

LO STATO SOLIDO

Considerando la struttura microscopica, i solidi possono essere suddivisi in tre grandi categorie:

amorfi, cristallini e parzialmente cristallini

Le differenti configurazioni sono caratterizzate dal modo in cui le particelle costitutive (atomi, molecole o ioni) sono disposte: infatti, mentre nei solidi amorfi le particelle sono distribuite in modo casuale e la struttura risulta disordinata, nei solidi cristallini esse sono organizzate in modo ordinato e regolare

Nei solidi parzialmente cristallini le zone ordinate interessano invece solo una parte del solido

Solidi amorfi

Possono essere considerati simili a **liquidi ad altissima viscosità**, dal momento che le particelle costitutive sono disposte in modo disordinato, proprio come nei liquidi

I solidi amorfi non hanno forma definita e non sono caratterizzati da temperature di fusione precise; se vengono riscaldati, le loro proprietà fisiche variano con continuità al variare della temperatura: essi tendono così a rammollire e passano gradualmente dallo stato solido a quello liquido

L'esempio più comune di solidi amorfi è rappresentato dai vetri, tanto che lo stato solido amorfo è definito anche **stato vetroso**

I termini **isotropia** e **anisotropia** servono a definire la “distribuzione” delle proprietà fisiche in un corpo solido

Viene definito **isotropo** un mezzo le cui proprietà fisiche non dipendono dalla direzione lungo la quale sono esaminate, mentre **anisotropo** è un mezzo nel quale i valori delle grandezze fisiche variano a seconda della direzione

I solidi amorfi, a causa del disordine che li caratterizza, sono generalmente isotropi e il fenomeno dell'anisotropia, se presente, è limitato a particolari zone

I solidi cristallini sono caratterizzati da una **distribuzione ordinata** delle particelle costitutive, che si legano tra loro in modo da costruire l'edificio cristallino

A differenza dei solidi amorfi, i solidi cristallini si presentano spesso con forme geometriche esterne definite e limitate da facce piane che formano tra loro angoli ben precisi; sono anisotropi e hanno temperature di fusione caratteristiche

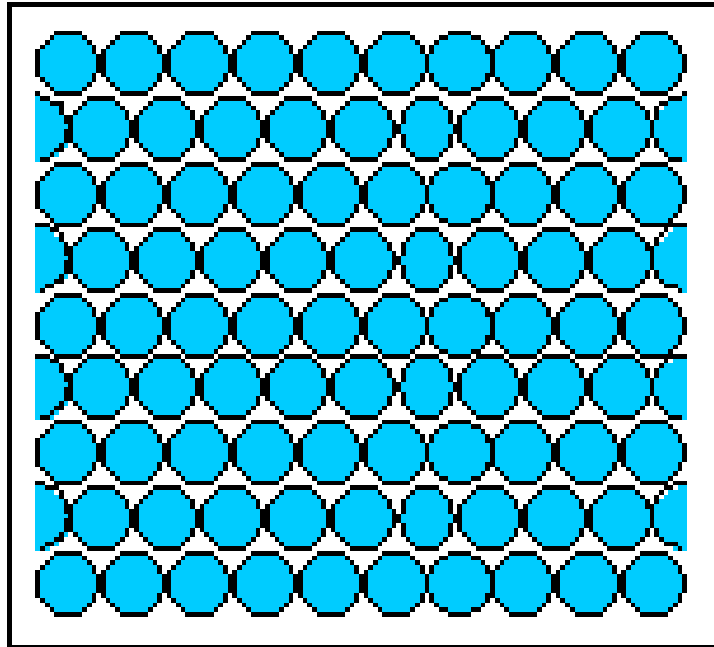
Un cristallo sottoposto a riscaldamento conserva la sua struttura fino ad una determinata temperatura, detta **temperatura di fusione**, al raggiungimento della quale improvvisamente collassa: si ha il passaggio dallo stato solido allo stato liquido

In natura esistono solidi cristallini in cui l'ordine reticolare si estende per tutto il volume del solido: sono denominati **monocristalli**, hanno dimensioni rilevanti rispetto alle dimensioni atomiche e sono tipici di materiali come quarzo, diamante, salgemma, etc.

Molti altri solidi cristallini si presentano come **agglomerati costituiti da numerosissimi cristalli microscopici**, chiamati **cristalliti** o **grani**; essi sono denominati **solidi policristallini**

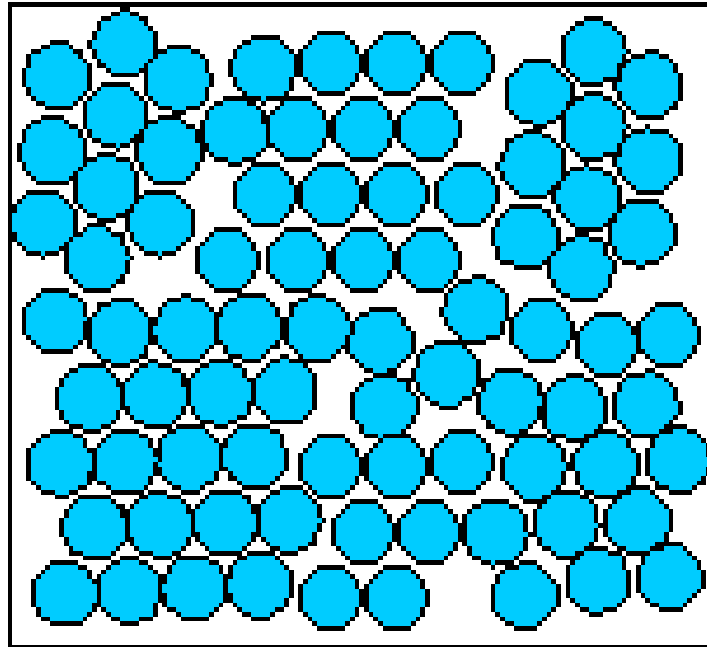
La maggior parte dei solidi cristallini è, in effetti, policristallina: ad esempio, tutti i solidi metallici lo sono

Nei solidi policristallini, i grani hanno una organizzazione non sistematica e di conseguenza essi sono generalmente isotropi: **ogni singolo cristallite componente è anisotropo, ma la loro orientazione casuale fa sì che le proprietà dell'insieme risultino uguali in tutte le direzioni**



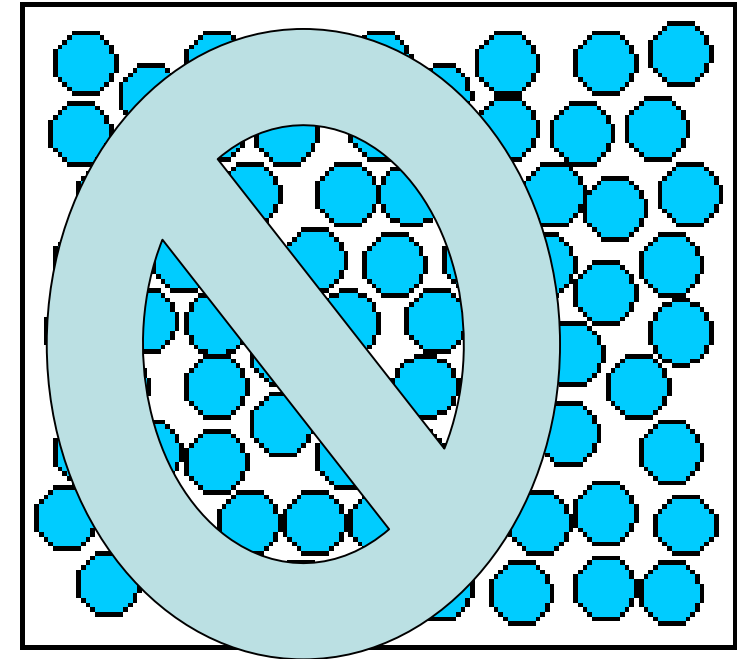
Single crystal

Periodic across the
whole volume.



Polycrystal

Periodic across
each grain.



Amorphous solid

Not periodic.

Reticoli cristallini e celle elementari

Un cristallo può essere descritto come un **sistema tridimensionale** nel quale un elemento strutturale si ripete in modo tale che l'intorno di ciascun elemento sia il medesimo in tutto il cristallo

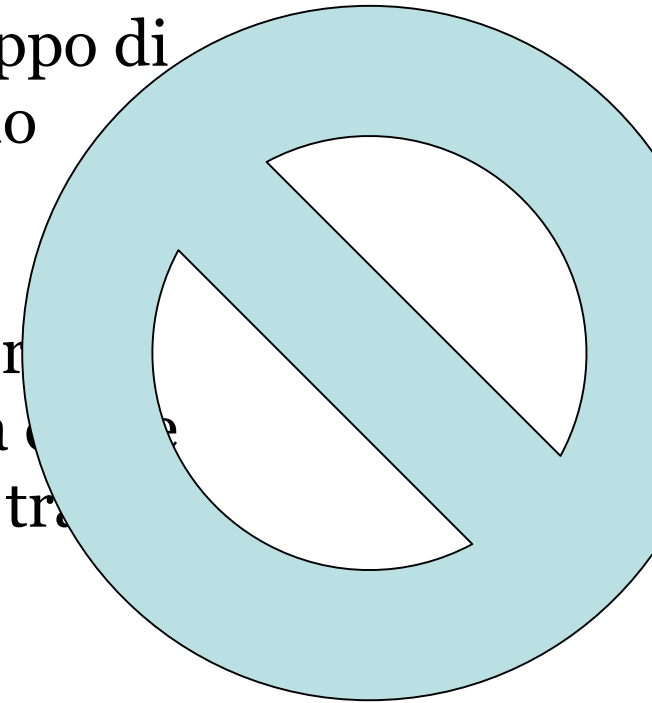
L'elemento di base può essere costituito da un gruppo di atomi collegati ad altri atomi in elementi strutturali vicini, come accade nei cristalli di materiali inorganici, oppure da una o più molecole

In molti casi risulta conveniente concentrare l'attenzione sulla **geometria della ripetizione** e rappresentare l'elemento strutturale con un punto in modo da ottenere un **reticolo**

Il **reticolo** può essere generato, a partire da un singolo punto iniziale, dalla ripetizione all'infinito di un gruppo di traslazioni fondamentali che caratterizzano il reticolo stesso

In modo più semplice, il reticolo cristallino può essere descritto come una **maglia tridimensionale** nella quale i singoli costituenti occupano i punti di intersezione tra le linee

La caratteristica peculiare di un reticolo cristallino è costituita dal fatto che esso presenta una **periodicità regolare in tutte le direzioni**

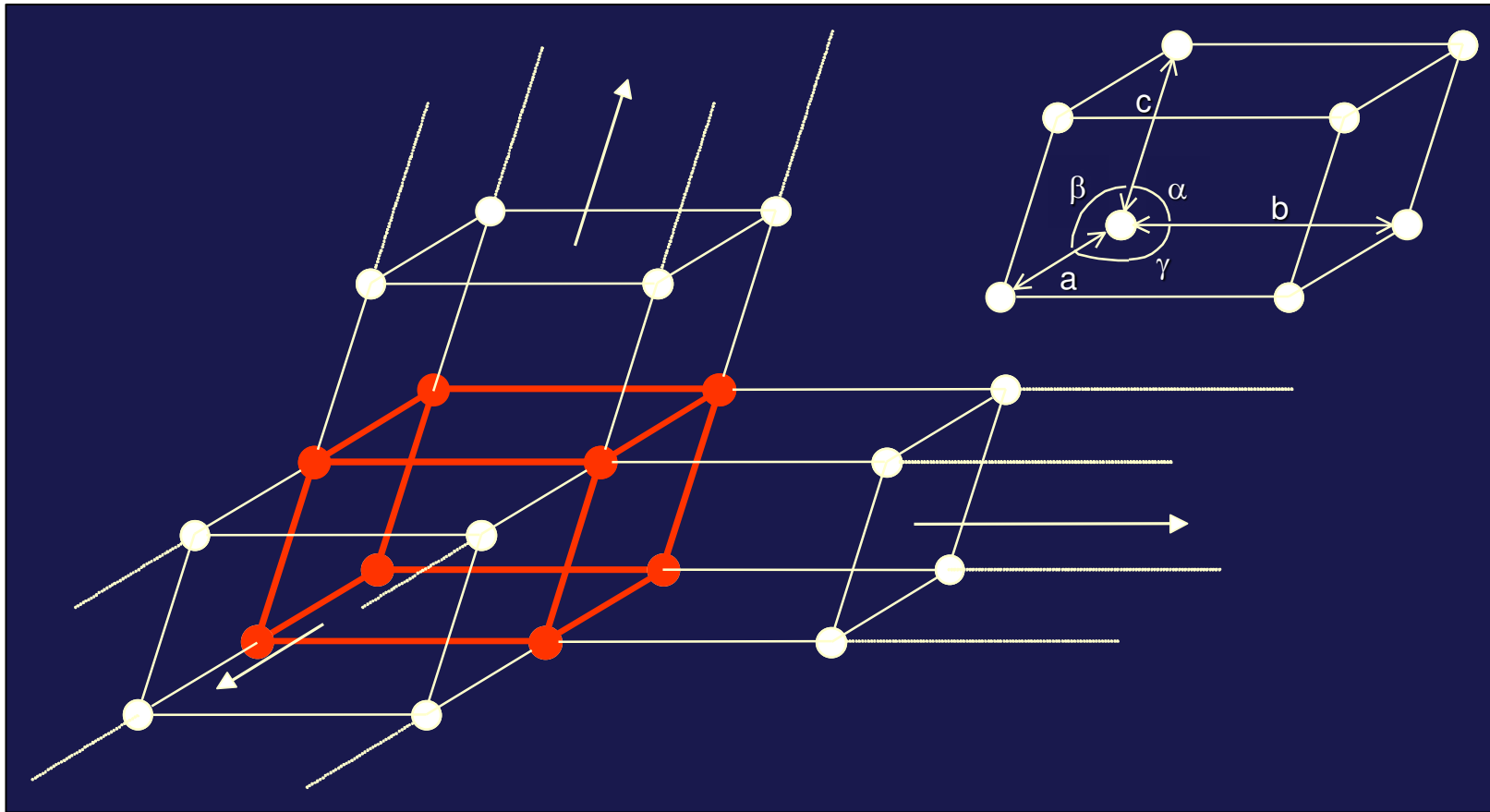


La struttura geometrica tridimensionale, che si ripete in modo identico nelle tre direzioni dello spazio, prende il nome di **cella elementare** o **cella unitaria**

La **cella elementare** rappresenta **l'unità più piccola del reticolo** e, ripetendosi nelle tre direzioni dello spazio, genera l'intero cristallo

Il reticolo cristallino può essere descritto in base alle dimensioni ed alla geometria della cella elementare, che è assimilabile ad un parallelepipedo, ovvero tramite sei parametri:

- le lunghezze degli assi a , b e c , denominati **assi cristallografici**
- i tre gli **angoli** α , β , γ , formati dagli assi della cella



Struttura geometrica della cella cristallina: a , b , c sono gli assi cristallografici; α , β , γ sono gli angoli formati dagli assi cristallografici

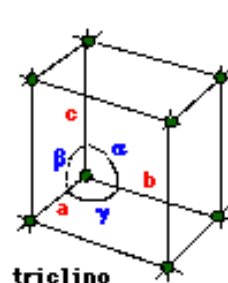
I vertici della cella elementare, chiamati **nodi**, sono tutti occupati da **atomi, molecole o ioni**

È stato dimostrato che tutti i possibili reticoli spaziali sono riconducibili a **14 tipi fondamentali, denominati reticoli di Bravais**; in base alle loro caratteristiche di simmetria, i 14 tipi di reticoli possono essere raggruppati in **7 diversi gruppi o sistemi cristallografici**, ovvero i sistemi **cubico, tetragonale, ortorombico, romboedrico, esagonale, monoclino e triclino**

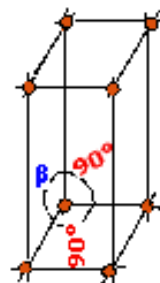
Classificazione dei sistemi cristallini

Sistema cristallino	Lunghezza degli assi e angoli tra gli assi	Reticolo spaziale
Cubico	Tre assi uguali con angoli retti: $a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Cubico semplice Cubico a corpo centrato Cubico a facce centrate
Tetragonale	Tre assi con angoli uguali, due uguali: $a=b \neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Tetragonale semplice Tetragonale a corpo centrato
Ortorombico	Tre assi disuguali con angoli retti: $a \neq b \neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Ortorombico semplice Ortorombico a corpo centrato Ortorombico a assi centrate Ortorombico a facce centrate
Romboedrico	Tre assi uguali ugualmente inclinati: $a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$	Romboedrico semplice
Esagonale	Due assi uguali a 120° , terzo asse con angoli retti: $a=b \neq c$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$	Esagonale semplice
Monoclino	Tre assi disuguali, una coppia con angolo retto: $a \neq b \neq c$, $\alpha=\gamma=90^\circ \neq \beta$	Monoclino semplice Monoclino a basi centrate
Triclinico	Tre assi disuguali, inclinati in modo disuguale, nessuno con angoli retti: $a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Triclinico semplice

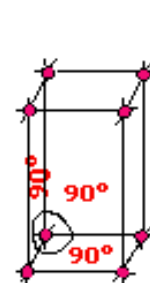
RETICOLI ELEMENTARI DI BRAVAIS



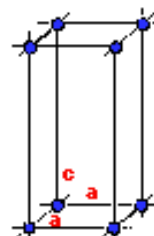
triclino



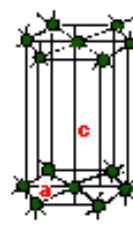
monoclino semplice



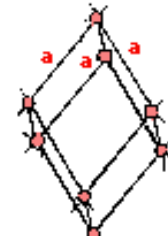
rombico semplice



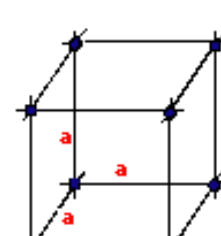
tetragonale
semplice



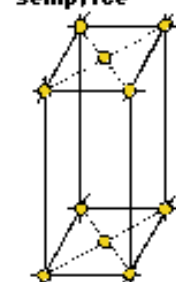
esagonale



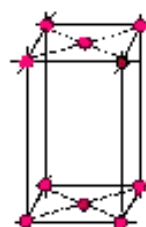
romboedrico



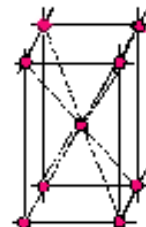
cubico
semplice



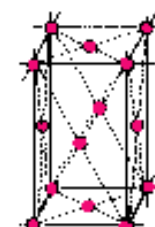
monoclino
a basi centrate



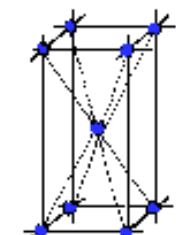
rombico
centrato



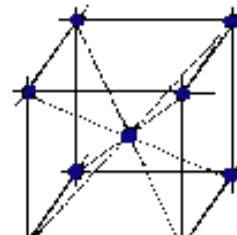
rombico
centrato



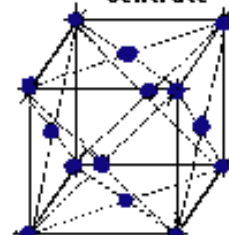
rombico a facce
centrate



tetragonale
centrato



cubico a facce
centrate



cubico
centrato

Ogni cella elementare è caratterizzata da tre indici:
numero di coordinazione, numero di atomi per cella e fattore di impaccamento

Il **numero di coordinazione** (N_c) rappresenta il numero di atomi con cui ogni atomo è a contatto

Il **numero di atomi per cella** (A_c) è il **numero intero** di atomi che competono alla cella elementare

Il **fattore di impaccamento** (F_i) è il rapporto tra il volume occupato dagli atomi in una cella ed il volume della cella stessa

Il fattore di impaccamento (F_i) è dato dalla relazione:

$$F_i = \frac{A_c V_a}{V_c}$$

dove V_c è il volume della cella e V_a il volume di un atomo e A_c è il numero di atomi

Questi tre indici, e più in generale la geometria della cella, forniscono informazioni sulle proprietà fisiche delle sostanze solide cristalline: la conoscenza del tipo di cella elementare e delle sue dimensioni permette di calcolare la densità del materiale e di identificare i **piani di scorrimento**, cioè i **piani secondo i quali si ottiene la deformazione plastica del materiale**

Strutture cristalline compatte

La struttura cristallina della maggior parte degli elementi metallici e di molti cristalli molecolari può essere convenientemente descritta da un modello nel quale **gli elementi costituenti sono rappresentati da sfere identiche**

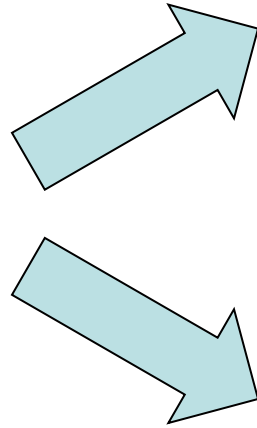
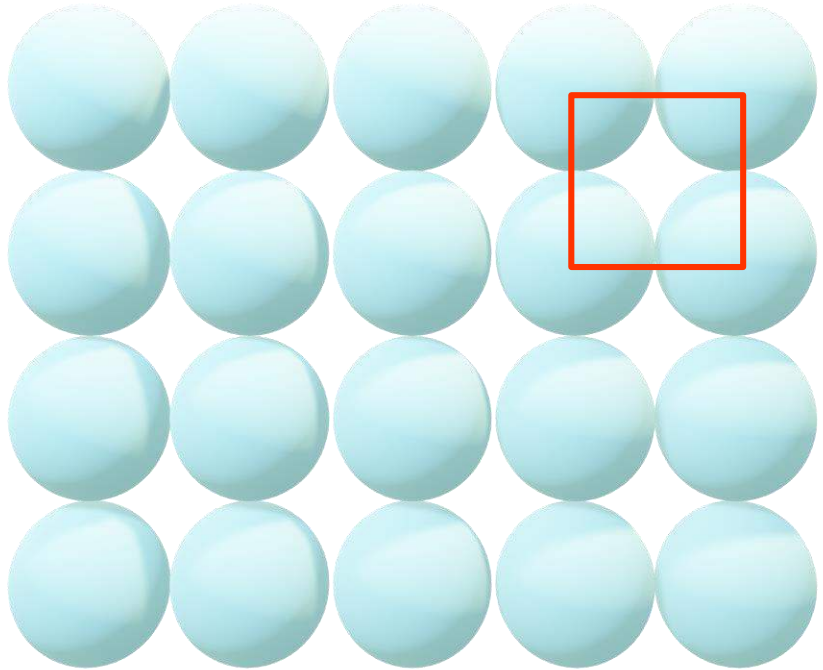
Le sfere devono essere disposte in modo da ottenere la **massima densità**, ossia il maggior impaccamento possibile

La disposizione a massimo impaccamento di sfere di identica dimensione con i centri giacenti su di uno stesso piano produce un **reticolo piano a maglie triangolari** ed ogni sfera appare circondata da altre sei sfere

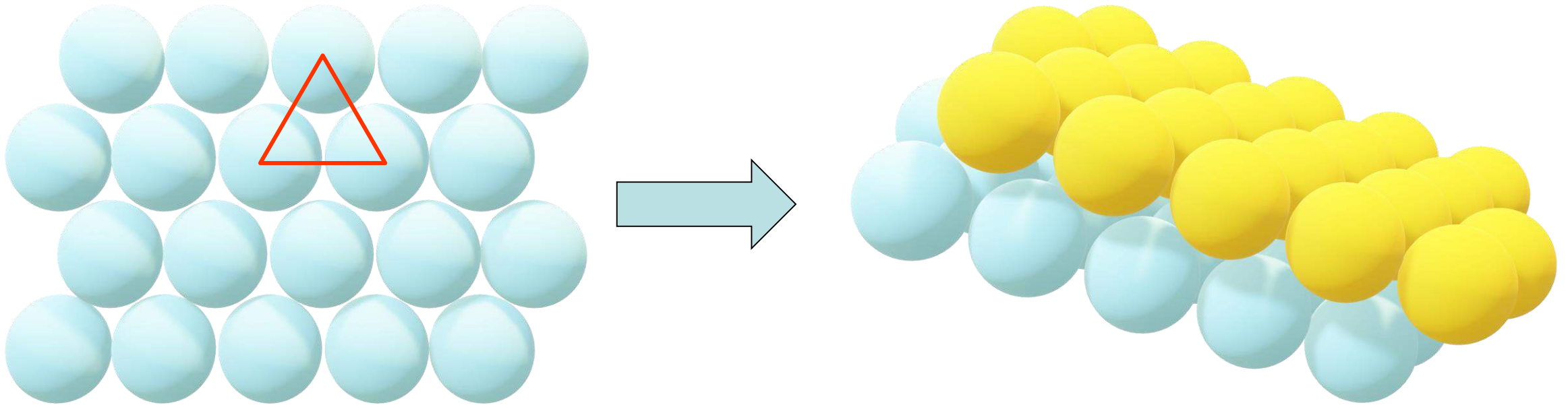
Denominato A il primo strato di partenza, si indichino con a la posizione di ciascuna sfera e con b e c le posizioni delle cavità individuate da tre sfere contigue del medesimo strato

Sovrapponendo a questo primo strato un secondo strato di sfere (B), il massimo impaccamento si ottiene ponendo ciascuna sfera del secondo strato in corrispondenza di una cavità dello strato precedente

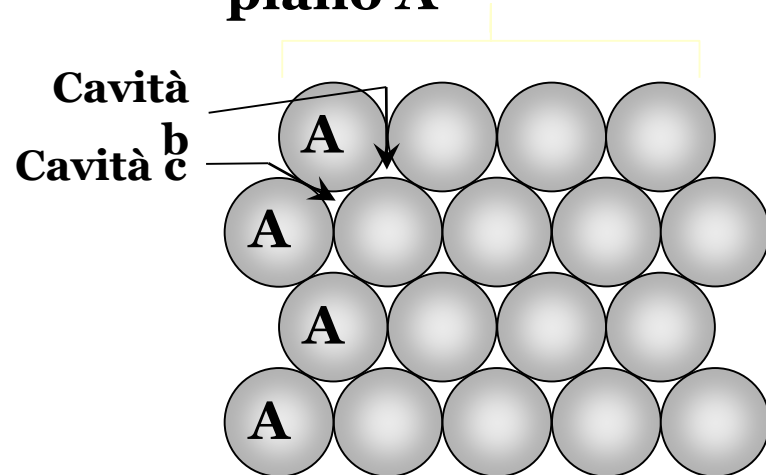
Maglia quadrata



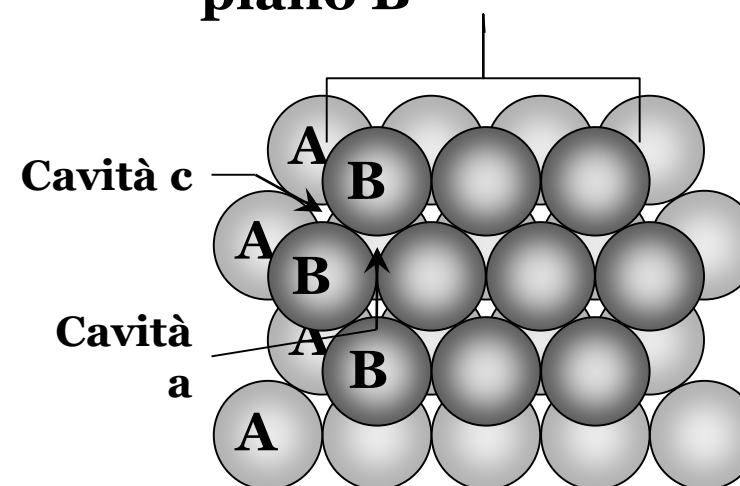
Maglia triangolare



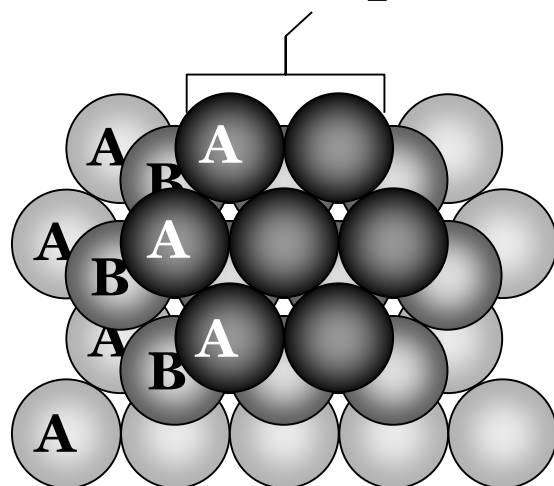
**(1) Primo strato:
piano A**



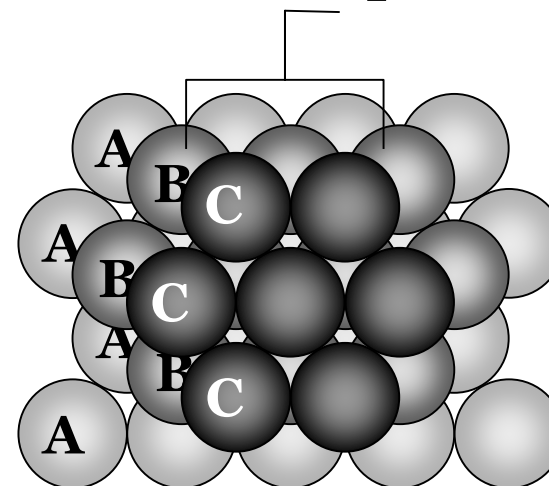
**(2) Secondo strato:
piano B**



(3) Terzo strato: piano A



(4) Terzo strato: piano C



È ovvio che se le sfere sono situate su vuoti di tipo c , è impedita la collocazione di altre sfere nelle cavità di tipo b , e viceversa

Supponendo che le sfere del secondo strato siano state collocate in corrispondenza delle cavità b , nel nuovo piano esisteranno due tipi di cavità tra sfere contigue: le cavità di tipo a , in corrispondenza dei centri delle sfere del primo strato, e quelle di tipo c , poste sulla verticale delle cavità c del primo strato

Se si aggiunge un terzo strato, le sfere possono essere così collocate nelle cavità a oppure in quelle c , rendendo in questo modo possibile la costruzione di due strutture differenti

In altre parole, si possono avere sequenze del tipo ABABABAB, che determinano una struttura esagonale compatta (EC), oppure del tipo ABCABCABC, dalle quali deriva un reticolo cubico compatto, cioè cubico a facce centrate (CFC)

Entrambe sono definite **strutture cristalline compatte** dal momento che possiedono un identico **fattore di impaccamento (74%)**, che è il più alto possibile nel caso di atomi rappresentati da sfere

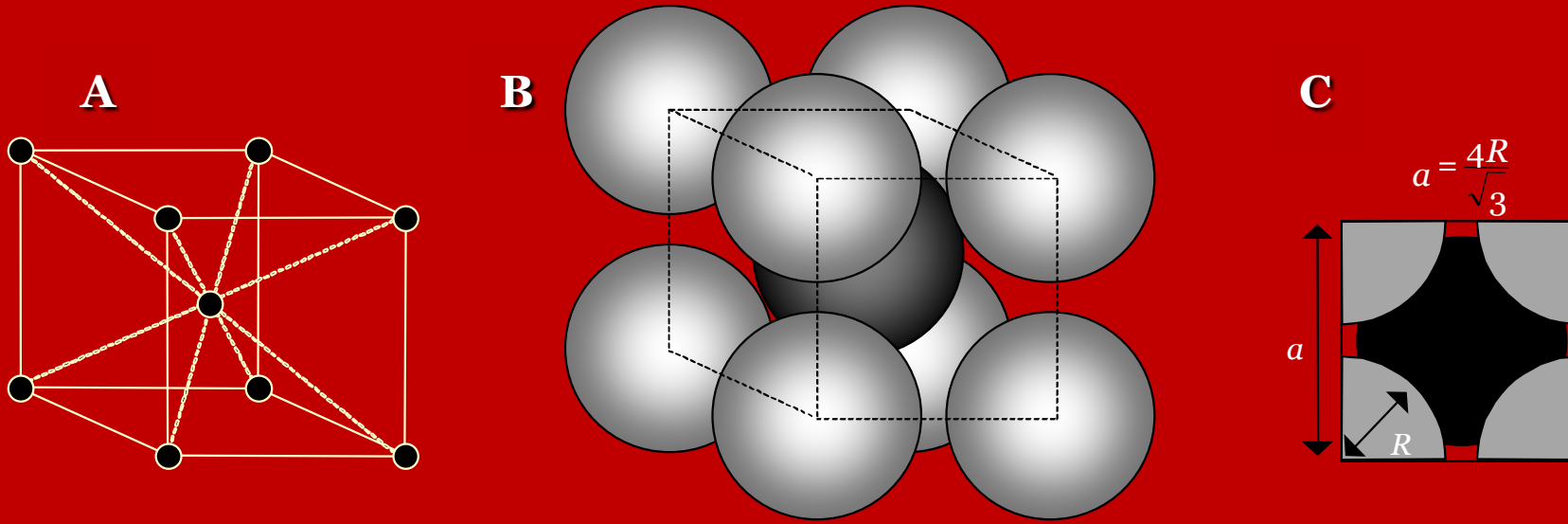
Esiste anche una terza struttura, quella **cubica a corpo centrato (CCC)**, che pur possedendo comunque un'alta densità, risulta meno compatta delle precedenti

Si ottiene **sovrapponendo strati di sfere a reticolo piano con maglie quadrate**; in questo caso, gli strati vanno disposti in modo che ciascuna sfera di uno di essi si collochi nella cavità esistente tra quattro sfere dello strato sottostante

Le strutture cristalline più comuni

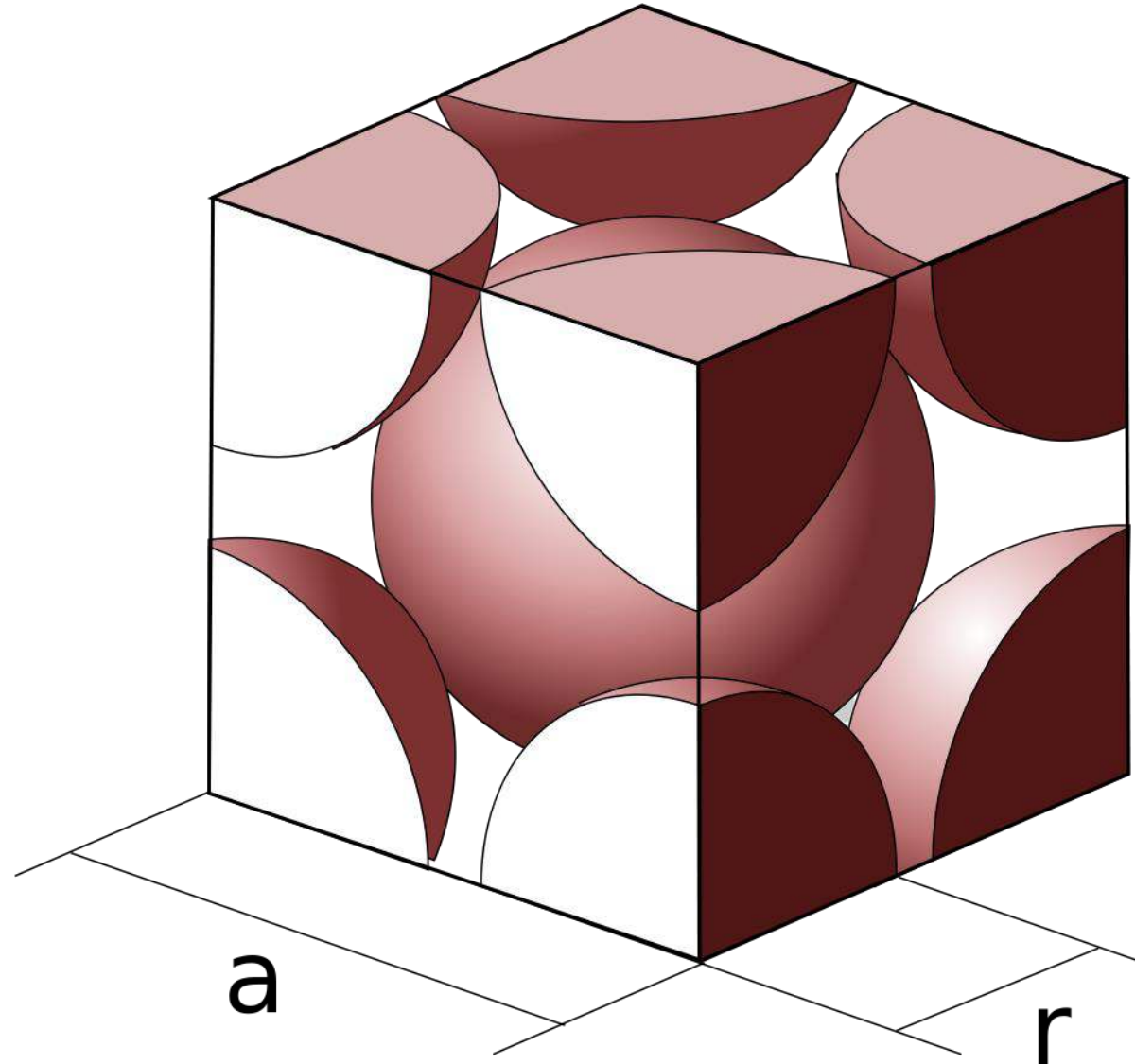
Le strutture cristalline appena descritte sono le più comuni nei metalli: infatti, circa il 90% degli elementi metallici cristallizza secondo queste tre strutture

Si consideri per prima la struttura **cubica a corpo centrato**



Numero di coordinazione: $N_C = 8$
Numero di atomi per cella: $A_C = 2$
Fattore d'impaccamento : $F_I = 0.68$

Rappresentazioni della cella cubica a corpo centrato (CCC). A) disposizione degli atomi nella cella elementare
 B) modello a sfere rigide
 C) rappresentazione di una delle facce del cubo, con l'atomo centrale (nero) in secondo piano



Nella prima rappresentazione (A) gli atomi sono indicati come punti in neretto: un atomo è posto al centro della cella cubica, mentre i rimanenti atomi occupano gli otto vertici della cella

Nella seconda rappresentazione (B), che tiene conto del volume effettivamente occupato da ogni atomo, si vede chiaramente come questo tipo di cella elementare contenga completamente solo l'atomo posto al centro, mentre quelli localizzati ai vertici sono contenuti solamente per un ottavo

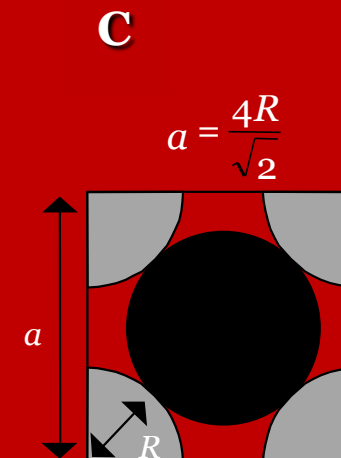
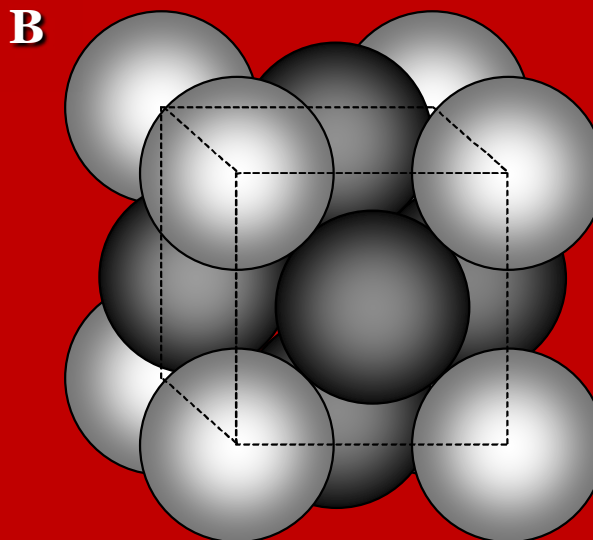
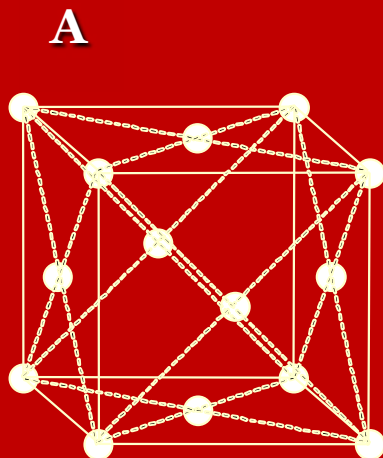
La cella cubica a corpo centrato contiene $1 + 8 \times 1/8 = 2$ atomi e il suo fattore di impaccamento (Fi) è 0.68: gli atomi, in contatto tra loro lungo la diagonale del cubo occupano quindi il 68% del volume totale, mentre il restante 32% dello spazio risulta libero

La struttura cubica a corpo centrato è una struttura abbastanza compatta, ma meno di altre

Essa è tipica di metalli come ferro a temperatura ambiente, cromo, tungsteno, molibdeno, vanadio

Nella struttura cubica a facce centrate (CFC), gli otto atomi posti ai vertici della cella cubica sono ancora presenti, mentre l'atomo posto al centro del cubo è assente; inoltre, sono presenti **sei nuovi atomi localizzati al centro di ciascuna delle facce del cubo**

Pertanto, anche questa struttura, come la CCC, contiene $1/8$ di atomo per ogni angolo, cui va però aggiunto $1/2$ atomo per ognuna delle sei facce del cubo: essa contiene dunque $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$ atomi per cella, che sono in contatto tra loro lungo la diagonale della faccia del cubo



Numero di coordinazione: $N_C = 12$

Numero di atomi per cella: $A_C = 4$

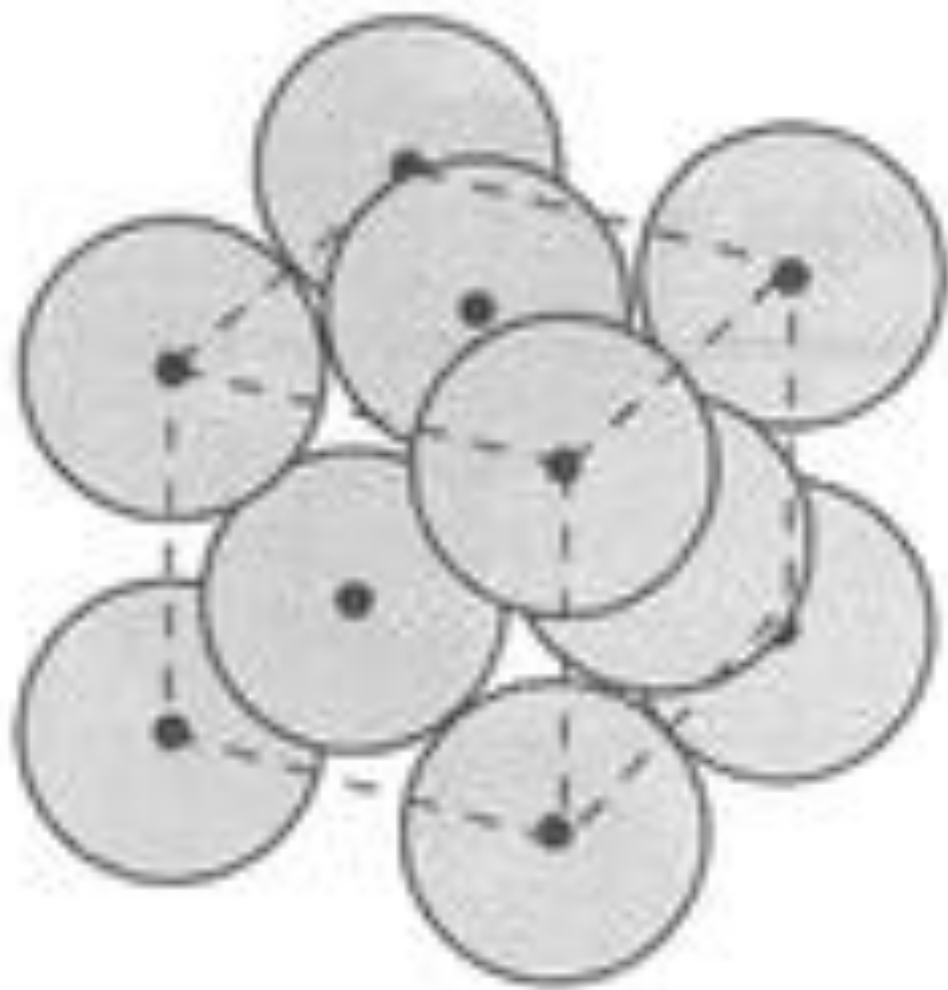
Fattore d'impaccamento : $F_I = 0.74$

Rappresentazione della cella cubica a facce centrate (CFC)

A) disposizione degli atomi nella cella elementare

B) modello a sfere rigide

C) rappresentazione di una delle facce del cubo



Ciascun atomo è circondato da 12 altri atomi; il numero di coordinazione della struttura cubica a facce centrate è quindi 12, con un fattore di impaccamento di 0.74, il più alto possibile per atomi rappresentati da sfere rigide

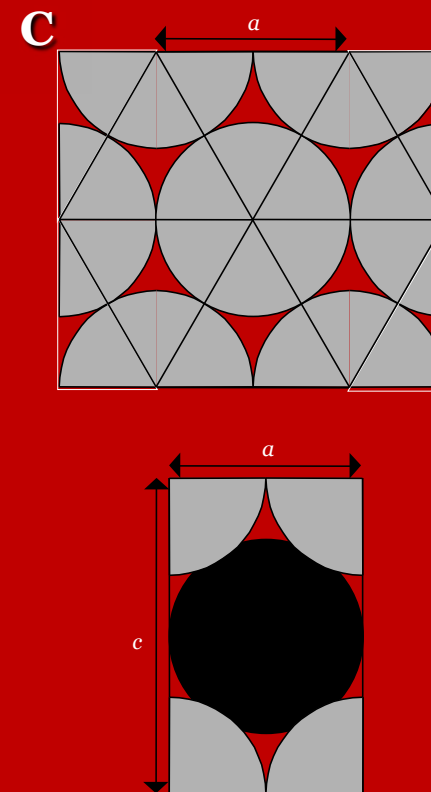
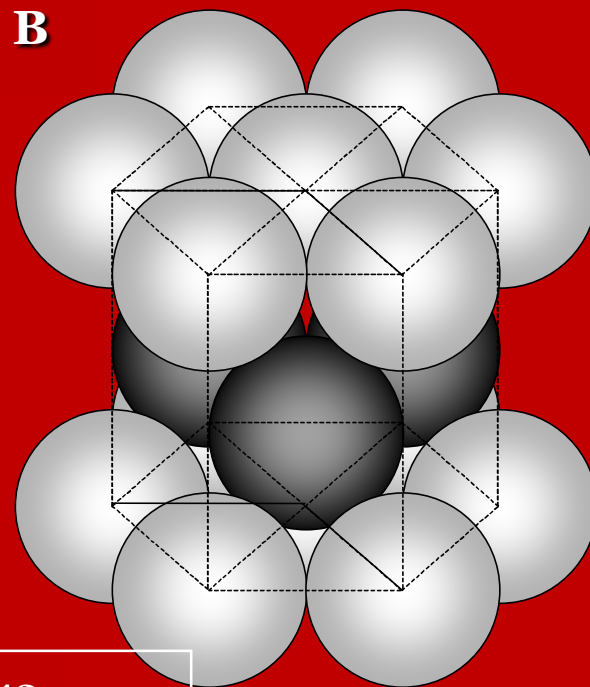
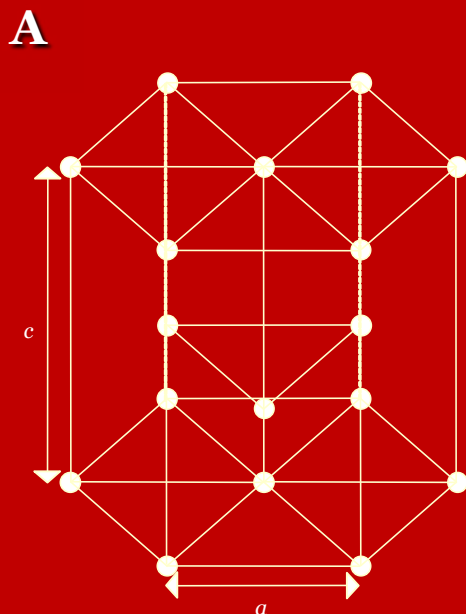
La struttura cubica a facce centrate risulta dunque una struttura compatta ed è la struttura cristallina di metalli come alluminio, rame, piombo, nichel e ferro ad alta temperatura

Nella struttura esagonale compatta (EC) gli atomi sono posti sia ai vertici che al centro di ciascuno dei due piani esagonali, superiore e inferiore, della cella

Inoltre, tre altri atomi sono disposti ai vertici di un triangolo giacente nel piano intermedio della struttura

Questa cella elementare contiene completamente solo i tre atomi disposti ai vertici del piano triangolare intermedio

Gli atomi posti ai vertici dei piani esagonali sono invece contenuti per $1/6$, mentre quelli al centro di questi piani sono contenuti per $1/2$



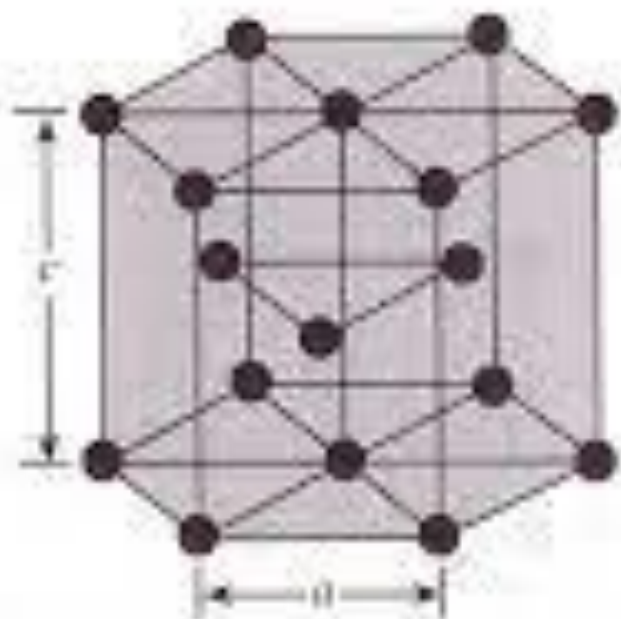
Numero di coordinazione: $N_C = 12$
Numero di atomi per cella: $A_C = 6$
Fattore d'impaccamento : $F_I = 0.74$

Rappresentazione della cella esagonale compatta.

A) disposizione degli atomi nella cella elementare

B) modello a sfere rigide

C) rappresentazione della faccia superiore esagonale e di quella rettangolare laterale



(a)



(b)



(c)

Dunque, il numero totale di atomi contenuti dalla struttura esagonale compatta è di $2 \times 6 \times 1/6 + 2 \times 1/2 + 3 = 6$, con un fattore di impaccamento calcolato pari a 0.74, identico a quello della struttura cubica a facce centrate

La struttura cubica a facce centrate e quella esagonale compatta sono caratterizzate anche dallo stesso numero di coordinazione: 12

Un ultimo fattore caratterizza la struttura esagonale compatta: il rapporto tra l'altezza c del prisma esagonale e il lato a della base, chiamato rapporto c/a , che per una struttura ideale formata da sfere uniformi poste a contatto tra loro è pari a 1.633

La struttura esagonale compatta è tipica di metalli come zinco, magnesio, cobalto e titanio, anche se nelle strutture cristalline reali il valore del rapporto c/a devia dall'idealità

Classificazione dei solidi cristallini

Le proprietà specifiche dei solidi cristallini sono legate alla natura ed alle caratteristiche delle forze che tengono unite le particelle (atomi, ioni o aggregati poliatomici) nel reticolo

Risulta pertanto utile distinguere i solidi in ionici, covalenti, molecolari, metallici e con strutture a strati o a catene

La semplice descrizione delle più comuni celle elementari adottate dai composti metallici, tuttavia, non è applicabile ai solidi ionici e, soprattutto, ai solidi molecolari



Nei solidi ionici, infatti, la disposizione degli ioni è condizionata dalla loro **diversa dimensione**, mentre nei solidi molecolari ed in particolare nei polimeri, i reticoli di Bravais sono difficilmente individuabili a motivo della peculiare configurazione geometrica delle catene polimeriche

Di conseguenza, salvo casi particolari, **i polimeri manifestano una organizzazione strutturale diversa rispetto a quella dei metalli: essi, infatti, sono generalmente amorfi o con zone limitate di cristallinità**

Solidi ionici

Nei cristalli ionici le unità che si ripetono nel reticolo sono ioni positivi e negativi ed il legame che li tiene uniti è un legame di natura elettrostatica

Pertanto, dal momento che ciascuno ione è legato da forze coulombiane a tutti gli altri ioni del reticolo, l'energia di coesione di tali cristalli, cioè l'energia necessaria a separare gli ioni di carica opposta per portarli allo stato di vapore, risulta molto elevata, in genere dell'ordine di migliaia di kJ/mol

L'elevata energia di coesione fa sì che i cristalli ionici siano caratterizzati da tensione di vapore basse e da temperature di fusione piuttosto elevate

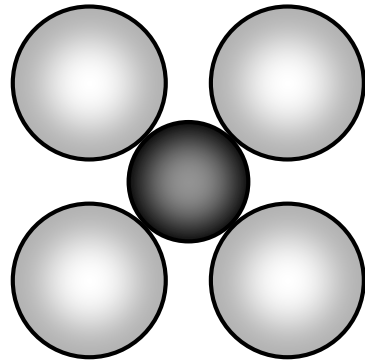
Anche la struttura cristallina dei solidi formati da ioni può essere descritta tramite un impaccamento di sfere rigide

In questo caso, tuttavia, le sfere vanno considerate di dimensioni diverse e disposte in modo da rispettare due fattori: i limiti geometrici dovuti alla dimensione relativa degli ioni di segno opposto e la necessità di mantenere la neutralità elettrica nel solido

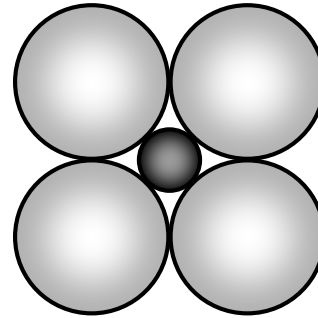
In particolare, i limiti geometrici dipendono dal fatto che i cationi in genere sono più piccoli degli anioni, e che una struttura stabile si ottiene quando il maggior numero di anioni circonda un catione centrale

La stabilità della struttura richiede, inoltre, che gli anioni siano a contatto con il catione che circondano

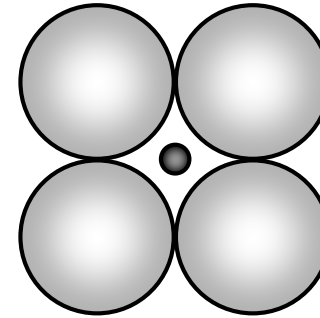
Di conseguenza, nei solidi ionici il numero di coordinazione, cioè il numero di anioni che circonda un catione, e la geometria della cella elementare dipendono dal rapporto tra i raggi ionici ($R_{\text{Catione}}/R_{\text{Anione}}$)



Stabile



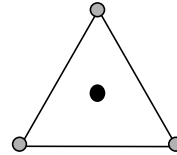
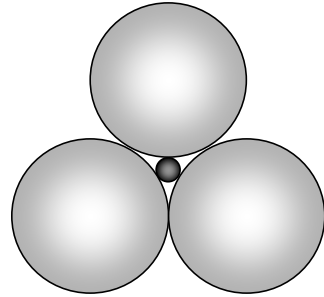
Stabile



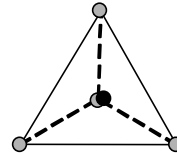
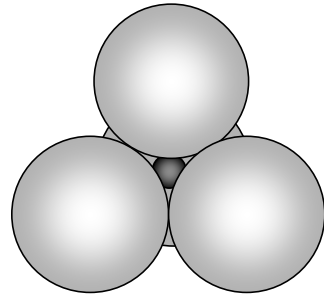
Instabile

Tale rapporto, quando gli anioni sono in contatto sia tra di loro che con il catione centrale, è detto **rapporto critico**

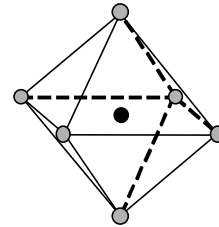
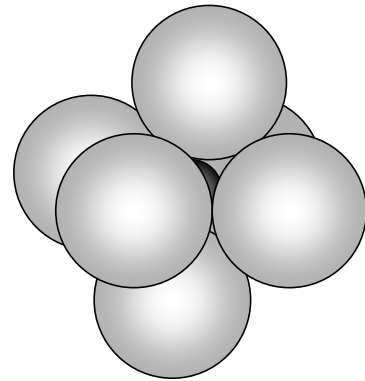
Ogni disposizione degli anioni attorno ad un catione possiede un valore di rapporto critico caratteristico che rappresenta il valore minimo necessario alla stabilità di una particolare struttura



Rapporto tra i raggi: 0.155
Numero di coordinazione: 3
Disposizione degli anioni: spigoli del triangolo



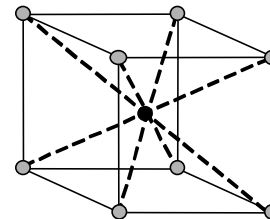
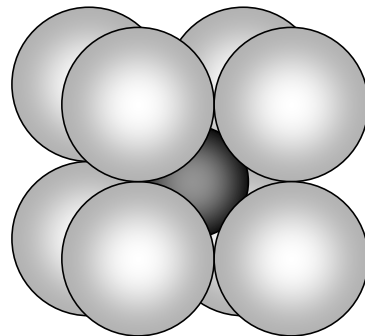
Rapporto tra i raggi: 0.225
Numero di coordinazione: 4
Disposizione degli anioni: spigoli del tetraedro



Rapporto tra i raggi: 0.414

Numero di coordinazione: 6

Disposizione degli anioni: spigoli dell'ottaedro



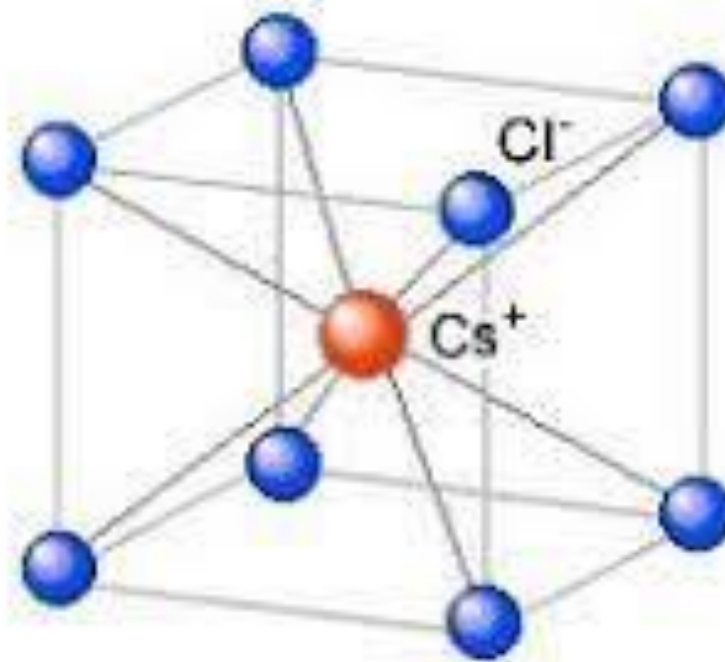
Rapporto tra i raggi: 0.732

Numero di coordinazione: 8

Disposizione degli anioni: spigoli del cubo

Nel caso del cloruro di cesio (CsCl) il rapporto tra i raggi ionici è 0.94

Tale valore è maggiore del rapporto critico caratteristico della coordinazione cubica ($C_n = 8$) pari a 0.732: nel cloruro di cesio solido otto ioni Cl^- circondano un catione Cs^+ centrale



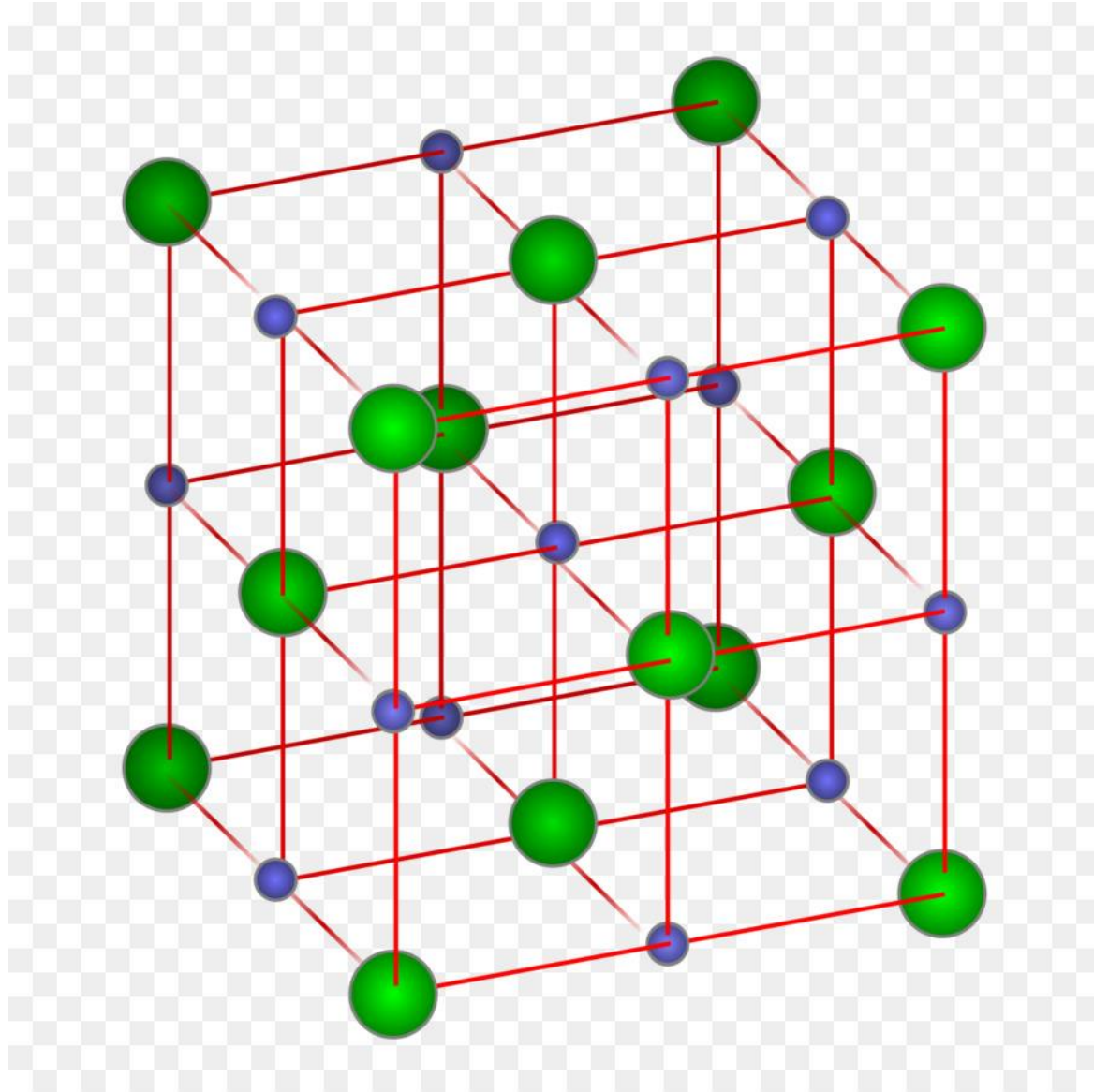
Cubica

$\text{NC} = 8$

$0,733 \leq R_f < 1$

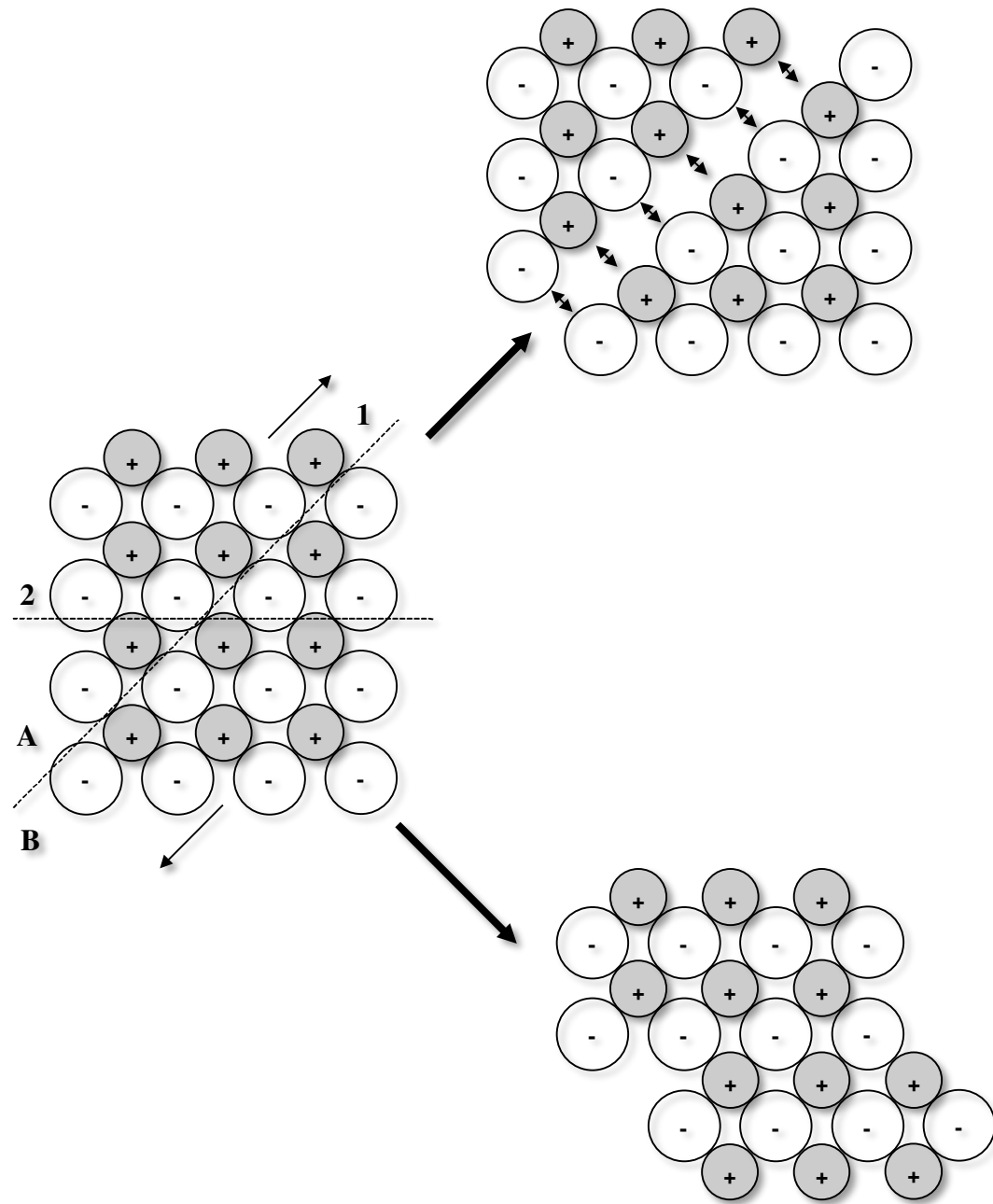
Nel caso del cloruro di sodio il rapporto tra i raggi è di 0.56, inferiore al rapporto critico caratteristico della coordinazione cubica, ma superiore a quello della coordinazione ottaedrica (0.414).

Nei cristalli di cloruro di sodio ogni ione Na^+ è circondato da sei ioni Cl^- .



Dal punto di vista meccanico, sempre in considerazione della natura del legame chimico che li caratterizza, **i cristalli ionici sono duri e fragili**

Infatti, se si prende in esame la sezione di un semplice reticolo cubico risulta chiaro che una sollecitazione che provochi lo slittamento del piano A sul piano B, lungo la direzione 1, porta a sostituire alle forze attrattive tra ioni di segno diverso dei due piani, forze repulsive tra ioni di segno uguale



Data l'alta energia di legame tra gli ioni, la forza necessaria per distorcere il reticolo deve essere rilevante: **questo spiega l'elevata durezza dei cristalli ionici**

Tuttavia, una volta provocata la frattura, il cristallo si rompe con facilità e questo rende conto della sua caratteristica fragilità

Possono essere individuate direzioni preferenziali, come la direzione 2, tali che una sollecitazione applicata lungo una di esse provochi lo spostamento di un piano reticolare costituito da ioni dello stesso segno; questo tipo di sollecitazione non conduce a variazioni nelle interazioni tra gli ioni dei diversi piani; **in tali direzioni è dunque possibile provocare deformazioni del cristallo senza giungere alla rottura**

Dal punto di vista delle proprietà elettriche, i cristalli ionici hanno scarsa conducibilità allo stato solido; allo stato fuso risultano buoni conduttori in quanto, una volta ottenuta la fusione del cristallo, vengono resi disponibili ioni sia positivi che negativi molto adatti alla conduzione

Una caratteristica peculiare dei solidi ionici è l'elevata solubilità in acqua; il processo di soluzione del solido cristallino è dovuto al fatto che la costante dielettrica di questo solvente è molto elevata: essa risulta, infatti, pari a circa 78 volte quella del vuoto

Tra gli ioni del reticolo ed i dipoli, rappresentati dalle molecole d'acqua opportunamente orientate, si generano interazioni specifiche che avvolgono completamente gli ioni medesimi

In generale tale fenomeno è denominato **solvatazione** degli ioni e, nel caso specifico di soluzioni acquose, **idratazione**

L'idratazione è un processo esotermico e contribuisce in modo sostanziale a rendere le interazioni coulombiane tra gli ioni così deboli da non essere più sufficienti a trattenere gli ioni nel reticolo cristallino e a provocare la dissoluzione del solido cristallino nell'acqua

Solidi a reticolo covalente

I cristalli nei quali le particelle costitutive, in genere atomi, sono legate tra loro da legami covalenti, sono detti a reticolo covalente

L'energia di coesione di tali cristalli è molto elevata, per cui essi sono poco volatili e possiedono temperature di fusione, in genere, molto alte

Infatti, poiché i legami covalenti sono fortemente direzionali, **una eventuale distorsione del reticolo altera le posizioni reciproche degli atomi e provoca un'immediata rottura del cristallo, che presenta pertanto un comportamento fragile**

Dato l'alto valore delle energie di coesione, per poter distorcere il reticolo e rompere il cristallo, è necessario spendere una grande quantità d'energia: **ciò rende i solidi covalenti i più duri ed i meno deformabili tra tutti i solidi cristallini**

Tra solidi covalenti e solidi ionici esiste una notevole somiglianza per quanto attiene alle proprietà meccaniche ed alla tensione superficiale, mentre una notevole differenza si ha per le proprietà elettriche

Sebbene entrambi siano cattivi conduttori allo stato solido, **essi si differenziano nel comportamento allo stato fuso**; il materiale fuso derivante da cristalli covalenti, al contrario di quello derivante dalla fusione di cristalli ionici, è sempre caratterizzato da valori di conducibilità elettrica piuttosto bassi

Un tipico esempio di cristallo covalente è costituito dal diamante, in cui ogni atomo di carbonio è legato da legami covalenti ad altri quattro atomi di carbonio, dando origine ad un reticolo cristallino tridimensionale, che può essere considerato come una sola molecola

La struttura cubica a facce centrate del diamante può essere deformata con difficoltà, dato l'elevato valore dell'energia di ogni singolo legame C-C (340 kcal/mol)

Questo fa del diamante il solido cristallino più duro; esso occupa, infatti, la decima e più elevata posizione nella scala delle durezze di Mohs (talco, gesso, calcite, fluorite, apatite, ortoclasio, quarzo, topazio, corindone, diamante)

Solidi molecolari

Nei cristalli molecolari l'unità che si ripete nel reticolo è costituita da una molecola chimicamente identificabile

I legami che si formano tra questi atomi o molecole sono dovuti alle forze di Van der Waals, alle quali si possono sovrapporre legami a ponte di idrogeno

Dato che le forze di Van der Waals sono piuttosto deboli, i solidi molecolari, in assenza di legami ad idrogeno, sono molto volatili: molti di essi, già a pressione atmosferica, sublimano, passano cioè direttamente dalla fase solida a quella di vapore

Un esempio tipico di cristallo molecolare è rappresentato dallo iodio

Dal punto di vista delle proprietà meccaniche, i solidi molecolari sono in genere facilmente deformabili, dato che le forze di Van der Waals sono deboli e non direzionali

Poiché le molecole non portano una carica elettrica netta né presentano legami delocalizzati sul cristallo, i cristalli molecolari sono buoni isolanti elettrici

Per quanto riguarda la solubilità, la maggior parte dei solidi molecolari è solubile in solventi che abbiano caratteristiche simili a quelle del soluto

Così, un solido molecolare le cui molecole siano fortemente polari si scioglie più facilmente in solventi polari, mentre può essere insolubile in solventi apolari, e viceversa

I **solidi metallici** sono solidi policristallini, caratterizzati da elevata conducibilità elettrica e termica, lucentezza, duttilità, malleabilità, alta temperatura di fusione ed elevata densità

Tutte queste proprietà caratteristiche possono essere interpretate alla luce della natura del particolare tipo di legame chimico che li caratterizza, il legame metallico

Il reticolo cristallino deve essere molto compatto, al fine di permettere l'interazione degli elettroni più esterni di ciascun atomo con il numero maggiore di nuclei

In accordo con questa esigenza, i cristalli degli elementi metallici hanno, in genere, strutture del tipo EC, oppure CFC, entrambe con numero di coordinazione 12; o, anche, CCC, con numero di coordinazione 8

Cristallizzano:

- secondo reticoli **cubici a facce centrate**: Ca, Sr, Ag, Au, Al, Ni, Pt, Pb;
- secondo reticoli **esagonali compatti**: Be, Mg, Zn, Cd, Ti;
- secondo reticoli **cubici a corpo centrato**: Na, K, Fe, Cr, Ba

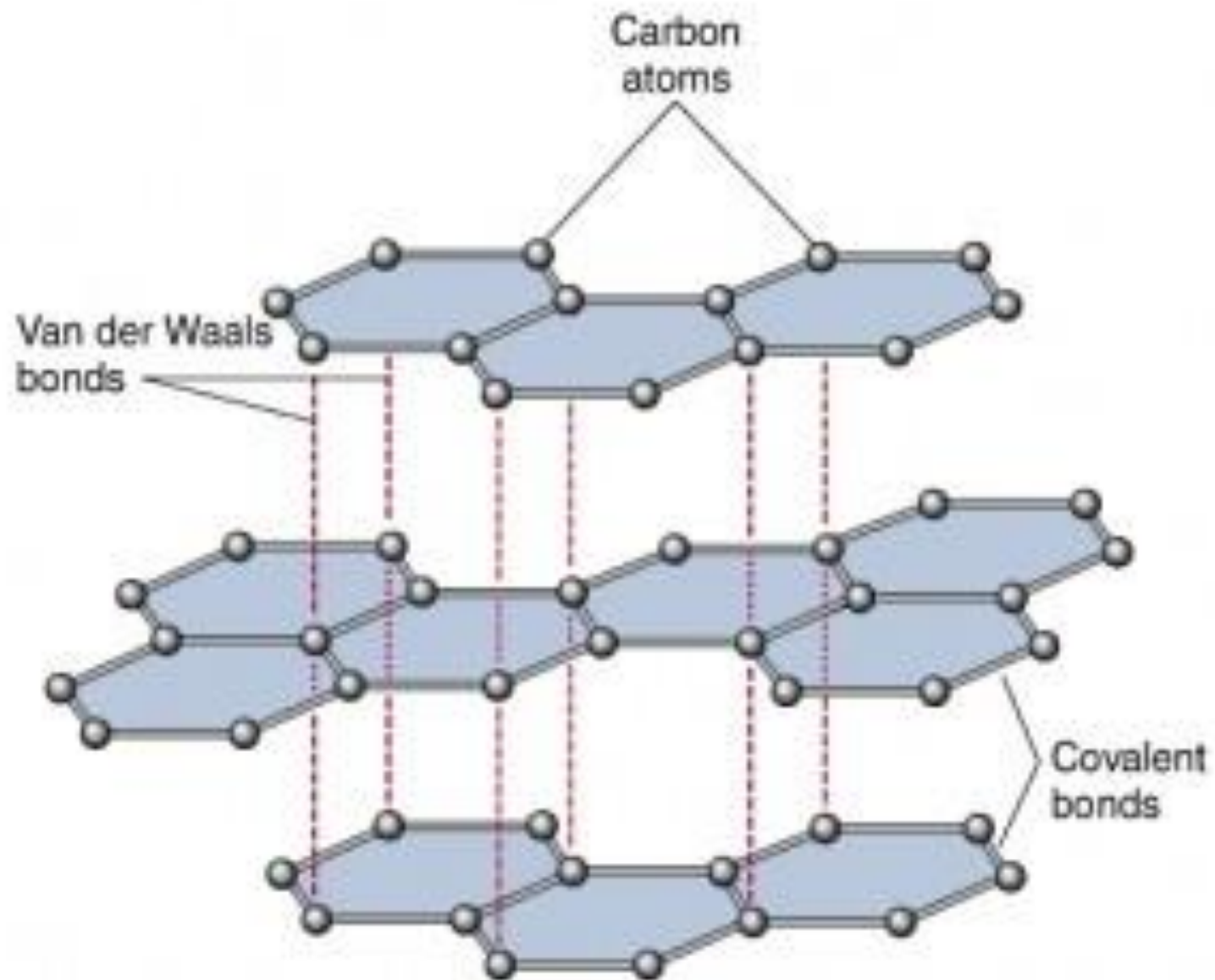
Solidi con strutture a strati o a catene

Alcune sostanze solide hanno strutture cristalline che non sono riconducibili a nessuno dei quattro tipi sin qui esaminati: ionico, covalente, molecolare, metallico

In alcuni casi, infatti, si osservano strutture in cui sono presenti legami di tipo ionico o covalente in un piano, oppure anche lungo una particolare direzione, mentre i piani reticolari, o le catene, così generati sono tenuti insieme da legami intermolecolari, ossia da forze di Van der Waals, ed in particolare da forze di London

Un esempio tipico di queste strutture è rappresentato dalla **grafite**

In questo caso, osservando in dettaglio un piano reticolare, si nota che gli atomi di C, disposti ai vertici di esagoni regolari, sono legati tra loro da legami covalenti tipo σ , dovuti alla sovrapposizione di orbitali atomici ibridi sp^2 , mentre i legami tra i diversi piani reticolare sono costituiti da interazioni deboli



Copyright 1998 by John Wiley and Sons, Inc. All rights reserved.

Gli elettroni degli orbitali p sono delocalizzati su ciascun piano reticolare; ciò spiega il comportamento fortemente anisotropo della grafite: essa è caratterizzata da elevata conducibilità elettrica lungo qualsiasi direzione che giaccia nel piano reticolare e da bassa conducibilità nelle direzioni perpendicolari ad esso

Dal punto di vista delle proprietà meccaniche, la grafite, se sottoposta a sollecitazioni in direzioni parallele al piano reticolare, si sfalda facilmente dal momento che i piani adiacenti sono tenuti insieme dalle deboli forze di London