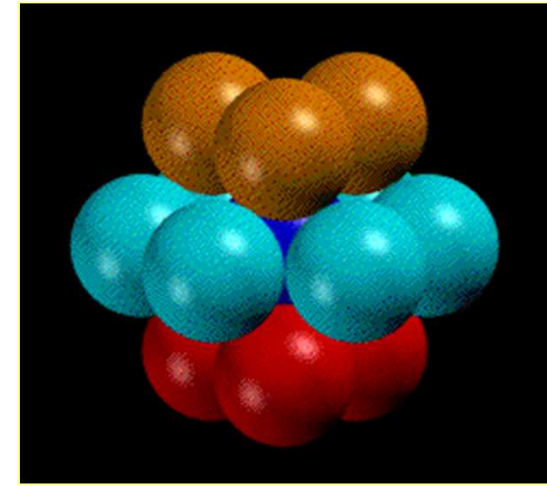
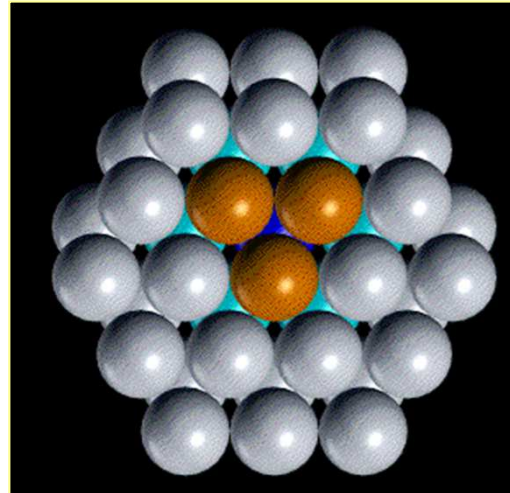
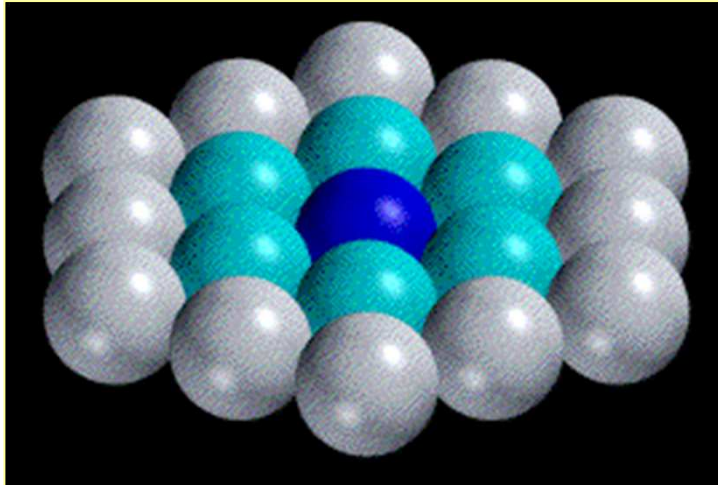


CRISTALLOCHIMICA: correlazioni tra STRUTTURA e natura degli atomi in essa presenti



Strutture più stabili---→ minimo valore di

$$H = U + pV - TS$$

Entalpia libera

Energia interna

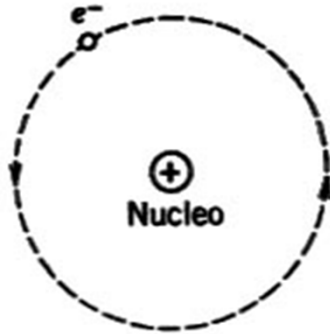
Entropia

Le condizioni esterne che influiscono sulla stabilità dei minerali sono: T, P, composizione chimica. Esempio di CaCO_3 a T e P ambientali hanno simmetria trigonale scalenoedrica, ma se nella soluzione da cui precipita sono presenti Sr e Ba ha simmetria rombica piramidale.

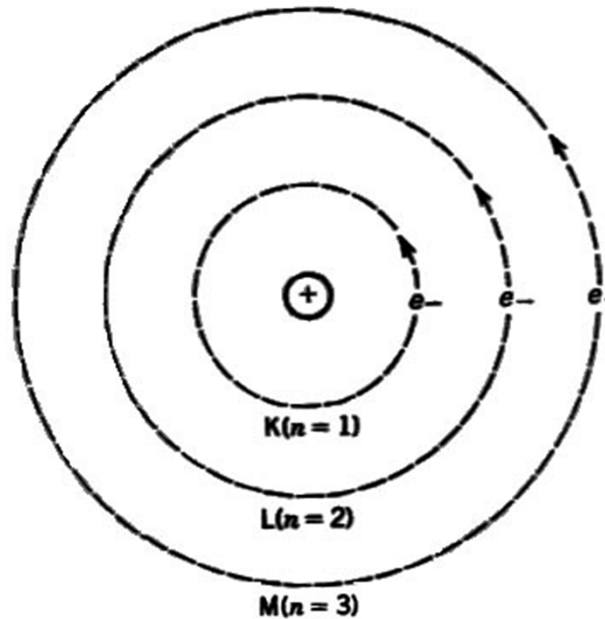
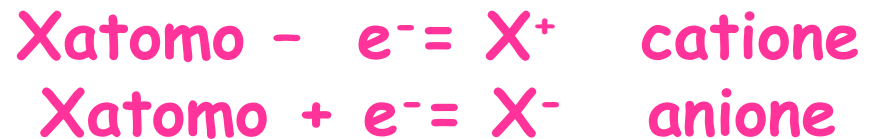
Argomenti del corso

1. Tipi di legame chimico nelle strutture cristalline
2. Impacchettamenti compatti di sfere
3. Poliedri di coordinazione
4. Regole di Pauling per la stabilità dell'edificio cristallino
5. Isomorfismo
6. Polimorfismo

LO IONE



Lo ione è l'elemento chimico che tende a cedere o ad acquisire elettroni.



Questo diverso comportamento dipende dalla configurazione elettronica esterna.

Tavola periodica degli elementi

Strong tendency to lose outermost electrons to complete outer energy level

Inert gases; no tendency to gain, lose, or share electrons

Tendency to fill outer energy level both by electron sharing and gain and loss of electrons

Strong tendency to gain electrons to complete outer energy level

Transition elements (heavy metals)

Legend:

- Metals
- Transition metals
- Nonmetals
- Noble gases
- Lanthanide series
- Actinide series

Element Information:

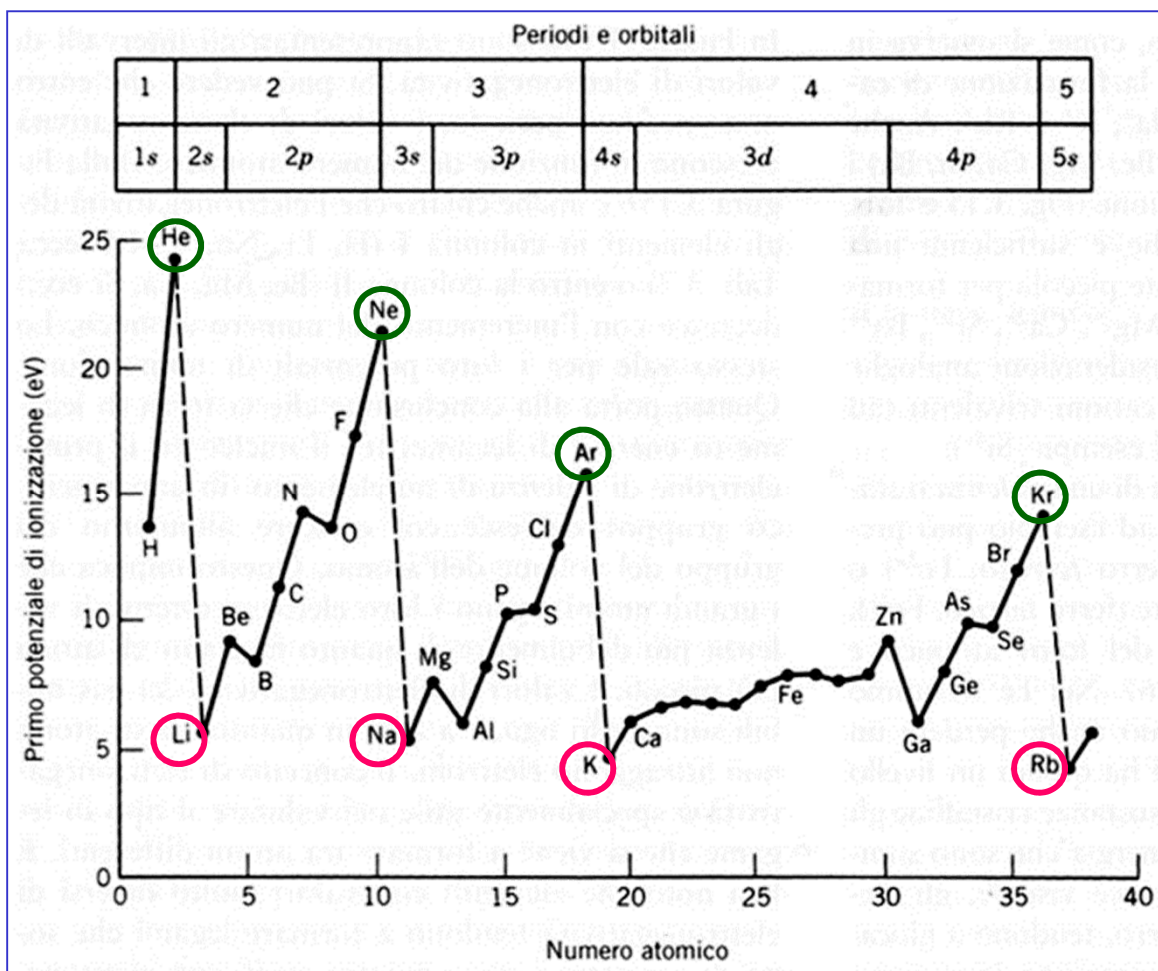
- Atomic number
- Symbol
- Atomic mass

1 H 1.01											2 He 4.00						
3 Li 6.94	4 Be 9.01											10 Ne 20.18					
11 Na 22.99	12 Mg 24.30											18 Ar 39.95					
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.59	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc (98)	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra (226)	89 Ac (227)	104 Rf (261)	105 Db (262)	106 Sg (266)	107 Bh (264)	108 Hs (269)	109 Mt (268)	110 Uun (271)	111 Uuu (272)	112 Uub (277)	114 Uuq (289)	116 Uuh (289)	118 Uuo (293)			118 Uuo (293)
			58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97	
			90 Th (232)	91 Pa (231.04)	92 U (238.03)	93 Np (237)	94 Pu (242)	95 Am (243)	96 Cm (248)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (260)	102 No (259)	103 Lr (262)	

1° Potenziale di ionizzazione

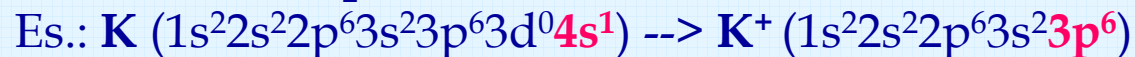
Indica l'energia necessaria per rimuovere l'elettrone legato più debolmente ad un atomo neutro e il suo valore esprime quanto fortemente il nucleo di un atomo attrae l'elettrone più esterno di un orbitale parzialmente riempito.

INDIVIDUA LA FACILITA' A CEDERE ELETTRONI



VALENZA

Elementi con tendenza a perdere un solo elettrone -> MONOVALENTI



Elementi con tendenza a perdere due elettroni -> BIVALENTI



Elementi con tendenza a perdere tre elettroni -> TRIVALENTI



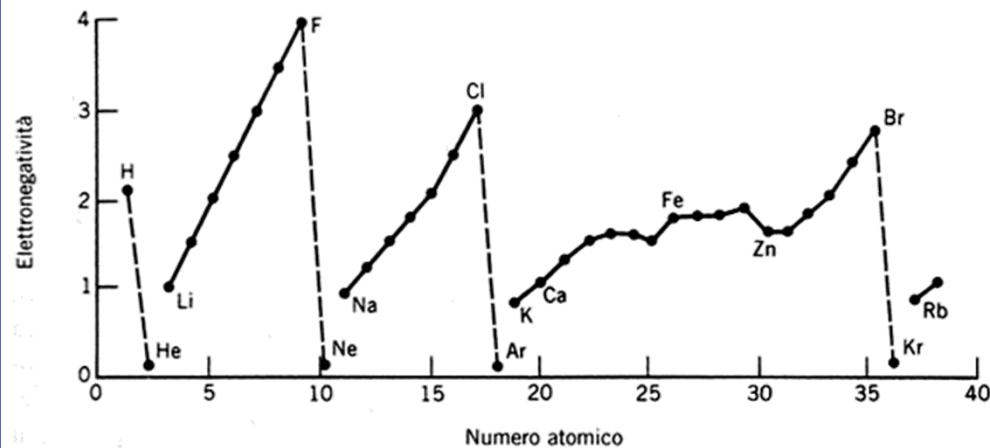
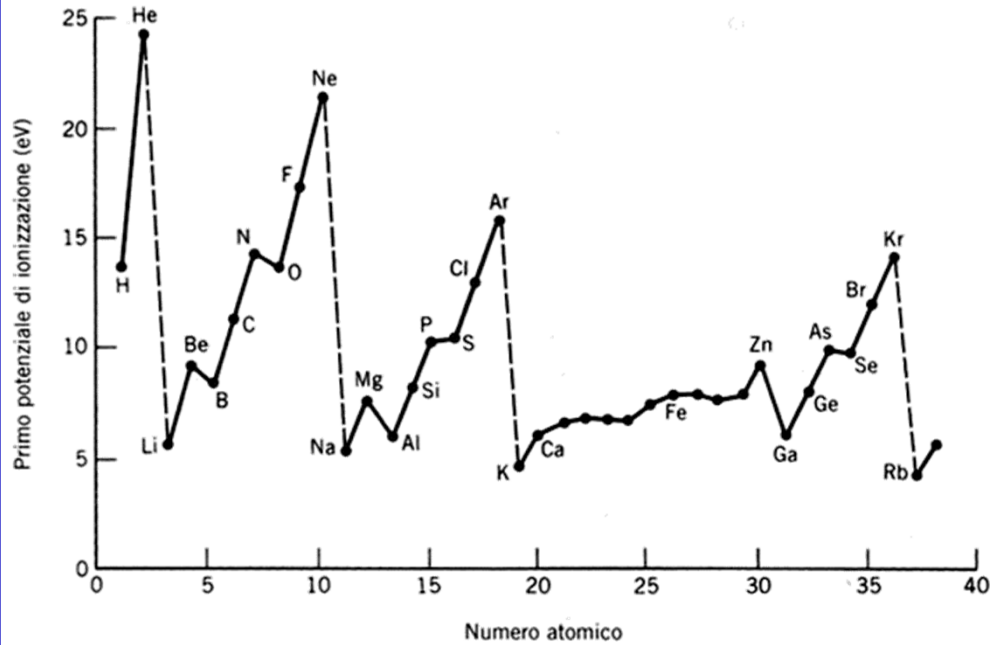
Elementi con tendenza a perdere quattro elettroni -> TETRAVALENTI



Gli elementi che hanno la possibilità di avere più stati di valenza sono in genere quelli che mettono a disposizione gli elettroni degli orbitali d ovvero gli elementi di transizione

Periodi e orbitali

1	2		3		4			5	
1s	2s	2p		3s	3p	4s	3d	4p	5s



Elettronegatività

Indica la capacità di un'atomo di attrarre elettroni nel suo livello energetico più esterno.

Il suo valore esprime pertanto la tendenza di un atomo ad essere donatore (BASSA ELETTRONEG.) o accettore (ALTA ELETTRONEG.)

Valenza di ioni (o gruppi ionici) abbondanti nei minerali

Cationi		
Na⁺		Si⁴⁺
K⁺		Ti⁴⁺
		C⁴⁺
Mg²⁺		
Fe²⁺ (anche Fe³⁺)		P⁵⁺
Ca²⁺		
Mn²⁺ (anche Mn³⁺)		S⁶⁺
Al³⁺		
Anioni e gruppi anionici		
O²⁻	(SiO₄)⁴⁻	(PO₄)³⁻
(OH)¹⁻	(CO₃)²⁻	(SO₄)²⁻

LEGAMI CHIMICI

Forti differenze elettronegatività -> Legame ionico (Elettrostatico)
 Atomi uguali o con deboli diff. elettroneg. -> Legame covalente (Atomico)
 Elementi metallici con deboli diff. di elettroneg. -> Legame metallico (Atomico)
 Legame di Van der Waals (Elettrostatico)
 Legame idrogeno (Elettrostatico)

1 H 2.1												5 B 2.0					6 C 2.5	7 N 3.0	8 O 3.5	9 F 4.0										
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												
11 Na 1.0		12 Mg 1.2												19 K 0.9	20 Ca 1.0	21 Sc 1.3	22 Ti 1.4	23 V 1.5	24 Cr 1.6	25 Mn 1.6	26 Fe 1.7	27 Co 1.7	28 Ni 1.8	29 Cu 1.8	30 Zn 1.6	31 Ga 1.7	32 Ge 1.9	33 As 2.1	34 Se 2.4	35 Br 2.8
37 Rb 0.9		38 Sr 1.0	39 Y 1.2	40 Zr 1.3	41 Nb 1.5	42 Mo 1.6	43 Tc 1.7	44 Ru 1.8	45 Rh 1.8	46 Pd 1.8	47 Ag 1.6	48 Cd 1.6	49 In 1.6	50 Sn 1.8	51 Sb 1.9	52 Te 2.1	53 I 2.5													
55 Cs 0.8		56 Ba 1.0	57 La 1.1	72 Hf 1.3	73 Ta 1.4	74 W 1.5	75 Re 1.7	76 Os 1.9	77 Ir 1.9	78 Pt 1.8	79 Au 1.9	80 Hg 1.7	81 Tl 1.6	82 Pb 1.7	83 Bi 1.8	84 Po 1.9	85 At 2.1													
87 Fr 0.8		88 Ra 1.0	89 Ac 1.1																											

Elettronegatività Elementi Chimici

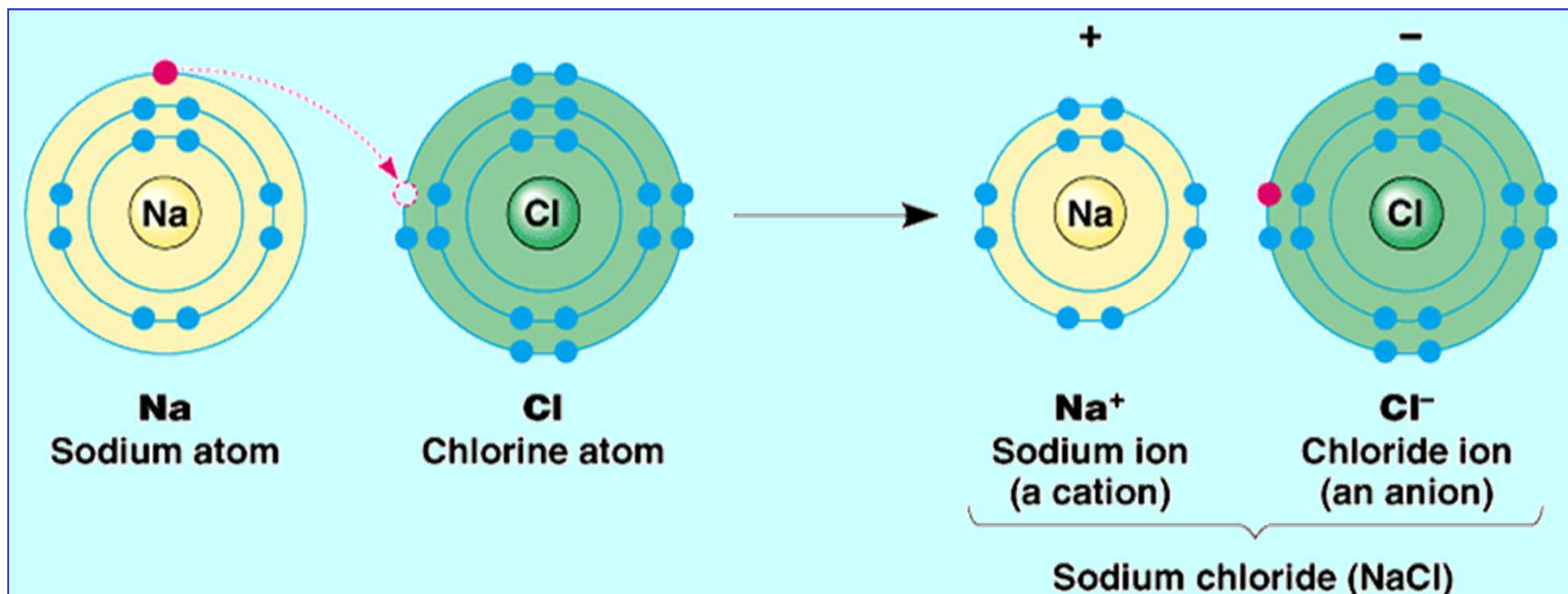
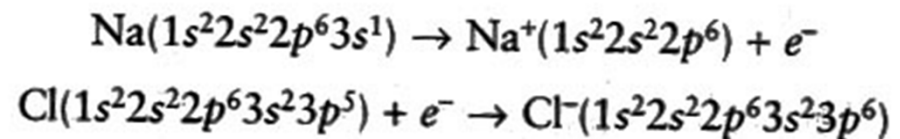
LEGAME IONICO o eteropolare

Legame di natura elettrostatica tra ione positivo e negativo la cui Forza è tanto maggiore quanto più elevata è la carica degli ioni interagenti e quanto minore è la loro distanza.

Legame forte a carattere non direzionale (campo elettrostatico circa sferico); gli ioni si possono assimilare a sfere (raggi ionici); la loro posizione rispetto ad altri ioni di carica contaria è dettata da leggi geometriche

$$F = k \cdot (q^+) \cdot (q^-) / d^2$$

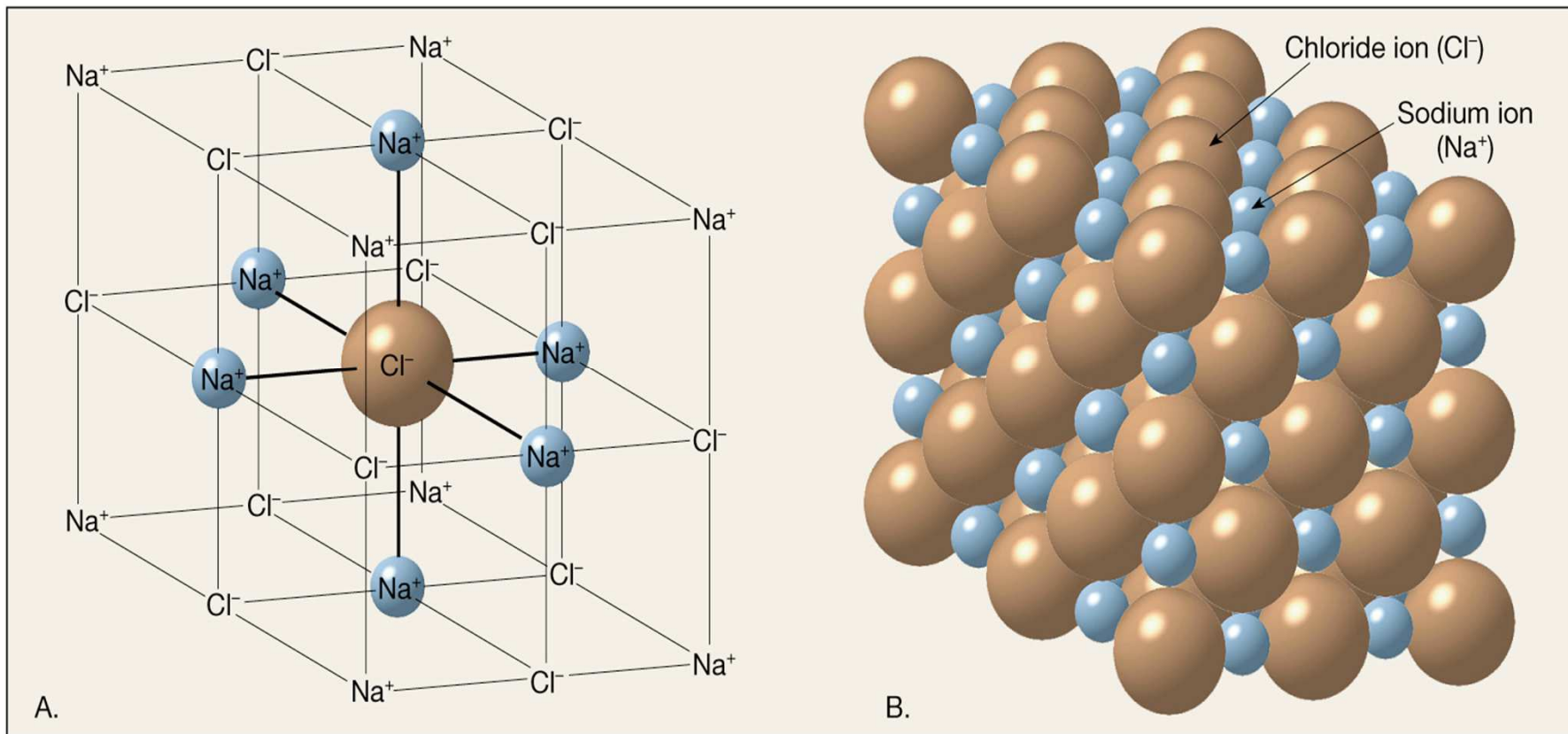
(F = forza attrattiva)
Legge di Coulomb



LEGAME IONICO

E' il più importante tipo di legame tra ossigeno e alcuni dei costituenti maggiori della crosta (Mg, Si, Al, Na, K,...).

Di conseguenza è il più importante tipo di legame nei silicati e negli ossidi



Halite (NaCl)
Incolore
Trasparente
Sfaldatura
{100}



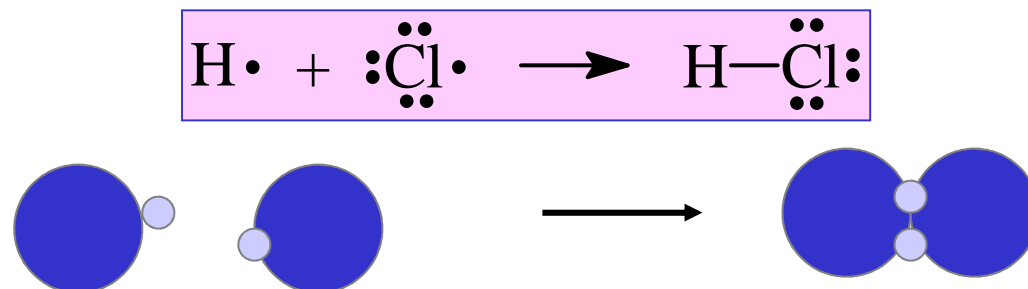
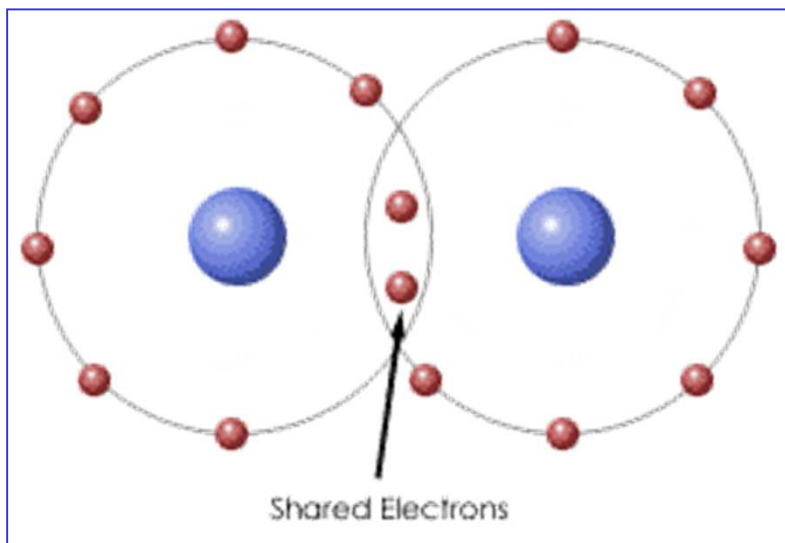
R070292

1 cm

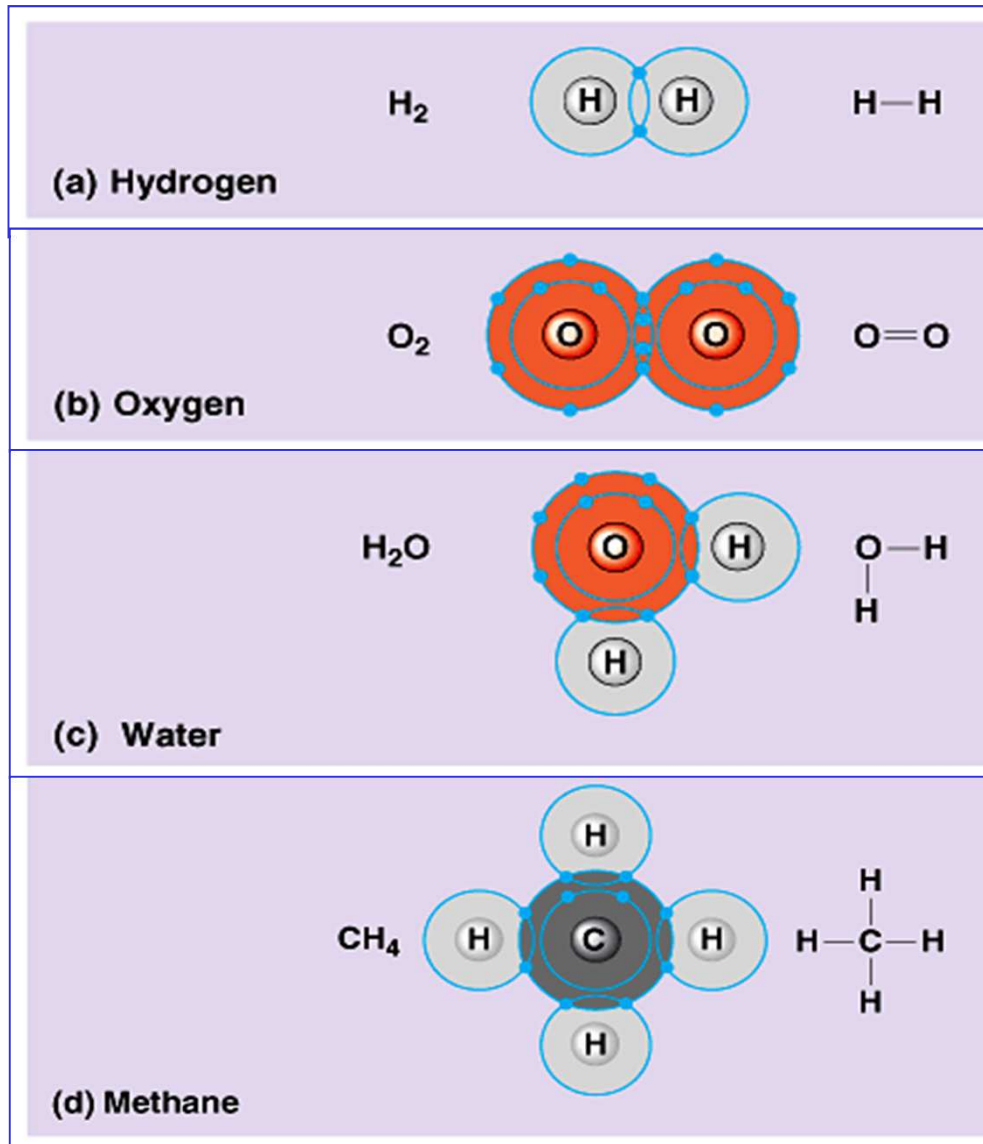
LEGAME COVALENTE o omeopolare

Nel legame coppie di atomi mettono in compartecipazione elettroni periferici che conferiscono interazione attrattiva.

Legame a carattere DIREZIONALE in quanto dipendente dalla sovrapposizione degli orbitali degli elettroni periferici che hanno precise orientazioni



LEGAME COVALENTE



Il numero di legami covalenti che un atomo può formare dipende dal numero di elettroni condivisibili per acquisire la configurazione elettronica di un gas nobile (ad esempio un atomo di C può formare 4 legami covalenti con 4 atomi H)

Proprietà

- E' il più forte dei legami chimici
 - Fasi mineralogiche stabili
 - Minerali generalmente insolubili
 - Elevati punti di fusione
- Non conducono elettricità né allo stato solido né allo stato liquido

DIAMANTE C

Cubico Fd3m, $a = 3.57 \text{ \AA}$ Z=8

Incolore

Trasparente

Lucentezza adamantina

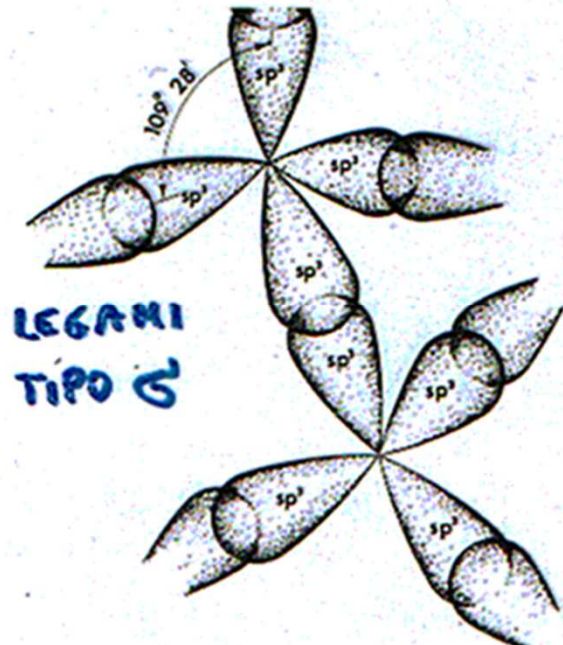
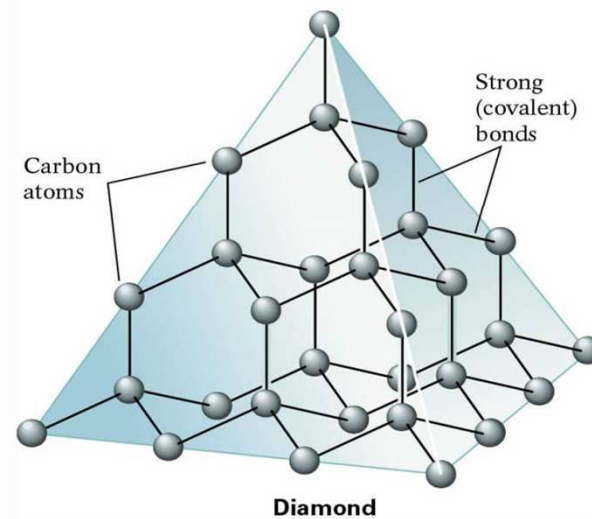
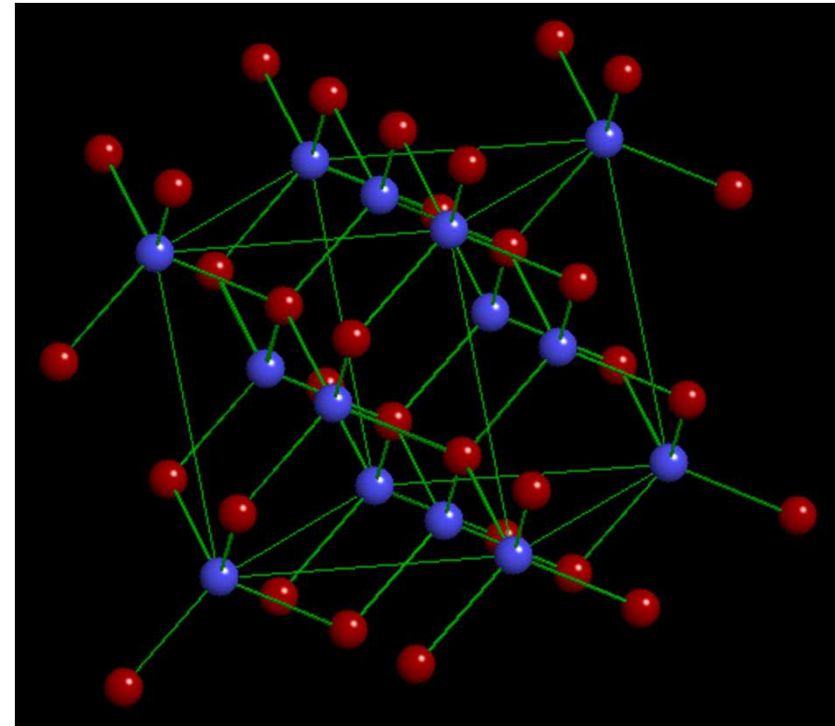
Alto indice di rifrazione

Durezza 10

Fragile

T fusione $> 3500^\circ \text{C}$

D= 3.5 g/cm^3

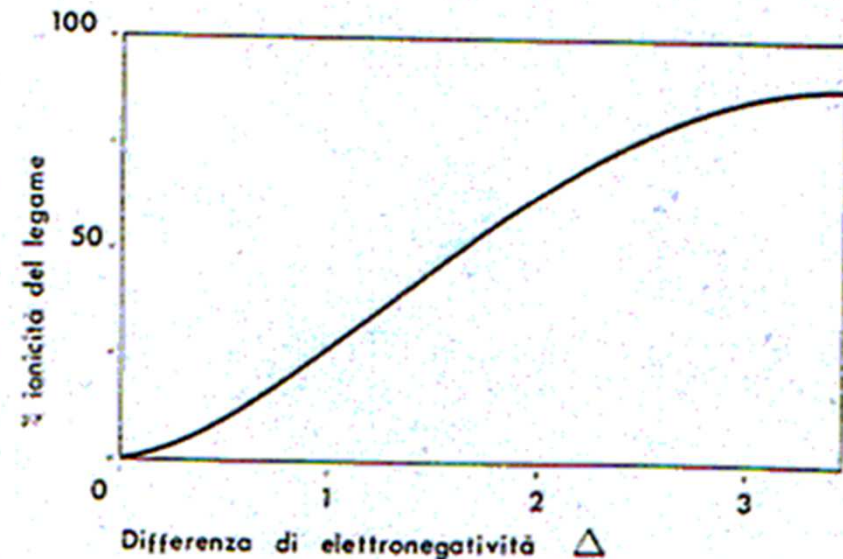


LEGAME MISTO IONICO-COVALENTE

- legame diffuso nei cristalli fra catione ed anione (legame Si-O circa 50% ionico)
- la Forza di un legame di natura elettrostatica è tanto maggiore quanto più elevata è la carica degli ioni e quanto minore è la distanza
- I solidi con legami ionici sono piuttosto fragili, a volte la rottura si identifica secondo piani di sfaldatura

$$\text{GRADO DI IONICITÀ} = 1 - e^{-\Delta^2/4}$$

Δ è la differenza di elettronegatività



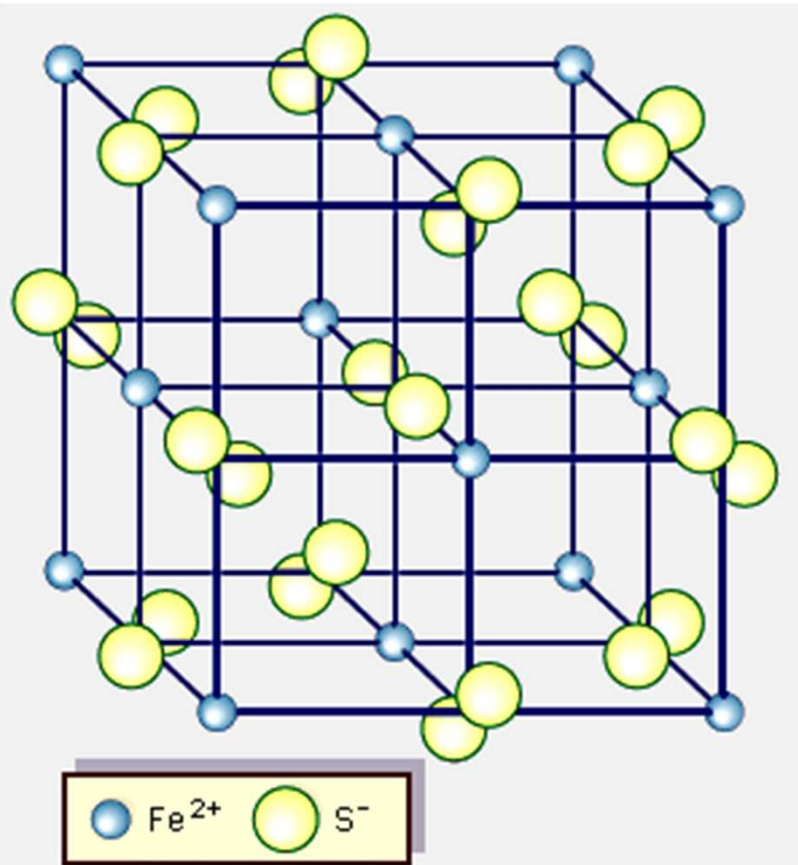
LEGAME Si-O e circa per il 50% ionico

Se domina il legame ionico --- > il xx sarà
cattivo conduttore di elettricità

Se domina il legame covalente --- > il xx
è o semiconduttore o isolante

PIRITE FeS_2

Cubico $a = 5.42\text{\AA}$
Semiconduttore
Lucentezza metallica



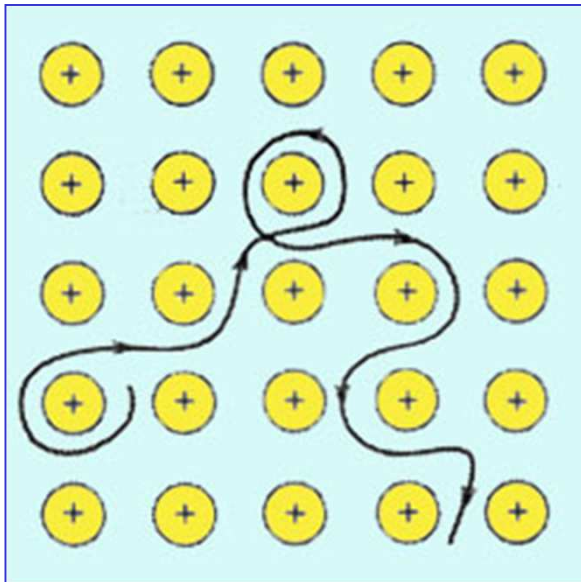
©1994 Encyclopaedia Britannica, Inc.

Struttura tipo NaCl con:

Fe al posto di Na
S-S al posto del Cl
S-S lungo le diagonali del cubo

LEGAME METALLICO

Legame catione-catione: I cationi possono considerarsi come immersi in una nuvola di elettorni liberi (delocalizzati) non appartenenti ad un singolo ione nè condivisi fra coppie di ioni.



Nel legame metallico si forma un impacchettamento compatto di nuclei atomici (comprendenti i gusci elettronici con gli elettroni "non di valenza") circondati da una nuvola di elettroni di valenza. Molti di questi elettroni non hanno affinità con nessun particolare nucleo e sono liberi di muoversi attraverso la struttura

Legame forte a carattere **NON DIREZIONALE** che conferisce ai solidi particolari proprietà fisiche:

Opacità

Lucentezza metallica

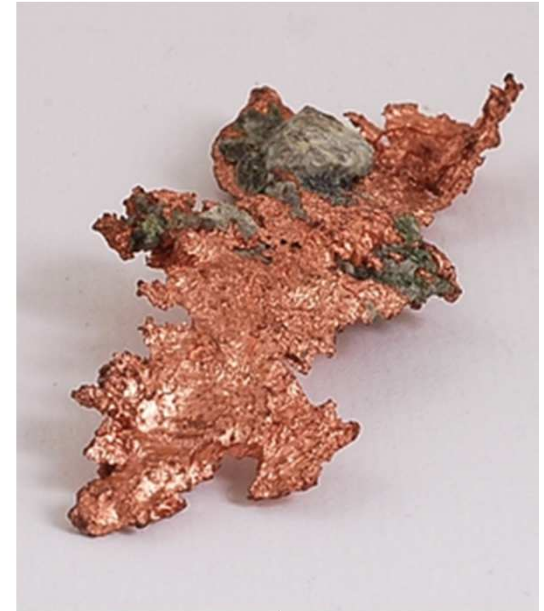
tenacità, duttilità, malleabilità

DISTANZA CATIONE-CATIONE > somma dei raggi ionici

Oro Au



Rame Cu

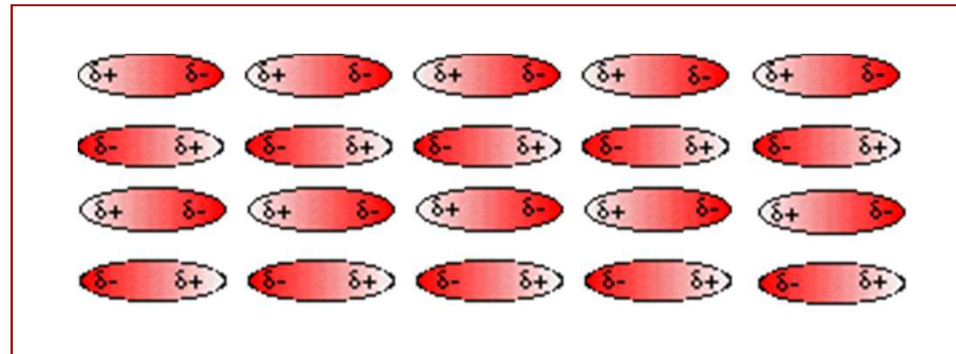
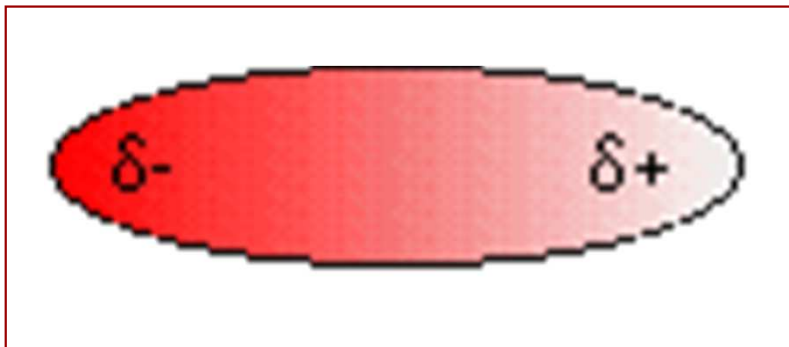


Argento Ag



LEGAME DI VAN DER WAALS

Il legame di Van der Waals è un legame elettrostatico che si sviluppa a seguito di effetti di polarizzazione di atomi o molecole. E' il legame più debole e non è molto comune nei minerali, ma quando è presente (ad esempio nella grafite e nell zolfo nativo) è responsabile di peculiari proprietà fisiche (sfaldature, bassa durezza, basso punto di fusione)



Legame a carattere NON DIREZIONALE che conferisce ai solidi coesione debole

DISTANZE INTERATOMICHE \gg SOMMA DEI RAGGI IONICI

GRAFITE C

Perfetta sfaldatura // anelli

Lucentezza metallica

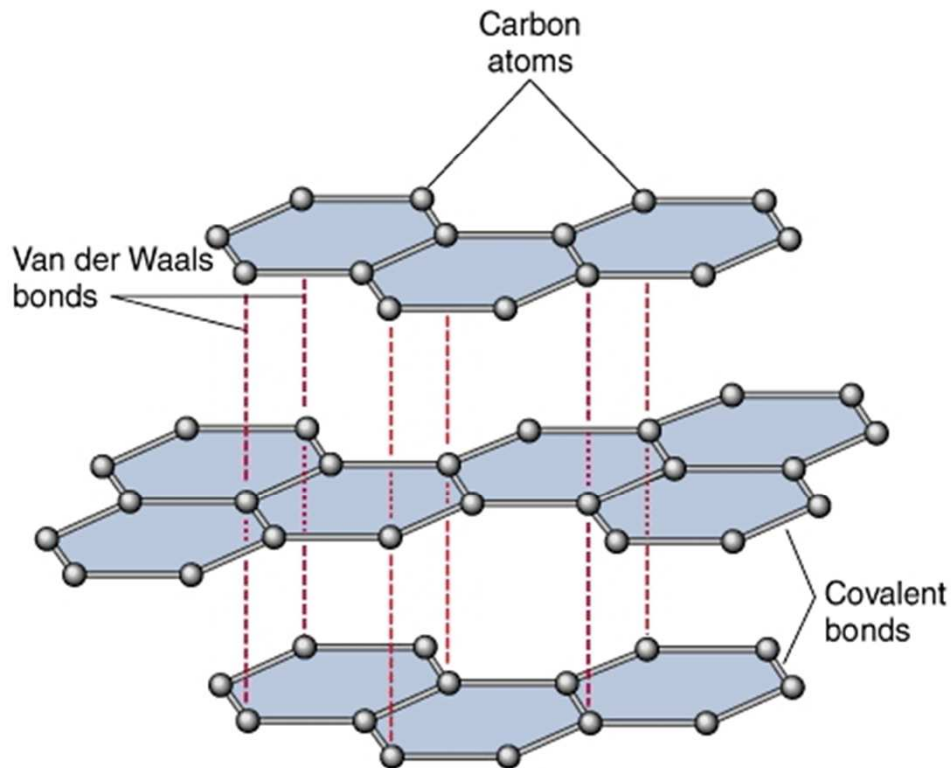
Conduttore ottimo di elettricità

Legami di van Der Waals: 3.35\AA

Legame covalente: 1.42\AA

- tipo π (elettroni delocalizzati)

- - tipo sp^2 (120°)



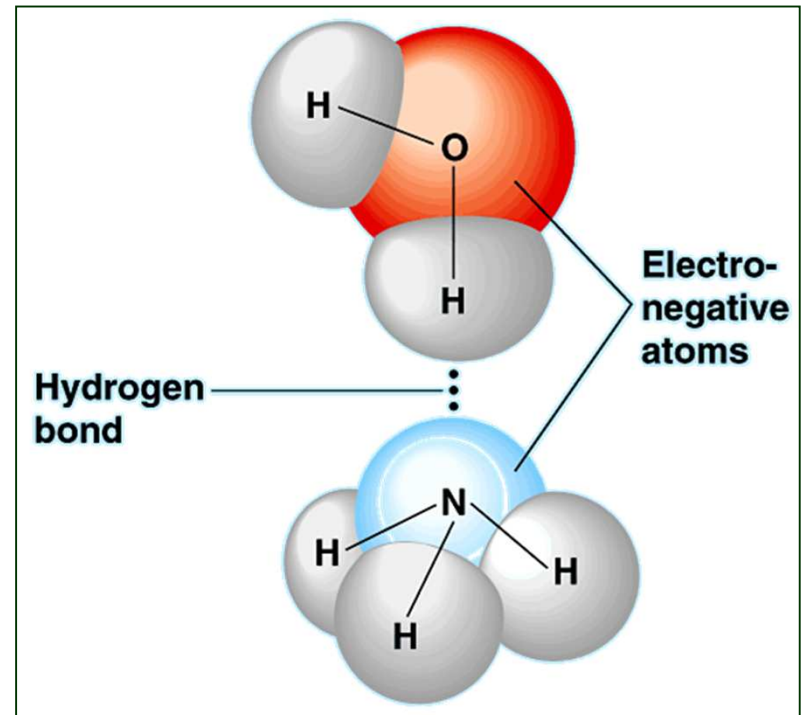
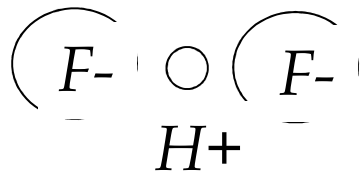
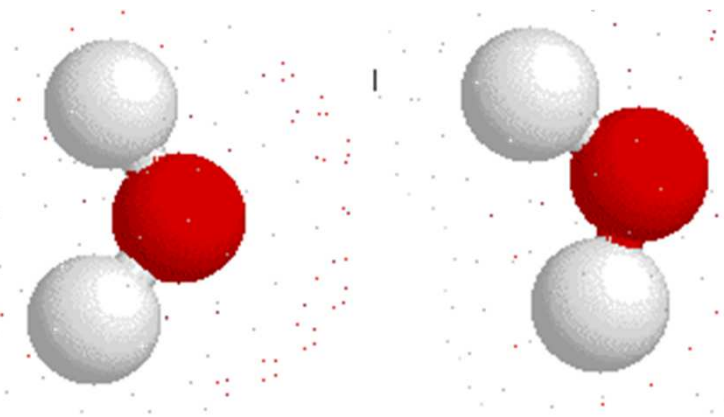
Copyright 1998 by John Wiley and Sons, Inc. All rights reserved.



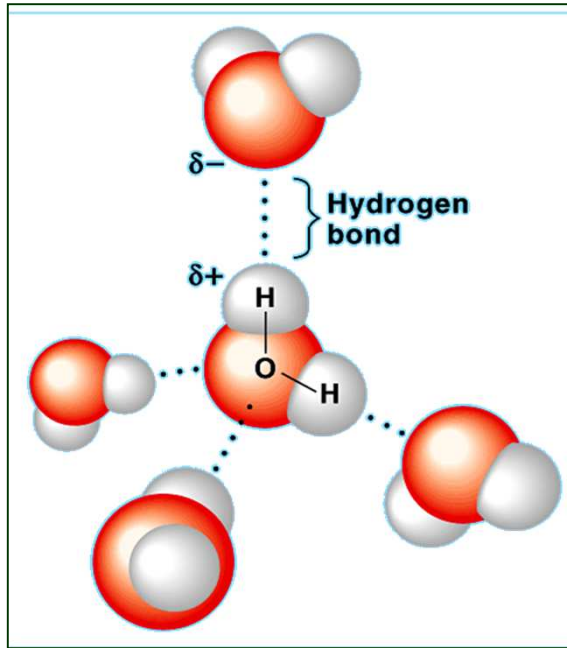
Sistema esagonale
 $a = 2.464, c = 6.736 \text{\AA}$

LEGAME IDROGENO

Il legame idrogeno è un legame elettrostatico che si sviluppa anch'esso per effetto di interazioni dipolo-dipolo attraverso un "ponte" rappresentato da un atomo di idrogeno (ponte idrogeno). Comunemente si sviluppa come ponte legante tra molecole contenenti Idrogeno e Fluoro, Ossigeno, Azoto.. (HF, H₂O, NH₃..). Considerata l'elevata elettronegatività di O, F, N e il basso potenziale di ionizzazione dell'idrogeno, il legame che si sviluppa è molto più forte di un classico legame dipolo-dipolo (Van der Waals).

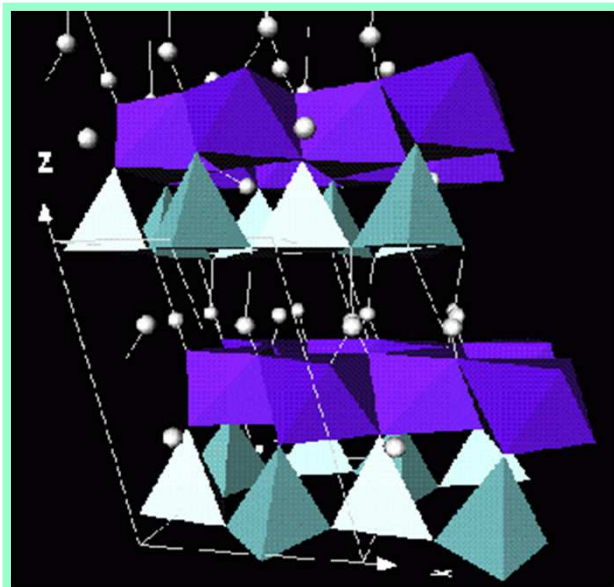
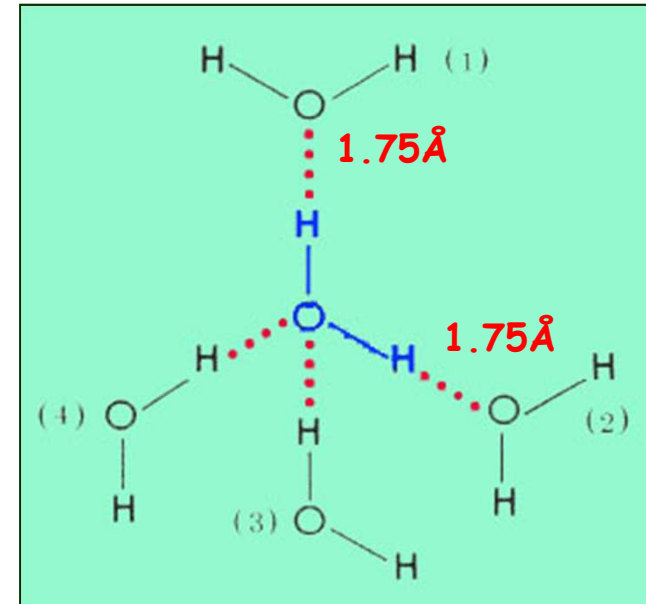


LEGAME IDROGENO



Il legame idrogeno è responsabile di molte delle peculiari proprietà dell'acqua (ogni molecola H_2O è legata ad altre quattro molecole contigue attraverso ponti idrogeno)

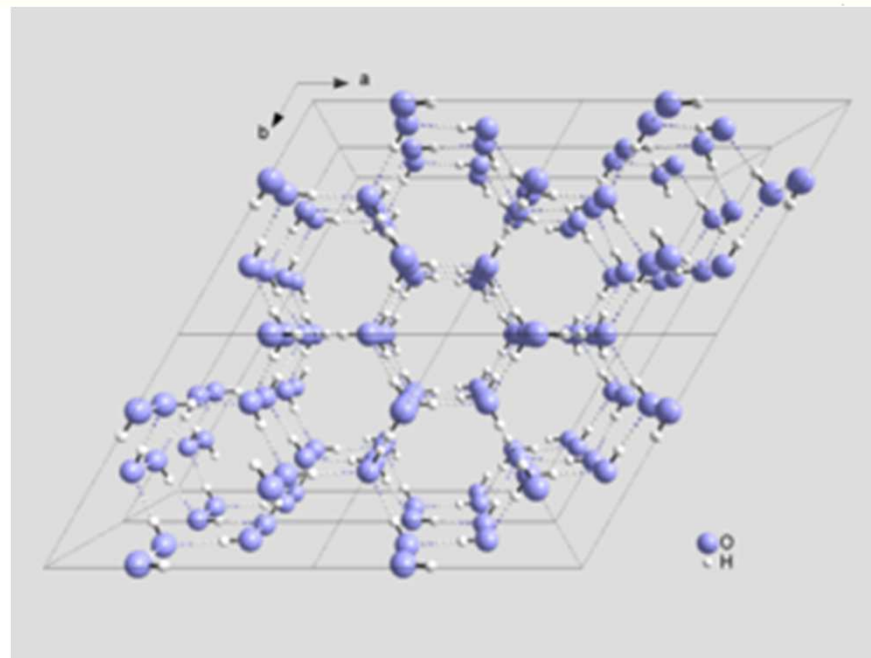
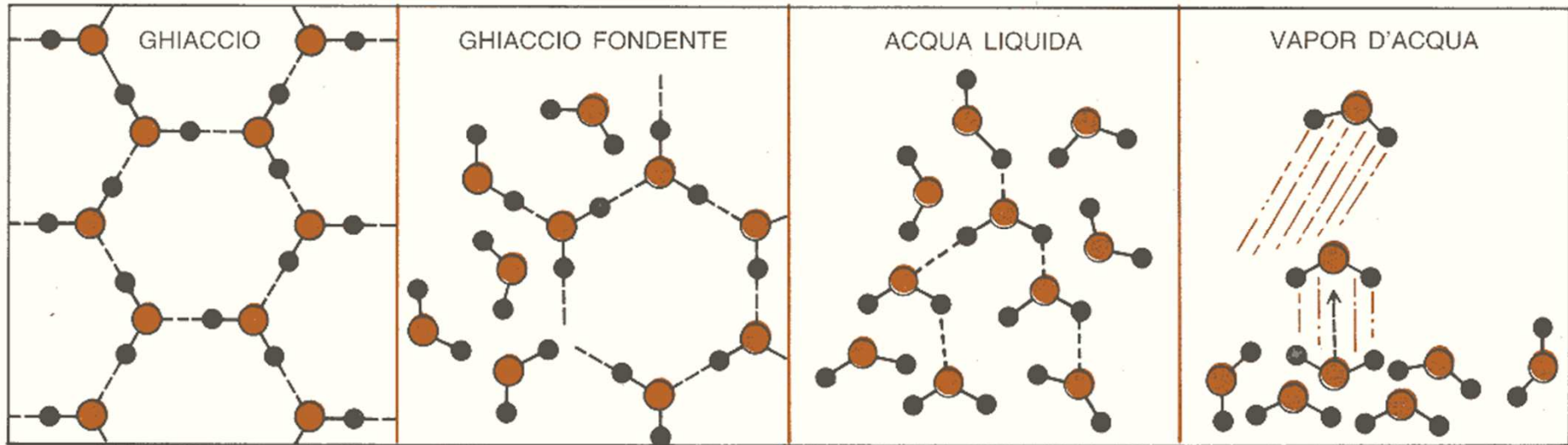
STRUTTURA DEL GHIACCIO



Il legame idrogeno è comune in molti minerali idrati quali idrossidi e fillosilicati

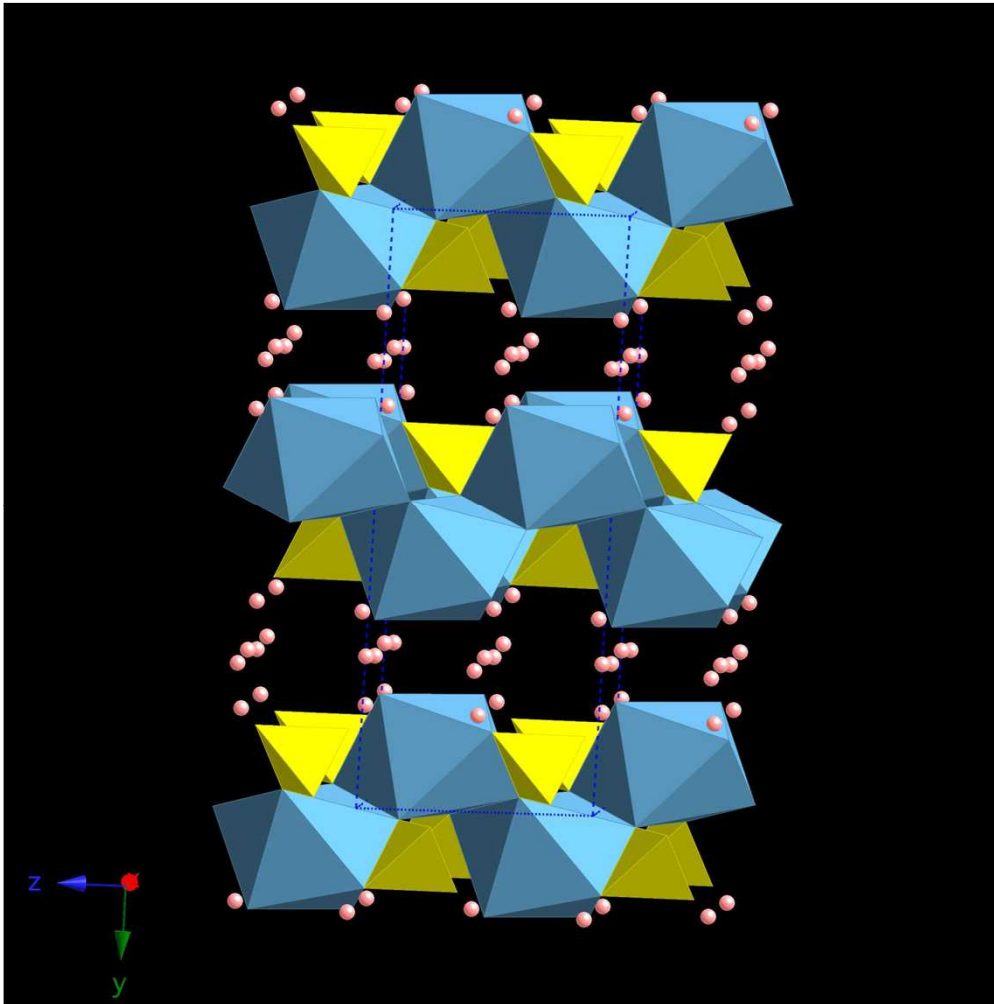


LEGAME IDROGENO



Acqua di cristallizzazione --- > SALI IDRATI

Il forte momento dipolare delle molecole di acqua è può consentire legami di tipo ionico con cationi e fromazion di ponti idrogeno che conferiscono stabilità alla struttura xxina.
(Sali idrati)



Gesso: $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$



Il collegamento fra strati avviene
per mezzo
di ponti idrogeno

(perfetta sfaldatura (010) e
Bassa durezza (2))

A $T=128^{\circ}\text{C}$:

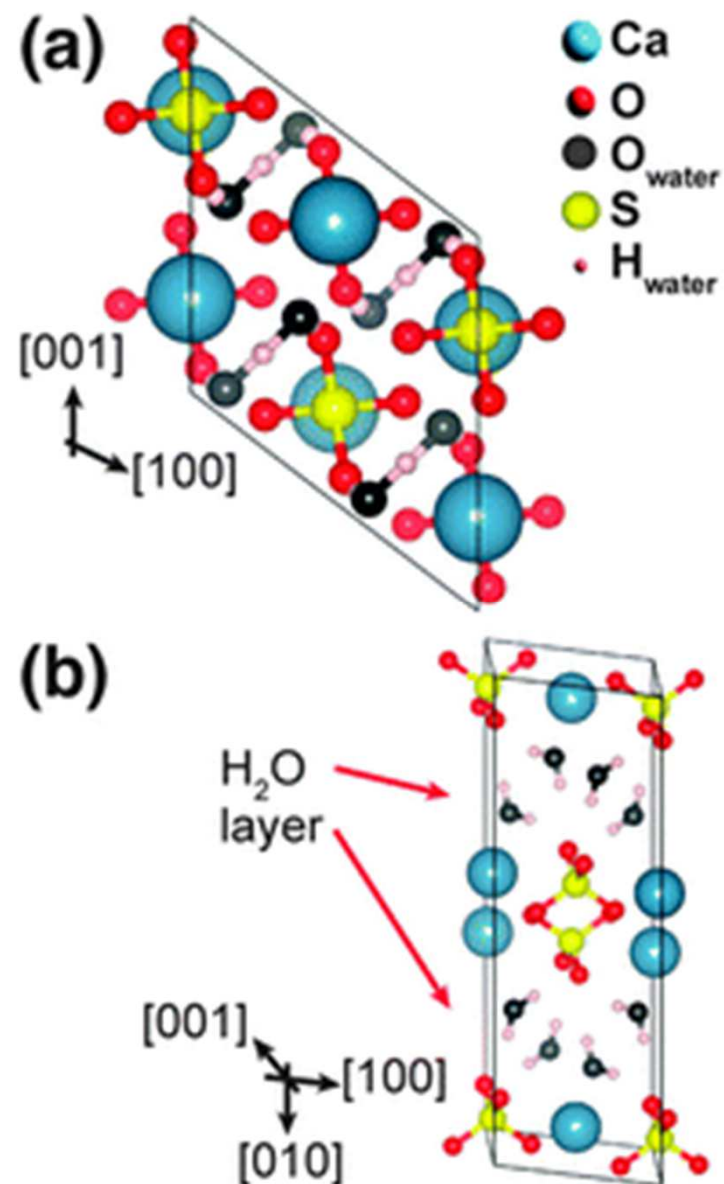
$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

EMIDRATO (GESSO DA PRESA)

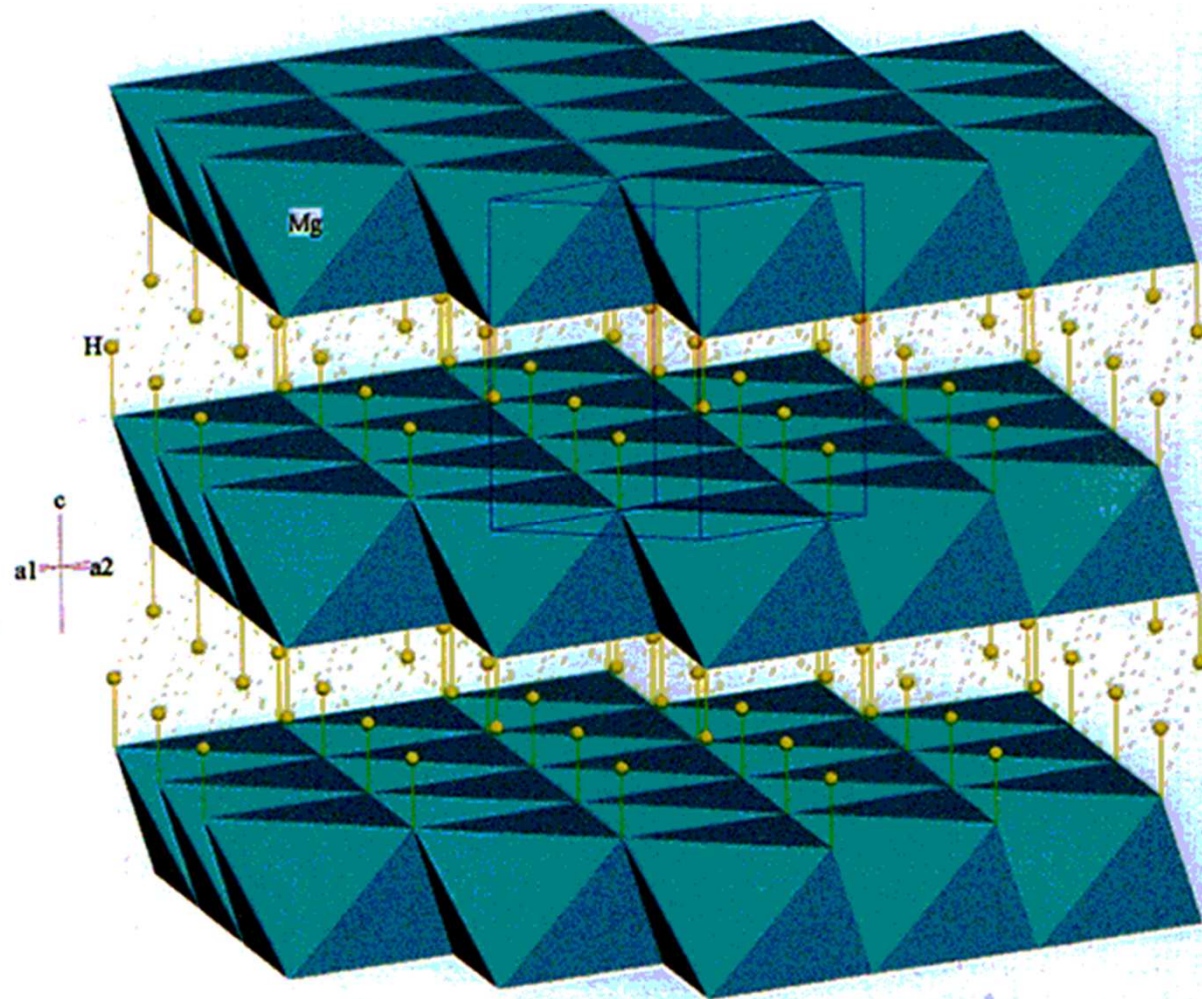
A $T = 163^{\circ}\text{C}$:

CaSO_4

ANIDRITE



Brucite $Mg(OH)_2$
Sistema trigonale



Gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$
Sistema monoclinico

