

PROPRIETÀ DEI CLORURI DEL TERZO PERIODO

Formule.

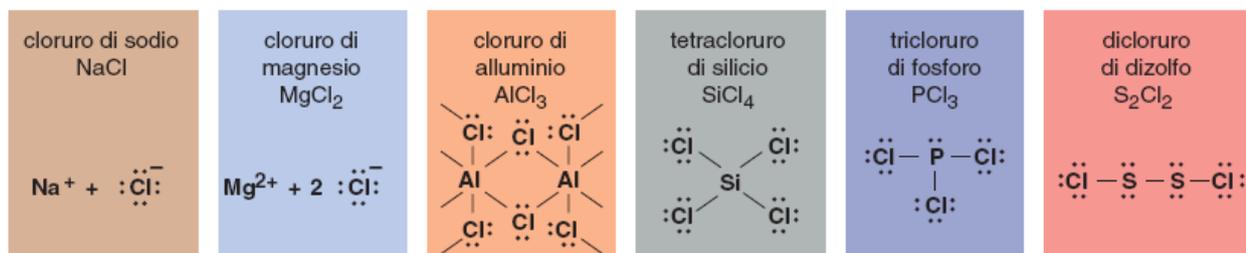
I cloruri che vedremo sono:



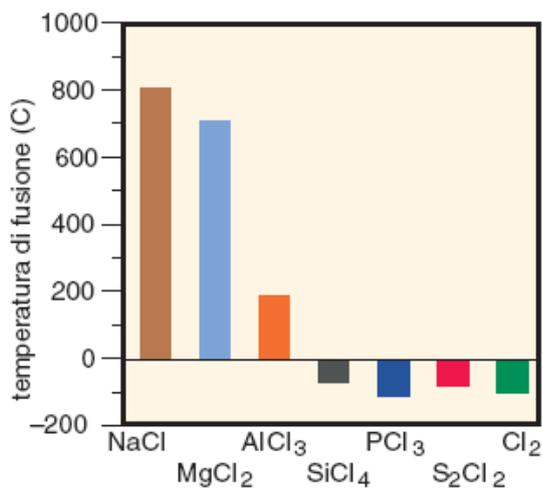
Esistono altri cloruri di zolfo che qui non sono menzionati.

Strutture e stati di aggregazione

A temperatura ambiente il cloruro di sodio, il cloruro di magnesio e il cloruro di alluminio sono solidi ionici, mentre il cloruro di silicio, i cloruri di fosforo e il cloruro di zolfo sono molecole covalenti allo stato liquido.



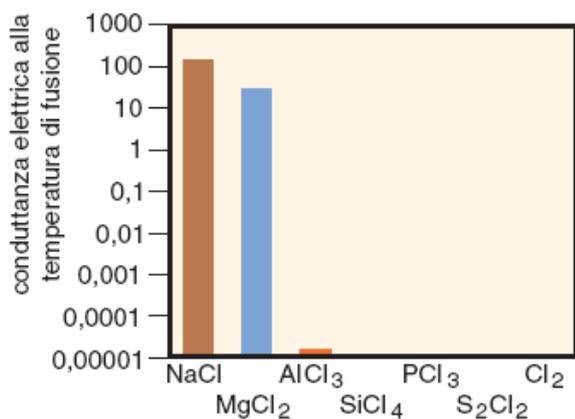
Punti di fusione



I cloruri di sodio e magnesio sono solidi con alti punti di fusione a causa delle forti interazioni ioniche.

Il cloruro di alluminio ha un punto di fusione decisamente più basso di quello che si prevedrebbe se il solido fosse puramente ionico. Gli altri cloruri hanno punti di fusione molto bassi come ci si aspetterebbe da molecole tenute assieme da interazioni deboli (forze di van der Waals)

Conducibilità elettrica



I cloruri di sodio e magnesio presentano un'alta conducibilità del sale fuso come ci si aspetterebbe da un composto prevalentemente ionico. Il cloruro di alluminio presenta una conducibilità bassissima, più simile ad un composto covalente che ad un composto ionico. Gli altri cloruri non conducono elettricità come ci si aspetterebbe dalle molecole neutre.

Reazioni con acqua

Per approssimazione, i cloruri ionici semplici (cloruro di sodio e magnesio) si dissolvono in acqua. Gli altri cloruri reagiscono tutti con l'acqua in una varietà di modi descritti di seguito per ogni singolo cloruro. La reazione con l'acqua è nota come *idrolisi*.

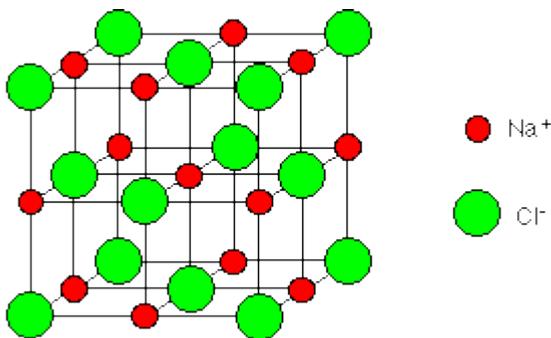
Cloruro di sodio, NaCl

Il cloruro di sodio è un composto ionico costituito da una serie di ioni sodio e cloruro.

Un piccolo pezzo rappresentativo del reticolo di cloruro di sodio è rappresentato qui di seguito:



Questa struttura può essere descritta come un reticolo compatto ccp di ioni cloruro riempito da ioni sodio che occupano tutti gli interstizi ottaedrici. In forma espansa, il reticolo evidenzia la coordinazione ottaedrica di ciascuno ione con i primi vicini



Le forti attrazioni tra gli ioni positivi e negativi hanno bisogno di molta energia per rompersi, e quindi il cloruro di sodio ha alti punti di fusione ed ebollizione.

Non conduce elettricità allo stato solido perché non ha elettroni mobili e gli ioni non sono liberi di muoversi. Tuttavia, il fuso conduce bene.

Il cloruro di sodio si dissolve in acqua per dare una soluzione neutra.

Cloruro di magnesio, MgCl₂

Anche il cloruro di magnesio è ionico, ma con una disposizione più complicata degli ioni per consentire di avere il doppio degli ioni cloruro rispetto agli ioni magnesio.

Ancora una volta, è necessaria molta energia per superare le attrazioni tra gli ioni, e quindi i punti di fusione e di ebollizione sono di nuovo alti.

C'è un problema qui, però! Ci si aspetterebbe che le attrazioni tra ioni di magnesio e ioni cloruro siano maggiori di quelle tra ioni sodio e cloruro a causa del costo aggiuntivo sul magnesio. Tuttavia, il cloruro di magnesio si scioglie a una temperatura inferiore rispetto al cloruro di sodio e i punti di ebollizione sono quasi identici (entro un grado). La spiegazione più probabile per questo è che il cloruro di magnesio è meno puramente ionico di quanto normalmente suggeriamo e mostra un piccolo grado di covalenza. Ciò significa che non è possibile fare un semplice confronto

tra i punti di fusione e di ebollizione del cloruro di magnesio e il cloruro di sodio più puramente ionico.

Il più puramente ionico degli alogenuri di magnesio è il fluoruro di magnesio, perché ha la maggiore differenza di elettronegatività tra il magnesio e l'alogeno. In effetti, il fluoruro di magnesio ha punti di fusione e di ebollizione significativamente più alti rispetto al fluoruro di sodio, che è quello che ci si aspetterebbe dalle maggiori attrazioni a causa del costo aggiuntivo sullo ione magnesio.

Il cloruro di magnesio solido è un non conduttore di elettricità perché gli ioni non sono liberi di muoversi. Tuttavia, subisce elettrolisi quando gli ioni si liberano alla fusione.

Il cloruro di magnesio si scioglie in acqua per dare una soluzione leggermente acida (pH = circa 6).

Quando gli ioni di magnesio vengono staccati dal reticolo solido e vanno in soluzione, c'è abbastanza attrazione tra gli ioni $2+$ e le molecole d'acqua per ottenere legami coordinati (covalenti dativi) formati tra gli ioni di magnesio e coppie solitarie sulle molecole d'acqua circostanti.

Si formano ioni esaacquomagnesio, $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.



Gli ioni di questo tipo sono acidi - il grado di acidità dipende da quanto gli elettroni nelle molecole d'acqua vengono tirati verso il metallo al centro dello ione. Gli idrogeni sono resi un po' più positivi di quanto sarebbero altrimenti e più facilmente estratti da una base.

Nel caso del magnesio, la quantità di distorsione è piuttosto piccola e solo una piccola parte degli atomi di idrogeno viene rimossa da una base - in questo caso, dalle molecole d'acqua nella soluzione.



La presenza degli ioni idrossonio nella soluzione la rende acida. Il fatto che non se ne siano formati molti (la posizione di equilibrio si trova ben a sinistra), significa che la soluzione è solo debolmente acida.

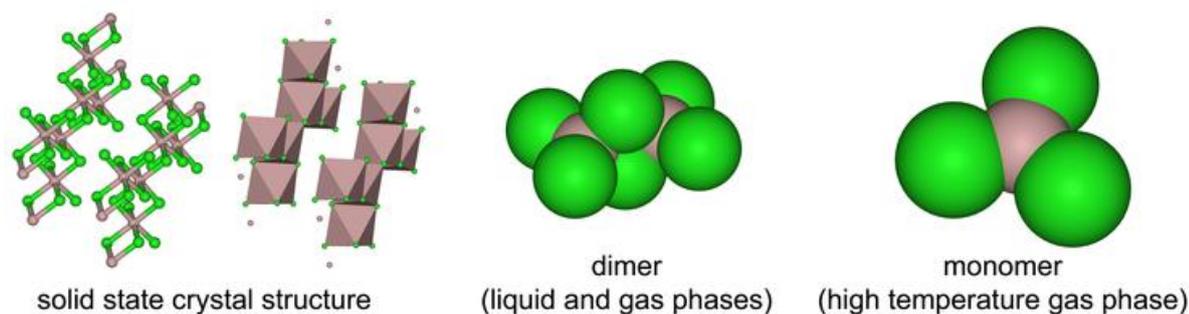
Cloruro di alluminio, AlCl_3

L'elettronegatività aumenta man mano che si attraversa il periodo e, quando si arriva all'alluminio, non c'è abbastanza differenza di elettronegatività tra alluminio e cloro perché ci sia un semplice legame ionico.

La descrizione del cloruro di alluminio è complicata dal modo in cui la sua struttura cambia all'aumentare della temperatura.

A temperatura ambiente, l'alluminio in cloruro di alluminio è coordinato a 6. Ciò significa che ogni alluminio è circondato da 6 cloro. La struttura è un reticolo ionico - anche se con molto carattere covalente.

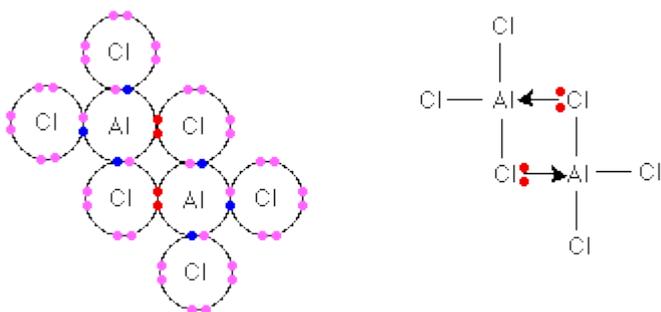
Alla normale pressione atmosferica, il cloruro di alluminio sublima (passa direttamente dal solido al vapore) a circa 180°C. Se la pressione viene portata a poco più di 2 atmosfere, si liquefa invece ad una temperatura di 192°C.



Entrambe queste temperature sono troppo basse per un composto ionico. Sugeriscono attrazioni relativamente deboli tra le molecole - non forti attrazioni tra gli ioni.

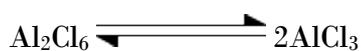
Il coordinamento dell'alluminio cambia a queste temperature. Diventa 4-coordinato - ogni alluminio ora è circondato da 4 cloro anziché 6.

Quello che succede è che il reticolo originale si è convertito in molecole di Al₂Cl₆:



Questa conversione significa, ovviamente, che si perde qualsiasi carattere ionico - motivo per cui il cloruro di alluminio vaporizza o fonde a basse temperature (a seconda della pressione).

Esiste un equilibrio tra questi dimeri e le semplici molecole di AlCl₃. Man mano che la temperatura aumenta ulteriormente, la posizione di equilibrio si sposta sempre più a destra.



Riassumendo

- A temperatura ambiente, il cloruro di alluminio solido ha un reticolo ionico con molto carattere covalente.

- A temperature intorno ai 180 - 190°C (a seconda della pressione), il cloruro di alluminio si forma molecolare, Al_2Cl_6 . Questo lo fa sciogliere o vaporizzare perché ora ci sono solo attrazioni intermolecolari relativamente deboli.
- Man mano che la temperatura aumenta un po' di più, si rompe sempre più in semplici molecole di AlCl_3 .

Il cloruro di alluminio solido non conduce elettricità a temperatura ambiente perché gli ioni non sono liberi di muoversi. Il cloruro di alluminio fuso (possibile solo a pressioni aumentate) non conduce elettricità perché non ci sono più ioni.

La reazione del cloruro di alluminio con l'acqua è drammatica. Se si fa cadere acqua sul cloruro di alluminio solido, si ottiene una reazione violenta che produce nuvole di fumi vaporosi di gas acido cloridrico.

Se si aggiunge cloruro di alluminio solido a un eccesso di acqua, schizza ancora, ma invece di gas di acido cloridrico che viene esalato, si ottiene una soluzione acida. Una soluzione di cloruro di alluminio di concentrazioni ordinarie (circa 1 mol/L, per esempio) avrà un pH intorno a 2 - 3. Soluzioni più concentrate andranno più in basso di questo.

Il cloruro di alluminio reagisce con l'acqua piuttosto che dissolversi semplicemente in essa. In primo luogo, gli ioni esaaquaalluminio si formano insieme agli ioni cloruro.



Questo è molto simile all'equazione del cloruro di magnesio data sopra - l'unica vera differenza è la carica sullo ione.

Questa carica extra attira gli elettroni dalle molecole d'acqua abbastanza fortemente verso l'alluminio. Ciò rende gli idrogeni più positivi e quindi più facili da rimuovere dallo ione. In altre parole, questo ione è molto più acido rispetto al corrispondente caso di magnesio.

Questi equilibri sono spostati più a destra, e quindi la soluzione formata è più acida - ci sono più ioni idrossonio in essa.



Finora non abbiamo tenuto conto dell'esplosione di acido cloridrico formata se non c'è molta acqua presente.

Tutto ciò che accade è che a causa del calore prodotto nella reazione e della concentrazione della soluzione formata, gli ioni idrogeno e gli ioni cloruro nella miscela si combinano insieme come molecole di acido cloridrico e vengono esalati come gas. Con un grande eccesso di acqua, la temperatura non diventa mai abbastanza alta perché ciò accada - gli ioni rimangono in soluzione.

Tetracloruro di silicio, SiCl₄

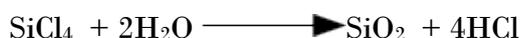
Il tetracloruro di silicio è un semplice cloruro covalente senza sorprese. Non c'è abbastanza differenza di elettronegatività tra il silicio e il cloro perché i due formino legami ionici.

Il tetracloruro di silicio è un liquido incolore a temperatura ambiente che fuma nell'aria umida.

Le uniche attrazioni tra le molecole sono le forze di dispersione.

Non conduce elettricità a causa della mancanza di ioni o elettroni mobili.

Fuma nell'aria umida perché reagisce con l'acqua nell'aria per produrre acido cloridrico. Se si aggiunge acqua al tetracloruro di silicio, c'è una reazione violenta per produrre biossido di silicio e fumi di acido cloridrico. In un grande eccesso di acqua, l'acido cloridrico si dissolverà, ovviamente, per dare una soluzione fortemente acida contenente acido cloridrico.



I cloruri di fosforo

Esistono due cloruri di fosforo: cloruro di fosforo (III), PCl₃, e cloruro di fosforo (V), PCl₅.

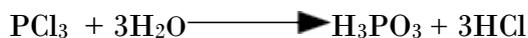
Cloruro di fosforo (III) (tricloruro di fosforo), PCl₃

Questo è un altro semplice cloruro covalente - di nuovo un liquido fumante a temperatura ambiente.

Nella fase liquida ci sono forze di dispersione e attrazioni dipolo-dipolo tra le molecole.

Non conduce elettricità a causa della mancanza di ioni o elettroni mobili.

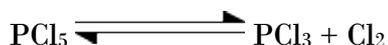
Il cloruro di fosforo (III) reagisce violentemente con l'acqua. Si ottiene acido fosforoso, H₃PO₃ e fumi di acido cloridrico (o una soluzione contenente acido cloridrico se viene utilizzata molta acqua).



Cloruro di fosforo (V) (pentacloruro di fosforo), PCl₅

Il cloruro di fosforo (V) è strutturalmente più complicato.

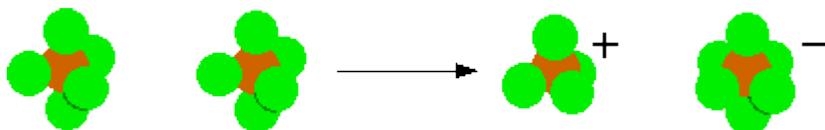
Il cloruro di fosforo (V) è un solido bianco che sublima a 163° C. Più alta è la temperatura al di sopra di quella, più il cloruro di fosforo (V) si dissocia (si divide reversibilmente) per dare cloruro di fosforo (III) e cloro.



Il cloruro di fosforo (V) solido contiene ioni - motivo per cui è un solido a temperatura ambiente.

La formazione degli ioni coinvolge due molecole di PCl₅.

Uno ione cloruro si trasferisce da una delle molecole originali all'altra, lasciando uno ione positivo, $[\text{PCl}_4]^+$, e uno ione negativo, $[\text{PCl}_6]^-$.



A 163°C , il cloruro di fosforo (V) si converte in una forma molecolare semplice contenente molecole di PCl_5 . Poiché ci sono solo forze di dispersione tra queste, vaporizza.

Il cloruro di fosforo (V) solido non conduce elettricità perché gli ioni non sono liberi di muoversi.

Nota: il cloruro di fosforo (V), tuttavia, subisce elettrolisi in un solvente adatto con cui non reagisce. Ad esempio, è conduttore di elettricità in soluzione in nitrito di metile, CH_3ONO .

Il cloruro di fosforo (V) ha una reazione violenta con l'acqua che produce fumi di acido cloridrico. Come con gli altri cloruri covalenti, se c'è abbastanza acqua presente, questi si dissolveranno per dare una soluzione contenente acido cloridrico.

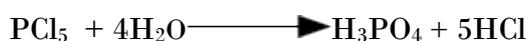
La reazione avviene in due fasi. Nel primo, con acqua fredda, l'ossicloruro di fosforo, POCl_3 , viene prodotto insieme a HCl .



Se l'acqua bolle, il cloruro di fosforo (V) reagisce ulteriormente per dare acido fosforico (V) e più HCl . L'acido fosforico (V) è anche noto solo come acido fosforico o come acido ortofosforico.



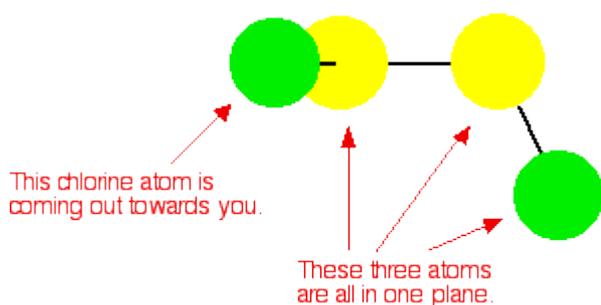
L'equazione generale in acqua bollente è solo una combinazione di questi:



Dicloruro di zolfo, S_2Cl_2

Il dicloruro di zolfo è solo uno dei tre cloruri di zolfo. È un semplice liquido covalente - arancione e puzzolente.

La forma è sorprendentemente difficile da disegnare in modo convincente! Gli atomi sono tutti uniti in una linea - ma attorcigliati:



Il motivo per disegnare la forma è quello di dare un suggerimento su che tipo di attrazioni intermolecolari sono possibili. Non c'è un piano di simmetria nella molecola e ciò significa che avrà un dipolo permanente complessivo.

Il liquido avrà forze di dispersione e attrazioni dipolo-dipolo.

Non ci sono ioni nel dicloruro di zolfo e nessun elettrone mobile - quindi non conduce mai elettricità.

Il dicloruro di zolfo reagisce lentamente con l'acqua per produrre una miscela complessa di cose tra cui acido cloridrico, zolfo, idrogeno solforato e vari acidi e anioni contenenti zolfo (ioni negativi). Non c'è modo di scrivere una singola equazione per questo - e non ci si aspetterebbe mai in un esame.