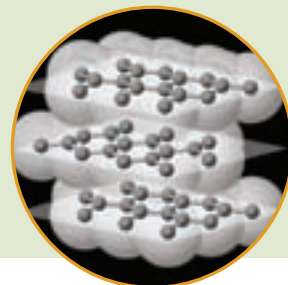
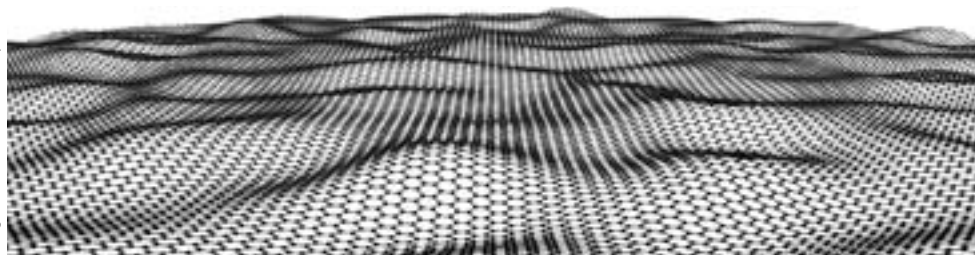


13 La chimica dei solidi

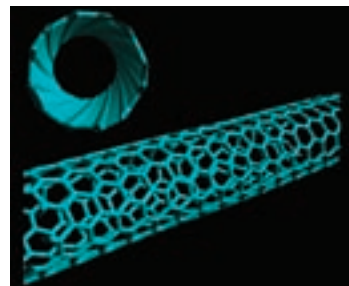


La grafite è composta da strati di atomi di carbonio in anelli a sei membri.

Per gent. conc. di Jannik Meyer



Il grafene è un singolo strato di atomi di carbonio in anelli a sei membri. Questo materiale innovativo nella chimica del carbonio ha proprietà elettriche inusuali.



I nanotubi di carbonio sono composti da anelli di carbonio a sei membri.

Per gent. conc. di R. Bruce Weisman, Rice University

Dalla grafite al grafene

Uno degli sviluppi più interessanti nella chimica degli ultimi 20 anni è stata la scoperta di nuove forme di carbonio. In primo luogo, ci sono stati i fullereni sferici e poi i nanotubi di carbonio a parete singola o multipla.

La comune grafite, di cui è fatta la mina delle vostre matite, consiste di anelli esagonali di atomi di carbonio disposti in piani e i piani sono sovrapposti tra loro come in un mazzo di carte. Se i composti del carbonio sono scaldati nelle giuste condizioni, gli atomi di carbonio si organizzano in piani e i piani tra loro vicini possono formare dei tubi. Questi sono chiamati **nanotubi** perché i tubi hanno diametri di pochi nanometri. In alcuni casi sono tubi singoli e altre volte ci sono tubi all'interno dei tubi stessi. I nanotubi di carbonio sono almeno 100 volte più forti dell'acciaio ma solo un sesto meno densi e conducono il calore e l'elettricità meglio del rame. C'è un grande interesse nelle applicazioni commerciali, ma ci sono anche alcune difficoltà nel prepararli con proprietà coerenti.

Il **grafene** è formato da un singolo strato di atomi di carbonio a sei membri. Alcuni ricercatori in Inghilterra l'hanno scoperto in un modo molto semplice: mettendo uno strato di grafite su un nastro adesivo, ripiegando il nastro sopra alla grafite e poi strappandolo. Gli strati di grafite si separano e, se si ripete l'operazione più volte, alla fine resta un solo strato, dello spessore di un atomo di carbonio, sul nastro. Chiaramente non è questo il modo per produrre il grafene commerciale, ma sono stati sviluppati diversi metodi per produrlo in grandi quantità. Ora i ricercatori stanno cercando per produrre strati di grafene in forme specifiche e usarli come transistor o altri strumenti elettronici.

Domande:

1. Considerando la distanza C-C di 139 pm, quale è la dimensione di un anello C_6 planare?
2. Se uno strato di grafene ha una larghezza di 1.0 micrometri, quanti anelli C_6 sono uniti tra loro all'interno dello strato di grafene?
3. Stimare lo spessore di uno strato di grafene (in pm). Come determinereste questo valore?

Le risposte sono fornite nell'Appendice Q.

Obiettivi del capitolo

- Comprendere le celle elementari cubiche.
- Correlare le celle elementari dei composti ionici alle loro formule.
- Descrivere le proprietà dei solidi.
- Comprendere la natura dei diagrammi di fase.

Organizzazione del capitolo

- 13.1** Reticoli cristallini e celle elementari
- 13.2** Strutture e formule dei solidi ionici
- 13.3** Il legame nei composti ionici: energia reticolare
- 13.4** Lo stato solido: altri tipi di materiali solidi
- 13.5** Cambiamenti di fase che coinvolgono i solidi
- 13.6** Diagrammi di fase

Nel mondo intorno a noi esistono molti tipi di solidi (Figura 13.1 e Tabella 13.1). Come mostra la descrizione del grafene, la chimica dello stato solido è una parte della scienza in forte espansione, specialmente a causa degli interessanti sviluppi della produzione di nuovi materiali. Man mano che procederemo nella descrizione di vari tipi di solidi, speriamo di dare un'idea del perché questa materia di studio è così entusiasmante.

13.1 Reticoli cristallini e celle elementari

Sia nei gas che nei liquidi le molecole si muovono continuamente in maniera casuale e hanno anche movimenti di rotazione e vibrazione. A causa di questo movimento, nello stato liquido ed in quello gassoso non è possibile trovare una disposizione regolare delle molecole. Nei solidi, le molecole, gli atomi o gli ioni non possono muoversi (anche se essi vibrano e in qualche caso ruotano). È quindi possibile una disposizione regolare, ripetuta di atomi o molecole – un ordine esteso – che è la caratteristica dello stato solido. La splendida regolarità (macroscopica) esterna di un cristallo di sale (Figura 13.1), suggerisce che questa sia la conseguenza di una simmetria interna.

TABELLA 13.1 Strutture e proprietà di vari tipi di sostanze solide

Tipo	Esempi	Unità strutturali	Forze che legano le unità	Proprietà tipiche
Ionico	NaCl, K_2SO_4 , $CaCl_2$, $(NH_4)_3PO_4$	Ioni positivi e negativi; nessuna molecola discreta	Forze ioniche; attrazioni tra cariche su ioni positivi e negativi	Durezza; brillantezza; elevati punti di fusione; scarsa conducibilità elettrica come solidi, buona come liquidi; spesso solubili in acqua
Metallico	Ferro, argento, rame e altri metalli e leghe	Atomi metallici (ioni metallici positivi con elettroni delocalizzati)	Metallici; attrazioni elettrostatiche tra gli ioni metallici e gli elettroni	Malleabili; duttili; buona conducibilità elettrica sia come solidi che liquidi; buona conducibilità termica; ampio spettro di durezza e punti di fusione
Molecolare	Ghiaccio, naftalina, zucchero, paraffina	Molecole	Forze di dispersione, forze dipolo-dipolo, legami a idrogeno	Da bassi a moderati punti di fusione e punti di ebollizione; soffici; scarsa conducibilità elettrica allo stato solido e liquido
Reticolare	Grafite, diamante, quarzo, feldspato, mica	Atomi legati in un reticolo infinito bi- o tri-dimensionale	Covalenti; coppie elettroniche direzionali	Ampio raggio di durezza e punti di fusione (legami tridimensionali > legami bidimensionali); scarsa conducibilità elettrica; con alcune eccezioni
Amorfi	Vetro, polietilene, nylon	Reticoli legati covalentemente senza regolarità a lungo raggio	Covalenti; coppie elettroniche direzionali	Non cristallini; ampio raggio di temperature di fusione; bassa conducibilità elettrica, con alcune eccezioni

FIGURA 13.1
Alcuni solidi comuni.

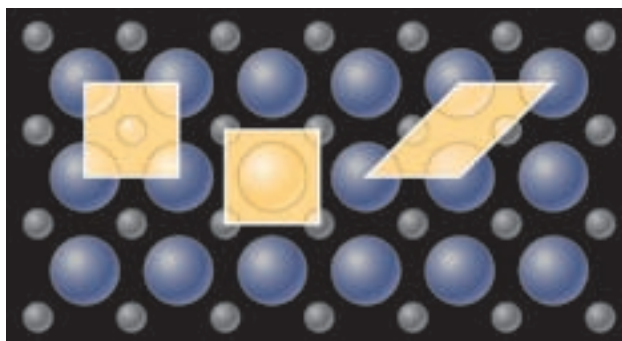


Le strutture dei solidi possono essere descritte come reticoli tridimensionali di atomi, ioni o molecole. Per un solido cristallino, si può identificare una **cella elementare**, la più piccola unità che si ripete e che ha in sé tutte le caratteristiche di simmetria della disposizione degli atomi, degli ioni o delle molecole del solido.

Per comprendere le celle elementari, si consideri innanzitutto un modello di reticolo bidimensionale, la disposizione ripetuta di sfere mostrata in Figura 13.2. Il quadrato giallo a sinistra è una cella elementare perché la disposizione totale si può creare a partire da un gruppo di queste celle congiungendole spigolo a spigolo. È anche condizione necessaria che la cella elementare rifletta la stechiometria del solido. Qui, la cella elementare a sinistra contiene un quarto di ciascuna delle sfere più grandi e una sfera più piccola, dando un totale di una sfera grande e una sfera piccola per ciascuna cella elementare bidimensionale.

Ci si può facilmente accorgere che è possibile disegnare altre celle elementari per questo reticolo bidimensionale. Una possibile opzione è il quadrato nel mezzo della Figura 13.2 che contiene un'unica sfera grande per intero e parti di sfere piccole che, sommate, danno una sfera piccola. Un'altra possibile cella elementare è

FIGURA 13.2 Celle elementari per un solido bidimensionale piano costruite con oggetti circolari. Un reticolo può essere descritto come ripetizione di celle elementari, cioè si può costruire il reticolo bidimensionale traslando le celle elementari nel piano della figura. Ogni cella deve essere traslata di una lunghezza pari al proprio lato. Nella figura, ogni cella contiene globalmente una sfera grande e una sfera piccola. Si noti che sono possibili numerose celle elementari, due delle forme più ovvie sono quadrate.



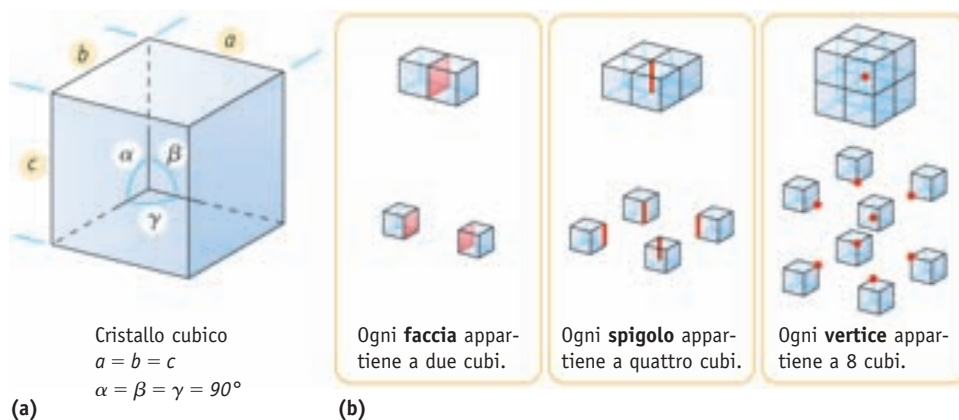


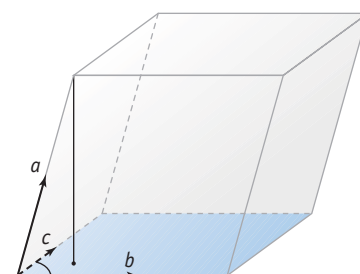
FIGURA 13.3 Celle elementari cubiche. (a) Uno dei sette tipi di celle elementari fondamentali che descrivono i reticoli cristallini è il cubo. In un cubo, tutti i lati hanno uguale lunghezza e tutti gli angoli sono di 90° . In una cella elementare non cubica, gli angoli non sono necessariamente 90° e i lati non hanno uguali lunghezze. (b) Accostando i cubi si costruisce il reticolo cristallino. Ogni faccia del cristallo appartiene a due cubi adiacenti, ogni spigolo appartiene a quattro cubi, ogni vertice appartiene a otto cubi.

il parallelogramma rappresentato sulla destra. Sono possibili altre celle elementari, ma è convenzione cercare di definire le celle elementari in modo tale che gli atomi o gli ioni siano posizionati nei **punti reticolari**, cioè agli angoli del cubo o di un altro oggetto geometrico che costituisce la cella elementare.

Si possono costruire i reticoli tridimensionali dei solidi sistemando l'una sull'altra le celle elementari tridimensionali, usate come blocchi da costruzione (Figura 13.3). Il loro assemblaggio tridimensionale definisce il **reticolo cristallino**.

Per costruire i reticoli cristallini, la natura usa sette celle elementari tridimensionali. Esse differiscono l'una dall'altra per le diverse lunghezze relative dei loro lati e per i diversi angoli formati dai loro spigoli. Il più semplice dei sette reticoli cristallini è quello composto da **celle cubiche**, con spigoli tutti uguali che formano angoli di 90° . Vedremo nel dettaglio solo questa struttura, non solo perché le celle elementari cubiche si visualizzano facilmente ma anche perché si incontrano comunemente.

Per le celle cubiche sono possibili tre simmetrie: **primitiva o cubica semplice (p)**, **cubica a corpo centrato (bcc)** e **cubica a facce centrate (fcc)** (Figura 13.4).



Celle elementari. Tra le possibili forme delle celle elementari, tutte sono parallelepipedi (ad eccezione della cella esagonale), figure in cui i lati opposti sono tra loro paralleli. In un cubo, tutti gli angoli (a - o - c , a - o - b , e c - o - b ; dove o è l'origine) sono di 90° e tutti i lati sono uguali. In altre celle, gli angoli e i lati possono essere uguali o differenti. Ad esempio, in una cella tetragonale, gli angoli sono di 90° , ma $a \neq b \neq c$. In una cella triclinica, i lati hanno diverse lunghezze e gli angoli sono diversi e nessuno è uguale a 90° .

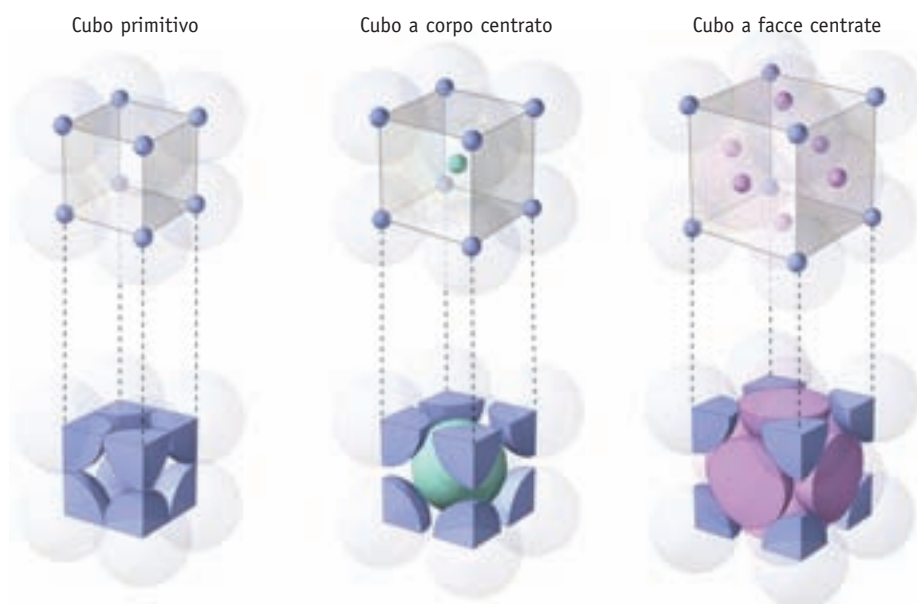
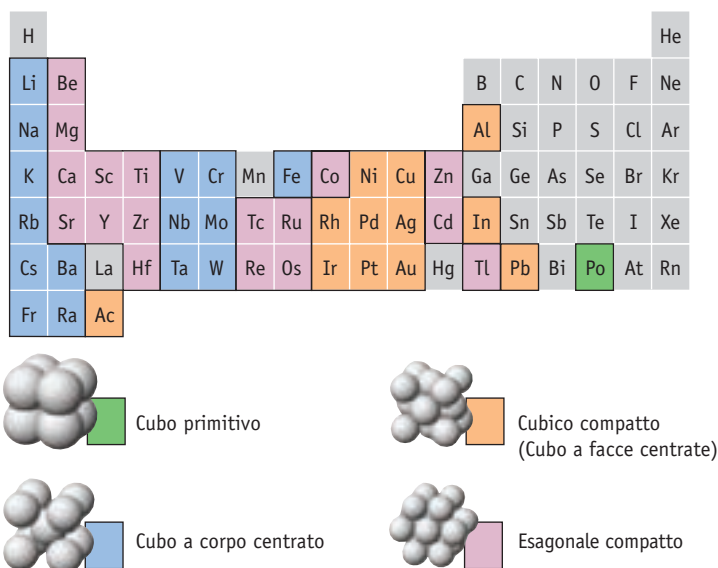


FIGURA 13.4 I tre tipi di celle elementari cubiche. La parte superiore mostra i nodi del reticolo delle tre celle. Nella parte inferiore i punti sono stati sostituiti da sfere piene che rappresentano atomi o ioni del reticolo. Tutte le sfere – indipendentemente dal colore – rappresentano atomi o ioni del reticolo. Dal momento che otto celle elementari condividono un atomo centrato su un vertice, solo $1/8$ di ogni atomo ai vertici appartiene a una certa cella elementare; i restanti $7/8$ appartengono ad altre celle. Poiché ogni faccia di una cella elementare fcc è condivisa con un'altra cella, solo metà di ogni atomo sulla faccia di un reticolo fcc appartiene alla cella, mentre la metà rimanente appartiene alla cella adiacente.

FIGURA 13.5 Le quattro celle elementari presenti nei solidi metallici.

Tre celle elementari sono basate sul cubo e la quarta è una cella elementare esagonale (si veda pag. 595). (Molti metalli possono cristallizzare in più di una struttura).



Tutte e tre hanno atomi, molecole o ioni identici ai vertici della cella elementare cubica. Le disposizioni bcc ed fcc, comunque, differiscono dalla primitiva perché hanno delle particelle aggiuntive in altre posizioni. La struttura bcc è chiamata “a corpo centrato” perché ha una particella in più, dello stesso tipo di quelle ai vertici, posizionata al centro del cubo. La disposizione fcc è chiamata “a facce centrate” perché ha una particella, dello stesso tipo di quelle dei vertici, posizionata al centro di ciascuna delle sei facce del cubo. Tra i metalli si trovano esempi di tutte e tre queste strutture (Figura 13.5). I metalli alcalini, per esempio, sono cubici a corpo centrato, mentre il nickel, il rame e l’alluminio sono cubiche a facce centrate. Si noti che un solo metallo, il polonio, presenta una struttura primitiva cubica.

Quando i cubi si impaccano per creare un cristallo macroscopico tridimensionale, l’atomo o lo ione che si trova in un vertice è condiviso da otto cubi (Figure 13.3, 13.4 e 13.6a). A causa di ciò, solo un ottavo di ogni atomo nel vertice appartiene ad una data cella. Poiché un cubo ha otto vertici e poiché un ottavo di atomo o ione in ogni vertice “appartiene a” una particolare cella elementare, ne risulta che vi è in tutto un atomo o ione in ogni cella elementare. Quindi, *una disposizione cubica primitiva ha in ogni cella elementare un atomo.*

$$(8 \text{ vertici di un cubo}) \left(\frac{1}{8} \text{ di ogni atomo in un vertice che si trova in una cella elementare} \right) = 1 \text{ atomo netto per unità elementare per una disposizione primitiva cubica}$$

FIGURA 13.6 Condivisione di atomi ai vertici e sulle facce di un cubo.

(a) In un reticolo cubico ogni atomo (o ione) in un vertice è condiviso ugualmente da otto cubi; un ottavo di ogni atomo (o ione) si trova in un particolare cubo. (b) In un reticolo a facce centrate, ogni atomo (o ione) su una faccia di un cubo è condiviso ugualmente fra due cubi. Ogni atomo (o ione) di questo tipo contribuisce per metà ad un dato cubo.



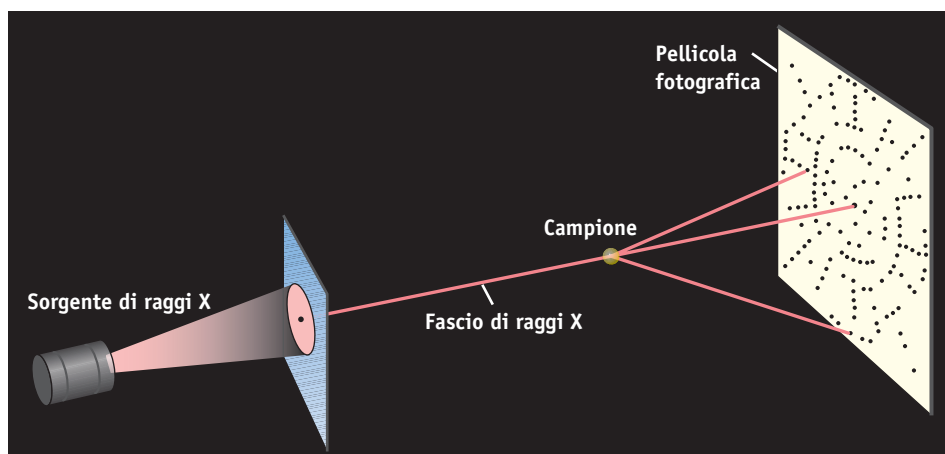


FIGURA 13.7 Cristallografia ai raggi X. In un esperimento di diffrazione ai raggi X, un fascio di raggi X viene diretto su un piccolo campione cristallino. I fotoni del fascio sono diffusi dagli atomi nel cristallo. I raggi X diffusi vengono rilevati da una pellicola fotografica o da un rivelatore elettronico e la figura di diffrazione prodotta dipende dalla posizione degli atomi o degli ioni all'interno del reticolo.

Al contrario del reticolo primitivo cubico, un cubo a corpo centrato ha un atomo in più che si trova tutto intero nella cella elementare, al centro del cubo. Poiché è presente l'atomo al centro oltre a quelli ai vertici del cubo, *la disposizione cubica a corpo centrato ha due atomi nella cella elementare*.

Nella disposizione fcc vi è un atomo su ognuna delle sei facce del cubo, oltre a quelli ai vertici del cubo. La metà degli atomi sulle facce appartiene alla cella elementare (Figura 13.6b). Per cui tre particelle nette sono fornite dalle particelle sulle facce del cubo:

$$(6 \text{ facce del cubo}) \left(\frac{1}{2} \text{ di un atomo che si trova nella cella elementare}\right) = 3 \text{ atomi netti centrati sulle facce nella cella elementare}$$

Questo significa che *la disposizione cubica a facce centrate ha quattro atomi nella cella elementare*, uno dovuto agli atomi o agli ioni ai vertici del cubo ed altri tre dovuti agli atomi al centro delle sei facce.

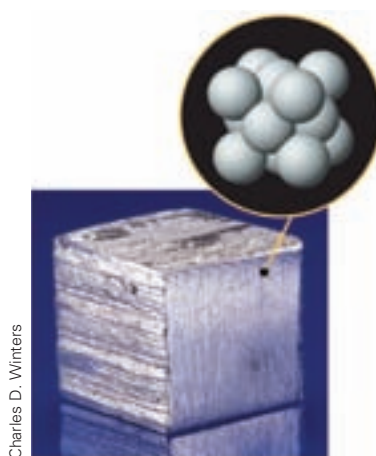
Per determinare la struttura cristallina di una sostanza si può usare una tecnica di laboratorio, la cristallografia ai raggi X (Figura 13.7). Una volta nota la struttura, l'informazione può essere combinata con altre informazioni sperimentali per calcolare parametri utili come il raggio di un atomo (Domande di verifica 13.7-13.10).

ESEMPIO 13.1 Determinazione del raggio atomico dalle dimensioni di un reticolo

Problema. L'alluminio ha una densità di 2.699 g/cm^3 e gli atomi sono impaccati all'interno di un reticolo cristallino cubico a facce centrate. Quale è il raggio di un atomo di alluminio?

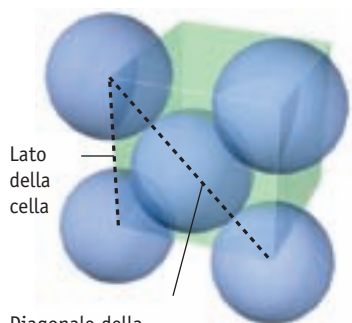
Strategia. La nostra strategia per il risolvere il problema è la seguente:

1. Trovare la massa della cella elementare sapendo che ha una disposizione cubica a facce centrate.
2. Combinare la densità dell'alluminio con la massa della cella elementare per trovare il volume della cella.
3. Calcolare la lunghezza di un lato della cella elementare dal suo volume.
4. Calcolare il raggio atomico dalle dimensioni degli spigoli.



Charles D. Winters

Alluminio metallico. Il metallo ha una cella elementare cubica a facce centrate con 4 atomi netti di alluminio in ciascuna cella elementare.



Diagonale della faccia di una cella = $\sqrt{2} \times$ lato della cella

Una faccia di una cella elementare cubica a facce centrate. Questa figura mostra che la diagonale della faccia della cella, $\sqrt{2} \times$ lato, è uguale a quattro volte il raggio dell'atomo nel reticolo.

Soluzione

1. Calcolare la massa della cella elementare.

$$\text{Massa di un atomo di alluminio} = \left(\frac{26.98 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol}}{6.022 \times 10^{23} \text{ atomi}} \right) = 4.480 \times 10^{-23} \text{ g/atomo}$$

$$\text{Massa della cella elementare} = \left(\frac{4.480 \times 10^{-23} \text{ g}}{1 \text{ Al atomo}} \right) \left(\frac{4 \text{ Al atomi}}{1 \text{ cella elementare}} \right) = 1.792 \times 10^{-22} \text{ g/cella elementare}$$

2. Calcolare il volume della cella elementare.

$$\text{Volume della cella elementare} = \left(\frac{1.792 \times 10^{-22} \text{ g}}{\text{cella elementare}} \right) \left(\frac{1 \text{ cm}^3}{2.699 \text{ g}} \right) = 6.640 \times 10^{-23} \text{ cm}^3/\text{cella elementare}$$

3. Calcolare la lunghezza di un lato della cella elementare. La lunghezza del lato della cella elementare è la radice cubica del volume della cella.

$$\text{Lunghezza del lato della cella elementare} = \sqrt[3]{6.640 \times 10^{-23} \text{ cm}^3} = 4.049 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

4. Calcolare il raggio atomico. Si noti nel modello dell'alluminio a lato (e in Figura 13.4) che gli atomi di Al ai vertici della cella non si toccano tra loro. Piuttosto, i quattro atomi ai vertici toccano l'atomo al centro. Quindi, la distanza diagonale lungo la faccia della cella è uguale a quattro volte il raggio atomico di Al.

$$\text{Diagonale di una faccia della cella} = 4 \times (\text{raggio atomico di Al})$$

La diagonale della cella è l'ipotenusa di un triangolo rettangolo isoscele, così, usando il teorema di Pitagora.

$$(\text{Distanza diagonale})^2 = 2 \times (\text{lato})^2$$

Facendo la radice quadrata da entrambi i lati, abbiamo:

$$\begin{aligned} \text{Distanza diagonale} &= \sqrt{2} \times (\text{lato cella}) \\ &= \sqrt{2} \times (4.049 \times 10^{-8} \text{ cm}) = 5.727 \times 10^{-8} \text{ cm} \end{aligned}$$

Si divide la distanza diagonale per 4 per ottenere il raggio atomico dell'Al in cm.

$$\text{Raggio atomico Al} = \frac{5.727 \times 10^{-8} \text{ cm}}{4} = 1.432 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

Le dimensioni atomiche sono spesso espresse in picometri, così si converte il raggio in questa unità.

$$1.432 \times 10^{-8} \text{ cm} \left(\frac{1 \text{ m}}{100 \text{ cm}} \right) \left(\frac{1 \text{ pm}}{1 \times 10^{-12} \text{ m}} \right) = 143.2 \text{ pm}$$

Questo risultato è in eccellente accordo con il raggio in Figura 7.8.

ESERCIZIO 13.1 Determinare il raggio atomico dalle dimensioni di un reticolo

L'oro ha una cella elementare cubica a facce centrate e ha una densità di 19.32 g/cm^3 . Calcolare il raggio dell'atomo d'oro.

ESERCIZIO 13.2 La struttura del ferro solido

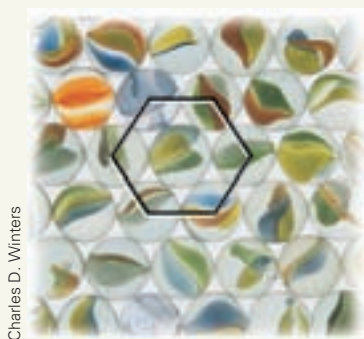
Il ferro ha densità di 7.8740 g/cm^3 e il raggio di un atomo di ferro è 126 pm . Verificare che il ferro solido ha una cella elementare cubica a corpo centrato. (Assicurarsi che gli atomi in una cella elementare cubica a corpo centrato si tocchino lungo la diagonale che attraversa la cella. Essi non si toccano lungo i vertici della cella). (Suggerimento: la diagonale attraverso la cella elementare è pari a lato $\times \sqrt{3}$).

È una “regola” generale che la natura faccia le cose nella maniera più efficiente possibile. Ci si rende conto di ciò se si è provato qualche volta a disporre delle arance in una pila che non cada e che occupi il minor spazio possibile. Come si deve fare? Chiaramente, la disposizione a piramide qui sotto funziona, a differenza di quella cubica sulla sinistra.



Se si potesse vedere all'interno della piramide, ci si accorgerebbe, che rimane meno spazio vuoto in questa disposizione rispetto a quella cubica. Nella disposizione cubica risulta riempito solo il 52% dello spazio. (Se si potessero disporre delle arance come in un reticolo a facce centrate, si otterrebbe un risultato un po' migliore; si utilizzerebbe il 68% dello spazio). Comunque, il metodo migliore è la disposizione a piramide, che è in realtà una disposizione cubica a facce centrate. Le arance, gli atomi o gli ioni impaccati in questo modo occupano il 74% dello spazio disponibile.

Per riempire uno spazio tridimensionale, la maniera più efficace di impaccare arance o atomi è di cominciare con una disposizione esagonale di sfere, come in questa disposizione di biglie.



Successivi strati di atomi o ioni sono quindi posizionati uno sull'altro in modi diversi. A seconda del modo (Figura 1), si avrà un **arrangiamento a impaccamento cubico compatto (fcc) oppure un impaccamento esagonale compatto (hcp)**.

Nella disposizione hcp, gli strati di atomi A (Figura 1a) sono posizionati al di sopra e al di sotto di un dato strato B in modo che gli atomi si dispongano sulle stesse concavità presenti su entrambi i lati dello strato intermedio. In un cristallo tridimen-

sionale, gli strati si ripetono nella sequenza ABABAB... Gli atomi di ciascuno strato A si trovano direttamente sopra quelli nell'altro strato A; lo stesso succede per gli strati B.

Nella disposizione cubica a facce centrate (fcc), gli atomi del terzo strato C giacciono sulle concavità del secondo B, ma non in corrispondenza di quelle del primo, A. La sequenza di ripetizione in tal caso è ABCABCABC ... Ruotando l'intero cristallo, ovvero osservandolo da un'altra angolazione, si può osservare che questa disposizione è quella cubica a facce centrate (fcc) (Figura 2).

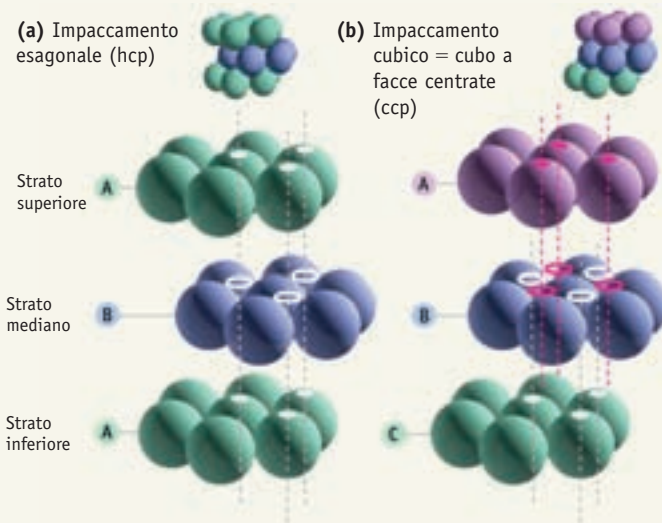


FIGURA 1 Impaccamento efficiente. I modi più efficienti per impaccare gli atomi o gli ioni in reticoli cristallini sono l'impaccamento esagonale compatto (hcp) e l'impaccamento cubico a facce centrate (ccp).

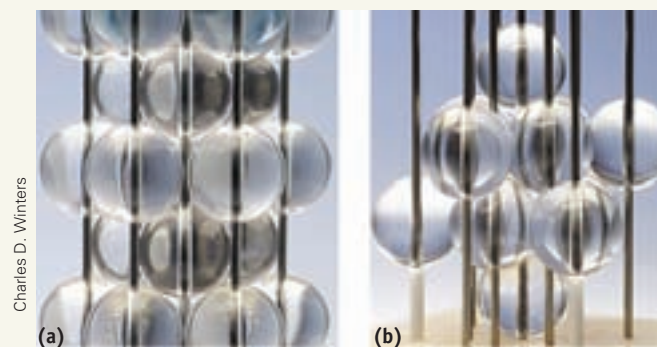


FIGURA 2 Modelli di impaccamento compatto. (a) Un modello di impaccamento esagonale, dove gli strati si susseguono nell'ordine ABABAB.... (b) Una cella elementare cubica a facce centrate (impaccamento cubico), dove gli strati si ripetono nell'ordine ABCABC.... (Un kit che permette la costruzione di questi modelli è disponibile presso l'Institute for Chemical Education dell'University of Wisconsin a Madison).

13.2 Strutture e formule dei solidi ionici

I reticoli di molti composti ionici si costruiscono prendono un reticolo cubico semplice o a facce centrate di ioni sferici di un tipo e sistemando ioni di carica opposta nelle cavità presenti nel reticolo. Questo produce un reticolo tridimensionale di ioni disposti regolarmente. L'unità più piccola che si ripete in queste strutture è, per definizione, la cella elementare per il composto ionico.

La scelta del reticolo e il numero e la posizione delle cavità da riempire sono le chiavi per comprendere la relazione fra la struttura cristallina e la formula del sale. Questo fatto è illustrato tramite il composto ionico del cloruro di cesio, CsCl (Figura 13.8). La struttura del CsCl ha una cella elementare cubica primitiva di ioni cloruro. Lo ione di cesio riempie una cavità al centro del cubo (una cella elementare equivalente ha una cella elementare cubica primitiva di ioni Cs^+ con uno ione Cl^- nel centro del cubo).

Si consideri successivamente la struttura di NaCl. Una visuale estesa del reticolo e una cella elementare sono illustrate rispettivamente nelle Figure 13.9a e 13.9b, rispettivamente. Gli ioni Cl^- sono disposti in una cella elementare cubica a facce centrate e gli ioni Na^+ sono disposti in maniera regolare tra questi ioni. Si noti che ciascuno ione Na^+ è circondato da sei ioni Cl^- . Gli ioni che circondano uno ione Na^+ assumono una geometria ottaedrica, quindi si dice che gli ioni Na^+ occupano **cavità ottaedriche** (Figura 13.9c).

La formula per un composto ionico deve sempre riflettere la composizione della sua cella elementare e quindi la formula può essere sempre derivata dalla struttura della cella elementare. La formula per NaCl può essere derivata da questa struttura contando il numero di cationi e di anioni contenuti in una cella elementare. Un reticolo cubico a facce centrate di ioni Cl^- ha quattro ioni Cl^- nella cella elementare. C'è uno ione Na^+ al centro della cella elementare, contenuto quindi completamente nella cella. Inoltre ci sono dodici ioni Na^+ lungo gli spigoli della cella elementare. Ciascuno di questi ioni Na^+ è condiviso da quattro celle elementari, cosicché ciascuno contribuisce per un quarto di ione alla singola cella elementare, dando in totale tre ioni Na^+ addizionali per ciascuna cella.

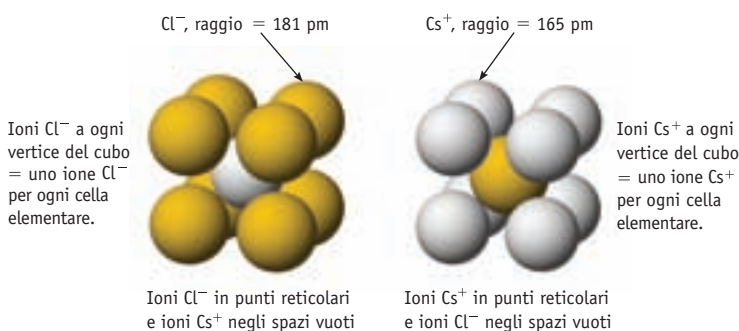
$$(1 \text{ ione } \text{Na}^+ \text{ nel centro della cella}) + \left(\frac{1}{4} \text{ di ione } \text{Na}^+ \text{ per ciascun spigolo} \times 12 \text{ spigoli}\right) = 4 \text{ ioni netti } \text{Na}^+ \text{ nella cella elementare di NaCl}$$

Questo tiene conto di tutti gli ioni contenuti nella cella elementare: quattro Cl^- e quattro Na^+ . Quindi una cella elementare di NaCl ha un rapporto 1 : 1 di Na^+ e Cl^- , come richiesto dalla formula.

Un'altra cella elementare comune ha di nuovo ioni di un tipo in una cella elementare cubica a facce centrate. Gli ioni dell'altro tipo invece sono posizionati nelle **cavità tetraedriche**, dove ciascuno ione è circondato da quattro ioni di carica opposta. Come illustrato nella Figura 13.10, esistono 8 cavità tetraedriche in una

■ **Ioni e cavità reticolari** In chimica di solito si pensa agli ioni di un reticolo come costituiti da anioni più grandi con i cationi più piccoli posizionati nelle cavità rimanenti. Per NaCl, ad esempio, gli anioni Cl^- sono disposti in un reticolo cubico a facce centrate (fcc) (raggio = 181 pm) e i cationi Na^+ più piccoli (raggio = 98 pm) si trovano in appropriate cavità del reticolo.

FIGURA 13.8 La cella elementare del cloruro di cesio (CsCl). La cella elementare del CsCl può essere vista in due maniere differenti. L'unico vincolo è costituito dal fatto che una singola cella contenga uno ione Cs^+ e uno ione Cl^- . In entrambi i casi, abbiamo una cella cubica elementare di ioni di un tipo (a sinistra ioni Cl^- e a destra ioni Na^+). Generalmente i reticoli ionici sono costruiti posizionando gli ioni di dimensioni maggiori (in questo caso Cl^-) ai vertici e quelli di dimensioni minori (in questo caso Cs^+) nelle cavità reticolari.



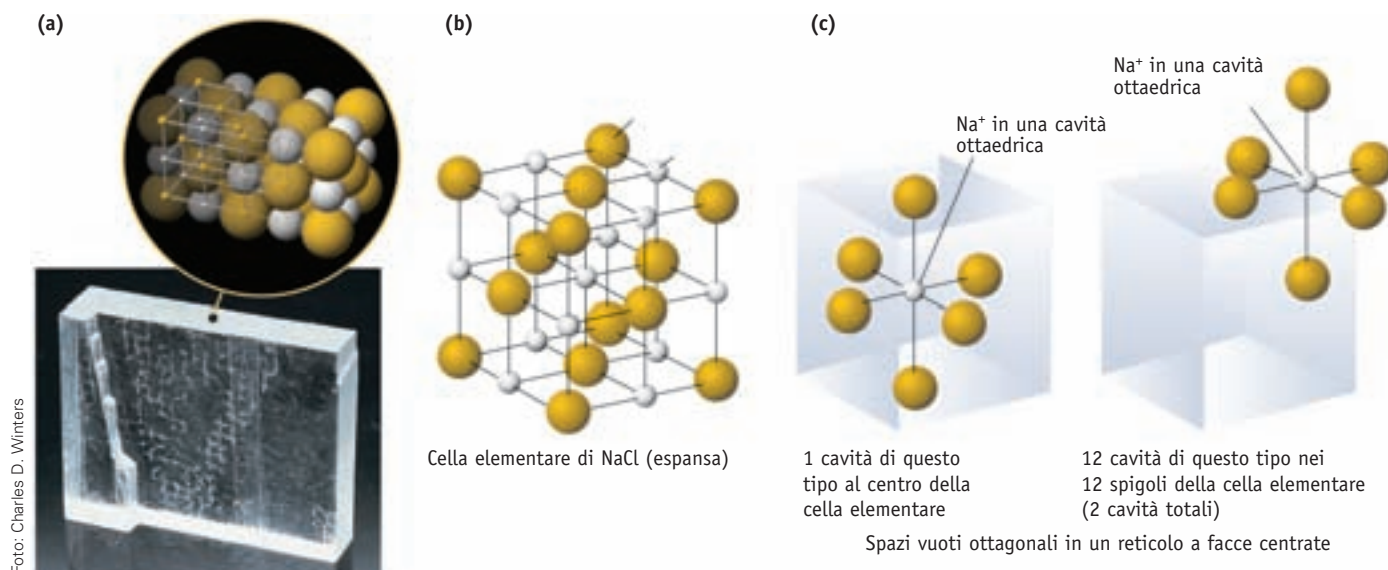


FIGURA 13.9 Cloruro di sodio. (a) NaCl cubico è basato su una cella elementare cubica a facce centrate di ioni Na^+ e Cl^- . (b) Una vista espansa del reticolo di cloruro di sodio. (Le linee rappresentano le connessioni tra i punti reticolari). Gli ioni Na^+ (argento), più piccoli, sono impaccati in un reticolo cubico a facce centrate di ioni Cl^- (giallo), più grandi. (c) Una vista dettagliata delle cavità ottaedriche nel reticolo.

cella elementare cubica a facce centrate. Nello ZnS (zinco blenda), gli ioni solfuro (S^{2-}) formano una cella elementare cubica a facce centrate. Gli ioni zinco (Zn^{2+}) di conseguenza occupano metà della cavità tetraedrica e ciascuno ione Zn^{2+} è circondato da quattro ioni S^{2-} . La cella elementare è quindi costituita da un netto di quattro ioni S^{2-} e quattro ioni Zn^{2+} , che sono interamente contenuti nella cella. Questo rapporto 1:1 tra gli ioni si riflette nella loro formula.

Per riassumere, i composti con formula MX comunemente formano una delle tre possibili strutture cristalline:

1. Gli ioni M^{n+} occupano tutte le cavità cubiche di un reticolo cubico primitivo di X. Esempio: CsCl.
2. Gli ioni M^{n+} occupano tutte le cavità ottaedriche di un reticolo cubico a facce centrate di X. Esempio: NaCl.
3. Gli ioni M^{n+} occupano metà delle cavità tetraedriche di un reticolo cubico a facce centrate di ioni X. Esempio: ZnS.

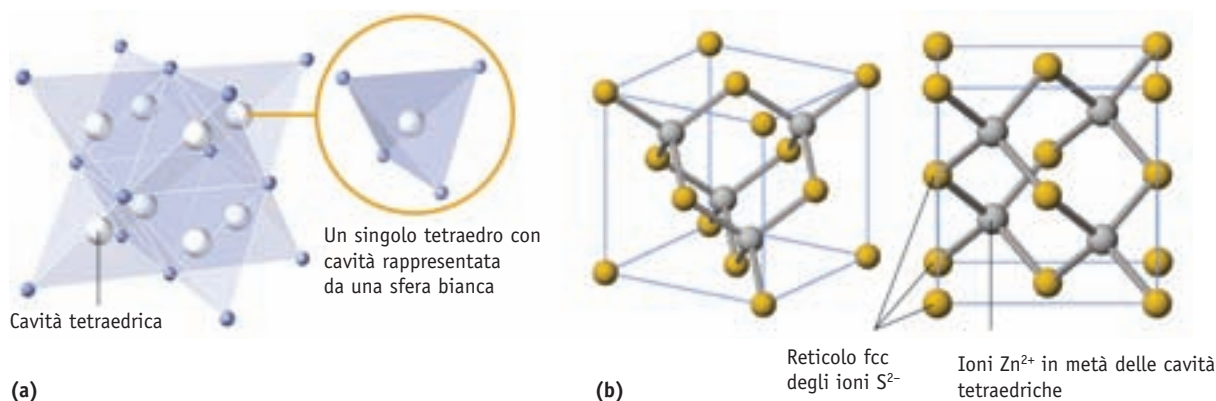
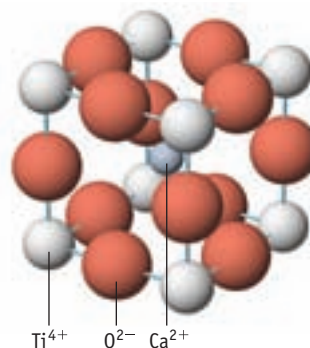


FIGURA 13.10 Cavità tetraedriche e due viste della cella elementare di ZnS (blenda). (a) Le cavità tetraedriche in un reticolo cubico a facce centrate. (b) Questa cella elementare rappresenta un esempio di reticolo cubico a facce centrate formato da ioni di una specie, con ioni dell'altra specie in metà delle cavità tetraedriche.

I chimici e i geologi, in particolare, hanno notato che la struttura del cloruro di sodio è adottata da molti composti ionici, specialmente dagli alogenuri dei metalli alcalini (eccetto CsCl, CsBr e CsI), dagli ossidi e dai solfati dei metalli alcalino terrosi, e dagli ossidi di formula MO dei metalli di transizione del quarto periodo. Infine, le formule dei composti devono sempre essere riflesse nella struttura delle loro celle elementari e, viceversa, la formula può essere sempre derivata dalla struttura della cella elementare.

ESEMPIO 13.2 Struttura ionica e formula

Problema. In questo esempio viene presentata una cella elementare del minerale perovskite. Il composto è costituito da cationi calcio e titanio e da anioni ossido. Basandosi sulla cella elementare, quale è la formula della perovskite?



Strategia. Identificare gli ioni presenti nella cella elementare e le loro posizioni all'interno della cella stessa. Determinare il numero totale di ioni di ciascun tipo presente nella cella.

Soluzione. La cella elementare ha ioni Ti^{4+} ai vertici del cubo, uno ione calcio al centro della cella e ioni ossido lungo gli spigoli.

Numero di ioni Ti^{4+} :

$$(8 \text{ ioni } \text{Ti}^{4+} \text{ ai vertici del cubo}) \times (1/8 \text{ di ciascuno ione nella cella elementare}) = 1 \text{ ione netto } \text{Ti}^{4+}$$

Numero di ioni Ca^{2+} :

$$1 \text{ ione nella cella elementare} = 1 \text{ ione netto } \text{Ca}^{2+}$$

Numero di ioni O^{2-} :

$$(12 \text{ ioni } \text{O}^{2-} \text{ negli spigoli del cubo}) \times (1/4 \text{ di ciascuno ione nella cella elementare}) = 3 \text{ ioni netti } \text{O}^{2-}$$

Quindi, la formula della perovskite è CaTiO_3 .

Commento. Questa formula è ragionevole. Uno ione Ca^{2+} e tre ioni O^{2-} richiederebbero uno ione titanio con carica 4+, un valore ragionevole perché il titanio si trova nel gruppo 4B della tavola periodica.

ESEMPIO 13.3 La relazione tra la densità di un composto ionico e le dimensioni della sua cella elementare

Problema. L'ossido di magnesio ha una cella elementare cubica a facce centrate di ioni ossido con ioni magnesio nelle cavità tetraedriche. Se il raggio di Mg^{2+} è 79 pm e la densità di MgO è 3.56 g/cm^3 , quale è il raggio dello ione ossido?

Strategia. La cella elementare contiene 4 unità di MgO, così possiamo calcolare la massa della cella elementare. Combinando la massa della cella elementare e la densità del solido possiamo calcolare il volume della cella, dal quale possiamo derivare la lunghezza di uno spigolo della cella elementare. Lo spigolo della cella è il doppio del raggio dello ione Mg^{2+} (2 volte 79 pm) più 2 volte il raggio di uno ione O^{2-} (incognito).

Soluzione

1. *Calcolare la massa della cella elementare.* Un composto ionico di formula MX e basato su un reticolo cubico a facce centrate di ioni X^- con ioni M^+ nelle cavità tetraedriche ha 4 unità MX per cella elementare.

$$\begin{aligned}\text{Massa della cella elementare} &= \left(\frac{40.31 \text{ g}}{1 \text{ mol MgO}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol MgO}}{6.022 \times 10^{23} \text{ cella elementare MgO}} \right) \left(\frac{4 \text{ MgO unità}}{1 \text{ cella elementare}} \right) \\ &= 2.677 \times 10^{-22} \text{ g/cella elementare}\end{aligned}$$

2. *Calcolare il volume della cella elementare dalla massa e dalla densità.*

$$\text{Volume della cella elementare} = \left(\frac{2.677 \times 10^{-22} \text{ g}}{\text{cella elementare}} \right) \left(\frac{1 \text{ cm}^3}{3.56 \text{ g}} \right) = 7.49 \times 10^{-23} \text{ cm}^3/\text{cella elementare}$$

3. *Calcolare le dimensioni di uno spigolo della cella in pm.*

$$\text{Spigolo della cella elementare} = (7.49 \times 10^{-23} \text{ cm}^3)^{1/3} = 4.22 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

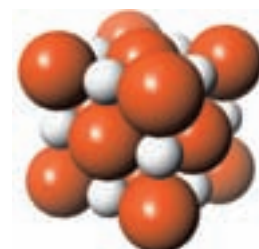
$$\text{Spigolo della cella elementare} = 4.22 \times 10^{-8} \text{ cm} \left(\frac{1 \text{ m}}{100 \text{ cm}} \right) \left(\frac{1 \times 10^{12} \text{ pm}}{1 \text{ m}} \right) = 422 \text{ pm}$$

4. *Calcolare il raggio dello ione ossido.*

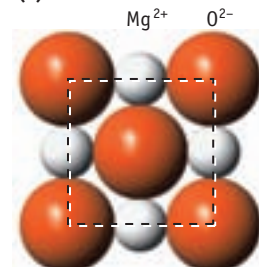
Una faccia della cella elementare di MgO è mostrata a lato. Gli ioni O^{2-} definiscono il reticolo e gli ioni Mg^{2+} e O^{2-} lungo gli spigoli della cella si toccano tra loro. Questo significa che uno spigolo della cella è uguale al raggio di uno ione O^{2-} (x) più due volte il raggio di Mg^{2+} più il raggio di un ulteriore ione O^{2-} .

$$\text{Spigolo della cella elementare di MgO} = x \text{ pm} + 2(79 \text{ pm}) + x \text{ pm} = 422 \text{ pm}$$

$$x = \text{raggio dello ione ossido} = 132 \text{ pm}$$



(a)



(b)

Ossido di magnesio. (a) Una cella elementare che mostra gli ioni ossido in un reticolo a facce centrate con gli ioni magnesio nelle cavità ottaedriche. (b) Una faccia della cella.

ESERCIZIO 13.3 Struttura e formula

Se un solido ionico ha un reticolo fcc di anioni (X) e tutte le cavità tetraedriche sono occupate da cationi metallici (M), la formula del composto è MX, MX_2 oppure M_2X ?

ESERCIZIO 13.4 Densità dalle dimensioni della cella

Il cloruro di potassio ha la stessa cella elementare di NaCl. Usando i raggi ionici in Figura 7.12, calcolare la densità di KCl.

13.3 Il legame nei composti ionici: energia reticolare

I composti ionici sono tipicamente caratterizzati da elevati punti di fusione, un'indicazione della forza del legame nel reticolo cristallino. Una misura di questa interazione è l'energia reticolare, l'argomento principale di questa sezione.

Energia reticolare

I composti ionici esistono come solidi in condizioni normali. Le loro strutture contengono ioni positivi e negativi organizzati in un reticolo tridimensionale (Figura 13.9). In un reticolo cristallino ionico, si osservano forti attrazioni tra gli ioni di carica opposta e repulsioni tra ioni della stessa carica. Ciascuna di queste interazioni è governata da un'equazione correlata alla legge di Coulomb (◀ pag. 78). Per

TABELLA 13.2 Energie reticolari di alcuni composti ionici

Composto	$\Delta_{\text{reticolo}} U$ (kJ/mol)
LiF	-1037
LiCl	-852
LiBr	-815
LiI	-761
NaF	-926
NaCl	-786
NaBr	-752
NaI	-702
KF	-821
KCl	-717
KBr	-689
KI	-649

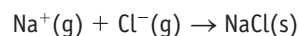
Fonte: D. Cubicciotti: Lattice energies of the alkali halides and electron affinities of the halogens. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 31, p. 1646, 1959.

esempio, $U_{\text{coppia ionica}}$, l'energia delle interazioni attrattive tra 1 mole di coppie ioni che è data da

$$U_{\text{coppia ionica}} = C(N_A) \left(\frac{(n^+e)(n^-e)}{d} \right)$$

Il simbolo C rappresenta una costante; d è la distanza tra i centri dei due ioni; n^+ indica la carica positiva sul catione; n^- la carica negativa sull'anione; e è la carica di un elettrone; n^+e è assegnato come valore positivo; n^-e è assegnato come valore negativo a causa delle rispettive cariche sugli ioni. L'inclusione nella formula del numero di Avogadro, N_A , ci permette di calcolare i cambiamenti di energia per 1 mole di coppie ioniche. Si osservi che l'energia è direttamente proporzionale alle cariche sugli ioni e inversamente alla distanza tra essi.

In un reticolo ionico esteso, ci sono interazioni catione-anione multiple. Prendiamo a titolo d'esempio NaCl (Figura 13.9). Se si concentra l'attenzione su uno ione Na^+ al centro della cella elementare, si vede lo ione circondato e attratto da 6 ioni Cl^- . Poco lontano da questo ione Na^+ , comunque, si trovano 12 ioni Na^+ e si osserva una forza repulsiva tra lo ione Na^+ centrale e questi ioni. (Ci sono 12 ioni Na^+ sugli spigoli del cubo). Inoltre, se concentriamo l'attenzione sullo ione Na^+ centrale, si osservano altri 8 ioni Cl^- e questi sono attratti dallo ione Na^+ centrale. Se prendessimo in considerazione tutte le interazioni tra gli ioni nel reticolo, sarebbe possibile calcolare l'energia reticolare, $\Delta_{\text{reticolo}} U$, l'energia di formazione di una mole di un composto solido cristallino quando gli ioni nella fase gassosa si combinano tra loro (si veda Tabella 13.2). Per il cloruro di sodio, questa reazione corrisponderebbe a



L'energia reticolare è una misura della forza del legame ionico. Spesso, comunque, i chimici usano l'entalpia reticolare, $\Delta_{\text{reticolo}} H$, piuttosto che l'energia reticolare a causa della difficoltà di stimare alcune quantità energetiche. Si osserva lo stesso andamento in entrambe le quantità e, dal momento che stiamo trattando con una fase condensata, i valori numerici sono all'incirca identici.

Dobbiamo concentrarci in questa sede sulla dipendenza dell'entalpia reticolare dalla carica e dalle dimensioni ioniche. Come mostrato dalla legge di Coulomb, più alta è la carica dello ione, maggiore è l'attrazione tra ioni di carica opposta, e così $\Delta_{\text{reticolo}} H$ assume valori molto più negativi per ioni che sono altamente carichi. Questo aspetto è esemplificato dalle entalpie reticolari di MgO e NaF. I valori di $\Delta_{\text{reticolo}} H$ per MgO (-4050 kJ/mol) sono circa 4 volte più negativi dei valori per NaF (-926 kJ/mol) perché le cariche sugli ioni Mg^{2+} e O^{2-} sono il doppio di quelle sugli ioni Na^+ e F^- .

Dal momento che l'attrazione tra gli ioni è inversamente proporzionale alla distanza tra di essi, anche l'effetto delle dimensioni dello ione sull'entalpia reticolare è prevedibile: un reticolo costituito da ioni più piccoli generalmente porta a valori più negativi di entalpia reticolare (Tabella 13.2 e Figura 13.11). Per gli alogenuri dei metalli alcalini, per esempio, l'entalpia reticolare per i composti di litio è generalmente più negativa che per i composti del potassio perché lo ione Li^+ è molto più piccolo del catione K^+ . Similmente, i fluoruri sono legati più fortemente degli ioduri allo stesso catione.

Calcolo dell'entalpia reticolare da dati termodinamici

Le entalpie reticolari possono essere calcolate usando una relazione termodinamica nota come **ciclo di Born-Haber**. Questo calcolo è un'applicazione della legge di Hess (◀ pag. 233). Tale ciclo è illustrato in Figura 13.12 per il cloruro di sodio solido.

■ **Cicli di Born-Haber** I calcoli delle energie reticolari secondo questa procedura prendono il nome da Max Born (1882-1970) e Fritz Haber (1868-1934). Essi sono gli scienziati tedeschi che hanno rivestito un ruolo predominante nella ricerca nel campo della termodinamica.

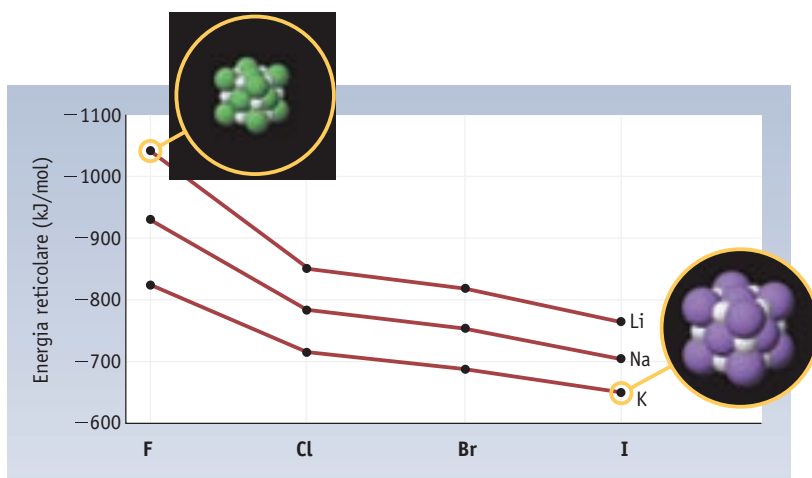


FIGURA 13.11 Energia reticolare. Il $\Delta_{\text{reticolo}}U$ è illustrato per la formazione degli alogenuri dei metalli alcalini, MX(s) , dagli ioni $\text{M}^+(\text{g}) + \text{X}^-(\text{g})$.

Gli stadi 1 e 2 in Figura 13.12 coinvolgono la formazione di ioni $\text{Na}^+(\text{g})$ e $\text{Cl}^-(\text{g})$ dai rispettivi elementi; le differenze di entalpia per ciascuno di questi passaggi sono note (Appendice F e L). Lo stadio 3 in Figura 13.12 fornisce l'entalpia reticolare, $\Delta_{\text{reticolo}}H$. $\Delta_f H^\circ$ è l'entalpia molare standard di formazione di NaCl(s) (Appendice L). I valori di entalpia per ciascuno stadio sono collegati dalla seguente equazione:

$$\Delta_f H^\circ [\text{NaCl(s)}] = \Delta H_{\text{Stadio 1a}} + \Delta H_{\text{Stadio 1b}} + \Delta H_{\text{Stadio 2a}} + \Delta H_{\text{Stadio 2b}} + \Delta H_{\text{Stadio 3}}$$

Dal momento che i valori per tutte queste quantità sono noti eccetto per $\Delta H_{\text{stadio 3}}$ ($\Delta_{\text{reticolo}}H$), può essere calcolato il valore per questo passaggio.

- Stadio 1a. Entalpia di formazione di Cl(g) = +121.3 kJ/mol (Appendice L)
- Stadio 1b. ΔH per $\text{Cl(g)} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-(\text{g})$ = -349 kJ/mol (Appendice F)
- Stadio 2a. Entalpia di formazione di Na(g) = +107.3 kJ/mol (Appendice L)
- Stadio 2b. ΔH per $\text{Na(g)} \rightarrow \text{Na}^+(\text{g}) + \text{e}^-$ = +496 kJ/mol (Appendice F)

L'entalpia standard di formazione di NaCl(s) , $\Delta_f H^\circ$, è -411.2 kJ/mol. Combinando questo con i valori noti degli Stadi 1 e 2, possiamo calcolare $\Delta H_{\text{stadio 3}}$, che è l'entalpia reticolare, $\Delta_{\text{reticolo}}H$.

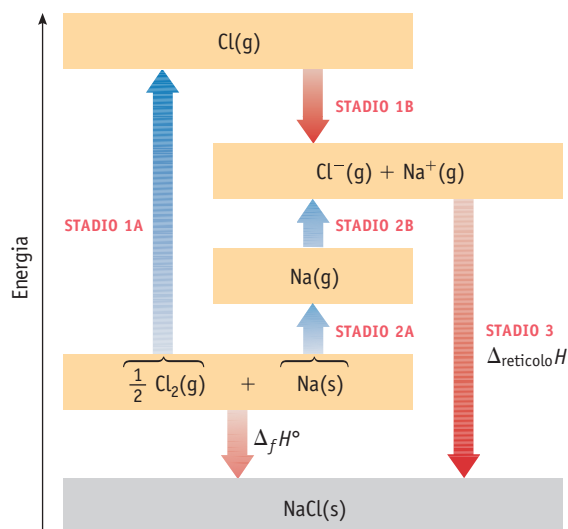


FIGURA 13.12 Ciclo di Born-Haber per la formazione di NaCl(s) dagli elementi che lo compongono. I calcoli nel testo usano i valori di entalpia e il valore ottenuto è l'entalpia reticolare, $\Delta_{\text{reticolo}}U$. La differenza tra $\Delta_{\text{reticolo}}U$ e $\Delta_{\text{reticolo}}H$ è generalmente non significativa e può essere corretta, se si desidera. (Si noti che il diagramma di energia non è in scala).