



L'ossigeno è l'unico membro del Gruppo 16 che, in condizioni normali, esiste sotto forma di molecole biatomiche. Tutti gli altri elementi sono solidi in condizioni normali e il carattere metallico aumenta dall'alto verso il basso nel gruppo. Tutti presentano forme allotropiche. Lo zolfo presenta più allotropi naturali e polimorfi di qualsiasi altro elemento.

TABELLA 16.1 Proprietà rappresentative degli elementi.

	O	S	Se	Te	Po
Raggio covalente/pm	74	104	117	137	140
Raggio ionico/pm	140	184	198	221	
Energia di prima ionizzazione/kJ mol <sup>-1</sup>	1310	1000	941	870	812
Punto di fusione/°C	-218	113 (α)	217	450	254
Punto di ebollizione/°C	-183	445	685	990	960
Elettronegatività di Pauling	3,4	2,6	2,6	2,1	2,0
Affinità elettronica*/kJ mol <sup>-1</sup>	141	200	195	190	183
	-844	-532			

\* Il primo valore è per  $X(g) + e^-(g) \rightarrow X^-(g)$ , il secondo valore è per  $X^-(g) + e^-(g) \rightarrow X^{2-}(g)$ .

In accordo con la configurazione elettronica del gruppo,  $ns^2np^4$ , S, Se e Te formano composti stabili con numeri di ossidazione da -2 a +6. Per O, il secondo elemento più elettronegativo, è molto comune il numero di ossidazione -2 e raggiunge al massimo +2.

# Ossigeno

L'ossigeno è l'elemento più abbondante nella crosta terrestre e, ovviamente, degli oceani. Il suo peculiare carattere chimico dipende, oltre che dalla elevata elettronegatività, anche dal suo piccolo raggio atomico e dall'assenza di orbitali d accessibili. Sebbene l'energia del legame O=O sia elevata ( $494 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) avvengono molte reazioni di combustione esotermiche perché le entalpie dei risultanti legami covalenti E-O o le entalpie reticolari di  $\text{MO}_n$  sono anch'esse grandi.

L'ossigeno forma ossidi con la maggior parte dei metalli, e forma perossidi e superossidi con i metalli dei Gruppi 1 e 2. Quando il numero di ossidazione del metallo è  $< +4$ , l'ossido è solitamente ionico. Quando il numero di ossidazione del metallo è  $> +4$ , l'ossido è molecolare.



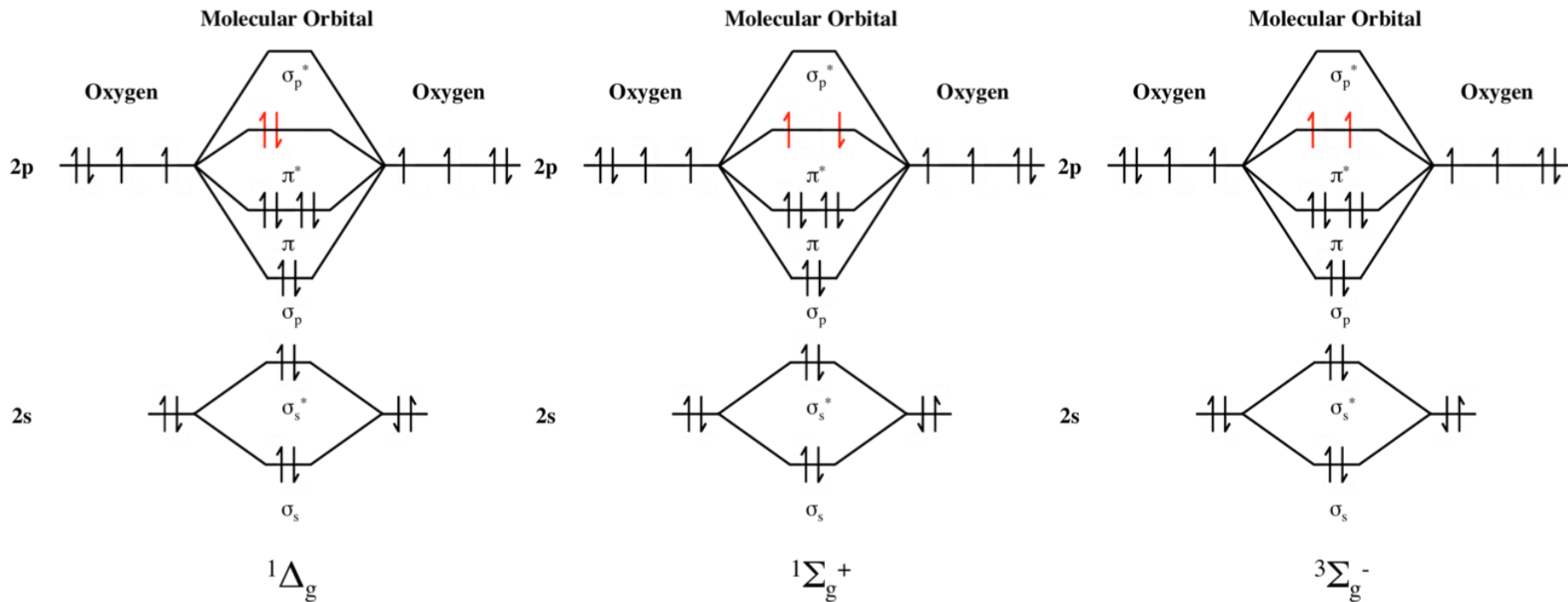
$\text{O}_2$  (21% in volume dell'atmosfera) è un **gas biogenico** che deriva esclusivamente dal processo di fotosintesi.

$\text{O}_2$  viene ottenuto industrialmente su larghissima scala per liquefazione e successiva distillazione dell'aria liquida. Il principale uso industriale di  $\text{O}_2$  è nei processi di produzione dell'acciaio, dove reagisce esotermicamente con il carbon coke generando ossido di carbonio.

$\text{O}_2$  ha due stati eccitati di singoletto. Lo stato di singoletto  $^1\Delta_g$  (singoletto delta, noto come *ossigeno singoletto*), nel quale entrambi gli elettroni sono appaiati nel medesimo orbitale  $\pi^*$ , si trova a  $94 \text{ kJ mol}^{-1}$  al di sopra dello stato fondamentale di tripletto  $^3\Sigma_g^-$ , e lo stato di singoletto  $^1\Sigma_g^+$ , con i due elettroni antiparalleli negli stessi due orbitali  $\pi^*$ , ha un'energia più alta di  $158 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

+94 kJ mol<sup>-1</sup>

+158 kJ mol<sup>-1</sup>





$\text{O}_2$   $^1\Delta_g$  è molto reattivo, ha tempo di vita relativamente lungo e, avendo un orbitale  $\pi^*$  vuoto, si comporta da elettrofilo (al contrario di  $^3\text{O}_2$  che in molte reazioni si comporta da radicale).

In particolare  $^1\text{O}_2$  è un ossidante molto più forte di  $^3\text{O}_2$ , come evidenziato dai valori del potenziale di riduzione in acqua:

$$E^\circ (^1\text{O}_2/\text{O}_2^-) = +0,79 \text{ V vs SCE}$$

$$E^\circ (^3\text{O}_2/\text{O}_2^-) = -0,15 \text{ V vs SCE}$$

cioè strappa più facilmente un elettrone da un substrato.

L'ossigeno (di tripletto) è un forte ossidante, tuttavia la maggior parte delle sue reazioni sono lente in quanto limitate dallo spin (*spin-restricted*). Inoltre, l'alta energia di legame di  $\text{O}_2$  (494 kJ mol<sup>-1</sup>), comporta un'elevata energia di attivazione per reazioni che dipendono dalla dissociazione omolitica.

$^3\text{O}_2$  è invece molto reattivo verso specie radicaliche, sia organiche che ioni metallici con uno o più elettroni spaiati.

# Ozono

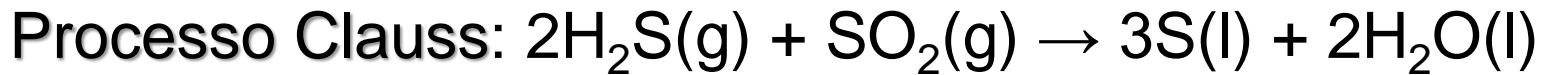
La molecola di  $O_3$  è diamagnetica e angolata, in accordo con il modello VSEPR, con un angolo di legame di  $117^\circ$ .

L'effetto di schermo dell'ozono atmosferico dalle radiazioni UV è dovuto ai forti assorbimenti nella regione dello spettro fra 220 e 290 nm.

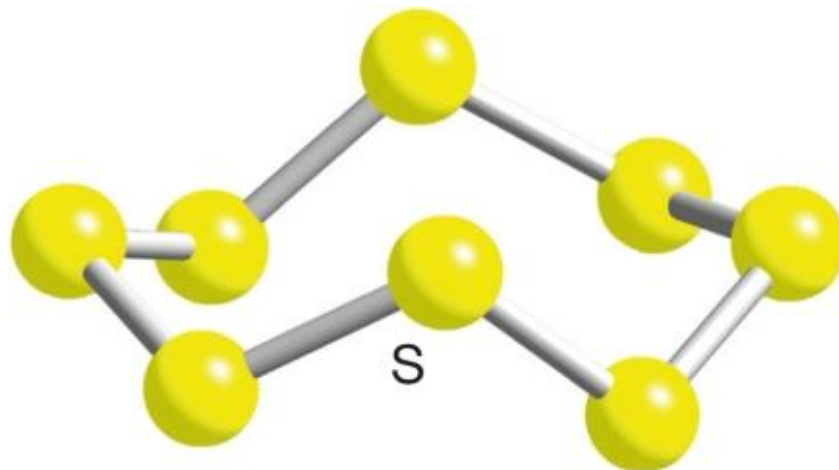
Il potere ossidante dell'ozono ( $E^\circ = +2.08$  V in ambiente acido) è secondo solo a quelli di  $F_2$ , dell'ossigeno atomico, del radicale OH e dello ione perxenate.

Tipicamente, le reazioni dell'ozono sono delle ossidazioni con trasferimento di un atomo di ossigeno (ossigenazioni).

# Zolfo



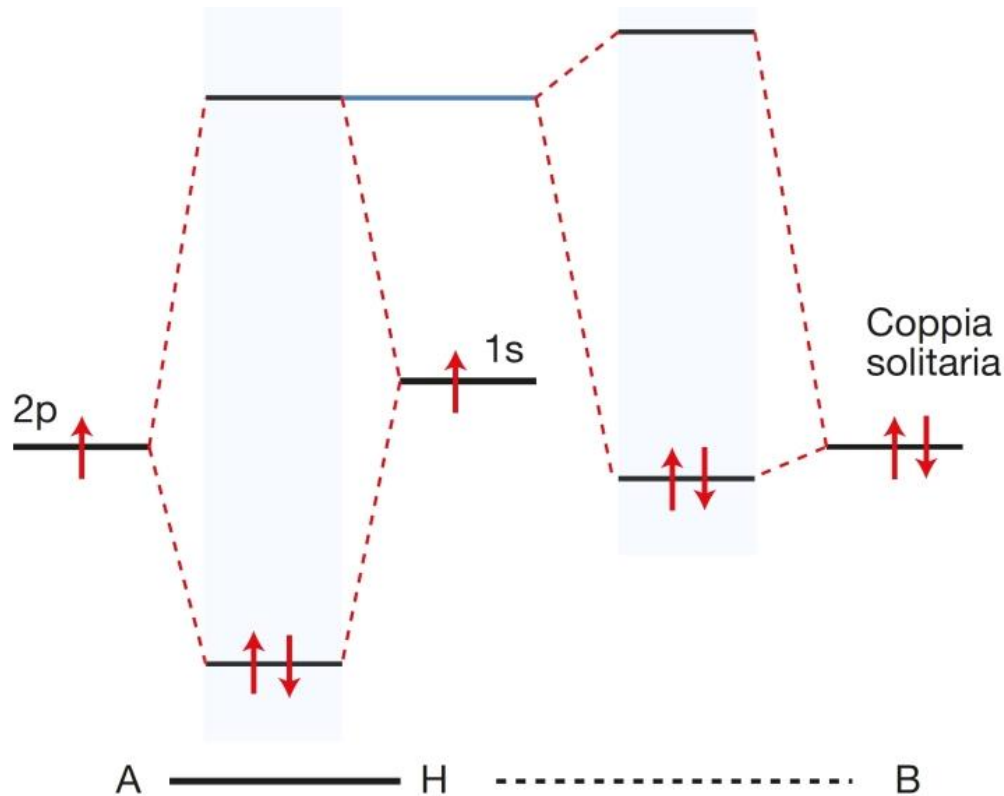
La tendenza degli atomi S a concatenarsi, originando le numerose forme allotropiche, deriva dell'elevata energia del legame S-S ( $265 \text{ kJ mol}^{-1}$  vs  $146 \text{ kJ mol}^{-1}$  per O-O), che è superata soltanto da quella dei legami C-C ( $330 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) e H-H ( $436 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Tutte le forme cristalline dello zolfo (ciascun allotropo presenta diversi polimorfi) che possono essere isolate a temperatura ambiente sono costituite da anelli  $\text{S}_n$  ( $\text{S}_8$  il più stabile). Con i metalli lo zolfo forma solfuri,  $\text{S}^{2-}$ , e disolfuri,  $\text{S}_2^{2-}$ .



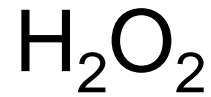


# Idruri

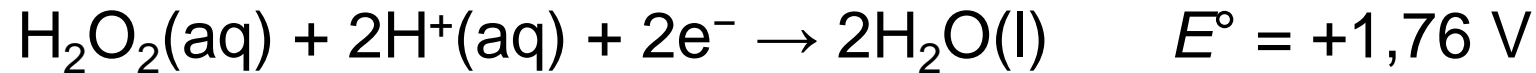
Negli idruri degli elementi del Gruppo 16 è chiaramente visibile l'impatto del legame a idrogeno. Gli idruri dell'ossigeno, acqua e perossido d'idrogeno, sono entrambi liquidi mentre gli idruri degli elementi più pesanti sono tutti dei gas tossici e maleodoranti.



Rappresentazione MO del  
legame a idrogeno

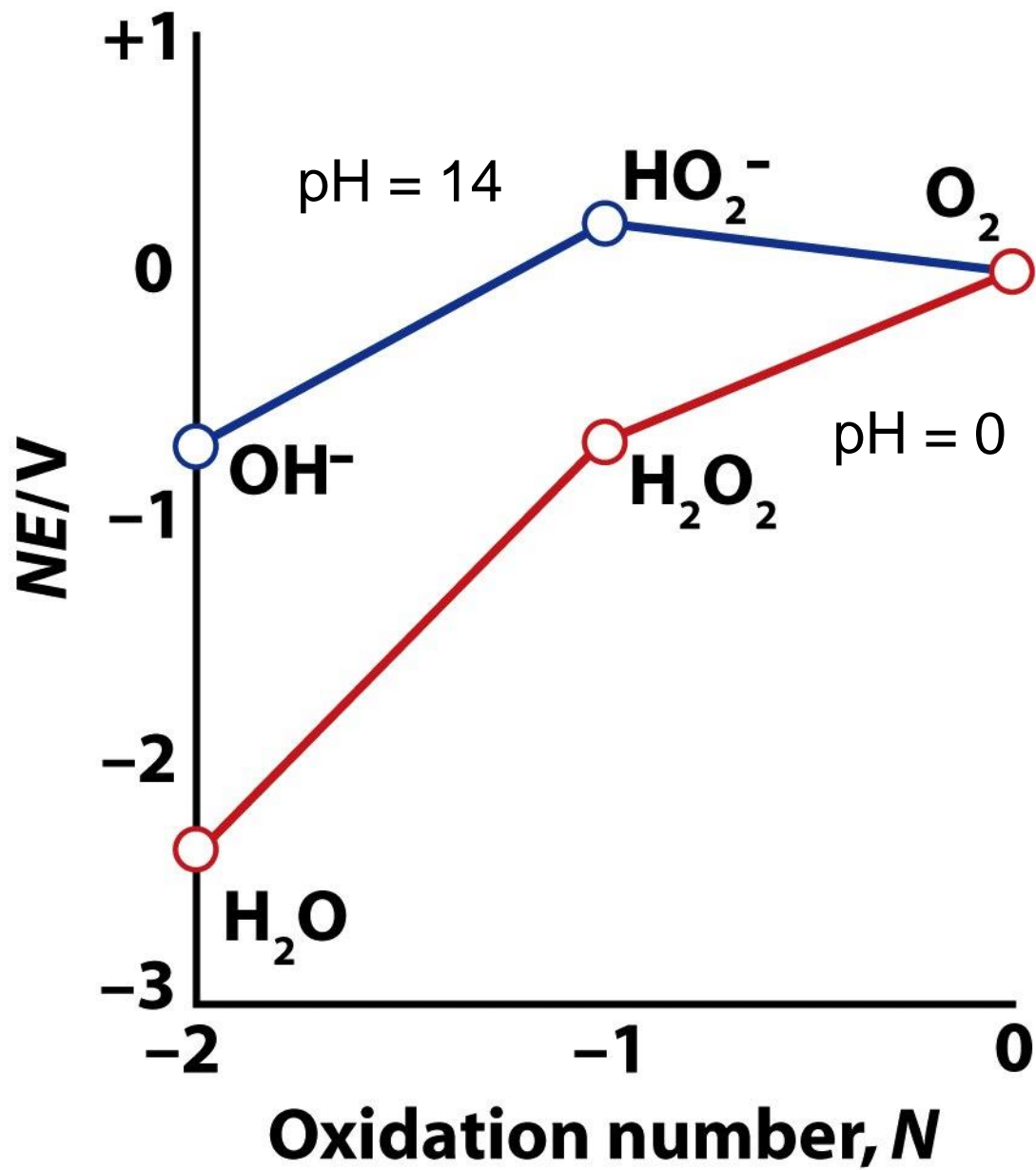


Il perossido d'idrogeno è un agente ossidante molto potente in soluzione acida (a qualsiasi pH è comunque instabile rispetto alla disproporzione, che tuttavia è lenta):



La natura ossidante di  $\text{H}_2\text{O}_2$  è dovuta alla debolezza del legame singolo O–O ( $146 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Al contrario, l'entalpia del legame S–S,  $265 \text{ kJ mol}^{-1}$ , è così elevata che è usata in natura per stabilizzare la struttura delle proteine tramite la formazione di legami permanenti (RS–SR) tra residui cisteinici.

Il perossido di idrogeno viene usato nel trattamento delle acque, per ossidare gli inquinanti, come un moderato antisettico, e come sbiancante nell'industria tessile e della carta.



# Alogenuri

Gli alogenuri di ossigeno hanno stabilità limitata, ma gli elementi più pesanti del gruppo formano un'ampia serie di alogenuri; le formule tipiche sono  $EX_2$ ,  $EX_4$  ed  $EX_6$ .

$SF_6$  a temperatura ambiente è un gas molto poco reattivo. La sua inerzia deriva dal fatto che, a causa della protezione sterica che gode l'atomo centrale di zolfo, reazioni termodinamicamente favorite, come l'idrolisi, sono di fatto soppresse.

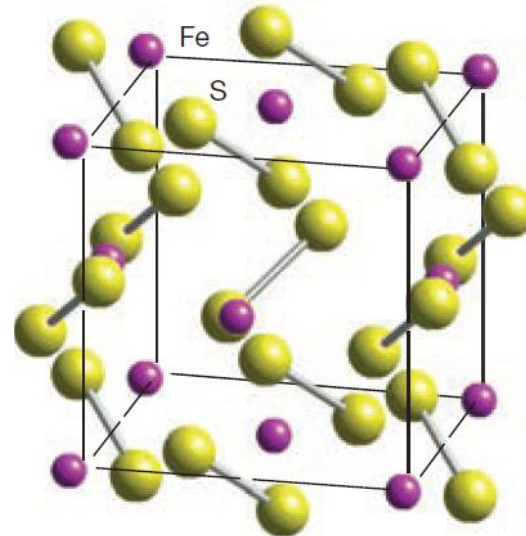
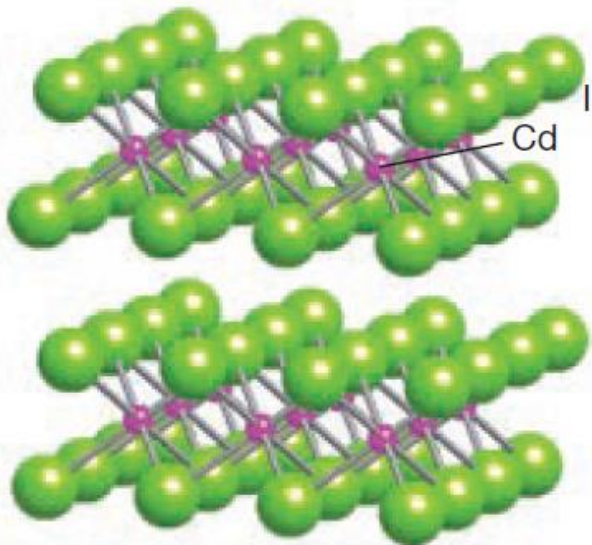
Il dicloruro di dizolfo,  $S_2Cl_2$ , un liquido di colore giallo, e il dicloruro di zolfo,  $SCl_2$ , un liquido rosso instabile, vengono prodotti su larga scala e utilizzati nella vulcanizzazione della gomma (nel quale si introducono ponti zolfo tra le catene polimeriche, in modo tale che gli oggetti di gomma possano mantenere la loro forma).

# Solfuri

Molti metalli si trovano in natura sotto forma di solfuri. I minerali vengono arrostiti all'aria per formare i corrispondenti ossidi o solfati solubili in acqua, e da questi viene ricavato il metallo.

I disolfuri dei metalli si dividono in due grandi categorie. Una classe contiene composti a strati con struttura del tipo  $\text{CdI}_2$  o  $\text{MoS}_2$ ; l'altra contiene composti che contengono ioni discreti  $\text{S}_2^{2-}$ , con strutture del tipo pirite o marcasite ( $\text{FeS}_2$ ).

La stabilità dello ione  $\text{S}_2^{2-}$  nei solfuri metallici è molto più grande di quella dello ione  $\text{O}_2^{2-}$  nei perossidi.



# Semiconduttori 12/16

Solfuri, seleniuri e tellururi degli elementi del Gruppo 12 formano i cosiddetti semiconduttori del Gruppo 12/16 (e.g. CdS, CdSe, CdTe e ZnSe), più ionici rispetto ai semiconduttori del Gruppo 13/15, usati in applicazioni optoelettroniche (celle solari e LED).

# Ossidi e ossiacidi dello zolfo

$\text{SO}_2$  e  $\text{SO}_3$  (termodinamicamente più stabile) sono degli acidi di Lewis, in cui S si comporta come sito accettore, ma  $\text{SO}_3$  è di gran lunga l'acido più forte e con il carattere più *hard*.

$\text{SO}_2$  si comporta come un agente ossidante in soluzione acida (riducendosi a S,  $E^\circ +0.50 \text{ V}$ ) mentre lo ione solfito  $\text{SO}_3^{2-}$  si comporta prevalentemente come un agente riducente in soluzione basica (ossidandosi a solfato,  $E^\circ -0.94 \text{ V}$ ).

In soluzioni acide la specie principale presente è  $\text{SO}_2$  idrato, non  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , ma in soluzioni più basiche esiste lo ione  $\text{HSO}_3^-$  come miscela di equilibrio delle due specie  $\text{H-SO}_3^-$  e  $\text{H-OSO}_2^-$ .

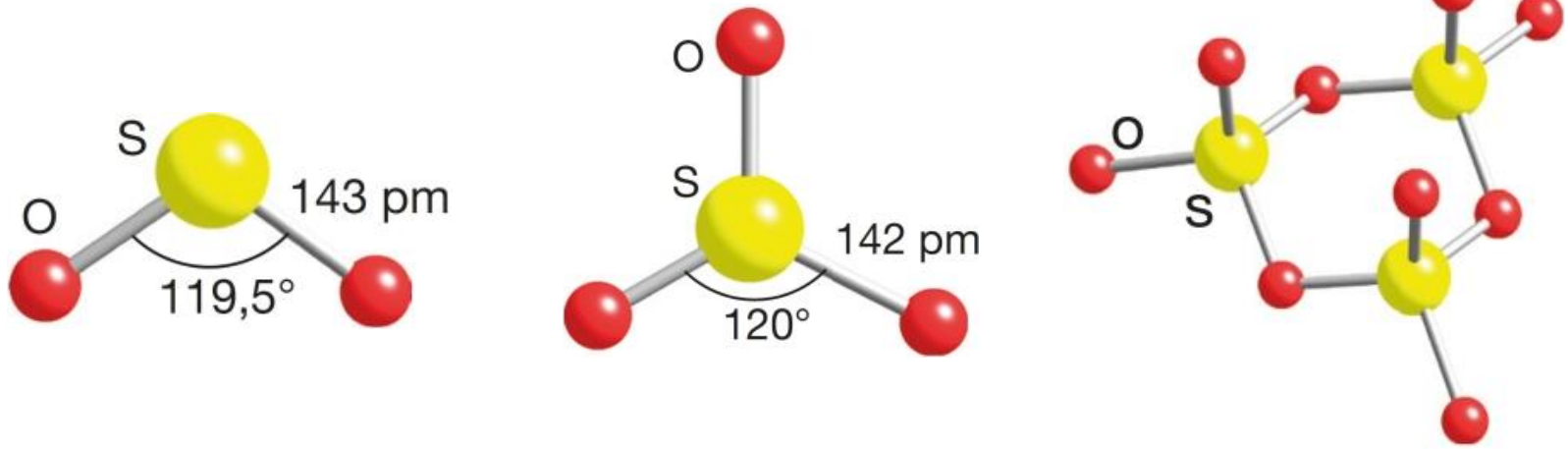
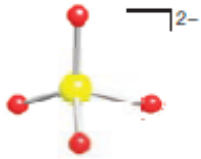
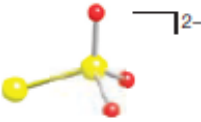
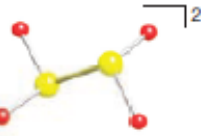
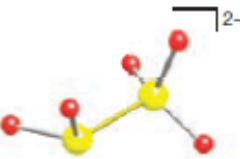
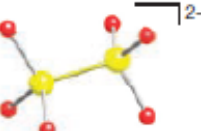
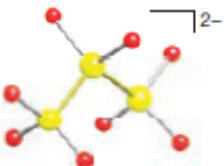


TABELLA 16.8 Alcuni ossianioni dello zolfo.

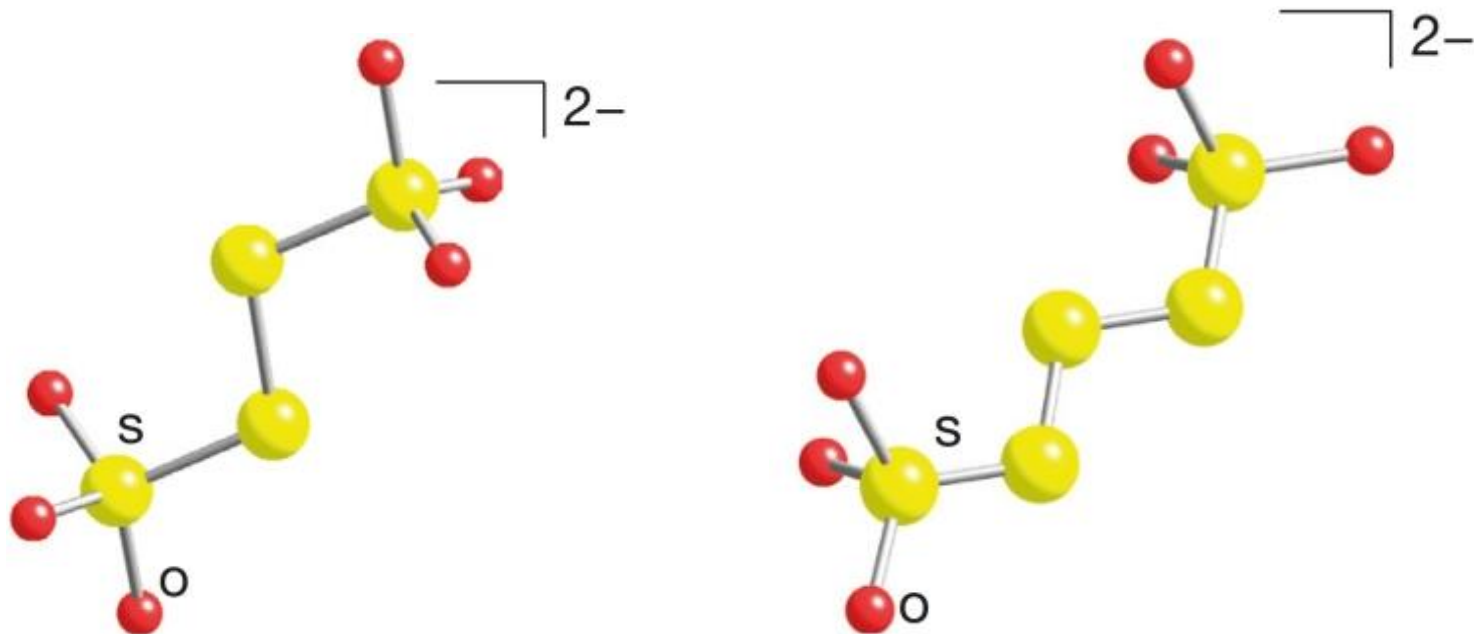
Numero di ossidazione	Formula	Nome	Struttura	Note
Un singolo atomo S				
+4	$\text{SO}_3^{2-}$	Solfito		Base, agente riducente
+6	$\text{SO}_4^{2-}$	Solfato		Base debole
Due atomi S				
+2	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Tiosolfato		Agente riducente di media forza
+3	$\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$	Ditionito		Agente riducente forte
+4	$\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$	Disolfito		
+5	$\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$	Ditionato		Resistente a ossidazione e riduzione
Ossianioni polysolfuro				
Variabile	$\text{S}_n\text{O}_{2n+2}^{2-}$ $3 \leq n \leq 20$	$n = 3$ , tritionato		



# Ossidi e ossiacidi dello zolfo

Il ditionito di sodio,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , è un utile agente riducente, molto usato in biochimica.

Lo zolfo forma molti **acidi politionici**,  $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$ , che hanno fino a sei atomi di zolfo; da questi derivano, per esempio, gli ioni tetratonato,  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ , e pentationato  $\text{S}_5\text{O}_6^{2-}$ .

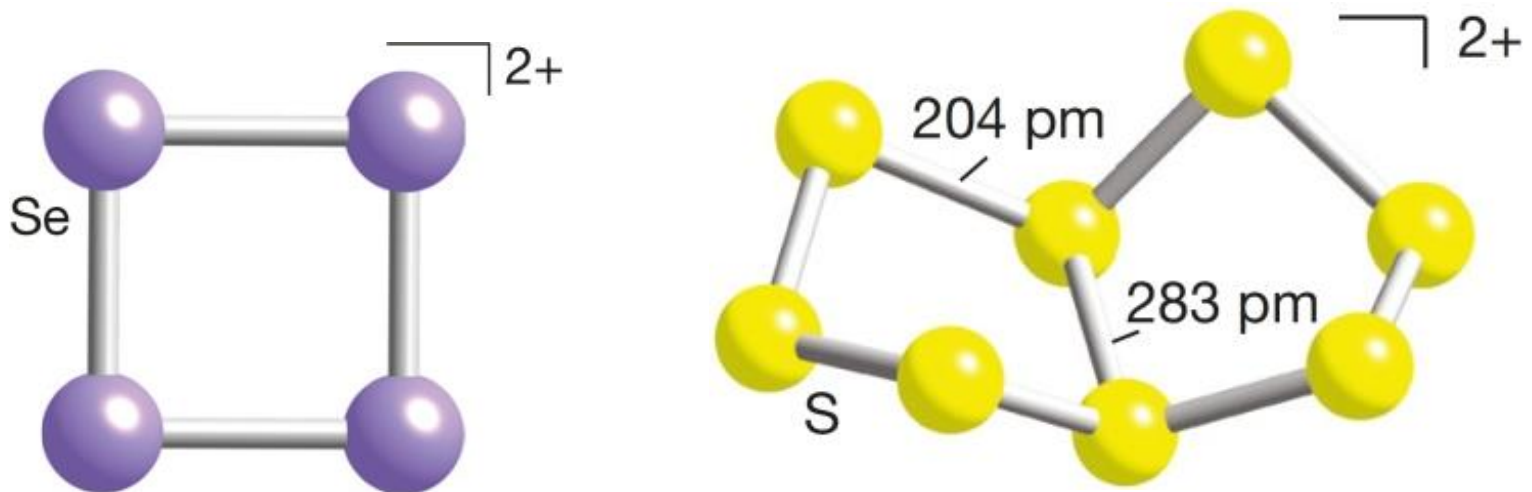


# Policationi

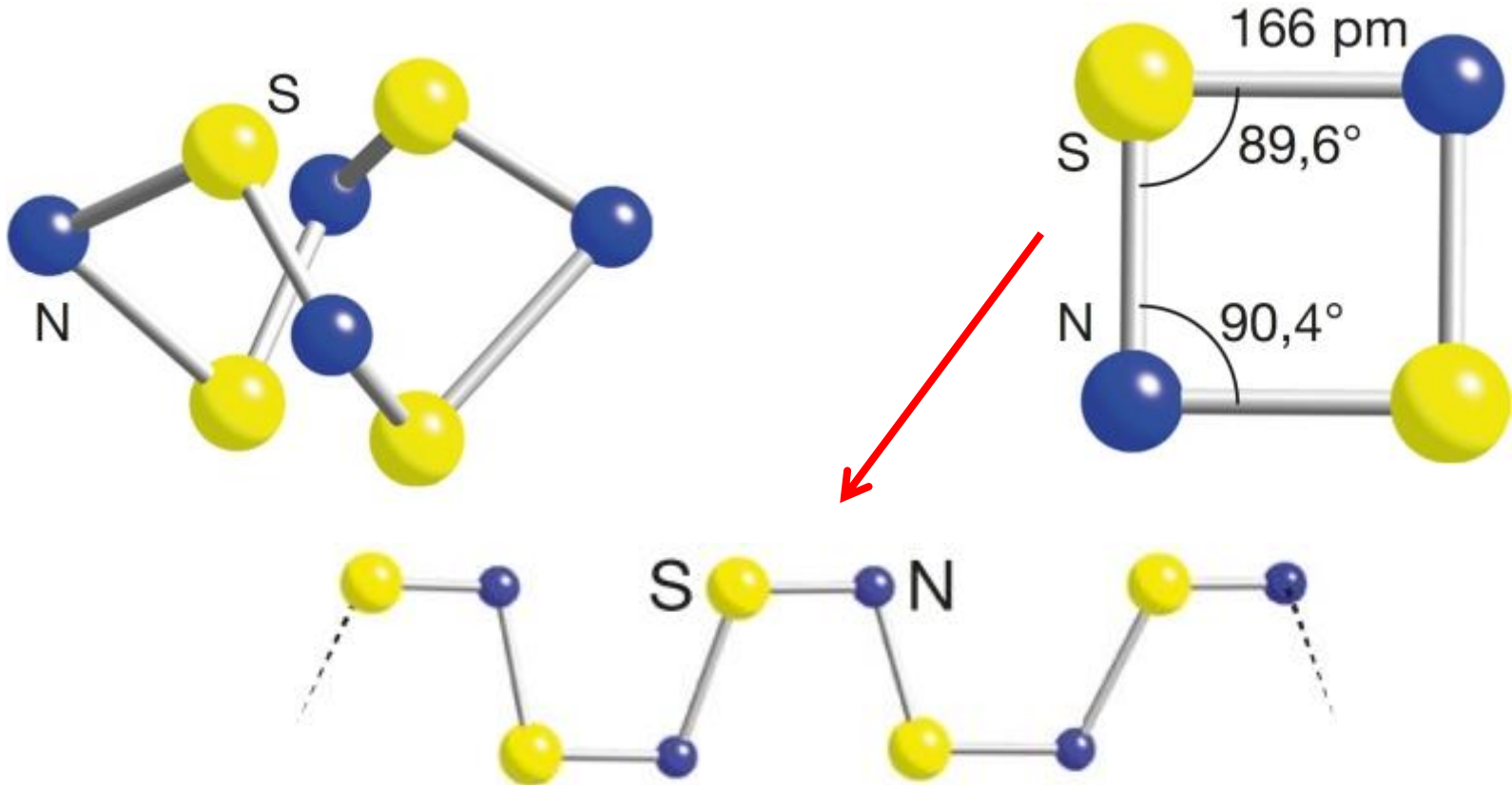
Sia S che Se e Te formano ioni del tipo  $E_4^{2+}$ . Per esempio,  $Se_4^{2+}$  si ottiene per ossidazione di Se elementare con il perossido fortemente ossidante  $FO_2SOOSO_2F$ .

Gli ioni  $E_4^{2+}$  hanno strutture con geometria planare quadrata ( $D_{4h}$ ).

Gli anelli più grandi, e.g.  $S_8^{2+}$ , formano un legame trans-anulare conservando in questo modo il numero degli elettroni locali su ogni atomo (legami  $2c-2e$ ).



# Composti neutri zolfo-azoto



Quando  $S_2N_2$ , dinitruro di dizolfo, gassoso, viene in contatto con un'impronta digitale viene indotta la sua polimerizzazione a  $(SN)_n$  che è di colore blu-nero e rivela l'impronta.