

INTRODUZIONE ALLA CHIMICA DELLO STATO SOLIDO

La materia allo stato solido si presenta sotto forma di:

- **solidi cristallini**: esiste un ordine tridimensionale della disposizione degli atomi o delle molecole;
- **solidi amorfi**; esiste solo un parziale ordine locale che non si estende a lungo raggio (vetri);
- **solidi paracristallini**: situazioni intermedie con diversi gradi di ordine e dimensionalità (p.es. *cristalli liquidi*).

Il solido cristallino (ordinato) è quello che, a date T e P, minimizza l'energia libera di Gibbs.

In diverse condizioni di T e P possono essere stabili diversi arrangiamenti atomici o molecolari: le diverse fasi sono **polimorfi** della stessa specie chimica.

Es.: grafite e diamante (allotropi);
calcite ed aragonite;
zolfo rombico e monoclino.

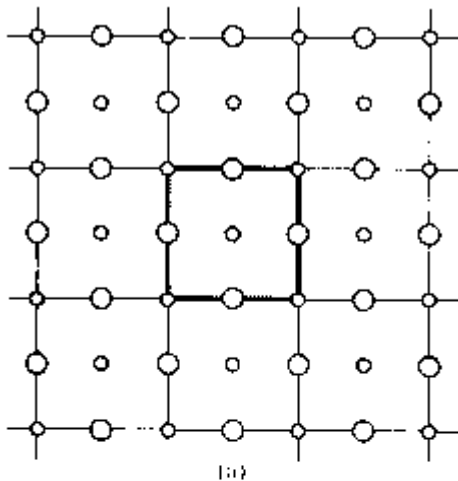
Polimorfi:
fasi cristalline distinte che, una volta fuse,
sono in equilibrio con lo stesso liquido.

Sono le seguenti specie polimorfi?

- CaCl_2 e $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ NO: pseudopolimorfi;
- ZnS (blenda) e ZnS (wurtzite) SI;
- L-alanina e D-alanina: NO: i liquidi in equilibrio con i solidi sono di chiralità opposta.
- L-Quarzo e D-Quarzo: SI.

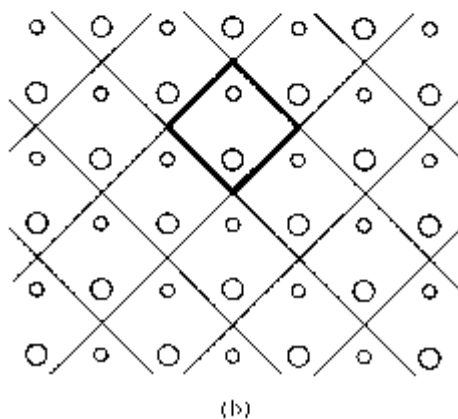
Le strutture dei solidi cristallini possono facilmente essere discusse in termini di:

- Cella unitaria;
- Reticolo periodico;
- Unità asimmetrica.



Cella unitaria:

Componente del cristallo che riproduce il cristallo intero per semplice **traslazione** (secondo i vettori di base **a, b, c**).

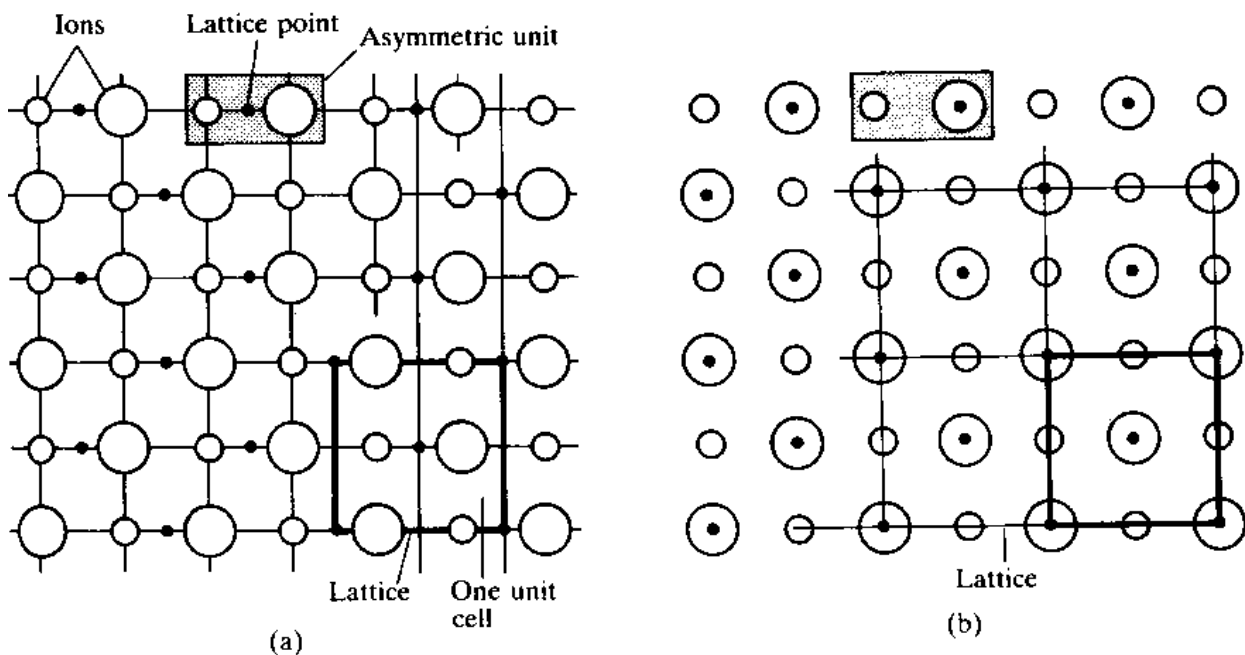


Reticolo periodico:

Idealizzazione geometrica che rappresenta la **periodicità** tridimensionale di ripetizione di un motivo molecolare.

Unità asimmetrica:

Minima entità atomica o molecolare che, tramite operazioni di simmetria di **rotazione, inversione o riflessione**, unite a quelle di *traslazione* del reticolo, genera il cristallo intero.



Tipicamente, per semplici sistemi molecolari:

- una molecola è l'unità asimmetrica;
- alcune molecole generano una cella cristallina;
- molte (infinite?) celle cristalline generano un cristallo.

Tipicamente, per semplici sistemi ionici:

- frazioni di atomi sono l'unità asimmetrica;
- pochi atomi generano una cella cristallina;
- molte (infinite?) celle cristalline generano un cristallo.

Sorprendentemente, molte strutture di solidi (ionici e metallici) possono essere descritte con semplici considerazioni geometriche:

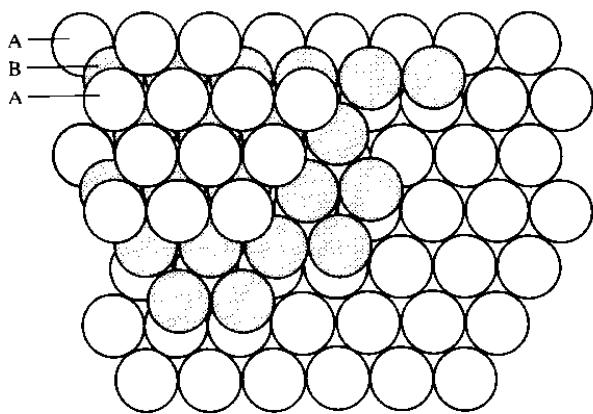
- Impaccamento compatto (che *massimizza* il numero di primi vicini);
- Numero di coordinazione (C.N.):
8 o 12 per metalli; 4 o 6 per ioni (ed anche molecole!).

Impaccamento compatto di sfere:

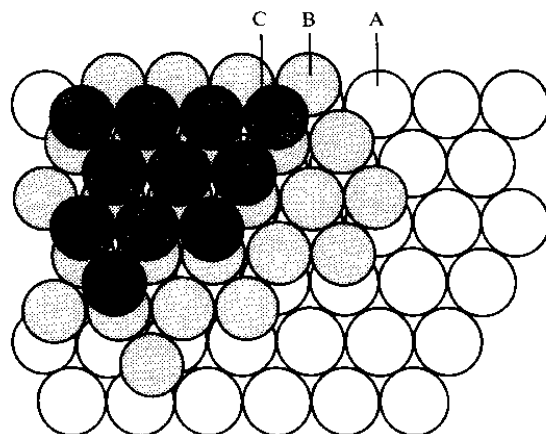
- Nel **piano**: tre sfere a contatto; disposizione esagonale;
- Nello **spazio**: impilamento di piani esagonali compatti;

Tale impilamento NON è univoco:
diverse sequenze generano **politipi**.

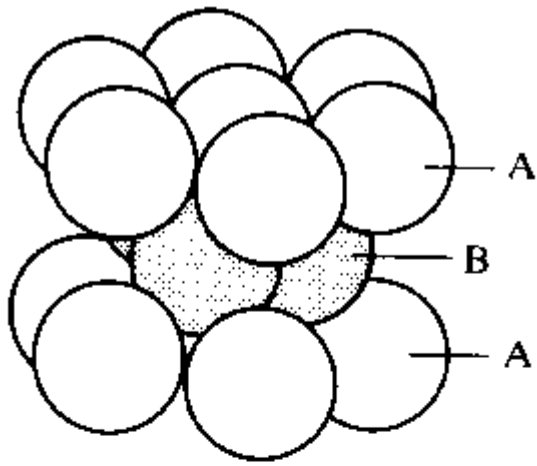
Sequenza ABAB...: **hcp** (hexagonally close packed);
Sequenza ABCABC...: **fcc** (face centered cubic o **cubico F**);
Sequenze diverse ABCBCACB...: politipi aperiodici.



(a)

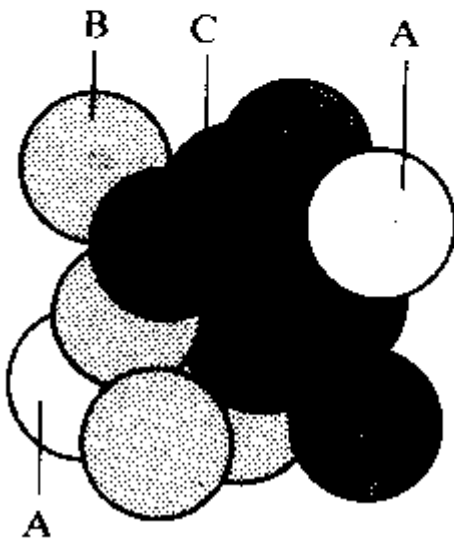


(b)



HCP

(a)



FCC

(b)

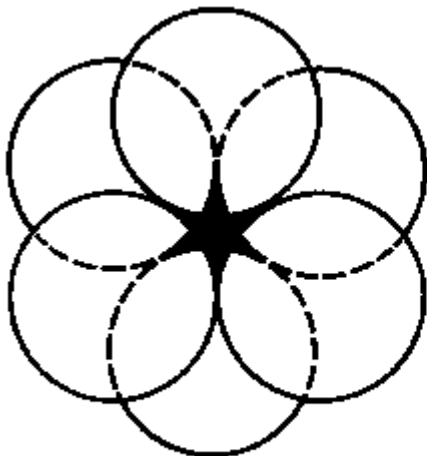
Cavità negli impaccamenti compatti:

Cavità ottaedriche: per N sfere di raggio R, N cavità;

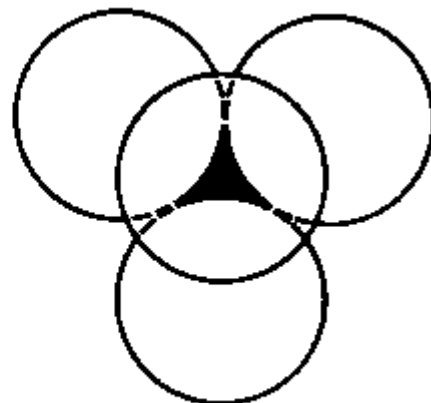
$$r(\text{oct}) = 0.414R = (2^{1/2}-1)R;$$

Cavità tetraedriche: per N sfere di raggio R, 2N cavità;

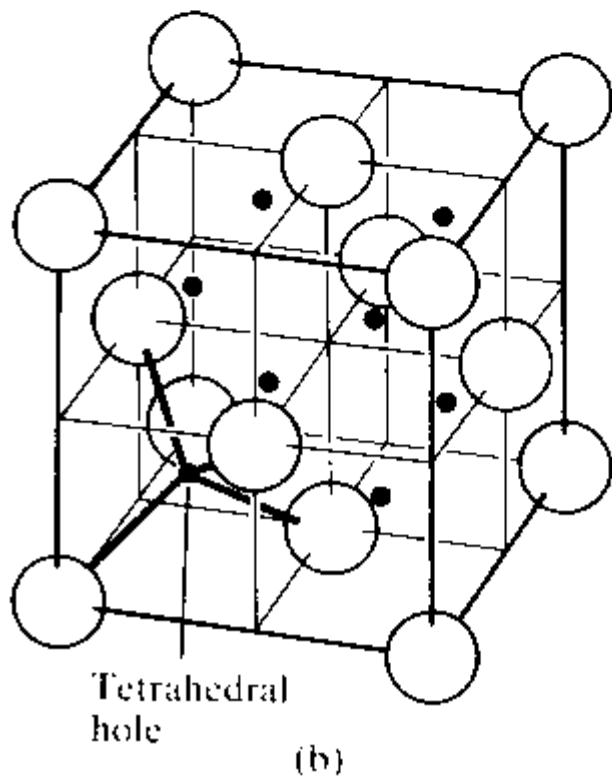
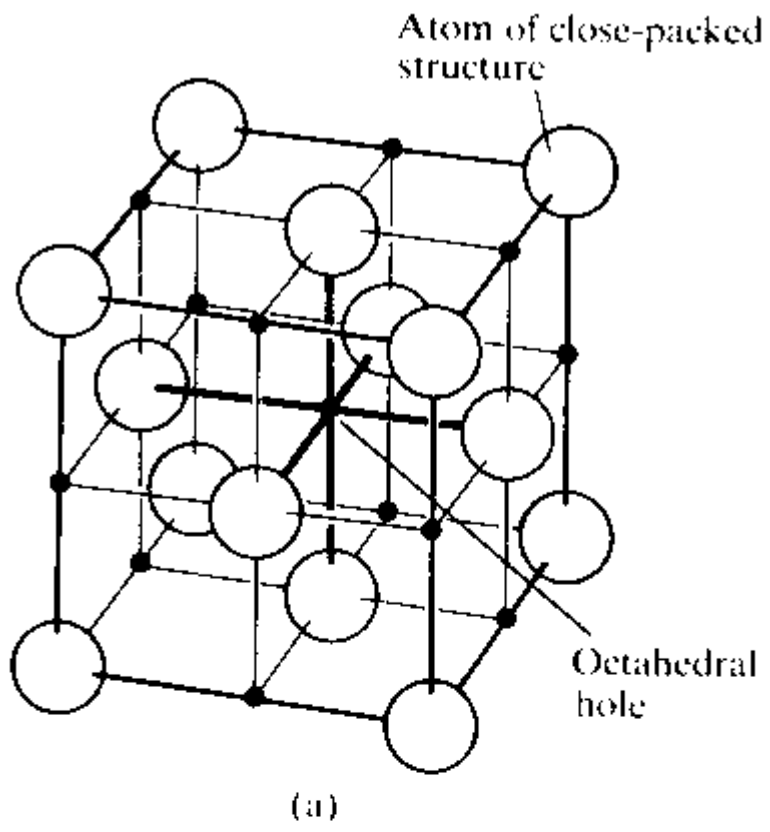
$$r(\text{tet}) = 0.225R.$$



(a)



(b)



Elementi Metallici

Raggio metallico:

Metà della distanza minima M-M in un solido elementare (metallico) a temperatura ambiente.

Caveat: questa distanza dipende dal tipo di struttura e, quindi, dal C.N.

Dato che diversi metalli possono esistere con differenti strutture (polimorfi), è possibile apportare delle correzioni sperimentali secondo:

C.N.	f(corr)
12	1.00
8	0.97
6	0.96
4	0.88

Raggio metallico (secondo Goldschmidt):

Metà della distanza minima M-M in un solido elementare metallico a temperatura ambiente, divisa f(corr).

In pratica, riporto tutti i valori a C.N. = 12!

Per esempio:

- il sodio metallico ha C.N. = 8 e $R_{\text{obs}}(\text{Na}) = 1.85 \text{ \AA}$;
- $R_{\text{met}}(\text{Na}) = 1.85 / 0.97 = 1.91 \text{ \AA}$ (per ipotetico C.N. 12).

Metalli ad impaccamento compatto

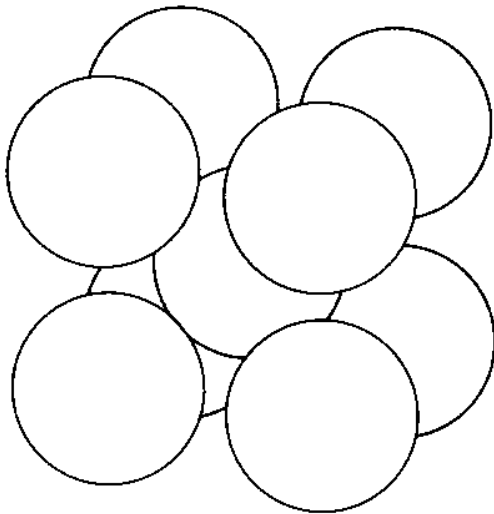
Quasi tutti i metalli (90%) appartengono alle classi:

- hcp (tipico per pochi elettroni di valenza)
- fcc (tipico per molti elettroni di valenza)

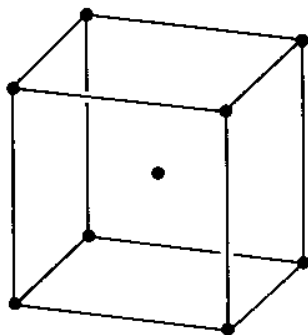
Ma:

- per riscaldamento oltre 500° Co è fcc,
- per raffreddamento genera una struttura politipica casuale (ABACBACAB...) di strati esagonali compatti (difetti di impilamento o stacking faults).

Metalli ad impaccamento NON compatto



(a)



(b)

⊗ Alcuni metalli danno un impaccamento cubico a corpo centrato (**bcc** - body centered cubic o **cubico I**):

- Lo spazio non occupato nel modello a sfere rigide è il 32 % (contro il 26 % di hcp e fcc).
- Ci sono solo 8 **primi** vicini ($2R$) e 6 **secondi** vicini a $1.15(2R)$.

⊗ Il Polonio (forma α) è cubico primitivo (**cubico P**): Il C.N. è 6.

⊗ Zinco, Cadmio e Mercurio danno reticoli distorti:

Zn e Cd: *quasi hcp*;

Hg: *quasi cubico P*.

Polimorfismo dei metalli

Normalmente, ma non sempre, caratterizzati da lettere greche (α , β , γ ..) al crescere di T.

Esempio: Ferro

α -Fe	bcc	stabile fino a 906°C;
γ -Fe	fcc	stabile fino a 1401°C;
α -Fe	bcc	stabile fino a 1530°C (punto di fusione);
β -Fe	hcp	stabile ad alte pressioni.

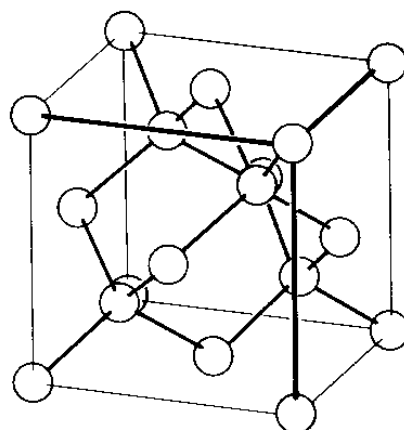
Esempio: Stagno

A T ambiente:

Lo stagno è sotto forma β (**bianco**);

A T < 14.2°C: (trasformazione lenta)

Lo stagno è sotto forma α (**grigio**);



Fase	β -Sn	α -Sn
=====		
Colore	bianco	grigio
Stabilità	T > 14.2°C	T < 14.2°C
Struttura	4 più distanti ma: 4 secondi vicini	\approx diamante
d, g cm ⁻³	7.31	5.75
in HCl	Sn(II)	Sn(IV)

La struttura bcc è comune ad alte temperature:

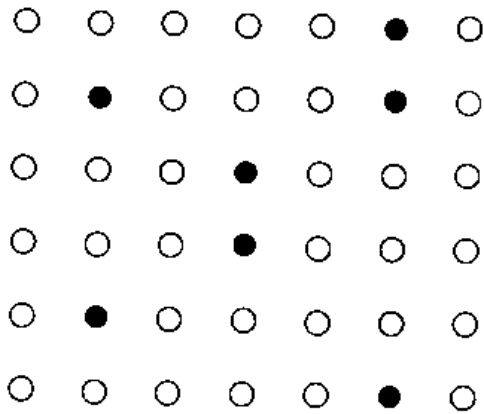
La T di transizione è varia:

T(fcc/hcp \Rightarrow bcc) > 25°C [Ca, Ti, Mn];

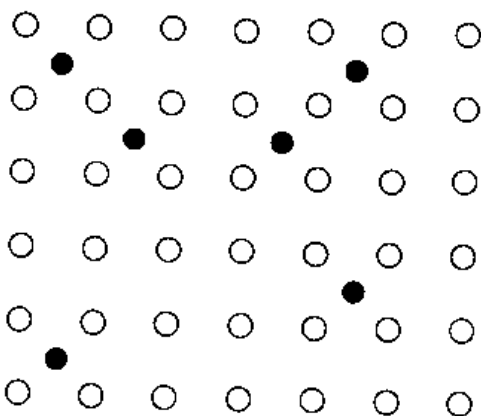
T(fcc/hcp \Rightarrow bcc) < 25°C [Li, Na].

Leghe:

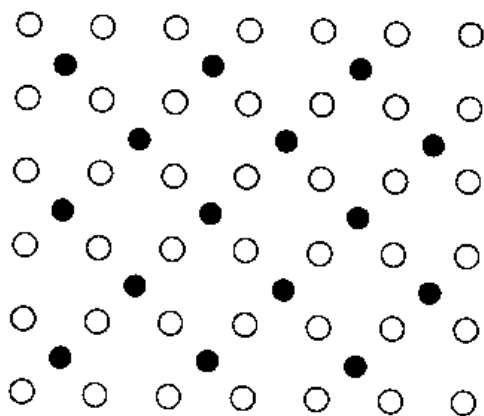
Miscele di metalli preparate miscelando i componenti individuali fusi e raffreddando fino a solidificazione.



(a)



(b)



(c)

Le leghe possono essere:

- **Soluzioni solide** (sostituzionali o interstiziali);
- **Composti** con composizione e struttura ben definite.

Le leghe a carattere **sostituzionale** si formano quando i metalli hanno raggi che differiscono, al massimo, del 15% e simile elettronegatività:

- Na (bcc, 1.86 Å) e K (bcc, 2.26 Å) sono immiscibili ($\Delta=18\%$);
- Cu (fcc, 1.28 Å) e Ni (fcc, 1.25 Å) sono miscibili in qualsiasi proporzione ($\Delta=2.3\%$);
- Cu (fcc, 1.28 Å) e Zn (hcp, 1.37 Å) sono (parzialmente) miscibili.

Le leghe a carattere **interstiziale** si formano quando i metalli disciolgono nonmetalli negli interstizi preservando la struttura originale: si formano spesso composti non-stechiometrici.

- Dato che $r_{\text{oct}} = 0.414R$, atomi come H, B, C ed N possono essere 'assorbiti' da metalli con $R > 0.90, 1.95, 1.88$ e 1.80 \AA (risp.).
- Ma anche metalli con $R < 1.60 \text{ \AA}$ (prima transizione) danno leghe interstiziali (legame M-X).

Composti intermetallici:

β -ottone (CuZn), MgZn₂, Cu₃Au, Na₅Zn₂₁.

Fasi di Zintl: composti intermetallici fra metalli alcalini (o alcalino-terrosi) e metalli poco elettropositivi (tarda transizione o elementi p).

Esempi:

- NaTl, Mg₂Sn, CaZn₂, LiZn hanno caratteristiche quasi-ioniche;
- NaTl è incolore, LiZn è un conduttore metallico (a bande parzialmente piene!);
- CaZn₂: piani tipo grafite di esagoni di Zn [Zn⁻ come B e Al ?], separati da ioni Ca²⁺.

Solidi ionici

Possono essere descritti, **in prima approssimazione**, come un aggregato di sfere di carica opposta (ordinate?)

Molti solidi ionici derivano da strutture archetipiche che si basano su:

- Strati compatti di ioni (generalmente anioni);
- Inserzione di controioni nelle cavità;
- Distorsione del reticolo originale;

Strutture archetipiche:

- NaCl o sale da cucina;
- CsCl;
- ZnS (blenda o sfalerite);
- Fluorite e antifuorite;
- ZnS (wurtzite);
- NiAs;
- Rutilo;
- Perovskite.

Come si conta il numero di ioni in una cella unitaria?

Ioni all'interno della cella:	100%;	(1/1).
Ioni su una faccia della cella:	50%;	(1/2).
Ioni su uno spigolo della cella:	25%;	(1/4).
Ioni su un vertice della cella:	12.5%;	(1/8).

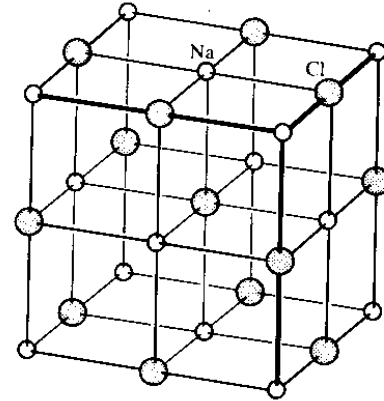
Z = numero di unità formula (cationi+anioni) per cella.

$$P.M. \times Z = d V N_{Av}$$

Struttura del NaCl:

[NaCl, LiCl, KBr, RbI, AgCl, AgBr, MgO, CaO, TiO, FeO, NiO, SnAs, UC, ScN]

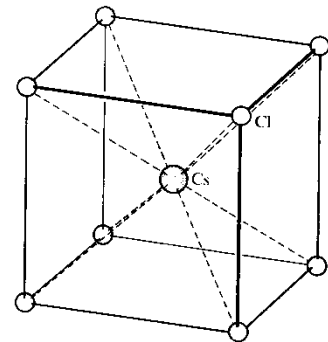
- Impalcatura **fcc** di ioni Cl⁻ in cui Na⁺ occupa le cavità ottaedriche.
 - Coordinazione (catione, anione) = (6,6)
 - $N(\text{Cl}^-) = 1 (100\%) + 12 (25\%) = 4$
 - $N(\text{Na}^+) = 6 (50\%) + 8 (12.5\%) = 4$
 - $Z(\text{NaCl}) = 4$
- =====



Struttura del CsCl:

[CsCl, CsBr, CsI, NH₄Cl, CaS, TlSb, CsCN, CuZn]

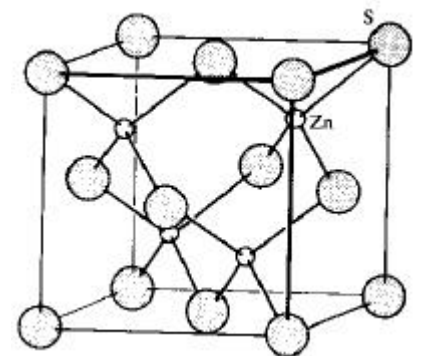
- Impalcatura **cubica P** di ioni Cl⁻ in cui Cs⁺ occupa il centro della cella.
 - Coordinazione (cat, an) = (8,8)
 - $N(\text{Cl}^-) = 8 (12.5\%) = 1$
 - $N(\text{Cs}^+) = 1 (100\%) = 1$
 - $Z(\text{CsCl}) = 1$
- =====



Struttura della sfalerite (zincoblenda) ZnS:

[ZnS, CuCl, CsD, HgS, GaP, InAs]

- Impalcatura (espansa) **fcc** di ioni S²⁻ in cui Zn²⁺ occupa un tipo di cavità tetraedriche.
- Coordinazione (cat, an) = (4,4)
- $N(\text{S}^{2-}) = 6 (50\%) + 8 (12.5\%) = 4$
- $N(\text{Zn}^{2+}) = 4 (100\%) = 4$
- $Z(\text{ZnS}) = 4$

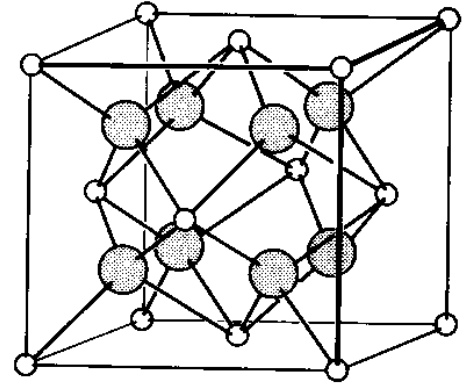


Struttura della fluorite ed antifuorite:

F: [CaF₂; UO₂, BaCl₂, HgF₂, PbO₂]

AF: [K₂O, K₂S, Li₂O, Na₂O, Na₂S, Na₂Se]

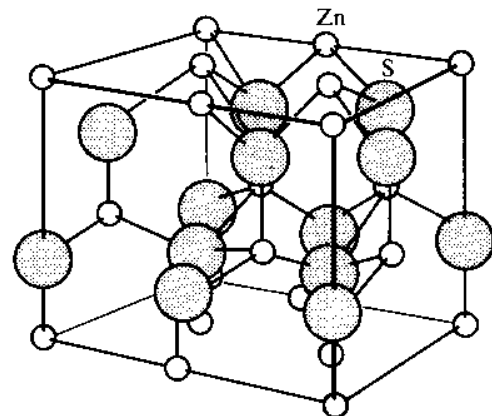
- F: Impalcatura **fcc** di cationi in cui gli anioni occupano tutte le cavità tetraedriche. Coordinazione: (8,4);
 - AF: Impalcatura **fcc** di anioni in cui i cationi occupano tutte le cavità tetraedriche. Coordinazione: (4,8);
 - $N(A) = 8 (100\%) = 8$
 - $N(B) = 6 (50\%) + 8 (12.5\%) = 4$
 - $Z(A_2B) = 4$
- =====



Struttura della wurtzite ZnS:

[ZnS, ZnO, BeO, MnS,
AgI, AlN, SiC, NH₄F]

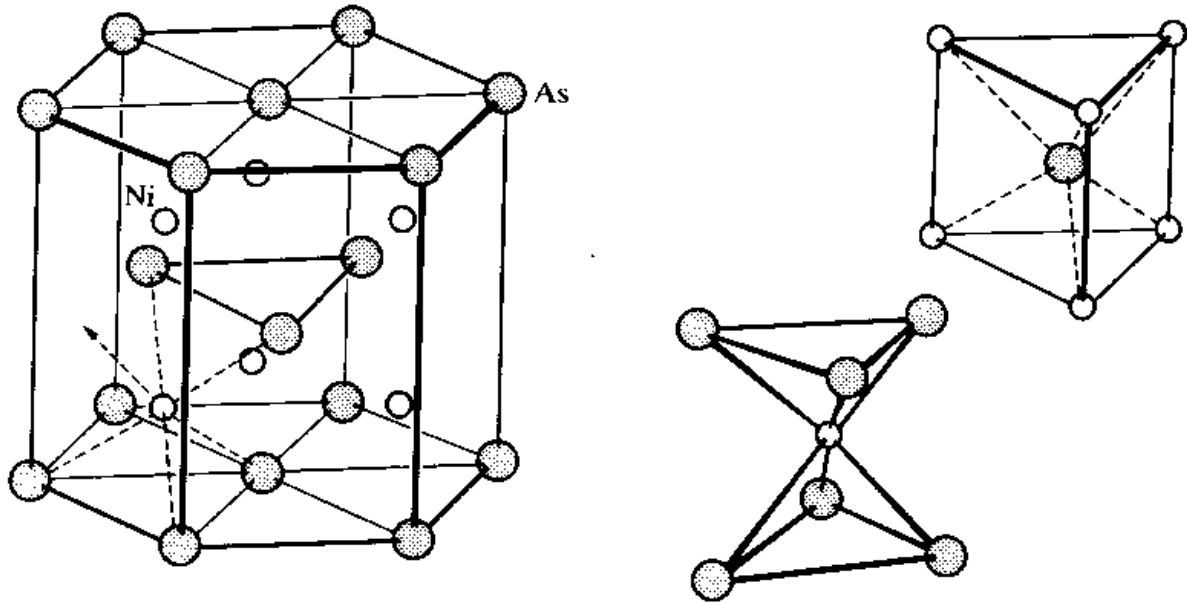
- Impalcatura (espansa) **hcp** di ioni S²⁻ in cui Zn²⁺ occupa un tipo di cavità tetraedriche.
 - Coordinazione (cat, an) = (4,4)
- =====



Struttura di NiAs:

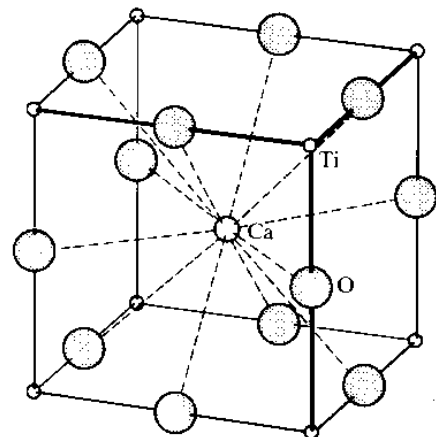
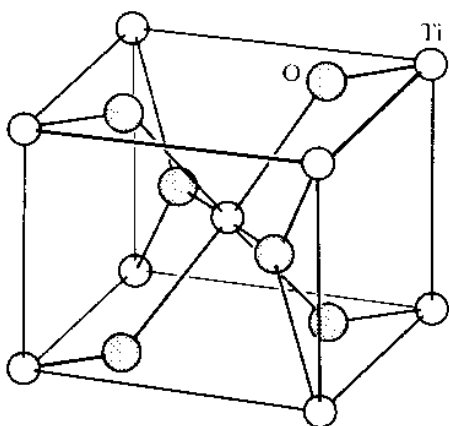
[NiAs, NiS, FeS, PtSn, CoS]

- Impalcatura (espansa) **hcp** di ioni As^{3-} in cui Ni^{3+} occupa cavità ottaedriche.
- Gli atomi di As giacciono in cavità prismatiche.
- Coordinazione (catione, anione) = (6,6)
- E' favorita da anioni 'soft': mostra covalenza.



Altre strutture archetipiche importanti:

- Rutile (TiO_2): Coord. (6,3); [MnO_2 , SnO_2 , WO_2 , MgF_2]
- Perovskite (CaTiO_3): tipica per $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ o $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$

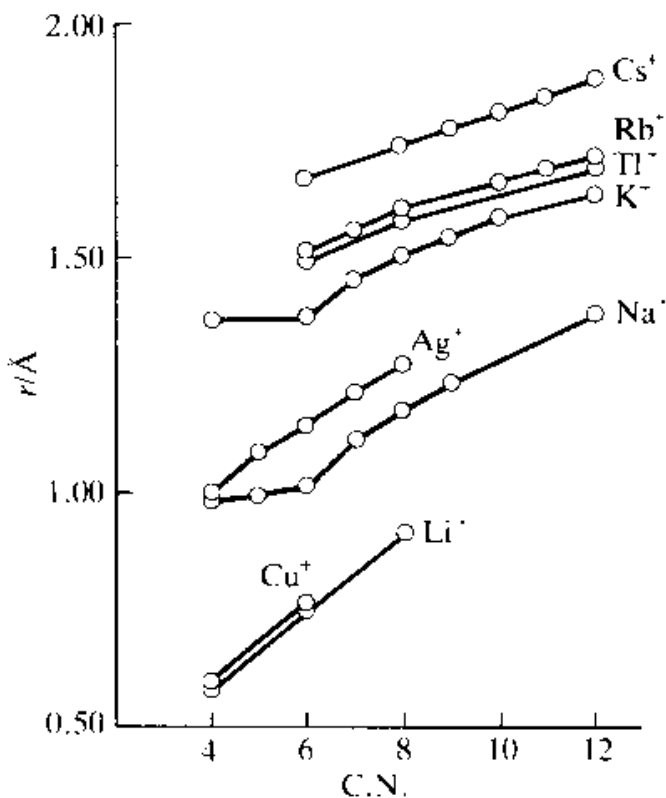


Razionalizzazione delle strutture: modello ionico

- Sfere cariche interagiscono elettricamente;
- Si trascura qualsiasi contributo covalente.

Raggio ionico (Bragg, Pauling, Goldschmidt):

- Definizioni sperimentali, operative;
- Tabelle di raggi ionici autoconsistenti, tali per cui:
$$r(\text{cat}) + r(\text{an}) = d(\text{cat-an}) \text{ \AA};$$
- Necessitano un'assunzione su (almeno) un raggio ionico (I⁻, O²⁻, etc.)



- Pauling: $r(\text{O}^{2-}) = 1.40 \text{ \AA}$,
- Goldschmidt 1.32 \AA ;
- Slater 0.60 \AA ;
- I raggi ionici non sono fissi: dipendono dal C.N.

- Normalmente vengono riportati quelli a C.N. = 6;

- Esistono tabelle più estese (Shannon, *Acta Cryst.*);

Per C.N. bassi, il raggio ionico è più basso

$$\begin{aligned} \text{K}(6) &= 1.38 \text{ \AA}, \text{ K}(8) = 1.51 \text{ \AA}, \text{ K}(10) = 1.59 \text{ \AA}, \text{ K}(12) = 1.60 \text{ \AA} \\ \text{O}(2) &= 1.35 \text{ \AA}, \text{ O}(4) = 1.38 \text{ \AA}, \text{ O}(6) = 1.40 \text{ \AA}, \text{ O}(8) = 1.42 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Comportamenti generali:

- Cambiamento nel gruppo: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$
- Cambiamenti nel periodo: $\text{Ca}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$
- Cambiamenti al C.N.:

Li⁺ 0.59 (4) 0.76 (6)	Be²⁺ 0.27 (4)	B³⁺ 0.12 (4)		O²⁻ 1.35 (2) 1.38 (4) 1.40 (6) 1.42 (8)	F⁻ 1.28 (2) 1.31 (4) 1.33 (6)	
Na⁺ 0.99 (4) 1.02 (6) 1.16 (8)	Mg²⁺ 0.49 (4) 0.72 (6) 0.89 (8)	Al³⁺ 0.39 (4) 0.53 (6)				
K⁺ 1.38 (6) 1.51 (8) 1.59 (10) 1.60 (12)	Ca²⁺ 1.00 (6) 1.12 (8) 1.28 (10) 1.35 (12)	Ga³⁺ 0.62 (6)				
Rb⁺ 1.49 (6) 1.60 (8) 1.73 (12)	Sr²⁺ 1.16 (6) 1.25 (8) 1.44 (12)	In³⁺ 0.79 (6) 0.92 (8)	Sn²⁺ 1.22 (8)	Sn⁴⁺ 0.69 (6)		
Cs⁺ 1.67 (6) 1.74 (8) 1.88 (12)						

- Cambiamenti a stato di ossidazione: $\text{Fe}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$

Rapporto dei raggi:

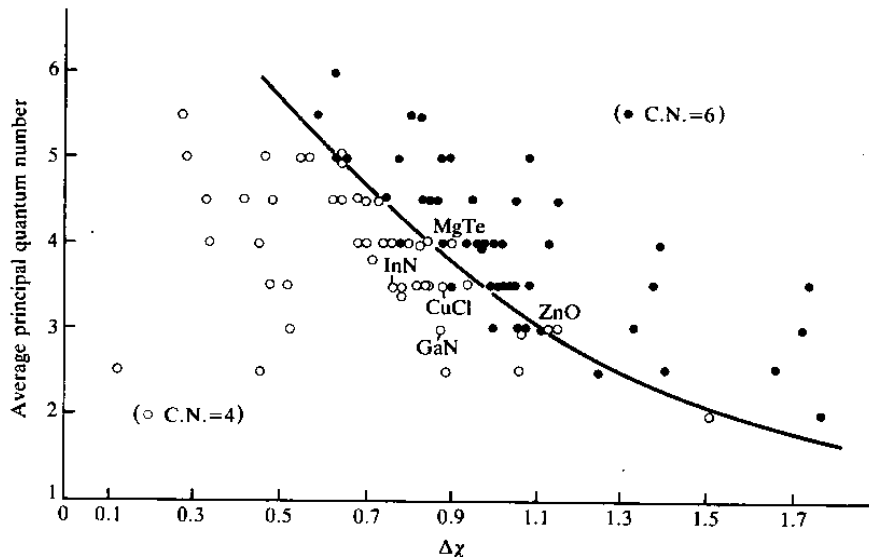
$$\rho = r_{<} / r_{>} < 1.0$$

- Tipicamente: $r_{<} = r_+$ e $r_{>} = r_-$, da cui: $\rho = r_+ / r_-$

Per: soprattutto	C.N.	Valido
$\rho > 0.732$	8	per ossidi
$0.414 < \rho < 0.732$	6	e fluoruri
$0.225 < \rho < 0.414$	4	
$\rho < 0.225$	3	

Mappe strutturali: ottenute per analisi statistica.

P.es.: $\langle n \rangle$ vs $\Delta\chi$ (numero quantico principale contro differenza di elettronegatività):



- Grossi ioni ($\langle n \rangle$ alto) tendono ad avere alto C.N.;

In composti tipo AB:

- Alto $\Delta\chi$ porta a coordinazione (6,6) [ionico, NaCl];
- Basso $\Delta\chi$ genera coordinazione (4,4) [covalente, ZnO].

Valutazioni termodinamiche:

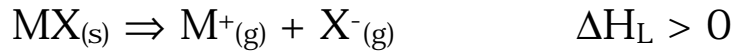
Criterio di stabilità termodinamica di un cristallo
(a T e P costanti): minima energia libera.



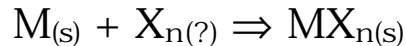
- A date T e P, sarà più stabile il polimorfo con ΔG° più negativo.
- Dato che ΔH° è tipicamente molto negativo, il contributo $T\Delta S^{\circ}$ viene trascurato.
- Quindi, si stima normalmente la stabilità sul ΔH° .

Entalpia reticolare

L'entalpia reticolare ΔH_L è il cambiamento entalpico che accompagna la reazione:



Valutazione delle entalpie reticolari: Ciclo di Born-Haber



$$\Delta H_{\text{atomiz}} + \Delta H_{\text{ioniz}} + \Delta H_{\text{(formazione reticolare)}} + \Delta H_{\text{(dec. agli elementi)}} = 0$$

$$\Delta H_{\text{(atomiz)}} + \Delta H_{\text{(ioniz)}} - \Delta H_L - \Delta H_f^\circ = 0$$

da cui:
$$\Delta H_L = \Delta H_{\text{(atomiz)}} + \Delta H_{\text{(ioniz)}} - \Delta H_f^\circ$$

Se ΔH_L è noto sperimentalmente, posso valutare l'accordo con diversi modelli di legame.

Contributo elettrostatico (Coulombiano) a ΔH_L :

L'energia Coulombiana totale di un cristallo è la somma di tutte le interazioni fra cariche z_A e z_B (a distanza r_{AB}):

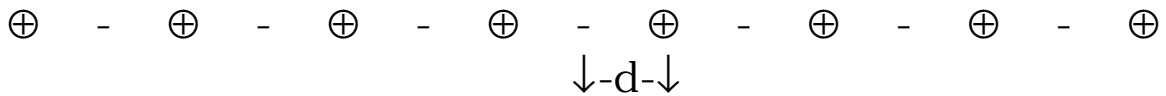
$$V_{AB} = (z_A e)(z_B e) / 4\pi\epsilon_0 r_{AB} \quad \epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$$

Per un cristallo con una ben definita struttura (e per mole di unità formula):

$$V_m = A N_{Av} e^2 / 4\pi\epsilon_0 z_A z_B / d$$

$$A = \text{Costante di Madelung}$$

Per un reticolo lineare (monodimensionale) con alternanza di cationi ed anioni di carica z (equispaziati):



$$- \frac{2z^2}{d} + \frac{2z^2}{2d} - \frac{2z^2}{3d} + \frac{2z^2}{4d} - \dots = -\frac{2z^2}{d} (1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots) = -\frac{2z^2}{d} \ln 2$$

$$V_m = -N_{Av} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{z^2}{d} \times 2\ln 2 \qquad A = 2\ln 2$$

Costanti di Madelung:

=====

Struttura	A
CsCl	1.763
CaF ₂	2.519
NaCl	1.748
Rutilo	2.408
Sfalerite	1.638
Wurtzite	1.641

Un ulteriore contributo positivo (stabilizzante) a ΔH_L viene dalle attrazioni di van der Waals (interazioni di London):

$$V_m = -N_{Av} \frac{C}{d^6} \quad [\text{ca. } 1\% \text{ di } V_{m(\text{Coulomb})}]$$

Interazioni Repulsive:

$$V_m = +N_{Av} C' e^{-d/d^*}$$

- C' può essere stimato da misure di compressibilità;
- d^* è (quasi) indipendente dai casi sperimentali 0.345 Å;

Quindi, l'energia totale (Coulombiana + repulsione) è:

$$V_m = A N_{Av} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{z_A z_B}{d} + N_{av} C' e^{-d/d^*} \quad \text{Eq. 1}$$

All'equilibrio, ed in assenza di moti termici ($T = 0$ K):

$$\partial V / \partial d = 0 \quad \text{ovvero:}$$

$$-A N_{AV} e^2 / 4\pi\epsilon_0 z_A z_B d^* / d^2 = N_{av} C' e^{-d/d^*}$$

che, sostituito in Eq.1 dà:

$$V_m = A N_{AV} e^2 / 4\pi\epsilon_0 z_A z_B / d (1 - d^*/d)$$

Equazione di Born-Meyer

Posso confrontare V_m (modello) con ΔH_L (sperimentale) ?

- Se $V_m = \Delta H_L$, il modello ionico funziona;
- Se $V_m > \Delta H_L$, il modello ionico non funziona;

Table 4.4. Measured and calculated lattice enthalpies

Com- pound*	$\Delta H_L / (\text{kJ mol}^{-1})$ (calc)	$\Delta H_L / (\text{kJ mol}^{-1})$ (expt)	calc/expt (percent)	Com- pound*	$\Delta H_L / (\text{kJ mol}^{-1})$ (calc)	$\Delta H_L / (\text{kJ mol}^{-1})$ (expt)	calc/expt (percent)
LiF ^a	1033	1037	99.6	CsF ^a	748	750	99.7
LiCl ^a	845	852	99.2	CsCl ^b	652	676	96.4
LiBr ^a	798	815	97.9	CsBr ^b	632	654	96.6
LiI ^a	740	761	97.2	CsI ^b	601	620	96.9
NaF ^a	915	926	98.8	CuCl	904	993	91.0
NaCl ^a	778	786	99.0	CuBr	870	976	89.1
NaBr ^a	739	752	98.3	CuI	833	963	86.5
NaI ^a	692	705	98.2	AgF	920	969	94.9
KF ^a	813	821	99.0	AgCl	833	912	91.3
KCl ^a	709	717	98.9	AgBr	816	900	90.7
KBr ^a	680	689	98.7	AgI	778	886	87.8
KI ^a	640	649	98.6	TiCl	686	748	91.7
RbF ^a	778	789	98.6	TiBr	665	732	90.8
RbCl ^a	686	695	98.7	TiI	636	707	90.0
RbBr ^a	659	668	98.7				
RbI ^a	622	632	98.4				

* a = NaCl; b = CsCl structures.

Source: D. Cubicciotti, *J. chem. Phys.*, **31**, 1646 (1959). The calculated values use a more complete ionic model that includes terms beyond those in the Born-Mayer equation.

Osservando che:

- A diviso per il numero di ioni (dell'unità formula) è circa costante:
- A cresce con C.N.
- Dato che d cresce con C.N.: A/nd è circa costante!

Esiste una struttura ipotetica (6,6) [tipo NaCl] energeticamente equivalente alla struttura vera di ogni solido (ionico).

$$\Delta H_L = -K \frac{nz_+z_-}{d} (1 - d^*/d)$$

Equazione di Kapustinskii

dove: $K = 1.21 \text{ MJ } \text{\AA} \text{ mol}^{-1}$ e $d = r_+ + r_-$

In modo autoconsistente, i diversi 'raggi' di ioni (*anche non sferici*) sono calcolati da dati termochimici sperimentali.

r_+ e r_- sono i cosiddetti **raggi termochimici**

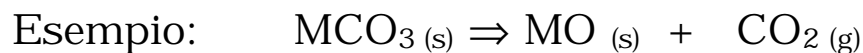
Table 4.5. The thermochemical radii of ions, $r/\text{\AA}$

<i>Main-group elements</i>							
BeF_4^{2-}	BF_4^-	CO_3^{2-}	NO_3^-				
2.45	2.28	1.85	1.89				
			PO_4^{3-}	SO_4^{2-}	ClO_4^-	CrO_4^{2-}	MnO_4^-
			2.38	2.30	2.36	2.30	2.40
			AsO_4^{3-}	SeO_4^{2-}		MoO_4^{2-}	
			2.48	2.43		2.54	
			SbO_4^{3-}	TeO_4^{2-}	IO_4^-		
			2.60	2.54	2.49		
<i>Complex ions</i>							
	$[\text{TiCl}_6]^{2-}$	$[\text{IrCl}_6]^{2-}$	$[\text{SiF}_6]^{2-}$	$[\text{GeCl}_6]^{2-}$			
	2.48	2.54	1.94	2.43			
	$[\text{TiBr}_6]^{2-}$	$[\text{PtCl}_6]^{2-}$	$[\text{GeF}_6]^{2-}$	$[\text{SnCl}_6]^{2-}$			
	2.61	2.59	2.01	2.47			
	$[\text{ZrCl}_6]^{2-}$			$[\text{PbCl}_6]^{2-}$			
	2.47			2.48			

Source: A. F. Kapustinskii; *Q. Rev. Chem. Soc.*, **20**, 203 (1956).

Conseguenze delle entalpie reticolari:

Stabilità termica di solidi ionici:



Sperimentalmente: la temperatura di decomposizione (quella per cui ΔG° diventa negativa e la reazione favorita) aumenta al crescere del raggio dello ione M:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 0 \quad \text{per:} \quad T = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ$$

	Mg	Ca	Sr	Ba
ΔG° (kJ mol ⁻¹)	+48.3	+130.4	+183.3	+218.1
ΔH° (kJ mol ⁻¹)	+100.6	+178.3	+234.6	+269.3
ΔS° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	+175.0	+160.6	+171.0	+172.0
T _{dec} (°C)	+300	+840	+1100	+1300

Stabilità termica di solidi con cationi ed anioni grossi:

Per la reazione di decomposizione dei carbonati:



$$\Delta H^\circ = C_{(\text{CO}_2)} - \Delta H_L(\text{MO}) + \Delta H_L(\text{MCO}_3) = C - L, \text{ dove}$$

$L = \Delta H_L(\text{MO}) - \Delta H_L(\text{MCO}_3)$ è la variazione di stabilità del reticolo nella formazione dell'**ossido**.

Sperimentalmente:

$$L > 0$$

ovvero:

l'energia reticolare è più favorevole per l'ossido che per il carbonato (effetto di r_{AB}).

Dall'equazione di Kapustinskii:

$$L \propto 1/[r(\text{M}^{2+}) + r(\text{O}^{2-})] - 1/[r(\text{M}^{2+}) + r(\text{CO}_3^{2-})]$$

Dato che $r(\text{CO}_3^{2-}) > r(\text{O}^{2-})$:

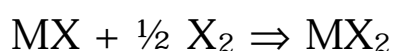
- Metalli grossi [$r(\text{M}^{2+})$ alti] portano a valori di L 'vicino' a zero (gli anioni scompaiono...);
- Metalli piccoli [$r(\text{M}^{2+})$ bassi] portano a valori di $L \gg 0$.
- quindi, metalli piccoli sono più instabili (dei metalli grossi) rispetto alla decomposizione...

Stabilità di alti numeri di ossidazione con piccoli anioni:

Osservazione sperimentale:

- Gli unici alogenuri conosciuti di Ag(II), Co(III) e Mn(IV) sono i fluoruri;
- Gli ioduri di Cu(II) e Fe(III) decompongono a T ambiente (disproporzionando..).

Ovvero,



è molto favorevole per F⁻, ma meno per I⁻.

La conversione di $\frac{1}{2} X_2$ in X⁻ [$\frac{1}{2} E_{(\text{legame } X-X)} + A.E.(X)$] è favorita per F (rispetto a Cl) dato che (aldilà delle A.E.), il legame F-F è abbastanza debole.

Ma soprattutto:

La differenza di energia reticolare tra MX e MX₂ è:

$$\Delta\Delta H_L \propto \frac{1}{[r(M^+) + r(X^-)]} - \frac{2}{[r(M^{2+}) + r(X^-)]}$$

- $\Delta\Delta H_L < 0$, ovvero è più esotermica la formazione del solido MX₂.
- Per valori piccoli di r(X⁻), la differenza $\Delta\Delta H_L$ è molto negativa...
- Per valori grossi di r(X⁻), la differenza $\Delta\Delta H_L$ tende a $-1/r(X^-)$, ovvero a zero...

Per simili valori entropici, ciò corrisponde ad una maggiore stabilità di MF rispetto ad MI.

Solubilità di solidi ionici:

L'energia libera di: $\text{MX}_{(s)} \Rightarrow \text{M}^{+}_{(aq)} + \text{X}^{-}_{(aq)}$
 dipende da ΔH_L ed **anche** da ΔH_H (calore di idratazione).

- I ΔH_H dei diversi ioni (anche se simili) non sono uguali;
- L'equazione di Kapustinskii non permette stime sulle variazioni entropiche....;
- Osservazione sperimentale: i sali meno solubili sono quelli tra cationi ed anioni piccoli e quelli più solubili hanno ioni dai raggi alquanto differenti.

Per MX, l'entalpia reticolare è:

$$\Delta H_L = f_1 / (r_+ + r_-)$$

mentre la somma dei calori di idratazione è:

$$\Delta H_H = f_2 / r_+ + f_3 / r_-$$

(f_1 , f_2 e f_3 sono costanti)

Se $r_+ \ll r_-$ o $r_- \ll r_+$ (ioni molto diversi),:

- ΔH_H avrà un termine grosso;
- mentre ΔH_L [con al denominatore $(r_+ + r_-)$] sarà piccolo;
- \Rightarrow l'idratazione vince e il sale si scioglie!
- In analisi gravimetrica si precipita BaSO_4 , ma non MgSO_4 !
- $\text{Mg}(\text{OH})_2$ è un idrossido poco solubile, mentre $\text{Ba}(\text{OH})_2$ è un elettrolita forte!

