaggio da diamante a grafite. La trasformazione inversa, richiede temperatura e pressioni altissime, 1600° e 50×10^3 atmosfere.

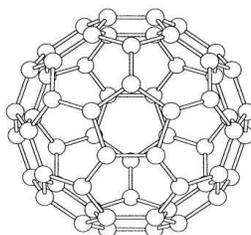
Quindi, in linea di principio, un diamante non è per sempre.

3a forma allotropica, i Fullereni

Trasformazioni
Diamante-
Grafite

Alta E_a

cinetica lenta



Al contrario della grafite, e del diamante, ha una struttura discreta. Si produce con il nerofumo, scoccando una scintilla tra due elettrodi di grafite, in assenza di aria, si forma fulliggine. In questo fumo si formano dei clust di carbonio. I fullereni hanno composizioni diverse. Il più comune è il C_{60} , detto fullerene, anche altri con $c70$.

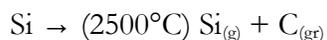
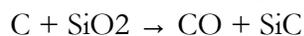
I fullereni si estraggono facilmente dal nerofumo con un solvente organico. Il costo dei fullereni è enorme: C_{76} 1123€ 5mg, C_{66} 25mg 90€
è una specie di palla, costituita da anelli condensati a 5 e 6 atomi di carbonio.

Usi Carbonio

Il carbonio è un elemento relativamente abbondante (il 17esimo) si trova in grandi quantità combinato. Soprattutto nel carbon fossile(di vari tipi), nel petrolio, nelle rocce. Nel petrolio e carbon fossile la principale impurezza è lo zolfo.

Grande parte della grafite è prodotta sinteticamente:

Si tratta carbon fossile con silice



un altro uso importante, è nella riduzione degli ossidi, esempio è il ferro.

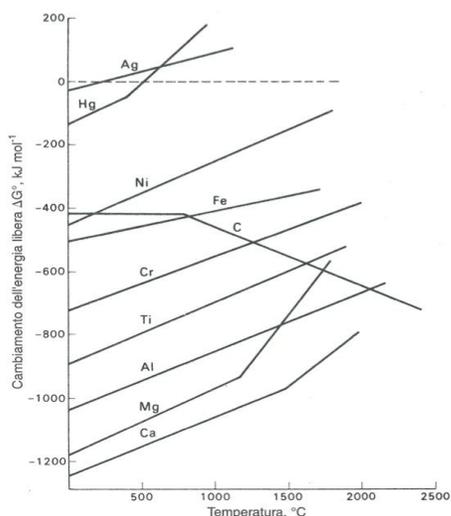


i gas hanno una struttura più disordinata dei solidi, si può immaginare quindi che per questa reazione il disordine cali. Dunque $\Delta S < 0$, più aumento la temperatura più questo termine diventa negativo, più l'energia libera aumenta quindi.

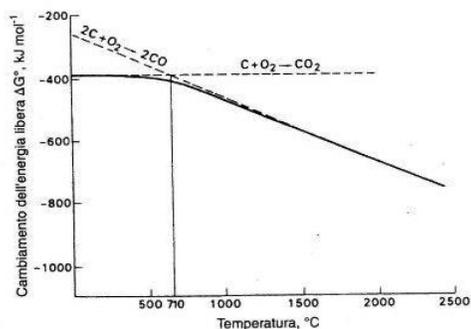
Si possono plottare i ΔG di formazione di diversi ossidi.

Diagramma di Ellingham

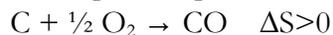
Riduzione
 degli ossidi di
 metalli in
 maniera lineare,
 per alcuni
 metalli abbiamo
 una linea
 spezzata per
 una transizione
 di fase



Aumentando la T , ci sarà un punto in cui l'ossido diventa instabile e si decompone. In linea generica è praticabile però per pochi elementi, le temperature sono molto elevate. Quindi per ridurre gli ossidi, si usa un'altra specie chimica, che per ossidoriduzione donerà i suoi elettroni ossidandosi. In questo caso il Carbonio è ideale.

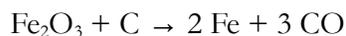


Il carbonio ha una linea “spezzata” per la presenza di una competizione tra due reazioni.



Questo fa sì che il carbon fossile, venga utilizzato nella riduzione della maggior parte degli ossidi. Ci sono dei limiti, dovuti alla possibile formazione di carburi.

Es



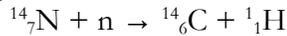
come prodotto ho anche la formazione di una ghisa, per ottenere il ferro, devo bruciare la ghisa, per eliminare il carbonio. Regolando questo processo si possono produrre acciai.

Datazione al ^{14}C

Un'altro uso è la datazione dei reperti

È presente in grande quantità sotto forma di ^{12}C , è poi sotto forma di ^{13}C ^{14}C

Negli strati alti dell'atmosfera viene bombardato da neutroni cosmici



questo carbonio 14 reagisce con O_2 per dare CO_2 , che viene poi organicata dagli organismi viventi come le piante, e immessa nel ciclo della vita. Questo isotopo è leggermente radioattivo. Decade con decadimento β



fino a che l'organismo vive, il decadimento radioattivo che fa calare la concentrazione di ^{14}C viene bilanciato dal continuo inserimento della miscela isotopica naturale nell'organismo. Quando l'organismo muore, l'assorbimento cessa, mentre continua il decadimento. Prendendo quindi una parte di questo resto, e bruciandolo, si analizza la CO_2 in un contatore Geiger che può contare il numero di particelle radioattive.

$$T_{1/2} = 5668 \text{ anni}$$

se il campione è ai limiti, gli errori sono troppo grossolani.

Il sistema va bene per campioni tra 1000-10000 anni.

Il Silicio $[\text{Ne}]3s^23p^2$

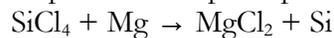
Il secondo per abbondanza sulla crosta dopo all'ossigeno, si trova sotto forma di SiO_2 , nel quarzo e nella sabbia, oppure sotto forma di silicati.

L'elemento viene prodotto in grandi quantità, mln di tonnellate all'anno.

La gran parte viene utilizzata per deossigenare il ferro.(acciai)

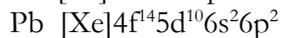
L'elemento viene ottenuto dalla silice per trattamento con carbone a 3000°C

La purezza del prodotto non è elevata, ma viene fatto reagire con cloro, con formazione di tetracloro silano, un bassobollente, sfruttando questa sua proprietà viene poi distillato per separarlo dai residui, e successivamente trattato con magnesio



Per l'industria elettronica viene utilizzato l'affinamento a zone (riscaldamento) o ricristallizzazione frazionata.

Sn e Pb Stagno e Piombo

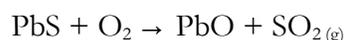


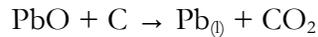
sono prettamente metallici,

Il piombo si trova sotto forma di solfuro (galene) PbS

per ottenerlo allo stato elementare si utilizzano due tipi di processo, tipici della purificazione dei solfuri metallici.

Il primo prevede l'arrostimento in presenza di aria





Un altro metodo è un'ossidazione parziale



Lo stagno si trova principalmente nella cassiterite, ossido di stagno.



per trattamento con carbone si ottiene elementare.



Viene utilizzato in leghe, per saldature, in bronzo, veniva usato in una lega per cannoni, lo stagno ha una caratteristica particolare, è presente in 3 forme allotropiche: alfa beta e gamma



L'alfa stagno è grigio, fragile, non conduce elettricità e ha la struttura del diamante, e non ha caratteristiche da metallo.

Temperature
basse, peste
dello stagno.

Il beta stagno è bianco, tenero, conduce, ha una struttura impaccata. Se si raffredda sotto i 13 gradi lo stagno bianco dovrebbe trasformarsi in stagno grigio, in realtà rimane in forma *metastabile* per tempi abbastanza lunghi, se però questa permanenza sotto i 13 gradi centigradi si protrae, in alcuni punti c'è trasformazione da una forma all'altra. In quei punti lo stagno si sgretola e rende il materiale molto fragile. Questo fenomeno viene chiamato peste dello stagno.

Altre Caratteristiche

Scendendo lungo un gruppo, le dimensioni degli orbitali aumentano, quindi le sovrapposizioni per formare legami sono meno efficaci, ed i legami più deboli.

Questo lo si può vedere in gran parte dei composti del gruppo quattordicesimo.

Da carbonio a silicio, si ha invece, un aumento dell'energia di legame negli alogenuri.

Queste energie di legame sono riferite alla rottura omolitica del legame. Questo processo non avviene nelle normali reazioni chimiche, che sono in genere di natura eterolitica.

Se prendiamo per esempio

CCl_4 e CF_4 con acqua –/ non vengono idrolizzati

Se invece idrolizzo il SiCl_4 ho una reazione esplosiva. C'è una profonda differenza di reattività. Teoricamente dovrebbe essere l'inverso

Il carbonio ha un'energia di attivazione molto più alta, alta a sufficienza da non far avvenire la reazione.

Controllo cinetico, o termodinamico.

I motivi di questa alta energia di attivazione, sono essenzialmente due: uno è nella polarizzazione del legame ...

$\text{C-Cl } \Delta_{en} = 0.6$ il legame non è molto polarizzato

$\text{Si-Cl } \Delta_{en} = 1.3$ il legame silicio-alogeno è molto più polarizzato. Se considero

Si e C ,
differenze di
legame,
elettronegatività
e struttura
elettronica.

l'attacco nucleofilo dell'acqua, il silicio, sarà più facilmente attaccato dal nucleofilo acqua, di quanto non sia il carbonio. Un'altro aspetto è la posizione nella tavola periodica, il carbonio è limitato alla tetraordinazione, per cui quando forma un carbonio tetracloruro, non ha a disposizione orbitali a energia alta, il silicio può usare gli orbitali 3d.

Si Cl, Br, I danno idrolisi istantanea

SiF₄ ha un comportamento diverso

SiF₄ → SiO₂ + 4HF lenta

per cui c'è un attacco dell'acido fluoridrico sul tetrafluoruro di silicio, con formazione di un complesso di silicio.

SiF₄ + HF → SiF₆²⁻ + 4 H⁺

reazione globale.....?

Chimica Freon

Questi alogenuri esistono nel gruppo tutti nella forma MX₄ fa eccezione il tetraioduro di piombo. Perché gli ioduri sono riducenti rispetto al Pb(VI), scendendo lungo il gruppo aumenta la stabilità dei dialogenuri.

Abbastanza importanti sono gli alogenuri misti di carbonio, detti *Freon*:

ce ne sono una varietà ampia (CFCl₃, CF₂Cl₂,...) questi hanno avuto grandi impiego nei refrigeranti e come propellenti nelle bombolette di gas,

Questi alogenuri di carbonio, hanno una grande stabilità, ed una grande inerzia chimica. Poco reattivi, infiammabili, non sono tossici(non reagiscono) purtroppo producono grossi danni ambientali, sono *sospettati* di provocare il cosiddetto buco nell'ozono (O³). Dal punto di vista chimico, è assolutamente plausibile che i Freon reagiscano con l'ozono.

Questi alogenuri subiscono fotolisi e si formano radicali Cloro che reagiscono con l'ozono. Reagisce come catalizzatore radicalico, piccole quantità producono una sostanziale diminuzione dell'ozono, fino a che il radicale a vita, e non si combina con un altro radicale. Negli ultimi 20 anni pare che siano stati sostituiti con prodotti di tipo diverso. Ad esempio CH₂F-CF₃ anche questo da fotolisi con formazione di radicale idrogeno, ma pare sia attaccato facilmente con radicali idrossilici presenti in atmosfera

sottossido

Diversi ossidi di carbonio

Monossido

Ossidi di carbonio

La capacità del carbonio di formare doppi legami è ampia, esso forma diversi ossidi, i più comuni sono ossido e monossido di carbonio ma anche sottossido C₃O₂, e altri C₅O₂ C₇O₂, più una serie di ossidi, detti ossidi di grafite.

Il sottossido è poco comune, si ottiene per disidratazione dell'acido malonico.

Di gran lunga più importante è il monossido di carbonio, è un ossido inodore, incolore, e molto *velenoso*. La tossicità è dovuta al fatto che si fissa fortemente in un complesso stabile con il ferro nella emoglobina, circa 50 volte più stabile che quello con l'ossigeno, per cui viene impedito lo scambio di ossigeno con la Fe-emoglobina. I tempi di recupero degli intossicati (non morti) sono lunghi. È un ossido poco solubile in acqua, non ha acidità ed è una debole base di Lewis.

Il metodo di preparazione principale è una combustione parziale del carbonio.

C + 1/2 O₂

è un importante *combustibile industriale*.



un esempio di combustibile è il gas d'acqua. Un altro metodo è il cosiddetto gas di città, o gas illuminante. Veniva prodotto nei gasometri. Veniva usato nei fornelli a gas, e nell'illuminazione.

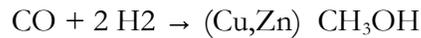
Un ultimo tipo di processo è per la produzione dell'ossido di C, è il gas d'aria...

$\text{C} + \text{O}_2, \text{N}_2$ al calor rosso $\rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2$ la CO_2 in presenza di carbon fossile, ad alta T riproduce CO.

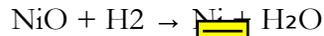
Usi dell'ossido di carbonio

Viene usati in numerosi processi industriali, per esempio nel processo di ossosintesi, o idroformilazione (aldeidi)

un altro uso è



Veniva anche estesamente usato per la purificazione del nickel,



$\text{Ni} + 4 \text{CO} \rightarrow \text{Ni}(\text{CO})_4$ nichel tetracarbonile, bassobollente, può essere distillato e decomposto a 230°C per riformare Ni e CO.

CO₂ anidride carbonica



È il prodotto della combustione completa del carbone, è un gas incolore ed inodore. In quantità limitate, stimola la respirazione, abbassa leggermente il pH del sangue. Prodotto in quantità abbastanza grosse, 10mln tonnellate annue, la fonte principale è come sottoprodotto nella formazione di H_2 , un'altra fonte è nella fermentazione anaerobica degli zuccheri.



altra fonte si ha nella produzione della calce.



La CO_2 può essere raccolta per assorbimento su un carbonato acido.

Viene commercializzata, o in bombola, dove può essere liquefatta (per compressione) oppure solida sotto forma di ghiaccio secco.

L'anidride carbonica ha vari usi, come refrigerante, per rendere le bibite effervescenti, o per la produzione di urea, un concime a rilascio lento.



Tra il primo ed il secondo gruppo i potenziali di riduzione aumentano di poco, mentre nel 3° gruppo si nota un notevole incremento.

Solubilità CO₂

L'anidride carbonica si scioglie abbastanza facilmente in acqua, essa può essere solvatata, e poi in parte viene idratata, con formazione di acido carbonico,

quest'ultimo processo è piuttosto lento, <1% di acido carbonico si forma. Questo comportamento è dovuto al carattere di acido di Lewis dell'anidride carbonica. Ha due doppi legami con l'ossigeno. O=C=O

....

...

Ossidi del gruppo

Gli ossidi degli elementi del 13° gruppo sono una *moltitudine*, importati sono gli ossidi di Silicio.

Diossido di Silicio SiO₂

La silice si trova nella sabbia, nel quarzo. È incolore, impurezze di metalli le fanno assumere però diverse colorazioni. La silice è un solido altofondente, questo perché essendo del 2° periodo ha scarsa capacità a formare legami π, ha una struttura tridimensionale complessa.

I legami O-Si sono *molto forti*, questo è correlato agli alti punti di fusione. Si presenta in diverse forme:

– αquarzo: catena elicoidale

- gel di silice: è un disidratante, è una forma amorfa della silice, porosa



Può assorbire quantità di H₂O per il 40% del suo peso.

- Silice fusa: Per supporti cromatografici, resiste agli shock termici ed è molto poco reattiva. Si ottiene fondendo la silice, ottenendo un materiale amorfo simile al vetro, ma con struttura più ordinata.

La silice è considerata *inerte*. Tuttavia è un ossido acido, reagisce con le basi di Lewis

La sua acidità è utilizzata per produrre i vetri:

$\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ (fusione) → Vetri solubili + CO₂ i vetri solubili vengono usati nei detersivi per tenere alto il pH.

$\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2$ (fusione) → vetri insolubili + CO₂ questi ultimi vetri vengono usati per produrre le finestre.

Possono essere aggiunti additivi in base alle caratteristiche volute del vetro.

es. Vetro che resiste allo shock termico

Sesquiossido di As (As₂O₃) per pyrex

Per Pyrex e borosilicati valgono le seguenti proprietà:

Alta inerzia chimica.

Resistenti.

Scarsa dilatazione termica.

Vetri speciali

Le rocce sono a base di silicati
 SiO_4^{4-} piramide a base trigonale, vista dall'alto.

Zircone ZrSiO_4 alla vista sembra diamante ma è molto meno duro, costa anche molto meno. Ha numero di coordinazione 8, e la struttura non è compatta.



Berillo $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ smeraldo se contiene impurezze di Cr^{3+}
È comune la condivisione di 3 atomi di ossigeno.

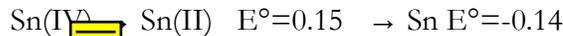
Asbesti o Amianti.

Silicati tridimensionali

sostituendo gli atomi di ossigeno con degli atomi di Al, si ottengono gli allumino silicati.

Considerazione sulla stabilità degli stati di ossidazione 2 e 4 per gli ossidi di stagno e di piombo.

Se consideriamo E°



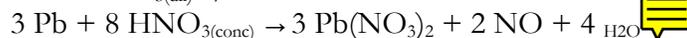
Lo stato di ossidazione del piombo 4 è uno stato *instabile*...



come si nota, se si utilizza acido nitrico concentrato, un forte ossidante, si ha l'ossidazione allo stato +4

Considerando il piombo le cose sono un po' diverse.

$\text{Pb} + \text{H}^+ \rightarrow$ c'è una sovratensione di idrogeno sulla superficie non trattata di piombo... la formazione della molecola è sfavorita. L'interazione metallo-H è abbastanza forte.



si forma l'ossido, che è basico, il quale reagisce con il nitrato con una reazione di scambio.

lo stato di ossidazione è fermo al 2.

In ambiente basico

Sn

Pb

anche in ambiente basico, il piombo ha difficoltà ad arrivare allo s.o.4.

*53

Idruri

hanno meno caratteristiche riducenti, ed i legami sono prettamente covalenti.

Dunque il nome idruri comincia ad essere un poco inadatto.

C si è visto in chimica organica, con il silicio si formano un certo numero di idruri, ma il numero è limitato, dal fatto che il silicio è poco adatto alla formazione di lunghe catene, e non forma doppi legami π

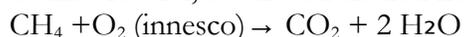
silani $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ n minore uguale a 8

Ge---- n<5

Sn_2H_4

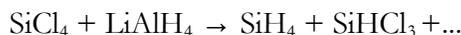
la tendenza alla concatenazione scende lungo il gruppo (a causa delle dimensioni).

Tra gli alcani ed i silani ci sono delle sensibili differenze, questi ultimi sono abbastanza reattivi, e sono dei discreti riducenti.



il legame Si-H è più polare rispetto a quello C-H, quindi l'attacco da parte dell'ossigeno è più facilitato, inoltre il silicio ha a disposizione gli orbitali d. le dimensioni sono più elevate, l'attacco è più facile.

I silani sono importanti nell'industria, possono essere utilizzati per la produzione di siliconi:

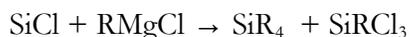


questi clorosilani sono importanti per la loro reazione di idrosilazione

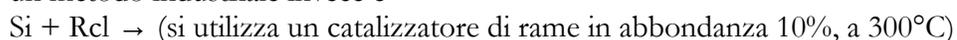
$\text{R-CH=CH}_2 + \text{SiHCl}_3 \rightarrow \text{R-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SiCl}_3$ etil cloro silano, questa reazione è utilizzata estesamente per la produzione di siliconi.

Il legame Si-C è molto forte 300 KJ/mol (C-C 365KJ) da dei composti molto stabili, il tetrafenilsilano (p.e. 428°C). benché ci sia una forte energia di legame non c'è una sgdhfdjlnf ampia come c'è per il carbonio.

Si-Si 230kj/mol , il silicio non forma lunghe catene. Questi alchilsilani, si possono preparare in vari modi. Ci sono delle tecniche da utilizzare in lab e tecniche industriali.



un metodo industriale invece è



$\rightarrow \text{SiR}_4$ oppure mono alchilazione.

In tutti e due i casi è necessario provvedere alla separazione dei prodotti.

Questi cloro alchil, e aril silani, sono in generi liquidi, volatili, e vanno maneggiati con cura. I siliconi hanno una grande varietà di usi commerciali(oli gomme, sigillanti, resine, lubrificanti 300'000 tonnellate annue) la scoperta è stata abbastanza casuale, un signore studiando l'idrolisi dei cloroalchilsilani

pensava di ottenere un prodotto analogo con le specie con il carbonio(composto chetonico) il composto non si forma, il silicio non forma doppi legami $p\pi-p\pi$. Ha ottenuto un altro composto , con perdita di acqua intermolecolare, con formazione di un ponte ad ossigeno. A seconda del prodotto di partenza si possono ottenere una serie varia di prodotti. Ad esempio se utilizzo un triclolo-alchilsilano nell'idrolisi ci saranno tre ossigeni che possono formare ponti in una molecola, si otterrà un composto planare. Questi, sono composti abbastanza costosi, ma hanno delle caratteristiche molto valide: resistono al calore, all'ossidazione ed agli aggressivi chimici, fortemente idrorepellenti, e dei buoni

isolanti termici. Queste caratteristiche sono legate alla struttura. Lo scheletro della molecola è basato sulla struttura della silice, legami molto forti, (368 KJ/mol) inoltre anche la forza del legame C-Si è elevata, la idrorepellenza è dovuta al fatto che la catena Si-O è avvolta da radicali organici.

Un altro organo-metallico è il piombo tetraetile. In passato prodotto in quantità abbondanti, veniva usato nelle benzine per le proprietà antidetonanti. Produce danni ambientali e agli umani consistenti. Il piombo è tossico.

Con l'ossigeno o con l'azoto il silicio, può formare dei legami $p\pi-d\pi$ (il silicio ha a disposizione gli orbitali d) un caso tipico



se osserviamo la struttura, la trimetilammina ha una geometria tetraedrica distorta, simile all'ammoniaca. Se invece osserviamo la struttura della trisilammina, ha una geometria planare, attribuita al tipo di legame $p\pi-d\pi$. L'azoto utilizza un'ibridizzazione sp^2 , rimane un orbitale z perpendicolare all'asse del legame, che può sovrapporsi con un orbitale d del silicio. In questo modo si forma un orbitale molecolare a quattro centri che deriva da un orbitale p pieno, e un orbitale d vuoto del silicio. A conferma di questa cosa sta il fatto che mentre la trimetilammina ha proprietà da nucleofilo, nel caso della trisilammina non si ha questa proprietà.

Gruppo 15°

Gruppo dell'azoto

Pnictogeni – Gruppo dei fertilizzanti

N
P
As
Sb
Bi

N } non metalli 
P }
As } semi metalli
Sb }
Bi metallo

Coppia inerte

Gli elementi di questo gruppo hanno **5 elettroni** nel guscio esterno. Impiegano tutti e 5 gli elettroni nei legami. Anche in questo gruppo l'effetto della coppia inerte si fa sentire in maniera rilevante

P III V entrambi comuni e importanti

As III V anche questi importanti

Sb III V

Bi III il più importante, effetto coppia inerte.

Per quanto riguarda l'azoto, gli stati di ossidazione sono svariati, dal -III al +V
-III -II -I +I +II +III +IV +V

Stati di
ossidazione

NH₃ -III

H₂N-NH₂ -II

NH₂-OH -I

N₂O I

NO II

N₂O₃ III

NO₂ , N₂O₄ IV

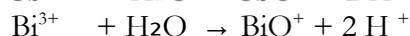
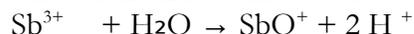
HNO₃ V

Legami

La gran parte dei legami che formano gli elementi di questo gruppo, sono legami covalenti, i tre elettroni spaiati formano dei legami per dare geometrie tetraedriche, si può arrivare ad un numero di coordinazione 4 quando il doppietto fa un legame

cationi

dativo con qualche specie acida (es. NH_4^+). Per rimuovere tutti e 5 gli elettroni esterni è richiesta molta energia, per cui ioni M^{5+} non si formano, nel caso del Sb e Bi è possibile la formazione di ioni $3+$, tuttavia, questi sono molto acidi, ed esistono solo in soluzioni fortemente acide.



anioni

Per quanto riguarda gli ioni negativi, si possono formare M^{3-} per esempio nei nitruri di litio o di magnesio.

Azoto

Al solito, il primo elemento del gruppo è confinato alla tetraordinazione, forma tre legami, e un quarto dativo. Gli elementi successivi, hanno a disposizione più *orbitali* e possono dare specie ottaedriche. L'azoto si differenzia dagli altri elementi del gruppo per altre caratteristiche. È un gas, inodore, incolore, è presente sotto forma di N_2 mentre tutti gli altri sono solidi, colorati, e presentano varie forme allotropiche.

L'azoto ha un legame *triplo* azoto-azoto, *senza* momento di dipolo; questi due fattori fanno sì che si crei grande stabilità nella molecola.

Energia di legame $\text{N} \equiv \text{N}$ = 945 KJ/mol .

L'azoto è quindi inerte, per avere reattività significative bisogna ricorrere ad alte temperature.

L'azoto è un costituente essenziale alla vita, contenuto negli amminoacidi, in moltissimi enzimi. È molto usato nell'industria sotto forma nitrica o sotto forma ammoniacale è utilizzato come fertilizzante, l'uso principale è nella sintesi dell'ammoniaca. È presente in concentrazioni di circa 80%, si liquefa l'aria per compressione e si fa una distillazione frazionata dell'aria liquida, separando l'azoto dall'ossigeno.

Fosforo - P

A temperatura ambiente è solido, esiste in almeno 5 forme allotropiche.

Il fosforo bianco è altamente reattivo, morbido e ceroso, reagisce con aria umida per dare chemiluminescenza. Si incendia rapidamente all'aria, dev'essere conservato sott'acqua per impedire la combustione.



la geometria tetraedrica, con il fosforo ai vertici di esso. Alla sua geometria è attribuita la causa della grande reattività, gli angoli di legame sono di 60°, questa costrizione rende *instabile* la molecola, la geometria viene mantenuta anche allo stato gassoso, quando si superano gli 800°C .

$P_4 \rightarrow 2 P_2$ di quest'ultimo è stata misurata l'energia di legame 489 KJ/mol, circa metà di quella dell'azoto molecolare, non forma legami $p\pi-p\pi$.

La grande reattività e tossicità del fosforo bianco, è stato utilizzato nelle bombe al fosforo bianco. Se esposto alla luce e intorno ai 200° si trasforma in fosforo rosso. Un solido polimerico. Non è reattivo, non è tossico, ed è stabile all'aria. Quest'ultimo scaldato sotto pressione da il fosforo nero.

Anche il fosforo è essenziale alla vita, sia come tessuto di sostegno. Sia per il metabolismo delle piante e degli animali. Gli acidi nucleici sono costituiti da unità fosfatiche, ATP..

I fosfati vengono usati in quantità enormi come fertilizzanti. In natura il fosforo si trova principalmente sotto forma di rocce fosfatice, costituite.

Fluoroapatite, viene trattata con silice, a temperatura di 1400°C ottenendo una miscela di silicati, più P_4O_{10} che viene trattato con carbone a 1100°C per ottenere CO e P_{bianco} .

La gran parte del fosforo viene utilizzato per produrre acido fosforico molto puro.



viene sennò impiegato per produrre solfuri.



Ossidi di Azoto

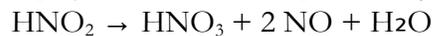
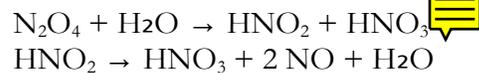
NO_2 dimerizza molto facilmente, l'elettrone sembra localizzato più sull'azoto. Può essere facilmente ionizzato, perdendo un elettrone, e dare lo ione nitrosonio, può anche acquistare uno e dare lo ione nitrito. In questi passaggi ci sono notevoli variazioni di geometria.

$O-N-O^+$ 16e⁻, isoelettronico con la molecola di CO_2 come tutte le molecole triatomiche a 16 elettroni, ha un angolo di legame di 180°, lineare.

NO_2 ha 17 elettroni, è una molecola angolata, sull'azoto c'è un elettrone che provoca repulsione, e l'angolo passa a 134°.

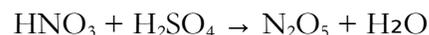
NO_2^- ha 18 elettroni, l'angolo risulta essere 115° ed è simile a quello dell'ozono(116°).

N_2O_4 è un ossido misto, messa in soluzione acquosa da idrolisi con produzione di acido nitroso.



Quando viene liquefatta può essere utilizzata come solvente non acquoso, autoionizza, in ione nitrosonio, e ione nitrato.

L'ultimo ossido di azoto è N_2O_5 è solido incolore, basso pf, altamente reattivo, forte agente ossidante, decompone alla luce. Si ottiene per disidratazione con acido solforico dell'acido nitrico.



La struttura del pentossido di diazoto, non è ben precisata, sembra che il solido sia presente sotto forma di NO_2^+ e NO_3^- . Mentre in soluzione dovrebbe avere *57

Ossiacidi dell'azoto

$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ acido iponitroso

HNO_2 acido nitroso

HNO_3

l'acido ipo nitroso non è molto stabile in soluzione, è stabile come sale

l'acido nitroso è instabile, è presente in soluzioni molto diluite, sia in soluzione che in fase gas da un equilibrio di dismutazione.

$\text{HNO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + 2 \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ La preparazione dell'acido nitroso viene fatta sempre in situ, $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 + \text{ac solforico} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{BaSO}_4$.

Per la preparazione dei nitriti, il sistema più semplice è il riscaldamento dei nitrati.

$\text{NaNO}_3 + \text{calore} \rightarrow \text{NaNO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$

L'acido nitroso dismuta per le sue proprietà intermedie tra ossidante, e riducente.

$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O} \quad E^\circ = 1.0\text{V}$

$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \quad E^\circ = 0.94\text{V}$

in genere all'aumentare del numero di ossidazione della coppia, l' E° aumenta. Qui la specie con lo stato di ossidazione più alto ha il potenziale più basso. Succede che una parte si ossida, e una parte si riduce, dismutazione.

Non ha impieghi industriali, sono estesamente usati i nitriti, il nitrito di sodio come conservante, esso inibisce la crescita di *clostridium botulinum*. Non ha un'alta tossicità, sembra che nella cottura, i nitriti interagiscano con le ammine, trasformandole in nitrosammine, $\text{R}-\text{N}(\text{NO})$ sospette cancerogene, ha la caratteristica di dare agli alimenti un colore rosso.

NO_2^- geometria angolata, ordine di legame 1.5 Lewis --> ha un ibrido di risonanza.

Invece con la teoria dell'orbitale molecolare, si ha un orbitale a tre centri, delocalizzato su tutta la molecola.

Acido nitrico

È l'ossiacido più importante dell'azoto, è uno di quello prodotto in maggior quantità. Puro è incolore e liquido. Dovrebbe essere conservato in bottiglie scure, un acido forte, e in soluzioni acquose è dissociato totalmente, esiste l'acido nitrico fumante, il quale contiene NO_2 in eccesso: $\text{HNO}_3 + \text{NO}_2$ si satura la soluzione più di quanto possa essere idratato. È un ossidante energetico

$\text{HNO}_3 + 3\text{e}^- + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$

acido nitrico e acido cloridrico in rapporto 1:3 forma l'acqua regia, un fortissimo ossidante. Deve il suo nome alle sue capacità di dissoluzione dei cosiddetti metalli nobili.

$\text{Au} + \text{NO}_3^- \text{Cl}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{AuCl}_4^-$ l'effetto dell'acido cloridrico è di complessare l'oro formatosi sottraendolo all'equilibrio, e spostandolo quindi.

L'acido nitrico ha una serie di usi
fabbricazione di esplosivi, sanitari.

Esplosivi:

-trinitrotoluene TNT

-acido picrico

-un altro esplosivo è la nitroglicerina, liquida, composto molto instabile. Viene stabilizzata sotto forma di dinamite, mescolata con della farina fossile.

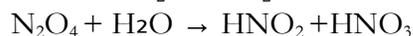
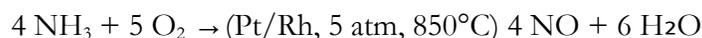


aumento di volume da 1 a 3000

un altro esplosivo è la nitrocellulosa, per azione dell'acido nitrico in presenza di acido solforico, per questo si raccomanda di non versare acido nitrico su legno.

Un altro uso è nell'uso delle materie plastiche, paraxilene → acido tereftalico utilizzato per produrre il telirene. Altro uso è per la produzione di acido adipico, da cicloesano, con acido nitrico conc. Si forma $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$.

Attualmente è prodotto con il processo Ostwald



un processo di questo tipo produce HNO_3 al 60% in peso. Per ottenerlo puro lo si distilla, a 68-70% poi lo si disidrata con P_2O_5 o con acido solforico. Per ottenere HNO_3 98%.

Da sali chiamati nitrati, i quali hanno la caratteristica di dare spesso sali molto solubili. Il nitrato assieme al clorato o al perclorato, danno sali molto solubili.

Ossidi degli altri elementi

Il fosforo ne da di più

P_4O_6 s.o. III

P_4O_7

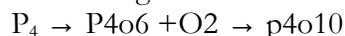
P_4O_8 } s.o. misto

P_4O_9 }

P_4O_{10} s.o. V

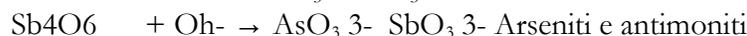
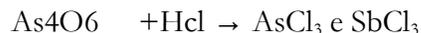
lo stesso per l'arsenico, As_2O_3 , As_2O_5

La struttura è tetraedrica con il fosforo ai vertici, sugli spigoli ci sono dei ponti ad ossigeno. questo si ottiene facilmente per combustione del fosforo bianco in difetto di ossigeno.



triossido di arsenico e triossido di antimonio vengono ottenuti bruciando con aria e ossigeno dagli elementi, qui la reazione non ha problemi di eccessi di aria.

P_4O_6 in H_2O acido fosforoso H_3PO_3 .



Quando considero il sesquiossido di bismuto trovo che ha caratteristiche nettamente basiche. Scendendo lungo il gruppo diminuiscono le proprietà acide, e aumentano quelle basiche, in accordo con il cambiamento di proprietà metalliche.

Pentossidi

la struttura di base deriva da P_4O_6 , ma sui fosfori al vertice si trova un ossigeno legato con doppio legame. Si è visto che i legami a ponte con ossigeno hanno lunghezza di 1.60\AA , mentre quelli agli angoli hanno lunghezza di 1.43\AA .

Il legame doppio in questo caso probabilmente è costituito da una donazione del doppietto elettronico del fosforo sull'ossigeno. Il doppio legame si ottiene con una retrodonazione, l'ossigeno rimanda degli elettroni π sugli orbitali d del fosforo.

I pentossidi di arsenico hanno una struttura simile a quelli del fosforo in fase gas, cambiano però le dimensioni, i legami $p\pi-d\pi$ diventano meno stabili. In fase solida abbiamo strutture polimeriche. Il P_4O_{10} è un debole ossidante, mentre il pentossido di arsenico è un buon ossidante, a dimostrazione della diminuzione della stabilità degli stati di ossidazione alti scendendo lungo il gruppo.

Ossiacidi del fosforo

il fosforo da molti ossiacidi, si dividono in due serie, la serie fosforosa, con stato di ossidazione III e caratteristiche riducenti,

e la serie fosforica, con s.o. V e i composti hanno caratteristiche ossidanti.

In tutti questi composti il P ha una struttura tetraedrica, e se possibile è tetracoordinato.

Gli idrogeni presenti in questi 2 ossiacidi sono di due tipi

POH idrogeni ionizzabili, acidi

PH idrogeni non ionizzabili, con caratteristiche riducenti.

Gli ioni fosfato possono perdere H_2O e possono polimerizzare per dare un'ampia gamma di polifosfati.

I legami doppi PO sono sempre formati per donazione e retrodonazione.

Acidi della serie fosforosa

sempre nello stato di ossidazione III

sono i meno comuni, hanno sempre un idrogeno legato al fosforo

P_4O_6 da idrolisi dando

$P_4O_6 + H_2O \rightarrow [HPO_2]_n$ acido metafosforoso

acido ortofosforoso e acido pirofosforoso

+ H_2O

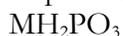
→ $H_4P_2O_5$ acido pirofosforoso

+ H_2O

→ H_3PO_3 acido ortofosforoso

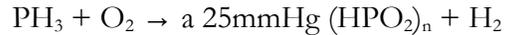
 meta- p- orto-

L'acido ortofosforoso, ha un protone non ionizzabile, quello legato direttamente al fosforo. Questo impartisce caratteristiche riducenti. L'acido ortofosforoso può dare due tipi di sali:



l'acido pirofosforoso è un dimero a ponti di ossigeno, derivante dalla perdita di una molecola di acqua dalla formazione di un legame dimero di acido ortofosforoso

L'acido metafosforoso è un polimero, sembra ciclico. Si forma per reazione della fosfina con l'ossigeno:



Gli acidi fosforici

sono di gran lunga più importanti, soprattutto per i loro sali, usati estesamente in industria.



Il più importante è l'ortofosforico. Il fosforo qui ha stato di ossidazione V, ha numero di coordinazione 4, e tre protoni ionizzabili.

*struttura

$$K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}$$

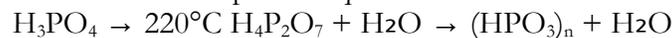
$$K_2 = 6,2 \cdot 10^{-5}$$

$$K_3 = 10^{-12}$$

la forza di un ossiacido è relazionata con il rapporto atomi di ossigeno/atomi di idrogeno, più è alto questo rapporto, più l'acido è forte.

Si può produrre puro, con trattamento di fosfato di calcio, con acido solforico, si ottiene acido ortofosforico (o solo fosforico) e solfato di calcio (gesso). Un altro metodo di produzione per ottenerlo puro, consiste di partire dal fosforo bianco (P_4), bruciarlo all'aria, e poi idrolizzarlo. L'acido fosforico è un forte disidratante. Puro è cristallino e bianco, in soluzioni concentrate invece è denso e sciropposo.

Per riscaldamento perde acqua:



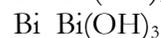
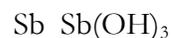
si ottiene, il pirofosforico, e per ulteriore condensazione posso allungare la catena fosforica, formando l'acido metafosforico. La condensazione può condensare in due direzioni, formando i polifosfati, ce ne sono molti. Ad esempio ATP.

I polifosfati

Il pirofosfato di calcio $Ca_2P_2O_7$ viene usato come abrasivo nei dentrifici, oppure il pirofosfato di sodio viene usato nel lievito dei dolci. Venivano usati per addolcire le acque, per le loro proprietà di sottrarre Ca e Mg all'acqua.

Gli altri ossiacidi non esistono tutti. Per l'arsenico esiste acido arsenioso H_3AsO_3 e l'acido arsenico H_3AsO_4

Per Sb e Bi abbiamo comportamenti diversi, si fa sentire l'effetto della coppia inerte.



vengono formulate in maniera diversa, perché hanno comportamento anfotero.

Scendendo lungo il gruppo l'acidità diminuisce, i composti diventano anfoteri.

Questo gruppo è anche detto il gruppo dei fertilizzanti, infatti sia azoto che fosforo, sono indispensabili alla crescita dei vegetali.

L'azoto viene fornito in due forme, una nitrica NO_3^- , ad assorbimento veloce del terreno, ed un'altra ammoniacale NH_4^+ , ad assorbimento lento. NH_4NO_3
urea e calcio cianammide

$2 \text{NH}_3 + \text{CO}_2 \rightarrow$ si ottiene un carbammato d'ammonio $\text{NH}_2\text{-COO-NH}_4$ che evolve a urea. Essa ha il vantaggio che per idrolisi produce idrossido di ammonio e anidride carbonica. Un altro concime ad assorbimento lento è la calcio cianammide.

Si parte dal carburo di calcio, con presenza di azoto, a temperatura di 1100°C
 $\text{CaC}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{CaNCN} \rightarrow$ per idrolisi $\text{CaCO}_3 + 2 \text{NH}_4\text{OH}$.

Il fosforo è importante per la crescita delle radici, viene fornito al terreno in forma debolmente solubile. Viene dato come fosfato biacido di calcio $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ la fonte di queste sono le fluoro apatiti (trattate poi con acido solforico), questo tipo di concime si chiama superfosfato. Un altro concime è il superfosfato triplo

$3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2 \rightarrow$ trattato con acido fosforico si ottiene fosfato biacido di calcio e HF.

Alogenuri

Gli alogenuri di questi elementi nello stato di ossidazione III esistono tutti, nel caso dell'azoto abbiamo che l'unico stabile è il trifloruro.

NCl_3 è esplosivo

NBr_3

NI_3 stabili in ammoniaca.

Gli altri elementi hanno legami prettamente covalenti. Tranne il trifluoruro.

Hanno comportamenti diversi di fronte all'idrolisi, è rapida per tutti ma i composti che si ottengono sono sensibilmente diversi.

$\text{NCl}_3 + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4\text{OH} + 3 \text{HClO}$

$\text{PCl}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_3 + 3 \text{H}^+ + 3 \text{Cl}^-$

$\text{AsCl}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3 + 3 \text{H}^+ + 3 \text{Cl}^-$ 

$\text{SbCl}_3 \rightarrow \text{SbO}^+ + 3 \text{H}^+$

Bi

stato di ossidazione +V

azoto non forma pentaalogenuri, per la sua struttura elettronica.

PF_5 Pcl_5 Pbr_5 PI_5

Asf_5 ascl_5 instabile

sbf_5

bif_5

questa è un'ulteriore dimostrazione che il fluoro porta sempre gli elementi con cui si combina al massimo numero di ossidazione, ed anche al massimo numero di coordinazione.

Organo-metallici

ce ne sono molti. Ammine, ma anche fosforo e arsenico formano una grande serie di composti organo-metallici.

Le fosfine sono assai utilizzati in industria, per reazioni di catalisi anche grande capacità di stabilizzare stati di ossidazione bassi nei metalli.

16° gruppo Gruppo dell'ossigeno



6 elettroni disponibili

O
S
Se
Te
Po

i	VA	16	VIA	17
14.007	8	15.999	9	1
N ^{+3,5} _{4,2}	O ⁻²	F		
AZOTO	OSSIGENO	FLU		
30.974	16	32.065	17	3
P ^{+3,5} ₄	S ^{+2,4} ₆	Cl		
OSFORO	SOLFO	CLC		
74.922	34	78.96	35	7
As ^{+3,5}	Se ^{2,4} ₆	Br		
RSENICIO	SELENIO	BRC		
121.76	52	127.60	53	1
Te ^{+3,5}	I ²			
TELMONIO	TELLURIO	IOD		
208.98	84	(209)	85	
Po ^{3,5}	At ^{4,2}			
BISMUTO	POLONIO	AST		

Vasta reattività

La reattività degli elementi di questo gruppo è ampia, l'ossigeno si combina praticamente con tutti gli elementi della tavola periodica zolfo, selenio e tellurio sono moderatamente reattivi, anch'essi si legano con molti elementi. Questi elementi possono arrivare all'ottetto acquistando 2 elettroni (hanno una elettronegatività marcata), con la formazione di legami covalenti, o formazione di ioni. L'ossigeno e lo zolfo sono molto abbondanti, Se e Te al contrario sono molto scarsi, si ottengono allo stato elementare per via elettrochimica.

Elettronegatività

Scendendo lungo il gruppo vi è il tradizionale aumento delle caratteristiche metalliche. L'unico marcatamente metallico è il polonio, gli altri sono per niente o moderatamente metallici.

O -II (-I) 
S (-II)
Se ((-II)) II
Te
Po

dubbio o inesistente per gli altri elementi.

L'ossigeno è legato a questo legame. Non ha altri orbitali a livelli accessibili. Va tenuto conto che l'ossigeno è l'elemento che dopo il fluoro ha la più alta elettronegatività. Fa sostanzialmente legami con valenza negativa, tranne nel caso del

legame con il fluoro.

Gli altri bivalenti possono eseguire l'espansione dell'ottetto, disaccoppiando elettroni possono avere valenze superiori.

Appunti quaderno**disaccoppiamento elettroni, diversi stati di ossidazione.

Le dimensioni più piccole e la maggiore elettronegatività, fa sì che l'ossigeno formi ponti ad idrogeno, che sono in grado di influenzare le proprietà di svariati composti, per lo zolfo questi ponti sono di dubbia esistenza. Si può notare ciò osservando i punti di ebollizione di H₂O e H₂S

L'ossigeno da spesso composti ionici, o comunque composti con carica 2-, questi comportamenti sono attribuiti alla sua elevata elettronegatività.

L'ossigeno ha grande capacità di fare doppi legami, tipica degli elementi del secondo periodo.

Lo si può notare nelle proprietà dei composti sottoriportati.

CO₂ gas

CS₂ liquido

CSe₂ polimerizza, piuttosto che formare doppi legami

CTe₂ questo composto non è noto.

La stabilità dei legami pπ-pπ diminuisce all'aumentare le dimensioni. Quindi saranno favoriti doppi legami solo fra atomi relativamente piccoli.

Spesso nei composti tra zolfo e ossigeno, e selenio e ossigeno, si trovano dei legami più corti di un legame sigma, la situazione può essere spiegata così:

Un legame sigma si forma in modo usuale, in aggiunta vi è la formazione di un doppio legame pπ-dπ, perché questa sovrapposizione sia efficace, bisogna che le energie e dimensioni degli orbitali siano paragonabili. Osservando il terzo periodo... il silicio non fa doppi legami, passando al fosforo abbiamo una situazione intermedia, ci sono ponti ad ossigeno, ma anche molti legami doppi, passando allo zolfo, il carattere di doppio legame con ossigeno è predominante. Questo è dovuto al fatto che andando da sinistra a destra le dimensioni degli elementi diminuiscono, questo fa sì che le sovrapposizioni tra orbitali p e d, siano più efficaci.

Usi degli elementi del gruppo

i primi due elementi sono estremamente importanti nell'industria.

Lo zolfo è utilizzato nella produzione dell'acido solforico principalmente.

Ossigeno anch'esso molto utilizzato. Selenio e Tellurio hanno usi ridotti, anche per il polonio si hanno ridotti usi. Il polonio è radioattivo e anche velenoso(usato nello spionaggio).

Ossigeno $1s^2 2s^2 2p^4$

È l'elemento più abbondante della terra, si trova circa al 23% in aria, è costituente essenziale delle rocce, e è l'89% dell'acqua. Si forma con la fotosintesi clorofilliana. Allo stato elementare si trova gassoso, con formula O_2 . Oltre a queste forme, negli strati più alti dell'atmosfera è presente l'ozono.

L'ossigeno si produce puro, viene fatto in parallelo alla produzione dell'azoto. Si liquefa l'aria, e si esegue una distillazione frazionata.

Usi dell'ossigeno

principalmente viene usato per trasformare le ghise in acciaio, per eliminare il carbonio si brucia la ghisa con ossigeno.

-Viene inoltre usato per ottenere diossido di titanio, dal titanio tetracloruro, TiO_2 come sbiancante, come riempitivo negli imballaggi... il biossido di titanio.

-produzione di acido nitrico dall'ammoniaca.

-Ossido di etilene.



O_2 e ozono O_3

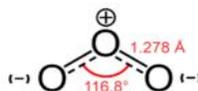
L'ossigeno è una molecola dimera gassosa. È *paramagnetica* per due elettroni spaiati (Questo è uno dei casi in cui le formule di Lewis sono state messe in discussione) $1,21 \text{ \AA}$ e E_n di legame è 493 kJ/mol tipici di un doppio legame.

L'ossigeno è incolore, quando viene liquefatto ha un colore blu pallido, e quando viene solidificato è blu intenso, questa colorazione deriva da una transizione elettronica. Dallo stato fondamentale di tripletto allo stato eccitato di singoletto (solo in fasi condensate).

Le reazioni tra molecole *paramagnetiche* e *diamagnetiche* sono dette spin-vietate, questo viene ritenuto il motivo per cui le ossidazioni della materia organica siano lente. Infatti in natura sembra che queste reazioni avvengano con ossigeno in stati di singoletto.

L'ozono si forma negli strati più alti dell'atmosfera, per effetto delle radiazioni, l'ossigeno elementare subisce una scissione in ossigeno atomico, reagendo con O_2 , dando O_3 . La decomposizione dell'ozono è decisamente esotermica

$O_3 \rightarrow 3/2 O_2$ $\Delta H -141 \text{ kJ/mol}$, tuttavia è assai lenta, in assenza di catalizzatori, alogenuri misti di carbonio.



O_3 ha 18 elettroni, una struttura angolata, con un angolo di $116^\circ 48'$ e la distanza di legame è intermedia tra un legame singolo e uno doppio $1,278 \text{ \AA}$, questo coincide con l'ordine di legame 1,5. L'ozono è un gas, diamagnetico e in accordo con questo è molto più reattivo dell'ossigeno, intensamente colorato di blu, questo colore deriva

dall'assorbimento di luce rossa. L'ozono assorbe fortemente nell'ultravioletto. Queste ultime sono dannose per gli esseri umani. Come già detto, è un ossidante energetico. Viene preparato per scarica elettrica tra due tubi concentrici.

Una caratteristica molto simile tra l'ossigeno e lo zolfo. Essi hanno capacità di formare legami elemento-elemento.

H-O-O-H , perossido.

Nel caso dello zolfo si hanno una serie di composti:

H₂S

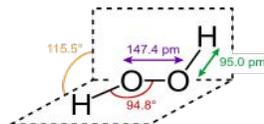
H-S-SH

H-S-S-S-H

H₂S₈

questi composti dello zolfo sono abbastanza comuni, ma non hanno usi pratici, invece è molto importante il perossido di idrogeno.

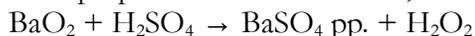
L'acqua ossigenata ha una struttura angolata, sta su due piani con un angolo di 111° e 30'



questa disposizione è dovuta alla repulsione che esercitano i doppietti dell'ossigeno. La molecola è rigida. È un liquido incolore, ed assomiglia molto all'acqua, ha più ponti ad idrogeno rispetto all'acqua, il suo p.e. È 152°C, il p.f. È -0,41°C. Anche l'acqua ossigenata ha una costante dielettrica elevata, ma non viene utilizzata come agente idrolizzante, perché è molto suscettibile alla dismutazione.

$H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2} O_2$ $\Delta H = -99$ kJ/mol per stabilizzarla vengono usati complessanti di metalli di transizione, che catalizzano la dismutazione. Il perossido di idrogeno viene prodotto in quantità massicce, viene usato come sbiancante, per ripristinare l'ossigeno nell'acqua, e anche nella sintesi dei perossoborati, e per perossiacidi, o epossidi.

Metodi di preparazione: sono svariati,

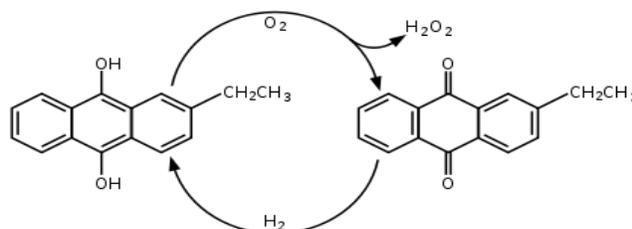


a livello industriale ci sono principalmente due metodi.

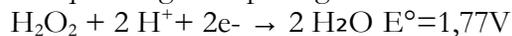
Uno è il processo shell, consiste nel trattare isopropanolo con ossigeno.

Questo processo utilizza un prodotto pregiato.

Un altro processo è catalitico, usa l'antrachinone, viene fatto reagire con idrogeno, in presenza di un catalizzatore.

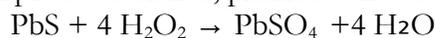


L'acqua ossigenata può agire sia da ossidante che da riducente.



da notare sono i potenziali, il loro valore è interessante, se si osserva lo stato di ossidazione dei composti. Similitudine con l'acido nitroso. La coppia con potenziale più alto è quella con stato di ossidazione più basso.

Uso come sbiancante nei restauri, si ha trasformando il piombo solfuro (nero) ad un prodotto bianco, piombo solfato.



L'acqua ossigenata viene considerata un ossidante "green"

superossido

c'è un elettrone spaiato. O-O^\cdot

Si ha anche uno ione ossigenile O_2^+

ione	O-O	e^-	Freq..
O_2^+	1.12	1	1905
O_2	1.21	2	1580
O_2^-	1.33	3	1097
O_2^{2-}	1.44	4	802

si nota che aumentando il numero degli elettroni negli orbitali di antilegame diminuiscono le energie di legame, e le distanze si allungano.

Composti con l'ossigeno

Ossidi

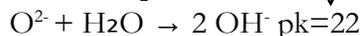
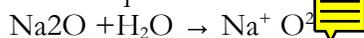
Basici

Acidi

Anfoteri

Neutri

Gli ossidi basici si formano con i metalli, in genere sono ossidi ionici, non con tutti gli elementi però. Affinché si formi un'ossido ionico è necessario che il metallo sia abbastanza elettropositivo. Questi ossidi devono le loro proprietà basiche in soluzione acquosa



Altri ossidi non liberano ioni idrossonio, la loro reattività si esplica nella reazione con acidi.

Va considerato che quando si ha a che fare con un metallo con vari stadi di ossidazione, ci sono delle variazioni del comportamento acido-base al variare dello stato di ossidazione del metallo.

Es. CrO basico, Cr_2O_3 è anfotero, CrO_3 acido forte. All'aumentare dello stato di ossidazione, aumenta l'acidità dell'ossido, e diminuisce la basicità.

Si trova questa analogia negli ossidi acidi. Questi ultimi venivano chiamati anidridi, sono ossidi di non metalli, in genere sono in molecole discrete, per la maggiore sono gas (CO_2 , SO_2 , N_2O_5) se messi in soluzione, hanno un comportamento acido, altri esplicano il comportamento acido con reagendo con

Il comportamento acido-base di un ossido è legato allo stato di ossidazione del metallo.

delle basi, esempio la silice SiO_2 . Anche qui lo stato di ossidazione più alto è quello più acido.

HClO è meno acido dell'acido perclorico HClO_4

Gli ossidi anfoteri sono ossidi di metalli, BeO , Al_2O_3 , SnO , questi reagiscono sia con acidi che con basi. Poi gli ossidi neutri: NO , N_2O , CO , questi ossidi sono prettamente neutri, poco o per nulla solubili in acqua.

Lo Zolfo

Lo zolfo ha una grande capacità di formare catene. Nelle forme allotropiche più comuni. Si ha un unità S_8 , nella quale lo zolfo è disposto a corona. Questa è la forma più tipica.

In questo gruppo si trova che i composti con l'idrogeno hanno caratteristiche simili al gruppo precedente.

composti	ΔH formazione	K autoprotolisi	Angolo H-E-H	p.e.
H_2O	-242	$K_w = 10^{-14}$	$104^\circ 28'$	100°C
H_2S	-20	$K_1 = 10^{-7}$, $K_2 = 10^{-13}$	92°	-60
H_2Se	81		91°	-42
H_2Te	154		-	-2.3

La sovrapposizione degli orbitali dell'idrogeno con orbitali grandi è poco efficace.

Il debole legame che si forma tra l'idrogeno e gli elementi, fa sì che ci sia facile rottura del legame.

La geometria passa da tetraedro distorto, ad una molecola con legame a 90° . questo fa pensare che gli elementi usino orbitali p puri, invece che ibridi.

L'anomalia dell'andamento del punto di eb. Nell'acqua è dovuta alla presenza di ponti ad idrogeno. Sono la ragione principale dell'insolubilità di composti covalenti in acqua. Quando un composto si scioglie in acqua, c'è un aumento di entropia e mescolamento. Per avere ciò nell'acqua si incontrano i ponti idrogeno che ostacolano questo fenomeno. Se il solido covalente non fornisce sufficiente energia per rompere i ponti ad idrogeno esso non si scioglierà.

È un elemento relativamente abbondante (16°) si trova in varie forme

CaSO_4 , MS , H_2S e anche come zolfo elementare. È indispensabile per la produzione di ac. solforico e molti chemicals e per la vulcanizzazione della gomma.

Metodi di produzione dello Zolfo

Ci sono svariati metodi di produzione. Alcuni di questi sono antieconomici.

$\text{CaSO}_4 + \text{C} \rightarrow (1200-1400^\circ\text{C}) \text{SO}_2 + \text{CO} + \text{CaO}$ questo è un processo assai inquinante.

Altro metodo non praticato... MS con aria $\rightarrow \text{MO} + \text{SO}_2$

Estrazione

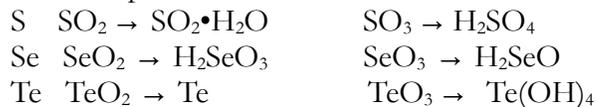
Negli ultimi anni viene estratto come zolfo elementare, in grandi giacimenti negli stati uniti.

3 tubi concentrici.

In quello esterno si manda acqua nel sottosuolo a 160°C, per fondere lo zolfo (p.f. 120°C) nel tubo interno, si manda dentro aria compressa, creando un emulsione acqua-zolfo, uscendo dal tubo intermedio. Altra fonte di zolfo è il metano, che contiene una percentuale non indifferente di zolfo, oltre a questo, contiene anche H₂S (tossico).

Gli ossidi del gruppo

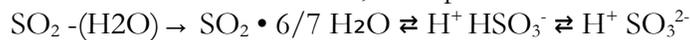
Esistono praticamente tutti.



Tutti hanno il corrispondente acido, ad eccezione dell'acido solforoso che sembra non esistere, è presente come una forma $\text{SO}_2 \cdot 6/7 \text{H}_2\text{O}$

gli unici composti prodotti su larga scala, sono i composti dello zolfo.

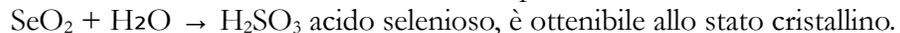
Il biossido di zolfo, o anidride solforosa è prodotto in larga scala produzione di acido solforico. L'anidride solforosa è un gas dall'odore irritante. soluzione non da acido solforoso, sono presenti una serie di equilibri del tipo



È una molecola discreta, angolata, per il doppietto di elettroni sull'atomo di zolfo.

SeO₂ e TeO₂

si ottengono per combustione all'aria, come SO₂. Il biossido di selenio è solido, e il biossido di tellurio è ionico. Le reazioni con acqua differiscono, l'anidride solforosa si idrata, ma l'acido solforoso non è presente.



L'ossido di tellurio è insolubile in acqua, tuttavia reagisce con le basi per formare i telluriti.



Triossido di zolfo SO₃

Viene prodotto in larga scala, con il processo a “contatto”. Si basa sull'ossidazione si basa sull'ossidazione dell'anidride solforosa.

$\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ $\Delta H = -98 \text{ kJ/mol}$, anche se è termodinamicamente favorita, è cineticamente impedita, spontaneamente non avviene. Siccome ΔS è negativo, sarebbe favorita a basse temperature, ma a queste temperature è estremamente lenta! Si potrebbero usare catalizzatori al platino, ma costano molto, e subisce

spesso avvelenamenti. Si utilizza del pentossido di divanadio V_2O_5 . Quest'ultimo determina l'intervallo di temperatura 400-600°C, sotto i 400 il catalizzatore non è attivo e sopra i seicento si decompone.

L' SO_3 formato è utilizzato per produrre acido solforico.

Lo si idrata, per produrre acido solforico. Ma siccome si forma molto calore, e a contatto con solo acqua si formerebbero nebbie di acido solforico.

Si fa assorbire su acido solforico al 98-99% la anidride solforica, formando l'acido solforico fumante, o oleum.

$H_2SO_4 + SO_3 \rightarrow$ piro-solforico

successivamente per ottenere acido solforico alla concentrazione voluta, si idrata.

L' SO_3 è una molecola piana trimolecolare, viola la regola dell'otteto, c'è stata l'espansione dell'otteto, e utilizzo di orbitali d. La stabilità dell' SO_3 viene giustificata dalla formazione di tre doppi legami delocalizzati su tutta la molecola. C'è la promozione di anche elettroni s per riempire anche gli orbitali d, e fornire abbastanza elettroni per un legame covalente. Orbitali d dello zolfo interagiscono con orbitali p_z dell'ossigeno, e orbitali d_{xy} interagiscono con orbitali p_y dell'ossigeno...

In realtà la struttura triangolare piana è solo in fase gas. A temperatura ambiente è solida, E la struttura principale è formata da catene elicoidali costituite da unità SO_4 , con la condivisione di un atomo di ossigeno, ponte ad ossigeno.

Ossiacidi dello zolfo

Si dividono in quattro serie, la serie degli acidi solforosi, solforici, poi gli acidi tionici, e i perossiacidi.

Acido solforoso: non è noto, esistono i suoi sali, ad esempio il solfito di sodio, i cui usi sono molteplici, soprattutto per sbiancare il legno per la carta. I sali acidi

$MHSO_3$ esistono solo con metalli alcalini pesanti, Rb e Cs. I sali di rubidio sono utilizzati per produrre i sali dell'acido successivo, il piro solforoso. Si ottengono per riscaldamento degli idrogeno solfiti.

$RbHSO_3$ altro modo è quello di far adsorbire in soluzione dell' SO_2 al solfito di sodio.



terzo acido della serie, è l'acido ditionoso. La valenza cala, nello stato di ossidazione +III, anche in questo caso, l'acido libero non è noto, esistono invece i sali, molto usato è il sodio ditionito, anche questo viene utilizzato per decolorare la polpa del legno, viene anche addizionato all'acqua per il suo forte potere riducente, riduce gli ioni dei metalli pesanti.

Serie solforica. L'acido solforico è un acido biprotico forte, lo zolfo ha una struttura tetraedrica, $K_1 \gg 1$ $K_2 = 10^{-2}$ è un disidratante energetico, si mescola con l'acqua in tutte le proporzioni con una reazione fortemente esotermica. È anche un energetico ossidante a caldo.

$H_2SO_4 + Cu \rightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2 H_2O$ questa è una reazione molto utile per attaccare un metallo che si passiva. L'acido solforico puro non dovrebbe condurre la corrente. Tuttavia autoionizza, e quindi di fatto è conduttivo.



acido tiosolfurico, lo stato di ossidazione diminuisce, II, in acqua si decompone.

Si può produrre in ambiente anidro, condensando a -78°C in etere, acido solfidrico e anidride solforica. Sono invece molto stabili i suoi sali, sono numerosi, e si possono creare facilmente, bollendo delle soluzioni di solfito di sodio con zolfo elementare: $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{S} \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ I solfati sono usati estesamente.

Ultimo è l'acido piosolfurico, è di fatto chiamato oleum.

Acidi tionici, lo stato di ossidazione varia

...possono esserci dei composti con stato di ossidazione misto.

I perossiacidi

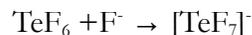
ce ne sono due, l'acido perossomonosolfurico e l'altro è il perossodisolfurico. Il perossodisolfurico è un solido commercializzato di solito i suoi sali (oxone) è un ossidante estremamente energico, dalla idrolisi si ottiene l'acido perossomonosolfurico, chiamato acido di Caro. È molto stabile e si decompone in maniera esplosiva.

È forte anche l'acido selenico, se consideriamo l'acido tellurico, la formulazione è diversa, e in solido diventa ottaedrico. È meglio scritto come $\text{Te}(\text{OH})_6$ questo, in accordo con la regola che l'acidità diminuisce scendendo lungo il gruppo, è un acido debole biprotico.

Alogenuri del gruppo

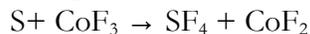
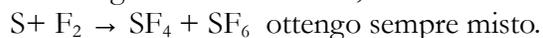
c'è ne sono svariati, per le diversità degli stati di ossidazione del gruppo.

s.o +VI, si ottengono gli esafluoruri... SF_6 , SeF_6 , TeF_6 , sono tutti composti e hanno una struttura ottaedrica, particolare è l'esafluoruro di zolfo, è un gas inodore, incolore, non infiammabile insolubile in acqua e assai inerte. Non reagisce nemmeno con KOH ad alte temperature, è così stabile da essere usato come dielettrico in certi trasformatori. SeF_6 ha una reattività leggermente maggiore, viene idrolizzato in acqua, l'esafluoruro di tellurio ha una reattività ancora maggiore, anch'esso viene idrolizzato in acqua e raggiunge numeri di coordinazione superiori a 6.



questa differente reattività è spiegata dalle differenti dimensioni, le maggiori dimensioni favoriscono gli attacchi e diminuiscono gli ingombri sterici.

Tetraalogenuri esistono tutti, i tetrafluoruri sono assai difficili da preparare.

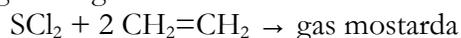


i tetraalogenuri sono molto sensibili all'idrolisi, idrolizzano facilmente.

Il tetrafluoruro di zolfo è un fluorurante energico e selettivo

di alogenuri

SCl_2 ha un odore sgradevole, viene fatto scaldando zolfo e cloro, e saturando la miscela con cloro. Commercialmente è importante perché si addiziona ai doppi legami degli alcheni.



17° gruppo gruppo degli alogeni



halos - genos

Il nome degli alogeni, deriva dal greco *halos*, formatori di sali. Reagiscono tutti direttamente con metalli per formare sali, e sono molto reattivi con i non metalli. Il fluoro è l'elemento più reattivo conosciuto.

Hanno tutti quanti 7 elettroni nel guscio esterno, 2 elettroni s e 5 p. La mancanza di un solo elettrone per arrivare a completare una configurazione di un gas nobile, comporta un'alta elettronegatività.

L'ottetto può essere completato o con l'acquisto di un elettrone o con la condivisione di un elettrone.



Se la differenza di elettronegatività non è alta possono anche condividere l'elettrone. L'elettronegatività del fluoro è la più elevata della tavola periodica, esso sarà sempre -1 , gli altri elementi, possono avere anche lo stato di ossidazione $+1$, questo perché se le differenze di elettronegatività non sono elevate, si possono formare legami covalenti, con anche stato di ossidazione positivo dell'alogeno, in base all'elettronegatività dell'altro, comunque non si forma il catione.

Stati di ossidazione stabili

F	-1						
Cl	-1	+I	+III	+IV	+V	+VI	+VII
Br	-1	+I	+III	+IV	+V	+VI	+VII
I	-1	+I	+III	+V	+VII		

Il fluoro differisce dagli altri; è limitato allo stato di ossidazione $+I$ dal fatto che non ha orbitali d accessibili, ed è piccolo. Gli altri possono utilizzare gli orbitali d.

Il Cloro e il bromo hanno comportamenti simili, per via delle dimensioni, che aumentano naturalmente per il riempimento degli orbitali nel Cloro, nel Bromo invece gli orbitali 3d schermano poco la carica nucleare, che genera un andamento meno espansivo. Di fatto il raggio ionico di Cl^- è più grande del 38% del F^- ma il raggio di Br^- è solo il 6.5% più grande di Cl^- .

Le energie di ionizzazione sono elevatissime.

L'idrogeno ha una grande energia di ionizzazione pure, ma le sue dimensioni gli permettono di essere estremamente idratato, il che fornisce abbastanza energia per ionizzarlo. Le dimensioni degli alogeni non permettono una adeguata idratazione per rendere possibile la ionizzazione. L'affinità elettronica è molto elevata.

	F	Cl	Br	I
R covalente	0,71	0,99	1,14	1,33
Raggio ionico (Å)	1,19	1,7	1,87	2,12
En. ionizz. kJ/mol	1681	1256	1143	1009
En. idratazione	-513	-370	-339	-274
Affinità elettronica	-330	-349	-325	
Elettronegatività	4	3,2	2,9	2,7
Potenziale di riduzione, E⁰ (V)	2,87	1,4	1,09	0,62
PF (°C)	-219	-101	-7	114
PE (°C)	-188	-34	60	185
Energia di legame (kJ/mol)	126	210	158	118
Lunghezza di legame X-X (Å)	1,43	1,99	2,28	2,66

Interessanti in tabella:

- dimensioni con andamento non lineare
- energie di ionizzazione alte, con energie di idratazione non abbastanza negative da permettere l'esistenza di ioni X⁺.
- Alte elettronegatività, e potenziali,
- energia di legame(PF,PE...) crescente all'aumentare delle dimensioni, le repulsioni nucleari potrebbero destabilizzare la molecola.

Sono tutti *ossidanti*, con alta elettronegatività. Il Fluoro è il più ossidante della tavola periodica.

Qui le energie di legame elemento-elemento aumentano scendendo lungo il gruppo, eccezione rispetto gli altri gruppi. I motivi possono essere due, ci sono due teorie, quella più accettata asserisce che il fluoro è più *piccolo*, si creano quindi *repulsioni* tra i nuclei e le nuvole elettroniche. L'altra teoria dice che nel caso di cloro bromo iodio, ci può essere una parziale ibridizzazione *pd*, con formazione di un parziale doppio legame.

Gli elementi non sono tutti nello stesso stato, fluoro e cloro sono gassosi, il bromo è liquido e lo iodio è solido. Sono tutte molecole biatomiche, leggermente colorate. Br rosso, lo iodio è scuro, e in gas è violetto. Queste colorazioni sono dovute a transizioni elettroniche, per effetto della luce, c'è la promozione di un elettrone ad uno stato eccitato, all'aumentare del numero quantico, i livelli energetici

degli orbitali si avvicinano, per la promozione di un elettrone è richiesta un'energia minore, e quindi lunghezze d'onda più alte.

Tipi di legame

La maggior parte dei composti con i metalli sono ionici, tuttavia con metalli ad alta carica e piccoli (compensanti) si formano legami covalenti (AlCl_3 , BeCl_2 ponti alogenuro).

Quando due atomi di alogeno si legano tra loro, essi formano un legame covalente, e la maggior parte dei composti tra alogeni e non metalli sono pure a carattere covalente.

Usi, reperibilità, produzione

Sono tutti abbastanza reattivi, e si trovano in composti. Il più abbondante è il fluoro, è il 16°, poi viene il cloro 20°, mentre bromo e iodio sono abbastanza rari.

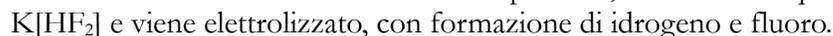
Fluoro

I minerali più comuni a base di fluoro sono la fluorite CaF_2 e la fluoroapatite $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$, tuttavia sono queste ultime le più abbondanti, sono molto impure, e si preferisce usare altri minerali.

Il processo è estremamente semplice, tuttavia si presentano alcune difficoltà, il fluoro è estremamente reattivo, ed è difficile da maneggiare, non si possono utilizzare recipienti di vetro (reagisce con la silice). Il processo più utilizzato è il processo Moissan:

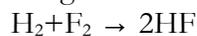


Acido fluoridrico è un bassobolente, che viene facilmente distillato e ottenuto anidro. Ossidanti chimici per ottenere il fluoro non ce ne sono, si utilizzano processi elettrochimici. Va tenuto conto che HF è prevalentemente covalente, non conduce, si mescola acido fluoridrico con fluoruro di potassio, ottenendo in questo modo



Difficoltà

idrogeno e fluoro danno una reazione esplosiva



in secondo luogo il fluoro gassoso è estremamente tossico, MAC F_2 3ppm  inoltre è corrosivo, sulla pelle provoca vesciche molto dolorose, acido e forte disidratante. Si usano dei recipienti di Monel, una lega di rame e nichel, su cui i fluoruri risultano passivanti. Altro problema sono gli elettrodi, al catodo si usano elettrodi in acciaio, gli anodi sono di carbone, privo di grafite. La polvere di carbonio, viene compressa, impregnandola di rame.

Il fluoro risulta assai costoso.

Usi del fluoro

Viene usato per fare il trifluoruro di alluminio, catalizzatore acido. Viene usato per produrre la criolite, nella produzione dell'alluminio.

Grandi quantità sono utilizzati per produrre il teflon, politetrafluoro etilene. Parti dei fluoruri vengono immessi negli acquedotti. L'uso sicuramente maggioritario, che impiega 70-80% del fluoro è quello per arricchire l'uranio, utilizzato poi nei reattori a fissione.

Cloro

La fonte principale è dalle acque di mare, sotto forma di cloruri.

Si ottiene principalmente dall'industria della soda, (a seconda del tipo di cella si possono ottenere o cloro o idrogeno come prodotti oltre la soda).

L'altra fonte è nell'elettrolisi del cloruro di sodio, per produrre sodio metallico.

Anche il cloro è tossico, è stato utilizzato nella prima guerra mondiale, per asfissiare i nemici.

La gran parte va in derivati organici, (cloruro di vinile, dicloroetano) ha grandi usi come sbiancante, viene poi utilizzato per fare ipocloriti e biossido di cloro.

Bromo

È assai meno comune, si trova nell'acqua di mare, fra tutti i sali è il più solubile, Per ottenerlo si raffredda l'acqua, facendo precipitare tutti gli altri sali, fino a che non rimane il sodio bromuro, dentro alla soluzione si fa gorgogliare del cloro, il quale è più ossidante del bromo, si ottiene cloruro di sodio e bromo elementare. A questo punto è necessario purificarlo, facendo gorgogliare aria, e si raccoglie il bromo in una soluzione di NaOH. Per formare bromato, e lo si tratta in ambiente acido.

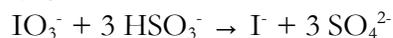


Viene usato sostanzialmente per fare pesticidi, in passato usato nelle emulsioni fotografiche e nel dibromoetano.

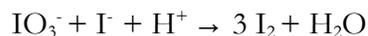
Iodio

È in bassa concentrazione nell'acqua di mare, ma è facilmente estraibile perché è concentrato in alcuni tipi di alghe, inoltre è contenuto sotto forma di iodato e periodato IO_3^- IO_4^- .

I metodi di trattamento sono sensibilmente diversi, nell'acqua di mare è contenuto come ioduro, in questo caso si fa un trattamento con cloro, e si ottiene iodio e cloruro.



mescolando lo ioduro con lo iodato si ha una reazione di comproportione in ambiente acido che dà iodio e acqua:



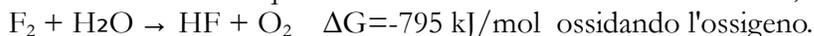
Lo iodio viene utilizzato soprattutto per fare lo iodioformio CH_3I .

Reattività

- *Acqua*

Sono tutti solubili in acqua, ma il comportamento è sensibilmente diverso.

Il fluoro messo in acqua da una reazione fortemente esotermica, esplosiva



Una reazione simile da parte del cloro è possibile, il cloro a sua volta potrebbe ossidare l'acqua.

$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCl} + \text{O}_2$ tuttavia la reazione non avviene per motivi cinetici, l'energia di attivazione è grande. Il cloro in acqua da un'altra reazione.

Lo iodio viene ossidato dall'ossigeno nell'acqua.

In soluzione il cloro.



Nel caso di bromo e iodio la reazione è simile, occorrono dei pH più alti affinché la reazione avvenga, in più il ipobromito e l'ipiodito sono instabili a temperatura ambiente.

Se aumento la T sopra i 70°



Nell'idrolisi di bromo e iodio ho un comportamento simile, l'ipobromito e l'ipiodito non sono stabili e dismutano. In bromati e iodati.

Una seconda differenza sta nel pH di dismutazione, il cloro è stabile in acqua a pH inferiori a 3.

Il bromo comincia a dismutare a pH 6

- *Ossigeno*

I composti con l'ossigeno con questo gruppo mostrano differenze maggiori rispetto a quelle osservate nelle altre classi di composti. Con il fluoro si formano fluoruri di ossigeno, piuttosto che ossidi di fluoro, per la più alta elettronegatività del fluoro. Con gli altri alogeni invece l'ossigeno è più elettronegativo, e si formano ossidi di alogenuro, la differenza di elettronegatività è lieve, per cui i composti saranno prettamente covalenti.

La maggior parte degli ossidi sono instabili, la stabilità aumenta scendendo lungo il gruppo: ossidi di cloro sono instabili, esplodono sotto percussione, o anche se esposti alla luce, invece gli ossidi di iodio sono i più stabili.

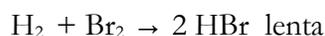
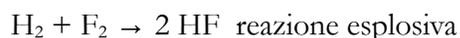
La stabilità degli ossidi è accentuata nei composti in cui l'alogeno ha alto stato di ossidazione.

s.o.	-I, +I	+IV	+V	+VI	+VII	Altri
Fluoruri	OF ₂ (-I) O ₂ F ₂ (-I)					O ₄ F ₂
Ossidi	Cl ₂ O (+I)	ClO ₂		Cl ₂ O ₆	Cl ₂ O ₇	

	Br ₂ O	BrO ₂		ClO ₃	
			I ₂ O ₅		I ₄ O ₉ ; I ₂ O ₄

– Con *Idrogeno*

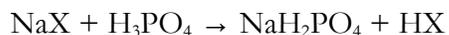
I composti con l'idrogeno sono sali ionici, se anidri, e prendono il nome di alogenuri di idrogeno, mentre se in soluzione acquosa prendono il nome di acidi alogenidrici.



	HF	HCl	HBr	HI
P.E. [°C]	20	-85	-67	-35
pKa	3.2	-7	-9	-10

Il motivo del discostamento di HF dall'andamento dei punti di fusione degli altri alogenuri, è dovuto alla formazione di legami idrogeno.

Acido cloridrico e fluoridrico sono prodotti in quantità enormi, per piccole quantità si fa una sintesi diretta. Invece l'acido bromidrico e iodidrico vengono prodotti in situ:



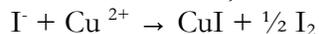
Ci sono dei composti detti *pseudo alogeni*

(CN)₂ HCN CN⁻ cianogeno, acido cianidrico, cianuro

(SCN)₂ HSCN SCN⁻ acido tiocianidrico, solfocianuro

HOCN OCN⁻

Tutti sono caratterizzati da un doppio legame C-N, il cianuro viene usato per produrre i metacrilati, e anche per il nylon.



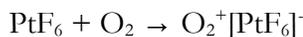
Gas Nobili

Hanno tutti il guscio completo, con 8 elettroni He Ne Ar, e 18 Kr, Xe e Rn. Questa caratteristica dà un'estrema stabilità. La perdita di un elettrone per dare elettroni positivi richiede un'energia piuttosto elevata. L'affinità elettronica è praticamente vicino allo 0. Sono tutti gas monoatomici incolori e inodori. Hanno tutti ΔH bassi di vaporizzazione, prossimi allo 0. Ne conseguono bassissimi punti di fusione e di ebollizione. L'elio ha il punto di ebollizione più basso in assoluto (-269 °C).

Usi

L'argon, il più diffuso (circa 1% in aria), viene ottenuto per distillazione frazionata dell'aria, è estesamente usato per creare atmosfere inerti. Molto usato è anche l'elio, è leggerissimo, si trova in giacimenti sotterranei, dove si forma per decadimento alfa. Viene usato per raffreddare i magneti superconduttori.

Si è creduto fino agli anni 60, che fossero composti inerti.



*55

C'è un'interazione tra lo Xenon e Fluoro.



e anche XeF_2 e XeF_6

si è anche ottenuto il difluoruro di kripton, per elio neon e argon, non si sono ottenuti composti.

Studiando la reattività degli ossidi si sono ottenuti altri composti.

Legame Xe – F

ci sono due teorie



Legame di valenza, viene promosso un elettrone dello Xe con ibridizzazione (sp^3d) a piramide trigonale. Si ritiene però che gli orbitali 5d siano troppo grandi, per sovrapporsi con i 2p del fluoro, e inoltre abbiano un'energia troppo alta per dare un ibrido sp^3d , queste obiezioni sono state in parte smontate ammettendo che quando uno ione negativo si trova a fianco di una nuvola elettronica, la deforma.

Teoria dell'orbitale molecolare:

Un orbitale pieno dello Xe, si compina con due orbitali con un elettrone del fluoro. Si forma un legame a tre centri, a quattro elettroni.

Elementi di Transizione

IIA												III											
0122												5 1											
e ²												E											
LLO												BOI											
1:305												13 2f											
g ²												A											
IESIO	3	IIIB	4	IVB	5	VB	6	VIB	7	VIIIB	8	VIIIIB		10	11	IB	12	IIIB	ALLUM				
1:078	21	44.956	22	47.867	23	50.942	24	51.996	25	54.938	26	55.845	27	58.933	28	58.693	29	63.546	30	65.39	31	68	
	a ²	Sc	3	Ti	4,3	V	5,4 3,2	Cr	6,3 2	Mn	7,6 4,2 3	Fe	2,3	Co	2,3	Ni	2,3	Cu	2,1	Zn	2	G	
CIO		SCANDIO		TITANIO		VANADIO		CROMO		MANGANESE		FERRO		COBALTO		NICHEL		RAME		ZINCO		GALLIO	
17.62	r ²	39	88.906	40	91.224	41	92.906	42	95.94	43	(98)	44	101.07	45	102.91	46	106.42	47	107.87	48	112.41	49	11
		Y	3	Zr	4	Nb	5,3 6,5 2	Mo	4,3 2	Tc	7	Ru	2,3 4,6 8	Rh	2,3 4	Pd	2,4	Ag	1	Cd	2	I	
NZIO		ITTRIO		ZIRCONIO		NIOBIO		MOLIBDENO		TECNETO		RUTENIO		RODIO		PALLADIO		ARGENTO		CADMIO		INDIO	
17.33	a ²	57-71	72	178.49	73	180.95	74	183.84	75	186.21	76	190.23	77	192.22	78	195.08	79	196.97	80	200.59	81	20	
		La-Lu		Hf	4	Ta	5 6,5 4,3 2	W	6,5 4,2 2	Re	7,6 4,2 -1	Os	2,3 4,6 8	Ir	2,3 4,6	Pt	2,4	Au	3,1	Hg	2,1	Tl	
10		Lantanidi		Afnio		Tantalio		Wolframio		Renio		Osmio		Iridio		Platino		Oro		Mercurio		Tallio	
226)	a ²	89-103	104	(261)	105	(262)	106	(266)	107	(264)	108	(277)	109	(268)	110	(281)	111	(272)	112	(285)			
		Ac-Lr		Rf		Db		Sg		Bh		Hs		Mt		Uun		Uuu		Uub			
10		Attinidi		Rutherfordio		Dubnio		Seaborgio		Bohrio		Hassio		Meitnerio		Ununnilio		Unununo		Ununbio			

Si hanno 3 serie di transizione, che si hanno riempiendo gli orbitali 3d, 4d, e 5d. Questi costituiscono i metalli di transizione, così chiamati per le caratteristiche *intermedie*, tra gli elementi reattivi e ionici dei gruppi s, e gli elementi dei gruppi p, mediamente poco reattivi, e più elettronegativi.

Nei blocchi s e p, gli elettroni vengono aggiunti al guscio esterno, negli elementi di transizione riempiamo il penultimo guscio, espandendolo da 8 a 18 elettroni. Va notato che alcuni di questi elementi, in particolare quelli dell'ultima triade (Zn, Cd, Hg) hanno gli orbitali d completi, e hanno caratteristiche completamente diverse dagli altri.

Il primo periodo dei metalli di transizione, parte dallo Scandio, Fino allo Zinco, stessa cosa nella seconda serie di transizione, Rb e Sr, poi i 4d dall'Y al Cd.

Alla terza serie di transizione, c'è una prima anomalia, Gli orbitali 4f diventano stabili, dopo il Lantanio, si riempiono infatti questi orbitali, formando le terre rare, successivamente, si passa all'afnio, fino al mercurio. Gli elementi che vanno dal lantanio al lutezio, hanno tutti un elettrone negli orbitali d, potrebbero essere considerati elementi di transizione, ma in realtà non è così, il Lantanio

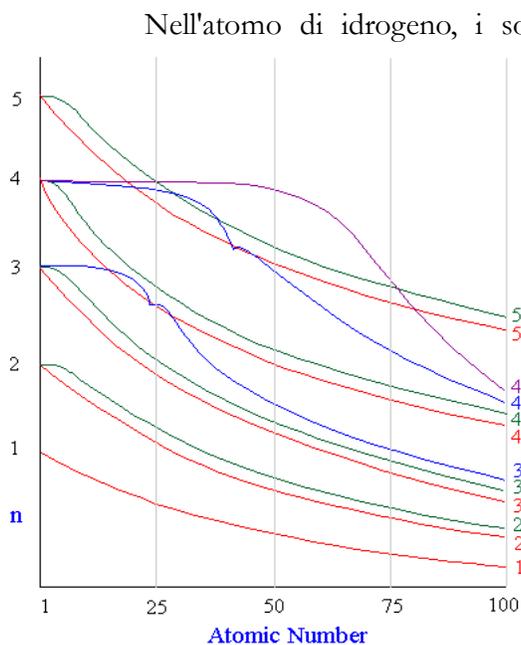
viene considerato il capostipite di una serie chiamata **Lantanoidi**. Stesso andamento si ha quando si riempiono gli orbitali 7s, e poi si arriva all'Attinio, gli orbitali 6d e 5f hanno energia paragonabile, si hanno una serie di elementi dal Th al Lr, chiamata serie degli **Attinoidi**, qui c'è un'ulteriore anomalia, dal Th al Lr, non c'è un riempimento ordinato degli orbitali d o f, non si sa bene. Verso la fine della serie comunque si riempiono tutti gli orbitali f.

Ci sono delle differenze fondamentali tra gli elementi di transizione, i Lantanoidi e gli attinoidi.

Negli elementi di transizione si riempiono progressivamente gli orbitali d, che si proiettano verso l'esterno, questo fa sì che si creino forti interazioni (anche se con numero quantico inferiore all'orbitale s) con le molecole che si avvicinano, questo comporta che al variare di un elettrone, le caratteristiche dell'elemento cambiano, ad esempio V, Cr, e Mn sono molto diversi; Nei lantanoidi di fatto si sono riempiti i 6s, e si riempiono i 4f, molto interni alla nuvola elettronica, il risultato è che ogni elettrone aggiunto, modifica pochissimo le caratteristiche degli elementi. Per gli Attinoidi non è così, hanno delle caratteristiche intermedie tra lantanoidi e metalli di transizione: via via che aumentiamo il numero atomico degli elementi, ci sono dei cambiamenti.

Configurazioni elettroniche

- attrazione nucleo elettrone.
- schermatura di un elettrone su di un altro.
- repulsioni tra gli elettroni (costo di accoppiamento)



Un orbitale si abbassa di energia quando risente della carica nucleare, i vari elettroni dell'atomo *schermano* la carica nucleare, rendendo la carica efficace esigua per gli orbitali più esterni.

Ad esempio, 3d-4s, Fino all'argon è più stabile l'orbitale 4s, oltre quando si aggiungono protoni ed elettroni, il livello dell'energia degli orbitali d si abbassa bruscamente, perché vengono avvolti dagli elettroni 4s, i quali, essendo esterni ai 3d, non schermano più la carica nucleare efficace (che ora è aumentata), rendendo i 3d sensibili alla carica nucleare, con conseguente abbassamento di energia.

umentando il numero atomico, l'energia si abbassa, e i sottolivelli si separano, le forme degli orbitali sono diverse, e non risentono quindi della stessa attrazione nucleare.

Il fatto che gli orbitali 3d si riempiano *dopo* i 4s, non vuol dire che quando ionizzo un atomo degli elementi di transizione perdo prima i 3d, succede che perdo gli elettroni degli orbitali s, i più esterni. 

Zn Cd e Hg, hanno gli orbitali d pieni, quando vengono ionizzati allo stato di ox 2, restano con il guscio d pieno. Di fatto hanno caratteristiche *inusuali* per i metalli di transizione: formano pochi metallorganici, non sono colorati. si nota invece che ad es. per il Cu Ag e Au, non hanno il guscio pieno..

Si è considerato finora solo l'effetto di schermatura, che esercita un elettrone su di un altro. Gli elettroni però possono influenzare il riempimento degli orbitali, non solo in questo modo, ma anche esercitare interazioni **repulsive**.

Ci sono parecchie zone nelle quali l'energia degli orbitali differisce di poco, queste energie sono confrontabili con le energie di repulsione che derivano dalle repulsioni elettroniche. In queste situazioni la questione è più complicata, l'effetto prevalente delle interazioni elettrone-elettrone si ha nelle configurazioni nelle quali si hanno gusci parzialmente occupati.

es. Gli orbitali 4s sono pieni fino al vanadio, nel cromo, c'è una semioccupazione degli orbitali s e una semioccupazione degli orbitali d, stessa anomalia si ritrova al rame, dove si preferisce occupare tutti gli orbitali d e semioccupare gli orbitali s.

Nella seconda riga le anomalie sono ancora maggiori, già al Niobio c'è una tendenza alla semioccupazione degli orbitali, oltre gli orbitali s rimangono semioccupati fino al Rh, al Pd gli orbitali s si svuotano :O è evidente la tendenza ad occupare il guscio d verso la fine della riga.

Riassumendo: a determinare la configurazione di un atomo intervengono una serie di fattori

- attrazione nucleo elettrone.
- schermatura di un elettrone su di un altro.
- repulsioni tra gli elettroni (accoppiare elettroni nello stesso orbitale costa energia)

Caratteristiche

Gli elementi di transizione hanno delle caratteristiche assai peculiari, hanno un gran numero di stati di ossidazione, che variano di una unità. C'è una specie di piramide.

			+7				
		+6	+6	+6			
	+5	+5	+5	+5	+5		
+4	+4	+4	+4	+4	+4	+4	
+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3
+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2
							+1
Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
[Ar]							
3d ² 4s ²	3d ³ 4s ²	3d ⁵ 4s ¹	3d ⁵ 4s ²	3d ⁶ 4s ²	3d ⁷ 4s ²	3d ⁸ 4s ²	3d ¹⁰ 4s ¹

The above table shows the oxidation states of the first transition series.

The most common oxidation states are bolded and underline.

Cr e Cu hanno anche uno stato di ossidazione I, sono gli unici, e gli unici anche ad avere gli orbitali d semi occupati o pieni, ed un elettrone s.

Nei primi 5 elementi della serie di transizione c'è una corrispondenza completa tra numero di elettroni e valenza(es Ti 4, V 5, Mn7) nella seconda parte questa situazione viene meno, nel ferro ad esempio anche se ha 8 elettroni, la valenza massima è 6.

C'è una differenza sostanziale nel gruppo del ferro, il rutenio e osmio, la valenza massima arriva a 8.

Quando si arriva allo stato di ossidazione massimo, tutti gli elettroni sono impegnati nei legami. Le proprietà dei composti, non dipendono più dal numero degli elettroni negli orbitali d, ma esclusivamente da dimensioni e valenza,

MnO₄⁻ ha caratteristiche simili al ClO₄⁻

CrO₄²⁻ ha caratteristiche simili al SO₄²⁻

Altra differenza tra la prima e la seconda e la terza serie è la stabilità nello stato di ossidazione massimo, scendendo lungo la triade lo stato di ox massimo diventa più stabile, Il cromato è molto ossidante, molibdato e tungstato sono stabili. Lo stesso per il permanganato, che è ossidante, mentre il perrenato è stabile.

È da tenere presente che se anche vengono riportati degli stati di ossidazione, la loro stabilità può variare...

Stabilità:

deve esistere a temperatura ambiente, non dev'essere ossidato all'aria, non dev'essere idrolizzato dal vapor d'acqua, non deve decomporre o dismutare a

temperatura ambiente.

es.

Cu^+ esiste, esistono anche composti insolubili come CuCl o CuCN , ma anche complessi come CuCl_2^- . È uno stato di ossidazione relativamente stabile, se lo si mette in acqua può dismutare spontaneamente.

Dimensioni

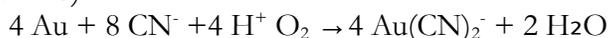
Lungo una serie c'è una diminuzione del raggio covalente. C'è un aumento delle dimensioni scendendo lungo una triade. Dopo le terre rare, le dimensioni degli ultimi due elementi di una triade sono praticamente uguali (Ag e Au hanno lo stesso raggio atomico); dopo il lantanio vengono riempiti gli orbitali f. aggiungendo protoni ed elettroni... gli f schermano poco la carica nucleare, quindi dal lantanio al lutezio c'è un'ulteriore progressiva diminuzione delle dimensioni, questa viene chiamata contrazione lantanica, che compensa esattamente il normale aumento di dimensioni che si ha scendendo lungo un gruppo. Quindi 2 e terza serie di solvatazione hanno dimensioni simili, energia di solvatazione, reticolare e potenziali simili.

Gli elementi sono tutti *metallici*, sono buoni conduttori di calore, sono duri, tenaci, malleabili e duttili, e formano leghe. Hanno in genere punti di fusione e di ebollizione molto elevati, fondono praticamente tutti al di sopra dei 1000°C . Gli elementi dell'ultima triade fanno eccezione, Zn Cd, e Hg. 400 300 e il mercurio è liquido. Questo dipende dal fatto che via via che si va da sinistra a destra, gli elettroni si accoppiano negli orbitali d. dopo il manganese gli elettroni cominciano ad accoppiarsi, i quali non sono più utili per formare il legame metallico. Altra caratteristica è la lucentezza, se la superficie viene levigata sono tutti lucenti, hanno tutti un colore argenteo tranne oro e rame.

La lucentezza dipende dal fatto che gli elettroni assorbono la luce a qualsiasi lunghezza d'onda, e la riemettono quando tornano nello stato fondamentale, di fatto quindi la riflettono. Oro e rame che sono rispettivamente giallo, e rosso(?) hanno un comportamento diverso, perché assorbono alcune lunghezze d'onda della luce visibile, e altre no, la luce viene quindi rimessa privata di alcune lunghezze d'onda.

Reattività

Abbiamo una varietà di reattività considerevole, molti degli elementi sono sufficientemente elettropositivi da reagire con acidi minerali ($E^0 < 0$), altri hanno caratteristiche di nobiltà, i cosiddetti metalli nobili, esempio il Platino, Ru Os, Rh e Ir Pd e Pt (Ag) e Au, questi elementi sono particolarmente inerti; non reagiscono in acidi concentrati e nemmeno attaccati in acidi ossidanti, per un attacco occorre una soluzione di acqua regia, oppure un forte complessante (cianuro)



questa inerzia è dovuta a alta energia reticolare del cristallo, un alta energia di sublimazione, alte energie di ionizzazione e inoltre a basse energie di solvatazione.

Le energie di ionizzazione hanno andamento variabile, comprese tra quelle dei blocchi s e p, variano tra i 500 e 1000 kJ/mol.

Altra caratteristica sono i colori che li distinguono, essi sono praticamente sempre colorati, con una varietà vastissima di colori.

In un qualsiasi composto è possibile eccitare un elettrone dal suo stato standard ad uno stato eccitato per assorbimento della luce, negli elementi s e p questa cosa si verifica con assorbimento di luce UV, e quindi sono incolore, questo succede perché la differenza di energia tra i livelli elettronici è alta, se promuovo un elettrone del cloro, questa va ad un altro numero quantico, alta energia. Negli elementi di transizione invece, succede una cosa diversa, si ha che in un elemento isolato, i 5 orbitali d sono degeneri, per avere un elemento isolato bisogna essere allo stato gassoso però, in genere sono circondati da atomi e molecole, questo fa sì che nel caso più semplice si abbia una eliminazione della degenerazione degli orbitali d.

si formano orbitali “ e_g ” e “ t_{eg} ”, la differenza di energia tra questi orbitali può essere contenuta nei fotoni avente energia della luce visibile. Il risultato è che la luce emessa sarà privata di lunghezze d'onde nel visibile, il composto quindi risulterà colorato nel colore complementare.

Più l'energia è grande, più verrà assorbita luce a frequenze maggiori...

Un caso significativo :

$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ blu

$\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ verde

$\text{Ni}(\text{NO}_2)_6^{4+}$ rosso marrone

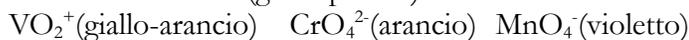
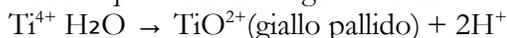
Il legando ha un effetto sensibile nel far variare la differenza tra i due sottolivelli.

Ricapitolando, i 5 orbitali d in un atomo isolato dei metalli di transizione sono degeneri, quando c'è una combinazione, si ha una degenerazione degli orbitali d, si creano quindi possibili transizioni che richiedono lunghezze d'onda che cadono nel visibile.

Un esempio di transizione che non cade nel visibile è nel caso di una

configurazione d^{10} , questi composti non possono avere quindi transizione d-d, Zn Cd e Hg ne sono esempio.

Considerando Sc^{3+} Ti^{4+} V^{5+} Cr^{6+} Mn^{7+} , questi ioni sono fortemente acidi, se messi in acqua formano degli ossoioni...



Questi composti dovrebbero essere tutti incolore, dato che tutti gli elettroni sono impiegati nei legami, non possono dare transizioni dd... tutta via si trova che sono colorati. Si trova una spiegazione ammettendo che avvenga un trasferimento di carica:

es. in MnO_4^- c'è un momentaneo trasferimento di un elettrone da un ossigeno al manganese...

si forma Mn^{6+} e O^- , questo trasferimento di carica avviene per effetto delle radiazioni EM nel campo visibile. Gli orbitali dei due elementi coinvolti devono avere energia simile, altrimenti la transizione è poco favorita. Questi trasferimenti di carica hanno quasi sempre colori molto intensi.

Un'altra caratteristica importante dei metalli di transizione è la grande capacità di formare **complessi**. Sono stati chiamati complessi, per la loro presunta "complessità", violavano le leggi della valenza.

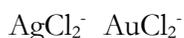
Questi metalli hanno una grandissima facilità nel creare complessi, con basi di Lewis, soprattutto con elementi dei gruppi p. Questa capacità è dovuta alle dimensioni ridotte, e alla carica, che in genere è elevata; Inoltre c'è un'abbondante disponibilità di orbitali vuoti che possono ricevere doppietti elettronici.

Numeri di coordinazione nei complessi

In linea di principio potrebbero avere un numero di coordinazione da 1 a 12, in realtà alcuni di questi numeri di coordinazione non esistono, per esempio il numero di coordinazione 1 è molto raro. Si può dire che variano da 2 a 8.

Nel numero di coord. 2

i complessi sono lineari, ce n'è una serie abbondante, nel gruppo 11: Cu Ag e Au nello s.o. 1 es.



ce ne sono parecchi nel Hg^{2+} ,

Numero di coordinazione 3

anche questo è parecchio raro.

Un caso significativo è $K^+ CuCl_3^-$ in realtà si è visto che il rame è

tetracoordinato, è un polimero, e si crea un ponte a cloro. Un caso di tricoordinazione vera si ha con:

$K^+ Cu(CN)_2^-$ anche questo è polimerico, risulta quindi tricoordinato, con un ponte di cianuro. Un altro tipo di composti con n.coord. 3 sono quello in cui il legando è molto ingombrante, esempio HgI_3^- in cui lo ioduro è sufficientemente grande da impedire un'ulteriore coordinazione, altro esempio è la trifenil fosfina $Pt[P(Ph)_3]_3$

Numero di coordinazione 4

è il primo importante, ed è anche il primo nel quale ci possono essere delle isomerie geometriche, i composti con n.coord. 4 si possono dividere in due gruppi: tetraedrici, e planari quadrati. La coordinazione tetraedrica si ha quando i legandi si respingono per dimensioni o carica elevate. Ci sono svariati casi in cui si formano complessi tetraedrici. Se si prende i complessi degli alogeni con il ferro, con il fluoro si arriva a 6, aumentando le dimensioni dell'alogeno si crea ingombro e viene favorita la coordinazione. È praticamente impossibile risolvere il "racemo", dovuto ad una labilità dei complessi, labilità di tipo cinetico, questi ultimi hanno a disposizione orbitali nei quali possono accettare altri legami, andare per un lasso di tempo a numeri di coordinazione maggiore e ritornare alla tetracoordinazione con una distribuzione su tutti e due i racemi. Di fatto non è possibile isolare i due isomeri.

I planari quadrati, in genere si formano con leganti piccoli, si formano solo con ioni d^8 , si formano soprattutto con legandi a "campo forte" esempio è il cis platino.

Numero di coordinazione 5

È quello più complesso di tutti, in questo è difficile capire la geometria, l'equilibrio delle forze sono deboli. Ci sono due isomeri, uno è la piramide a base quadrata, con il metallo nel centro della base, l'altra è una dipiramide trigonale, la barriera energetica tra le due forme è molto *piccola*, spesso le due forme interconvertono, ci possono essere inoltre forme intermedie. Un caso tipico è



cristallizza in due forme, una a piramide quadrata di colore rosso, l'altra forma è a dipiramide trigonale, di colore verde.

Numero di coordinazione 6

E di gran lunga il più comune, ci sono ioni metallici che hanno solo n. coordinazione 6, la geometria è ottaedrica. Potrà essere più o meno distorta. Le forme di distorsione più comune sono quelle con compressione sugli apici della dipiramide, distorsione tetragonale. Oppure un allungamento degli apici.

Ci sono due tipi di isomerie, una è cis-trans, e l'altra è mer-fac

...

Numero di coordinazione 7

non è molto comune, in pratica il guadagno energetico dalla formazione del 7mo legame è perso per le repulsioni steriche che si vengono a creare nella molecola.

Numero di coordinazione 8

Un po' più comune del 7, in questo caso si ha una geometria cubica, si hanno due fattori che influenzano la stabilità:

- Metallo grande
- Legando piccolo

Si trovano soprattutto nei primi elementi della seconda e della terza riga (Zr, Hf, W) e nei lantanidi, questi oltre a essere favoriti dai fattori sopracitati sono favoriti dall'alta carica del metallo, in alto stato di ossidazione, per compensare eventuali cariche dei legandi.

Riassunto delle differenze tra le tre serie

-Capacità di fare legami metallo-metallo

Nella prima serie i legami metallo-metallo sono abbastanza rari, se ne trova qualcuno nei composti con l'ossido di carbonio, oppure con leganti tipo acetato. (guarda su quaderno)

Mentre nella seconda e terza serie sono molto comuni, con alogenuri, carbonili, una serie molto ampia di composti.

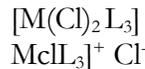
- Stabilità degli stati di ossidazione

Gli stati di ossidazione 2 e 3 sono molto comuni nella prima serie, diventano meno e esistono molte specie semplici che contengono gli ioni. Nella seconda e terza serie, lo stato di ossidazione 2 e 3 diventano meno importanti, aumenta la stabilità degli stati di ossidazione alti (a differenza dei blocchi p e s). Le specie ioniche per gli elementi della 2 e 3a serie di transizione sono meno comuni.

- Proprietà magnetiche

Nella prima serie ci sono un gran numero di complessi detto ad alto spin. Il manganese è un caso classico di specie ad alto spin. Nella seconda e terza serie è di gran lunga favorita una disposizione a basso spin (gli elettroni tendono ad accoppiarsi).

C'erano difficoltà a capire come fossero fatti i complessi.



Il primo tentativo di razionalizzare il legame, è stato fatto da Linus Pauling, ha applicato la teoria del legame di valenza, modificandola, per i metalli di transizione. Ha applicato i concetti di ibridizzazione e di geometria.

Vede il legame come un legame dativo- coordinativo.

es.



ibridizzazione d_2sp_3



8 elettroni nei d, e due nell's.

Accoppiando gli elettroni si riempiono i d, e rimangono degli orbitali vuoti, che si ibridizzano sp_3

Si presentano delle difficoltà però...

ML_6^{2+} sul metallo si ha un accumulo di carica negativa, nel caso di una specie carica(2+) la carica del metallo compensa la densità elettronica che riceve dal legante.

Il complesso è stabile quando il metallo si avvicina all'elettroneutralità(una compensazione legame dativo-carica).

Sono sorti dubbi valutando le specie neutre:

Pauling ha supposto una **retrodonazione** di elettroni, dal metallo al legante.

$Cr-CO$ $Cr=C=O$, in questo modo il metallo può *smaltire* la carica elettronica, e *rafforzare* il legame.

Questa teoria ha come vantaggio di essere molto semplice.

Nel momento in cui si è cominciato a usare raggi x, e magnetismi, la teoria è stata destabilizzata.

$Cu(NH_3)_4^{2+}$
stato fondam. $3d^{10}4s^1$

$Cu(II)$ $3d^9$, la teoria suppone in questo caso che ci sia un ibrido sp_3 , e quindi una geometria tetraedrica, con i raggi x invece si trova che la geometria è planare quadrata.

In realtà si è visto che l'elettrone disaccoppiato degli orbitali d, si trova in un orbitale p, e rimangono liberi degli orbitali che danno un ibrido dsp_2 .

Non si sa ancora perché ad esempio

$NiCl_4^{2-}$
geometria tetraedrica..asdljlf

Inoltre la teoria trascura gli stati eccitati, non dovrebbero avere colore quindi.

Teoria del campo cristallino

Un grosso progresso nella spiegazione del legame si è avuto con la teoria del campo cristallino. La teoria è stata messa a punto circa nello stesso periodo della teoria del legame di valenza, ma è stata utilizzata solo alla fine degli anni 50. Questa ha dei limiti teorici, ma spiega ed è in grado di prevedere le caratteristiche dei complessi: geometrie, colori, e proprietà magnetiche. Bisogna conoscere a fondo le geometrie degli orbitali d.

La teoria *asserisce* che l'unica **interazione** tra metalli, ioni metallici e leganti, sia di tipo **elettrostatico**, qui la teoria sembra avere dei buchi.

Se si prende in considerazione un atomo isolato (orbitali d degeneri) in un campo elettrico sferico gli orbitali d vengono *innalzati* di energia, mantenendo la degenerazione.

Se invece il campo non è più sferico, ma deriva dalla presenza di leganti reali, o finiti (Cl, NH₃, ...) avrò che certi orbitali subiscono una repulsione *diversa* da altri. Si ha una rimozione della degenerazione degli orbitali d, che a seconda delle geometrie dei complessi, assume delle forme diverse.

6 leganti, si forma un ottaedro, ha i vertici che stanno sugli assi cartesiani, e i leganti si avvicinano, dalle direzioni lungo gli assi cartesiani (fot.2 fig8.8)

ci saranno degli orbitali innalzati in energia perchè sentono una repulsione in energia, e altri che vengono abbassati in energia (fig 13.4) il baricentro energetico deve rimanere costante. In presenza di un complesso ottaedrico, gli orbitali abbassati si chiamano t_{2g}, e_g quelli innalzati. Il Δ_g si può facilmente misurare. Usando la spettrometria, si può notare che ad esempio per Ti(H₂O)₆³⁺ si ha un assorbimento a 500nm, avendo solo un elettrone negli orbitali d, c'è solo una transizione ed è semplice calcolare la differenza di energia.

La questione si complica quando gli elettroni aumentano, fino ad una specie d³ non ci sono problemi... Ma con un numero di elettroni superiori è difficile, bisogna stabilire dove va il quarto elettrone per esempio, se negli orbitali t_{2g} o gli e_g.

2 casi

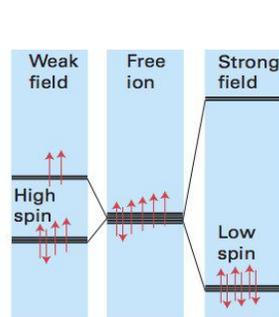


Figure 20.5 The effect of weak and strong ligand fields on the occupation of electrons for a d⁶ complex. The former results in a high-spin configuration and the latter in a low-spin configuration.

Il caso che Δ_o (P= energia necessaria all'accoppiamento degli elettroni) ho quella viene chiamata condizione a campo debole alto spin. Se l'accoppiamento richiede un'energia più grande di Δ_o, per spendere meno energia, l'elettrone è promosso all'e_g invece che accoppiato. Il guadagno di energia è comunque ridotto. $\frac{6}{5} \Delta_o - \frac{3}{5} \Delta_o = 0,6 \Delta_o$

il quinto elettrone andrà in questo caso di nuovo negli orbitali e_g a questo punto l'energia di stabilizzazione è $0 \frac{6}{5} \Delta_o - \frac{6}{5} \Delta_o = 0$.

Gli elettroni successivi saranno costretti ad

accoppiarsi, dagli orbitali a più bassa energia e poi negli e_g .

Se $\Delta_o > P$ situazione a campo forte, o basso spin.

In questo caso è favorito accoppiare il quarto elettrone negli orbitali t_{2g} .

E così via.

Il termine P ha due componenti, uno è relativo alla repulsione elettrostatica che si verifica quando costringo due elettroni nello stesso orbitale, più l'orbitale è piccolo, maggiori saranno queste repulsioni (nella prima serie di transizione, la repulsione del termine P sarà più grande rispetto alle altre serie). Il secondo fattore importante è la perdita dell'energia di scambio (alla base della regola di Hund) ed è relativo alla perdita di energia che si ha se degli elettroni con spin paralleli sono forzati ad avere spin antiparalleli.

Come detto le tre geometrie principali sono Tetraedrica, Planare quadrata e ottaedrica.

Tetraedrica...

La configurazione tetraedrica è strettamente correlata con una cubica.

-Fotocopia 3-

si può trattare con una cubica, i legandi si avvicinano al metallo centrale lungo i vertici di un cubo, ha le facce centrate sugli assi cartesiani. Si crea una situazione inversa a quella vista prima, gli orbitali compresi tra gli assi risentono di una repulsione maggiore, questa volta sono i t_{2g} che vengono innalzati di energia...

Si ha una situazione in cui i due e_g sono stabilizzati, ed i tre t_{2g} sono destabilizzati.

Per passare ad un tetraedro si tolgono 4 vertici, il risultato è proporzionale.

Qui la situazione è assai più semplice perché il Δ_{tetr} è sempre più piccolo della costante P . Il risultato è che gli elettroni entrano sempre prima disaccoppiati, e si ottiene una distribuzione ad alto spin.

Ci sono una serie di fattori che influenzano il Δ sono

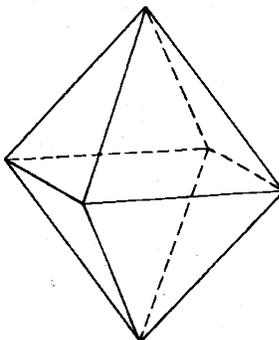
- la geometria, $\Delta_t = 4/9 \Delta_o$,
- la carica del metallo: se la carica del metallo aumenta i legandi vengono attirati maggiormente, cosicché la repulsione tra legando e orbitale (pieno) è maggiore, di fatto teoricamente si è calcolato che passando dallo stato di ossidazione $2+$ al $3+$ c'è un aumento del Δ del 50%.

- Natura del legando
- Natura del metallo: nell'ambito di una serie le variazioni sono modeste, il Δ cambia poco, cambia invece nell'ambito di ogni triade, in pratica, passando dalla prima serie alla seconda, c'è un aumento del 50% del Δ , e passando dalla 2a alla 3a un ulteriore aumento del 25%. Questo unito alle minori energie di accoppiamento, fa sì che nella prima serie ci siano complessi sia ad alto che a basso spin. Mentre nella seconda e terza serie la stragrande maggioranza dei complessi è a basso spin.

. Manca lezione lunedì 14 Maggio .

Applicazione campo cristallino

Il nichel essendo della prima serie, e non avendo carica elevata, può avere complessi tetraedrici, o planari quadrati.



Il complesso tetraedrico è paramagnetico per la presenza di elettroni disaccoppiati.

Per il planare quadrato, quando sistemo gli 8 elettroni , ho una sistemazione (*60 15-05-12), con caratteristiche diamagnetiche.

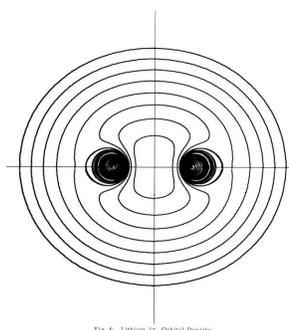
Utilizzando la diffrazione ai raggi X, si può risalire alla struttura, questa tecnica è abbastanza complessa. Il fatto che questi complessi abbiano diverse caratteristiche magnetiche permette di caratterizzare l'isomero in base al magnetismo della specie.

La teoria del campo cristallino, studia molte cose, è molto utile e semplice da applicare, tuttavia, ha molti buchi

- come valutare che il legando sia una carica puntiforme
- considerare i legami come completamente ionico
- non riesce a spiegare la serie spettroscopica.

Queste incongruenze sono confermate dal fatto che c'è una certa sovrapposizione degli orbitali, del metallo, e del legante, il che ammette un contributo di covalenza; si è provato che la repulsione degli elettroni nel complesso è minore che nei legandi liberi, ciò significa che gli orbitali si espandono e mescolano, questo è stato chiamato effetto nephelauxetic.

Teoria dell'orbitale Molecolare



Per considerare questo aspetto bisogna ricorrere alla teoria dell'orbitale molecolare, nel caso dei complessi è particolarmente complicata, sia la parte matematica, che la rappresentazione.

“la teoria del campo cristallino è troppo buona per essere vera.”

Mentre la teoria dell'orbitale molecolare è molto complicata. Prendiamo in considerazione solo il caso di specie ottaedrica, sempre con LCAO.

Se consideriamo un metallo di transizione, nel guscio esterno ha 9 orbitali esterni (5d, 1 s e 3 p) alcuni orbitali del metallo hanno lobi compresi tra gli assi, non possono dare legami sigma con leganti che si avvicinano dagli assi. Solo certi orbitali possono dare legami sigma, s d_{z^2} $d(x^2 - y^2)$, e anche i 3 orbitali p.

Per quanto riguarda i leganti si fa una combinazione lineare, combinando tutti gli orbitali con simmetria *adatta* a formare legami sigma.

Gli orbitali che si sovrappongono più efficacemente daranno OM con energia più bassa. Anche qui spesso c'è una ibridizzazione degli orbitali Atomici , e può succedere che ci sia un inversione dell'energia degli OM(come per Ossigeno e Boro).

61*(16maggio)

legami π

È possibile che ci siano dei leganti con orbitali a simmetria adatta a fare legami π .

Sia da donazione di elettroni dal metallo al legando, sia da donazione dal legando al metallo. È improbabile che il metallo già ricevendo 12 elettroni sigma, riceva altri elettroni, si formerebbe un eccesso di carica, invece è più probabile che il metallo *doni* elettroni π .

Gli orbitali t_{2g} hanno simmetria adatta a formare orbitali π , ed anche gli orbitali p, però gli orbitali p sono già utilizzati per creare legami sigma, quindi infine gli unici orbitali adatti ai legami π sono i t_{2g} .

$[\text{Co}(\text{F})_6]^{3-}$ nella zona degli orbitali t_{2g} .

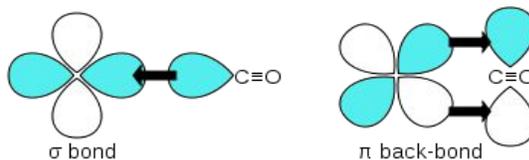
Gli orbitali 2p del fluoruro saranno ad energia più bassa dei t_{2g} del metallo, in corrispondenza, gli OM π che si formano avranno più carattere del legando (elettronegativo), mentre quelli antileganti avranno un carattere più simile al metallo.

Il Δ in una situazione di questo genere, viene decisamente ridotto

Se confronto una fosfina, con un'ammoniaca o ammina, in tutti e due casi si ha un'ibridizzazione sp^3 con un doppietto libero. Nel caso della fosfina dobbiamo considerare che il fosforo ha a disposizione anche orbitali d ad energia adatta ad essere utilizzati; è quindi in grado di accettare densità π dal metallo. Gli orbitali d del fosforo sono ad energia più alta di quanto siano quelli del metallo, essendo questi vuoti, gli elettroni di legame π del metallo, andranno sui 3 orbitali π che si formano grazie al mescolamento: I 6 elettroni del metallo andranno a finire negli orbitali π di legame (con energia simile agli OA del metallo). Gli orbitali di antilegame rimangono vuoti.

In secondo luogo il Δ aumenta. In questo modo si giustifica la serie elettrochimica, chi non è accettore di elettroni π sono a campo debole, perché hanno un Δ piccolo, e gli elettroni tendono ad essere promossi piuttosto che accoppiati.

Ricapitolando



Il sistema sigma manda elettroni sul metallo, quello π rimanda indietro elettroni. I due contributi si *rinforzano* l'uno con l'altro: più carica negativa il metallo riesce a disperdere con il sistema π più ne riesce a ricevere, il legame si rafforza.

Legandi π acidi, ricevono facilmente elettroni π . Questi legandi hanno grande utilità nello stabilizzare i bassi stati di ossidazione dei metalli.

composto	Frequenza [Hz]
$\text{Mn}(\text{CO})_6^+$	2050
CrCO_6	2000
VCO^-	1860
Ti^{2-}	1748

Questi sono una prova abbastanza evidente del legame π , scendendo lungo una serie, via via che si hanno cariche negative, la frequenza di assorbimento diminuisce. Quando ha carica positiva, ha meno bisogno di disperdere elettroni, il

legame CO è forte, scendendo verso il basso il metallo necessita di disperdere maggiore carica elettronica. Il risultato è che la frequenza di stiramento diminuisce, e il legame diventa più debole.

Manca lezione Lunedì 21 maggio. Composti π , Inizio metallorganici, regola dei 18 elettroni...

Metallorganici

... i 18 elettroni vengono raggiunti considerando un legame metallo-metallo
 $Mn_2(CO)_{10} Co_2(CO)_8$

le strutture sono diverse, nel Mn_2CO i due elettroni del CO vengono delocalizzati su due cobalti. Il cobalto accoppia gli elettroni, formando un legame Co-Co, rendendo la molecola diamagnetica.

Quando però si considerano complessi carichi, i due metodi differiscono sensibilmente, il metodo degli atomi neutri non comporta differenze, mentre le differenze ci sono se consideriamo specie ioniche: Se consideriamo legandi come H, Cl, o R

Il carbonile a ponte viene sempre considerato donatore di due elettroni, ci sono invece specie come alogeni, che possono donare più di una coppia, possono formare dimeri.

Nel metodo neutro, il cloro può donare 3 elettroni, nel metodo ionico avrà un Cl donando due doppietti, quindi 4 elettroni.

Un caso è un dimerico di Rh



bla bla, obbediscono alla regola del 16 elettroni. In realtà se abbiamo un planare quadrato con 16 elettroni, equivale a dire che non ci sono eccessivi ingombri sterici, non si capisce perché non potrebbe formarsi un ulteriore legame coordinativo perpendicolare al piano, in genere però quando si somma il quinto legando c'è una diminuzione della stabilità.

I primi elementi difficilmente rispettano la regola, Le specie che tendono a obbedire alla regola, sono i complessi ottaedrici a campo forte.

Perché un composto sia stabile è necessario che tutti gli orbitali antileganti siano vuoti, se il campo è forte, i primi orbitali liberi, gli eg^* , saranno ad energia molto alta; Legandi a campo forte (CO, NO, CN) non superano praticamente mai i 18 elettroni. Gli elementi della seconda e terza serie di transizione. Al contrario per legandi a campo debole e elementi della prima serie, le eccezioni sono numerose.

Classi di composti importanti.

CO

numerosi punti di interesse, il primo è di interesse sintetico, danno facilmente sostituzioni, possono essere facilmente un punto di partenza per la produzione di altri composti.

$\text{Cr}(\text{CO})_6 + \text{PR}_3 \rightarrow \text{Cr}(\text{CO})_5\text{PR}_3$ in secondo luogo l'ossido di carbonio è considerato una base di Lewis debole, e ciò nonostante forma legami molto forti con il metallo. Altra caratteristica inusuale è che in tutti i composti con CO, il metallo è in basso stato di ossidazione, è in grado di accettare elettroni π e disperdere la carica del metallo. I composti carbonilici rispettano praticamente sempre la regola dei 18 elettroni.

d ⁵	d ⁶	d ⁷	d ⁸	d ⁹	d ¹⁰
$\text{V}(\text{CO})_6$	$\text{Cr}(\text{CO})_6$	-	$\text{Fe}(\text{CO})$	-	$\text{Ni}(\text{CO})_4$
-	-	$\text{Mn}(\text{CO})_{10}$	$\text{Fe}_2(\text{CO})$	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	-
-	-	-	$\text{Fe}_3(\text{CO})$	-	-
-	-	-	-	$\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$	-

I poli nucleari nella grande maggioranza, oltre ad un legame metallo-metallo, contengono un ossido di carbonio a ponte.

I carbonili terminali hanno un carattere molto simile all'ossido di carbonio II

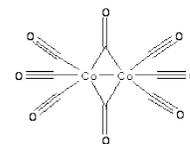
freq CO libero 2143 cm^{-1}

CO terminale 2125-1850 cm^{-1}

CO a ponte 1850-1700 cm^{-1}

I carbonili organici la frequenza è di 1715 cm^{-1}

Nonostante queste similitudini, ci sono differenze tra carbonili organico e inorganico, nell'organico ho un angolo R-R attorno ai 120°, se considero un carbonile metallico ho un angolo M-M attorno ai 90°, inoltre in un carbonile metallico c'è una delocalizzazione di elettroni sul legame MCM, che implica una sovrapposizione degli orbitali del metallo, sia con gli orbitali sigma, che quelli π dell'ossido di carbonio.



La seconda e terza serie di transizione, formano soprattutto carbonili polinucleari. $\text{Ni}(\text{CO})_4$ è stabile, per Ru e Os le specie più stabili sono trimeri.

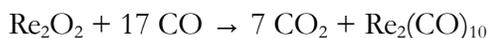
Il legame metallo-metallo diventa più forte scendendo lungo il gruppo, quindi i carbonili polinucleari diventano più stabili.

I metodi di preparazione dei carbonili sono vari.

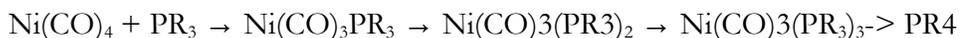
$\text{Ni} + 4 \text{CO} (1 \text{ atm}, 25^\circ\text{C}) \rightarrow \text{Ni}(\text{CO})_4$ p.e. 43°C, relativamente basso. Buona parte di questi carbonili sono tossici, ad esempio il Ni tetracarbonile è più tossico del monossido di carbonio.



la tendenza a formare carbonili è tale che a volte basta il CO per ridurre il metallo.

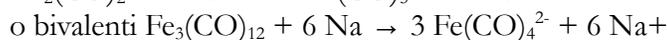
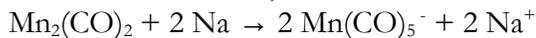


Uno dei motivi per cui questi composti sono interessanti è dovuto alla loro versatilità.



Ioni carbonilato

questi ultimi rispettano sempre la regola dei 18 elettroni, quindi elementi con numero atomico dispari possono subire riduzione con formazione di ioni carbonilato monovalenti;

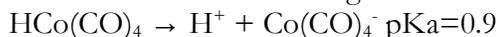


in queste reazioni si usa un riducente energetico come il sodio, in molti casi la riduzione è spontanea, per es. può avvenire a scapito dell'ossido di carbonio stesso: $\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{CO})_4^{2-} + \text{CO}_3^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O}$

Questi ioni carbonilato sono abbastanza correlati con i metalli idruri.

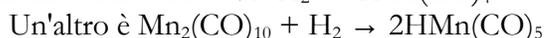
Abbiamo visto che esistono una serie di idruri binari (NaH , CaH_2) nei metalli di transizione gli idruri binari non esistono, ce n'è uno solo ReH_9^{2-} . Esistono moltissimi idruri che contengono legandi π acidi (CO , PR_3), sorge un dubbio:

Un idruro salino degli elementi del primo gruppo contiene lo ione idruro, con i metalli di transizione si ottengono dei risultati variegati.



vengono lo stesso chiamati idruri perché presentano molte caratteristiche riducenti (tipiche dei "veri" idruri), quindi hanno un comportamento intermedio tra un metallo alcalino e un composto con l'idrogeno di un non metallo.

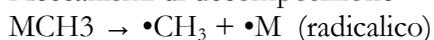
Per produrli si possono trattare con acidi gli anioni carbonilato, o per reazione diretta: $4 \text{CO} + \text{Co} + \frac{1}{2} \text{H}_2 \rightarrow \text{HCo}(\text{CO})_4$



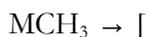
Waska, ha sintetizzato un complesso di iridio, con una reazione chiamata di Addizione ossidativa.

Abbiamo visto che i metalli di transizione hanno affinità con olefine, con retrodonazione, abbiamo visto anche metallorganici in cui il carbonio è legato sigma con il metallo, sigma alchili, attualmente ne sono stati sintetizzati una grande quantità, hanno stabilità paragonabili ai litioalchili, grignard... i motivi per cui non si riusciva a sintetizzarli sono due. Il primo è che pensando che il comportamento fosse simile agli altri metalli, veniva usato solo il primo elemento di una triade, qui invece il legame per la prima serie metallo-metallo sono più deboli; il secondo motivo è di ordine cinetico, è legato al fatto che i metallo alchili nei metalli di transizione hanno molte vie facili di decomposizione. Il metallo alchile si forma, ma si decompone *velocemente*.

Meccanismi di decomposizione



un altro meccanismo è l'alfa eliminazione:



altra possibilità è la beta eliminazione

funzionalizzazione del radicale organico .

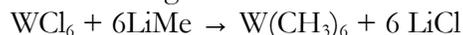
I metodi di preparazione sono svariati:



in questo caso, sotto pressione di etilene, si ha formazione del metallo organico, in pratica la condensazione dell'olefina, sul legame platino-H.

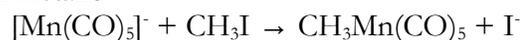
Pt-H

-altri metodi dipendono dal tipo di metallo, dal suo stato di ossidazione, e quanti elettroni ha nel guscio esterno.



Il litio metile, da un attacco nucleofilo sul metallo.

-Se il metallo ha carica o se è ricco di elettroni, abbiamo un attacco elettrofilo sul metallo.

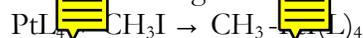


-Addizione ossidativa

L= P(Ph)₃



o con specie legandi meno ingombrati si arriva all'esacoordinazione.



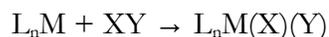
Questa è la reazione con la quale iniziano praticamente tutti i cicli di catalisi omogenea.

Addizione ossidativa-eliminazione riduttiva

affinché questa reazione di addizione avvenga sono richiesti diversi fattori, il primo è di tipo termodinamico, in cui deve essere liberata energia.

Il metallo deve essere ricco di elettroni, e deve avere uno stato di ossidazione superiore di due unità.

- L'*addizione ossidativa* è stata studiata ampiamente, eteronucleare, o omonucleare.



come già detto , questa reazione è un equilibrio; può non essere un equilibrio vero, perché i due percorsi possono essere molto diversi.

es.

*30 maggio

Quando le molecole sono elettrofili eteronucleari, il principio della microreversibilità non è più rispettato, i meccanismi possono non essere più simili.

Posso avere due meccanismi: una S_N2, oppure di tipo radicalico, con trasferimento di un elettrone.

L'obiettivo dell'organometallico, è di attivare molecole particolarmente inerti.

A questo si è arrivati, spinti dalla facilità con la quale si rompe il legame H-H ($\Delta H = 434 \text{ kJ/mol}$), non si capisce perché non si rompa altrettanto facilmente C-H $\Delta H 410$, e C-C 350 kJ/mol .

L'obiettivo è utilizzare un organometallo e farlo reagire con un alcano. Con una addizione ossidativa, di fatto si ha *attivato* l'alcano. Ora per esempio con un OH si ha un attacco sull'alchile, e formazione dell'alcool, e ripristino del metallo.

Catalisi con composti organometallici

La funzione della catalisi è rendere veloci reazioni favorite termodinamicamente, ma sfavorite dal fattore *temporale*.

L'aumento della temperatura ha problemi di costi, e problemi di interferenze con reazioni parallele. L'utilizzo di un catalizzatore è spesso la soluzione ideale.

Il catalizzatore interagisce con i reagenti, dando uno stato di transizione a bassa energia.

La catalisi può essere divisa in due classi: quella omogenea, e quella eterogenea.

Ognuno dei due metodi ha una serie di vantaggi e di svantaggi;

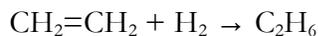
	Omogenea	Eterogenea
Attività(cicli/tempo)	Alta	variabile
Selettività	Alta	Variabile
Condizioni di reazione	Blande	Drastiche
Tempo di vita del cat.	Variabile	Lungo
Problemi di diffusion	Nessuno	Possono essere importanti
Sensibilità all'avvelenamento	Bassa	bassa
Riciclo del catalizzatore	Costoso	Non necessario
Variazione di proprietà del catalizzatore	Possibili	Non possibili
Comprensione del meccanismo	Possibile in varie condizioni	Più o meno impossibile

Ci sono stati e ci sono ora tentativi per rendere insolubile il catalizzatore omogeneo, ma farlo lavorare sempre come omogeneo, una delle soluzioni è stata quello di ancorarlo ad un *polimero*(es. Polistirene)... funzionalizzandolo con $P(Ph)_3$. Lo svantaggio è che nella maggior parte dei casi , il catalizzatore si stacca. Un altro tentativo è lavorare in doppia fase, usando due solventi non miscibili tra loro. (idroformilazione Rull-Chemie), si è usato un metallorganico solubile in acqua, l'ambiente di reazione è apolare. Con questo tipo di processo, le perdite sd catalizzatore sono di 10^{-6} mg di catalizzatore ogni tonnellata di prodotto.

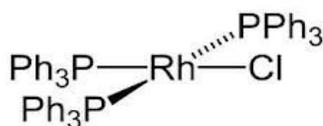
Un'altra tecnica è sempre in doppia fase, ma con solventi clorurati, invece che solfonare il fenile(per renderlo solubile in acqua) si usa un pentafluoro fenile. Questo ha implicazioni, i gas sono molto più solubili in solventi clorurati. Alcune miscele di solventi idrogenati e clorurati sono miscibili in base alla temperatura, a

bassa t sono imm. , si scalda per far avvenire la reazione, e raffreddando si separa il catalizzatore.

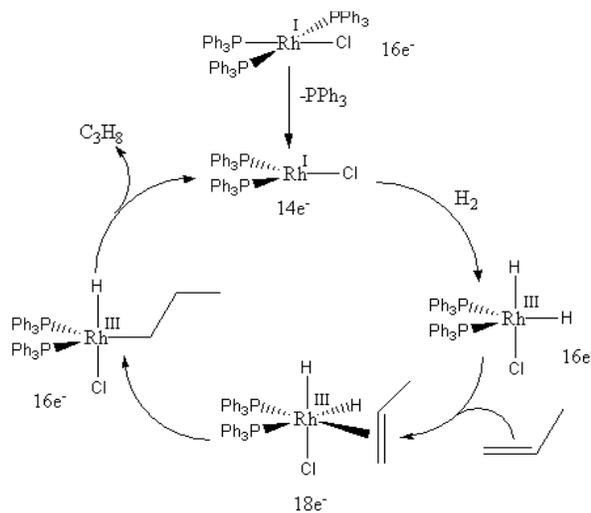
Idrogenazione degli alcheni



questa reazione è termodinamicamente favorita, $\Delta H = -136 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G = -101 \text{ kJ/mol}$. La reazione è lenta, in presenza di Ni, Cu, Pt, anche metallici, la reazione è veloce e completa. Il primo catalizzatore omogeneo, è stato il complesso di Wilkinson. Un complesso di rodio planare quadrato, a 16 elettroni.



È stato molto studiato, la trifenilfosfina sembra essere indispensabile, per l'ingombro sterico, si pensa che in soluzione ci sia un equilibrio in cui una delle tre trifenilfosfine dissocia, e viene sostituita dal solvente, rendendo questa specie cataliticamente attiva. È una specie di Rh(I), con 16 elettroni, il metallo è ricco di elettroni, e ha uno stato di ossidazione stabile a Rh(III) si ottiene un ottaedrico, l'olefina sostituisce il solvente, legandosi π al metallo, questo legame rende l'olefina reattiva (stadio lento), può essere visto come un'inserzione, o come una migrazione dell'idrogeno sull'olefina. C'è un intermedio R-H, rottura anche doppio legame dell'olefina. Si ottiene un prodotto pentacoordinato.



Catalytic hydrogenation of propylene

A questo punto, c'è l'eliminazione riduttiva, vengono eliminati l'idrogeno e il gruppo alchilico, ottenendo il complesso planare, e l'alcano.

- la fosfina è π acida, stabilizza lo stato (I)*

manca prima ora del 31 maggio. (ciclo Wacher -cat. omogenea)

Processo Ziegler natta

è un processo di tipo eterogeneo, per produrre polietilene e polipropilene. Ne vengono fatti 15 milioni di tonnellate annue. I catalizzatori hanno subito delle innovazioni, ma il meccanismo è sempre lo stesso.

Si prende TiCl_4 e lo si fa reagire con $\text{Al}(\text{Et})_3$ ottenendo un materiale fibroso, insolubile. Che è parzialmente alchilato.

