

La **cristallochimica** studia

i rapporti tra struttura cristallina e
proprietà chimiche e fisiche dei cristalli

Questo settore della cristallografia sorse quando con l'accumularsi dei dati strutturali (costanti reticolari, coordinate atomiche) delle più diverse sostanze cristalline si posero il problema della sistematizzazione delle nuove conoscenze e quello della ricerca dei criteri di strutturazione. Grazie anche alle teorie del legame ionico e covalente di Kossel e Lewis note fin dal 1916, già nel 1926 Goldschmidt aveva formulato i principi strutturali generali riguardanti composti inorganici semplici. Furono oggetto di indagine anche le strutture di metalli, leghe e sostanze organiche con la considerazione di altri tipi di legame (metallico e di van der Waals), ma il punto cruciale fu lo studio strutturale dei cristalli inorganici. Infatti, attraverso la determinazione di distanze e angoli tra gli atomi, furono introdotti i concetti fondamentali della cristallochimica (es. raggio ionico, coordinazione), fu dimostrata inconsistente la concezione chimica di molecola, si posero le basi per la spiegazione delle proprietà fisiche e furono influenzate le teorie sul legame chimico. Pur avendo avuto un grandissimo sviluppo anche lo studio strutturale dei composti organici – si pensi alle proteine –, non viene qui trattato non solo per difficoltà di classificazione, ma anche perché non rivela nuovi tipi di legame.

Oggi la cristallochimica, che si è arricchita anche dei contributi venuti dalla meccanica quantistica, costituisce un *corpus* organico e ben strutturato di conoscenze basilari, indispensabili per lo studio delle sostanze cristalline, naturali e sintetiche, e di eccezionale importanza anche per le applicazioni.

Poiché lo studio si è fatto molto esteso e diversificato, una scelta si impone: l'attenzione sarà portata sui principi e i fenomeni più importanti dei composti inorganici. Si suppongono note nozioni di base di struttura degli atomi e del legame chimico.

Saranno trattati, sia pure a grandi linee e a un livello elementare, gli argomenti seguenti:

1. Natura dei legami chimici e struttura cristallina

1.1 Cristalli con legame metallico

1.2 Cristalli con legame covalente

1.3 Cristalli con legame di van der Waals

1.4 Cristalli con legame ionico

1.5 Cristalli con legame idrogeno

2. Isomorfismo – vicarianza

3. Polimorfismo - politipismo

1. Natura dei legami chimici

Quando si forma un cristallo, sono i legami chimici che si stabiliscono tra gli atomi a orientarne la disposizione spaziale e quindi a condizionare la struttura cristallina. Ci sono anche altri fattori (pressione, temperatura, composizione chimica dell'ambiente di crescita), ma il ruolo decisivo spetta al legame chimico.

Ecco un quadro sintetico dei possibili tipi di legame.

Legami forti

<i>metallico</i>	de-localizzazione di elettroni
<i>covalente o omeopolare</i>	condivisione di elettroni
<i>ionico o eteropolare</i>	cessione di elettroni tra due atomi con diversa elettronegatività, ed attrazione elettrostatica tra ioni $+$ e ioni $-$

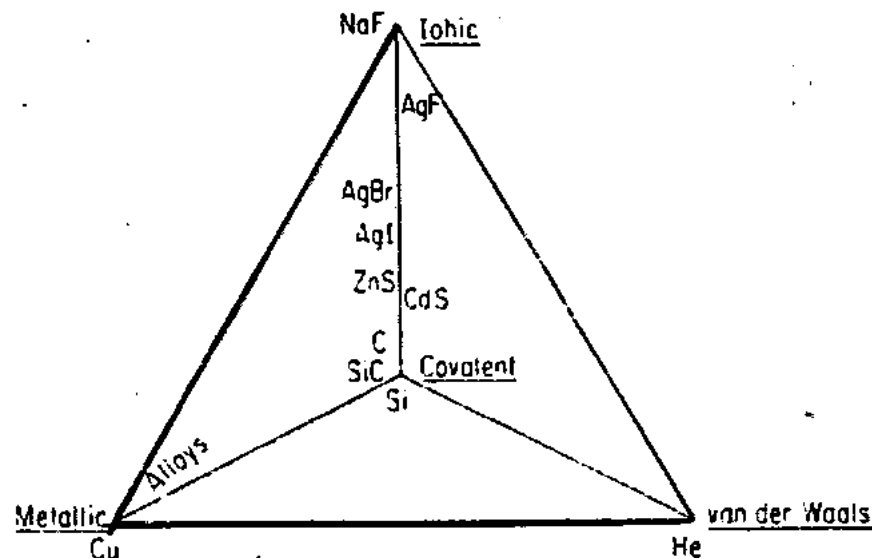
Legami deboli

<i>idrogeno</i>	interazione tra due atomi elettronegativi di gruppi diversi tramite un atomo di H
<i>residuo o di van der Waals</i>	polarizzazione dinamica per istantanea distribuzione asimmetrica della nuvola elettronica intorno agli atomi

La distinzione tra questi tipi di legame non è assoluta. In moltissimi minerali e composti chimici operano più tipi di legame (ad es., legami covalenti e di van der Waals nella grafite; legami ionici, covalenti e legami idrogeno nei sali ossigenati idrati; legami ionici e covalenti nei silicati anidri; ecc.).

La ripartizione dei vari tipi di legame (escluso il legame H) nelle sostanze cristalline si può rappresentare mediante un tetraedro con il 100% di ciascun legame ai vertici.

(In realtà NaF presenta legame ionico per l'80% - v. diapo 40-41)



I cristalli con un solo tipo di legame sono quelli le cui unità costitutive sono singoli atomi: metalli, leghe, alcuni “non metalli” (es. il diamante), i gas nobili allo stato solido.

Se gli atomi si uniscono a formare allo stato solido molecole (es. alogeni, paraffine) o gruppi “molecolari” (es. il solfo S, diapo 29), in tale caso agiscono più tipi di legame: legami intramolecolari e intermolecolari.

1.1 Cristalli con legame metallico

Legame metallico:

consiste nella **de-localizzazione degli elettroni** di valenza s in metalli, leghe e alcuni solfuri. Questi elettroni sono liberi di muoversi nella struttura cristallina tra gli atomi; questi sono assimilabili a sfere rigide, parzialmente ionizzate, a contatto tra loro e immerse in una nube elettronica di elettroni s.

Il legame metallico è un legame **non direzionale, a simmetria sferica**, per cui ogni atomo tende a circondarsi del maggior numero possibile di atomi.

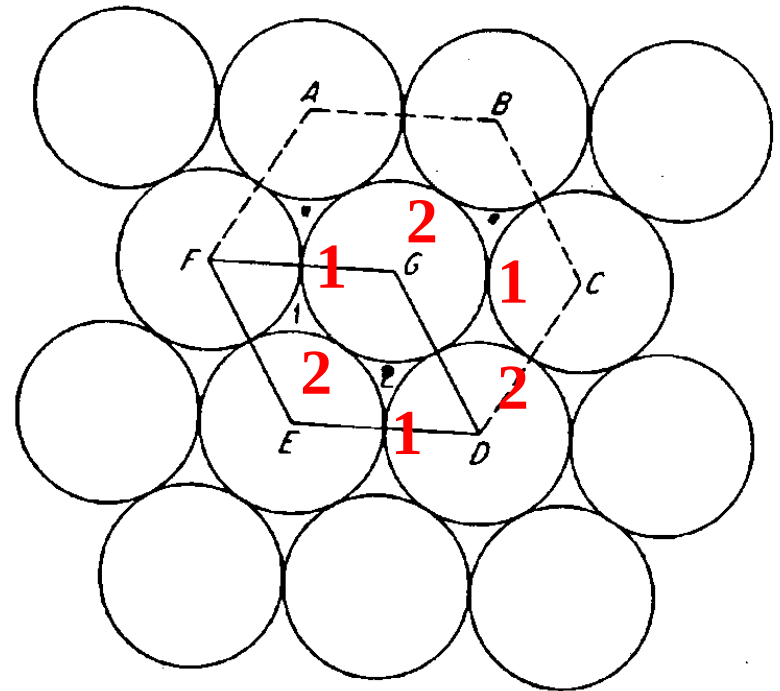
Questa tendenza dà origine a strutture formate da **assestamenti (o impacchettamenti) compatti** di alta simmetria, con massima occupazione dello spazio disponibile. Si hanno però anche strutture meno compatte (ad es. l'assestamento cubico a corpo centrato).

La presenza di elettroni de-localizzati rende conto della ottima conducibilità termica ed elettrica, e delle proprietà meccaniche (plasticità, duttilità, malleabilità, bassa durezza, ...) di metalli e leghe.

Una struttura con legame metallico si può realizzare partendo da una disposizione planare di sfere tutte eguali, dello stesso raggio, che occupano tutto il piano (strato **A**). Per realizzare la massima occupazione, è intuitivo che ogni sfera debba essere a contatto di altre sei. Non tutto lo spazio è occupato: intorno a ogni sfera ci sono sei cavità o depressioni, dette **lacune triangolari**.

Si possono distinguere due tipi di lacune: quelle indicate con 1 e quelle con 2, ai vertici di un triangolo equilatero. Questa distinzione è importante per la sovrapposizione degli strati.

E' evidente la simmetria esagonale: i baricentri delle 6 sfere ABCDEF a immediato contatto di quella centrale G formano i vertici di un esagono regolare. La maglia elementare è data da FGDE, un rombo con $\tau_1 = \tau_2$, $\gamma = 120^\circ$.



Strato **A**

I tipi possibili di strutture metalliche si possono ottenere da questo strato, indicato con **A**, sovrapponendo altri strati identici.

Il **secondo strato**, indicato con **B**, si sistemerà nelle lacune o 1 o 2, indifferentemente. Si ha quindi la successione **A-B**.

Per il **terzo strato** si hanno due casi.

1° caso

Se il terzo strato si dispone sullo strato B esattamente sulla verticale dello strato A, si ha la sequenza **A-B-A**, e se questa continua nell'ordine **A-B-A-B-A-B-...**, si realizza il più semplice impacchettamento possibile con occupazione del 74% dello spazio disponibile.

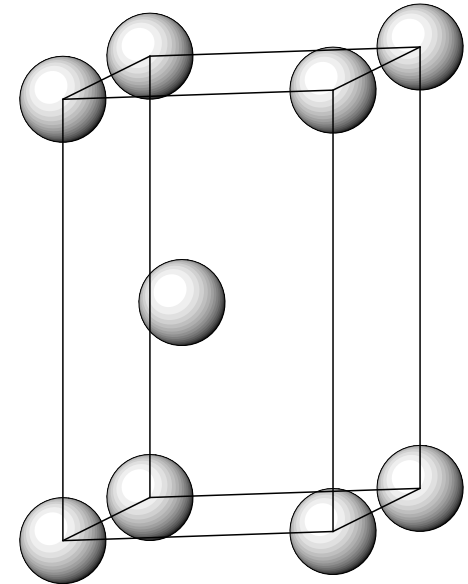
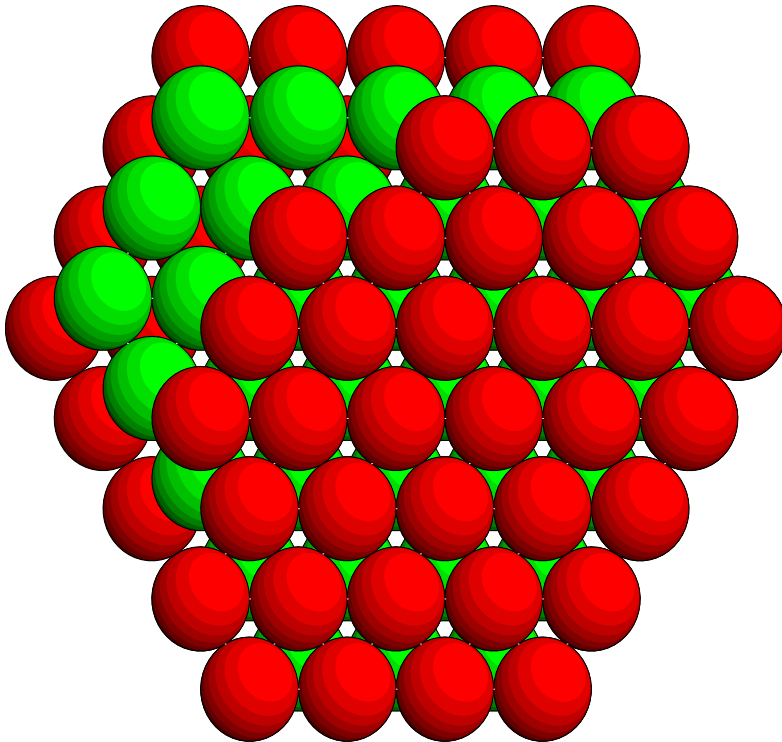
Ogni sfera è circondata da 12 sfere a immediato contatto: 6 nel suo piano, tre nel piano inferiore e tre in quello superiore. Le due triadi sono esattamente sovrapposte. Il numero di coordinazione di ogni sfera è 12, che è il massimo possibile nel tridimensionale.

Risulta così una struttura compatta, di simmetria esagonale, che è →

I' Assestamento Esagonale Compatto

successione $A \rightarrow B \rightarrow A \rightarrow B$

Il gruppo spaziale è $P6_3/mmc$, il reticolo è primitivo, classe 6/mmm



Cella elementare:

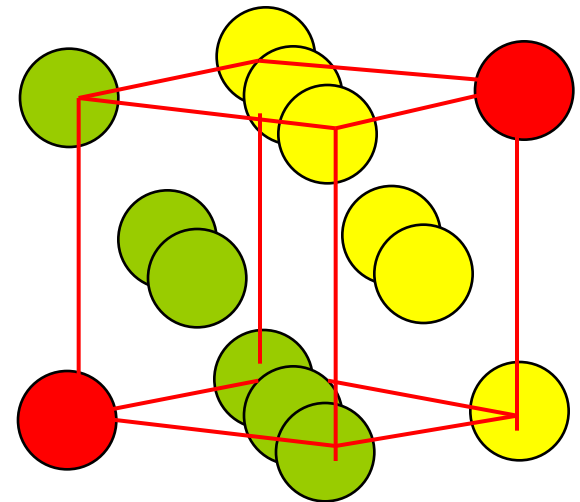
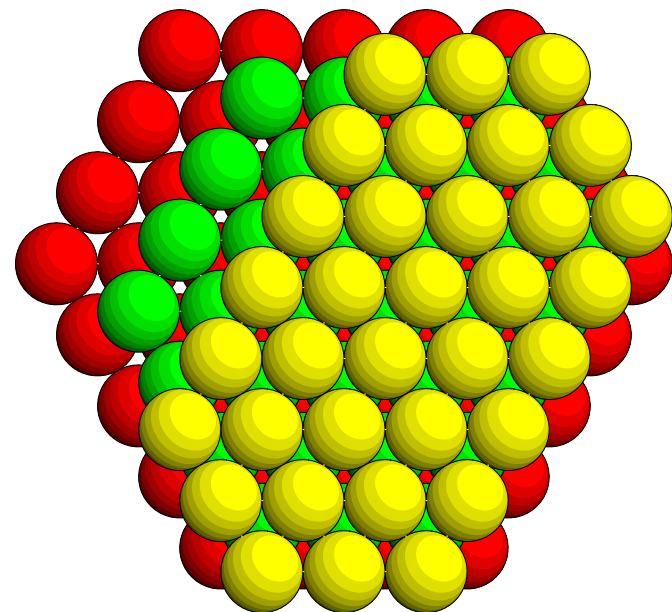
$$\tau_1 = \tau_2 \neq \tau_3; \gamma = 120^\circ$$

Elementi: Mg, $Ti\alpha$, $Co\beta$, $Ni\beta$, Cr, Zn, Cd, Ag, Ru, Zr, ...

2° caso

Il terzo strato non si sistema, come nel caso precedente, nelle lacune dello strato B sovrastanti lo strato A, ma in quelle vicine, formando così lo **strato C** che appare slittato rispetto ad A e B. Si ha la sequenza **A**→**B**→**C**. Se questa si ripete secondo lo stesso schema, **A-B-C-A-B-C-...** si ha

I'Assestamento Cubico Compatto



Gli strati A-B-C si succedono lungo la diagonale del cubo, cioè la trigira, e formano un reticolo cubico F a tutte facce centrate. Gruppo spaziale Fm3m.

Due considerazioni

1. La tendenza all'occupazione massima possibile dello spazio è il risultato dell'interpretazione dei dati sperimentali, ma corrisponde anche alla esigenza del minimo dell'energia potenziale del cristallo nelle condizioni termodinamiche (pressione, temperatura, composizione chimica) in cui il cristallo si trova. Questo comporta in genere una disposizione di alta simmetria.

Questa tendenza si manifesta anche nelle strutture dei cristalli molecolari e dei composti ionici (ossidi, sali, silicati). In questi sono gli anioni, di dimensioni maggiori dei cationi, che tendono ad assumere l'uno o l'altro degli assestamenti ora visti.

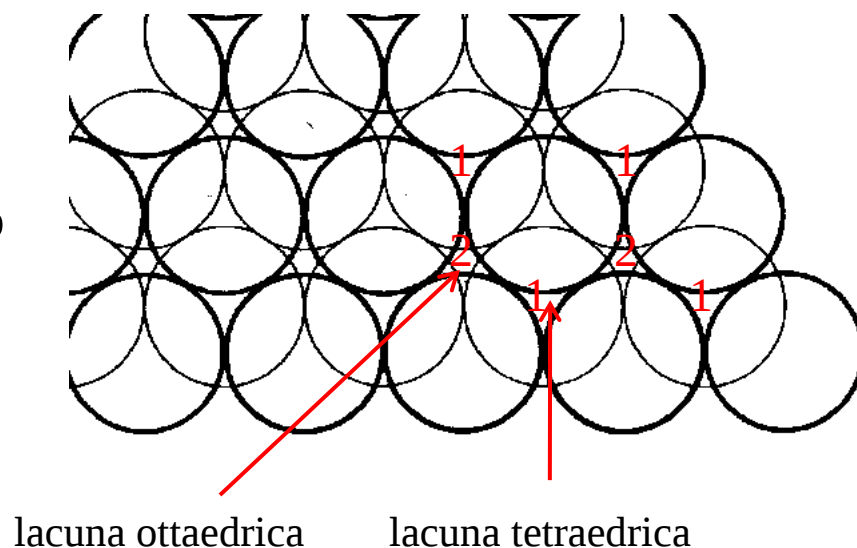
Ad es., nel salgemma NaCl gli ioni Cl^- sono disposti secondo l'assestamento cubico compatto, e così gli ioni O^{2-} nel caso di MgO (periclasio). Secondo l'assestamento esagonale compatto si dispongono invece, ad es., gli ossigeni nell'ematite, Fe_2O_3 , nel corindone, Al_2O_3 , nell'olivina, Mg_2SiO_4 ; gli ioni OH nella brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e nella gibbsite, $\text{Al}(\text{OH})_3$; gli ioni I nel ioduro di cadmio, CdI_2 , ecc.

2. La possibilità dei cristalli ionici di ospitare cationi è in relazione con la presenza negli assestamenti compatti di lacune. Queste possono essere o *tetraedriche* (lacune circondate da 4 atomi disposti ai vertici di un tetraedro) o *ottaedriche* (lacune circondate da 6 atomi disposti ai vertici di un ottaedro).

Nel primo caso la lacuna tetraedrica può ospitare una sfera più piccola di raggio massimo $r = 0.22 R$ (R è il raggio delle grandi sfere), nel secondo caso la sfera può avere raggio massimo $r = 0.41 R$.

Lacune *tetraedriche* si generano quando si sovrappone uno strato di sfere sulle lacune triangolari 1.

In questo caso le lacune triangolari 2 sono circondate da 6 sfere, i cui baricentri formano un ottaedro: sono quindi lacune *ottaedriche*.



1.2 Cristalli con legame covalente

Il legame covalente consiste nella **condivisione di elettroni** ed è **direzionale**: la densità di carica elettronica è maggiore lungo la direzione del legame.

E' un legame molto forte, che domina tra atomi di alta elettronegatività (v. diapo 40-41). Infatti è il legame che agisce tra gli atomi nelle molecole biatomiche (alogeni, O_2 , N_2 , ...). Però il legame che unisce queste molecole allo stato solido è il legame di van der Waals, molto più debole, per cui esse presentano basso punto di fusione.

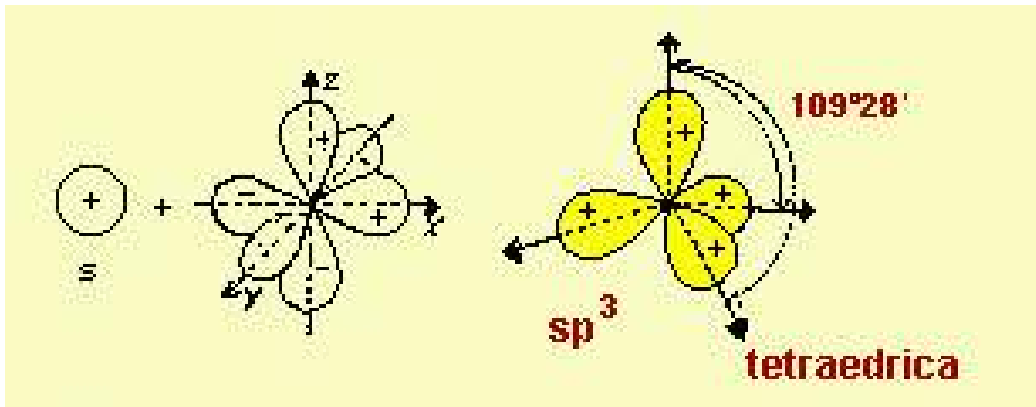
Invece le strutture tenute insieme dal solo legame covalente sono caratterizzate da strutture poco addensate e da temperature di fusione elevate. Sono insolubili, isolanti o semiconduttori.

Tra i minerali, il legame covalente è esclusivo nel diamante, è presente e domina nella maggior parte dei solfuri, dove è affiancato dal legame metallico e da quello di van der Waals.

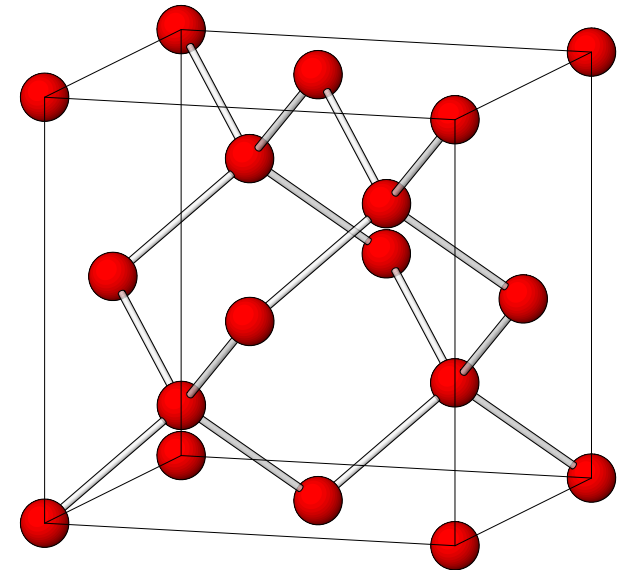
Esempi: **Diamante, C**

Fd3m

L'atomo di carbonio ${}^6\text{C}$ nello stato fondamentale ha distribuzione di elettroni $1s^2 2s^2 2p^2$. Nello stato eccitato l'orbitale $2s$ e i tre orbitali $2p$ si ibridizzano a costituire 4 orbitali ibridi isoenergetici sp^3 diretti secondo i vertici di un tetraedro regolare (angoli di 109°). Questa situazione spiega la struttura del diamante.



Struttura elettronica dell'atomo di C
nel diamante (cfr. il metano, CH_4)



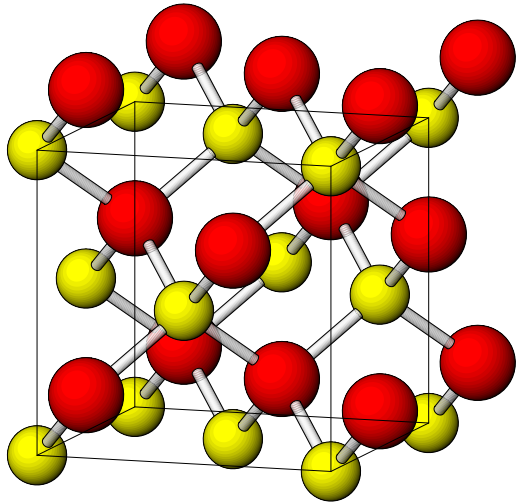
Cella elementare

Nel diamante ogni atomo di carbonio è legato ad altri quattro atomi, disposti ai vertici di un tetraedro, a formare quattro **legami covalenti sp^3** . Il reticolo è cubico a facce centrate, con 8 atomi nella cella. Struttura simile si ritrova in Si, Ge e anche Sn.

Solfuri: **ZnS**

ZnS cristallizza in **due fasi**: **Sfalerite o blenda**, cubica
Wurtzite, esagonale

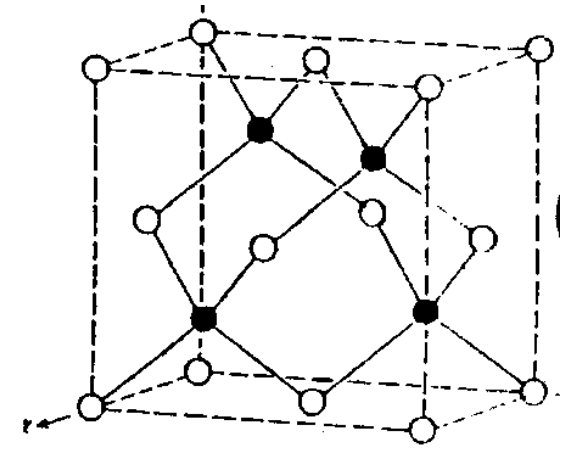
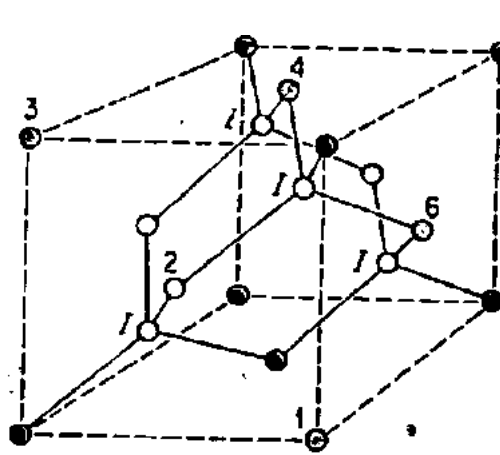
Sfalerite



Cella elementare F-43m

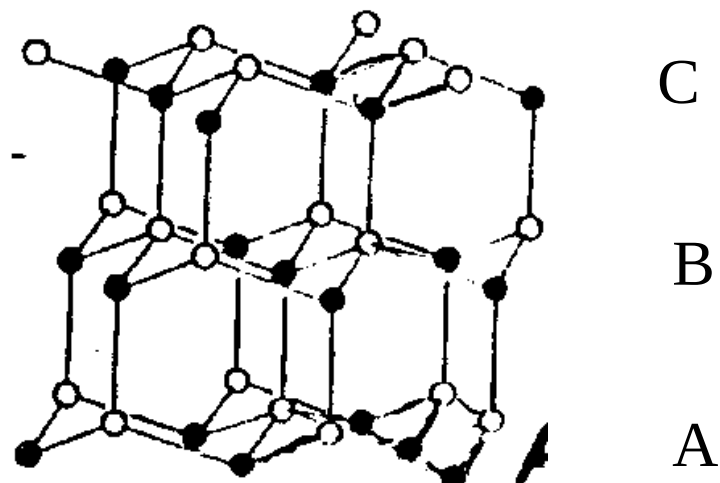
Con la stessa struttura:
GaAs, CdS, InSb, BeS,
CuF

Nella **sfalerite** ogni atomo di Zn è circondato da quattro atomi di S disposti ai vertici di un tetraedro. Si hanno così gruppi ZnS_4 (idem per lo S: SZn_4).
La struttura della sfalerite si può ricavare da quella del **diamante** sostituendo gli atomi di C con gli atomi di Zn e di S presi in modo tetraedrico.



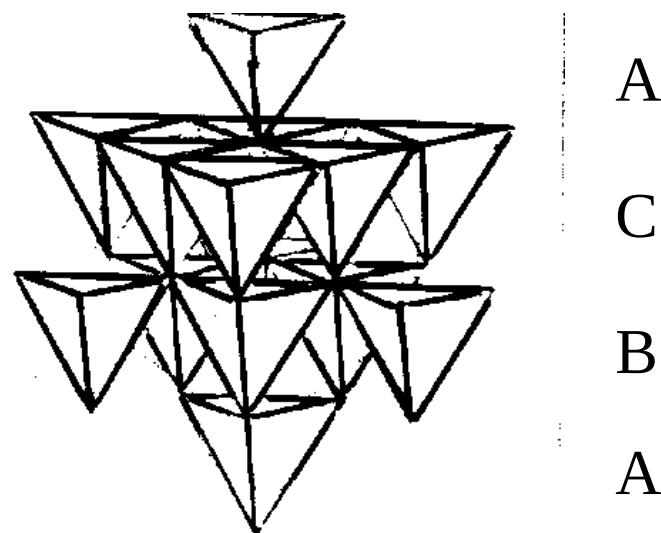
diamante → sfalerite

La struttura della **sfalerite** si può descrivere anche come successione di strati A-B-C-A-B-C-... lungo la trigira (diagonale della cella cubica).

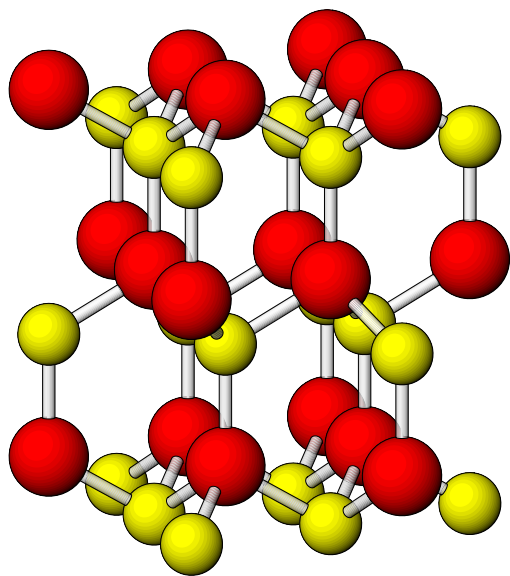


Poiché ogni atomo di Zn coordina 4 atomi di S in modo tetraedrico, la struttura si può vedere come impilamento di tetraedri ZnS_4 lungo la trigira secondo la sequenza A-B-C-A-B-C.

Come si vede, la trigira è polare: termina diversamente alle due estremità



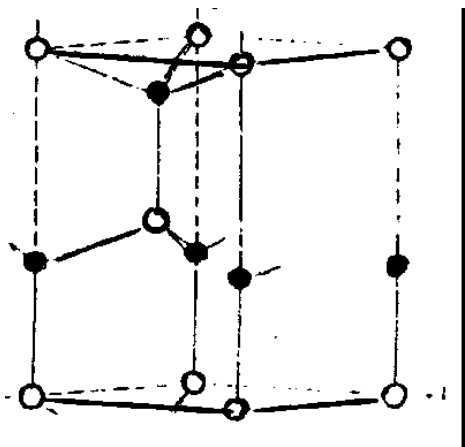
Wurtzite



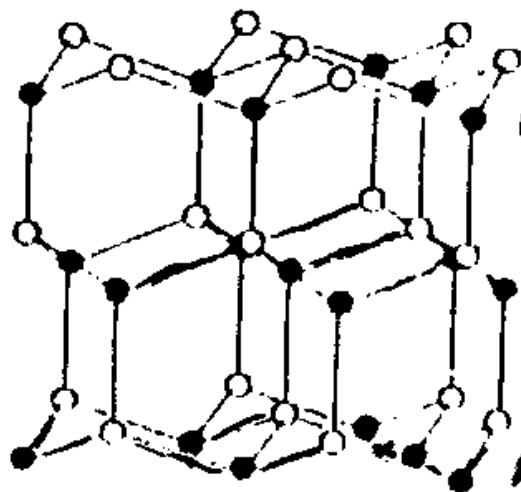
Nella **wurtzite** la coordinazione degli atomi di Zn e S è la stessa che nella sfalerite, ma la successione degli strati è nell'ordine A-B-A-B...

La simmetria non è più cubica, ma esagonale, e la cella primitiva ($P6_3mc$).

Altri composti con la stessa struttura: BeO, ZnO, CdS e semiconduttori di interesse tecnologico.



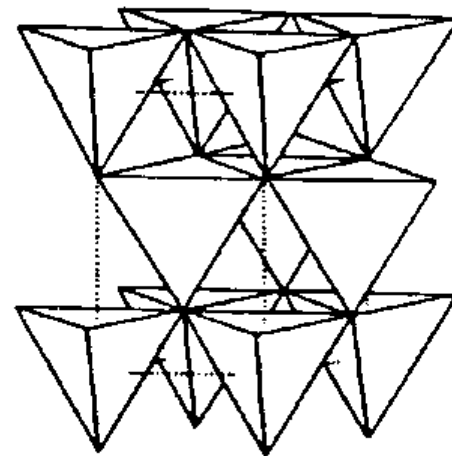
Cella elementare



A

B

A



Calcopirite CuFeS_2

La struttura della calcopirite si può derivare da quella della sfalerite prendendo due celle sovrapposte e sostituendo in modo opportuno due atomi di Zn con uno di Cu e l'altro di Fe.

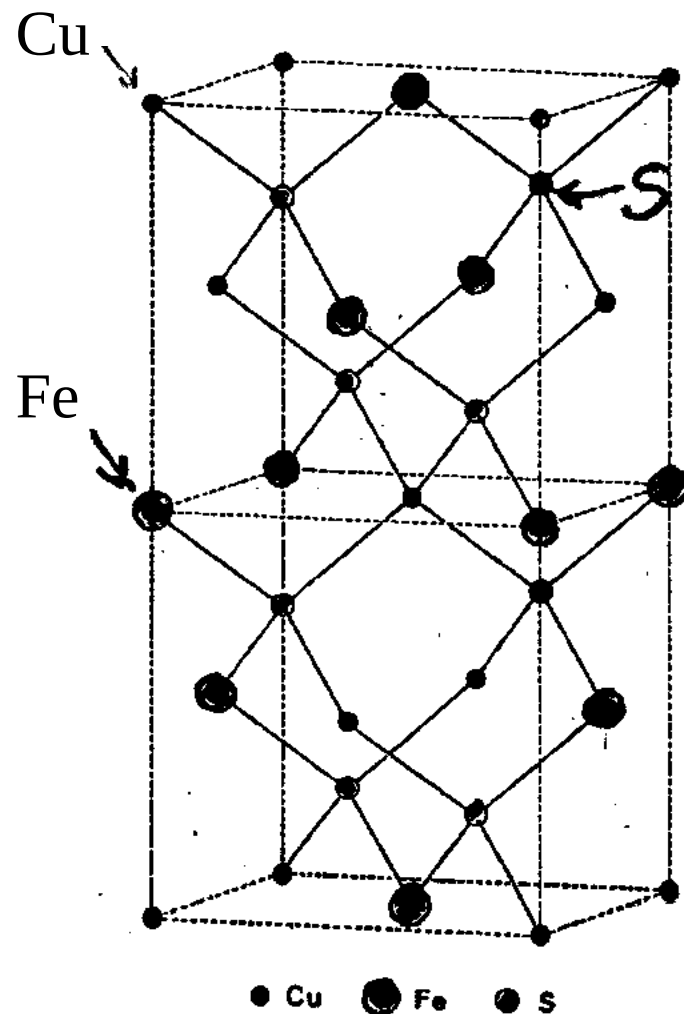
Il numero di coordinazione di ciascun atomo rispetto allo S è 4.

La simmetria non è più cubica, ma si abbassa a tetragonale.

Gruppo Spaziale I-42d

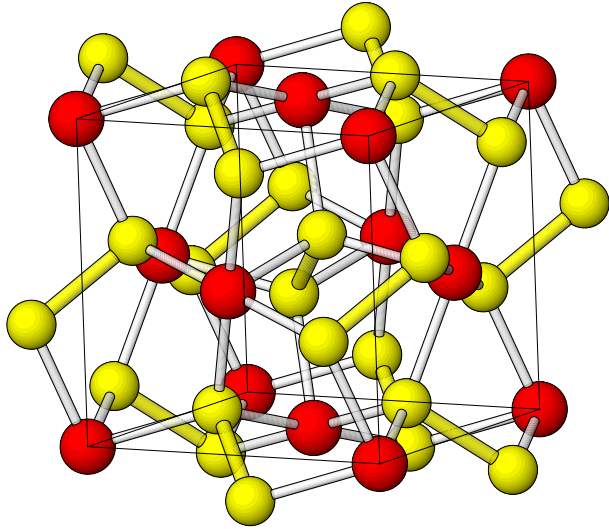
Classe -42m

Z (n° di molecole nella cella): 4





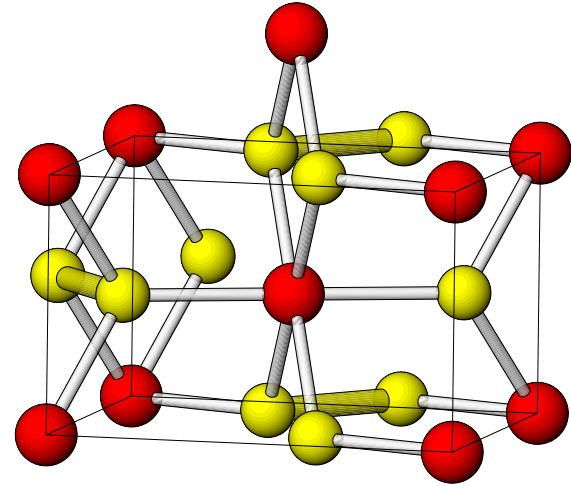
Pirite $\text{Pa}3$ $m3$



La struttura si può far derivare da quella di NaCl, sostituendo Na con Fe, e Cl con il baricentro del doppietto (o manubrio) S-S. Ogni atomo di S è circondato in modo tetraedrico da tre atomi di Fe ed uno di S. Ogni atomo di Fe coordina in modo ottaedrico sei atomi di S.

$$Z = 4$$

Marcasite Pmnn mmm

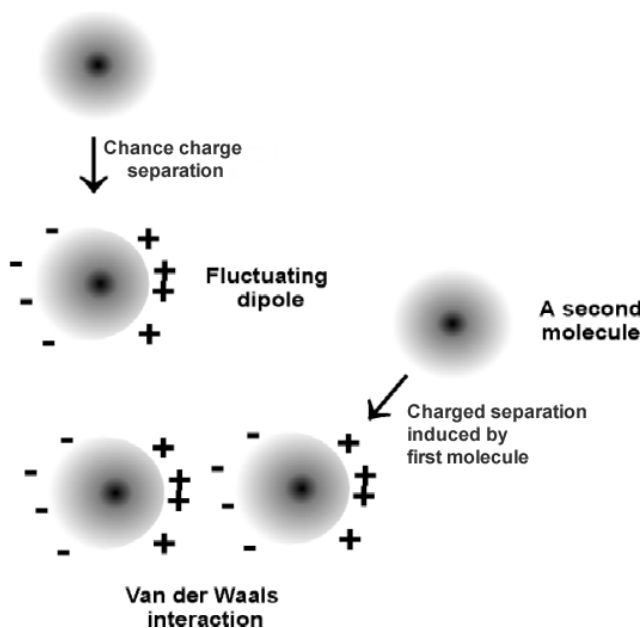
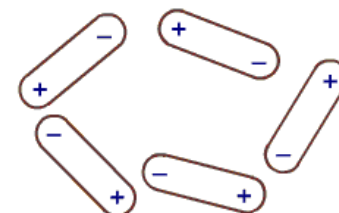


La coordinazione di Fe e S è la stessa della pirite, ma sono assenti i doppietti S-S. La disposizione spaziale è diversa, la simmetria scende a orto-rombica.

1.3 Cristalli con legame di van der Waals

Il **legame di van der Waals** (o **residuo** o **molecolare**) è il più debole dei legami chimici (0.7-3 kcal/mole). Esso è presente in tutte le strutture, ma il suo contributo è generalmente trascurabile. Diventa operativo e manifesto solo nelle strutture cristalline non tenute insieme da altri legami, come quelle di gas nobili e alogeni allo stato solido, di solidi inorganici come CO_2 e di numerosi solidi organici, come ad es. le paraffine, le cui unità costitutive sono molecole. Per questo motivo questi cristalli sono anche detti **molecolari**.

Per le molecole polari viene invocata l'attrazione elettrostatica tra i dipoli permanenti.

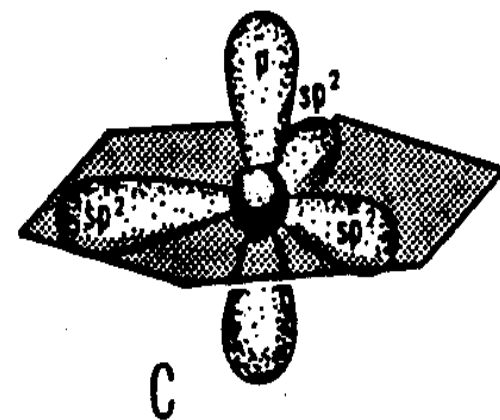
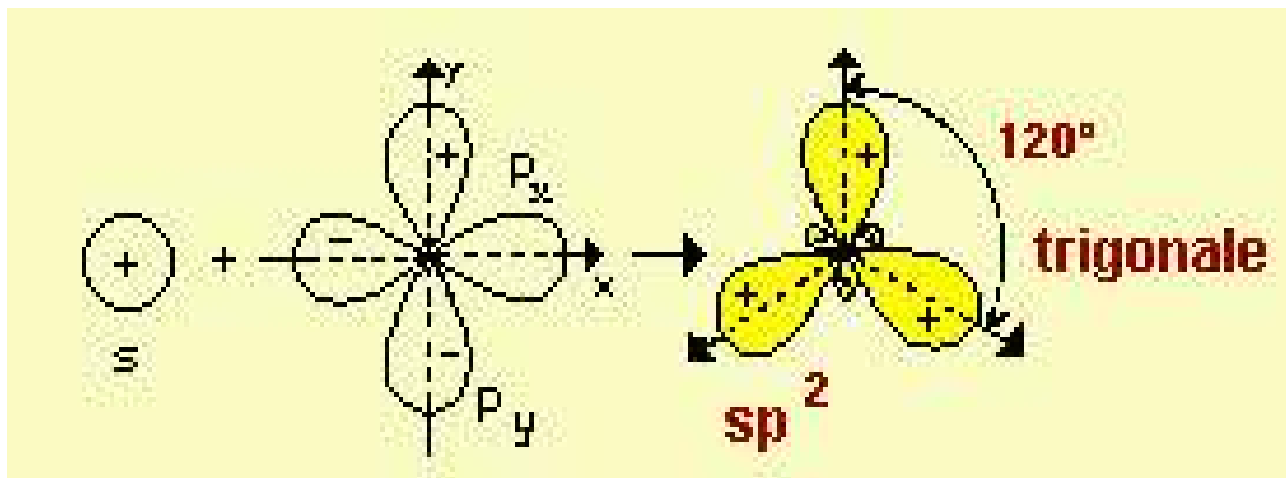


Nelle molecole non polari la formazione di questo legame viene attribuita alla distribuzione asimmetrica degli elettroni che si verifica istantaneamente negli atomi neutri. Essa causa la polarizzazione dinamica degli atomi vicini con la conseguente interazione (induzione di un dipolo istantaneo).

I cristalli con questo solo tipo di legame hanno punti di fusione molto bassi, bassi calori di sublimazione, e sono teneri.

Classico minerale in cui è si manifesta questo legame – operante con quello covalente - è la **grafite, C**. Anche in questo caso, come nel diamante, la struttura cristallina è in relazione con la struttura elettronica dell'atomo.

Nella grafite l'orbitale 2s e due orbitali 2p del carbonio si ibridizzano a costituire tre orbitali isoenergetici **sp²** diretti secondo i vertici di un triangolo equilatero (angoli di 120°).

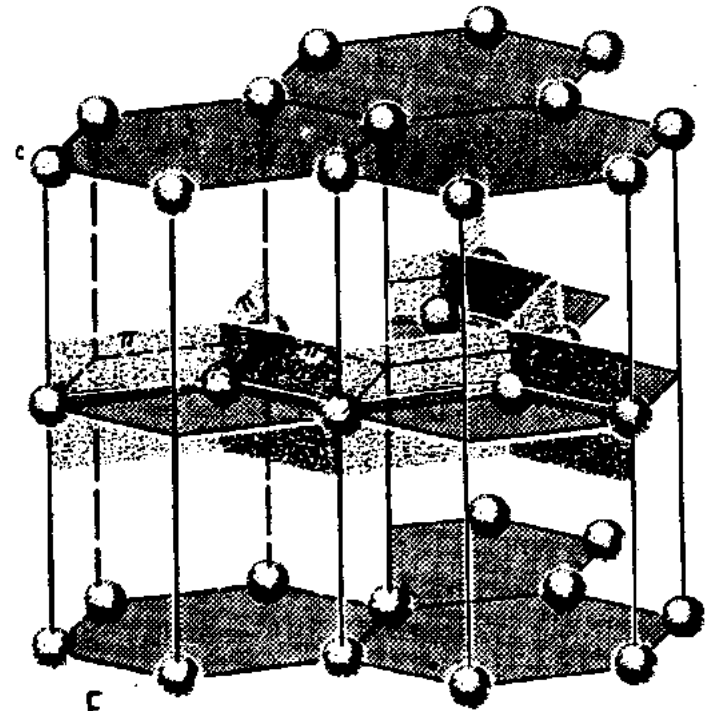
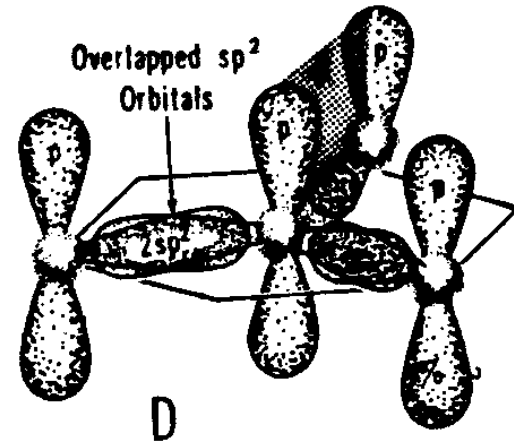


Ciascun atomo di C mette in comune questi tre orbitali con tre atomi vicini: si forma così un piano di anelli esagonali di C tenuti insieme da forti legami covalenti.

Gli orbitali p_z non ibridizzati sono diretti perpendicolarmente sopra e sotto questo piano, e formano orbitali π che si sovrappongono a costituire una banda di elettroni de-localizzati.

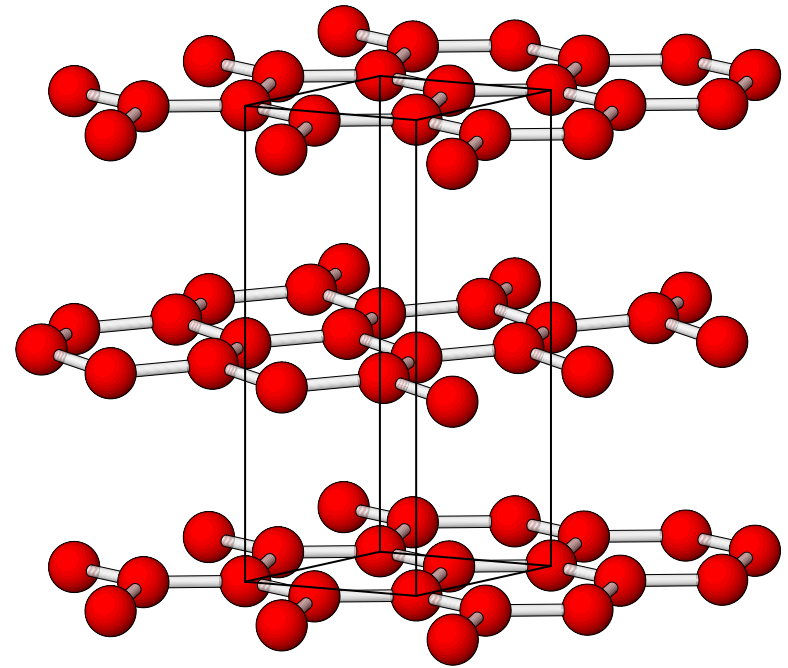
La struttura della grafite risulta dalla sovrapposizione di questi strati piani, tenuti insieme da **legami di van der Waals**.

La simmetria risultante è esagonale.
G.S. $P6_3/mmc$, classe $6/mmm$



Questa struttura spiega l'abito lamellare, la facilissima sfaldatura basale e la bassissima durezza della grafite.

Gli elettroni de-localizzati sono liberi di muoversi parallelamente allo strato, il che rende conto dell'ottima conducibilità elettrica della grafite parallelamente al piano (0001), che è 10^5 volte superiore a quella in direzione ortogonale (fortissima anisotropia).

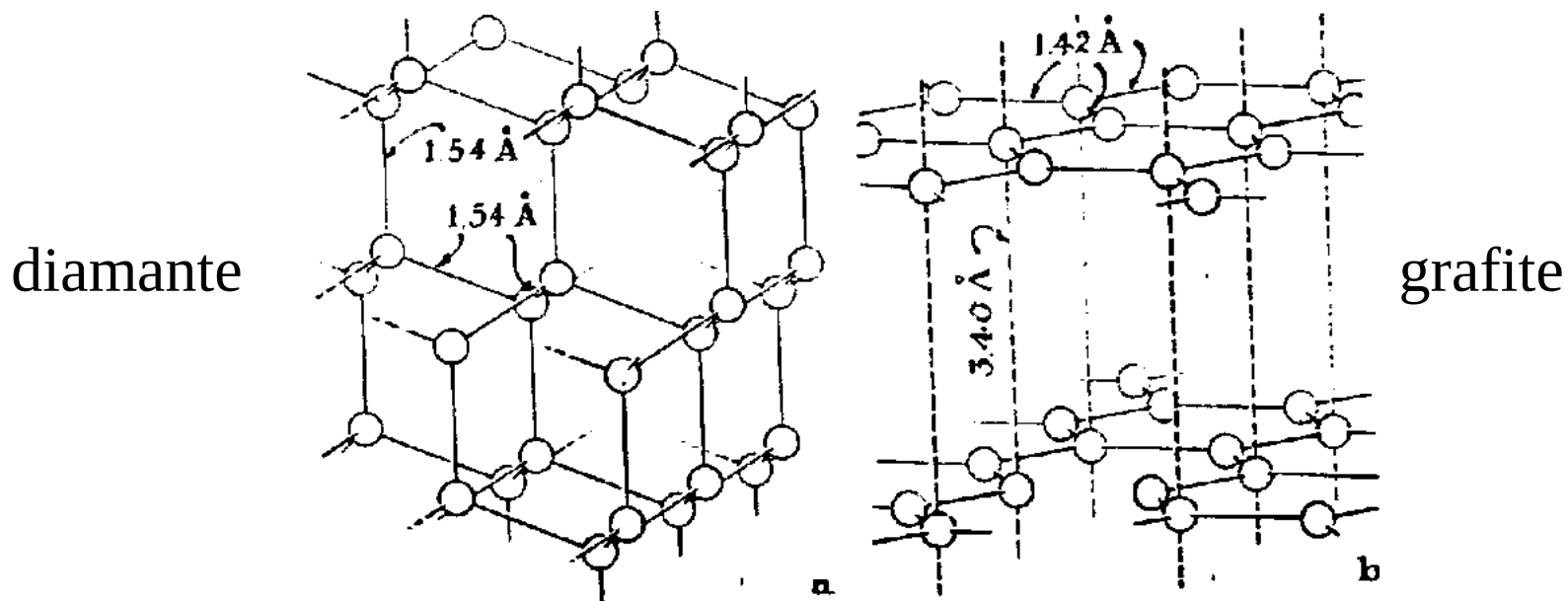


I livelli energetici degli elettroni entro la banda sono tali da assorbire tutte le radiazioni luminose e rendere quindi nera e opaca la grafite.

La presenza di legami di van der Waals tra gli strati non impedisce che la grafite abbia un altissimo punto di fusione (viene usata come materiale refrattario – per crogioli capaci di resistere fino a 2-3000°C).

Confronto diamante - grafite

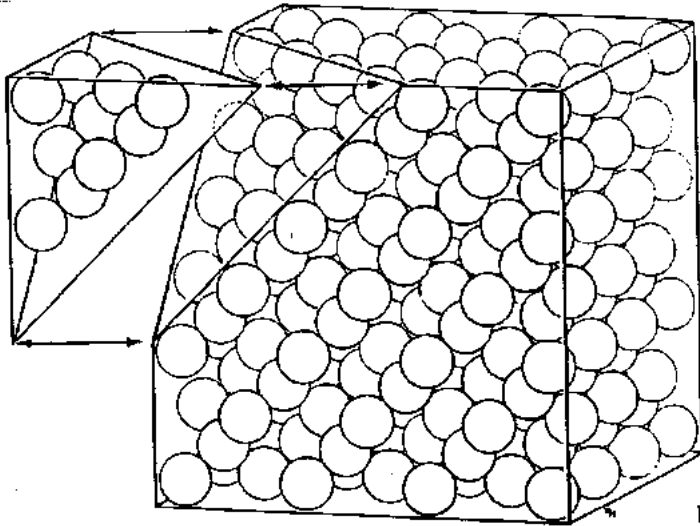
- due sostanze della stessa composizione con le massime differenze



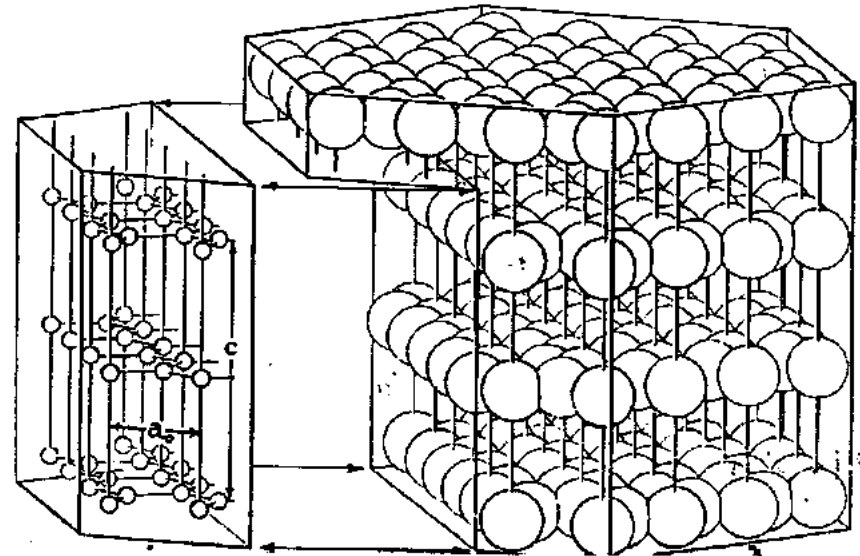
Nel **diamante** gli strati di C lungo la trigira sono ondulati, e gli atomi tutti alla stessa distanza ($1.54 \text{ \AA}$). Legame covalente.

Nella **grafite** gli strati di C lungo l'esagira sono piani, gli atomi di C sono a due distanze: $1.42 \text{ \AA}$ nello strato (legame covalente) e $3.40 \text{ \AA}$ tra gli strati (legame di van der Waals).

Ecco i modelli strutturali di diamante e grafite, assumendo gli atomi di C come sfere a contatto:



Diamante – evidenti la maggiore compattezza e la sfaldatura ottaedrica, cioè secondo le facce $\{111\}$



Grafite – facilissima sfaldatura basale (0001) a causa della grande distanza tra gli strati

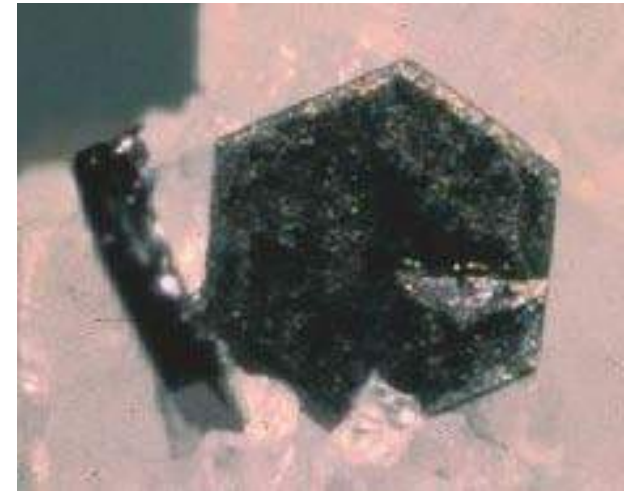
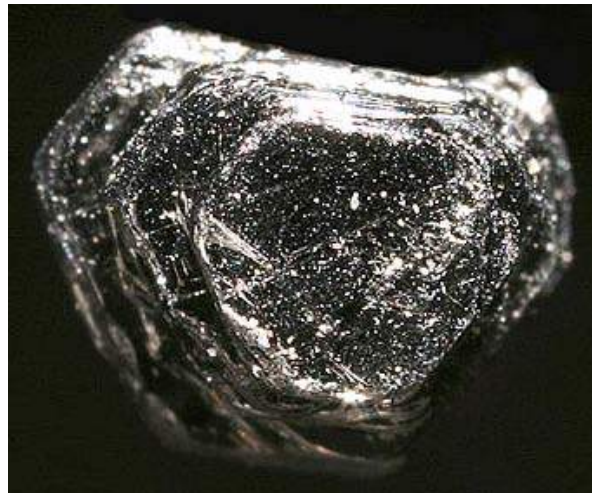
Le forti differenze strutturali di diamante e grafite si riflettono in modo stridente sulle loro proprietà fisiche:

	Diamante	Grafite
Densità (g/cm ³)	3.50	2.09-2.3
Colore	Incolore Colorato	Nera
Durezza	Massima (scala di Mohs 10)	Minima (scala di Mohs 1)
Sfaldatura	Perfetta secondo (111)	Facilissima secondo (0001)
Lucentezza	Adamantina	Opaca, metallica
Conducibilità	Isolante	Conduttore con fortissima anisotropia



Anche la
morfologia
è diversa

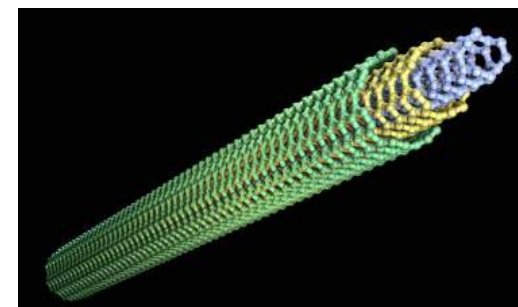
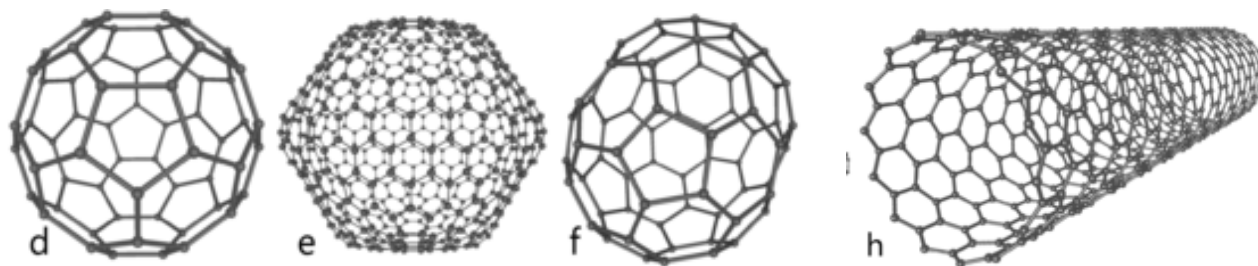
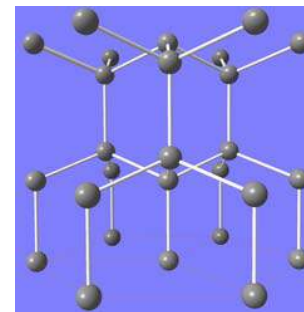
Cristalli ottaedrici (grezzi) di **diamante**



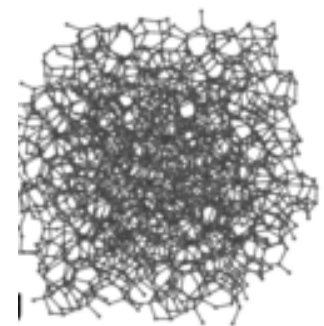
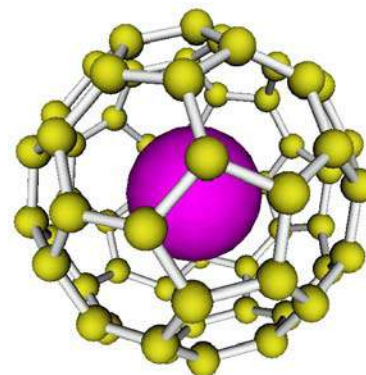
Cristalli lamellari a simmetria esagonale di **grafite**

Altre fasi o forme strutturali del carbonio

Il carbonio è un elemento sorprendente: non solo esiste come grafite e diamante, ma anche come **lonsdaleite**, una fase esagonale di alta pressione trovata in meteoriti, e come costituente dei **fullereni**: aggregati molecolari di atomi di C a forma di sfera, ellissoidi, tubi cilindrici (= nano-tubi).



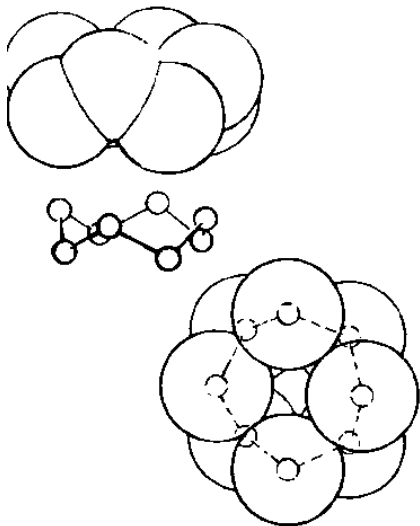
Le sfere sono formate da anelli esagonali e pentagonali di 20, 40, 60, e più atomi di C; i nano-tubi da piani curvi tipo grafite. Preparati in laboratorio, scoperti anche in natura e nello spazio extraterrestre. Per le particolari proprietà, possibili applicazioni in elettronica, nanotecnologie, medicina. Qui a sinistra un **endofullerene**: fullerene che include l'atomo di un metallo o di un non-metallo.



Infine ci sono anche più tipi di **carbonio amorfo**, da non confondersi con il **carbone**, il ben noto combustibile, che è una roccia sedimentaria formata da materiale carbonioso e impurezze minerali varie.

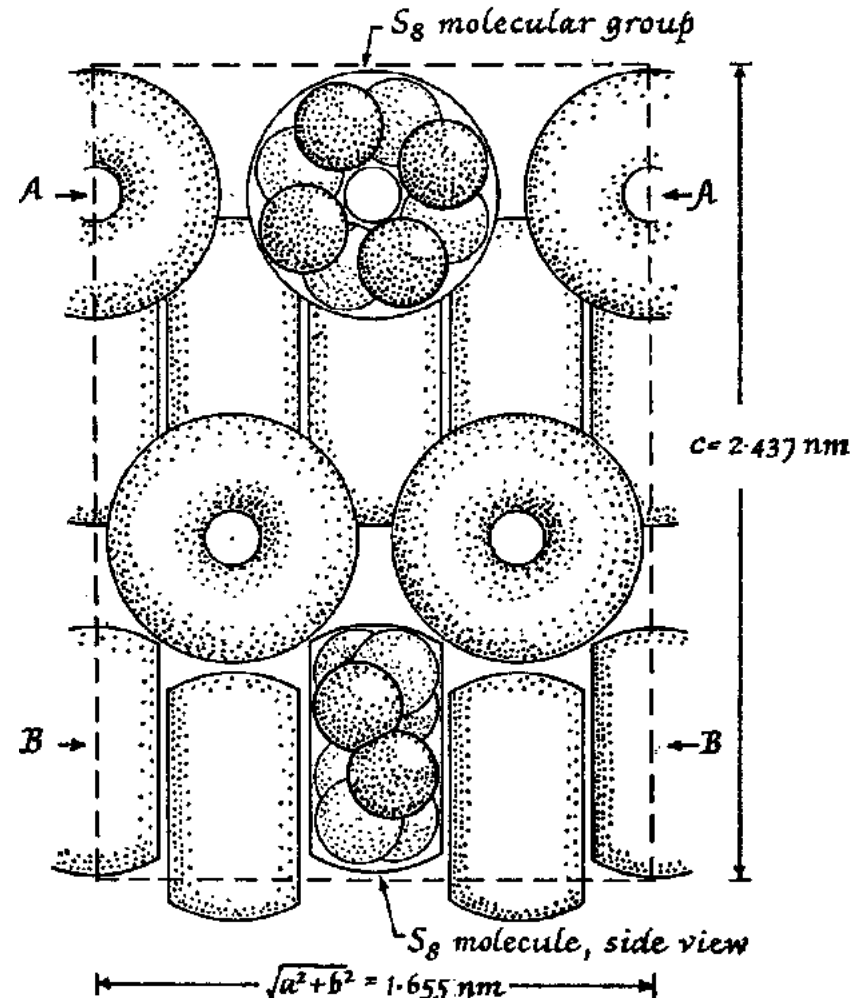
C'è un altro elemento in cui come nella grafite operano legami covalenti e van der Waals: il **solfo**. E' un non-metallo, che esiste in due fasi, di cui quella stabile in condizioni ambientali è la fase α orto-rombica. Ed è quella che vedremo: **solfo α**

Struttura: otto atomi di solfo sono legati tra loro con legami covalenti a formare anelli ondulati S_8 (che sono una grande molecola).



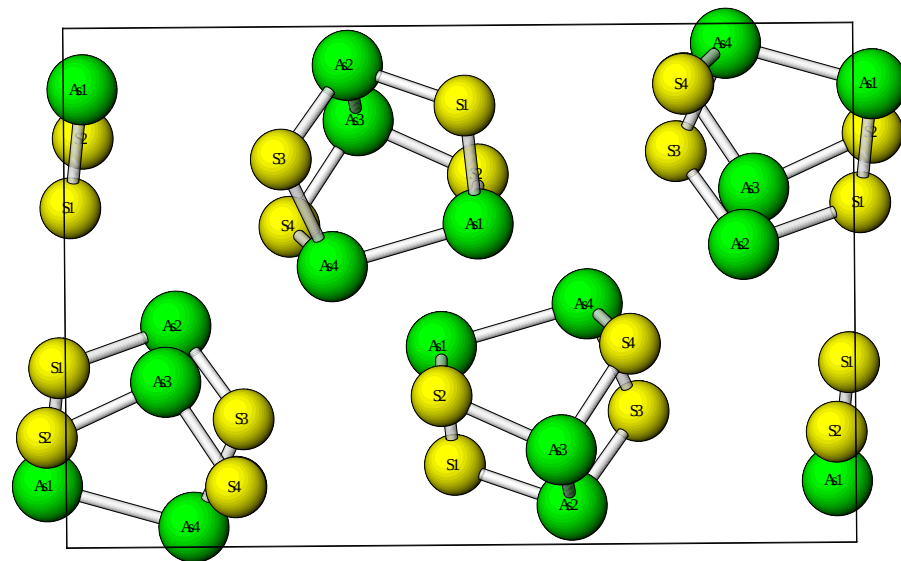
Tra gli anelli: legami di van der Waals

Durezza: 1.5-2.5
Classe: mmm
Sfaldatura: irregolare



Ci sono anche **solfuri**, in cui agiscono, oltre legami covalenti, legami di van der Waals. Un esempio: il **realgar, AsS**

Nella struttura del realgar ogni atomo di As è legato ad un altro atomo di As e a 2 di S; e ogni atomo di S a due As. Si formano “gruppi molecolari” As_4S_4 di 8 atomi ciascuno, al cui interno agiscono forti legami covalenti.



Tra i gruppi As_4S_4 si esercitano legami di van der Waals, per cui il cristallo di realgar si può considerare “molecolare”.
Ha infatti durezza molto bassa (1.5-2).

Cristalli monoclيني di realgar

Un altro esempio: **l'orpimento** As_2S_3

Ogni atomo di As è legato a 3 atomi di S; e ogni S a 2 As.

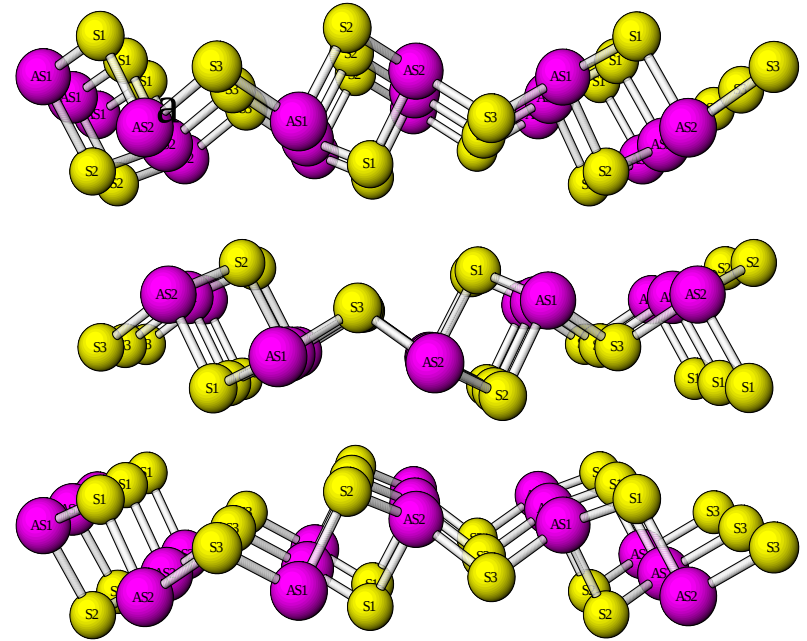
Si forma una struttura a strati ondulati secondo (010), al cui interno operano legami covalenti.

Tra gli strati di As_2S_3 agiscono forze di van der Waals: cristallo “molecolare”.

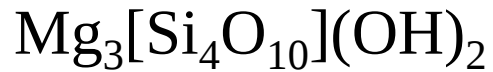
Durezza 1.5-2

Sfaldatura perfetta secondo (010)

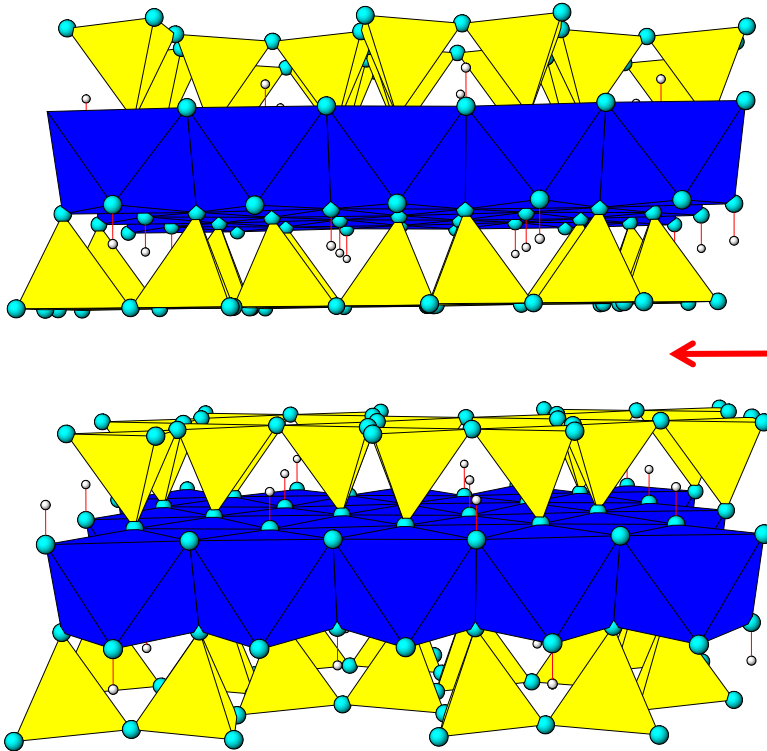
Simmetria monoclina



Altri cristalli con legami di van der Waals: il **talco** - monoclinico



La struttura è costituita da strati ottaedrici di ioni Mg (colore blu) collegati a strati tetraedrici SiO_4 (gialli) a forma di sandwich.



All'interno dei foglietti: forti legami ionici (Mg-O) e ionico-covalenti (Si-O).

Tra i foglietti affacciati:
legami di van der Waals

Sfaldatura : perfetta e facilissima tra i foglietti secondo (001)

Durezza: 1 (come la grafite)

Cristalli molecolari

sono i cristalli le cui unità costitutive sono molecole intese nel senso chimico del termine, cioè entità isolate e distinte. Una grandissima parte delle sostanze organiche entra in questa categoria.

Le forze di attrazione tra queste molecole sono di natura elettrica, dovute, come s'è detto, alla presenza di dipoli permanenti nelle molecole polari, e di dipoli istantanei nelle molecole apolari.

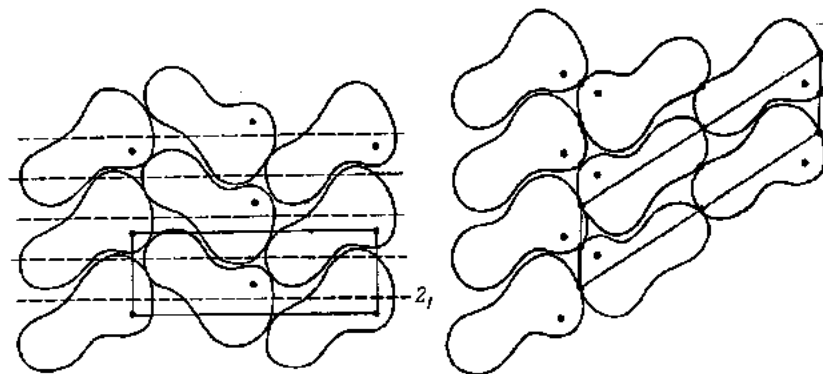
Le molecole tendono a disporsi nello spazio in modo da rendere minimo il volume della cella elementare, o, il che è equivalente, a rendere minima l'energia potenziale del sistema. Questo significa che le molecole organiche, essendo per lo più planari, si riuniscono a formare strati compatti; questi poi si sovrappongono gli uni sugli altri per dare il cristallo.

Le molecole possono essere simmetriche o asimmetriche. In ogni caso la tendenza è per il massimo impacchettamento.

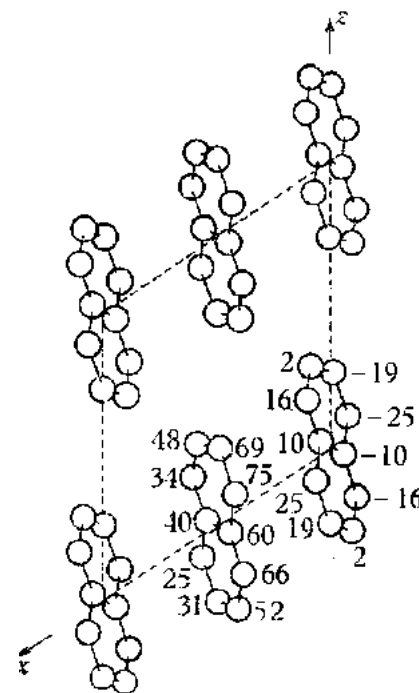
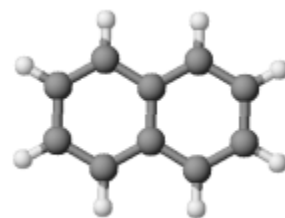
Ecco due strati possibili, costituiti da molecole asimmetriche.

Nel primo caso la simmetria è ortorombica, nel secondo monoclina.

In ciascun strato ogni molecola coordina 6 molecole, e quando gli strati sono sovrapposti ne coordina altre 6: 3 sopra e 3 sotto, per un totale di 12, che corrisponde al valore massimo possibile dell'assestamento.



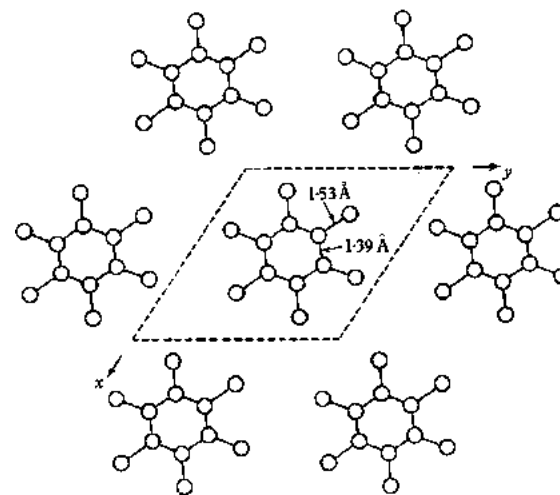
Se la molecola è simmetrica, non è detto che la sua simmetria si ritrovi nel cristallo. Ad es., la molecola del naftalene possiede due piani di simmetria ortogonali, ma i cristalli sono monoclini – qui di fianco, la proiezione sul piano xz.



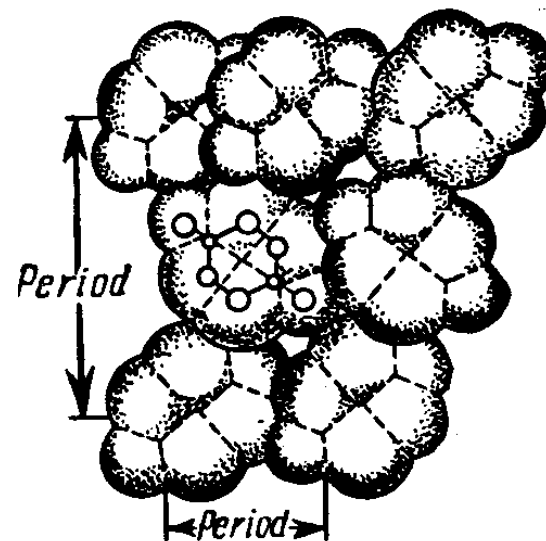
L'alta simmetria è persa a favore della tendenza per il massimo impacchettamento possibile.

A causa di questa tendenza, i cristalli molecolari cristallizzano in sistemi di bassa simmetria.

Un altro esempio. La molecola dell'esametilbenzene, $C_6(CH_3)_6$, ha simmetria $6mm$, ma quando si unisce alle altre per formare il cristallo, la simmetria dell'insieme risulta triclinica. Qui di fianco, uno strato di molecole nel piano xy , su cui si sovrappongono gli altri strati.



L'unico elemento di simmetria della molecola che può essere conservato nel cristallo è il centro di inversione, come si può osservare nella dichetopiperazina: la molecola ha simmetria mm ed è centro-simmetrica, il cristallo ha invece simmetria -1 (triclino).



1.4 Il legame ionico o eteropolare

consiste nell'attrazione elettrostatica tra ioni di carica opposta: cationi, carichi positivamente; anioni, negativamente. Tra questi ioni si esplicano forze attrattive e repulsive. In figura, l'andamento dell'energia potenziale in funzione della distanza.

Tra due ioni di carica opposta Z_1 e $-Z_2$ si esercita l'**attrazione**

$$E_a = -k (Z_1 Z_2 e^2)/R$$

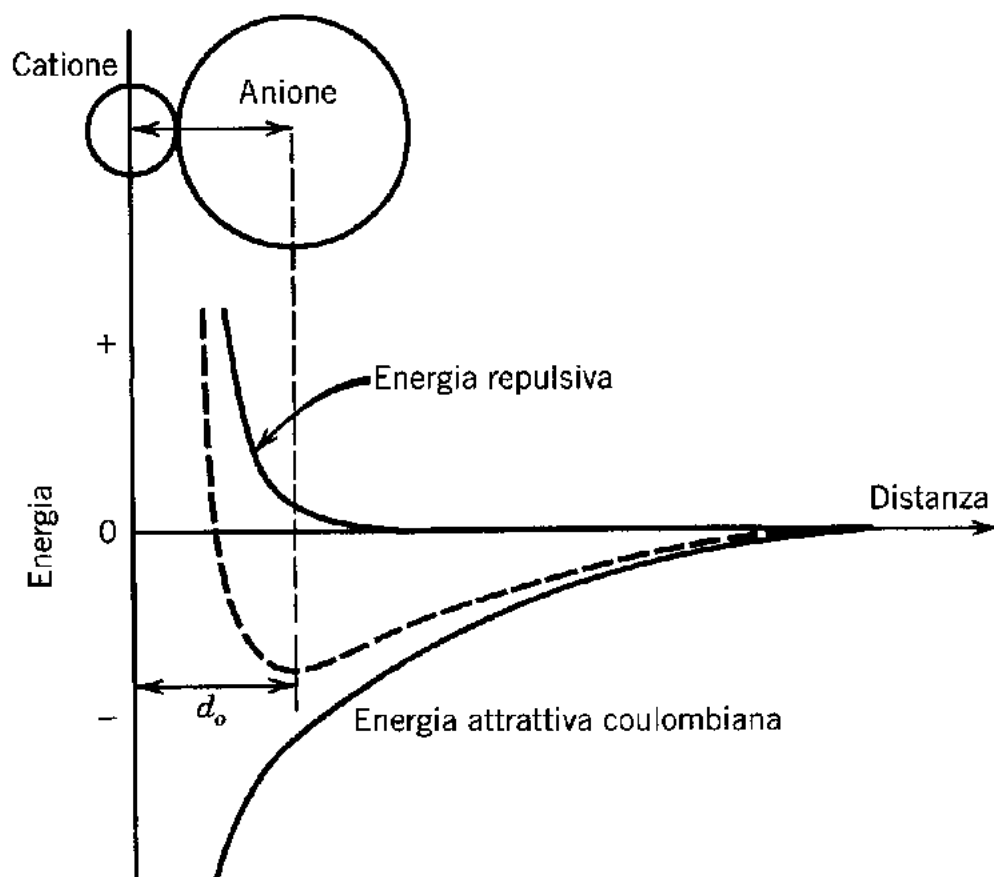
dove k è una costante, e la carica dell'elettrone, R la distanza tra gli ioni.

e si esercita la **repulsione**, data da

$$E_r = B/R^n$$

dove B è la costante di Bohr, n un esponente compreso tra 1 e 5.

Gli ioni si pongono alla distanza d_0 corrispondente all'equilibrio tra forze repulsive e attrattive, cioè al minimo dell'energia potenziale risultante (curva tratteggiata)



Il legame ionico è un legame **non-direzionale**, a **simmetria sferica**.

Gli ioni si possono assimilare a sfere a contatto, il cui raggio rappresenta il **raggio ionico**.

La distanza tra due ioni a contatto è uguale alla somma dei due raggi ionici.

Nella Tabella seguente sono riportati i **raggi atomici e i raggi ionici** degli elementi più frequenti della litosfera. Essi sono riferiti al raggio ionico dell'ossigeno

$$r(\text{O}^{2-}) = 1.40\text{\AA}$$

perché è l'anione più abbondante e diffuso nella crosta terrestre. Inoltre si riferiscono al numero di coordinazione 6 (coordinazione ottaedrica).

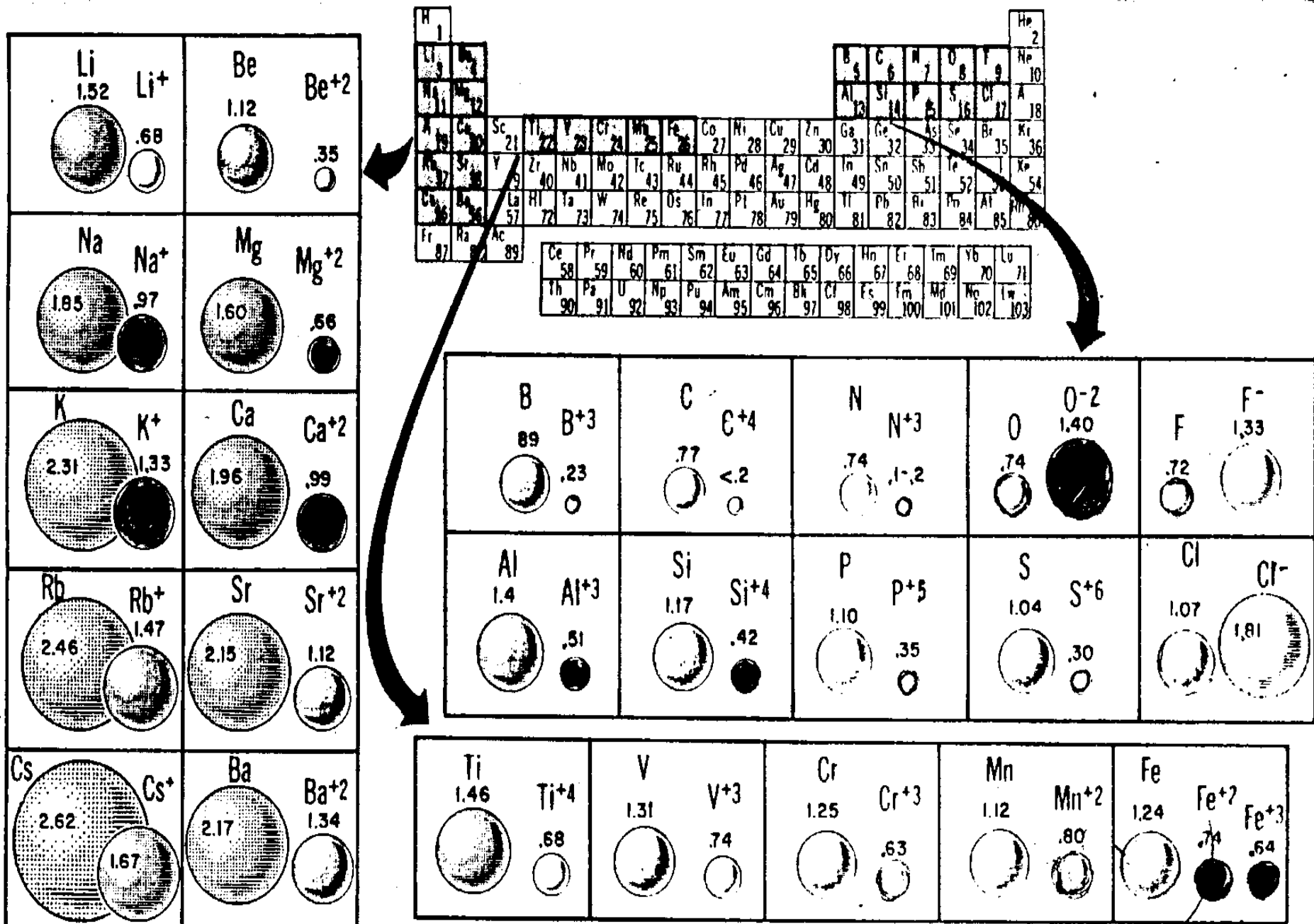
Dalla tabella risulta che i raggi ionici dei cationi sono inferiori ai corrispondenti raggi atomici (ad es. $r(\text{Na}^+) = 0.97\text{\AA}$; $r(\text{Na}) = 1.85\text{\AA}$), mentre per gli anioni vale il contrario (ad es. $r(\text{O}^{2-}) = 1.40\text{\AA}$; $r(\text{O}) = 0.74\text{\AA}$).

Il raggio ionico non è da considerarsi una grandezza di valore assoluto, ma è da intendersi come il raggio della sfera d'azione dello ione. Come tale dipende anche dalla struttura in cui si trova lo ione. I valori dati sono pertanto una media.

Nella tabella sono indicati (cerchio tutto nero) gli ioni degli elementi più importanti per la mineralogia:

tra i cationi Na, K, Mg, Ca, Al, Si, Fe

tra gli anioni O



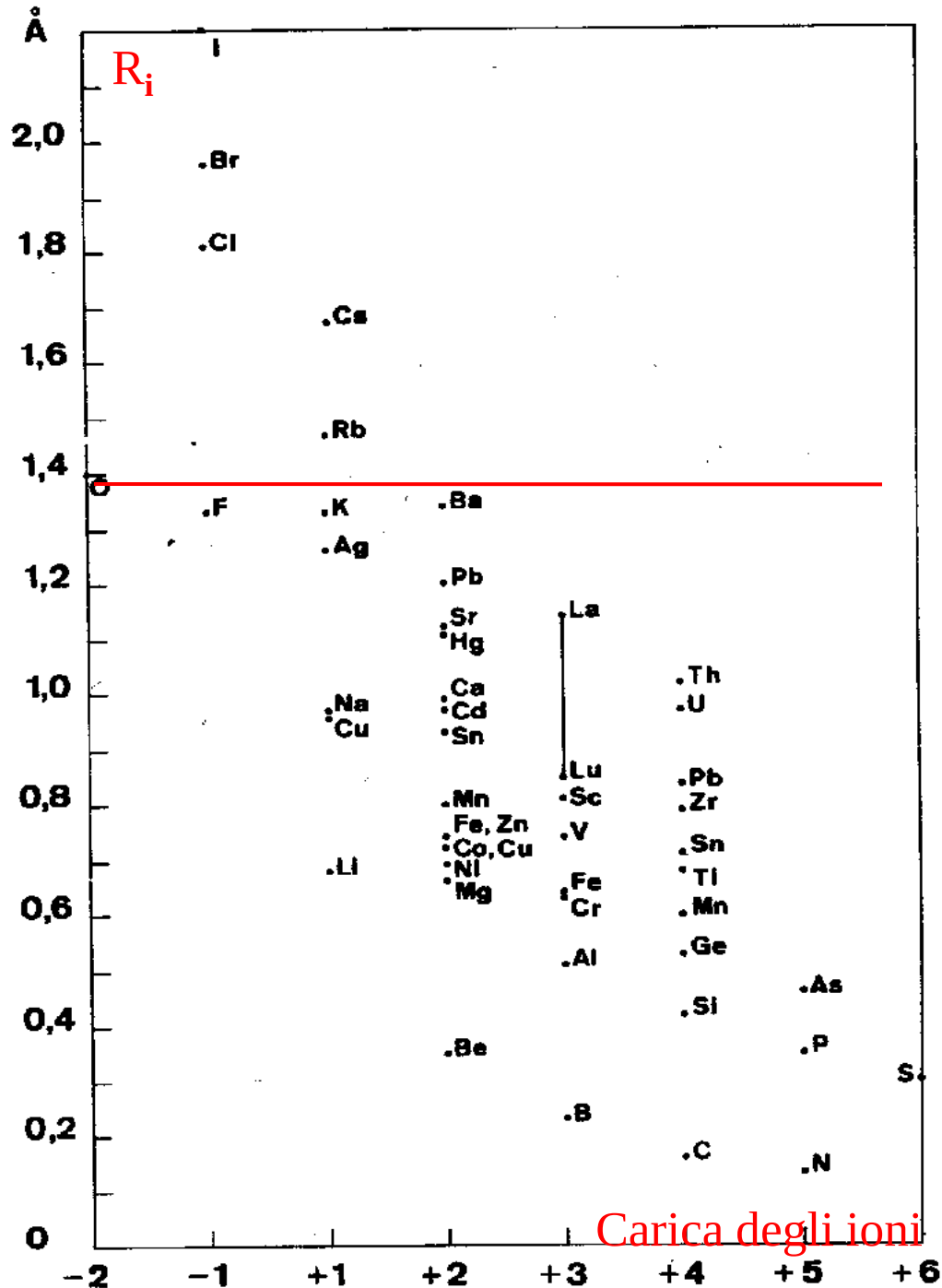
C'è una relazione tra **raggio ionico** (R_i in Å) e **carica** dello ione, come si vede nella figura.

Tutti i cationi, tranne Cs e Rb, hanno raggi ionici inferiori a quello dell' O^{2-} ($r = 1.40$ Å).

Gli alogenuri (tranne F^-) hanno raggi ionici maggiori di O^{2-} .

Quanto più alta è la carica del catione, tanto più piccolo è il suo raggio ionico.

Questo vale anche per gli elementi con più gradi di ossidazione, come per es. Fe^{2+} e Fe^{3+} , Mn^{2+} e Mn^{4+} .



N.B. Non ci sono cristalli con esclusivo legame ionico: è sempre presente un certo grado di legame covalente. E' possibile calcolare il grado di ionicità di un legame dalla elettronegatività degli atomi – questa è una misura della tendenza dell'atomo di un elemento ad attrarre elettroni.

H																
2.1																
Li	Be											B	C	N	O	F
1.0	1.5											2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl
0.9	1.2											1.5	1.8	2.1	2.5	3.0
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
0.8	1.0	1.3	1.5	1.6	1.6	1.5	1.8	1.8	1.8	1.9	1.6	1.6	1.8	2.0	2.4	2.8
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	1.9	2.2	2.2	2.2	1.9	1.7	1.7	1.8	1.9	2.1	2.5
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
0.7	0.9	1.1	1.3	1.5	1.7	1.9	2.2	2.2	2.2	2.4	1.9	1.8	1.8	1.9	2.0	2.2
Fr	Ra	Ac														
0.7	0.9	1.1														

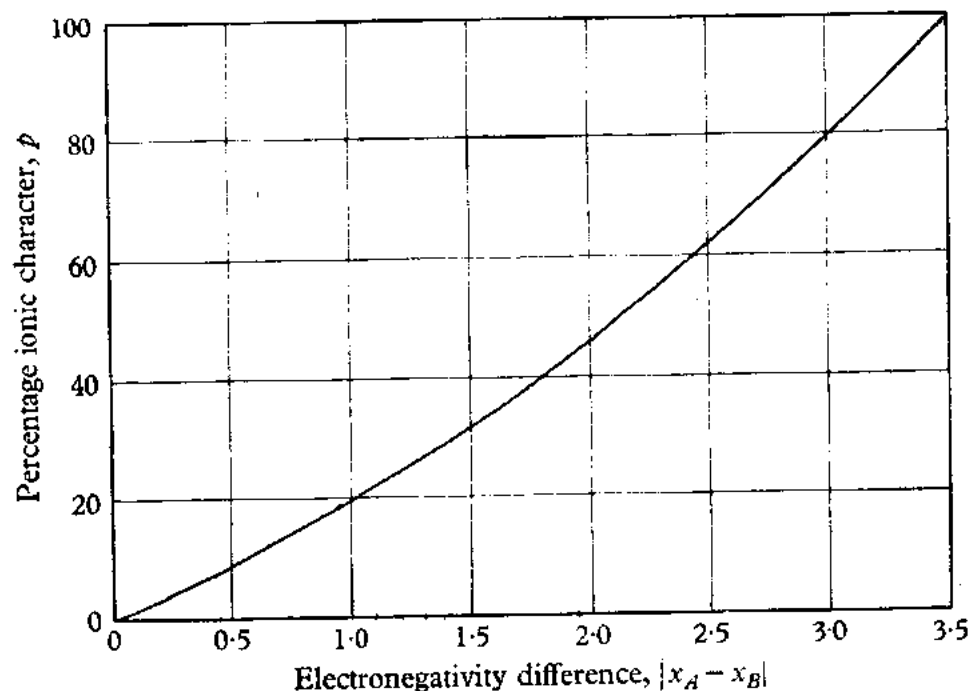
The lanthanide and actinide elements

Ce-Lu	Th	Pa	U	Np-No
1.1-1.2	1.3	1.5	1.7	1.3

Calcolo del grado di ionicità di un legame

Nota la elettronegatività di due atomi, se ne calcola la differenza.

Questa è in relazione con la percentuale di grado ionico del legame, secondo il grafico qui a fianco:



Es. per il legame Al-O: elettronegatività di O 3.5; di Al 1.5

Dalla differenza Δ $(3.5-1.5) = 2$, si ricava: legame ionico $\approx 47 \%$

Per Na-F è $\Delta = 4.0-0.9 = 3.1$, da cui: legame ionico $\approx 82\%$

Per Si-O è $\Delta = 3.5-1.8 = 1.7$, da cui: legame ionico $\approx 39 \%$

Coordinazione

Tenuto conto della simmetria sferica del legame ionico, ogni ione tende a circondarsi del maggior numero di ioni di segno opposto

→ questo è il **numero di coordinazione, n**.

Poiché i cationi sono in genere più piccoli degli anioni, il numero di coordinazione viene riferito ai cationi.

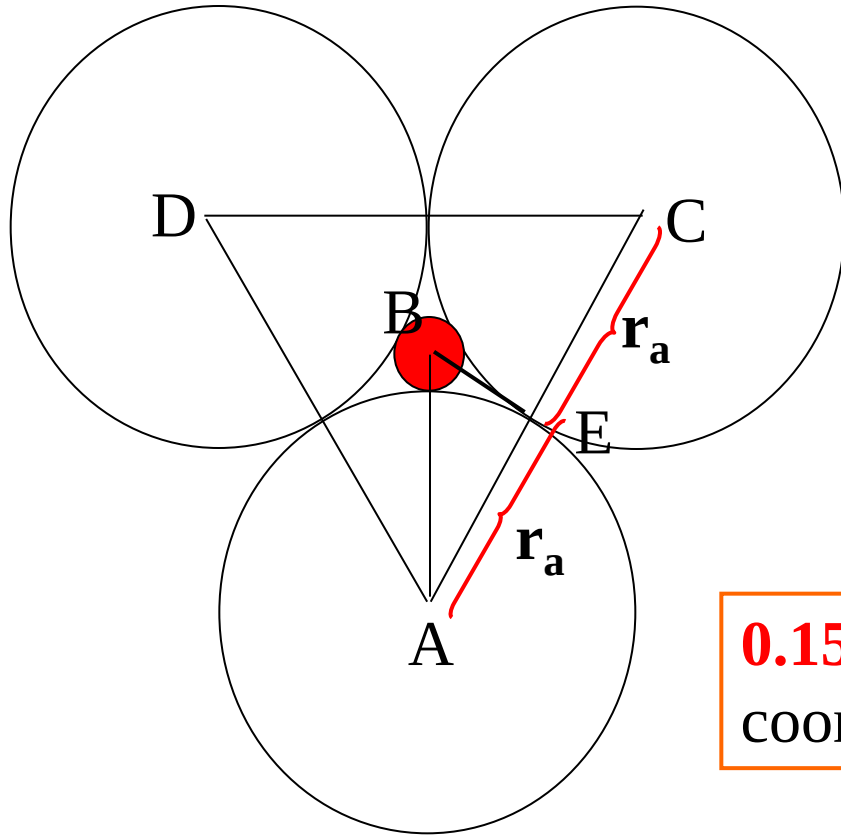
Il numero di coordinazione **n** è importante perché determina il tipo di struttura. Esso dipende dalle dimensioni reciproche degli ioni, cioè dal rapporto tra il raggio del catione R_c e il raggio dell'anione R_a (che in genere è l'ossigeno O^{2-}):

$$n = f (R_c / R_a)$$

Il problema della coordinazione e quindi della struttura diventa un problema geometrico.

Vediamo un caso molto semplice, in cui il numero di coordinazione è 3.

Siano date tre sfere di raggio r_a a contatto tra di loro e con una sferetta di raggio r_c . Quanto vale il rapporto r_c/r_a per questo tipo di coordinazione?



Dal triangolo ABE si ha
 $AE = AB \cos 30^\circ$, cioè
 $r_a = (r_a + r_c) \cos 30^\circ$
 dividendo per r_a
 $1 = (1 + r_c/r_a) \sqrt{3}/2$
 da cui, essendo $\sqrt{3}/2 = 0.866$

$$R_c / R_a = (1 - 0.866) / 0.866 = \mathbf{0.155}$$

0.155 $\rightarrow$ è il rapporto di r_c/r_a per la coordinazione triangolare equilatera ideale

Unendo i baricentri degli anioni coordinati dal catione, si ottiene un poliedro, detto **poliedro di coordinazione**. In questo caso è un triangolo

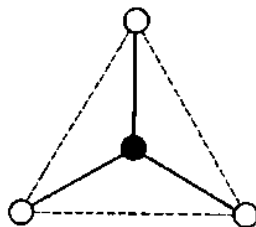
Con procedimento geometrico analogo, si ricavano i valori critici di r_c/r_a per le diverse coordinazioni e il corrispondente tipo di coordinazione.

n	R_c/ R_a	Tipo di coordinazione
2	0 – 0.15	Lineare
3	0.15-0.22	Triangolare equilatera
4	0.22-0.41	Tetraedrica
6	0.41-0.73	Ottaedrica
8	0.73-1	Cubica
12	≥ 1	Cubo-ottaedrica

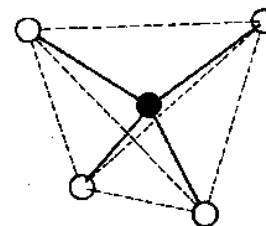
E qui sono disegnati i corrispondenti **poliedri di coordinazione**



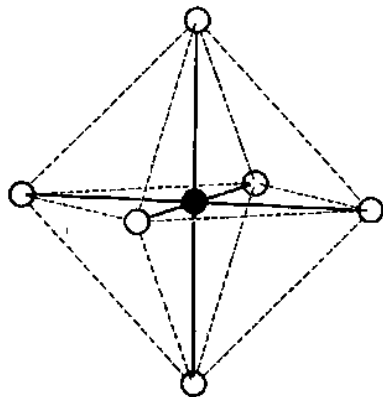
n=2



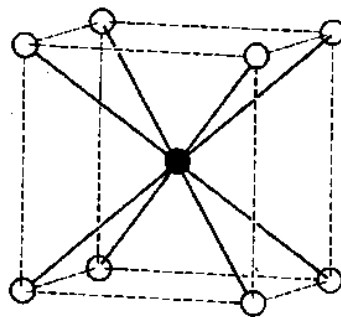
n=3



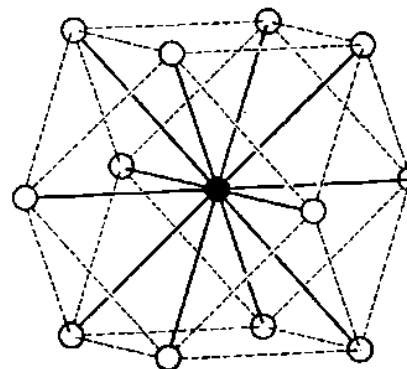
n=4



n=6



n=8



n=12

A questo punto si pone una domanda:

queste previsioni strutturali su base geometrica trovano conferma nei risultati dell'analisi strutturale ? Ecco la risposta →

In questa tabella
 → i risultati del
 confronto tra i
 valori dei
 numeri di
 coordinazione **n**
 calcolati e **n**
 osservati.

I cationi con
 rapporto R_c/R_o
 vicino alla
 soglia critica di
 transizione
 possono avere
 due numeri di
 coordinazione.

Esempi:
 B^{3+} con 3 e 4
 Al^{3+} con 4 e 6
 Ca^{2+} e Na^+ con 6
 e 8.

	r_c	$r_c/r_{O^{2-}}$	n (calc.)	n (osserv.)
Cs^+	1,67	1,19	12	12
Rb^+	1,47	1,05	12	8-12
Ba^{2+}	1,34	0,96	8	8-12
K^+	1,33	0,95	8	8-12
Sr^{2+}	1,12	0,80	8	8
Ca^{2+}	0,99	0,71	6	6, 8
Na^+	0,97	0,69	6	6, 8
Mn^{2+}	0,80	0,57	6	6
Fe^{2+}	0,74	0,53	6	6
V^{3+}	0,74	0,53	6	6
Li^+	0,68	0,49	6	6
Ti^{4+}	0,68	0,49	6	6
Mg^{2+}	0,66	0,47	6	6
Fe^{3+}	0,64	0,46	6	6
Cr^{3+}	0,63	0,45	6	6
Al^{3+}	0,51	0,36	4	4, 6
Si^{4+}	0,42	0,30	4	4
Be^{2+}	0,35	0,25	4	4
B^{3+}	0,23	0,16	3	3, 4

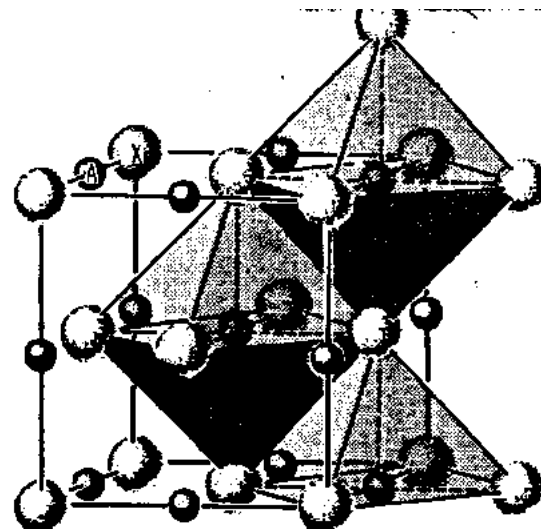
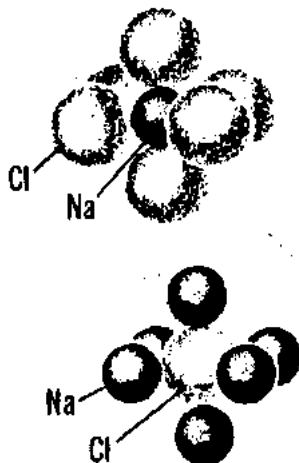
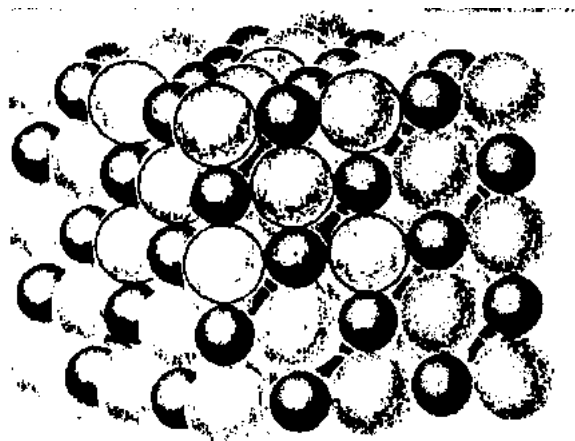
→ Ottimo è l'accordo tra i valori di **n** calcolati e **n** osservati, il che conferma la validità dell'impostazione geometrica. Ecco alcuni esempi.

NaCl

$$R(\text{Na}^+) = 0.97 \text{ \AA} ; R(\text{Cl}^-) = 1.80 \text{ \AA}$$

Quindi $R(\text{Na}^+) / R(\text{Cl}^-) = 0.97/1.80 = \mathbf{0.54}$

A questo valore, compreso tra 0.41 e 0.73, corrisponde la coordinazione ottaedrica – ottaedri NaCl_6



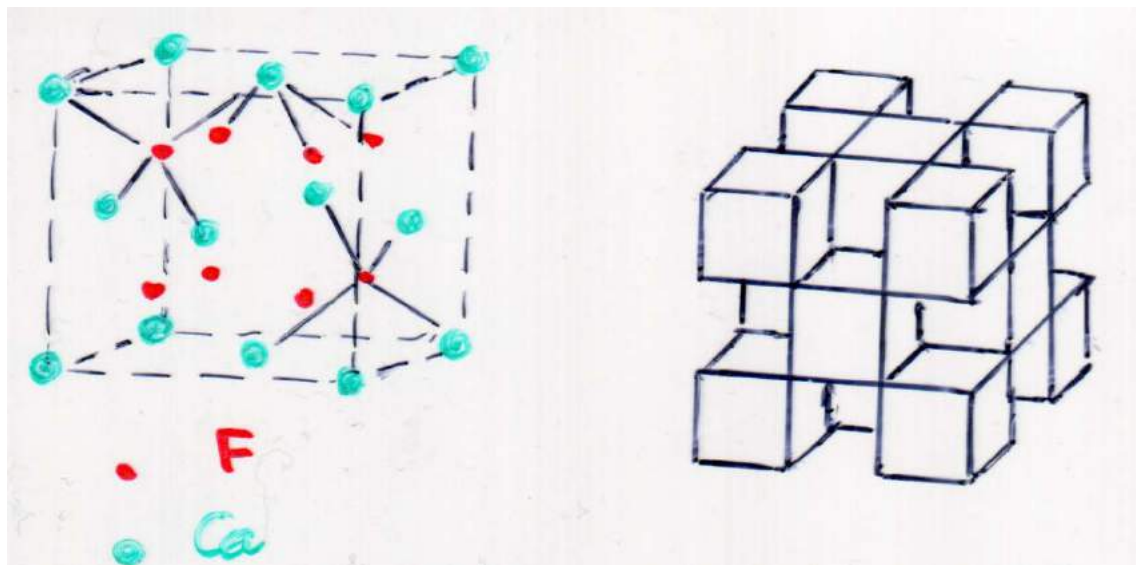
La struttura può essere vista anche come associazione di **ottaedri** NaCl_6 - gli anioni Cl^- formano un assetamento cubico di tipo compatto nelle cui lacune si sistemano i cationi Na^+ .



$$R(\text{Ca}^{2+}) = 0.99 \text{ \AA} ; \quad R(\text{F}^-) = 1.33 \text{ \AA}$$

Rapporto $R(\text{Ca}^{2+}) / R(\text{F}^-) = 0.99/1.33 = \mathbf{0.74}$

cui corrisponde la coordinazione cubica ($n = 8$). E difatti:



Ogni ione Ca coordina 8 ioni F, ogni ione F è legato in modo tetraedrico a 4 ioni Ca. La struttura può essere vista anche come combinazione di **cubi** CaF_8 uniti per i lati.

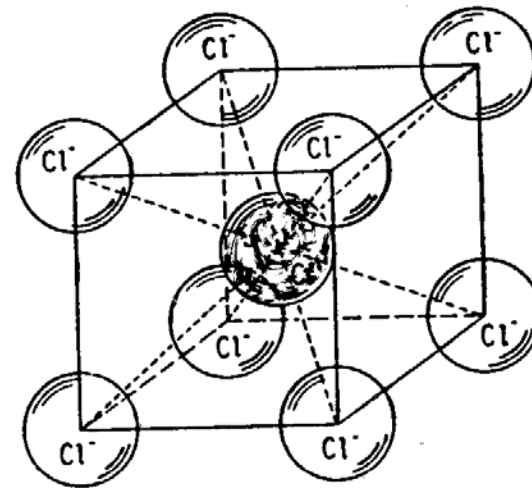
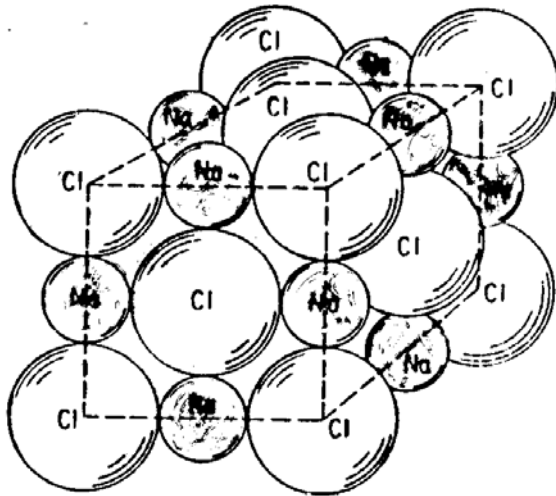
Stessa struttura nei composti: BaF_2 , SrF_2 , ThO_2 , UO_2

→ CaF_2 , ThO_2 e UO_2 chimicamente diversi hanno la stessa struttura: sono detti **isostrutturali**

NaCl e **CsCl** hanno strutture diverse:

NaCl: reticolo F e $Z=4$, mentre CsCl: reticolo P e $Z=1$. **Perché?**

NaCl



CsCl

Dipende dai loro raggi ionici, meglio: dai rapporti tra il raggio ionico dei cationi (Na^+ , Cs^+) e il raggio ionico dell'anione (Cl^-).

Dati: $R(\text{Na}^+) = 0.97$; $R(\text{Cs}^+) = 1.67$; $R(\text{Cl}^-) = 1.81 \text{ \AA}$

$R(\text{Na}^+)/R(\text{Cl}^-) = 0.97/1.81 = 0.54 \rightarrow \text{n.c. } 6 \rightarrow \text{coordinazione ottaedrica}$

$R(\text{Cs}^+)/R(\text{Cl}^-) = 1.67/1.81 = 0.92 \rightarrow \text{n.c. } 8 \rightarrow \text{coordinazione cubica}$

I principi di strutturazione dei cristalli ionici sono riassunti nelle

Regole di Pauling - per cristalli ionici

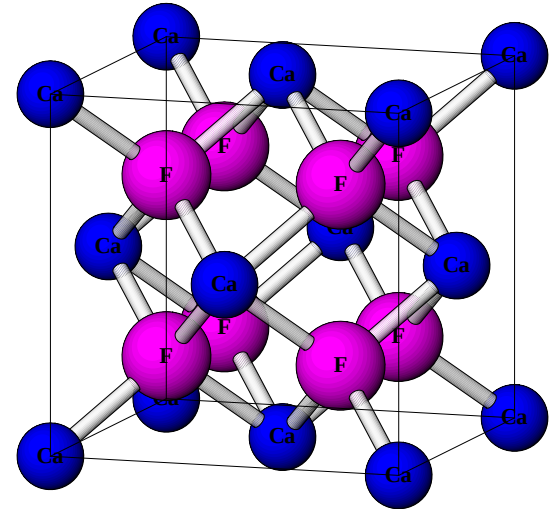
1. Intorno ad ogni catione si forma un **poliedro di coordinazione** degli anioni.
La distanza catione-anione è circa uguale alla somma dei raggi ionici ($d \approx r_c + r_a$).
Il numero di coordinazione del catione dipende dal rapporto tra i raggi ionici r_c / r_a .

2. Principio di elettro-neutralità locale

La forza di legame elettrostatico (**f.l.e.**) totale che un anione riceve dai cationi cui è legato è uguale in valore assoluto alla sua valenza. La **f.l.e.** è data dal rapporto tra la carica del catione e il suo numero di coordinazione.

Es. **CaF₂** - il Ca^{2+} coordina 8 ioni F^-

$$\text{f.l.e. di } \text{Ca}^{2+} = +2/8 = +1/4$$



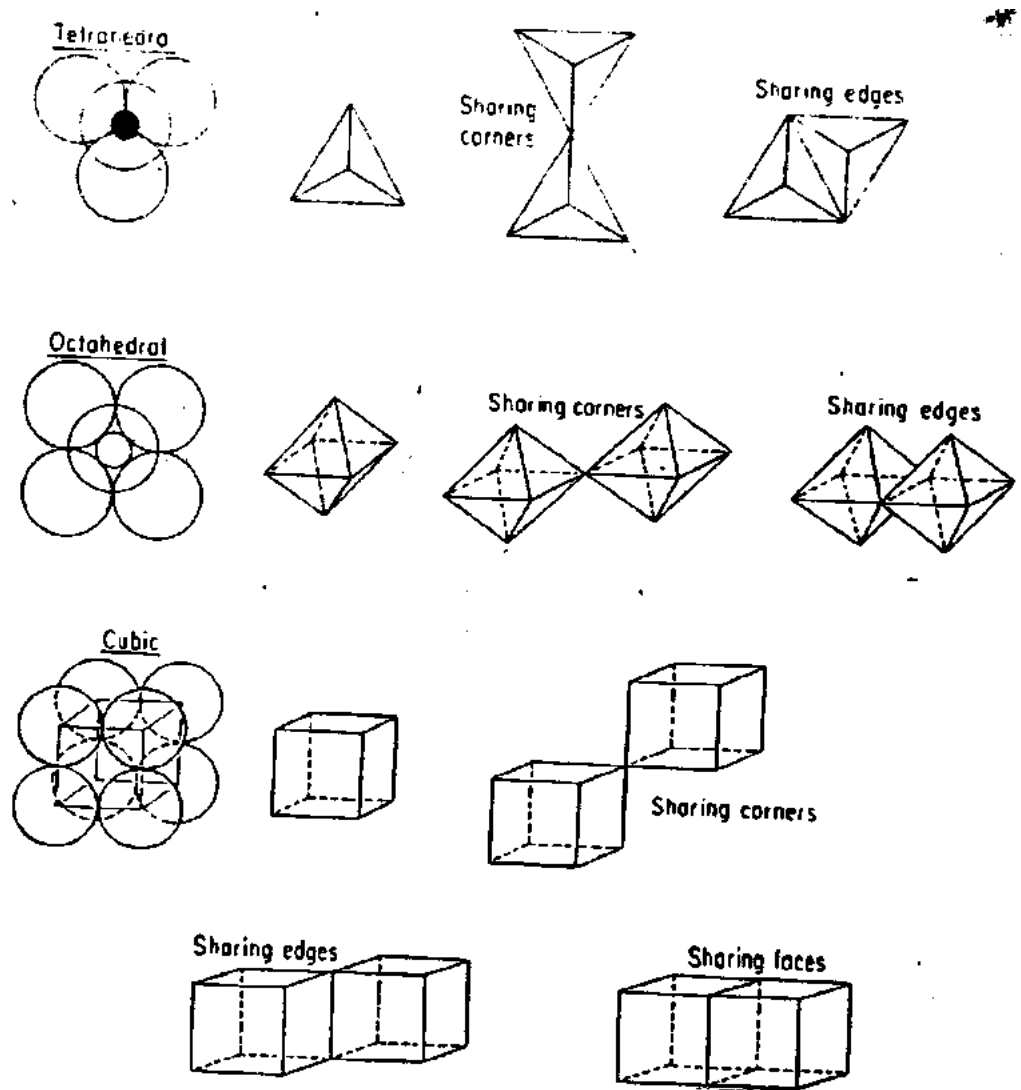
Ogni ione F^- riceve da ciascuno dei 4 ioni Ca^{2+} cui è legato una **f.l.e.** di $+1/4$, per un totale di $4 \times (+1/4) = +1$, esattamente uguale alla sua valenza (-1).

3. La presenza di spigoli condivisi e specie di facce condivise diminuisce la stabilità di una struttura.

Questo effetto è tanto maggiore quanto più alta è la carica del catione e più basso il suo numero di coordinazione. In queste condizioni si esercita una forte repulsione elettrostatica tra i cationi che pregiudica la stabilità della struttura.

Ad es. il tetraedro SiO_4 si lega ad altri tetraedri SiO_4 solo per i vertici;
l'ottaedro NaCl_6 può unirsi ad altri ottaedri anche per gli spigoli;
i cubi CsCl_8 anche per le facce.

La violazione di questa regola è un serio indizio che la struttura non è ionica.



4. In una struttura con più cationi, quelli di più alta carica e piccolo numero di coordinazione tendono a non condividere elementi del poliedro tra di loro, ma a rimanere isolati. E' un corollario della terza regola. Ad es., nell'olivina $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ i tetraedri SiO_4 non si legano tra di loro, ma agli ottaedri $(\text{Mg, Fe})\text{O}_6$.

CaCO₃ Calcite classe -3m

Gli ioni CO₃ hanno forma triangolare. Il legame C-O è covalente (80%), Ca-O è ionico (62%).

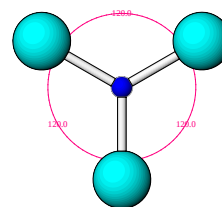
Il piano dei triangoli CO₃ è ortogonale alla trigira. I piani contenenti i gruppi CO₃ si alternano a piani di Ca lungo [0001].

Il Ca²⁺ ha n° di coordinazione 6.

Z = 2.

La cella del romboedro di sfaldatura si può far derivare da quella di NaCl, ponendo il Ca al posto di Na, e il gruppo CO₃ al posto di Cl, e la simmetria diventa trigonale: il cubo diventa un romboedro.

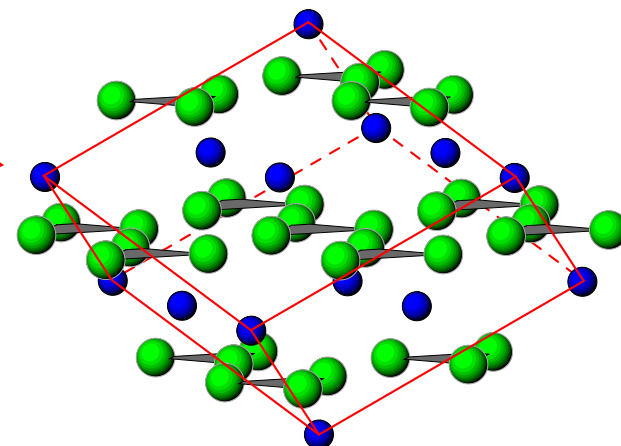
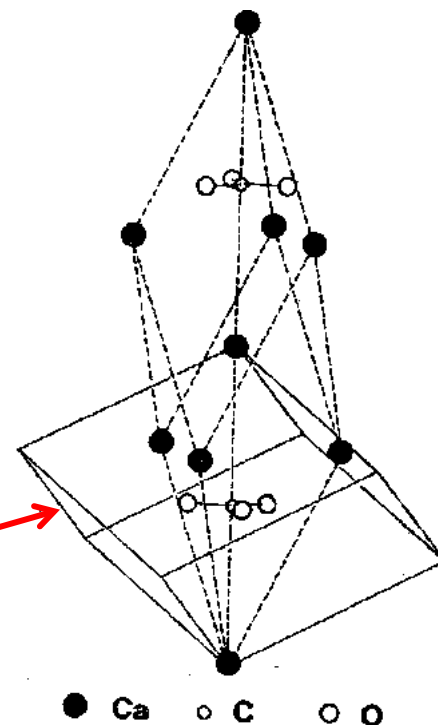
I carbonati con catione metallico più piccolo del Ca²⁺ (Mg, Fe, Mn, Co) sono isostrutturali con la calcite (**carbonati trigonali**).



gruppo CO₃

cella elementare

romboedro di sfaldatura



Un confronto con **l'Aragonite**, polimorfo di CaCO_3 , classe mmm

Nell'**aragonite** gli ioni Ca sono disposti secondo un assestamento esagonale e i piani 001 che contengono gli ioni Ca e i gruppi CO_3 si susseguono lungo [001] secondo lo schema A-B-A-B-....

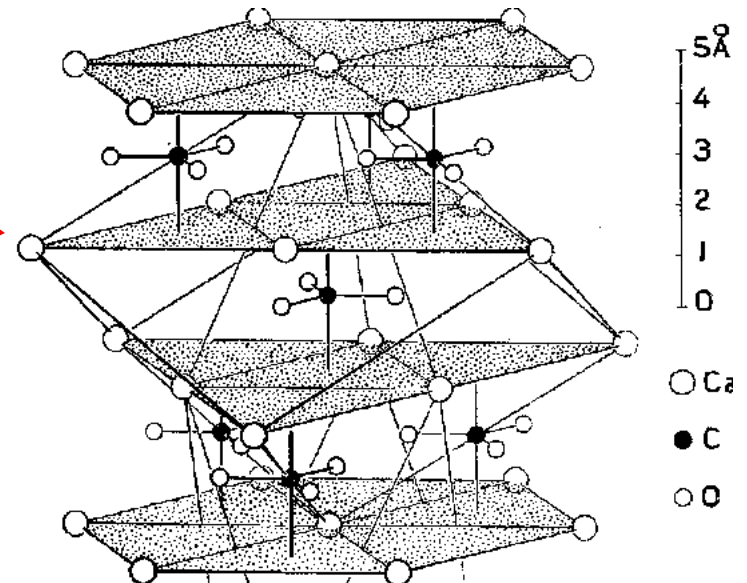
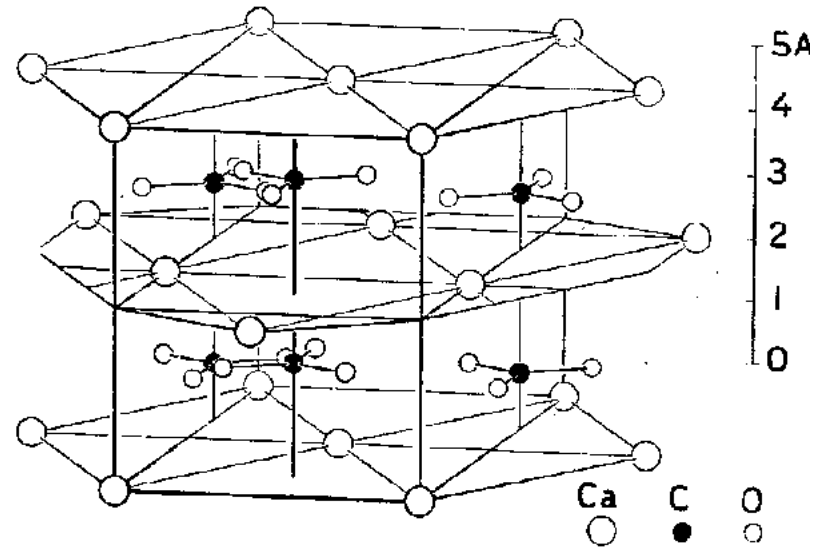
Il Ca ha n° di coordinazione 9 (il rapporto $r(\text{Ca})/r(\text{O}) = 0.71$ è vicino alla soglia 0.73 tra coordinazione ottaedrica e cubica).

La simmetria è orto-rombica.

I carbonati dei cationi con $r > r(\text{Ca})$ (Sr, Pb, Ba) hanno la stessa struttura (**carbonati orto-rombici**)

Nella **calcite**, invece, gli ioni Ca sono disposti secondo un assestamento cubico e i piani 0001 che contengono gli ioni Ca e i gruppi CO_3 si susseguono lungo la trigira nell'ordine A-B-C-A-B-C-....

La simmetria è trigonale.



1.5 Legame idrogeno

E' un legame **direzionale** che si stabilisce tra un atomo di H, legato all'atomo elettronegativo (F, O, N) di una molecola, e l'atomo elettronegativo di un'altra molecola:



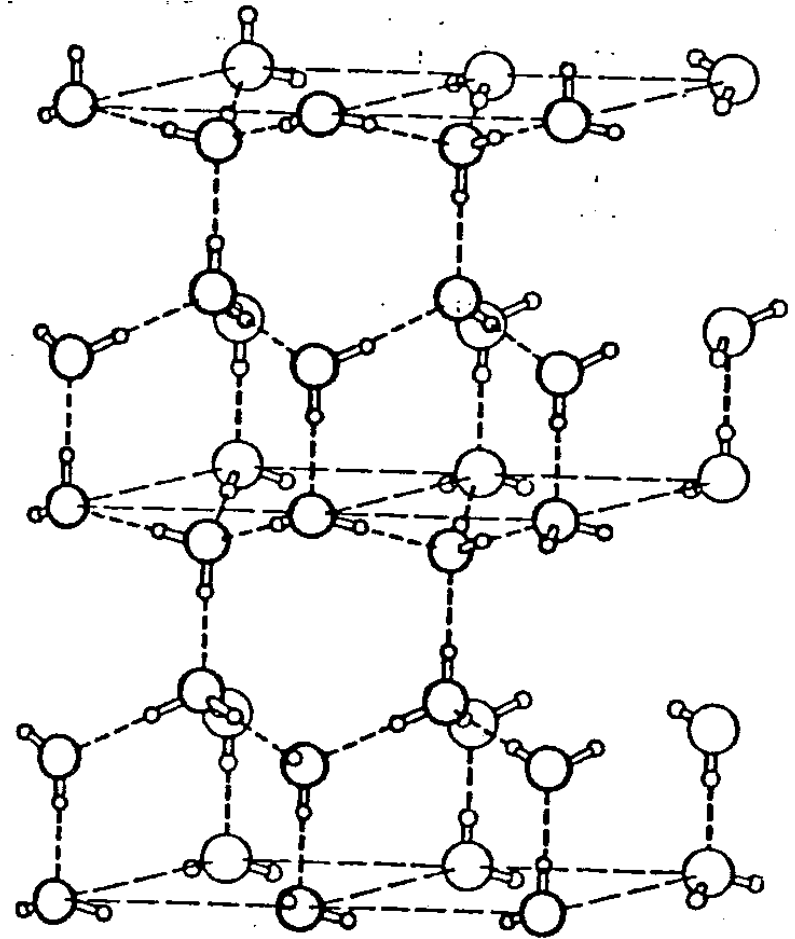
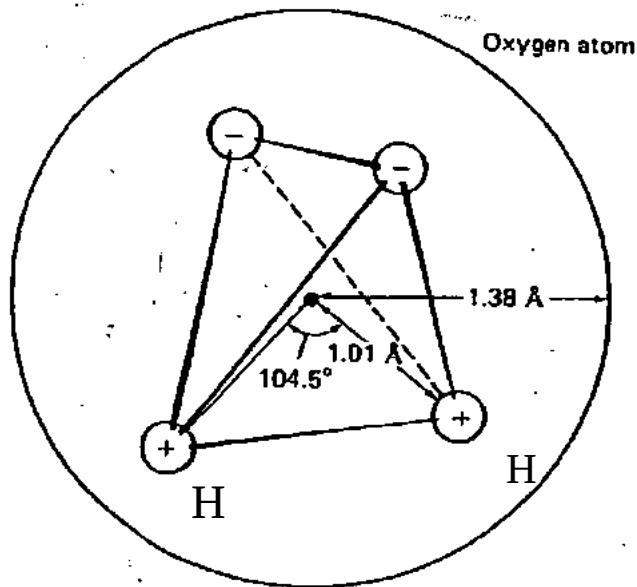
L'H non è a metà distanza, ma può oscillare tra i due atomi. Tra le due molecole si forma un legame grazie all'atomo di idrogeno che fa da ponte e accorcia la distanza tra i due atomi. Ad es. nel periclasio MgO la distanza O-O è di 2.98Å, mentre nel diasporo AlO(OH) la distanza O-OH è di 2.65 Å.

E' un legame più forte (≈ 5 kcal/mole) di quello di van der Waals, ma più debole degli altri. E' un legame sufficientemente stabile, ma anche facilmente scindibile (ad opera di pH, temperatura). In genere composti con questo legame tendono ad essere solubili in acqua.

E' particolarmente importante in chimica organica (alcoli, acidi, ammine, ammidi, fenoli, ecc.) e in biologia. Le molecole proteiche sono mantenute nella forma ad elica da legami idrogeno, e così le catene doppie del DNA.

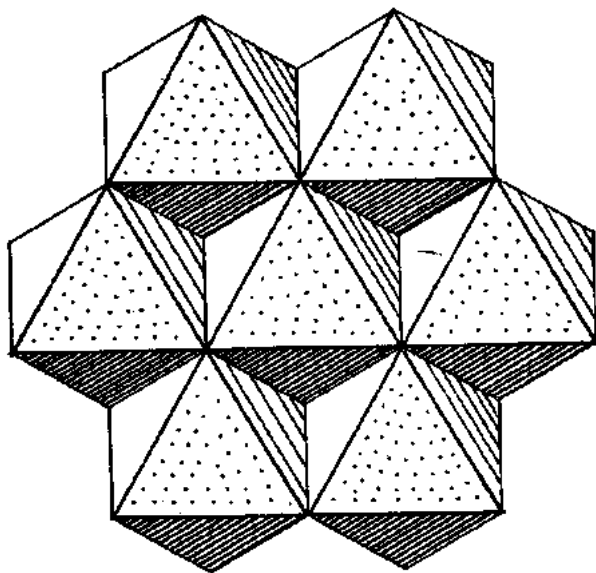
Tipico composto che presenta il legame idrogeno è il **ghiaccio, H_2O** . Esistono parecchie fasi di ghiaccio. Quella descritta si riferisce al ghiaccio “ordinario”.

Ogni molecola di acqua è legata in modo tetraedrico ad altre 4 mediante 4 legami idrogeno. Risulta una struttura di simmetria esagonale che ricorda quella della wurtzite, tutta tenuta da legami idrogeno. E' una struttura molto aperta: il ghiaccio ha densità inferiore all'acqua liquida.



Questa struttura, e le proprietà collegate, dipendono dalla struttura della molecola d'acqua: le cariche positive (H) e negative (gli elettroni dell'ossigeno) sono disposte in modo tetraedrico.

Mg(OH)₂ Brucite



Classe -3m

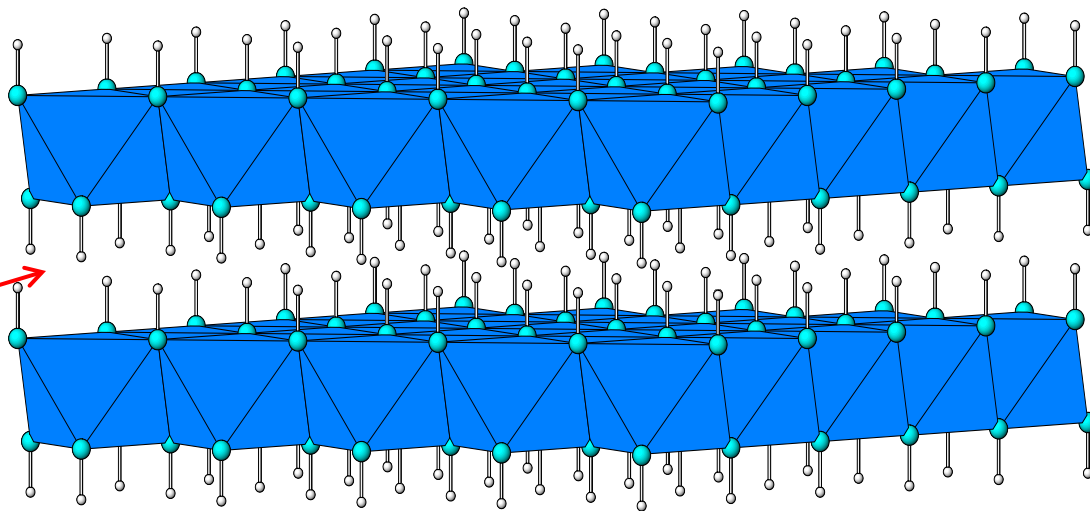
Tra un foglio e l'altro:
legami idrogeno

Durezza, bassa: 2.5

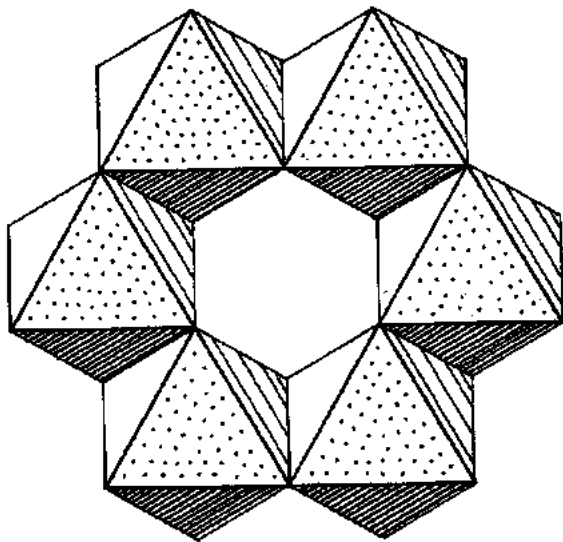
Sfaldatura: perfetta secondo
(0001)

Mg²⁺ coordina ottaedricamente 6 gruppi OH⁻.
Gli ottaedri Mg(OH)₆ condividono tra loro degli spigoli e costituiscono fogli (0001) **triottaedrici** (tre cavità ottaedriche su tre sono occupate dal catione bivalente).

Gli atomi di O: assestamento esagonale compatto
Simmetria: trigonale



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



Classe 2/m

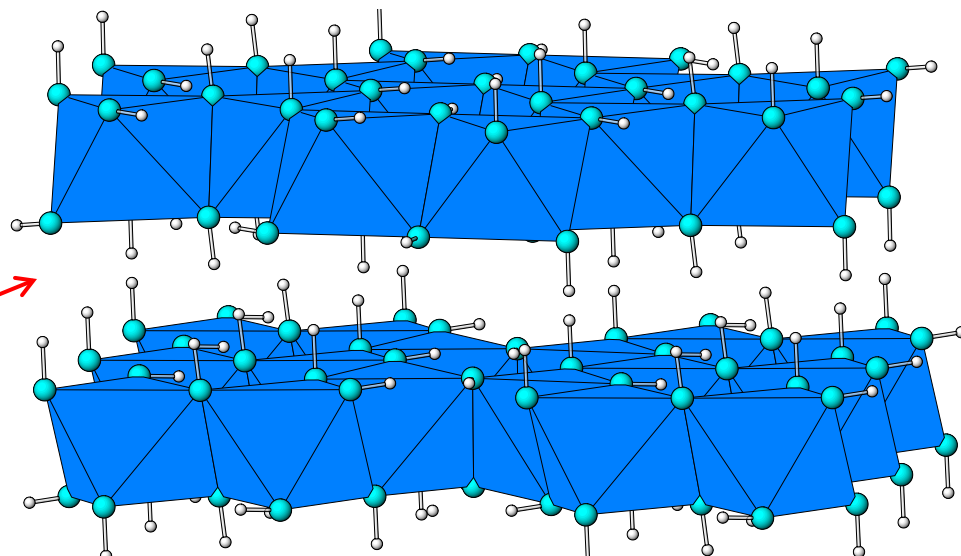
Tra un foglio e l'altro:
legami idrogeno.

Durezza: 2,5-3,5

Sfaldatura: perfetta secondo (001)

Al^{3+} coordina ottaedricamente 6 gruppi OH^- . Gli ottaedri di $\text{Al}(\text{OH})_6$ condividono tra loro degli spigoli e costituiscono fogli (001) **diottaedrici** (solo due cavità ottaedriche su tre sono occupate dal catione trivalente).

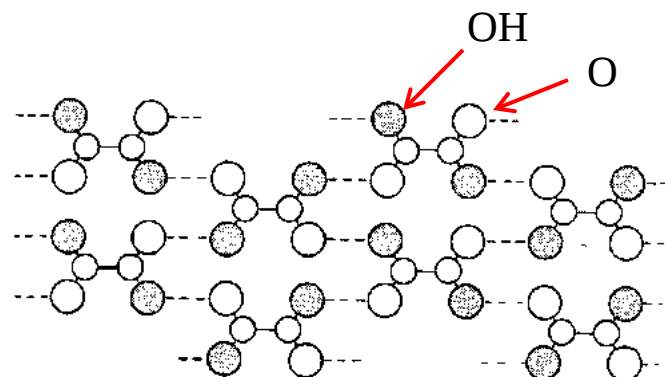
Gli atomi di O: assestamento esagonale compatto
Simmetria: monoclina



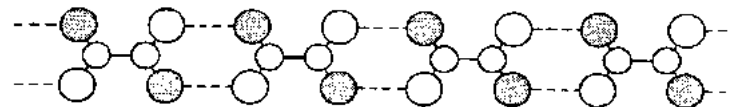
Esempio di struttura di sostanze organiche con legame H e van der Waals

Acido ossalico COOH-COOH : due modificazioni

Fase α : ogni molecola è legata ad altre 4 da legami idrogeno a formare uno strato bidimensionale. Tra strato e strato legami di van der Waals. Facile sfaldatura parallela agli strati.



Fase β : ogni molecola è legata con legame idrogeno ad altre 2 molecole per formare catene infinite, legate tra di loro da legami di van der Waals. Sfaldatura secondo due piani paralleli alle catene.



Nei cristalli con legame ionico e covalente scompare la **molecola** – che rimane come concetto chimico di valore stechiometrico.

La molecola rimane invece come entità costitutiva nelle strutture con legame idrogeno e di van der Waals.

2. Isomorfismo - Vicarianza

E' un fenomeno scoperto nel 1819 da Mitscherlich facendo cristallizzare soluzioni di $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{NaH}_2\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Egli notò che da soluzioni di diversa composizione di questi sali si formava sempre una sola fase solida che all'analisi chimica risultava costituita da proporzioni variabili di PO_4 e AsO_4 . Questi due sali, che hanno composizione chimica molto vicina, cristallizzano inoltre nella stessa classe con costanti cristallografiche molto prossime.

I cristalli che si formano dalla cristallizzazione sono omogenei, costituiscono cioè una sola fase e sono detti **cristalli misti** o anche **soluzioni solide**, perché si pensava che le molecole dei due composti si “sciogliessero” le une nelle altre come, ad es. le molecole di acqua ed etanolo, per dare una fase unica.

Il fenomeno è molto comune, e ricevette il nome di **isomorfismo**, per la stretta vicinanza delle forme cristalline dei composti isomorfi.

I composti isomorfi sono in genere caratterizzati da vicinanza di formula chimica, uguaglianza di forme cristalline, stessa struttura cristallina con costanti reticolari prossime, possibilità di dare cristalli misti.

Ecco alcune famiglie o **serie isomorfe** di minerali:

- i carbonati trigonali (calcite, magnesite, siderite, rodocrosite, smithsonite)
- i carbonati orto-rombici (aragonite, cerussite, stronzianite, witherite)
- i solfati (anidrite, celestina, anglesite, baritina)
- le olivine (forsterite, fayalite)
- i pirosseni femici (enstatite, ferrosilite)
- i pirosseni calcici (diopside, hedenbergite)
- i granati (piropo, almandino, spessartite; uvarovite, grossularia, andradite)
- i feldspati alcalini (albite e feldspato potassico)
- i plagioclasidi sodico-calcici (albite, anortite)

In dettaglio la serie isomorfa dei carbonati trigonali e ortorombici.

Minerale	Formula	(10-11)(1-101)	a (Å)	Rcatione (Å)
Calcite	CaCO ₃	74°57'	6.41	0.99
Rhodocrosite	MnCO ₃	73°04'	6.01	0.80
Siderite	FeCO ₃	73°00'	6.02	0.74
Smithsonite	ZnCO ₃	72°12'	5.87	0.74
Magnesite	MgCO ₃	72°33'	5.84	0.66

Minerale	Formula	(110)(1-10)	a (Å)	Rcatione (Å)
Aragonite	CaCO ₃	63°48'	4.94	0.99
Strontianite	SrCO ₃	62°30'	5.12	1.12
Cerussite	PbCO ₃	63°16'	5.14	1.20
Witherite	BaCO ₃	62°38'	5.25	1.34

Le determinazioni strutturali delle serie isomorfe condotte con i raggi X hanno consentito di interpretare il fenomeno dell'isomorfismo, in particolare la formazione di soluzioni solide.

Esaminiamo il caso delle olivine, cristalli misti di forsterite, Mg_2SiO_4 , e fayalite, Fe_2SiO_4 . Nella struttura delle olivine ci sono gruppi tetraedrici SiO_4 e siti cationici, che possono essere occupati indifferentemente da ioni Mg^{2+} e da ioni Fe^{2+} . Questi hanno infatti raggi ionici molto vicini: $r(\text{Mg}^{2+}) = 0.66\text{\AA}$, $r(\text{Fe}^{2+}) = 0.74\text{\AA}$, cui corrisponde lo stesso numero di coordinazione, 6 (v. diapo 39), per cui risulta possibile la reciproca sostituzione.

La sostituzione Mg^{2+} - Fe^{2+} non pregiudica la stabilità della struttura.

Il fenomeno è noto anche come **vicarianza** e viene simboleggiato con la formula generale $\text{Mg}_x\text{Fe}_{2-x}\text{SiO}_4$ (essendo $0 \leq x \leq 2$), più semplicemente $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ - dove la virgola tra i due cationi indica la possibilità della vicarianza.

Sulla base delle precedenti considerazioni è prevedibile che in una stessa struttura cristallina si possano sostituire più cationi purché di dimensioni molto vicine, con lo stesso numero di coordinazione. Lo stesso si può dire per gli anioni.

La vicarianza può essere
semplice, cioè tra ioni della stessa carica: es. Mg^{2+} - Fe^{2+} , Mn^{2+} - Fe^{2+} , Na^+ - K^+ , OH^- - Cl^- , PO_4^{3-} - AsO_4^{3-} ; oppure
doppia, tra cationi (o anioni) con cariche diverse – dovrà però essere garantita la elettroneutralità. Quello che conta infatti per la vicarianza non è la carica, ma la vicinanza delle dimensioni, come si osserva nei plagioclasidi $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ dove avviene simultaneamente una doppia vicarianza:
 Na^+ - Ca^{2+} per cui $r(\text{Na}^+) = 0.97\text{\AA}$ e $r(\text{Ca}^{2+}) = 0.99\text{\AA}$, accompagnata da
 Si^{4+} - Al^{3+} per cui $r(\text{Si}^{4+}) = 0.42\text{\AA}$ e $r(\text{Al}^{3+}) = 0.51\text{\AA}$.

La vicarianza può essere
totale, se si verifica in tutto l'intervallo di composizione (es. per Mg^{2+} - Fe^{2+}), o
parziale, se è limitata (es. per Na^+ - K^+ e per Si^{4+} - Al^{3+}).

Essa viene rappresentata mediante i diagrammi di stato.

Diagrammi di stato

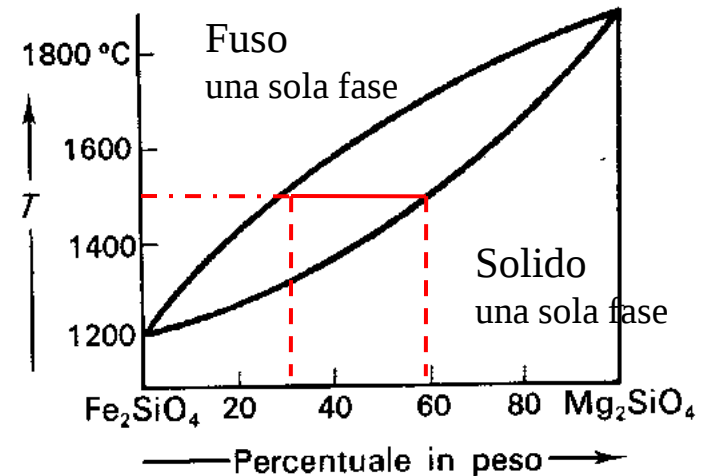
1. Vicarianza totale allo stato solido

Prendiamo in esame il caso delle olivine.

Sull'asse delle ascisse è riportata la composizione chimica (in moli o peso %), sulle ordinate la temperatura (la pressione è costante). Il campo è diviso in tre aree da due curve: quella superiore è detta di *liquido*, perché dà la composizione della fase liquida in equilibrio con la fase solida, la cui composizione è data dalla curva inferiore (curva di *solido*).

C'è sempre una sola fase solida, essa corrisponde ai cristalli misti di Fe_2SiO_4 e Mg_2SiO_4 .

Altri esempi di sistemi di questo tipo:
i pirosseni femici, i plagioclasì.



A 1500°C sono in equilibrio un fuso di composizione 30% di Mg_2SiO_4 e una fase solida di composizione 60% di Mg_2SiO_4 . Quanto manca a 100 in entrambi i casi è costituito da Fe_2SiO_4 .

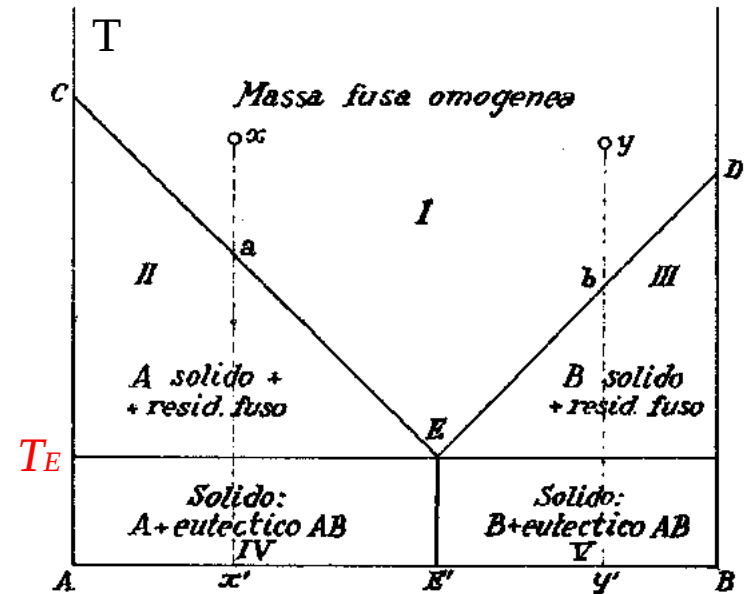
2. Nessuna vicarianza allo stato solido

In questo caso le temperature di fusione C e D dei due componenti puri A e B diminuiscono all'aumentare della concentrazione dell'altro componente. Le rispettive curve convergono nel punto E , detto **eutettico**, di composizione costante E' (a pressione costante).

Al di sotto di T_E , temperatura dell'eutettico, tutto il sistema è solido ed è costituito da una miscela *meccanica* dei due componenti puri: si tratta di un sistema bifasico.

La curva $C-E$ dà le condizioni di equilibrio tra il fuso e il solido A puro, e così la curva $D-E$ dà l'equilibrio tra il fuso e il solido B puro.

Esempi di sistemi naturali: anortite-ortoclasio; albite-quarzo.



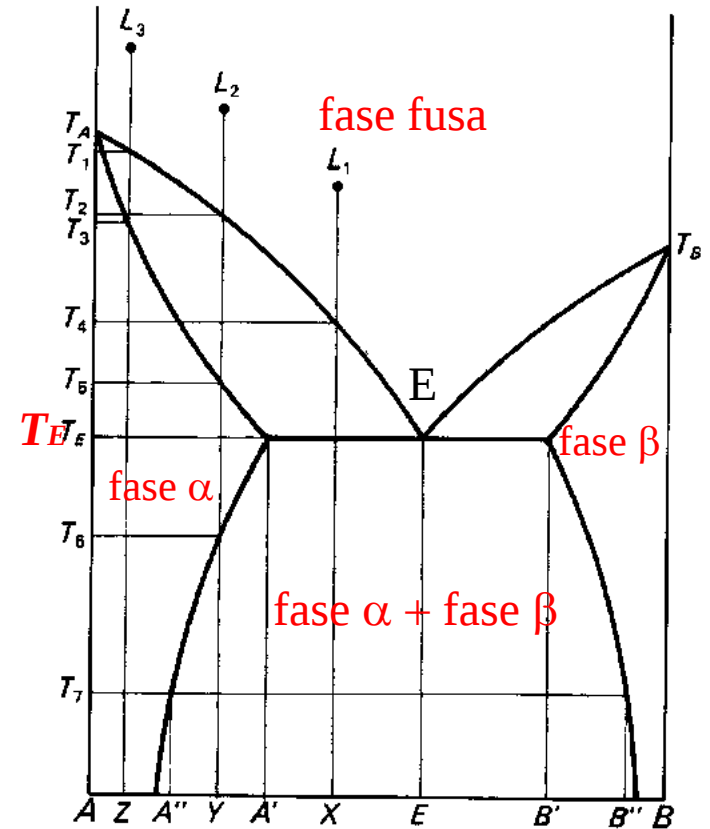
3. Vicarianza parziale allo stato solido

Il diagramma è più complicato dei precedenti perché i componenti A e B possono sciogliere allo stato solido il primo un po' di B, il secondo un po' di A. Ci sono due *curve di liquido*, cui corrispondono due *curve di solido*; queste danno la composizione della fase solida in equilibrio con quella liquida a una data T.

Le curve di liquido si incontrano nel punto E, *eutettico* tra due fasi solide di composizione A' e B': A' è soluzione solida di B in A (fase α); B' è soluzione solida di A in B (fase β).

Al di sotto di T_E tutto il sistema è solido, ed è costituito da due fasi. La solubilità tanto di B in A (fase α) quanto di A in B (fase β) diminuisce con il diminuire della temperatura.

Un esempio di vicarianza parziale è dato dall'importante sistema mineralogico albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) - feldspato potassico (KAlSi_3O_8).



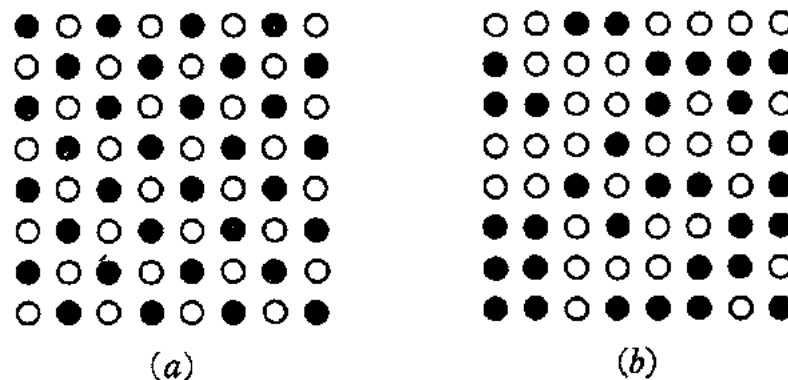
A T_1, T_2, T_3 : equilibrio tra una fase a e un fuso di corrispondente composizione L_1, L_2, L_3 .

Il fenomeno della vicarianza spiega la grande variabilità composizionale di quasi tutti i minerali. Così, nelle olivine, accanto ai cationi principali Mg^{2+} e Fe^{2+} , si possono trovare piccole percentuali o anche solo tracce di Mn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Ca^{2+} - tutti vicarianti di Mg^{2+} e Fe^{2+} .

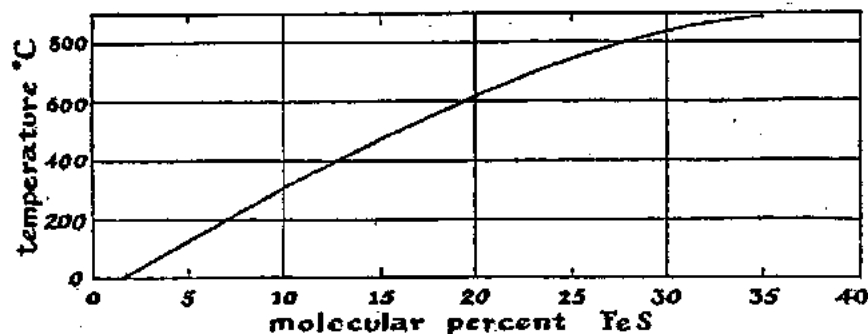
La vicarianza può essere:

(a) **ordinata**: quando i siti reticolari sono occupati in modo regolare da una stessa specie ionica;

(b) **disordinata**: l'occupazione dei siti è casuale. In questo caso la cella elementare assume una concezione *statistica*.



Poiché la vicarianza aumenta con la temperatura, può essere utilizzata per stabilire la temperatura di formazione di un minerale (*termometro geologico*).



La sfalerite, ZnS , contiene in soluzione solida FeS , il cui contenuto è in relazione con la temperatura di formazione. Questa si può ricavare dalla curva di taratura.

Altri tipi di soluzioni solide

Oltre le **soluzioni solide** sopra descritte, dette anche **di sostituzione**, sono presenti altri tipi: quelle interstiziali e difettose (o di omissione).

Nelle soluzioni solide **interstiziali** lo ione (o atomo) estraneo si inserisce in siti non cristallografici della struttura (- interstizi-) del cristallo ospitante – è il caso del C nel Fe γ , la cui cella essendo a corpo centrato può accettare atomi di carbonio negli spazi liberi tra gli atomi di Fe ($\rightarrow$ acciaio!). Così nella tridimite, SiO₂, alla vicarianza di Si⁴⁺ con Al³⁺ corrisponde l'introduzione di Na⁺ che va a collocarsi negli interstizi della struttura sufficientemente aperta per ospitarli.

Nelle soluzioni solide difettose o **di omissione** risultano non occupati certi siti della struttura. E' il caso della pirrotite, FeS, in cui l'analisi chimica mette in evidenza un leggero eccesso di atomi di zolfo (o deficienza di Fe): Fe_{1-x}S. La ragione è che una parte di Fe²⁺ è ossidata a Fe³⁺, per cui si rende necessaria la “vacanza” di un opportuno numero di atomi di ferro. I siti vacanti poi possono essere distribuiti in modo ordinato o disordinato nella struttura.

3. Polimorfismo

Fu scoperto nel 1822 da Mitscherlich: uno stesso composto chimico può presentarsi in più modificazioni o fasi, diverse per simmetria, struttura cristallina, morfologia e proprietà fisiche.

Fu una scoperta contrastata, perché allora dominava la concezione, sostenuta da Haüy, secondo cui una sostanza chimica non potesse che avere una determinata struttura, cioè non potesse che esistere in una sola fase.

In realtà il polimorfismo è molto diffuso in natura – non c'è minerale che non abbia almeno un polimorfo. Ad es., il carbonato di calcio CaCO_3 esiste in tre fasi: calcite, aragonite, vaterite; il biossido di silicio SiO_2 in 8 fasi.

Il polimorfismo rappresenta l'adeguamento della struttura di un composto chimico al cambiamento delle condizioni termodinamiche (temperatura, pressione).

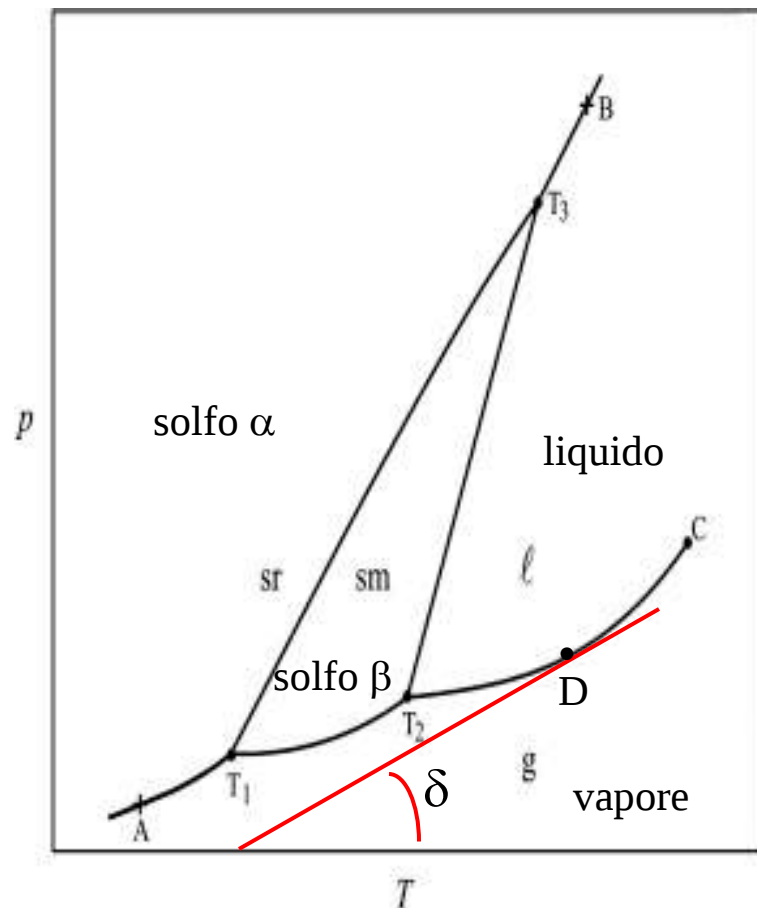
La relazione tra i diversi polimorfi di una sostanza si può rappresentare mediante diagrammi di stato pressione vs. temperatura. Infatti ogni fase ha un suo campo di stabilità definito da pressione e temperatura.

Vediamo il **diagramma di stato del solfo**, che si può trovare allo stato solido in due fasi, **solfo α** , orto-rombico, e **solfo β** , monoclinico.

Nel diagramma p/T sono indicati i campi di stabilità delle 4 fasi: solfo vapore, solfo liquido (o fuso), fase α e fase β . Le curve di separazione tra due fasi danno le condizioni di p e T cui sono in equilibrio le due fasi. Le linee si incontrano in tre punti, detti *punti tripli*, che danno i valori di p e T a cui coesistono in equilibrio tre fasi. Si noti che il solfo α non ha punto di fusione, ma si trasforma a 95.4°C in solfo β ; è questo che fonde a 119°C. Le due fasi solide e il fuso sono in equilibrio solo a 151°C e 1288 atm (punto T₃).

Le diverse pendenze delle linee, date da $dp/dT = \text{tg } \delta$, dipendono dal calore di trasformazione ΔQ , dalla T assoluta e dalla differenza dei volumi specifici ΔV delle due fasi secondo la relazione

$$dp/dT = \text{tg } \delta = \Delta Q / T \Delta V$$



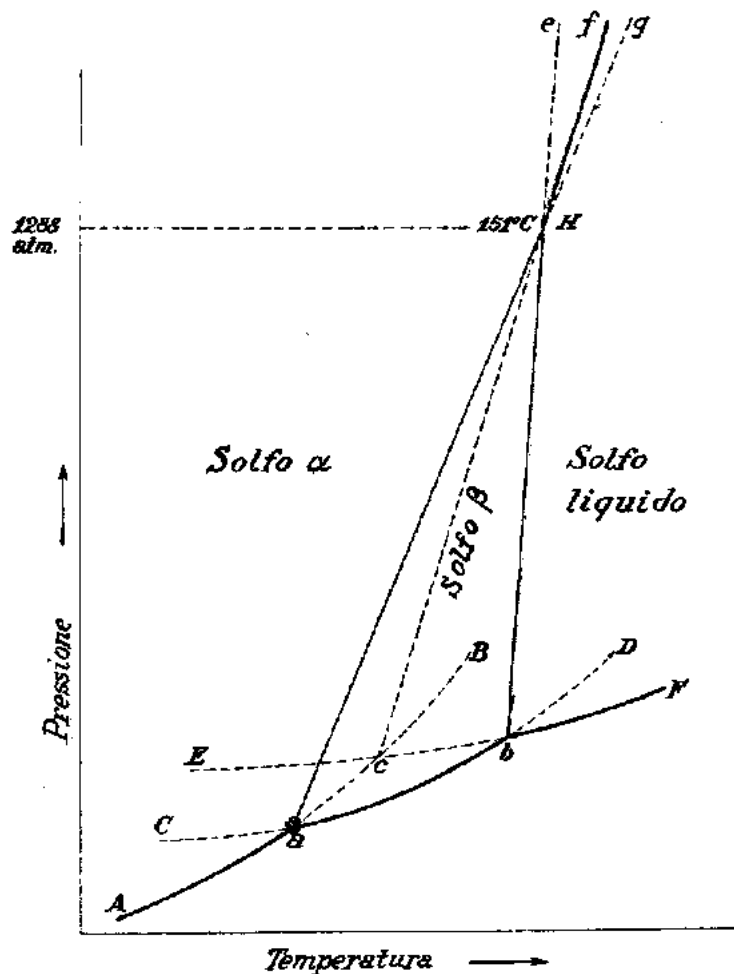
δ , angolo tra la tangente alla curva gas-liquido nel punto D e l'asse delle ascisse

Il diagramma ora visto è un diagramma di puro equilibrio, che dà i campi di esistenza delle fasi termodinamicamente stabili.

In realtà la situazione è più complessa perché possono formarsi **fasi metastabili** (rappresentate dalle linee tratteggiate nella figura a fianco) in funzione delle condizioni operative.

Ad es. il fuso può essere portato al di sotto del punto di fusione (linea *bc*), il solfo α oltre il punto di trasformazione *a* nel campo di esistenza del solfo β (linea *ac*).

Si noti come le fasi metastabili abbiano tensione di vapore superiore a quella delle rispettive fasi stabili.



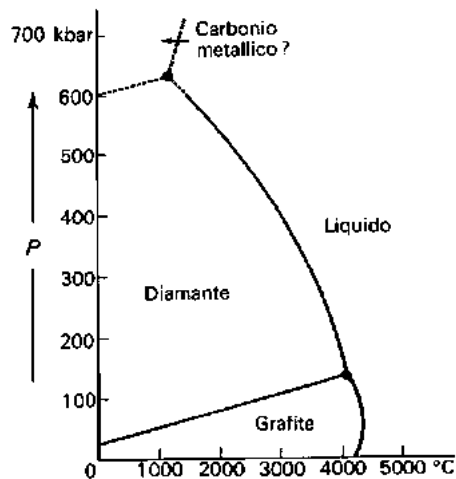
Il fenomeno è generale: facilmente si possono formare fasi metastabili.

Queste tendono con il tempo a trasformarsi in quelle stabili con una velocità che dipende dalla natura dei legami e dalla struttura delle due fasi. Nel caso del sistema grafite-diamante, la velocità è pressoché nulla, per cui il diamante appare stabile in condizioni ambientali. Per quarzo α -quarzo β , la trasformazione è istantanea (v. avanti).

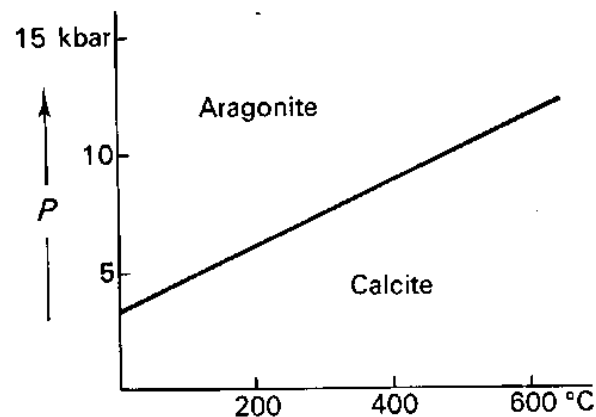
Nella tabella alcuni sistemi polimorfi di rilevanza mineralogica, con rispettive proprietà.

Formula	Minerale	Gruppo spaziale	Durezza gradi Mohs	Peso specifico g/cm3	Indici di rifrazione
C	Diamante	Fd3m	10	3.52	2.417
	Grafite	P63/mmc	1	2.23	--
FeS ₂	Pirite	Pa3	6	5.02	--
	Marcasite	Pnnm	6	4.89	--
CaCO ₃	Calcite	R3c	3	2.71	1.486, 1.658
	Aragonite	Pnam	3.5	2.94	1.530, 1.680, 1.685
SiO ₂	Quarzo α	P3 ₁ 21	7	2.65	1.544, 1.553
	Quarzo β	P6 ₂ 22		2.53	
	Tridimite β	P6 ₃ /mmc	7	2.20	1.47 (valore medio)
	Tridimite α	C222 ₁		2.26	1.469, 1.470, 1.473
	Cristobalite β	Fd3m	6.5	2.20	1.48
	Cristobalite α	P4 ₁ 2 ₁ 2		2.32	1.484, 1.487
	Coesite	C2/c	7.5	3.01	1.59 (v. medio)
	Stishovite	P4 ₂ /mnm		4.30	1.81 (v. medio)

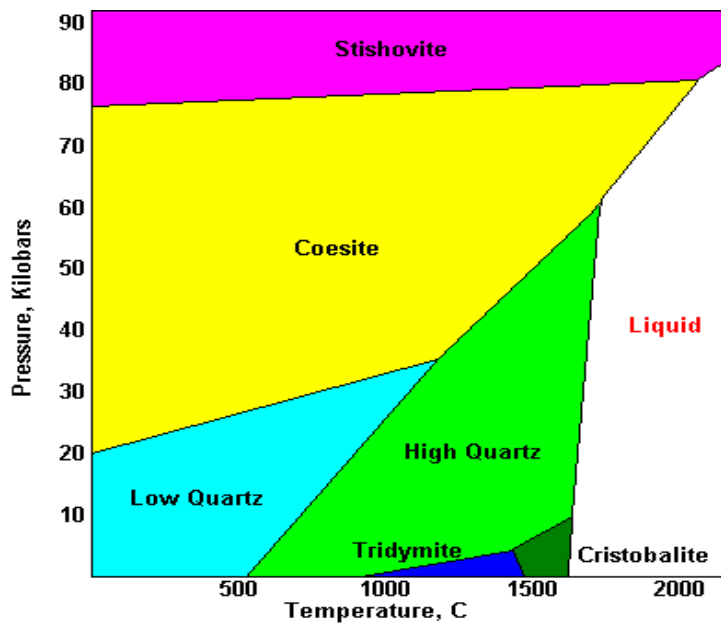
Diagrammi di stato



Carbonio, C
Grafite: stabile a basse pressioni e alte temperature.
Diamante: stabile ad altissime pressioni.



CaCO_3 : sono indicate le due fasi più comuni. La calcite: stabile in condizioni ambientali



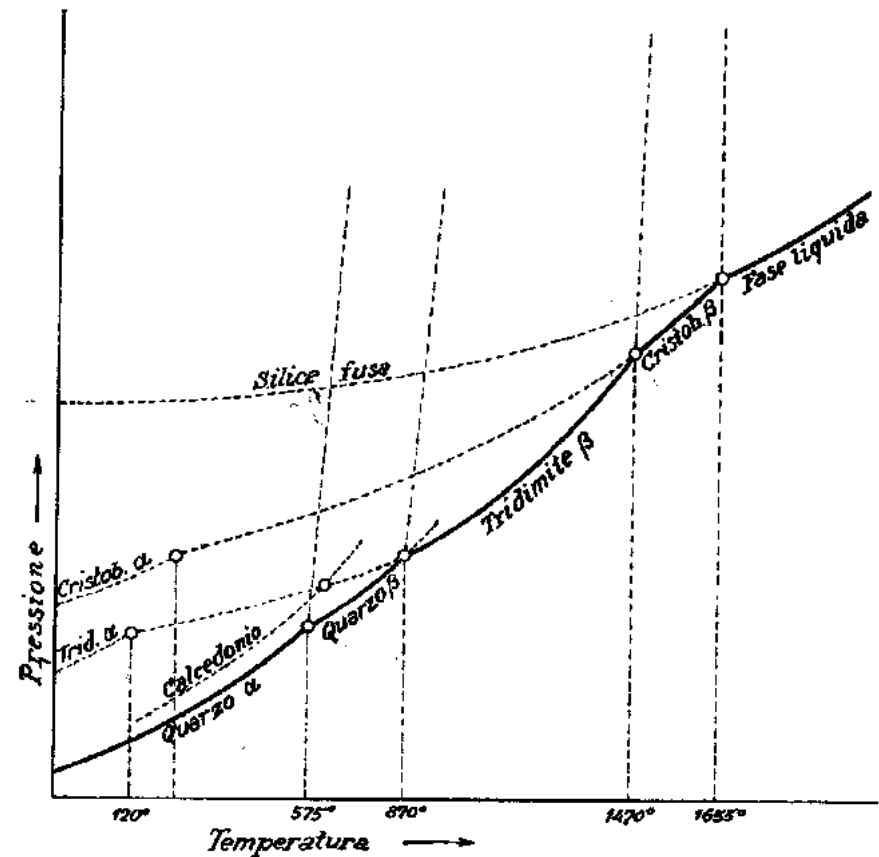
SiO_2 . Esiste in più fasi. Qui sono indicate solo le fasi stabili e i relativi campi di stabilità.

Consideriamo il **diagramma di stato di SiO_2** in condizioni più vicine a quelle ambientali

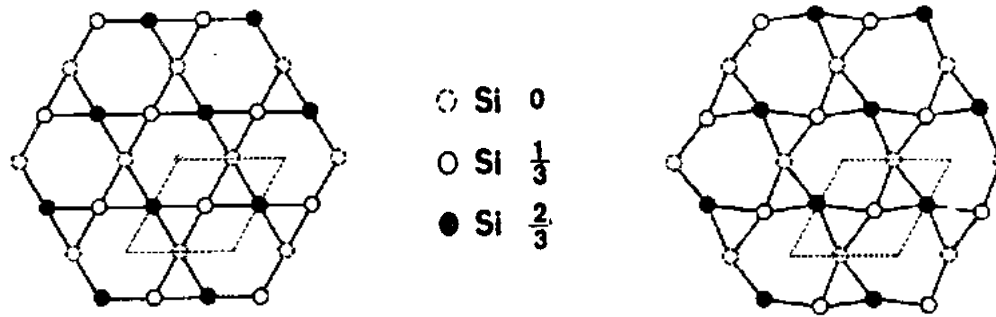
Delle fasi elencate nella precedente tabella sono sempre metastabili cristobalite α e tridimite α , mentre cristobalite β e tridimite β possono diventarlo. Si può anche avere silice fusa a basse temperature: basta un rapido raffreddamento del fuso.

Se una fase viene portata a p e T al di fuori del suo campo di stabilità, la fase si dovrebbe trasformare in quella stabile nelle nuove condizioni.

Il problema è: con quale velocità?



Le trasformazioni quarzo $\alpha \leftrightarrow$ quarzo β sono immediate perché per passare da una struttura all'altra è sufficiente una rotazione degli atomi senza rottura dei legami. Per questa ragione le trasformazioni di questo tipo sono dette **distorsive**.



Proiezione su (0001) della struttura del quarzo α (classe 32) e del quarzo β (classe 622) – sono rappresentati solo gli atomi di Si con le relative quote.

Invece le transizioni quarzo β $\leftrightarrow$ tridimite $\leftrightarrow$ cristobalite sono più lente e difficili perché richiedono la rottura di legami e la costituzione di nuovi: esse vengono indicate come **ricostruttive**.

Rientra in questa categoria anche la transizione grafite-diamante: quest'ultimo è metastabile in condizioni ambientali, ma rimane inalterato per intere epoche geologiche a causa della bassissima, di fatto nulla, velocità di trasformazione in grafite. Si tratta infatti di spezzare i forti legami covalenti tetraedrici del diamante per formare legami covalenti in un piano fra tre atomi di C, e legami di van der Waals tra i piani. L'energia di attivazione per innescare questa trasformazione è troppo elevata in condizioni anche più alte di quelle ambientali, per cui non si forma la grafite, e il diamante permane.

Importanza del polimorfismo

E' una proprietà molto utile nelle scienze della Terra. Infatti essa permette una stima delle condizioni di pressione e temperatura a cui si è formata una roccia e può dare informazioni sulla sua storia evolutiva, se nella roccia si è conservato un minerale originario (**geotermobarometri**).

Questa condizione è in genere soddisfatta se la trasformazione che riguarda il minerale è di tipo ricostruttivo. Si hanno numerosi esempi.

L'aragonite che si forma in zone di subduzione di alta pressione si può ritrovare inalterata in condizioni superficiali, dove è stabile la calcite. Lo stesso vale per il diamante, per Al_2SiO_5 , per SiO_2 : il rinvenimento della coesite in una roccia indica che questa si deve essere formata a grandissime profondità (dell'ordine di 100 Km). Il silicato Mg_2SiO_4 , che si trova nella crosta terrestre come forsterite (olivina, orto-rombica), nella parte superiore del mantello assume, a causa delle altissime pressioni, la struttura dello spinello, caratterizzata da maggiore densità e più alta simmetria (cubica).

La conoscenza del polimorfismo è di estrema importanza nella scienza dei materiali in quanto cambiando la temperatura o la pressione di esercizio si può verificare un cambiamento di fase con proprietà del tutto diverse.

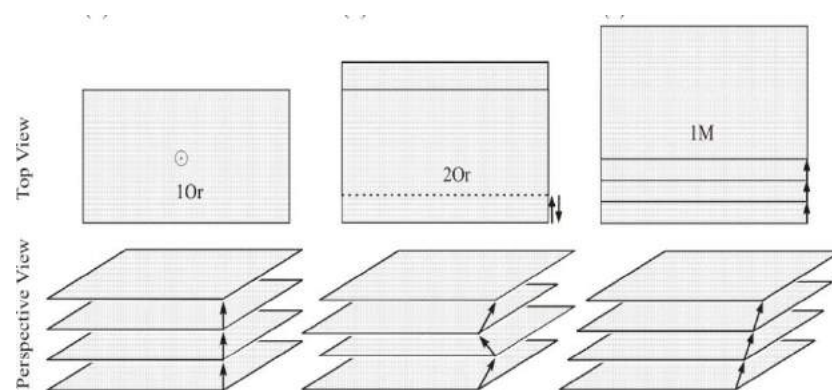
Politipismo

Si può considerare un caso particolare di polimorfismo, tipico di materiali con struttura a strati, sia minerali (miche, minerali argillosi, cloriti, grafite, paraffine, ecc.) sia composti vari (carburo di silicio, solfuro di zinco, acidi grassi, ecc.).

Nella struttura di queste sostanze gli strati, che sono tutti identici tra loro, si possono sovrapporre in modi diversi, dando così origine a strutture diverse per simmetria e costanti reticolari (**i politipi**), riconoscibili ai raggi X e talora anche per le proprietà ottiche.

A differenza dei polimorfi, i politipi, caratterizzati da quasi uguali contenuti energetici, non hanno un campo di stabilità proprio.

Ecco tre politipi diversi ottenuti sovrapponendo gli stessi strati in tre modi diversi – nelle direzioni indicate dalle freccette. Cambiano l'ordinamento e la simmetria: i primi due sono orto-rombici (ma con celle diverse) e il terzo monoclinico.



Considerazioni finali

La cristallografia chimica, nata dalla interazione tra la cristallografia strutturale e la chimica, in particolare le teorie del legame, ha individuato nella struttura elettronica degli atomi e nel legame chimico il fattore determinante della struttura cristallina. Un grande contributo alla trattazione quantitativa dei legami è venuto in tempi più recenti dalla meccanica quantistica e dalla teoria dei quanti, e dall'utilizzo dei calcolatori.

I legami metallico, ionico e di van der Waals, che non sono direzionali, portano a un assestamento compatto delle unità costitutive (atomi, ioni, molecole), per cui la coordinazione è dettata essenzialmente da fattori geometrici. Nei cristalli ionici la coordinazione avviene intorno ai cationi, e scompare il concetto di molecola come entità a sé stante. L'intensità delle forze di legame è molto diversa: alta nei cristalli metallici e ionici, debole nei cristalli molecolari.

I legami covalente e idrogeno sono invece direzionali e portano a strutture aperte, determinate dalla struttura elettronica degli atomi a contatto.

Pochi sono però i cristalli con un solo tipo di legame, nella maggior parte agiscono più tipi con intensità diverse.

La possibilità della vicinanza su basi geometriche di atomi (nei metalli) o di ioni (in cristalli ionici) permette di spiegare la grande varietà di composizione e di proprietà fisiche, rispettivamente, di leghe e cristalli ionici.

La presente trattazione si è concentrata sugli aspetti geometrici e chimici che stanno alla base delle strutture cristalline. In realtà, per completare il discorso, sarebbero da considerare anche gli aspetti termodinamici e cinetici.

Ogni fase infatti ha un suo campo di stabilità. Questo può essere stabilito per via sperimentale o osservativa, ma la conferma può venire solo dal calcolo dell'energia libera associata, che deve essere la minima per le condizioni date.

Oggi sono note le grandezze termodinamiche necessarie per questo calcolo, ma per ragioni di spazio e di contenuto l'argomento, che è un capitolo della chimica fisica, non è stato volutamente trattato.

Inoltre, quando una fase viene a trovarsi al di fuori del suo campo di stabilità, diventa metastabile e tende a trasformarsi in quella stabile: è un dato di fatto che la velocità di transizione cambia con il sistema considerato.

E' importante conoscere questa velocità e la sua dipendenza da fattori strutturali e chimico-fisici non solo per le scienze naturali (mineralogia, petrografia, geologia), ma anche per la scienza dei materiali, in vista delle funzioni applicative. L'argomento rientra nell'ambito più specifico della cinetica chimica, ed esula dalla presente trattazione.

Infine, alla base di tutta la trattazione sta il concetto implicito di cristallo ideale, mentre i cristalli sono di fatto "reali", cioè ricchi di difetti strutturali. Ma questo è oggetto della cristallografia, cui si rimanda.