

Lezione 16
Lo stato solido

- Stati fisici e transizioni di fase
- Il reticolo cristallino e la cella unitaria
- Celle elementari del sistema cubico
- Strutture ad impaccamento compatto
- Solidi cristallini
 - Solidi atomici e molecolari
 - Solidi ionici
 - Solidi reticolari
 - Solidi metallici.
- Il legame metallico
- Metalli, isolanti, semiconduttori

Stati fisici e transizioni di fase



Stato di aggregazione	Forma e volume	Compressibilità	Fluidità
Gas	Assume la forma e il volume del recipiente	Alta	Alta
Liquido	Assume la forma del recipiente; il volume è limitato da una superficie	Molto bassa	Moderata
Solido	Conserva la propria forma e il proprio volume	Quasi nulla	Quasi nulla

Stati di aggregazione della materia: le fasi

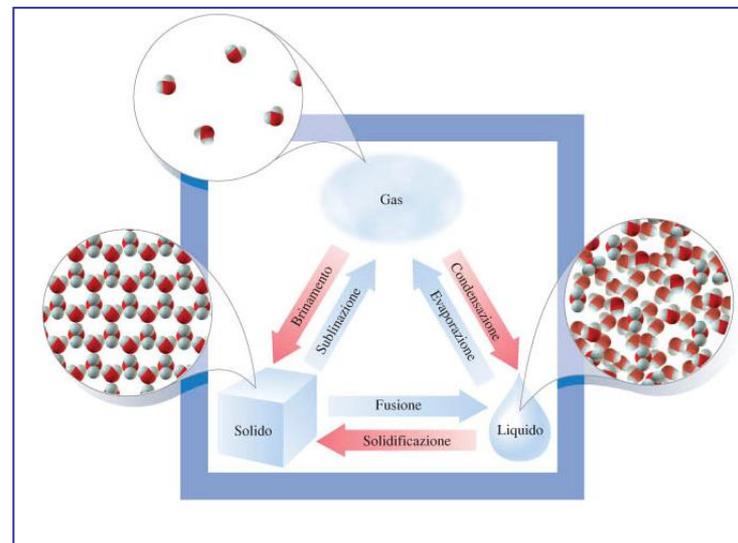
- Una **fase** è una parte omogenea di un sistema, di composizione chimica definita, in un determinato stato fisico
- Uno stato fisico o stato di aggregazione della materia di un composto è una fase
- Liquidi e solidi sono detti *fasi condensate* perchè le particelle che li costituiscono sono molto vicine l'una all'altra
- Le proprietà di ogni fase o stato di aggregazione sono determinate dal bilanciamento tra **l'energia potenziale** e **l'energia cinetica** delle particelle.
 - **L'energia potenziale** è dovuta alle forze attrattive e repulsive tra le particelle (forze interparticellari).
 - **L'energia cinetica** è associata al moto delle particelle e tende a disperdere le particelle
- **Transizioni di fase** – Cambiamenti di stato da una fase all'altra

Forze attrattive intramolecolari e intermolecolari

- Le forze **intramolecolari** o di **legame** si esercitano **all'interno** di una molecola o di uno ione poliatomico e influenzano le proprietà chimiche della sostanza.
- Le forze **intermolecolari** si esercitano **tra** molecole o ioni e influenzano le proprietà fisiche della materia e i cambiamenti di stato
(→ Lezione 18 Forze intermolecolari).

Modello cinetico dei tre stati di aggregazione

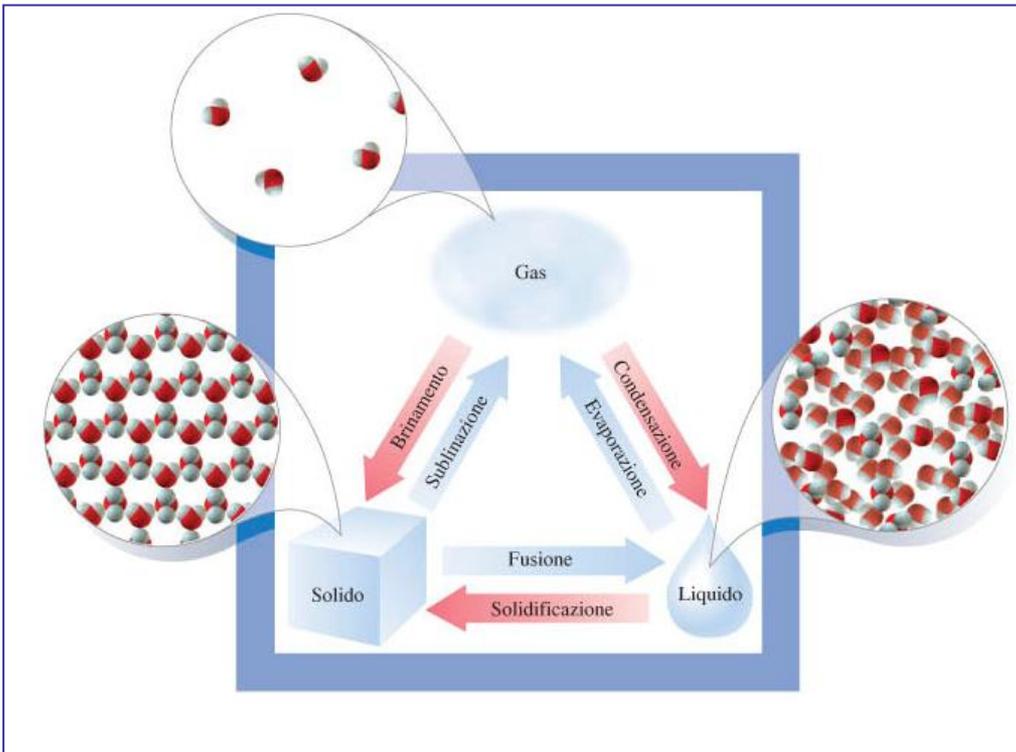
- L'energia potenziale e cinetica delle particelle influenzano le proprietà e definiscono gli stati di aggregazione della materia
- Il modello cinetico degli stati di aggregazione è un'estensione del modello cinetico dei gas (→ Lezione 7)



	Forze attrattive ed energia cinetica	Proprietà
Gas	<ul style="list-style-type: none">• Le forze attrattive sono deboli rispetto all'energia cinetica.	<ul style="list-style-type: none">• Le particelle sono molto lontane tra loro e si muovono in modo disordinato nel recipiente che le contiene• Non hanno forma e vol. propri• Alta compressibilità e fluidità (diffusione)
Liquido	<ul style="list-style-type: none">• Le forze attrattive sono più forti dell'energia cinetica, che è sufficiente a garantire ancora il moto delle particelle.	<ul style="list-style-type: none">• Le particelle sono quasi in contatto ma si muovono con un moto casuale una sull'altra• Un liquido può scorrere e cambiare forma (forma del recipiente) ma ha un vol. proprio e una superf. libera• Compressibilità molto bassa e moderata fluidità
Solido	<ul style="list-style-type: none">• Le forze attrattive sono dominanti.	<ul style="list-style-type: none">• Le particelle occupano posizioni fisse, oscillando attorno alle loro posizioni• Un solido ha forma e volume fissi.• Compressibilità e fluidità quasi nulle

Transizioni di fase

- Sono determinate dall'energia cinetica e dalle forze intermolecolari delle particelle
- All'aumentare della temperatura aumenta l'energia cinetica media delle particelle, le particelle si muovono a velocità maggiore e possono vincere le forze di attrazione interparticellari
- Le transizioni di fase sono accompagnate da una variazione di entalpia:
 - Attrazione tra particelle di gas che si avvicinano per formare il liquido e assumono posizioni fisse nel solido
→ il sistema cede energia sotto forma di calore → $\Delta H^\circ < 0$
 - Separazione tra le particelle unite dalle forze attrattive nel liquido e nelle posizioni fisse del solido
→ il sistema assorbe energia sotto forma di calore → $\Delta H^\circ > 0$



- *Transizioni di fase endotermiche*
- *Condensazione*
- *Solidificazione (o impr. Congelamento)*
- *Brinamento*
- *Transizioni di fase esotermiche*
- *Evaporazione o Vaporizzazione*
- *Fusione (o impr. Liquefazione)*
- *Sublimazione*

Transizioni di fase e variazioni di entropia

- Per una sostanza pura ogni transizione è accompagnata da una variazione di entalpia per mole (misurata ad 1 atm e alla temperatura di trasformazione)

- Calore di vaporizzazione (o evaporazione)

$$\Delta H^{\circ}_{\text{vap}}$$

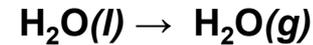
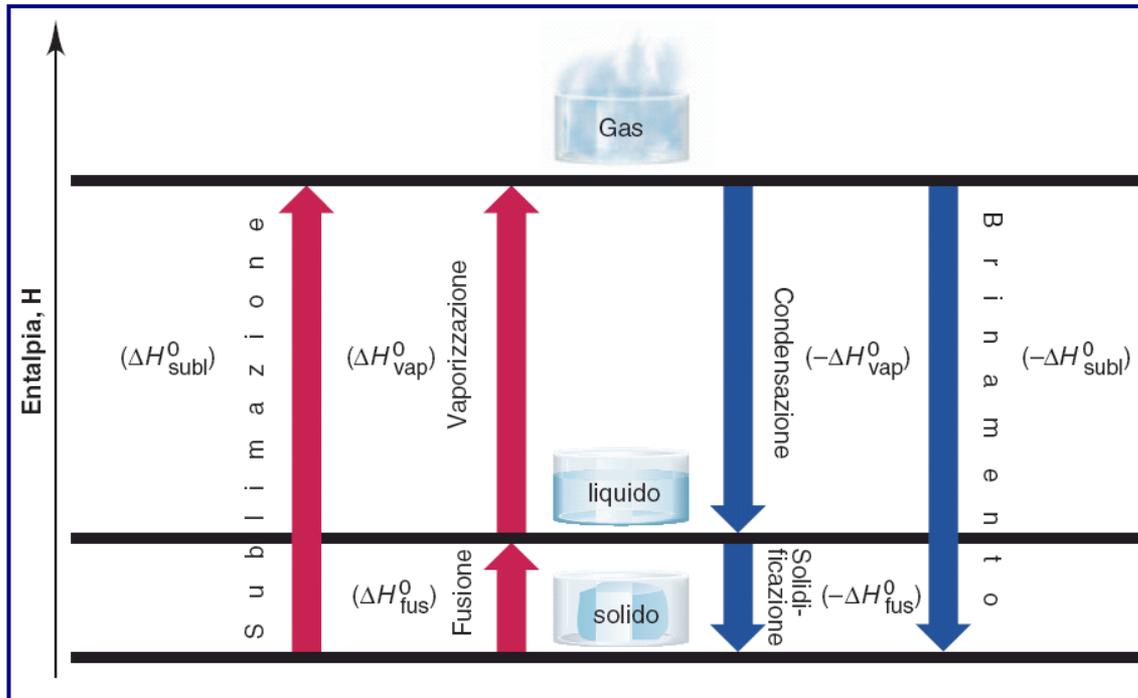
- Calore di fusione (o impropriamente *liquefazione*)

$$\Delta H^{\circ}_{\text{fus}}$$

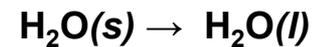
- Calore di sublimazione

$$\Delta H^{\circ}_{\text{sub}} = \Delta H^{\circ}_{\text{vap}} + \Delta H^{\circ}_{\text{fus}}$$

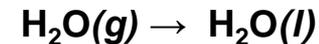
- La sublimazione è il passaggio diretto dallo stato solido allo stato gassoso senza passare dallo stato liquido (brinamento processo opposto)
- Ai processi inversi (condensazione, solidificazione e brinamento) sono associate variazioni di entalpia dello stesso valore assoluto ma di segno opposto



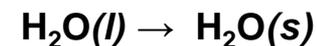
$$\Delta H^{\circ}_{\text{vap}} = 40,7 \text{ kJ/mol (100}^{\circ}\text{C)}$$



$$\Delta H^{\circ}_{\text{fus}} = 6,02 \text{ kJ/mol (0}^{\circ}\text{C)}$$



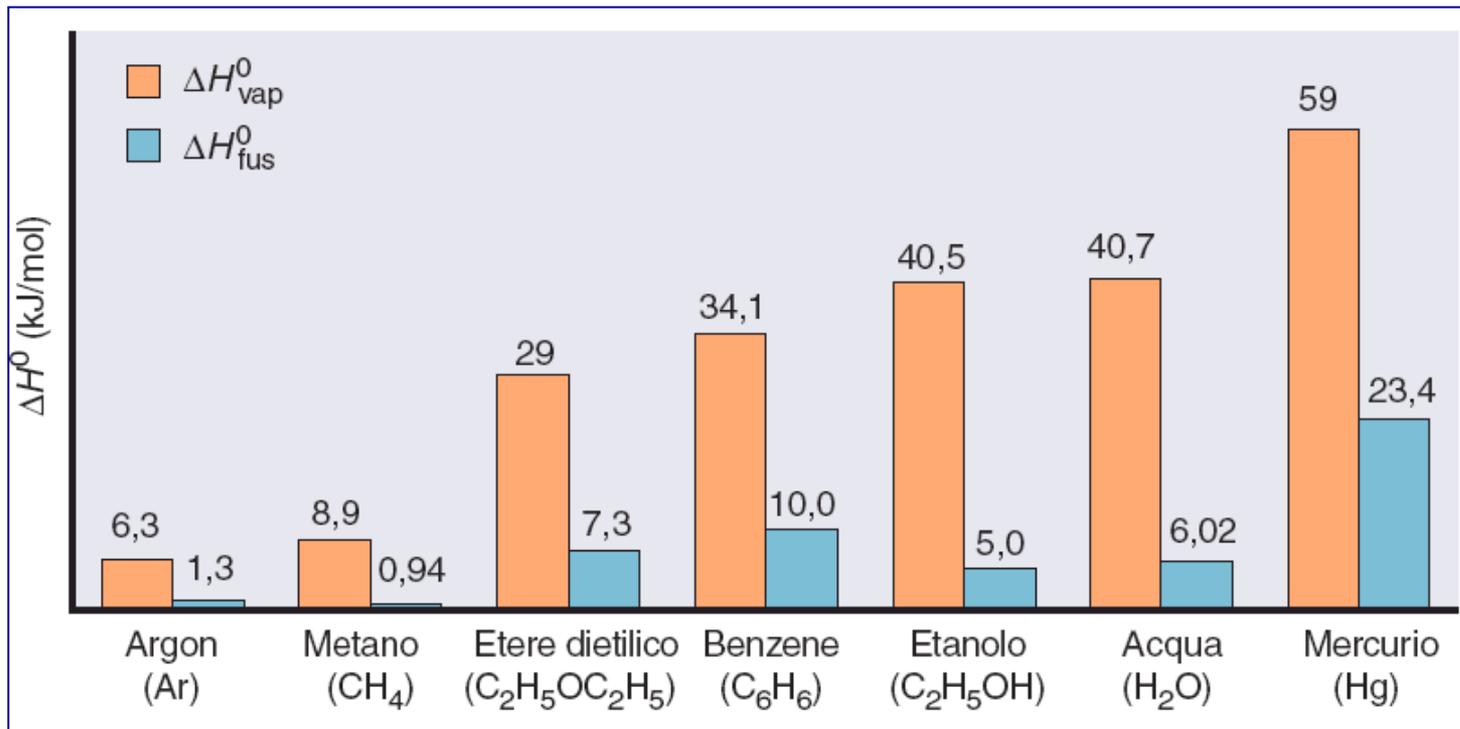
$$-\Delta H^{\circ}_{\text{vap}} = -40,7 \text{ kJ/mol (100}^{\circ}\text{C)}$$



$$-\Delta H^{\circ}_{\text{fus}} = -6,02 \text{ kJ/mol (0}^{\circ}\text{C)}$$

Calori di vaporizzazione (evaporazione) e di fusione di alcune sostanze

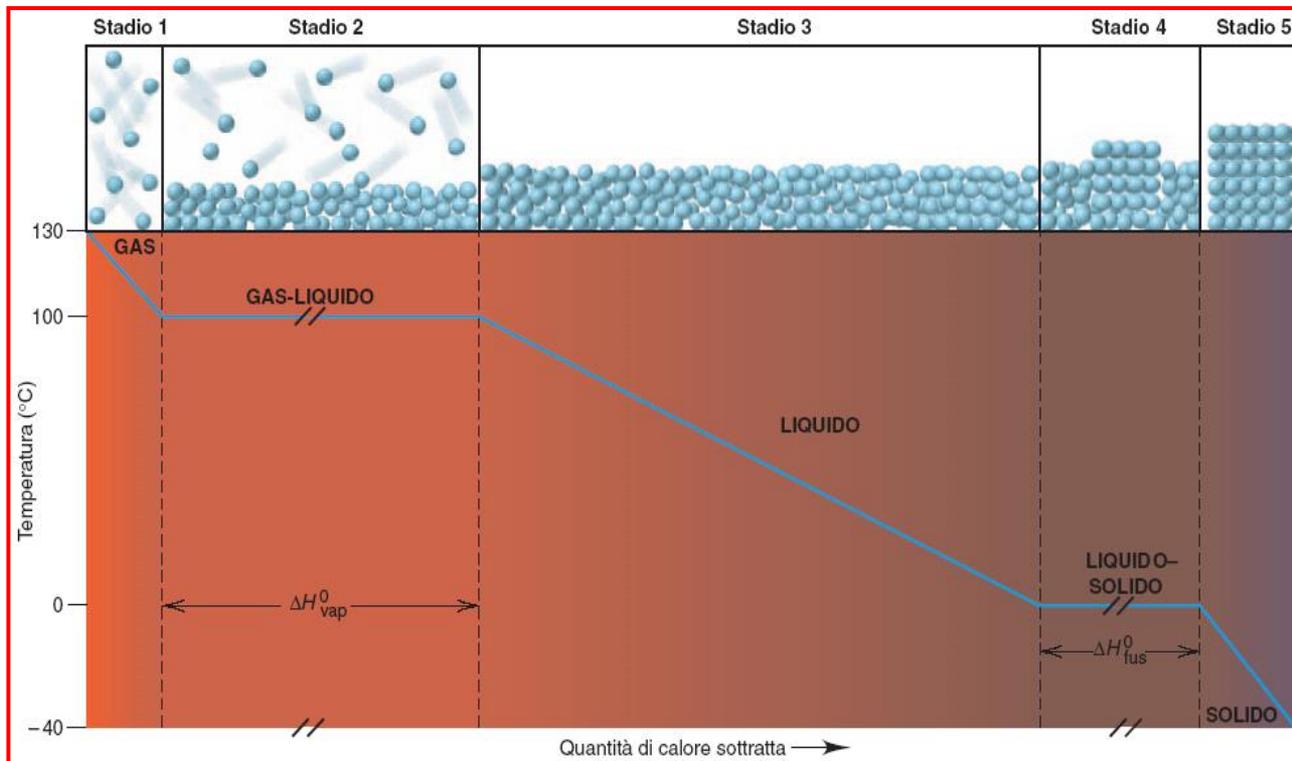
- Nella maggior parte delle sostanze pure il calore di fusione è inferiore al calore di evaporazione $\Delta H^{\circ}_{\text{vap}} > \Delta H^{\circ}_{\text{fus}}$
- E' necessaria minore energia per fondere una mole di solido che per vaporizzare una mole di liquido
- Minore energia per separare le particelle vincendo le forze che le tengono nelle loro posizioni fisse del solido che per separarle completamente nel liquido

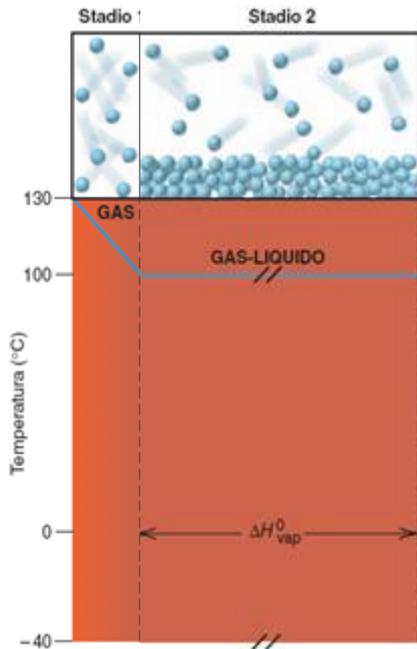


Curva di raffreddamento o riscaldamento

Calore assorbito o rilasciato nelle transizioni di fase

- Diagramma della temperatura in funzione della quantità di calore sottratta o fornita
- Curva che rappresenta le trasformazioni che avvengono quando si sottrae o si fornisce calore a velocità costante ad una sostanza
- Esempio: trasformazione dell'acqua gassosa (130°C) in ghiaccio (-40°C) sottraendo calore



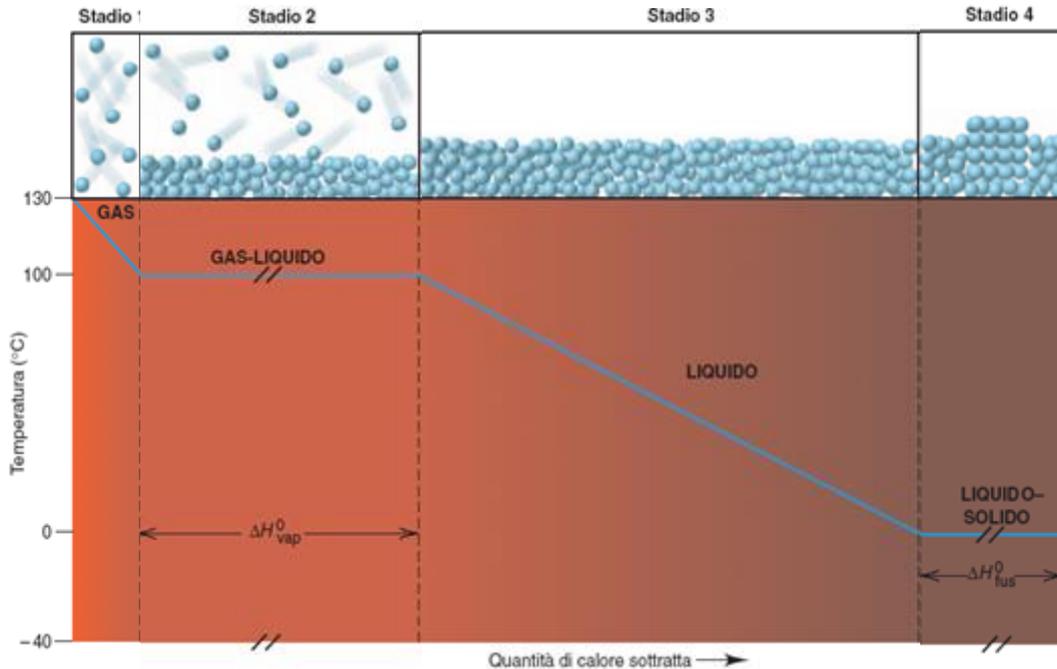


Stadio 1 – H₂O(g) si raffredda

- H₂O(g) $E_k > E_p$
- T diminuisce, E_k diminuisce, diventano più importanti le attrazioni tra le particelle
- **H₂O(g) [130°C] → H₂O(g) [100°C]**
- Quantità di calore (q): **$q = n \times C_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})} \times \Delta T$**
 $n = \text{moli}; \Delta T = 100^\circ\text{C} - 130^\circ\text{C} = -30^\circ\text{C}$
 $C_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})} = \text{calore specifico molare di H}_2\text{O}(\text{g}) = 33.1 \text{ [J/(mol} \cdot ^\circ\text{C)]}$

Stadio 2 – H₂O(g) condensa (*T di condensazione*)

- E_k non impedisce che le attrazioni formino gruppi di particelle, che si aggregano in gocce e in seguito in un liquido macroscopico
- La temperatura rimane costante → E_k media rimane costante nel gas e nel liquido, le particelle hanno la stessa velocità media
- La sottrazione di calore implica una riduzione di E_p
- H₂O(l) ha E_p inferiore (particelle più vicine, attrazioni più forti)
- **H₂O(g) [100°C] → H₂O(l) [100°C]**
- Quantità di calore (q): **$q = n \times \Delta H^\circ_{\text{vap}}$**
 $n = \text{moli}$
 $\Delta H^\circ_{\text{vap}} = \text{ent. vaporizzazione} = -40,7 \text{ kJ/mol}$
- Stadio con la massima quantità di calore totale rilasciato

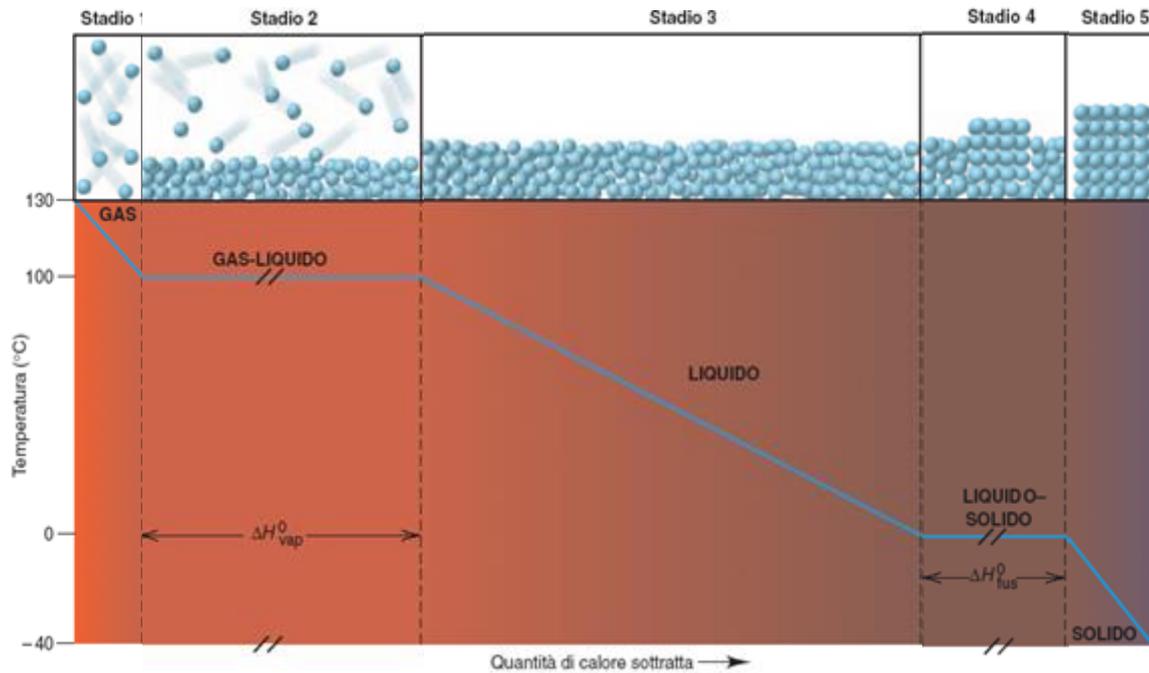


Stadio 3 – H₂O(l) si raffredda

- T diminuisce, E_k diminuisce, diminuisce la velocità delle particelle che si muovono nella fase liquida
- **H₂O(l) [100°C] → H₂O(l) [0°C]**
- Quantità di calore (q): $q = n \times C_{\text{H}_2\text{O(l)}} \times \Delta T$
 $n = \text{moli}; \Delta T = 0^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C} = -100^\circ\text{C}$
 $C_{\text{H}_2\text{O(l)}} = \text{calore specifico molare di H}_2\text{O(l)} = 75,4 \text{ [J/(mol} \cdot ^\circ\text{C)]}$

Stadio 4 – H₂O(l) solidifica (T di solidificazione)

- E_k molto bassa, le attrazioni molecolari predominano sul moto delle particelle.
- Le particelle si ordinano in una struttura cristallina, cominciando dalle più lente. Il moto molecolare rimane come vibrazione degli atomi attorno alle loro posizioni fisse
- La temperatura rimane costante → E_k media rimane costante,
- Riduzione di E_p
- H₂O(s) ha E_p inferiore a H₂O(l) (particelle a contatto, attrazioni più forti)
- **H₂O(l) [0°C] → H₂O(s) [0°C]**
- Quantità di calore (q): $q = n \times \Delta H^\circ_{\text{fus}}$
 $n = \text{moli}$
 $\Delta H^\circ_{\text{fus}} = \text{ent. fusione} = -6,02 \text{ kJ/mol}$



Stadio 5 – H₂O(s) si raffredda

- T diminuisce, E_k diminuisce, diminuisce la velocità media delle vibrazioni delle particelle attorno ad una posizione fissa
- **H₂O(s) [0°C] → H₂O(s) [-40°C]**
- Quantità di calore (q): **$q = n \times C_{\text{H}_2\text{O}(\text{s})} \times \Delta T$**
 $n = \text{moli}$; $\Delta T = -40^{\circ}\text{C} - 0^{\circ}\text{C} = -40^{\circ}\text{C}$
 $C_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})} = \text{calore specifico molare di H}_2\text{O}(\text{l}) = 36,6 \text{ [J/(mol} \cdot ^{\circ}\text{C)]}$

Variazioni di calore nelle transizioni di fase

- **All'interno di una fase**, un flusso di calore è accompagnato da una **variazione in temperatura**, ed è associato ad una variazione dell'energia cinetica media delle particelle (varia la velocità media delle particelle)

$$q = (\text{quantità}) \times (\text{calore specifico}) \times \Delta T$$

$$q = m [\text{g}] \times c [\text{J}/(\text{g}\cdot\text{K})] \times \Delta T [\text{K}]$$

$$q = n [\text{mol}] \times C [\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})] \times \Delta T [\text{K}]$$

m=massa; c = calore specifico

n=moli; C = calore specifico molare

- **Durante una transizione di fase**, il flusso di calore avviene a **temperatura costante**, ed è associato ad una variazione dell'energia potenziale (varia la distanza intermolecolare media tra le particelle)

$$q = (\text{quantità}) (\Delta H \text{ della transizione di fase})$$

$$q = n [\text{mol}] \times \Delta H^\circ [\text{kJ}/\text{mol}]$$

n = moli; $\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_{\text{fus}}, \Delta H^\circ_{\text{vap}}$

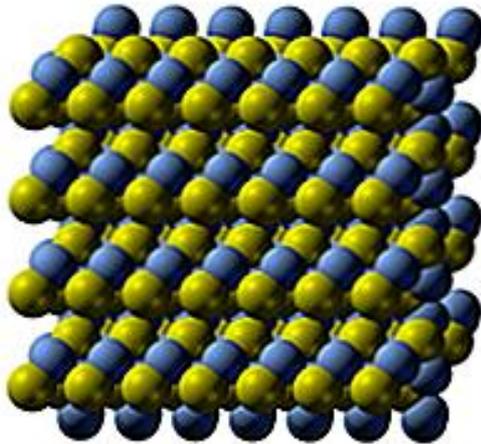
Lo stato solido

Esistono due categorie di solidi:

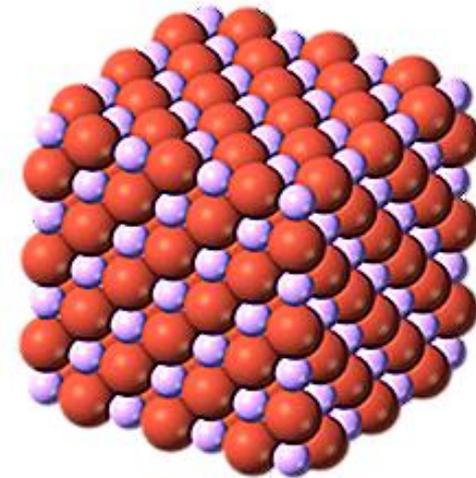
- I solidi *cristallini* hanno forme ben definite a causa della disposizione ordinata delle particelle che li costituiscono.
- I solidi *amorfi* hanno forme non ben definite a causa della mancanza di ordine a lungo raggio delle particelle che li costituiscono

Solidi cristallini

- Un **crystallo** di un elemento o di un composto è costituito da elementi strutturali (atomi, molecole, ioni) che si ripetono con regolarità in una disposizione tridimensionale ordinata



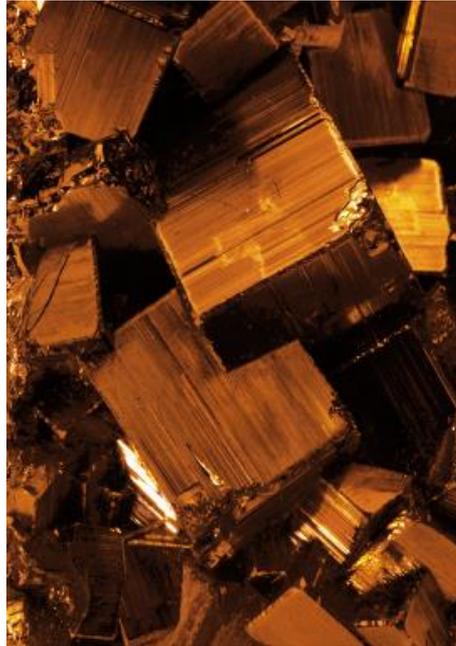
Ag₂S



NaBr



Celestite
 SrSO_4

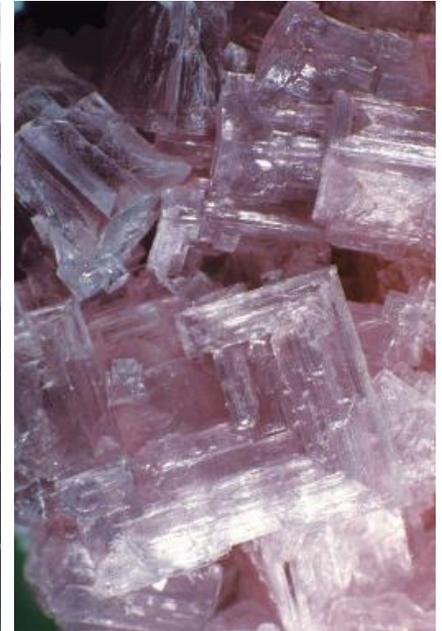


Pirite
 FeS_2

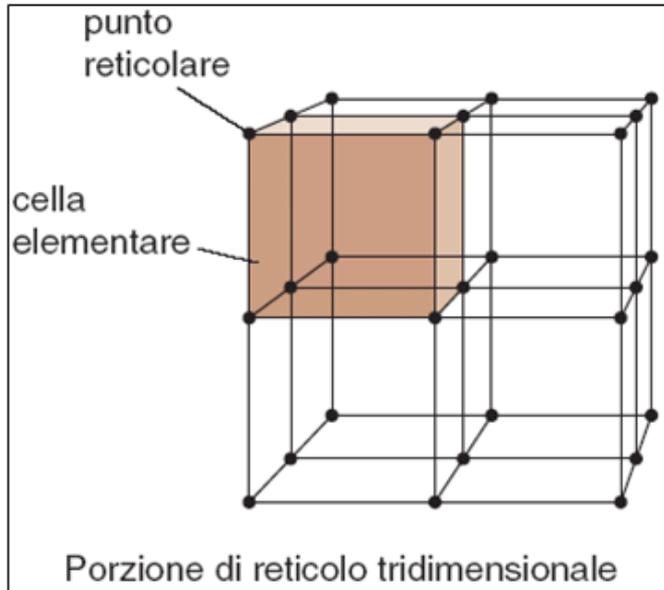
Ametista
 SiO_2



Salgemma
 NaCl



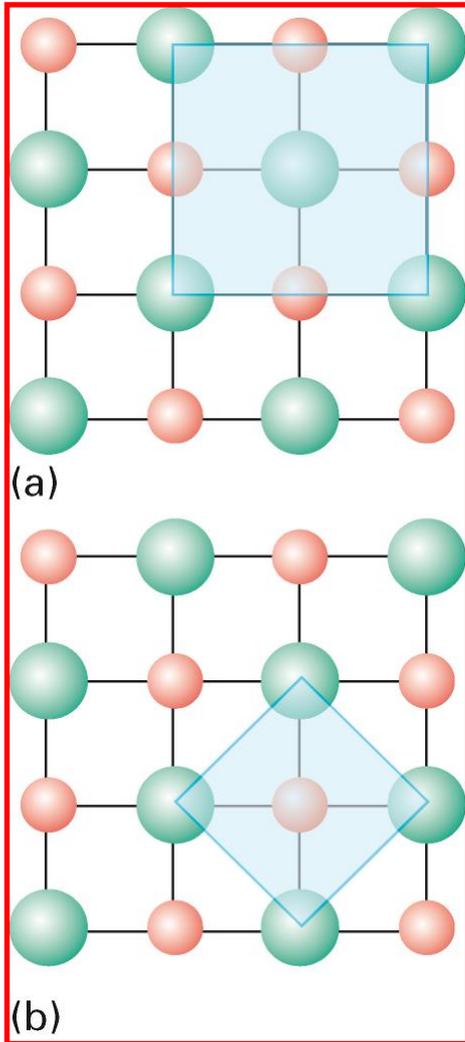
Il reticolo cristallino e la cella elementare o unitaria



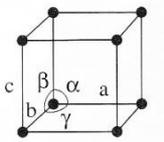
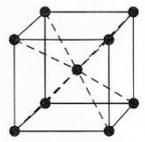
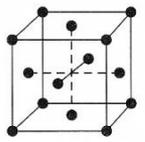
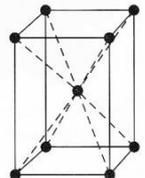
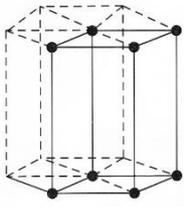
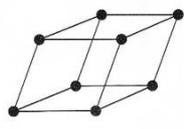
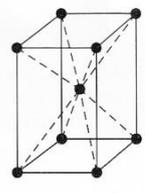
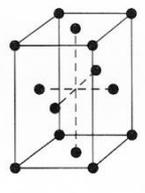
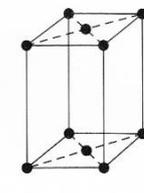
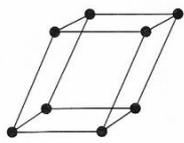
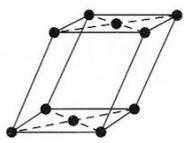
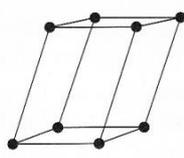
Reticolo: arrangiamento tridimensionale e infinito di punti (**punti reticolari**), ognuno dei quali è circondato in modo identico dai punti vicini, che rappresenta le posizioni degli elementi strutturali (atomi, molecole, ioni) che si ripetono nel cristallo. Definisce la struttura di base che si ripete.

La **struttura cristallina** si ottiene associando una o più unità strutturali identiche (atomi, molecole o ioni) ad ogni punto del reticolo.

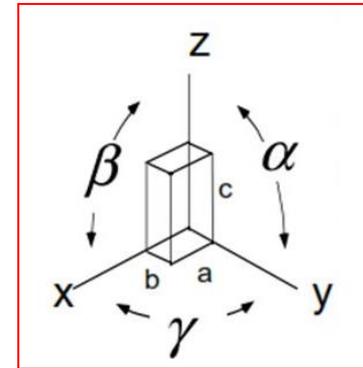
La **cella elementare** (o unitaria) è un parallelepipedo immaginario con il quale è possibile costruire l'intero cristallo tramite spostamenti traslazionali – è una frazione del cristallo tale che la sua ripetizione per traslazione riproduce il cristallo



- Vari modi per scegliere la cella elementare di un reticolo.
- E' preferibile scegliere la cella più piccola con simmetria più elevata
- Esempio:
Due possibili celle elementari per un solido bidimensionale

	Primitive	Body-centered	Face-centered	End-centered
Cubic				
$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Tetragonal				
$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Hexagonal				
$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$				
Trigonal (Rhombohedral)				
$a = b = c$ $120^\circ > \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$				
Orthorhombic				
$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Monoclinic				
$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$				
Triclinic				
$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$				

The full hexagonal prism is shown, although the unit cell is just the part outlined in solid lines.



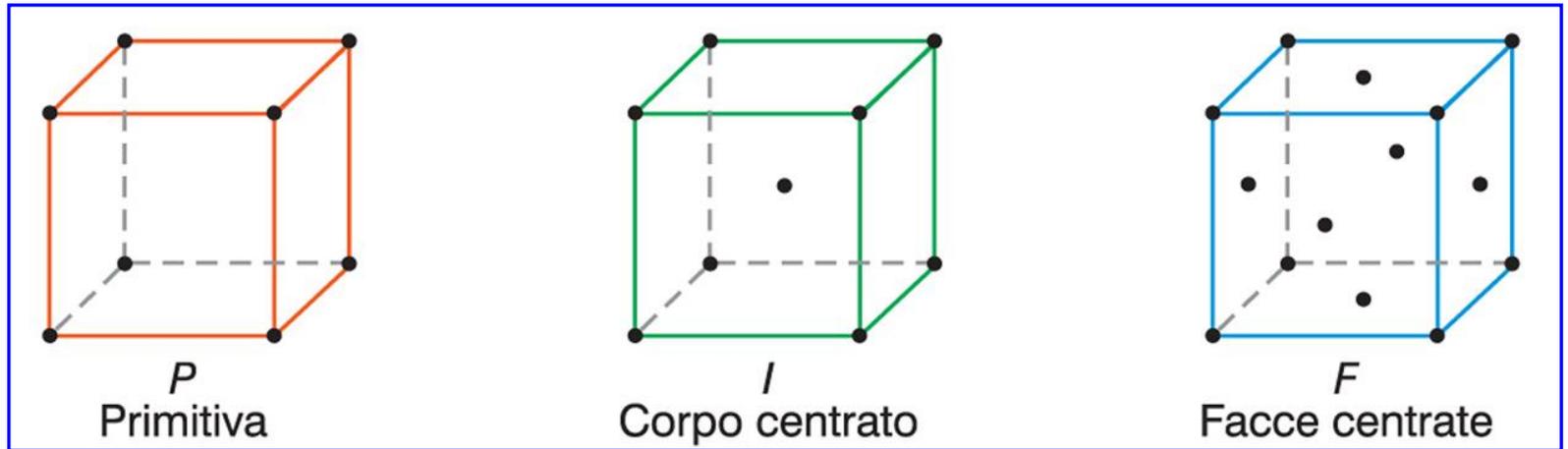
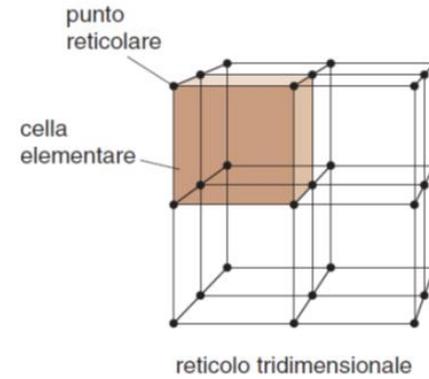
I sette sistemi cristallini

Reticoli di Bravais

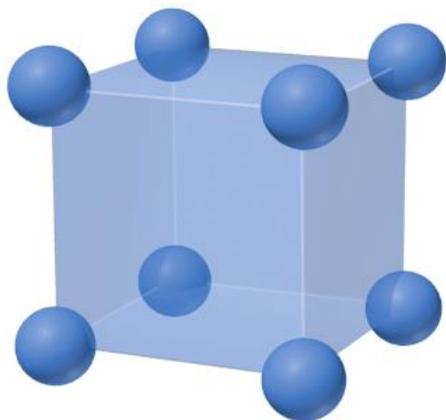
- Gli angoli (α , β , γ) e le lunghezze (a , b , c) sono i parametri della cella elementare o parametri reticolari e definiscono le dimensioni e la geometria della cella elementare

- Le relazioni tra i parametri reticolari derivanti dalla simmetria della struttura originano **sette sistemi cristallini**
- Vi sono **14** possibili disposizioni degli atomi che corrispondono ai sette sistemi cristallini (**reticoli di Bravais**)

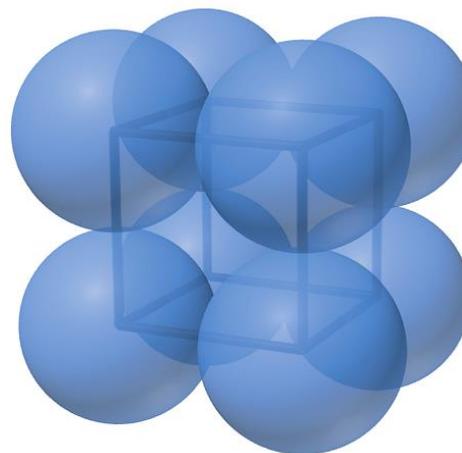
Celle elementari del sistema cubico



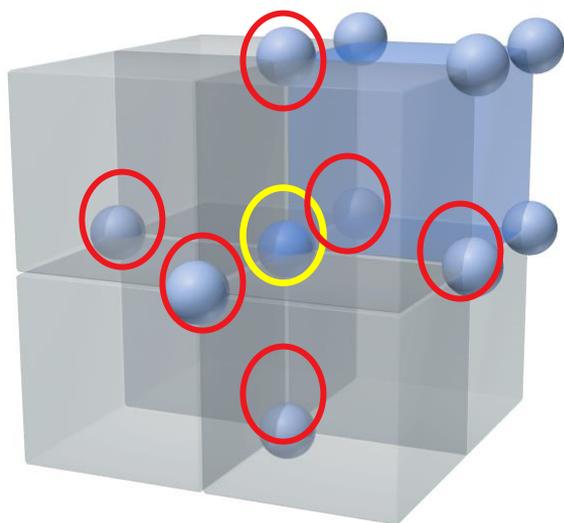
Cella elementare cubica semplice



Vista espansa

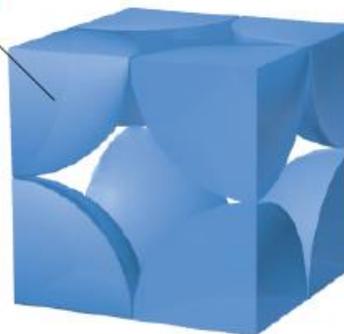


Visualizzazione space-filling



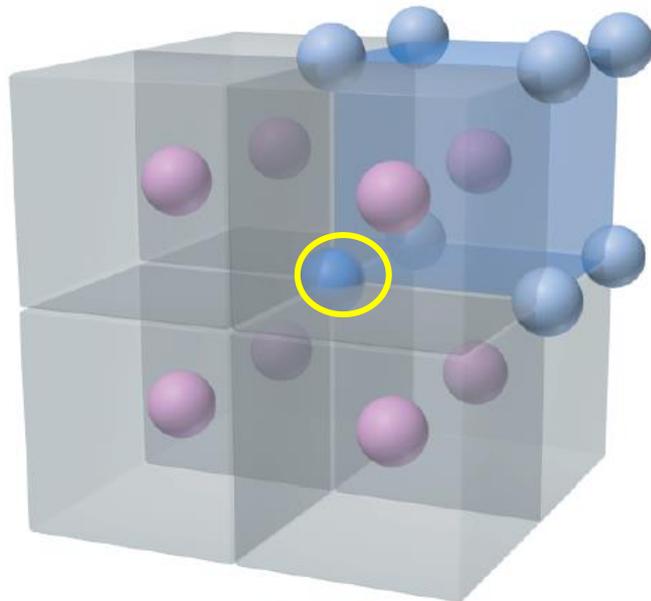
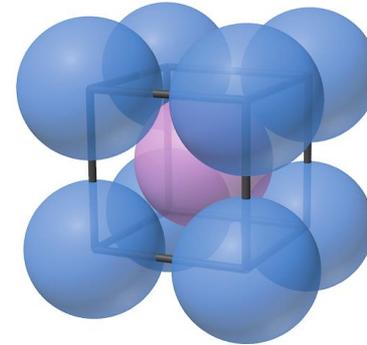
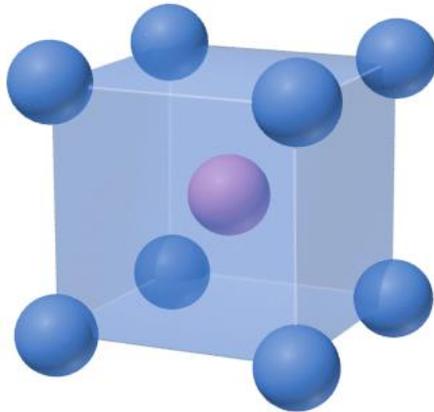
Numero di coordinazione = 6

$\frac{1}{8}$ di atomo in
8 vertici



$$\text{Atomi/cella elementare} = \frac{1}{8} \times 8 = 1$$

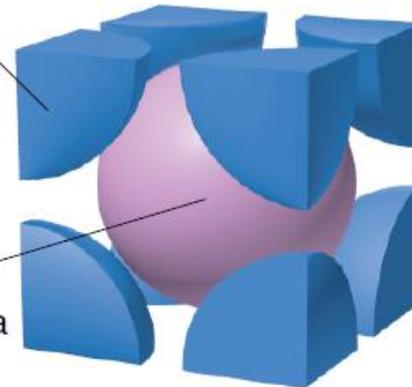
Cella elementare cubica a corpo centrato



numero di coordinazione = 8

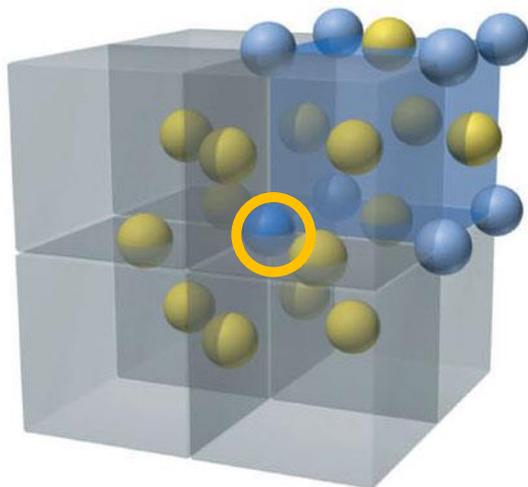
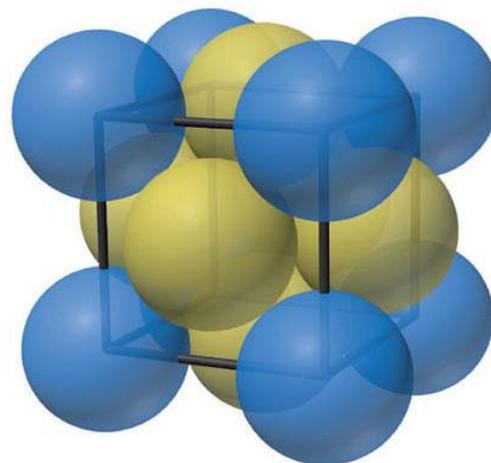
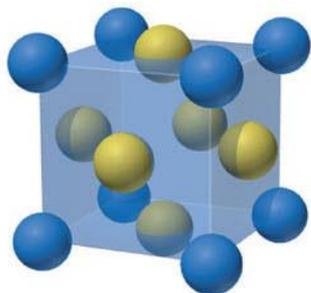
$\frac{1}{8}$ di atomo in
8 vertici

1 atomo nel
centro della cella



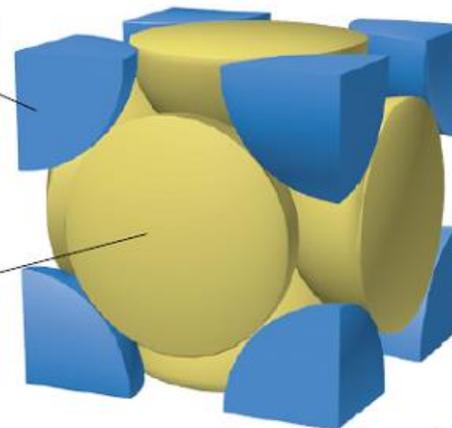
$$\text{Atomi/cella elementare} = \left(\frac{1}{8} \times 8\right) + 1 = 2$$

Cella elementare cubica a facce centrate



$\frac{1}{8}$ di atomo in
8 vertici

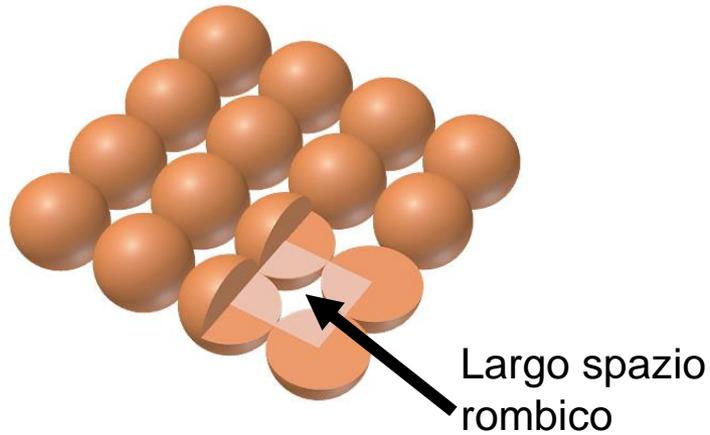
$\frac{1}{2}$ di atomo nel
centro di 6 facce



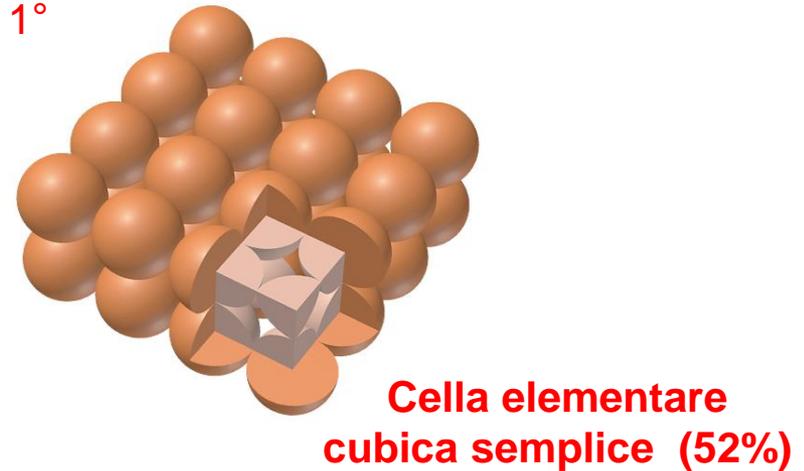
$$\text{Atomi/cella elementare} = \left(\frac{1}{8} \times 8\right) + \left(\frac{1}{2} \times 6\right) = 4$$

Impaccamento di sfere per ottenere tre celle cubiche ed esagonali

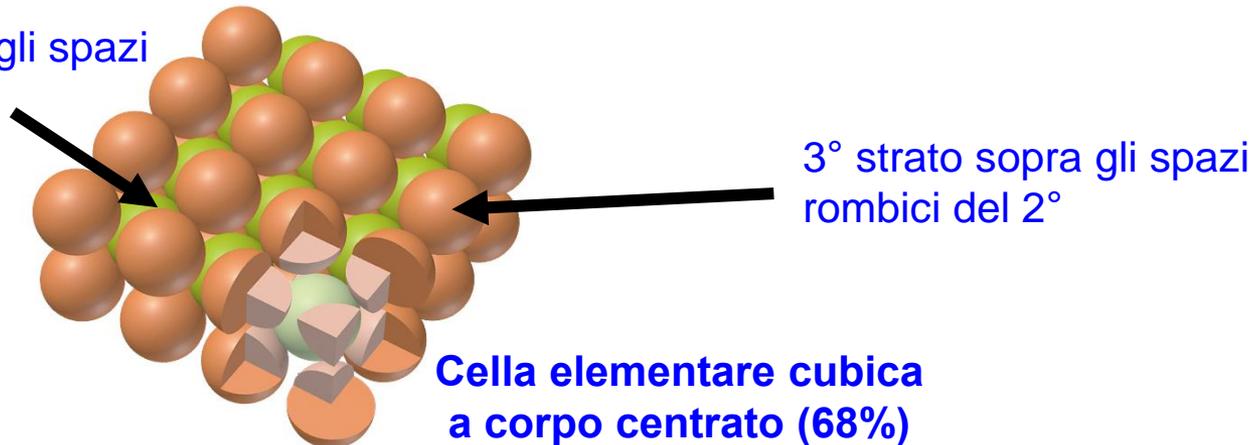
Impaccamento non compatto



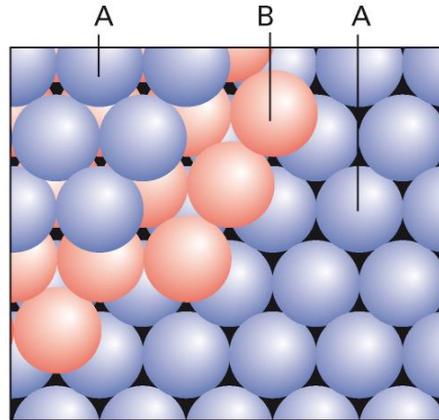
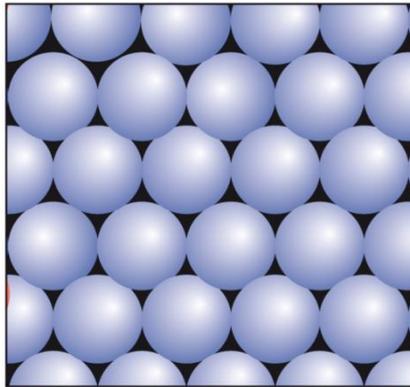
2° strato direttamente
sopra al 1°



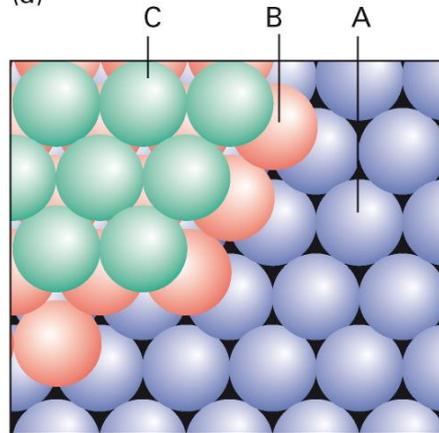
2° strato sopra gli spazi
rombici del 1°



Impaccamento compatto di sfere

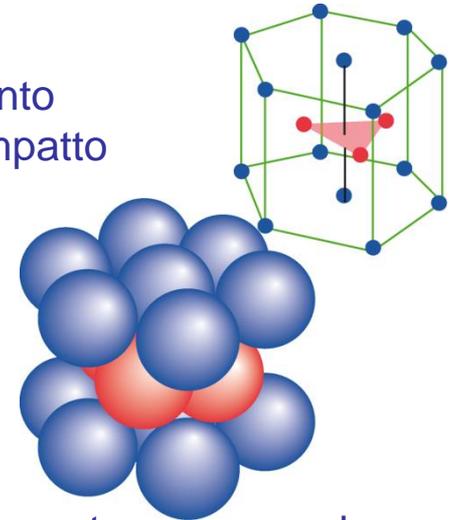


(a)



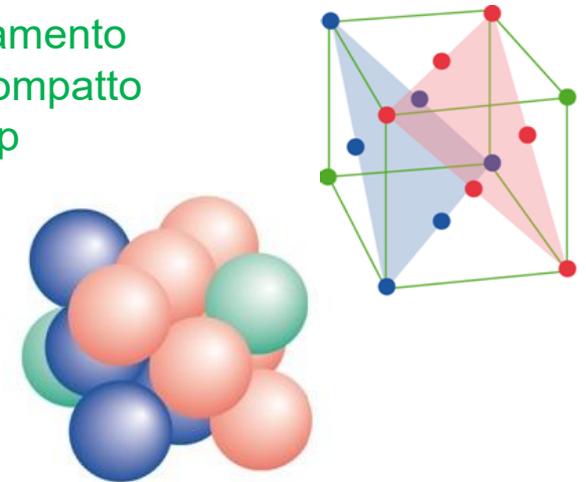
(b)

Impaccamento
esagonale compatto
hcp

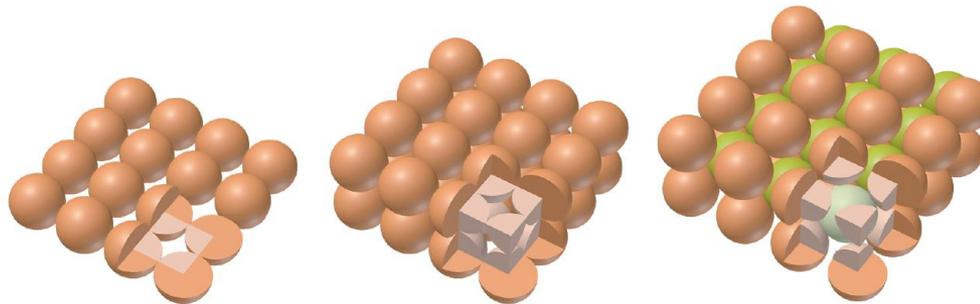


Cella elementare esagonale
(frazione di volume occupato **74%**)

Impaccamento
cubico compatto
ccp



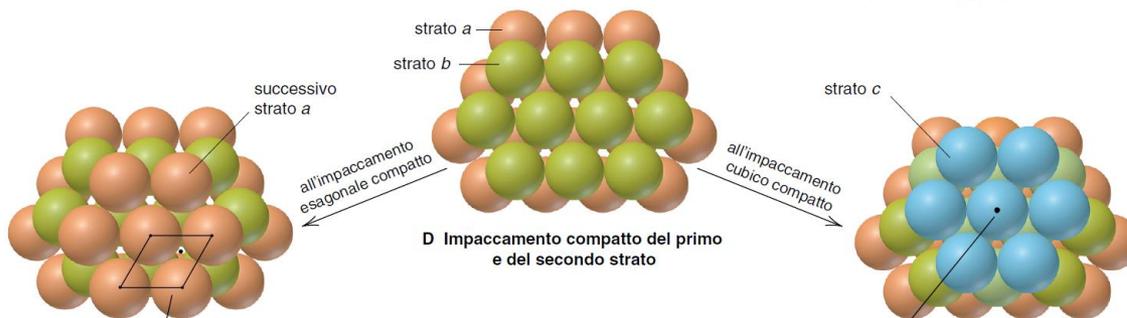
Cella elementare cubica a facce
centrate (**74%**)



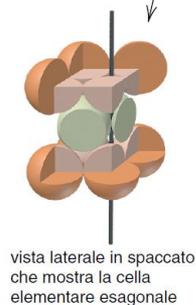
A

B Cella elementare cubica semplice (52%)

C cella elementare cubica a corpo centrato (68%)

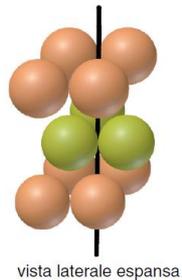


D Impaccamento compatto del primo e del secondo strato

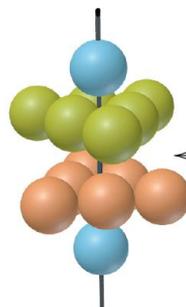


vista laterale in spaccato che mostra la cella elementare esagonale

E Impaccamento esagonale compatto (*abab...*) (74%)

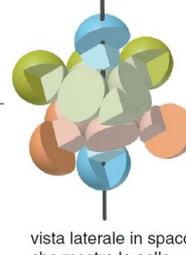


vista laterale espansa



vista laterale espansa

F Impaccamento cubico compatto (*abcabc...*) (74%)



vista laterale in spaccato che mostra la cella elementare cubica a facce centrate

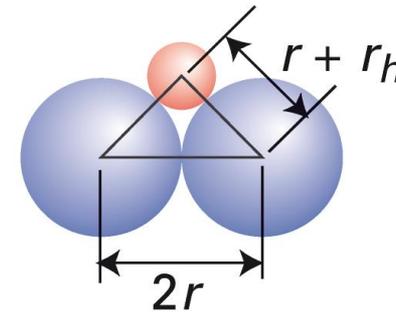
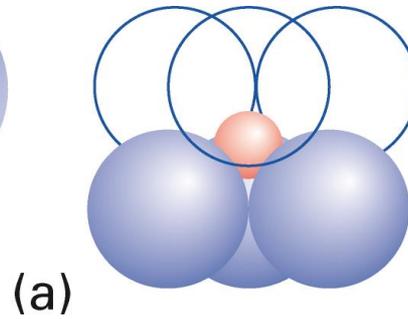
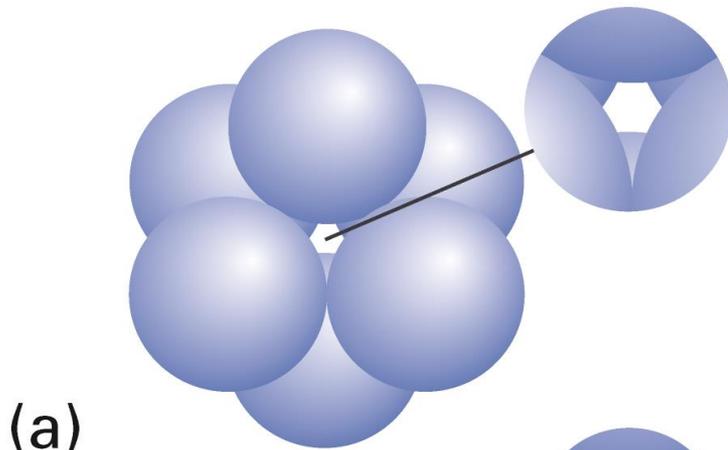


vista laterale inclinata della cella elementare

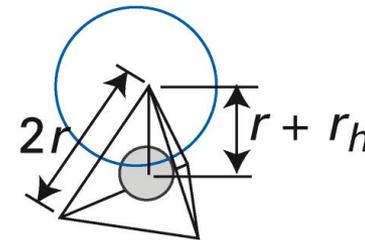
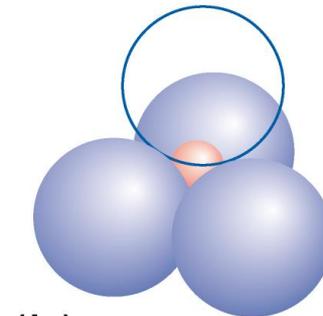
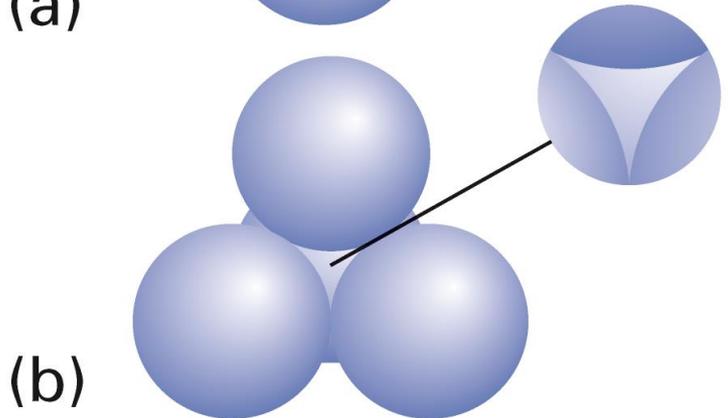


Interstizi nelle strutture ad impaccamento compatto

Interstizi ottaedrici



(a)



(b)

Interstizi tetraedrici

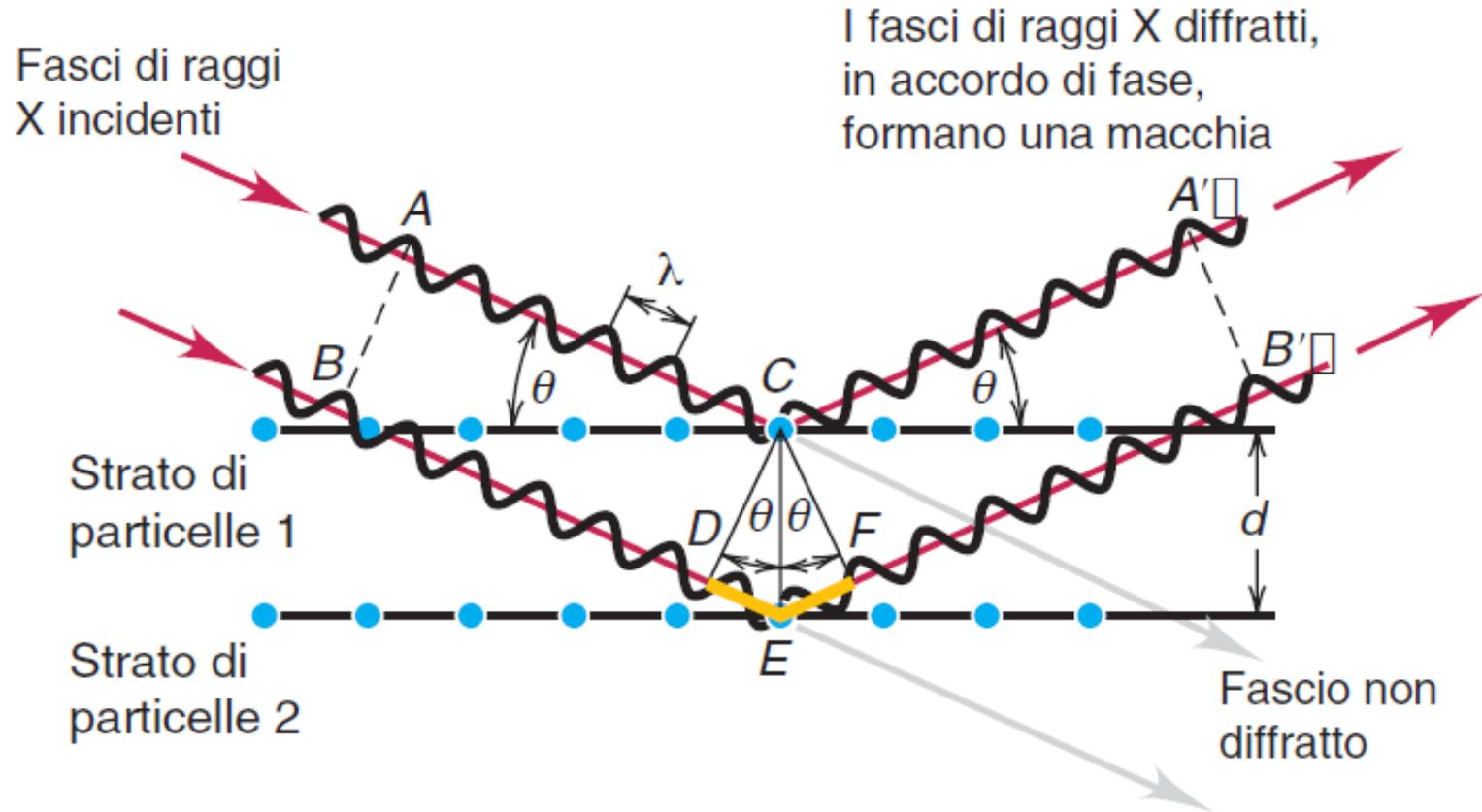
• Un cristallo formato da N sfere ha N interstizi ottaedrici

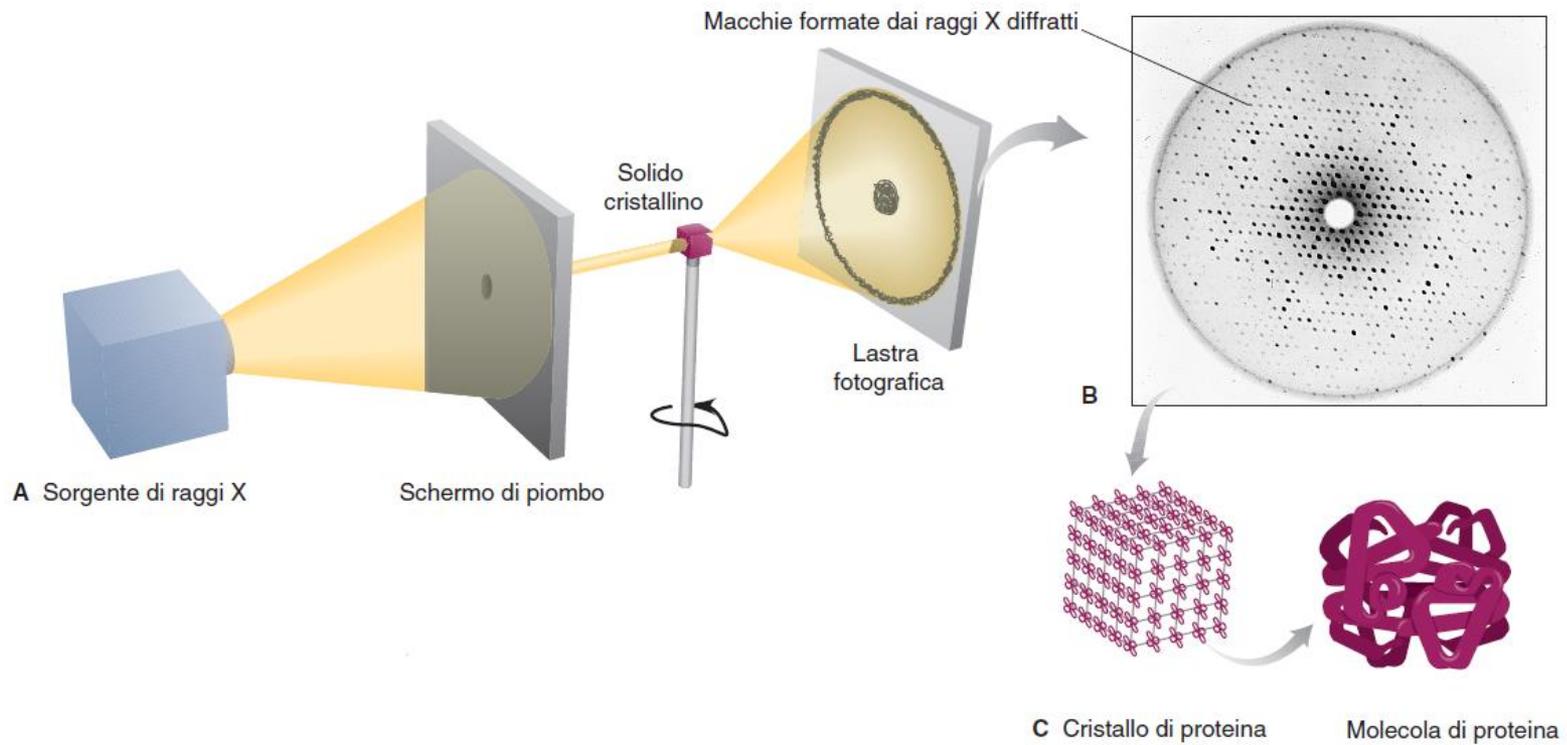
• Un interstizio ottaedrico può ospitare una sfera di raggio non più lungo di **0.414 r**

• Un cristallo formato da N sfere ha N interstizi tetraedrici con il vertice rivolto verso l'alto e N verso il basso (totale 2N)

• Un interstizio tetraedrico può ospitare una sfera di raggio non più lungo di **0.225 r**

Diffrazione di raggi X da parte dei piani cristallini





Tipi di solidi cristallini

- I solidi *atomici* sono costituiti da singoli atomi tenuti insieme solo da forze di dispersione
- I solidi *molecolari* sono costituiti da molecole individuali tenute insieme da varie combinazioni di forze intermolecolari
- I solidi *ionici* sono costituiti da strutture ordinate di cationi e anioni
- I solidi *metallici* hanno una struttura cristallina regolare.
- I solidi *reticolari* sono costituiti da atomi legati covalentemente in una struttura tridimensionale

Caratteristiche dei principali tipi di solidi cristallini

	Particelle	Forze interparticellari	Comportamento fisico	Esempi [temperatura di fusione, °C]
Solidi atomici	Atomi	Forze di dispersione	Teneri, temperatura di fusione molto bassa, cattivi conduttori termici ed elettrici	Gruppo 8A(18) [Ne -249 a Rn -71]
Solidi molecolari	Molecole	Forze di dispersione, forze dipolo dipolo, legami idrogeno	Piuttosto teneri, temperature di fusione da basse a moderate, cattivi conduttori termici ed elettrici	<i>Non polare*</i> O ₂ [-219], C ₄ H ₁₀ [-138] Cl ₂ [-101], C ₆ H ₁₄ [-95] P ₄ [44,1] <i>Polare</i> SO ₂ [-73], CHCl ₃ [-64] HNO ₃ [-42], H ₂ O [0,0] CH ₃ COOH [17]
Solidi ionici	Ioni positivi e negativi	Attrazione ione-ione	Duri e fragili, temperatura di fusione alta, buoni conduttori termici ed elettrici quando nello stato fuso	NaCl [801] CaF ₂ [1423] MgO [2852]

Caratteristiche dei principali tipi di solidi cristallini

	Particelle	Forze interparticellari	Comportamento fisico	Esempi [temperatura di fusione, °C]
Solidi metallici	Atomi	Legame metallico	Da teneri a duri, temperatura di fusione da bassa a molto alta, eccellenti conduttori termici ed elettrici, malleabili e duttili	Na [97,8] Zn [420] Fe [1535]
Solidi reticolari	Atomi Atomi	Legame covalente	Molto duri, temperatura di fusione molto alta, di solito cattivi conduttori termici ed elettrici	SiO ₂ (quarzo) [1610] C(diamante) [~4000]

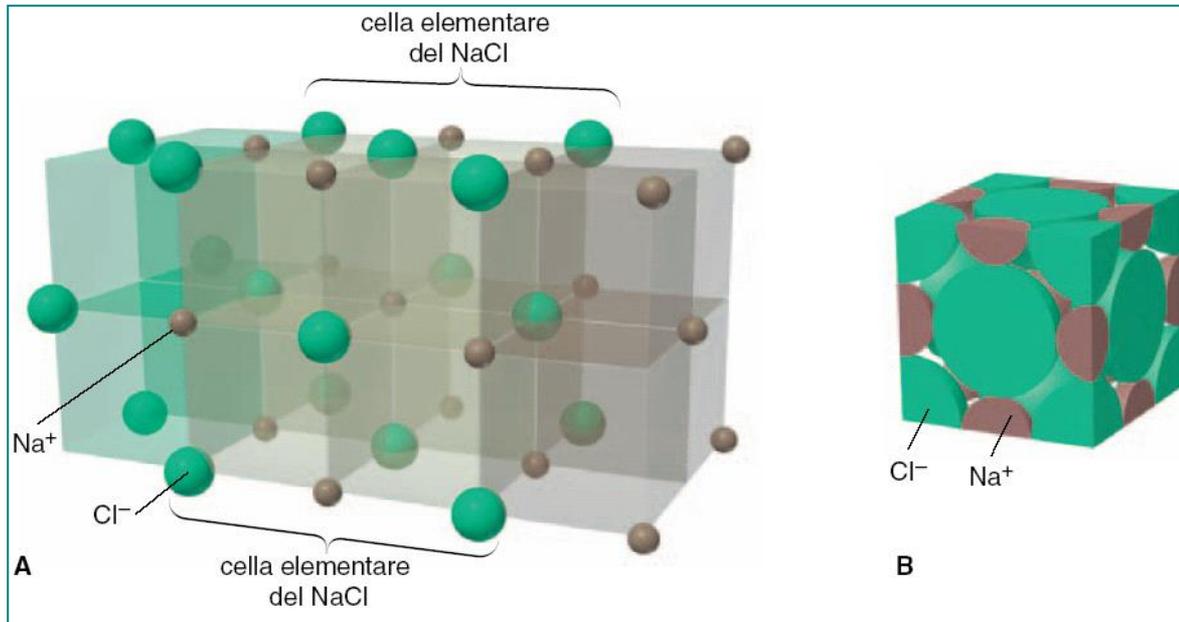
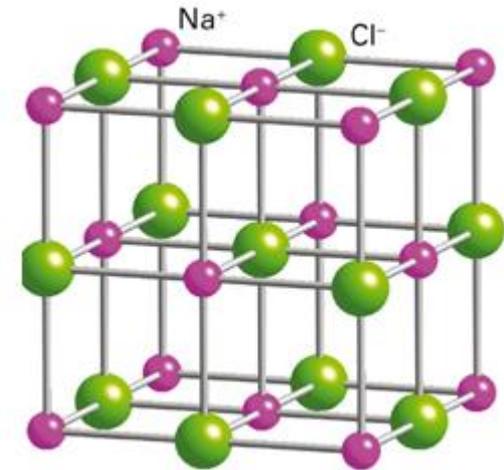
* I solidi molecolari apolari sono ordinati secondo la massa molare crescente. Si noti la correlazione con la temperatura di fusione crescente.

Solidi ionici
(vedi lezione 11)

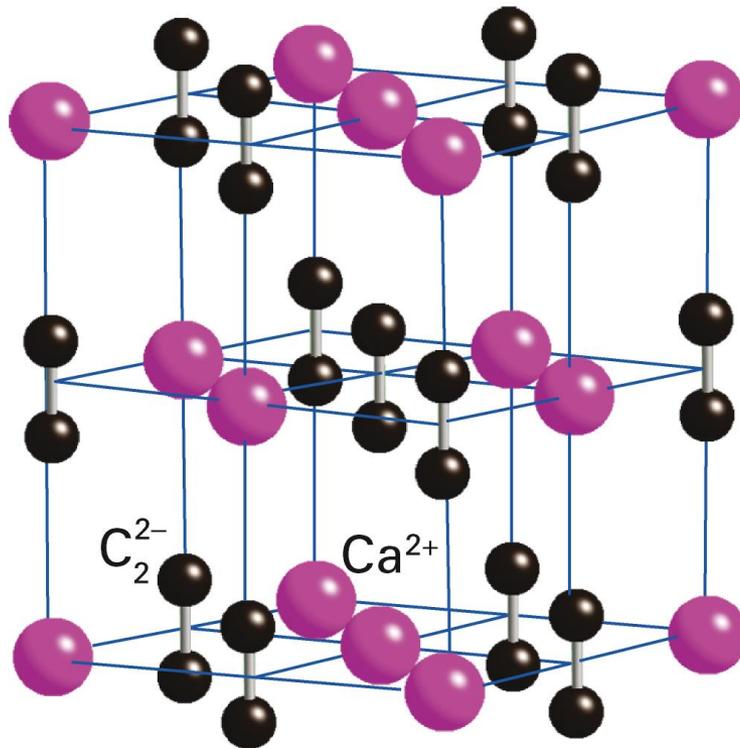
	Particelle	Forze interparticellari	Comportamento fisico	Esempi [temperatura di fusione, °C]
Solidi ionici	Ioni positivi e negativi	Attrazione ione-ione	Duri e fragili, temperatura di fusione alta, buoni conduttori termici ed elettrici quando nello stato fuso	NaCl [801] CaF ₂ [1423] MgO [2852]

La struttura del salgemma NaCl

- Reticolo ccp di anioni con cationi che occupano tutti gli interstizi ottaedrici (o viceversa)
- Stechiometria AX
- Coordinazione (6,6)
- 4 anioni e 4 cationi nella cella



● KBr, RbI, AgCl, AgBr, MgO, CaO, TiO, FeO, NiO, SnAs, ScN,



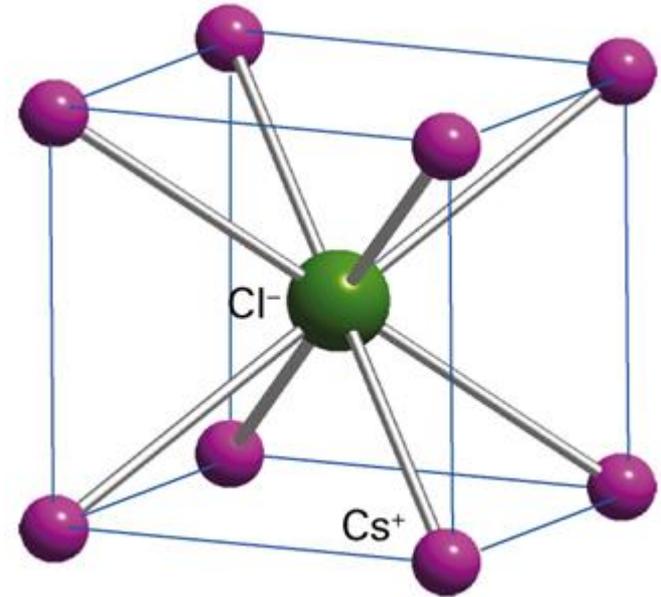
CaC_2, CsO_2, KCN, FeS_2

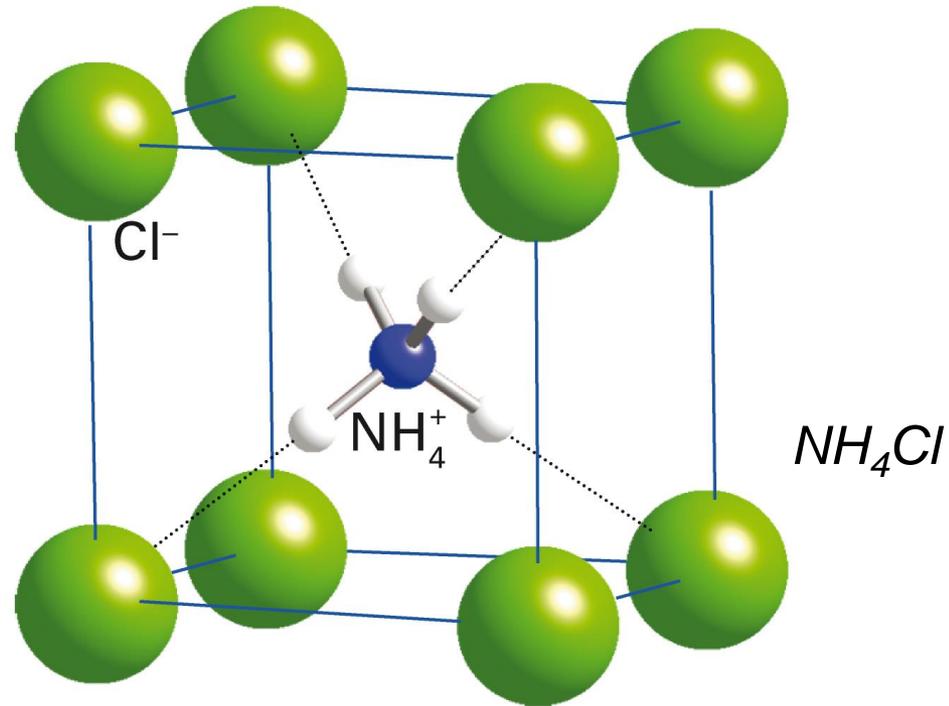
hanno struttura del salgemma

$[Co(NH_3)_6] [TiCl_6]$

La struttura del cloruro di cesio CsCl

- Reticolo cubico elementare di anioni con un catione che occupa la cavità al centro della cella (due reticoli cubici primitivi che si intersecano)
- Stechiometria AX
- Coordinazione-(8,8)
- 1 anione e 1 catione nella cella
- Struttura consentita perchè i raggi degli ioni sono simili (CsCl, CsBr, CsI, CsCN, TlI, NbO)





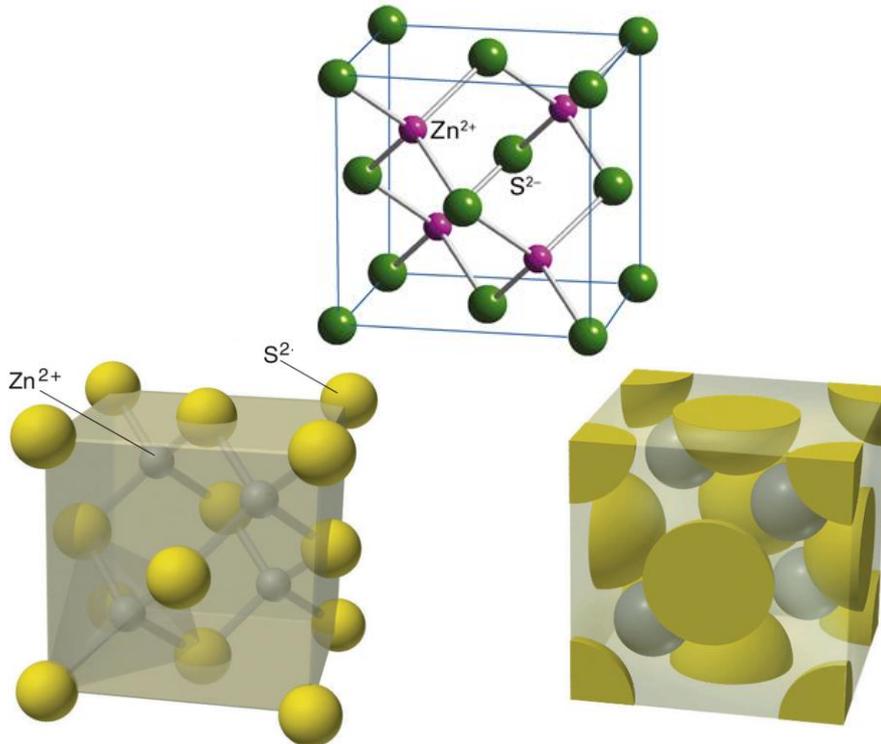
NH_4Cl , CsBr, CsI

hanno struttura del CsCl

Leghe 1:1 (AlFe, CuZn)

La struttura della zincoblenda ZnS

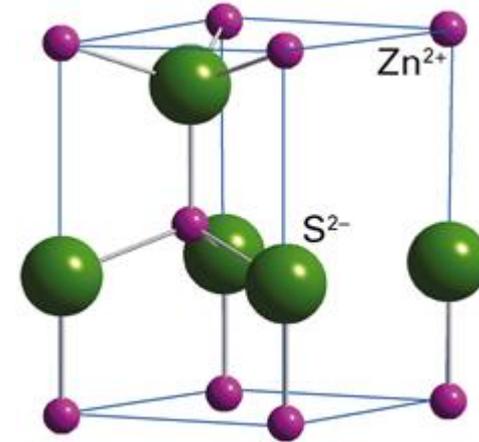
- Reticolo ccp di anioni S^{2-} nel quale gli ioni Zn^{2+} occupano metà degli interstizi tetraedrici
- Stechiometria AX
- Coordinazione (4,4)
- 4 anioni e 4 cationi nella cella



- CuCl, CdS, HgSn, GaP, InAs

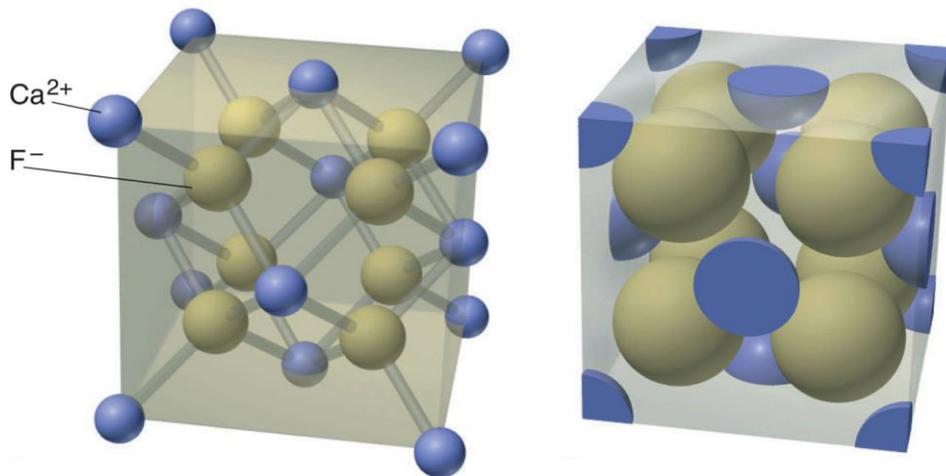
La struttura della wurtzite ZnS

- Reticolo hcp di anioni S^{2-} nel quale gli ioni Zn^{2+} occupano metà degli interstizi tetraedrici
- Stechiometria AX
- Coordinazione (4,4)
- 3 anioni e 3 cationi nella cella

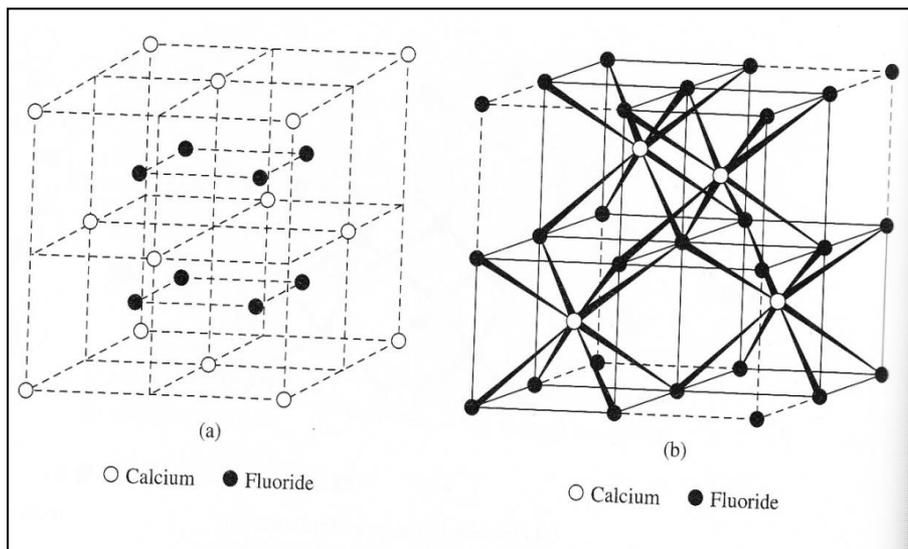


- ZnO, BeO, MnS, AgI, AlN, SiC, NH4F

La struttura della fluorite CaF_2



- Reticolo ccp di cationi Ca^{2+} nel quale gli anioni F^- occupano tutti gli interstizi tetraedrici
- (Reticolo cubico primitivo, non compatto, di anioni in cui i cationi occupano metà interstizi cubici)



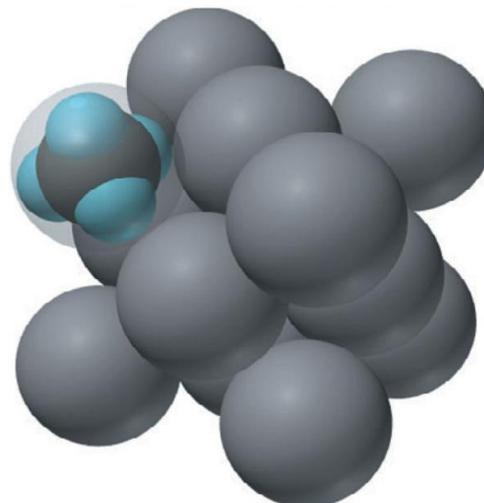
- Stechiometria AX_2
- Coordinazione (8,4)
- I cationi formano il reticolo compatto perchè gli anioni (es. F^-) sono piccoli

Solidi atomici e molecolari

Struttura compatta di argon e metano solidi



Ar

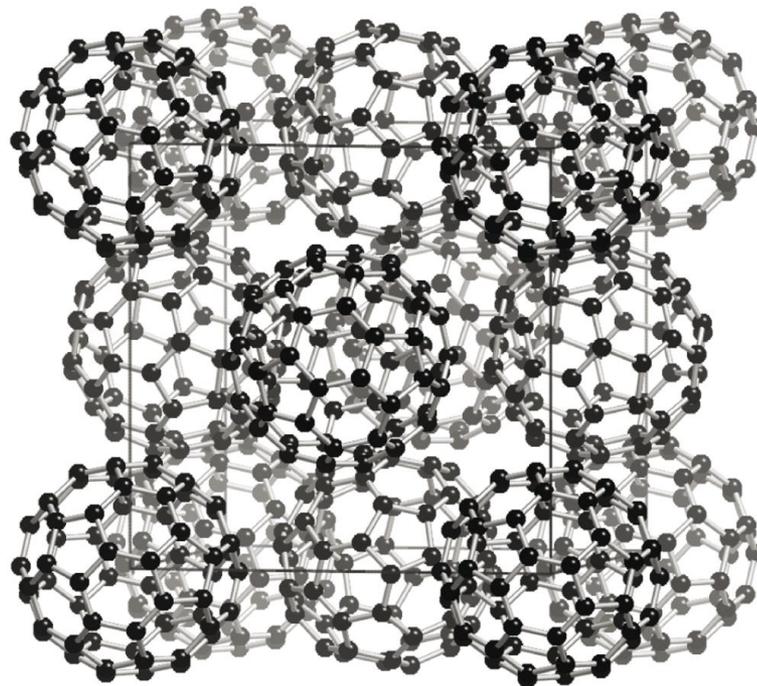


CH₄

(cella cubica a facce centrate)

	Particelle	interparticellari	Comportamento fisico	sempri [temperatura di fusione, °C]
Solidi atomici	Atomi	Forze di dispersione	Teneri, temperatura di fusione molto bassa, cattivi conduttori termici ed elettrici	Gruppo 8A(18) [Ne -249 a Rn -71]
Solidi molecolari	Molecole	Forze di dispersione, forze dipolo dipolo, legami idrogeno	Piuttosto teneri, temperature di fusione da basse a moderate, cattivi conduttori termici ed elettrici	<i>Non polare*</i>
				O ₂ [-219], C ₄ H ₁₀ [-138] Cl ₂ [-101], C ₆ H ₁₄ [-95] P ₄ [44,1]
				<i>Polare</i>
				SO ₂ [-73], CHCl ₃ [-64] HNO ₃ [-42], H ₂ O [0,0]

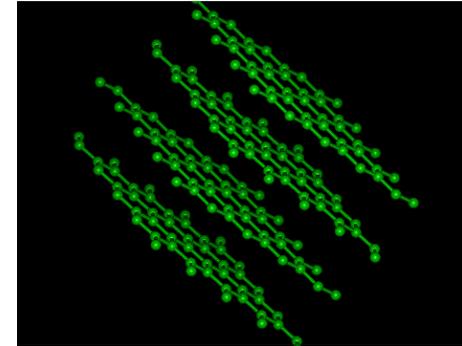
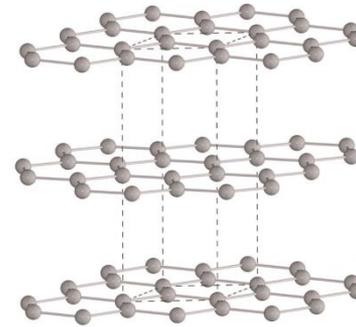
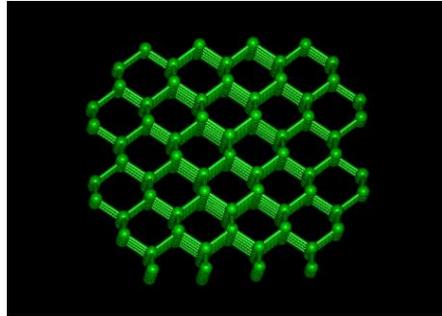
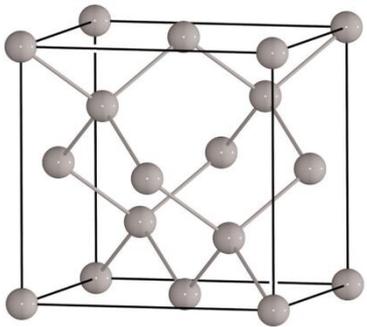
Impaccamento compatto di molecole quasi sferiche – Fullerene C₆₀



Solidi reticolari

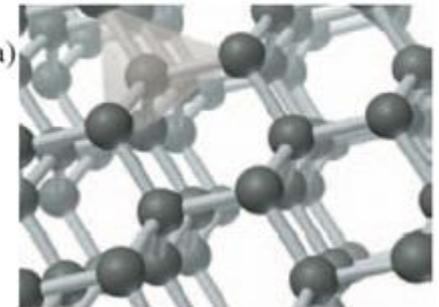
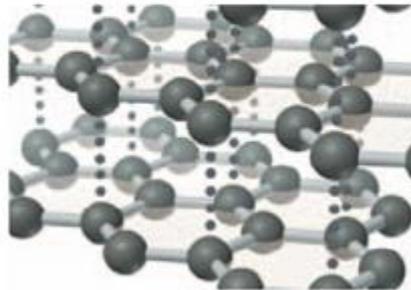
Particelle		Forze interparticellari	Comportamento fisico	Esempi [temperatura di fusione, °C]
Solidi reticolari	Atomi Atomi	Legame covalente	Molto duri, temperatura di fusione molto alta, di solito cattivi conduttori termici ed elettrici	SiO ₂ (quarzo) [1610] C(diamante) [~4000]

Diamante e grafite

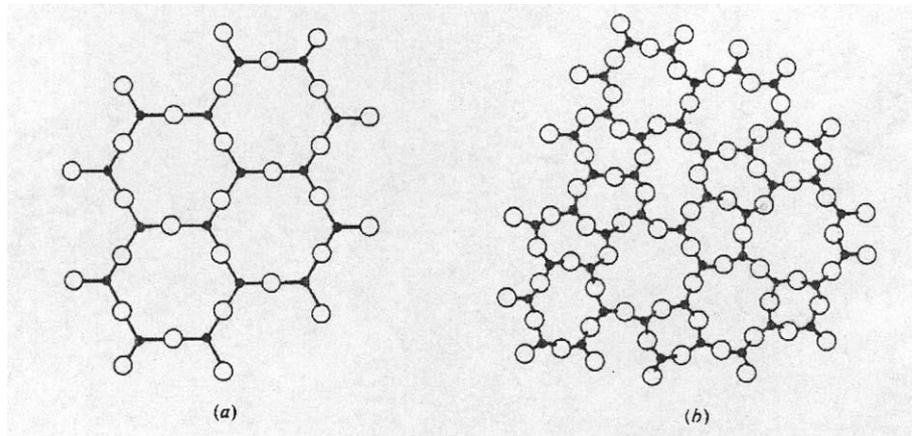
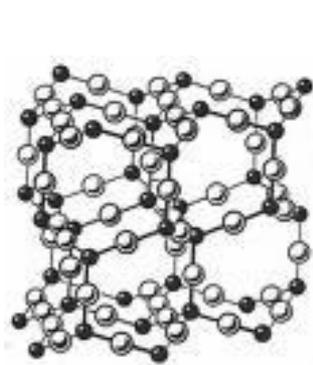
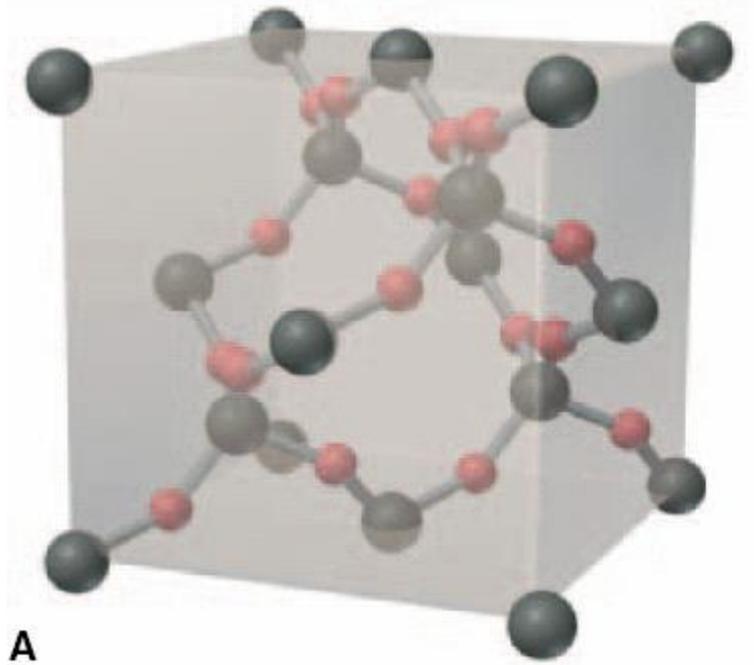


Confronto delle proprietà del diamante e della grafite

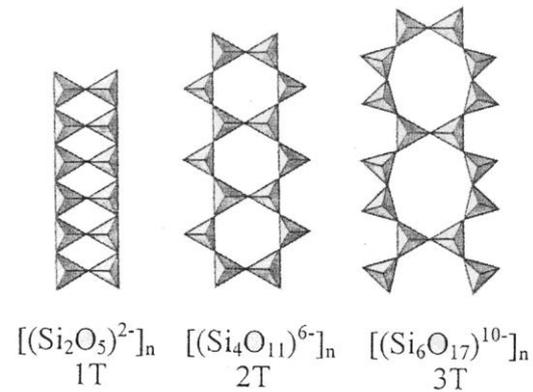
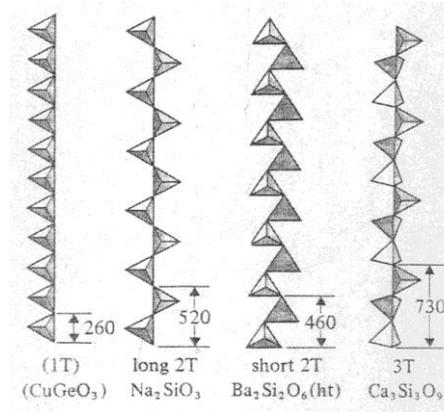
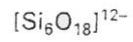
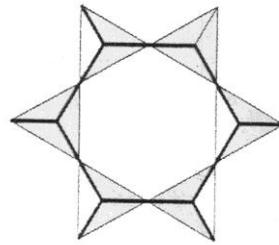
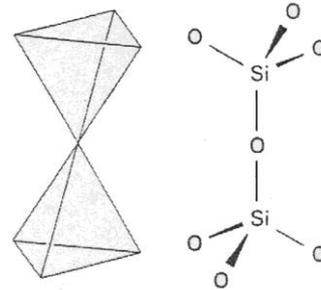
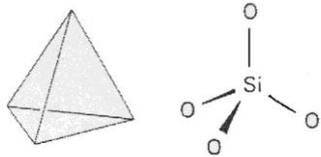
Proprietà	Grafite	Diamante
Densità (g/cm ³)	2,27	3,51
Durezza	<1 (molto tenera)	10 (la sostanza più dura)
Temperatura di fusione (K)	4100	4100
Colore	Nero lucente	Trasparente incolore
Conducibilità elettrica	Alta (lungo i piani reticolari)	Nulla
ΔH_{comb}^0 (kJ/mol)	-393,5	-395,4
ΔH_f^0 (kJ/mol)	0 (stato standard)	1,90



Diossido di silicio SiO_2 cristallino e amorfo



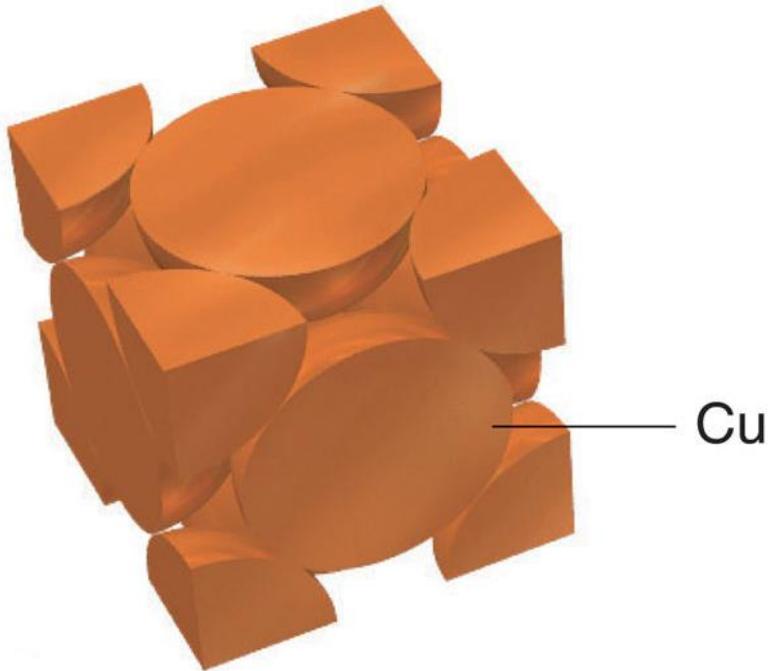
Silicati



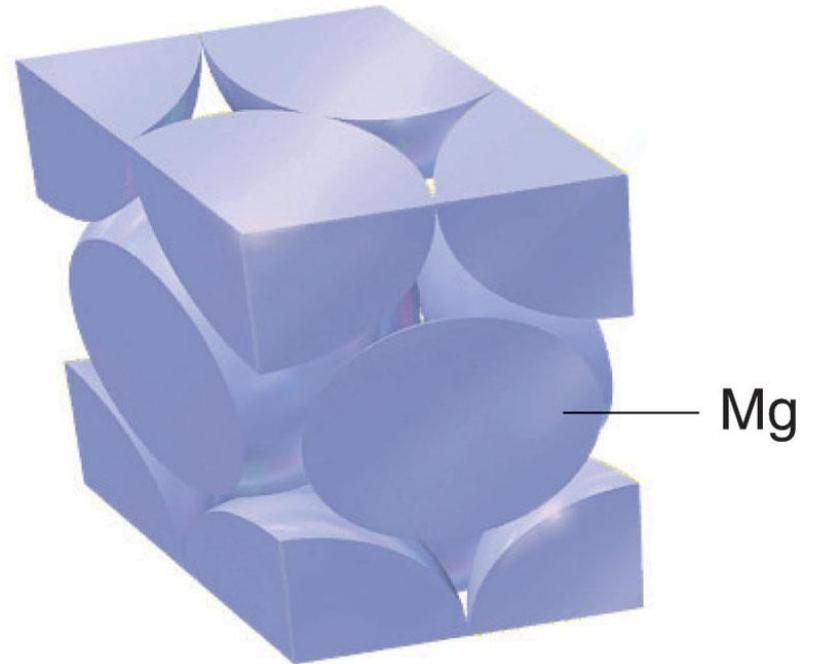
Solidi metallici

	Particelle	Forze interparticellari	Comportamento fisico	Esempi [temperatura di fusione, °C]
Solidi metallici	Atomi	Legame metallico	Da teneri a duri, temperatura di fusione da bassa a molto alta, eccellenti conduttori termici ed elettrici, malleabili e duttili	Na [97,8] Zn [420] Fe [1535]

Strutture cristalline compatte dei metalli



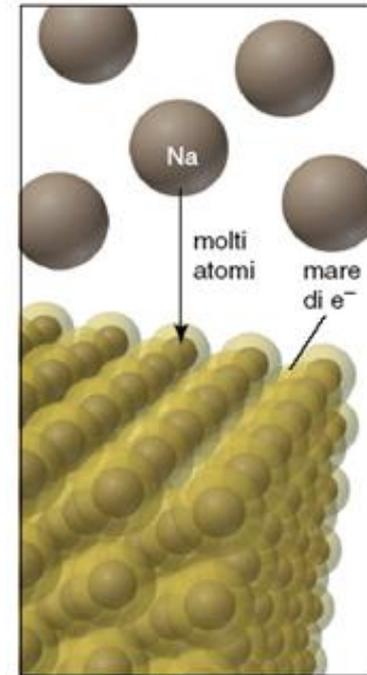
impaccamento cubico compatto.



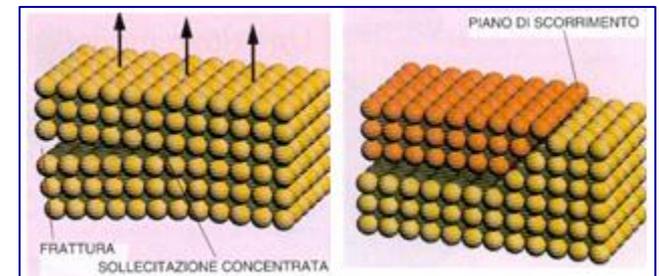
impaccamento esagonale compatto.

Legame metallico

- Gli atomi metallici condividono gli elettroni più esterni (di valenza) con tutti gli atomi vicini
- **Modello a mare di elettroni o a gas di elettroni:** gli elettroni di valenza sono liberi di muoversi nella struttura bulk del metallo
- L'elevata conducibilità termica ed elettrica e la loro riflettività sono spiegati dalla possibilità di scambio tra gli elettroni lungo la struttura del metallo.
- Il legame non-direzionale spiega la malleabilità e duttilità dei metalli perché gli atomi possono riarrangiarsi scorrendo uno sull'altro e formando nuovi legami metallici

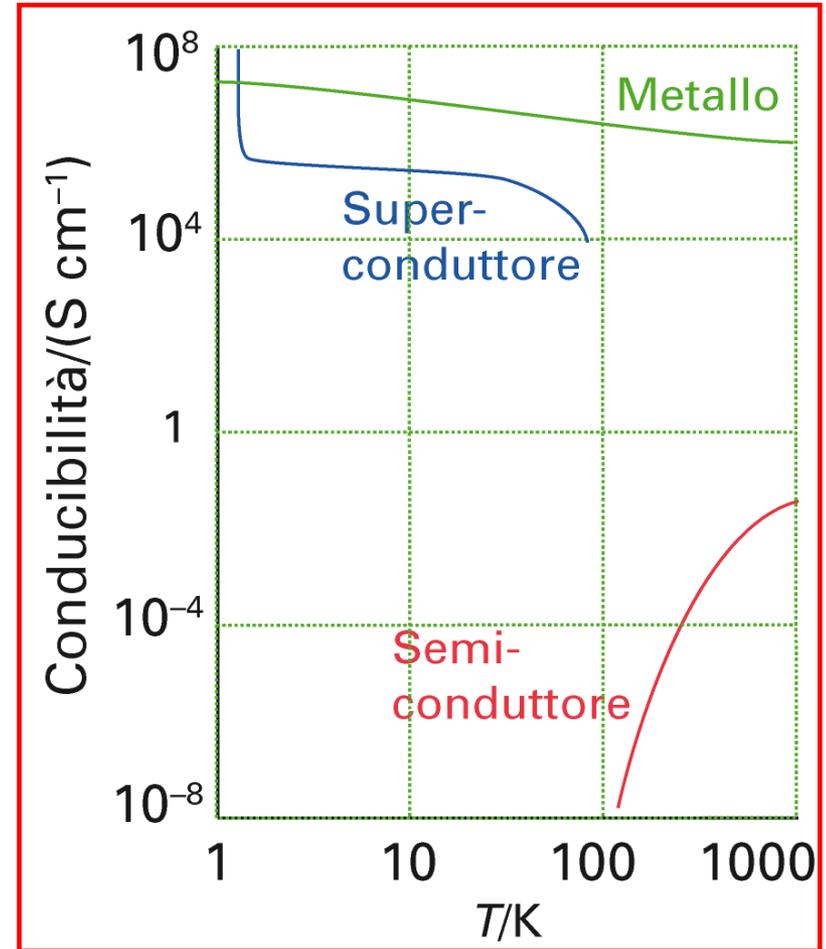


Legame metallico



Conducibilità elettronica

- L'andamento della conducibilità elettrica con la temperatura è il criterio per classificare una sostanza come:
 - **conduttore metallico**
diminuisce al crescere di T
 - **semiconduttore**
aumenta al crescere di T
 - **superconduttore**
resistenza nulla al di sotto di una certa T
- **Isolante**
conducibilità molto bassa (aumenta con T)

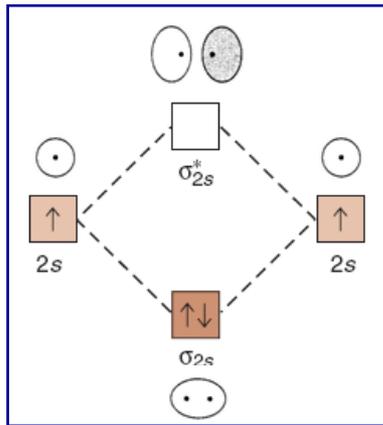


La struttura elettronica dei solidi

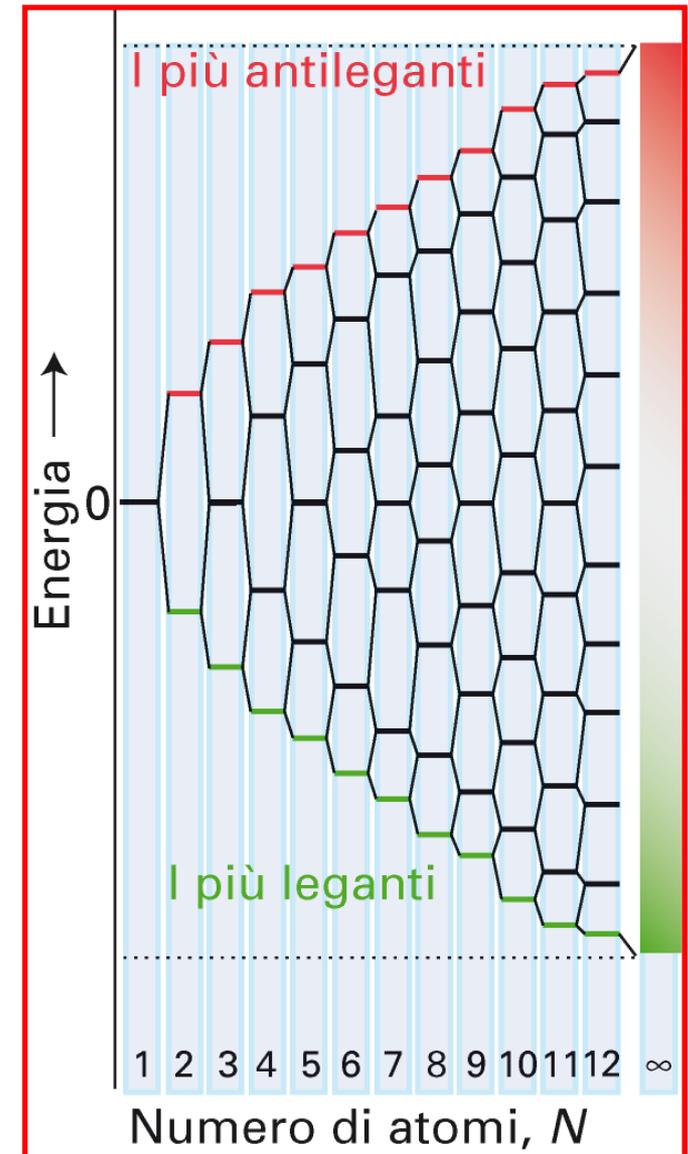
- La teoria MO può essere estesa allo studio dei solidi metallici e non metallici, insiemi costituiti da un numero molto elevato di atomi
- **Approssimazione del legame forte** (tight-binding approximation)
- Il solido è considerato una molecola di grandezza infinita
- La sovrapposizione di un numero N molto elevato di orbitali atomici porta alla formazione di un numero N di orbitali molecolari (metà con carattere legante, metà antilegante) le cui energie sono molto ravvicinate tra loro (formazione di **bande**)
- Gli elettroni occupano gli orbitali molecolari delocalizzati sull'intero reticolo metallico.

Formazione di bande per sovrapposizione di orbitali

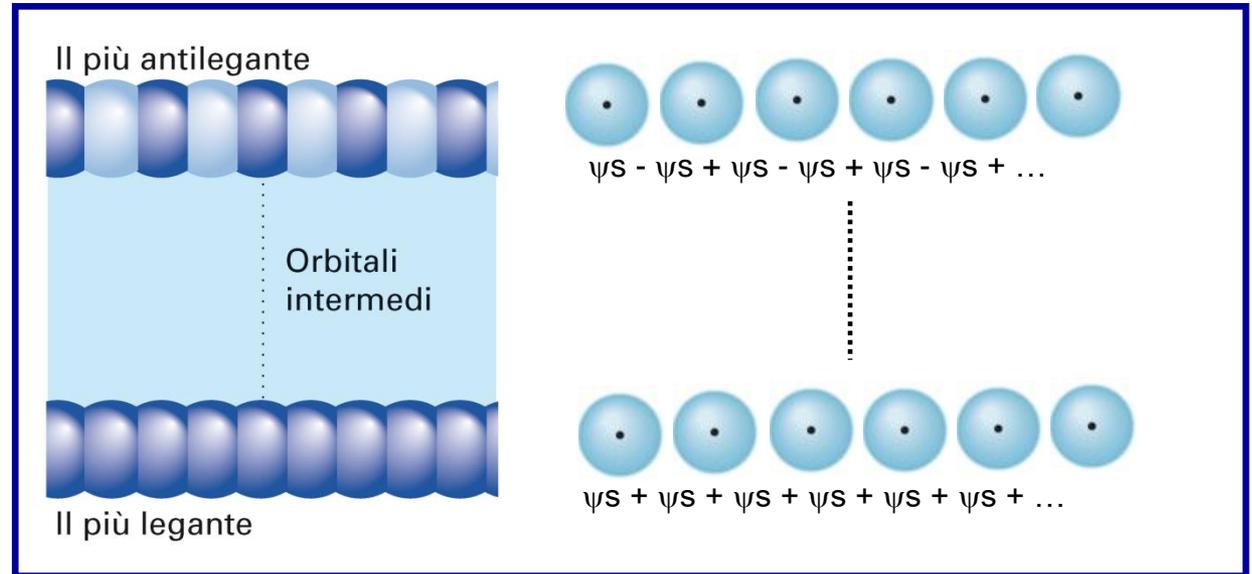
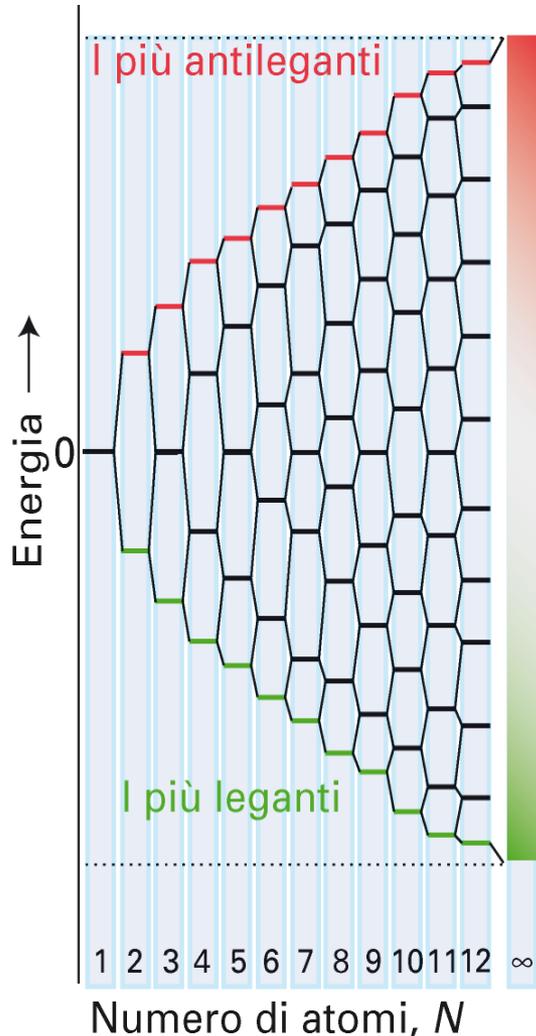
- Atomo metallico con un orbitale di valenza s (es. Li $2s^1$) che si sovrappone agli orbitali s degli atomi metallici vicini
- Con due atomi di metallo si ha la formazione 2 MO uno legante ed uno antilegante



- Ogni atomo di metallo contribuisce con un orbitale atomico e si forma un MO in più
- Con tre atomi di metallo 3 MO, uno legante, uno non-legante, uno antilegante
- Con N atomi si formano N OM

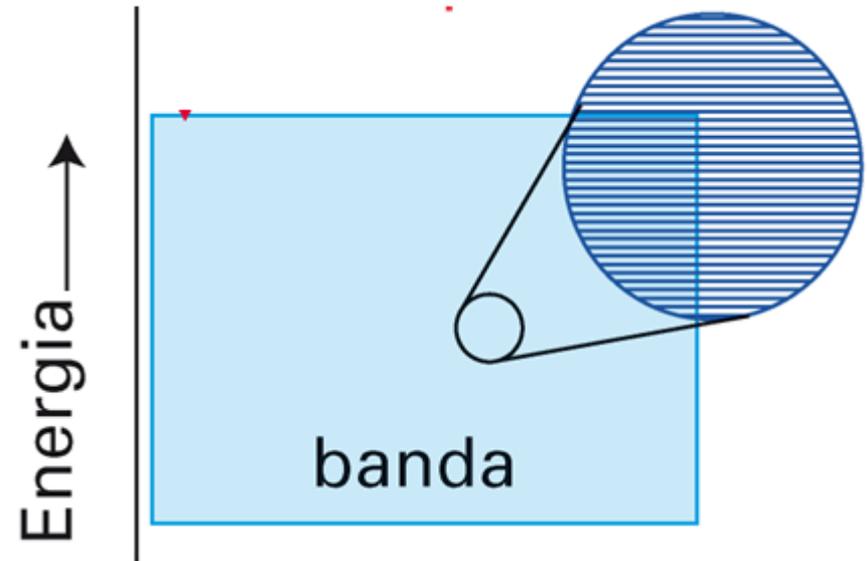


Formazione di bande per sovrapposizione di orbitali

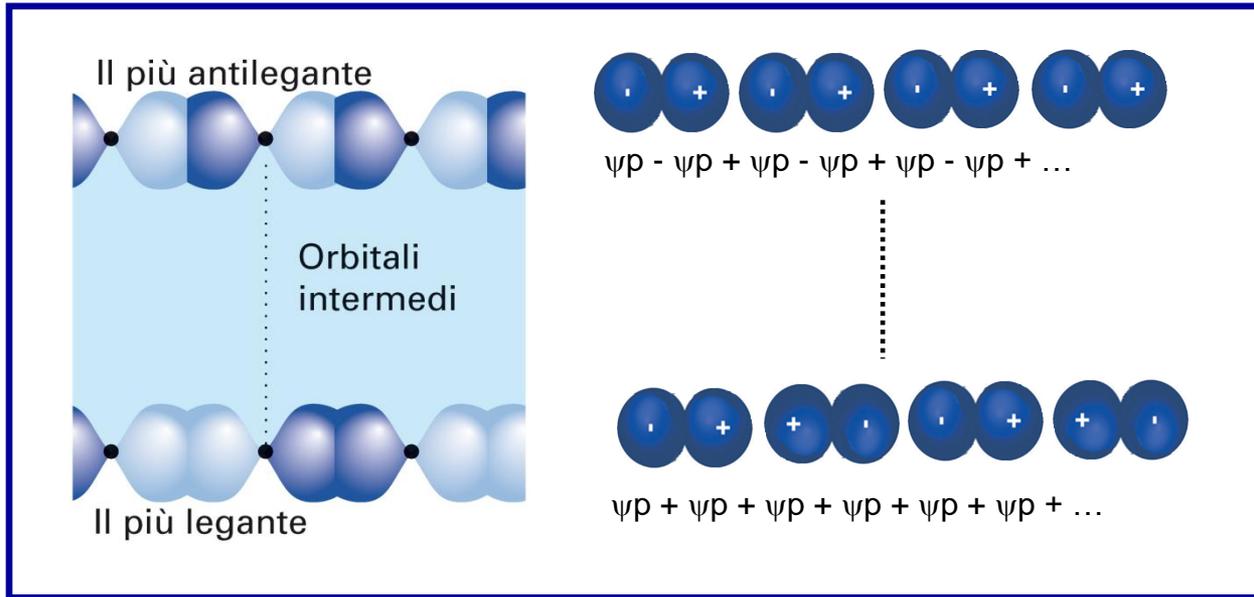


- L'orbitale a più bassa energia degli N MO non presenta nodi
- L'orbitale a più alta energia ha un nodo per ogni coppia di atomi adiacenti
- I rimanenti orbitali hanno $1, 2, 3, \dots, N-1$, nodi internucleari

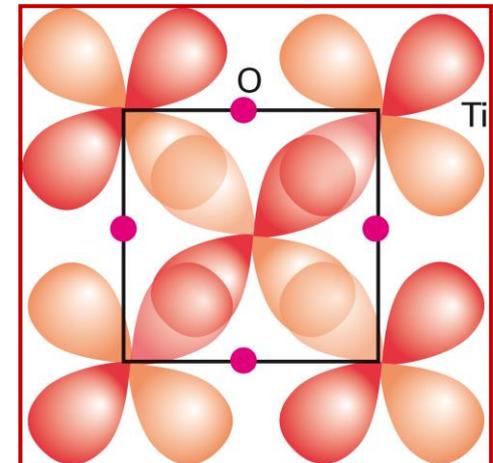
- L'energia degli N orbitali molecolari è molto ravvicinata
- La separazione di energia fra gli OM adiacenti tende a zero quando N tende all'infinito
- Si forma una banda costituita da un numero intero e finito di livelli energetici che formano un insieme quasi continuo
- L'ampiezza della banda è finita anche se $N \rightarrow \infty$
- L'ampiezza della banda dipende dalla forza delle interazioni tra gli atomi adiacenti: più forte è l'interazione (maggiore la sovrapposizione orbitalica) più elevata è la separazione fra orbitali molecolari senza nodi (più leganti) ed orbitali con nodi.



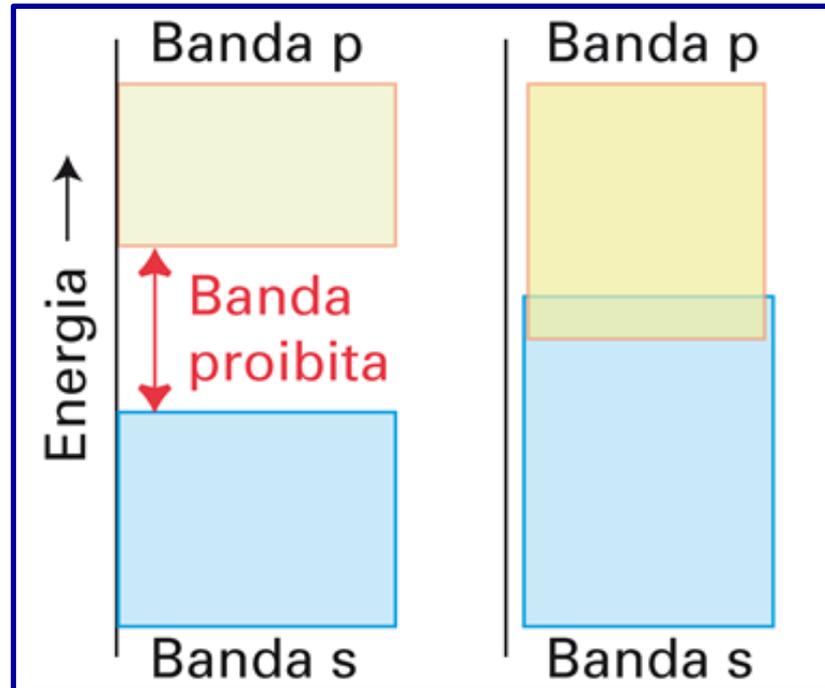
- Banda costruita da orbitali s: **banda s**
- Banda costruita da orbitali p: **banda p**



- Banda costruita da orbitali d: **banda d**
- Nei solidi si possono formare bande dalla combinazione di orbitali atomici di tipo diverso (ad esempio negli ossidi si combinano gli orbitali d di un metallo e gli orbitali p dell'ossigeno)



- Gli orbitali atomici p hanno energia più elevata degli orbitali s dello stesso guscio di valenza
- La banda p ha energia maggiore della banda s.
- C'è un intervallo di energia proibita tra le due bande (banda proibita)

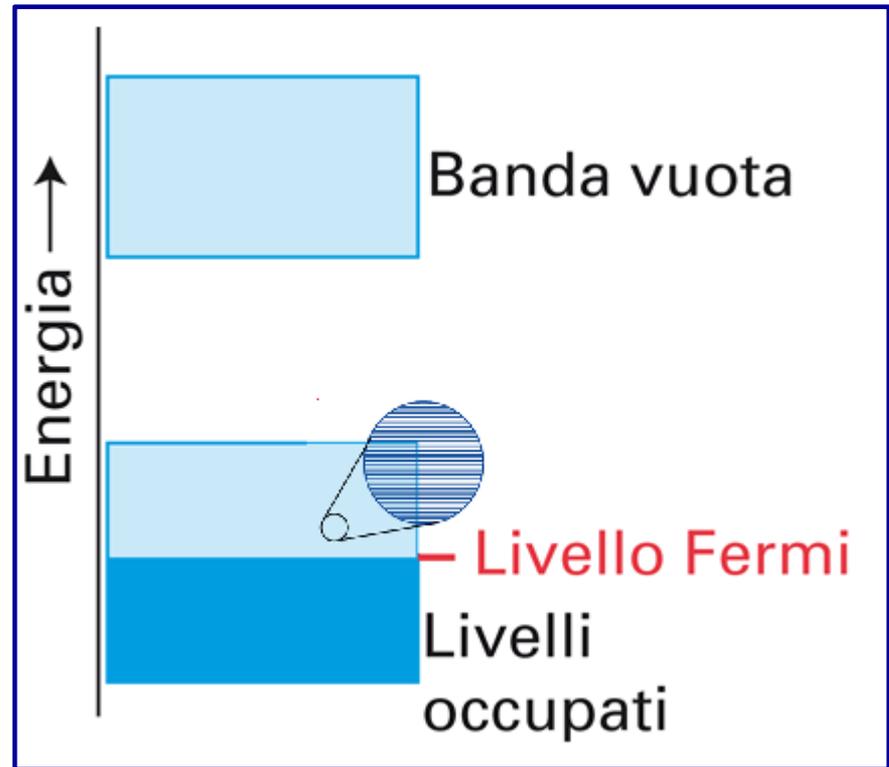


- Se le bande s e p hanno un grande ampiezza di energia (dipende dalla forza di interazione degli orbitali atomici) e la separazione tra l'energia degli orbitali p ed s non è elevata, le due bande si sovrappongono

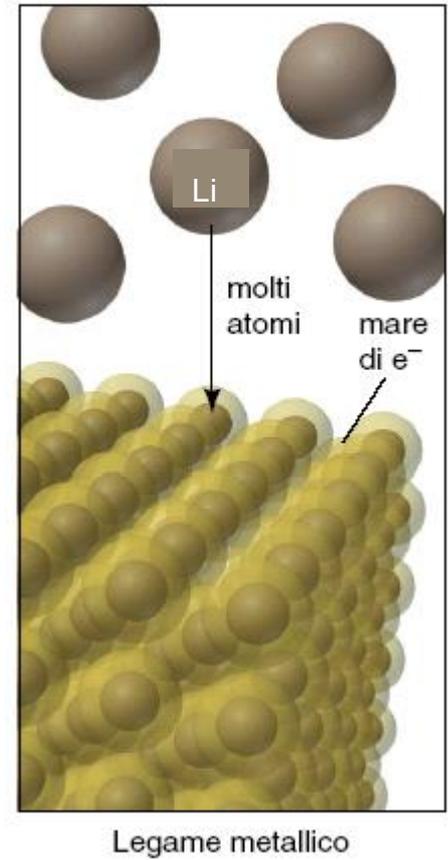
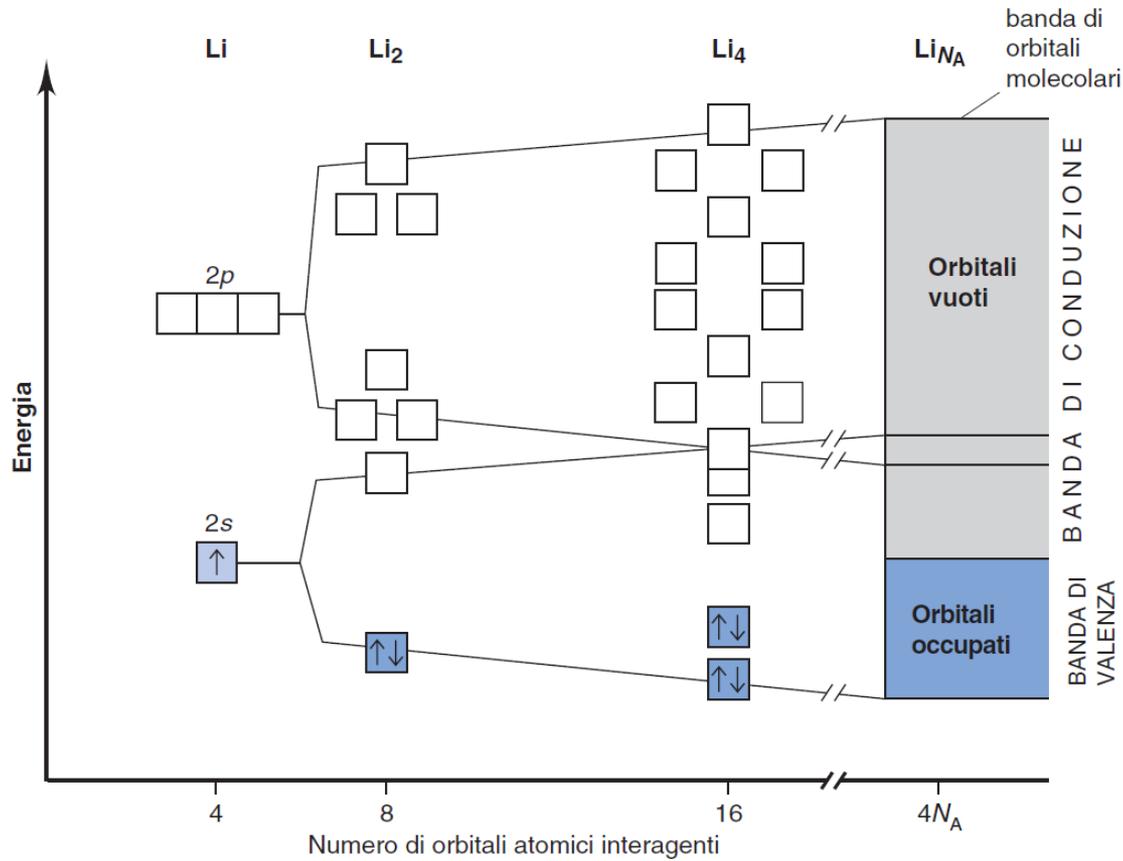
Livello di Fermi

- A $T = 0$ K gli elettroni occupano gli MO a minore energia secondo il principio di riempimento progressivo
- Il **livello di Fermi** è il più alto livello di energia occupato
 $T = 0$

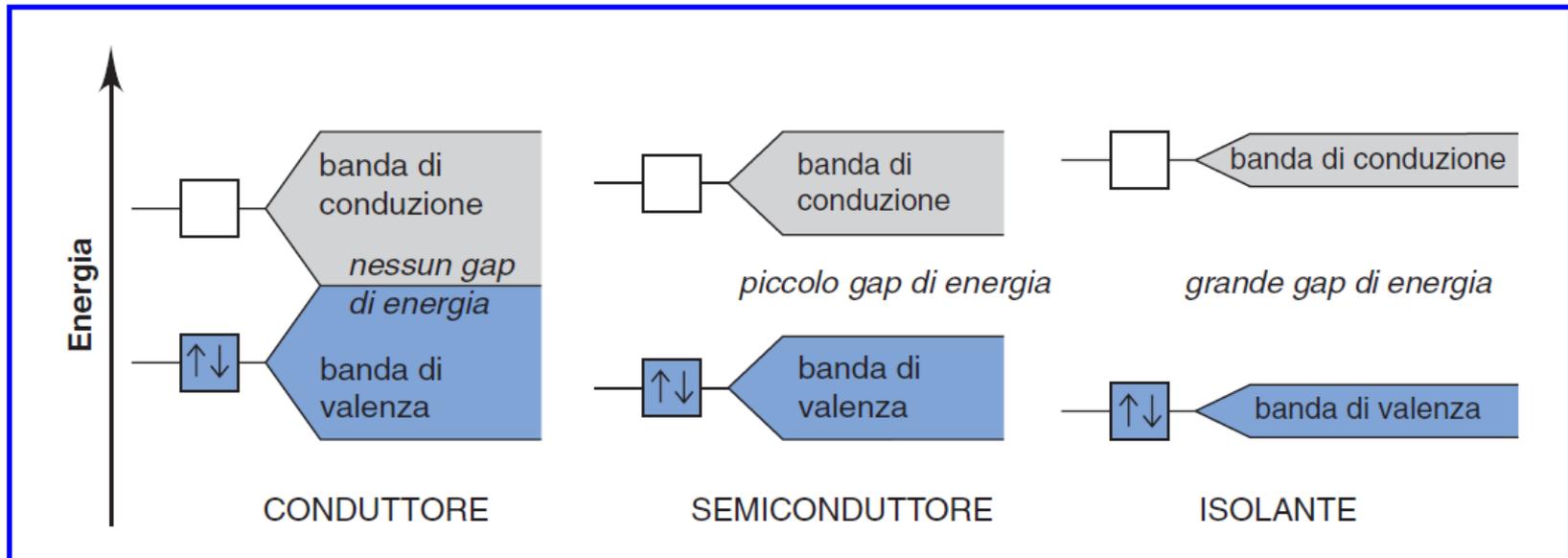
a



La banda di orbitali molecolari nel litio

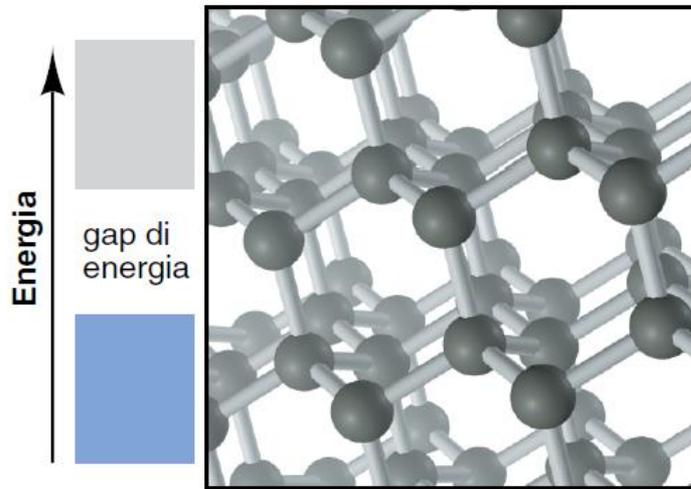


Conduttività elettrica in conduttori, semiconduttori e isolanti



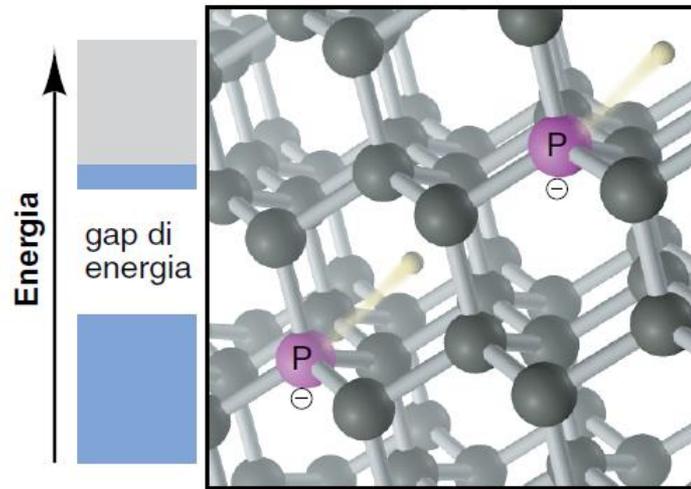
- Le proprietà di conduzione di una sostanza sono determinate dalla differenza di energia tra la banda di conduzione e la banda di valenza degli orbitali molecolari.

Strutture cristalline e bande di semiconduttori drogati



A Cristallo di silicio puro

A. Il Si ha la stessa struttura cristallina del diamante, ma si comporta come un semiconduttore; il gap di energia tra la banda di valenza e la banda di conduzione mantiene bassa la sua conduttività a temperatura ambiente.

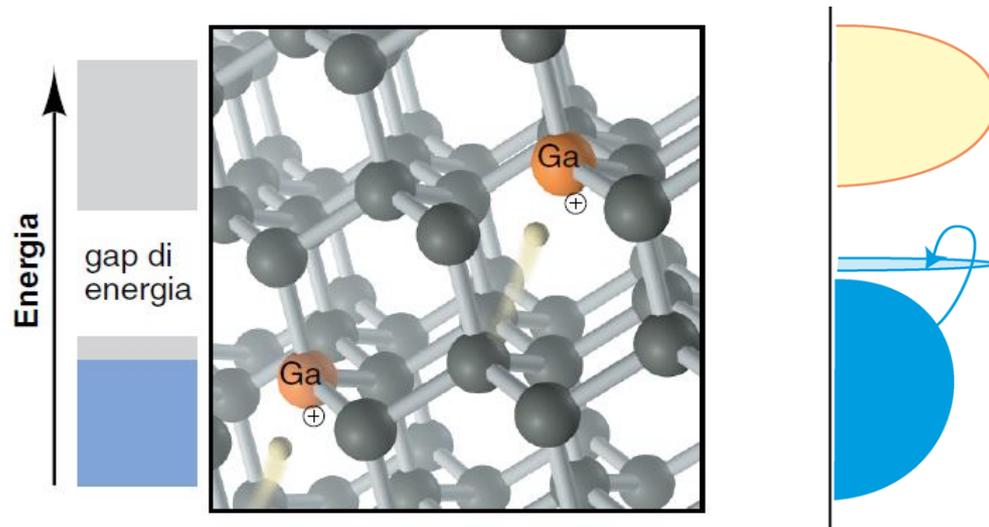


B Drogaggio del tipo *n* con fosforo

B. Il drogaggio di Si con P aggiunge e^- di valenza addizionali, che sono liberi di muoversi attraverso il cristallo. Gli e^- entrano nella parte inferiore della banda di conduzione, adiacente agli orbitali vuoti di energia superiore, aumentando così la conduttività.



Strutture cristalline e bande di semiconduttori drogati



C Drogaggio del tipo *p* con gallio

C. Il drogaggio di Si con Ga rimuove e^- dalla banda di valenza e introduce “buche” positive. Gli e^- degli atomi di Si vicini possono entrare in questi orbitali vuoti, aumentando così la conduttività. Si formano buche nella banda di valenza del Si dovute allo svuotamento degli orbitali.



