

Definicija faze

Faza je homogeno stanje snovi, fizično ločljivo od ostalih faz v sistemu.

Stabilnost je lastnost faze, da se ne spreminja. Če faza lahko obstane nespremenjena preko določenega območja temperatur in tlakov, pravimo da je v tem območju stabilna. Izven tega območja pa določena faza preide v drugo fazo (ali faze), stabilne pri novih pogojih.

Faza je **metastabilna**, kadar lahko obstaja več sto, tisoč ali milijonov let pri pogojih pri katerih sicer ni stabilna in v tem času počasi prehaja v stabilno fazo (faze). Steklo je metastabilni material.

Parni tlak imenujemo tlak, ki ga ustvarja tekočina ali trdna snov v zaprti inertni posodi. Molekule snovi uhajajo z njenega površja in zapolnijo preostanek prostora v posodi. V ravnovesnem sistemu je število molekul, ki se ločijo od površine enako številu molekul, ki se vanjo vključijo iz pare.

Kadar ima snov dva ali več polimorfov je stabilen tisti, katerega parni tlak je pri danih pogojih najnižji.

Sistem predstavljajo atomi, ioni ali molekule izolirani od okolice.

Komponente predstavljajo elementi ali spojine, ki definirajo eno ali več faz v sistemu.

Sistem led-voda-para je enokomponentni.

Za faze ki so v ravnovesju velja fazno pravilo (J.W.Gibbs):

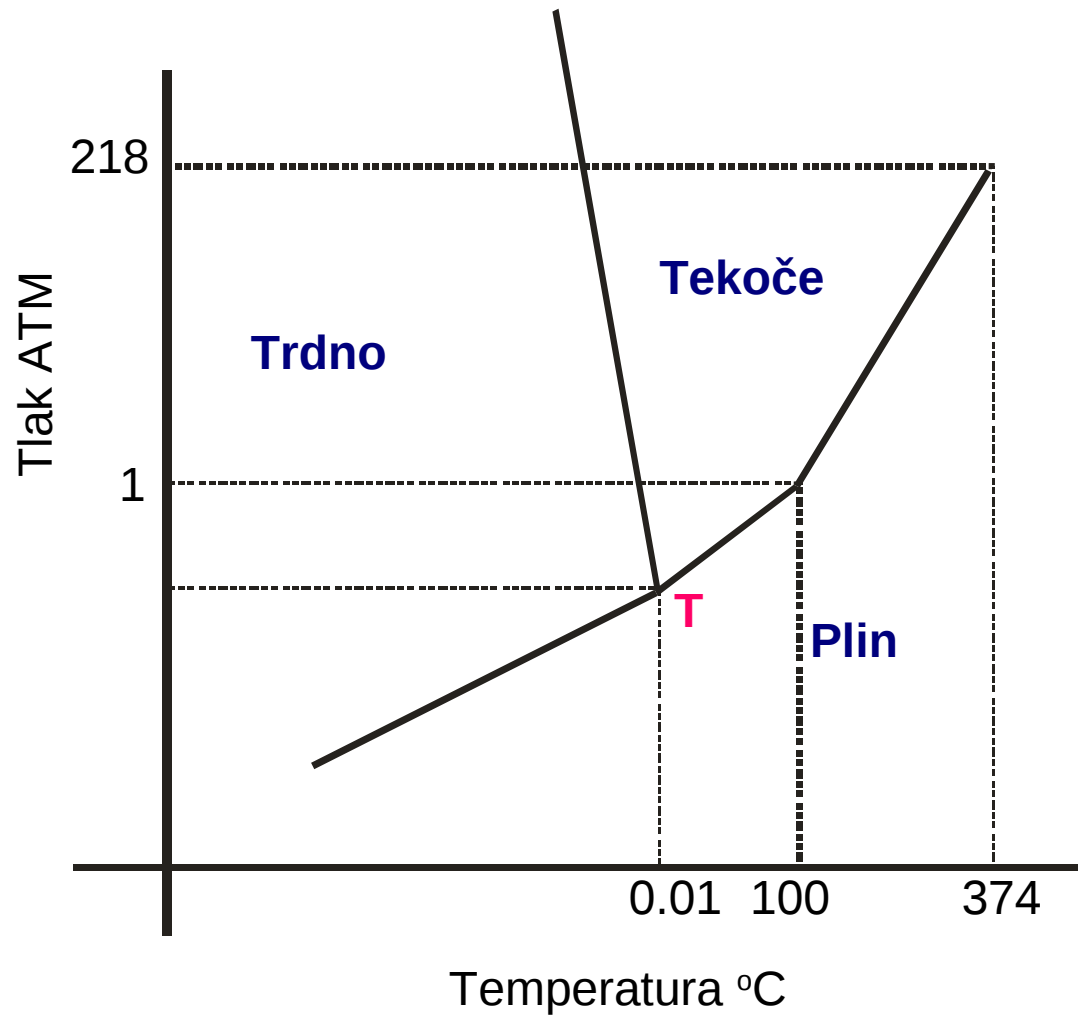
(p-število faz, c-število komponent, f-stopnja prostosti)

$$p + f = c + 2$$

Stopnja prostosti f predstavlja število prostorskih pogojev (P, T) ki jih lahko neodvisno spreminjamo ne da bi povzročili spremembo faz ali komponent v sistemu.

Shematični diagram sistema H₂O

$$p + f = 3$$



V dvokomponentnih sistemih dve komponenti sami ali v določenih razmerjih sestavljata katerokoli fazo obstojno v sistemu. V sestavi plinaste in tekoče faze sta komponenti lahko v poljubnem razmerju.

Pri trdnih fazah pa ločimo naslednje možnosti:

- 1) ni trdne faze ki bi jo gradili obe komponenti (evtektična kristalizacija)
- 2) obstaja ena faza ki jo gradita obe komponenti z natančno določenim razmerjem (inkongruentno taljenje)
- 3) v trdni fazi je lahko razmerje komponent poljubno (trdna raztopina)

Evtektična kristalizacija

V sistemu $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ tekoča faza lahko vsebuje obe komponenti v neomejenem razmerju.

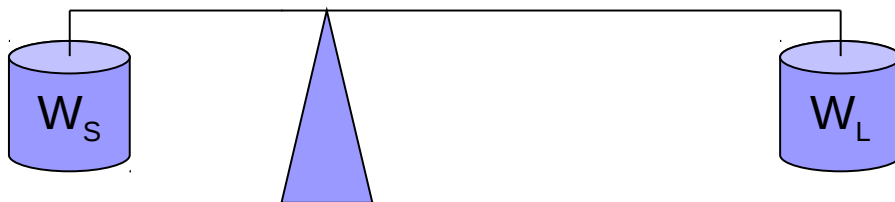
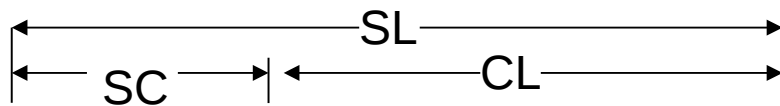
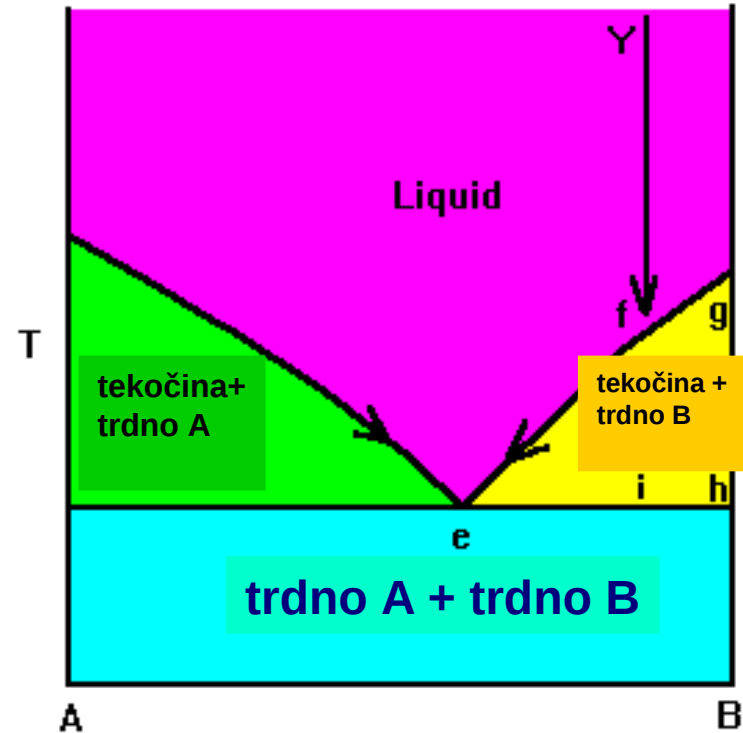
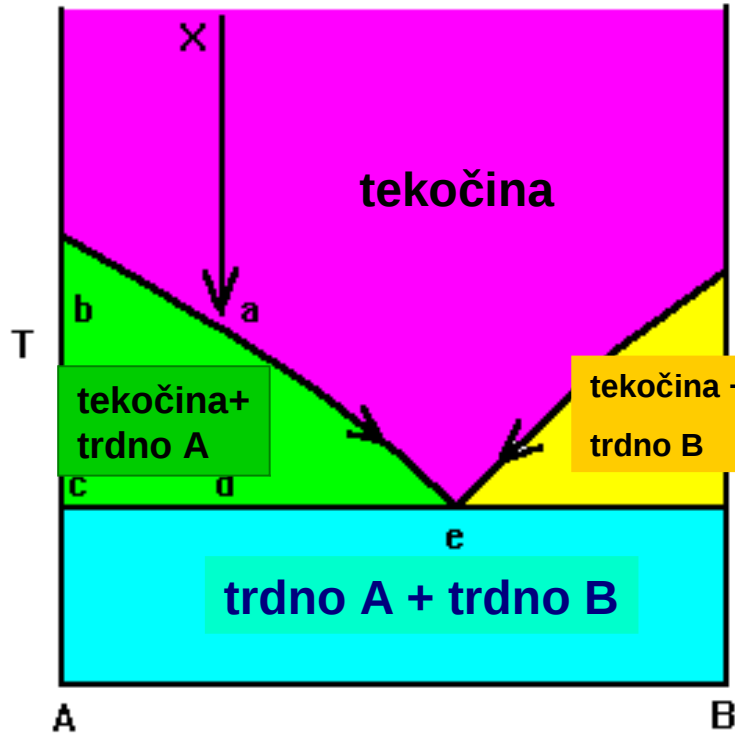
V trdnem sta mogoči le čista $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (diopsid) ali $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (anortit).

T,X diagram = fazni diagram

isopleta - črta, ki označuje enako sestavo

izoterma - črta konstantne temperature

Evtektična kristalizacija = simultana kristalizacija dveh snovi v enakem razmerju kot ga je vsebovala talina.



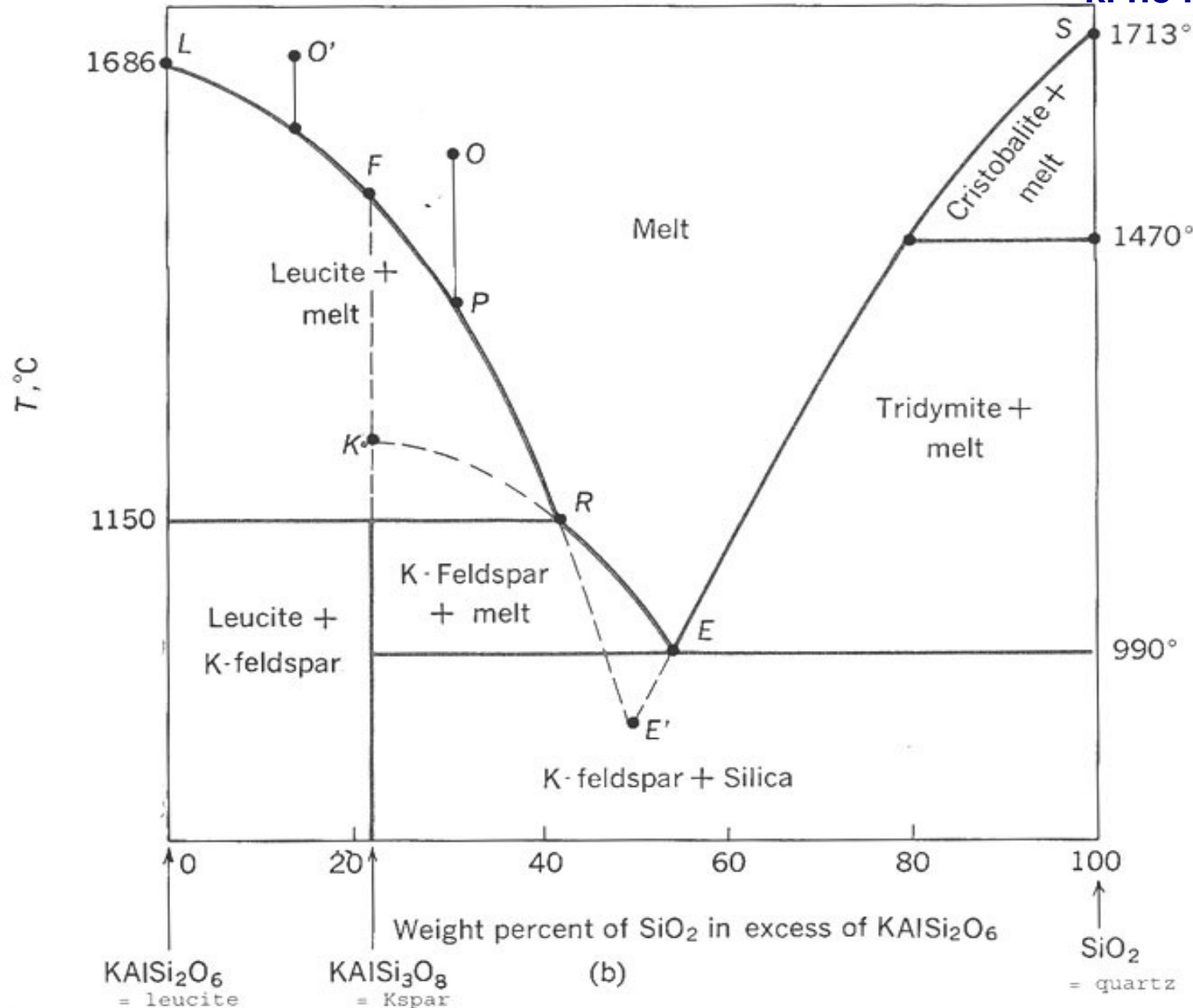
utežni odstotek trdne snovi = $(CL/SL) \times 100$ odstotkov

utežni odstotek tekočine = $(SC/SL) \times 100$ odstotkov

e - evtektična točka,
evtektična temperatura, evtektična talina

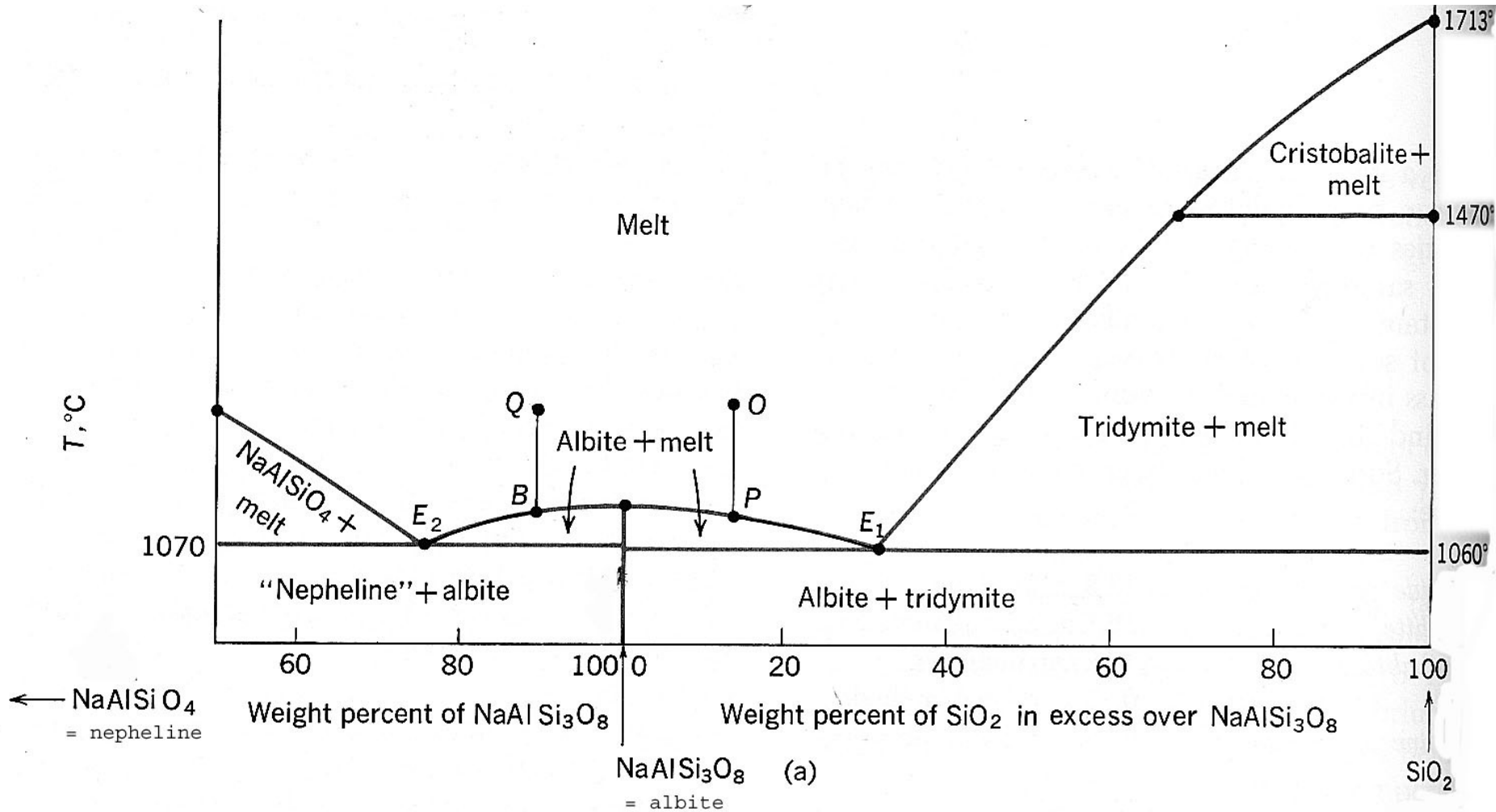
Inkompatibilnost in inkongruentno taljenje

Inkompatibilni sta dve kristalni snovi, ki ne moreta obstajati skupaj (nista stabilni).

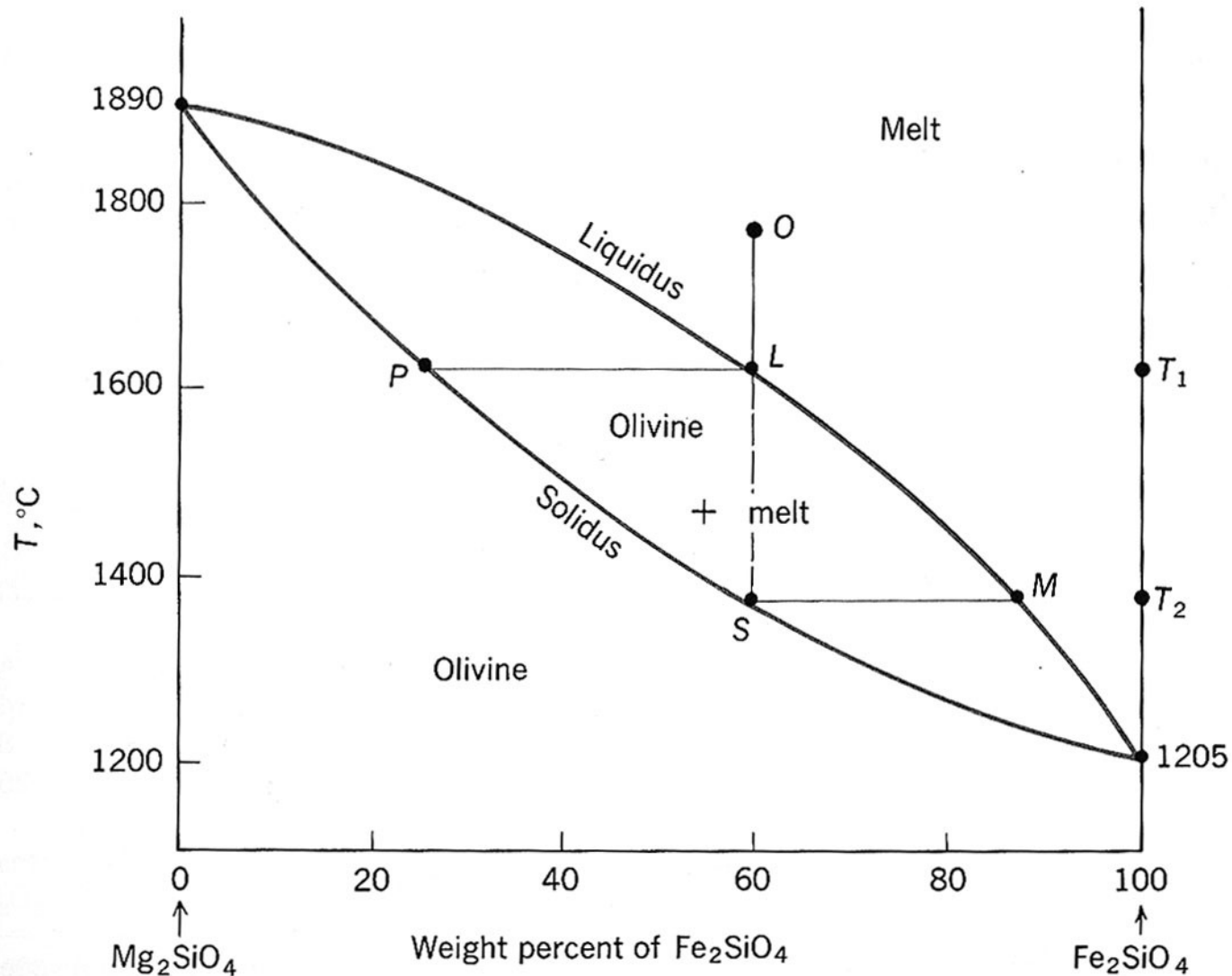


(b)

Inkongruentno taljenje dva evteksična diagrama

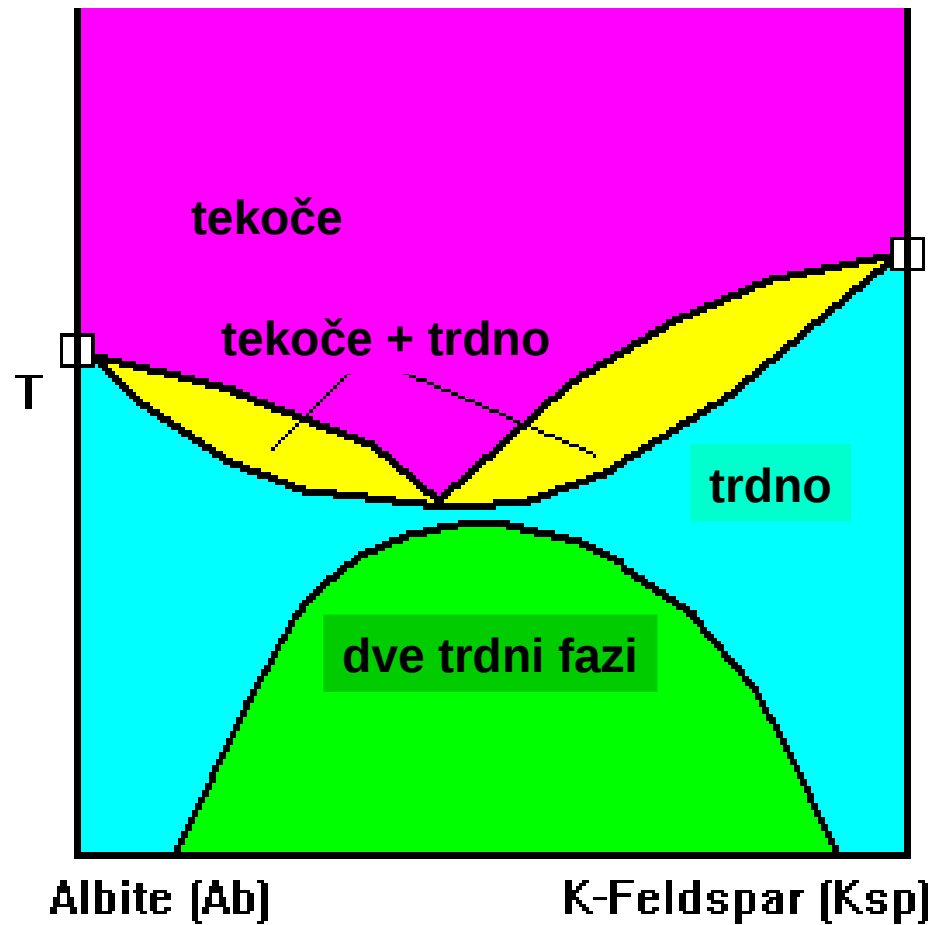


V nekaterih sistemih je možna popolna trdna raztopina med dvema skrajnima fazama. Primer je sistem Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4 .



Conarnost - jedro kristala ustreza visokotemperaturni komponenti, ki proti robu prehaja v nizekotemperaturno

Eksolucija - proces razmešanja, ko pri znižanju temperature trdna raztopina ni več obstojna



a,b - fazi, ki lahko prehajata v fazi c,d v multikomponentnem sistemu.

Pri T_1 in P_1 , ko je sistem v ravnovesju, velja:



Predpostavimo, da je prehod a,b v c,d endotermičen (porablja energijo), fazi c in d imata večji volumen:



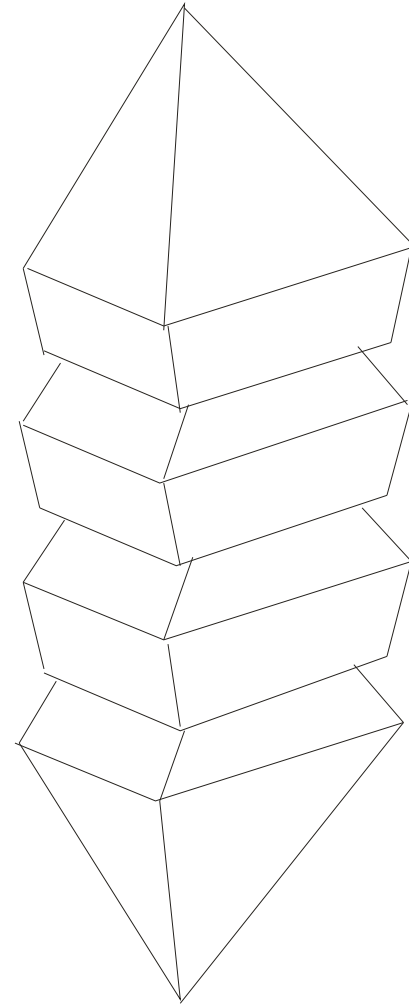
Le Chatelier-jev princip: *Kadar v ravnotežnem sistemu spremenimo pogoje, reakcija steče v smer, ki bo vzpostavila prvotno stanje.*

Idealna struktura kristala ima zlog atomov, ki zahteva minimalno potencialno energijo. V realnih kristalih atomi lahko zasedajo napačna mesta ali so določena mesta zasedena z napačnimi atomi. To se lahko zgodi v prvem, drugem, tretjem, ali višjem koordinacijskem prostoru, glede na izbrani atom.

Prispevek danega atoma k potencialni energiji kristala se bistveno poveča, če se napaka zgodi v njegovem prvem koordinacijskem prostoru.

Za atome na površini kristala je prvi koordinacijski prostor nepopolen ali bistveno modificiran, zato je njihov prispevek k potencialni energiji kristala izredno velik. Na površini kristala kemične vezi niso zaključene, aktivnost je visoka. Pri velikih kristalih je delež površine manjši kot pri malih, posledično je površinska energija velikih kristalov manjša, zato so stabilnejši.

**Agregat identičnih kristalov z
vzporednimi kristalografskimi osmi in kristalnimi
ploskvami imenujemo **vzporedna rast**.**



Dva ali več kristalov lahko začne kristalizirati v različnih točkah, vendar rastejo skupaj v naključnem kontaktu. Kristalografske osi in ploskve takih kristalov niso vzporedne, atomi na stičnih ploskvah pa so koordinirani z atomi vsakega od sosednjih kristalov. Njihovi prvi koordinacijski prostori vsebujejo napake.

Tretji način preraščanja kristalov je tak, da so **individualni kristali na obeh straneh stika povezani s simetrijskimi elementi**, ki jih v posameznem kristalu v tej smeri sicer ni. Tako preraščanje imenujemo **DVOJČIČENJE**.

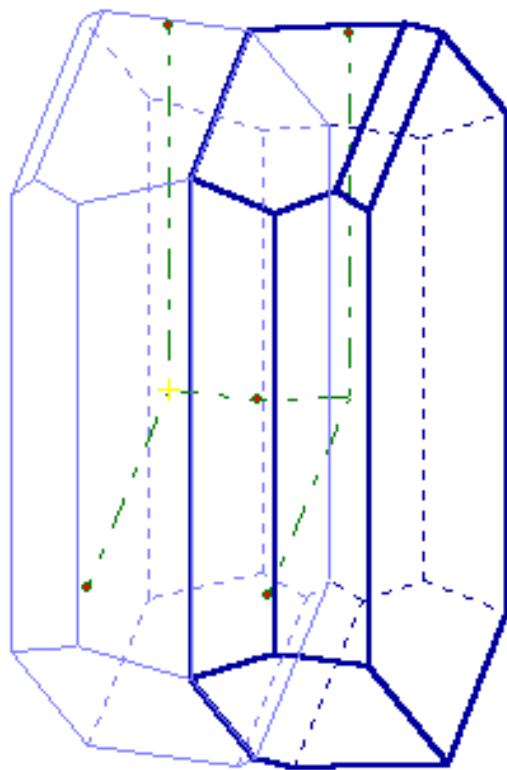
Dvojčki

Dva kristala iste snovi imenujemo dvojčka **kadar so vse kristalografske smeri enega kristala povezane z ustreznimi kristalografskimi smermi drugega kristala z določenim simetrijskim elementom**

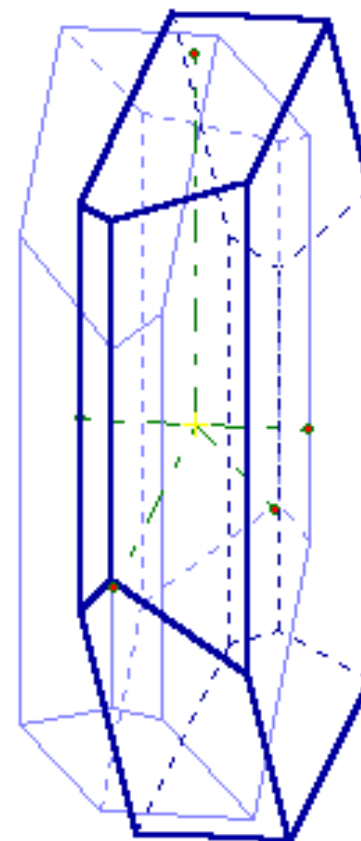
- 1) ravnino simetrije, 2) dvoštevno osjo simetrije ali redkeje 3-, 4- ali -6- števno osjo simetrije, ali 3) centrom simetrije.

Klasifikacija dvojčkov glede na simetrijo

- 1) zrcalni dvojčki (dvojčična ravnina simetrije - vzporedna (hkl))**
- 2) rotacijski dvojčki (dvojčična os simetrije)**
- 3) centrosimetrični dvojčki (dvojčični center simetrije)**



zrcalni dvojček albita



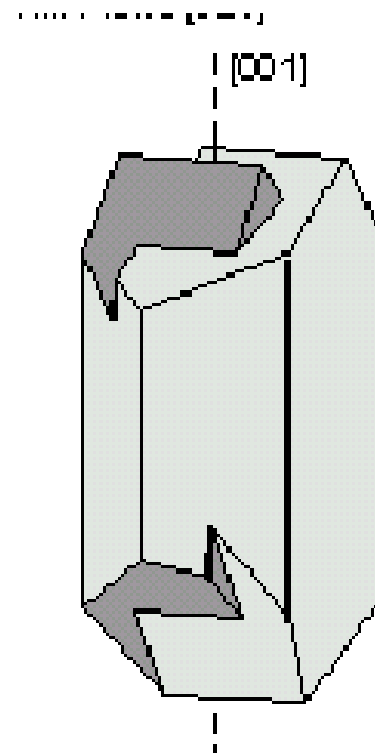
rotacijski penetracijski dvojček ortoklaza

Klasifikacija dvojčkov glede na prostorsko povezanost

= glede na način preraščanja

- **kontaktni dvojčki** - se stikajo v dobro definirani ravnini
- **penetracijski ali interpenetracijski dvojčki** - se stikajo po nepravilnih površinah in jih ne moremo ločiti z ravnino.

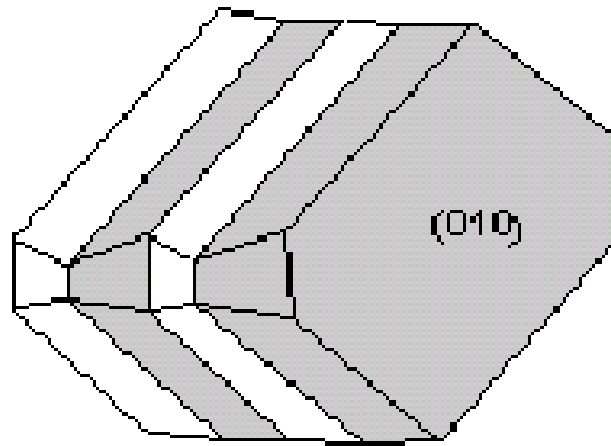
kontaktni dvojček sadre



penetracijski dvojček ortoklaza

Repetitivno dvojčičenje

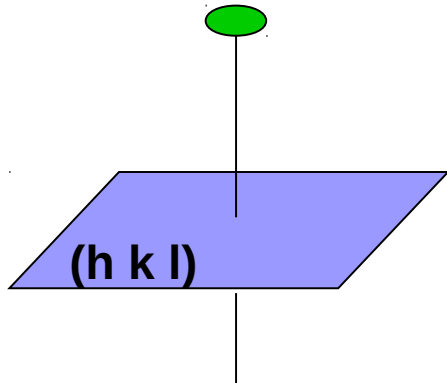
Kadar se dvojčičenje kristalov ponavlja in imamo lahko več zaporednih dvojčkov v malem kristalu govorimo o *polisintetskih dvojčkih*.



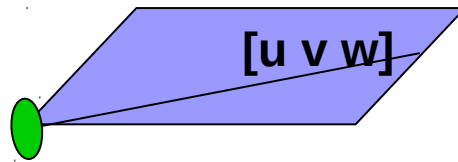
polisintetski albitni dvojčki

Tipi rotacijskih kontaktnih dvojčkov

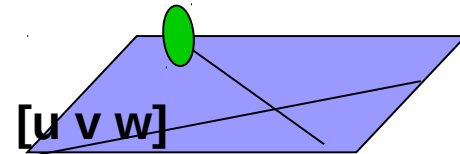
- **normalni** - dvojčična os pravokotna na stično ravnino
- **vzporedni** - dvojčična os vzporedna s stično ravnino, vzporedna $[uvw]$
- **kompleksni** - dvojčična os vzporedna s stično ravnino, pravokotna na $[uvw]$



dvojčična os
pravokotna na $(h k l)$



dvojčična os
vzporedna $(h k l)$
in $[u v w]$



dvojčična os
vzporedna $(h k l)$
in pravokotna na $[u v w]$

Pogoji dvojčičenja določeni s simetrijo

Ravnina ali os simetrije dvojččenja nikoli ne sovpadata s katerokoli smerjo simetrije v kristalu poedincu, za katero je ta simetrijska operacija enaka ali je njena podskupina.

Klasifikacija dvojčkov glede na način nastanka

- **rastni dvojčki** - dvojčičenje nastane pri rasti kristala
- **transformacijski dvojčki** - do dvojčičenja pride pri prehodu iz višje v nižjetemperaturno fazo
- **mehanski dvojčki** - nastali zaradi vpliva mehaničnega pritiska

Reakcije v kristalih, ki potekajo v trdnem stanju so:

- 1) polimorfna transformacija - brez spremembe sestave
- 2) reakcije v trdnem stanju - sprememba sestave
- 3) epitaksialna rast

Epitaksialna rast

- rast kristala A na površini kristala B. Dimenzije prostorskih mrež kristalov
- A in B v njuni skupni ravnini morajo biti zelo podobne.

Sintaksialna rast

- orientirano preraščanje dveh polimorfov iste snovi

Topotaksialna rast

- kristali - produkti reakcije - privzamejo orientacijo kristala reagenta

Politipizem

- posebna oblika polimorfizma - polimorfi se ločijo le po načinu zloga identičnih strukturnih plasti

Morfologija kristalov

Kristali razvijejo različne like - najpogosteje se na kristalu razvije **lik**, katerega **ploskev je vzporedna mrežni ravnini z visoko gostoto mrežnih točk.**

npr. granat:	najpogosteje	rombski dodekaeder {110}
	redko	tetragon tri oktaeder {211}
	in/ali	heksakisoktaeder {321}