

Cristallochimica



Berillo var. acquamarina, Afghanistan.

ATOMO

Numeri quantici:

Principale: n - 1(K), 2(L), 3(M), 4(N), ...
Indica il valore dell'energia potenziale dell'elettrone;

Azimutale: l - 0 - (n-1) 0(s), 1(p), 2(d), 3(f)
indica il valore dell'energia potenziale degli elettroni entro ciascun livello, e determina la forma dell'orbitale;

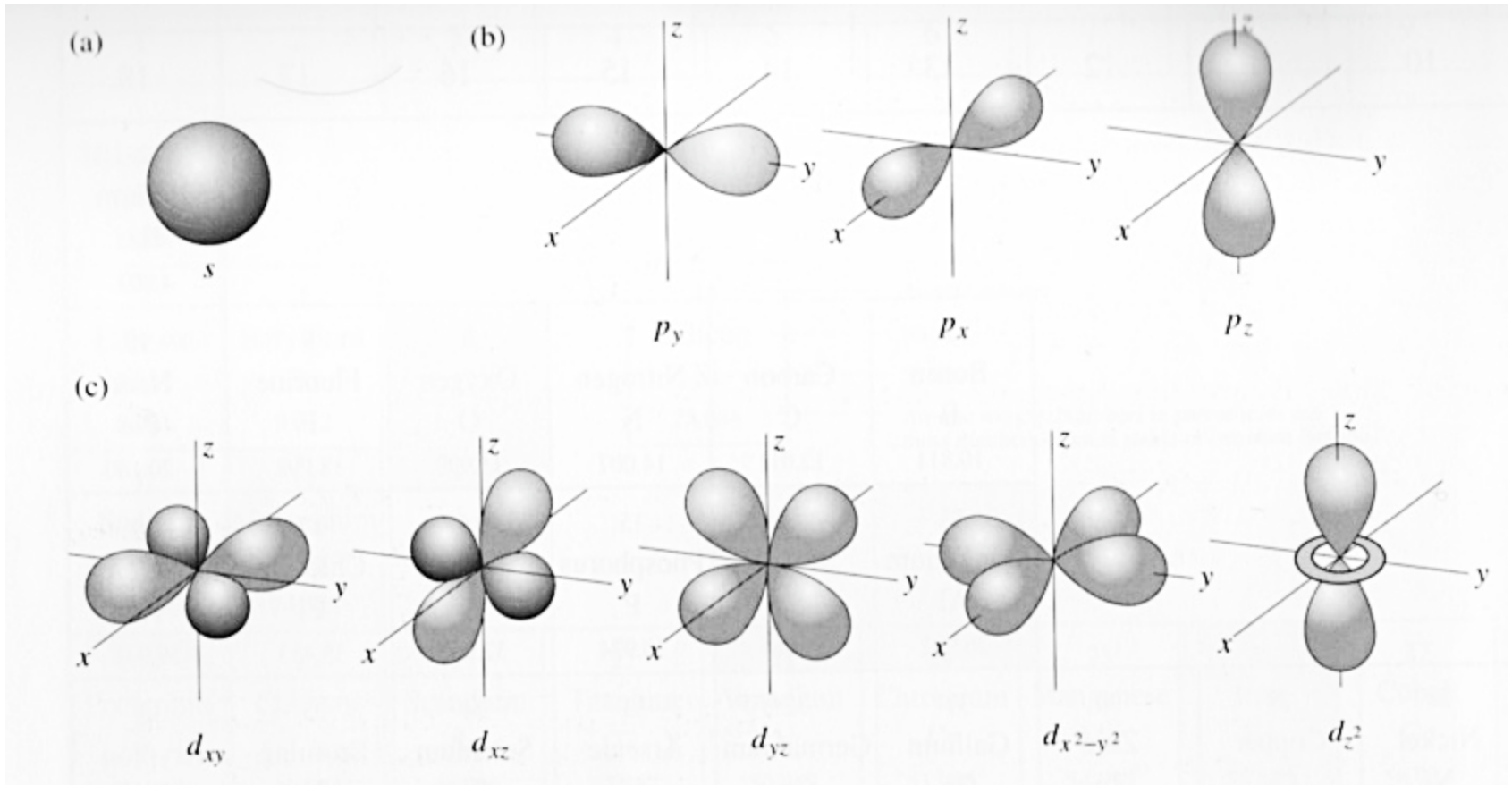
Magnetico: m - caratterizza l'orientazione dell'orbitale $-l \leq m \leq +l$

Spin: s - indica il verso della rotazione $\pm\frac{1}{2}$;

1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, ...

$$\Psi(\sigma, \vartheta, \phi) = R_{nl}(\sigma)\theta_{lm}(\vartheta)\varphi(\phi)$$

Orbitali



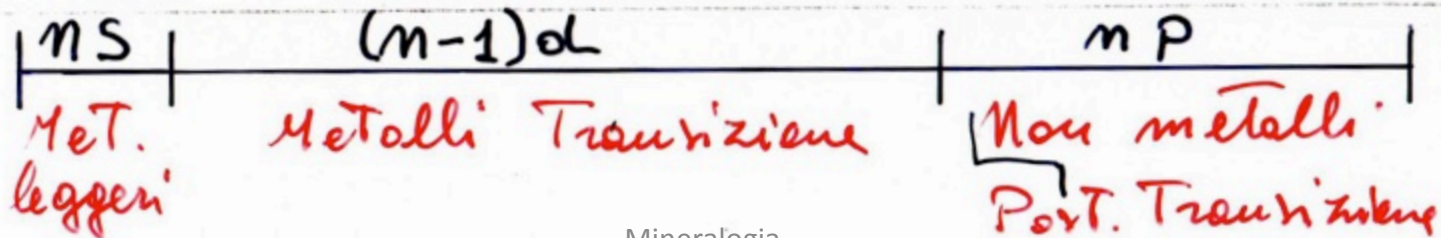
APPENDICE 1 Tavola periodica degli elementi

Gli elementi scritti in neretto sono tendenzialmente siderofili, quelli in corsivo sono calcofili e quelli in tondo sono litofili (atmofili e biofilii). Il valore posto sotto il simbolo dell'elemento indica la sua elettronegatività secondo Pauling. Gli elementi segnati con un asterisco non si ritrovano in natura

n = 1
2
3
4
5
6
7

		DIFFERENZA DI ELETTRONEGATIVITÀ																																	
		0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9	2,0	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9	3,0	3,1	3,2		
		% CARATTERE IONICO																																	
IA																	III A	IV A	V A	VIA	VII A	VIII A													
1 H 2,1																	5 B 2,0	6 C 2,5	7 N 3,0	8 O 3,5	9 F 4,0	10 Ne													
3 Li 1,0	4 Be 1,5																	13 Al 1,5	14 Si 1,8	15 P 2,1	16 S 2,5	17 Cl 3,0	18 Ar												
11 Na 0,9	12 Mg 1,2	III B	IV B	V B	VIB	VII B	VIII			IB	IIB	31 Ga 1,6	32 Ge 1,8	33 As 2,0	34 Se 2,4	35 Br 2,8	36 Kr																		
19 K 0,8	20 Ca 1,0	21 Sc 1,3	22 Ti 1,5	23 V 1,6	24 Cr 1,6	25 Mn 1,5	26 Fe 1,8	27 Co 1,8	28 Ni 1,8	29 Cu 1,9	30 Zn 1,6	31 Ga 1,6	32 Ge 1,8	33 As 2,0	34 Se 2,4	35 Br 2,8	36 Kr																		
37 Rb 0,8	38 Sr 1,0	39 Y 1,2	40 Zr 1,4	41 Nb 1,6	42 Mo 1,8	43 * Tc	44 Ru 2,2	45 Rh 2,2	46 Pd 2,2	47 Ag 1,9	48 Cd 1,7	49 In 1,7	50 Sn 1,8	51 Sb 1,9	52 Te 2,1	53 I 2,5	54 Xe																		
55 Cs 0,7	56 Ba 0,9	57 La 1,1	72 Hf 1,3	73 Ta 1,5	74 W 1,7	75 Re 1,9	76 Os 2,2	77 Ir 2,2	78 Pt 2,2	79 Au 2,4	80 Hg 1,9	81 Tl 1,8	82 Pb 1,8	83 Bi 1,9	84 Po 2,0	85 At 2,2	86 Rn																		
87 Fr 0,7	88 Ra 0,9	89 Ac 1,1	LANTANIDI															58 Ce 1,1	59 Pr 1,1	60 Nd 1,2	61 * Pm	62 Sm 1,2	63 Eu	64 Gd 1,1	65 Tb 1,2	66 Dy	67 Ho 1,2	68 Er 1,2	69 Tm 1,2	70 Yb 1,1	71 Lu 1,2				
			ACTINIDI															90 Th 1,3	91 Pa 1,5	92 U 1,7	93 * Np	94 * Pu	95 * Am	96 * Cm	97 * Bk	98 * Cf	99 * Es	100 * Fm	101 * Md	102 * Mo	103 * Lw				

GAS NOBILI

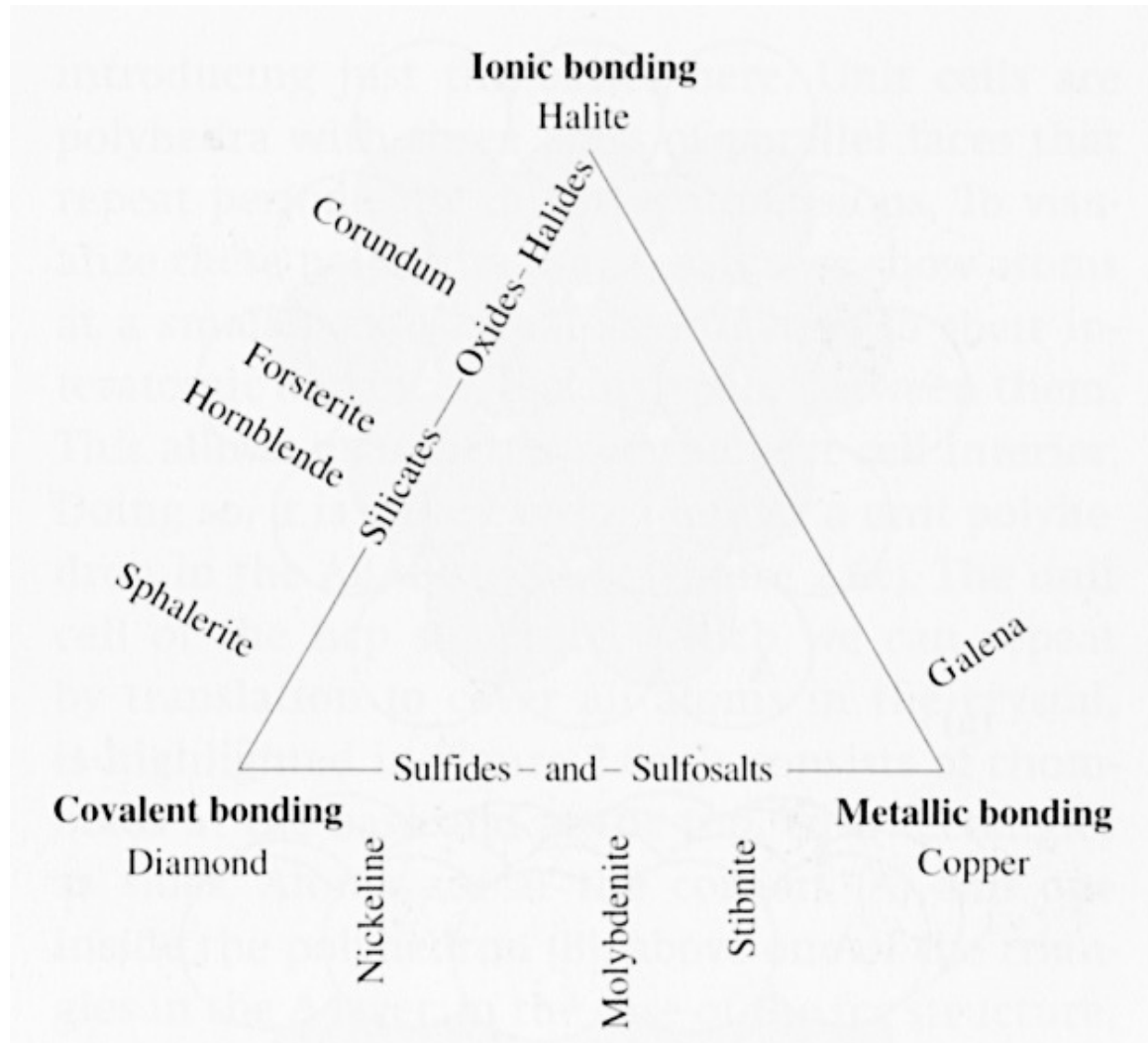


LEGAMI FORTI:

- Ionico:** alto punto di fusione, trasparenti, traslucidi, conducono per movimento di ioni verso il punto di fusione, poco deformabili (fragili);
- Covalente:** più duri e deformabili rispetto ai minerali ionici, trasparenti o traslucidi, isolanti;
- Metallico:** alta conducibilità termica ed elettrica, opachi, comportamento plastico.

LEGAMI DEBOLI:

- Van der Waals:** facili rotture.



Legame Ionico

Regole di Pauling:

1) Attorno a ciascun catione si forma un poliedro di coordinazione. La distanza di legame è pari alla somma $R+r$, mentre il numero di coordinazione "n" è dato dal rapporto r/R .

2) La somma delle forze di legame, provenienti dai cationi e che raggiungono un anione, devono essere, in valore assoluto, uguali alla carica dell'anione.

3) L'esistenza di spigoli e maggiormente di facce condivise fra due poliedri di coordinazione diminuisce la stabilità delle strutture ioniche.

4) Quando in una struttura coesistono cationi differenti, saranno quelli a minore carica e maggiore n a condividere spigoli o facce dei poliedri di coordinazione.

5) In una struttura ionica, ioni della stessa natura chimica tendono ad avere lo stesso comportamento cristallografico.

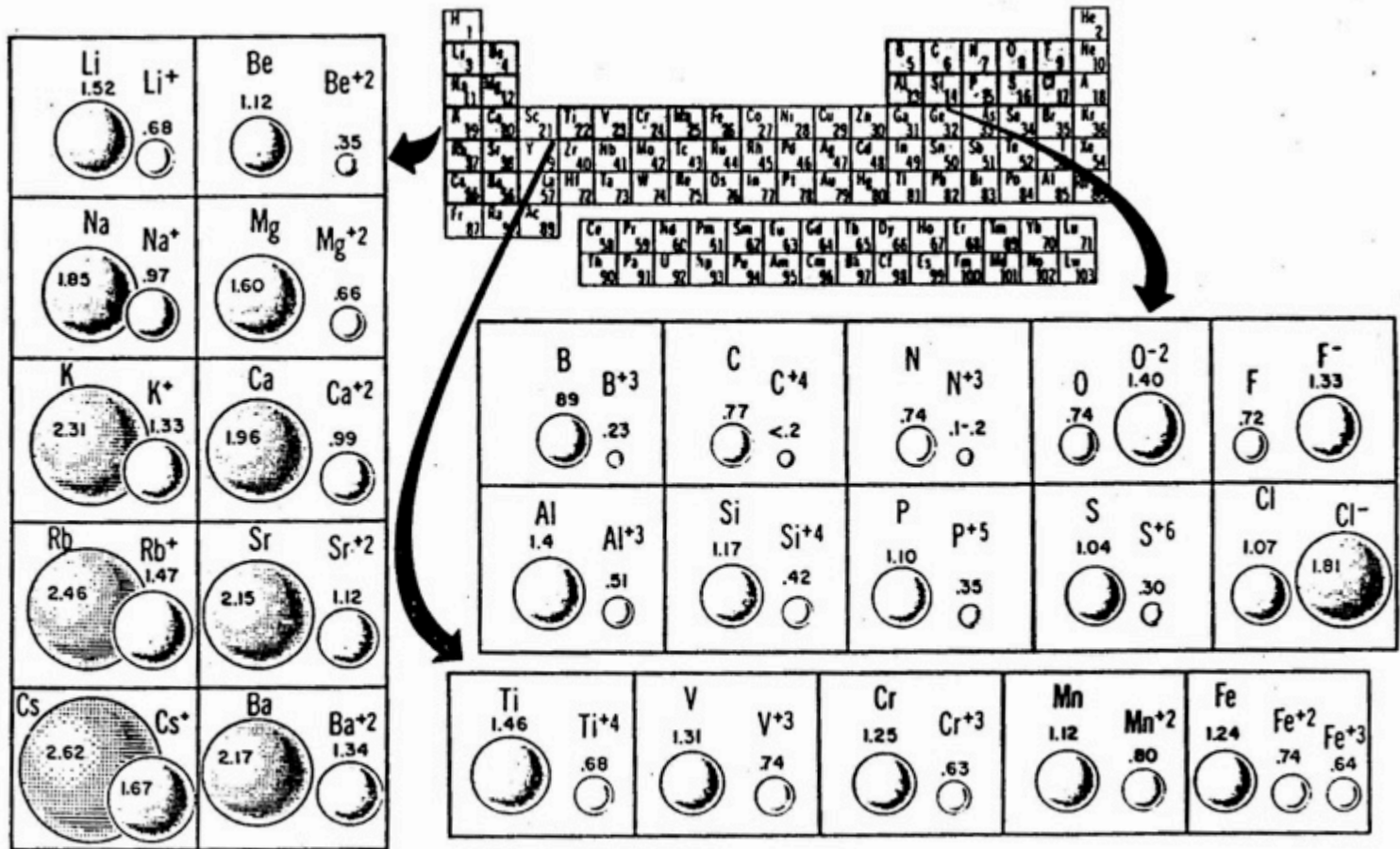


FIGURE 8-10 The more important atoms and ions drawn to scale. The values cited for the ions represent their Pauling-Ahrens radii in angstroms.

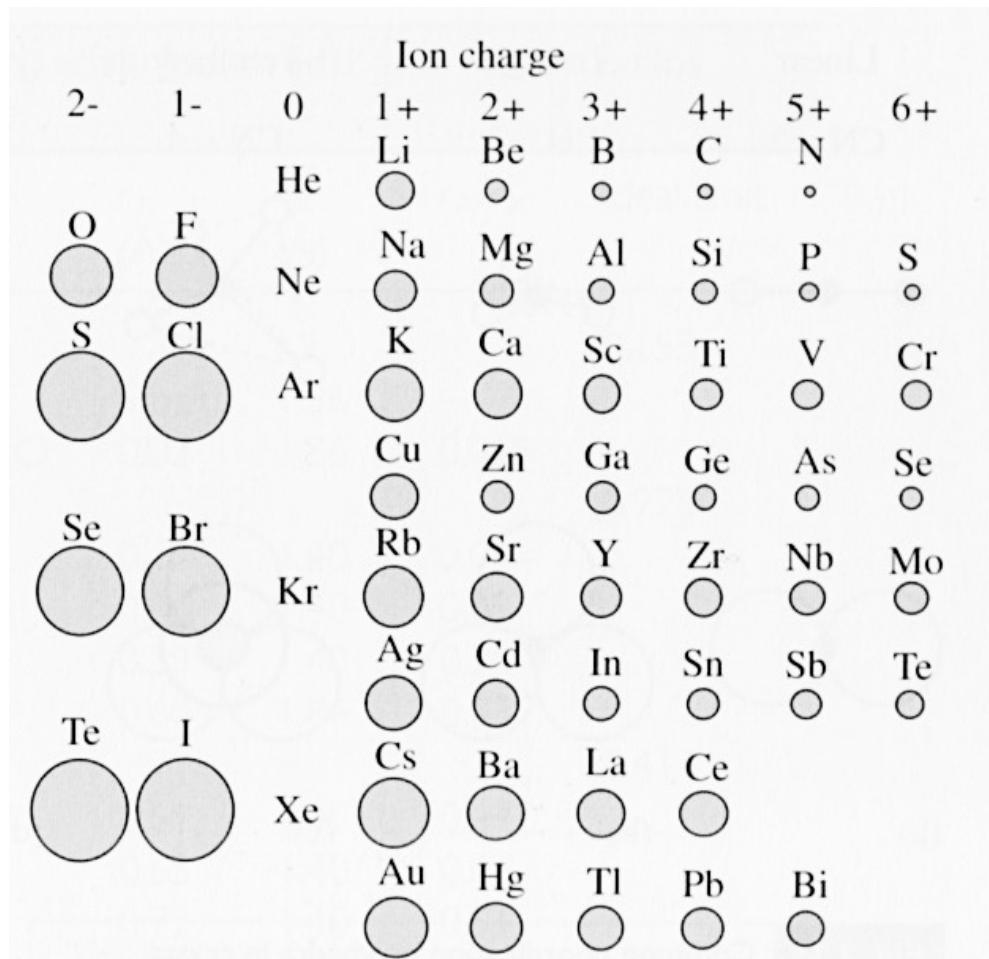
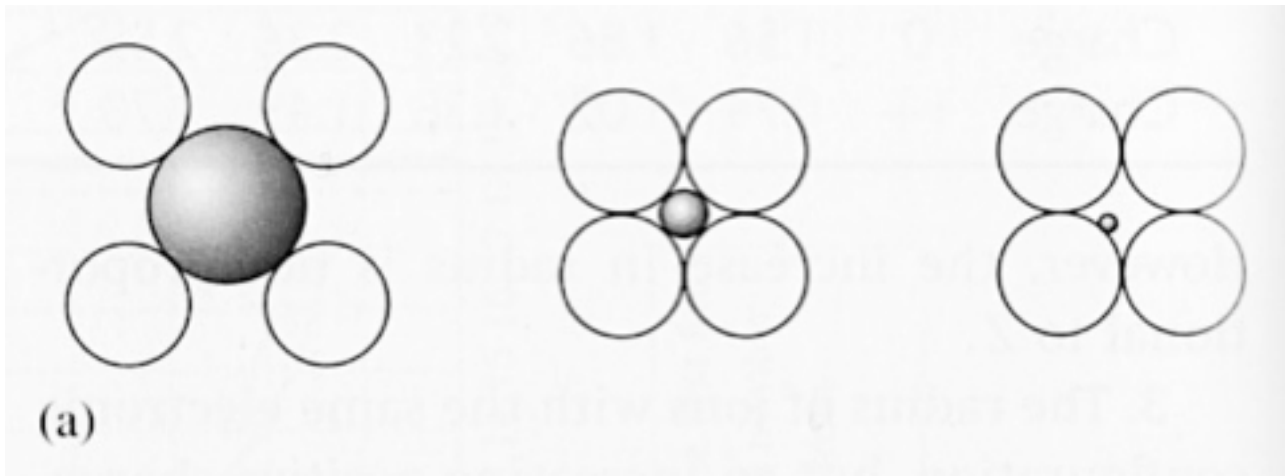
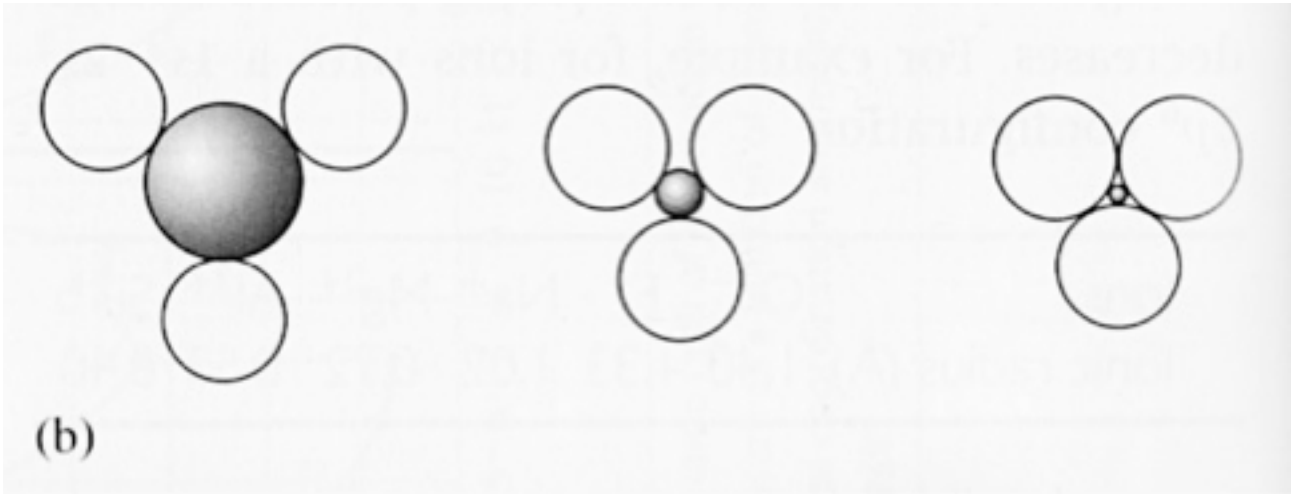
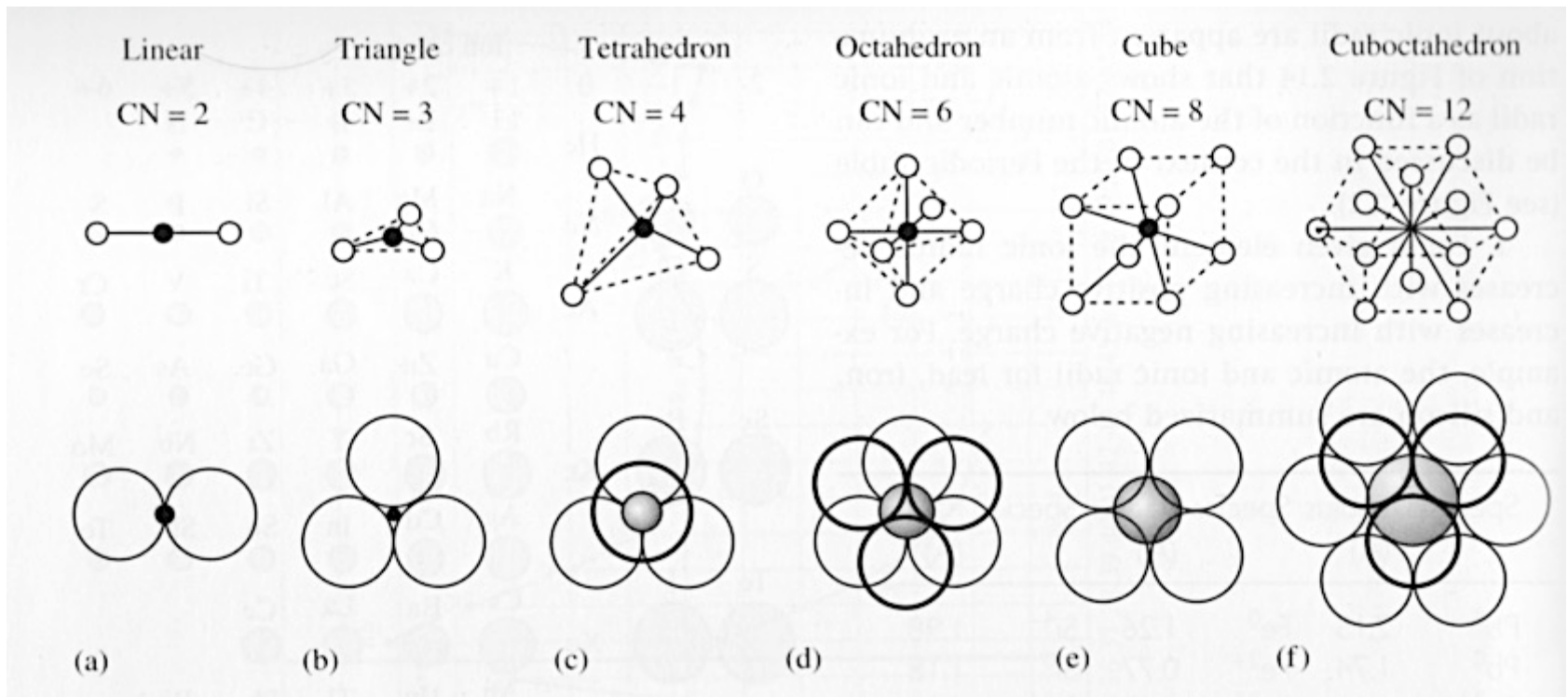


Fig. 2.15 Relative sizes of some ions with the same electron configuration.







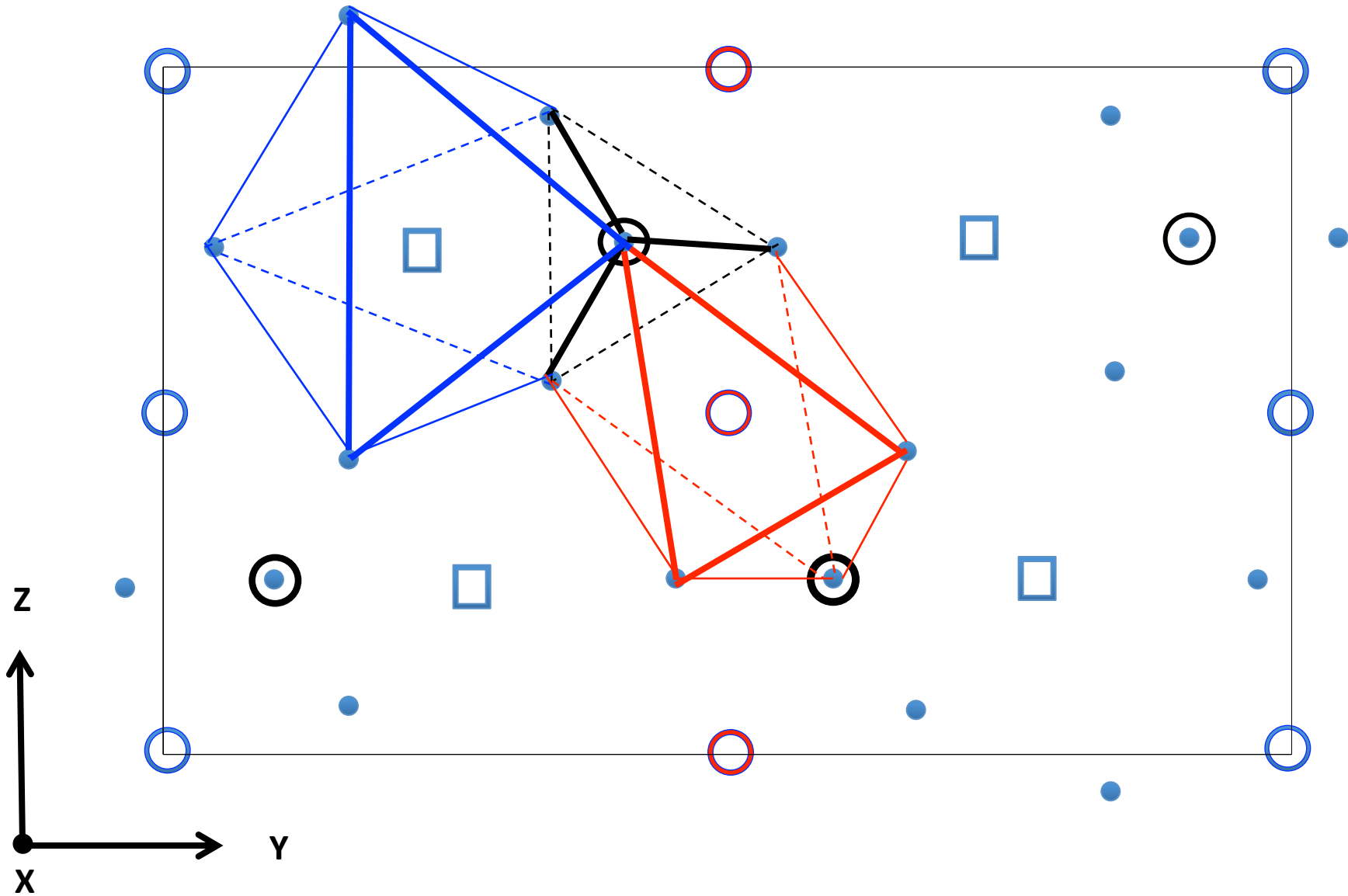
R_C/R_A	Coordinazione	R_A	R_C
0.155		1.40 Å	0.22 Å
	TRIANGOLARE		
0.225			0.32 Å
	TETRAEDRICA		
0.414			0.58 Å
	OTTAEDRICA		
0.645			0.90 Å
	CUBICA DISTORTA		
0.732			1.02 Å
	CUBICA		
1.000			1.40 Å
	CUBO OTTAEDRICA		

○ M1 0.0

□ M2

○ T

• O



Legame Ionico

$$f = z/n$$

Regole di Pauling:

1) Attorno a ciascun catione si forma un poliedro di coordinazione. La distanza di legame è pari alla somma $R+r$, mentre il numero di coordinazione "n" è dato dal rapporto r/R .

2) La somma delle forze di legame, provenienti dai cationi e che raggiungono un anione, devono essere, in valore assoluto, uguali alla carica dell'anione.

3) L'esistenza di spigoli e maggiormente di facce condivise fra due poliedri di coordinazione diminuisce la stabilità delle strutture ioniche.

4) Quando in una struttura coesistono cationi differenti, saranno quelli a minore carica e maggiore n a condividere spigoli o facce dei poliedri di coordinazione.

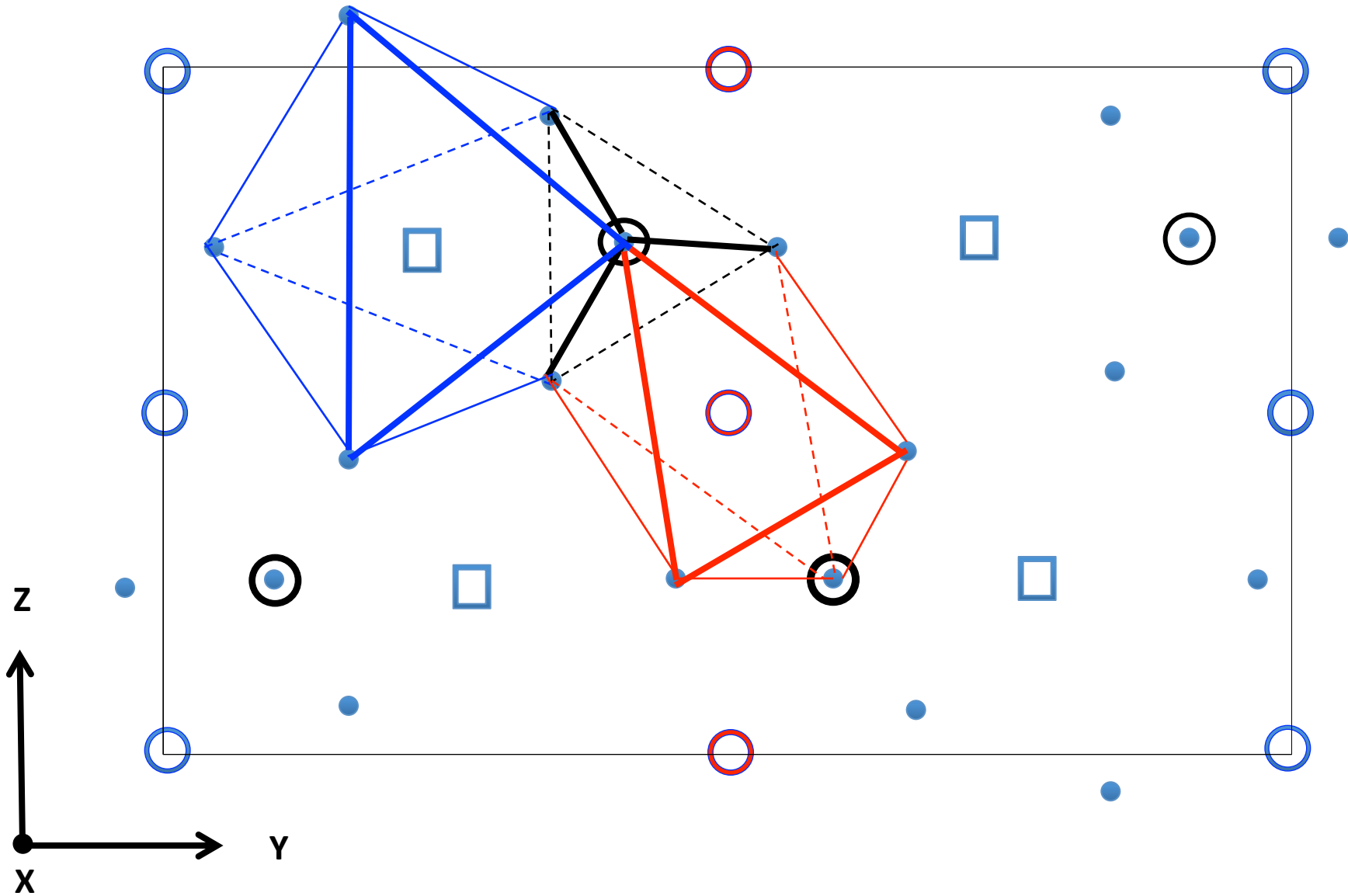
5) In una struttura ionica, ioni della stessa natura chimica tendono ad avere lo stesso comportamento cristallografico.

○ M1 0.0

□ M2

○ T

• O



Legame Ionico

Regole di Pauling:

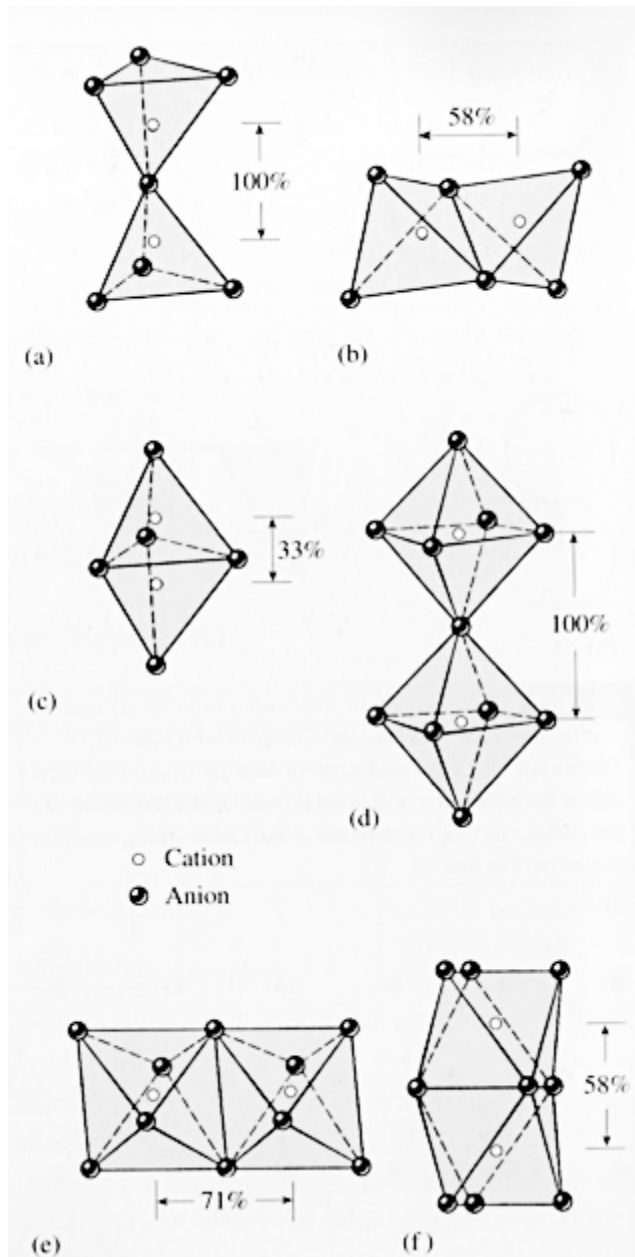
1) Attorno a ciascun catione si forma un poliedro di coordinazione. La distanza di legame è pari alla somma $R+r$, mentre il numero di coordinazione "n" è dato dal rapporto r/R .

2) La somma delle forze di legame, provenienti dai cationi e che raggiungono un anione, devono essere, in valore assoluto, uguali alla carica dell'anione.

3) L'esistenza di spigoli e maggiormente di facce condivise fra due poliedri di coordinazione diminuisce la stabilità delle strutture ioniche.

4) Quando in una struttura coesistono cationi differenti, saranno quelli a minore carica e maggiore n a condividere spigoli o facce dei poliedri di coordinazione.

5) In una struttura ionica, ioni della stessa natura chimica tendono ad avere lo stesso comportamento cristallografico.



Legame Ionico

Regole di Pauling:

1) Attorno a ciascun catione si forma un poliedro di coordinazione. La distanza di legame è pari alla somma $R+r$, mentre il numero di coordinazione “n” è dato dal rapporto r/R .

2) La somma delle forze di legame, provenienti dai cationi e che raggiungono un anione, devono essere, in valore assoluto, uguali alla carica dell’anione.

3) L’esistenza di spigoli e maggiormente di facce condivise fra due poliedri di coordinazione diminuisce la stabilità delle strutture ioniche.

4) Quando in una struttura coesistono cationi differenti, saranno quelli a minore carica e maggiore n a condividere spigoli o facce dei poliedri di coordinazione.

5) In una struttura ionica, ioni della stessa natura chimica tendono ad avere lo stesso comportamento cristallografico.

Legame Ionico

Regole di Pauling:

1) Attorno a ciascun catione si forma un poliedro di coordinazione. La distanza di legame è pari alla somma $R+r$, mentre il numero di coordinazione “n” è dato dal rapporto r/R .

2) La somma delle forze di legame, provenienti dai cationi e che raggiungono un anione, devono essere, in valore assoluto, uguali alla carica dell’anione.

3) L’esistenza di spigoli e maggiormente di facce condivise fra due poliedri di coordinazione diminuisce la stabilità delle strutture ioniche.

4) Quando in una struttura coesistono cationi differenti, saranno quelli a minore carica e maggiore n a condividere spigoli o facce dei poliedri di coordinazione.

5) In una struttura ionica, ioni della stessa natura chimica tendono ad avere lo stesso comportamento cristallografico.

Legame Covalente

27

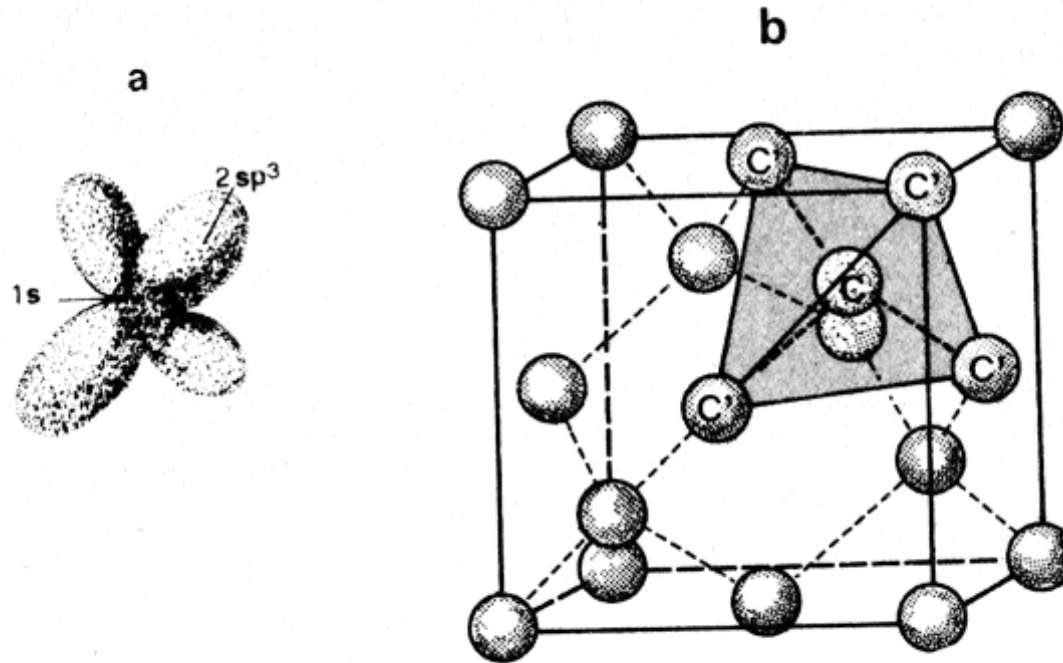


Figura 9 Struttura del diamante.

a) Orbitale ibrido sp^3 dell'atomo di carbonio.

b) Cella elementare del diamante in cui è evidenziato uno dei tetraedri sui quali si fonda la struttura del minerale.

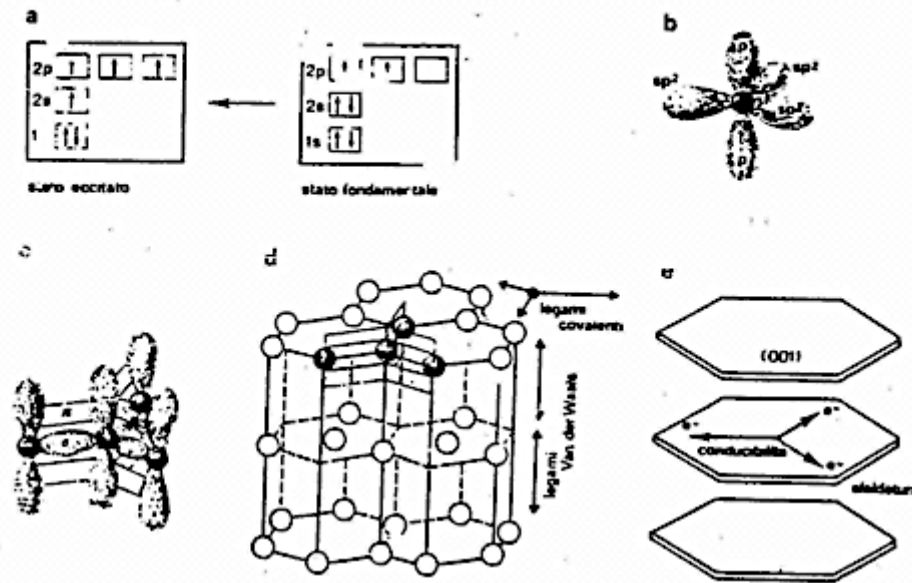


Figura 2 Modello cristallografico interpretativo delle proprietà fisiche della grafite.

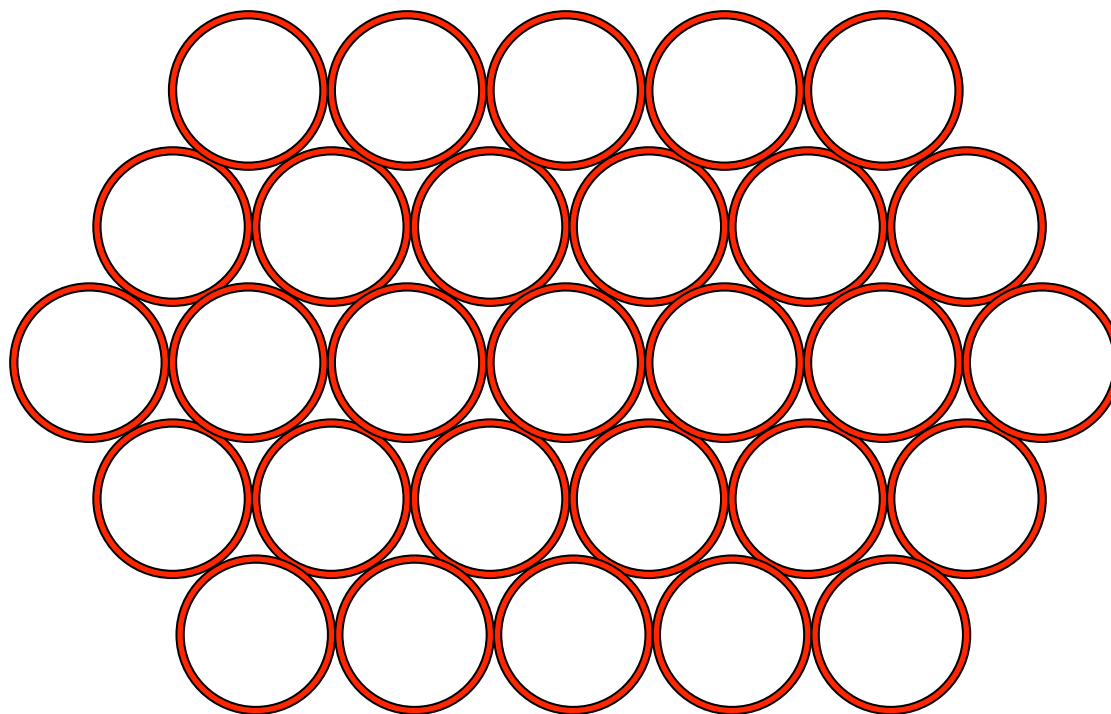
a) Configurazione elettronica dell'atomo di carbonio allo stato fondamentale ed eccitato, per interazione con altri atomi della stessa specie. Nello stato eccitato, un elettrone 2s passa nell'orbitale 2p.

b) La combinazione di due orbitali 2p e un orbitale 2s porta alla formazione dell'orbitale ibrido sp^2 orientato secondo i vertici di un triangolo equilatero.

c-d) La direzionalità dei legami σ formati dalla sovrapposizione degli orbitali ibridi sp^2 e dei legami π , formati dalla sovrapposizione degli orbitali p, fa sì che gli atomi di carbonio si dispongano planarmente secondo i vertici di esagoni regolari posti a contatto fra loro. Gli atomi dei diversi strati sono uniti da legami tipo Van der Waals.

e) La delocalizzazione degli elettroni che formano i legami π determina la conducibilità elettrica del minerale parallelamente ai piani basali. I deboli legami di Van der Waals che tengono uniti i diversi piani fanno sì che la grafite si rompa parallelamente agli stessi (sfaldatura basale).

Legame Metallico

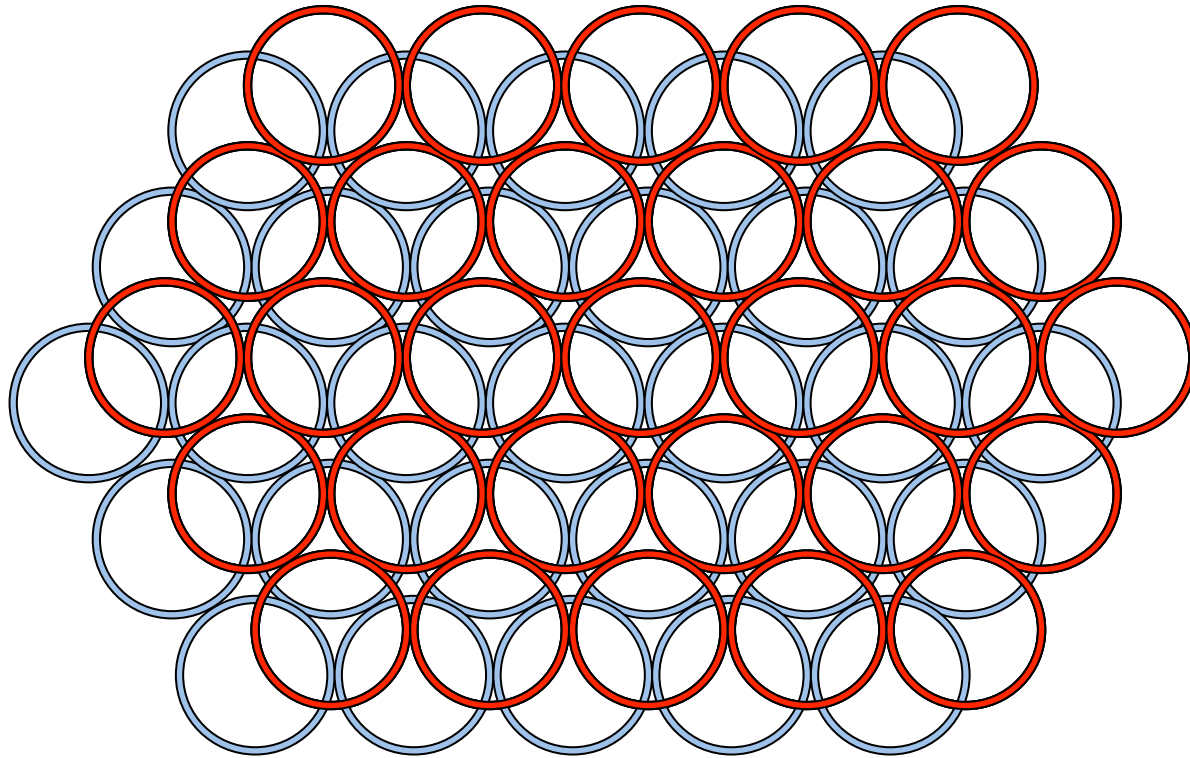


Legame Metallico

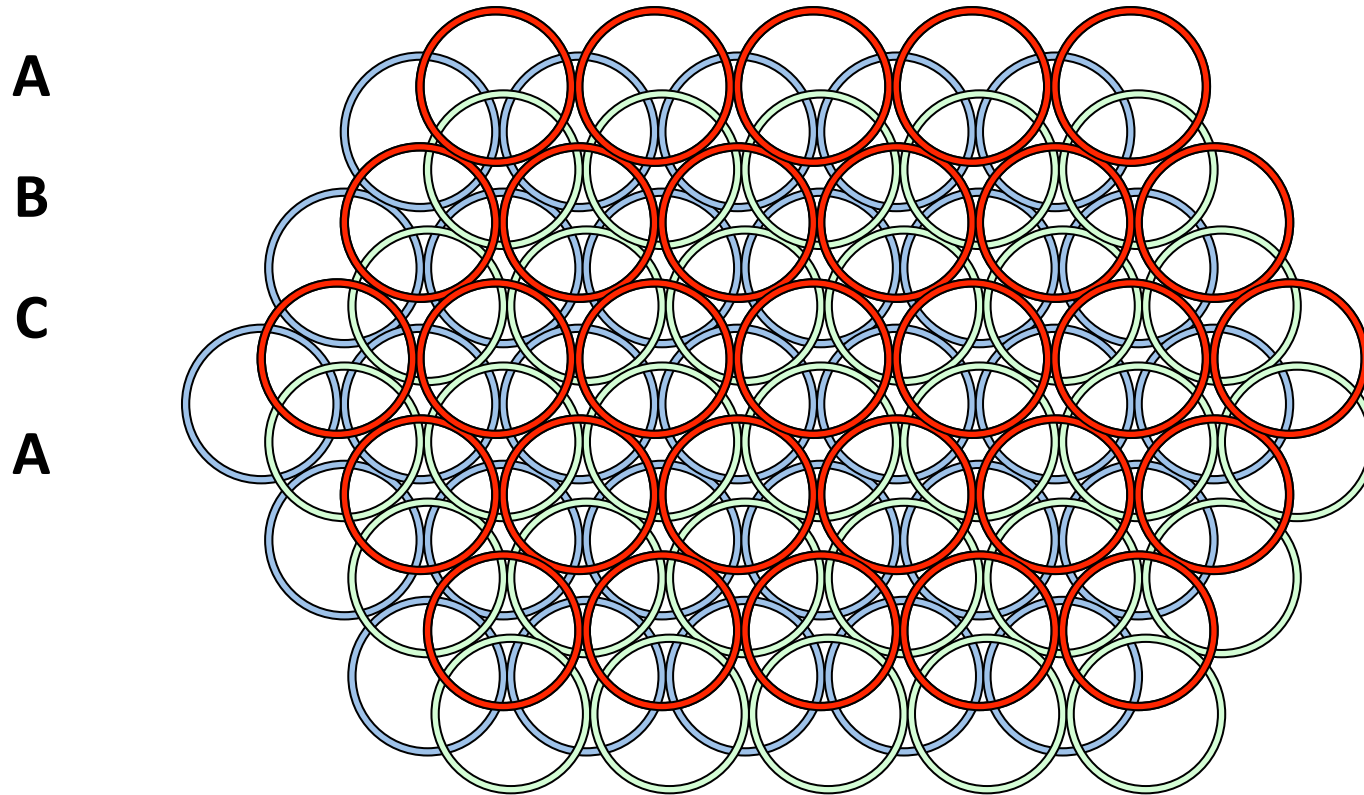
A

B

A



Legame Metallico



Impaccamenti Compatti

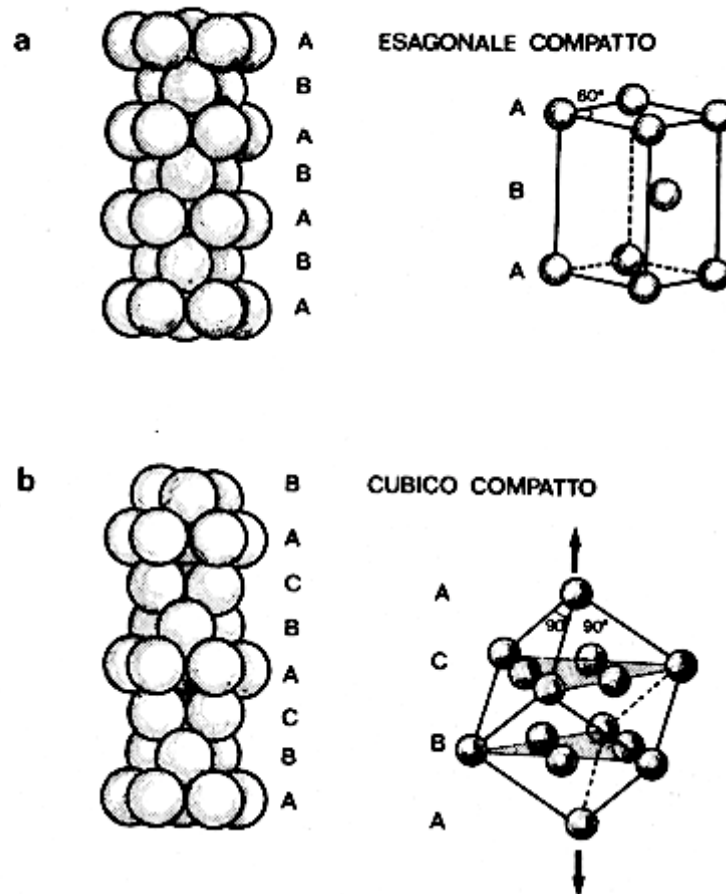


Figura 5 Impacchettamento esagonale compatto e cella elementare usata per descriverlo a); impacchettamento cubico compatto e cella elementare. Le frecce, parallele alla direzione di una diagonale della cella, indicano la direzione di impilamento b).

CUBICO A CORPO CENTRATO

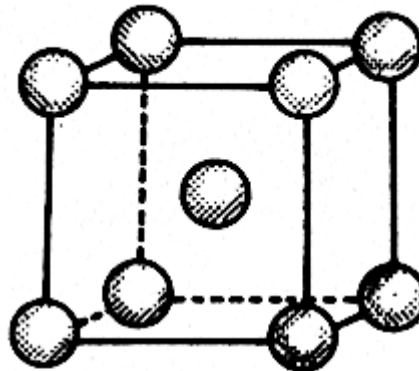


Figura 7 Cella elementare dell'impacchettamento cubico a corpo centrato.

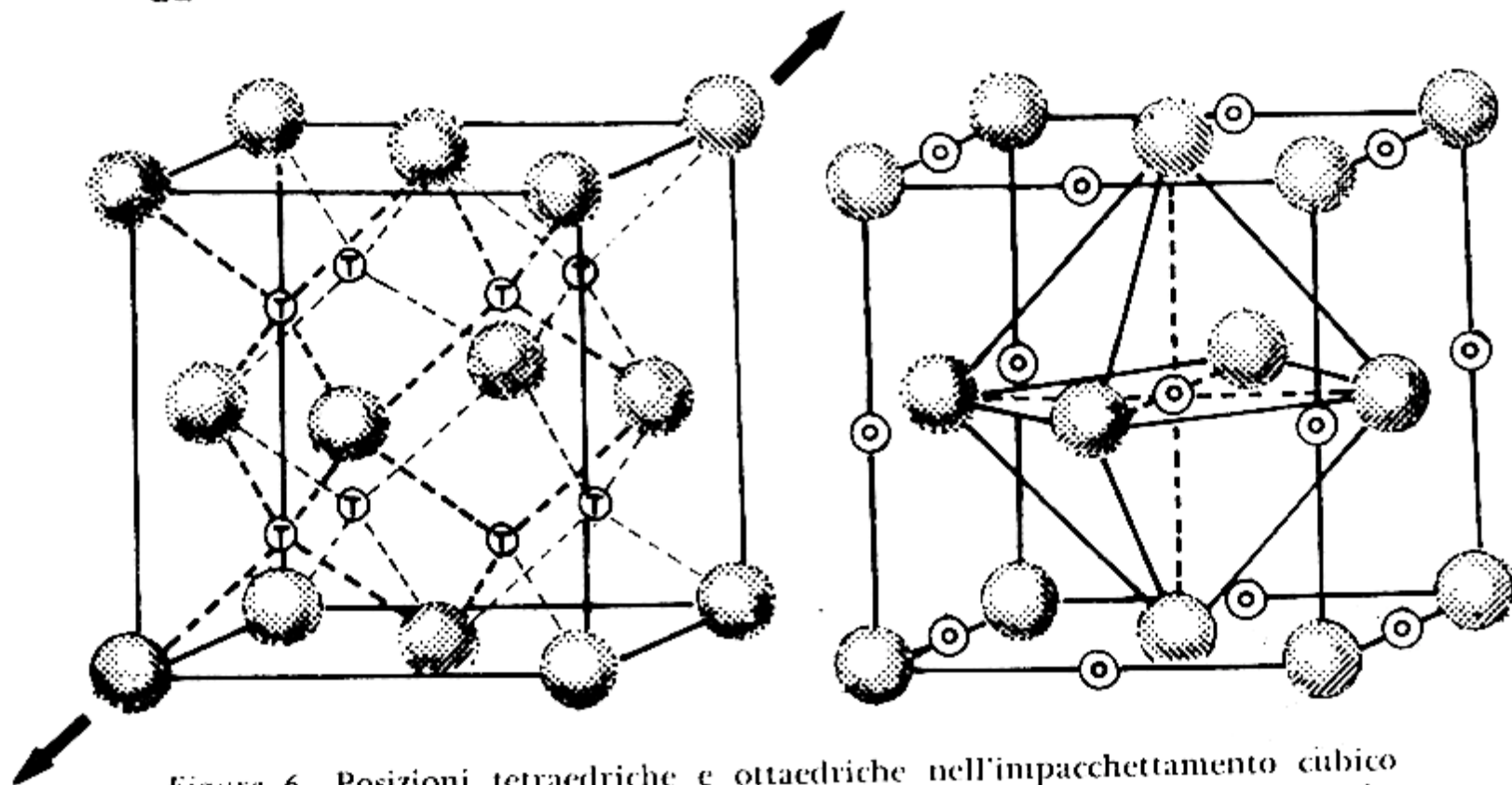


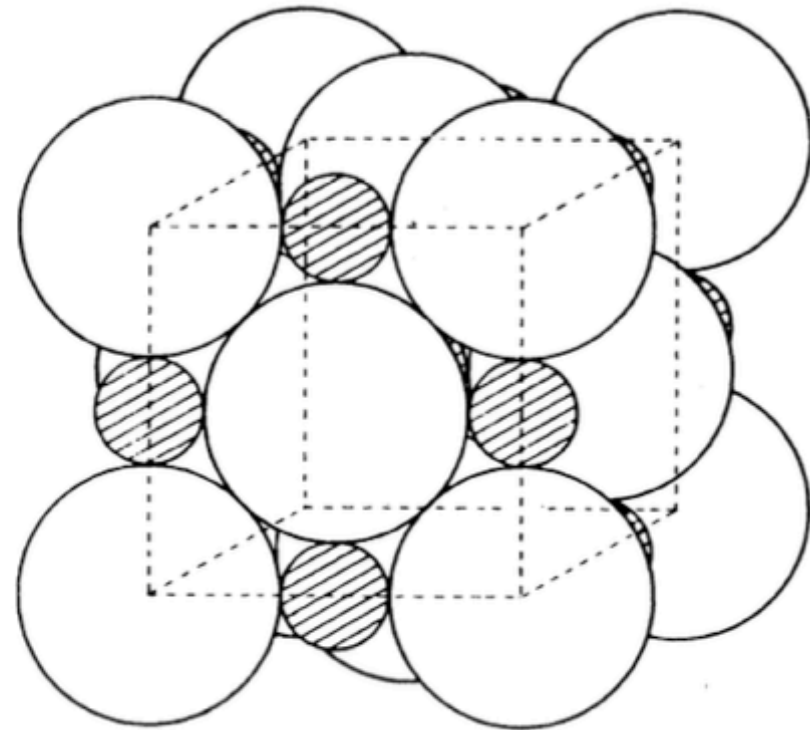
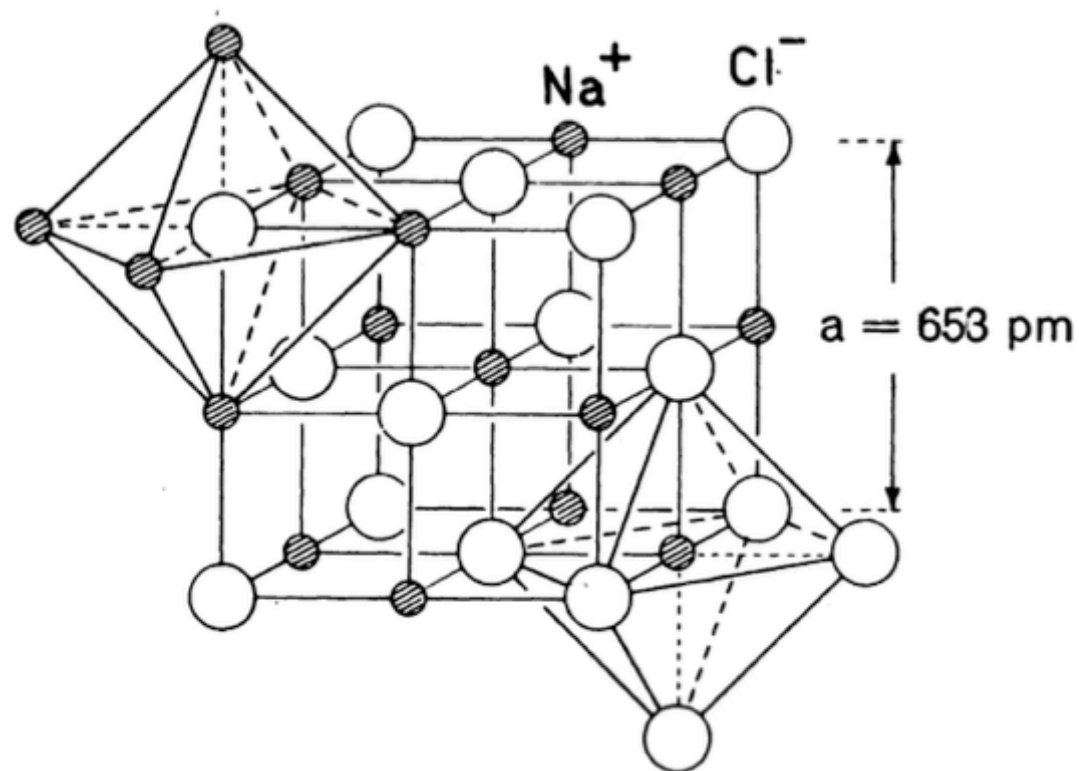
Figura 6 Posizioni tetraedriche e ottaedriche nell'impacchettamento cubico compatto, riferite alla cella elementare vista nella orientazione convenzionale. Le frecce indicano la direzione di impilamento.

Stechiometria M:X = 1:1

NaCl

$r/R = 0.95:1.81 = 0.52$

Il Na occupa pertanto siti ottaedrici

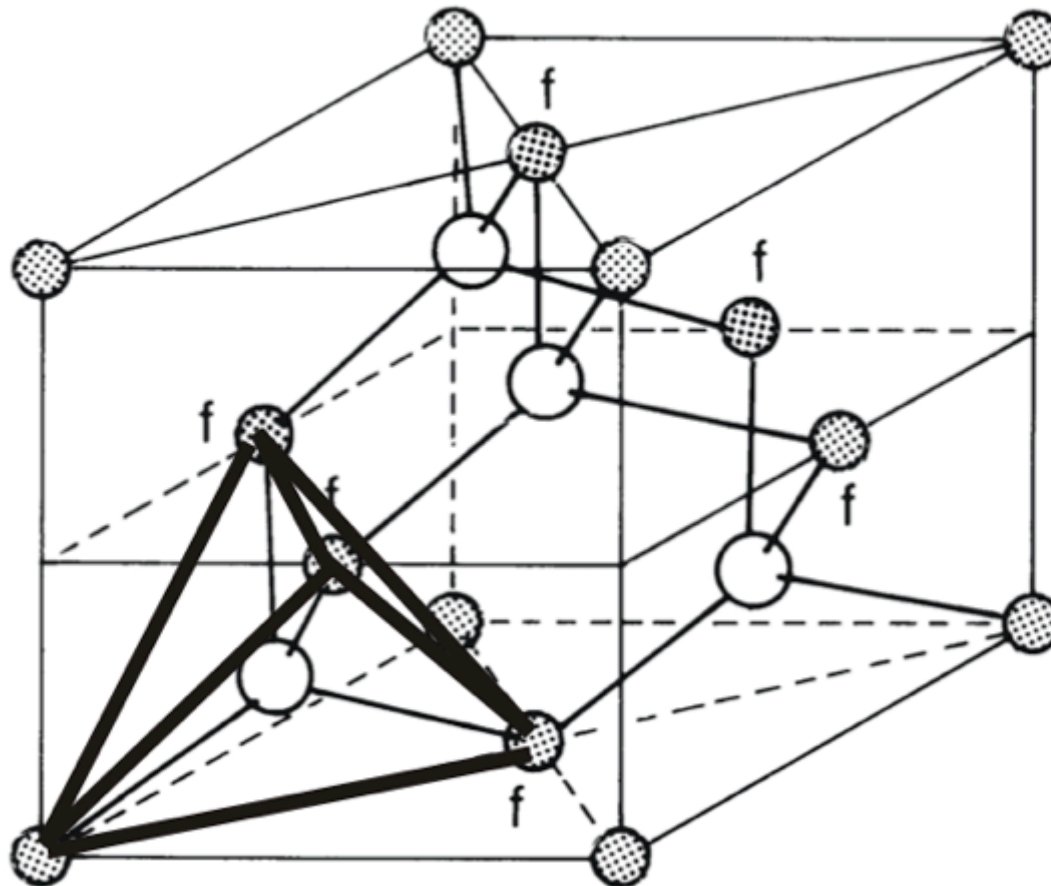


Stechiometria M:X = 1:1

ZnS

$r/R = 0.74:1.84 = 0.40$

Lo Zn occupa pertanto siti tetraedrici. Essendo i siti tetraedrici doppi rispetto al numero degli anioni solo $\frac{1}{2}$ dei siti tetraedrici vengono riempiti.



● ≡ Sulphide ions
○ ≡ Zinc ions

Formula, ZnS

Stechiometria M:X = 1:2

CaF₂

r/R= 1.00:1.35 = 0.74

Il Ca si dispone secondo un reticolo cubico a facce centrate, mentre il F occupa le posizioni tetraedriche e vista la stechiometria le occupa tutte 8.

