

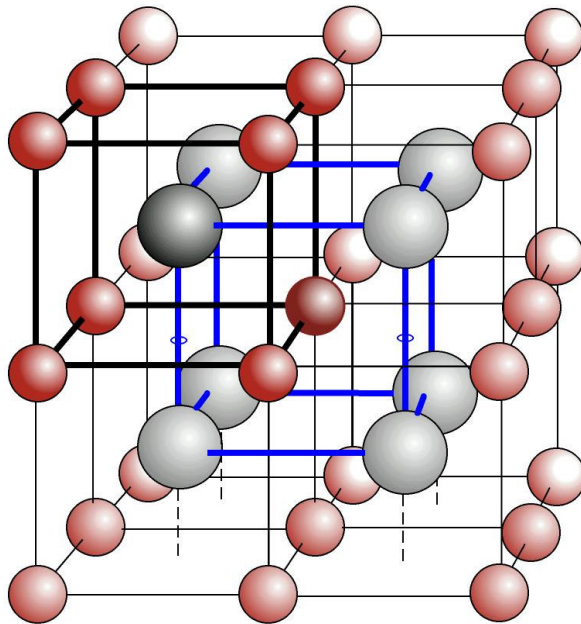
## ESTRUCTURES CARACTERÍSTIQUES

En aquest capítol es descriuen algunes estructures molt simples que permeten analitzar la disposició dels àtoms de diversos compostos característics en el que l'enllaç responsable de la seva cohesió estructural és, bàsicament, iònic.

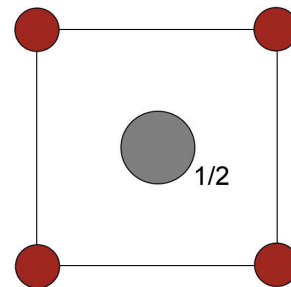
### Compostos AX

Són aquells en que la càrrega (valència) del catió és la mateixa que del anió, i per tant, la seva relació estequiomètrica és 1:1 (AX). Seguidament s'analitzaran estructures amb diverses relacions de mida catió - anió, corresponents als límits que marquen els canvis de coordinació.

- ▶  $1 > R_A/R_X > 0.73$  (CsCl)



Aquesta relació de radis iònics dóna lloc a coordinació cúbica (número de coordinació=8). En el CsCl els Cs s'ubiquen al centre d'un cub de Cl, i a l'inrevés, com es pot veure a la figura.



En la figura superior s'ha projectat l'estructura sobre (001)

En la figura de l'esquerra s'han representat 8 cel·les fonamentals del CsCl (Cl gris; Cs vermell), alhora que els respectius poliedres de coordinació. En negre el cub de coordinació del Cl dibuixat amb color més intens; en blau el cub de coordinació del Cs dibuixat més intens

Tambè adopten aquesta disposició estructural els següents compostos:

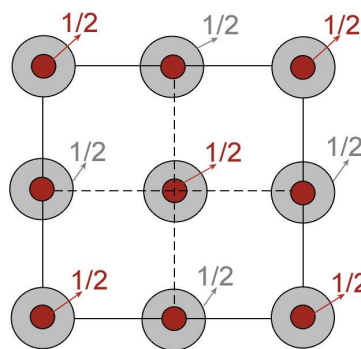
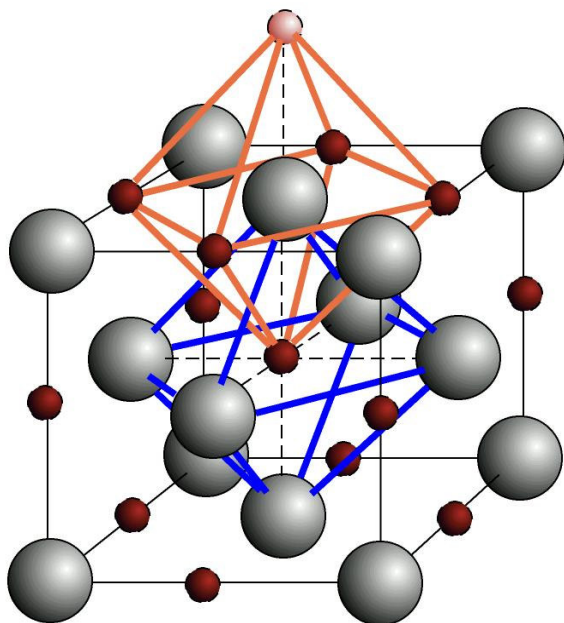
$\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $R_A/R_X=0.79$ );  $\text{CsBr}$  ( $R_A/R_X=0.86$ );  $\text{CsI}$  ( $R_A/R_X=0.76$ )

- ▶  $0.73 < R_A/R_X < 0.41$

Aquesta relació de mides afavoreix la coordinació octaèdrica (NC=6), de manera que cada anió es volta de sis cations formant un octaedre de coordinació, i a l'inrevés. L'estructura del NaCl n'és característica d'aquest grup de compostos, i sovint s'adopta com a disposició estructural, a partir de la qual descriure altres estructures que hi estan relacionades, al menys

pel que fa a la seva geometria.

L'estructura del NaCl es pot descriure com un empaquetat cúbic compacte de  $\text{Na}^+$  (o  $\text{Cl}^-$ ), en el qual els  $\text{Cl}^-$  (o els  $\text{Na}^+$ ) ocupen totes les posicions de coordinació octaèdrica, és a dir, el centre del cub i els centres de totes les arestes.

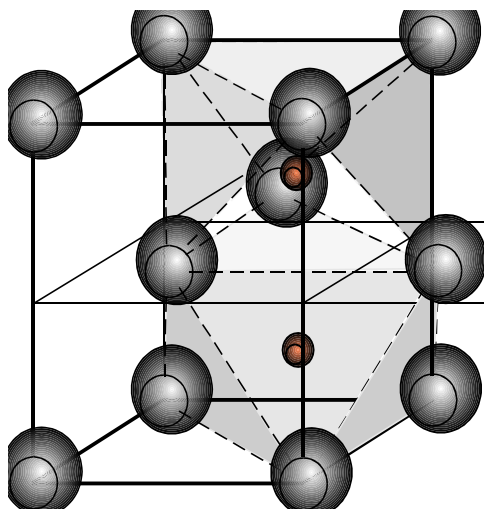


En la figura superior s'ha projectat l'estructura sobre (001)

En la figura de l'esquerra s'han representat una cel·la fonamental del NaCl (Cl gris; Na vermell), alhora que els respectius poliedres de coordinació. En blau l'octaedre de coordinació del Na central; en carabassa l'octaedre de coordinació del Cl, per la qual cosa s'ha dibuixat un Na de la cel·la immediatament superior.

Com es pot veure a la figura, la disposició dels octaedres de coordinació dels cations i dels anions és tal que estan oposats pels vèrtex, disposició característica dels compostos típicament iònics.

Aquesta disposició estructural té lloc en tots els halogenurs de Li, Na i K, tot i que alguns tenen relacions  $R_A/R_X$  fora de l'interval corresponent a la coordinació octaèdrica.



Existeixen altres compostos AX, amb una relació de mides entre 0.73 i 0.41, però amb enllaç apreciablement metàl·lic en lloc de iònic. En aquests casos, la coordinació és octaèdrica i la disposició estructural es pot descriure prenent com exemple la del mineral nicolita ( $\text{NiAs}$ ), però que hi altres com la pirrotina ( $\text{FeS}$ ) o la breiktaupita ( $\text{NiS}$ ) que també l'adopten.

Aquestes estructures es poden descriure com un empaquetament hexagonal compacte d'anions X (As en aquest exemple), mentre que els cations A (Ni) ocupen les posicions de coordinació octaèdrica. Per tant, sis àtoms de As envolten cada un dels àtoms de Ni, però en aquest cas, els respectius octaedres de coordinació comparteixen una cara, en lloc d'estar

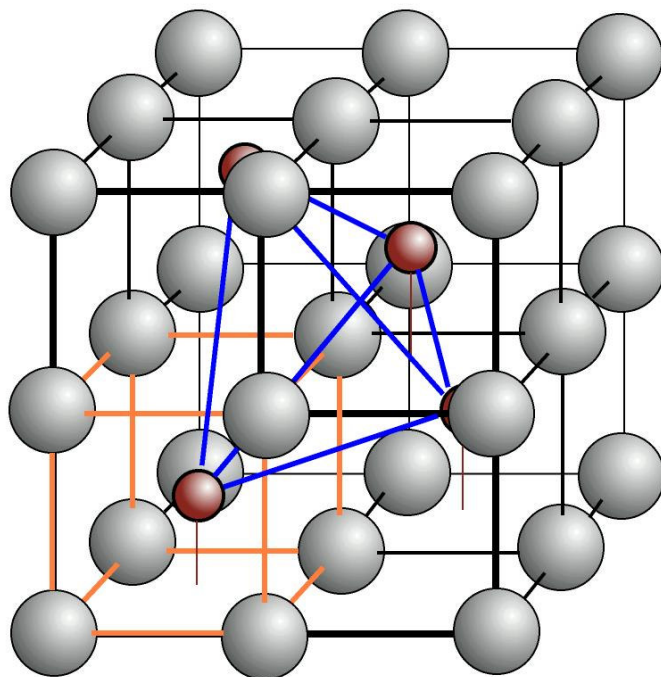
oposats per un vèrtex, com en els cristalls típicament iònics.

- ▶  $0.41 < R_A/R_X < 0.22$

Aquesta relació de mides afavoreix la coordinació tetraèdrica (NC=4). Dos compostos característics podrien ser les dues estructures del ZnS descrites com a disposicions estructurals covalents. De les dues, la corresponent al mineral wurtzita (hexagonal) és més característica dels cristalls amb enllaç polar (iònic), mentre que la de l'esfalerita (cúbica) és més característica de cristalls amb enllaç covalent. En el seu moment ja es va discutir la diferent disposició dels tetraedres de coordinació d'una i altre.

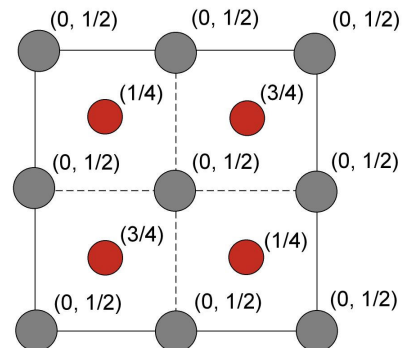
### Compostos AX<sub>2</sub>

En aquests casos, la càrrega del catió (A) és doble de la del anió (X), i per tal de que les estructures siguin electricament neutres, cal que hi hagi el doble d'àtoms de X que de A, donant lloc a la fórmula general AX<sub>2</sub>.



CaF<sub>2</sub>)

Seguidament es descriuran algunes estructures d'aquesta fórmula característiques per a les diverses relacions  $R_A/R_X$ :



- ▶  $1 < R_A/R_X < 0.73$  (fluorita

L'estructura és similar a la del CsCl, però per tal de mantenir la neutralitat elèctrica, només un de cada dos cubus de coordinació està ocupat per un àtom de Ca<sup>2+</sup> (F<sup>-</sup> gris; Ca<sup>2+</sup> vermell)

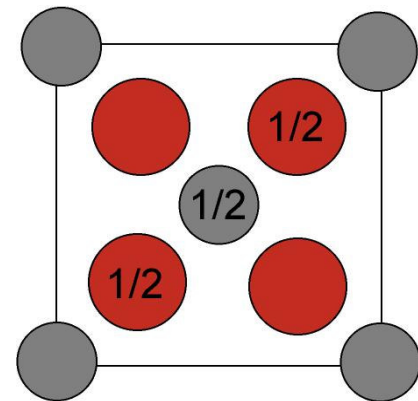
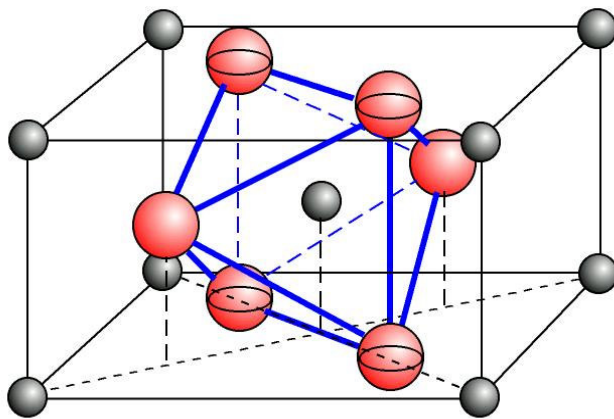
D'aquesta manera, els calcis estan en coordinació cúbica (dibuixat en carabassa), mentre que els F ho estan en coordinació tetraèdrica amb quatre àtoms de Ca. En la figura, l'àtom central

de F està voltat pels quatre àtoms de Ca formant un tetraedre de coordinació (dibuixat en blau).

Per tal de mantenir la periodicitat, la cel·la fonamental (la dibuixada a la figura) abarca 8 cubs de coordinació

- ▶  $0.73 < R_A/R_X < 0.41$  (Rutil·la  $TiO_2$ )

En aquesta estructura els cations  $Ti^{+4}$  es disposen en una cel·la tetragonal centrada a l'interior, i els anions  $O^{2-}$  formen un octaedre de coordinació al seu voltant.



- ▶  $0.41 < R_A/R_X < 0.29$  (Cristobalita  $SiO_2$ )

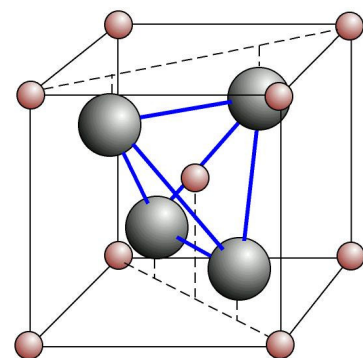
Veure qualsevol llibre... ..

## Compostos $A_2X$

Bàsicament existeixen dos tipus d'estructures per aquests compostos:

- ▶  $Na_2O$  Coneguda com antifluorita perquè la disposició dels àtoms és idèntica, però que les posicions dels F estan ocupades pels Na, i les dels Ca pels oxígens.

- ▶  $Cu_2O$  (cuprita). En aquesta estructura els ions de Cu



formen una cel·la cúbica centrada a l'interior, mentre que els oxígens formen un tetraedre de coordinació al voltant de Cu central.