

Gruppo 16

			H				18 He
1	2	13	14	15	16	17	
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
				P	S	Cl	
				As	Se	Br	
				Sb	Te	I	
				Bi	Po	At	
				Mc	Lv	Ts	

Gli elementi del Gruppo 16, anche noti come *calcogeni*, sono tutti nonmetalli, tranne Po. L'elemento in testa al gruppo, l'ossigeno, differisce significativamente dai suoi congeneri: numeri di coordinazione solitamente più bassi (raramente > 3) e frequente formazione di doppi legami.

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 ⁻¹	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 ⁻¹	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

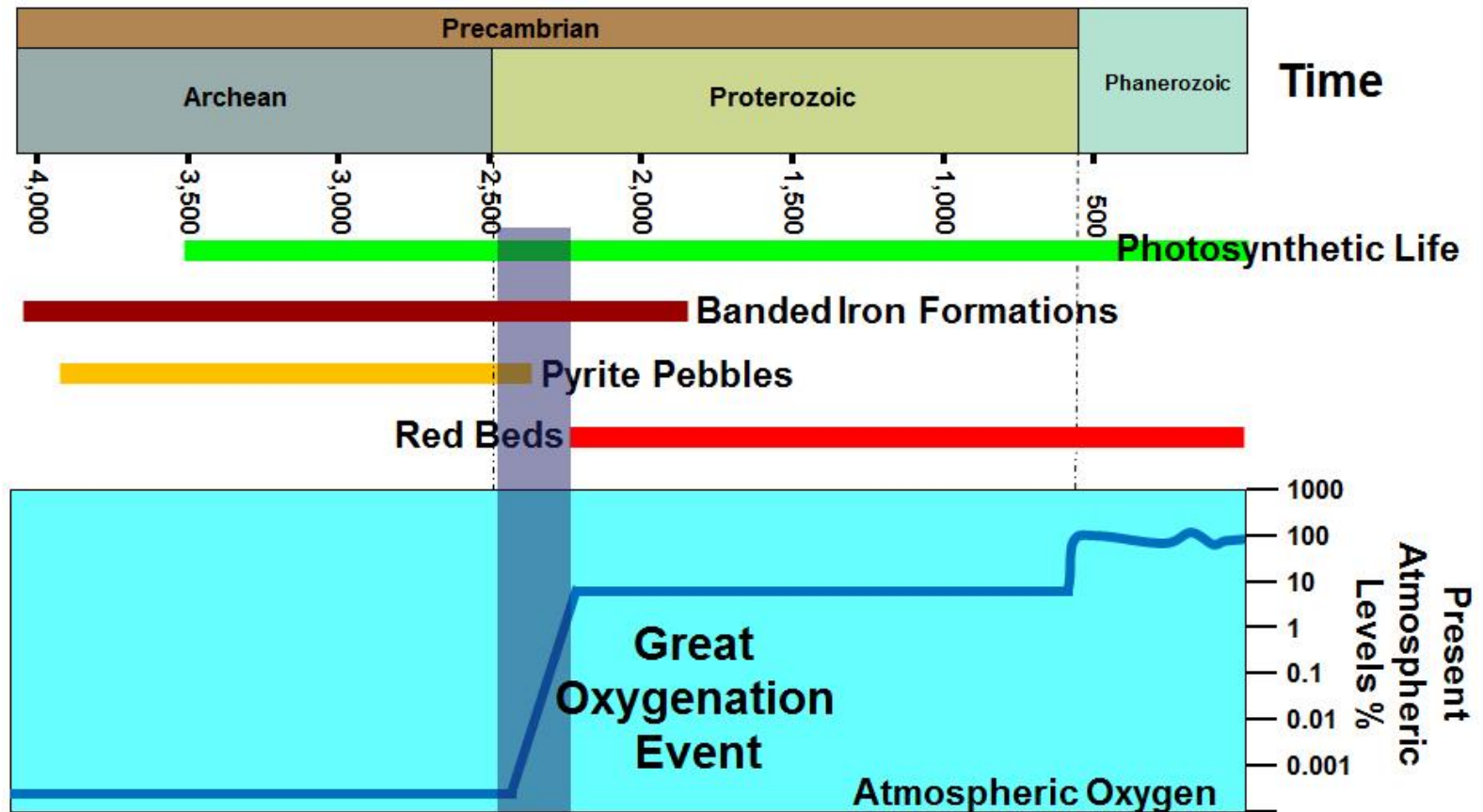
L'ossigeno è l'elemento più abbondante nella crosta terrestre (46% in massa) e, ovviamente, negli oceani (86%). Il suo peculiare carattere chimico dipende, oltre che dalla elevata elettronegatività, anche dal suo piccolo raggio atomico e dall'assenza di orbitali d accessibili.

Sebbene l'energia del legame $O=O$ sia elevata (494 kJ mol^{-1}) avvengono molte reazioni di combustione esotermiche perché le entalpie dei risultanti legami covalenti $E-O$ o le entalpie reticolari di 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.

O₂ (21% in volume dell'atmosfera) è un **gas biogenico** che deriva esclusivamente dal processo di fotosintesi.

The Great Oxygenation Event



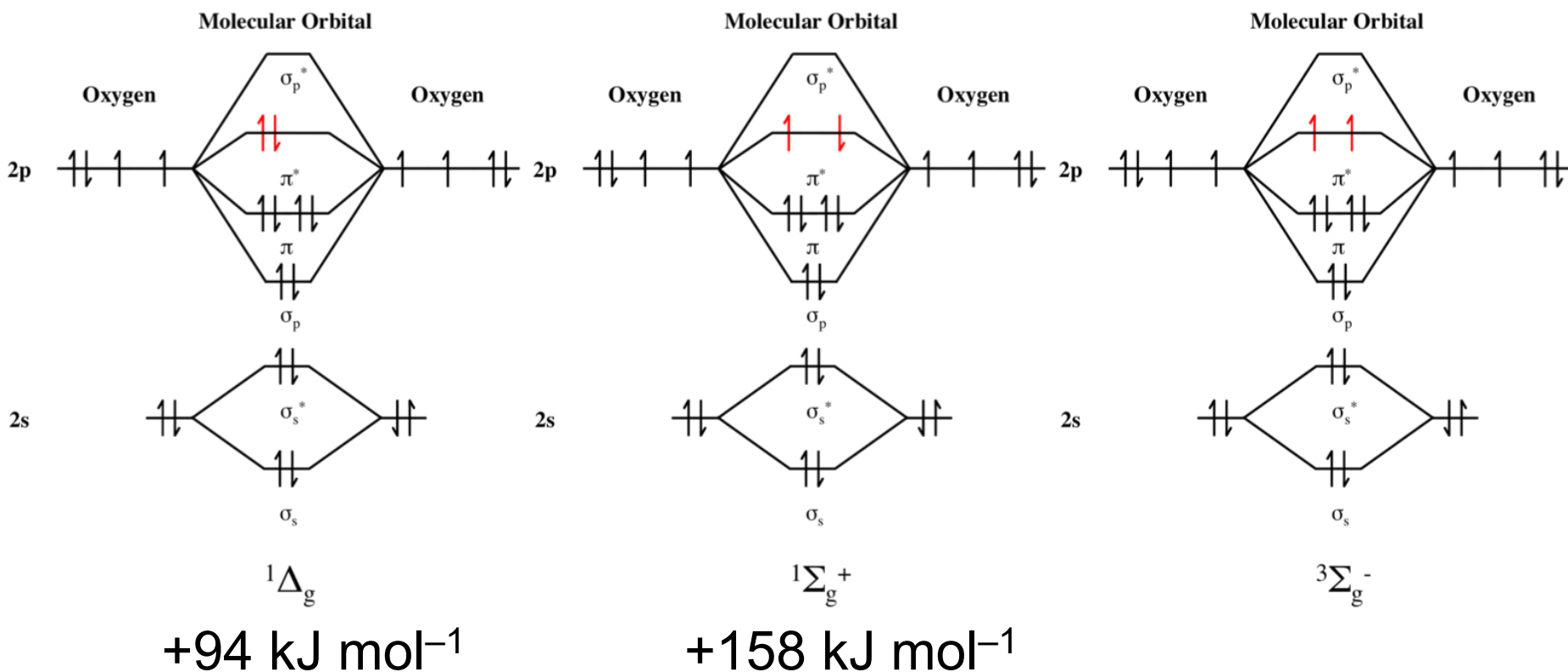
Diossigeno

O₂ viene ottenuto industrialmente su larghissima scala per liquefazione e successiva distillazione dell'aria liquida ($T_{\text{eb}} = -183$ °C). Il principale uso industriale di O₂ è nei processi di produzione dell'acciaio, dove reagisce esotermicamente con il carbon coke generando ossido di carbonio, che poi riduce gli ossidi di ferro.

³O₂ è un forte ossidante (reazioni termodinamicamente favorite), tuttavia la maggior parte delle sue reazioni sono lente in quanto limitate dallo spin (*spin-restricted*). Inoltre, non si comporta né da acido né da base di Lewis, e l'alta energia di legame di O₂ (494 kJ mol⁻¹), comporta un'elevata energia di attivazione per reazioni che dipendono dalla dissociazione omolitica.

³O₂ è invece molto reattivo verso specie radicaliche, sia organiche che ioni metallici con uno o più elettroni spaiati.

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 π^* , si trova a 94 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 π^* , ha un'energia più alta di 158 kJ mol^{-1} .





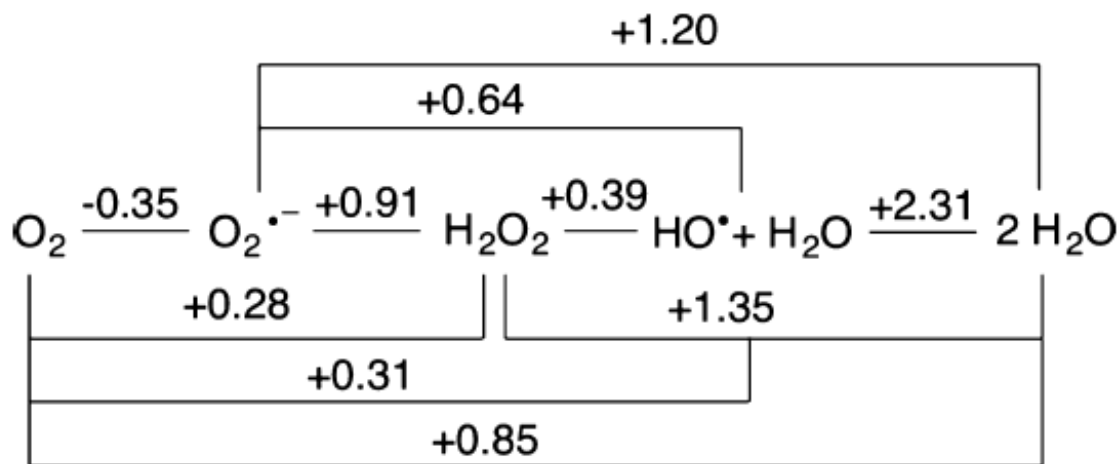
O₂ ¹Δ_g è molto reattivo, ha tempo di vita relativamente lungo e, avendo un orbitale π* vuoto, si comporta da **elettrofilo** (al contrario di ³O₂ che in molte reazioni si comporta da radicale). In particolare ¹O₂ è un ossidante molto più forte di ³O₂, come evidenziato dai valori del potenziale di riduzione in acqua a generare lo ione superossido:

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

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

cioè strappa più facilmente un elettrone da un substrato. E' anche un ossidante molto più veloce di ³O₂.

pH = 7



Ozono

L'allotropo dell'ossigeno, l'ozono, O_3 , bolle a $-112\text{ }^{\circ}\text{C}$ ed è un gas endoergonico ($\Delta G^{\circ} = +163\text{ kJ mol}^{-1}$) di colore blu e odore pungente, altamente reattivo.

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

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 ($E^{\circ} = +2.08\text{ V}$ 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).

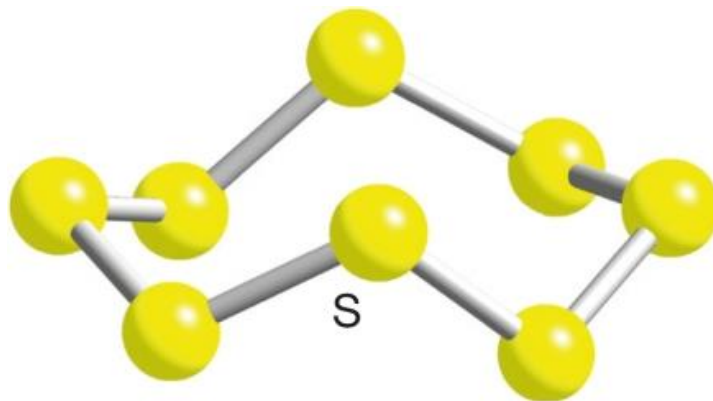
Zolfo

Processo Clauss: $2\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) \rightarrow 3\text{S}(\text{l}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

La tendenza degli atomi S a **concatenarsi**, originando le numerose forme allotropiche, deriva dell'elevata energia del legame S–S (265 kJ mol^{-1} vs 146 kJ mol^{-1} per O–O), che è superata soltanto da quella dei legami C–C (330 kJ mol^{-1}) e H–H (436 kJ mol^{-1}). Inoltre l'energia del legame π p–p diminuisce da O a S.

Tutte le forme cristalline dello zolfo (ciascun allotropo presenta diversi polimorfi) che possono essere isolate a temperatura ambiente sono costituite da anelli S_n (S_8 il più stabile).

Con i metalli lo zolfo forma solfuri, S^{2-} , e disolfuri, S_2^{2-} .

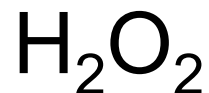


Idruri

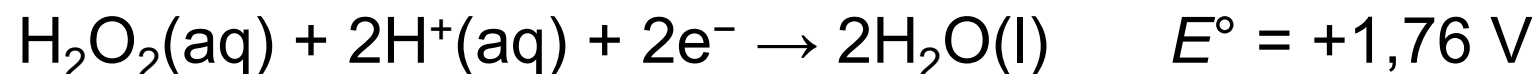
Negli idruri degli elementi del Gruppo 16 è chiaramente visibile l'impatto del **legame a idrogeno**. Gli idruri dell'ossigeno, acqua e perossido d'idrogeno, sono entrambi liquidi mentre gli idruri degli elementi più pesanti sono tutti dei gas (tossici e maleodoranti).

TABELLA 16.2 Proprietà rappresentative degli idruri del Gruppo 16.

	H ₂ O	H ₂ S	H ₂ Se	H ₂ Te	H ₂ Po
Punto di fusione/°C	0,0	-85,6	-65,7	-51	-36
Punto di ebollizione/°C	100,0	-60,3	-41,3	-4	37
$\Delta_f H^\circ$ /kJ mol ⁻¹	-285,6 (l)	-20,1	+73,0	+99,6	
Lunghezza di legame/pm	96	134	146	169	
Angolo di legame/°	104,5	92,1	91	90	
Costanti di acidità					
pK _{a1}	14,00	6,89	3,89	2,64	
pK _{a2}		14,15	11	10,80	

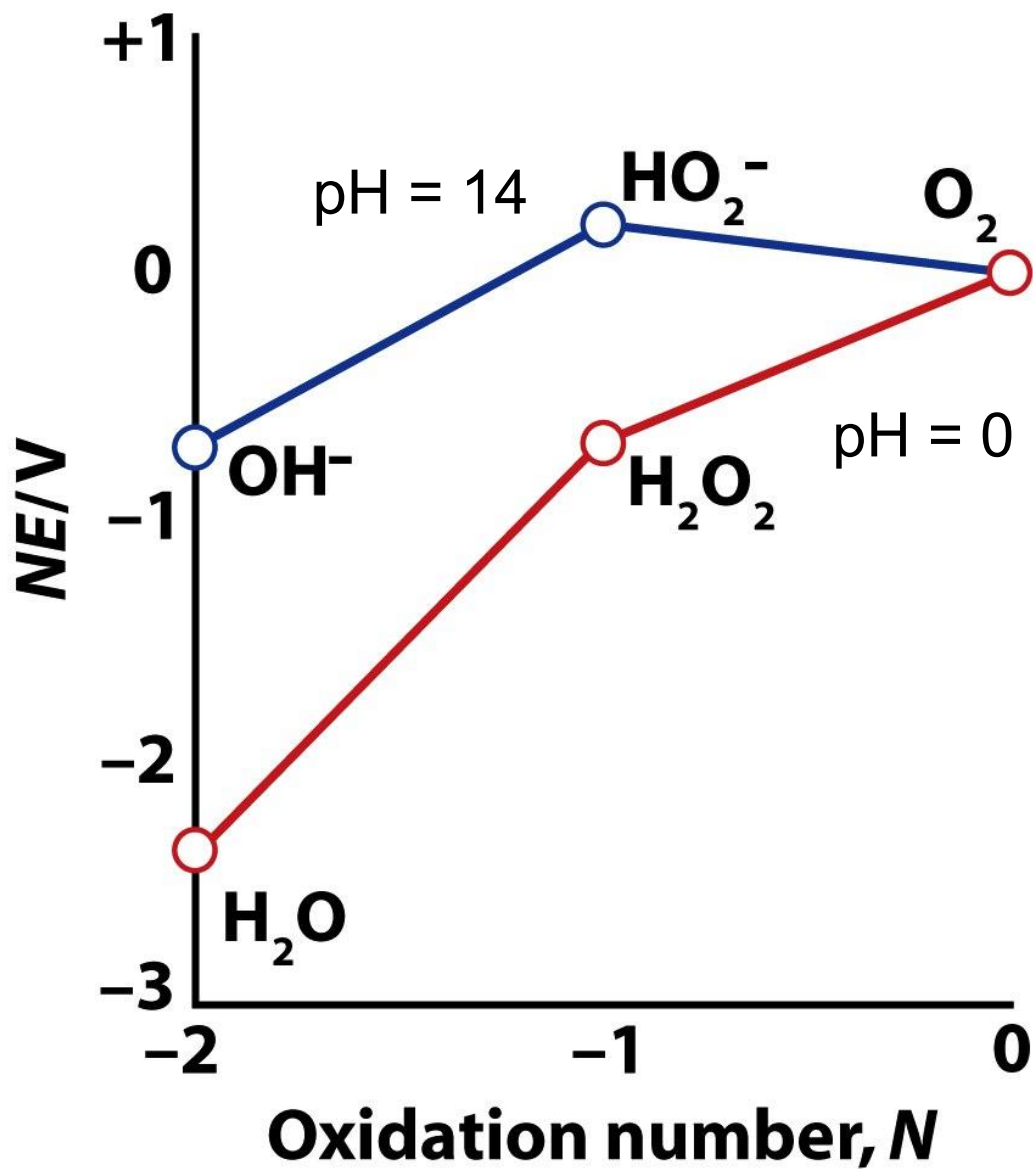


Il perossido d'idrogeno è un agente ossidante molto potente in soluzione acida (a qualsiasi pH è comunque instabile rispetto alla disproporzione a H_2O e O_2 , che tuttavia è lenta):



La natura ossidante di H_2O_2 è dovuta alla debolezza del legame singolo O–O (146 kJ mol^{-1}). Al contrario, l'entalpia del legame S–S, 265 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 eco-compatibile nell'industria tessile e della carta.



In soluzione basica il perossido di idrogeno può comportarsi anche come agente riducente

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 . Solo F è in grado di far raggiungere ai calcogeni il massimo stato di ossidazione possibile per il gruppo.

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. Infatti SF_4 è reattivo e subisce rapidamente idrolisi parziale a OSF_2 e HF.

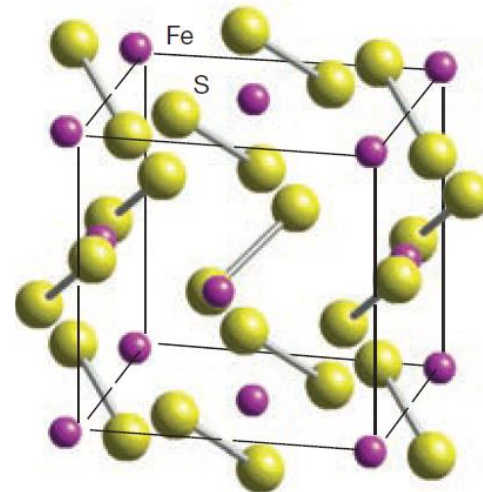
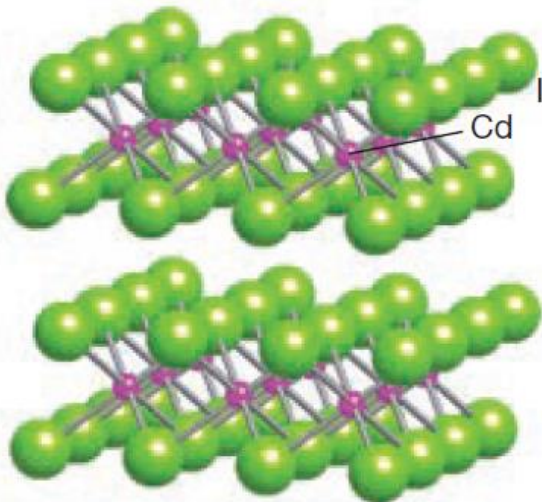
Il dicloruro di dizolfo, S_2Cl_2 , un liquido di colore giallo, e il dicloruro di zolfo, SCl_2 , un liquido rosso instabile, vengono prodotti su larga scala e utilizzati nella vulcanizzazione della gomma (nel quale si introducono ponti zolfo tra le catene polimeriche, in modo tale che gli oggetti di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

Solfuri

Molti metalli si trovano in natura sotto forma di solfuri. I monosolfuri MS sono particolarmente comuni nella serie di metalli 3d (e.g. FeS , NiS).

I metalli delle serie 4d e 5d formano spesso dei disolfuri MS_2 . I disolfuri binari dei metalli d di inizio serie hanno spesso una struttura a strati del tipo CdI_2 o MoS_2 , mentre quello di Fe^{2+} e di molti altri metalli d di fine serie contengono ioni discreti S_2^{2-} , con strutture del tipo pirite o marcasite (FeS_2).

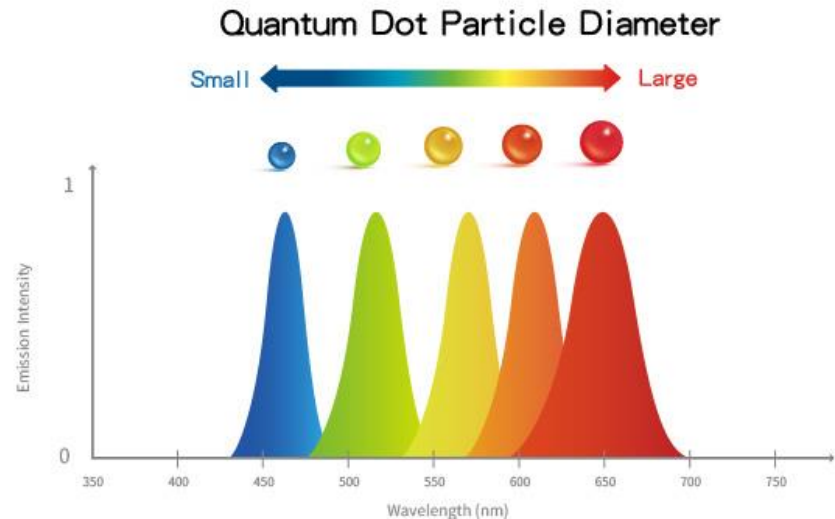
Le solubilità dei solfuri metallici presentano un'enorme variabilità, che permette di realizzare la separazione selettiva dei metalli.



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. Essi sono molto importanti dal punto di vista delle applicazioni industriali, usati in applicazioni optoelettroniche (celle solari e LED).

Nanocristalli di questi semiconduttori con diametro fra 2 e 10 nanometri sono i tipici **quantum dots**, potenti emettitori di luce la cui lunghezza d'onda dipende dalle loro dimensioni.



Ossidi e ossiacidi dello zolfo

SO_2 e SO_3 (termodinamicamente più stabile) sono degli **acidi di Lewis**, in cui S si comporta come sito accettore, ma SO_3 è di gran lunga l'acido più forte e con il carattere più *hard*. In condizioni di T e P ambiente esiste come trimero ciclico con ponti O ed è solido.

In soluzioni acide di SO_2 la specie principale presente è SO_2 idrato, non H_2SO_3 , ma in soluzioni più basiche esiste lo ione HSO_3^- come miscela di equilibrio delle due specie $\text{H}-\text{SO}_3^-$ e $\text{H}-\text{OSO}_2^-$.

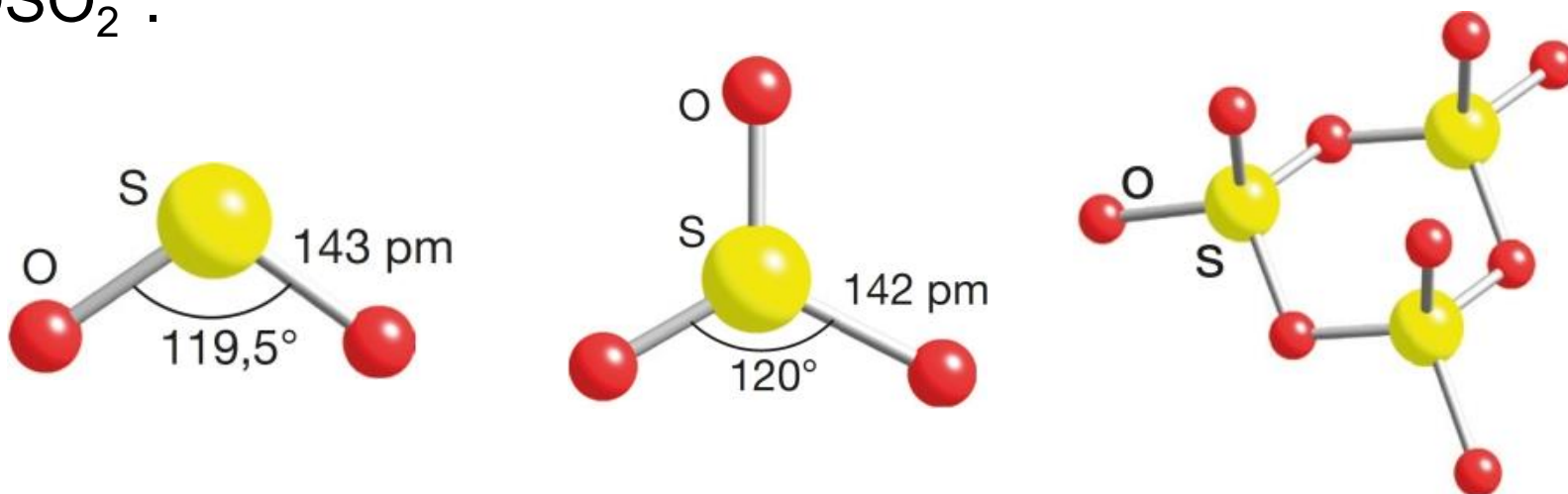
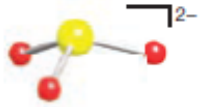
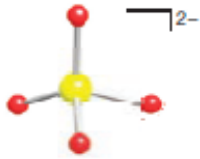
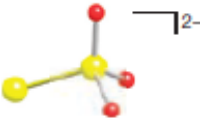
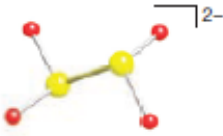
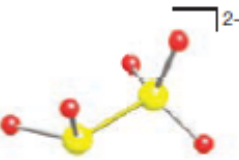
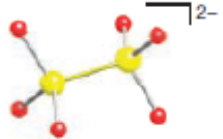
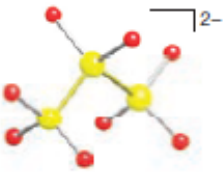


TABELLA 16.8 Alcuni ossianioni dello zolfo.

Numero di ossidazione	Formula	Nome	Struttura	Note
Un singolo atomo S				
+4	SO_3^{2-}	Solfito		Base, agente riducente
+6	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

Negli ossiacidi che contengono un singolo atomo di zolfo, il suo numero di ossidazione varia di due unità alla volta, il che richiede un meccanismo che preveda il trasferimento di un atomo di ossigeno.

Il pH della soluzione ha un marcato effetto sulle **proprietà redox** degli ossianioni.

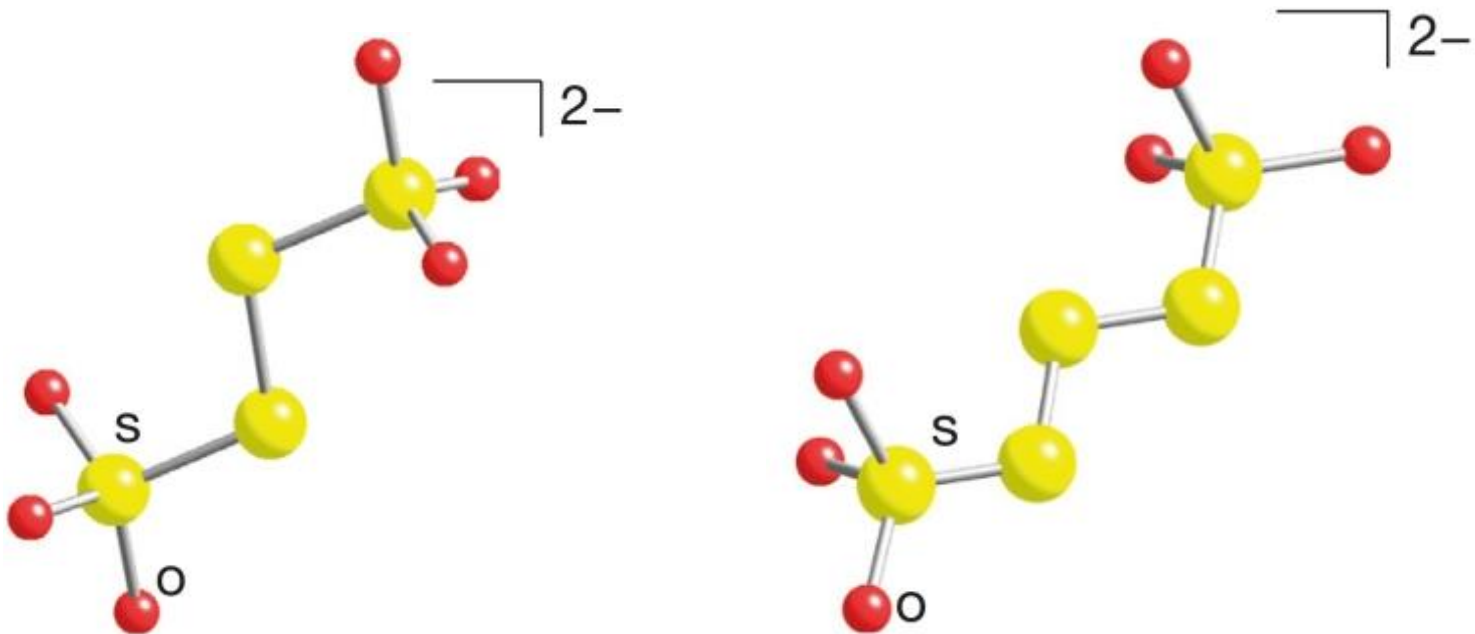
SO_2 si comporta come un agente ossidante in soluzione acida (riducendosi a S, $E^\circ +0.50 \text{ V}$) mentre lo ione solfito SO_3^{2-} si comporta prevalentemente come un agente riducente in soluzione basica (ossidandosi a solfato, $E^\circ -0.94 \text{ V}$).

Il solfito di sodio viene usato come sbiancante della cellulosa nell'industria della carta.

Tioniti e tionati

Il ditionito di sodio, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, sale dell'instabile acido ditionoso, 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 tetrationato, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, e pentationato $\text{S}_5\text{O}_6^{2-}$. L'ossidazione del tiosolfato, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, con I_2 (titolazioni iodometriche in chimica analitica) genera lo ione tetrationato in modo quantitativo.

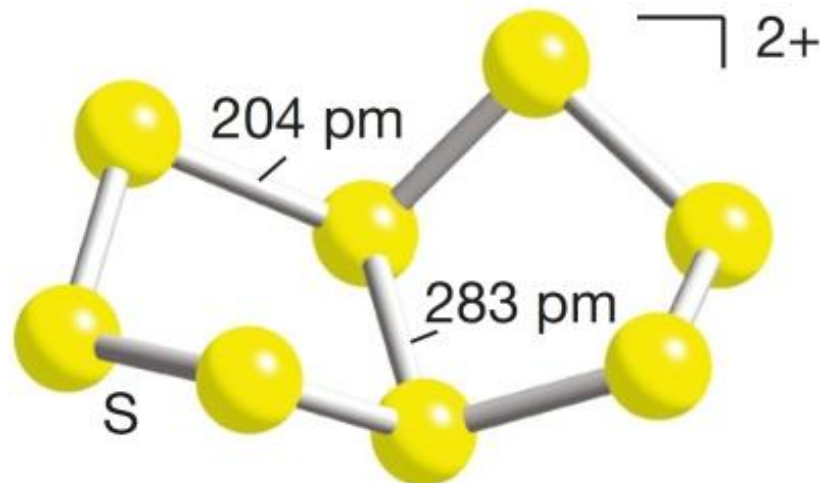
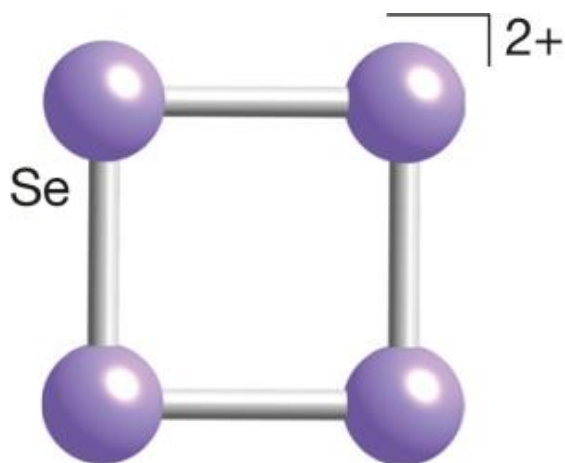


Policationi

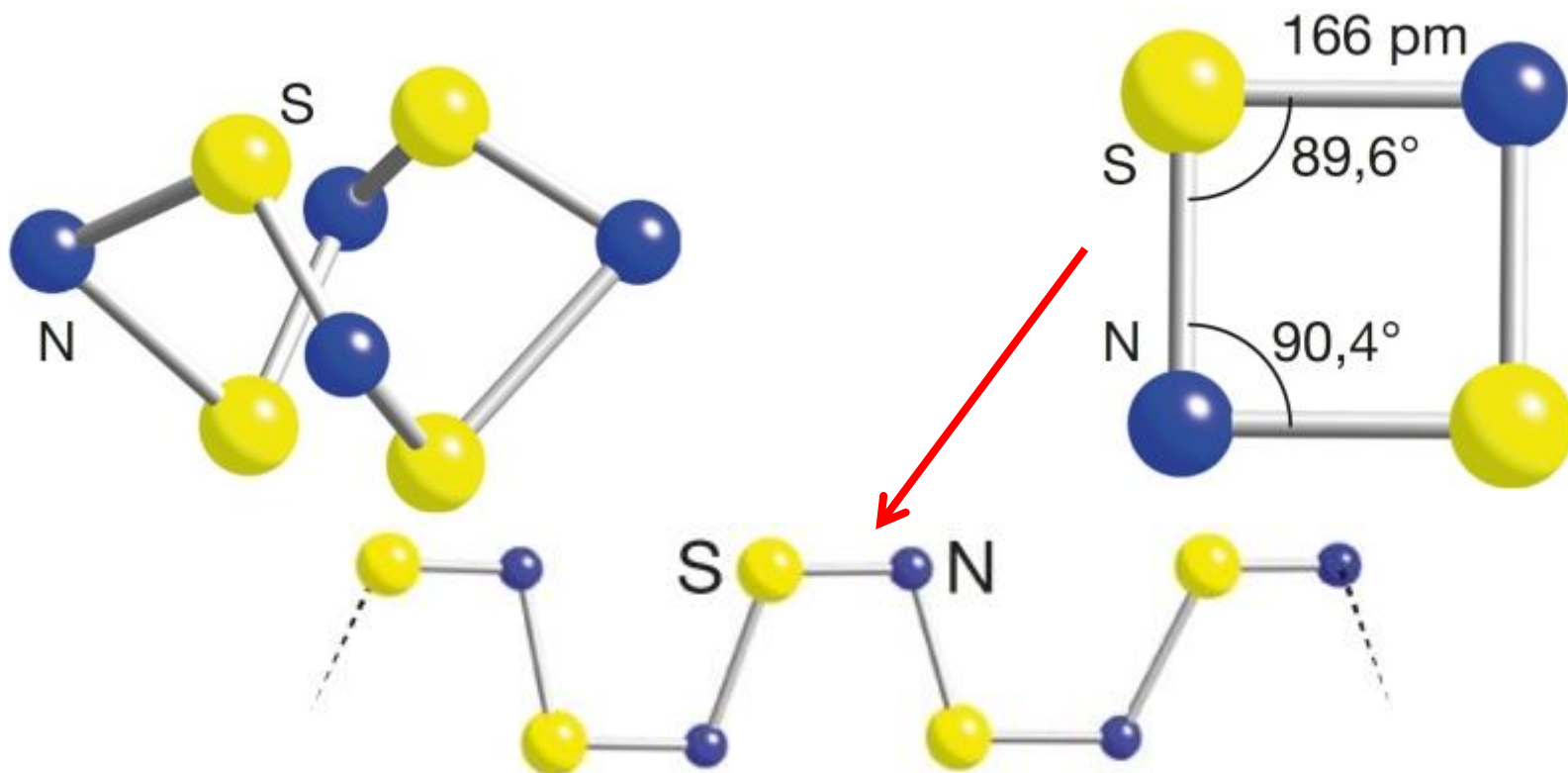
Sia S che Se e Te formano ioni stabili del tipo E_4^{2+} . Per esempio, Se_4^{2+} si ottiene per ossidazione di Se elementare con un perossido fortemente ossidante.

Gli ioni E_4^{2+} hanno strutture con geometria planare quadrata (D_{4h}) con struttura elettronica aromatica di guscio chiuso secondo MO.

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



Composti neutri zolfo-azoto



I composti zolfo-azoto sono composti endoergonici con strutture correlabili a quelle dei policationi discussi prima (e.g. S₂N₂ è isoelettronico a S₄²⁺).

Quando S₂N₂, dinitruro di dizolfo, gassoso, viene in contatto con un'impronta digitale latente viene indotta la sua polimerizzazione a (SN)_n che è di colore blu-nero e rileva l'impronta.