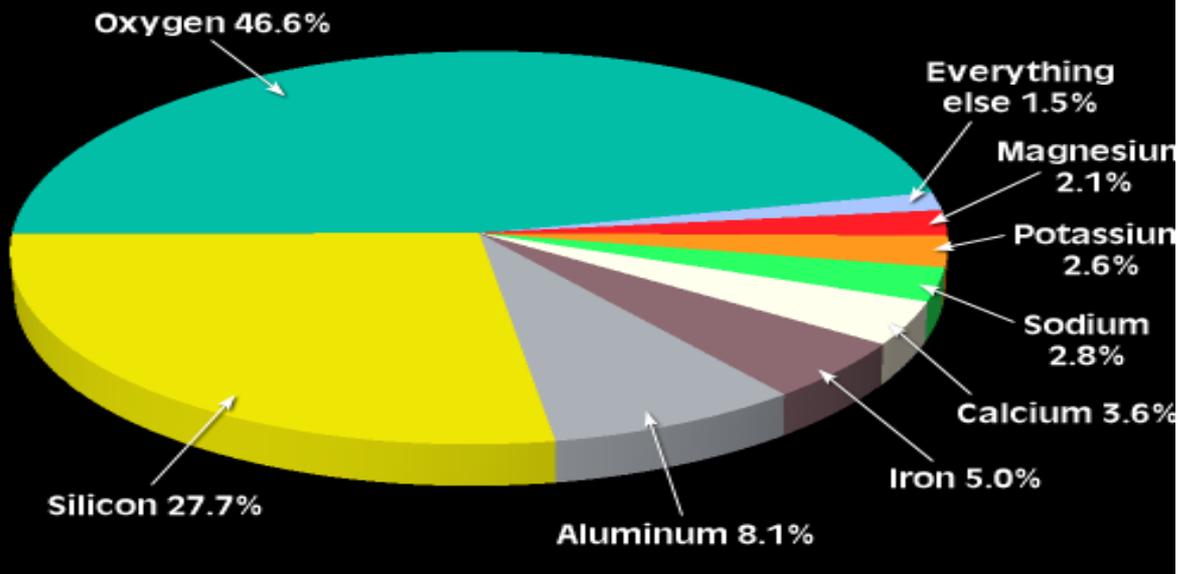


**Composizione chimica
e mineralogica
della crosta terrestre**



Gli 8 elementi maggiori sulla crosta terrestre:
 O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg

Elementi minori e in traccia sulla crosta terrestre

Elementi abbondanti

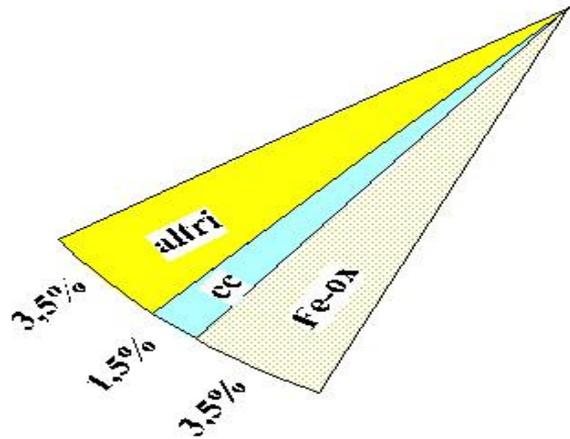
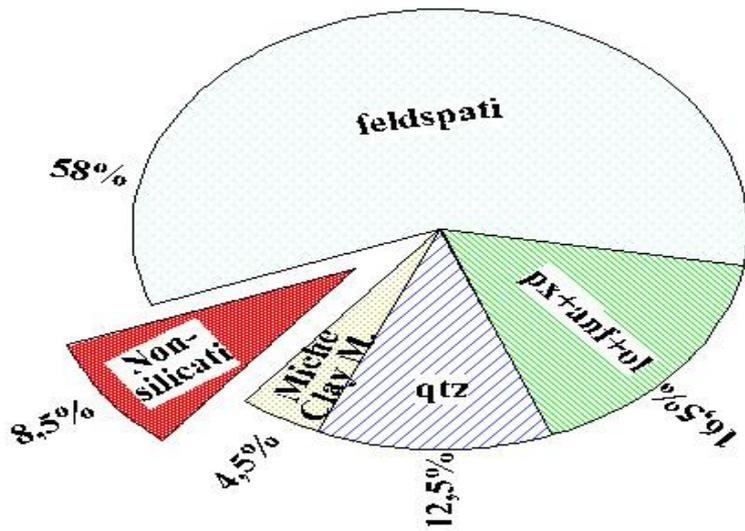
Ti	0.6%
C	0.4%
Cl	0.2%
P	0.1%
Mn	0.1%
S	0.1%
F	0.1%

16 elementi --> 99.8%

Elementi poco abbondanti
 Ba, Sr, Cr, Zr,
 Ni, V, Zn, Cu
 $1-5 \cdot 10^{-4}$
 24 elementi --> 99.99%

Elementi rari
 Pb, Ag, Sn, Au, W, Co, Mo, U, Hg, Pt
 da $2 \cdot 10^{-5}$ a $5 \cdot 10^{-9}$

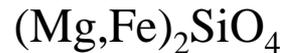
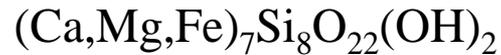
Abbondanza dei principali minerali cristalli



SILICATI:

costituiscono circa il 90% in peso dei minerali della crosta terrestre

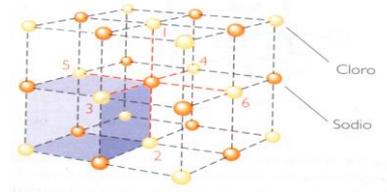
The big ten !!!



Tutti i legami chimici sono presenti nei minerali

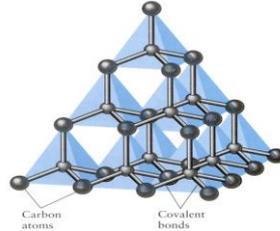
Legame ionico

Es: alogenuri Li^+F^- , K^+Cl^- e Na^+Cl^- .



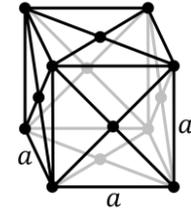
Legame covalente

Es: diamante



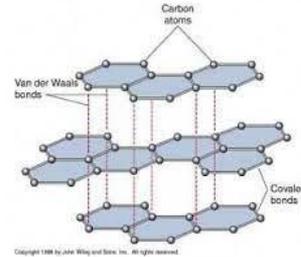
Legame metallico

Es: metalli nativi (Cu)



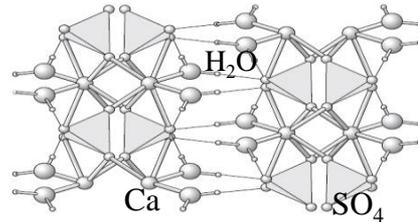
Forze di Van der Waals

Es: grafite



Legame a H

Es: gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)



CaO legame ionico

O.....H legame a H

Legami chimici

Legame iono-covalente

Spesso i legami sono intermedi fra ionico e covalente.

E' possibile definire il *grado di ionicità* (ID) in funzione delle differenze in elettronegatività (EN) fra un catione (X) e un anione (A)

$$ID = 1 - e^{-\frac{1}{4}(EN_A - EN_X)^2}$$

Elettronegatività: proprietà di un atomo di attirare a sé elettroni nella formazione di un legame.

EN = 1.0, 0.9, 0.8, **4.0**, **3.0** per Li, Na, K, **F**, e **Cl**

Legami chimici & proprietà

Punto di fusione

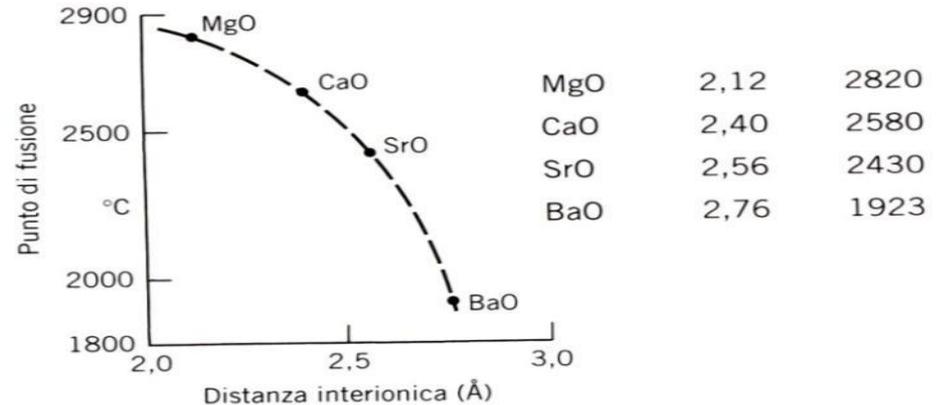
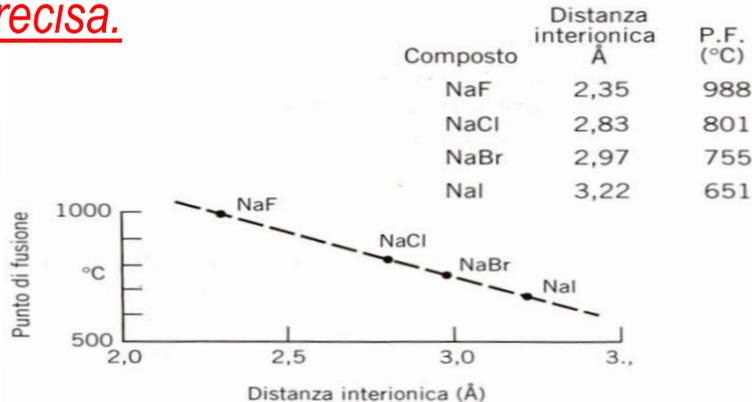
Esistenza di una T esatta per passare da solido a liquido, caratteristica dello stato solido cristallino

Legami ionici, covalenti e metallici → elevati punti di fusione e durezza

Es: nitruri e carburi hanno durezza elevata; TiC P.F. 3410°C > 95 Kcal mol⁻¹

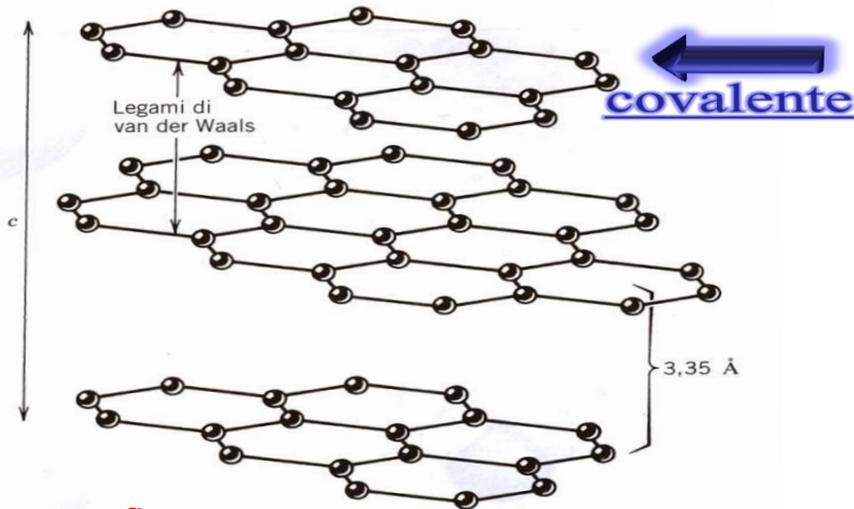
Van der Waals e idrogeno → deboli, legami intermolecolari, bassi punti di fusione < 35 Kcal mol⁻¹

Una sostanza amorfa comincia a perdere rigidità a $T < P.F.$ intervallo di T di fusione non T precisa.

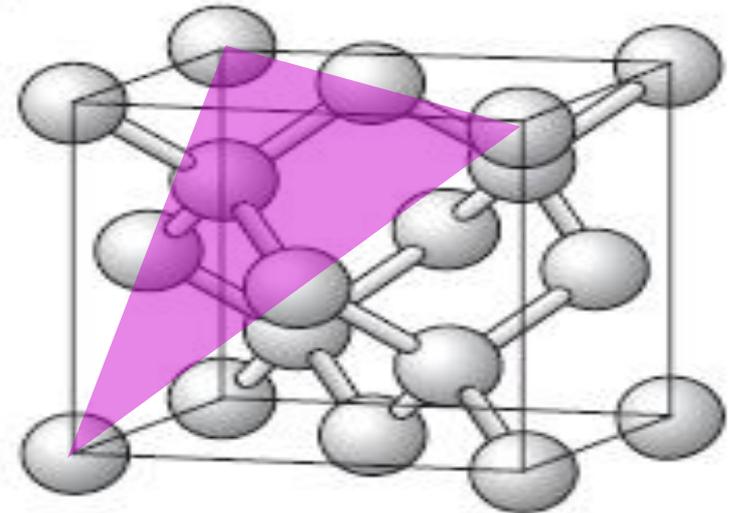


Legami chimici & proprietà

Clivaggio o sfaldatura Frattura orientata che si sviluppa parallela a piani cristallografici tra cui ci sono legami deboli o un numero ridotto di legami.



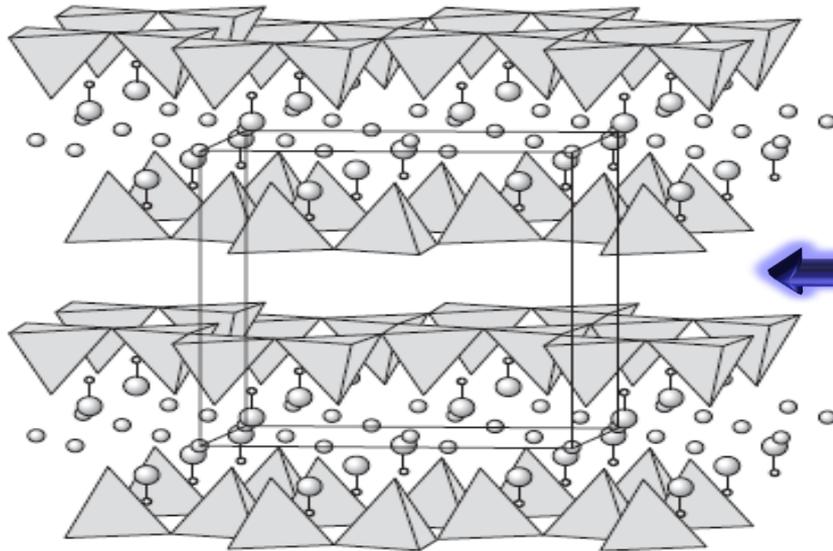
grafite



diamante

Legami chimici & proprietà

Clivaggio o sfaldatura



—|O|—
—|O|—

van der Waals

CLIVAGGIO secondo {001}

Talco $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

In prima approssimazione le strutture dei minerali vengono descritte attraverso un modello a legami prevalentemente ionici (essendo l'ossigeno l'elemento + abbondante).

RAGGI IONICI

Nell'ambito di una descrizione "ionica" dei minerali, un fattore fondamentale che influenza la loro struttura è il raggio ionico degli ioni che li compongono.

Il raggio ionico esprime le dimensioni di uno ione considerato come una sfera rigida.

Alcuni atomi e ioni nei minerali: rappresentazione con sfere in scala fra loro ed 'idealmente sovrapposte' (raggi ionici in Angstrom, secondo Pauling-Ahrens)

Legenda dei colori						
Atomo neutro	Catione	Anione	Catione Fe ³⁺			
						
Li 1.52 Li ⁺ 0.68	Be 1.12 Be ²⁺ 0.35					
Na 1.85 Na ⁺ 0.97	Mg 1.60 Mg ²⁺ 0.66					
K 2.31 K ⁺ 1.33	Ca 1.96 Ca ²⁺ 0.99	B 0.89 B ³⁺ 0.23	C 0.77 C ⁴⁺ 0.19	N 0.74 N ³⁺ 0.15	O 0.74 O ²⁻ 1.40	F 0.72 F ⁻ 1.33
Rb 2.46 Rb ⁺ 1.47	Sr 2.15 Sr ²⁺ 1.12	Al 1.40 Al ³⁺ 0.51	Si 1.17 Si ⁴⁺ 0.42	P 1.10 P ⁵⁺ 0.35	S 1.04 S ⁶⁺ 0.30	Cl 1.07 Cl ⁻ 1.81
Cs 2.62 Cs ⁺ 1.67	Ba 2.17 Ba ²⁺ 1.34	Ti 1.46 Ti ⁴⁺ 0.68	V 1.31 V ³⁺ 0.74	Cr 1.25 Cr ³⁺ 0.63	Mn 1.12 Mn ²⁺ 0.80	Fe 1.24 Fe ²⁺ 0.74 Fe ³⁺ 0.64

Raggio atomico

Non è definito con rigore, perchè la funzione di probabilità radiale dell'equazione di Schrödinger non si azzerava mai ⇒ **metà della distanza di legame di una molecola biatomica.**

Il raggio atomico cresce nei gruppi e decresce nei periodi al crescere di Z.

Raggio ionico

In una molecola biatomica a legame ionico la distanza di legame è pari alla somma del raggio dell'anione e di quello del catione. Si assume come riferimento il raggio dell'ossigeno (1.40 Å).

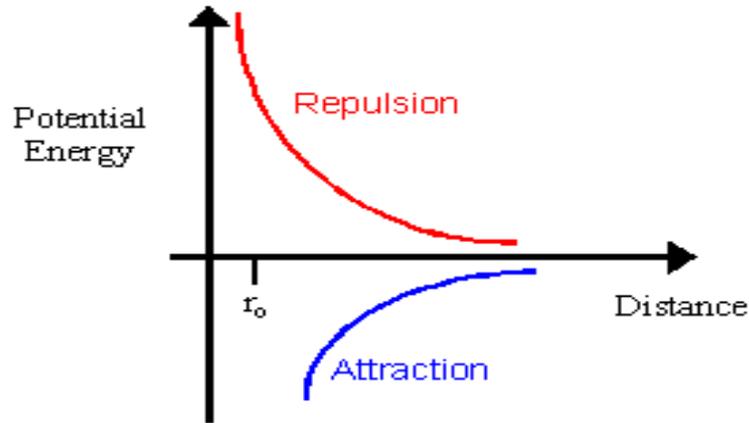
Dipende da ionicità del legame, dal N.C., dalla polarizzabilità dello ione. Convenzionalmente determinato per N.C. 6.

Raggi ionici

Uno ione positivo (catione) ha un raggio inferiore al suo corrispondente neutro.

Uno ione negativo (anione) ha un raggio superiore al suo corrispondente neutro.

La distanza fra gli
atomi è un
compromesso fra la forza
di repulsione e di
attrazione



Raggi ionici

Il raggio degli ioni con la stessa carica e con struttura elettronica comparabile aumenta con il numero atomico (tipicamente Li^+ 0.76 Å, Na^+ 1.02 Å e K^+ 1.38 Å per N.C. 6).

Se la struttura elettronica non è la stessa (metalli di transizione, lantanidi, attinidi) è possibile una contrazione all'aumentare di Z (nelle REE):

Ce^{3+} 1.01 Å , Pr^{3+} 0.99 Å , Nd^{3+} 0.98 Å (for N.C. 6).

Raggi ionici

In una serie di cationi isoelettronici, il raggio ionico decresce coll'aumentare della carica (nella serie con N.C. 4 e 10 elettroni: Al^{3+} 0.39 Å, Si^{4+} 0.26 Å, P^{5+} 0.17 Å e S^{6+} 0.12 Å), ciò è dovuto all'aumento della carica nucleare (attrazione dei protoni sugli elettroni).

Ovviamente il contrario succede con anioni isoelettronici (F^- 1.31 Å, O^{2-} 1.38 Å e N^{3-} 1.46 Å con N.C. 4).

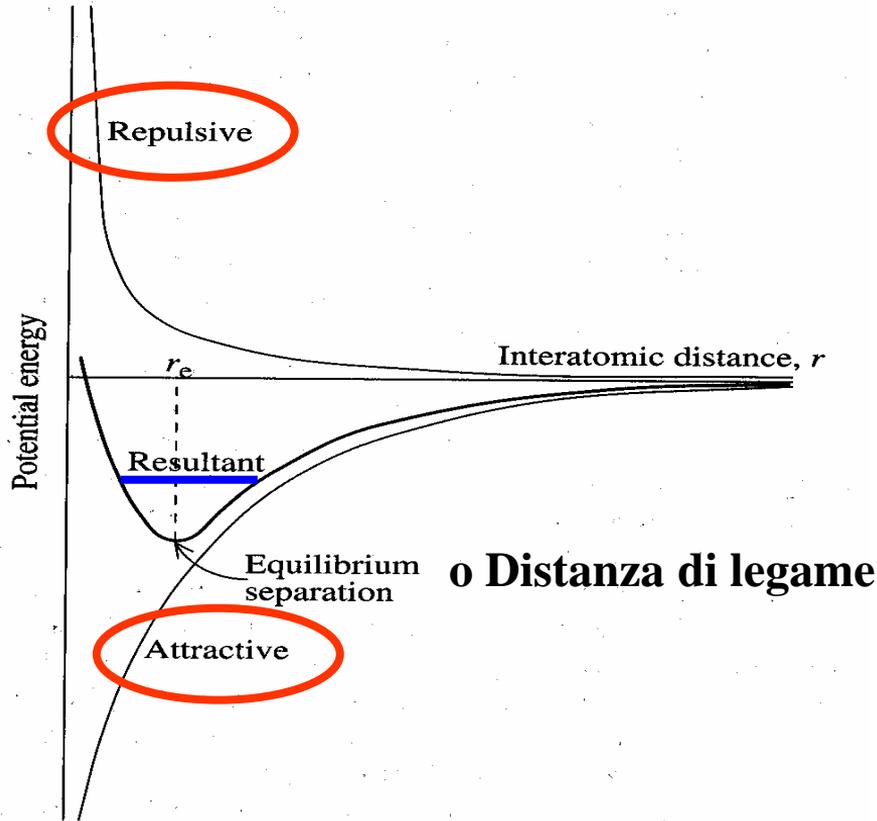


Figure 8.14. The potential energy terms associated with attractive and repulsive forces between atoms, as a function of interatomic distance. The resultant energy defines an equilibrium interatomic separation r_e .

Termini dell'energia potenziale associati con le forze attrattive e repulsive tra gli atomi, in funzione della distanza interatomica r .

L'energia risultante definisce una distanza interatomica di equilibrio r_e , cioè la **distanza di legame**.

Supponendo che gli ioni si comportino come sfere rigide, possiamo:

Predire l'arrangiamento più probabile di anioni che circondano un catione (poliedro di coordinazione) attraverso, come vedremo, una semplice regola geometrica (regola del rapporto tra i raggi ionici).

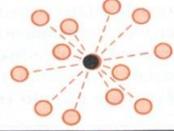
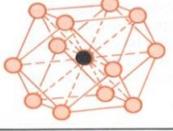
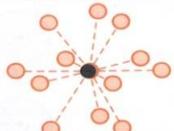
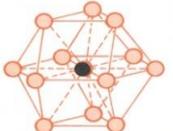
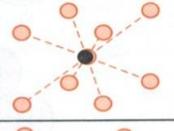
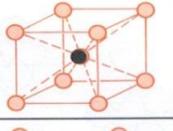
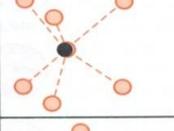
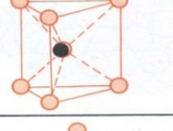
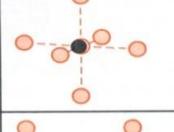
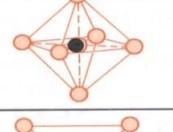
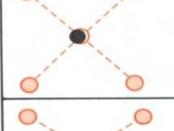
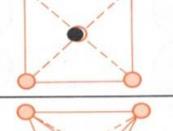
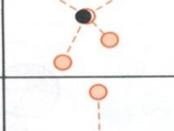
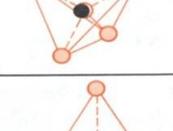
Coordinazione

In un reticolo cristallino, i punti più vicini e ad ugual distanza da un punto dato si dicono primi vicini. Il numero di primi vicini si mantiene costante in tutto il reticolo ed è chiamato **NUMERO DI COORDINAZIONE** (N.C.). Generalmente si parla di coordinazione del catione rispetto agli anioni.

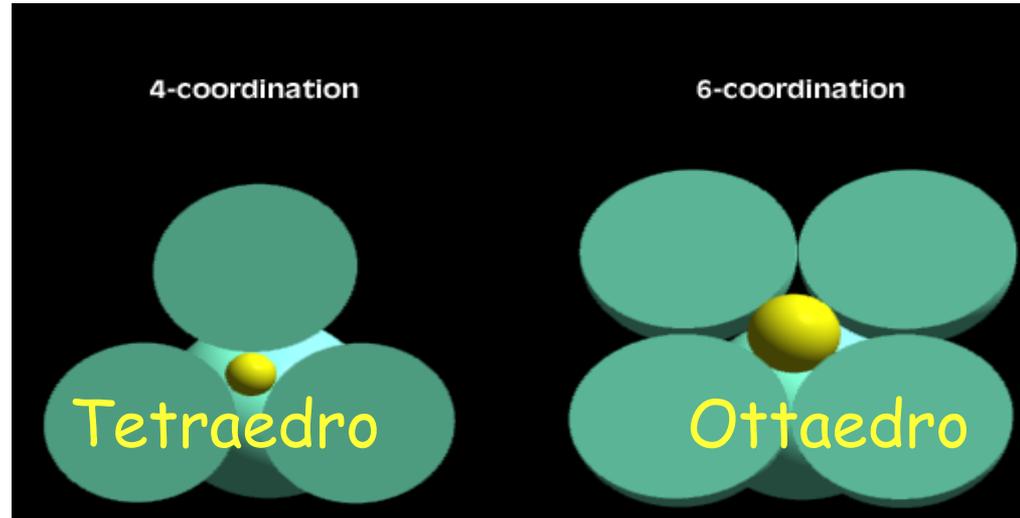
POLIEDRO DI COORDINAZIONE = volume definito dai piani passanti per i primi vicini.

Il numero di coordinazione in composti a legami prevalentemente ionici dipende dal rapporto fra il raggio del catione e quello dell'anione. (r_c/r_a , vedi Fig)

Le strutture cristalline sono descritte in modo semplice ed esauriente tramite l'unione di poliedri di coordinazione.

	N.C.	Coordinazione	Poliedro	r_c/r_a
(a)	[12]	 Cuboottaedro		1
(b)		 Disettaedro		
(c)	[8]	 Cubo		0,73
(d)	[6]	 Prisma trigonale		0,53
(e)		 Ottaedro		0,41
(f)	[4]	 Quadrato		
(g)		 Tetraedro		
(h)	[3]	 Triangolo		0,15

La quantità di spazio all'interno di un tetraedro con vertici occupati da ossigeni è significativamente più piccolo dello spazio all'interno di una cavità ottaedrica formata da sei ossigeni. Questa differenza governa la dimensione del catione che potrà occupare questi siti. Cationi piccoli e con carica elevata, come Si^{4+} (e Al^{3+}), preferiscono il sito tetraedrico, mentre cationi più grandi e con carica minore come Fe^{2+} e Mg^{2+} preferiscono occupare siti ottaedrici.



Relazione tra coordinazione e dimensioni atomiche

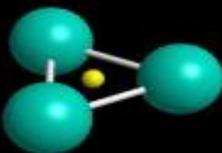
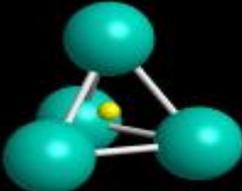
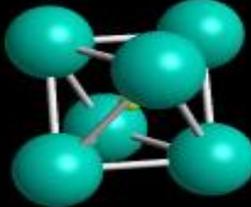
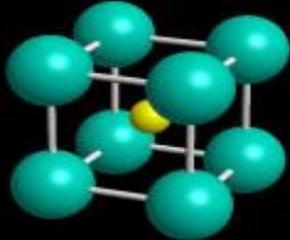
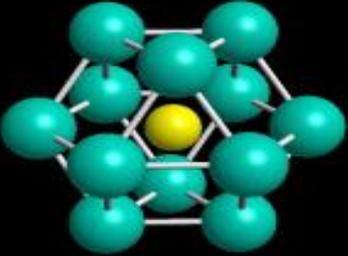
Magnus e Goldschmidt hanno introdotto un criterio geometrico per predire il numero di coordinazione e il tipo di poliedro di coordinazione per una certa coppia di ioni.

Tale criterio si basa sul rapporto tra i raggi ionici:

$$R_{\text{catione}}/R_{\text{anione}} = g'$$

Parametro di Goldschmidt

Poiché conosciamo le dimensioni dei vari cationi piuttosto bene, possiamo predire i tipi di unità strutturali che essi formeranno. Questi 5 tipi di poliedri di coordinazione sono i più comuni nei minerali:

Shape formed by Anions	Triangle	Tetrahedron	Octahedron	Cube	Cuboctahedron
Number of corners	3	4	6	8	12
Number of sides	2	4	8	6	14
Shape of polyhedron					

Il numero di coordinazione tende ad aumentare con la pressione (P) perchè gli anioni tendono ad avvicinarsi e a lasciare un volume libero più piccolo quindi il catione deve avvicinare altri anioni, quindi un numero maggiore di anioni si avvicina al catione.

Il numero di coordinazione tende a diminuire con la temperatura (T) perché, per effetto delle vibrazioni termiche, è come se il volume libero tra gli anioni aumentasse.



Cambiamenti strutturali al variare delle condizioni fisiche =
Polimorfismo

CRITERI DI STABILITA' DELLE STRUTTURE AD IMPALCATURA POLIEDRICA:

Regole di Pauling

Abbiamo visto, nelle precedenti parti del corso, che:

1) Quando due ioni di carica opposta si avvicinano, la loro distanza di equilibrio (distanza di legame) è determinata dal bilanciamento di forze elettrostatiche attrattive o repulsive;

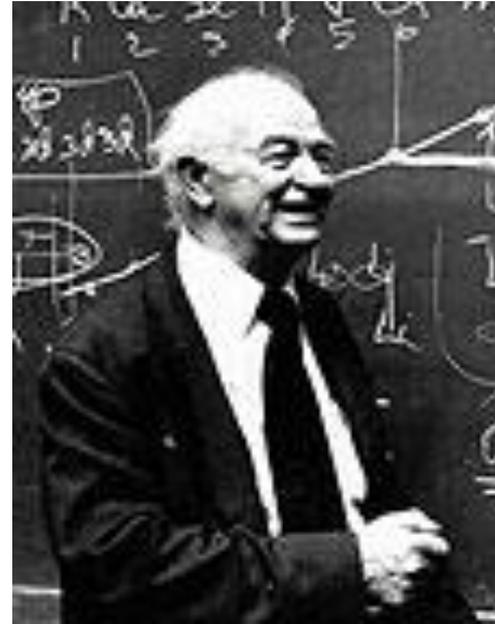
2) Nelle tre dimensioni, ioni collocati secondo i principi del legame ionico tendono a formare poliedri di coordinazione altamente simmetrici; tetraedri e ottaedri sono i più comuni, ma anche i triangoli e i cubi sono comuni;

3) Questi poliedri di coordinazione si collegano in vari modi per formare strutture ad impalcatura poliedrica; queste includono minerali delle rocce come silicati, borati, solfati, ossidi e idrossidi, ecc.

Regole di Pauling

I principi che si possono seguire per capire le strutture a legami prevalentemente ionici sono stati forniti alla fine degli anni '20 da Pauling e Bragg e sono noti come le **5 regole di Pauling**.

Linus Pauling



Regola 1

Distanze interatomiche

Attorno a ciascun catione si forma un poliedro di coordinazione di anioni. La distanza catione-anione è pari alla somma dei rispettivi raggi ionici; la forma del poliedro e il numero di coordinazione dipendono dal rapporto dei raggi ionici

$$D_{c-a} = r_c + r_a$$

N.C.

$$r_c/r_a$$

Il contenuto di questa regola è trattato nella parte del corso relativa ai poliedri di coordinazione

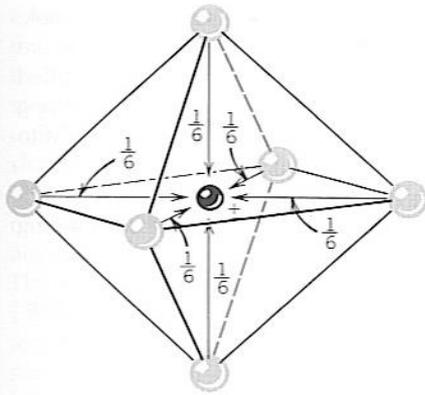
Regola 2

Principio della valenza elettrostatica

In una struttura ionica stabile, la forza del legame elettrostatico totale che converge su un anione da tutti i cationi posti al centro dei poliedri di cui l'anione è vertice, è pari alla carica di tale anione. Lo stesso vale per i cationi.

Questa regola è una diretta conseguenza del legame ionico. Poiché le interazioni sono elettrostatiche, la capacità totale di legame di un catione è proporzionale alla sua carica.

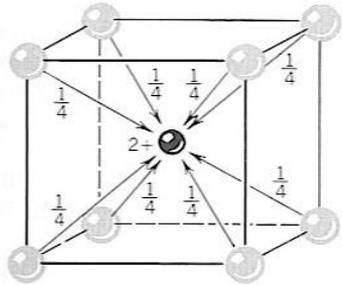
Una misura della forza elettrostatica di un singolo legame è semplicemente la carica totale Z del catione divisa per il numero totale di anioni a cui il catione si lega, cioè il numero di coordinazione.



NaCl



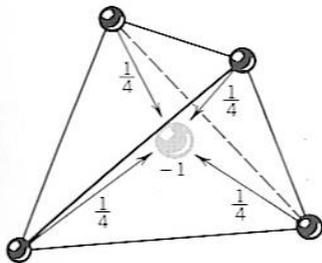
C. N. = 6; e. v. = $\frac{1}{6}$
 $6 \times (\frac{1}{6}) = 1$



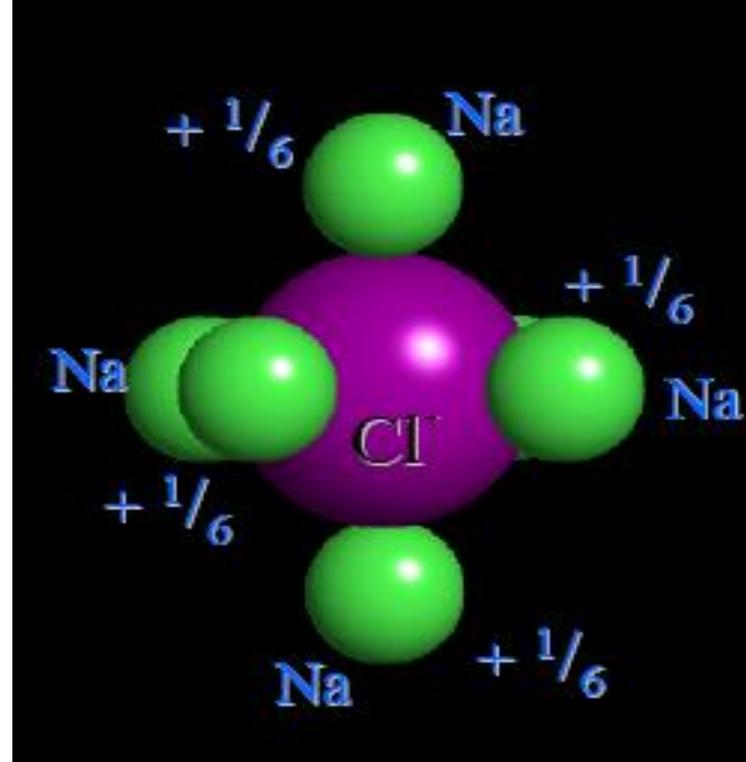
CaF₂



C. N. = 8; e. v. = $\frac{1}{4}$
 $8 \times (\frac{1}{4}) = 2$



C. N. = 4; e. v. = $\frac{1}{4}$
 $4 \times (\frac{1}{4}) = 1$



Ogni Na essendo coordinato a 6 Cl dà a ciascuno una carica pari a +1/6. Il Cl essendo coordinato a 6 Na riceve una carica totale pari a +1 e si scarica. E viceversa.

Regola 3

Condivisione di elementi tra poliedri - I.

La presenza di spigoli, e soprattutto di facce, in comune tra i poliedri di una struttura ionica, ne decresce la stabilità. Questo effetto è maggiore per i cationi di alta valenza e basso numero di coordinazione (es. Si^{4+}).

Questa regola è ancora una volta una diretta conseguenza delle forze elettrostatiche che tengono insieme le strutture ioniche. La configurazione più stabile si ha quando due poliedri condividono solo un vertice perchè in tal modo i due cationi centrali, che tendono a respingersi, sono il più lontano possibile l'uno dall'altro.

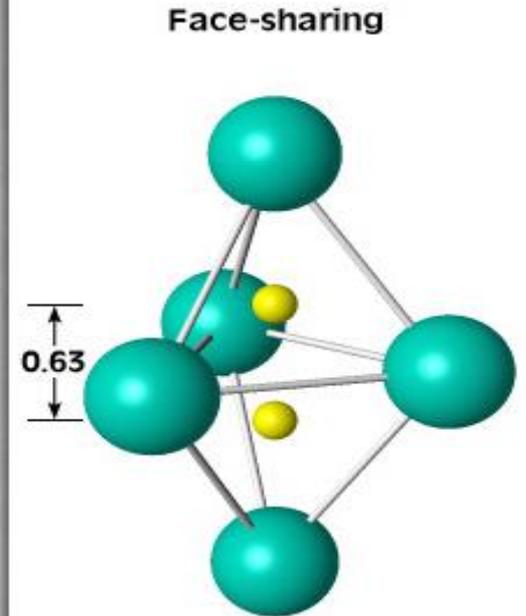
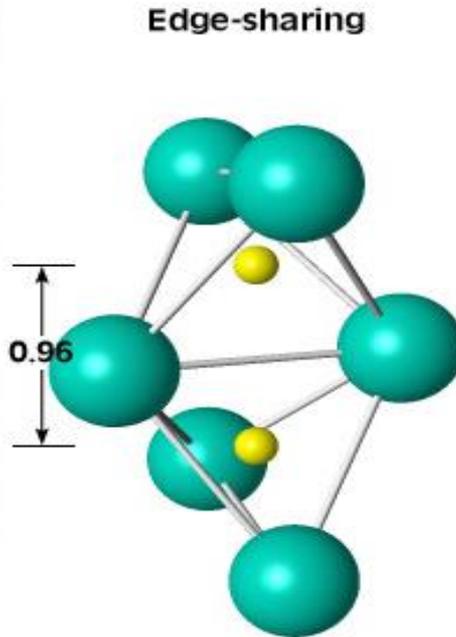
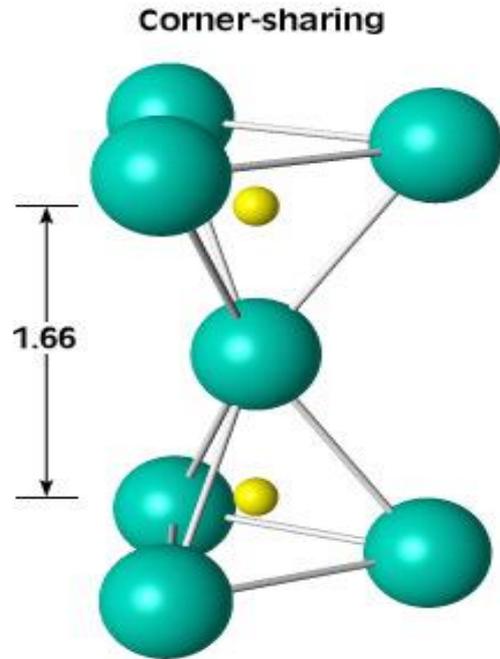
Regola 4

Condivisione di elementi tra poliedri - II.

In un cristallo contenente diversi cationi, quelli con valenza alta e numero di coordinazione basso tenderanno a non mettere in comune nessun elemento del proprio poliedro di coordinazione con poliedri dello stesso tipo.

Questa assunzione è un corollario alla regola 3 ed enfatizza il fatto che i cationi con alta carica tenderanno ad essere distribuiti alla massima distanza possibile nella struttura cristallina. L'effetto di tale regola è che, a parità di carica, un catione tenderà a privilegiare le coordinazioni più alte.

La terza e la quarta regola di Pauling spiegano come mai i poliedri di coordinazione tendono spesso a non condividere con poliedri analoghi né facce né spigoli. In tal modo infatti aumenterebbe la vicinanza (e la repulsione elettrostatica) tra i cationi al centro dei poliedri.



Le regole 3 e 4 sono molto ben illustrate dai minerali silicatici: tra le centinaia di silicati stabili sulla Terra, non troviamo nessun esempio di tetraedri di Si che condividono spigoli o facce, ma solo vertici.

Regola 5

Principio di parsimonia

Il numero di costituenti di un cristallo che differiscono tra loro in modo essenziale tende ad essere piccolo.

Questa ultima regola è una conseguenza di tutte le precedenti. Il numero di diversi ioni e di diversi poliedri di coordinazione che possono formare un cristallo è limitato e piccolo. **Generalmente** non troviamo più di 2 o 3 diversi poliedri in una struttura cristallina. Il numero di diversi siti cristallografici è perciò piccolo ed i loro numeri stanno in rapporto piccolo ed intero l'uno rispetto all'altro.

Questo è il motivo per cui i vari cationi e anioni nelle formule dei minerali stanno in rapporti piccoli ed interi tra loro.

La formula mineralogica esprime i rapporti stechiometrici degli elementi presenti all'interno della cella elementare. Es. CaCO_3 , SiO_2

Z esprime il numero di unità di formula all'interno della cella elementare.