

## 16. STATO SOLIDO

**D.** I solidi sono costituiti da atomi, molecole o ioni aventi energia cinetica insufficiente per vincere le forze di coesione; le particelle non possono allontanarsi le une dalle altre ma soltanto vibrare intorno ad una posizione di equilibrio. La forma di un solido non può quindi cambiare spontaneamente.

### 16.1. Proprietà dei solidi.

**D.** \* *Anisotropia.* I gas e i liquidi sono *isotropi*, avendo le stesse proprietà (coesione, dilatazione termica, ecc.) in tutte le direzioni. I solidi sono invece *anisotropi*, possedendo proprietà diverse nelle diverse direzioni, cioè proprietà vettoriali, per il diverso orientamento nello spazio delle particelle che li compongono.

\* *Densità.* Per la vicinanza delle particelle la densità di una sostanza solida è generalmente maggiore di quella della sostanza allo stato liquido.

Tab. 16/1. Densità di alcuni materiali.

|                | kg/dm <sup>3</sup> |         | kg/dm <sup>3</sup> |
|----------------|--------------------|---------|--------------------|
| legno di balsa | 0,13               | zinco   | 7,1                |
| sughero        | 0,2 ÷ 0,3          | rame    | 8,9                |
| pomice         | 0,5 ÷ 1,1          | argento | 10,5               |
| paraffina      | 0,8 ÷ 0,9          | piombo  | 11,4               |
| magnesio       | 1,7                | uranio  | 19,1               |
| alluminio      | 2,7                | oro     | 19,2               |
| titanio        | 4,5                | platino | 21,4               |

\* *Durezza.* E' la resistenza offerta da un solido alla penetrazione e si esprime come rapporto tra il peso  $p$  e l'area dell'impronta  $A$  quando una sfera standard (*durezza Brinell*, HB) o una piramide standard (*durezza Vickers*, HV) vengono fatte penetrare nel provino;  $d = p / A$ . L'unità di misura SI della durezza è il *newton al millimetro quadrato* (N/mm<sup>2</sup>).

La durezza di un metallo varia fortemente per la presenza di impurezze; così ad esempio, l'oro contenente piccolissime quantità di piombo diventa fragile.

Tab. 16/2. Durezza Brinell di alcuni elementi.

|           | HB |           | HB  |
|-----------|----|-----------|-----|
| piombo    | 4  | nichelio  | 95  |
| stagno    | 4  | cromo     | 95  |
| bismuto   | 7  | berillio  | 100 |
| alluminio | 16 | titanio   | 120 |
| cadmio    | 18 | cobalto   | 130 |
| oro       | 25 | vanadio   | 130 |
| argento   | 30 | molibdeno | 160 |
| zinco     | 35 | manganese | 200 |
| platino   | 45 | silicio   | 240 |
| rame      | 50 | wolframio | 280 |
| ferro     | 70 | osmio     | 350 |

### R. Ho sentito parlare di una *scala di Mohs*...

**D.** Si tratta di una scala di minerali in ordine crescente di durezza, dovuta al mineralogista tedesco Friedrich Mohs (1773-1839) e successivamente ampliata: ognuno di essi scalfisce il precedente, cioè è più duro: *1*, talco; *2*, gesso; *3*, calcite; *4*, fluorite; *5*, apatite; *6*, ortose; *7*, silice vetrosa; *8*, quarzo; *9*, topazio; *10*, granato; *11*, carburo di tantalio; *12*, carburo di wolframio; *13*, carburo di silicio; *14*, carburo di boro; *15*, diamante. Ma proseguiamo.

\* *Resistenza a trazione e compressione* ( $r_m$ ). E' il rapporto tra il carico di rottura  $F$  e l'area  $A$  della sezione trasversale iniziale del campione;  $r_m = F / A$ . L'unità di misura SI è il *newton al millimetro quadrato* ( $\text{N}/\text{mm}^2$ ). Si valutano sottoponendo un provino ad un forza di trazione o di compressione in condizioni standard, misurando le forze che provocano la deformazione temporanea, la deformazione permanente e la rottura.

Tab. 16/3. Resistenze a trazione e compressione di alcuni materiali ( $\text{N}/\text{mm}^2$ )

|          | <i>traz.</i> | <i>compr.</i> |
|----------|--------------|---------------|
| acciaio  | 37÷70        | 35÷42         |
| cemento  | 0,2÷0,6      | 2÷8           |
| ghisa    | 4,5÷5        | ≈ 50          |
| laterizi | 0,2÷0,3      | 1÷9           |
| legno    | 8,5÷16       | 3÷8           |
| RR (*)   | 6,5÷180      | 10÷54         |

(\*) Resine rinforzate con fibre di vetro

*Esempio.* Il calcestruzzo armato è una coppia perfetta: il cemento conferisce resistenza a compressione e il tondino di acciaio le resistenze a trazione e flessione. Calcestruzzo e acciaio hanno lo stesso coefficiente di dilatazione; se così non fosse, sul calcestruzzo armato gli sbalzi di temperatura sarebbero devastanti.

\* *Resilienza* ( $r$ ). Detta anche *elastanza meccanica*, è la resistenza opposta da un solido all'urto, rapporto tra il lavoro  $L$  necessario per rompere in un solo colpo un provino intagliato di dimensioni standard e l'area  $A$  della sezione in cui si verifica la rottura;  $r = L / A$ . L'unità SI è il *joule al metro quadrato* ( $\text{J}/\text{m}^2$ ), ovvero *newton al metro* ( $\text{N}/\text{m}$ ). Trovi lei questa equivalenza.

$$\mathbf{R.} \text{ Poiché } 1 \text{ J} = \text{N} \times \text{m} \qquad \text{N} \times \text{m} / \text{m}^2 = \text{N}/\text{m}.$$

\* *Altre proprietà.* La *resistenza alla torsione* si misura fissando una estremità del provino ad una morsa fissa e l'altro ad una morsa rotante. La *resistenza alla fatica*, particolarmente importante per i materiali sottoposti a vibrazioni (es. parti di aerei) è la capacità di resistere a ripetute forze di sollecitazione che potrebbero portare, anche senza deformazione, alla rottura. La *malleabilità* e la *duttilità* sono rispettivamente le attitudini del solido ad essere ridotto in lamine e in fili, come vedremo.

## 16.2. Conduttività termica

**D.** Il calore si trasmette in vari modi. Nella propagazione per *conduzione*, l'energia termica si propaga da un punto all'altro di un solido, di un liquido, di un gas, da una zona a temperatura più alta ad una a temperatura più bassa, attraverso gli urti tra gli atomi o le molecole più veloci, più ricche di energia cinetica, con quelle meno veloci.

*Esempi.* a) Un cucchiaio metallico è poco adatto per rimestare i cibi durante la cottura perchè è un buon conduttore termico e in breve tempo l'energia termica si trasmette per conduzione fino all'estremità dell'impugnatura; ciò non si verifica usando un cucchiaio di legno, cattivo conduttore termico.

b) Due sedie, una di alluminio e l'altra di legno si trovano nello stesso ambiente e quindi alla stessa temperatura. Sedendo sulla prima si avverte una sgradevole sensazione di freddo perchè l'alluminio è un buon conduttore termico.

Nella propagazione per *convezione*, tipica dei liquidi e dei gas, una parte del fluido si sposta da una zona a temperatura più alta ad una a temperatura più bassa.

*Esempi.* a) Quando si riscalda l'acqua in una pentola, il liquido che si trova sul fondo si dilata, diventa più leggero e, per la legge di Archimede, sale verso l'alto; il liquido che si trova nella parte superiore del recipiente, più pesante, scende e si creano così dei movimenti di materia (moti convettivi).

b) Nel sistema di raffreddamento del motore degli autoveicoli un liquido circola nella «camicia» del motore verso il radiatore, in cui cede all'aria il calore sottratto.

c) Tra le varie funzioni, il sangue provvede anche a trasportare il calore per convezione dall'interno del corpo ad una fitta rete di capillari superficiali.

La *resistenza termica* è la resistenza offerta da un materiale al passaggio del calore attraverso una parete di un mezzo isotropo, le cui facce si trovano a temperatura diversa. L'inverso della resistenza termica si chiama *conduttanza termica*.

La quantità di calore  $Q$  che attraversa una parete di area  $A$  e di spessore  $l$  si ricava applicando una legge dovuta al matematico francese Jean-Baptiste Joseph Fourier (1768-1830)

$$Q = \frac{k A \Delta T t}{l}$$

dove  $\Delta T$  è la differenza di temperatura,  $t$  il tempo impiegato e  $k$  una costante che dipende dalla natura del materiale e dalla temperatura, detta *conduttività termica*; l'unità di misura SI della conduttività termica è il *watt al metro per kelvin* (W/m·K).

Provi lei a ricavare questa unità partendo dalla legge di Fourier.

**R.** Risolvo rispetto a  $k$ ;  $k = Q \times l / \Delta T \times A \times t$  e sostituisco alle grandezze le loro unità di misura ottenendo  $k = J \times m / K \times m^2 \times s$ . Ora, poiché  $J/s = W$ , semplificando ottengo  $W / K \times m$ .

Tab. 16.4. Conduttività termiche a 20 °C di alcuni materiali (W/m·K)

|                | W/m·K       |                  | W/m·K     |           | W/m·K |
|----------------|-------------|------------------|-----------|-----------|-------|
| resine espanse | 0,03        | R <sup>(*)</sup> | 0,4 ÷ 0,6 | acciaio   | 50    |
| lana di roccia | 0,04        | laterizi         | 0,6 ÷ 0,7 | alluminio | 190   |
| sughero        | 0,05 ÷ 0,11 | porcellana       | 1,0 ÷ 1,7 | rame      | 390   |
| legno          | 0,3 ÷ 0,5   | ghiaccio (**)    | 2,1       | argento   | 429   |

(\*) Resine rinforzate con fibre di vetro. (\*\*) A -4 °C.

Calcoli la quantità di calore che si trasmette, in un'ora, attraverso un pannello truciolato ( $k = 0,17 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ) di  $2 \text{ m}^2$ , spesso 4 cm, se la differenza di temperatura tra le superfici del pannello è  $15 \text{ }^\circ\text{C}$ .

$$\mathbf{R.} \quad Q = \frac{0,17 \times 2 \text{ m}^2 \times 15 \text{ K} \times 3600 \text{ s}}{0,04 \text{ m}} = 4,6 \text{ J} (\approx 11 \text{ kcal})$$

I frigoriferi a pozzo dei supermercati, privi di coperchio, rappresentano un esempio di spreco energetico?

**D.** No; in essi, la «perdita di freddo» è abbastanza contenuta perché l'aria fredda, più densa dell'aria calda, tende a rimanere nell'interno del frigorifero anziché disperdersi nell'ambiente, come avviene quando si apre il portello di un frigorifero verticale. La conduttività termica dell'aria, a  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ , è molto bassa,  $0,024 \text{ W/m K}$ .

### 16.3. Solidi cristallini

**R.** Ho letto da qualche parte che il vetro è un liquido: mi sembra una strana affermazione.

**D.** Per nulla strana. I *veri* solidi sono i *cristalli*, edifici tridimensionali ove gli atomi, le molecole o gli ioni sono vicini e disposti nello spazio a distanze regolari sulle linee di una immaginaria gabbia, il *reticolo cristallino*, sistema al quale corrisponde l'energia più bassa e quindi la maggiore stabilità. Ogni particella oscilla intorno ad un punto del reticolo, detto *nodo reticolare*.

La *cella elementare* è la più piccola «gabbia» di particelle che possiede le caratteristiche di simmetria del cristallo. Un cristallo si può

quindi considerare l'insieme di celle elementari poste l'una vicino all'altra e con la medesima orientazione. La forma esterna del cristallo è una riproduzione in scala della cella elementare.

*Esempi.* a) La cella elementare del sodio cloruro ha la forma di un cubo, ai cui vertici si trovano quattro ioni sodio  $\text{Na}^+$  e quattro ioni cloruro  $\text{Cl}^-$ .

b) La cella elementare del ferro  $\alpha$ , un allotropo stabile al disotto di  $906^\circ\text{C}$ , è una «gabbia» cubica a corpo centrato, contenendo anche un atomo nel centro del cubo.

c) La cella elementare del ferro  $\gamma$ , un allotropo stabile al disopra di  $906^\circ\text{C}$ , è una «gabbia» cubica a facce centrate, contenendo anche un atomo nel centro di ognuna delle sei facce del cubo. Ne deriva una struttura più compatta di quella del ferro  $\alpha$ .

Ora risponda ai QSM. 1) Nella cella elementare del ferro  $\alpha$  vi sono: a) 9 atomi di ferro. b) 2 atomi di ferro. 2) Nella cella elementare del ferro  $\gamma$  vi sono: a) 14 atomi di ferro. b) 4 atomi di ferro.

**R.** La risposta al primo quesito è b). Gli otto atomi degli spigoli del cubo sono in comune con altre otto celle per cui la cella contiene, oltre all'atomo centrale, solo  $8/8 = 1$  atomo di ferro. Totale:  $1 + 1 = 2$  atomi. La risposta al secondo quesito è b). Gli otto atomi dei vertici contano per uno mentre i sei atomi al centro delle sei facce servono due celle affiancate, quindi alla cella toccano  $6/2 = 3$  atomi. Totale:  $1 + 3 = 4$  atomi.

## 16.4. Bande di energia nei cristalli

**D.** Come abbiamo studiato, in un legame chimico *ad ogni orbitale atomico corrisponde un orbitale molecolare*. Così ad esempio, un atomo A, unendosi ad un altro atomo della stessa specie, forma una molecola biatomica A-A in cui i due orbitali atomici formano un orbitale molecolare legante, avente energia minore di quella di A, ed un orbitale antilegante avente energia maggiore.

In un cristallo costituito da atomi avviene qualcosa di simile: da un numero elevatissimo  $N$  di atomi si forma uno stesso numero  $N$  di orbitali «molecolari» e uno stesso numero  $N$  di livelli energetici. Il termine «molecolare» è valido soltanto quando si considera un cristallo come un'unica molecola.

Come in un atomo ogni elettrone si trova in un *livello energetico* ben preciso, così in un cristallo gli elettroni periferici degli atomi possono disporsi soltanto in determinate *bande di energia*, dette *bande permesse*. Le

bande permesse aventi piccole differenze di energia possono sovrapporsi; se la sovrapposizione non si verifica, tra ogni banda permessa esistono intervalli (*bande proibite*) in cui gli elettroni non possono trovare collocazione. Anche per le bande di energia vale il principio di esclusione, per cui una banda può essere *completa*, *semivuota* o *vuota*.

*Esempi.* a) Un diamante è un'unica, gigantesca molecola di atomi di carbonio ibridati  $sp^3$ ; il carbonio



Ogni atomo di carbonio è legato ad altri quattro con legami covalenti  $sp^3-sp^3$  e il diamante ha struttura tetraedrica, come il metano. Dai 4 orbitali atomici di ogni atomo di carbonio derivano 8 orbitali molecolari, 4 leganti e 4 antileganti. Da  $N$  atomi di carbonio derivano  $4N$  orbitali «molecolari» ( $2N$  leganti e  $2N$  antileganti) costituenti due bande di energia separate da un intervallo (*banda proibita*) di 5,3 eV (a 25 °C). Per il principio di esclusione la banda ad energia più bassa è completa di elettroni mentre quella ad energia più alta è vuota.

b) La configurazione elettronica del litio è  $1s^2 2s^1 2p^0$ . In un cristallo di litio la banda corrispondente al livello  $1s^2$  è completa mentre le bande corrispondenti ai livelli  $2s$  e  $2p$ , aventi piccola differenza di energia, si sovrappongono parzialmente. La banda  $2s$  risulta semivuota e la banda  $2p$  vuota ma tra le due non esiste banda proibita. La stessa situazione si verifica negli altri metalli alcalini e negli elementi del gruppo 11d, come rame, argento e oro.

c) La configurazione elettronica del berillio è  $1s^2 2s^2 2p^0$ . In un cristallo di berillio la banda corrispondente al livello  $1s$  è completa mentre le bande corrispondenti ai livelli  $2s$  e  $2p$  si sovrappongono parzialmente. La banda  $2s$  risulta completa e la banda  $2p$  in parte occupata. Anche in questo caso, tra le bande non esiste intervallo proibito.

d) La configurazione elettronica del silicio è  $(Ne)3s^2 3p^2$  e quella del germanio  $(Ar) 3d^{10} 4s^2 4p^2$ . Nei cristalli di silicio e di germanio, come nel diamante, si verifica ibridazione  $sp^3$ : ne risultano una banda di energia completa ed una banda vuota ma, a differenza del diamante, la differenze di energia sono minori, rispettivamente (a 25 °C), 1,10 eV e 0,72 eV contro i 5,3 eV del diamante.

## 16.5. Solidi atomici

**D.** I solidi atomici, detti anche *solidi covalenti*, sono costituiti da atomi uniti tra loro da forti legami covalenti; sono duri, insolubili in tutti i solventi, hanno alti punti di fusione e scarse conduttività termica ed

elettrica. Esempi di solidi atomici sono il *diamante*, la *silice*  $\text{SiO}_2$ , molti *carburi* e *azoturi* e alcuni *ossidi degli elementi di transizione*.

*Esempi.* a) Come si è visto, un diamante è un' unica, gigantesca molecola costituita da atomi di carbonio ibridati  $sp^3$ . E' molto duro, fonde soltanto ad alta temperatura (3350 °C), è inattaccabile dagli agenti chimici ma in ossigeno puro ad alta temperatura brucia formando anidride carbonica, ciò che lo distingue da tutte le altre pietre preziose.

b) Il quarzo ( $\text{SiO}_2$ ) è un' unica, enorme molecola in cui ogni atomo di silicio ibridato  $sp^3$  è legato a quattro atomi di ossigeno ed ogni atomo di ossigeno è legato a due di silicio. E' anch'esso molto duro e fonde a 1700 °C.

Altri solidi atomici sono *strati* o *catene* di atomi uniti con forti legami covalenti; gli strati (e le catene) sono collegati tra loro da legami più deboli. Sono solidi a strati la *grafite*, il *cadmio cloruro* e le *miche*; sono solidi a catene il *palladio cloruro* e molti *silicati*.

*Esempi.* a) Nella grafite gli atomi di carbonio sono ibridati  $sp^2$ . Il carbonio



Ogni atomo di carbonio è legato ad altri tre con un legame covalente e la grafite ha una struttura piana, formando strati paralleli esagonali. Tra gli atomi di ogni strato si stabiliscono legami covalenti  $sp^2-sp^2$  di 120° mentre tra un piano e l'altro si stabiliscono deboli legami di van der Waals. Gli elettroni degli orbitali  $p$  non ibridati formano legami  $\pi$  non localizzati su ogni singolo atomo bensì delocalizzati sull'intera massa della sostanza. A questo fenomeno sono dovute le elevate conduttività termiche ed elettriche della grafite, paragonabili a quelle dei metalli. Si noti la profonda differenza tra diamante e grafite, forme allotropiche di uno stesso elemento. Mentre il diamante è duro e compatto, isolante termico ed elettrico, la grafite si riduce facilmente in polvere ed è untuosa per la facilità con cui uno strato può scorrere su un altro; è infatti usata anche come lubrificante.

b) I pirosseni e gli anfiboli sono silicati di ferro, calcio, alluminio, sodio, manganese contenenti catene di anioni  $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$ . In ogni catena, silicio e ossigeno sono uniti da legami covalenti mentre tra una catena e l'altra si stabiliscono legami più deboli.

## 16.6. Solidi molecolari

**D.** I *solidi molecolari* sono costituiti da molecole. Tra esse si stabiliscono deboli legami dipolari e di van der Waals. A differenza dei



solidi atomici non sono duri, fondono facilmente e si disciolgono in molti solventi. Esempi di solidi molecolari sono lo *iodio*, il *fosforo*, il *ghiaccio* e il *ghiaccio secco*.

*Esempi.* a) Nel fosforo bianco l'elemento  $[(Ne)3s^23p^3]$  è ibridato  $pd^2$ . Il fosforo



Si spiega così l'esistenza di molecole  $P_4$ , in cui ogni atomo di fosforo costituisce il vertice di un tetraedro regolare ed è legato ad altri tre con legami covalenti di  $60^\circ$ . I legami intermolecolari sono deboli legami di van der Waals. Il fosforo bianco è leggero ( $d = 1,82 \text{ g/ml}$ ), molle, fonde a  $44^\circ\text{C}$  e all'aria si infiamma spontaneamente, per cui si conserva sotto acqua.

b) Il fosforo rosso, polverulento, ha struttura diversa, è più pesante ( $d = 2,31 \text{ g/ml}$ ), fonde a temperatura più alta ( $590^\circ\text{C}$ ), brucia ma non si infiamma spontaneamente.

c) Nel ghiaccio, tra una molecola e l'altra, si stabiliscono legami idrogeno; la struttura particolarmente «aperta» rende il ghiaccio più leggero dell'acqua.

d) Nel 1996 H.Kroto, R. Curl e R. Smalley hanno ricevuto il Nobel per la scoperta dei *fullereni*, molecole di taglia extralarge come i personaggi di Fernando Botero; il più semplice di essi è il *fullerene*, dalle molecole icosaedriche (60 atomi di carbonio, ibridi  $sp^2$ ). Gli omologhi superiori possono contenere fino a 190 atomi di carbonio. I fullereni costituiscono, accanto al diamante e alla grafite, conosciuti da tempo immemorabile, una terza varietà allotropica del carbonio.

**R.** Che cosa significa *fullerene*?

**D.** Il termine è stato assegnato dagli scopritori in onore dell'architetto tedesco R. Buckminster Fuller, l'ideatore delle cupole geodetiche, dalle facce in parte esagonali e in parte pentagonali, a cui queste molecole somigliano.

## 16.7. Solidi ionici

**D.** Come abbiamo visto, nella reazione tra due elementi A e B, quando la differenza tra le loro elettronegatività è piccola, tendono a

formarsi molecole  $A_mB_n$  in cui i due atomi sono uniti da un legame covalente eteropolare.

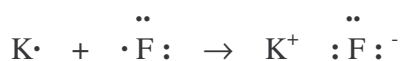
Quando la differenza tra le elettronegatività dei due elementi è marcata, l'atomo meno elettronegativo (metallo) cede elettroni a quello più elettronegativo (non metallo): in questo caso *non si formano più molecole*, sia pure polarizzate, *ma ioni*. Gli atomi del metallo A diventano cationi  $A^{n+}$  e gli atomi del non metallo B diventano anioni  $B^{n-}$ . Il prodotto della reazione non è più costituito da molecole discrete ma è un *cristallo ionico*, in cui si alternano regolarmente cationi e anioni; tra essi si crea un legame di natura elettrostatica, il *legame ionico*. Nei cristalli ionici, gli ioni aventi carica elettrica dello stesso segno tendono a disporsi il più lontano possibile l'uno dall'altro mentre quelli aventi carica elettrica opposta il più vicino possibile.

*Esempio.* Un cristallo di sodio cloruro si può considerare un'unica gigantesca molecola costituita da un grande numero di ioni  $Na^+$  e uno stesso numero di anioni  $Cl^-$ . Ad alta temperatura (1465 °C) l'edificio cristallino si sfascia, il cristallo vaporizza e i vapori contengono molecole  $Na^+Cl^-$ .

**R.** Quindi, possiamo concludere dicendo che due atomi possono essere uniti tra loro in due soli modi: legame covalente e legame ionico. Mi ricordo che anche il legame polarizzato ed il legame di coordinazione sono di tipo covalente.

**D.** Le cose non sono così semplici. Siamo sicuri che tra due atomi della stessa specie si stabilisce un legame omopolare, cioè covalente puro al 100 %. Non esiste invece, tra due atomi di specie diversa, un tipo di legame totalmente ionico ma è più corretto parlare di legame *prevalentemente* ionico.

*Esempi.* a) Il potassio  $[(Ar) 4s^1]$  è un metallo avente bassa elettronegatività (0,82) e bassa energia di prima ionizzazione (4,34 eV). Il fluoro ( $1s^2 2s^2 2p^5$ ) è un non metallo avente alta elettronegatività (3,98) e alta energia di prima ionizzazione (17,42 eV). Quando i due elementi reagiscono, poichè la differenza tra le elettronegatività ( $\Delta en = 3,16$ ) è forte si stabilisce un legame prevalentemente ionico. La reazione tra potassio e fluoro è quindi una reazione in cui il metallo dona un elettrone al non metallo



.. ..

Entrambi gli ioni possiedono otto elettroni nel livello più esterno e sono molto più stabili degli elementi che li hanno generati. Non esistono quindi, allo stato solido, *molecole discrete* di potassio fluoruro KF ma *crystalli* di potassio fluoruro; la formula KF informa soltanto che nel cristallo il numero dei cationi potassio  $K^+$  è uguale al numero degli anioni fluoruro  $F^-$ .

b) La differenza di elettronegatività tra il calcio  $[(Ar) 4s^2, en = 1,00]$  e lo zolfo  $[(Ne) 3s^2 3p^4, en = 2,58]$  è 1,58; nel calcio solfuro il legame è prevalentemente ionico. Nella reazione tra calcio e zolfo, il primo dona due elettroni al secondo



Anche in questo caso i due ioni, possedendo otto elettroni sul livello più esterno, sono più stabili degli elementi che li hanno generati.

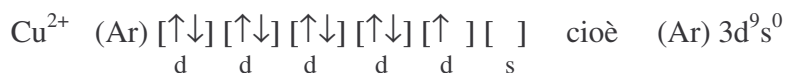
Gli elementi di transizione possono dare cationi perdendo elettroni non solo nell'ultimo livello energetico ( $s$ ) ma anche nel penultimo ( $d$ ). Si tratta di cationi stabili pur non avendo configurazione esterna simile a quella dei gas nobili. La stabilità è maggiore quando gli orbitali del penultimo livello energetico sono incompleti.

*Esempio.* Il ferro ha la configurazione  $(Ar)3d^6 4s^2$  e può perdere due o tre elettroni formando due cationi aventi configurazione:



Rappresenti le configurazioni elettroniche degli ioni  $Cu^+$  e  $Cu^{2+}$ .

**R.** Poiché la configurazione del rame è  $(Ar)3d^{10} 4s^1$



**D.** Come abbiamo visto, per un legame covalente, l'energia di legame è l'energia necessaria per rompere 1 mol di legami ovvero  $6 \cdot 10^{23}$

legami. Per i cristalli ionici si parla invece di *energia reticolare*, energia liberata nella formazione di 1 mol del cristallo dai suoi ioni, ovvero energia necessaria per spezzare il legame di 1 mol del cristallo nei suoi ioni (considerati allo stato gassoso). Il legame ionico è generalmente più forte del legame covalente.

Tab. 16/5. Energia reticolare di alcuni alogenuri alcalini (kJ/mol a 25°C).

|    | F    | Cl  | Br  | I   |
|----|------|-----|-----|-----|
| Li | 1029 | 850 | 802 | 742 |
| Na | 920  | 780 | 740 | 692 |
| K  | 816  | 710 | 680 | 639 |

Dall'alto valore dell'energia reticolare dei solidi cristallini derivano alti punti di fusione e di ebollizione.

I solidi ionici sono in genere duri e fragili, hanno alti punti di fusione e non sono termoconduttori ed elettroconduttori. Sono solubili in acqua e nei solventi (es. etanolo, metanolo) aventi alta costante dielettrica (incontreremo più avanti la definizione). La solubilità, come vedremo, varia entro limiti molto ampi. La fragilità di un cristallo ionico è dovuta allo scorrimento degli ioni del reticolo provocati da forze di trazione o compressione: ciò comporta l'avvicinamento di ioni aventi carica elettrica dello stesso segno ed il conseguente insorgere di forze di repulsione.

## 16.8. Raggi atomici e raggi ionici

**D.** Per *raggio atomico* si intende la semidistanza internucleare tra due atomi uguali in un metallo a struttura compatta. Il *raggio ionico* è invece la dimensione di ingombro di uno ione in un cristallo ionico compatto. I valori riportati nella tabella sono dovuti a L. Pauling e basati sulle dimensioni di due ioni standard, lo ione sodio (95 pm) e lo ione fluoruro (136 pm). I *raggi dei cationi* sono notevolmente minori di quelli degli atomi da cui derivano, per l'allontanamento di elettroni periferici e per l'aumentata attrazione elettrostatica del nucleo sugli elettroni rimasti. Per gli stessi motivi, i *raggi degli anioni* sono notevolmente maggiori di quelli degli atomi da cui derivano.

Tab. 16/6. Raggi atomici e raggi ionici

di alcuni metalli e cationi (pm).

|    | r.a | r.i |    | r.a | r.i. |
|----|-----|-----|----|-----|------|
| Li | 152 | 60  | Be | 112 | 31   |
| Na | 186 | 95  | Mg | 160 | 65   |
| K  | 231 | 133 | Ca | 197 | 99   |

## 16.9. Solidi metallici

**D.** Il legame esistente tra gli atomi di un vero metallo (1° e 2° gruppo) e di un metallo di transizione (gruppi 3d ÷ 12 d) è totalmente diverso dai legami covalente e ionico. Per le basse energie di ionizzazione, gli atomi metallici tendono a perdere gli elettroni di valenza diventando cationi. Gli elettroni ceduti non appartengono più ad ogni singolo atomo ma sono delocalizzati; un cristallo metallico può essere considerato come una enorme molecola in cui i cationi sono immersi in una *nuvola elettronica comune a tutta la massa del cristallo*, il *legame metallico*, forte. Nei veri metalli gli elettroni periferici *s* si distribuiscono in bande di energia *s* e *p* sovrapposte; nei metalli di transizione sono coinvolti anche elettroni *d* e *f*. Per questi motivi i metalli possiedono proprietà caratteristiche che li distinguono dai solidi atomici, covalenti e ionici: *caratteristica lucentezza*; *elettroconduttività* e *termoconduttività*; *effetti fotoelettrico* e *termoionico* (facilità di emettere elettroni dalla loro superficie per azione di radiazioni o del calore); *malleabilità* e *duttilità* (attitudine ad essere ridotti in lamine o in fili, per la possibilità di scorrimento dei cationi del reticolo cristallino senza che avvenga la rottura, come si verifica nei cristalli ionici).

\* *Malleabilità* in ordine decrescente di alcuni metalli:

Au Ag Al Cu Sn Pt Pb Zn Fe.

\* *Duttilità* in ordine decrescente di alcuni metalli:

Ag Pt Fe Cu Au Al Zn Sn Pb.

## 16.10. Cristalli

**D.** Il grado di di simmetria di un cristallo è l'insieme degli elementi di simmetria: *piano, asse e centro* di simmetria.

\* Il *piano di simmetria (P)* è il piano che taglia il cristallo in due parti, tali che l'una risulti l'immagine speculare dell'altra.

\* *L'asse di simmetria (A)* è una retta che, ruotando il cristallo attorno ad essa per  $360^\circ$ , esso torna ad occupare tutti punti dello spazio prima della rotazione almeno due volte (asse binario o *digiro*, due «ricoprimenti», rotazione di  $180^\circ$ ), almeno tre volte (asse ternario o *trigiro*, tre «ricoprimenti», rotazione di  $120^\circ$ ), almeno sei volte (asse senario o *esagiro*, sei «ricoprimenti», rotazione di  $60^\circ$ ).

\* Il *centro di simmetria (C)* è un punto interno del cristallo equidistante tra due spigoli (o due vertici, o due facce) opposti e paralleli.

\* Gli *assi cristallografici x, y, z* sono tre spigoli reali (o possibili) di un cristallo che non giacciono sullo stesso piano; per convenzione, si scelgono paralleli o perpendicolari agli assi e ai piani di simmetria.

\* I *parametri* di un cristallo sono i segmenti *a, b, c* intercettati da una faccia di un cristallo su uno, due, tre assi cristallografici; un parametro è quindi la distanza tra l'origine di un asse e il punto in cui la faccia incontra l'asse.

Il mineralogista francese Auguste Bravais (1811-1863) ha classificato i cristalli in 230 forme cristalline, raggruppate in 32 *classi*, 7 *sistemi*, 3 *gruppi*.

Tab. 16/7. Classificazione dei cristalli secondo Bravais.

| gruppo                                 | sistema                         | simmetria fondamentale   | angoli   | forma fondamentale             | classi |
|--|---------------------------------|--------------------------|--|--------------------------------|--------|
| <b>monometrico</b><br>$a = b = c$      | <i>cubico</i>                   | 4 assi ternari           | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$                       | cubo                           | 5      |
| <b>dimetrico</b><br>$a = b \neq c$     | <i>tetragonale o quadratico</i> | 1 asse quaternario       | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$                       | prisma a base quadrata         | 7      |
|  | <i>esagonale</i>                | 1 asse senario           | $\alpha = \beta = 90^\circ$<br>$\gamma = 120^\circ$        | prisma a base esagonale.       | 5      |
|  | <i>trigonale o romboedrico</i>  | 1 asse ternario          | $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ$ ,<br>$\neq 90^\circ$ | romboedro                      | 7      |
| <b>trimetrico</b><br>$a \neq b \neq c$ | <i>ortorombico o rombico</i>    | 3 assi binari ortogonali | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$                       | prisma con base a losanga      | 3      |
|  | <i>monoclino</i>                | 1 asse binario           | $\alpha = \gamma = 90^\circ$<br>$\beta \neq 90^\circ$      | prisma obliquo a base rettang. | 3      |
|  | <i>triclino</i>                 | nessun asse,             | $\alpha \neq \beta \neq \gamma$                            | parallelepipedo                | 2      |

|  |  |              |  |           |  |
|--|--|--------------|--|-----------|--|
|  |  | nessun piano |  | qualunque |  |
|--|--|--------------|--|-----------|--|

**R.** Minerale e roccia sono sinonimi?

**D.** I minerali sono solidi cristallini che si trovano in natura soli o facenti parte di rocce, aggregati di più minerali. Così ad esempio, il granito è una roccia costituita da vari minerali tra cui ortoclasio (alluminio e potassio silicato,  $\text{AlKSi}_3\text{O}_8$ ), quarzo (diossido di silicio,  $\text{SiO}_2$ ) e miche (silicati di alluminio, potassio ed altri elementi). Un caso particolare è presentato dalle rocce calcaree, costituite da un unico minerale, il calcio carbonato  $\text{CaCO}_3$ .

*Esempi.* Sono minerali le più note gemme. Il *diamante* è carbonio cristallizzato nel sistema monometrico. Lo *smeraldo* e l'*acquamarina* sono varietà di berillo, un silicato di alluminio e berillio,  $\text{Al}_2\text{Be}_3(\text{SiO}_3)_6$ , colorate in verde e blu-verde per la presenza di cromo. Il *topazio* è un silicato di alluminio,  $\text{Al}_2(\text{F,OH})\text{SiO}_4$ . Le *turchesi*, azzurre, sono fosfoalluminati di rame. I *granati* sono rossi e verdi; il granato almandino è alluminio e ferro silicato,  $\text{Al}_2\text{Fe}_3(\text{SiO}_4)_3$ ; il granato piropo, alluminio e magnesio silicato,  $\text{Al}_2\text{Mg}_3(\text{SiO}_4)_3$ . Il *rubino*, lo *zaffiro*, lo *smeraldo orientale* e il *topazio orientale* sono varietà di corindone (ossido di alluminio), colorate per la presenza di tracce di altri metalli. Lo *zirconio* è un silicato di zirconio incolore,  $(\text{Zr,Hf})\text{SiO}_4$ .

**R.** Che cosa è la sabbia normale?

**D.** Nelle prove tecnologiche sui materiali da costruzione si usa, come riferimento, una malta preparata mescolando 1 parte di legante, 3 parti di sabbia standard e 0,5 parti di acqua. Come standard, in Italia, si usa una sabbia silicea proveniente dal lago di Massaciuccoli, nel territorio di Torre del Lago Puccini (LU), chiamata sabbia normale.

**R.** Terrecotte, faenze, maioliche e terraglie sono sinonimi?

**D.** No, pur essendo tutte ceramiche a pasta porosa, ottenute per cottura di impasti di argilla, sabbia e acqua. Le *terrecotte*, ottenute da argille impure per ossido di ferro, sono di color rosso-mattone o giallo-rosso. Le *faenze* sono terrecotte ricoperte con uno smalto vetroso trasparente. Le *maioliche* sono terrecotte ricoperte con smalti bianchi o colorati. Le *terraglie* sono terrecotte bianche smaltate.

### 16.11. Solidi amorfi

**D.** I solidi *amorfi*, o *vetrosi*, sono *falsi solidi*; possiedono forma e volume propri ma le loro particelle non sono ordinate come nei cristalli. Si considerano come liquidi ad altissima viscosità. Infatti, riscaldati, non fondono ad una determinata temperatura bensì rammolliscono progressivamente diventando sempre meno viscosi, come avviene per i liquidi. Tipici esempi di solidi amorfi sono i vetri.

**R.** Il display del mio orologio è dichiarato «a cristalli liquidi». Il termine mi sembra un ossimoro.

**D.** I *cristalli liquidi* sono sostanze costituite da lunghe molecole in grado di ruotare intorno al proprio asse e di scorrere le une sulle altre, come quelle dei liquidi. Tuttavia, le molecole si mantengono parallele tra loro rendendo la sostanza anisotropa come un solido cristallino. Nei cristalli *nematici* le molecole sono orientate in una direzione; nei cristalli *smettici* si uniscono in fasci paralleli. In un campo elettrico le particelle dei cristalli liquidi possono orientarsi parallelamente o ortogonalmente al campo e ciò porta a variazioni della trasparenza o del colore. La proprietà è utilizzata nei display di strumenti quali orologi, televisori, calcolatrici, computer, termometri, ecc.

### 16.12. Adsorbimento

**D.** Si parla di *assorbimento* quando un gas si discioglie in un liquido. Altra cosa è l'*adsorbimento*. La superficie dei solidi e dei liquidi tende ad attrarre e trattenere particelle di specie diversa, stabilendo con esse legami di van der Waals (*adsorbimento*, in cui si sviluppa meno di 1 kJ/mol) o veri e propri legami chimici (*chemiadsorbimento*, in cui si sviluppano da 2,5 a 36 kJ/mol). Poiché l'adsorbimento è fenomeno superficiale, hanno forte potere adsorbente i solidi porosi in granuli e in polvere. Le sostanze adsorbite prendono il nome di *adsorbati*.



*Esempio.* I tessuti di lana e cotone adsorbono gas e vapori, come dimostra lo sgradevole odore conservato per lungo tempo degli abiti quando si esce da una cucina.

■ Il carbone di legna in polvere è un modesto adsorbente. Forti adsorbenti sono i *carboni attivi*, ottenuti per carbonizzazione, con particolari processi che permettono di ottenere un materiale altamente poroso, di residui animali o vegetali. I carboni attivi adsorbono gas e i vapori tossici e sono usati nelle maschere antigas; adsorbono anche sostanze disciolte o disperse in un liquido per cui si usano come decoloranti nell'industria saccarifera, enologica e altre.

I *setacci molecolari* sono zeoliti (silicoalluminati alcalino-terrosi) i cui cristalli presentano cavità di dimensioni molecolari; sono adsorbenti selettivi di molecole polari o polarizzabili, come ad esempio l'acqua.

Il *silicagel*, silice idrata granulare, è un adsorbente usato soprattutto come disidratante.

Per avere un'idea del potere adsorbente, provi a calcolare la superficie totale dei cubetti, aventi il lato di  $1\ \mu\text{m}$ , che si otterrebbero dividendo un cubo di un adsorbente avente il lato di  $1\ \text{cm}$ .

**R.** Il volume del cubo è  $(10^{-2}\ \text{m})^3 = 10^{-6}\ \text{m}^3$ ; la superficie del cubo è  $6(10^{-2}\ \text{m})^2 = 6 \cdot 10^{-4}\ \text{m}^2$ . Il volume di un cubetto è  $(10^{-6}\ \text{m})^3 = 10^{-18}\ \text{m}^3$  mentre la superficie di un cubetto è  $6(10^{-6}\ \text{m})^2 = 6 \cdot 10^{-12}\ \text{m}^2$ . Essendo  $10^{-6}\ \text{m}^3 / 10^{-18}\ \text{m}^3 = 10^{12}$  il numero dei cubetti la superficie totale è  $10^{12}(6 \cdot 10^{-12}\ \text{m}^2) = 6\ \text{m}^2$ . Un valore enorme!

**D.** E se il cubo venisse suddiviso in cubetti aventi il lato di  $0,1\ \mu\text{m}$  e rispettivamente  $0,01\ \mu\text{m}$  e  $0,001\ \mu\text{m}$  la superficie diverrebbe...

**R.** ... rispettivamente  $60\ \text{m}^2$ ,  $600\ \text{m}^2$  e  $6000\ \text{m}^2$ !