

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 il silicio 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 positivo 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). Stati di ossidazione negativi sono rilevanti per gli elementi più leggeri.

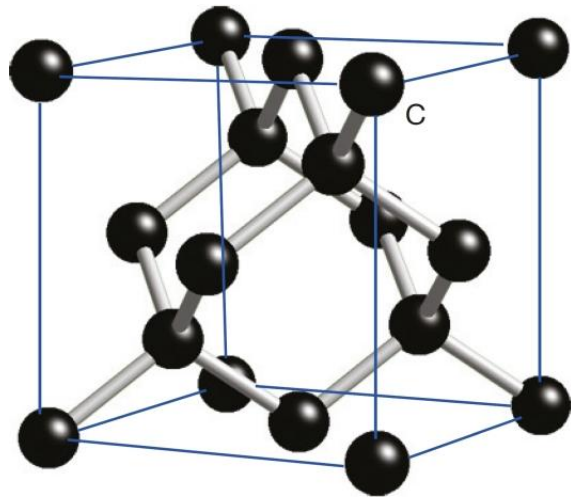
	C	Si	Ge	Sn	Pb
Punto di fusione/°C	3730 (la grafite sublima)	1410	937	232	327
Raggio atomico/pm	77	117	122	140	154
Raggio ionico, $r(M^{n+})$ /pm			73 (+2) 53 (+4)	93 (+2) 69 (+4)	119 (+2) 78 (+4)
Energia di prima ionizzazione, $I/kJ mol^{-1}$	1090	786	762	707	716
Elettronegatività di Pauling	2,5	1,9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

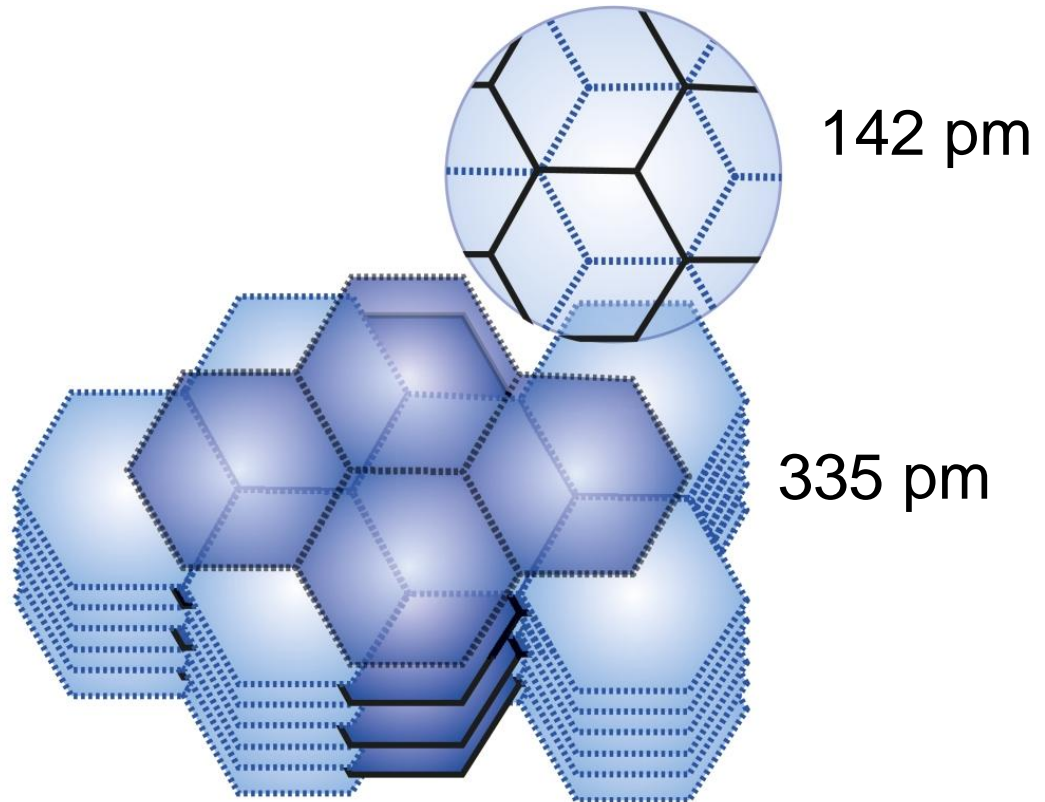
Allotropi

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, 6 primi vicini, stabile a T ambiente) 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



142 pm

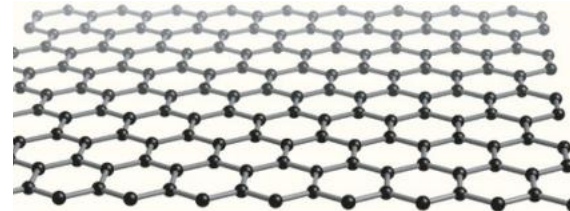
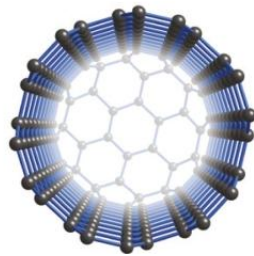
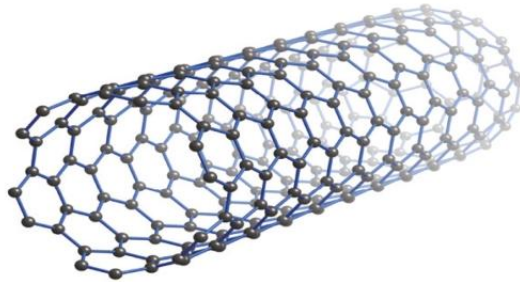
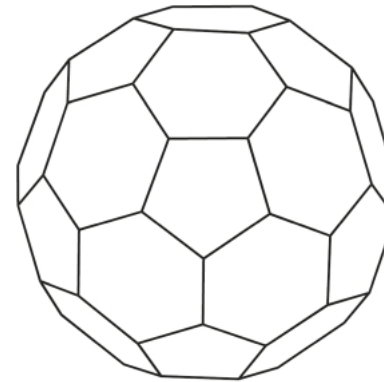
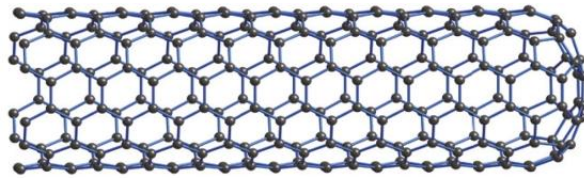
335 pm

Diamante e Grafite

Il diamante ha la maggiore conducibilità termica conosciuta. 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.



Altri allotropi del carbonio: grafene, fullereni (C₆₀...), nanotubi



Grafite e grafene

La conducibilità elettrica della **grafite** è anisotropa: è bassa nella direzione perpendicolare ai piani (5 S cm^{-1} a 25 °C), e aumenta con T (semiconduttore) ma molto più alta in quella parallela (30 kS cm^{-1}), e diminuisce con T (comportamento metallico).

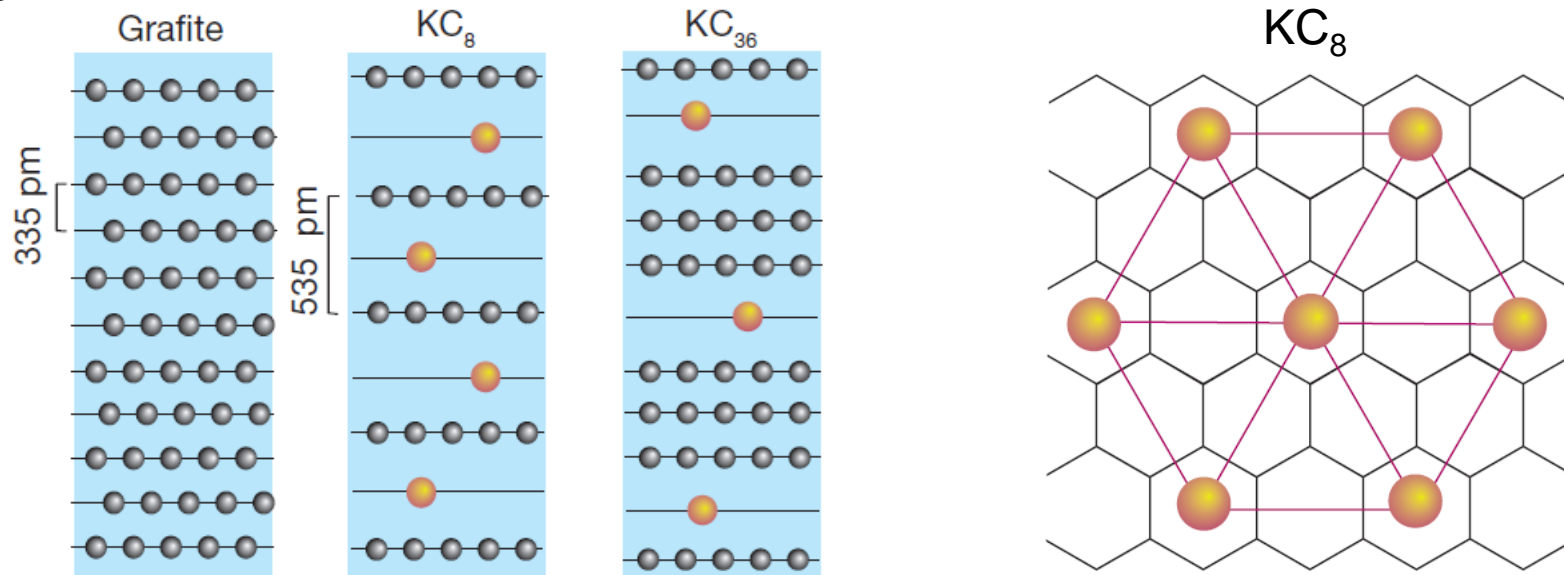
La grafite più pura è la **grafite pirolitica**, ottenuta per decomposizione termica di idrocarburi gassosi sotto vuoto.

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.

Il grafene ha anche elevata conducibilità elettrica e conducibilità termica persino superiore a quella del diamante.

Composti di intercalazione della grafite

La grafite può comportarsi sia da donatore che da accettore di elettroni verso atomi o ioni che penetrino 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 (tra grafite e vapori di metalli alcalini o soluzioni metallo-ammoniacale), hanno un'elevata conducibilità elettrica perché gli elettroni aggiunti alla banda π^* della grafite sono mobili (e.g. LiC₈, catodo nelle celle a ioni litio; KC₈, usato come riducente).

Composti binari

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 diminuisce scendendo lungo il gruppo, e con essa la tendenza a formare catene. 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

Legend:

- Ionici (salini)
- Metalloidi
- Metallici
- Sconosciuti
- Molecolari

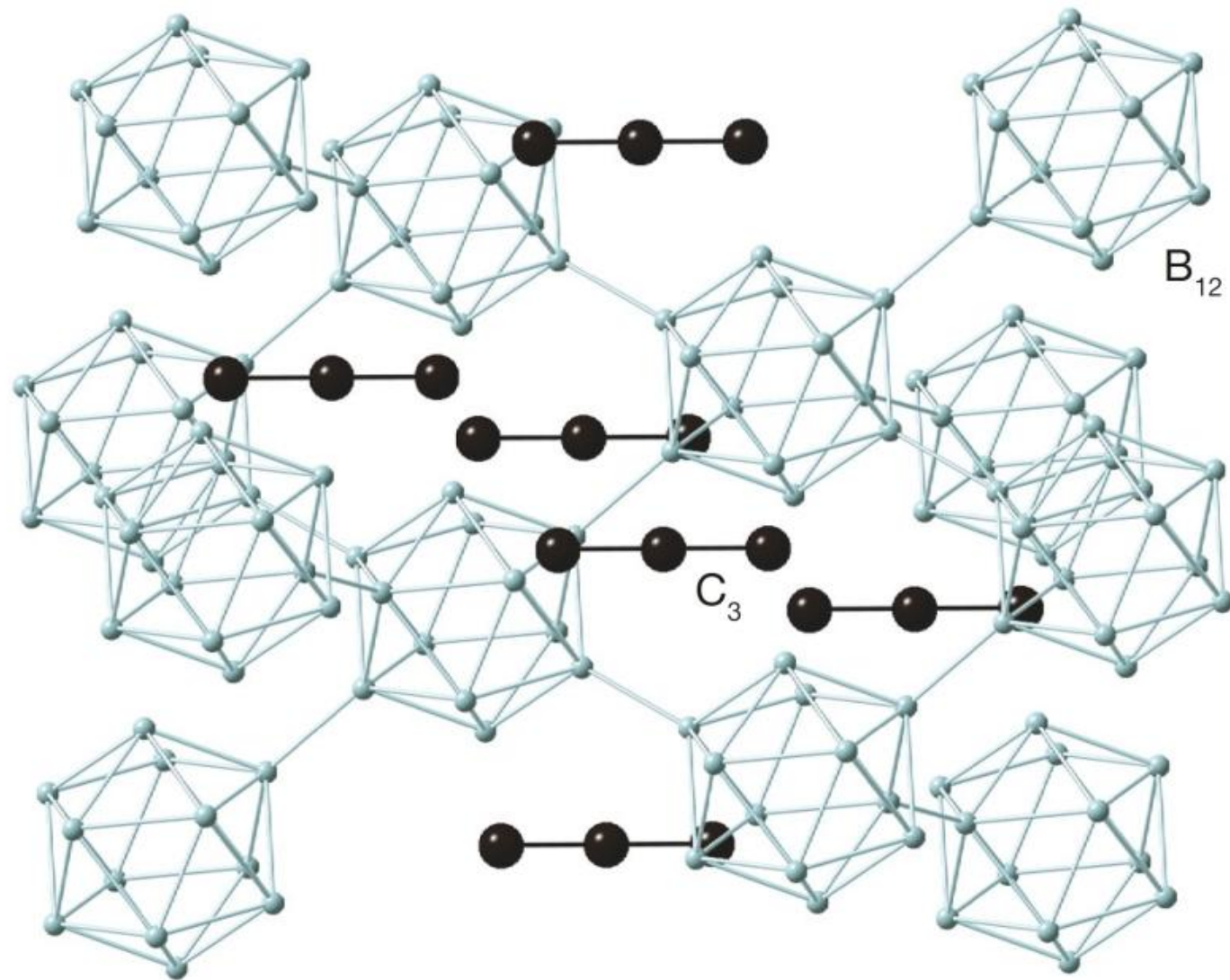
Li	Be														B		N	O	F
Na	Mg														Al	Si	P	S	Cl
K	Ca	Sc		Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni							As	Se	Br
Rb	Sr	La		Zr	Nb	Mo	Tc	Ru											I
Cs	Ba	Ac		Hf	Ta	W	Re	Os											
				Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		

Carburi

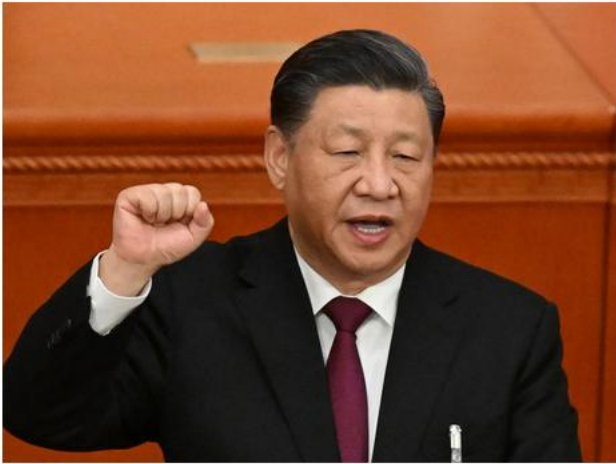
I carburi, composti binari del carbonio con metalli e metalloidi, vengono classificati come segue:

- **carburi salini, metanuri e acetiluri**, solidi prevalentemente ionici, si formano con gli elementi dei Gruppi 1 e 2 e con l'alluminio (metanuri, acetiluri, composti di intercalazione con la grafite);
- **carburi metallici**, si formano con gli elementi del blocco d; presentano conducibilità metallica e sono spesso molto duri (WC , Fe_3C). Gli atomi C occupano formalmente interstizi ottaedrici (tuttavia spesso la struttura del metallo e quella del carburo metallico sono diverse) e sono formalmente ipercoordinati a 6 atomi di metallo. La durezza indica la presenza di un forte legame M–C.
- **carburi metalloidi**, solidi covalenti e molto duri formati con boro (B_4C o, meglio, $B_{12}C_3$) e silicio (SiC , ***carborundum***).

Struttura $B_{12}C_3$



Corriere della Sera, 30 marzo 2026



L'ANALISI

Il vero "vincitore" della guerra nel Golfo? Per ora è la Cina: le 7 ragioni, dal tungsteno al "depotenziamento" degli Usa

di Federico Fubini

Xi vede in questa guerra un fattore che destabilizza i mercati dell'export cinese, eppure non può sfuggirgli come sia un'occasione per rafforzare lo status del proprio Paese

3. C'è poi una specifica posizione di predominio industriale che conferisce oggi a Pechino ancora più potere. La Repubblica popolare controlla circa l'80% di produzione e raffinazione mondiale del **tungsteno**, metallo che diventa duro quasi come il **diamante** e con una temperatura di fusione altissima nella sua forma derivata come carburo di **tungsteno WC**, considerato indispensabile all'industria militare moderna.

Tutti i missili americani ed europei più avanzati dipendono dal tungsteno, ma dall'anno scorso la Cina ha introdotto stretti limiti all'export. Ora, nessuno sa quanto siano svuotati gli arsenali degli Stati Uniti dopo un mese di combattimenti nel Golfo, ma secondo il *Wall Street Journal* lo stato delle scorte potrebbe essere «**peggio** di quello che pensate». E per

Silani e composti con alogeni

I silani ($\text{Si}_n\text{H}_{n+2}$, $n \leq 7$) sono più reattivi rispetto agli idrocarburi a causa di diversi fattori, oltre alle più basse entalpie di legame di Si–Si e Si–H rispetto a C–C e C–H (e.g. SiH_4 , si infiamma spontaneamente all'aria e reagisce violentemente con gli alogeni):

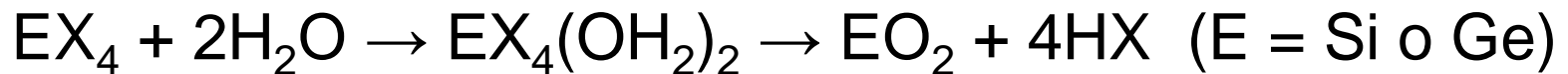
- 1) il grande raggio atomico di Si, che lo lascia esposto all'attacco di nucleofili,
- 2) la maggiore polarità del legame Si–H rispetto a C–H,
- 3) la disponibilità di orbitali d a bassa energia, che possono facilitare la formazione di addotti.

Doppi legami E=E sono poco comuni nella chimica di silicio e germanio e sconosciuti per gli elementi più pesanti.

Silani e composti con alogeni

Tutti i tetraalometani CX_4 sono termodinamicamente instabili rispetto all'idrolisi, che tuttavia è molto lenta, soprattutto per i più leggeri.

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'aquo-complesso intermedio:



Anche le reazioni di sostituzione nucleofila 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.

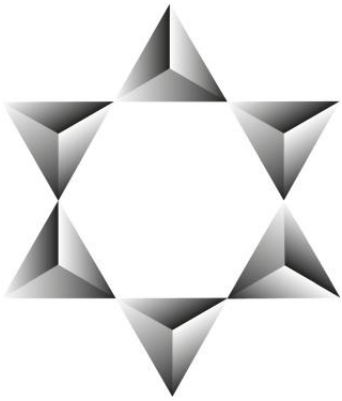
Composti con l'azoto

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 metasilicato ciclico $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ (da $([\text{SiO}_3]^{2-})_n$, con $n = 6$)

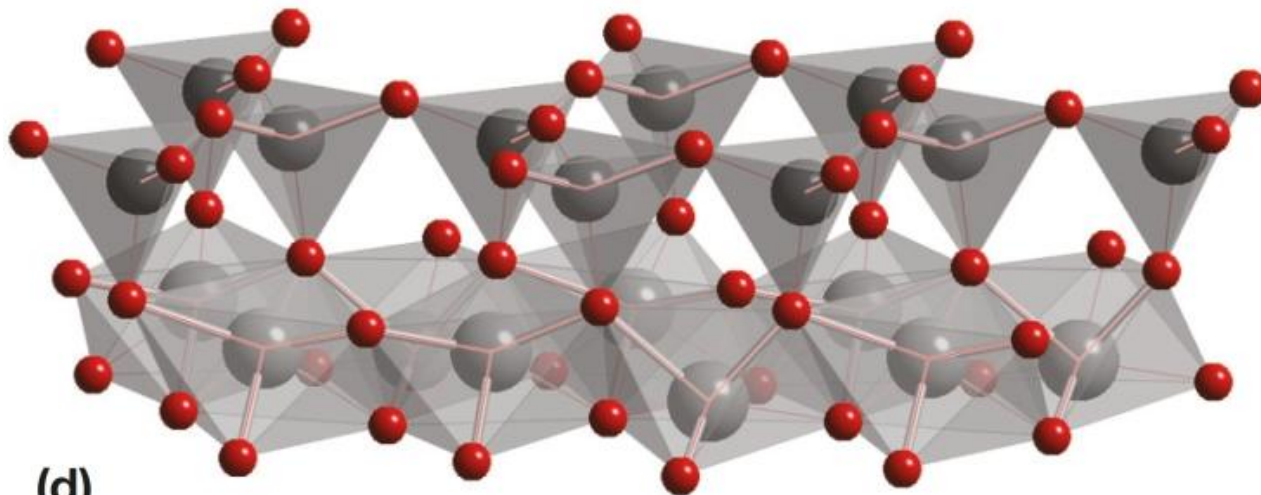
Gli **asbesti** (blu e bruno) sono dei silicati di Mg a catena doppia, formano aghi sottili.

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 ($<800\text{ }^\circ\text{C}$ vs $1300\text{ }^\circ\text{C}$ per SiO_2).

Alluminosilicati

Gli alluminosilicati – i principali responsabili della grande varietà del mondo minerale – 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 $\frac{1}{2}Mg^{2+}$, $\frac{1}{2}Ca^{2+}$. Questi cationi aggiuntivi hanno un effetto marcato sulle proprietà dei materiali.

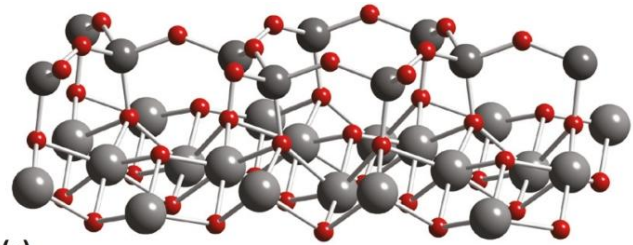


Tetraedri (Si o Al)

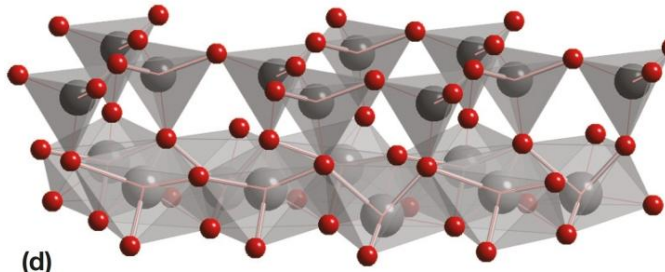
Ottaedri (Al)

(d)

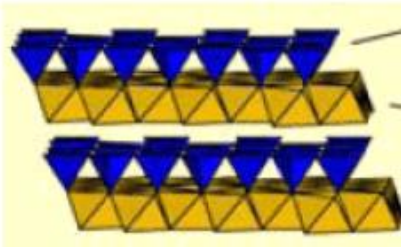
caolinite, $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$



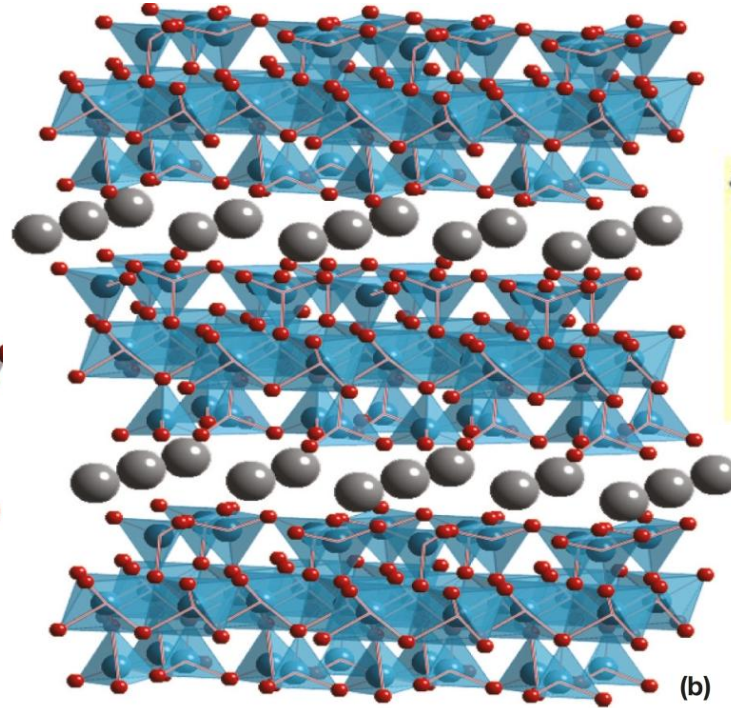
(c) Strati neutri



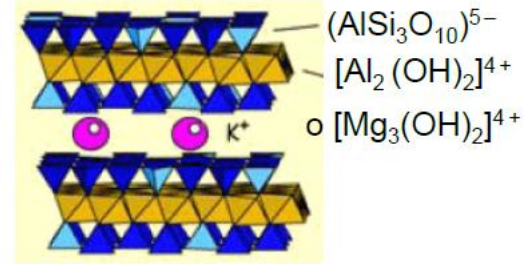
(d)



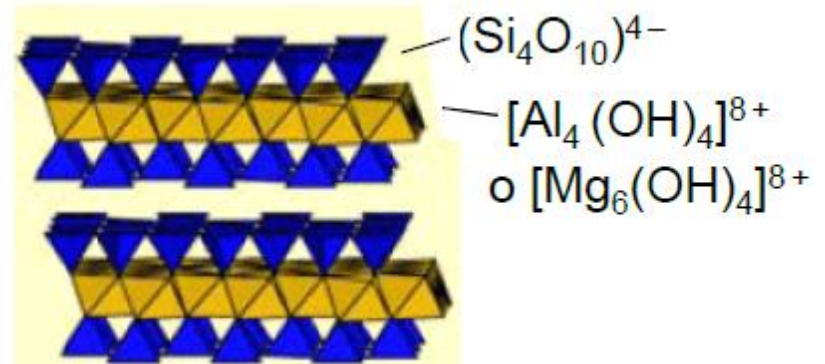
mica muscovite, $\text{KAl}_2(\text{OH})_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}$



(b)



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

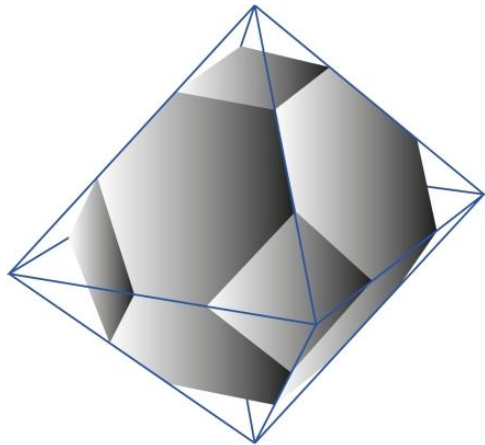


Strati neutri, facile scorrimento

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

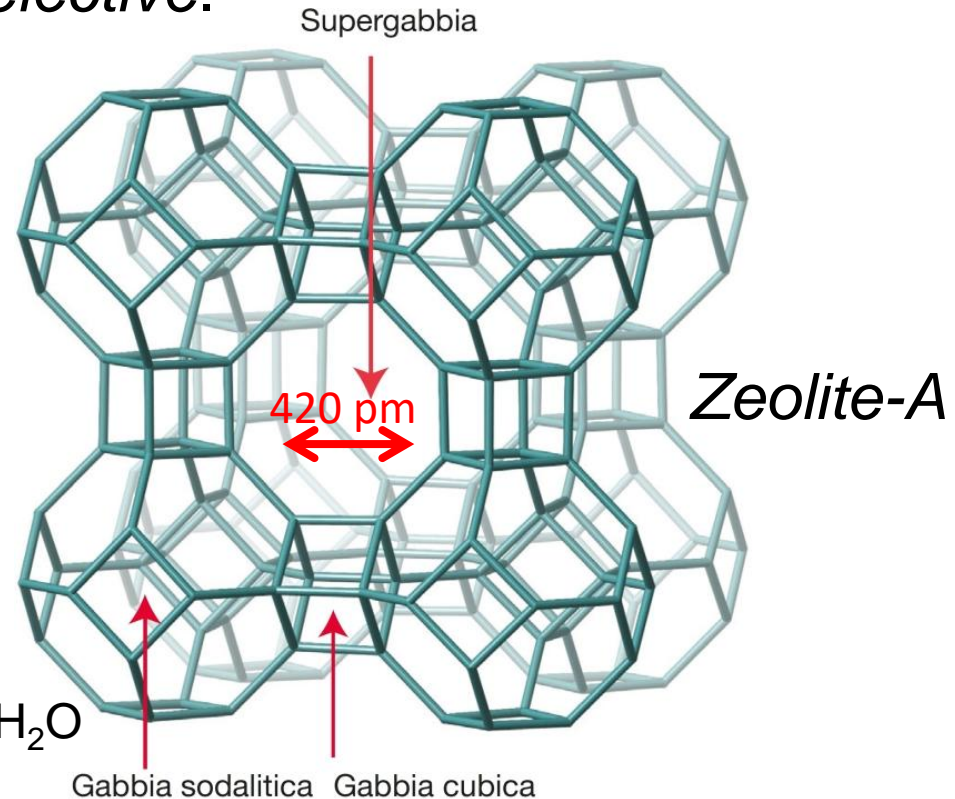
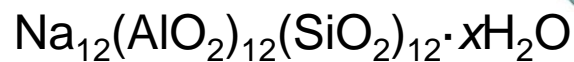
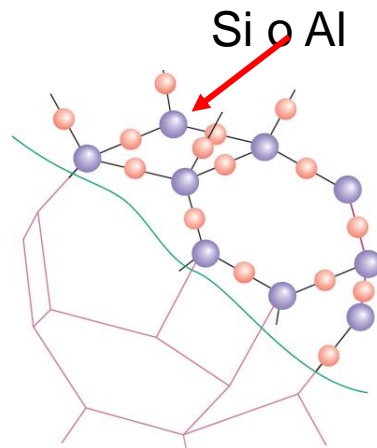
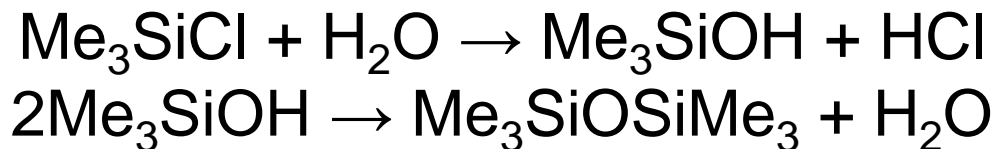


TABELLA 14.6 Alcuni utilizzi delle zeoliti.

Funzione	Applicazione
Scambio ionico	Addolcire l'acqua dei detersivi
Assorbimento di molecole	Separazione selettiva di gas Gas cromatografia
Acido solido	Cracking di idrocarburi ad alta massa molare per produrre combustibili e intermedi petrolchimici. Alchilazione selettiva in base alla forma (<i>shape selective</i>) e isomerizzazione di composti aromatici per carburanti e per intermedi di polimeri.

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, $\text{Me}_n\text{SiCl}_{4-n}$, $n = 1 - 3$:

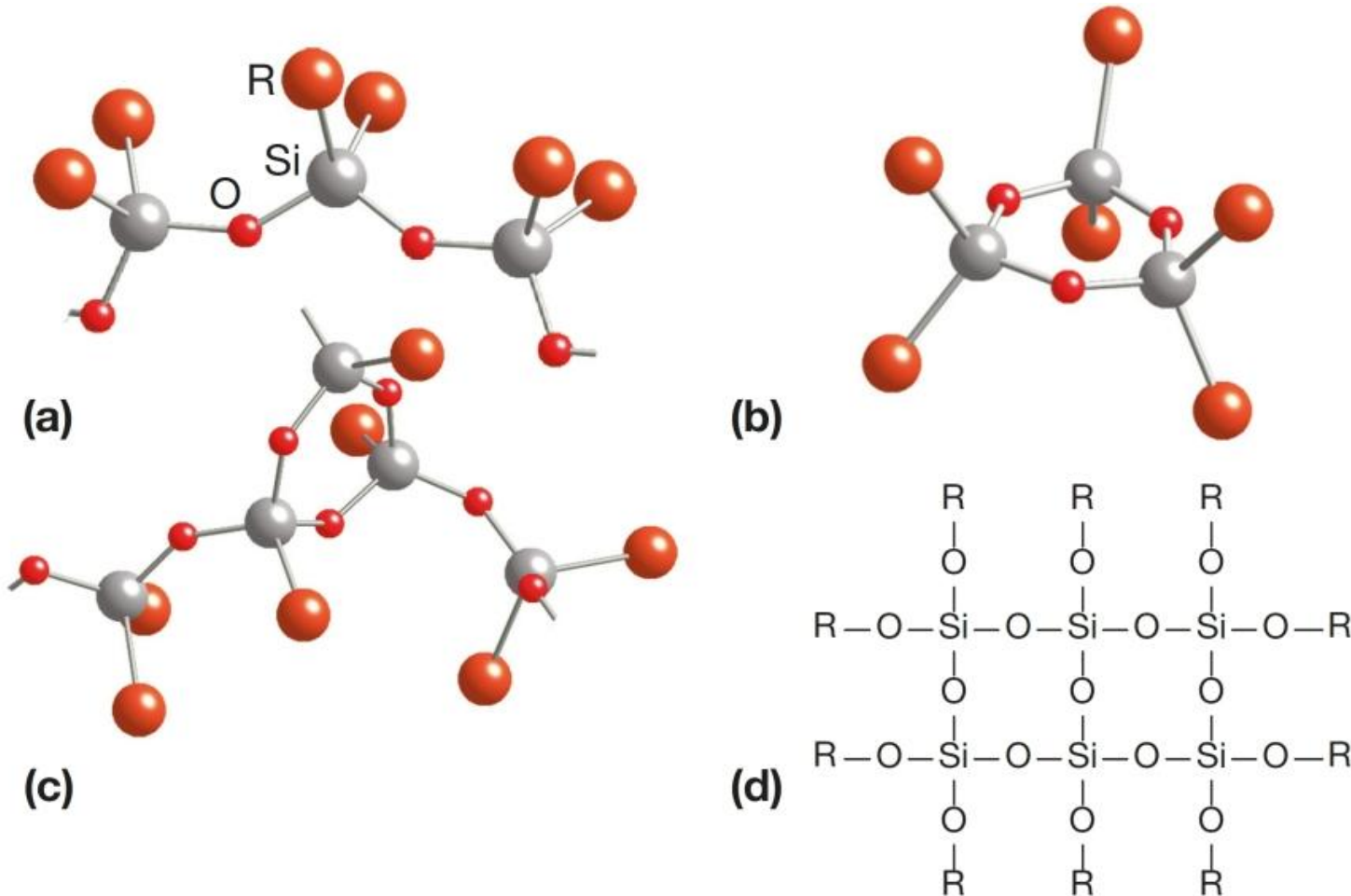


Il legame Si–C è forte e i composti sono stabili. I polimeri siliconici possono essere liquidi, gel, o resine; le loro proprietà sono determinate dal grado di polimerizzazione e di reticolazione (*cross-linking*).

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.

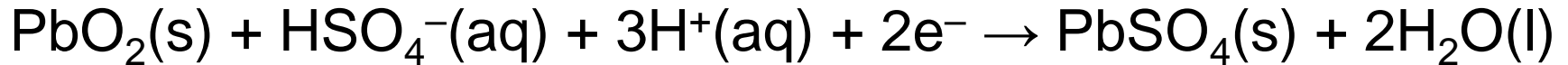
Siliconi

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 protesici e fluidi idraulici.

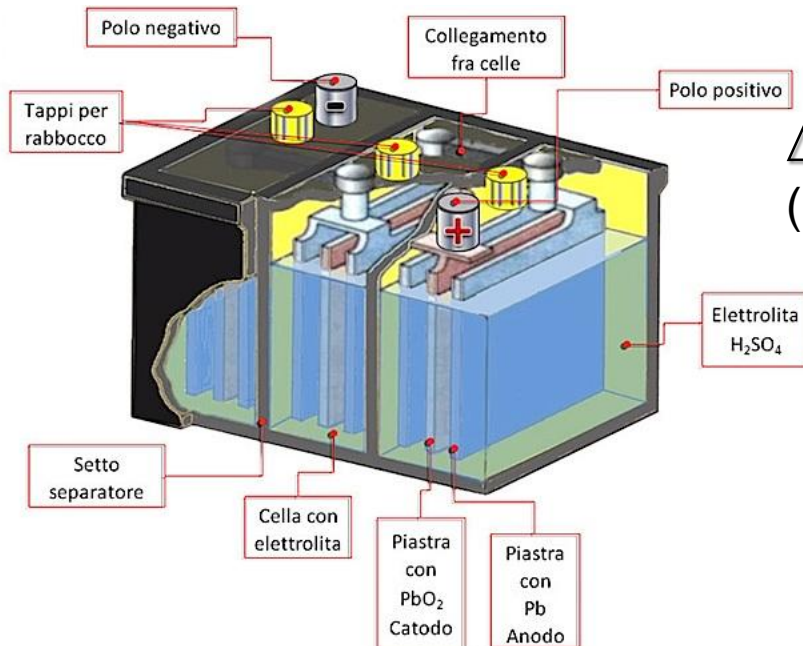
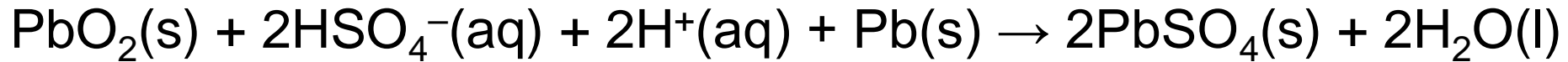
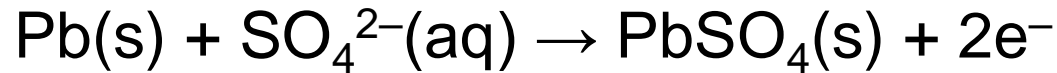


Batteria al piombo

Reazione catodica



Reazione anodica



ΔV ca. 2V in soluzione acquosa!
(potenziale di ossidazione di H₂O a O₂ = 1,23 V)

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