

Τεχνολογία Υλικών

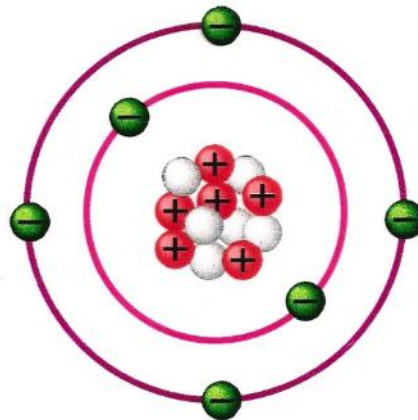
Χημικοί Δεσμοί

Επικ. Καθ. Α. Τσουκνίδας (tsouknidas@teiwm.gr)



- **Ηλεκτρόνια σθένους**— τα ηλεκτρόνια των μη συμπληρωμένων στοιβάδων
- Οι συμπληρωμένες στοιβάδες είναι περισσότερο σταθερές (στοιβάδες με 8 ηλεκτρόνια θεωρούνται επίσης σταθερές, ανεξάρτητα από το αν δέχονται περισσότερα ηλεκτρόνια!)
- Τα ηλεκτρόνια σθένους είναι αυτά που διατίθενται περισσότερο για την δημιουργία δεσμών, ενώ τείνουν να ελέγχουν τις χημικές ιδιότητες:

- Χημικές
- Ηλεκτρικές
- Θερμικές
- Οπτικές



Μοντέλο (στατικό) Rutherford:

Το άτομο αποτελείται από ένα θετικά φορτισμένο πυρήνα, με ακτίνα της τάξης 10^{-14} m, στον οποίο είναι συγκεντρωμένη σχεδόν όλη η μάζα του ατόμου. Γύρω από τον πυρήνα κατανέμονται (σε στατικές θέσεις) τα αρνητικά φορτισμένα ηλεκτρόνια. Η ακτίνα του ατόμου είναι της τάξης των 10^{-10} m, κατά συνέπεια το 99.999 του όγκου είναι... άδειος χώρος!

Το μοντέλο είναι ασταθές γιατί τα ηλεκτρόνια θα έπεφταν προς τον πυρήνα εξαιτίας των ηλεκτροστατικών ελκτικών δυνάμεων που θα αναπτύσσονταν.

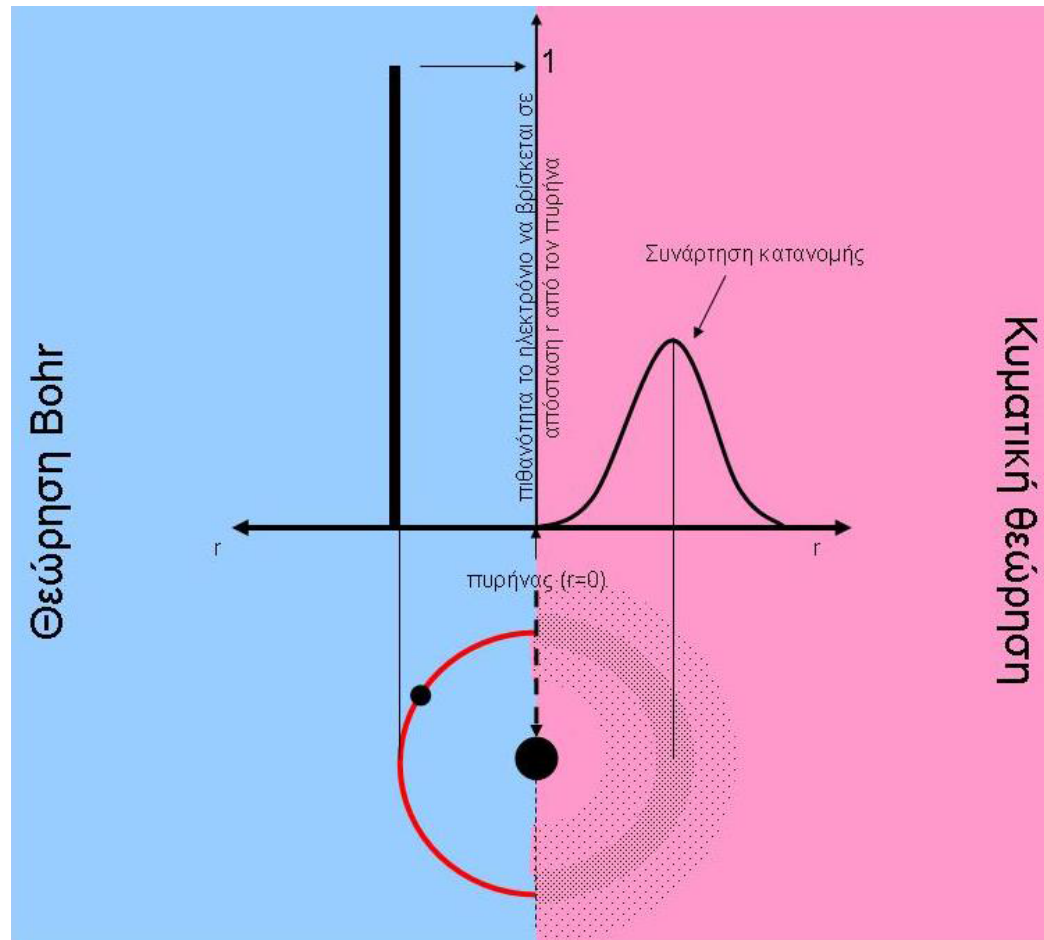
Μοντέλο (δυναμικό) Bohr:

Το μοντέλο παραλληλίζει το άτομο με το σύστημα «γης-ήλιου», ηλεκτρονίων δηλαδή που περιστρέφονται γύρω από έναν σταθερό πύρινα. Και πάλι ωστόσο, θα έπρεπε να έλκετε το ηλεκτρόνιο ενώ σύμφωνα με αρχές ηλεκτρομαγνητικής θεωρίας, έπρεπε και να ακτινοβολεί!

Θεωρήσεις του Bohr:

- Το ηλεκτρόνιο μπορεί να κινείται σε ορισμένες επιτρεπτές τροχιές γύρω από τον πυρήνα και
- Ενεργειακές μεταβολές συμβαίνουν μόνον όταν αλλάζει τροχιά

Τα ηλεκτρόνια μπορεί να έχουν χαρακτηριστικά και ιδιότητες κύματος. Δεν θεωρούνται πλέον «σώματα» ενώ ο όρος «θέση» (θεωρία Bohr) εκφράζει την πιθανότητα το ηλεκτρόνιο να βρίσκεται σε μια συγκεκριμένη περιοχή γύρω από τον πυρήνα και προφανώς περιγράφεται από μια συνάρτηση κατανομής.



- Εξηγήστε την κατανομή αυτή?
- Γιατί είναι μονόπλευρη του πυρήνα?
- Γιατί η πιθανότητες κάποιων θέσεων μηδενίζονται?

Η ακριβής θέση του ηλεκτρονίου περιγράφεται από τις λύσεις της εξίσωσης Schrödinger (3 κβαντικοί αριθμοί):

$$\nabla^2 \psi + \frac{2m}{\hbar^2} (E - E_p) \psi = 0$$

Στοιχεία με συμπληρωμένη εξωτερική στοιβάδα

1	IA	H 1 1s	IIA	Ηλεκτρονιακή δομή των στοιχείων																0	He 2 1s									
2		Li 1 2s	Be 2																	III A	B 1 2p	IV A	C 2	V A	N 3	VI A	O 4	VII A	F 5	Ne 6
3		Na 1 3s	Mg 2	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII						IB	IIB	Al 1 3p	Si 2	P 3	S 4	Cl 5	Ar 6								
4		K 1 4s	Ca 2	Sc	Ti 1	V 2	Cr 3	Mn 4	Fe 5	Co 6	Ni 7	Cu 8	Zn 9	10	Ga 1	Ge 2	As 3	Se 4	Br 5	Kr 6										
5		Rb 1 5s	Sr 2	Y	Zr 1	Nb 2	Mo 3	Tc 4	Ru 5	Rh 6	Pd 7	Ag 8	Cd 9	10	In 1	Sn 2	Sb 3	Te 4	I 5	Xe 6										
6		Cs 1 6s	Ba 2	La*	Hf 1	Ta 2	W 3	Re 4	Os 5	Ir 6	Pt 7	Au 8	Hg 9	10	Tl 1	Pb 2	Bi 3	Po 4	At 5	Rn 6										
7		Fr 1 7s	Ra 2	+Ac	Rf 1	Ha 2	3																							
Περίοδος:		Σπάνιες γαίες (Λανθανίδια)																												
		Ακτινίδια																												
						Ce 1	Pr 2	Nd 3	Pm 4	Sm 5	Eu 6	Gd 7	Tb 8	Dy 9	Ho 10	Er 11	Tm 12	Yb 13	Lu 14											
						Th 1	Pa 2	U 3	Np 4	Pu 5	Am 6	Cm 7	Bk 8	Cf 9	Es 10	Fm 11	Md 12	No 13	Lr 14											

Χημικοί δεσμοί μεταξύ ατόμων γίνονται με τα **ηλεκτρόνια σθένους** κατά τέτοιο τρόπο ώστε να **ελαττώνεται** η συνολική ενέργεια του συστήματος. Η ελάχιστη συνολική ενέργεια επιτυγχάνεται όταν κάθε άτομο έχει οκτώ ηλεκτρόνια στην εξωτερική του στιβάδα ή την έχουν συμπληρωμένη.

Πρωτεύοντες δεσμοί

- **Ιοντικός δεσμός**

Τα άτομα ανταλλάσσουν ηλεκτρόνια σθένους

- **Ομοιοπολικός δεσμός**

Τα άτομα μοιράζονται ηλεκτρόνια σθένους

- **Μεταλλικός δεσμός**

Τα ηλεκτρόνια σθένους είναι κοινά για όλα τα άτομα

Δευτερεύοντες δεσμοί

- **Στιγμιαία δίπολα**

Δεσμός van der Waals

- **Μόνιμα δίπολα**

Δεσμός Υδρογόνου

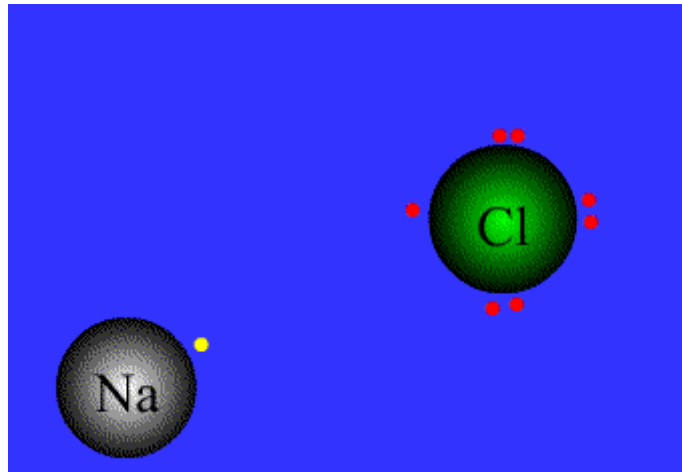
Πρωτεύοντες Δεσμοί (Ιοντικός)

Τα θετικά και αρνητικά ιόντα
συγκρατούνται μεταξύ τους
με ισχυρές ηλεκτροστατικές δυνάμεις

Μεταφορά ηλεκτρονίων
από άτομα μετάλλου σε άτομα αμετάλλου.

NaCl: ιοντικός δεσμός μεταξύ Na^+ και Cl^-

(Ποιο από τα δύο είναι μέταλλο και ποιο αμέταλλο)

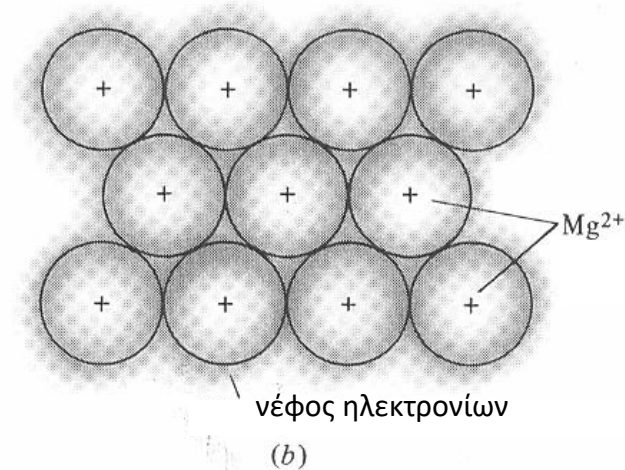
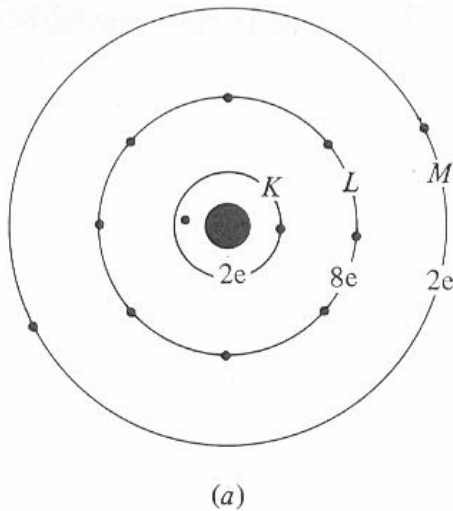


Πως εξηγείται αυτή η αντίδραση? Ποια η κινητήρια της αρχή?

Τι είδους αντίδραση είναι ενδόθερμη ή εξώθερμη?

Παράδειγμα ιοντικού δεσμού

Πρωτεύοντες Δεσμοί (Μεταλλικός)



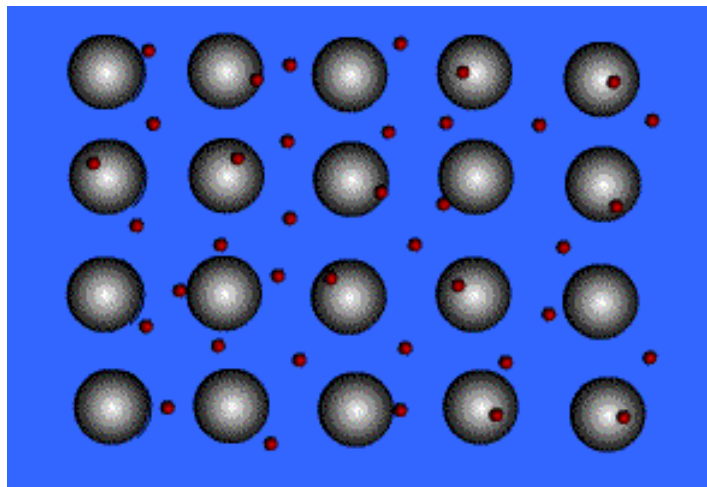
- a) Διάταξη ηλεκτρονίων ενός ατόμου μαγνησίου (Mg) και
- b) ιόντα μαγνησίου σε στερεό Mg, περιβαλλόμενα από νέφος ηλεκτρονίων

Παράδειγμα μεταλλικού δεσμού

Πρωτεύοντες Δεσμοί (Μεταλλικός)

Ελεύθερα ηλεκτρόνια και θετικά ιόντα.

Ύπαρξη ηλεκτρονικού νέφους

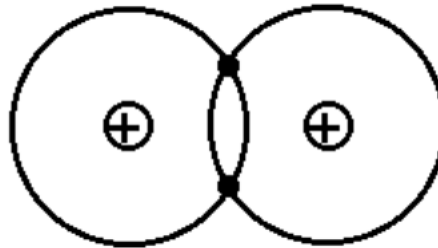


Σε ποια/ποιές ιδιότητα/ες των μεταλλικών υλικών είναι εμφανής η ύπαρξη αυτού του νέφους?

Παράδειγμα μεταλλικού δεσμού

Πρωτεύοντες Δεσμοί (Ομοιοπολικός)

Ομοιοπολικός δεσμός μεταξύ δυο ατόμων υδρογόνου (H)
(μη πολικός)

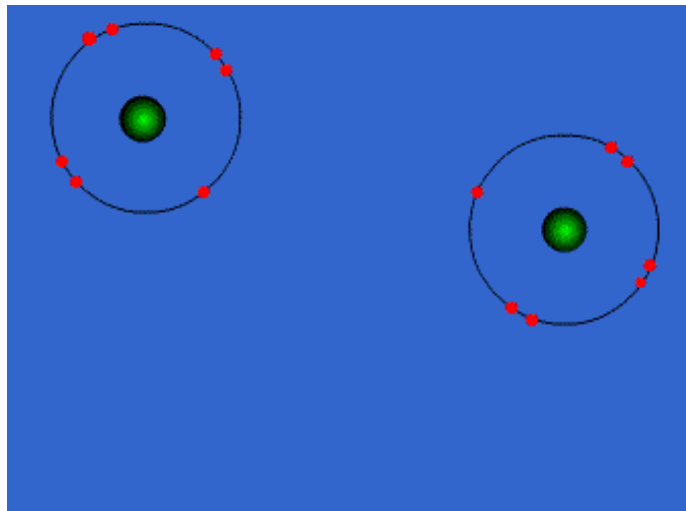


Παράδειγμα ομοιοπολικού δεσμού

Πρωτεύοντες Δεσμοί (Ομοιοπολικός)

Δύο άτομα **μοιράζονται ηλεκτρόνια** στις εξωτερικές τους στοιβάδες.
Υπαρξη δηλαδή **κοινών ζευγών ηλεκτρονίων**.

Cl₂ διατομικά μόρια (7 ηλεκτρόνια στην εξωτερική του στοιβάδα)

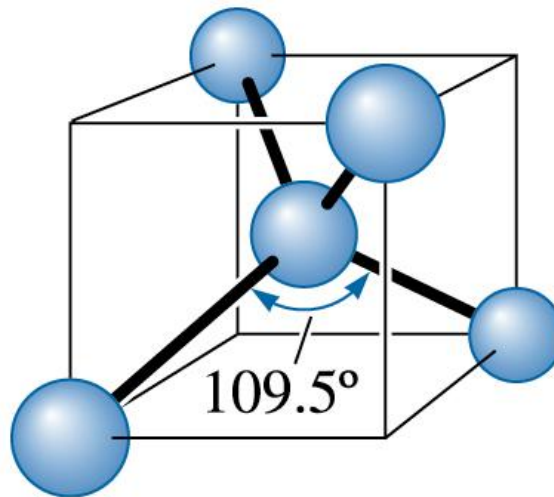


Ποιο από τα 2 μόρια είναι πιο σταθερό (H₂ ή Cl₂)?

Ομοιοπολικός δεσμός

Πρωτεύοντες Δεσμοί (Ομοιοπολικός)

Ο ομοιοπολικός δεσμός είναι ισχυρά **διευθυντικός**
Πως εξηγείται η διευθυντικότητα αυτή?



Ομοιοπολικοί δεσμοί σε δομή Si

Ομοιοπολικός δεσμός

Δευτερεύοντες δεσμοί: Δίπολα

Τα άτομα έλκονται εξαιτίας της διπολικής ροπής

Στιγμαία δίπολα

Σε κάθε άτομο το ηλεκτρονικό νέφος ταλαντώνεται και παραμορφώνεται με περίοδο

1 fs.

Όταν το ηλεκτρονικό νέφος παραμορφωθεί περιοδικά τα κέντρα του αρνητικού και του θετικού φορτίου δεν συμπίπτουν οπότε σχηματίζεται ένα στιγμιαίο δίπολο

Μόνιμα δίπολα

Μόρια με ομοιοπολικούς δεσμούς

Ασύμμετρη κατανομή υδρογόνων στο μόριο

Ηλεκτρονικό νέφος μόνιμα μετατοπισμένο προς το ηλεκτραρνητικότερο άτομο

fs = femtosecond [10^{-15} s]

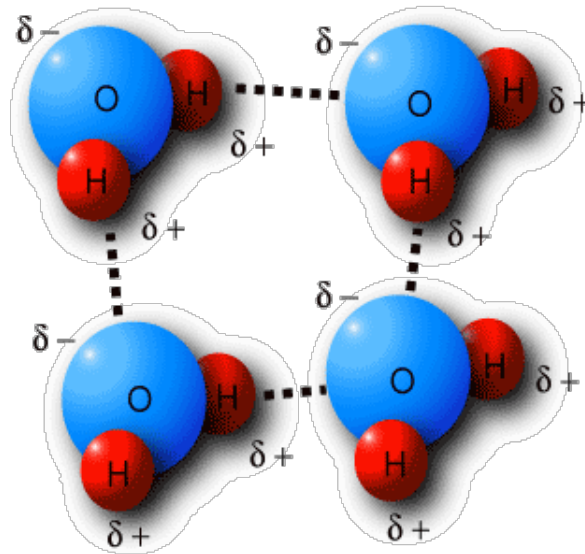
Δευτερεύοντες δεσμοί

Δευτερεύοντες Δεσμοί

Ουδέτερα άτομα και μόρια

Ασθενή έλξη το ένα για το άλλο όταν βρεθούν πολύ κοντά

Στιγμιαίες μετατοπίσεις – σχηματισμός **διπόλων**



Δυνάμεις van der Waals

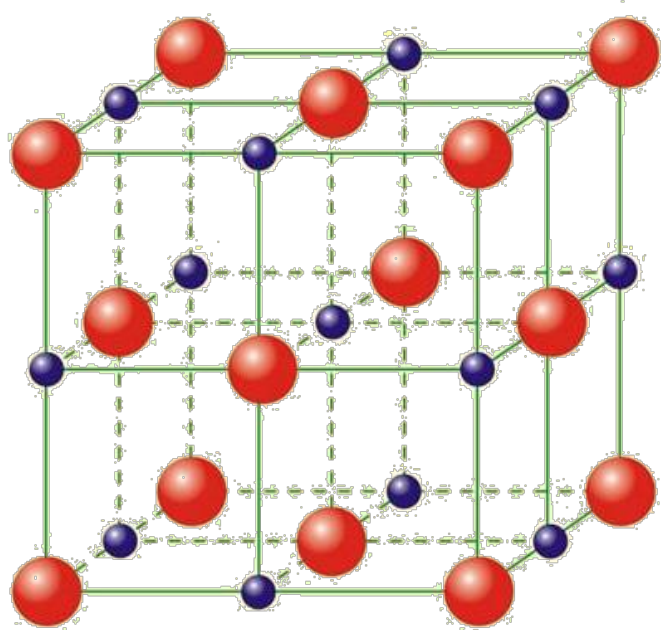
Δεσμοί και ιδιότητες υλικών:

Ο τύπος και η ένταση των δεσμών είναι άμεσα συνδεδεμένα με τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των υλικών

- Σημείο τήξης
- Ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα
- Μέτρο ελαστικότητας
- Σκληρότητα
- Συντελεστής θερμικής διαστολής

Εξηγήστε την επίδραση των δεσμών στις ιδιότητες αυτές, π.χ. γιατί υλικά που συνδέονται με ομοιοπολικούς δεσμούς είναι σκληρά?

ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΠΛΕΓΜΑ ΜΟΝΑΔΙΑΙΕΣ ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ



Δομές

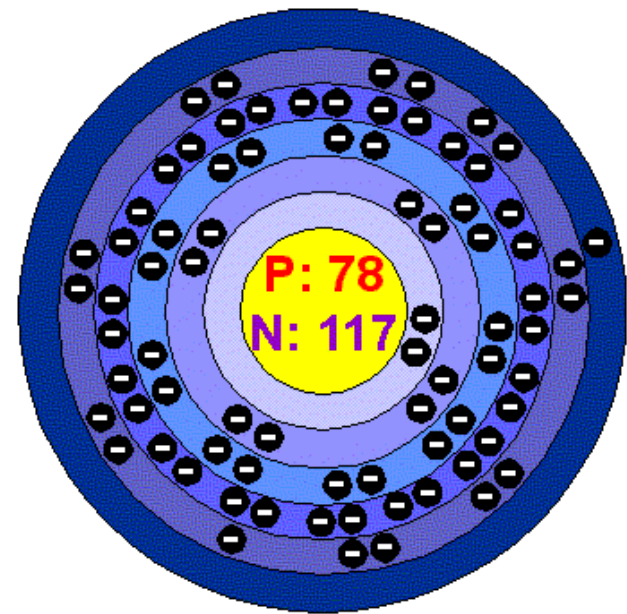
Τα μέταλλα είναι **κρυσταλλικά σώματα**.

Οι ιδιότητές τους ερμηνεύονται με τον καθορισμό της **χημικής τους σύστασης** και της **κρυσταλλικής τους δομής**
(ταξινομημένη διάταξη των δομικών μονάδων στο χώρο)

Δομικές μονάδες μπορεί να είναι **άτομα, ιόντα ή μόρια**

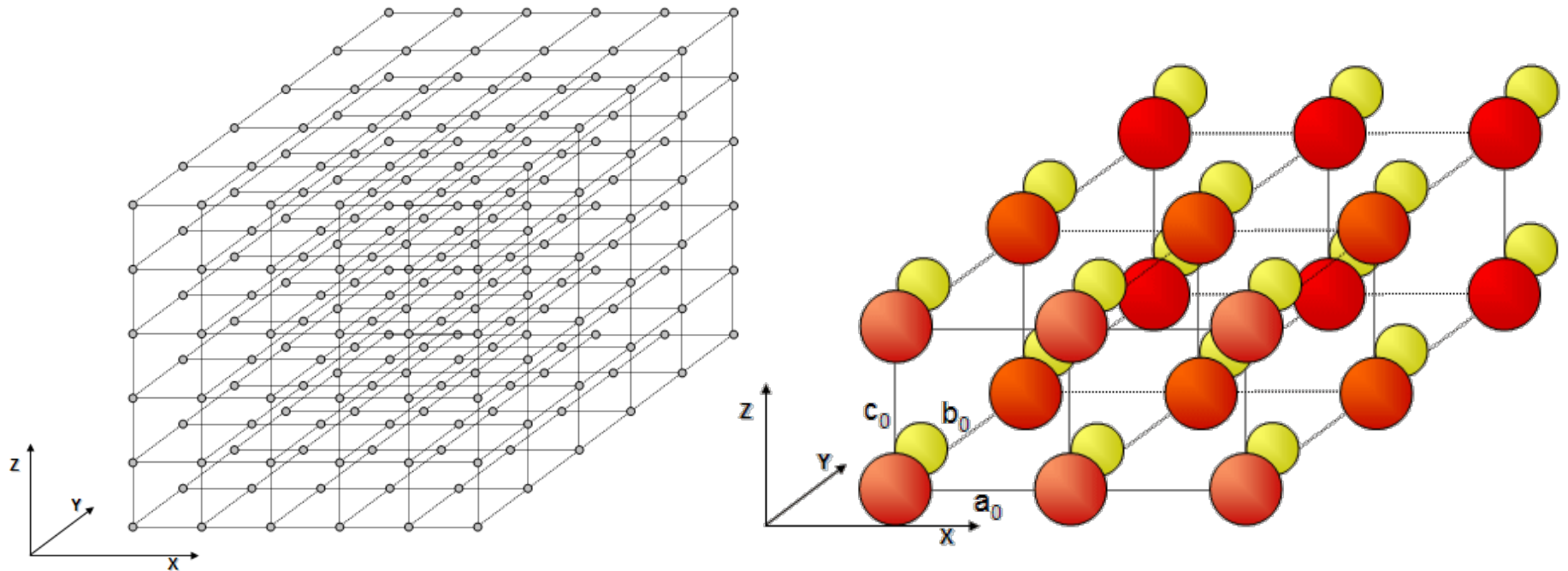


Pt
(Πλατίνα,
όχι Λευκόχρυσος)



ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΠΛΕΓΜΑ

Τα άτομα χρησιμοποιώντας τους χημικούς δεσμούς λαμβάνουν καθορισμένες θέσεις στον χώρο. Αυτοπροσδιορίζουν τις θέσεις τους, σχετικά με τα γειτονικά τους άτομα, δημιουργώντας έτσι συγκεκριμένες στοιχειώδεις δομές. Επαναλαμβανόμενη η ίδια δομή σχηματίζει τον κρύσταλλο.



ΔΙΑΤΑΞΗ ΤΩΝ ΑΤΟΜΩΝ ΣΤΟ ΧΩΡΟ

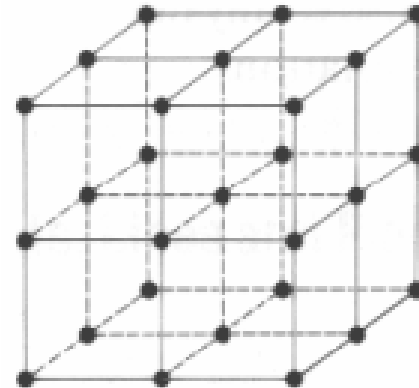
Κρυσταλλικό πλέγμα

τρισδιάστατη διάταξη άπειρων μαθηματικών σημείων

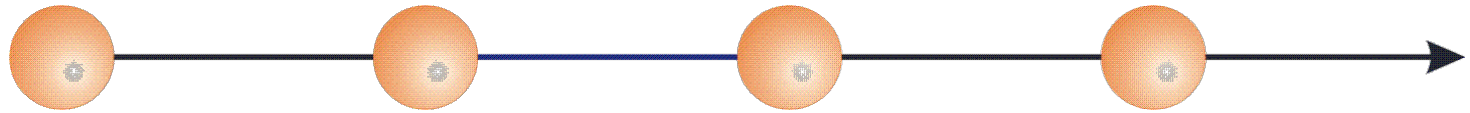
Το κρυσταλλικό πλέγμα είναι καθαρά μαθηματική έννοια

Το κρυσταλλικό πλέγμα δεν είναι κρύσταλλος

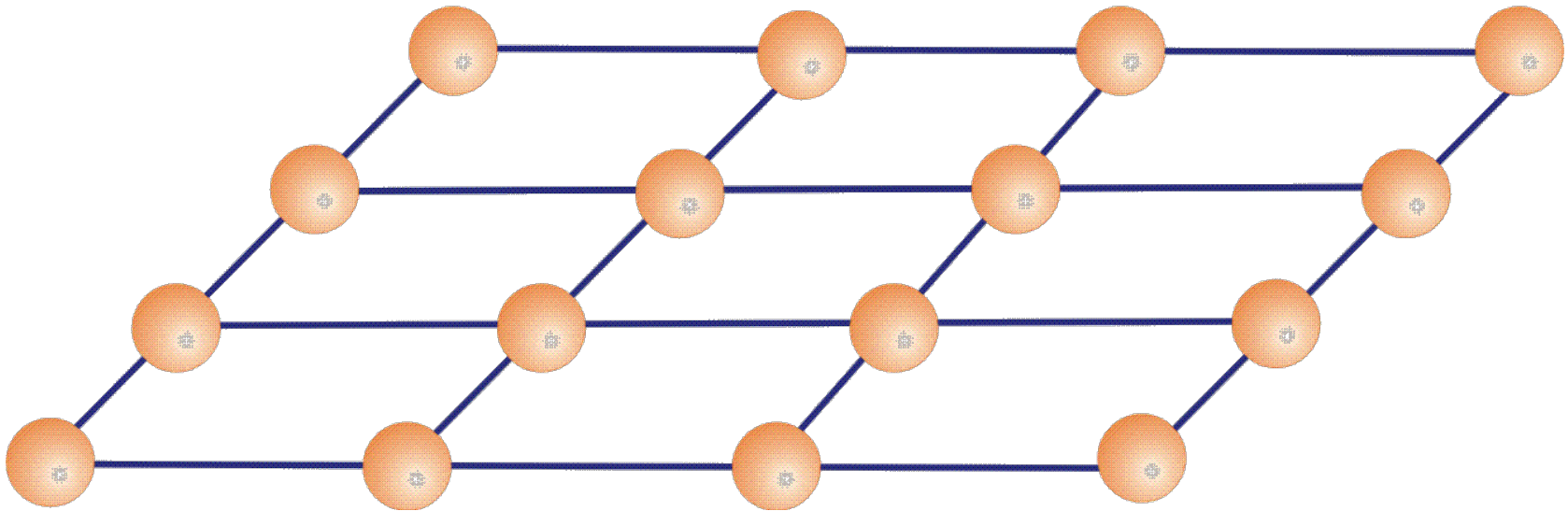
Η περιοδικότητα κάθε μονοκρυστάλλου μπορεί να περιγραφεί με βάση ένα κρυσταλλικό πλέγμα



Περιοδική επανάληψη μιας δομικής μονάδας προς μια κατεύθυνση δίνει το γραμμικό πλέγμα

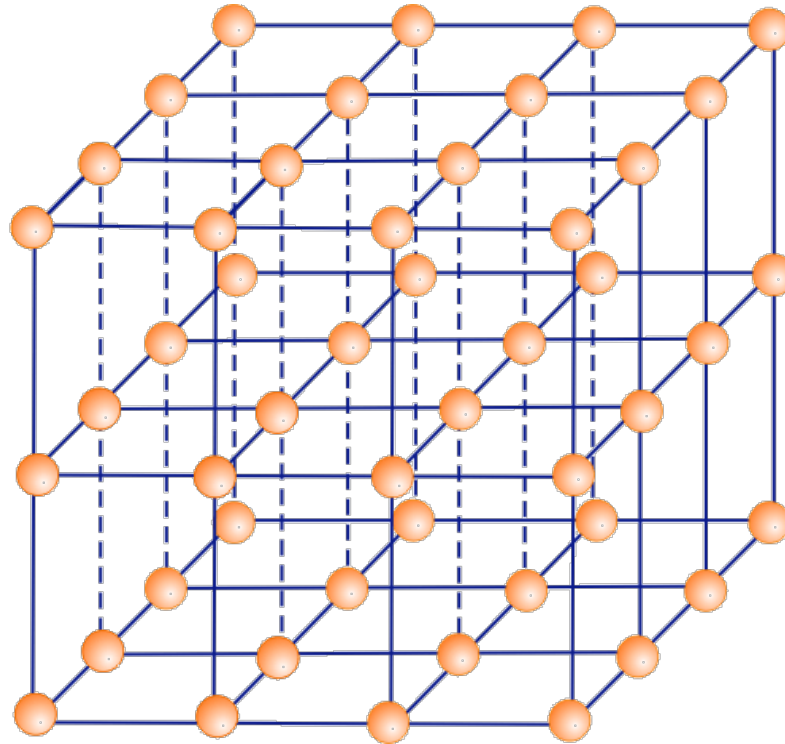


Περιοδική επανάληψη μιας δομικής μονάδας προς δύο κατευθύνσεις δίνει το επίπεδο πλέγμα ή δικτυωτό επίπεδο



ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΠΛΕΓΜΑ

Περιοδική επανάληψη μιας δομικής μονάδας προς τρεις κατευθύνσεις δίνει το τρισδιάστατο πλέγμα ή πλέγμα μετατοπίσεων



Ποιες από τις τρεις αυτές διατάξεις πλεγμάτων απαντώνται στα υλικά? Αναφέρετε παραδείγματα.

ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΠΛΕΓΜΑ

Δικτυωτό επίπεδο

Βρόχος

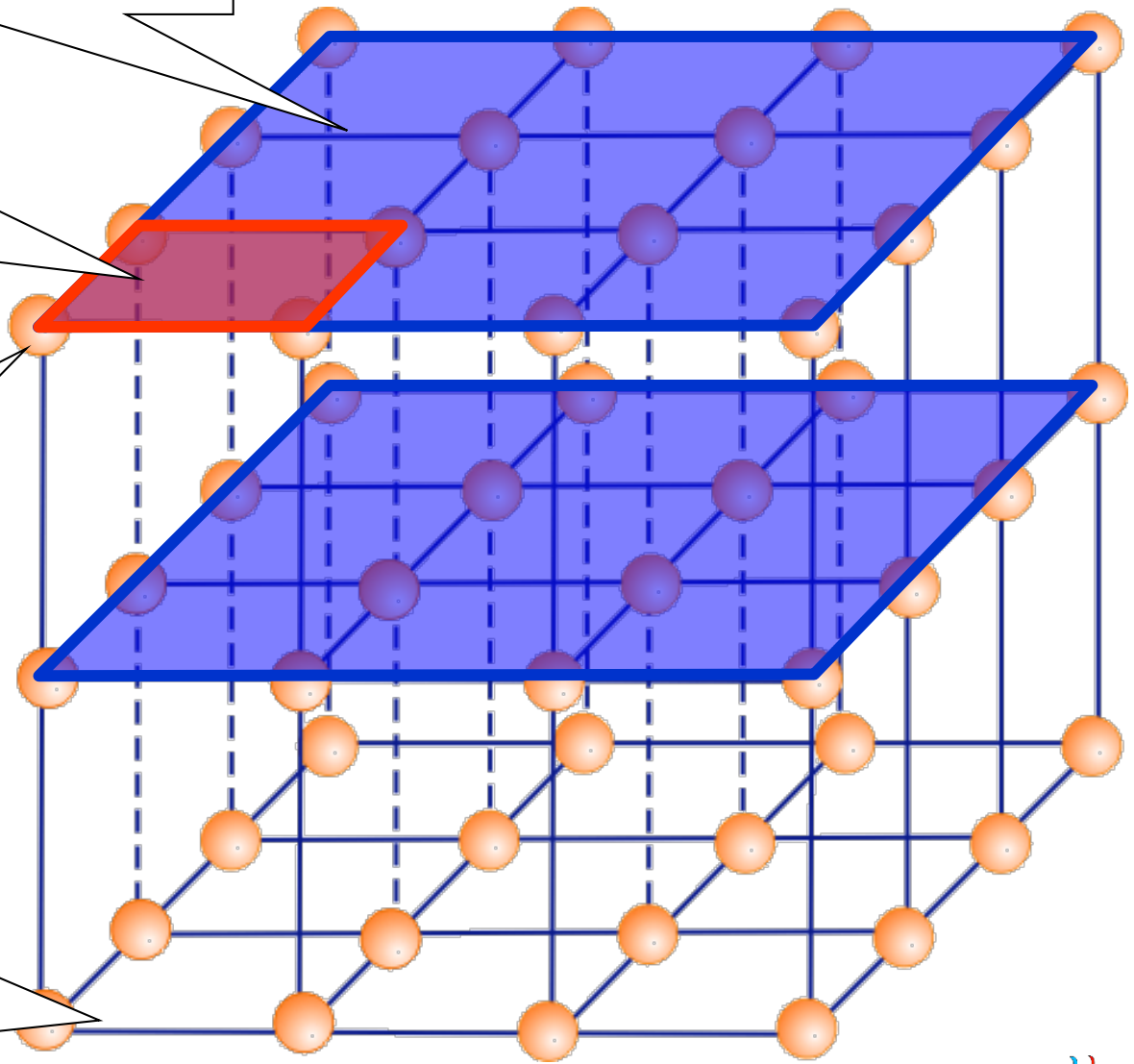
παρλληλόγραμμα
δικτυωτού επιπέδου

Δεσμός

κορυφή
παρλληλόγραμμου

Στοιχος

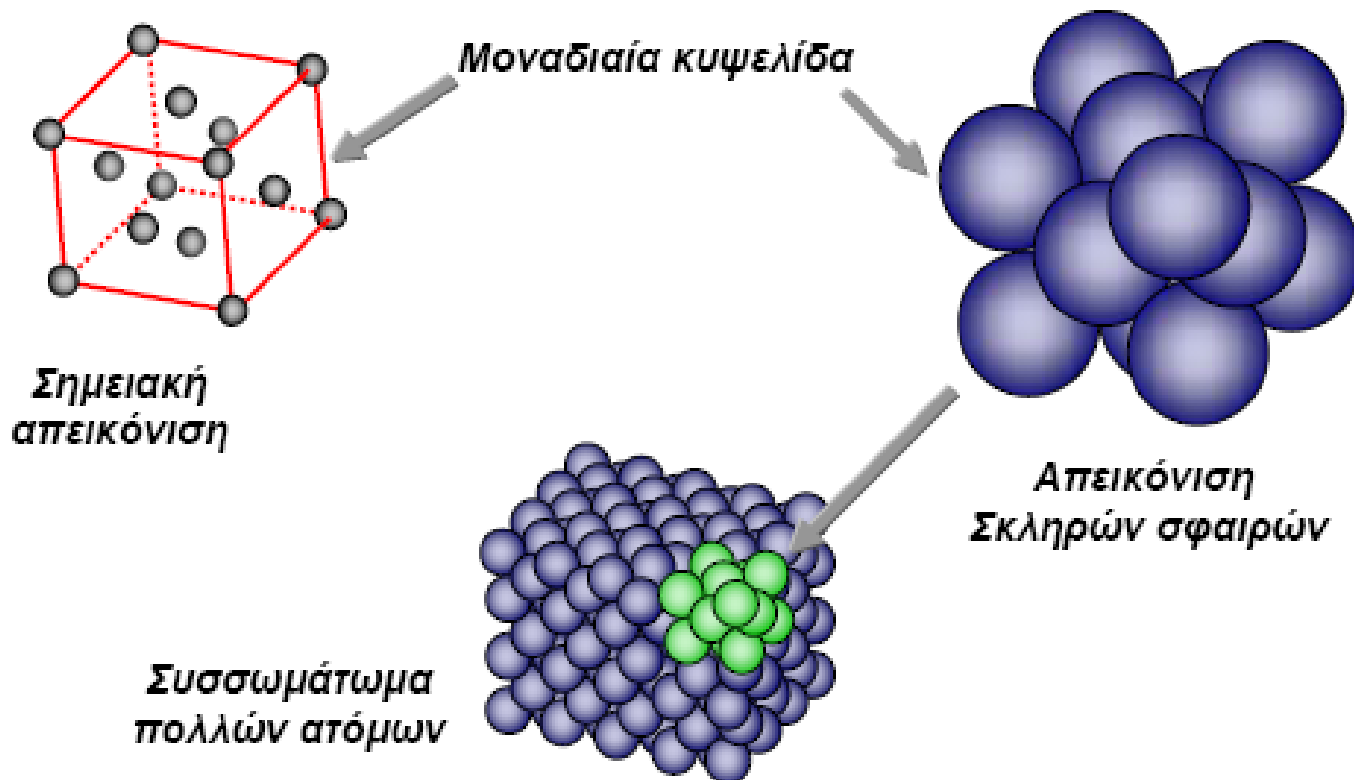
ευθεία που διέρχεται
από δεσμούς



ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΠΛΕΓΜΑ

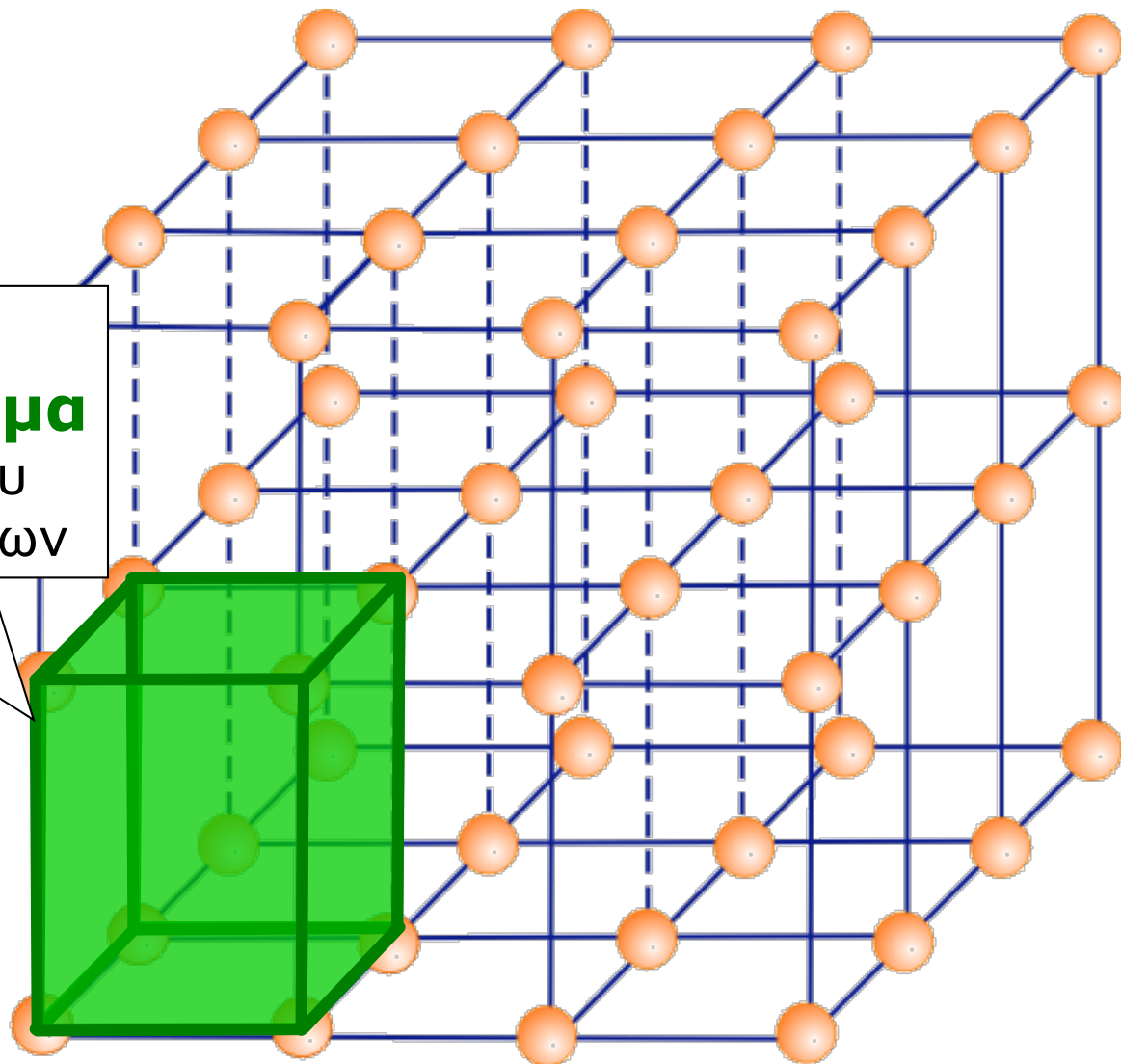
Μοναδιαία κυψελίδα

Βασική δομή η οποία επαναλαμβανόμενη στον χώρο δίνει τον συνολικό κρύσταλλο



ΔΙΑΤΑΞΗ ΤΩΝ ΑΤΟΜΩΝ ΣΤΟ ΧΩΡΟ

**Κυψελίδα ή
στοιχειώδες πλέγμα**
παράλληλεπίπεδο του
πλέγματος μετατοπίσεων



ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΠΛΕΓΜΑ

Κυψελίδα ή στοιχειώδες πλέγμα

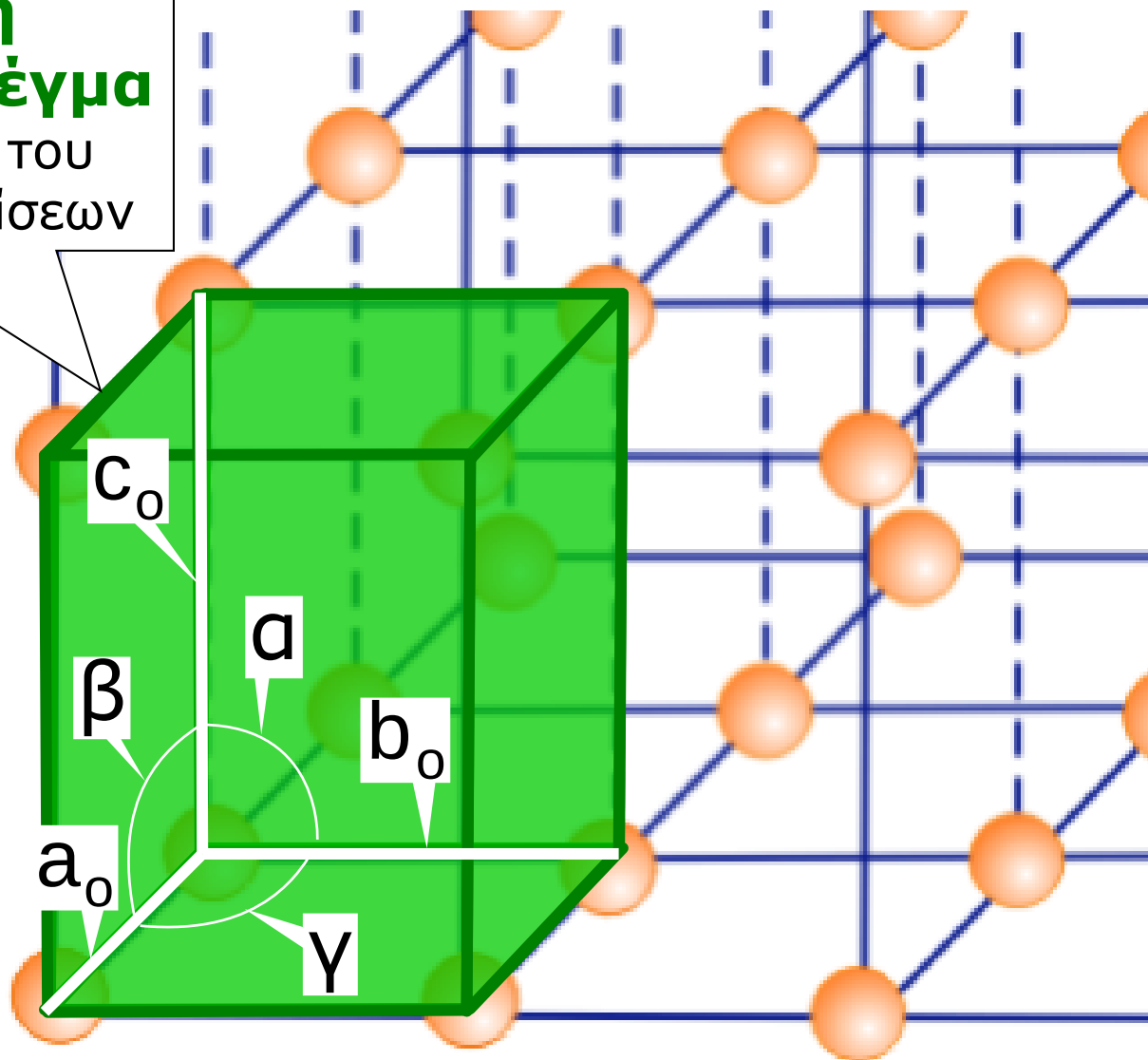
παράλληλεπipedo του
πλέγματος μετατοπίσεων

Παράμετροι

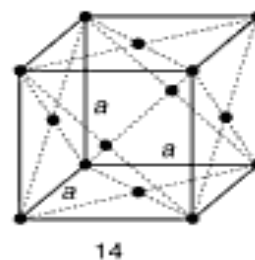
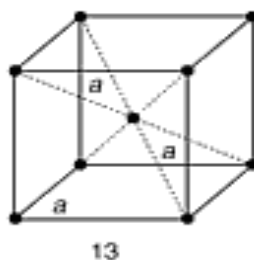
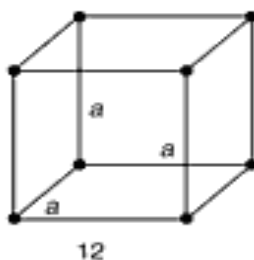
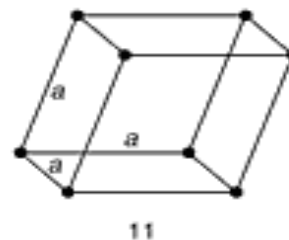
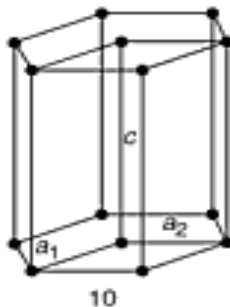
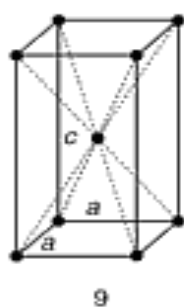
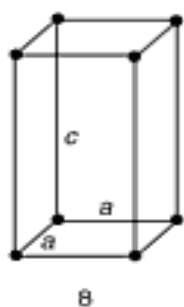
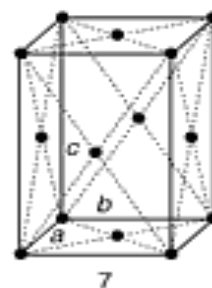
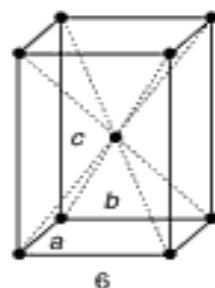
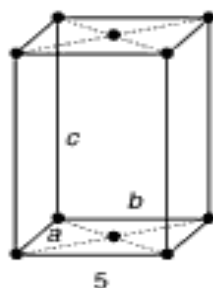
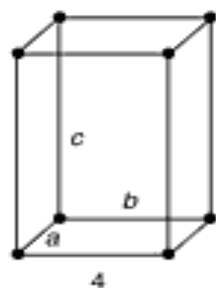
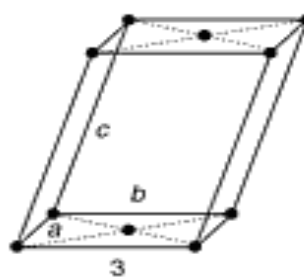
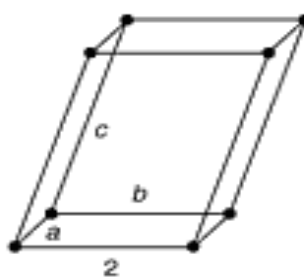
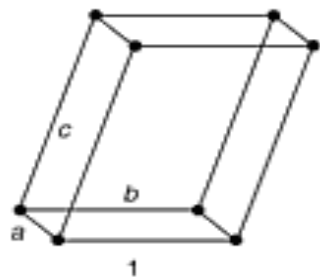
a_o b_o c_o

Γωνίες

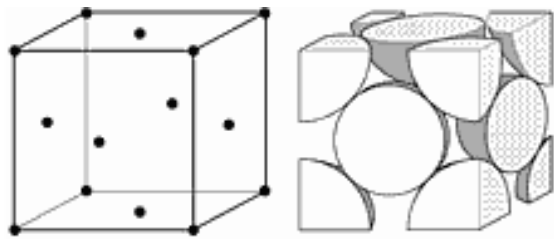
α β γ



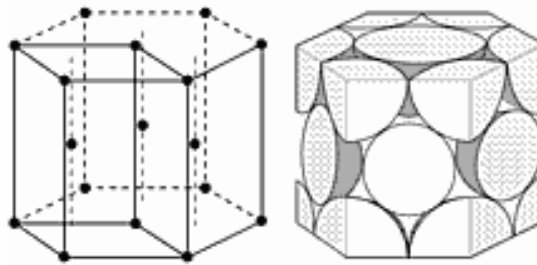
ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΠΛΕΓΜΑ



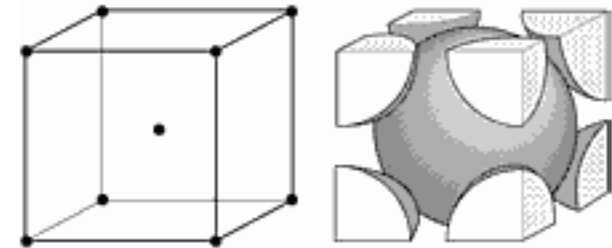
ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ BRAVAIS



κυβικό εδροκεντρομένο
(Face-Centered Cubic,
FCC)



πυκνό εξαγωνικό
(Hexagonal Closed-
Packed, **HCP**)



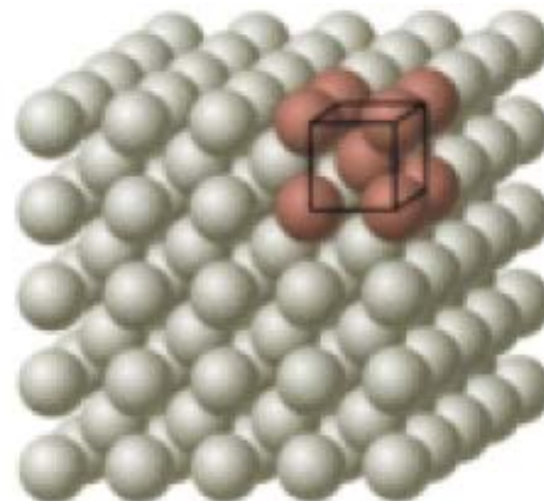
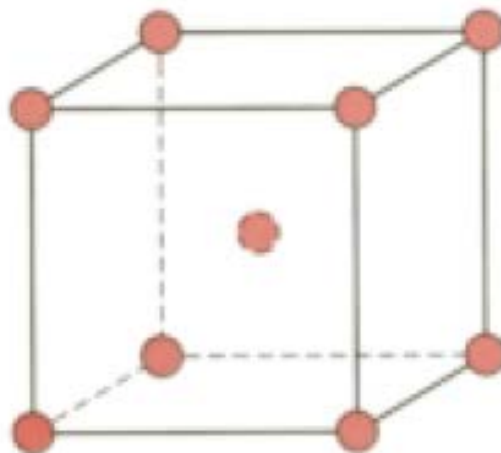
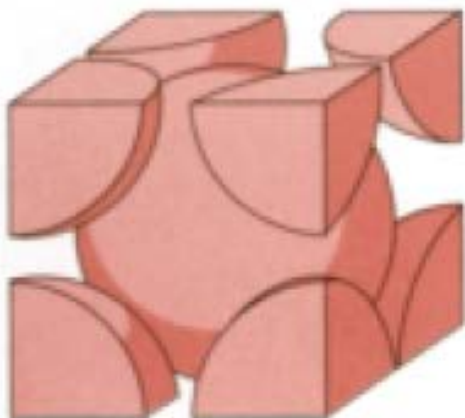
κυβικό χωροκεντρομένο
(Body-Centered Cubic, **BCC**)

Τα κύρια χαρακτηριστικά των δομών είναι:

- **ο αριθμός των ατόμων** στη μοναδιαία κυψελίδα.
- **η ενδοατομική απόσταση:** Η ελάχιστη δηλαδή απόσταση μεταξύ των κέντρων δύο γειτονικών ατόμων.
- **ο αριθμός συνδιάταξης:** Ο αριθμός δηλαδή των γειτονικών ατόμων σε ίση απόσταση από κάποιο τυχαίο άτομο. Όσο μεγαλύτερος ο αριθμός συνδιάταξης, τόσο πιο πυκνά είναι δομημένα τα άτομα.

Ποιο είδος δεσμού παρουσιάζει τον μεγαλύτερο αριθμό συνδιάταξης?

- **το ποσοστό κατειλημμένου χώρου:** Το ποσοστό δηλαδή της μοναδιαίας κυψελίδας που καταλαμβάνεται από άτομα.



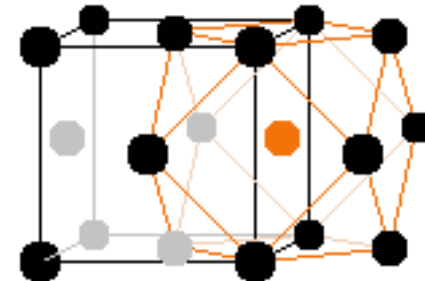
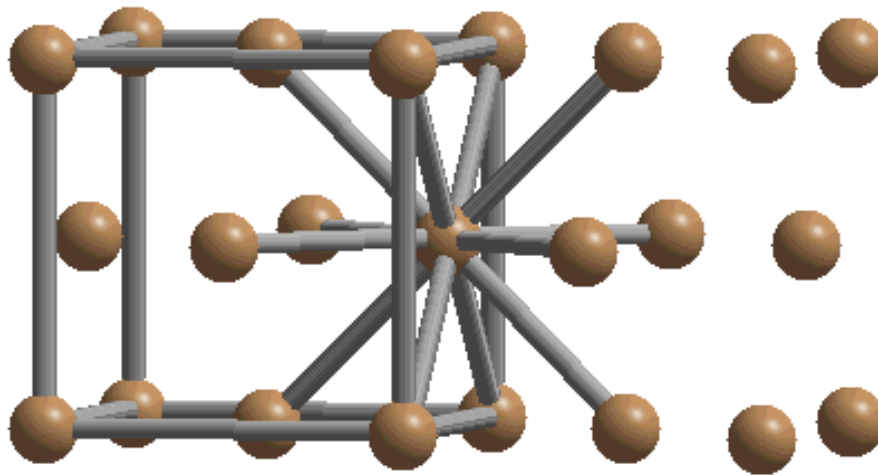
ΙΣΟΔΥΝΑΜΑ ΑΤΟΜΑ/ΜΟΝΑΔΙΑΙΑ ΚΥΨΕΛΙΔΑ BCC

$$1 + 8 \times 1/8 = 2$$

ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΔΟΜΗ BCC

1 IA	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18 VIIA
	IIA											IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	
3 Li																	
11 Na		IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	-----	VIII	-----	IB	IIIB						
19 K				23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe										
37 Rb				41 Nb	42 Mo												
55 Cs	56 Ba			73 Ta	74 W												
87 Fr	88 Ra																
							63 Eu										

ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΠΟΥ ΣΧΗΜΑΤΙΖΟΥΝ ΔΟΜΗ BCC

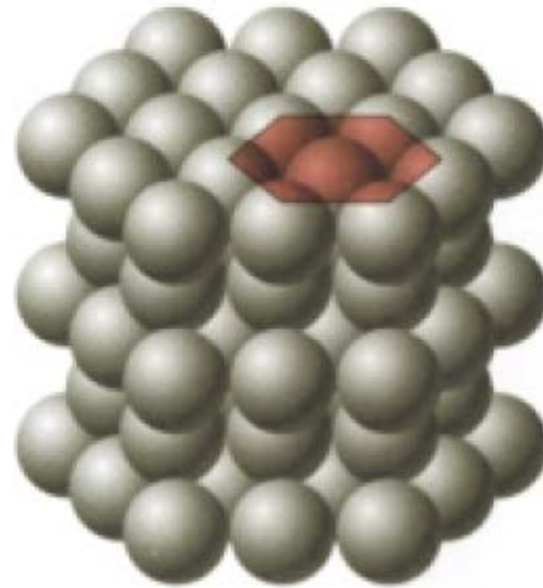
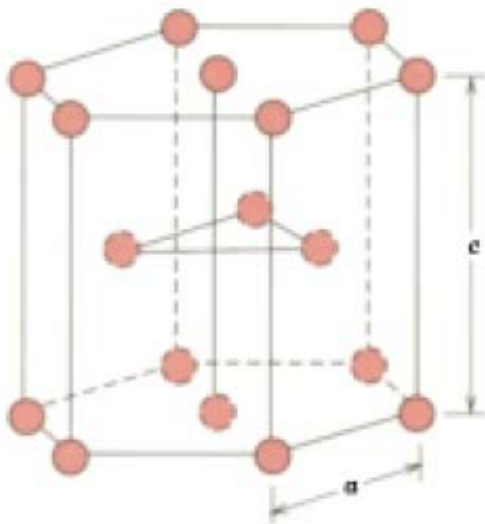


ΙΣΟΔΥΝΑΜΑ ΑΤΟΜΑ/ΜΟΝΑΔΙΑΙΑ ΚΥΨΕΛΙΔΑ FCC

$$8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΔΟΜΗ FCC





ΙΣΟΔΥΝΑΜΑ ΑΤΟΜΑ/ΜΟΝΑΔΙΑΙΑ ΚΥΨΕΛΙΔΑ HCP

$$2 \times 6 \times \frac{1}{6} + 2 \times \frac{1}{2} + 3 = 6$$

Ποσοστό κατειλημμένου χώρου: 74%

Αριθμός Συνδιάταξης: 12

Ως ποιο «πυκνή» δομή, τι στοιχεία αναμένουμε να εκφράζει η δομή HCP στο περιοδικό πίνακα?

ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΔΟΜΗ HCP

1 IA	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18 VIIA
	IIA											IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	
	4 Be																
	12 Mg	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	-----	VIII	-----	IB	IIIB						
			22 Ti					27 Co			30 Zn						
		39 Y	40 Zr			43 Tc	44 Ru				48 Cd						
			72 Hf			75 Re	76 Os					81 Tl					
								64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm			71 Lu	

ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΠΟΥ ΣΧΗΜΑΤΙΖΟΥΝ ΔΟΜΗ ΗCP

- Βασίλης Θ. Ζασπάλης, **Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών Ι**, ΕΚΔΟΣΕΙΣ Α. ΤΖΙΟΛΑ & ΥΙΟΙ Α.Ε., 2014
- Δ. Πετρόπουλος, **Σημειώσεις/Διαλέξεις Υλικά Ι**, Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών, Πανεπιστήμιο Κρήτης, 2014
- Κ. Κονοφάγος, **Μεταλλογνωσία – Τόμος 1: Τα μέταλλα, Τόμος 2: Τα κράματα, Τόμος 3: Τα βιομηχανικά κράματα**, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 1973-1977
- Γ.Δ. Χρυσουλάκης, Δ.Ι. Παντελής, **Επιστήμη και Τεχνολογία των Μεταλλικών Υλικών**, Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα, 1996.
- Γ.Γ. Αντωνόπουλος, **Μεταλλογνωσία**, University Studio Press, 1988
- Γ.Ν. Χαϊδεμενόπουλος, **Φυσική Μεταλλουργία**, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη 2007.
- Α. Λεκάτου, **Βιομηχανικά Κράματα**, Εκδόσεις Παπασωτηρίου, 2005.
- Δ.Ι. Παντελής, **Μη Μεταλλικά Τεχνικά Υλικά**, Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα, 1996
- Ε. Μπαντέκα, **Στοιχεία Φυσικής Μεταλλουργίας**, Αθανασόπουλος - Παπαδάκης, 1986
- Π.Γ. Πετρόπουλος, **Μεταλλουργία**, Ίδρυμα Ευγενίδου, 1997