

## 6.1 – Introduzione

Appartengono alla famiglia dei metalli tutti gli elementi che fanno parte del blocco d della tavola periodica. Essi si distinguono dagli altri per proprietà chimico-fisiche quali la conducibilità elettrica e termica, le strutture cristalline, cioè ordinate a lungo raggio, e proprietà meccaniche come la malleabilità e la duttilità.

Sono chiamati anche ‘elementi di transizione’ in quanto, dal punto di vista chimico, riempiono progressivamente l’orbitale d lungo i Periodi e possono generare uno o più ioni a seconda del numero di elettroni ospitati in tale livello energetico; l’effetto di perdere uno, due o più elettroni, mantenendo sempre l’orbitale d parzialmente occupato, genera diversi ioni del metallo e, quindi, consente ad esso di possedere diversi stati di ossidazione. Ne è un esempio il manganese, che ne conta ben cinque (+2, +3, +4, +6 e +7).

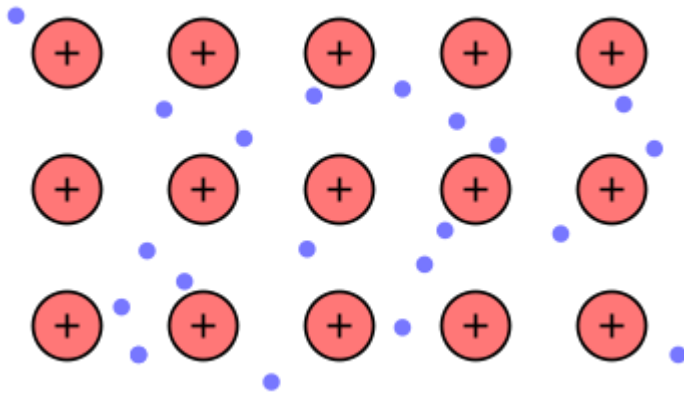
Esistono elementi per i quali la denominazione ‘elemento di transizione’, usata come alternativa al termine metallo, non è corretta chimicamente: lo scandio, ad esempio, ha un solo elettrone nell’orbitale d e due elettroni nell’orbitale s; il suo unico ione ( $\text{Sc}^{3+}$ ) si realizza quando l’orbitale d è completamente vuoto.

Questo metallo, assieme a zinco, cadmio e mercurio, non soddisfa la condizione di orbitale d parzialmente occupato qualora formi uno ione e, pertanto, rappresenta un’eccezione. Appartengono a questa famiglia anche gli elementi del blocco p, chiamati metalli di post-transizione; generalmente, hanno minor resistenza meccanica dei primi e hanno punti di fusione ed ebollizione più bassi.

## 6.2 – Il legame metallico e le sue proprietà

Nei metalli si realizza un nuovo tipo di legame: il legame metallico. Si tratta di un particolare legame chimico che consiste nell’attrazione elettrostatica tra gli elettroni di valenza e gli ioni positivi metallici. Gli elettroni di valenza sono delocalizzati, cioè non legati ad uno specifico atomo: essi si distribuiscono lungo la superficie del metallo, come a formare una ‘nube elettronica’ che avvolge tutti gli ioni dell’elemento.

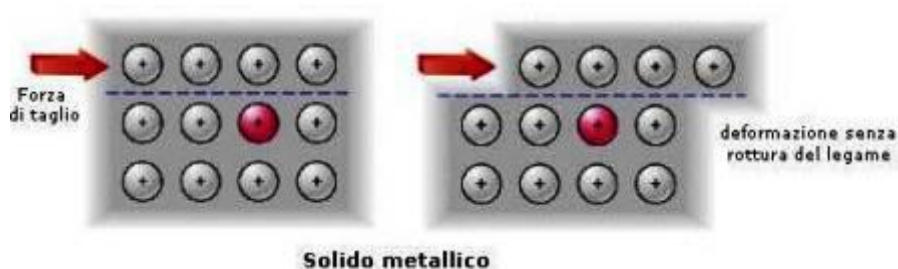
La figura seguente descrive bene ciò che si verifica in un legame tipo metallico.



La presenza di questa 'nuvola elettronica' permette il massimo avvicinamento degli ioni senza che sorgano forze repulsive che li allontanino, implicando un'elevata densità. Gli elettroni mobili, inoltre, spiegano proprietà quali l'elevata conducibilità termica ed elettrica: poichè sono liberi di muoversi, essi facilitano i processi di diffusione del calore e di energia elettrica.

Il legame metallico appartiene alla famiglia dei **legami forti** (assieme al covalente e allo ionico): le energie di legame elevate (tra ione e ione) implicano alte temperature di fusione ed ebollizione. È **non direzionale**, ovvero ha la proprietà di essere uguale nelle tre direzioni coordinate; non ci sono, perciò, preferenze legate alla direzione per instaurare il legame chimico tra gli ioni dell'elemento nè particolari restrizioni nelle posizioni relative da loro occupate.

La conseguenza immediata dell'adirezionalità è l'inalterazione delle interazioni di legame in seguito allo slittamento di due piani reticolari. Se, ad esempio, esercitassimo una forza di taglio su di un piano reticolare (come mostrato in figura), essa produrrebbe una deformazione del metallo, ma non una rottura del reticolo cristallino. In parole chimiche, l'unico effetto realizzato da tale forza è uno scorrimento del piano reticolare lungo il quale essa è applicata rispetto al piano reticolare posto al di sotto. Il metallo si deforma a causa dello scorrimento, ma non si spacca perchè in seguito ad esso non nascono forze repulsive (gli ioni sono tutti positivi, gli elettroni di valenza sempre delocalizzati, lo stato chimico resta invariato!); il legame sussiste.



Vediamo cosa accade in un solido ionico in condizioni analoghe:



La forza di taglio sposta i piani reticolari: l'effetto istantaneo dello scorrimento è una coincidenza di cariche negative e positive che esercitano una grande forza repulsiva; il legame chimico si altera, il reticolo si rompe. Ecco spiegato perchè i metalli sono duttili e malleabili, mentre solidi amorfi come il vetro sono notoriamente fragili.

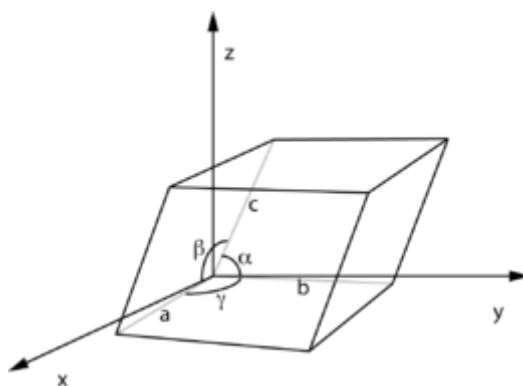
**Parole chiave:** non direzionale, elettroni di valenza, ioni positivi metallici

### 6.3 – Strutture cristalline

Esistono diverse strutture cristalline, o di impacchettamento, secondo le quali i metalli si organizzano più frequentemente. Lo studio delle strutture cristalline, dei reticoli cristallini e in sostanza delle disposizioni spaziali degli atomi o ioni nei materiali, detto cristallografia, è un campo vasto e complesso. Ci limiteremo a trattare i casi d'interesse in termini generali e semplificati, per non allontanarci troppo dall'argomento.

Innanzitutto, una struttura si dice cristallina se essa è regolare e ripetitiva nello spazio (o equivalentemente se essa è ordinata a lungo raggio). Nasce l'esigenza, a buona ragione, di stabilire quale unità strutturale è a ripetersi di modo che, conoscendola, si rappresenti l'intera struttura del materiale semplicemente iterandola nelle tre dimensioni.






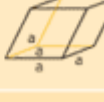
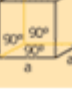
**Definizione:** *La cella unitaria è la più piccola unità ordinata ripetitiva di una struttura cristallina.*



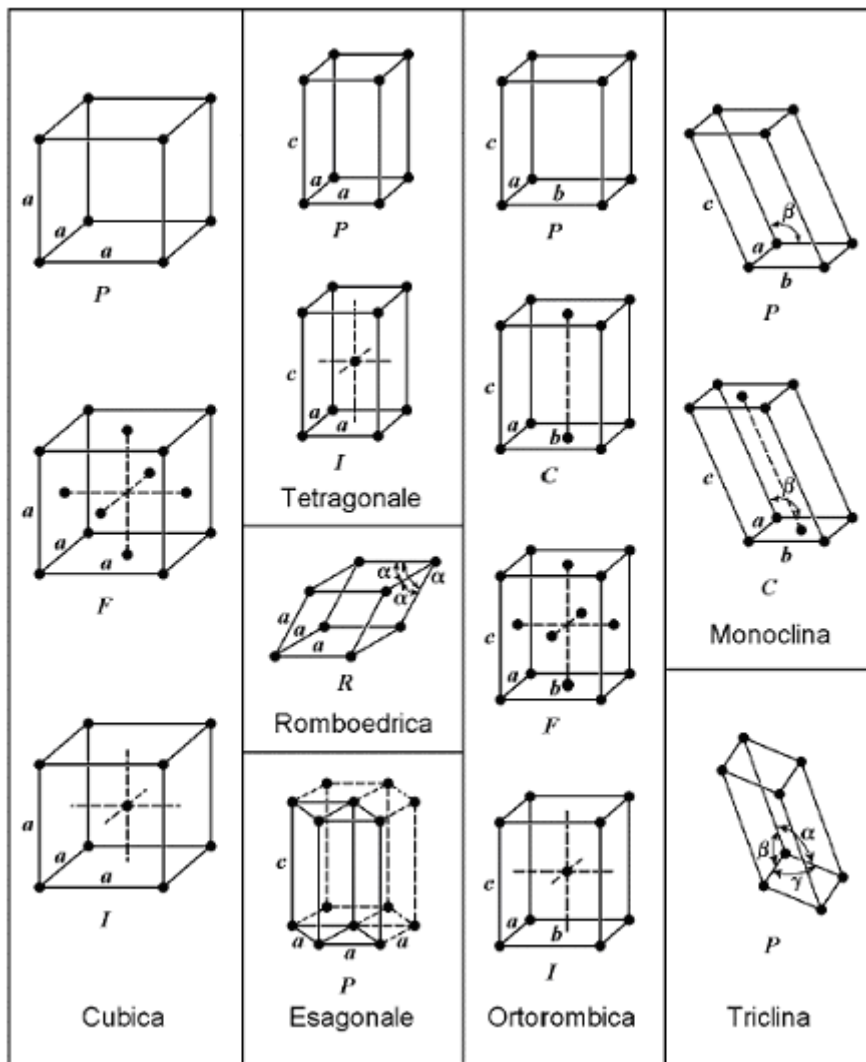
La lunghezza dei lati  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , così come gli angoli  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , sono chiamati **parametri del reticolo** o costanti cristallografiche e possono avere valori differenti da struttura a

struttura, determinando, di conseguenza, una forma diversa della cella unitaria. Per questo motivo essa descrive la simmetria del cristallo.

Esistono, tuttavia, soltanto sette forme diverse di celle unitarie capaci di riempire completamente lo spazio tridimensionale: i **sette sistemi cristallini** (in figura).

Sistema	Costanti cristallografiche	
<i>Sistema Triclino</i>	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	
<i>Sistema Monoclino</i>	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	
<i>Sistema Rombico</i>	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
<i>Sistema Tetragonale</i>	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
<i>Sistema Esagonale</i>	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \gamma = 120^\circ$	
<i>Sistema Trigonale</i>	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \gamma = 120^\circ$	
<i>Sistema Cubico</i>	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	

L'unione del sistema cristallino (scelto tra uno dei precedenti) e del modo in cui atomi o ioni possono disporsi al suo interno prende il nome di **struttura cristallina**. È stato dimostrato dal fisico francese Auguste Bravais che il numero di strutture realizzabili è limitato: sono previsti solo 14 reticoli di Bravais, che hanno la proprietà di apparire gli stessi da tutti i punti di osservazione del reticolo.



I puntini ai vertici dei sistemi cristallini e/o al loro interno si definiscono **punti reticolari**. Sono i siti che possono essere occupati da un singolo atomo oppure condivisi da atomi o ioni molto vicini. Se la cella unitaria non contiene **al suo interno** punti reticolari, la si chiama **primitiva**; nel caso di una struttura cubica, ad esempio, solo la cella P è primitiva (vedi figura), le altre due non lo sono.

### 6.4 – La struttura cristallina nei metalli

Le tre strutture cristalline secondo le quali si organizzano i metalli sono: cubica a corpo centrato (bcc o *body-centered cubic*), cubica a facce centrate (fcc o *face-centered cubic*) ed esagonale compatta (hcp o *hexagonal close packed*). Per la loro rappresentazione, di solito, si adopera un modello a sfere rigide, illustrato di seguito. Inoltre, per stabilire quanto siano ‘compattati’ gli atomi in ognuna di esse si utilizza il Fattore di compattazione atomica (FCA), calcolato come il rapporto tra il volume occupato dagli atomi (ciascuno di raggio  $R$ ) e il volume della cella (di spigolo  $L$ ). Il massimo valore possibile è, ovviamente, l’unità. Man mano che ci si avvicina ad 1 la

struttura cristallina realizza la massima efficienza di impacchettamento, caratterizzando il materiale per proprietà e comportamento.

### **Cubica a corpo centrato o bcc o ccc**

È la struttura tipica del ferro, del litio, del manganese. Nella figura precedente coincide alla lettera I.

- Numero di atomi per cella: 2
- Fattore di compattazione atomica (FCA): 0,68
- Numero di coordinazione: 8

Il numero di atomi per cella è calcolato sommando l'atomo posto al centro del cubo, appartenente interamente alla cella considerata, e l'1/8 di atomo degli 8 vertici, perchè ciascun atomo posto nel vertice è condiviso da altre 8 celle adiacenti nelle tre dimensioni. **Dunque:**

**Numero di atomi per cella**=  $1 + 1/8 \times 8 = 2$

Il numero di coordinazione è banalmente 8 perchè ognuno degli atomi della struttura è circondato in 3D da altri otto (ad esempio, si può provare contando gli atomi che circondano quello centrale). Bisogna dire che la cella considerata, detta convenzionale, è un multiplo della cella primitiva della stessa struttura, la quale per definizione contiene un solo atomo. In questo caso, essa è il doppio della sua primitiva.

### **Cubica a facce centrate o fcc o cfc**

È la struttura tipica di rame, argento e oro. Nella figura precedente coincide alla lettera F.

- Numero di atomi per cella: 4
- Fattore di compattazione atomica (FCA): 0,74
- Numero di coordinazione: 12

Il numero di atomi per cella è calcolato sommando l'1/8 di atomo degli 8 vertici e l'1/2 di atomo per le 6 facce del cubo, perchè ciascun atomo centrato sulla faccia è condiviso da 2 facce adiacenti nelle tre dimensioni. **Dunque:**

**Numero di atomi per cella**=  $1/8 \times 8 + 1/2 \times 6 = 4$

La cella rappresentata è grande quattro volte la primitiva.

### **Esagonale compatta o hcp**

Specifichiamo che la struttura esagonale compatta non compare nella figura precedente perchè non costituisce un reticolo di Bravais. Altresì, è prodotta dalla compenetrazione di due strutture esagonali semplici, raffigurate con lettera P. È la struttura di cadmio, magnesio, zinco e titanio.

- Numero di atomi per cella: 6
- Fattore di compattazione atomica (FCA): 0,74
- Numero di coordinazione: 12

I 12 atomi disposti nei vertici dell'esagono di entrambe le basi contribuiscono per 1/6 di atomo, quelli disposti al centro di tali basi per 1/2 e ciascuno dei 3 atomi all'interno della cella contribuisce di 1. Dunque:

**Numero di atomi per cella:**  $12 \times 1/6 + 2 \times 1/2 + 3 = 6$

Poichè è generata da due strutture esagonali semplici, la cella hcp è grande il doppio della primitiva.

- Articolo redatto da Luigi Operato di [In Parole Chimiche](#)

**\*Si ringraziano Francesco Gubitosi e Christian Verrengia Caporossi per la collaborazione.**

**Attenzione:** I nostri PDF a volte non contengono tutto il materiale presente nell'articolo originale o potrebbero non essere aggiornati.

**Articolo completo:** <http://www.biopills.net/articoli/ripassiamo-aiuto-studio/chimica/il-legame-metallico-e-le-strutture-cristalline/>

© BioPills. All Rights Reserved