

Legame ionico nei solidi.

Un puro legame ionico nei solido praticamente non esiste, anche in NaCl o CaO i legami hanno un certo carattere covalente che ovviamente diventa molto più importante man mano che aumentano gli stati di ossidazione. Tuttavia, prima di discutere la natura del legame ionico ed i modelli di strutture che possono essere derivati da queste considerazioni, è importante stabilire-definire le dimensioni degli ioni in un solido.

Raggi atomici e ionici

Mentre la definizione e quindi la misura del raggio atomico in un solido è lineare, nel senso che basta misurare la distanza tra due atomi nel reticolo cristallino e dividere per due (assumendo e verificando che si tratti di una struttura compatta), nel caso di solidi ionici (vide infra) la situazione è complessa perché è necessario ripartire la distanza misurata tra due ioni non conoscendone le dimensioni. Per risolvere questo problema Pauling ha suggerito che si possa considerare una carica effettiva del nucleo per ciascun ione, tenendo presente i fattori di schermatura da parte degli elettroni interni, la quale quindi definisce il rapporto relativo dei raggi. L'idea alla base è che meno sono gli atomi-ioni schermati e più grande è il raggio atomico-ionico. In tal modo la distanza di 231 pm osservata per il legame Na-F può essere ripartita osservando che si può calcolare una carica effettiva dei nuclei di 6.85 e 4.65¹ rispettivamente per Na⁺ e F⁻ considerando una proporzione inversa. Di conseguenza si considera

$$\frac{\text{RaggioFluoruro}}{\text{RaggioIoneSodio}} = \frac{6.85}{4.85} = 1.41 \quad \text{ed essendo che } R_{F^-} + R_{Na^+} = 231 \text{ pm} \text{ si può calcolare i due raggi}$$

ionici come : $R_{F^-} = 135 \text{ pm}$ e $R_{Na^+} = 96 \text{ pm}$.

Come dimostrato successivamente, utilizzando le mappe di densità elettronica ottenuti per i vari solidi ionici, i valori di Pauling o di Golschmidt non stimano in modo corretto quello che si ritiene oggi il valore attendibile del raggio ionico nei vari solidi, che sono stati ottenuti da misure di raggi X di densità elettronica nel solido utilizzate da Shannon e Previtte negli anni 70. Un esempio della mappa di densità elettronica è riportato in Figura 1.

¹ Un calcolo approssimativo della carica nucleare può essere fatto secondo il seguente procedimento:

$Z_{eff} = Z - Z_{schermo}$ dove $Z_{schermo}$ si calcola come segue. Consideriamo un elettrone di valenza e calcoliamo la $Z_{schermo}$ sommando il contributo di tutti gli altri elettroni moltiplicati per il coefficiente 1, 0.85 e 0.35, a seconda che il numero quantico principale dell'elettrone considerato sia n-2, n-1 oppure dello stesso livello (di valenza) dell'elettrone considerato. Es: inoe $Na^+ : 1s^2 2s^2 2p^6$: considero l'elettrone del livello 2p: per il quale calcolo (2 elettroni a n-1 e 7 elettroni allo stesso n): $Z_{schermo} = 2 \times 0.85 + 7 \times 0.35 = 4.15$. Pertanto

$Z_{eff} = Z - Z_{schermo} = 10 - 4.15 = 6.85$.

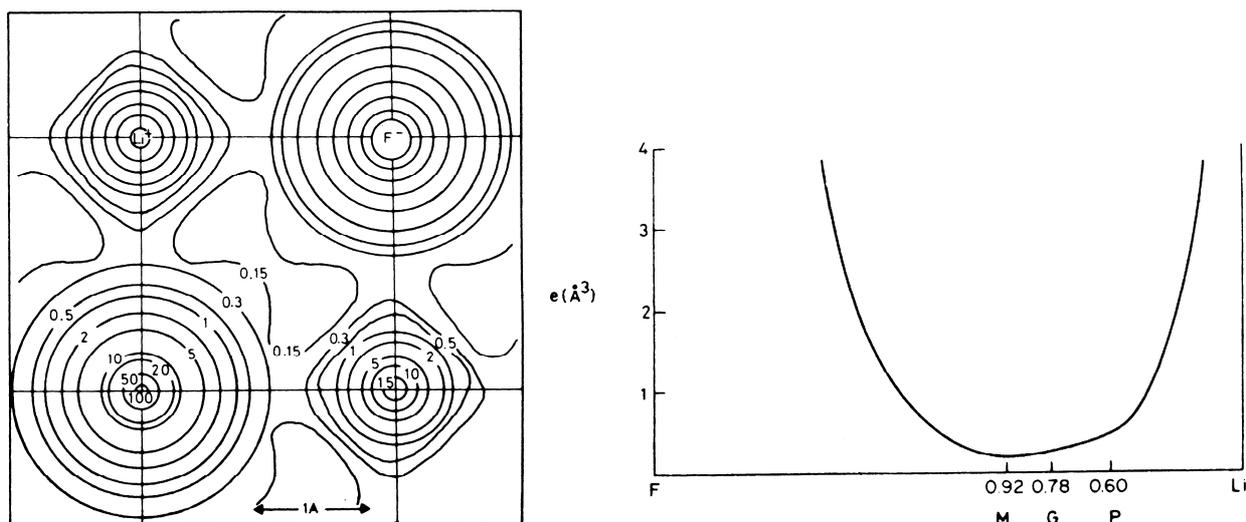


Figura 1. Mappa di densità elettronica nel piano (100) di LiF: (a) mappa di livelli, (b) densità in funzione della distanza Li-F.

Le conclusioni che si possono trarre da mappe di questo tipo sono:

- Gli ioni sono sostanzialmente sferici
- Gli ioni possono essere considerati come un sistema con un nucleo centrale dove è localizzata la maggior parte della densità elettronica mentre la sfera esterna di influenza che contiene poca densità elettronica.
- Non è ovvio il modo in cui assegnare i raggi ionici anche per ioni che vengono considerati essere a contatto, in quanto la distinzione dove finisce uno ione ed incomincia un altro è non chiara.

Questo significa che utilizzare modelli in cui gli ioni sono considerati come sfere rigide a contatto è in realtà una forte semplificazione del problema. Sulla base delle considerazioni esposte e sulla considerazione di distanze atomiche di centinaia di solidi ionici, Shannon e Prewitt hanno assegnato allo ione O^- un raggio ionico di 1.26 Å, che risulta abbastanza consistente con le mappe di densità elettroniche. Il punto importante delle compilazioni dei raggi ionici è il fatto che sono additivi e auto-consistenti. In altre parole se assumiamo il raggio ionico di $O^- = 1.26 \text{ \AA}$, questo valore lo riscontriamo in tutti gli ossidi. Come vedremo in alcuni esempi trattati successivamente, il successo dei raggi ionici di Shannon e Prewitt è dovuto soprattutto al fatto che essi permettono di prevedere con una buona approssimazione i parametri di cella di alcune strutture semplici.

Inoltre, rispetto ai raggi ionici proposti da altri autori i raggi ionici di Shannon e Prewitt tengono conto anche della coordinazione dello ione nel solido, che come è mostrato in Figura 2 influenzano notevolmente la dimensione del catione.

Si può osservare alcuni trend nella tabella periodica:

- Nei blocchi s e p il raggio ionico aumenta scendendo nel gruppo;
- In una serie isoelettronica i raggi ionici diminuiscono all'aumentare della carica dello ione (Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+});
- Per gli elementi a più stati di ossidazione, il raggio ionico diminuisce all'aumentare dello stato di ossidazione;
- In un elemento che può assumere diversi numeri di coordinazione, la dimensione dello ione aumenta con il numero di coordinazione.
- Si osserva la contrazione dei lantanidi dovuta all'inefficienza dello shielding della carica nucleare. Tale andamento si trova anche in qualche altra serie di metalli di transizione. per questa ragione Ca^{2+} (1.14 Å) è più grande dello Zn^{2+} (0.89 Å).

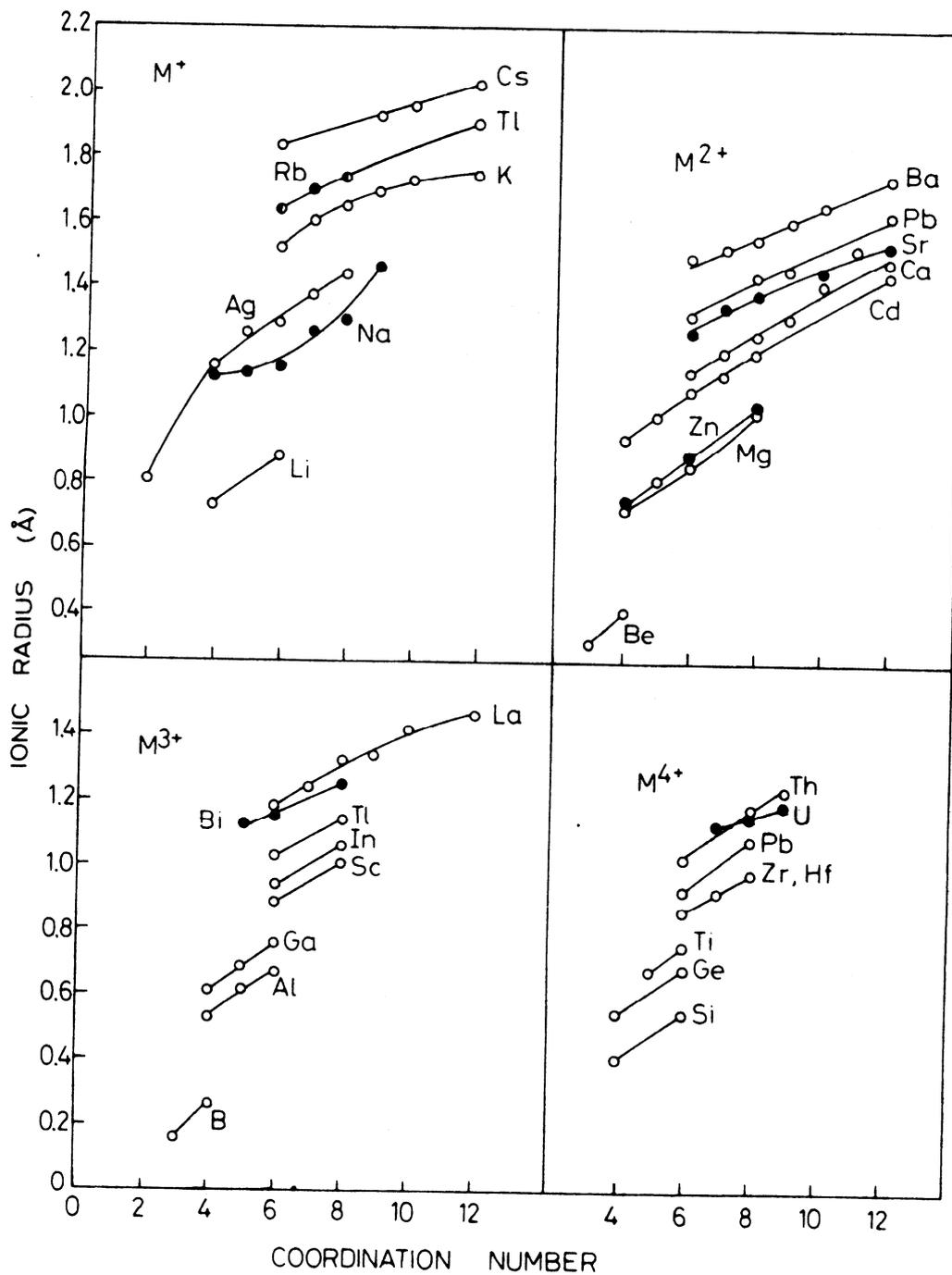


Figura 2. Raggi ionici in funzione del numero di coordinazione per alcuni tipi di cationi (Shannon e Prewitt, Acta Cryst. B25 (1969) 725 ; B26 (1970) 1046).

Shannon-Prewitt ionic radii in Ångstrom units (Å) of cations.* [Ref. 2.]

Charge on cation is the same as the group number except as noted in actinides.

C.N.	1A	2A	3B	4B	5B	6B	7B	1B	2B	3A	4A	5A	6A	7A	
3	Li	Be								B	C	N			
4	0.73	0.41								0.15	0.06	0.044			
6	0.90	0.59								0.25	0.29	—			
										0.41	0.30	0.27			
4	Na	Mg								Al	Si	P	S	Cl	
6	1.13	0.71								0.53	0.40	0.31	0.26	0.22	
8	1.32	1.03								0.675	0.540	0.52	0.43	0.41	
										—	—	—	—	—	
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	
6	1.51	—	—	0.56	0.495	0.40	0.39	0.74	0.74	0.61	0.530	0.475	0.42	0.39	
8	1.65	1.26	1.010	0.88	—	—	—	0.91	0.880	0.760	0.670	0.60	0.56	0.53	
								—	1.040	—	—	—	—	—	
2	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	
4	—	—	—	0.73	0.62	0.55	0.51	0.81	—	—	—	—	—	—	
								1.14	0.92	0.76	0.69	—	0.57	0.56	
6	1.66	1.32	1.040	0.86	0.78	0.73	0.70	1.16	1.09	0.940	0.830	0.74	0.70	0.67	
8	1.75	1.40	1.159	0.98	0.88	—	—	1.29	1.24	1.06	0.95	—	—	—	
								1.42	—	—	—	—	—	—	
4	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	
6	—	—	—	0.72	—	0.56	0.52	—	1.10	0.89	—	—	—	—	
8	1.81	1.49	1.172	0.85	0.78	0.74	0.67	1.51	1.16	1.025	0.79	0.90	0.81	0.76	
								—	1.28	1.12	0.915	—	—	—	
								—	—	—	—	—	—	—	
6	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
7	1.172	1.15	1.13	1.123	1.11	1.098	1.087	1.078	1.063	1.052	1.041	1.030	1.020	1.008	1.001
8	1.24	1.21	—	—	—	1.16	1.15	1.14	1.12	1.11	—	1.085	—	1.065	—
	1.300	1.283	1.266	1.249	1.233	1.219	1.209	1.193	1.180	1.167	1.155	1.144	1.134	1.125	1.117
6	Ac ^{III}	Th ^{IV}	Pa ^V	U ^{VI}	Np ^{IV}	Pu ^{IV}	Am ^{IV}	Cm ^{IV}	Bk ^{IV}	Cf ^{IV}				No ^{II}	
8	1.26	1.08	0.92	0.87	1.01	1.00	0.99	0.99	0.97	0.961				1.24	
	—	1.19	1.05	1.00	1.12	1.10	1.09	1.09	1.07	1.06					

*Values from R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, **A32**:751 (1976). The reference includes other oxidation states and coordination numbers.

Shannon-Prewitt ionic radii in Ångstrom units (Å) of cations with variable oxidation states.* [Ref. 2.]

C.N. = 6 unless otherwise noted

Oxidation number														
2	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	
	1.00	0.93	0.94	0.970	0.77(4)	0.72(4)	0.69(4)	0.71(4)	0.74(4)					
			0.87 ^{LS}	0.81 ^{LS}	0.92	0.88.5	0.63(4) ^{Sq}	0.71(4) ^{Sq}	0.88					
3					0.75 ^{LS}	0.79 ^{LS}	0.83	0.87						
	0.810	0.780	0.755	0.785	0.785	0.75	0.74	0.68 ^{LS}		0.76		0.72		
4	0.745	0.72	0.69	0.67	0.725	0.67	0.62 ^{LS}				0.67		0.64	
2	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	
	—	—	—	—	—	—	0.78(4) ^{Sq}	0.93(4) ^{Sq}	1.09	—	1.22 ⁺⁽⁸⁾	—	—	
	—	0.86	0.83	—	0.82	0.805	0.90	0.81(4) ^{Sq}	—	0.94	—	0.94(5)	—	
3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
4	0.86	0.82	0.79	0.785	0.76	0.74	0.755	—	—	—	0.83	—	1.11	
1	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	
	—	—	—	—	—	—	—	1.51	1.33	1.64	—	—	—	
	—	—	—	—	—	—	—	—	1.11(3)	—	—	—	—	
2	—	—	—	—	—	—	0.74(4) ^{Sq}	—	1.16	—	1.33	—	—	
3	—	0.86	—	—	—	0.82	—	0.82(4) ^{Sq}	—	1.025	—	1.17	—	
4	0.85	0.82	0.80	0.77	0.770	0.765	0.765	—	—	—	0.915	—	1.08	
	Ce ^{IV}	Pr ^{IV}	Sm ^{II}	Eu ^{II}	Tb ^{IV}	Tm ^{II}	Yb ^{II}							
	1.01	0.99	1.41(8)	1.31	0.90	1.17	1.16							
	Pa ^{IV}	U ^{IV}	Np ^{VI}	Pu ^{VI}	Am ^{III}	Cm ^{III}	Bk ^{III}	Cf ^{III}						
	1.04	1.03	0.86	0.85	1.115	1.11	1.10	1.09						

*Values from R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, **A32**:751 (1976). Low-spin values (LS) and values for square planar (Sq) coordination are designated by superscripts.

†Value for C.N. 8 from R. D. Shannon and C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr.*, **B25**:925 (1969). The value is probably doubtful, since it was not included in the revised tabulation (footnote a).

Shannon-Prewitt ionic radii in Ångstrom units (Å) for common anions.* [Ref. 2.]

C.N. = 6 unless otherwise noted

	OH ⁻	H ⁻
	1.23	1.53 [†]
N ³⁻	O ²⁻	F ⁻
1.32	1.26	1.19
(C.N. 4)	S ²⁻	Cl ⁻
	1.70	1.67
	Se ²⁻	Br
	1.84	1.82
	Te ²⁻	I ⁻
	2.07	2.06

*R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, **A32**:751 (1976).

†D. F. C. Morris and G. L. Reed, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**:1715 (1965).

Strutture ioniche – principi generali

Molte delle strutture di solidi ionici possono essere descritte con modelli semplici considerando gli ioni come delle sfere. I principi generali da considerare sono:

- a) Ioni sono considerati come delle sfere cariche, elastiche e polarizzabili;

- b) Le strutture ioniche sono mantenute insieme da forze di attrazione elettrostatica e gli ioni sono disposti in modo che gli anioni sono circondati da cationi – quali primi vicini- e viceversa;
- c) Per massimizzare l'attrazione elettrostatica lo ione “centrale” deve possedere il massimo numero di coordinazione compatibile con una disposizione in cui gli ioni siano a contatto – la situazione in cui gli ioni di carica opposta non siano a contatto è energeticamente sfavorita;
- d) I secondi vicini sono di carica uguale allo ione centrale, i.e., cationi – cationi oppure anioni – anioni. Pertanto essi si disporranno nello spazio più distanti possibile. Questo porta a strutture con alta simmetria e con un volume massimizzato;
- e) Prevale il principio dell'eletto-neutralità locale: la valenza dello ione centrale è pari e di segno opposto di quelli che lo circondano come primi vicini.

Il punto a) è già stato considerato osservando la distribuzione della carica nei solidi, mentre i punti b) e c) permettono di considerare il solido come una matrice di cariche positive e negativa attratte da una forza di tipo Coloumbiana:

$$F = \frac{(Z_+e)(Z_-e)}{r^2}$$

Il punto (d) è apparentemente inaspettato in quanto uno si aspetta una struttura ionica come un arrangiamento di ioni più compatto possibile. In realtà non vi è nessuna contrapposizione in quanto la prima forza eletronattrattiva nel cristallo è quella con lo ione più vicino di segno opposto, che ovviamente tende a stare alla minima distanza rispetto allo ione centrale. Per quanto riguarda i secondi vicini, sono di segno uguale e quindi generano forze repulsive. Pertanto questi ioni, rispetto allo ione centrale, tendono a disporsi alla massima distanza portando, in genere, a simmetrie elevate con volumi massimizzati.

Per quanto riguarda il punto e), si tratta della cosiddetta regole elettrostatica di Pauling. Questa stabilisce che la carica di uno ione deve essere bilanciata da quella dei primi vicini. L'importanza di questa regola si comprende qualora si consideri che cationi (anioni) possono essere condivisi da altri cationi . per un catione M^{+m} e anione X^{x-} la regola della forza elettrostatica del legame (eletrostatic bond strenth – ebs) è:

$$ebs = \frac{m}{n}$$

Pertanto per ogni anione, la somma di *ebs* degli cationi vicini deve essere pari alla carica anionica:

$$\sum \frac{m}{n} = x \text{ dove } n \text{ è numero delle posizioni con cui il catione interagisce (numero di coordinazione),}$$

m la carica dello ione e *x* la carica (*ebs*) del contraione che stiamo considerando (cambiata di segno).

Esempio: lo spinello $MgAl_2O_4$ contiene Al^{3+} in posizione ottaedrica e Mg^{2+} in posizione tetraedrica; ogni ossigeno è circondato tetraedricamente da tre ioni Al^{3+} e uno Mg^{2+} . Pertanto vale:

$$Mg^{2+} : ebs = \frac{2}{4} = \frac{1}{2} \text{ mentre per } Al^{3+} \text{ vale } ebs = \frac{3}{6} = \frac{1}{2}. \text{ Il principio di elettroneutralità quindi}$$

stabilisce: $\sum ebs(3Al^{3+} + 1Mg^{2+}) = 2$ che è pari e di segno opposto a O^{2-} .

Un altro esempio è quello di silicati : Silicio forma ossidi composti il cui sono legati tetraedri di unità SiO_4 .

Per il Si^{4+} vale $ebs = \frac{4}{4} = 1$. Pertanto, se un ossigeno è legato a ponte tra due tetraedri SiO_4 , la

regole di Pauling è soddisfatta: $\sum ebs(Si^{4+}) = 2 \times ebs(Si^{4+}) = 2$ cosa che non avviene se cerchiamo di unire tre tetraedri dove si ottiene $ebs(Si^{4+}) = 3 \times 1 = 3 \neq 2$. L'importanza della regola di Pauling è dovuta al fatto che stabilisce un criterio in cui i poliedri, che possono essere considerati dei

“building block” di un solido, possono unirsi. È chiaro che ci sono anche altre considerazioni, di tipo geometrico, nel senso che un ottaedro ha solo sei vertici da condividere.

La *ebs* e i numeri di coordinazione di alcuni cationi comuni sono riportati in Tabella 1.

Considerando tali valori è possibile prevedere se il modo in cui i poliedri di ossigeno si uniscono sia permesso oppure no.

Tabella 1. La forza di legame elettrostatica (*ebs*) e numeri di coordinazione di alcuni ioni comuni

<i>Electrostatic bond strengths of some cations</i>		
Cation	Coordination number(s)	<i>ebs</i>
Li ⁺	4, 6	$\frac{1}{4}, \frac{1}{6}$
Na ⁺	6, 8	$\frac{1}{6}, \frac{1}{8}$
Be ²⁺	3, 4	$\frac{2}{3}, \frac{1}{2}$
Mg ²⁺	4, 6	$\frac{1}{2}, \frac{1}{3}$
Ca ²⁺	8	$\frac{1}{4}$
Zn ²⁺	4	$\frac{1}{2}$
Al ³⁺	4, 6	$\frac{3}{4}, \frac{1}{2}$
Cr ³⁺	6	$\frac{1}{2}$
Si ⁴⁺	4	1
Ge ⁴⁺	4, 6	$1, \frac{2}{3}$
Ti ⁴⁺	6	$\frac{2}{3}$
Th ⁴⁺	8	$\frac{1}{2}$

Tabella 2. Combinazioni permesse e non permesse per alcuni poliedri di ossidi condivisi attraverso ossigeno

Allowed and unallowed combinations of corner-sharing oxide polyhedra

Allowed	Example	Unallowed
2SiO ₄ tet.	Silica	> 2SiO ₄ tet.
1MgO ₄ tet. + 3AlO ₆ oct.	Spinel	3AlO ₄ tet.
1SiO ₄ tet. + 3MgO ₆ oct.	Olivine	1SiO ₄ tet. + 2AlO ₄ tet.
8LiO ₄ tet.	Li ₂ O	4TiO ₆ oct.
2TiO ₆ oct. + 4CaO ₁₂ dod.	Perovskite	
3TiO ₆ oct.	Rutile	

Vediamo quindi un altro esempio (della Tabella 2): olivina: la domanda è un ossigeno può esistere a ponte di 1 unità SiO₄ e 3 unità MgO₆? La risposta è sì in quanto $ebs(Si^{4+}) = \frac{4}{4} = 1$ e

$ebs(Mg^{2+}) = \frac{2}{6} = \frac{1}{3}$. Pertanto ebs totale è pari a $ebs(Si^{4+}) + 3 \times ebs(Mg^{2+}) = 1 + 3 \times \frac{1}{3} = 2$ ovvero

alla carica dello ione O²⁻. Similmente si possono discriminare negli altri esempi le combinazioni permesse e quelle no.

In che modo si possono nel solido ionico disporre i cationi e gli anioni?

Prima di discutere questo aspetto richiamiamo alcuni concetti di base sul modello di impiccamento degli atomi

Solidi cristallini.

Abbiamo detto che i solidi cristallini sono caratterizzati da una distribuzione regolare delle particelle nello spazio.

Il modo in cui le particelle costituenti il cristallo sono disposti nello spazio determina la struttura del cristallo. Poiché la distribuzione delle particelle è ordinata, ne consegue che le particelle sono disposte in un reticolo tridimensionale.

In un reticolo tridimensionale le direzioni e gli angoli da definire sono tre ciascuno ed essi sono rispettivamente :

a, b, c ed angoli : a (tra **b** e **c**), b (tra **a** e **c**) e g (tra **a** e **b**).

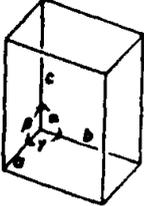
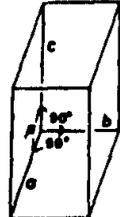
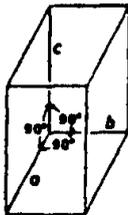
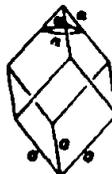
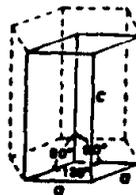
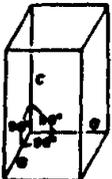
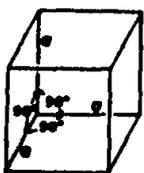
È da tenere presente che l'unità base ovvero cella elementare può essere scelta arbitrariamente cfr. lucido, ma si scelgono in genere in modo da generare una cella più semplice e conveniente, ovvero si cerca di scegliere una cella che ha volume minimo ed angoli più vicini a 90° .

La cella elementare viene inoltre scelta in modo che ciascun atomo o ione che si trovi nella cella sia circondato dal medesimo intorno. Altrimenti, l'unità considerata non è una cella elementare ovvero l'unità ripetitiva del reticolo cristallino.

In un reticolo cristallino ogni incrocio di piani cristallografici = nodo cristallografico (vedere definizione del nodo) ha un ugual intorno e di conseguenza la cella elementare si ripete in tutto il cristallo senza lasciare lacune, coincidendo volta a volta con ogni posizione atomica.

Pertanto essa deve avere una forma di un parallelepipedo. Si può dimostrare che le strutture cristalline possono essere raggruppati in sette diversi sistemi:

I sette sistemi cristallografici con relative celle elementari
 (≠ significa «non necessariamente uguale»)

Sistema	Cella	Costanti reticolari	Simmetria della cella
triclino		$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ $a \neq b \neq c$	$\bar{1}$
monoclino		$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$ $a \neq b \neq c$	$2/m$
rombico		$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a \neq b \neq c$	$m m m$
romboedrico		$\alpha = \beta = \gamma \neq 120^\circ \neq 90^\circ$ $a = b = c$	$\bar{3} m$
esagonale		$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ $a = b \neq c$	$6/m m m$
tetragonale		$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = b \neq c$	$4/m m m$
monometrico o cubico		$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = b = c$	$m \bar{3} m$

che si possono distinguere in gruppi monometrico, dimetrico e trimetrico a seconda che $a = b = c$, $a = b \neq c$, $a \neq b \neq c$.

Come visto precedentemente la scelta della cella può essere arbitraria (vedere lucido reticolo bidimensionale) anche se vi sono criteri empirici che ci guidano alla scelta appropriata della cella che ricordiamo è il volume minimo ed angoli più vicini a 90°. Inoltre si cerca di scegliere una cella che abbia le stesse proprietà di simmetria del cristallo macroscopico.

Tuttavia la condizione necessaria è che la cella deve essere scelta in modo che ciascun atomo della cella abbia lo stesso intorno in modo da poter descrivere per traslazione unitaria tutto il cristallo.

Nel 1848, A.Bravais dimostrò che vi sono in tutto 14 possibili distribuzioni spaziali dei atomi nei sette sistemi cristallografici che soddisfano questa condizione.

I tipi di reticoli di Bravais sono i seguenti:

1. primitivo o semplice (P)
2. a facce centrate (F)
3. a corpo centrato (I)
4. a base centrata (A,B,C a seconda della faccia centrata: A significa che la faccia opposta al piano bc è centrata).

Non tutti i tipi di reticoli sono permessi per i vari sistemi cristallografici, i reticoli permessi sono illustrati Figura 3:

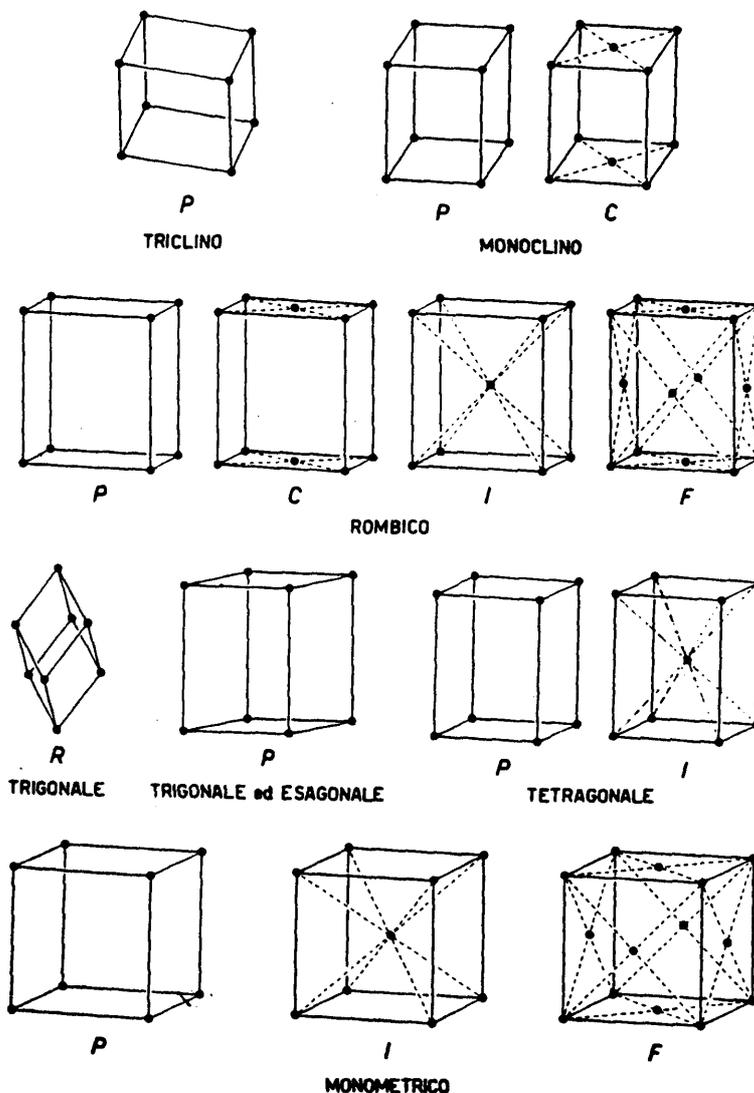


Figura 3. I 14 reticoli di Bravais

Impaccamenti Compatti (Strutture di tipo A)

La struttura di molti solidi costituiti da particelle della stessa dimensione può essere facilmente derivata dal modello di impaccamento degli atomi considerandoli come sfere rigide che sono poste a contatto. È evidente che facendo così assumiamo che ogni atomo abbia un proprio raggio che sarà a seconda del tipo di solido un raggio di van der Waals nei cristalli atomici e quelli molecolari, mentre nei cristalli ionici saranno raggi ionici, raggi covalenti in quelli covalenti ecc.

Se consideriamo delle sfere dello stesso raggio, l'impaccamento più compatto è quello esagonale che è generalmente preferito perché essendo gli atomi più vicini maggiori sono le forze attrattive, rispetto ad un impaccamento ad esempio di tipo cubico.

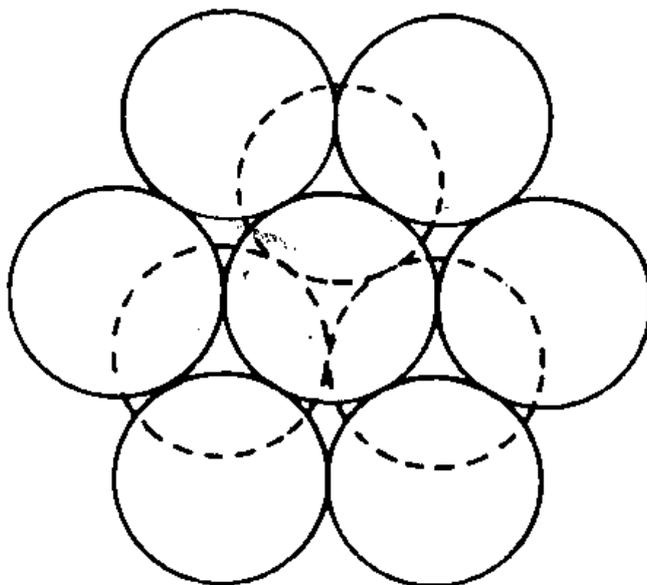


Figura 4. Impaccamento esagonale compatto di sfere di raggio uguale

Se noi sovrapponiamo un altro strato esagonale compatto alla sequenza dei piani riportata in Figura 4, possiamo osservare che il terzo può essere in corrispondenza del primo strato, oppure invertito creando sequenze di piani del tipo ABA (h.c.p. : hexagonal close packing = esagonale compatto Figura 5) oppure sequenze del tipo ABCABC... creando un cubico compatto (c.c.p.: cubic compact packing = cubico compatto, Figura 6)

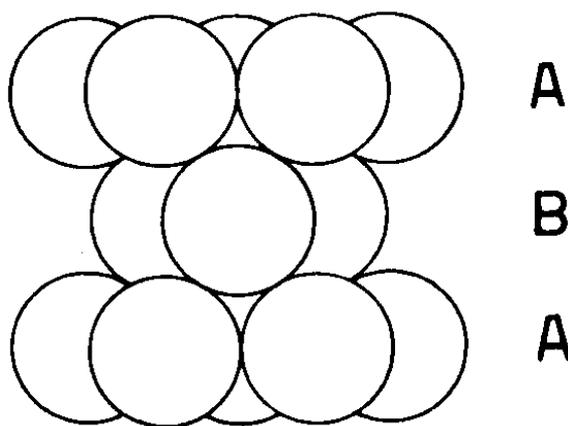


Figura 5. impaccamento esagonale compatto

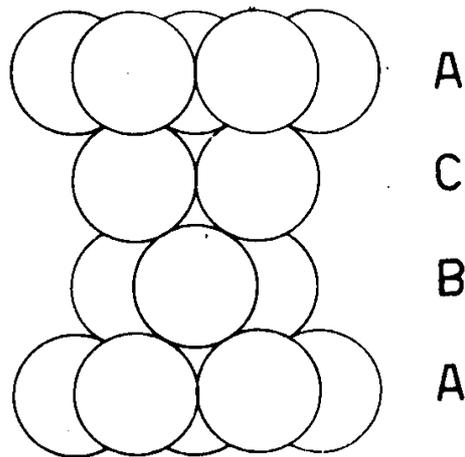


Figura 6. Impaccamento cubico compatto

Non è forse immediato rendersi conto come questi impaccamenti siano correlati con i reticoli di Bravais, tuttavia, il cubico compatto corrisponde ad un reticolo cubico a facce centrate mentre l'esagonale compatto corrisponde ad un reticolo esagonale primitivo come si può notare da

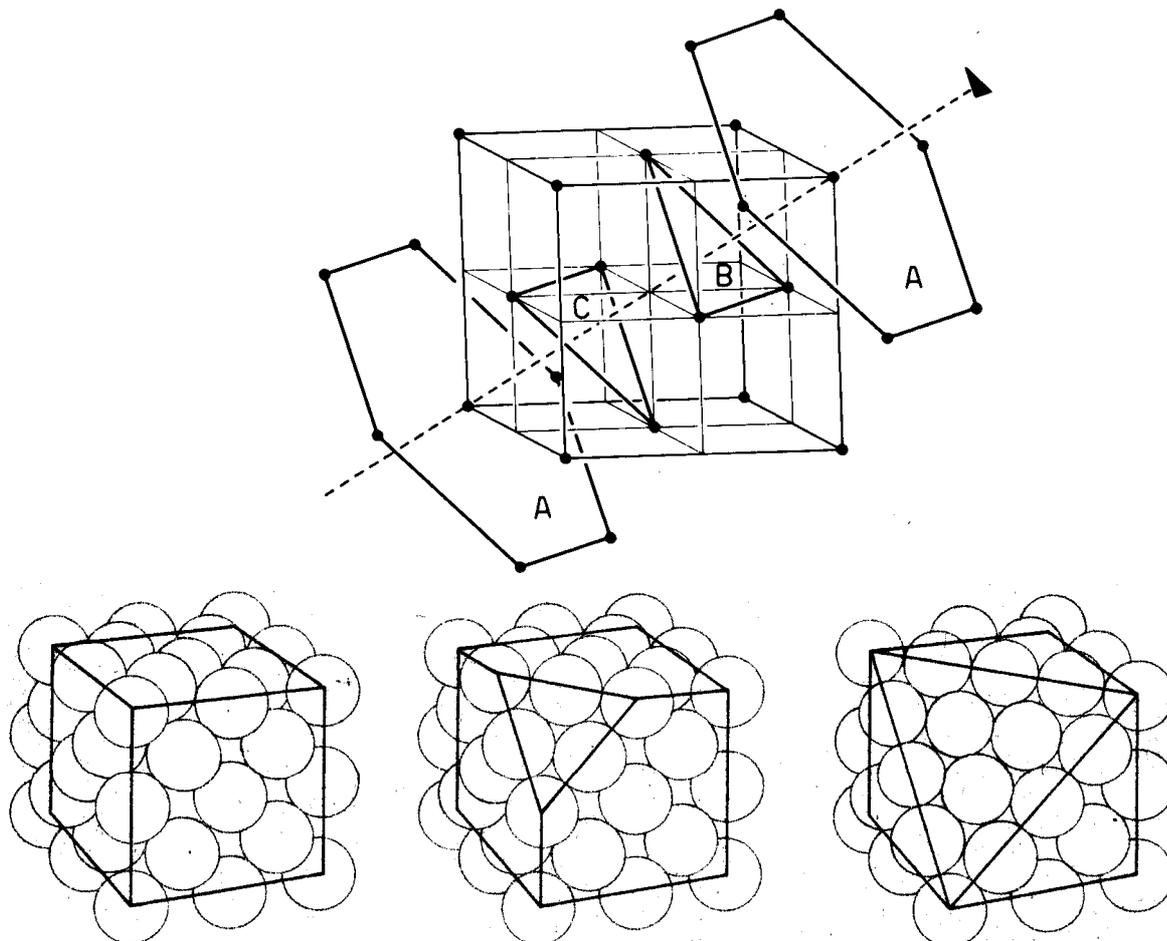


Figura 7. Relazione tra impaccamento esagonale compatto e la struttura cubica a facce centrate

Crystal structures of the elements

The data given are at room temperature for the most common form, or at the stated temperature in deg K.

H¹ 4K hcp 3.75 6.12																	He⁴ 2K hcp 3.57 5.83																												
Li 78K bcc 3.491	Be hcp 2.27 3.59											B rhomb. 4.05	C diamond 3.567	N 20K cubic 5.66 (N ₂)	O complex (O ₂)	F	Ne 4K fcc 4.46																												
Na 5K bcc 4.225	Mg hcp 3.21 5.21	← Crystal structure → ← a lattice parameter, in Å → ← c lattice parameter, in Å →																Al fcc 4.05	Si diamond 5.430	P complex	S complex	Cl complex (Cl ₂)	Ar 4K fcc 5.31																						
K 5K bcc 5.225	Ca fcc 5.58	Sc hcp 3.31 5.27	Ti hcp 2.95 4.68	V bcc 3.03	Cr bcc 2.88	Mn cubic complex	Fe bcc 2.87	Co hcp 2.51 4.07	Ni fcc 3.52	Cu fcc 3.61	Zn hcp 2.66 4.95	Ga complex	Ge diamond 5.658	As rhomb.	Se hex. chains	Br complex (Br ₂)	Kr 4K fcc 5.64																												
Rb 5K bcc 5.585	Sr fcc 6.08	Y hcp 3.65 5.73	Zr hcp 3.23 5.15	Nb bcc 3.30	Mo bcc 3.15	Tc hcp 2.74 4.40	Ru hcp 2.71 4.28	Rh fcc 3.80	Pd fcc 3.89	Ag fcc 4.09	Cd hcp 2.98 5.62	In tetr. 3.25 4.95	Sn (α) diamond 6.49	Sb rhomb.	Te hex. chains	I complex (I ₂)	Xe 4K fcc 6.13																												
Cs 5K bcc 6.045	Ba bcc 5.02	La hex. 3.77 ABAC	Hf hcp 3.19 5.05	Ta bcc 3.30	W bcc 3.16	Re hcp 2.76 4.46	Os hcp 2.74 4.32	Ir fcc 3.84	Pt fcc 3.92	Au fcc 4.08	Hg rhomb.	Tl hcp 3.46 5.52	Pb fcc 4.95	Bi rhomb.	Po sc 3.34	At —	Rn —																												
Fr —	Ra —	Ac fcc 5.31	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td>Ce fcc 5.16</td> <td>Pr hex. 3.67 ABAC</td> <td>Nd hex. 3.66</td> <td>Pm —</td> <td>Sm complex</td> <td>Eu bcc 4.58</td> <td>Gd hcp 3.63 5.78</td> <td>Tb hcp 3.60 5.70</td> <td>Dy hcp 3.59 5.65</td> <td>Ho hcp 3.58 5.62</td> <td>Er hcp 3.56 5.59</td> <td>Tm hcp 3.54 5.56</td> <td>Yb fcc 5.48</td> <td>Lu hcp 3.50 5.55</td> </tr> <tr> <td>Th fcc 5.08</td> <td>Pa tetr. 3.92 3.24</td> <td>U complex</td> <td>Np complex</td> <td>Pu complex</td> <td>Am hex. 3.64 ABAC</td> <td>Cm —</td> <td>Bk —</td> <td>Cf —</td> <td>Es —</td> <td>Fm —</td> <td>Md —</td> <td>No —</td> <td>Lr —</td> </tr> </table>															Ce fcc 5.16	Pr hex. 3.67 ABAC	Nd hex. 3.66	Pm —	Sm complex	Eu bcc 4.58	Gd hcp 3.63 5.78	Tb hcp 3.60 5.70	Dy hcp 3.59 5.65	Ho hcp 3.58 5.62	Er hcp 3.56 5.59	Tm hcp 3.54 5.56	Yb fcc 5.48	Lu hcp 3.50 5.55	Th fcc 5.08	Pa tetr. 3.92 3.24	U complex	Np complex	Pu complex	Am hex. 3.64 ABAC	Cm —	Bk —	Cf —	Es —	Fm —	Md —	No —	Lr —
Ce fcc 5.16	Pr hex. 3.67 ABAC	Nd hex. 3.66	Pm —	Sm complex	Eu bcc 4.58	Gd hcp 3.63 5.78	Tb hcp 3.60 5.70	Dy hcp 3.59 5.65	Ho hcp 3.58 5.62	Er hcp 3.56 5.59	Tm hcp 3.54 5.56	Yb fcc 5.48	Lu hcp 3.50 5.55																																
Th fcc 5.08	Pa tetr. 3.92 3.24	U complex	Np complex	Pu complex	Am hex. 3.64 ABAC	Cm —	Bk —	Cf —	Es —	Fm —	Md —	No —	Lr —																																

Oltre alle strutture compatte, si incontra spesso strutture più aperte come il **cubico a corpo centrato** oppure **cubico semplice o primitivo** che deriva da un impaccamento di atomi a 90°. È da notare che in una struttura cubica a corpo centrato il numero di coordinazione è 8. Il volume occupato è 68%.

Infine, la struttura **cubica semplice** ha un numero di coordinazione 6 ed un volume occupato del 52%.

Strutture di tipo AB_x

In generale quando si hanno solidi costituiti da particelle di raggio diverso come per esempio solidi ionici possiamo prevedere le strutture possibili in base ai valori dei raggi ionici.

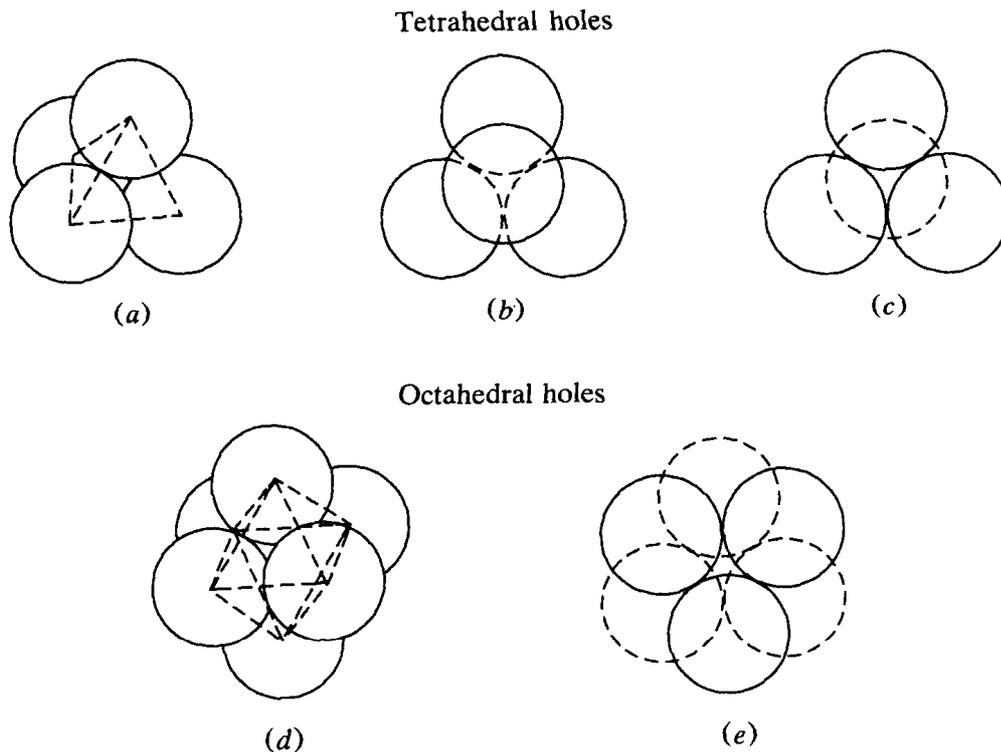
Questo può essere fatto se consideriamo più dettagliatamente come sono fatto impaccamenti compatti. Se osserviamo con attenzione l'impaccamento esagonale osserviamo che per sovrapposizione degli strati si generano due tipi di siti :

Siti tetraedrici.

come si vede dalla Figura 9, vi è uno spazio libero associato con le quattro sfere che sono ai vertici di un tetraedro. Pertanto lo spazio libero si chiama sito tetraedrico. È da notare che ogni sfera è a contatto con tre sfere nel piano superiore e tre sfere nel piano inferiore, pertanto ad ogni sfera sono associati due siti tetraedrici!

Siti ottaedrici

Oltre al sito tetraedrico è presente anche il sito ottaedrico che si trova al centro di 6 sfere e come si può osservare dalla figura vi è un sito ottaedrico per ogni sfera.



Various ways to visualize tetrahedral and octahedral holes. A tetrahedral hole in the center of (a) a tetrahedron viewed from the side, (b) a triangle of spheres with a fourth sphere sitting on top, and (c) a triangle of spheres placed atop a single sphere. An octahedral hole in the center of (d) an octahedron viewed as four spheres in a square with one on top and one on the bottom and (e) an octahedron viewed as a triangle of spheres placed atop another triangle of spheres rotated 60° from the first.

Figura 9. Siti tetraedrici e ottaedrici in un impaccamento esagonale compatto.

E' chiaro che a seconda del tipo di reticolo, esistono diversi interstiziali in cui il numero di coordinazione può assumere valori da 3 a 12.

Le dimensioni dei vari siti interstiziali in funzione del raggio dell'anione (o meglio lo ione più grande) sono correlate con le dimensioni delle sfere del reticolo esagonale e le loro dimensioni possono essere calcolate considerando le relazioni spaziali nei reticoli, come esemplificato Figura 10 per il sito cubico (CN=8):

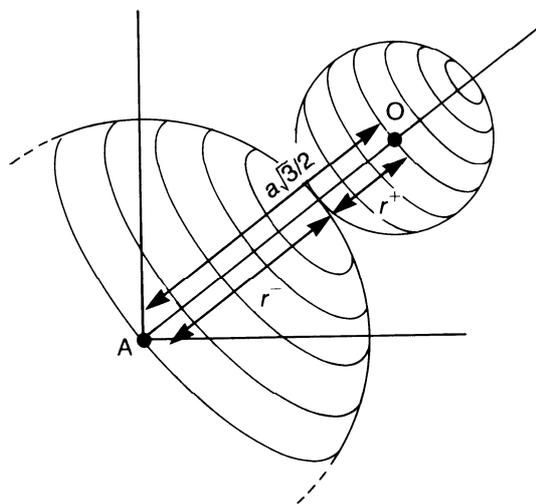
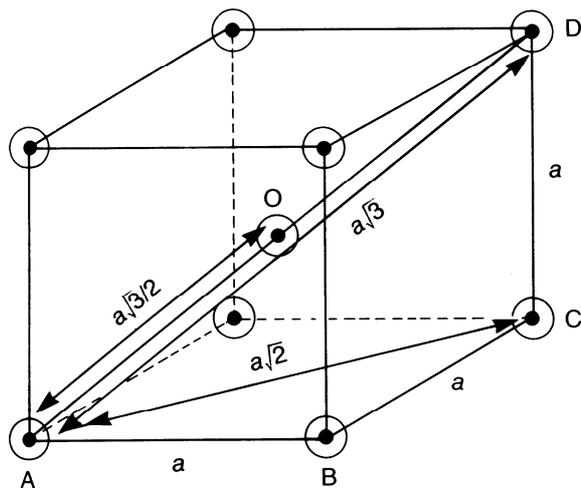


Figura 10. Relazioni strutturali nel caso della struttura di CsCl: assumendo che l'impaccamento sia di tipo compatto si può calcolare la relazione $r^+ / r^- = 0.732$.

Analogamente si può calcolare la dimensione per il sito ottaedrico

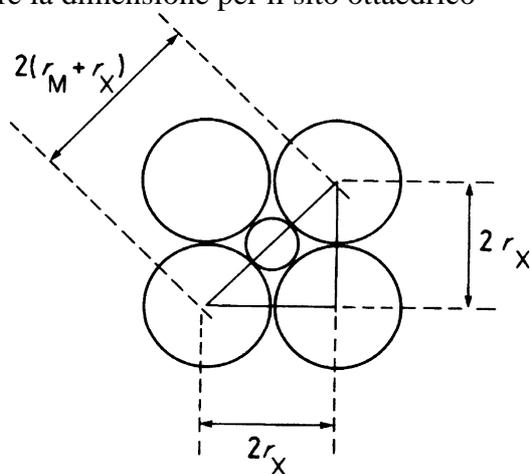


Figura 11. Relazioni strutturali per il sito ottaedrico in un composto generico dalla formula MX.

Applicando il teorema di Pitagora:

$$(2r_M)^2 + (2r_M)^2 = [2(r_M + r_X)]^2, \quad 2r_X\sqrt{2} = 2(r_M + r_X) \text{ e quindi } \frac{r_M}{r_X} = \sqrt{2} - 1, \text{ da cui } \frac{r_M}{r_X} = 0.414.$$

Quale è il significato del valore $r_M / r_X = r^+ / r^- = 0.414$? Come osservato sopra, affinché la struttura sia stabile, gli ioni devono stare a contatto, per cui tale rapporto rappresenta il rapporto minimo al di sotto del quale tale coordinazione non è stabile.

Con calcoli simili possiamo quindi costruire una tabella che ci permette di prevedere in base ai rapporti dei raggi ionici il tipo di sito in cui si pone il catione e quindi di derivare la struttura considerando il numero di coordinazione:

Tabella 4. Relazione tra i raggi ionici e numero di coordinazione e l'occupazione dei siti interstiziali

r^+/r^-	Numero coordinazione	Geometria del sito
1	12	Dodecaedrica
$0.732 < r^+/r^- < 1$	8	Cubica (corpo centrato)
$0.414 < r^+/r^- < 0.732$	6	Ottaedrica
$0.225 < r^+/r^- < 0.414$	4	Tetraedrica
$0.155 < r^+/r^- < 0.225$	3	Trigonale
-	2	Lineare

Vediamo alcuni esempi di strutture, utilizzando la regola dei raggi ionici. Si noti che per semplicità nei calcoli successivi sono stati utilizzati i raggi ionici di Pauling riportati Tabella 5. Un trattamento più accurato richiederebbe l'utilizzo di raggi ionici di Shannon-Prewitt utilizzando raggi con numeri di coordinazione corretti.

Tabella 5. Raggi ionici di Pauling

Raggi ionici (Å) *							
Li⁺	Be²⁺			N³⁻	O²⁻	F⁻	
0.60	0.31			1.71	1.40	1.36	
Na⁺	Mg²⁺			Al³⁺	P³⁻	S²⁻	Cl⁻
0.95	0.65			0.50	2.12	1.84	1.81
K⁺	Ca²⁺	Sc³⁺	Zn²⁺	Ga³⁺	As³⁻	Se²⁻	Br⁻
1.33	0.99	0.81	0.74	0.62	2.22	1.98	1.95
Rb⁺	Sr²⁺	Y³⁺	Cs²⁺	In²⁺	Sb³⁻	Te²⁻	I⁻
1.48	1.13	0.93	0.97	0.81	2.45	2.21	2.16
Cs⁺	Ba²⁺	La³⁺	Hg²⁺	Tl³⁺			
1.69	1.35	1.15	1.10	0.95			

* Valori raccomandati da L. Pauling. *The Nature of the Chemical Bond*, 3d ed. Ithaca, N.Y.: Cornell Univ. Press. 1960.

Strutture 1:1 (AB)

CsCl struttura di cloruro di cesio (numero di coordinazione 8)

Utilizzando i raggi ionici di Pauling si può calcolare il rapporto $r^+/r^- = 1.69/1.81 = 0.93$. Ne consegue che in base a quanto riportato in Tabella 4, ci aspettiamo una struttura cubica a corpo centrato con numero di coordinazione è 8.

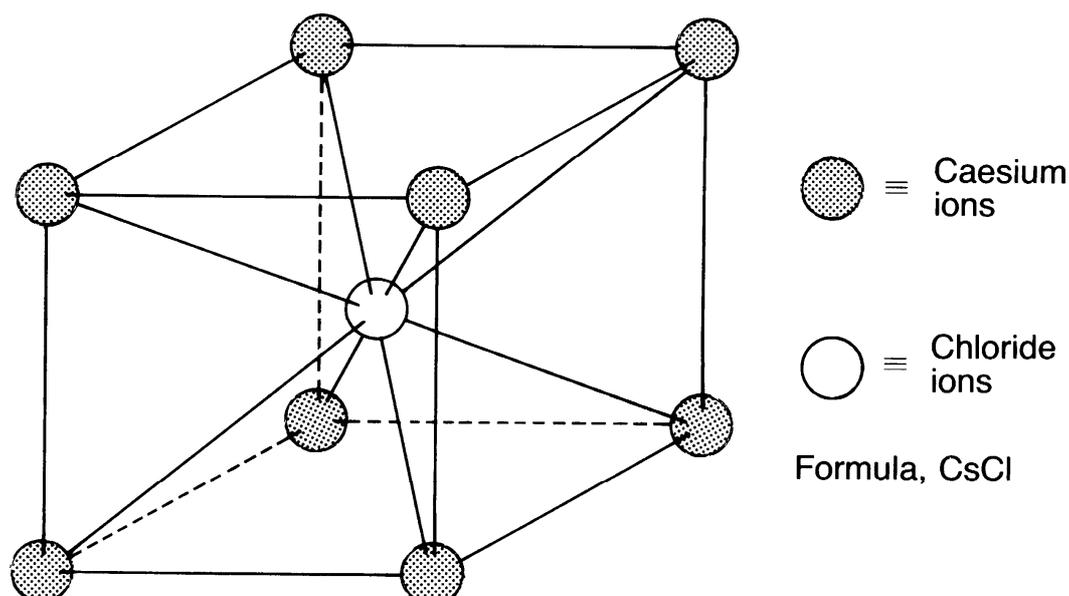


Figura 12. Struttura di CsCl.

NaCl struttura di cloruro di sodio (numero di coordinazione 6)

$$r^+/r^- = 0.95/1.81 = 0.52$$

E quindi Na^+ occupa siti ottaedrici in una struttura cubica a facce centrate.

N.B. il rapporto è maggiore di .414 e quindi la struttura non è compatta - le sfere degli anioni non sono a contatto, ma è una struttura espansa. La struttura è cubica a facce centrate. La struttura è comune a molti composti a stechiometria 1:1 quali : LiF, NaH, KCl, AgCl, MgO, CaO, SrO, BaO, PbS, TiC, MnO, FeO, CoO, e NiO. Negli ossidi dei metalli di transizione tale struttura è anche stabilizzata da fattori elettronici dovuto splitting degli orbitali nel campo cristallino ottaedrico. S noti che gli ioni di Ba e Sr (terre alcaline) risultano piuttosto grandi e tendono a formare perossidi dove lo ione O_2^{2-} essendo più grande rispetto a O^{2-} stabilizza più efficacemente la struttura.

Tuttavia, essendo lo ione O_2^{2-} non sferico, di fatto la struttura si deforma e diventa tetragonale di tipo CaC_2 .

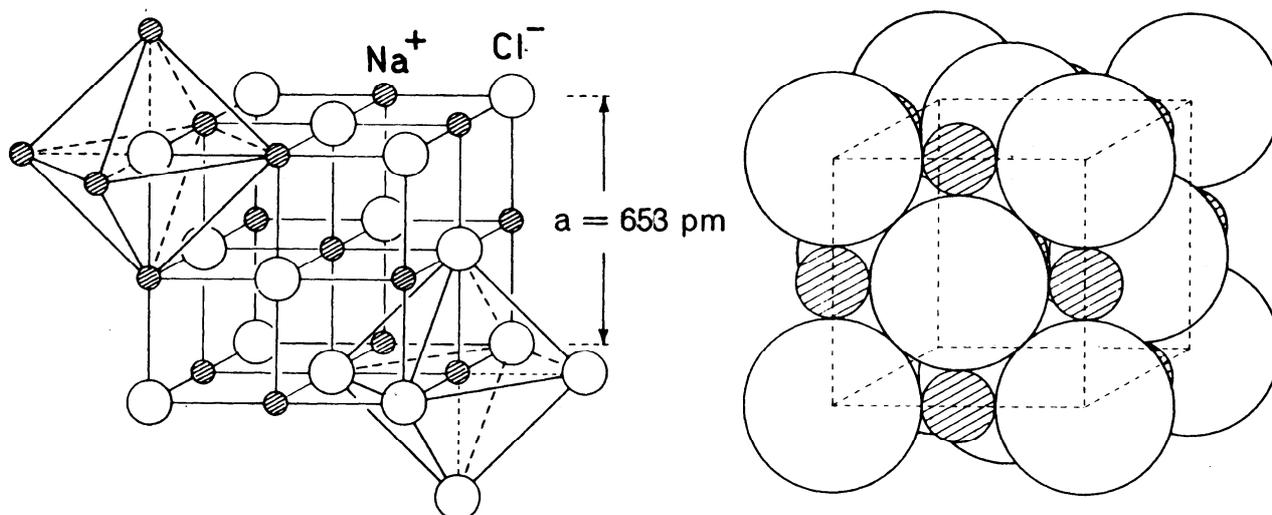


Figura 13. Struttura di NaCl

ZnS: struttura di blenda e wurtzite (numero di coordinazione 4)

$r^+/r^- = 0.74/1.84 = 0.40$

Siti tetraedrici. Ma attenzione la frazione riempita è 1/2. Struttura di ioni solfuro cubica a facce centrate con metà degli siti tetraedrici riempiti.

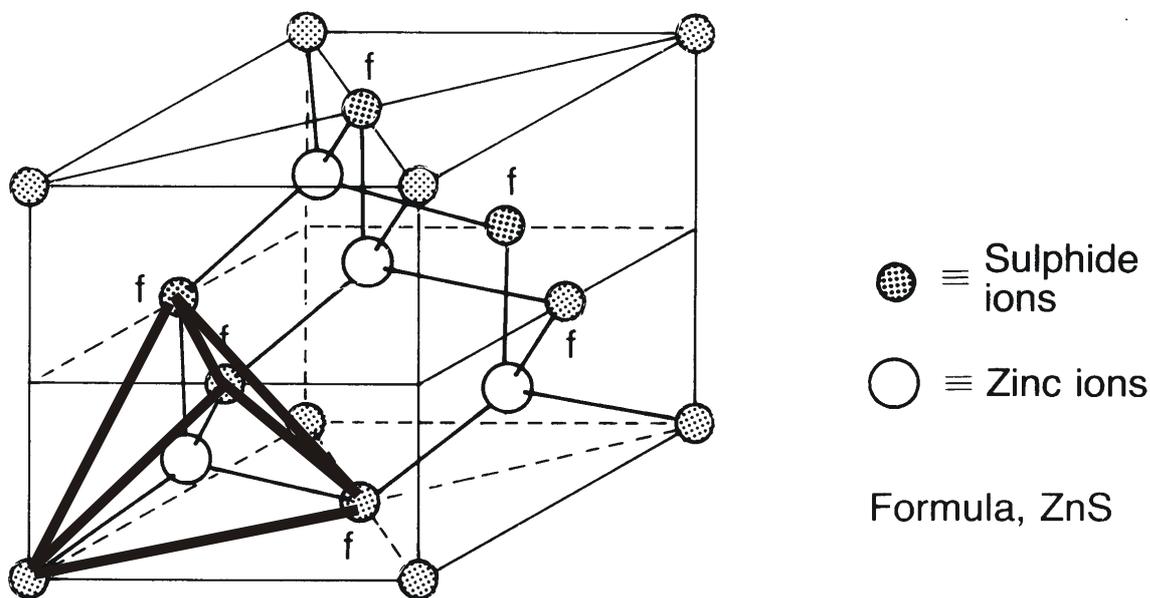


Figura 14. Struttura di blenda (ZnS) : notare che 6 ioni solfuro sono posti sulle facce (f) e 8 sui vertici della cella.

In realtà ZnS esiste anche come wurtzite, ma come si può osservare dalla Figura 15, anche in questo caso il numero di coordinazione dello zinco è 4 (tetraedrica). Si osservi che nella struttura solamente siti di tipo T₋ sono occupati (o alternativamente solamente sito T₊)

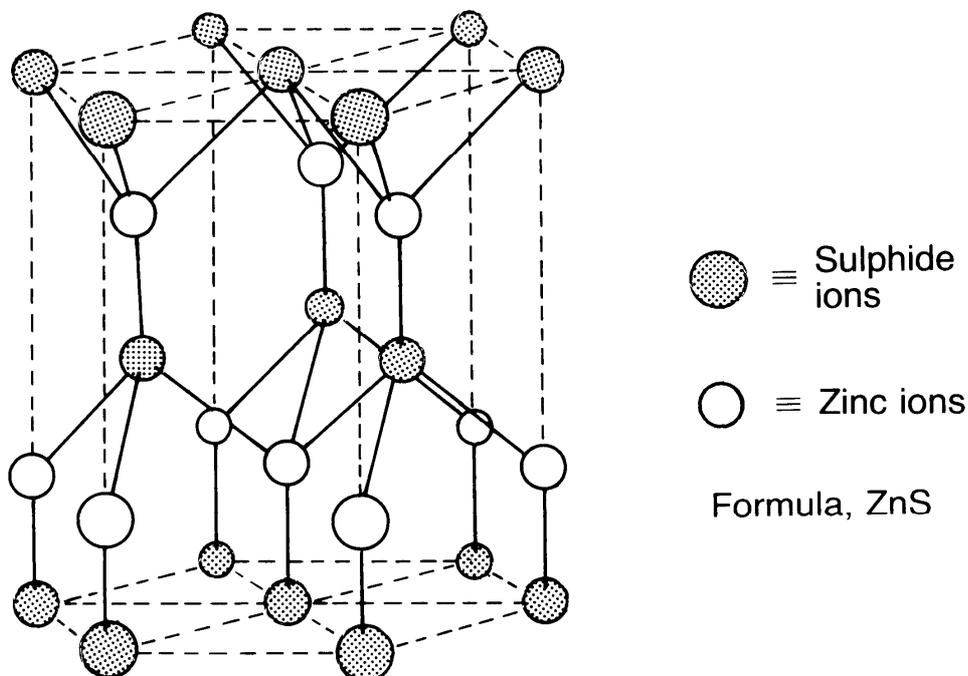


Figura 15. Struttura di wurtzite (ZnS) : è una struttura di tipo esagonale : la figura riporta 6 celle elementari

Tuttavia come si può notare dalla tabella vi sono diverse eccezioni a questa regola semplice. Una delle ragioni più ovvie per spiegare le eccezioni è il fatto che in questo modello estremamente

semplice si trascura l'apporto del legame covalente che può essere spesso considerevole e pertanto influenzare la geometria della coordinazione. Infatti, si osservi che utilizzando i raggi ionici di Shannon e Prewitt si prevedrebbe C.N = 6. La ragione per cui lo zinco assume la coordinazione tetraedrica è legata al fatto che il legame ha un parziale contributo covalente per cui lo zinco preferisce una coordinazione tetraedrica, con una ibridizzazione di tipo sp^3 .

Strutture M:X = 1:2

CaF₂ la struttura della Fluorite (numero di coordinazione 8)

$$r^+/r^- = 1.00/1.35 = 0.74$$

In questo caso fattore determinante non è la dimensione degli ioni e quindi il loro rapporto ma la stechiometria del composto. Infatti in una struttura compatta il numero di siti tetraedrici è doppio degli ioni costituenti il reticolo compatto per cui la fluorite adotta un reticolo cubico a facce centrate di ioni calcio e gli ioni F⁻ occupano i siti tetraedrici di questo reticolo. (altri esempi : SrF₂, BaF₂, PbF₂, BaCl₂)

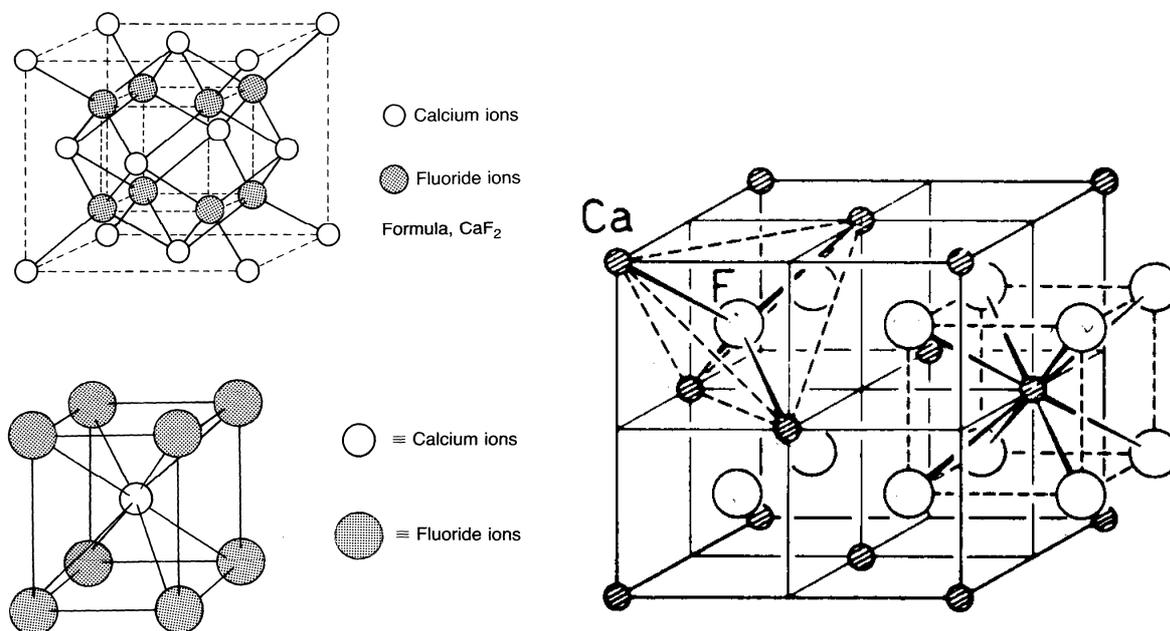


Figura 16. Immagini della struttura della fluorite (CaF₂).

Un modo alternativo, in linea con il modello di impaccamento di anioni, è di focalizzare la coordinazione dei cationi che è di tipo cubico (CN=8) e di considerare quindi questa struttura come un impaccamento di anioni che genera un reticolo cubico primitivo. Metà degli interstizi cubici è occupata da cationi ottenendo una stechiometria 1:2 . Esempio tipico : ThO₂, CeO₂.

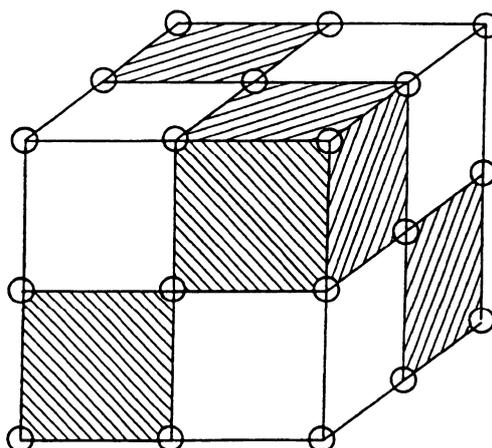


Figura 17. Struttura della fluorite visualizzata quale reticolo degli ossigeni: metà degli interstizi cubici (tratteggiati) è occupata dai cationi.

Struttura del rutile TiO_2 (numero di coordinazione 6).

Il titanio ha il numero di coordinazione 6 e la valenza +4 che porta a $ebc = \frac{4}{6} = \frac{2}{3}$. Pertanto, tenendo presente la valenza dell'ossigeno (-2), è necessario che ci siano 3 ioni di titanio nella sfera di coordinazione di ciascun ossigeno. Questo può essere ottenuto se considero la struttura in cui i cationi occupano un reticolo cubico a corpo centrato, mentre gli anioni circondano i cationi coordinando ottaedricamente il catione.

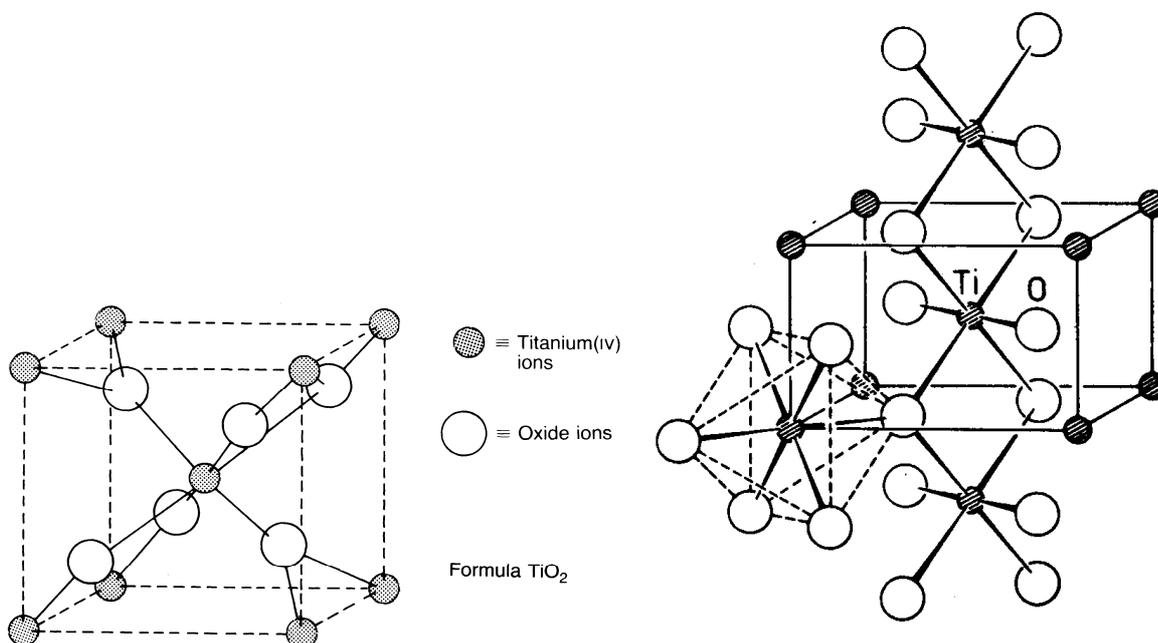


Figura 18. Due immagini della struttura del rutile. Struttura della rutile (TiO_2): gli ioni di titanio sono localizzati ai vertici ed al centro del cubo in un reticolo cubico a corpo centrato mentre all'interno del cubo vi sono 6 ioni di ossigeno ognuno con tre ioni di titanio vicini per avere il rapporto corretto 1:2.

La struttura può essere vista anche come una struttura formata da ottaedri di tipo TiO_6 che sono uniti attraverso gli spigoli e vertici. Infatti anche i titani ai vertici del cubo sono coordinati ottaedricamente ma la orientazione è diversa rispetto al titanio al centro. Si noti che per dal calcolo di ebc risulta che ciascun vertice del ottaedro TiO_6 è condiviso da tre ottaedri (vedi sopra).

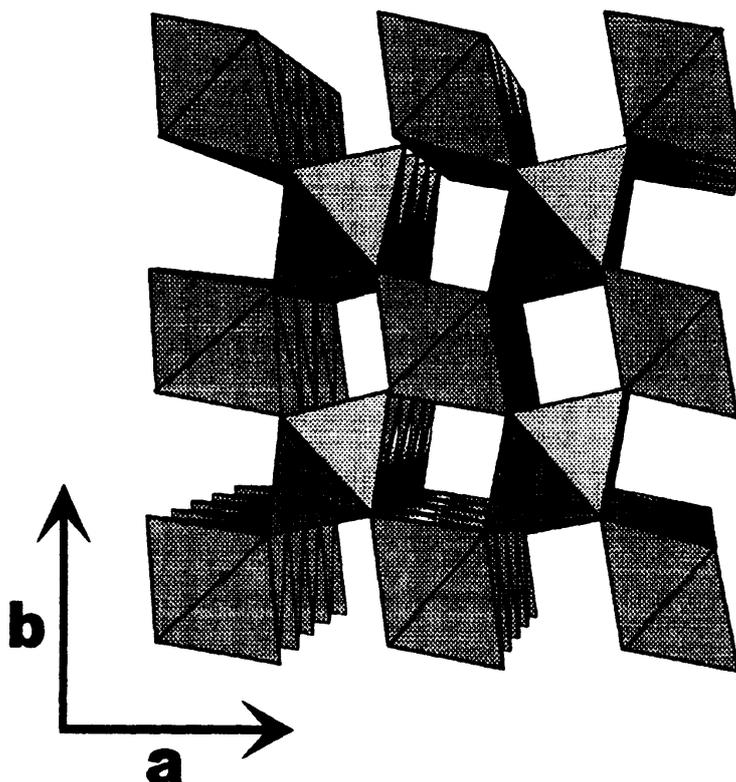


Figura 19. Struttura del rutile costituita da unità TiO_6 .

Struttura di SiO_2 (numero di coordinazione 4)

Una struttura comune per questo tipo di composti è quella derivata dalla blenda ovvero dalla struttura del diamante. Infatti, la struttura del diamante è come quella di blenda in cui tutti gli atomi sono costituiti da carbonio. Ovviamente, uno dei carboni è “in una coordinazione tetraedrica”. Nella cristoballite i Si sono posizionati nei siti di del reticolo fcc e in metà dei siti tetraedrici (come ZnS), mentre gli ioni ossigeno sono lungo i legame tra gli ioni di silicio, in accordo con regola di Pauling..

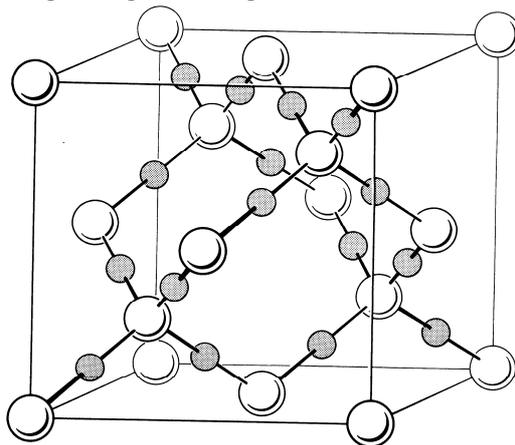


Figura 20. Struttura della cristoballite (SiO_2)

Si noti che la struttura è piuttosto aperta ed infatti la densità è (2.65 g/cm^3) molto inferiore ad altri ossidi. In realtà l'unità Si-O-Si non è lineare e l'angolo di legame è di 147° .

Ovviamente la regole dei raggi ionici ha le sue limitazioni, oltre al fatto che i raggi ionici “adatti” da utilizzare sono in realtà quelli di Shannon e Previt. Consideriamo, ad esempio, gli ossidi (o anche fluoruri) di tipo MX_2 . Come visto, le possibili strutture con il loro numeri di coordinazione sono: silice (struttura del diamante) (CN=4), rutile (CN=6) e fluorite (CN=8).

Il confronto con i dati previsti e quelli sperimentalmente osservati è riportato in Tabella 6. **Si noti che i dati sono stati calcolati utilizzando i raggi di Shannon /Previt assumendo il raggio ionico $O^{2-} = 1.26 \text{ \AA}$.** Come si vede l'accordo è ragionevole, basti considerare il caso di Ge che ha una situazione a confine tra CN = 4 e 6 ed in effetti ha sia la struttura di silice che quella di rutile.

Tabella 6. Strutture e la regola dei raggi ionici in ossidi di tipo MO_2 .

<i>Structures and radius ratios of oxides, MO_2</i>				
Oxide	Calculated radius ratio*		Observed structure type	
CO_2	~ 0.1	(CN = 2)	Molecular	(CN = 2)
SiO_2	0.32	(CN = 4)	Silica	(CN = 4)
GeO_2	{ 0.43	(CN = 4)	{ Silica	(CN = 4)
	{ 0.54	(CN = 6)	{ Rutile	(CN = 6)
TiO_2	0.59	(CN = 6)	Rutile	(CN = 6)
SnO_2	0.66	(CN = 6)	Rutile	(CN = 6)
PbO_2	0.73	(CN = 6)	Rutile	(CN = 6)
HfO_2	{ 0.68	(CN = 6)	Fluorite	(CN = 8)
	{ 0.77	(CN = 8)		
CeO_2	{ 0.75	(CN = 6)	Fluorite	(CN = 8)
	{ 0.88	(CN = 8)		
ThO_2	0.95	(CN = 8)	Fluorite	(CN = 8)

* Since cation radii vary with CN, radius ratios may be calculated for different CNs. The CNs used here are shown in parentheses. Calculations are based on $r_{O^{2-}} = 1.26 \text{ \AA}$.

Struttura 2:1

Na_2O la struttura della antilfluorite

$$r^+/r^- = 1.02/1.40 = 0.73$$

In questo caso in cationi, più piccoli, occupano i siti tetraedrici (occupati dai fluoruri nella fluorite) mentre il reticolo cubico a facce centrate è costituito dagli anioni.

Spinelli: Strutture di tipo AB_2O_4

La tipica struttura di questa classe è lo spinello ($MgAl_2O_4$). Generalmente A è uno ione divalente, mentre B è trivalente. La struttura può essere considerata come un impaccamento ccp di ossigeni con A che occupa cavità tetraedriche mentre B quelle ottaedriche. Pertanto 1/8 dei siti tetraedrici e 1/2 di quelli ottaedrici sono occupati. Un cristallo di spinello con n unità di tipo AB_2O_4 contiene 8n cavità tetraedriche e 4n ottaedriche. La struttura è di tipo cubico che consiste di otto cubi più piccoli di tipo A e B. Gli atomi A occupano le posizioni tetraedriche nell'ottante di tipo A. Spesso ciò viene indicato utilizzando la scrittura: $(A)_T[B_2]_O O_4$.

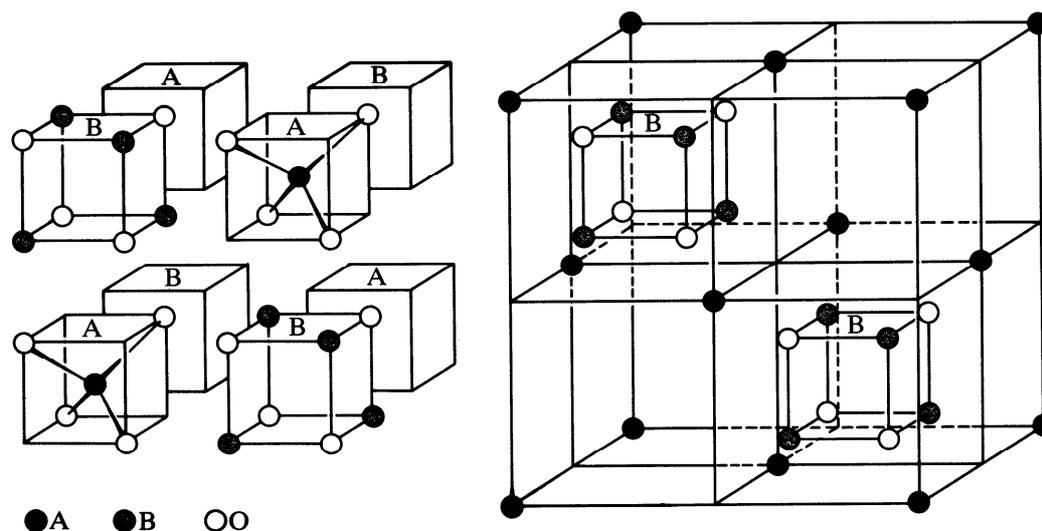


Figura 21. La struttura dello spinello

La relazione strutturale è comprensibile qualora si considerino i poliedri che costituiscono tale struttura (Figura 22). Si noti che vi sono quattro Al^{3+} e quattro O^{2-} ai vertici di ciascuno cubo ed ogni Al^{3+} viene condiviso tra due cubi, ottenendo una coordinazione ottaedrica. Si noti anche che ogni ossigeno appartiene ad un tetraedro MgO_4 . La cella unitaria contiene 32 ossigeni e quindi 4 unità Al_4O_4 , 4 unità MgO_4 e 4 Mg ai vertici per dare un'occupazione della della: $\text{A}_8\text{B}_{16}\text{O}_{32}$ (Figura

21). Ciascun O^{2-} è coordinato a tre ioni Al^{3+} a uno Mg^{2+} . Pertanto $ebc = 3 \times \frac{3}{6} + 1 \times \frac{2}{4} = 2$.

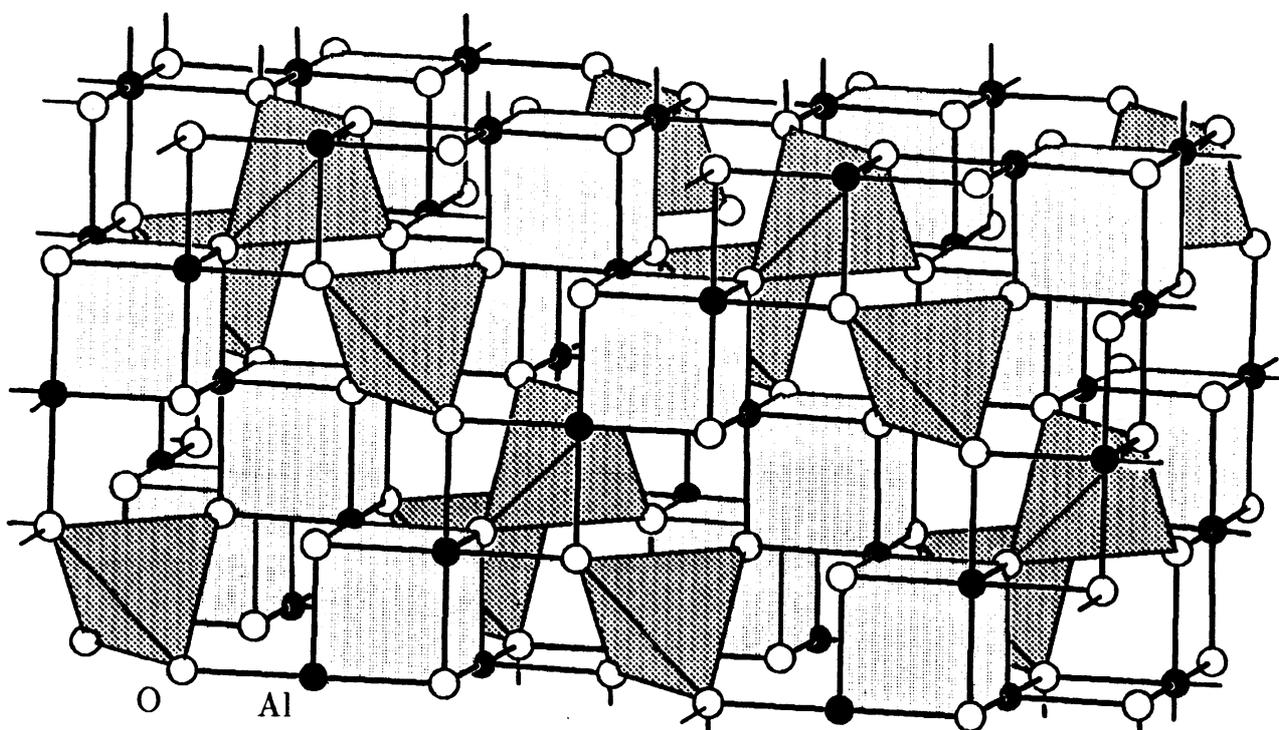


Figura 22. La struttura dello spinello (due celle unitarie): gli ioni Mg^{2+} sono localizzati all'interno dei tetraedri scuri.

E' da tenere presente che in base al tipo di metallo di transizione e alla stabilizzazione dovuta al campo dei leganti, gli spinelli possono essere normali oppure inversi, nel caso in cui una parte o tutto lo ione A venga localizzato in posizione B e viceversa. Ci sono all'incirca 100 spinelli noti.

L'insieme delle strutture che possono essere derivate dall'impaccamento compatto degli anioni è riassunto in Tabella 7.

Tabella 7. Strutture che possono essere derivate dall'impaccamento compatto degli anioni

Structures related to close-packed arrangements of anions				
<i>Formula</i>	<i>Cation:anion coordination</i>	<i>Type and number of holes occupied</i>	<i>Examples</i>	
			<i>Cubic close packing</i>	<i>Hexagonal close packing</i>
MX	6:6	All octahedral	Sodium chloride: NaCl, FeO, MnS, TiC	Nickel arsenide: NiAs, FeS, NiS
	4:4	Half tetrahedral; every alternate site occupied	Zinc blende: ZnS, CuCl, γ -AgI	Wurtzite: ZnS, β -AgI
MX ₂	8:4	All tetrahedral	Fluorite: CaF ₂ , ThO ₂ , ZrO ₂ , CeO ₂	None
	6:3	Half octahedral; alternate layers have fully occupied sites	Cadmium chloride: CdCl ₂	Cadmium iodide: CdI ₂ , TiS ₂
MX ₃	6:2	One-third octahedral; alternate pairs of layers have two-thirds of the octahedral sites occupied		Bismuth iodide: BiI ₃ , FeCl ₃ , TiCl ₃ , VCl ₃
M ₂ X ₃	6:4	Two-thirds octahedral		Corundum: Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , V ₂ O ₃ , Ti ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃
ABO ₃		Two-thirds octahedral		Ilmenite: FeTiO ₃
AB ₂ O ₄		One-eighth tetrahedral and one-half octahedral	Spinel: MgAl ₂ O ₄ Inverse spinel: MgFe ₂ O ₄	Olivine: Mg ₂ SiO ₄

Indici di Miller

Per descrivere l'orientazione dei piani nella cella si ricorre ad un tipo particolare di coordinate: coordinate frazionarie, dette anche indici di Miller. Per definire le coordinate frazionarie, consideriamo un riferimento di assi cristallografici coincidenti con i lati della cella elementare. Consideriamo quindi il piano riportato in Figura 23(a). Il piano interseca gli assi rispettivamente a: x a $n_h \vec{a} = 2\vec{a}$, y a $n_k \vec{b} = 2\vec{b}$ e z a $n_l \vec{c} = 2\vec{c}$; questi tre parametri sono messi in relazione con gli indici di Miller (hkl) nel seguente modo:

$$h : k : l = \frac{1}{n_h} : \frac{1}{n_k} : \frac{1}{n_l} = \frac{1}{2} : 1 : \frac{1}{2} = 1 : 2 : 1. \text{ Il piano viene definito quindi come piano } (121)$$

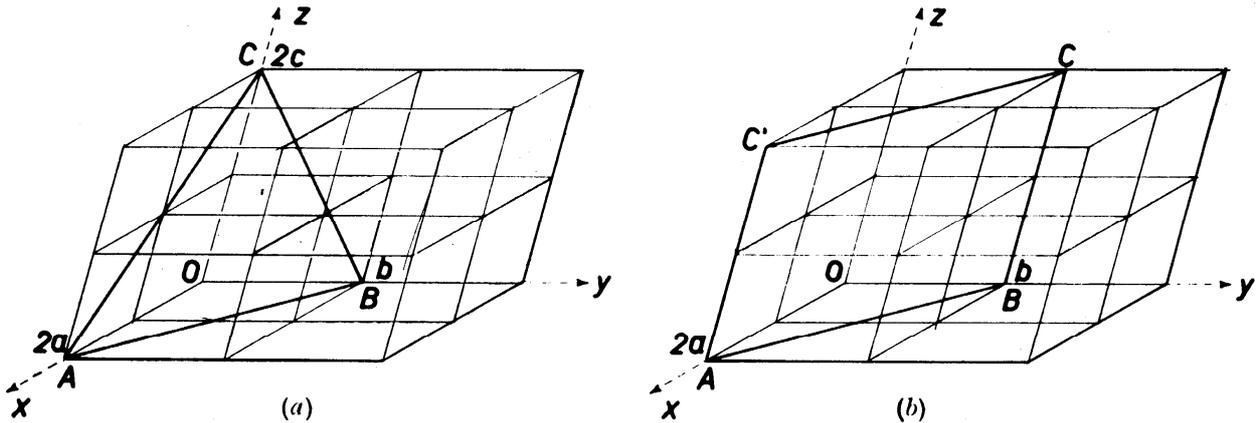


Figura 23. Piani reticolari: (a) piano (121) e (b) piano (120).

Le regole per calcolare gli indici di Miller sono quindi:

- Trovare l'intercetta sugli assi in termini di parametri di cella a, b, c .
- Prendere l'inverso di questi numeri e quindi moltiplicare per opportuni coefficienti in modo da ottenere la relazione di numeri interi. Il risultato in parentesi viene indicato come indici di Miller (hkl).

E' chiaro che se il piano è parallelo ad una asse non esiste l'intersezione con tale asse per cui il suo indice è 0. Pertanto, il piano in Figura 23(b) è un piano (120). In pratica l'indice h, k, l rappresenta in quante parti i parametri di cella a, b, c vengono divisi i singoli parametri di cella dal passaggio del piano. Gli indici sono quindi definiti in modo che il piano interseca il lato della cella ai valori di a/h , b/k e c/l . Qualora l'intersezione avvenga nella parte negativa dell'asse, si utilizza un segno meno al di sopra dell'indice: $(hkl) = (\overline{h}kl)$ Altri esempi di piani sono riportati in Figura 23.

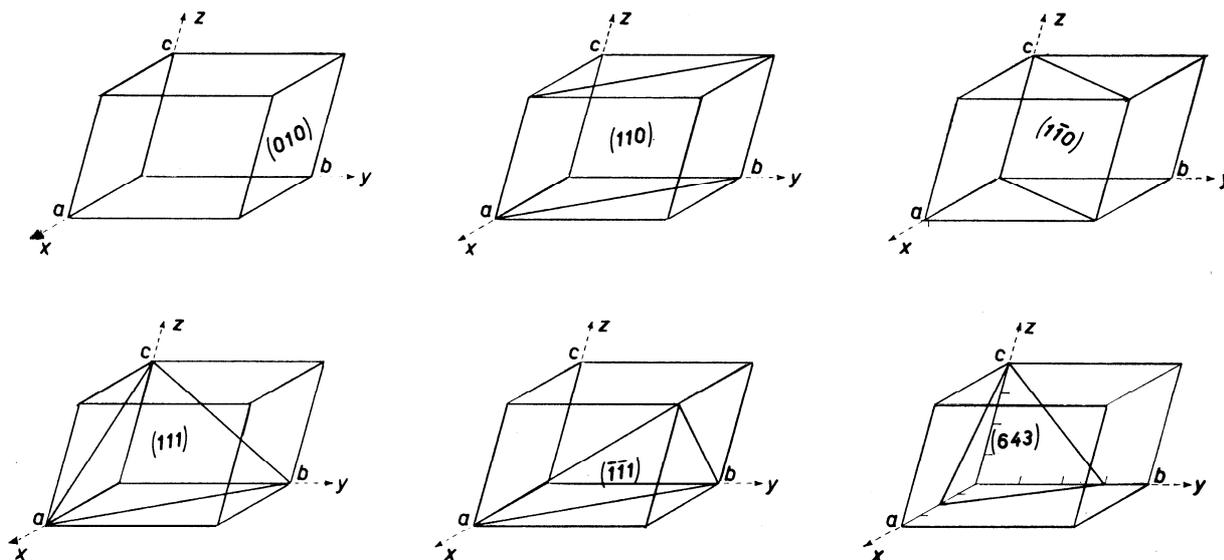


Figura 24. Esempio di piani reticolari

Si noti che in un sistema ortogonale ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), la geometria è semplice per cui la distanza tra due piani paralleli è data dalla relazione:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}.$$

Legge di Bragg.

Come si possono determinare i parametri di una cella elementare..

Innanzitutto è da osservare che l'aspetto esterno dei cristalli (o *abito dei cristalli*) non necessariamente è correlato con i parametri della cella elementare. Così ad esempio NaCl cristallizza a temperatura ambiente sotto forma di cubi dall'acqua pura ma se aggiungiamo alla soluzione del sale una certa quantità di urea esso cristallizza sotto forma di ottaedri. Infatti pur non variando la struttura della cella elementare, il cristallo può crescere lungo piani che possono essere anche obliqui rispetto ai piani della cella elementare. È da notare che i piani obliqui nella struttura cubica a facce centrate sono i piani (111) ovvero quelli a maggiore densità.

Tuttavia mediante l'uso di tecniche a raggi X è possibile determinare la struttura della cella elementare. Questo viene fatto sfruttando la legge di Bragg che descrive il fenomeno di diffrazione dei raggi X ad opera di un reticolo cristallino. Noi sappiamo che un fascio di luce quando attraversa una fenditura subisce il fenomeno di diffrazione. Analogamente quando un fascio di raggi X interagisce con un reticolo cristallino possiamo pensare che il fascio venga "riflesso" da ciascun piano del reticolo cristallino. Per osservare il fascio diffratto è necessario che le onde difratte siano in fase in modo da creare un'interferenza costruttiva.

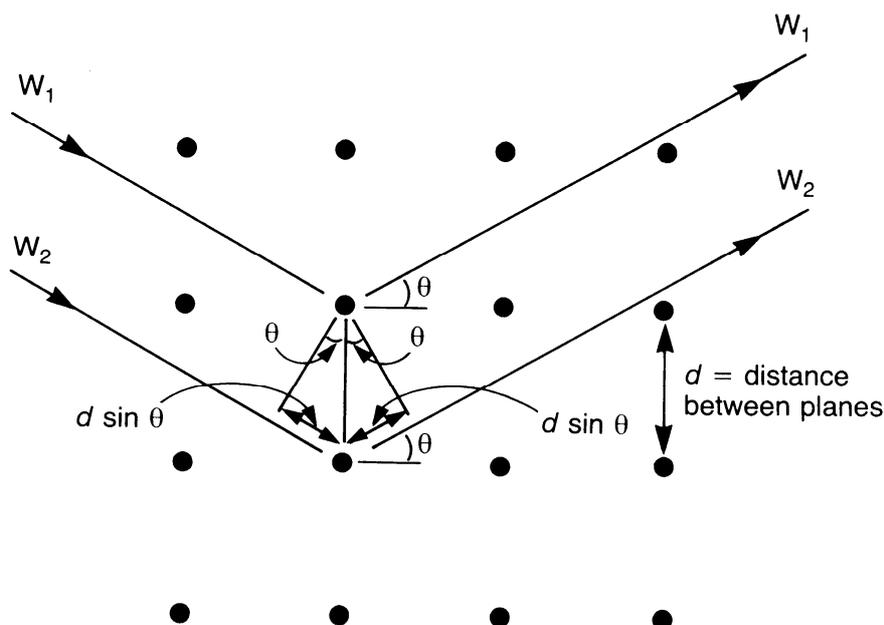


Figura 25. La distanza addizionale percorsa dall'onda W_2 rispetto a W_1 è pari $2d \sin\theta$.

Come si può osservare dalla figura l'interferenza costruttiva si ha quando i due raggi paralleli sono in fase, ovvero il percorso addizionale del secondo raggio deve essere pari ad un multiplo di λ .

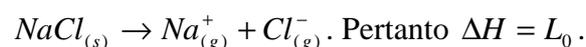
Quindi, dalla figura si deduce che, indicando l'angolo di incidenza del raggio θ , la seguente condizione deve essere soddisfatta:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Pertanto analizzando, cristalli mediante raggi X è in linea di principio possibile utilizzando la legge di Bragg a risalire alle distanze interplanari e di conseguenza alla definizione della cella elementare.

Energia reticolare nei solidi ionici

Come già anticipato, le forze attrattive in un cristallo ionico sono prevalentemente di natura elettrostatica. Energia reticolare di un cristallo (L_0) viene definita come energia potenziale liberata quando una mole di solido cristallino viene formata a $T=0$ a partire da ioni gassosi a distanza infinita secondo la reazione:



Come possiamo misurare o calcolare l'energia reticolare?

In generale se noi consideriamo un reticolo costituito da ioni M^{z+} e X^{z-} (per semplicità abbiamo assunto la carica uguale) la forza di attrazione elettrostatica tra i due ioni è data da:

$$F = \frac{Z_+ Z_- e^2}{r^2} \text{ (si noti che usando unità elettrostatiche il termine } \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \text{ dove } \epsilon_0 \text{ è la permeabilità del}$$

vuoto ($8.854 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$) viene inglobato).

Energia potenziale colombiana è quindi data da

$$V = \int_0^\infty F dr, \text{ mentre l'energia reticolare è data dalla somma di tutti i contributi:}$$

$$L_0 = \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}}.$$

Se si considera la struttura di NaCl, si osserva che ogni catione è circondato da 6 ioni Cl^- a distanza r , 12 ioni Na^+ a distanza $\sqrt{2}r$, 8 ioni Cl^- a distanza $\sqrt{3}r$ e così via.

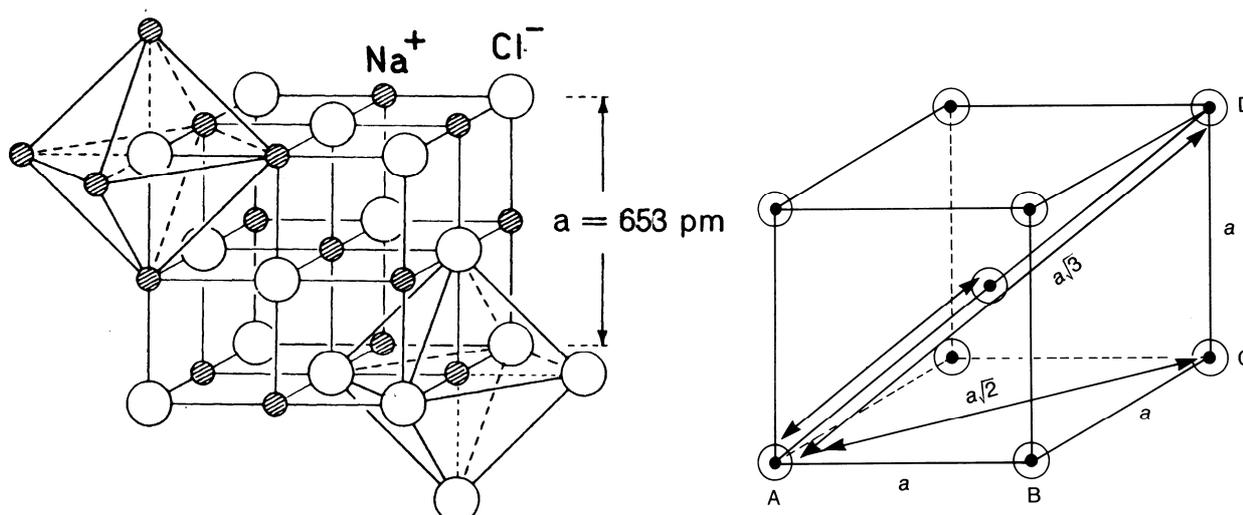


Figura 26. Struttura di NaCl e le relazioni strutturali in un cubo.

Applicando quindi la sommatoria lungo il reticolo si ottiene (per una mole di NaCl)

$$L_0 = -6 \frac{e^2}{r} + 12 \frac{e^2}{\sqrt{2}r} - 8 \frac{e^2}{\sqrt{3}r} + 6 \frac{e^2}{\sqrt{4}r} \dots = -M \frac{e^2}{r} N_A, \text{ dove } M \text{ è la costante di Madelung}$$

caratteristica della disposizione spaziale del reticolo e N_A è il numero di Avogadro. Si noti che una mole di NaCl contiene $2 N_A$ ioni, ma bisogna dividere per 2 per evitare che ciascuna interazione venga calcolata due volte. La costante è stata calcolata per diverse strutture (Tabella 8). E' da notare che il calcolo così eseguito è semplificato in quanto trascura la polarizzabilità degli ioni. Inoltre, esso trascura la forza repulsiva tra gli ioni a contatto dovuta alla dimensione dello ione stesso. Senza tale forza, essendo l'energia reticolare inversamente proporzionale a R, il reticolo collapserebbe su se stesso. Born ha suggerito che tale repulsione possa essere del tipo:

$$E_R = \frac{B}{r^n} \text{ dove } n \text{ è un valore grande (5-12 passando da He a Xe) e costante. Si noti che tale termine}$$

è di tipo empirico (cfr. potenziali Lenard-Jones). Pertanto, considerando anche questo termine,

$$\text{l'energia reticolare è data da } L_0 = -MN_A \frac{Z_+ Z_- e^2}{r} + \frac{B}{r^n} N_A.$$

Tabella 8. Costante di Madelung per alcune strutture comuni

Tipo di struttura	Numeri di coordinazione				M
Cloruro di sodio	Na	6	Cl	6	1,74756
Cloruro di cesio	Cs	8	Cl	8	1,76267
Blenda	Zn	4	S	4	1,63806
Wurtzite	Zn	4	S	4	1,641
Fluorite	Ca	8	F	4	5,03878
Cuprite	Cu	2	O	4	4,11552
Rutilo	Ti	6	O	3	4,816

Si noti che l'energia reticolare è funzione della distanza internucleare ed è bilanciamento di forze attrattive e repulsive.

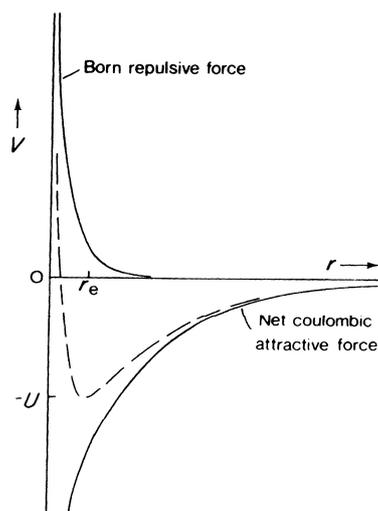


Figura 27. Energia reticolare (linea tratteggiata) in funzione della distanza internucleare

Derivando l'energia reticolare rispetto a R

$$\frac{dL_0}{dr} = \frac{d(-MN_A \frac{Z_+ Z_- e^2}{r} + \frac{B}{r^n} N_A)}{dr} = \frac{MN_A Z_+ Z_- e^2}{r^2} - \frac{nBN_A}{r^{n+1}}$$

All'equilibrio (Figura 27) il valore della derivata è pari a zero per cui :

$$\frac{nBN_A}{r_e^{n+1}} = \frac{MN_A Z_+ Z_- e^2}{r_e^2} \text{ e quindi } B = \frac{MZ_+ Z_- e^2 r_e^{n-1}}{n}.$$

Sostituendo il valore di B nell'equazione dell'energia reticolare si ottiene :

$$L_0 = -MN_A \frac{Z_+ Z_- e^2}{r_e} + \frac{N_A}{r_e^n} \frac{MZ_+ Z_- e^2 r_e^{n-1}}{n} = -\frac{MN_A Z_+ Z_- e^2}{r_e} \left(1 - \frac{1}{n}\right),$$

dove r_e è la distanza internucleare all'equilibrio tra i due ioni.

Si noti che il contributo del fattore di Born all'energia reticolare è circa 10-15% del totale. Per misurare sperimentalmente l'energia reticolare bisogna sfruttare il fatto che la variazione di una, mentre per un trattamento più esatto si dovrebbero considerare anche contributi di Van der Waals e ed il fattore termico. Questi due contributi contribuiscono all'incirca per 1% e sono di segno opposto per cui non è necessario considerarli per la maggiore parte di applicazione.

Pauling ha dimostrato che il fattore n può essere ragionevolmente approssimato nei composti in cui gli ioni assumono una configurazione dei gas nobili come una media dei valori empirici di n . I valori di n per gas nobili sono riportati in Tabella 9. Pertanto, per si può calcolare $n = 9.5$ per RbCl e $n = 9.33$ per SrCl₂.

Tabella 9. Costanti utilizzate per calcolare n

Tipo dello ione	Costante
[He]	5
[Ne]	7
[Ar]	9
[Kr]	10
[Xe]	12

Per una data struttura (es. salgemma) l'energia reticolare quindi dipende solamente dalla distanza internucleare e dalla carica degli ioni. Si noti che quest'ultimo termine è molto importante: a parità

di parametro di cella, l'energia reticolare di MgO è quasi quattro volte superiore rispetto a LiF (Tabella 10). Poiché l'energia reticolare corrisponde al processo di sublimazione/dissociazione, è chiaro che vi è anche una correlazione tra l'energia reticolare ed il punto di fusione: ad esempio CaO – ossido di natura refrattaria – ha un punto di fusione di 1730°C, mentre NaCl (carica +/-1) fonde a 800°C. Si noti anche l'andamento dell'energia reticolare in funzione del parametro di cella nell'ambito di composti con ioni nello stesso gruppo (Tabella 10).

Tabella 10. Energie reticolari e parametro di della di alcuni sali con la struttura del salgemma.

Solido	Energia reticolare (kJ mol ⁻¹)	Parametro di cella, a (Å)
MgO	3938	4.123
CaO	3566	4.8105
SrO	3369	5.160
BaO	3202	5.539
LiF	1024	4.0270
LiCl	861	5.1396
LiBr	803	5.5013
LiI	744	6.00
NaF	911	4.64
KF	815	5.347
RbF	777	5.6516
CsF	748	
NaCl	761	5.604

Come si può misurare l'energia reticolare? Sappiamo che i valori delle funzioni di stato non dipendono dal percorso, per cui per misurare quantità non rivelabili direttamente si può applicare un ciclo di Born-Haber, come descritto in Figura 28 per un cloruro generico MCl:

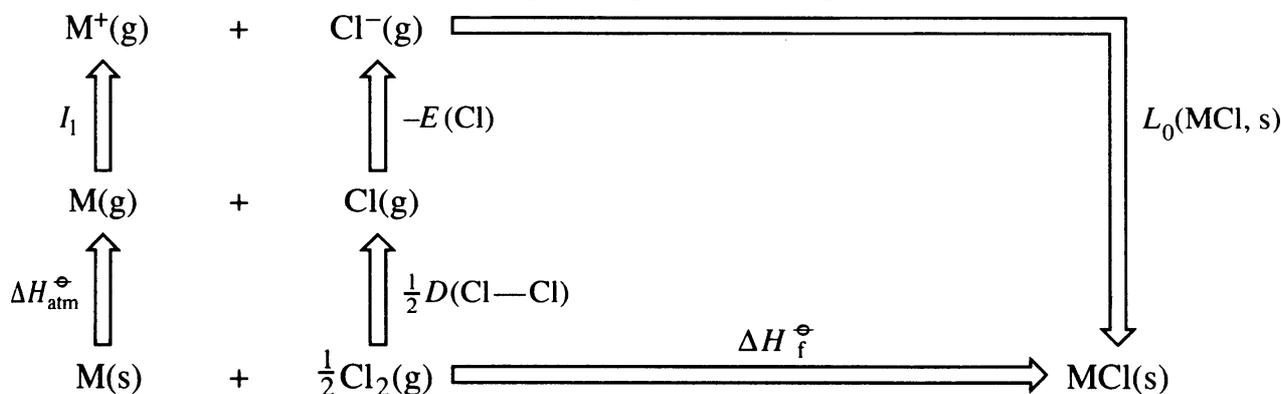
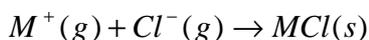
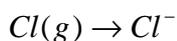
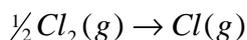
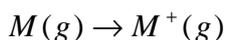
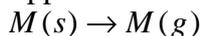


Figura 28. Il ciclo Born-Haber per un cloruro metallico

Applicando la legge di Hess si ottiene:



$$\Delta H_f^0(MCl, s) = \Delta H_{am}^0(M, s) + I_1(M) + \frac{1}{2}D(Cl - Cl) - E(Cl) + L_0(MCl, s)$$

dove:

$$\Delta H_f^0(MCl, s) = \text{entalpia di formazione di } MCl.$$

$$\Delta H_{am}^0(M, s) = \text{entalpia di sublimazione di } M.$$

$$I_1(M) = \text{energia di prima ionizzazione di } M.$$

$$D(Cl - Cl) = \text{energia di dissociazione di } Cl_2. (122 \text{ kJ mol}^{-1})$$

$$E(Cl) = \text{affinità elettronica di } Cl. (\text{Energia relativa alla rimozione (!) di } 1 e^- \text{ da } Cl^-) (-349 \text{ kJ mol}^{-1}).$$

L'interesse del ciclo di Born – Haber, oltre a quello di misurare sperimentale l'energia reticolare, è legata al fatto che calcolando l'energia reticolare e conoscendo le altre grandezze è possibile valutare la stabilità di un solido. Inoltre, se si è in grado di misurare tutti i valori e quindi ricavare $L_0(MCl, s)$, la differenza tra il valore calcolato dal modello ionico e quello determinato da ciclo evidenzia la presenza di contributi al legame di tipo non ionico (Tabella 11).

Tabella 11. Energie reticolari ($L_0(MCl, s)$, kJ mol^{-1}) dei alogenuri del 11° gruppo.

	$L_0(MCl, s)$ Calcolata	$L_0(MCl, s)$ Born-Haber	$\Delta L_0(MCl, s)$
AgF	920	953	33
AgCl	832	903	71
AgBr	815	895	80
AgI	777	882	105

Si noti l'aumento della differenze dei due valori all'aumentare della polarizzabilità dell'anione, indicando un aumento del contributo covalente al legame. Questo fatto può interpretare anche la nota diminuzione della solubilità passando da AgCl a AgI. Inoltre, il contributo del legame covalente nel caso di AgI è così importante che quest'ultimo composto, oltre a esistere con la struttura di NaCl, esiste in altri tre tipi di struttura in cui Ag assume il numero di coordinazione 4. Infine la differenza di valori calcolati dal modello ionico e quelli misurati può essere, nel caso degli elementi di transizione, legata alla stabilizzazione dovuta al campo cristallino ($CFSE = \text{crystal field stabilisation energy}$): $\Delta L_0(MCl, s) = 83 \text{ kJ mol}^{-1}$ è calcolata/osservata per CoF_2 , valore in linea con $CSFE = 104 \text{ kJ mol}^{-1}$ calcolata per Co^{2+} ad alto spin.

Può esistere ArCl? Esaminiamo i seguenti valori sperimentali (kJ mol^{-1})

$L_0(MCl, s)$ = Energia reticolare può essere stimata supponendo che l'ipotetico solido abbia una struttura del salgemma con un raggio cationico di Ar^+ intermedio tra Na^+ e K^+ . Si può quindi stimare l'energia reticolare di ArCl 745 kJ mol^{-1} , valore intermedio tra NaCl (-764 kJ mol^{-1}) e KCl (-701 kJ mol^{-1}).

$$\Delta H_{am}^0(M, s) = \text{entalpia di sublimazione di } Ar = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$I_1(M) = \text{energia di prima ionizzazione di } Ar = 1524 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$D(Cl - Cl) = \text{energia di dissociazione di } Cl_2 = 121 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E(Cl) = \text{affinità elettronica di } Cl = -356 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Pertanto $\Delta H_f^0(MCl, s)$ = entalpia di formazione di ArCl che è data dalla relazione

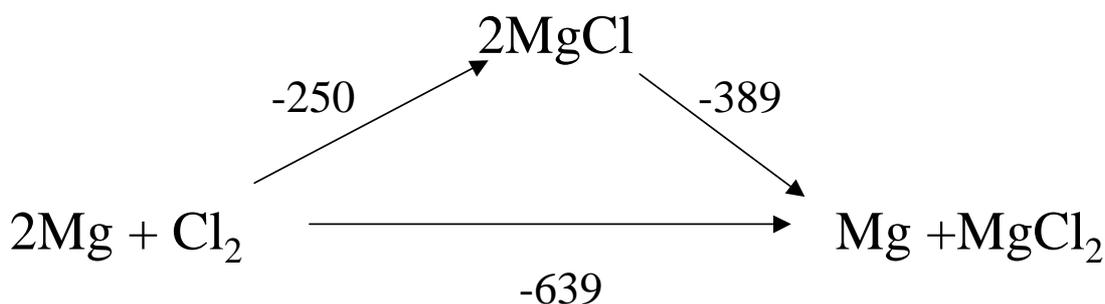
$\Delta H_f^0(MCl, s) = \Delta H_{am}^0(M, s) + I_1(M) + \frac{1}{2}D(Cl - Cl) - E(Cl) + L_0(MCl, s)$ può essere stimata come $+ 544 \text{ kJ mol}^{-1}$, suggerendo l'inesistenza di tale composto.

In maniera del tutto analoga si può spiegare perché non esiste, ad esempio il composto NaCl_2 : di fatto la stabilizzazione dovuta all'energia reticolare non è sufficiente per rendere conto dell'elevata energia della 2° ionizzazione di Na:

$$I_1(\text{Na}) = 496 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

$$I_2(\text{Na}) = 4562 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Analogamente, si può calcolare entalpia di formazione per composti reali/ipotetici: $\text{MgCl} = -125 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $\text{MgCl}_2 = -639 \text{ kJ mol}^{-1}$. Osservando tali valori, si nota che pur essendo MgCl più stabile rispetto agli elementi, esso in realtà non si forma a causa della di sproporzione a Mg e MgCl_2 che accadrebbe durante la preparazione come illustrato nello schema:



E' chiara quindi l'utilità di tali calcoli di energia reticolare per prevedere l'esistenza di eventuali composti.

Effetto del contributo covalente sulla struttura del solido

Come discusso sopra, il confronto delle energie reticolari calcolate dal modello elettrostatico e quelle misurate con il ciclo Born-Haber permette di valutare la presenza di un contributo covalente al legame nel solido. In effetti, all'aumentare della polarizzabilità degli atomi, e quindi diminuire del carattere ionico del legame, fattori derivanti dalla configurazione atomica possono diventare importanti nel determinare la struttura del solido. Un esempio di tale effetto è il confronto di ossidi di SrO , BaO e HgO . Il rapporto dei raggi ionici per i tre composti è:

$$\frac{r_{\text{Sr}}}{r_{\text{O}^{2-}}} = \frac{125}{140} = 0.89, \quad \frac{r_{\text{Ba}}}{r_{\text{O}^{2-}}} = \frac{142}{140} = 1.01, \quad \frac{r_{\text{Hg}}}{r_{\text{O}^{2-}}} = \frac{114}{140} = 0.81 \quad \text{che suggerirebbe un alto numero di}$$

coordinazione per tutti i tre composti. In realtà, mentre SrO e BaO sono isostrutturali e hanno la strutture del salgemma, HgO ha una struttura in cui sono coinvolte unità O-Hg-O lineari. Questo può essere razionalizzato considerando un carattere prevalentemente di tipo covalente del legame, per cui Hg ($[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2$), nello stato di valenza II ibridizza sp con una configurazione di tipo $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6sp^2$, dando origine a unità di tipo lineare.

Un esempio di effetti covalenti nei legami nei solidi è dato dalla coordinazione degli ioni di metalli di transizione nei solidi. Lo splitting degli orbitali d nel campo ottaedrico e tetraedrico è richiamato in Figura 29. Richiamando il fatto che $Dq^{ott} \approx 0.4 \times Dq^{tetr}$, si può prevedere l'occupazione dei siti tetraedrici e ottaedrici negli spinelli: Ioni d^5 ad alto spin, come d^0 e d^{10} , avendo l'energia di stabilizzazione $\text{CFSE}=0$ no mostrano preferenze per il tipo di sito da occupare.

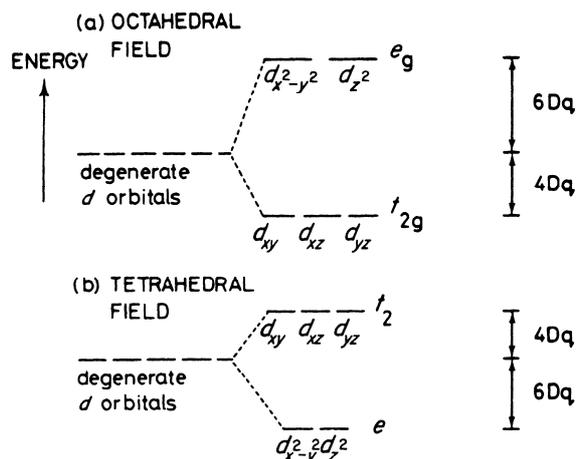
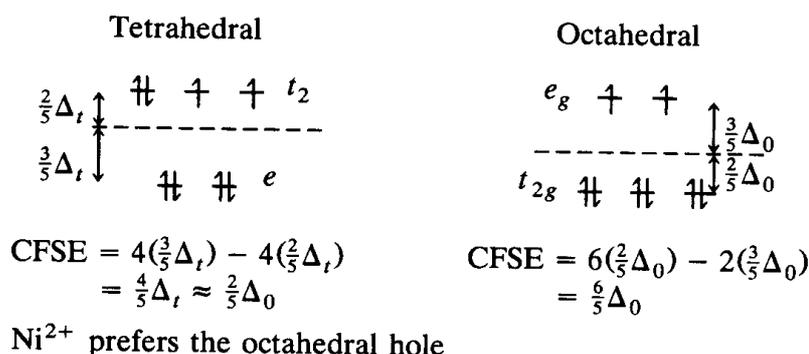


Figura 29. Splitting degli orbitali in un campo ottaedrico e tetraedrico

Differentemente, ioni Cr^{3+} (d^3), Ni^{2+} (d^8), e Mn^{3+} (d^4) hanno forte preferenza per i siti ottaedrici, essendo in questo caso alta la stabilizzazione dovuta al campo cristallino.

Un esempio della stabilizzazione dovuta al campo cristallino è rappresentato in Figura 30.

(a) Ni^{2+} in Weak Field (O^{2-}) Tetrahedral and Octahedral Holes



(b) Fe^{3+} in Weak Field (O^{2-}) Tetrahedral and Octahedral Holes

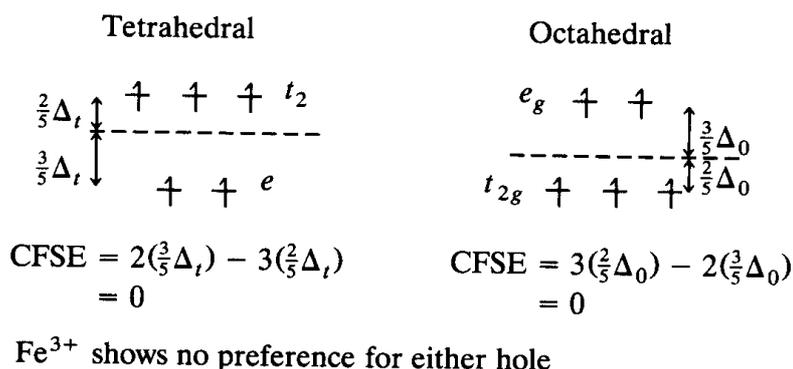


Figura 30. Calcolo di CFSE per (a) Ni^{2+} e (b) Fe^{3+} nel campo debole (tetraedrico o ottaedrico).

In generale, gli spinelli AB_2O_4 si distinguono in due tipi:

- 1) Tipo 2,3 e.g. MgAl_2O_4 . (spinello normale)
- 2) Tipo 4, 2, e.g. TiMg_2O_4 . (spinello inverso)

A seconda della valenza dei cationi del solido. Utilizzando i calcoli dell'energia reticolare con il modello ionico, si osserva che, in assenza degli effetti di tipo *CFSE*, i primi tendono a formare spinelli normali mentre i secondi quelli inversi.

Definiamo γ il parametro occupazionale dei siti ottaedrici da parte dello ione A, allora in $\gamma=0$ spinelli normali e $\gamma=1$ in spinelli inversi, mentre $\gamma=0.67$ per un'occupazione casuale dei siti A e B.

Tabella 12. Il parametro γ per alcuni spinelli

M^{3+}	M^{2+}	Mg^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
Al^{3+}		0	0.3	0	0	0.75	0.4	0
Cr^{3+}		0	0	0	0	0	0	0
Fe^{3+}		0.9	0.2	1	1	1	1	0
Mn^{3+}		0	0	0.67	0	1	0	0
Co^{3+}		—	—	—	0	—	—	0

Si può osservare (Tabella 12) l'effetto di *CFSE* sulla distribuzione degli ioni nella struttura. Ad esempio:

- Tutti gli spinelli di Cr^{3+} (d^3) sono normali, in quanto la forte *CFSE* di questo ione forza gli altri ioni nel sito tetraedrico, incluso ad esempio Ni^{2+} .
- Co_3O_4 ($CoO \cdot Co_2O_3$) è uno spinello normale perché Co^{3+} (d^6) a basso spin guadagna più energia dovuta a *CFSE* nel campo ottaedrico di quanto perda Co^{2+} (d^7) nel sito ottaedrico.
- Magnetite - Fe_3O_4 ($FeO \cdot Fe_2O_3$) è uno spinello inverso perché mentre Fe^{3+} (d^5) non ha alcuna *CFSE*, Fe^{2+} (d^6) preferenzialmente occupa siti ottaedrici.

In sostanza si è visto che il modello ionico può descrivere una buona parte di solidi ionici, purché il grado di ionicità del legame sia elevato. Qualora il legame contiene un discreto contributo covalente, è necessario considerare anche la configurazione elettronica del singolo ione in essa quanto può indurre effetti che dirigano la struttura del solido favorendo sistemi non previsti dalla semplice regola dei raggi ionici.

Esercizi

1. Disegnare il ciclo di Born-Haber per la formazione di $MgCl_2$ e utilizzarlo per calcolare la sua energia reticolare fare riferimento ai dati nel testo e nella tabella periodica .

Values of the Born–Haber cycle terms for
 NaCl_2 and MgCl_2 (kJ mol^{-1})

	<i>Na</i>	<i>Mg</i>
$\Delta H_{\text{atm}}^{\ominus}$	108	148
I_1	494	736
I_2^*	4565	1452
$D(\text{Cl}-\text{Cl})$	244	244
$-2E(\text{Cl})$	-698	-698
$L_0(\text{MCl}_2(\text{s}))$	-2523	-2523
$\Delta H_f^{\ominus}(\text{MCl}_2(\text{s}))$	2190	-641

* The second ionization energy, I_2 , refers to the energy change of the reaction: $\text{M}^+(\text{g}) - \text{e}^-(\text{g}) = \text{M}^{2+}(\text{g})$.

2. Quante unità formula ZnS sono presenti in una cella unitaria di blenda?
3. Calcolare il rapporto relativo del numero degli atomi localizzati rispettivamente sui piani (100), (110) e (111) della struttura *ccp* (o *fcc*) (Si assuma che il parametro di cella sia a e che il piano sia sulla superficie esterna)
4. MgAl_2O_4 e MgFe_2O_4 sono spinelli normali o inversi? Giustificare il vostro ragionamento.
5. Che tipo di struttura potrebbe adottare l'ossido misto Zn_2TiO_4 ?
6. In quale struttura presumibilmente cristallizza MgO .
7. Il parametro di cella di MgO è 421.3 pm. Calcolare la distanza di legame Mg-O, O-O e Mg-Mg nel cristallo.
8. Vi aspettate che le proprietà di conducibilità elettrica cambino drogando un wafer di germanio con arsenico?
9. Che cosa succede se unite, creando una giunzione, un wafer di silicio drogato con arsenico con uno drogato con alluminio?
10. Che cosa succede se alla giunzione di cui all'esercizio 9 applicate un campo elettrico in modo che il polo positivo sia dalla parte drogata con alluminio?
11. Che tipo di reticolo di Bravais adotta il CsCl e quante unità formula sono contenute in una cella elementare?
12. Quale è la relazione r^+ / r^- per un sito tetraedrico?