

11. Υγρά και Στερεά

ΣΚΟΠΟΣ

Σκοπός αυτού του κεφαλαίου είναι να γνωρίσουμε τις άλλες δύο καταστάσεις της ύλης, την υγρή και τη στερεά, να μελετήσουμε και να ερμηνεύσουμε τις ιδιότητες των υγρών, να δούμε τους διάφορους τύπους στερεών, τα κρυσταλλικά στερεά και τις δομές τους, καθώς και τη μέθοδο προσδιορισμού των κρυσταλλικών δομών με περίθλαση ακτίνων Χ.

11. Υγρά και Στερεά

Προσδοκώμενα αποτελέσματα

Όταν θα έχετε μελετήσει αυτό το κεφάλαιο, θα μπορείτε να:

- ❖ Συγκρίνετε αέρια, υγρά και στερεά, χρησιμοποιώντας κυρίως την κινητική μοριακή θεωρία.
- ❖ Αναγνωρίζετε τις μετατροπές φάσεων τήξη, πήξη, εξάτμιση και συμπύκνωση.
- ❖ Ερμηνεύετε τη διαδικασία εξάτμισης και την τάση ατμών.
- ❖ Ορίζετε τις φυσικές σταθερές σημείο ζέσεως, σημείο πήξεως, σημείο τήξεως, θερμότητα τήξεως και θερμότητα εξάτμισης.
- ❖ Υπολογίζετε τη θερμότητα που απαιτείται για μετατροπή φάσης μιας δεδομένης μάζας ουσίας.
- ❖ Υπολογίζετε την τάση ατμών μιας ουσίας σε δεδομένη θερμοκρασία ή τη θερμότητα εξάτμισης από τάσεις ατμών, εφαρμόζοντας την εξίσωση Clausius-Clapeyron.

11. Υγρά και Στερεά

- ❖ Σχεδιάζετε διαγράμματα φάσεων και διαφόρων ουσιών και να αναγνωρίζετε το τριπλό σημείο, την κρίσιμη θερμοκρασία και την κρίσιμη πίεση.
- ❖ Συσχετίζετε τις συνθήκες υγροποίησης αερίων με την κρίσιμη θερμοκρασία.
- ❖ Ορίζετε τις ιδιότητες των υγρών, επιφανειακή τάση και ιξώδες.
- ❖ Ταξινομείτε τα στερεά σε μοριακά, ιοντικά, μεταλλικά και ομοιοπολικού πλέγματος, σύμφωνα με το είδος έλξης των δομικών τους μονάδων.
- ❖ Κάνετε εκτίμηση των σχετικών σημείων τήξεως βάσει του τύπου των στερεών.
- ❖ Διακρίνετε μεταξύ κρυσταλλικού συστήματος και κρυσταλλικού πλέγματος.
- ❖ Προσδιορίζετε τον αριθμό των ατόμων ανά μοναδιαία κυψελίδα ενός ατομικού κρυστάλλου.

11. Υγρά και Στερεά

- ❖ Περιγράφετε τις κρυσταλλικές δομές, εξαγωνική δομή πυκνότητας συσσώρευσης και κυβική δομή πυκνότητας συσσώρευσης και να επισημαίνετε τις διαφορές μεταξύ των.
- ❖ Υπολογίζετε τη μάζα ενός ατόμου και τον αριθμό του Avogadro από τις διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας και την πυκνότητα ενός κρυσταλλικού στερεού.
- ❖ Υπολογίζετε τις διαστάσεις μιας μοναδιαίας κυψελίδας από τον τύπο της και την πυκνότητα του στερεού.
- ❖ Περιγράφετε την αρχή βάσεις της οποίας γίνεται ο προσδιορισμός μιας κρυσταλλικής δομής με περίθλαση ακτίνων X.

11. Υγρά και Στερεά

Έννοιες κλειδιά

- ❖ Άμορφο στερεό
- ❖ Απλή κυβική μοναδιαία κυψελίδα
- ❖ Αριθμός σύνταξης
- ❖ Ατέλειες κρυστάλλων (Frenkel και Schottky)
- ❖ Διάγραμμα φάσεων
- ❖ Ενδοκεντρωμένη κυβική μοναδιαία κυψελίδα
- ❖ Εξαγωνική δομή πυκνότητας συσσώρευσης
- ❖ Εξάτμιση
- ❖ Εξάχνωση
- ❖ Επιφανειακή τάση
- ❖ Θερμότητα εξάτμισης

11. Υγρά και Στερεά

Έννοιες κλειδιά

- ❖ Θερμότητα τήξεως
- ❖ Ιξώδες
- ❖ Ιοντικό στερεό
- ❖ Κρίσιμη θερμοκρασία
- ❖ Κρίσιμη πίεση
- ❖ Κρυσταλλικό πλέγμα
- ❖ Κρυσταλλικό στερεό
- ❖ Κυβική δομή πυκνότερης συσσώρευσης
- ❖ Μεταβολή κατάστασης ή μετατροπή φάσης
- ❖ Μεταλλικό στερεό
- ❖ Μοναδιαία κυψελίδα
- ❖ Μοριακό στερεό
- ❖ Ολοεδρικά κεντρωμένη κυβική μοναδιαία κυψελίδα

11. Υγρά και Στερεά

Έννοιες κλειδιά

- ❖ Πήξη
- ❖ Σημείο ζέσεως
- ❖ Σημείο πήξεως
- ❖ Σημείο τήξεως
- ❖ Στερεό ομοιοπολικού πλέγματος
- ❖ Στοιχειομετρικές και μη στοιχειομετρικές ατέλειες κρυστάλλων
- ❖ Συμπύκνωση
- ❖ Τάση ατμών
- ❖ Τήξη
- ❖ Τριπλό σημείο

11. Υγρά και Στερεά

Ebbing Κεφάλαιο 11

11.1 Η Υγρή Κατάσταση

11.2 Εξάτμιση

11.3 Τάση Ατμών

11.4 Βρασμός – Σημείο Ζέσεως

11.5 Ενθαλπία Εξατμίσεως

11.6 Πήξη – Σημείο Πήξεως

11.7 Τάση Ατμών Στερεών – Εξάχνωση

11.8 Διαγράμματα Φάσεων

11.9 Τύποι Κρυσταλλικών Στερεών

11.10 Κρύσταλλοι

11.11 Περίθλαση Ακτίνων Χ από Κρυστάλλους

11.12 Κρυσταλλικές Δομές Μετάλλων

11.13 Ιοντικοί Κρύσταλλοι

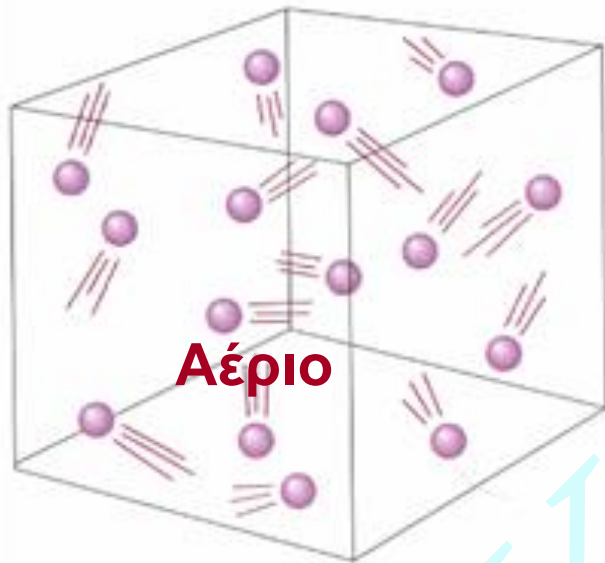
11.14 Ατέλειες Κρυστάλλων

Σύγκριση αερίων, υγρών και στερεών

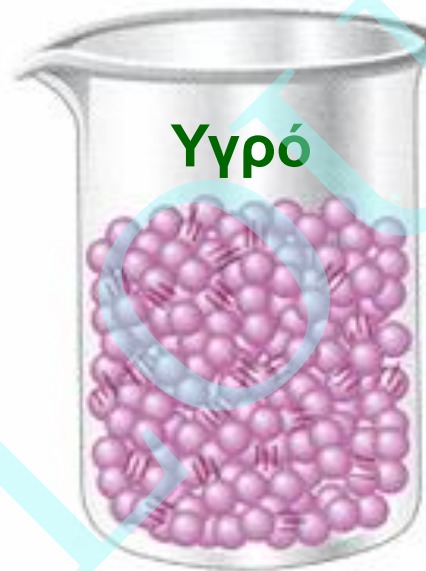
Αέρια: Συμπιέσιμα ρευστά

Υγρά: Σχετικώς ασυμπιέστα ρευστά

Στερεά: Σχεδόν ασυμπιέστα, δύσκαμπτα και δεν ρέουν



Τα μόρια
βρίσκονται σε μια
συνεχή τυχαία
κίνηση, σε σχεδόν
κενό χώρο.



Τα μόρια βρίσκονται σε
μια συνεχή τυχαία κίνηση,
αλλά η συσσώρευσή τους
είναι πολύ πυκνότερη
από ό,τι σε ένα αέριο.



Τα άτομα, ιόντα ή
μόρια βρίσκονται
σε στενή επαφή
και δονούνται
γύρω από
σταθερές θέσεις.

Η υγρή κατάσταση

Ιδιότητες υγρών

1. **Διάχυση:** η διαδικασία κατά την οποία, δύο υγρά που είναι διαλυτά μεταξύ τους, διασκορπίζονται το ένα στο άλλο όταν έρθουν σε επαφή.

2. **Ιξώδες:** η ιδιότητα των υγρών να εμφανίζουν αντίσταση στη ροή.



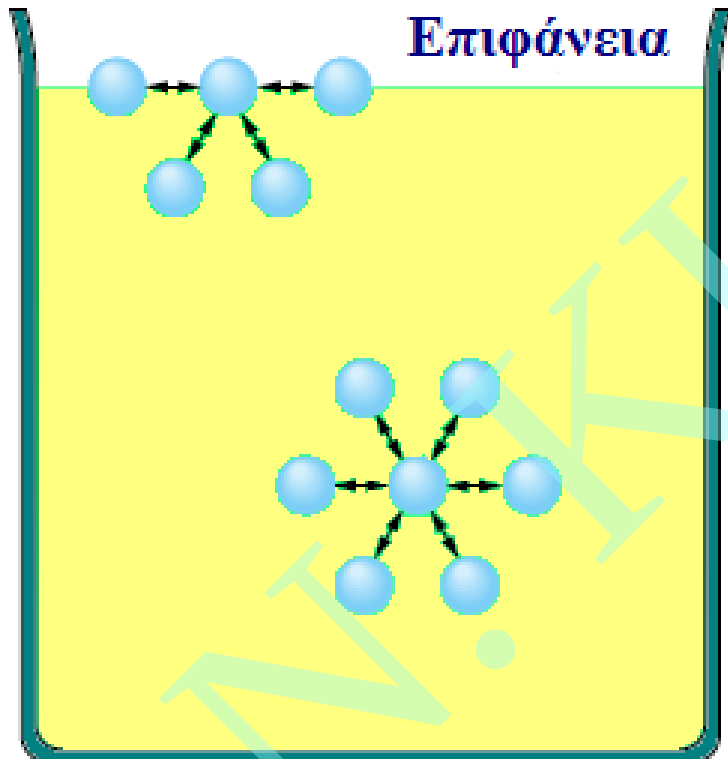
Για υγρά με χαμηλό ή όχι υψηλό ιξώδες, όπως το νερό, η ροή είναι ελεύθερη (ευκίνητη).



Για υγρά με υψηλό ιξώδες, όπως το λάδι των μηχανών, η ροή είναι βραδεία («νωθρή»).

Η υγρή κατάσταση

3. Επιφανειακή τάση: η ενέργεια που απαιτείται για την αύξηση του εμβαδού της επιφάνειας ενός υγρού κατά μία μονάδα εμβαδού. Π.χ. επιφανειακή τάση νερού είναι $7,3 \times 10^{-2} \text{ J/m}^2$ στους 20°C .



Ερμηνεία της επιφανειακής τάσης
Ένα μόριο στο κέντρο ενός υγρού έλκεται ομοιόμορφα προς όλες τις κατευθύνσεις από τα γύρω του μόρια, σε αντίθεση προς τα επιφανειακά μόρια που έλκονται μονόπλευρα προς το εσωτερικό του υγρού $\Rightarrow$ η επιφάνεια ενός υγρού τείνει να ελαχιστοποιηθεί.

Αυτός είναι και ο λόγος, για τον οποίον οι σταγόνες των υγρών παίρνουν σφαιρικό σχήμα.

Εξάτμιση

Εξάτμιση: η μετατροπή ενός υγρού σε ατμό.

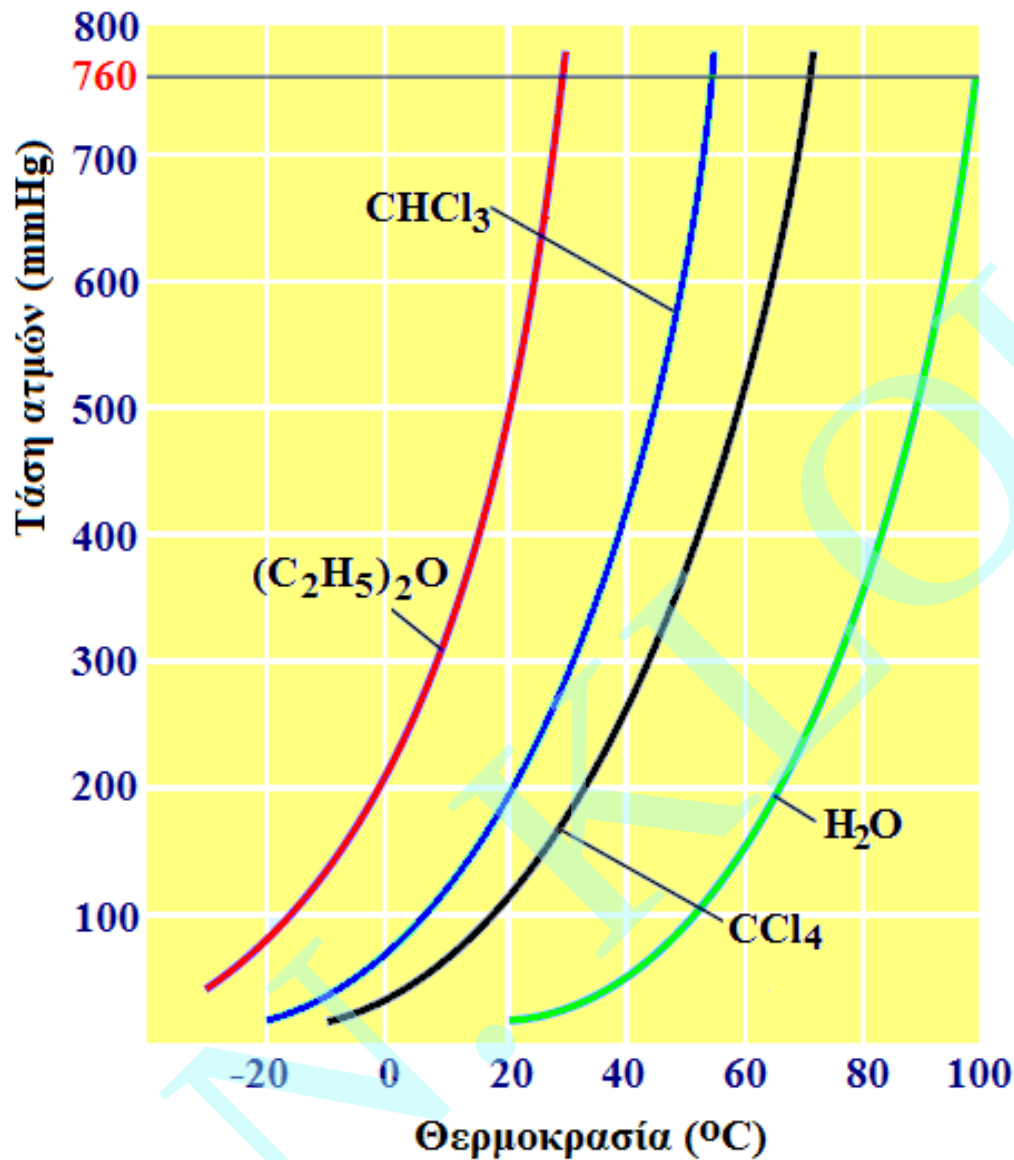
Κατανομή κινητικών ενεργειών των μορίων σε ένα υγρό για δύο διαφορετικές θερμοκρασίες.



Το κλάσμα των μορίων που έχουν κινητικές ενέργειες μεγαλύτερες από την ελάχιστη για εξάτμιση τιμή αυξάνεται με τη θερμοκρασία.

Τάση ατμών

Συμπύκνωση $\text{H}_2\text{O}(\ell) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ Εξάτμιση



Τάση ατμών: η πίεση του ατμού ο οποίος βρίσκεται σε ισορροπία με ένα υγρό σε δεδομένη θερμοκρασία

Μεταβολή της τάσεως ατμών με τη θερμοκρασία για διαιθυλαιθέρα, (C₂H₅)₂O, χλωροφόρμιο, CHCl₃, τετραχλωρίδιο του άνθρακα, CCl₄, και νερό, H₂O.

!!! Η τάση ατμών αυτών των υγρών αυξάνεται γρήγορα με τη θερμοκρασία.

Πτητικά και μη πτητικά υγρά

Βρασμός – Σημείο ζέσεως

Όταν ο ατμός παράγεται μόνο από την ελεύθερη επιφάνεια του υγρού, το φαινόμενο ονομάζεται **εξάτμιση**, ενώ όταν ο ατμός παράγεται και στο εσωτερικό του υγρού υπό μορφή φυσαλίδων ονομάζεται **βρασμός** ή **ζέση**.

Οι φυσαλίδες που σχηματίζονται κατά τον βρασμό: επειδή η P στο εσωτερικό του υγρού είναι μεγαλύτερη από την εξωτερική πίεση.



Σημείο ζέσεως (σ.ζ.) ή σημείο βρασμού ενός υγρού: η θερμοκρασία στην οποία η τάση ατμών του υγρού εξισώνεται με την εξωτερική πίεση (P).

Κανονικό σ.ζ.: αν $P = 1,00 \text{ atm}$

Προηγούμενο σχήμα $\Rightarrow$ κανονικό σ.ζ. του $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ $34,6^\circ\text{C}$ και κανονικό σ.ζ. του CCl_4 , $76,7^\circ\text{C}$

Απόσταξη υπό κενό: Σε $P = 10 \text{ mmHg}$ το νερό βράζει ήδη στους 10°C .

Ενθαλπία εξατμίσεως

Γραμμομοριακή ενθαλπία εξατμίσεως, ΔH_v : το ποσό θερμότητας που **απαιτείται** για την εξάτμιση ενός mole υγρού σε μια ορισμένη θερμοκρασία (π.χ. H_2O $\Delta H_v = +40,2 \text{ kJ/mol}$)

$\Rightarrow$ γραμμομοριακή ενθαλπία συμπυκνώσεως
(π.χ. H_2O $\Delta H_{cond} = -40,2 \text{ kJ/mol}$)

Συσχέτιση τάσης ατμών, p , με T

$$\log p = -\frac{\Delta H_v}{2,303RT} + C$$

($\Delta H_v \approx$ σταθερά μέσα σε στενά όρια T)

Ενθαλπία εξατμίσεως

Για δύο διαφορετικές πιέσεις p_1 και $p_2 \Rightarrow$

$$\log p_1 = -\frac{\Delta H_v}{2,303R} \left(\frac{1}{T_1} \right) + C \quad \log p_2 = -\frac{\Delta H_v}{2,303R} \left(\frac{1}{T_2} \right) + C$$

$$\Rightarrow \log p_2 - \log p_1 = -\frac{\Delta H_v}{2,303R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow$$

$$\log \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_v}{2,303R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

**Εξίσωση
Clausius – Clapeyron**

Εφαρμογές: (α) Κατασκευή καμπυλών τάσεως ατμών
(β) Υπολογισμό τιμών ΔH_v (γ) Υπολογισμό σ. ζ. υγρών

Άσκηση 11.1

Υπολογισμός της θερμότητας (ή ενθαλπίας) εξατμίσεως από τάσεις ατμών

Το τετραφθορίδιο του σεληνίου, SeF_4 , είναι ένα άχρωμο υγρό. Η ένωση αυτή έχει τάση ατμών 757 mmHg στους 105°C και 522 mmHg στους 95°C.

Πόση είναι η θερμότητα εξατμίσεως του τετραφθοριδίου του σεληνίου;

Θα λύσουμε ως προς ΔH_v την εξίσωση Clausius–Clapeyron στην πρακτική της μορφή:

$$\log \frac{757 \text{ mmHg}}{522 \text{ mmHg}} = \frac{\Delta H_v}{2,303 \times 8,31 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}} \left[\frac{1}{368 \text{ K}} - \frac{1}{378 \text{ K}} \right]$$

Άσκηση 11.1

$$\Rightarrow 0,1614 = \frac{\Delta H_v}{19,137 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}} \left[\frac{7,188 \times 10^{-5}}{\text{K}} \right]$$

$$\Rightarrow \Delta H_v = 4,297 \times 10^4 \text{ J/mol} \quad (43,0 \text{ kJ/mol})$$

Πήξη – Σημείο πήξεως

Πήξη: η μετάβαση ενός υγρού στη στερεά κατάσταση.

Κανονικό σ.π. ενός υγρού είναι η θερμοκρασία στην οποία υγρή και στερεά φάση βρίσκονται σε ισορροπία υπό $P = 1 \text{ atm}$.

Γραμμομοριακή ενθαλπία κρυσταλλώσεως: Το ποσόν θερμότητας που πρέπει να αφαιρεθεί, προκειμένου να πήξει 1 mol ενός υγρού, το οποίο βρίσκεται στο σ. π.

Τήξη: η μετάβαση ενός στερεού στην υγρή κατάσταση.

Σημείο τήξεως: η θερμοκρασία στην οποία αποκαθίσταται η ισορροπία στερεού – υγρού σε $P = 1 \text{ atm}$.

Το σημείο τήξεως είναι ταυτόσημο με το σημείο πήξεως.

Γραμμομοριακή ενθαλπία τήξεως: το ποσόν θερμότητας που πρέπει να προσφερθεί για να τακεί 1 mol μιας ουσίας, η οποία βρίσκεται στο σ. τ.

Άσκηση 11.2

Υπολογισμός της θερμότητας που απαιτείται για μετατροπή φάσης μιας δεδομένης μάζας ουσίας

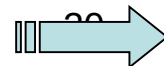
Η θερμότητα εξάτμισης της αμμωνίας είναι 23,4 kJ/mol.

Πόση θερμότητα απαιτείται για την εξάτμιση 1,00 kg αμμωνίας; Πόσα γραμμάρια νερού θερμοκρασίας 0°C θα μπορούσαν να γίνουν πάγος 0°C από την εξάτμιση αυτής της ποσότητας αμμωνίας;

Η θερμότητα τήξεως του πάγου είναι 6,01 kJ/mol.

Η θερμότητα που απαιτείται για να εξατμισθεί 1,00 kg αμμωνίας είναι

$$1,00 \text{ kg NH}_3 \times \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \times \frac{1 \text{ mol NH}_3}{17,03 \text{ g NH}_3} \times \frac{23,4 \text{ kJ}}{1 \text{ mol NH}_3} = 1374,04 \text{ kJ}$$



Άσκηση 11.2

Η μάζα του νερού θερμοκρασίας 0°C που θα μπορούσε να μετατραπεί σε πάγο 0°C υπό έκλυση αυτού του ποσού θερμότητας είναι

$$1374,04 \text{ kJ} \times \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{6,01 \text{ kJ}} \times \frac{18,01 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} = 4117,54 \text{ g} = 4,12 \text{ kg H}_2\text{O}$$

Τάση ατμών στερεών - Εξάχνωση

Εξάχνωση: η απευθείας μετάβαση των μορίων από τη στερεά φάση στη φάση ατμού

Τάση ατμού του στερεού: η πίεση που ασκείται από τον ατμό.

Εναπόθεση: η αντίθετη διαδικασία, δηλαδή η μετάβαση των μορίων από τη φάση ατμού στη στερεά κατάσταση

Γραμμομοριακή ενθαλπία εξαχνώσεως: το ποσόν θερμότητας το οποίο πρέπει να προσφερθεί για να μετατραπεί 1 mol ενός στερεού απευθείας σε αέριο.

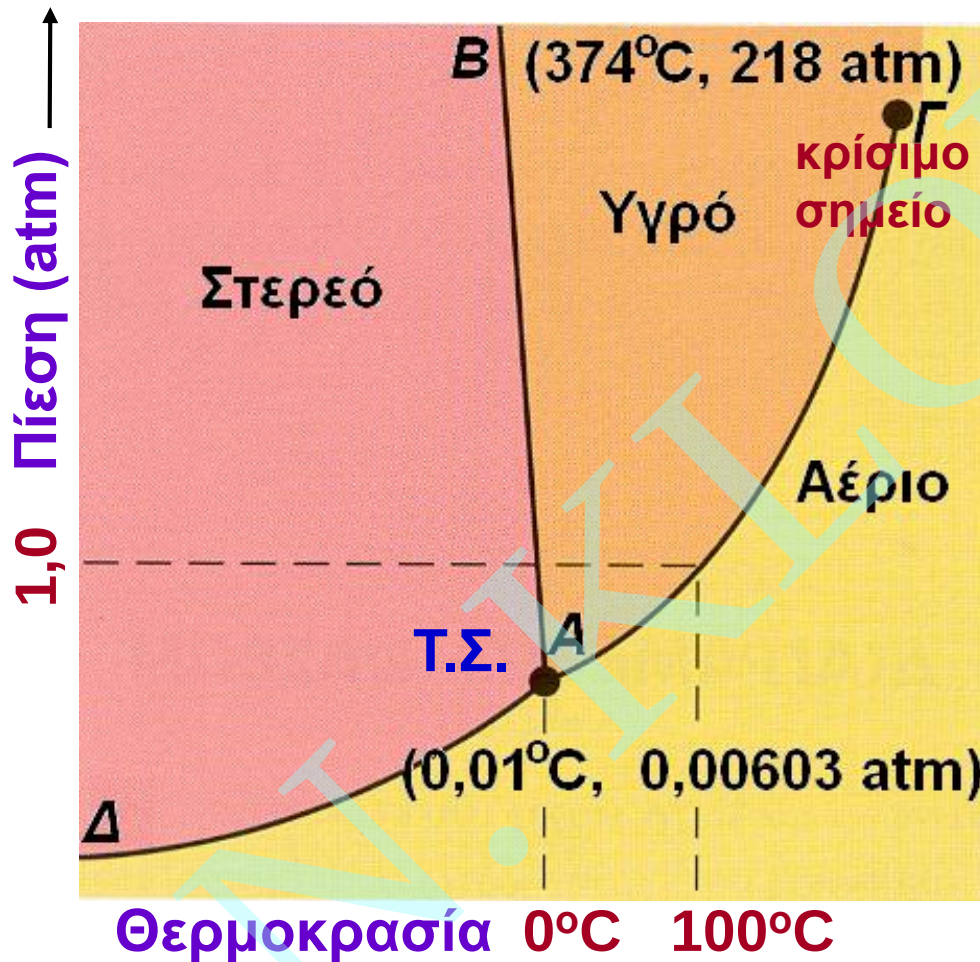


Το ιώδιο ως στερεό έχει σημαντική τάση ατμών. Έτσι, όταν θερμανθεί προσεκτικά, το στερεό εξαχνώνεται χωρίς να τακεί.

Ο ατμός αποτίθεται υπό μορφή κρυστάλλων στην ψυχρή επιφάνεια του πυθμένα της κάψας.

Διαγράμματα φάσεων

Διάγραμμα φάσεων μιας ουσίας: το διάγραμμα $P - T$ που περιγράφει τις συνθήκες, κάτω από τις οποίες η ουσία μπορεί να βρίσκεται ως στερεό, υγρό ή ατμός, καθώς και τις συνθήκες ισορροπίας ανάμεσα σε δύο ή τρεις καταστάσεις.



Διάγραμμα φάσεων του νερού

AB = καμπύλη τήξεως

AG = καμπύλη εξατμίσεως

AD = καμπύλη εξαχνώσεως

Οι τρεις περιοχές δίνουν συνδυασμούς $P - T$ για τους οποίους μία μόνο κατάσταση είναι σταθερή.

Κατά μήκος κάθε καμπύλης, οι δύο καταστάσεις των περιοχών που συνορεύουν βρίσκονται σε ισορροπία.

Π.χ. για καμπύλη AB ,
 $\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Άσκηση 11.3

Συσχέτιση των συνθηκών υγροποίησης αερίων με την κρίσιμη θερμοκρασία

Ποιες από τις παρακάτω ενώσεις μπορούν να υγροποιηθούν με εφαρμογή πιέσεως στους 25°C; Κάτω από ποιες συνθήκες μπορούν να υγροποιηθούν οι υπόλοιπες;

<u>Ουσία</u>	<u>Κρίσιμη T</u>	<u>Κρίσιμη P</u>
Διοξείδιο του θείου, SO_2	158°C	78 atm
Ακετυλένιο, C_2H_2	36°C	62 atm
Μεθάνιο, CH_4	-82°C	46 atm
Μονοξείδιο του άνθρακα, CO	-140°C	35 atm

Άσκηση 11.3

Το SO_2 και το C_2H_2 μπορούν να υγροποιηθούν με εφαρμογή πιέσεως στους 25°C , επειδή έχουν κρίσιμες θερμοκρασίες μεγαλύτερες από τους 25°C .

Το CH_4 και το CO μπορούν να υγροποιηθούν σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των -82°C και -140°C , αντίστοιχα, ύστερα από επαρκή συμπίεση.

Τύποι κρυσταλλικών στερεών

Οι κρύσταλλοι σχηματίζονται από
ιόντα,
μόρια ή
άτομα.

Ανάλογα με το είδος των δομικών λίθων και τις δυνάμεις οι οποίες τους συγκρατούν, οι κρύσταλλοι κατατάσσονται σε τέσσερις τύπους:

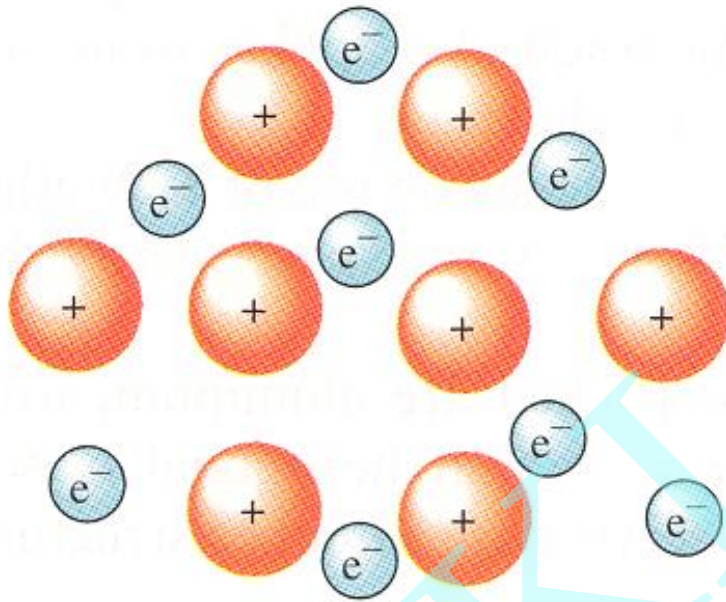
τους μοριακούς,
τους μεταλλικούς,
τους ιοντικούς και
τους ατομικούς κρυστάλλους ή ομοιοπολικού πλέγματος.

Τύποι κρυσταλλικών στερεών

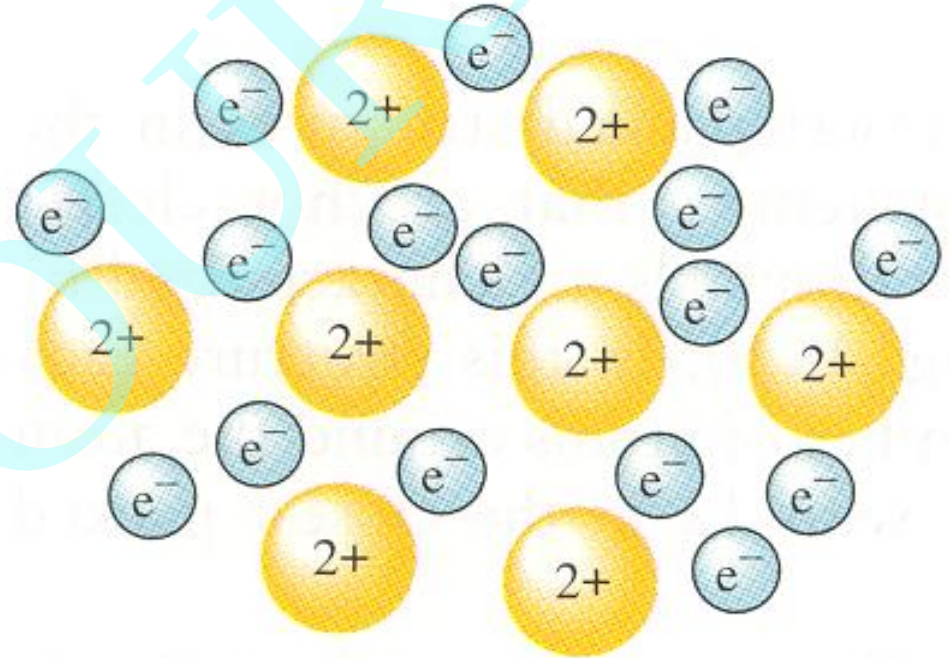
Τύπος κρυστάλλου	Δομικοί λίθοι	Ελκτικές δυνάμεις μεταξύ δομικών λίθων	Παραδείγματα
Μοριακός	Άτομα ή μόρια	Διαμοριακές δυνάμεις	H_2O , CO_2 , NH_3 , Br_2 , C_6H_6 (βενζόλιο), Ar
Μεταλλικός	Άτομα (κατιόντα μέσα σε μια "θάλασσα" ηλεκτρονίων)	Μεταλλικός δεσμός	Fe, Cu, Ag, Na, Al
Ιοντικός	Ιόντα	Ιοντικός δεσμός	NaCl, CaF_2 , Al_2O_3
Ομοιοπολικού Πλέγματος (απομικτός)	Άτομα	Ομοιοπολικοί δεσμοί	Διαμάντι, γραφίτης, SiO_2 , SiC , AlN

Τύποι κρυσταλλικών στερεών

Τα μέταλλα αποτελούνται από θετικά ιόντα που βρίσκονται σε μια "θάλασσα" ηλεκτρονίων σθένους (μη εντοπισμένα ηλεκτρόνια).

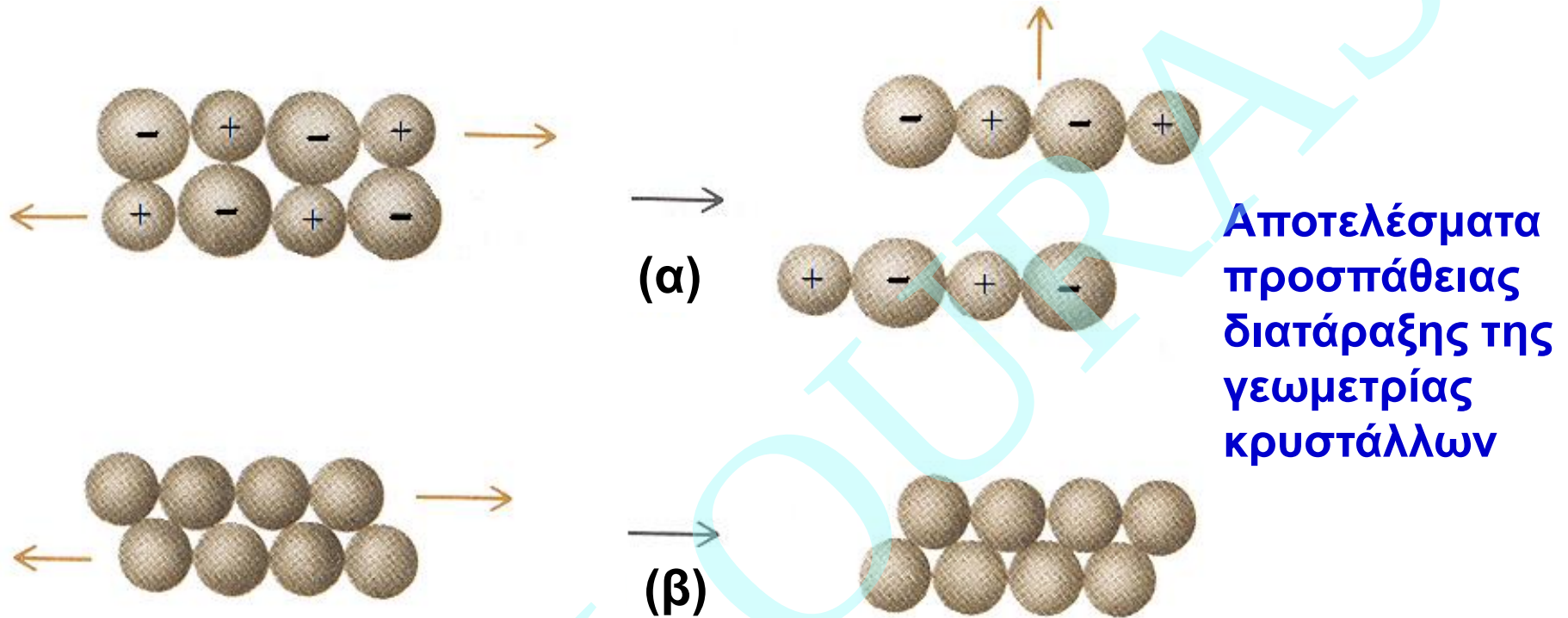


**Απεικόνιση ενός
αλκαλιμετάλλου (Ομάδα IA)
με ένα ηλεκτρόνιο σθένους.**



**Απεικόνιση ενός
μετάλλου αλκαλικών
γαιών (Ομάδα IIA) με δύο
ηλεκτρόνια σθένους.**

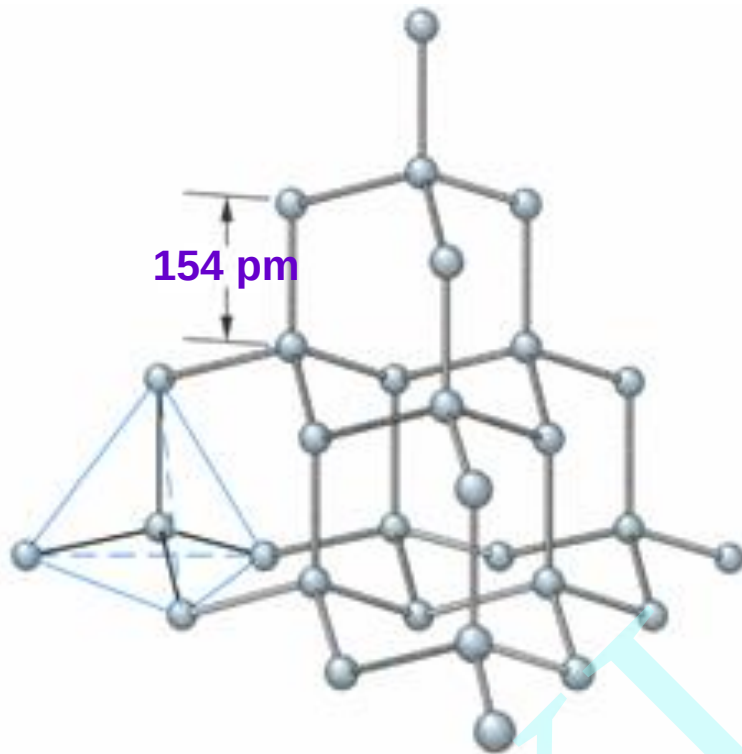
Τύποι κρυσταλλικών στερεών



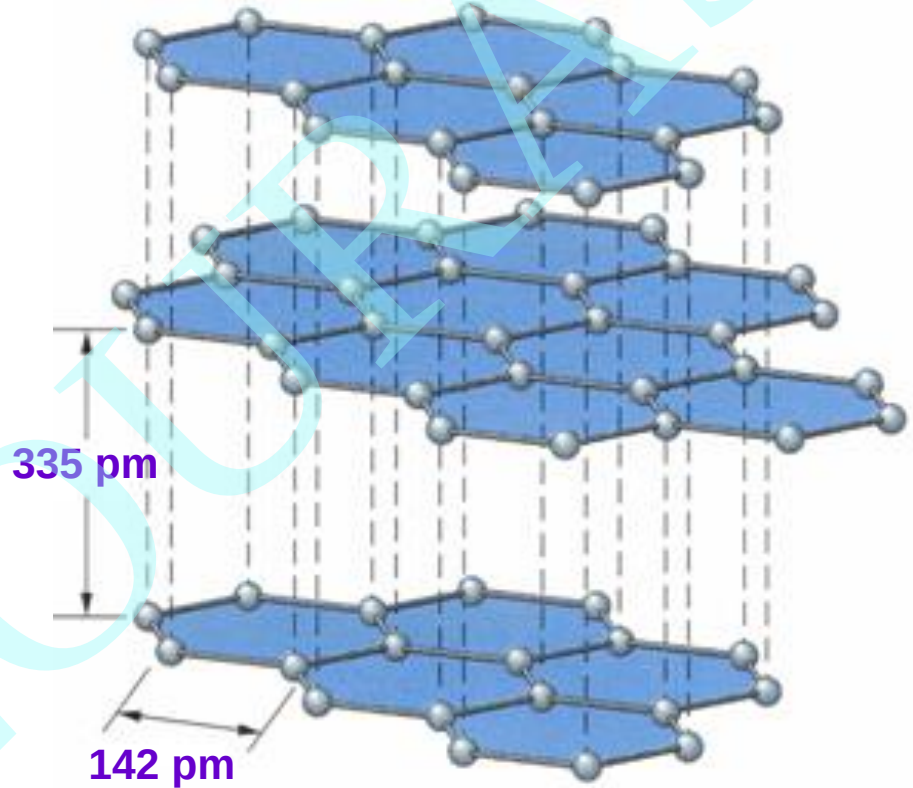
(α) Σε έναν ιοντικό κρύσταλλο, η μετατόπιση ενός επιπέδου ιόντων πάνω από ένα άλλο φέρνει αντιμέτωπα ιόντα ομοειδούς φορτίου με αποτέλεσμα τη θραύση του κρυστάλλου.

(β) Αντίθετα, σε έναν μεταλλικό κρύσταλλο, λόγω της ομοιόμορφης κατανομής των ελεύθερων ηλεκτρονίων σε όλο το εύρος του κρυστάλλου, τα θετικά μεταλλικά ιόντα μπορούν να μετατοπισθούν στο πλέγμα χωρίς να καταστραφεί ο κρύσταλλος.

Οι δομές του διαμαντιού και του γραφίτη



Το διαμάντι είναι ένα στερεό με τρισδιάστατο πλέγμα. Κάθε άτομο άνθρακα είναι ομοιοπολικά ενωμένο με τέσσερα άλλα.



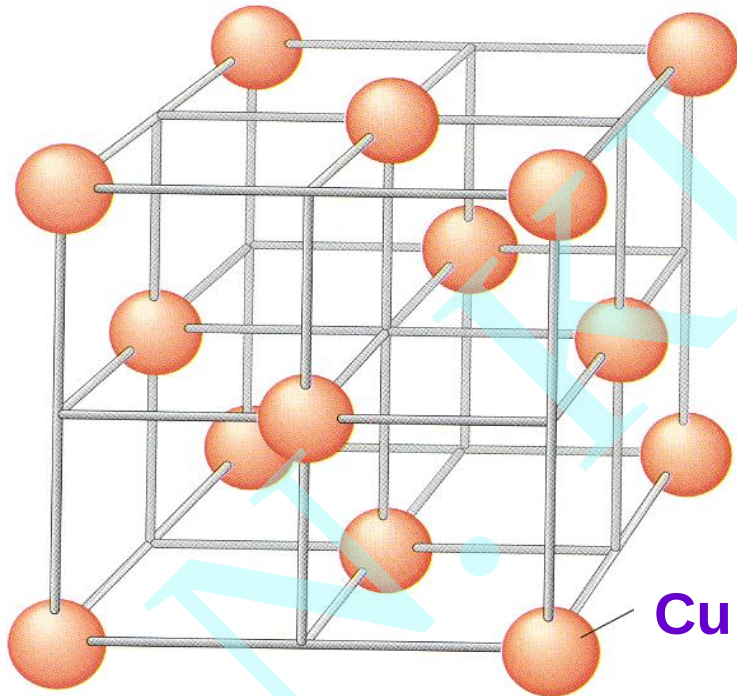
Ο γραφίτης αποτελείται από φύλλα ατόμων άνθρακα ομοιοπολικά ενωμένων έτσι ώστε να σχηματίζουν κανονικά εξάγωνα. Τα φύλλα συγκρατούνται μεταξύ τους από δυνάμεις van der Waals.

Κρύσταλλοι

Κρυσταλλικό στερεό: αποτελείται από έναν ή περισσότερους κρυστάλλους.

Κάθε κρύσταλλος έχει μια σαφώς καθορισμένη δομή διατεταγμένη με τάξη και προς τις τρεις διαστάσεις.

Κρυσταλλικό πλέγμα ή χωροπλέγμα: το επαναλαμβανόμενο τρισδιάστατο πρότυπο στο οποίο βρίσκονται διατεταγμένοι οι δομικοί λίθοι που συμμετέχουν στην οικοδόμηση του κρυστάλλου.

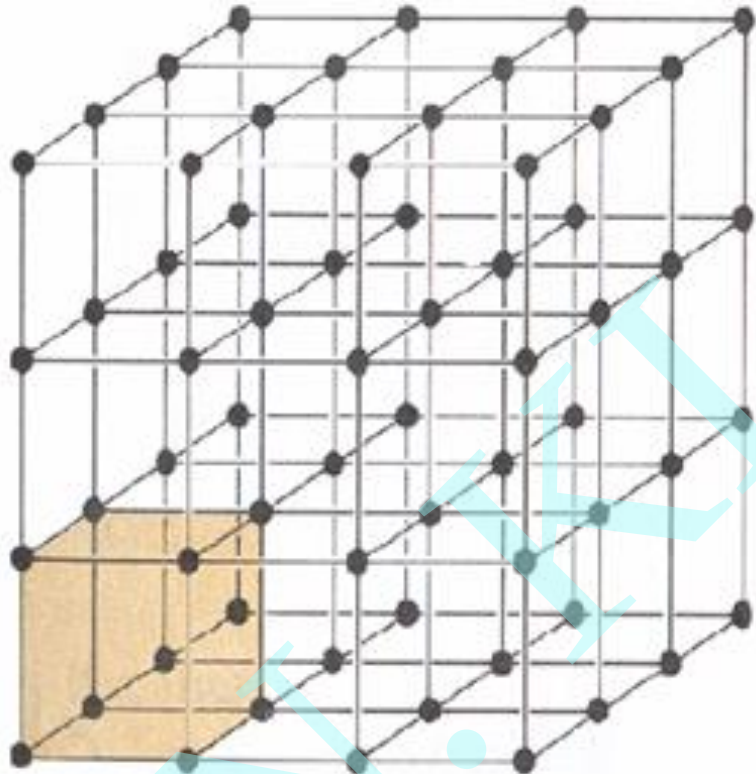


Το κρυσταλλικό πλέγμα του χαλκού

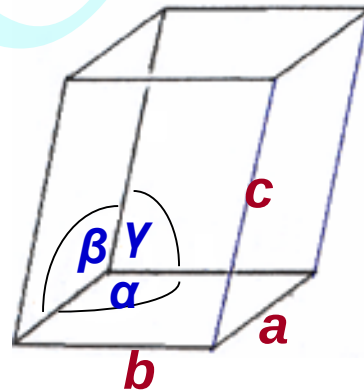
Οι γραμμές έχουν σχεδιασθεί για να δοθεί έμφαση στη γεωμετρία του πλέγματος.

Κρύσταλλοι

Στοιχειώδης ή μοναδιαία κυψελίδα: η ελάχιστη μονάδα, δηλαδή το μικρότερο «κουτί» ή παραλληλεπίπεδο, ενός κρυσταλλικού πλέγματος που είναι αρκετό για την περιγραφή του πλέγματος.



Κρυσταλλικό πλέγμα



Στοιχειώδης
κυψελίδα

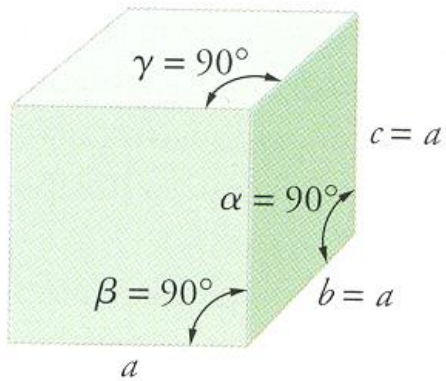
Η κυψελίδα καθορίζεται αν είναι γνωστές οι τρεις ακμές a , b , c και οι τρεις γωνίες α , β , γ .

Κρύσταλλοι

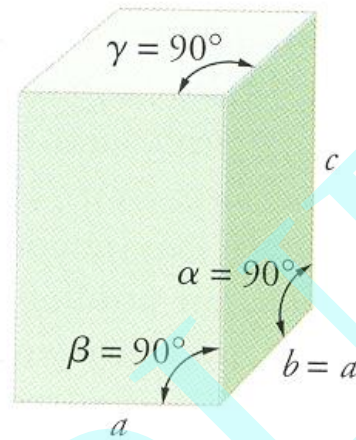
Τα κρυσταλλικά στερεά, με βάση τις διαστάσεις a , b , c και τις γωνίες α , β , γ κατατάσσονται σε επτά κρυσταλλικά συστήματα.

Αποδεικνύεται (August Bravais, 1848) ότι με τα 7 αυτά κρυσταλλικά συστήματα συνδέονται 14 κρυσταλλικά πλέγματα.

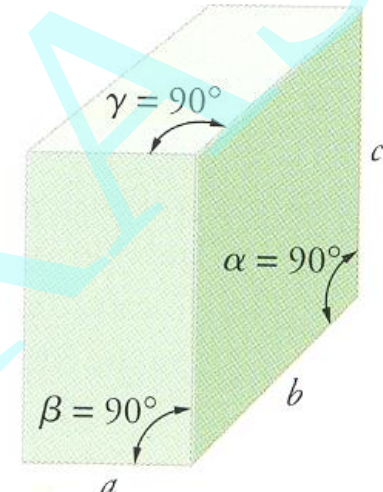
Τα επτά κρυσταλλικά συστήματα



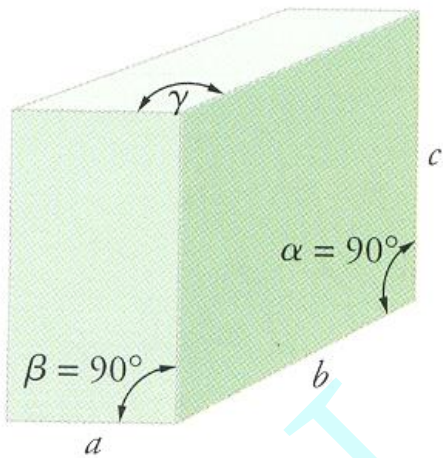
Κυβικό



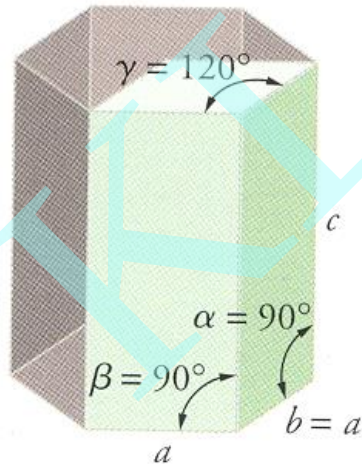
Τετραγωνικό



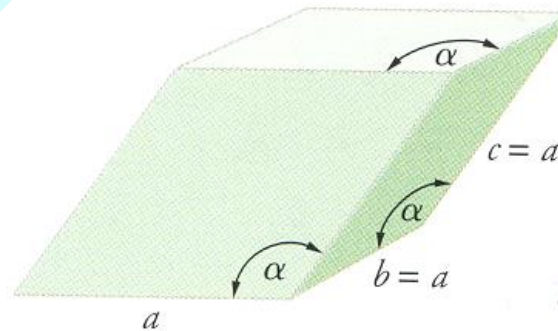
Ορθορομβικό



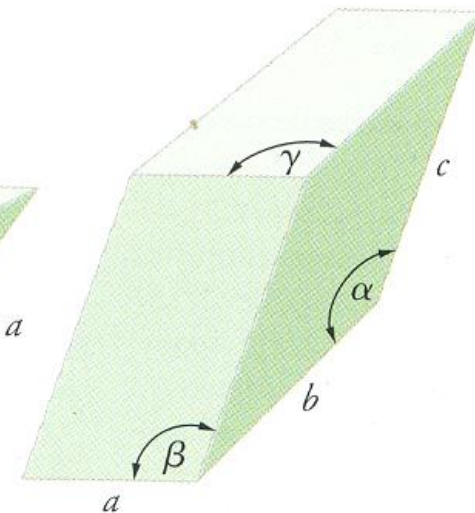
Μονοκλινές



Εξαγωνικό

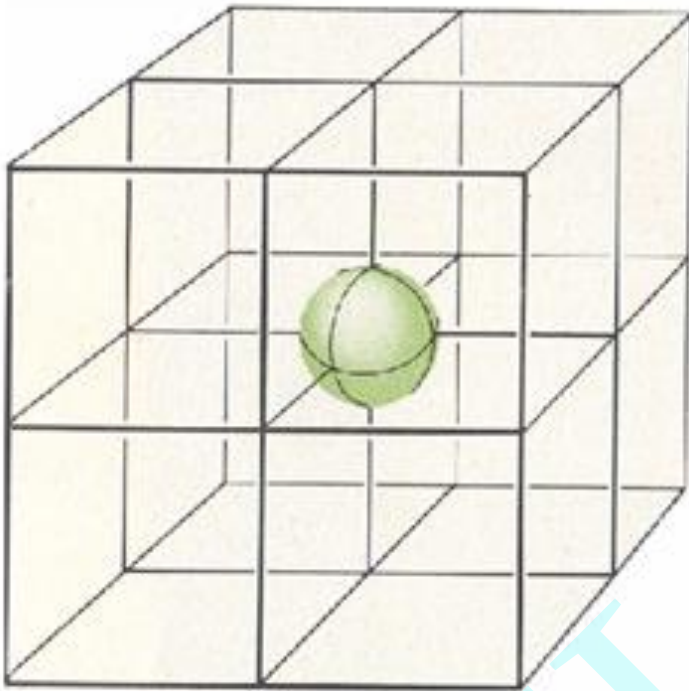


Ρομβοεδρικό

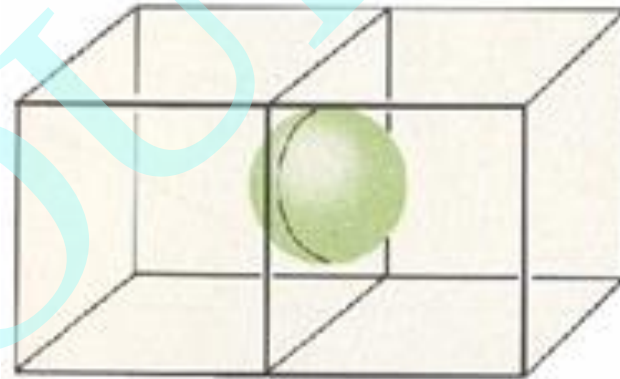


Τρικλινές

Απαρίθμηση ατόμων σε κυβικό κρύσταλλο

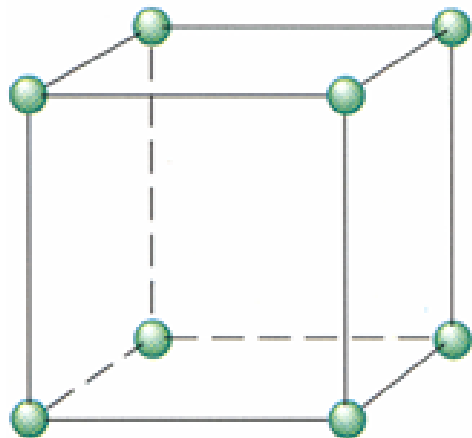


Ένα γωνιακό άτομο ανήκει ταυτόχρονα σε 8 στοιχειώδεις κυψελίδες. Άρα, σε καθεμία από αυτές ανήκει κατά το $\frac{1}{8}$.

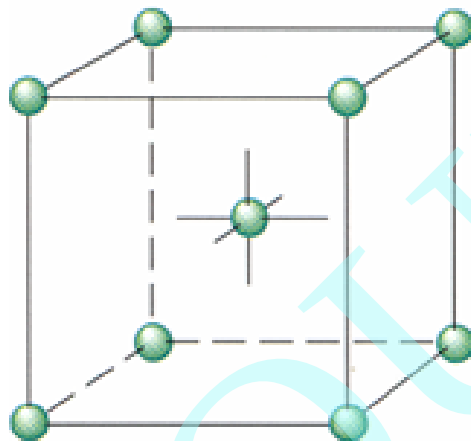


Ένα άτομο στο κέντρο μιας έδρας ανήκει ταυτόχρονα σε 2 κυψελίδες. Άρα, σε καθεμία από αυτές ανήκει κατά το $\frac{1}{2}$.

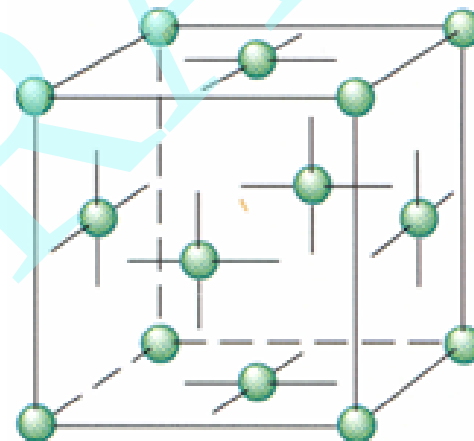
Κυβικές μοναδιαίες κυψελίδες



Η απλή κυβική μοναδιαία κυψελίδα έχει άτομα μόνο στις γωνίες της.

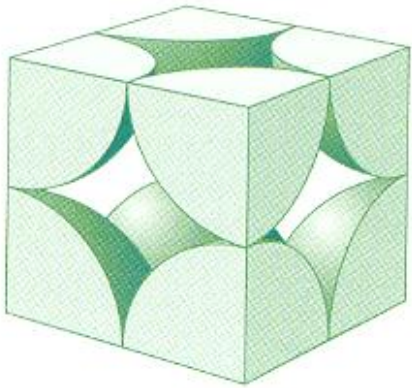


Η ενδοκεντρωμένη κυβική μοναδιαία κυψελίδα έχει και ένα επιπλέον άτομο στο κέντρο της

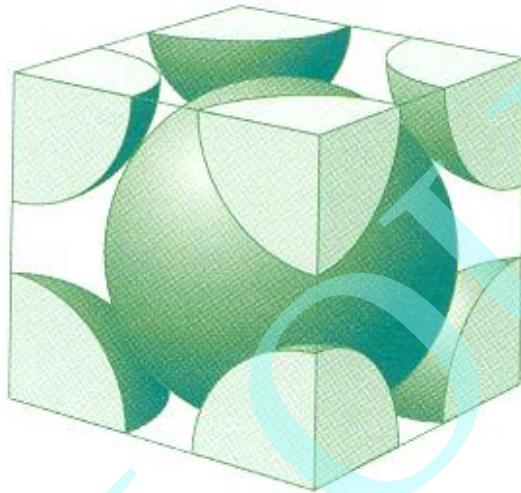


Η ολοεδρικά κεντρωμένη κυβική μοναδιαία κυψελίδα έχει άτομα στα κέντρα όλων των εδρών της, πέρα από αυτά που έχει στις γωνίες της.

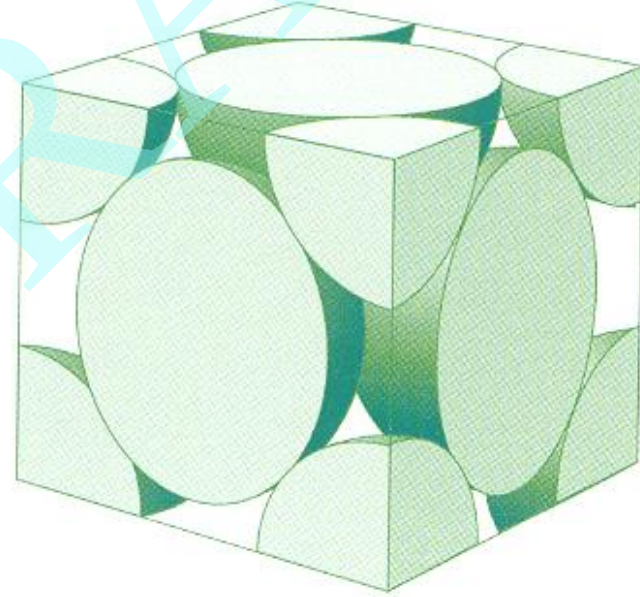
Πλήρωση του χώρου στις κυβικές μοναδιαίες κυψελίδες



Απλή κυβική



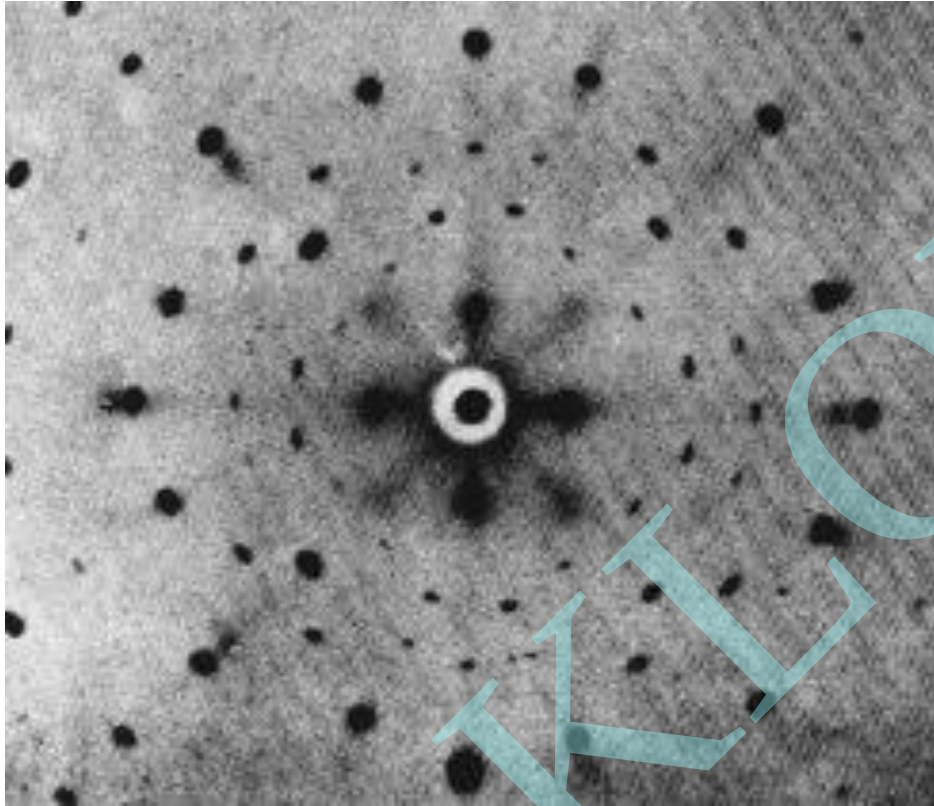
Ενδοκεντρωμένη
κυβική



Ολοεδρικά
κεντρωμένη κυβική

Παρουσιάζεται εκείνο μόνο το τμήμα καθενός ατόμου που ανήκει σε μια μοναδιαία κυψελίδα. Παρατηρούμε ότι ένα **γωνιακό** άτομο το μοιράζονται **οκτώ** μοναδιαίες κυψελίδες, ενώ ένα **άτομο έδρας** το μοιράζονται **δύο**.

Προσδιορισμός κρυσταλλικής δομής με περίθλαση ακτίνων X



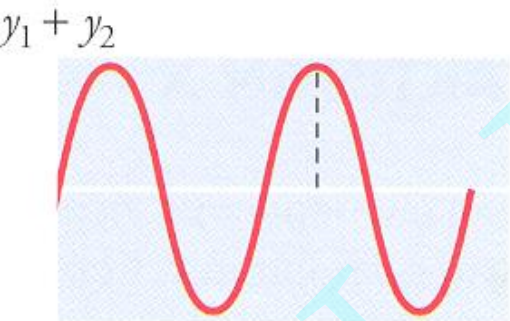
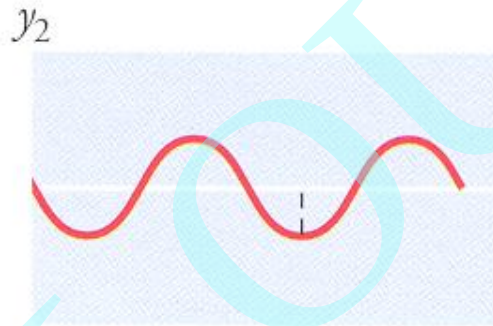
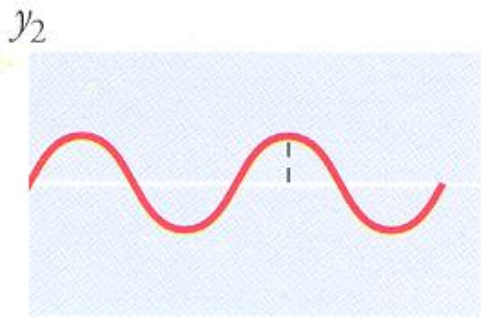
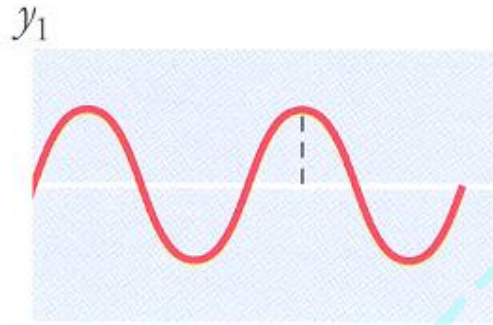
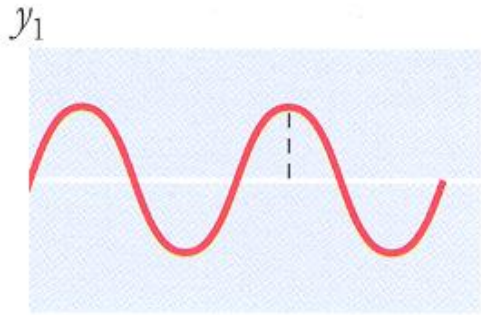
Διάγραμμα περίθλασης
κρυστάλλου NaCl

Αυτό το διάγραμμα περίθλασης ελήφθη με περίθλαση ακτίνων X από κρύσταλλο χλωριδίου του νατρίου και αποτύπωση του ειδώλου πάνω σε φωτογραφικό φιλμ.

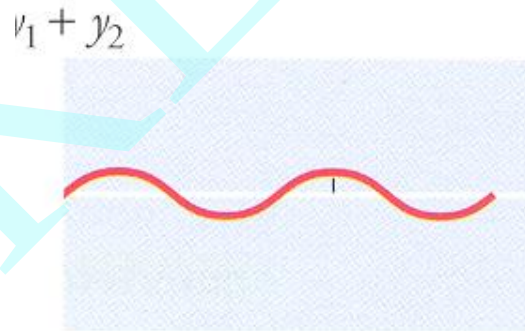
Το προκύπτον αρνητικό δείχνει σκοτεινές κηλίδες πάνω σε ένα ανοικτότερο φόντο.

Με ανάλυση του διαγράμματος περίθλασης μπορούμε να προσδιορίσουμε τις θέσεις των ιόντων στη μοναδιαία κυψελίδα του κρυστάλλου.

Συμβολή κυμάτων



(A) Ενισχυτική
συμβολή

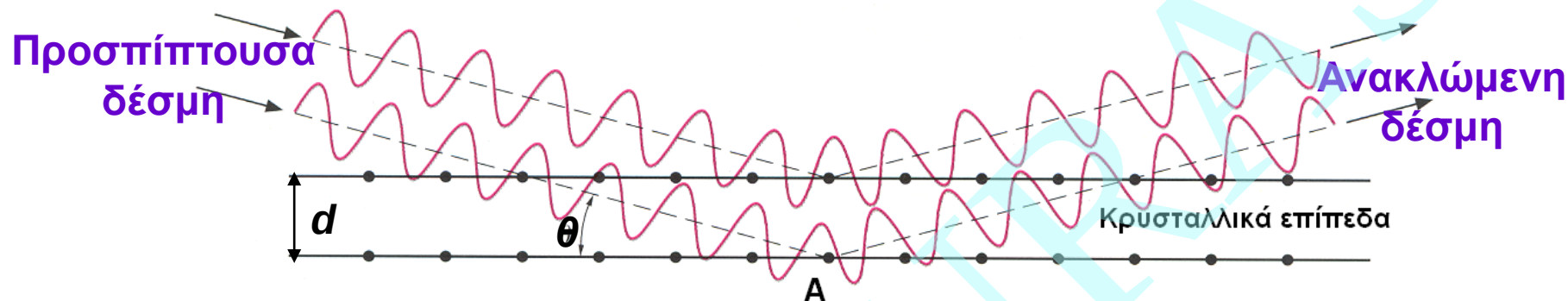


(B) Αποσβεστική
συμβολή

(A) Δύο κύματα
συμβάλλουν **ενισχυτικά**
όταν είναι σε φάση
(όταν οι κορυφές και οι
κοιλιάδες τους
εμφανίζονται στις ίδιες
θέσεις).

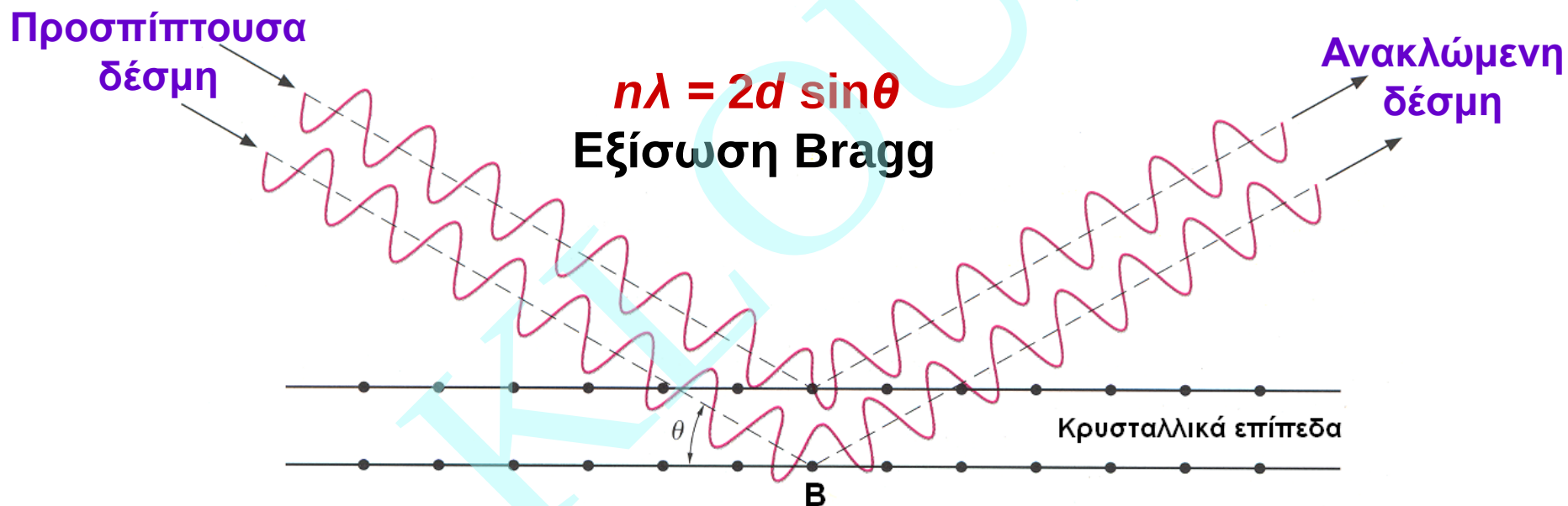
(B) Δύο κύματα
συμβάλλουν
αποσβεστικά όταν είναι
εκτός φάσης (όταν οι
κορυφές του ενός
κύματος συναντούν τις
κοιλιάδες του άλλου
κύματος).

Περίθλαση ακτίνων X από κρυσταλλικά επίπεδα



$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

Εξίσωση Bragg



(A) Τα υπό τις περισσότερες γωνίες θ ανακλώμενα κύματα είναι εκτός φάσης και συμβάλλουν αποσβεστικά.

(B) Όμως, κύματα που ανακλώνται υπό ορισμένες γωνίες θ βρίσκονται σε φάση και συμβάλλουν ενισχυτικά.

Άσκηση 11.4

Προσδιορισμός του αριθμού των ατόμων ανά στοιχειώδη κυψελίδα

Ο χρυσός σχηματίζει κυβικούς κρυστάλλους, των οποίων η στοιχειώδης κυψελίδα έχει μήκος ακμής 407,9 pm. Η πυκνότητα του μετάλλου είναι 19,3 g/cm³. Από τα δεδομένα αυτά και το ατομικό βάρος του μετάλλου, υπολογίστε τον αριθμό των ατόμων χρυσού σε μια στοιχειώδη κυψελίδα. Ποιον τύπο κυβικού πλέγματος έχει ο χρυσός; Δίνεται ο αριθμός του Avogadro $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Υπολογίζουμε πρώτα τον όγκο V της στοιχειώδους κυψελίδας και κατόπιν τη μάζα της.

$$V = (4,079 \times 10^{-8} \text{ cm})^3 = 6,7\textbf{8}69 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

$$m = d V \Rightarrow$$

$$m = (19,3 \text{ g/cm}^3) \times (6,7\textbf{8}69 \times 10^{-23} \text{ cm}^3) = 1,31 \times 10^{-21} \text{ g}$$

Άσκηση 11.4

Υπολογίζουμε τώρα τη μάζα ενός ατόμου χρυσού:

$$1 \text{ άτομο Au} \times \frac{1 \text{ mol Au}}{6,022 \times 10^{23} \text{ άτομα Au}} \times \frac{196,97 \text{ g Au}}{1 \text{ mol Au}} = 3,271 \times 10^{-22} \text{ g}$$

Άρα, σε μια στοιχειώδη κυψελίδα υπάρχουν

$$\frac{1,31 \times 10^{-21} \text{ g}}{3,271 \times 10^{-22} \text{ g/άτομο}} = 4,00 \text{ άτομα}$$

Επειδή ανά στοιχειώδη κυψελίδα υπάρχουν 4 άτομα, πρόκειται για ολοεδρικά κεντρωμένο κυβικό πλέγμα.

Άσκηση 11.5

Υπολογισμός διαστάσεων στοιχειώδους κυψελίδας από τον τύπο της στοιχειώδους κυψελίδας και την πυκνότητα

Το μεταλλικό κάλιο, με μια ενδοκεντρωμένη κυβική δομή, έχει πυκνότητα $0,856 \text{ g/cm}^3$. Υπολογίστε το μήκος της ακμής της στοιχειώδους κυψελίδας.

Δίνεται ο αριθμός του Avogadro $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Χρησιμοποιούμε τον αριθμό του Avogadro για να μετατρέψουμε τη γραμμομοριακή μάζα του καλίου σε γραμμάρια ανά άτομο.

$$\frac{39,0983 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \times \frac{1 \text{ mol}}{6,022 \times 10^{23} \text{ άτομα}} = \frac{6,4925 \times 10^{-23} \text{ g}}{\text{άτομο}}$$

Άσκηση 11.5

Επειδή υπάρχουν δύο άτομα Κ σε μια ενδοκεντρωμένη κυβική κυψελίδα, η μάζα ανά στοιχειώδη κυψελίδα είναι

$$\frac{6,4925 \times 10^{-23} \text{ g}}{\text{άτομο}} \times \frac{2 \text{ άτομα}}{1 \text{ στοιχειώδη κυψελίδα}} = \frac{1,2985 \times 10^{-22} \text{ g}}{1 \text{ στοιχειώδη κυψελίδα}}$$

Ο όγκος V της στοιχειώδους κυψελίδας είναι

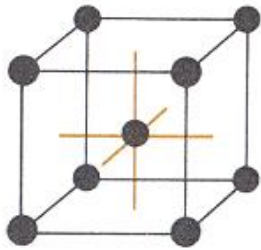
$$V = \frac{m}{d} = \frac{1,2985 \times 10^{-22} \text{ g}}{0,856 \text{ g/cm}^3} \quad (1,52 \times 10^{-28} \text{ m}^3)$$

Αν ℓ το μήκος της ακμής της στοιχειώδους κυψελίδας, τότε $V = \ell^3$ και

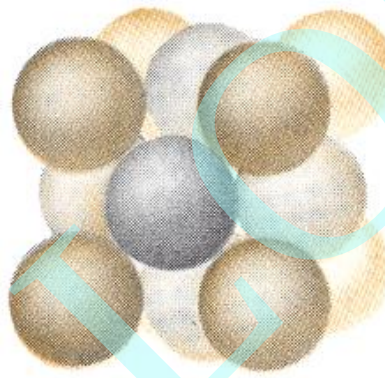
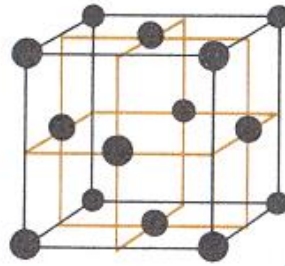
$$\ell = \sqrt[3]{V} = \sqrt[3]{1,52 \times 10^{-28} \text{ m}^3} = 5,33 \times 10^{-10} \text{ m} \quad (533 \text{ pm})$$

Κρυσταλλικές δομές μετάλλων

Τα συνηθισμένα κρυσταλλικά πλέγματα των μετάλλων.



Κυβικό
ενδοκεντρωμένο,
bcc



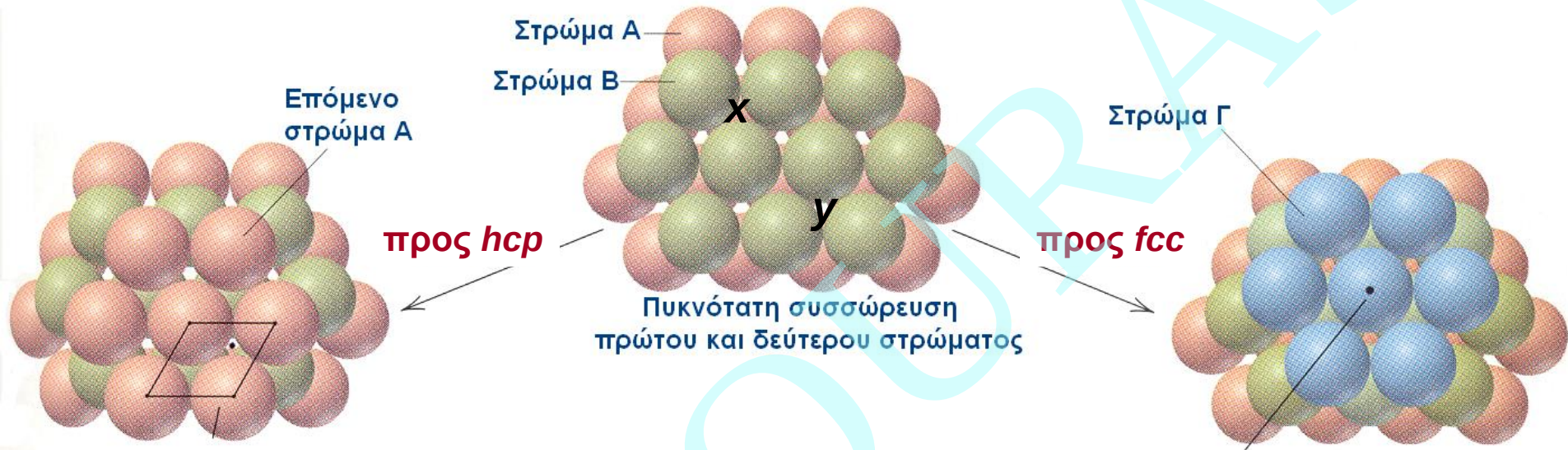
Κυβικό ολοεδρικά
κεντρωμένο, *fcc*



Εξαγωνικό πυκνότητας
συσσώρευσης, *hcp*

Τα περισσότερα μέταλλα έχουν μία από τις δομές πυκνότητας συσσώρευσης [εξαγωνική, *hcp*, ολοεδρικά κεντρωμένη κυβική, *fcc*) ή ενδοκεντρωμένη κυβική δομή (*bcc*).

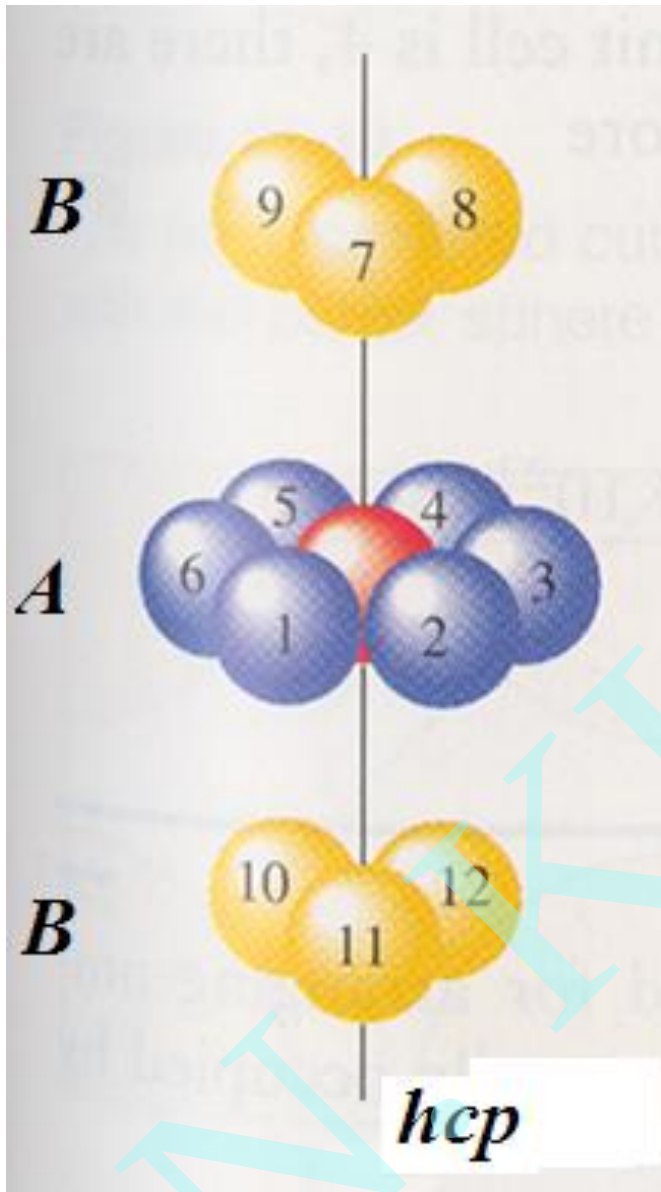
Πώς προκύπτουν οι δύο δομές πυκνότητας συσσώρευσης



Αν τοποθετήσουμε τις σφαίρες του 3ου στρώματος στις θέσεις x , έτσι ώστε το 3ο στρώμα να αποτελεί επανάληψη του 1ου, η διαστρωμάτωση αυτή συμβολίζεται με ABA . Αν συνεχίσουμε με τον ίδιο τρόπο, δηλαδή το 4ο στρώμα να είναι επανάληψη του δευτέρου, το 5ο επανάληψη του 1ου κ.ο.κ., λαμβάνουμε μια διαστρωμάτωση (ή συσσώρευση) που συμβολίζεται με **$ABABABA...$** .

Αν τοποθετήσουμε τις σφαίρες του 3ου στρώματος στις θέσεις y , έτσι ώστε το 3ο στρώμα να μην αποτελεί επανάληψη ούτε του 1ου ούτε του 2ου στρώματος, λαμβάνουμε μια διαστρωμάτωση που συμβολίζεται με $AB\Gamma$. Το 4ο στρώμα θα είναι υποχρεωτικά επανάληψη είτε του A είτε του B στρώματος. Αν είναι επανάληψη του στρώματος A , τότε λαμβάνουμε μια διαστρωμάτωση η οποία συμβολίζεται με **$AB\Gamma AB\Gamma AB\Gamma A...$**

Αριθμός σύνταξης



Ένα χαρακτηριστικό γνώρισμα και των δύο δομών πυκνότητας συσσώρευσης είναι ότι έχουν **αριθμό σύνταξης 12**.

Δηλαδή, κάθε σφαίρα (εδώ η κόκκινη) γειτονεύει άμεσα με 12 όμοιες σφαίρες: 6 στο ίδιο στρώμα, 3 στο από πάνω στρώμα και 3 στο από κάτω στρώμα.

Κρυσταλλικές δομές μετάλλων

IA	IIA												IIIA	IVA	VA
Li bcc	Be hcp														
Na bcc	Mg hcp												Al ccp		
K bcc	Ca ccp	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII B			IB	IIB				
Rb bcc	Sr ccp	Sc hcp	Ti hcp	V bcc	Cr bcc	Mn bcc	Fe bcc	Co hcp	Ni ccp	Cu ccp	Zn hcp	Ga or			
Cs bcc	Ba bcc	La hcp	Hf hcp	Ta bcc	W bcc	Re hcp	Os hcp	Ir ccp	Pt ccp	Au ccp	Hg rh	Tl hcp	Pb ccp	Bi rh	

Τα περισσότερα μέταλλα έχουν μία από τις δομές πυκνότερης συσσώρευσης (**hcp** = εξαγωνική πυκνότερη συσσώρευση, **ccp** = κυβική πυκνότερη συσσώρευση) ή ενδοκεντρωμένη κυβική δομή (**bcc**).

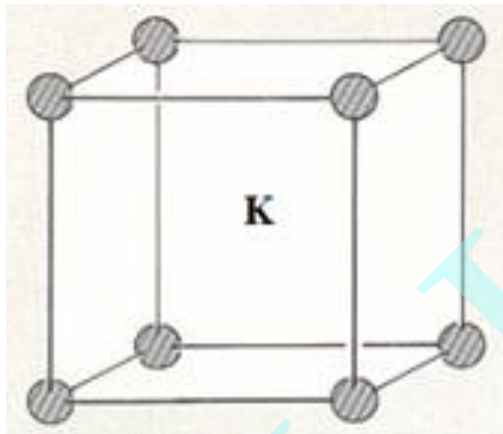
Το μαγγάνιο έχει ένα πολύπλοκο πλέγμα bcc, με αρκετά άτομα σε κάθε πλεγματικό σημείο.

Οι άλλες δομές είναι ενδοκεντρωμένη τετραγωνική (**bct**), ορθορομβική (**or**) και ρομβοεδρική (**rh**).

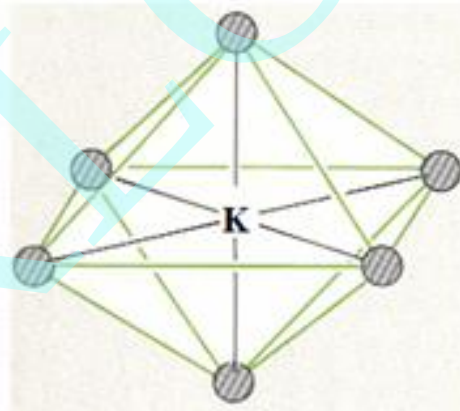
Ιοντικοί κρύσταλλοι

Θεωρούμε ότι ο ιοντικός κρύσταλλος αποτελείται από ένα πλέγμα ανιόντων (A) με τα κατιόντα (K) τοποθετημένα στις **οπές** του πλέγματος

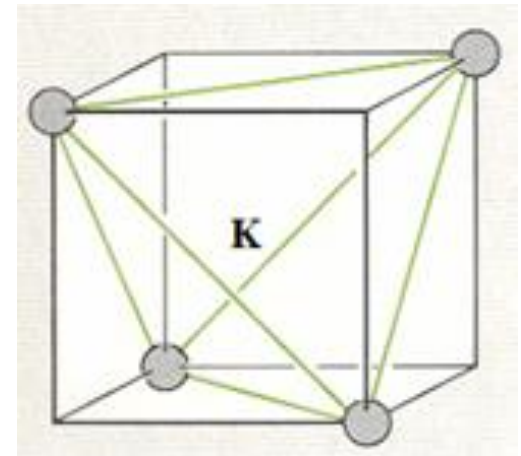
Είδη οπών σε κρυσταλλικά ιοντικά πλέγματα. Το αν ένα K θα καταλάβει μια κυβική, οκταεδρική ή τετραεδρική οπή, δηλαδή θα περιβάλλεται από 8, 6 ή 4 A, αντίστοιχα, εξαρτάται από τη σχέση των ακτίνων κατιόντος – ανιόντος (r^+ / r^-)



$r^+ / r^- > 0,73$
κυβική

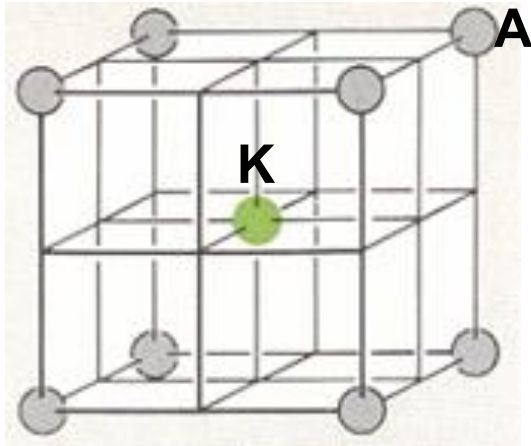


$r^+ / r^- > 0,41$
οκταεδρική



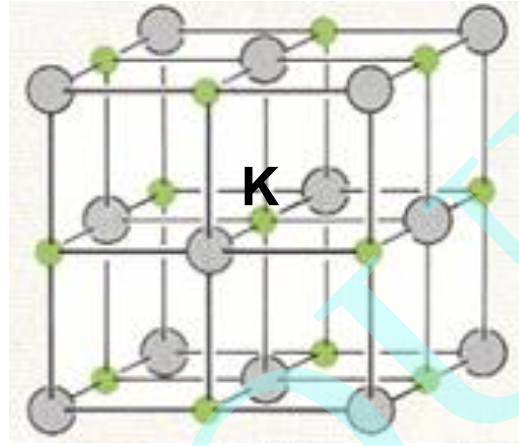
$r^+ / r^- > 0,23$
τετραεδρική

Κρυσταλλικές δομές ενώσεων του τύπου MX



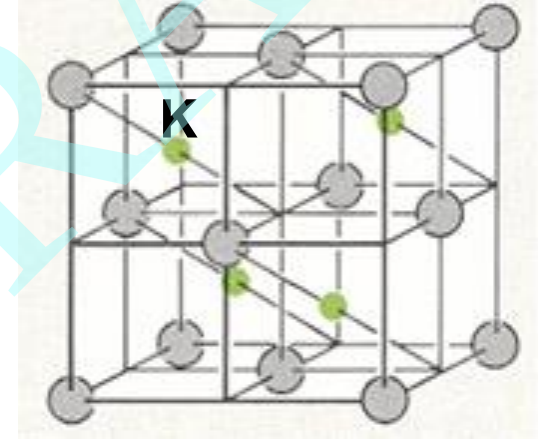
Τύπος CsCl

$r^+/r^- = 0,93 > 0,73$
κυβική οπή



Τύπος NaCl

$r^+/r^- = 0,54 > 0,41$
οκταεδρική οπή

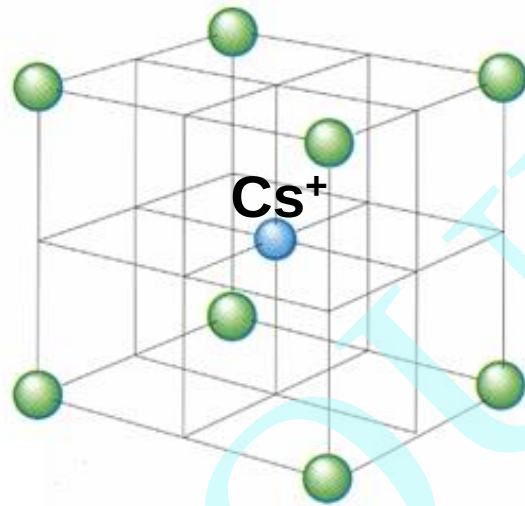
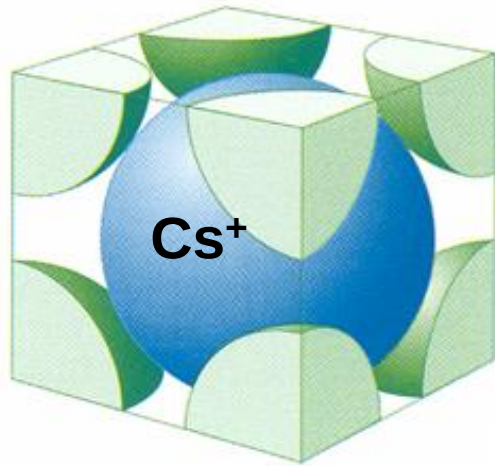


Τύπος ZnS

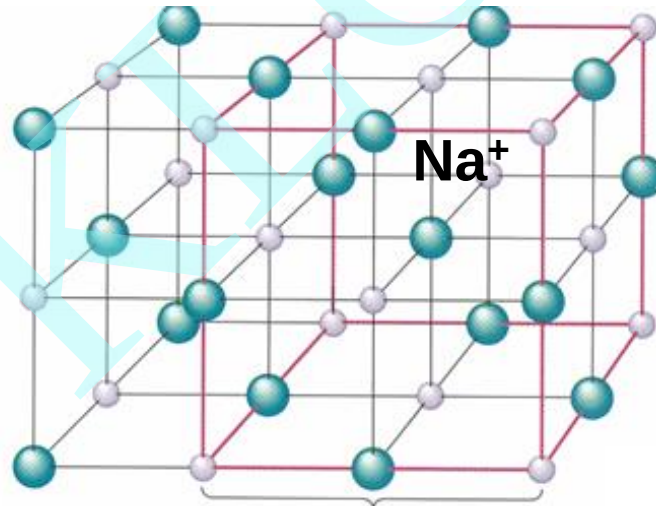
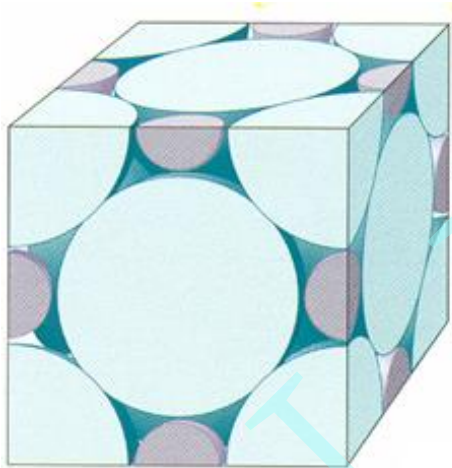
$r^+/r^- = 0,40 > 0,23$
τετραεδρική οπή

!! Οι τετραεδρικές οπές είναι διπλάσιες από τις σφαίρες K. Γι' αυτό τα κατιόντα Zn^{2+} καταλαμβάνουν τις μισές από τις υπάρχουσες οπές.

Κρυσταλλικές δομές ενώσεων του τύπου MX



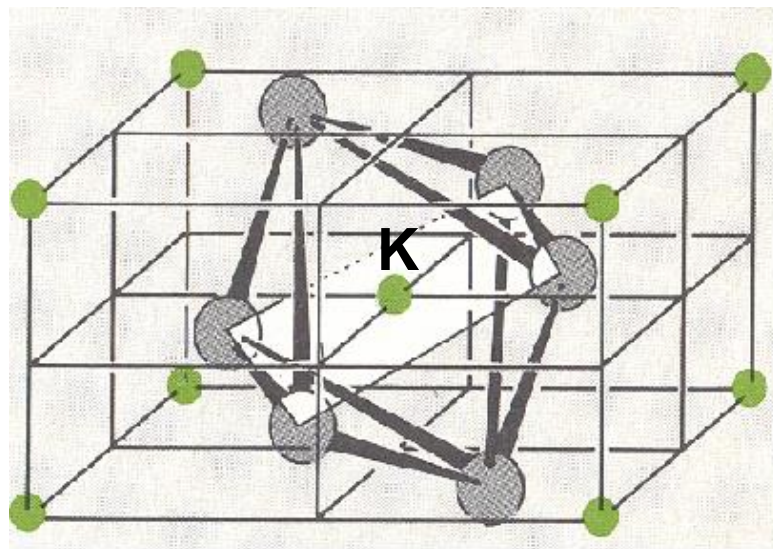
Μοναδιαία κυψελίδα
 CsCl



Μοναδιαία κυψελίδα
 NaCl

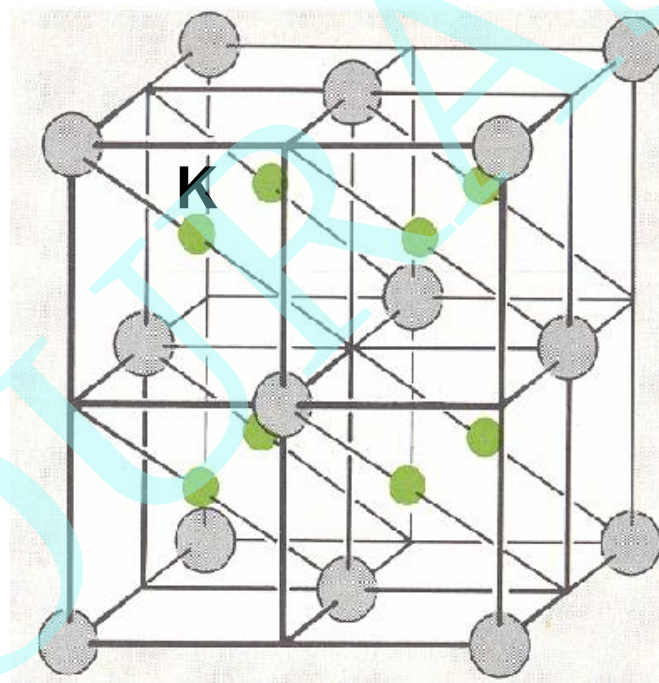
μοναδιαία κυψελίδα

Κρυσταλλικές δομές ενώσεων του τύπου MX_2 και M_2X



Τύπος ρουτιλίου, TiO_2

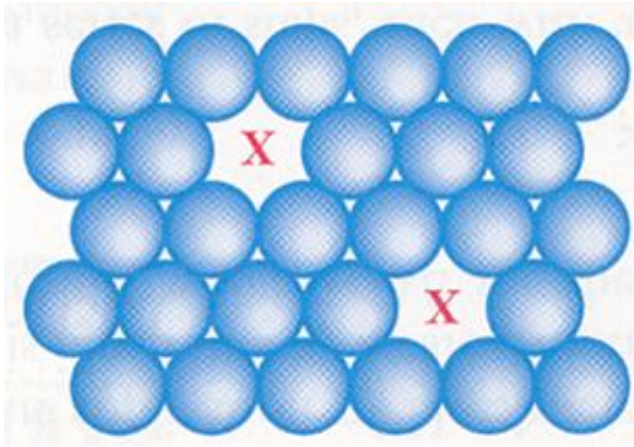
Το κατιόν K περιβάλλεται οκταεδρικά από 6 ανιόντα.



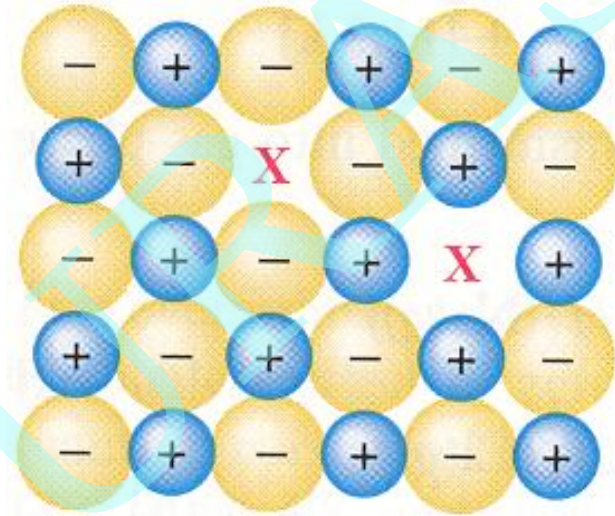
Τύπος αντιφθορίτη, Na_2O

Τα κατιόντα καταλαμβάνουν τετραεδρικής συμμετρίας οπές στο εσωτερικό μιας ολοεδρικά κεντρωμένης κυβικής κυψελίδας ανιόντων.

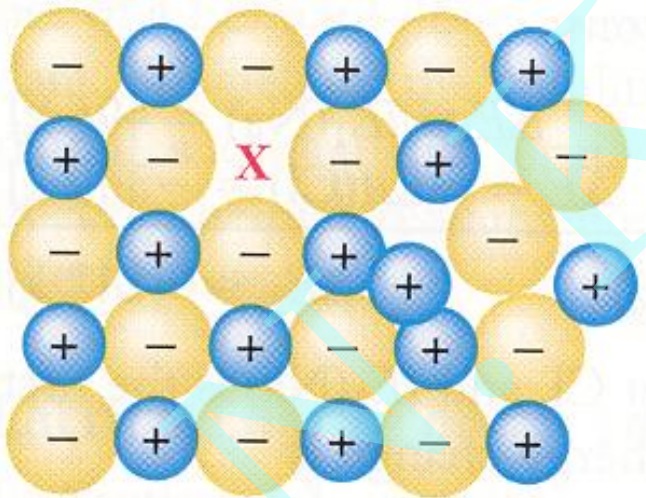
Ατέλειες κρυστάλλων (στοιχειομετρικές ατέλειες)



Ατέλεια Schottky σε μέταλλο
(τα κενά, X, οφείλονται στην
απομάκρυνση ατόμων)

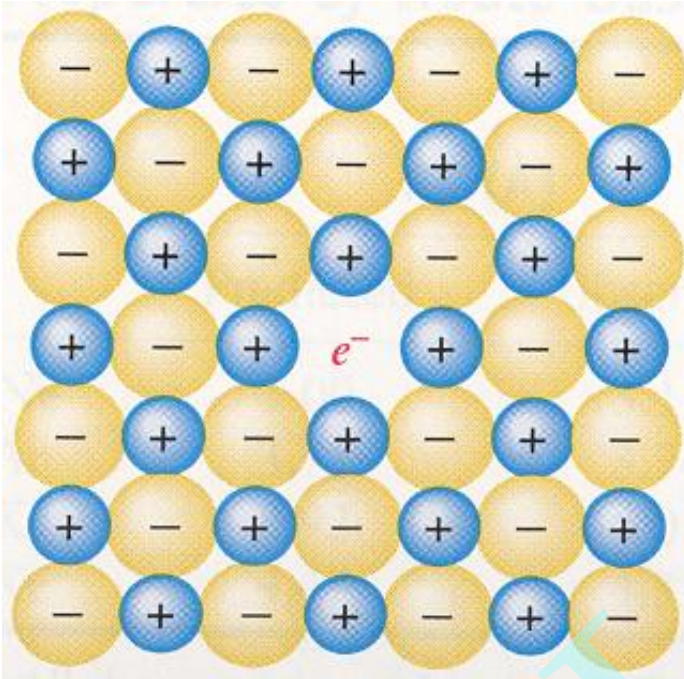


Ατέλεια Schottky σε ιοντικό
κρύσταλλο (τα κενά, X, οφείλονται
στην απομάκρυνση ιόντων, π.χ., για
κάθε κατιόν Na^+ που λείπει,
απουσιάζει και ένα ανιόν Cl^-)

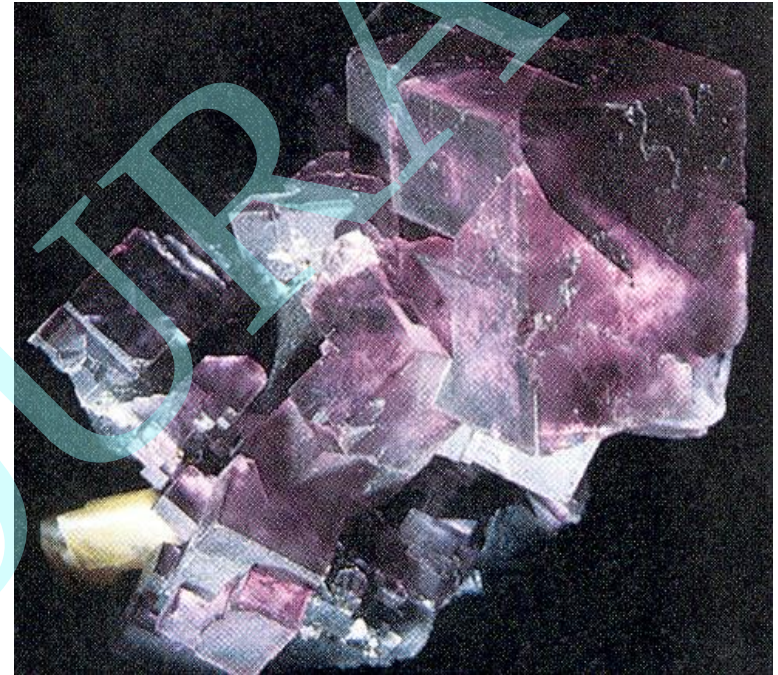


Ατέλεια Frenkel σε ιοντικό κρύσταλλο
(ένα ιόν εγκαταλείπει την κανονική του
θέση, X, για να καταλάβει μια πλεγματική
θέση από εκείνες που κανονικά θα πρέπει
να μείνουν κενές. Π.χ. AgCl , AgBr , AgI .)

Ατέλειες κρυστάλλων (μη στοιχειομετρικές ατέλειες)



Οι θέσεις ανιόντων καταλαμβάνονται από ηλεκτρόνια (χρωματικά κέντρα ή κέντρα F).
Π.χ. ακτινοβόληση NaCl με ακτίνες X: $\Rightarrow \text{Na}_{1+\gamma}\text{Cl}$



Καθαρός φθορίτης, CaF_2 , είναι λευκός, όμως ο φυσικός φθορίτης είναι πορφυρόχρωμος λόγω των κέντρων F.
Αυτά είναι πλεγματικές θέσεις από τις οποίες ανιόντα F^- έχουν αντικατασταθεί από ισάριθμα e^- .