

Lo stato solido

- ✘ Nello stato solido le forze attrattive tra le particelle (ioni, atomi, molecole) prevalgono largamente sull'effetto dell'agitazione termica
- ✘ Libertà di movimento quasi completamente soppressa: rimangono possibili solo oscillazioni intorno alla posizione di equilibrio (moti vibrazionali)
- ✘ Tutte le sostanze possono trovarsi allo stato solido; l'intervallo di temperatura in cui ciò si verifica dipende dalle forze delle interazioni tra particelle
- ✘ Più deboli sono le forze attrattive e più bassa sarà la temperatura di transizione allo stato liquido (o gassoso)

Solidi amorfi

- Disposizione disordinata degli atomi
- Proprietà ottiche, meccaniche, elettriche ISOTROPE
- Mancanza di una definita temperatura di fusione

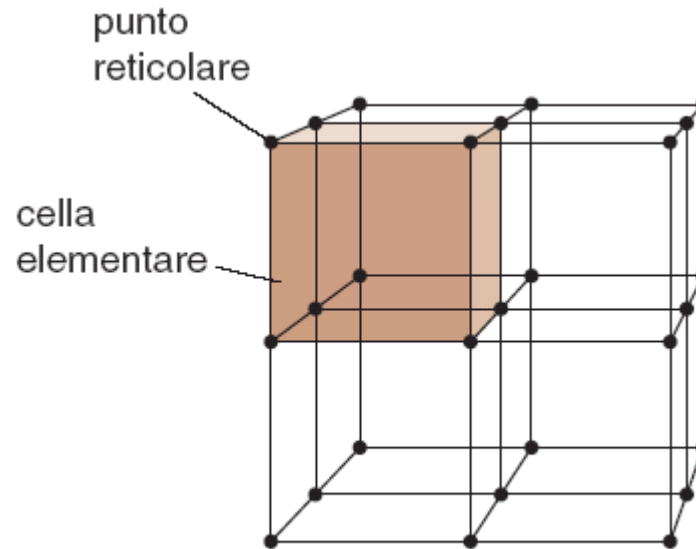
Solidi cristallini

- Disposizione ordinata degli atomi secondo un ben definito RETICOLO CRISTALLINO
- Ordine a lungo raggio, ossia ordine che si estende su una scala molto maggiore delle dimensioni atomiche
- CELLA ELEMENTARE unità strutturale minima la cui ripetizione nelle tre dimensioni dello spazio può generare l'intero reticolo
- Superfici piatte ben definite, con angoli ben definiti
- Proprietà ottiche meccaniche, elettriche diverse nelle varie direzioni: ANISOTROPIA
- Ben definita temperatura di fusione

Solidi Cristallini

Reticolo Cristallino: Disposizione tridimensionale ordinata di punti che definisce le posizioni delle particelle

Cella elementare: Unità strutturale minima che traslata nelle tre dimensioni, senza lasciare spazi vuoti, può riprodurre l'intero reticolo



A Porzione di reticolo tridimensionale

Energia reticolare (E_r): Energia necessaria per separare le particelle (atomi, molecole, ioni) di un cristallo fino a distanza infinita

Numero di coordinazione: Numero di particelle più prossime ed equidistanti da una particella di riferimento

Classificazione dei Solidi Cristallini

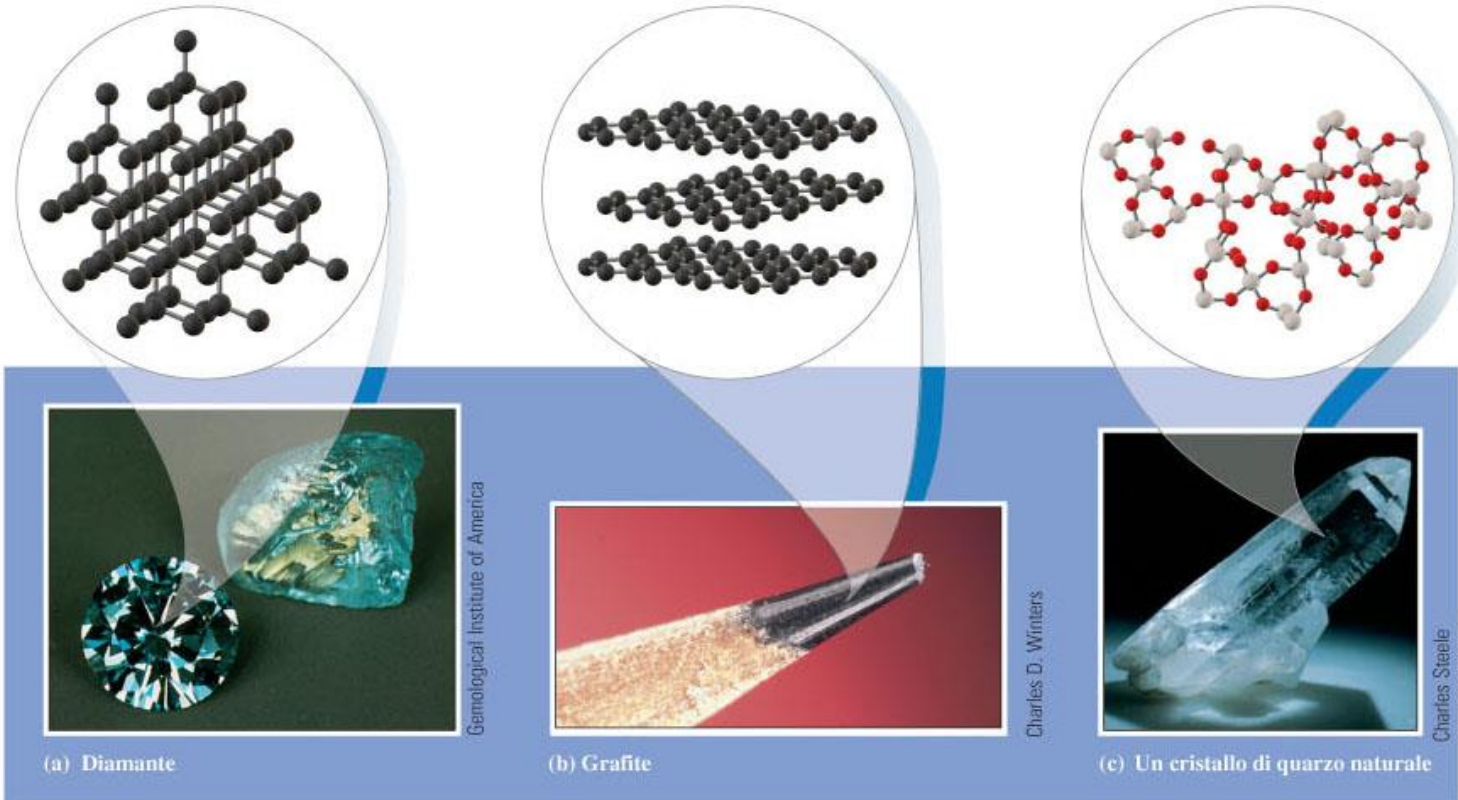
Possiamo classificare i **solidi cristallini** in base alle forze che tengono unite le unità:

- Solidi molecolari
- Solidi reticolari
- Solidi ionici
- Solidi metallici

	Particelle	Forze interparticellari	Comportamento fisico	Esempi [temperatura di fusione, °C]
Solidi molecolari	Molecole	Forze di dispersione, forze dipolo dipolo, legami idrogeno	Piuttosto teneri, temperature di fusione da basse a moderate, cattivi conduttori termici ed elettrici	<i>Non polare*</i> O ₂ [-219], C ₄ H ₁₀ [-138] Cl ₂ [-101], C ₆ H ₁₄ [-95] P ₄ [44,1] <i>Polare</i> SO ₂ [-73], CHCl ₃ [-64] HNO ₃ [-42], H ₂ O [0,0] CH ₃ COOH [17]
Solidi ionici	Ioni positivi e negativi	Attrazione ione-ione	Duri e fragili, temperatura di fusione alta, buoni conduttori termici ed elettrici quando nello stato fuso	NaCl [801] CaF ₂ [1423] MgO [2852]
Solidi metallici	Atomi	Legame metallico	Da teneri a duri, temperatura di fusione da bassa a molto alta, eccellenti conduttori termici ed elettrici, malleabili e duttili	Na [97,8] Zn [420] Fe [1535]
Solidi reticolari	Atomi	Legame covalente	Molto duri, temperatura di fusione molto alta, di solito cattivi conduttori termici ed elettrici	SiO ₂ (quarzo) [1610] C(diamante) [~4000]

Solidi covalenti

Nei nodi del reticolo cristallino dei solidi covalenti sono presenti gli atomi legati con legame covalente



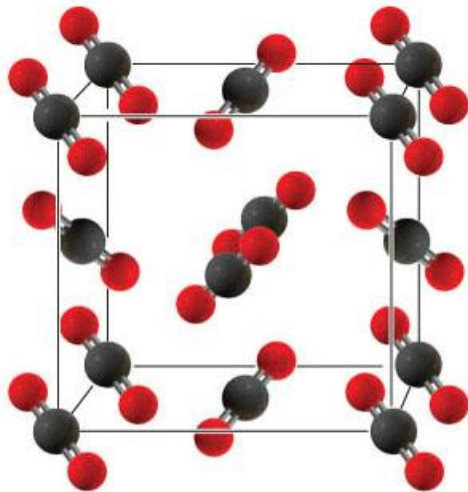
- Il legame covalente è molto forte per cui i reticoli covalenti sono difficili da rompere ciò spiega perché questi solidi hanno, in generale, temperature di fusione molto alte
- I legami covalenti sono fortemente direzionati; da ciò deriva la durezza (fatte le debite eccezioni) dei solidi covalenti.

Solidi molecolari

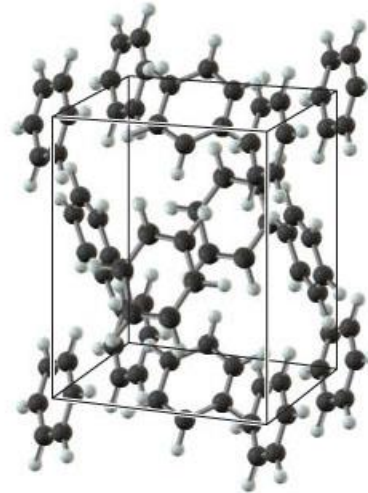
Nei nodi del reticolo cristallino dei solidi molecolari sono presenti molecole legate con deboli legami intermolecolari

L'impacchettamento in un cristallo molecolare dipende dalla forma delle molecole e dalla forza delle interazioni

biossido di carbonio, CO_2



benzene, C_6H_6



- Temperatura di fusione bassa
- Scarsa durezza
- Alta tensione di vapore

Tali proprietà sono conseguenza delle deboli forze esistenti fra le molecole; i legami sono infatti legami intermolecolari e quindi molto più deboli di quelli interatomici

Solo il ghiaccio, in virtù dei legami a ponte di idrogeno, presenta una discreta durezza.

Solidi ionici

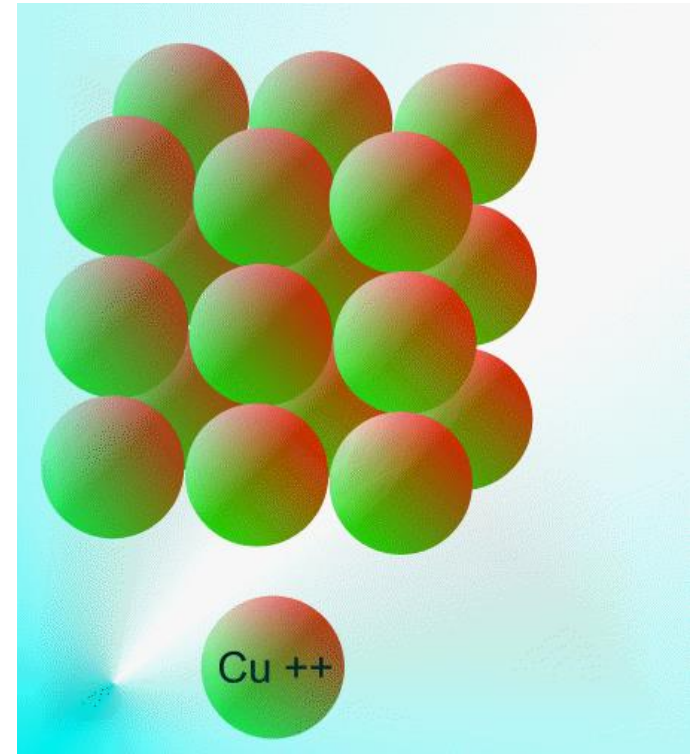
Nei nodi del reticolo cristallino dei solidi ionici si alternano, con regolarità, ioni positivi e negativi

- Temperatura di fusione relativamente alta → legame ionico tra le particelle
- Fragilità alla trazione → lo scorrimento genererebbe repulsione fra ioni dello stesso segno
- Sfaldamento diagonale rispetto ai piani reticolari → lungo i piani diagonali gli atomi con carica dello stesso segno
- Allo stato fuso e in soluzione acquosa conducono la corrente elettrica → presenza degli ioni liberi quando il reticolo viene demolito.

Solidi metallici

Nei nodi del reticolo cristallino dei solidi metallici sono presenti ioni positivi legati da legame metallico. Il reticolo è avvolto dalla nuvola elettronica

- Temperatura di fusione generalmente alta → forza del legame metallico che rende il reticolo difficile da rompere
- Elevata densità → impacchettamento compatto; gli atomi si dispongono in modo da lasciare il minor spazio vuoto
- Buona conducibilità termica ed elettrica → gli elettroni di valenza che fanno parte della nuvola elettronica che avvolge il reticolo sono liberi di muoversi
- La malleabilità e duttilità → struttura del reticolo cristallino dei metalli; tirando o piegando il reticolo infatti le forze che legano i vari ioni e la nuvola che li avvolge rimangono invariate

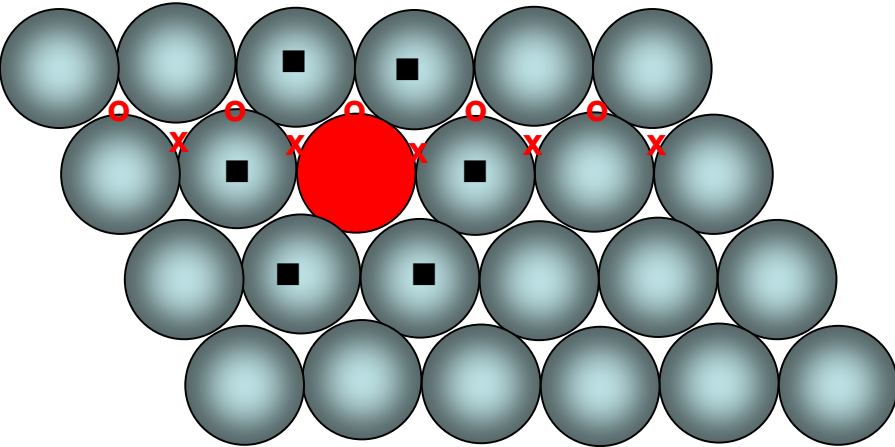


Strutture cristalline compatte

- ◆ Gli atomi dei **metalli** possono essere rappresentati con **sferette rigide tutte uguali**
- ◆ Occupazione massima (più efficiente) dello spazio → **strutture cristalline compatte**
- ◆ **COORDINAZIONE 6** per la massima occupazione dello spazio delle sfere **di uno stesso piano**
- ◆ Sovrapposizione di piani di sfere per rappresentare il solido

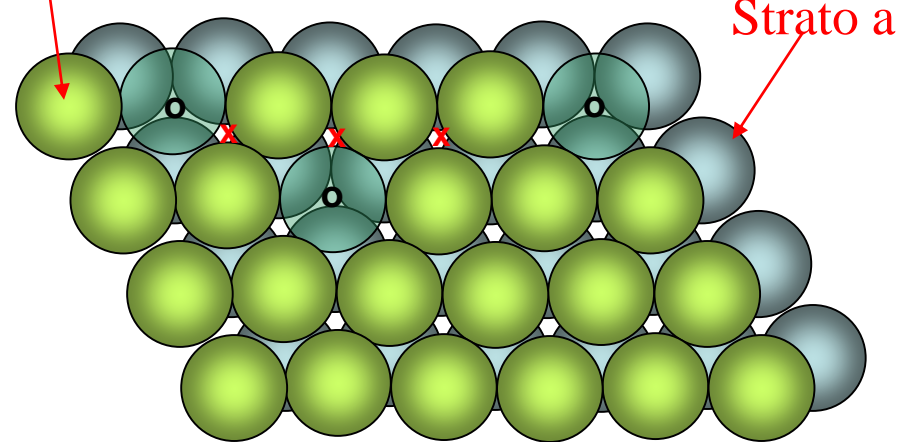
Strutture cristalline compatte

Strato a



I strato: Ogni sfera è circondata da 6 sfere nello stesso piano

Strato b



II strato: Le particelle si dispongono sulle cavità del I strato

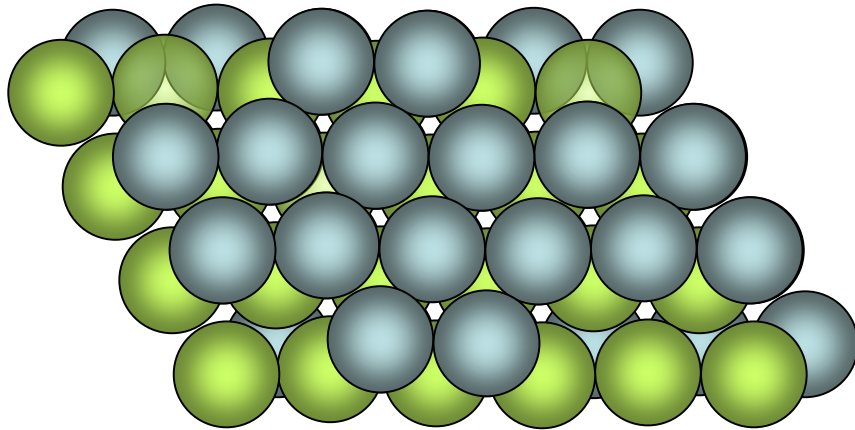
Possono occupare solo la metà dei buchi del I strato (o ma non x)

III strato

STRUTTURA ESAGONALE COMPATTA (HCP)

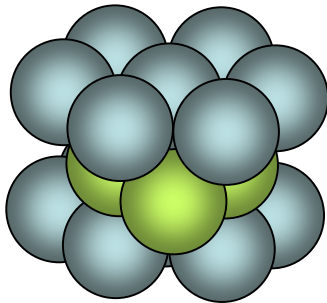
STRUTTURA CUBICA COMPATTA (a facce centrate, CFC)

Impacchettamento Esagonale Compatto

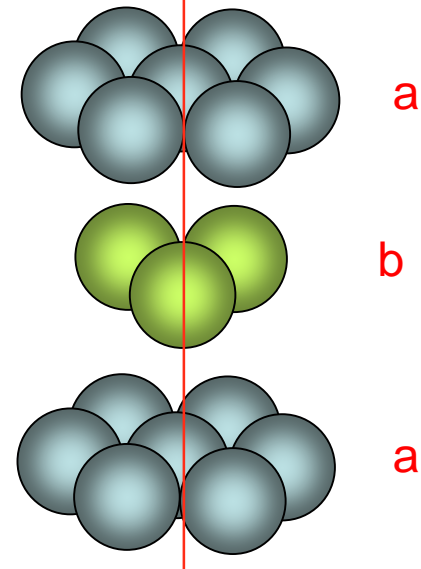


Le particelle si dispongono sulle cavità del II strato, in corrispondenza delle sfere del I strato.

Cella elementare: Esagonale Compatta



Sequenza di strati: ABABABAB...

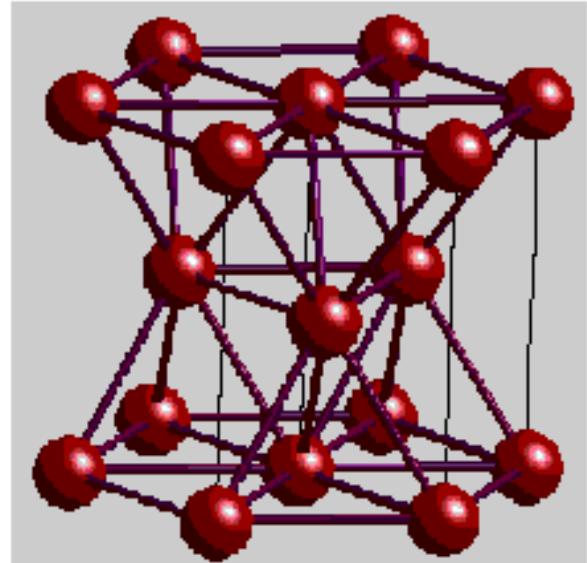
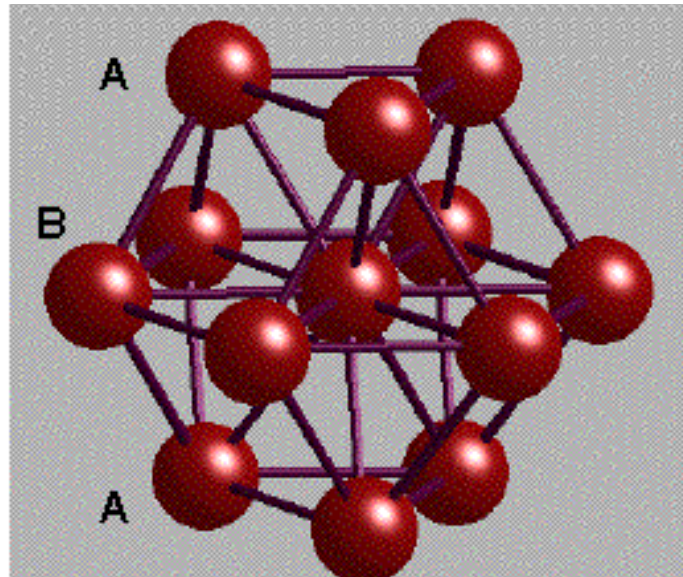
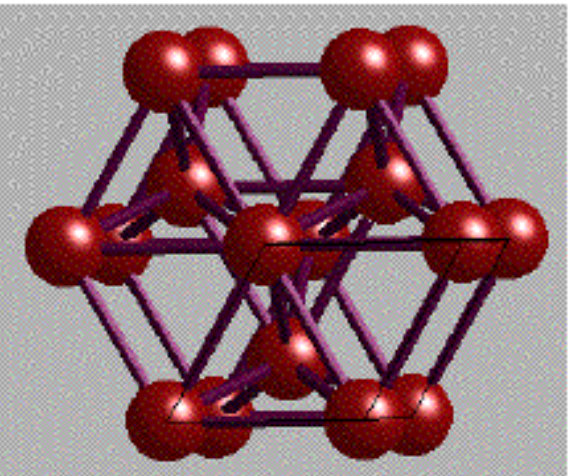
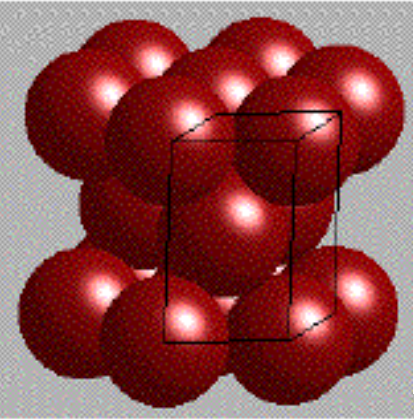


Numero di coordinazione: 12

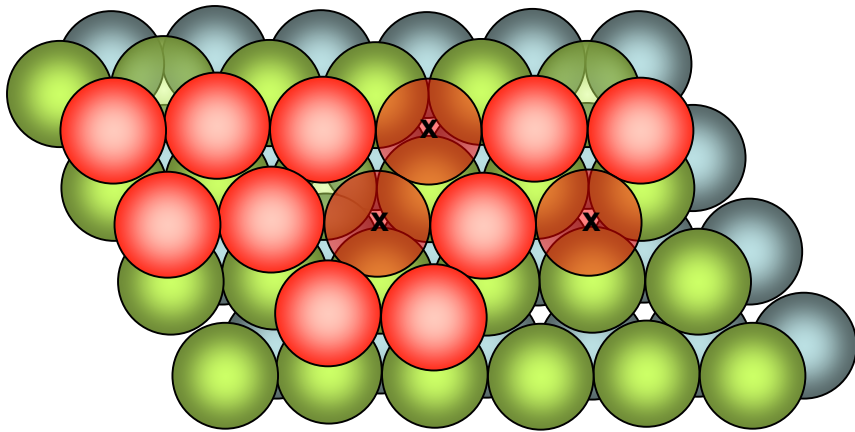
% Spazio Occupato: 74%

Massimi valori ottenibili

IMPACCHETTAMENTO ESAGONALE COMPATTO (HCP)

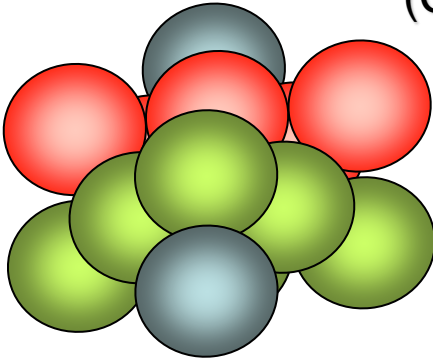


Impacchettamento Cubico Compatto

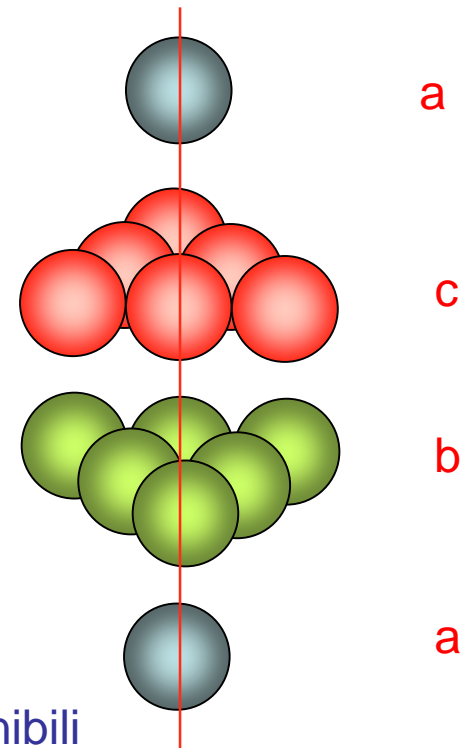


Le particelle si dispongono sulle cavità del II strato, in corrispondenza delle cavità del I strato (tipo x)

Cella elementare: Cubica Compatta
(Cubica a facce centrate)



Sequenza di strati: ABCABCABC...

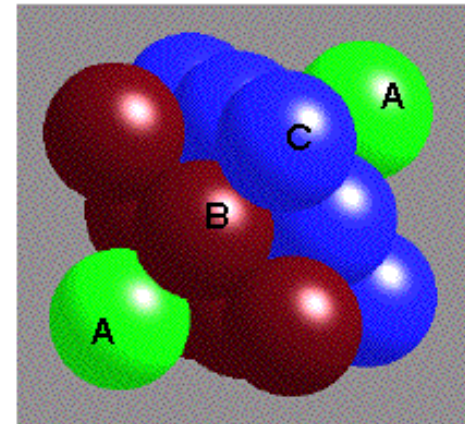
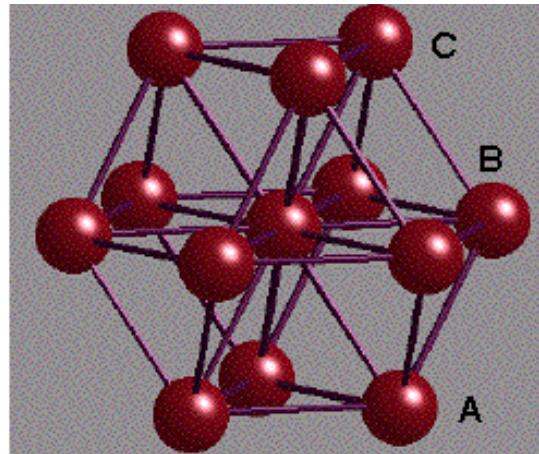
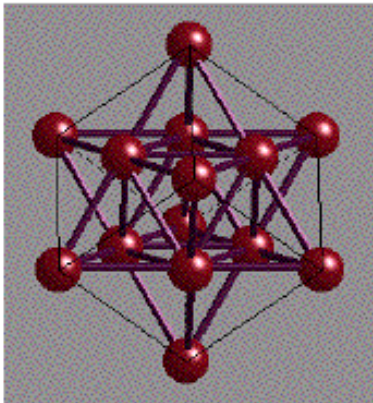
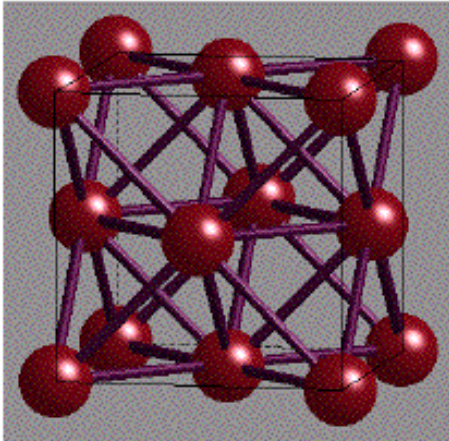


Numero di coordinazione: 12

% Spazio Occupato: 74%

Massimi valori ottenibili

IMPACCHETTAMENTO CUBICO COMPATTO (CFC)



Analogie tra i due impacchettamenti

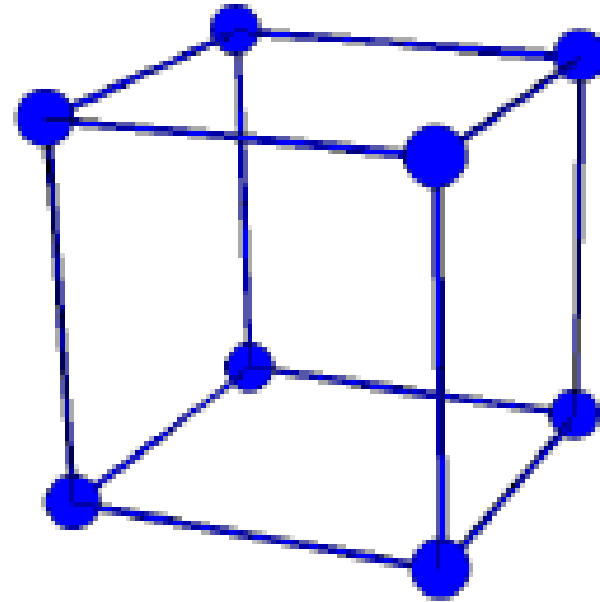
- Ogni sfera è circondata da altre 12 di cui 6 sullo stesso piano e tre rispettivamente nei piani sotto e sopra
- Il 74% di volume è occupato dalle sfere e il 26% da interstizi vuoti
- Gli interstizi possono avere una geometria ottaedrica O o tetraedrica T

Strutture cristalline meno compatte

Struttura cubica semplice (SC)

n. coordinazione 6

% volume occupato 52,4 %



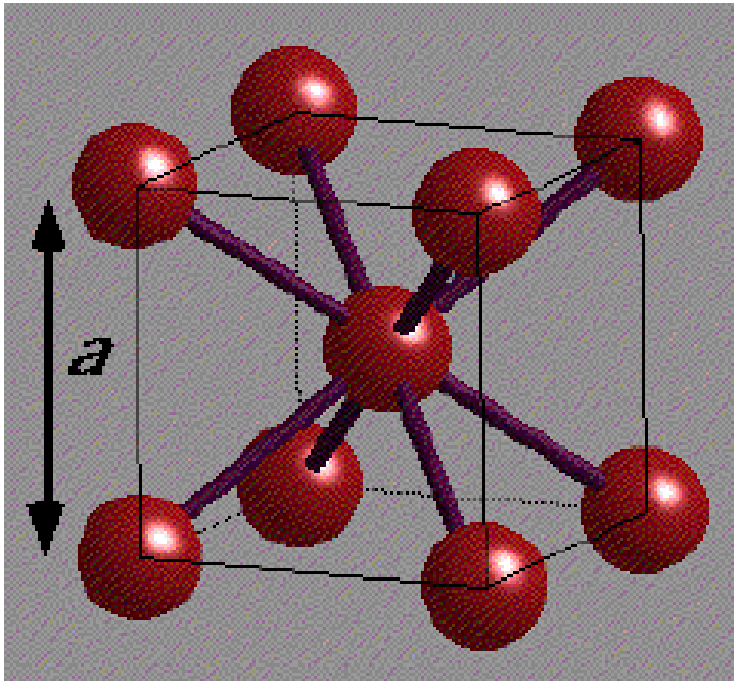
Solo il polonio cristallizza in un reticolo cubico semplice

Strutture cristalline meno compatte

Struttura cubica a corpo centrato (BCC)

n. coordinazione 8

% volume occupato 68%

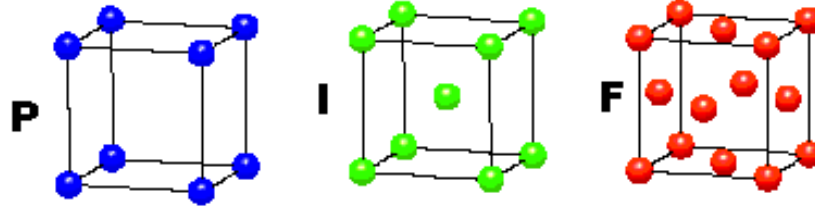


I reticoli di Bravais

CUBIC

$$a = b = c$$

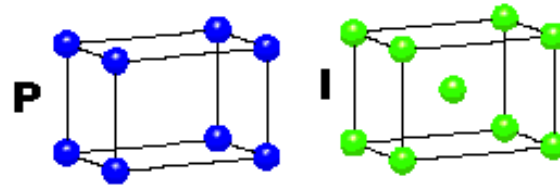
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



TETRAGONAL

$$a = b \neq c$$

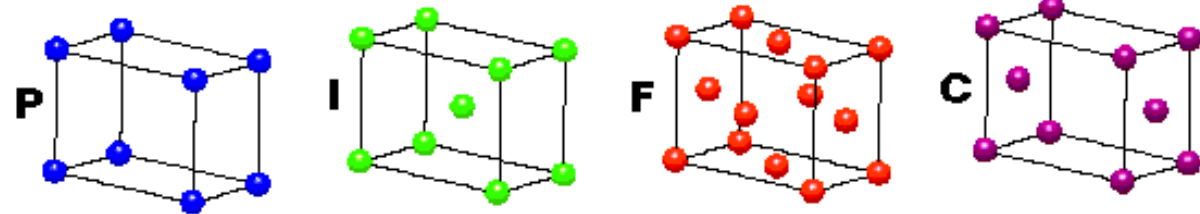
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



ORTHORHOMBIC

$$a \neq b \neq c$$

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

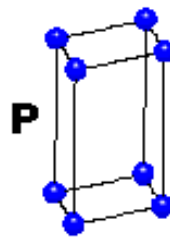


HEXAGONAL

$$a = b \neq c$$

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

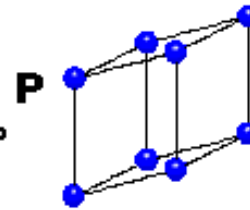
$$\gamma = 120^\circ$$



TRIGONAL

$$a = b = c$$

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

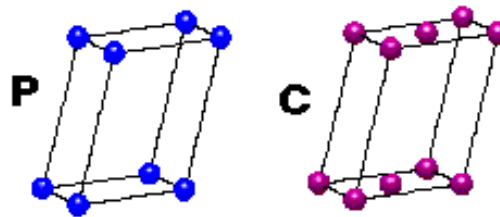


MONOCLINIC

$$a \neq b \neq c$$

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

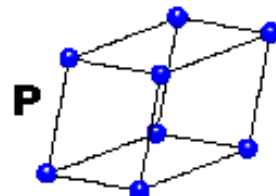
$$\beta \neq 120^\circ$$



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

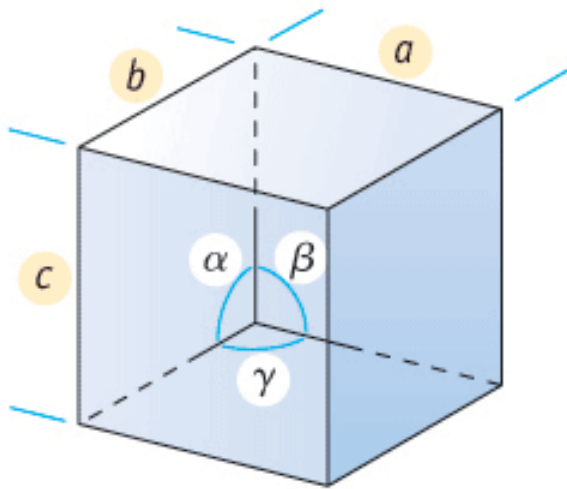
+

7 Crystal Classes

→ 14 Bravais Lattices

Reticolo cristallino

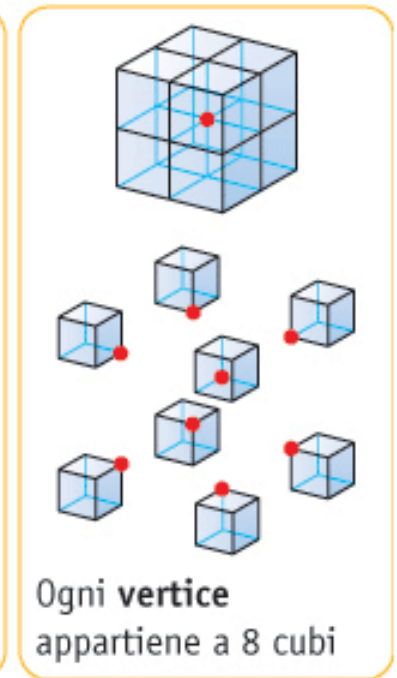
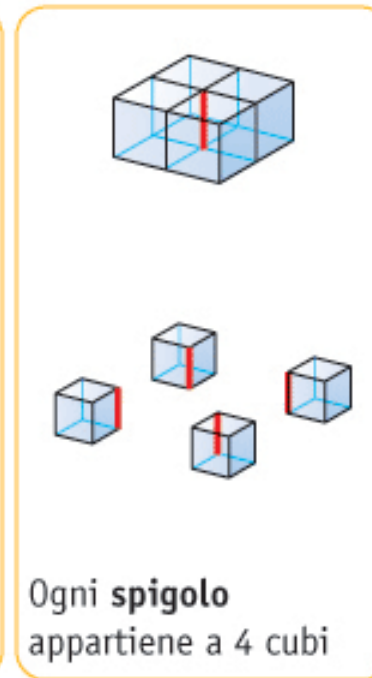
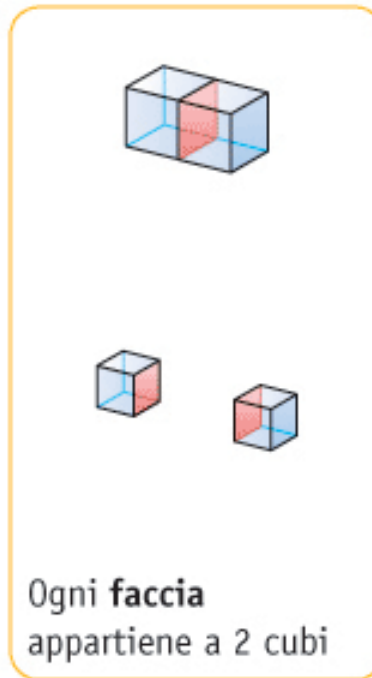
I reticoli tridimensionali dei solidi si possono costruire sistemando l'una sull'altra le celle elementari. Il loro assemblaggio tridimensionale definisce il reticolo cristallino



Cristallo cubico

$$a = b = c$$

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

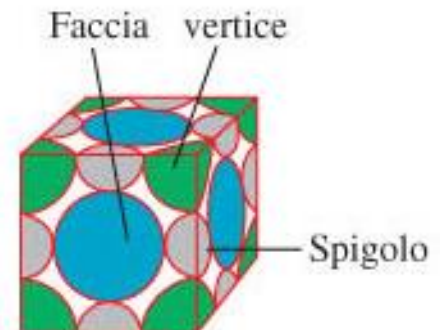
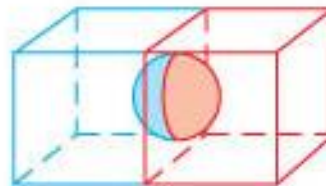
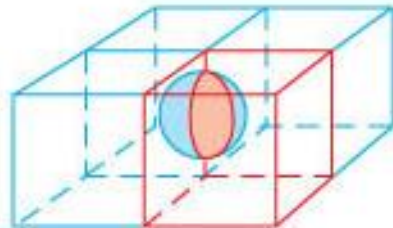
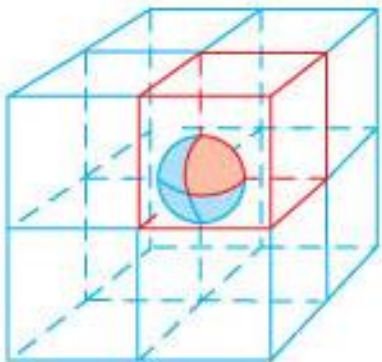


Numero di atomi per cella elementare

Un atomo può appartenere ad una sola cella oppure può essere condiviso da più celle elementari

Per calcolare il numero di atomi presenti nella cella elementare

- 1 se appartiene ad 1 sola cella
- $\frac{1}{2}$ se è condiviso tra 2 celle
- $\frac{1}{4}$ se è condiviso tra 4 celle
- $\frac{1}{8}$ se è condiviso tra 8 celle

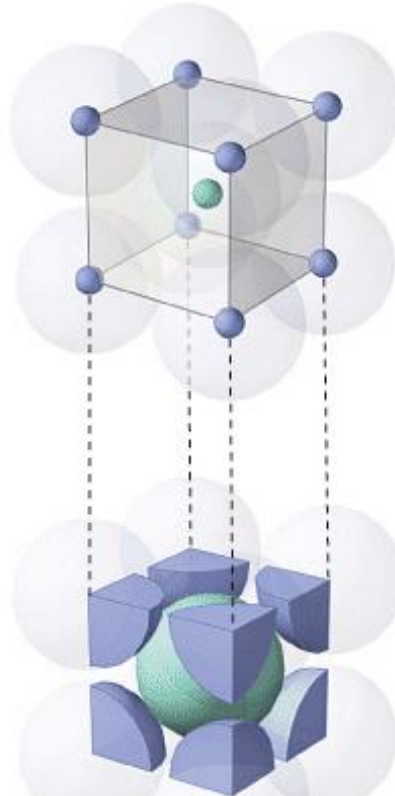
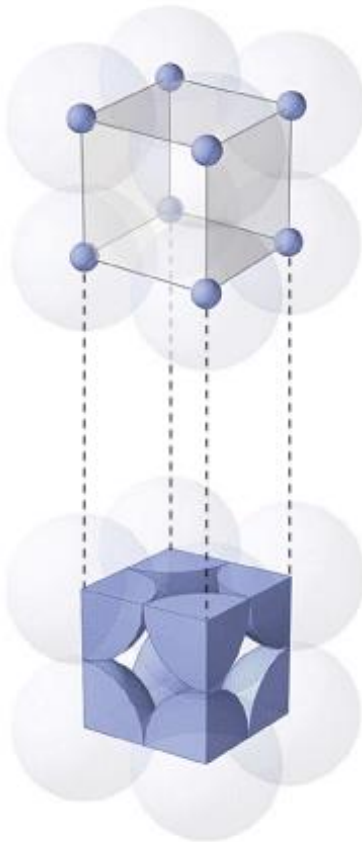


Numero di atomi per cella elementare

Cella cubica semplice

Atomi negli spigoli = $1/8$

$$8 \times 1/8 = \mathbf{1 \text{ atomo/cella}}$$



Cella cubica a corpo centrato

Atomi negli spigoli = $1/8$

Atomi nel centro = 1

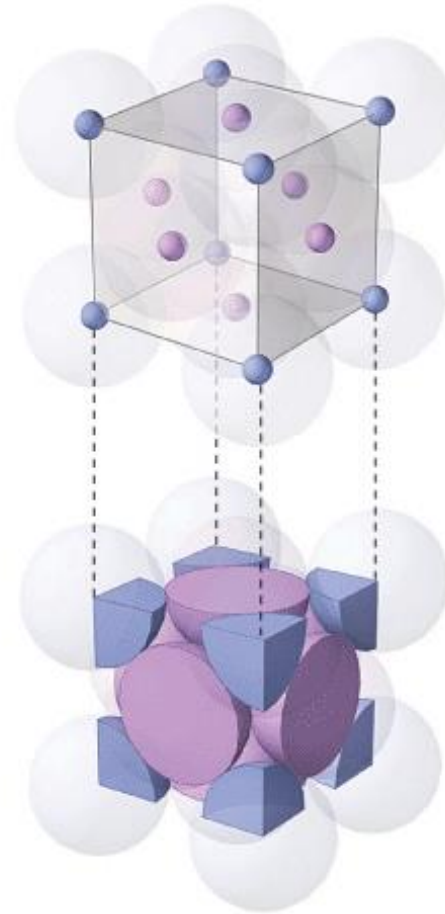
$$8 \times 1/8 + 1 = \mathbf{2 \text{ atomi/cella}}$$

Cella cubica a facce centrate

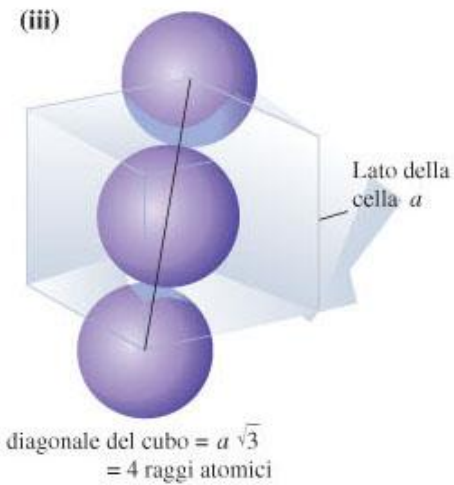
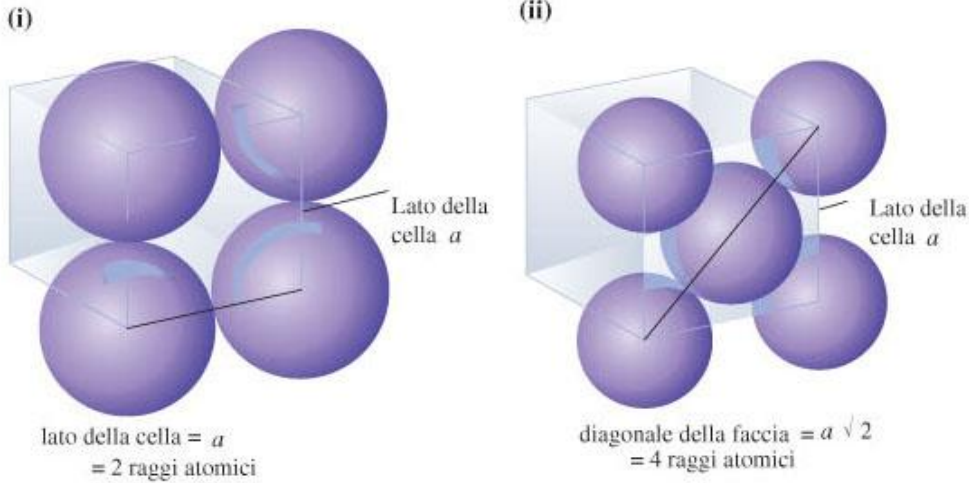
Atomi negli spigoli = $1/8$

Atomi al centro delle facce = $1/2$

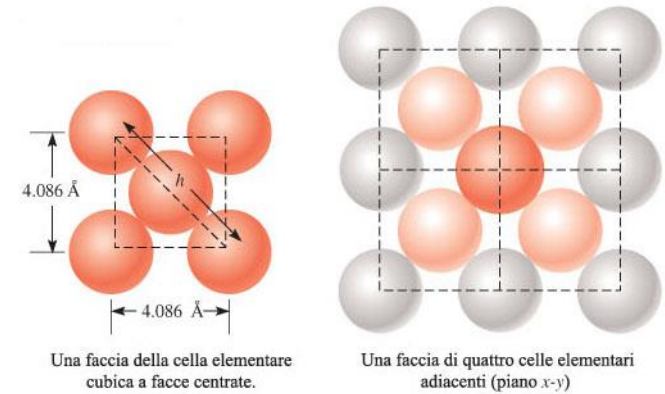
$$8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = \mathbf{4 \text{ atomi/cella}}$$



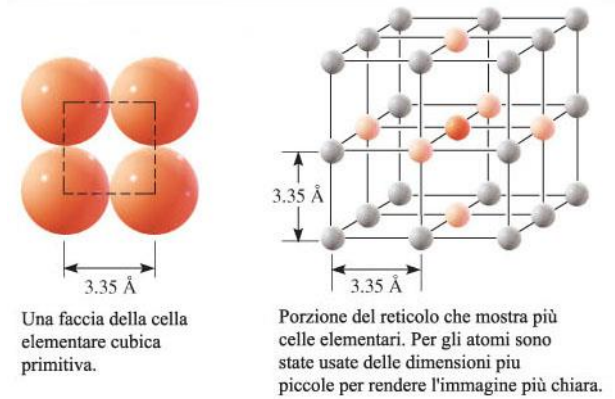
Relazioni tra le dimensioni degli atomi e delle celle



Cella cubica a facce centrate



Cella cubica primitiva



Proprietà strutturali dei reticoli cubici

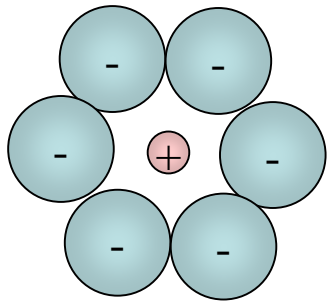
	Cella cubica primitiva	Cella cubica a corpo centrato	Cella cubica a facce centrate
n. Atomi per cella	1	2	4
n. coordinazione	6	8	12
Raggio atomico	$a/2$	$a \frac{\sqrt{3}}{4}$	$a \frac{\sqrt{2}}{4}$
Coefficiente di impaccamento	0,524	0,680	0,740

Struttura dei solidi ionici

Gli ioni sono assimilabili a sfere di diametro diverso



Il modello di impacchettamento compatto non è applicabile ai solidi ionici

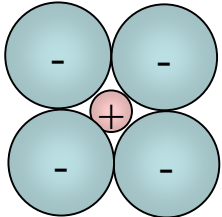


Le forze repulsive tra anioni prevalgono su quelle attrattive catione-anione



Configurazione energeticamente instabile

Configurazione ottimale



Massimo numero di anioni intorno alla minima distanza



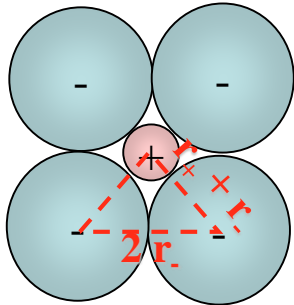
Minima energia potenziale

Struttura dei solidi ionici

La configurazione di minima energia potenziale è quella in cui gli anioni sono tangenti al catione e tra di loro.

Il numero di coordinazione dipende dal rapporto tra il raggio del catione (r_+) e dell'anione (r_-)

Applicando il Teorema di Pitagora:



$$(2r_-)^2 = 2 \cdot (r_+ + r_-)^2$$

$$\frac{r_+}{r_-} = 0.414$$

Numero di coordinazione: 6

Struttura dei solidi ionici

Modello di impacchettamento di sfere rigide ancora utilizzabile ma:

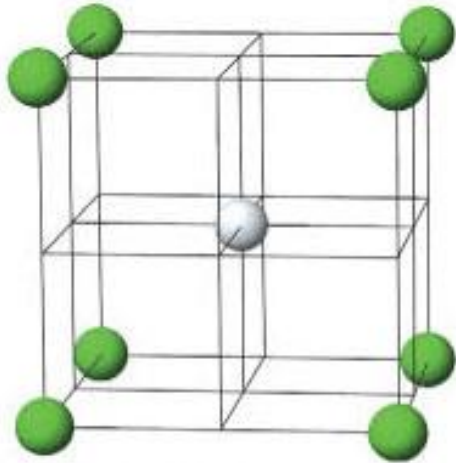
- ✗ Dimensioni di anioni e cationi differenti
- ✗ Elettroneutralità del solido
- ✗ Nella cella unitaria deve essere rispettato il rapporto stechiometrico $M_x^{z+}A_y^{z-}$

I cationi si dispongono negli interstizi del reticolo formato dagli anioni, occupando siti di coordinazione diversi a seconda del RAPPORTO TRA RAGGI IONICI r_+/r_-

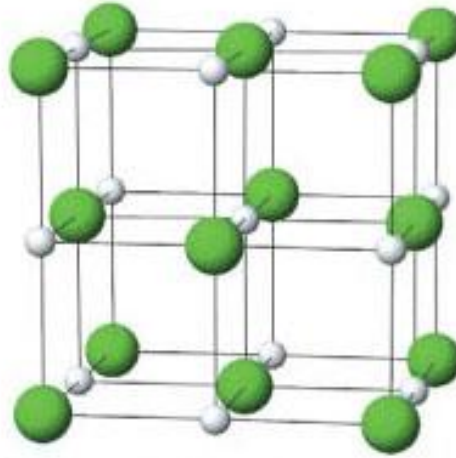
r_+/r_-	Numero di Coordinazione
0 – 0.155	2
0.155-0.225	3
0.225 -0.414	4
0.414 – 0.732	6
0.732-1	8

Celle elementari dei solidi ionici

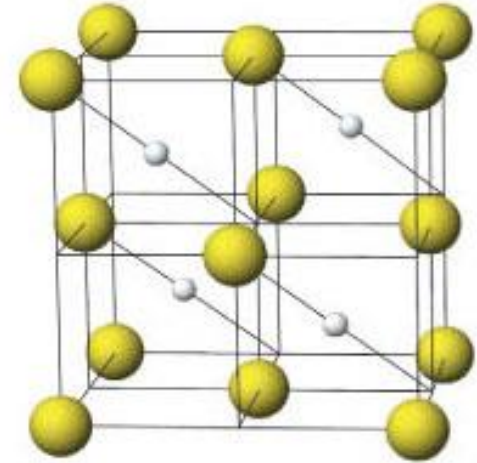
Strutture cristalline di composti del tipo MX



Cloruro di cesio



Cloruro di sodio



Solfuro di zinco

