

Insegnamento di Chimica Generale

083424 - CCS *CHI* e *MAT*

 POLITECNICO DI MILANO



Esercizi sui Solidi

Prof. Attilio Citterio

Dipartimento CMIC “Giulio Natta”

<http://iscamap.chem.polimi.it/citterio/education/general-chemistry-exercises/>



Esercizio 1

Che composto è più probabile sia liquido a temperatura ambiente, un composto ionico o un composto covalente? Come stabilite dalla formula se un composto binario è ionico o covalente?

Soluzione:

a) I composti molecolari perché caratterizzati da interazioni intermolecolari deboli.

b) I composti binari tra metalli e nonmetalli sono ionici; tra due nonmetalli sono covalenti.

N.B. *Attenzione però che alcuni solidi covalenti possono avere p.f. elevati (C, SiO₂, ceramici in genere) e che alcuni Sali possono avere bassi punti di fusione se costituiti da cationi e anioni mono-carica e di grandi dimensioni.*



Esercizio 2

Un composto con elevato punto di fusione possiede normalmente una **elevata** energia reticolare e anche una **grande** entalpia di dissociazione. Quale composto ionico vi aspettate che abbia il punto di fusione più basso e quello più alto tra CsI, KCl, CaCl₂, MgO, e Al₂O₃?

Soluzione più basso: CsI (essendo composto degli ioni più grossi e con carica ± 1 – effetto sull'energia reticolare).

Soluzione più alto: Al₂O₃ (essendo composto degli ioni più piccoli e con carica più elevate +3 e -2 – effetto sull'energia reticolare)

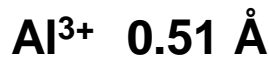
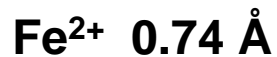


Esercizio 3

Usando i rapporti $r_C/r_{O^{2-}}$ e i limiti previsti per i vari siti cationici determinare la coordinazione probabile dei seguenti cationi nei corrispondenti ossidi:



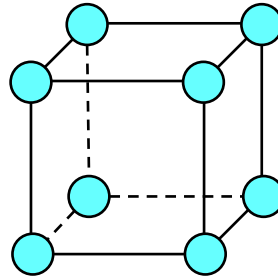
Correggere r_C nei casi in cui la coordinazione non è VI (lo standard) e ricalcolare il rapporto.





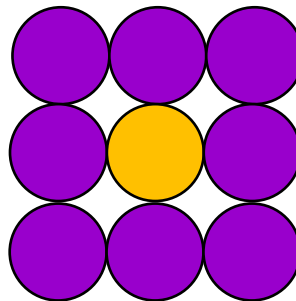
Esercizio 4

4.1 - (Celle Unitarie) Un atomo su un vertice appartiene a quante celle?



1, 2, 4, 8

4.2 - (Numero di Coordinazione) Nell'impaccamento bidimensionale quadrato mostrato, quale è il numero di coordinazione dell'atomo centrale?

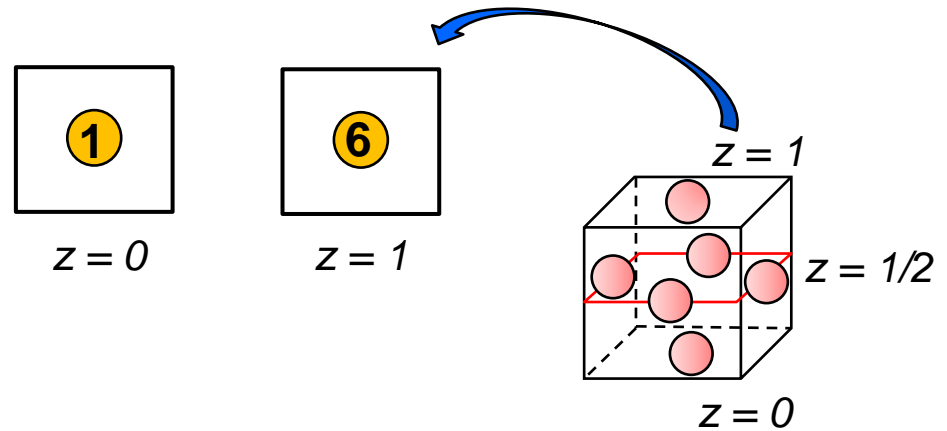


2, 4, 6



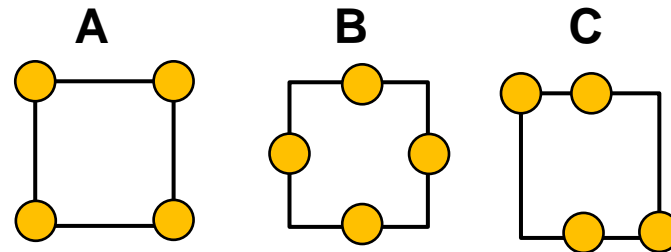
Esercizio 5

(Un ottaedro può essere iscritto all'interno di un cubo. Se le sfere 1 e 6 (sotto indicate) sono parte dell'ottaedro, dove si troveranno le altre quattro sfere in termini di z ?



$z = 1/4, 1/2, 3/4$ **Risposta:** $1/2$

Che disposizioni avranno?



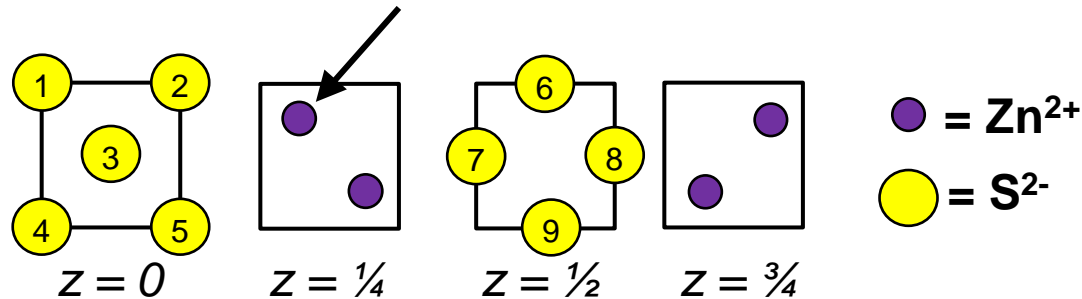
A, B, C **Risposta:** **B**



Esercizio 6

7

(Sfere ad impaccamento compatto, buchi) La figura sottostante rappresenta la sequenza degli strati del ZnS (zinco blenda). L'atomo indicato dalla freccia si trova in un buco tetraedrico della struttura. Quali atomi individuano tale buco?



1,4,7,8

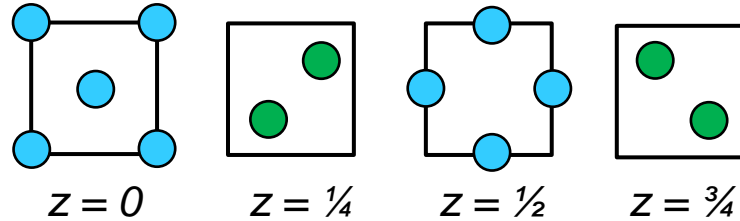
1,3,4,7

1,3,6,7



Esercizio 7

Nella sequenza degli strati della Zinco blenda sotto riportata, quale frazione dei buchi tetraedrici sono riempiti?



1/8, 1/4, 1/2, tutti

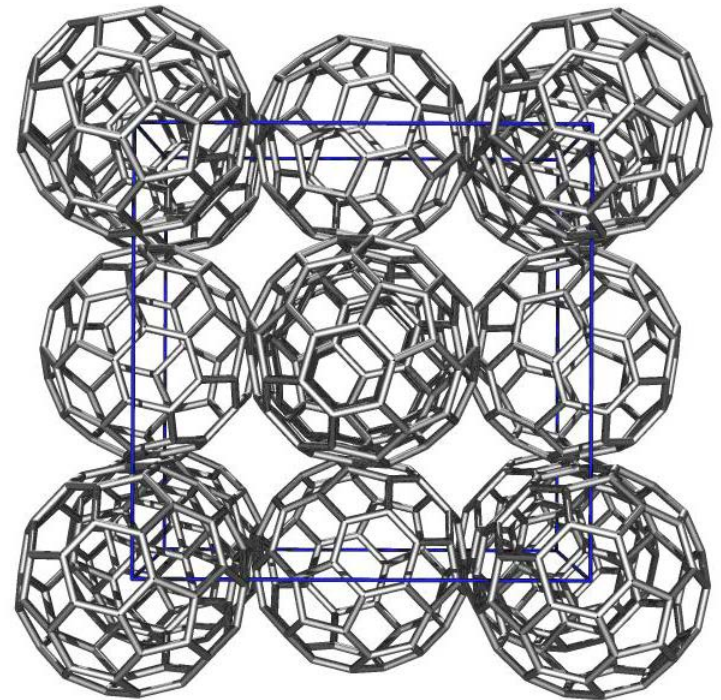


Esercizio 8

9

Il C_{60} (fullerene) in forma cristallina presenta un reticolo cubico compatto (cubico a facce-centrate). Se si inseriscono atomi di potassio in tutti i buchi tetraedrici e ottaedrici della struttura del C_{60} , la formula del composto diventerebbe K_xC_{60} . Quale è il valore di x ?

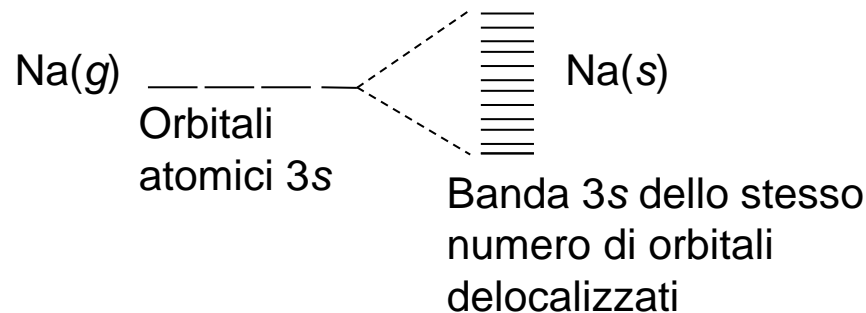
1, 2, 3, altro





Esercizio 9

(Bande) La banda 3s del Na solido presenta tanti orbitali (ciascuno delocalizzato sull'intero solido) quanto è il numero degli orbitali 3s degli atomi di Na nel campione. Se ciascun orbitale della banda può ospitare solo due elettroni di valenza 3s con spin appaiati, quale sarà il grado di riempimento della banda?



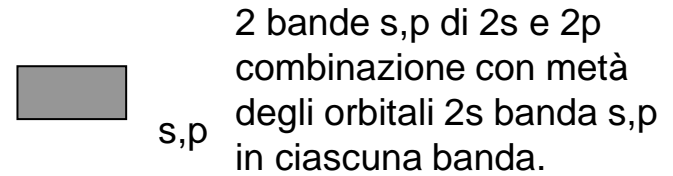
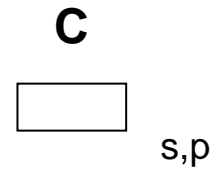
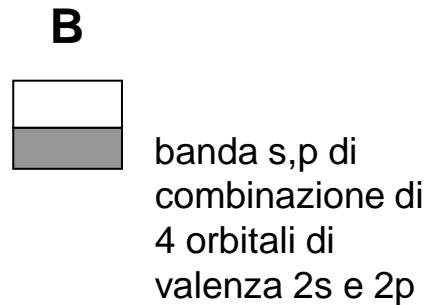
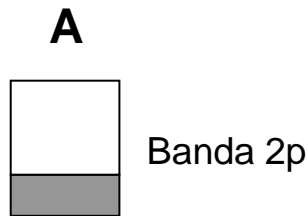
completamente vuota, semi-riempita, completamente piena



Esercizio 10

Quale di questi diagrammi a bande è tipico del diamante che è un isolante elettrico?

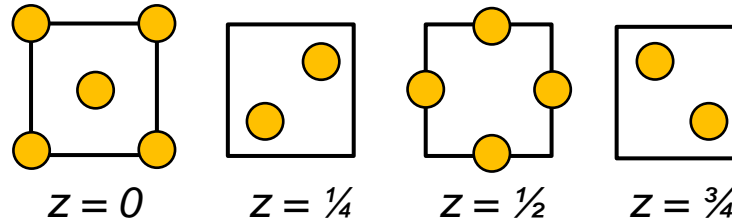
A, B, C





Esercizio 11

(Sequenza di strati) Quanti atomi ci sono nella seguente sequenza di strati della struttura del diamante?



4, 6, 8, 13

Quale è il numero di coordinazione?

4, 6, 8

Quale è la geometria di coordinazione?

tetraedrico, quadrato, ottaedrico, cubico

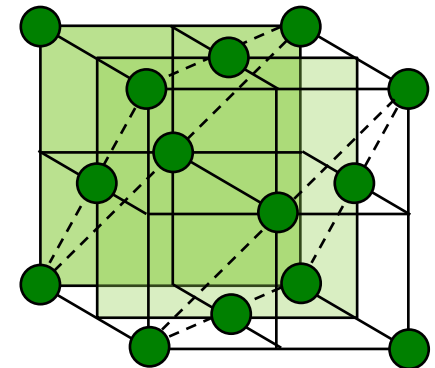


Esercizio 12

L'oro metallico forma cristalli cubici a facce-centrate in cui il lato della cella unitaria è di 4.078 Angstrom. Qual è la distanza tra gli atomi immediatamente più vicini nel cristallo di oro, e quanti di questi atomi più vicini possiede ogni atomo di oro?

Il reticolo FCC indicato a destra evidenzia che l'atomo più vicino rispetto a quello nel vertice è quello al centro della faccia, per cui la distanza in questione è:

$$d = \frac{a}{\sqrt{2}} \quad \text{Per cui} \quad d_{oro} = \frac{a_{oro}}{\sqrt{2}} = 2.884 \text{ Angstrom}$$





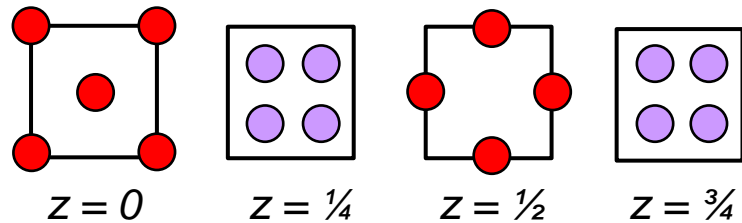
Raggio = $\frac{1}{2} d$ **$r = 144.2 \text{ pm}$**

Poiché il reticolo dell'oro è FCC, il numero degli atomi immediatamente più vicini è **12** (sei nel piano della diagonale del cubo, tre sopra tale piano e tre sotto)



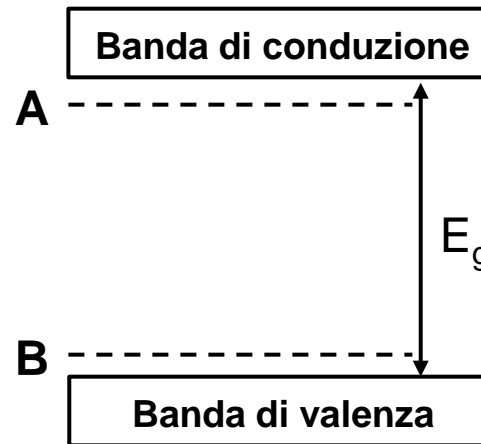
Esercizio 13

La struttura dell'ossido di Litio è sotto schematizzata. Li  
Stabilire il numero di coordinazione di anioni e cationi e di che tipo di reticolo si tratta.





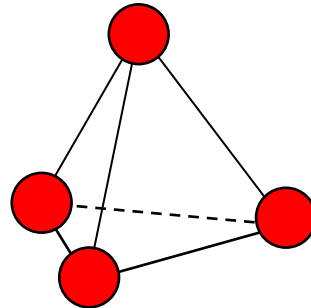
(Semiconduttori, bande) Sotto è rappresentato il diagramma energetico a bande per il silicio.



- a) Quando si droga il Si con Al, questo è un *Datore, accettore*
- b) Quando si droga il Si con P, questo è un *Datore, accettore*
- c) Quale livello energetico corrisponde al Al?
A, B
- d) Quale livello energetico corrisponde al P?
A, B

Esercizio 14-15

14 - Se quattro sfere identiche sono poste a contatto per formare un buco tetraedrico, si può inserire in tale buco una sfera delle stesse dimensioni?



- *Si, no*

15 - I tre semiconduttori isoelettronici Ge, GaAs, e ZnSe hanno tutti circa la stessa dimensione di cella unitaria e separazione internucleare (esclusivamente legami Ge-Ge, Ga-As, e Zn-Se, rispettivamente). Se sotto le stesse condizioni, l'energia del salto di banda aumenta con il carattere ionico, quale solido isoelettronico avrà il salto di banda superiore?

- *Ge, GaAs, ZnSe*



Esercizio 16

Il carburo di silicio, SiC, cristallizza in una forma simile a quella del diamante, mentre il nitruro di boro, BN, cristallizza in una forma simile a quella della grafite. Commentate questo fatto sperimentale, indicando di che tipi di solidi si tratta e qual è la natura del legame chimico tra C-Si e B-N.

Soluzione

Si tratta di solidi covalenti in entrambi i casi: il SiC possiede tutti gli atomi ibridizzati sp^3 e pertanto assomiglia al diamante, mentre il BN possiede tutti gli atomi ibridizzati sp^2 (presenta cioè una struttura a strati) ed è pertanto simile alla grafite (si differenzia perché gli atomi di B e N sono sovrapposti in strati successivi, mentre nella grafite gli atomi di carbonio sono sfalsati).

Il legame in BN è delocalizzato π con ordine di legame tra uno e due (formule di risonanza simili a quelle del benzene)



Esercizio 17

L'argento ha struttura cubica. Lo spigolo della cella elementare, da misure di raggi X, risulta essere lungo 409 pm . La densità dell'argento è $10.6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Quanti atomi di Ag sono contenuti nella cella elementare? Che tipo di reticolo cubico presenta l'argento? Qual è il volume percentuale occupato dagli atomi di Ag nella cella elementare?

Soluzione.

Volume cella elementare = (spigolo della cella)³ = $(409 \text{ pm})^3 = (4.09 \cdot 10^{-8} \text{ cm})^3$

Massa cella elementare = Densità \times Volume = $10.6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} \times 68.4 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3 = z$

Se la cella contiene y atomi, la sua massa sarà : $(N_A \times z) = (y \times 107.87 \text{ g})$ ($N_A =$ Numero di Avogadro = 6.022×10^{23}) da cui uguagliando si ricava: $y = 4.05$

La cella è perciò cubica a facce centrate.

Volume percentuale = Volume totale degli atomi/Volume della cella =

$$= (16/3 \pi r^3) : (16\sqrt{2} r^3) \times 100 = 74 \%$$

(4 volte il raggio atomico (r) è la diagonale di una faccia da cui : spigolo = $2 \sqrt{2} r$).



Esercizio 18

Considerare una semplice cella unitaria cubica (SC) e una semplice cella unitaria esagonale (SH). Per tutte e due le celle, $Z = 1$ e $a = b = c = 2r$, dove r è il raggio degli atomi contenuti che occupano gli otto nodi reticolari. Derivare una esatta espressione matematica per il rapporto dei volumi della cella SC:SH, e riportare questo numero irrazionale a sei cifre significative.

Soluzione.

Il volume di una cella cubica è $V_{sc} = a^3 = 8r^3$ poiché $a = 2r$. Il volume di una semplice cella esagonale è

$$V_{sh} = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c = \frac{\sqrt{3}}{2} 8r^2$$

Per cui

$$\frac{V_{sc}}{V_{sh}} = \frac{2}{\sqrt{3}} = 1.1547$$