

P Ferro, A. Tiziani

MATERIALI METALLICI e LABORATORIO

I legami atomici

A.A. 2008/2009

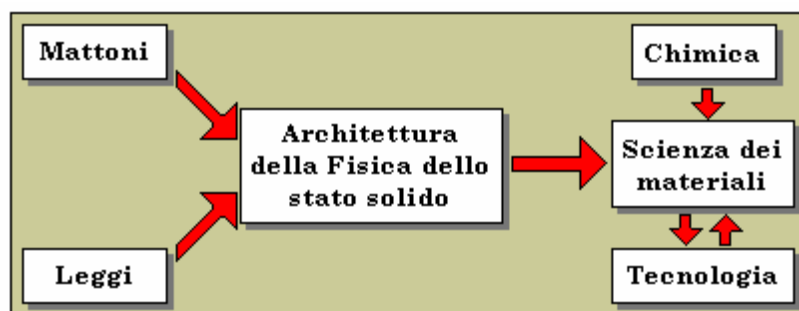
2° Anno Ingegneria Gestionale - Nuovo Ordinamento

1

Contenuti

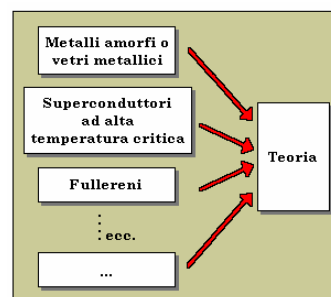
- Aspetti introduttivi
- Caratteristiche degli atomi
- Gli stati di aggregazione della materia
- I legami chimici
- Il legame ionico
- Il legame covalente
- Il legame metallico
- Il legame di Van der Waals

2



5

```
graph LR; A[Sviluppi empirici] --> B[Metallurgia]; A --> C[Materiali ceramici]; A --> D[Materiali magnetici]; A --> E[Materiali compositi];
```



4

Aspetti introduttivi

NUMERO ATOMICO	Numero di elettroni o protoni presenti nell'atomo (caratterizza ciascuna specie atomica)
PESO ATOMICO	Rapporto tra peso dell'atomo e quello di 1/12 della massa del carbonio ^{12}C (unità di peso atomico)
GRAMMO ATOMO	quantità (mole) di una specie chimica il cui peso in grammi è numericamente uguale al valore del peso atomico
PESO MOLECOLARE	Rapporto tra il peso della molecola e quello di 1/12 della massa del carbonio ^{12}C (unità di peso atomico)

5

Aspetti introduttivi

PESO MOLARE	Peso in grammi di una mole
NUMERO DI AVOGADRO	Numero di molecole in una mole = $6.03 \cdot 10^{23}$ molecole
VOLUME MOLARE	Volume occupato da una mole a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ e 1 atm = 22,414 litri

6

IL MODELLO ATOMICO

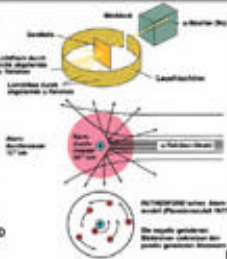
© JOHANNES LIEBER, Ludwigslieg, Germany
Alles 2020 Seite No. 2
10

Erstes strukturiertes Atommodell (1898)



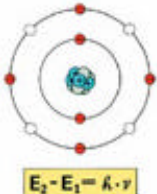

SIR JOSEPH JOHN THOMSON
1856 - 1940

Teilchenstreuvorsuch von RUTHERFORD

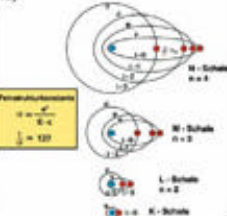
SIR ERNEST RUTHERFORD
1871 - 1937

Kohlenstoffatom nach dem BOHR'schen Atommodell (1913)

NIELS BOHR
1885 - 1962

Verbessertes BOHR'sches Atommodell durch Einführung der Quantenzahlen (1915)

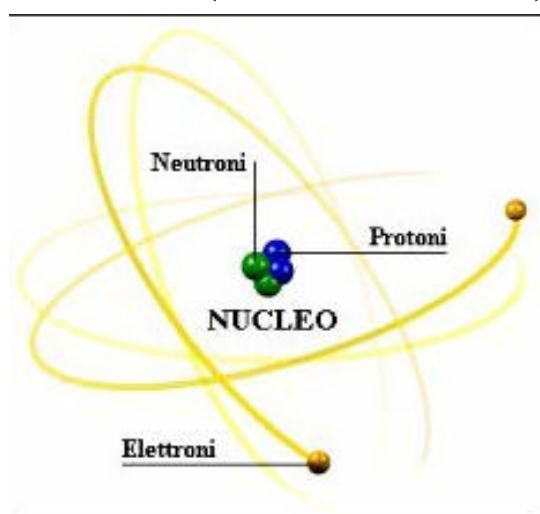



ARNOLD SOMMERFELD
1868 - 1951

Aspetti introduttivi

IL MODELLO PLANETARIO

(Rutherford, 1911)

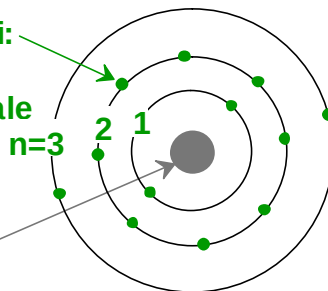


Raggio atomo circa
1e-8 cm, raggio
nucleo 1e-13 cm
(struttura vuota)

Aspetti introduttivi

ATOMO DI BOHR

Elettroni orbitali:
n = numero
quantico principale



$$E_2 - E_1 = nh\nu$$

Nucleo: $Z = \#$ protoni

= 1 per l'idrogeno fino a 94 per il plutonio

$N = \#$ neutroni

Massa atomica $A \sim Z + N$ (dipende dalla velocità?)

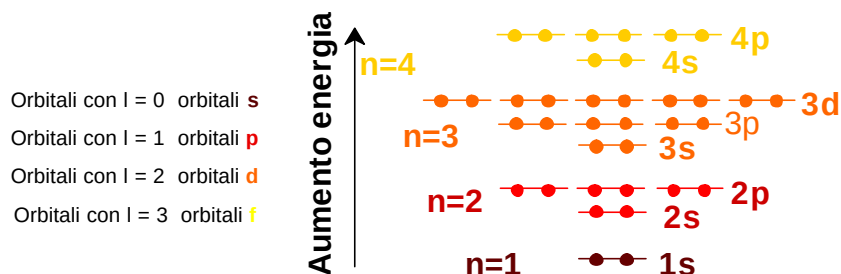
9

Aspetti introduttivi

Stati energetici elettronici

Elettroni...

- hanno stati energetici **discreti**
- tendono ad occupare i livelli energetici disponibili più bassi



10

Aspetti introduttivi

CONFIGURAZIONI ELETTRONICHE STABILI

- gli orbitali sono completi
- tendono ad essere **inerti**.
- regola dell'otteto

Z Elemento Configurazione

2	He	$1s^2$
10	Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$
18	Ar	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
36	Kr	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$

11

Aspetti introduttivi

Quadro generale degli elementi

- la maggior parte degli elementi: configurazione elettronica **non stabile**

Element	Atomic #	Electron configuration
Hydrogen	1	$1s^1$
Helium	2	$1s^2$ (stable)
Lithium	3	$1s^2 2s^1$
Beryllium	4	$1s^2 2s^2$
Boron	5	$1s^2 2s^2 2p^1$
Carbon	6	$1s^2 2s^2 2p^2$
...	...	...
Neon	10	$1s^2 2s^2 2p^6$ (stable)
Sodium	11	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
Magnesium	12	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
Aluminum	13	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$
...	...	...
Argon	18	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ (stable)
...	...	...
Krypton	36	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$ (stable)

- Perché? **Valenza** orbitale esterno non completamente occupato

LA TAVOLA PERIODICA

$n=1$	$\begin{matrix} H \\ (z=1) \\ 1s \end{matrix}$	$\begin{matrix} He \\ (z=2) \\ 1s^2 \end{matrix}$						
$n=2$	$\begin{matrix} Li \\ (z=3) \\ 1s^2 \\ 2s \end{matrix}$	$\begin{matrix} Be \\ (z=4) \\ 1s^2 \\ 2s^2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} B \\ (z=5) \\ 1s^2 \\ 2s^2 \ 2p \end{matrix}$	$\begin{matrix} C \\ (z=6) \\ 1s^2 \\ 2s^2 \ 2p^2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} N \\ (z=7) \\ 1s^2 \\ 2s^2 \ 2p^3 \end{matrix}$	$\begin{matrix} O \\ (z=8) \\ 1s^2 \\ 2s^2 \ 2p^4 \end{matrix}$	$\begin{matrix} F \\ (z=9) \\ 1s^2 \\ 2s^2 \ 2p^5 \end{matrix}$	$\begin{matrix} Ne \\ (z=10) \\ 1s^2 \\ 2s^2 \ 2p^6 \end{matrix}$
$n=3$	$\begin{matrix} Na \\ (z=11) \\ 1s^2 \\ 2s^2 \ 2p^6 \\ 3s \end{matrix}$	$\begin{matrix} Mg \\ (z=12) \\ 1s^2 \\ 2s^2 \ 2p^6 \\ 3s^2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} Al \\ (z=13) \\ 1s^2 \\ 2s^2 \ 2p^6 \\ 3s^2 \ 3p \end{matrix}$	$\begin{matrix} Si \\ (z=14) \\ 1s^2 \\ 2s^2 \ 2p^6 \\ 3s^2 \ 3p^2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} P \\ (z=15) \\ 1s^2 \\ 2s^2 \ 2p^6 \\ 3s^2 \ 3p^3 \end{matrix}$	$\begin{matrix} S \\ (z=16) \\ 1s^2 \\ 2s^2 \ 2p^6 \\ 3s^2 \ 3p^4 \end{matrix}$	$\begin{matrix} Cl \\ (z=17) \\ 1s^2 \\ 2s^2 \ 2p^6 \\ 3s^2 \ 3p^5 \end{matrix}$	$\begin{matrix} Ar \\ (z=18) \\ 1s^2 \\ 2s^2 \ 2p^6 \\ 3s^2 \ 3p^6 \end{matrix}$
$n=4$	$\begin{matrix} K \\ (z=19) \\ 1s^2 \\ 2s^2 \ 2p^6 \\ 3s^2 \ 3p^6 \\ 4s \end{matrix}$	$\begin{matrix} Ca \\ (z=20) \\ 1s^2 \\ 2s^2 \ 2p^6 \\ 3s^2 \ 3p^6 \\ 4s^2 \end{matrix}$	1. Sono le strutture elettroniche esterne condizionare le proprietà chimiche 2. Tali strutture si ripetono periodicamente					

1. Sono le strutture elettroniche esterne a condizionare le proprietà chimiche
2. Tali strutture si ripetono periodicamente
3. Quindi anche le proprietà chimiche si ripeteranno periodicamente

13

LA TAVOLA PERIODICA

- Columns: Similar **Valence** Structure

Columns: Similar Valence Structure

give up 1e
give up 2e
give up 3e

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H	He																
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne										
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar										
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									

accept 2e
accept 1e
inert gases

Caratteristiche degli atomi

RAGGI ATOMICI E RAGGI IONICI

La dimensione degli atomi e degli ioni ne **determina la disposizione spaziale** all'interno delle strutture solide.

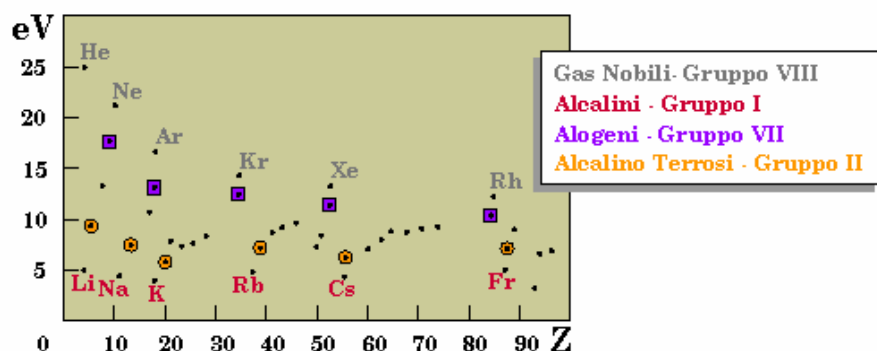
- Uno ione positivo ha R.I. più piccolo dell'atomo neutro
- **Uno ione negativo ha R.I. più grande dell'atomo neutro**

17

Caratteristiche degli atomi

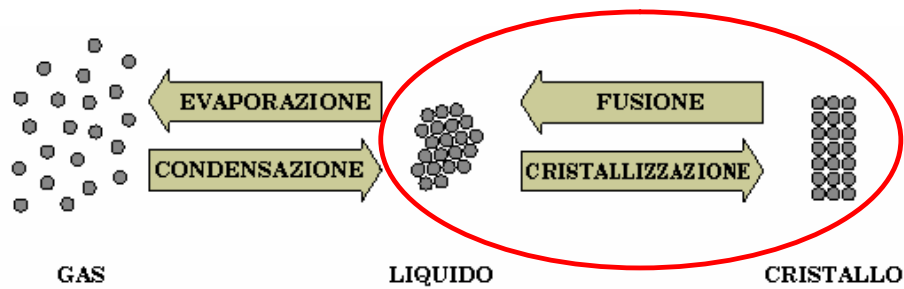
Andamento periodico del del potenziale di prima ionizzazione

Potenziali di prima ionizzazione



18

Gli stati di aggregazione



21

Gli stati di aggregazione

Stato di aggregazione:	Solido	Liquido	Gas
Caratteristiche:			
Forma	propria	del recipiente	del recipiente
Volume	proprio	proprio	del recipiente
Densità (atomi per centimetro cubo)	10^{22} - 10^{23}	10^{22} - 10^{23}	$2,7 \times 10^{19}$ ($p=1$ atm, $T \sim 300$ K)
Distanza media fra gli atomi	2 Ångström (passo reticolare)	2 Ångström	30 Ångström ($p=1$ atm, $T \sim 300$ K)
Ordine	a grande distanza (cristalli)	a corta distanza	nessuno (gas ideali) (χ_{cas})
Mobilità degli atomi	piccole oscillazioni intorno alle posizioni di equilibrio (dell'ordine di un decimo del passo reticolare a temperatura ambiente)	piccola (brevi distanze)	grande (lunghe distanze, $l \sim 30$ Å, $p=1$ atm, $T \sim 300$ K)
Compressibilità	piccola	piccola	grande (in condizioni normali)
Viscosità	molto grande (rigidità)	grande	piccola

Calore **sensibile** e Calore **latente**

22

Gli stati di aggregazione

Diagrammi di fase

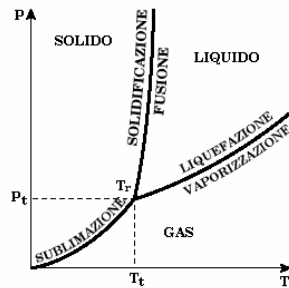


DIAGRAMMA DI FASE DI UNA GENERICA SOSTANZA

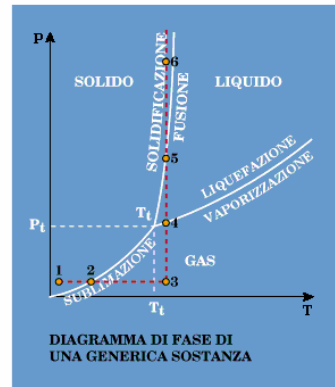
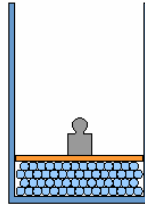


DIAGRAMMA DI FASE DI UNA GENERICA SOSTANZA

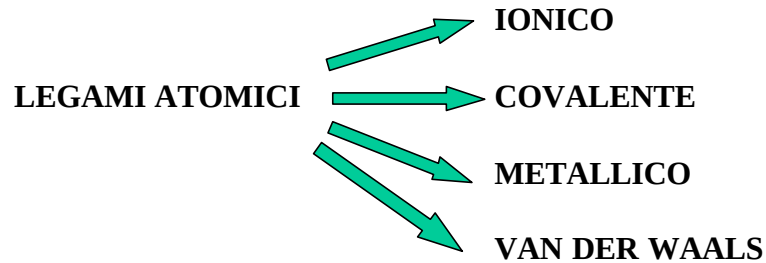
23

Caratteristiche degli atomi

Elemento o composto	Calore latente di fusione	Calore latente di evaporazione
Argon	1,18	6,52
Cloro	6,41	20,4
Germanio	31,8	334
Oro	12,4	324
Ferro	15,4	351
Mercurio	2,30	59,1
Sodio	2,60	89,0
Acqua	5,98	47,2
NaCl	30,2	765
Benzene	9,82	34,7
(valori in Kjoule per mole, alla pressione atmosferica)		

24

I legami atomici

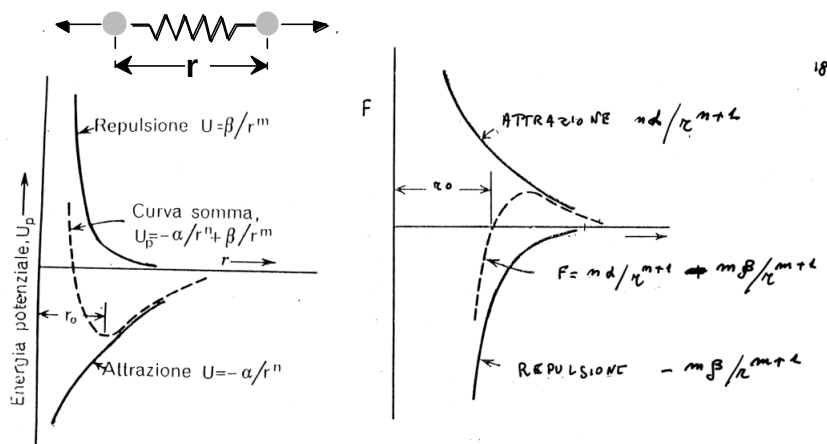


Gli stati liquido e, soprattutto, solido portano a ritenere che fra gli atomi esistano forze attrattive. Poiché risulta difficile comprimere un solido devono però esistere anche forze repulsive.

Ad entrambe le tipologie di forza, è associata una energia la cui somma sarà uguale all'energia potenziale del sistema

25

I legami atomici



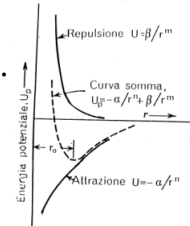
Curve di Condon-Morse. Variazione dell'energia potenziale (U_p) e della forza (F) in funzione della distanza interatomica.

26

I legami atomici

$U_{p,a} = - a / r^n$ = **Energia attrattiva**
(negativa perché gli atomi compiono un lavoro esterno.)

- a è una costante di proporzionalità
- n varia da 1 per ioni a 6 per strutture più complesse.
- per r grande questo termine tende a 0



$U_{p,r} = b / r^m$ = **Energia repulsiva**

- m è maggiore di n , e di solito varia tra 8 e 12 (generalmente vale 9)
- b è funzione del covolume e della temperatura

27

I legami atomici

la Forza risultante è la somma delle due interazioni

$$F = dU_p / dr = dU_{p,a} / dr + dU_{p,r} / dr$$

$$= n a / r^{(n+1)} - m b / r^{(m+1)}$$

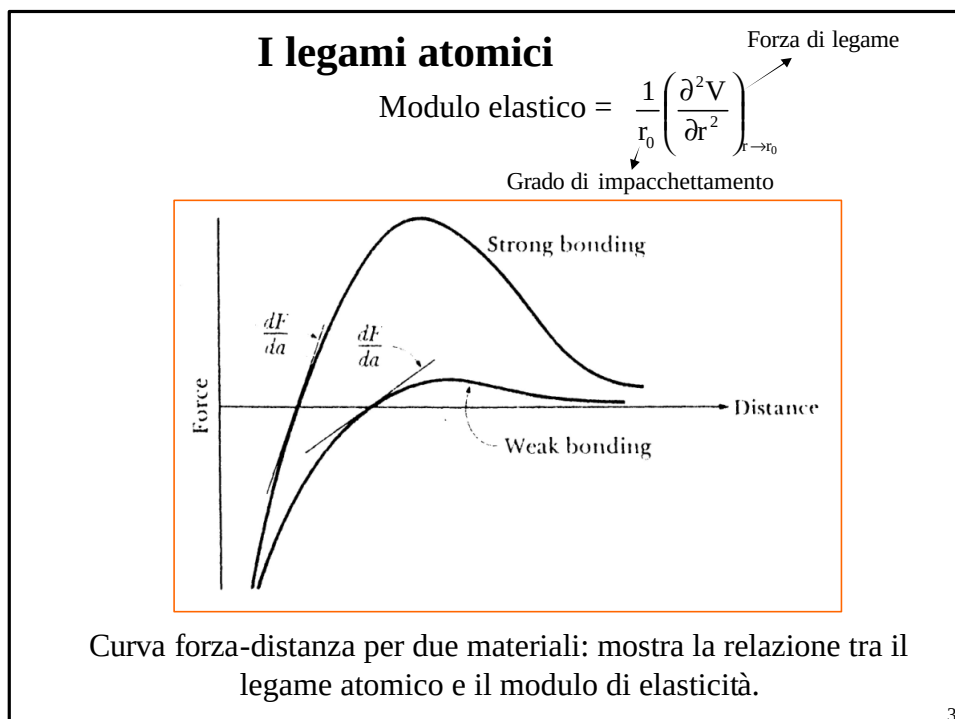
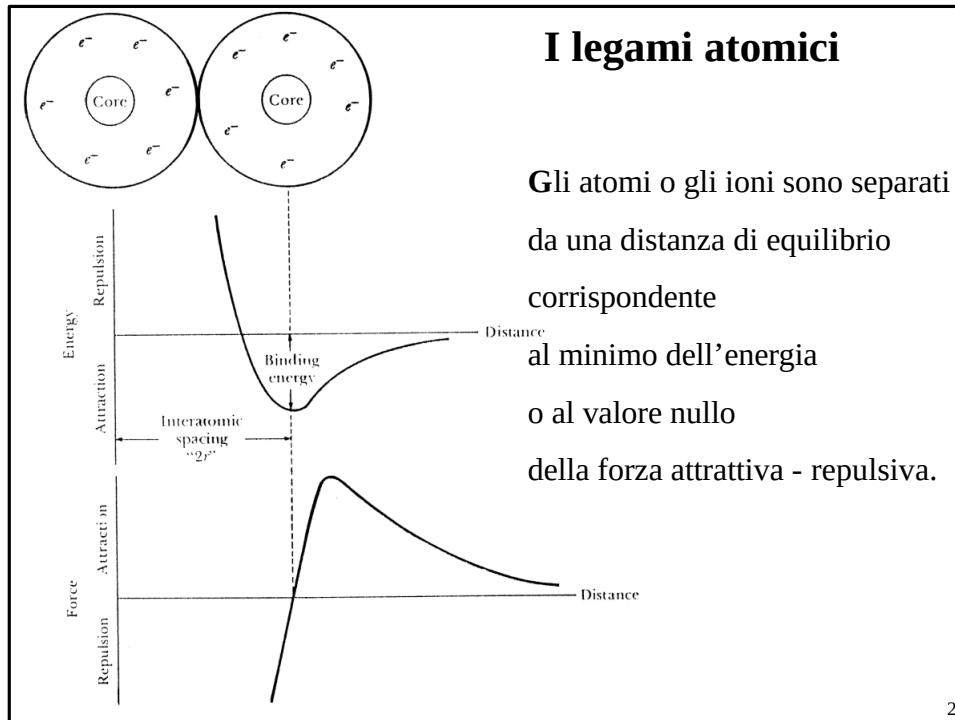
Il sistema di atomi si stabilizza ad una distanza r_0 per cui

$$F = 0 \text{ e } U = U_0$$

U_0 = energia di dissociazione (**energia di legame**)(coesione)
del sistema allo zero assoluto;

**Da questa espressione di energia potenziale
è possibile calcolare il modulo elastico.**

28



Il legame ionico

Gli ioni formano aggregati solidi a **struttura cristallina ordinata**.

Esempio:

NaCl , alogenuri alcalini, ceramici MgO, ecc.

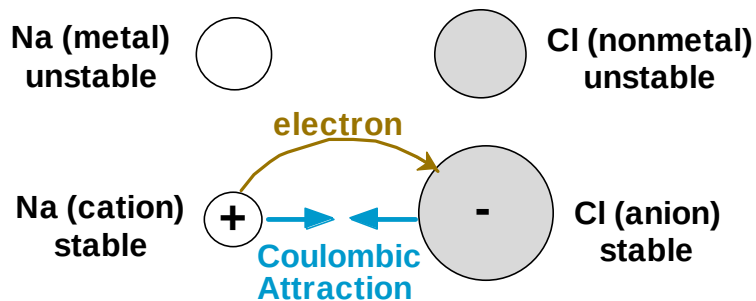
Caratteristiche delle Sostanze che presentano tale legame:

- elevato punto di fusione
- scarsa volatilità
- insolubilità in solventi organici
- spesso solubilità in acqua
- resistenza elettrica elevata (E6-E9 Mohm cm)
- a temperatura ambiente
- conducibilità ad alta temperatura per presenza di ioni liberi

31

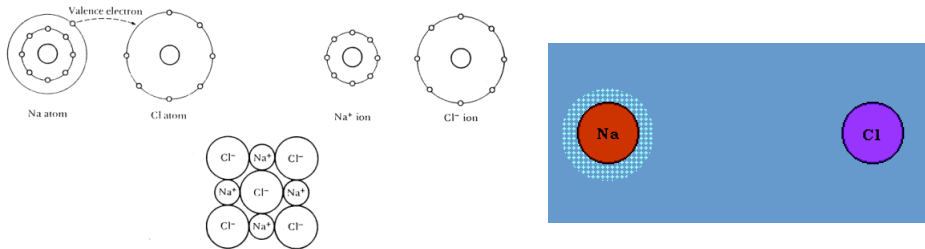
Il legame ionico

- avviene tra ioni + e ioni -.
- richiede **trasferimento di elettroni**.
- richiesta elevata differenza in elettronegatività.
- Esempio: NaCl



32

Il legame ionico



Il legame ionico si forma tra due atomi con elettronegatività diverse.

Quando il Na dona il suo elettrone di valenza al Cl, ciascuno diventa uno ione, avviene l'attrazione e si forma il legame ionico.

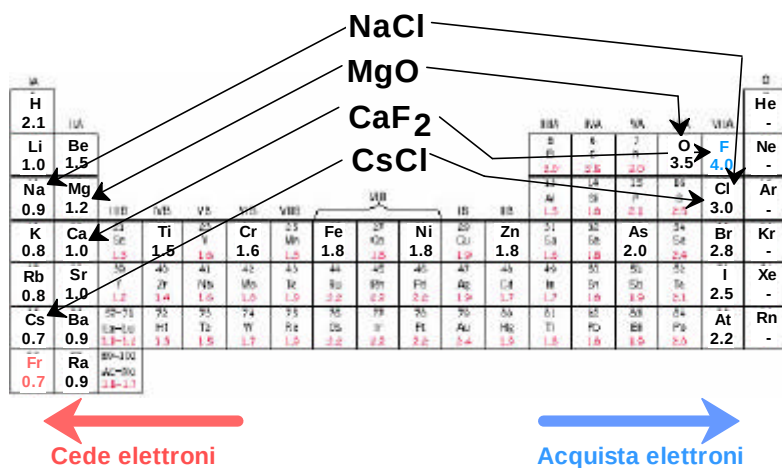
legame adirezionale:

L'energia di legame è la stessa in tutte le possibili direzioni intorno allo ione

33

ESEMPI: LEGAME IONICO

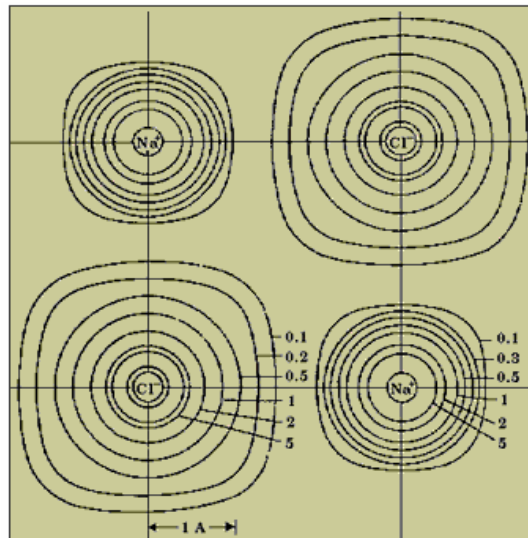
- Legame predominante nei **Ceramici**



34

Il legame ionico

Densità elettronica
in un cristallo di NaCl
I numeri indicano
la densità in un cubo
di 1 Angstrom di lato



35

Il legame ionico

La forza di legame attrattiva risulta essere:

$$F_a = - A \cdot q_1 \cdot q_2 / r^2$$

segno negativo perché F è attrattiva

r = distanza fra i due nuclei (valore medio)

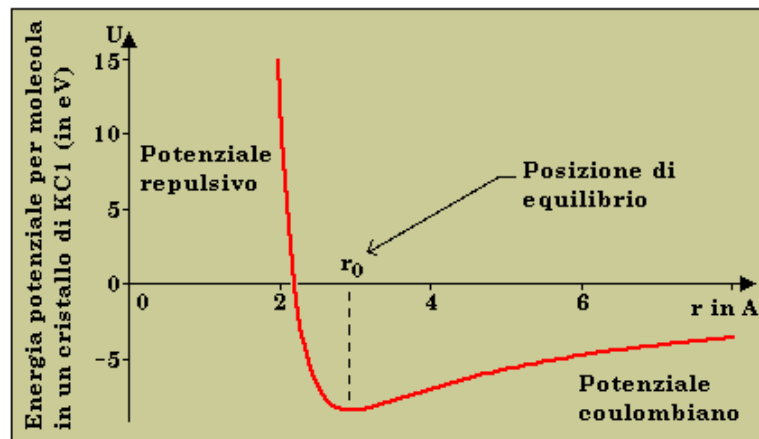
q1, q2 = cariche ioniche

A = costante di proporzionalità.

**Il legame risulta tanto più forte
quanto più piccoli sono gli atomi e più grande è la valenza.**

36

Il legame ionico



37

Il legame ionico

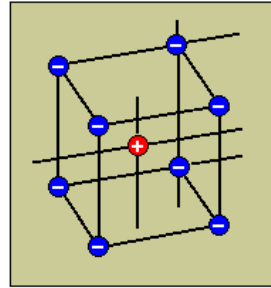
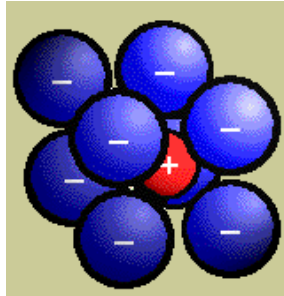
Energia di legame

Composti tipici	Energia (K cal / mole)
LiF	245
NaCl	153
KCl	166
LiI	130
KI	150
RbI	145
MgO	242

38

Il legame ionico

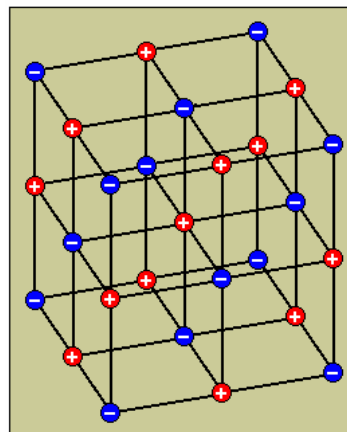
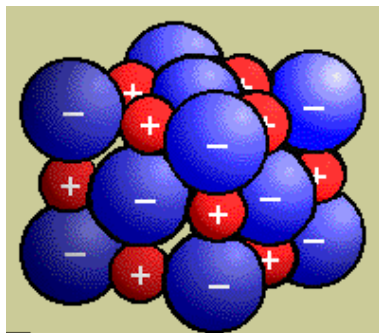
Disposizione cubica a corpo centrato



39

Il legame ionico

Disposizione cubica a facce centrate

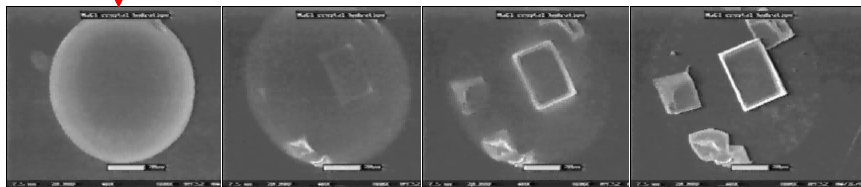
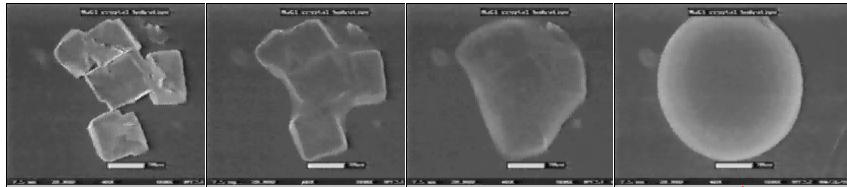


40

Il legame ionico

Fusione e solidificazione di KCl

Fusione

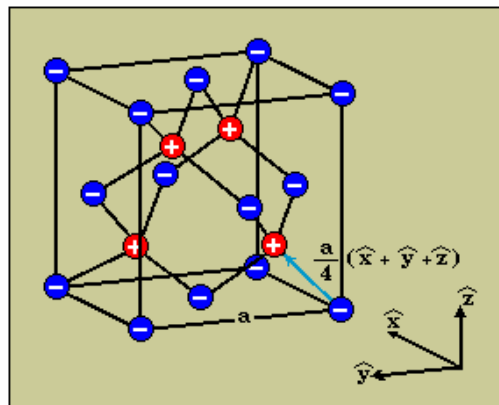


Solidificazione

41

Il legame ionico

Disposizioni più complesse

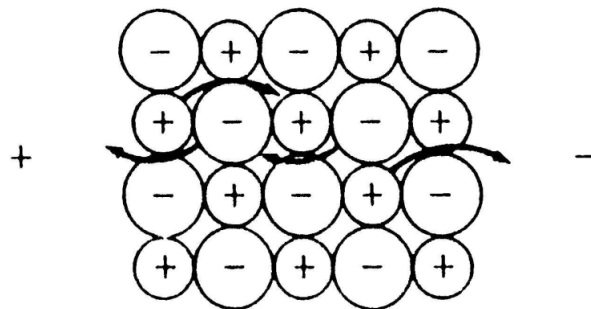


Rappresentazione schematica della cella convenzionale cubica del reticolo della zincoblenda

42

Il legame ionico

Comportamento elettrico



Quando si applica una differenza di tensione ad un materiale ionico, gli ioni si muovono generando un passaggio di corrente.

Il movimento è comunque lento e la conducibilità elettrica è bassa.

43

Il legame covalente

**Messa in comune di elettroni da parte di due o più atomi che possono essere anche uguali tra di loro.
(es: H-H, Cl-Cl, O-O, N-N ecc.)**

L'elevata stabilità di tale legame giustifica:

- **alto punto di fusione**
- **notevole durezza (diamante)**
- **elevata resistenza alle deformazioni per la direzionalità e rigidità dei legami**
- **trascurabile conducibilità elettronica e termica a temperatura ambiente (elettroni di valenza impegnati)**
- **assenza di conducibilità ionica**
- **debole conducibilità elettronica ad alta temperatura**

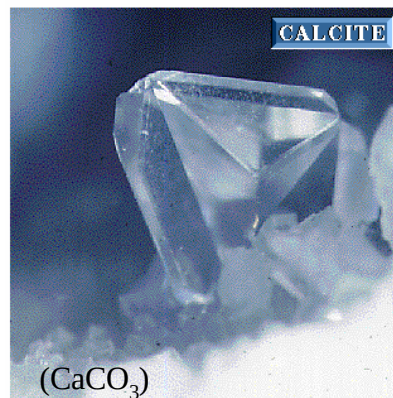
44

Il legame covalente

Composti tipici	Proprietà fisiche
Gruppo IV: C (diamante), Si, Ge, SiC	Alta energia di coesione
(*) Gruppi III-V: GaAs - Cl ₂ , I ₂	Alta temperatura di fusione
(*) Gruppi II - VI: CdS	Durezza
(*) Altri composti: SiO ₂	Trasparenza nell' i.r. e, in alcuni casi, nel visibile
	Bassa conducibilità elettrica alle basse temperature
	Conducibilità elettrica fortemente dipendente dalla temperatura.
	Sensibilità delle proprietà elettroniche alla presenza di impurezze
(*) = legami parzialmente ionici	

45

Il legame covalente



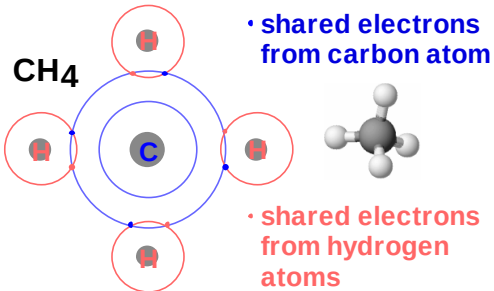
46

LEHAME COVALEMTE

- richiede **elettroni condivisi**
- esempio: **CH₄**

C: ha 4 elettroni di valenza e, necessita di 4 elettroni

H: ha 1 elettrone di valenza e, necessita di 1 elettrone



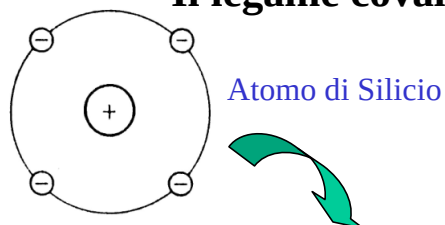
Le elettronegatività sono comparabili.

legame direzionale:

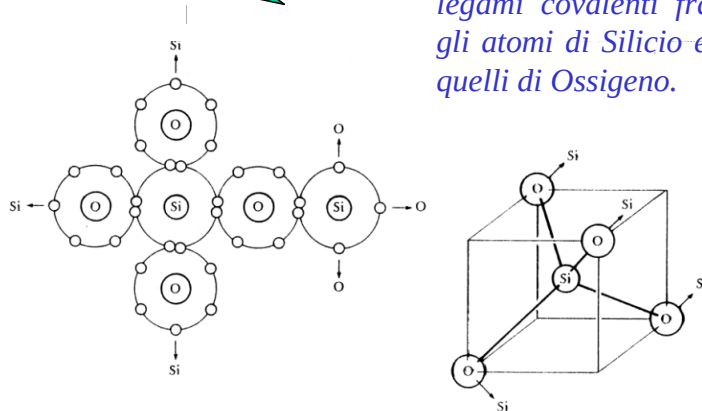
è presente tra atomi specifici e può esistere soltanto nella direzione congiungente gli atomi partecipanti alla condivisione elettronica

47

Il legame covalente



*Struttura tetraedrica della **SiO₂**. Vi sono legami covalenti fra gli atomi di Silicio e quelli di Ossigeno.*



48

Il legame covalente

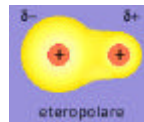
Molti **ceramici** e **semiconduttori** composti da metalli e non metalli hanno una **miscela di legami covalenti e ionici**.

Se aumenta la differenza di elettronegatività tra gli elementi il legame diventa più ionico.

La quantità di legame covalente può essere stimata dall'equazione:

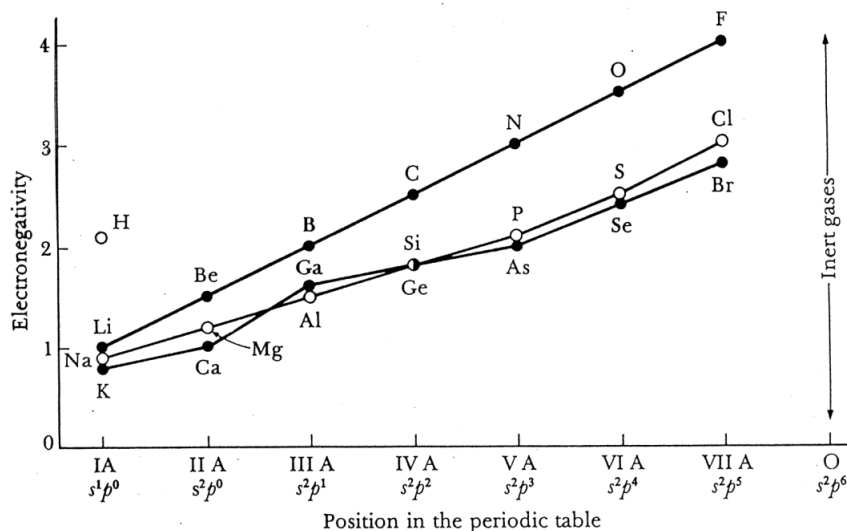
$$\%Leg.COVALENTE = e^{\left(-\frac{\Delta E^2}{4}\right)} \cdot 100$$

dove ΔE è la differenza di elettronegatività.



49

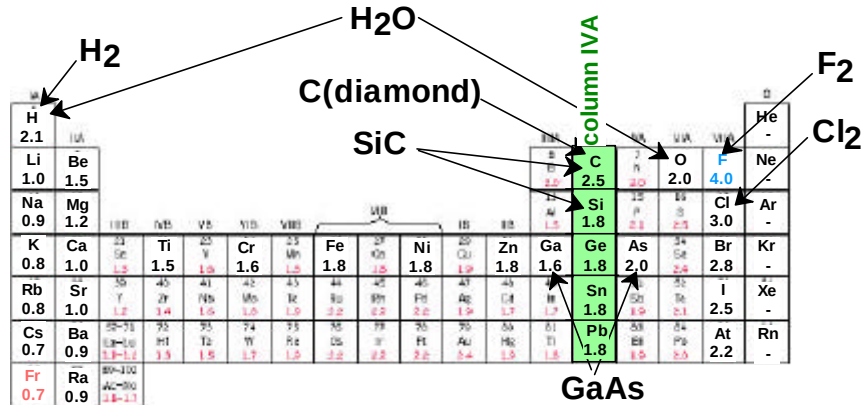
Il legame covalente



Elettronegatività di alcuni elementi in funzione della loro posizione nella tavola periodica.

50

ESEMPI: LEGAME COVALENTE



- molecole con **nonmetalli**
- molecole con **metalli e nonmetalli**
- solidi elementari (es: diamante)
- solidi composti (vedi **colonna IV-A**)

11

51

Il legame covalente

Esempio:

SiO₂ è un esempio di legame “covalente solo in parte”.

Quantificare la % di legame covalente

$$E_{\text{Si}} = 1.8 \quad E_{\text{O}} = 3.5 \quad (\text{elettronegatività})$$

$$\begin{aligned} \% \text{ leg.covalente} &= \exp [-0.25(3.5-1.8)^2] * 100 = \\ &= \exp (-0.72) * 100 = \\ &= 48.6\% \end{aligned}$$

52

Il legame metallico

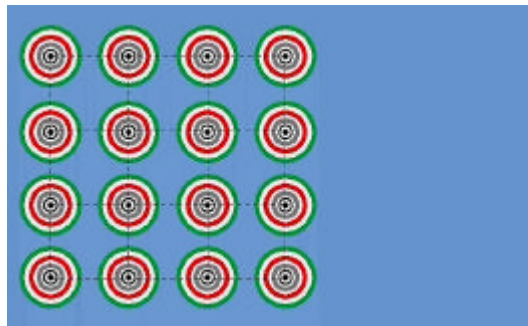
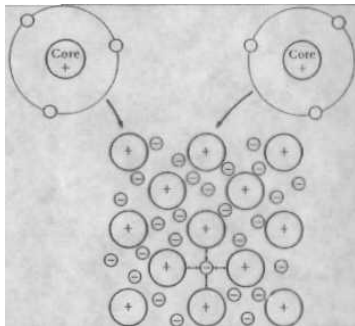
Gli atomi metallici presentano gli elettroni di valenza in posizione molto esterna rispetto al nucleo (orbitali allargati).



Il legame con il nucleo non è molto forte, per cui si possono staccare sotto l'azione di un campo elettrico generato da atomi vicini già a bassa temperatura, formando il "gas elettronico".

53

Il legame metallico



54

Il legame metallico

Possiamo ipoteticamente suddividere la struttura interna in due parti

- una costituita da ioni positivi con i suoi elettroni degli orbitali interni
- una costituita da uno sciame di elettroni che permea il cristallo

E' un legame:

- **meno forte dei precedenti**
- **non direzionale (ADIREZIONALE)**
- **distribuito sfericamente sul maggior numero di ioni che è possibile coordinare attorno ad ogni ione**

55

Il legame metallico

LE PROPRIETA' DELLO STATO METALLICO

- **Alta resistenza meccanica**
- **Facilità di deformazione plastica (lavorabili, allungabili, ecc.)**
- **Saldabilità**
- **Buoni conduttori termici ed elettrici**
- **Opachi**
- **Lucenti**
- **Pesanti (alta densità)**
- **Temperatura di fusione ben definita**
- **Solubilità relativa tra loro**
- **Possibilità di diffusione**
- **Corrodibili per azione elettrochimica**

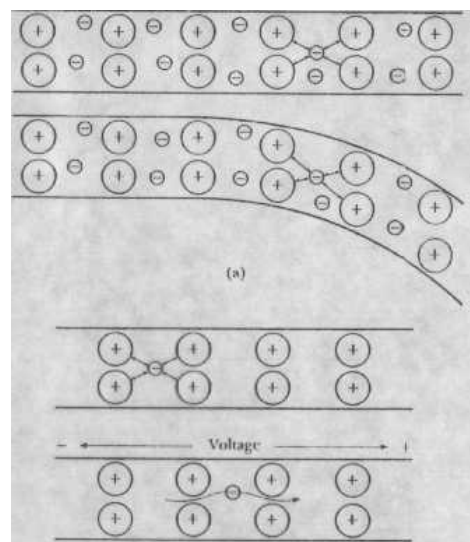
56

Il legame metallico

Composti tipici	Proprietà fisiche
Gruppo I e altri monovalenti: alcalini (Li, Na) Cu, Ag, Au	Energia di coesione medio-alta
Gruppi II e altri bivalenti: alcalino-terrosi (Mg, Ca), Zn, Cd	Temperatura di fusione medio-alta
Gruppi III: Al, Ga	Opacità e riflettività
Elementi pesanti del gruppo IV: Sn, Pb	Alta conducibilità elettrica
Gruppi di transizione: Fe, Co, Ni	Alta conducibilità termica
Terre rare e attinidi	Teneri, malleabili (in molti casi)
	Facilità a formare leghe
	Proprietà meccaniche di interesse pratico (in genere nelle leghe)

57

Il legame metallico



deformabilità

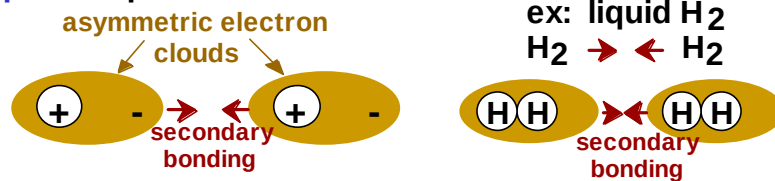
Conducibilità
elettrica

58

Il legame di Van der Waals

Le forze che danno luogo ai **legami secondari**,
assai più **deboli** dei primari,
derivano dalla formazione di dipoli
temporanei o **permanenti**
entro atomi o molecole.

- **dipoli temporanei**



59

Il legame di Van der Waals

Dipoli temporanei:

quando la distribuzione spaziale degli elettroni risulta squilibrata
(baricentri delle cariche opposte non coincidenti
con formazione di un **dipolo fluttuante**).

Le interazioni tra i vari dipoli generano delle forze attrattive deboli
che possono dare luogo alla formazione di solidi
anche a bassa temperatura.

Dipoli permanenti:

con molecole asimmetriche; le forze intermolecolari di Van der Waals
che si generano sono più forti di quelle precedenti
ma più deboli dei legami primari.

- **i solidi che si ottengono hanno bassa durezza**
- **basso punto di fusione**

60

Il legame di Van der Waals

- **dipoli permanenti**

-caso generale:



-ex: HCl liquido



-ex: polimero

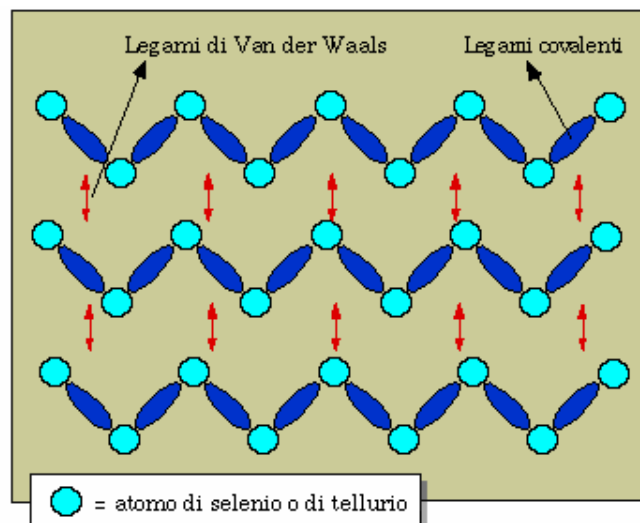


Le caratteristiche del legame sono:

- non direzionale data la sua origine elettrostatica (direzionale se considerato tra dipolo e dipolo)
- dipende dalle dimensioni delle molecole
- elevato coefficiente di dilatazione termica

61

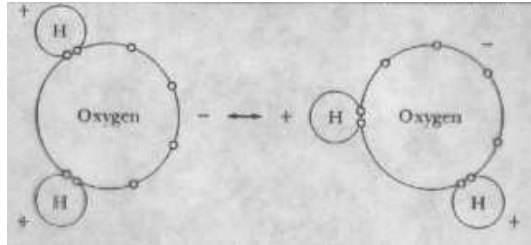
Il legame di Van der Waals



62

Il legame di Van der Waals

Molecola dell'acqua

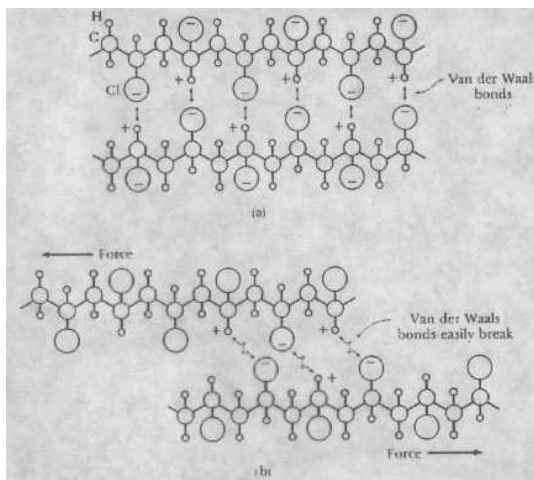


Il legame VAN der Waals si forma in conseguenza della polarizzazione delle molecole. Nell'acqua gli elettroni dell'ossigeno tendono a concentrarsi lontano dall'idrogeno.

La risultante differenza di carica permette alle molecole di essere debolmente legate tra loro.

63

Il legame di Van der Waals



(a): nelle catene del **polivinil-cloruro** gli atomi di **cloro** hanno carica negativa, mentre quelli di **idrogeno** positiva: le catene sono legate tra loro da legami di VdW.

(b): se si applica una forza al polimero, i legami si rompono facilmente e le catene scorrono le une sulle altre.

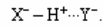
64

Il legame idrogeno

È simile al legame dovuto a dipoli elettrici permanenti. Supponiamo che un atomo di idrogeno abbia un legame di tipo (parzialmente) polare con un atomo X:

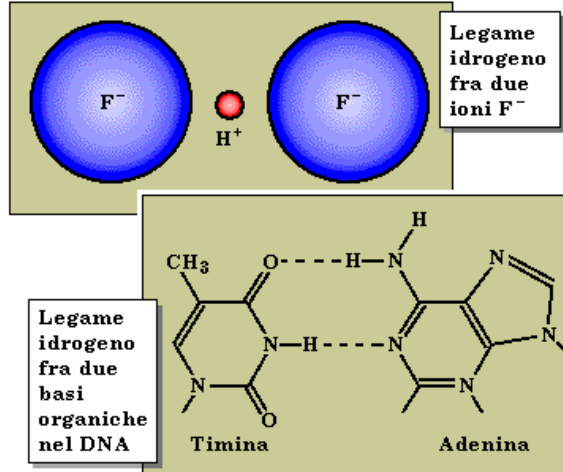


allora lo ione H^+ può attrarre un altro ione negativo:



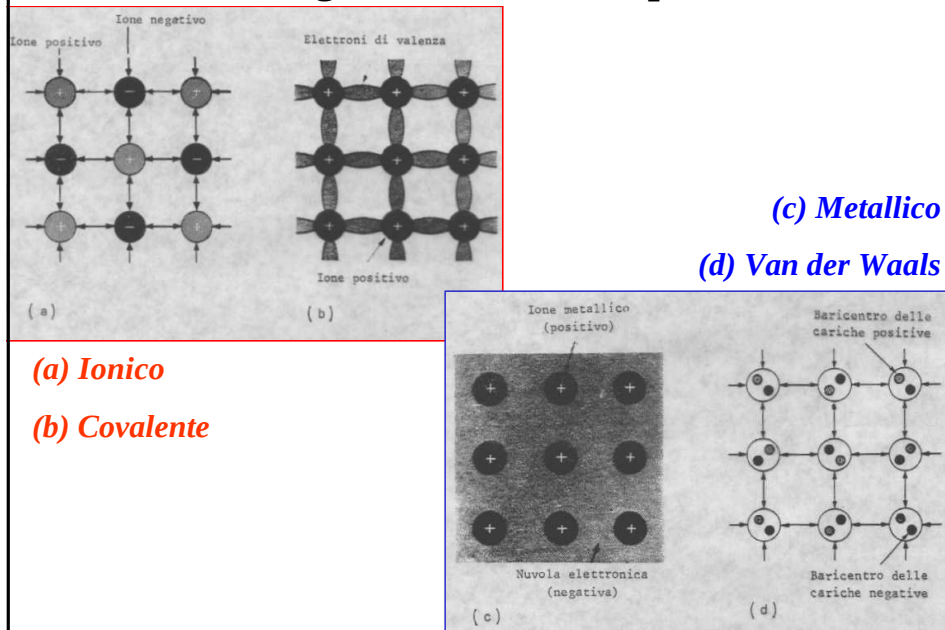
Questo legame può assumere la forma $X^{\delta-}\cdots H^{\delta+}-Y^{\delta-}$, come se l'idrogeno passasse dalla prima alla seconda posizione.

Il legame idrogeno è abbastanza debole ma è importante nel ghiaccio, in alcuni cristalli **ferroelettrici** e in molte molecole organiche; in particolare contribuisce all'energia di legame dei **polimeri**.



65

I legami chimici: comparazioni



66

I legami chimici: comparazioni

ENERGIA LIBERA DEI QUATTRO MECCANISMI DI LEGAME

IONICO		625 - 1550
COVALENTE		520 - 1250
METALLICO		100 - 180
VAN der WAALS		< 40

 KJ/mole

67

SOMMARIO: LEGAMI

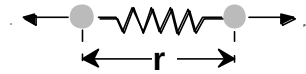
Tipo	Energia di legame	Commenti
Ionico	Elevata!	Nondirezionale (ceramiche)
Covalente	Variabile elevata-Diamante piccola-Bismuto	Direzionale semiconduttori , ceramiche catene polimeriche
Metallico	Variabile Elevata-Tungsteno piccola-Mercurio	Nondirezionale (metalli)
Secondario	bassa	Direzionale tra-catene (polimeri) tra-molecole

14

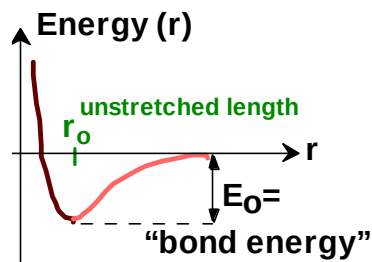
68

Proprietà derivanti dal tipo di legame: T_M

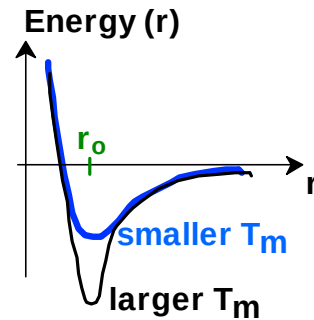
- Distanza di legame, r



- Energia di legame, E_o



- Temperatura di Fusione, T_m



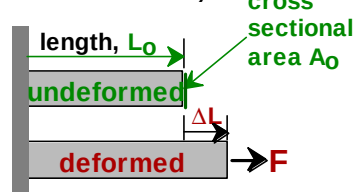
T_m è elevata se E_o è elevata.

15

69

Proprietà derivanti dal tipo di legame: E

- Modulo elastico, E

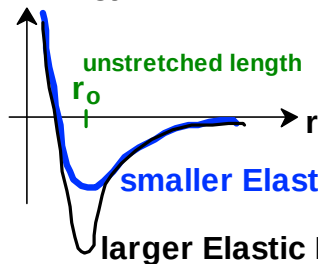


Elastic modulus

$$\frac{F}{A_o} = E \frac{\Delta L}{L_o}$$

Forza di legame

- $E \sim$ curvatura in r_o
Energy



$$\text{Modulo elastico} = \frac{1}{r_o} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r^2} \right)_{r \rightarrow r_o}$$

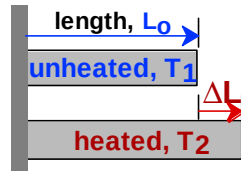
Grado di impacchettamento

E è elevato se E_o è elevata.

70

Proprietà derivanti dal tipo di legame: α

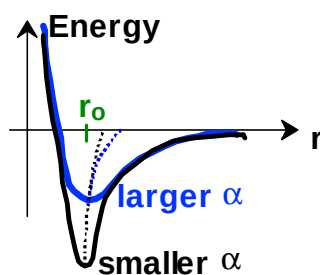
- **Coefficiente di espansione termica, α**



coeff. thermal expansion

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \alpha (T_2 - T_1)$$

- $\alpha \sim$ simmetria in r_0



$$F \propto \frac{q^2}{r^2} \rightarrow E \propto r_0^{-4} \rightarrow r_0 \propto f(T)$$

α è elevato se E_0 è bassa.

17

71

Sommario: Legami Primari

Ceramici

(legame Ionico & covalente):

Elevata energia di legame

alta T_m
alto E
piccolo α

Metalli

(Legame metallico):

Energia di legame variabile

moderata T_m
moderato E
moderato α

Polimeri

(Covalente & Secondari):

Proprietà direzionali

Domina il legame secondario

piccola T_m
basso E
alto α



18

72

P. Ferro, A. Tiziani

MATERIALI METALLICI

Introduzione ai reticoli cristallini

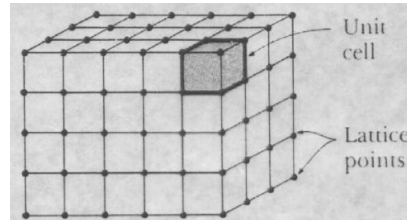
2° Anno Ingegneria Gestionale - Nuovo Ordinamento

73

- La disposizione degli atomi nei solidi
- I reticoli cristallini
- Allotropia e polimorfismo

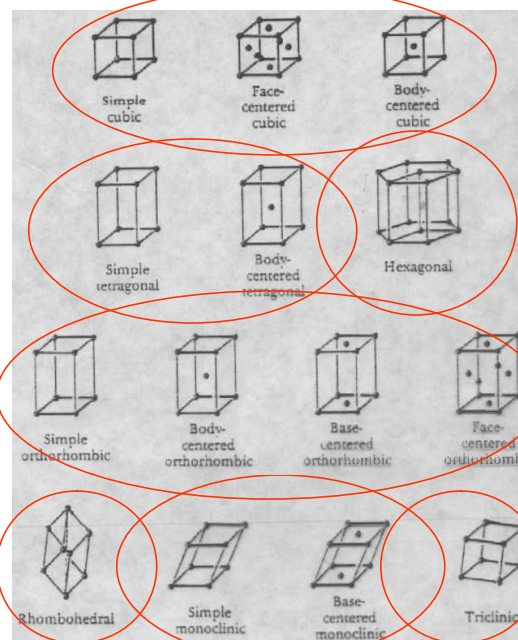
74

La disposizione degli atomi nei solidi



75

I reticoli cristallini *I 7 sistemi cristallini e i 14 reticoli di Bravais.*



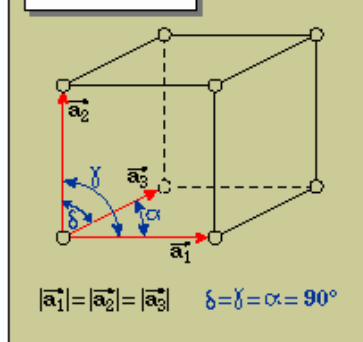
76

I reticoli cristallini

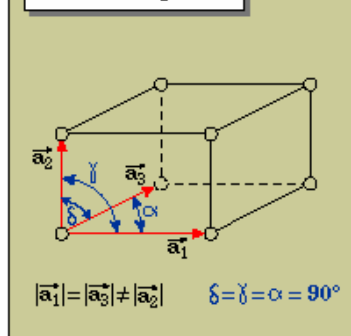
Parametri del reticolo

I parametri del reticolo, che descrivono le dimensioni e la forma della cella unitaria, includono le dimensioni dei lati della cella e gli angoli tra i lati

Cella Cubica



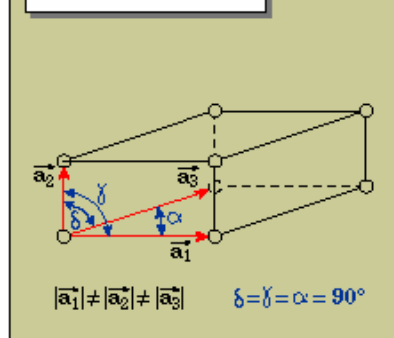
Cella Tetragonale



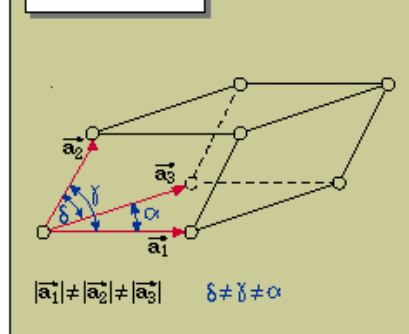
77

I reticoli cristallini

Cella Ortorombica



Cella Triclinica



78

I reticoli cristallini

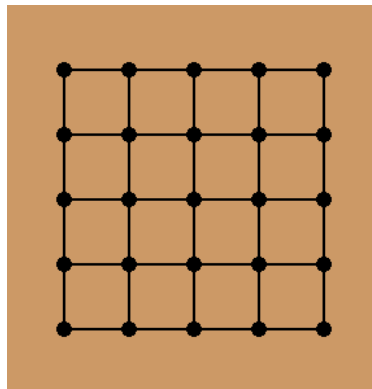
Simmetria traslazionale



79

I reticoli cristallini

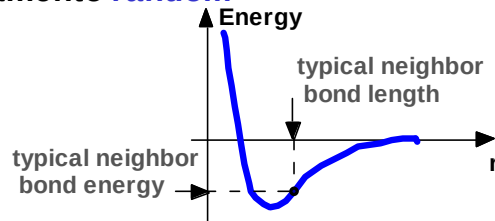
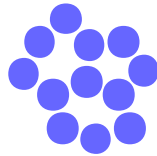
Cristallo = reticolo + base



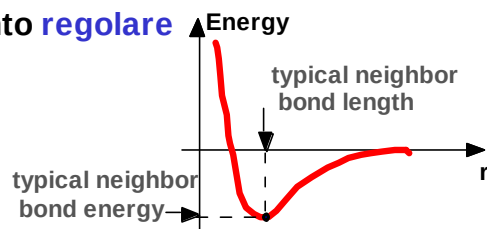
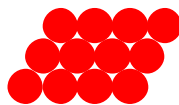
80

Energia e impacchettamento

- non densa, impacchettamento **random**



- Densa, impacchettamento **regolare**



Le strutture dense, ad impacchettamento regolare tendono ad avere una più bassa energia

81

Cristalli metallici

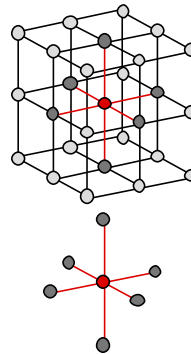
- tendono ad un elevato impacchettamento.
- l'alto impacchettamento è dovuto al fatto che:
 - tipicamente, è presente un solo elemento, quindi tutti i **raggi atomici** sono **identici**
 - Il **legame** metallico **non è direzionale**.
 - Le **distanze** degli atomi adiacenti tendono ad essere **piccole** al fine di **diminuire l'energia di legame**.
- possiedono le più semplici strutture cristalline.

Vediamo tre tipi di queste strutture...

82

Struttura cubica semplice (SC)

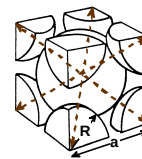
- rara a causa dello scarso impacchettamento
- Le direzioni di massimo impacchettamento (**Close-packed directions**) sono gli spigoli del cubo.
- **Coordinazione # = 6**
(# primi vicini)



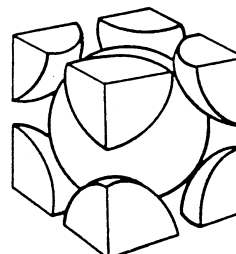
83

Struttura cubica a corpo centrato (BCC)

- Le 'Close packed directions' sono le diagonali del cubo.

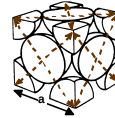


- **Coordination # = 8**

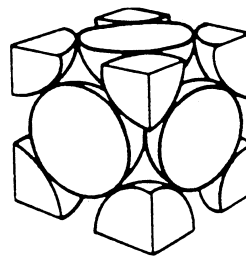


84

Struttura cubica a facce centrate (FCC)



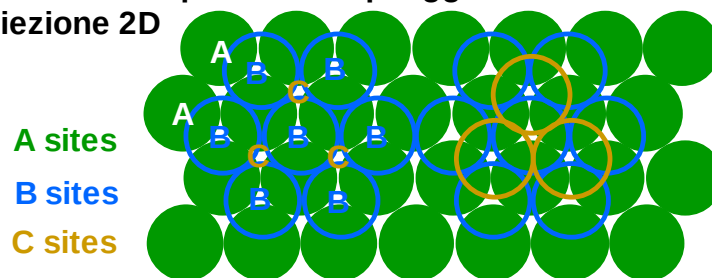
- 'Close packed directions' sono le diagonali delle facce.
- Nota: Tutti gli atomi sono identici; gli atomi centrali sono di diverso colore solo per facilitare la comprensione
- Coordinazione # = 12



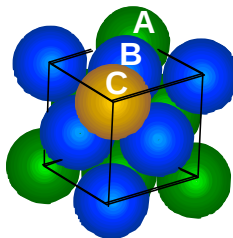
85

SEQUENZA DI IMPILAGGIO FCC

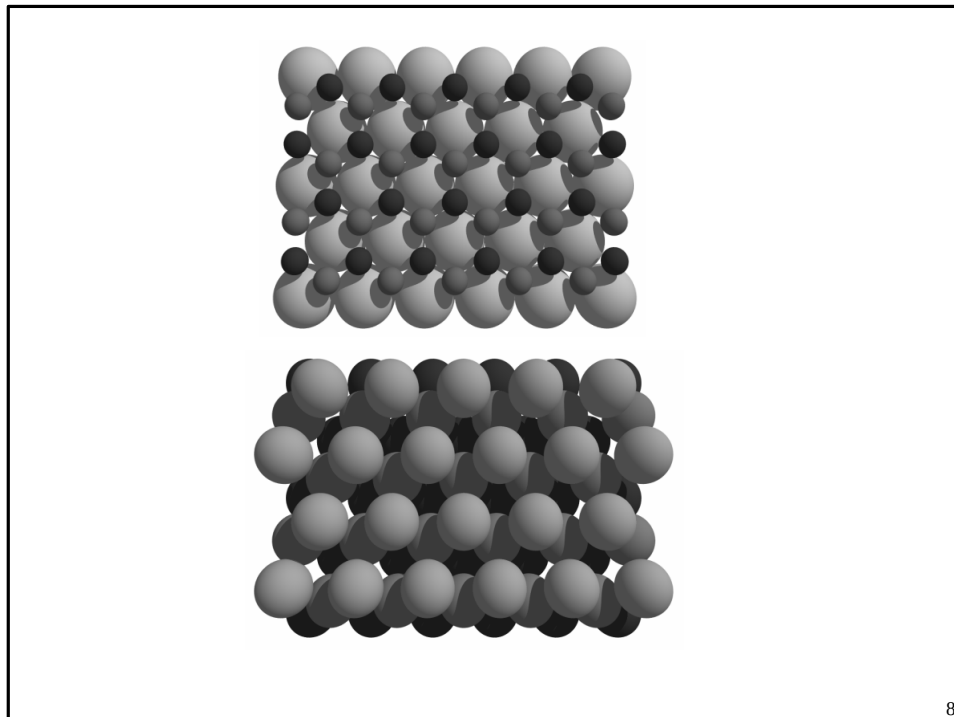
- ABCABC... Sequenza di impilaggio
- Proiezione 2D



- Cella Unitaria FCC



86

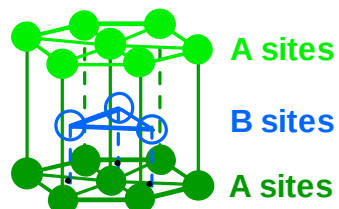


87

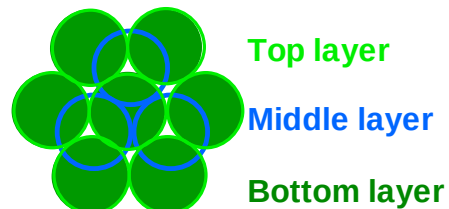
Struttura esagonale compatta (HCP)

- ABAB... Sequenza di impilaggio

- Proiezione 3D



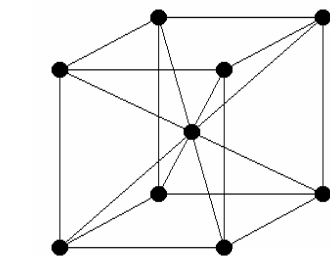
- Proiezione 2D



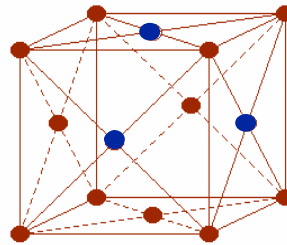
- Coordinazione # = 12

88

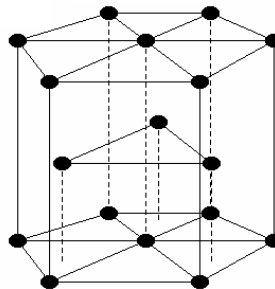
I reticoli cristallini



Struttura cubica
a corpo centrato
(CCC)



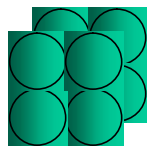
Struttura cubica
a facce centrate
(CFC)



Struttura esagonale
compatta
(HCP)

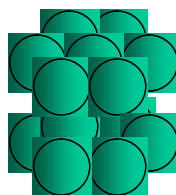
89

I reticoli cristallini



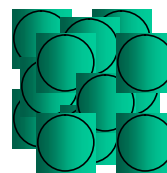
Struttura cubica
a corpo centrato
(CCC)

Ba, Cr,
Fe- α , Fe- δ
Li, Mo, Nb,
Ta, V, W, Zr



Struttura esagonale
compatta
(HCP)

Be, Co,
Mg, Ti, Zn



Struttura cubica
a facce centrate
(CFC)

Al, Ag, Au,
Cu, Fe- γ ,
Ni, Pb, Pt

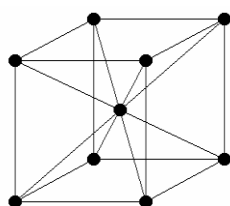
90

Caratteristiche di alcuni elementi a 20 C°

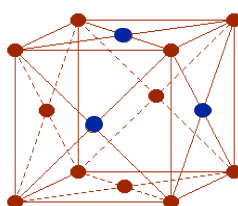
Element	Symbol	At. Weight (amu)	Density (g/cm ³)	Crystal Structure	Atomic radius (nm)
Aluminum	Al	26.98	2.71	FCC	0.143
Argon	Ar	39.95	-----	-----	-----
Barium	Ba	137.33	3.5	BCC	0.217
Beryllium	Be	9.012	1.85	HCP	0.114
Boron	B	10.81	2.34	Rhomb	-----
Bromine	Br	79.90	-----	-----	-----
Cadmium	Cd	112.41	8.65	HCP	0.149
Calcium	Ca	40.08	1.55	FCC	0.197
Carbon	C	12.011	2.25	Hex	0.071
Cesium	Cs	132.91	1.87	BCC	0.265
Chlorine	Cl	35.45	-----	-----	-----
Chromium	Cr	52.00	7.19	BCC	0.125
Cobalt	Co	58.93	8.9	HCP	0.125
Copper	Cu	63.55	8.94	FCC	0.128
Flourine	F	19.00	-----	-----	-----
Gallium	Ga	69.72	5.90	Ortho.	0.122
Germanium	Ge	72.59	5.32	Dia. cubic	0.122
Gold	Au	196.97	19.32	FCC	0.144
Helium	He	4.003	-----	-----	-----
Hydrogen	H	1.008	-----	-----	-----

91

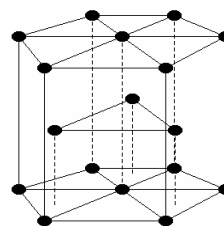
...i metalli cristallizzano prevalentemente nel sistema **cubico** o nel sistema **esagonale**:



Struttura cubica
a corpo centrato
(CCC)



Struttura cubica
a facce centrate
(CFC)



Struttura esagonale
compatta
(HCP)

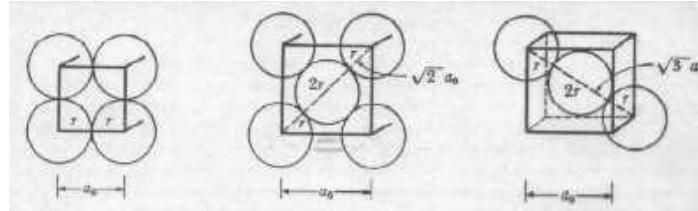
Le **costanti reticolari** sono le dimensioni caratteristiche tipiche della cella unitaria si misurano in Angstrom ($1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$) e variano da 2 a 6 $\text{\AA}$

NB: il ferro cristallizza solo nel sistema cubico (CCC e CFC)

92

I reticoli cristallini

Relazione tra raggi atomici e parametri reticolari



SC

FCC

BCC

Nelle strutture SC $\Rightarrow a_0 = 2r$



Nelle strutture FCC $\Rightarrow a_0 = \frac{4r}{\sqrt{2}}$



Nelle strutture BCC $\Rightarrow a_0 = \frac{4r}{\sqrt{3}}$

93

I reticoli cristallini

Numeri di atomi per cella unitaria

SC



$$\left(\frac{1}{8} \cdot \frac{\text{nodo}}{\text{vertice}} \right) \cdot \left(8 \cdot \frac{\text{vertici}}{\text{cella}} \right) = 1 \text{ nodo/cella}$$



BCC



$$(8 \text{ vertici}) \cdot \frac{1}{8} + 1 = 2 \text{ nodi / cella}$$



FCC



$$(8 \text{ vertici}) \cdot \frac{1}{8} + (6 \text{ facce}) \cdot \frac{1}{2} = 4 \text{ nodi/cella}$$

EC



?

94

I reticoli cristallini

Numero di coordinazione

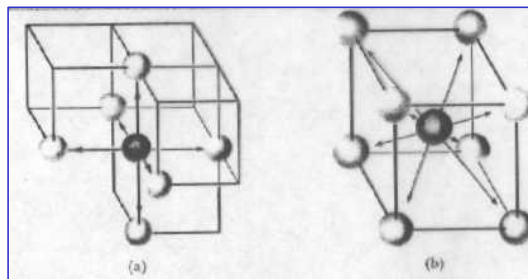
E' il numero di atomi che toccano un altro atomo o il numero dei vicini più prossimi

Densità

$$r = \frac{(\text{atomi per cella}) \cdot (\text{massa atomica di ogni atomo})}{(\text{volume della cella unitaria}) \cdot (\text{numero di Avogadro})}$$

95

I reticoli cristallini



Coordinazione nelle celle unitarie SC e BCC.

In SC (a) **sei** atomi toccano ogni atomo,

In BCC (b) gli **otto** atomi ai vertici toccano l'atomo al centro.

96

I reticoli cristallini

Caratteristiche dei cristalli metallici comuni

TABLE 3-2 Characteristics of common metallic crystals

Structure	a_0 versus r	Atoms per Cell	Coordination Number	Packing Factor	Typical Metals
Simple cubic (SC)	$a_0 = 2r$	1	6	0.52	None
Body-centered cubic (BCC)	$a_0 = 4r/\sqrt{3}$	2	8	0.68	Fe, Ti, W, Mo, Nb, Ta, K, Na, V, Cr, Zr
Face-centered cubic (FCC)	$a_0 = 4r/\sqrt{2}$	4	12	0.74	Fe, Cu, Al, Au, Ag, Pb, Ni, Pt
Hexagonal close-packed (HCP)	$a_0 = 2r$ $c_0 = 1.633a_0$	2	12	0.74	Ti, Mg, Zn, Be, Co, Zr, Cd

97

Allotropia e polimorfismo

Alcuni metalli come Fe, Co, Sn, Mn, Cr, ecc. possono esistere con **più forme cristalline**.

Ogni forma presenta un **reticolo ben definito**.

Ogni reticolo cristallino delle varie forme esiste **in un certo intervallo di temperatura**.

Il passaggio da una forma ad un'altra avviene ad una ben definita temperatura.

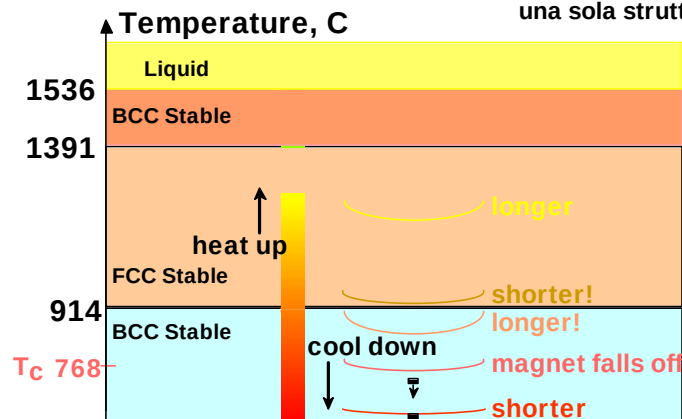
Le **proprietà del materiale** (peso specifico, caratteristiche elettriche e magnetiche, solubilità,..) **variano** al variare della forma e quindi del reticolo.

Il sistema risulta stabile quando l'energia libera reticolare è minima.

98

Riscaldamento e raffreddamento di un filo di ferro

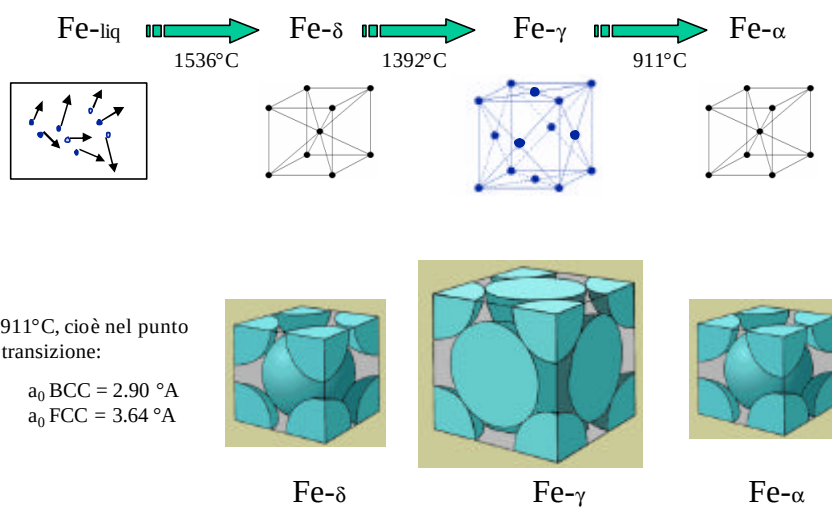
- **“polimorfismo”** — Gli stessi atomi possono avere più di una sola struttura.



99

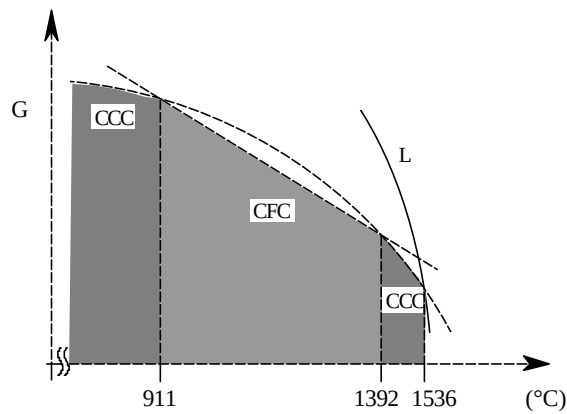
Allotropia e polimorfismo

Il Ferro: comportamento polimorfo

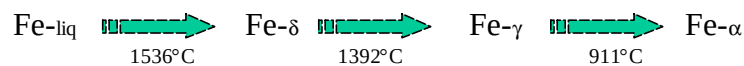


100

Allotropia e polimorfismo



Fe: comportamento polimorfo



101

Siti interstiziali

Tra gli atomi delle varie strutture esistono dei **vuoti** che sono chiamati **siti interstiziali**.

Questi siti sono spesso parzialmente occupati da:

- **impurezze**,
- **atomi aggiunti** per produrre leghe,
- le strutture ceramiche con strutture ioniche hanno i cationi nei nodi interstiziali e gli anioni negli interstizi.

Un atomo che occupa un sito interstiziale sarà a contatto con altri atomi ed ha quindi anch'esso un **numero di coordinazione**.

102

Siti interstiziali

Struttura C.C.C. (BCC)

Vuoti OTTAEDRICI.

Possiedono il centro in ciascuna delle sei facce comuni a due celle ed a metà di ciascuno dei dodici spigoli comuni a quattro reticoli.

- In totale sono quindi: $\frac{6}{2} + \frac{12}{4} = 6$
- Il raggio utile vale pertanto:

$$r_u = \frac{d}{2} = \frac{a - 2r_i}{2} = \frac{a - 2a \frac{\sqrt{3}}{4}}{2} = \frac{0.134a}{2} = 0.067a$$

Diagramma illustrativo: A sinistra, un rettangolo giallo con una freccia che indica la derivazione della formula. Al centro, un diagramma di un reticolo cristallino BCC con un ottaedro interstiziale evidenziato. Le dimensioni sono indicate come $a\sqrt{3}/2$ e $a/2$. A destra, un diagramma di un atomo con il raggio atomico r_i e un ottaedro interstiziale con il raggio utile r_u .

103

Siti interstiziali

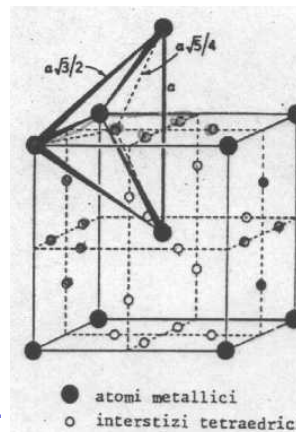
Struttura C.C.C.

Vuoti TETRAEDRICI (interstizi maggiori).

Il centro è a metà distanza tra due centri ottaedrici.

- Sono complessivamente 12 (quattro per ciascuna faccia che è comune a due celle affacciate).

- Raggio utile: $r_u = a \cdot \frac{\sqrt{5}}{4} - r_i = 0.127a$



104

Siti interstiziali

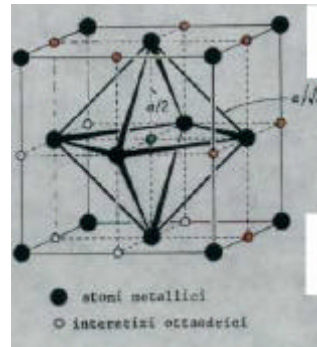
Struttura C.F.C.

Vuoti OTTAEDRICI.

Possiedono il centro in corrispondenza del centro del cubo ed a metà di ciascuno spigolo.

• In totale sono quindi 4.

• Il raggio utile vale:

$$r_u = \frac{d}{2} = \frac{a_0 - 2r_i}{2} = \frac{a_0 - 2a_0 \frac{\sqrt{2}}{4}}{2} = \frac{0.294a_0}{2} = 0.147a_0$$


105

Siti interstiziali

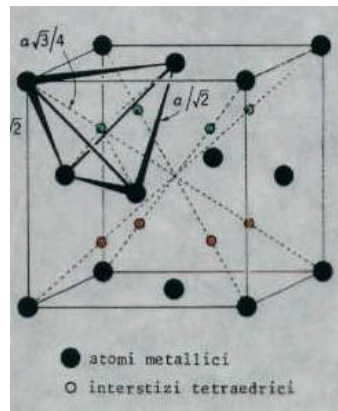
Struttura C.F.C.

Vuoti TETRAEDRICI (interstizi minori).

Il centro corrisponde al centro degli otto piccoli cubi in cui si può suddividere la cella unitaria.

• Sono pertanto 8.

• Raggio utile: $r_u = a \cdot \frac{\sqrt{3}}{4} - r_i = 0.08a$



106

Siti interstiziali

Struttura E.C.

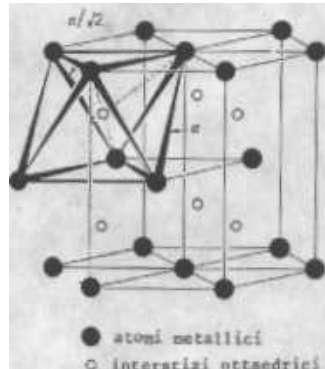
Vuoti OTTAEDRICI.

La figura mostra la coordinazione ottaedrica di questi vuoti, ove i primi sei vicini distano tra loro $a/\sqrt{2}$.

- Quindi il raggio utile vale:



$$r_u = \frac{a}{\sqrt{2}} - r_i = 0.207 a$$



107

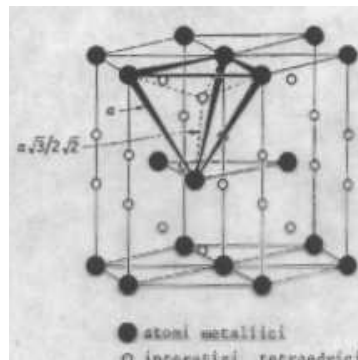
Siti interstiziali

Struttura E.C.

Vuoti TETRAEDRICI (interstizi minori).

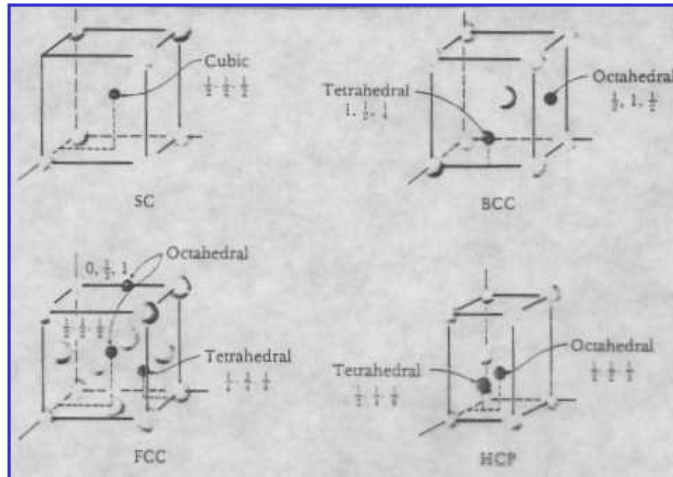
La distanza con i quattro vicini vale $(a\sqrt{3})/(2\sqrt{2})$. Quindi:

- Raggio utile:  $r_u = \frac{a\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} - r_i = 0.112 a$



108

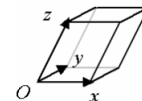
Siti interstiziali



Localizzazione dei siti interstiziali nelle comuni celle unitarie.

109

Parametri di cella



COORDINATE DEI PUNTI: sono distanze misurate col numero di parametri reticolari che dobbiamo muovere in ognuna delle direzioni x,y,z. Sono scritti come **tre numeri separati da una virgola**.

DIREZIONI DELLA CELLA UNITARIA:

per descrivere le direzioni si usano gli **indici di Miller** e sono scritti tra parentesi quadrate **[]**.

Sono importanti perché le **proprietà dei materiali dipendono dalle direzioni**. Ad esempio i metalli si deformano lungo le direzioni in cui gli atomi sono più compatti.

110

Parametri di cella

PROCEDURA (DIREZIONI DELLA CELLA UNITARIA)

- 1) Usando un sistema destrogiro si determinano le coordinate di due punti che giacciono sulla direzione che vogliamo determinare.
- 2) Sottrarre le coordinate del punto di partenza dal punto di arrivo.
- 3) Cancellare le frazioni e/o ridurre i risultati ottenuti con la sottrazione al **minore intero**.
- 4) Racchiudere i numeri tra **parentesi quadrate**. Se il risultato della sottrazione è un numero negativo si mette la barretta sopra il numero (Es. $[1 \bar{1} 1]$).

111

Parametri di cella

INDICI DELLE DIREZIONI

- 1) Una direzione e la sua negativa non sono identiche

$$[1\ 0\ 0] \neq \bar{[1\ 0\ 0]}$$

Rappresentano la stessa linea, ma direzioni (versi) opposte

- 2) Una direzione ed il suo multiplo sono identiche

$$[1\ 0\ 0] = [2\ 0\ 0]$$

In base alla definizione bisogna ridurre al minimo intero

- 3) Certi gruppi di direzioni sono equivalenti. Gli indici dipendono da come sono presi gli assi delle coordinate

$[1\ 0\ 0]$ equivalente $[0\ 1\ 0]$: si scrive: $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$

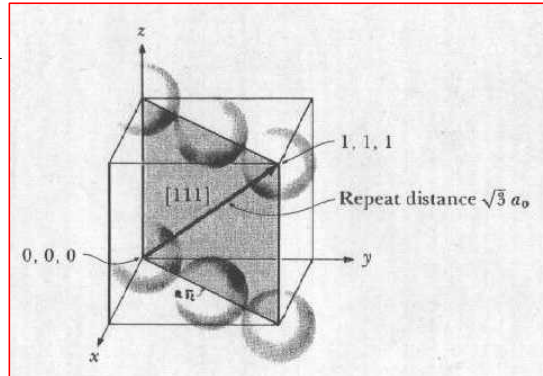
112

Parametri di cella

DISTANZA RIPETUTA

= Distanza tra nodi reticolari
lungo la direzione scelta

(altro modo per caratterizzare
direzioni equivalenti)



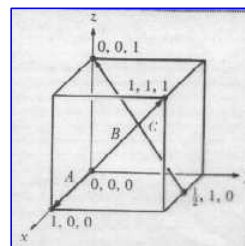
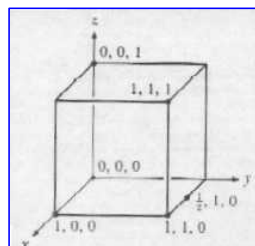
Calcoliamo la distanza ripetuta del Cu (F.C.C.) [1 1 1]

$$D.R. = a \sqrt{3} = 3.6151 \text{ E-8} \times \sqrt{3} = 6.262 \text{ E-8 cm}$$

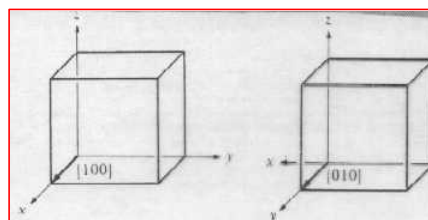
113

Parametri di cella

Punti e direzioni della cella unitaria



Equivalenza delle direzioni cristallografiche nel sistema cubico



114

Parametri di cella

DENSITA' LINEARE (D.L.)

E' il numero di nodi per unità di lunghezza reticolare

FRAZIONE DI IMPILAGGIO (F.I.)

Spazio coperto dagli atomi lungo una direzione

F.I. = densità lineare x 2r

per il Cu $r = \sqrt{2} a / 4 = 1,2781 \text{ E-8}$

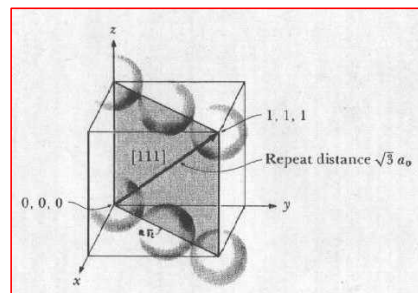
F.I. (nella direzione $[1\ 1\ 0]$) =
 $= 3,9 \text{ E } 7 \times 2 \times 1,2781 \text{ E-8} = 1 \text{ (approssimando)}$

115

Parametri di cella

Esempio completo

Determinare **D.L.** e **F.I.** del Cu
 (FCC) $[1\ 1\ 1]$;
 (D.R. = $a \sqrt{3} = 6.262 \text{ E-8 cm}$)
 ($a = 3.6151 \text{ E-8}$)



D.L. = $1/6,262 \text{ E-8} = 1,597 \text{ E7 nodi /cm}$

F.I. = D.L. x 2r = $1,597 \text{ E7} \times 2 \times 1,278 \text{ E-8} = 0,408$

$$a_0 = \frac{4r}{\sqrt{2}}$$

116

Parametri di cella

Definizione:

Direzione di forma: *Insieme delle direzioni equivalenti, ridefinendo il sistema di coordinate.*

Esempio.

Direzioni della forma $\langle 110 \rangle$:

$$\langle 110 \rangle = \left\{ \begin{array}{l} [110] \quad [\bar{1}\bar{1}0] \\ [101] \quad [\bar{1}0\bar{1}] \\ [011] \quad [0\bar{1}\bar{1}] \\ [110] \quad [\bar{1}\bar{1}0] \\ [101] \quad [\bar{1}0\bar{1}] \\ [011] \quad [0\bar{1}\bar{1}] \end{array} \right.$$

117

Parametri di cella

PIANI DELLA CELLA UNITARIA

Indici di Miller per indicare i piani

- 1) Identificare i punti in cui un piano interseca gli assi X,Y,Z utilizzando come unità di misura il numero dei parametri reticolari (se il piano passa per l'origine del sistema, l'origine delle coordinate può essere traslato)
- 2) Utilizzare il reciproco di tali intercette
- 3) Ridurre la frazione ad interi, ma non ai più bassi interi
- 4) Racchiudere i risultati **tra parentesi ()** ed i numeri negativi con barretta sovrastante (**parentesi graffe per famiglie di piani equivalenti { }**)

DENSITA' PLANARE:

Numero di atomi per faccia diviso l'area della faccia

118

Parametri di cella

FRAZIONE di IMPILAGGIO PLANARE:
Area degli atomi per faccia diviso area della faccia

Esempio

Calcolare la **D.P.** e la **F.P.** dei piani (010) e (020) del polonio C.S. con parametro reticolare $3,34 \text{ E-}8 \text{ cm}$

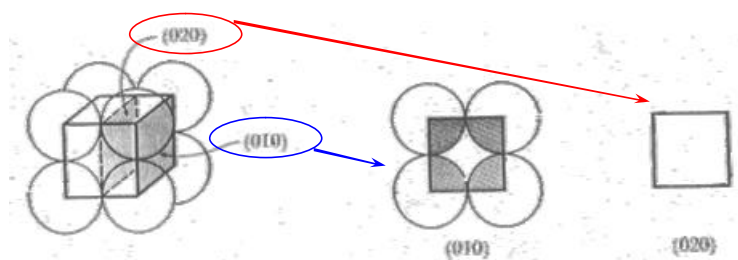
$$\begin{aligned} \text{D.P.} &= \text{atomi per faccia/area faccia} = 1 / (3,34 \text{ E-}8)^2 \\ &= 8,96 \text{ E } 14 \text{ atomi/cm}^2 \end{aligned}$$

$$\text{F.P.} = \text{area atomi per faccia/ area faccia} = \pi r^2 / ((2r)^2) = 0,79$$

il piano (0 2 0) come si vede da figura non presenta D.P. né F.P. $\longrightarrow$

119

Parametri di cella



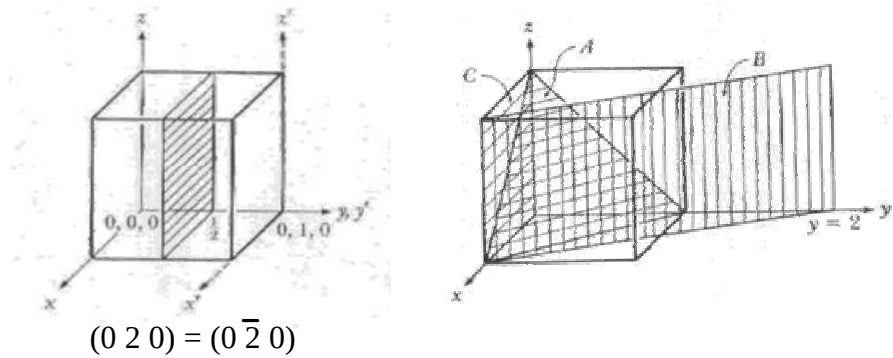
Le densità planari, dei piani (010) e (020) nelle celle unitarie SC non sono uguali.

I piani ed i loro multipli non sono identici

120

Parametri di cella

Piani e direzioni



$$(0\ 2\ 0) = (0\ \bar{2}\ 0)$$

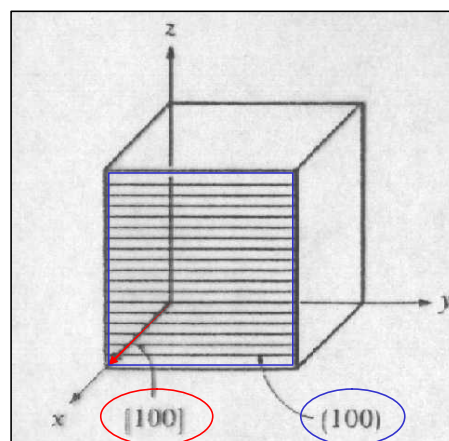
Un piano e il suo negativo sono lo stesso piano.

Piani cristallografici e intercette.

121

Parametri di cella

Piani e direzioni



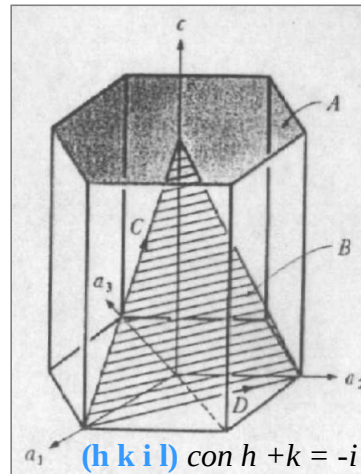
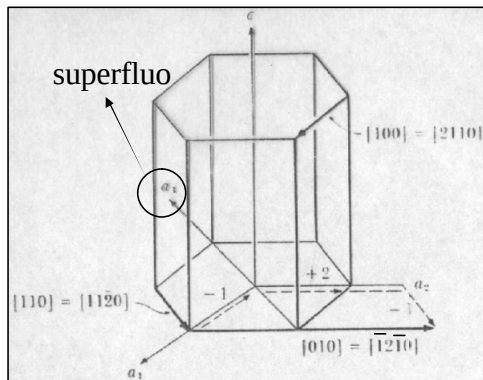
Una direzione in una cella cubica unitaria è perpendicolare al piano con gli stessi indici.

122

Parametri di cella

Gli indici di Miller si ottengono, per i **piani** in HCP, usando un sistema di coordinate a quattro assi (**Miller-Bravais**).

Direzioni tipiche nella cella unitaria HCP (usando sistemi a tre e quattro assi).

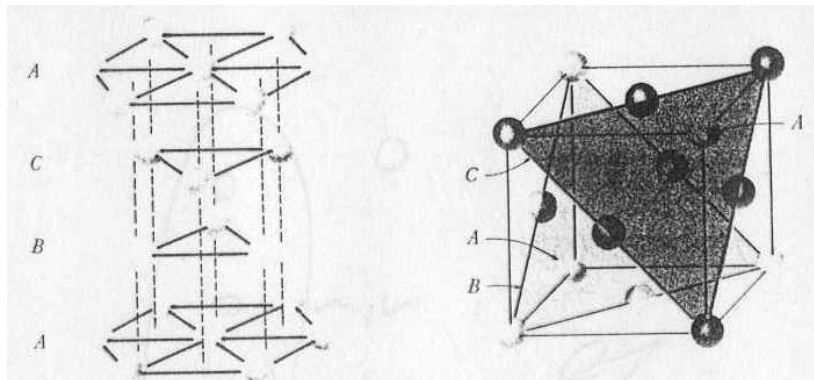


123

Parametri di cella

Piani e direzioni ad impilaggio compatto

La sequenza ABCABCABC di "close - packed planes" genera la struttura FCC.

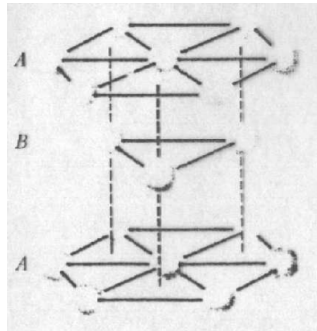


124

Parametri di cella

Piani e direzioni ad impilaggio compatto

La sequenza ABABAB di “close - packed planes” genera la struttura HCP (EC).



125