

IDROGENO

H (D, T)

Proprietà

Comportamento chimico

Sintesi (Preparazione)

Principali composti

Principali usi

Informazioni Generali

L'Idrogeno venne riconosciuto per la prima volta come un elemento da Cavendish nel 1776, e così chiamato da Lavoisier. L'idrogeno è l'elemento più importante dell'Universo, infatti dalla sua fusione deriva non solo l'energia prodotta dalle stelle ma derivano anche tutti li altri elementi.

Aspetto

L'Idrogeno è un gas privo di colore, insapore ed inodore.

Presenza in natura

L'idrogeno è presente nel Sole e nelle stelle ed è l'elemento più abbondante nell'universo. Il pianeta Giove è composto per la maggior parte di idrogeno (secondo una teoria, attualmente accettate, l'interno del pianeta, per l'altissima pressione, è costituito da idrogeno metallico). Sul nostro pianeta, l'idrogeno è presente in grandissime quantità legato all'ossigeno nell'acqua ed è presente nell'atmosfera solo in minima parte (meno di 1 parte per milione in volume).

L'idrogeno è preparato commercialmente con diversi metodi: elettrolisi dell'acqua, decomposizione degli idrocarburi, reazione di acidi con alcuni metalli, azione del vapore su idrocarburi, etc.

Usi

Sono utilizzate grandi quantità nel metodo Haber (produzione di ammoniaca) e per l'idrogenazione di oli per formare grassi. Ha inoltre diversi altri utilizzi, inclusa la saldatura e la riduzione di minerali metallici; l'idrogeno liquido è importante negli studi sulle basse temperature (criogenia) e sulla superconduttività dato che il suo punto di fusione è appena sopra lo zero assoluto.

Ruolo Biologico

L'idrogeno è uno degli elementi fondamentali della vita essendo presente in tutte le molecole di rilevanza biologica , ad esempio la molecola del DNA.

Informazioni Generali

Esistono tre isotopi dell'idrogeno: prozio, deuterio e trizio. Il prozio è il comune isotopo con una massa atomica pari a 1; il deuterio, la cui massa atomica è 2, venne scoperto nel 1932 e il trizio, massa atomica 3, nel 1934. Il trizio è instabile con un tempo di dimezzamento di circa 12,3 anni. Il prozio è l'isotopo più abbondante mentre il trizio quello meno abbondante.

Sarebbe possibile basare l'intera economia energetica del pianeta sulla produzione solare e nucleare di Idrogeno, con notevolissimi vantaggi di tipo ambientale, dato che l'Idrogeno non è inquinante, ma gli alti costi dell'Idrogeno paragonati a quelli dei comuni combustibili rendono questa un'ipotesi non realistica al momento.

Caratteristiche chimico-fisiche

Numero atomico	1
Massa atomica relativa ($^{12}\text{C}=12,000$)	1,008
Punto di fusione (K)	14
Punto di ebollizione (K)	20,3
Densità (Kg/m^3)	0,090 (gas, 273 K)
Configurazione elettronica dello stato fondamentale	$1s^1$
Affinità elettronica (KJ/mol)	-72,8
Elettronegatività	2,1
Energia di ionizzazione (eV)	
$\text{H} \longrightarrow \text{H}^+ + \text{e}$	13,6

Isotopi

Nucleo	^1H	^2H	^3H
Massa atomica	1,008	2,014	3,016
Abbondanza naturale	99,99%	0,015%	estremamente bassa
Tempo di dimezzamento	stabile	stabile	12,262 anni

Altre informazioni

Stati di ossidazione

Principale	H^{+1}
Altri	$\text{H}^0, \text{H}^{-1}$

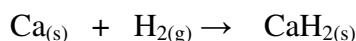
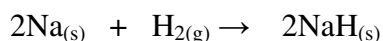
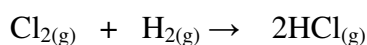
Energie di legame in composti binari dell'idrogeno (KJ/mol)

H-H	453,6
H-F	566
H-Cl	431
H-Br	366
H-I	299

L'idrogeno è l'elemento più abbondante dell'universo (75-80%). E' presente in tracce nell'atmosfera terrestre (da cui tende a sfuggire, vincendo la gravità terrestre) perché costantemente

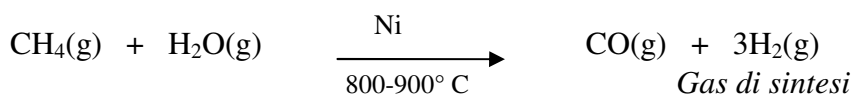
prodotto dall'azione di batteri su vegetali e animali. Al contrario è relativamente abbondante combinato con altri elementi, in particolare come componente dell'acqua (rappresenta lo 0,88% della crosta terrestre, ed è il decimo elemento come abbondanza).

L'idrogeno è certamente l'elemento più importante del sistema periodico. E' in grado di dare tutti i tipi di composti: ionici e covalenti; le proprietà chimiche dell'idrogeno lo rendono un elemento unico e peculiare. Pur avendo la configurazione elettronica tipica degli alcalini (ns^1), è un non metallo che si presenta in forma di molecole biatomiche (H_2) e non presenta analogie con nessun altro elemento. In accordo con la configurazione $1s^1$ acquistando un elettrone diventa isoelettronico con l'He, $1s^2$ (H^-) ricordando il comportamento degli alogeni. E' in grado di reagire con tutti gli elementi esclusi i gas nobili; con i non metalli da legami covalenti e con i metalli da legami ionici (alcalini ed alcalini terrosi), fornendo sia composti stabili, come l'acqua, sia composti estremamente reattivi come i borani: B_2H_6 , CH_4 , NH_3 , H_2O , HF

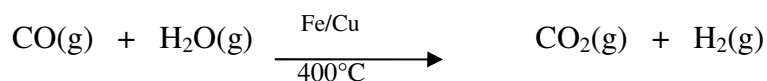


PREPARAZIONE INDUSTRIALE

Reforming degli idrocarburi



Reazione di spostamento:

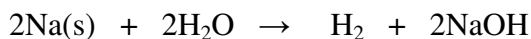


In questo processo può anche essere usato anche coke (importante nel passato).

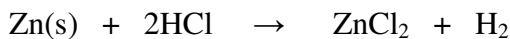
L'idrogeno può essere ottenuto anche attraverso altre vie:

- **Elettrolisi dell'acqua** (purezza >99,95%)

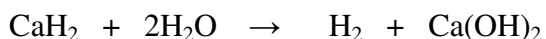
- Metallo attivo con H₂O



- Metallo più acido

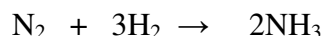


- Idruri più H₂O



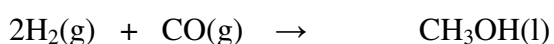
USI INDUSTRIALI

- Sintesi dell'ammoniaca:



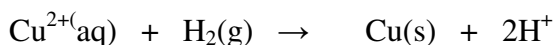
Il 50% dell'idrogeno prodotto viene usato nella sintesi dell'ammoniaca, che a sua volta viene usata, principalmente, per la produzione di fertilizzanti e per la sintesi di HNO₃.

- Sintesi del metanolo



- Estrazione idrometallurgica:

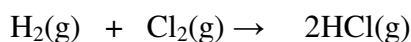
Un terzo dell'idrogeno prodotto viene usato per l'estrazione idrometallurgica del rame e di altri metalli:



I minerali contenenti l'ossido e il solfuro di rame (II) vengono disciolti con acido solforico e quindi attraverso la soluzione si fa gorgogliare l'idrogeno. La reazione è favorita termodinamicamente in quanto il potenziale standard della coppia Cu²⁺/Cⁿ è positivo (E°=+0,34V).

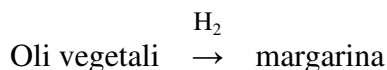
Con questo metodo non è possibile estrarre metalli con potenziali negativi quali Zn e Ni.

- Sintesi di HCl



- Sintesi di idruri (ad esempio: NaH, LiH, NaAlH₄)

- Idrogenazione di sostanze alimentari



- Come combustibile per autotrazione

- Per la produzione di energia elettrica (pile a combustibile)

- Come propellenti per missili (il 1% della produzione USA viene usato per le navette spaziali)

COMPORTAMENTO CHIMICO

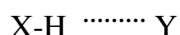
L'idrogeno ha l'originale prerogativa di formare sia il catione H⁺ sia l'anione H⁻

H⁺ è il più semplice ed importante acido di Lewis (il protone è così piccolo ~1,5 · 10⁻³ pm [contro 50÷220 pm di un atomo o ione] che non può esistere libero in sistemi condensati).

H⁻ è un fortissimo riducente ed anche una base fortissima. Ha grandi dimensioni (154 pm), per le difficoltà del singolo protone a trattenere una coppia di elettroni; H⁻ risulta quindi fortemente polarizzabile. La sua capacità riducente è confermata dal suo valore di E°=-2,25V (molto vicino a quello della coppia Na⁺/Na=-2,71V).

E' una base fortissima in quanto è la base coniugata dell'acido H-H (ovviamente debolissimo).

Quando l'idrogeno è legato ad un elemento piccolo e fortemente elettronegativo, quali F, O e N, il legame covalente generato risulta fortemente polarizzato; come conseguenza l'idrogeno risulta portatore di una importante carica positiva e quindi è in grado di interagire elettrostaticamente con un altro atomo fortemente elettronegativo, di un'altra molecola, o anche della stessa molecola, formando un legame *intermolecolare*, nel primo caso, *intramolecolare* nel secondo; questo tipo di interazione viene chiamato legame a idrogeno e indicato solitamente con il simbolismo:



L'atomo di idrogeno fa da ponte fra i due atomi X e Y fortemente elettronegativi; per le sue piccole dimensioni crea nel suo intorno un intenso campo elettrico con il quale può interagire con l'atomo Y. Il legame a idrogeno, pur essendo classificato tra i legami deboli (la sua energia varia tra 2 e 10 Kcal/mol), è determinante nel caratterizzare le proprietà chimico-fisiche delle molecole che sono in grado di formarlo, come ad esempio l'acqua e le macromolecole dei sistemi biologici.

IDROGENO COME SORGENTE DI ENERGIA

L' idrogeno potrebbe divenire il principale combustibile del futuro. Abbonda nei composti presenti sulla terra e brucia senza inquinare, fornendo energia e acqua. La disponibilità delle fonti energetiche non rinnovabili, quali petrolio, gas naturale e carbon fossile sta progressivamente e rapidamente diminuendo mentre negli oceani c'è abbastanza acqua da generare tutto l'idrogeno di cui l'umanità ha bisogno per produrre energia. Il problema importante è che l'idrogeno deve essere estratto dai suoi prodotti e ciò richiede a sua volta energia; risulta quindi fondamentale produrre l'idrogeno ricorrendo a sistemi caratterizzati da basso impatto ambientale; per questo motivo le fonti rinnovabili- solare, eolico, idroelettrico, biomasse- sono chiamate a giocare un ruolo primario. L'ideale sarebbe produrre l'idrogeno da H_2O utilizzando l'energia solare resa utilizzabile da centrali fotovoltaiche: in questo modo disposeremmo di una risorsa di energia virtualmente inesauribile e a basso costo ed ecocompatibile. Altro importante problema legato all'uso dell'idrogeno deriva dalla difficoltà del suo immagazzinamento, in quanto sarebbero necessarie altissime pressioni per usarlo allo stato gassoso, o bassissime temperature per conservarlo allo stato liquido. Anche relativamente ai materiali da usare per i contenitori vi sono problemi legati alle ridotte dimensioni delle molecole di idrogeno che tendono a diffondere attraverso i più comuni materiali. Una strategia alternativa per immagazzinare idrogeno, attualmente molto studiata, è rappresentata dalla sua conversione in idruri metallici, dai quali può essere reversibilmente estratto per riscaldamento.

IDRURI

L'idrogeno si combina con tutti gli elementi per dare idruri binari; in particolare lo fa con tutti gli elementi dei gruppi principali eccetto i gas nobili (anche indio e tallio non hanno tendenza a fornire idruri che risultano quindi poco caratterizzanti).

Relativamente ai metalli di transizione sono stati ottenuti e studiati gli idruri dei lantanidi, degli attinidi e di svariati altri elementi quali: Se, Y, La, Ac, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Tc, Cr, Cu e Zn..

Gli idruri vengono classicamente divisi in: ionici, metallici, covalenti e polimerici:

Ionici	con gli alcalini ed alcalini terrosi
Metallici	con gli elementi di transizione
Covalenti	boro, carbonio, alogeni, etc.
Polimerici	BeH_2

I metalli alcalini e alcalini terrosi reagiscono direttamente con l'idrogeno per formare idruri cristallini con formule stechiometriche MH e MH_2 . Hanno tutti carattere ionico, tranne LiH , MgH_2 che tendono a presentare un legame covalente polarizzato e soprattutto BeH_2 che presenta struttura polimerica.

La reattività chimica cresce dal Li al Cs e dal Ca al Ba, con CaH_2 meno reattivo di LiH .

La reazione di questi due ultimi con acqua può essere usata come utile sorgente di idrogeno. La reazione di NaH è più violenta della reazione diretta di Na con H_2O .

Relativamente agli idruri con gli elementi di transizione, Sc, Y, La, i lantanidi e gli attinidi danno idruri stechiometrici (con caratteristiche ioniche), mentre gli idruri di Ti, Zr e Hf presentano una da forte variabilità in termini di composizione e struttura (strutture interstiziali o metalliche).

V, Nb e Ta danno idruri a composizione variabile e poco stabili.

Molti altri elementi di transizione hanno scarsissime affinità per l'idrogeno e quindi sono stati poco studiati.

Un comportamento quanto mai particolare nei confronti dell'idrogeno lo presenta il Pd che ne può assorbire una quantità, in volume, pari a 950 volte la sua. Come l'idrogeno viene assorbito, diminuisce la conducibilità del metallo fino a diventare semiconduttore a circa $\text{PdH}_{0.5}$. Il palladio rimane duttile anche a grandi quantità di H assorbite. L'idrogeno all'interno del reticolo metallico è estremamente mobile e diffonde rapidamente attraverso il metallo. Questo processo è specifico per H e D, infatti il Pd risulta praticamente impermeabile ad altri gas, anche all'He. Per questo viene usato per separare l'idrogeno da miscele di gas.

Gli idruri degli elementi degli altri gruppi principali tendono a dare molecole covalenti.

Idruri di particolare interesse, nella sintesi organica, sono gli idruri complessi quali ad esempio:

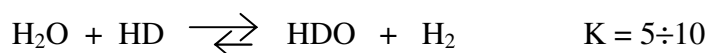


Sono reattivi molto usati per la riduzione ad alcoli di aldeidi, chetoni, esteri, etc.

Deuterio e Trizio

Deuterio

Si ottiene dall'elettrolisi dell'acqua deuterata (D_2O), ottenuta a sua volta da processi di arricchimento elettrolitico di acqua normale:



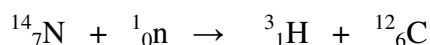
Principali usi:

- come isotopo per marcare sostanze organiche (per poter studiare meccanismi di reazione)
- per preparare solventi deuterati da usare in spettroscopia NMR

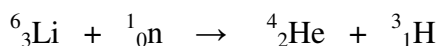
Trizio

È un isotopo radioattivo con un semiperiodo di circa dodici anni ($t_{1/2} = 12,35$ anni); nel processo di decadimento emette β^- a bassa energia (senza emissione di raggi γ).

In natura è presente in un rapporto $1/10^{18}$ atomi di idrogeno; deriva da reazioni nucleari indotte dai raggi cosmici nella atmosfera inferiore, ad esempio:



Artificialmente è ottenuto per irraggiamento con neutroni di ${}^6\text{Li}$ in reattori nucleari:



Risulta essere il radioisotopo meno costoso; la strada più conveniente per conservarlo è farlo reagire con uranio per ottenere UT_3 , dal quale può essere riottenuto per riscaldamento sopra i $400^\circ C$.

Principali usi:

- viene utilizzato nei processi nucleari di fusione a caldo(superjet).
- nella realizzazione delle bombe a idrogeno
- nella sintesi di reagenti organici marcati:



- in studi idrogeologici, per seguire acque sotterranee
- nella sintesi di vernici fosforescenti.

ALCALINI

Li, Na, K, Rb, Cs, Fr

Proprietà

Comportamento chimico

Sintesi (Preparazione) degli elementi

Principali composti

Principali usi

Abbondanza sulla crosta terrestre

Li	poco abbondante
Na	2,64% (6°)
K	2,40% (7°)
Rb	(15°)
Cs	(14°)
Fr	(10 ⁻⁶ ppm)

Per la loro elevata reattività, gli alcalini non sono presenti in natura allo stato elementare, ma sono molto diffusi sotto forma di sali quali cloruri, carbonati, fosfati, solfati, silicati etc. L'acqua del mare contiene NaCl in concentrazione pari al 2,9%; esistono in natura grandi giacimenti di NaCl (salgemma), contenenti KCl e piccole percentuali di LiCl, RbCl, CsCl, originati dalla evaporazione di mari interni (in Sicilia e in Sardegna).

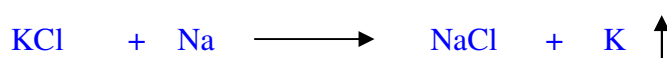
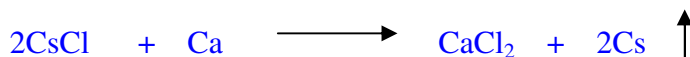
Sono tutti dei tipici metalli, caratteristica che aumenta scendendo lungo il gruppo. Sono dei forti agenti riducenti, in accordo con le loro basse energie di ionizzazione; come gruppo hanno proprietà chimico-fisiche estremamente omogenee (solo il litio presenta qualche differenza), presentando tutti una chimica estremamente semplice, giustificata dalla loro configurazione elettronica: ns¹. Essi hanno tendenza a formare cationi a valenza ionica +1, mentre non danno ioni bivalenti per l'altissimo valore della energia di seconda ionizzazione (circa dieci volte più alta della prima).

Allo stato elementare hanno temperature di fusione e di ebollizione estremamente basse (ad esempio il Cs fonde a 28°C). Sono metalli estremamente duttili e malleabili, inoltre essendo teneri possono essere facilmente incisi, deformati e piegati anche semplicemente con le mani; il litio è il meno duttile e malleabile dei metalli alcalini. Presentano anche bassissima densità: il litio, in particolare, ha una densità di 0,534 g/ml che è la più bassa fra tutti gli elementi non gassosi. Cristallizzano tutti nel sistema cubico a corpo centrato. Appena tagliati presentano superficie metallica argentea (il Cs ha colore giallo-oro), che rapidamente diviene opaca per reazione del metallo superficiale con ossigeno e acqua; per questo motivo vanno conservati in atmosfere inerti (paraffine o gas inerti), ma anche tenuti in queste condizioni presentano sempre superfici scure ed incrostate.

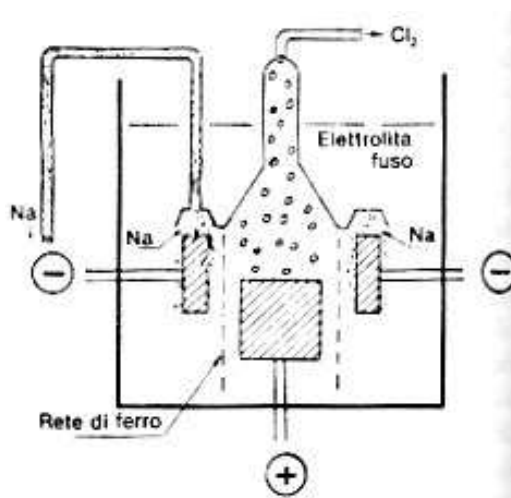
Preparazione degli elementi

Vengono ottenuti per riduzione elettrolitica dei loro alogenuri o idrossidi fusi e per riduzione chimica. Essendo dei fortissimi agenti riducenti, la loro riduzione chimica risulta assai difficoltosa ed è possibile realizzarla soltanto disponendo di un energico agente riducente e spostando verso destra l'equilibrio, che sempre si genera, estraendo costantemente uno dei prodotti.

Ad esempio, è possibile ottenere Cs metallico per riduzione di CsCl fuso con Ca metallico, lavorando a circa 700°C, allontanando per distillazione il Cs che man mano si forma.



Per la preparazione industriale di grandi quantità, che riguarda comunque solo il sodio, questi processi sono poco economici; solo potassio, rubidio e cesio (questi ultimi due in piccole quantità) vengono ottenuti da questa strada. Il sodio viene ricavato con un elevato grado di purezza per via elettrolitica, operando a circa 580°C su di un fuso costituito da NaCl (40%) e da CaCl₂ (60%); quest'ultimo serve ad abbassare la temperatura di fusione del sistema poiché non partecipa ai fenomeni ossidoriduttivi.



Cella elettrolitica per la produzione di Na

Il sodio che si forma al catodo, essendo meno denso del fuso salino, tende a salire verso l'alto dove viene fermato da una grondaia rovesciata che sovrasta l'elettrodo circolare; da qui viene fatto defluire all'esterno e raccolto sotto cherosene. Con un impianto analogo si ottiene industrialmente anche il litio, operando su di una miscela fusa LiCl/KCl. Il francio, dotato di isotopi tutti radioattivi, il più longevo dei quali ha un semiperiodo di 21 minuti, non presenta applicazioni pratiche e, quindi, non viene preparato industrialmente.

Comportamento chimico

Tutti i metalli alcalini reagiscono con l'acqua in reazioni violente e fortemente esotermiche:



Il forte calore sviluppato può provocare l'accensione e l'esplosione dell'idrogeno che si forma nella reazione.

I metalli alcalini riscaldati all'aria reagiscono con questa; il litio è l'unico che reagisce sia con l'ossigeno che con l'azoto, formando LiO_2 e Li_3N , mentre gli altri elementi reagiscono soltanto con l'ossigeno formando ossidi, perossidi e superossidi.

I metalli alcalini presentano la particolarità di essere solubili in ammoniaca liquida, formando soluzioni metallo-ammoniacali che, se diluite, sono colorate in blu e sono modeste conduttrici, mentre, se concentrate, hanno lucentezza bronzea e conducibilità metallica (conducono la corrente come fossero metalli liquidi); in tali soluzioni ammoniacali si ammette la formazione di elettroni solvatati (da molecole di ammoniaca):



Queste soluzioni sono in grado di ridurre composti organici e di attivare polimerizzazioni anioniche di olefine.

Gli atomi dei metalli alcalini hanno la possibilità di formare molecole biatomiche attraverso la formazione di legami covalenti per condivisione degli orbitali ns monooccupati; nei loro vapori esistono percentuali rilevanti di molecole biatomiche M_2 . Il litio è l'elemento che forma le molecole biatomiche più stabili:

energia di legame (KJ/mol)

Li_2	110
Na_2	73,2
K	57,0
Rb	45,0
Cs	44,8

La maggior energia di legame nella molecola di Li_2 può essere attribuita alle minori dimensioni atomiche dell'atomo di litio, che dà legami covalenti più forti, usando orbitali di legame più ridotti.

Il litio si differenzia, inoltre, dagli altri componenti del gruppo per la tendenza a dare legami covalenti polarizzati (come conseguenza delle sue ridotte dimensioni) e a formare interessanti composti metallorganici, quali ad esempio il litiometile e il litiofenile.

Principali composti

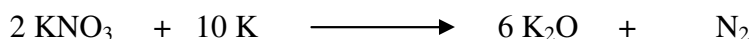
I principali composti degli elementi del primo gruppo sono : **gli idruri, i composti binari con l'ossigeno (ossidi, perossidi e superossidi), gli idrossidi ed i sali.**

- **gli idruri** sono preparati per reazione diretta degli elementi con l'idrogeno a temperature che variano fra i 250 e 350°C per LiH, NaH e KH, e fra 580 e 680°C per RbH e CsH.

Sono solidi ionici, fortemente riducenti, che reagiscono con l'acqua per dare soluzioni basiche e liberare idrogeno molecolare. Sono anche basi estremamente forti essendo l'H⁻ base coniugata dell'acido H-H.

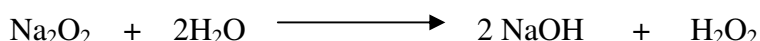
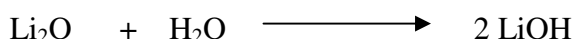
- **composti binari con l'ossigeno**: il prodotto principale della reazione tra i metalli alcalini e l'ossigeno varia scendendo lungo il gruppo; il litio per reazione diretta con ossigeno forma principalmente l'ossido Li₂O, contemporaneamente a piccole quantità di Li₂O₂. Il sodio forma il perossido Na₂O₂ con piccole tracce di superossido NaO₂. Potassio, rubidio e cesio per reazione diretta con ossigeno formano il superossido (KO₂, RbO₂ e CsO₂).

Questo andamento viene spiegato in base all'osservazione che i composti ionici costituiti da cationi e anioni di raggio comparabile sono più stabili di quelli che presentano raggio marcatamente differente; il litio, dando il catione più piccolo, preferisce l'anione O²⁻, il sodio, che da un catione più voluminoso, preferisce l'anione O₂²⁻, mentre gli ultimi tre preferiscono l'anione superossido O₂⁻. Come sopra riportato, solo il litio forma direttamente l'ossido reagendo con l'ossigeno, mentre gli ossidi degli altri metalli alcalini possono essere preparati ad esempio riducendo il nitrato del metallo mediante il metallo stesso:

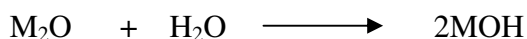


La reazione è condotta riscaldando i reagenti allo stato solido fuori dal contatto con l'aria.

Reagendo con l'acqua gli ossidi dei metalli alcalini formano gli idrossidi, mentre i perossidi formano idrossidi e acqua ossigenata; i superossidi, invece, formano idrossidi, acqua ossigenata ed ossigeno.



- **gli idrossidi**: vengono ottenuti per reazione degli ossidi con acqua:



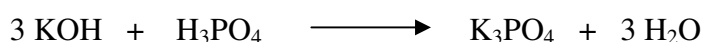
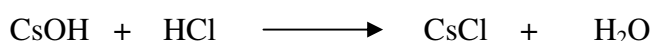
Per riscaldamento, gli idrossidi alcalini passano inalterati allo stato di vapore, eccetto LiOH che decompone formando l'ossido:



In soluzione tutti gli alcalini si comportano da basi forti (sono i più basici di tutti gli idrossidi). Essi reagiscono con gli acidi per dare i sali e con i fenoli per dare i fenati. Assorbono rapidamente CO_2 e H_2S per formare carbonati e solfuri e sono frequentemente impiegati per rimuovere i mercaptani dai derivati del petrolio. Per reazione con gli ossidi anfoteri di Al, Zn, Sn, e Pb danno alluminati, zincati, stannati e piombati; anche l' SiO_2 viene attaccata dagli idrossidi.

Gli idrossidi alcalini più importanti sono quelli di sodio e potassio. NaOH viene prodotto in quantità enormi per elettrolisi di soluzioni di NaCl.

- **sali**: i metalli alcalini per reazione dei loro idrossidi con acidi formano un gran numero di sali, usualmente solubili in acqua;



Alcuni sali dei metalli alcalini rivestono particolare importanza per il vasto impiego industriale: come esempio si possono citare il carbonato di sodio (soda Solvay: viene usata principalmente come base in processi di neutralizzazione, essendo di gran lunga la più economica) e il nitrato di potassio (importante fertilizzante).

Usi

Dal punto di vista tecnologico, sodio e potassio sono gli elementi più importanti del gruppo; tuttavia anche gli altri componenti trovano applicazioni.

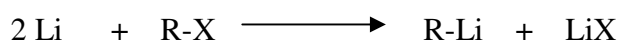
Li

Il litio non abbonda sulla terra e nell'universo, in quanto i processi nucleari che portano alla sua formazione non risultano favoriti.

Il litio differisce considerevolmente dagli altri elementi del gruppo; questa differenza scaturisce dalle piccole dimensioni del catione Li^+ , le quali conferiscono forte potere polarizzante e, quindi, l'attitudine a formare legami tendenzialmente covalenti, anche se polarizzati.

Questo comportamento rende il litio interessante per la sintesi di sostanze metallorganiche estremamente utili in sintesi organica, quali il litiometile e il litiofenile. Legato al carbonio il litio genera un legame covalente polarizzato, con la parte negativa del dipolo localizzata sull'atomo di carbonio; in queste condizioni il carbonio si comporta da nucleofilo nei confronti, ad esempio, del gruppo carbonilico di un'aldeide, portando alla formazione di un legame carbonio-carbonio.

I litio alchili (fenili), che sono reagenti utili e versatili, vengono preparati per reazione di litio con alogenuri organici:



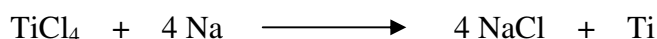
Oltre ad essere degli ottimi agenti nucleofili alchilanti, essi sono anche delle basi forti.

Il litio metallico ha la capacità termica più elevata rispetto ad ogni altro elemento e, per tale ragione, è usato in reattori nucleari sperimentali come mezzo di trasferimento di calore.

Il litio viene usato per la preparazione di materiali ceramici, di vetri speciali e anche per preparare leghe leggere (caratterizzate da elevata resistenza chimica), come ad esempio leghe litio-alluminio, usate in tecnologia aeronautica. I composti di litio sono usati come elettroliti in alcune pile a secco e negli accumulatori poiché anche a temperature estreme hanno vite molto lunghe. Alcuni sali di litio, in particolare il carbonato, presentano attività antidepressiva e quindi vengono impiegati nel trattamento di alcuni tipi di disordini mentali. I saponi al litio, sali di litio di acidi carbossilici a lunga catena, si utilizzano come addensanti di lubrificanti per applicazioni ad alta temperatura, in quanto presentano punto di fusione più elevato dei più convenzionali sali di sodio e potassio. Altri composti importanti del litio sono gli idruri, in particolare il LiH e LiAlH₄.

Na

Il sodio è il più importante ed usato degli alcalini; il suo composto più rilevante è il cloruro di sodio, da cui vengono ottenuti il cloro ed il sodio stesso. I suoi sali sono essenziali per la vita. Il sodio metallico viene impiegato come agente riducente in sintesi organica nella produzione di farmaci e di coloranti e in metallurgia nella produzione di certi metalli, come titanio e zirconio:



Il sodio viene usato nella produzione di vetri e di leghe; viene anche adoperato nella produzione di lampade per ottenere luce gialla. Analogamente al litio, esso trova impiego come fluido per il trasferimento del calore in reattori nucleari (il NaK, una lega di sodio e potassio, è un importante materiale conduttore di calore)

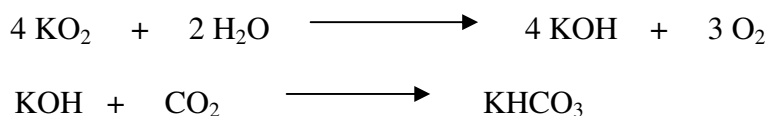
I composti più importanti del sodio sono:

- NaOH: usato come base forte nella produzione di detergenti, saponi, carta, etc.
- Na₂CO₃ : impiegato come sostituto di NaOH, perché meno costoso, e quando si deve usare una base più debole.
- NaHCO₃: adoperato come lievito per il pane ed altri usi domestici.
- NaClO: utilizzato come agente sbiancante e per sterilizzare.
- Na₂O₂: usato come agente ossidante in chimica organica; trattato con acido solforico libera acqua ossigenata.
- NaH e NaBH₄: sfruttati come riducenti in chimica organica.

K

Il potassio è uno dei tre “elementi primari” (con N e P) indispensabili alla vita vegetale; i suoi sali, usati come fertilizzanti, vengono prodotti in milioni di tonnellate (principalmente KNO₃ e K₂SO₄). KNO₃ è impiegato nella produzione di polvere da sparo. Grandi quantità di potassio vengono usate

per la produzione di superossido, il quale viene utilizzato per produrre O₂ e catturare CO₂, nelle maschere a ossigeno o in ambienti particolari quali sommergibili o navette spaziali:



Rb

Essendo il rubidio facilmente ionizzabile, è stato preso in considerazione il suo utilizzo nella realizzazione di propulsori ionici per veicoli spaziali (tuttavia il cesio e lo xeno si sono rivelati più efficienti a questo scopo).

Tra gli altri usi rientrano quelli di:

- fluido di raffreddamento nelle turbine,
- degasatore nella valvole termoioniche,
- componente di fotocellule,
- realizzazione di vetri speciali.

Uno ioduro misto di argento e rubidio (RbAg₄I₅) è il composto che a temperatura ambiente possiede la più elevata conduttività elettrica di tutti i composti ionici cristallini; questo lo rende utile nella realizzazione di batterie a film sottile ed in altre applicazioni analoghe. I sali di rubidio sono usati per colorare in rosso-violetto i fuochi d'artificio.

Cs

L'uso più importante del cesio è negli orologi atomici, che hanno una precisione di un secondo in molte migliaia di anni.

Come altri elementi del gruppo 1, il cesio ha una grande affinità per l'ossigeno e si usa come sua trappola nei tubi a vuoto.

Esso è impiegato anche nella produzione di celle fotoelettriche.

Il cesio si usa anche come catalizzatore nell'idrogenazione di alcuni composti organici.

Gli isotopi radioattivi di cesio si usano in medicina per trattare alcuni tipi di cancro.

Il fluoruro di cesio è largamente usato in chimica organica come base e come sorgente di ioni fluoruro anidri.

ALCALINO TERROSI

Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra

Proprietà

Comportamento chimico

Sintesi (Preparazione) degli elementi

Principali composti

Principali usi

Abbondanza sulla crosta terrestre

Be	poco abbondante
Mg	1,94% (8°)
Ca	3,99% (5°)
Sr	$3,7 \cdot 10^{-2}$ (15°)
Ba	$4,2 \cdot 10^{-2}$ (14°)
Ra	(10^{-6} ppm)

Sono dei tipici metalli (eccettuato il Be) e come gli alcalini sono dei forti riducenti.

Per la loro elevata reattività non sono presenti in natura allo stato elementare, ma si trovano sotto forma di sali quali cloruri, carbonati, fosfati, solfati ecc...

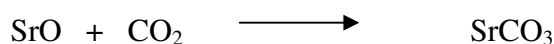
Allo stato elementare hanno temperatura di fusione e di ebollizione più alta rispetto a quella degli alcalini, questo perché avendo due elettroni di valenza ed un nucleo contenente una carica positiva addizionale danno luogo alla formazione di legami metallici più forti.

Sono inoltre più duri e densi sempre rispetto agli alcalini. Gli elettroni di valenza degli alcalini terrosi risentono di una carica nucleare efficace più alta rispetto agli alcalini e quindi hanno raggi atomici minori ed energia di ionizzazione più alta. Nonostante le energie di ionizzazione più alte, rispetto agli alcalini, tutti i metalli alcalino terrosi (eccettuato il Be) formano composti ionici sotto forma di cationi aventi carica 2+, questo perché hanno una energia di seconda ionizzazione non troppo elevata (circa doppia rispetto alla prima) e danno composti ionici con altissima energia reticolare.

Il berillio si comporta in modo diverso, rispetto agli altri elementi del gruppo, perché la quantità di energia necessaria a rimuovere due elettroni da questo atomo piccolo è così grande che esso non forma mai ioni Be^{2+} ma i suoi legami sono sempre covalenti polari; questo anche per le ridotte dimensioni del catione, che è in grado di creare un intenso campo elettrico.

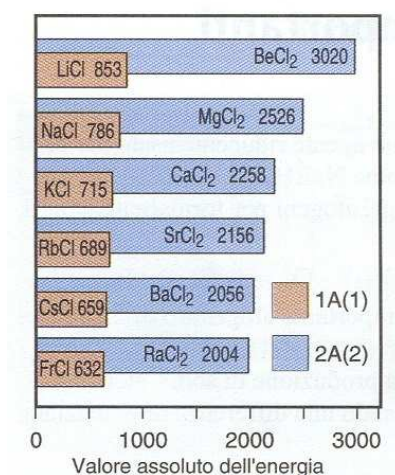
Eccettuati Be e Mg che formano rivestimenti di ossido aderenti, i metalli alcalino terrosi reagiscono con H_2O per liberare H_2 ed idrossidi.

I loro ossidi sono fortemente basici (tranne BeO , che ha comportamento anfotero) e reagiscono con gli ossidi acidi per formare sali

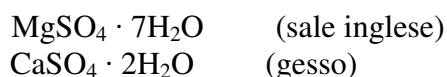


I carbonati naturali, quali calcari e marmi, sono importantissimi materiali strutturali e fonti industriali degli elementi del gruppo.

I metalli alcalino terrosi sono reattivi perché le alte energie reticolari di questi composti compensano la grande energia di ionizzazione totale necessaria per formare il catione $2+$. I sali degli elementi di questo gruppo hanno energie reticolari molto più alte di quelle dei sali degli alcalini, perché i loro cationi, oltre ad essere doppiamente carichi, sono più piccoli:

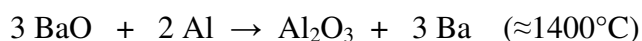
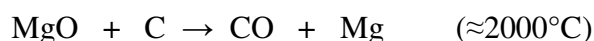
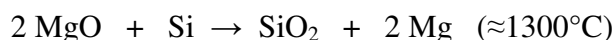


Questo comporta che essi sono meno solubili dei corrispondenti sali alcalini (è una delle differenze più marcate tra le proprietà dei composti alcalini e alcalino terrosi). I cationi alcalino terrosi hanno densità di carica maggiore (più piccoli e con carica $2+$) e anche se questo aumenta i calori di idratazione, aumenta ancor di più le energie reticolari. Infatti la maggior parte dei fluoruri, dei carbonati, dei fosfati e dei solfati degli alcalino terrosi sono insolubili a differenza dei corrispondenti sali degli alcalini. Molti sali alcalino terrosi, come conseguenza della alta attrazione ione-dipolo degli ioni 2^+ per l'acqua, tendono a cristallizzare sotto forma di idrati:

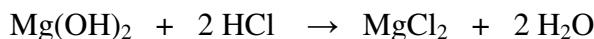
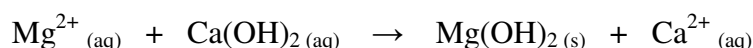


Sintesi degli elementi

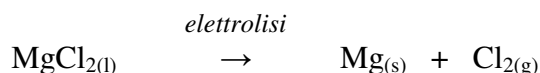
Si preparano, in genere, per elettrolisi dei loro cloruri fusi (il magnesio, che è l'elemento tecnologicamente più importante del gruppo si prepara industrialmente per elettrolisi), ma possono essere ottenuti anche dai loro cationi per riduzione chimica con sodio o con altri elementi:



Per il magnesio il metodo elettrolitico sfrutta come materia prima l'acqua di mare (che lo contiene in percentuale pari allo 0.7%); in un primo tempo si precipita l'idrossido usando l'idrossido di calcio:



Infine il cloruro di magnesio, debitamente essiccato, viene introdotto nelle celle elettrolitiche; il magnesio si raccoglie al catodo ed il cloro all'anodo:



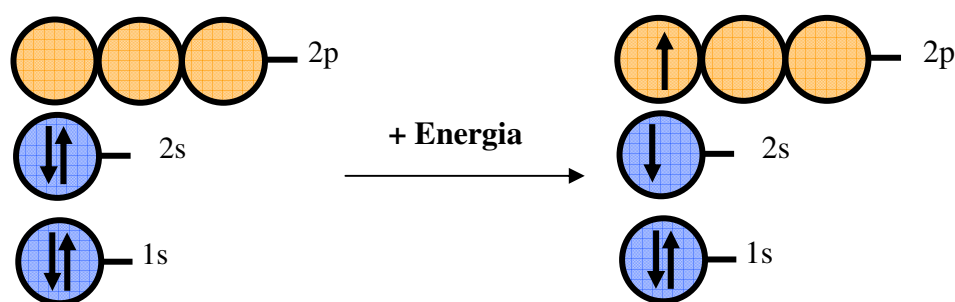
Il magnesio è un metallo bianco argento che una sottile ed aderente pellicola superficiale di ossido protegge dall'ossidazione ulteriore all'aria, conferendogli un aspetto grigio opaco. Puro è molto tenero e la sua densità non raggiunge i due terzi di quella dell'alluminio. Le sue leghe, al contrario, sono fortissime e vengono ampiamente usate in applicazioni che esigono leggerezza e robustezza, per esempio nella industria aeronautica (leghe con Al, Zn, Mn.....).

Attualmente è più costoso dell'alluminio (che è abbondante sulla crosta terrestre, 7,5%, ma uniformemente distribuito in bassa concentrazione), ma al contrario di quest'ultimo è presente nelle acque del mare (da cui facilmente può essere estratto, in quantità illimitate).

Comportamento Chimico

Il magnesio ma soprattutto il berillio, hanno proprietà anomale rispetto agli altri componenti il gruppo, avendo tendenza a dare legami di tipo covalente polare. Infatti in particolare il berillio non dà luogo, come già detto, alla formazione di Be^{2+} in analogia con il comportamento degli altri elementi del gruppo, ma forma appunto legami covalenti polari come ad esempio in BeH_2 e BeCl_2 . Anche BeF_2 , il più "ionico" composto del Be ha una temperatura di fusione relativamente bassa e quando è allo stato fuso ha una bassa conducibilità elettrica.

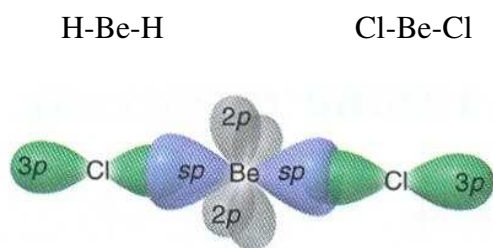
In queste molecole (BeH_2 , BeCl_2 e BeF_2) il Be, con soltanto due elettroni di valenza non raggiunge l'ottetto elettronico completo; per dare legame usa uno stato di bivalenza, che raggiunge promuovendo un elettrone dall'orbitale 2s ad un orbitale 2p:



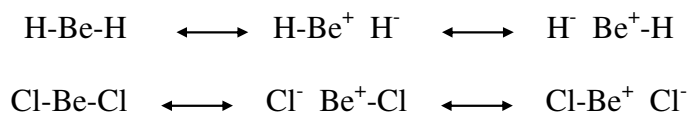
stato fondamentale

stato di bivalenza

I due orbitali 2s e 2p danno luogo ad un'ibridazione digonale (sp); per sovrapposizione di questi due orbitali, sp , con gli orbitali 1s dei due elettroni di H (in BeH_2) o con gli orbitali 3p di due atomi di cloro (in BeCl_2), l'atomo di Be realizza due legamenti covalenti, formando molecole lineari:



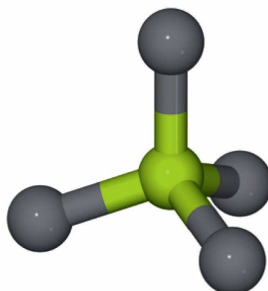
Tuttavia per l'elevata differenza di elettronegatività degli atomi, i legami risultano fortemente polarizzati e quindi per una descrizione più accurata dovremmo ricorrere alla struttura di risonanza:



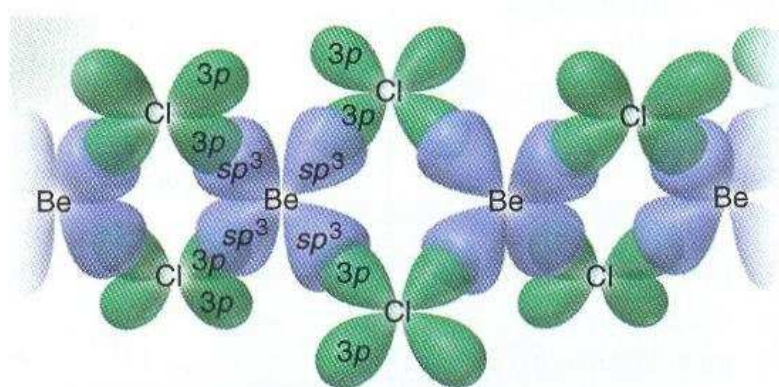
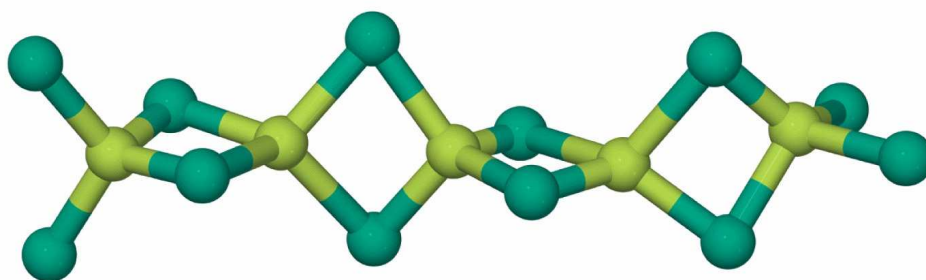
Il berillio in questi composti ha ancora a disposizione due orbitali 2p vuoti con i quali può legarsi a ioni o gruppi di atomi accettando due doppietti (lone pairs); quindi il berillio è in grado di realizzare quattro legami, e la sostanza si comporta da acido di Lewis:



In questo processo il berillio cambia ibridazione da sp a sp^3 :

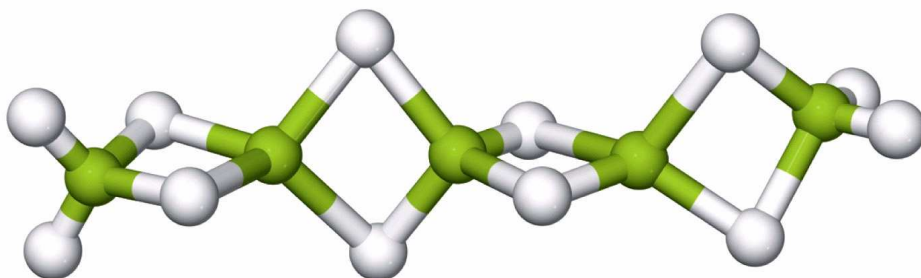


L'ibridazione sp^3 per il berillio è presente anche in BeCl_2 e in BeH_2 , allo stato solido (le molecole libere esistono solo allo stato di vapore); infatti a temperatura ambiente i composti BeX_2 si presentano come macromolecole:

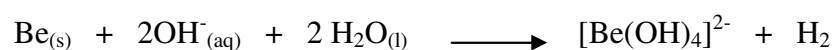


orbitali coinvolti nella formazione dei legami in BeCl₂ allo stato solido

Anche l'idruro ha struttura polimerica:



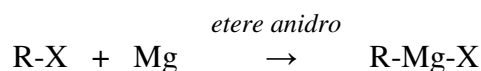
Altro comportamento anomalo del berillio è il suo comportamento anfotero:



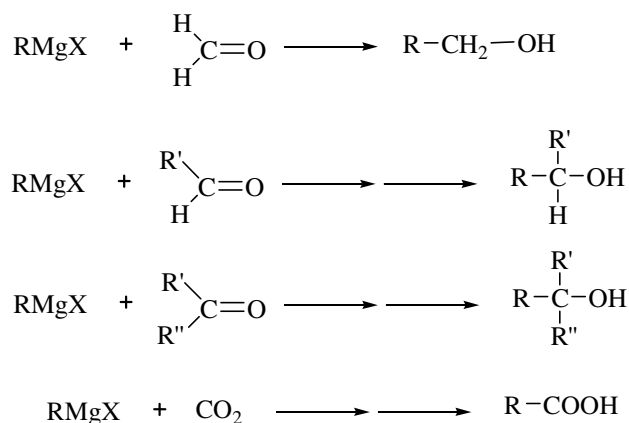
Con l'acqua non reagisce neanche ad alta temperatura; si forma uno strato superficiale di ossido che protegge la parte sottostante.

Anche il magnesio, pur formando preferibilmente composti ionici, dà legami di tipo covalente polarizzato, fornendo, ad esempio, alogenuri di alchilmagnesio (Reattivi di Grignard). Questi reattivi hanno un incomparabile valore in sintesi organica e sono certamente i reagenti organometallici più usati per la facilità con cui possono essere preparati e per la loro versatilità nella sintesi.

Sono preparati per reazione degli alogenuri alchilici con magnesio in trucioli:



Sono probabilmente i reagenti più versatili per la formazione di legami carbonio-carbonio:



Magnesio e calcio

I membri di gran lunga più importanti di questo gruppo, dal punto di vista tecnologico, sono il magnesio ed il calcio. Il primo è, inoltre, fondamentale per la vita essendo presente nella clorofilla e quindi coinvolto nella fotosintesi; il calcio è l'essenza della rigidità e della costruzione: è, infatti, il catione presente nel nostro scheletro, nel guscio dei crostacei, nel cemento, nella calce ecc...

Il magnesio presenta proprietà metalliche più pronunciate rispetto al berillio ed i suoi composti sono essenzialmente ionici, con carattere covalente in certi casi.

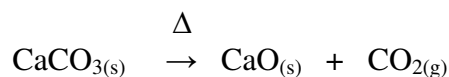
Per reazione con ossigeno forma MgO che presenta natura refrattaria sorprendente: infatti fondendo solo a 2800°C resiste ad altissime temperature. La sua elevata stabilità è riconducibile al piccolo raggio ionico e alla doppia carica sia di Mg^{2+} che di O^{2-} , che consentono un'elevatissima interazione elettrostatica tra i due ioni.

Inoltre conduce benissimo il calore ma debolmente l'elettricità, per cui è un buon isolante per stufe elettriche.

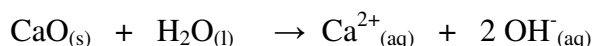
Altro composto importante è l'idrossido di magnesio: è una base poco solubile in acqua per cui forma sospensioni colloidali bianche, è noto come latte di magnesia e viene usato contro l'acidità gastrica. Anche il solfato di magnesio viene usato come farmaco per le sue proprietà purganti.

A buona ragione è certamente la clorofilla il composto più importante del magnesio (la clorofilla cattura l'energia solare e ne incanala l'energia verso la fotosintesi). Il magnesio ha un ruolo importante anche nel generare energia nelle cellule viventi: ad esempio partecipa alla contrazione muscolare.

Il calcio ha un carattere metallico più deciso di quello del magnesio. Il suo composto principale è il carbonato di calcio, il quale sottoposto a riscaldamento si decompone in ossido di calcio o "calce viva" e CO_2 :

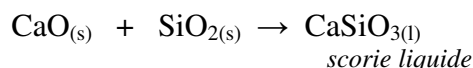


Il nome calce viva gli deriva dalla reazione esotermica che fornisce per reazione con acqua:



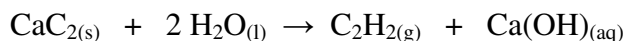
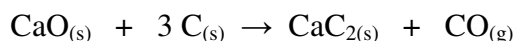
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ viene chiamata calce spenta.

L'ossido di calcio viene prodotto in tutto il mondo in quantità enormi; circa il 40% serve in siderurgia :



Per produrre una tonnellata di ferro occorrono circa 50 Kg di calce (è il quinto prodotto chimico sintetizzato industrialmente).

L'ossido di calcio viene usato per produrre il carburo di calcio:



I cementi fondamentalmente sono costituiti da miscele di ossido di calcio, silicati di calcio e silicati di calcio e alluminio.

Il corpo umano di un adulto contiene circa 1 Kg di calcio, per la maggior parte sotto forma di fosfato di calcio insolubile (nelle ossa) come anche di ioni Ca^{2+} nei fluidi cellulari.

Usi

Be (p.f.= 1278°C)

Il berillio è un metallo leggero e tenace.

Il berillio è usato come legante nella produzione di rame-berillio (grazie alla sua capacità di assorbire grandi quantità di calore). Le leghe rame-berillio sono usate in un'ampia gamma di applicazioni per via della loro conducibilità elettrica e termica, alta resistenza e durezza, proprietà diamagnetiche, oltre che alla resistenza a corrosione e fatica. Queste applicazioni includono la produzione di: elettrodi per la saldatura a punto, molle, attrezzi che non producono scintille e contatti elettrici.

Grazie alla loro rigidità, leggerezza e stabilità dimensionale in un ampio raggio di temperature, le leghe rame-berillio sono usate nell'industria aerospaziale e militare come materiali strutturali leggeri per la fabbricazione di aerei supersonici, missili, veicoli spaziali e satelliti per telecomunicazioni.

Sottili fogli di berillio vengono usati negli strumenti diagnostici a raggi X per filtrare la luce visibile e permettere solo ai raggi X di venire rilevati.

Nel campo della litografia a raggi X, il berillio viene usato per la riproduzione di circuiti stampati microscopici.

Poiché ha una ridotta sezione di cattura e assorbe poco i neutroni termici, l'industria nucleare usa il berillio nei reattori come moderatore e riflettore di neutroni.

Il berillio è inoltre utilizzato nella costruzione di giroscopi, parti di computer, molle per orologeria e strumenti dove leggerezza, rigidità e stabilità dimensionale sono richieste.

L'ossido di berillio è utile in molte applicazioni che richiedono un eccellente conduttore di calore, con alta forza e durezza, un alto punto di fusione, e che agisca come isolante elettrico.

Composti al berillio venivano usati nei tubi delle lampade a fluorescenza, ma questo uso fu abbandonato per via della berilliosi che colpiva gli operai addetti alla loro produzione.

I suoi composti sono tossici

Mg

Attualmente è più costoso di Al, ma al contrario di quest'ultimo è presente sulla terra in quantità inesauribile (nel mare).

E' l'elemento più importante del gruppo dal punto di vista tecnologico.

I composti di magnesio, soprattutto l'ossido di magnesio, sono usati principalmente come materiale refrattario nei rivestimenti delle fornaci per la produzione di ferro e acciaio, metalli non ferrosi, vetro e cemento. L'ossido di magnesio e altri composti sono usati anche in agricoltura e nell'industria chimica e delle costruzioni. L'utilizzo principale di questo elemento è come additivo nelle leghe con l'alluminio. Queste leghe alluminio-magnesio sono utilizzate soprattutto nelle lattine per le bevande. Le leghe di magnesio sono usate anche per alcuni componenti strutturali delle automobili e dei macchinari. Un altro impiego di questo metallo è per aiutare la rimozione dello zolfo dal ferro e dall'acciaio.

Il magnesio, come l'alluminio, è resistente e leggero, ed è spesso usato per la produzione di cerchioni per le ruote delle auto, i famosi "cerchi in lega".

Combinato in lega, questo metallo è essenziale per le costruzioni elicotteristiche, aeronautiche e missilistiche.

Quando utilizzato come agente legante, questo metallo incrementa le proprietà meccaniche, fabbricative e di saldatura dell'alluminio.

Viene impiegato come additivo nei propellenti convenzionali e per la produzione di grafite nodulare nella produzione di ghisa.

Agente riduttivo per la produzione di uranio puro e di altri metalli, partendo dai loro sali.

L'idrossido di magnesio viene usato nel latte di magnesia, il cloruro di magnesio e il solfato di magnesio nei Sali di Epsom, e il magnesio citrato viene impiegato in medicina.

La magnesite bruciata è utilizzata come rivestimento refrattario nelle fornaci.

Il magnesio brucia alla temperatura di 2200°C, e questo lo rende una valida fonte di luce per razzi di segnalazione.

Altri impieghi includono i flash fotografici (ora sostituiti dai flash elettronici), i giochi pirotecnici e le bombe incendiarie.

La lega Mg-Th è resistente ad altissime temperature (torio presente per il 3%)

Usi del magnesio in leghe ad alte prestazioni

- Alluminio: unito a zinco e silicio aumenta la resistenza della lega, senza influenzare considerevolmente il comportamento al creep ad alta temperatura.
- Rame: aumenta la fluidità allo stato fuso sostituendo a questo scopo il berillio (bandito per la sua tossicità).
- Manganese: aggiunto in piccole dosi, serve a segregare le impurità di ferro, responsabili di una forte corrosione anodica a contatto con l'acqua salata.
- Terre rare: i metalli del gruppo dei lantanidi (cesio in particolare) e l'ittrio aumentano fortemente la resistenza delle leghe di magnesio alle alte temperature attraverso la formazione di precipitati duri e altofondenti, mentre lo scandio aumenta il punto di fusione della lega.
- Torio: aggiunto alle leghe magnesio-zinco, aumenta la resistenza alle alte temperature, ma è altresì usato raramente per la sua radioattività.
- Zirconio: usato come affinatore di grano.
- Argento: aggiunto alle leghe magnesio-terre rare ne aumenta considerevolmente la resistenza a tutte le temperature.
- Scandio: migliora la resistenza al creep quando forma precipitati; se entra solo in soluzione, aumenta il punto di fusione complessivo della lega stessa.
- Litio: conferisce al magnesio caratteristiche meccaniche inferiori, ma permette di raggiungere densità di 1,3 chilogrammi al decimetro cubo.
- Calcio: diminuisce la densità.

Ca

Il calcio è fondamentale per la vita: una mancanza di tale sostanza rallenta la formazione e la crescita di ossa e denti, e provoca il loro indebolimento; viceversa, un eccesso di calcio nella dieta porta alla formazione di calcoli renali.

La vitamina D è necessaria all'organismo per assorbire il calcio dagli alimenti. I latticini ne sono un'ottima fonte.

Usato come agente riducente nell'estrazione mineraria di torio, uranio e zirconio.

Viene usato in leghe con piombo, alluminio, berillio, rame e magnesio.

La calce viva viene utilizzata nella produzione di vetri, in edilizia e nel trattamento delle acque.

Elementi del Gruppo 13

B, Al, Ga, In, Tl

Proprietà

Comportamento chimico

Preparazione degli elementi

Principali composti

Principali usi

Abbondanza sulla crosta terrestre

Boro: ($5 \cdot 10^{-3}\%$) (non metallo)

Alluminio: (8,5%)	} metalli
Gallio: ($1,5 \cdot 10^{-3}\%$)	
Indio: (poco presente)	
Tallio: (poco presente)	

Anche gli elementi del gruppo 13 non sono abbastanza inerti per trovarsi in natura liberi allo stato elementare. Il boro si trova in natura, principalmente, sotto forma di borati ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaB}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), l'alluminio (che è il metallo più diffuso sulla crosta terrestre) si trova sotto forma di silicati (KAlSi_3O_8) e di allumina (Al_2O_3), mentre i sali di Ga, In e Tl si trovano in tracce nei minerali di Zn, Al, Cr e Fe.

Hanno proprietà metalliche nettamente attenuate rispetto agli elementi dei gruppi 1 e 2; il boro è il meno metallico (in realtà è un semimetallo) e in tutti i suoi composti dà legami covalenti (non è mai presente nella forma ionica B^{3+} , e anche con il fluoro dà una molecola contenente essenzialmente legami covalenti). Scendendo lungo il gruppo il carattere metallico aumenta e quindi parallelamente anche la tendenza a dare composti ionici. Tutti gli elementi del gruppo hanno valenza 3, valenza ionica o covalenza, in quanto possono facilmente promuovere un elettrone dall'orbitale s al p (per raggiungere la trivalenza). Indio e tallio possono presentare anche valenza ionica +1.

Tutti gli elementi di questo gruppo possono essere ottenuti dai loro composti mediante riduzione chimica ad alta temperatura (impiegando K, Na, Mg, etc.) o mediante riduzione elettrolitica.

BORO

Il boro è un elemento con proprietà uniche ed estremamente interessanti. È un elemento importantissimo sia per i chimici teorici che per i chimici industriali e per le tecnologie ingegneristiche.

È il solo non metallo del gruppo 13 e mostra molte proprietà simili a quelle del suo vicino carbonio e del suo diagonalmente collegato silicio. Così come il C e il Si, ha una marcata propensione a formare composti molecolari, contenenti legami covalenti ed anche catene, ma si differenzia

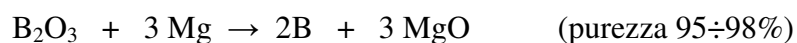
profondamente da essi avendo un elettrone di valenza in meno (tre) rispetto agli orbitali di valenza, situazione chiamata di “deficienza elettronica”; questa situazione ha un effetto dominante sulla sua chimica.

In natura è presente principalmente sotto forma di borati e borosilicati (con litio e berillio, il boro è uno degli elementi leggeri meno abbondanti della crosta terrestre: $5 \cdot 10^{-3}\%$).

Preparazione del boro

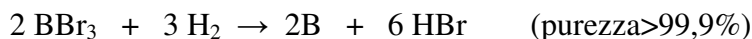
Il boro, come tutti gli elementi del gruppo, può essere ottenuto allo stato elementare per riduzione chimica dei suoi alogenuri o ossidi, oppure per elettrolisi di un suo sale allo stato fuso, ma anche per decomposizione termica di suoi derivati di non elevata stabilità:

- riduzione con metalli del suo ossido ad alte temperature:



(possono essere usati anche: Li, Na, Be, Ca)

- riduzione di composti volatili del boro con H_2 :

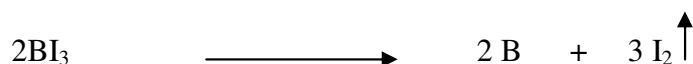


È il metodo che permette di ottenere boro con la più alta purezza (può essere usato anche BCl_3)

- riduzione elettrolitica dei borati o tetrafluoroborati fusi (e.g. KBF_4) in presenza di KCl/KF a 800°C . (purezza c.a. 95%)

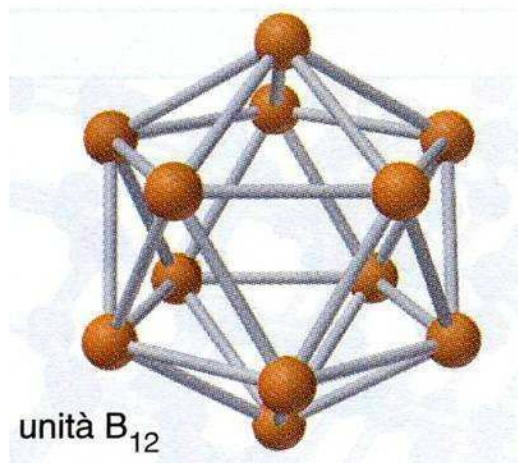
- decomposizione termica di idruri di boro e alogenuri (B_2H_6 , BI_3):

I derivati del boro fatti passare ad elevata temperatura ($800\text{-}1000^\circ\text{C}$), allo stato gassoso su di un filamento di tungsteno, riscaldato elettricamente a circa 1600°C , si decompongono e depositano sul filamento boro elementare:



Anche questa strada permette di ottenere boro ad elevata purezza; i cristalli di boro sono neri ed hanno una durezza poco inferiore a quella del diamante.

Il boro elementare presenta allo stato solido molte forme allotropiche, nelle quali è possibile individuare come unità ripetitiva una struttura icosaedrica (20 facce) B_{12} :



Principali Composti

Il boro forma composti con gli alogeni, con l'ossigeno, con lo zolfo, con l'idrogeno e con molti metalli. La chimica del boro è estremamente complessa ed interessante dato che i suoi composti trovano applicazione nei settori più disparati, dalla sintesi organica, alla catalisi industriale, alle tecnologie elettroniche, etc. Le proprietà particolari del boro, e quindi dei suoi composti, derivano dalle piccole dimensioni dell'atomo, dai suoi elevati valori di energia di ionizzazione ed elettronegatività e dalla "deficienza elettronica".

Le principali classi di composti del boro sono:

- 1) boruri (di metalli e non metalli)
- 2) borani
- 3) boroalogenuri e loro addotti
- 4) oxoderivati (ossidi e acidi borici)
- 5) organoboro derivati (B-N)

Boruri

I boruri dei metalli sono estremamente duri, chimicamente inerti, ottimi materiali refrattari con punti di fusione che superano quelli dei metalli genitori. Ad esempio i diboruri di Zr, Hf e Ti, caratterizzati, tra l'altro da altissima conducibilità, hanno punti di fusione vicini o superiori ai 3000°C. TiB₂ ha un punto di fusione di 2980°C e la sua capacità di condurre è superiore cinque volte a quella del metallo.

I boruri dei metalli sono ottenuti in genere come polveri ma possono essere ottenuti nella forma voluta mediante le tecniche standard metallurgiche e ceramiche.

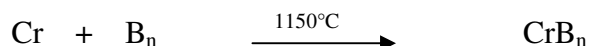
TiB₂, ZrB₂ e CrB₂ trovano applicazione nella preparazione di lame per turbine, per la costruzione di camere di combustione e di parte di razzi sottoposte a stress termico. Vengono usati anche per preparare reattori per processi ad alta temperatura ed anche per ottenere elettrodi per processi industriali.

Trovano applicazione anche in campo nucleare per l'alta capacità di assorbire neutroni termici e neutroni ad alta energia, come moderatori dei processi di fissione.

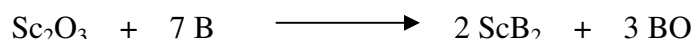
Sono disponibili molti processi per ottenere i boruri, i quali, tuttavia, per le alte temperature necessarie e per la loro bassa volatilità risultano difficili da preparare e da purificare.

Le principali vie per le loro sintesi sono.

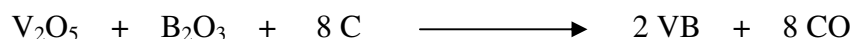
- diretta combinazione degli elementi.



- riduzione di ossidi di metalli con boro:



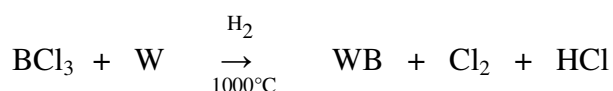
- co-riduzione di ossidi con carbone ad alta temperatura:



- co-riduzione di ossidi misti con metalli:



- riduzione di un alogenuro con il metallo, in presenza di idrogeno:



La stechiometria dei boruri varia da metallo a metallo, le più comuni sono: M_2B , MB , MB_2 , MB_4 e MB_6 .

Come esempio di boruro con un nonmetallo consideriamo, per la sua importanza, il carburo di boro ($\text{B}_4\text{C} \Rightarrow \text{B}_{12}\text{C}_3$); lo si ottiene per riscaldamento del boro con carbonio ad alta temperatura:



È una sostanza ad alto punto di fusione con una durezza simile a quella del diamante. È costituito da gruppi B_{12} mantenuti insieme da atomi di carbonio. Viene usato come materiale abrasivo e come polvere per pulire superfici.

Borani

Sono composti binari del boro con l'idrogeno, sono stati caratterizzati 25 borani neutri B_nH_m e molti più borani anioni $B_nH_m^{x-}$.

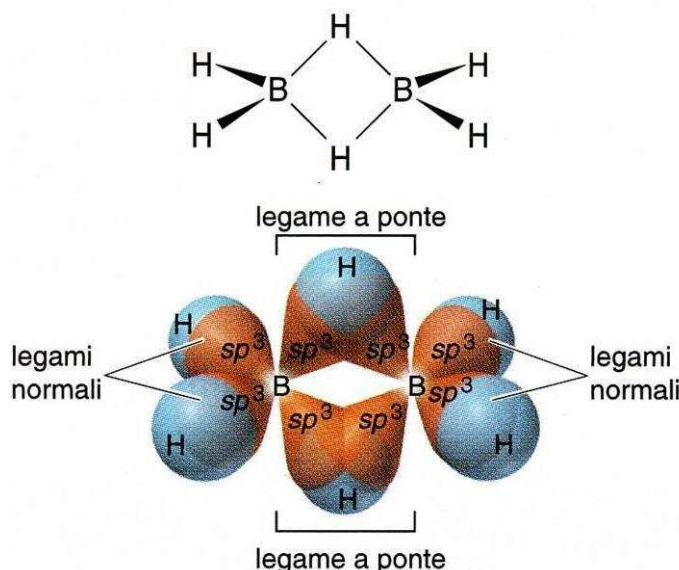
L'interesse legato a queste sostanze deriva da tre fattori:

- le sorprendenti strutture coinvolte
- la loro inusuale stechiometria che richiede modifiche alla teoria classica degli orbitali molecolari.
- la versatile reattività chimica che ne fa interessanti reagenti in sintesi organica.

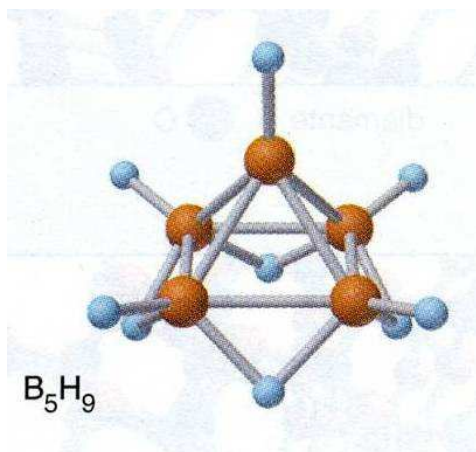
I borani sono composti incolori, diamagnetici, di moderata stabilità termica. I membri più leggeri sono gassosi a temperatura ambiente ma all'aumentare del peso molecolare diventano liquidi e solidi.

I borani chimicamente sono estremamente reattivi e molti di essi si infiammano spontaneamente in aria; sono reagenti estremamente versatili e molto usati.

Il più importante dei borani è il diborano, anche perché tutti gli altri sono ottenuti direttamente o indirettamente da lui; è certamente uno dei reagenti chimici più utili e studiati. La sua struttura è molto particolare dato che per poterla giustificare dobbiamo ricorrere ad un tipo di legame molto inusuale: *il legame a tre centri e due elettroni*. Nel diborano esistono due tipi di legami B-H, il primo è un tipico legame covalente, realizzato mediante la condivisione di una coppia di elettroni; questi legami riguardano i quattro atomi di idrogeno "esterni", giacenti sullo stesso piano dei due atomi di boro. In questo modo abbiamo usato due degli elettroni di valenza di ciascun atomo di boro, che nella molecola risultano ibridati sp^3 . L'altro tipo di legame è relativo agli altri due atomi di idrogeno "a ponte" tra i due atomi di boro (localizzati sopra e sotto il piano definito dagli altri sei atomi componenti la molecola); ognuno di essi è legato ai due atomi di boro soltanto da due elettroni, i quali uniscono i due atomi di boro tramite il ponte costituito dall'atomo di idrogeno:



Struttura del diborano B₅H₉:

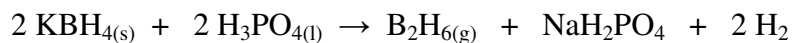


Il diborano può essere ottenuto attraverso le seguenti vie
:

- per reazioni di I₂ con NaBH₄ in diglima [(CH₃O-CH₂-CH₂)₂O]:

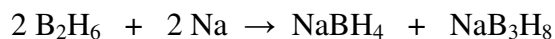
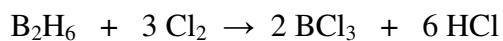
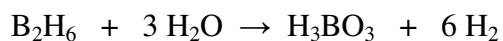


- per reazione di un tetraidruro con un acido anidro:

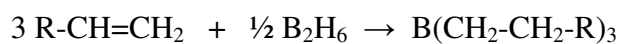


Reazioni del diborano

E'una sostanza molto reattiva, reagisce con l'acqua, con i metalli e con i non metalli:

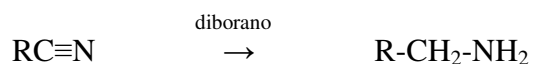
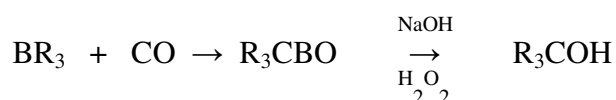
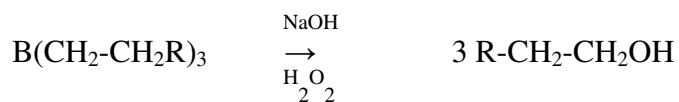
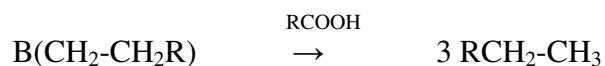


Reazioni del diborano con sostanze organiche:



Questa reazione, chiamata idroborazione è regiospecifica ed il boro si lega al carbonio meno sostituito (anti-Markovnikov).

L'organoborano ottenuto per addizione al doppio legame può dar luogo a diverse reazioni:



Boro alogenuri

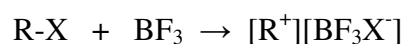
Il boro forma composti binari con gli alogenuri, dei quali i più stabili e più studiati sono i BX_3 ; sono noti anche i B_2X_4 . Sono composti volatili, altamente reattivi con molecole monometriche:

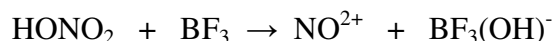
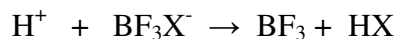
Formule

Sono importanti catalizzatori e sono ottenuti per reazione di borati e ossido di boro con alogenuri o con alogeni:



Sono tipici acidi di Lewis, e per questo sono particolarmente usati come catalizzatori di Friedel-Craft:

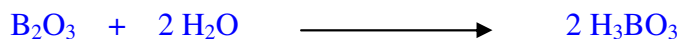




Oxoboro derivati (ossidi e acidi borici)

Il boro in natura lo si trova sempre legato all'ossigeno, e quindi mai allo stato elementare o direttamente legato a qualsiasi altro elemento. La chimica degli oxoboro derivati è quanto mai complessa e varia, di seguito vediamo alcuni dei più semplici tra questi composti.

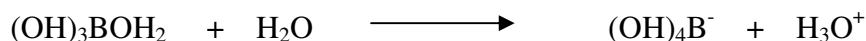
Il boro, riscaldato in aria, brucia con fiamma verde formando l'ossido di boro, B_2O_3 ; per reazione con acqua l'ossido di boro (chiamato dalla nomenclatura tradizionale anidride borica) forma l'acido borico:



L'ossido di boro è normalmente ottenuto per cauta disidratazione dell'acido borico, il quale viene preparato industrialmente per acidificazione di soluzioni di borace ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$):



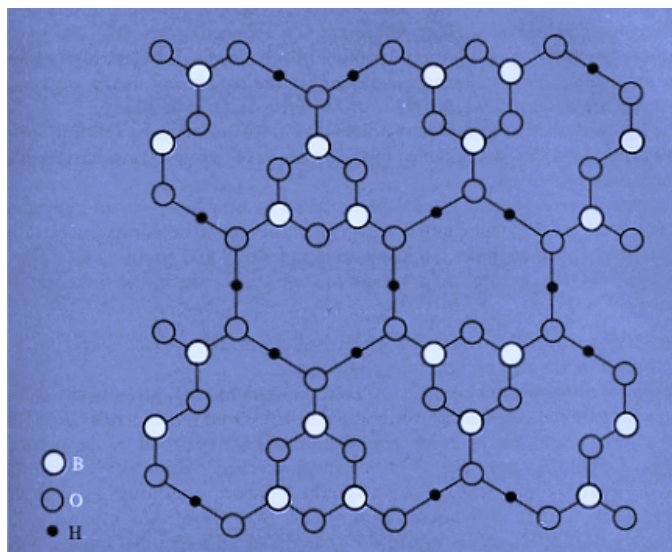
La formula dell'acido borico dovrebbe essere scritta, in realtà, $\text{B}(\text{OH})_3$ dato che non è un acido di Lowry-Bronsted (L-B,) ma bensì, un acido di Lewis, che in soluzione acquosa forma un addotto con una molecola d'acqua usando l'orbitale *p* vuoto del boro; l'addotto è il vero acido di L-B:



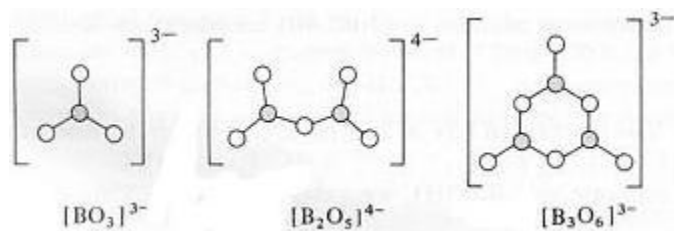
Per parziale disidratazione dell'acido borico si ottiene l'acido metaborico HBO_2 , il quale si può presentare in diverse modificazioni cristalline: ortorombica, monoclina e cubica. Nella forma ortorombica HBO_2 si presenta, in realtà sotto forma di trimeri, $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_3$, che si legano tra di loro attraverso legami a idrogeno, formando aggregati planari.

Sono noti moltissimi differenti tipi di borati, contenenti uno o più atomi di boro nella unità ripetitiva; relativamente ai borati più semplici vanno ricordati: gli ortoborati, contenenti l'unità monomerica triangolare BO_3 , rappresentati da $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$; i piroborati, costituiti da unità binucleari trigonali, rappresentati da $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$; i metaborati, costituiti da unità trinucleari cicliche e rappresentati da NaBO_2 , che quindi dovrebbe essere scritto. $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_6$.

Forma trimera dell'acido metaborico:

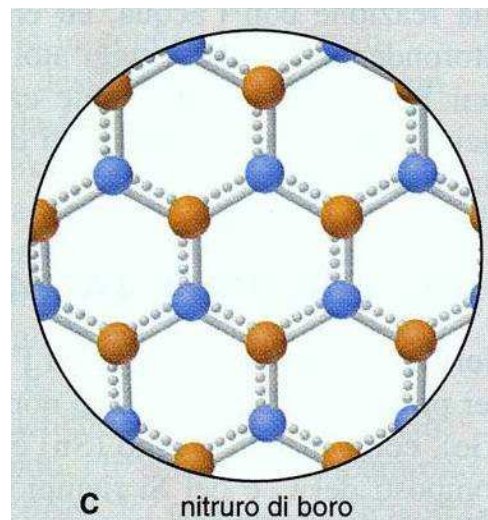
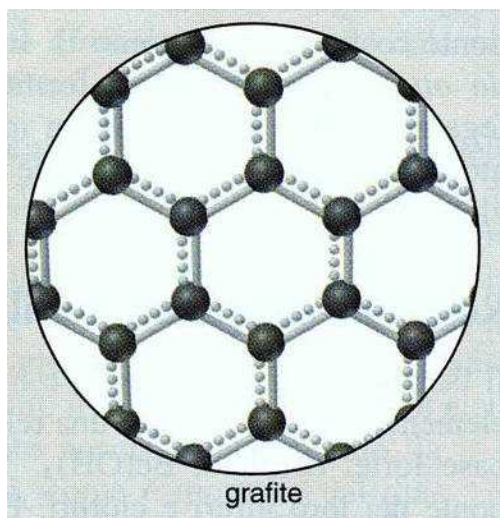
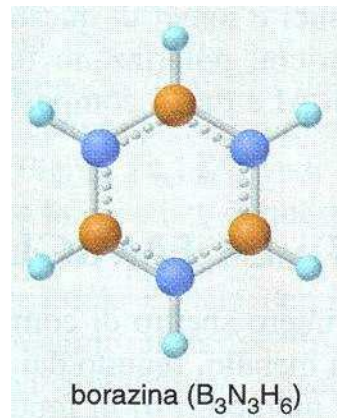
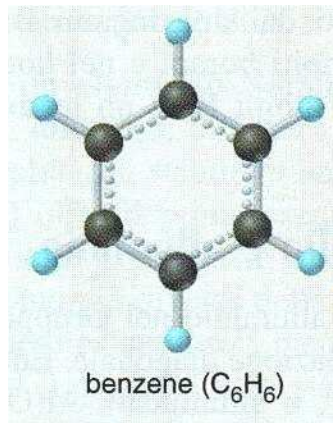
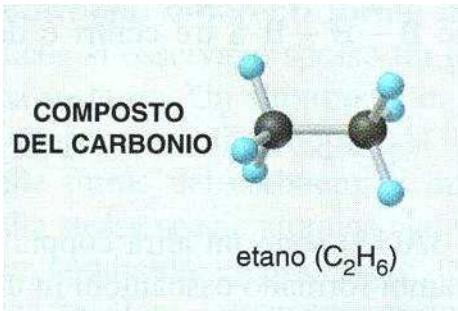


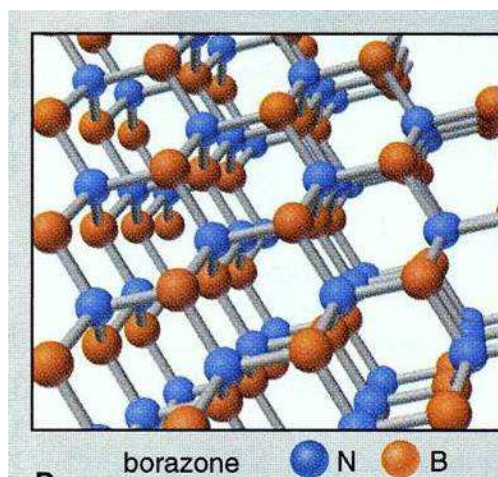
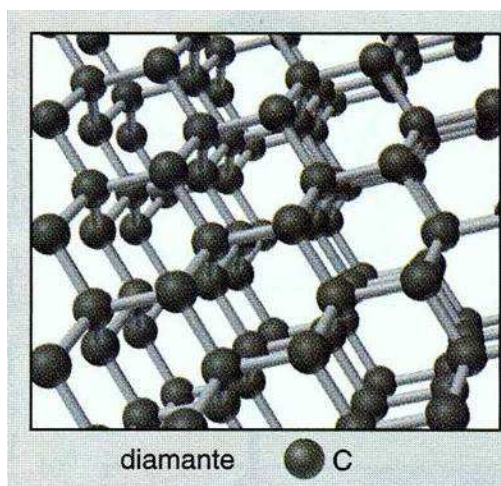
Struttura di alcuni borati:



Organoboro derivati (composti contenenti azoto)

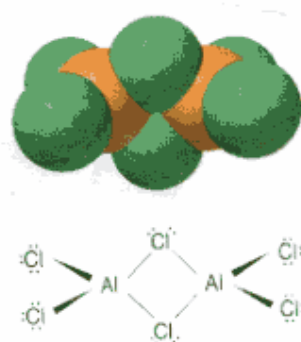
I composti contenenti l'unità B-N sono estremamente interessanti per le proprietà che presentano; l'unità B-N è isoelettronica con l'unità C-C, inoltre, le dimensioni e l'elettronegatività del carbonio corrispondono alla media dei valori dei due altri atomi. Questo ha permesso la creazione di molte nuove classi di composti sostituendo coppie di atomi di carbonio con unità B-N, come ad esempio nell'amminoborano, H_3B-NH_3 , che è isoelettronico dell'etano, o ancora come nella borazina, che è isoelettronica con il benzene; oltre ad essere isoelettroniche, le due sostanze hanno strutture planari molto simili. Altra sostanza interessante è il nitruro di boro, che presenta una struttura costituita da esagoni fusi, formanti delle macromolecole planari assai simili a quelli della grafite; inoltre anche i suoi elettroni π greco sono delocalizzati per risonanza. Tuttavia le proprietà delle due sostanze sono molto diverse; infatti, i calcoli dell'energia degli orbitali molecolari indicano che nel nitruro di boro esiste un ampio gap tra la banda di valenza completa e la banda di conduzione vuota, intervallo che non esiste nella grafite. Di conseguenza, il nitruro di boro è un isolante elettrico di colore bianco, mentre la grafite è un conduttore di colore nero. A pressione e temperature elevate, il nitruro di boro forma il borazone, sostanza che ha una struttura cristallina simile a quella del diamante ed è estremamente duro ed abrasivo.





ALLUMINIO
GALLIO
INDIO
TALLIO

Scendendo lungo il gruppo aumenta il carattere metallico: ad esempio l'alluminio pur presentando proprietà metalliche forma un ossido anfotero (Al_2O_3) e i suoi alogenuri non si presentano come molecole discrete AlX_3 , ma bensì come si presentano come molecole dimere Al_2X_6 . Questo comportamento deriva dal fatto che, al contrario del boro, l'alluminio non è in grado di fornire strutture trigonali piane (non dà ibridazione sp^2), e in questi composti si presenta ibridato sp^3 :



Il tricloruro di alluminio allo stato fuso non conduce corrente, a dimostrazione della tendenza di Al a dare legami covalenti (è raro trovare il catione Al^{3+}) [$\text{Al}^{3+}(\text{ClO}_4^-)_3$].

Al contrario il tallio dà alogenuri ionici; ad esempio TlF_3 fonde a 550°C .

TlI_3 probabilmente contiene lo ione Tl^{+1} e l'anione I_3^- . Sono noti anche i monoalogenuri; InX è preparato direttamente dagli elementi. InCl ha una struttura ionica simile a quella di NaCl .

L'alluminio è il metallo più abbondante sulla crosta terrestre (8,5%) ed è il terzo elemento, dopo O e Si, in assoluto. I suoi minerali più importanti sono: il caolino [$\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$], la criolite NaAlF_6 e la bauxite $\text{AlO}(\text{OH})$ (mono idrato).

Gallio, indio e tallio sono nettamente meno abbondanti e tendono a presentarsi a basse concentrazioni in solfuri minerali.

Il gallio è sempre associato allo Zn, al Ge e all'alluminio. La bauxite contiene lo 0,003÷0,01% di Ga, che è ottenuto come sottoprodotto dell'industria dell'alluminio.

L'indio è ottenuto commercialmente dalle polveri prodotte durante l'arrostimento di solfuri di Zn/Pb e Fe/Cu (prodotto in decine di tonnellate/anno).

Anche il tallio è recuperato trattando le polveri prodotte nell'arrostimento dei solfuri per la produzione di acido solforico (la sua produzione mondiale è inferiore alle 10 tonnellate).

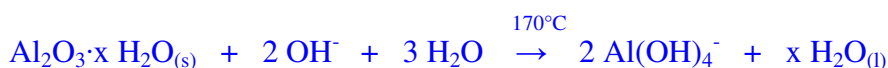
Preparazione dell'alluminio

La produzione mondiale di alluminio sovrasta nettamente la produzione degli altri tre elementi (il completo recupero del gallio, come sottoprodotto della produzione di alluminio, permetterebbe una produzione di 500-1000 tonnellate/anno, ma il reale uso è della decina di tonnellate).

La produzione di Al prevede due passaggi:

- 1) l'estrazione, purificazione e disidratazione della bauxite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)
- 2) l'elettrolisi di Al_2O_3 disciolta in criolite fusa (Na_3AlF_6).

La bauxite è inizialmente disciolta in soluzioni acquose di NaOH, come ione alluminato (mentre la silice sempre presente si scioglie come metasilicato SiO_3^{2-}):



Le impurezze principali rappresentate da ossidi di ferro (che danno il colore rossastro alla bauxite) e di titanio, precipitano come “fanghi rossi” insolubili.

A questo punto si fa gorgogliare attraverso la soluzione di alluminato l'anidride carbonica, che abbassando la concentrazione di OH^- consente la parziale decomposizione dell'alluminato e la parziale precipitazione dell'idrossido di alluminio:



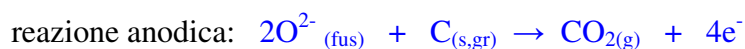
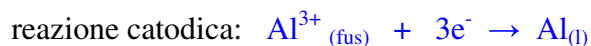
Successivamente l'idrossido di alluminio viene separato e disidratato ad ossido per riscaldamento a 1200°C :



L'allumina, così purificata, viene poi ridotta per via elettrolitica ad alluminio metallico puro attraverso il processo Hall.

Per mescolamento della criolite, Na_3AlF_6 , con l'allumina si ottiene la fusione della miscela a circa 930°C (contro i 2050°C dell'allumina pura).

La miscela, allo stato fuso, viene sottoposta ad elettrolisi in una cella avente anodi di grafite e catodi di acciaio:



la reazione complessiva è:



Il processo è condotto a 940-980°C. La produzione di una tonnellata di Al richiede 1,89 tonnellate di Al_2O_3 , circa 0,45 tonnellate di C (derivante dall'anodo), 0,07 tonnellate di Na_3AlF_6 e circa 15000 KWh di energia elettrica.

Si noti che la produzione di una tonnellata di Al è accompagnata dalla formazione diretta di 1,45 tonnellate di CO_2 , oltre a quella derivanti eventualmente dalla produzione dell'energia elettrica necessaria.

È quindi una produzione ad altissimo consumo di energia, che rende importantissimo il ciclo del metallo. Il processo completo del riciclo richiede solo il 5% dell'energia necessaria ad estrarre l'alluminio dalla bauxite.

La criolite, necessaria per il processo, viene prodotta dalla reazione:



L'alluminio è un metallo forte, con eccellente capacità di condurre la corrente (la sua capacità di condurre la corrente è doppia rispetto a quella del rame), ha una bassa densità e pur ossidandosi rapidamente a contatto con l'aria, resiste alla corrosione perché la sua superficie viene passivata da una pellicola stabile ed aderente di ossido.

Preparazione di gallio, indio e tallio

Possono essere ottenuti per riduzione chimica dei loro composti ad alta temperatura (usando Na, K, Mg etc...), e per riduzione elettrolitica.

Il Ga metallico è ottenuto come sottoprodotto dell'industria dell'alluminio. Durante la produzione di alluminio la miscela si arricchisce in Ga dal rapporto iniziale di Ga/Al di circa 1/5000 sino a 1/300; tale miscela viene ulteriormente concentrata usando elettrodi di mercurio e da questa miscela usando catodi di acciaio inossidabile è ottenuto il gallio. Per ottenerlo ultrapuro, per usi in microelettronica, sono necessari successivi trattamenti chimici seguiti da cristallizzazioni e da processi di fusione a zona. È un metallo di aspetto bellissimo argenteo-blu.

L'indio, come il gallio, industrialmente è ottenuto per elettrolisi, dopo concentrazioni, di polveri dal processo di produzione di Pb e Zn. È un metallo di aspetto argenteo brillante.

Anche il tallio è preparato per purificazione elettrolitica di polveri ottenute in processi di arrostitimento per la preparazione di altri elementi quali Ni, Zn, Cd, Pb e As.

Sia l'elemento che i suoi derivati sono estremamente tossici.

Comportamento chimico

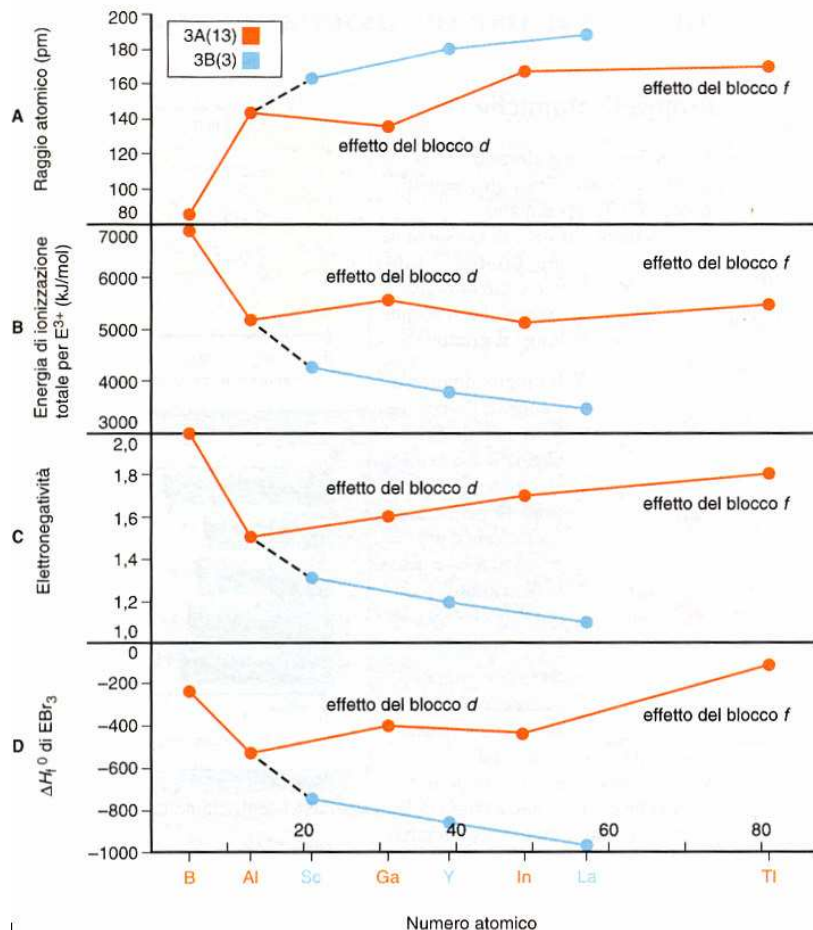
Come già ricordato, tutti gli elementi del gruppo hanno valenza tre (valenza ionica o covalenza), in quanto possono facilmente promuovere un elettrone dall'orbitale *s* al *p*. Indio e tallio presentano anche valenza ionica +1 (che è la più importante per Tl).

Le proprietà chimico fisiche di gallio, indio e tallio sono condizionate dalla presenza di orbitali *d* ed *f* nella loro struttura elettronica interna.

Gli elettroni *d* ed *f* presentano pochissima capacità di penetrazione e quindi trascorrono pochissimo tempo nelle vicinanze del nucleo. Quindi gli elementi più pesanti del gruppo, appunto Ga, In e Tl, avendo nuclei con un numero molto maggiore di protoni presentano gli elettroni esterni (*s* e *p*) poco schermati dagli elettroni *d* ed *f*, e quindi essi risentono di una carica nucleare efficace (Z_{eff}) maggiore di quella dei due elementi più leggeri nel gruppo.

Questa carica nucleare efficace più alta fa sì che, ad esempio, le tipiche proprietà periodiche (raggio atomico, energia di ionizzazione ed elettronegatività) abbiano per questi elementi valori inaspettati, in particolare:

- il raggio atomico è più piccolo del previsto
- energie di ionizzazione siano più alte del previsto
- l'elettronegatività è più alta del previsto.



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

Usi dell'alluminio

L'alluminio è un metallo argenteo bianco con proprietà intrinseche interessantissime. È leggero, non tossico, di buon aspetto, ha una alta conducibilità termica ed elettrica, una eccellente resistenza alla corrosione e non è magnetico. È malleabile (secondo solo all'oro) e duttile; lui e le sue leghe possono essere facilmente ottenuti in tutte le forme possibili.

La sua capacità di resistere alla corrosione è legata alla formazione di un sottile, aderente ed inerte strato di ossido che lo protegge da ulteriore ossidazione, permettendogli di conservare le eccellenti proprietà meccaniche. La protezione può essere aumentata anodizzando il metallo immerso in acido solforico (15÷20%). Lo strato può essere colorato incorporando adatti coloranti nel bagno.

Dal punto di vista tecnologico è l'elemento più importante del gruppo; viene prodotto annualmente in decine di milione di tonnellate (alle quali vanno aggiunte quelle derivanti dal riciclo)

Le applicazioni predominanti riguardano la fabbricazione di leghe leggere usate nella costruzione di aerei, veicoli, navi, etc; questo perché le proprietà meccaniche dell'alluminio sono altamente migliorate nelle leghe, in particolare quelle ottenute Cu, Mn, Si, Mg e Zn.

Altro uso dell'alluminio purissimo è nella fabbricazione di conduttori elettrici leggeri; infatti, benché la resistenza specifica dell'alluminio sia maggiore di quella del rame, la elevata differenza di densità dei due metalli fa sì che il cavo elettrico di Al pesi circa la metà del cavo elettrico di rame.

L'allumina (Al_2O_3) è usata come abrasivo (sabbiatura e carta abrasiva) e come supporto inerte per tecniche cromatografiche.

Usi di gallio, indio e tallio

Gallio

Il suo uso principale è nella tecnologia dei semiconduttori. Per esempio l' GaAs (isoelettronico con il Ge) può convertire l'elettricità direttamente in luce laser. Viene usato anche nel drogaggio dei semiconduttori.

Indio

Importante nella tecnologia elettronica (come drogante di semiconduttori) e per la produzione di leghe basso fondenti (in leghe con Bi, Cd, Pb e Sn). Composti come InAs e InSb sono usati per la produzione di transistor operanti a bassa temperatura e per fotoconduzione. Un altro uso di nicchia è nella preparazione di barre di controllo dei neutroni in reattori nucleari.

Tallio

Viene usato per la produzione di super conduttori ad alta temperatura (125 K, raggiungibile con N_2 liquido). Non ci sono usi affermati del tallio in campo industriale; sono stati proposti usi sia di TlBr e TlI perché sono trasparenti alle grandi lunghezze d'onda, mentre il solfuro di tallio trova impiego nella produzione di fotocellule, dato che se colpito da raggi infrarossi aumenta la sua conducibilità elettrica.

ELEMENTI DEL GRUPPO 14

C, Si, Ge, Sn, Pb

Proprietà

Comportamento chimico

Preparazione degli elementi

Principali composti

Principali usi

Abbondanza sulla crosta terrestre

Carbonio: 0,08%

Non metallo

Silicio: 27%

Germanio: poco presente

} Semimetalli

Stagno: poco presente

Piombo: $1,3 \cdot 10^{-3} \%$

} Metalli

Degli elementi di questo gruppo soltanto il carbonio si trova in natura allo stato elementare sotto due forme allotropiche diverse: diamante e grafite.

Il silicio è estremamente diffuso sulla terra sotto forma di silice (SiO_2) e di silicati (KAlSi_3O_8 e $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$).

E' importante sottolineare che in questo gruppo sono contenuti due degli elementi più importanti della Terra: il carbonio, che nonostante la sua scarsa abbondanza in natura (0,08%), è l'elemento fondamentale della vita, costituendo lo scheletro delle proteine, del DNA, etc. (rappresenta il 18% in peso del corpo umano), ed il silicio che è il costituente fondamentale del mondo geologico, infatti silice e silicati costituiscono circa l'85% della massa della crosta terrestre.

Gli elementi del gruppo 14 sono caratterizzati da una configurazione elettronica esterna: ns^2np^2 ; essi hanno proprietà meno metalliche rispetto agli elementi del gruppo 13, e la loro chimica presenta principalmente composti covalenti; in particolare C, Si e Ge formano solo composti covalenti nei quali, normalmente, presentano valenza 4; mentre Sn e Pb formano anche composti ionici (Sn e Pb possono essere considerati metalli). Le proprietà metalliche crescono scendendo lungo il gruppo; Si e Ge sono semiconduttori. Lo stagno allo stato elementare si presenta in due forme allotropiche, ed è semiconduttore nella forma grigia e conduttore nella forma bianca. Il piombo è conduttore.

Una differenza marcata del carbonio rispetto agli altri componenti del gruppo è rappresentata dalla sua capacità di formare forti legami p greco, con se stesso e con altri atomi quali l'ossigeno e azoto. Già il silicio, ha dimensioni tali per cui in suoi orbitali 3p non sono in grado di sovrapporsi efficacemente con il più piccolo orbitale 2p dell'ossigeno; come conseguenza, ad esempio, la SiO_2 , al contrario della CO_2 , non dà molecole discrete.

Tutti gli elementi del gruppo 14 possono formare quattro legami covalenti legandosi con non metalli:



In queste molecole l'atomo centrale è ibridato sp^3 .

Stagno e piombo nello stato di ossidazione più basso danno con gli alogeni composti ionici; SnCl_2 e PbCl_2 sono tipici composti ionici.

CARBONIO

Il carbonio in natura è presente combinato in un numero altissimo di prodotti; alcuni di essi sono di natura inorganica, ad esempio i carbonati, mentre la maggior parte sono di natura organica. Questi ultimi sono praticamente tutti di origine biologica, siano essi semplici idrocarburi o complesse proteine. Il carbonio è in grado di dare un numero infinito di sostanze, tutte quelle realmente presenti sulla terra sono legate direttamente o indirettamente all'esistenza della materia vivente, essendo il carbonio "l'elemento centrale della vita".

L'unicità del carbonio deriva dalla sua capacità di dare forti legami covalenti con se stesso (ma anche con gli altri elementi "della vita": idrogeno, ossigeno, azoto, etc.) e questo, unito alla sua tetravalenza gli permette di dar luogo alla formazione di un numero infinito di strutture, lineari, ramificate, a gabbia, etc..

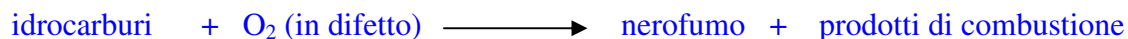
Anche il silicio, fondamentalmente tetravalente, può formare legami covalenti, forti, con se stesso; ma il legame Si-Si (54 Kcal/mol) non è stabile in una atmosfera ricca di ossigeno, in queste condizioni dà il legame più forte Si-O (87 Kcal/mol), presente in tutti i suoi composti più importanti quali silice e silicati. Al contrario il legame C-C (80 Kcal/mol) ha energia comparabile con il legame C-O (80-85 Kcal/mol) e quindi risulta stabile anche in presenza di ossigeno. Riassumendo la chimica del carbonio è dominata dal legame C-C, mentre quella del silicio dal legame Si-O.

Preparazione del carbonio allo stato elementare

Il carbonio si prepara per decomposizione, in assenza di aria, di suoi opportuni composti, ad esempio riscaldando saccarosio in assenza di aria:



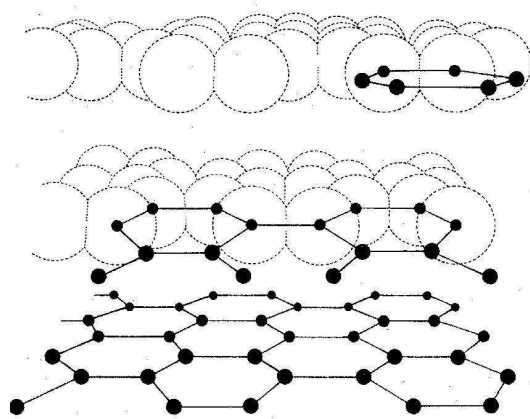
oppure bruciando in difetto di ossigeno idrocarburi:



FORME ALLOTROPICHE DEL CARBONIO

GRAFITE

La grafite è la forma allotropica più stabile del carbonio; essa è costituita da atomi di carboni formanti anelli esagonali condensati tra loro in un piano. I piani della grafite sono separati tra di loro da una distanza di circa 3,4 Å (che è una distanza più che doppia della distanza di legame C-C del raggio covalenti del carbonio).



Le deboli forze che esistono tra i piani si riflettono in un facile sfaldamento della struttura, mentre la presenza di spazi vuoti tra i piani si riflette nella bassa densità della grafite (2,22 g/cm³ contro 3,51 g/cm³ del diamante).

Nella grafite gli elettroni derivanti dagli orbitali p sono delocalizzati sull'intero piano molecolare e la conducibilità elettrica in tale piano è circa 20000 volte maggiore di quella che si osserva in direzione perpendicolare.

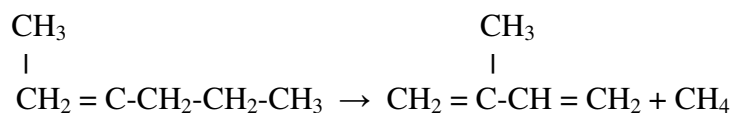
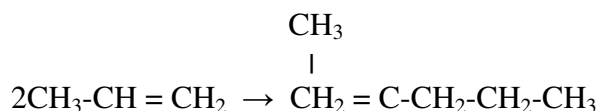
La notevole distanza tra i piani di grafite può permettere l'ingresso di atomi o molecole estranee; la presenza tra i piani della grafite di molecole di N₂ o O₂ favorisce lo scorrimento dei piani di scorrimento (nel.....le proprietà lubrificanti della grafite).

La grafite dà luogo anche a composti di intercalazione, ad esempio gli alcalini si disciolgono nella grafite, con contemporanee cessioni dell'elettrone ns agli orbitali delocalizzati della grafite.

In queste condizioni i piani della grafite vengono ulteriormente elevati a distanze di 6÷10 Å.

La grafite conserva la sua struttura e la sua conducibilità.

Questi composti di intercalazione sono importanti catalizzatori industriali, ad esempio:



La grafite naturale contiene fino al 98% di carbonio. Ne vengono estratte 8·10⁵ tonnellate/anno non sufficiente al consumo di grafite (circa doppio); e quindi è necessario produrla per lungo riscaldamento a circa 2500°C di polvere di coke (opportunamente addizionata di derivati catramosi) compressa.

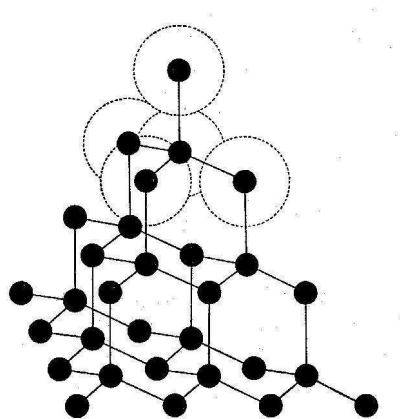
Usi della grafite

La grafite viene usata principalmente:

- nella fabbricazione di crogiuoli per usi metallurgici
- nella fabbricazione di elettrodi (per archi, per elettrolisi per pile)
- come moderatore nei reattori nucleari (reattori di prima generazione)
- nella produzione di lubrificanti (sospensione di grafite in oli minerali)
- nella produzione di mine per matite.

DIAMANTE

Nel diamante ciascun atomo di carbonio è legato covalentemente (mediante quattro orbitali ibridati sp^3) ad altri quattro atomi di C e quindi ogni diamante è una macromolecola costituita da un numero enorme di atomi distanti 1,54 Å l'uno dall'altro.



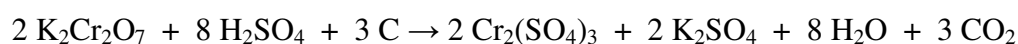
Gli elettroni di valenza del carbonio sono tutti impegnati in legami covalenti localizzati e quindi è un isolante elettrico. Essendo i legami tra gli atomi di C forti, il diamante presenta alti punti di fusione ed ebollizione ed una durezza eccezionale (è la sostanza più dura presente in natura).

Il diamante è dotato di una eccezionale conducibilità termica (circa cinque volte maggiore di quella del rame). Al contrario dei metalli l'energia termica è trasmessa non dagli elettroni, ma dalle vibrazioni delle particelle formanti il cristallo.

La rigidità del reticolo e la bassa massa degli atomi di C spiegano la sua elevata conducibilità termica (viene sfruttata in microelettronica per dissipare il calore).

La struttura del diamante, come conseguenza della ibridazione sp^3 fa sì che la densità del diamante sia più alta di quella della grafite (densità $3,51\text{g/cm}^3$ contro $2,22\text{g/cm}^3$ della grafite).

Il diamante è chimicamente assai inerte; riscaldato in aria inizia a bruciare a $600^\circ\div 800^\circ\text{C}$, a circa 700°C reagisce con il fluoro e a 200°C viene attaccato, ma lentamente dalla miscela solfocromica (fortissimo ossidante):



Il diamante viene ottenuto per estrazione da giacimenti naturali (c.a. 12 tonnellate/anno; solo una piccolissima percentuale di questa quantità è della purezza richiesta per l'impiego in gioielleria).

I diamanti artificiali vengono ottenuti (c.a. 15 tonnellate/anno) in minuscole dimensioni partendo da grafite, operando ad altissime temperature (c.a. 3000°C) e pressioni di c.a. 105 atm, in presenza di catalizzatori metallici (Cr, Fe e Pt).

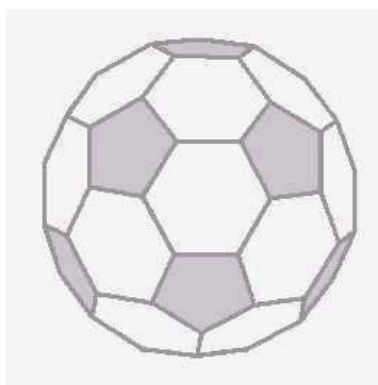
Usi industriali

Vengono principalmente usati come materiali abrasivi e da taglio per la lavorazione di materiali estremamente duri. In microelettronica, sottilissime laminette di diamante vengono usate come base di montaggio di microcircuiti, per ottenere una rapida dispersione di calore.

FULLERENI

Costituiscono la terza forma allotropica del carbonio e sono molecole contenenti solo atomi di C a forma sferica, ognuna di esse costituita da un numero di atomi costanti.

Il fullerene più stabile e più studiato è il C_{60} ; la sua molecola è costituita da 20 esagoni di C_4 e 12 pentagoni C_5 , tutti regolarmente e simmetricamente ripetuti e saldati tra di loro per formare una sfera. Gli atomi di carbonio sono ibridati sp^2 .



C_{60}

Furono scoperti nel 1985 da H.W.Kroto e R.F Smalley conducendo ricerche con lo spettrometro di massa su vapore di grafite.

Il nome fullereni deriva dal nome dell'architetto americano R.Buckminster Fuller, per la somiglianza di tali strutture con le sue cupole geodetiche.

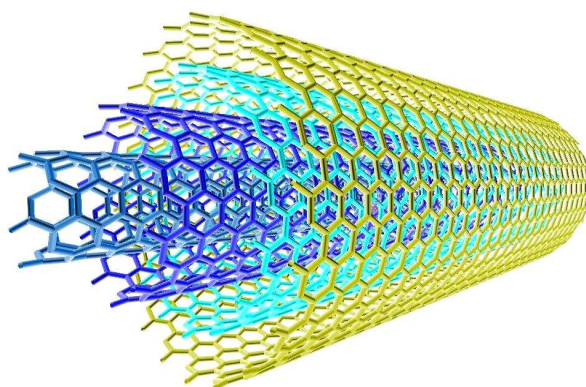
I fullereni hanno proprietà chimico fisiche molto particolari: essendo strutture di molecole si sciolgono in adatti solventi, ad esempio in benzene (il C_{60} , chiamato Buckminster fullerene, in benzene dà soluzioni rosso brune).

I numeri di atomi di carbonio nei fullereni sembra possa variare da 20 a 540.

I fullereni, essendo strutture cave al loro interno possono ospitare alcuni di altri elementi, hanno quindi permesso la nascita di una nuova chimica, di atomi "cellofanati". Anche molecole possono essere inserite all'interno dei fullereni.

Le proprietà dei fullereni e dei loro derivati sono oggetto di numerosissime ricerche, che vanno dalla fisica alla medicina, ad esempio il K_3C_{60} risulta essere un superconduttore a 18 K ed altri loro derivati si sono mostrati attivi contro i tumori e contro l'AIDS.

Sostanze collegate ai fullereni sono i nanotubi, scoperti nel 1991, facendo passare attraverso bacchette di grafite immerse in elio delle scariche elettriche. Dalla parziale evaporazione della grafite vennero ottenuti, oltre ai fullereni, dei nanotubi di carbonio lunghi, cavi e perfettamente dritti.



Nanotubo multistrato

Venne verificato che in questi tubi la natura dei legami era simile a quella della grafite, cioè i nanotubi sono costituiti da atomi di carboni collegati tra di loro in anelli esagonali formanti fogli arrotondati formanti lunghissimi cilindri aventi diametro di soli alcuni nm.

I nanotubi conducono la corrente lungo l'asse maggiore come un metallo ed hanno una forza tensile eccezionalmente alta (la più alta mai misurata per qualsiasi materiale).

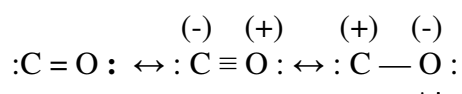
Sono stati ottenuti nanotubi anche di azoturo di boro. Questi ultimi sono dei semiconduttori.

COMPOSTI INORGANICI DEL CARBONIO

Ossido di carbonio

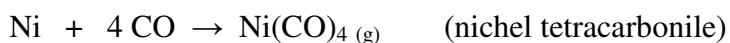
È un gas che fonde a $-205,1^{\circ}\text{C}$ e bolle a $-191,5^{\circ}\text{C}$. È una sostanza estremamente tossica in quanto forma con l'emoglobina un composto di addizione molto più forte di quello che l'emoglobina forma con l'ossigeno e quindi la sua presenza blocca l'azione di trasporto di ossigeno.

Nella molecola di CO il carbonio si comporta come elemento bivalente $\text{C} = \text{O}$; questa struttura tuttavia non giustifica la stabilità della molecola. Per cui si ricorre a strutture di risonanza, per meglio descriverla, del tipo:



La teoria degli orbitali molecolari giustifica l'elevato valore dell'energia di legame di CO, che è il più elevato per molecole biatomiche (c.a. $1075 \text{ kJ/mol} = 258 \text{ Kcal/mol}$), con l'alto ordine di legame della molecola ($\text{C} \equiv \text{O}$).

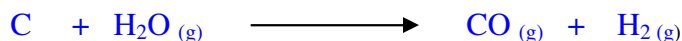
L'ossido di carbonio è una debole base di Lewis, per cui è in grado di formare un legame dativo con i metalli di transizione che dispongono di orbitali vuoti:



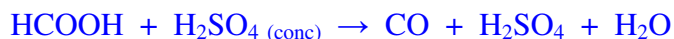
Sono noti numerosissimi complessi del CO, alcuni dei quali interessanti per le loro proprietà catalitiche.

Sintesi di CO

- da carbon coke e vapore d'acqua:

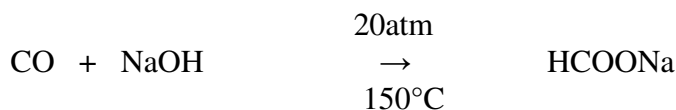


- per decomposizione di acido formico in presenza di acido solforico:

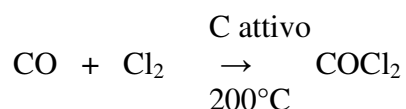


Reazioni

L'ossido di carbonio non reagisce con l'acqua, viene attaccato solo da basi forti quali OH^- :



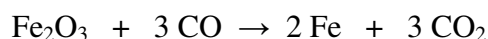
Reagisce facilmente con cloro per dare il dicloruro dell'acido carbonico (il fosgene):



Il fosgene è un gas estremamente tossico (bolle a 7°C); è il precursore dei carbonati organici e dei policarbonati.

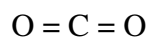
L'ossido di carbonio viene inoltre usato:

- sintesi metanolo
- metallurgia (purificazione di nichel e ferro):



Diossido di carbonio

È un gas, con temperatura di fusione di -56,6°C (a 52 atm) e temperatura critica di 31,0°C; la molecola è lineare, con il carbonio ibridato sp:



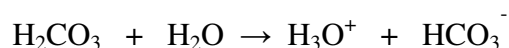
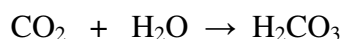
La CO₂ è responsabile dell'effetto serra (con altri gas) che induce un aumento della temperatura media sulla superficie del nostro pianeta.

In laboratorio si può preparare semplicemente per reazione di un acido forte su di un carbonato:



Industrialmente è ottenuto per decomposizione termica del carbonato di calcio.

CO₂ è un ossido acido e in soluzione si idrata formando acido carbonico:



Usi della anidride carbonica

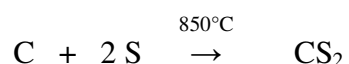
- produzione di soda Solvay
- produzione di urea

- come agente refrigerante (ghiaccio secco)
- come additivo per bevande
- come agente antincendio
- come fluido in condizioni supercritiche (estrazione della caffeina dal caffè)

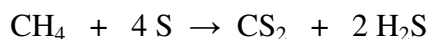
Solfuro di carbonio

Il solfuro di carbonio ha struttura analoga a quella della CO₂. E' un liquido basso bollente (bolle a 46,3°C); è estremamente infiammabile e tossico.

Può essere ottenuto per reazione diretta degli elementi che lo compongono ad alte temperature:



in alternativa:



Viene usato come solvente dello zolfo per i processi di vulcanizzazione delle gomme; viene anche usato nel trattamento della cellulosa per ottenere il RAYON (fili di cellulosa).

Acido Cianidrico

È un acido debole, estremamente tossico perché il CN⁻ forma complessi con gli enzimi e con il ferro dell'emoglobina, bloccandone le funzioni di trasportatore di ossigeno.

Industrialmente si prepara partendo da metano e ammoniac:



I cianuri sono impiegati nella deposizione elettrolitica di metalli (da soluzioni di complessi cianidrici, ad esempio di Au e Ag ed altri metalli).

Carburi

Sono composti binari del carbonio; vengono normalmente preparati per reazione diretta (C + metallo) ad alta temperatura.

Carburi ionici

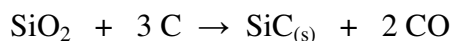
Sono formati da carbonio e metalli alcalini e alcalini terrosi (Li_2C_2 , CaC_2); in acqua si idrolizzano e formano idrocarburi:



Lo ione acetiluro è una base fortissima di Lowry - Brönsted che strappa protoni all'acqua, la quale quindi agisce da acido..

Carburi covalenti

In questi composti il carbonio è legato con atomi di metalli (o di semimetalli) con elettronegatività poco diversa dalla sua: Te_2C ; SiC .



Hanno temperature di fusione elevatissime ($2000 \div 3000^\circ\text{C}$) e sono durissimi; SiC ad esempio ha struttura cristallina analoga a quella del diamante (chiamato *carborundum*). E' usata come abrasivo.

SILICIO

La chimica del silicio è estremamente ricca e le sue proprietà e quelle dei suoi composti la rendono un elemento centrale nella moderna tecnologia.

Le sue applicazioni spaziano dai cementi, alle argille, alle ceramiche, ai vetri fino a sistemi più sofisticati quali i siliconi e i materiali per la microelettronica.

La tecnologia per la purificazione del silicio è un bellissimo esempio di interazione tra chimica e fisica dello stato solido.

Come abbiamo già detto il silicio ha proprietà chimiche da non metallo e proprietà elettriche da semimetallo.

Il silicio puro cristallizza con la struttura del diamante, ma per la minore energia del legame Si-Si rispetto a quello C-C, il silicio è meno duro del diamante e fonde a temperature più basse (1410°C).

Il silicio elementare è relativamente inerte a temperatura ambiente e pertanto non reagisce con ossigeno (fino a $800 \div 900^\circ\text{C}$) ed acqua, anche perché sulla sua superficie si forma un sottilissimo strato protettivo di SiO_2 .

Esso inoltre non reagisce con gli acidi eccetto che con la miscela HNO_3/HF che provoca ossidazione e fluorurazione.

Gli alogeni lo attaccano; il fluoro vigorosamente a temperatura ambiente, il cloro a c.a. 300°C e bromo e iodio a 500°C.

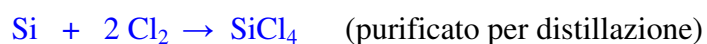
Anche gli alogenuri alchilici reagiscono direttamente con il silicio a temperature elevate in presenza di Cu come catalizzatori. Questa è la strada preferita per la sintesi diretta degli organo silicati cloruri che sono i precursori dei siliconi.

Produzione del silicio elementare

Industrialmente il silicio si prepara riducendo la silice con carbonio o magnesio:

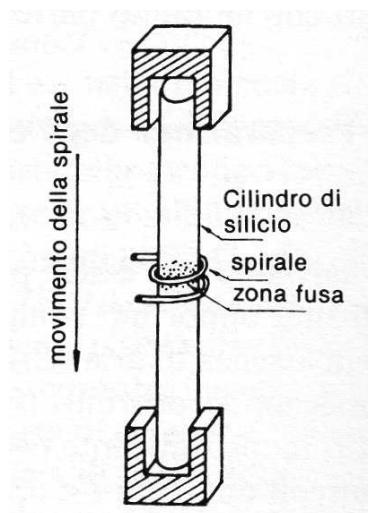


In questi processi lo si ottiene con purezza del 96-98%. Più puro può essere ottenuto per riduzione dei suoi alogenuri, a loro volta ottenuti per reazione diretta del silicio con cloro, purificati per distillazione:



Viene poi fuso e lasciato cristallizzare

Per usi in elettronica le impurezze presenti nel silicio devono essere inferiori a pochi ppm. Questo livello di impurezza viene raggiunto attraverso processi fisici di fusione-cristallizzazione (fusione a zone).



Principali classi di composti:

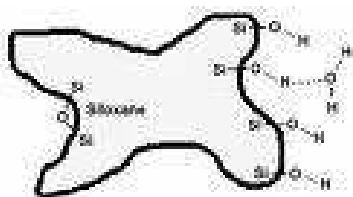
- Silice e silicati
- Tetraalogenuri
- Silani
- Siliconi

Silice e silicati

Nella silice, SiO_2 , allo stato cristallino, ogni atomo di silicio è legato tetraedricamente a quattro atomi di ossigeno e, a sua volta, ogni atomo di ossigeno è legato a due atomi di silicio, generando quindi una struttura che cresce nelle tre direzioni dello spazio. L'elevata energia del legame Si-O fa sì che la silice abbia una alta temperatura di fusione (1710°C), sia estremamente dura ed abbia una notevole inerzia chimica (a temperatura ambiente reagisce solo con F_2 e HF , e con le basi forti a caldo). Si può preparare per idrolisi del tetrafluoruro di silicio:

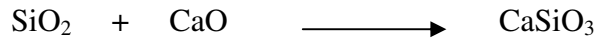


La silice che si forma può dar luogo alla formazione di una massa gelatinosa, chiamata gel di silice.

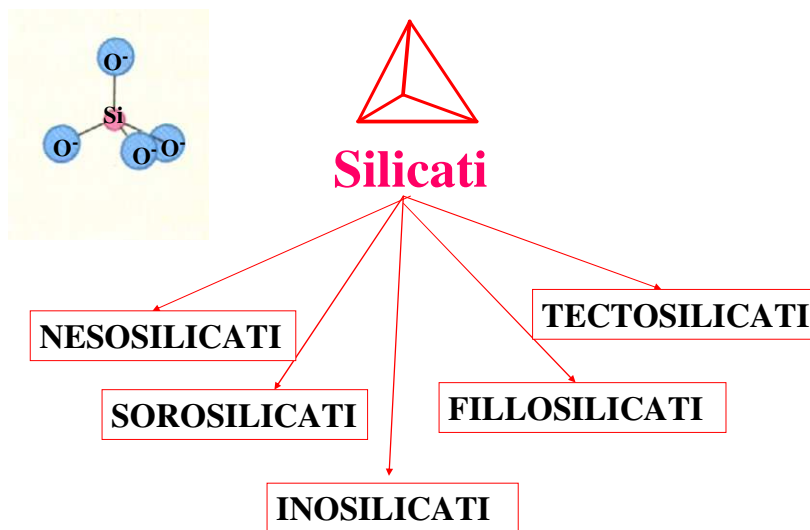


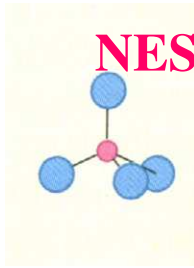
Per parziale disidratazione del gel si ottiene un solido poroso che è un ottimo agente disidratante (tende a riassorbire le molecole d'acqua perse; il processo è reversibile e per riscaldamento il gel di silice può essere rigenerato).

Per reazione con ossidi metallici, ad alta temperatura, forma i metasilicati:



In natura sono presenti un numero elevatissimo di silicati (di calcio, magnesio, alluminio, etc.); la parte anionica di questi è di norma caratterizzata da anioni di grosse dimensioni che possono essere lineari, ciclici, a piani. L'unità costitutiva è rappresentata dal tetraedro con al centro Si, ibridato sp^3 , legato a quattro atomi di ossigeno, i quali possono disporsi a ponte tra atomi di silicio, o presentare carica negativa. La possibilità di unire i tetraedri in modi diversi e di sostituire atomi Si^{+4} con atomi Al^{+3} determina la grande variabilità strutturale dei silicati.

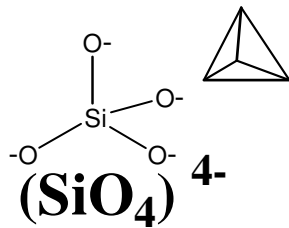




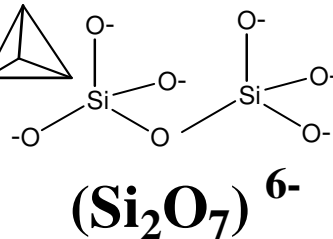
NESOSILICATI e SOROSILICATI

- Il Si con n.o. +4 lega 4 atomi O per formare lo ione silicato.
- La forma tetraedrica deriva dalla ibridazione sp^3 di Si.
- Nei nesosilicati i tetraedri sono isolati: l'*olivina* è il più rappresentato.

olivine $(\text{Mg,Fe})_2 \text{SiO}_4$

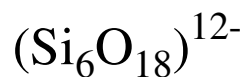
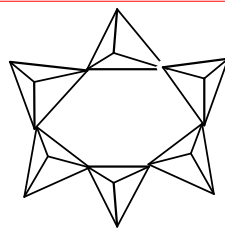


calamina $\text{Zn}_4(\text{OH})_2 \text{Si}_2\text{O}_7$



ciclo-SOROSILICATI

- I tetraedri sono disposti a formare strutture cicliche.
- I *ciclo-esa*-silicati sono gemme preziose: il *berillo* è un esempio.



berillo $\text{Al}_2\text{Be}_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})$

Smeraldo e acquamarina sono varietà di berillo.

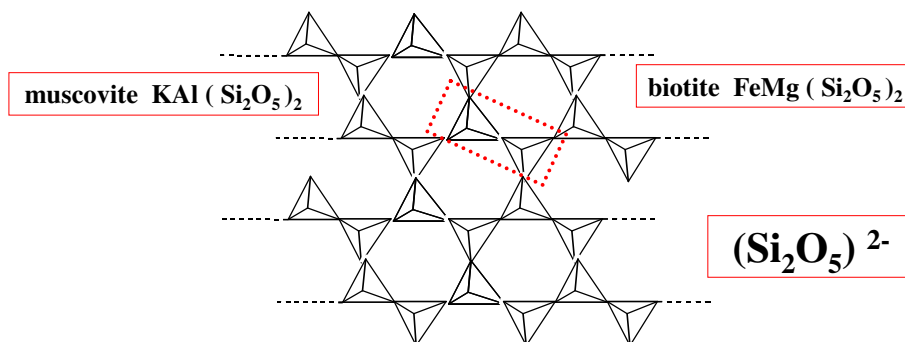
INOSILICATI

- I tetraedri possono legarsi tra loro formando lunghe catene singole come nei **Piroseni**, oppure catene doppie come negli **Anfiboli**.



FILLOSILICATI

- I tetraedri sono legati tra di loro da tre ossigeni ponte ed originano una struttura a piani paralleli.
- Es: **miche** (*muscovite*, o mica bianca e *biotite*, o mica nera, *caolinite*), **montmorillonite** (*bentonite*).

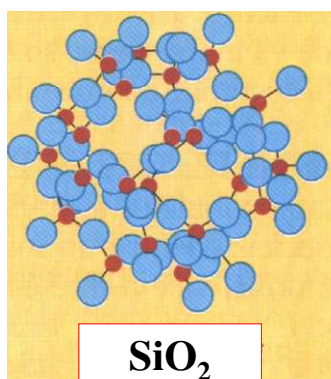
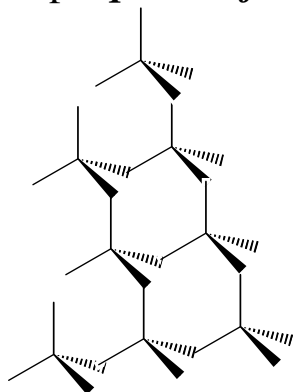


TECTOSILICATI



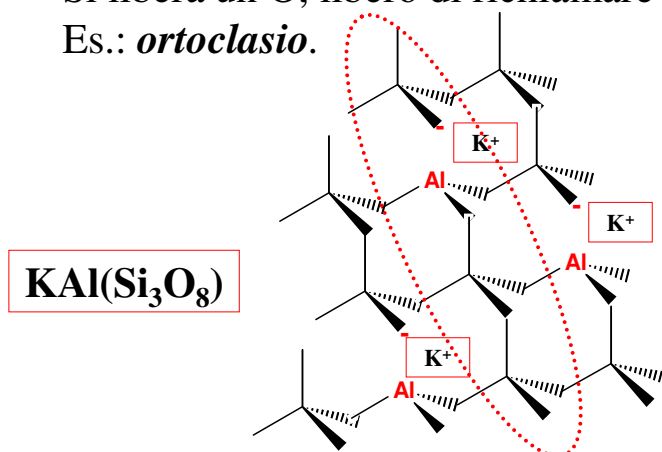
Cristalli di quarzo naturale SiO_2 .

- Ogni tetraedro ha 4 ossigeni ponte: origina una struttura tridimensionale.
- Esempi: *quarzo*, *felspati*, *plagioclas*.



TECTOSILICATI

- Nei plagioclas ogni 4 unità tetraedriche un atomo di Al sostituisce un atomo di Si;
- Si libera un O, libero di richiamare un catione.
Es.: *ortoclasio*.



Tetraalogenuri

Si ottengono per reazione diretta del silicio con tutti gli alogeni; sono tutti prodotti inodori e volatili:



SiCl_4 è prodotto in grandi quantità per la produzione di silicio per elettronica, di *fillers* inorganici per siliconi, di esteri siliconici e di silani.

Silani

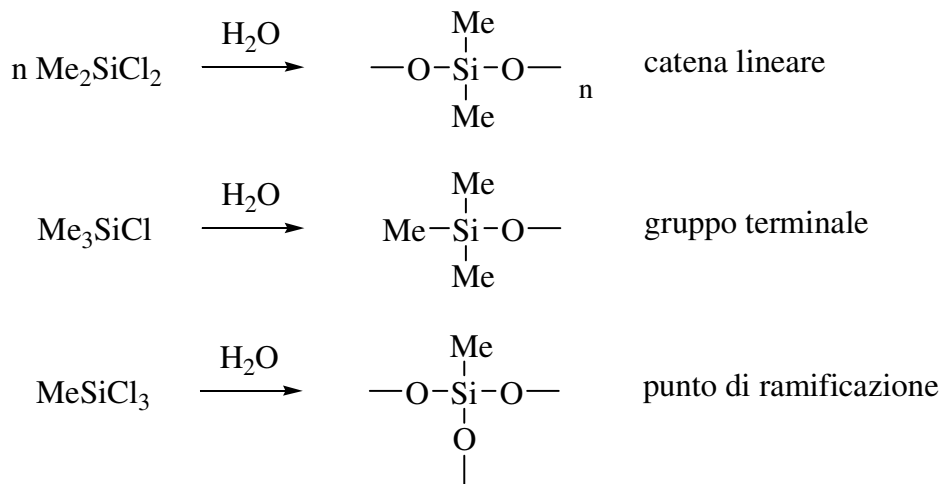
Sono composti binari del silicio ed hanno formula generale $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$; analoga a quella degli alcani. Il silano (SiH_4) si prepara per reazione dell'idruro di litio e alluminio con tetracloruro di silicio:



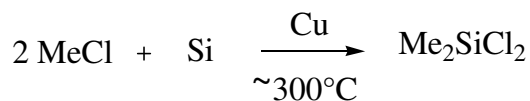
Al contrario degli alcani sono molto reattivi, sono forti riducenti, bruciano all'aria ed in acqua si idrolizzano facilmente formando idrogeno e silice idrata colloidale.

Siliconi

I siliconi sono polimeri caratterizzati eccezionali proprietà, profondamente variabili in funzione della struttura; possono quindi trovare molteplici applicazioni. Si preparano, ad esempio, per idrolisi del dimetildiclorosilano:



Gli organosilani di partenza possono essere ottenuti per reazione diretta di RX , ArX con Si in presenza di rame come catalizzatore:



I siliconi industrialmente importanti presentano come gruppi sostituenti principalmente il metile e il fenile.

La grande stabilità termica e chimica deriva dalla elevata forza dei legami Si-C e Si-O. Variando la lunghezza della catena e la natura dei gruppi alchile è possibile variare le proprietà; vengono attaccati da acidi e basi forti.

Si possono ottenere lineari o ramificati e reticolati (gomme al silicone); i siliconi a catene lineari possono essere impiegati come oli lubrificanti.

Vengono ampiamente usati come base per vernici stabili (isolanti e protettive) fino a 500°C.

Gli elastomeri siliconici sono usati per le guarnizioni di tenuta, resistenti agli attacchi chimici e alle alte temperature. Sono usati in campo elettrico dato che in caso di incendio il residuo di SiO₂ che si forma opera da isolante ed estinguente.

Usi

- in elettronica (10-20%)
- in leghe ferrose e non ferrose (Al, Cu, Ni)
- silicio amorfo per celle solari
- quarzo (per usi ottici), cementi ecc.....

GERMANIO

Il germanio puro cristallizza come il silicio e come il carbonio nel diamante. Le proprietà chimiche del germanio sono abbastanza simili a quelle del silicio. Esistono tetraalogenuri ai silani. Anche il germanio non forma doppi legami ed il diossido è un composto a struttura macromolecolare simile ad SiO₂.

Può formare composti in cui ha n.o. +2 come GaCl₂, ma sono instabili.

Usi

L'uso più importante del Ge, la cui produzione si aggira sulle centinaia di tonnellate/anno, è in microelettronica per la fabbricazione di diodi e transistor.

Sono importanti anche i vetri al germanio (sono completamente trasparenti alle radiazioni infrarosse).

STAGNO

Lo stagno puro esiste in più forme cristalline; le più importanti sono lo stagno grigio, con reticolo covalente tipo diamante (semiconduttore) e lo stagno bianco con proprietà metalliche.

Lo stagno è decisamente covalente nei composti in cui ha n.o. +4 mentre ha un notevole carattere ionico nei composti in cui si presenta a +2 (n.o.).

Ad esempio si presenta con legami covalenti in SnCl₄, SiH₄, Sn(CH₃)₄, mentre ad esempio SnCl₂ conduce corrente allo stato fuso.

La produzione dello stagno si aggira attorno alle 20000 tonnellate/anno (25% di.....).

Il suo principale uso (metà della produzione) è come ricoprente di metalli poco resistenti alla corrosione (produzione della latta, che è costituita da lamiera di acciaio (dolce) rivestita per via elettrolitica da un sottile strato di stagno).

Lo stagno si passiva, in presenza di O_2 , formando un velo compatto ed aderente di ossidi (SnO , SnO_2) che sono anche inerti chimicamente.

Lo stagno è anche molto usato per la produzione di leghe. Le più importanti sono:

Bronzi: leghe costituite da Cu (70%) e Sn (30%)

Leghe per saldatura: sono leghe contenenti stagno e piombo, hanno temperature di fusione che dipendono dalla composizione (ad esempio una lega al 66% di Sn fonde a $180^\circ C$).

Composti metallo organici dello stagno sono usati come catalizzatori in sintesi organica e come pesticidi in agricoltura.

PIOMBO

Il reticolo cristallino del piombo è cubico a facce centrate, struttura tipica dei metalli.

Tuttavia anche il piombo può presentare legami covalenti come il $PbCl_4$ e $Pb(Et)_4$; in Pb II invece ha proprietà metalliche.

Composti importanti:

$PbCrO_4$ (pigmento giallo)

$PbCO_3$ (pigmento bianco)

PbO_2 (forte agente ossidante)

Il piombo viene prodotto in grandi quantità, c.a. 4 milioni di tonnellate/anno, la maggior parte di esse viene usata nella fabbricazione di accumulatori.

Altre grosse quantità (10%) sono usate per la produzione di $Pb(Et)_4$ e $Pb(CH_3)_4$ come antidetonante per le benzine per autotrazione.

Altri usi del piombo riguardano la produzione di pigmenti, di tubazioni, di munizioni da caccia e da guerra, per pareti come protezione da raggi X.

<i>elemento</i>	<i>elettro-negatività</i>	<i>Punto di fusione (°C)</i>	<i>Punto di ebollizione (°C)</i>	<i>fonte</i>	<i>metodi di preparazione</i>
Carbonio	2,5	3727 (sublima)	-	Grafite, diamante, petrolio, carbone	-
Silicio	1,8	1410	2355	Silicati, silice	Riduzione di K_2SiF_6 con Al, o riduzione di SiO_2 con Mg
Germanio	1,8	937	2830	Germanite (Cu_7FeGeS_{10})	Riduzione di GeO_2 con H_2 o C
Stagno	1,8	232	2270	Cassiterite (SnO_2)	Riduzione di SnO_2 con C
Piombo	1,9	327	1740	Galena (PbS)	Arrostimento di PbS con O_2 per formare PbO_2 , poi riduzione con C

Energie di alcuni fra i più comuni legami C-X

Legame	Energia di legame ($kJ \cdot mol^{-1}$)
<i>C-C</i>	<i>347</i>
<i>C-H</i>	<i>414</i>
<i>C-N</i>	<i>293</i>
<i>C-O</i>	<i>350</i>
<i>C-S</i>	<i>272</i>
<i>C-F</i>	<i>481</i>
<i>C-Cl</i>	<i>335</i>
<i>C-Br</i>	<i>284</i>
<i>C-I</i>	<i>218</i>

Energie di alcuni fra i più comuni legami Si-X

Legame	Energia di legame ($kJ \cdot mol^{-1}$)
<i>Si-Si</i>	<i>220</i>
<i>Si-H</i>	<i>315</i>
<i>Si-O</i>	<i>370</i>
<i>Si-S</i>	<i>230</i>
<i>Si-F</i>	<i>565</i>
<i>Si-Cl</i>	<i>375</i>
<i>Si-Br</i>	<i>310</i>
<i>Si-I</i>	<i>225</i>

ELEMENTI DEL GRUPPO 15

N, P, As, Sb, Bi

Proprietà

Comportamento chimico

Preparazione degli elementi

Principali composti

Principali usi

Azoto: }
Fosforo: } Non metalli

Arsenico }
Antimonio } Semimetalli

Bismuto Metallo (non eccellente conduttore)

Ad eccezione del fosforo, tutti gli altri elementi del gruppo sono presenti in natura allo stato elementare: in scarse quantità arsenico, antimonio e bismuto, in grande quantità l'azoto che costituisce il 78% circa in volume dell'atmosfera.

L'azoto è presente in natura anche sotto forma di composti organici ed inorganici (molto abbondante è il nitrato di sodio NaNO_3).

Il fosforo si presenta principalmente sotto forma di fosfati (i più abbondanti sono quelli di calcio); arsenico, antimonio e bismuto di solito si trovano sotto forma di solfuri e di ossidi.

Per i loro elevati potenziali di ionizzazione ed elettronegatività danno principalmente legami covalenti; scendendo lungo il gruppo si passa da elementi tipicamente non metalli (in particolare N e P) ad elementi con carattere semimetallico, arsenico ed antimonio, sino ad arrivare al bismuto che presenta carattere metallico (il bismuto dà ioni Bi^{3+} stabili), pur non essendo un eccellente conduttore.

Hanno configurazione elettronica esterna: ns^2np^3 ; quindi, tutti presentano la trivalenza e formano i composti MX_3 ; tranne l'azoto, sono in grado di espandere la valenza, promuovendo un elettrone ns su di un orbitale nd , arrivando alla pentavalenza, e formando quindi, ad esempio, composti MX_5 . Questa struttura, caratterizzata da una geometria bipyramidale trigonale, descrive queste sostanze allo stato gassoso, mentre allo stato solido essi formano composti ionici, contenenti cationi MX_4^+ e anioni MX_6^- .

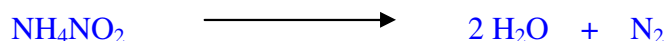
Solo l'azoto è in grado di dare forti legami π con se stesso, per questo motivo è l'unico in grado di dare, allo stato elementare, molecole biatomiche; gli altri elementi del gruppo danno aggregati, allo

stato elementare, contenenti solo legami semplici; ad esempio in fase gas essi formano molecole P_4 , As_4 , Sb_4 .

Azoto e fosforo coprono un importantissimo ruolo biologico; l'azoto è contenuto in tutti gli organismi viventi, caratterizzando proteine e acidi nucleici (chiamati in biochimica "sostanze azotate"), come pure il fosforo, che oltre a costituire i tessuti di sostegno (le ossa contengono per il 40% fosfato di calcio) è presente in molecole fondamentali quali acidi nucleici e l'adenosina trifosfato, che funziona da vettore di energia per i processi biologici.

Preparazione degli elementi

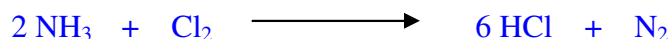
In laboratorio l'azoto può essere preparato per blando riscaldamento di soluzioni concentrate di nitrito di ammonio:



Per decomposizione termica di bicromato di ammonio:



Per ossidazione di una soluzione acquosa di ammoniaca con cloro:



L'azoto industrialmente si ottiene mediante distillazione frazionata dell'aria liquida, ottenuta a mezzo di successive compressioni e espansioni dell'aria che, per effetto Joule-Thomson, portano al raggiungimento di temperature sufficientemente basse da permettere la liquefazione dell'aria stessa. Per ottenere l'azoto dall'aria liquida se ne esegue la distillazione frazionata; l' O_2 bolle a $-183^\circ C$ mentre l' N_2 a $-196^\circ C$, quindi l'azoto distilla e l'ossigeno resta allo stato liquido nel distillatore (dallo stesso processo si ottengono, come sottoprodotti, anche i gas nobili). L'azoto può anche essere separato dall'aria usando setacci molecolari (silicoalluminati, in particolare le zeoliti), i quali opportunamente preparati (dotati cioè di pori di adatte dimensioni), separano i componenti della miscela gassosa in base alle dimensioni delle loro molecole (il metodo non risulta economicamente conveniente per grosse produzioni).

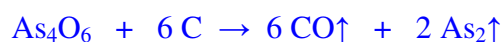
Il fosforo industrialmente si prepara per riduzione con carbone, ad alta temperatura, in presenza di silice, del fosforo presente nei fosfati:



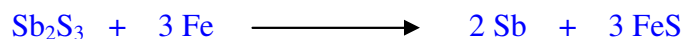
La riduzione viene eseguita ad alta temperatura, attorno ai 1500°C, in grossi forni riscaldati elettricamente; la miscela di fosforo e di CO, che esce a forno in forma gassosa, viene fatta passare in opportuni condensatori ad acqua dove il fosforo si separa allo stato solido (molecole di P₄). Alle alte temperature di processo, le scorie residue di silicato di calcio sono allo stato fuso, e quindi possono essere estratte agevolmente dal forno; in assenza di silice si formerebbe ossido di calcio, che rimarrebbe allo stato solido e causerebbe l'intasamento del forno. Il fosforo ottenuto viene poi purificato, in presenza di carbone attivo, per distillazione.

La maggior parte di fosforo elementare così ottenuto viene usato per la produzione di anidride fosforica (a sua volta usata, principalmente, per produrre acido fosforico puro per l'industria alimentare). Altri importanti suoi derivati sono: PCl₃, PCl₅, POCl₃ (usati come reagenti in sintesi organica), fosforo rosso, etc..

Anche l'As, l'Sb e il Bi, i cui minerali sono essenzialmente costituiti da ossidi e da solfuri, vengono preparati per riduzione degli ossidi con carbonio ad elevata temperatura:



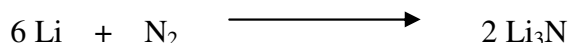
Possono essere anche ottenuti per riduzione dei solfuri:



Per ottenerli ad elevata purezza (per usi in microelettronica), vengono sottoposti a raffinazione a zone dopo una prima purificazione elettrochimica.

AZOTO

L'azoto allo stato elementare si presenta come molecola biatomica, N₂; l'altissima energia di legame, 225 Kcal/mol, impartisce alla molecola una grande stabilità e quindi una grande inerzia chimica. La teoria del legame di valenza descrive i due atomi, nella molecola, legati tra di loro da un triplo legame, mentre la teoria degli orbitali molecolari attribuisce la grande stabilità della stessa all'alto ordine di legame (ordine di legame:3). A temperatura ambiente l'azoto reagisce soltanto con il litio, formando il nitrato di litio:



Ad alte temperature reagisce con gli altri alcalini e con gli alcalini terrosi per formare nitruri ionici, che si idrolizzano in acqua:



Mentre con i metalli di transizione forma nitruri covalenti, durissimi, chimicamente inerti ed aventi altissime temperature di fusione.

Per la sua inerzia chimica viene usato per creare atmosfere inerti (essendo meno costoso dei gas nobili); i due doppietti liberi presenti nella molecola fanno sì che essa si comporti da debole base di

Lewis, formando addotti, poco stabili, con metalli di transizione (che si comportano da acidi di Lewis).

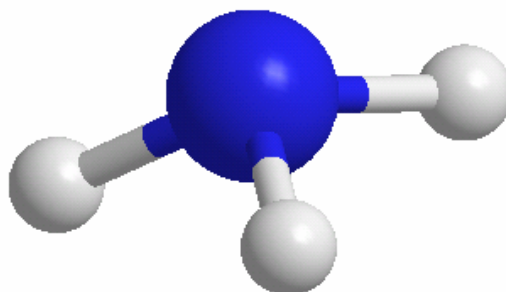
Nello stato fondamentale l'azoto ha configurazione:



avendo quindi tre elettroni non accoppiati è un elemento tipicamente trivalente (non è in grado di espandere la sua valenza non avendo orbitali vuoti di giusta energia); comunque l'azoto riesce a formare un quarto legame, usando il suo doppietto libero (azoto tetravalente con carica positiva).

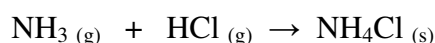
Vediamo alcuni suoi composti importanti, partendo dall'ammoniaca.

L'ammoniaca è una specie chimica gassosa, altamente tossica; la sua molecola ha struttura piramidale a base triangolare, e quindi per giustificare questa geometria si ipotizza per l'azoto una ibridazione sp^3 , con un orbitale ibrido occupato da una coppia di elettroni:

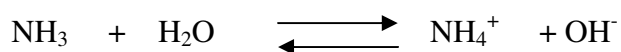


Struttura dell'ammoniaca

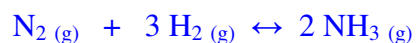
E' la coppia di elettroni libera a far sì che l'angolo di legame H-N-H sia ridotto a 107° rispetto a $109^\circ 27'$ tipico del tetraedro regolare, rappresentando una zona di alta densità di carica in grado di respingere le coppie di legame H-N verso il basso; inoltre la sua presenza caratterizza il comportamento chimico della sostanza rendendola una tipica base:



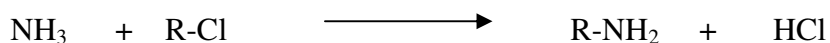
Disciolta in acqua, nella quale è particolarmente solubile, impartisce alla soluzione proprietà basiche:



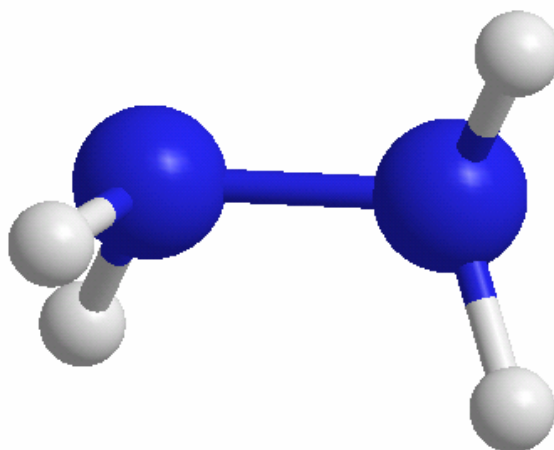
Viene ottenuta, come già visto, per reazione tra azoto ed idrogeno, ad alta temperatura in presenza di catalizzatori a base di ferro:



Per reazione con gli alogenuri alchilici l'ammoniaca fornisce le ammine, importantissimi reagenti organici, che formalmente possono essere considerate sue derivate:

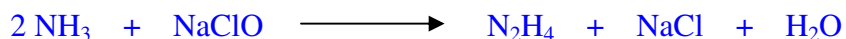


L'azoto con l'idrogeno forma un altro importante composto binario, l'idrazina (N_2H_4); nella idrazina, l'azoto è ibridato sp^3 , la molecola presenta un legame N-N e la struttura assunta vede le coppie solitarie, dei due atomi di azoto, in opposizione per minimizzare la repulsione tra di esse:



Struttura dell'idrazina

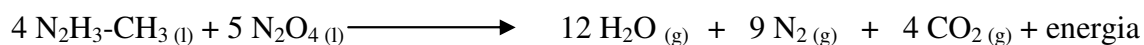
Viene ottenuta per ossidazione dell'ammoniaca con un ossidante blando:



Ha proprietà basiche ed è un energico riducente; in presenza di aria può bruciare, in un processo fortemente esotermico:



Le reazioni dell'idrazina e dei suoi derivati, quali la metilidrazina, con ossidanti, vengono usate per il lancio di veicoli spaziali poichè sono fortemente esotermiche e liberano grandi quantità di gas:

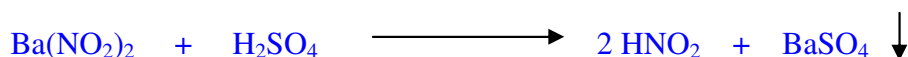


(Propellente Shuttle)

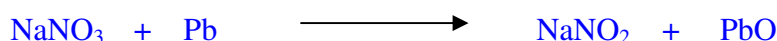
Composti ossigenati dell'azoto

Acido nitroso

È un acido debole, si prepara per reazione di un nitrito con un acido forte:

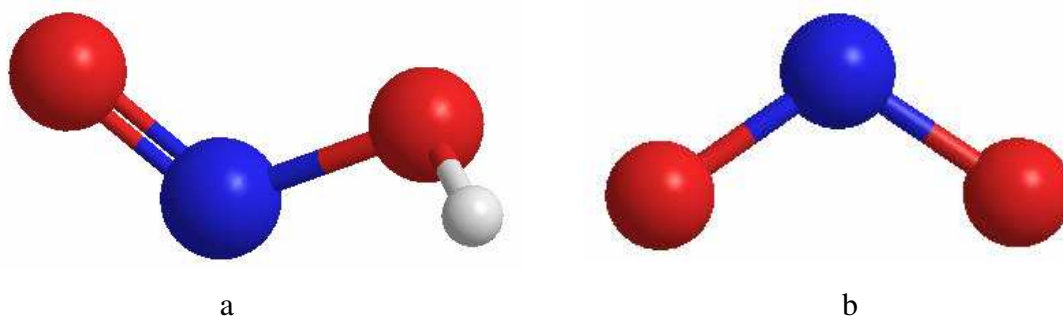


Non può essere preparato allo stato puro (instabile) e anche in soluzione acquosa tende a decomporsi. Al contrario, i suoi sali sono relativamente stabili e vengono preparati per decomposizione termica dei corrispondenti nitrati in presenza di riducenti:



I nitriti sono stati usati, per lungo tempo, come conservanti delle carni (salumi), ma tale impiego va diminuendo poiché si ritiene che reagendo con i gruppi NH_2 di ammine o proteine possano portare alla formazione di nitroso ammine, sostanze fortemente cancerogene. In sintesi organica i nitriti vengono usati nella sintesi dei sali di diazonio.

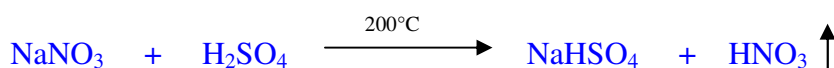
Nell'acido nitroso l'azoto è ibridato sp^2 , come pure nello ione nitrito:



Strutture reali dell'acido nitroso (a) e dello ione nitrito (b) descrivibile attraverso il classico formalismo chimico solo impiegando strutture limite

Acido nitrico

È il più importante acido dell'azoto; è un acido forte ed un forte ossidante. In laboratorio può essere ottenuto per reazione del nitrato di sodio con acido solforico, a 200°C; in queste condizioni l'acido nitrico distilla dalla soluzione.

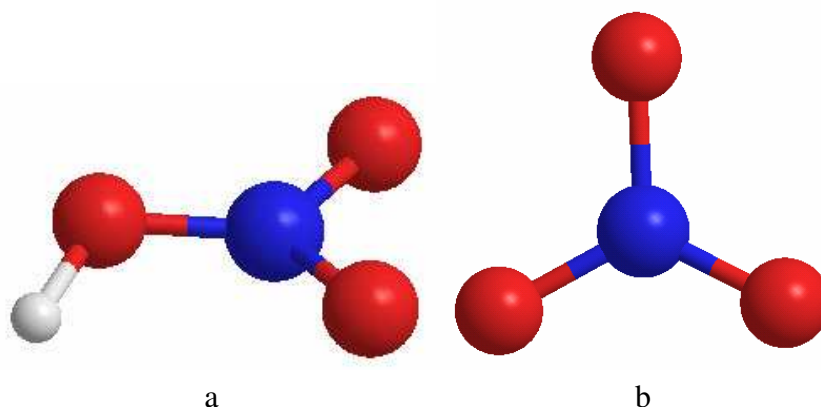


Industrialmente viene prodotto per ossidazione catalitica dell'ammoniaca a NO_2 , che per reazione con acqua dà HNO_3 .

L'acido nitrico discioglie l' NO_2 formando una soluzione di colore rosso bruno, avente fortissime proprietà ossidanti, chiamata "acido nitrico fumante".

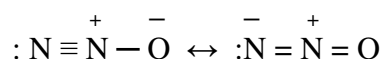
La soluzione ottenuta miscelando acido nitrico commerciale (al 68%) con tre volumi di HCl commerciale (al 37%), nota come "acqua regia", è in grado di ossidare e portare in soluzione Au e Pt .

Nell'acido nitrico, come pure nello ione nitrato, l'azoto è ibridato sp^2 :



Strutture reali dell'acido nitrico (a) e dello ione nitrato (b) descrivibili attraverso il classico formulismo chimico solo impiegando strutture limite

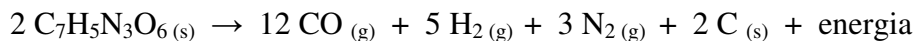
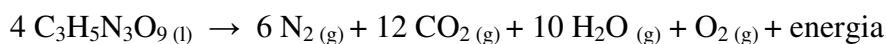
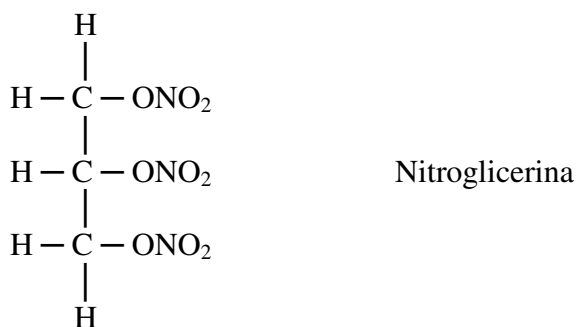
L'azoto può dare anche ibridazione sp come ad esempio in N_2O :



L'atomo di azoto centrale è ibridato sp .

Esplosivi contenenti azoto

Molti esplosivi contengono azoto nelle loro molecole; un esplosivo per essere efficace durante la decomposizione deve liberare grandi quantità di energia e grandi quantità di sostanze gassose. Esempi tipici di esplosivi contenenti azoto sono la nitroglicerina e il trinitrotoluene:



(TNT)

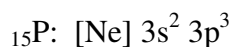
FOSFORO ARSENICO ANTIMONIO BISMUTO

Fosforo, arsenico, antimonio e bismuto si differenziano dall'azoto perché sono in grado di utilizzare gli orbitali "d" per formare legami, raggiungendo covalenza cinque, per promozione di un elettrone dal 3s, ma anche valenza sei, accettando una coppia di legame da una base di Lewis.

Inoltre non sono in grado di dare ibridazione sp^2 e sp poiché non riescono ad usare gli orbitali "p" puri per dare legami π (questo a causa delle dimensioni atomiche che fanno sì che il "p" venga ad essere troppo distante dall'altro atomo per poter realizzare una buona sovrapposizione). Nei loro composti presentano quindi ibridi sp^3 , sp^3d e sp^3d^2 che determinano strutture tetraedriche o piramidali trigonali i primi, bipiramidali trigonali (PF_5) nel secondo tipo di ibridazione e ottaedriche (PF_6^-) nel terzo.

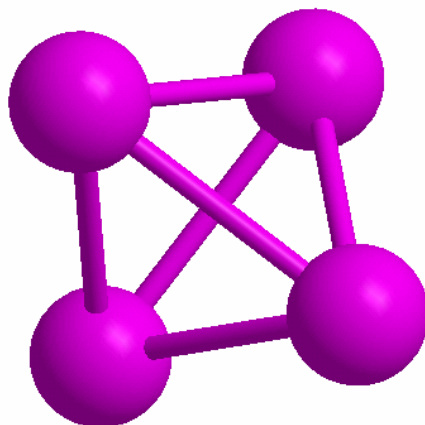
Il fosforo, che è il più importante di questi elementi, viene prodotto industrialmente in quantità notevoli (milioni di tonn/anno); viene impiegato principalmente nella preparazione di P_2O_5 .

Il fosforo allo stato fondamentale è trivalente:



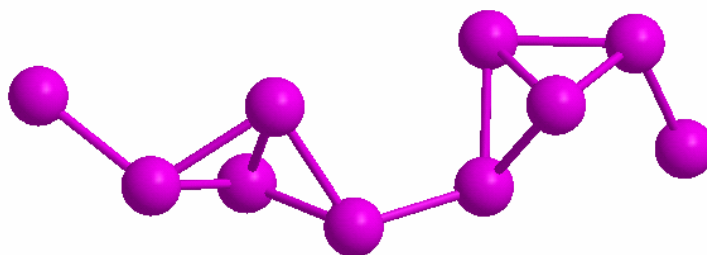
Allo stato elementare si presenta in molti stati allotropici, i più importanti dei quali sono: fosforo bianco, fosforo rosso e fosforo nero.

Il fosforo bianco è un solido di aspetto ceroso, costituito da molecole tetraedriche P_4 , legate tra di loro da forze di Van der Waals; esposto all'aria si ossida rapidamente assumendo colorazione gialla (a circa 40°C si incendia formando P_2O_5 ; bombe al fosforo). La sua alta reattività viene attribuita alla sua struttura che avendo angoli di legame P-P-P di 60° presenta tensioni interne al tetraedro (100 kJ/mol); fonde a $44,1^\circ\text{C}$ ed è solubile in solfuro di carbonio e in molti solventi organici:

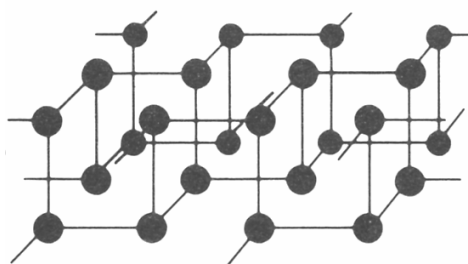


Struttura fosforo bianco (P_4)

Il fosforo rosso viene ottenuto dal fosforo bianco per riscaldamento a $300\text{-}350^\circ\text{C}$; presenta una struttura che si può considerare derivata da quella del fosforo bianco per rottura di un legame P-P del tetraedro P_4 , e successiva polimerizzazione per formare legami P-P tra tetraedri adiacenti, con conseguente formazione di catene. Si presenta pulverulento, altofondente (600°C a 43 atm. di pressione) insolubile in solfuro di carbonio, ed essendo meno reattivo del bianco, risulta molto meno tossico:



Il fosforo nero viene ottenuto per riscaldamento del bianco a 200°C ad altissime pressioni (12000 atm). Presenta una struttura a strati, con atomi di fosforo tricoordinati; è il meno reattivo delle tre forme allotropiche e se drogato acquista proprietà di semiconduttore:



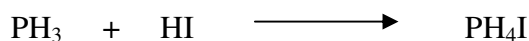
Struttura fosforo nero

Tutte le forme allotropiche del fosforo per fusione danno un liquido costituito da molecole di P_4 ; anche i vapori di fosforo sono costituiti da molecole P_4 fino a 800°C , mentre a temperature superiori vi è un equilibrio con molecole di P_2 , con gli atomi di fosforo legati da un triplo legame (lunghezza di legame: 1,89 Å).

Derivati importanti del fosforo

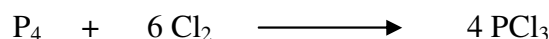
Fosfina

La fosfina ha formula molecolare PH_3 ; in questo composto il fosforo usa orbitali che differiscono poco da “p” puri, infatti l’angolo di legame è di $\approx 93^\circ$. La fosfina è una specie gassosa, estremamente tossica (con forte odore di aglio) con forti proprietà riducenti. Il suo debole carattere basico, dovuto al doppietto libero, permette la formazione di sali di fosfonio:



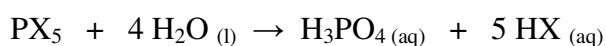
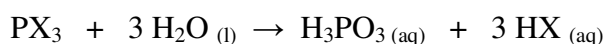
Alogenuri di fosforo

Il fosforo bianco reagisce con gli alogeni per dare gli alogenuri di fosforo: PX_3 e PX_5 (fosforo pentavalente). I più importanti sono il tri e il penta cloruro di fosforo; il primo si prepara per reazione diretta degli elementi:

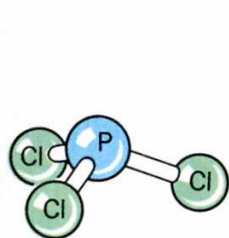


mentre il secondo si ottiene per ulteriore clorurazione di PCl_3 , con cloro in eccesso.

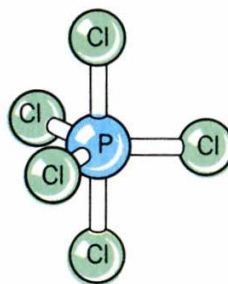
Per reazione con acqua portano alla formazione di ossiacidi:



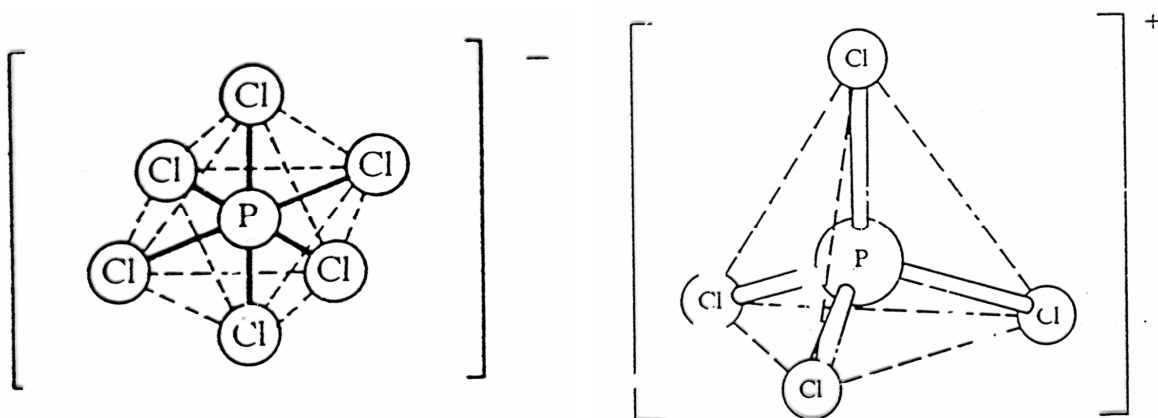
Nei trialogenuri PX_3 , dato che gli angoli di legame variano da 96° a 104° , si ipotizza l'uso di orbitali sp^3 , con il P nello stato di trivalenza. Nei pentaalogenuri tipo PCl_5 , il fosforo è ibridato sp^3d e la molecola ha una struttura bipyramidale trigonale (allo stato gassoso):



PCl_3



PCl_5 (allo stato gassoso)



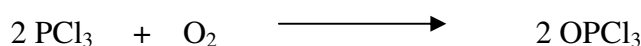
PCl_5 (allo stato solido)

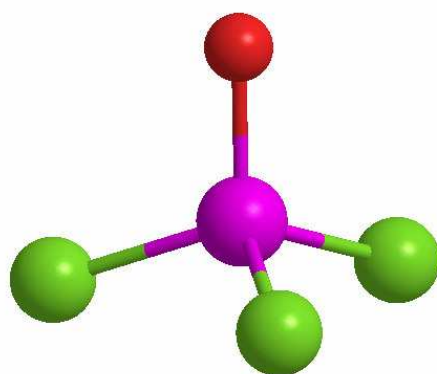
Nella pentavalenza, che viene raggiunta per promozione di un elettrone dall'orbitale $3s$ all'orbitale $3d$; la pentavalenza è caratterizzata quindi da una configurazione elettronica:

P: $[Ne] 3s^2 3p^3$
(stato fondamentale)

$[Ne] 3s 3p^3 3d^1$
(pentavalenza)

Ad esempio l'ossicloruro di fosforo, ottenuto per addizione di ossigeno al PCl_3 , il fosforo forma 4 legami σ con gli orbitali ibridi sp^3 e un legame π utilizzando l'orbitale d mono occupato:





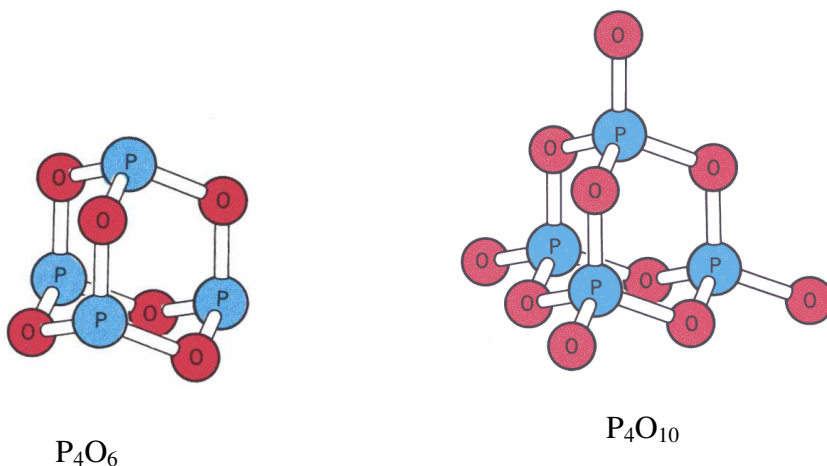
Struttura dell'ossicloruro di fosforo

Ossidi di fosforo

Le formule molecolari P_2O_3 e P_2O_5 (anidride fosforosa ed anidride fosforica) non descrivono correttamente questi composti che in realtà presentano molecole dimere P_4O_6 e P_4O_{10} ; vengono preparate, rispettivamente, riscaldando fosforo bianco in aria (P_4O_6) e in ossigeno puro (P_4O_{10}).

Nell'anidride fosforosa, il fosforo è ibridato sp^3 (covalenza 3; stato fondamentale) ed usa tre di questi orbitali per legarsi con tre atomi di ossigeno, mentre nel quarto orbitale vi è una coppia di elettroni.

Nella molecola P_4O_{10} il fosforo è allo stato di pentavalenza ($3s^1 3p^3 3d^1$) ed è ibridato sp^3 ; ogni atomo di fosforo è legato con legami σ (ottenuti usando i quattro orbitali sp^3) a quattro atomi di ossigeno; con l'atomo di O, non a ponte con un altro P, dà un ulteriore legame (legame π) usando l'orbitale d mono occupato:



Struttura anidridi del fosforo

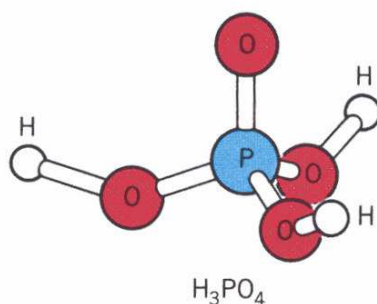
Ossoacidi del fosforo

Il più importante è certamente l'acido ortofosforico, che ha formula molecolare H_3PO_4 ; come già riportato l'acido puro si prepara per ossidazione del fosforo bianco e successiva reazione con la quantità stechiometrica di acqua. Acido fosforico meno puro viene preparato in grandi quantità, trattando fosfati di calcio naturali con la quantità stechiometrica di acido solforico, eliminando poi per filtrazione il solfato di calcio (sale poco solubile) precipitato:

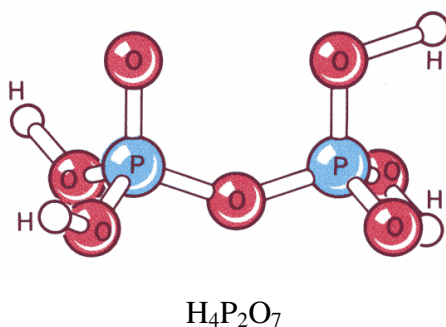


È un acido triprotico, relativamente debole ($K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}$; $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$; $K_3 = 4,8 \cdot 10^{-13}$).

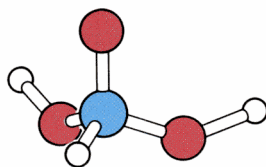
Il fosforo nell'acido fosforico è pentavalente ed ibridato sp^3 :



Il principale uso dell'acido fosforico è nella produzione di fertilizzanti (viene anche usato direttamente come fertilizzante, sciolto nelle acque di irrigazione); importante è il suo impiego nella fosfatizzazione del ferro: in questo processo viene formato sulla superficie del metallo, un sottile velo di fosfato di ferro poco solubile, passivante, che protegge dalla corrosione e serve da base stabile per le vernici. Altri suoi impieghi minori si hanno nell'industria alimentare e nell'industria chimica.

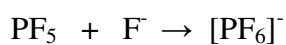


Struttura dell'acido pirofosforico

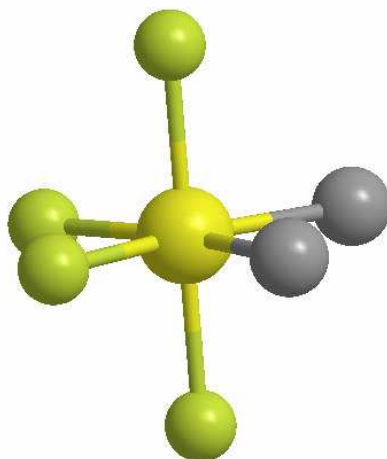


Struttura dell'acido fosforoso

Il fosforo può presentare anche ibridazione sp^3d^2 come ad esempio in PF_6^- (derivato dalla reazione di PF_5 con uno ione F^-):



L'anione $[\text{PF}_6]^-$ ha struttura ottaedrica:



Struttura dello ione $[\text{PF}_6]^-$

USI INDUSTRIALI

AZOTO

L'azoto allo stato elementare viene usato come gas inerte in svariati processi industriali ove è da evitare la presenza di ossigeno e di umidità, dal campo metallurgico a quello dell'industria alimentare. Allo stato liquido l'azoto viene usato come fluido crioscopico per processi a bassa temperatura.

L'uso principale dell'azoto è nella produzione di ammoniaca (≈ 140 milioni di tonnellate nel 1992):

$\text{NH}_3 \Rightarrow \text{HNO}_3$ (30 milioni di tonnellate/anno)

soda solvay

fertilizzanti (80% di NH_3 prodotta): nitrato di ammonio, solfato di ammonio, fosfato di ammonio, urea (sono usate anche direttamente soluzioni diluite di NH_3).

nella produzione di polimeri di sintesi (nylon).

nella sintesi dell'idrazina (riducente nella preparazione di metalli, propellente in campo spaziale e nella fabbricazione di pesticidi).

FOSFORO

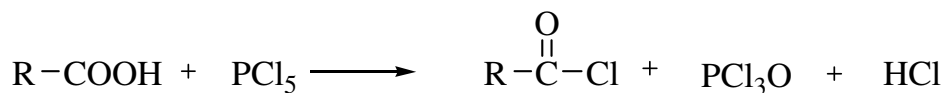
L'uso principale del fosforo (1,5 milioni di tonnellate/anno) è nella preparazione industriale di P_2O_5 ($\approx 85\%$) destinata poi alla produzione di H_3PO_4 . Importante è anche il suo impiego nell'industria dei fiammiferi.

Il composto più importante del fosforo, per il suo massiccio impiego come fertilizzante, è il $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_3)_2$ (nome commerciale "perfosfato"); tutti i fosfati di calcio sono assimilabili dalle piante, ma mentre $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ e CaHPO_4 (rispettivamente fosfato tricalcico e fosfato bicalcico) sono poco solubili in acqua, il $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ è molto più solubile.

Fosfati e polifosfati sono usati anche come detersivi (responsabili dell'eutrofizzazione delle acque dei fiumi e laghi, cioè eccessiva crescita di alghe).

Il tricloruro e il pentacloruro di fosforo sono i due alogenuri più importanti; il primo è un liquido e trova impiego nella produzione di pesticidi e di additivi per il gasolio. Reagisce con l'acqua per dare acido fosforoso.

Il PCl_5 viene usato in sintesi organica per la produzione dei cloruri degli acidi:



L'anidride fosforica è un energico agente disidratante e viene usata in sintesi organica per disidratare i solventi (benzene, etere etilico, etc.).

ARSENICO

È usato in leghe con piombo (pallini da caccia) e con stagno come agente indurente. Viene usato in microelettronica nel drogaggio dei semiconduttori (dopo raffinazione a zona). Arseniati e arseniti (NaAsO_3 e NaAsO_2) vengono usati come pesticidi ed insetticidi. Molti derivati dell'arsenico sono estremamente tossici, come, ad esempio, l'arsina (AsH_3).

ANTIMONIO

È usato in leghe con piombo (come indurente), ad esempio è usato nella fabbricazione dei caratteri tipografici e delle armature delle placche degli accumulatori del piombo. Anche l'antimonio trova

impiego nella fabbricazione di semiconduttori (drogaggio). Trovano impiego i suoi ossidi (Sb_2O_3 e Sb_2O_5) nella produzione di pigmenti gialli e rossi. Anche SbH_3 (la stibina) è estremamente tossica.

BISMUTO

Trova impiego nella produzione di farmaci e cosmetici. Viene anche usato per la produzione di leghe a basso punti di fusione. Leghe Bi-Mn sono usate nella fabbricazione di magneti permanenti, dato che tali materiali presentano una bassissima velocità di smagnetizzazione.

ELEMENTI DEL GRUPPO 16

O, S, Se, Te, Po

Proprietà
Comportamento chimico
Preparazione degli elementi
Principali composti
Principali usi

Abbondanza sulla crosta terrestre

Ossigeno: 46,1%

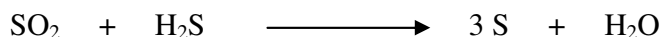
Zolfo: 0,05%

Se: poco abbondante

Te: molto raro

Po: molto raro (tutti gli isotopi sono radioattivi)

L'ossigeno è l'elemento più diffuso sulla croste terrestre, si trova presente in un numero altissimo di composti (ossidi, idrossidi, ossiacidi, etc.), mentre nell'aria è presente come molecola biatomica, O₂ (21 % dell'aria). Lo zolfo, in natura, si trova sotto forma di solfati e di solfuri, tuttavia si può presentare anche allo stato elementare, in grandi giacimenti per lo più in zone vulcaniche; si ritiene che derivi dalla reazione tra anidride solforosa e acido solfidrico, presenti nei gas vulcanici:



Il selenio è presente come impurezza in molti solfuri sotto forma di seleniuri. Tellurio e polonio sono elementi estremamente rari.

Gli elementi di questo gruppo hanno configurazione elettronica esterna: ns² np⁴; l'atomo di ossigeno è bivalente (può formare un terzo legame a spese di un suo doppietto), mentre gli altri possono espandere la loro valenza, promuovendo uno o due elettroni sugli orbitali d, a quattro o a sei. Ossigeno e zolfo sono non metalli, selenio e tellurio sono semimetalli (anche se il tellurio è un modesto conduttore), mentre il polonio ha carattere metallico (buon conduttore); quindi, scendendo lungo il gruppo, come prevedibile, diminuiscono i potenziali di ionizzazione e le elettronegatività.

Il comportamento chimico dell'ossigeno si differenzia notevolmente da quello degli altri componenti il gruppo e questo dipende dalla sua elevata elettronegatività (3,5) e dalla sua alta forza ossidante, seconda solo a quella del fluoro. Ad esempio, tutti gli idruri degli elementi del gruppo, tranne naturalmente l'acqua, sono gassosi, maleodoranti e tossici; inoltre sono acidi in acqua e la loro acidità

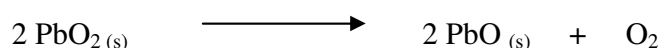
aumenta da H_2S a H_2Po . Tutti gli elementi, tranne l'ossigeno, formano un'ampia gamma di alogenuri, la stabilità e la struttura dei quali dipende dal raggio dell'atomo centrale e da quello degli alogeni che lo circondano; lo zolfo forma fluoruri, cloruri e un bromuri, ma non forma ioduri, essendo troppo piccolo per legare gli ingombranti atomi di iodio, cosa che, al contrario, riesce agli atomi più grandi, tellurio e polonio, per i quali sono noti gli ioduri.

I primi due elementi, i più elettronegativi, possono dare gli anioni O^{2-} e S^{2-} , in composti con elementi fortemente metallici (CaO , Na_2S , etc.); la loro formazione richiede notevoli quantità di energia, che risulta poi ampiamente ricompensata dagli alti valori di energia reticolare dei cristalli ionici derivanti.

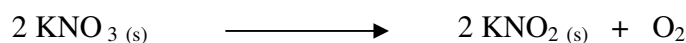
Preparazione degli elementi

L'ossigeno industrialmente viene ottenuto dalla distillazione frazionata dell'aria liquida; in laboratorio si può ottenere per:

- decomposizione termica di ossidi e perossidi:

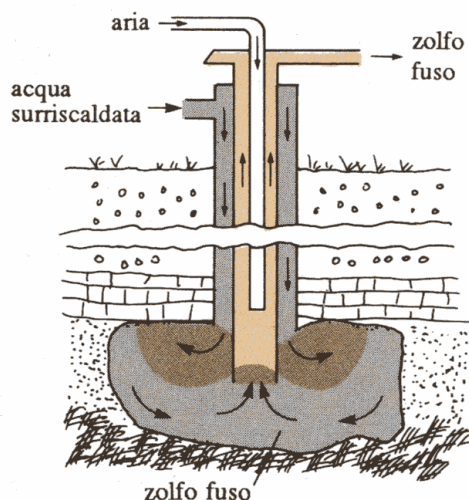


- per decomposizione termica di sali:



- per elettrolisi dell'acqua.

Lo zolfo per usi industriali viene attualmente ottenuto per fusione dello zolfo, presente in immensi depositi naturali (di origine vulcanica), con vapor d'acqua surriscaldato (160°C) e quindi pompaggio alla superficie con aria compressa (processo Frasch):



Processo Frasch

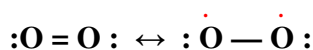
Lo zolfo, così ottenuto, viene poi purificato o per sublimazione o per successive cristallizzazione usando solfuro di carbonio, come solvente. In realtà, attualmente, oltre il 50% dello zolfo prodotto, viene dalla raffinazione dei derivati del petrolio, che, contenendo mediamente il 3% di zolfo, devono essere trattati prima di venire usati, ad esempio, per autotrazione o in centrali termiche (la mancata purificazione significherebbe immettere nell'atmosfera grandissime quantità di anidride solforosa, considerando le immense quantità di combustibili usate ogni giorno; il fenomeno finale sarebbe la formazione delle devastanti "piogge acide", derivanti dalla formazione di acido solforico).

Il selenio viene ottenuto come sottoprodotto della raffinazione elettrolitica del rame o da trattamenti chimici di solfuri seleniferi.

OSSIGENO

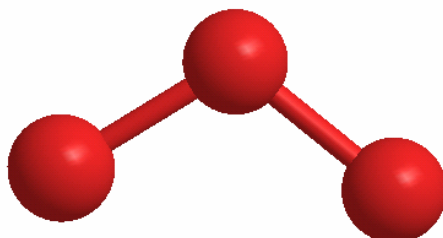
L'ossigeno è l'elemento più abbondante della crosta terrestre, e allo stato libero costituisce il 23% della massa dell'atmosfera. E' un gas incolore, insapore ed inodore, costituito da molecole biatomiche, O_2 . Pressoché tutto l'ossigeno libero è di origine biologica, derivando, nel corso di miliardi di anni, da alghe e piante attraverso processi di fotosintesi.

Pur contenendo un numero pari di elettroni, O_2 ne presenta due spaiati, cosa che lo rende paramagnetico; questa proprietà non è facilmente giustificabile descrivendo la molecola con la teoria del legame di valenza:



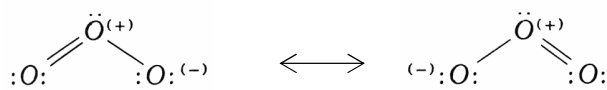
queste due strutture di risonanza non rendono conto dell'alta energia di legame (498 kJ/mol) e della distanza di legame (0,121 nm) della molecola. Anche in questo caso risulta molto più convincente la teoria degli orbitali molecolari, che calcola un ordine di legame due e propone due orbitali molecolari contenenti ciascuno un solo elettrone ($\pi_{2p_z}^*$ e $\pi_{2p_y}^*$).

Allo stato elementare, l'ossigeno presenta una seconda forma allotropica, l'ozono: O_3 . L'ozono gassoso è bluastro, ha un odore pungente, è diamagnetico ed è tossico per le varie forme di vita. E' un forte ossidante, secondo solo al fluoro. La sua struttura può essere descritta ricorrendo a strutture di risonanza:



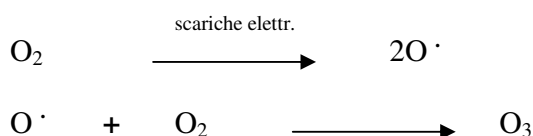
Struttura della molecola di ozono

La struttura osservata è descrivibile attraverso la risonanza delle due seguenti strutture limite:



Nella molecola di ozono l'atomo di ossigeno centrale è ibridato sp^2 .

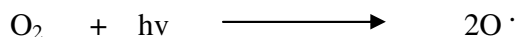
L'ozono viene prodotto facendo passare scariche elettriche in O_2 :



L'ozono per le sue energiche capacità ossidanti trova diverse applicazioni industriali e i campo medico.

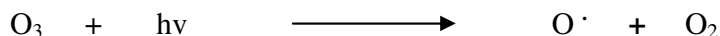
L'ozono forma nell'alta atmosfera (tra i 15 e i 28 Km) una fascia protettiva che assorbe le radiazioni dell'ultravioletto (lunghezza d'onda: 250-350 nm), che se giungessero sulla terra sarebbero estremamente dannose per gli esseri viventi (tumori della pelle e mutazioni genetiche).

L'ozono, che costituisce la fascia protettiva, deriva dal bilanciamento di due processi competitivi, uno di formazione ed uno di decomposizione:





il processo di formazione è bilanciato dalla continua decomposizione dell'ozono stesso, indotta dall'assorbimento di fotoni energetici:



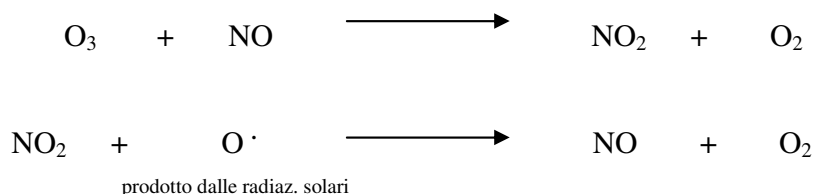
Tra queste due reazioni si è stabilito un equilibrio che mantiene costante la concentrazione di ozono nel tempo.

Negli ultimi anni questo equilibrio è stato profondamente alterato dalla presenza nell'alta atmosfera di sostanze chimiche che, attraverso una meccanismo catalitico, sono in grado di decomporre l'O₃.

Tra i principali catalizzatori della decomposizione dell'ozono vi sono l'NO e i fluorocloro carburi, il più diffuso dei quali è il CF₂Cl₂ (freon-12).

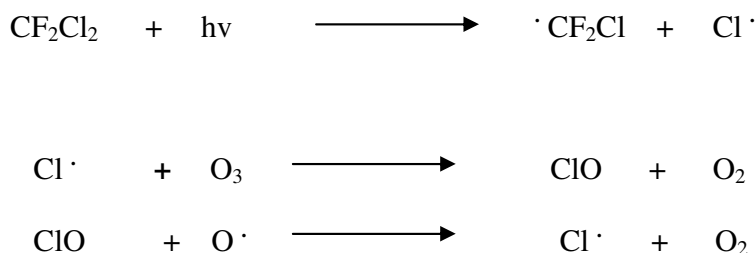
Meccanismi d'azione di NO e di CF₂Cl₂

L'ossido d'azoto è prodotto nell'atmosfera da scariche elettriche (fulmini), ma anche per combustione nei motori dei jet. In sua presenza inizia un ciclo catalitico di decomposizione di O₃:



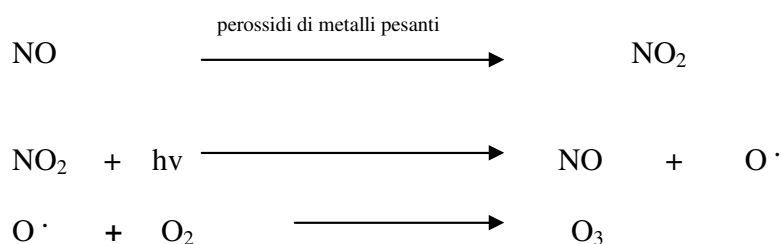
I fluorocloro carburi sono stati diffusamente usati in diverse tecnologie, come liquidi refrigeranti, come propellenti per bombole spray, come fluidi espandenti (produzione polistirene espanso), etc..

Sono chimicamente inerti, ma non nell'alta atmosfera dove, colpiti da radiazioni energetiche, liberano atomi di cloro, i quali, sempre con azione catalitica, decompongono l'O₃:



I fluorocloro carburi sono stati internazionalmente messi al bando, per questo effetto negativo concentrazione dell'ozono.

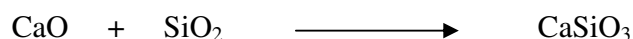
Mentre la presenza dell'ozono è necessaria nell'atmosfera, esso è dannoso nella troposfera. Come già detto l'ozono è un forte ossidante, quindi è un agente inquinante per le specie viventi (l'ozono è estremamente dannoso per il sistema respiratorio); la sua concentrazione è particolarmente alta nei centri urbani, dove si forma per azione degli ossidi d'azoto:



Il risultato di questi processi è la presenza di elevate concentrazioni di ozono nelle zone ad alta intensità di traffico.

L'ossigeno reagisce con tutti gli elementi, eccettuati i gas nobili più leggeri (He, Ne, Ar), formando ossidi, che per la loro variabilità presentano un ampio spettro di proprietà: stabili, non stabili, gassosi o solidi, etc. In base al comportamento chimico gli ossidi si dividono in ossidi acidi, nei quali l'ossigeno è legato, con legame covalente, ad un elemento di elevata elettronegatività (ad esempio il cloro), e in ossidi basici, nei quali è legato, con legame ionico, ad elementi elettropositivi (ad esempio il litio); i primi, in soluzione acquosa formano acidi, i secondi formano basi. L'ossigeno, quando è legato ad un elemento di elettronegatività media (ad esempio l'alluminio), forma una terza categoria di ossidi, gli ossidi anfoteri.

Un ossido acido ed un ossido basico possono reagire tra loro per dare un sale:

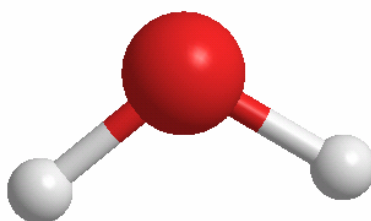


Tra gli innumerevoli composti dell'ossigeno consideriamo i suoi composti binari con l'idrogeno: l'acqua e l'acqua ossigenata.

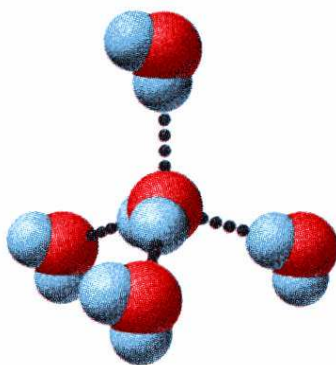
H₂O

L'acqua è certamente la sostanza più importante presente sulla terra; le sue proprietà chimico-fisiche, peculiari ed uniche, derivano dalla natura degli atomi che costituiscono la sua molecola, l'ossigeno, caratterizzato da una elevata elettronegatività e da dimensioni ridotte, e l'idrogeno, che per le ridottissime dimensioni presenta proprietà assolutamente anomale (già descritte).

La sua struttura è angolare, con angolo di legame di 104° 30', e quindi si deve ipotizzare per l'ossigeno una ibridazione sp³ (l'angolo di legame risulta ridotto rispetto al 109°27' del tetraedro regolare per l'azione delle due coppie di elettroni libere, che tendono a respingere le coppie di legame):



Struttura dell'acqua



Legami a idrogeno tra molecole di acqua

Analizzando la struttura della molecola si vede che ciascun atomo raggiunge un livello esterno pieno condividendo elettroni in legami covalenti singoli, mentre rimangono due coppie solitarie sull'atomo di ossigeno. La notevole differenza di elettronegatività dei due atomi rende i legami O-H fortemente polarizzati; inoltre si hanno le condizioni affinché si possa realizzare un forte *legame a idrogeno* tra le molecole di acqua; in particolare ciascuna molecola partecipa alla formazione di quattro legami a idrogeno con altre molecole di acqua vicine.

Da queste proprietà atomiche e molecolari deriva un comportamento macroscopico unico e notevole; in particolare l'acqua risulta caratterizzata da:

- un elevato momento dipolare;
- una elevata costante dielettrica;
- alti punti di fusione ed ebollizione;
- grande potere solvente nei confronti di sostanze ioniche e sostanze polari;

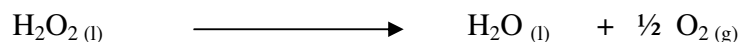
- alto calore specifico;
- alta tensione superficiale e alta capillarità;
- densità dello stato solido inferiore alla densità dello stato liquido;
- possibilità di esibire un comportamento anfotero.

Tutte queste proprietà hanno un effetto fondamentale su di un numero incredibile di fenomeni chimico-fisici e biologici che si realizzano sulla Terra; non è possibile sovrastimare l'importanza dell'acqua nell'evoluzione del nostro pianeta e nello sviluppo delle varie forme di vita passate, presenti e future.

Anche dal punto di vista industriale l'acqua gioca un ruolo importantissimo; i suoi usi sono numerosissimi e massicci, fra questi va ricordato l'uso come solvente, come refrigerante, e per la produzione di vapore impiegato come vettore di energia negli impianti industriali.

Acqua ossigenata

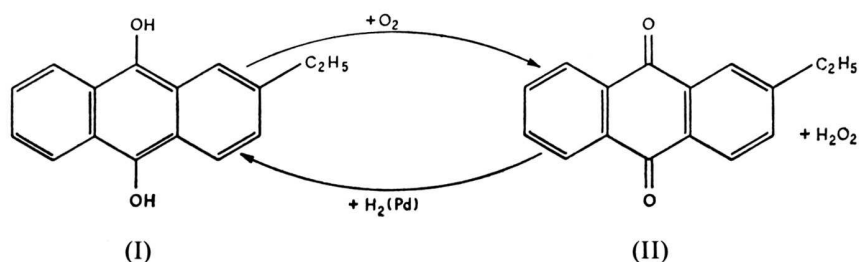
L'acqua ossigenata è il più importante dei perossidi; è un liquido incolore, con una elevata densità, viscosità e temperatura di ebollizione (150,2 C°), in virtù dei molti legami idrogeno che si realizzano tra le varie molecole. Nei perossidi, l'ossigeno ha numero di ossidazione -1, intermedio tra quello di O₂ (zero) e quello negli ossidi (-2); questo giustifica il fatto che H₂O₂ dia spontaneamente una reazione di disproporzione:



In laboratorio può essere ottenuta acidificando soluzioni acquose di perossidi salini (perossido di bario, ad esempio):

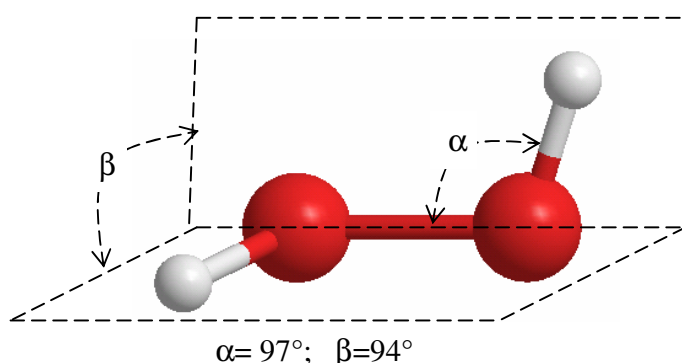


Industrialmente l'acqua ossigenata viene ottenuta per riduzione di ossigeno gassoso da parte del 2-etilantrachinolo, a sua volta ottenuto per riduzione del 2-etilantrachinone:



Il 2-etilantrachinolo, in soluzione benzenica, riduce l'ossigeno molecolare a H_2O_2 , ossidandosi a 2-etilantrachinone; quest'ultimo viene poi ridotto, mediante idrogeno e catalizzatore a base di palladio, nuovamente a 2-etilantrachinolo. Questo processo fornisce, mediante estrazione con acqua, soluzioni all'1% di H_2O_2 ; sono necessarie, quindi, successive distillazioni per portare la concentrazione al valore desiderato (fino al 90%).

La molecola di H_2O_2 , che presenta gli ossigeni con ibridazione sp^3 , non presenta gli atomi di idrogeno in opposizione, ma assume una forma obliqua, giustificabile considerando le interazioni repulsive tra i legami O-H e le coppie libere dei due atomi di ossigeno:

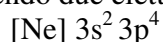


Struttura dell'acqua ossigenata allo stato solido

ZOLFO

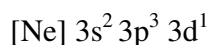
Lo zolfo, a temperatura ambiente, si presenta come un solido giallo trasparente (se ben cristallizzato), costituito da molecole ad anello, non planari (a corona), contenenti otto atomi (S_8). Lo zolfo può presentare molte forme allotropiche (oltre dieci), la forma termodinamicamente stabile a temperatura ambiente è la forma S_α ortorombica, costituita esclusivamente da molecole cicliche a otto atomi.

Lo zolfo, nei suoi composti, presenta diversi stati di valenza; nello stato fondamentale presenta la bivalenza, avendo due elettroni spaiati su due orbitali 3p:



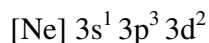
esempi di composti dello zolfo bivalente sono H_2S e SCl_2 .

Per promozione di uno dei due elettroni dall'orbitale 3p completamente occupato ad un orbitale 3d, lo zolfo raggiunge la tetravalenza:



esempi di composti dello zolfo tetravalente sono SO_2 , H_2SO_3 e SF_4 .

Per promozione di un ulteriore elettrone sugli orbitali 3d (dal 3s) lo zolfo raggiunge l'esavalenza:

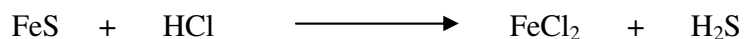


Esempi di composti dello zolfo esavalente sono SO_3 , H_2SO_4 e SF_6 .

Composti dello zolfo

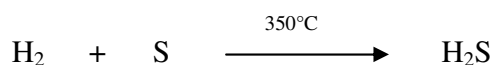
Acido solfidrico

L'acido solfidrico, o solfuro di idrogeno, è una specie gassosa, incolore, maleodorante estremamente tossica (forma solfuri insolubili con i metalli degli enzimi). Può essere prodotto per reazione di un solfuro metallico con un acido non ossidante, ad esempio, HCl:

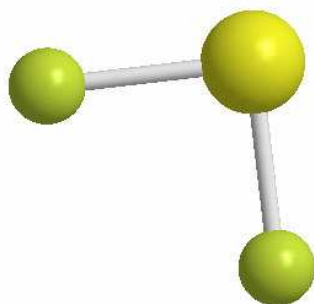


Questa è la reazione che si sfrutta nel "Kipp" (apparecchiatura usata in laboratorio per produrre H_2S).

Molto puro può essere ottenuto per reazione diretta tra idrogeno e zolfo in presenza di catalizzatori a base di Co e Mo:



La molecola presenta una struttura angolare con angolo di legame pari a $92,2^\circ$, si ipotizza quindi che lo zolfo usi per dare legame gli orbitali 3p puri:

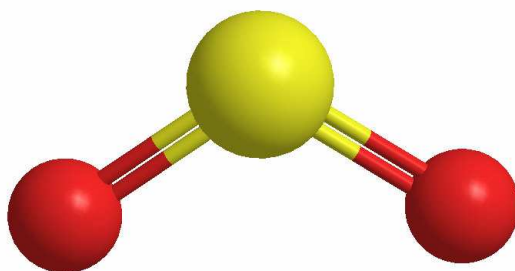


Struttura dell'acido solfidrico

In soluzione acquosa è un acido debole diprotico; per reazione con aria, a 250°C, viene ossidato o a zolfo elementare o a anidride solforosa, in base alla quantità di aria usata.

Ossidi di zolfo

Il diossido di zolfo è una specie gassosa stabile; è uno dei principali inquinanti atmosferici, derivando dalla combustione di carbone o derivati del petrolio, che contengono zolfo in percentuali variabili dallo 0,5 al 4 %; la sua molecola, che presenta lo zolfo tetravalente, ha struttura angolare con un angolo di legame di circa 120°; questo implica una ibridazione dello zolfo sp^2 , con l'utilizzo di due orbitali ibridi sp^2 per formare i due legami σ con gli atomi di ossigeno, mentre il terzo orbitale ibrido (disposto sullo stesso piano) è occupato da una coppia non condivisa di elettroni. I restanti orbitali non ibridati, p e d, dello zolfo formano due legami π con i due atomi di ossigeno:

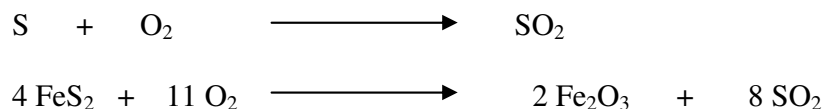


Struttura del diossido di zolfo

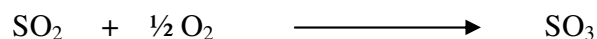
Il diossido di zolfo si può preparare laboratorio in per reazione dell'acido solforico con rame:



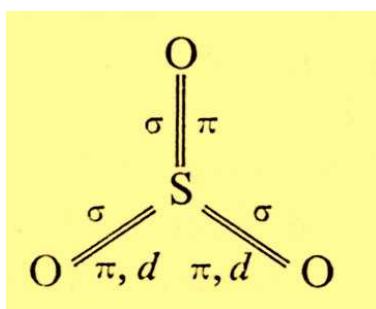
Industrialmente viene prodotto per combustione dello zolfo o per arrostitimento della pirite.



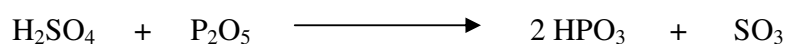
Disciolto in acqua porta alla formazione di acido solforoso, che è un acido debole diprotico. La reazione più importante è la sua ossidazione a SO_3 :



Il triossido di zolfo allo stato solido si presenta come costituito molecole trimere (S_2O_9); allo stato gassoso si hanno molecole singole, aventi struttura trigonale piana con l'atomo di zolfo al centro nello stato di esavalenza:



Lo zolfo, che presenta ibridazione sp^2 , forma tre legami σ con i tre orbitali ibridi e tre legami π , utilizzando l'orbitale p e i due orbitali d occupati ciascuno da un elettrone. I laboratorio può essere ottenuta disidratando acido solforico con anidride fosforica:



Usi industriali degli elementi del gruppo 16

OSSIGENO

Il 60-70% dell'ossigeno puro viene usato nella produzione dell'acciaio; l'ossigeno, fatto passare attraverso la ghisa fusa, ossida le impurezze presenti (derivati di Si, S, P) e l'eccesso di carbonio (a CO e CO₂).

Notevoli quantità di ossigeno vengono usate per il taglio e la saldatura dei metalli (fiamma ossidrica e fiamma ossiacetilenica; temperature raggiungibili, rispettivamente di circa 2800° e 3400° C).

Viene usato nella produzione di acido solforico e acido nitrico (anche se spesso si preferisce la più economica aria).

Viene usato come ossidante nei propulsori di razzi.

L'ozono viene usato per le sue proprietà di forte ossidante in molte applicazioni, quali la sterilizzazione delle acque potabili (circa 1g/m³); l'ozono è un battericida nettamente migliore rispetto al cloro e non lascia alcun odore e sapore, viene usato per sterilizzare in campo rimedico (ad esempio per i ferri chirurgici).

Viene usato per l'ossidazione e rottura di doppi legami di acidi grassi, per ottenere acidi di minor peso molecolare.

Derivato di enorme importanza dell'ossigeno è l'acqua ossigenata, che viene prodotta in quantità dell'ordine del milione di tonnellate. Viene usata come ossidante industriale, ad esempio nella produzione di perborato e nell'imbianchimento di un gran numero di materiali naturali, quali lana, seta, cotone, pellami, avorio, etc.; si pensa che operi per rottura dei doppi legami, i quali sono spesso all'origine della colorazione.

Per usi sanitari viene venduta in concentrazione del 3-6%.

L'isotopo ¹⁸O viene usato come marcatore di molecole di sostanze organiche per lo studio di meccanismi di reazione.

ZOLFO

La produzione mondiale di zolfo elementare raggiunge le decine di milioni di tonn/anno; oltre l'85% di questa quantità viene usata per produrre acido solforico e solfiti.

Grandi quantità di zolfo vengono usate nella vulcanizzazione della gomma naturale. Nel processo di vulcanizzazione si creano ponti zolfo, tra le varie catene polimeriche, derivanti dalla reazione di zolfo con i doppi legami presenti nella gomma. Questo rende la gomma insolubile in solventi, elastica e resistente all'abrasione.

Lo zolfo viene usato anche nella produzione di antiparassitari.

Il derivato più importante dello zolfo, l'acido solforico, è un prodotto essenziale nella economia mondiale. Viene prodotto nel mondo in quantità pari alle centinaia di milioni di tonn/anno ed usato nei più disparati campi; ad esempio, viene usato nella fabbricazione di fertilizzanti (50%) (il più importante dei quali è il solfato di ammonio), nella raffinazione dei petroli (10%), nella produzione di detersivi, di coloranti, di BaSO₄.

Molto importanti sono anche i solfiti e i bisolfiti, usati come sbiancanti e nella produzione della carta, ed anche come conservanti alimentari.

SELENIO

L'importanza tecnologica del selenio sta diminuendo a causa del suo costo; veniva usato nella produzione di acciai speciali e nella vulcanizzazione della gomma, come agente accelerante.

Oggi trova impiego nella costruzione di pile fotovoltaiche (con il silicio) e di cellule fotovoltaiche; il selenio grigio è un semiconduttore intrinseco, che si attiva per fotoeccitazione con lunghezze d'onda comprese nel visibile. Questo fa sì che se una lamina di selenio, su cui è chiusa una pila elettrica, viene illuminata, si ha un brusco aumento di passaggio di corrente nel circuito; questo aumento di intensità di corrente può essere amplificato ed usato per attivare un qualsiasi dispositivo (antifurto, sistema di sicurezza, etc.).

ELEMENTI DEL GRUPPO 17

F, Cl, Br, I, At

Fluoro:

Cloro:

Bromo: non metalli

Iodio:

Astato:

Fluoro, cloro, bromo, iodio e astato sono tutti non metalli; fluoro e cloro sono i più abbondanti, l'astato non è presente in natura in quantità rilevabili essendo tutti i suoi isotopi radioattivi. Per la loro elevata reattività gli elementi del settimo gruppo si ritrovano in natura soltanto sottoforma di composti; il minerale più importante del fluoro è la fluorite CaF_2 , per il cloro è il NaCl , per il bromo è $\text{MgBr} \cdot \text{KBr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (sono presenti come alogenuri in molti minerali e nell'acqua del mare).

Avendo una configurazione elettronica esterna $ns^2 np^5$ il loro comportamento chimico è caratterizzato dalla tendenza a completare l'ottetto ($ns^2 np^6$) o acquistando un elettrone da un elemento metallico o per formazione di un legame covalente con elementi a carattere non metallico (ad esempio CCl_4), quindi tutti presentano o monovalenza o valenza ionica -1.

Il fluoro, come comportamento chimico, si discosta dagli altri elementi essendo nettamente il più reattivo, ma in particolare non potendo espandere la sua valenza, non avendo a disposizione orbitali di adatta energia, può dare un solo legame.

Gli altri elementi del gruppo, usando gli orbitali d più esterni possono raggiungere anche valenza sette. La chimica dell'astato, che come già detto è un elemento radioattivo, è pochissimo studiata.

Gli alogeni avendo alta affinità elettronica, alti potenziali di ionizzazione ed alta elettronegatività, hanno carattere fortemente non metallico. Questa proprietà comunque si attenua fortemente scendendo lungo il gruppo.

Sono tutti buoni ossidanti ma in particolare lo è il fluoro; allo stato elementare si presentano come molecole biatomiche, X_2 ; il fluoro è un gas di colore giallo verde, il cloro è un gas di colore verde, il bromo è un liquido rosso bruno e lo iodio è un solido con colore violetto metallico.

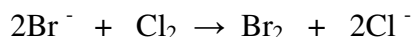
PREPARAZIONE

Vengono tutti preparati per ossidazione elettrochimica o chimica dei loro ioni X^- .

Il fluoro viene preparato per ossidazione elettrochimica di F^- (il quale non può essere ossidato per via chimica essendo il fluoro il più forte ossidante).

Il cloro, industrialmente, si prepara per elettrolisi di NaCl (allo stato fuso o in soluzione acquosa).

Il bromo viene prodotto per ossidazione di bromuri mediante cloro:



Lo iodio viene preparato o per riduzione di iodati:



O per ossidazione dello ione ioduro:



Essendo fortemente elettronegativi danno legami covalenti polarizzati con altri non metalli e legami ionici con i metalli (nei loro stati di ossidazione bassi).

Come già detto il fluoro può essere unicamente monovalente; al contrario gli altri alogeni, avendo a disposizione orbitali d a livelli energetici non troppo alti, sono caratterizzati anche da stati di valenza superiori, raggiungibili promuovendo elettroni dagli orbitali s e p:

	<i>ns</i>	<i>np</i>	<i>nd</i>
<i>stato di monovalenza</i>	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	○ ○ ○ ○ ○
<i>stato di trivalenza</i>	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑ ○ ○ ○ ○
<i>stato di pentavalenza</i>	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑ ↓ ○ ○ ○
<i>stato di eptavalenza</i>	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑ ↓ ↑ ○ ○

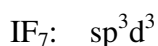
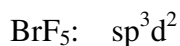
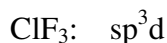
COMPOSTI INTERALOGENICI

Hanno struttura XY_n , dove X è il numero elettronegativo dei due alogeni ed $n = 1, 3, 5$ e 7 .

Si ottengono per reazione diretta tra gli elementi; possono essere gassosi (ClF_3) o liquidi (BrF_3) o solidi (ICl_3).

Alcuni sono stabili (BrF_3), altri estremamente instabili (BrCl si decompone al di sopra dei 10°C); la stabilità aumenta con l'aumentare della differenza dell'elettronegatività tra i due alogeni componenti la sostanza.

Guardiamo alcuni composti esaminando la struttura:



Energie di legame e lunghezze di legame degli alogeni

F-F	143
Cl-Cl	200
Br-Br	228
I-I	266

lunghezza di legame (pm)

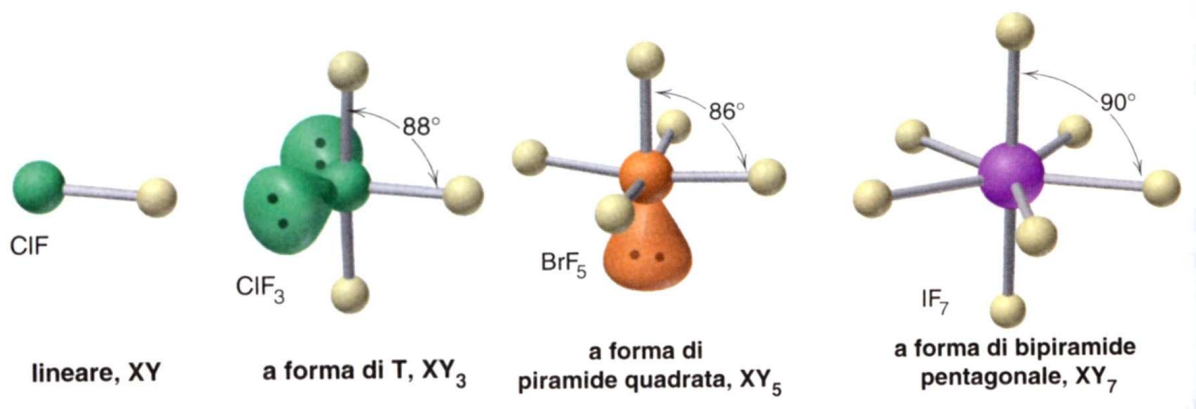
In conformità con l'aumento del raggio atomico dall'alto al basso lungo il gruppo, le lunghezze di legame aumentano in modo regolare.

Gli alogeni presentano una diminuzione generale dell'energia di legame all'aumentare della lunghezza di legame. F_2 , però, si discosta da questa tendenza poiché i suoi atomi piccoli, ricchi di elettroni, si respingono mutuamente, abbassando così la sua energia di legame.

F-F	159
Cl-Cl	243
Br-Br	193
I-I	151

energia di legame (kJ/mol)

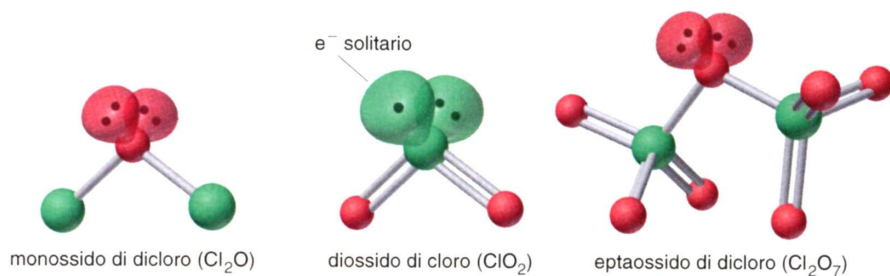
Forme molecolari dei principali tipi di composti interalogenici:



Ossidi e ossiacidi degli alogeni

Il monossido di dicloro e il diossido di cloro sono molecole piegate a V (angolate); il ClO_2 possiede un elettrone spaiato.

L'eptaossido di dicloro può essere considerato come costituito da due tetraedri ClO_4 uniti mediante un vertice O.

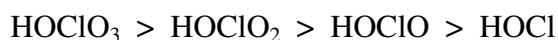


Nella figura mostrata ogni modello mostra la struttura in cui ciascun atomo ha la carica formale più bassa (le coppie solitarie sono mostrate soltanto sugli atomi centrali).

Gli ossiacidi e gli ossianioni degli alogeni sono prodotti dalla reazione degli alogeni e dei loro ossidi con l'acqua; la maggior parte degli ossoacidi sono stabili soltanto in soluzione. Sono tutti fotoossidanti. Tra gli ossoacidi, nello stesso stato di ossidazione, la forza dell'acido decresce al diminuire dell'elettronegatività dell'alogeno.



Tra gli ossiacidi di un dato alogeno, la forza dell'acido decresce al diminuire dello stato di ossidazione dell'alogeno.



Atomo centrale	Acido ipoalogenoso (HOX)	Acido alogenoso (HOXO)	Acido alogenico (HOXO_2)	Acido peralogenico (HOXO_3)
fluoro	HOF	—	—	—
cloro	HOCl	HOClO	HOClO_2	HOClO_3
bromo	HOBr	$(\text{HOBrO})?$	HOBrO_2	HOBrO_3
iodio	HOI	—	HOIO_2	$\text{HOIO}_3, (\text{HO})_5\text{IO}$
ossoanione	ipoalogenito	alogenito	alogenato	peralogenato

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

IMPIEGHI DEGLI ELEMENTI DEL GRUPPO 17 E DEI LORO COMPOSTI

FLUORO

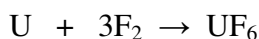
Un uso notevole del fluoro è nella produzione di idrocarburi fluorurati per la produzione di polimeri.

I polimeri fluorurati in funzione del loro peso molecolare sono liquidi o solidi; per la loro inerzia chimica e per le loro particolari proprietà chimico-fisiche quale ad esempio il bassissimo coefficiente di attrito, trovano moltissime applicazioni sia come lubrificanti sia come materiali per operare a contatto con fluidi corrosivi. Esempi di queste classi di composti sono il FOMBLIN e TEFLON; il primo è un poliestere completamente fluorurato, il secondo è il polimero dell'etilene completamente fluorurato: poli(tetrafluoro etilene).

Viene usato nella produzione dei Freon (nelle bombole spray e negli apparati frigoriferi) e nella produzione degli HALON (CBrClF₂), usati come estintori di incendio.

Uso rilevante del fluoro è nel processo di arricchimento dell'uranio naturale in uranio fissile, il ²³⁵U, che è contenuto nell'uranio naturale ad una concentrazione dello 0,7% (l'isotopo ²³⁸U che rappresenta il 99,3% del totale non è da fissione).

Per reazione con F₂ l'uranio viene trasformato in UF₆:



L'esafluoruro viene arricchito in ²³⁵UF₆ perché l'effusione di quest'ultimo attraverso setti metallici porosi è più veloce (la diversa velocità di effusione deriva dalla diversa massa ≈1%).

Pur essendo questo un processo assai lento è possibile arrivare ad una concentrazione di ²³⁵U del 3÷3,5%.

UF₆ viene poi trasformato in UO₂ che è il composto dell'uranio più usato nelle centrali nucleari.

Come fluoruro alcalino contro le carie, per rinforzare lo smalto dei denti.

HF nella produzione della criolite Na₃AlF₆, per la produzione di Al.

BF₃ catalizzatore.

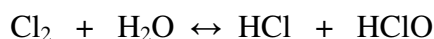
CLORO

Il cloro è prodotto nel mondo in grandi quantità (≈ 40÷50 milioni di tonnellate). Il 70% di questa produzione è riservata alla sintesi di solventi (CHCl₃, CH₂Cl₂, CCl₄, etc...) e materie plastiche (PVC).

Altro consumo notevole di cloro si realizza dalla produzione di NaClO (usato nel trattamento della pasta di legno per la fabbricazione della carta).

HCl è tra gli acidi industrialmente più importanti insieme a H₂SO₄, H₃PO₄ e HNO₃; in particolare viene usato nell'industria petrolchimica, nei processi elettrometallurgici, nella produzione di coloranti etc...

Cl₂ viene usato anche direttamente nella sterilizzazione delle acque potabili, di piscine etc...(la sostanza attiva è l'HClO formato dal disproorzionamento del cloro in acqua):



La reazione fatta avvenire in ambiente alcalino è spostata completamente a destra:



NH_4ClO_4 : come propellente per razzi.

BROMO

Il principale uso del bromo è costituito dalla produzione di bromuro di argento, che è il più comune materiale fotosensibile usato in fotografia.

Il bromo viene usato nella preparazione di medicinali e di prodotti per la sintesi organica.

La principale produzione di derivati del bromo, la sintesi di $\text{Br} - \text{CH} = \text{CH} - \text{Br}$, che servivano come additivi nelle benzine per rendere volatili i residui di Pb derivanti dal $\text{Pb}(\text{Et})_4$, sta perdendo qualsiasi importanza.

IODIO

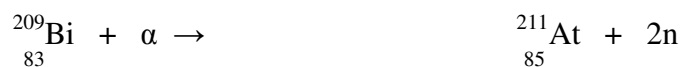
La metà della produzione di iodio è assorbita dall'industria farmaceutica. Altri prodotti importanti con AgI come materiale fotosensibile in fotografia. Lo iodio viene usato nella fabbricazione delle lampade alogene.

Gli isotopi radioattivi ^{131}I (emettitore β^- ; $t_{1/2} = 21$ ore) vengono usati in medicina come mezzo diagnostico (patologia della tiroide).

ASTATO

Tutti gli isotopi dell'astato sono radioattivi e non si trovano in natura.

Sono stati ottenuti con reazioni nucleari, ad esempio per bombardamento di bismuto con particelle α :



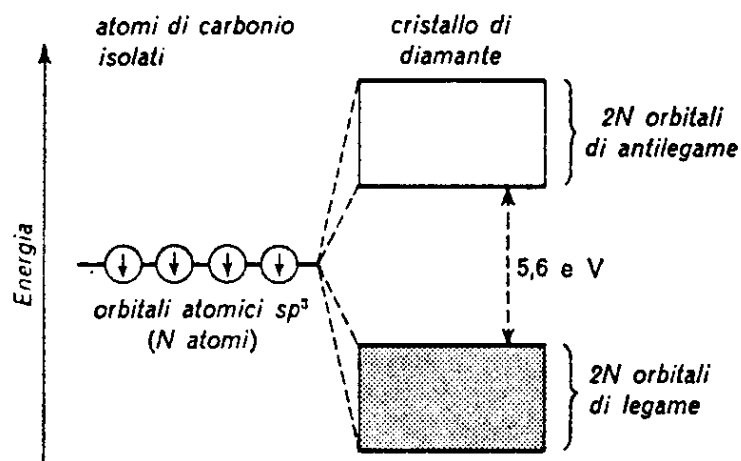
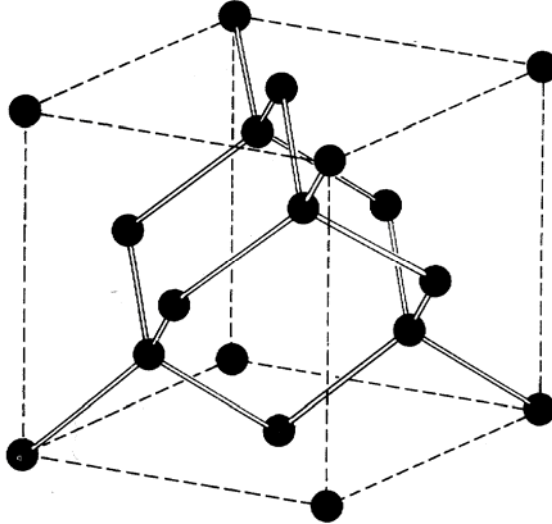
Il comportamento chimico si è dimostrato simile a quello dello iodio.

Table of Radioactive Isotopes Naturally occurring radioactive isotopes are indicated by a *.

SARGENT-WELCH Ing. A. RASTELLI e C.
SARGENT-WELCH SCIENTIFIC COMPANY ROMA - VIA S. MARTINO DELLA BATTAGLIA, 31
MILANO - VIA CASTEL MORRONE, 18 • PALERMO - VIA G. PUCCINI, 74/76

Struttura del diamante

Differenza con i metalli: numero di coordinazione 4, uguale al numero degli elettroni di valenza. Spazio occupato dagli atomi 34%



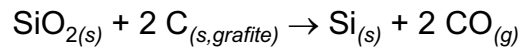
Le due bande possono contenere ciascuna $4N$ elettroni (2 per ogni orbitale). La banda inferiore (banda di valenza) è quindi completamente piena e quella superiore (banda di conduzione) è completamente vuota.

L'ibridazione sp^3 produce quindi un mescolamento delle bande ns (che può contenere $2N$ elettroni) e np (che può contenere $6N$ elettroni) formando due nuove bande separate dal gap di energia proibito. Ciascuna delle quali può contenere $4N$ elettroni. Ovviamente **il numero totale di elettroni che possono occupare le due bande non cambia.**

La struttura a bande dei semiconduttori, con un gap di energia proibito **è strettamente connessa alla struttura cristallina tipo diamante**. Abbiamo visto che questa struttura ha numero di coordinazione 4, molto più basso di quello delle strutture caratteristiche dei metalli, 8 o 12, e che, considerando gli atomi come sfere a contatto, è molto meno densa (34% di spazio occupato) di quelle metalliche (68% e 74%). **Quando il Si e il Ge fondono** si ha la rottura di alcuni legami covalenti, il riempimento parziale degli spazi vuoti con conseguente aumento della densità (cf. con il caso di H_2O) e **il passaggio alla conducibilità elettrica metallica.**

Preparazione del silicio

Il minerale più comune del Si è il diossido SiO_2 , che costituisce la normale sabbia. Il Si si ottiene mediante la reazione



La reazione è fortemente endotermica ($\Delta H^\circ > 0$) ma $\Delta S^\circ > 0$ in quanto la reazione avviene con aumento del numero di moli di gas. Di conseguenza la reazione avviene ad alta temperatura ($T > 1650^\circ\text{C}$).

Purificazione del Si e del Ge mediante fusione a zone

La solubilità di un'impurezza nel solido e nel liquido è diversa.

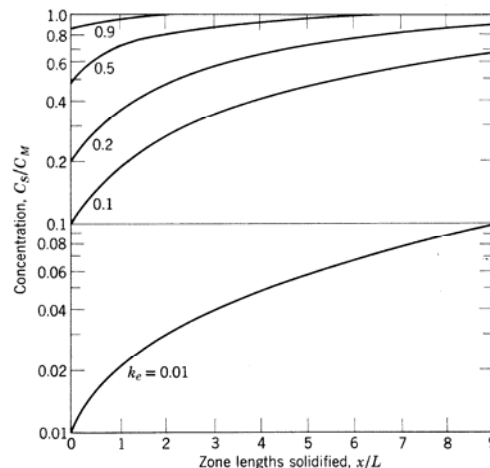
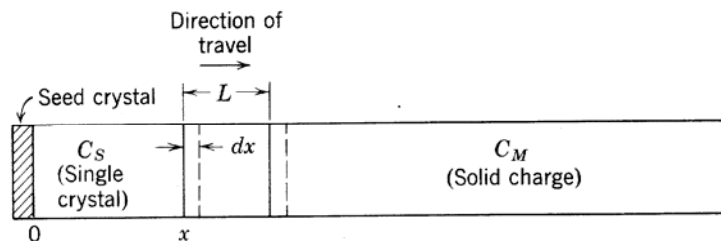
Il rapporto tra la concentrazione nel solido e nel liquido

$k = c_S/c_L$ è detto coefficiente di ripartizione. In generale $k \ll 1$.

Per B, P e As in Si è maggiore, compreso tra 0,3 e 0,7.

Di conseguenza $c_S < c_L$ e il liquido si arricchisce di impurezze.

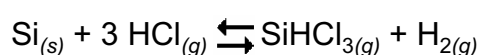
Nella fusione a zone si fa passare la zona fusa attraverso il materiale e l'impurezza presente si concentra nel liquido e quindi all'estremità del lingotto che solidifica per ultima.



La figura mostra il rapporto tra c_S e la concentrazione iniziale c_M in funzione della distanza x lungo il lingotto (L è la lunghezza della zona fusa). Come si vede, se $k \sim 1$ la ridistribuzione delle impurezze non è molto efficace. In questo caso la purificazione del materiale si può ottenere con diversi passaggi successivi della zona fusa.

Purificazione del Si (Processo Siemens)

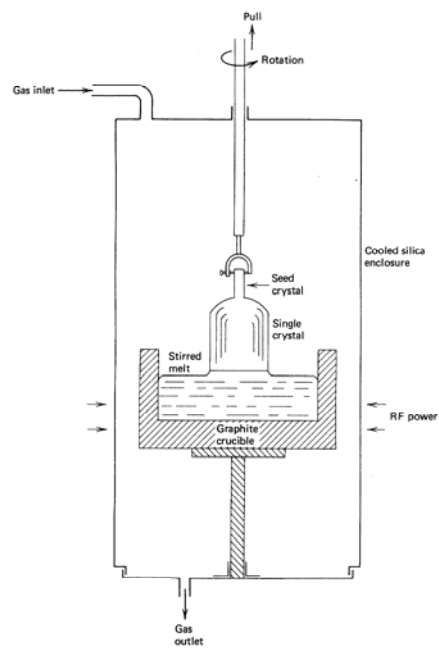
Per la purificazione del Si si usa attualmente il processo Siemens basato sulla reazione



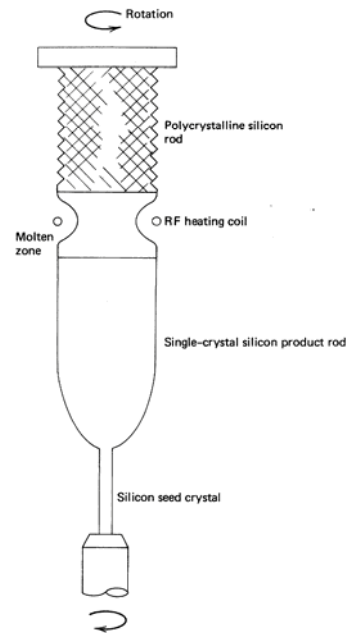
La reazione è esotermica ($\Delta H^\circ < 0$) e avviene con diminuzione di entropia ($\Delta S^\circ < 0$) in quanto diminuisce il numero di moli di gas. Di conseguenza la reazione avviene a bassa temperatura (300 °C) in presenza di un catalizzatore. SiHCl_3 (triclorosilano) è un liquido che bolle a 31,8 °C e si può quindi purificare per distillazione frazionata. Ad alta temperatura prevale $T\Delta S^\circ$ e ΔG° cambia segno. Di conseguenza SiHCl_3 altamente purificato è riconvertito in Si di purezza elettronica (*electronic grade*) mediante la reazione inversa che ha luogo a ~ 900 °C.

Preparazione dei monocristalli di Si

Metodo Czochralski

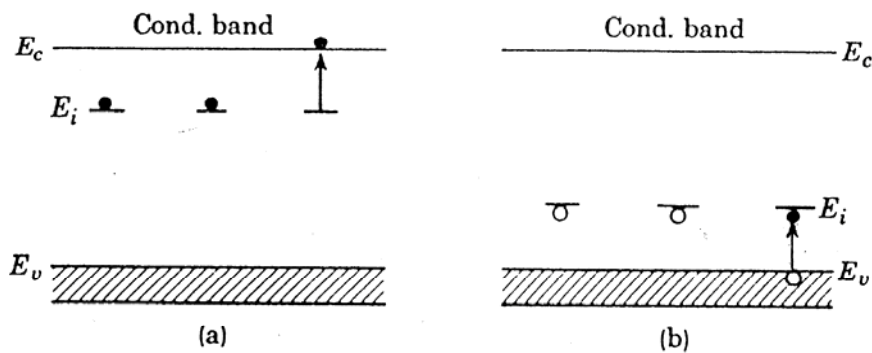


Metodo floating-zone



Drogaggio dei semiconduttori

Drogaggio dei semiconduttori



- (a) Livelli donori (impurezze con un elettrone di valenza in più)
 (b) Livelli accettori (impurezze con un elettrone di valenza in meno)

B e P in Si: $E_c - E_i \approx E_i - E_v \approx 0.045 \text{ eV} \ll E_c - E_v = E_g$

Due sono i metodi usati per il drogaggio:

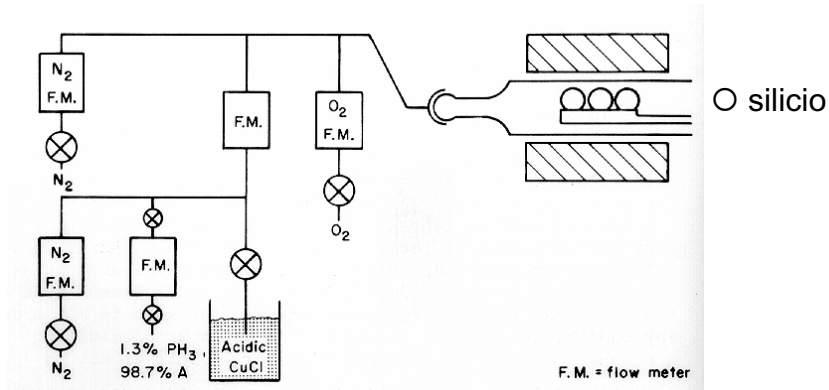
- 1) Diffusione
- 2) Impiantazione ionica

Diffusione

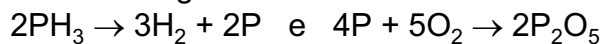
Il drogante viene introdotto sotto forma di un composto gassoso che si decompone alla superficie del campione e diffonde all'interno di esso a una temperatura elevata (1100 – 1200 °C) per un certo tempo.

Variando il flusso di gas, la temperatura e il tempo del trattamento si possono variare la quantità e la profondità di penetrazione del drogante.

Drogaggio per diffusione



Schema di drogaggio mediante PH_3 gassosa. Nel gas si hanno le seguenti reazioni:



e alla superficie del silicio: $2\text{P}_2\text{O}_5 + 5\text{Si} \rightarrow 5\text{SiO}_2 + 4\text{P}$
e P diffonde nel Si

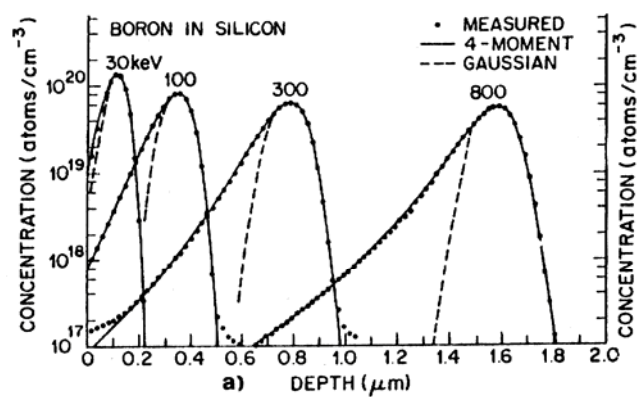
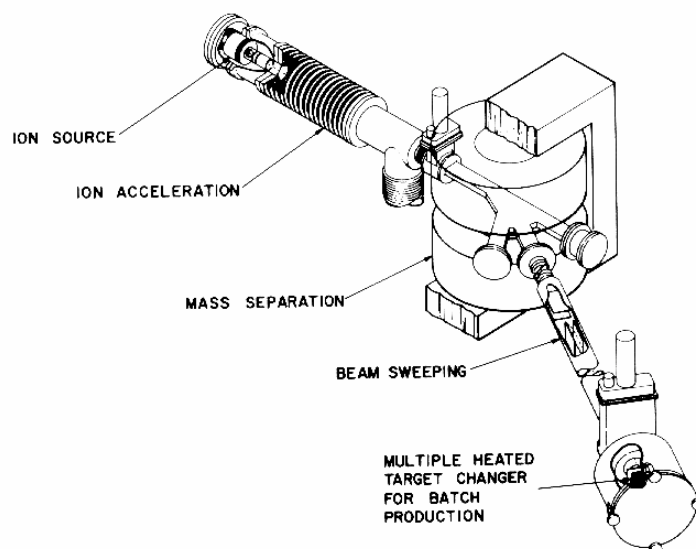
Impiantazione ionica

Gli atomi del drogante vengono ionizzati e accelerati a una certa energia, da qualche decina a qualche centinaio di keV. Gli ioni accelerati penetrano nel campione fino a una profondità che dipende dall'energia.

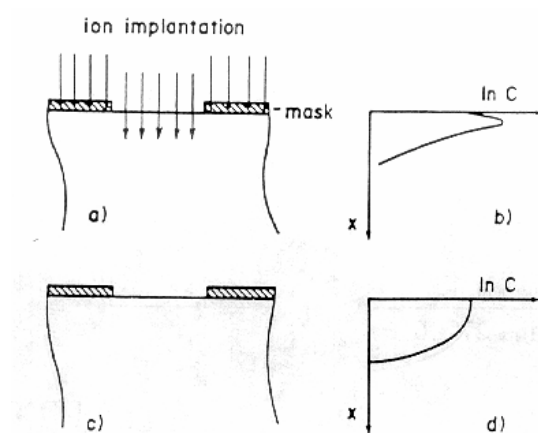
Il bombardamento ionico produce un danneggiamento del reticolo cristallino del campione, che può arrivare fino alla amorfizzazione. I difetti reticolari prodotti dall'impiantazione ionica peggiorano fortemente le caratteristiche elettriche del semiconduttore. Essi devono quindi essere eliminati mediante un successivo trattamento termico a una temperatura appropriata ($\sim 600 - 700^\circ\text{C}$).

La ricottura può anche essere utilizzata per produrre la diffusione del drogante e modificarne la distribuzione della concentrazione in funzione della profondità.

Apparecchiatura per impiantazione ionica



Profondità di penetrazione in μm di
ioni B in Si in funzione dell'energia

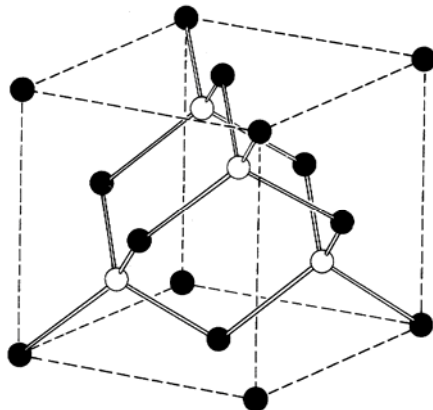


Schema di un tipico processo di drogaggio:

- (a) Impiantazione ionica
- (b) Profilo del drogante nel campione impiantato
- (c) Diffusione ad alta temperatura
- (d) Profilo del drogante dopo la diffusione

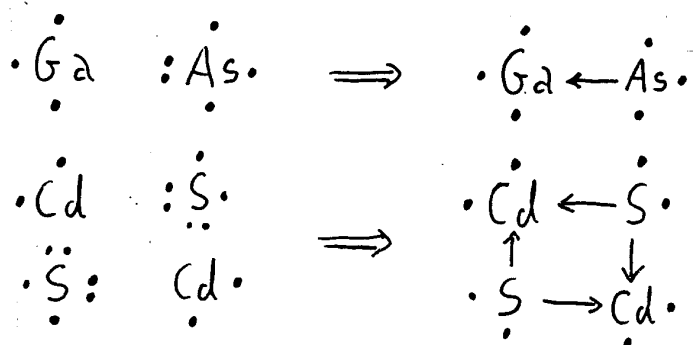
Semiconduttori composti

Reticolo della zincoblenda (ZnS cubico)



Il reticolo è come quello del diamante in cui però i siti reticolari sono occupati alternativamente da atomi diversi. Nei composti III-V si tratta di elementi del III e del V gruppo e nei composti II-VI di elementi del gruppo IIB (Zn, Cd, Hg) e del VI.

Il numero totale di elettroni di valenza in un cristallo contenente $N/2$ atomi di Ga e $N/2$ atomi di As è $3N/2 + 5N/2 = 4N$, che riempiono completamente la banda di valenza, come nei semiconduttori elementari. Lo stesso accade nei composti II-VI. Il legame si può considerare come un legame di coordinazione, in cui l'atomo con più elettroni (V o VI) dona la coppia a quello con meno elettroni (III o II, vedi figura).

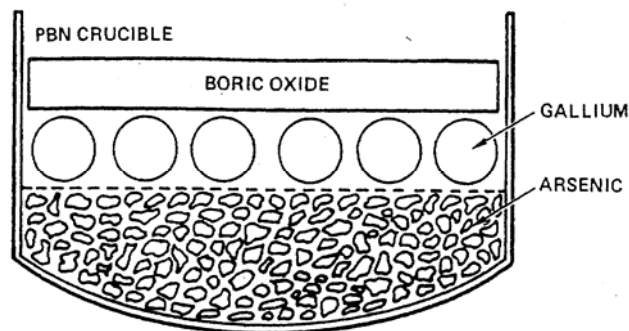


Carattere parzialmente ionico del legame nei cristalli binari

Crystal	Fractional ionic character	Crystal	Fractional ionic character
Si	0.00	CuCl	0.75
SiC	0.18	CuBr	0.74
Ge	0.00	AgCl	0.86
GaAs	0.32	AgBr	0.85
GaSb	0.26	AgI	0.77
InP	0.44	MgO	0.84
InAs	0.35	MgS	0.79
InSb	0.32	MgSe	0.79
ZnO	0.62	LiF	0.92
ZnS	0.62	NaCl	0.94
ZnSe	0.63	RbF	0.96
ZnTe	0.61		
CdO	0.79		
CdS	0.69		
CdSe	0.70		
CdTe	0.67		

Nei semiconduttori composti il legame covalente ha carattere polare con la nuvola elettronica spostata sull'atomo più elettronegativo. P. es. As in GaAs ha una carica $\delta \approx -0.5e$.

Preparazione GaAs



Configurazione del crogiolo LEC (Liquid Encapsulated Czochralski) prima della crescita

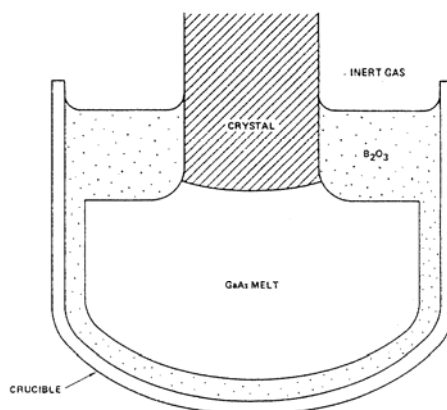
$T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$

$T_f(\text{Ga}) = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$

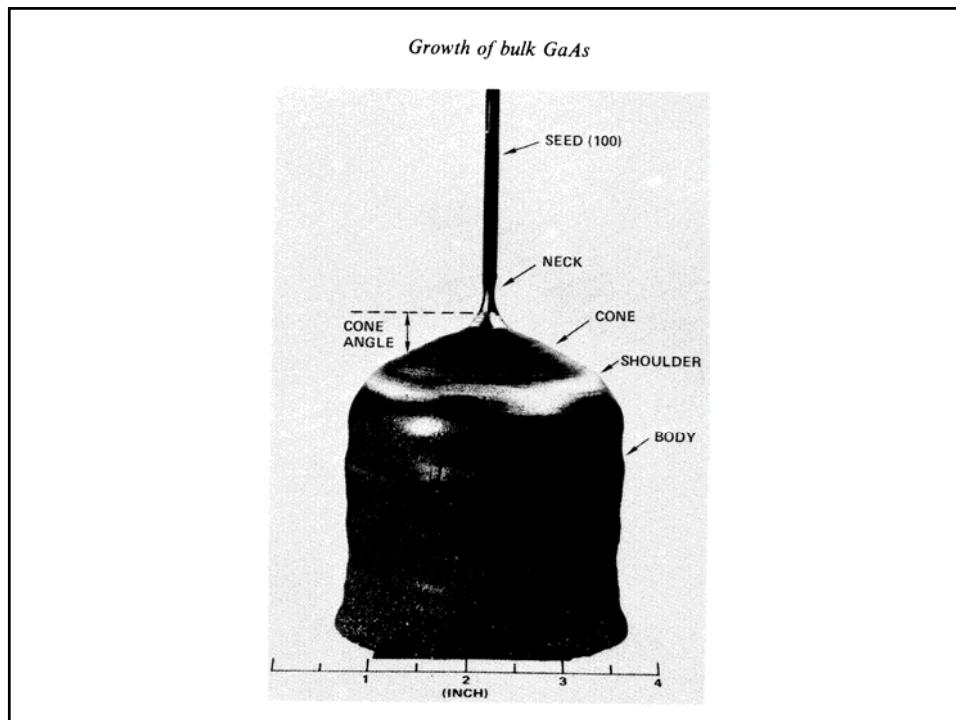
$T_f(\text{As}) \sim 815\text{ }^{\circ}\text{C}$

$T_f(\text{GaAs}) = 1238\text{ }^{\circ}\text{C}$

$T_f(\text{B}_2\text{O}_3) = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$



$P = 60\text{-}70\text{ atm}$; Crogiolo di BN; Gas inerte Ar
Lo strato fuso di B_2O_3 e la elevata sovrappressione di Ar impediscono la sublimazione e la perdita di As



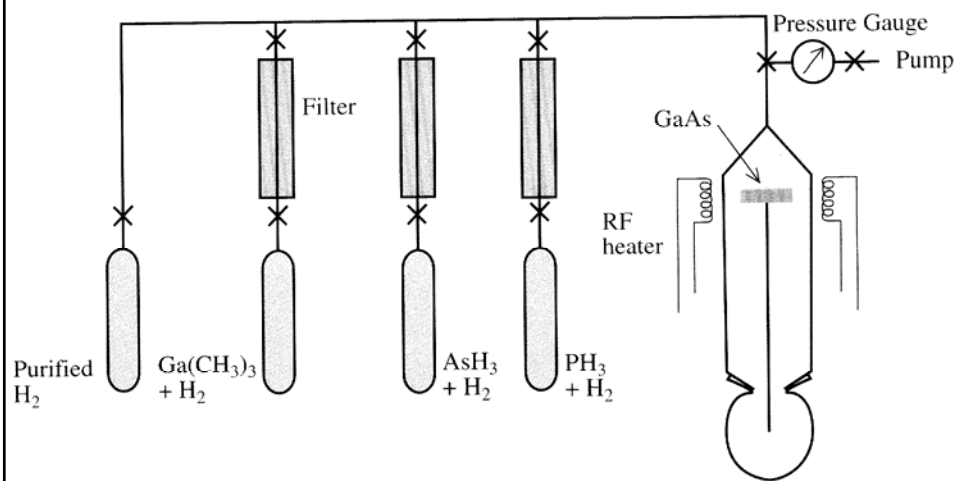
Drogaggio dei semiconduttori composti

Per il drogaggio dei semiconduttori composti si usa l'impiantazione ionica in quanto le alte temperature richieste per la diffusione produrrebbero alterazioni nella composizione del materiale.

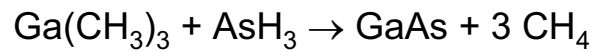
I trattamenti termici successivi all'impiantazione richiedono che il materiale sia rivestito con un materiale refrattario. P. es. nel caso di GaAs si usa Si_3N_4 , che impedisce l'evaporazione di As.

Preparazione di film sottili monocristallini epitassiali su substrato

Deposizione chimica da fase vapore metallo-organica (MOCVD)



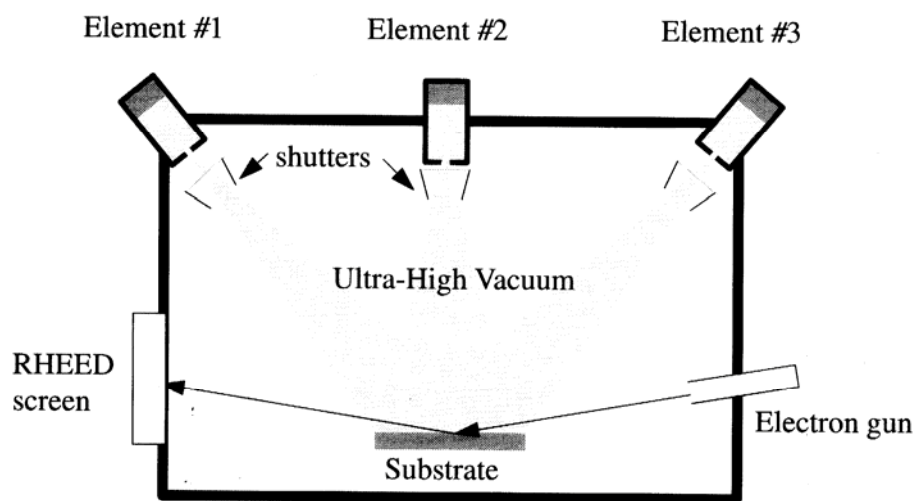
La reazione chimica è la seguente



Con questo metodo si possono anche introdurre droganti in fase gassosa e produrre composti ternari e quaternari

Pressione del gas $\sim 1 \text{ mbar} \sim 1 \text{ torr}$

Epitassia mediante fasci molecolari (MBE)



Il fascio molecolare è prodotto riscaldando l'elemento in una cella con un piccolo foro fino a farlo vaporizzare. Gli atomi (o le molecole) si propagano in linea retta dato l'Ultra Alto Vuoto ($p \sim 10^{-11}$ torr $\sim 10^{-11}$ mbar) e si depositano sul substrato.

Mediante Diffrazione per Riflessione di Elettroni di Alta Energia (RHEED) si può controllare la crescita del film alla scala di un singolo strato atomico.

Proprietà dei semiconduttori composti

	Composto	Gap a 0 K (eV)
Composti a coordinazione tetraedrica	C(diamante)	5,48
	SiC(cubico)	2,40
	Si	1,17
	Ge	0,74
	Sn(grigio)	0,08
	GaAs	1,52
	ZnSe	2,82
	InSb	0,23
	CdTe	1,61
Isolanti usati in microelettronica	SiO ₂	9
	Si ₃ N ₄	5,3
Composti ionici	NaCl	8,5

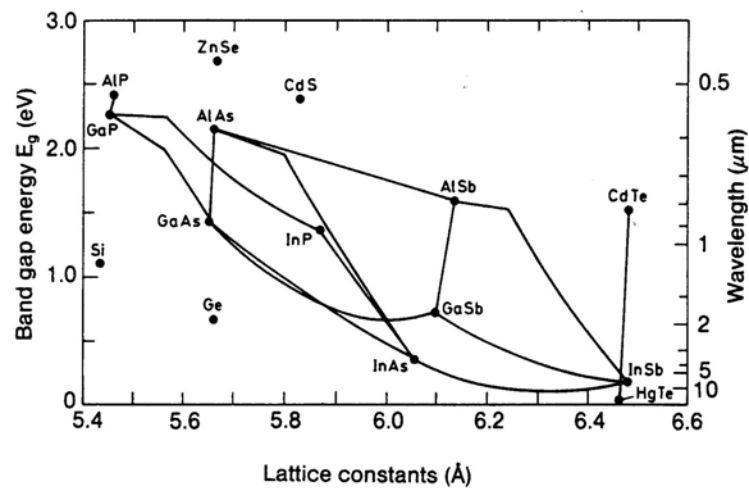
Gap di energia proibito di alcuni semiconduttori e isolanti.

Andamento del gap lungo un gruppo

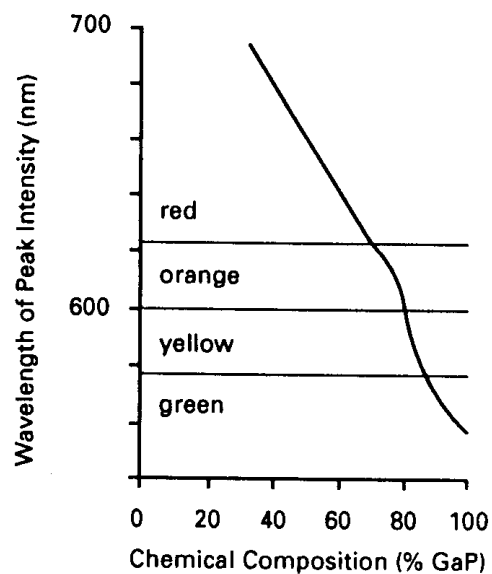
Come si è già detto il gap diminuisce lungo un gruppo perché al crescere del raggio atomico diminuisce la forza del legame covalente. Questo si vede bene negli elementi del IV gruppo, passando dal diamante a Sn grigio. Lo si vede anche nei III-V passando da GaAs a InSb e nei II-VI passando da ZnSe a CdTe.

Andamento del gap lungo un periodo

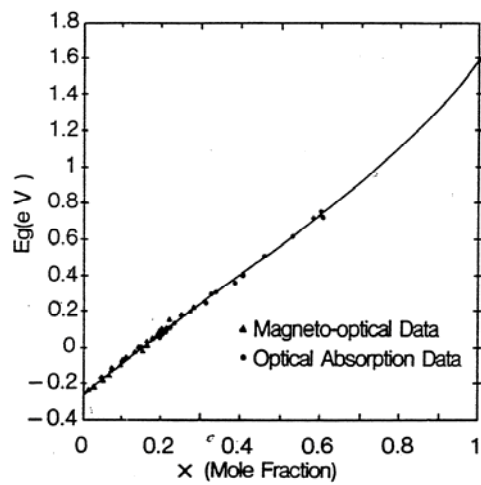
Consideriamo la sequenza Ge, GaAs, ZnSe i cui costituenti fanno tutti parte dello stesso periodo (il quarto). In questo caso si passa da un legame covalente a un legame con carattere polare via via crescente ($\approx 31\%$ in GaAs, $\approx 63\%$ in ZnSe). Poiché la forza del legame cresce al crescere del carattere polare, anche il gap aumenta.



Gap di energia proibita in funzione del parametro reticolare. Le linee che uniscono i punti danno il gap dei composti ternari tra i corrispondenti composti binari.



Dipendenza della lunghezza d'onda della radiazione emessa da un LED (Light Emitting Diode) in funzione della composizione.



HgTe è il composto II-VI i cui costituenti hanno il numero atomico maggiore. In questo caso $E_g = -0.3 \text{ eV} < 0$ (a 0 K), ossia si ha **sovrapposizione delle bande**. Nella lega $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ si può passare con continuità da $E_g = 0 \text{ eV}$ ($x = 0.17$) a $E_g = 1.6 \text{ eV}$ ($x=1$). Composizioni con valori molto piccoli del gap sono usate come rivelatori nell'infrarosso lontano.

Proprietà ottiche

Spettro delle onde elettromagnetiche prodotte da sorgenti atomiche e molecolari

E (eV)	λ	Tipo di eccitazione	Regione spettrale
0.01	100 μm	Rotazioni molecolari	Infrarosso
0.1	10 μm	Vibrazioni molecolari	
1	1 μm	Elettroni di valenza	Visibile
1.75-3.1	0.7-0.4 μm		Ultravioletto
10	0.1 μm		
1000	10 \AA	Elettroni interni	Raggi X
10000	1 \AA		
10^6	0.01 \AA	Nucleo	Raggi γ

Relazione tra l'energia del fotone e la lunghezza d'onda della radiazione elettromagnetica

Tenendo conto delle relazioni

$$E = h\nu \quad \lambda\nu = c$$

dove c è la velocità della luce, si ottiene

$$E = hc/\lambda$$

Sostituendo i valori delle costanti e il fattore di conversione dal Joule all'elettrone volt si ottiene

$$E(\text{eV}) = 1.24/\lambda(\mu\text{m})$$

Nel caso della luce visibile la lunghezza d'onda varia tra

$$0.7 \mu\text{m} > \lambda > 0.4 \mu\text{m}$$

a cui corrisponde un' energia del fotone

$$1.77 \text{ eV} < E < 3.1 \text{ eV}$$

Isolanti e semiconduttori

1. Assorbimento della luce

Il materiale assorbe con continuità la radiazione elettromagnetica di frequenza $\nu \geq E_g/h$ ($\lambda < hc/E_g$) perché l'energia del fotone è sufficiente ad eccitare l'elettrone dalla banda di valenza alla banda di conduzione, mentre non assorbe la radiazione di frequenza minore (di lunghezza d'onda maggiore). Possiamo avere tre casi:

1. $\nu = E_g/h$ ($\lambda = hc/E_g$) si trova nell'**infrarosso**. Il materiale assorbe dall'infrarosso in su (e quindi nel visibile) ed è **opaco**.
2. $\nu = E_g/h$ ($\lambda = hc/E_g$) si trova nel **visibile**. Il materiale è **colorato** del colore complementare della radiazione assorbita.
3. $\nu = E_g/h$ ($\lambda = hc/E_g$) si trova nell'**ultravioletto**. Il materiale assorbe dall'ultravioletto in su (e quindi non nel visibile) ed è **trasparente** se è sotto forma di un cristallo omogeneo. Se invece il materiale è costituito da tanti piccoli cristalli (quindi grande superficie) è **bianco** perché riflette tutta la luce.

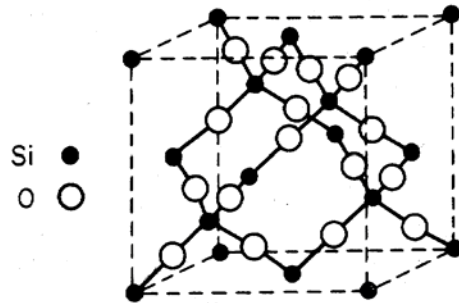
Notiamo che al crescere dell'energia del fotone la probabilità di interazione con gli elettroni di valenza diminuisce. Di conseguenza il loro contributo all'assorbimento delle radiazioni elettromagnetiche a frequenze superiori all'ultravioletto diventa **trascurabile**. Nella regione dei **raggi X** l'assorbimento è dovuto agli **elettroni interni**.

2. Indice di rifrazione

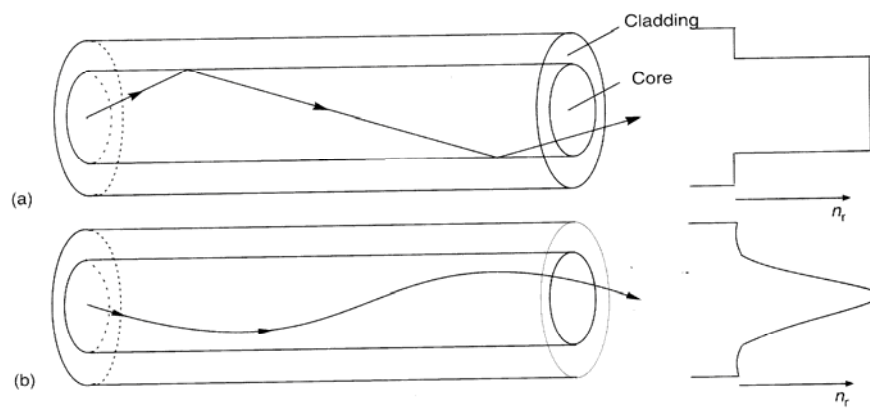
L'indice di rifrazione a frequenze molto inferiori alla frequenza di assorbimento, dove quindi il materiale è trasparente, ha un valore costante che cresce al diminuire del gap E_g . Infatti l'indice di rifrazione in questa regione dipende dalla facilità con cui gli elettroni di valenza rispondono al campo elettromagnetico della luce incidente e questo accade in misura maggiore quanto minore è l'energia di eccitazione di questi elettroni.

Un'applicazione di questo si ha nelle fibre ottiche di SiO_2 amorfa, in cui atomi di Si sono sostituiti con atomi di Ge per aumentare l'indice di rifrazione.

Struttura cristallina di SiO_2

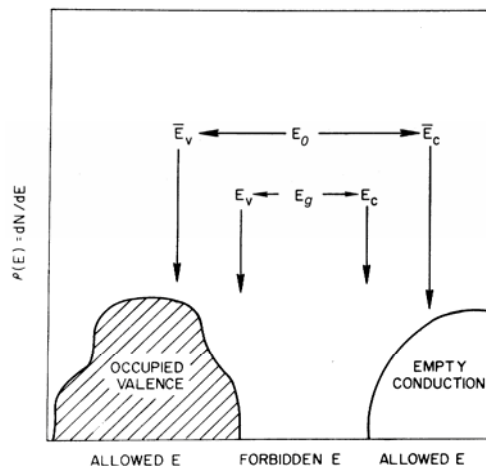


SiO_2 cristallizza in diverse forme cristalline. Il Si presenta ibridazione sp^3 ed è legato a 4 atomi di O, ciascuno dei quali è legato a 2 atomi di Si. Esse differiscono per l'angolo Si-O-Si, che è di 180° per la cristobalite, rappresentata in figura, stabile da 1470 a 1713°C (punto di fusione) e di 144° per il quarzo, stabile fino a 870°C . Esiste anche SiO_2 amorfa, usata per le fibre ottiche, in cui l'angolo tetraedrico di Si varia di $\pm 10^\circ$.



Guida di un'onda luminosa in una fibra ottica con riflessione totale all'interfaccia tra la fibra e il rivestimento:

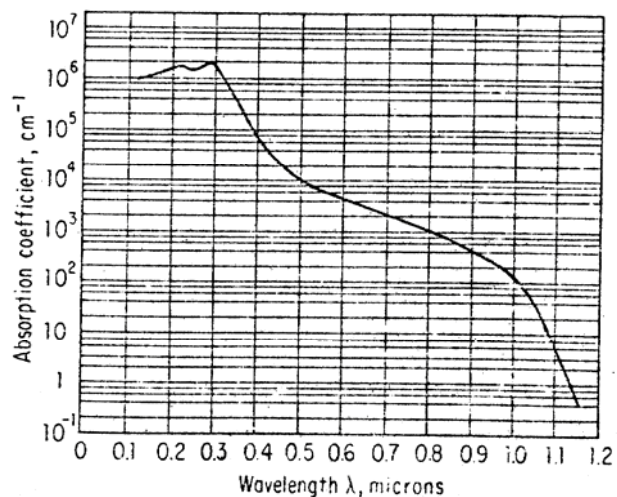
- (a) Indice di rifrazione n della fibra costante
- (b) Profilo graduale dell'indice di rifrazione n della fibra ottenuto variando la composizione



La distribuzione dei livelli energetici in una banda non è uniforme. La figura illustra la differenza tra il gap minimo, E_g , differenza di energia tra la cima della banda di valenza e il fondo della banda di conduzione, e il gap medio, E_0 , differenza tra le energie medie delle due bande. E_g determina le proprietà elettriche, E_0 quelle ottiche.

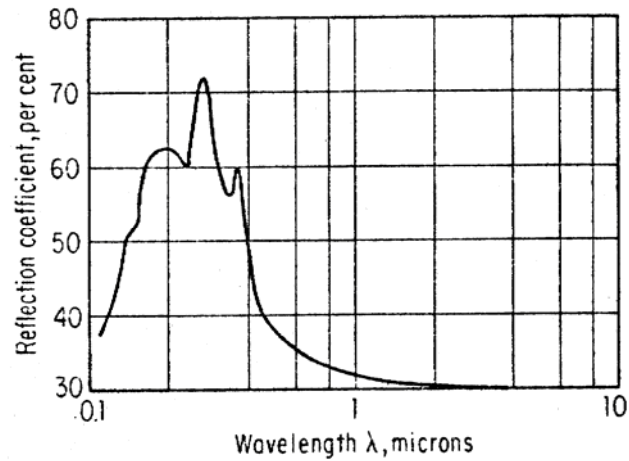
Coefficiente di assorbimento α del Si in funzione di λ

Intensità della luce trasmessa
 $I = I_0 \exp(-\alpha x)$
 (x è lo spessore)



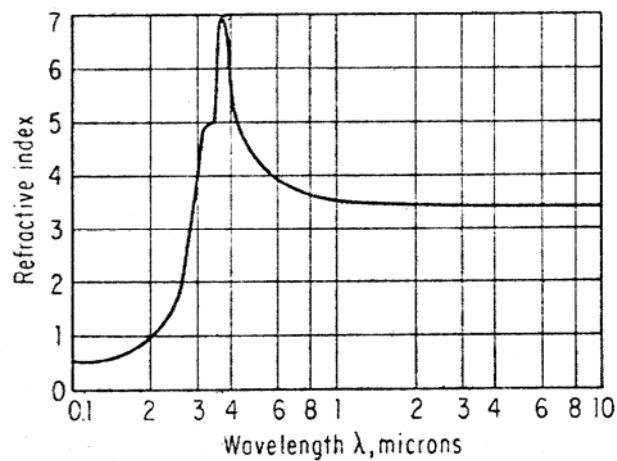
La soglia di assorbimento a 1.1 μm corrisponde al gap, 1.12 eV. Il massimo a $\sim 0.3 \mu\text{m}$ (~ 4.1 eV) corrisponde alle transizioni più probabili, cioè quelle tra livelli energetici delle bande di valenza e di conduzione per i quali la densità di orbitali è massima (E_0).

Coefficiente di riflessione di Si in funzione di λ



Il massimo a $\sim 0.3 \mu\text{m}$ corrisponde al massimo di assorbimento della figura precedente.

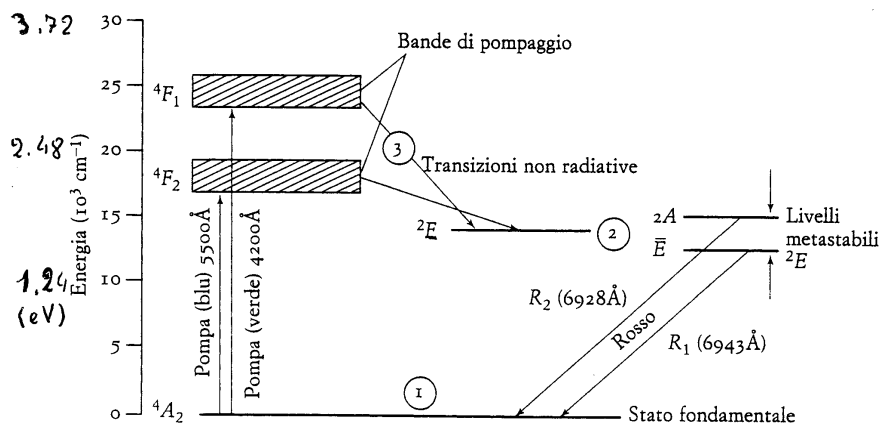
Indice di rifrazione del Si in funzione di λ



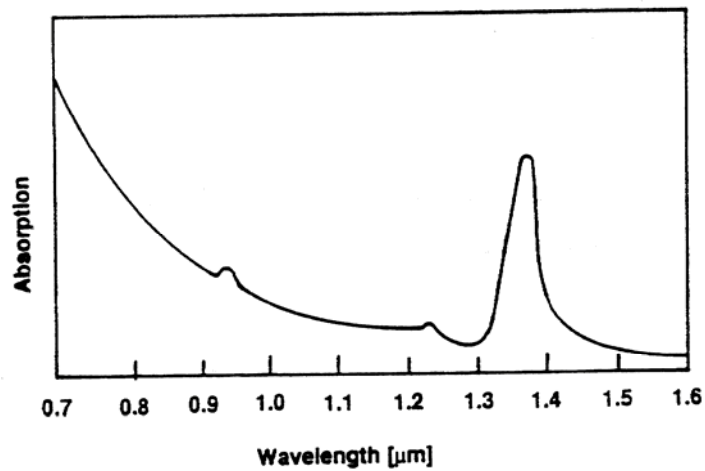
Il massimo tra $0.3-0.4 \mu\text{m}$ è vicino al massimo di assorbimento e di riflettività. Notare il valore costante di n nella regione in cui Si è trasparente ($\lambda > 1 \mu\text{m}$, infrarosso).

Un materiale trasparente può essere colorato introducendo come impurezze ioni di metalli di transizione aventi configurazione elettronica diversa da quella del gas nobile che li precede. P. es. il rubino è Al_2O_3 in cui alcuni ioni Al^{3+} (isoelettronico col Ne) sono sostituiti da ioni Cr^{3+} (configurazione elettronica $[\text{Ar}] 3d^3$). I livelli $3d$ parzialmente occupati dello ione Cr^{3+} si inseriscono all'interno del gap di energia proibito di Al_2O_3 ($E_g \approx 8 \text{ eV}$, $\lambda = hc/E_g \approx 0.15 \mu\text{m}$ nell'ultravioletto). Le transizioni degli elettroni $3d$ dello ione Cr^{3+} sono a energia più bassa nel visibile e sono illustrati nella figura seguente.

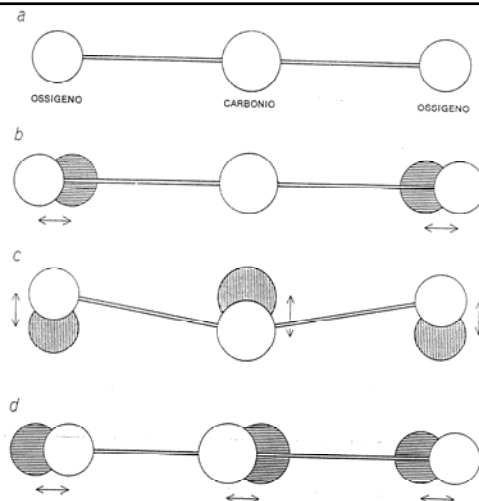
Analogamente nello zaffiro gli ioni Al^{3+} sono sostituiti da ioni Ti^{3+} (configurazione elettronica $[\text{Ar}] 3d$). Il laser a zaffiro è usato per ottenere impulsi di luce molto brevi $\sim 5 \times 10^{-15} \text{ s}$. Una situazione analoga si ha con ioni di lantanidi (laser a Neodimio che contiene ioni Nd^{3+} , $\lambda = 1.064 \mu\text{m}$; amplificatore per fibre ottiche che contiene ioni Er^{3+} , $\lambda \approx 1.55 \mu\text{m}$).



Livelli di energia dello ione Cr^{3+} nel rubino coinvolti nell'emissione laser



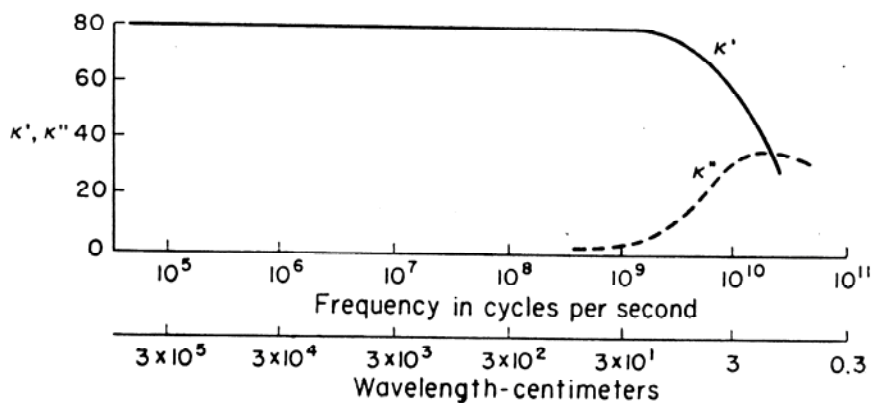
Spettro di assorbimento di un vetro per fibra ottica, che mostra il picco di assorbimento a $1.38 \mu\text{m}$ dovuto alla vibrazione di ioni OH^- , derivanti da tracce di umidità



Vibrazioni della molecola di CO_2 . Nelle vibrazioni (c) e (d) si ha un momento di dipolo oscillante, con emissione in infrarosso a 9.6 e $10.6 \mu\text{m}$. Il laser a CO_2 è un laser di potenza utilizzato per tagliare lamiera.

Rilassamento dielettrico

In un campo elettrico statico delle molecole polari allo stato liquido, p. es. di H_2O , si orientano. Se il campo elettrico oscilla a frequenza abbastanza bassa il dipolo riesce a seguire le oscillazioni del campo. Al crescere della frequenza la molecola segue il campo con sempre maggior ritardo, a causa della interazione con le molecole vicine, e quindi si ha uno sfasamento e un assorbimento di energia. In H_2O questo avviene per $\nu \approx 30$ GHz e dà luogo all'assorbimento delle microonde nell'atmosfera da parte delle goccioline di acqua, ponendo un limite di frequenza al loro utilizzo. Inoltre l'assorbimento delle microonde da parte delle molecole di H_2O produce il riscaldamento dei cibi nel forno a microonde.



Spettro di rilassamento dielettrico dell'acqua a temperatura ambiente. κ' è la parte reale della costante dielettrica e κ'' la parte immaginaria, che corrisponde all'assorbimento.