

## Soluzione preliminare del problema 21

### Problema 21) Composti del sodio

**Prodotto A.** Dobbiamo considerare tre possibili prodotti:  $\text{Na}_2\text{O}$  (ossido di sodio),  $\text{Na}_2\text{O}_2$  (perossido di sodio),  $\text{NaO}_2$  (superossido di sodio).

Il sodio, in presenza di un eccesso di ossigeno, forma  $\text{Na}_2\text{O}_2$  (in cui è presente l'anione perossido  $\text{O}_2^{2-}$ ). Per il litio, il prodotto favorito è  $\text{Li}_2\text{O}$  mentre per il potassio (che è un catione di dimensioni maggiori) l'energia per formare lo ione ossido o perossido è troppo alta e non viene bilanciata dall'energia che si libera nella formazione dei legami nel composto e quindi tende a formarsi la specie dell'ossigeno che richiede meno energia ossia il superossido  $\text{O}_2^-$  e quindi il prodotto finale con il potassio è  $\text{KO}_2$ .

**Prodotto E.** Il fatto che la soluzione sia blu (assorbimento nel giallo a circa 600 nm) implica che la specie che assorbe abbia una grande delocalizzazione vista l'elevata lunghezza d'onda di assorbimento. Dato che non ci sono sostanze organiche, possiamo pensare che la reazione porti alla formazione di elettroni liberi che vengono catturati e intrappolati dalle molecole di ammoniaca.



Consideriamo adesso la reazione col  $\text{Fe}^{3+}$  (in concentrazioni catalitiche). L'unico gas che si può sviluppare è idrogeno. Ci sarà una reazione redox in cui un  $\text{H}^+$  ammoniacale acquistando due elettroni forma un idruro che acquistando un altro  $\text{H}^+$  di un'altra molecola di ammoniaca, forma  $\text{H}_2$ . Con la seguente reazione si spiega anche la stechiometria della reazione.



È ragionevole considerare una reazione analoga con l'acetilene.

Stavolta cambia la stechiometria della reazione, perché l'acetilene può fornire 2  $\text{H}^+$  e quindi la reazione è la seguente:



**Prodotto D.** Anche con naftalene e THF il Na può cedere elettroni che sono ospitati negli orbitali  $\pi$  di antilegame del naftalene e che sono liberi di muoversi quasi come in un metallo. La situazione è simile a quella del Na in  $\text{NH}_3(\text{liq})$ . Qui il colore verde della soluzione (assorbimento nel blu e nel rosso) suggerisce che ci siano livelli energetici molto ravvicinati per le transizioni elettroniche.

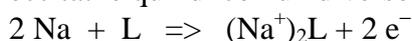


**Prodotto B.** Un etere corona di dimensioni opportune come L, può complessare fortemente  $\text{Na}^+$  e quindi favorire la reazione di ossidazione del Na ad  $\text{Na}^+$  secondo la reazione:



Anche qui l'elettrone può restare intrappolato negli orbitali di antilegame del complesso e dare luogo a solidi cristallini fortemente colorati

**Prodotto C.** La particolare forma di L a doppio anello può complessare due ioni  $\text{Na}^+$ . In questo caso la presenza solo di mezza mole di L consente di avere un numero doppio di elettroni per ogni complesso formato con una diversa disposizione dei livelli energetici accessibili agli elettroni eccitati e quindi con un diverso colore del solido cristallino ottenuto. La reazione sarà:



Soluzione proposta da

Luca Zucchini

medaglia di bronzo alle olimpiadi IChO 2008