

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 ⁻¹	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 ⁻¹	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.

Fluoro

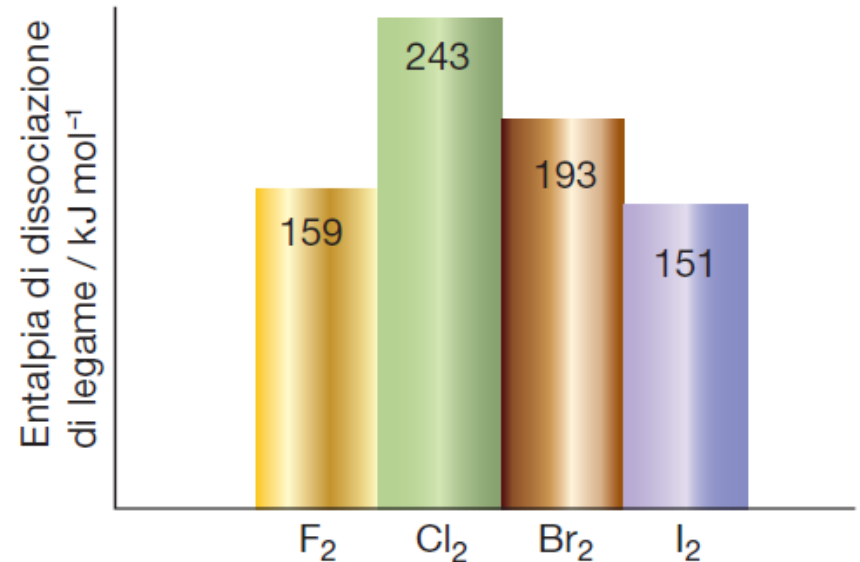
$F_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$	+2,87
$F_2O + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons F_2 + H_2O$	+1,44
$F_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2HF(g)$	+2,81
$F_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2HF(aq)$	+3,05
$F_2 + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HF_2^-$	+2,98

Molecole X₂

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

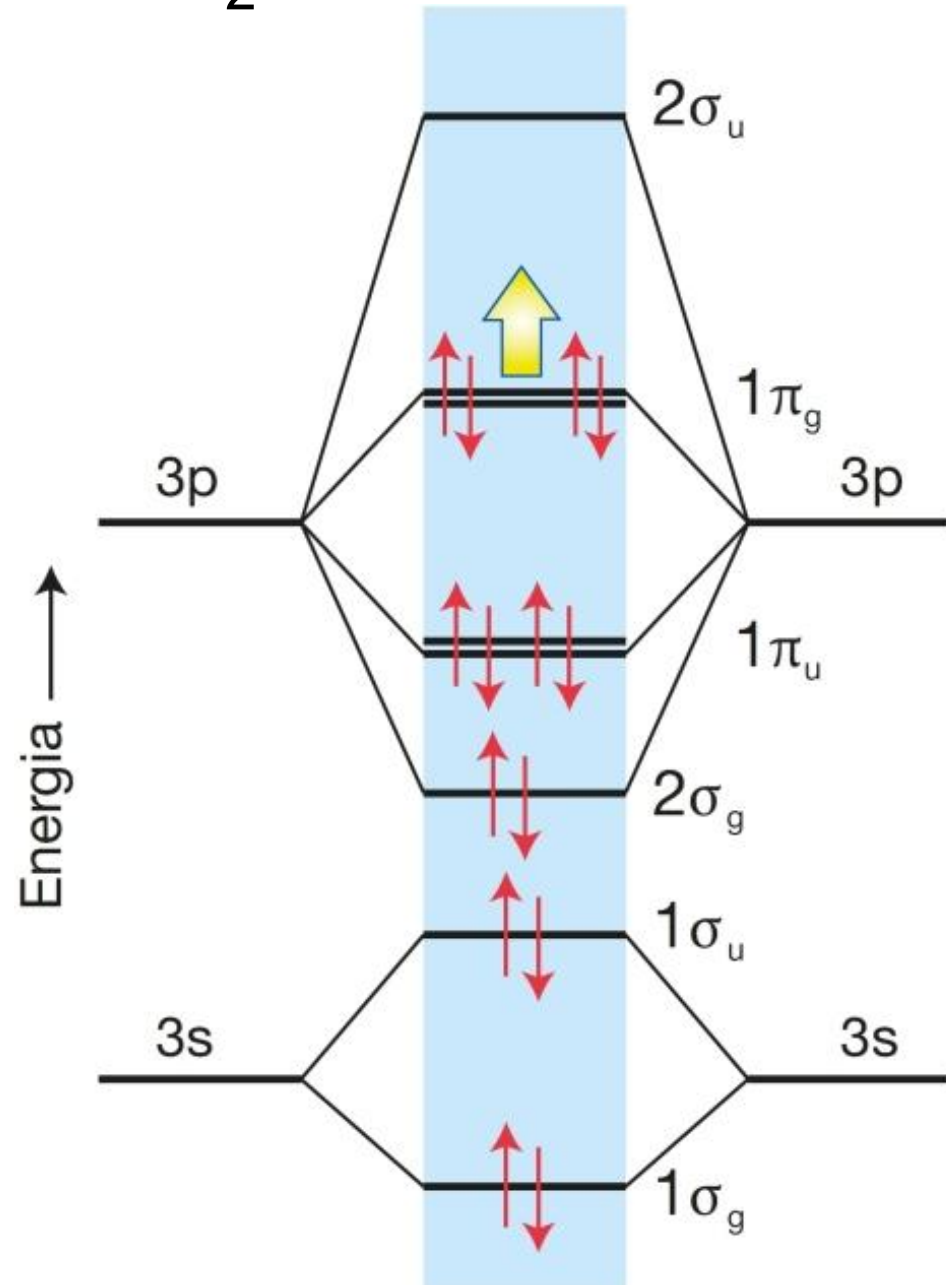
La bassa entalpia del legame F–F (minore di quella di Br₂) è attribuita a forti repulsioni fra gli elettroni di nonlegame nella piccola molecola di F₂.

Tutti gli alogeni sono soggetti a dissociazione termica o fotochimica in fase gassosa per dare radicali (e.g. sintesi CHCl₃ e CH₂Cl₂ per reazione fra Cl₂ e CH₄).

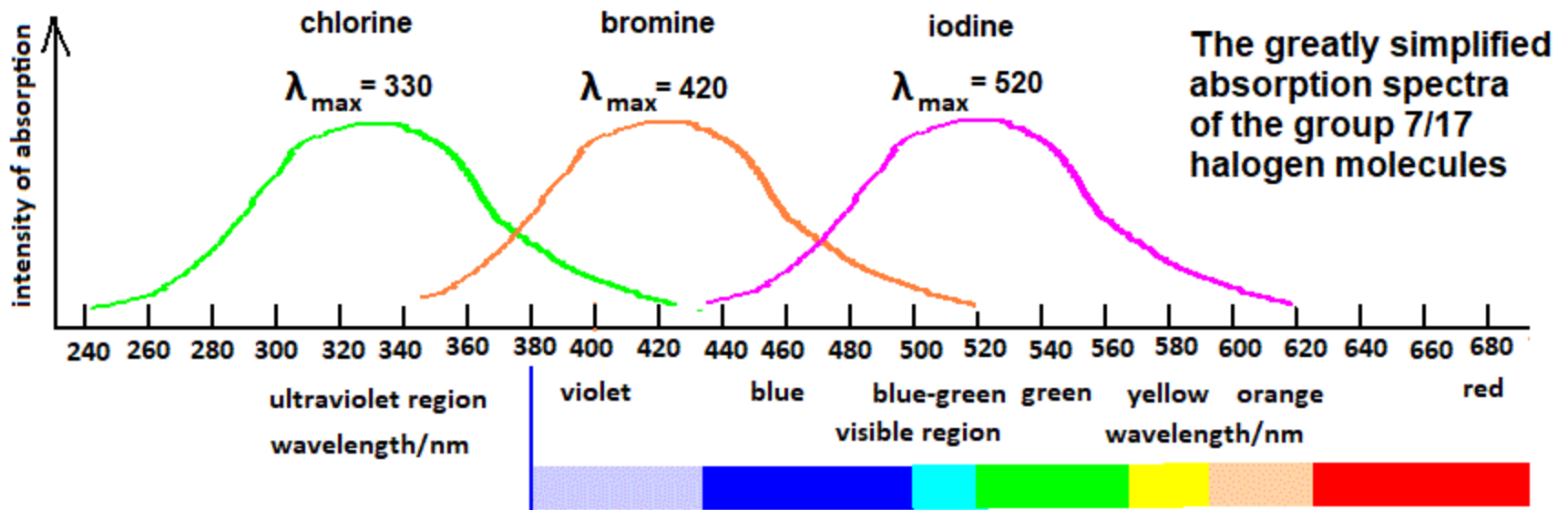


Molecole X_2

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. Br_2 assorbe nella regione blu dello spettro e si vede rosso).

Dagli spettri di assorbimento UV-visibile si ottengono valori precisi per l'energia di dissociazione del legame nei dihalogeni.

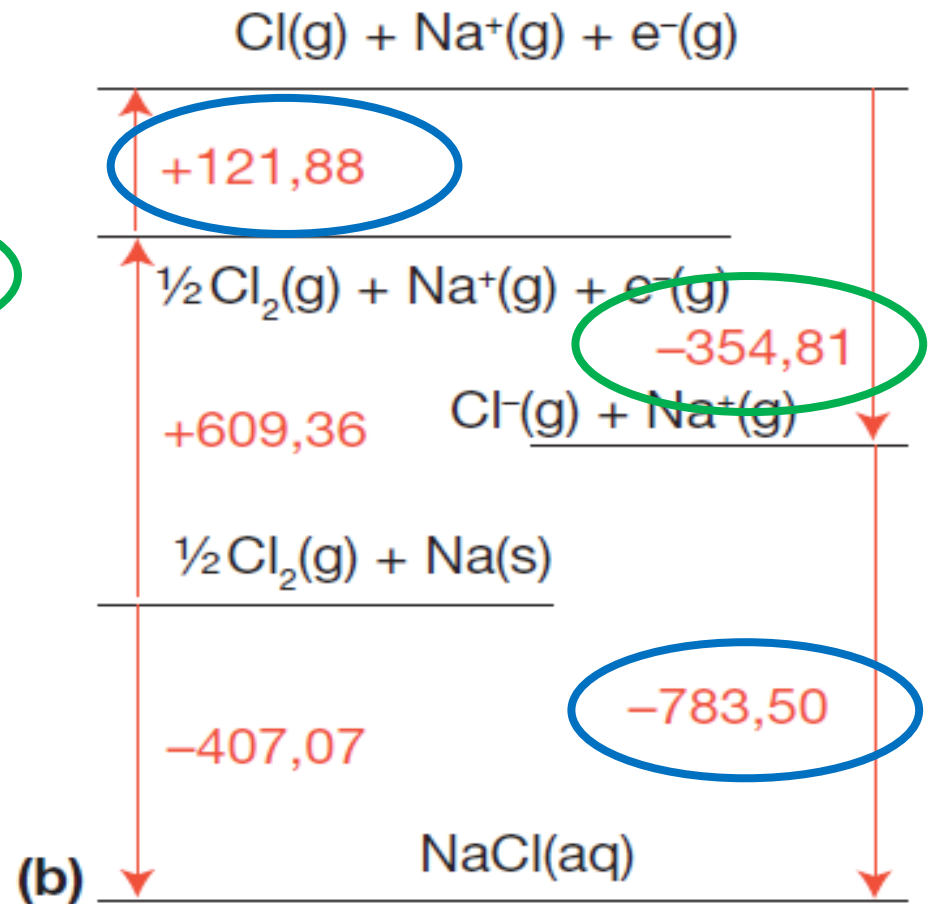
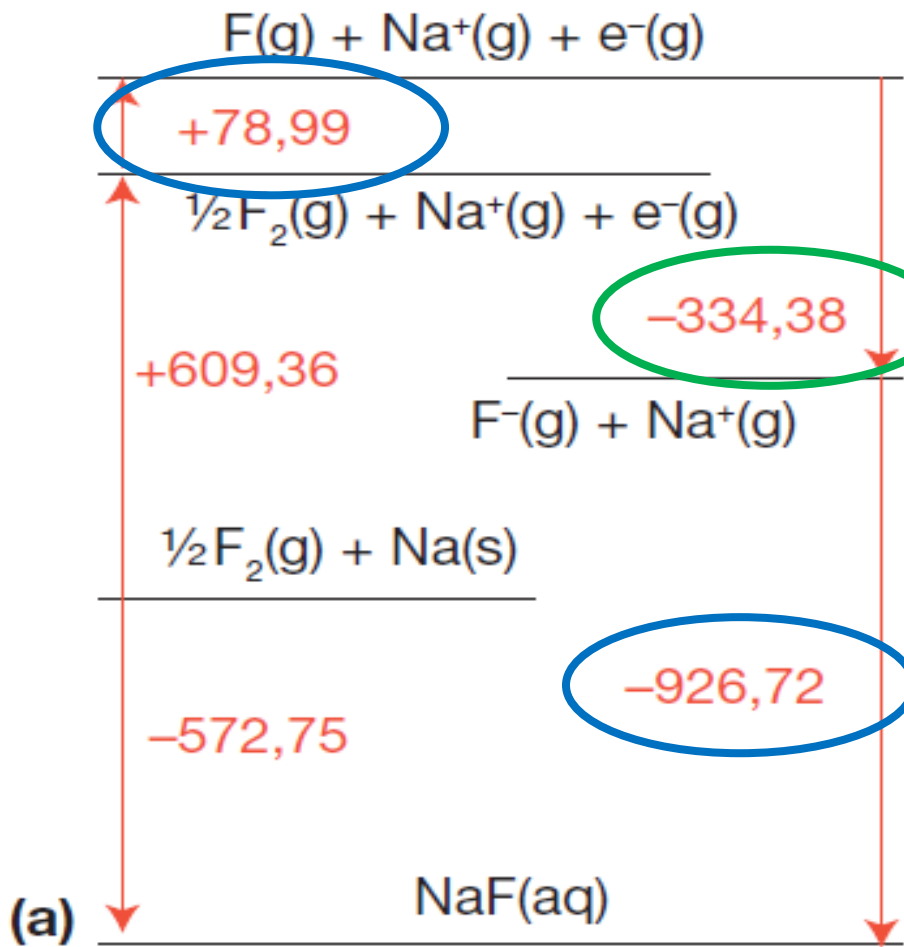
Reattività di X_2

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.



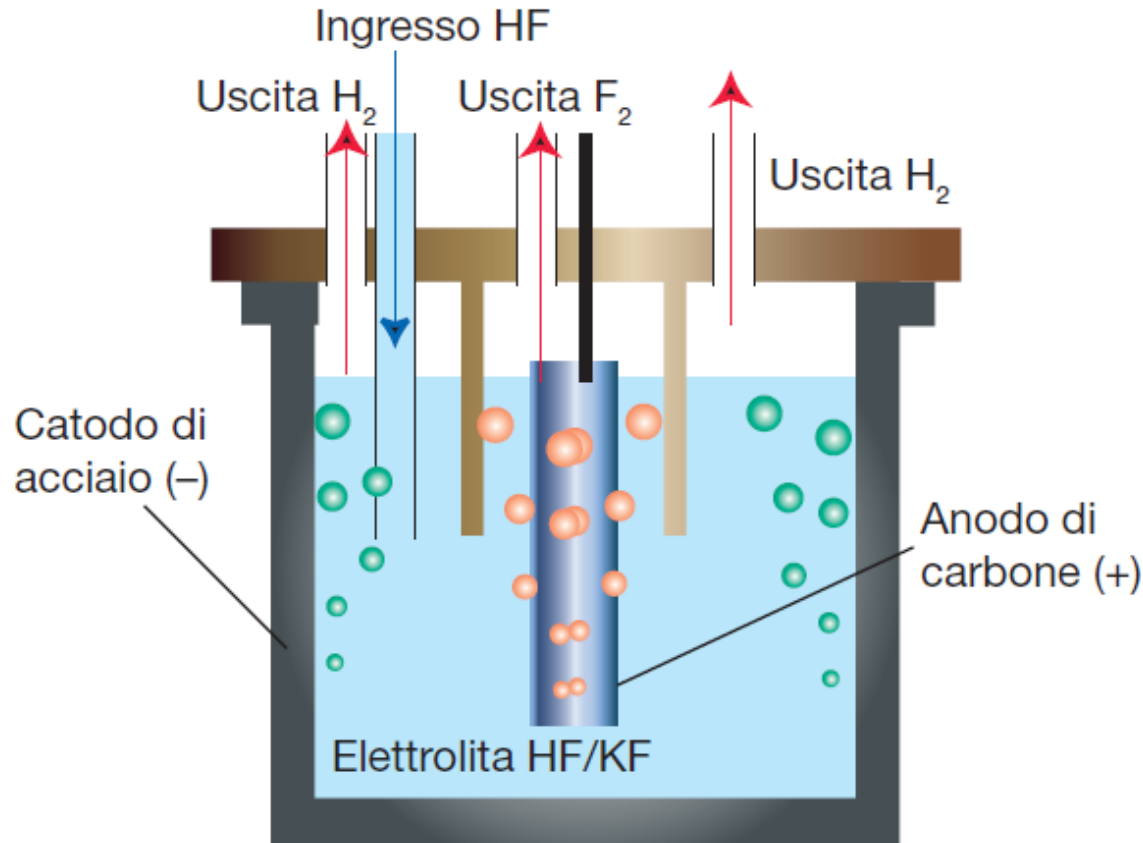
F_2 è una molecola estremamente reattiva, sia dal punto di vista termodinamico che cinetico, e si maneggia con grande difficoltà. Pochi materiali riescono a contenerlo (e.g. la lega Ni/Cu *monel*).

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 F^- e dalla forza dei legami E–F nelle specie covalenti.

Fluoro

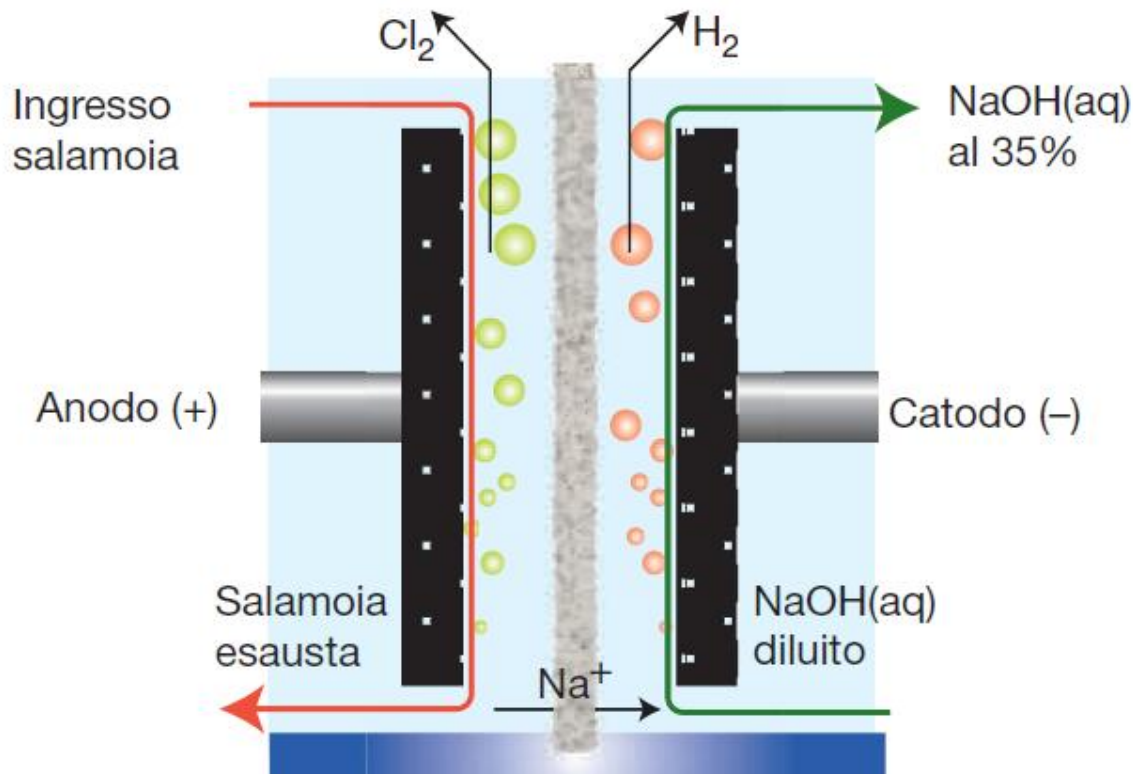
L'elettrolisi degli alogenuri è il metodo principale per la produzione degli elementi. L'ossidazione degli ioni F^- ($E^\circ = +2.78 \text{ V}$) e Cl^- ($E^\circ = +1.36 \text{ V}$) richiede un agente ossidante molto forte. Soltanto l'ossidazione elettrolitica è fattibile dal punto di vista commerciale.

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 O_2 maggiore di quella per l'evoluzione di Cl_2 (e.g. 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. UF_6 , IF_7 e ReF_7). Per contro, il fluoro destabilizza i bassi stati di ossidazione (e.g. CuF solido disproporziona a Cu e 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 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. HF è liquido).

La presenza di atomi di fluoro in una molecola, oltre a favorire la volatilità, aumenta la forza degli acidi di Lewis (e.g. SbF_5 vs SbCl_5) e di Brønsted (e.g. CF_3COOH vs CH_3COOH).

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 (“acido fluoridrico”) è un acido di Brønsted debole a causa del forte legame F–H, mentre HCl, HBr e HI in acqua sono tutti deprotonati in modo praticamente completo.

Composti interalogenici binari

Sono composti molecolari con formule \mathbf{XY} , \mathbf{XY}_3 , \mathbf{XY}_5 e \mathbf{XY}_7 , dove l'atomo centrale X è l'alogeno più pesante e meno elettronegativo. I composti diatomici, 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 \mathbf{IF}_7 .

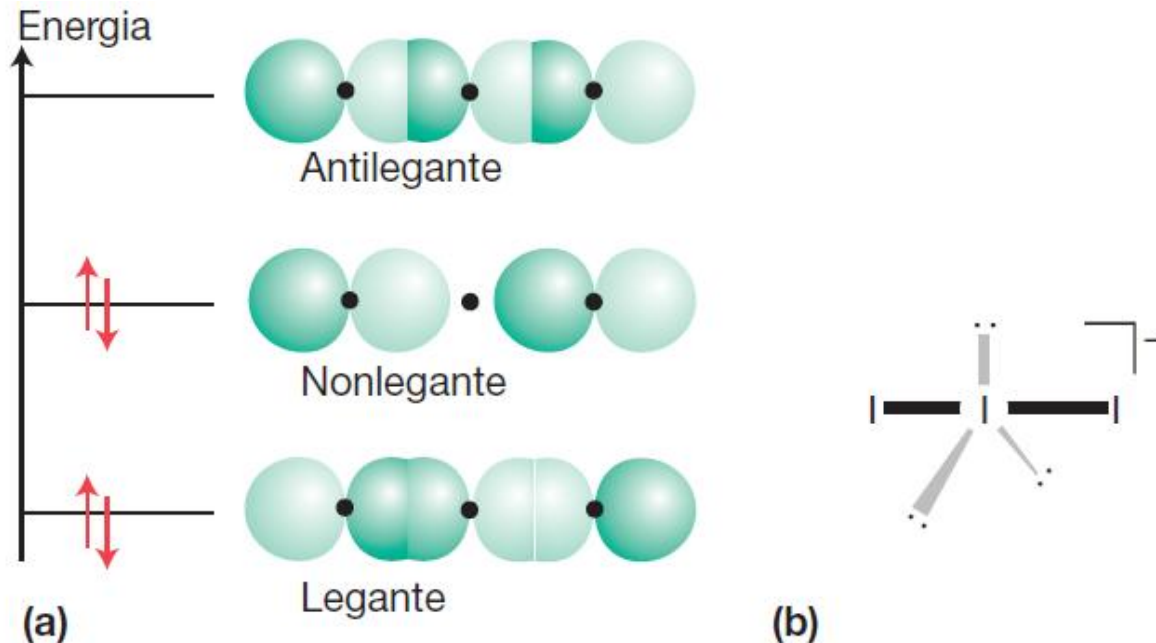
Mentre \mathbf{ClF}_3 è un agente fluorurante molto aggressivo, \mathbf{IF}_5 è un utile agente fluorurante poco aggressivo che può essere usato in apparecchi di vetro.

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 $[(I_2)_n I]^-$.

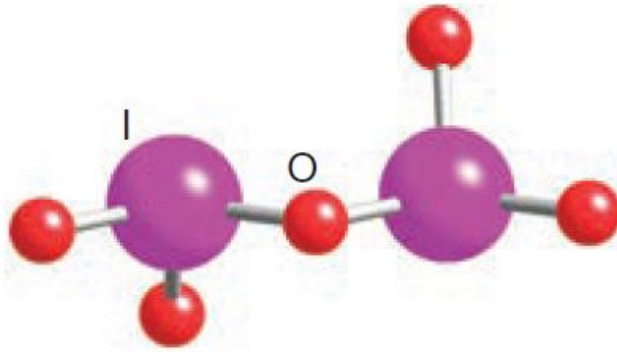


Ossidi degli alogeni

Gli unici composti del fluoro con l'ossigeno sono OF_2 e O_2F_2 ; sono noti ossidi del cloro per i numeri di ossidazione del cloro pari a +1, +4, +6 e +7.

Il diossido di cloro, 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 con SO_2 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 I_2O_5 . Si scioglie in acqua dando acido iodico HIO_3 , e viene usato per ossidare quantitativamente CO a 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	ClO^-	Ipoclorito [monossidoclorato(I)]	$C_{\infty v}$	Lineare	Buon agente ossidante
+3	ClO_2^-	Clorito [diossidoclorato(III)]	C_{2v}	Angolata	Forte agente ossidante, disproporziona
+5	ClO_3^-	Clorato [triossidoclorato(V)]	C_{3v}	Piramidale	Agente ossidante
+7	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 ossiacidi utilizzando le **regole di Pauling**: per l'ossiacido di formula generale $\text{O}_p\text{E}(\text{OH})_q$, $\text{p}K_a \approx 8 - 5p$.

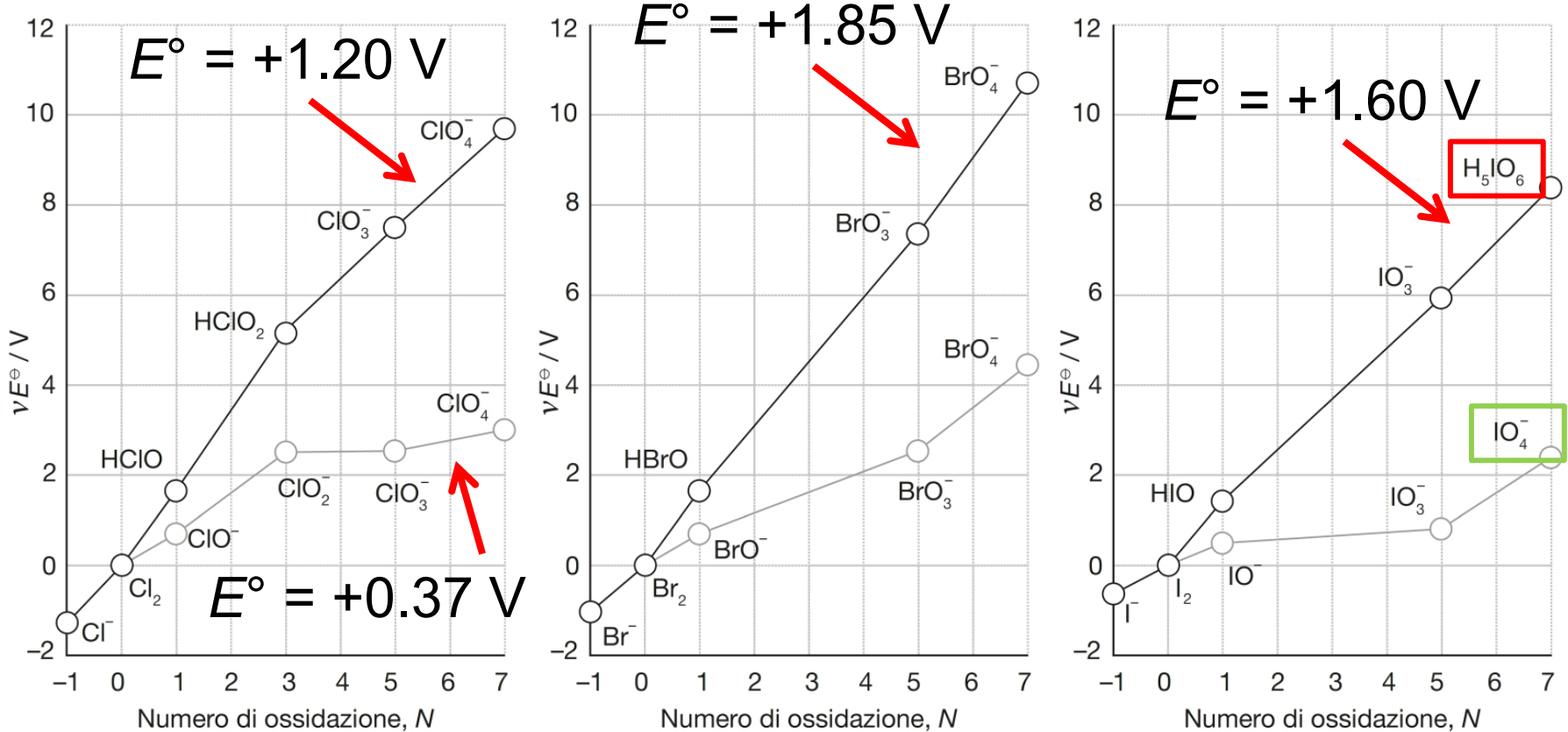
Acido	p/q	$\text{p}K_a$
HOCl	0	7,53 (debole)
HOClO	1	2,00
HOClO_2	2	-1,2
HOClO_3	3	-10 (forte)

Ossiacidi e ossianioni

L'acido periodico, H_5IO_6 , è l'analogo di I(VII) dell'acido perclorico, HClO_4 . E' pero un acido debole ($\text{p}K_a = 3,29$); questo fatto si può spiegare notando che la sua formula è $(\text{HO})_5\text{IO}$, con geometria ottaedrica, e che c'è soltanto un gruppo $\text{I}=\text{O}$.

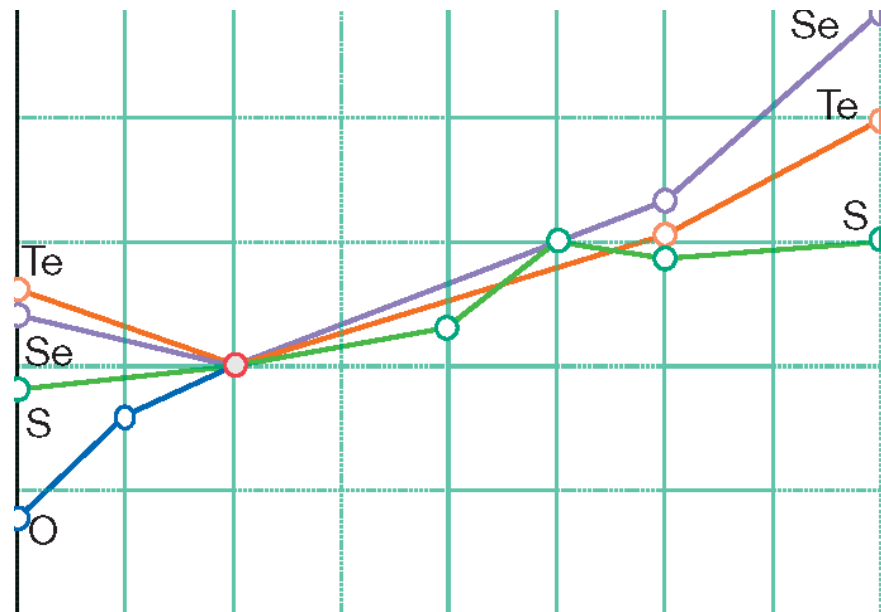
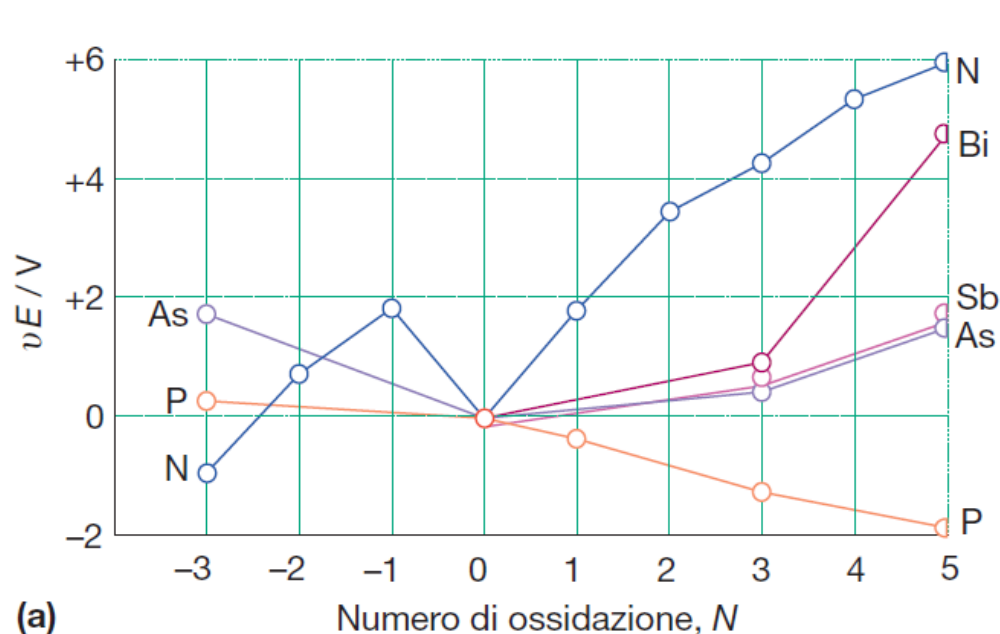
La tendenza ad avere una sfera di coordinazione espansa è condivisa dagli ossiacidi dell'elemento tellurio – dell'adiacente Gruppo 16 – che nel suo massimo stato di ossidazione forma l'acido debole $\text{Te}(\text{OH})_6$ (cfr H_2SO_4 e H_2SeO_4).

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. Molti degli ossianioni in stati di ossidazione intermedi tendono a disproporzionare (cuspidi).

L'instabilità del perbromato, se confrontato con perclorato e periodato, è un esempio della riluttanza che hanno gli elementi che vengono dopo ai 3d (e.g. As e Se) a raggiungere il loro massimo stato di ossidazione possibile ed è un ulteriore esempio dell'*effetto di alternanza*.



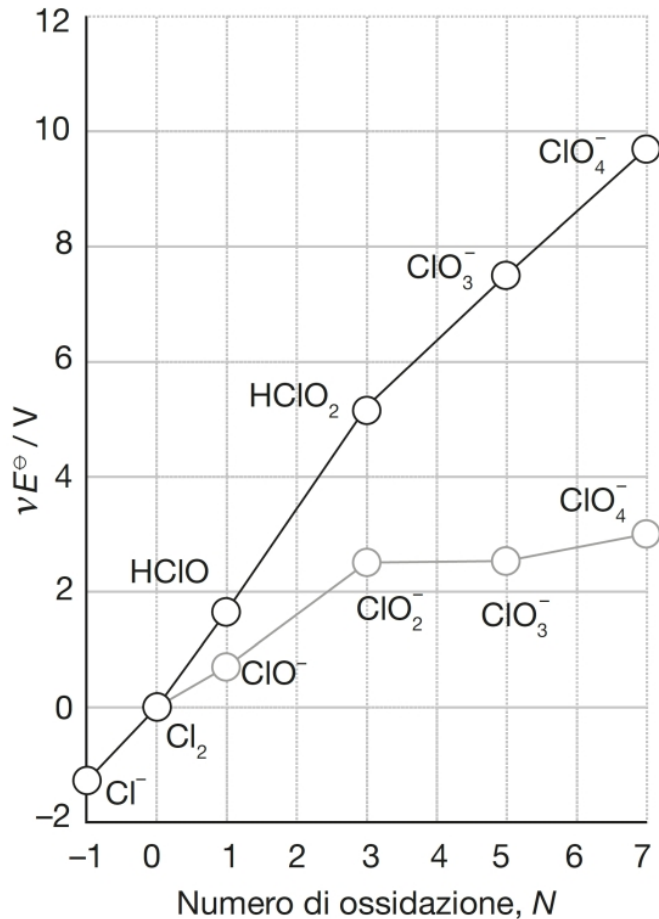
Cinetiche delle ossidazioni degli ossianioni

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

In generale:

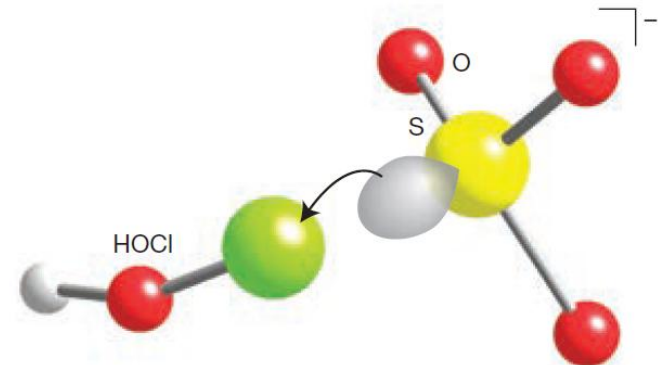
- Le ossidazioni compiute dagli ossianioni degli alogeni sono più veloci per gli stati di ossidazione più bassi;
- Le ossidazioni diventano più favorite, sia dal punto di vista cinetico che da quello termodinamico, in condizioni acide (la protonazione dell'ossogruppo dell'ossianione favorisce la rottura del legame con l'alogeno).
- 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

