

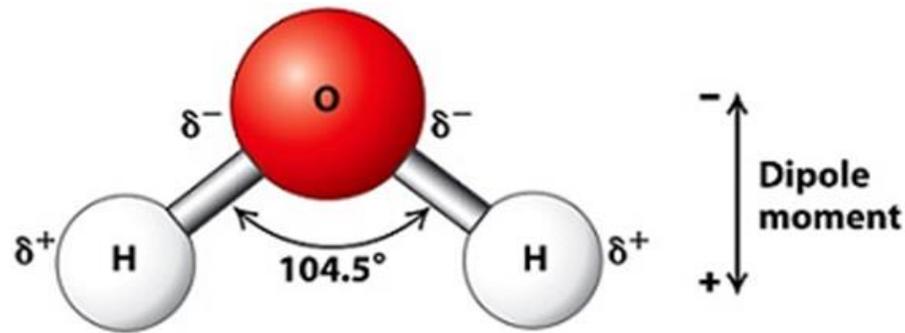
Legame chimico 4

Polarità delle molecole
Legame covalente dativo
Legame metallico

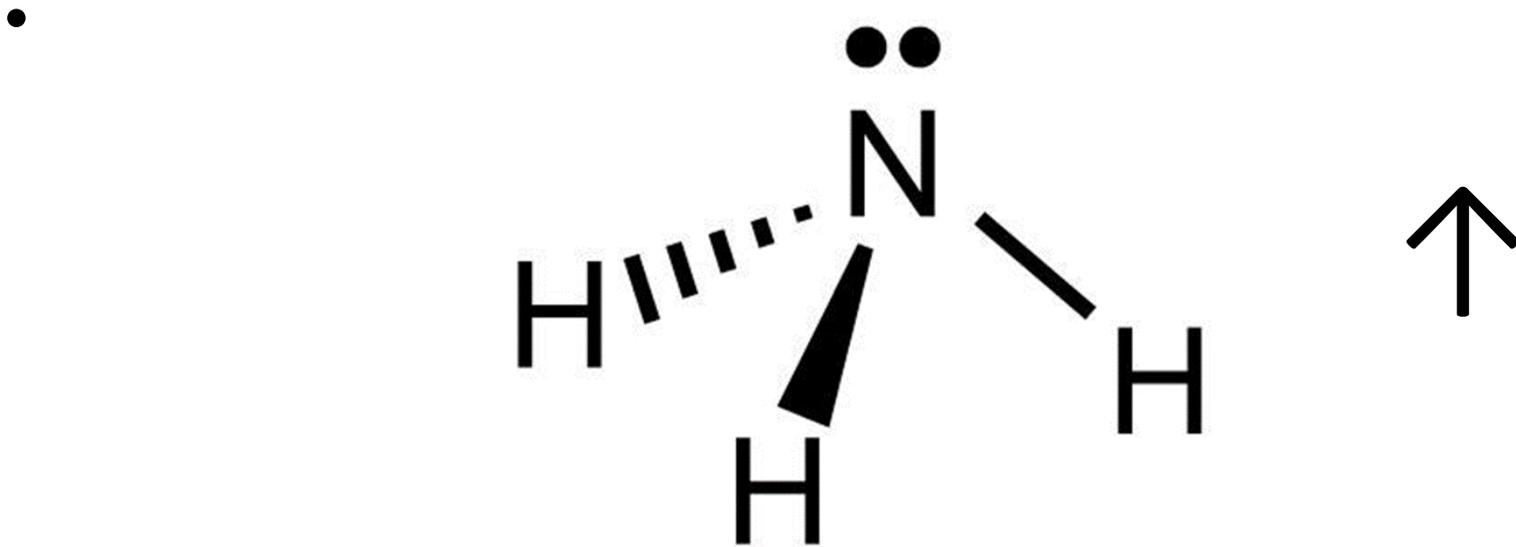
Polarità delle molecole

- Ora che sappiamo da cosa dipende la geometria molecolare, torniamo alla questione della polarità delle molecole.
- Abbiamo detto che perché un legame covalente sia polare occorre che tra i due elementi che formano il legame ci sia una differenza di elettronegatività di almeno 0,4 unità.
- Se c'è questa differenza e la molecola è biatomica, allora essa è necessariamente polare (col segno del dipolo che va dall'elemento meno elettronegativo a quello più elettronegativo e con un valore scalare che dipende dalla differenza di elettronegatività).
- Ma se la molecola non è biatomica, ma è formata da più atomi, per vedere se essa è polare non basta che i singoli legami siano polari, ma dobbiamo prendere in considerazione anche la geometria della molecola.

- Nel caso dell'acqua, per esempio, abbiamo detto che l'angolo H O H è di 104,5 gradi ed ogni legame HO è polare.
- Abbiamo quindi due dipoli che vanno dagli idrogeni all'ossigeno con un angolo di 104,5 gradi fra di loro. Ci sarà allora un vettore risultante che va dagli idrogeni all'ossigeno, e la molecola è polare:



- Anche nel caso dell'ammoniaca abbiamo la presenza di 3 dipoli che vanno dagli atomi di idrogeno verso l'azoto, anche in questo caso questi 3 dipoli si compongono dando luogo a un vettore risultante che va dalla base della piramide verso il suo vertice, così la molecola è polare.



- Facciamo un ultimo esempio di geometria molecolare che in questo caso porta ad una molecola apolare, la molecola di CO₂.
- In questo composto il carbonio si è ibridizzato sp, ha cioè formato due orbitali ibridi di tipo sp che sono diretti sulla stessa linea da un lato e dall'altro del nucleo di carbonio (gli altri due elettroni di valenza rimangono negli orbitali p perpendicolari agli sp). In questa maniera il carbonio forma prima due legami sigma con i due atomi di ossigeno (uno da un lato e il secondo dall'altro) poi forma un doppio legame con un ossigeno (per sovrapposizione di uno degli orbitali p del carbonio e l'orbitale p contenente il secondo elettrone dell'ossigeno) e un altro doppio legame con l'altro ossigeno. In questa maniera la geometria della molecola è lineare: O=C=O.

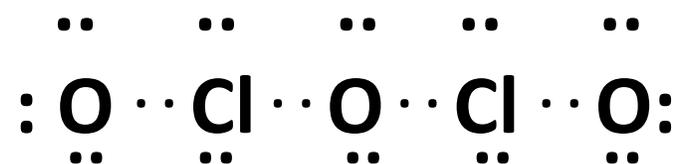
- In questa molecola esistono due dipoli elettrici che vanno dal carbonio verso i due ossigeni, ma trovandosi sulla stessa linea ed essendo dello stesso valore si annullano, quindi la molecola di CO_2 non risulta polare (a differenza della molecola di monossido di carbonio, CO).
- Da notare che la polarità della molecola di CO spiega perché esso si lega al gruppo eme dell'emoglobina (che contiene uno ione Fe^{++}) in preferenza rispetto alla molecola di ossigeno (che è apolare), risultando così letale anche in piccole quantità, laddove la molecola di CO_2 non lo è perché non si lega in preferenza rispetto all'ossigeno.

Legame covalente dativo

- Ci sono alcuni composti la cui struttura non si può capire se si pensa che il legame covalente si possa formare solo per condivisione di due elettroni che vengono uno da ciascun atomo che forma il legame. Ci sono dei casi in cui il legame covalente si forma per messa in comune di una coppia di elettroni che vengono entrambi dallo stesso atomo, mentre l'altro non porta niente (si potrebbe dire «porta un orbitale vuoto»). Si parla in questo caso di legame covalente dativo (perché come suggerisce il termine un elemento dà e l'altro riceve il doppietto elettronico per la formazione del legame).

- Per esempio il cloro, Cl configurazione elettronica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$, per completare l'ottetto ha bisogno di acquistare un elettrone, o di metterlo in comune con un altro di un altro atomo, come abbiamo visto con la molecola Cl_2 o la molecola HCl . Con l'ossigeno quindi noi ci aspetteremmo l'esistenza del solo composto Cl_2O (in cui l'ossigeno mette in comune i suoi due elettroni spaiati con quelli dei due atomi di cloro, così che tutti i 3 atomi hanno completato l'ottetto), mentre in realtà esistono anche Cl_2O_3 , Cl_2O_5 , Cl_2O_7 composti la cui esistenza si spiega con la formazione di legami covalenti dativi.
- Facciamo l'esempio di Cl_2O_3

- Questa molecola ha la seguente struttura di Lewis:



Ogni atomo ha completato l'ottetto, con i due atomi di cloro che hanno formato prima un legame covalente ciascuno con l'ossigeno centrale (e così sia i due cloro che l'ossigeno hanno completato l'ottetto) poi ogni cloro ha messo a disposizione un doppietto libero per formare due legami covalenti dativi con altri 2 ossigeno.

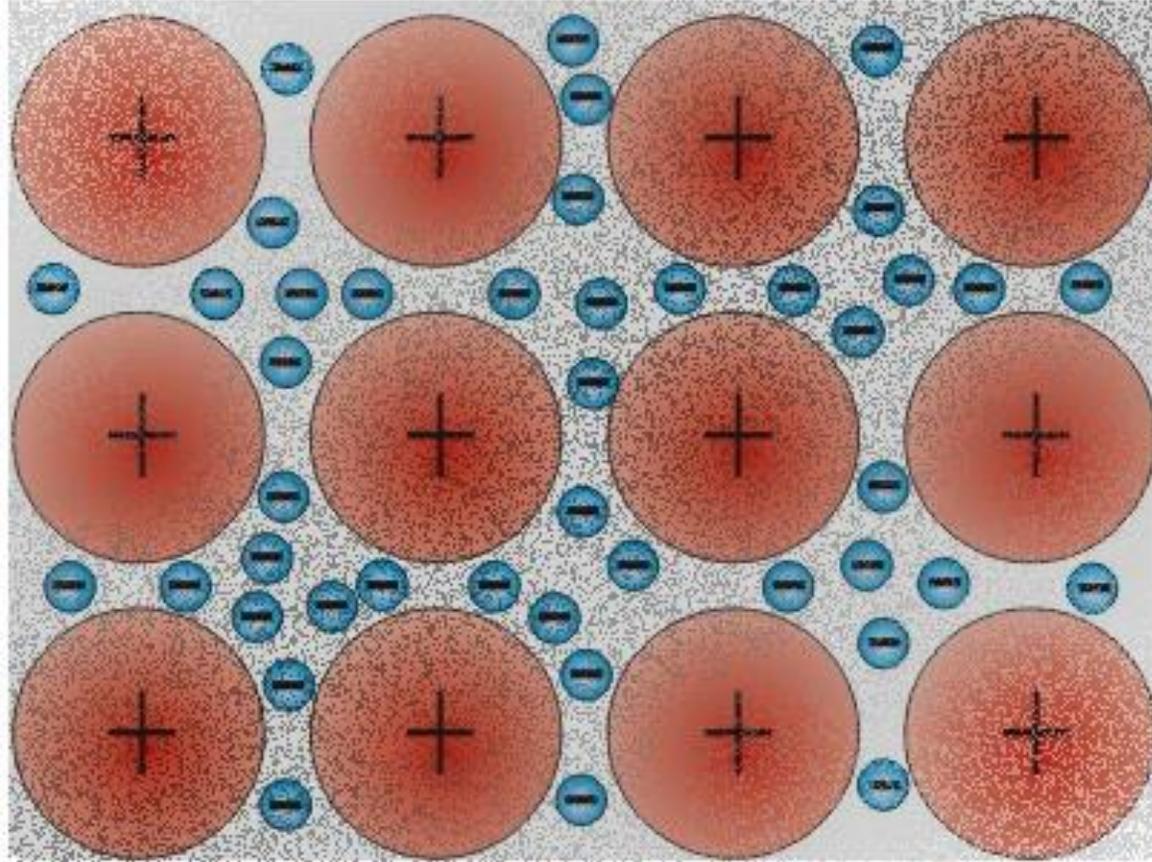
- La stessa cosa avviene per le altre anidridi del cloro (formazione di due legami covalenti «normali» più altri legami covalenti dativi visto che il cloro ha ancora due doppietti elettronici da mettere a disposizione).
- Anche molecole come SO_2 o SO_3 possono essere spiegate così.

Il legame metallico

- Finora abbiamo visto come si legano un metallo con un non metallo (legame ionico) o due non metalli (legame covalente). Resta da vedere se e come si legano gli atomi degli elementi metallici.
- Che si legano tra di loro è facilmente intuibile dal fatto che i metalli esistono quasi tutti allo stato solido a temperature vicino a quelle ambiente, quindi non con singoli atomi indipendenti. Come si legano quindi?
- Attraverso quello che viene appunto chiamato legame metallico, cioè il legame che si forma fra atomi di uno stesso metallo (o anche di metalli diversi, nelle leghe metalliche di cui parleremo dopo)

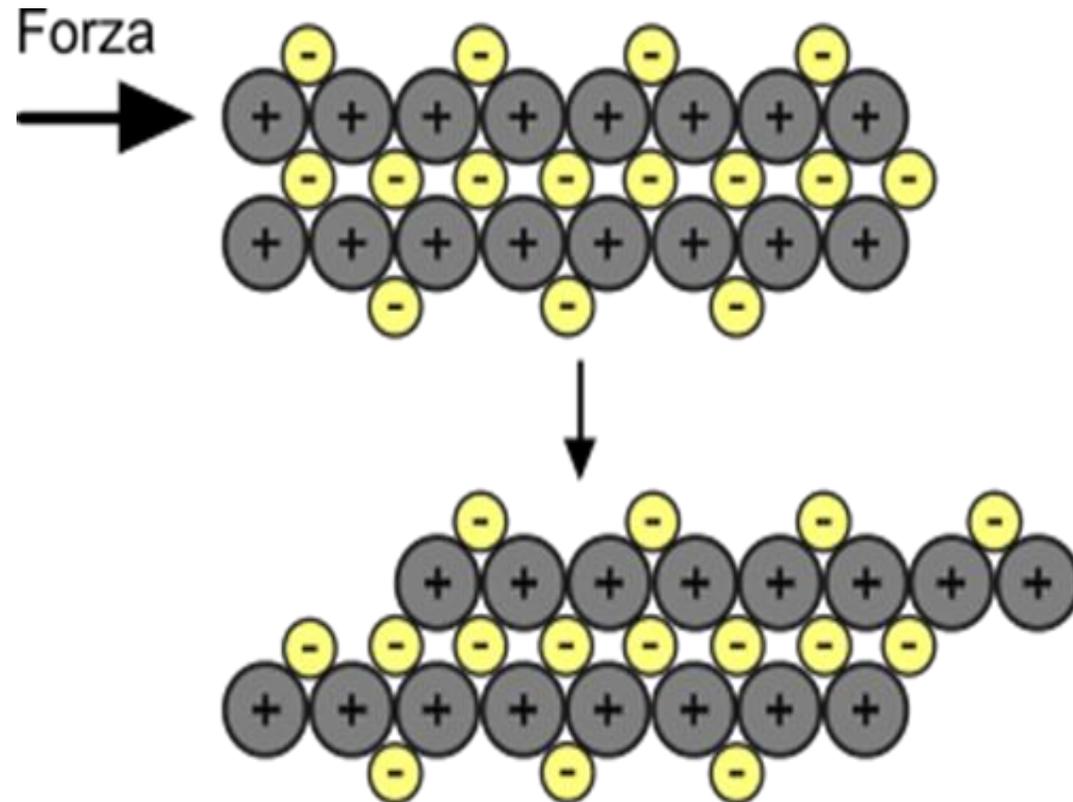
- Parlando del legame ionico abbiamo visto che i metalli tendono facilmente a perdere gli elettroni di valenza. Nel caso del legame metallico quello che avviene è che i singoli atomi del metallo lasciano liberi questi elettroni disponendo gli ioni positivi che si formano in posizioni regolari mentre gli elettroni si muovono liberamente in tutta la struttura.
- Si dice che gli ioni del metallo vengono a trovarsi in un «mare di elettroni», costituito da tutti gli elettroni di valenza che sono stati resi liberi. Si può dire alla fine che il legame metallico consiste in un legame tra ioni ed elettroni.

Esempio generico della struttura di un metallo



- Questo tipo di struttura spiega le proprietà dei metalli: buona conducibilità elettrica e del calore, malleabilità e duttilità.
- La conducibilità elettrica si spiega con il fatto che gli elettroni resi «liberi» di muoversi in tutta la struttura con un movimento caotico, nel caso dell'applicazione di una differenza di potenziale ai capi di un pezzo di metallo cominciano a muoversi in maniera ordinata, fluendo dal punto a potenziale maggiore a quello a potenziale minore. Si crea quindi una corrente elettrica che consiste appunto in un flusso ordinato di cariche elettriche.
- La conducibilità del calore è sempre dovuta alla libertà di movimento di questi elettroni, che assorbendo calore aumentano la loro energia cinetica, la loro velocità e quindi anche la velocità di trasmissione dell'energia assorbita da un punto all'altro della struttura metallica.

- Per quanto riguarda la malleabilità (facile lavorazione) e la duttilità (facile riduzione in lamine e fili): le forze applicate fanno scivolare gli strati di ioni l'uno sull'altro fino a separare il filo o la lamina (cosa che non è possibile in un solido ionico o covalente).



- Nel caso delle leghe metalliche, queste possono essere considerate dei «composti» formati da elementi metallici diversi: in questo caso ogni elemento libera sempre i suoi elettroni di valenza formando gli ioni positivi (in questo caso diversi tra di loro) che si dispongono in posizioni regolari e immersi nel «mare di elettroni» costituito da tutti gli elettroni di valenza liberati. Le leghe metalliche infatti hanno proprietà simili a quelle dei metalli puri.
- A questa idea viene però fatta un'obiezione: la legge di Proust ci dice che in un composto il rapporto di combinazione è definito e costante, mentre nel caso delle leghe metalliche noi possiamo combinare i due o più elementi metallici in proporzione scelte a nostro piacimento (ovviamente avendo delle leghe con proprietà diverse), per questo motivo c'è chi sostiene che le leghe metalliche vanno considerate delle soluzioni, in genere allo stato solido, di un metallo in un altro.

- Un esempio conosciuto è quello delle leghe ferro-carbonio,
- Il ferro forma con il carbonio diversi tipi di leghe, le cui proprietà dipendono dalle percentuali di combinazione fra ferro e carbonio.
- Si va dalla ghisa (percentuale di carbonio fra il 2% e il 5,5%) ai diversi tipi di acciaio (percentuali di carbonio inferiori al 2%).
- I cosiddetti «acciai speciali» sono quelle leghe che contengono anche altri tipi di metalli (tungsteno, manganese, cromo, titanio, ecc.).