

Михаил Владимирович Морозов
кафедра минералогии, кристаллографии и петрографии
Санкт-Петербургский горный институт

morozov.minsoc.ru

Кристаллохимия
лекция 13.
Полиморфизм (глава 2).

специальность «Прикладная геохимия, минералогия, петрология», 3 семестр
2011

Что относится к полиморфам?

проблема: кварц

2

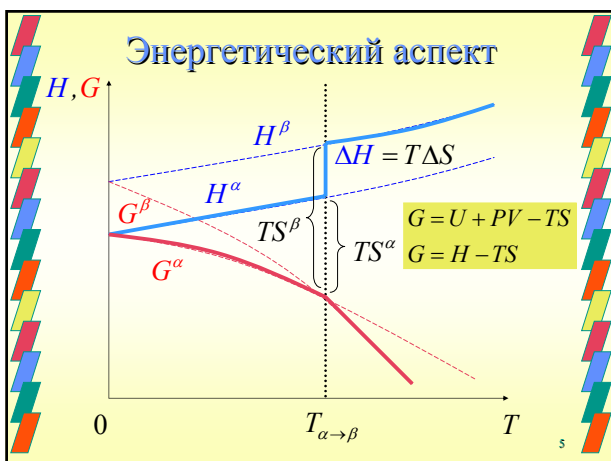
«Правый» и «левый» кварц

Энантиоморфные (хиральные) формы – зеркально-равные, но не совместимые наложением (не конгруэнтные) – не являются полиморфными модификациями.

Так как все прочие их свойства инвариантны относительно преобразований координат → т/д свойства **ОДИНАКОВЫ**.

3

Термодинамика полиморфных превращений



Возможность процесса

- $\Delta G < 0$ нарушено равновесие → процесс возможен
- $\Delta G > 0$ система в равновесии → процесс невозможен
- $\Delta G = 0$ равновесный процесс (возможен в обе стороны) = т.е. обе фазы в равновесии друг с другом

6

Направление процесса

$$p = const$$

$$\frac{dH}{dT} = C_p$$

$$\frac{dG}{dT} = -S$$

$$G = U + PV - TS$$

$$G = H - TS$$

$$T = T_{\alpha \rightarrow \beta}$$

в изотермических условиях
переход $\alpha \rightarrow \beta$ возможен
переход $\beta \rightarrow \alpha$ невозможен

7

Направление процесса

$T < T_{\alpha \rightarrow \beta}$ фаза β необратимо превращается в фазу α

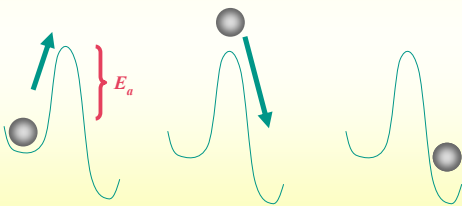
$T > T_{\alpha \rightarrow \beta}$ фаза α необратимо превращается в фазу β

$T = T_{\alpha \rightarrow \beta}$ обе фазы устойчивы (могут сосуществовать),
процесс может идти в любую сторону
(в зависимости от хода температуры $\uparrow \downarrow$)

8

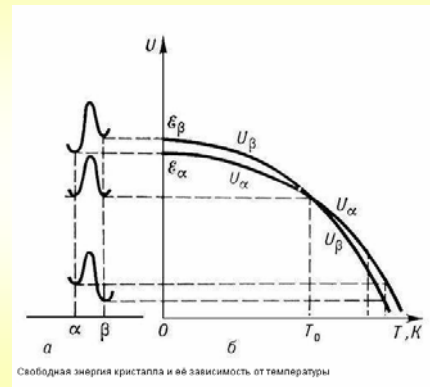
Кинетический аспект

В реальности для перестройки структуры из одной модификации в другую необходимо сначала разрушить исходную структуру = затратить дополнительную энергию (энергию активации).



9

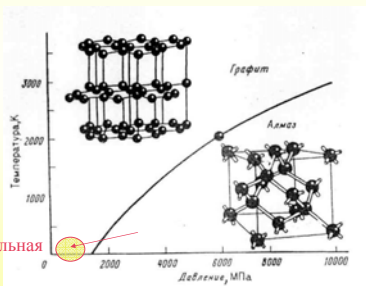
Кинетический аспект



10

Кинетический аспект

Если энергии колебаний атомов не хватает для активации полиморфного перехода (! температура слишком низкая!), процесс может идти бесконечно долго.



метастабильная фаза

11

Энергетический аспект

$$T = const$$

$$\frac{dG}{dp} = V$$

кроме температуры, на устойчивость полиморфной модификации оказывает влияние давление!

$$G = U + PV - TS$$

$$G = H - TS$$



12

Диаграммы состояний

- = диаграммы фазовых равновесий
- = фазовые диаграммы
- = диаграммы равновесия

фазы: газ, жидкость, полиморфные модификации

13

Диаграммы состояний

Правило фаз Гиббса: для однокомпонентной системы

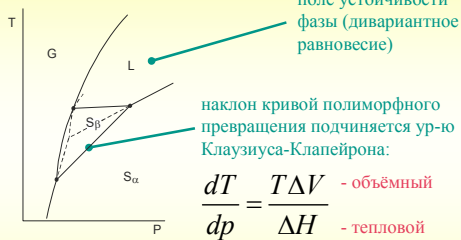
число фаз	j
+	
число степеней свободы	v
=	
число компонентов	1
+	
число параметров	2 (Т и р)

$$j + v = 3$$

т.е. при заданных температуре и давлении могут сосуществовать максимум три фазы

14

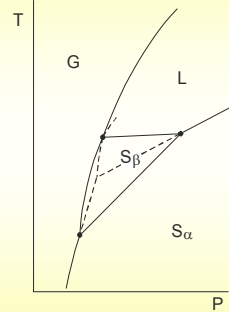
Диаграммы состояний



кривые полиморфных переходов близки к прямым (особенно в области высоких давлений)

15

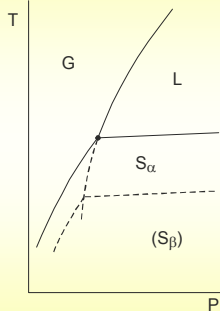
Виды полиморфных переходов



1. Энантиотропный (возможен в обе стороны).

16

Виды полиморфных переходов

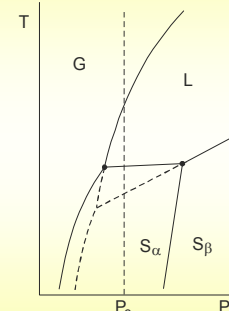


2. Монотропный (одна фаза всегда неустойчива = метастабильна).

Пример: белый фосфор (красный – стабилен)

17

Виды полиморфных переходов

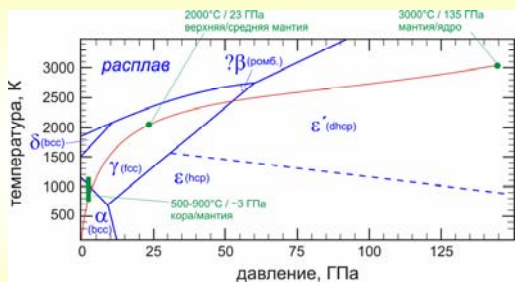


Монотропным могут называть и такой переход (типа «графит-алмаз»), но это не совсем корректно.

18

Поля устойчивости аллотропов

Fe



$$\frac{dT}{dp} = \frac{T\Delta V}{\Delta H}$$

Полиморфные модификации
самородного железа, стабильные
в условиях Земли.

19

Обозначения полиморфов

!!! Путаница:

в физической химии («кто первым кристаллизуется»):

α – высокотемпературная модификация
 β – низкотемпературная модификация

в минералогии («кто устойчив при н.у.»):

α – низкотемпературная модификация
 β – высокотемпературная модификация

20

Обозначения полиморфов

решение проблемы – указывать сингонию / симметрию:

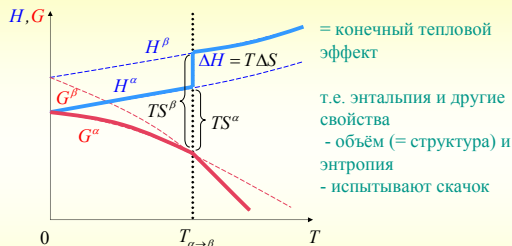
пример – кварц:

ниже 573 °C:
тригональный («низкая симметрия» = low quartz)

выше 573 °C:
гексагональный («высокая симметрия» = high quartz)

21

Фазовый переход I рода



= конечный тепловой эффект

т.е. энтальпия и другие свойства
- объём (= структура) и энтропия
- испытывают скачок

примеры:

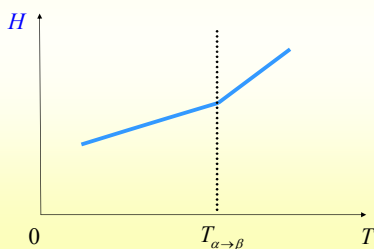
- полиморфные превращения серы и углерода
- плавление
- кипение

22

Фазовый переход II рода

Основные термодинамические свойства (U, H, V)
не испытывают скачка, а только излом.

Скачок испытывают лишь их производные:
теплоёмкость (dH/dT) и др.

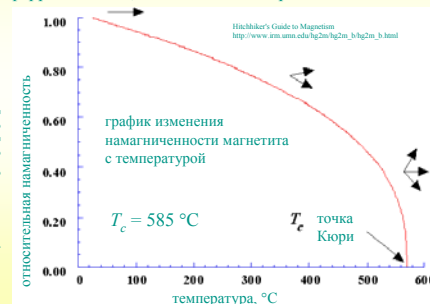


23

Фазовый переход II рода

примеры:

магнетит
ферримагнетик, выше 585 °C – парамагнетик



http://www.chem.umd.edu/hg2m/hg2m_b/hg2m_b.html

24

Магнетит

$Fd\bar{3}m$

магнетит имеет структуру **обращённой шпинели**

○ кислород
● тетраэдрическая позиция Fe^{3+}
● октаэдрическая позиция Fe^{2+} и Fe^{3+}

$Fe^{2+}Fe_2^3+O_4^{2-} = Fe_{tet}^{3+}Fe_{oct}^{2+}O_4^{2-}$

after Bamerja

www.ru.fsi.edu/~madsen/research.html
http://www.ru.fsi.edu/~madsen/research/html/Magnetite_Besaya.jpg
http://www.rim.uni-erlangen.de/hg2m/hg2m_b_image12.gif

Магнетит

$Fd\bar{3}m$

как такое возможно в одной позиции?

○ кислород
● тетраэдрическая позиция Fe^{3+}
● октаэдрическая позиция Fe^{2+} и Fe^{3+}

$Fe^{2+}Fe_2^3+O_4^{2-} = Fe_{tet}^{3+}Fe_{oct}^{2+}O_4^{2-}$

after Bamerja

www.ru.fsi.edu/~madsen/research.html
http://www.ru.fsi.edu/~madsen/research/html/Magnetite_Besaya.jpg
http://www.rim.uni-erlangen.de/hg2m/hg2m_b_image12.gif

Магнетит

КПУ кислорода, 2 катионных подрешётки:
[IV] = Fe^{3+} и [VI] = Fe^{2+} и Fe^{3+} , октаэдры имеют общее ребро!
→ тепловое движение рождает перескоковые электроны « $Fe^{2.5+}$ »

27

Магнетит

КПУ кислорода, 2 катионных подрешётки:
[IV] = Fe^{3+} и [VI] = Fe^{2+} и Fe^{3+} , октаэдры имеют общее ребро!
→ тепловое движение рождает перескоковые электроны « $Fe^{2.5+}$ »

$Fe^{2+} d6 \rightarrow 4m$
 $Fe^{3+} d5 \rightarrow 5m$

за счет спин-спинового взаимодействия происходит ферромагнитное упорядочение магнитных моментов в катионных подрешётках

при нагреве тепловые движения постепенно нарушают упорядочение

ферромагнетик

$VIFe^{2+} IVFe^{3+} VIFe^{2+}$
+4 -5 +5

охлаждение → Ф.гр. Сс

суммарный магнитный момент
намагниченность = объём

www.ru.fsi.edu/~madsen/research.html
http://www.rim.uni-erlangen.de/hg2m/hg2m_b_image12.gif

Кальцит

пример:
кальцит
п.гр. $R\bar{3}c$ но выше 970 °С п.гр. $R\bar{3}m$ (по рентген. данным)

группы $[CO_3]$ выше 970 °С вращаются

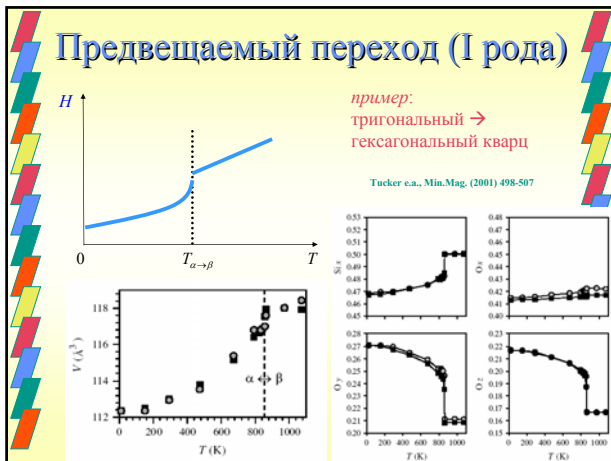
29

Фазовый переход II рода

Почти не требует E_a

→ быстрый
→ нет метастабильных состояний

30



Кристаллохимическая классификация типов полиморфизма

Порядок в кристалле

а) расположение соседей (координация) = **ближний порядок**

б) трансляционная повторяемость = **дальний порядок**

33

Порядок в кристалле

а) расположение соседей (координация) = **ближний порядок**

б) трансляционная повторяемость = **дальний порядок**

сохраняются ближний и дальний порядок

сохраняется ближний порядок, а дальний - нет

34

Измерение степени порядка

а) параметр ближнего порядка σ : «правильность соседей»

доля связей атома А с соседями В

доля связей А-В в полностью неупорядоченной структуре

$$\sigma = \frac{q - q_d}{q_o - q_d}$$

доля связей А-В в максимально упорядоченной структуре

для соединения АВ $q_o = 1$ и $q_d = 0.5$,
т.е. для полностью упорядоченной структуры $\sigma = 1$

! полностью упорядоченным может быть только стехиометрическое соединение

35

Измерение степени порядка

б) параметр дальнего порядка S :
правильность заполнения позиций

доля атомов, занимающих правильные позиции:
 $\frac{1}{2} \cdot (1+S)$

доля атомов, занимающих **не**правильные позиции:
 $\frac{1}{2} \cdot (1-S)$

т.е. S = разница долей атомов, занимающих позиции правильно и неправильно

в полностью неупорядоченной структуре $S = 0$

в полностью упорядоченной структуре $S = 1$

36