

# **LA STRUTTURA DEI SOLIDI**

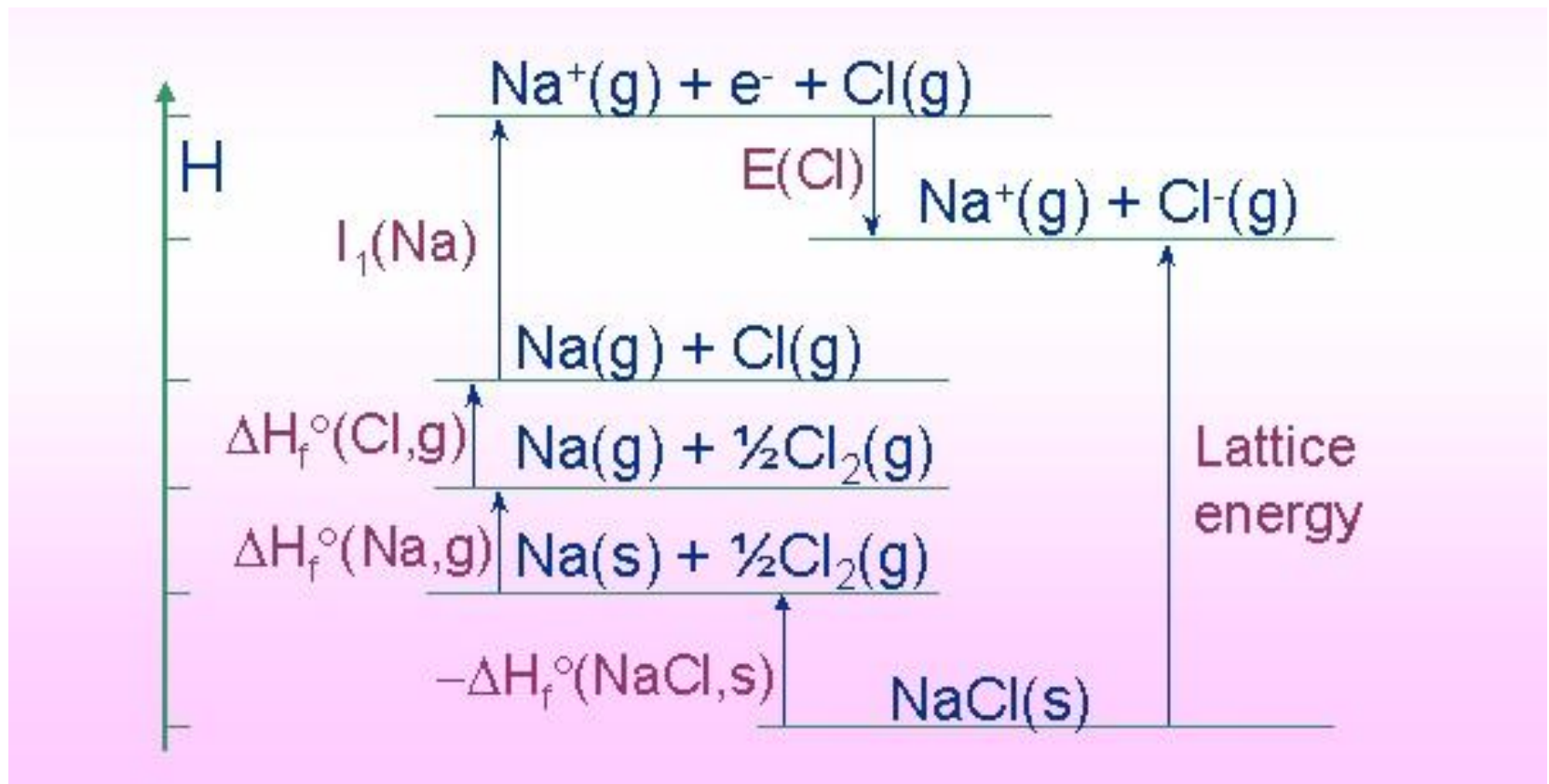
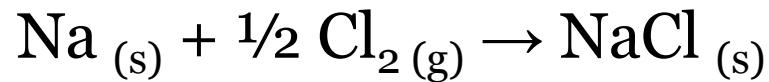
## **Determinazione dell'energia reticolare: ciclo di Born-Haber**

Permette di esaminare la formazione di un composto ionico a partire dagli elementi costituenti, tenendo conto del loro stato di aggregazione

Ad esempio, il processo di formazione di NaCl viene suddiviso in singoli stadi; **la somma algebrica delle quantità di energia associate ai singoli stadi determina l'energia totale del processo**

L'energia che viene liberata è detta **energia di formazione** e rende conto della stabilità del composto rispetto agli elementi costituenti

# Il ciclo di Born-Haber per la formazione di NaCl



## La teoria delle bande

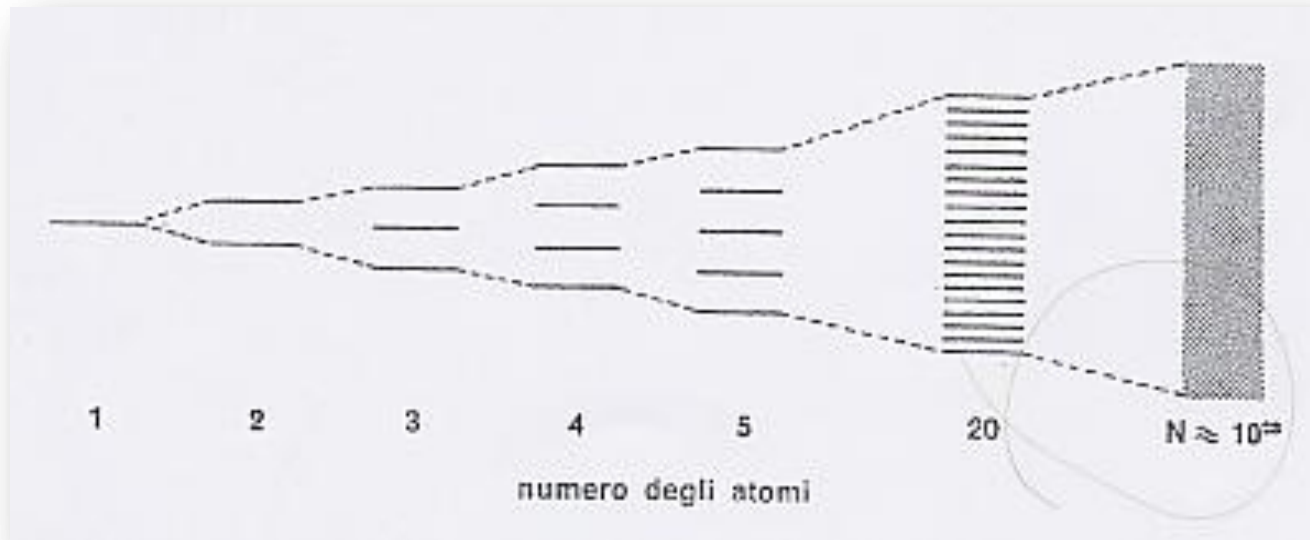
Un cristallo metallico può essere pensato come una molecola gigante e molto compatta: sussistono le condizioni per cui vi è una elevata sovrapposizione degli orbitali di valenza dei singoli atomi in modo che gli orbitali molecolari risultanti sono completamente delocalizzati e si estendono su tutto il reticolo (**orbitali di Bloch**)

Si immagini di costruire il reticolo cristallino dell'elemento Na; quando ad un primo atomo di Na si aggiunge il secondo, si generano due orbitali molecolari, uno legante e uno antilegante, i cui livelli energetici sono, rispettivamente, inferiore e superiore a quello degli orbitali originari

Aggiungendo un numero di atomi di sodio pari al numero di Avogadro ( $N$ ,  $6,022 \cdot 10^{23}$ ), si genera un insieme di  $N$  orbitali molecolari e di altrettanti livelli energetici che risultano così ravvicinati da costituire una banda praticamente continua

Questa banda, nel caso del sodio, è chiamata banda 3s poiché prende origine da orbitali atomici 3s

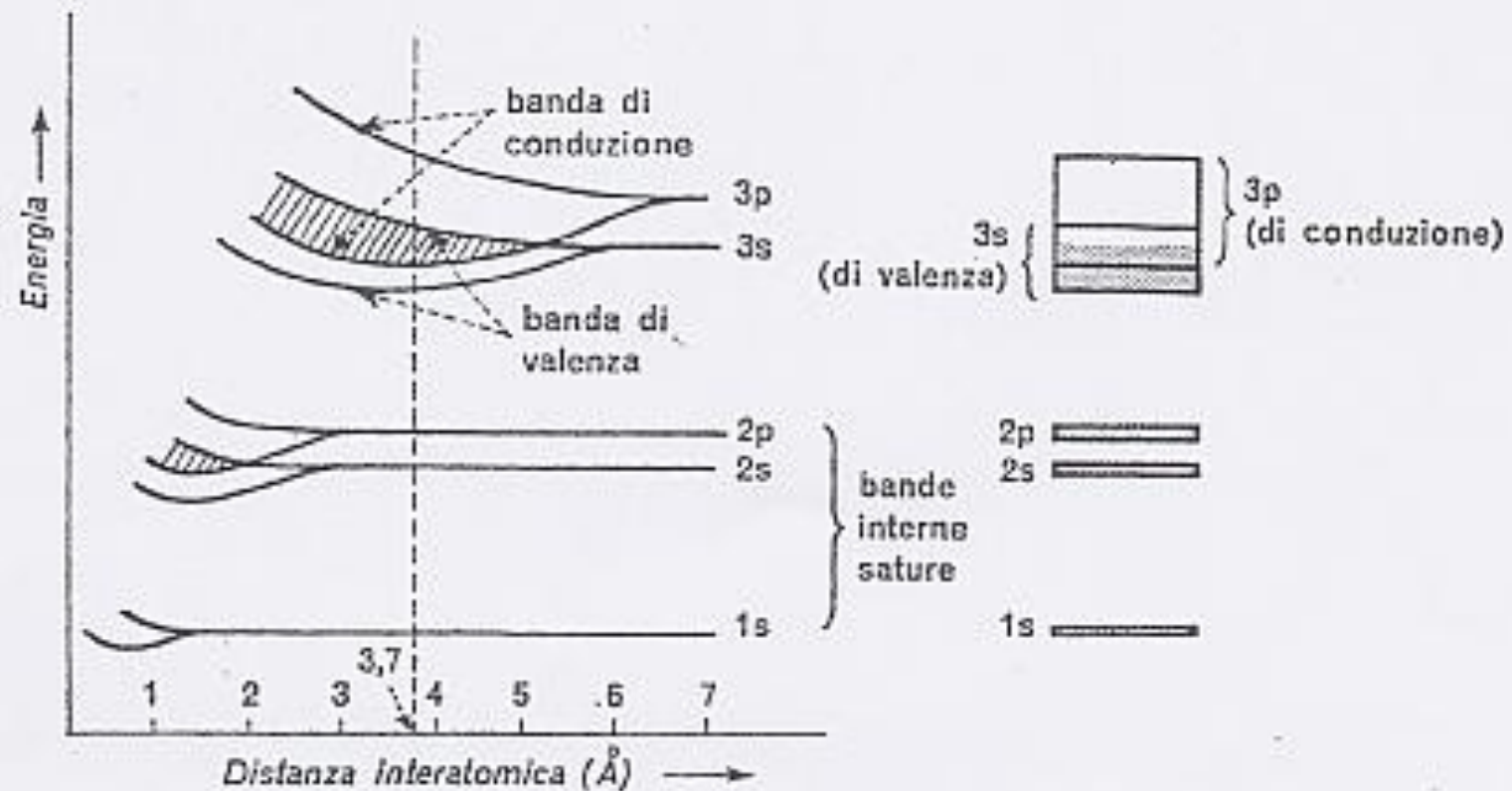
In generale, il processo di formazione delle bande di energia in un cristallo metallico coinvolge tutti gli orbitali atomici di ciascun atomo isolato: fino a che gli atomi sono ad una distanza elevata, i loro orbitali non interagiscono; quando si avvicinano e cominciano ad interagire, ogni livello origina una banda che si allarga all'aumentare della reciproca interazione



La distanza interatomica  $r$  alla quale comincia la formazione di una banda, dipende dall'estensione degli orbitali atomici: gli orbitali atomici  $3s$  e  $3p$ , più espansi, cominciano ad allargarsi in bande per valori di  $r$  in corrispondenza dei quali i livelli  $2s$  e  $2p$  restano ancora inalterati

In realtà, l'allargamento può determinare anche la sovrapposizione delle bande generate dei diversi tipi di orbitali atomici

Gli elettroni si distribuiscono nelle bande di un cristallo cominciando dai livelli energetici più bassi, secondo il principio di esclusione di Pauli



- Allargamento progressivo delle bande di energia al diminuire della distanza interatomica nel reticolo cristallino. A destra è indicata la successione delle bande per il sodio metallico (distanza interatomica 3,7 Å, corrispondente alla linea tratteggiata nello schema a sinistra).



Nel caso specifico del sodio, gli elettroni degli orbitali  $1s$ ,  $2s$  e  $2p$  rimangono localizzati dando origine a bande interne molto ristrette; gli  $N$  elettroni di valenza degli orbitali  $3s$ , occupano i primi  $N/2$  livelli della banda  $3s$  che è perciò detta banda di valenza

Le fasce di energia tra le bande rappresentano livelli energetici proibiti per gli elettroni

Il modello a bande permette di descrivere la proprietà dei conduttori elettrici e degli isolanti

In generale, un conduttore (conduttore elettronico) è un cristallo caratterizzato da bande elettroniche solo parzialmente piene oppure sature a cui si sovrappongono bande vuote

La banda del cristallo che presenta livelli energetici vuoti accessibili agli elettroni (rendendo possibile la conduzione elettrica) è chiamata **banda di conduzione**

Nei conduttori, la conducibilità diminuisce con la temperatura per effetto dell'aumento delle vibrazioni dei singoli atomi che ostacolano il passaggio di elettroni

Negli isolanti, la banda di valenza è satura ed è separata dalla banda di conduzione da un dislivello energetico molto elevato

Nei semiconduttori, a differenza degli isolanti, il dislivello energetico tra la banda di valenza e quella di conduzione vuota è dell'ordine di 1 eV: in questo caso, l'aumento di temperatura favorisce la conducibilità elettrica

# **precisazioni sul comportamento meccanico**

## **Precisazioni sul comportamento meccanico**

Quando un oggetto viene sottoposto ad una forza esterna  $F$  (o ad un momento esterno  $M$ ), si deforma;

la deformazione dipende:

- ☐ dalla forza applicata
- ☐ dalle caratteristiche del materiale
- ☐ dalla forma dell'oggetto

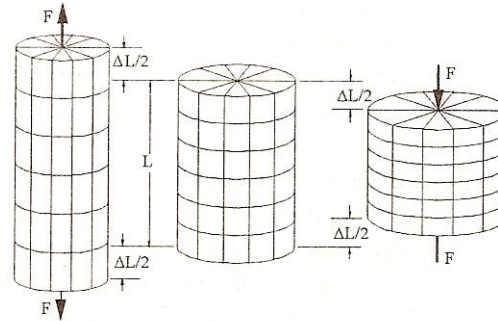


Figura 3.1 Comportamento meccanico di un provino sottoposto a trazione (sinistra) e a compressione (destra). Si noti la variazione della superficie della sezione resistente del provino.

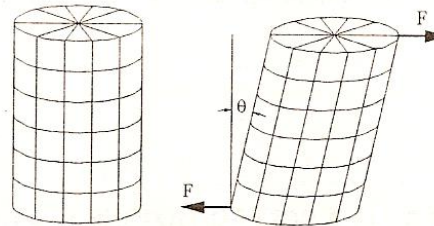


Figura 3.2 Comportamento meccanico di un provino sottoposto a taglio.

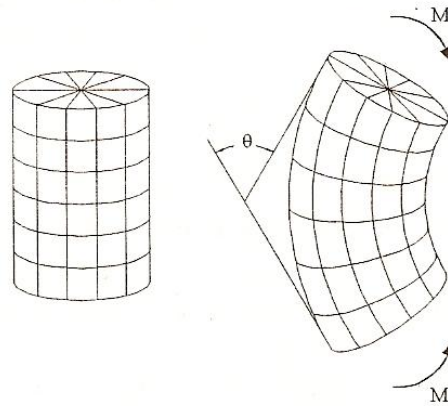


Figura 3.3 Comportamento meccanico di un provino sottoposto a flessione.

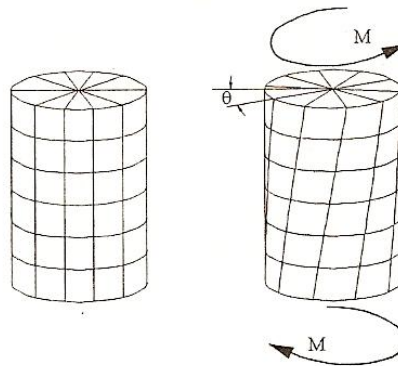


Figura 3.4 Comportamento meccanico di un provino sottoposto a torsione.

In generale, quando la sollecitazione provoca una deformazione reversibile si dice che il comportamento del materiale è elastico

Esiste un limite (**limite elastico**) oltre il quale il comportamento del materiale cessa di essere elastico

Oltre il limite elastico il comportamento è detto **plastico** poiché l'oggetto conserva una **deformazione residua** detta **deformazione plastica**

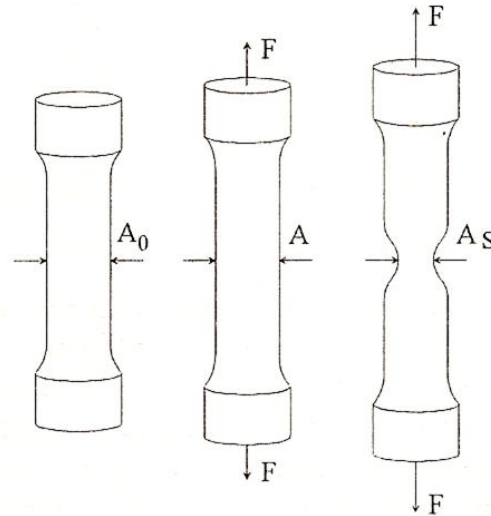


Con riferimento alla trazione, si definisce sforzo  $\sigma$  il rapporto tra la forza applicata e l'area resistente:

$$\sigma = \frac{F}{A_0}$$

Si definisce deformazione  $\varepsilon$  il rapporto tra l'allungamento del provino e la lunghezza iniziale:

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0}$$



*Figura 3.5 Fenomeno della riduzione di area in un provino sottoposto a trazione.  $A_0$  è l'area del provino indeformato,  $A$  è l'area del provino durante la deformazione e  $A_S$  è l'area della strizione.*

In presenza del fenomeno della **strizione**, va definito lo sforzo reale  $\sigma_r$ :

$$\sigma_r = \frac{F}{A}$$

Per piccole deformazioni i due sforzi coincidono, mentre in campo plastico lo sforzo nominale è minore di quello reale

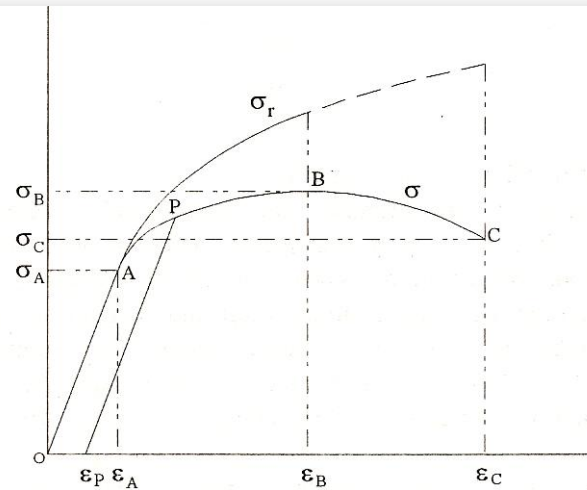


Figura 3.6 Curve  $\sigma=\sigma(\varepsilon)$  e  $\sigma_r=\sigma_r(\varepsilon)$ . Il punto A è il limite elastico, il punto B corrisponde alla sollecitazione massima mentre il punto C alle condizioni di rottura del provino.

Nelle prove a trazione, nella zona elastica il rapporto sforzo/deformazione è detto **modulo di Young**; oltre il punto A, l'oggetto si deforma plasticamente e se viene eliminata la sollecitazione, mantiene una deformazione plastica permanente  $\varepsilon_p$ ; oltre il punto B (massima sollecitazione) avviene il fenomeno della strizione che rende più piccola l'area resistente; oltre il punto C il materiale subisce rottura.

Il materiale è fragile quando si rompe in coincidenza del limite elastico

Il materiale è duttile quando si deforma in campo plastico

Si parla di viscoelasticità quando la curva sforzo-deformazione di un materiale dipende dal tempo