

CLASSIFICAZIONE DEI SOLIDI

<i>Tipo</i>	<i>Esempi</i>	<i>Unità strutturale</i>	<i>proprietà</i>
<i>Ionico</i>	NaCl; K ₂ SO ₄ ;	ioni positivi e negativi non vi sono molecole discrete	duro, fragile; alto p.f.; bassa conducibilità elettrica come solido
<i>Metallico</i>	Fe, Ag, Cu, leghe	atomi di metalli	malleabili; duttili, elevata conduc. elet.
<i>Molecolare</i>	H ₂ ; O ₂ ; H ₂ O; CO ₂	molecole	p.f. bassi; bassa conducib.. elet.
<i>Reticolari</i>	grafite, diamante, quarzo	atomi localizzati in un reticolo tridimensionale	
<i>Amorfo</i>	vetro, polietilene nylon	reticoli legati in strutture estese ma non regolari	ampio intervallo di temp. di fusione

Proprietà dei solidi

In questo stato di aggregazione i costituenti (atomi, molecole o ioni) sono trattenuti gli uni vicini agli altri da interazioni attrattive sufficientemente forti da prevalere sull'energia dei moti termici

Normalmente i solidi hanno una struttura interna ordinata, chiamata struttura cristallina.

Esistono anche solidi che non hanno una struttura cristallina: sono detti solidi amorfi.

Le particelle che costituiscono un *solido* oscillano intorno a posizioni di equilibrio che nell'insieme definiscono il **reticolo cristallino** del solido.

Caratteristica tipica dei solidi cristallini è l'**anisotropia**: proprietà di una sostanza per cui i valori delle sue grandezze fisiche (indice di rifrazione, conducibilità elettrica e termica, durezza, ecc.) dipendono dalla direzione che viene considerata.

I solidi amorfi (es. vetri, polimeri organici, ecc.) sono isotropi

I solidi cristallini hanno una temperatura di fusione molto netta (i solidi amorfi hanno un intervallo di rammollimento, prima di fondere)

Solidi cristallini

La disposizione regolare dei componenti un solido cristallino a livello microscopico produce la forma caratteristica dei cristalli (***morfologia***) definita da facce e angoli diedri caratteristici.

I solidi cristallini mostrano piani di sfaldatura che sono in relazione con la forma dell'edificio cristallino.

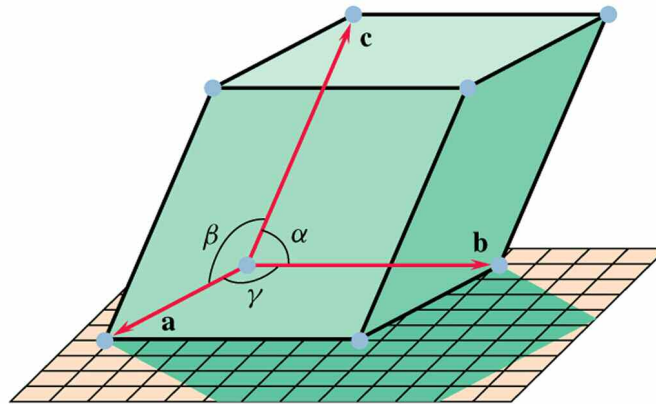
Una stessa sostanza talvolta ha più forme cristalline, in dipendenza dalla temperatura e dalla pressione a cui solidifica. Questa proprietà viene detta ***polimorfismo*** quando è riferita a un composto (es. CaCO_3 , *calcite* e *aragonite*) e ***allotropia*** quando è riferita ad un elemento (es. diamante, grafite, fullereni)

Esistono molti casi in cui sostanze differenti, ma capaci di dare cristalli con la stessa struttura, anche a livello molecolare, mostrano una reciproca e completa miscibilità allo stato solido (*cristalli misti*). Questa proprietà è detta ***isomorfismo***

Classificazione dei solidi in base al tipo di reticolo cristallino

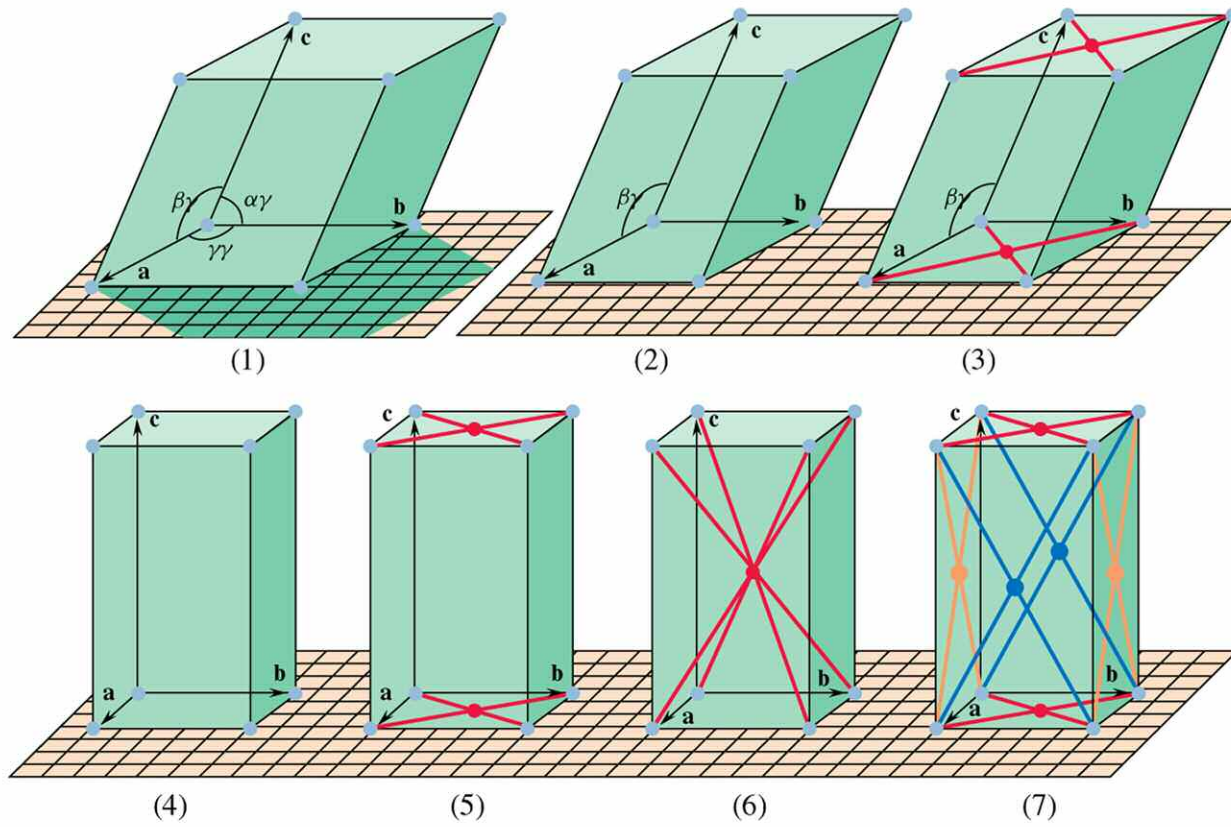
La posizione dei componenti un solido cristallino sono rappresentati da un reticolo: una disposizione tridimensionale dei punti che rappresentano i componenti (atomi, ioni o molecole) che mostra il motivo ripetitivo dei componenti

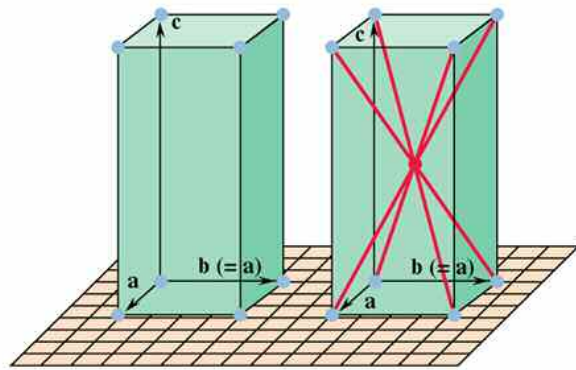
La più piccola unità ripetitiva del reticolo è chiamata **cella unitaria o elementare**: è definita da tre vettori non paralleli (**a**, **b** e **c**) che ripeténdosi regolarmente nella direzione degli assi cristallografici danno origine a un reticolo tridimensionale



A. Bravais dimostrò (1848) che ci possono essere solo 14 reticoli elementari, raggruppabili in 7 sistemi cristallografici

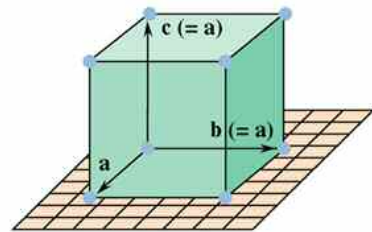
Reticoli di Bravais



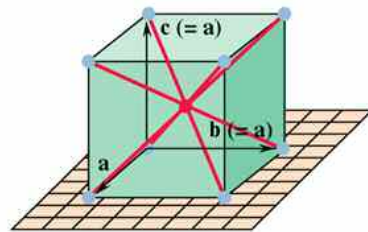


(8)

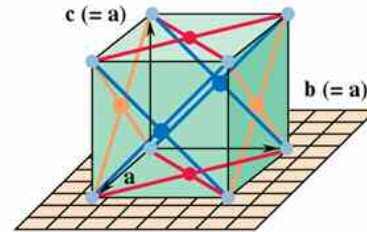
(9)



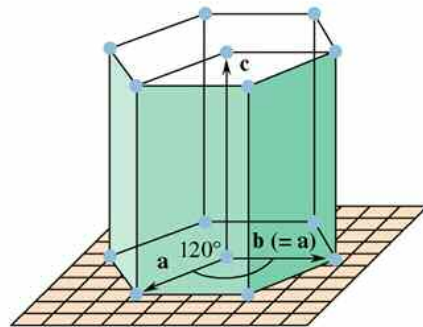
(10)



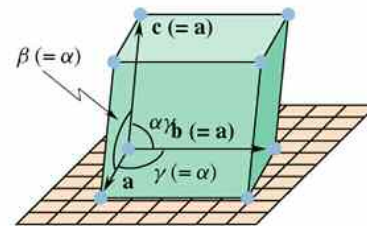
(11)



(12)



(13)



(14)

I sette sistemi cristallini

Sistema cristallino	Assi di simmetria che definiscono il sistema cristallino e loro orientazione	Parametri del reticolo
Triclino	Nessun asse di simmetria	$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ qualsiasi
Monoclino	Una sola direzione binaria 2 oppure $\bar{2} = m$	a, b, c qualsiasi; $\alpha, \gamma = 90^\circ, \beta$ qualsiasi
Ortorombico	3 direzioni binarie (perpendicolari)	a, b, c qualsiasi; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonale	Una sola direzione quaternaria (4 oppure $\bar{4}$)	$a = b, c$ qualsiasi; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonale	Una sola direzione ternaria (3 oppure $\bar{3}$)	$a = b, c$ qualsiasi, $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ (oppure $a = b = c; \alpha = \beta = \gamma$)
Esagonale	Una direzione senaria (6 oppure $\bar{6}$)	$a = b, c$ qualsiasi, $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Cubico	Quattro direzioni ternarie (3 oppure $\bar{3}$) lungo la diagonale del cubo	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Tipi di solidi cristallini

Esistono vari tipi di solidi cristallini. Ad es. il sale da cucina (NaCl) e lo zucchero da tavola (saccarosio) sono entrambi solubili in acqua. Le soluzioni di NaCl conducono la corrente perché contengono ioni.

Il saccarosio è costituito da molecole neutre che non conducono la corrente

Un terzo tipo di solido è rappresentato da grafite, diamante, boro, silicio e tutti i metalli. Tutte queste sostanze hanno **atomi** che occupano i punti reticolari: sono chiamati **solidi atomici**

Classificazione dei solidi in base al tipo di legame implicato nel cristallo

I solidi cristallini possono essere classificati in base al tipo di legame che trattiene i costituenti nell'edificio cristallino:

1. Cristalli (o solidi) molecolari
2. Cristalli (o solidi) covalenti
3. Cristalli (o solidi) ionici
4. Cristalli (o solidi) metallici

Cristalli molecolari

Sono costituiti da *singole molecole* mono- o poliatomiche (Xe, I₂, H₂, O₂, P₄, S₈, H₂O e gran parte dei composti organici) tenute assieme nel reticolo cristallino dalle forze di *van der Waals*

Le energie intermolecolari di natura attrattiva nei cristalli molecolari sono comprese fra 10-70 kJ/mol, energie molto inferiori a quella dei legami chimici (200-1000 kJ/mol)

I cristalli molecolari sono molto teneri, hanno basse temperature di fusione (< 400 °C o decompongono prima di fondere) e sono molto volatili

Dal punto di vista strutturale, le molecole tendono a dare strutture compatte

Cristalli covalenti

In questi solidi gli atomi nel cristallo sono tutti direttamente legati tramite legami di natura covalente, di modo che nel cristallo non sono individuabili singole molecole (il cristallo può essere visto come un'unica macromolecola)

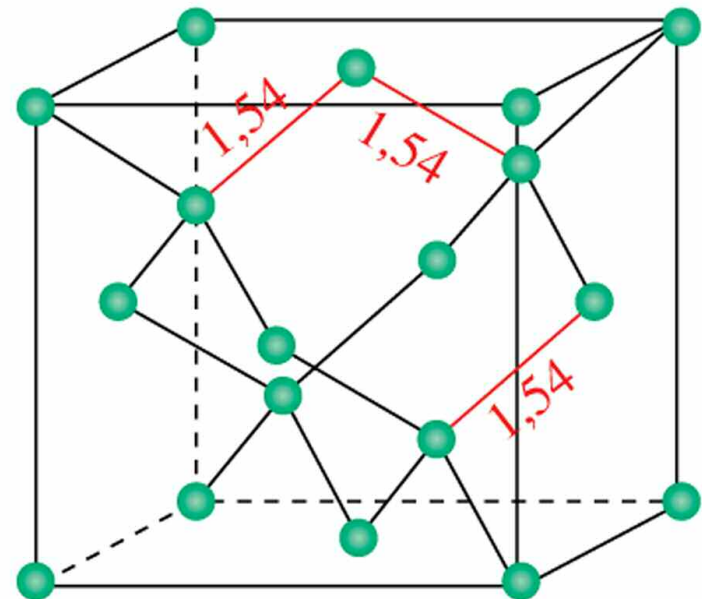
L'energia dei legami nei cristalli covalenti è molto elevata, simile a quella dei legami covalenti

Esempio tipico è il **diamante**, solido perfettamente trasparente e incolore, duro e alto fondente (4100 °C), con densità 3,51 g/cm³

In questa forma allotropica, ogni atomo di C utilizza orbitali ibridi sp^3 per legarsi covalentemente ai 4 atomi di C posti ai vertici di un tetraedro al cui centro c'è l'atomo in questione

La distanza C-C, (154,45 pm) è molto vicina a quella dei legami semplici C-C degli idrocarburi saturi (154,1 pm)

Il carburo di silicio (**SiC**, *carborundum*) ha una struttura simile a quella del diamante



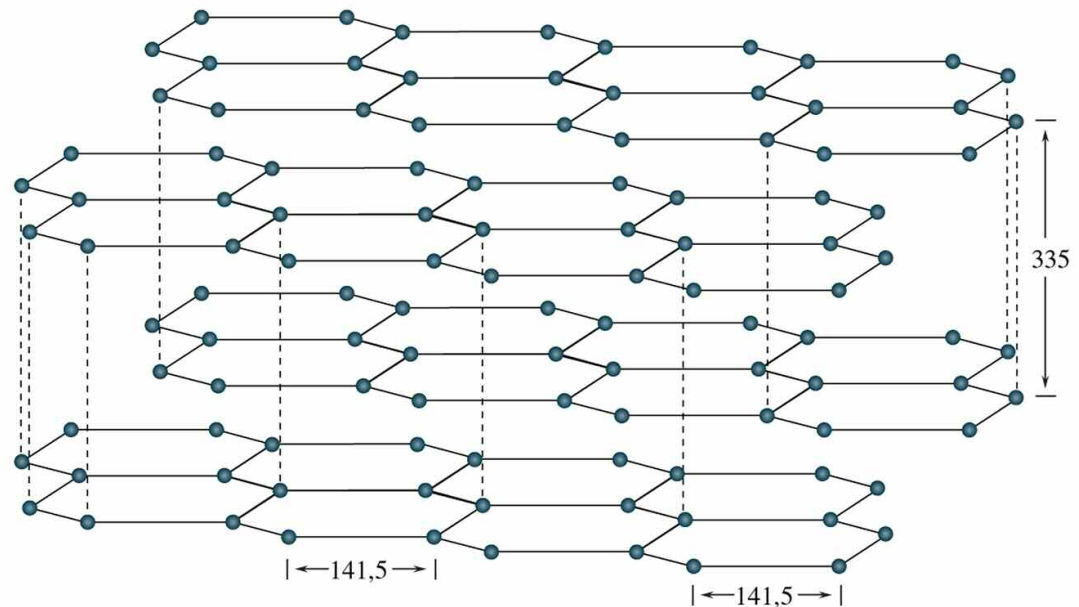
Struttura della grafite

Esistono solidi cristallini che presentano alcuni aspetti strutturali tipici dei cristalli covalenti e altri tipici dei cristalli molecolari: sono costituiti da strati di atomi legati tra loro covalentemente (come nei cristalli covalenti) ma i cui singoli strati sono trattenuti tra loro solo dalle forze di *van der Waals* (come tra le molecole nei cristalli molecolari)

Esempio tipico è la **grafite**: solido opaco, nero, buon conduttore elettrico, con $d = 2,22 \text{ g/cm}^3$

Ogni atomo di C è legato covalentemente solo ad altri 3, situati ai vertici di un triangolo equilatero, realizzando strutture planari costituite da anelli esagonali condensati

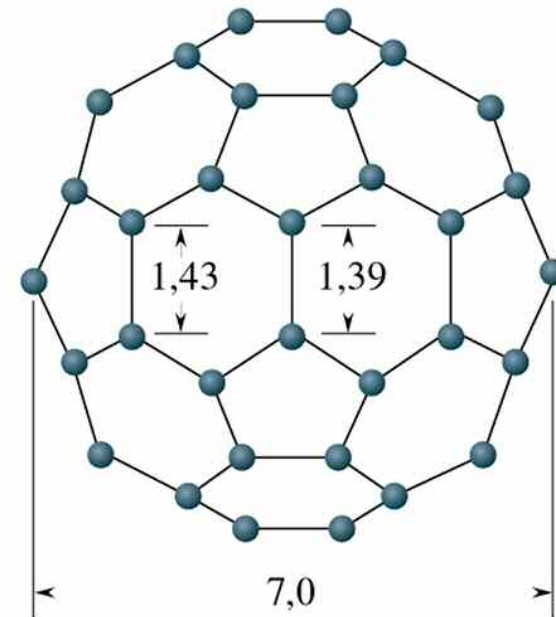
Si può immaginare che ogni C utilizzi orbitali ibridi sp^2 per formare 3 legami σ con i tre atomi adiacenti, mentre l'orbitale p non ibridizzato, ortogonale allo strato planare, si combina con gli orbitali p della stessa simmetria presenti negli altri atomi, generando una densità elettronica π delocalizzata lungo l'intera struttura dello strato planare



I fullereni, terza forma allotropica del carbonio

Oltre al diamante e alla grafite esiste una terza forma allotropica del carbonio, osservata nel nerofumo, costituita da molecole contenenti 60, 70 o più atomi di carbonio chiamate **fullereni**

Il fullerene C_{60} è il primo ad essere stato preparato. E' una molecola a gabbia con gli atomi di carbonio disposti nei 60 vertici risultanti dalla unione di anelli a 5 atomi (12 pentagoni) e anelli a 6 atomi (20 esagoni)



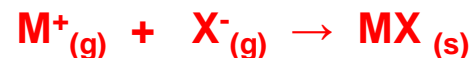
Cristalli ionici

L'edificio cristallino è costituito da ioni mono- o poliatomici trattenuti tra loro da intense interazioni elettrostatiche di tipo coulombiano. Queste, per loro natura, non sono direzionali e quindi gli ioni di carica opposta si attirano indipendentemente dalla loro collocazione spaziale: **non sono quindi riconoscibili singole unità molecolari**

I cristalli ionici presentano durezza intermedia, sono fragili e di solito hanno elevati punti di fusione (p. es., Na⁺Cl⁻ fonde a 808 °C)

Molti solidi ionici sono insolubili in quasi tutti i solventi apolari o poco polari data l'elevata **energia reticolare**. Quando l'energia liberata dalla solvatazione degli ioni supera l'energia reticolare questi composti possono essere solubili: ciò avviene normalmente in acqua.

L'energia reticolare ha un ruolo fondamentale nella stabilizzazione delle strutture cristalline. E' definita come l'energia che viene ceduta quando una mole di un solido ionico si forma a partire dagli ioni allo stato gassoso, ad es.:



$$\text{Energia reticolare} = k (Q_1 Q_2 / r)$$

Q₁ e Q₂ sono le cariche degli ioni, r è la distanza dei centri degli ioni; k è una costante di proporzionalità che dipende dalla struttura del solido

L'energia reticolare di NaF è 923 kJ/mol; quella di MgO è 3925 kJ/mol

Strutture dei composti ionici

Le strutture dei cristalli ionici sono determinate essenzialmente dalle dimensioni relative degli ioni che formano il composto e dalla loro formula chimica

Per un composto ionico di formula MX, si può immaginare la struttura cristallina costituita da ioni monoatomici o poliatomici sferici, M^{n+} e X^{n-} , disposti in modo da dare il massimo *numero di coordinazione* del catione, compatibile con la necessità che gli anioni che lo circondano non si compenetrino.

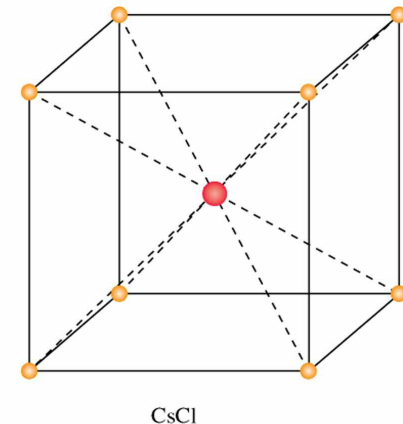
Considerando il numero di coordinazione (N.C.) del catione, esistono tre tipi di impacchettamento degli ioni:

Catione con *numero di coordinazione 8*

Per dare questo N.C. il catione deve essere situato al centro di un cubo ai cui vertici sono disposti 8 anioni, come si osserva nel cloruro di cesio (CsCl , $r^+/r^- = 0,92$).

Lo ione Cs^+ si trova nella *cavità cubica* compresa fra le otto sfere che idealizzano gli ioni cloruro.

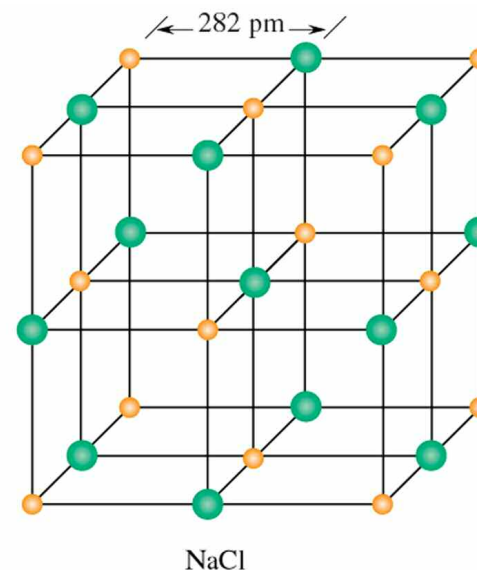
A sua volta, ogni ione Cl^- è circondato da 8 ioni cesio



Catione con *numero di coordinazione 6*

Se le dimensioni relative del catione rispetto a quelle dell'anione diminuiscono a sufficienza, il N.C. 8 non può più essere mantenuto (perché gli anioni vengono a contatto tra loro e le forze repulsive destabilizzano il sistema).

Il numero di coordinazione si riduce a 6, corrispondente alla collocazione del catione al centro di un ottaedro i cui vertici sono occupati da 6 anioni, come avviene nel **cloruro di sodio**



Lo ione Na^+ si trova in una cavità ottaedrica compresa fra 6 ioni cloruro

A loro volta, gli ioni Cl^- sono circondati ottaedricamente da 6 ioni Na^+

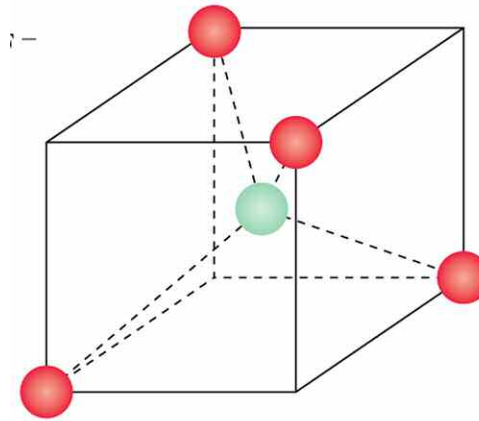
In NaCl il rapporto r^+/r^- vale 0,54

Una struttura simile si osserva anche in **CsI** in cui il rapporto r^+/r^- vale 0,76

Catione con *numero di coordinazione 4*

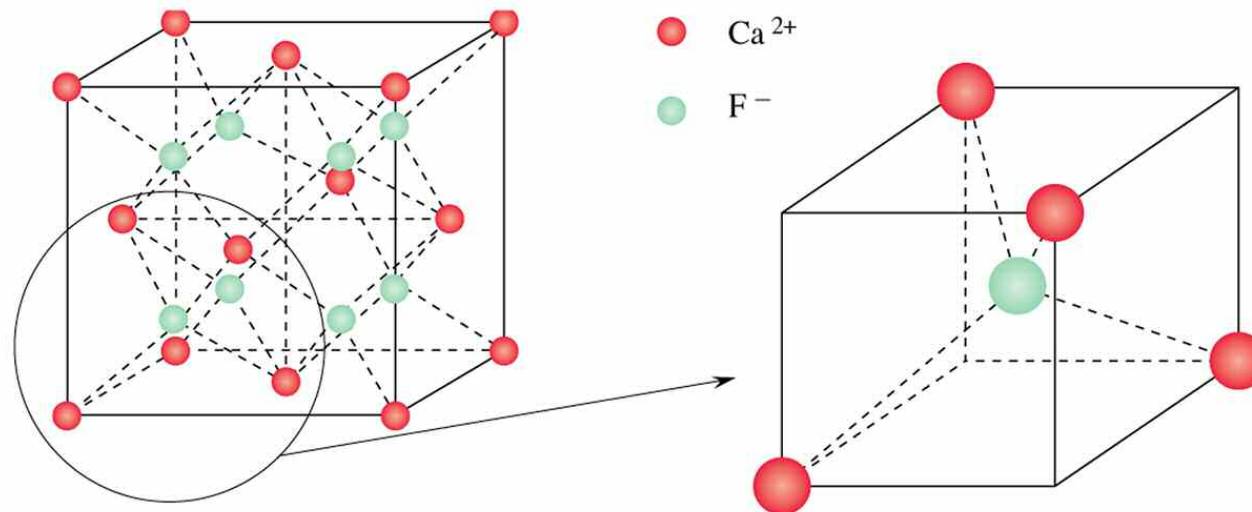
Se le dimensioni del catione diminuiscono ulteriormente, il N.C. si riduce a 4, come si osserva nella **blenda** (solfuro di zinco, **ZnS**, rapporto $r^+/r^- = 0,40$) e nell'ossido di berillio (**BeO**, rapporto $r^+/r^- = 0,33$).

Il catione Zn^{2+} è collocato al centro di un tetraedro i cui vertici sono occupati da 4 ioni S^{2-} . Anche gli anioni solfuro sono circondati da 4 cationi zinco



Quando i composti hanno formula chimica diversa da MX, per esempio MX_2 o M_2X , le rispettive strutture cristalline devono dare conto anche nel rapporto stechiometrico tra catione e anione.

Nella struttura della fluorite (CaF_2 , $r^+/r^- = 0,74$) ogni ione Ca^{2+} è circondato da 8 ioni F^- posti ai vertici di un cubo, mentre ogni ione fluoruro è circondato tetraedricamente da 4 ioni calcio:



CRISTALLI METALLICI

Proprietà fisiche dei metalli:

- hanno elevato potere riflettente della luce visibile (responsabile della lucentezza); i non metalli non riflettono la luce
- sono molto *duttili* (riducibili in fili) e *malleabili* (riducibili in fogli sottili)
- hanno *elevata conducibilità elettrica* che diminuisce all'aumentare della temperatura.
- hanno *elevata conducibilità termica* (i non metalli sono cattivi conduttori)
- hanno energie di prima ionizzazione relativamente basse (a differenza dei non metalli)
- hanno bassa tensione di vapore
- a temperatura ambiente sono normalmente solidi (con t. f. molto varie: -38,9 °C per Hg, 28,4 (Cs), 1538 (Fe) fino a 3380 °C per W)

Struttura dei metalli

Le basse tensione di vapore suggeriscono che nei cristalli metallici siano operanti legami molto forti tra gli atomi, non imputabili quindi a forze di tipo *van der Waals*

Non sono neppure imputabili a legami covalenti perché gli atomi degli elementi metallici non hanno un numero sufficiente di elettroni nel guscio di valenza per giustificare il fatto che attorno ad ogni atomo si trovano altri 12 o 8 atomi (i legami covalenti richiederebbero 12 o 8 elettroni nei gusci di valenza di ciascun atomo).

L'insieme delle proprietà dei metalli suggerisce una struttura in cui il solido cristallino sia costituito da cationi del metallo ottenuti dalla liberazione di elettroni dal guscio di valenza, oscillanti intorno ai nodi del reticolo cristallino, mentre gli elettroni liberati si muovono nell'intero reticolo comportandosi come una sorta di "gas elettronico" che permea l'intero cristallo ed è responsabile della stabilità della struttura cristallina

Modello del gas elettronico

Questo modello spiega qualitativamente gran parte delle proprietà fisiche dei metalli:

- l'alta **conducibilità elettrica** si spiega con il fatto che gli “elettroni liberi” contenuti nel cristallo possono spostarsi facilmente all'interno del reticolo verso potenziali più positivi quando viene applicato un gradiente di potenziale.
- la **lucentezza** si spiega considerando che la luce incidente sulla superficie del metallo fa oscillare alla sua stessa frequenza gli elettroni liberi presenti nel cristallo. Questi, come ogni carica elettrica oscillante, emettono a loro volta radiazioni della stessa frequenza: la superficie metallica restituisce radiazioni della stessa frequenza della luce incidente
- la **duttilità** e la **malleabilità** dei metalli si spiega considerando che gli elettroni liberi nel cristallo non sono costretti ad occupare zone spaziali definite (come nei solidi molecolari e covalenti). Di conseguenza gli strati reticolari costituiti dai cationi possono essere spostati l'uno rispetto all'altro senza implicare la rottura di legami: gli elettroni liberi, in costante e rapido movimento, si adattano istantaneamente alle nuove posizioni assunte dai cationi

L'interpretazione moderna del legame esistente nei metalli si avvale del modello dell'**orbitale molecolare**

Modello dell'orbitale molecolare (MO)

Come gli *orbitali atomici* sono soluzioni del trattamento quanto-meccanico degli atomi, gli *orbitali molecolari* sono soluzioni di equazioni d'onda di molecole.

La principale differenza sta nel fatto che il potenziale coulombiano risentito dall'elettrone in una molecola non è centrosimmetrico ma policentrico perché è definito da tutti i nuclei degli atomi presenti nella molecola

Il metodo più semplice per ottenere gli orbitali molecolari è il metodo LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*)

La descrizione del legame nella molecola H₂ usando il modello MO inizia assumendo che gli orbitali molecolari possono essere costruiti partendo dagli orbitali atomici 1s.

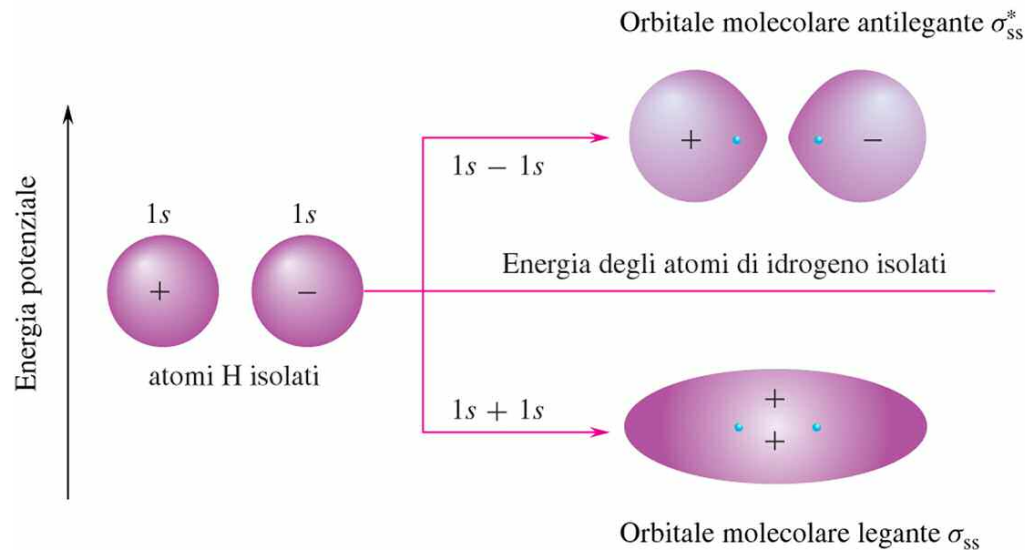
La combinazione lineare di due orbitali atomici genera due orbitali molecolari:

$$MO_1 = 1s_A + 1s_B$$

$$MO_2 = 1s_A - 1s_B$$

dove $1s_A$ e $1s_B$ rappresentano gli orbitali atomici 1s dei due atomi di H separati

La molecola di idrogeno secondo il metodo LCAO



La probabilità di trovare gli elettroni è centrata lungo la linea passante attraverso i due nuclei. Per MO_1 la maggiore probabilità di trovare gli elettroni è tra i nuclei.

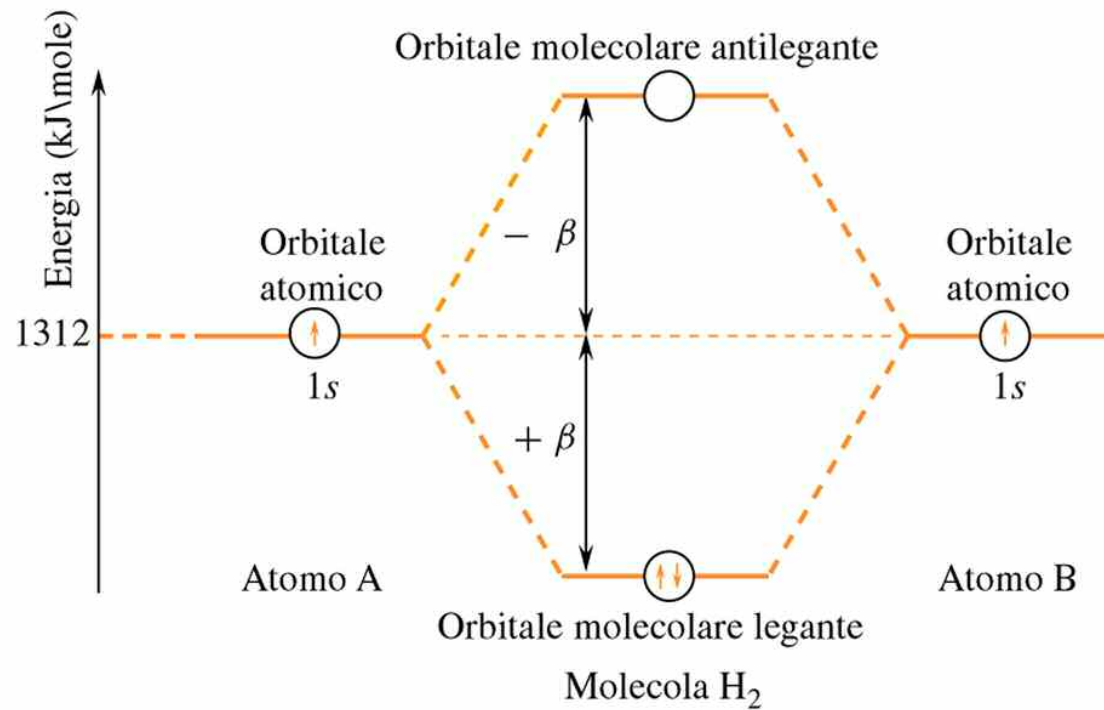
Per MO_2 la probabilità è centrata lungo l'asse molecolare ma esterna rispetto all'area fra i nuclei. In entrambi gli orbitali la densità elettronica ha simmetria cilindrica (orbitali molecolari di tipo sigma, σ)

MO_1 ha energia inferiore di quella degli orbitali $1s$ degli atomi di H separati (**orbitale molecolare di legame**);

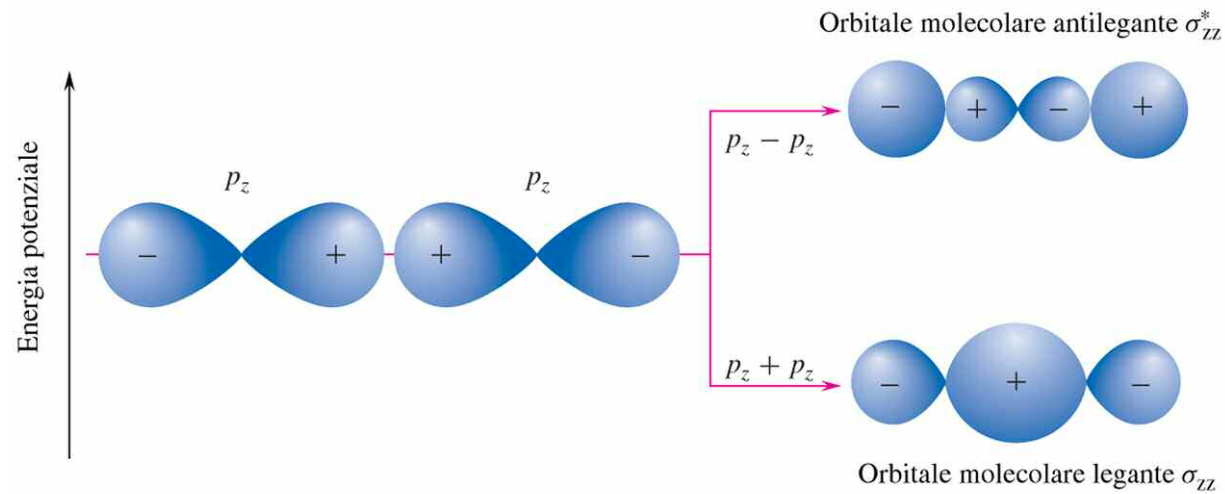
MO_2 ha energia superiore rispetto agli orbitali atomici degli atomi separati (**orbitale molecolare di antilegame**)

Livelli energetici nella molecola di H₂

Si può dimostrare che l'energia dell'orbitale molecolare di legame MO₁ è 216 kJ/mol (indicata con β) più bassa rispetto all'energia dell'orbitale 1s dell'atomo di idrogeno isolato. Il guadagno energetico nella formazione della molecola di H₂ è perciò 432 kJ/mol



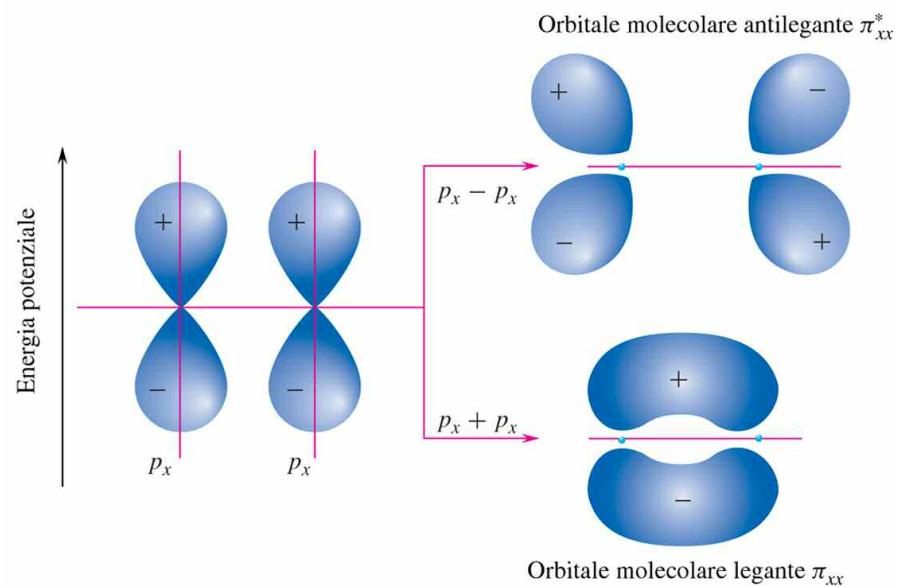
Orbitali molecolari di tipo σ e π



Gli orbitali molecolari di antilegame si indicano con un asterisco (*).

La combinazione lineare di orbitali di tipo p_z (z è l'asse internucleare) genera orbitali di tipo σ_{zz}

La combinazione lineare di orbitali p_x e p_y genera orbitali molecolari di simmetria π , di legame, e di antilegame π^*

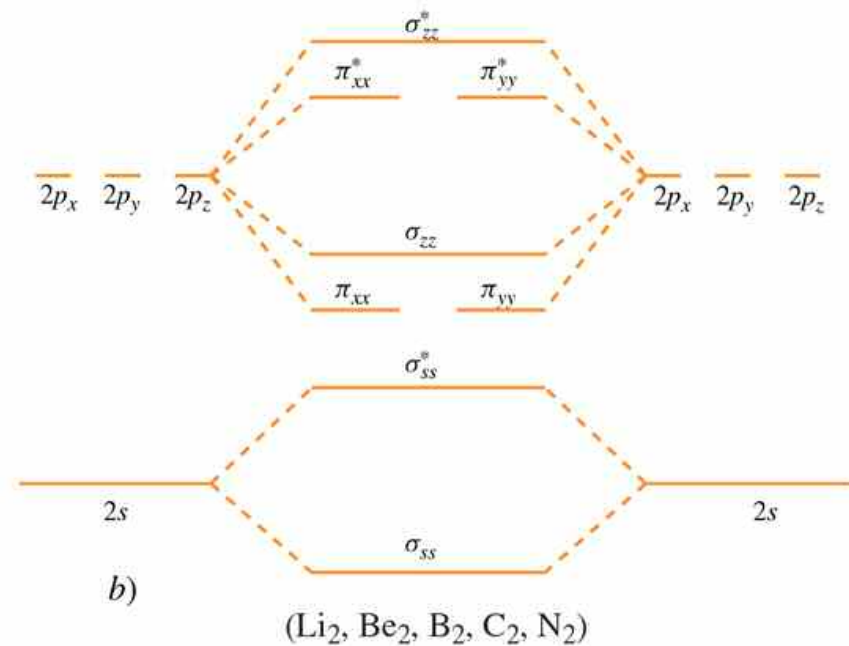


Principio di *Aufbau* per le molecole

Calcolati i livelli energetici delle molecole, questi vengono riempiti con gli elettroni, iniziando dagli orbitali a più bassa energia, ricordando che un orbitale non può ospitare più di 2 elettroni, con *spin* contrapposto (principio di *Pauli*)

Quando vengono occupati orbitali aventi la stessa energia (degeneri) gli elettroni si distribuiscono sul maggior numero possibile di orbitali, con *spin* parallelo (regola di *Hund*)

Per molecole biatomiche omonucleari quali Li_2 , Be_2 , B_2 , C_2 e N_2 la distribuzione dei livelli energetici degli orbitali molecolari è mostrata a lato:



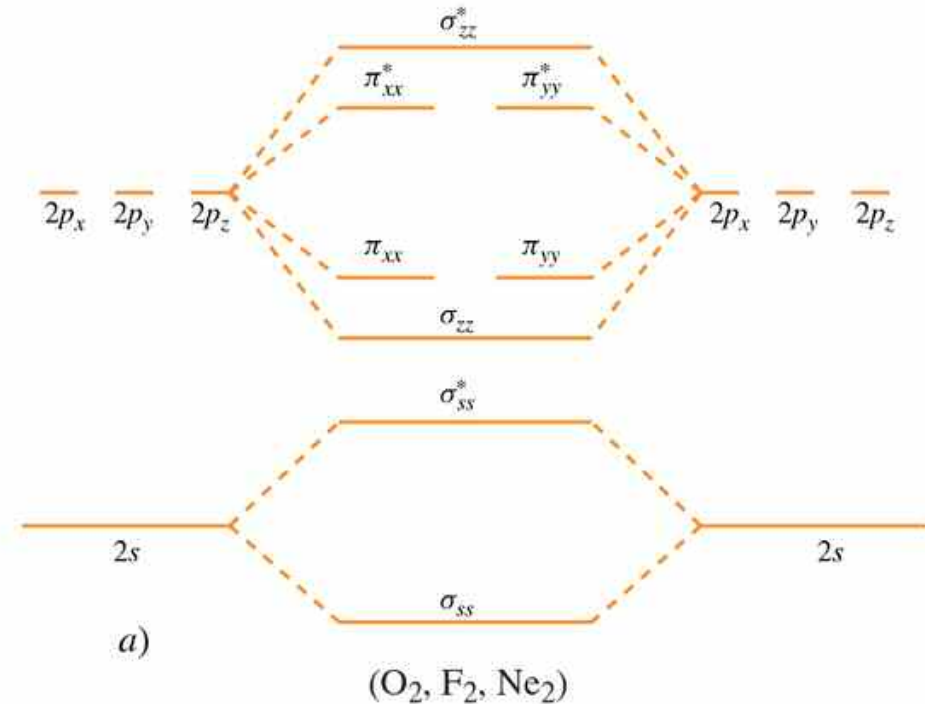
Livelli energetici degli orbitali molecolari di molecole biatomiche

La differenza di energia fra gli orbitali $2p$ e $2s$ aumenta passando dal Li al F

Quando la differenza di energia $2p-2s$ è grande, l'orbitale σ_{zz} è più stabile degli orbitali π_{yy} e π_{xx}

Questo andamento delle energie relative degli orbitali molecolari si osserva per le molecole O_2 , F_2 e Ne_2

L'ossigeno ha configurazione elettronica $2s^2 2p^4$.



Nella molecola di O_2 la configurazione elettronica è:



La molecola è paramagnetica anche se ha un numero pari di elettroni

Si può facilmente vedere che nella molecola Ne_2 l'ordine di legame zero (il n° di elettroni negli orbitali di legame è uguale al n° di elettroni negli orbitali di antilegame): questa molecola non è mai stata osservata