

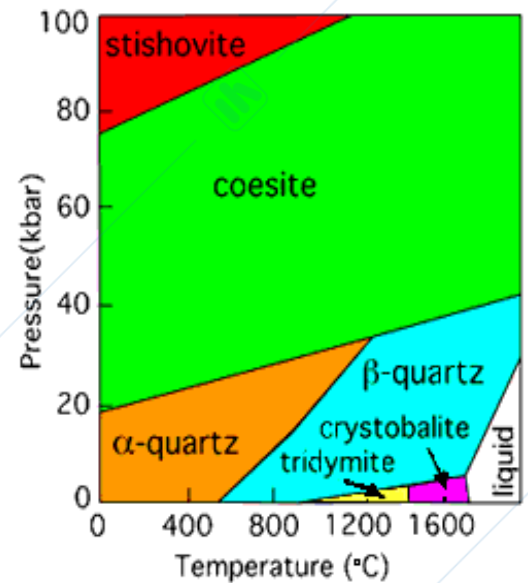
POLIMORFISMO

Diverse forme strutturali per composti con la stessa composizione. Polimorfi, in funzione della condizione di pressione temperatura di formazione (una delle cause).

Esempio: Campo di stabilità della silice SiO_2

La silice SiO_2 ha diverse forme strutturali, o polimorfi.

La forma comune è il quarzo α , però ci sono altre forme che diventano stabili in diverse condizioni. Essi includono il quarzo β , tridimite, cristobalite, coesite, e stishovite.



Si hanno due tipi di classificazione differenti, la prima è collegata più al mondo della metallurgia mentre la seconda è quella usata nelle scienze della terra. Abbiamo:

Prima classificazione. La trasformazione:

1. Può avvenire nei due sensi e cioè è **reversibile**. Cioè si può passare da una struttura a un'altra modificando la variabile esterna (pressione e temperatura) e si dice che il sistema è **enantiotropo**.
2. Se dobbiamo dare una grande quantità di energia per ritornare alla fase stabile nel campo di stabilità quindi alle condizioni di pressione e temperature che abbiamo fissato, la trasformazione **non è reversibile**. Quando la trasformazione non è reversibile è appunto perché per tornare al campo di stabilità bisognerebbe avere una grande quantità di energia oppure molto tempo. Questo caso il sistema è detto **monotropo**.

Seconda classificazione. Tipi di trasformazioni:

1. **Distorsive:** Sono sempre veloci e ci condurranno a strutture affini. Quindi da una struttura a un'altra potrà cambiare la simmetria ma l'organizzazione degli atomi è grossomodo la stessa.
2. **Ricostruttive:** Sono lente e ci condurranno a strutture diverse, gli atomi si spostano in modo considerevole all'interno del cristallo, di fatto si ha una rottura di legami, quindi richiede molta energia e per riformare la fase precedente bisogna aggiungere energia al sistema, (raffreddando si toglie energia al sistema).
3. **Ordine disordine:** Possono essere lenti o veloci, quelle veloci riguardano soltanto spostamenti piccoli degli atomi. Richiede l'ordinamento di certi atomi il resto degli atomi della struttura non si sposta quindi sono solo certi atomi che decidono di andare in un'altra posizione. Diciamo che è una soluzione della natura per non arrivare all'essoluzione. Quindi si vedono ordinamenti man mano che si abbassa la temperatura o disordinamenti man mano che si alza la temperatura. Ma non è solo la temperatura che può causare ordine o disordine può essere anche la pressione che potrebbe agevolare questo tipo di transizioni. Sono reversibili, però se sono lenti bisogna dare molta energia e tempo perché si trasformino totalmente, perché passare da un cristallo ordinato a uno disordinato è semplice, ma passare da uno disordinato a uno ordinato non è così semplice perché richiede molto tempo, tempo necessario per migrare gli atomi. Le migrazioni degli atomi sono veloci a alta temperatura e sono lente a bassa temperatura; questo ci può dare informazioni sulla temperatura a cui si è raffreddato il cristallo.

POLIMORFISMO DISTORSIVO

Prendiamo in considerazione l'esempio della quarzo Beta e del quarzo Alfa. Nel quarzo Beta possiamo immaginare di avere un esagira al centro di un gruppo di atomi. Mentre nel quarzo Alfa la posizione degli ossigeni è cambiata leggermente quindi non possiamo più immaginare di avere una rotazione di ordine 6 ma è possibile avere una rotazione di ordine 3. Quindi non è rappresentabile tramite un solo operatore di simmetria.

Quindi a causa di una semplice distorsione si è passato dal quarzo Beta con sistema esagonale a un quarzo Alfa con sistema trigonale.

Se si riscalda il quarzo Alfa si ritorna immediatamente alla situazione del quarzo Beta, e se abbiamo quarzo Beta raffreddandosi diventa sempre quarzo Alfa.

Quindi si può notare che più è alta la temperatura e più è alta la simmetria dovuta a una maggiore quantità di energia termica.

A bassa temperatura si può avere geminazione.

La transizione implica piccoli aggiustamenti ma non c'è rottura di legami.

Hanno una barriera energetica molto bassa (unquenchangeable), quindi sono un tipo di polimorfismo reversibile e veloce (è velocissima parliamo di frazioni infinitesimali del secondo, meno di nanosecondi).

POLIMORFISMO RICOSTRUTTIVO

Rottura e ricostruzione dei legami chimici secondo una differente struttura. Transizione lenta e difficilmente reversibile.

Caso del quarzo Alfa e della stishovite: Nel quarzo Alfa la silice ha sempre coordinazione 4 mentre nella stishovite sono 6 i legami, quindi ha coordinazione 6.

Nel quarzo Alfa abbiamo una cella trigonale o esagonale mentre nella stishovite abbiamo una cella tetragonale.

Quello che è successo è che gli atomi dell'ossigeno si sono avvicinati e si sono spostati verso la silice.

Questo cambiamento è dovuto a un aumento elevatissimo della pressione. Difatti la stishovite non è stata trovata come minerale fine se stesso sulla terra, ma è stata trovata come minerale nei crateri di impatto con meteoriti.

Nella terra lo stishovite si trova a elevata profondità ed elevatissime pressioni quindi uno dei pochi modi per ritrovarlo è magari con dei diamante che risalendo porta con sé un po' di stishovite.

Caso della cristobalite: ha struttura cubica. Per entrare nel campo di stabilità della cristobalite, a temperatura ambiente dovremo aumentare la pressione fino a 75 kbar. Siamo nel campo di stabilità della cristobalite: se noi aumentiamo la pressione mantenendo la temperatura elevata la struttura da cubica diventa monoclina. Quindi se abbassiamo la temperatura la cristobalite diventa tetragonale o monoclina in base a che pressione ci troviamo .

Caso della coesite: La struttura è monoclina. E' di alta pressione ma non ha coordinazione 6.

Caso della stishovite: E' tetragonale. Ha coordinazione 6. E' polimorfismo ricostruttivo con cambio di coordinazione.

Caso di diamante e grafite: I legami covalenti sp^2 e i legami di Van der Waals presenti nella grafite diventano legami covalenti sp^3 nel diamante. Questo avviene perché il carbonio ha una diversa ibridazione. Nel diamante abbiamo ben quattro direzioni in cui abbiamo la trigira, quindi siamo nel cubico, difatti il diamante è cubico. Nella grafite invece troviamo la esagira solo lungo una direzione, abbiamo quindi una cella esagonale.

ORDINE - DISORDINE

1. **Disordinato**: Consideriamo ad alta temperatura una struttura semplice, quindi abbiamo una struttura **cubica primitiva** quindi con un atomo al vertice della cella. Statisticamente abbiamo ciascun atomo identico agli altri.
2. **Ordine perfetto**: Abbassando la temperatura, due atomi che avevano una tolleranza del raggio ionico (grossomodo ammissibile per un cristallo ad alta temperatura), abbassando la temperatura diventano con raggi ionici via via più diversi.
Quindi gli atomi non stanno più in modo indistinto nelle posizioni equivalenti della struttura, ma tendono a collocarsi in modo da ridurre la situazione instabile. Nell'esempio ideale di ordine perfetto lungo un filare abbiamo un atomo grosso, un atomo piccolo, un atomo grosso, un atomo piccolo, e così via. In questo caso quindi la struttura può ridursi in volume e secondo l'equazione di Gibbs se riduco il volume abbasso l'energia libera, quindi abbasso l'energia del sistema. Questo avviene grazie ad un ordinamento. Tuttavia cambia anche la periodicità degli atomi e quindi la mia cella unita è più grande, difatti ho un volume di cella che è più grande 8 volte rispetto a prima.
Cambia anche la simmetria, è diventato a **facce centrate** e cambiata la simmetria abbiamo polimorfismo. E questo solo perché atomi diversi si sono alternati, e quindi ordinati. Ovviamente i casi reali sono molto più sofisticati.

La termodinamica ci dice che a zero Kelvin l'entropia (che è il disordine) tende a zero e all'equilibrio tutte le soluzioni tendono a diventare perfettamente ordinate.

A volte le soluzioni diventano progressivamente disordinate fino a diventare completamente disordinate.

Il grado di disordine è funzione della temperatura in modo che ad una determinata temperatura corrisponda un determinato grado d'ordine.

Quindi per ricapitolare tutto dipende dalla temperatura: bassa temperatura abbiamo l'ordine, alte temperature abbiamo il disordine.

POLITIPISMO

È un polimorfismo particolare.

Un composto è politipico se esiste in diverse modificazioni strutturali, ciascuna di esse può essere considerata costituita come l'impilamento di lamine di identica (o quasi) struttura e composizione, se le modificazioni differiscono soltanto nell'ordine in cui sono disposte (sequenza).

Si parla di politipismo quando abbiamo una parte della struttura che è sempre identica (o quasi perché a volte si riscontrano piccole variazioni composizionali) e quella viene messa insieme per fare un volume con diverse modalità di impilamenti o di accostamenti di queste unità che rimangono sempre le stesse.

Questo cambio di ordinamento (di impilamento) di questi elementi dà luogo anche a simmetria diverse perché cambiano le periodicità e se cambiano le periodicità cambia ovviamente la struttura cristallina e quindi abbiamo una struttura diversa ovvero un politipo diverso.

Se parliamo di elementi che sono delle lamine le traslazioni bidimensionali si mantengono identiche all'interno della lamina (quindi sono essenzialmente preservate), ciò che cambia sono le distanze normali alle lamine il cosiddetto **periodo di impilamento**.

Essendo sempre la stessa la configurazione dell'interfaccia fra due lamine tutti i politipi hanno la stessa energia ma variano soltanto nel periodo di impilamento, che sarà un multiplo di un valore basico corrispondente allo spessore della lamina.

Quindi non è tanto una questione di trasformazione ma è una questione di crescita.

I politipi possono essere composti da:

1. **Un solo tipo di lamina (i più frequenti);**
2. **Diversi tipi di lamine.**

I politipi vengono indicati dalla formula chimica o il nome del minerale più un trattino e il numero di lamine e una lettera che indica il sistema cristallino:

A: Triclino si è usato anche TC

M: monoclino

O: ortorombico, Or

Q: quadratico = tetragonale, Te

C: cubico

H: esagonale

T: trigonale

R: romboedrico

Se più di un politipo è noto in un sistema cristallino si usa un numero in pedice dopo la lettera.

Potremmo avere ad esempio due politipi monoclino, quindi se hanno due periodicità diverse quindi due configurazioni diverse bisognerà distinguerli (quindi ad esempio: il nome del minerale -m1 o -m2).

Un minerale che presenta politipismo sono le miche (fillosilicati). Nelle miche abbiamo i seguenti possibili di politipi:

- **1M:** in questo la periodicità la si trova dopo una lamina;
- **2M₂:** in questo bisogna spostarsi di due lamine per trovare la periodicità, e ci sono due possibilità di come impilare le lamine;
- **2M₁;**
- **3T:** in questo bisogna spostarsi di 3 lamine per trovare la periodicità;
- **2O;**
- **6H.**

PARAMORFOSI

Se noi abbiamo una fase che presenta una trasformazione polimorfica, all'interno gli atomi cambiano disposizione e la simmetria non è più compatibile con quella della fase precedente, ma questo avviene a bassa temperatura o quando già si era formato il cristallo.

Ad esempio la leucite ad alta temperatura esternamente è cubica, ma all'interno però raffreddandosi non è più stabile cubica ma diventa tetragonale.

Quando parliamo di paramorfosi guardiamo una trasformazione di una fase cristallina in una fase polimorfa che mantiene la morfologia della fase originaria.

POLISOMATISMO

Polisomatico (tanti corpi): L'impilamento comprende strati diversi.

È come se fosse un caso di politipismo ma con cambiamento di composizione. Quindi il minerale cambierà la sua chimica.

Di solito sono dei moduli di due o più composizioni chimiche diverse che si rimettono insieme. Ci sono ovviamente delle regole ad esempio per mettersi insieme devono avere una certa affinità.

Se io so la composizione chimica di ogni lamina che mettiamo assieme, e so qual è il reticolo bidimensionale di ogni modulo e lo spessore dei moduli, è possibile conoscere la composizione e i parametri della cella tridimensionale di ciascun componente della serie polistomatica.

Spesso è possibile, se abbiamo due tipi di corpi o moduli che si mettono assieme, esprimere la formula come le formule mischiate con diverse proporzioni. Quindi è necessario conoscere anche la sequenza. Scelto un rapporto m/n di una serie $A_n B_m$, diverse sequenze sono possibili.

La cosa più sofisticata che si può immaginare è avere politipismo nei polisomi.

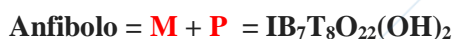
Esempio dell'anfibolo, pirosseni e miche: Se considero una fetta della struttura della mica, un pezzettino e lo affianco a una fetta della struttura di un pirosseno otterremo l'anfibolo. Difatti possiamo dire che l'anfibolo è una miscela 1 a 1 di mica e pirosseno.



I = Catione interlaminare

B = ottaedrico

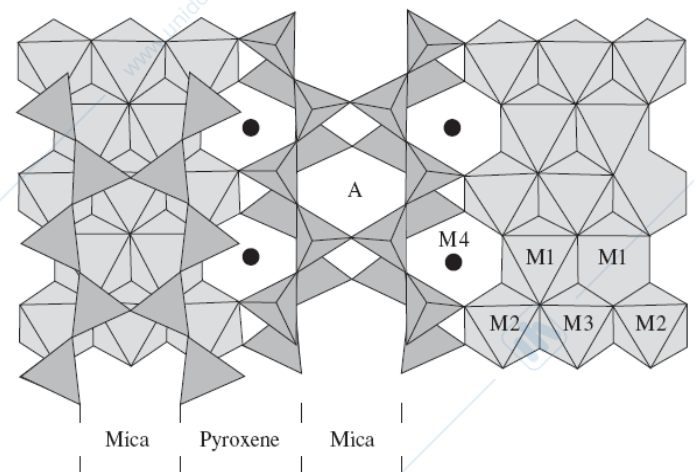
T = tetraedrico



Serie dei biopiroboli (bio = biotite, piro = pirosseno, bole = anfibolo) $M_m P_p$

Mica (m = ∞, p = 0) pirosseno (m = 0, p = ∞)

Otterremo che nella formula finale generale dell'anfibolo dove avremo il sito che nella mica abbiamo chiamato interlaminare (I), che nell'anfibolo possono essere vuoti o impegnati. Quindi la figura può essere descritto come una serie polistomatica che viene detta serie dei biopiroboli perché è possibile avere diverse proporzioni di mica e pirosseno.

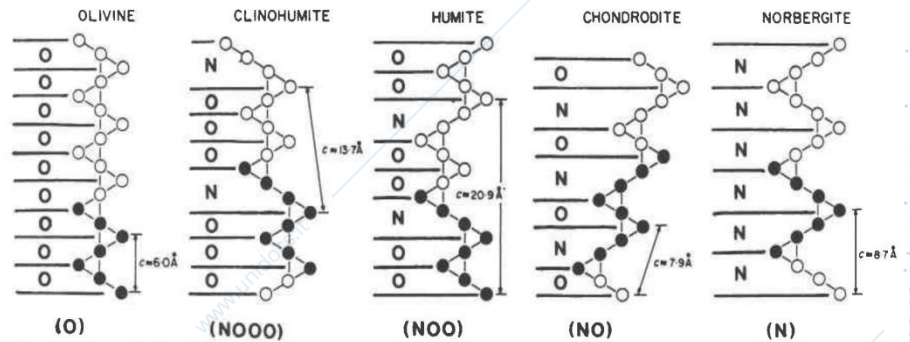


Esempio del serpentino/antigorite: Nell'antigorite possiamo pensare di avere la struttura di una lizardite quindi uno strato TO, che poi tagliamo e ripieghiamo e mettiamo insieme lateralmente, cambiando la posizione come se fosse un politipismo, ma può cambiare anche la composizione delle lamine, così facendo fa una sequenza sinusoidale. Si possono avere vari tipi di polisomi (...14, 15, 16, 17...), in base al numero di tetraedri che bisogna contare fino a ritrovare l'inversione.

Esempio della serie polisomatica tra forsterite e la brucite: Va in mezzo tutta una serie di minerali che chiamiamo del gruppo dell'*humite*.

La **norbergite** è la meta precisa tra forsterite e brucite quindi se mischiamo la formula della forsterite con quella della brucite otteniamo la norbergite.

Cambia la periodicità, la simmetria, la composizione guardare disegno.



STATO METAMITTICO

Un cristallo di un minerale può crescere come un cristallo ma a un certo punto diventa un vetro. Questo può succedere se il minerale contiene un elemento radioattivo che decade, e quando decade un nucleo radioattivo esso emette particelle α e particelle β . Queste particelle sono energetiche e hanno anche massa e colpendo gli atomi della struttura, li spostano. Lo possiamo definire come un effetto balistico, essi disordinano la struttura e fanno diventare il cristallo via via un vetro.

In sostanza quindi si ha la distruzione del reticolo cristallino per emissione di particelle Alfa e da parte di ioni radioattivi.

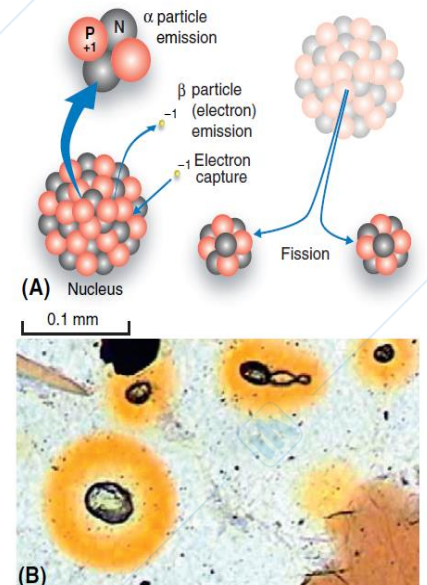
Nella foto si può osservare una fotomicrografia sotto la luce piano - polarizzata di **aloni pleocroici** che circondano grani di zirconi inclusi in cordierite. Gli aloni sono il risultato di danni provocati sulla struttura della cordierite da parte di particelle α emesse dagli atomi di uranio e di torio decadenti nei cristalli di zirconio.

Questo lo si può osservare utilizzando la tecnica chiamata microscopia elettronica a trasmissione dove si possono osservare le colonne di atomi e si può osservare che via via che si passa da uno zirconio perfettamente ordinato a uno disordinato ci sono zone dove non si vedono più le colonne, perché la struttura non è più perfettamente cristallina.

Si può osservare nella diffrazione che i cristalli danno picchi di rifrazione stretti e i vetri non danno picchi di rifrazione. Visivamente si ha la forma esterna che è quello di cristallo anche se si è amorfizzato.

Le tracce di fissione cioè le tracce che lasciano queste particelle quando si spostano all'interno di un cristallo possono essere utilizzate anche per calcolare la temperatura e la deformazione dei minerali. Lasciano tracce nei minerali ospiti e sono visibili al microscopio.

In definitiva un nucleo si scinde in due nuclei (di U o Th) di uguale massa (circa) quindi si ha fissione. I due nuclei si repellono con tale forza che provocano un danno considerevole nel minerale ospite. Attaccando con soluzioni appropriate è possibile mettere in evidenza queste tracce che tornano visibili nel microscopio.



PSEUDOMORFOSI

Trasformazione di una fase cristallina in un'altra a differente chimismo, con mantenimento della morfologia della fase originaria.

Esempio: pseudomorfo di goethite su pirite.

