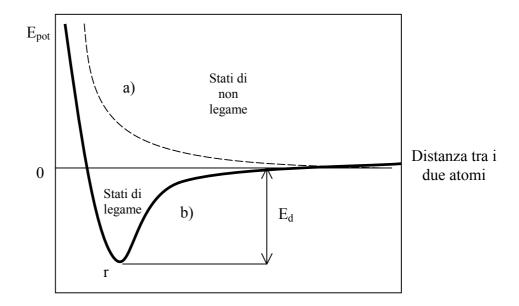
Legame chimico

Le caratteristiche di una sostanza si comprendono se, oltre al numero e tipo di atomi che la formano e che viene fornito dalla loro formula molecolare, è noto come questi si *legano*. I modelli di legame (*ionico, covalente, metallico*) si fondano essenzialmente sulle leggi dell'elettromagnetismo (legge di Coulomb) e sulla meccanica quantistica.

Quando due atomi vengono avvicinati le nuvole elettroniche interagiscono tra loro e si possono avere due casi (Fig.15): a) prevalgono le forze repulsive e l'energia potenziale aumenta (ho un 'minimo' solo per $r\rightarrow\infty$, cioè quando i due atomi sono dissociati); b) l'interazione tra i due atomi è attrattiva, ho un minimo di energia alla distanza r (distanza di legame). Se avvicino ulteriormente i due atomi prevalgono le interazioni repulsive e l'energia aumenta di nuovo. Per rompere il legame devo fornire alla *molecola* biatomica una quantità di energia E_d detta *energia di dissociazione* (o *di legame*).

Fig.15



1.Legame ionico

Il legame ionico ha una natura elettrostatica e si forma tra elementi che hanno bassa energia di ionizzazione e alta affinità elettronica, cioè che possono formare facilmente ioni di carica opposta (per ex. Na⁺ + Cl⁻ →NaCl). Gli elementi che formano legami ionici si trovano spesso agli opposti della tavola periodica perché è legato alla possibilità di perdere o acquistare facilmente uno o due elettroni da parte di un elemento (vd. energia di ionizzazione).

I *metalli alcalini* (Li, Na, K, Rb, Cs) e i *metalli alcalino terrosi* (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) perdono facilmente uno e due elettroni rispettivamente raggiungendo la configurazione del gas nobile che li precede. Gli elementi dei gruppi 16 e 17 acquistano facilmente uno e due elettroni rispettivamente raggiungendo la configurazione del gas nobile che li segue. Molti composti ionici sono dati dalla combinazione di metalli dei gruppi 1 e 2 con i non metalli dei gruppi 17 e 18 (KCl, MgBr₂, NaF...)

2.Legame covalente

In natura i composti in cui sono presenti legami ionici sono relativamente pochi. Il modello del legame ionico, per esempio, basato sull'interazione elettrostatica, non spiega la formazione di molecole omonucleari (O₂, N₂...).

Un *legame covalente* si forma quando due atomi condividono una o più coppie di elettroni (detti *elettroni di legame*) in maniera che ciascun atomo raggiunga la configurazione del gas nobile (*ipotesi di Lewis*, 1916). Nella *rappresentazione di Lewis* gli elettroni di valenza sono rappresentati con un punto accanto all'elemento e una coppia di elettroni è rappresentata con un trattino. Idealmente ogni lato attorno a un elemento rappresenta un orbitale esterno di tipo s, p_x p_y p_z. Le coppie di elettroni che non intervengono nel legame sono dette *coppie solitarie*. La formazione di un legame covalente mediante l'accoppiamento di elettroni spaiati può essere così rappresentata:

$$H \bullet + H \bullet \rightarrow H - H$$

$$| Cl \bullet + | Cl \bullet \rightarrow | Cl - Cl |$$

$$| N \bullet + | N \bullet \rightarrow | N = N |$$

Tutti gli atomi, ad esclusione dell'idrogeno, hanno la tendenza a formare legami fino a raggiungere la configurazione stabile dei gas nobili, a otto elettroni (*regola dell'ottetto*).

Ciascun atomo di idrogeno ha la configurazione elettronica dell'elio, mentre ciascun cloro ha la configurazione elettronica del'argon. Nella molecola di N_2 si instaura un *legame triplo* in cui vengono condivise tre coppie di elettroni. Il legame covalente si può formare anche tra atomi diversi:

$$| \stackrel{\bullet}{N} \stackrel{\bullet}{\bullet} | + 3 \stackrel{\bullet}{H} \rightarrow H \longrightarrow \stackrel{\overline{N}}{H} \longrightarrow H \longrightarrow NH_3 \text{ (ammoniaca)}$$

$$| \stackrel{\bullet}{N} \stackrel{\bullet}{\bullet} | + 4 \stackrel{\bullet}{H} \rightarrow H \longrightarrow C \longrightarrow H \longrightarrow CH_4 \text{ (metano)}$$

Nel legame covalente due atomi mettono in compartecipazione elettroni spaiati. Quando si verifica che uno solo dei due atomi mette a disposizione una coppia di elettroni (*donatore*) e l'altro ha un orbitale vuoto per riceverli (*accettore*) si parla di *legame covalente dativo*. Un esempio è la molecola di BF₃.

Si noti che queste formule non danno nessuna informazione sulla geometria delle molecole, ma sono solo una *rappresentazione dei legami*.

La teoria di Lewis non è efficace a descrivere tutte le molecole: infatti secondo la rappresentazione di Lewis, nella molecola di O_2 si instaura un *legame doppio* in cui vengono condivise due coppie di elettroni. Questo non corrisponde alla realtà sperimentale, dato che si osserva che la molecola O_2 possiede due elettroni spaiati.

Per questi motivi si sono dovuti sviluppare altri più sofisticati modelli teorici del legame.

3.Legame covalente/ionico ed elettronegatività

I composti che presentano legame puramente ionico sono costituiti da metalli a bassa energia di ionizzazione (in basso a sinistra) e non metalli che hanno una alta affinità elettronica (in alto a destra). La maggior parte dei composti però presenta carattere intermedio tra quello covalente e ionico. Quando due elementi hanno diversa tendenza ad attrarre gli elettroni (diversa elettronegatività) si ha uno spostamento del doppietto verso l'atomo più elettronegativo e il legame viene detto *covalente-polare*.

La scala di elettronegatività (χ) più usata è quella proposta da Pauling basata su dati sperimentali. La differenza in elettronegatività fra due atomi, A e B, è circa uguale al momento di dipolo μ (in Debye) della molecola biatomica AB.

$$|\chi_{\rm A} - \chi_{\rm B}| \approx \mu_{\rm AB}$$
 (23)

Questa è una scala relativa in quanto si è attribuito un valore di χ =3.98 all'atomo di F preso come riferimento

La percentuale di carattere ionico è calcolabile mediante:

$$\% = \frac{\mu}{e \cdot l} \cdot 100 \tag{24}$$

Dove e è la carica dell'elettrone e l la distanza tra i due atomi. E' chiaro che una molecola biatomica omonucleare $(O_2, N_{2...})$ forma un legame puramente covalente. Elementi con elettronegatività molto diversa $(\Delta\chi>2)$ formano composti ionici, quelli con elettronegatività poco diversa $(\Delta\chi\leq0.4)$ danno legami covalenti. Le coppie che hanno $\Delta\chi$ intermedio formano legami covalenti-polari. Alcuni esempi sono riportati in tabella 7 .

Tabella 7 Esempi di tipi di legami.

	Δχ	Tipo d legame
H ₂ , N ₂ , O ₂ , Cl ₂	0	covalente puro
CH_4	0.35	covalente
NH_3	0.84	covalente polare
HF	1.78	covalente polare
H_2O	1.24	covalente polare
NaCl	2.23	ionico
CaO	2.44	ionico

4. Teoria del legame di valenza (VB)

La teoria del legame di valenza (Valence Bond Theory) interpreta la formazione del legame mediante i concetti della meccanica quantistica. Essa fu proposta da W.Heitler e F.London e successivamente sviluppata da L.Pauling. Si evidenziò che la possibilità di mettere in compartecipazione gli elettroni rappresentava una stabilizzazione del sistema. Nella molecola di H₂ la distanza del legame misurata sperimentalmente, evidenzia che gli orbitali 1s si sono sovrapposti e la carica elettronica è localizzata nello spazio tra i due atomi.

Fu proposta per la molecola di H_2 , composta dai due atomi di idrogeno H_A e H_B , una funzione d'onda ψ_{AB} , data come prodotto delle singole funzioni d'onda per gli orbitali 1s $\psi_A(e1)\psi_B(e2)$, che rappresentava il comportamento degli elettroni. Nel nuovo orbitale i due elettroni devono assumere spin antiparallelo per il principio di Pauli. Se applichiamo l'operatore hamiltoniano a ψ_{AB} otteniamo i valori di energia per la molecola di H_2 .

La energia del sistema descritta dalla sola funzione ψ_{AB} non dava una distanza di legame soddisfacente (1.5 Å contro1Å). Si suppose che quando gli atomi di H si avvicinano ciascun elettrone può passare da un nucleo all'altro, cioè che a distanze ravvicinate i nuclei non 'distinguono' gli elettroni. Per cui, si può scrivere:

$$\psi'_{AB} = \psi_{A}(e1)\psi_{B}(e2) e \psi''_{AB} = \psi_{A}(e2)\psi_{B}(e1)$$
 (25)

$$\psi_{AB} = a \cdot \psi'_{AB} + b \cdot \psi''_{AB} \tag{26}$$

I coefficienti a e b rappresentano un 'pesaggio' del contributo delle due funzioni. Se i due atomi sono uguali si può scrivere:

$$\psi_{AB} = C \cdot (\psi'_{AB} + \psi''_{AB}) \tag{27}$$

Usando questa trattazione si calcolò una distanza ed energia di legame molto più vicine a quelle sperimentali.

Se, per semplicità, invece di H₂ consideriamo H₂⁺ (due nuclei di H con un elettrone) si ha che:

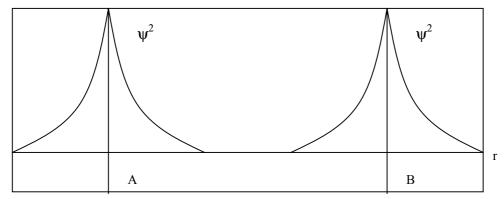
$$\psi_{AB} = C(\psi_A(e1) + \psi_B(e1)) \tag{28}$$

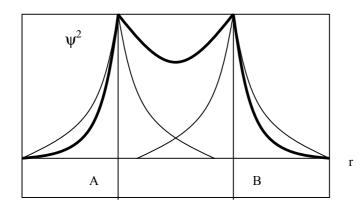
il suo quadrato (che dà la probabilità di trovare l'elettrone in una regione di spazio) è:

$$\psi_{AB}^{2} = C^{2}(\psi_{A}^{2}(e1) + \psi_{B}^{2}(e1) + 2\psi_{A}(e1) \psi_{B}(e1))$$
(29)

Perché il prodotto $2\psi_A(e1)$ $\psi_B(e1)$ sia positivo e diverso da zero le funzioni ψ_A e ψ_B devono essere dello stesso segno e non nulle. Questa condizione si verifica nello spazio fra i due nuclei. Se rappresentiamo graficamente ψ^2 per gli orbitali 1s dei due nuclei distanziati e poi a distanza di legame (Fig.16) si vede come si abbia un aumento di densità elettronica tra i nuclei e una diminuzione nella parte esterna:

Fig.16

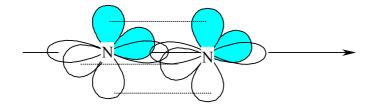




Nel caso in cui la densità elettronica si concentri sull'asse internucleare, si parla di $legame \ \sigma$. Qualitativamente, lo stessa descrizione vale per la molecola di H_2 anche se sperimentalmente si osserva una distanza di legame più breve (legame più forte) rispetto ad H_2^+ : l'accoppiamento di due elettroni nell'orbitale di legame dà una configurazione tanto stabile da compensare la repulsione elettrone-elettrone. In una molecola biatomica come l'azoto(N_2) c'è possibilità di sovrapposizione anche tra orbitali atomici di tipo p.

Quando due di questi si compenetrano lungo la congiungente formano un legame di tipo σ . Gli altri orbitali p si possono combinare dando origine a un *legame* π che presenta massimo di densità elettronica sopra e sotto l'asse internucleare. Nella molecola di N_2 , dove ha quindi luogo un legame triplo: uno di tipo σ e due π (Fig. 15).

Fig. 17



Secondo la teoria del VB tre condizioni soddisfatte perché si formi un legame:

- 1. Gli orbitali atomici che si sovrappongono devono avere energia poco diversa;
- 2. Ogni atomo contribuisce con orbitali atomici che descrivono un solo elettrone;
- 3. La direzione di massima sovrapposizione degli orbitali è la direzione di legame.

5. Ibridizzazione

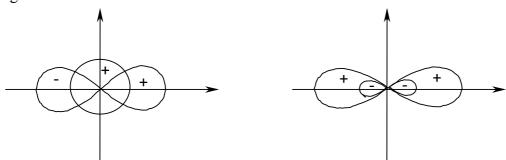
L'ibridizzazione è un procedimento di combinazione matematica di un certo numero di orbitali atomici di diverso tipo (s,p,d) e con un contenuto energetico poco diverso (orbitali di valenza) per dare nuovi *orbitali ibridi* isoenergetici. La caratteristica principale degli orbitali ibridi è il loro carattere direzionale: essi hanno lobi orientati lungo le direzioni dei possibili legami. Il numero di orbitali ibridi che si possono formare è uguale a quello degli orbitali che si combinano linearmente. Nel caso del CH₄, ad esempio, si può dimostrare che le opportune combinazioni lineari dei quattro orbitali atomici ordinari 2s e 2p danno origine a quattro ibridi identici che però hanno diversa orientazione.

Il numero di combinazioni lineari possibili è limitato, ma sufficiente a giustificare le caratteristiche geometriche della gran parte delle molecole. Ora riportiamo 3 tipi di orbitali ibridi che interessano gli orbitali atomici p e s.

• Ibridizzazione sp

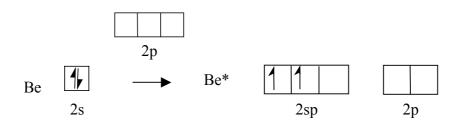
La combinazione di un orbitale di tipo s e uno di tipo p dà origine due orbitali ibridi detti *sp* (anche *digonali*) identici a 180° come in Fig. 18.

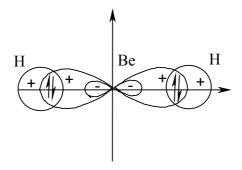
Fig.18



Un esempio è la formazione della molecola di BeH₂. Il Be ha configurazione [He] $2s^2$, per cui non dovrebbe formare legami perché non ha elettroni disaccoppiati, ma nel suo stato eccitato Be* ha configurazione [He] $2s^12p^1$. Secondo la teoria degli orbitali ibridi combino un 2s con un 2p e ottengo due orbitali sp ciascuno contenete un elettrone che può formare un legame con un atomo di H Fig. 19.

Fig. 19

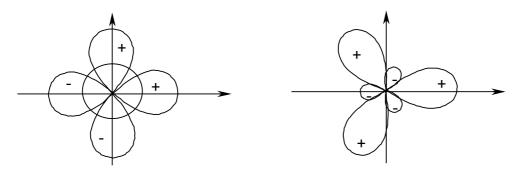




• *Ibridizzazione sp*²

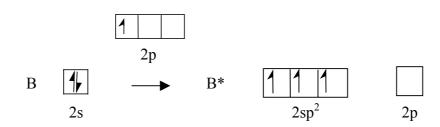
In maniera analoga all'ibrido sp si possono combinare un orbitale s e due orbitali p che danno origine a tre orbitali *ibridi sp* 2 (*trigonali*) con una disposizione trigonale planare con angoli di 120° fra loro come si vede in Fig 20.

Fig.20



Come esempio prendiamo la molecola di BF_3 . Il boro ha configurazione elettronica [He] $2s^2$ $2p^1$, analogamente a prima si promuove un elettrone e abbiamo lo stato eccitato B^* con configurazione [He] $2s^1$ $2p^2$ e abbiamo quindi un elettrone spaiato nel 2s e due in due orbitali p. Una volta combinati abbiamo tre orbitali sp^2 equivalenti ciascuno con un elettrone spaiato (Fig21). Si verifica sperimentalmente che la geometria della molecola di BF_3 è proprio quella trigonale con tre legami equivalenti prevista dal modello degli orbitali ibridi.

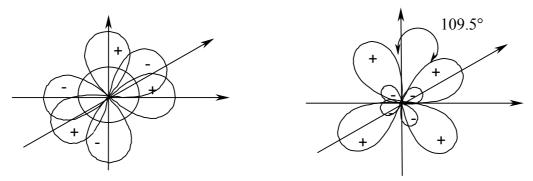
Fig. 21



• *Ibridizzazione sp*³

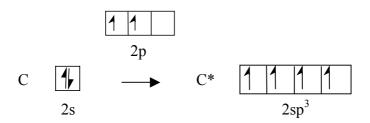
Se combino un orbitale s e tre orbitali di tipo p ottengo quattro orbitali ibridi , detti di tipo $sp^3(tetraedrici)$, che sono disposti puntando i vertici di un tetraedro (formano angoli di 109.5°) Fig.22.

Fig.22



Questo è il caso del metano (CH₄). I carbonio ha configurazione [He] $2s^2$ $2p^2$, nel suo stato eccitato è C* [He] $2s^1$ $2p^3$ e può formare quattro ibridi equivalenti sp^3 , contenenti ciascuno un elettrone spaiato. Se si combina con quattro atomi di H ottengo una molecola di metano che ha geometria tetraedrica come viene verificato sperimentalmente.

Fig. 23



L'ibridizzazione spiega anche molte proprità molecolari. Per esempio quando l'azoto si combina con 3 H forma l'ammoniaca (NH₃) che è una molecola molto polare. Questa proprietà si può spiegare con il fatto che N è ibridizzato sp³ e tre dei quattro orbitali ibridi formano i legami con gli idrogeni, mentre in uno rimangono due elettroni appaiati (*coppie solitarie*). Per cui, come si rileva sperimentalmente, l'ammoniaca non è trigonale planare con un momento di dipolo elettrico (μ) nullo, ma è piramidale (Fig.25).

Fig.24

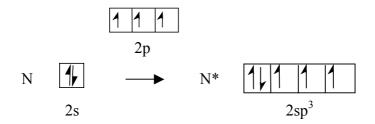
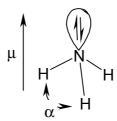


Fig.25



Anche l'acqua (H_2O) è una molecola molto polare, proprietà che indica che non è lineare. Anche in questo caso l'ossigeno è ibridizzato sp³: due ibridi formano i legami con gli idrogeni, e due sono occupati da due coppie solitarie. Questo spiega anche il fatto che l'angolo H-O-H misurato sperimentalmente sia molto inferiore al valore teorico di 109.5° per un tetraedro: infatti la repulsione degli elettroni delle coppie solitarie tende ad allontanarli e deforma l'angolo H-O-H a circa 106° (Fig.27). Nell'ammoniaca questo effetto è molto meno presente $\alpha \sim 108^{\circ}$.

Fig.26

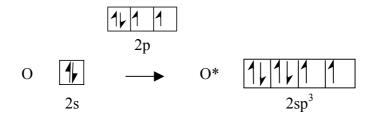
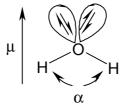


Fig.27



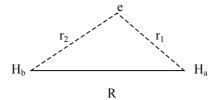
5. Teoria dell'orbitale molecolare (MO-LCAO)

La teoria VB va bene per spiegare proprietà di molecole molto semplici, ma è insufficiente nel descrivere molecole con numero dispari di elettroni (H_2^+, NO) e per gli stati eccitati.

La teoria dell'orbitale molecolare (MO) assegna gli elettroni a degli orbitali detti molecolari che appartengono a tutta la molecola. Questi orbitali sono il risultato della combinazione lineare degli orbitali atomici dei singoli atomi (*Linear Combination of Atomic Orbitals*). All'orbitale molecolare è associata una funzione d'onda combinazione lineare delle singole funzioni degli orbitali atomici il cui quadrato ha lo stesso significato di probabilità di trovare l'elettrone in determinate regioni della molecola.

Riprendiamo il caso della molecola di ${\rm H_2}^+$. L'equazione di Schrodinger si risolve per il sistema molecolare ${\rm H_2}^+$ invece che per i sistemi atomici, vi sono inclusi i termini attrattivi di ciascun nucleo verso il singolo elettrone e quello repulsivo fra i due nuclei in Fig.22 e scritto in Eq.30.

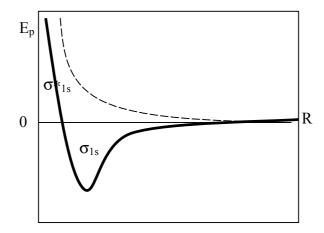
Fig.28.



$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 \psi(x, y, z) + \left[\frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2} \right] \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z)$$
 30)

La soluzione analitica della equazione fornisce due orbitali molecolari, uno a energia minima chiamato σ_{1s} e uno a energia più alta σ^*_{1s} . Si può diagrammare l'energia dei due orbitali in funzione della distanza internucleare in Fig.23.

Fig.29



L'energia del σ_{1s} è sempre inferiore a quella dei due atomi separati: quando l'elettrone sta in questo orbitale si ha un guadagno di energia rispetto ai due atomi separati, è detto *orbitale di legame*. L'energia dell'orbitale σ^*_{1s} è sempre superiore a quella degli atomi separati per cui è detto di *antilegame*.

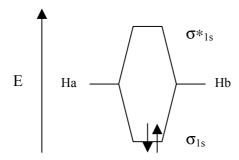
Nella teoria VB l'interazione fra gli atomi avveniva per accoppiamento di elettroni, per raggiungere una configurazione stabile, per cui non era facilmente spiegabile l'esistenza (confermata sperimentalmente) una molecola come H_2^+ ; la teoria MO ora ne giustifica la formazione con il guadagno energetico che si ha a mettere l'elettrone dall'orbitale 1s dell'atomo isolato all'orbitale molecolare 1σ .

Per la molecola di H₂ non si può risolvere esattamente l'equazione di Schrodinger, per cui si approssima che i due orbitali molecolari siano *combinazione lineare* (LCAO) degli orbitali atomici 1s:

$$\psi_{1\sigma} = C(\psi_{1sA} + c_2\psi_{1sB})$$
 e $\psi_{1\sigma*} = C(\psi_{1sA} - c_2\psi_{1sB})$ 31)

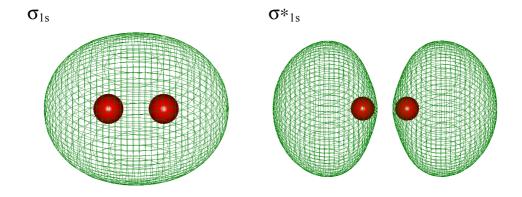
Dove C è un coefficiente di normalizzazione. Andando a riempire con un elettrone il σ_{1s} , con spin anti parallelo secondo il principio di Pauli, abbiamo un guadagno di energia ulteriore rispetto alla molecola di H_2^+ (legame più forte, vedi Fig.24).

Fig.30



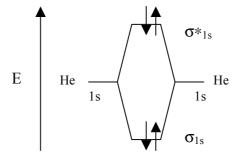
Se rappresentiamo gli orbitali σ_{1s} e σ_{1s} * nello spazio per la molecola di H_2 in Fig.31si vede che l'orbitale antilegante presenta un piano nodale fra i due nuclei.

Fig.31



La teoria MO può facilmente spiegare anche perché certi composti non si formano. Infatti, l'elio ha configurazione $1s^2$, se andiamo a diagrammare i livelli energetici della molecola di He₂ (Fig.32) abbiamo che i due elettroni nell'orbitale antilegante annullano l'effetto dei due elettroni nell'orbitale legante.

Fig.32

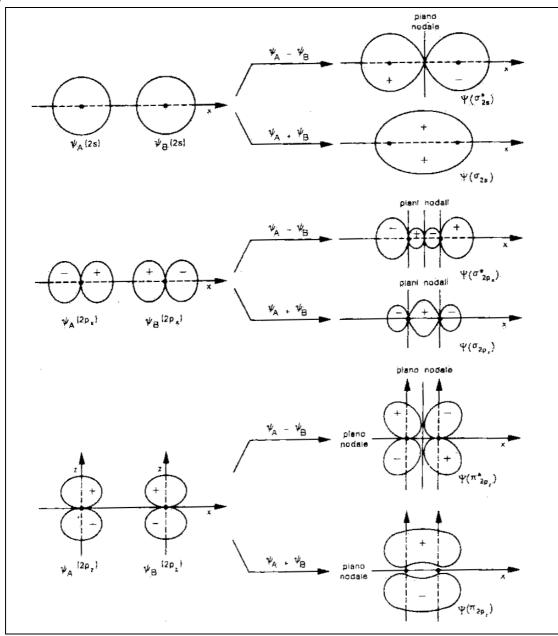


Perché si formino orbitali molecolari si devono verificare le seguenti condizioni:

- 1. Gli orbitali atomici che si combinano devono avere energie poco diverse;
- 2. Le 'superfici' limite si devono sovrapporre il più possibile;
- 3. Gli orbitali atomici che si combinano devono avere una opportuna simmetria.

Secondo queste regole si possono combinare orbitali che hanno pressappoco la stessa distanza dal nucleo (ex 1s con 1s 2s con 2s). Gli orbitali p si posso combinare solo con p (per la simmetria) e dare origine ad orbitali molecolari di tipo π e π^* , ma anche σ e σ^* (questi quando la sovrapposizione si ha lungo l'asse del legame). Se definiamo x l'asse internucleare per una molecola biatomica, abbiamo l'orbitale $2p_x$, orientato lungo l'asse internucleare e i due orbitali $2p_y$ e $2p_z$ ad esso ortogonali. In Fig.33 sono riportati gli orbitali molecolari ottenuti dalle combinazioni. Gli orbitali $2p_x$ si combinano per dare due orbitali $2p_x$ si combinano per dare due orbitali di tipo $2p_x$ detti $2p_x$ e $2p_x$. Gli orbitali ortogonali all'asse internucleare, per esempio i $2p_z$, formano orbitali di tipo $2p_z$ detti $2p_x$ e $2p_z$.

Fig.33

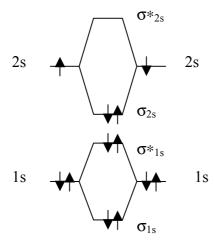


Il legame di una molecola è tanto più forte quanto maggiore è il numero di elettroni negli orbitali di legame rispetto a quelli negli orbitali di antilegame. Si definisce *ordine di legame* la metà della

differenza tra il numero degli elettroni negli orbitali di legame e il numero degli elettroni negli orbitali di antilegame. Gli orbitali molecolari vengono riempiti seguendo gli stessi principi del riempimento degli orbitali atomici. Ecco alcuni esempi.

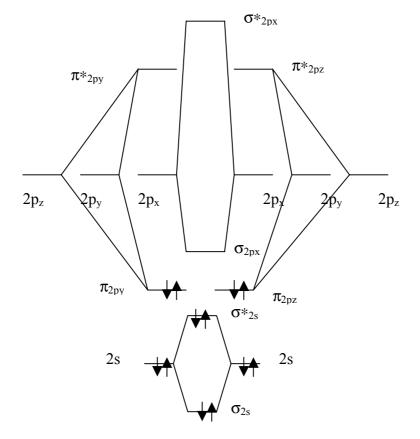
Li₂ (Li, $1s^2 2s^1$) in Fig.34. Ha un ordine di legame pari a $1(OL = \frac{1}{2}(4-2)=1)$.

Fig.34



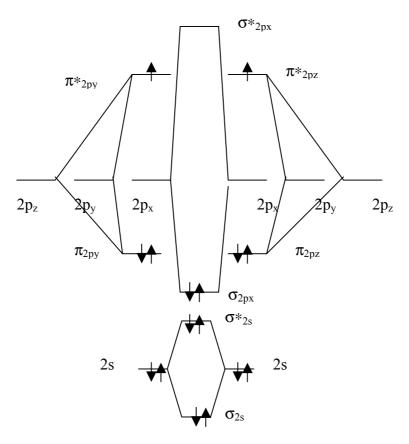
 C_2 (C [He] $2s^2,2p^2$) in Fig.35. Omettiamo gli orbitali 1s che in questo caso sono 'confinati' su ciascun nucleo, la combinazione avviene tra i 2s e i 2p dei due atomi di carbonio. C_2 un ordine di legame pari a 2 (OL = $\frac{1}{2}(6-2)=2$).

Fig.35



 O_2 (O [He] $2s^2$, $2p^4$) Fig.36. Gli esperimenti mostrano che questa molecola è meglio descritta dal diagramma energetico in cui vengono scambiati gli orbitali molecolari σ_{2p} e π_{2p} . (OL = ½(8-4)=2).

Fig.36



Negli orbitali antileganti a più alta energia vi sono due elettroni spaiati (regola di Hund) che spiegano il fenomeno del *paramagnetismo* osservato sperimentalmente non interpretabile con la teoria VB. Le molecole paramagnetiche manifestano un momento magnetico intrinseco, ma a causa dell'agitazione termica il momento magnetico medio è nullo, tuttavia sotto l'azione di un campo magnetico esterno si verifica un fenomeno di parziale orientazione delle molecole con la comparsa di un momento magnetico risultante concorde al campo esterno.

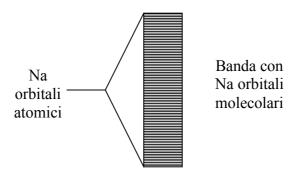
6.Il legame metallico

I metalli esistono a temperatura ambiente come solidi cristallini (con struttura ordinata) e sono caratterizzati da alcune proprietà che li rendono tecnologicamente interessanti:

- 1. Elevata conducibilità elettrica e termica.
- 2. Duttilità e malleabilità: capacità, rispettivamente, di lasciarsi trasformare in fili e lamine mediante azioni meccaniche. Queste proprietà sono indicative della mancanza di legami orientati, sia della presenza di piani atomici ad alta densità che possono 'slittare' fra loro.
- 3. Struttura compatta: ogni atomo ha altri atomi uguali come vicini.
- 4. Opacità: mancanza di trasparenza alla luce visibile anche se gli strati sono sottilissimi (ne consegue l'aspetto lucente).

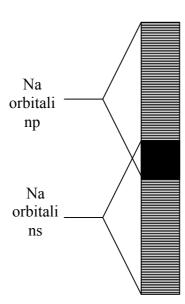
Se applichiamo la teoria dell'MO ai metalli abbiamo che, man mano che aumentano gli atomi che combinano i propri orbitali, aumenta il numero di orbitali molecolari ottenuti e la loro energia diventa sempre più ravvicinata fino a formare delle *bande* energetiche praticamente continue (Fig.37).

Fig. 37



Una mole di metallo che contiene Na atomi con Na orbitali di valenza forma una banda di Na orbitali. La distribuzione degli elettroni avviene sempre seguendo il principio di Pauli. Quando le bande sono formate da orbitali di valenza sono dette bande di valenza. Se gli orbitali atomici che le formano hanno energie molto diverse le bande rimangono distinte, se, al contrario, hanno energie vicine (ex. 3s,3p) le bande risultanti si sovrappongono, andando a formare un'unica banda (Fig.38).

Fig.38



Il fenomeno della conduzione elettrica si ha quando una banda di valenza è parzialmente occupata dagli elettroni (*banda di conduzione*): gli elettroni eccitati per via elettrica (campo elettrico) possono accedere a livelli superiori rendendo possibile la conduzione elettrica.

L'eccitazione termica, invece dà origine alla conduzione termica.

La struttura a bande permette agli elettroni di assorbire la luce a diverse lunghezze d'onda e di restituirla nel tornare ai livelli di partenza e questo spiega la lucentezza dei metalli.

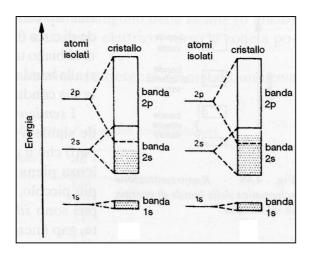
La struttura a bande spiega pure le caratteristiche meccaniche dei metalli: si può pensare agli atomi metallici immersi in un 'mare di elettroni' che li tiene assieme. Quando gli strati di atomi vengono sottoposti a sforzi meccanici il 'mare di elettroni' fa da cuscinetto evitando le repulsioni tra i nuclei,

preservando la struttura interna. La duttilità è collegata ad una certa facilità degli atomi a "scorrere" gli uni sugli altri, infatti ogni singola interazione è piuttosto debole e un atomo può facilmente saltare da un sito ad un altro senza dover superare barriere energetiche molto alte. La conseguenza è che i solidi metallici hanno una certa facilità a adattarsi alle sollecitazioni esterne.

Conduttori, semiconduttori, isolanti.

In generale, un materiale *conduttore* è un cristallo caratterizzato da bande elettroniche di valenza solo parzialmente piene, oppure sature a cui si sovrappongono bande vuote: tali situazioni sono schematizzate per il Li e il Be metallici in Fig.39.

Fig 39

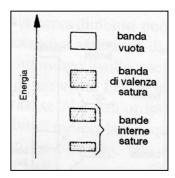


Se si considerano N atomi del cristallo di Li, gli elettroni di valenza saturano i primi N/2 orbitali 2s, lasciando vuoti N/2 orbitali della banda 2s e tutti i livelli della banda 2p che gli si sovrappone. Un'analoga situazione si osserva per gli altri metalli alcalini e per i metalli della famiglia del rame (Cu, Au, Ag). Nel caso del Be e per gli altri metalli alcalino-terrosi, gli elettroni di valenza sono 2N e si distribuiscono inizialmente nella banda 2s occupando i livelli più bassi e successivamente i livelli nella zona di sovrapposizione delle bande 2s e 2p occupando contemporaneamente i livelli fino a un valore di energia oltre il quale è disponibile in maniera continua un elevato numero di livelli vuoti.

Se si applica una differenza di potenziale tra due punti di un metallo gli elettroni della banda di valenza possono assumere valori energetici più alti andando ad occupare i livelli vuoti della banda 2s-2p: acquistano energia cinetica e con un movimento ordinato danno origine a una corrente elettrica. La banda del metallo che presenta livelli vuoti di accessibili agli elettroni è detta *banda di conduzione*: per il Li e il Be essa si genera dalla sovrapposizione dei livelli 2s e 2p. Il movimento degli elettroni viene disturbato dalle vibrazioni degli atomi attorno alla loro posizione di equilibrio: dato che tali vibrazioni aumentano con la temperatura si ha una diminuzione della conducibilità elettrica dei metalli.

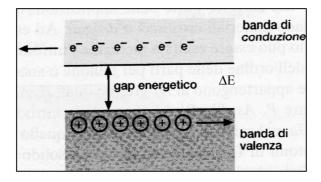
Gli *isolanti* sono materiali che presentano una banda di valenza satura e separata dalla banda di conduzione da un dislivello energetico (*gap*) molto grande (Fig.40). Un esempio è il diamante: un grande dislivello tra le due bande (6eV) non permette il passaggio che a pochi elettroni alla banda di conduzione, questo lo rende un buon isolante.

Fig.40



I *semiconduttori* hanno una struttura delle bande simile a quella degli isolanti, ma il gap energetico è inferiore (\sim 1eV, vd tabella). La conduzione nei *semiconduttori intrinseci* si può schematizzare in Fig.41. Il trasferimento di elettroni alla banda di valenza può avvenire per irraggiamento (fotoconduzione) con radiazione elettromagnetica di frequenza hv $\geq \Delta E$. In presenza di un campo elettrico gli elettroni nella banda di conduzione si muovono verso le zone a potenziale elettrico più alto, nella banda di valenza rimangono lacune positive che si muovono verso le zone a potenziale più basso.

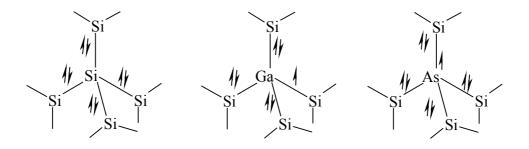
Fig.41



Per i semiconduttori, a differenza dei metalli, la conducibilità elettrica aumenta con la temperatura, dato che aumenta il numero di elettroni che per eccitazione termica passano alla banda di conduzione (fenomeno sfruttato in alcuni strumenti di misura della temperatura).

In molte applicazioni tecnologiche i semiconduttori usati sono detti *estrinseci* (o drogati): la conduzione in un semiconduttore può essere esaltata mediante l'introduzione di piccole quantità di elementi dei gruppi 13 o 15 che vanno a sostituire atomi del conduttore nel reticolo cristallino. Per esempio l'introduzione di impurezze di Ga (gallio) o As (arsenico) nel reticolo del silicio (Fig. 42).

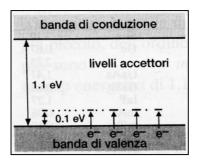
Fig.42



Il Ga ha tre elettroni di valenza, mentre il Si ne ha quattro, così nel legame Si-Ga risulta mancare un elettrone (Fig.42). La teoria delle bande prevede che il livello energetico associato all'elettrone

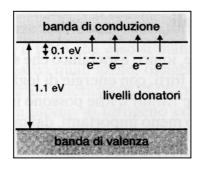
del legame Si-Ga non fa parte della banda di valenza, ma è un livello discreto che risulta ad energia di +1eV rispetto alla banda di valenza ed è chiamato *livello accettore* (Fig.43). Gli elettroni nella banda di valenza possono superare facilmente questo gap energetico e passare al livello accettore. Dato che la concentrazione di Ga è piccola i livelli accettori sono pochi e questi elettroni non contribuiscono direttamente alla conduzione elettrica, ma creano lacune positive nella banda di valenza, che in presenza di un campo elettrico si 'muovono' in maniera analoga a quella del silicio. Questo tipo di semiconduttori estrinseci viene detto *di tipo p* (positivo).

Fig.43



Se il silicio viene drogato con As abbiamo che c'è un elettrone di valenza in più rispetto a quelli necessari per formare un legame covalente con Si (Fig.42). Questo elettrone va ad occupare un livello discreto che ha circa -0.1eV di energia rispetto alla banda di conduzione (Fig.44). Analogamente a prima, questi livelli non contribuiscono alla conduzione, dato che sono pochi e non costituiscono una banda, ma possono comportarsi da livelli donatori, poiché gli elettroni in essi possono facilmente superare il gap energetico e passare alla banda di conduzione, dove possono muoversi liberamente. In presenza di un campo elettrico si ha movimento delle cariche negative nella banda di conduzione, per cui il conduttore viene detto di *tipo n* (negativo)

Fig.44



L'accoppiamento di semiconduttori di tipo p e n costituisce l'elemento alla base di molti componenti elettronici (diodi, transistor). Fondamentalmente, tutti i dispositivi a semiconduttore comportano l'esistenza di una o più giunzione p-n (Fig. 45a). Da un lato di questa giunzione la barra di silicio viene drogata con atomi donatori (e si ha quindi una semiconduttore n), dall'altro con atomi accettori (si ha un semiconduttore p). Gli elettroni vicini al piano di giunzione tenderanno a diffondere nella regione p, mentre le lacune diffonderanno verso la regione n. Le due porzioni di semiconduttore tenderanno così ad acquisire rispettivamente carica positiva e negativa, con l'instaurarsi di una differenza di potenziale a cavallo della giunzione.

Si ha perciò l'instaurarsi di una barriera di potenziale che può essere superata solo da elettroni o lacune sufficientemente energetici. Un singolo cristallo di silicio in cui è stata realizzata una regione

di tipo p e una regione adiacente di tipo n separate da una discontinuità piuttosto brusca costituisce un diodo.

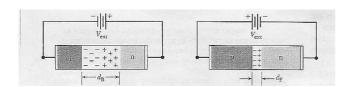
Sottoponendo il diodo ad una differenza di potenziale (Fig 45b), si possono avere i due casi di polarizzazione inversa e di polarizzazione diretta. Nel caso di giunzione polarizzata inversamente la differenza di potenziale generata dalla batteria va a sommarsi semplicemente alla differenza di potenziale di contatto, aumentando così l'altezza che i portatori di carica devono superare. Inoltre lo spessore della zona di contatto aumenta. Nella polarizzazione diretta invece la differenza di potenziale della pila si sottrae alla differenza di potenziale di contatto e la zona di giunzione si restringe. Se cioè colleghiamo l'elemento ai poli di una batteria, la corrente nel circuito si avrà solo per uno dei due sensi di collegamento della batteria. Un diodo raddrizzatore ideale presenta perciò solo due modi di operare: come interruttore chiuso o come interruttore aperto.

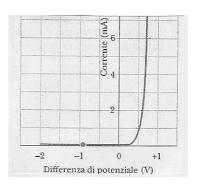
Fig. 45

a)



b)





7.Interazioni deboli

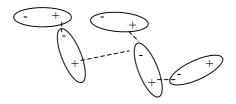
Esistono forze interagenti tra atomi e molecole allo stato liquido e gassoso che determinano le proprietà di queste fasi. Tali forze sono dette interazioni deboli perché la loro energia è molto minore di altre, come quelle di legame.

Interazioni dipolari

Sono interazioni di natura elettrostatica, sono dette interazioni di van der Waals e la loro natura dipende dalle specie chimiche coinvolte:

• Dipolo-dipolo: si manifestano tra molecole che possiedono un momento di dipolo. Tali molecole si orientano in maniera da opporre l'estremità positiva a quella negativa di un'altra molecola. Sono maggiori all'aumentare del momento di dipolo della molecola e diminuiscono all'aumentare della temperatura, per la maggiore agitazione termica che è sufficiente a rompere le interazioni (Fig. 46).

Fig.46



- Dipolo-dipolo indotto: si manifestano tra molecole polari e apolari. Le prime inducono nelle seconde una separazione di carica e quindi un dipolo indotto. Dipendono dalla polarizzabilità delle molecole cioè dalla capacità della nuvola elettronica di lasciarsi deformare: aumenta col numero di elettroni e quindi con la massa molecolare.
- Dipolo istantaneo- dipolo istantaneo (*forze di dispersione o di London*): sono attrattive e si manifestano tra molecole apolari in cui casualmente gli elettroni si addensano in una zona e dipendono dalla polarizzabilità. Gli stati di aggregazione di Cl₂, Br₂ e I₂ confermano che le forze di dispersione, per molecole simili, aumentano con la massa molecolare.

Le forze di vdW sono dette a corto raggio in quanto le forze attrattive agiscono solo a piccole distanze. L'espressione dell'energia potenziale per queste interazioni è:

$$E = -\frac{C}{r^6} \tag{32}$$

C= costante.

Legame a Idrogeno

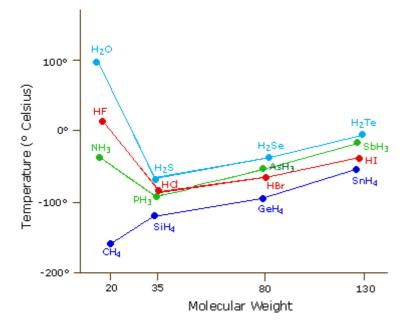
Il legame a idrogeno è considerato un'interazione debole, anche se più forte delle interazioni di van der Waals (Vedi Tabella 8) che si verifica quando un atomo di idrogeno si interpone tra due atomi fortemente elettronegativi (O,N,F).Quando l'idrogeno è legato covalentemente a un atomo molto elettronegativo (X) si determina un eccesso di carica positiva. Questo eccesso di carica attrae elettrostaticamente un secondo atomo (Y) permettendo il massimo avvicinamento tra X e Y.

Tabella 8.

Tipo di interazione	Energia (kJ mol ⁻¹)
Legame covalente	250 - 460
Legame a idrogeno	8 - 20
Forze di van der Waals	0.4 - 0.8

Questi legami sono più forti delle forze di van der Waals e sono responsabili di molti fenomeni chimico-fisici (Fig.47). Le molecole CH₄, SiH₄ GeH₄ SnH₄, sono tutte tetraedriche e la loro temperatura di ebollizione aumenta all'aumentare del perso molecolare, come previsto dalle sole forze di v der Waals. Per le altre serie c'è una discontinuità per quanto riguarda la molecola più leggera. Questa discontinuità viene spiegata col fatto che questi atomi più elettronegativi e più piccoli sono in grado di formare forti legami idrogeno.

Fig.47



Il carattere direzionale del legame di idrogeno fa sì che l' H_2O allo stato solido abbia un certo ordine e occupi un volume maggiore che allo stato liquido (Fig. 48). Nel ghiaccio ciascun atomo di O è circondato da un tetraedro di idrogeni, due legati covalentemente e due a distanza maggiore. Ne consegue che il ghiaccio ha una densità minore dell'acqua ($0.9163 g/cm^3$) che ha la massima densità a 4° ($1.000 g/cm^3$): a tale temperatura si bilanciano i fenomeni di espansione termica e di contrazione a seguito della rottura dei legami di idrogeno.

Fig. 48

