

Лекция 14

Изоморфизм

(часть 1)

Определения

- *Изоморфизмом* называется взаимное замещение атомов (или их групп) разных химических элементов в эквивалентных позициях кристаллической структуры.
- Изоморфизм приводит к образованию *смешанных кристаллов*, состав которых в определенных пределах изменяется непрерывно и постепенно.

Определения

- У термина «смешанный кристалл» имеются еще два синонима, используемых чаще.
- Один из них - *изоморфная смесь* - встречается в основном в минералогической и геохимической литературе.
- Второй - *твердый раствор замещения* - широко употребляется в физической химии и физике твердого тела.

Определения

- От изоморфизма следует отличать *изоструктурность*, если ей отвечает отсутствие изоморфных замещений, несмотря на одинаковые кристаллические структуры.
- Известный пример изоструктурности дают три минерала со структурой хлористого натрия: галит NaCl , периклаз MgO , галенит PbS .

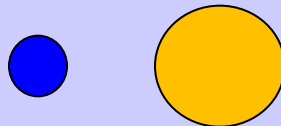
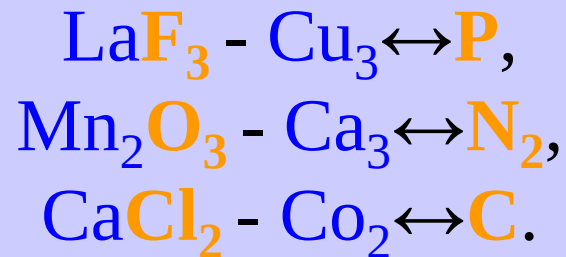
Понятие изоструктурности, которое относится к двум, нескольким или целой группе кристаллических веществ, имеющих одинаковую пространственную группу, в которой атомами заняты одни и те же правильные системы точек (кристаллографические орбиты) с одинаковыми координатами. Например, такие химически различные вещества, как NaCl, KF, CaO, PbS, EuTe и другие, изоструктурны между собой и относятся к структурному типу NaCl (структурный тип B1). Таким образом, единственное различие кристаллических структур изоструктурных веществ заключается в разных значениях параметров элементарных ячеек, зависящих от размеров атомов и длин химических связей

С этой точки зрения *анти-изоструктурными* оказываются вещества, в кристаллических структурах которых одни и те же правильные системы точек заняты противоположными по химическим функциям сортами атомов. Так, **торианит** ThO_2 и Li_2O имеют структуру типа флюорита CaF_2 , но в первом атомы кислорода окружены четырьмя атомами тория, расположенными в вершинах тетраэдра (и шестью атомами кислорода в вершинах правильного октаэдра), а во втором они окружены восемью атомами лития, размещенными в вершинах куба. Другими словами, атомы кислорода в Li_2O занимают те же позиции, что атомы тория в ThO_2 , а атомы лития — те же позиции, что атомы кислорода в ThO_2 .

Поэтому структуру типа Li_2O принято называть
антифлюоритовой.

В отличие от структурного типа флюорита, характерного
для ионных веществ,
антифлюоритовой структурой могут обладать
и неионные вещества,
например Mg_2Sn .

Другие примеры антиизоструктурных пар:



Пара кристаллов FeS_2 и CO_2
принадлежат к разным структурным типам,
но к одному и тому же *структурному классу*, или

являются *изоточечными*,
если последним термином обозначить

совокупность структур с одинаковой пространственной
группой и одинаковым размещением
атомов (или молекул) по эквивалентным системам точек
(кристаллографическим орбитам),

координаты которых могут быть весьма различны

С другой стороны, такие вещества со структурами различной симметрии и принадлежащими к различным структурным классам, как кубический галит NaCl , тетрагональный CaC_2 , кубический пирит FeS_2 , тригональный кальцит CaCO_3 , можно описать как построенные на основе одного структурного типа – NaCl , если центры тяжести группировок C_2 , S_2 , CO_3 считать за одну частицу.

Такие структуры называют иногда *гомеотипными*, подразумевая их близкое геометрическое сходство.

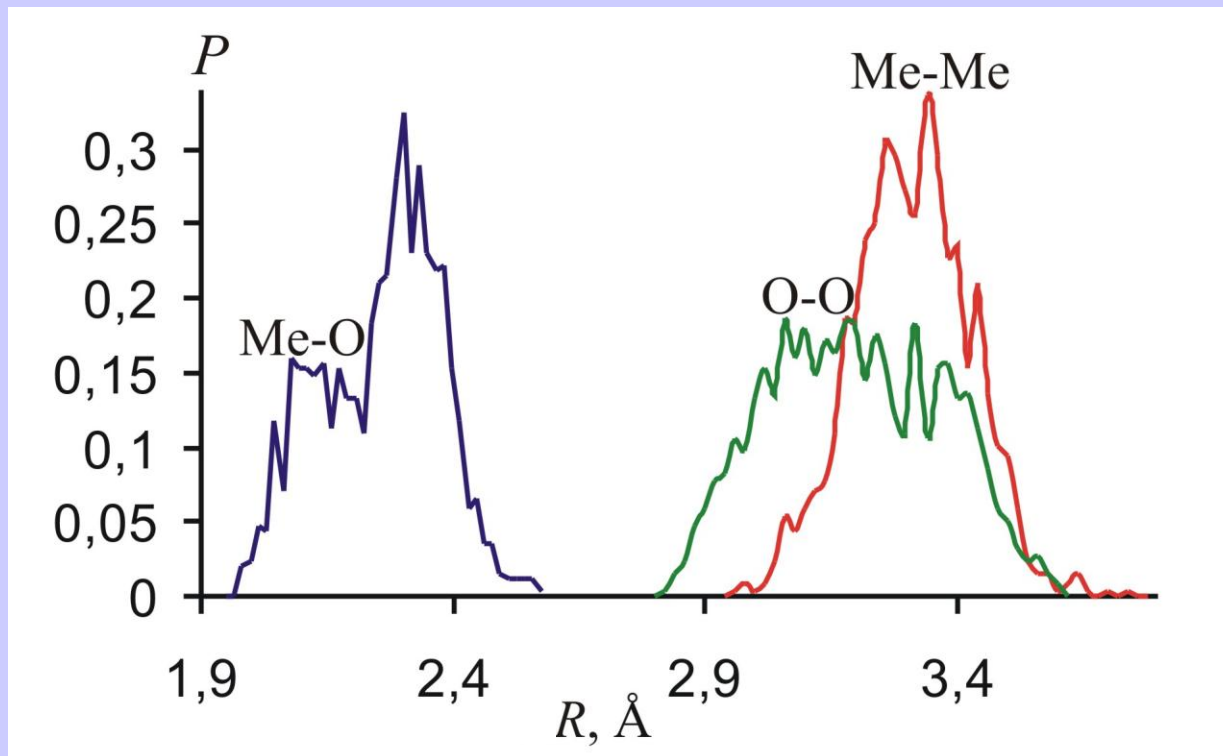
Резкое различие кристаллографических форм этих кристаллов не мешает родству их атомного строения.

В целом число гомеотипных структур галита других структурных типов не *менее 30, и в них кристаллизуются сотни и тысячи различных химических соединений.*

А.В.Шубников, 1958

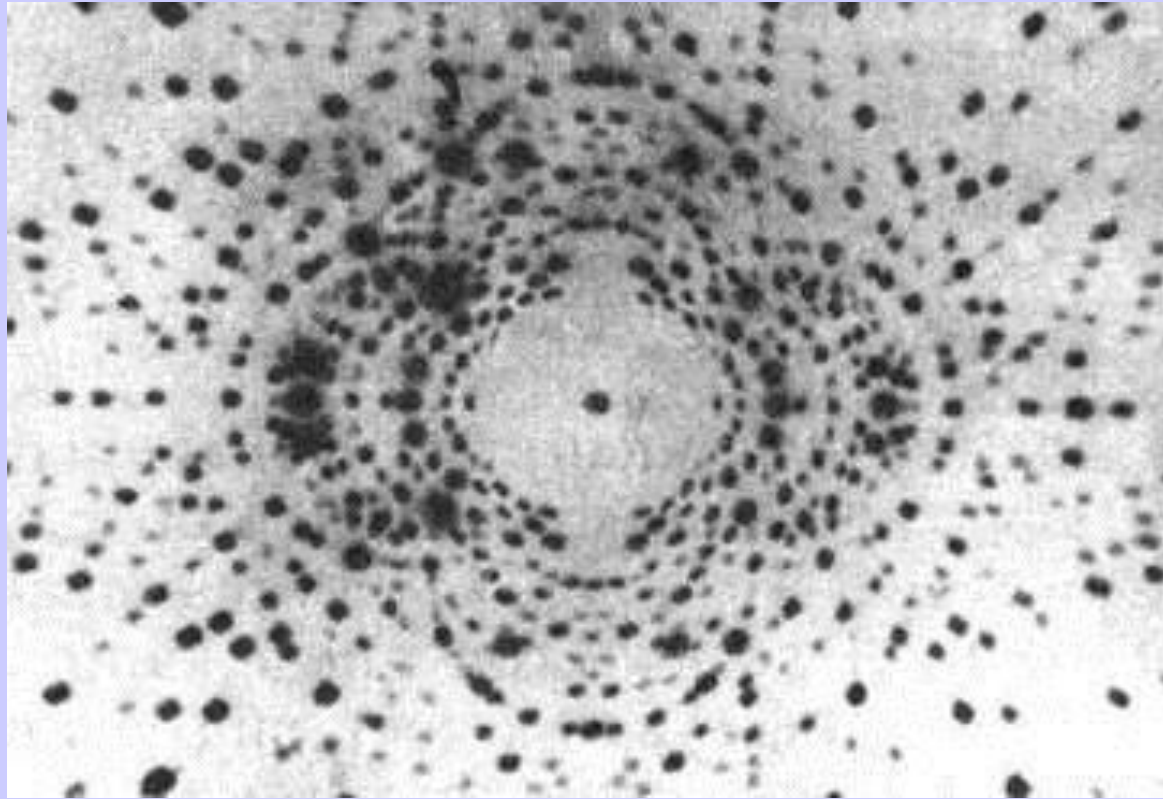
«Принадлежность их (*алюмоаммиачных и хром-калиевых квасцов*) к кубической сингонии ... точно устанавливается обычными методами: по фигурам травления, по оптическим, тепловым, механическим и другим физическим свойствам. Гониометрически даже устанавливается отношение $a:b:c = 1:1:1$, и все-таки эти кристаллы вовсе не имеют никаких определенных периодов идентичности по a , b , c , поскольку ионы Al и Cr , а также ионы K и NH_4 распределены в кристаллах статистически равномерно по узлам решетки (непереносной), отчего сами эти узлы становятся неэквивалентными друг другу (несовместимыми друг с другом операциями симметрии). С ортодоксальной точки зрения, **такие решетки не являются решетками и такие кристаллы не являются кристаллами, поскольку они не имеют решетчатого строения»**

Локальная структура твёрдого раствора $\text{Mg}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{O}$



Вероятности распределения межатомных расстояний R

В природе симметрии нет!



История изучения изоморфизма



- Молодой немецкий химик и кристаллограф Эйльгард Митчерлих (1794 - 1863) открыл изоморфизм в 1819 г., а в 1821 г. - полиморфизм.

- Кристаллизуя из водного раствора кислые соли фосфорной и мышьяковой кислот (KH_2PO_4 , KH_2AsO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), он обнаружил, что различные по составу вещества, построенные, правда, из одинакового числа атомов, дают кристаллы почти одинаковой формы.

История изучения изоморфизма

- Он назвал это свойство «*изоморфизмом*» (равноформенностью).
- Однако еще более важным оказалось открытие им вслед за Ф. С. Беданом (1818) образования смешанных кристаллов такими изоморфными веществами.
- Например, при сокристаллизации из водного раствора сульфатов цинка и железа в осадке образуются гомогенные кристаллические фазы промежуточного (между чистыми компонентами) состава.

История изучения изоморфизма

- Как Бедан, так и его предшественники (Гей-Люссак, Бернгарди, Гаусман) думали, что осаждение из смешанного солевого раствора не двух, а одной кристаллической формы связано с большей силой кристаллизации одного из компонентов, который «навязывает» свою форму другому.

- Только Э. Митчерлих сумел правильно оценить значение этих фактов. Он же впервые ввел понятие о группах изоморфных элементов, предвосхитив обнаружение в будущем *изоморфных рядов*

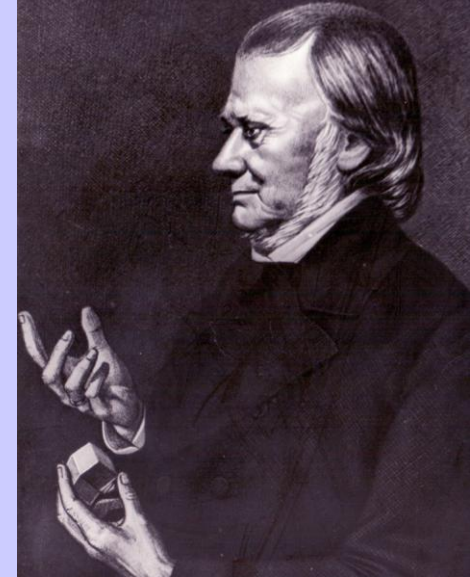
История изучения изоморфизма

- Э. Митчерлих в 1819 г. пришел к следующему выводу: те тела изоморфны, которые:
 - 1) при аналогичном химическом составе имеют подобную кристаллическую форму
 - 2) способны образовать смешанные кристаллы в произвольных, непостоянных отношениях.

- Согласно закону, сформулированному им, образование *смешанных кристаллов (изоморфных смесей)* двумя соединениями возможно лишь тогда, когда они имеют аналогичный состав, и, наоборот, из существования изоморфизма можно заключить, **что сокристаллизовавшиеся вещества аналогичны по составу.**

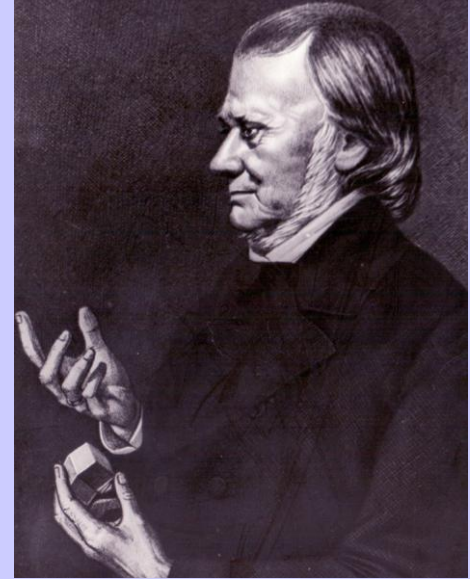
- Экспериментальная основа для открытия изоморфизма - опыты Митчерлиха над сокристаллизацией мышьяковокислых и фосфорнокислых солей калия и аммония. Одновременно он проверил свои заключения, экспериментируя с солями Ba, Sr, Pb, Cu, Mn, Fe, Co, Zn и Ni. Т.Е. он имел дело с изовалентным изоморфизмом типа: K^+ , NH_4^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} и т. д.

- Но в 1826 г. немецкий кристаллограф Иоганн Гессель обнаруживает гетеровалентный изоморфизм в группе плагиоклазов



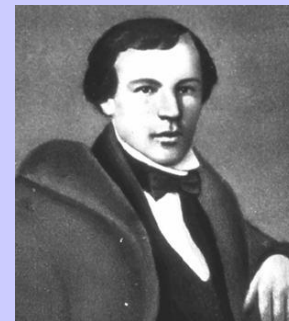
(альбит $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - анортит $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)

• Догадка И. Гесселя о том, что единственный известный тогда полевой шпат (лабрадор) представляет собой изоморфную смесь двух полевых шпатов состава $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (альбит) и $\text{CaAlSi}_2\text{O}_8$ (анортит), могла бы привести к обнаружению гетеровалентного изоморфизма: $\text{Na} + \text{Si} \leftrightarrow \text{Ca} + \text{Al}$.

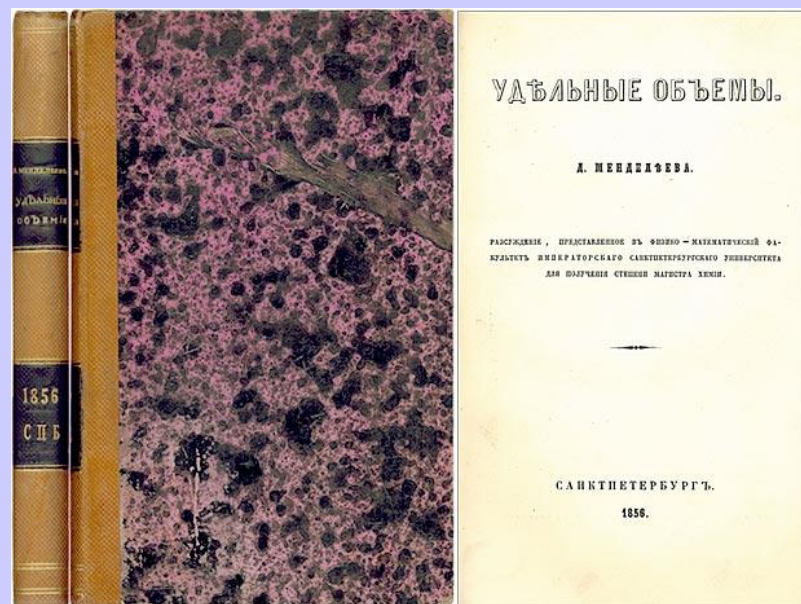


Однако эта работа, как и многие другие исследования этого ученого, оставалась неизвестной вплоть до конца XIX в.

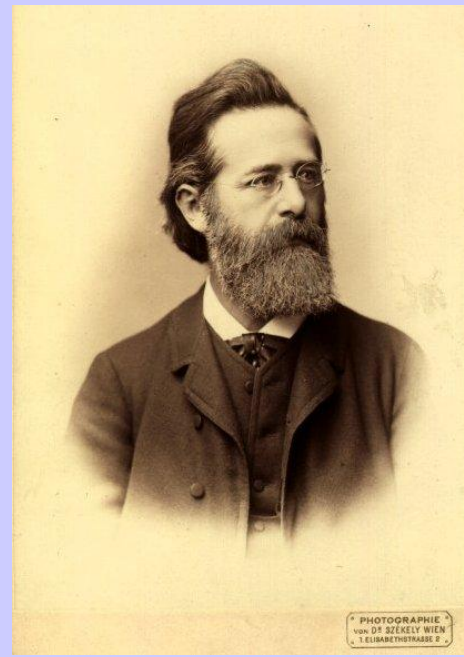
• Верные соображения о возможности гетеровалентных замещений содержались и в магистерской диссертации Д. И. Менделеева (1855-1856).



Менделеев нашел, что химическая активность элементов зависит от величины их атомных объемов; это открыло новый путь для нахождения естественной классификации элементов.



- Окончательное становление этих представлений связано с именем австрийского минералога Г. Чермака



- Чермак в 1871 гг. объяснил сложный и переменный состав плагиоклазов, пироксенов и амфиболов, взаимными замещениями не отдельных атомов, а атомных пар

($\text{Na} + \text{Si} \leftrightarrow \text{Ca} + \text{Al}$, $\text{Mg} + \text{Si} \leftrightarrow \text{Al} + \text{Al}$ и т.п.)

Классификация изоморфизма

Изоморфизм играет важную роль в мире природных кристаллов - минералов, ограничивая число возможных минеральных видов. Это происходит из-за того, что многие элементы в природе *не образуют самостоятельных минеральных фаз в виде чистых соединений*, а рассеиваются в виде изоморфных примесей в структурах других минеральных фаз

Многие **(ВСЕ!)** породообразующие минералы представляют собой твердые растворы (полевые шпаты, оливины, шпинели, пироксены, амфиболы)

- Изоморфизм делится на два типа: **изовалентный** и **гетеровалентный**

- В изовалентном изоморфизме можно найти только два подтипа:

- 1) **собственно изоморфизм**, если компоненты смеси изоструктурны;

- 2) **изодиморфизм**, если компоненты обладают различными структурами.

Всю совокупность **гетеровалентных замещений** можно разбить на два основных подтипа:

- 1) без изменения общего числа атомов в элементарной ячейке (собственно гетеровалентный изоморфизм);
- 2) с изменением числа атомов (гетеровалентный изодиморфизм).

• Оба этих подтипа объединяются обязательным условием баланса (или компенсации) валентностей при изоморфных замещениях гетеровалентного типа. Однако способы компенсации могут быть различными, и это позволяет провести выделение *видов гетеровалентного изоморфизма*.

- **Гетеровалентный 1a)** сопряженное замещение в анионной и катионной подрешетках с одновременным изменением валентностей катиона и аниона (например, ZnS-GaAs , $\text{K}_2\text{BeF}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$, $\text{KNbO}_3\text{-KMgF}_3$)
- **Гетеровалентный 1b)** замещение двух одинаковых атомов в эквивалентных структурных позициях на два различных атома с той же суммарной валентностью (например, $2\text{SnO}_2\text{-FeNbO}_4$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeTiO}_3$, 2PbS-AgBiS_2 , 2ZnS-CuFeS_2);
- **Гетеровалентный 1c)** замещение двух пар различных атомов в неэквивалентных структурных положениях с одинаковой суммарной валентностью (например, ряд плагиоклазов $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, пироксены $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-NaFeSi}_2\text{O}_6$)

Классификация изоморфизма

- **Гетеровалентный 2a)** с вычитанием (образованием вакансий). Пример - $\text{LiCl} \leftrightarrow \text{MgCl}_2$
- **Гетеровалентный 2b)** с внедрением (заселением интерстиций) – «с заполнением пространства», по В. М. Гольдшмидту. Пример - $\text{LiCl} \leftrightarrow \text{MgCl}_2$
- Классическим представителем изоморфных замещений с внедрением (заполнением пространства) является флюорит CaF_2 с редкими землями (и иттрием)
- Следует подчеркнуть, что нет резкой границы между замещениями с вычитанием и внедрением, скорее, это две стороны одного и того же процесса.

Эмпирические правила изоморфизма

1) Ретгерс установил (1889) пропорциональность между удельным весом (удельным объемом) и составом (**закон Ретгерса**). Он пришел к следующему общему положению: два вещества только тогда действительно изоморфны, когда физические свойства их смешанных кристаллов являются непрерывными (обычно линейными) функциями их химического состава

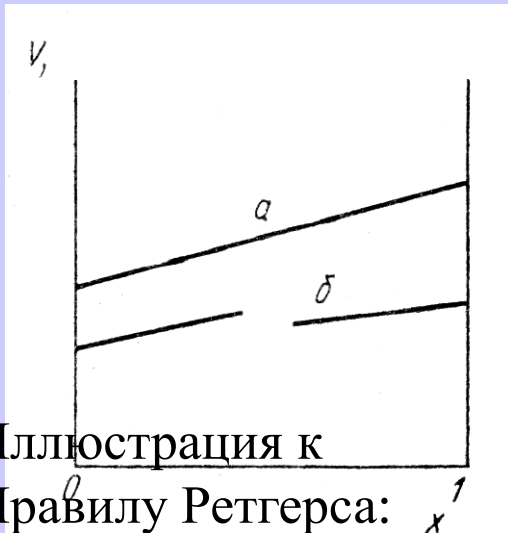


Иллюстрация к
Правилу Ретгерса:
а) изоморфизм;
б - изодиморфизм

Когда вместо непрерывной зависимости объема от состава наблюдаются два отрезка, смещенных друг - относительно друга, Ретгерс назвал изодиморфизмом. Здесь образуется 2 ряда смешанных кристаллов, каждый со своей кристаллической формой. Изодиморфизм возникает, когда чистые компоненты обладают разной кристаллической структурой.

Эмпирические правила изоморфизма

- П. Грот в 90-х годах 19 века настойчиво указывал на то, что объем, занимаемый атомами, есть главное свойство, допускающее или запрещающее взаимное замещение. Он проводил такое сравнение: при постройке здания можно заменить кирпичи камнями совсем других физических и химических свойств, но только при условии, что по форме и по величине эти камни будут сравнимы с основными кирпичами.
- Границы справедливости этого в целом верного замечания в те же годы были обнаружены Ф. Ринне, который ввел понятие **изотипии** - совпадения объема и формы кристалла при отсутствии изоморфных замещений (например, гексагональные кристаллы CdS и AgI , кубические KCl и PbS

Эмпирические правила изоморфизма

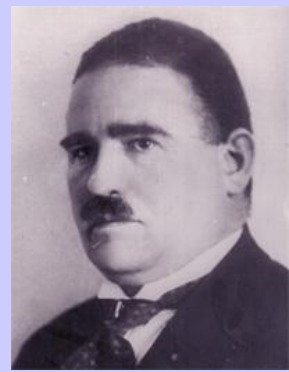
2) Систематические исследования изоморфизма привели шведского ученого Л. Вегарда в 1921 г. к установлению правила аддитивности размеров элементарной ячейки твердого раствора (правило Вегарда)

На первый взгляд
правило Вегарда совершенно идентично
правилу Ретгерса

Эмпирические правила изоморфизма

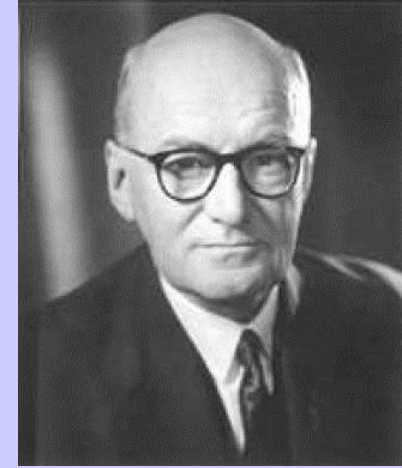
- Соответствие правилу Вегарда является удобным приемом, чтобы установить существование твердого раствора. Однако строго прямолинейная зависимость параметров ячейки от состава наблюдается редко. Весьма обычны отклонения от него, которые можно выразить с помощью параболической поправки
- В более сложных случаях отклонения от правила Вегарда могут иметь знакопеременный характер. Такое поведение параметров ячейки обычно указывает на изменение положения изоморфной примеси в структуре

Эмпирические правила изоморфизма



3) Заслугой В. М. Гольдшмидта является формулировка основных эмпирических правил изоморфизма. Среди них наиболее известно следующее эмпирическое правило: изоморфные смеси **ионных кристаллов** образуются в широких пределах при температурах, лежащих далеко от точки плавления, если (ионные) радиусы взаимозамещающихся структурных единиц различаются не более чем на **15%** (от меньшего значения).

Эмпирические правила изоморфизма



4) Аналогом его для металлических и ковалентных кристаллов можно считать правило 15%-ной разницы атомных диаметров Юм-Розери.

Опыт показывает, что если разница атомных радиусов превышает предельное значение 15%, существование широких областей твердых растворов становится очень маловероятным, когда же она меньше 15%, важные значения могут приобрести другие факторы, которые могут помешать ожидаемой высокой растворимости.

Область, наиболее благоприятная для образования твердых растворов, ограничивается разностью электроотрицательностей $\pm 0,4$ и 15%-ной разницей атомных радиусов.

Именно различием электронного строения атомов и разным характером образуемых ими химических связей нужно объяснить отсутствие или чрезвычайную ограниченность изоморфизма таких весьма близких по размерам, но отличающихся по электроотрицательности пар, как

K^+ и Ag^+ (18%,
1,1),

Ca^{2+} и Cd^{2+} (5%,
0,6)

Ca^{2+} и Hg^{2+} (8%,
0,9),

Mg^{2+} и Zn^{2+}
(12%, 0,4),

несмотря на наличие широких или даже непрерывных изоморфных рядов соединений с той же или большей разностью в размерах, но с меньшей разностью электроотрицательностей.

Na^+ и K^+ (=36%, =0,1) K^+ и Rb^+ (=12%, =0,0)

Ca^{2+} и Sr^{2+} (=16%, =0,1) Sr^{2+} и Ba^{2+} (=15%, =0,1)

Эмпирические правила изоморфизма

5а) Другим важным эмпирическим обобщением явились представления о направленности, «**полярности**» изоморфизма. Так, в случае изовалентных замещений правило полярности Гольдшмидта гласит: ион с меньшим радиусом будет входить в общую кристаллическую структуру легче, чем ион с большим радиусом занимающий ту же позицию. Например, Na^+ ($r = 0,98\text{\AA}$) должен охотнее замещать K^+ ($r = 1,33\text{\AA}$) в KCl , чем более крупный K^+ будет замещать Na^+ в NaCl .

Эмпирические правила изоморфизма

56) В случае гетеровалентных замещений действует другое правило полярности Гольдшмидта: ион с большим зарядом входит в кристалл легче, чем ион с меньшим зарядом, занимающий ту же кристаллографическую позицию. Например, Mg^{2+} может замещаться на Sc^{3+} , а обратное замещение менее выгодно.

Эмпирические правила изоморфизма

- 6) Щербина обратил внимание на то, что *пределы замещений очень ограничиваются в случае изоморфизма*. Например, изоморфизм Ca^{2+} и Sr^{2+} ($dr/r_1=15\%$) обычен для изоструктурных силикатов (полевые шпаты), фосфатов (апатиты), карбонатов (арагонит) и т.п., но отсутствует в природных сульфатах, поскольку гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - моноклинный кристаллогидрат, а безводный целестин SrSO_4 имеет ромбическую структуру типа барита BaSO_4 . В последнем примесь стронция в том или ином количестве присутствует всегда при той же разнице размеров ионов ($dr/r_1 = 15\%$).

Эмпирические правила изоморфизма

7) А. Е. Ферсман обратил внимание на то, что именно в **Диагональных направлениях** Периодической системы увеличение радиуса иона на 6-10% сопровождается одновременным увеличением заряда.

Li^+	Be^{2+}	B^{3+}				
Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	Si^{4+}			
K^+	Ca^{2+}	Sc^{3+}	Ti^{4+}	V^{5+}		
Rb^+	Sr^{2+}	Y^{3+}	Zr^{4+}	Nb^{5+}	Mo^{6+}	
Cs^+	Ba^{2+}	Ln^{3+}	Hf^{4+}	Ta^{5+}	W^{6+}	Re^{7+}
	Ra^{2+}	Ac	Th (U)			

Эмпирические правила изоморфизма

- Рост радиуса иона на 6-10% сопровождается одновременным увеличением заряда. Преимущественно диагональное направление стрелок (справа налево и вверх в соответствии с правилом полярности) заменяется на вертикальное особенно для таких пар, как Zr-Hf, Nb-Ta, Mo-W. Это следствие «лантаноидного сжатия» - уменьшения радиусов Ln-элементов с ростом Z приблизительно на $0,2 \text{ \AA}$, в результате которого размеры указанных выше пар атомов оказываются чрезвычайно близки

- По этой причине Hf *вообще не образует в природе собственных минералов* и был обнаружен в рудах циркония. (**гафнон**)

Li ⁺	Be ²⁺	B ³⁺				
Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Si ⁴⁺			
K ⁺	Ca ²⁺	Sc ³⁺	Ti ⁴⁺	V ⁵⁺		
Rb ⁺	Sr ²⁺	Y ³⁺	Zr ⁴⁺	Nb ⁵⁺	Mo ⁶⁺	
Cs ⁺	Ba ²⁺	Ln ³⁺	Hf ⁴⁺	Ta ⁵⁺	W ⁶⁺	Rf ⁷⁺
	Ra ²⁺	Ac	Th (U)			

Гафнон

•Amer. Miner., 1976, 61, p. 175; ЗВМО, 1977, вып. 1, с. 80.

Hafnon*

J. M. CORREIA NEVES, J. E. LOPES NUNES, AND TH. G. SAHAMA (1974) High hafnium members of the zircon-hafnon series from the granite pegmatites of Zambezia, Mozambique. *Contrib. Mineral. Petrol.* **48**, 73–80.

Crystals of “zircon” from tantalum-bearing pegmatites of the Conco, Moneia, and Muiane mines, Morrua area, Mozambique,

were found to be hafnium-rich, in fact to have in part $\text{Hf} > \text{Zr}$. The nomenclature proposed is:

Zircon	0–10 mole % HfSiO_4
hafnian Zircon	10–50 mole % HfSiO_4
zirconian Hafnon	50–90 mole % HfSiO_4
Hafnon	90–100 mole % HfSiO_4

Probe analyses by Jaakko Siivola on two crystals from Muiane gave SiO_2 28.32, 27.20; HfO_2 69.78, 72.52; ZrO_2 3.28, 1.21, sum 101.38, 100.93 percent, corresponding to ratios $\frac{100 \text{ Hf}}{(\text{Hf} + \text{Zr})} = 92.6,$

97.2, calc 6.32, 6.48. Crystals were zoned, with highest Hf contents at the outer edges. Other samples gave ratios 33–78. Plots of the unit cells show both a and c to decrease nearly linearly and d to increase with increasing ratio. End-members are calculated to have the following parameters.

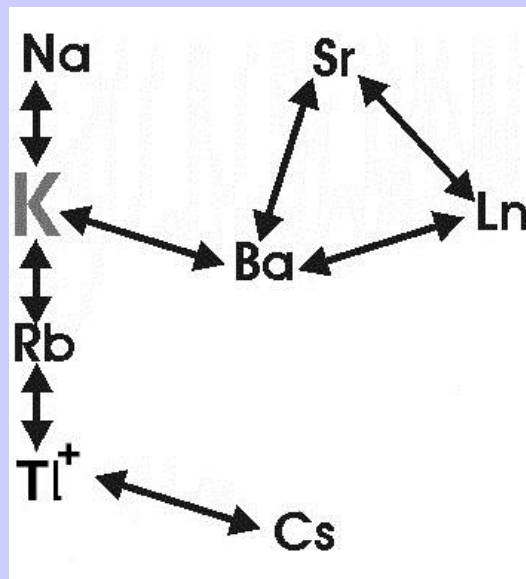
	ZrSiO_4	HfSiO_4
a_0	6.63 ₉	6.56 ₇
c_0	6.02 ₂	5.95 ₁
d	4.59	7.00 (measured d s are much lower)

Crystals were associated with cookeite and cleavelandite. The name is for the composition.

Discussion

X-ray powder data and optical data would be helpful. M.F.

Правила изоморфизма



8) Звезды изоморфизма. Ферсман построил так называемые «звезды изоморфизма», которые показывают в обобщенной форме изоморфные связи между элементами

Особенности (как пользоваться звездой) :

- 1) Наиболее тесные изоморфные отношения К обнаруживает со своими ближайшими соседями (Na, Rb, Ba) и менее прочные - с более далекими (Sr, Cs, Ln).
- 2) Правило кристаллохимической компенсации: если Ba^{2+} замещается на Ln^{3+} , то лучшей компенсацией избыточной валентности является одновременное замещение другого иона Ba^{2+} на K^+

Высказывания классиков изоморфизма

- И Гольдшмидт, и Ферсман неоднократно подчеркивали энергетическое обоснование правил изоморфизма: на фоне стремления смешанного кристалла к минимуму электростатической энергии вхождение в структуру иона с меньшим размером или большим зарядом «*укрепляет решетку*», т. е. является «*энергетически выгодным*».

Высказывания классиков изморфизма

Обосновывая свой закон диагональных рядов, Ферсман писал:

«...энергетический выигрыш имеет место тогда, когда в кристаллическую решетку вместо иона низкого заряда входит такой же по размеру ион и того же знака, но более высокого заряда».

Высказывания классиков изоморфизма

А.Е. Ферсман писал: «Анализ явлений изоморфизма с точки зрения энергетики представляет очень важную задачу и намечает совершенно новые пути в изучении геохимических процессов.

Изоморфизм есть не просто случайная замена одних элементов другими на основании их объема и закона масс, а один из способов достижения более устойчивых энергетических комплексов...»

Краткие физико-химические основы изоморфизма

- Равновесное состояние изоморфной смеси, как и любой другой физико-химической системы, определяется стремлением к минимуму ее гиббсовской свободной энергии:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S$$

- Более точно поведение изоморфной смеси (состава x_1 мольных долей первого компонента и x_2 мольных долей второго компонента) управляется термодинамическими функциями смешения - разностями термодинамических функций твердого раствора и механической смеси компонентов того же состава:

$$G_{см}(x_1, x_2) = \Delta G_{тв.p-p}(x_1, x_2) - x_1 \Delta G_1 - x_2 \Delta G_2 = \Delta H - T\Delta S_{см}$$

$$\Delta H_{см}(x_1, x_2) = \Delta H_{тв.p-p}(x_1, x_2) - x_1 \Delta H_1 - x_2 \Delta H_2$$

$$\Delta S_{см}(x_1, x_2) = \Delta S_{тв.p-p}(x_1, x_2) - x_1 \Delta S_1 - x_2 \Delta S_2$$

Краткие физико-химические основы изоморфизма

• Обратимся к тем связям между термодинамическими функциями смешения и кристаллохимической моделью изоморфной смеси, которые составляют основу рассматриваемой теории. Наиболее простой представляется трактовка физического смысла конфигурационной части *энтропии смешений*

$$\Delta S_{\text{конф}} = k \ln W$$

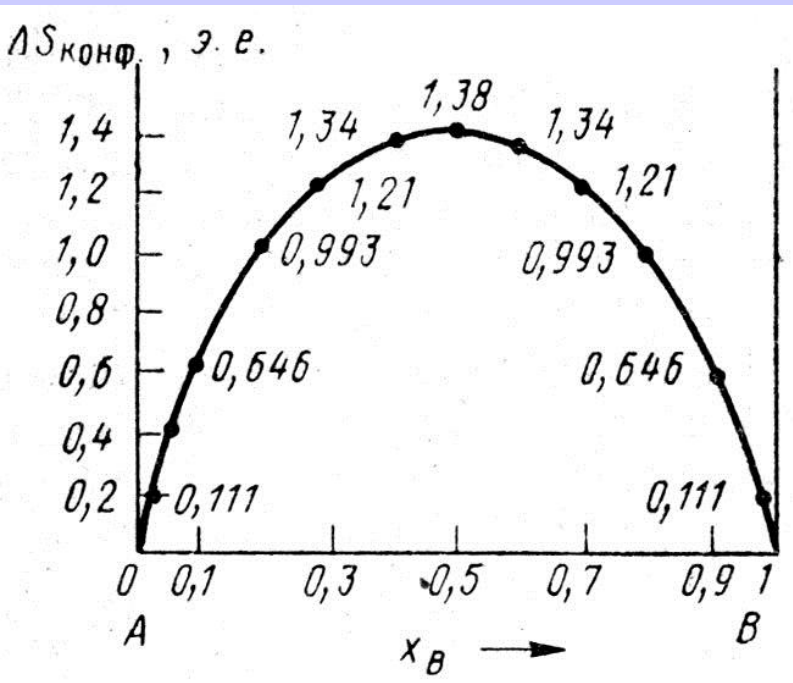
• где k - постоянная Больцмана; W - число способов распределения замещающих друг друга атомов по N эквивалентным позициям кристаллической структуры. W рассчитывается с помощью правил математической комбинаторики.

• Если распределение атомов чисто случайное, то она равна энтропии идеальной смеси, например для двухкомпонентной системы (любого агрегатного состояния)

$$\Delta S_{\text{конф}}^{\text{Ид.}} = -kN(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$

• Здесь kN - универсальная газовая постоянная (N - число Авогадро)

Краткие физико-химические основы изоморфизма



Энтропия смешения двухкомпонентного идеального (или регулярного) раствора. Она имеет положительные значения во всем ряду составов и достигает максимума при равенстве концентраций компонентов.

- Существенно, отметить, что при $x_1 \rightarrow 0$ и $x_2 \rightarrow 0$ ход кривой становится очень крутым и ее производная в этих областях максимальна. Это означает, что **энтропия чистого вещества сильно возрастает при попадании в него следов примеси**.
- Отсюда понятна принципиальная трудность получения сверхчистых веществ. По образному выражению Б. Ф. Ормонта, **«природа боится чистоты»**.

Краткие физико-химические основы изоморфизма

Напомним, что впервые еще В. И. Вернадский в статье «Парагенезис химических элементов в земной коре» (1910) выдвинул представление о «*всюдности*» распространения химических элементов, о «микрокосмическом» характере рассеяния: «В пылинке или капле, как в микрокосмосе, отражается общий состав космоса».

В настоящее время этот эффект носит название «*эффекта улавливания микропримеси*».

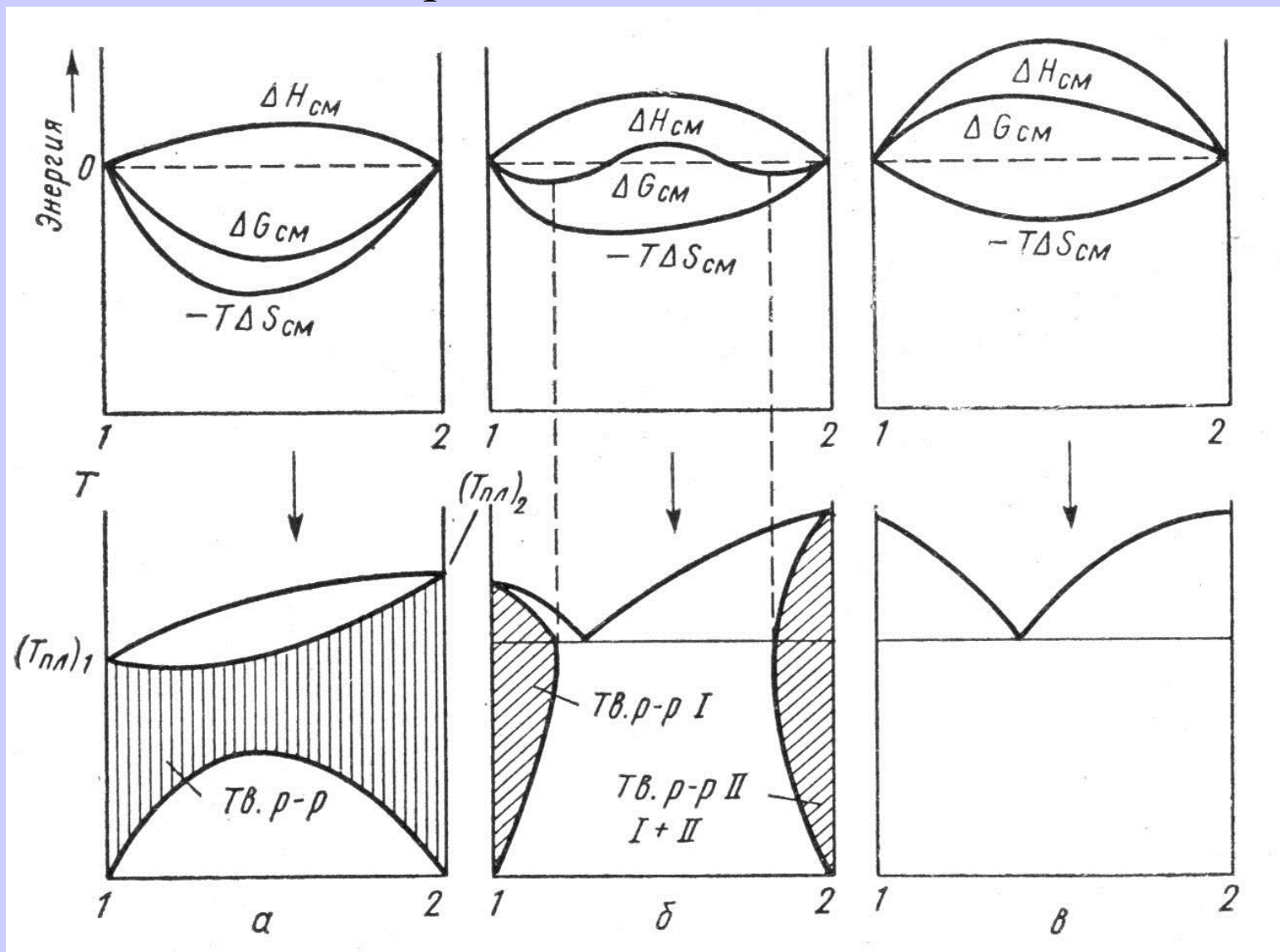
Помимо энтропийного фактора в случае микроскопических концентраций примеси важную роль также играет и *несовершенство реального кристалла*: «собственные дефекты» кристалла тоже способствуют захвату микропримеси.

Краткие физико-химические основы изоморфизма

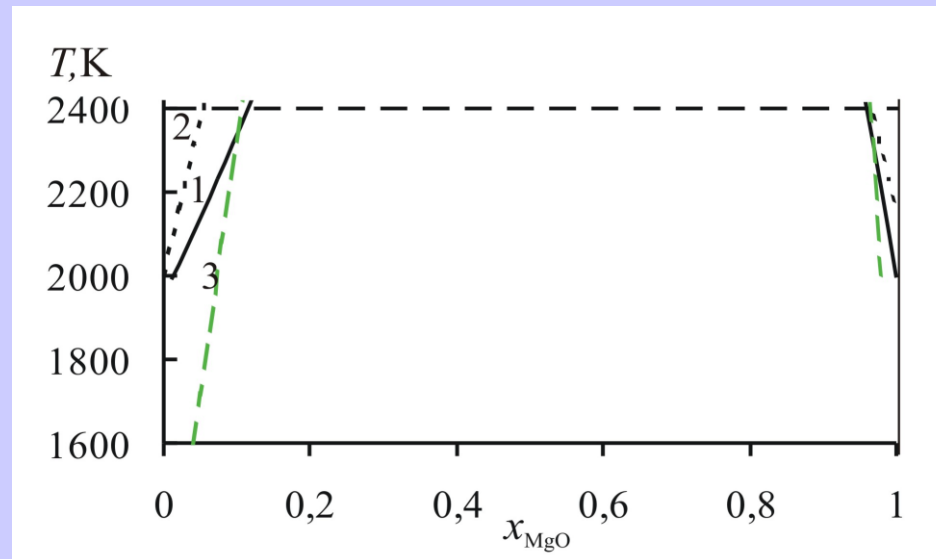
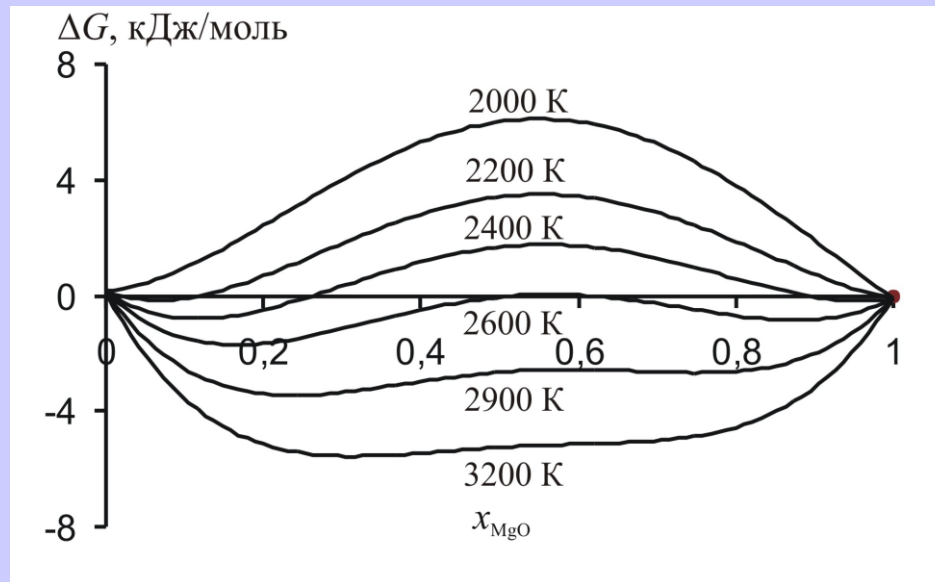
- Из уравнения следует, что энтропийный член вносит в свободную энергию смешения отрицательный вклад, который увеличивается с температурой. Поэтому энтропийный эффект всегда способствует смешению компонентов, т. е. увеличению степени беспорядка в системе.
- Кроме того, можно заключить, что взаимная смесимость должна увеличиваться с температурой, что, как известно, и имеет место в большинстве случаев.
- Чем больше различия радиусов и электронных характеристик замещающих друг друга атомов, тем больше силы, искажающие кристаллическую структуру твердого раствора по сравнению с чистым кристаллом. Эти деформации приводят к повышению внутренней энергии кристалла твердого раствора по сравнению с суммой энергий чистых компонентов

Краткие физико-химические основы изоморфизма

- Соотношение между термодинамическими функциями смешения и типами диаграмм состояния.



Краткие физико-химические основы изоморфизма



Краткие физико-химические основы изоморфизма

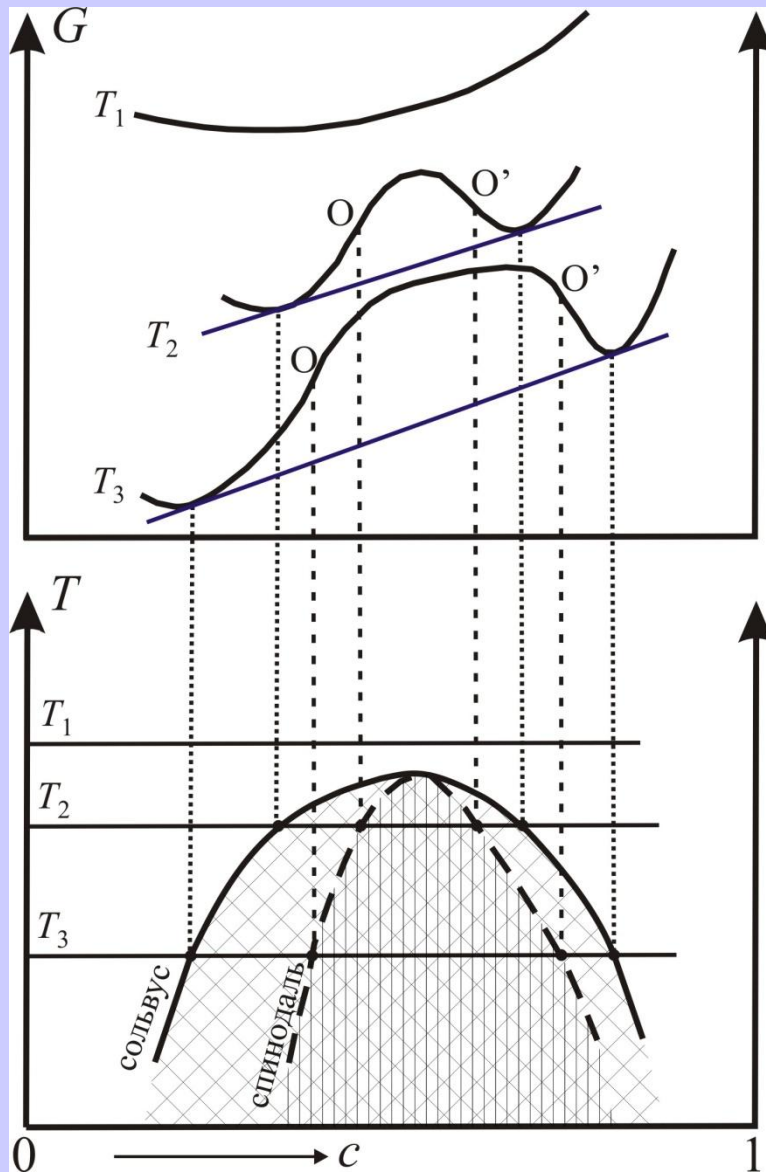


Рис. 1-17. Построение T - x диаграммы равновесия по концентрационным зависимостям $\Delta G_{см}$. Точки перегиба на кривой $\Delta G_{см}(x)$ O и O' определяют линию спинодального распада, а минимумы - линию сольвуса.