

Introduzione

1 nanometro = 10 Angstrom

La mineralogia studia i minerali (distribuzione, origine, proprietà chimico-fisiche, trasformazioni, possibili applicazioni).

Minerale = sostanza generalmente allo stato solido che si trova in natura (= sostanze prodotte in laboratorio, anche se hanno caratteristiche uguali a quelle di un minerale, **non** sono considerate tali). Specie minerali identificate con un nome e una formula chimica, generato da processi inorganici. es. quarzo SiO_2 (silice), **non** l'unico ad avere quella formula chimica. Distinguere minerali da rocce (associazione solitamente irregolare di uno o più minerali), roccia costituita da solo quarzo → quarzite, roccia costituita solo da calcite → calcarea.

Zeoliti: minerali che intrappolano nella loro struttura cristallina gli inquinanti, metabolizzati dalla componente bio del minerale.

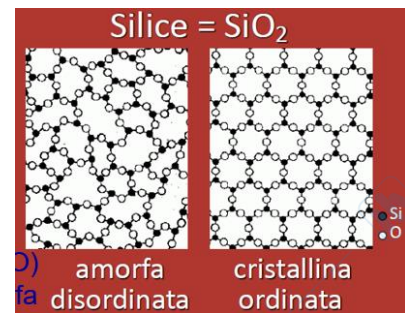
Cemento **NON** è un minerale.

CRISTALLOGRAFIA

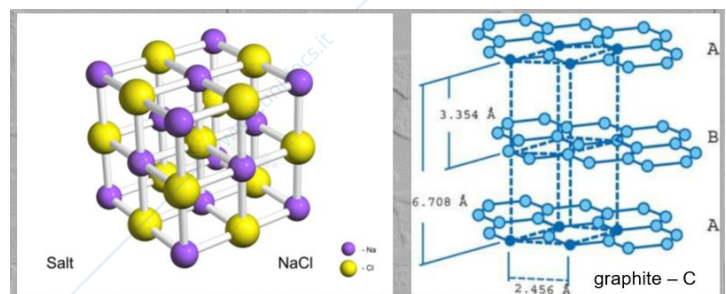
Definizioni

- **Minerale**: sostanza generalmente solida, naturale, cristallina, generata da processi inorganici.

- **Cristallo**: solido con le fattezze di un poliedro (sodio geometrico regolare) delimitato da facce che sono generalmente lisce. Ha questo aspetto regolare perché gli atomi hanno quella disposizione regolare e simmetrica. Definizione di cristallo vale sia alla scala macroscopica che alla scala microscopica. Una determinata specie minerale può formare dei cristalli. Se una sostanza è cristallina, per definizione non è amorfa. In linea di massima, se un minerale è una sostanza cristallina può formare dei cristalli.



- **Sostanza Cristallina**: porzione di materia solida in cui gli atomi sono disposti con periodicità e omogeneità nelle tre dimensioni dello spazio. *Ordinata, omogenea, periodica*. La maggior parte dei minerali sono sostanze cristalline. La definizione **NON** si riferisce alla morfologia esterna del cristallo, ma alla disposizione interna degli atomi.



- **Sostanza Amorfa**: porzione di materia solida in cui gli atomi **NON** sono disposti con periodicità e omogeneità nelle tre dimensioni. La sostanza è sempre un minerale, ma non è un minerale cristallino. es. quarzo formula cristallo-chimica SiO_2 è un cristallo, opale formula chimica simile a quella del quarzo ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) ma è una sostanza amorfa. Nell'opale si perde la periodicità a lungo raggio e diventa impossibile trovare delle regole di simmetria nella relazione tra un atomo e l'altro.



- **Struttura Cristallina**: disposizione ordinata, omogenea e periodica di atomi, ioni o molecole nelle tre dimensioni dello spazio. Vanno a formare un reticolo cristallino in cui vigono precise e rigorose Leggi di Simmetria. Sostanze cristalline hanno una struttura cristallina, i solidi amorfi **NO**. es. Alite o salgemma (NaCl) sale da cucina. Fluorite (CaF_2 ,

fluoruro di calcio) può essere incolore ed è difficile da distinguere dall'alite. Entrambi hanno abito cubico (la forma di un cubo) perché rispecchia la disposizione ordinata, omogenea, e periodica degli ioni all'interno del reticolo cristallino. Se la simmetria rimane la stessa, cambia il tipo di ioni. Dato che cambia il tipo di ioni, cambia la disposizione di anioni e cationi.

Abito= in mineralogia, aspetto esteriore di un cristallo.

In breve: le sostanze cristalline hanno una disposizione ordinata, omogenea e periodica di atomi (ioni, molecole) secondo un reticolo tridimensionale. Con reticolo tridimensionale ci si riferisce alla disposizione ordinata, omogenea e periodica nelle tre direzioni dello spazio di infiniti punti nello spazio, univocamente definito da tre vettori non complanari e dagli angoli tra di essi. Quindi, secondo questa disposizione ogni punto ha attorno a sé un ambiente identico a quello di tutti gli altri: attorno ad ogni punto, tutti gli altri punti sono disposti allo stesso modo.

Importanza del passare dalla scala macroscopica a quella ultra microscopica.

SIMMETRIA

Vige il concetto di simmetria a livello macroscopico perché è presente a livello della struttura microscopica.

Simmetria = **invarianza**, ripetizione spaziale di un motivo secondo determinate regole. Letteralmente "concordanza nelle dimensioni", **invarianza di un sistema rispetto a una trasformazione**. Cristallo subisce modificazione e si osservano le due situazioni prima e dopo la modificazione sono identiche → un oggetto è simmetrico se può essere spostato senza modificarne l'aspetto fondamentale (invariante).

Congruenti = esattamente sovrapponibili.

Elemento di simmetria: luogo dei punti che non vengono spostati dall'operazione di simmetria. Non lo vediamo, è un asse/punto/piano, entità geometriche nelle tre dimensioni (asse unidimensionale, punto adimensionale) rispetto alle quali possono essere eseguite le operazioni di simmetria.

Operazione di simmetria: variazione/movimento/cambiamento che porta un sistema (oggetto finito) da una situazione a un'altra indistinguibili tra loro. Altra definizione: movimento o modificazione che, lasciando inalterate distanze ed angoli, porta il sistema a una situazione ad un'altra indistinguibile dalla precedente. L'operazione di simmetria viene completata quando torna al punto di partenza.

Operazioni di simmetria in oggetti finiti:

- **Rotazione**, movimento o cambiamento che prevede la rotazione di un oggetto intorno a un punto (due dimensioni) o un asse di rotazione (tre dimensioni). Non si scambia destra con sinistra → i due oggetti sono congruenti (equivalenti e sovrapponibili). Operazione di simmetria del 1° TIPO.
 - Esiste un asse di rotazione di ordine 1? Sì, TUTTO. Oggetto ruotato di 360°. In questo caso viene chiamato identità.
 - Digira, 180° angolo di rotazione (pi greco radianti). Baci di dama, simbolo Hopi.
 - Trigira, asse di rotazione di ordine 3, angoli 120°, convenzionalmente la rotazione avviene in senso antiorario. Iris, triscele.
 - Tetragira, simmetria ogni rotazione di 90°. Union Jack, quadrifoglio.
 - Pentagira, angolo 72°. Stelle marine.
 - Esagira, angolo 60°. Corrisponde a un frattale. Flocchi di neve.
 - Ordini superiori ad otto; anche città sono simmetriche ad esempio Nicosia ha un asse immaginario di 11, Cupola di San Lorenzo a Torino.
- Gira= sinonimo di asse di rotazione.

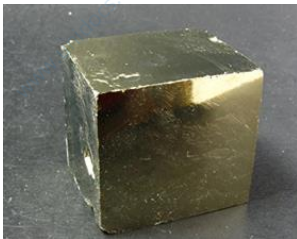
- **Riflessione**, movimento che prevede la riflessione di un oggetto rispetto a una linea (due dimensioni) o un piano di riflessione (tre dimensioni). Scambiano destra con sinistra → relazione di **enantiomorfismo** (sono l'uno l'immagine speculare dell'altro). Operazione di simmetria del 2° TIPO
- **Inversione**, rispetto sino a un punto, oltre alla riflessione subisce un'altra rotazione di 180° rispetto a un asse congiungente il baricentro dei 2 oggetti. Può avvenire solo in tre dimensioni. Presenza di enantiomorfismo. Operazione di simmetria del 2° TIPO.

Nei cristalli (alcune limitazioni):

1° TIPO: **Rotazione**

Esempi

- Berillo (silicato, SiO_4) varietà sono smeraldo e acquamarina. L'esagira NON è l'unico asse di rotazione, perpendicolarmente all'esagira ci sono sei digira → gli elementi di simmetria agiscono gli uni sugli altri e sono compresenti.

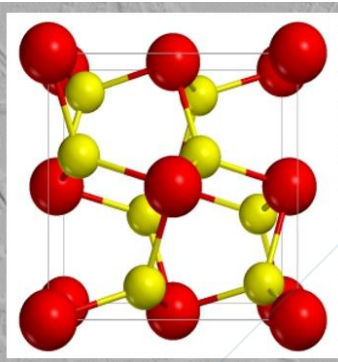


- Pirite (solfuro di ferro, FeS_2) può avere abito cubico, aspetto esteriore del cristallo. Presenta tetragira (asse di ordine 4) su tutte le facce e vertici.



Le rotazioni di primo tipo consentite nei cristalli sono quelle che vanno dagli ordini 1 a 6, esclusa la pentagira. Motivo cristallografico: cristallo

solido poliedrico regolare, simmetrie si rispecchiano nella struttura omogenea ordinata e periodica degli atomi; l'omogeneità NON viene rispettata se si inseriscono determinati assi di rotazione come la pentagira. Quindi, dato che la pentagira NON esiste a livello cristallino NON può esistere a livello della simmetria. Apparentemente alcuni cristalli di pirite hanno facce pentagonali (abito pentagonododecaedrico), le barrette NON sono regolari, infatti la pentagira NON è presente a livello di struttura cristallina perché NON è compatibile a livello reticolare.



(GEOMETRIA) Il pentagono dodecaedro è un solido platonico: poliedro convesso che ha per facce poligoni regolari congruenti avente tutti gli spigoli e i vertici equivalenti. I solidi platonici sono tetraedro, cubo (esaedro), ottaedro, pentagonododecaedro, icosaedro (20 facce di triangolo equilatero).

Idiomorfo/Euedrale: cristallo con facce riconoscibili

2° TIPO: NON sono congruenti (= NON sono sovrapponibili), ma enantiomorfi.

- **Riflessione**, rispetto una linea o un piano di riflessione. Oggetto diviso in due metà, l'una l'immagine speculare dell'altra. Simbolo del piano di riflessione: linea continua con nome m (=mirror).

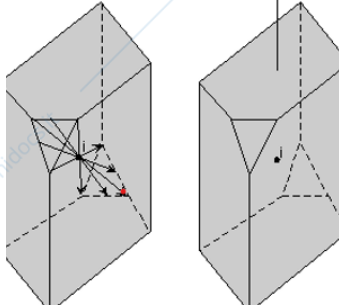
Cristallo con abito cubico come pirite, alite/salgemma, e fluorite hanno molti piani di riflessione, se si prendono in considerazione spigoli e facce.

asse



Cubo: situazione di coesistenza di piano di riflessione e di rotazione (le due metà sono l'una l'immagine speculare dell'altra, ma sono anche sovrapponibili). Coesistenza di più piani di riflessione assieme anche ad operazioni di simmetria di 1° tipo. Caratteristica comune: assi di rotazione e piani di riflessione passano tutti per il centro del cristallo.

- Inversione, rispetto a un centro di inversione. I due oggetti esterni al centro di inversione (elemento di simmetria = ente geometrico, punto). Presuppone due passi perché prima viene riflessa nel suo oggetto enantiomorfo, poi questo ruota di un angolo fisso di 180° . In breve: riflessione rispetto a un piano e inversione di 180° .

Il
due

Le

Il centro di inversione mette in relazione le facce di un cristallo a a due, facce comunque parallele tra loro. Il centro di inversione, quando è presente, corrisponde al centro del cristallo. Il centro di inversione, se c'è è UNO.

Le simmetrie valgono nello spazio tridimensionale per tutti gli spettatori. L'operazione di simmetria finisce quando l'oggetto torna al punto di partenza.

Cristalli ideali: cristalli crescono in natura dove l'ideale è praticamente impossibile da raggiungere. Simmetrie sono sempre nascoste. Diamante in natura ha l'abito di un poliedro regolare delimitato da otto facce e sei vertici (punti in cui due o più spigoli si incontrano), uno dei solidi platonici.

Dalle due dimensioni alle tre dimensioni:

Asse di rotazione → punto di rotazione.

Piano di riflessione → linea di riflessione.

Centro di inversione → NON esiste in 2D, solo in tre dimensioni.

Tutti questi passano per un punto: **baricentro del cristallo**.

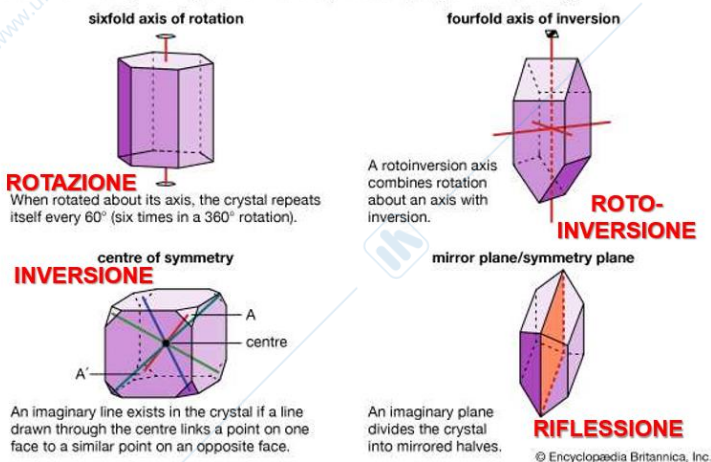
Combinazione degli elementi di simmetria: Roto-inversione

Elemento di simmetria: asse di roto-inversione, combinazione di un asse di rotazione con un centro di inversione. Hanno gli stessi ordini degli assi di rotazione, per distinguerli si mette il numero sormontato da una sbarretta/ segno meno.

Rotazione di gradi specifici dell'asse di rotazione, riflessione in un enantiomorfo e ruotata degli stessi gradi della prima operazione:

- Di ordine 1 non esiste.
- Di ordine 2, piano di inversione normale.
- Di ordine 3, esempio romboedro (calcite), per essere precisi, non ha una trigira, ma un asse di roto-inversione di ordine 3.
- Di ordine 4, sembra una digira, ma NON lo è. Convenzionale rotazione di 90° . Tetraedro ha tre assi di roto-inversione di ordine 4.
- Di ordine 6, trigira perpendicolarmente alla quale c'è un asse di inversione.

Translation-free symmetry elements as expressed by crystal morphology



perpendicolarmente ai piani di riflessione, oppure sono contenuti nei/nel piani/piano di riflessione.

- Il centro di inversione, se presente, si trova nel baricentro del cristallo stesso, intersecato dagli assi di rotazione e piani di riflessione eventualmente presenti.

Riassunto delle Operazioni di Simmetria:

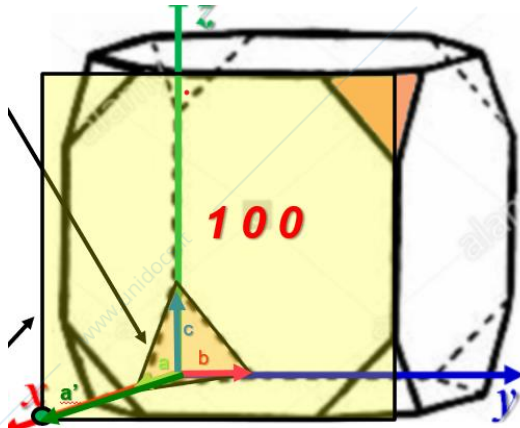
Elementi di simmetria non possono e non devono combinarsi a caso, viste a partire dalla teoria matematica dei gruppi:

- In un cristallo possono esserci diversi assi di rotazione, gli assi di rotazione di ordine inferiore generalmente sono disposti perpendicolarmente rispetto a quello di ordine superiore.
- Gli assi di rotazione possono combinarsi con i piani di riflessione:

Le combinazioni in un cristallo, quindi, sono in numero finito o in numero infinito? Finito, sono 32, 32 modi possibili per combinare tra loro gli elementi di simmetria: CLASSI CRISTALLINE o GRUPPI PUNTUALI.

Può capitare che, in **cristalli anedrali** (cristallo senza facce cristalline a causa del reciproco disturbo tra minerali nella cristallizzazione), risulti difficile stabilire la simmetria. (noi lavoriamo solo su cristalli con chiari elementi di simmetria).

Come si può dare un nome alle facce di un cristallo?

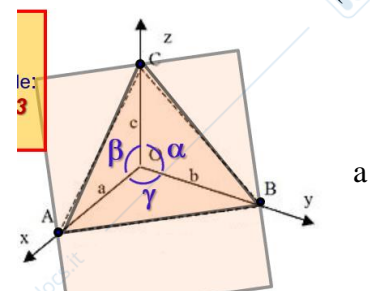


Primo punto scegliere un sistema di riferimento con una terna di assi → come si sceglie? Prendere spigoli di riferimento (angoli vicino ai 90°), prendere quelli non complanari. Prendere faccia dove vengono intercettati tutti gli assi. Volendo si può ampliare la faccia che si sceglie. Faccia si appoggia sugli assi cristallografici in tre punti (prolungamento spigoli del cristallo). Tra loro formano degli angoli (alfa, beta, gamma), si calcolano i parametri a,b,c nel disegno. Quello che noi consideriamo è il rapporto perché la posizione e l'origine degli assi è arbitraria → Rapporto Parametrico Fondamentale. Questi definiscono le costanti cristallografiche, assieme agli

angoli compresi tra gli assi cristallografici, che variano a seconda del sistema cristallino di appartenenza. Angolo sotteso tra parametro a e b → gamma. Faccia fondamentale deve essere scelta in maniera opportuna: orientato correttamente scegliendo un sistema di tre assi di riferimento (croce assiale di assi di riferimento). 3 spigoli NON complanari del cristallo. Scegliere la faccia fondamentale, che deve andare a tagliare/intersecare i tre assi di riferimento.

Costanti cristallografiche: rapporto parametrico fondamentale, ampiezze degli angoli compresi tra gli assi cristallografici. Grazie queste si può definire la giacitura di tutte le altre facce del cristallo.

Rapporti con i parametri della faccia fondamentale e quelli dell'altra faccia considerata possono essere ricondotti a tre numeri interi generalmente piccoli e primi tra loro → indici di Miller (h, k, l). facce possono essere contraddistinte da terna degli indici



di Miller calcolati con la legge di razionalità degli indici/legge di Hauy. Indici di Miller della faccia fondamentale saranno $\{ 1, 1, 1 \}$.

Ogni famiglia di piano reticolare ha una propria giacitura, una terna di indici di Miller, sulla base di quella famiglia e quella giacitura si possono dare indici a tutte le altre facce.

32 classi cristalline confinate in 7 sistemi cristallini (cristallo DEVE appartenere a una delle classi).

Forma= insieme delle facce geometricamente e fisicamente equivalenti messe in relazione da determinati elementi di simmetria, appartengono alla stessa forma.

- **Molteplicità della forma**, numero di facce con una determinata forma (es. romboedro ha molteplicità sei, prisma a base esagonale ha due forme prisma come forma cristallina è una forma aperta = non necessità di due facce che lo chiudano. Forma pinacoide= esagono che chiude, la sua molteplicità è due). Facce che appartengono alla stessa forma sono caratterizzate da una terna di indici di Miller. Forma con molteplicità 1 (pedione) → tutte le facce del cristallo sono diverse. Molteplicità 2 = pinacoide, 3= sfenoide, 4= doma, 5 =prisma
- **Forme aperte o chiuse**= prisma è una forma aperta che deve essere chiusa da un'altra.

Morfologia di un cristallo da una o più forme. Condizioni ideali → facce identiche. Condizioni NON ideali → simmetria mascherata. Dalla proiezione sferica a quella stereografica (metodi usati quando non si poteva guardare più a fondo). Parte su queste cose NON sarà oggetto d'esame.

32 Classi Cristalline raggruppate in 7 Sistemi Cristallini (caratterizzati da costanti cristallografiche e un elemento di simmetria caratterizzante).

dal primo all'ultimo la simmetria aumenta, in ordine di simmetria crescente:

1. **Triclinio**; angoli cristallografici inclinati tra loro. Angoli ed elementi del rapporto parametrico fondamentale sono tutti diversi tra loro. Sistema trimetrico, tutti diversi tra loro. Meno simmetrico tra tutti. Elementi di simmetria: o non ce ne sono, o c'è solo il centro di inversione. Comprende due classi cristalline (1, -1).
2. **Monoclinio**; sistema trimetrico (parametri tutti diversi tra loro), ma due angoli sono retti. Elementi di simmetria: ci può essere una digira, un piano di riflessione, e se sono presenti entrambi si incrociano e in quel punto c'è un centro di inversione. Comprende tre classi cristalline (2, m, 2/m).
3. **Ortorombico**; ultimo sistema trimetrico. Scegliere spigoli perpendicolari tra loro ("orto"). Parametri diversi tra loro, ma angoli uguali (90°). Elementi di simmetria: più di una digira, uno o più piani di riflessione, centro di inversione nel baricentro del cristallo.
4. **Tetragonale**; sistema dimetrico (due parametri sono uguali tra loro e uno è diverso), rapporto parametrico fondamentale si può leggere come a:a:c. Angoli tutti uguali (90°). Elementi di simmetria: una simmetria, o un'asse di roto-inversione di ordine 4, possono esserci digire, piani di riflessione e centro di inversione.
5. **Trigonale**; sistema dimetrico, due angoli uguali (90°) e uno diverso (120°, angolo caratteristico di rotazione di una trigira). Elementi di simmetria: trigire o asse di roto-inversione di ordine 3, possono anche esserci digire, piani di riflessione e centro di inversione.
6. **Esagonale**; stesse caratteristiche sistema Trigonale. Elementi di simmetria: esagira o asse di roto-inversione di ordine 6, possono anche esserci digire, piani di riflessione e centro di inversione.
7. **Cubico**; monometrico (tutti e tre i parametri sono uguali), più simmetrico di tutti. Elementi di simmetria: sempre presenti quattro trigire, possono anche essere presenti tetragire, digire, piani di riflessione e centro di inversione.

Trigonale ed esagonale hanno le stesse costanti cristallografiche, ma diverso elemento di simmetria caratterizzante.

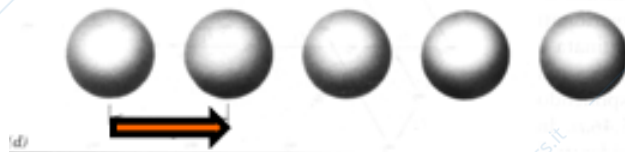
RETICOLO CRISTALLINO

Tutti gli oggetti in un reticolo geometrico sono identici e in relazione di congruenza. Per la formazione del reticolo è necessario introdurre un nuovo elemento di simmetria: il vettore traslatore → **traslazione**. Prende un oggetto e lo copia e incolla a una determinata distanza, li sposta da una posizione di partenza a un'altra. Gli oggetti della traslazione sono in relazione di congruenza (NO enantiomorfismo). Dal punto di vista matematico, si presuppone che il sistema sia infinito. Vettore: ente matematico descritto da tre parametri (modulo, direzione, verso).

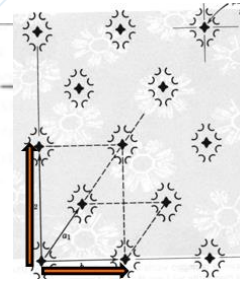
Reticolo: disposizione regolare di infiniti oggetti che abbia caratteristiche di omogeneità, ordine e periodicità; ogni oggetto deve avere esattamente la stessa disposizione di oggetti nello spazio circostante. Il reticolo, per esistere, deve necessariamente sfruttare l'azione dei vettori traslatori.

- **Reticolo unidimensionale**, o filare, si sviluppa in un'unica dimensione con un solo vettore (a).

- **Reticolo**



bidimensionale, si sviluppa dalla ripetizione infinita di un filare un piano, univocamente descritto tramite due vettori (a, b messi relazione dall'angolo che si forma tra i due vettori fondamentali reticolo: gamma).



su
in
del

Diamond



- **Reticolo tridimensionale**, si sviluppa dalla ripetizione infinita di un piano nello spazio in tre dimensioni, descritto da tre vettori.

Reticolo Bidimensionale

Cella elementare primitiva del reticolo: unità strutturale fondamentale più piccola che ci consente di ricostruire l'intero reticolo. Applicabile alle sostanze cristalline, la disposizione di atomi ioni o molecole segue le regole di disposizione del reticolo. Nei cristalli è tridimensionale, univocamente definito da tre dimensioni (una per ogni direzione dello spazio). Nelle schermo di proiezione non si vede il terzo vettore perché è perpendicolare al piano. In un reticolo, ogni punto dovrebbe essere circondato dagli stessi punti.

Molteplicità 1= esempio delle palline da tennis, si costruisce una sola pallina con una cella elementare ritagliando gli angoli compresi nella cella.

Un nodo vale l'altro perché tutti i punti di un reticolo sono idealmente uguali, dato che il sistema si espande infinitamente nello spazio.

Filare reticolare (o direzione): geometricamente, per due punti passa un sola retta, mentre per un punto passano infiniti punti. La retta che passa per due nodi del reticolo è il filare reticolare. In un reticolo bidimensionale esistono infiniti filari reticolari (o direzioni). In uno stesso reticolo si hanno distanze diverse tra filari, ogni famiglia reticolare ha una propria distanza.

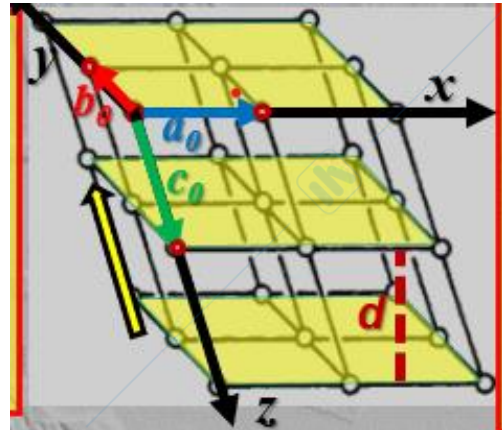
Piano reticolare: piano che passa per tre nodi del reticolo non allineati, per un reticolo bidimensionale passa un solo piano reticolare che passa per infiniti nodi. Per un reticolo tridimensionale dato dalla traslazione di un reticolo bidimensionale ad opera di un vettore complanare → infinite famiglie di piani reticolari con la propria orientazione e distanza interplanare caratteristica.

Reticolo Tridimensionale: Simmetria

Un reticolo cristallino, con disposizione omogenea ordinata e periodica, è univocamente definito da tre vettori traslatori fondamentali NON complanari (τ_1 , τ_2 , τ_3); i loro moduli (a con 0 , b con 0 , c con 0) o costanti reticolari e gli angoli tra essi sottesi (α , β , γ).

Necessario:

1. Scegliere origine del reticolo su un nodo a piacere del reticolo, dato che sono tutti equivalenti.
2. Scegliere una croce assiale che parte dal nodo (x, y, z).
3. Individuare i vettori traslatori e i loro moduli (a_0 su x , b_0 su y , c_0 su z).
4. Stabilire un piano reticolare, da cui si può poi derivare la famiglia di piani reticolari.



Le celle elementari possono anche non essere primitive, ovvero non contenere un solo nodo al loro interno.

All'interno di una determinata famiglia due piani sono perpendicolari tra loro. Ogni famiglia ha una propria giacitura/orientamento e distanza interplanare caratteristica, e terna di indici di Miller (hkl). La famiglia di piani reticolari più importante è quella nella quale un piano (quello posto più vicino all'origine degli assi) va a staccare sui tre assi cristallografici di riferimento dei parametri tra origine del reticolo e punto di intercetta con il piano che siano uguali ad a_0 , b_0 , e c_0 (parametri di cella, distanza che separa due nodi contigui). Piano deve intercettare assi cristallografici alla punta dei vettori di a_0 , b_0 , e c_0 . Per eseguire correttamente l'indicizzazione bisogna considerare il piano più vicino all'origine degli assi. Piano comunque compreso nella cella elementare.

Reticolo cristallino → struttura cristallina

Famiglie di piani reticolari distinte: individuare famiglia di piani reticolari che serva da faccia da faccia fondamentale, quindi abbia i parametri fondamentali che descrivono la cella elementare.

Famiglia chiamata 111, grazie a questa si può dare il nome a tutte le altre.

- 010, piano reticolare parallelo agli assi x e z → NON coinvolge b . a e c valgono infinito, quindi 0 nella indicizzazione (a con 0 fratto infinito).
- 100, piano reticolare parallelo agli assi y e z → NON coinvolge a . La terna di indici di Miller si trova allo stesso modo di prima.

Indici di Miller: numeri interi, generalmente piccoli e primi tra loro

Ognuna delle famiglie di piani reticolari ha una sua giacitura e distanza interplanare caratteristica, quelle con indici di Miller più piccoli hanno spaziatura maggiore e maggiore densità reticolare, e viceversa per le famiglie con gli indici di Miller più grandi. Ciascuna famiglia è caratterizzata dalla propria distanza interplanare, che si calcola con tecniche diffratto-metriche (diffrazione dei raggi X).

Simmetria e cristallo-chimica sono strettamente legate e danno origine al reticolo cristallino.

Filare: retta che passa tra due nodi del reticolo. Infinite famiglie → infiniti filari reticolari (perché anche il reticolo stesso è supposto infinito).

Per potersi muovere adeguatamente da un nodo all'altro e definire una direzione cristallografica o filare bisogna stabilire delle regole: muoversi lungo gli assi cristallografici, e parallelamente a questi, scegliendo le opportune unità di misura

- a_0 → asse x
- b_0 → asse y
- c_0 → asse z

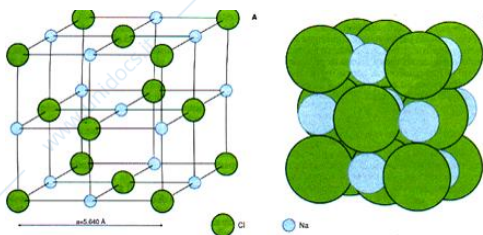
Come si attribuiscono degli indici alla direzione cristallografica? Un certo numero di volte a, un certo b, e un certo c. la direzione cristallografica si definisce con gli indici $[u,v,w]$ che si riferiscono alla distanza sui tre assi rispetto al nodo di partenza. Direzione cristallografica = filare reticolare. Le leggi valgono sia alla scala sub-microscopica sia alla scala macroscopica. Quando tre spigoli si incrociano vanno a definire un vertice. Facce dei cristalli corrispondono a piani reticolari, mentre gli spigoli le direzioni cristallografiche. Bisogna sempre prendere la famiglia che NON passa per l'origine degli assi.

Problema: noti i simboli di due facce (o due piani reticolari) è possibile trovare il simbolo dello spigolo (o della direzione cristallografica) alla loro intersezione? Mediante un sistema di equazioni, sì.

Equazione di un piano reticolare (su quaderno).

Reticoli esistono perché ci sono i vettori traslatori.

Cella elementare primitiva= contiene nel suo volume un nodo; le celle elementari possono anche non essere primitive.



Reticolo cristallino= disposizione ordinata, periodica, omogenea di atomi, ioni o molecole nello spazio. Necessario trovare in un reticolo: vettori traslatori legati agli assi tridimensionali.

Esempio del sale (litiosalgemma, NaCl): abito cubico, è più corretto parlare di cationi e anioni al posto di atomi.

Disposizione determinata anche dalla lunghezza del raggio atomico/ionico. Ogni catione sodio è circondato da 6 anioni di cloruro, stessa cosa per il cloruro che è circondato da 6 cationi sodio.

Reticolo cristallino univocamente definito da costanti reticolari (perché stiamo parlando di reticoli, se stessimo parlando di cristalli sarebbero costanti cristalline). Sostanzialmente i valori sono uguali, cambiano gli ordini di grandezza per i cristalli siamo alla scala macroscopica, mentre il reticolo la scala sub-microscopica. Reticolo monoclinico → cristallo monoclinico, stesse regole a scale diverse (discorso vale per qualsiasi tipo di reticolo/sistema di cristallo). I reticoli cristallini si chiamano allo stesso modo dei sistemi cristallini.

Quando si trattano i reticoli, è meglio unire i sistemi trigonale ed esagonale in una sola.

In certi casi è utile andare a considerare dei reticoli NON primitivi, ovvero reticoli al cui interno sono presenti più nodi → cella multipla. In una cella non primitiva i nodi o sono centrati sulla faccia o al centro della cella stessa. Tre tipi di centrature

- Cella multipla a faccia centrata, nelle facce uguali a due a due è presente un nodo, aggiungendo i due nodi la molteplicità sale a 2 (calcolo: $1 + 0.5 + 0.5$ perché i nodi aggiuntivi sono tagliati a metà dal limite della cella). Diversa denominazione in base alla faccia che viene centrata. A,B,C
- Cella multipla a tutte facce centrate, vengono centrate quattro coppie di facce. Molteplicità di 4. F
- Cella multipla a corpo centrato, con un nodo al centro della cella. Molteplicità di 2. I

Il reticolo ortorombico permette tutte le molteplicità, il triclino non permette nulla, il monoclinico solo boh.

Le possibili combinazioni reticolari, nello spazio tridimensionale, che differiscono tra loro per simmetria e molteplicità, sono in numero di 14 (6 primitivi e 8 centrati) → Reticoli di Bravais.

Ogni nodo è equivalente a tutti gli altri → vettori centranti (traslazione dei vettori fondamentali del reticolo). Reticolo romboedrico, compreso in sistema trigonale-esagonale, ha particolari caratteristiche reticolari e cristalline.

Nei reticoli si possono trovare elementi di simmetria, alcuni si possono combinare tra di loro: traslazione (vettore traslatore) e rotazione (asse di rotazione) → Asse di Rotazione con Scorrimento, o Elicogira. Rotazione attorno a un asse e traslazione parallela all'asse. Possibile trovarlo nei reticoli cristallini, ma NON nei cristalli perché tutti gli elementi di simmetria devono passare per il baricentro del cristallo. Esistono più tipi di elicogire, per le elicotrigire con componenti di

scorrimento o di $1/3$ o di $2/3$, elicotetragire ne ha ancora di più $1/4$ o $2/4$ o $3/4$, e così via. Elicogire sono elementi di simmetria presenti SOLO in tre dimensioni. Presenti anche in natura come nel Giglio Martagone, stessa elicogira del quarzo. Quarzo destrogiro o levogiro a seconda del tipo di elicotrigira.

Altro elemento di simmetria: Piano di Riflessione con Scorrimento. Esiste un equivalente bidimensionale.

Elementi di simmetria che sono compatibili con un reticolo tridimensionale, quindi che non distruggono la disposizione ordinata e periodica dei nodi.

- Vettori traslatori fondamentali del reticolo, senza di essi NON può esserci il reticolo.
- Centro di inversione.
- Piani di riflessione.
- Assi di rotazione.
- Assi di rotazione con scorrimento.
- Piani di riflessione con scorrimento.
- Assi di roto-inversione.

Gruppi spaziali: combinazione delle 32 classi cristalline con i 14 reticoli di Bravais.

CRISTALLOCHIMICA

Legame Ionico (o Eteropolare)

Neutralità da un punto di vista elettrostatico, sia per la cristallografia sia per la formula.

Anione (aggiunti elettroni) ha un raggio maggiore rispetto alla forma neutra, catione (tolti elettroni) ha un raggio minore rispetto alla forma neutra. Legame ionico è un legame non direzionale, forze attrattive e repulsive che instaurano un punto nel legame dove l'energia è in equilibrio. Distanza di legame = distanza che separa catione e anione in un reticolo, determinano la periodicità nel reticolo. Tutti i cationi, con le dovute eccezioni (cesio e rubidio), hanno raggi ionici più piccoli di quello dell'ossigeno.

(convenzione) Un catione va a legare un certo numero di anioni tramite legame ionico. In una data struttura cristallina ogni ione tende a circondarsi di quanti più ioni di carica opposta possibile.

Ciascun catione lega un certo numero di anioni: **numero di coordinazione** dello stesso catione.

Tuttavia, gli anioni tra loro, avendo carica negativa, si respingono → disporsi ordinatamente il più lontano gli uni dagli altri nello spazio, ai vertici di un poliedro: **poliedro di coordinazione** (es. magnesio lega 6 anioni ossigeno, quindi serve una struttura con 6 vertici → ottaedro. Il calcio lega 8 anioni fluoruro → cubo). A seconda del rapporto tra il raggio del catione e il raggio dell'anione abbiamo un diverso numero di coordinazione, a cui corrisponde un poliedro di coordinazione.

Quando il numero di coordinazione è tre, in generale meno di quattro, il poliedro di coordinazione diventa numero di coordinazione.

n	<u>Rc/ Ra</u>	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	<u>Cubo-ottaedrica</u>

Regole di Pauling per i cristalli ionici

- Intorno ad ogni catione si forma un poliedro di coordinazione.
- principio di elettro-neutralità locale: la forza di legame elettrostatica complessiva che un anione riceve dai cationi dai quali è coordinato deve essere uguale, in valore assoluto, alla valenza dell'anione stesso. Il calcio è un catione di un metallo alcalino-terroso, quindi forma un catione

bivalente, nella struttura della fluorite ogni catione coordina 8 anioni fluoro, quindi la forza di legame sarà $2/8 = 1/4$ (carica del catione / numero di coordinazione).

- In una struttura cristallina, i poliedri di coordinazione possono collegarsi tra loro (condividere un vertice, uno spigolo, una faccia). Il grado di condivisione dipende dalla carica.
- In un cristallo formato da diversi cationi, quelli con forza di legame più alta tendono a non condividere tra loro alcun elemento del poliedro di coordinazione.
- Rule of parsimony.

Ematite(Fe_2O_3): sesquiossido di ferro

Legame Idrogeno

Relativamente debole, molecole d'acqua possono scivolare le une sulle altre. Può essere presente nella struttura cristallina come unico tipo di legame o assieme ad altri.

Il ghiaccio è una sostanza cristallina con quattro legami H che si dispongono tetraedricamente.

SESSO DROGA E IGINIO STRAFFI

Scaldando il gesso ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$) a 120° acqua nel reticolo in parte abbandona la struttura cristallina \rightarrow trasformazione di fase = Bassanite ($\text{CaSO}_4 \times 0,5\text{H}_2\text{O}$) evapora il 75% dell'acqua.

Quando evapora tutta l'acqua (180°) il gesso è gesso da presa ed è disidratato, che può essere rimodellato con l'aggiunta di acqua (reidratazione). A 210° - 230° gesso ha un ulteriore passaggio di fase = Anidrite, NON si reidrata più, trasformazione di fase irreversibile.

- Brucite, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, Mg catione di un metallo alcalino-terroso. Fogli di ottaedri, ogni ottaedro condivide 6 spigoli con quelli adiacenti. Legami idrogeni stanno tra gli strati di fogli di ottaedri \rightarrow si può sfaldare.
- Gibbsite, $\text{Al}(\text{OH})_3$, idrossido di alluminio, catione con carica 3. Numero di coordinazione 6 (anioni ossidrilici ai vertici). Dato che la carica del catione è più alta, per la terza regola di Pauling, il grado di condivisione degli spigoli deve essere minore \rightarrow condivide 3 spigoli. Rimangono dei fogli che uniscono gli ottaedri, ma sono presenti dei buchi.

Silicati

Minerali più comuni della crosta perché se si va a considerare la presenza all'interno. SiO_2 = silice.

Classificazione grazie alle tecniche diffrattometriche a raggi X.

In tutti i silicati si trovano i tetraedri di $(\text{SiO}_4)^{4-}$. Concatenazione tetraedri solo tra i vertici.

Vicarianza: sostituzione selettiva di un determinato ione in un sito reticolare, può avvenire solo in determinate circostanze. In alcuni casi il silicio può essere sostituito dall'Alluminio.

- Nesosilicati, non c'è condivisione di vertici. Olivina, topazio, granati.
- Sorosilicati, un vertice.
- Ciclosilicati, anelli di tetraedri
- Inosilicati, a catena doppia di tetraedri condividono 2 o 3 vertici. Anione ossidrilico al centro dell'anello.
- Fillosilicati, condivisione di 3 vertici disposizione a foglio.
- Tectosilicati, condivide tutti i vertici con altrettanti tetraedri adiacenti. Silicio può essere vicariato dall'alluminio (cambiamento di carica).

Tectosilicati \rightarrow Feldspati:

- $\text{K}^+[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ sanidino, ortoclasio, microclino
- $\text{Na}^+[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ albite
- $\text{Ca}^{2+}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ anortite

Polimorfismo: stessa formula, diverso gruppo spaziale (=diversa struttura).

$\text{CaCO}_3 \rightarrow$ Calcite (trigonale, R -3c)

\rightarrow Aragonite (ortorombica, Pnmc) nome deriva dalla piana di Aragona, dove è stata trovata per la prima volta.

R -3c= reticolo romboedrico, asse di roto-inversione di ordine 3, c piano di riflessione con scorrimento.

Differenza tra le due dipende dalle condizioni di cristallizzazione. A seconda delle condizioni a contorno (temperatura e pressione, pH, altri fattori), gli elementi possono assemblarsi diversamente nello spazio.

Altri polimorfi: grafite e diamante del carbonio.

Al variare delle condizioni al contorno si possono effettuare delle trasformazioni di fase. Si può trasformare la grafite in diamante, ma il processo ha un costo elevato e hanno valori di mercato competitivi con quelli naturali (e in ogni contesto si preferisce il naturale). Abbiamo i diamanti grazie alla meta-stabilità, discorso termodinamico, necessario fornire al sistema una certa quantità di energia (energia di attivazione). L'energia di attivazione sarà tanto maggiore, quanto sono diverse le due specie polimorfiche.

Quarzo > coesite > stisciovite, una delle poche fasi in cui il silicio cambia la coordinazione (solitamente 4, ma la pressione è talmente alta che il poliedro di coordinazione diventa un ottaedro con n° di coordinazione 6) minerale rarissimo, si trova in prossimità di crateri meteorici.

Passaggio da una forma polimorfica all'altra comporta anche un cambiamento dei legami.

- Polimorfismo Ricostruttivo. Presuppone la rottura di legami preesistenti e la ricostituzione di nuovi legami.
- Polimorfismo Distorsivo. Passaggio avviene quasi istantaneamente, non si ha rottura di legami, ma la distorsione. Spostamenti leggeri, ma significativi perché possono comportare la comparsa o scomparsa di determinati elementi di simmetria. Riassetamento dei legami. Bassa energia di attivazione per passare da una forma all'altra. Quarzo alfa (low quartz) a temperatura ambiente elicotrigira lungo asse z, a 573,15 °C diventa quarzo beta (high quartz) in cui la simmetria è esagonale. Trasformazione reversibile, il quarzo beta non si trova sulla crosta terrestre, può esistere che alcuni cristalli di quarzo vadano a simulare una simmetria esagonale.
- Polimorfismo Ordine/Disordine. In un determinato sito reticolare un atomo o ione può essere selettivamente sostituito da un altro. In feldspato potassico su 4 tetraedri di silicio avviene la vicarianza, diventano 3 e un tetraedro è occupato dall'alluminio → per bilanciare le cariche negative (ossigeno = -16) si aggiunge il potassio. Fase ordinata nella fase di bassa temperatura (microclino)

DIFFRAZIONE DEI RAGGI X

La Legge di Bragg (1913): i raggi X su un reticolo cristallino si comportano come un laser che incide su uno specchio. Tuttavia, per il caso dello specchio angolo di incidenza e riflessione hanno lo stesso valore, mentre per i reticoli la riflessione dei raggi X avviene solo per un certo angolo. L'angolo di incidenza è sempre uguale all'angolo di riflessione. Si verifica, quindi, di un evento di riflessione selettiva.

Perché avviene? Di fatto è una diffrazione, quindi dipende dal fatto che la differenza di cammino tra due onde che interferiscono tra loro deve essere di numero intero → capire la differenza di cammino. Raggio X in parte attraversa il piano reticolare, minima parte viene riflessa (anche quando theta ha un valore tale che la differenza di cammino a un numero intero di lunghezze d'onda). I piani reticolari si comportano come specchi riflettenti dei raggi X per un'ampiezza di theta, la cui differenza di cammino è pari a un numero intero di lunghezze d'onda. Quando le due onde ripartono in fase daranno origine a un massimo di interferenza positiva (visto come spot luminoso). Il cateto opposto all'angolo theta è la metà della differenza di cammino.

Equazione: $2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$

Ogni massimo di diffrazione (riflesso) è caratterizzato dalla posizione e dall'intensità. Ogni massimo di diffrazione è relativo ad una data famiglia di piani reticolari.