

MATERIALI CERAMICI

- 1) Il termine ceramica deriva dal greco *keramos* che significa “terra bruciata”
- 2) Definizione tradizionale. *Ceramica = prodotto ottenuto a partire da materie prime inorganiche non metalliche (argille) foggiate a freddo e consolidato per effetto del calore*
- 3) Definizione generale. *Ceramica = solido inorganico non metallico preparato per azione del calore e successivo raffreddamento.* I materiali ceramici possono avere una struttura cristallina o parzialmente cristallina (preparati per sinterizzazione), oppure possono essere amorfi (ad es., vetri). Tuttavia la definizione di ceramica è spesso ristretta a materiali inorganici non metallici cristallini, per distinguerli da un'altra vasta classe di composti inorganici non metallici non cristallini, ossia i vetri

CERAMICHE TRADIZIONALI (terrecotte, gres, porcellana)

MATERIA PRIMA: argilla = composto a base di silicati di Al idrati ($m\text{SiO}_2 \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot p\text{H}_2\text{O}$). Funzione legante e di plasticità (capacità di deformazione persa durante il raffreddamento)

DIMAGRANTI: costituiscono la tessitura del prodotto (particelle solide distinte). Non hanno potere legante. Es.: silice, frammenti di roccia vulcanica

FONDENTI: abbassano la temperatura di fusione del composto (formando eutettici) facilitandone il trattamento termico.

Esempi: feldspati (KAlSi_3O_8 , $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), calcare (CaCO_3)

IMPUREZZE: responsabili del colore (ossidi di Fe, Ti, Mn)

MATERIALI CERAMICI AVANZATI

Materiali con proprietà superiori rispetto ai materiali silicatici (proprietà refrattarie, elettromagnetiche, ottiche e meccaniche)

Esempi:

- 1) Ossidi monocomponenti: allumina (Al_2O_3), zirconia (ZrO_2), titania (TiO_2), ossido di magnesio (MgO)
- 2) Ossidi misti: spinelli (MgAl_2O_4)
- 3) Carburi: SiC , B_4C , TiC
- 4) Nitruri: Si_3N_4
- 5) Elementi: C, B

RETICOLI CRISTALLINI A MASSIMO IMPACCHETTAMENTO

La maggioranza dei materiali ceramici sono composti ionici e pertanto cristallizza in strutture basate sul massimo impacchettamento (*close packing*) di almeno uno degli atomi costituenti

Reticolo ***cubico a facce centrate*** (Face-Centered Cubic, FCC)

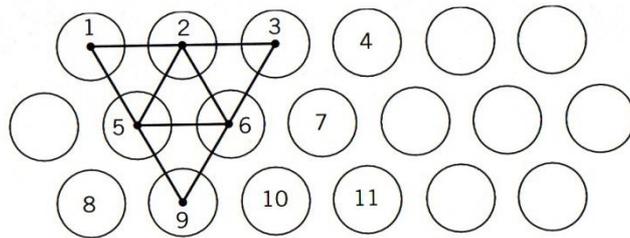
Reticolo ***esagonale compatto*** (Hexagonal Close Packed, HCP)

Lo ione di dimensioni maggiori, generalmente l'anione, forma il reticolo a massimo impacchettamento, mentre gli altri atomi (cationi) occupano i siti interstiziali

Esistono composti in cui il reticolo a massimo impacchettamento è formato dal catione (ad es. CaF_2 , UO_2 , ZrO_2)

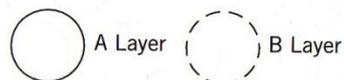
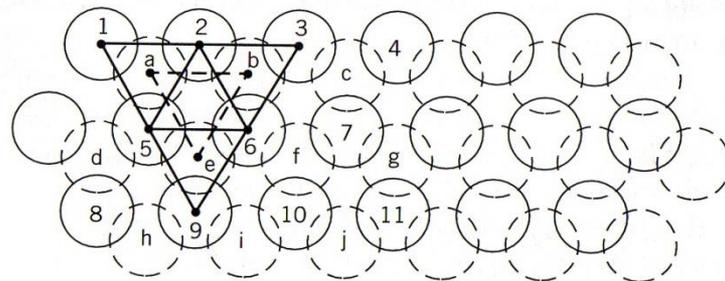
Struttura base dei reticoli FCC e HCP

- 1) *Piano base di atomi a massimo impacchettamento*
- 2) *Ogni atomo ha 6 primi vicini che formano un esagono*
- 3) *Gli atomi non sono in contatto per la presenza di controioni in siti interstiziali*



Hexagonal close-packed layer of atoms.

Strato A

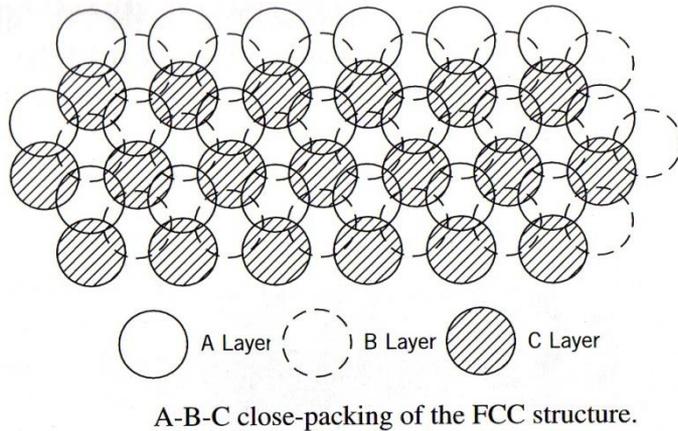


Close-packing of two atomic layers.

Strati A + B

B non sovrapposto ad A

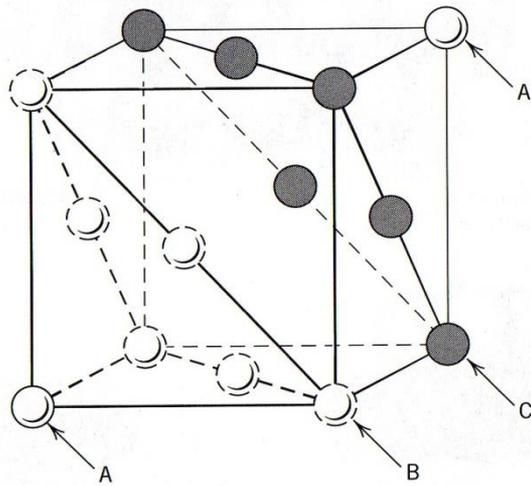
Reticolo FCC



Strati A + B + C

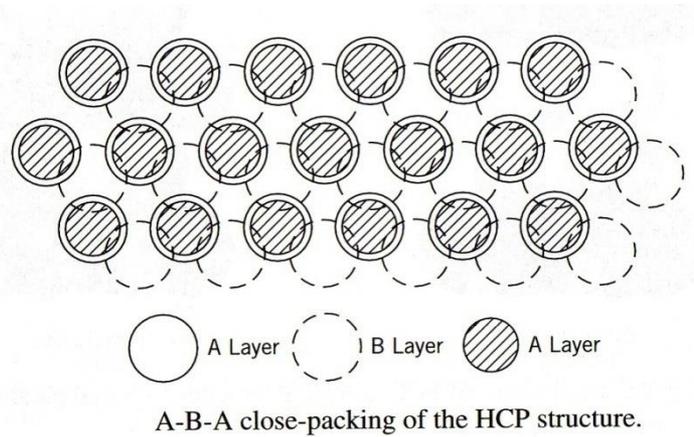
*C non sovrapposto
né ad A né a B*

Sequenza di piani: ABC-ABC-...



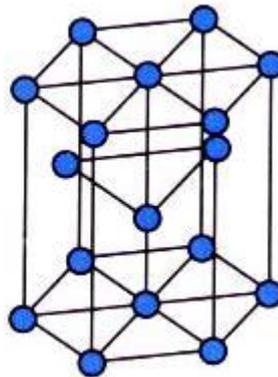
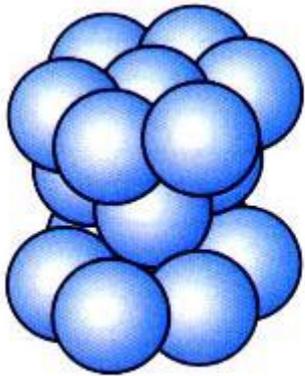
Cella elementare con
simmetria del cristallo
(cella unitaria)

Reticolo HCP



Strati A + B + A

Sequenza di piani: AB-AB-...



Cella elementare con
simmetria del cristallo
(cella unitaria)

Siti interstiziali in reticoli FCC e HCP

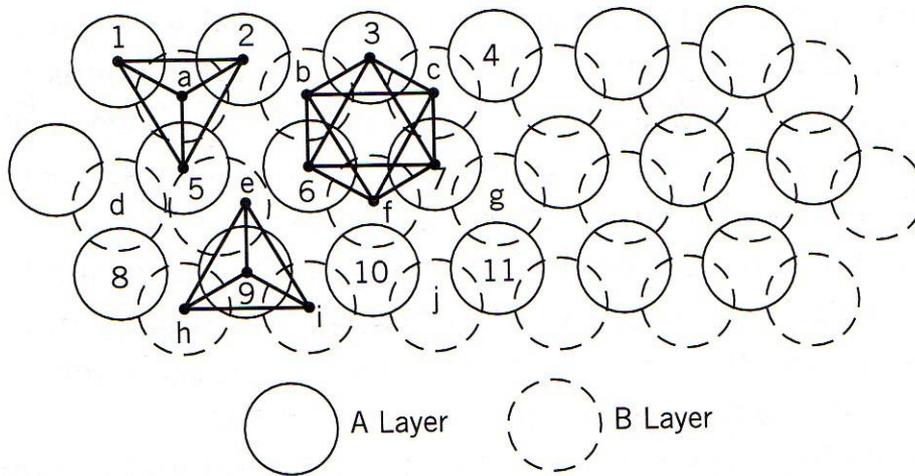
Sito interstiziale = cavità poliedrica formata dagli atomi del reticolo cristallino principale

Cavità poliedrica → Tetraedro - Ottaedro

Le cavità poliedriche sono formate fra 2 strati a massimo impacchettamento e non dipendono dalla disposizione del terzo strato (sia esso A, B o C)

Reticoli FCC e HCP hanno la stessa densità di siti tetraedrici e ottaedrici

Siti interstiziali in reticoli FCC e HCP



Octahedral (3-6-7-b-c-f) and tetrahedral (1-2-5-a and e-h-i-9) interstices between two close-packed layers of atoms.

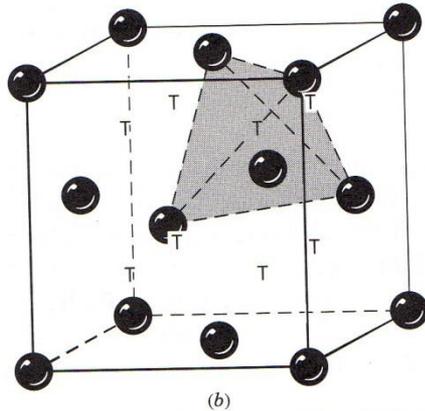
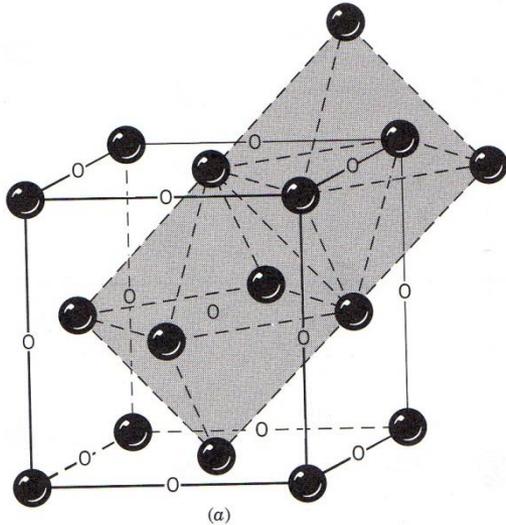
Tetraedro:

- 1)** 2 tipi di cavità: uno formato da 3 siti reticolari dello strato A e da 1 sito reticolare dello strato B; l'altro formato da 1 sito reticolare dello strato A e 3 siti reticolari dello strato B
- 2)** I siti di ciascun tipo formano un array esagonale con la stessa periodicità di un piano reticolare
- 3)** Il centro della cavità è più vicino allo strato che forma la base del tetraedro

Ottaedro:

- 1)** Una cavità è formata da 3 siti reticolari di uno strato e 3 siti reticolari dell'altro strato
- 2)** Il centro della cavità è equidistante dai due piani
- 3)** I siti ottaedrici formano un array esagonale con la stessa periodicità di un piano reticolare

Siti interstiziali in reticoli FCC e HCP



(a) Octahedral sites (O) in FCC. The body-centered site and one edge site are outlined. (b) Tetrahedral sites (T) in FCC. There is one within each corner, and together they form a simple cubic array.

Numero di siti reticolari nella cella FCC = 4
 $1/8 \times 8$ (vertici) + $1/2 \times 6$ (facce) = 4

Numero di interstizi ottaedrici nella cella FCC = 4
 1×1 (centro) + $1/4 \times 12$ (spigoli)

Numero di interstizi tetraedrici nella cella FCC = 8
 1×8 (uno per vertice della cella)

SITI RETICOLARI : OTTAEDRI = 1 : 1

SITI RETICOLARI : TETRAEDRI = 1 : 2

Stabilità dei cristalli ionici

$$E_{el} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{R_{ij}}$$

Energia elettrostatica: legge di Coulomb

$$E_{rep} = \frac{B}{R_{ij}^h}$$

Energia repulsiva: principio di esclusione di Pauli
Esponente: $h = 10,12$
Coefficiente $B > 0$ (dipende dal tipo di coppia di atomi)

$$E_{vdW} = -\frac{A}{R_{ij}^6}$$

Energia van der Waals: forze di polarizzazione
Coefficiente $A > 0$ (dipende dal tipo di coppia di atomi)

In cristalli ionici questo termine è trascurabile perché predomina l'energia Coulombiana

Stabilità dei cristalli ionici

Si abbia un composto con N unità stechiometriche M_nX_m

$N_M = nN$ **Numero di atomi di tipo M**

$N_X = mN$ **Numero di atomi di tipo X**

$Z_M =$ Carica dello ione M (in unità atomiche)

$Z_X =$ Carica dello ione X (in unità atomiche)

$q_M = eZ_M$ Carica dello ione M (in Coulomb)

$q_X = eZ_X$ Carica dello ione X (in Coulomb)

$nZ_M + mZ_X = 0$ **Condizione di elettroneutralità**

Stabilità dei cristalli ionici (energia elettrostatica)

Energia di interazione X-M

Dal momento che tutti gli atomi di tipo M vedono lo stesso intorno per determinare l'energia M-X basta calcolare l'energia di uno ione M con tutti gli ioni X e moltiplicare per il numero di ioni M

$$E_{XM} = \frac{N_M}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \in X} \frac{q_M q_X}{R_{iM}} = \frac{nNe^2 Z_M Z_X}{4\pi\epsilon_0 R_0} \sum_{i \in X} \frac{R_0}{R_{iM}}$$

Dove R_0 è la dimensione del reticolo cristallino (lato della cella unitaria). Il simbolo $i \in X$ significa che gli atomi su cui corre la sommatoria sono di tipo X. La sommatoria dipende dalla geometria del cristallo (non da R_0)

Stabilità dei cristalli ionici (energia elettrostatica)

Energia di interazione M-M

Dal momento che tutti gli atomi di tipo M vedono lo stesso intorno per determinare l'energia M-M basta calcolare l'energia di uno ione M con tutti gli altri ioni M e moltiplicare per il numero di ioni M. Così facendo si considerano tutte le interazioni 2 volte (occorre dividere per 2)

$$E_{MM} = \frac{N_M}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \in M} \frac{q_M q_M}{R_{iM}} = \frac{nNe^2 Z_M^2}{8\pi\epsilon_0 R_0} \sum_{i \in M} \frac{R_0}{R_{iM}} = -\frac{mNe^2 Z_M Z_X}{8\pi\epsilon_0 R_0} \sum_{i \in M} \frac{R_0}{R_{iM}}$$

Dove R_0 è la dimensione del reticolo cristallino (lato della cella unitaria). Il simbolo $i \in M$ significa che gli atomi su cui corre la sommatoria sono di tipo M. La sommatoria dipende dalla geometria del cristallo (non da R_0)

Stabilità dei cristalli ionici (energia elettrostatica)

Energia di interazione X-X

Dal momento che tutti gli atomi di tipo X vedono lo stesso intorno per determinare l'energia X-X basta calcolare l'energia di uno ione X con tutti gli altri ioni X e moltiplicare per il numero di ioni X. Così facendo si considerano tutte le interazioni 2 volte (occorre dividere per 2)

$$E_{XX} = \frac{N_X}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \in X} \frac{q_X q_X}{R_{iX}} = \frac{mNe^2 Z_X^2}{8\pi\epsilon_0 R_0} \sum_{i \in X} \frac{R_0}{R_{iX}} = -\frac{nNe^2 Z_M Z_X}{8\pi\epsilon_0 R_0} \sum_{i \in X} \frac{R_0}{R_{iX}}$$

Dove R_0 è la dimensione del reticolo cristallino (lato della cella unitaria). Il simbolo $i \in X$ significa che gli atomi su cui corre la sommatoria sono di tipo X. La sommatoria dipende dalla geometria del cristallo (non da R_0)

Stabilità dei cristalli ionici (energia elettrostatica)

$$E_{el} = E_{XM} + E_{XX} + E_{MM} \quad \text{Energia elettrostatica totale}$$

$$E_{el} = \frac{nNe^2Z_MZ_X}{4\pi\epsilon_0R_0} \sum_{i \in X} \frac{R_0}{R_{iM}} - \frac{nNe^2Z_MZ_X}{8\pi\epsilon_0R_0} \sum_{i \in X} \frac{R_0}{R_{iX}} - \frac{mNe^2Z_MZ_X}{8\pi\epsilon_0R_0} \sum_{i \in M} \frac{R_0}{R_{iM}}$$

Interazione XM Interazione XX Interazione MM

$$E_{el} = \frac{Ne^2Z_MZ_X}{4\pi\epsilon_0R_0} \left(n \sum_{i \in X} \frac{R_0}{R_{iM}} - \frac{n}{2} \sum_{i \in X} \frac{R_0}{R_{iX}} - \frac{m}{2} \sum_{i \in M} \frac{R_0}{R_{iM}} \right)$$

Il termine in parentesi è detto **costante di Madelung** e dipende dalla geometria del cristallo e dalla stechiometria del composto (non da R_0)

Stabilità dei cristalli ionici (energia elettrostatica)

Costante di Madelung

$$\alpha = n \sum_{i \in X} \frac{R_0}{R_{iM}} - \frac{n}{2} \sum_{i \in X} \frac{R_0}{R_{iX}} - \frac{m}{2} \sum_{i \in M} \frac{R_0}{R_{iM}}$$

Energia elettrostatica

$$E_{el} = \frac{\alpha N e^2 Z_M Z_X}{4\pi \epsilon_0 R_0}$$

Stabilità dei cristalli ionici (energia di repulsione)

Energia di interazione X-M

Dal momento che tutti gli atomi di tipo M vedono lo stesso intorno per determinare l'energia M-X basta calcolare l'energia di uno ione M con tutti gli ioni X e moltiplicare per il numero di ioni M

$$E_{XM} = N_M \sum_{i \in X} \frac{B_{MX}}{R_{iM}^h} = \frac{nNB_{MX}}{R_0^h} \sum_{i \in X} \frac{R_0^h}{R_{iM}^h}$$

Dove R_0 è la dimensione del reticolo cristallino (lato della cella unitaria). Il simbolo $i \in X$ significa che gli atomi su cui corre la sommatoria sono di tipo X. La sommatoria dipende dalla geometria del cristallo (non da R_0)

Stabilità dei cristalli ionici (energia di repulsione)

Energia di interazione X-X

Dal momento che tutti gli atomi di tipo X vedono lo stesso intorno per determinare l'energia X-X basta calcolare l'energia di uno ione X con tutti gli ioni X e moltiplicare per il numero di ioni X. Così facendo si considerano tutte le interazioni 2 volte (occorre dividere per 2)

$$E_{XX} = \frac{N_X}{2} \sum_{i \in X} \frac{B_{XX}}{R_{iX}^h} = \frac{mN B_{XX}}{2R_0^h} \sum_{i \in X} \frac{R_0^h}{R_{iX}^h}$$

Dove R_0 è la dimensione del reticolo cristallino (lato della cella unitaria). Il simbolo $i \in X$ significa che gli atomi su cui corre la sommatoria sono di tipo X. La sommatoria dipende dalla geometria del cristallo (non da R_0)

Stabilità dei cristalli ionici (energia di repulsione)

Energia di interazione M-M

Dal momento che tutti gli atomi di tipo M vedono lo stesso intorno per determinare l'energia M-M basta calcolare l'energia di uno ione M con tutti gli ioni M e moltiplicare per il numero di ioni M. Così facendo si considerano tutte le interazioni 2 volte (occorre dividere per 2)

$$E_{MM} = \frac{N_M}{2} \sum_{i \in M} \frac{B_{MM}}{R_{iM}^h} = \frac{nNB_{MM}}{2R_0^h} \sum_{i \in M} \frac{R_0^h}{R_{iM}^h}$$

Dove R_0 è la dimensione del reticolo cristallino (lato della cella unitaria). Il simbolo $i \in M$ significa che gli atomi su cui corre la sommatoria sono di tipo M. La sommatoria dipende dalla geometria del cristallo (non da R_0)

Stabilità dei cristalli ionici (energia di repulsione)

$$E_{rep} = E_{XM} + E_{XX} + E_{MM} \quad \text{Energia repulsiva totale}$$

$$E_{rep} = \frac{nNB_{MX}}{R_0^h} \sum_{i \in X} \frac{R_0^h}{R_{iM}^h} + \frac{mNB_{XX}}{2R_0^h} \sum_{i \in X} \frac{R_0^h}{R_{iX}^h} + \frac{nNB_{MM}}{2R_0^h} \sum_{i \in M} \frac{R_0^h}{R_{iM}^h}$$

Interazione XM

Interazione XX

Interazione MM

$$E_{rep} = \frac{N}{R_0^h} \left(nB_{MX} \sum_{i \in X} \frac{R_0^h}{R_{iM}^h} + \frac{mB_{XX}}{2} \sum_{i \in X} \frac{R_0^h}{R_{iX}^h} + \frac{nB_{MM}}{2} \sum_{i \in M} \frac{R_0^h}{R_{iM}^h} \right)$$

Il termine in parentesi dipende dai coefficienti B , dalla geometria del cristallo e dalla stechiometria del composto

$$\beta = nB_{MX} \sum_{i \in X} \frac{R_0^h}{R_{iM}^h} + \frac{mB_{XX}}{2} \sum_{i \in X} \frac{R_0^h}{R_{iX}^h} + \frac{nB_{MM}}{2} \sum_{i \in M} \frac{R_0^h}{R_{iM}^h}$$

Energia di repulsione

$$E_{rep} = \frac{\beta N}{R_0^h}$$

Stabilità dei cristalli ionici

Siccome sappiamo che la struttura del cristallo corrisponde ad un minimo di energia, abbiamo che

$$\frac{\partial E}{\partial R_0} = \frac{\partial(E_{el} + E_{rep})}{\partial R_0} = 0 \quad \Rightarrow \quad R_0 = \left(-\frac{4\pi\epsilon_0 h\beta}{\alpha e^2 Z_M Z_X} \right)^{\frac{1}{h-1}}$$

Si trova una relazione fra R_0 e β

Nel caso che le coppie MM e XX non siano coppie di primi vicini (ad es. NaCl), ed in genere è così, i termini che contengono B_{MM} e B_{XX} in β si possono trascurare e quindi si ha

$$\beta = nB_{MX} \sum_{i \in X} \frac{R_0^h}{R_{iM}^h}$$

Stabilità dei cristalli ionici

(per ricavare l'energia, si usa la relazione fra R_0 e β trovata prima)

Energia totale

$$E = E_{el} + E_{rep} = \frac{\alpha N e^2 Z_M Z_X}{4\pi \epsilon_0 R_0} (1 - h^{-1})$$

$$E = E_{el}(1 - h^{-1})$$

- 1) Se conosco R_0 (per esempio da misure sperimentali), allora posso conoscere B_{MX} , E , E_{el} e E_{rep}
- 2) Se Conosco B_{MX} (per esempio da calcoli quantomeccanici), allora posso conoscere R_0 e quindi E , E_{el} e E_{rep}

Stabilità dei cristalli ionici (il caso NaCl)

Stechiometria: MX

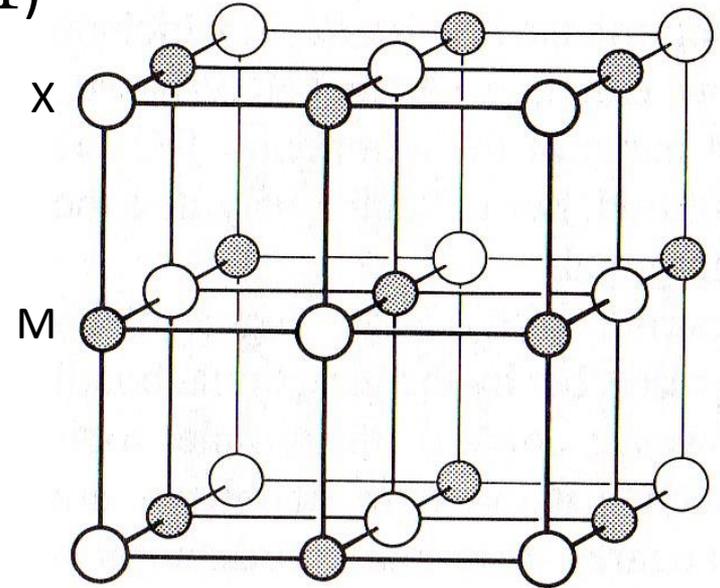
(quindi $m = n = 1$, $Z_M = 1$, $Z_X = -1$)

Pro memoria:

$$\alpha = n \sum_{i \in X} \frac{R_0}{R_{iM}} - \frac{n}{2} \sum_{i \in X} \frac{R_0}{R_{iX}} - \frac{m}{2} \sum_{i \in M} \frac{R_0}{R_{iM}}$$

$$\alpha = \sum_{i \in X} \frac{R_0}{R_{iM}} - \sum_{i \in X} \frac{R_0}{R_{iX}} \approx 1,748$$

Costante di Madelung



$$\text{Energia} \quad E = -\frac{\alpha N e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} (1 - h^{-1})$$

Predizione di strutture cristalline (regole di Pauling)

Regole di Pauling:

5 regole per predire la struttura di un reticolo cristallino nota la *stechiometria* e le *dimensioni degli ioni*. Esse sono basate sulla stabilità di geometrie di impacchettamento per ioni di diversa dimensione e su semplici argomenti di stabilità elettrostatica

Assunzione: gli ioni sono assunti essere *sfere rigide* il cui raggio corrisponde al cosiddetto raggio ionico dell'elemento. Per un dato tipo di atomo il raggio ionico dipende dallo *stato di ossidazione* dello ione (valenza). Il raggio ionico diminuisce aumentando la valenza dello ione

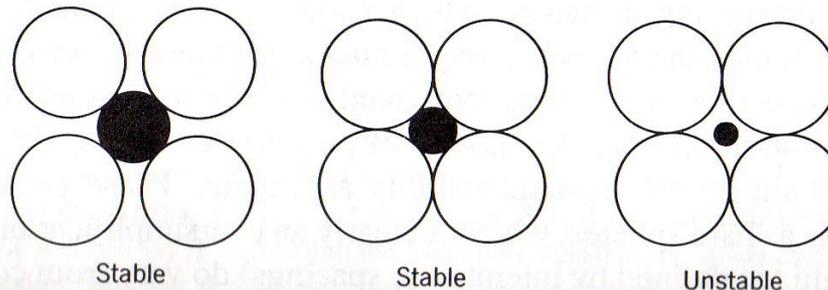
Prima regola di Pauling

Intorno a ciascun catione gli anioni formano un poliedro di coordinazione (il poliedro definisce i siti interstiziali). La distanza tra catione ed anione e quella tra anioni, è determinata dalla somma dei raggi ionici, mentre il numero di coordinazione del catione dal rapporto dei raggi

Assumiamo che un generico poliedro di coordinazione sia formato da anioni in contatto con raggio R_a . In questa situazione, l'interstizio del poliedro può, in teoria, ospitare un catione. Indichiamo il raggio del catione con R_c .

Esiste un valore di R_c per il quale il catione disposto al centro del poliedro risulta in contatto con tutti gli anioni ai vertici del poliedro (per motivi di simmetria)

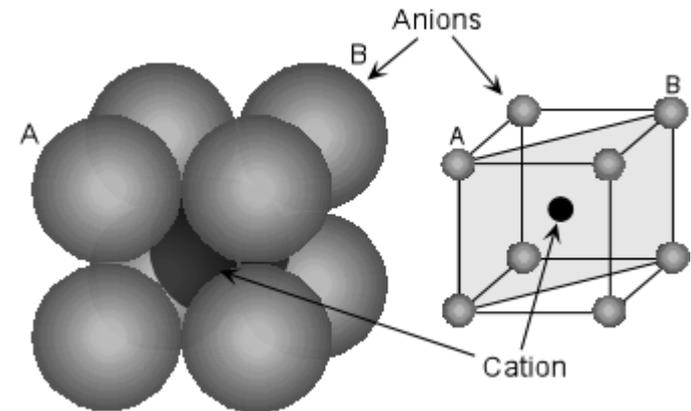
- Un valore di R_c uguale o leggermente maggiore di questo valore di soglia dà luogo a configurazioni stabili (nonostante l'espansione del poliedro).
- Un valore di R_c minore di questo valore di soglia dà luogo a configurazioni instabili



Prima regola di Pauling

Raggio ionico di soglia per
coordinazione cubica

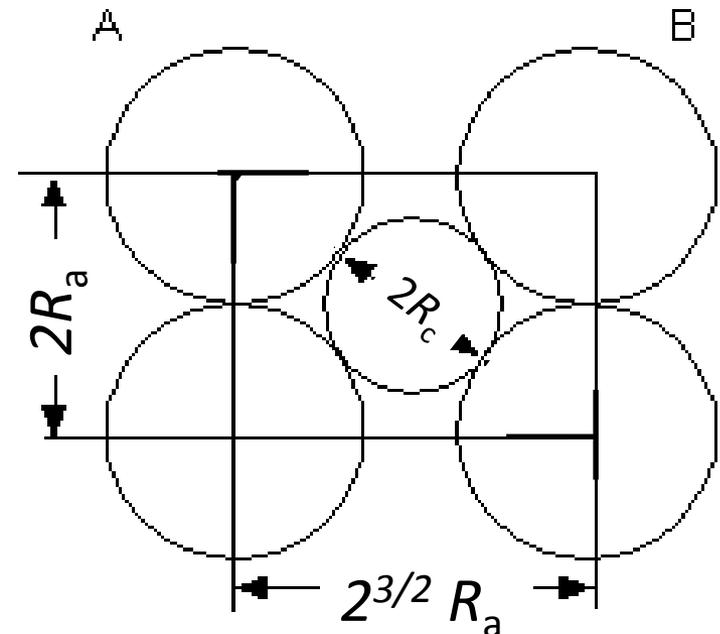
Numero di coordinazione = 8



Applicando il teorema di Pitagora:

$$(2R_a)^2 + (2^{3/2}R_a)^2 = (2R_a + 2R_c)^2$$

$$\boxed{\frac{R_c}{R_a} = 0.732}$$



Prima regola di Pauling

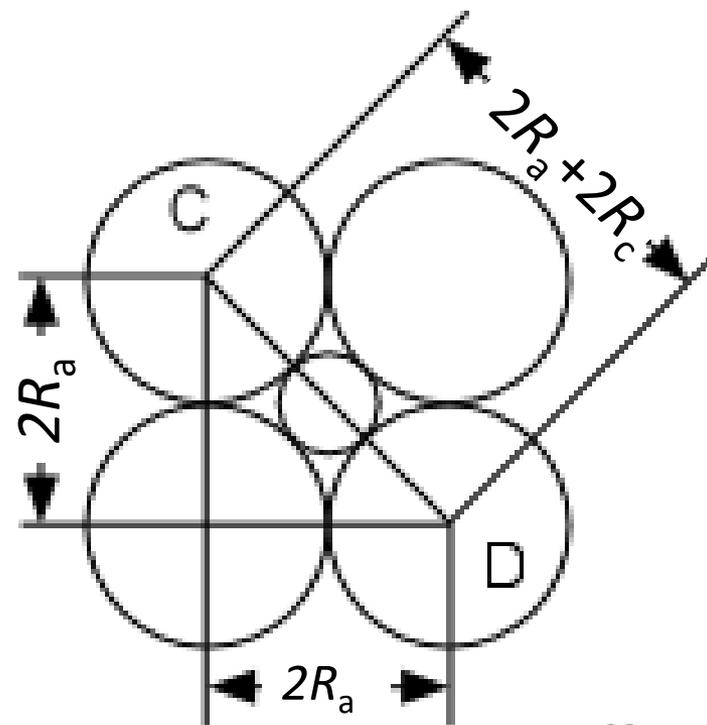
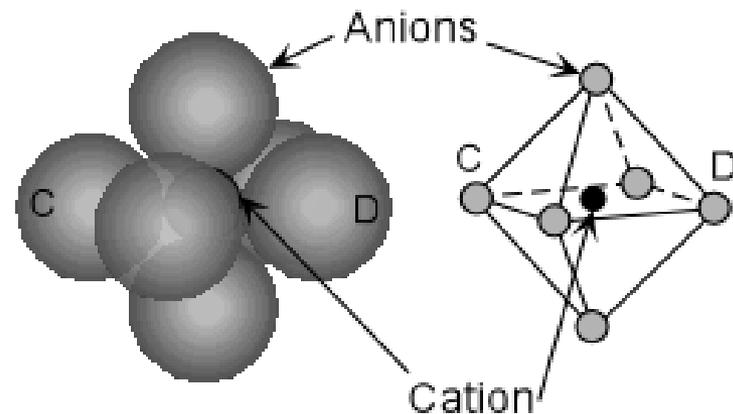
Raggio ionico di soglia per
coordinazione ottaedrica

Numero di coordinazione = 6

Applicando il teorema di Pitagora:

$$(2R_a)^2 + (2R_a)^2 = (2R_a + 2R_c)^2$$

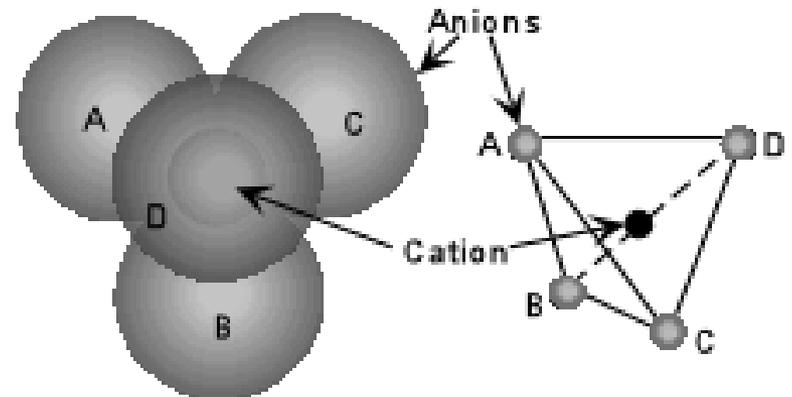
$$\frac{R_c}{R_a} = 0.414$$



Prima regola di Pauling

Raggio ionico di soglia per
coordinazione tetraedrica

Numero di coordinazione = 4



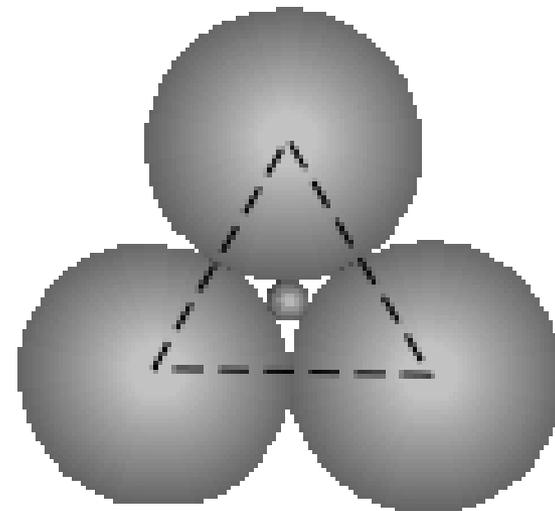
Da Pitagora (suggerimento: tetraedro in scatola cubica)

$$\frac{R_c}{R_a} = 0.225$$

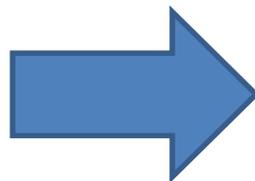
Prima regola di Pauling

Raggio ionico di soglia per
coordinazione triangolare

Numero di coordinazione = 3



Con semplice
esercizio di
geometria



$$\frac{R_c}{R_a} = 0.155$$

Prima regola di Pauling (riepilogo)

Coordinazione cubica ($N_c = 8$) $\rightarrow 0.732 \leq \frac{R_c}{R_a} < 1$

Coordinazione ottaedrica ($N_c = 6$) $\rightarrow 0.414 \leq \frac{R_c}{R_a} < 0.732$

Coordinazione tetraedrica ($N_c = 4$) $\rightarrow 0.225 \leq \frac{R_c}{R_a} < 0.414$

Coordinazione triangolare ($N_c = 3$) $\rightarrow 0.155 \leq \frac{R_c}{R_a} < 0.225$

Seconda regola di Pauling

In una struttura cristallina ionica, la somma delle forze dei legami elettrostatici degli ioni primi vicini ad un dato ione più la valenza (carica) dello ione è uguale a zero

Forza del legame elettrostatico di uno ione, F_b :
carica dello ione diviso il numero di coordinazione.
(F_b si può vedere come la **frazione di carica dello ione distribuita su un controione primo vicino**)

$$N_c(\text{catione}) \times F_b(\text{anioni vicini}) + \nu(\text{catione}) = 0$$

$$N_c(\text{anione}) \times F_b(\text{cationi vicini}) + \nu(\text{anione}) = 0$$

Seconda regola di Pauling (esempi)

Cristallo MgO

Dati:

- 1) Gli ioni Mg^{2+} hanno coordinazione ottaedrica: $N_c(\text{Mg}) = 6$
- 2) La carica dell'ossigeno è -2 : $v(\text{O}) = -2$
- 3) La carica di Mg^{2+} è $+2$: $v(\text{Mg}) = 2$

Domanda:

Qual è il numero di coordinazione dell'ossigeno, $N_c(\text{O})$?

Risposta:

Forza di legame elettrostatico Mg^{2+} : $F_b(\text{Mg}) = v(\text{Mg}) / N_c(\text{Mg}) = 2/6$

La coordinazione dell'ossigeno, $N_c(\text{O})$, è tale che:

$$N_c(\text{O}) \times F_b(\text{Mg}) + v(\text{O}) = 0$$

$$N_c(\text{O}) \times 2/6 - 2 = 0, \quad \mathbf{N_c(\text{O}) = 6 \text{ (coordinazione ottaedrica)}}$$

Seconda regola di Pauling (esempi)

Spinello, MgAl_2O_4

Dati:

- 1) Gli ioni Al^{3+} hanno coordinazione ottaedrica: $N_c(\text{Al}) = 6$
- 2) Gli ioni Mg^{2+} hanno coordinazione tetraedrica: $N_c(\text{Mg}) = 4$
- 3) Ogni ossigeno è coordinato da 3 ioni Al^{3+} : $N_c(\text{O} \leftarrow \text{Al}) = 3$
- 4) La carica dell'ossigeno è -2: $v(\text{O}) = -2$
- 5) La carica dello ione Al^{3+} è +3: $v(\text{Al}) = 3$
- 6) La carica dello ione Mg^{2+} è +2: $v(\text{Mg}) = 2$

Domanda:

Qual è il numero di coordinazione totale dell'ossigeno, $N_c(\text{O})$?

Risposta:

Forza di legame Al^{3+} $F_b(\text{Al}) = v(\text{Al}) / N_c(\text{Al}) = 3/6$

Forza di legame Mg^{2+} $F_b(\text{Mg}) = v(\text{Mg}) / N_c(\text{Mg}) = 2/4$

Coordinazione dell'O relativamente agli ioni Mg^{2+} , $N_c(\text{O} \leftarrow \text{Mg})$, è tale che:

$$N_c(\text{O} \leftarrow \text{Al}) \times F_b(\text{Al}) + N_c(\text{O} \leftarrow \text{Mg}) \times F_b(\text{Mg}) + v(\text{O}) = 0$$

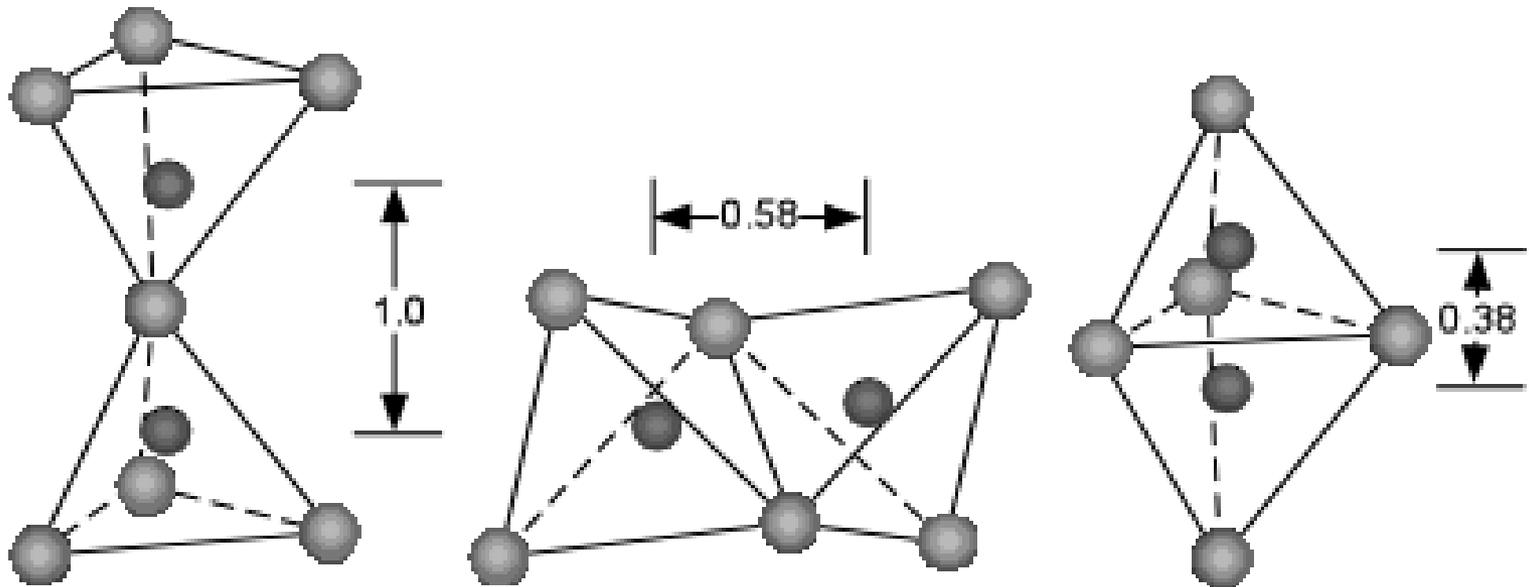
$$3 \times 3/6 + N_c(\text{O} \leftarrow \text{Mg}) \times 2/4 + (-2) = 0$$

$$N_c(\text{O} \leftarrow \text{Mg}) = (2 - 3 \times 3/6) \times 4/2, \quad N_c(\text{O} \leftarrow \text{Mg}) = 1$$

$$N_c(\text{O}) = N_c(\text{O} \leftarrow \text{Al}) + N_c(\text{O} \leftarrow \text{Mg}) = 4: \text{ (coordinazione totale tetraedrica)}$$

Terza regola di Pauling

Un poliedro di coordinazione occupato da un catione «preferisce» collegamenti con altri poliedri occupati in modo da condividere, nell'ordine, vertici, spigoli e facce



Quarta regola di Pauling

La gerarchia di condivisione degli elementi dei poliedri di coordinazione stabilita dalla terza regola, è tanto più condizionante quanto più grande è la valenza dei cationi e quanto più basso il loro numero di coordinazione

Conseguenza: in un cristallo con cationi differenti, i cationi con valenza maggiore e numero di coordinazione minore tendono ad occupare poliedri che non condividono alcun elemento strutturale

Quinta regola di Pauling

In una struttura ionica stabile contenente cationi differenti, il numero di quelli essenzialmente differenti tende ad essere piccolo. Due ioni si dicono essenzialmente differenti quando occupano posizioni strutturali non equivalenti

Strutture FCC

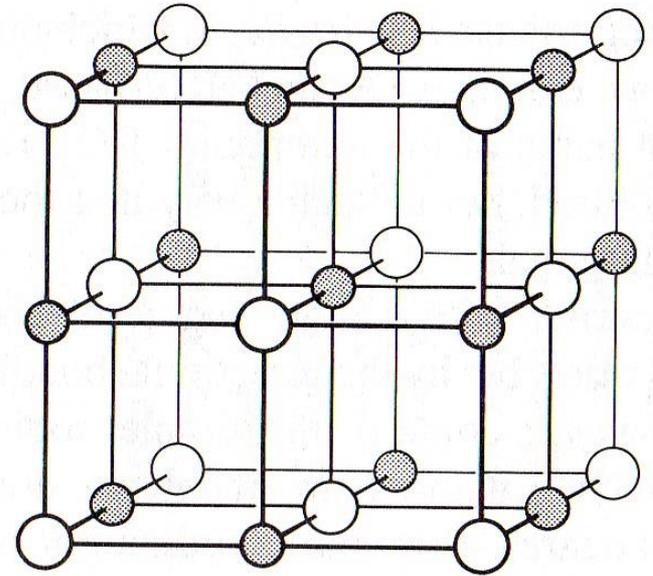
Salgemma (NaCl)

Tutti i siti ottaedrici sono occupati

Stechiometria = MX

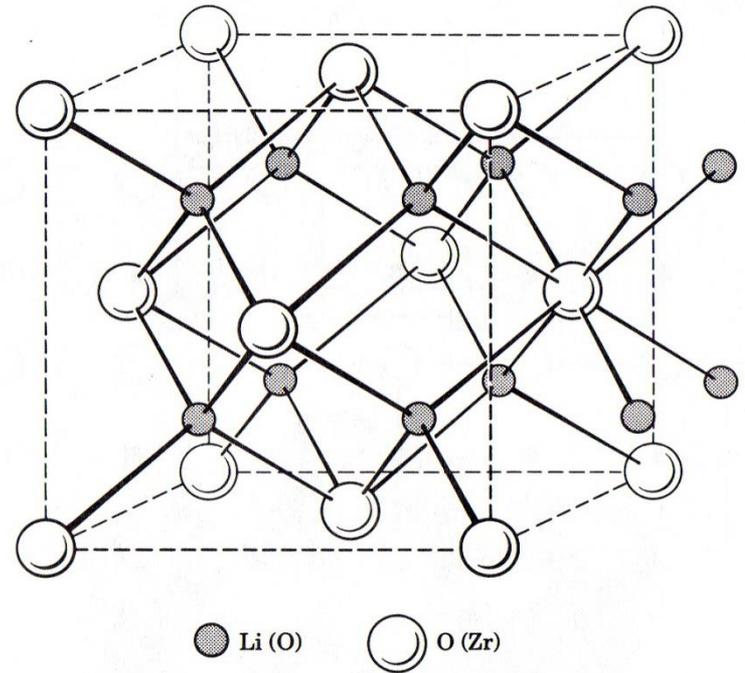
Rapporto raggi ionici = $0.414 \leq R_c/R_a < 0.732$

Esempi: NaCl, KCl, LiF, MgO, CaO, SrO, NiO, CoO, MnO, PbO
(reticolo FCC formato dall'anione)



Strutture FCC

Fluorite (CaF_2), Antifluorite



Tutti i siti tetraedrici sono occupati

Stechiometria fluorite = MX_2 (reticolo FCC formato da cationi)

Stechiometria antifluorite = M_2X (reticolo FCC formato da anioni)

Rapporto raggi ionici = $0.225 \leq R_c/R_a < 0.414$ (antifluorite)

$0.225 \leq R_a/R_c < 0.414$ (fluorite)

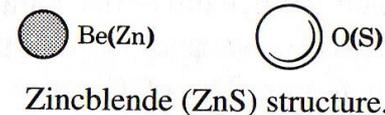
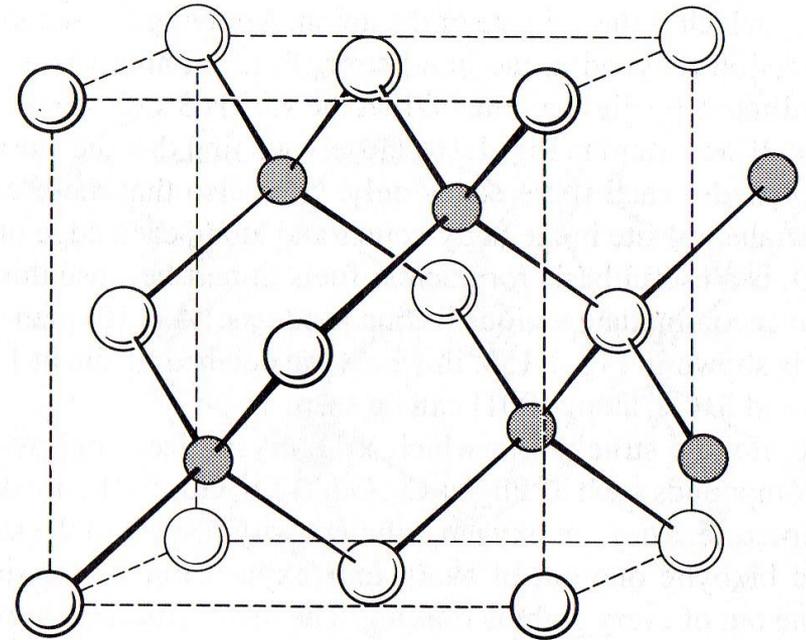
Esempi: Li_2O , Na_2O , K_2O (antifluorite); CaF_2 , ZrO_2 , UO_2 , CeO_2 (fluorite)

Strutture FCC

Blenda (ZnS)

1:2 dei siti tetraedrici sono occupati

Stechiometria = MX



Rapporto raggi ionici = $0.225 \leq R_c/R_a < 0.414$

Esempi: ZnO, ZnS, BeO (reticolo FCC formato dall'anione)

Struttura comune in cristalli covalenti (tutti i siti hanno coordinazione tetraedrica; ibridazione sp^3)

Strutture HCP

Wurtzite (ZnO)

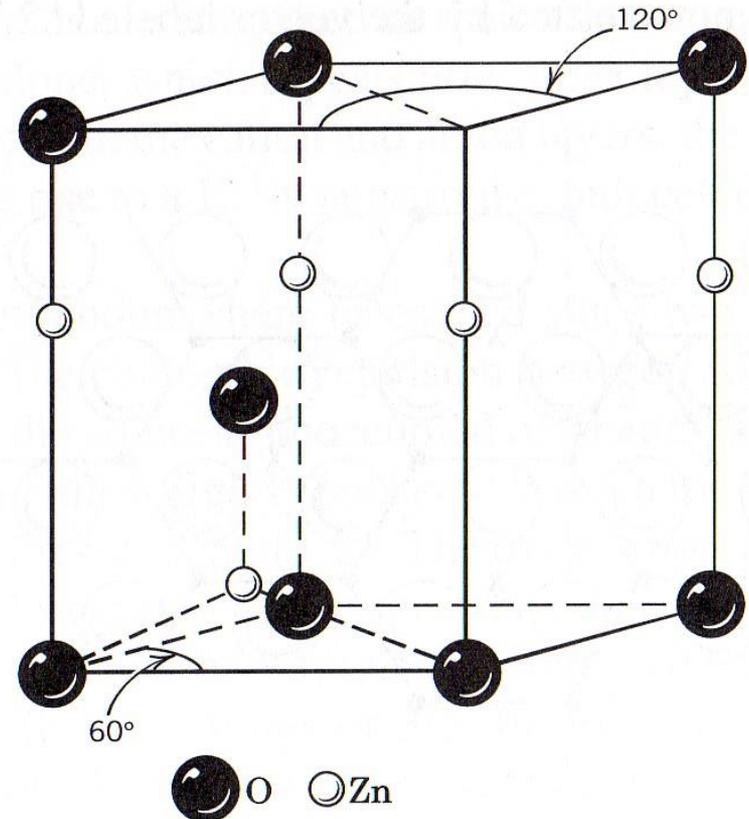
1:2 dei siti tetraedrici sono occupati (esistono 2 tipi di tetraedro: uno con vertice “up” e l’altro con vertice “down”. Solo uno di questi tipi di sito è occupato dai cationi)

Stechiometria = MX

Rapporto raggi ionici = $0.225 \leq R_c/R_a < 0.414$

Costante di Madelung di blenda e wurtzite sono simili (1.638 vs. 1.641), per cui i composti che cristallizzano in una delle 2 strutture possono cristallizzare anche nell’altra

Esempi: ZnO (reticolo HCP formato dall’anione)



Unit cell of the wurtzite structure.

Strutture HCP

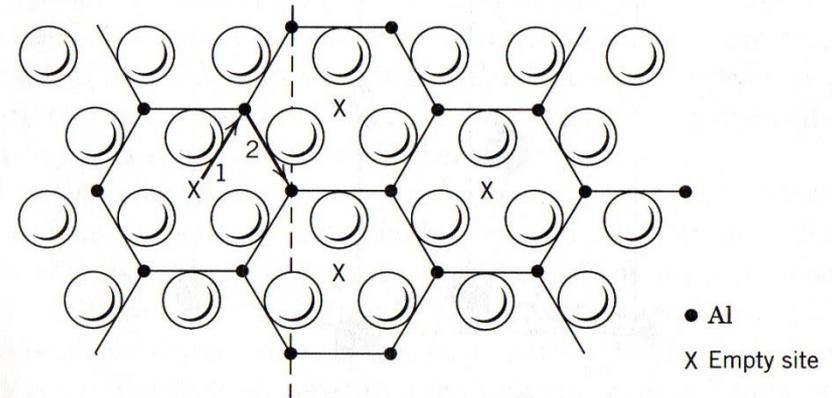
Corindone (Al_2O_3)

2:3 dei siti ottaedrici sono occupati dai cationi (reticolo HCP formato dall'anione). Ogni esagono contiene 3 siti ottaedrici ($6 \times 1/3 + 1$) di cui 1 vuoto. Gli ottaedri condividono facce

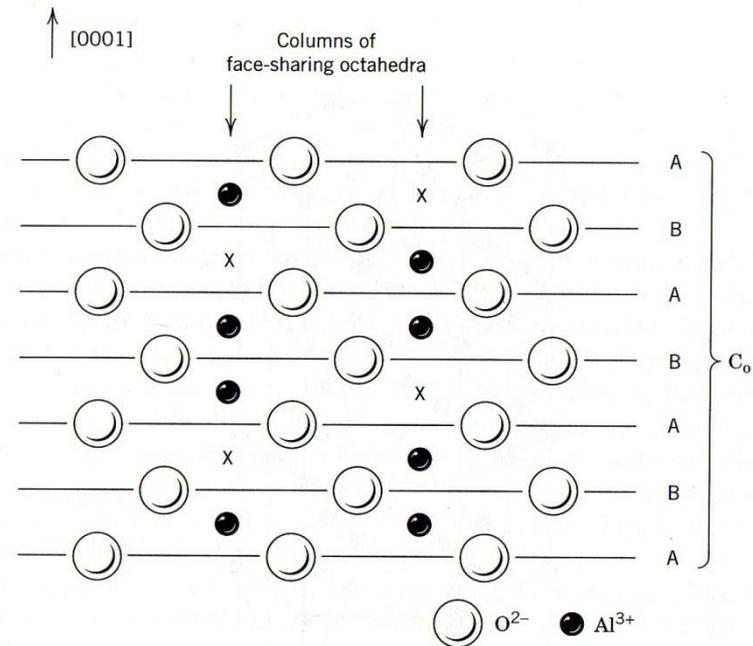
Stechiometria = M_2X_3

Rapporto raggi ionici = $0.414 \leq R_c/R_a < 0.732$

Esempi: Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3



Filling of 2/3 of the octahedral sites in the basal plane of corundum. Only one close-packed anion plane is shown.



Plane shown by dashed line in Fig. 1.19. Two-thirds occupancy of the columns of octahedral sites is shown.