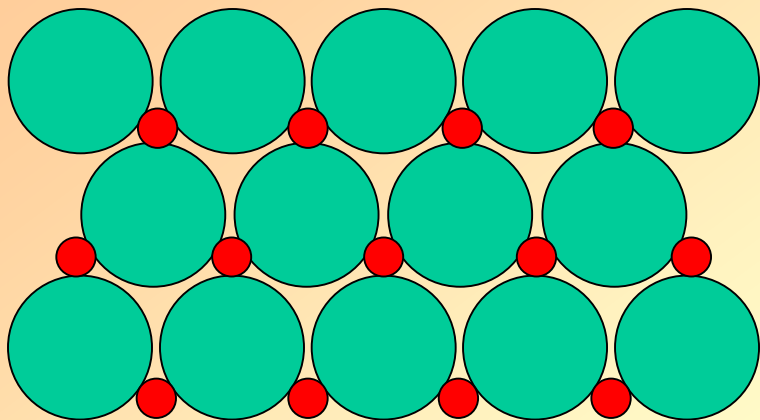


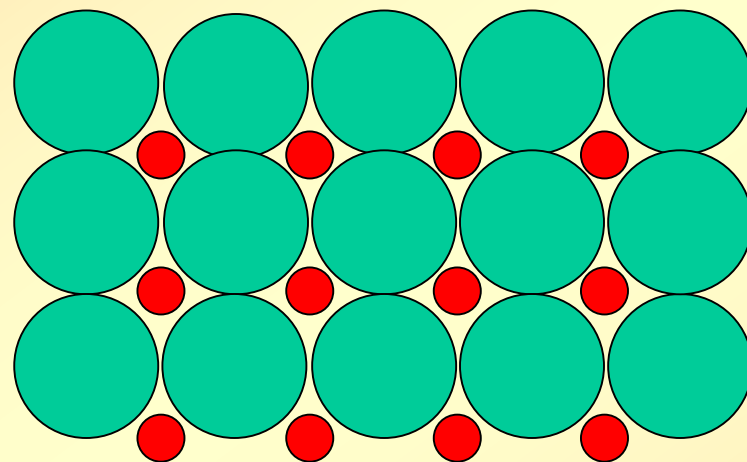
Rentgenografia a roztwory stałe

Wykład 10

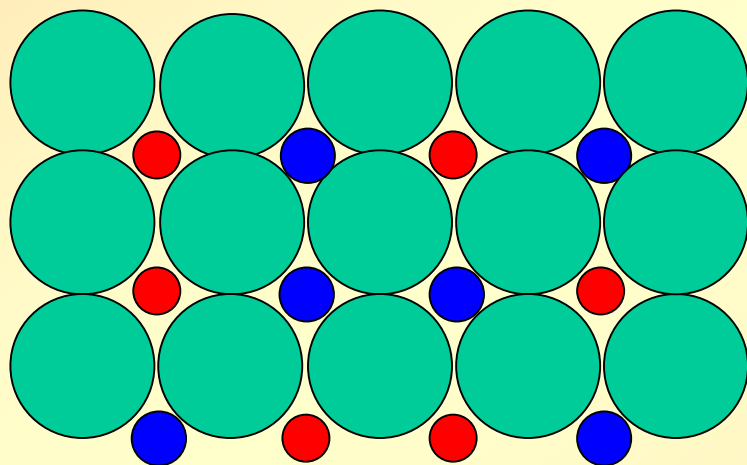
- 1. Pojęcia podstawowe: związek chemiczny, faza, mieszanina, roztwór stały.**
- 2. Rodzaje roztworów stałych.**
- 3. Prawo Vegarda.**
- 4. Rozróżnianie roztworów stałych od mieszanin fizycznych na podstawie pomiarów rentgenowskich.**
- 5. Określanie zakresu istnienia roztworów stałych.**
- 6. Analiza składu roztworów stałych.**



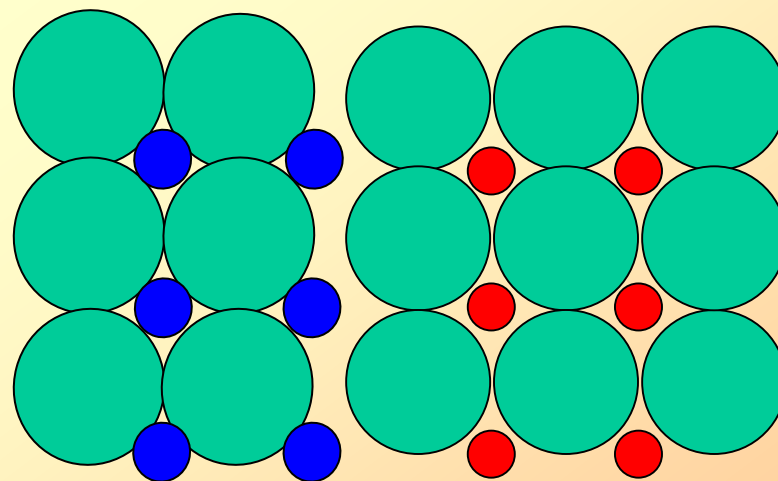
Związek chemiczny AB
(układ heksagonalny)



Związek chemiczny AB
(układ regularny)



Roztwór stały AB i CB



Mieszanina fizyczna AB i CB

Rodzaje roztworów stałych:

-substytucyjne (podstawieniowe):

promień jonowy – różnica do 15%,

ten sam typ wzoru chemicznego i typ sieci,

ten sam ładunek i podobna elektroujemność,

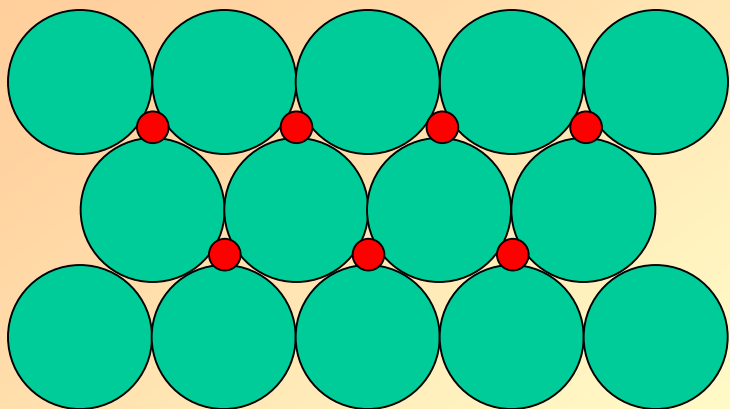
- interstycjalne (międzywęzłowe):

promień jonowy na tyle mały, aby jon zmieścił się

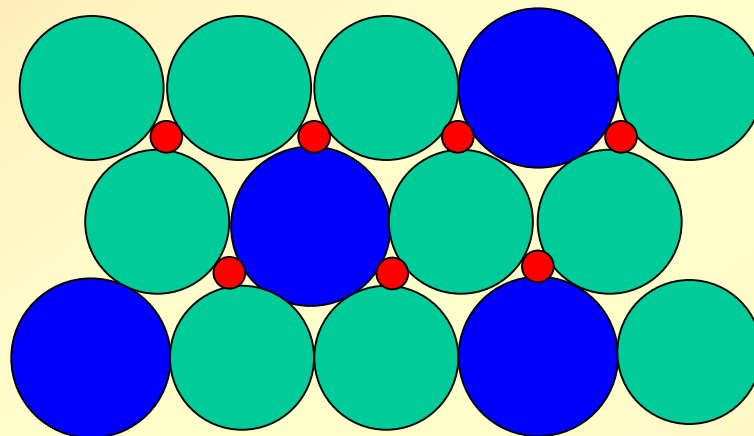
w przestrzeni międzywęzłowej,

zachowana elektroobojętność sieci,

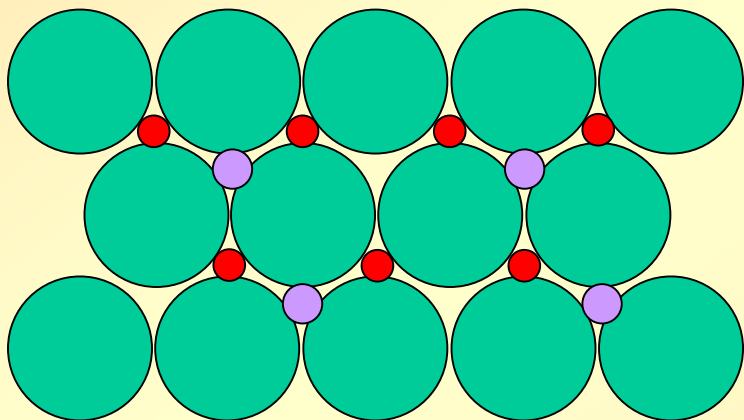
- substrakcyjne (pustowęzłowe).



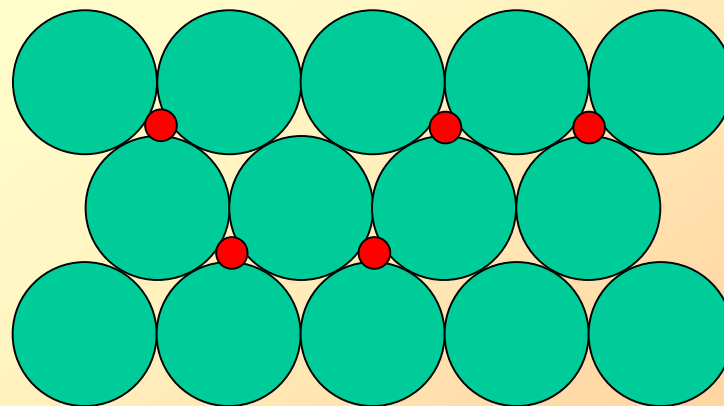
Związek chemiczny



Roztwór substytucyjny



Roztwór interstycjalny



Roztwór substrakcyjny

Rozróżnianie roztworów stałych na podstawie porównania gęstości rentgenograficznej i piknometrycznej:

1. Wyznaczenie, na podstawie pomiarów rentgenowskich, precyzyjnych wartości parametrów sieciowych a , b i c oraz α , β , γ i obliczenie gęstości rentgenograficznej ρ_r .
2. Zmierzenie gęstości piknometrycznej ρ_p .
3. Porównanie ρ_p i ρ_r

$\rho_p = \rho_r$ – roztwór substytucyjny,

$\rho_p > \rho_r$ – roztwór interstycjalny,

$\rho_p < \rho_r$ – roztwór substrakcyjny.

GĘSTOŚĆ RENTGENOWSKA

$$\rho_R = \frac{A \cdot Z}{V} \cdot 1,6602 \cdot 10^{-24} \left[g / cm^3 \right]$$

A – ciężar cząsteczkowy [g/mol]

Z – liczba formuł w komórce elementarnej

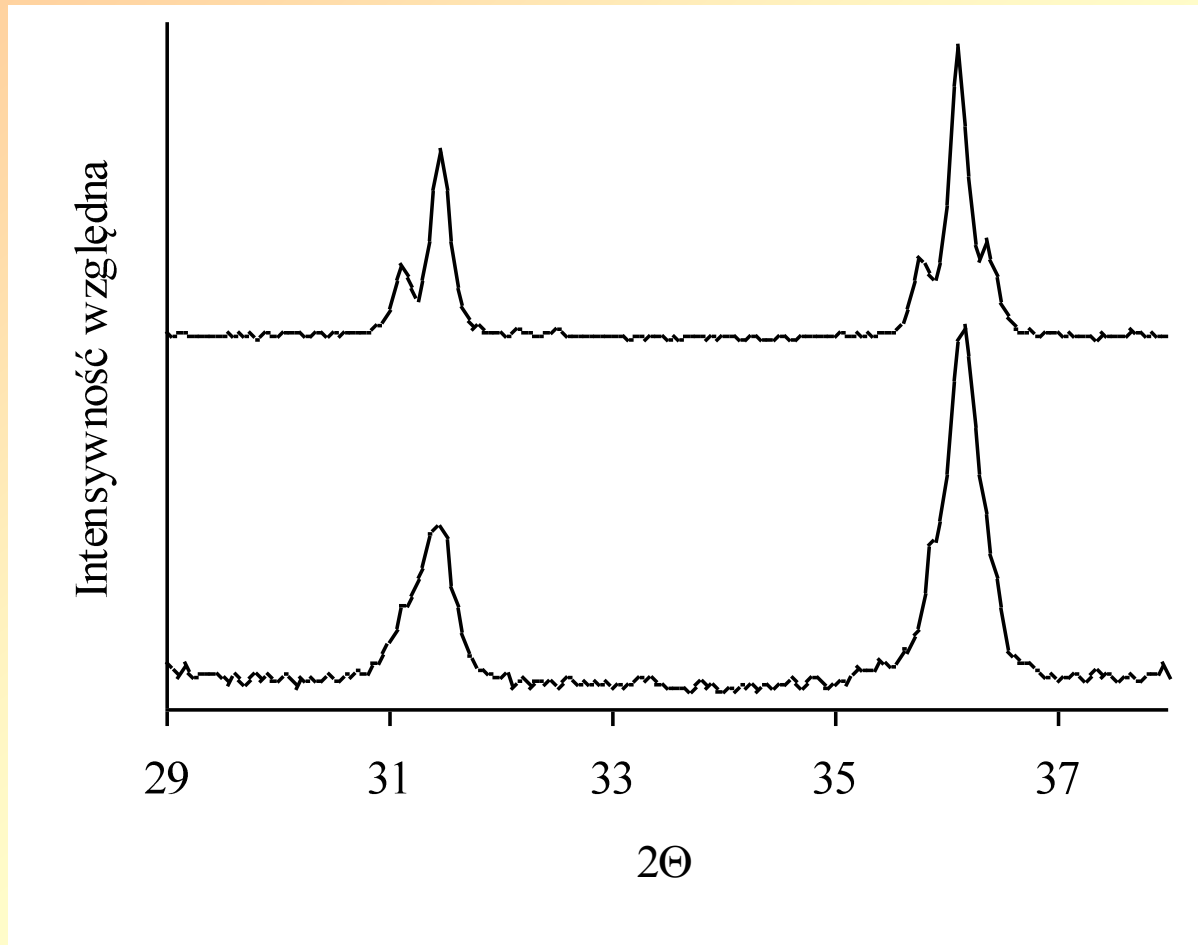
V - objętość komórki elementarnej

1,6602 · 10⁻²⁴ - jednostka masy atomowej

$$V = abc \sqrt{1 + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma}$$

hkl	d_{hkl} [Å] (I_wzgl [%])	
	β krystobalit	β fosfokrystobalit
101	4,040 (100)	4,077 (100)
111	3,136 (8)	3,162 (10)
102	2,841 (9)	2,867 (10)
200	2,487 (13)	2,506 (20)
112	2,467 (4)	2,491 (5)
211	2,1179 (2)	2,135 (5)
202	2,0196 (2)	2,038 (3)
113	1,9294 (4)	1,949 (7)
212	1,8715 (4)	1,888 (5)
203	1,6922 (2)	1,707 (3)
301	1,6122 (3)	1,625 (5)
311	1,5336 (2)	1,545 (3)
302	1,4952 (2)	1,507 (5)

Charakterystyczne wartości d_{hkl} [Å] dla niskotemperaturowych odmian polimorficznych SiO_2 i AlPO_4 o strukturze krystobalitu - dane z tablic JCPDS-ICDD



*Rentgenogramy próbek zawierających 20 %mol. AlPO_4 i 80 %mol. SiO_2 ;
u dołu - roztwór stały, u góry - mieszanina fizyczna*

Roztwory stałe

nieograniczona mieszalność
(w całym zakresie stężeń)



- r. substytucyjne
(ten sam typ sieci,
zbliżone r np.: Cu-Ni, KCl-KBr)

ograniczona rozpuszczalność



- r. substytucyjne
(różne typy sieci np.: Al i Zn,
znaczna różnica r np.: Ag i Cu),
- r. interstycjalne,
- r. substrakcyjne.

Zgodnie z prawem Vegarda parametry komórek elementarnych roztworów stałych soli jonowych zmieniają się liniowo ze wzrostem zawartości składnika podstawiającego się wg wzoru:

$$a_r = a_1 + (a_2 - a_1) \cdot C_2/100$$

gdzie:

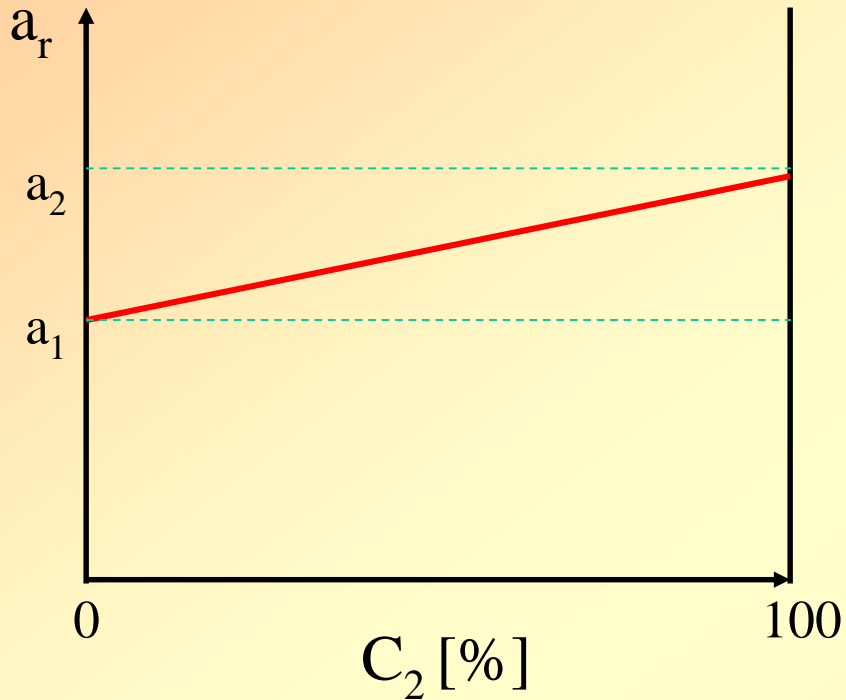
a_r - stała sieciowa roztworu,

a_1 - stała sieciowa rozpuszczalnika,

a_2 - stała sieciowa substancji rozpuszczonej,

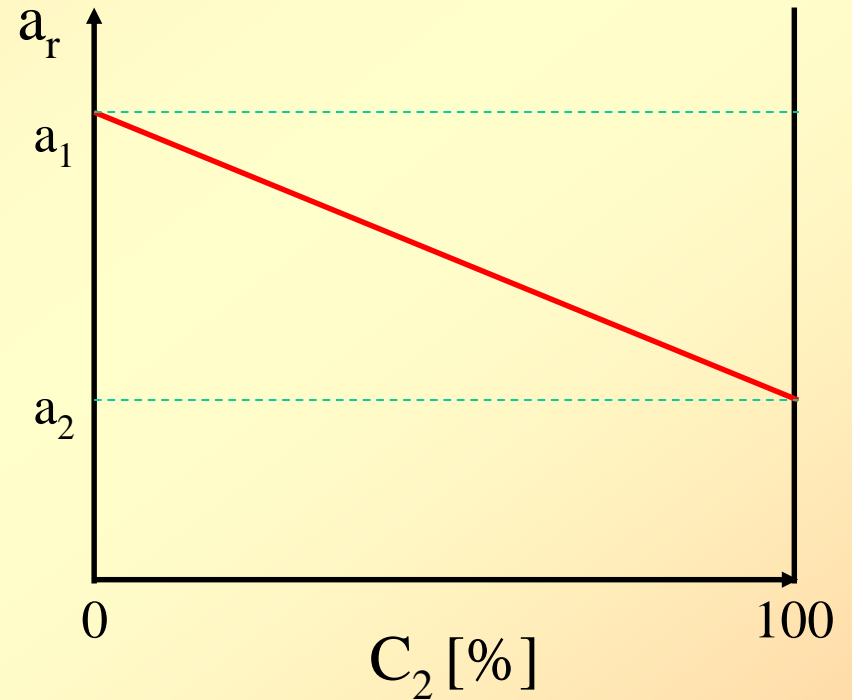
C_2 - zawartość substancji rozpuszczonej [w %mol.]

Roztwory stałe – pełny zakres mieszalności



$$a_r = a_1 + (a_2 - a_1) \cdot C_2/100$$

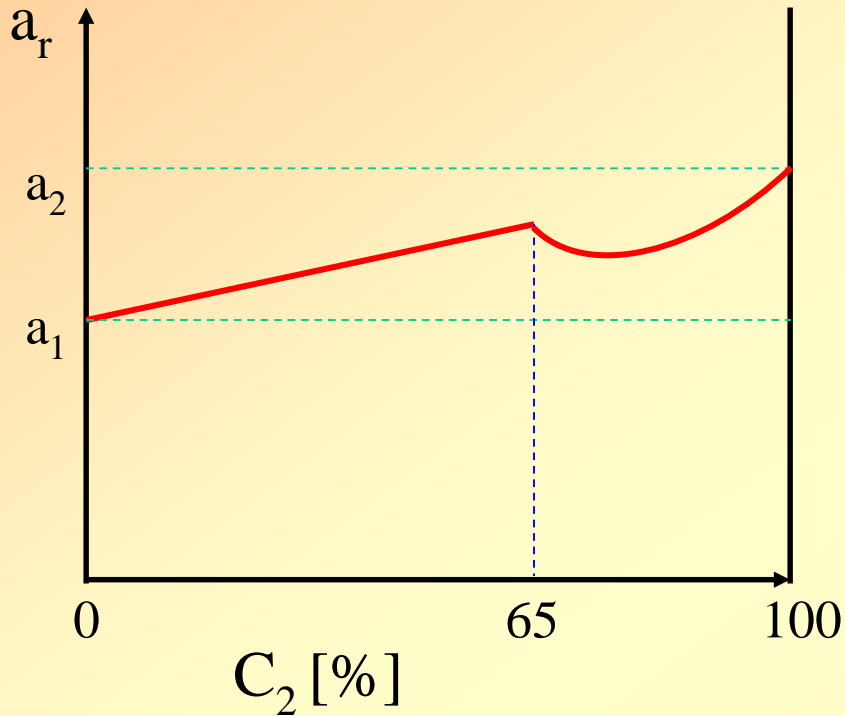
$$a_1 < a_2$$



$$a_r = a_1 + (a_2 - a_1) \cdot C_2/100$$

$$a_1 > a_2$$

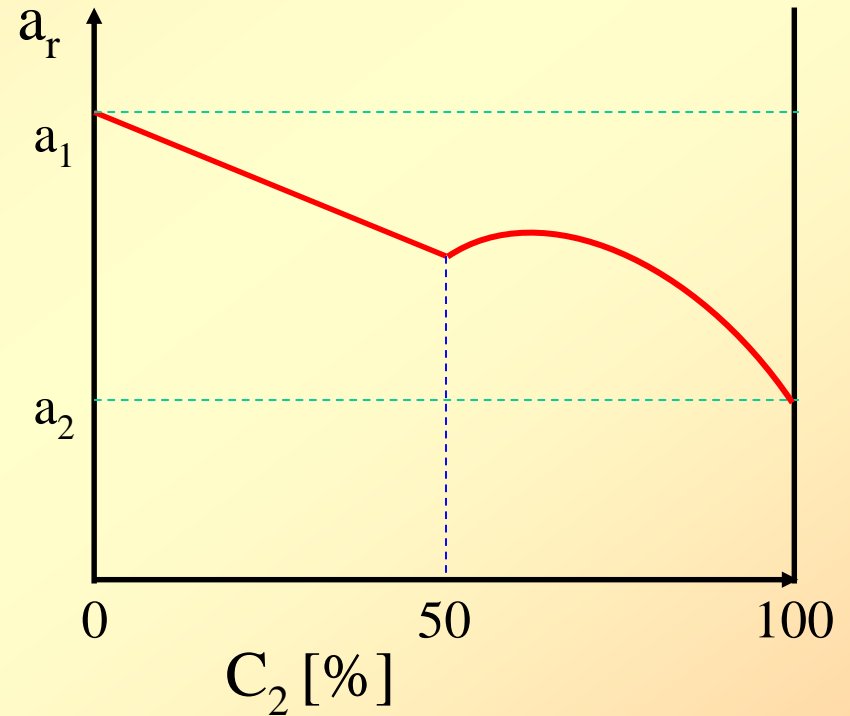
Roztwory stałe – ograniczony zakres mieszalności



$$a_r = a_1 + (a_2 - a_1) \cdot C_2/100$$

$$a_1 < a_2$$

Zakres mieszalności – do 65%



$$a_r = a_1 + (a_2 - a_1) \cdot C_2/100$$

$$a_1 > a_2$$

Zakres mieszalności – do 50%

hkl	KCl			KBr		
	2θ	d	a	2θ	d	a
200	13,01	3,13		12,37	3,29	
220	18,46	2,21		17,50	2,33	
222	22,59	1,81		21,59	1,89	
400	26,10	1,57		24,97	1,64	
420	29,34	1,40		27,91	1,47	
422	32,16	1,28		30,68	1,34	
440	37,25	1,11		35,53	1,16	
600	39,46	1,05		37,60	1,10	
620	41,96	0,99		39,82	1,04	
	a_{sr}			a_{sr}		

$$\lambda = 0,709 \text{ \AA}$$

90KCl 10KBr		80KCl 20KBr		70KCl 30KBr		60KCl 40KBr		50KCl 50KBr		40KCl 60KBr		30KCl 70KBr		20KCl 80KBr		10KCl 90KBr	
2θ	hkl	2θ	hkl	2θ	hkl	2θ	hkl	2θ	hkl	2θ	hkl	2θ	hkl	2θ	hkl	2θ	hkl
12,92	200	12,84	200	12,80	200	12,72	200	12,68	200	12,60	200	12,52	200	12,49	200	12,41	200
18,38	220	18,21	220	18,13	220	18,05	220	17,89	220	17,81	220	17,73	220	17,66	220	17,58	220
22,46	222	22,34	222	22,22	222	22,09	222	22,01	222	21,97	222	21,86	222	21,74	222	21,62	222
25,93	400	25,92	400	25,77	400	25,72	400	25,60	400	25,43	400	25,38	400	25,28	400	25,12	400
29,12	420	28,91	420	28,89	420	28,71	420	28,50	420	28,47	420	28,30	420	28,10	420	27,97	420
32,14	422	31,90	422	31,85	422	31,65	422	31,61	422	31,40	422	31,16	422	30,92	422	30,90	422
37,24	440	36,90	440	36,57	440	36,49	440	36,44	440	36,23	440	35,91	440	35,78	440	35,59	440
39,46	600	39,08	600	39,02	600	38,91	600	38,32	600	38,29	600	38,12	600	37,96	600	37,85	600
41,95	620	41,53	620	41,48	620	41,41	620	41,10	620	40,99	620	40,67	620	40,26	620	39,86	620