

CRISTALOQUÍMICA

TEMA 9

POLIMORFISMO Y TRANSFORMACIONES POLIMÓRFICAS. TRANSFORMACIONES ORDEN - DESORDEN

ÍNDICE

- 9.1 Introducción
- 9.2 Estabilidad y equilibrio
- 9.3 Concepto de polimorfismo y de transformación polimórfica
- 9.4 Aspecto termodinámico de las transformaciones polimórficas
- 9.5 Mecanismos del polimorfismo

Celia Marcos Pascual

9.1 INTRODUCCIÓN

A temperaturas distintas a las del cero absoluto los átomos, iones o moléculas que forman los cristales sufren vibraciones térmicas, haciendo que se desplacen de sus posiciones de equilibrio.

La amplitud de tales vibraciones depende, entre otros factores, de:

- La naturaleza del enlace
- El tamaño del átomo en relación a la posición atómica de la estructura cristalina.

Estas vibraciones pueden llegar a modificar la simetría del cristal o mineral y explicar el fenómeno del polimorfismo.

El cristal en este caso deja de ser un ente estático para pasar a ser un ente dinámico, constituyendo las transiciones de fase un ejemplo de este dinamismo.

9.2 ESTABILIDAD Y EQUILIBRIO

A temperaturas elevadas una cierta configuración atómica puede ser termodinámicamente favorable, es decir, puede tener la más alta probabilidad termodinámica, mientras que a temperaturas más bajas la configuración termodinámicamente más probable puede ser diferente.

Esta probabilidad termodinámica se relaciona con la *energía libre* G (Gibbs) o F (Helmholtz), que es mínima cuando la probabilidad es máxima. Por lo tanto, en cualquier transformación mineral la energía libre tenderá a un valor mínimo.

Así, el estado más estable a cualquier temperatura T dada será aquel que posea la energía libre más baja. Sin embargo, hay que tener en cuenta que muchos minerales naturales no son termodinámicamente estables, ya que son posibles cambios que disminuirán la energía libre pero la *cinética* de tales cambios (velocidad de la transformación) puede ser lenta y mantener estructuras inestables.

Hay dos tipos de posible *inestabilidad*:

- Inestabilidad
- Metaestabilidad

El significado de estos términos puede entenderse utilizando el ejemplo de la Figura 9.1, en la que se ilustra una ladera de una colina y una esfera.

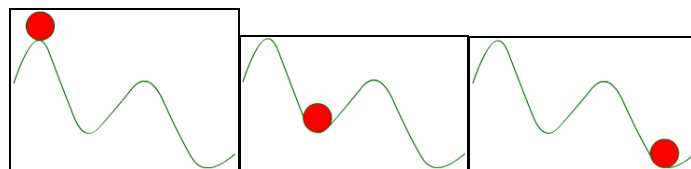


Figura 9.1.- Equilibrio inestable (izquierda), metaestable (centro), inestable (derecha)

En la posición 1 la esfera está en una situación inestable y un pequeño cambio en su posición reducirá su energía libre (en este caso energía potencial).

En la posición 2, la esfera ha adquirido un mínimo en la energía libre, pero todavía tiene una energía mayor que si estuviera en la posición 3, que es la estable. En la situación 2 se dice que está en un estado metaestable.

Para alcanzar la posición 3 la esfera debe pasar primeramente por una situación intermedia, menos estable y de mayor energía, que actúa como barrera al cambio, que puede superar si se suministra una energía extra, la denominada energía de activación.

El cambio en energía libre de un mineral cuando toma parte en una transformación puede representarse por la Figura 9.2.



Figura 9.2.- Cambio en energía libre de un mineral cuando sufre una transformación

La coordenada de la reacción puede ser cualquier variable que define el progreso de la transformación, por ejemplo, la transformación de un estado de alta temperatura a uno de baja, por debajo de la temperatura de transformación. La diferencia en energía de un estado 1 altamente metaestable a otro estado final 2 es negativa y se denomina *fuerza conductora* para la transformación. Para pasar del estado 1 al 2 es necesario superar la barrera de energía F_a , para lo cual se necesita una energía extra denominada *energía libre de activación*, que generalmente se suministra en forma de fluctuaciones térmicas, de modo que las transformaciones son fuertemente dependientes de la temperatura.

Considerando una transformación el mineral tenderá al equilibrio cuando la energía libre de dicha transformación tiende a un mínimo. De esta manera se puede utilizar el término de *equilibrio metaestable* para la situación 2 y *equilibrio estable* para la situación 3 de la Figura 9.1.

La energía libre de Gibbs viene dada por la expresión:

$$G=U+PV-TS$$

Ecuación 1

que puede ponerse en la forma

$$G=H-TS$$

Ecuación 2

Donde:

E es la energía interna

P es la presión

V es el volumen

T es la temperatura

S es la entropía

H es la entalpía,

$$H=U+PV$$

Ecuación 3

La energía libre que generalmente se utiliza cuando no hay cambio en volumen de la fase es la energía libre de Helmholtz:

$$F=E-TS$$

Ecuación 4

La fase más estable, a presión atmosférica (el término PV es despreciable), es la que tiene la energía interna más baja.

La variación en energía libre con la temperatura, para una sola fase, es una curva como la de la Figura 9.3.

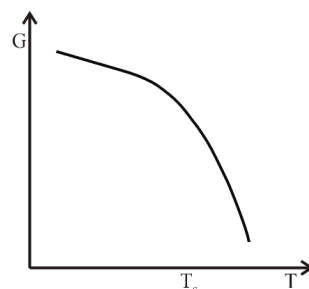


Figura 9.3.- Evolución del diagrama G-T.

9.3 POLIMORFISMO, TRANSFORMACIONES POLIMÓRFICAS Y CRISTALES O MINERALES POLIMORFOS

POLIMORFISMO

Fenómeno que hace que existan cristales o minerales polimorfos mediante transformaciones polimórficas.

TRANSFORMACIÓN POLIMÓRFICA

Cambio de fase mineral debido a que cambian las condiciones físicas (P y T) del entorno mineral.

Ejemplos

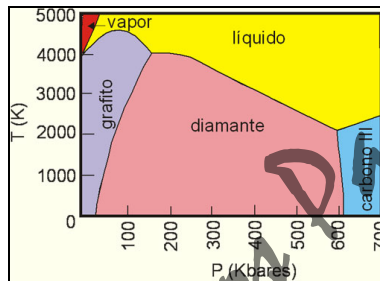


Figura 9.4.- Diagrama de fases diamante (*cúbico*) - grafito (*hexagonal*) C

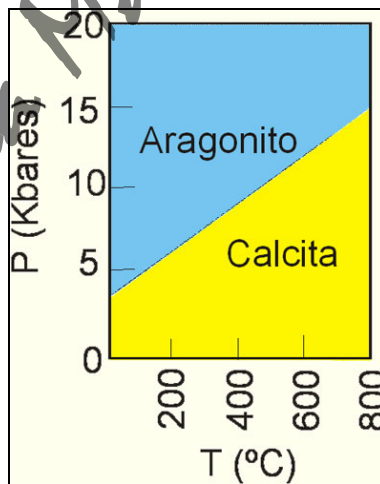


Figura 9.5.- Diagrama de fases calcita (*romboédrico*) - aragonito (*rómbico*) CaCO₃

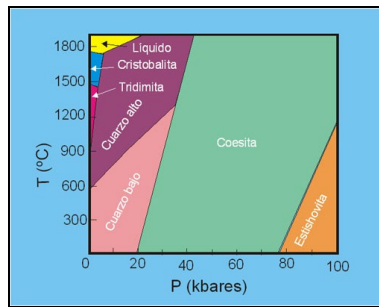


Figura 9.6.- Diagrama de fases cuarzo bajo *romboédrico*)
- cuarzo alto (*hexagonal*) SiO₂

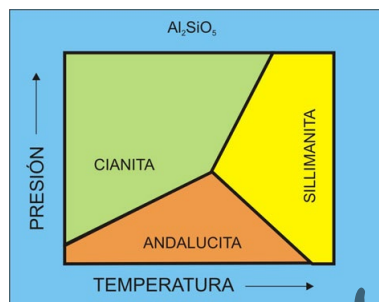


Figura 9.7.- Diagrama de fases cianita - andalucita- sillimanita Al₂SiO₅

CRISTALES O MINERALES POLIMORFOS

Los que tienen la misma composición química pero diferentes estructuras cristalinas.

9.4 ASPECTO TERMODINÁMICO DE LAS TRANSFORMACIONES POLIMÓRFICAS

La transformación de fases más simple es la que ocurre entre dos formas polimórficas de un mineral.

Para que tenga lugar la transformación de una fase a otra, las curvas de energía libre (curvas G) de cada fase deben intersectar a una temperatura denominada *temperatura de transformación*, T_c .

A temperaturas por encima de T_c la fase B es la más estable y a temperaturas por debajo de T_c la fase más estable es la A

La transformación va acompañada de un cambio brusco en la energía interna (ver Figura 9.8), es el *calor latente de transformación*.

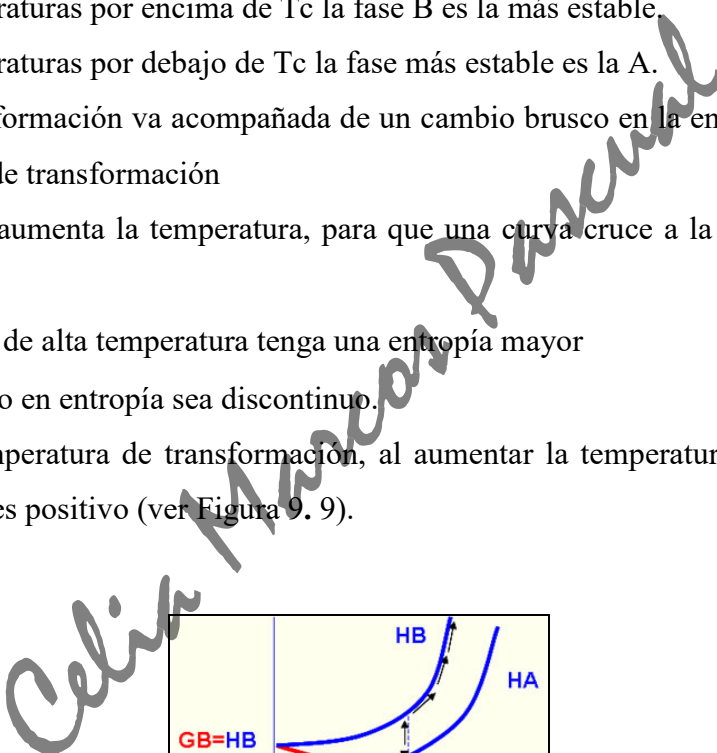


Figura 9.9.- Diagramas T-G y T-H mostrando la evolución de una transformación reversible

A temperaturas por debajo de T_c la fase más estable es la A.

Cuando aumenta la temperatura, para que una curva cruce a la otra se requiere que:

- la forma de alta temperatura tenga una entropía mayor
- el cambio en entropía sea discontinuo.

A la temperatura de transformación, al aumentar la temperatura, el cambio en energía interna es positivo (ver Figura 9. 9).

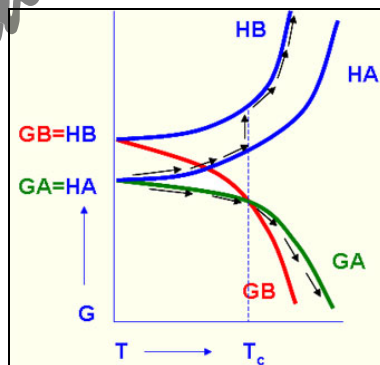


Figura 9.9.- Diagramas T-G y T-H mostrando la evolución de una transformación reversible

TRANSFORMACIÓN REVERSIBLE

Aquella en la que la temperatura de transformación es la misma en el calentamiento que en el enfriamiento (ver Figura 9.10).

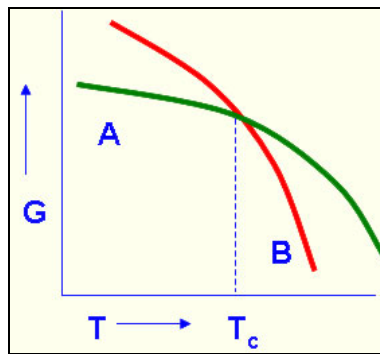


Figura 9.10.- Diagrama T-G mostrando la evolución de una transformación reversible

TRANSFORMACIÓN IRREVERSIBLE

Aquella en la que la temperatura de transformación es diferente en el calentamiento y en el enfriamiento (ver Figura 9.11).

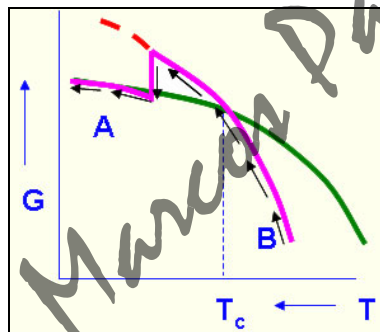


Figura 9.11.- Diagrama T-G mostrando la evolución de una transformación irreversible.

Ésta es la más frecuente en los minerales, ya que en éstos la movilidad atómica es demasiado lenta para que se cumpla la termodinámica ideal, por lo que hay desviaciones de la conducta ideal.

Generalmente se requiere algún grado de sobreenfriamiento o sobrecalentamiento para que la transformación tenga lugar.

En este caso se dice que la transformación se da en condiciones de no equilibrio.

9.5 MECANISMOS DEL POLIMORFISMO

- **Desplazamiento**

El ajuste interno que permite pasar de una sustancia a otra es muy pequeño y requiere poca energía. La estructura queda intacta prácticamente y los enlaces no se rompen sólo es necesario un pequeño desplazamiento de los átomos y un reajuste de los ángulos de enlace. La transformación es reversible.

Ejemplo: Transformación del cuarzo a 573 °C:

Cuarzo alto $P6_222$

Cuarzo bajo $P3_121$

Por encima de la temperatura de transformación la forma estable del cuarzo es el denominado cuarzo alto o cuarzo de alta temperatura y por debajo de 573 °C la forma estable es el cuarzo bajo o cuarzo de baja temperatura.

La diferencia entre ambos radica en la simetría, puesta de manifiesto por el grupo espacial.

La pérdida de simetría ocurre, al bajar la temperatura, por la distorsión de los ángulos de enlace, como consecuencia de que la distorsión puede realizarse en dos sentidos contrarios (derecho e izquierdo, relacionados por un giro de 180°). En la transición puede aparecer una macla, macla de delfinado (sólo en el cuarzo bajo) (Ver Figura 9).

- **Reconstrucción**

Reajuste interno de los átomos da lugar a una ruptura de los enlaces y a una nueva distribución de los átomos. Requiere gran cantidad de energía. Es muy lento e irreversible.

Ejemplo: El cambio de tridimita a cuarzo bajo (ver Figura 9.6).

- **Orden-Desorden**

Implica cambio de estructura desordenada, de alta temperatura, a estructura ordenada de baja temperatura.

Se dice que una estructura compuesta por átomos A y B es totalmente ordenada cuando cada tipo de átomos ocupa su posición específica en la misma, es decir, si la posición de los átomos A es α y la de los átomos B es β , siempre A está en α y B en β . Por el contrario, cuando los átomos A y B ocupan indistintamente las posiciones α y β se dice que está desordenada (ver Figura 9.12).

Este desorden puede ser parcial o total.

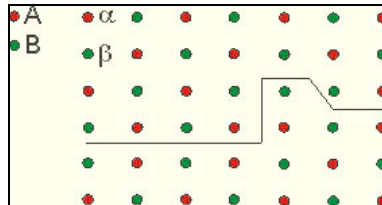


Figura 9.12.- Dominios debidos a desorden en la posición.

Ejemplo: En el feldespato potásico (KAlSi_3O_8) el Al ocupa una posición idéntica al Si, a quien reemplaza en un mineral. La forma de alta temperatura de este feldespato, la sanidina, muestra distribución desordenada de Al en la red de SiO_2 . La microclina, el feldespato potásico de baja temperatura, presenta una distribución ordenada del Al en la red del SiO_2 .