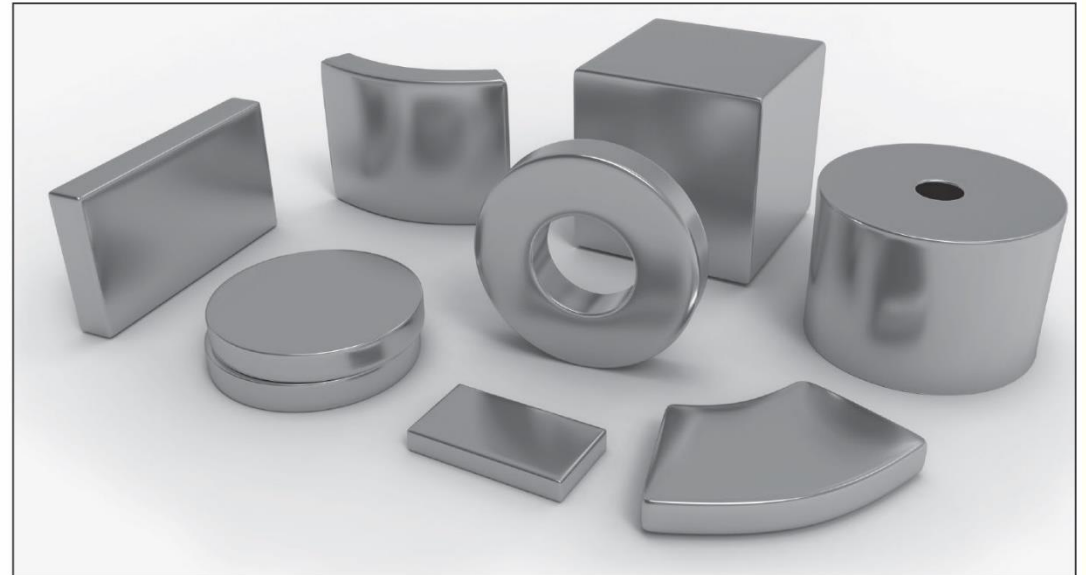


ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας
Πολυτεχνική Σχολή
Τμήμα Ηλεκτρολόγων & Μηχανικών Υπολογιστών
Εξάμηνο 2^ο



Μαγνήτες νεοδυμίου.
| © Peter Sobolev/Shutterstock RF.

Περιεχόμενο μαθήματος

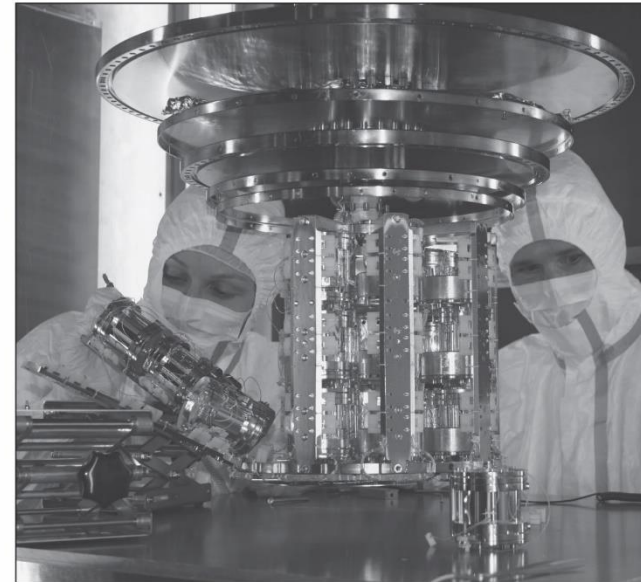
- Ατομική δομή, ατομικοί δεσμοί και τύποι στερεών
- Μοριακή κινητική θεωρία, θερμότητα και θερμικός θόρυβος
- Κρυσταλλική κατάσταση, τύποι και ατέλειες κρυστάλλων,
- Κλασσική θεωρία για την ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα: Μοντέλο Drude
- Εξάρτηση της ειδικής αντίστασης από τη θερμοκρασία
- Αγωγή θερμότητας, ac αγωγιμότητα.

Βιβλιογραφία

1. Kasap S. O. “Ηλεκτροτεχνικά Υλικά” 4^η Έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα, Κωδικός Βιβλίου στον Εύδοξο: 68374085
2. Callister W. D. “Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών”, Εκδόσεις Τζιόλα,, Κωδικός Βιβλίου στον Εύδοξο: 50655973
3. Σπύρου Νικόλαος Σ. “Αγώγιμες ιδιότητες των ηλεκτροτεχνικών υλικών” 4^η Έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα, Κωδικός Βιβλίου στον Εύδοξο: 18548947

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

Βασικά στοιχεία της επιστήμης των υλικών



Αριστερά: Σύστημα αποτελούμενο από πολλαπλούς ανιχνευτές, το οποίο πρόκειται να χρησιμοποιηθεί για τον εντοπισμό σωματιδίων σκοτεινής ύλης. Κάθε κυλινδρικός ανιχνευτής είναι κατασκευασμένος από έναν μονοκρυστάλλο CaWO_4 , παρόμοιο με αυτόν που απεικονίζεται κάτω δεξιά. Οι κρύσταλλοι αυτού του τύπου, γνωστοί ως scintillators, έχουν τη δυνατότητα να μετατρέπουν υψηλές ενέργειες σε φως. Χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Czochralski για την ανάπτυξη του μονοκρυστάλλου – ράβδος CaWO_4 , πάνω δεξιά. Οι κρύσταλλοι των ανιχνευτών έχουν κοπεί από αυτή τη ράβδο.

Αριστερή φωτογραφία: Αναπαράγεται με την άδεια του Max Planck Institute for Physics. Αριστερή φωτογραφία: Αναπαράγεται από το Andreas Erb & Jean-Come Lanfranchi, CrystEngCom, 15, 2301, 2015, με την άδεια της Royal Society of Chemistry (με την επιφύλαξη παντός δικαιώματος).

Περιεχόμενα 1^{ου} Κεφαλαίου

- Δομή του ατόμου
- Ατομική και γραμμομοριακή μάζα
- Δεσμοί και τύποι στερεών
- Μοριακή κινητική θεωρία και θερμική διαστολή
- Θερμότητα και θερμικός θόρυβος,
- Η κρυσταλλική κατάσταση των στερεών
- Τύποι και ατέλειες κρυστάλλων
- Ύαλοι και άμορφοι ημιαγωγοί

Το μοντέλο στιβάδων για το άτομο του άνθρακα (Shell Model)

Niels Bohr (1913)

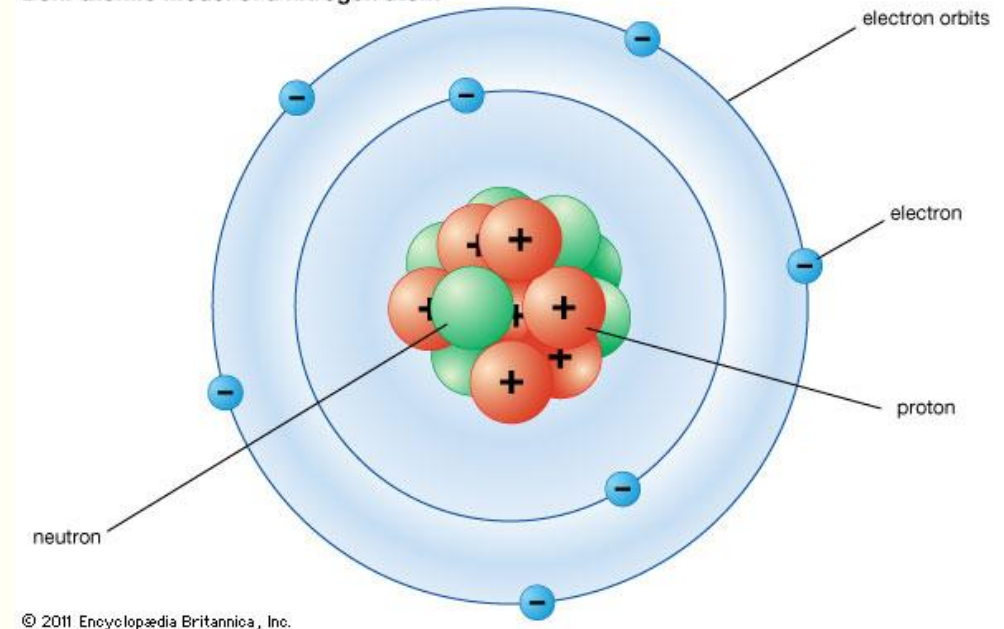
- Μάζα του ατόμου συγκεντρωμένη στον **πυρήνα**:
Πρωτόνια (\oplus) και **νετρόνια** (ουδέτερα)
- **Ατομικός αριθμός** = ο αριθμός πρωτονίων πυρήνα
- Τα ηλεκτρόνια περιστρέφονται γύρω από τον πυρήνα σε τροχιές σε αποστάσεις πολύ μεγαλύτερες του πυρήνα

π.χ., στο H , $0.053nm = 0.5\text{\AA}$
- Αριθμός περιστρεφόμενων ηλεκτρονίων = αριθμός πρωτονίων πυρήνα
- Μόνο ορισμένες τροχιές (orbits), **συγκεκριμένης ακτίνας είναι σταθερές** (επιτρεπόμενες)

Δυνάμεις στον πυρήνα:

1. **Ηλεκτροστατική άπωση Coulomb** μεταξύ πρωτονίων
2. **Ισχυρή πυρηνική δύναμη** (έλξη) μεταξύ πρωτονίων και νετρονίων (εμβέλεια $10^{-15}m$)

Bohr atomic model of a nitrogen atom



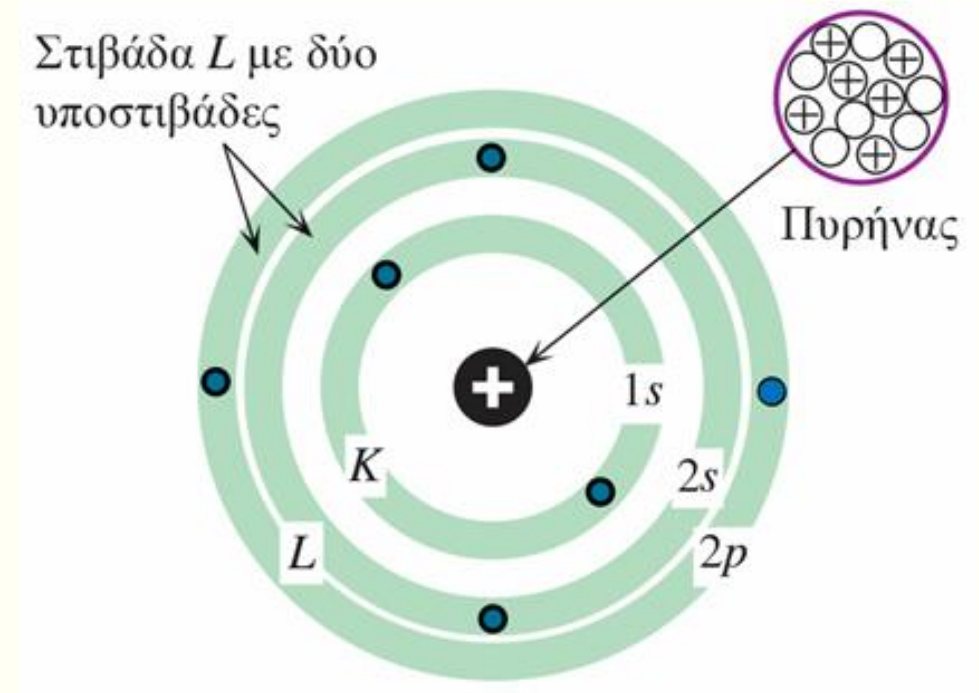
Το μοντέλο στιβάδων για το άτομο του άνθρακα (συνέχεια)

Niels Bohr (1913)

- **Στιβάδα (shell)** = το σφαιρικό κέλυφος μέσα στο οποίο κινείται το ηλεκτρόνιο.
- Οι στιβάδες έχουν ονόματα K, L, . . .

Σημείωση: πρέπει να φανταστούμε το e , όχι σαν σωματίδιο, αλλά σαν κατανομή φορτίου (νέφος)

- Τα ηλεκτρόνια κατανέμονται εντός των στιβάδων σε διάφορες **υποστιβάδες (subshells)** σύμφωνα με συγκεκριμένους κανόνες.



Μέγιστος αριθμός ηλεκτρονίων ατόμου στις στιβάδες και υποστιβάδες

- Οι στιβάδες και υποστιβάδες χαρακτηρίζονται από δύο ακέραιους αριθμούς, n και l
- $n =$ κύριος κβαντικός αριθμός (principal quantum number)

$$n = 1, 2, 3, \dots,$$

- $l =$ δευτερεύων – τροχιακής στροφορμής κβαντικός αριθμός (orbital angular momentum quantum number)

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots, n - 1 \text{ και } l < n$$

- Αριθμός ηλεκτρονίων σε μια υποστιβάδα $= 2(2l + 1)$

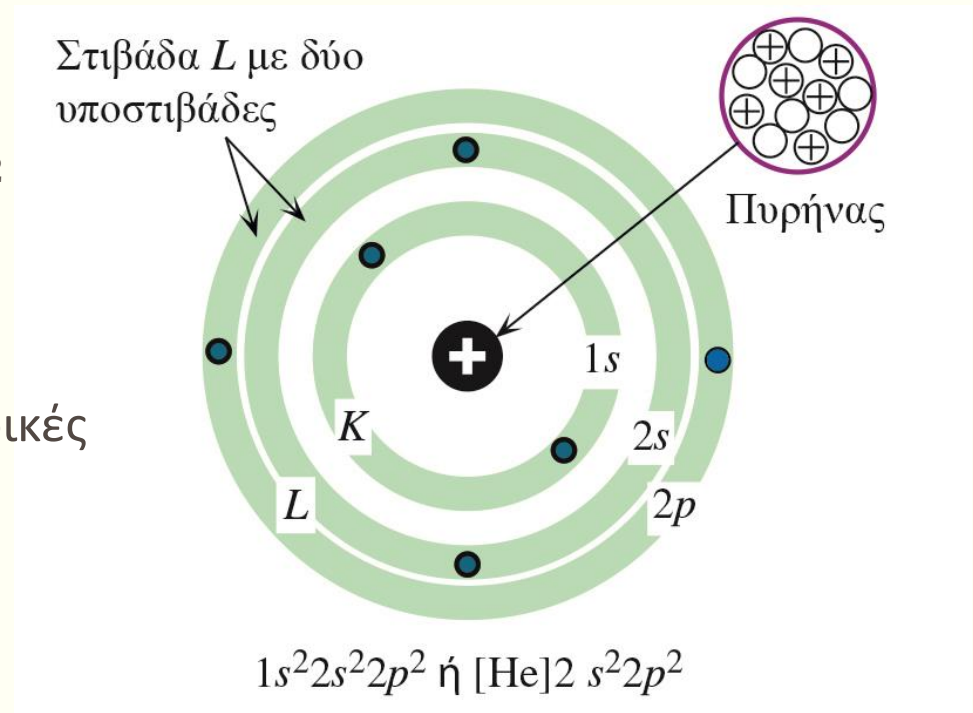
		Υποστιβάδα			
		$l = 0$	1	2	3
n	Στιβάδα	s	p	d	f
1	K	2			
2	L	2	6		
3	M	2	6	10	
4	N	2	6	10	14

Κατανομή και ονομασία ηλεκτρονίων στις υποστιβάδες

- Ο αριθμός των ηλεκτρονίων κάθε υποστιβάδας αναφέρεται υπό μορφή εκθέτη στο σύμβολο της υποστιβάδας

Παράδειγμα: η δομή του ατόμου *C* γράφεται $1s^2 2s^2 2p^2$
ή $[He] 2s^2 2p^2$

- Αδρανή στοιχεία:** έχουν πλήρως κατειλημμένες εξωτερικές υποστιβάδες
- Βρίσκονται στη δεξιά στήλη του περιοδικού πίνακα *He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn*
- Σπανίως συμμετέχουν σε αντιδράσεις



Ηλεκτρόνια σθένους (Valence electrons)

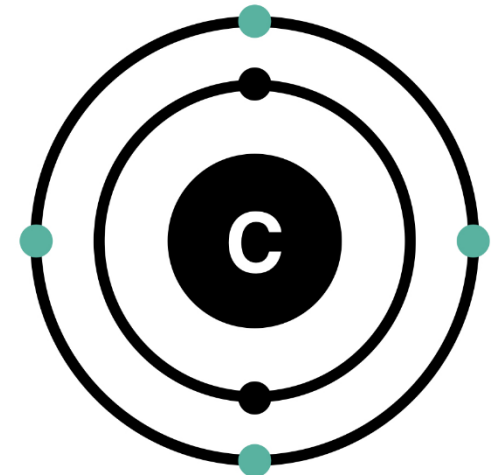
- **Ηλεκτρόνια σθένους** = τα ηλεκτρόνια των εξωτερικών ασυμπλήρωτων στιβάδων του ατόμου

Π.χ., ο C έχει 4 ηλεκτρόνια σθένους στη στιβάδα L ($2s^2 2p^2$)
- Βρίσκονται στις μέγιστες αποστάσεις από τον πυρήνα

⇒ ασθενέστερη σύνδεση με τον πυρήνα

⇒ μετακινούνται εύκολα προς και από άλλα άτομα
- Υπεύθυνα για τη χημική συμπεριφορά ή **σθένος** (valency) του ατόμου

Tetravalence
4 valence electrons



<https://opensoul.org/images/osos/osos.008.jpeg>

Βασική και διεγερμένη κατάσταση του ατόμου

- **Βασική κατάσταση (ground state)** = η διαμόρφωση των ηλεκτρονίων του ατόμου με τη μικρότερη ενέργεια
- Ένα ηλεκτρόνιο πλησιέστερα στον πυρήνα έχει μικρότερη ενέργεια

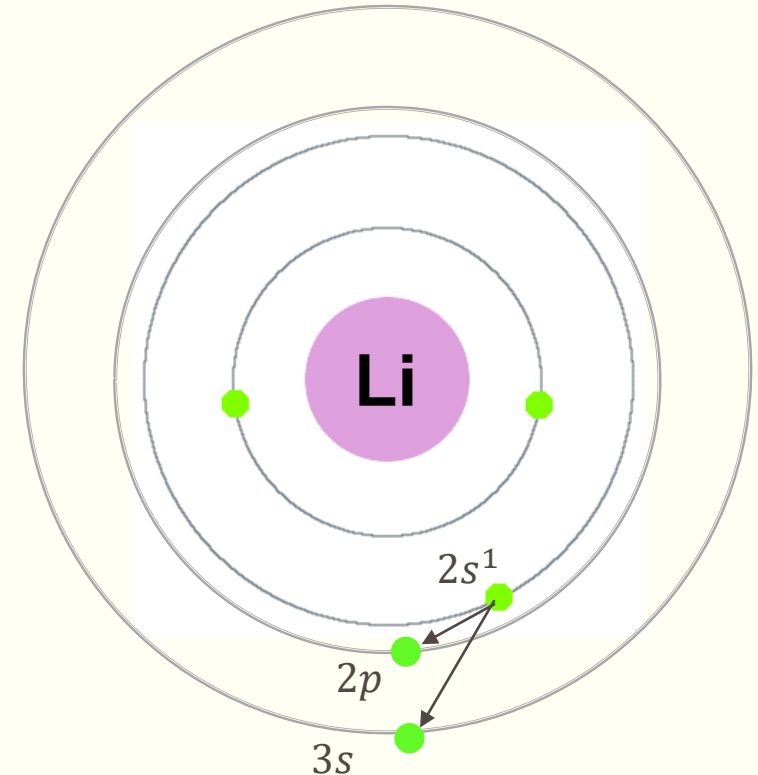
Π.χ., στο άτομο Li με 3 ηλεκτρόνια, η βασική κατάσταση είναι $1s^2 2s^1$

- Μεταφορά του ηλεκτρονίου $2s^1$ σε ανώτερη υποστιβάδα

π.χ., $2p$,

$3s$, κ.ο.κ

οδηγεί το άτομο σε **διεγερμένη κατάσταση (excited state)**.



Ενέργεια ιονισμού και Ηλεκτρονική συγγένεια + ατόμου

- **Ενέργεια ιονισμού (ionization energy):** η ελάχιστη απαιτούμενη ενέργεια για την απομάκρυνση ενός μεμονωμένου ηλεκτρονίου από ένα ουδέτερο άτομο (σε 'άπειρη' απόσταση) και τη μετατροπή του σε **θετικό ιόν**

Π.χ., ενέργεια ιονισμού $Na = 5.1eV$ ($E_{Na^+} - E_{Na} = 5.1eV$)

- **Ηλεκτρονική συγγένεια ή ηλεκτροσυγγένεια (electron affinity):** η ενέργεια που απαιτείται ή ελευθερώνεται για την προσθήκη ενός ηλεκτρονίου σε ένα ουδέτερο άτομο και τη μετατροπή του σε **αρνητικό ιόν**.

Π.χ., ηλεκτρονική συγγένεια $Cl = 3.6eV$ ($E_{Cl^-} - E_{Cl} = -3.6eV$)

Θεώρημα Virial

Η μέση κινητική ενέργεια, \overline{KE} , η μέση δυναμική ενέργεια, \overline{PE} και η μέση ολική ενέργεια, \overline{E} , ενός ηλεκτρονίου σε ένα άτομο ή ηλεκτρονίων και πυρήνων σε ένα μόριο συνδέονται με τις απλές σχέσεις

$$\overline{E} = \overline{KE} + \overline{PE} \quad \text{και} \quad \overline{KE} = -\frac{1}{2}\overline{PE}$$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Η ενέργεια ιονισμού του ατόμου του H είναι $13.6eV$. Αν ορίσουμε την κατάσταση μηδενικής ενέργειας του ατόμου ως το ιόν H^+ (ένα πρωτόνιο) και το e^- σε άπειρη απόσταση (μηδενική δύναμη μεταξύ τους), τότε

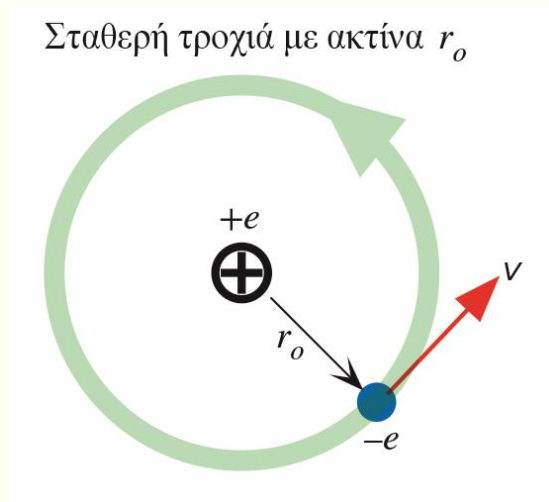
- η (μέση) ενέργεια του ατόμου του H είναι $-13.6eV$, δηλαδή, $\overline{E} = -13.6eV$.
- η μέση δυναμική ενέργεια του ηλεκτρονίου (λόγω ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης Coulomb e^- και \oplus) είναι $\overline{E} = \overline{KE} + \overline{PE} = -\frac{1}{2}\overline{PE} + \overline{PE} = \frac{1}{2}\overline{PE} \Rightarrow \overline{PE} = 2\overline{E} = -27.2eV$
- η μέση κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου προκύπτει $\overline{KE} = -\frac{1}{2}\overline{PE} = 13.7eV$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 1.1

Στο άτομο του H , το ηλεκτρόνιο βρίσκεται σε τροχιά στη σταθερή στιβάδα $1s$ με ακτίνα r_0 . Η ενέργεια ιονισμού του H είναι $13.6eV$.

(α) Με βάση τη δυναμική ενέργεια του ηλεκτρονίου ($-27.2eV$), να υπολογιστεί η ακτίνα r_0 της τροχιάς.

ΛΥΣΗ



$$PE = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r_0} = \frac{(-e)(+e)}{4\pi\epsilon_0 r_0}$$

$$r_0 = \frac{(-e)(+e)}{4\pi\epsilon_0 PE} = \frac{-(1.6 \times 10^{-19} C)^2}{4\pi(8.85 \times 10^{-12} F/m)(-27.2eV \times 1.6 \times 10^{-19} J/eV)}$$

$$r_0 = 5.29 \times 10^{-11} m \quad \text{ή} \quad 0.0529 nm$$

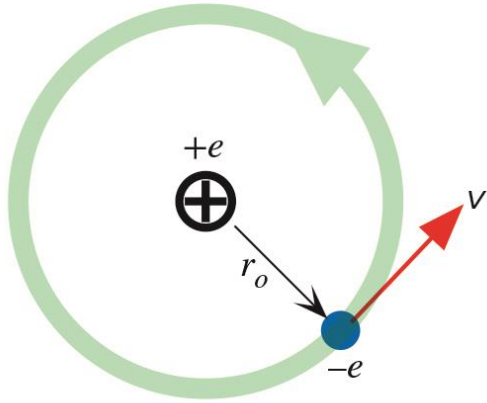
(β) Με βάση την κινητική ενέργεια ($13.6eV$), να υπολογιστεί η ταχύτητα του ηλεκτρονίου.

ΛΥΣΗ

$$KE = \frac{1}{2} m_e v^2 \quad \Rightarrow \quad v = \sqrt{\frac{2KE}{m_e}} = \sqrt{\frac{2(13.6eV \times 1.6 \times 10^{-19} J/eV)}{(9.1 \times 10^{-31} kg)}} = 2.19 \times 10^6 \frac{m}{s}$$

(γ) Ποια είναι η συχνότητα περιστροφής του ηλεκτρονίου γύρω από τον πυρήνα;

Σταθερή τροχιά με ακτίνα r_0



ΛΥΣΗ

Η περίοδος τροχιακής περιστροφής είναι

$$\begin{aligned} T &= \frac{2\pi r_0}{v} \\ &= \frac{2\pi(5.29 \times 10^{-11} m)}{2.19 \times 10^6 \frac{m}{s}} \\ &= 1.52 \times 10^{-16} \text{seconds} \end{aligned}$$

και η συχνότητα $f = 1/T = 6.59 \times 10^{19} s^{-1} (Hz) \approx 66 \text{ EHz (exa Hz)}$

Ατομική μάζα και γραμμομόριο (mole)

- **Ατομικός αριθμός (Z)** = πλήθος πρωτονίων στον πυρήνα του ατόμου
- **Αριθμός ατομικής μάζας (atomic mass number, A)** = συνολικός αριθμός πρωτονίων και νετρονίων στον πυρήνα
- **Ισότοπα στοιχεία:** άτομα του ίδιου στοιχείου που έχουν τον ίδιο αριθμό πρωτονίων και διαφορετικό αριθμό νετρονίων (ίδιο Z και διαφορετικό A)
- **Μονάδα ατομικής μάζας (atomic mass unit, u)** = $\frac{1}{12}$ της μάζας του ατόμου άνθρακα με αριθμό ατομικής μάζας $A = 12$ (6 πρωτόνια, 6 νετρόνια)

$$u = 1.66054 \times 10^{-24} \text{ g}$$

- **Ατομική μάζα ή ατομικό βάρος (atomic weight, M_{at})** στοιχείου = μέση μάζα ανά άτομο (σε u) όλων των φυσικά υπαρχόντων ισοτόπων του στοιχείου.

Ατομική μάζα και γραμμομόριο (mole) (συνέχεια)

- Αριθμός Avogadro, $N_A = \frac{1}{u} = 6.022 \times 10^{23} \left(\frac{amu}{g}\right)$
- Γραμμομόριο (mole) ορίζεται η ποσότητα μιας ουσίας που περιέχει ακριβώς N_A το πλήθος άτομα ή μόρια από την ουσία

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Η ατομική μάζα του χρυσού είναι, $M_{at,Au} = 196.97 u = \frac{196.97}{N_A} g$. Επομένως, 1 mole χρυσού (N_A άτομα) έχει μάζα $N_A \times \frac{196.97}{N_A} g = 196.97 g$

- Ένα mole μιας ουσίας έχει τόση μάζα όση είναι η ατομική (μοριακή) μάζα της σε γραμμάρια

Μετατροπή σύστασης ουσίας: Ατομικό ποσοστό \leftrightarrow ποσοστό βάρους

Έστω μια ουσία (κράμα ή χημική ένωση) που αποτελείται από τα συστατικά A και B και w_A, w_B η **κατά βάρος αναλογία** των συστατικών A και B , αντίστοιχα.

$$\text{Προφανώς } w_A + w_B = 1 \text{ (100\%)}$$

Η **ατομική ή μοριακή αναλογία** των συστατικών της ουσίας, δηλαδή, η *ποσοστιαία αναλογία ατόμων τύπου A και B στο συνολικό πλήθος ατόμων/μορίων της ουσίας*, είναι

$$n_A = \frac{w_A/M_A}{w_A/M_A + w_B/M_B}$$

και

$$n_B = \frac{w_B/M_B}{w_A/M_A + w_B/M_B}$$

όπου, M_A και M_B οι ατομικές μάζες, αντίστοιχα.

$$\text{Προφανώς } n_A + n_B = 1$$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 1.2

Συγκολλητικό κράμα Pb-Sn με σύσταση 38.1 κ.β% Pb και 61.9 κ.β% Sn. Ποια είναι ατομική αναλογία (ή ατομικό κλάσμα) Pb και Sn στο κράμα; $M_{Pb} = 207.2 \text{ g/mol}$ και $M_{Sn} = 118.71 \text{ g/mol}$

ΛΥΣΗ

$$n_{Pb} = \frac{w_{Pb}/M_{Pb}}{w_{Pb}/M_{Pb} + w_{Sn}/M_{Sn}} = \frac{(0.381)/(207.2)}{(0.381/207.2) + (0.619/118.71)} = 0.261$$

$$\text{ή } n_{Pb} = 26.1 \text{ at\%}$$

και

$$n_{Sn} = \frac{w_{Sn}/M_{Sn}}{w_{Pb}/M_{Pb} + w_{Sn}/M_{Sn}} = \frac{(0.619/118.71)}{(0.381/207.2) + (0.619/118.71)} = 0.739$$

$$\text{ή } n_{Sn} = 73.9 \text{ at\%}$$

Δεσμοί και τύποι στερεών – Μοριακές δυνάμεις

1. **Ελκτική δύναμη (F_A):** έλξη ηλεκτρονίων σθένους από θετικά φορτισμένο πυρήνα γειτονικού ατόμου

- Μεταβάλλεται αργά με τη διατομική απόσταση r

2. **Απωστική δύναμη (F_R):** ισχυρή άπωση λόγω αλληλεπικάλυψης στοιβάδων ηλεκτρονίων των δύο ατόμων

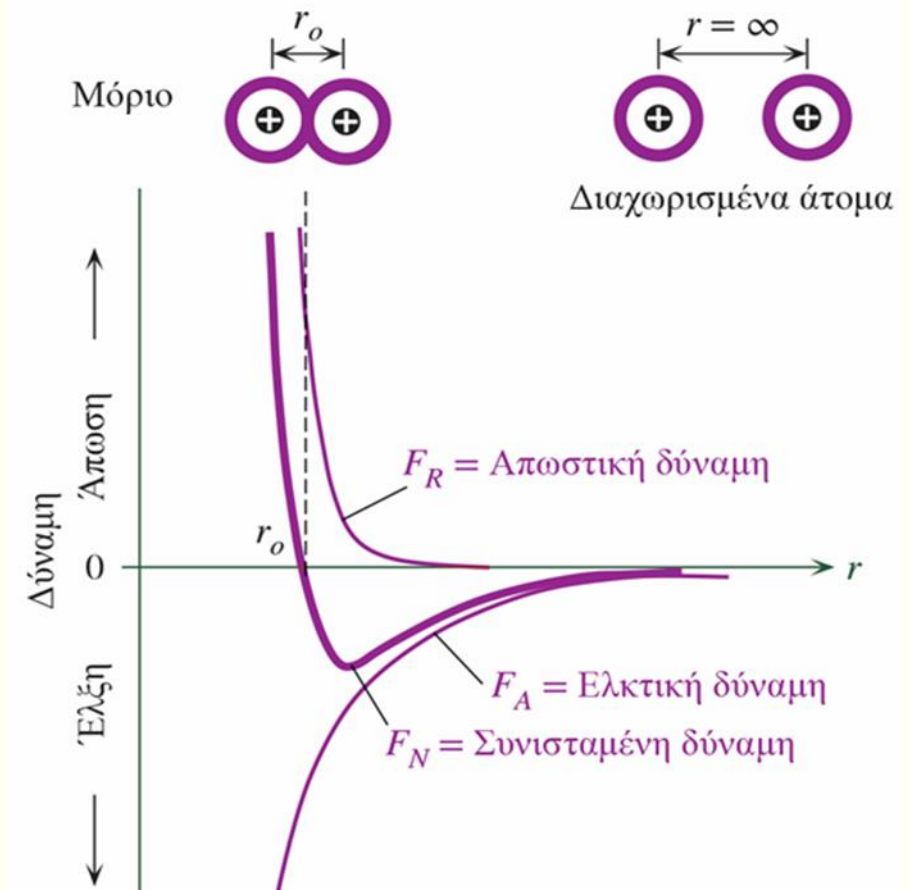
- Μεταβάλλεται έντονα και κυριαρχεί όταν τα άτομα πλησιάσουν πολύ μεταξύ τους

Συνισταμένη δύναμη $F_N = F_A + F_R$

Κατάσταση ισορροπίας μορίου: $F_N = F_A + F_R = 0$

r_0 = απόσταση ισορροπίας (equilibrium separation) ή μήκος του δεσμού (bond length)

Ηλεκτροστατικές δυνάμεις μεταξύ δύο ατόμων καθώς πλησιάζουν μεταξύ τους από αρχικά 'άπειρη' απόσταση ($r = \infty$)



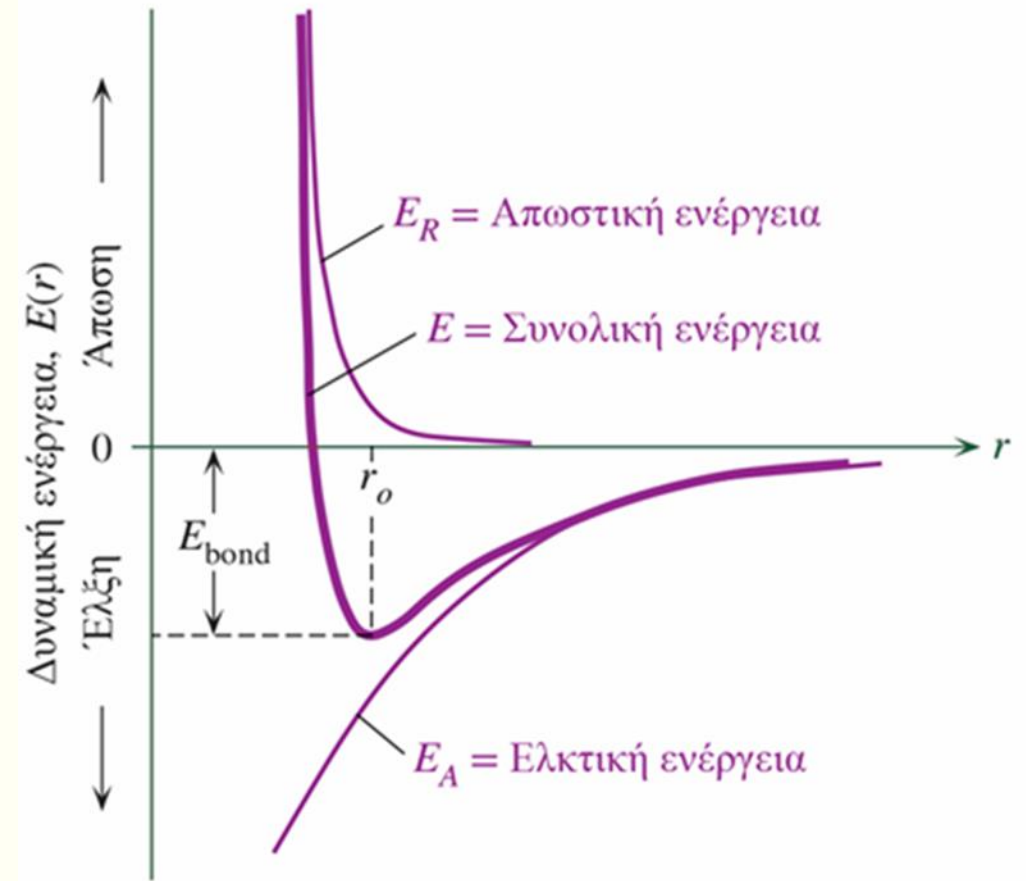
Δεσμοί και τύποι στερεών – Ενέργεια δεσμού

Συνισταμένη δύναμη και δυναμική ενέργεια

$$F_N = -\frac{dE}{dr}$$

- Στην απόσταση ισορροπίας, $F_N = 0$ ή $dE/dr = 0$, δηλαδή, **η Δ.Ε. γίνεται ελάχιστη**
- **Ενέργεια δεσμού** (bond energy) **μορίου**, E_{bond} = η ελάχιστη τιμή της δυναμικής ενέργειας του μορίου

είναι η ενέργεια που απαιτείται για να διαχωριστούν τα δύο άτομα

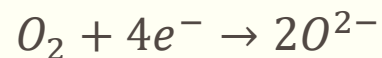


ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 1.3

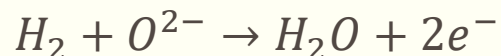
Μια κυψέλη καυσίμου (fuel cell) είναι μια ηλεκτροχημική κυψέλη που μετατρέπει τη χημική ενέργεια ενός καυσίμου (συχνά υδρογόνου) και ενός οξειδωτικού παράγοντα (συχνά οξυγόνου) σε ηλεκτρισμό.

Αποτελείται από μια άνοδο, μια κάθοδο και έναν ηλεκτρολύτη που επιτρέπει στα ιόντα H^+ (πρωτόνια), να κινούνται μεταξύ των δύο πλευρών της κυψέλης.

Στην κάθοδο, το οξυγόνο αντιδρά με (εισερχόμενα από το εξωτερικό κύκλωμα) ηλεκτρόνια σχηματίζοντας O^{2-} που μεταναστεύουν (μέσω το ηλεκτρολύτη) στην άνοδο

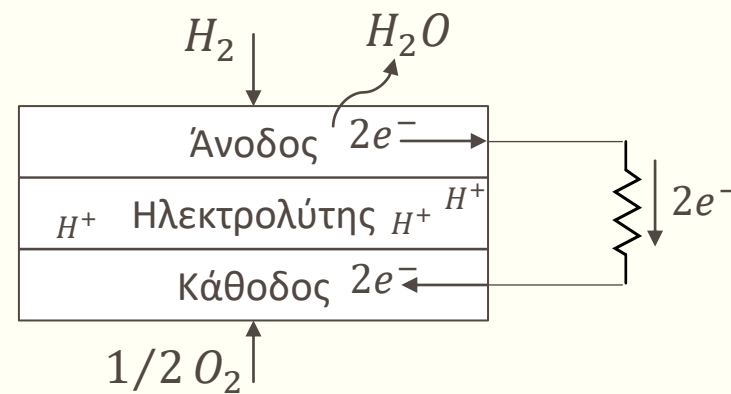


Στην άνοδο, τα O^{2-} αντιδρούν με υδρογόνο και παράγουν υδρατμούς. Η αντίδραση συνοδεύεται από την απελευθέρωση ηλεκτρονίων στο εξωτερικό κύκλωμα.



Η συνολική διεργασία είναι απλά η αντίδραση $H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O + energy$

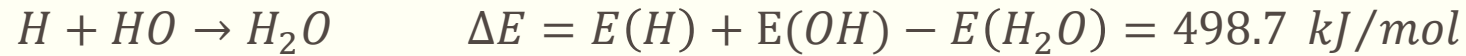
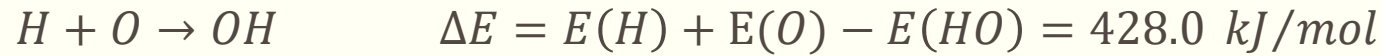
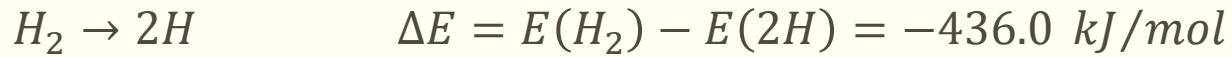
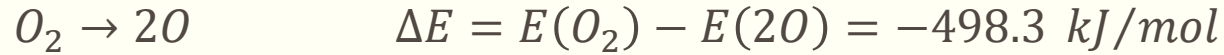
Δεδομένου ότι η ενέργεια του δεσμού $H - H$ στο μόριο H_2 είναι 436.0 kJ/mol και του δεσμού $O - O$ στο μόριο O_2 είναι 498.3 kJ/mol ενώ, στο μόριο του νερού, η ενέργεια του πρώτου δεσμού $H - OH$ είναι 498.7 kJ/mol και του δεύτερου δεσμού $H - O$ είναι 428.0 kJ/mol , εκτιμήστε την τάση ανοικτού κυκλώματος μιας κυψέλης καυσίμου σε volt.



ΛΥΣΗ \longrightarrow

ΛΥΣΗ

Τα στοιχειώδη βήματα που χρησιμοποιούνται για το σχηματισμό νερού καθώς και η μεταβολή της ενέργειας που συνδέεται με κάθε ένα από αυτά δίνονται ως εξής:

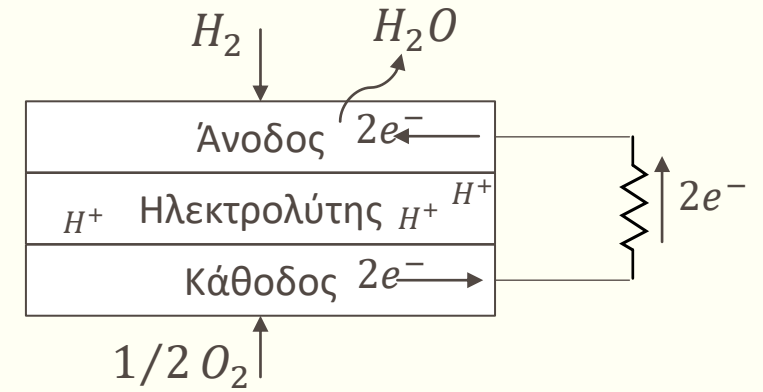


Αθροίζοντας τις μεταβολές ενέργειας των επιμέρους βημάτων, έχουμε για τη μεταβολή ενέργειας στη συνολική αντίδραση $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$

$$\Delta E = E(H_2) + \frac{1}{2} E(O_2) - E(H_2O) = (-436.0) + 0.5(-498.3) + (428.0) + (498.7) = 241.55 \text{ kJ/mol}$$

Συνεπώς, η τάση (ενέργεια/φορτίο) που αναπτύσσεται μεταξύ ανόδου-καθόδου είναι

$$V = \frac{\Delta E}{q} = \frac{241.55 \text{ kJ/mol}}{2e} = \frac{(241.55 \times 10^3 \text{ J}) / (6.02 \times 10^{23} \text{ μορια})}{2(1.6 \times 10^{-19} \text{ C/μοριο})} \cong 1 \frac{\text{J}}{\text{C}} (\text{V})$$



Δεσμοί μεταξύ ατόμων

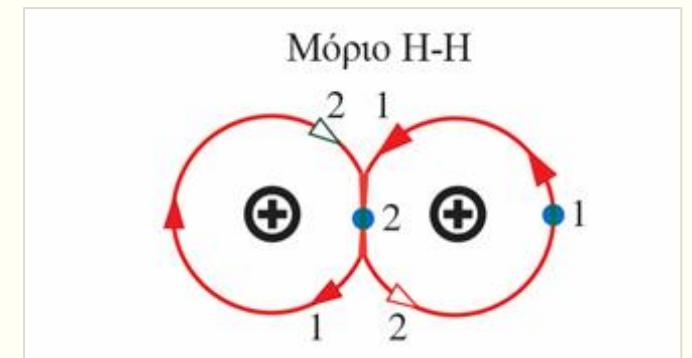
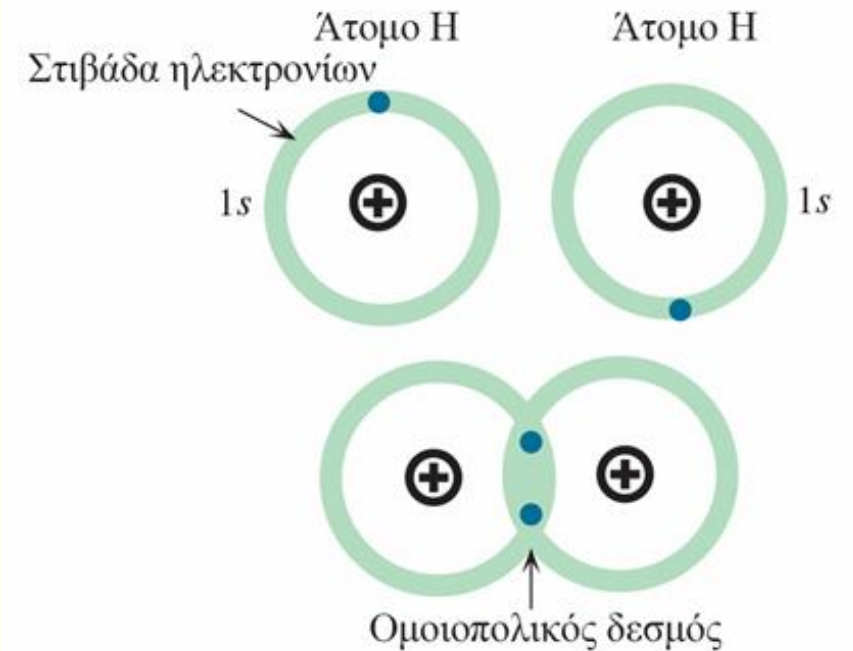
- Πρωτεύοντες δεσμοί (primary bonds) $\left\{ \begin{array}{l} \text{Ομοιοπολικός} \\ \text{Ιοντικός} \\ \text{Μεταλλικός} \end{array} \right.$
- Δευτερεύοντες δεσμοί (secondary bonds) ή δεσμοί van der Waals

Ομοιοπολικός δεσμός

- Ο ομοιοπολικός δεσμός προκύπτει από το διαμοιρασμό των ηλεκτρονίων σθένους, ώστε να συμπληρωθούν οι υποστιβάδες του κάθε ατόμου.

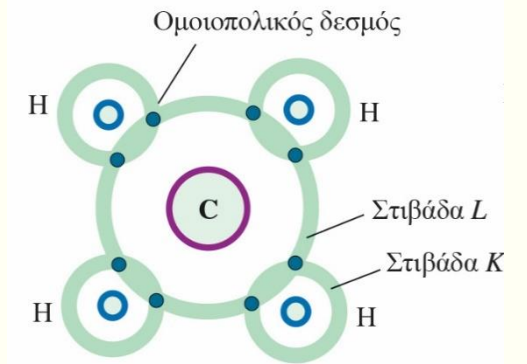
Π.χ., μόριο H_2

- Επειδή τα ηλεκτρόνια περνούν τον περισσότερο χρόνο τους ανάμεσα στους δύο πυρήνες, η συνισταμένη δύναμη είναι ελκτική.
- Τα ηλεκτρόνια συγχρονίζουν τις κινήσεις τους: τα ηλεκτρόνια 1 και 2 δεν διασχίζουν συγχρόνως την περιοχή αλληλεπικάλυψης των στιβάδων (μείωση απωστικών δυνάμεων)
- Δεσμός $H - H$: περίπτωση **ομοιοπολικού, μη-πολικού** δεσμού

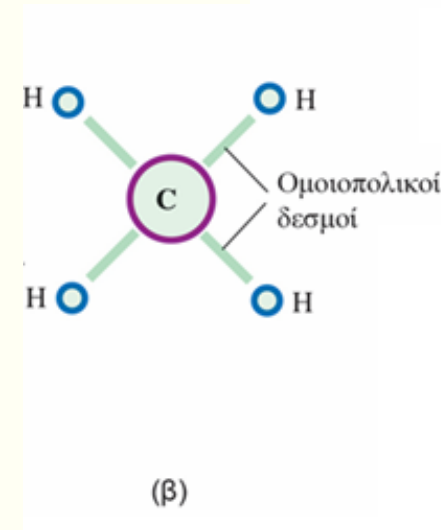


Ομοιοπολικός δεσμός: Μεθάνιο (CH_4)

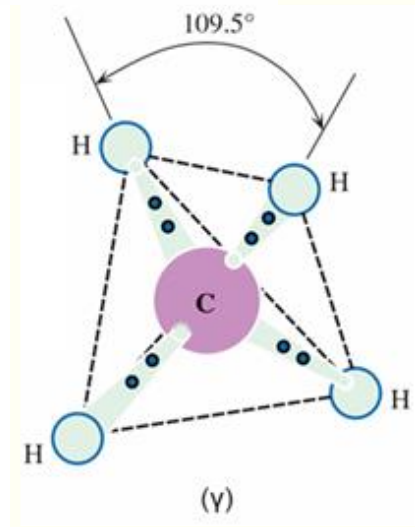
- Εμπλέκονται τέσσερα άτομα H που μοιράζονται τα $1s$ ηλεκτρόνιά τους με τα τέσσερα $2s^2 2p^2$ ηλεκτρόνια ενός ατόμου C^* .
- Κάθε ομοιοπολικός δεσμός περιλαμβάνει δύο διαμοιραζόμενα ηλεκτρόνια. Επειδή το ζεύγος ηλεκτρονίων βρίσκεται περισσότερο προς το H , ο δεσμός $H - C$ είναι περίπτωση **ομοιοπολικού, πολικού** δεσμού
- Οι τέσσερις δεσμοί είναι όμοιοι και απωθούνται μεταξύ τους (εικόνα β).
- Σε 3-D, λόγω συμμετρίας, οι τέσσερις δεσμοί έχουν κατεύθυνση προς τις γωνίες ενός τετραέδρου (γωνία 109.5°) (εικόνα γ)



(α)



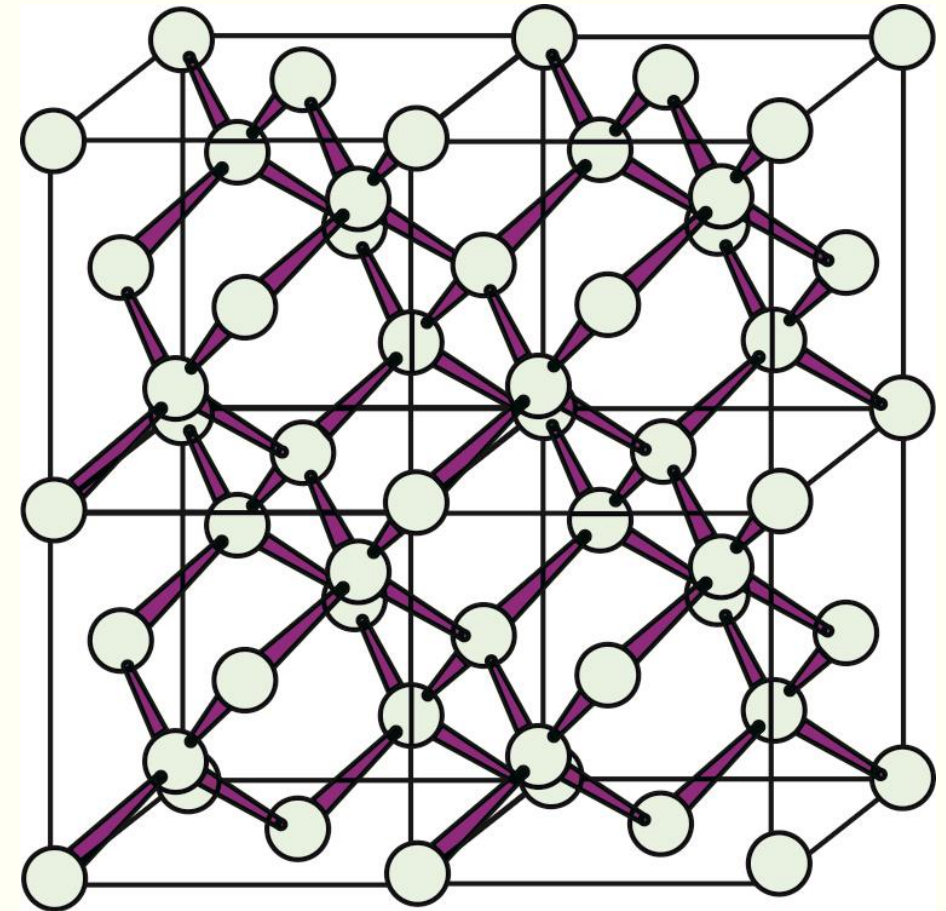
(β)



(γ)

Στερεά με ομοιοπολικούς δεσμούς: Διαμάντι

- Η δομή του κρυστάλλου του διαμαντιού: Κάθε άτομο C μπορεί να μοιράζεται ηλεκτρόνια με γειτονικά άτομα C δημιουργώντας έτσι ένα 3-D πλέγμα ομοιοπολικών δεσμών
- Αριθμός συνδιάταξης (coordination number, CN) = ο αριθμός των πλησιέστερων γειτονικών ατόμων για ένα δεδομένο άτομο σε ένα στερεό
- Στη δομή του διαμαντιού, $CN = 4$



Χαρακτηριστικά του ομοιοπολικού δεσμού

Η πολύ μεγάλη ενέργεια του ομοιοπολικού δεσμού (η μεγαλύτερη μεταξύ των διαφόρων τύπων δεσμών) έχει σαν αποτέλεσμα υλικά:

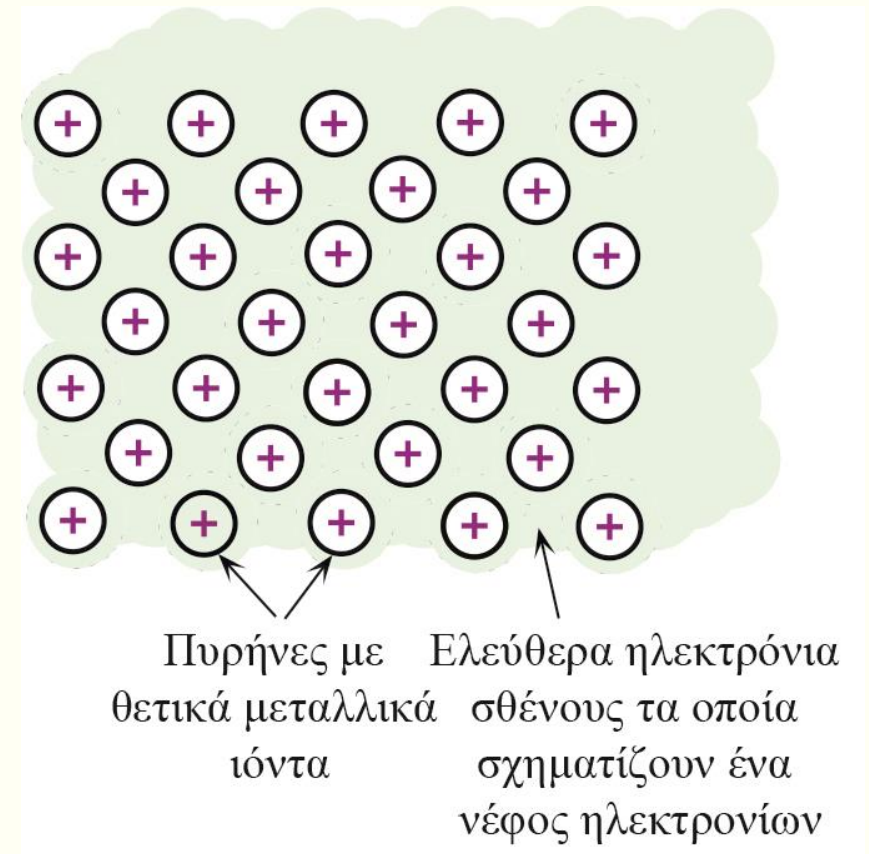
- εξαιρετικής σκληρότητας (διαμάντι!!!)
- με πολύ υψηλό σημείο τήξης
- αδιάλυτα σχεδόν σε όλους τους διαλύτες

Η κατευθυντικότητα (τετράεδρο) και η δύναμη του ομοιοπολικού δεσμού καθιστούν τα υλικά

- μη-όλκιμα (μη-ελατά) - **Όλκιμα Υλικά**: υλικά που όταν καταπονούνται παραμορφώνονται πολύ έως ότου σπάσουν
- ψαθυρά (σε πολύ μεγάλες δυνάμεις) - **Ψαθυρά Υλικά**: όταν καταπονούνται σπάνε απότομα με μηδενικές ή ελάχιστες παραμορφώσεις
- πολύ μικρής ηλεκτρικής αγωγιμότητας (e δέσμια στους δεσμούς)

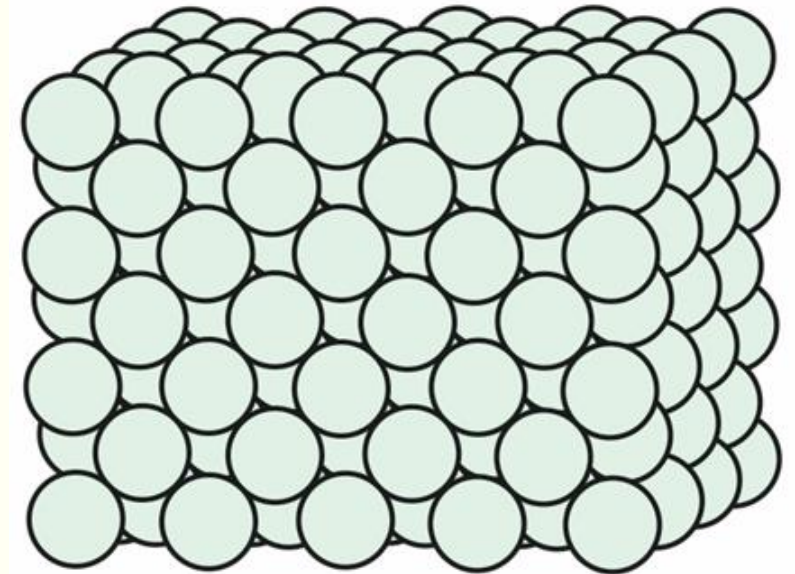
Μεταλλικός δεσμός: Χαλκός

- Τα ηλεκτρόνια σθένους των ατόμων του μετάλλου είναι ελεύθερα, μη-εντοπισμένα (delocalized)
- σχηματίζουν ένα νέφος ηλεκτρονίων (electron gas/cloud) το οποίο καταλαμβάνει το χώρο μεταξύ των μεταλλικών ιόντων (συλλογικός διαμοιρασμός e^-)
- Οι δεσμοί στο μέταλλο οφείλονται στην έλξη Coulomb ανάμεσα στα ακίνητα (θετικά) ιόντα και τα ελεύθερα 'ρέοντα' ηλεκτρόνια



Χαρακτηριστικά του μεταλλικού δεσμού

- Συλλογικός διαμοιρασμός $e^- \Rightarrow$ μη-κατευθυντικός δεσμός
- Μεταλλικά ιόντα διατάσσονται όσο το δυνατόν πλησιέστερα μεταξύ τους με αποτέλεσμα
 1. Δημιουργία κρυσταλλικών δομών πυκνής κατάληψης
 2. Υψηλοί αριθμοί συνδιάταξης



ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Η κυβική εδροκεντρωμένη (face-centered cubic, FCC) κρυσταλλική δομή του χαλκού

Χαρακτηριστικά του μεταλλικού δεσμού (συνέχεια)

Η μη-κατευθυντική φύση του δεσμού συνεπάγεται

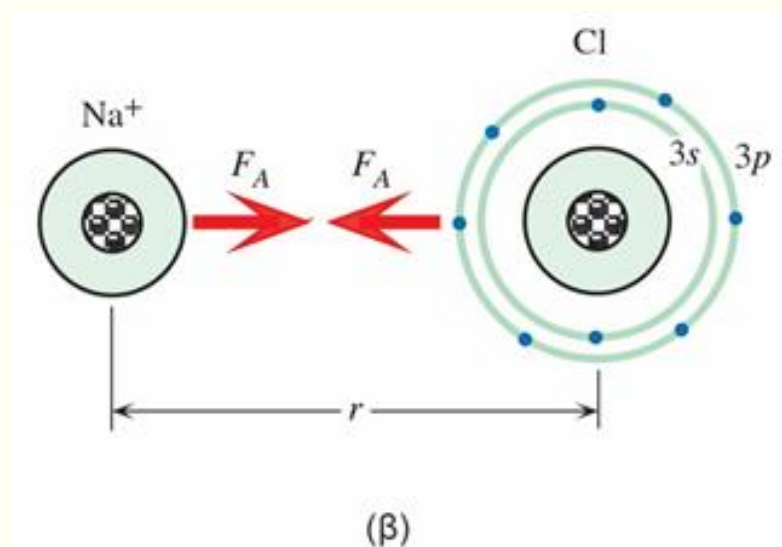
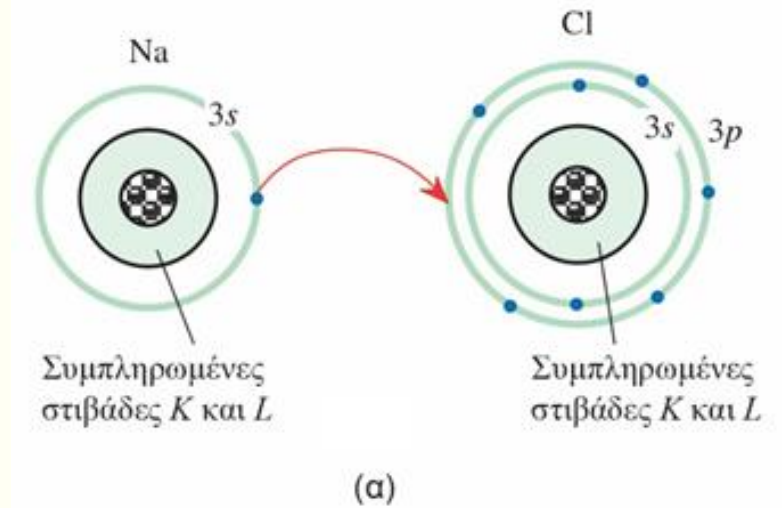
- Δυνατότητα σχετικής κίνησης μεταλλικών ιόντων μεταξύ τους κατά την άσκηση πίεσης \Rightarrow μέταλλα **όλκιμα**

Δυνατότητα ελεύθερης κίνησης e^- συνεπάγεται

- Υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα μετάλλων
- Υψηλή θερμική αγωγιμότητα

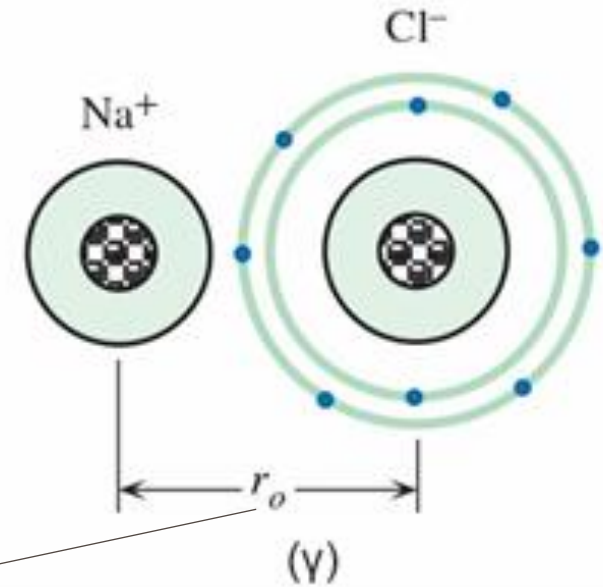
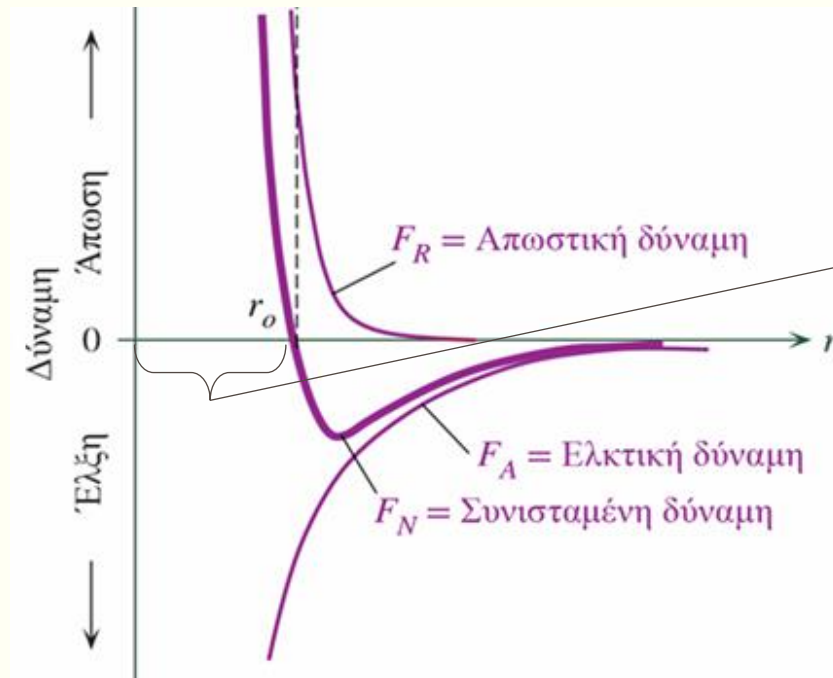
Στερεά με ιοντικούς δεσμούς ή ιοντικοί κρύσταλλοι: Αλάτι

- Παίρνοντας το άτομο Cl ένα e από το άτομο του Na , εικ. (α):
 - Το άτομο Na μετατρέπεται σε θετικό ιόν Na^+ και αποκτά σταθερή δομή Ne
 - Το άτομο Cl μετατρέπεται σε αρνητικό ιόν Cl^- και αποκτά σταθερή δομή Ar
- Τα δύο ιόντα έλκονται με ηλεκτροστατική δύναμη Coulomb, F_A , εικ. (β)



Στερεά με ιοντικούς δεσμούς ή ιοντικοί κρύσταλλοι: Αλάτι (συνέχεια)

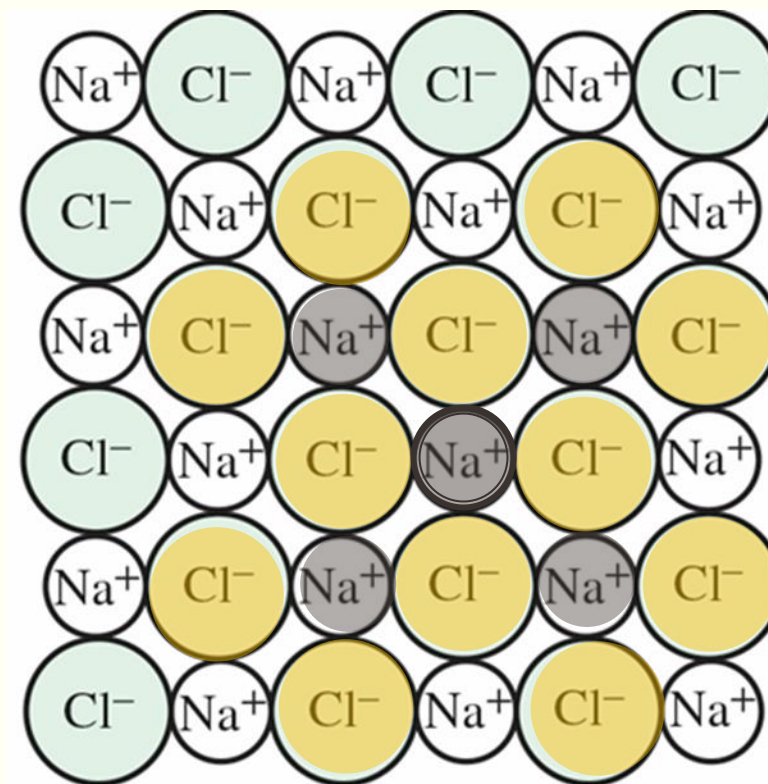
- Στην απόσταση ισορροπίας, r_0 , η ελκτική δύναμη εξισορροπείται από την άπωση ανάμεσα στις ηλεκτρονικές στιβάδες, εικ. (γ)



Στερεά με ιοντικούς δεσμούς ή ιοντικοί κρύσταλλοι: Αλάτι (συνέχεια)

Εγκάρσια τομή του στερεού $NaCl$

- Πλησιέστεροι γείτονες: Εναλλάξ διατεταγμένα ιόντα Na^+ και Cl^- ώστε τα έλκονται
- Δεύτεροι γείτονες: Επικρατούν απωστικές δυνάμεις (μεταξύ $Na^+ - Na^+$ και $Cl^- - Cl^-$)
- Τρίτοι γείτονες: Ελκτικές δυνάμεις, κ.ο.κ.
- Αριθμός συνδιάταξης (Na^+ και Cl^-) = 6 (;



Χαρακτηριστικά του ιοντικών κρυστάλλων

- Αποτελούνται από μέταλλα (π.χ., Na) και αμέταλλα (π.χ., Cl)

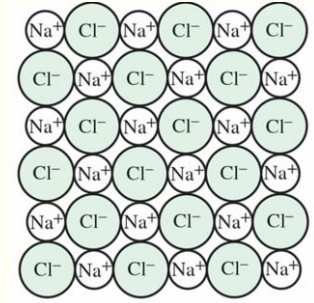
Παραδείγματα : LiF , MgO , $CsCl$, ZnS

- Υψηλή θερμοκρασία τήξης ($>$ μετάλλων)
- Διαλυτά στο νερό (πολικούς διαλύτες)
- Ηλεκτρικοί μονωτές
- Μικρή θερμική αγωγιμότητα (συγκριτικά με μέταλλα και ομοιοπολικά στερεά)

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 1.3

Η ενέργεια ανά ζεύγος ιόντων σε έναν ιοντικό κρύσταλλο εκφράζεται σαν

$$E(r) = -\frac{e^2 M}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{B}{r^m}$$



Ο 1^{ος} όρος $\left[-\frac{e^2 M}{4\pi\epsilon_0 r}\right]$ εκφράζει την ελκτική δυναμική ενέργεια (Coulomb μεταξύ ιόντων,

όπου, $M =$ **σταθερά Madelung** του ιοντικού κρυστάλλου, συνυπολογίζει όλες τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις ενός ιόντος (πλησιέστερα γειτονικά ιόντα, δεύτερα γειτονικά ιόντα, τρίτα ... κ.ο.κ.)

- για απομονωμένο ζεύγος ιόντων $Na^+ - Cl^-$: $M = 1$
- για κρυσταλλική δομή FCC ($NaCl$): $M = 1.748$, κ.λπ.

Ο 2^{ος} όρος εκφράζει την απωστική δυναμική ενέργεια λόγω επικάλυψης στιβάδων σθένους των πρώτων γειτόνων $Na^+ - Cl^-$, $m = 8$ και $B = 6.972 \times 10^{-96} Jm^8$

Να υπολογιστούν η απόσταση διαχωρισμού, r_0 , των ιόντων και η ενέργεια ατομικής συνοχής του κρυστάλλου

ΛΥΣΗ (συνέχεια →)

ΛΥΣΗ (συνέχεια)

Σε κατάσταση ισορροπίας (για $r = r_0$), $dE(r)/dr = 0$

$$E(r) = -\frac{e^2 M}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{B}{r^m}$$

$$\frac{dE(r)}{dr} = \frac{e^2 M}{4\pi\epsilon_0 r^2} - \frac{mB}{r^{m+1}} = 0$$

$$r_0 = \left[\frac{4\pi\epsilon_0 B m}{e^2 M} \right]^{\frac{1}{m-1}}$$

Αντικαθιστώντας, βρίσκουμε

$$r_0 = \left[\frac{4\pi(8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m})(6.972 \times 10^{-96} \text{ Jm}^8)(8)}{(1.6 \times 10^{-19} \text{ C})^2(1.748)} \right]^{\frac{1}{m-1}}$$

$$r_0 = 0.281 \times 10^{-9} \text{ m} = \mathbf{0.28 \text{ nm}}$$

Η ελάχιστη ενέργεια ανά ζεύγος ιόντων είναι

$$E_{min} = E(r_0) = -\frac{e^2 M}{4\pi\epsilon_0 r_0} + \frac{B}{r_0^m} = -\frac{e^2 M}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{4\pi\epsilon_0 B}{e^2 M r_0^{m-1}} \right) = -1.256 \times 10^{-18} \text{ J} \quad \text{ή} \quad -\mathbf{7.84 \text{ eV}}$$

Δευτερεύοντες δεσμοί – Δεσμοί van der Waals

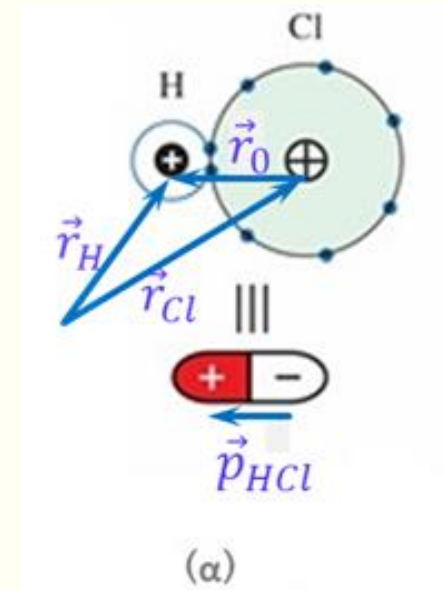
- Πρωτεύοντες δεσμοί (primary bonds) $\left\{ \begin{array}{l} \text{Ομοιοπολικός} \\ \text{Ιοντικός} \\ \text{Μεταλλικός} \end{array} \right.$
- Πρωτεύοντες = Ισχυροί δεσμοί \Rightarrow Υλικά σε στερεά κατάσταση μέχρι υψηλές θερμοκρασίες
- Όμως, το Ar , αν και αδρανές στοιχείο (συμπληρωμένες στιβάδες), έχει στερεά φάση στους $-189^\circ C$;;;
- Επίσης, το H_2O , αν και ηλεκτρικά ουδέτερο μόριο, έχει στερεά φάση (πάγος) στους $0^\circ C$;;;
- **Εξήγηση:** εκτός των ισχυρών πρωτευόντων δεσμών (δυνάμεις μεταξύ φορτίων), υπάρχουν και δευτερεύοντες δεσμοί (secondary bonds) ή **δεσμοί van der Waals** = ασθενέστεροι των πρωτευόντων \Rightarrow Υλικά με χαμηλότερα σημεία τήξης
- **Δυνάμεις van der Waals – London** είναι μορφή **ασθενούς** έλξης ανάμεσα δίπολα. Όλα τα άτομα και μόρια είναι λίγο ως πολύ δίπολα

Δευτερεύοντες δεσμοί – μόνιμα μοριακά δίπολα

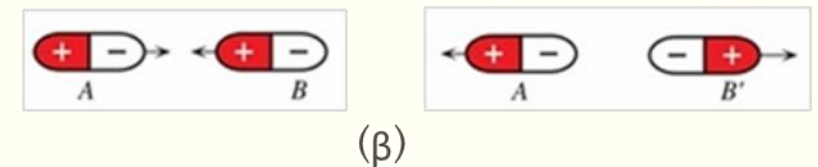
- Δίπολο = Ένα μονίμως πολωμένο μόριο: έχει ηλεκτρική διπολική ροπή, εικ. (α)
- Διπολική ροπή (dipole moment), $\vec{p} = \sum_i q_i \vec{r}_i$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

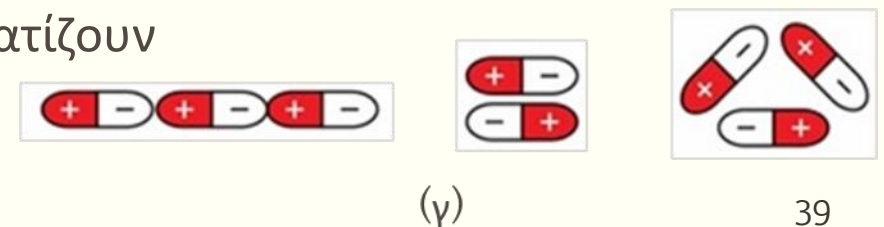
$$\vec{p}_{HCl} = q_H \vec{r}_H + q_{Cl} \vec{r}_{Cl} = (+e) \vec{r}_H + (-e) \vec{r}_{Cl} = e \vec{r}_0$$



- Τα δίπολα έλκονται ή απωθούνται ανάλογα με τους σχετικούς τους προσανατολισμούς, εικ. (β)



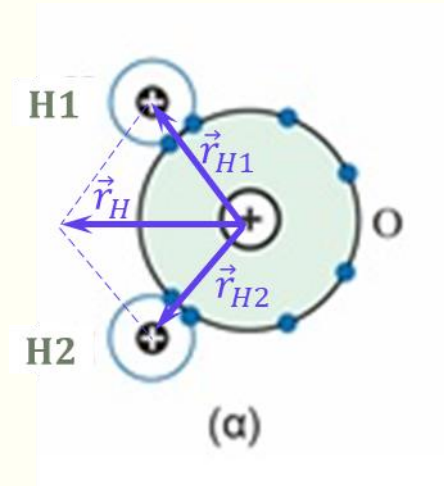
- Κατάλληλα διατεταγμένα δίπολα έλκονται και σχηματίζουν δεσμούς van der Waals, εικ. (γ)



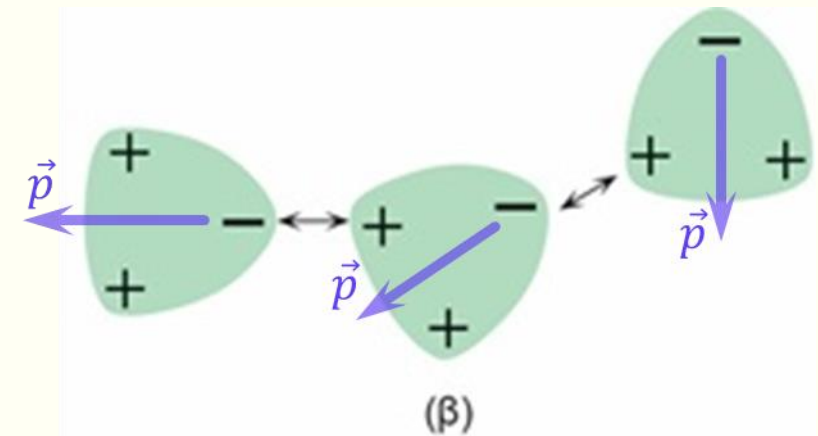
Δευτερεύοντες δεσμοί – Το παράδειγμα του νερού

- Το μόριο H_2O έχει μόνιμη (ηλεκτρική) διπολική ροπή, εικ. (α)

$$\begin{aligned}\vec{p}_{\text{H}_2\text{O}} &= q_{\text{H1}}\vec{r}_{\text{H1}} + q_{\text{H2}}\vec{r}_{\text{H2}} + q_{\text{O}}\vec{r}_{\text{O}} \\ &= (+e)\vec{r}_{\text{H1}} + (+e)\vec{r}_{\text{H2}} + (-2e)\vec{r}_{\text{O}} \\ &= (+e)\vec{r}_{\text{H}} + (-2e)0 = e\vec{r}_{\text{H}}\end{aligned}$$



- Η έλξη μεταξύ των διαφόρων διπόλων στο νερό οδηγεί σε σχηματισμό δεσμών van der Waals, εικ. (β)



Πίνακας σύγκρισης τύπων δεσμών και τυπικές ιδιότητές τους

Bond Type	Typical Solids	Bond Energy (eV/atom)	Melt. Temp. (°C)	Elastic Modulus (GPa)	Density (g cm ⁻³)	Typical Properties
Ionic	NaCl (rock salt)	3.2	801	40	2.17	Generally electrical insulators. May become conductive at high temperatures.
	MgO (magnesia)	10	2852	250	3.58	High elastic modulus. Hard and brittle but cleavable. Thermal conductivity less than metals.
Metallic	Cu	3.1	1083	120	8.96	Electrical conductor.
	Mg	1.1	650	44	1.74	Good thermal conduction. High elastic modulus. Generally ductile. Can be shaped.
Covalent	Si	4	1410	190	2.33	Large elastic modulus. Hard and brittle.
	C (diamond)	7.4	3550	827	3.52	Diamond is the hardest material. Good electrical insulator. Moderate thermal conduction, though diamond has exceptionally high thermal conductivity.
van der Waals: hydrogen bonding	PVC (polymer)		212	4	1.3	Low elastic modulus. Some ductility.
	H ₂ O (ice)	0.52	0	9.1	0.917	Electrical insulator. Poor thermal conductivity. Large thermal expansion coefficient.
van der Waals: induced dipole	Crystalline argon	0.09	-189	8	1.8	Low elastic modulus. Electrical insulator. Poor thermal conductivity. Large thermal expansion coefficient.

Μέτρο ελαστικότητας και ενέργεια δεσμού

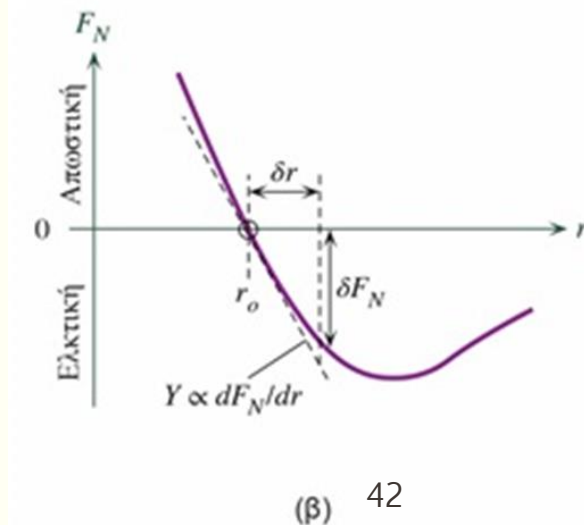
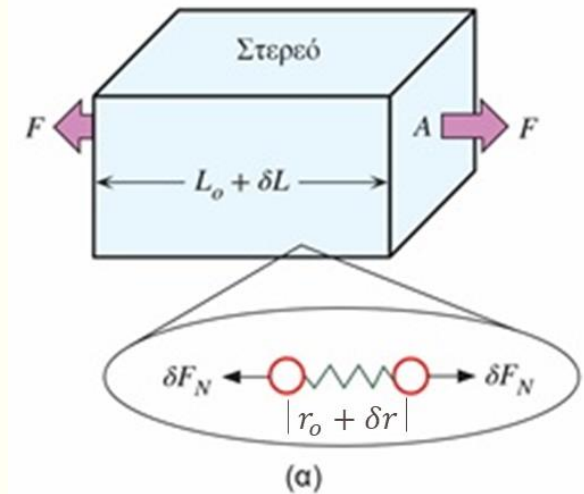
Μέτρο ελαστικότητας του Young, Y = μέτρο της ικανότητας ενός στερεού να παραμορφώνεται ελαστικά.

Ορισμός μέτρου ελαστικότητας για στερεό σώμα: $\sigma = Y\varepsilon$

- σ η εφαρμοζόμενη τάση (stress), $\sigma = F/A$
- ε η προκύπτουσα σχετική παραμόρφωση, $\varepsilon = \delta L/L_0$ [εικ. (α)]

Μικροσκοπική έκφραση για το μέτρο ελαστικότητας του Young:
Μέτρο ελαστικότητας και δεσμοί ατόμων

- Η εφαρμοζόμενη τάση αναγκάζει γειτονικά άτομα να απομακρύνονται κατά $\delta r = r - r_0$ στη φορά της δύναμης (r_0 μήκος δεσμού), εικ. (β)
- Αποτέλεσμα ανάπτυξη ελκτικής δύναμης δF_N από το δεσμό, εικ. (β)



Συνέχεια →

- Αν μοιράσουμε την επιφάνεια A και τη δύναμη F σε όλα τα N άτομα της επιφάνειας του στερεού, εικ. (α):

$$- A = Nr_o^2$$

$$- F = N \cdot \delta F_N$$

η τάση γράφεται

$$\sigma = \frac{F}{A} = \frac{\delta F_N}{r_o^2}$$

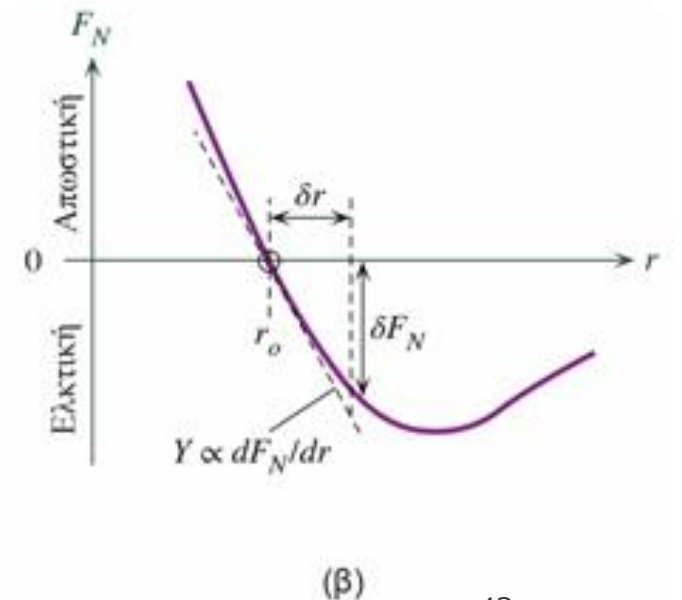
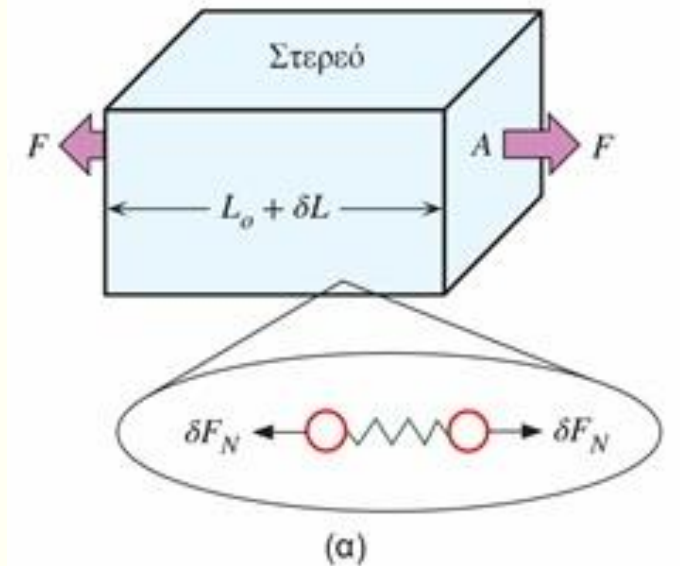
και το μέτρο ελαστικότητας

$$\sigma = Y\varepsilon \Rightarrow \frac{\delta F_N}{r_o^2} = Y \frac{\delta r}{r_o}$$

$$Y = \frac{1}{r_o} \left[\frac{dF_N}{dr} \right]_{r=r_o} = \frac{1}{r_o} \left[\frac{d^2E}{dr^2} \right]_{r=r_o}$$

Μέτρο ελαστικότητας και ενέργεια δεσμού $Y \approx \gamma \frac{E_{bond}}{r_o^3}$

γ αριθμητικός παράγων, εξαρτάται από κρυσταλλική δομή και τύπο δεσμού.



Συνέχεια →

$$Y \approx \gamma \frac{E_{bond}}{r_o^3}$$

- Μεγαλύτερη ενέργεια δεσμού \Rightarrow μεγαλύτερα μέτρα ελαστικότητας
- Δευτερεύοντες δεσμοί έχουν μικρότερη E_{bond} και μεγαλύτερο r_o από τους κύριους \Rightarrow υλικά με δευτερεύοντες δεσμούς έχουν μικρότερο Y

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Για το $NaCl$, με $E_{bond} = 6.3 \text{ eV}$, $r_o = 0.28 \text{ nm}$

$$\Rightarrow Y \approx (1) \frac{6.3 \text{ eV}}{(0.28 \text{ nm})^3} = 45 \text{ GPa}$$

Τέλος μέρους 1α