

Solidi

A differenza dello stato liquido, in cui le interazioni intermolecolari sono transienti, le interazioni che formano il solido non variano significativamente nel tempo.

A seconda delle interazioni che li costituiscono, i solidi possono essere classificati in 4 gruppi, ciascuno con caratteristiche specifiche che dipendono dalle interazioni:

1. **Solidi metallici:** in questo caso la forza che li tiene insieme è il **legame metallico**. Sono buoni conduttori di corrente e di calore. Temperature di fusione molto variabili. Lucenti, malleabili.

Esempi: rame, stagno, ferro, oro, leghe metalliche...



2. **Solidi ionici:** basati su legami ionici. In genere i solidi ionici hanno strutture che si ripetono nello spazio, formando cristalli. Allo stato solido sono cattivi conduttori di elettricità. Temperature di fusione molto alte. Sono solidi duri ma fragili.

Esempi: NaCl, cristalli di sali.

3. Solidi molecolari: formati da molecole tenute assieme da interazioni intermolecolari (interazioni dipolo-dipolo, legami a idrogeno, forze di London). Sono solidi teneri, con temperature di fusione piuttosto basse. Qualche volta volatili.

Esempi: saccarosio (zucchero da cucina), tenuto assieme da legami a idrogeno; I_2 , formato attraverso forze di dispersione.



4. Solidi covalenti: atomi tenuti assieme da legami covalenti. Sono molto duri, cristallini e isolanti.

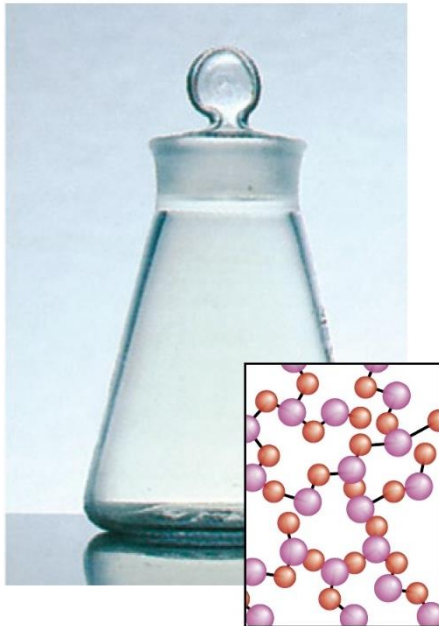
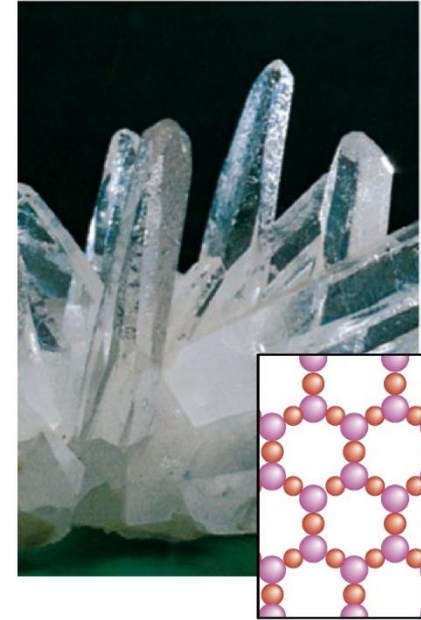
Esempi: solidi di elementi del IV gruppo, ovvero il carbonio (diamante e grafite) e il silicio, sia nella forma pura che come ossido (silicati, quarzo).

Che tipo di solido è il ghiaccio?

Solidi cristallini e solidi amorfi

I **solidi cristallini** sono costituiti a livello microscopico da un'unità sempre uguale di atomi o di molecole, che si ripete nelle tre direzioni dello spazio. Nei solidi cristallini, le particelle che formano il solido sono disposte con un ordine a lungo raggio. Sono spesso cristallini i solidi ionici, i solidi metallici e i solidi covalenti. Possono essere cristallini anche i solidi molecolari.

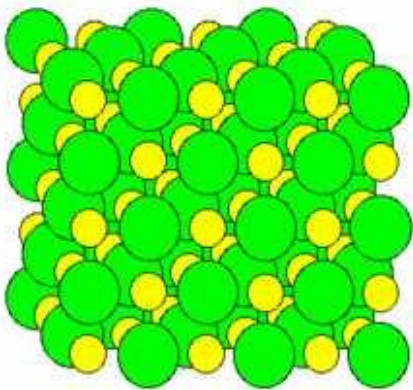
Esempio: il quarzo ha formula SiO_2 ed è un solido cristallino covalente.



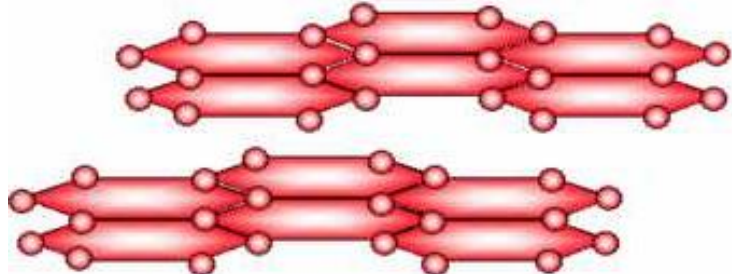
Solidi amorfi: sono solidi che non presentano un ordine a lungo raggio (indipendentemente dal tipo di interazioni). La temperatura di fusione non è ben definita, ma è un intervallo e varia a seconda delle interazioni: i solidi amorfi prima si ammorbidiscono e poi si sciolgono.

Esempio: il vetro è formato da ossigeno e silicio, ma non ordinati nel reticolo cristallino del quarzo, in una forma disordinata, o con un ordine a corto raggio.

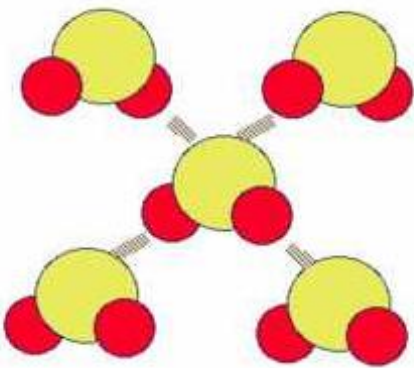
Solidi cristallini



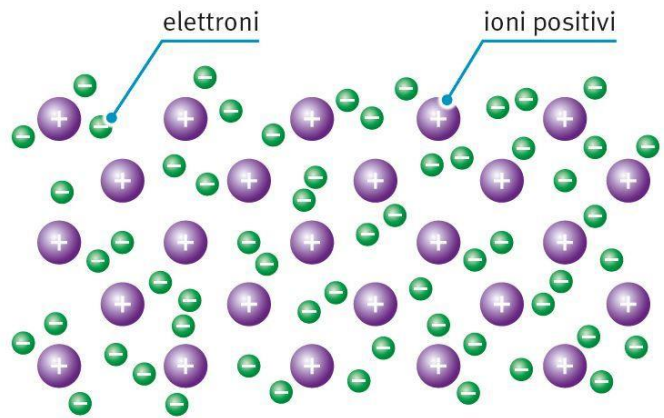
Solidi cristallini ionici: NaCl



Solidi cristallini covalenti: grafite



Solidi cristallini molecolari: ghiaccio

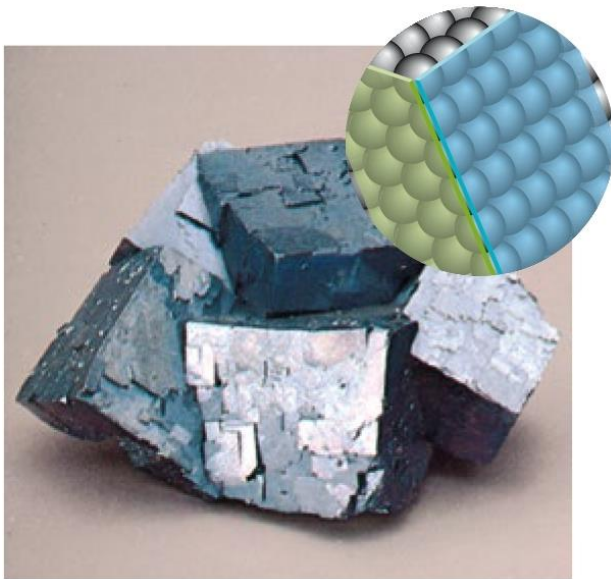
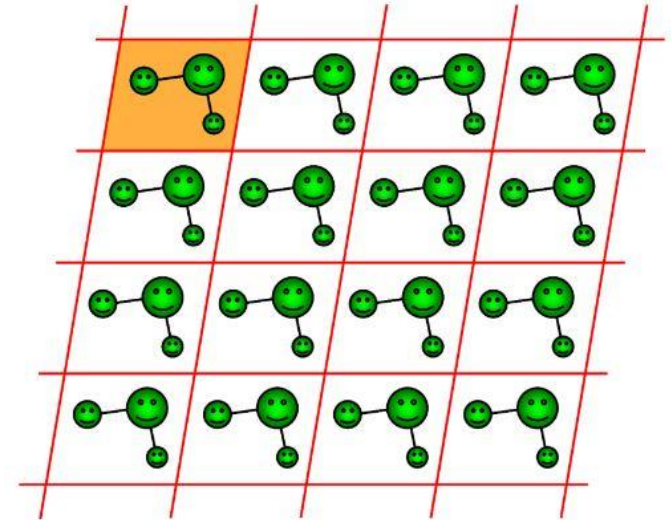


Solidi metallici

Il reticolo cristallino

I cristalli sono formati da molecole (o atomi, o ioni) allineati in un **reticolo cristallino** che si ripete nello spazio. L'unità fondamentale di questo reticolo, chiamata **cella elementare**, si ripete lungo 3 direzioni dello spazio per traslazione, formando tutto il solido.

La cella elementare è sempre un parallelepipedo, ma può avere lati e angoli diversi.

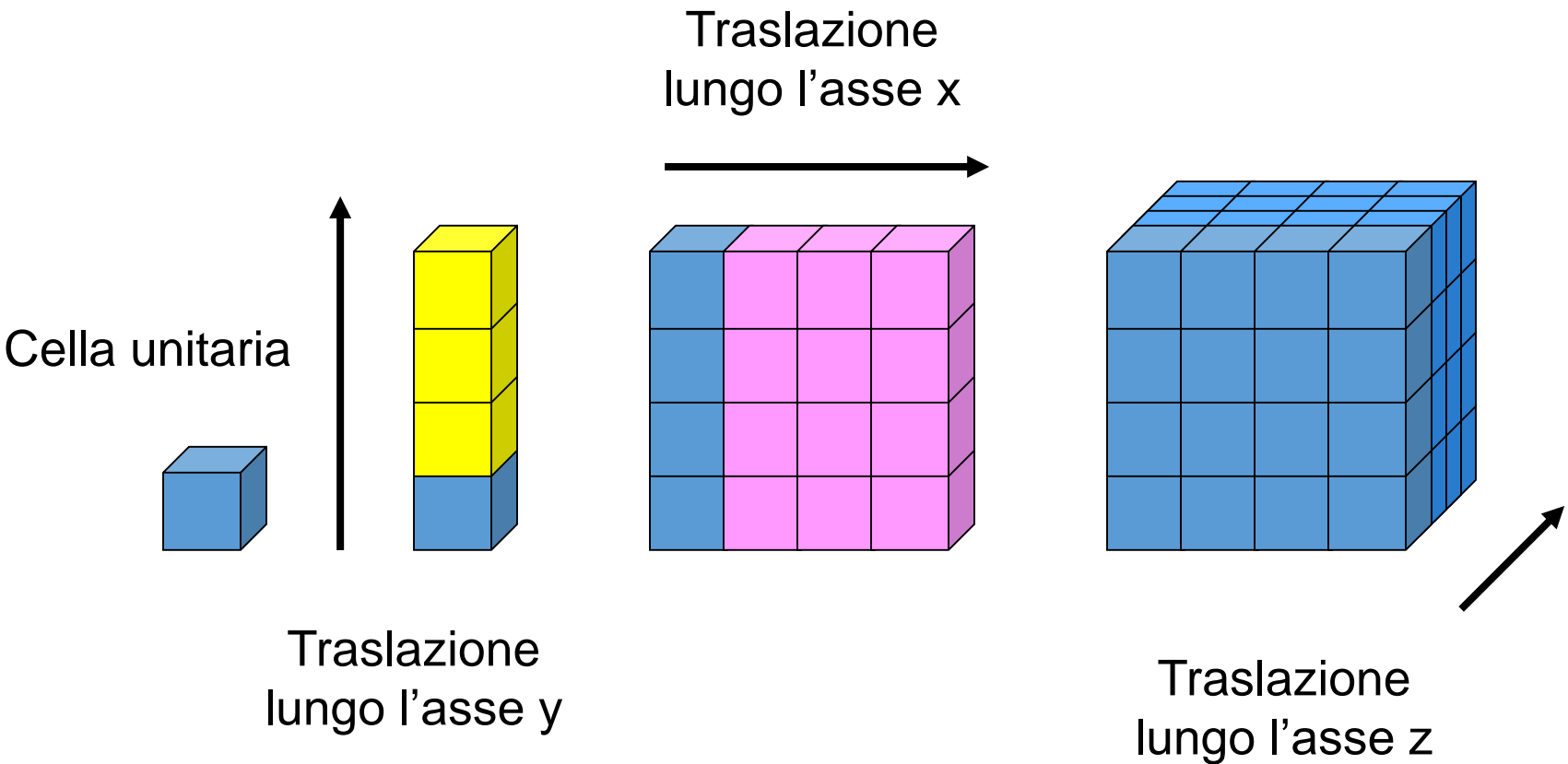


Nel caso più semplice la cella elementare è un cubo, con tutti i lati uguali e gli angoli di 90° .

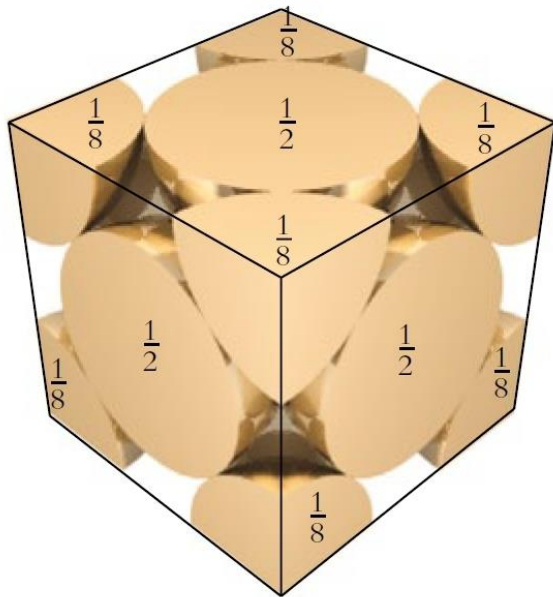
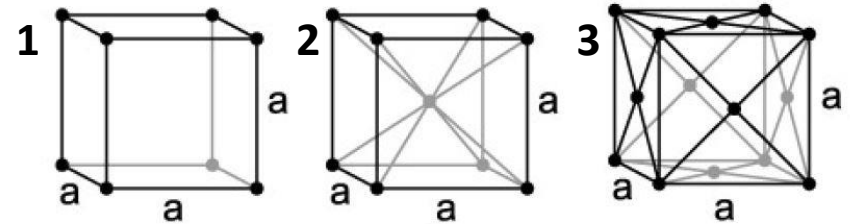
L'ordine della cella elementare si ripete nelle facce del solido cristallino. I cristalli infatti mostrano una struttura piuttosto regolare anche a livello macroscopico, con facce piane e spigoli vivi. Solitamente hanno forme geometriche ben definite.

Cella elementare (o *cella unitaria*)

Un solido cristallino può essere costruito a partire da una cella unitaria utilizzando operazioni di traslazione



In alcuni casi, la stessa unità si ripete ai vertici della cella, ma anche all'interno della cella (cella a corpo centrato, **2**) o sulle facce del parallelepipedo (cella a facce centrate, **3**). La cella dove questo non avviene viene detta primitiva (**1**).



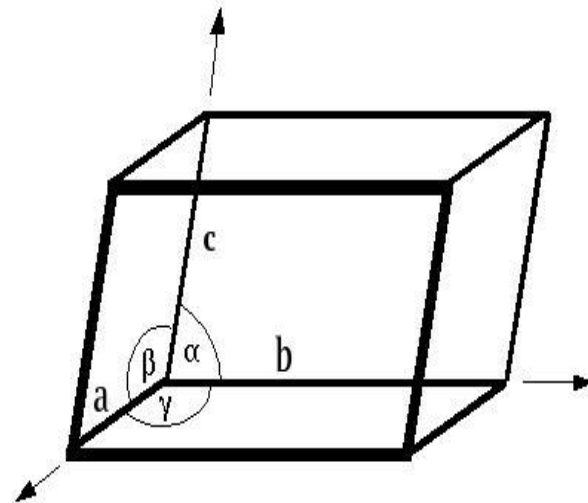
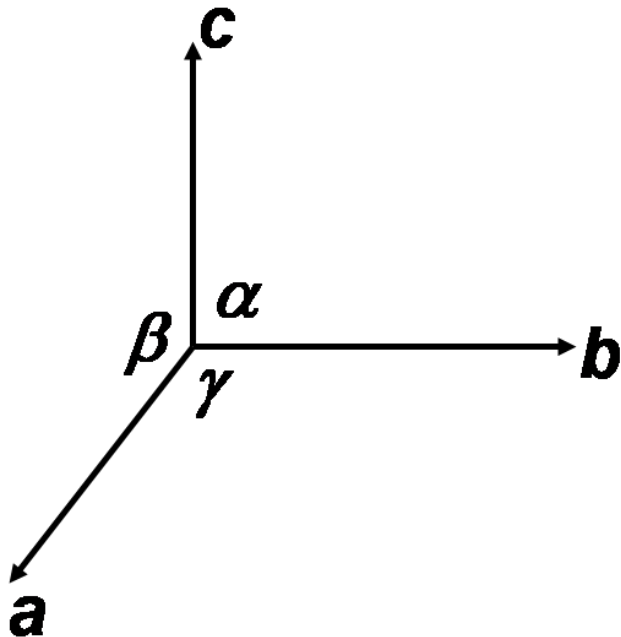
Data una cella, possiamo calcolare il numero di atomi che si trovano all'interno:

- (a) un atomo all'interno della cella vale 1;
- (b) un atomo su una faccia della cella è condiviso tra 2 celle, quindi vale come mezzo atomo (0.5);
- (c) un atomo su uno spigolo della cella è condiviso tra 4 celle diverse e vale come un quarto di atomo (0.25);
- (d) un atomo sul vertice della cella vale come un ottavo (0.125) in quanto è condiviso tra 8 celle diverse.

Il numero di atomi presenti nella cella permette di calcolare la densità del materiale a partire solo dalle misure della cella elementare.

Solidi cristallini

In 3D, la cella elementare è un parallelepipedo caratterizzato da 3 vettori base \mathbf{a} , \mathbf{b} e \mathbf{c} che partono da uno stesso vertice e dagli angoli α , β , e γ , formati tra i vettori (\mathbf{b}, \mathbf{c}) , (\mathbf{c}, \mathbf{a}) e (\mathbf{a}, \mathbf{b}) come mostrato in figura.

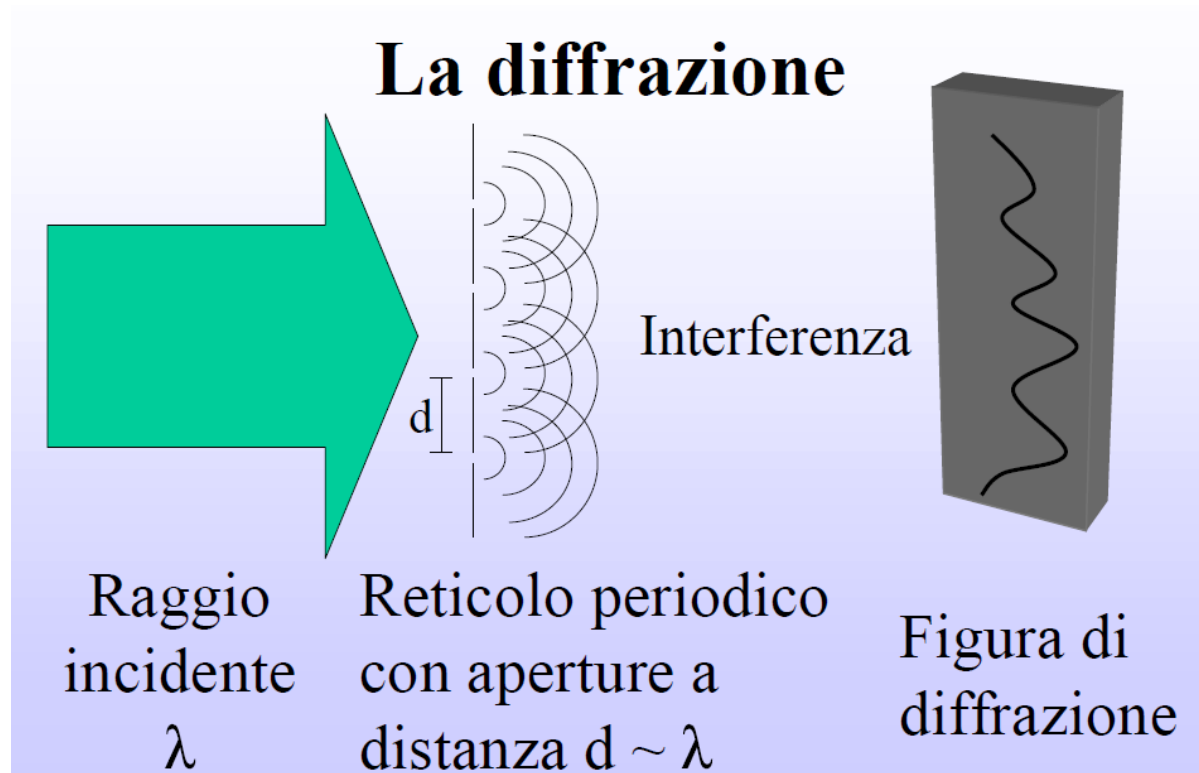


Lattice parameters

a, b, c

α, β, γ

Struttura dei cristalli: diffrazione dei raggi X



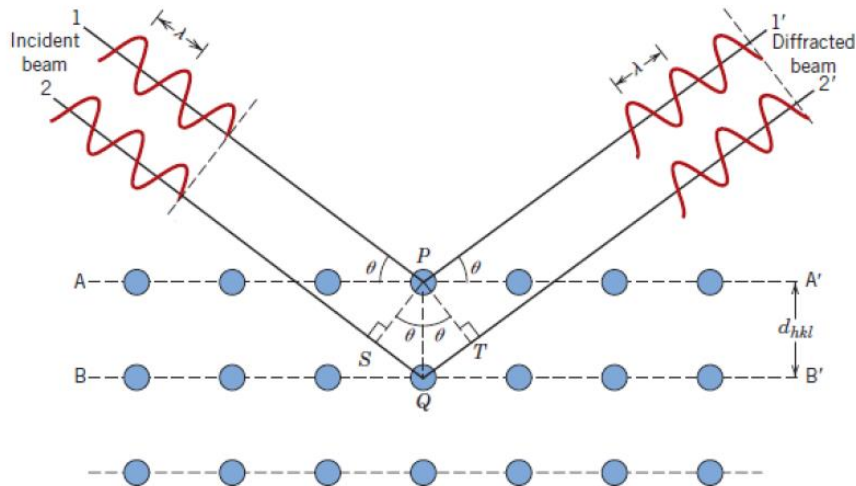
Raggi X hanno $\lambda \sim 0.4 \text{ \AA}$

Distanze interatomiche $\sim 1 \text{ \AA}$

I cristalli sono reticoli con fenditure (gli atomi diffondenti) poste a distanza adeguata per creare una figura di diffrazione

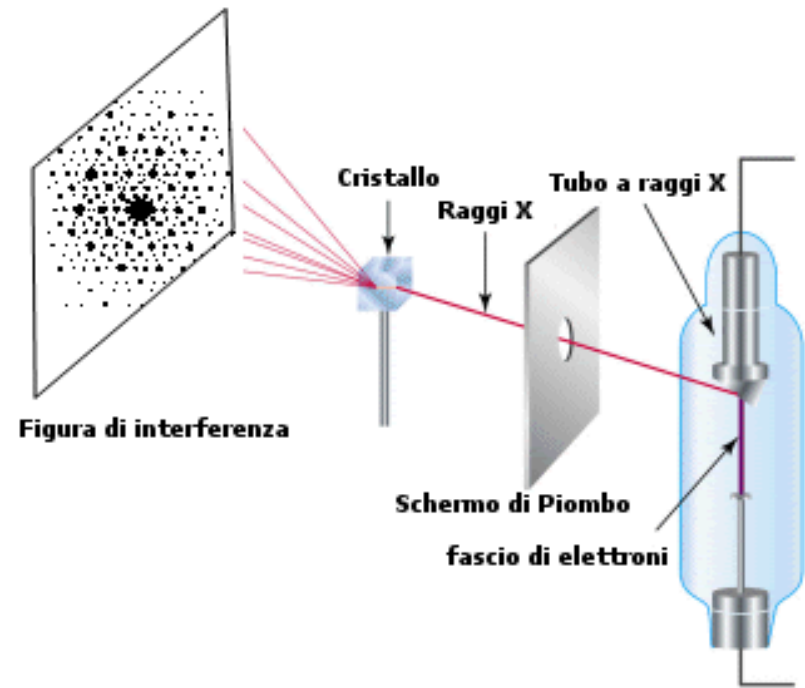
Diffrazione di raggi X

La nostra conoscenza della struttura delle molecole ha utilizzato la radiazione dei raggi X per «vedere» gli atomi, attraverso tecniche che sfruttano il fenomeno di **diffrazione**



Equazione di Bragg

$$2d \cdot \sin\theta = n\lambda$$

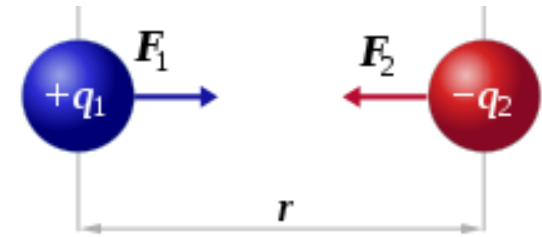


I raggi X incidenti vengono deviati dagli atomi del cristallo e la deviazione può essere interpretata come una riflessione da parte dei piani cristallografici, che sono piani che si ripetono nel cristallo, generando un raggio diffratto.

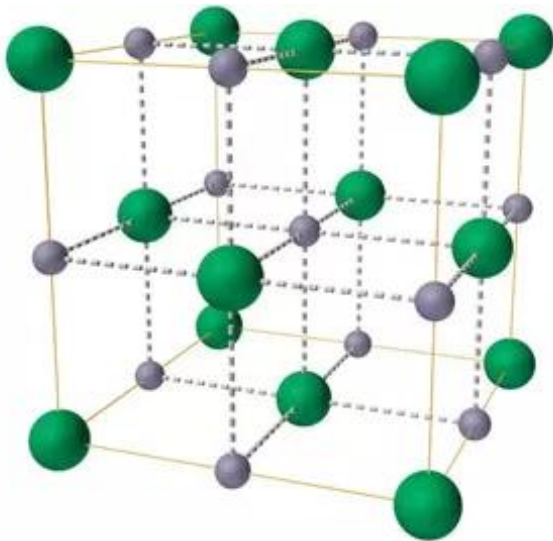
Nota la lunghezza d'onda λ e l'angolo di riflessione θ , è possibile calcolare la distanza tra i piani e quindi la distanza tra gli atomi.

Energia reticolare nei solidi ionici

I solidi ionici sono tenuti assieme da forze elettrostatiche Coulombiane tra ioni positivi e negativi. In base alla legge di Coulomb, l'energia del legame ionico è proporzionale alla carica degli ioni positivo e negativo e inversamente proporzionale al quadrato della distanza tra questi.



$$|F_1| = |F_2| = k_e \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2}$$



L'energia reticolare di un solido ionico è l'energia che tiene assieme gli ioni, considerando tutti i contributi, sia di ioni vicini che di quelli più lontani. I primi vicini sono di segno opposto e quindi si creano forze attrattive, mentre gli atomi a questi vicini sono di segno uguale allo ione iniziale, generando quindi forze repulsive. E così via.

Per NaCl, l'energia reticolare può essere descritta come l'energia associata alla reazione: $\text{Na}^+_{(g)} + \text{Cl}^-_{(g)} \rightarrow \text{NaCl}_{(s)}$

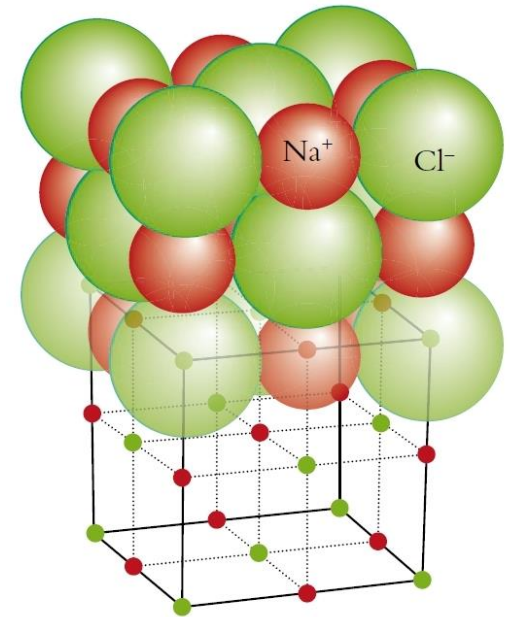
L'energia reticolare aumenta

- all'aumentare della carica degli ioni coinvolti: $E_R(\text{MgCl}_2) > E_R(\text{NaCl})$
- al diminuire delle loro dimensioni: $E_R(\text{NaF}) > E_R(\text{NaCl})$

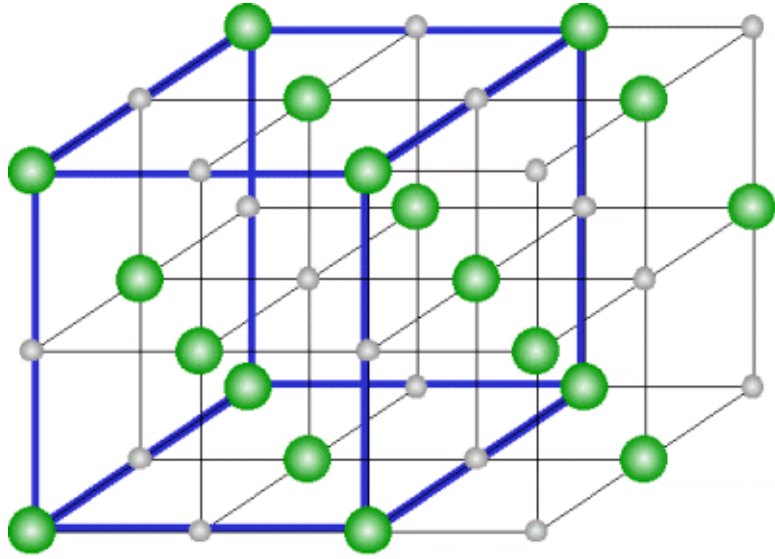
Celle elementari di NaCl e di CsCl

Nel cristallo di cloruro di sodio, gli ioni cloro si trovano sui nodi reticolari di un reticolo cubico a facce centrate. Gli ioni sodio si posizionano negli interstizi tra questi. In questo modo si massimizza l'interazione tra ioni positivi e negativi e, quindi, l'energia reticolare.

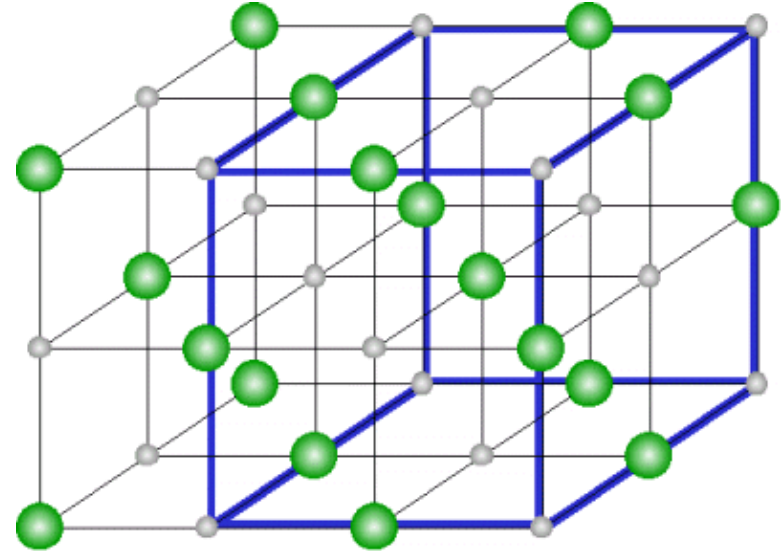
(E' possibile vedere la stessa struttura come formata da un reticolo cubico a facce centrate di ioni sodio).



NaCl



Cl FCC



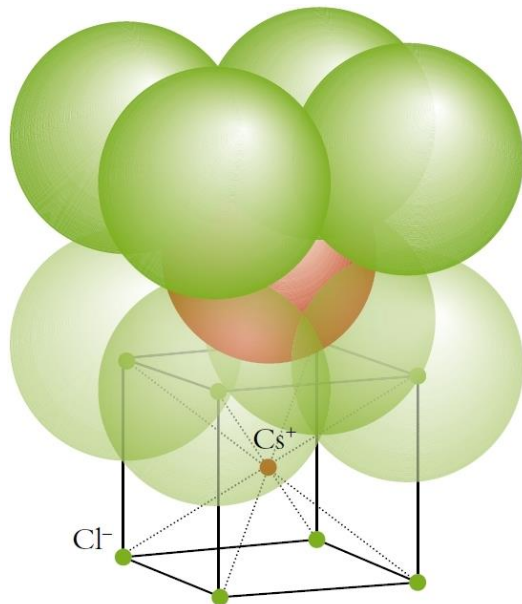
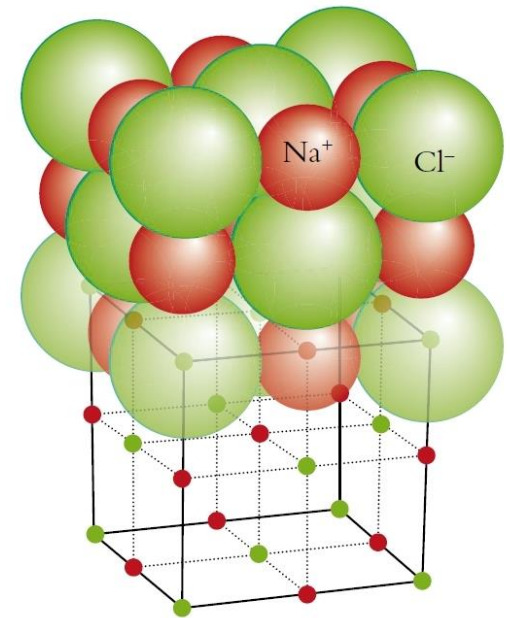
Na FCC

Celle elementari di NaCl e di CsCl

Nel cristallo di cloruro di sodio, gli ioni cloro si trovano sui nodi reticolari di un reticolo cubico a facce centrate. Gli ioni sodio si posizionano negli interstizi tra questi. In questo modo si massimizza l'interazione tra ioni positivi e negativi e, quindi, l'energia reticolare.

(E' possibile vedere la stessa struttura come formata da un reticolo cubico a facce centrate di ioni sodio).

Da quanti ioni sodio è circondato ciascuno ione cloruro?



Nel cristallo di cloruro di cesio, gli ioni cloro si trovano sui nodi reticolari di un reticolo cubico primitivo. Gli ioni cesio, infatti, sono più grandi degli ioni sodio e non riescono a sistemarsi nella stessa posizione del sodio (sopra).

Da quanti ioni cloruro è circondato ciascuno ione cesio?

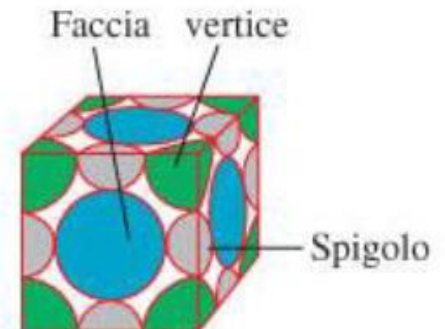
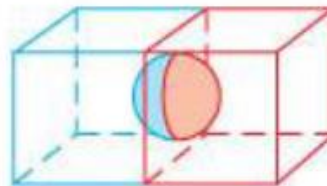
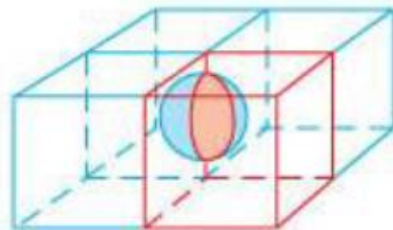
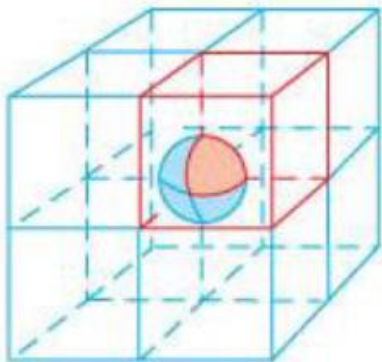
Quanti ioni cesio sono presenti nella cella elementare?

Quanti ioni cloruro?

Quanti ioni Na⁺ e Cl⁻ sono presenti nella cella di NaCl?

Calcolare il numero di atomi in ogni 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

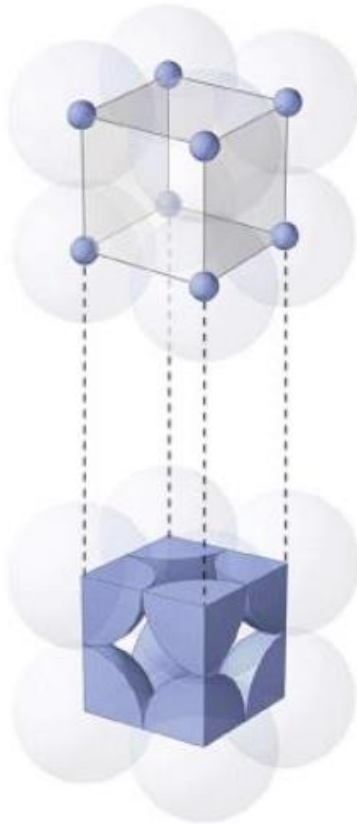


Numero di atomi per cella elementare

Cella cubica semplice

Atomi negli spigoli = $1/8$

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

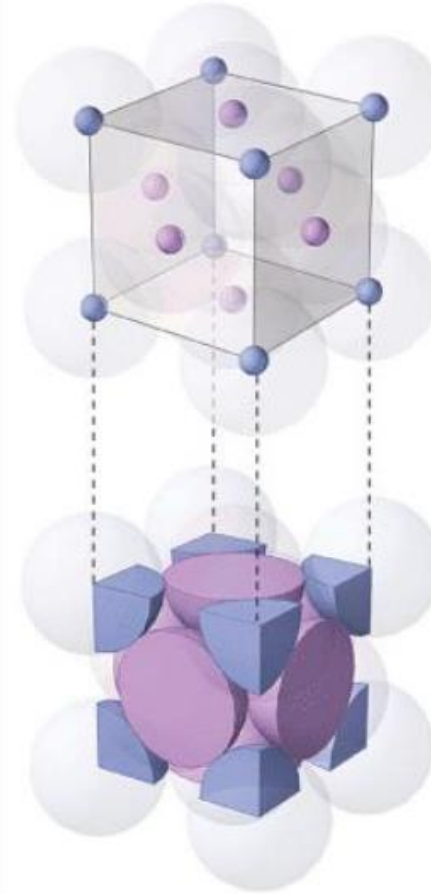


Cella cubica a facce centrate

Atomi negli spigoli = $1/8$

Atomi al centro delle facce = $1/2$

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



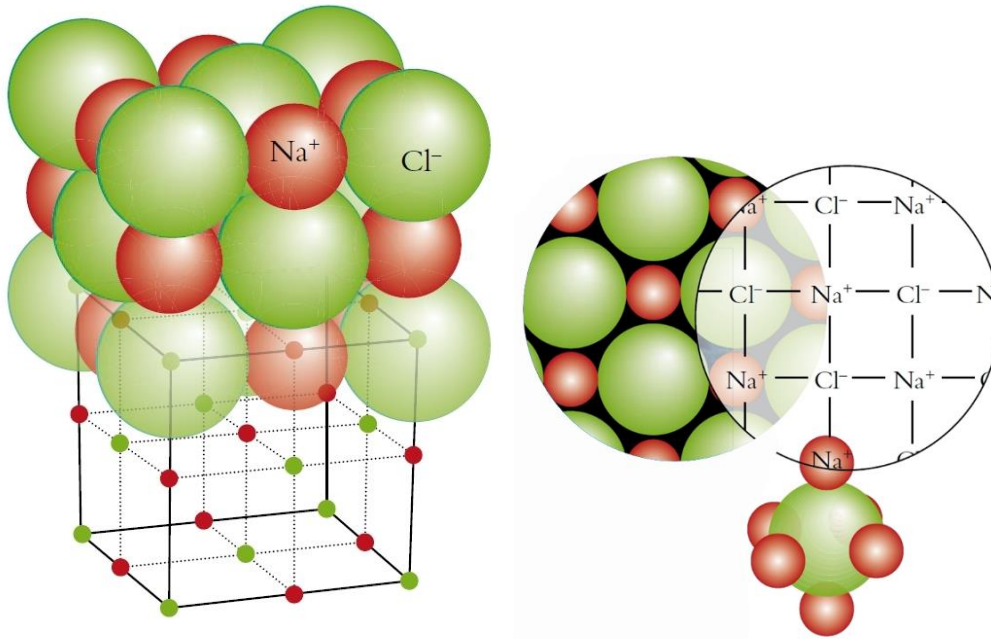
Cella cubica a corpo centrato

Atomi negli spigoli = $1/8$

Atomi nel centro = 1

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

NaCl



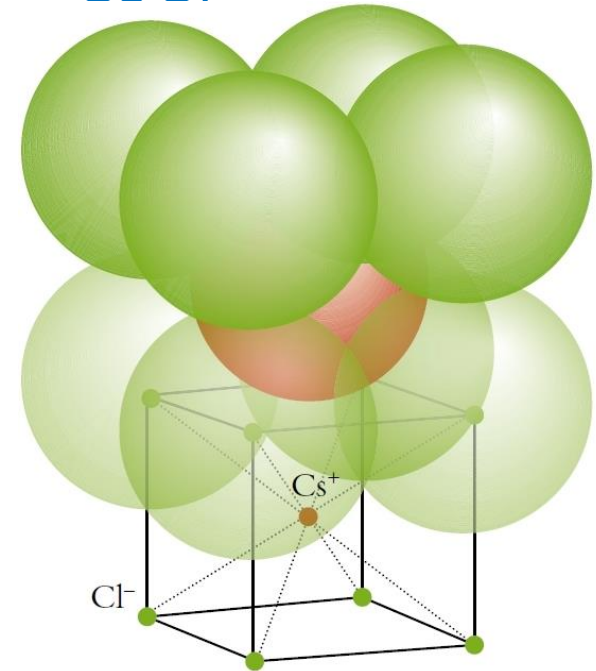
*Da quanti ioni sodio è circondato ciascuno ione cloruro? **6***

Quanti ioni Na⁺ e Cl⁻ sono presenti nella cella di NaCl?

$$\#Cl^-: 6 \text{ facce} \times 0.5 + 8 \text{ vertici} \times 0.125 = 4$$

$$\#Na^+: 12 \text{ spigoli} \times 0.25 + 1 \text{ al centro} = 4$$

CsCl

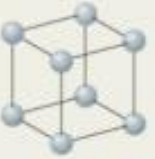



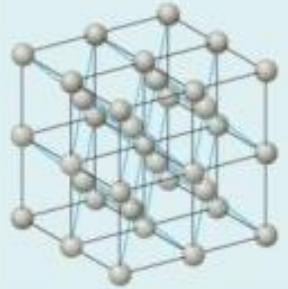

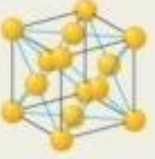
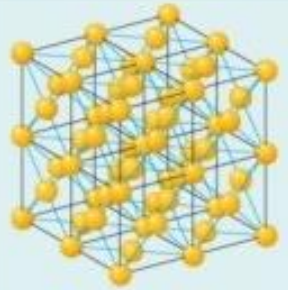



*Da quanti ioni cloruro è circondato ciascuno ione cesio? **8***

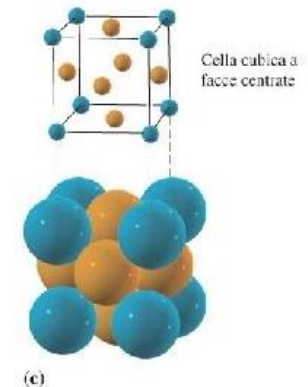
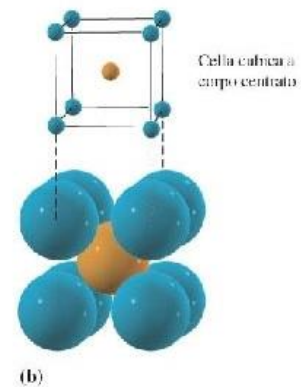
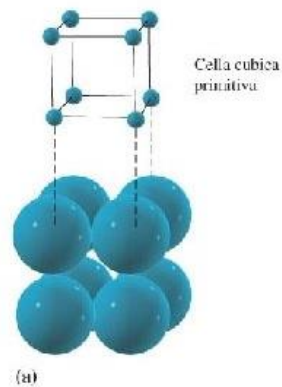
Quanti ioni Cs⁺ e Cl⁻ sono presenti nella cella di CsCl?

$$\#Cl^-: 8 \text{ vertici} \times 0.125 = 1$$

$$\#Cs^+: 1 \text{ al centro} = 1$$

	Cella elementare	Reticolo cristallino	Immagine tridimensionale	Esempio
(a)	 Cella cubica semplice			Polonio metallico
(b)	 Cella cubica a corpo centrato			Uranio metallico
(c)	 Cella cubica a facce centrate			Oro metallico

Cella cubiche



I sette sistemi cristallini

Celle elementari



Fluorite
(sistema cubico)



Amethyst Galleries, Inc. www.galleries.com



Calcopirite
(sistema tetragonale)



Amethyst Galleries, Inc. www.galleries.com



Aragonite
(sistema ortorombico)



Charles D. Winters



Calcite
(sistema trigonale)



San Lucas Visuals Ltd limited



Sméraldo
(sistema esagonale)



Charles D. Winters



Azzurite
(sistema monoclinico)



Amethyst Galleries, Inc. www.galleries.com



Redonite
(sistema triclina)

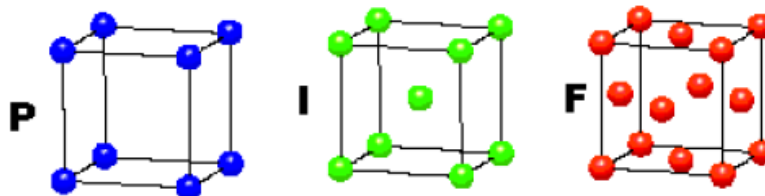


I reticoli di Bravais

CUBIC

$$a = b = c$$

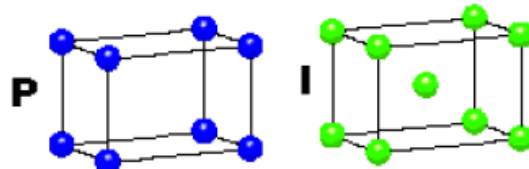
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



TETRAGONAL

$$a = b \neq c$$

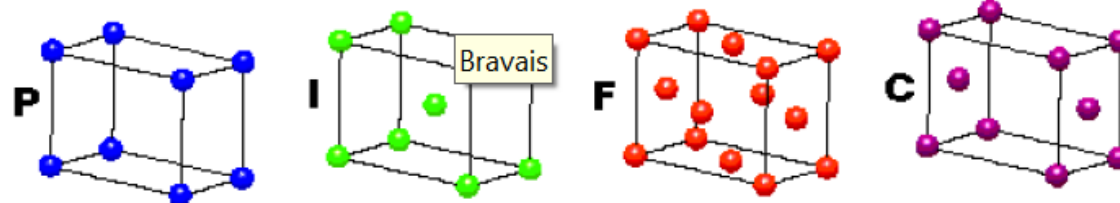
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



ORTHORHOMBIC

$$a \neq b \neq c$$

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

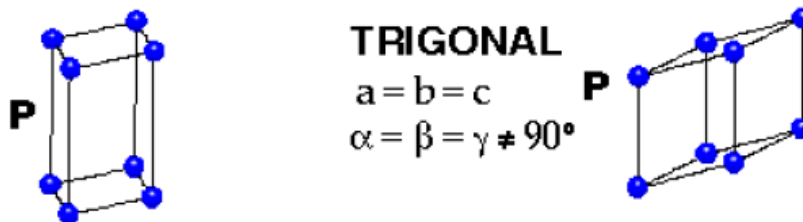


HEXAGONAL

$$a = b \neq c$$

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

$$\gamma = 120^\circ$$

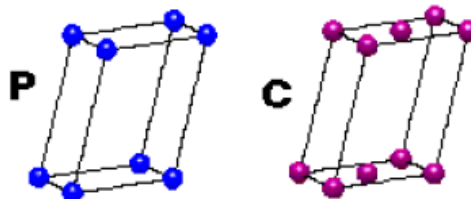


MONOCLINIC

$$a \neq b \neq c$$

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

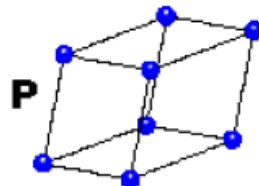
$$\beta \neq 120^\circ$$



TRICLINIC

$$a \neq b \neq c$$

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



4 Types of Unit Cell

P = Primitive

I = Body-Centred

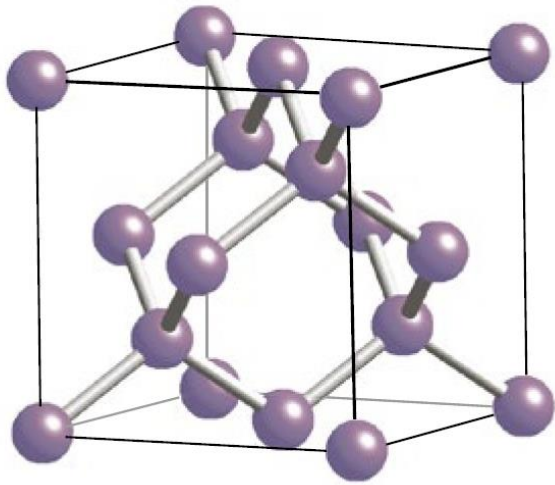
F = Face-Centred

C = Side-Centred

+

7 Crystal Classes

→ 14 Bravais Lattices

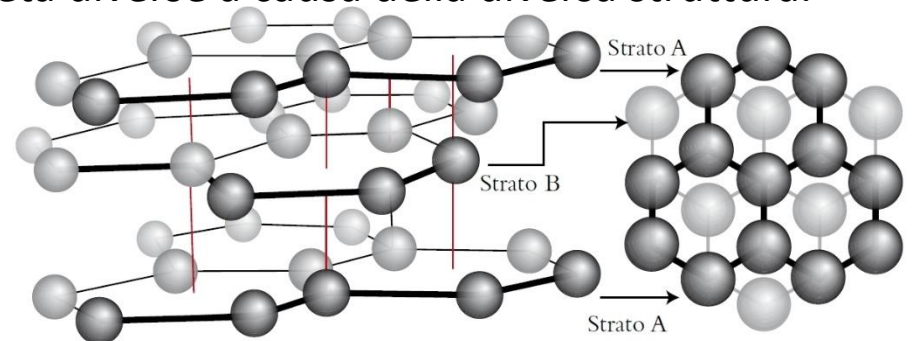


Solidi covalenti: diamante e grafite

Nella struttura del *diamante*, un solido covalente, ogni atomo di carbonio è circondato da 4 legami covalenti con altrettanti atomi, formando una geometria tetraedrica. Il legame covalente è molto forte rendendo il diamante il solido noto con più alta temperatura di fusione e tra i solidi più duri.

Questa però non è l'unica forma del carbonio che possiamo trovare: gli **allotropi** sono solidi della stessa sostanza (che hanno lo stesso tipo di atomi e le stesse connessioni tra gli atomi), ma che presentano proprietà diverse a causa della diversa struttura.

Nella *grafite* gli atomi di carbonio si dispongono in piani con struttura esagonale. I piani di grafite sono tenuti assieme da interazioni meno forti e possono scivolare uno sull'altro.

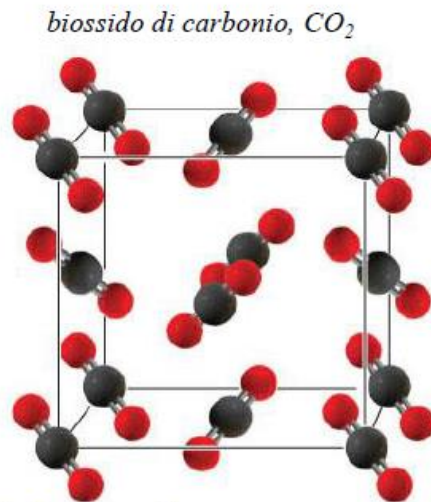


Altre forme allotropiche del carbonio sono ad esempio il fullerene (che però è un solido molecolare), i nanotubi di carbonio, e il grafene (Nobel per la fisica nel 2010).

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



- 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.