



Tutti gli alogeni hanno la configurazione elettronica di valenza  $ns^2np^5$ . Hanno grandi energie di ionizzazione, ed elettronegatività e affinità elettroniche elevate. Le proprietà sono più omogenee che in altri gruppi. Il fluoro, il più elettronegativo degli elementi, non si trova mai in uno stato di ossidazione positivo. Gli altri alogeni possono assumere stati di ossidazione da  $-1$  a  $+7$ . I composti di Br(VII) sono molto instabili rispetto a quelli di Cl e I (esempio dell'effetto di alternanza, cfr. As e Se del Periodo 4).

TABELLA 17.1 Proprietà rappresentative degli elementi.

	F	Cl	Br	I	At
Raggio covalente/pm	71	99	114	133	140
Raggio ionico/pm	131	181	196	220	
Energia di prima ionizzazione/kJ mol <sup>-1</sup>	1681	1251	1139	1008	926
Punto di fusione/°C	-220	-101	-7,2	114	302
Punto di ebollizione/°C	-188	-34,7	58,8	184	
Elettronegatività di Pauling	4,0	3,2	3,0	2,6	2,2
Affinità elettronica/kJ mol <sup>-1</sup>	334	351	325	295	270
$E^\ominus(X_2, X^-)/V$	+3,05	+1,36	+1,09	+0,54	

Gli alogeni sono così reattivi che in natura si trovano solo in composti, sotto forma di alogenuri. Lo iodio, il più facilmente ossidabile, si trova anche sotto forma di iodato.

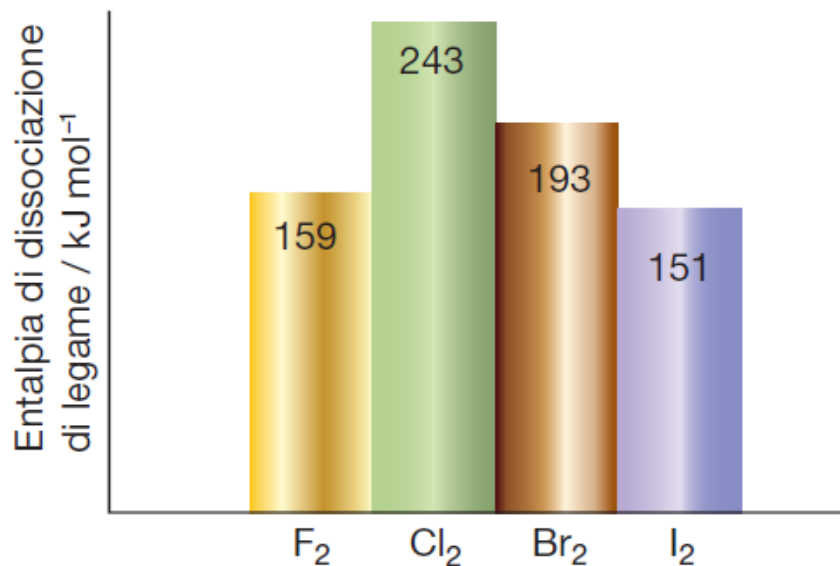
# Molecole $X_2$

Gli alogeni formano tutti molecole biatomiche: fluoro e cloro sono dei gas velenosi, il bromo è un liquido volatile e tossico e lo iodio è un solido sublimabile. L'andamento è spiegabile in base all'aumento di polarizzabilità.

A causa della sua elevatissima reattività,  $F_2$  si maneggia con estrema difficoltà.

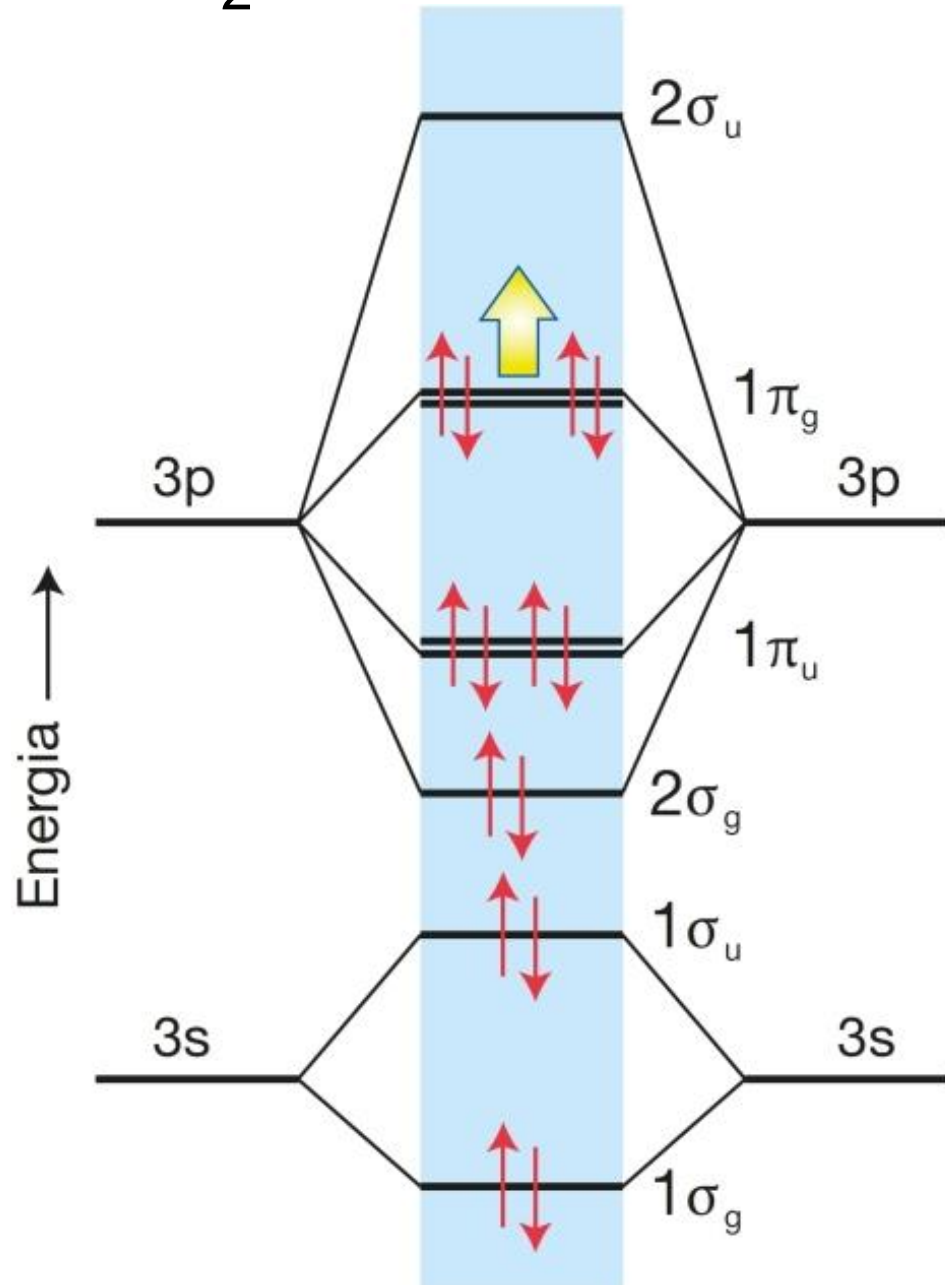
La bassa entalpia del legame F–F (minore di quella di  $Br_2$ ) è attribuita a forti repulsioni fra gli elettroni di nonlegame nella piccola molecola di  $F_2$ .

Tutti gli alogeni sono soggetti a dissociazione termica o fotochimica in fase gassosa per dare radicali.

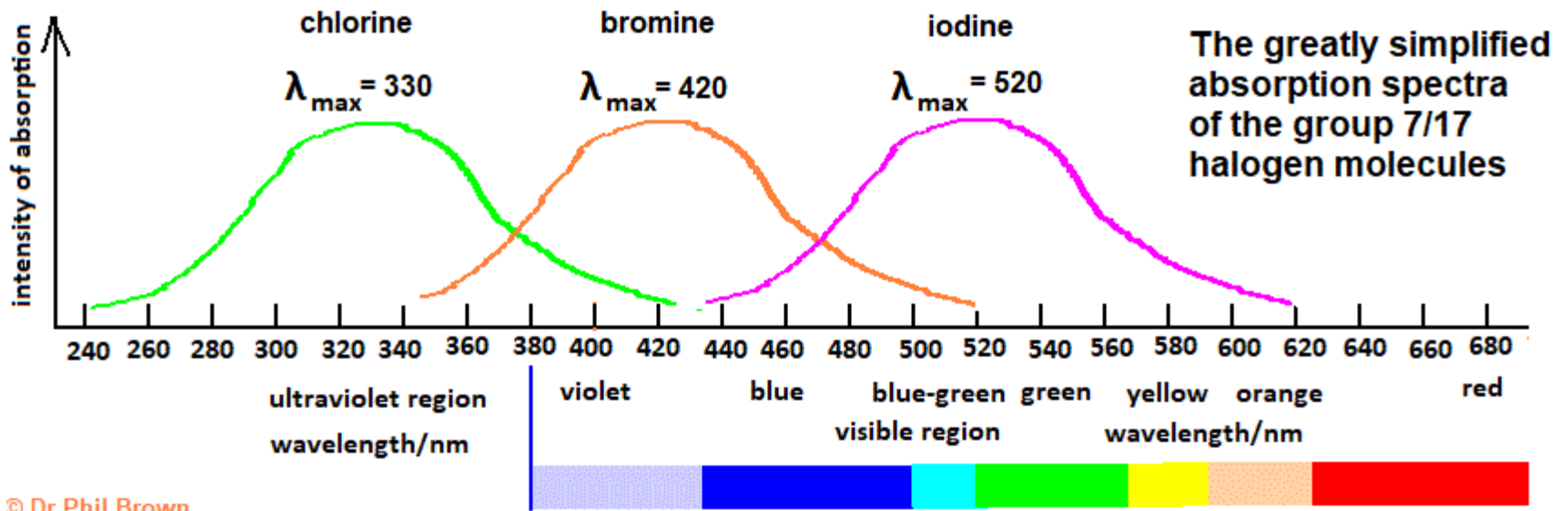


# Molecole $X_2$

Il progressivo spostamento del massimo di assorbimento delle molecole  $X_2$  verso lunghezze d'onda maggiori scendendo nel gruppo riflette la diminuzione della differenza di energia fra HOMO e LUMO. In ciascun caso, lo spettro di assorbimento elettronico deriva essenzialmente da transizioni nelle quali un elettrone viene promosso dagli orbitali pieni a più alta energia  $1\pi_g$  all'orbitale vuoto di antilegame  $2\sigma_u$ .



# Spettri di assorbimento elettronico di $X_2$



Il colore risultante è quello complementare (e.g.  $\text{Br}_2$  assorbe nella regione blu dello spettro e si vede rosso)

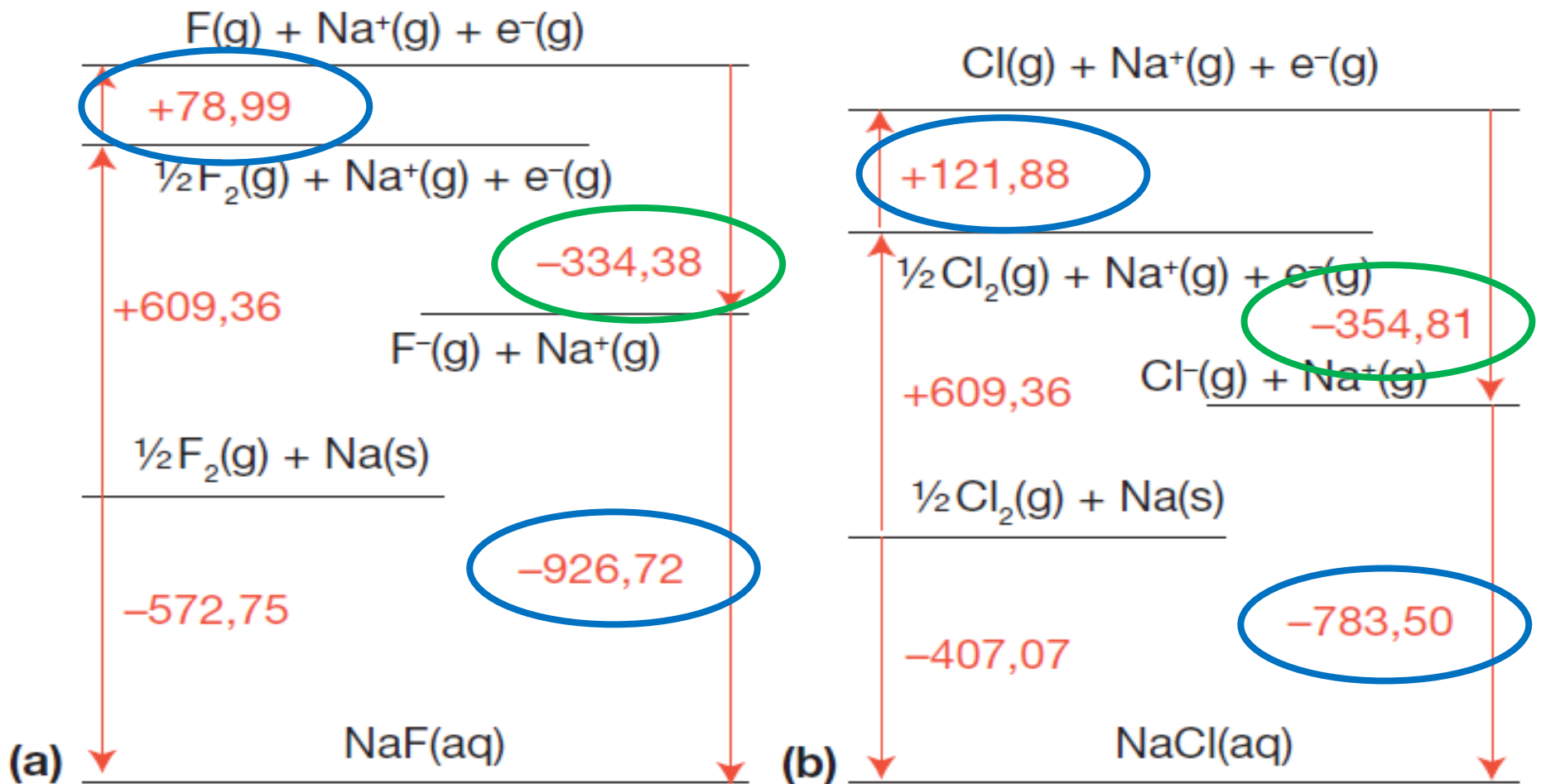
# Reattività di $X_2$

I potenziali standard degli alogeni indicano che  $F_2$  è un agente ossidante molto più forte di  $Cl_2$  in soluzione acquosa ( $E^\circ +2.78$  V vs  $+1.36$  V). La diminuzione della forza ossidante continua, anche se in modo meno marcato, da  $Cl_2$  a  $Br_2$  e infine a  $I_2$ .

Sebbene la semi-reazione



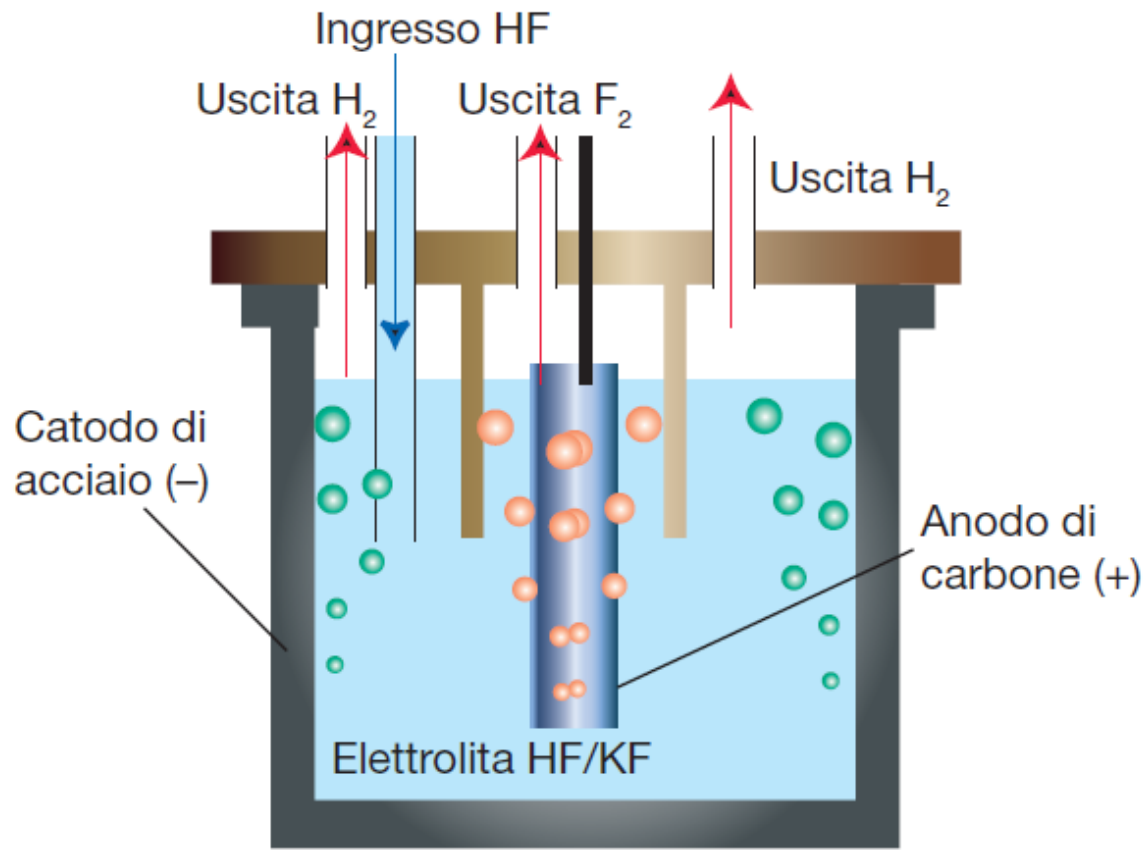
sia favorita dall'elevata affinità elettronica (e in base a questa considerazione F dovrebbe avere un potenziale standard inferiore a Cl), nel caso del fluoro il processo è favorito dalla bassa entalpia di legame di  $F_2$  e dall'idratazione del piccolo ione  $F^-$  che è fortemente esotermica.



Le entalpie di formazione dei fluoruri metallici sono di solito molto più grandi di quelle dei cloruri metallici, poiché la bassa affinità elettronica di F è più che compensata dalle elevate entalpie reticolari dei composti ionici che contengono il piccolo ione  $\text{F}^-$ .

# Fluoro

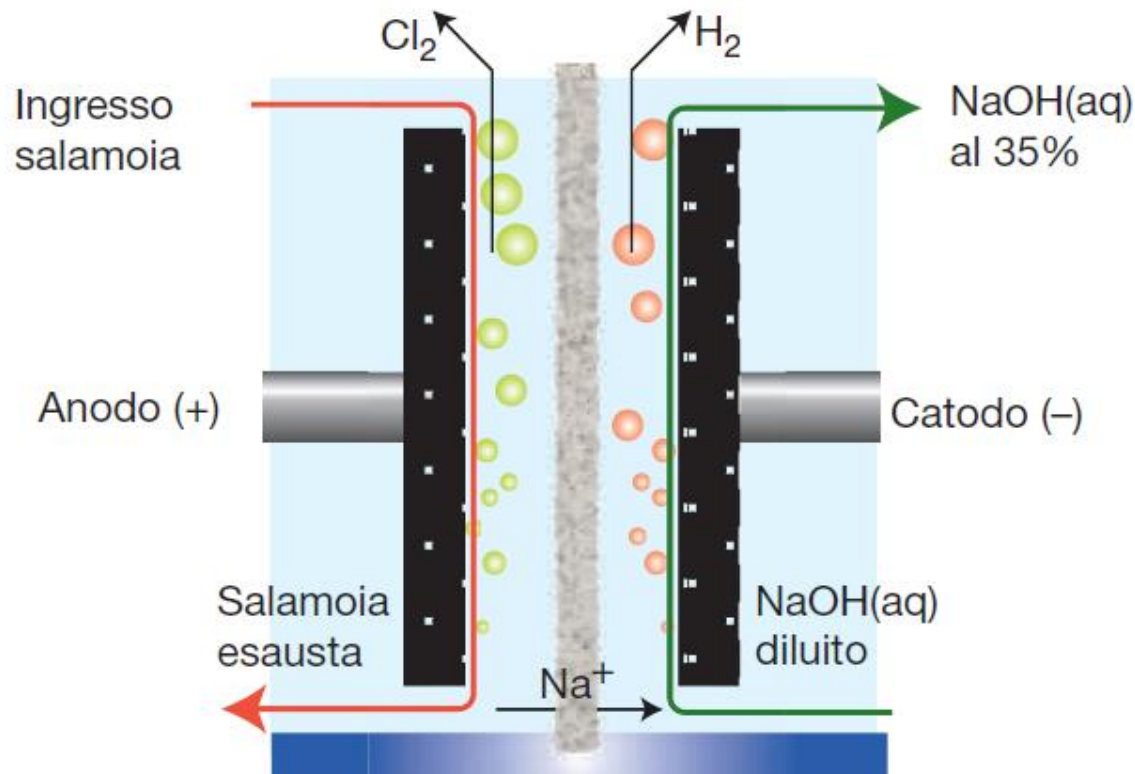
L'elettrolisi degli alogenuri è il metodo principale per la produzione degli elementi. L'ossidazione degli ioni  $F^-$  ( $E^\circ = +2.78 \text{ V}$ ) e  $Cl^-$  ( $E^\circ = +1.36 \text{ V}$ ) richiede un agente ossidante molto forte. Soltanto l'ossidazione elettrolitica è fattibile dal punto di vista commerciale. Per ottenere  $F_2$  si fa l'elettrolisi di una miscela 1:2 di KF fuso e HF





# Cloro

La maggior parte del cloro viene prodotto commercialmente per elettrolisi di soluzioni acquose di cloruro di sodio in **celle cloro-soda**. L'ossidazione dell'acqua all'anodo ( $E^\circ = +1.23 \text{ V}$ ) viene soppressa utilizzando un materiale elettrodico che abbia una **sovratensione** per l'evoluzione di  $\text{O}_2$  maggiore di quella per l'evoluzione di  $\text{Cl}_2$  (e.g.  $\text{RuO}_2$ ).



# Proprietà speciali dei composti fluorurati

L'atomo di fluoro, piccolo e fortemente elettronegativo, è in grado di stabilizzare stati di ossidazione elevati di quasi tutti gli elementi (e.g.  $\text{UF}_6$ ,  $\text{IF}_7$  e  $\text{ReF}_7$ ). D'altra parte il fluoro destabilizza i bassi stati di ossidazione (e.g.  $\text{CuF}$  disproporziona a  $\text{Cu}$  e  $\text{CuF}_2$ ).

I composti molecolari del fluoro tendono ad essere altamente volatili – molto più degli analoghi clorurati – in quanto, a causa delle piccole dimensioni di  $\text{F}$ , hanno bassa polarizzabilità e perciò presentano forze di dispersione deboli. Alcuni effetti di segno opposto sulla volatilità possono essere ricondotti al legame a idrogeno (e.g.  $\text{HF}$  è liquido).

La presenza di atomi di fluoro in una molecola ne favorisce la volatilità, aumenta la forza degli acidi di Lewis (e.g.  $\text{SbF}_5$  vs  $\text{SbCl}_5$ ) e di Brønsted (e.g.  $\text{CF}_3\text{COOH}$  vs  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ).

# Alogenuri di idrogeno

Tutti gli alogeni formano alogenuri di idrogeno. HF è un liquido, a causa della sua capacità di formare forti legami a idrogeno, mentre HCl, HBr e HI sono dei gas. HF acquoso è un acido di Brønsted debole (“acido fluoridrico”), mentre HCl, HBr e HI in acqua sono tutti deprotonati in modo praticamente completo.

# Composti interalogenici binari

Sono composti molecolari con formule  $\text{XY}$ ,  $\text{XY}_3$ ,  $\text{XY}_5$  e  $\text{XY}_7$ , dove l'atomo centrale X è l'alogeno più pesante e meno elettronegativo. I composti diatomici,  $\text{XY}$ , ottenuti per ogni combinazione degli elementi, hanno proprietà fisiche intermedie tra quelle degli elementi che li compongono.

La maggior parte degli interalogeni a nuclearità maggiore sono dei fluoruri. Il solo composto interalogenico neutro con l'atomo centrale in stato di ossidazione +7 è  $\text{IF}_7$ .

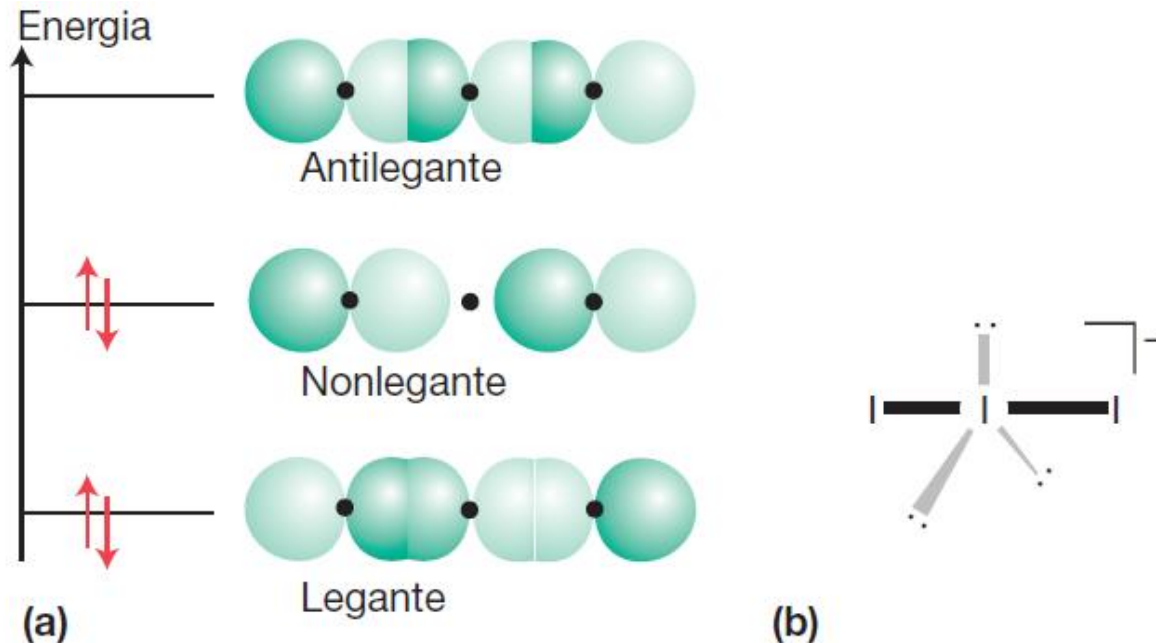
Mentre  $\text{ClF}_3$  è un agente fluorurante molto aggressivo,  $\text{IF}_5$  è un utile agente fluorurante poco aggressivo che può essere usato in apparecchi di vetro.

Le geometrie delle molecole degli interalogeni sono in buon accordo con il modello VSEPR.

# Polialogenuri

Gli alogeni possono formare anche dei composti polimerici, che possono essere cationici (e.g. il catione diiodonio  $I_2^+$ ) o – più comunemente – anionici.

I polialogenuri anionici più numerosi sono quelli dello iodio. Lo ione  $I_3^-$ , di colore bruno, è il più stabile.  $I_3^-$  è un complesso acido-base di Lewis nel quale  $I^-$  si comporta come base e  $I_2$  si comporta da acido.  $I_3^-$  può poi interagire con altre molecole di  $I_2$ , generando poliioduri mono-negativi di composizione  $[(I_2)_n I]^-$ .

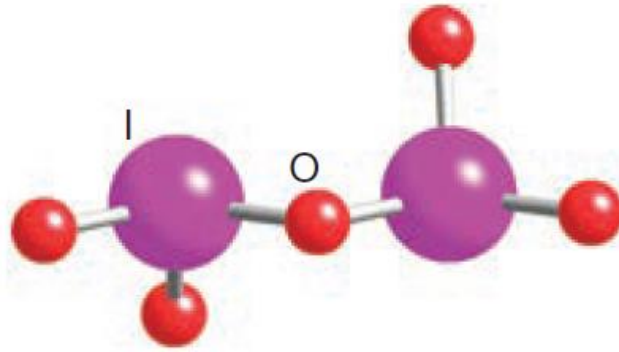


# Ossidi degli alogeni

Gli unici composti del fluoro con l'ossigeno sono  $\text{OF}_2$  e  $\text{O}_2\text{F}_2$ ; sono noti ossidi del cloro per i numeri di ossidazione del cloro pari a +1, +4, +6 e +7.

Il diossido di cloro,  $\text{ClO}_2$ , pur essendo un composto (gassoso) fortemente endoergonico, è il solo ossido degli alogeni a venire prodotto su larga scala per riduzione del clorato in ambiente fortemente acido. Viene principalmente utilizzato per sbiancare la polpa di cellulosa e per disinfettare acque fognarie e acque potabili.

I più stabili fra gli ossidi degli alogeni sono quelli dello iodio, e il più importante è  $\text{I}_2\text{O}_5$ . Si scioglie in acqua dando acido iodico  $\text{HIO}_3$ , e che viene usato per ossidare quantitativamente  $\text{CO}$  a  $\text{CO}_2$  per scopi analitici.



# Ossiacidi e ossianioni

Tutti gli elementi del Gruppo 17, tranne il fluoro, formano ossianioni e ossiacidi. Tutti gli ossianioni sono forti agenti ossidanti dal punto di vista termodinamico.

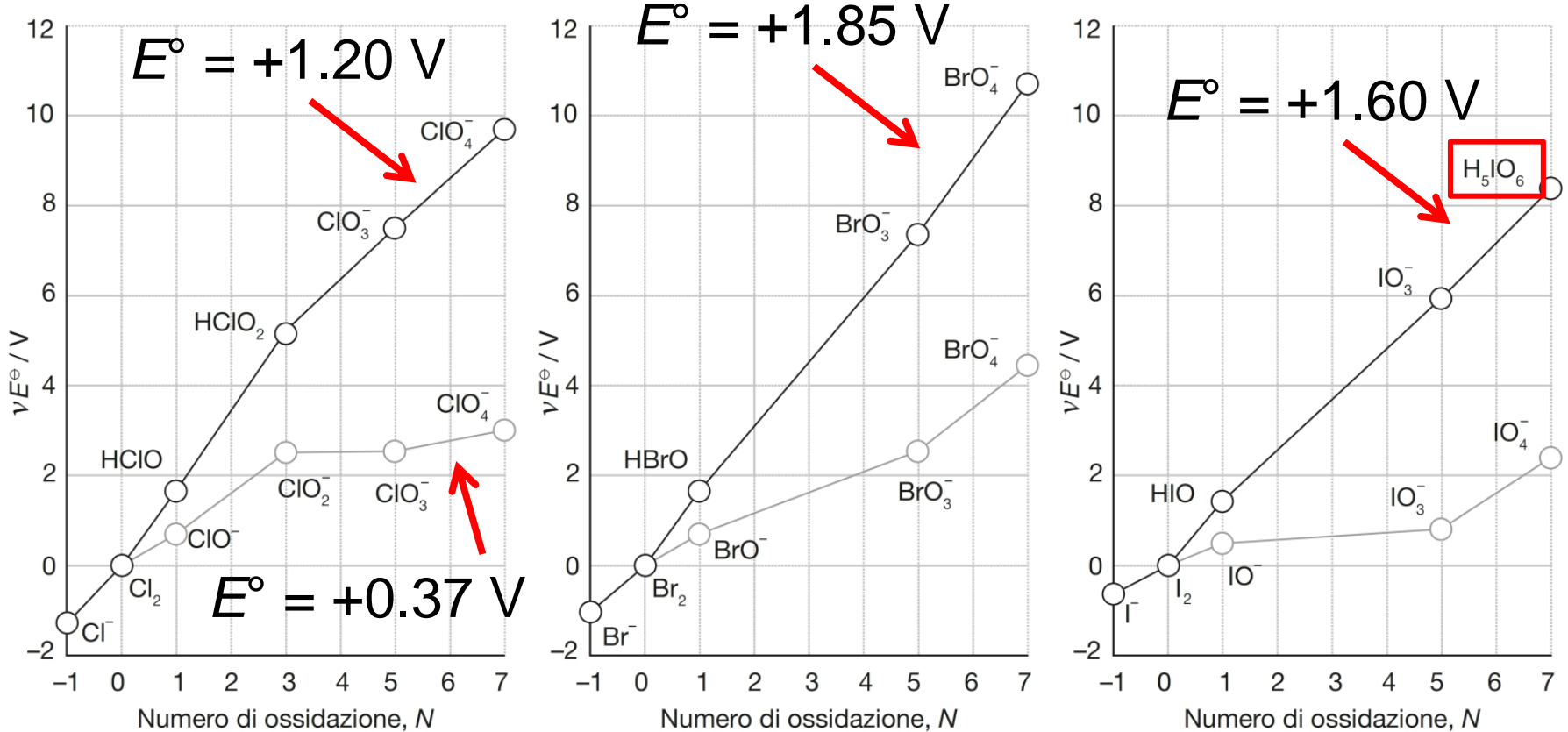
Numero di ossidazione	Formula	Nome*	Gruppo puntuale	Geometria	Note
+1	$\text{ClO}^-$	Ipoclorito [monossidoclorato(I)]	$C_{\infty v}$	Lineare	Buon agente ossidante
+3	$\text{ClO}_2^-$	Clorito [diossidoclorato(III)]	$C_{2v}$	Angolata	Forte agente ossidante, disproporziona
+5	$\text{ClO}_3^-$	Clorato [triossidoclorato(V)]	$C_{3v}$	Piramidale	Agente ossidante
+7	$\text{ClO}_4^-$	Perclorato [tetrossidoclorato(VII)]	$T_d$	Tetraedrica	Agente ossidante, legante molto debole

\* I nomi IUPAC sono fra parentesi quadre.

Si può prevedere la forza degli acidi utilizzando le **regole di Pauling**: per l'ossoacido di formula generale  $\text{O}_p\text{E}(\text{OH})_q$ ,  $\text{p}K_a \approx 8 - 5p$ .

Acido	$p/q$	$\text{p}K_a$
$\text{HOCl}$	0	7,53 (debole)
$\text{HOClO}$	1	2,00
$\text{HOClO}_2$	2	-1,2
$\text{HOClO}_3$	3	-10 (forte)

# Diagrammi di Frost per cloro, bromo e iodio



Gli ossianioni degli alogeni sono forti agenti ossidanti, specie in soluzione acida. Lo ione perbromato (molto instabile) è più ossidante di qualsiasi altro ossido degli alogeni (esempio dell'effetto di alternanza). Molti degli ossianioni in stati di ossidazione intermedi tendono a disproporzionare (cuspidi).



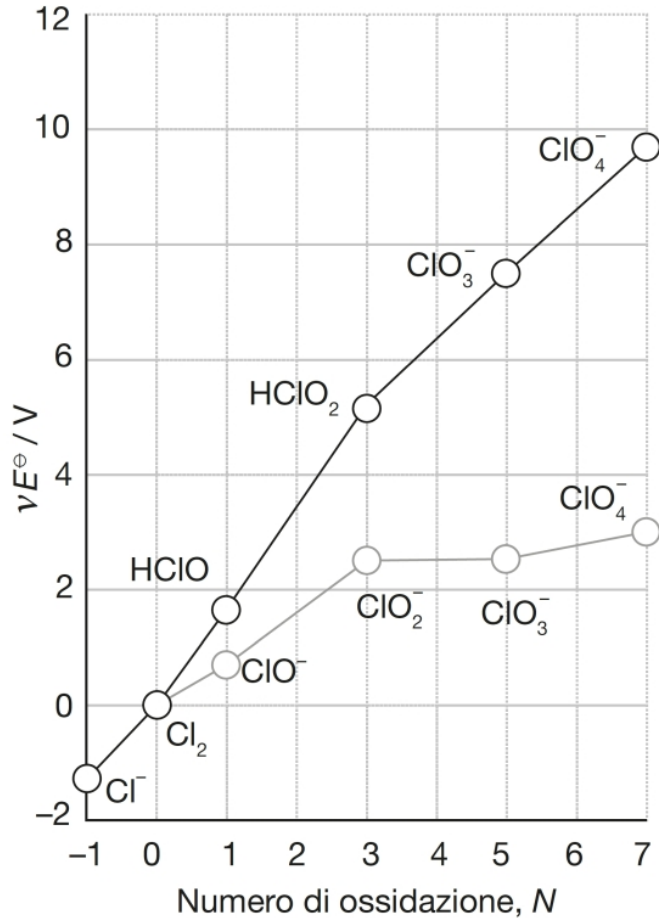
# Cinetiche delle ossidazioni degli ossianioni

Le velocità delle reazioni di ossidazione spaziano in un ampio intervallo e, nonostante i molti anni di studio, i loro meccanismi – molto complessi – sono tuttora compresi solo in parte.

In generale:

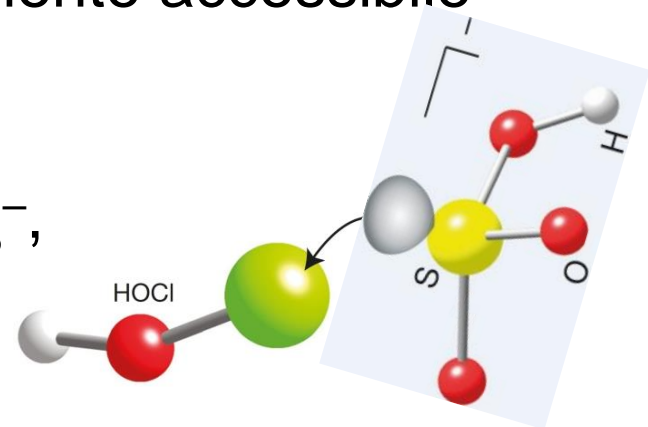
- Le ossidazioni compiute dagli ossianioni degli alogeni sono più veloci per gli stati di ossidazione più bassi;
- Le ossidazioni diventano più favorite, sia dal punto di vista cinetico che da quello termodinamico, in condizioni acide.
- Gli ossianioni degli alogeni più pesanti tendono a reagire più rapidamente, in particolare quando gli elementi sono nel loro massimo stato di ossidazione (contrariamente al perclorato, il periodato è un agente ossidante rapido).

# Diagramma di Frost per il cloro



In soluzione basica le molecole  $X_2$  disproporzionano a  $X^-$  e  $XO^-$ .  $Cl_2$  in acqua viene usato come un agente ossidante potente e poco costoso (reazioni redox veloci).  $HClO$  e  $ClO^-$  sono dei comodi agenti ossidanti (candeggine e disinfettanti domestici). Le reazioni redox molto veloci di  $HClO$  sono dovute al fatto che l'atomo di Cl elettrofilo è facilmente accessibile stericamente.

Gli ioni  $ClO^-$  disproporzionano a  $Cl^-$  e  $ClO_3^-$ , ma la reazione è lenta a RT.



Numero di ossidazione

