

Il legame chimico

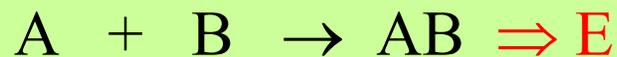
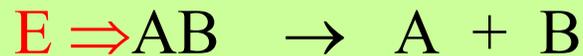
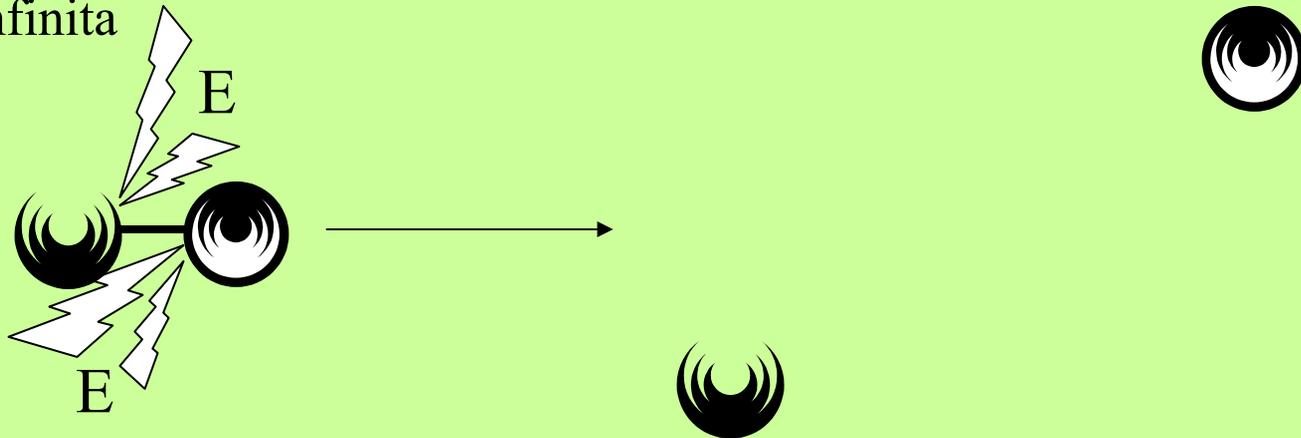
Si definisce “Legame chimico” l’effetto correlato alla forza che tiene uniti due atomi

Elemento, o sostanza elementare, se vi è un legame tra atomi uguali

Composto, o sostanza composta, se vi è un legame tra atomi diversi

Energia di legame

È l’energia necessaria per rompere il legame chimico portando gli atomi neutri a distanza infinita



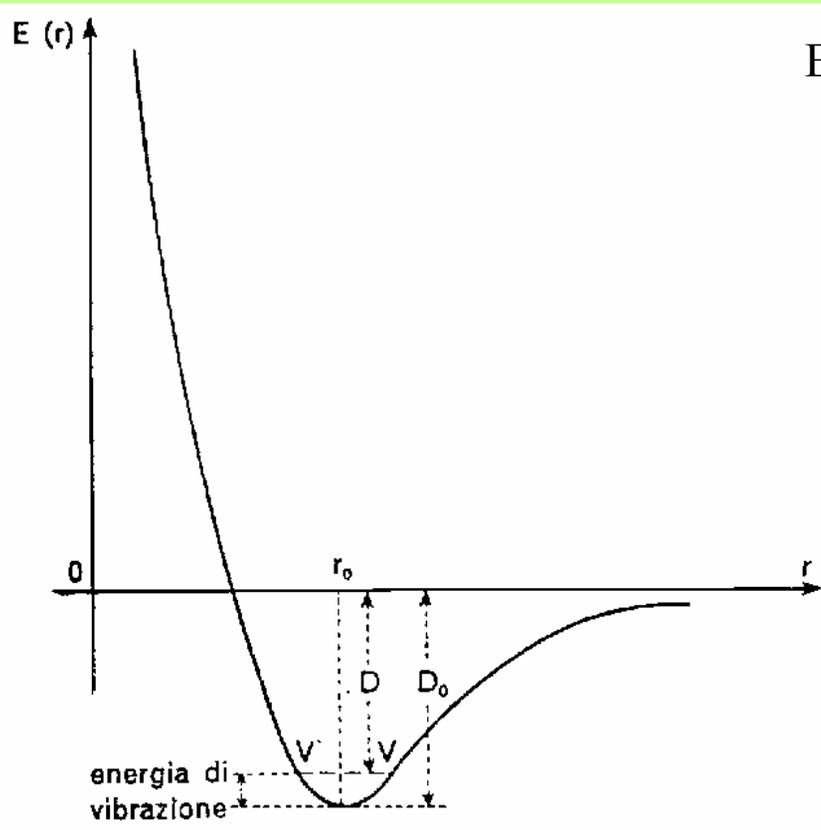
Si dice che tra due atomi A e B si forma un legame chimico quando essi tendono a formare un aggregato stabile AB tale che per ridurlo di nuovo allo stato di atomi isolati sia richiesta la spesa di una certa quantità di energia.

Equazione di Mors

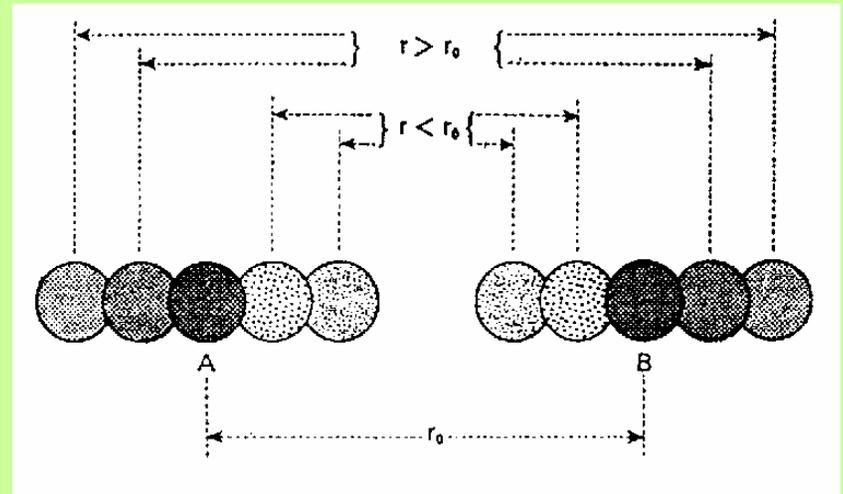
$$E = D_0 \left[e^{-2a(r-r_0)} - 2e^{-a(r-r_0)} \right]$$

$$E_{\text{elet}} = E_{\text{cin}} + E_{\text{Coulomb}}$$

$$E_{\text{elettronica del legame}} = E_{\text{elettronica complessiva di AB}} - E_{\text{elet. di A}} - E_{\text{elet. di B}}$$

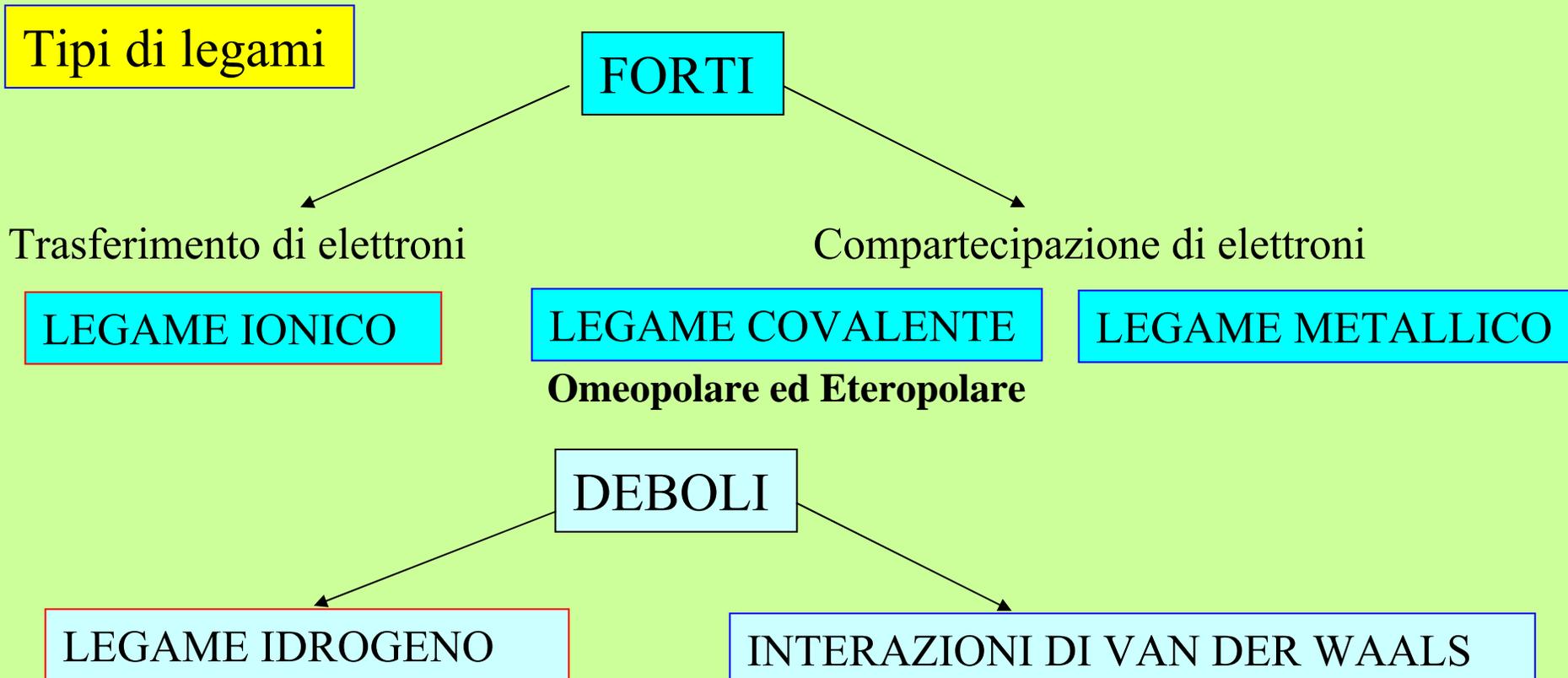


$E_{\text{elettronica del legame}} > E_{\text{per spezzare il legame AB}}$



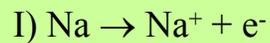
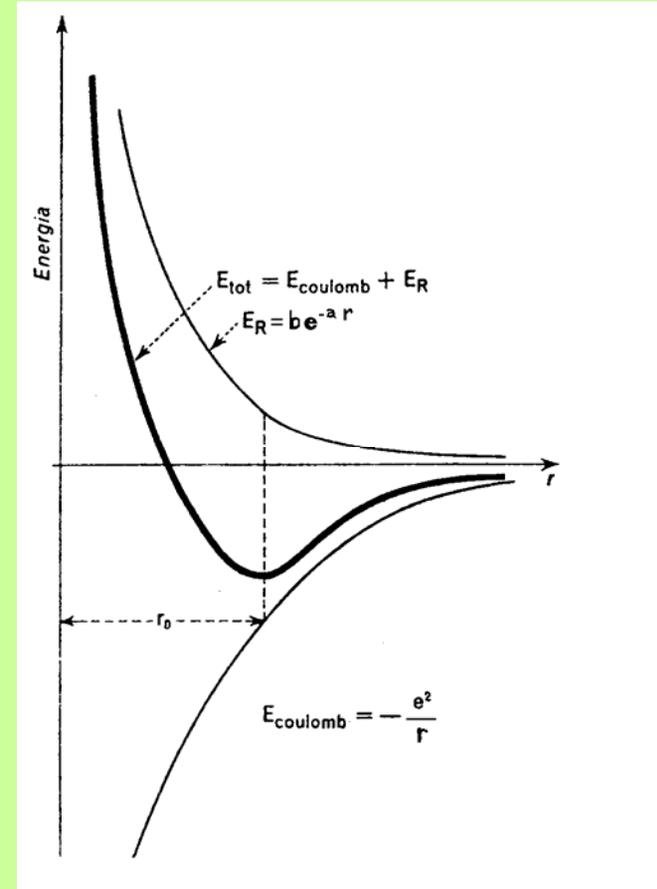
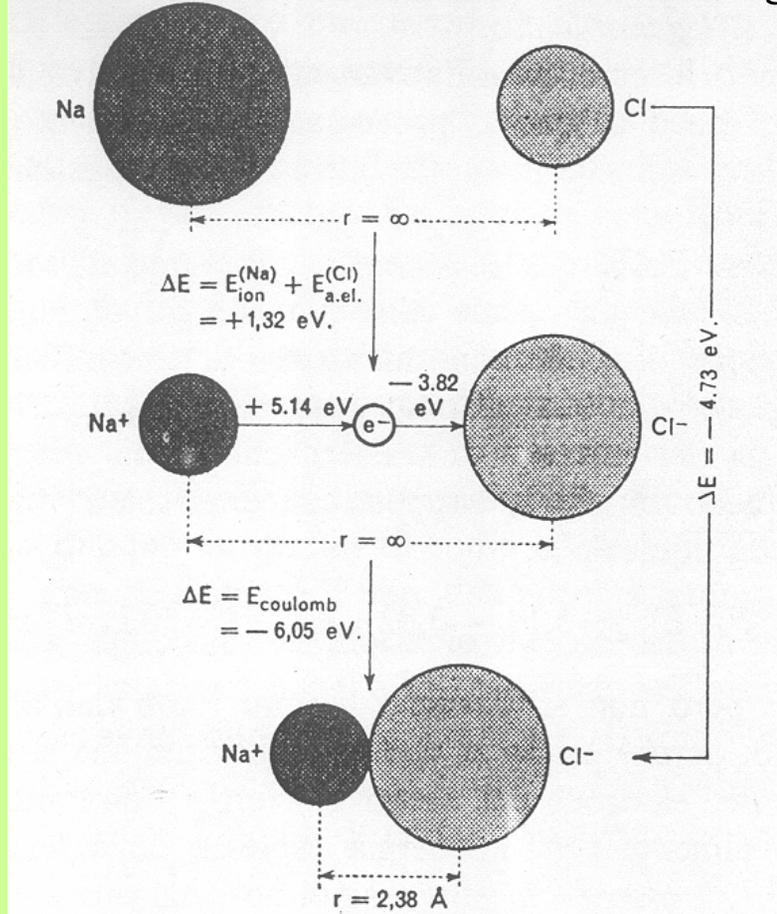
Le proprietà di un atomo sono determinate dalla sua struttura elettronica esterna.

Tutti gli atomi tendono ad avere una configurazione elettronica stabile ($n s^2 n p^6$) e a parte l'He ($1s^2$) e i gas nobili che già la detengono, tutti gli altri atomi cercano di raggiungerla. La formazione del legame chimico può essere quindi giustificata dalla così detta **regola dell'ottetto**, che presuppone il raggiungimento di una configurazione elettronica stabile come quella degli elementi dell'ottavo gruppo.

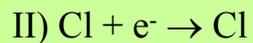


Il legame ionico

Il bilancio complessivo della variazione d'energia che accompagna la trasformazione di due atomi Na e Cl isolati allo stato gassoso in due ioni.



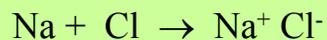
$\Delta E_{\text{I}} = E_{\text{ion}}^{(\text{Na})} = 5.14 \text{ eV} = 118 \text{ kcal/mol}$



$\Delta E_{\text{II}} = E_{\text{af.el.}}^{(\text{Cl})} = -3.82 \text{ eV} = -88 \text{ kcal/mol}$

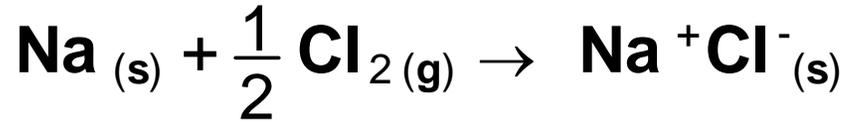


$\Delta E_{\text{III}} = E_{\text{Coulomb}} = -6.05 \text{ eV} = -139 \text{ kcal/mol}$



$\Delta E = \Delta E_{\text{I}} + \Delta E_{\text{II}} + \Delta E_{\text{III}} = -4.73 \text{ eV} = -109 \text{ kcal/mol}$

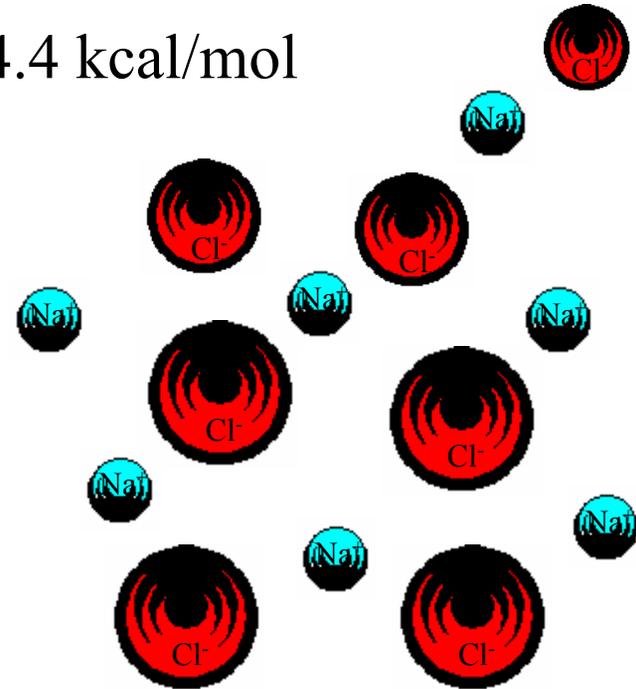
Il cristallo di cloruro di sodio e l'energia reticolare



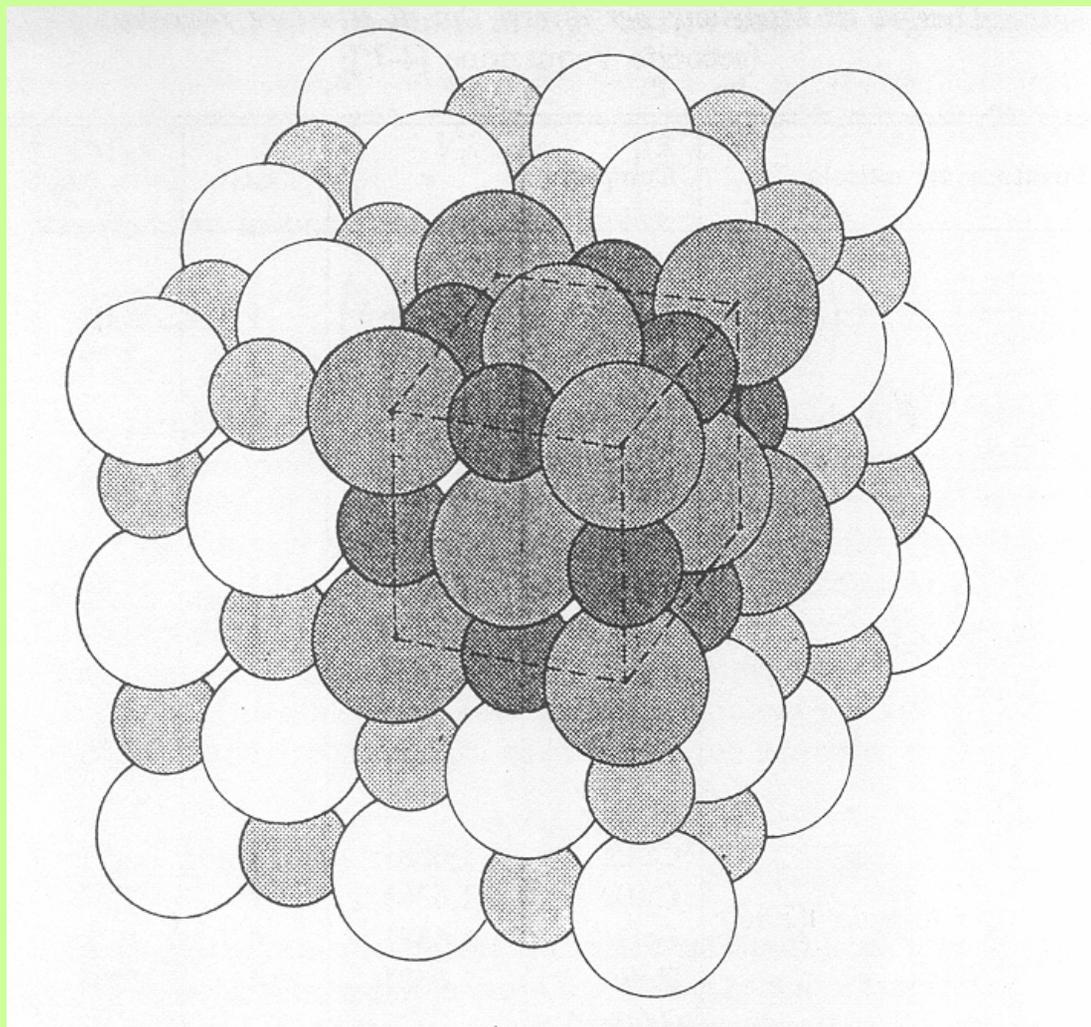
- 1) $\text{Na}_{(s)} \rightarrow \text{Na}_{(g)}$ $E_1 = \text{Calore di sublimazione} = + 26 \text{ kcal/mol}$
- 2) $\frac{1}{2} \text{Cl}_{2(g)} \rightarrow \text{Cl}_{(g)}$ $E_2 = \frac{1}{2} \text{ Energia di dissociazione} = + 28.6 \text{ kcal/mol}$
- 3) $\text{Na}_{(g)} \rightarrow \text{Na}^+_{(g)} + e^-$ $E_3 = \text{Energia di ionizzazione} = + 118 \text{ kcal/mol}$
- 4) $\text{Cl}_{(g)} + e^- \rightarrow \text{Cl}^-_{(g)}$ $E_4 = \text{Affinità elettronica} = - 88.2 \text{ kcal/mol}$

$$E_1 + E_2 + E_3 + E_4 = +84.4 \text{ kcal/mol}$$

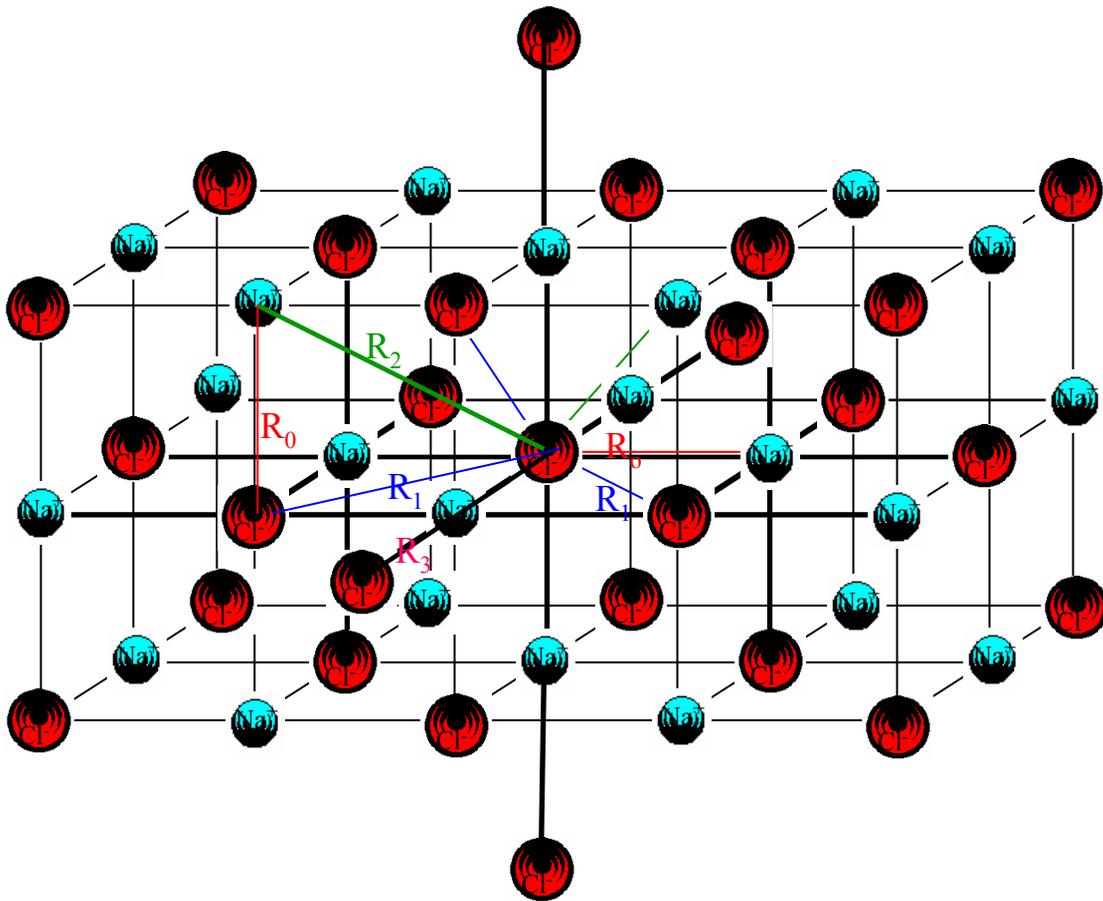
Le interazioni elettrostatiche tra gli ioni Na^+ e Cl^- fanno sì che questi si trovino sottoposti ai campi elettrici reciproci, producendo una ricerca di posizioni alle quali competono basse energie potenziali. Si ha quindi la costituzione di un reticolo cristallino al quale è associata una energia che chiameremo **Energia reticolare**



Cristallo di NaCl



$$E_{\text{Mad}} = -6 \frac{e^2}{r_0} + 12 \frac{e^2}{\sqrt{2} r_0} - 8 \frac{e^2}{\sqrt{3} r_0} + 6 \frac{e^2}{2 r_0} - \dots$$

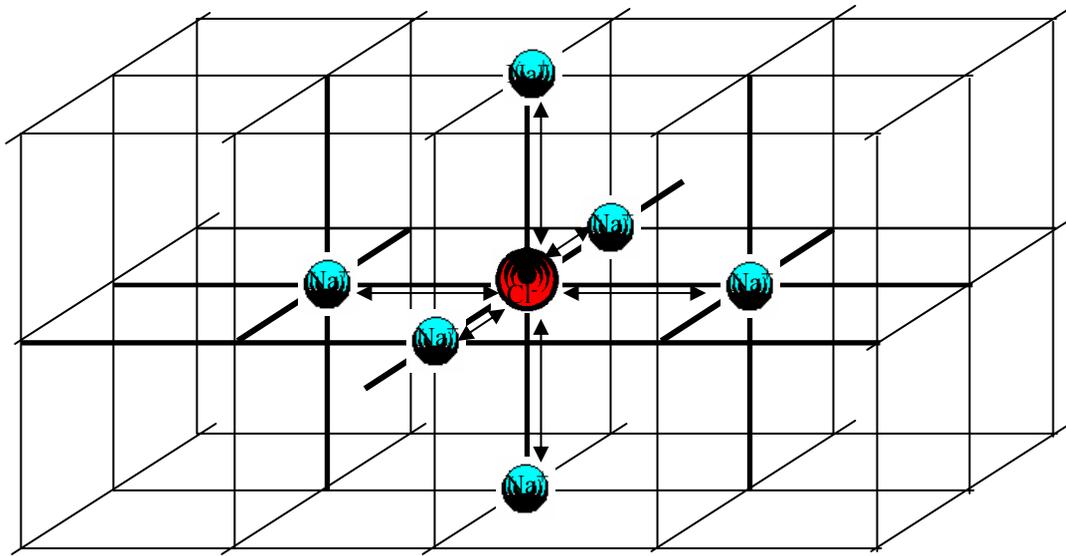


$$R_1 = \sqrt{2 r_0^2} = r_0 \sqrt{2}$$

$$R_2 = \sqrt{(\sqrt{2} r_0)^2 + r_0^2} = \sqrt{3} r_0$$

$$R_3 = 2 r_0$$

$$E_{\text{Mad}} = - \left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{2} + \dots \right) \frac{e^2}{r_0} = -\alpha \frac{e^2}{r_0}$$



Interazione repulsive tra le nuvole elettroniche degli ioni vicini:

$$E_{\text{repulz.}} = 6 b e^{-a r_0}$$

Corrisponde al 10-15% dell' E_{Mad}

Interazioni attrattive tra il nucleo di uno ione e gli elettroni degli ioni vicini: Forze di London

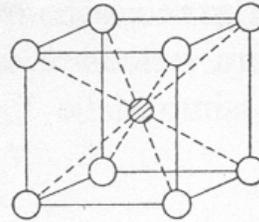
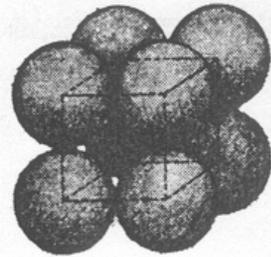
$$E_{\text{London}} = 2-3\% \text{ dell}'E_{\text{Mad}}$$

$$E_{\text{Reticolare}} = -\alpha \frac{z_1 z_2 (q_e)^2}{r_0} + 6 b e^{-a r_0} - E_{\text{London}}$$

per il cloruro di sodio $E_{\text{reticolare}} = -208 + 25 - 5 = -188 \text{ kcal/mol}$

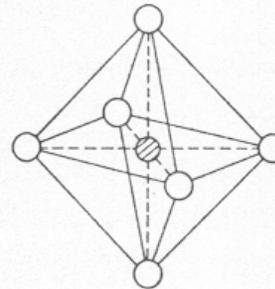
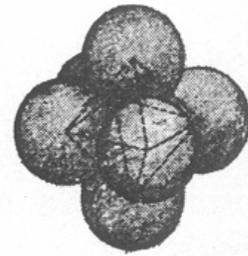
$$\mathbf{E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + E_{\text{ret}} = -103.6 \text{ kcal/mol}}$$

I Tipi fondamentali di coordinazione propri dei reticoli cristallini ionici



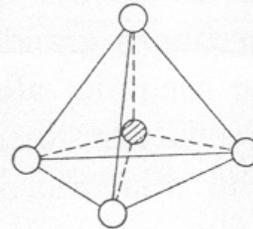
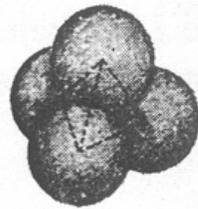
Esempio:
cloruro di cesio, CsCl;

a - Coordinazione cubica



Esempio:
cloruro di sodio, NaCl;

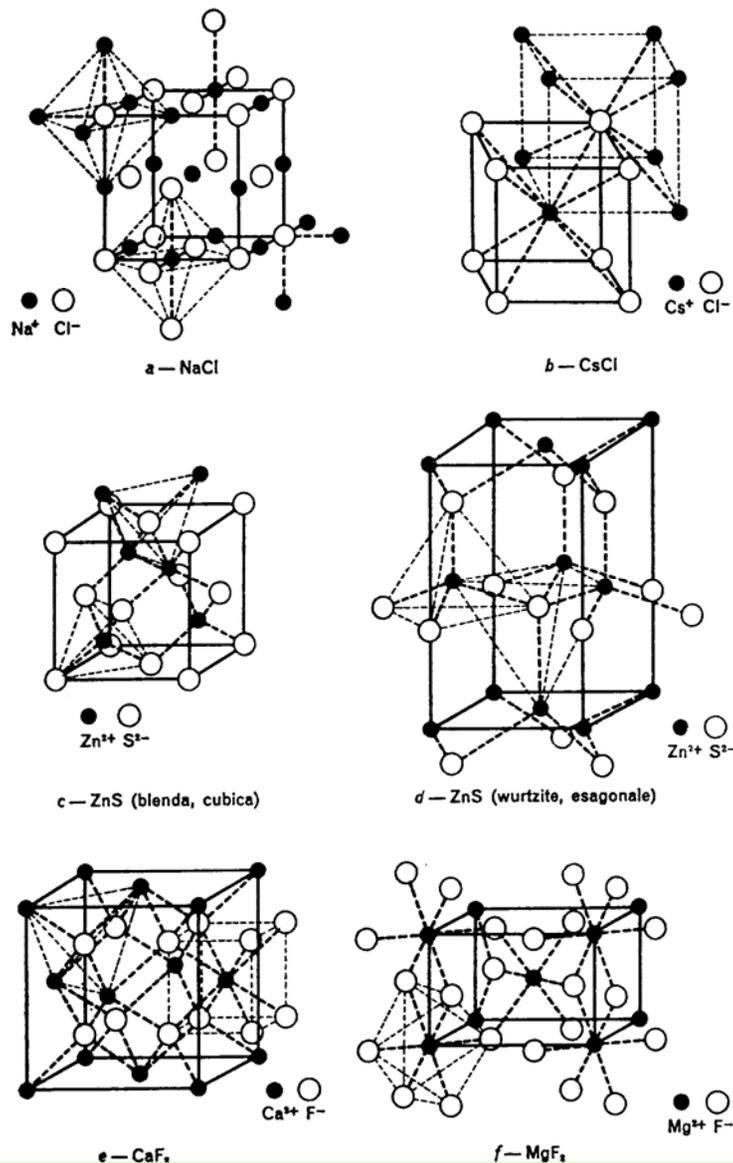
b - Coordinazione ottaedrica



Esempio:
blenda, ZnS.

c - Coordinazione tetraedrica

*Energia di Madelung per diversi tipi di strutture reticolari
(secondo l'equazione)*



Struttura del reticolo	Composto	α	$z_1 z_2$	r_0 (Å) (= $r_+ + r_-$) (1)	E_M (kcal · mol ⁻¹)
Struttura tipo NaCl (fig. a)	LiF	1,7476	1	2,01	— 288
	NaCl	1,7476	1	2,79	— 208
	KCl	1,7476	1	3,14	— 185
	MgO	1,7476	4	2,10	—1103
	CaO	1,7476	4	2,44	— 950
Struttura tipo CsCl (fig. b)	TlCl	1,7627	1	3,21	— 182
	TlBr	1,7627	1	3,36	— 174
	CsCl	1,7627	1	3,48	— 168
	CsBr	1,7627	1	3,69	— 161
	CsI	1,7627	1	3,86	— 151
Struttura tipo blenda (ZnS) (fig. c)	CuCl	1,6381	1	2,77	— 196
	CuBr	1,6381	1	2,92	— 186
	BeO	1,6381	4	1,75	—1241
	ZnS (blenda)	1,6381	4	2,64	— 823
Struttura tipo wurtzite (ZnS) (fig. d)	ZnO	1,641	4	2,19	— 994
	ZnS (wurtzite)	1,641	4	2,64	— 824
Struttura tipo CaF ₂ (fig. e)	CaF ₂	2,5194(2)	2	2,32	— 720
	BaF ₂	2,5194	2	2,62	— 638
	SrCl ₂	2,5194	2	2,91	— 574
	ZrO ₂	2,5194	8	2,25	—2970
Struttura tipo MgF ₂ (3) (fig. f)	MgF ₂	2,408 (2)	2	1,98	— 806
	ZnF ₂	2,408	2	2,07	— 771
	TiO ₂	2,408	8	2,13	—2998
	SnO ₂	2,408	8	2,16	—2957
	PbO ₂	2,408	8	2,29	—2789

(1) Per r_0 , distanza minima tra un catione e un anione nel reticolo, son qui riportati i valori calcolati come somma dei raggi dei due ioni.

(2) Questo valore della costante α si riferisce all'espressione dell'energia di Madelung data dall'equazione: molti autori riportano un valore doppio (5,0388 per la struttura tipo CaF₂ e 4,816 per la struttura tipo MgF₂ o TiO₂) perchè, essendo la carica del catione doppia di quella dell'anione ($z_1=2z_2$), è consuetudine diffusa conglobare nella costante di Madelung il fattore 2 che lega la prima alla seconda.

(3) Più spesso citata come struttura tipo rutilo (TiO₂).

Contributi all'energia reticolare di diversi alogenuri alcalini (kcal•mol⁻¹)

Cristallo	E_{mad} (1) Madelung	E_{rep} (2) Repulzione	E_{london} (2) Forz. di London	$E_{\text{reticolare}}$ Calcolata	$E_{\text{reticolare}}$ Sperimentale
NaCl	- 208	+ 25	- 5	- 188	- 186
KCl	- 185	+ 22	- 7	- 170	- 168
RbCl	- 176	+ 20	- 8	- 164	- 160
CsCl	- 168	+ 18	- 12	- 162	- 156
NaF	- 252	+ 35	- 4	- 221	- 218
NaBr	- 198	+ 21	- 5	- 182	- 173
NaI	- 183	+ 17	- 6	- 172	- 162

(1) I valori riportati per l'energia di Madelung sono stati calcolati in base all'equazione vista introducendovi per r_0 la somma dei raggi ionici ($r_+ + r_-$)

(2) Osservare che la E_{Rep} è \sim il 10-15% dell' E_{mad} e che $E_{\text{London}} \sim$ il 2-3% dell' E_{Mad}

- Il legame **puramente ionico** in composti cristallini è una idealizzazione che nella realtà si realizza **raramente**.

Perfino nelle strutture considerate essenzialmente ioniche, come NaCl o CaO, vi è un certo grado di covalenza nel legame tra cationi e anioni, che serve a ridurre la carica ionica netta.

- **Il grado di covalenza cresce al crescere della valenza ionica** fino al punto che appare improbabile l'esistenza di ioni con *carica netta* maggiore di +2 o -2.

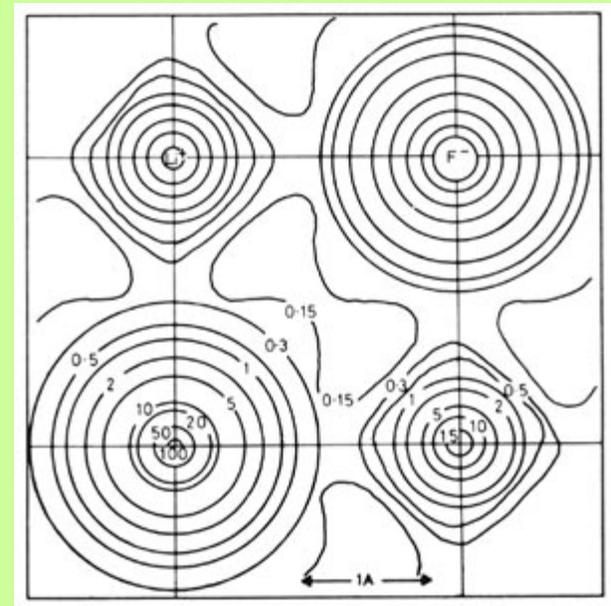
Così mentre NaCl può essere ragionevolmente rappresentato come $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$, TiC (con la stessa struttura) certamente non contiene ioni Ti^{4+} e C^{4-} e il tipo di legame può essere considerato principalmente non-ionico.

Dilemma

Usiamo il legame ionico per la sua ampia applicabilità (almeno apparentemente) e per la sua utilità come **punto di partenza** nel descrivere strutture che pure hanno un certo grado di covalenza.

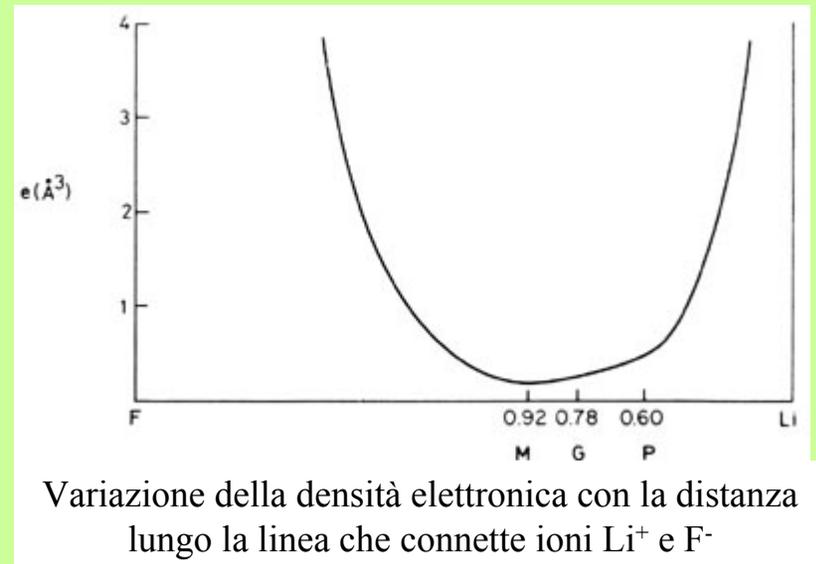
Ioni e raggi ionici.

- E' difficile immaginare di poter discutere di chimica dei cristalli senza disporre di informazioni sulle dimensioni degli ioni nei cristalli stessi.
- Le tabulazioni storiche dei raggi di Pauling (1928), Goldschmidt e altri sono ora considerate **seriamente errate**. I **cationi** sono significativamente **più grandi** e gli **anioni più piccoli** rispetto ai valori assegnati in precedenza.
- La moderna cristallografia a raggi X ha consentito di **ottenere mappe molto accurate di distribuzione della densità elettronica** nei solidi ionici cristallini.
- Si può così effettivamente *vedere* la **posizione e le dimensioni degli ioni**



mapa a contorni della densità elettronica in LiF

I punti sull'asse orizzontale rappresentano il minimo di densità elettronica (M), il raggio di Goldschmidt (G) e il raggio di Pauling (P) del Li^+ .



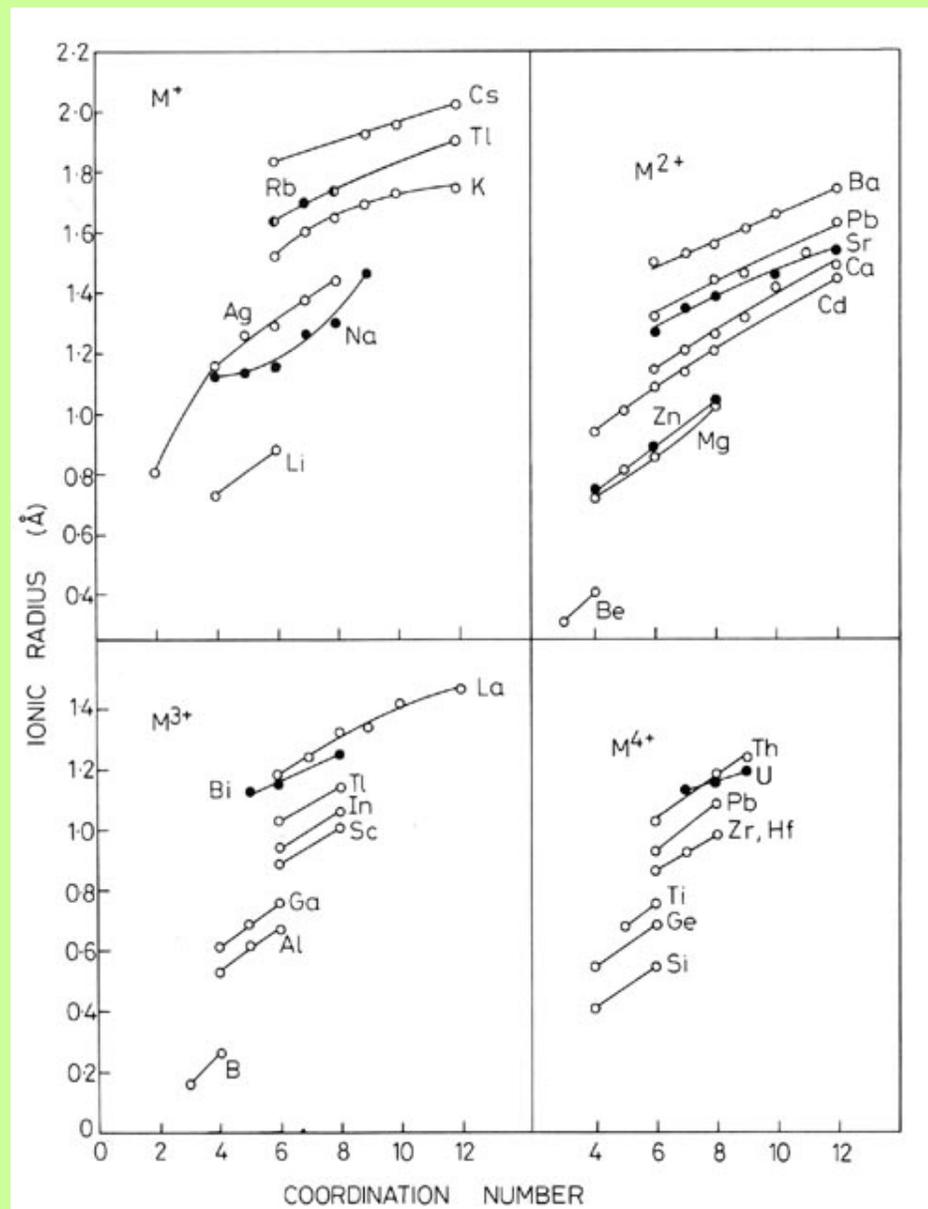
L'analisi di dati di questo genere porta alle seguenti conclusioni:

- 1. **Gli ioni sono essenzialmente sferici.**
- 2. **Possono essere considerati composti di due parti: un nocciolo centrale in cui è concentrata la maggior parte della densità elettronica e una sfera di influenza esterna, che contiene una bassa densità elettronica.**
- 3. **L'assegnazione dei raggi agli ioni è difficile; persino nei casi in cui sono supposti a contatto non è ovvio dove finisca l'uno e dove inizi l'altro.**

Valori dei raggi ionici basati sulle mappe di densità dei raggi X

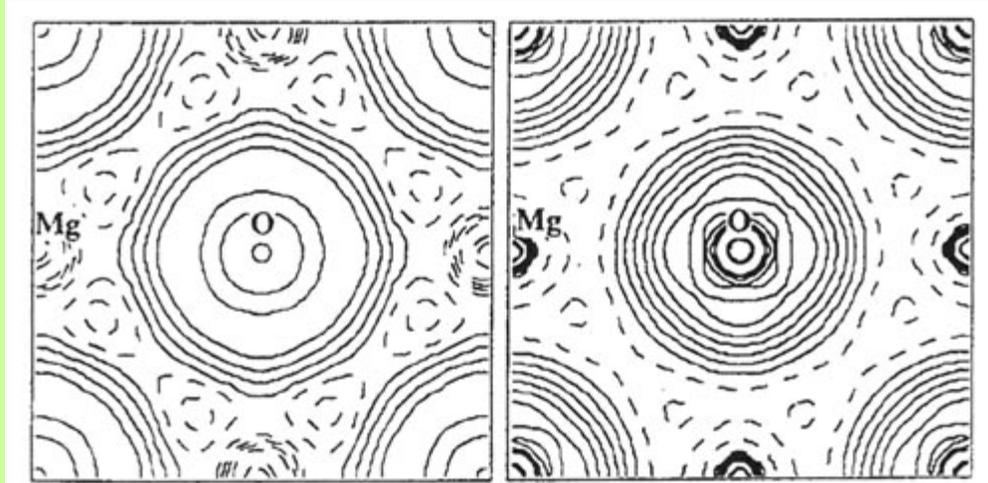
[raggio dello ione (F^-) = 1.19 Å e raggio dello ione (O^{2-}) = 1.26 Å]

- Per gli elementi dei blocchi s e p, i raggi crescono col numero atomico per ogni gruppo (es. ioni alcalini ottaedrici).
- Per ogni serie isoelettronica di cationi, il raggio diminuisce al crescere della carica (es. Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} e Si^{4+}).
- Per ogni elemento con stato di ossidazione variabile, il raggio cationico diminuisce al crescere dello stato di ossidazione (V^{2+} , V^{3+} , V^{4+} , V^{5+}).
- Per un elemento che può avere coordinazioni diverse, il raggio cationico cresce col numero di coordinazione



Più utile è l'analisi delle **mappe differenza** di densità elettronica. (densità totale sperimentale ottenuta mediante diffrazione ai raggi X meno quella degli *atomi isolati sferici* (calcolata mediante metodi quantistici accurati)).

- Le linee continue indicano l'accumulo di densità elettronica;
- Le linee tratteggiate una diminuzione di densità.



Confronto della densità elettronica totale e le mappe differenza di densità con quelle sperimentali per MgO.

Da questo si nota come la carica si sposta da Mg a O a formare specie ioniche;

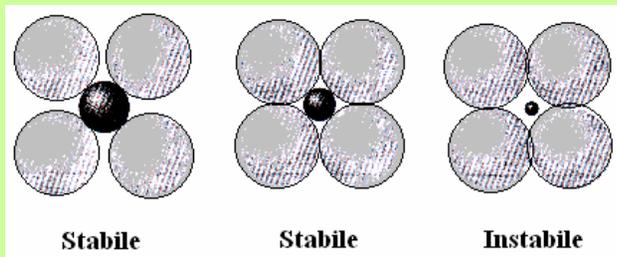
- Le linee di livello non sono perfettamente circolari e mostrano l'occorrenza di una certa polarizzazione;
- Sia le densità sperimentali che calcolate sono consistenti con una descrizione largamente ionica del solido MgO.

Numero di coordinazione

La disposizione degli ioni è determinata principalmente dai seguenti fattori:

1. la dimensione relativa degli ioni nel solido ionico (si assume che gli ioni siano assimilabili a sfere rigide di raggio definito);
2. la necessità di bilanciare le cariche elettrostatiche per mantenere la neutralità elettrica nei solidi ionici.

Il numero di anioni che circondano un catione centrale in un solido ionico viene chiamato *numero di coordinazione (CN)*



$$R_{ri} = \frac{r_{\text{catione}}}{r_{\text{anione}}}$$

R_{ri}	CN	Disposizione degli anioni rispetto al catione centrale
≥ 0.738	8	Spigoli del cubo
≥ 0.414	6	Spigoli dell'ottaedro
≥ 0.225	4	Spigoli del tetraedro
≥ 0.155	3	Spigoli del triangolo

Solidi ionici

- I solidi ionici sono caratterizzati da legami forti, di tipo prevalentemente ionico.
- Il solido ionico ha una struttura cristallina in cui, i nodi reticolari sono occupati da ioni positivi e negativi, tra i quali si esercita la forza di attrazione Coulombiana generando dei **legami ionici direzionali, con coordinazione 8 come per il CsCl, 6 come per il NaCl, e 4 come per il ZnS.**
- Sono solidi molto duri ma fragili a causa dell'esistenza di superfici preferenziali di sfaldamento
- I solidi ionici sono solidi molto stabili e questo comporta **temperature di fusione relativamente alte.**
- I solidi ionici **non sono conduttori di corrente** mentre il suo stato fuso conduce molto bene.
- I solidi ionici **conducono molto poco il calore.**
- I solidi ionici sono molto solubili in solventi polari come per esempio l'acqua

$$F = \frac{1}{4 \pi \epsilon} \frac{q_1 q_2}{r^2}$$

ϵ è la costante dielettrica (o permittività)

ϵ° Costante dielettrica del vuoto = 1 (in unità cgs)

ϵ La costante dielettrica dell'acqua =78 (in unità cgs)

Temperature di fusione ed ebollizione di alcuni composti ionici in relazione con la loro energia reticolare

Composto	Energia reticolare (kcal/mol)	T _f (°C)	T _{eb} (°C)
NaF	- 218	988	1695
NaCl	- 186	801	1415
NaBr	-173	750	1390
NaI	- 162	660	1305
CaO	- 842	2580	2850

Il legame covalente (o legame atomico)

- **Teoria del legame di Valenza VB (Valence Bond)**

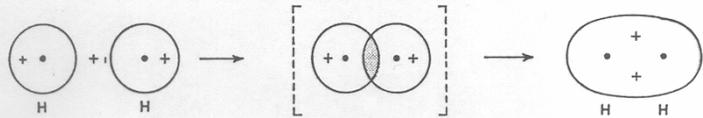
G.N. Lewis 1916

- **Teoria dell'orbitale molecolare MO (Molecular Orbital)**

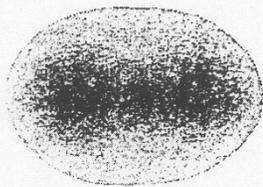
E.V. Condon, W. Heitler, F. London 1927

La teoria *VB* ammette che gli atomi che costituiscono la molecola conservino intatta la struttura elettronica interna, e che si leghino fra loro mediante elettroni esterni dando luogo a legami fra coppie di atomi, che nel loro insieme costituiscono la struttura portante della molecola.

La teoria *MO*, invece, ammette che nella formazione della molecola, gli atomi non conservino la loro identità, che tutti i loro elettroni si distribuiscano su nuovi orbitali, *molecolari*, che, estesi alla intera molecola, costituiscono nel loro insieme l'elemento legante di tutti i nuclei. Nella teoria *MO* la struttura della molecola è concepita analoga alla struttura dell'atomo: in questo esiste un nucleo attorno al quale gli elettroni sono distribuiti su orbitali *atomici* monocentrici; nella molecola esiste un insieme di nuclei attorno ai quali sono distribuiti, su orbitali *molecolari* policentrici, gli elettroni che appartenevano ai singoli atomi che la costituiscono.

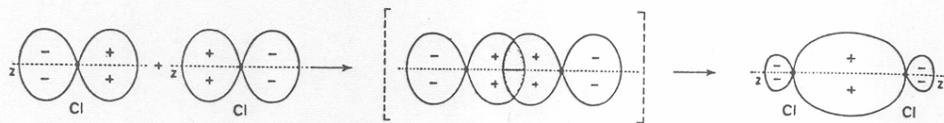


— Contorno degli orbitali $1s$ di due atomi d'idrogeno e dell'orbitale molecolare di legame risultante dalla loro sovrapposizione.

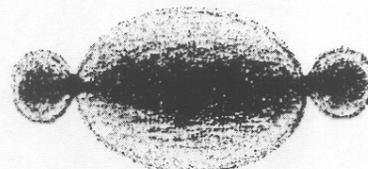


H — H

— Rappresentazione schematica della distribuzione della carica elettronica nella molecola H_2 .

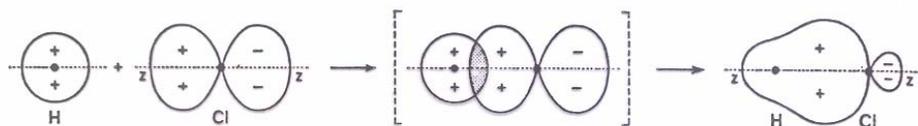


— Contorno degli orbitali p_z di due atomi di cloro e dell'orbitale molecolare di legame risultante dalla loro sovrapposizione.

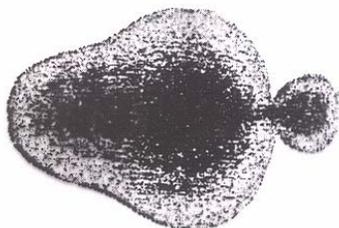


Cl — Cl

— Rappresentazione schematica della distribuzione della carica elettronica nell'orbitale di legame della molecola Cl_2 .

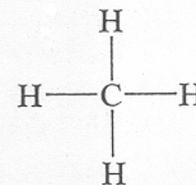
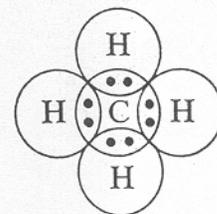
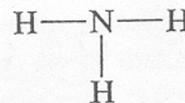
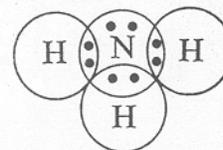
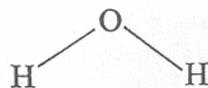


— Contorno degli orbitali $1s$ di un atomo d'idrogeno e $3p_z$ di un atomo di cloro e dell'orbitale molecolare di legame risultante dalla loro sovrapposizione.

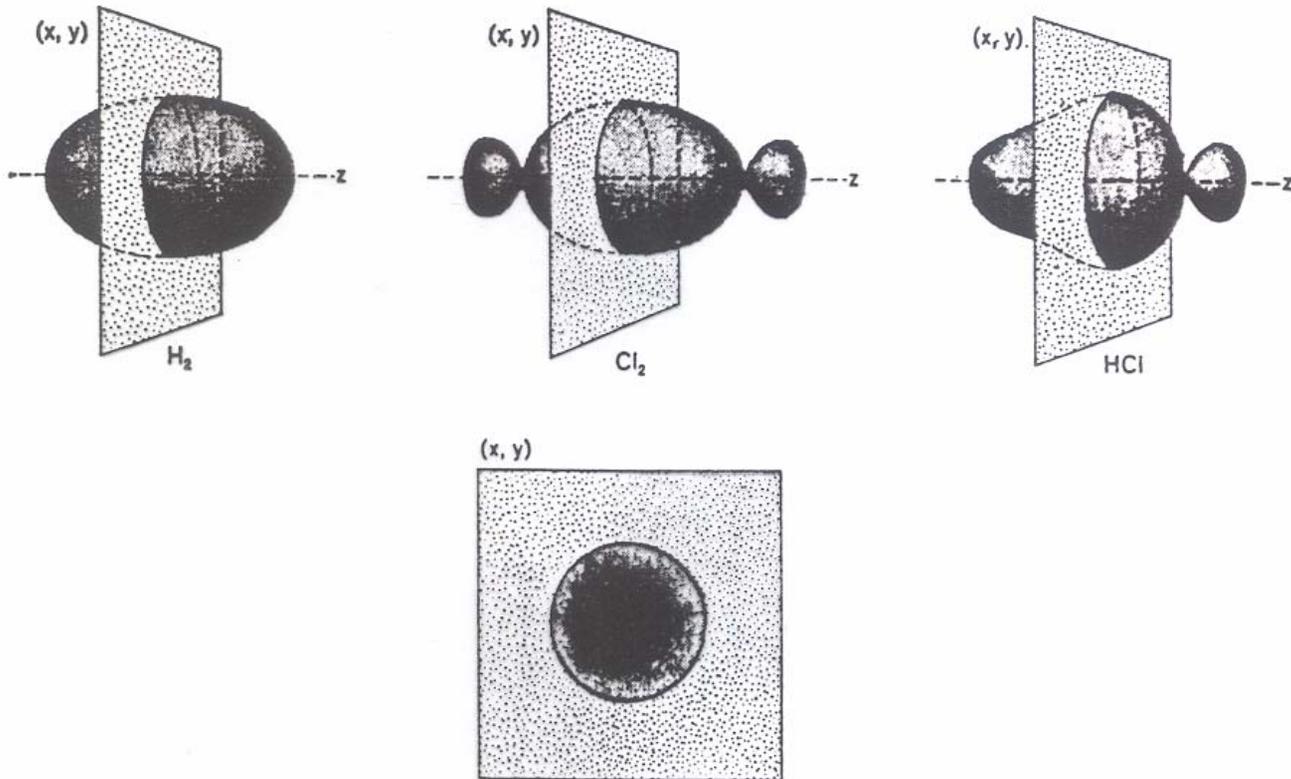


H — Cl

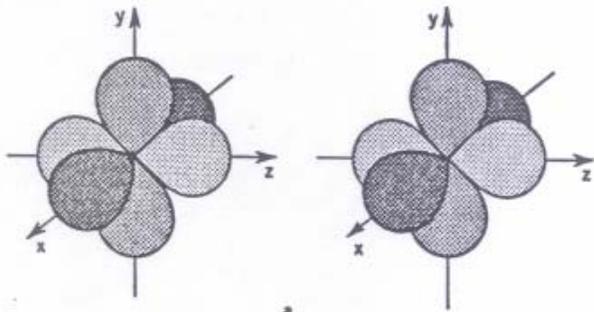
— Rappresentazione schematica della distribuzione della carica elettronica nella molecola HCl .



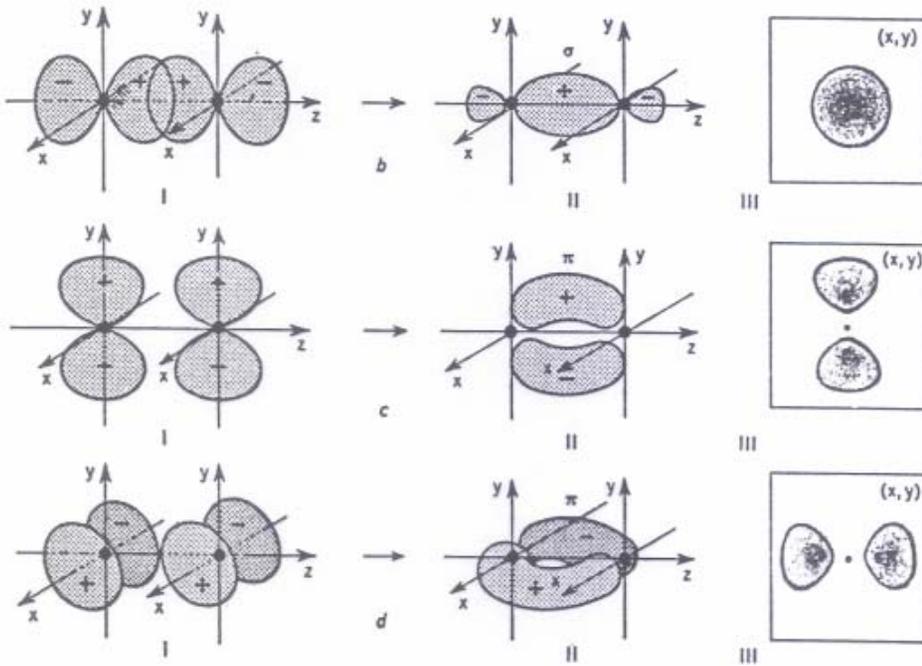
Il legame covalente di tipo σ



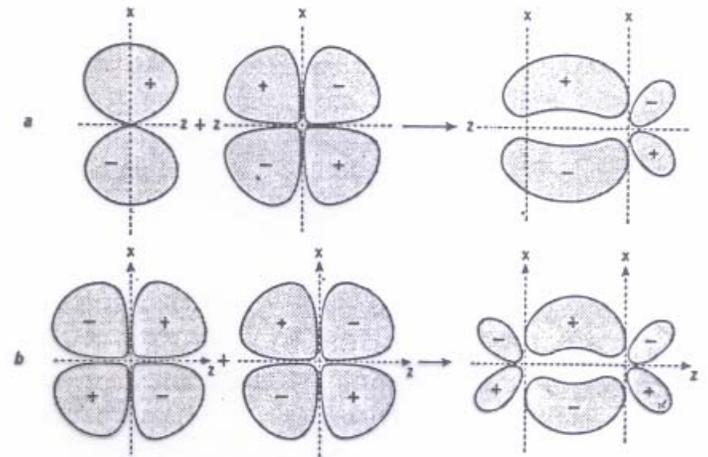
— Legami σ nelle molecole H_2 , Cl_2 , HCl .



a



Legami σ e π nella molecola N_2



a) Legame π tra orbitali p e d
 b) Legame π tra orbitali d e d

Tabella - Energia di legame fra coppie di atomi (nella molecola indicata).

Legame e molecola	Energia di legame ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	Legame e molecola	Energia di legame ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
$N \equiv N$ (N_2)	945	$O-O$ (H_2O_2)	213
$N=N$ ($H_3C-N=N-CH_3$)	415	$O-O$ (O_2 ; [29.4])	498,3
$N-N$ (H_2N-NH_2)	160	$O-H$ (H_2O)	463
$N-H$ (NH_3)	390	$O-H$ (H_2O_2)	380
$N-O$ (N_2O)	167	$H-H$ (H_2)	436
$C-C$ (C_2H_6)	368	$H-S$ (H_2S)	380
$C=C$ (C_2H_4)	720	$H-F$ (HF)	570
$C \equiv C$ (C_2H_2)	962	$H-Br$ (HBr)	366
$C-H$ (CH_4)	438	$H-Cl$ (HCl)	431,8
$C-H$ (C_6H_6)	461	$H-I$ (HI)	298,7
$C-H$ (C_2H_6)	410	$F-F$ (F_2)	158
$C-H$ ($CHCl_3$)	401	$Cl-Cl$ (Cl_2)	242,7
$C=O$ (CO ; [27.5.1])	1076	$Br-Br$ (Br_2)	193,8
$C=O$ (chetoni [27.5.1])	725	$I-I$ (I_2)	152,6

Elettronegatività

Si indica con il nome di *Elettronegatività* la proprietà di un atomo, in una molecola, di addensare su di sé la carica elettrica dell'orbitale di legame.

Può affermarsi, che tra due atomi A e B è più elettronegativo quello che ha maggiore densità elettronica (carica elettrica per unità di volume).

Surplus di energia

L'energia che si deve fornire per rompere un legame viene detta *energia di legame*.

Per il calcolo dell'energia di legame, per i legami covalenti puri, vale un postulato della media geometrica:

$$E_{A-B} = \sqrt{E_{A-A} * E_{B-B}}$$

Dove E_{A-A} = energia del legame A-A
e E_{B-B} = energia del legame B-B

Esempio: per H_2 $E_{H-H} = 436 \text{ kJ/mol}$ per il Cl_2 $E_{Cl-Cl} = 242.7 \text{ kJ/mol}$

$$E_{H-Cl} = \sqrt{E_{H-H} * E_{Cl-Cl}} = \sqrt{436 * 242.7} = 325.3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$D = 431.8 - 325.3 = 106.5 \text{ kJ/mol}$$

L'energia sperimentale di legame per H-Cl vale 431.8 kJ/mol

Si definisce Surplus di energia e si indica con D la differenza tra il valore sperimentale e quello calcolato

L' elettronegativá di un atomo si manifesta quando questo si lega ad un altro atomo.

L'idrogeno è l'elemento preso di paragone.

I valori di elettronegativá, che sono legati al surplus di energia, devono godere della proprietá additiva.

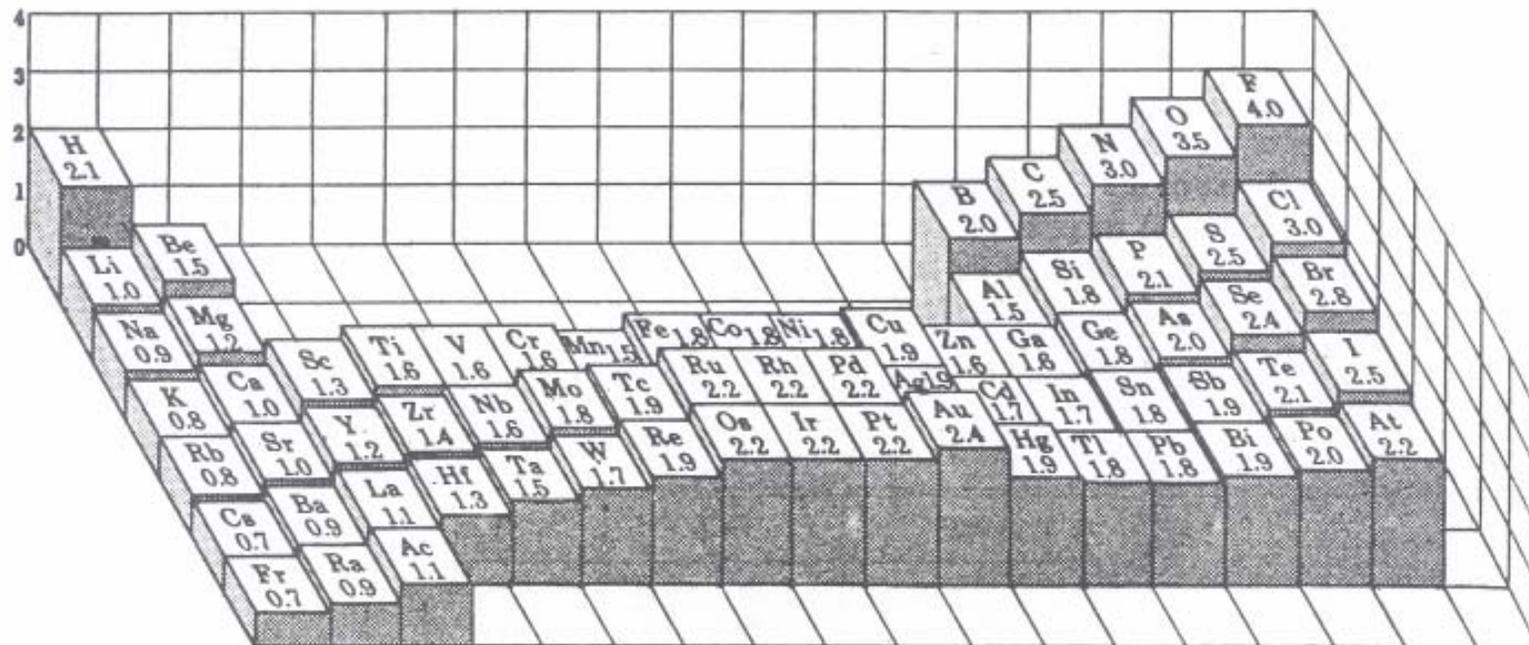
Relazione di Pauling per il calcolo dell'elettronegativá

$$\left| \chi_A - 2.1 \right| = 0.10 \sqrt{\Delta}$$

Per molecole biatomiche, sia pure con approssimazione, si può calcolare la percentuale elettrostatica dell'energia di legame

$$P = 1 - e^{-\left(\frac{\chi_A - \chi_B}{2}\right)^2}$$

Esempio: HF 55% ; HCl 20% ; HBr 10% ; HI 5%

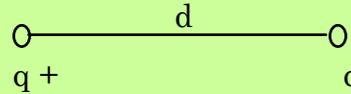


— Elettronegatività degli elementi (secondo Pauling) e classificazione periodica.

[Riprodotta da «Chemical Systems - Chemical Bond Approach Project» (Webster Division, McGraw-Hill Comp., New York, 1964)].

Il dipolo elettrico

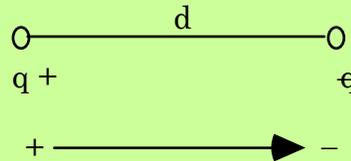
Ogni volta che si forma un legame covalente tra atomi con diversa elettronegatività lungo il legame si crea un dipolo elettrico.



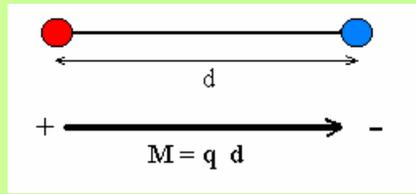
che è quantitativamente definito dal suo *momento dipolare* μ :

$$\mu = |q| d$$

Il dipolo, si può convenientemente rappresentare con un vettore diretto dall'atomo positivo verso l'atomo negativo

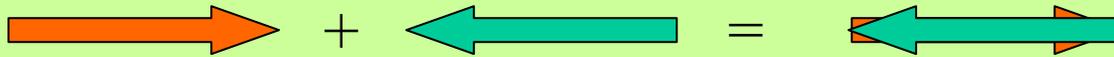


il cui modulo è proporzionale al prodotto $|q| * d$

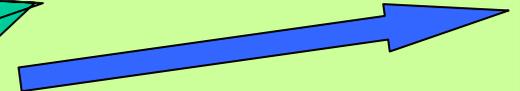


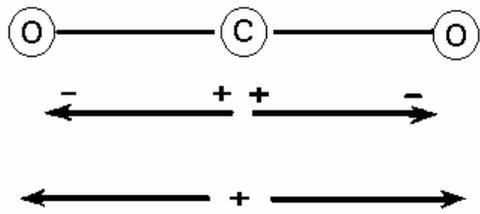
Somma geometrica di momenti dipolari

Risultante

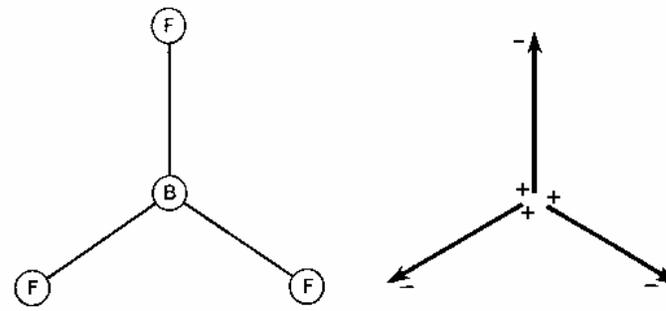


Zero





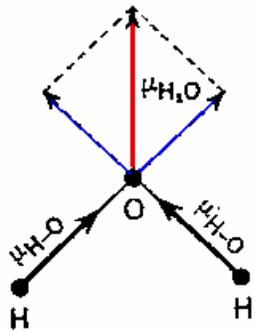
a) CO_2



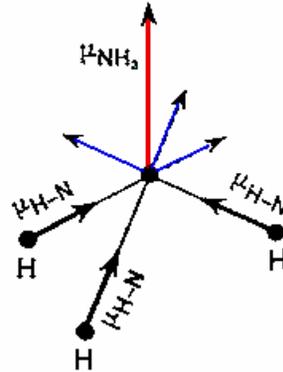
b) BF_3

Molecole apolari

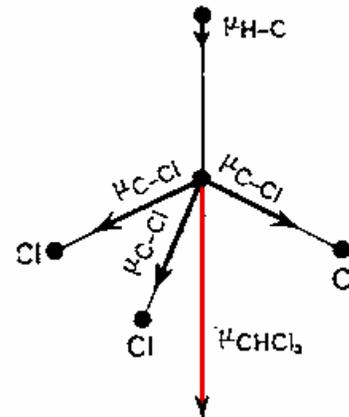
Molecole polari



a): H_2O



b): NH_3



c): CHCl_3

Legame metallico

Tutti i metalli sono contraddistinti da proprietà tipiche:

Conducibilità elettrica

Effetto fotoelettrico e termoionico

Conducibilità termica

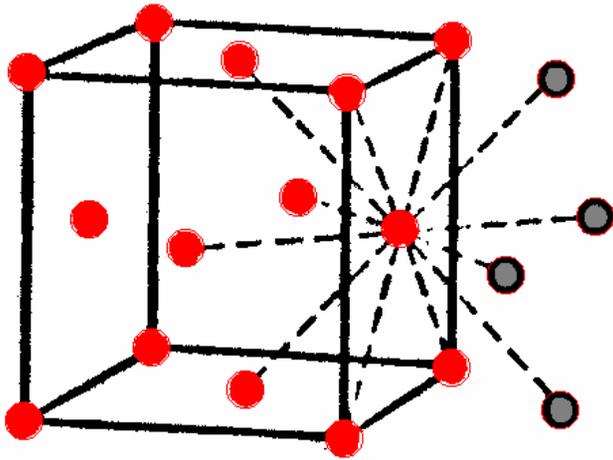
Duttilità e malleabilità

Proprietà ottiche (hanno lucentezza)

Elettropositività

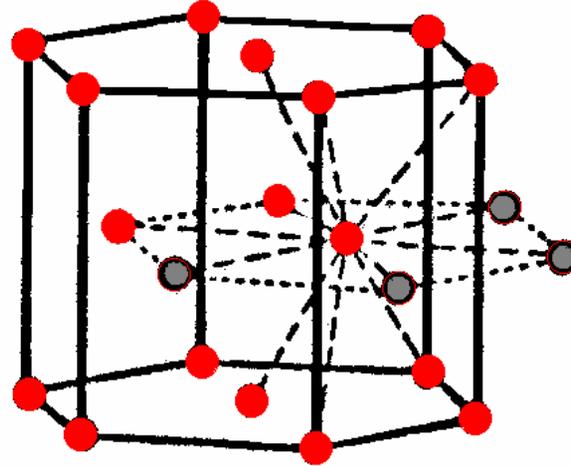
Struttura cristallina : Cubica a corpo centrato coordinazione 8 –
Cubica a facce centrate ed esagonale compatta con coordinazione 12

Celle elementari dei tre tipi più comuni di reticoli cristallini



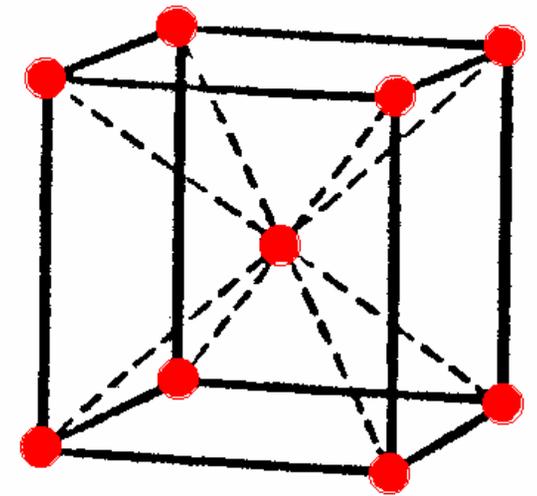
b

Cella cubica a facce centrate
(n° di coordinazione 12)



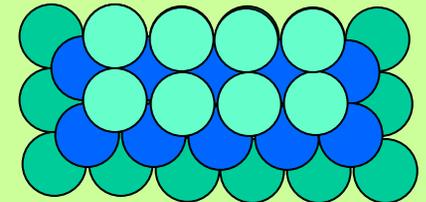
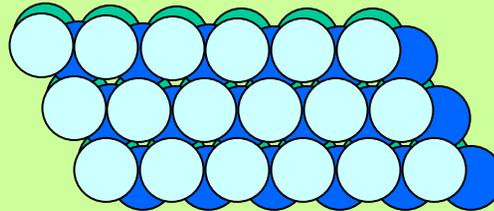
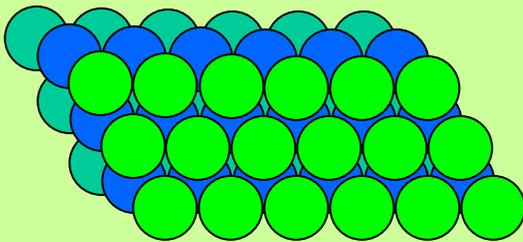
a

Cella esagonale compatta
(n° di coordinazione 12)



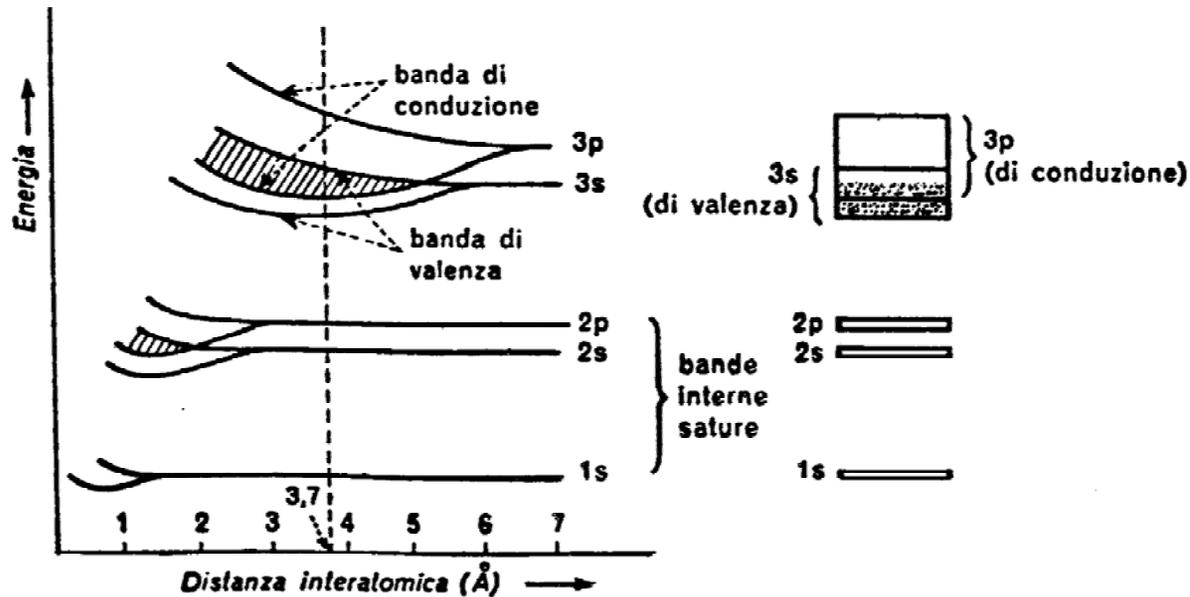
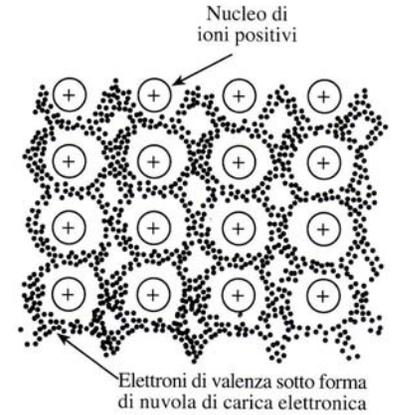
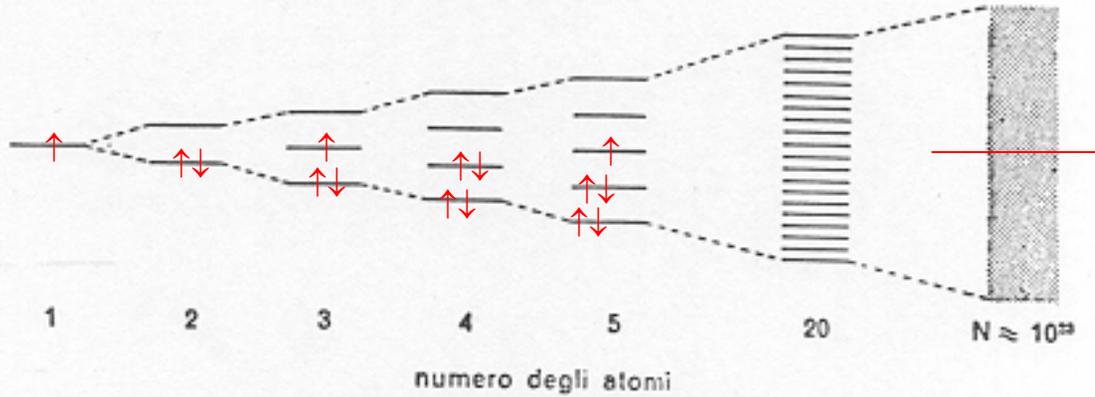
c

Cella cubica a corpo centrato
(n° di coordinazione 8)

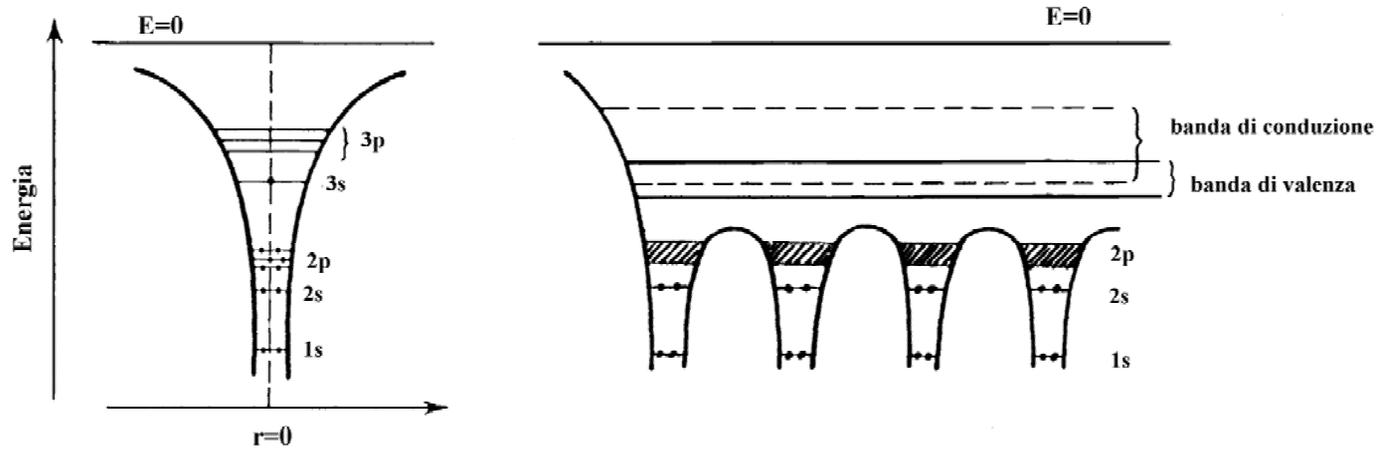


Formazione del legame metallico

Formazione della banda di energia nel legame metallico per il litio



Allargamento progressivo delle bande di energia al diminuire della distanza interatomica nel reticolo cristallino. A destra è indicata la successione delle bande per il sodio metallico (distanza interatomica 3.7Å, corrispondente alla linea tratteggiata nello schema di sinistra).

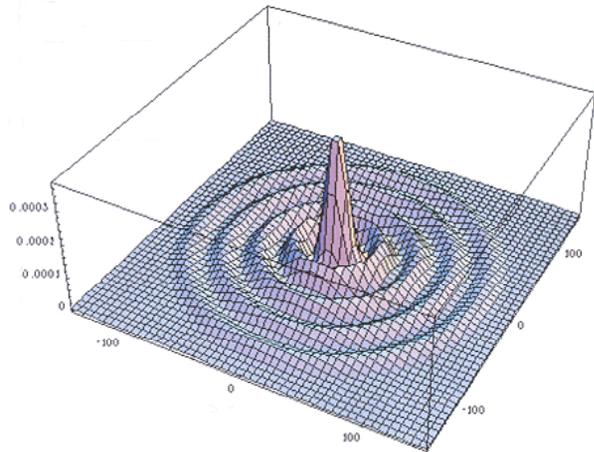


a

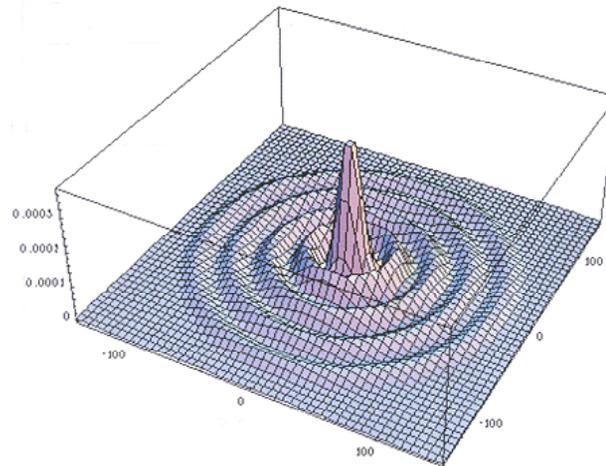
a) Livelli energetici in un atomo di sodio isolato

b) bande^b di energia in un cristallo di sodio

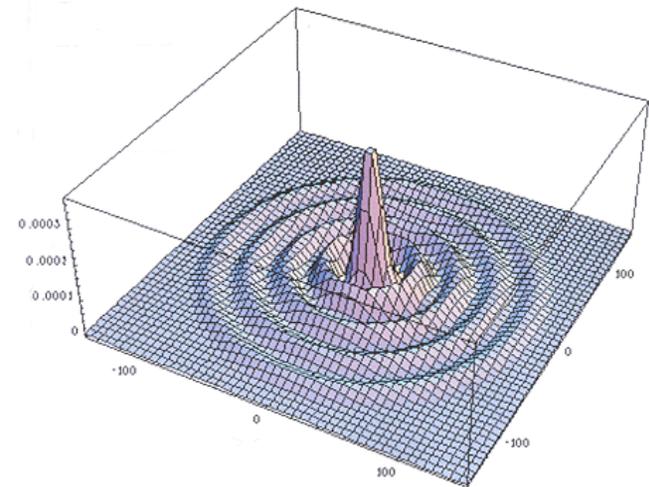
Probability Density for an electron in a Corral; $(1,0(1,10 \pi))$

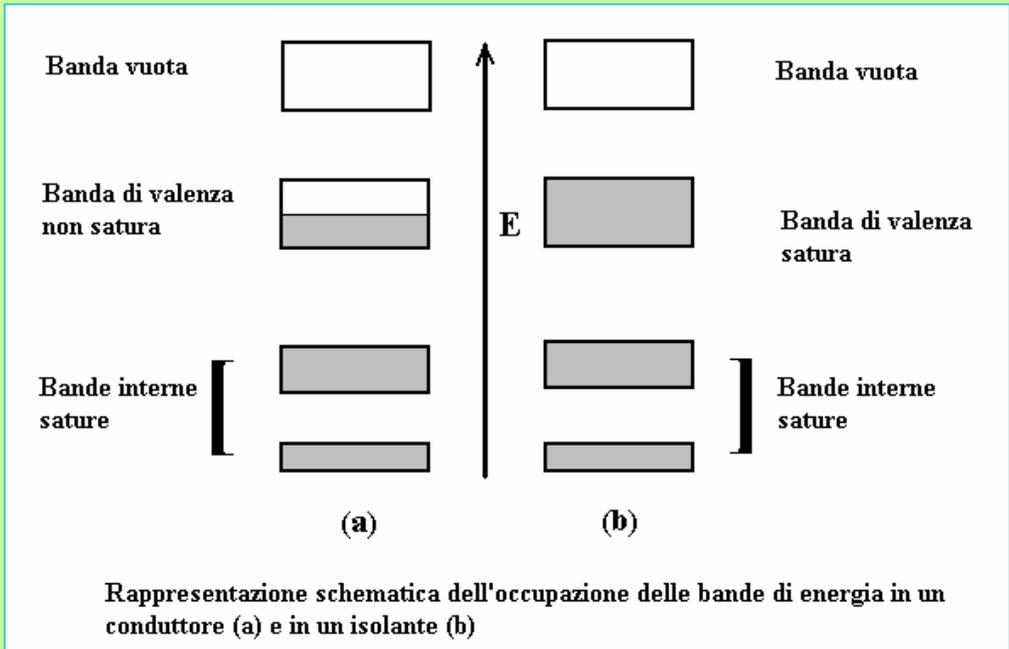
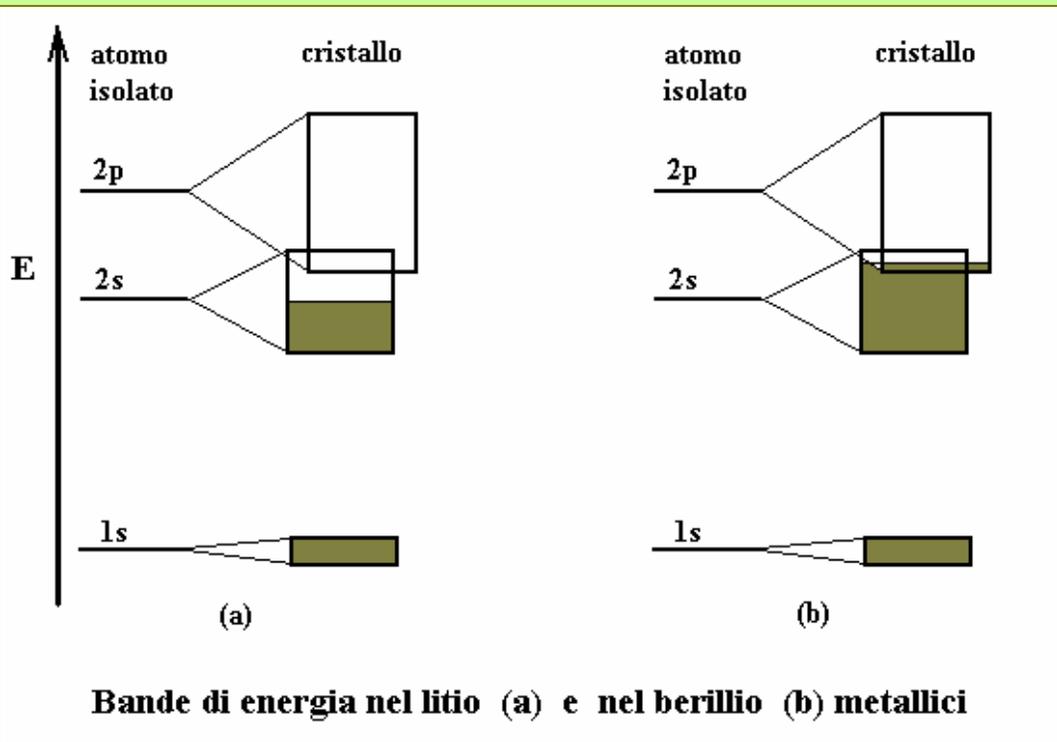


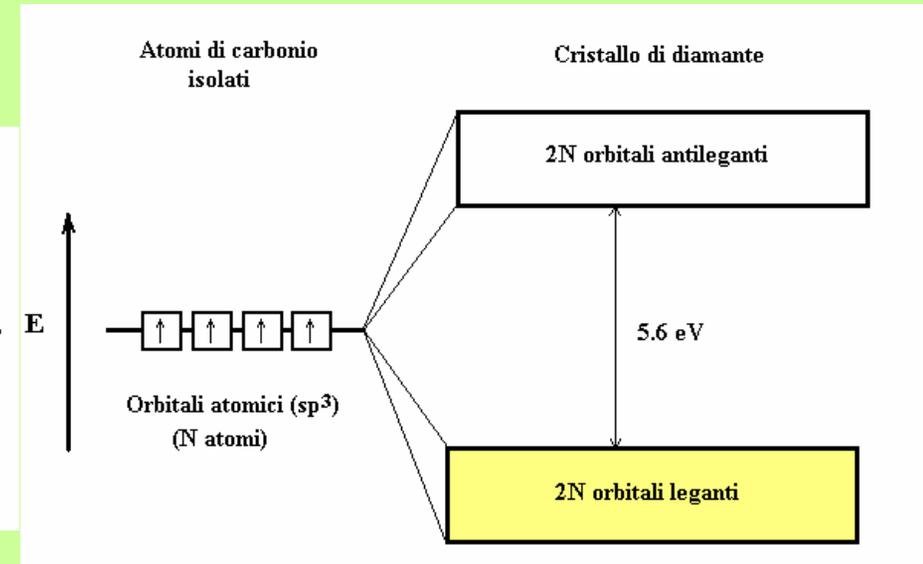
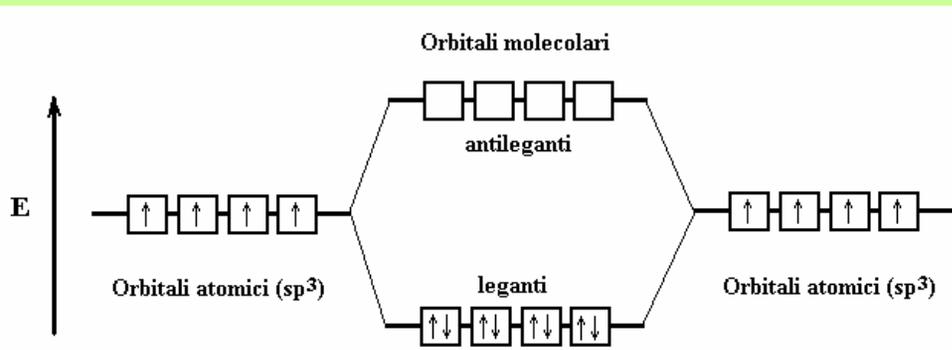
Probability Density for an electron in a Corral; $(1,0(1,10 \pi))$



Probability Density for an electron in a Corral; $(1,0(1,10 \pi))$





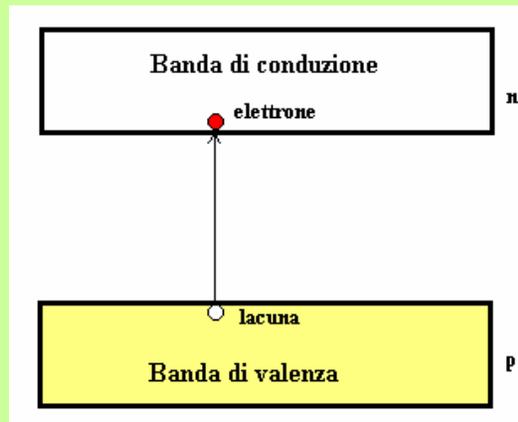


Diamante 5.6 eV

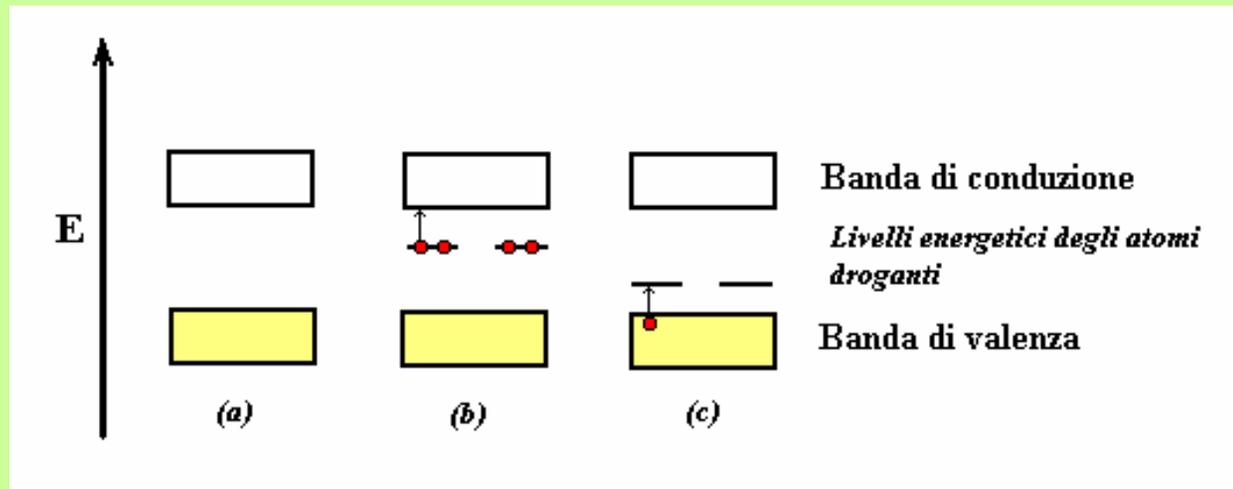
Silicio 1.1 eV semiconduttore intrinseco

Germanio 0.7 eV semiconduttore intrinseco

Meccanismo della conduzione nei semiconduttori intrinseci



Bande e livelli d'energia nei semiconduttori



(a) Semiconduttori intrinseci, (b) semiconduttori di tipo n, (c) semiconduttori di tipo p

Semiconduttori di tipo “n” sono i semiconduttori intrinseci drogati con elementi del V° gruppo: P , As , Sb

Semiconduttori di tipo “p” sono i semiconduttori intrinseci drogati con elementi del III° gruppo: B , Al , Ga

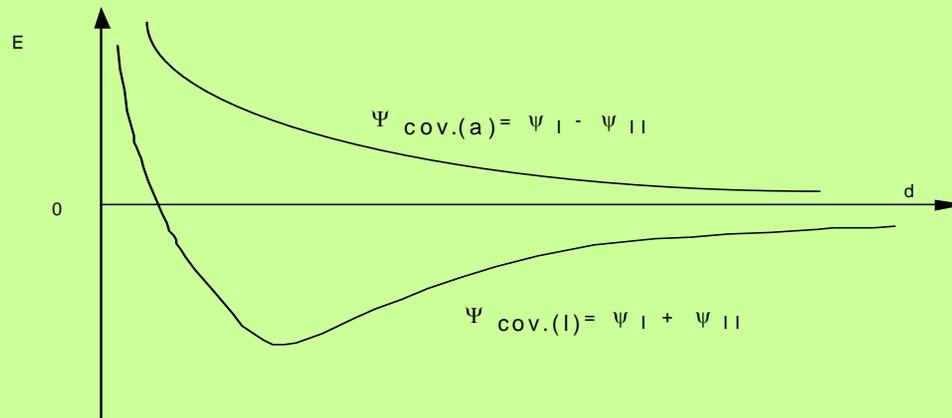
Energie di legame e temperatura di fusione dei metalli del 4° periodo della tavola periodica

Elemento	Configurazione elettronica	Energia di legame		Temperatura di fusione, °C
		KJ/mol	Kcal/mol	
K	$4s^1$	89.6	21.4	63.5
Ca	$4s^2$	177	42.2	851
Sc	$3d^1 4s^2$	342	82	1397
Ti	$3d^2 4s^2$	473	113	1812
V	$3d^3 4s^2$	515	123	1730
Cr	$3d^5 4s^1$	398	95	1903
Mn	$3d^5 4s^2$	279	66.7	1244
Fe	$3d^6 4s^2$	418	99.8	1535
Co	$3d^7 4s^2$	383	91.4	1490
Ni	$3d^8 4s^2$	423	101	1455
Cu	$3d^{10} 4s^1$	339	81.1	1083
Zn	$4s^2$	131	31.2	419
Ga	$4s^2 4p^1$	272	65	29.8
Ge	$4s^2 4p^2$	377	90	960

Legami misti

Trattazione di Heitler e London

Consideriamo due atomi (A e B) che danno luogo alla formazione di un legame atomico indichiamo con e_A ed e_B i due elettroni interessati nel legame.



$$\left\langle \begin{array}{l} \Psi_I = \psi_A^{eA} \psi_B^{eB} \\ \Psi_{II} = \psi_A^{eB} \psi_B^{eA} \end{array} \right\rangle \longrightarrow \Psi_{\text{covalente}(l)} = \Psi_I + \Psi_{II}$$

$$\Psi = a\Psi_{\text{covalente}} + b\Psi_{\text{ionica}}$$

$$\left\langle \begin{array}{l} \Psi^{i1} = \psi_A^{eA} \psi_A^{eB} \\ \Psi^{ii2} = \psi_B^{eB} \psi_B^{eA} \end{array} \right\rangle \longrightarrow \Psi_{\text{ionica}} = \alpha\Psi_1^i + \beta\Psi_2^{ii}$$

esempio $\text{H}-\text{H} \leftrightarrow \text{H}^+ \text{:H}^- \leftrightarrow \text{H:}^- \text{H}^+$ oppure $\text{H}-\text{Cl} \leftrightarrow \text{H}^+ \text{Cl}^-$

Il legame chimico tra atomi o ioni può implicare più di un tipo di legame

Legame misto ionico-covalente

La maggior parte delle molecole con legame covalente hanno anche una certa percentuale di legame ionico e viceversa. Il carattere parzialmente ionico del legame covalente si spiega attraverso la differenza di elettronegatività degli atomi legati. Pauling ha proposto la seguente equazione per determinare la % di carattere ionico in un composto biatomico A-B

$$\%_{\text{carattere ionico}} = \left[1 - e^{-\left(\frac{X_A - X_B}{2}\right)^2} \right] \cdot 100$$

Legame misto metallico-covalente

Si verifica comunemente nei metalli di transizione formando orbitali molecolari $d s p$ che determinano le elevate temperature di fusione di tali materiali. Un esempio piuttosto chiaro lo si ha se si considerano gli elementi del IV° gruppo in cui si ha un legame prettamente covalente nel carbonio diamante e parzialmente metallico nella grafite non che nel silicio e nel germanio, fino ad avere un legame prevalentemente metallico nello stagno e nel piombo.

Legame misto metallico-ionico

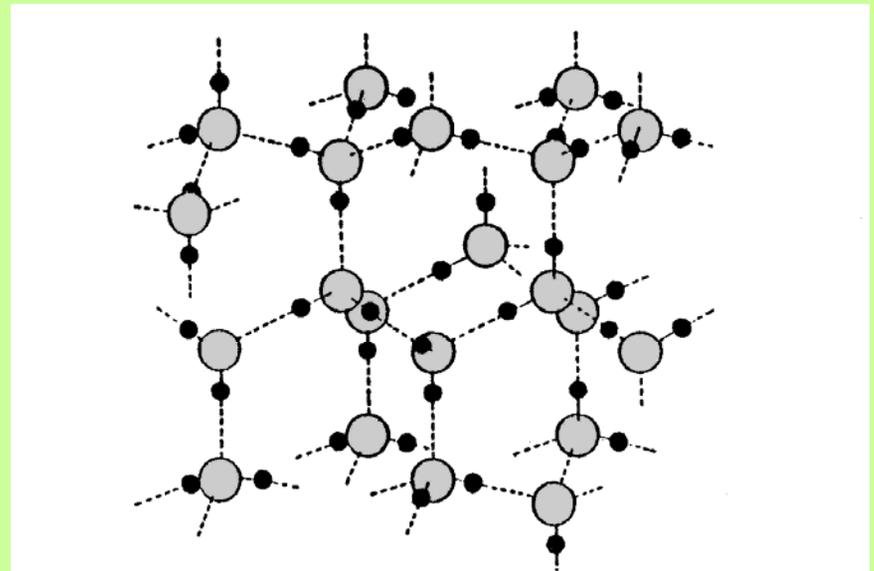
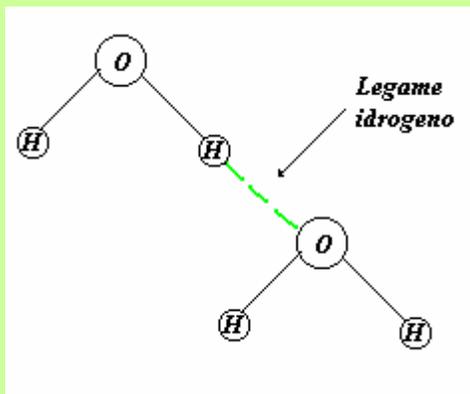
Nei composti intermetallici quando esiste una significativa differenza di elettroneutralità tra gli elementi, può esserci una significativa percentuale di legame ionico nel materiale. Es. NaZn_{13}

Legami deboli

Il legame idrogeno

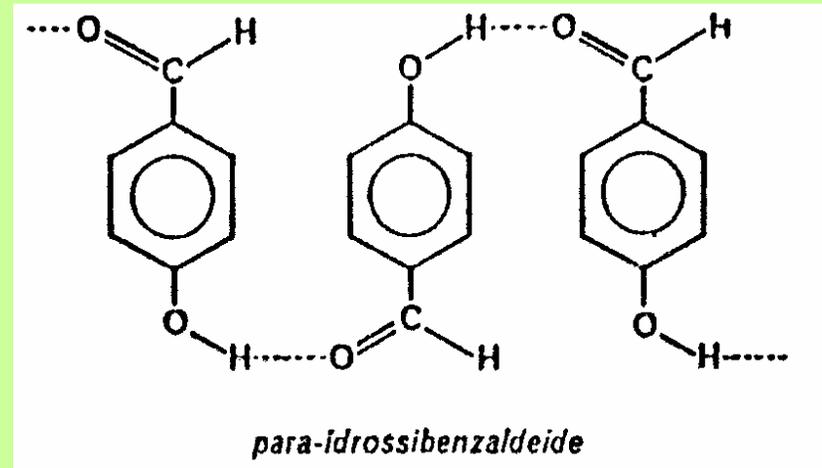
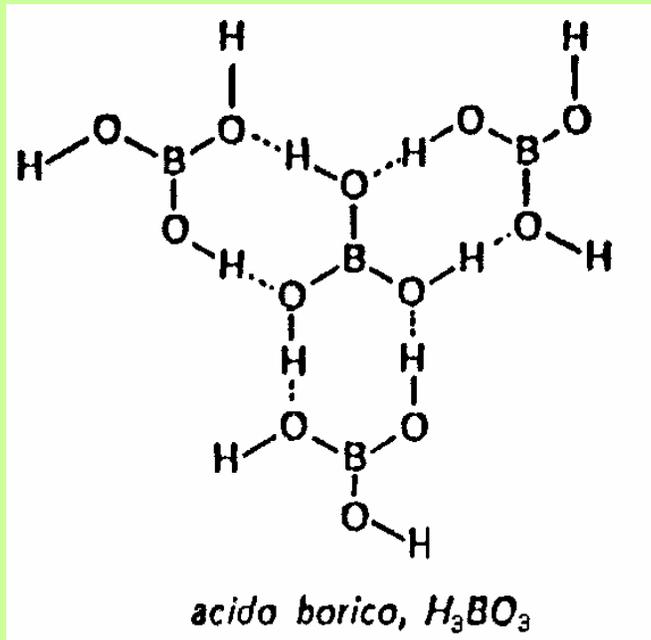
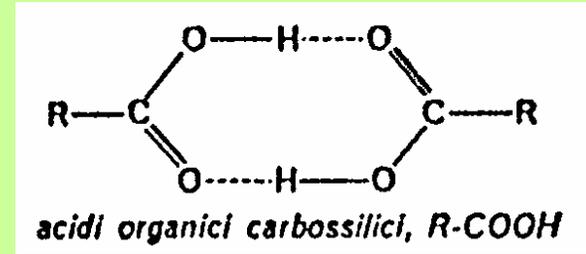
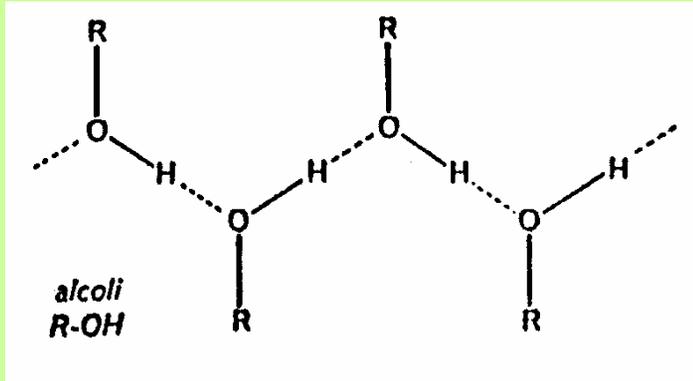
L'idrogeno è l'elemento più piccolo, ed è costituito da un solo protone ed un elettrone quando l'idrogeno è legato ad un atomo molto elettronegativo lui si protonizza esercitando un forte campo elettrico, in questa situazione si può formare un legame, che appunto si dice *Legame Idrogeno* tra l'idrogeno e la parte di una molecola che è ricca di elettroni.

Nel *Legame Idrogeno*, l'idrogeno è come schiacciato tra l'atomo a cui è legato e la zona negativa

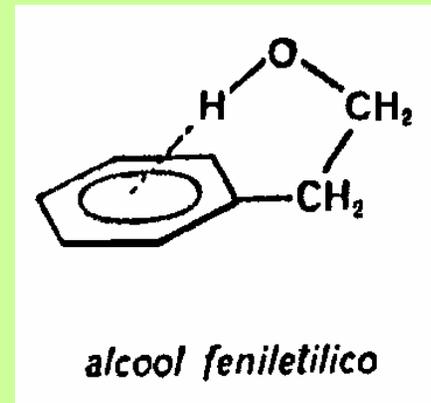
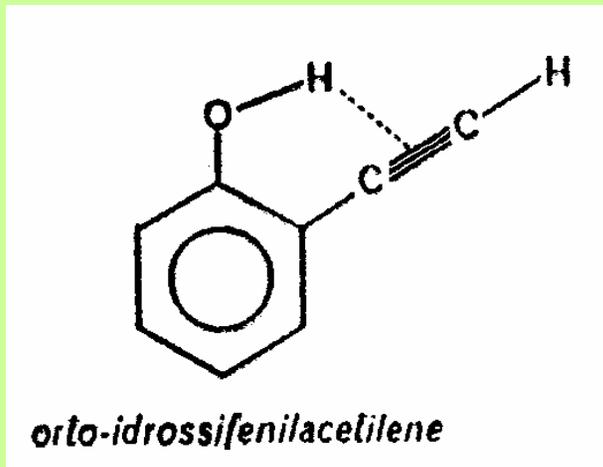
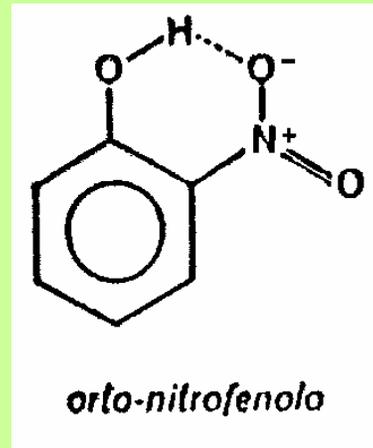
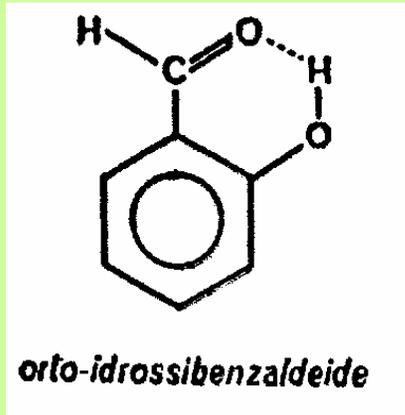


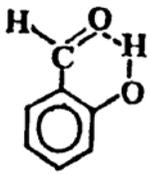
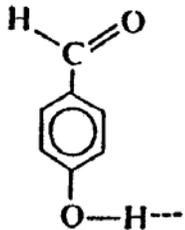
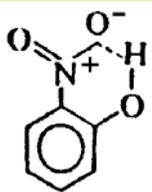
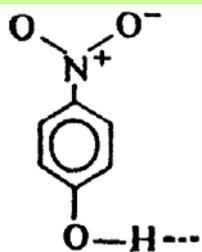
Struttura del ghiaccio

Legami idrogeno intermolecolari



Legami idrogeno intramolecolari



Composto**Punto di fusione****densità(g/cm³)****Viscosità (millipoise a 150°C)*****orto-idrossi-
benzaldeide*****-7****1.034 (a 150°C)****4.91*****para-idrossi-
benzaldeide*****115****1.129 (a 130°C)****30.80*****orto-nitro-
fenolo*****45****1.447****6.23*****para-nitro-
fenolo*****114****1.468****20.80**