

# Polimorfismo

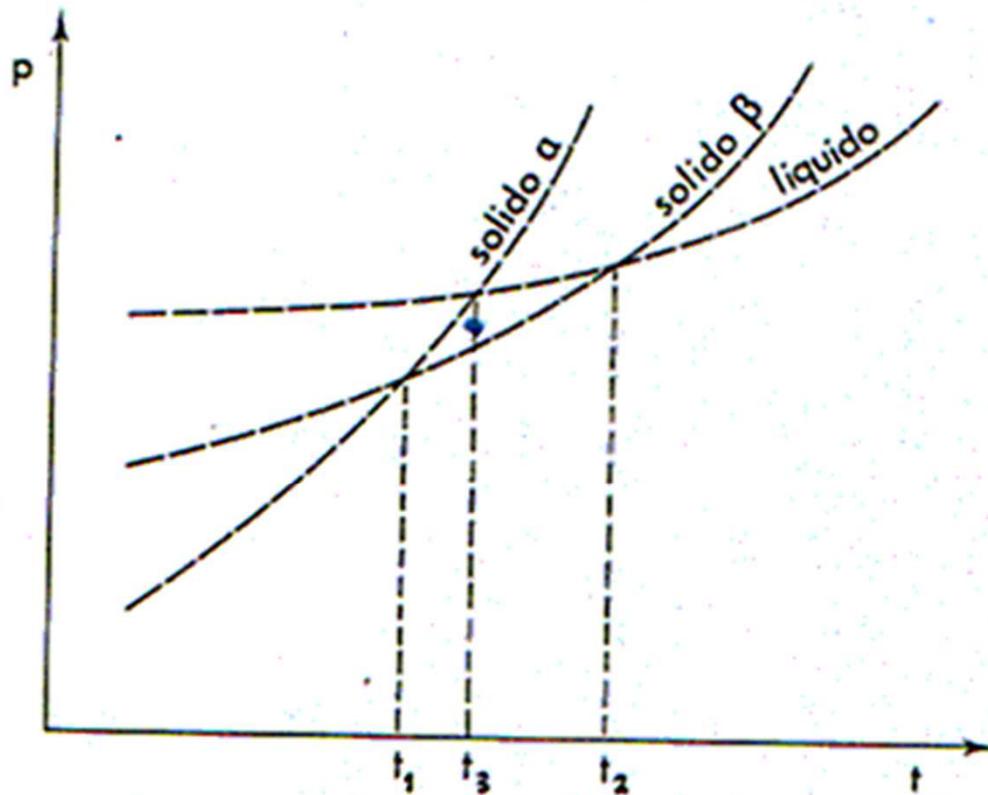
Capacità di un composto di presentare strutture cristalline differenti (polimorfi) pur conservando la stessa composizione chimica

Parametri che influiscono sulla trasformazione:

Pressione

Temperatura

Composizione chimica del sistema



A ciascun valore di  $T$  vi sarà una fase che avrà la minima tensione di vapore (cioè più stabile di tutte le altre)

Fig. 19.2 Curve della tensione di vapore in funzione della temperatura per tre fasi condensate (due solide ed una liquida) possibili in un sistema dimorfo.

## Sistemi enantiotropi

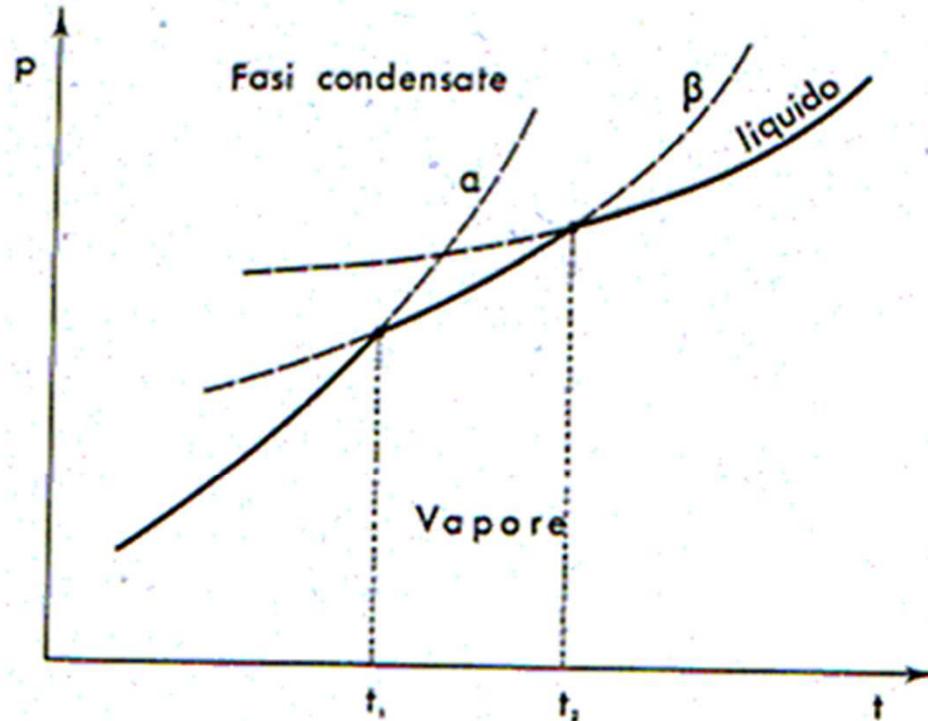


Fig. 20.1 Diagramma p-t di un sistema con trasformazione polimorfa enantiotropa. Si tratta dello stesso diagramma di Fig. 19.2: la linea a tratto continuo separa i campi di stabilità delle fasi condensate (al di sopra) e del vapore (al di sotto).

TRASFORMAZIONE  
ENANTIOTROPA:

LA STABILITÀ DELLE FASI  
POLIMORFE SI MODIFICA AL  
VARIARE DI P E T

## ESEMPIO DI TRASFORMAZIONE ENANTIOTROPA: ZOLFO

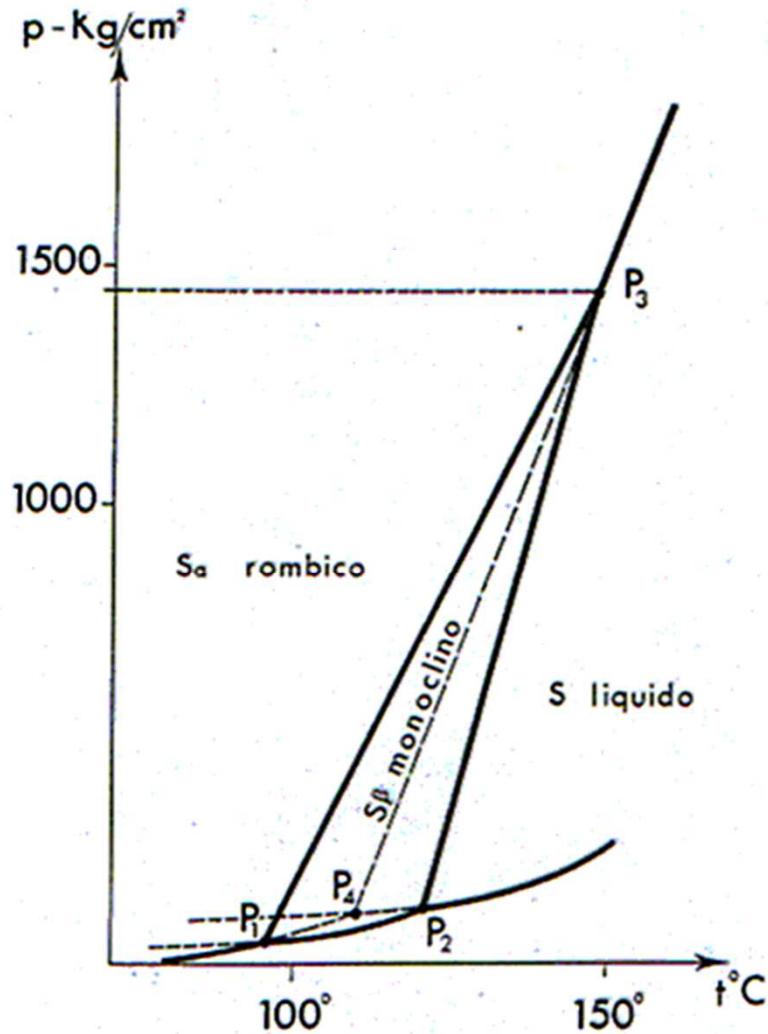


Fig. 20.2 Diagramma p-t dello zolfo.

P1 P2 e P3 sono stabili tutte e 3 le fasi

P1: rombica, monoclina e vapore

P2: monoclina liquido e vapore

P3: rombica monoclina e liquido

P4: punto triplo in cui rombica liquido e  
vapore metastabili

## ESEMPIO DI TRASFORMAZIONE MONOTROPA

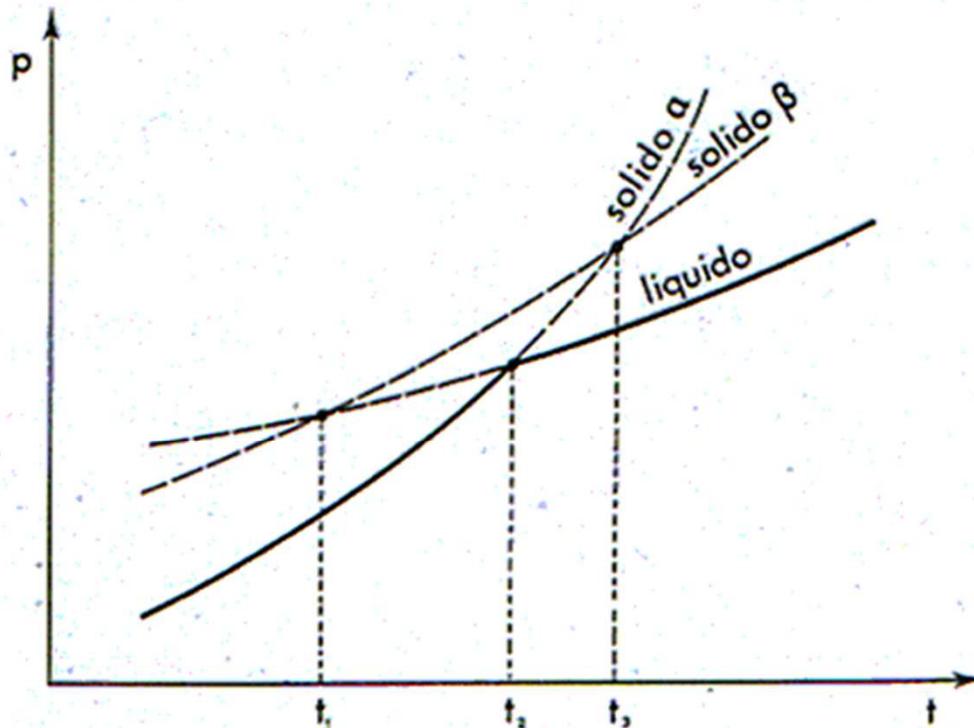


Fig. 21.1 Diagramma p-t di un sistema con trasformazione polimorfa monotropa.

### TRASFORMAZIONE MONOTROPA:

PER QUALSIASI VALORE DI P  
E T UNA FASE E' SEMPRE  
MENO STABILE DI UN'ALTRA  
(EQUILIBRIO METASTABILE)

Es: Fosforo bianco (fase b  
instabile)  
Fosforo rosso (stabile)

Le variazioni strutturali che conducono alla formazione di differenti fasi polimorfe possono essere così schematizzate

**POLIMORFISMO DISTORSIVO**

**POLIMORFISMO RICOSTRUTTIVO**

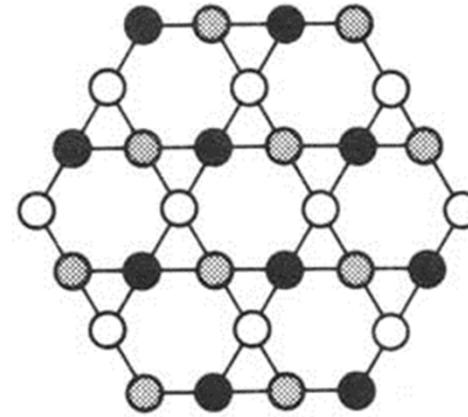
**POLIMORFISMO CON CAMBIAMENTO DI TIPO DI LEGAME**

**POLIMORFISMO ORDINE-DISORDINE**

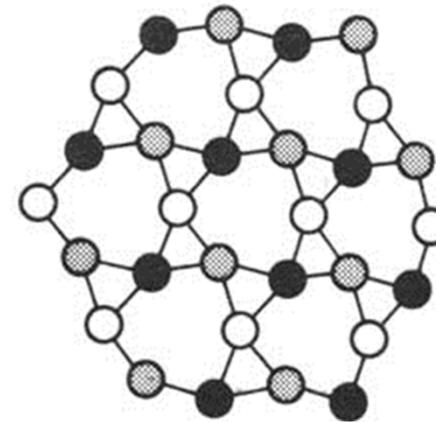
**POLIMORFISMO DEI RETICOLI A STRATI O POLITIPIA**

## POLIMORFISMO DISTORSIVO

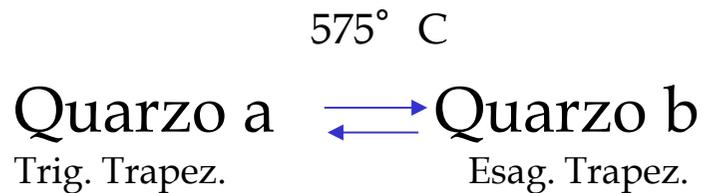
•Le trasformazioni sono di modesta entità, non determinano rottura di legami, richiedono poca energia (**bassa energia di attivazione**), si sviluppano velocemente e sono facilmente reversibili

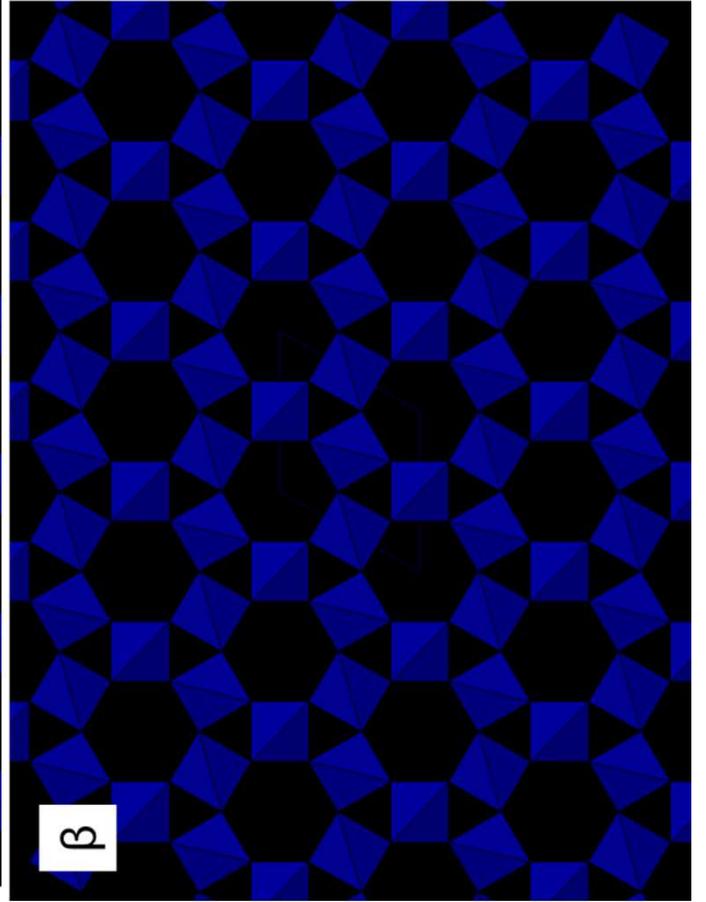
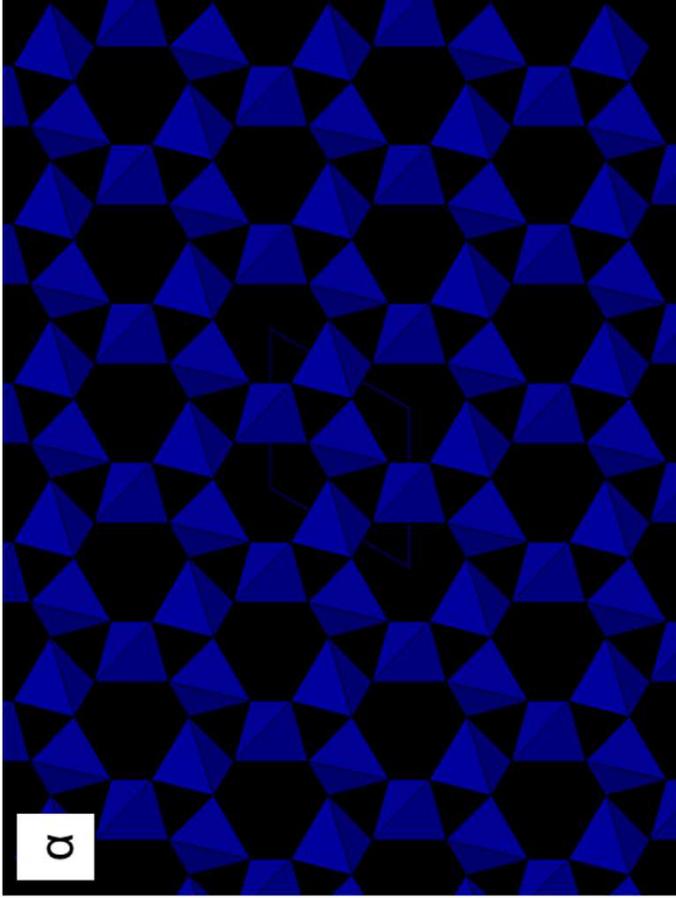


Quarzo  $\beta$



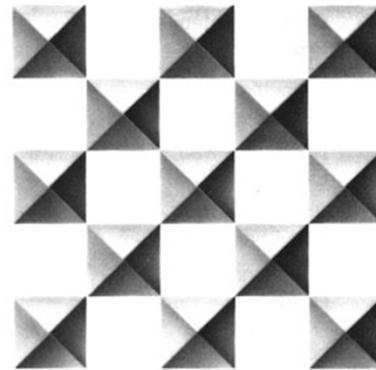
Quarzo  $\alpha$



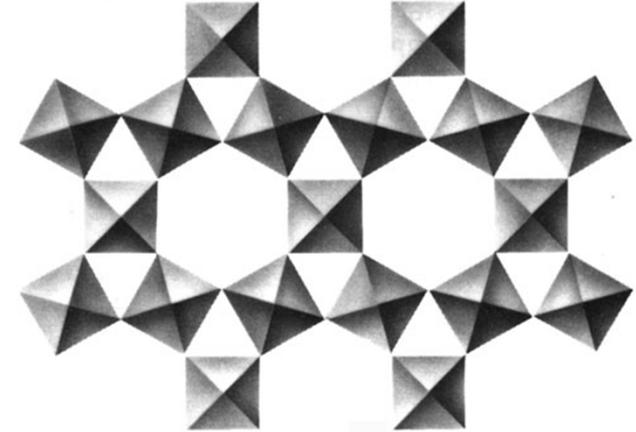


## POLIMORFISMO RICOSTRUTTIVO

- Si tratta pertanto di trasformazioni caratterizzate da cinetica lenta e che richiedono un'energia di attivazione maggiore di quella precedente.

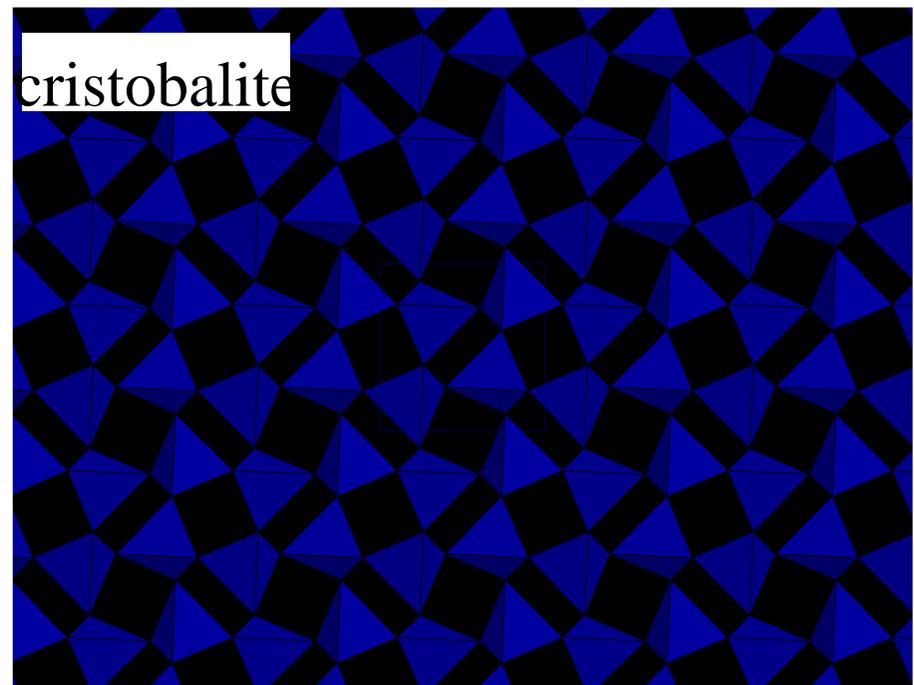
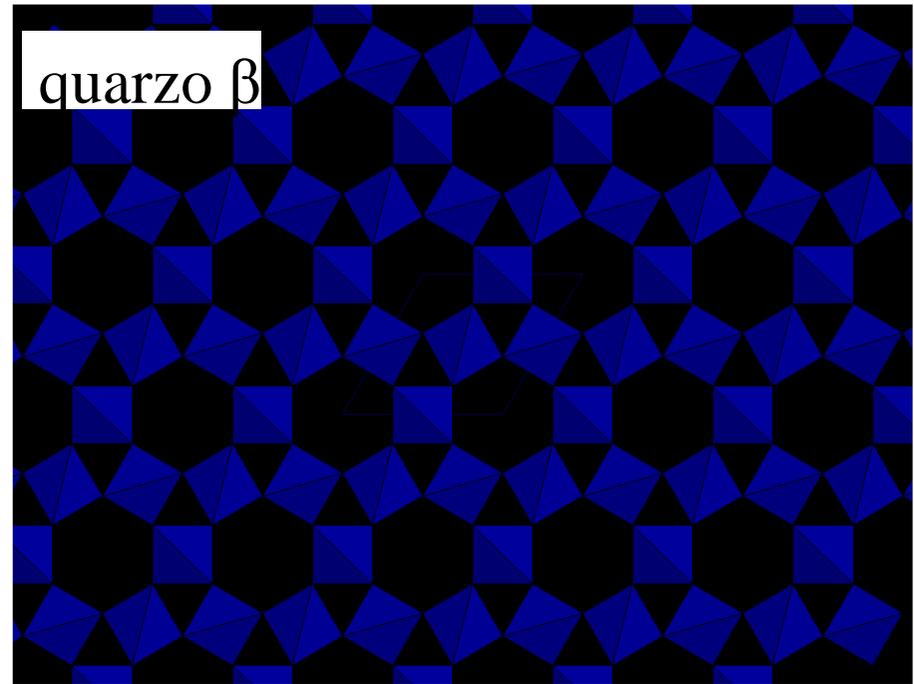


(a)

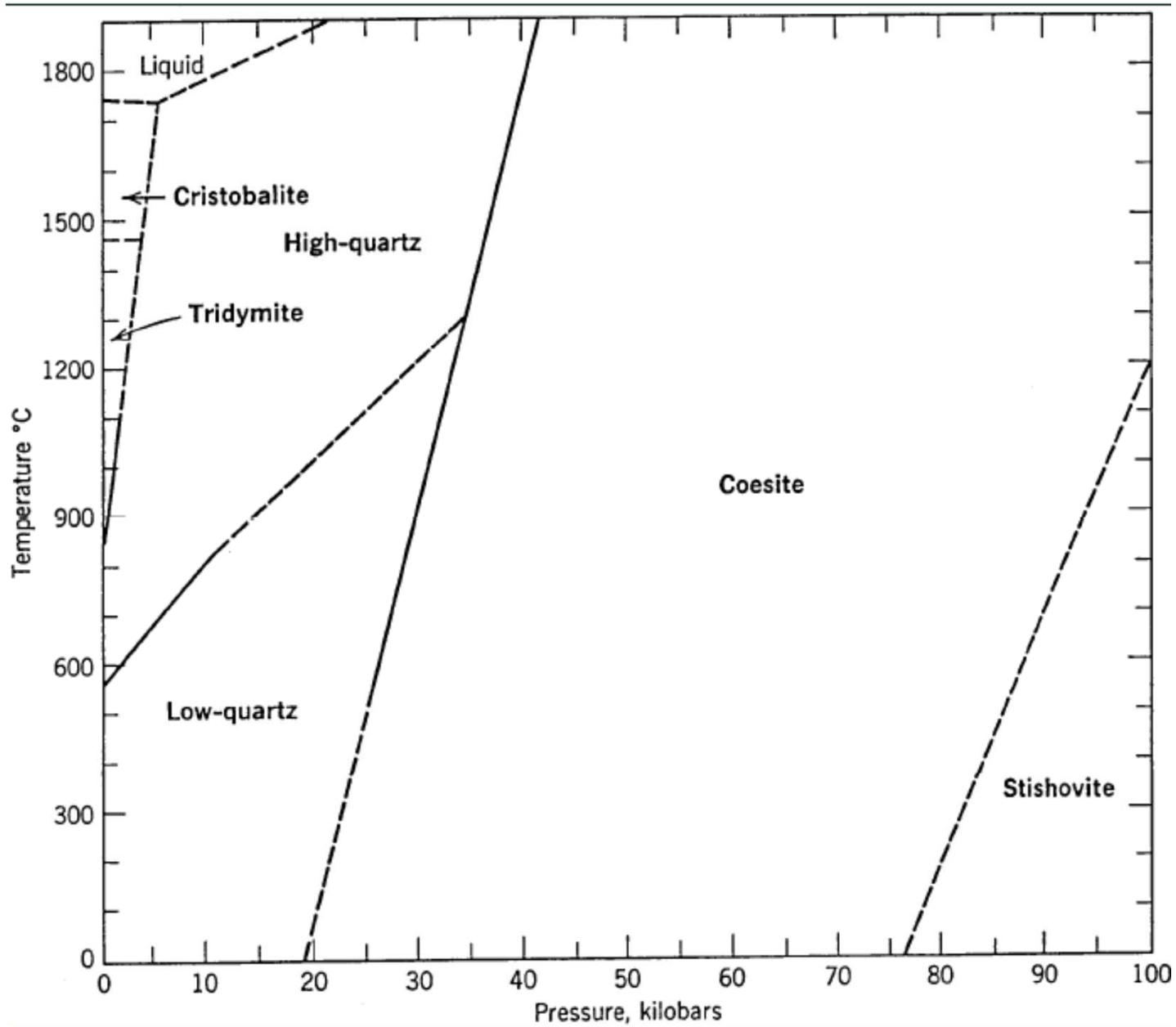


(b)

Polimorfismo ricostruttivo  
quarzo  $\beta$  - cristobalite

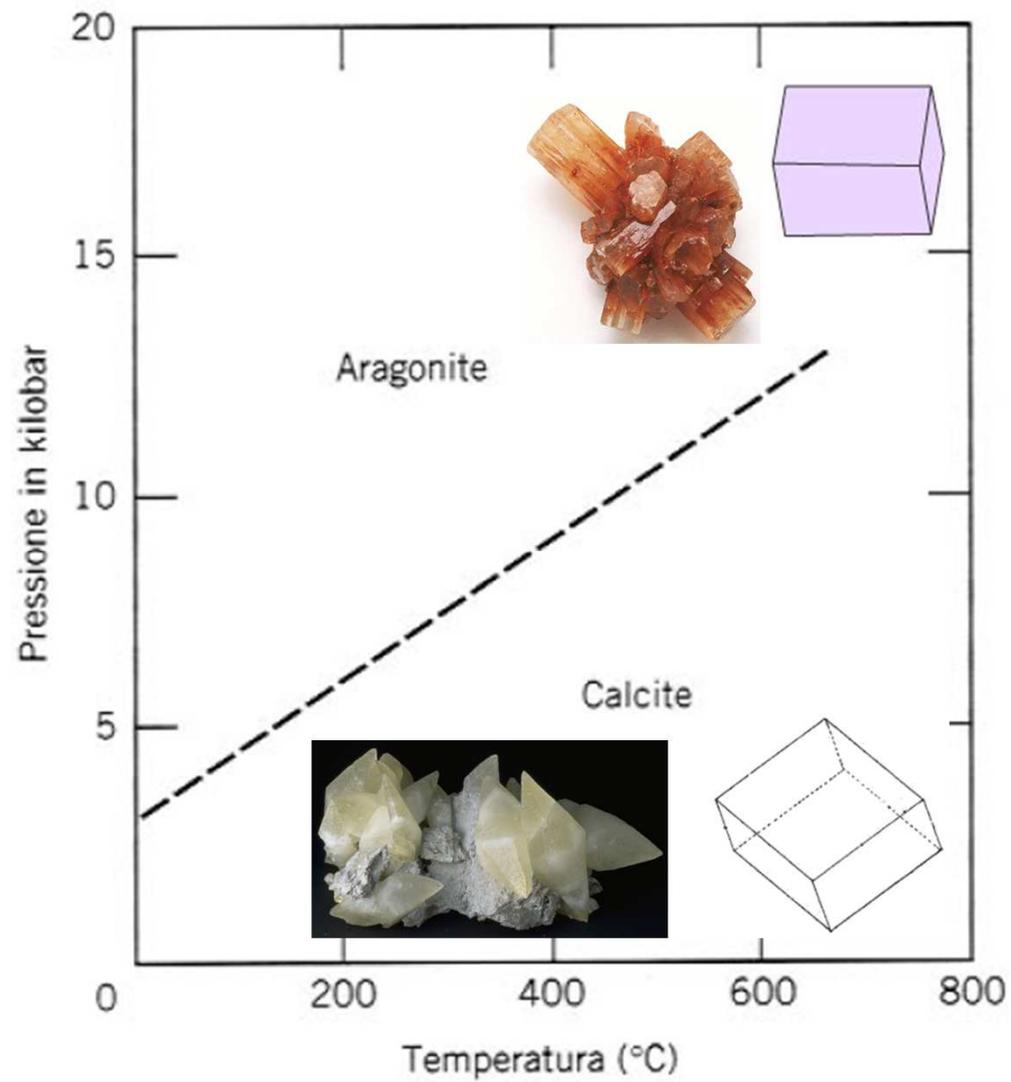


**ESEMPI: quarzo → tridimite → cristobalite**  
Il diagramma della silice



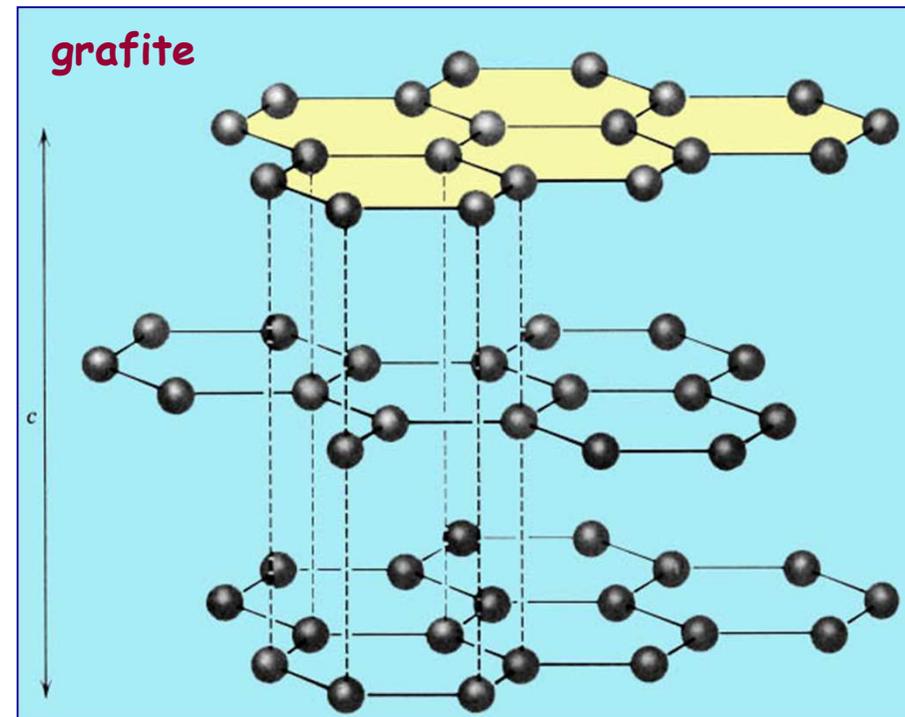
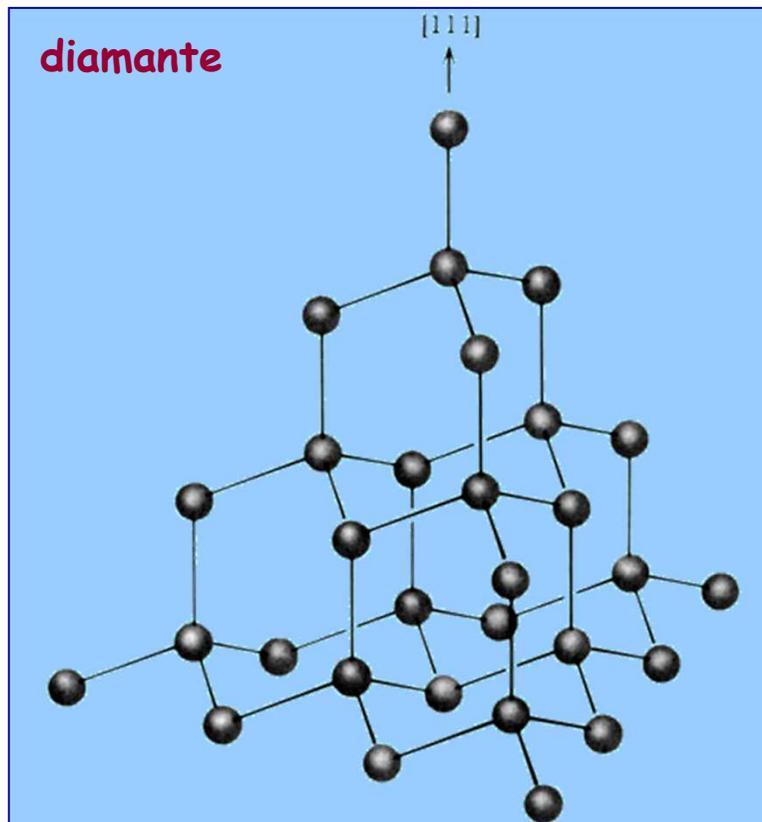
## ESEMPI

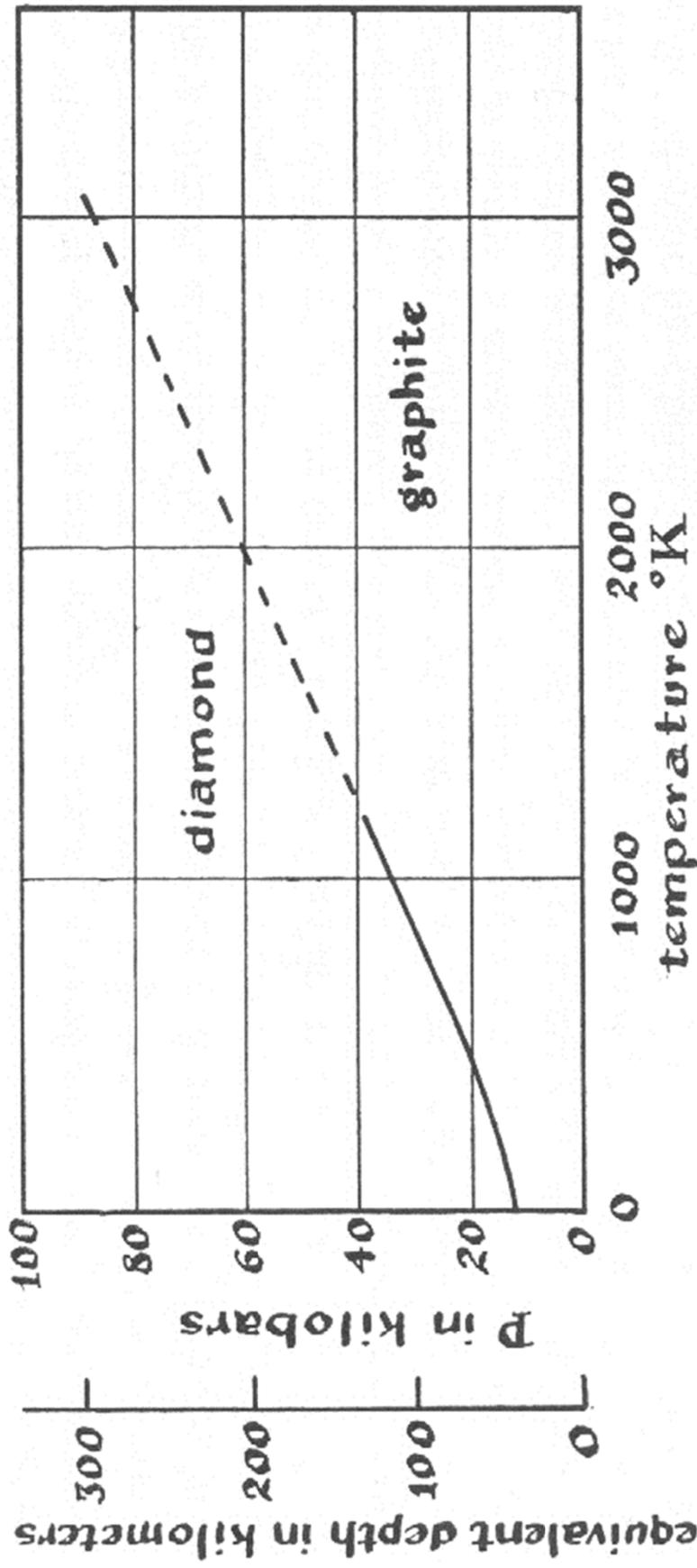
( $\text{CaCO}_3$ ) Calcite  $\rightarrow$  Aragonite (P)



## POLIMORFISMO CON CAMBIAMENTO DI TIPO DI LEGAME

- Il polimorfismo con cambiamento del tipo di legame è piuttosto raro nelle fasi naturali ma quando presente comporta notevoli differenze strutturali e di proprietà fisiche nei composti interessati. (Trasformazione lenta ed energia di attivazione molto elevata)
- Esempi tipici sono i polimorfi del carbonio (**diamante**, con solo legame covalente e **grafite**, con legami covalenti e Van der Waals) e dello stagno (**stagno bianco**, con soli legami metallici, e stagno grigio (con soli legami covalenti))

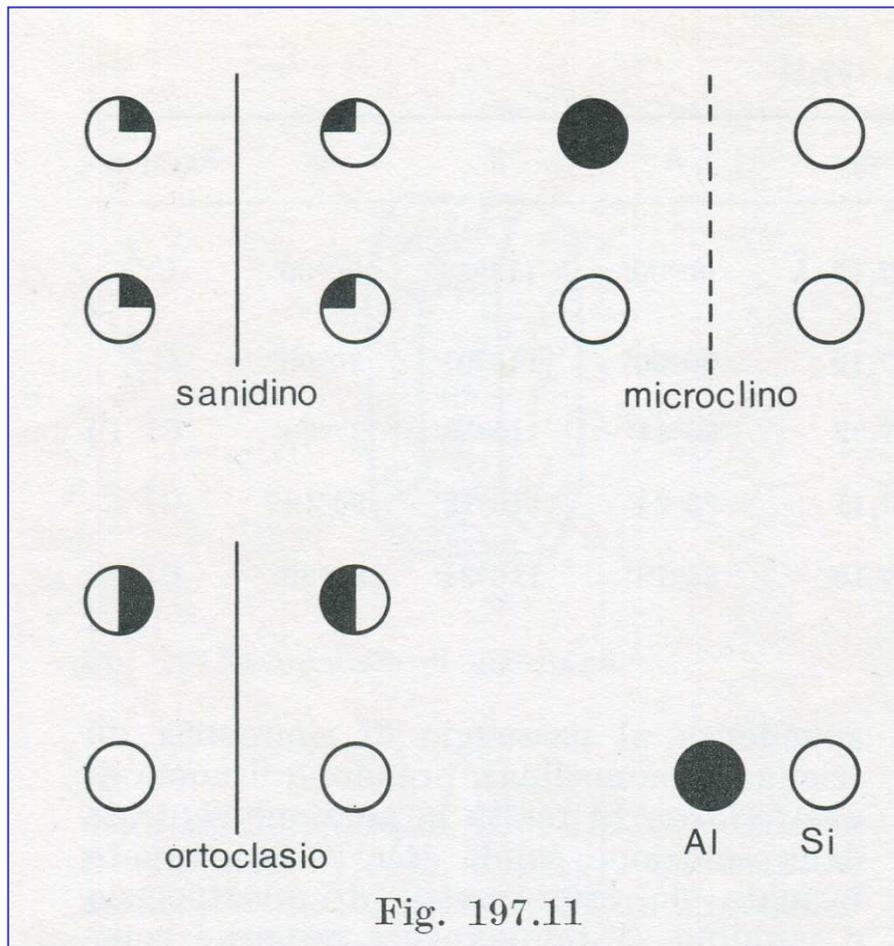




Diamond-graphite equilibrium curve, calculated to 1200°K, extrapolated beyond.  
 Berry and Mason, 1959

## POLIMORFISMO ORDINE-DISORDINE

- Le strutture delle fasi polimorfe differiscono per il grado di ordinamento atomico nei siti strutturali. L'energia di attivazione e il tempo di trasformazione non sono elevati.
- Nel polimorfismo ordine disordine si distinguono una **fase ordinata** (in cui posizioni cristallografiche equivalenti sono occupate **statisticamente** da atomi della stessa specie, una **fase disordinata** in cui la distribuzione dei cationi è casuale ed eventualmente più **fasi intermdi**.



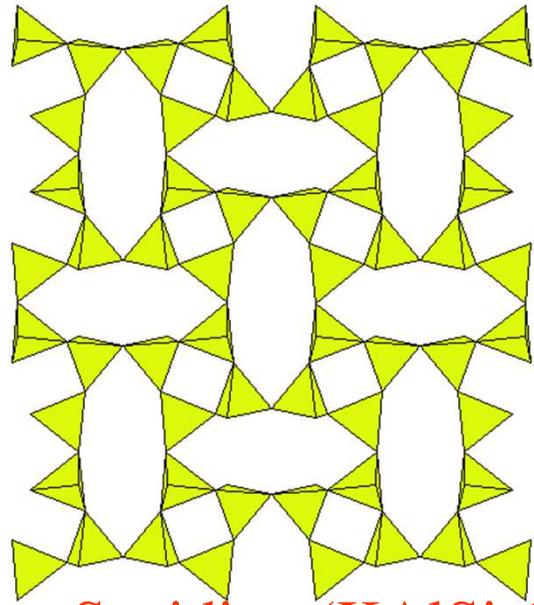
Feldspato potassico  $KAlSi_3O_8$

**Sanidino** fase disordinata  
(simmetria monoclinica):

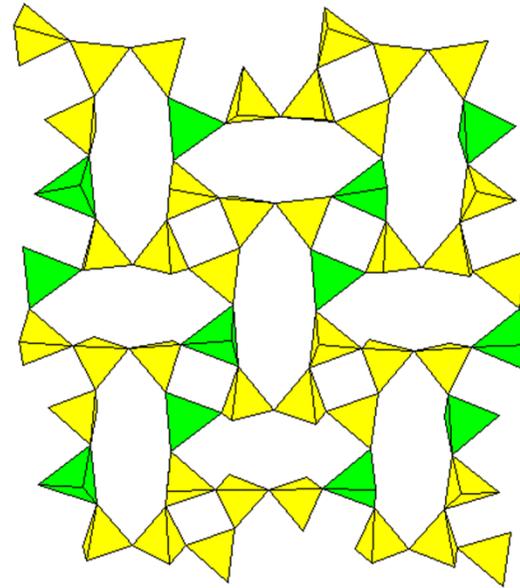
I vari tetraedri sono EQUIVALENTI  
Essendo ognuno statisticamente occupato  
Da  $\frac{3}{4}$  di Si e  $\frac{1}{4}$  di Al

**Ortoclasio** (monoclinica) distribuzione legg.  
Diversa ma compatibile con un piano m

**Microclino** (fase un po' + ordinata  
Simmetria triclina): localizzazione preferita  
dell'Al al centro di uno dei 4 tetraedri



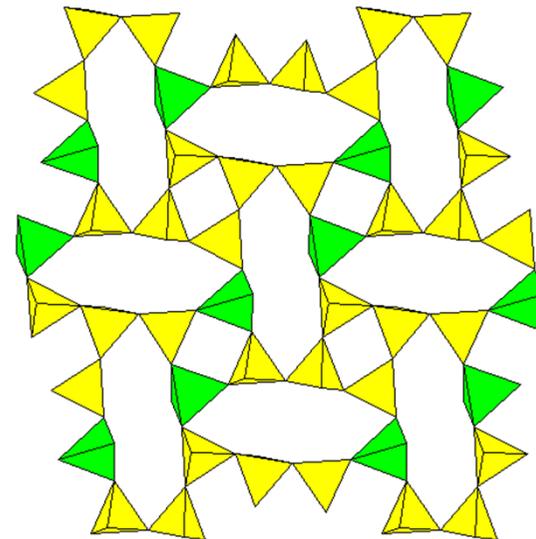
Sanidino ( $\text{KAISi}_3\text{O}_8$   
disordinato)



Microclino  
( $\text{KAISi}_3\text{O}_8$ ,  
ordinato)

Polimorfismo ordine-disordine

Ortoclasio  
( $\text{KAISi}_3\text{O}_8$ ,  
ordinato)



LE FASI DISORDINATE HANNO SEMPRE SIMMETRIA  
PIU' ALTA O AL LIMITE UGUALE ALLE FASI ORDINATE

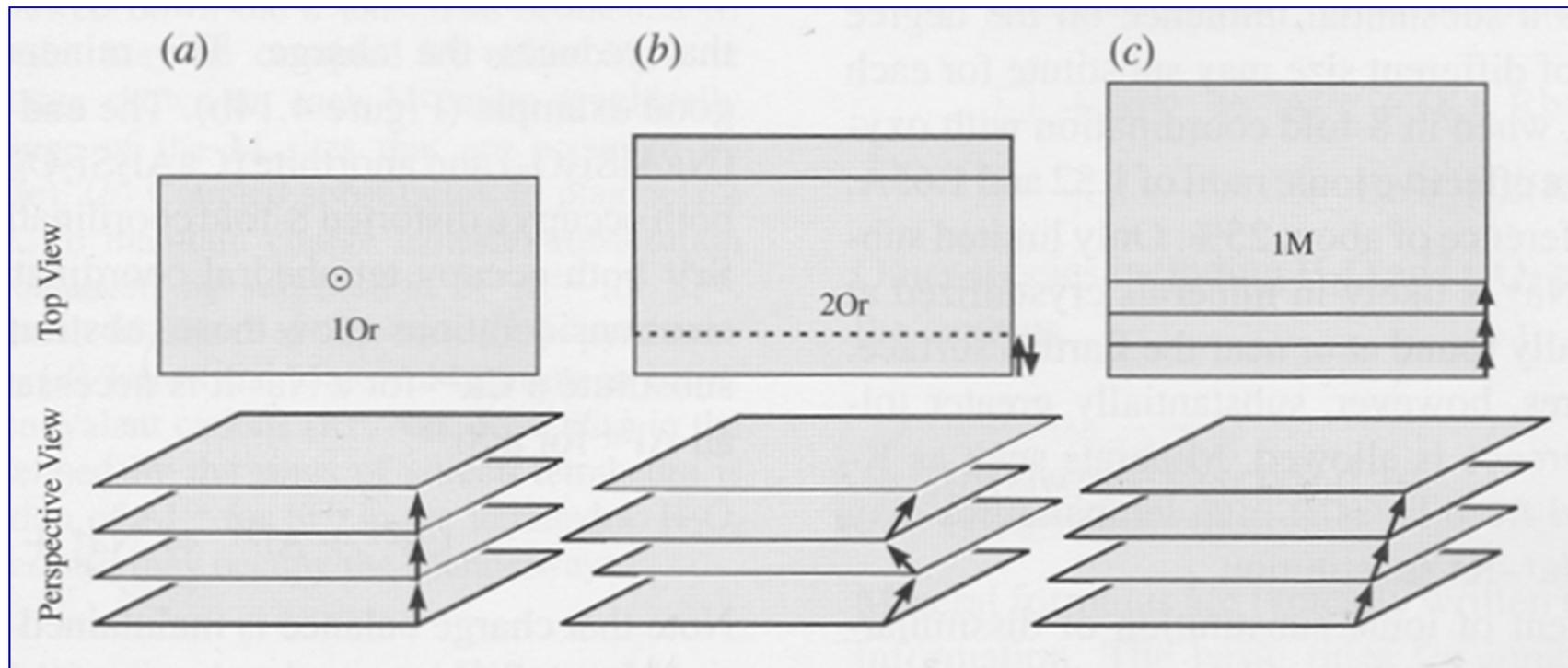
IN QUANTO NELLA FASE DISORDINATA TUTTE LE  
POSIZIONI STRUTTURALI SONO  
STATISTICAMENTE EQUIVALENTI

## POLIMORFISMO DEI RETICOLI A STRATI O POLITIPIA

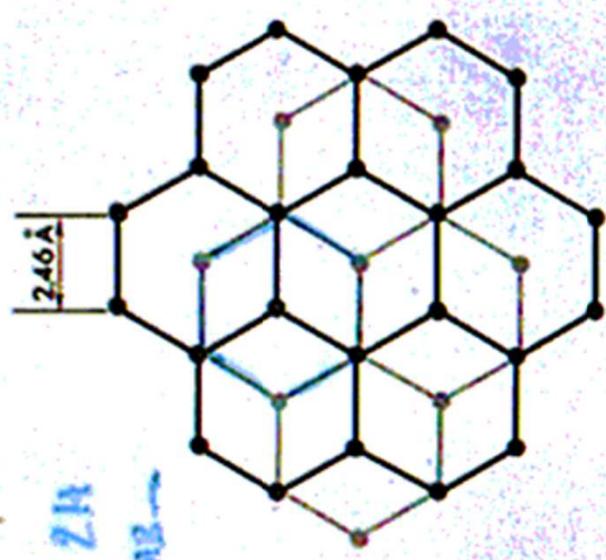
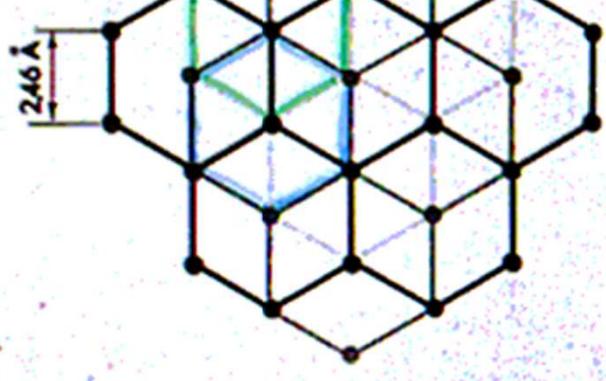
Le fasi polimorfe (politipi) differiscono per il modo in cui sono diversamente impilati gli strati. L'energia di attivazione e i tempi di trasformazione sono vari

Esempi: grafite (2H e 3R)

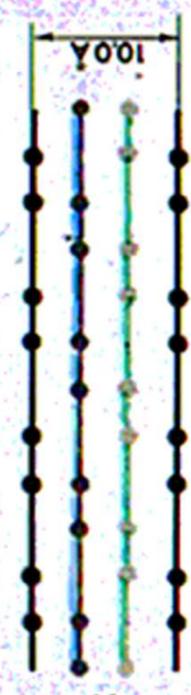
fillosilicati



GRAFITE 3R  
SEQUENZA  
ABCABC...



GRAFITE 2H  
SEQUENZA  
ABAB...



b)

a)

