

## 1. Lo stato solido

Lo stato solido è uno stato condensato della materia; le particelle (che possono essere presenti come atomi, ioni o molecole) occupano posizioni fisse e la loro libertà di movimento è limitata ai moti vibrazionali: oscillazioni intorno alle posizioni di equilibrio. Generalmente, le particelle hanno una disposizione ordinata, in reticoli cristallini regolari.

### 1.1 Caratteristiche dei solidi: Duttilità

La duttilità è una proprietà fisica della materia che indica la capacità di un solido di deformarsi sotto sforzo prima di giungere a rottura, ovvero la capacità di sopportare deformazioni plastiche. Un corpo è tanto più duttile quanto maggiore è la deformazione raggiunta prima della rottura.

### 1.2 Caratteristiche dei solidi: Fragilità

La fragilità è la tendenza dei solidi a rompersi bruscamente senza che avvengano precedentemente deformazioni e snervamenti.

### 1.3 Caratteristiche dei solidi: Durezza

La durezza è un valore numerico che indica le caratteristiche di deformabilità plastica di un solido. È definita come la resistenza alla deformazione permanente (Taglio, incisione o penetrazione).

Una delle possibili scale di misurazione è quella di Mohs che si basa sulla misura del solco tracciato da una punta di diamante, sul materiale in esame.

Scala di Mohs:

1. Talco (più tenero)
2. Gesso
3. Calcite
4. Fluorite
5. Apatite
6. Ortoclasio
7. Quarzo
8. Topazio
9. Corindone
10. Diamante (più duro)

### 1.4 Caratteristiche dei solidi: Conducibilità termica

La conducibilità o conduttività termica, indicata con " $\lambda$ ", è la quantità di calore trasferito in una direzione perpendicolare ad una superficie di area unitaria, a causa di un gradiente di temperatura, nell'unità di tempo e in condizioni stabili. Il trasferimento è dovuto esclusivamente al gradiente di temperatura. In termini semplici, è l'attitudine di una sostanza a trasmettere il calore.

$$\text{conducibilità termica} = \text{flusso di calore} / (\text{distanza} \times \text{gradiente di temperatura})$$

ovvero, in termini di unità di misura:

$$\lambda = \text{watt} / (\text{metri} \times \text{kelvin})$$

### 1.5 Caratteristiche dei solidi: Conducibilità elettrica

La conducibilità o conduttività elettrica è definita come l'attitudine di un conduttore di dimensioni unitarie, ad essere percorso da corrente elettrica. Sia dato un conduttore di forma cilindrica di lunghezza  $l$ , superficie di base  $A$ , e resistenza  $R$ , allora la sua conducibilità è data da:

$$\gamma = \frac{l}{R \cdot A}$$

Un conduttore, per esempio un metallo, ha alta conduttività, un isolante come il vetro o il vuoto ha bassa conduttività. Un semiconduttore ha una conduttività che varia a causa di differenti condizioni, come l'esposizione del materiale a campi elettrici o a determinate frequenze di radiazioni elettromagnetiche.

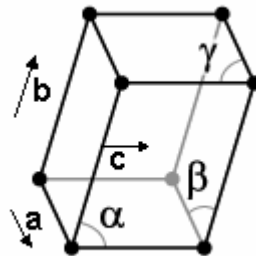
### 1.6 Solidi cristallini

Un cristallo è un oggetto solido costituito da atomi, molecole e/o ioni aventi una disposizione geometricamente regolare, che si ripete indefinitamente nelle tre dimensioni spaziali, detta reticolo cristallino o Reticolo di Bravais.

È una formazione solida che ha una disposizione periodica e ordinata di atomi ai vertici di una struttura reticolare che si chiama reticolo cristallino; la presenza di tale organizzazione atomica conferisce al cristallo una forma geometrica definita. I cristalli possono formarsi spontaneamente in natura o essere prodotti per cristallizzazione.

Un reticolo cristallino è composto da celle unitarie, un insieme di atomi organizzati in maniera determinata. La struttura e la simmetria di un cristallo giocano un ruolo determinante in molte delle sue proprietà. La cella unitaria è l'unità più piccola di un solido che possiede ancora le proprietà caratteristiche del solido stesso; è formata da una serie di atomi disposti sui vertici, sulle facce o al centro di una "scatola" virtuale. Questo è quello che si chiama una "organizzazione interna ordinata"; è specifica di ciascun solido e determina le proprietà del cristallo.

La disposizione degli atomi all'interno di una cella è descritta da sei parametri di cella:  $(\bar{a} ; \bar{b} ; \bar{c})$  e  $(\bar{\alpha} ; \bar{\beta} ; \bar{\gamma})$  così come mostrato nell'immagine:



Una cella che presenta atomi solamente ai vertici della "scatola" è detta cella primitiva. Esistono sette tipi diversi di celle primitive che differiscono per i parametri di cella, prima specificati. Ogni cella primitiva può dare origine ad una o più celle unitarie ottenute dalla cella primitiva, aggiungendo atomi alle facce o al centro. In tutto, le celle possibili sono 14.

Di seguito sono raffigurate tutte le 14 celle unitarie raggruppate per sistema cristallino. La prima colonna specifica il nome del sistema. Nella seconda colonna sono riportati i parametri di cella (con una notazione differente rispetto a quella citata prima). Nella terza colonna sono raffigurate le celle primitive e nelle altre colonne, le celle unitarie derivate dalle primitive.

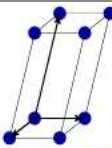
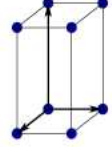
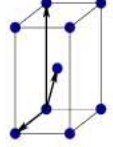
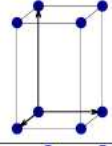
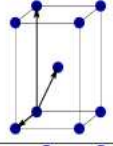
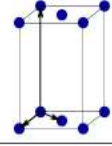
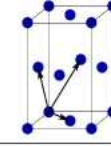
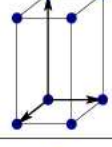
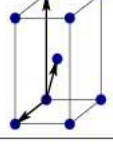
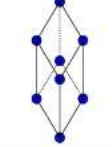
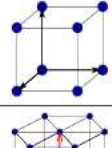
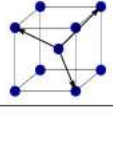
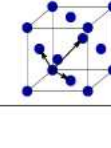
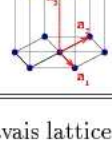
Bravais lattice	Parameters	Simple (P)	Volume centered (I)	Base centered (C)	Face centered (F)
Triclinic	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} \neq \alpha_{23} \neq \alpha_{31}$				
Monoclinic	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$ $\alpha_{12} \neq 90^\circ$				
Orthorhombic	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$				
Tetragonal	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$				
Trigonal	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} < 120^\circ$				
Cubic	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$				
Hexagonal	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} = 120^\circ$ $\alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$				

Table 1.1: Bravais lattices in three-dimensions.

Una cella unitaria è detta anche reticolo cristallino o reticolo di Bravais, dalla notazione che quest'ultimo usò per descrivere le posizioni dei singoli atomi. Ogni atomo è individuato da un vettore della forma:

$$\mathbf{v} = i \mathbf{a}_1 + j \mathbf{a}_2 + k \mathbf{a}_3$$

In cui  $i, j, k$  sono numeri reali e  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  sono i vettori generatori. Questo sistema prevede che venga descritta singolarmente la posizione di ogni atomo, così, ad esempio per una generica cella primitiva, i cui parametri sono  $a_1; a_2; a_3$ , la rappresentazione secondo Bravais è data dall'insieme degli otto vettori:

$$\mathbf{v}_1 = i \mathbf{a}_1 + j \mathbf{a}_2 + k \mathbf{a}_3$$

$$\mathbf{v}_2 = (i + 1) \mathbf{a}_1 + j \mathbf{a}_2 + k \mathbf{a}_3$$

$$\mathbf{v}_3 = i \mathbf{a}_1 + (j + 1) \mathbf{a}_2 + k \mathbf{a}_3$$

$$\mathbf{v}_4 = (i + 1) \mathbf{a}_1 + (j + 1) \mathbf{a}_2 + k \mathbf{a}_3$$

$$\mathbf{v}_5 = i \mathbf{a}_1 + j \mathbf{a}_2 + (k + 1) \mathbf{a}_3$$

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_6 &= (i + 1) \mathbf{a}_1 + j \mathbf{a}_2 + (k + 1) \mathbf{a}_3 \\ \mathbf{v}_7 &= i \mathbf{a}_1 + (j + 1) \mathbf{a}_2 + (k + 1) \mathbf{a}_3 \\ \mathbf{v}_8 &= (i + 1) \mathbf{a}_1 + (j + 1) \mathbf{a}_2 + (k + 1) \mathbf{a}_3 \end{aligned}$$

Un'altra possibile classificazione dei reticoli cristallini che si basa sulla posizione degli atomi è la seguente:

Si definisce a sistema cubico semplice (CS) il reticolo che presenta atomi solo sui vertici del cubo.

Si definisce a sistema cubico a corpo centrato (CCC) il reticolo che presenta atomi sia sui vertici che al centro del cubo.

Si definisce a sistema cubico a facce centrate (CFC) il reticolo che presenta atomi sia sui vertici che al centro delle facce del cubo.

Queste tre configurazioni differiscono oltre che per la posizione, anche per il numero di atomi effettivi racchiusi all'interno del cubo. Nel sistema CS, ogni atomo ai vertici è fisicamente presente per  $1/8$  all'interno del cubo, quindi in totale si hanno  $(1/8) \times 8 = 1$  atomo interno. Nel sistema CCC oltre a  $1/8$  di atomo per ogni vertice si ha 1 intero atomo al centro, quindi  $(1/8) \times 8 + 1 = 2$  atomi interni.

Nel sistema CFC, infine, oltre a  $1/8$  di atomo per vertice si ha anche  $1/2$  atomo per faccia, per un totale di  $(1/8) \times 8 + (1/2) \times 6 = 4$  atomi interni.

### 1.7 Solidi amorfi

Un solido amorfo è un solido che non ha forma propria e che manca di reticolo cristallino, cioè di un qualche tipo di ordine a lungo raggio delle posizioni degli atomi.

Il criterio più razionale per classificare i vari tipi di solidi amorfi è proprio quello basato sul tipo di legame che tiene unite le particelle. In questo modo si possono individuare quattro classi, ciascuna caratterizzata da un comportamento chimico-fisico omogeneo, determinato dalla natura stessa del legame:

- solidi covalenti (atomi)
- solidi ionici (ioni)
- solidi metallici (atomi)
- solidi molecolari (molecole)







### 1.8 Solidi covalenti

Sono costituiti da atomi, tenuti insieme da forti legami covalenti. Esempi classici di cristalli di questo tipo sono il carbonio elementare, sia in forma di diamante che di grafite, e il quarzo ( $\text{SiO}_2$ ).

Le proprietà più rilevanti dei solidi covalenti sono l'elevata durezza, l'elevato punto di fusione e la scarsa conducibilità.

### 1.9 Solidi ionici

Sono costituiti da ioni, positivi (anioni) e negativi (cationi), tenuti insieme da legami elettrostatici che possono sviluppare dai 1000 ai 4500 KJ/Mol. Alcuni esempi, sono NaCl e  $\text{CaCO}_3$ . Proprietà dei solidi ionici: elevata rigidità e durezza, punti di fusione elevati, cattiva conducibilità elettrica ma buona conducibilità allo stato fuso (o in soluzione). La cella elementare formata dalla disposizione di anioni e cationi in un solido ionico, prende il nome di poliedro di coordinazione. Esistono diversi tipi di poliedri di coordinazione, ciascuno caratterizzato da un diverso rapporto  $r^+/r^-$  in cui  $r^+$  è il raggio di un anione e  $r^-$  quello di un catione; ed è proprio questo rapporto a stabilire la forma del poliedro, in base a quanti anioni sono raggruppati attorno al catione (il numero degli anioni viene detto numero di coordinazione). Vedi tabella seguente:

Poliedro di coordinazione	Tipo	Rapporto $r^+/r^-$	N. di coordinazione
	Lineare		2
	Triangolo Equilatero	0,155	3
	Tetraedro	0,225	4
	Ottaedro	0,414	6
	Antiprisma	0,635	8
	Cubo	0,732	8
	Cubottaedro	1	12
	Prisma esagonale	1,236	12

### 1.10 Solidi metallici

Sono costituiti da un insieme ordinato di cationi, immersi in un “mare” di elettroni, formato da tutti gli elettroni di valenza disponibili, uniformemente distribuiti (delocalizzati) e in grado di muoversi liberamente in tutto il cristallo. Il legame tra ioni ed elettroni è particolarmente forte e prende il nome di legame metallico.

Nel reticolo cristallino metallico, gli atomi tendono a impacchettarsi nel modo più compatto possibile secondo tre tipi di celle elementari. In alcuni cristalli, il numero di coordinazione è 8 e la struttura è cubica a corpo centrato (CCC), (Li, Na, K); più frequentemente il numero di coordinazione è 12 e si possono avere due tipi di impacchettamento: cubico a facce centrate (CFC) ed esagonale compatto. Alcune proprietà: elevata conducibilità elettrica e termica, effetto fotoelettrico (capacità di emettere elettroni in seguito all'interazione con radiazioni elettromagnetiche), malleabilità e duttilità (rispettivamente la capacità di lasciarsi ridurre in lamine e in fili sottilissimi); quest'ultima proprietà è spiegata dal fatto che i piani reticolari sono capaci di slittare con relativa facilità l'uno sull'altro.

### 1.11 Solidi molecolari

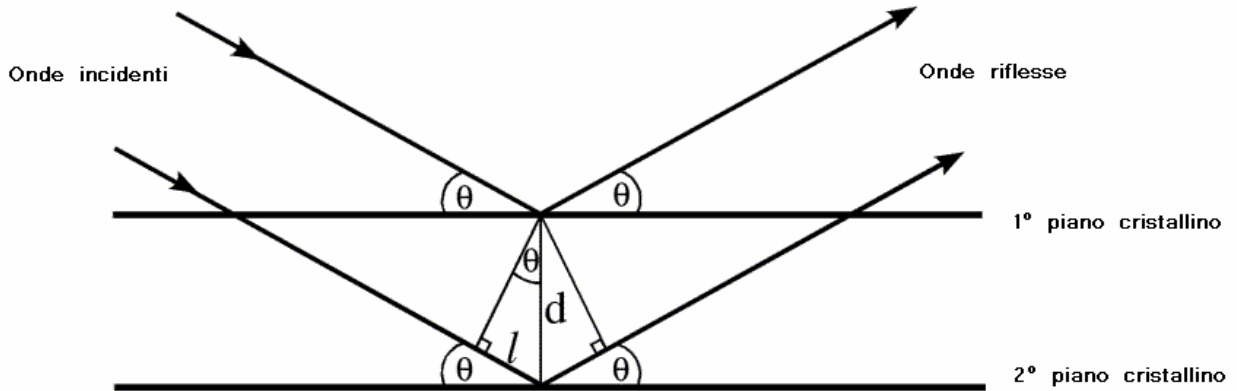
Sono costituiti da molecole, che possono essere tenute insieme da deboli legami di Van Der Waals (ad esempio lo iodio ( $I_2$ ) cristallino e molti altri cristalli molecolari di elementi non metallici) o da legami a idrogeno (come ad esempio il ghiaccio).

Per la natura dei legami che tengono insieme le particelle, i solidi molecolari sono caratterizzati da: consistenza tenera (fragilità), bassi punti di fusione, bassi punti di ebollizione (volatilità), cattiva conducibilità elettrica

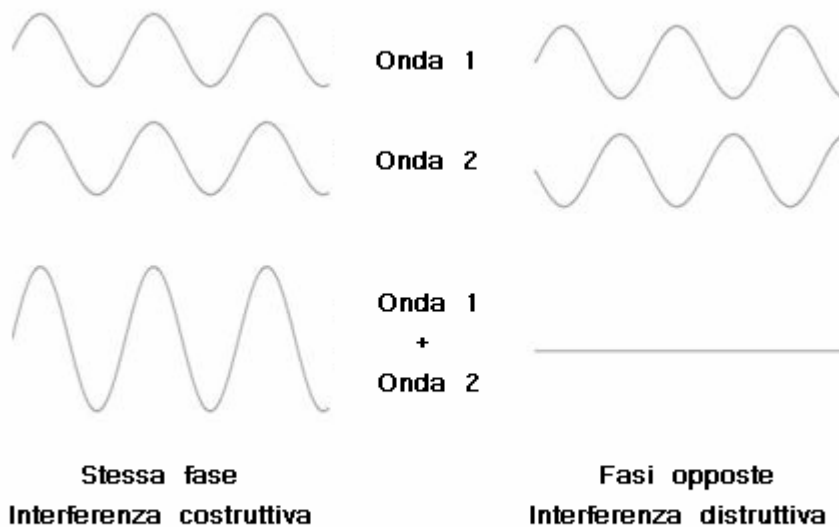
### 1.12 La diffrazione a raggi X (XRD)

La diffrazione a raggi X (X-Ray Diffraction) è una tecnica di determinazione della struttura di un solido cristallino (non è applicabile su solidi amorfi). Un cristallo deriva dalla sovrapposizione di piani costituiti da atomi della stessa specie. La tecnica consiste nell'irradiare il cristallo con onde E.M. dirette

a formare un angolo  $\theta$  rispetto al piano cristallino. Queste onde vengono riflesse dal primo piano cristallino con cui collidono (non necessariamente il più esterno), e vanno ad imprimere una traccia, proporzionale alla loro ampiezza, sopra una lastra fotosensibile.



Le onde incidenti sono in fase tra loro (per generazione), mentre le onde riflesse possono presentare due fasi differenti. In particolare due casi sono da prendere in considerazione, ovvero, quando le onde riflesse hanno fasi discordi, la loro somma darà origine alla cosiddetta "interferenza distruttiva" ossia un'onda ad ampiezza nulla; al contrario, se le onde riflesse hanno fasi concordi, la loro sovrapposizione darà origine ad una "interferenza costruttiva", il cui risultato è un'onda ad ampiezza pari alla somma delle due riflesse.

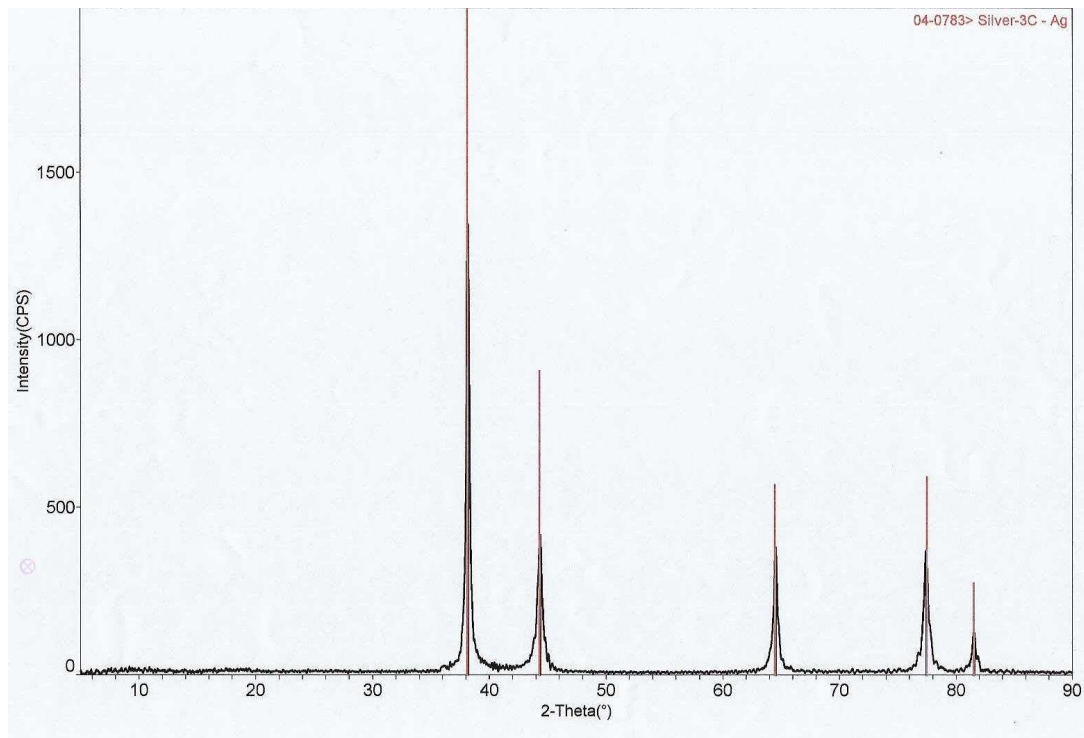


Il legame tra un parametro fisico del reticolo cristallino, l'angolo di incidenza  $\theta$  e la fase delle onde riflesse, è definito dalla legge di Bragg per la quale, sia  $\lambda$  la lunghezza d'onda delle onde incidenti, affinché le onde riflesse siano perfettamente in fase deve risultare:

$$n \cdot \lambda = 2d \sin(\theta)$$

( $d$  = distanza tra due piani)

Oltre che a determinare il valore di  $d$ , con questa tecnica è possibile stabilire la disposizione spaziale degli atomi all'interno del reticolo, risalendo, così, all'intera struttura cristallina del solido. Ogni qual volta l'onda incidente attraversa gli spazi interatomici, si verifica il fenomeno della diffrazione. Questa dipende dalla dimensione dei "fori" (spazi interatomici), i quali, a loro volta, sono funzione dell'angolo di incidenza  $\theta$ . Variando l'angolo di incidenza si ottiene un diagramma del tipo seguente:



che determina con precisione la struttura del solido in esame.

Nelle ascisse è riportato il valore di  $\theta$ , e nelle ordinate, l'intensità dell'onda riflessa.