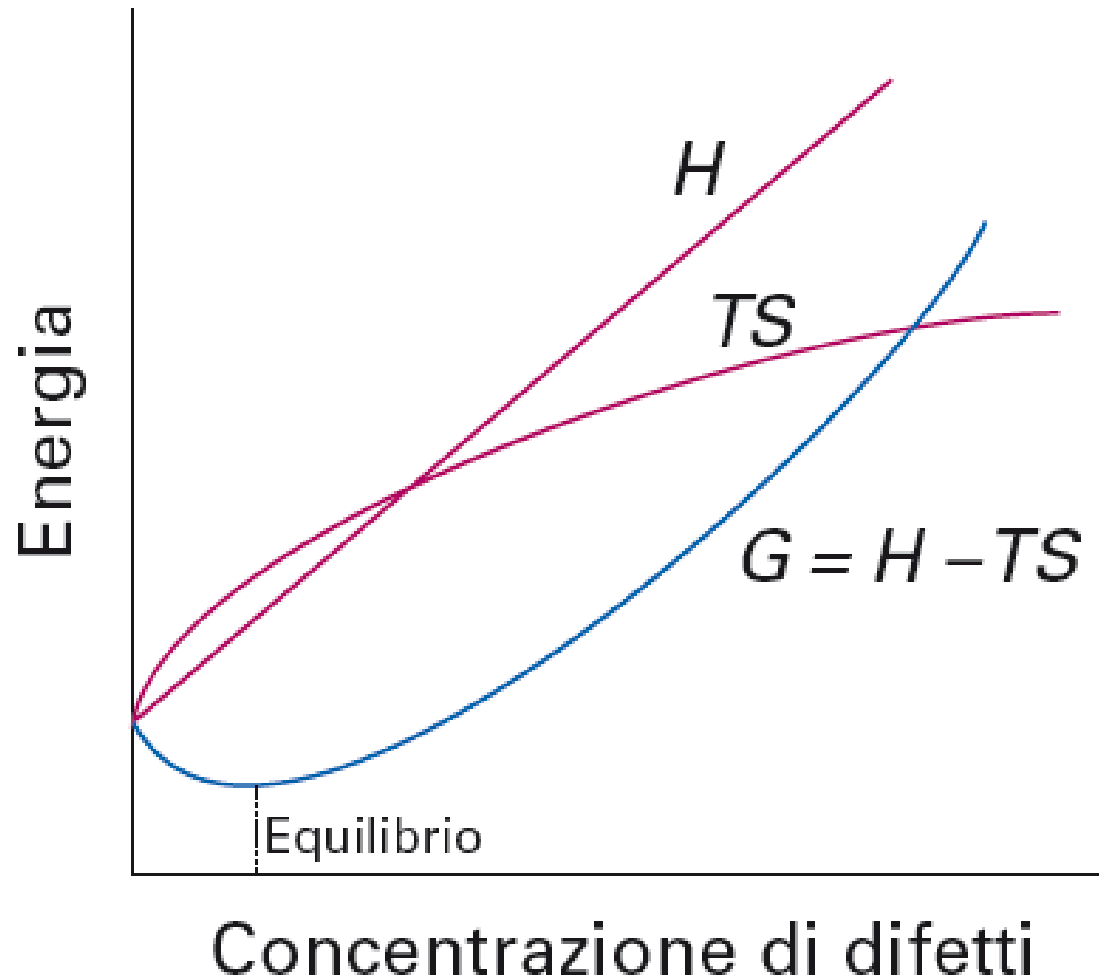
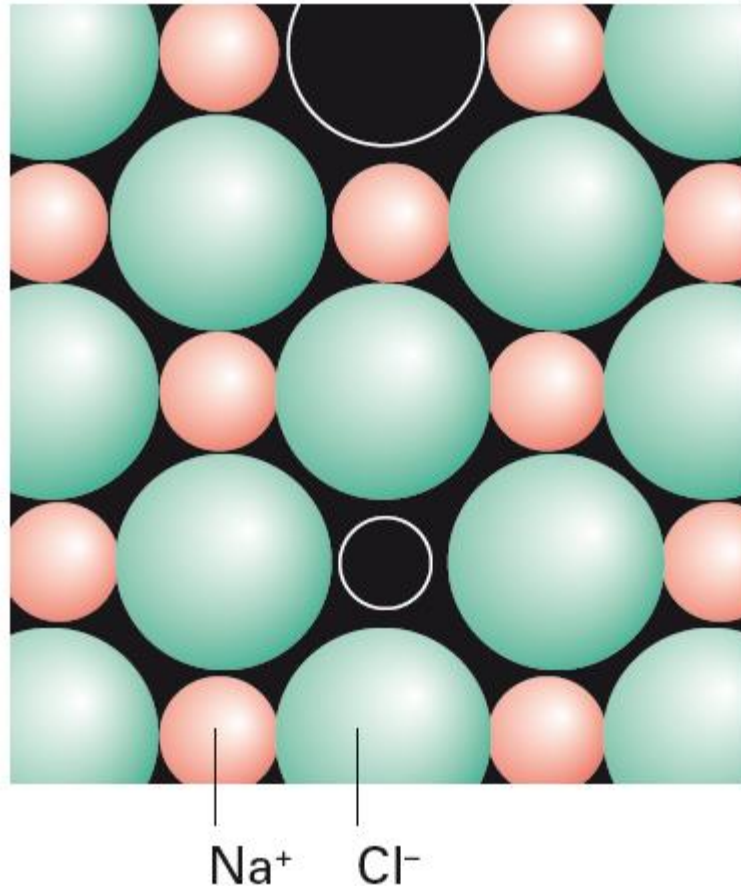


# Difetti nei reticoli cristallini: struttura o composizione



*Per  $T > 0$  la formazione di difetti in un reticolo è spontanea*

# Difetti puntuali **intrinseci**: difetti di Schottky

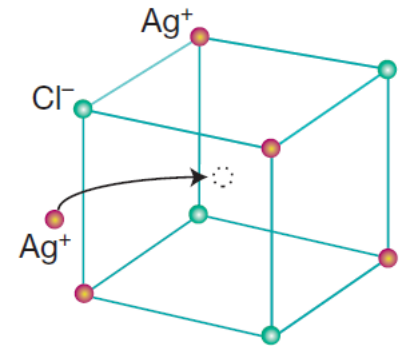
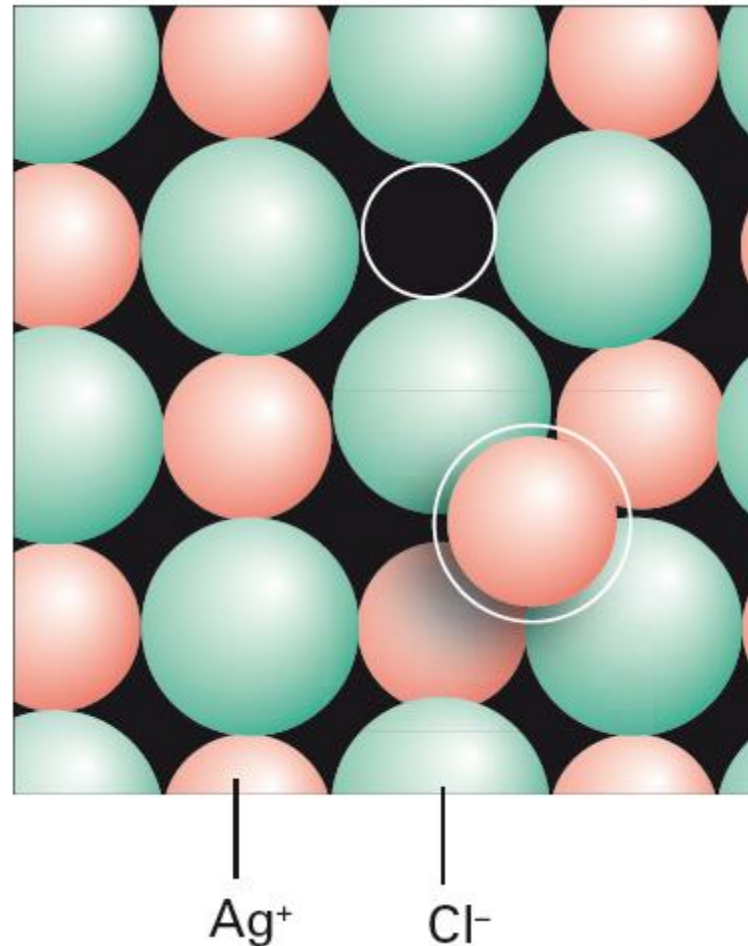


Favoriti da numeri di coordinazione elevati (metalli, ossidi e.g. MgO)

Quando sono presenti in numero elevato, i difetti di Schottky (vacanze), possono influenzare la densità di un solido.

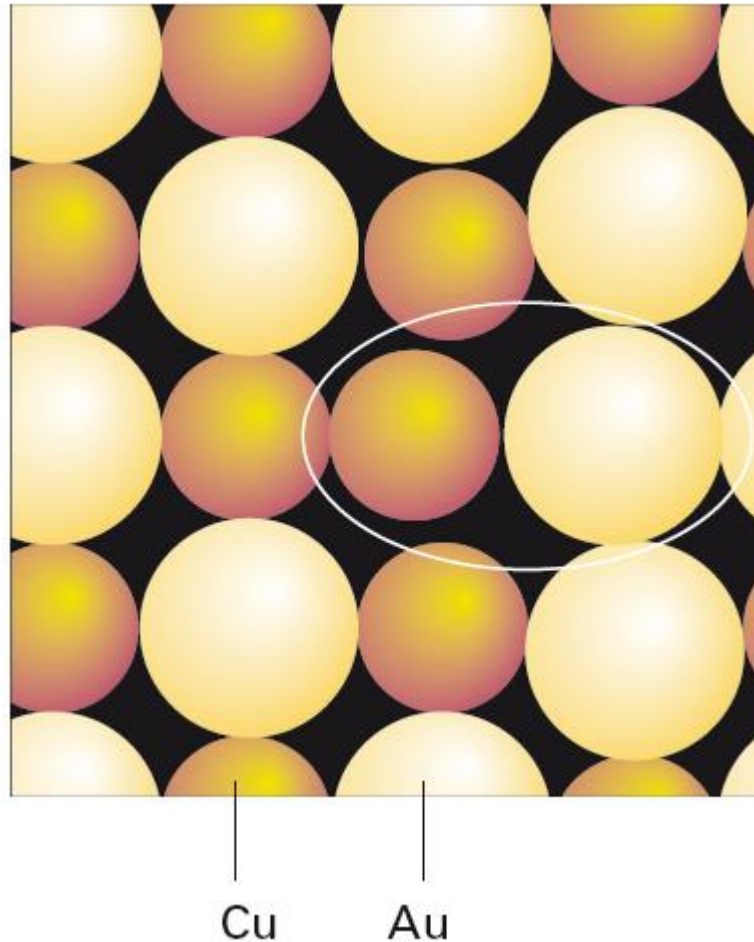
Un numero significativo di difetti di Schottky porterà a una diminuzione della densità.

# Difetti puntuali **intrinseci**: difetti di Frenkel



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

# Difetti puntuali **intrinseci**: difetti di scambio



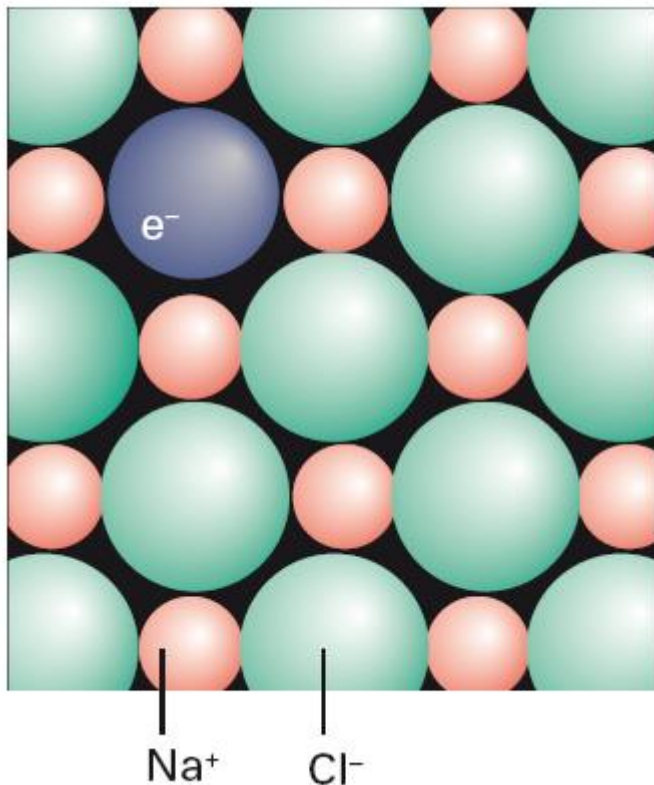
Comune nelle leghe metalliche e composti ionici ternari (e.g. spinelli)

# Difetti puntuali **estrinseci**: drogaggio

Minerale o pietra preziosa	Colore	Formula del composto di partenza	Drogante o difetto responsabile del colore
Rubino	Rosso	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Ioni $\text{Cr}^{3+}$ che sostituiscono $\text{Al}^{3+}$ in siti ottaedrici <span style="color: red; font-weight: bold;">0.2% <math>\text{Cr}^{3+}</math></span>
Smeraldo	Verde	$\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$	Ioni $\text{Cr}^{3+}$ che sostituiscono $\text{Al}^{3+}$ 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 $\text{Cr}^{3+}$ or $\text{Mn}^{2+}$ che sostituiscono rispettivamente $\text{Li}^+$ e $\text{Al}^{3+}$ in siti ottaedrici
Granato	Rosso	$\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	Ioni $\text{Fe}^{2+}$ che sostituiscono $\text{Mg}^{2+}$ in siti con coordinazione 8
Olivina	Giallo-verde	$\text{Mg}_2\text{SiO}_4$	Ioni $\text{Fe}^{2+}$ che sostituiscono $\text{Mg}^{2+}$ in siti con coordinazione 6
Zaffiro	Blu	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Trasferimento elettronico tra ioni $\text{Fe}^{2+}$ e $\text{Ti}^{4+}$ che sostituiscono ioni $\text{Al}^{3+}$ in siti ottaedrici adiacenti
Diamante	Incolore, debolmente blu o giallo	C	Centri-colore dovuti alla presenza di N
Ametista	Viola	$\text{SiO}_2$	Centro-colore basato su $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$
Fluorite	Viola	$\text{CaF}_2$	Centro-colore basato sulla presenza di elettroni intrappolati

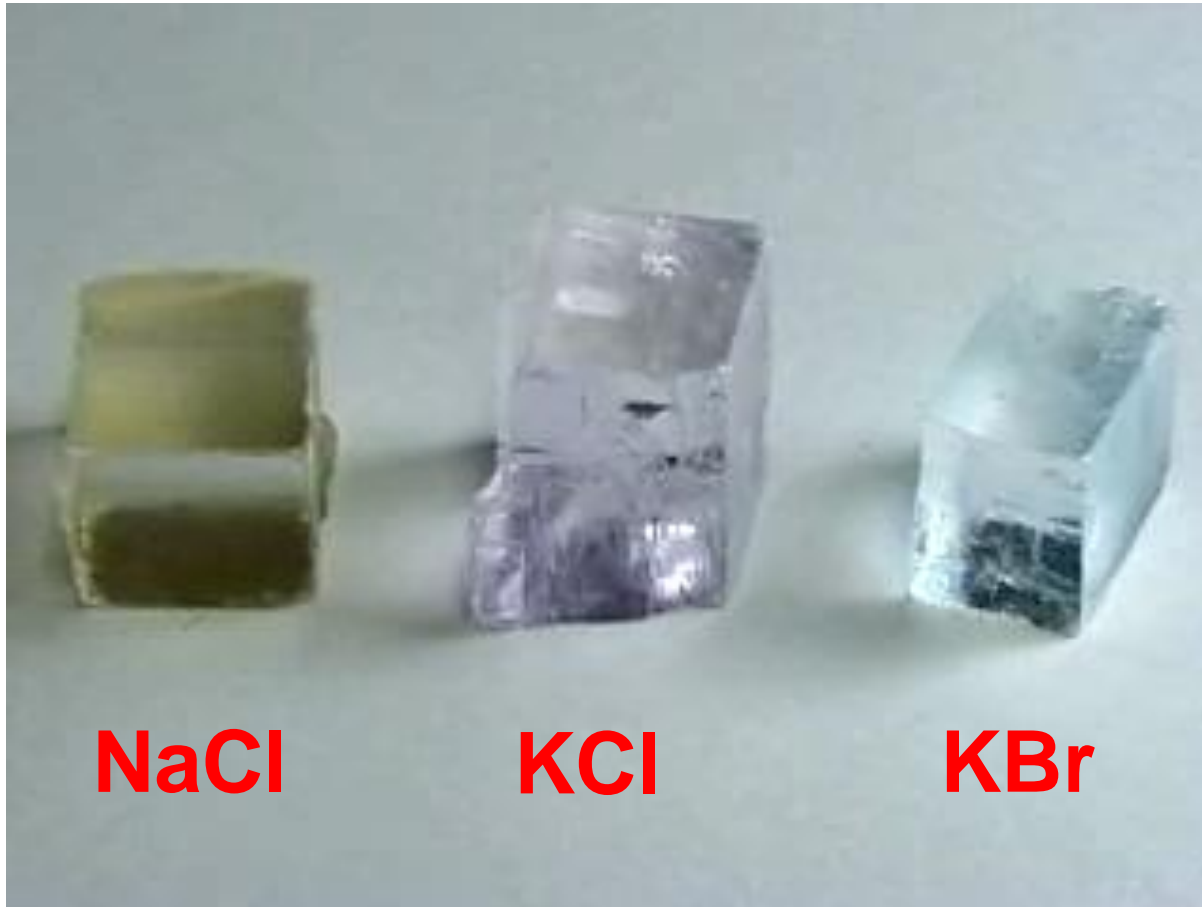
# Difetti puntuali **estrinseci**: centri colore (centri-F)

*in solidi che sono stati irradiati o esposti a trattamenti termici*



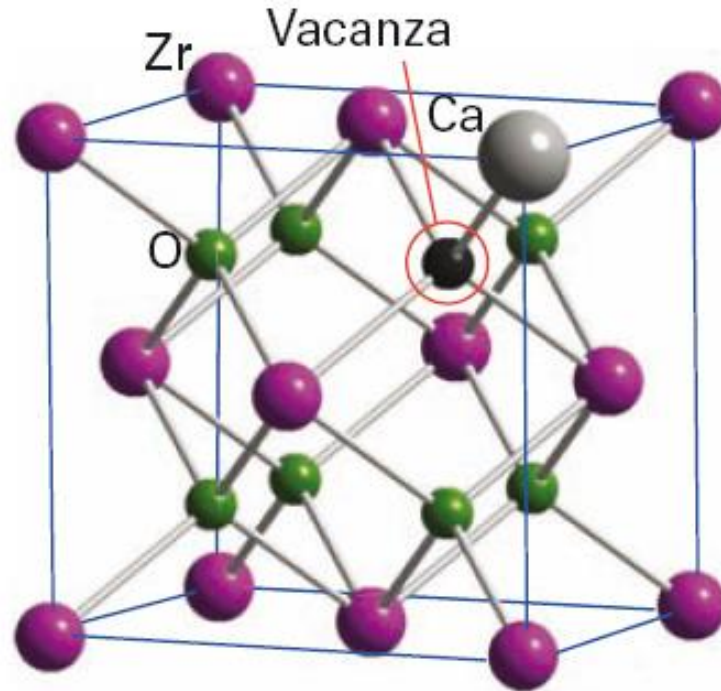
*NaCl esposto a vapori di Na (o bombardato con fasci di elettroni) diventa arancio a causa della formazione di centri-F*

# Centri F



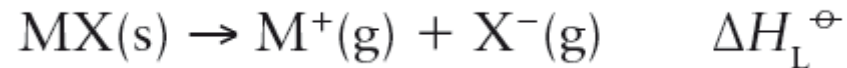


# Difetti puntuali **estrinseci**: sostituzioni



$\text{Ca}^{2+}$  al posto di  $\text{Zr}^{4+}$  in  $\text{ZrO}_2$  genera una vacanza di ossigeno, aumentando la mobilità degli ioni ossido e quindi la conducibilità ionica

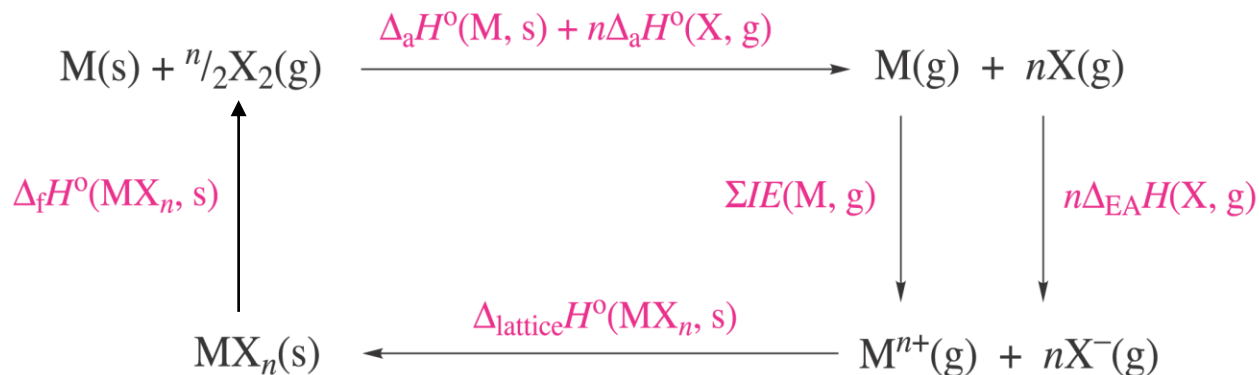
# Entalpie reticolari per composti ionici semplici



Composto	Tipo di struttura	$\Delta H_{\text{L}}^{\text{exp}} / (\text{kJ mol}^{-1})$	Composto	Tipo di struttura	$\Delta H_{\text{L}}^{\text{exp}} / \text{kJ mol}^{-1}$
LiF	Salgemma	1030	SrCl <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub> O	Antifluorite	2799
MgF <sub>2</sub>	Rutilo	2922	TiO <sub>2</sub>	Rutilo	12150
CaF <sub>2</sub>	Fluorite	2597	CeO <sub>2</sub>	Fluorite	9627

*Trascurando il contributo entropico, la struttura cristallina più stabile per un composto ionico è quella con la più grande entalpia reticolare*

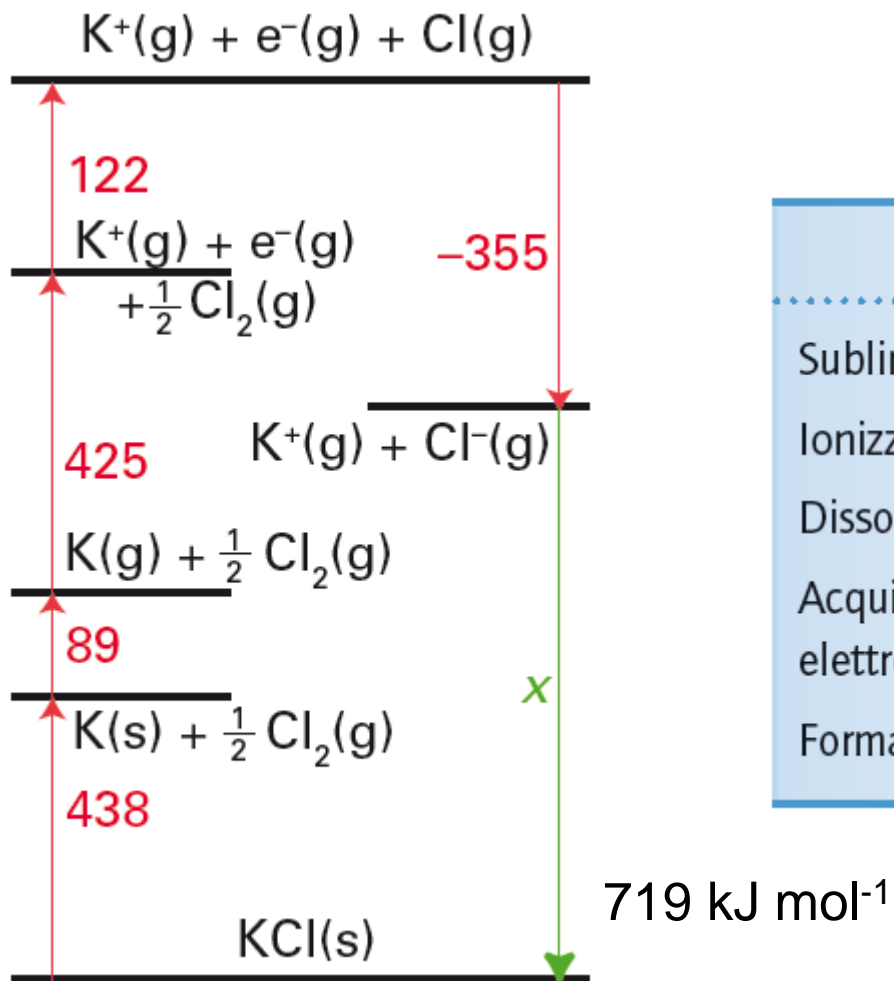
# Ciclo di Born-Haber per determinare l'entalpia reticolare di $\text{MX}_n$



- $\Delta_a H^\circ(\text{M, s})$  = 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)

*L'entalpia è una grandezza di stato*

# 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 <sub>2</sub> (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

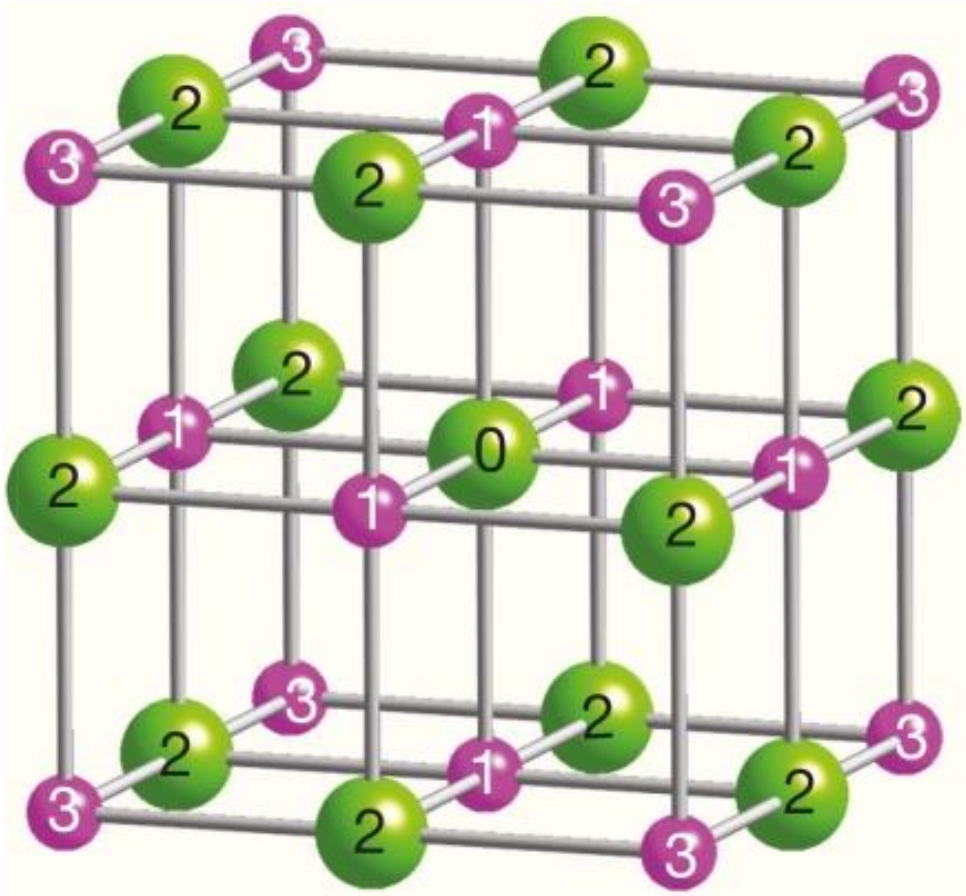
$$\Delta H_L^\ominus = \frac{N_A |Z_A Z_B| e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \left( 1 - \frac{d^*}{d} \right) A$$

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

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

# Calcolo della costante di Madelung in NaCl



$$\frac{4\pi\epsilon_0 V}{e^2} = -\frac{6z^2}{d} + \frac{12z^2}{\sqrt{2}d} - \frac{8z^2}{\sqrt{3}d} + \frac{6z^2}{2d} \dots$$

*La costante di Madelung riflette l'effetto della geometria del reticolo sulla forza dell'interazione coulombiana complessiva*

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 <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub> O	Antifluorite	2799
MgF <sub>2</sub>	Rutilo	2922	TiO <sub>2</sub>	Rutilo	12150
CaF <sub>2</sub>	Fluorite	2597	CeO <sub>2</sub>	Fluorite	9627

# Confronto tra entalpie reticolari sperimentali e calcolate

TABELLA 3.9 Confronto tra entalpie reticolari sperimentali (exp) e calcolate (calc) per strutture del salgemma.

	$\Delta_L H^{\text{calc}}/(\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta_L H^{\text{exp}}/(\text{kJ mol}^{-1})$	$(\Delta_L H^{\text{exp}} - \Delta_L H^{\text{calc}})/(\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta\chi$
LiF	1029	1030	1	3,00
LiCl	834	853	19	2,18
LiBr	788	807	19	1,98
Lil	730	757	27	1,68
AgF	920	953	33	2,05
AgCl	832	903	71	1,23
AgBr	815	895	80	1,03
AgI	777	882	105	0,73

$$\chi_{\text{Li}} = 0.98$$

$$\chi_{\text{Ag}} = 1.93$$



# Equazione di Kapustinskii

*Esiste un'ipotetica struttura del salgemma che è energeticamente equivalente alla vera struttura di qualsiasi solido ionico*

$$\Delta_L H^\ominus = \frac{N_{\text{ion}} |z_A z_B|}{d} \left( 1 - \frac{d^*}{d} \right) \kappa$$

$N_{\text{ion}}$  = numero di ioni nella cella unitaria

$d = r_+ + r_-$  (con coordinazione 6,6)

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

$\kappa = 1.21 \times 10^5 \text{ kJ pm mol}^{-1}$

1. Permette di calcolare l'energia reticolare anche se non è nota la struttura (costante di Madelung). Inoltre basta la somma dei raggi ionici.
2. Nota l'entalpia reticolare, permette di calcolare i raggi ionici anche per ioni non sferici (*raggi termochimici*).

# Raggi termochimici

TABELLA 3.10 I raggi termochimici di alcuni ioni,  $r/\text{pm}$ .

Elementi dei gruppi principali					
$\text{BeF}_4^{2-}$	$\text{BF}_4^-$	$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{OH}^-$	
(245)	232	178	179	133	
		$\text{CN}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{O}_2^{2-}$	
		191	(189)	173	
			$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{ClO}_4^-$
			(238)	258	240
			$\text{AsO}_4^{3-}$	$\text{SeO}_4^{2-}$	$\text{BrO}_3^-$
			(248)	249	154
			$\text{SbO}_4^{3-}$	$\text{TeO}_4^{2-}$	$\text{IO}_3^-$
			(260)	(254)	182
Ioni complessi				Ossoanioni dei metalli d	
$[\text{TiF}_6]^{2-}$	$[\text{PtCl}_6]^{2-}$	$[\text{SiF}_6]^{2-}$	$[\text{SnCl}_6]^{2-}$	$[\text{CrO}_4]^{2-}$	$[\text{MnO}_4]^-$
289	313	269	326	326	(240)
$[\text{TiCl}_6]^{2-}$	$[\text{PtBr}_6]^{2-}$	$[\text{GeF}_6]^{2-}$	$[\text{SnBr}_6]^{2-}$	$[\text{MoO}_4]^{2-}$	
331	342	265	363	(254)	

# Decomposizione termica dei carbonati ed entalpia reticolare

TABELLA 3.11 Dati relativi alla decomposizione dei carbonati.\*

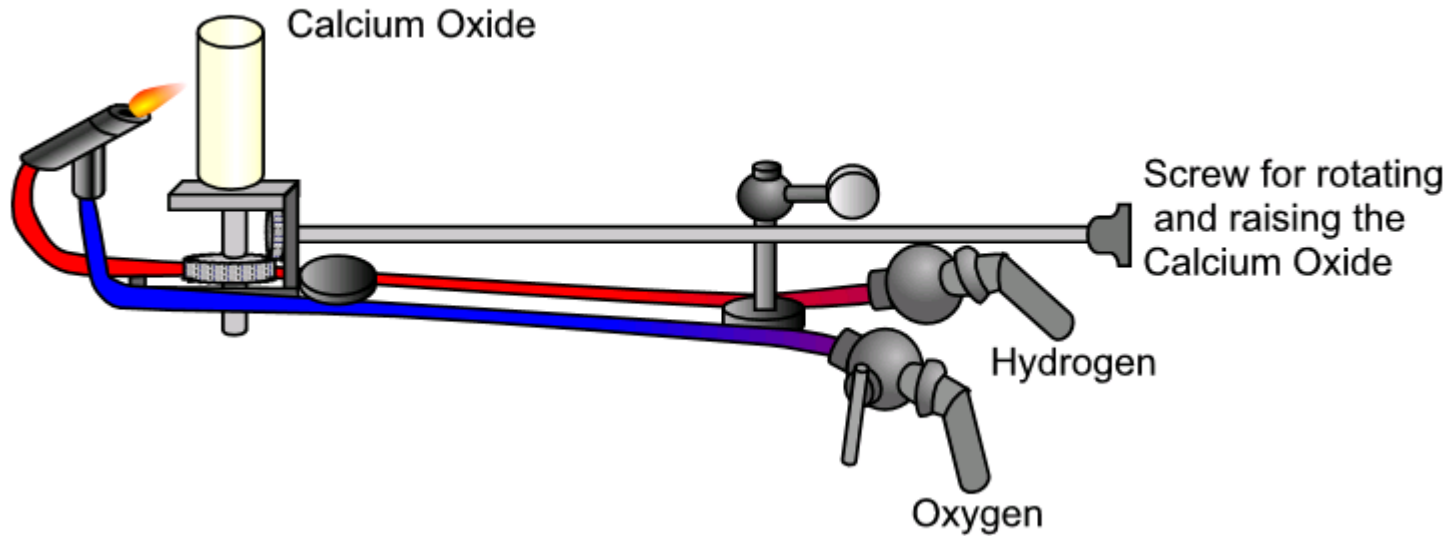
	MgCO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	SrCO <sub>3</sub>	BaCO <sub>3</sub>
$\Delta_r G^\ominus / (\text{kJ mol}^{-1})$	+48,3	+130,4	+183,8	+218,1
$\Delta H^\ominus / (\text{kJ mol}^{-1})$	+100,6	+178,3	+234,6	+269,3
$\Delta S^\ominus / (\text{J k}^{-1} \text{ mol}^{-1})$	+175,0	+160,6	+171,0	+172,1
$T_{\text{decomp}} / ^\circ\text{C}$	300	840	1100	1300

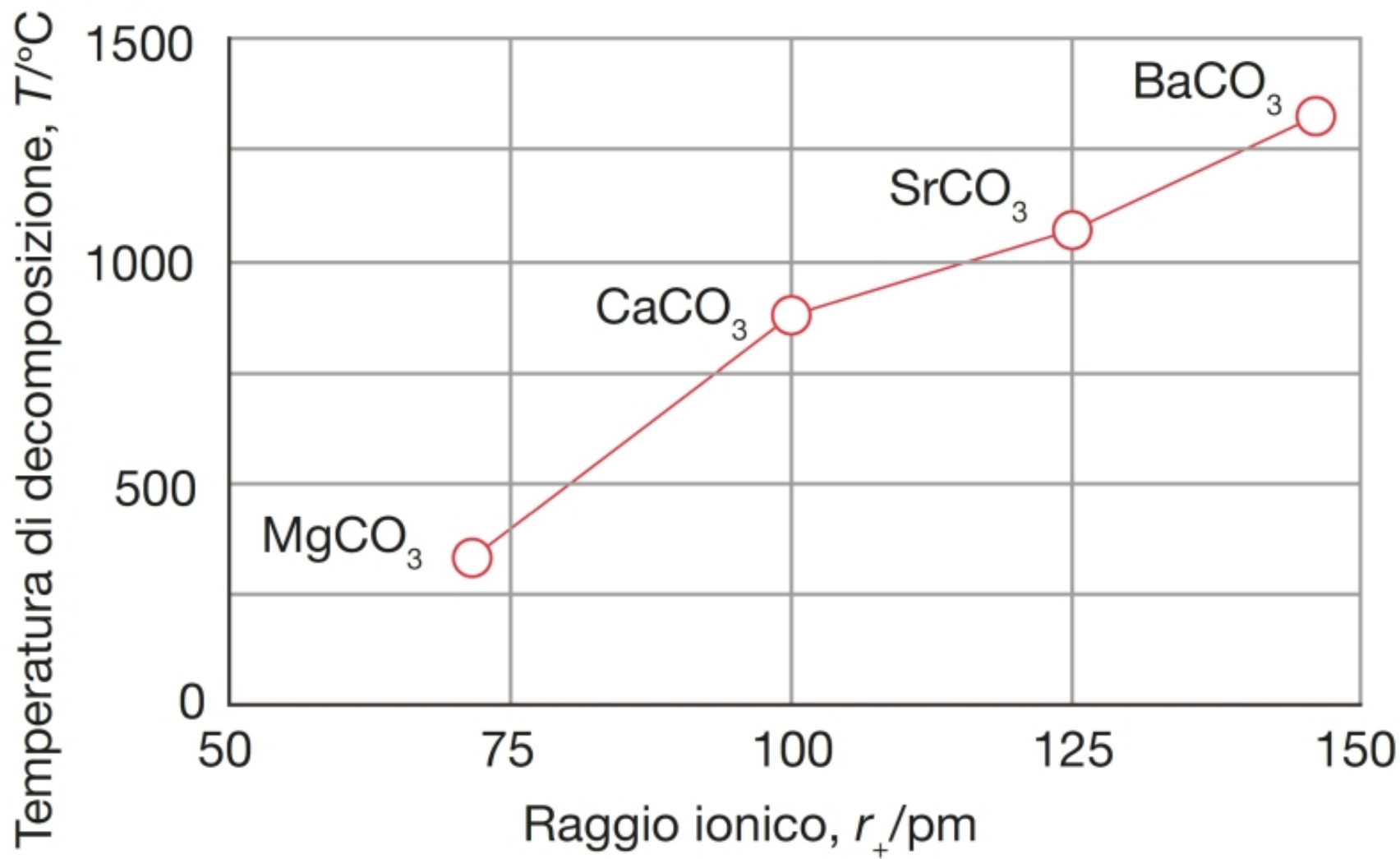
\*I dati sono per la reazione  $\text{MCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{MO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$  a 298 K.  $T$  è la temperatura richiesta per ottenere  $p(\text{CO}_2) = 1 \text{ bar}$  ed è stata stimata dai dati termodinamici a 298 K.

CaCO<sub>3</sub> calcare, *limestone*

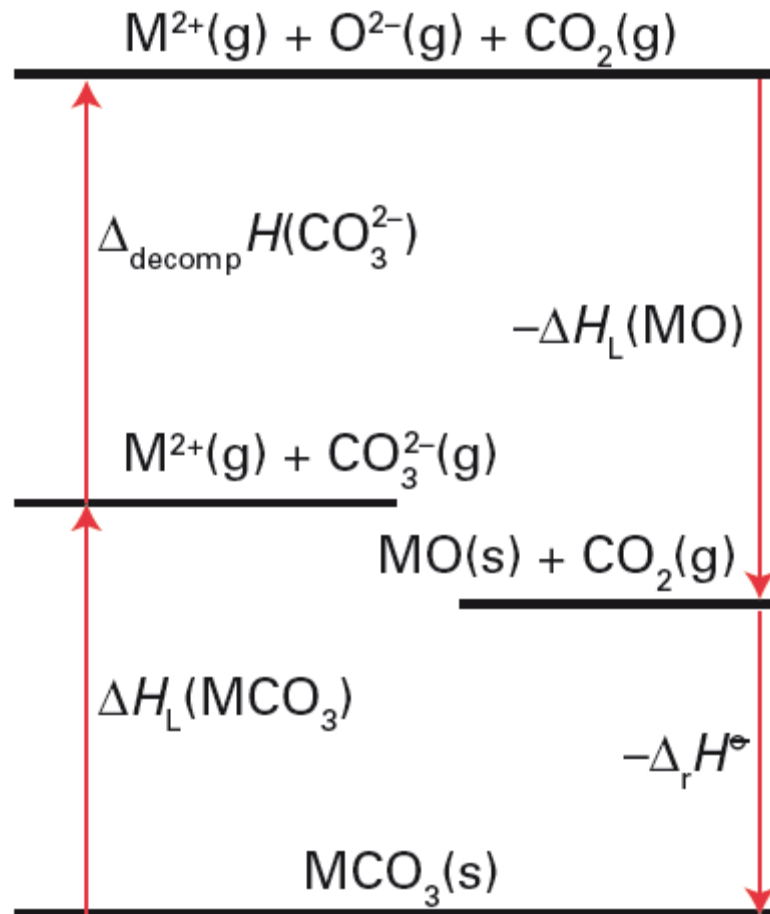
CaO calce, *lime*

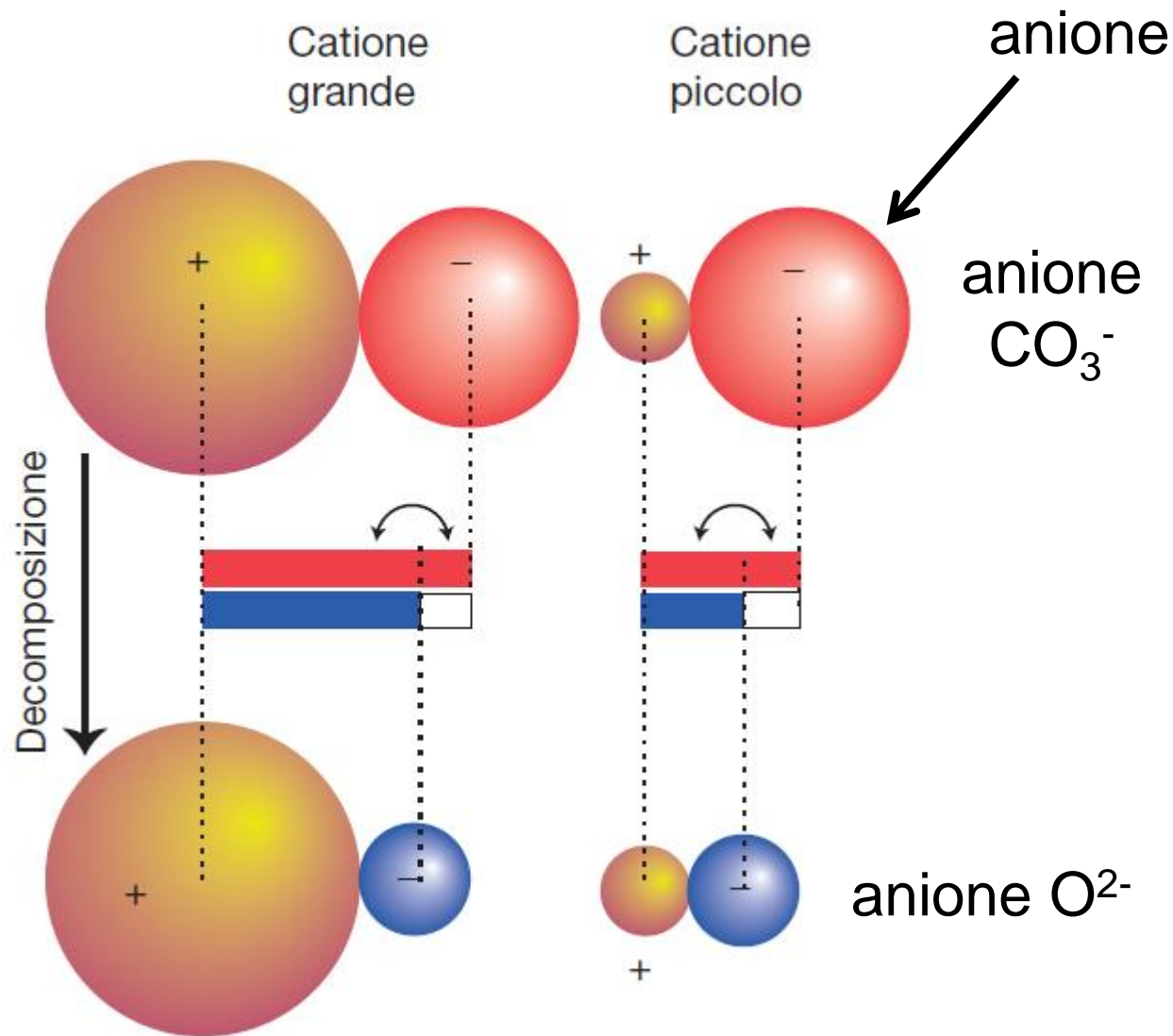
# Limelight (o luce di Drummond)





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





*Per stabilizzare un anione grande, che potrebbe altrimenti andare incontro a decomposizione termica, generando specie anioniche più piccole, serve un catione grande*

# Solubilità ed energia reticolare



*solubilità*

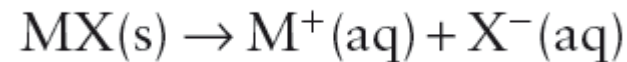
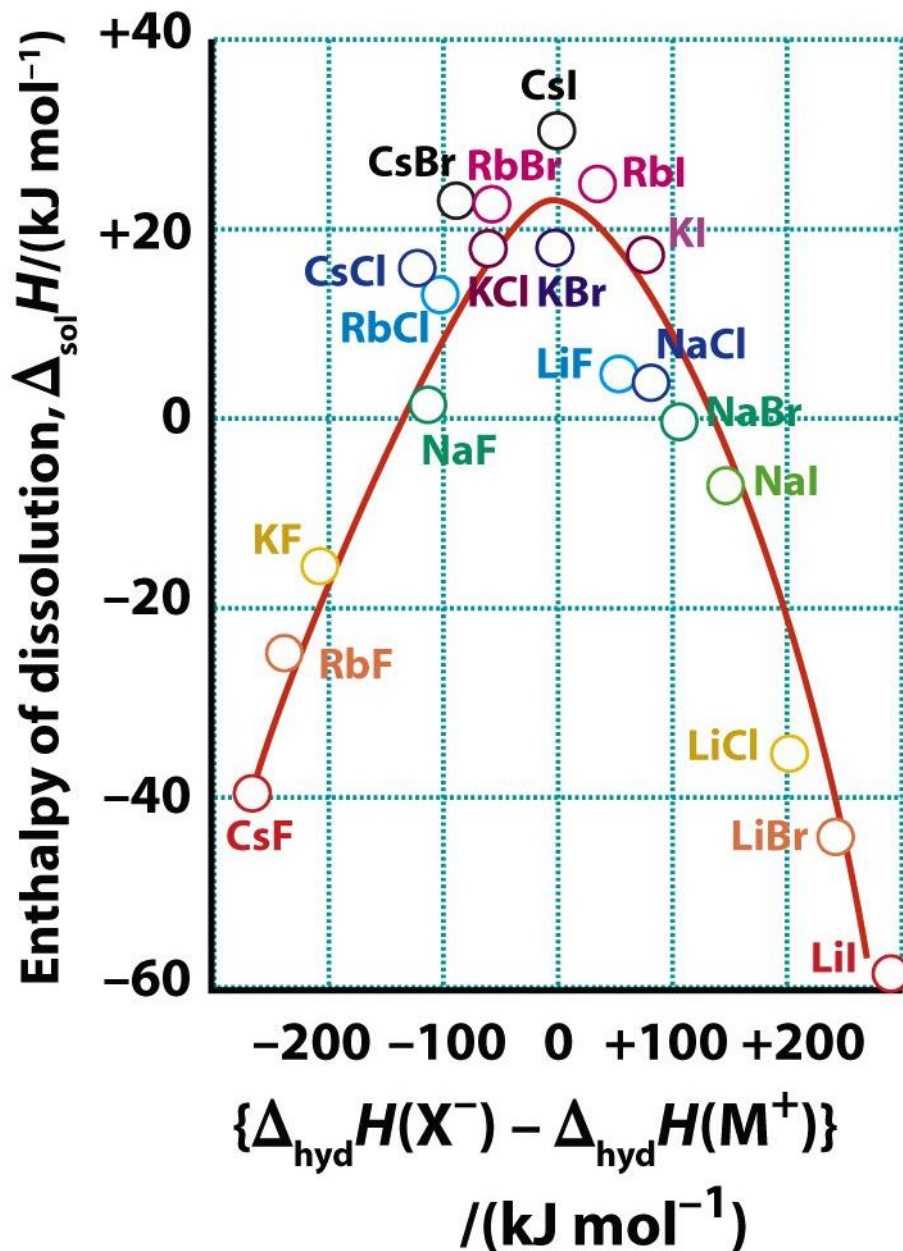


*solubilità*

*Composti che contengono ioni aventi raggi molto differenti sono (più) solubili in acqua.*



# Solubilità ed energia reticolare



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

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

*uno ione piccolo può comportare una grande entalpia di idratazione ma non necessariamente una grande entalpia reticolare*

# Solubilità degli alogenuri di sodio e di argento

Compound	Solubility / g per 100 g of water at 298 K	Solubility / mol dm <sup>-3</sup> at 298 K	$\Delta_{\text{sol}}G^\circ$ / kJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{sol}}H^\circ$ / kJ mol <sup>-1</sup>	$T\Delta_{\text{sol}}S^\circ$ / kJ mol <sup>-1</sup>
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	$1.91 \times 10^{-4}$	$1.33 \times 10^{-5}$	+55.6	+65.4	+9.8
AgBr	$1.37 \times 10^{-5}$	$7.31 \times 10^{-7}$	+70.2	+84.4	+14.2
AgI	$2.16 \times 10^{-7}$	$9.22 \times 10^{-9}$	+91.7	+112.3	+20.6