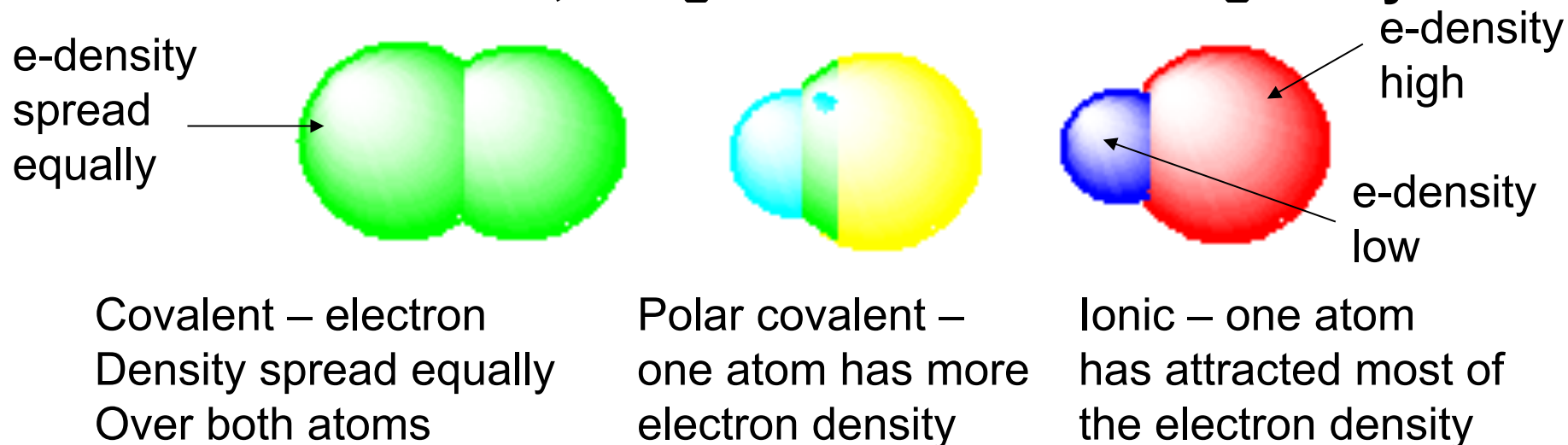


ELECTRONEGATIVITY

Pauling originally developed the concept from the fact that for ionic compounds the bond energies were much larger for e.g. HF, than expected from the average of the energies for the related homonuclear diatomics, in this case H_2 and F_2 . The more the observed energy of bond formation exceeded the average of the energies of the two related homonuclear diatomics, the greater the electronegativity.



Electronegativities Li to F

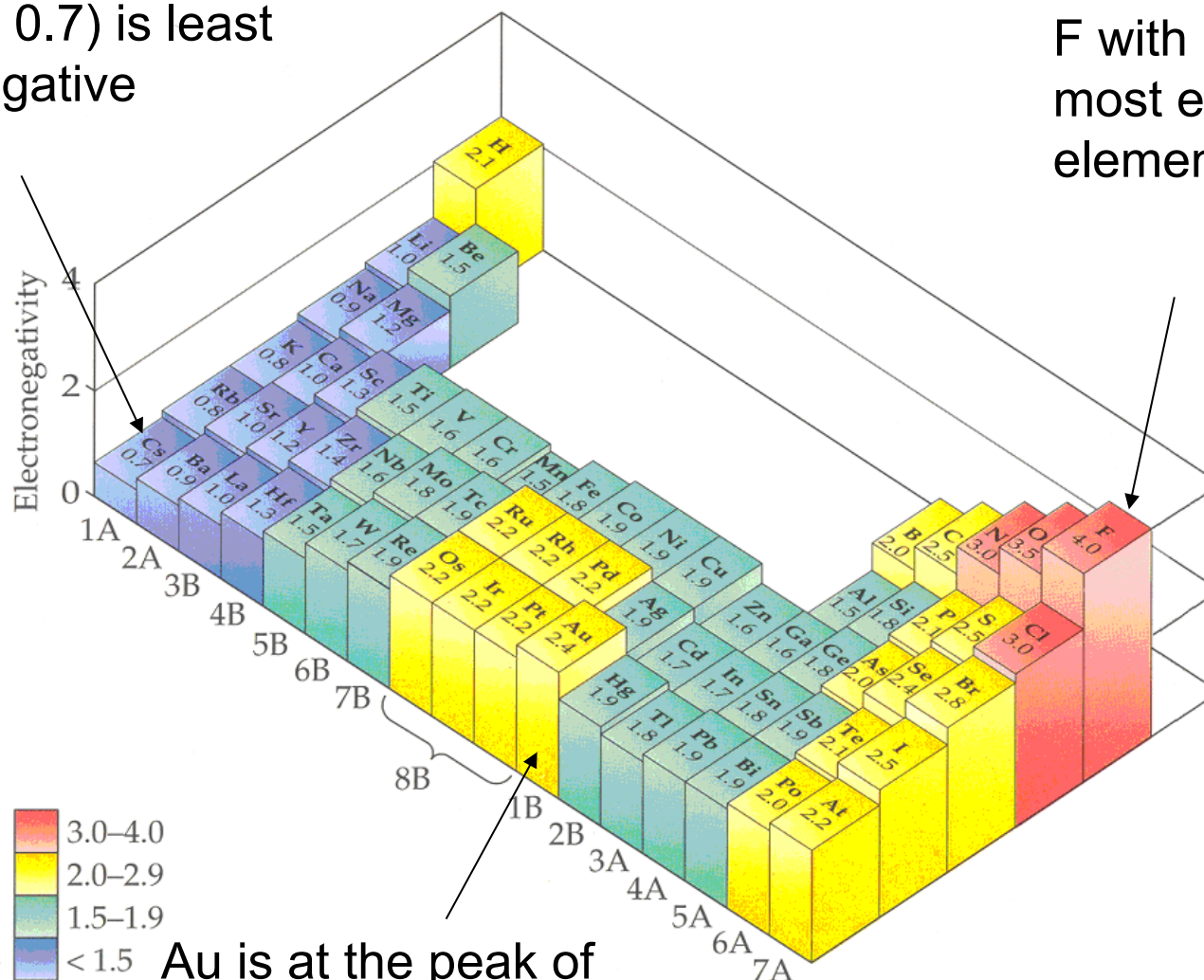
On the next slide we have a table of electronegativities for elements in the periodic table. One sees that F (EN = 4.0) is the most electronegative element while Cs is the least electronegative (EN = 0.7). The electronegativities increase across the periodic table from Li (EN = 1.0) to F by 0.5 per element, so that we have:

	Li	Be	B	C	N	O	F
EN:	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0

Electronegativities of the Elements

Cs (EN = 0.7) is least electronegative element

F with EN = 4.0 is most electronegative element



Au is at the peak of an island of electronegativity, and is most electronegative metal

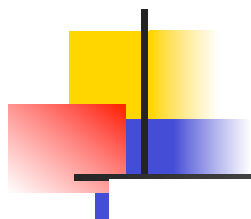
Electronegativities of some main group elements:

H						
2.1						
Li	Be	B	C	N	O	F
1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0.9	1.2	1.5	1.8	2.1	2.5	3.0
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br
0.8	1.0	1.6	1.8	2.0	2.4	2.8
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I
0.8	1.0	1.7	1.8	1.9	2.1	2.5

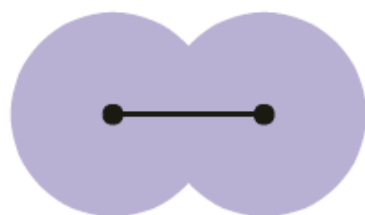
Electronegativity and bonding:

Electronegativity tells us what kind of bonding we have, i.e. whether it is ionic or covalent. The greater the difference in EN between the two elements forming the bond, the more ionic is the bond. Typical ranges for EN differences are:

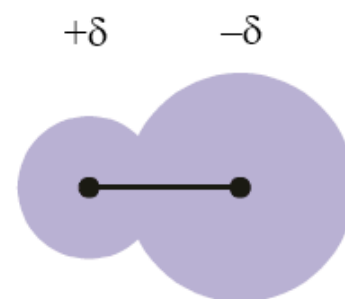
EN difference range	bonding type	Example	EN difference
> 2.0	Ionic	LiF	$4.0 - 1.0 = 3.0$
0.5-2.0	polar covalent	HF	$4.0 - 2.1 = 1.9$
<0.5	covalent	F-F	$4.0 - 4.0 = 0.0$
	covalent	C-H	$2.5 - 2.1 = 0.4$
	covalent	Li-Li	$1.0 - 1.0 = 0.0$
	covalent	Au-C	$2.5 - 2.4 = 0.1$



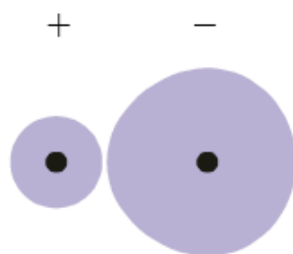
Modelli del legame chimico



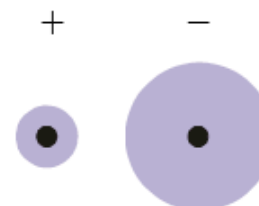
covalente omopolare (es. H_2)



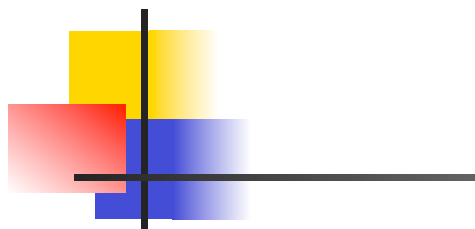
covalente polarizzato (es. HF)



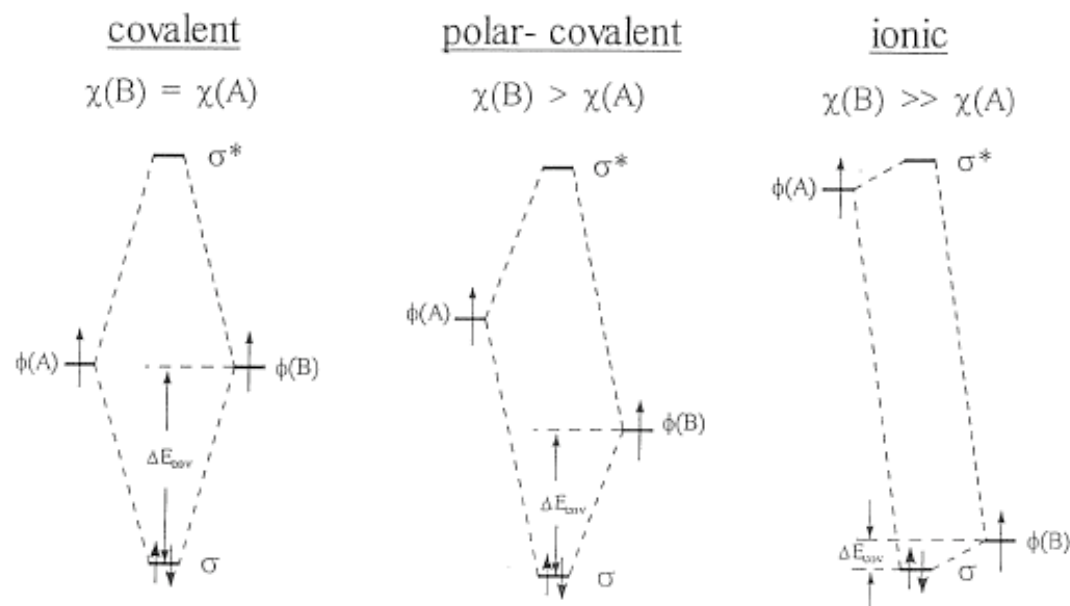
ionico polarizzato (es. LiI)



ionico puro (es. LiF)



MO Description of A-B Covalent, Polar-Covalent, and Ionic Bonds



Key Features:

- 1) The diatomic MO's are:

$$\psi_b(\sigma) = a\phi(A) + b\phi(B)$$

$$\psi_a(\sigma^*) = b\phi(A) - a\phi(B)$$
- 2) Since each AO *must be fully utilized*, ($a^2 + b^2 = 1$),
 - i) If $\chi(B) = \chi(A)$, then $b = a$
 - ii) If $\chi(B) > \chi(A)$, then $b > a$
 - iii) If $\chi(B) \gg \chi(A)$, then $b \sim 1$, and:

$$\psi_b(\sigma) \sim \phi(B), \quad \psi_a(\sigma^*) \sim \phi(A)$$



Proprietà dei composti ionici

Vi sono alcune proprietà che sono comuni a tutti i composti ionici e che spesso servono ad identificarli

- Sono sostanze solide cristalline, dure ma fragili
- Hanno un punto di fusione (e di ebollizione) molto alto
- Generalmente sono solubili nei solventi polari e con un'alta costante dielettrica
- Sono buoni conduttori allo stato fuso o in soluzione

Energie in gioco nella formazione del legame ionico

I° stadio

L'atomo X perde elettroni (si forma uno ione positivo)



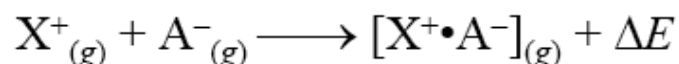
II° stadio

L'atomo A acquista elettroni (si forma uno ione negativo)



III° stadio

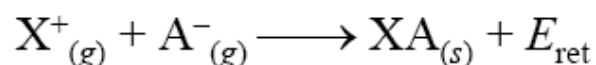
Lo ione positivo X^+ e lo ione negativo A^- si attraggono reciprocamente (si forma una coppia ionica)



$$\Delta E \propto \frac{q_+ q_-}{r} = \text{energia coulombiana}$$

in realtà:

ogni ione tende a circondarsi del maggior numero possibile di ioni di carica opposta (si forma un reticolo ionico)

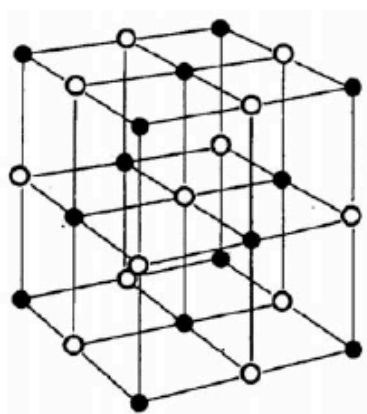
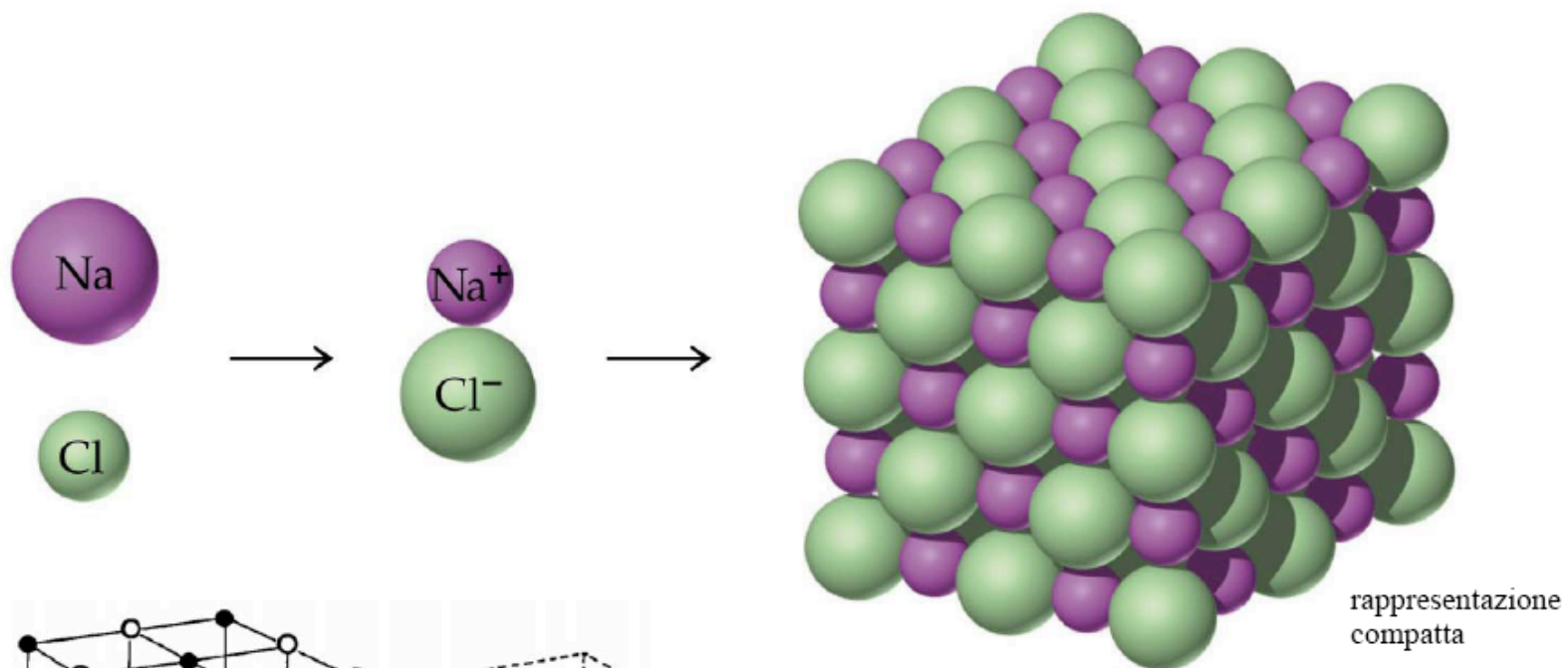


$$E_{\text{ret}} = A \frac{q_+ q_-}{r} = \text{energia reticolare}$$

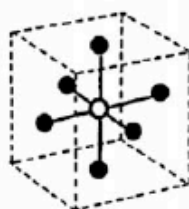
$$A > 1$$

costante di Madelung

Reticolo ionico del cloruro di sodio



rappresentazione espansa

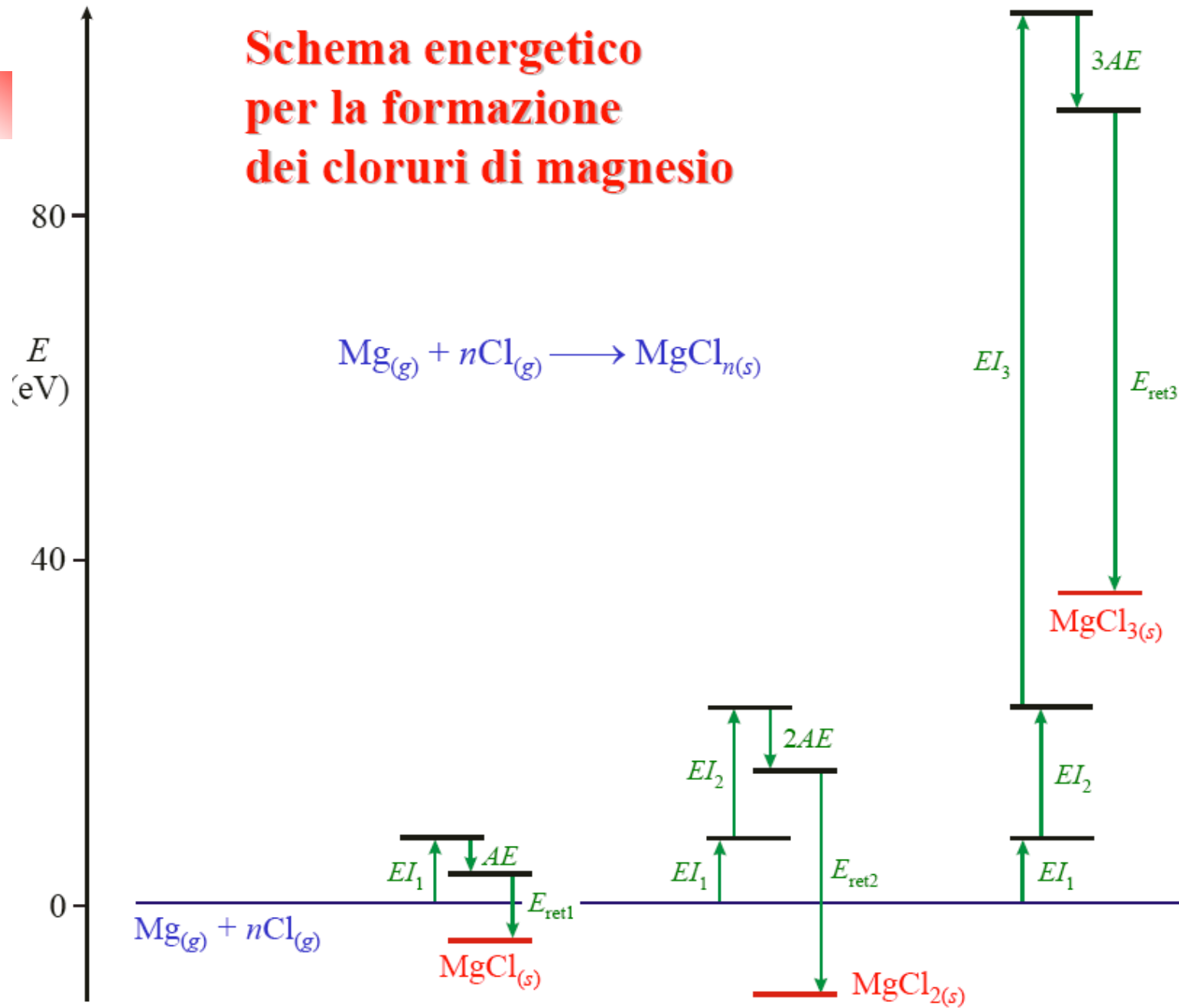


NaCl

cristallo di
cloruro di sodio



Schema energetico per la formazione dei cloruri di magnesio



Geometria dei composti ionici

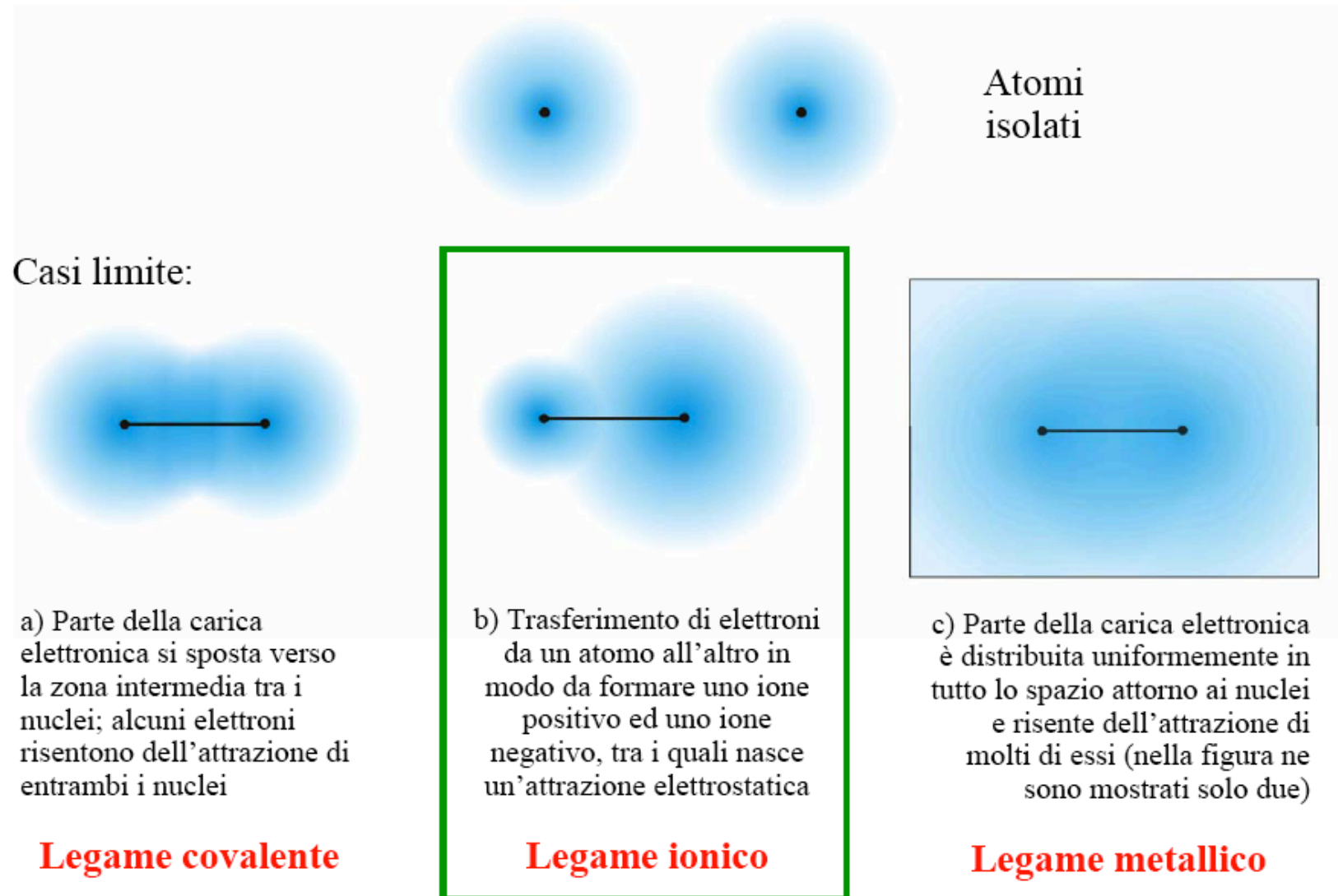
Il legame ionico, a differenza di quello covalente, è adirezionale → il numero di ioni di carica opposta che circondano un dato ione dipende da fattori geometrici

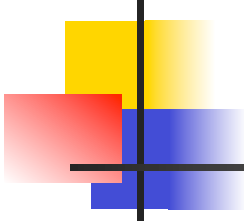
Principio del massimo impacchettamento: la geometria di un composto ionico è quella che rende massima l'energia reticolare (costante di Madelung). Ogni ione deve essere circondato dal massimo numero di ioni di segno opposto e la distanza tra ione positivo e ione negativo deve essere la minima possibile

Numero di coordinazione: numero massimo di anioni che è possibile porre “a contatto” con un catione; esso dipende sostanzialmente dalle dimensioni relative degli ioni positivi e negativi

$$\frac{\text{raggio ione più piccolo}}{\text{raggio ione più grande}} = \frac{r_+}{r_-} \quad \begin{array}{l} \text{(generalmente il catione)} \\ \text{(generalmente il catione)} \end{array}$$

Distribuzione statistica della carica elettronica

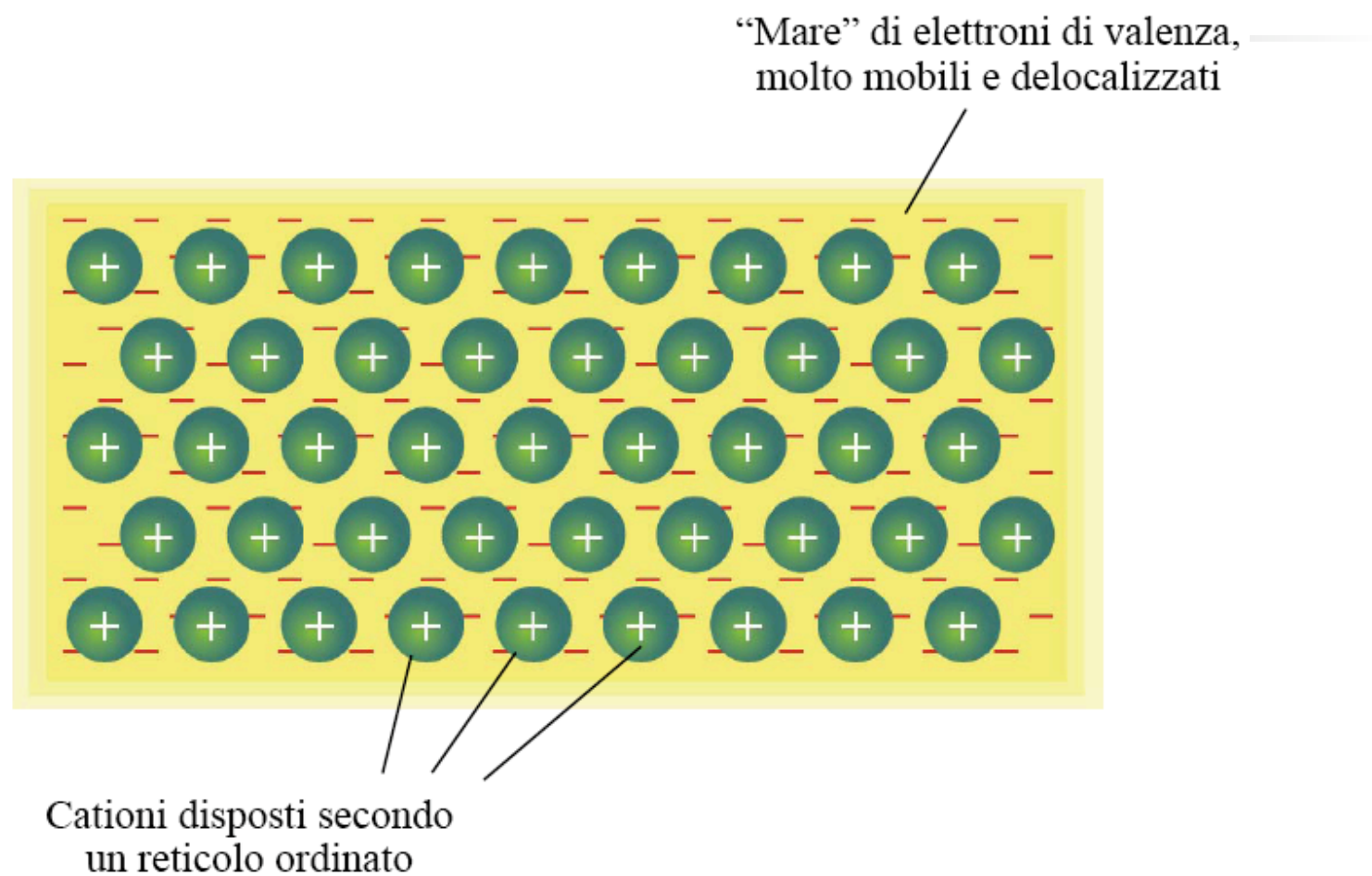
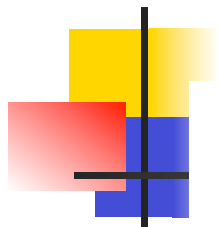




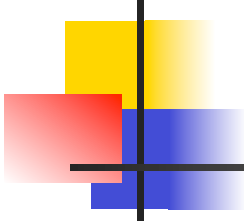
Free Electron Model for Metals

- Metals are very good at conducting both heat and electricity.
- Metals can be described as behaving like a set of nuclei forming a lattice with a “sea of electrons” shared between all nuclei (moving freely between them)

This is referred to as the **free electron** model for metals.
- This model explains many of the properties of metals:
 - Electrical Conductivity: The mobile electrons carry current.
 - Thermal Conductivity: The mobile electrons can also carry heat.
 - Malleability and Ductility: Deforming the metal still leaves each cation surrounded by a “sea of electrons”, so little energy is required to either stretch or flatten the metal.
 - Opacity and Reflectance (Shininess): The electrons will have a wide range of energies, so can absorb and re-emit many different wavelengths of light.



Modello semplificato di un reticolo metallico, concepito come
un insieme di ioni positivi immersi in un “mare di elettroni”



Band Theory for Metals (and Other Solids)

- Thus far, whenever we've seen electrons, they've been in orbitals (atomic orbitals for atoms, molecular orbitals for molecules). What about the electrons in a metal?
- These solids can be treated in a way similar to molecular orbital theory; however, instead of MOs, we will produce **states**. Consider that, in a metal, there are no distinct molecules. You could almost say that an entire piece of metal is a molecule. That's how we'll be treating them:
 - We combine atomic orbitals from every atom in the sample to make states which look rather like very large molecular orbitals.
 - As in LCAO-MO theory, the number of states produced must equal the number of atomic orbitals combined.
 - The Pauli exclusion principle still applies, so each state can only hold two electrons.
 - For a metal to conduct electricity, its electrons must be able to gain enough extra energy to be excited into higher energy states.
 - The highest energy state when no such excitation has occurred (i.e. in the ground state metal) is called the **Fermi level**.

Band Theory for Metals (and Other Solids)

- So, how do states get formed, and what do they look like?
- Consider lithium. The figure at the right shows the MOs produced by linear combination of the $2s$ orbitals in Li_2 , Li_3 and Li_4 .
- Note that, for every atom added:
 - An additional MO is formed
 - The energies of the MOs get closer together
- When a sample contains a very large number of Li atoms (e.g. 6.022×10^{23} atoms in 6.941 g), the MOs (now called states) produced will be so close in energy that they form a **band** of energy levels.
- A band is named for the AOs from which it was made (e.g. $2s$ band)

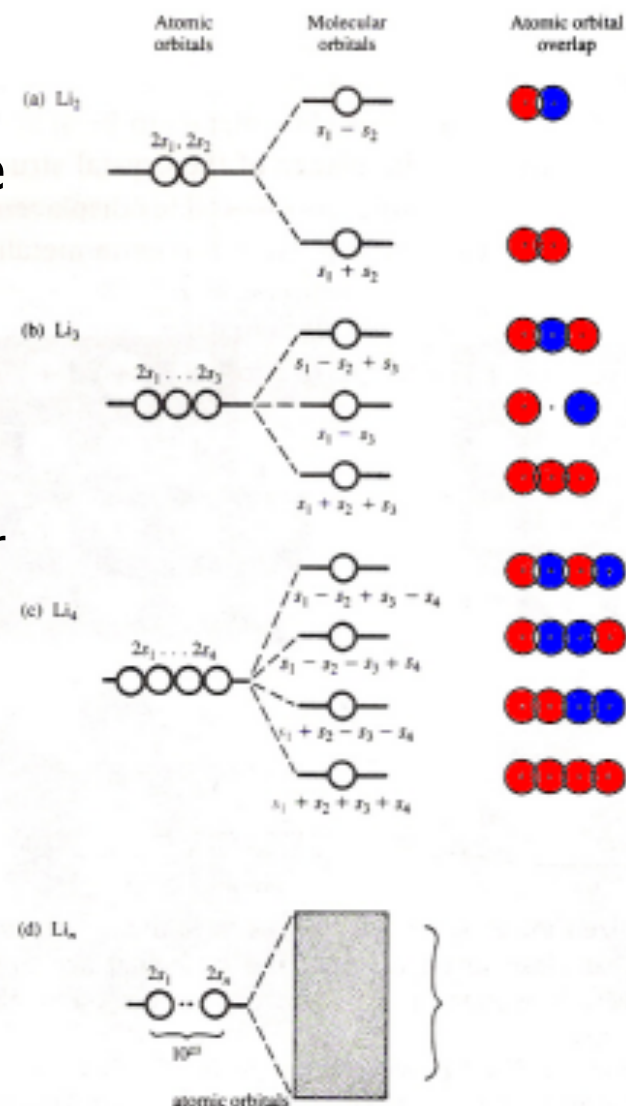
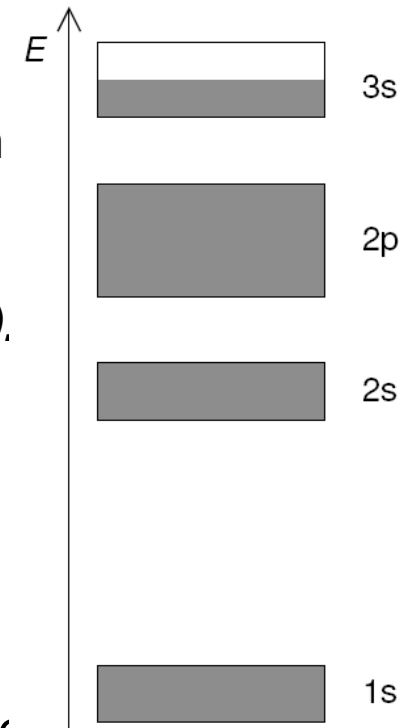


Figure 7-25 Molecular-orbital development of the band theory of metals.

Image adapted from "Chemical Structure and Bonding" by R. L. DeKock and H. B. Gray

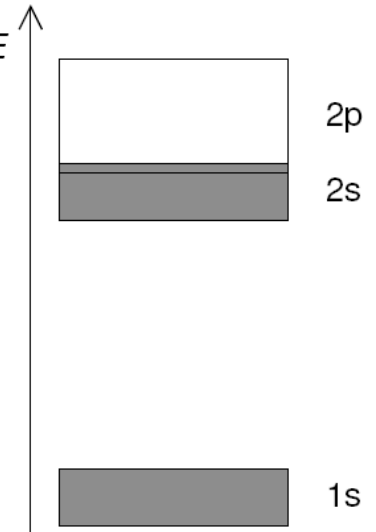
Band Theory for Metals (and Other Solids)

- In an alkali metal, the valence s band is only half full.
e.g. sodium (*band structure shown at right*)
 - If there are N atoms of sodium in a sample, there will be N electrons in $3s$ orbitals.
 - There will be N states made from $3s$ orbitals, each able to hold two electrons.
 - As such, $N/2$ states in the $3s$ band will be full and $N/2$ states will be empty (*in ground state Na*).
- Like all other alkali metals, sodium conducts electricity well because the **valence band** is only half full. It is therefore easy for electrons in the valence band to be excited into empty higher energy states.
- Since these empty higher energy states are in the same band, we can say that the valence band for sodium is also the **conduction band**.



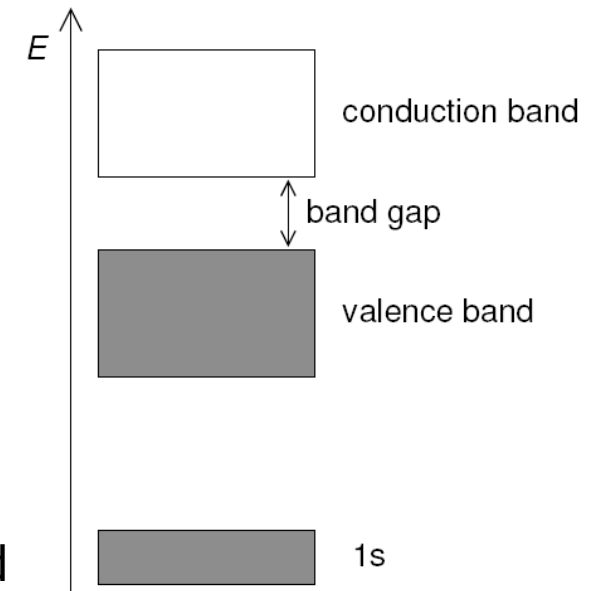
Band Theory for Metals (and Other Solids)

- In an alkaline earth metal, the valence s band is full.
e.g. beryllium (*band structure shown at right*)
 - If there are N atoms of beryllium in a sample, there will be $2N$ electrons in $2s$ orbitals.
 - There will be N states made from $2s$ orbitals, each E able to hold two electrons.
 - As such, all states in the $2s$ band will be full and none will be empty (*in ground state Be*).
- So, why are alkaline earth metals conductors?
 - While the $2s$ band in beryllium is full, it overlaps with the $2p$ band. (*Recall the energy level diagram on p.9 of Homonuclear Diatomics notes showed that valence s and p AOs of metals were close.*)
 - As such, some electrons in the valence band can easily be excited into the conduction band.
 - In beryllium, the conduction band (band containing the lowest energy empty states) is the $2p$ band.

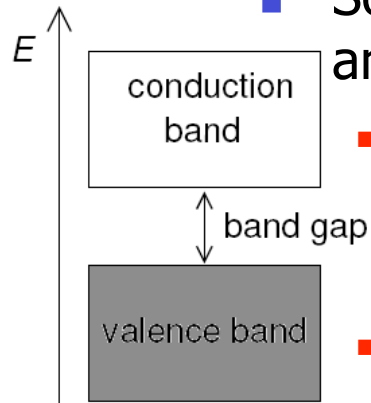


Band Theory for Metals (and Other Solids)

- What do the bands look like for something that doesn't conduct electricity? i.e. for an **insulator** e.g. diamond (*band structure shown at right*)
 - If there are N atoms of carbon in a sample, there will be $4N$ valence electrons.
 - The valence orbitals of the carbon atoms will combine to make two bands, each containing $2N$ states.
 - The lower energy band will therefore be the valence band, containing $4N$ electrons (*in ground state diamond*).
 - The higher energy band will be the conduction band, containing no electrons (*in ground state diamond*).
 - The energy gap between the valence band and the conduction band is big enough that it would be difficult for an electron in the valence band to absorb enough energy to be excited into the conduction band.

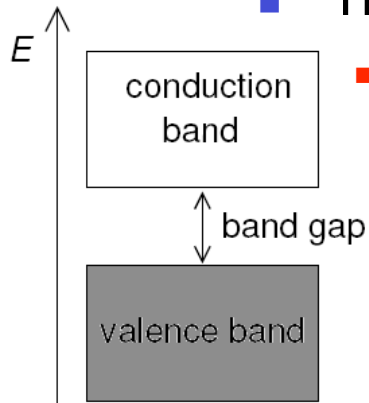


Band Theory for Metals (and Other Solids)



- So, how big does a band gap have to be for a material to be an insulator?
 - Our measuring stick is the temperature-dependent $k_B \cdot T$
 - k_B is the Boltzmann constant: $1.38065 \times 10^{-23} \text{ J/K}$
 - T is the temperature in Kelvin
 - $k_B \cdot T$ is a measure of the average thermal energy of particles in a sample
 - As a rule of thumb:
 - If the size of the band gap is much larger than $k_B \cdot T$, you have an insulator. e.g. diamond: $\sim 200 \times k_B \cdot T$
 - If the size of the band gap is smaller than (or close to) $k_B \cdot T$, you have a conductor. e.g. sodium: $0 \times k_B \cdot T$, tin: $3 \times k_B \cdot T$
 - If the size of the band gap is about ten times larger than $k_B \cdot T$, you have a semiconductor. e.g. silicon: $\sim 50 \times k_B \cdot T$
- Band gaps can be measured by absorption spectroscopy. The lowest energy light to be absorbed corresponds to the band gap.

Band Theory for Metals (and Other Solids)



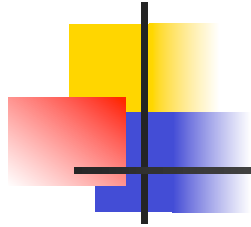
- There are two broad categories of semiconductors:

- **Intrinsic Semiconductors**

- Naturally have a moderate band gap. A small fraction of the electrons in the valence band can be excited into the conduction band. They can carry current.
- The “holes” these electrons leave in the valence band can also carry current as other electrons in the valence band can be excited into them.

- **Extrinsic Semiconductors**

- Have had impurities added in order to increase the amount of current they can conduct. (*impurities called dopants; process called doping*)
- The dopants can *either* provide extra electrons *or* provide extra holes:
 - A semiconductor doped to have extra electrons is an *n-type semiconductor* ('n' is for 'negative')
 - A semiconductor doped to have extra holes is a *p-type semiconductor* ('p' is for 'positive')



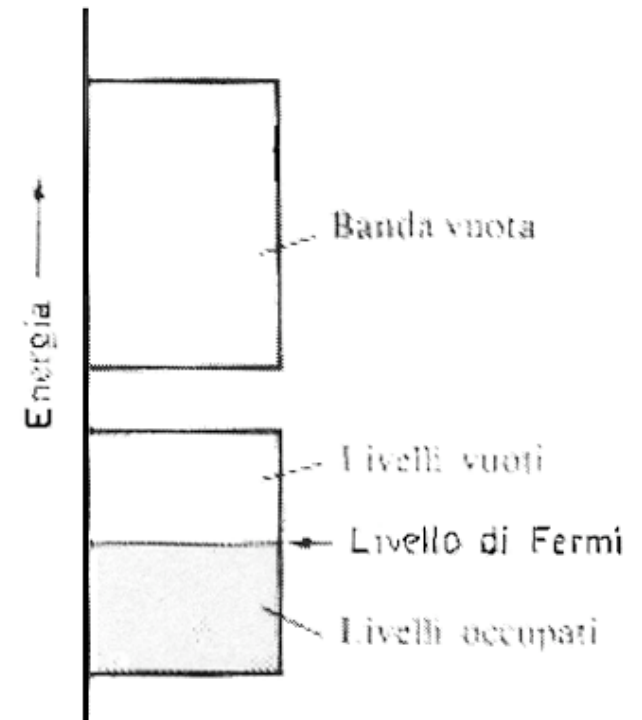
Il livello di Fermi

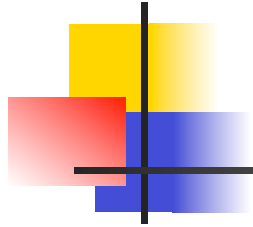
- A T superiore a 0 K la popolazione P degli orbitali assume la distribuzione di Fermi-Dirac, una versione della distribuzione di Boltzmann che tiene conto del principio di esclusione di Pauli:

$$P = 1/[e^{(E-E_F)/kT} + 1]$$

E_F è l'energia di Fermi, quella per la quale $P = 1/2$.

L'energia di Fermi dipende dalla temperatura, e a $T = 0$ K è uguale all'energia del livello di Fermi.

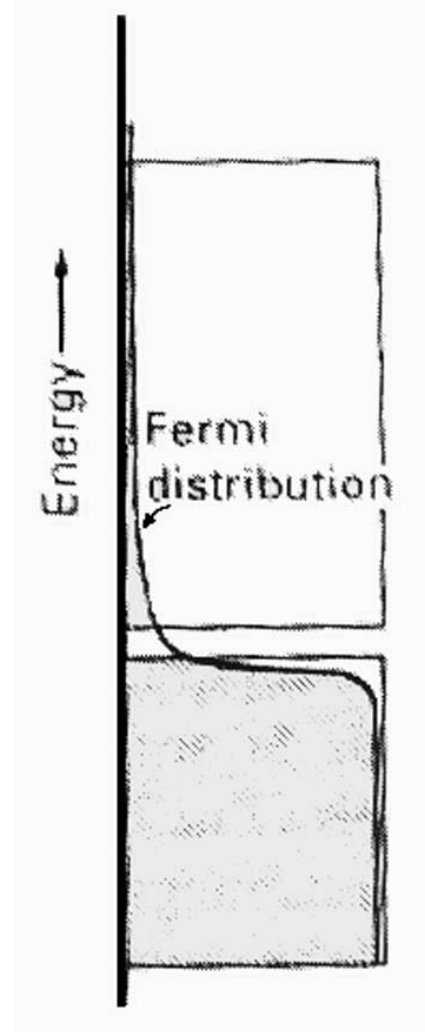




Semiconduttori

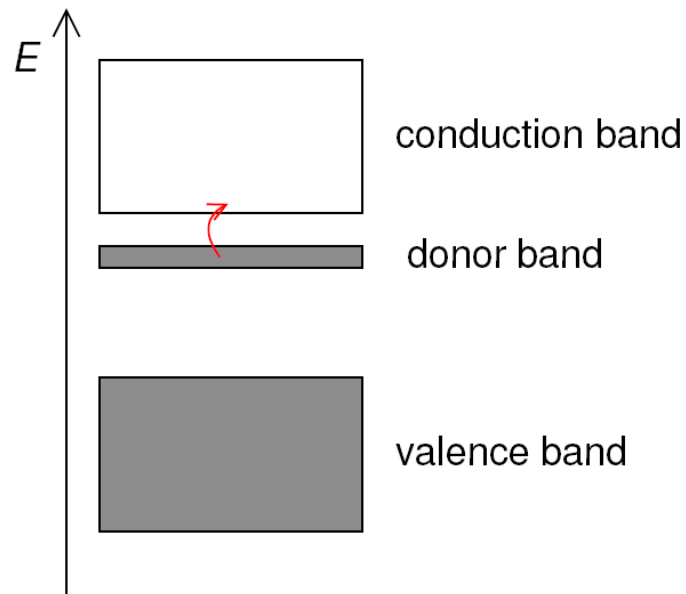
L'intervallo di banda (band gap) di un semiconduttore intrinseco è piccolo. La distribuzione di Fermi prevede che alcuni elettroni possano *popolare la banda vuota superiore*.

Vengono introdotti vettori (carrier) negativi nella banda superiore e lacune positive nella banda inferiore: il solido risulta conduttore. La banda superiore è più ampia di quella inferiore (che invece risulta più localizzata). A T ambiente, un semiconduttore è generalmente assai meno efficiente di un metallo, perchè sono attivi come vettori solo gli elettroni e le lacune situati nella coda della distribuzione di Fermi.



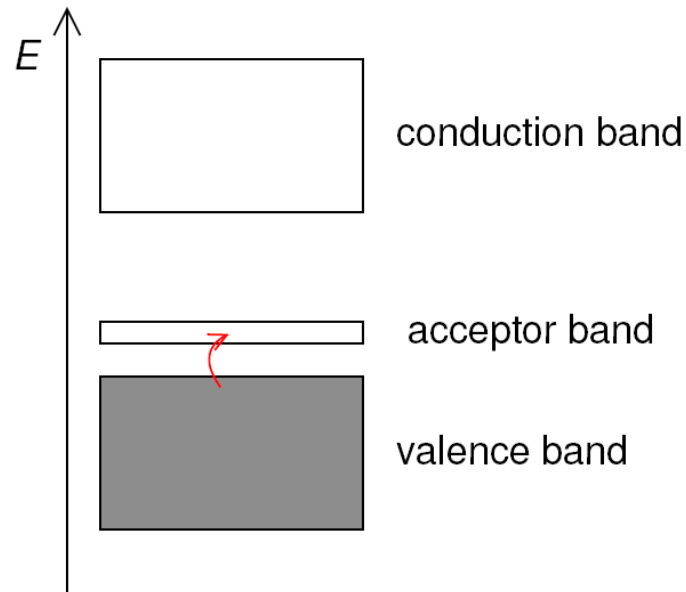
Band Theory for Metals (and Other Solids)

- How does an n-type semiconductor work?
e.g. silicon ($[\text{Ne}]3s^23p^2$) is doped with phosphorus ($[\text{Ne}]3s^23p^3$)
 - In silicon, the valence band is completely full and the conduction band is completely empty.
 - The phosphorus provides an additional band full of electrons that is higher in energy than the valence band of silicon. Electrons in this **donor band** are more easily excited into the conduction band (*compared to electrons in the valence band of silicon*).



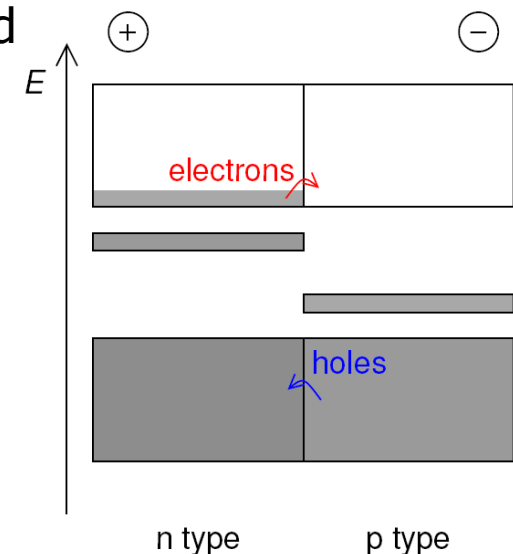
Band Theory for Metals (and Other Solids)

- How does a p-type semiconductor work?
e.g. silicon ($[\text{Ne}]3s^23p^2$) is doped with aluminium ($[\text{Ne}]3s^23p^1$)
 - In silicon, the valence band is completely full and the conduction band is completely empty.
 - The aluminium provides an additional empty band that is lower in energy than the conduction band of silicon. Electrons in the valence band of silicon are more easily excited into this **acceptor band** (*compared to the conduction band of silicon*).



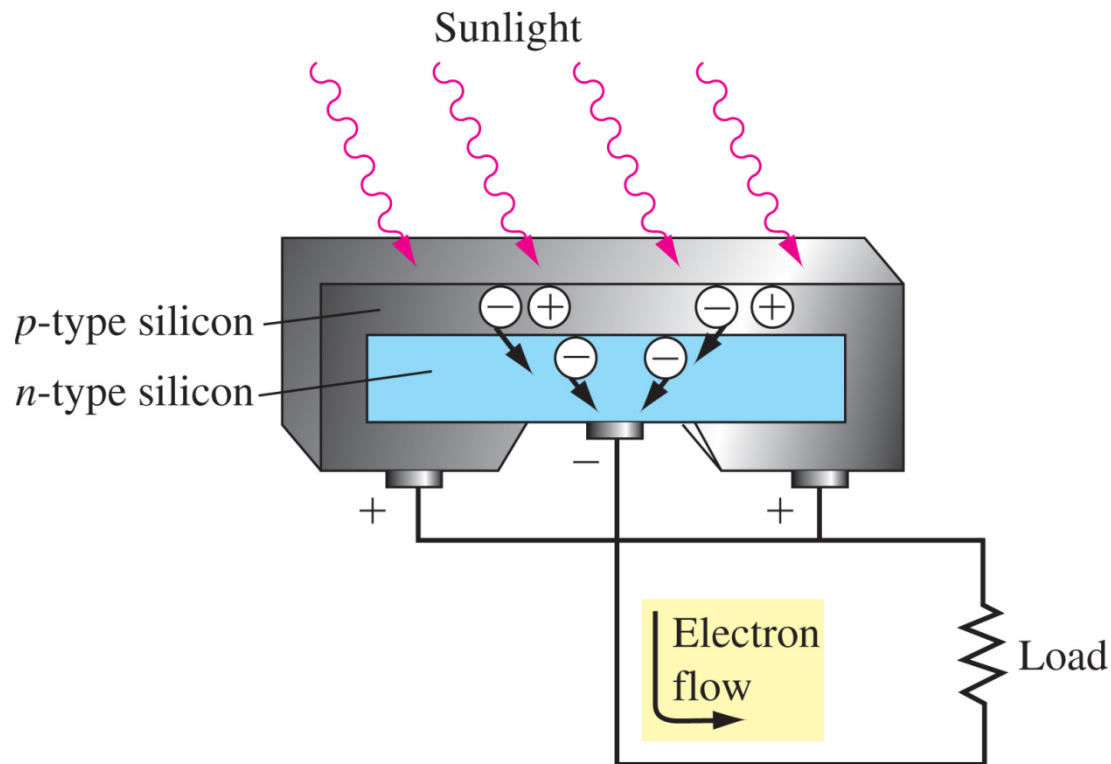
Band Theory for Metals (and Other Solids)

- Through careful choice of both dopant and concentration, the conductivity of a semiconductor can be fine-tuned. There are many applications of semiconductors and doping in electronics.
- e.g. Diodes
 - An n-type and a p-type semiconductor are connected.
 - The acceptor band in the p-type semiconductor gets filled with the extra electrons from the n-type semiconductor. The extra holes from the p-type semiconductor thus “move” to the n-type semiconductor.
 - With negative charge moving one way and positive charge the other, charge separation builds up and stops both electrons and holes from moving *unless* the diode is connected to a circuit:
 - If a diode is connected such that the electrons flow into the n-type semiconductor, that replenishes the electrons there and current can flow.
 - If a diode is connected such that the electrons flow into the p-type semiconductor, electrons will pile up there and the current will stop.

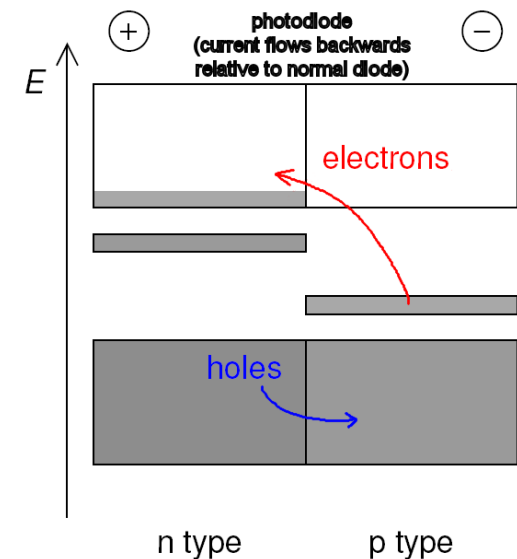


Band Theory for Metals (and Other Solids)

- In a photodiode, the p-type semiconductor is exposed to light. This can excite electrons from the former acceptor band into the conduction band. They are then attracted to the neighbouring n-type semiconductor (which has built up a slight positive charge). This causes current to flow, and is how many solar cells work.



Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.



Funzionamento della cella fotovoltaica

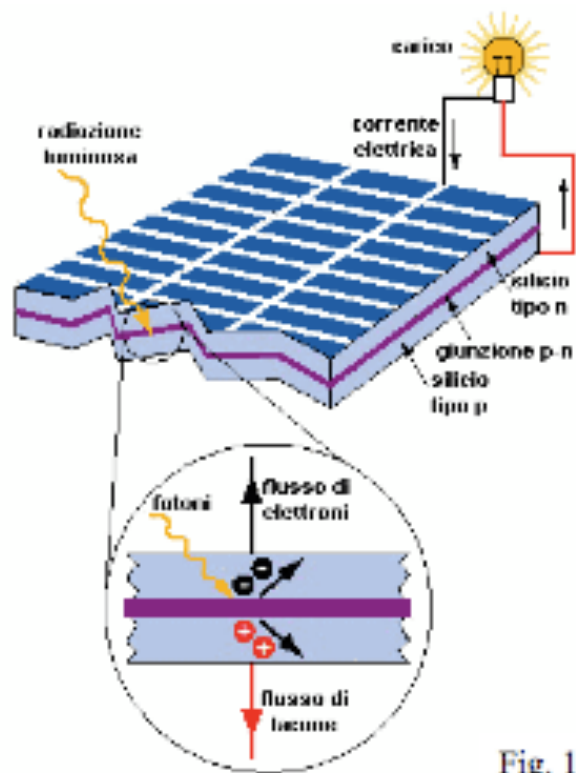


Fig. 15.

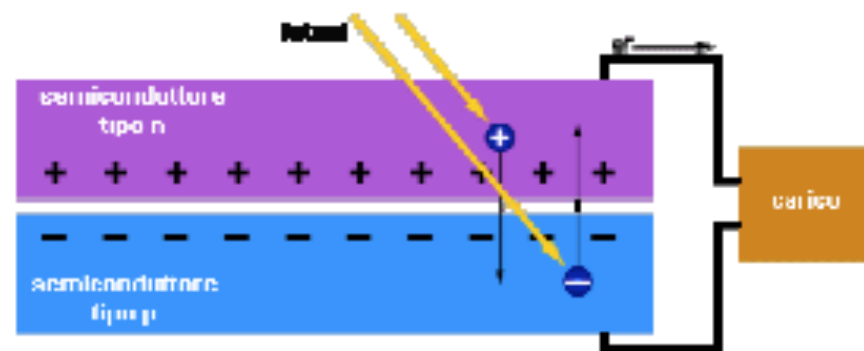
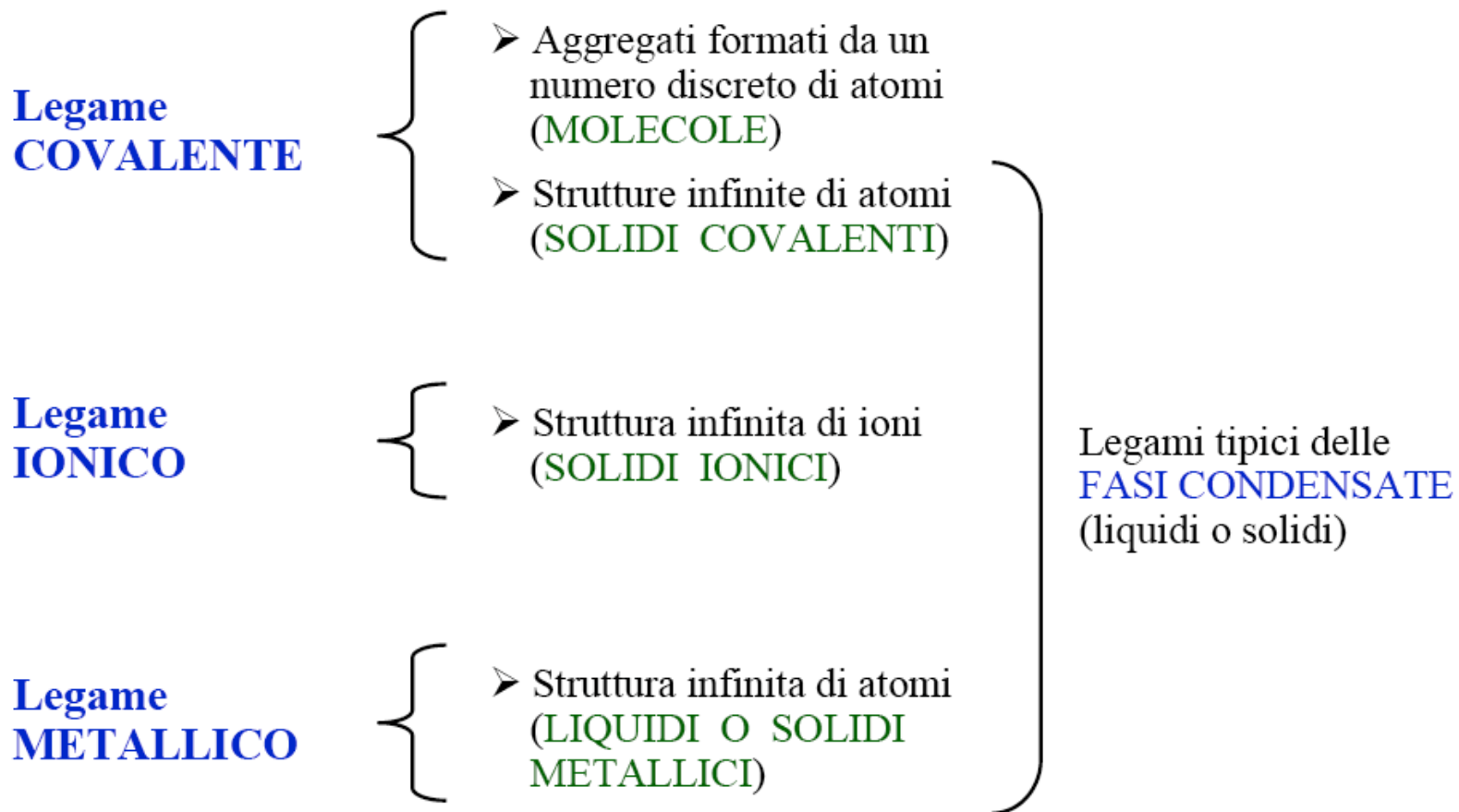


Fig. 16.



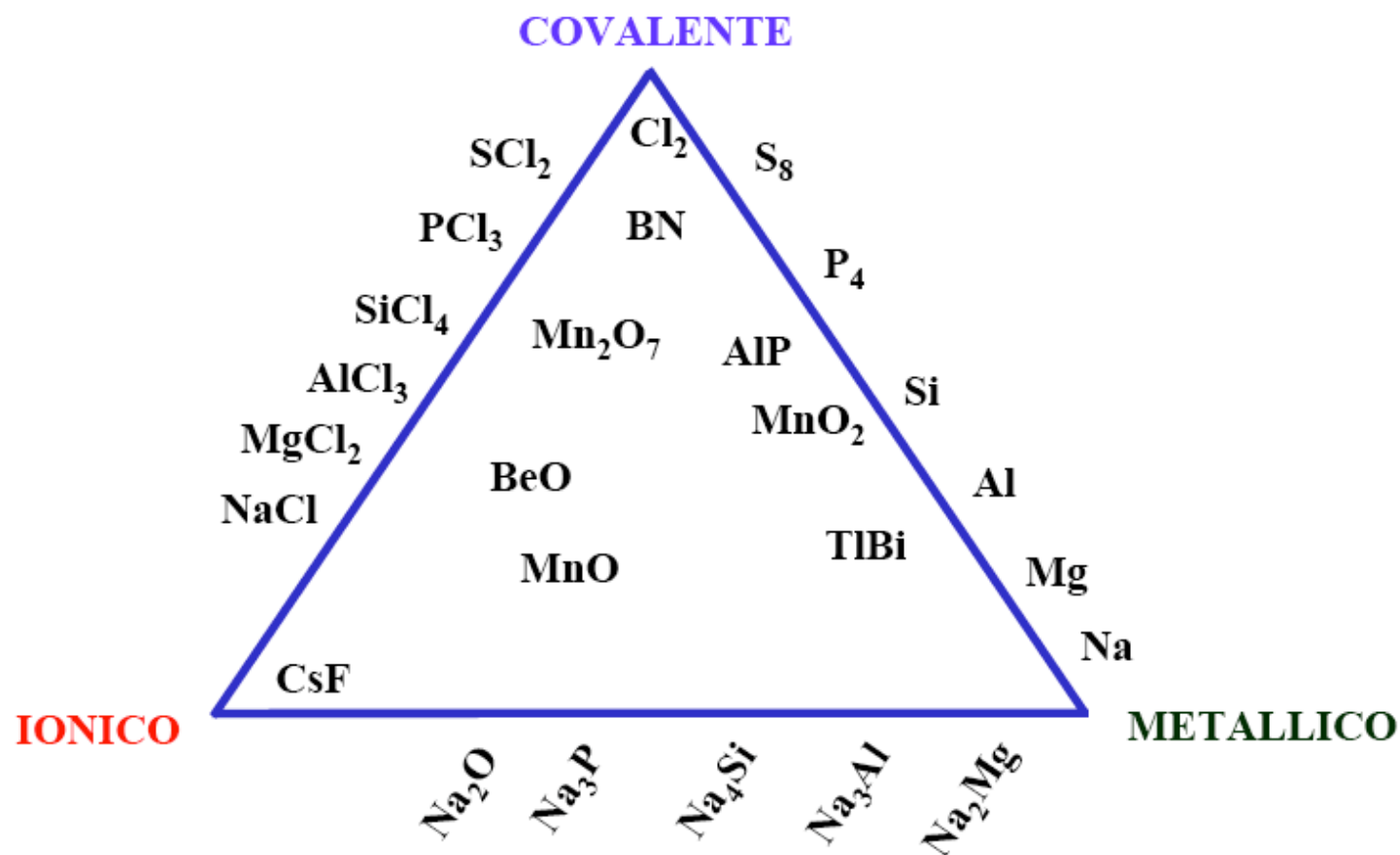
Modelli del legame chimico

(Legami PRIMARI)



Modelli del legame chimico

I modelli del legame chimico che abbiamo descritto rappresentano delle situazioni non sempre riscontrabili nella realtà. La linea di demarcazione tra i vari tipi di legame non è netta e i casi reali sono molto spesso rappresentati da situazioni intermedie, come evidenzia il seguente diagramma triangolare



Classificazione dei solidi cristallini

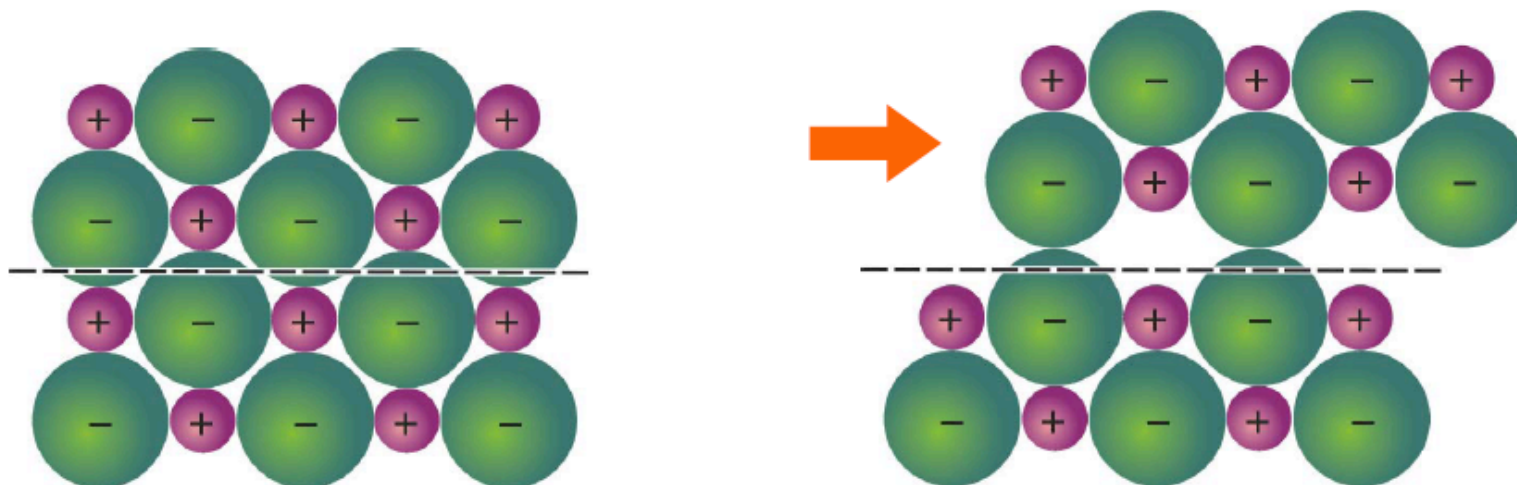
Tipo	Unità	Legame	Caratteristiche	Esempi
Ionici	Ioni	Elettrostatico non direzionale	Duri, fragili, alti p.f.; moder. isolanti, in fuso conduttori	Alogenuri alcalini
Covalenti estesi	Atomi	Principalmente covalente	Cristalli molto duri, alto p.f., isolanti	Diamante Silice
Molecolari	Molecole	Van der Waals o legami di idrogeno	Cristalli teneri, basso p.f., alto coeff. di espansione, isolanti	Composti organici, ghiaccio
Metallici	Atomi Metallici	Struttura a bande	Cristalli teneri* conduttori, p.f. variabili tend. alti	Fe, Al, Na

*Dipende dalla struttura, dai difetti e dai grani.



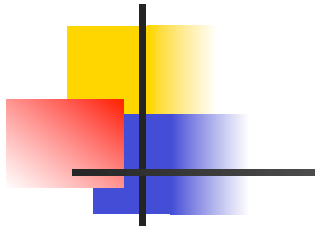
Proprietà dei composti ionici

- Sono sostanze solide cristalline, dure ma fragili

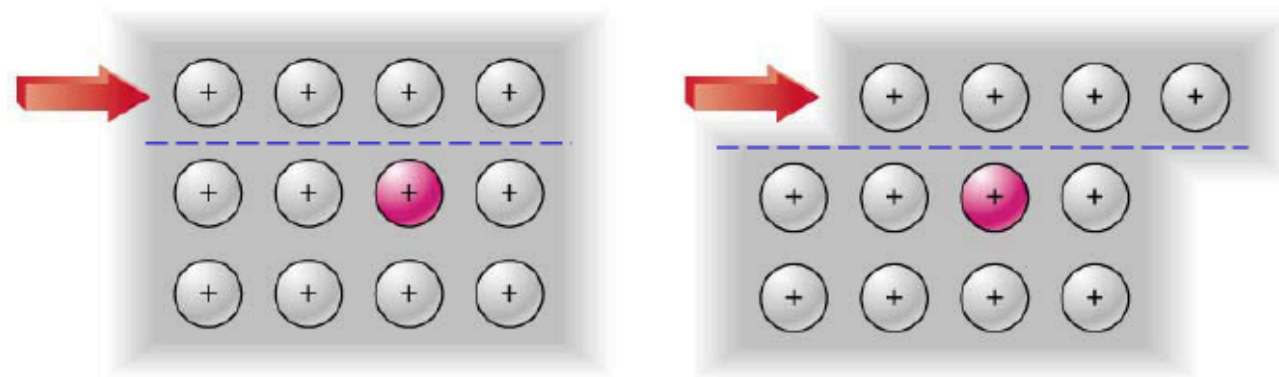


Effetto dello scorrimento di piani reticolari gli uni sugli altri in un cristallo ionico

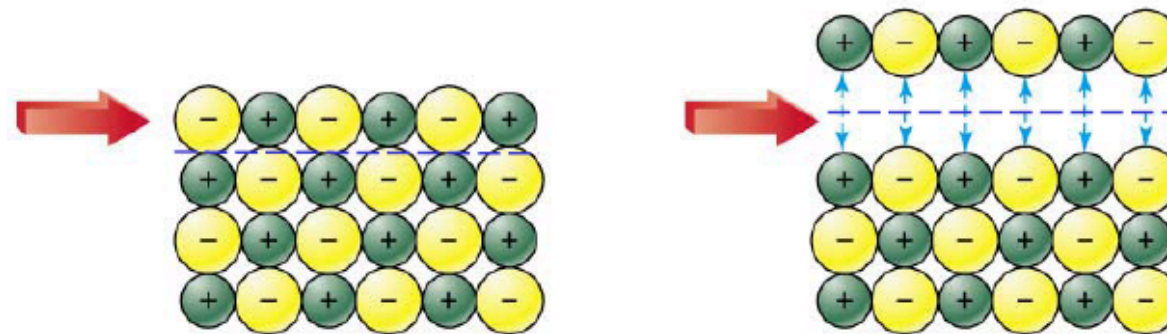
- Hanno un punto di fusione (e di ebollizione) molto alto



Duttilità, malleabilità e reticolo metallico

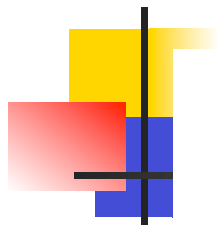


(a) Metal



(b) Ionic crystal

Effetto dello scorrimento di piani reticolari gli uni sugli altri
in un cristallo metallico (a) e in un cristallo ionico (b)



Allotropia e polimorfismo

Allotropia: possibilità per un **elemento** di esistere in forme diverse che differiscono per il modo in cui gli atomi sono legati tra loro e/o per il numero di atomi che costituiscono l'unità molecolare

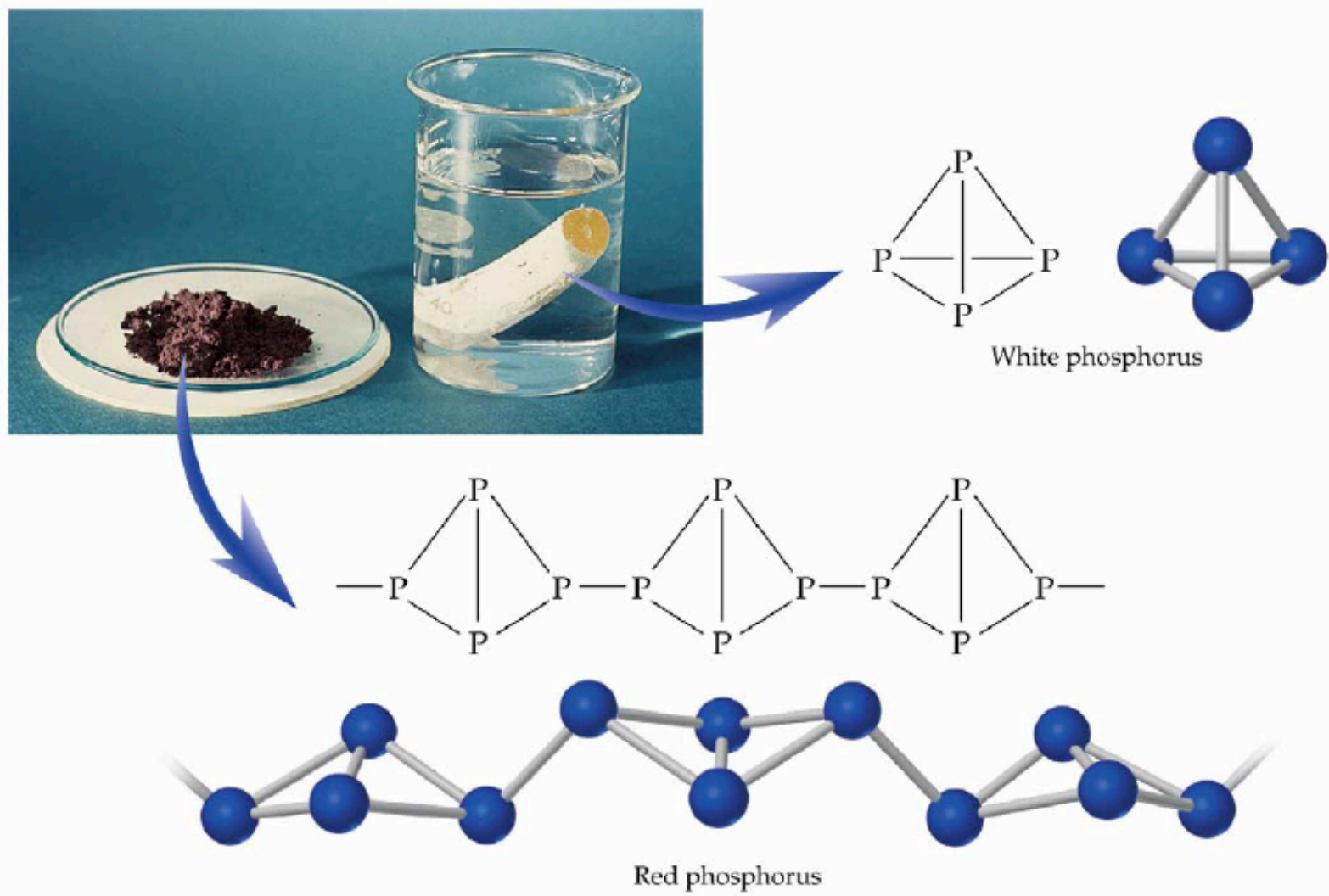
Polimorfismo: possibilità per una **specie chimica** (elemento o composto) di esistere in forme cristalline diverse che differiscono per il modo con cui le unità costituenti il cristallo sono organizzate (impacchettate)

Esempi di forme allotropiche sono, oltre a quelle del carbonio, l'ossigeno (O_2) e l'ozono (O_3). Un esempio comune di polimorfismo è dato dal carbonato di calcio ($CaCO_3$), che può cristallizzare in forma di romboedri (calcite) o di prismi rombici (aragonite)

Le diverse forme polimorfe o allotropiche di una certa specie chimica hanno in genere diverse proprietà fisiche e sono stabili in campi diversi di temperatura e di pressione. La trasformazione di una forma cristallina in un'altra comporta la demolizione di una struttura e la costruzione di una nuova. A temperature non elevate questo processo può anche essere molto lento; in alcuni casi, in pratica, non si realizza affatto. Perciò non è infrequente che una certa forma cristallina sussista anche in condizioni di instabilità (fase **metastabile**)

Esistono anche casi di sostanze diverse che possono cristallizzare nella stessa forma, dando cristalli simili: il fenomeno è definito **isomorfismo**

Allotropi del fosforo

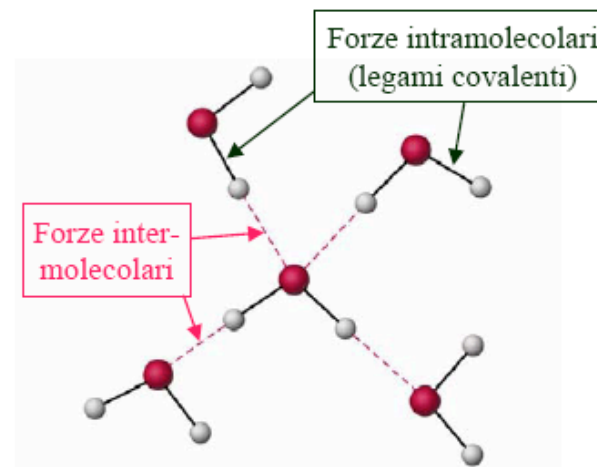


Forze intermolecolari

Sono forze attrattive tra entità discrete come atomi o molecole, dette anche legami o interazioni *deboli*

$$E_{f. \text{ intermol.}} = 0.1 \div 10 \text{ kJ mol}^{-1} (10^{-3} \div 10^{-1} \text{ eV})$$

$$\text{cfr. } E_{\text{leg. coval.}} = 100 \div 1000 \text{ kJ mol}^{-1} (1 \div 10 \text{ eV})$$



Le forze intermolecolari si distinguono in

➤ interazioni di Van der Waals

Interazioni di natura *elettrostatica* che agiscono *a corto raggio*
($E \propto 1/r^6$)

- forze di dispersione o di London
- interazioni dipolo-dipolo
- interazioni ione-molecola

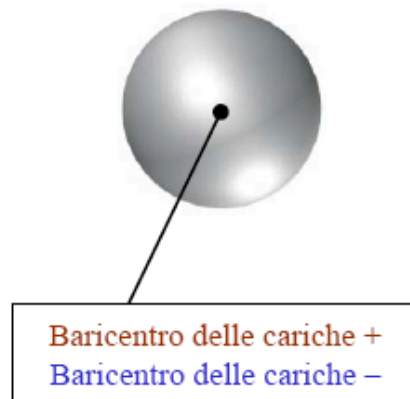
➤ legami a idrogeno

Forze di dispersione o forze di London

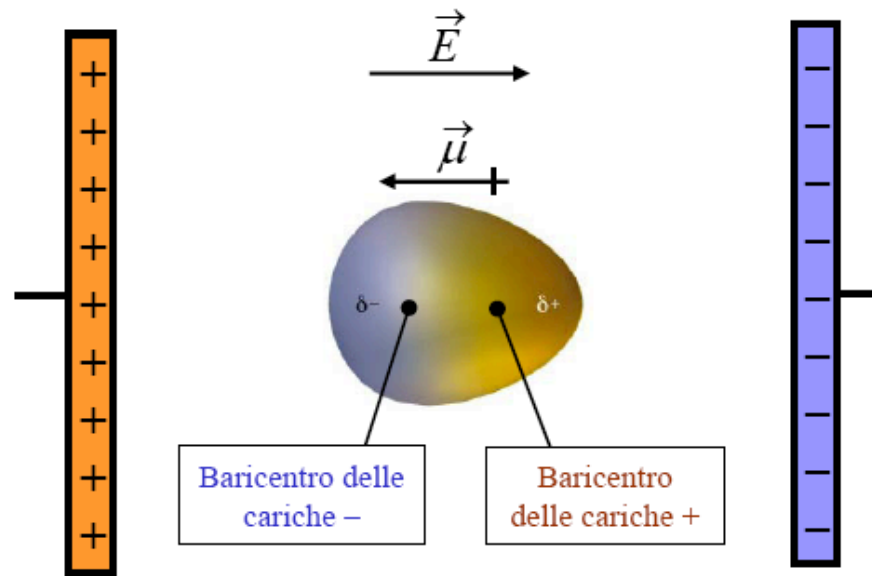
Hanno origine dall'interazione tra *dipoli istantanei reciprocamente indotti*

Per capire l'origine di queste forze occorre esaminare cosa succede quando un atomo o una molecola sono posti in un campo elettrico

(a) Atomo non polarizzato



(b) Polarizzazione dell'atomo in un campo elettrico



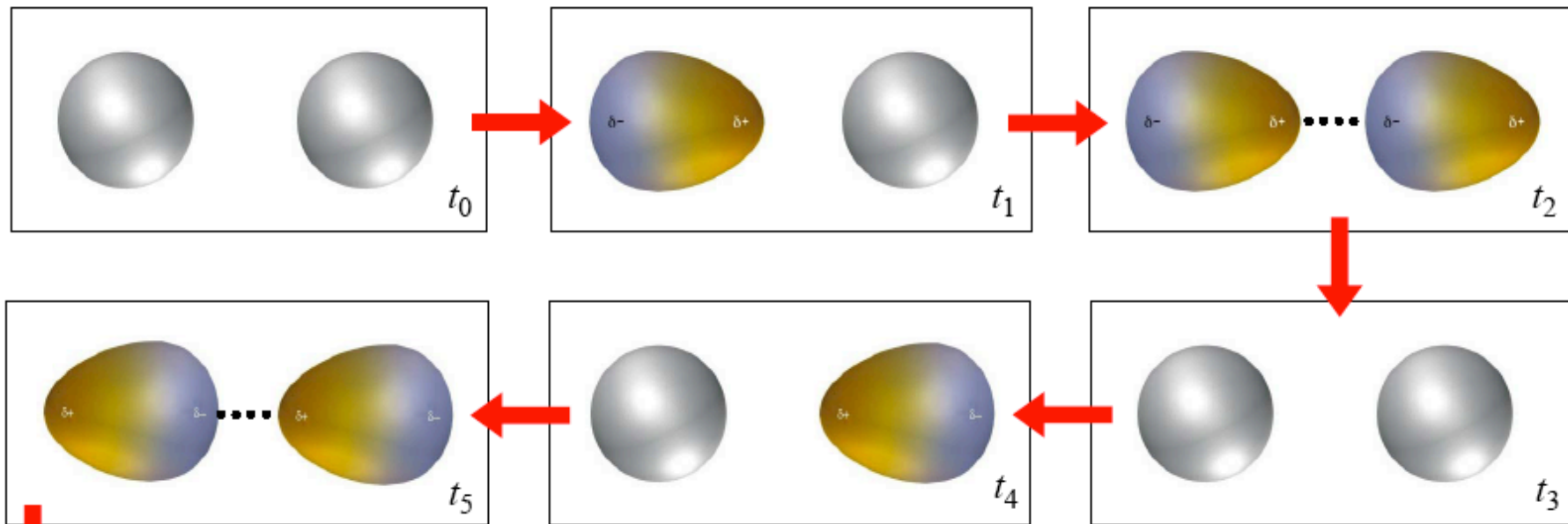
$$\mu = \alpha E$$

α = polarizzabilità
dell'atomo o della
molecola

Forze di dispersione o forze di London

Se si considera la *media nel tempo*, la nuvola elettronica di un atomo è perfettamente simmetrica, ma *in un dato istante* può addensarsi maggiormente da un lato ed *in un istante immediatamente successivo* può spostarsi all'altra estremità. Ciò determina la comparsa di un **momento di dipolo elettrico istantaneo** variabile nel tempo e mediamente nullo.

Ciascun dipolo istantaneo genera un campo elettrico che polarizza le particelle circostanti, creando dei “dipoli indotti” variabili continuamente. Tra il dipolo “induttore” e il dipolo “indotto” nascono così forze di attrazione.



Forze di dispersione e polarizzabilità

L'intensità delle forze di London dipendono dalla facilità con cui la nuvola elettronica di un atomo o di una molecola può venire distorta (*polarizzata*) dal dipolo istantaneo di un atomo o molecola adiacente → Più alta è la polarizzabilità dell'atomo o della molecola, più le forze di dispersione sono elevate

In genere atomi e molecole grandi sono più facilmente polarizzabili di atomi e molecole di piccole dimensioni ($E_{\text{London}} \propto \text{PM}$)

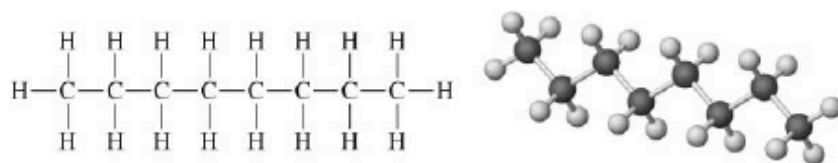
ESEMPI 1) Stato di aggregazione delle molecole biatomiche degli alogeni



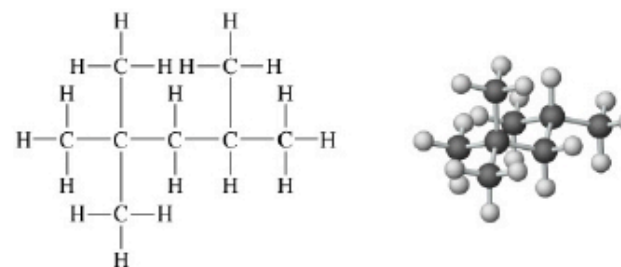
a T e P ambiente fluoro e cloro sono gas,
il bromo è liquido e lo iodio è solido

2) Stato di aggregazione degli idrocarburi lineari a T e P ambiente in funzione della lunghezza

3) Stato di aggregazione degli idrocarburi a T e P ambiente in funzione della forma



ottano $T_f = -56.8^\circ\text{C}$, $T_e = 125.7^\circ\text{C}$

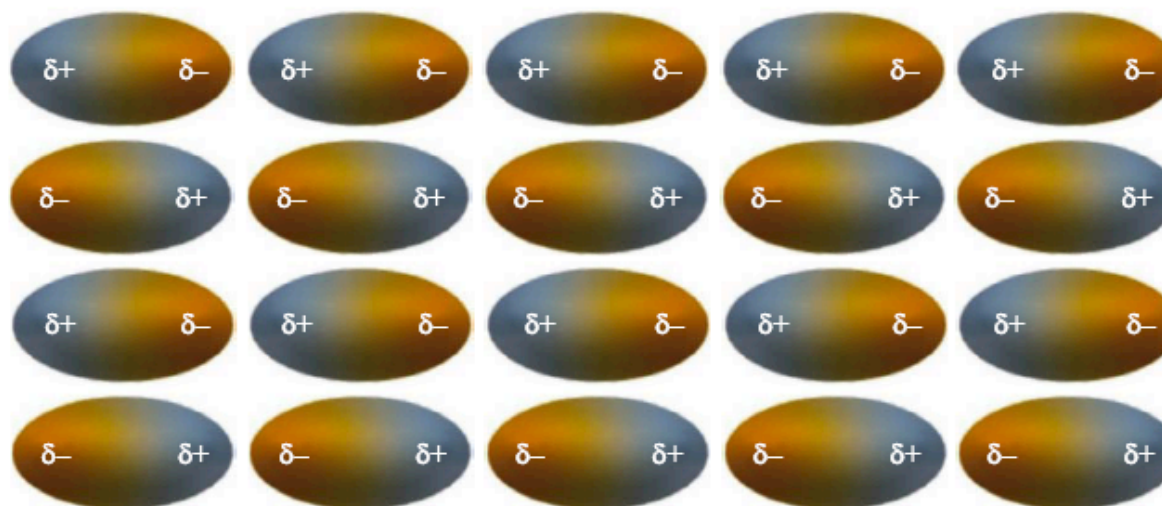


isooottano $T_f = -104.7^\circ\text{C}$, $T_e = 99.2^\circ\text{C}$

Interazioni dipolo-dipolo

Si verificano tra molecole *polari*, ovvero quelle che possiedono un momento dipolare, ed hanno origine dall'interazione tra *dipoli permanenti*

L'estremità negativa di una molecola tende ad orientare verso di sé e ad attrarre l'estremità di segno opposto delle molecole circostanti; lo stesso vale per l'estremità positiva

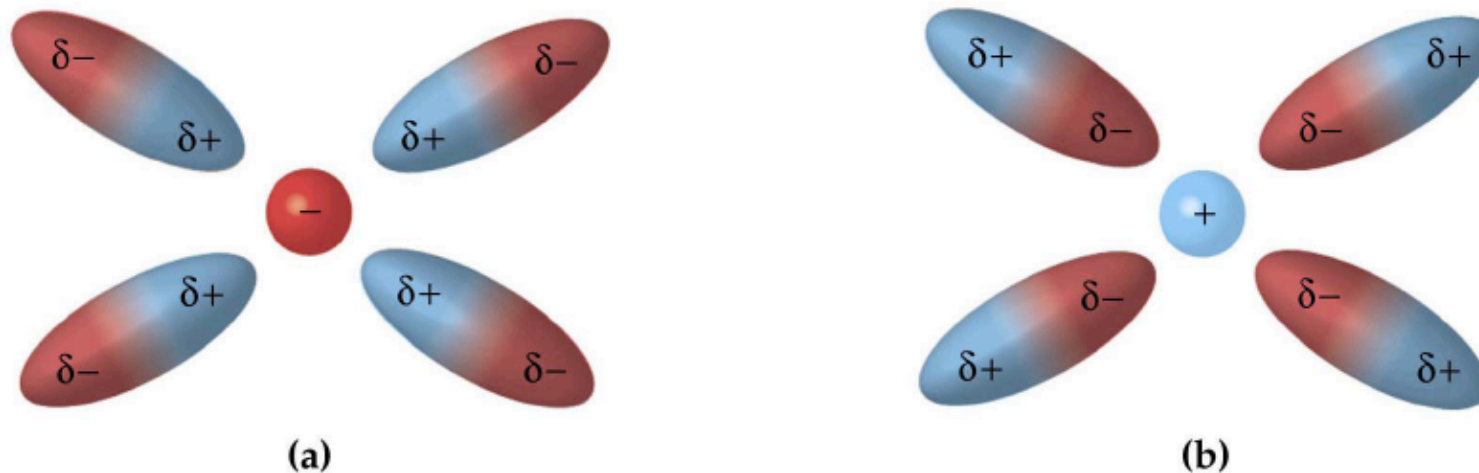


Interazioni dipolo-dipolo tra molecole polari allo stato solido

Le forze dipolo-dipolo non sono molto efficienti per molecole allo stato gassoso, ma quando le molecole si possono avvicinare (a T bassa e/o a P alta), l'attrazione dipolare le trattiene nella fase condensata (liquida o solida). Le interazioni dipolo-dipolo sono tanto più intense quanto più elevato è il momento di dipolo elettrico della molecola

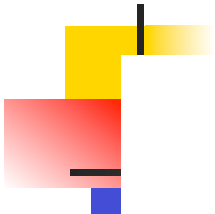
Interazioni ione-molecola

L'attrazione elettrostatica si stabilisce fra la carica propria dello ione e il dipolo delle molecole circostanti. Quest'ultimo può essere *permanente*, nel caso di molecole polari, oppure *indotto* dalla carica stessa dello ione



Interazioni tra molecole polari e (a) uno ione negativo o (b) uno ione positivo

Esistono anche interazioni dipolo-dipolo indotto, che si stabiliscono fra molecole polari e molecole apolari. In questo caso l'attrazione si verifica tra il dipolo permanente della molecola polare e quello istantaneo da essa indotto sulla molecola apolare



Interazioni dipolo-dipolo vs forze di London

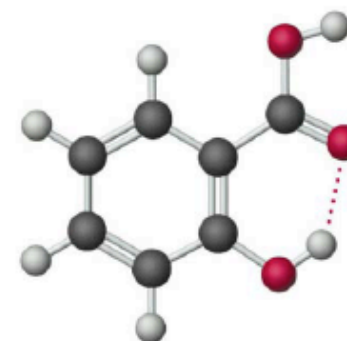
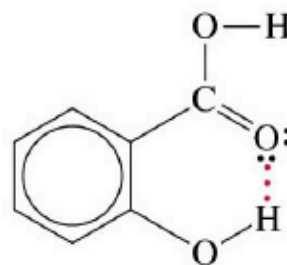
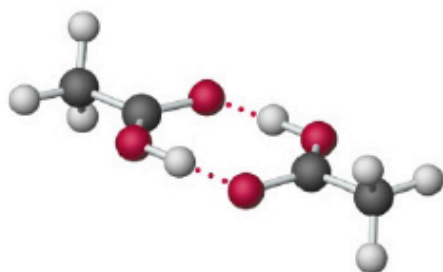
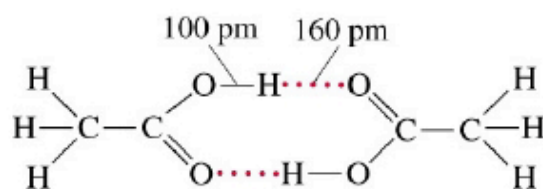
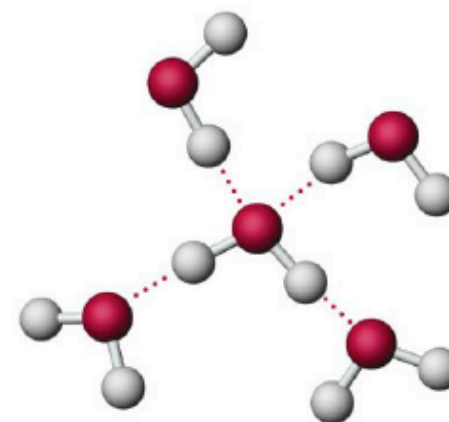
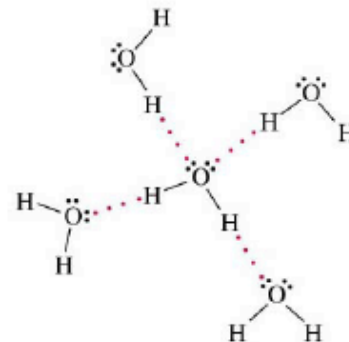
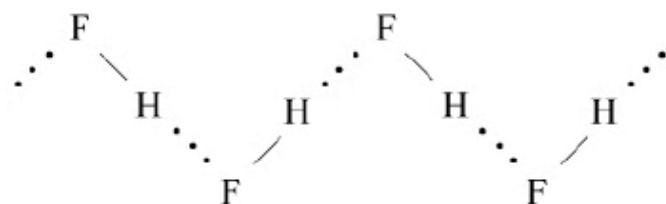
Poiché tutti gli atomi e molecole possiedono elettroni, le forze di London sono sempre presenti, anche tra molecole polari. Spesso, anzi, queste interazioni sono le più importanti

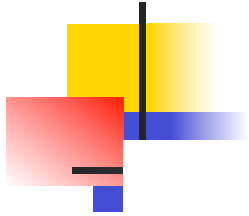
Energie intermolecolari in cristalli molecolari

specie	μ (D)	E (kJ mol ⁻¹)	
		dipolo-dipolo	London
Ar	0	0	0.84
CO	0.12	4.2×10^{-4}	8.8
HI	0.38	2.5×10^{-2}	26
HBr	0.78	0.84	21.8
HCl	1.03	3.3*	16.7
NH ₃	1.49	13.4*	14.7
H ₂ O	1.85	36.4*	8.8

Legame a idrogeno

È un'interazione elettrostatica che si verifica nelle molecole che possiedono un atomo di idrogeno legato ad un atomo X molto elettronegativo e piccolo ($X = \text{F, O, N, Cl}$). L'atomo di idrogeno si trova ad avere un'alta densità di carica positiva e può attrarre l'estremità negativa di un'altra molecola

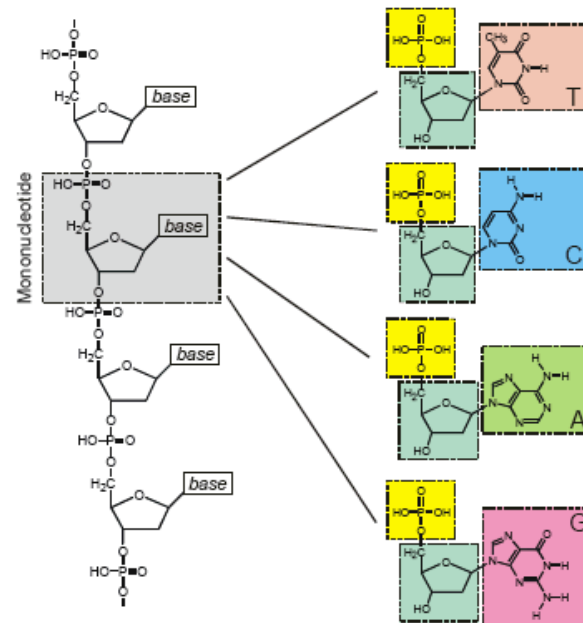
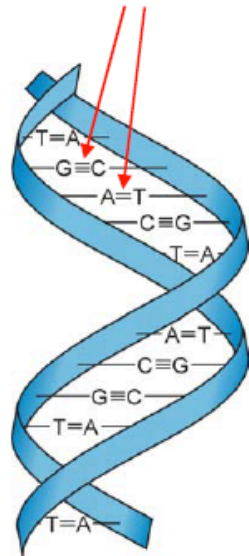




Legame a idrogeno

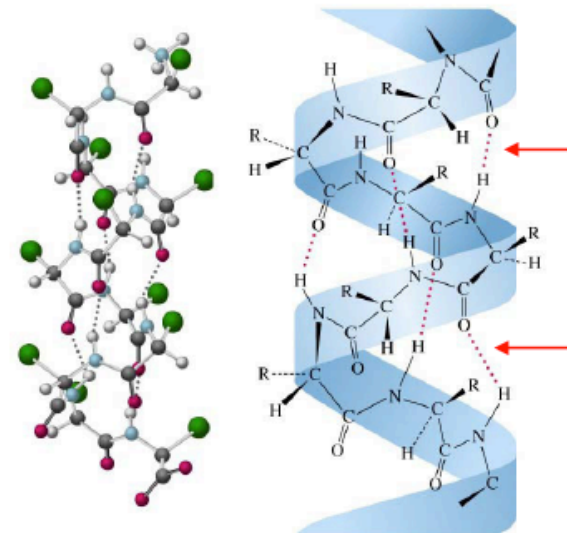
La possibilità di formare legami a idrogeno è una caratteristica fondamentale di molte biomolecole

Legami a idrogeno tra coppie di basi



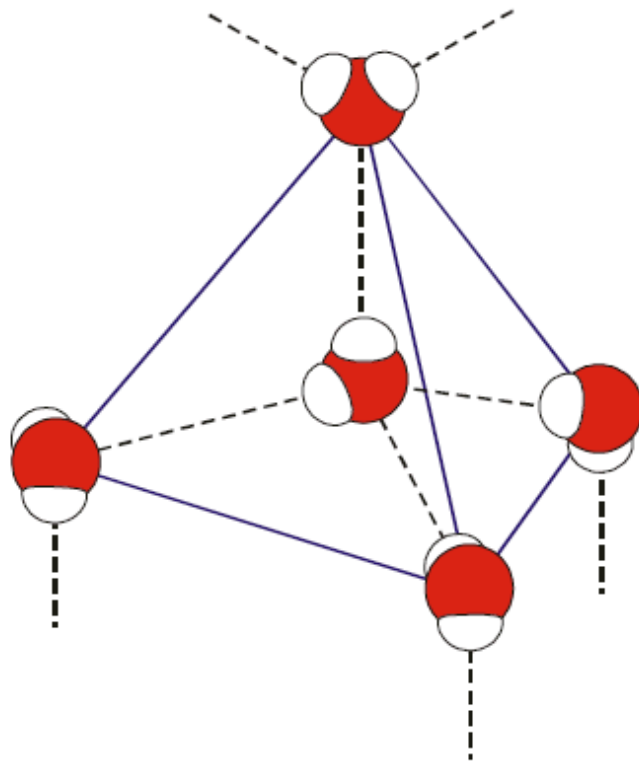
DNA

Legami a idrogeno intramolecolari

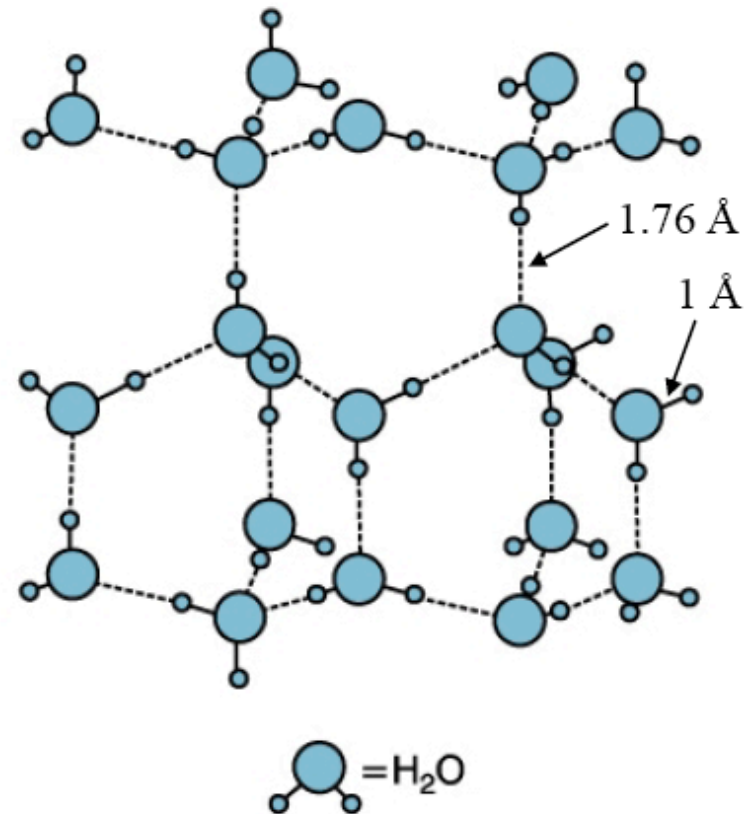


Proteine (struttura terziaria)

Struttura cristallina del ghiaccio



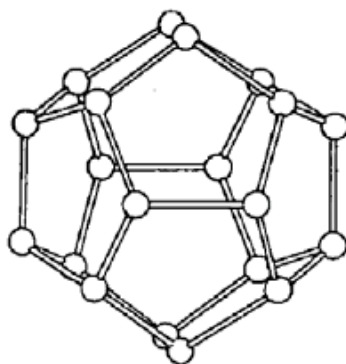
struttura tetraedrica
(cfr. diamante)



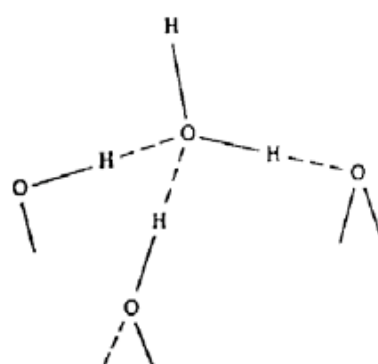
Clatrati idrati

Quando l'acqua solidifica in presenza di gas monoatomici (Ar, Kr, Xe) o costituiti da molecole piccole (N_2 , CO, CO_2 , Cl_2 , CH_4 , SO_2 , ...) e a pressioni piuttosto elevate, si formano delle strutture costituite da molte molecole d'acqua e contenenti cavità in cui possono restare intrappolate le molecole gassose. I composti così ottenuti sono chiamati **clatrati idrati** (dal latino *chlatratus*, che significa *racchiuso o protetto da sbarre*) o più semplicemente **gas idrati**.

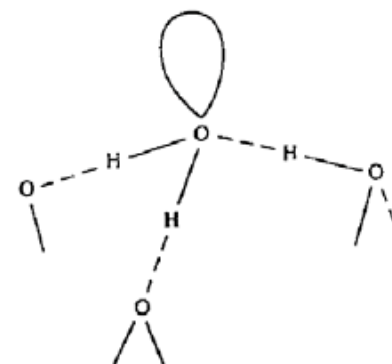
Tali strutture sono formate dall'unione di più unità base, costituite da *venti molecole d'acqua* unite da legami a idrogeno in modo da assumere la geometria del *pentagono-dodecaedro* (a). Ogni molecola d'acqua nel pentagono-dodecaedro è legata ad altre tre con legami a idrogeno; poiché metà degli atomi di ossigeno di ciascun poliedro ha la quarta posizione di coordinazione occupata da un atomo di idrogeno, questo può legarsi con un legame a idrogeno ad un poliedro adiacente (b); l'altra metà degli atomi di ossigeno, invece, avendo nella quarta posizione una coppia solitaria, può accettare un legame a idrogeno da un poliedro adiacente (c).



a



b



c

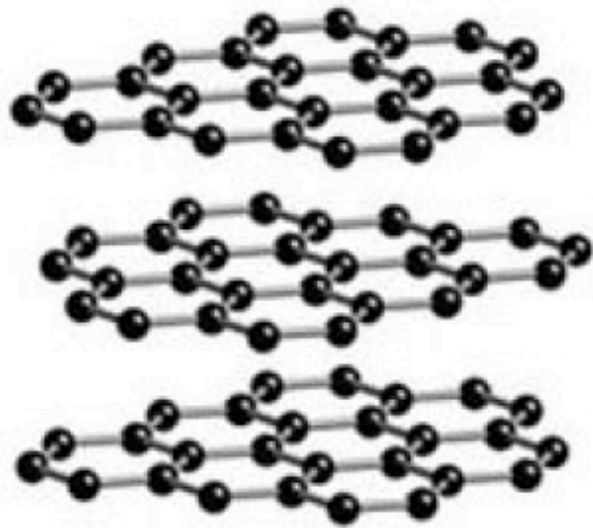
Tipi di legame chimico e proprietà dei solidi

Molte sostanze presentano nella loro struttura legami di tipo diverso

ESEMPIO Composti tra ioni poliatomici, come CaCO_3 oppure $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Vi sono sostanze a struttura infinita che sono **anisotrope**, cioè presentano legami diversi, e quindi anche proprietà chimiche e fisiche diverse, in direzioni diverse

Normalmente queste sostanze sono costituite da “strati” distinguibili; l'esempio più noto e più importante è dato dalla **grafite**



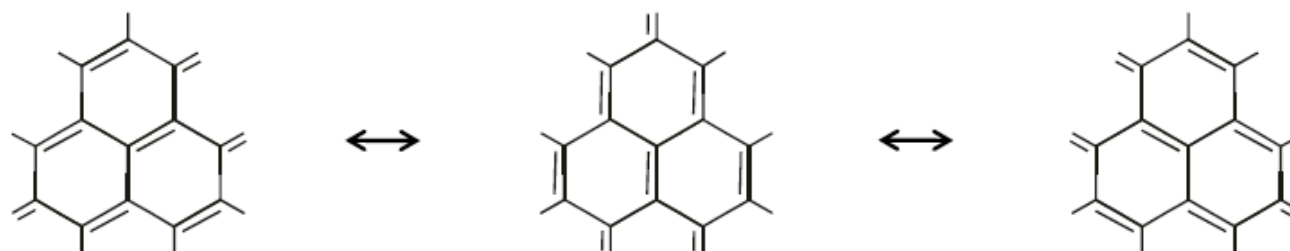
Struttura a strati della grafite

Nella grafite gli atomi di carbonio sono disposti in strati planari. In uno strato ciascun atomo di C è legato ad altri tre (ibrido sp^2 , angoli di 120°). Ogni strato rappresenta una struttura covalente infinita

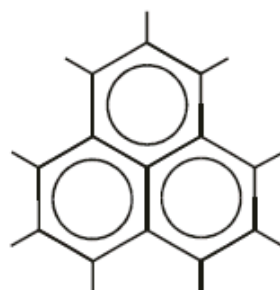
Ogni atomo deve poi utilizzare un elettrone posto in un orbitale p perpendicolare al piano dello strato; tutti questi orbitali atomici formano un insieme di OM π completamente delocalizzati

Diversi di questi strati si dispongono parallelamente uno sull'altro. Fra piano e piano non vi sono legami primari, ma solo forze intermolecolari (forze di London che coinvolgono principalmente gli elettroni π , più liberi di muoversi)

Struttura della grafite



Formule limite di risonanza per un frammento di uno strato di grafite

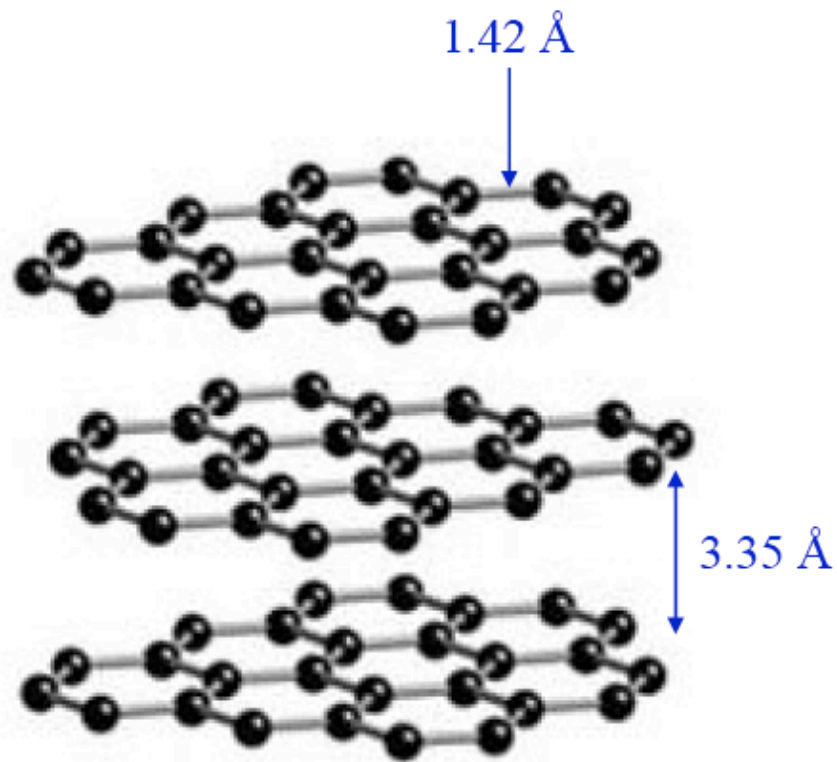


Un'altra rappresentazione dei legami esistenti fra atomi di carbonio in uno strato di grafite

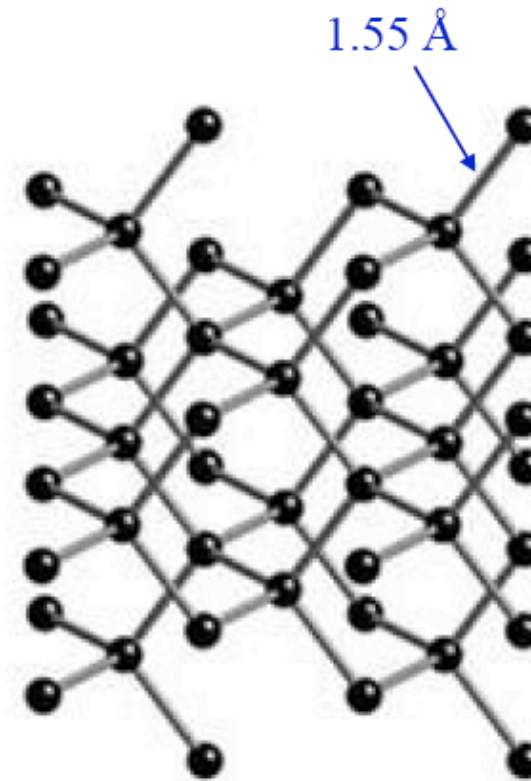
La struttura della grafite ne spiega le particolari proprietà

- La grafite è un buon conduttore di elettricità, ma solo lungo gli strati, grazie alla presenza degli elettroni π delocalizzati; la mancanza di legami primari fra i diversi strati non consente il passaggio di elettroni da uno strato all'altro
- Poiché le forze intermolecolari fra strati sono deboli, i piani di atomi possono facilmente slittare uno rispetto all'altro; ciò spiega le proprietà lubrificanti della grafite e anche la possibilità di utilizzarla per scrivere

Struttura della grafite e del diamante



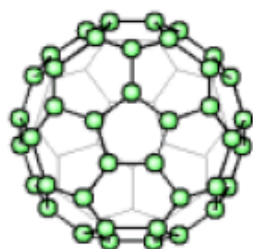
Grafite



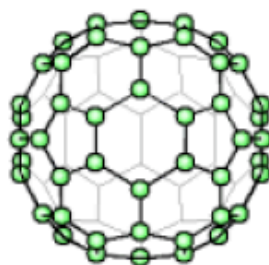
Diamante

Altre forme del carbonio elementare: fullereni e nanotubi di carbonio

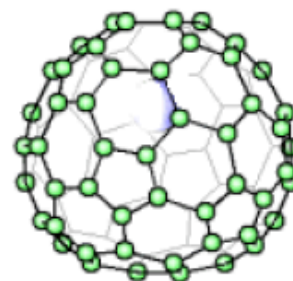
Fullereni



(a) C₆₀



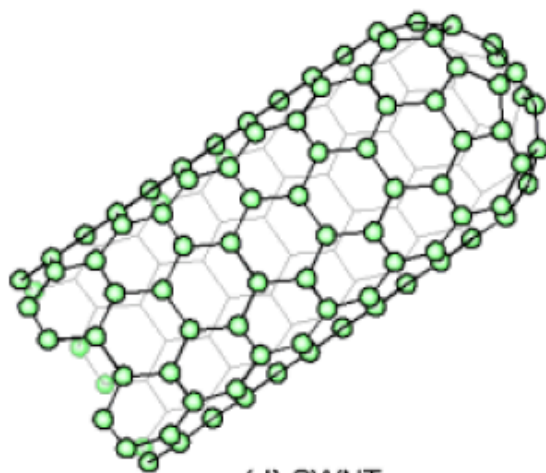
(b) C₇₀



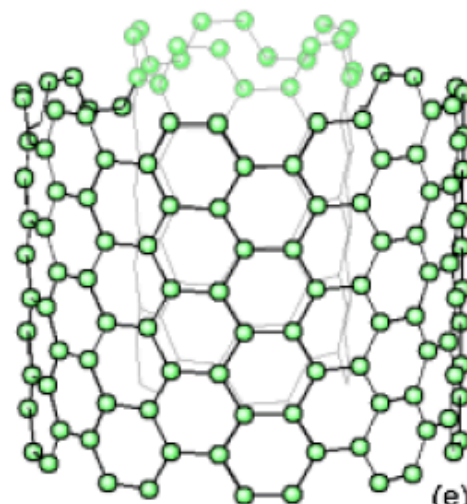
(c) C₈₂



Buckminster Fuller, Shoji Sadao
US Pavillion at Expo 1967, Montreal

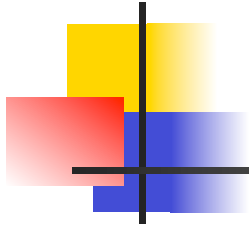


(d) SWNT
a parete singola

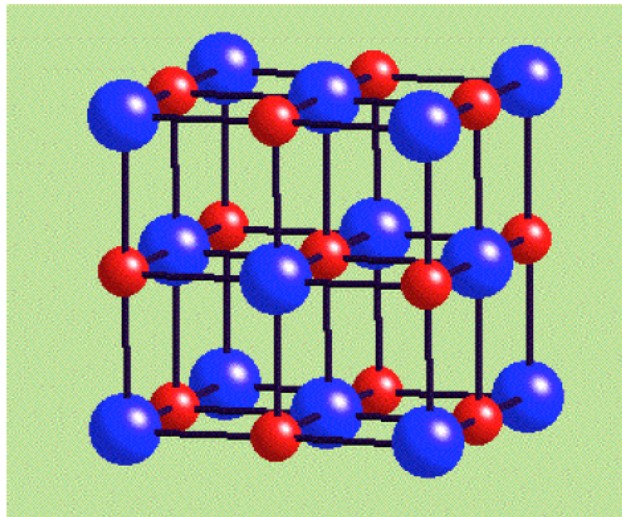


(e) MWNT
a pareti multiple

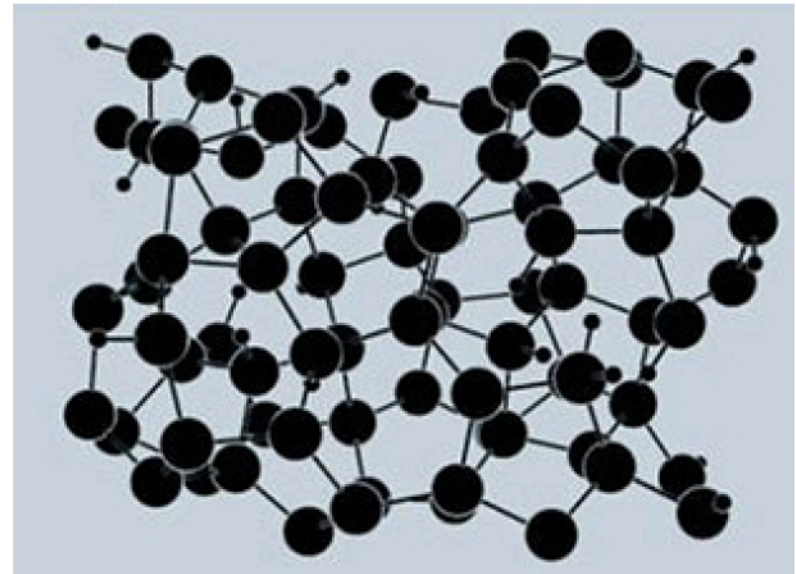
Nanotubi di carbonio

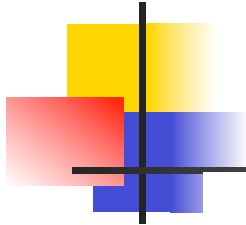


Crystalline Solids

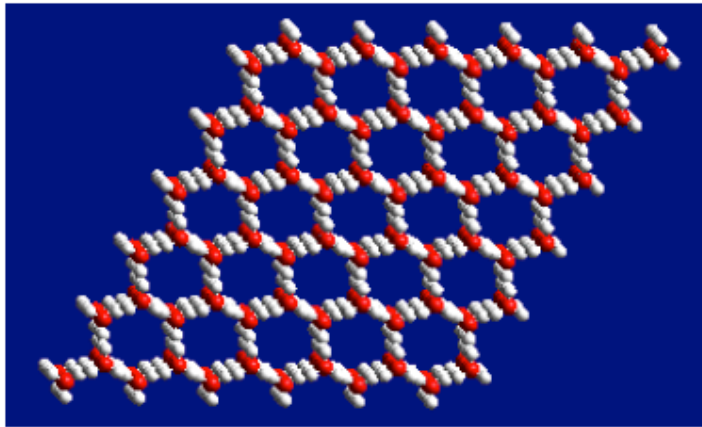


Amorphous Solids

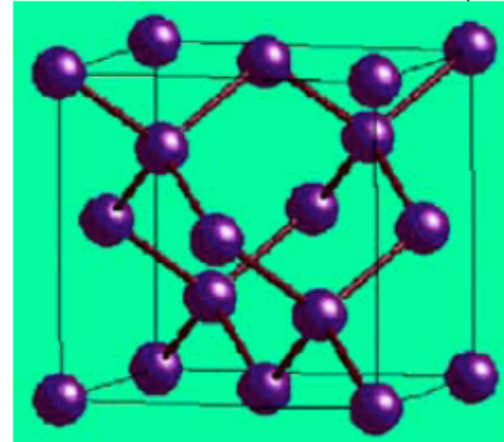




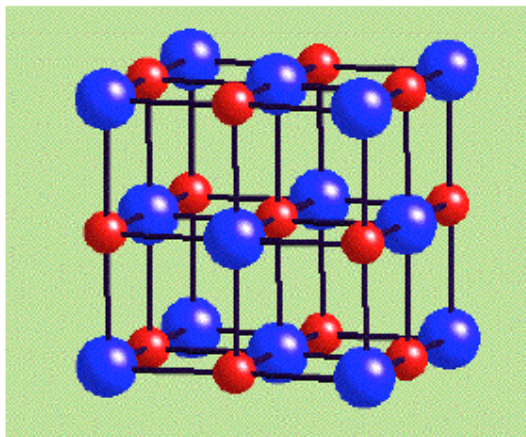
Molecular solids



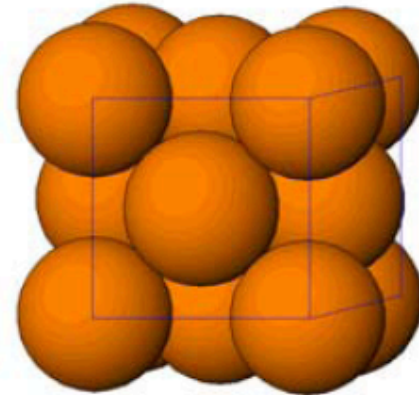
Covalent



Ionic



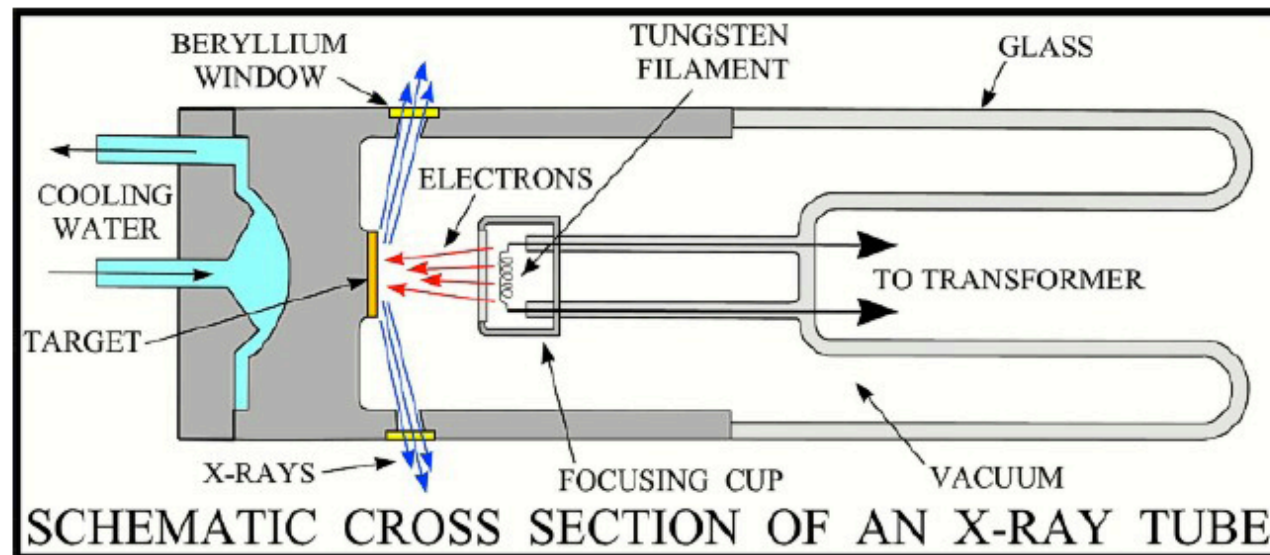
Metallic



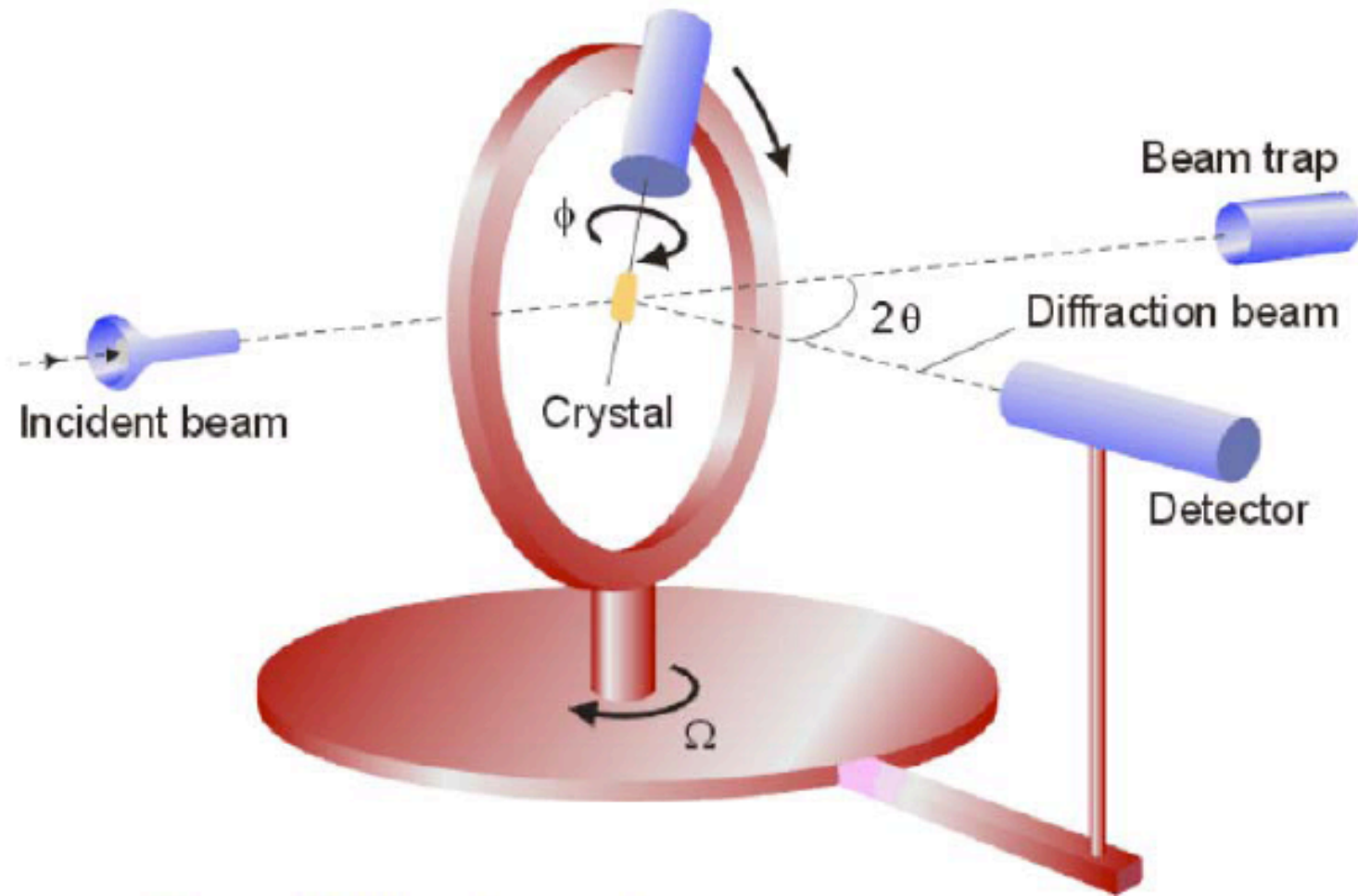
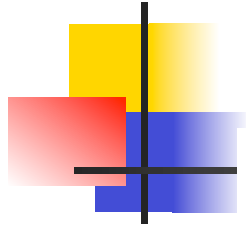
X-Ray Diffraction

X-Ray Spectroscopy

$$E = h\nu = hc / \lambda$$



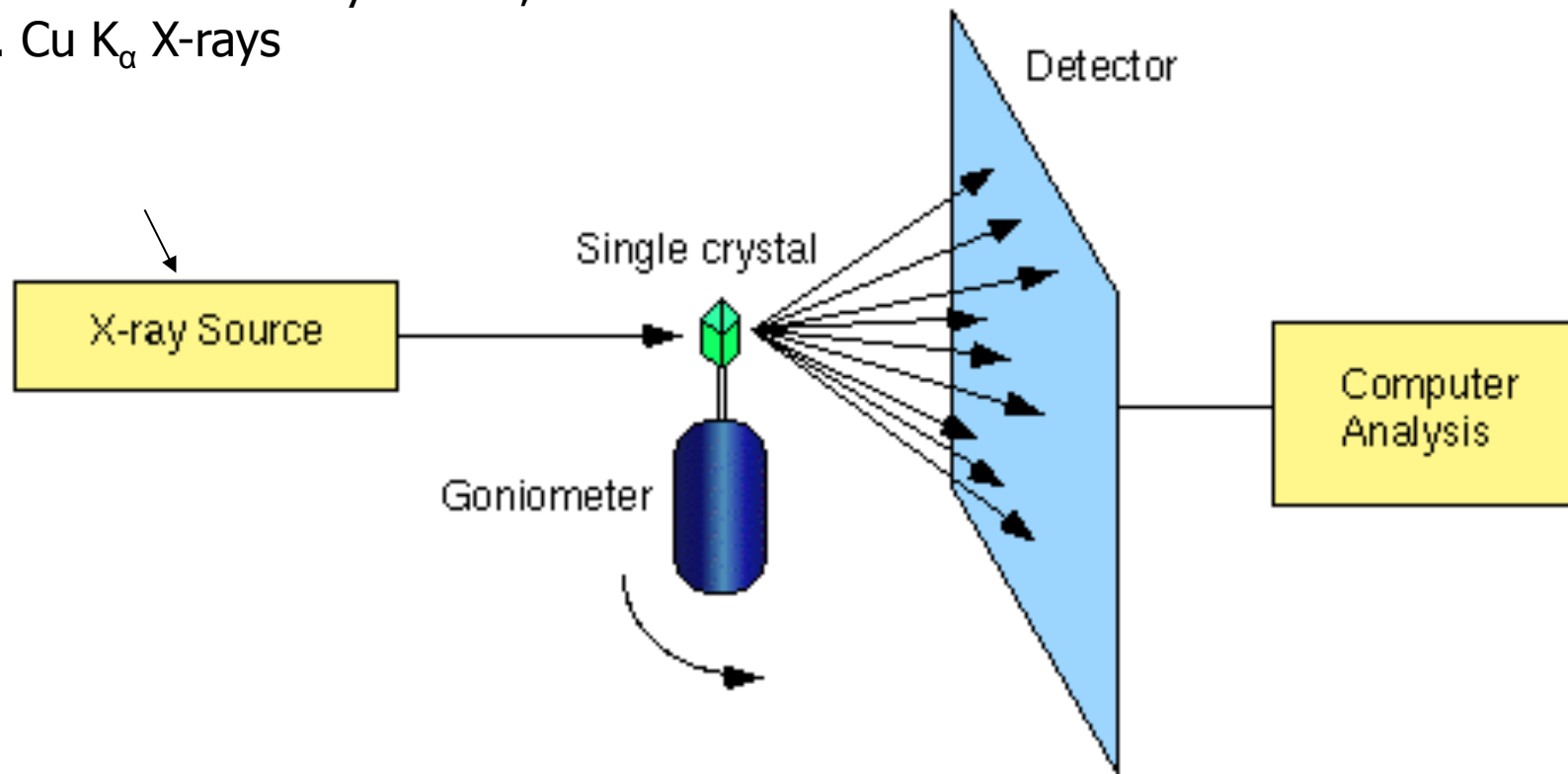
Mo: $35\text{KeV} \sim 0.1\text{-}1.4\text{\AA}$
Cu K $1.54\text{\AA}$



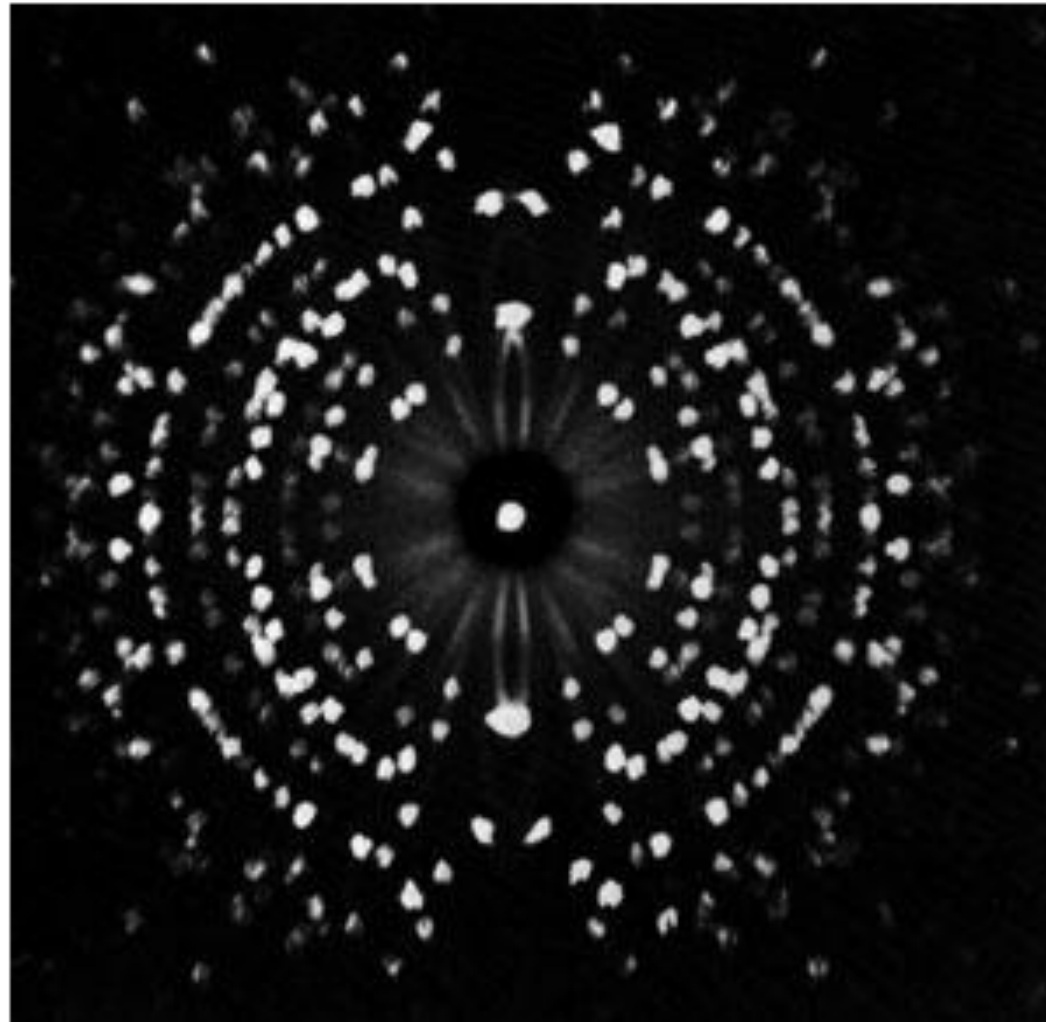
X-ray Diffractometer

X-ray diffractometer:

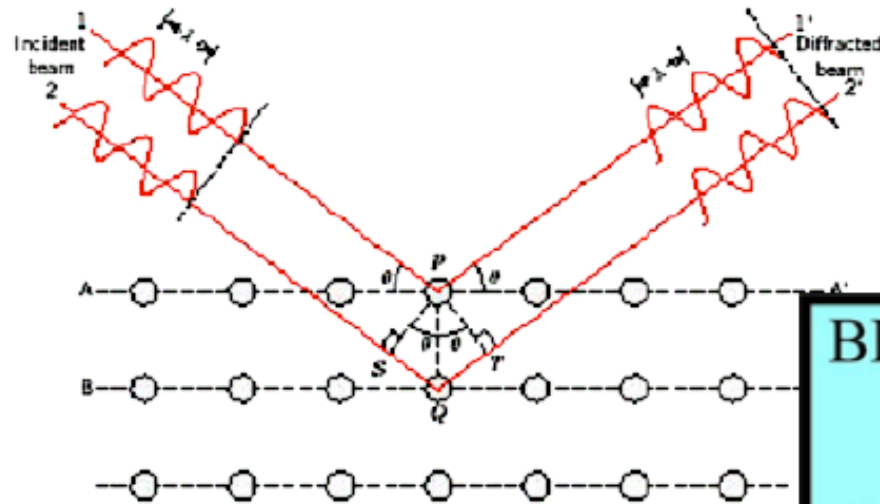
Monochromatic X-ray source,
e.g. Cu K_α X-rays



X-ray diffraction pattern:



Powder diffraction



BRAGG LAW

$$2d(\sin\theta) = \lambda_o$$

where:

d = lattice interplanar spacing of the crystal

θ = x-ray incidence angle (Bragg angle)

λ = wavelength of the characteristic x-rays

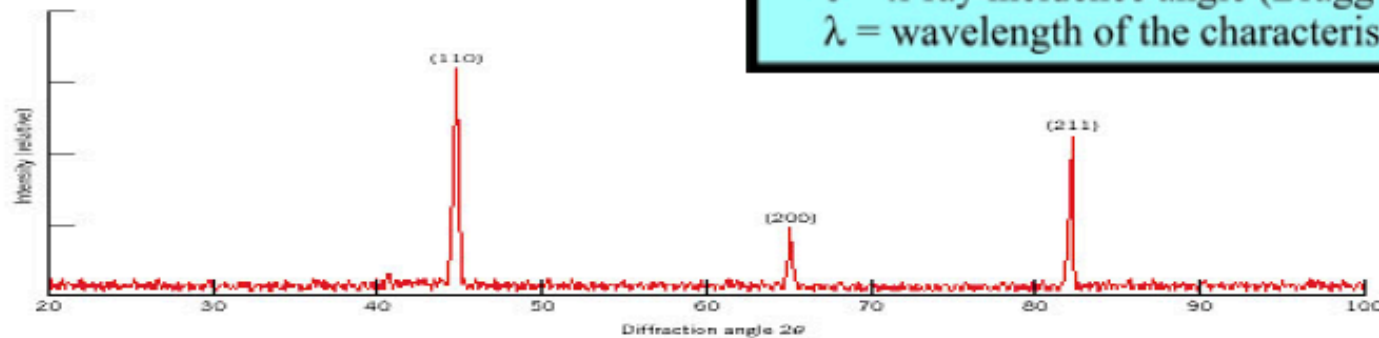
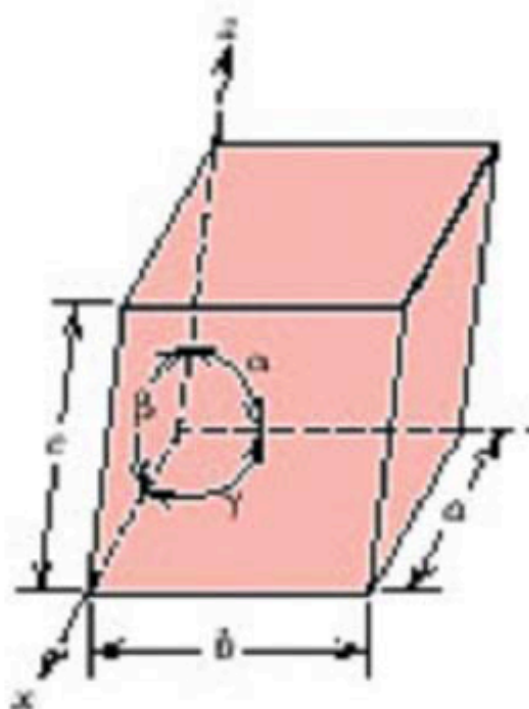


FIGURE 3.20 Diffraction pattern for polycrystalline α -iron.

7 Crystal Systems



Lattice parameters.
 $a, b, c; \alpha, \beta, \gamma$

The Seven Crystal Systems

System	Relations between edges and angles of unit cell	Lengths and angles to be specified	Characteristic symmetry
Triclinic	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	a, b, c α, β, γ	1-fold (identity or inversion) symmetry only
Monoclinic	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	a, b, c β	2-fold axis (2 or $\bar{2}$) in one direction only (y axis)
Orthorhombic	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a, b, c	2-fold axes in three mutually perpendicular directions
Tetragonal ^b	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a, c	4-fold axis along z axis only
Trigonal ^b and Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	a, c	3-fold or 6-fold axis along z axis only
Cubic	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a	Four 3-fold axes each inclined at $54^\circ 44'$ to cell axes (i.e. parallel to body-diagonals of unit cell)

^a Wells, A. F. *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed.; Oxford University: Oxford, 1984. Used with permission.

^b Certain trigonal crystals may also be referred to rhombohedral axes, the unit cell being a rhombohedron defined by cell edge a and interaxial angle α ($\neq 90^\circ$).

Definition:

3D: 14 Bravais Lattice, 7 Crystal System

Bravais Lattice: an infinite array of discrete points with an arrangement and orientation that appears exactly the same from whichever of the points the array is viewed.



Name	Number of Bravais lattices	Conditions
Triclinic	1 (P)	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoclinic	2 (P, C)	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
Orthorhombic	4 (P, F, I, A)	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	2 (P, I)	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Cubic	3 (P, F, I)	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	1 (P)	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ \neq 90^\circ$
Hexagonal	1 (P)	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$

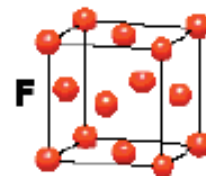
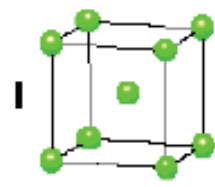
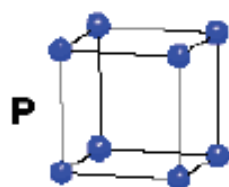


The 14 Bravais Lattices

CUBIC

$$a = b = c$$

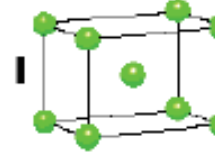
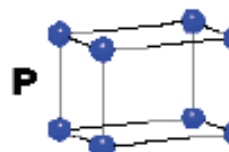
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



TETRAGONAL

$$a = b \neq c$$

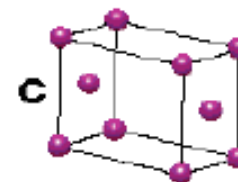
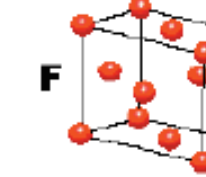
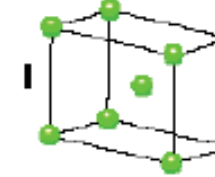
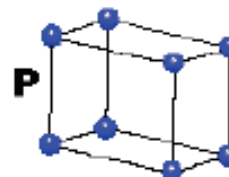
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



ORTHORHOMBIC

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

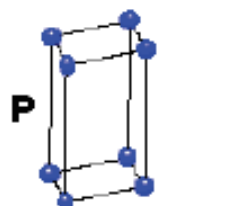


HEXAGONAL

$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ$$

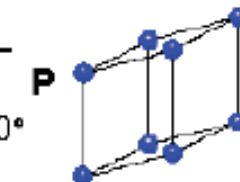
$$\gamma = 120^\circ$$



TRIGONAL

$$a = b = c$$

$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$

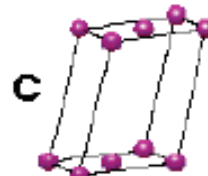
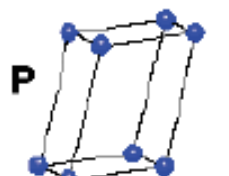


MONOCLINIC

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ$$

$$\beta \neq 120^\circ$$



TRICLINIC

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$



4 Types of Unit Cell

P = Primitive

I = Body-Centred

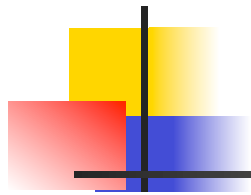
F = Face-Centred

C = Side-Centred

+

7 Crystal Classes

→ 14 Bravais Lattices

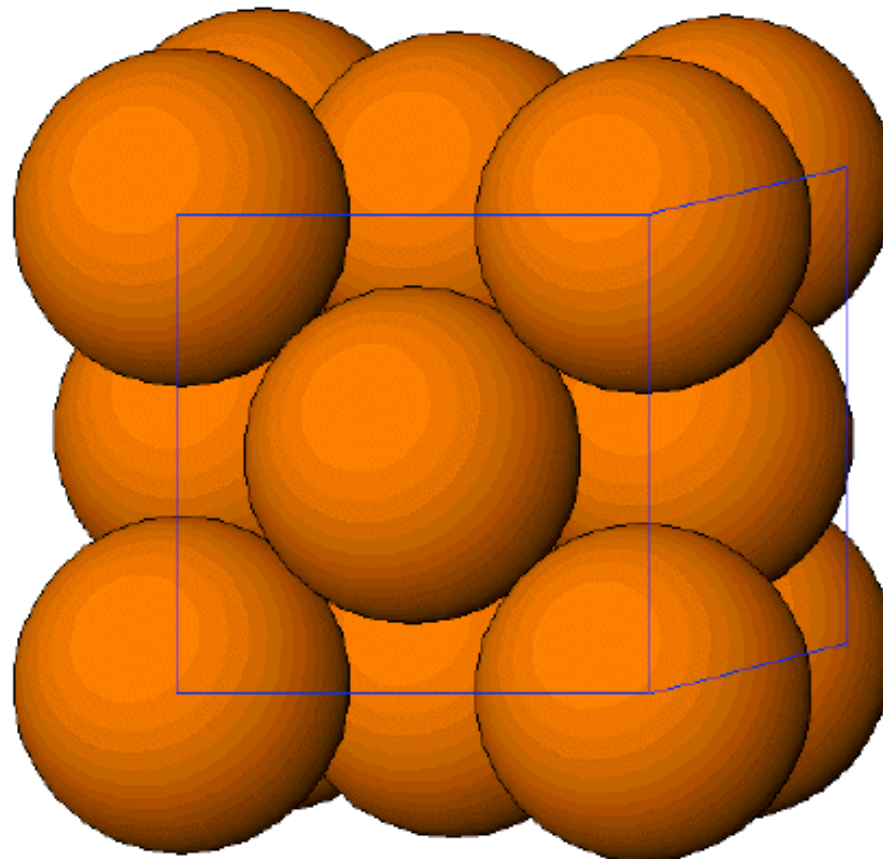


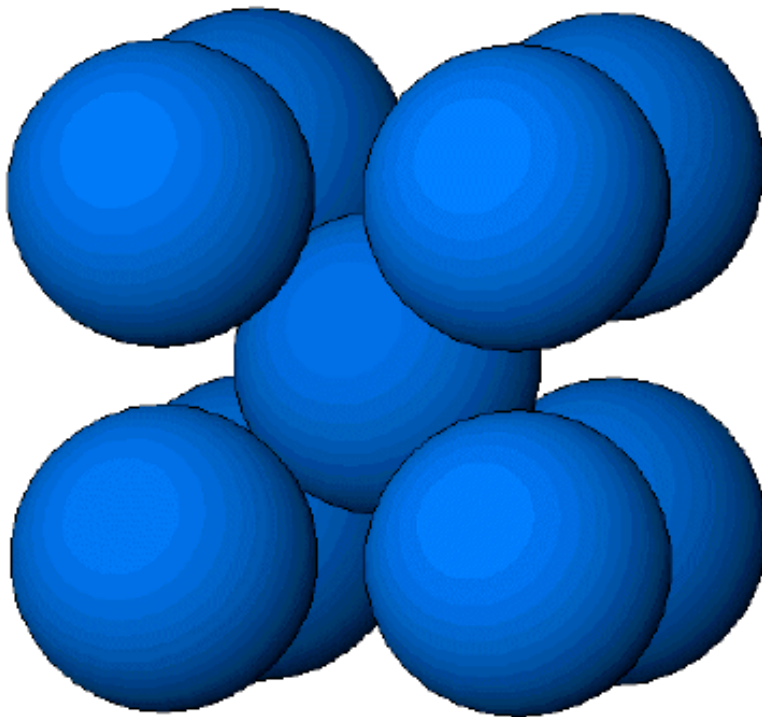
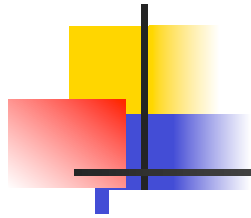
Copper metal is **face-centered cubic**

Identical atoms at corners and at face centers

Lattice type F

also Ag, Au, Al, Ni...



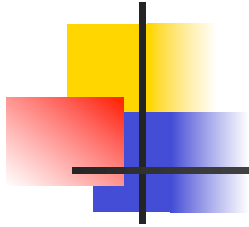


α -Iron is **body-centered cubic**

Identical atoms at corners and body center (nothing at face centers)

Lattice type I

Also Nb, Ta, Ba, Mo...

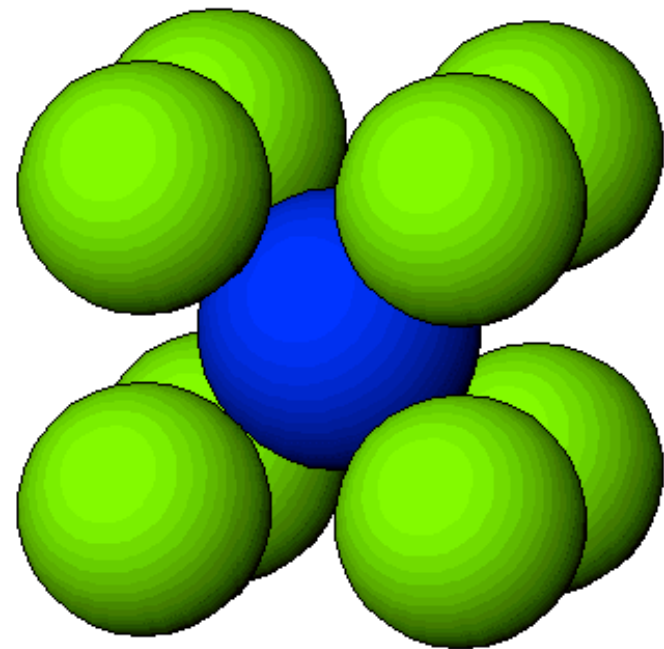


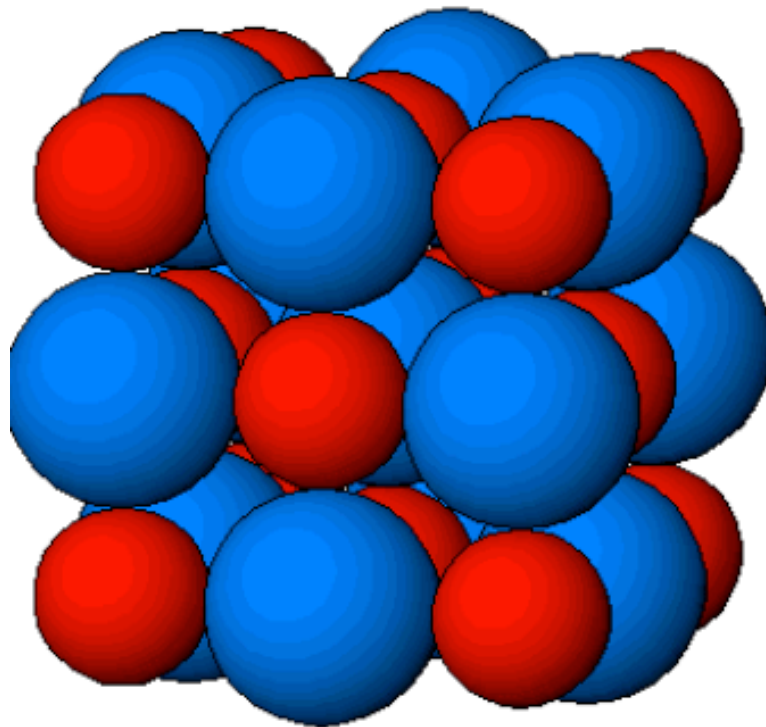
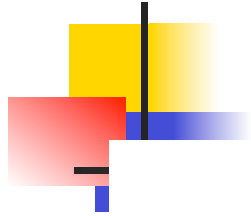
Caesium Chloride (CsCl) is **primitive cubic**

Different atoms at corners and body center. **NOT** body centered, therefore.

Lattice type P

Also CuZn, CsBr, LiAg





Sodium Chloride (NaCl) -
Na is much smaller than
Cs

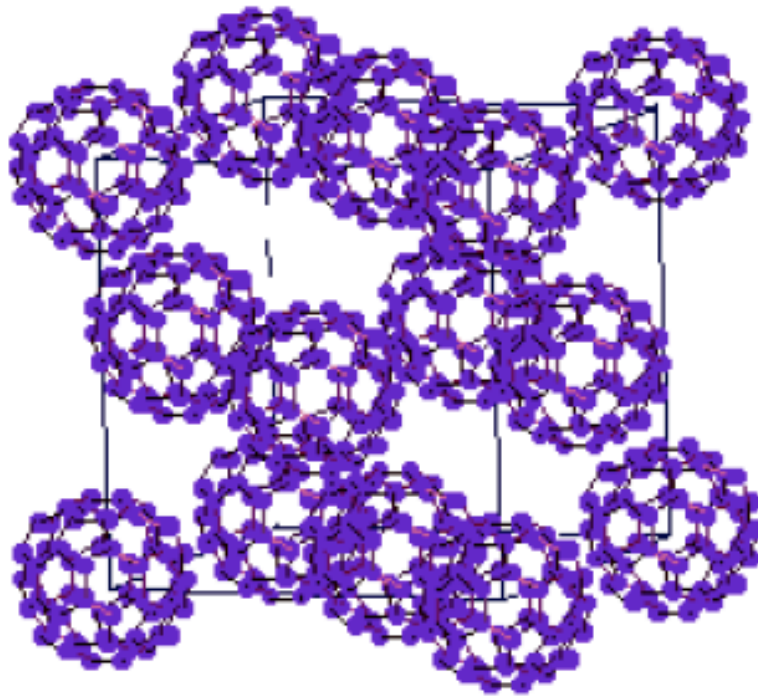
Face Centered Cubic

Rocksalt structure

Lattice type F

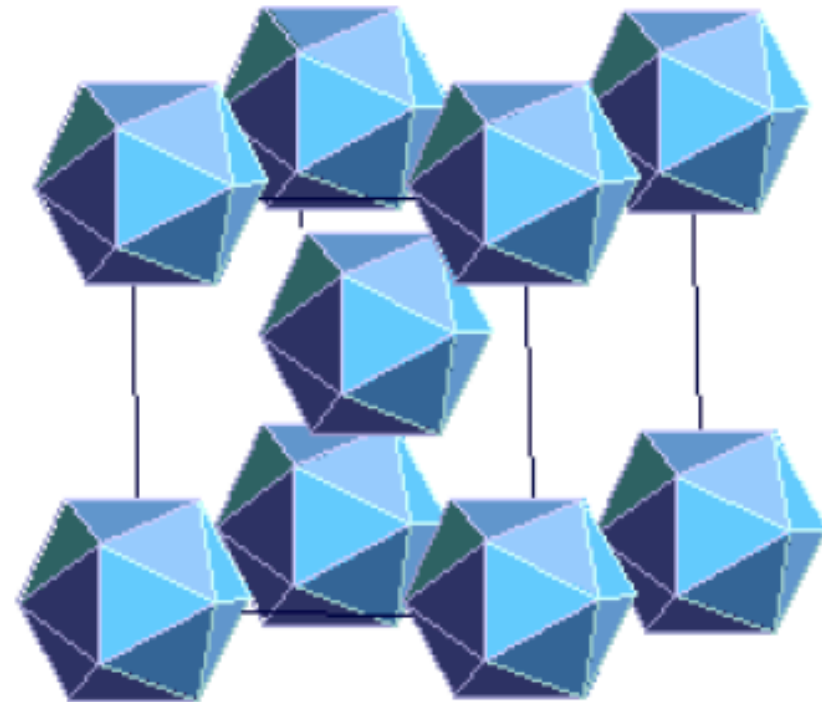
Also NaF, KBr, MgO....

BUCKMINSTERFULLERENE



FCC

FOOT & MOUTH VIRUS



BCC

Density Calculation

$$\rho = \frac{nA}{V_C N_A}$$

n : number of atoms/unit cell

A : atomic mass

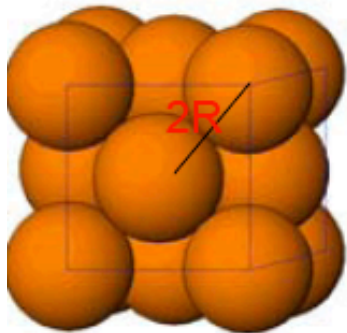
V_C : volume of the unit cell

N_A : Avogadro's number
(6.023×10^{23} atoms/mole)

Calculate the density of copper.

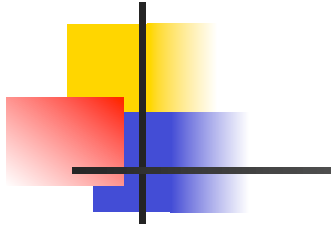
$R_{Cu} = 0.128 \text{ nm}$, Crystal structure: FCC, $A_{Cu} = 63.5 \text{ g/mole}$

$n = 4 \text{ atoms/cell}$, $V_C = a^3 = (2R\sqrt{2})^3 = 16\sqrt{2}R^3$

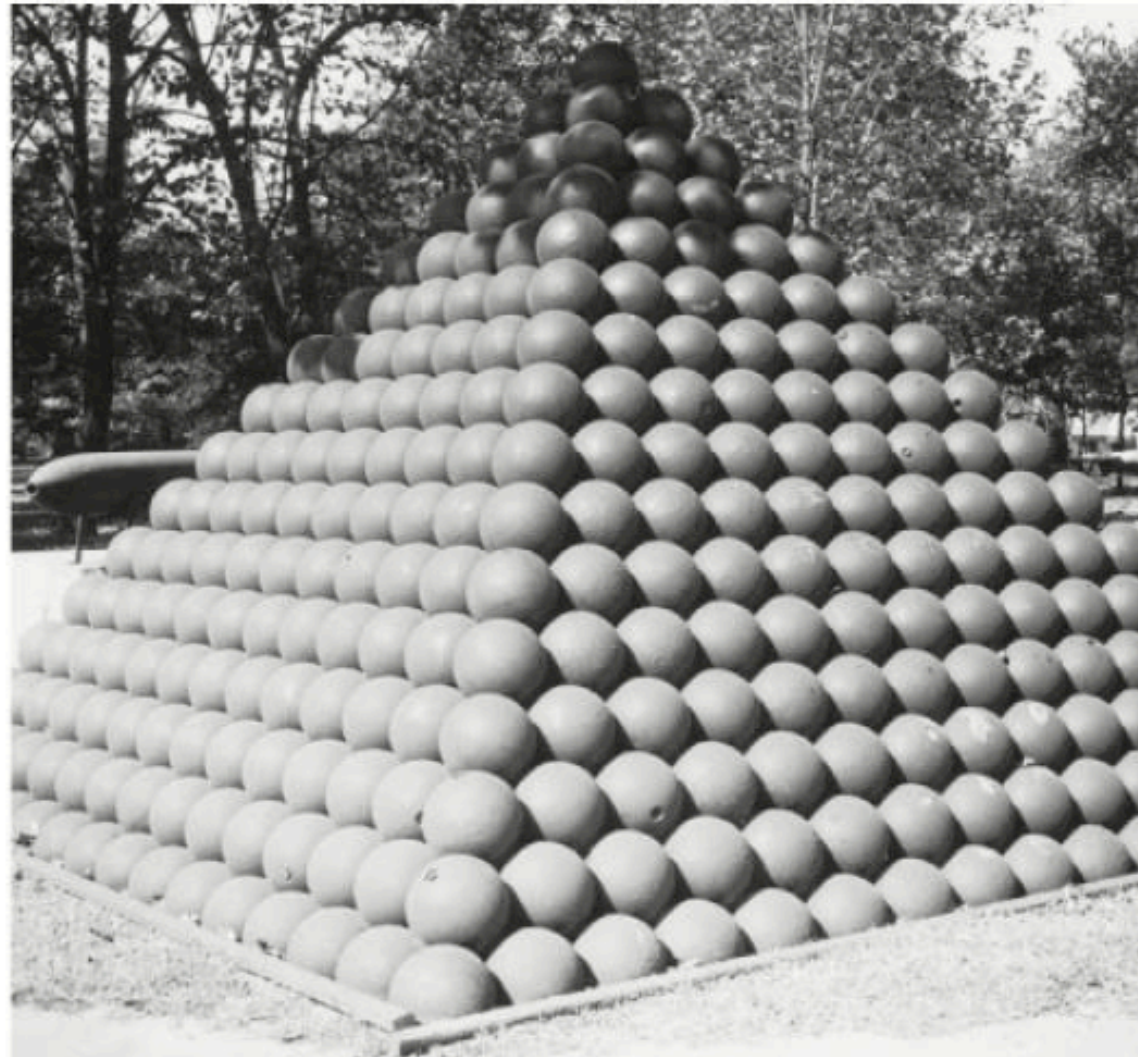


$$\rho = \frac{(4)(63.5)}{[16\sqrt{2}(1.28 \times 10^{-8})^3 \times 6.023 \times 10^{23}]} = 8.89 \text{ g/cm}^3$$

8.94 g/cm³ in the literature



What is the highest density for sphere packing?





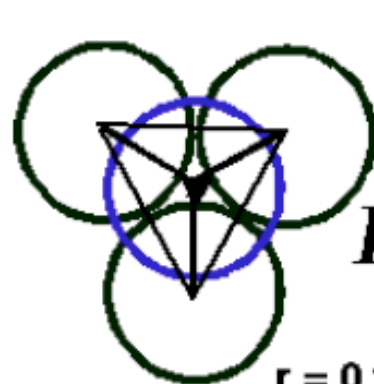
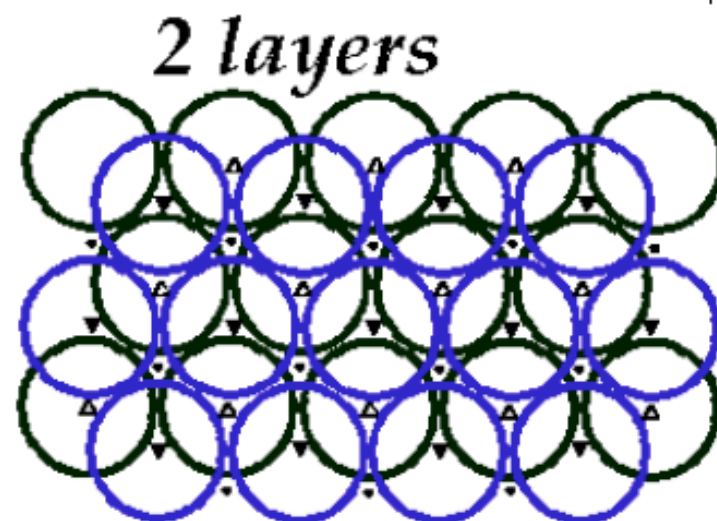
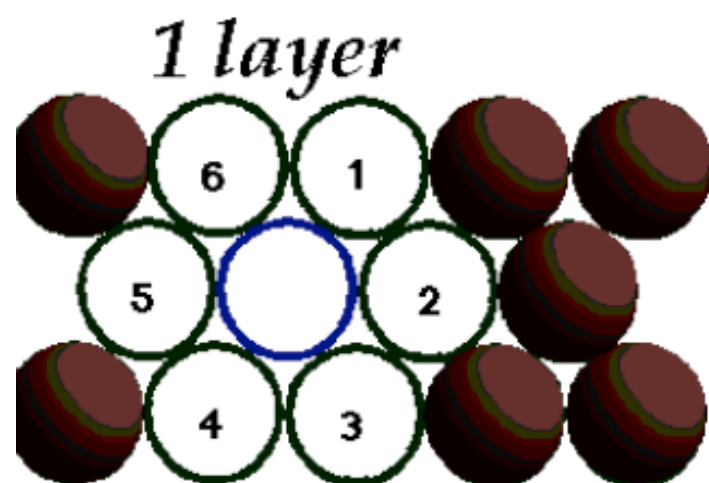
Kepler's Conjecture



*In 1611 the German astronomer Johannes Kepler stated that **no packing could be denser than that of the face-centred cubic (f.c.c.) lattice arrangement** favored by grocers for stacking oranges, which fills about 0.7405 of the available space.*

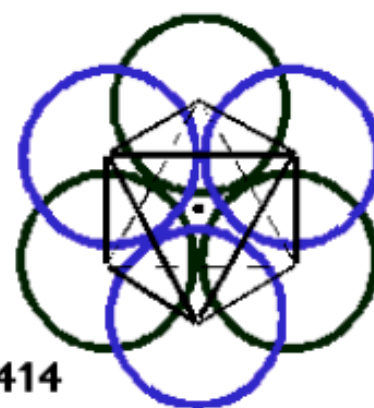
It took mathematicians some 400 years to prove him right.

Hales, T. C. *Discrete Computational Geom.* 17, 1-51 (1997); 18, 135-149 (1997).



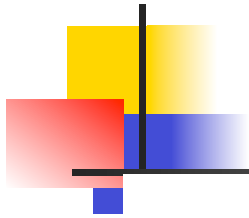
$r = 0.225$

Tetrahedral

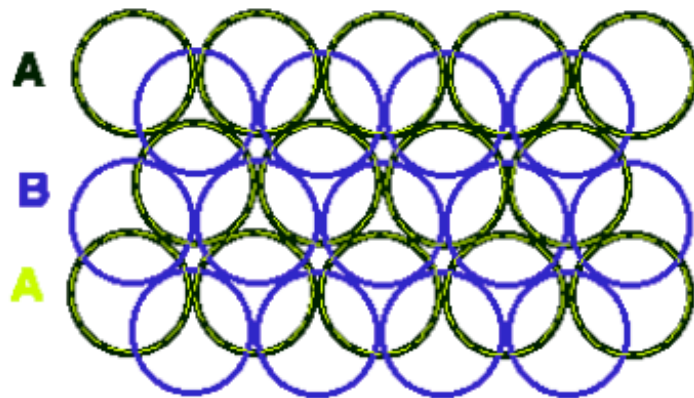


$r = 0.414$

Octahedral

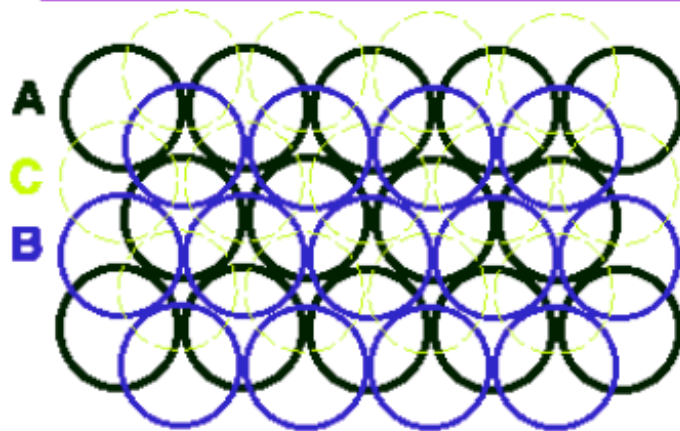


3 Layers



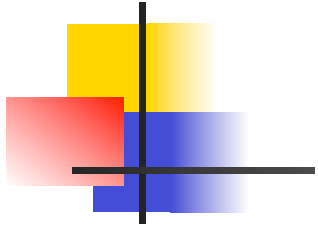
ABA Hexagonal Close-Packing (HCP)

ABC Cubic Close-Packing (CCP)



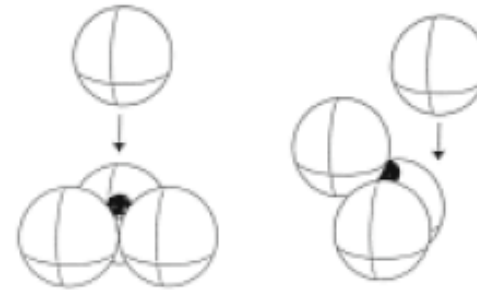
Close packing structures:
Cubic vs. Hexagonal



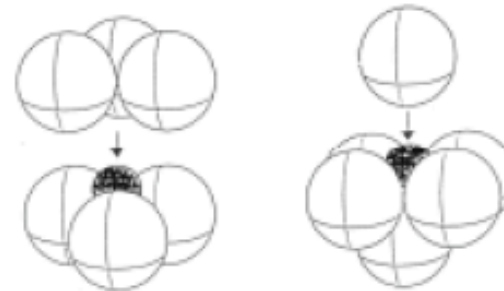


Lattice Holes

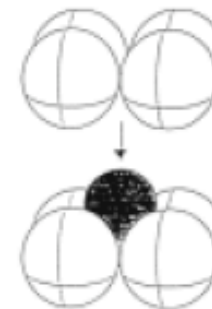
Tetrahedral (T_d)

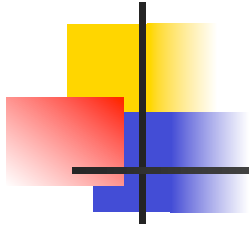


Octahedral (O_h)

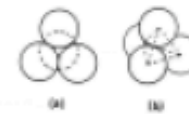


Cubic





tetrahedral holes:



A tetrahedral site formed by close-packed spheres. (a) Top view.
(b) Perspective

octahedral holes:

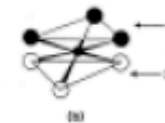
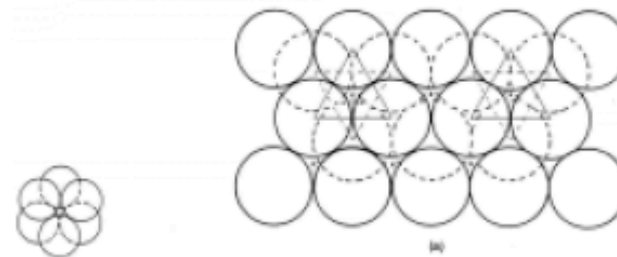
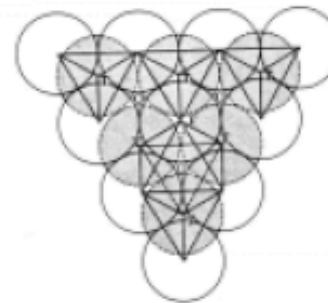
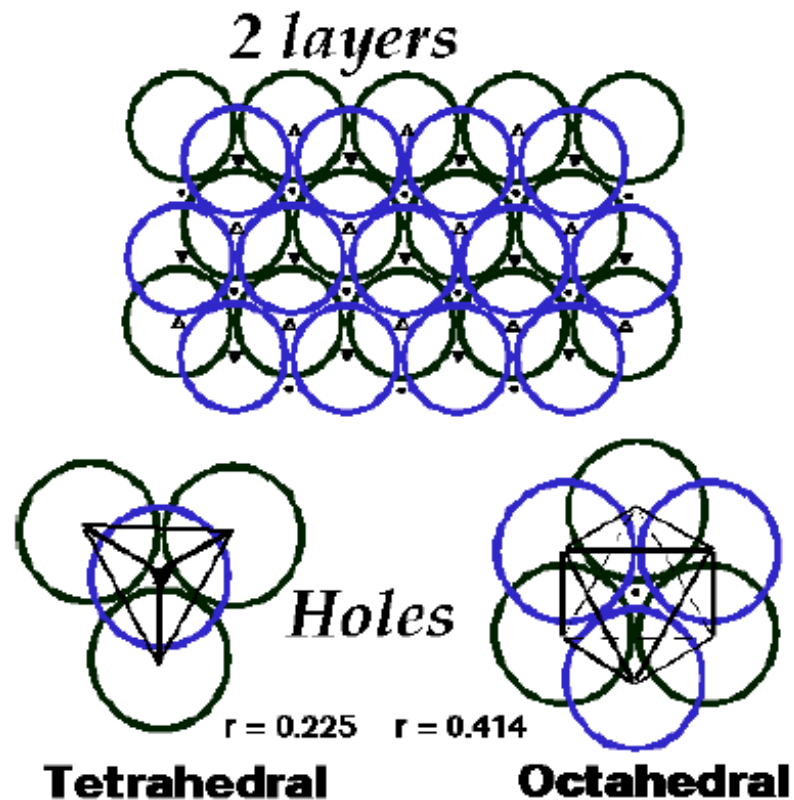


Figure 3-7 (a) Occurrence of octahedral sites (X) between a pair of close-packed layers. (b) Detail of one such site. Note that three of the six atoms defining each site come from each layer.



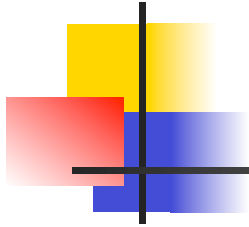
Ionic structures:

Can be considered as close packing of large anions with Cation filling in the interstitial sites.



For every anion, there are

1 Octahedral site
2 tetrahedral sites.



Le disposizioni *termodinamicamente più stabili degli atomi e delle molecole* sono quelle che corrispondono alla minima energia libera di Gibbs, alla temperatura e alla pressione date.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Le forze che concorrono a favorire una struttura rispetto alle altre sono *spesso bilanciate, col risultato è che molti solidi cristallini hanno carattere* polimorfo (hanno diverse forme cristalline) e subiscono transizioni di fase verso strutture differenti al variare della temperatura e della pressione.

Le transizioni possono essere *da solido a solido o da solido ad altro stato di aggregazione (si osservano con tecniche di analisi termica)*.



Stabilità termodinamica

Criteri:

1- Al crescere di T sono favorite le strutture a *basso grado di ordine*. La loro formazione comporta un valore positivo di ΔS e il ΔG è dominato dal termine $T\Delta S$.

Es. degli esa-alogenuri tipo MoF_6 esistono due modificazioni allo stato solido:

I) con tutte le molecole orientate in modo regolare e

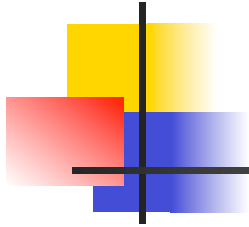
II) con le molecole ottaedriche ruotate in varie direzioni attorno al centro metallico. II) mostra un maggior disordine ed è la forma termodinamicamente stabile a temperatura più alta. Poichè in genere il disordine cresce:

Solido $\rightarrow$ liquido $\rightarrow$ gas

aumentando la temperatura si hanno in successione le relative trasformazioni.

All'aumento di P vengono favorite le strutture che occupano un volume minore (cioè che hanno maggiore densità).

Es. il diamante ($d = 3.51 \text{ g cm}^{-3}$) è più stabile della grafite ($d = 2.26 \text{ g cm}^{-3}$) a pressioni molto elevate.

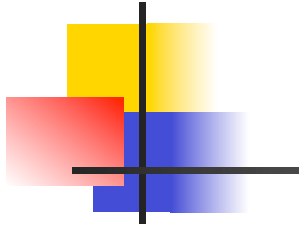


Stabilità cinetica

Una struttura instabile termodinamicamente può esistere se la velocità di trasformazione è estremamente lenta. Parliamo allora di struttura *metastabile, stabile cineticamente*. Poiché la costante di velocità k ha la forma (eq. di Arrhenius, E_a = Energia di attivazione)

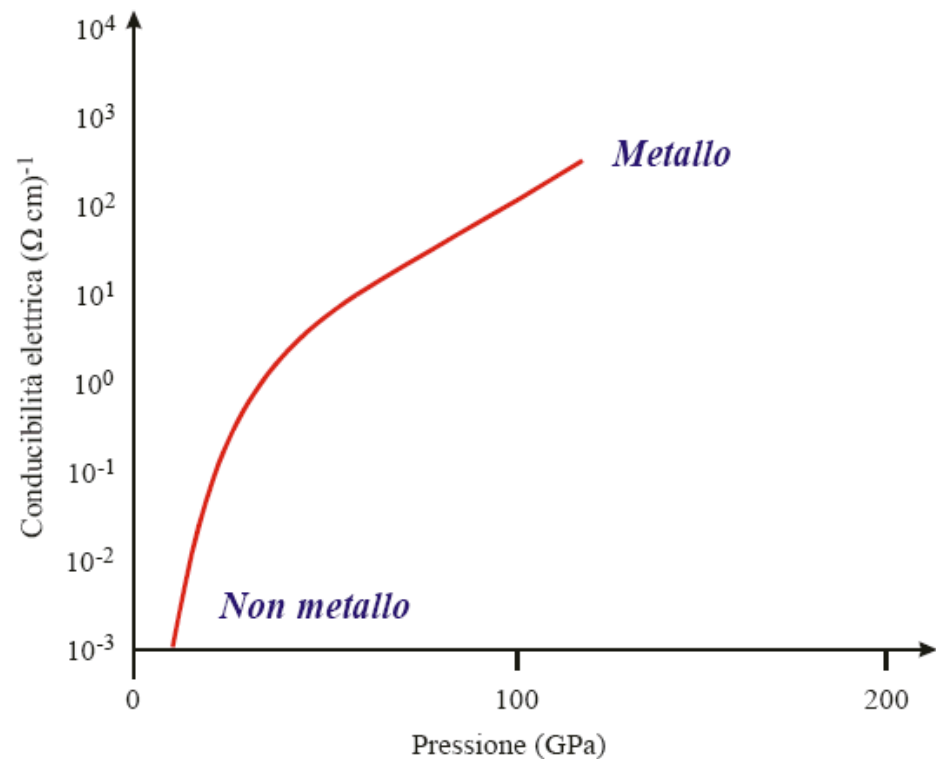
$$k = k_0 e^{-E_a/RT}$$

si ha stabilità cinetica quando k è estremamente piccola in conseguenza di un grande valore del rapporto E_a/RT . Se T è assai piccola molte strutture possono essere stabilizzate.



L'idrogeno nello stato metallico

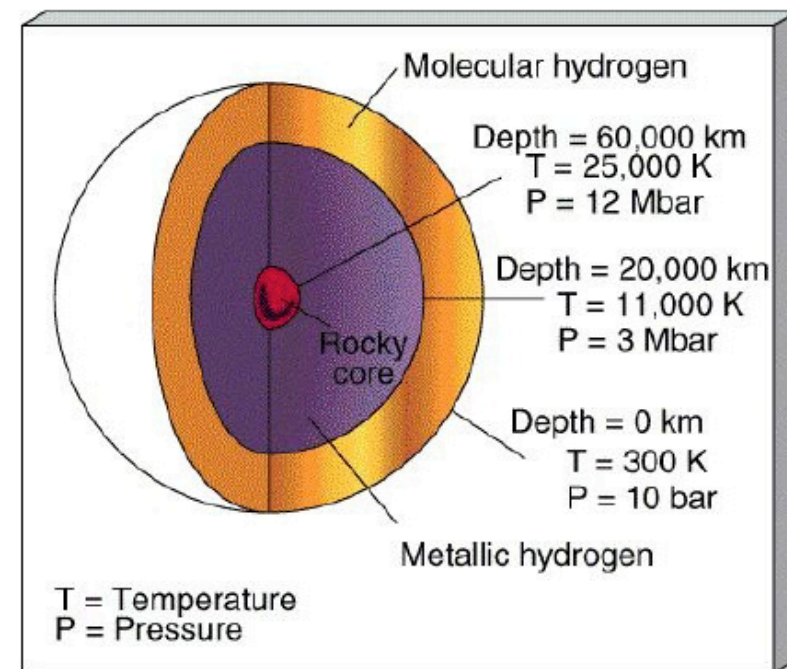
Conducibilità elettrica dell'idrogeno elementare a $T = 1700^\circ\text{C}$



Alla temperatura di 1700°C occorrono pressioni dell'ordine di 10^{11} Pa (circa 10^6 atm) perché l'idrogeno elementare acquisti carattere metallico

Giove e l'idrogeno metallico

Le condizioni di stabilità per l'idrogeno elementare allo stato metallico sono simili a quelle caratteristiche della parte più interna di un grande pianeta come Giove, costituito per più del 90% da idrogeno



Schema della sezione del pianeta Giove