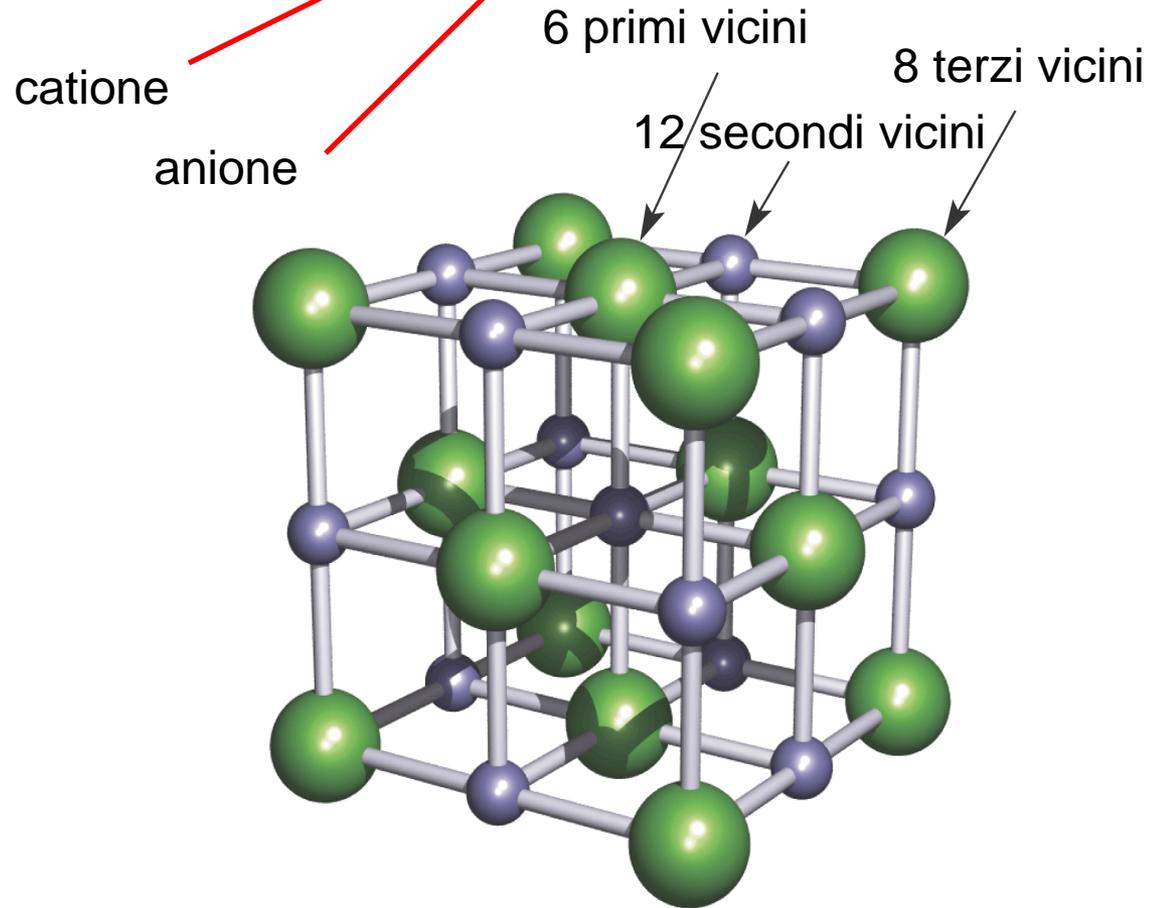
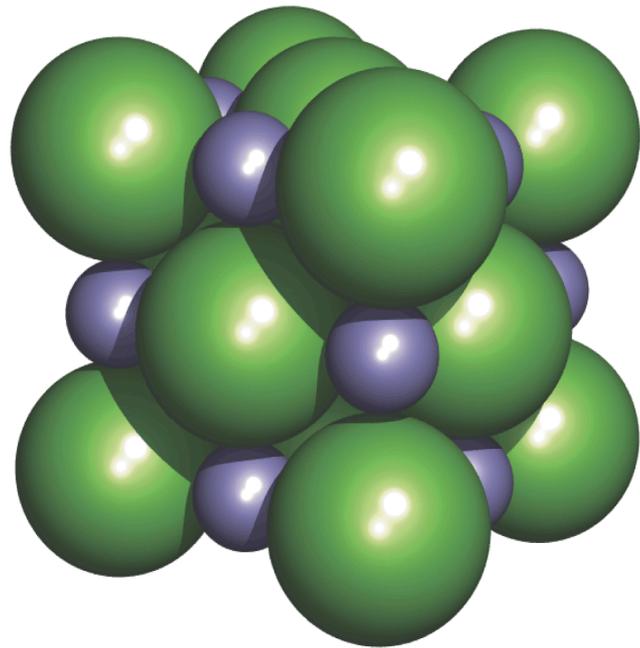
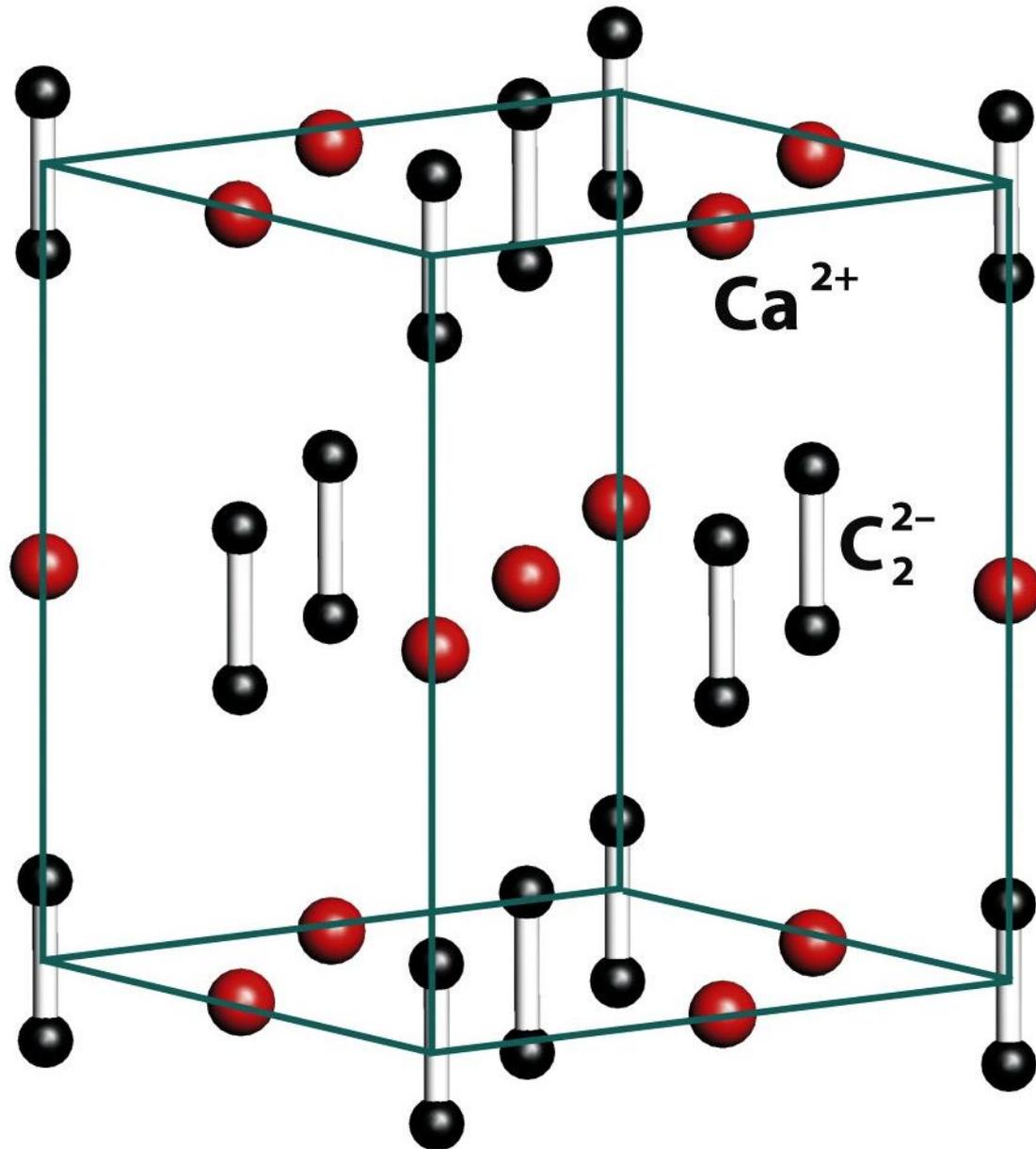


Fasi binarie AX: struttura del **salgemma** coordinazione-(6,6)

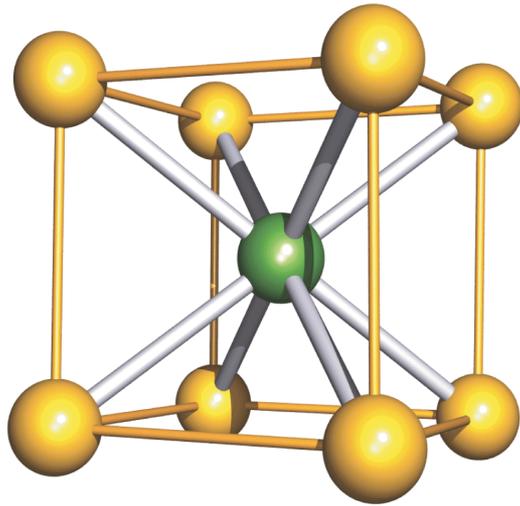


Reticolo ccp dei Cl^- , Na^+ in tutti i siti ottaedrici, $Z = 4$

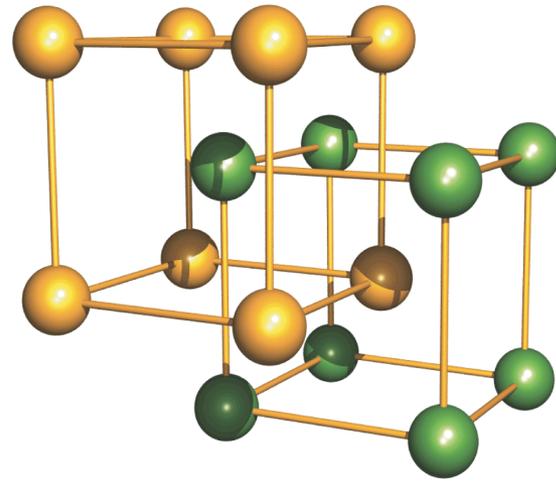
Struttura del salgemma in CaC_2



Fasi binarie AX: struttura del **cloruro di cesio** coordinazione-(8,8)



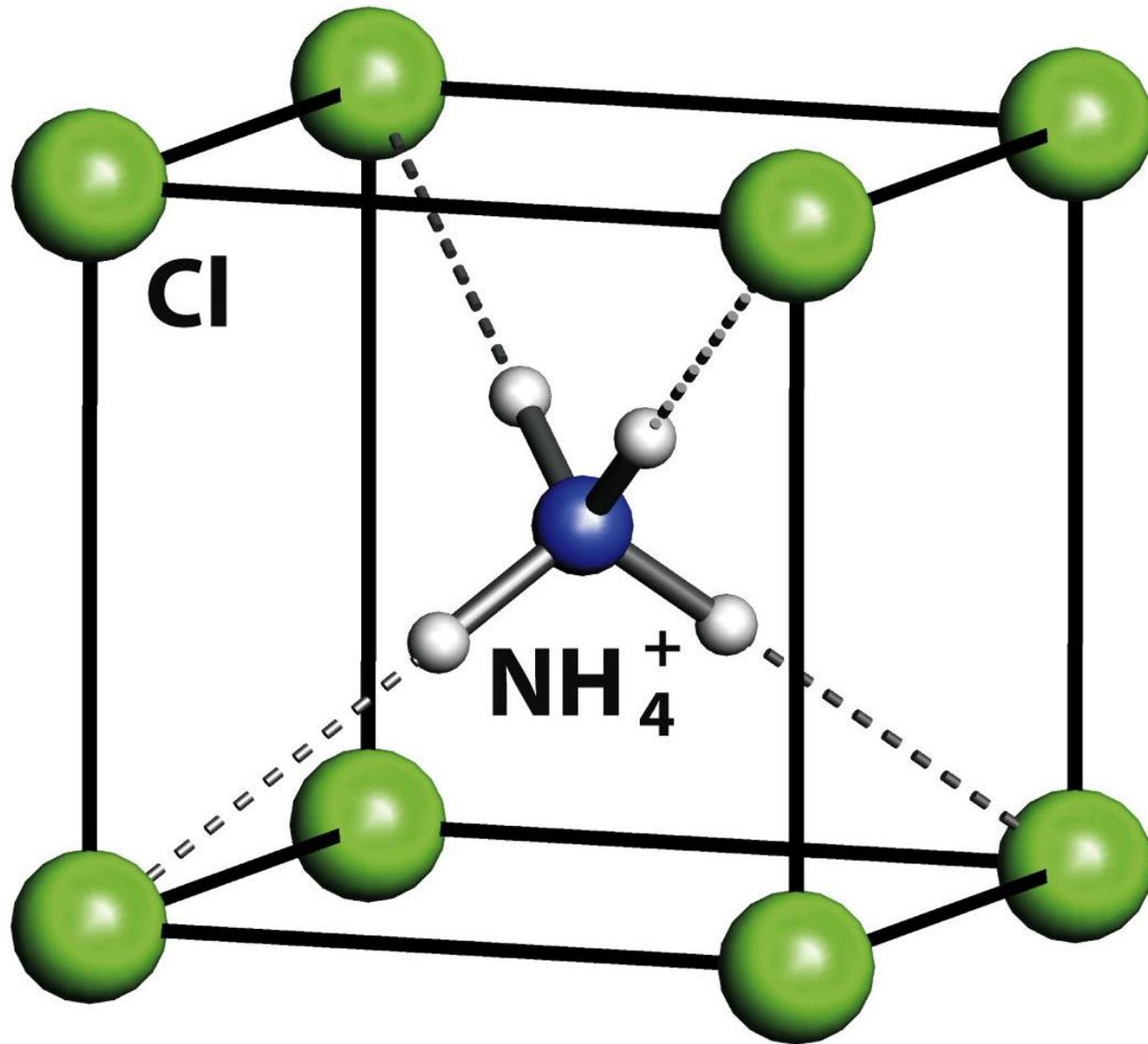
(a)



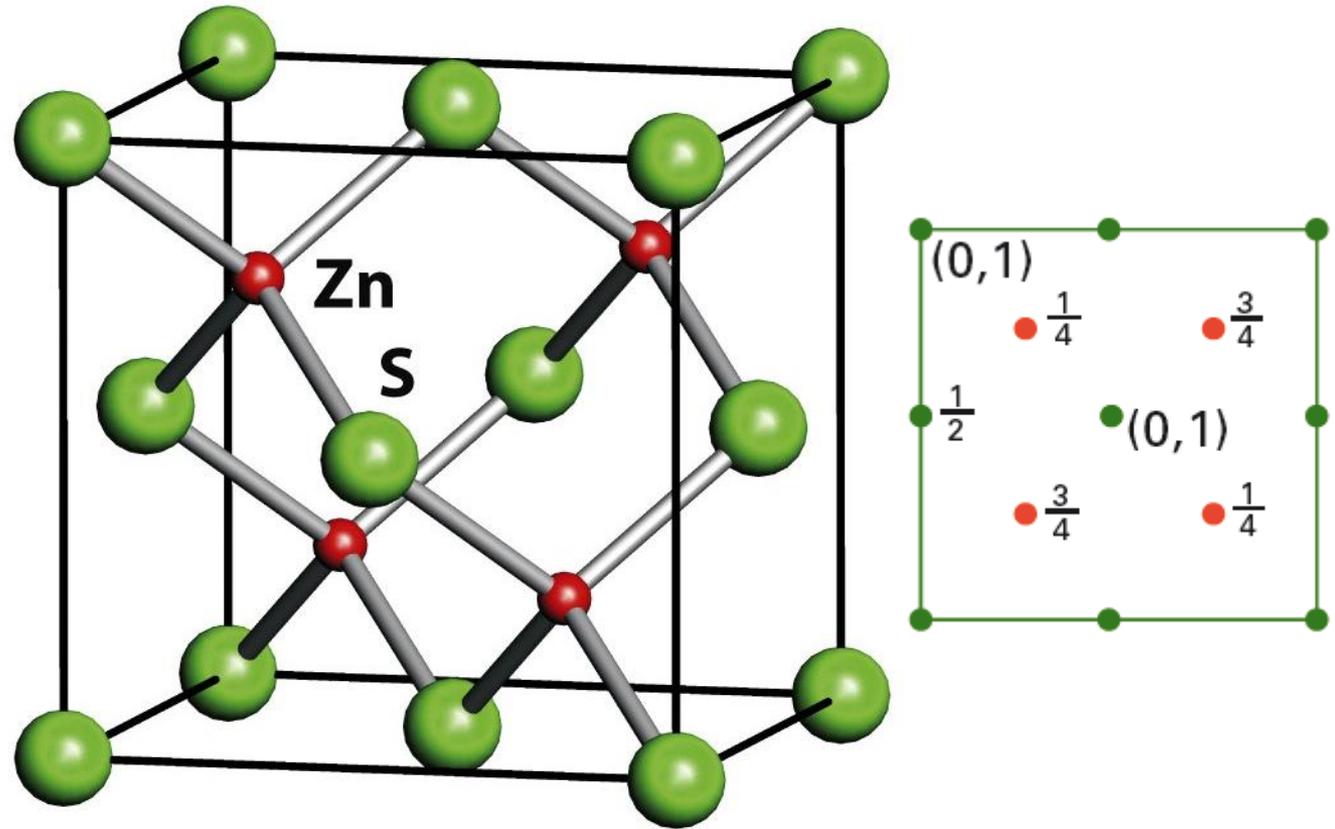
(b)

Per ioni con raggi simili, $Z = 1$

Struttura del cloruro di cesio in NH_4Cl

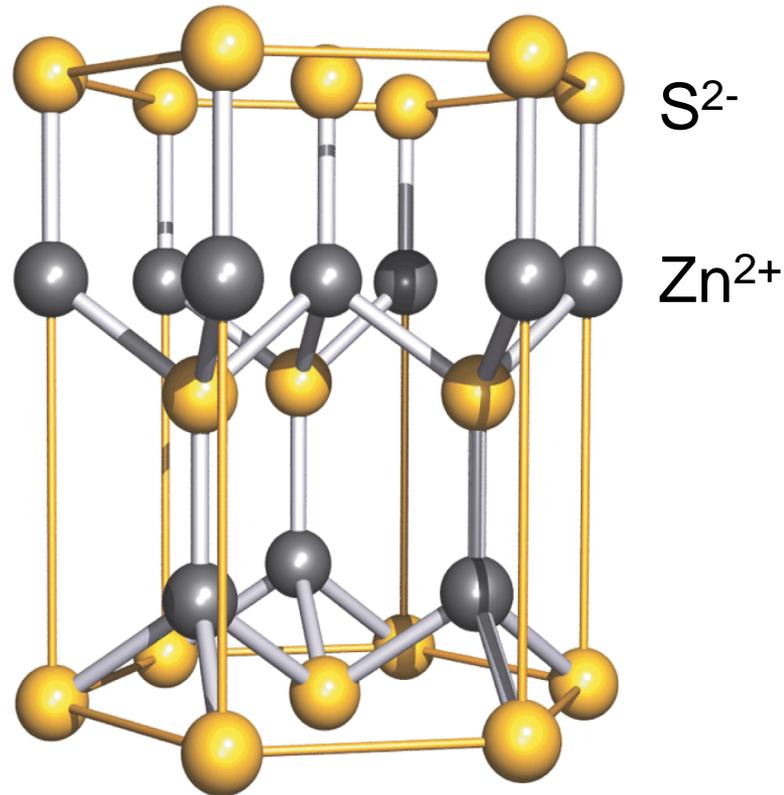


Fasi binarie AX: struttura della **sfalerite** (ZnS) coordinazione-(4,4)



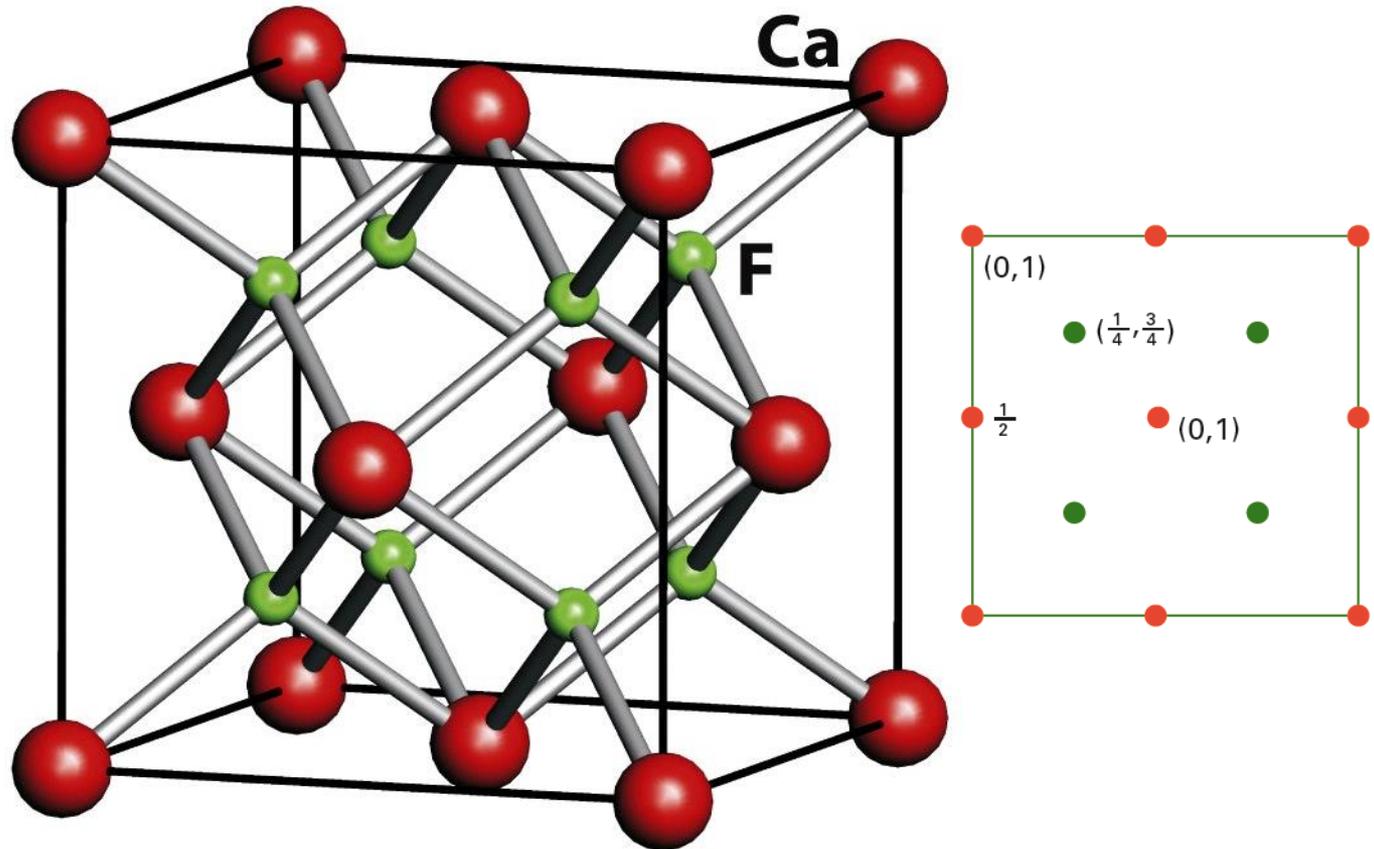
Reticolo ccp degli anioni, cationi in metà dei siti tetraedrici, $Z = 4$

Fasi binarie AX: struttura della **wurtzite** (ZnS) coordinazione-(4,4)



Reticolo hcp degli anioni, cationi in metà dei siti tetraedrici

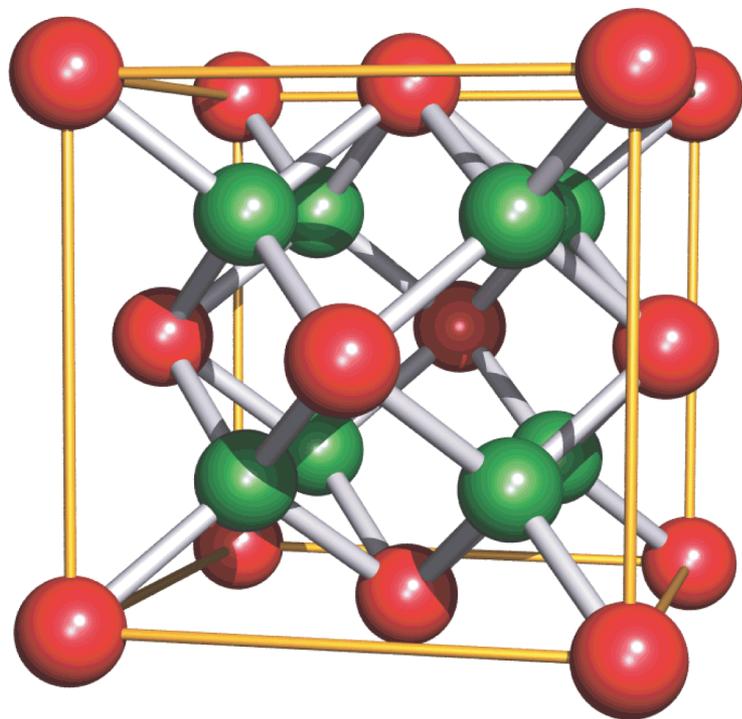
Fasi binarie AX_2 : struttura della **fluorite** (CaF_2) coordinazione-(8,4)



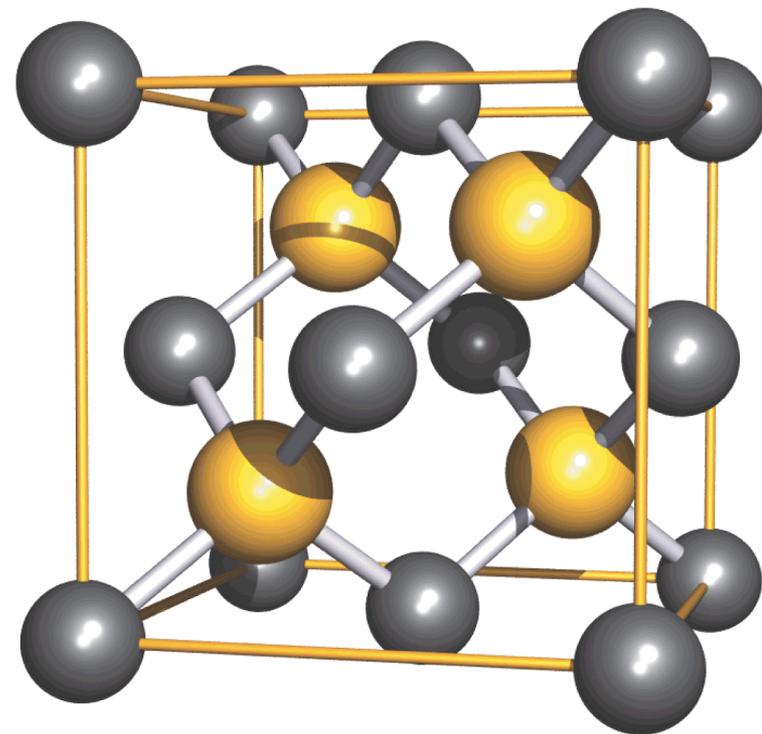
Reticolo ccp dei cationi, anioni in tutti i siti tetraedrici

Struttura della **antifluorite**, e.g. Li_2O , coordinazione-(4,8)

Strutture della fluorite e della blenda di zinco a confronto



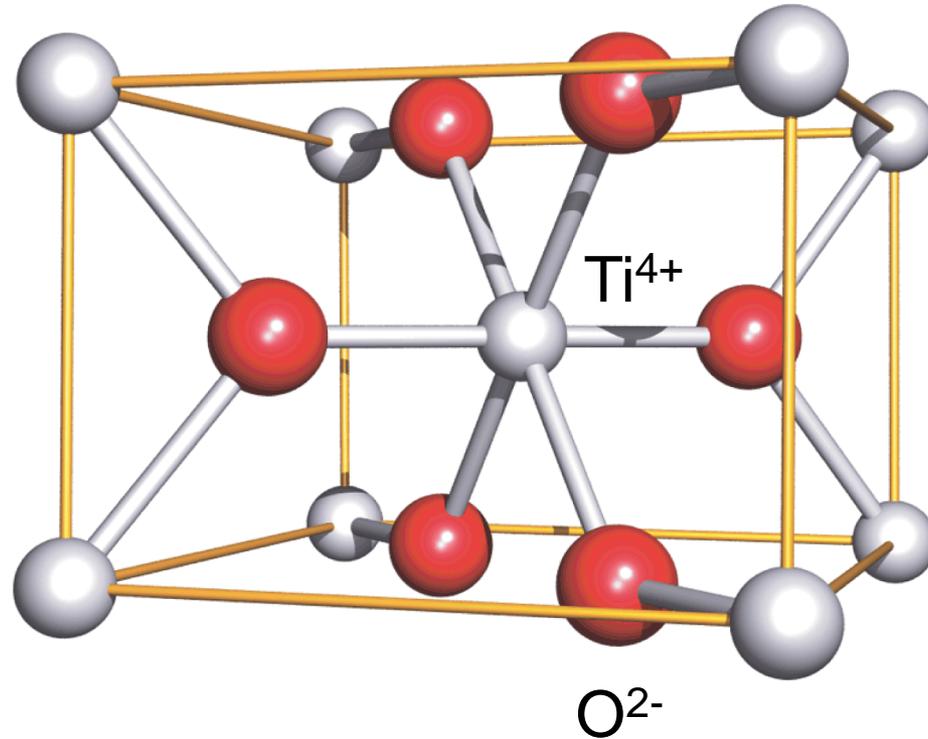
(a)



(b)

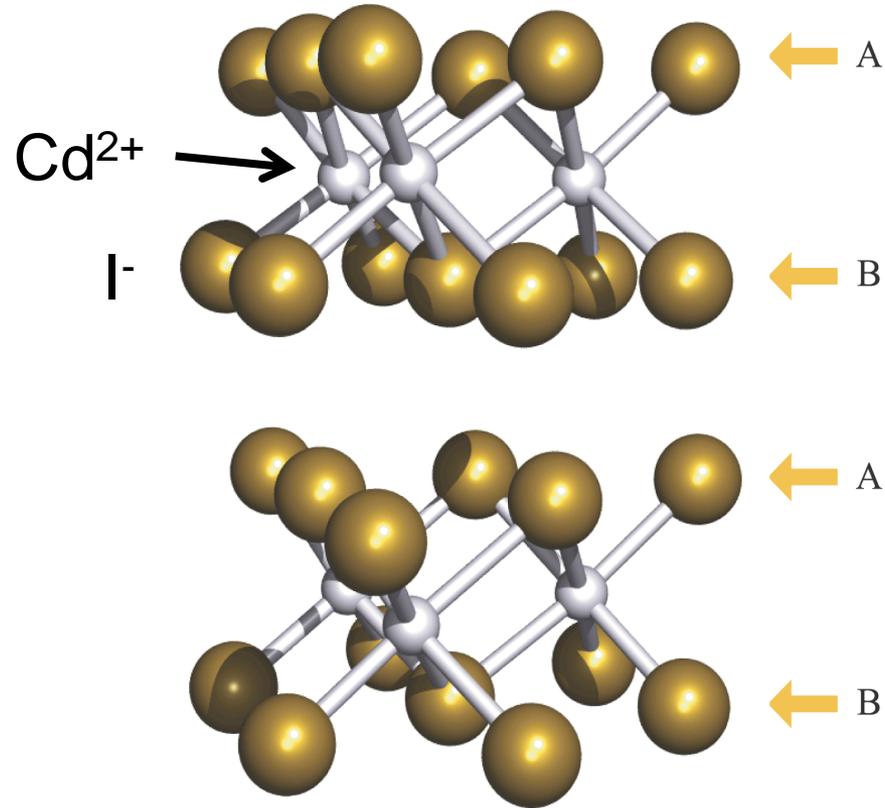


Fasi binarie AX_2 : struttura del **rutilo** (TiO_2)
coordinazione-(6,3)



Reticolo hcp degli anioni, cationi in metà dei siti ottaedrici

Fasi binarie AX_2 : struttura a strati del CdI_2 coordinazione-(6,3)



Reticolo hcp degli anioni, cationi in metà dei siti ottaedrici

Relazione fra struttura dei solidi ionici e riempimento degli interstizi

| Close-packing type | Hole filling | Structure type (exemplar) |
|--------------------|------------------|---|
| Cubic (ccp) | All octahedral | Rock salt (NaCl) |
| | All tetrahedral | Fluorite (CaF ₂) |
| | Half tetrahedral | Sphalerite (ZnS) |
| Hexagonal (hcp) | All octahedral | Nickel arsenide (NiAs); with some distortion from perfect hcp |
| | Half octahedral | Rutile (TiO ₂); with some distortion from perfect hcp |
| | All tetrahedral | No structure exists: tetrahedral holes share faces |
| | Half tetrahedral | Wurtzite (ZnS) |

Relazione fra tipo di struttura e rapporto dei raggi

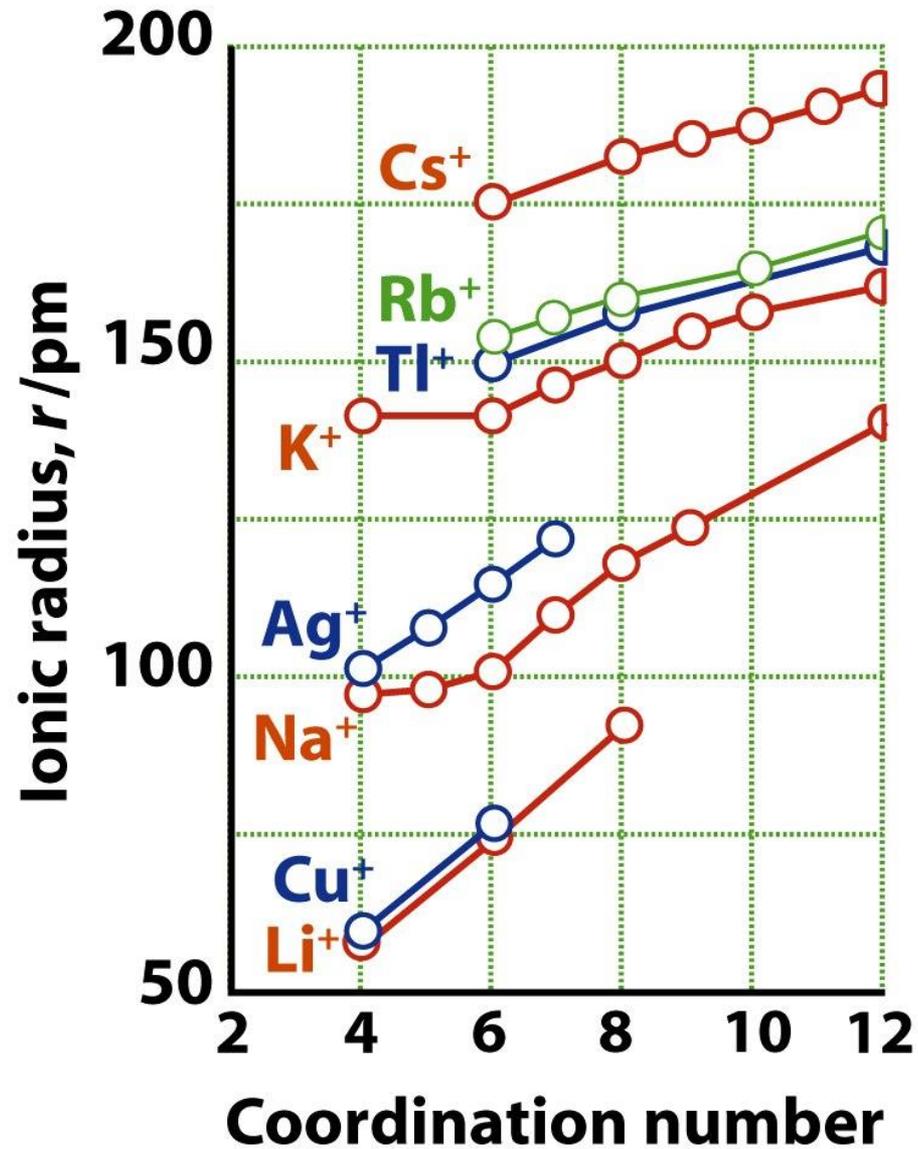
$$\gamma = \frac{r_{\text{small}}}{r_{\text{large}}}$$

| Rapporto dei raggi (γ) | NC per stechiometrie 1:1 e 1:2 | Tipo di struttura binaria AB | Tipo di struttura binaria AB ₂ |
|---------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|--|
| 1 | 12 | Nessuna conosciuta | Nessuna conosciuta |
| 0,732–1 | 8:8 e 8:4 | CsCl | CaF ₂ |
| 0,414–0,732 | 6:6 e 6:3 | NaCl (ccp), NiAs (hcp) | TiO ₂ |
| 0,225–0,414 | 4:4 | ZnS (ccp e hcp) | |

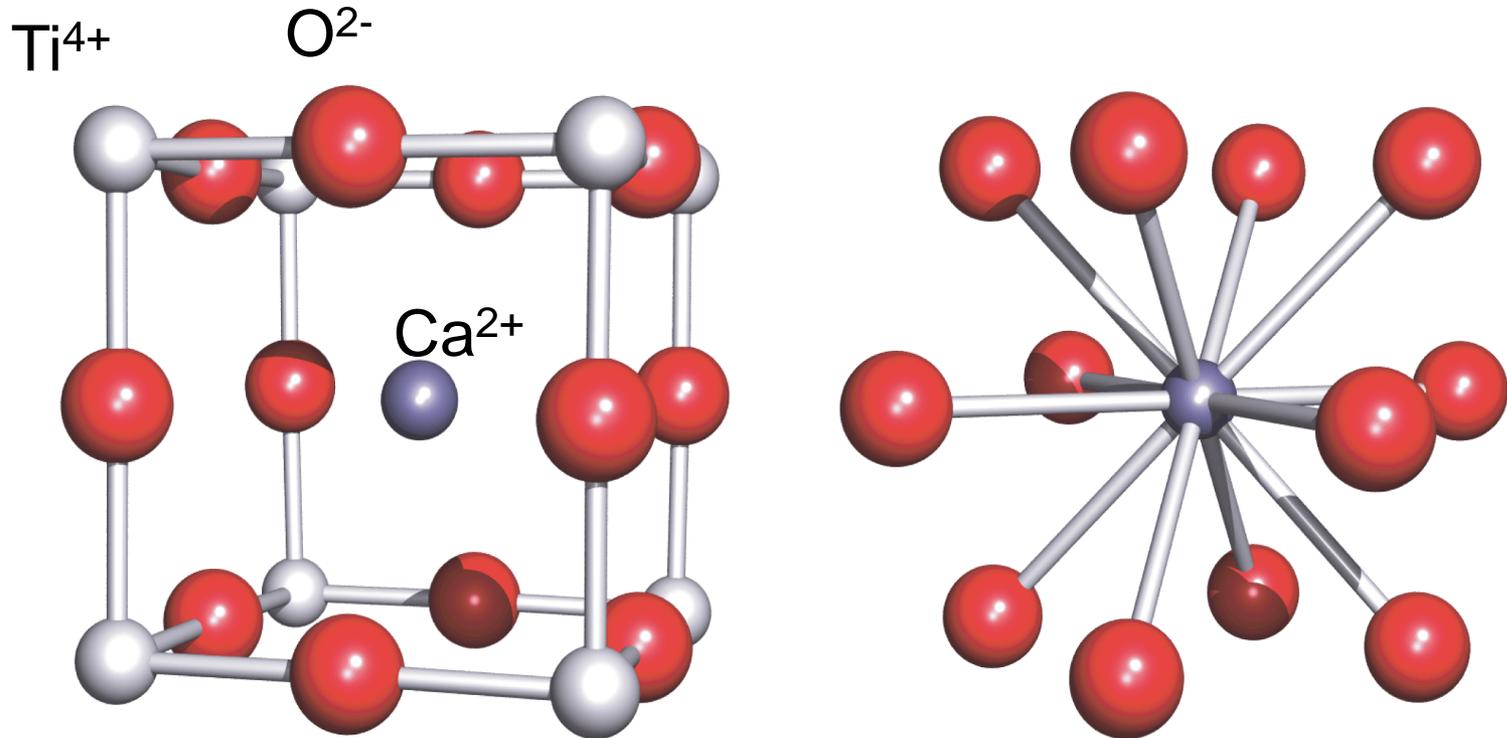
NC sta per numero di coordinazione.

$$r(\text{Tl}^+) = 159 \text{ pm}, r(\text{Cl}^-) = 181 \text{ pm} \quad \gamma = 0.88$$

Raggi ionici e numero di coordinazione



Fasi ternarie ABX_3 : struttura della **perovskite** $CaTiO_3$

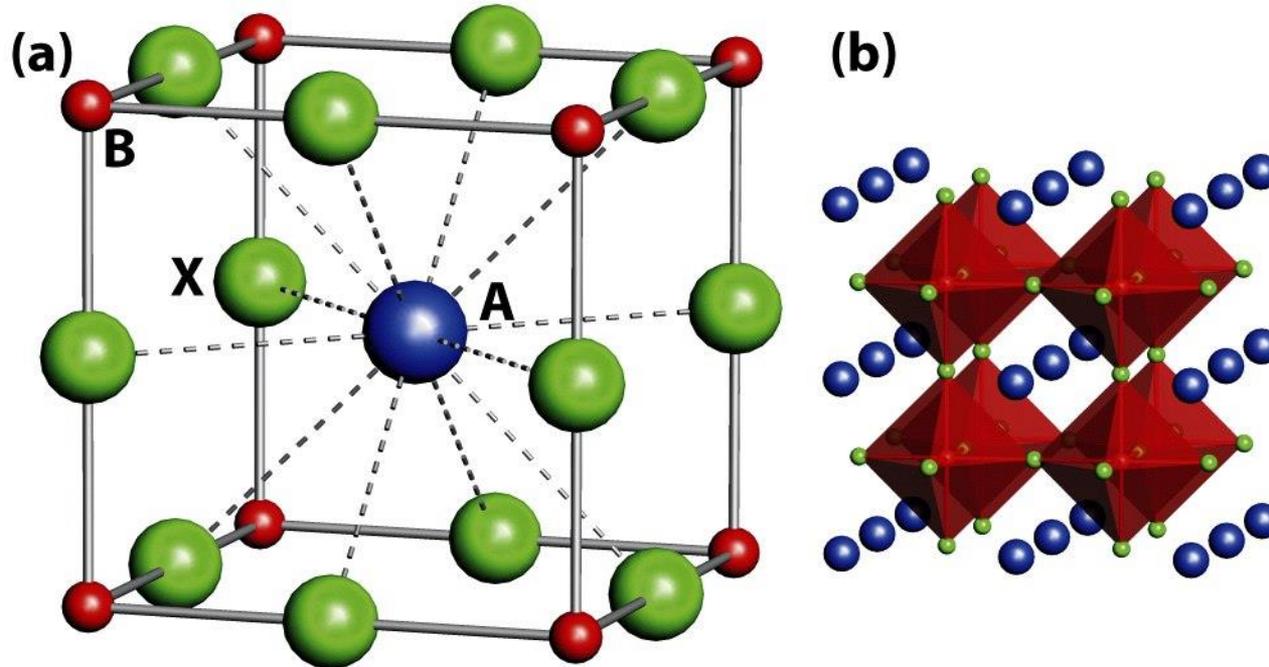


Lo ione Ca^{2+} (A) è circondato da 12 O^{2-} (X)

Lo ione Ti^{4+} (B) è circondato da 6 O^{2-} (X)

Reticolo ccp ioni A + X, B negli interstizi ottaedrici definiti da sei X

Fasi ternarie ABX_3 : struttura della **perovskite** $CaTiO_3$

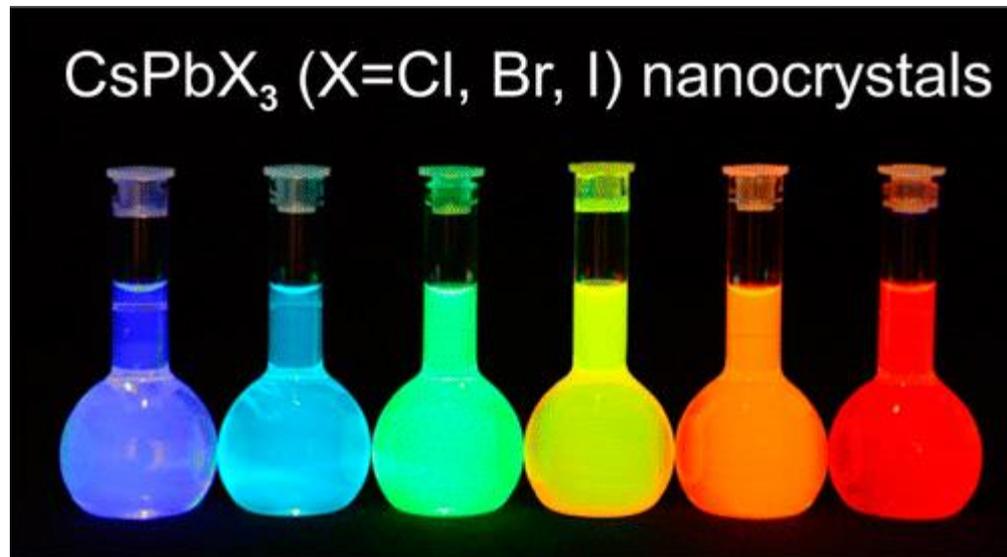


Coordinazione ottaedrica di B (Ti⁴⁺)

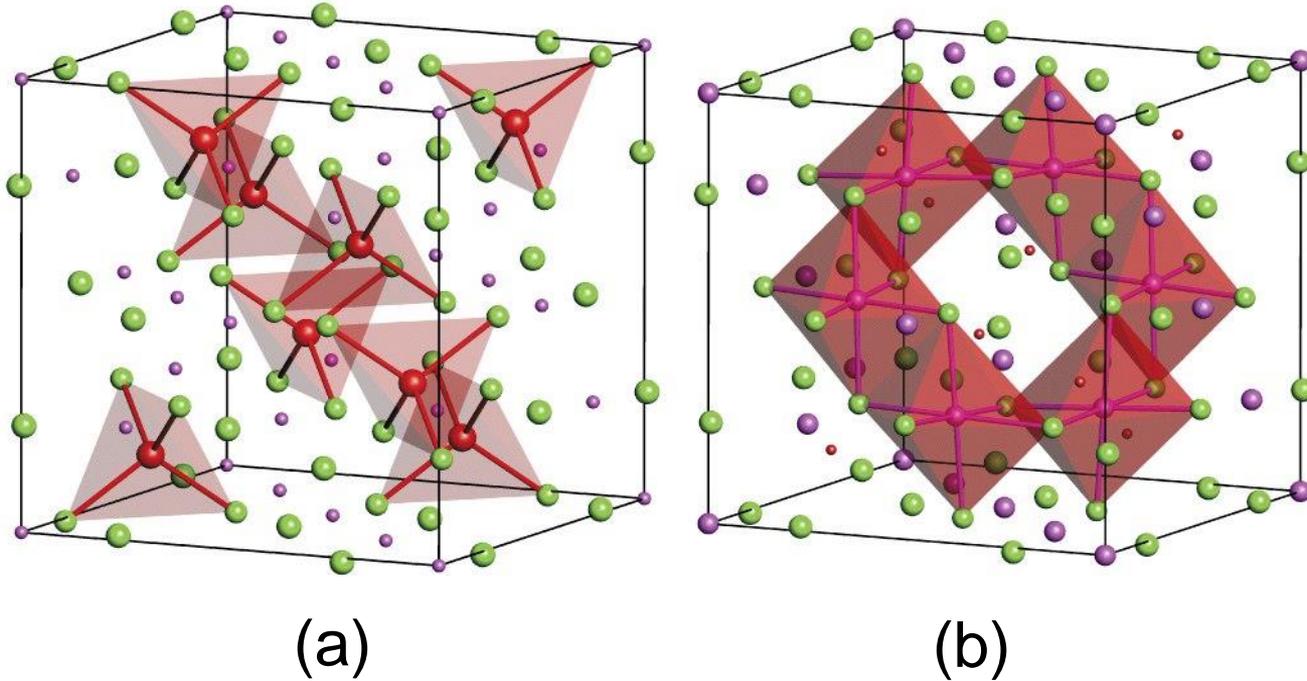
$$r_A > 110 \text{ pm}, r_B < 100 \text{ pm}$$

Applicazioni di perovskiti

| Mixed metal oxide | Properties of the material | Electronic applications |
|----------------------------------|---|--|
| BaTiO ₃ | Dielectric | Sensors; dielectric amplifiers; memory devices |
| Pb(Zr,Ti)O ₃ | Dielectric; pyroelectric; piezoelectric | Memory devices; acoustic devices |
| La-doped Pb(Zr,Ti)O ₃ | Electrooptic | Optical memory displays |
| LiNbO ₃ | Piezoelectric; electrooptic | Optical memory displays; acoustic devices; wave guides; lasers; holography |
| K(Ta,Nb)O ₃ | Pyroelectric; electrooptic | Pyrodetector; wave guides; frequency doubling |



Fasi ternarie AB_2X_4 : struttura dello **spinello** $MgAl_2O_4$ (e.g. $NiCr_2O_4$, $ZnFe_2O_4$, Fe_3O_4 , Mn_3O_4)



Reticolo ccp di ioni O^{2-}

I cationi A occupano 1/8 dei siti tetraedrici (a)

I cationi B occupano 1/2 dei siti ottaedrici (b)

Spinelli inversi: $B[AB]O_4$

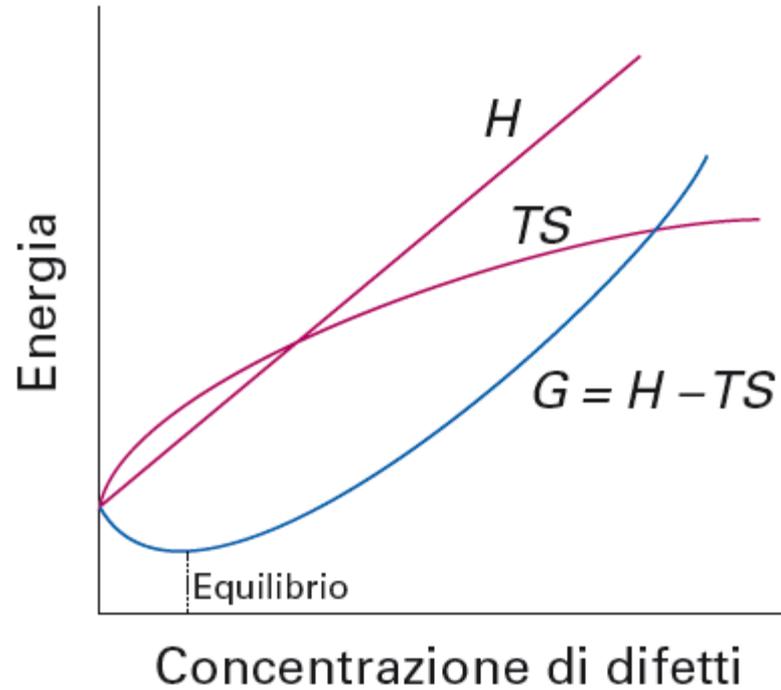
Composti ionici non-stoichiometrici: composizione variabile, stessa struttura

| Blocco d | | Blocco f | |
|------------------|---------------|------------------|------------------------------|
| <i>Idruri</i> | | | |
| TiH _x | 1–2 | | Tipo fluorite Esagonale |
| ZrH _x | 1,5–1,6 | GdH _x | 1,9–2,3 2,85–3,0 |
| HfH _x | 1,7–1,8 | ErH _x | 1,95–2,31 2,82–3,0 |
| NbH _x | 0,64–1,0 | LuH _x | 1,85–2,23 1,74–3,0 |
| <i>Ossidi</i> | | | |
| | Tipo salgemma | Tipo rutilo | |
| TiO _x | 0,7–1,25 | 1,9–2,0 | |
| VO _x | 0,9–1,20 | 1,8–2,0 | |
| NbO _x | 0,9–1,04 | | |
| <i>Solfuri</i> | | | |
| ZrS _x | 0,9–1,0 | | |
| YS _x | 0,9–1,0 | | |

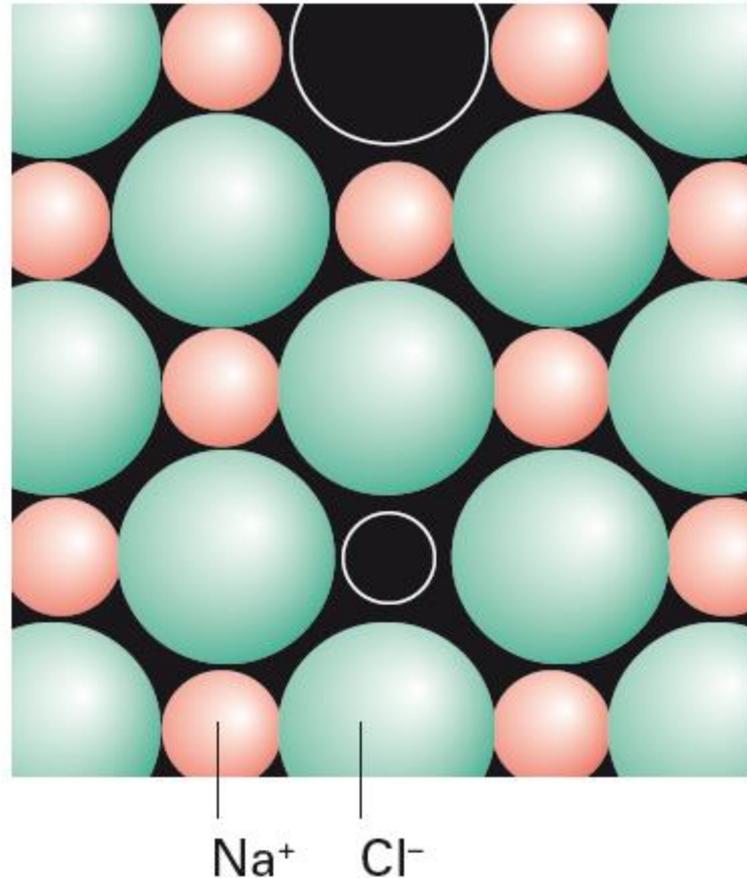
* Espresso come l'intervallo di valori che x può assumere.

Soluzioni solide ioniche
(La_{1-x}Sr_x)FeO₃ per 0 ≤ x ≤ 1

Difetti nei reticoli cristallini

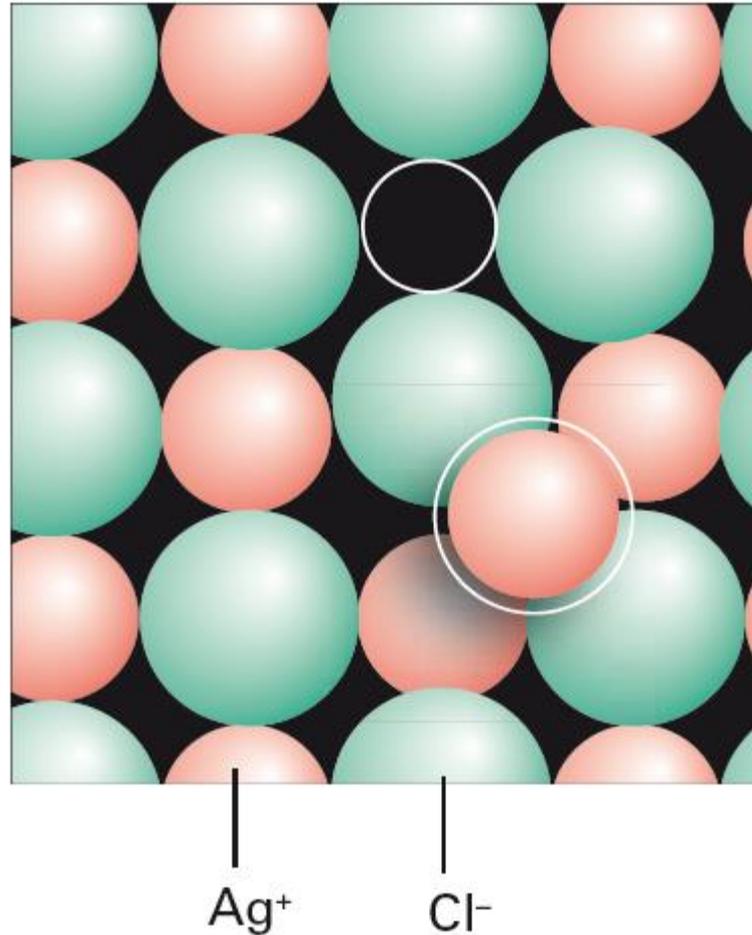


Difetti puntuali **intrinseci**: difetti di Schottky



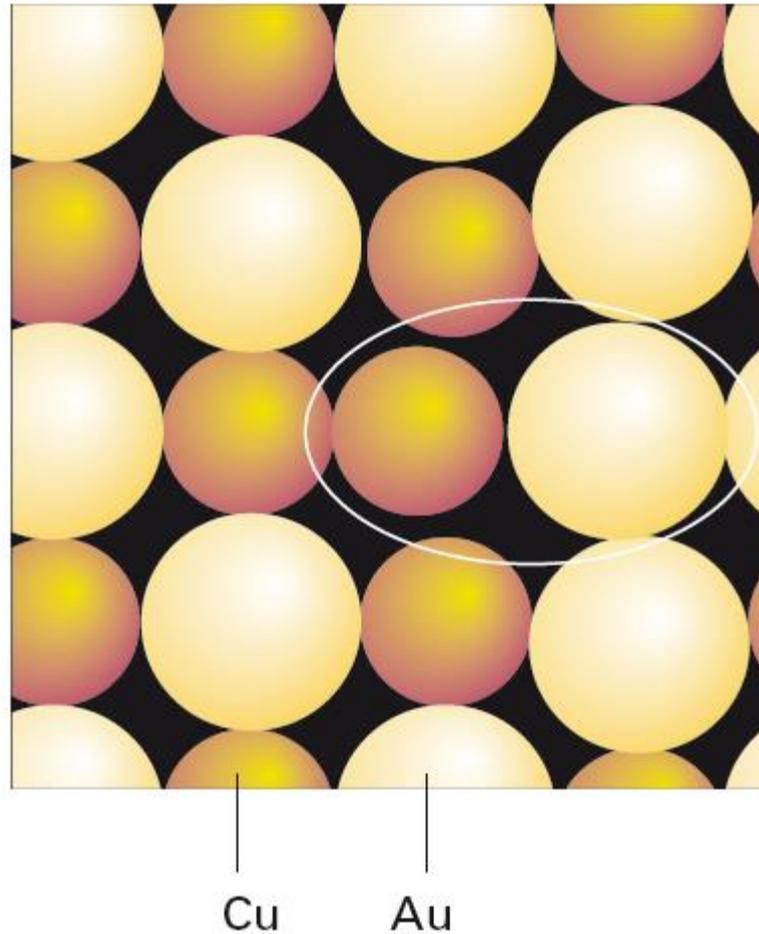
Favoriti da numeri di coordinazione elevati (metalli, ossidi
e.g. MgO)

Difetti puntuali **intrinseci**: difetti di Frenkel



Favoriti da numeri di coordinazione bassi e carattere covalente
(e.g. ZnS)

Difetti puntuali **intrinseci**: difetti di scambio

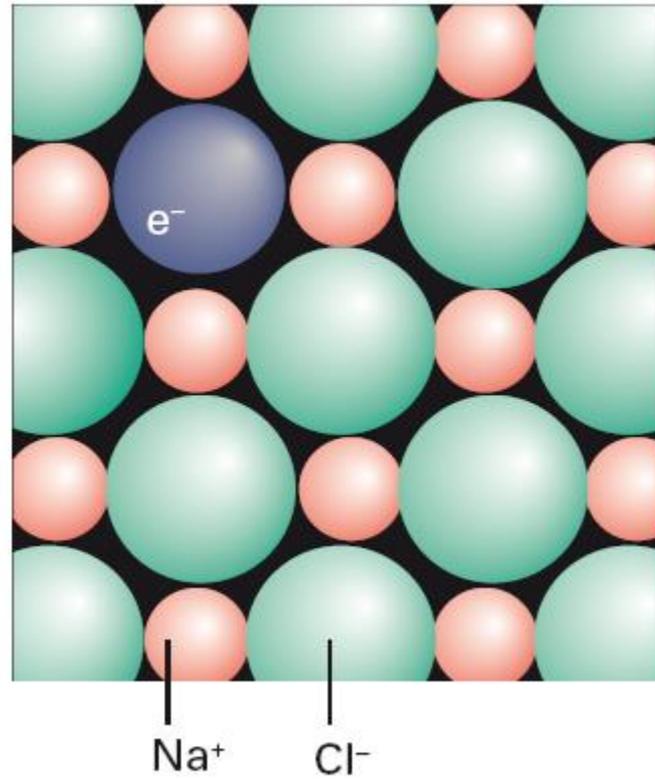


Comune nelle leghe metalliche e composti ionici ternari

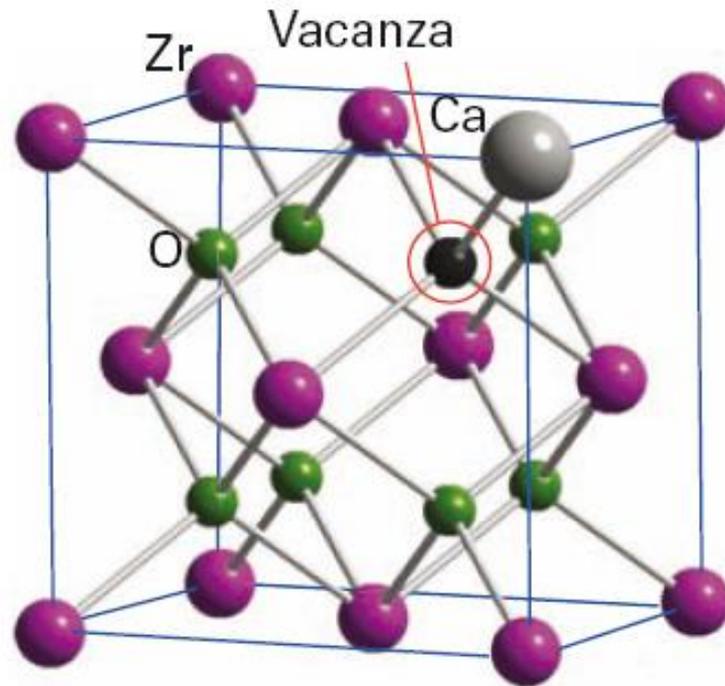
Difetti puntuali **estrinseci**: drogaggio

| Minerale o pietra preziosa | Colore | Formula del composto di partenza | Drogante o difetto responsabile del colore |
|----------------------------|-----------------------------------|--|---|
| Rubino | Rosso | Al_2O_3 | Ioni Cr^{3+} che sostituiscono Al^{3+} in siti ottaedrici 0.2% Cr^{3+} |
| Smeraldo | Verde | $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$ | Ioni Cr^{3+} che sostituiscono Al^{3+} in siti ottaedrici |
| Tormalina | Verde o rosa | $\text{Na}_3\text{Li}_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3(\text{SiO}_3)_6\text{F}_4$ | Ioni Cr^{3+} or Mn^{2+} che sostituiscono rispettivamente Li^+ e Al^{3+} in siti ottaedrici |
| Granato | Rosso | $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ | Ioni Fe^{2+} che sostituiscono Mg^{2+} in siti con coordinazione 8 |
| Olivina | Giallo-verde | Mg_2SiO_4 | Ioni Fe^{2+} che sostituiscono Mg^{2+} in siti con coordinazione 6 |
| Zaffiro | Blu | Al_2O_3 | Trasferimento elettronico tra ioni Fe^{2+} e Ti^{4+} che sostituiscono ioni Al^{3+} in siti ottaedrici adiacenti |
| Diamante | Incolore, debolmente blu o giallo | C | Centri-colore dovuti alla presenza di N |
| Ametista | Viola | SiO_2 | Centro-colore basato su $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ |
| Fluorite | Viola | CaF_2 | Centro-colore basato sulla presenza di elettroni intrappolati |

Difetti puntuali **estrinseci**: centri colore (centri-F)

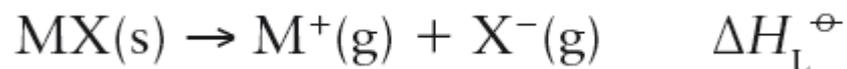


Difetti puntuali **estrinseci**: sostituzioni



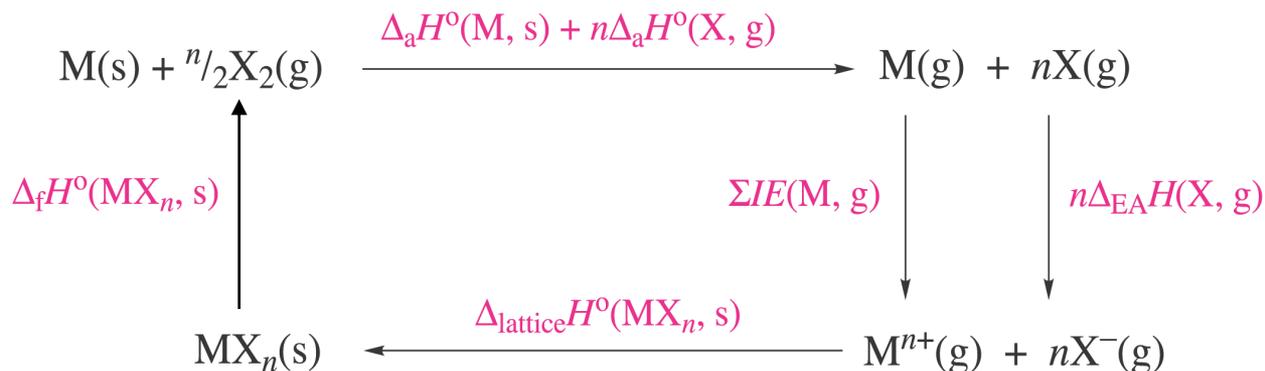
Ca²⁺ al posto di Zr⁴⁺ in ZrO₂

Entalpie reticolari per composti ionici semplici



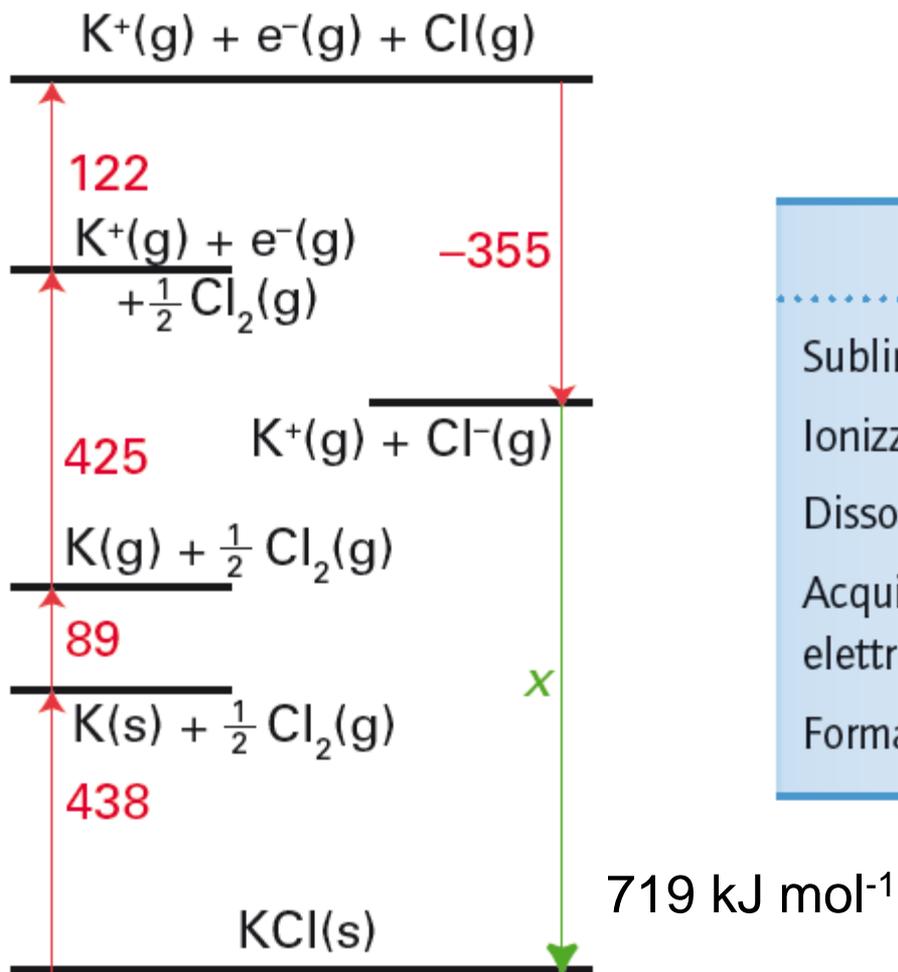
| Composto | Tipo di struttura | $\Delta H_L^{\text{exp}} / (\text{kJmol}^{-1})$ | Composto | Tipo di struttura | $\Delta H_L^{\text{exp}} / \text{kJmol}^{-1}$ |
|------------------|-------------------|---|-------------------|-------------------|---|
| LiF | Salgemma | 1030 | SrCl ₂ | Fluorite | 2125 |
| LiI | Salgemma | 757 | LiH | Salgemma | 858 |
| NaF | Salgemma | 923 | NaH | Salgemma | 782 |
| NaCl | Salgemma | 786 | KH | Salgemma | 699 |
| NaBr | Salgemma | 747 | RbH | Salgemma | 674 |
| NaI | Salgemma | 704 | CsH | Salgemma | 648 |
| KCl | Salgemma | 719 | BeO | Wurtzite | 4293 |
| KI | Salgemma | 659 | MgO | Salgemma | 3795 |
| CsF | Salgemma | 744 | CaO | Salgemma | 3414 |
| CsCl | Cloruro di cesio | 657 | SrO | Salgemma | 3217 |
| CsBr | Cloruro di cesio | 632 | BaO | Salgemma | 3029 |
| CsI | Cloruro di cesio | 600 | Li ₂ O | Antifluorite | 2799 |
| MgF ₂ | Rutilo | 2922 | TiO ₂ | Rutilo | 12150 |
| CaF ₂ | Fluorite | 2597 | CeO ₂ | Fluorite | 9627 |

Ciclo di Born-Haber per la formazione di MX_n



- $\Delta_a H^\circ(\text{M, s})$ = Enthalpy of atomization of metal M
- $\Delta_a H^\circ(\text{X, g})$ = Enthalpy of atomization of X
- $\Sigma IE(\text{M, g})$ = Sum of the ionization energies for the processes $\text{M(g)} \rightarrow \text{M}^+(\text{g}) \rightarrow \text{M}^{2+}(\text{g}) \dots \rightarrow \text{M}^{n+}(\text{g})$
- $\Delta_{\text{EA}} H(\text{X, g})$ = Enthalpy change associated with the attachment of an electron
- $\Delta_f H^\circ(\text{MX}_n, \text{s})$ = Standard enthalpy of formation
- $\Delta_{\text{lattice}} H^\circ(\text{MX}_n, \text{s})$ = Lattice enthalpy change (see text)

Ciclo di Born-Haber per KCl



| | $\Delta H^\ominus / (\text{kJ mol}^{-1})$ |
|--|---|
| Sublimazione di K(s) | +89 |
| Ionizzazione di K(g) | +425 |
| Dissociazione di $Cl_2(g)$ | +244 |
| Acquisizione di un elettrone da parte di Cl(g) | -355 |
| Formazione di KCl(s) | -438 |

Equazione di Born-Mayer per il calcolo dell'entalpia reticolare e costanti di Madelung

$$\Delta H_L^\ominus = \frac{N_A |Z_A Z_B| e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \left(1 - \frac{d^*}{d} \right) A$$

$$d^* = 34.5 \text{ pm}$$

| Tipo di struttura | A |
|-------------------|-------|
| Cloruro di cesio | 1,763 |
| Fluorite | 2,519 |
| Salgemma | 1,748 |
| Rutilo | 2,408 |
| Sfalerite | 1,638 |
| Wurtzite | 1,641 |

A aumenta con il numero di coordinazione

| Composto | Tipo di struttura | $\Delta H_L^{\text{exp}} / (\text{kJmol}^{-1})$ | Composto | Tipo di struttura | $\Delta H_L^{\text{exp}} / \text{kJmol}^{-1}$ |
|------------------|-------------------|---|-------------------|-------------------|---|
| LiF | Salgemma | 1030 | SrCl ₂ | Fluorite | 2125 |
| LiI | Salgemma | 757 | LiH | Salgemma | 858 |
| NaF | Salgemma | 923 | NaH | Salgemma | 782 |
| NaCl | Salgemma | 786 | KH | Salgemma | 699 |
| NaBr | Salgemma | 747 | RbH | Salgemma | 674 |
| NaI | Salgemma | 704 | CsH | Salgemma | 648 |
| KCl | Salgemma | 719 | BeO | Wurtzite | 4293 |
| KI | Salgemma | 659 | MgO | Salgemma | 3795 |
| CsF | Salgemma | 744 | CaO | Salgemma | 3414 |
| CsCl | Cloruro di cesio | 657 | SrO | Salgemma | 3217 |
| CsBr | Cloruro di cesio | 632 | BaO | Salgemma | 3029 |
| CsI | Cloruro di cesio | 600 | Li ₂ O | Antifluorite | 2799 |
| MgF ₂ | Rutilo | 2922 | TiO ₂ | Rutilo | 12150 |
| CaF ₂ | Fluorite | 2597 | CeO ₂ | Fluorite | 9627 |

Table 3.9 Comparison of experimental and theoretical lattice enthalpies for rock-salt structures

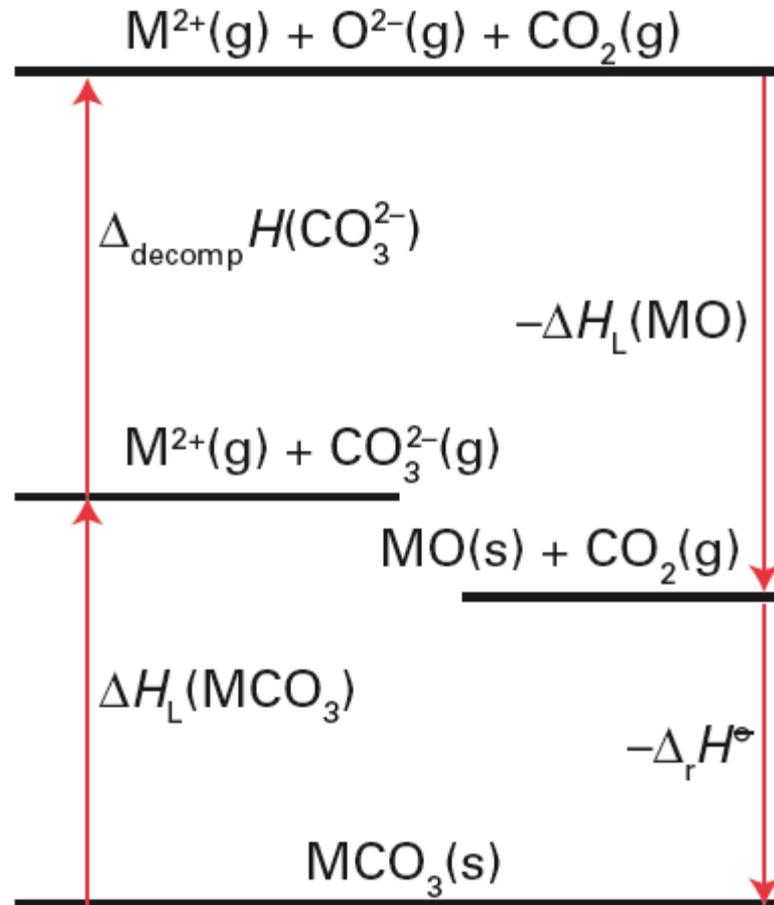
| | $\Delta H_L^{\text{calc}} /$ (kJ mol ⁻¹) | $\Delta H_L^{\text{exp}} /$ (kJ mol ⁻¹) | $(\Delta H_L^{\text{exp}} - \Delta H_L^{\text{calc}}) /$ (kJ mol ⁻¹) | |
|---------------------------|---|--|---|-----|
| $\chi_{\text{Li}} = 0.98$ | LiF | 1029 | 1030 | 1 |
| | LiCl | 834 | 853 | 19 |
| | LiBr | 788 | 807 | 19 |
| | LiI | 730 | 757 | 27 |
| $\chi_{\text{Ag}} = 1.93$ | AgF | 920 | 953 | 33 |
| | AgCl | 832 | 903 | 71 |
| | AgBr | 815 | 895 | 80 |
| | AgI | 777 | 882 | 105 |

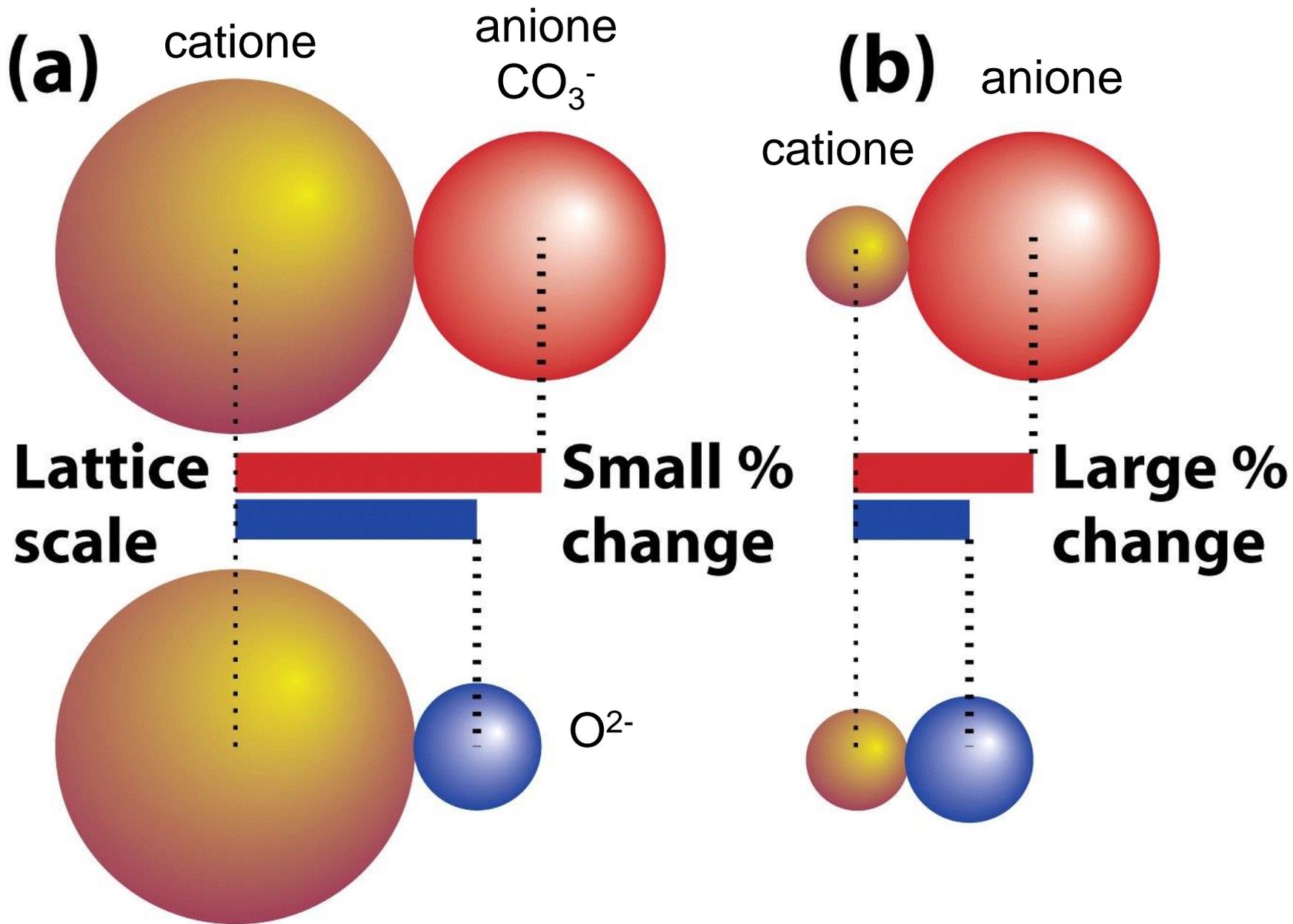
Table 3.11 Decomposition data for carbonates*

| | MgCO ₃ | CaCO ₃ | SrCO ₃ | BaCO ₃ |
|--|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| $\Delta G^\ominus / (\text{kJ mol}^{-1})$ | +48.3 | +130.4 | +183.8 | +218.1 |
| $\Delta H^\ominus / (\text{kJ mol}^{-1})$ | +100.6 | +178.3 | +234.6 | +269.3 |
| $\Delta S^\ominus / (\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$ | +175.0 | +160.6 | +171.0 | +172.1 |
| $\theta_{\text{decomp}} / ^\circ\text{C}$ | 300 | 840 | 1100 | 1300 |

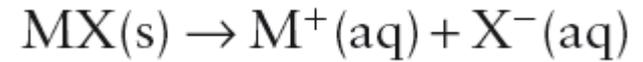
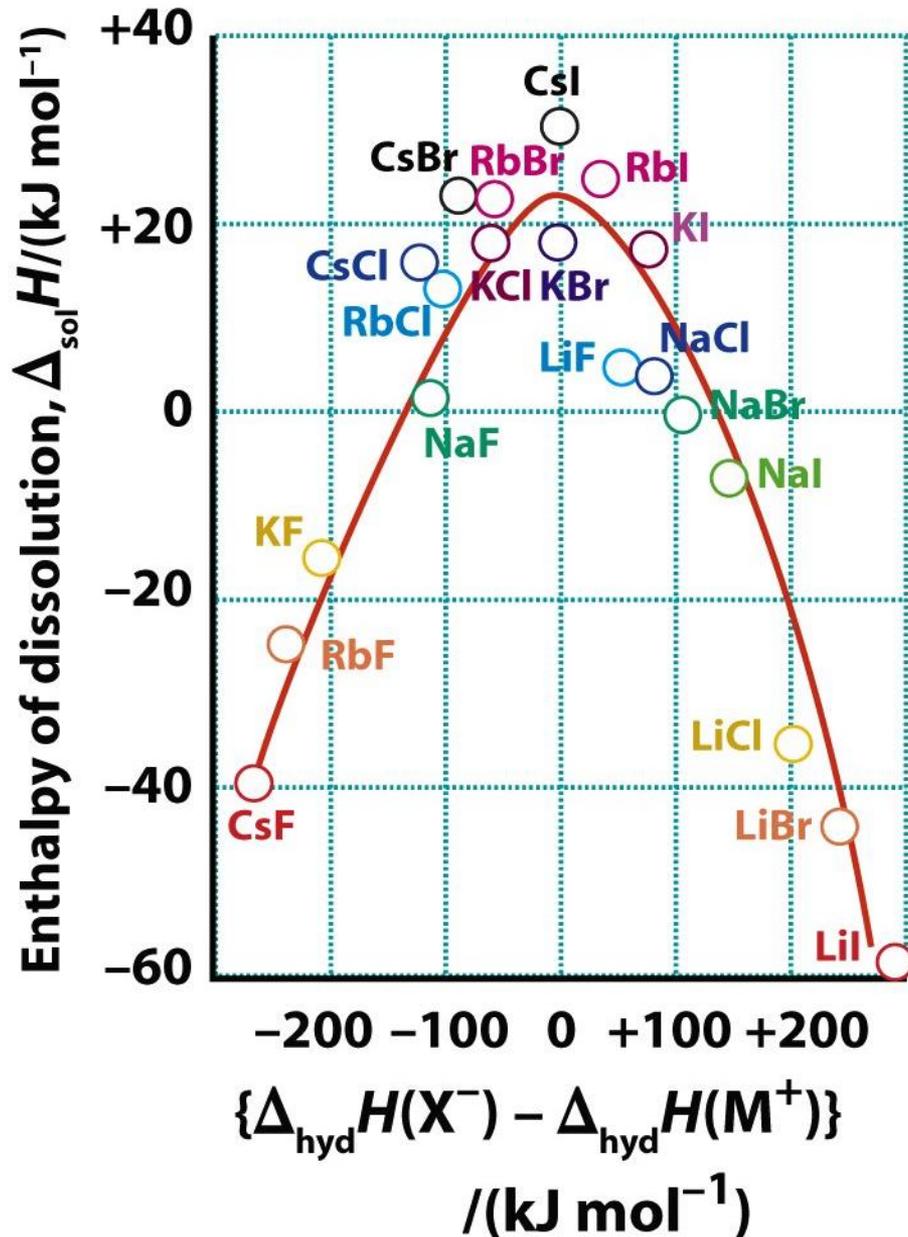
* Data are for the reaction $\text{MCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{MO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ at 298 K. θ is the temperature required to reach $p(\text{CO}_2) = 1$ bar and has been estimated from the thermodynamic data at 298 K.

Ciclo di Born-Haber per la decomposizione termica di un carbonato





Solubilità ed energia reticolare



$$\Delta H_{\text{L}}^{\ominus} \propto \frac{1}{r_+ + r_-}$$

$$\Delta_{\text{hyd}}H \propto \frac{1}{r_+} + \frac{1}{r_-}$$

Solubilità degli alogenuri di sodio e di argento

| Compound | Solubility / g per 100 g of water at 298 K | Solubility / mol dm ⁻³ at 298 K | $\Delta_{\text{sol}}G^\circ$ / kJ mol ⁻¹ | $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$ / kJ mol ⁻¹ | $T\Delta_{\text{sol}}S^\circ$ / kJ mol ⁻¹ |
|----------|--|--|---|---|--|
| NaF | 4.2 | 1.0 | +7.9 | +0.9 | -7.0 |
| NaCl | 36 | 6.2 | -8.6 | +3.9 | +12.5 |
| NaBr | 91 | 8.8 | -17.7 | -0.6 | +17.1 |
| NaI | 184 | 12.3 | -31.1 | -7.6 | +23.5 |
| AgF | 182 | 14.3 | -14.4 | -20.3 | -5.9 |
| AgCl | 1.91×10^{-4} | 1.33×10^{-5} | +55.6 | +65.4 | +9.8 |
| AgBr | 1.37×10^{-5} | 7.31×10^{-7} | +70.2 | +84.4 | +14.2 |
| AgI | 2.16×10^{-7} | 9.22×10^{-9} | +91.7 | +112.3 | +20.6 |