

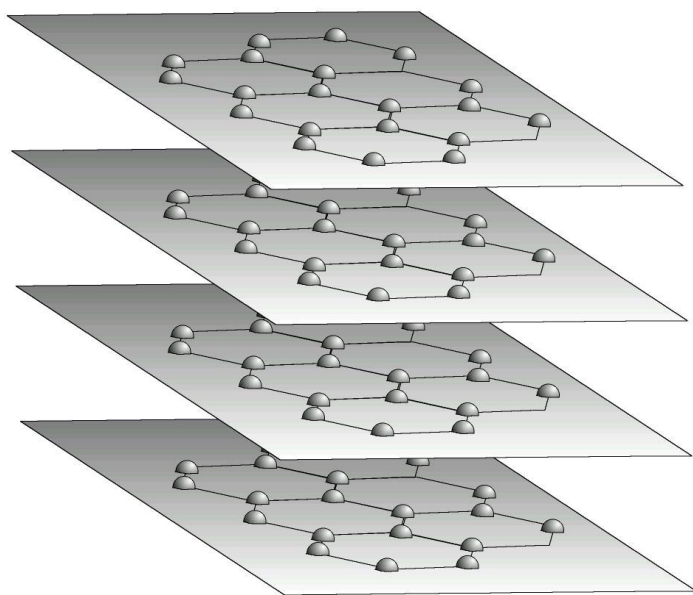
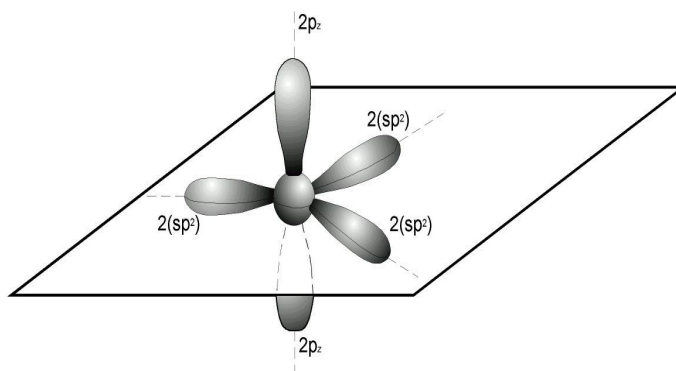
Estructures anisodèsmiques

Totes les estructures descrites precedentment en aquest capítol corresponen a les denominades *isodèsmiques*, és a dir, que tots els enllaços responsables de la cohesió estructural són de la mateixa mena (iònics, covalents, metàl·lics). No obstant, hi ha estructures que, tot i contenir enllaços iònics o covalents, la cohesió estructural s'aconsegueix amb enllaços de naturalesa diferent: corresponen a les estructures denominades *anisodèsmiques* (que contenen diversos tipus d'enllaços). Aquestes poden contenir enllaços iònics o covalents, més enllaços residuals, o bé combinacions d'enllaços iònics i covalents.

Minerals amb enllaç covalent + residual

► Grafit

En el carboni, quan entra a formar part de l'estructura del grafit, els seus orbitals $2s$, $2p_x$ i $2p_y$ s'hibriden per donar lloc a tres orbitals $2(sp^2)$, de tal manera que els quatre electrons de la capa L queden distribuïts en quatre orbitals: tres $2(sp^2)$ i un p_z , amb una configuració com la que es mostra a la figura.



Amb aquesta configuració, cada carboni s'enllaça amb tres veïns per solapació en la direcció de cada orbital $2(sp^2)$ [enllaç σ], i tangencialment els orbitals $2p_z$ (enllaç π), de tal manera que els enllaços estan a 120° , la distància d'enllaç C-C és de 1.41Å , i el conjunt forma un pla infinit de simetria senària. Els diferents plans s'uneixen per enllaços residuals de van der Waals, amb una distància C-C entre plans de 3.35Å , molt més gran que l'anterior.

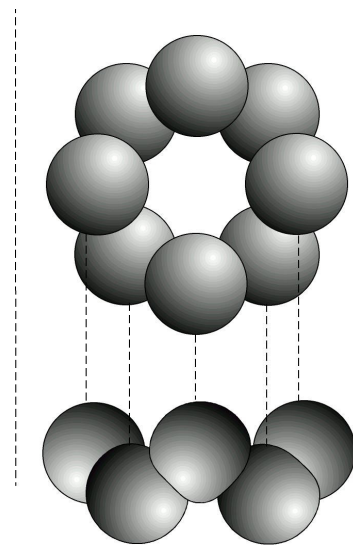
Per tant, els enllaços covalents entre els carbonis de cada capa són d'elevada energia, i per tant, forts, mentre que els que uneixen les capes són dèbils.

Com a conseqüència d'això el grafit és tou (duresa molt baixa), perquè l'energia mecànica que cap aportar per destruir separar les capes és baixa. Igualment, el fet que els enllaços dèbils estiguin tots en la direcció [001] donarà lloc a una exfoliació molt clara segons els plans (001) (perpendiculars als enllaços dèbils). Aquest és un cas característic en que la forta anisotropia de la distribució d'enllaços dóna lloc a una forta anisotropia de la majoria de les seves propietats.

Igualment, el fet que es comparteixin electrons per solapació tangencial dels orbitals $2p_z$ ocasiona que aquests electrons estiguin delocalitzats, amb una gran llibertat de desplaçaments i un ampli espectre d'energies permeses. Com a resultat d'això, el grafit és conductor del corrent elèctric en les direccions paral·leles a (001), i té una forta reflectivitat en aquests mateixos plans.

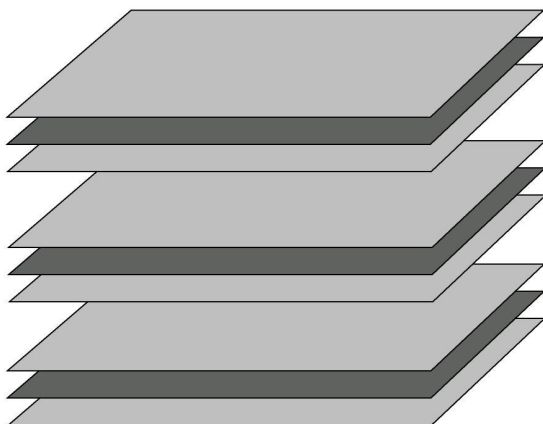
► Sofre

El sofre s'enllaça formant anells de vuit àtoms en ziga-zaga, com una mena de corona, de manera que cada anell és electricament neutre i té simetria tetragonal, formant una mol·lècula S_8 . Alhora els anells d'enllacen entre ells amb enllaços de van der Waals, amb una distància mínima entre anells de 3.30Å. La simetria dels diversos polimorfs del sofre depen de com estan enllaçats els anells, però sempre perden simetria respecte d'aquests.



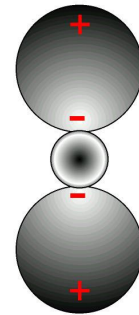
Minerals amb enllaç iònic + residual

► Estructures laminars



Entre aquestes hi ha les estructures constituïdes per làmines o plans d'àtoms enllaçats iònicament entre ells, mentre que les làmines estan unides per altres tipus de forces, normalment enllaços de van der Waals. D'alguna manera, és possible imaginar l'estructura com un apilament de molècules bidimensionals infinites, en que cada una d'aquestes molècules està formada per tres plans estructurals: un pla de cations entre dos plans d'anions.

Aquestes estructures es poden explicar per una forta polarització de l'enllaç entre anió i catió, la qual es facilita, sigui per anions grans, sigui per cations petits. En aquestes circumstàncies la càrrega positiva del catió té tendència a atreure els electrons d'enllaç de les capes molt allunyades del nucli de l'anió, de manera que el conjunt adquireix certa polarització electrostàtica que afavoreix els enllaços residuals de van der Waals entre làmines, com mostra esquemàticament la figura adjunta. En realitat això implica certa "covalència" de l'enllaç.



Les estructures del MoS₂ (molibdenita), CdCl₂ i del CdI₂ en són exemples

FIG pp 246-7 BLOSS

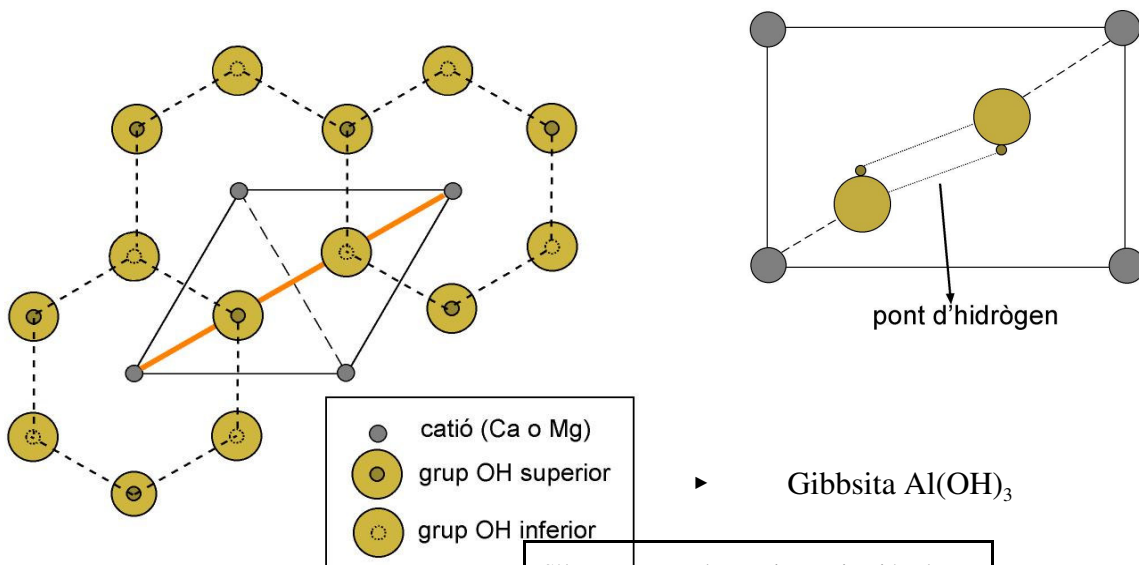
En la molibdenita (MoS₂), l'estructura està formada per paquets de composició MoS₂ amb enllaç covalent (parcialment metàl·lic) formant un empaquetat de simetria hexagonal, amb els Mo entre dues capes de sofre, que formen octaedres de coordinació distorsionats al voltants del Mo. Alhora, aquestes capes s'uneixen entre elles per enllaços residuals, separades 6.16Å

FIGURA pp 127 mottanna

Minerals amb enllaç iònic + residual

- Brucita Mg(OH)₂ o Portlandita Ca(OH)₂

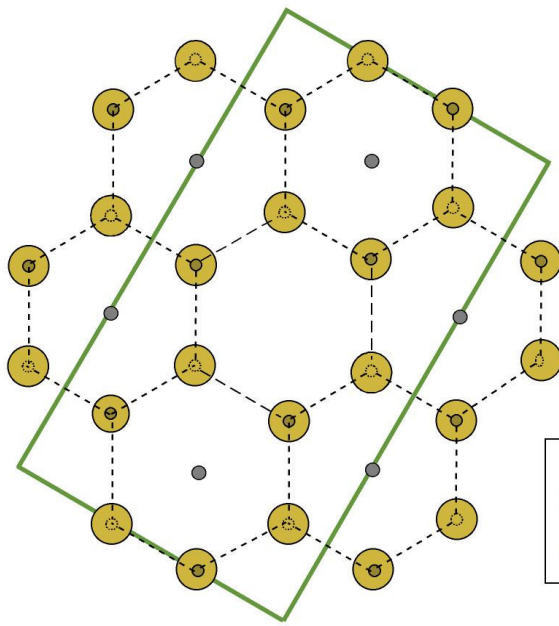
En ambdós minerals, la unitat estructural és una capa infinita formada per Mg o Ca i grups (OH). Els grups OH es disposen formant dues capes de simetria ternària girades 60°, entre les quals els Mg o Ca ocupen posicions de coordinació octaèdrica. La unió entre capes es fa per ponts d'hidrògen dels grups OH.



► Gibbsita Al(OH)₃

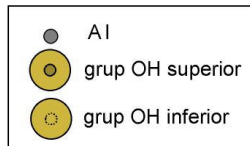
S'ha representat la mateixa projecció sobre (001) que pel cas anterior, però suprimint un catió de cada tres. D'aquesta manera, la cel·la fonamental perd simetria, i queda com s'ha marcat en verd a la figura.

La distribució dels grups OH és idèntica al cas anterior, però com que el



Esquerra: Projecció sobre (001) de l'estructura de la brucita o de la portlandita, en que s'ha representat els sis grups OH que envolten els cations, tres a la part superior i tres a l'inferior, formant un octaedre de coordinació.

Superior: secció de la cel·la seguint la línia carabassa, en que es pot veure la posició de dos grups OH i el pont d'hidrogen que els uneix.



catió és trivalent, una de cada tres posicions octaèdriques queda sense ocupar per tal de mantenir la neutralitat elèctrica.

Això fa perdre la simetria hexagonal de l'eix c, que passa a ser binària i el compost és monoclínic.

Minerals amb enllaç covalent + iònic

Es tracta de compostos amb grups aniònics de diverses formes, formats per àtoms units amb enllaç covalent, mentre que aquests grups s'uneixen amb els cations amb enllaços iònics. Normalment, la força dels enllaços covalents és superior a la dels iònics, i com que l'estructura es manté unida pels enllaços iònics, les seves propietats responen a les genèriques dels compostos iònics.

Seguidament se'n presenten alguns exemples característics.

► Calcita $\text{CaCO}_3\text{-}\alpha$

Els carbonats estan formats pel grup aniònic CO_3^{2-} , que té una forma triangular plana en correspondència amb la relació de radis i la disposició dels orbitals d'enllaç. La distància C-O és de 1.285 Å i l'enllaç és fortament covalent (22% d'ionicitat), la qual cosa, unida a que l'energia d'enllaç és quatre vegades més gran que la O-Ca, fa que aquest grup sigui pràcticament indeformable i per això es troba pràcticament en la mateixa forma i mida en tots els carbonats.

En la calcita, l'enllaç entre aquest grup i els Ca^{+2} és fortament iònic (79% d'ionicitat), i la distància Ca-O val 2.36 Å, més del doble de la distància C-O. Els Ca^{+2} estan en coordinació octaèdrica amb sis oxígens, tres en un pla inferior i tres en un de superior, cada un dels quals forma part d'un grup CO_3^{2-} diferent. Això dóna lloc a una estructura estratificada $\text{CO}_3^{2-}\text{-Ca}^{+2}\text{-CO}_3^{2-}\text{-Ca}^{+2}\text{-CO}_3^{2-}\text{-Ca}^{+2}$, etc. amb els CO_3^{2-} perpendiculars a l'eix c. Gran part de les propietats físiques de la calcita estan controlades per aquesta disposició estructural.

FIGURA... Mottanna? O Carine?

▶ Aragonita $\text{CaCO}_3\text{-}\beta$

▶ Dolomita $(\text{Ca},\text{Mg})\text{CO}_3$

És una estructura derivada de la calcita, però conté calci i magnesi, que tenen radis diferents i no compatibles, per la qual cosa es situen en plans diferents. D'aquesta manera, la seqüència de plans estructurals és $\text{CO}_3^{-2}\text{-Ca}^{+2}\text{-CO}_3^{-2}\text{-Mg}^{+2}$ etc.

Com a resultat, es perd el pla de simetria per dues raons: a) les distàncies Mg-O (2.08Å) i Ca-O (2.38Å) són diferents; i b) com a conseqüència de la diferent repulsió dels Mg i dels Ca sobre els carbonis, aquests queden lleugerament fora del pla dels triangle definit pels oxígens, que en converteix en una piràmide triangular amb el C en el vèrtex.

FIGURA Carine???

▶ Sulfats

Estructures derivades

pirita, calcopirita