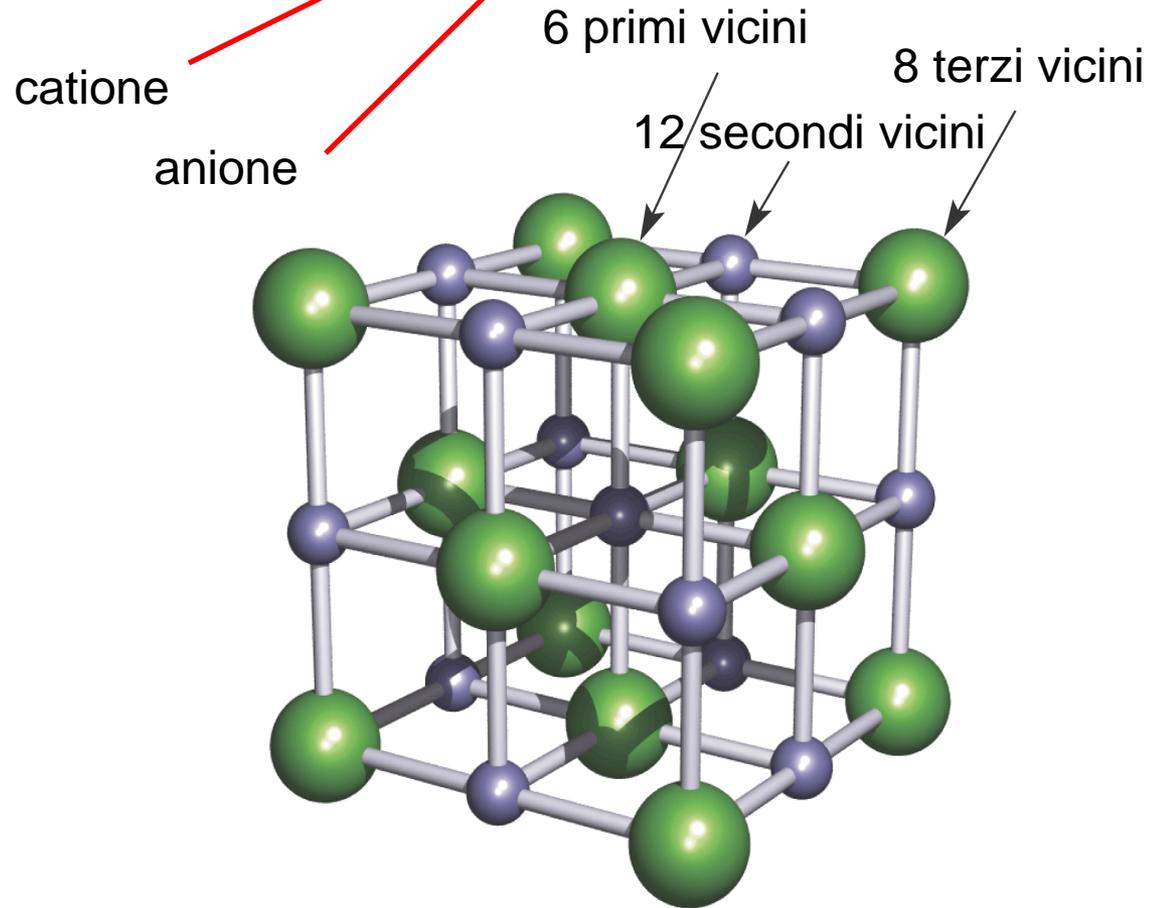
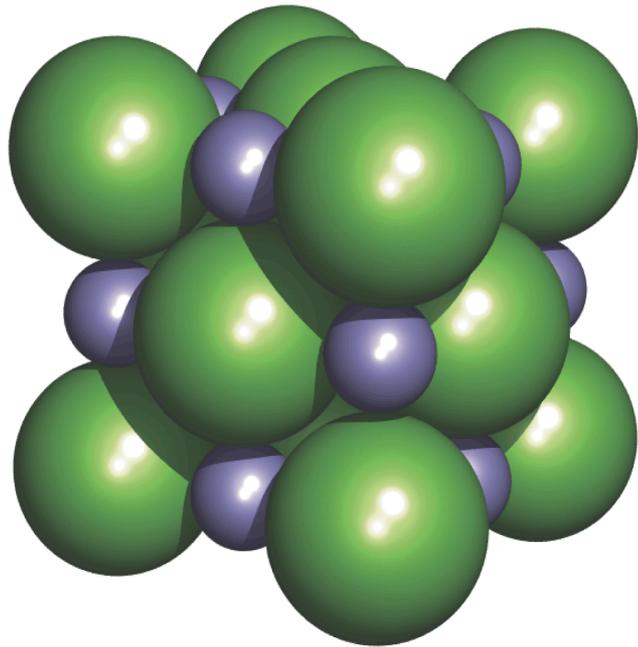
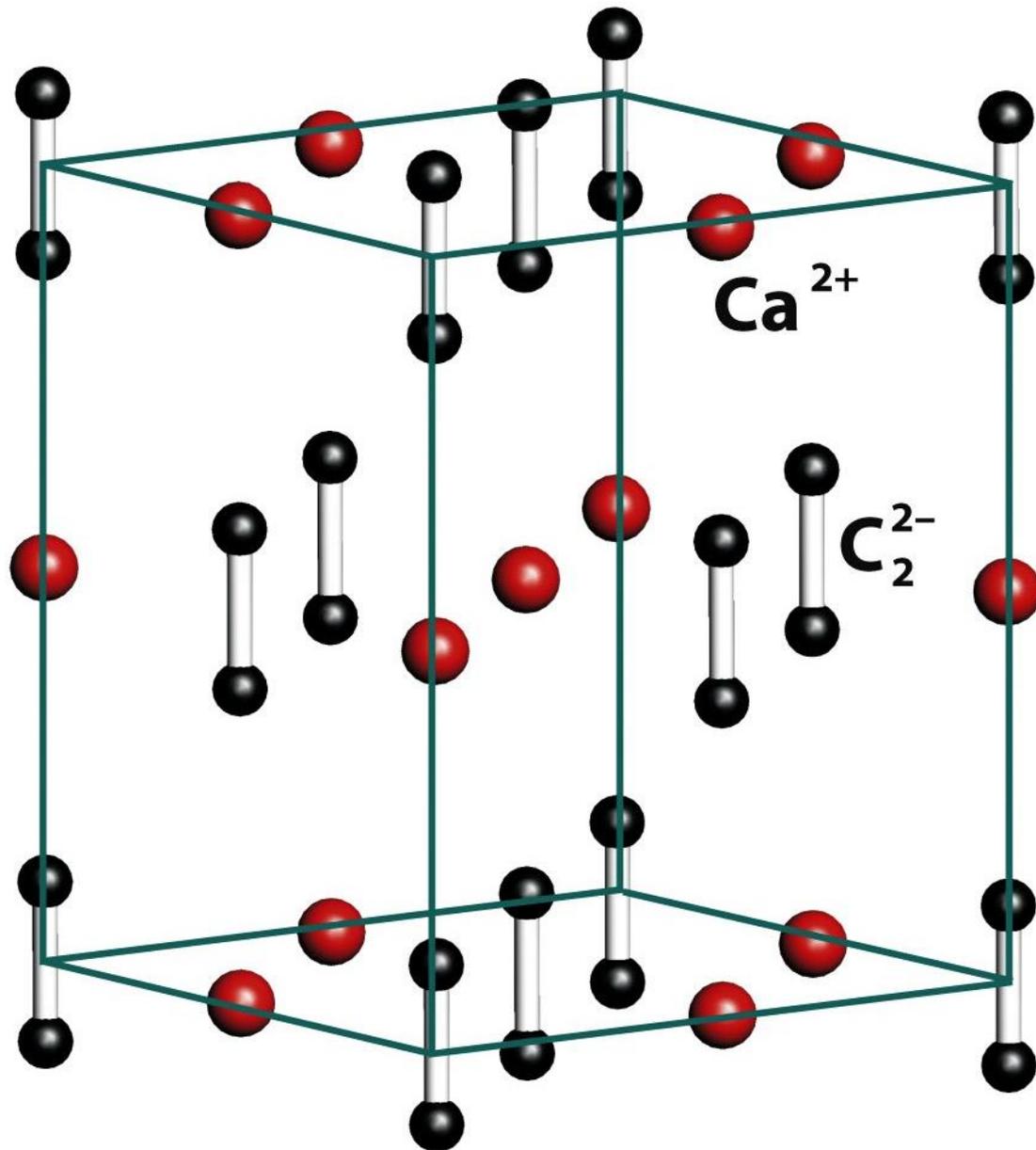


Fasi binarie AX: struttura del **salgemma** coordinazione-(6,6)

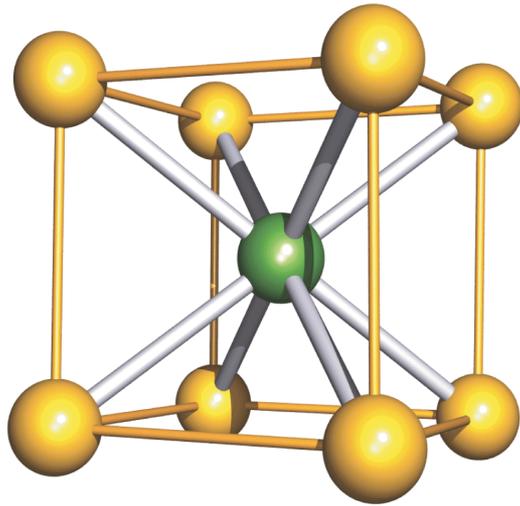


Reticolo ccp dei Cl^- , Na^+ in tutti i siti ottaedrici, $Z = 4$

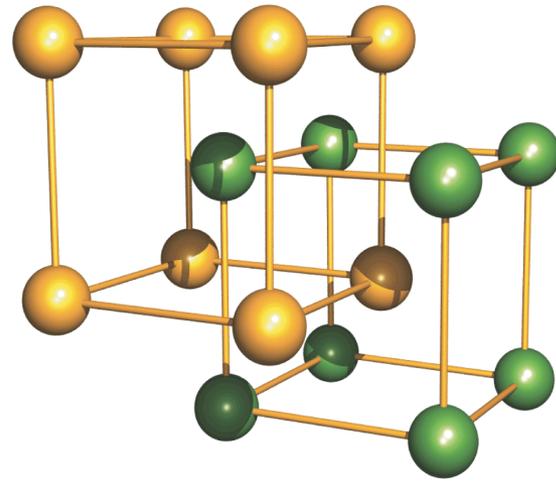
Struttura del salgemma in CaC_2



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



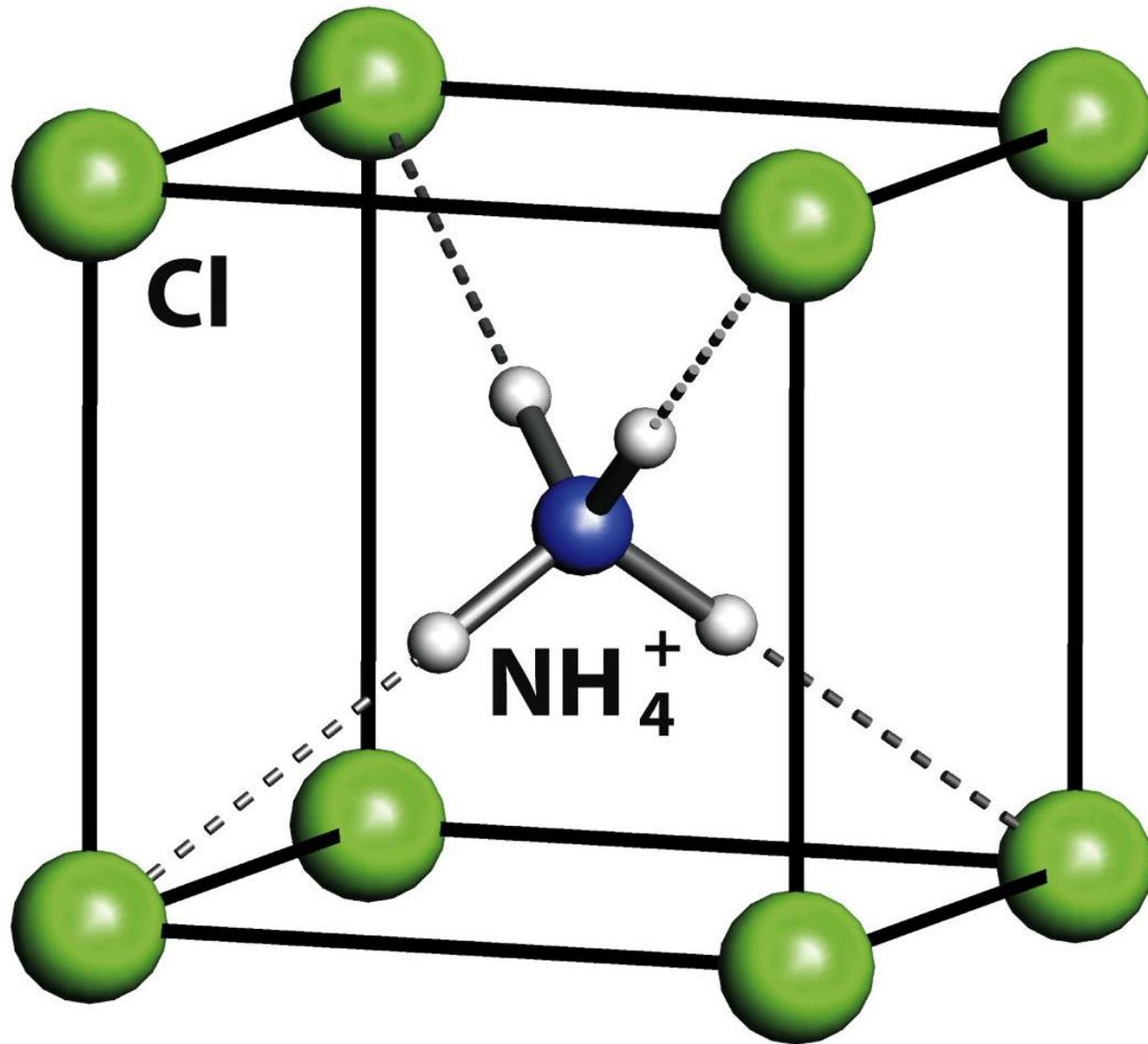
(a)



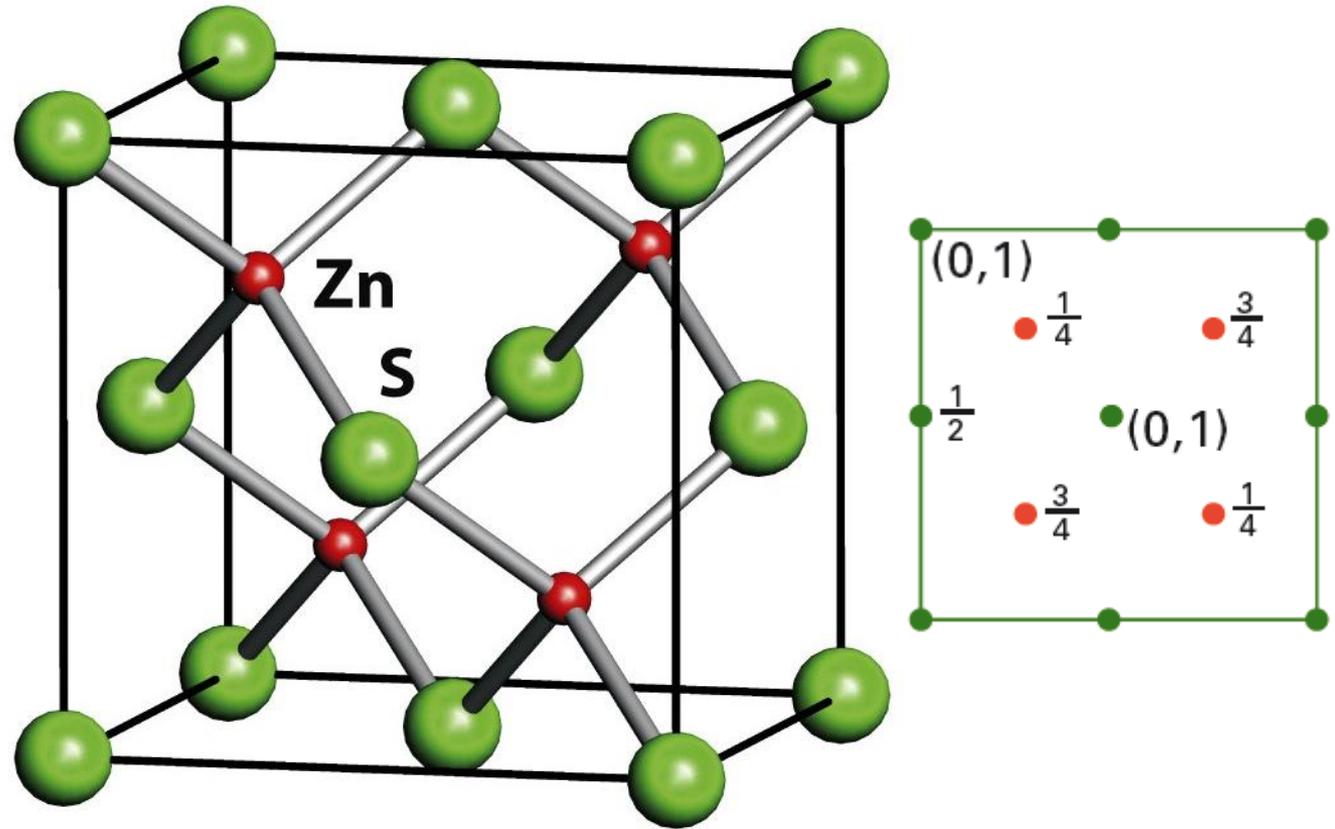
(b)

Per ioni con raggi simili, $Z = 1$

Struttura del cloruro di cesio in NH_4Cl

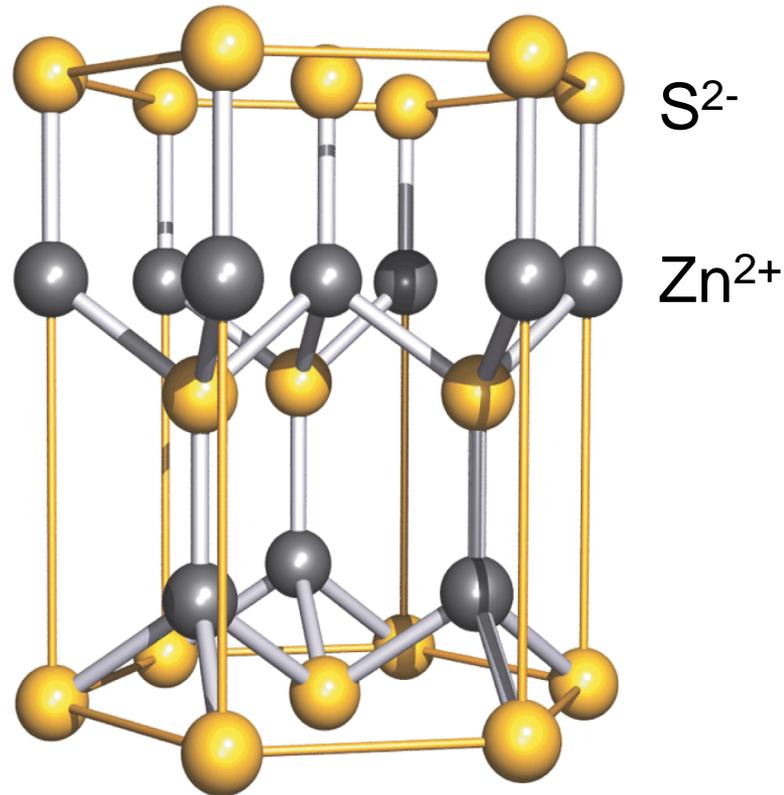


Fasi binarie AX: struttura della **sfalerite** (ZnS) coordinazione-(4,4)



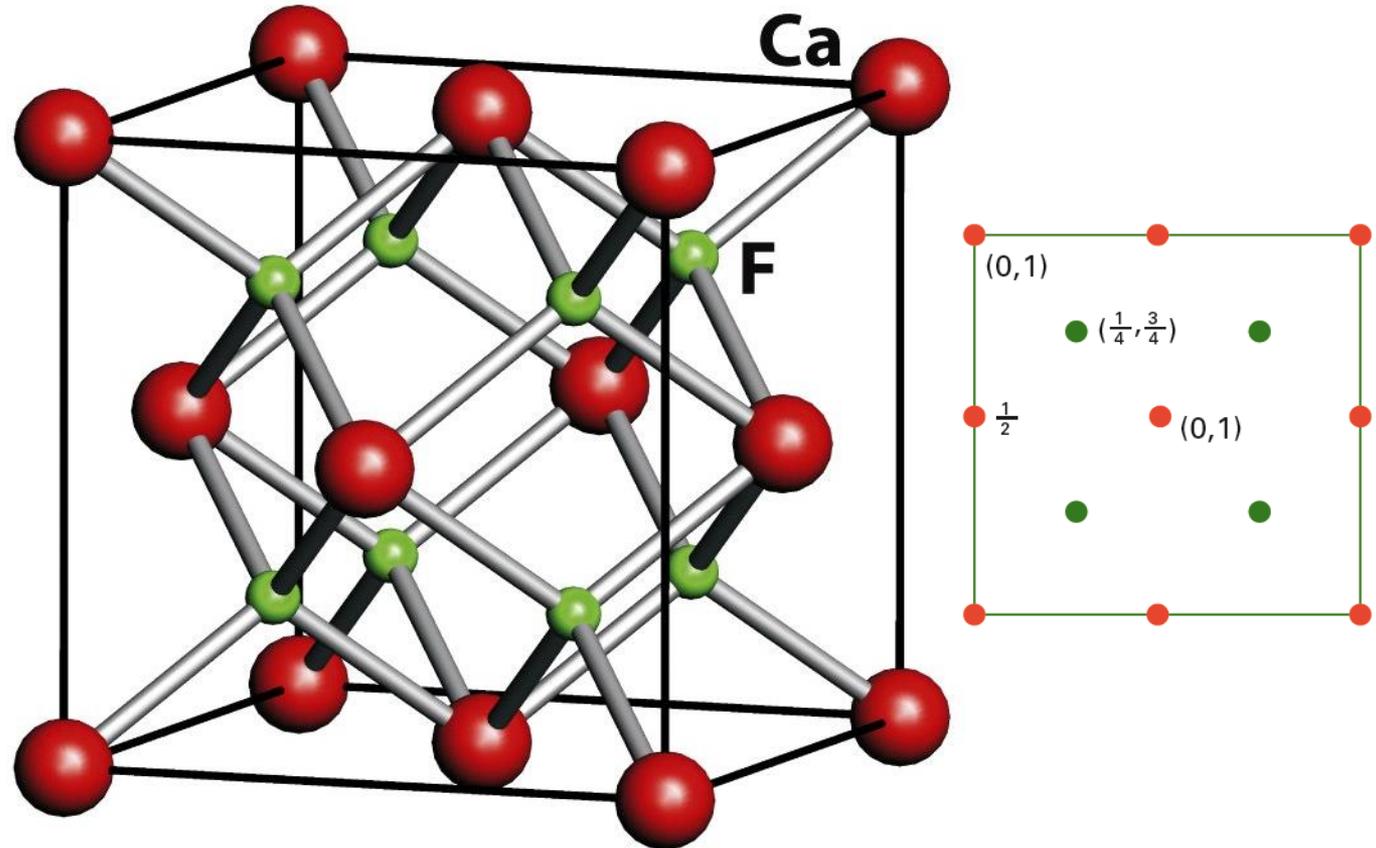
Reticolo ccp degli anioni, cationi in metà dei siti tetraedrici, $Z = 4$

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



Reticolo hcp degli anioni, cationi in metà dei siti tetraedrici

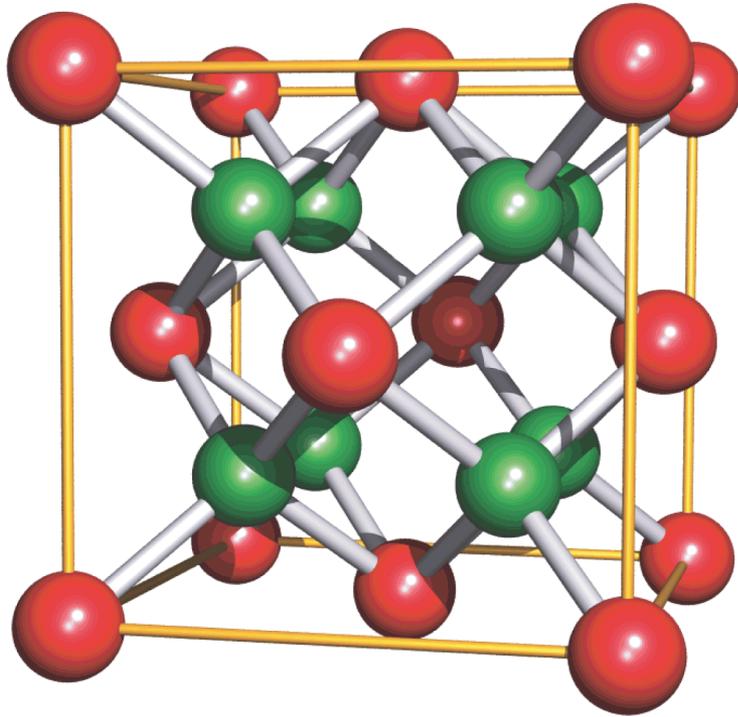
Fasi binarie AX_2 : struttura della **fluorite** (CaF_2) coordinazione-(8,4)



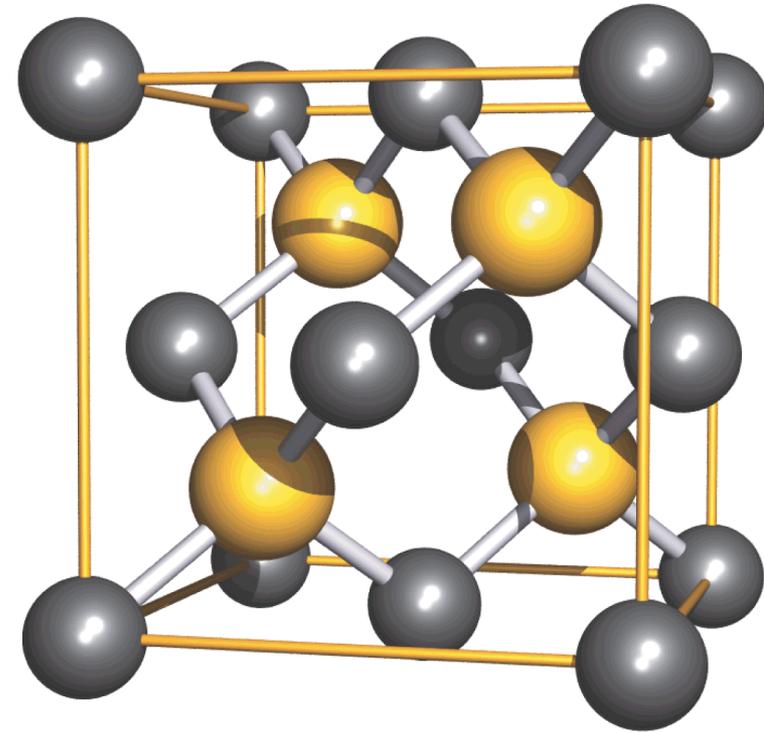
Reticolo ccp dei cationi, anioni in tutti i siti tetraedrici

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

Strutture della fluorite e della blenda di zinco a confronto



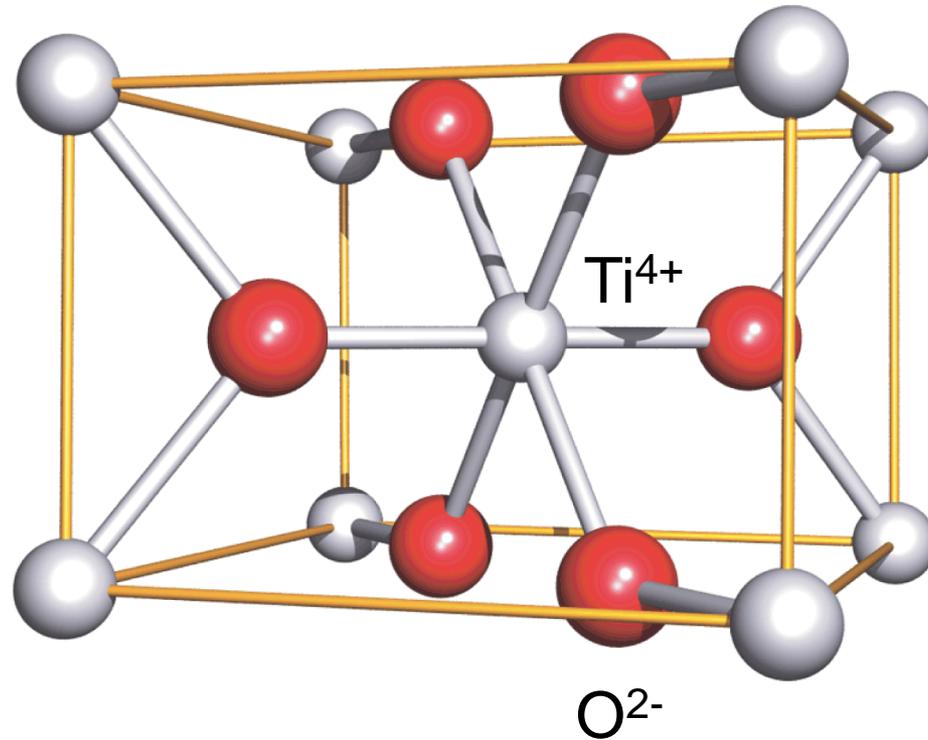
(a)



(b)

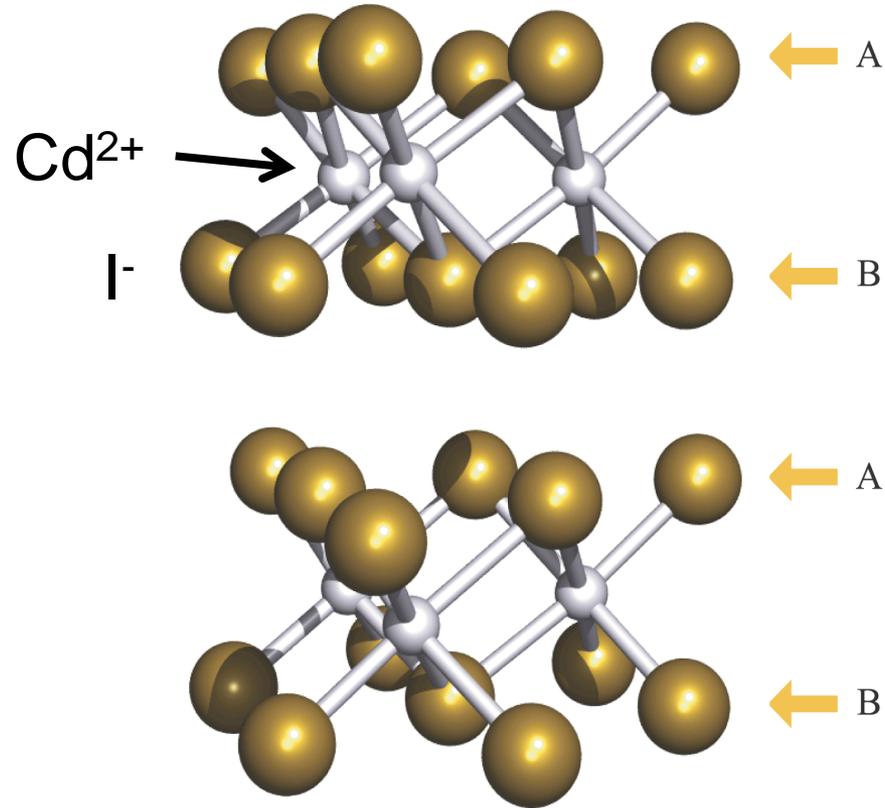


Fasi binarie AX_2 : struttura del **rutilo** (TiO_2) coordinazione-(6,3)



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

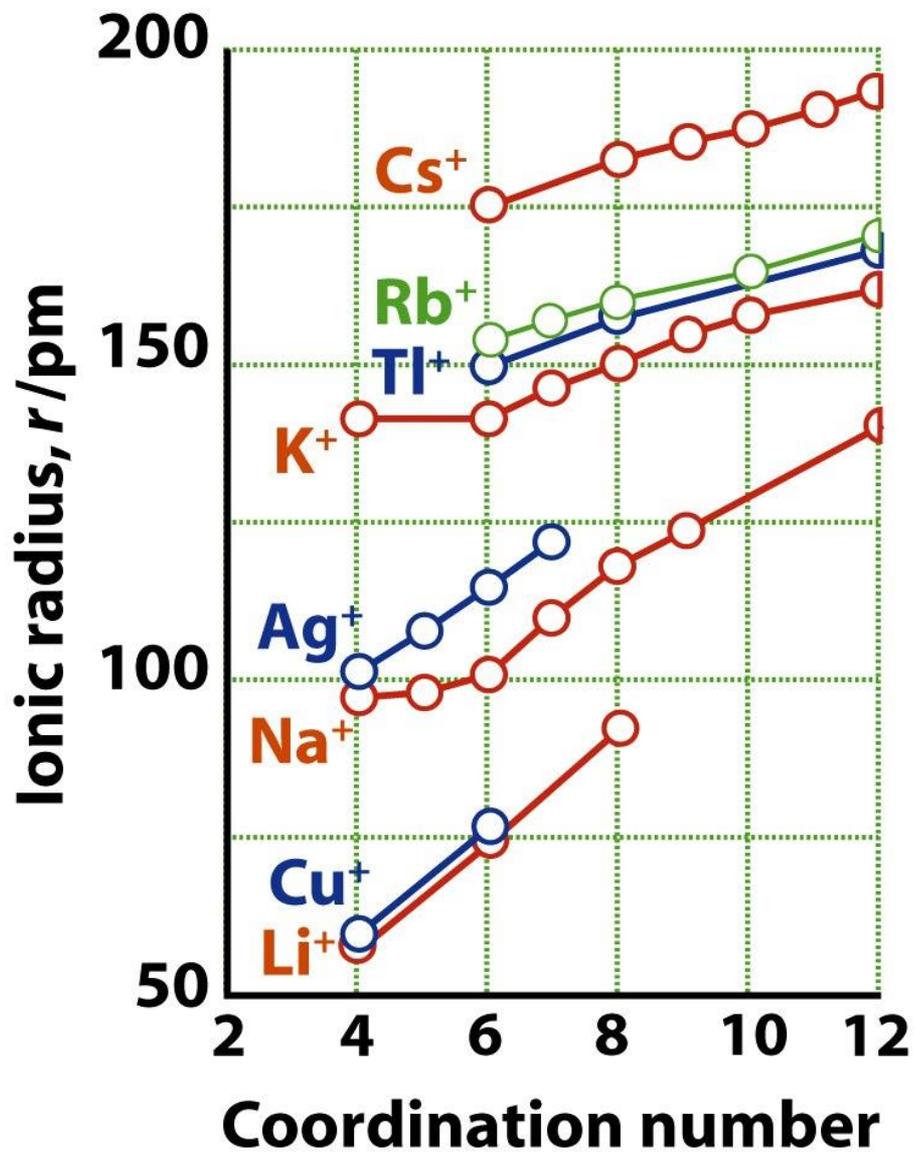
$$\gamma = \frac{r_{\text{small}}}{r_{\text{large}}}$$

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.

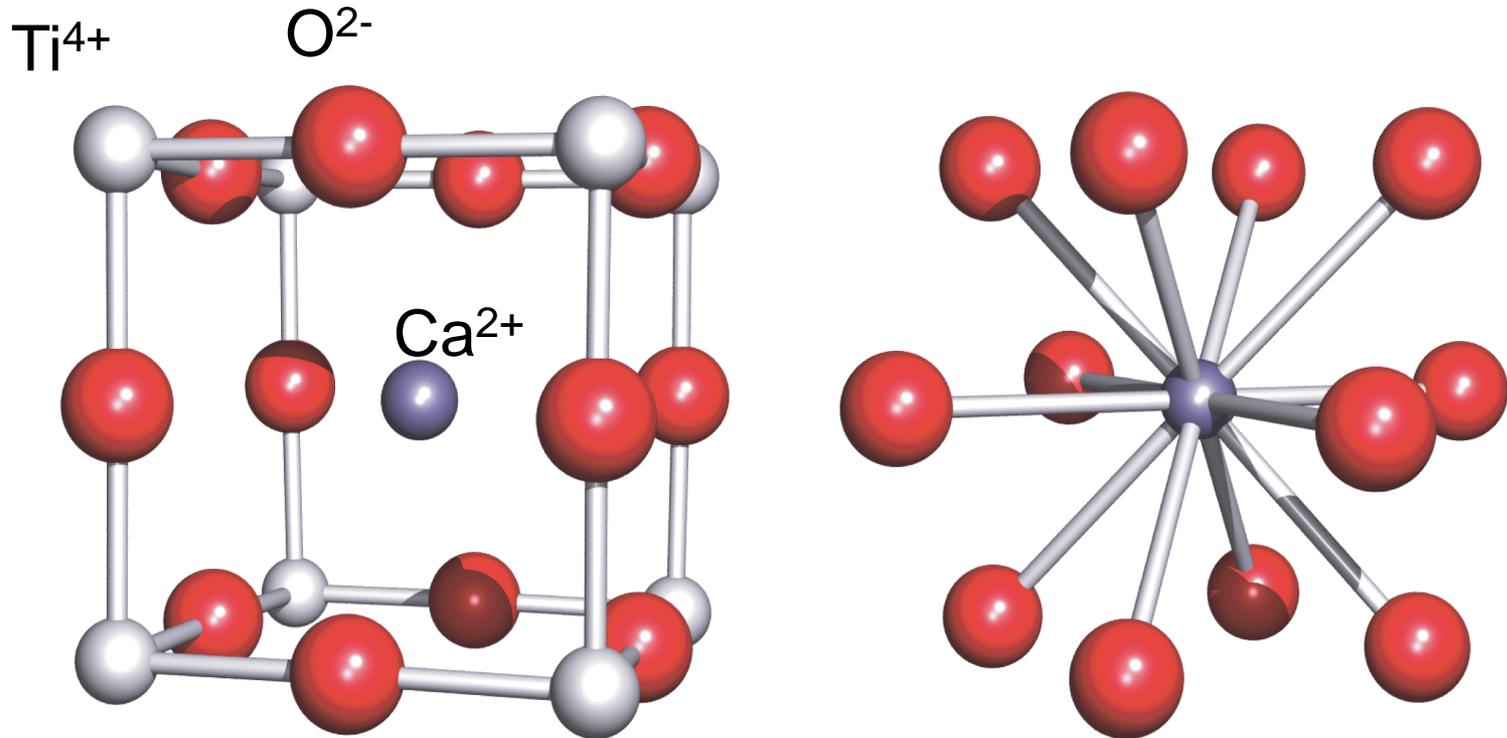
$$r(\text{Tl}^+) = 159 \text{ pm}, r(\text{Cl}^-) = 181 \text{ pm} \quad \gamma = 0.88$$

Raggi ionici e numero di coordinazione



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

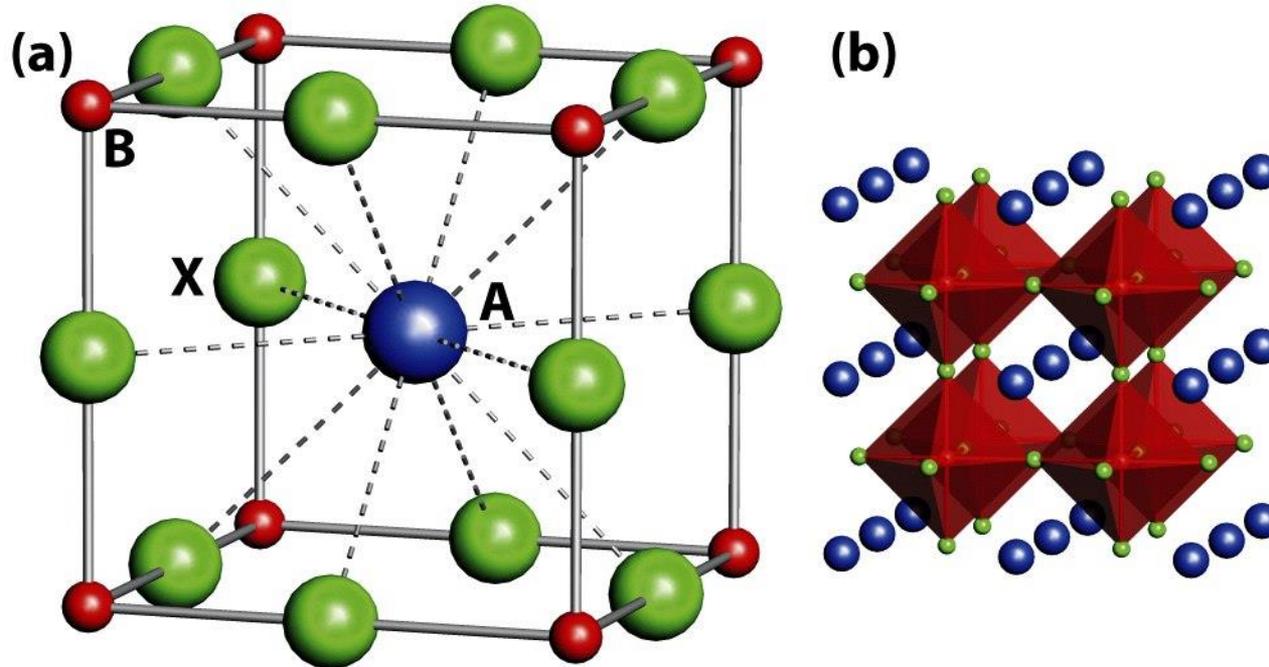
(dal mineralogista Russo Lev Perovski)



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

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

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

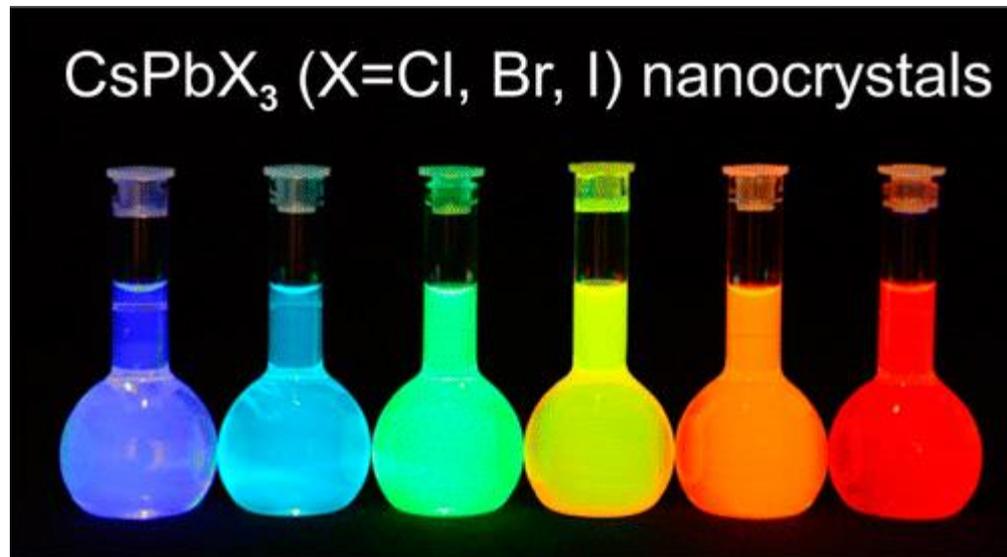


Coordinazione ottaedrica di B (Ti^{4+})

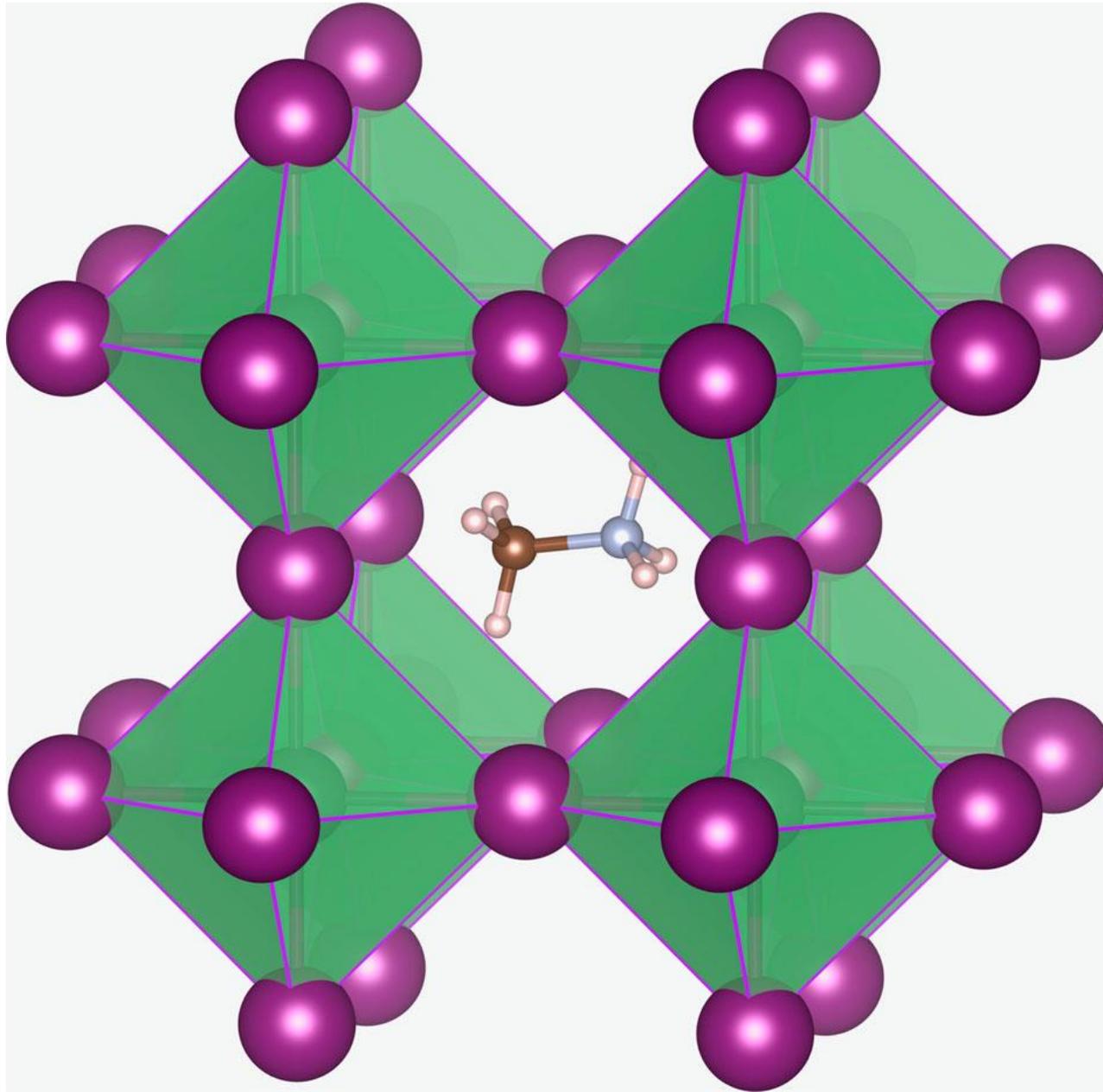
$$r_A > 110 \text{ pm}, r_B < 100 \text{ pm}$$

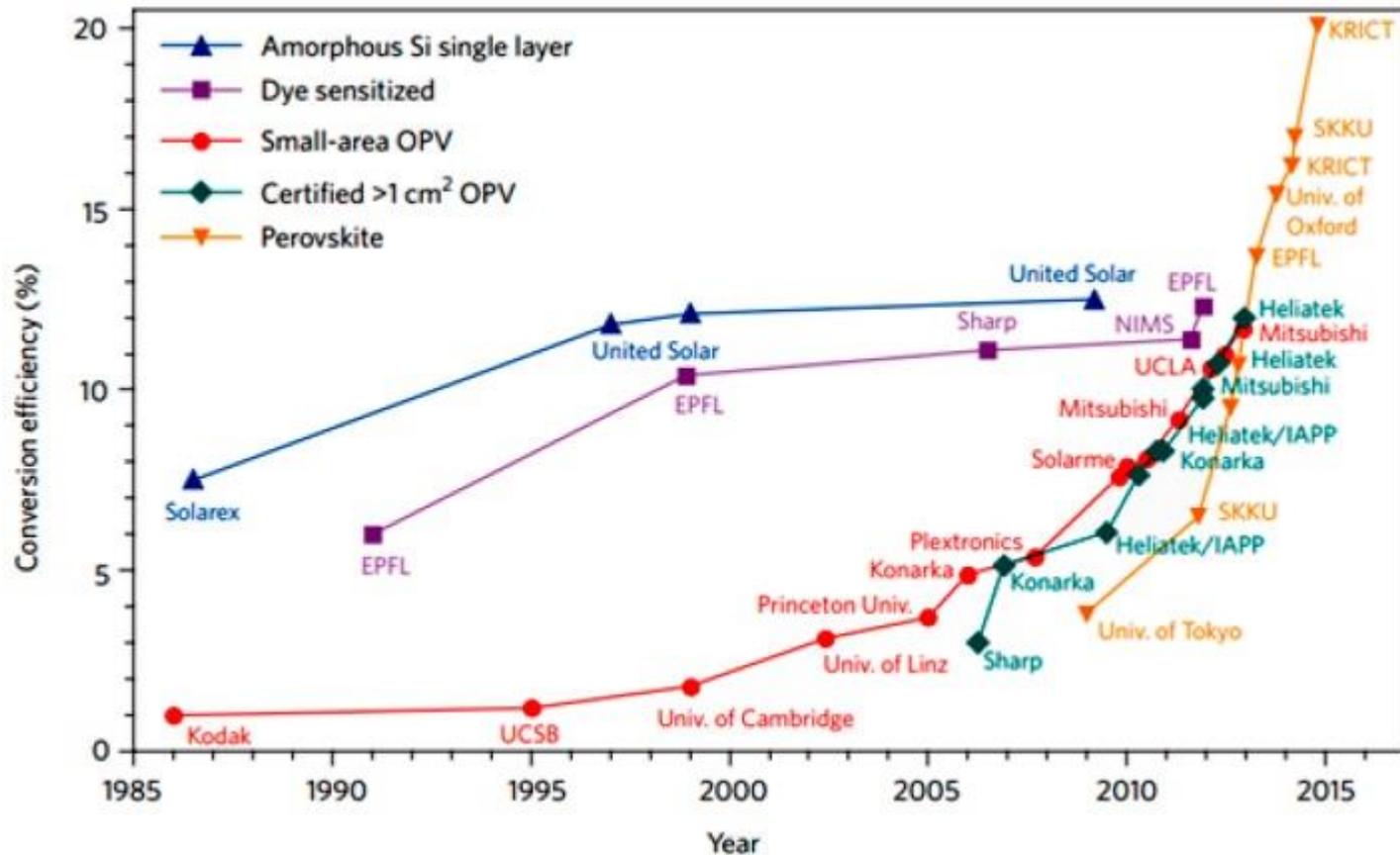
Applicazioni di perovskiti

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



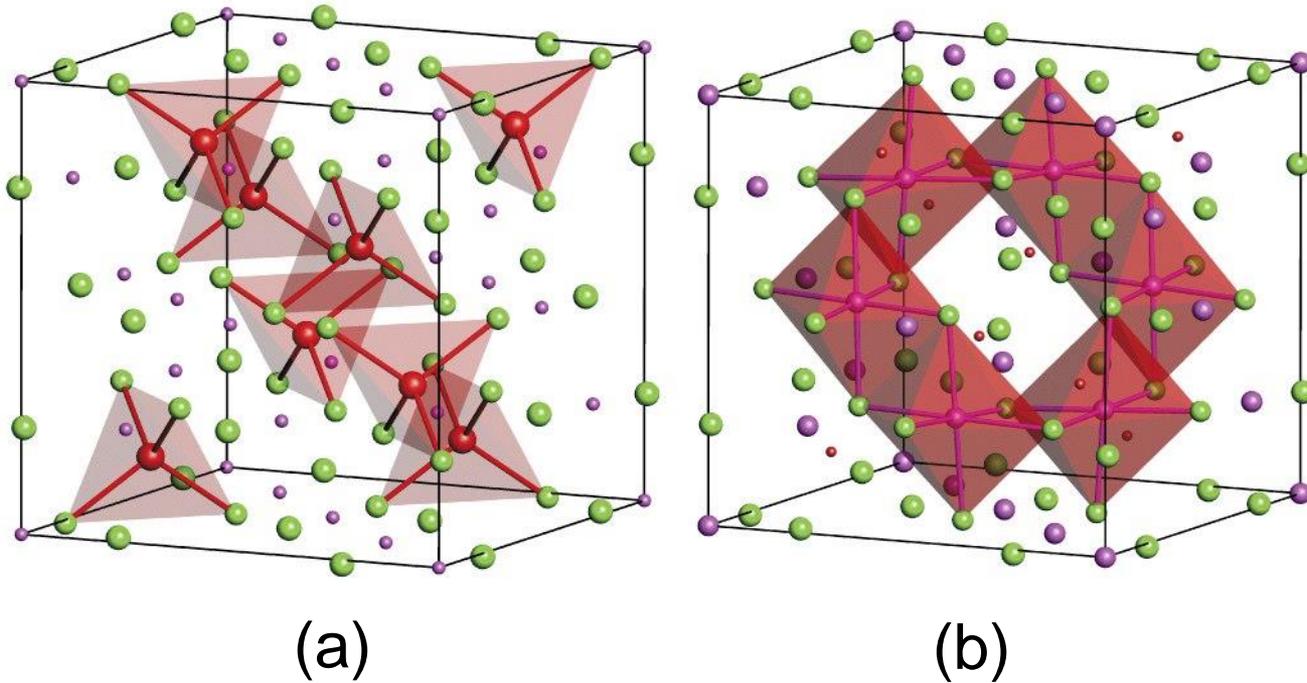
Perovskiti (CH_3NH_3) PbI_3





A comparison of perovskite efficiency progress with other kinds of photovoltaic (PV) devices

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: $B[AB]O_4$

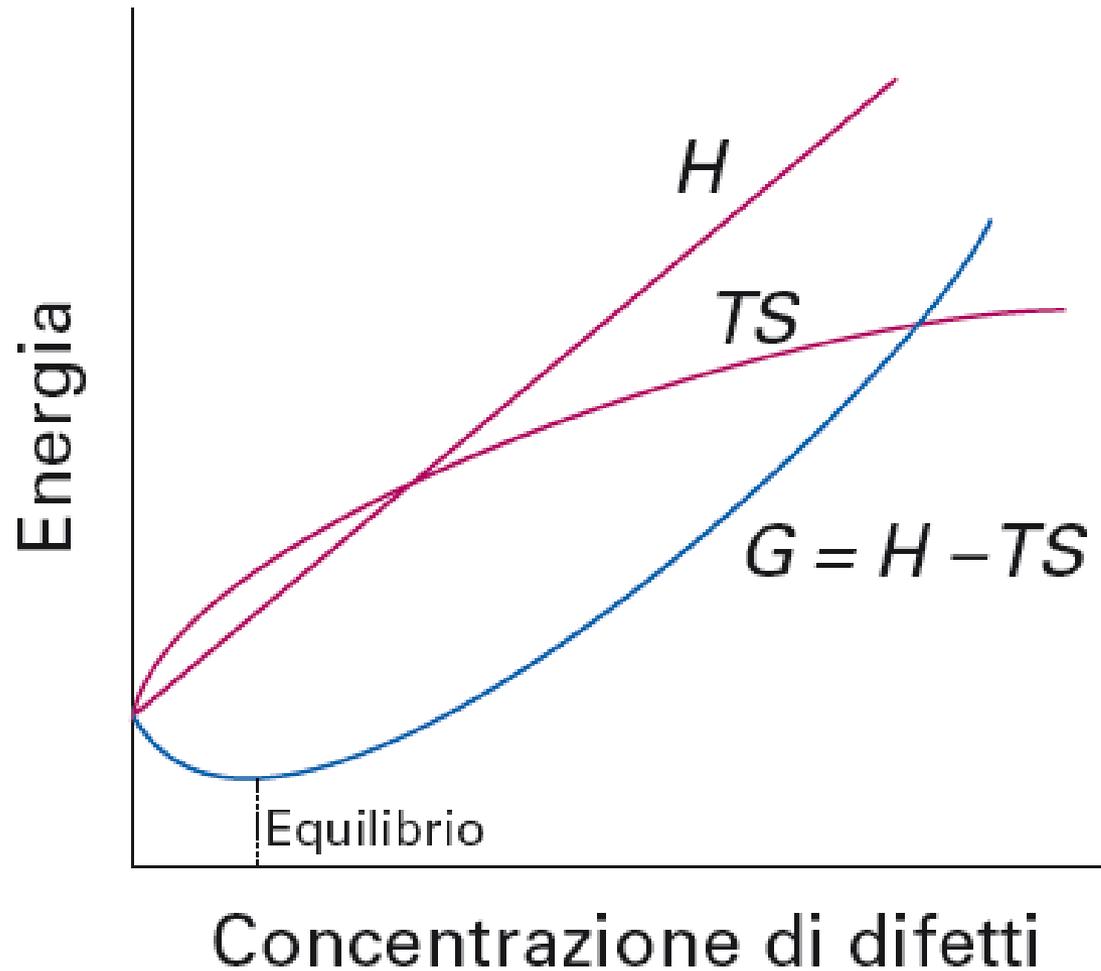
Composti ionici non-stechiometrici: composizione variabile, stessa struttura Il parametro reticolare varia in modo continuo

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			

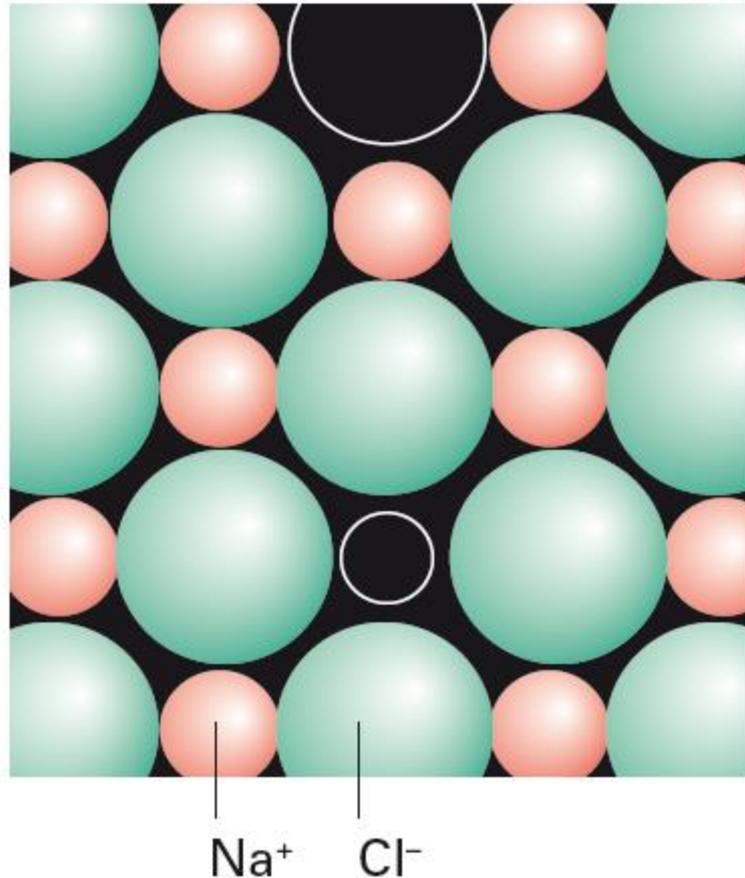
* Espresso come l'intervallo di valori che x può assumere.

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

Difetti nei reticoli cristallini

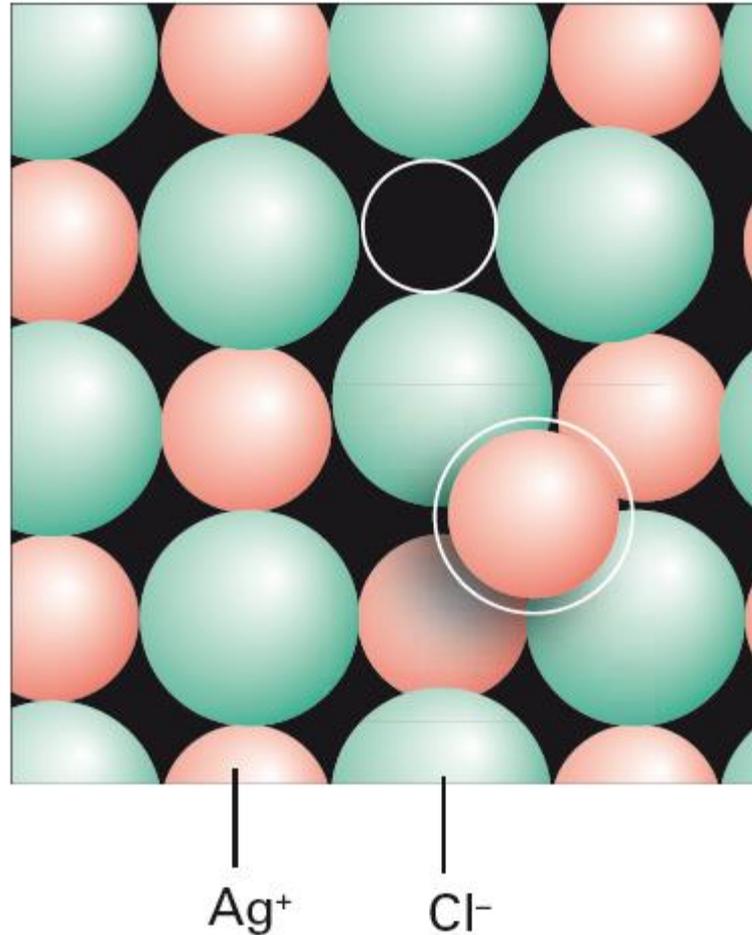


Difetti puntuali **intrinseci**: difetti di Schottky



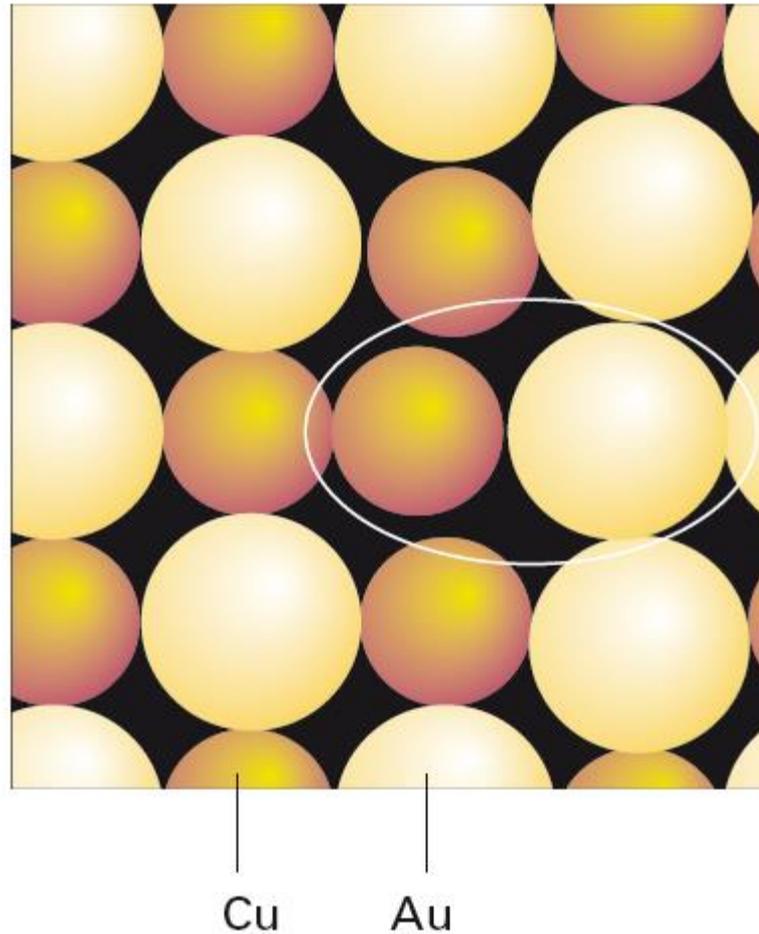
Favoriti da numeri di coordinazione elevati (metalli, ossidi e.g. MgO)

Difetti puntuali **intrinseci**: difetti di Frenkel



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

Difetti puntuali **intrinseci**: difetti di scambio

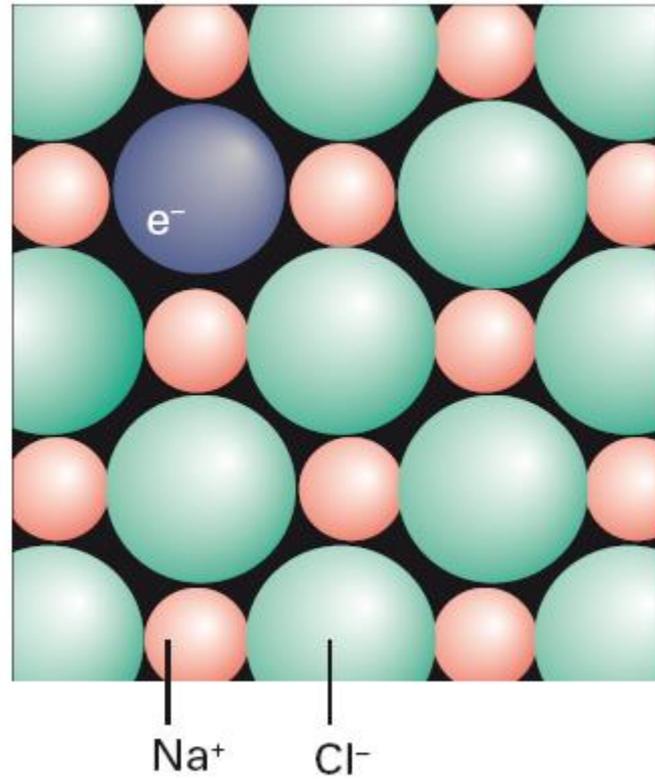


Comune nelle leghe metalliche e composti ionici ternari

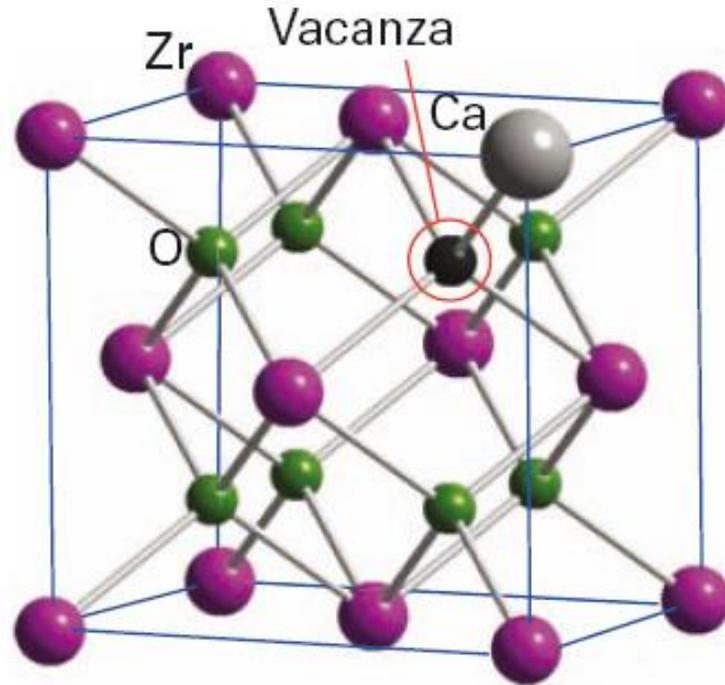
Difetti puntuali **estrinseci**: drogaggio

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)

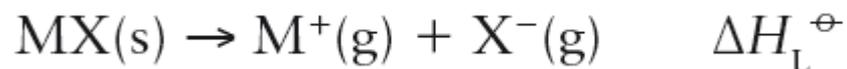


Difetti puntuali **estrinseci**: sostituzioni



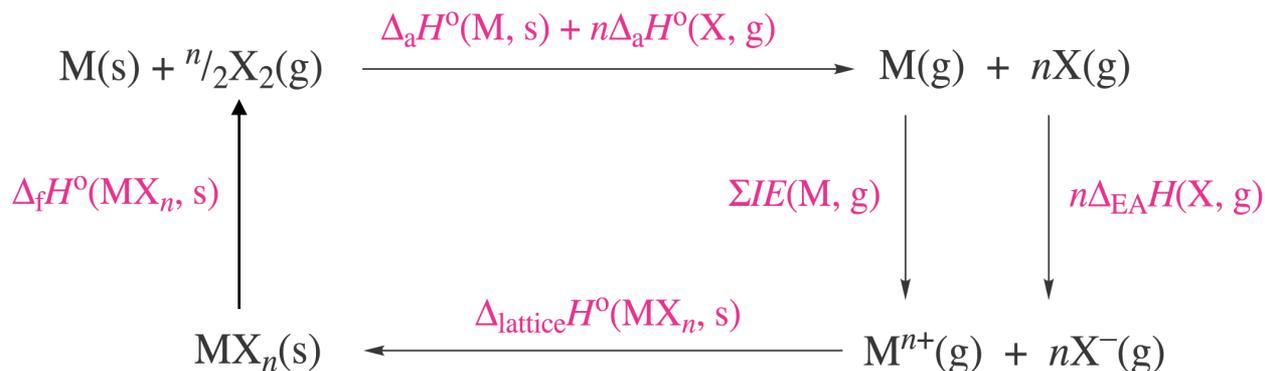
Ca²⁺ al posto di Zr⁴⁺ in ZrO₂

Entalpie reticolari per composti ionici semplici



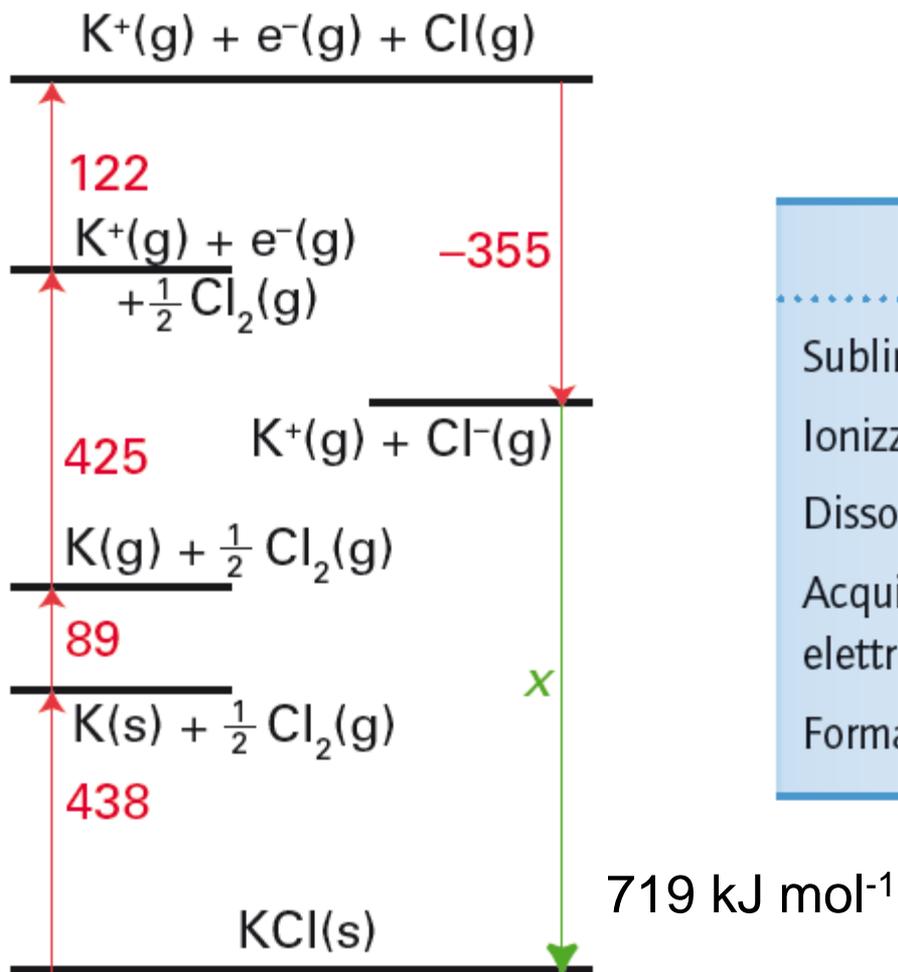
Composto	Tipo di struttura	$\Delta H_{\text{L}}^{\text{exp}} / (\text{kJmol}^{-1})$	Composto	Tipo di struttura	$\Delta H_{\text{L}}^{\text{exp}} / \text{kJmol}^{-1}$
LiF	Salgemma	1030	SrCl ₂	Fluorite	2125
LiI	Salgemma	757	LiH	Salgemma	858
NaF	Salgemma	923	NaH	Salgemma	782
NaCl	Salgemma	786	KH	Salgemma	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

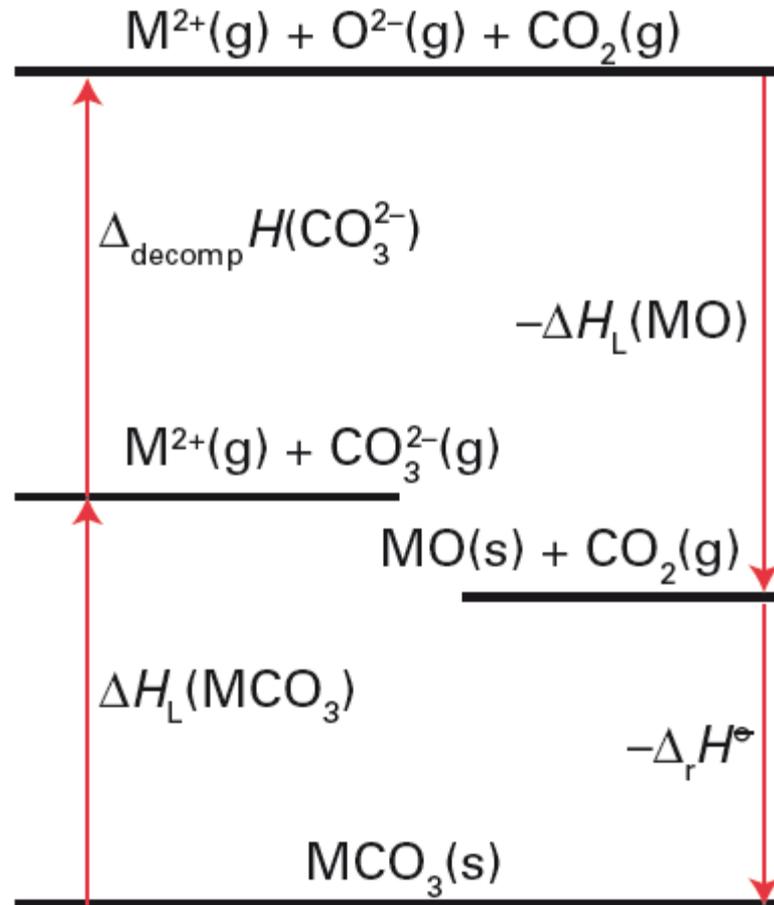
	$\Delta H_L^{\text{calc}} /$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta H_L^{\text{exp}} /$ (kJ mol ⁻¹)	$(\Delta H_L^{\text{exp}} - \Delta H_L^{\text{calc}}) /$ (kJ mol ⁻¹)	
$\chi_{\text{Li}} = 0.98$	LiF	1029	1030	1
	LiCl	834	853	19
	LiBr	788	807	19
	LiI	730	757	27
$\chi_{\text{Ag}} = 1.93$	AgF	920	953	33
	AgCl	832	903	71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

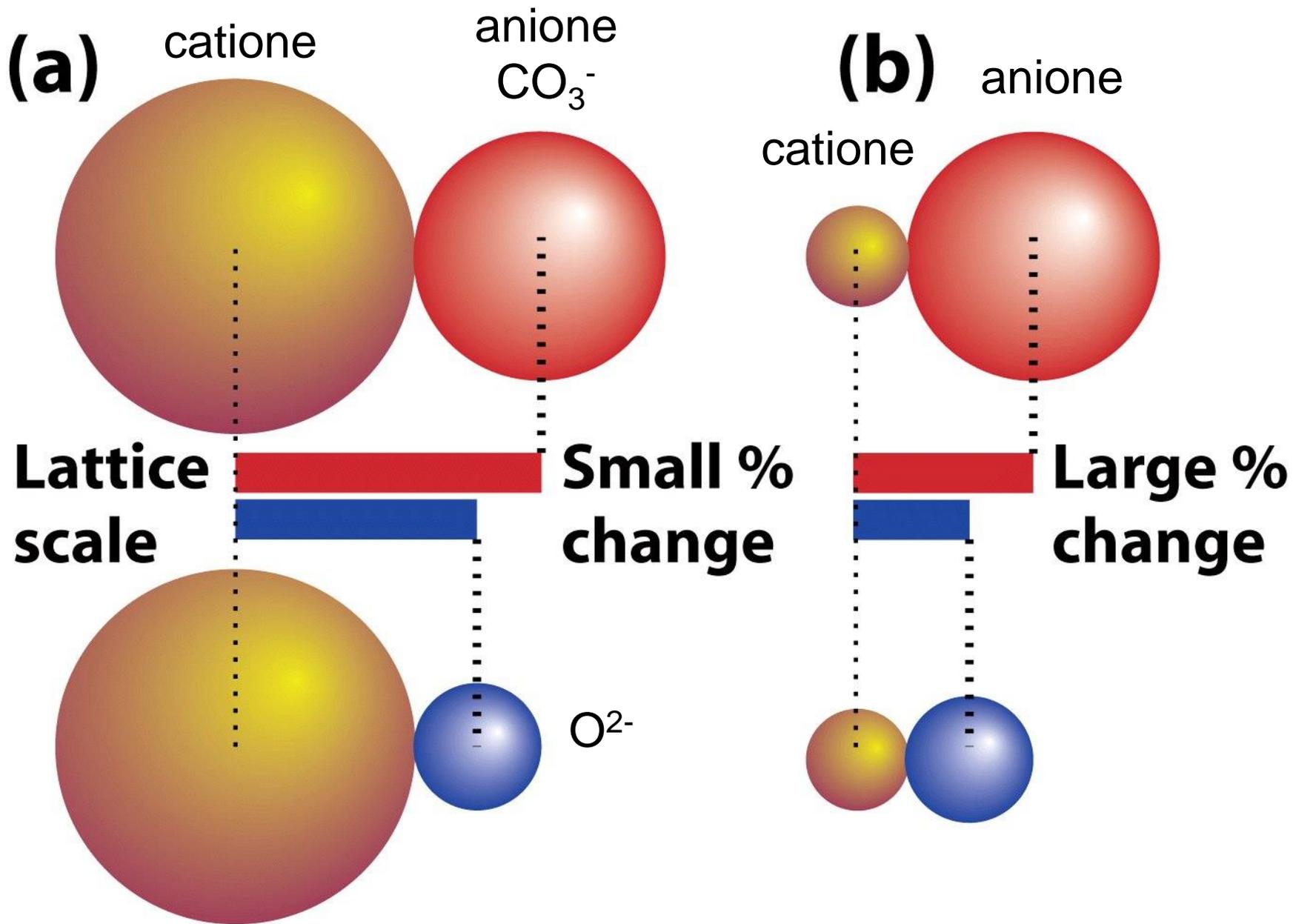
Table 3.11 Decomposition data for carbonates*

	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

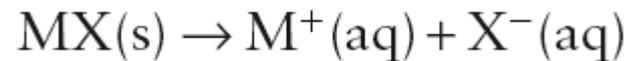
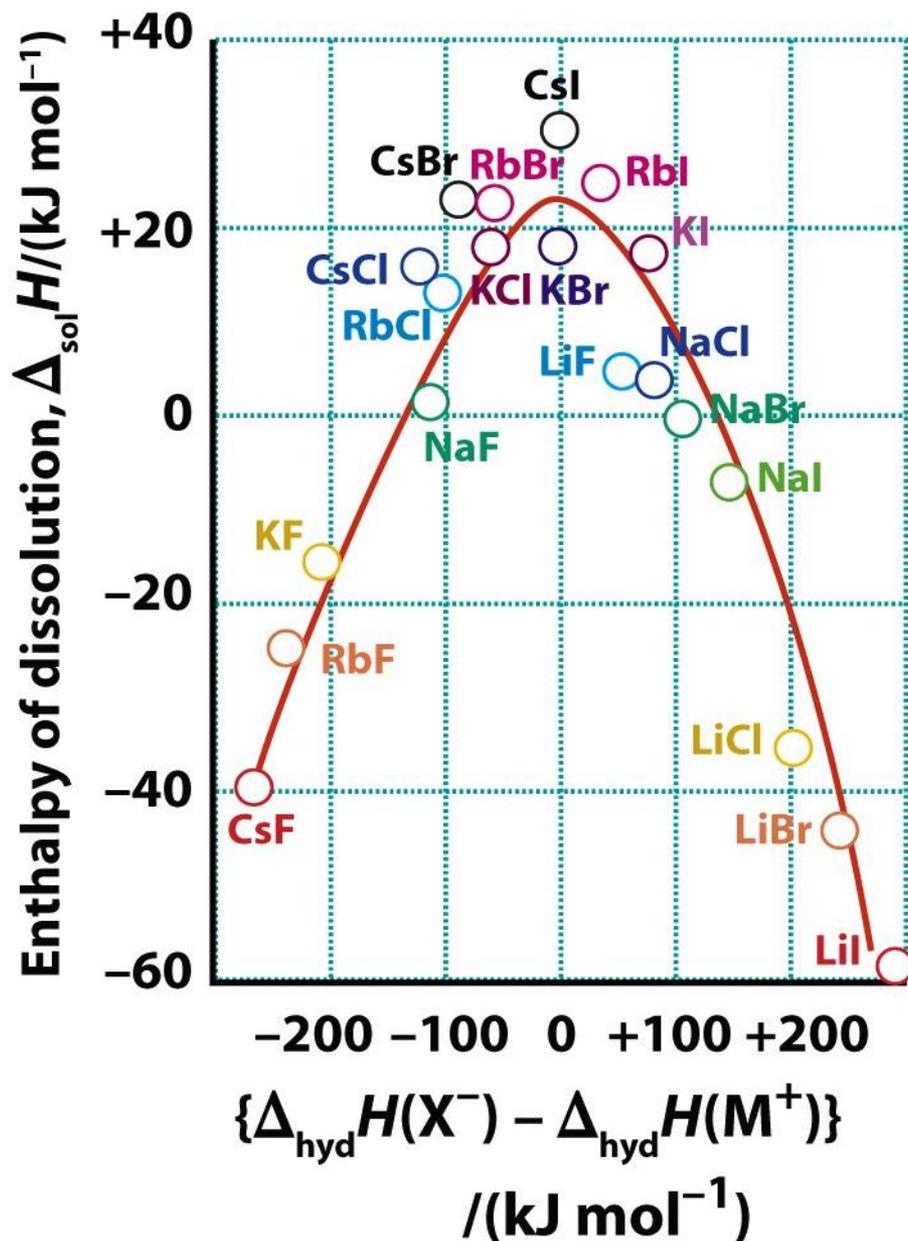
* Data are for the reaction $\text{MCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{MO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ at 298 K. θ is the temperature required to reach $p(\text{CO}_2) = 1$ bar and has been estimated from the thermodynamic data at 298 K.

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