

# Appunti di Chimica

## L'ossigeno ed i suoi composti

<i>L'ossigeno</i> .....	1
Preparazione dell'ossigeno.....	2
L'ozono .....	3
<i>Composti dell'ossigeno: gli ossidi</i> .....	3
<i>Tabella sugli ossidi degli elementi tipici</i> .....	6
<i>Composti dell'ossigeno: perossidi e superossidi</i> .....	6

### L'ossigeno

L'ossigeno, che in greco significa **generatore di acidi**, si trova in natura, allo stato elementare, come un gas incolore, inodore e insapore, costituito da molecole biatomiche. Esso costituisce circa il 21% in volume dell'aria che respiriamo. La molecola O<sub>2</sub> nasce in seguito ad un doppio legame tra i due atomi di O, ciascuno dei quali ha configurazione 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup>.

L'ossigeno presenta buone proprietà ossidanti, specialmente ad alta temperatura: le reazioni in cui esso funge da ossidante sono dette **reazioni di combustione**. Dire perciò che un certo composto "brucia" significa dire che reagisce con l'ossigeno e viene da esso ossidato.

La molecola di ossigeno, in base a misure di *paramagnetismo*, risulta avere 2 elettroni spaiati, spiegabili solo con la teoria dell'*orbitale molecolare* e non con quella del *legame di valenza*.

L'ossigeno è inoltre poco solubile in acqua, nella quale manifesta le proprietà ossidanti di cui sopra:



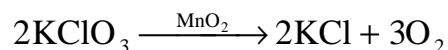
In base al valore E°=1.23 volt, molte specie chimiche in soluzione acquosa dovrebbero essere facilmente ossidate dall'ossigeno molecolare sciolto nell'acqua (si tratta di tutte le specie con potenziale standard minore di 1.23 volt). Al contrario, si tratta di ossidazioni piuttosto "torpide" e ciò dipende dall'elevato valore della energia di attivazione necessaria perchè avvenga la reazione scritta prima (e che corrisponde all'energia necessaria per rompere il legame O-O nella molecola di

acqua). Questo spiega perchè, in soluzione acquosa, l'ossigeno non esplica a pieno le proprietà ossidanti che ci si aspetta in base a valore elevato di  $E^\circ$ .

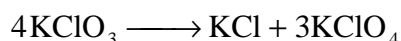
## Preparazione dell'ossigeno

Per l'ossigeno i metodi di preparazione sono molteplici:

- così come l'azoto, anche l'ossigeno viene industrialmente preparato per **distillazione frazionata** dell'aria liquida;
- invece, in laboratorio, l'ossigeno si ottiene per **elettrolisi** dell'acqua dalla scarica all'anodo;
- sempre in laboratorio, si ottiene  $O_2$  per **decomposizione termica** di alcuni sali ossigenati, come i *permanganati* o i *bicromati*: per esempio, usando il **clorato di potassio**  $KClO_3$ , alla temperatura di  $300^\circ C$  e in presenza del catalizzatore  $MnO_2$ , abbiamo che



N.B. La presenza di  $MnO_2$  serve a far avvenire la reazione già a  $250^\circ C$ . Senza questo **catalizzatore**, invece, il clorato di potassio non si decompone prima dei  $350^\circ C$ ; inoltre, la decomposizione termica è anche accompagnata dalla seguente **reazione di disproporzionamento**:

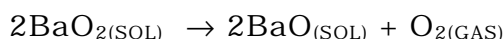


e solo a temperatura ancora maggiore il **perclorato di potassio**  $KClO_4$  si decompone in cloruro di potassio  $KCl$  e ossigeno.

- inoltre, si ottiene ossigeno per **decomposizione termica** di ossidi, come nel caso della reazione



oppure di perossidi, come nel caso di



## L'ozono

Una **forma allotropica** dell'ossigeno è l'**ozono**  $O_3$ , che si forma per azione delle cariche elettriche o dei *raggi ultravioletti* sull'ossigeno biatomico  $O_2$ . In natura, l'ozono si trova, sia pure in basse concentrazioni, negli strati più alti dell'atmosfera e la sua presenza è indispensabile per il mantenimento della vita: infatti l'azoto, essendo un forte assorbitore di raggi ultravioletti, agisce da **filtro** delle radiazioni solari, impedendo che quelle più dannose arrivino fino agli essere umani. L'ozono è inoltre un energico ossidante, per cui è molto velenoso, anche se in basse concentrazioni.

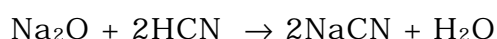
## Composti dell'ossigeno: gli ossidi

L'ossigeno è un elemento che reagisce con tutti gli elementi, eccettuati i gas nobili più leggeri: esso forma **ossidi** più o meno stabili (da quelli meno stabili è possibile ricavare nuovamente ossigeno, come visto, per semplice decomposizione termica a temperature nemmeno tanto elevate).

Gli **ossidi** propriamente detti sono i composti binari dell'ossigeno con i metalli e si tratta di composti basici. Si chiamano invece **anidridi** (che significa "ossidi acidi") i composti binari dell'ossigeno con i non-metalli. In questo paragrafo, comunque, col nome di ossidi raggruppiamo sia gli ossidi sia le anidridi.

Le proprietà di un ossido dipendono in larga misura dalla elettronegatività dell'elemento che si lega con l'ossigeno, in quanto quest'ultimo, dopo il fluoro, presenta il valore massimo di elettronegatività (pari a 3.5).

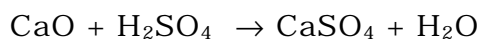
- Quando tale elettronegatività è bassa, come nei metalli alcalini (I gruppo) e nei metalli alcalino-terrosi (II gruppo), l'ossido ha carattere essenzialmente ionico. Questi ossidi si presentano perciò come dei solidi cristallini costituiti dagli ioni del metallo e dagli ioni  $O^{2-}$ , i quali possiedono un carattere basico piuttosto energico. Essi reagiscono sia con acidi forti e deboli, per dare i corrispondenti **sali**, sia con sostanze avente un debolissimo carattere acido, come per esempio la stessa acqua, per dare gli **idrossidi**, i quali conservano un forte carattere basico. Ad esempio, consideriamo l'**ossido di sodio**  $Na_2O$ : esso può reagire con l'**acido cianidrico**  $HCN$  per dare il corrispondente sale, ossia il **cianuro di sodio**, secondo la reazione



Ma può anche reagire con l'acqua per dare l'idrossido di sodio, secondo la reazione



Il discorso è analogo per l'ossido di calcio CaO: abbiamo



- Diverso è il caso in cui l'ossigeno si lega con un elemento che ha elettronegatività non troppo diversa dalla sua: per esempio, legandosi con i **non-metalli** (anch'essi dotati di elevata elettronegatività), l'ossigeno dà luogo a molecole in cui il legame non è più ionico, ma covalente; in particolare, quando il non-metallo in questione presenta il suo numero massimo di ossidazione nel composto, allora quest'ultimo risulta essere fortemente acido. Di conseguenza, gli ossidi dei non-metalli reagiscono con basi forti e deboli per dare i corrispondenti **sali**, ma reagiscono anche con l'acqua per dare i corrispondenti **ossoacidi**. Prendiamo ad esempio l'**anidride carbonica**  $\text{CO}_2$  che può reagire con l'**idrossido di sodio** NaOH secondo la reazione



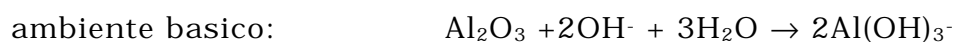
per dare l'**idrogeno-carbonato di sodio**, e prendiamo l'**anidride solforica**  $\text{SO}_3$  che può reagire con l'acqua in accordo alla reazione



- L'ultimo tipo di ossidi è costituito da quei composti in cui l'ossigeno si lega con i metalli rimanenti (inclusi quelli di transizione), che hanno quindi valori medi di elettronegatività. Questi ossidi sono anch'essi a carattere essenzialmente covalente, ma tali da avere una struttura cosiddetta **polimerica tridimensionale**: ciò significa che i legami metallo-ossigeno in tali composti non sono confinati in una piccola molecola, ma si estendono a tutta la struttura cristallina, il che rende tali composti insolubili in acqua. A determinare il comportamento chimico di questi ossidi sono sia l'elettronegatività del metallo sia il suo stato di ossidazione. Considerando che l'elettronegatività aumenta

all'aumentare del numero atomico, ossia aumenta andando verso destra in un periodo della tavola periodica, deduciamo che diminuisce, in questa stessa direzione, la differenza tra l'elettronegatività dell'ossigeno e quella del metallo considerato, per cui aumenta il carattere covalente del legame: concludiamo che, andando da sinistra verso destra lungo un periodo, diminuisce il carattere basico e aumenta quello acido di tali ossidi.

Da questa conclusione si deduce anche che ci sono degli elementi i cui ossidi che avranno anche **carattere anfotero**: si tratta degli elementi del gruppo III (metalli terrosi) e del gruppo IV (gruppo dell'azoto): i loro ossidi si comportano sia da basi deboli sia da acidi deboli. Ad esempio, l'**ossido di alluminio**  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (gruppo III) o l'**ossido stannico**  $\text{Sn}_2\text{O}$  (gruppo IV), in ambiente fortemente acido si comportano da basi, mentre in ambiente fortemente basico si comportano da acidi. Per l'ossido di alluminio abbiamo ad esempio le seguenti reazioni:



Un altro principio generale è il seguente: *dato che l'elettronegatività diminuisce scendendo in un gruppo, ne deriva che, in ogni gruppo, all'aumentare del peso atomico aumenta il carattere basico degli ossidi dei metalli e diminuisce il carattere acido degli ossidi dei non-metalli.* Per esempio, consideriamo gli ossidi degli elementi del II gruppo, che sono tutti **metalli**: il bario ha numero atomico 56, mentre il calcio, che si trova più su, ha numero atomico 20; allora, l'ossido di bario  $\text{BaO}$  avrà un carattere più basico di quello dell'ossido di calcio  $\text{CaO}$ . In modo analogo, il triossido di tellurio  $\text{TeO}_3$  sarà meno acido rispetto al triossido di zolfo  $\text{SO}_3$ : infatti, zolfo e tellurio appartengono entrambi al gruppo dell'ossigeno, il VI, il primo con numero atomico 16 ed il secondo con numero atomico 52.

Ancora, in generale diciamo che *il carattere acido degli ossidi aumenta sempre all'aumentare del numero di ossidazione dell'elemento che si lega con l'ossigeno.* Infatti, gli ossidi di quei metalli che presentano un numero di ossidazione superiore a +3 si comportano sempre da acidi.

## Tabella sugli ossidi degli elementi tipici

Elenchiamo nella tabella seguente i principali ossidi degli elementi tipici, riportando in BLU quelli acidi, in ROSSO quelli basici ed in verde quelli anfoteri:

	Gruppo IA	Gruppo IIA	Gruppo IIIA	Gruppo IVA	Gruppo VA	Gruppo VIA	Gruppo VIIA
Periodo 1	<b>H<sub>2</sub>O</b> <b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>						
Periodo 2	<b>Li<sub>2</sub>O</b> <b>Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b> <b>LiO<sub>2</sub></b>	<b>BeO</b>	<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>CO</b> <b>CO<sub>2</sub></b>	<b>N<sub>2</sub>O</b> <b>NO</b> <b>NO<sub>2</sub></b>		
Periodo 3	<b>Na<sub>2</sub>O</b> <b>Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b> <b>NaO<sub>2</sub></b>	<b>MgO</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> <b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>SO<sub>2</sub></b> <b>SO<sub>3</sub></b>	
Periodo 4	<b>K<sub>2</sub>O</b> <b>K<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b> <b>KO<sub>2</sub></b>	<b>CaO</b>	<b>Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>		<b>As<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> <b>As<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>TeO<sub>3</sub></b>	
Periodo 5			<b>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Sn<sub>2</sub>O</b> <b>SnO<sub>2</sub></b>	<b>Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> <b>Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>		
Periodo 6			<b>Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> <b>Tl<sub>2</sub>O</b>	<b>PbO</b> <b>PbO<sub>2</sub></b>	<b>Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> <b>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>		

Per quanto riguarda gli ossidi degli elementi di transizione, è ovvio che si tratta di ossidi a carattere basico, visto che gli elementi di transizione sono tutti dei metalli.

## Composti dell'ossigeno: perossidi e superossidi

I metalli alcalini (cioè quelli del 1° gruppo), ad eccezione del litio, e poi lo stagno (IV gruppo) ed il bario (II gruppo) danno luogo facilmente, per combustione con l'ossigeno, ai cosiddetti **perossidi**, cioè composti di tipo ionico costituiti dallo ione positivo del metallo e dallo **ione perossido** O<sub>2</sub><sup>2-</sup>: esempi tipici sono il **perossido di sodio** Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e il **perossido di bario** BaO<sub>2</sub>. La caratteristica dei perossidi è che gli atomi di ossigeno prendono numero di ossidazione -1.

Quando, in particolare, a bruciare con l'ossigeno sono il potassio, il rubidio e il cesio (tutti e tre metalli alcalini), si formano, oltre ai perossidi, i cosiddetti **superossidi**, costituiti dallo ione positivo del metallo e dallo **ione superossido** O<sub>2</sub><sup>-</sup>: un esempio è il **superossido di potassio** KO<sub>2</sub>. La caratteristica dei superossidi è che gli atomi di ossigeno prendono numero di ossidazione -½

I perossidi sono dei composti fortemente basici e fortemente ossidanti: essi, se vengono trattati con una soluzione diluita di acido solforico, recano alla formazione del *perossido di idrogeno*  $H_2O_2$ , meglio conosciuto come **acqua ossigenata**.

Autore: **Sandro Petrizzelli**  
e-mail: [sandry@iol.it](mailto:sandry@iol.it)  
sito personale: <http://users.iol.it/sandry>