



Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione
Insegnamento di Chimica Generale
083424 - CCS CHI e MAT



POLITECNICO DI MILANO



Composti degli Elementi H, O, e Cl

Prof. Attilio Citterio
Dipartimento CMIC "Giulio Natta"

<http://iscamap.chem.polimi.it/citterio/it/education/general-chemistry-lessons/>



Elementi del Gruppo p

Elementi contenuti i loro elettroni di valenza in orbitali p

H																				He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne			
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar			
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr			
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe			
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn			
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub									
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
			Th	Pa	U		Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			



Elementi del Gruppo d

Elementi contenuti i loro elettroni di valenza in orbitali d

Noti anche come
metalli di transizione

H																			He
Li	Be											B	C	N	O	F		Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl		Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn	
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub								
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
		Th	Pa	U															
					Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr				



Elementi del Gruppo *f*

Elementi contenuti i loro elettroni di valenza in orbitali *f*

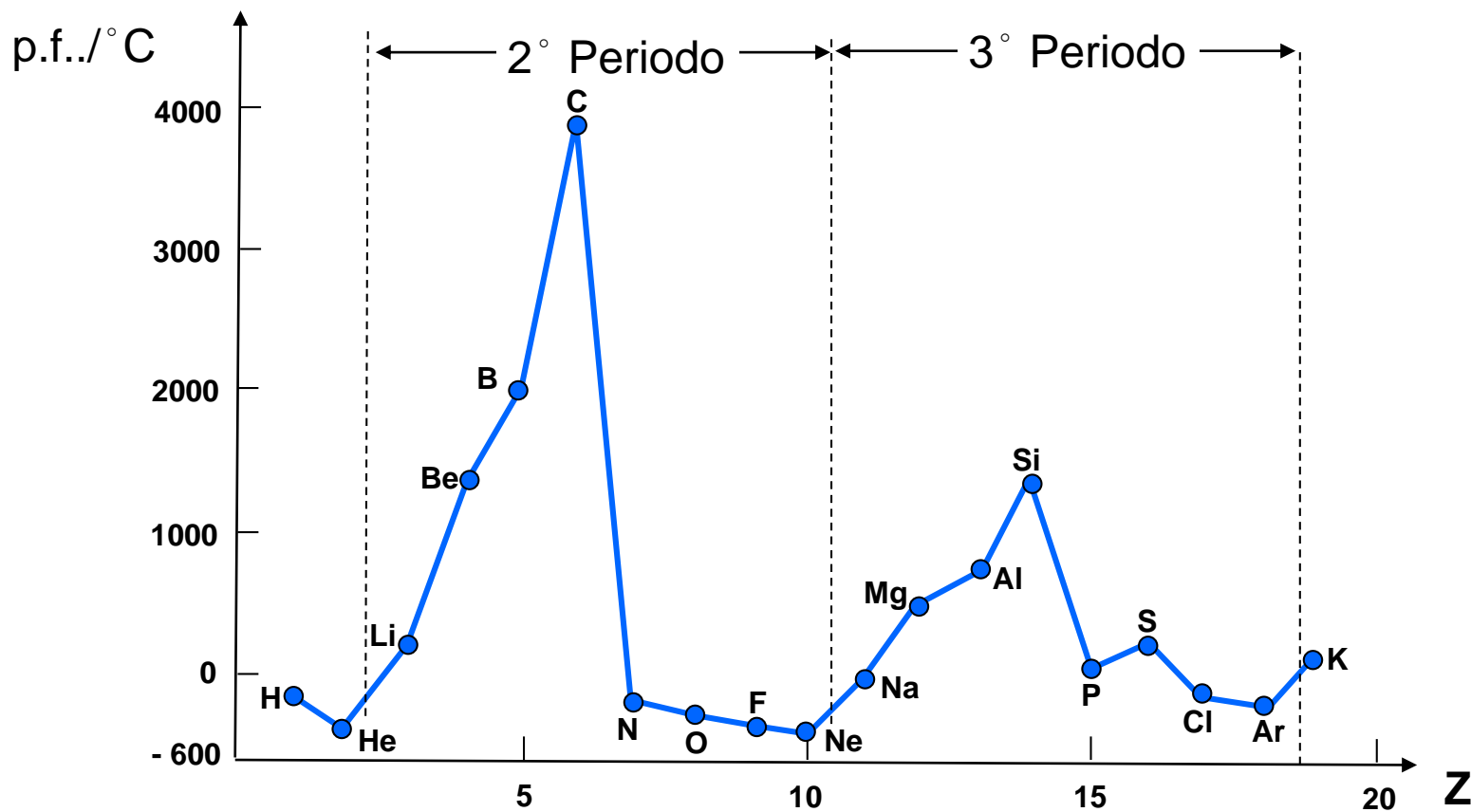
Noti anche come
metalli di transizione
interna

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub						

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U											
			Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

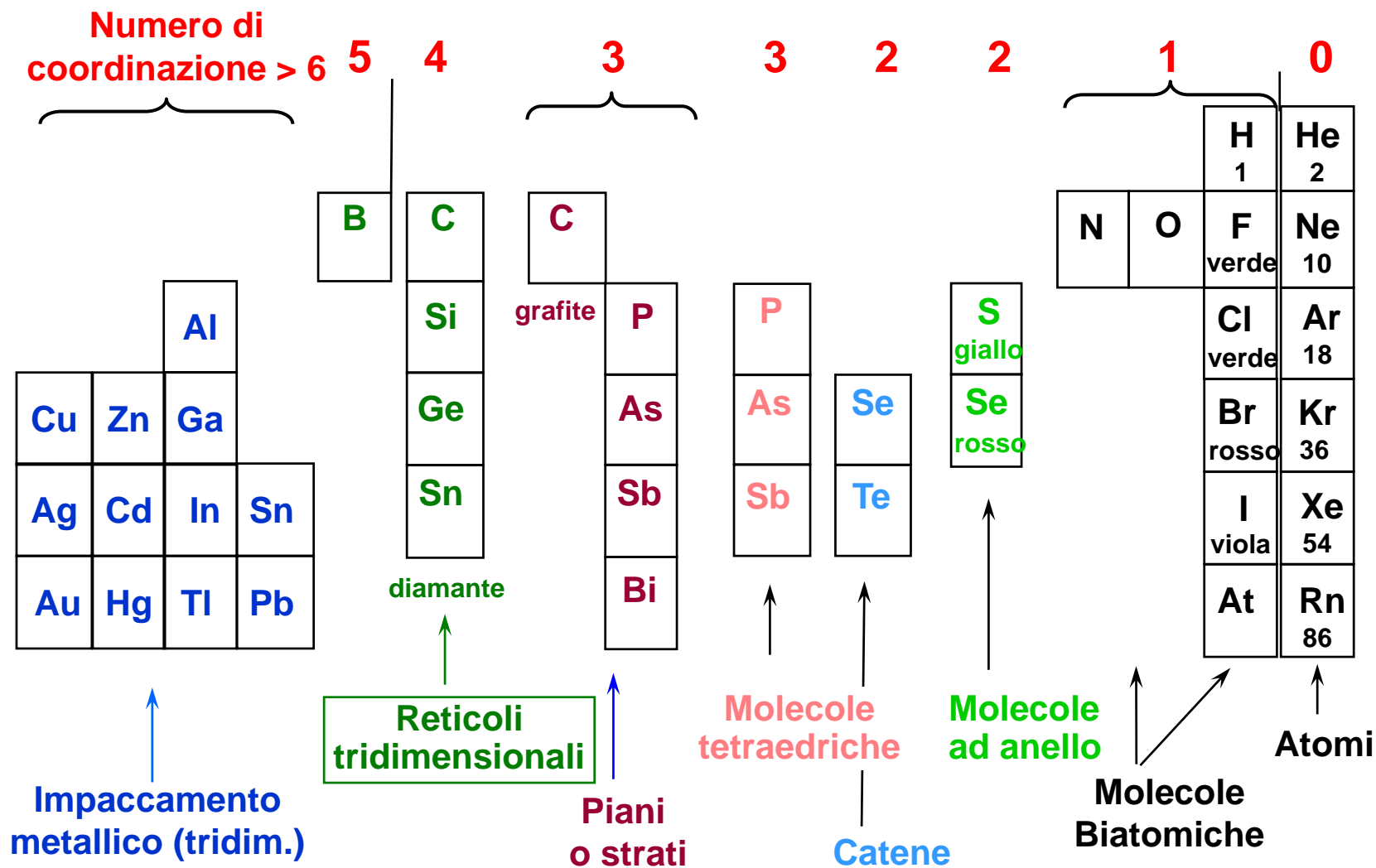
Andamento Periodico nei Punti di Fusione

- Il punto di fusione di un elemento dipende dalla struttura e dal tipo di legame che lo caratterizza.





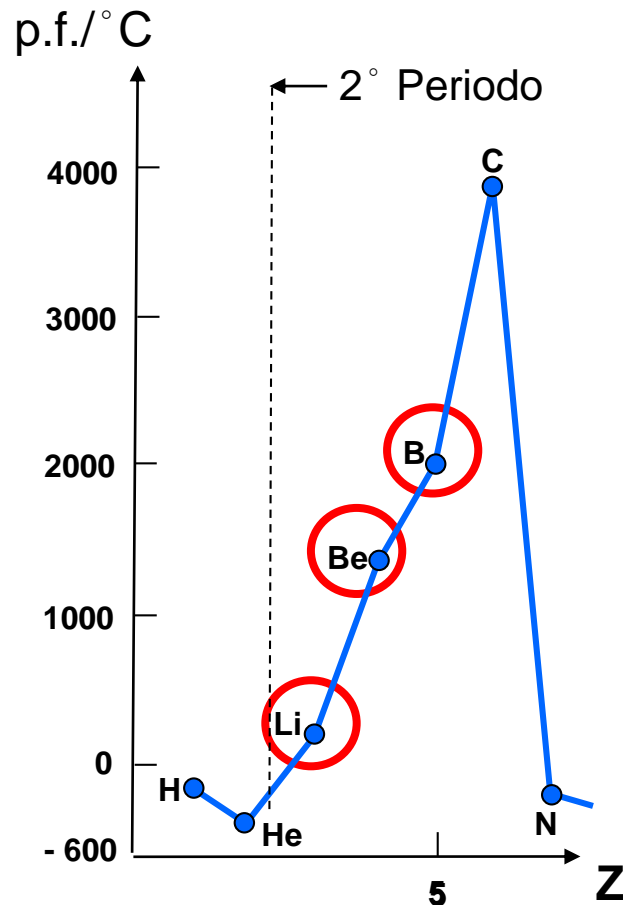
Struttura degli Elementi in Fase Solida



Andamento Periodico nei Punti di Fusione (2)

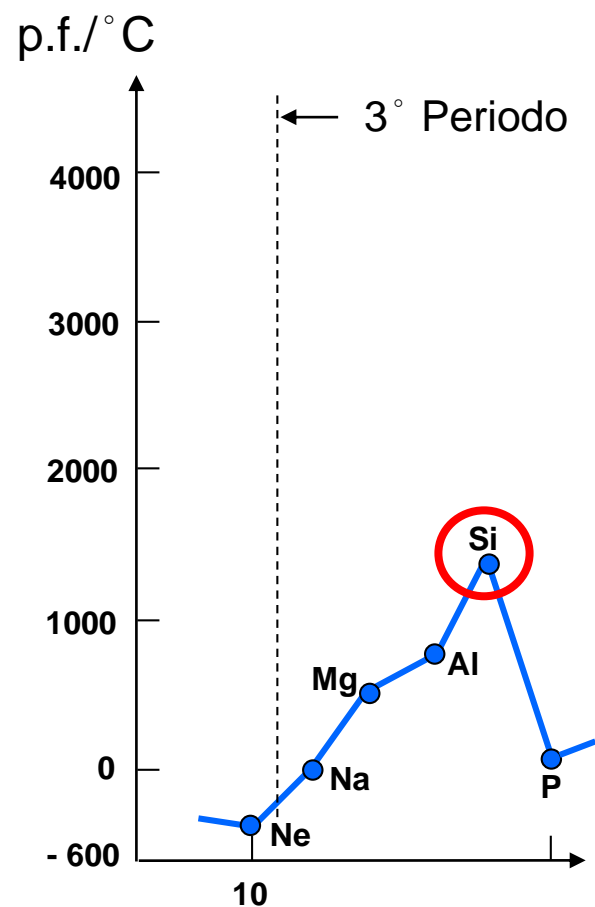
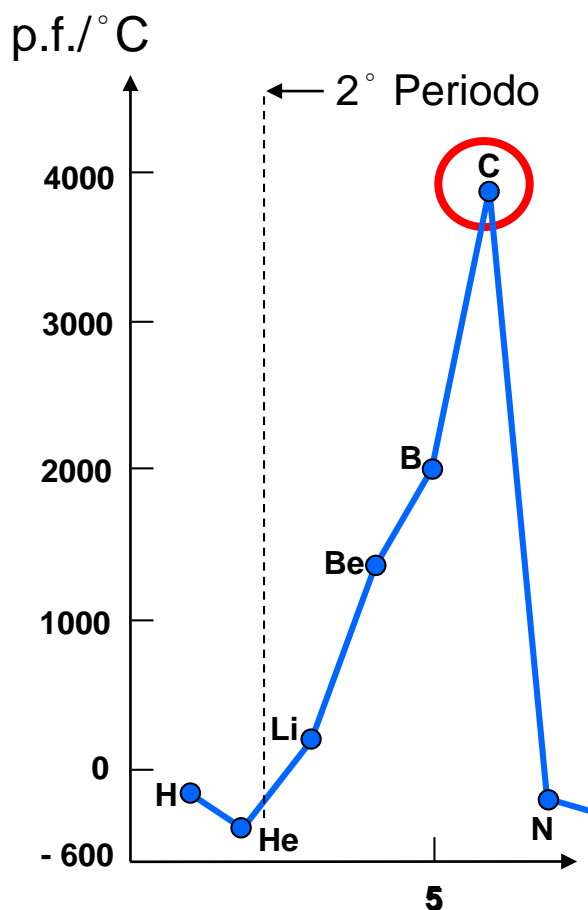
a) Gruppi IA (1) IIA (2) e Gruppo IIIA (14)

- Gli elementi dei Gruppo IA, IIA e IIIA hanno strutture polimeriche.
- La fusione degli elementi dal Gruppo IA al Gruppo IIIA porta a rompere questi legami polimerici.
- La tendenza a formare legami polimerici più forti aumenta dal Gruppo IA al Gruppo IIIA all'aumentare degli elettroni di valenza.
- I punti di fusione così aumentano andando dal Gruppo IA al IIIA.



Andamento Periodico nei Punti di Fusione (3)

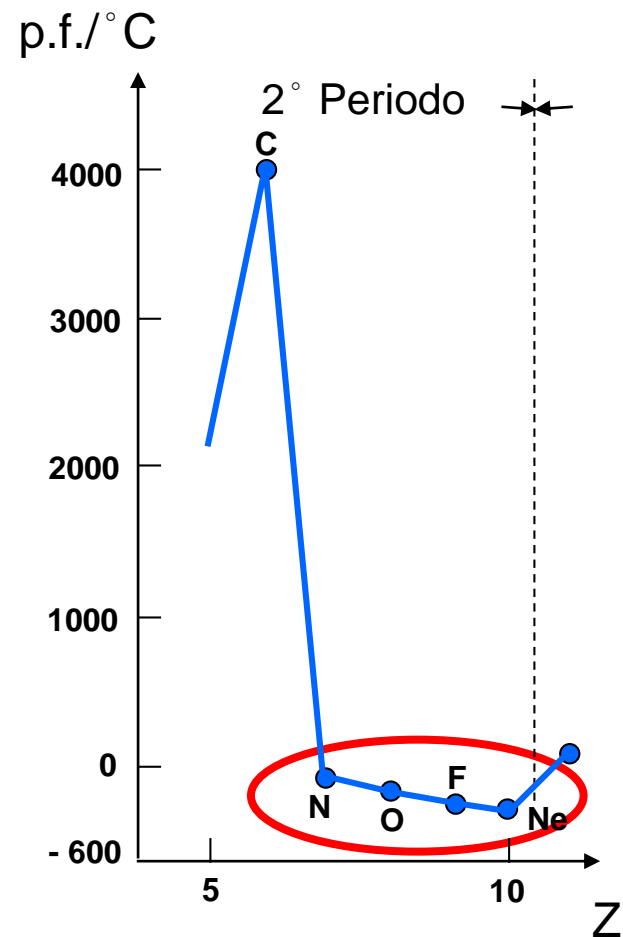
- Gli elementi del IV (15) gruppo, formando 4 forti legami covalenti, hanno p.f. elevati.



Andamento Periodico nei Punti di Fusione (4)

c) Dal Gruppo VA (15) allo 0 (18)

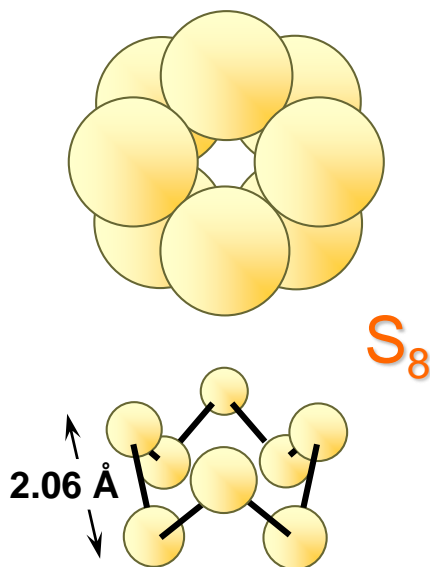
- Gli elementi dal Gruppo VA allo 0 hanno semplici strutture molecolari.
- La fusione di questi elementi implica la rottura di deboli forze di van der Waals tra le molecole.
- La dimensione molecolare diminuisce dal gruppo VA (15) a 0 (18).
- I punti di fusione diminuiscono al diminuire di tali forze.



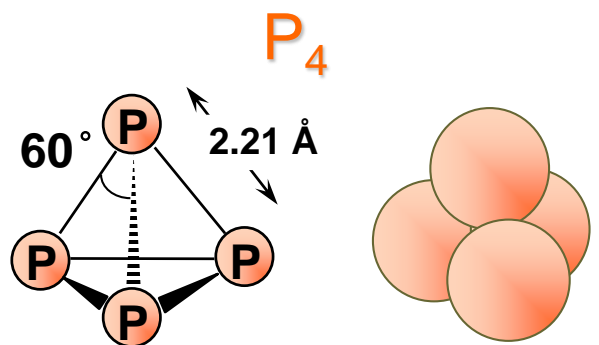
Andamento Periodico nei Punti di Fusione (5)

c) Dal Gruppo VA (16) allo 0 (18)

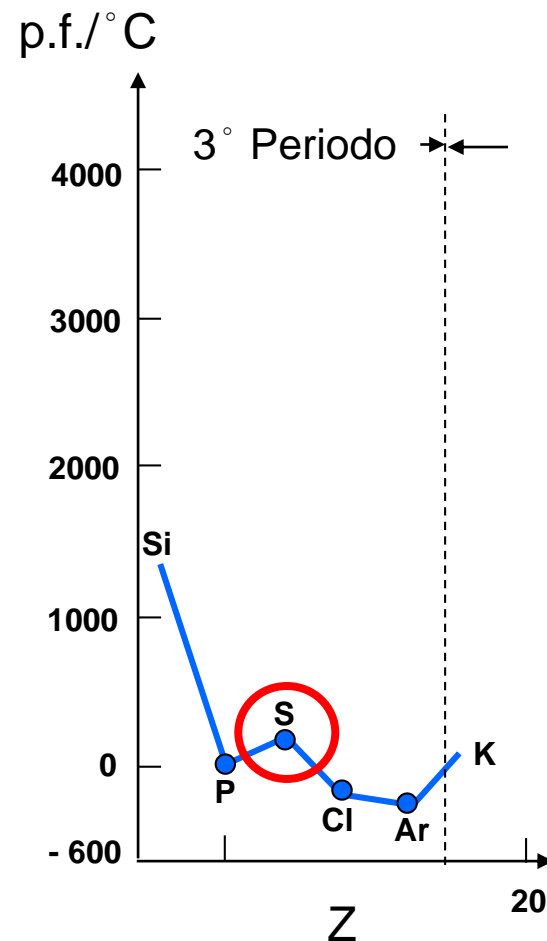
- Lo zolfo presenta un p.f. superiore a quello del fosforo.
- Lo zolfo ha dimensioni molecolari superiori a quelle del fosforo.



molecola di zolfo



molecola di fosforo



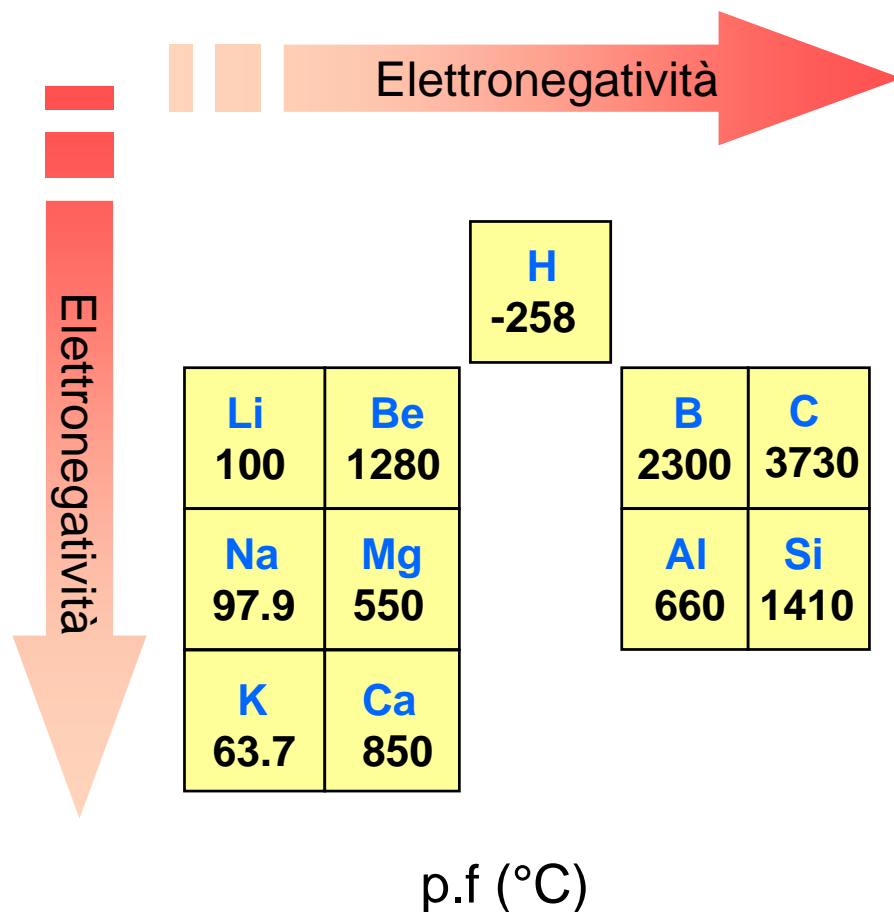
Andamento Periodico nei Punti di Fusione

d) Lungo I Gruppi IA/IIA/IIIA

- La dimensione dell'atomo aumenta e gli elettroni sono meno attratti dai nuclei.
- Nel gruppo si indeboliscono i legami tra gli atomi e i p.f. degli elementi diminuiscono.

e) Lungo il gruppo IVA (15)

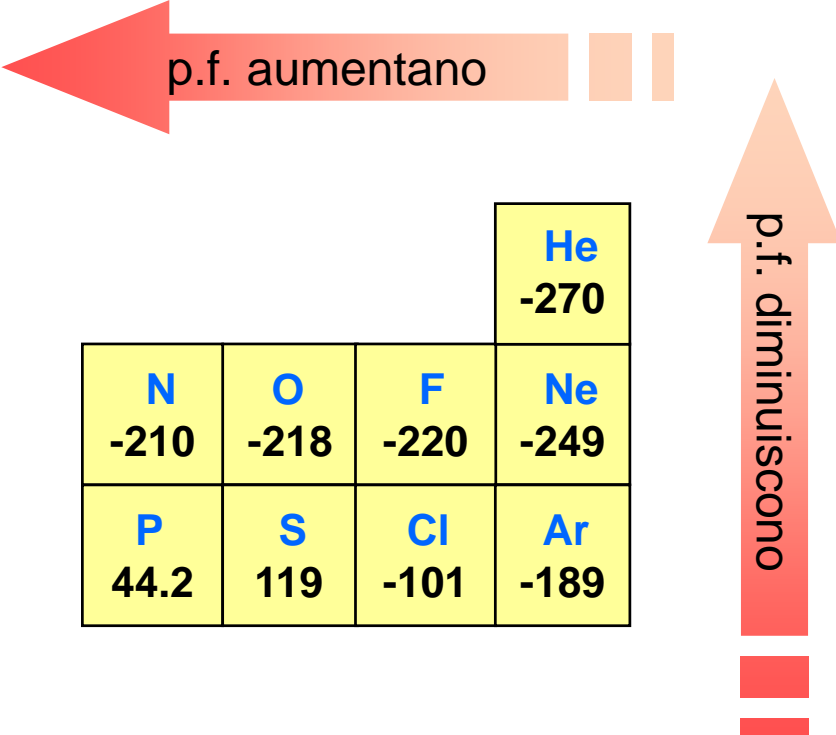
- All'aumentare della raggio atomico, la sovrapposizione degli orbitali diminuisce.
- Lungo il gruppo il legame covalente si indebolisce e i p.f. diminuiscono.



Andamento Periodico nei Punti di Fusione

f) Lungo i Gruppi VA/VIA/VIIA/0

- La dimensione delle molecole / atomi aumenta nel gruppo.
- L'entità delle forze di van der Waals aumenta scendendo lungo il gruppo (cresce la polarizzabilità).
- I p.f. **aumentano** scendendo nel gruppo.



			He -270
N -210	O -218	F -220	Ne -249
P 44.2	S 119	Cl -101	Ar -189

p.f. (°C)

Idruri degli Elementi (dal Li al Cl)

- Il Legame dell'idruro varia lungo il periodo nella sequenza:

Periodo 2	LiH	BeH₂ B₂H₆	CH₄ NH₃ H₂O HF
Periodo 3	NaH	MgH₂ AlH₃	SiH₄ PH₃ H₂S HCl
	Idruri ionici	Idruri covalenti con un certo carattere ionico	Idruri tipicamente covalenti
	$(\text{Li}^+ \text{H}^-)_n$		$\{\delta^+\text{H} - \text{Cl}^{\delta-}\}$
	Solido ionico		Molecola covalente-polare



Idruri Binari degli Elementi

Allred-Rochow Electronegativity Ref: Huheey, J.E. Inorganic Chemistry ; Harper & Row: New York, 1983

Idruri ionici
 Idruri polimerici covalenti
 Idruri covalenti
 Idruri metallici

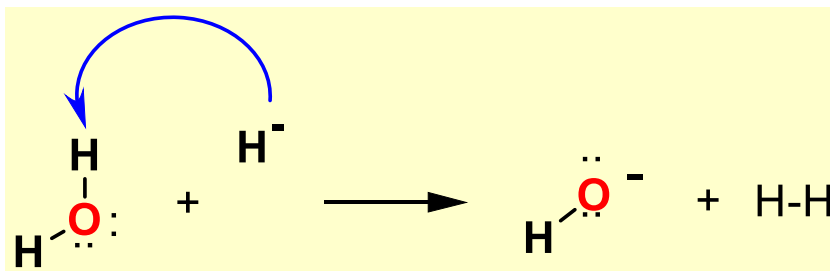
1	2											13	14	15	16	17	18	
H 2.20																		He
LiH 0.97	BeH ₂ 1.47											BH ₃ 2.01	CH ₄ 2.50	NH ₃ 3.07	H ₂ O 3.50	HF 4.10	Ne	
NaH 1.01	MgH ₂ 1.23											AlH ₃ 1.47	SiH ₄ 1.74	PH ₃ 2.06	H ₂ S 2.44	HCl 2.83	Ar	
KH 0.91	CaH ₂ 1.04	ScH ₂ 1.20	TiH ₂ 1.32	VH VH ₂ 1.45	CrH (CrH ₂) 1.56	Mn 1.60	Fe 1.64	Co 1.70	NiH ₂ 1.75	CuH 1.75	ZnH ₂ 1.66	(GaH ₃) 1.82	GeH ₄ 2.02	AsH ₃ 2.20	H ₂ Se 2.48	HBr 2.74	Kr	
RbH 0.89	SrH ₂ 0.99	YH ₂ YH ₃ 1.11	ZrH ₂ 1.22	(NbH ₂) 1.23	Mo 1.30	Tc 1.36	Ru 1.42	Rh 1.45	PdH ₂ 1.35	Ag 1.42	(CdH ₂) 1.46	(InH ₃) 1.49	SnH ₄ 1.72	SbH ₃ 1.82	H ₂ Tc 2.01	HI 2.21	Xe	
CsH 0.86	BaH ₂ 0.97	LaH ₂ LaH ₃ 1.08	HfH ₂ 1.23	TaH 1.33	W 1.40	Re 1.46	Os 1.52	Ir 1.55	Pt 1.44	(AuH ₃) 1.42	(HgH ₂) 1.44	(TlH ₃) 1.44	PbH ₄ 1.55	BiH ₃ 1.87	H ₂ Po 1.76	HA 1.90	Rn	
Fr	Ra	AcH ₂ 1.00																

CeH ₃ 1.06	PrH ₂ PrH ₃ 1.07	NdH ₂ NdH ₃ 1.07	Pm 1.07	SmH ₂ SmH ₃ 1.07	EuH ₂ 1.01	GdH ₂ GdH ₃ 1.11	TbH ₂ TbH ₃ 1.10	DyH ₂ DyH ₃ 1.10	HoH ₂ HoH ₃ 1.10	ErH ₂ ErH ₃ 1.11	TmH ₂ TmH ₃ 1.11	(YbH ₂) YbH ₃ 1.06	LuH ₂ LuH ₃ 1.14
ThH ₂ 1.11	PaH ₂ 1.14	UH ₃ 1.22	NpH ₂ NpH ₃ 1.22	PuH ₂ PuH ₃ 1.22	AmH ₂ AmH ₃ 1.2	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Idruri degli Elementi (dal Li al Cl)

1. Idruri Ionici

- Sono tutti gli elementi dei gruppi IA e IIA.
- Si sciolgono in acqua formando ioni $\text{H}^-(\text{aq})$ che, essendo basi forti, reagiscono con l'acqua:



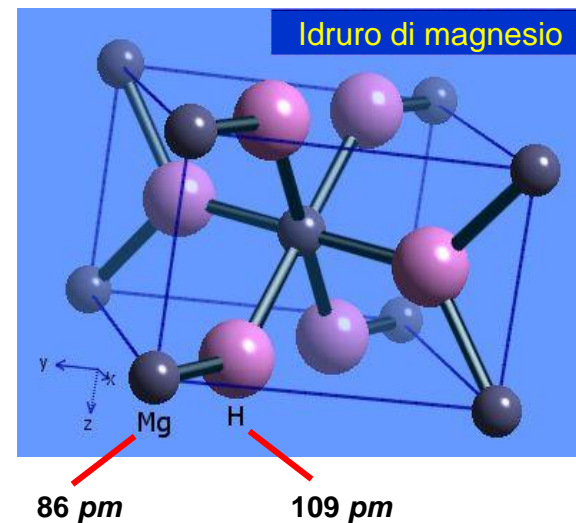
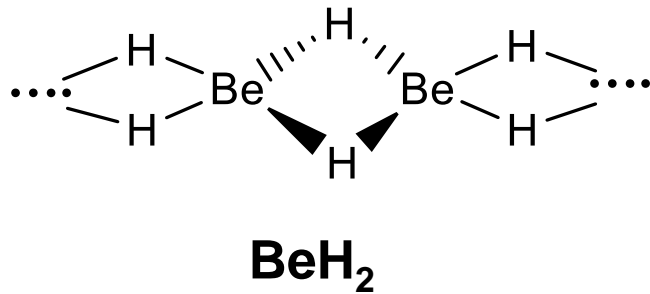
- Si libera idrogeno gassoso esplosivo all'aria:



Idruri degli Elementi (dal Li al Cl) (2)

2. Idruri covalenti con poco carattere ionico

- Essi sono **BeH₂**, **MgH₂**, **AlH₃** e **B₂H₆**.
- L'alta percentuale di covalenza in BeH₂ genera strutture molecolari polimeriche:



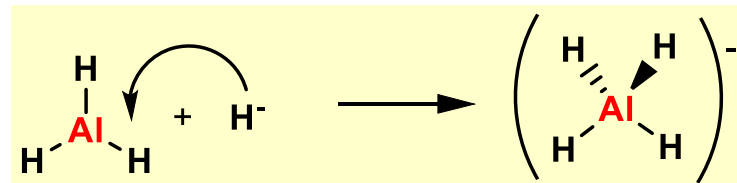
Idruri degli Elementi (dal Li al Cl) (3)

2. Idruri covalenti con poco carattere ionico

- Reagiscono con l'acqua a formare idrogeno gas ed i corrispondenti idrossidi.



- La soluzione formata è meno basica di quella ottenuta dagli idruri del Gruppo IA essendo questi idrossidi meno solubili.
- Sono in grado di aggiungere gli idruri salini, possedendo atomi acidi secondo Lewis (dotati di orbitali vuoti), e forniscono così idruri ternari ionici più complessi:

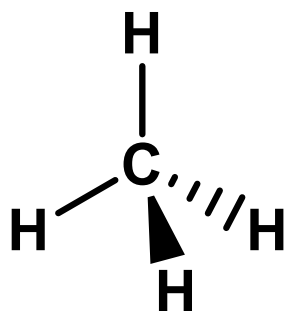




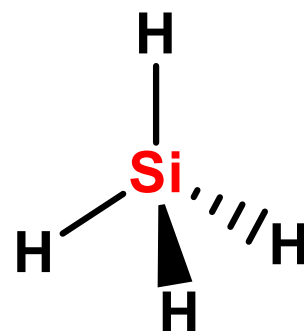
Idruri degli Elementi (dal Li al Cl) (4)

3. Idruri covalenti

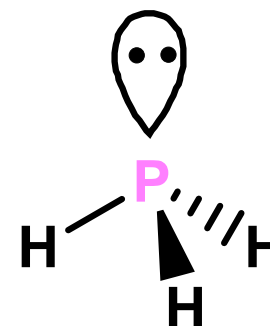
- Essi sono CH_4 , SiH_4 e PH_3 , le tre molecole sono spaziali, a geometria tetraedrica i primi due e piramidale la terza ($\alpha \approx 90^\circ$)



CH_4
(metano)



SiH_4
(silano)



$:\text{P}\text{H}_3$
(fosfano IUPAC)
(fosfina Nom Com.)



Idruri degli Elementi (dal Li al Cl) (5)

3. Idruri covalenti

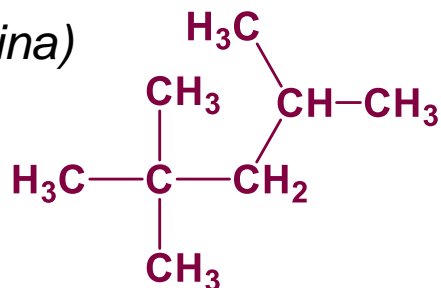
(a) Idruri del Carbonio (Idrocarburi)

- A seguito della forza dei legami C–C, C=C e C≡C, gli idruri del carbonio costituiscono ampie classi, p. es. alcani, alcheni e alchini, oltre che composti aromatici, benzene, ecc..
- Gli idrocarburi non reagiscono con l'acqua perché presentano bassa polarità e polarizzabilità.

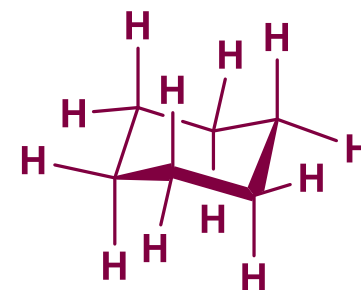
(costituenti benzina)



Eptano
(N. ottano 0)



2,2,4-trimetilpentano
(N. ottano 100)



Cicloesano



Idruri degli Elementi (dal Li al Cl) (6)

3. Idruri covalenti

(b) Idruri del silicio (silani)

- Il silano reagisce con l'H₂O formando H₂(g):



Ciò è dovuto alla maggior forza del legame Si–O rispetto a Si–H.

(c) Idruro di fosforo (fosfano o fosfina)

- Non reagisce con l'acqua ed è solo lievemente solubile in acqua.
- E' meno basica e meno piramidale dell'ammoniaca.
- E' un forte legante per metalli di transizione in bassi stati di valenza.



Idruri degli Elementi (dal Li al Cl) (7)

4. Idruri covalenti polari

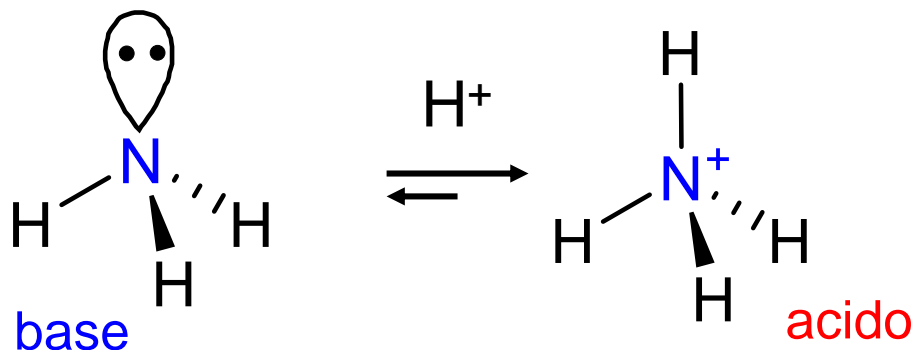
- Essi sono NH_3 , H_2O , H_2O_2 , H_2S , HF e HCl .
- I legami covalenti in queste molecole sono polari per la differenza in elettronegatività.

(a) Ammoniaca (NH_3)

- E' una base debole e reagisce parzialmente con l'acqua per formare ioni idrossido:



(base debole)

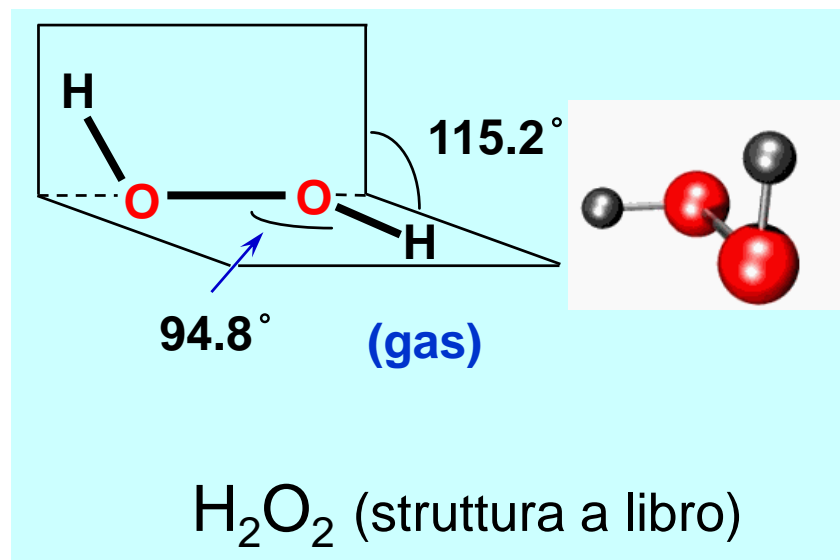
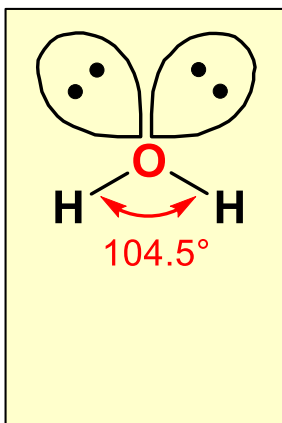


Idruri degli Elementi (dal Li al Cl) (8)

4. Idruri covalenti polari

(b) Idruri dell'ossigeno

– sono l'acqua e il perossido di idrogeno:





Idruri degli Elementi (dal Li al Cl) (9)

4. Idruri covalenti polari

(a) Idruri dell'ossigeno

- l'acqua subisce auto ionizzazione:



- H_2O_2 è instabile per il debole legame O–O e si decompone spontaneamente (se non inibita) a temperatura ambiente:



- $\text{H}_2\text{O}_2(aq)$ è debolmente acida in acqua:





Idruri degli Elementi (dal Li al Cl) (11)

4. Idruri covalenti polari

(c) Acido cloridrico e acido fluoridrico:

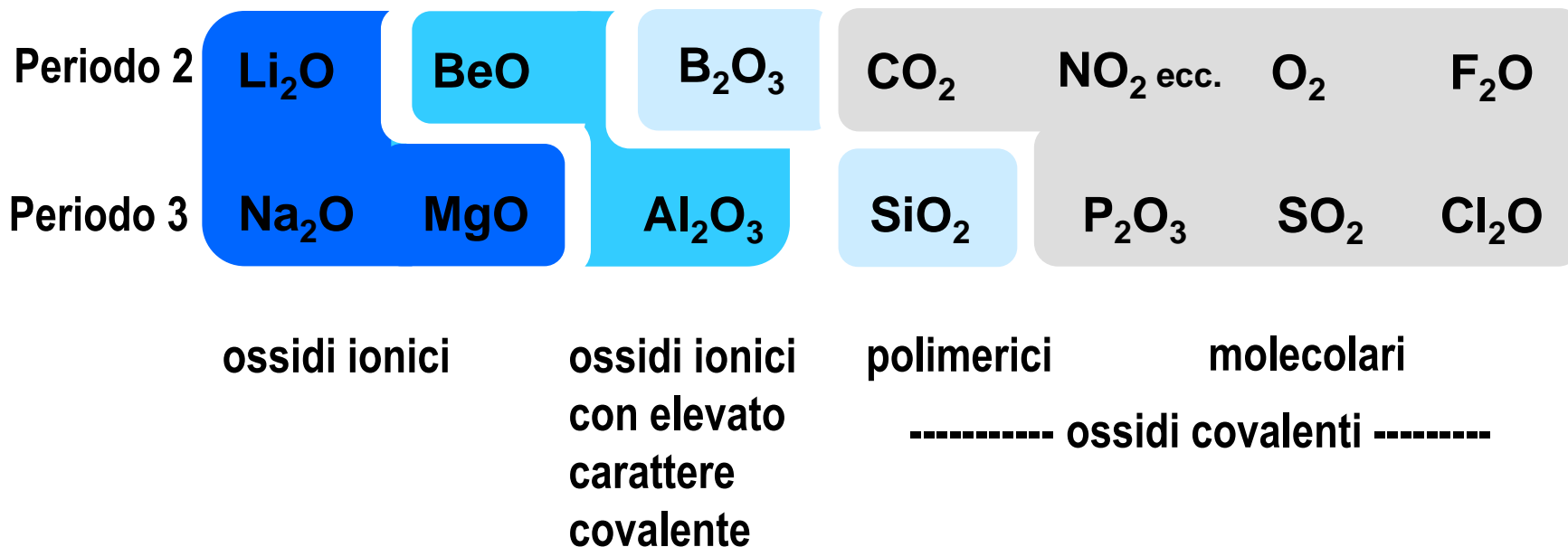


- HCl è più acido di H₂S a seguito della maggiore differenza in elettronegatività tra H e Cl che tra H e S.
- HF è un acido più debole di HCl per via della maggiore forza del legame H-F e per i più forti legami ad idrogeno con le molecole di H₂O.
- HF liquido (p. eb. 20 °C) puro è un forte agente protonante (superacido) e si lega con anioni tramite forti legami ad idrogeno (per esempio $\text{F}^- + \text{HF} \rightarrow \text{HF}_2^-$).



Ossidi degli Elementi (dal Li al Cl)

– Il legame negli ossidi varia nel periodo nella sequenza:



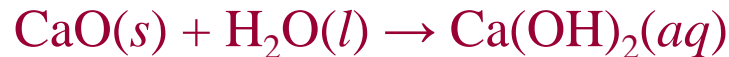
Ossidi degli Elementi (dal Li al Cl) (2)

Ossido di elementi 2° Periodo	Li_2O	BeO	B_2O_3	CO CO_2	N_2O NO NO_2 N_2O_4 N_2O_5	O_2 O_3	OF_2
Natura dei legami negli ossidi	Ionico	Ionico con carattere covalente	Covalenti				
Ossido di elementi 3° Periodo	Na_2O Na_2O_2	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_4O_6 P_4O_{10}	SO_2 SO_3	Cl_2O ... Cl_2O_7
Natura dei legami negli ossidi	Ionico		Ionico con carattere covalente	Covalente polimerico	Covalenti		



Ossidi degli Elementi (dal Li al Cl) (3)

1. Ossidi ionici :



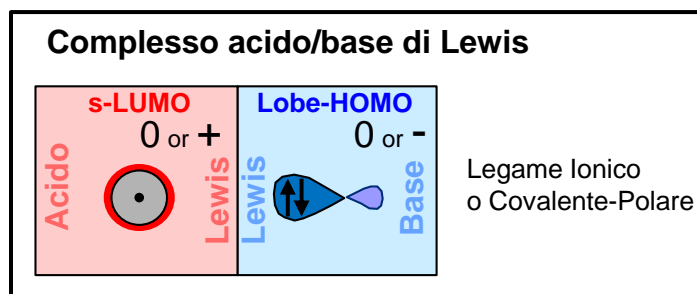
- $\text{MgO}(s)$ reagisce molto lentamente con l'acqua per l'elevata energia reticolare del $\text{MgO}(s)$ e si scioglie solo parzialmente in acqua.
- $\text{CaO}(s)$ reagisce più velocemente con l'acqua perché più solubile e fornisce un idrossido un poco più solubile. La reazione tra $\text{CaO}(s)$ e H_2O è fortemente esotermica!

Ossidi degli Elementi (dal Li al Cl) (4)

2. Ossidi ionici con alto carattere covalente

- Sono BeO e Al₂O₃.
- non reagiscono con l'acqua.
- sono noti per le proprietà di essere anfoteri potendo reagire sia da acidi che da basi.

Berillio:



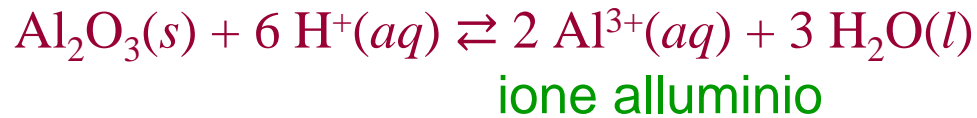
ione berillato
(complesso anionico)



Ossidi degli Elementi (dal Li al Cl) (5)

2. Ossidi Ionici con alto carattere covalente

Alluminio: è tipicamente anfotero

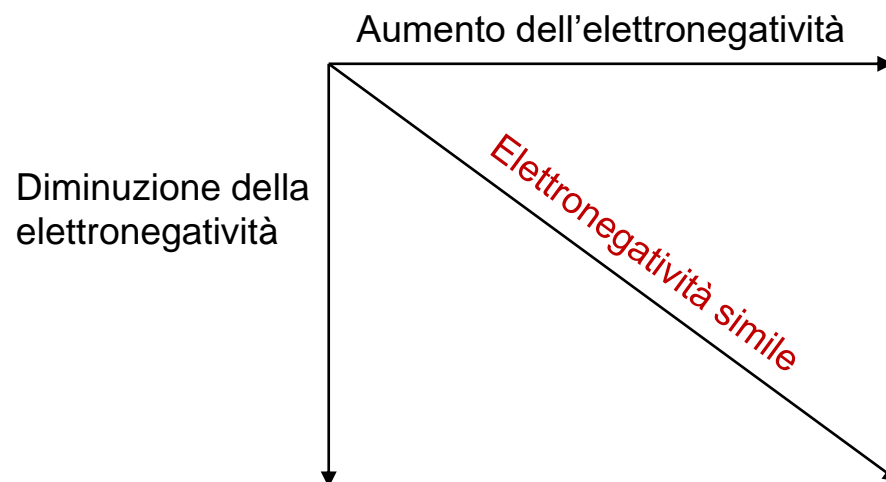
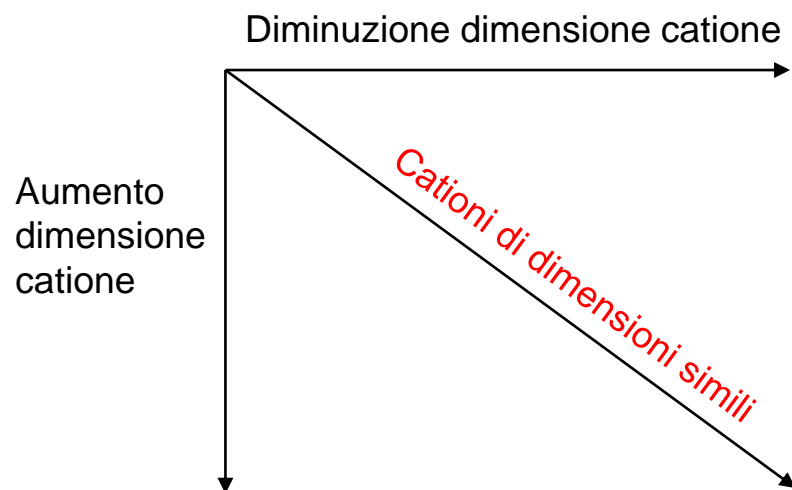


- Be e Al non sono nello stesso gruppo ma i loro ossidi hanno chimica simile (però il boro non forma ioni B^{3+} per le piccole dimensioni del catione corrispondenti ad un elevato I.P.).
- Questo effetto è noto come **relazione diagonale** (dipende dal raggio atomico molto simile).
- La **struttura** degli ossidi è **polimerica** ma mentre l'ossido di boro tende a dare vetri, l'ossido di alluminio cristallizza bene (gemme).

Ossidi degli Elementi (dal Li al Cl) (6)

2. Ossidi Ionici con alto carattere covalente

- **La relazione diagonale** caratterizza gli elementi in posizione diagonale nella Tabella Periodica aventi simile dimensione ed elettronegatività.





Ossidi degli Elementi (dal Li al Cl) (7)

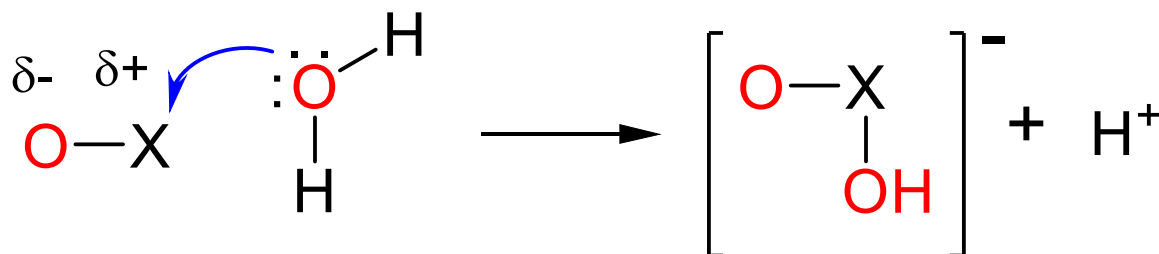
3. Ossidi covalenti

- Oltre a B_2O_3 sono ossidi covalenti tutti quelli degli elementi dei Gruppi IVA, VA, VIA e VIIA.
- Gruppo IVA: $CO(g)$, $CO_2(g)$ e $SiO_2(s)$
- Gruppo VA: $NO(g)$, $NO_2(g)$, $N_2O_4(g)$, $N_2O_3(g)$, $N_2O_5(g)$, $N_2O(g)$, $P_2O_3(s)$, $P_4O_6(s)$, $P_2O_5(s)$, $P_4O_{10}(s)$
- Gruppo VIA: $O_2(g)$, $O_3(g)$, $SO_2(g)$, $SO_3(g)$
- Gruppo VIIA: $F_2O(g)$, $Cl_2O(g)$, $ClO_2(g)$, $Cl_2O_6(g)/(l)$, $Cl_2O_7(g)/(l)$

Ossidi degli Elementi (dal Li al Cl) (8)

3. Ossidi covalenti

- L'atomo elettronegativo O degli ossidi covalenti attira gli elettroni di legame a se e l'elemento legato tende ad assumere una parziale carica positiva.
- Nella reazione con H_2O , l'atomo più positivo può così accettare elettroni dall'atomo di ossigeno della molecola dell'acqua.
- Si libera un protone e l'ossido covalente si scioglie in acqua a formare un acido.



Ossidi degli Elementi (dal Li al Cl) (9)

3. Ossidi covalenti

a) $B_2O_3(s)$ struttura polimerica

- Reagisce con l'acqua per dare acido borico (che come solido ha forti legami ad idrogeno (reticolo planare)):

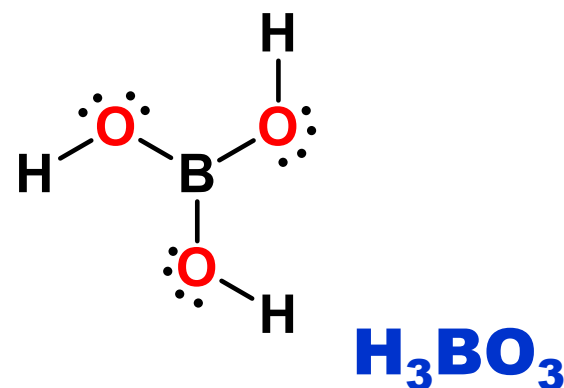
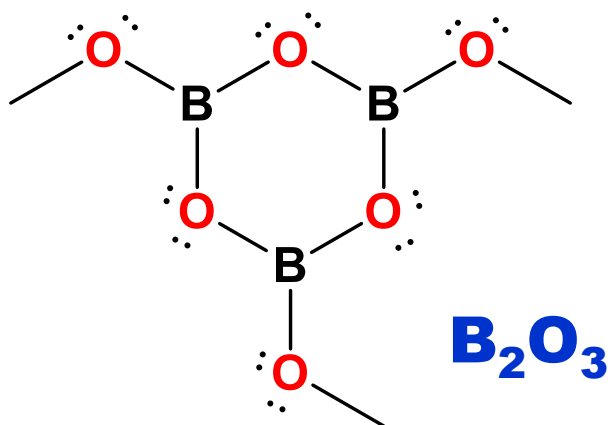


- L'acido borico è un acido molto debole ($K_a = 5.8 \times 10^{-10}$):



Planare trigonale

Tetraedrico



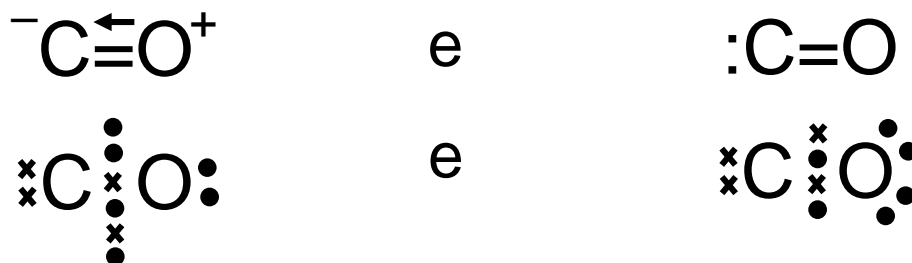


Ossidi degli Elementi (dal Li al Cl) (10)

3. Ossidi covalenti

– $\text{CO}(g)$ e $\text{CO}_2(g)$

– $\text{CO}(g)$: E' composto neutro e insolubile in acqua. Struttura: legame tra doppio e triplo. Isoelettronico con N_2 ($:\text{N}\equiv\text{N}:$)



– $\text{CO}_2(g)$:

– È di natura acida e reagisce con H_2O formando acido carbonico



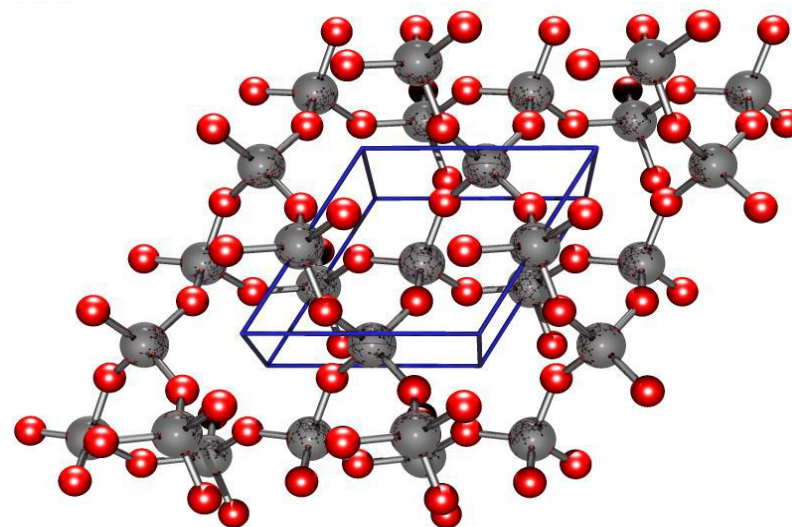
– L'acido carbonico è un acido debole biprotico:



3. Ossidi covalenti

a) $\text{SiO}_2(s)$

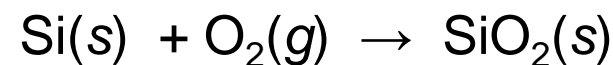
- Si tratta di una struttura covalente polimerica con elevata energia reticolare per cui reagisce poco e lentamente con l'acqua.
- Esiste in molte forme allotropiche diverse in funzione di temperatura e pressione – forma vetrosa
- Si scioglie in basi dando ioni silicato (SiO_4^{4-}) che tendono a polimerizzare per dare polianioni silicato costituenti delle rocce.



Grigio: Silicio

Rosso: ossigeno

Blu: cella elementare





Ossidi degli Elementi (dal Li al Cl) (12)

3. Ossidi covalenti

a) $\text{N}_2\text{O}(g)$

- E' neutro e insolubile in acqua.



e) $\text{NO}(g)$

- E' neutro, **paramagnetico** e insolubile in acqua. Ordine di legame 2.5 – simile all'ossigeno.

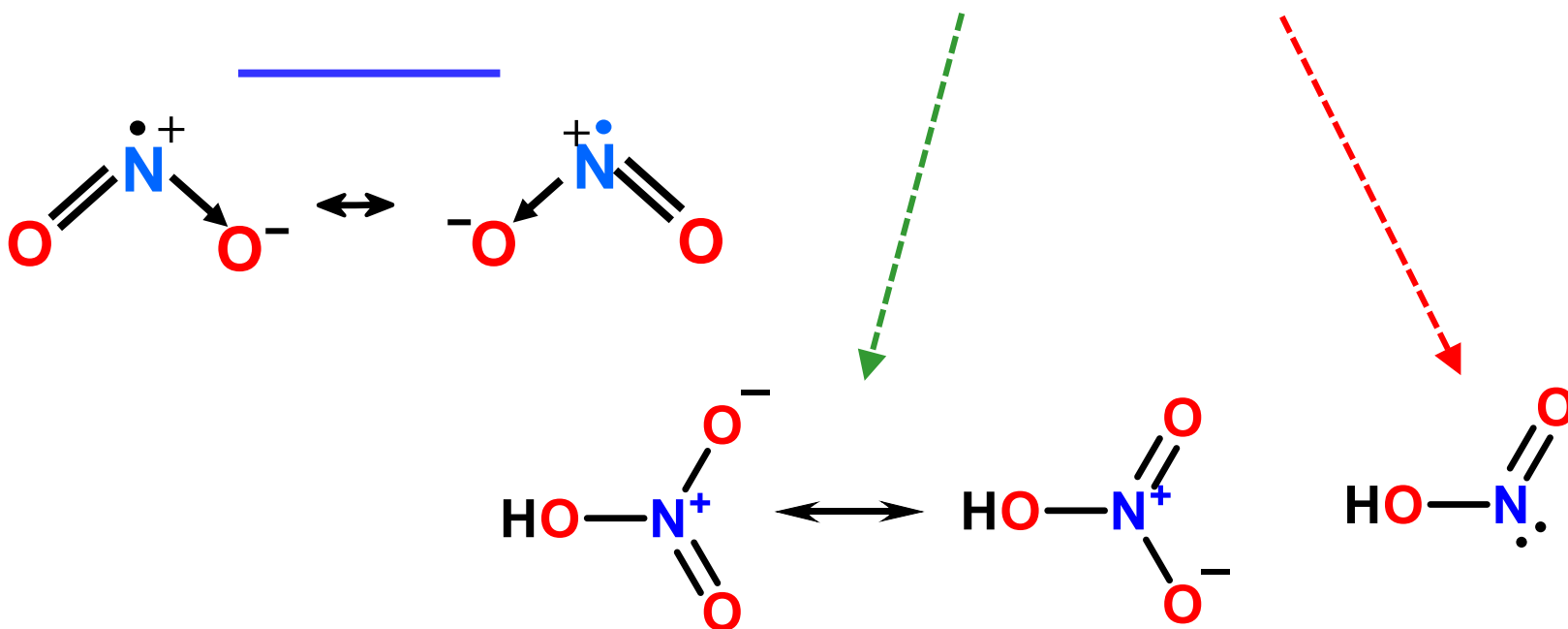


Ossidi degli Elementi (dal Li al Cl) (13)

3. Ossidi covalenti

a) $\text{NO}_2(g)$

- E' **paramagnetico**. Si scioglie in acqua disproporzionandosi per formare acido nitrico(V) e acido nitrico(III) [acido nitroso]:

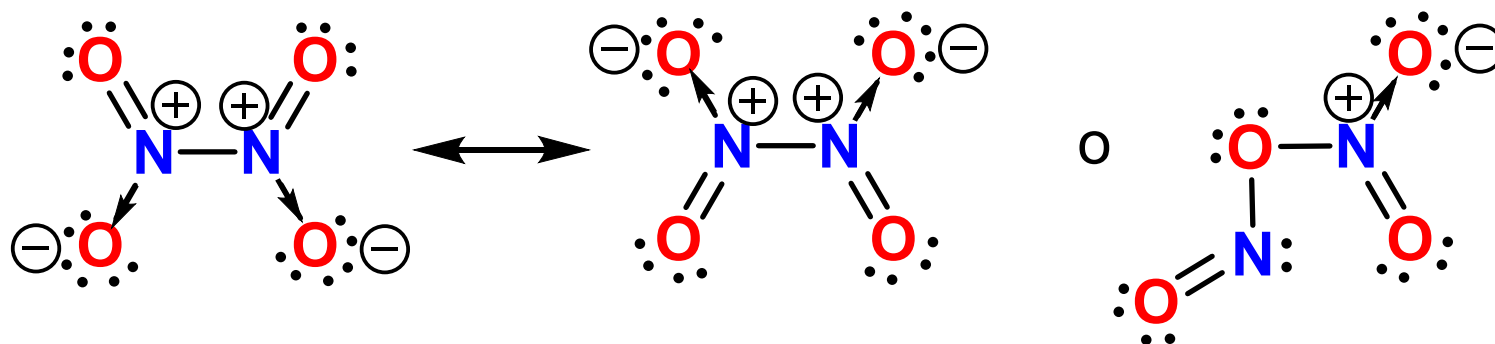


Ossidi degli Elementi (dal Li al Cl) (14)

3. Ossidi covalenti



– E' il dimero della molecola $\text{NO}_2(g)$



– E' lui che sciogliendosi in acqua disproporciona formando acido nitrico(V) e acido nitrico(III) [acido nitroso] :



Reazione di disproporzione



Ossidi degli Elementi (dal Li al Cl) (15)

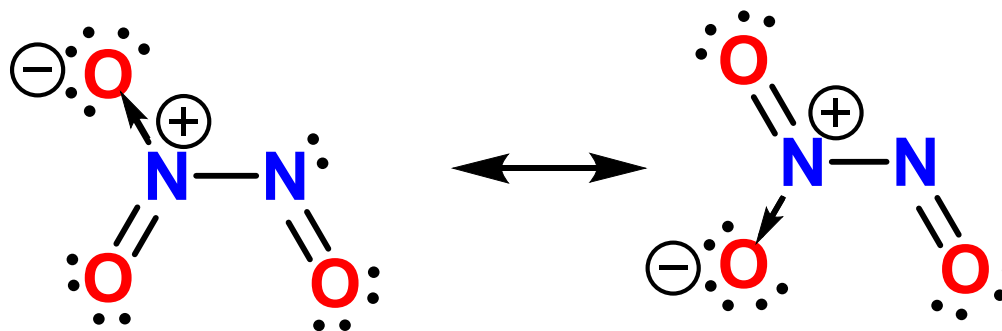
3. Ossidi covalenti

a) $\text{N}_2\text{O}_3(g)$

- Si scioglie in acqua e forma acido nitrico(III) [acido nitroso].



- La struttura di $\text{N}_2\text{O}_3(g)$ è:



Ossidi degli Elementi (dal Li al Cl) (16)

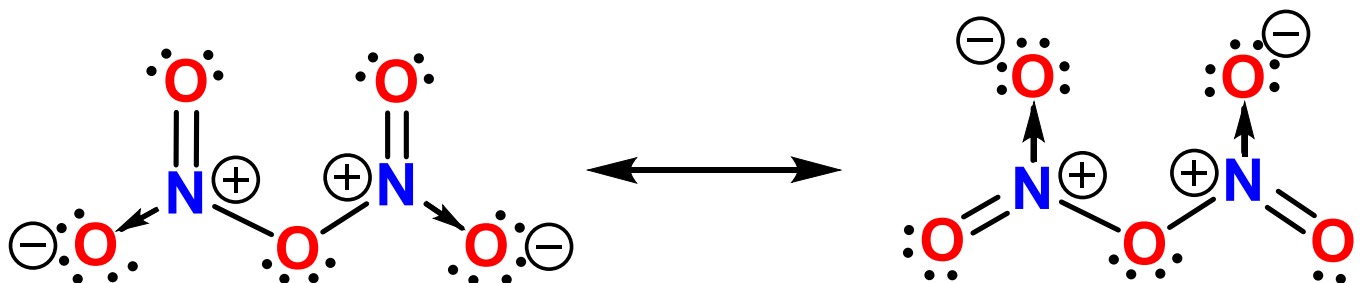
3. Ossidi covalenti



- Si scioglie in acqua formando acido nitrico(V):



- La struttura di $\text{N}_2\text{O}_5(\text{s})$ è:

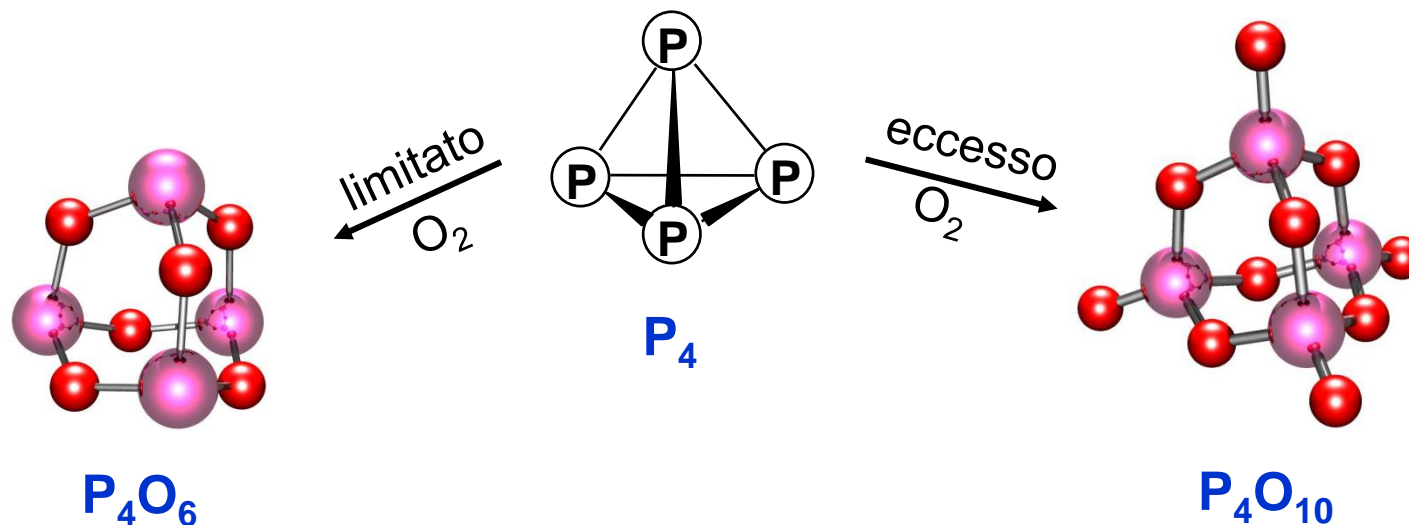


Ossidi degli Elementi (dal Li al Cl) (17)

3. Ossidi covalenti

a) $P_2O_3(s) / P_4O_6(s)$ e $P_2O_5(s) / P_4O_{10}(s)$

- Si preparano per riscaldamento del fosforo in presenza di ossigeno:

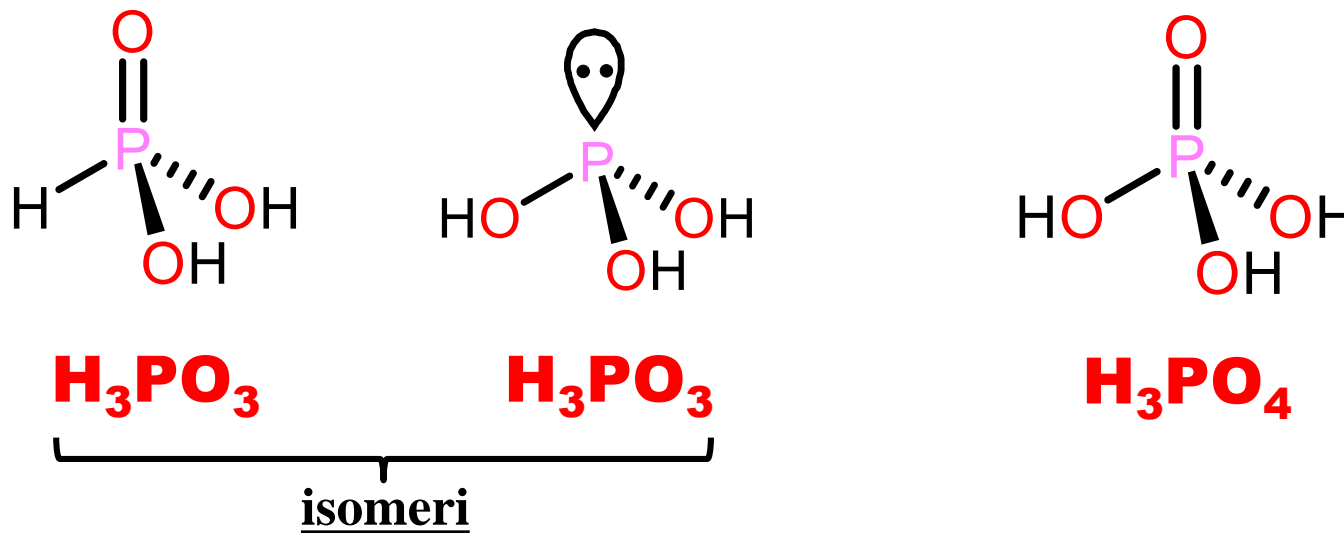


Ossidi degli Elementi (dal Li al Cl) (18)

3. Ossidi covalenti

a) $P_2O_3(s)$ / $P_4O_6(s)$ e $P_2O_5(s)$ / $P_4O_{10}(s)$

– $P_2O_3(s)$ / $P_4O_{10}(s)$ reagiscono con acqua formando, rispettivamente, acido fosforico(III) / fosforico(V) :



Ossidi degli Elementi (dal Li al Cl) (19)

3. Ossidi covalenti

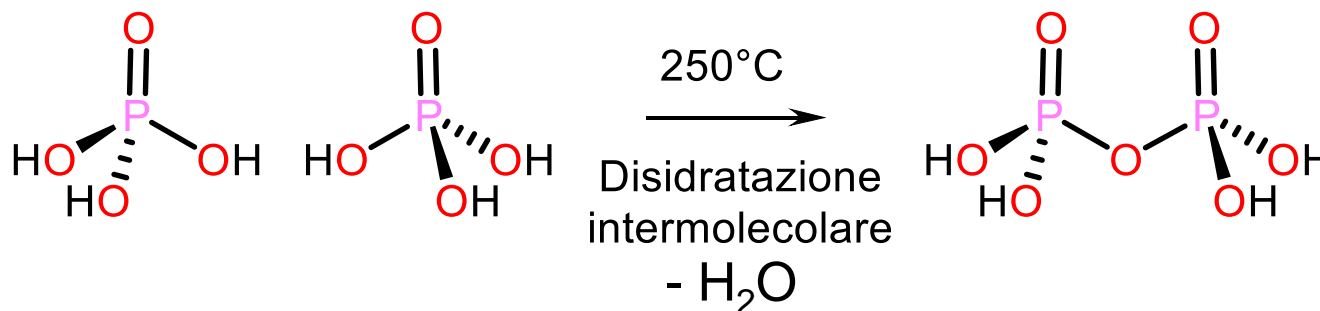
a) $P_2O_3(s)$ / $P_4O_6(s)$ e $P_4O_{10}(s)$

– $P_4O_{10}(s)$ reagisce con l'acqua a formare acido fosforico(V)



(acido triprotico)

– Sopra i 250 °C, due molecole di acido fosforico(V) si legano a dare una molecola (ac. difosforico) con eliminazione di acqua:





Ossidi degli Elementi (dal Li al Cl) (20)

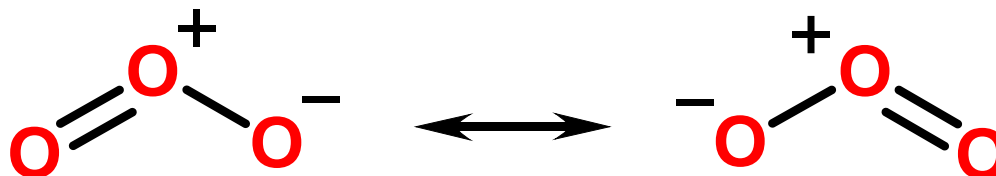
3. Ossidi covalenti

a) $O_2(g)$ e $O_3(g)$

- Sono neutri e non reagiscono con l'acqua. L'ossigeno O_2 è una molecola paramagnetica (2 elettroni spaiati), mentre l'ozono O_3 è una molecola diamagnetica (0 elettroni spaiati)
- $O_2(g)$ e $O_3(g)$ si interconvertono nell'atmosfera terrestre



- La struttura di $O_3(g)$ è un ibrido di risonanza:



Ossidi degli Elementi (dal Li al Cl) (21)

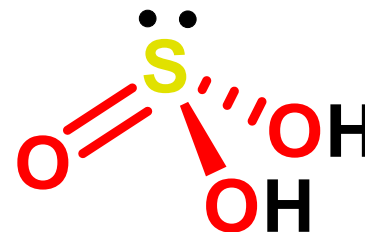
3. Ossidi covalenti

a) $\text{SO}_2(g)$

- Il biossido di zolfo si scioglie in acqua per formare l'acido solforico(IV) (acido solforoso):



- L'acido solforico(IV) (acido solforoso) si dissocia in acqua a dare anioni idrogenosolfito e solfito:





Ossidi degli Elementi (dal Li al Cl) (22)

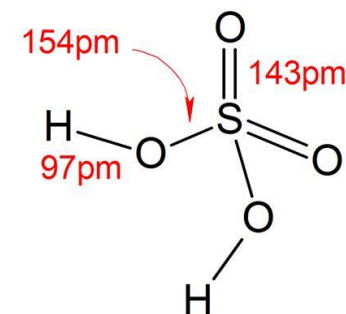
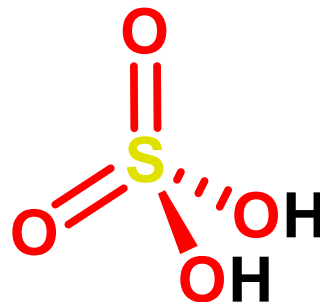
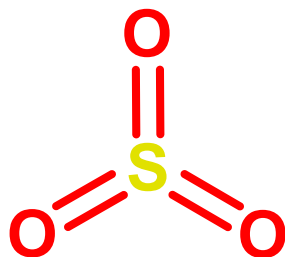
3. Ossidi covalenti

a) $\text{SO}_3(g)$

- E' un ossido acido molto forte. Forma complessi con tutte le basi. Si scioglie in acqua per formare acido solforico(VI):



- Esiste in varie forme allotropiche, anche polimeriche.
- L'acido solforico(VI) è un acido biprotico forte nella prima dissociazione e medio-forte nella seconda. E' il composto sintetico di maggiore produzione mondiale.



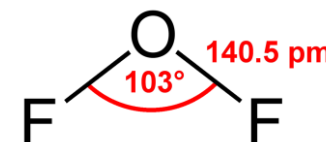


Ossidi degli Elementi (dal Li al Cl) (23)

3. Ossidi covalenti

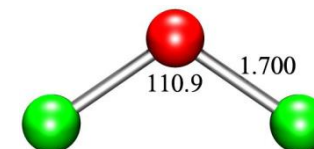
a) $\text{OF}_2(g)$

- L'ossigeno ha N.Ox. positivo. Il difluoruro di ossigeno è neutro e reagisce lentamente con l'acqua:



b) $\text{Cl}_2\text{O}(g)$

- Reagisce con l'acqua a dare l'acido clorico(I) [acido ipocloroso]:

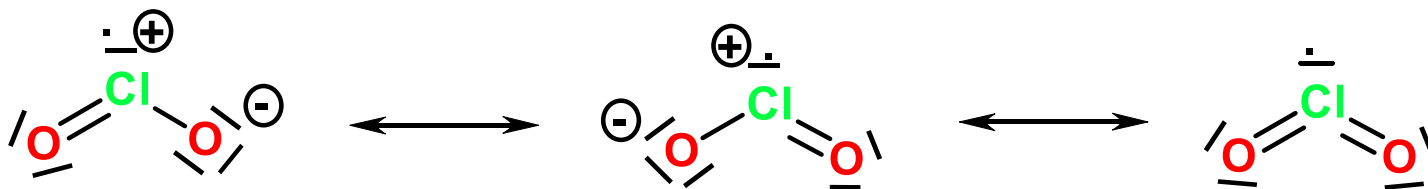
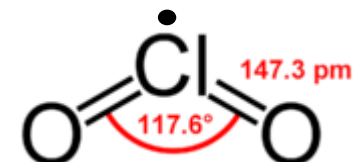


Ossidi degli Elementi (dal Li al Cl) (24)

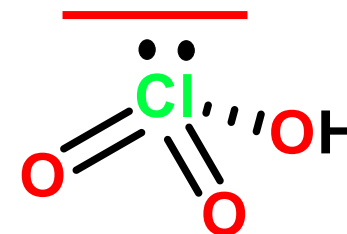
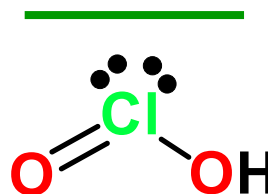
3. Ossidi covalenti

a) $\text{ClO}_2(g)$

- La struttura di $\text{ClO}_2(g)$ è simmetrica:
- La molecola è paramagnetica



- Reagisce con l'acqua disproporzionando per formare l'acido clorico(III) e l'acido clorico(V) :



Ossidi degli Elementi (dal Li al Cl) (25)

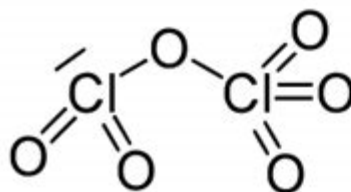
3. Ossidi covalenti

a) $\text{Cl}_2\text{O}_6(g)/(l)$

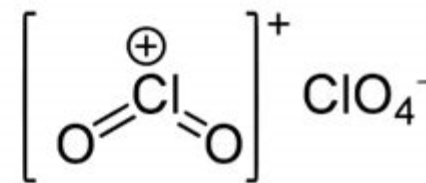
- La struttura di $\text{Cl}_2\text{O}_6(g)/(l)$ non è quella di un dimero con legame Cl-Cl ma di un sale (b), per dissociazione del legame covalente di (a):



- Reagisce con l'acqua a formare l'acido clorico(V) e l'acido clorico(VII) :



(a)



(b)

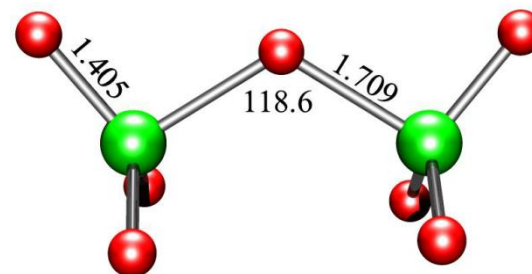


Ossidi degli Elementi (dal Li al Cl) (26)

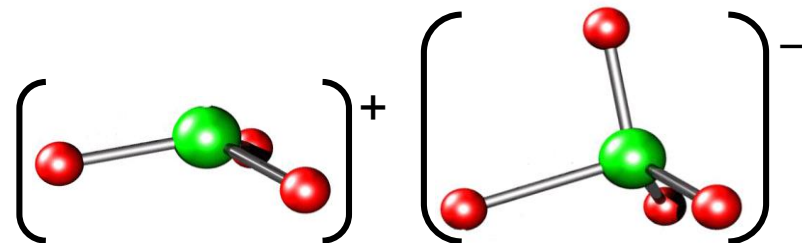
3. Ossidi covalenti



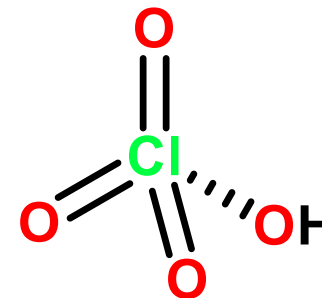
– La struttura del $\text{Cl}_2\text{O}_7(g)/(l)$ è:



– Allo stato solido, Cl_2O_7 è costituito da ioni ClO_3^+ e da ioni ClO_4^- :



– Reagisce con l'acqua per formare l'acido clorico(VII) (acido perclorico):





Comportamento degli Ossidi di Elementi del 2° Periodo in Acqua

Ossidi degli elementi 2° Periodo	Li_2O	BeO	B_2O_3	CO CO_2	N_2O NO NO_2 N_2O_4 N_2O_5	O_2	OF_2
Comportamento degli ossidi in acqua	Reagisce vigorosamente con l'acqua per formare LiOH	Non reagisce con l'acqua	Reagisce con l'acqua per formare H_3BO_3 , che è un acido molto debole	CO: Insolubile in acqua CO₂: Moderatam. solubile in acqua per formare H_2CO_3 , che è un acido debole che si decompone in CO_2	N₂O e NO: Insolubili in acqua NO₂ e N₂O₄: Reagiscono con acqua a formare HNO_2 e HNO_3 N₂O₅: Reagisce con acqua fredda a dare HNO_3	Molto poco solubile in acqua, non reagisce con l'acqua	Idrolizza lent. per formare O_2 e una soluzione acida di HF



Comportamento degli Ossidi di Elementi del 2° Periodo in Acidi Diluiti

Ossidi degli elementi del 2° Periodo	Li_2O	BeO	B_2O_3	CO CO_2	N_2O NO NO_2 N_2O_4 N_2O_5	O_2	OF_2
Comportamento degli ossidi in acidi diluiti	Reagisce a formare Li^+	Reagisce a formare Be^{2+}	Non reagisce con acidi diluiti	Non reagiscono con acidi diluiti	Non reagiscono con acidi diluiti	Non reagisce con acidi diluiti	Non reagisce con acidi diluiti



Comportamento degli Ossidi di Elementi del 2° Periodo in Alcali Diluiti

Ossidi degli elementi del 2° Periodo	Li_2O	BeO	B_2O_3	CO CO_2	N_2O NO NO_2 N_2O_4 N_2O_5	O_2	OF_2
Comportamento degli ossidi in alcali	Non reagisce con alcali diluiti	Reagisce a formare $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$	Reagisce a formare BO_3^{3-}	CO: Non reagisce con alcali CO₂: Reagisce a formare CO_3^{2-} e HCO_3^-	N₂O e NO: Non reagiscono con alcali diluiti NO₂ e N₂O₄: Reagiscono a formare NO_2^- e NO_3^- N₂O₅: Reagisce a formare NO_3^-	Non reagisce con alcali diluiti	Reagisce a formare F^- e O_2



Comportamento degli Ossidi di Elementi del 3° Periodo in Acqua

Ossidi elementi del 3° Periodo	Na_2O Na_2O_2	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_4O_6 P_4O_{10}	SO_2 SO_3	Cl_2O Cl_2O_7
Comportamento degli ossidi in acqua	<p>Na_2O: Reagisce vigorosamente con l'acqua a formare NaOH</p> <p>Na_2O_2: Reagisce con l'acqua a formare NaOH e H_2O_2</p>	Reagisce lentam. con acqua fredda e moderatamente con acqua calda a formare una soluzione debolmente alcalina di $\text{Mg}(\text{OH})_2$	Non reagisce con l'acqua	Non reagisce apprezzabilmente con l'acqua	<p>P_4O_6: Reagisce lentamente con l'acqua fredda a formare H_3PO_3</p> <p>P_4O_{10}: Reagisce vigorosamente con acqua fredda a formare H_3PO_4</p>	<p>SO_2: Reagisce poco con acqua a formare H_2SO_3</p> <p>SO_3: Reagisce con acqua a formare H_2SO_4</p>	<p>Cl_2O: Si scioglie in acqua a formare HOCl</p> <p>Cl_2O_7: Reagisce con l'acqua a formare HClO_4</p>

Cloruri degli Elementi (dal Li al Cl)

- Il legame nei cloruri varia lungo il periodo nella sequenza:

Periodo 2	LiCl	BeCl₂	BCl₃	CCl₄	NCl₃	OCl₂	ClF
Periodo 3	NaCl	MgCl₂	AlCl₃	SiCl₄	PCl₃	S₂Cl₂	Cl₂
	Cloruri ionici		Cloruri intermedi con alto carattere covalente		cloruri covalenti (molecole)		

Cloruri degli Elementi (dal Li al Cl) (2)

1. Cloruri ionici

- Essi sono LiCl(s), NaCl(s) e MgCl₂(s).

a) NaCl(s)

- Non reagisce con l'acqua ma semplicemente vi si scioglie dissociandosi in ioni solvatati.

b) LiCl(s)

- Per le piccole dimensioni dello ione Li⁺, il legame Li–Cl ha un parziale carattere covalente per cui si scioglie solo in acqua calda.





Cloruri degli Elementi (dal Li al Cl) (3)

1. Cloruri ionici

c) $\text{MgCl}_2(\text{s})$

- Per l'elevata carica di Mg^{2+} , il legame Mg–Cl è polarizzato e MgCl_2 esaidrato si idrolizza in H_2O calda:



- MgCl_2 idrato si scioglie in acqua fredda solo dissociandosi:





Cloruri degli Elementi (dal Li al Cl) (4)

2. Cloruri Intermedi con alto carattere covalente

Essi sono BeCl_2 e AlCl_3 .

- L'elevato carattere covalente è legato all'alta carica e alle piccole dimensioni degli ioni Be e Al.

a) BeCl_2

- Per le piccole dimensioni e l'alta carica dello ione Be^{2+} , BeCl_2 reagisce con l'acqua per formare HCl e idrossido di berillio (idrolisi):

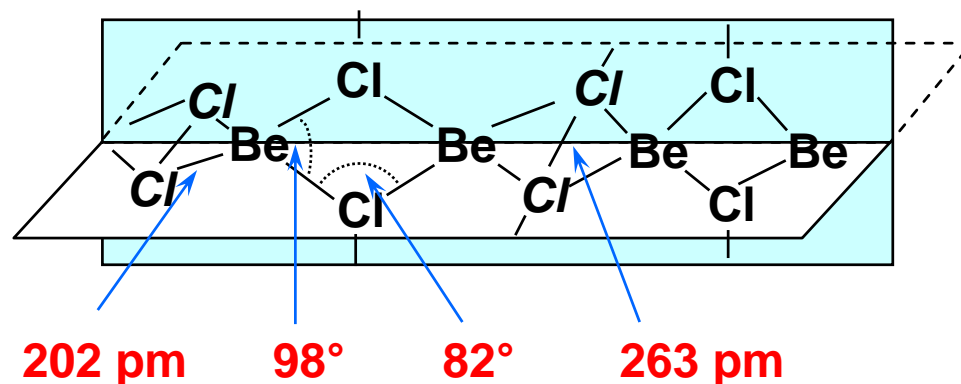
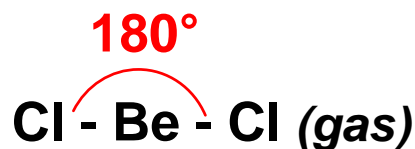


Cloruri degli Elementi (dal Li al Cl) (5)

2. Cloruri Intermedi con alto carattere covalente

a) BeCl_2

- La struttura di BeCl_2 è monomera in fase gas ma polimerica in fase solida:



Struttura polimerica del BeCl_2
 analoga a $\text{Be}(\text{OH})_2$ e $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$



Cloruri degli Elementi (dal Li al Cl) (6)

2. Cloruri Intermedi con alto carattere covalente

b) AlCl_3 (s)

- Per l'alta carica di Al^{3+} , AlCl_3 (s) anidro (a t.a. in realtà è un dimero Al_2Cl_6) reagisce con l'acqua e fuma all'aria umida:



- AlCl_3 (s) anidro reagisce con l'acqua per dare una soluzione di ioni esaacquoalluminio:



- In $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, l'elevato potere polarizzante dello ione Al^{3+} accentua la separazione di carica del legame O–H delle molecole di H_2O legate che così perdono protoni (acido):

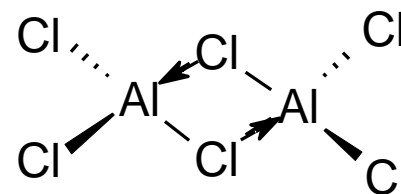
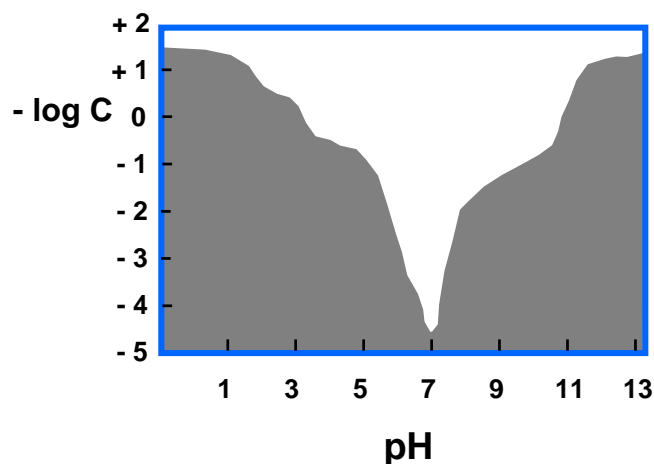
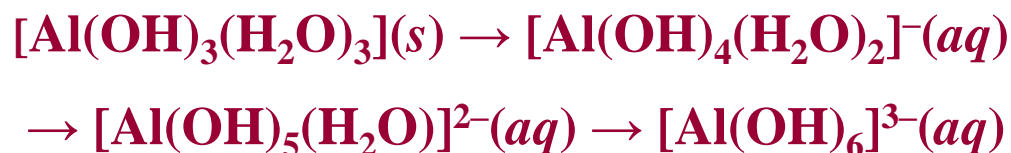


Cloruri degli Elementi (dal Li al Cl) (7)

2. Cloruri Intermedi con alto carattere covalente

b) AlCl_3

- $[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3](\text{s})$ è poco solubile e precipita, passando attraverso la formazione di forme polimeriche (a $\text{pH} = 5$ queste costituiscono il 90% di tutto l'Al (gel di $\text{Al}(\text{OH})_3$))
- ma si ridiscioglie se si aggiunge un eccesso di alcali:



struttura dimerica
di AlCl_3



Cloruri degli Elementi (dal Li al Cl) (8)

3. Cloruri covalenti

- Sono i cloruri di boro, degli elementi dal Gruppo IV al Gruppo VII : $\text{BCl}_3(l)$, $\text{CCl}_4(l)$, $\text{SiCl}_4(l)$, $\text{NCl}_3(l)$, $\text{PCl}_3(l)$, $\text{PCl}_5(l)$, $\text{Cl}_2\text{O}(g)$, $\text{ClO}_2(g)$, $\text{ClO}_3(l)$, $\text{Cl}_2\text{O}_7(l)$, $\text{SCl}_2(g)$, $\text{S}_2\text{Cl}_2(g)$, $\text{Cl}_2(g)$ e $\text{ClF}(g)$

a) $\text{BCl}_3(l)$

- Si prepara dall'ossido a caldo ed è un potente acido di Lewis



- Reagisce con l'acqua per formare acido borico:



Nota $\text{BF}_3(g)$: Struttura planare (ibrido sp^2) con legami corti ($p\pi - p\pi$).
E' molto usato come catalizzatore acido di Lewis.



Cloruri degli Elementi (dal Li al Cl) (9)

3. Cloruri covalenti

b) $\text{CCl}_4(l)$

- E' composto non-polare e immiscibile con l'acqua con cui non reagisce. E' molto tossico e soggetto a strette norme.

c) $\text{SiCl}_4(l)$

- Reagisce con l'acqua per formare acido cloridrico ed un precipitato bianco di ossido di silicio idrato (gel di silice):



- $\text{SiCl}_4(l)$ reagisce con l'acqua mentre $\text{CCl}_4(l)$ no perché:
 - i. L'atomo di Si ha bassa energia degli orbitali *d* vuoti per accettare la coppia elettronica dall'atomo di O dell'acqua.
 - ii. Il legame Si–Cl è abbastanza polare da consentire al Si positivo di attrarre la coppia elettronica dell'atomo di O dell'acqua.
 - iii. Il legame Si–O è più forte del legame Si–Cl e perciò la reazione è favorita per ragioni energetiche.



Cloruri degli Elementi (dal Li al Cl) (10)

3. Cloruri covalenti

d) $\text{NCl}_3(l)$

- Reagisce con l'acqua per formare ammoniaca e acido clorico(I) donando la coppia elettronica dell'atomo di azoto all'atomo di idrogeno di una molecola d'acqua:



- NCl_3 è un potente esplosivo essendo il legame N-Cl molto debole; ha capacità sterilizzanti, come altri N-alogenoderivati
- Si prepara per clorurazione del cloruro di ammonio:





Cloruri degli Elementi (dal Li al Cl) (11)

3. Cloruri covalenti

e) $\text{PCl}_3(l)$

- Reagisce con l'acqua per formare l'acido fosforico(III) e acido cloridrico poiché l'atomo di fosforo accetta la coppia elettronica dall'atomo di ossigeno di una molecola d'acqua:



f) $\text{PCl}_5(l)$

- $\text{PCl}_5(l)$ può esistere perché l'atomo di fosforo ha orbitali 3d vuoti a bassa energia per l'espansione dell'ottetto nella configurazione elettronica. E' solido a 25 °C. Per idrolisi forma acido fosforico(V).

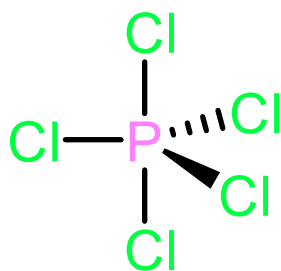


Cloruri degli Elementi (dal Li al Cl) (12)

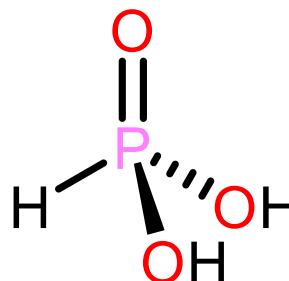
3. Cloruri covalenti

f) $\text{PCl}_5(l)$

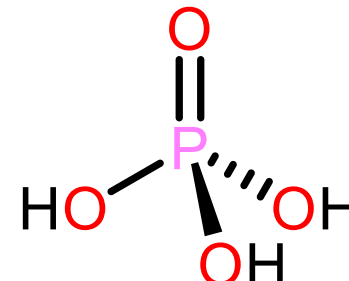
- Reagisce con l'acqua come il $\text{PCl}_3(l)$ ma formando l'acido fosforico(V) :



PCl_5



H_3PO_3



H_3PO_4

Cloruri degli Elementi (dal Li al Cl) (13)

3. Cloruri covalenti

g) $\text{SCl}_2(\text{g})$

- Liquido rosso velenoso dall'odore ripugnante (p.e. 59°C)
- Reagisce con l'acqua secondo la reazione:

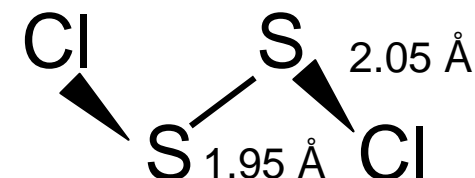


g) $\text{S}_2\text{Cl}_2(\text{g})$

- Liquido giallo oro velenoso dall'odore ripugnante; (p.e. 138°C)
- Con acqua forma zolfo e biossido di zolfo:



- La struttura C_2 di $\text{S}_2\text{Cl}_2(\text{g})$ è:





Cloruri degli Elementi (dal Li al Cl) (14)

3. Cloruri covalenti

h) $\text{ClF}(g)$

- Gas incolore, forte agente alogenante. Reagisce con l'acqua a formare acido clorico(l) ed acido fluoridrico:



h) $\text{ClF}_3(g)$

Gas (p.e. 12 °C), struttura a T (2·1.71 Å, 1.57 Å; 88°). Usato in quantità di tonnellate nella purificazione dell'uranio:



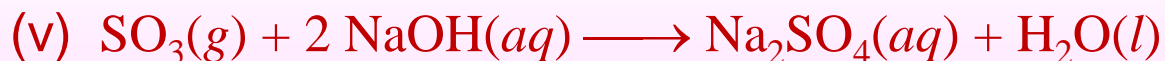
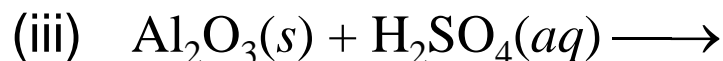
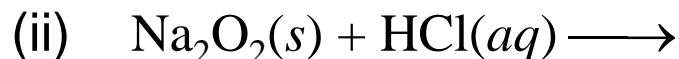
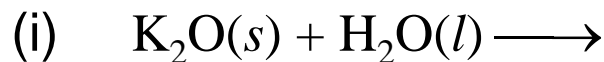
i) $\text{Cl}_2(g)$

- Reagisce con l'acqua, dismutando, a formare acido clorico(l) e acido cloridrico:





Completare e bilanciare le seguenti equazioni:





Il Carbonio può formare due ossidi. Assegnarne il nome in italiano e inglese e stabilire le loro strutture elettroniche.



(b) Carbon monoxide (CO):
Carbon dioxide (CO₂):



A quali tipi di ossido appartengono ognuno dei seguenti ossidi?

- (i) Ossido di magnesio
- (ii) Monossido di azoto
- (iii) Biossido di Silicio
- (iv) Ossido di Alluminio

- (a) (i) Ossido ionico
- (ii) Ossido covalente
- (iii) Ossido covalente
- (iv) Ossido ionico con carattere covalente



Esercizi 4

1) Quale dei seguenti sarà più solubile nel solvente non polare benzene?

- a. CaCl_2 b. H_2O c. Cl_2 d. HF e. KNO_3

2) Il cloruro di titanio(IV) si forma secondo la seguente reazione con variazione di entalpia di 504.7 kJ .



(i) La reazione è esotermica o endotermica? _____

(ii) Quale quantità di calore è coinvolta se si formano 12.0 g di $\text{TiO}_2(l)$? _____

3) Quale tra le seguenti molecole è/sono lineari?

