

Gruppo 14

			H					18
								He
1	2	13	14	15	16	17		
Li	Be	B	C	N	O	F		Ne
		Al	Si	P				
		Ga	Ge	As				
		In	Sn	Sb				
		Tl	Pb	Bi				
		Nh	Fl	Mc				

Gli elementi stabili del Gruppo 14 – C, Si, Ge, Sn e Pb hanno una grande varietà nelle loro proprietà: C e Si sono nonmetalli, Ge è metalloide, e Sn e Pb sono ben noti metalli. Il carbonio è essenziale per la vita sulla Terra e Si costituisce la base delle rocce nella crosta terrestre (26% in massa). Sn e Pb hanno vaste applicazioni nell'industria manifatturiera.

Come suggerito dalla configurazione di valenza ns^2np^2 , lo stato di ossidazione dominante degli elementi nei composti è +4. Fa eccezione il piombo, per il quale lo stato di ossidazione più comune è +2 (effetto della coppia inerte).

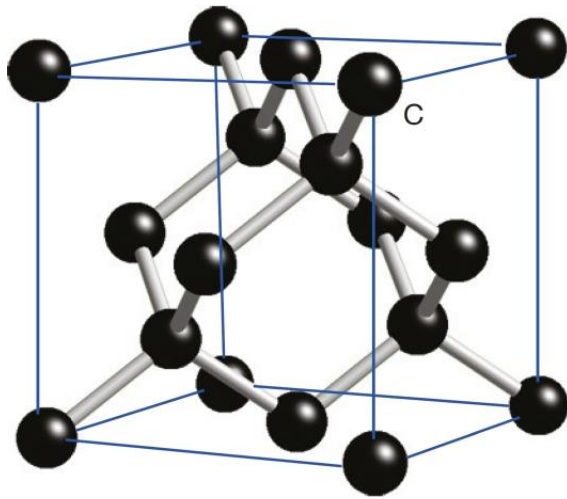
	C	Si	Ge	Sn	Pb
Punto di fusione/°C	3730 (la grafite sublima)	1410	937	232	327
Raggio atomico/pm	77	117	122	140	154
Raggio ionico, $r(M^{n+})$ /pm			73 (+2)	93 (+2)	119 (+2)
			53 (+4)	69 (+4)	78 (+4)
Energia di prima ionizzazione, $I/kJ mol^{-1}$	1090	786	762	707	716
Elettronegatività di Pauling	2,5	1,9	2,0	1,9	2,3
Affinità elettronica, $E_a/kJ mol^{-1}$	154	134	116	107	35
$E^\circ(M^{4+}, M^{2+}) / V$				+0,15	+1,46
$E^\circ(M^{2+}, M) / V$				-0,14	-0,13

L'aumento delle proprietà metalliche scendendo nel gruppo può essere compreso in base all'aumento del raggio atomico e all'associata diminuzione dell'energia di ionizzazione (come nel Gruppo 13).

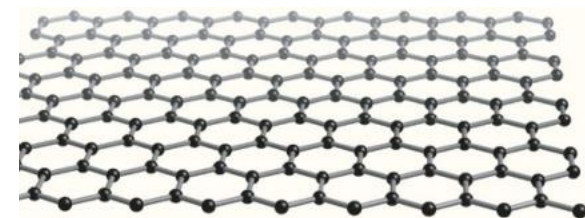
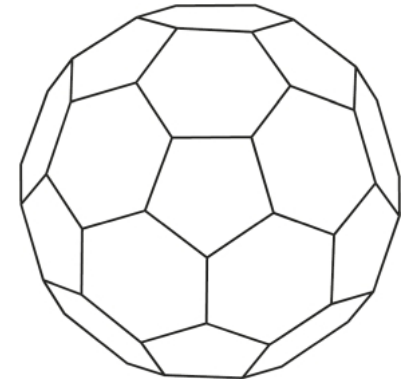
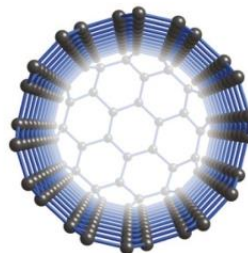
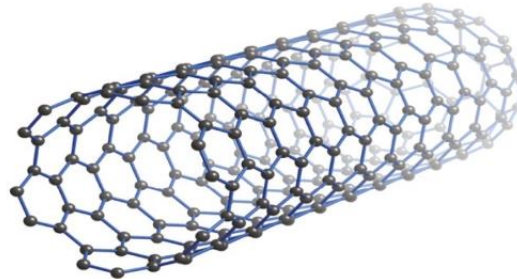
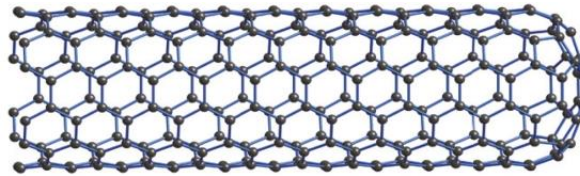
Allotropi

Per tutti gli elementi, ad eccezione del Pb, esistono diversi allotropi, di cui almeno uno con la struttura del diamante.

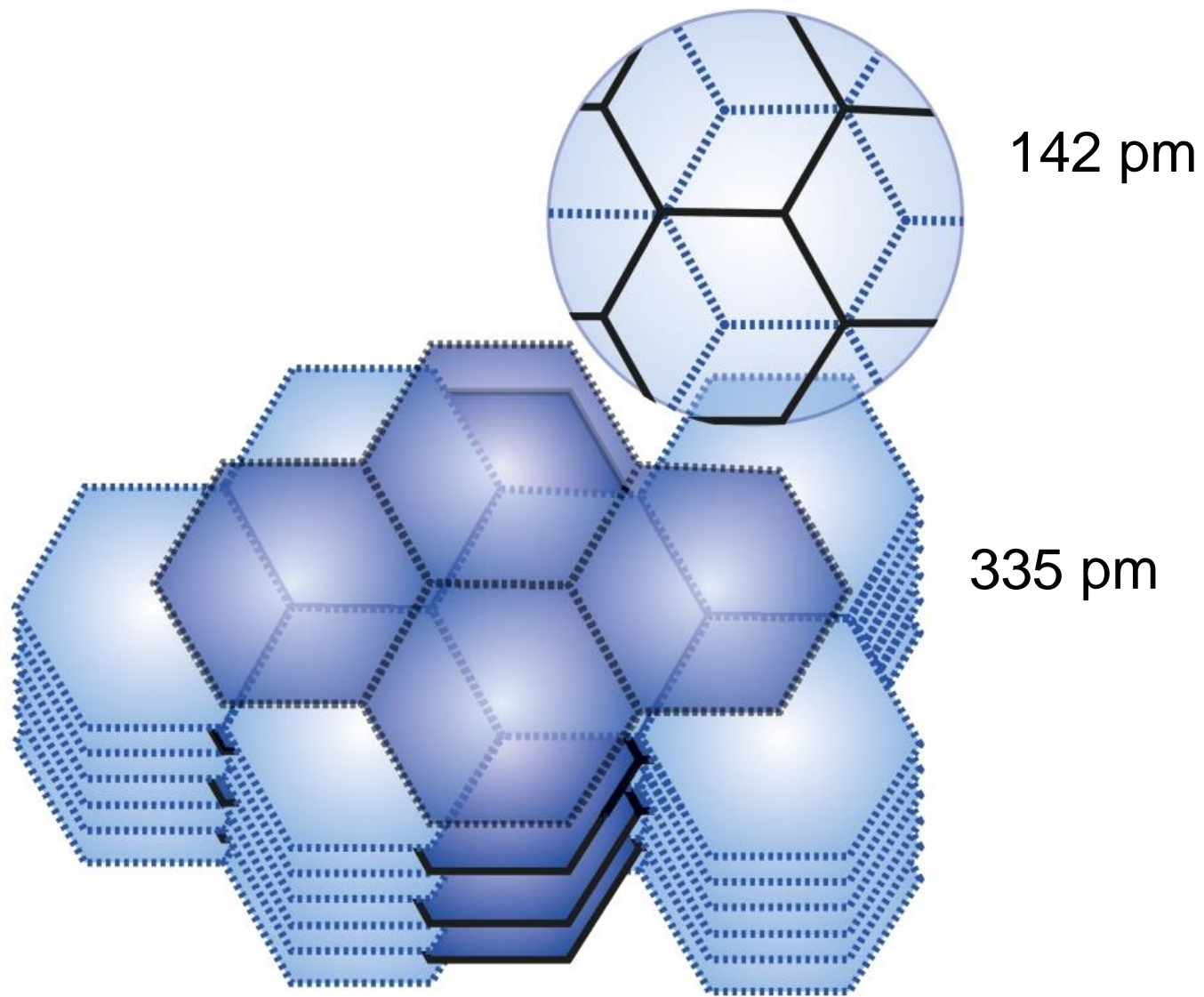
Il passaggio da Sn bianco (Sn- β , tetragonale) a Sn grigio (Sn- α , struttura cubica simile al diamante) a $T < 13.2$ °C comporta un aumento % in volume per atomo di stagno del 26.3%.



154 pm



Grafite



Diamante e Grafite

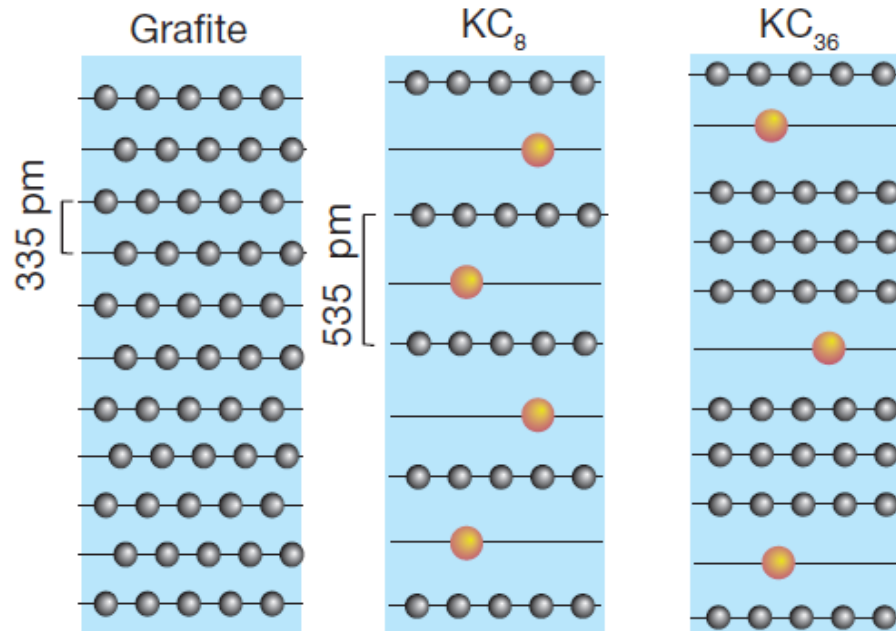
Il diamante ha la maggiore conducibilità termica conosciuta (dopo il grafene). La transizione da diamante a grafite a temperatura e pressione ambiente è spontanea ($\Delta G^\circ = -2,90 \text{ kJmol}^{-1}$). Il diamante è la fase più densa ($3,51 \text{ vs } 2,26 \text{ g cm}^{-3}$) ed è favorito ad alte pressioni.

La conducibilità elettrica della grafite è anisotropa: è bassa nella direzione perpendicolare ai piani (5 S cm^{-1} a $25 \text{ }^\circ\text{C}$) ma molto più alta in quella parallela (30 kS cm^{-1}).

Il grafene è, fra quelli noti, il materiale più forte, con un carico di rottura di circa 40 N m^{-1} , che è 200 volte più alto di quello dell'acciaio usato nelle costruzioni.

Composti di intercalazione della grafite

La grafite può comportarsi sia da donatore che da accettore di elettroni verso atomi o ioni che penetrano tra i suoi strati originando **composti di intercalazione**.



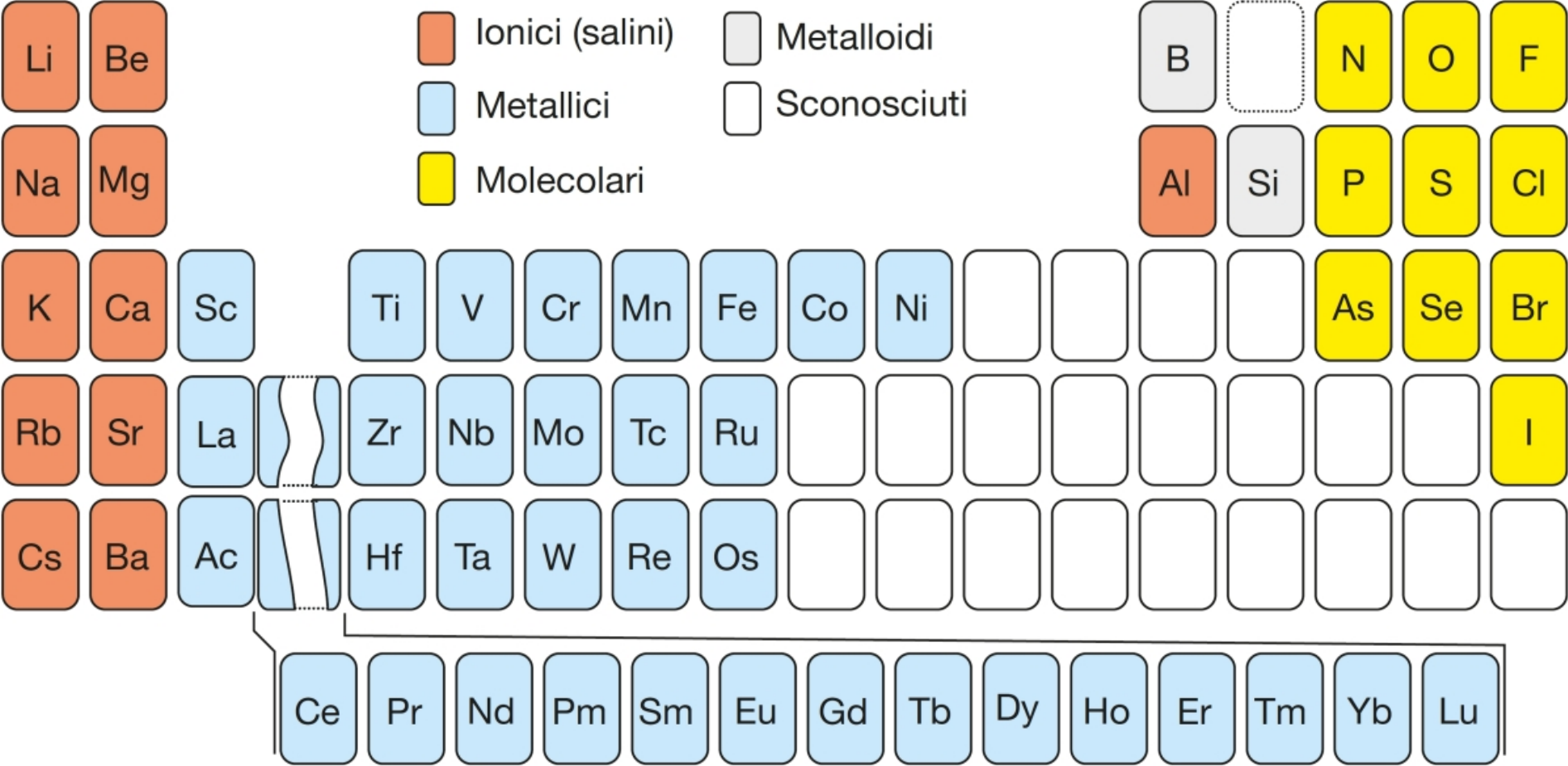
I composti di intercalazione della grafite con i metalli alcalini, che si formano tramite un processo redox (e.g. LiC₈, catodo nelle celle a ioni litio), hanno un'elevata conducibilità elettrica perché gli elettroni aggiunti alla banda π^* sono mobili.

Tutti gli elementi del Gruppo 14 formano composti binari semplici con l'idrogeno, l'ossigeno, gli alogeni e l'azoto. C e Si sono molto ossofilici e fluorofilici e formano anche carburi e siliciuri con i metalli.

L'entalpia del legame E–E diminuisca scendendo lungo il gruppo. Il carbonio forma anche dei forti legami multipli, in buona parte responsabili della varietà e della stabilità dei suoi composti.

C–H	412	Si–H	318	Ge–H	288	Sn–H	250	Pb–H	< 157
C–O	360	Si–O	466	Ge–O	350				
C=O	743	Si=O	642						
C–C	348	Si–Si	226	Ge–Ge	186	Sn–Sn	150	Pb–Pb	87
C=C	612	Si=Si	270						
C≡C	837								
C–F	486	Si–F	584	Ge–F	466				
C–Cl	322	Si–Cl	390	Ge–Cl	344	Sn–Cl	320	Pb–Cl	301

Carburi

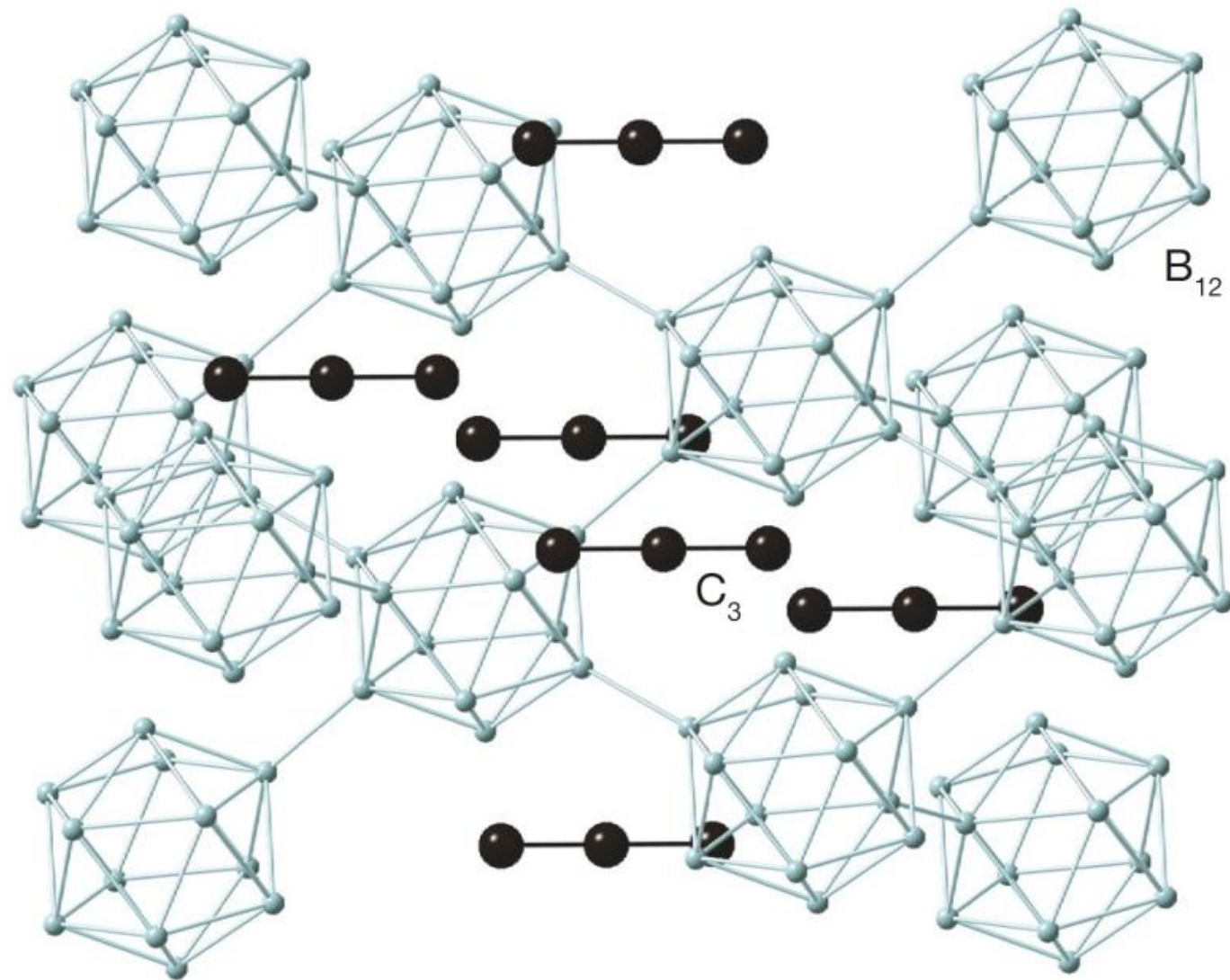


Carburi

I carburi, composti binari del carbonio con metalli e metalloidi, vengono classificati come segue:

- **carburi salini, metanuri e acetiluri**, solidi prevalentemente ionici, si formano con gli elementi dei Gruppi 1 e 2 e con l'alluminio;
- **carburi metallici**, si formano con gli elementi del blocco d; presentano conducibilità metallica e sono spesso molto duri (WC). Gli atomi C occupano formalmente interstizi ottaedrici (tuttavia spesso la struttura del metallo e quella del carburo metallico sono diverse) e sono formalmente ipercoordinati.
- **carburi metalloidi**, solidi covalenti e molto duri formati con boro ($B_{12}C_3$) e silicio (SiC, *carborundum*).

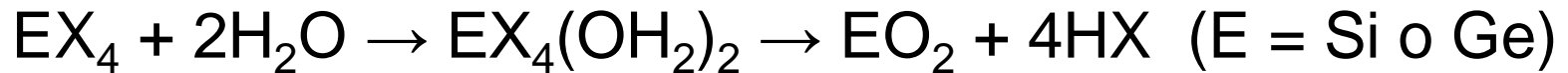
Struttura $B_{12}C_3$



Silani e composti con alogeni

I silani ($\text{Si}_n\text{H}_{n+2}$, $n < 7$) sono più reattivi rispetto agli idrocarburi a causa di diversi fattori: 1) il grande raggio atomico di Si, che lo lascia esposto all'attacco di nucleofili, 2) la maggiore polarità del legame Si–H rispetto a C–H, e 3) la disponibilità di orbitali d a bassa energia, che possono facilitare la formazione di addotti.

Così, mentre l'idrolisi di SiCl_4 e degli alchilclorosilani è veloce ed un processo importante per fare polimeri silicei e siliconi, i corrispondenti tetraalogenuri di carbonio e cloroalcani sono cineticamente più resistenti all'idrolisi, perché non c'è accesso all'atomo di carbonio, protetto stericamente, per formare l'acqua complesso intermedio:



Anche le reazioni di sostituzione dei silani alogenati sono più facili che sui loro analoghi di carbonio perché l'atomo Si può facilmente espandere la sua sfera di coordinazione per accomodare il nucleofilo entrante.

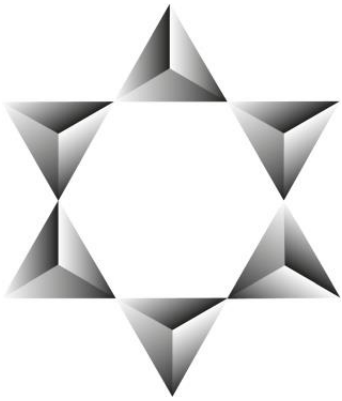
Composti con l'azoto

Il composto più importante del carbonio con l'azoto è **HCN**, che viene prodotto in grandi quantità tramite la parziale ossidazione catalitica, condotta ad alta temperatura, di metano e ammoniaca e viene usato nella sintesi di molti polimeri comuni, come il poli(metilmetacrilato) e il poli(acrilonitrile).

La reazione diretta tra Si e N_2 ad alte temperature produce il nitruro di silicio, Si_3N_4 , sostanza molto dura e inerte usata in materiali ceramici per alte temperature.

Silicati e vetri

I **silicati** sono formati da unità tetraedriche SiO_4 . Ogni atomo O terminale contribuisce -1 alla carica dell'unità SiO_4 , mentre ogni atomo O a ponte contribuisce 0 . Pertanto, l'ortosilicato è $[\text{SiO}_4]^{4-}$ e l'unità SiO_2 della silice ha carica netta pari a zero perché tutti gli O sono a ponte.



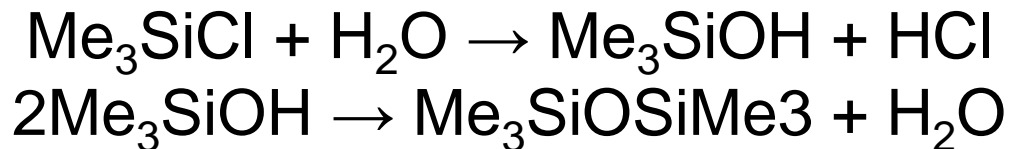
Il **berillo**, $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$, contiene l'anione ciclico $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ (da $([\text{SiO}_3]^{2-})_n$, con $n = 6$)

Gli **asbesti** sono dei silicati di Mg a catena doppia.

Quando nella silice vengono incorporati ossidi basici come Na_2O e CaO (come nel vetro soda-calce), essi reagiscono con SiO_2 fuso, convertendo i legami Si-O-Si in gruppi SiO terminali e quindi, diminuendo la connettività, abbassano la temperatura di rammollimento ($1300\text{ }^\circ\text{C}$ per SiO_2).

Siliconi

I **siliconi** – dei composti organo–silicio – sono oligomeri e polimeri che contengono gruppi con Si tetraedrico e atomi di ossigeno, che formano ponti Si–O–Si. Si ottengono per idrolisi di metilclorosilani, $\text{Me}_n\text{SiCl}_{4-n}$, $n = 1 - 3$:

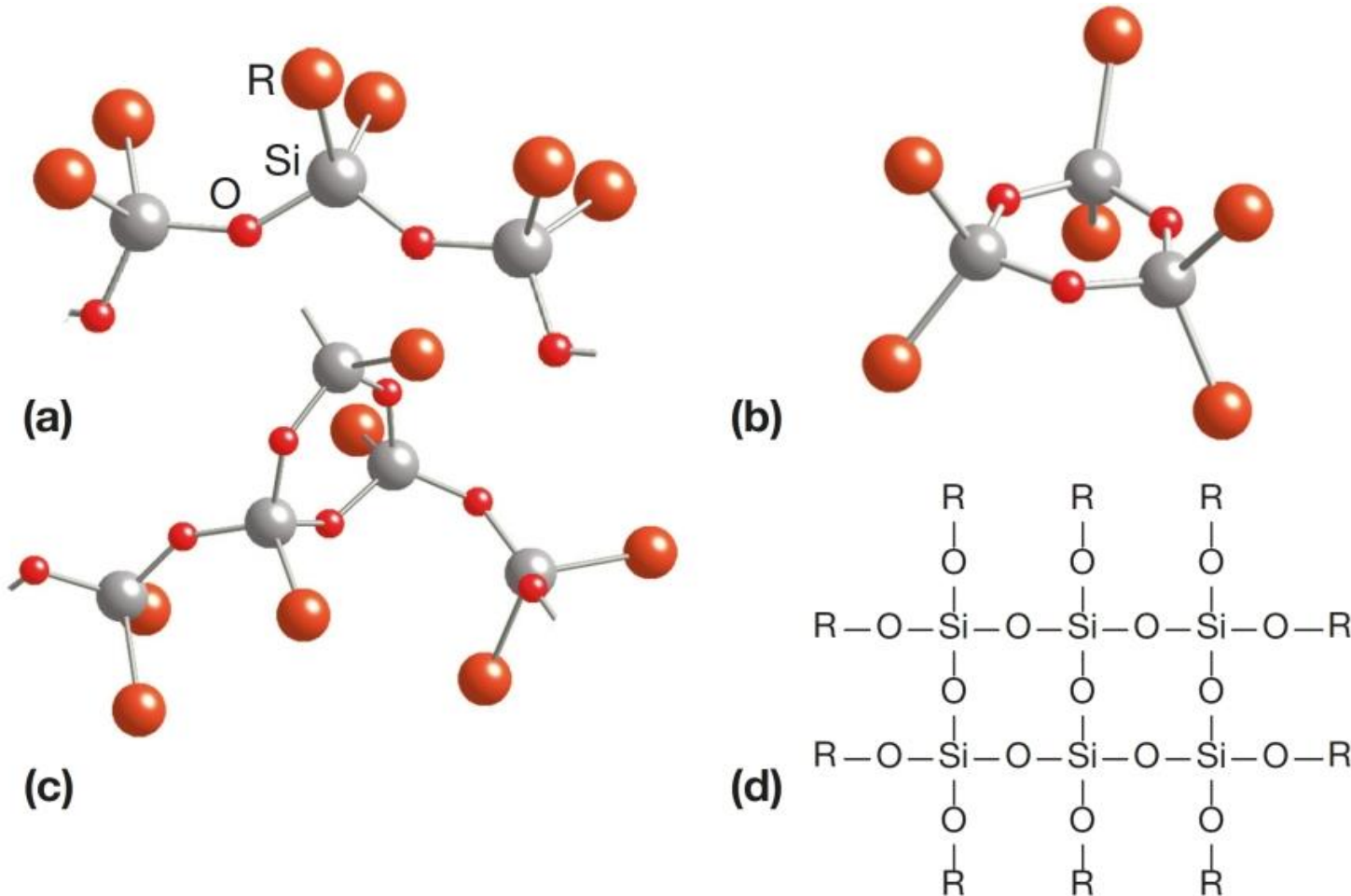


I polimeri siliconici possono essere liquidi, gel, o resine; le loro proprietà sono determinate dal grado di reticolazione (*cross-linking*).

Al contrario dei polimeri al carbonio, che si basano su uno scheletro C–C, i polimeri siliconici si basano su uno scheletro Si–O–Si, rispecchiando le forze dei legami Si–O e C–C.

Siliconi

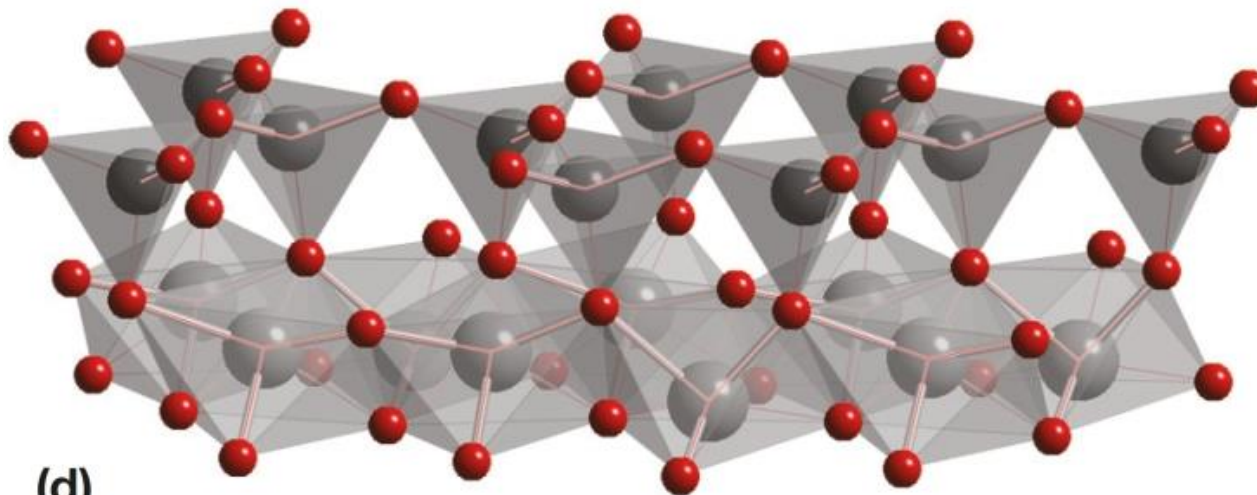
I polimeri siliconici presentano svariate strutture e impieghi. Gli usi vanno da shampoo, balsami, schiume da barba a sigillanti, lubrificanti, lacche, impermeabilizzanti (sono molto idrofobici), gomme sintetiche, impianti prostetici e fluidi idraulici.



Alluminosilicati

Gli alluminosilicati si formano quando in un silicato ioni Al(III) sostituiscono alcuni degli ioni Si(IV). Al può sostituire Si nei siti tetraedrici o entrare in un contorno ottaedrico esterno al reticolo del silicato. Le strutture possono essere **a strati** (argille, talco, miche) o **tridimensionali** (zeoliti, feldspati,..)

Per ogni atomo Al(III) che sostituisce un atomo Si(IV) è necessario un catione aggiuntivo, come H^+ , Na^+ , K^+ o $1/2Mg^{2+}$, $1/2Ca^{2+}$. Questi cationi aggiuntivi hanno un effetto marcato sulle proprietà dei materiali.

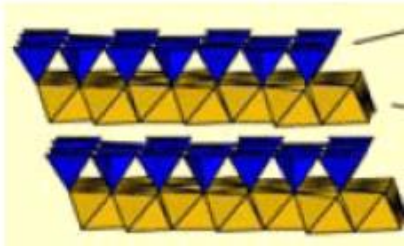
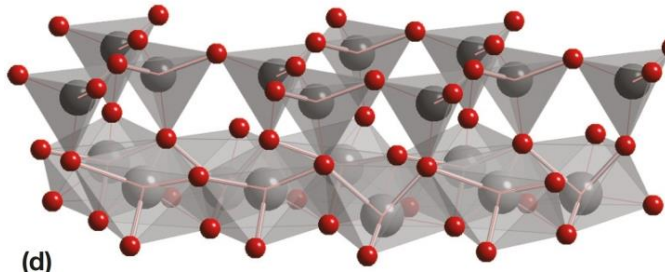
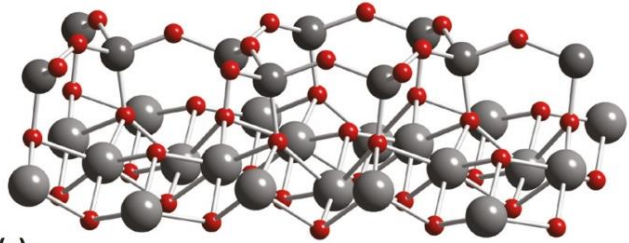


Tetraedri (Si o Al)

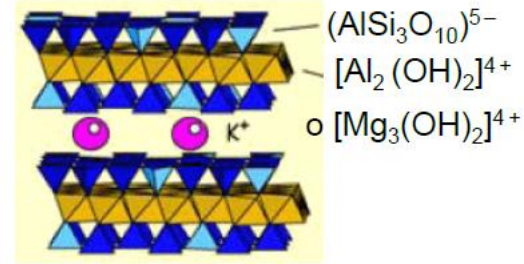
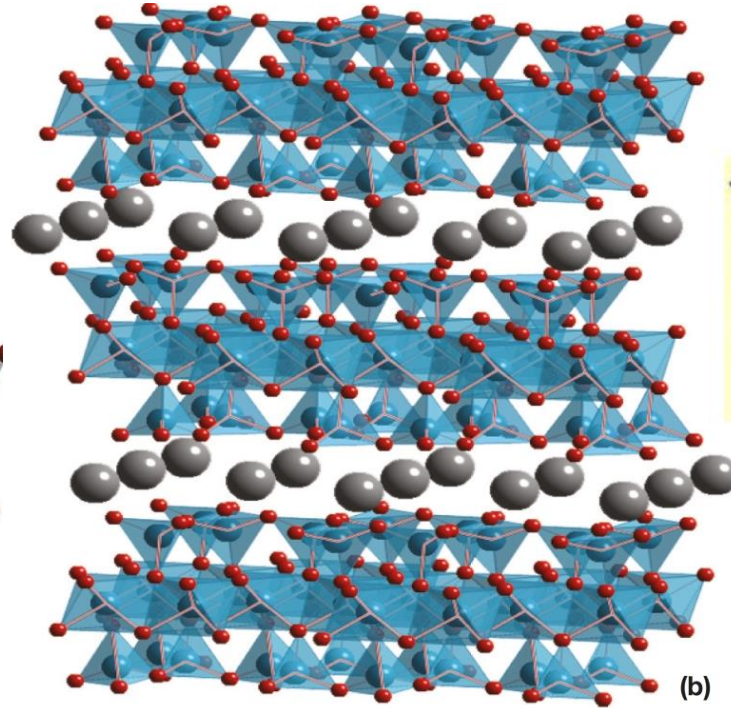
Ottaedri (Al)

(d)

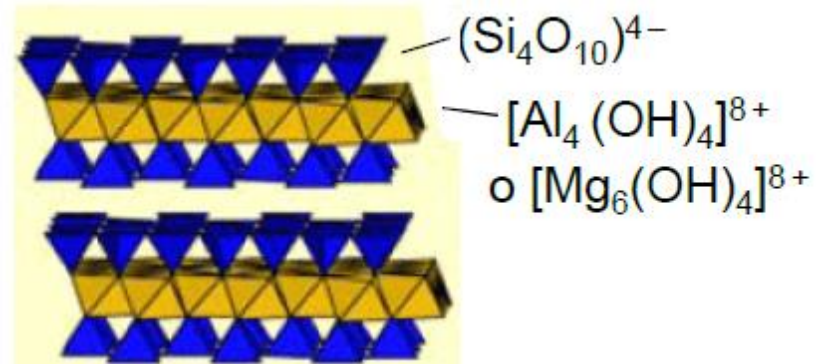
caolinite, $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$



mica muscovite, $\text{KAl}_2(\text{OH})_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}$



pirofillite, $\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ o talco $\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$

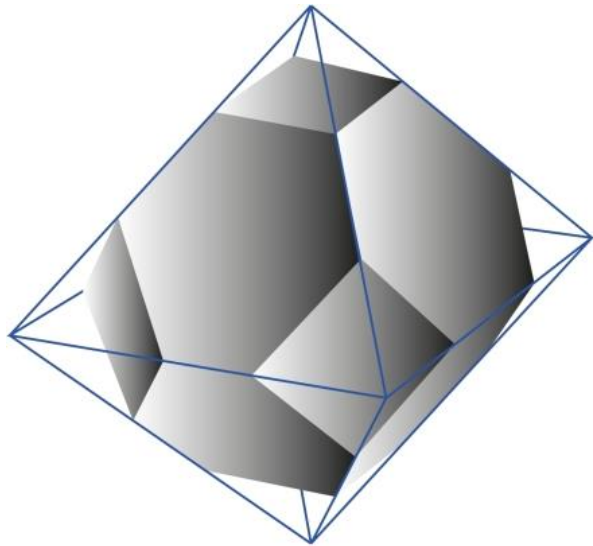


Strati neutri, facile scorrimento

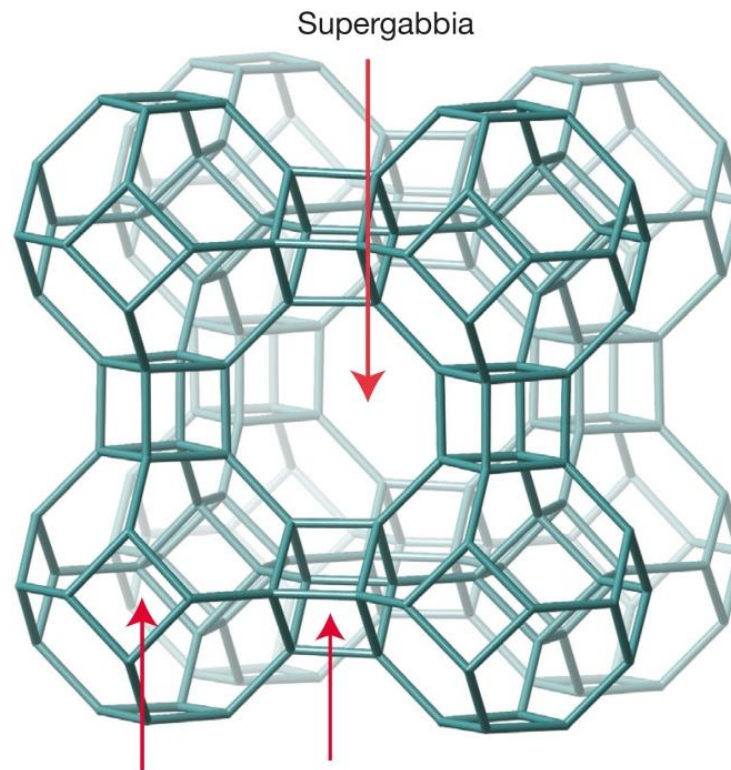
Zeoliti

Le zeoliti sono degli alluminosilicati cristallini (naturali e sintetici) caratterizzati da grandi cavità aperte e da canali di dimensioni molecolari. I loro cationi appartengono tipicamente ai Gruppi 1 e 2.

Questi solidi **microporosi** sono usati come setacci molecolari e catalizzatori eterogenei *shape selective*.



gabbia sodalitica

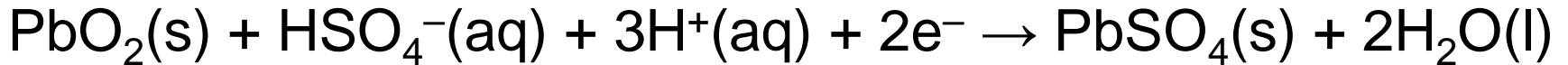


Zeolite-A

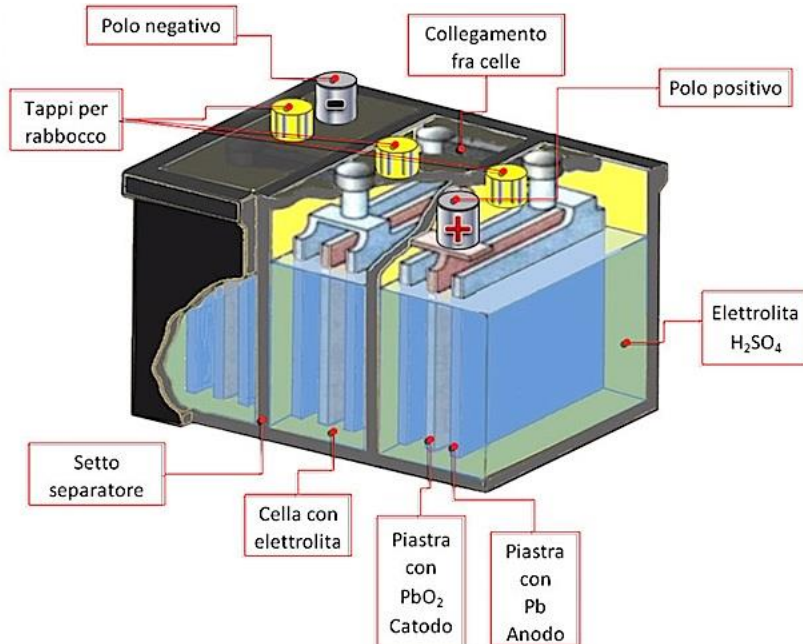
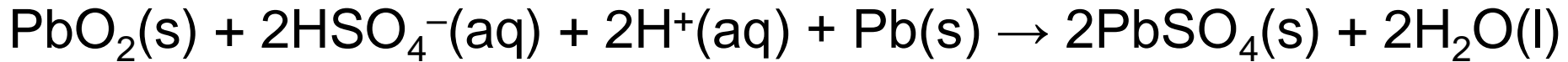
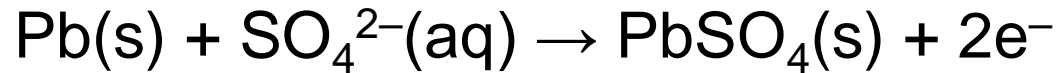
Gabbia sodalitica Gabbia cubica

Batteria al piombo

Reazione catodica



Reazione anodica



ΔV ca. 2V in soluzione acquosa!

L'ossidazione di H₂O su PbO₂ e la riduzione di H₂O sul piombo hanno sovratensioni elevate (e perciò basse velocità)