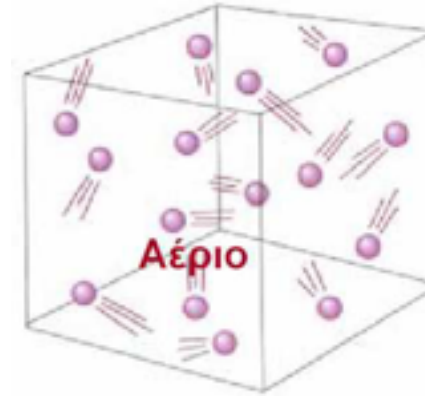
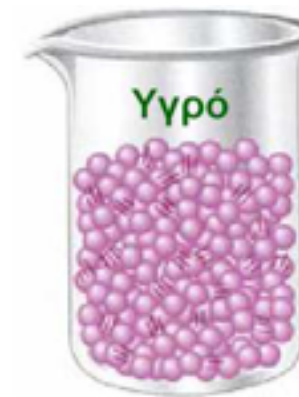


Καταστάσεις της ύλης

Αέρια: Παντελής απουσία τάξεως. Τα μόρια βρίσκονται σε συνεχή τυχαία κίνηση σε σχεδόν κενό χώρο.



Υγρά: Τάξη πολύ μικρού βαθμού και κλίμακας-ελκτικές δυνάμεις-ολίσθηση. Τα μόρια βρίσκονται σε μια συνεχή τυχαία κίνηση αλλά η συσώρευση τους είναι πολύ πυκνότερη από ότι σε ένα αέριο.



Στερεά: Μείωση θερμικής κίνησης, προσέγγιση σωματιδίων, απόκτηση μόνιμης θέσης (στερεό). Τα άτομα, ιόντα ή μόρια βρίσκονται σε στενή επαφή και δονούνται γύρω από σταθερές θέσεις



Κρυσταλλική και άμορφη δομή

Η **δομή των στερεών** εξαρτάται από το είδος των δεσμών και από τη γεωμετρική διευθέτηση των ατόμων ή μορίων ή ιόντων στη μάζα τους.

Η δομή των στερεών διακρίνεται σε **κρυσταλλική** και **άμορφη**.

Κρυσταλλική δομή είναι η κανονική, γεωμετρική διάταξη στην οποία διευθετούνται οι δομικές μονάδες ενός στερεού.

Αν ένα στερεό δεν παρουσιάζει μια ορισμένη γεωμετρική διάταξη, τότε είναι **άμορφο**.

Η δομή των στερεών υλικών μελετάται με μεθόδους όπως ακτίνες - Χ, περίθλαση ηλεκτρονίων και περίθλαση νετρονίων.

Κρύσταλλος

Ένας κρύσταλλος ή ακριβέστερα ένας μονοκρύσταλλος, μπορεί να οριστεί μακροσκοπικά ως ένα στερεό αντικείμενο με ομοιόμορφη χημική σύσταση που, διαμορφώνεται από επίπεδες έδρες, οι σχέσεις των οποίων δείχνουν μια τυπική συμμετρία, δηλ. σχηματίζουν μεταξύ τους επακριβώς προσδιορισμένες γωνίες.

Ο κρύσταλλος μιας χημικής ουσίας είναι το κανονικό πολυεδρικό σώμα που προκύπτει με τη μετάβαση της, υπό κατάλληλες συνθήκες, από την υγρή ή την αέρια κατάσταση στη στερεή.

Κρυσταλλικά σώματα είναι π.χ. ο πάγος, ο ασβεστίτης, το αλάτι και τα περισσότερα ορυκτά. Τα πραγματικά μη κρυσταλλικά ή άμορφα στερεά είναι πολύ λίγα.

Κρυσταλλικό πλέγμα

Η τρισδιάστατη συμμετρική διευθέτηση των ατόμων αποτελεί το **κρυσταλλικό πλέγμα** του υλικού.

Όταν εξετάζουμε τις κρυσταλλικές δομές, τα άτομα ή ιόντα θεωρούνται σαν **σκληρές σφαίρες με καθορισμένες διαμέτρους**.

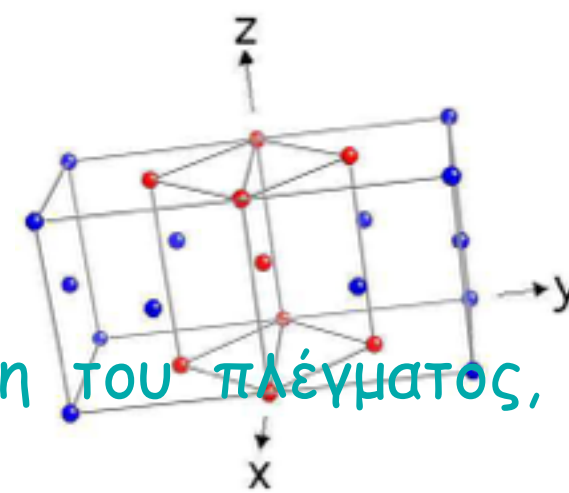
Αυτό είναι γνωστό ως ατομικό μοντέλο σκληρών σφαιρών πλέγματος.

Τα άτομα (ή ιόντα) αποτελούν **τα σημεία του** πλέγματος.

Το **κρυσταλλικό πλέγμα** διαφέρει από υλικό σε υλικό ως προς τη **μορφή** και το **μέγεθος** των ατόμων και το **είδος των δεσμών** μεταξύ των ατόμων.

Η κρυσταλλική δομή υλικού αναφέρεται στο μέγεθος, το σχήμα και τη διάταξη των ατόμων στο πλέγμα.

Κρυσταλλική κυψελίδα



- Η **κρυσταλλική κυψελίδα** είναι μια **υποδιαίρεση του πλέγματος**, η οποία διατηρεί όλα τα στοιχεία συμμετρίας του.
- Η κρυσταλλική κυψελίδα είναι η βασική κρυσταλλική δομική μονάδα της κρυσταλλικής δομής.
- Με επανάληψη μεγάλου αριθμού ίδιων κρυσταλλικών κυψελίδων προκύπτει η **κρυσταλλική δομή** (κρυσταλλικό πλέγμα του υλικού).
- **Επτά βασικά κρυσταλλικά συστήματα**: το κυβικό, το τετραγωνικό, το ορθορομβικό, το ρομβοεδρικό, το εξαγωνικό, το μονοκλινές και το τρικλινές.
- **Τέσσερις τρόποι κεντρικής διεύθεσης ατόμων**: Πρωτογενής (πλεγματικά σημεία μόνο στις γωνίες, P), Ενδοκεντρωμένο (πλεγματικά σημεία στις γωνίες και στα κέντρα των εδρών A, B, C.), Ολοεδρικώς κεντρωμένο (πλεγματικά σημεία στις γωνίες και στα κέντρα όλων των εδρών, F), Χωροκεντρωμένο (πλεγματικά σημεία στις γωνίες και στο κέντρο της μοναδιαίας κυψελίδας I).

Κρυσταλλικά συστήματα

Κυβικό

$$a = b = c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Τετραγωνικό

$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Ορθορομβικό

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Εξαγωνικό

$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ$$

$$\gamma = 120^\circ$$

Μονοκλινές

$$a \neq b \neq c$$

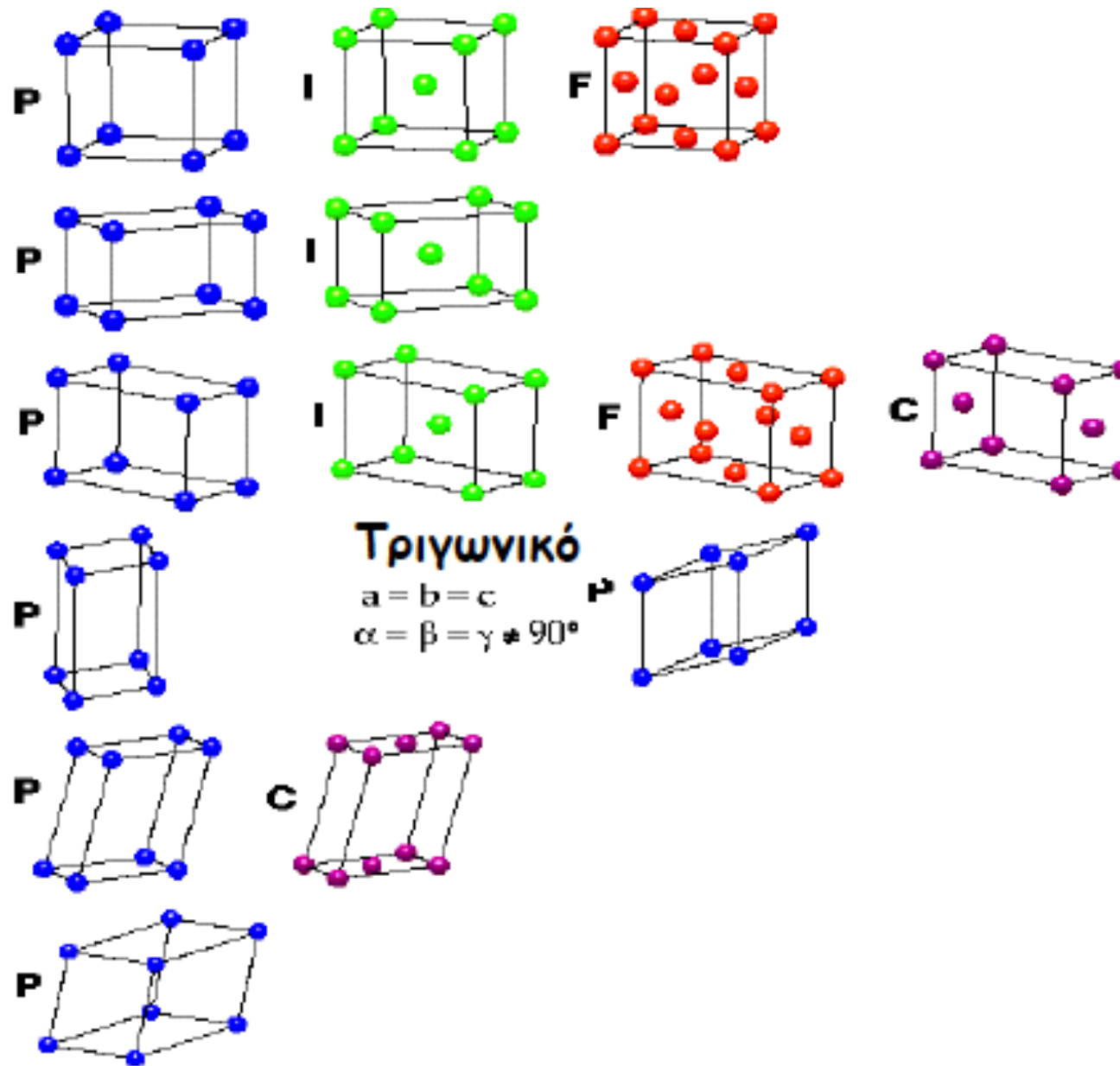
$$\alpha = \gamma = 90^\circ$$

$$\beta \neq 120^\circ$$

Τρικλινές

$$a \neq b \neq c$$

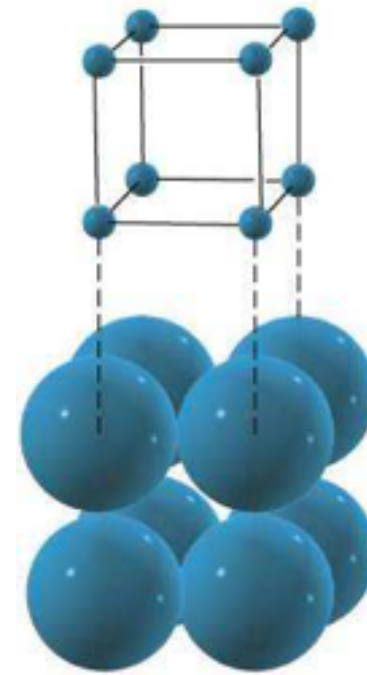
$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$



Μεταλλικές κρυσταλλικές δομές

Απλή κυβική δομή

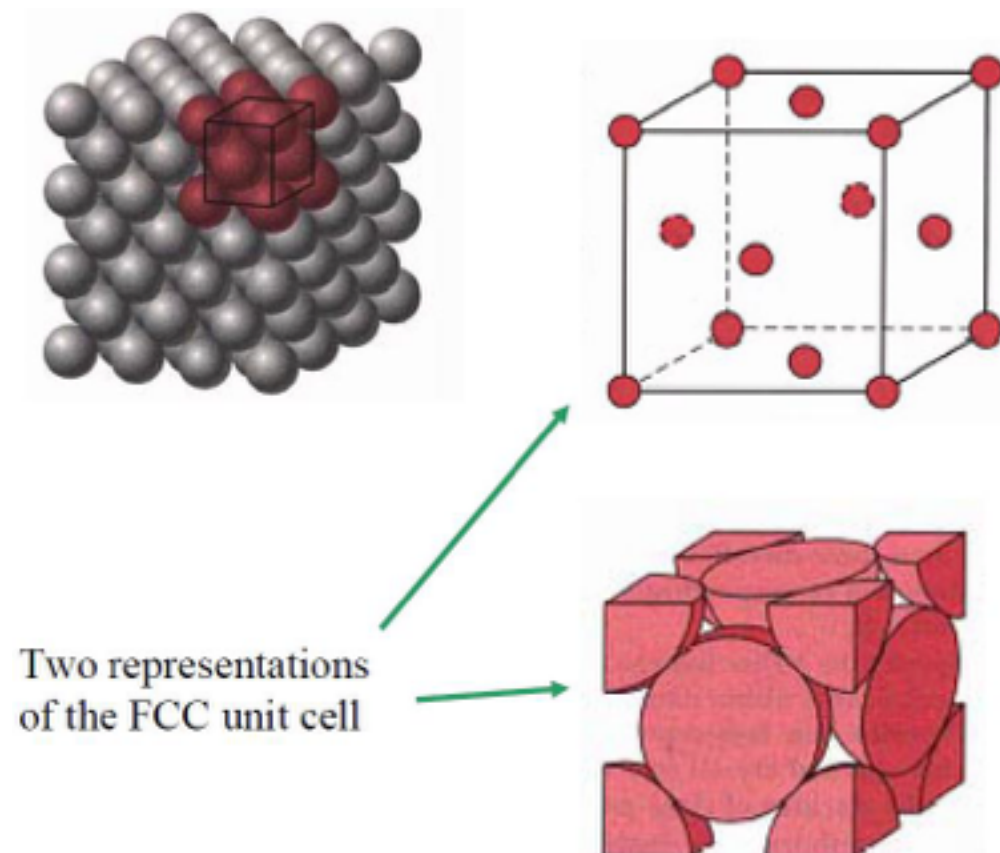
- Θεωρούμε τα άτομα του μετάλλου σαν σκληρές ομοιόμορφες σφαίρες.
- Με επανάληψη της επίπεδης τετραγωνικής διάταξης προκύπτει ένα τρισδιάστατο κρυσταλλικό πλέγμα απλής κυβικής συμμετρίας.
- Κάθε άτομο περιβάλλεται από 6 άλλα άτομα δηλαδή έχουμε αριθμό συναρμογής 6.
- Στην απλή κυβική δομή δεν κρυσταλλώνονται μέταλλα.



Μεταλλικές κρυσταλλικές δομές

Ολοεδρικά κεντρωμένη κυβική δομή (Face-Centered Cubic Lattice, FCC)

- Προκύπτει από την απλή κυψελίδα με τοποθέτηση ενός ατόμου στο κέντρο κάθε πλευράς.
- Η δομή FCC είναι μια από τις δυο πυκνότερες διατάξεις ατόμων στο χώρο.
- Σε αυτή την περίπτωση, κάθε άτομο έχει αριθμό συναρμογής 12
- Δομή FCC έχουν τα περισσότερα όλκιμα μέταλλα (Cu, Al, Ag, Au)



Οι συμπαγείς σφαίρες αγγίζουν η μία την άλλη κατά μήκος της διαγωνίου μιας έδρας $\Rightarrow$ Το μήκος της ακμής του κύβου είναι $a = 2R\sqrt{2}$

Ολοεδρικά κεντρωμένη κυβική δομή (Face-Centered Cubic Lattice, FCC)

→ **Αριθμός συντεταγμένων/ συναρμολόγησης (Coordination Number), CN** = ο αριθμός των πλησιέστερων γειτόνων με τους οποίους ένα άτομο συνδέεται = αριθμός των ατόμων που έρχονται σε επαφή $CN = 12$

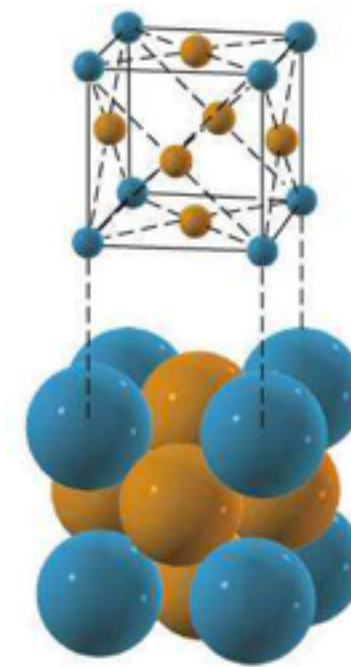
→ **Αριθμός ατόμων ανά μοναδιαία κυψελίδα, $n = 4$.**
(Για ένα άτομο που μοιράζεται μεταξύ n γειτονικών μοναδιαίων κυψελίδων, λαμβάνουμε υπόψη μόνο το κλάσμα $1/n$ του ατόμου).

Στην μοναδιαία κυψελίδα FCC έχουμε:

6 άτομα στις έδρες που μοιράζονται από **δυο (2)** μοναδιαίες κυψελίδες:
 $6 \times 1/2 = 3$

8 άτομα στις γωνίες που μοιράζονται από **οκτώ (8)** μοναδιαίες κυψελίδες:
 $8 \times 1/8 = 1$

→ **Παράγοντας Ατομικής κατάληψης (Atomic packing factor), APF** = κλάσμα του όγκου που καταλαμβάνεται από συμπαγείς σφαίρες = $(\text{άθροισμα του όγκου των ατόμων}) / (\text{Όγκος της κυψελίδας}) = 0.74$ (το μέγιστο δυνατό) —→ Υπολογισμός



Ολοεδρικά κεντρωμένη κυβική δομή FCC

$$APF = (\text{άθροισμα του όγκου των ατόμων})/(\text{Όγκος της κυψελίδας})$$

Όγκος 4 συμπαγών σφαιρών στην μοναδιαία κυψελίδα:

$$4 \times \frac{4}{3} \pi R^3$$

Όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας ($a = 2R\sqrt{2}$):

$$a^3 = 16R^3 \sqrt{2}$$

$$\text{Άρα, } APF = \frac{16}{3} \pi R^3 / 16R^3 \sqrt{2} = \pi / 3\sqrt{2} = 0.74$$

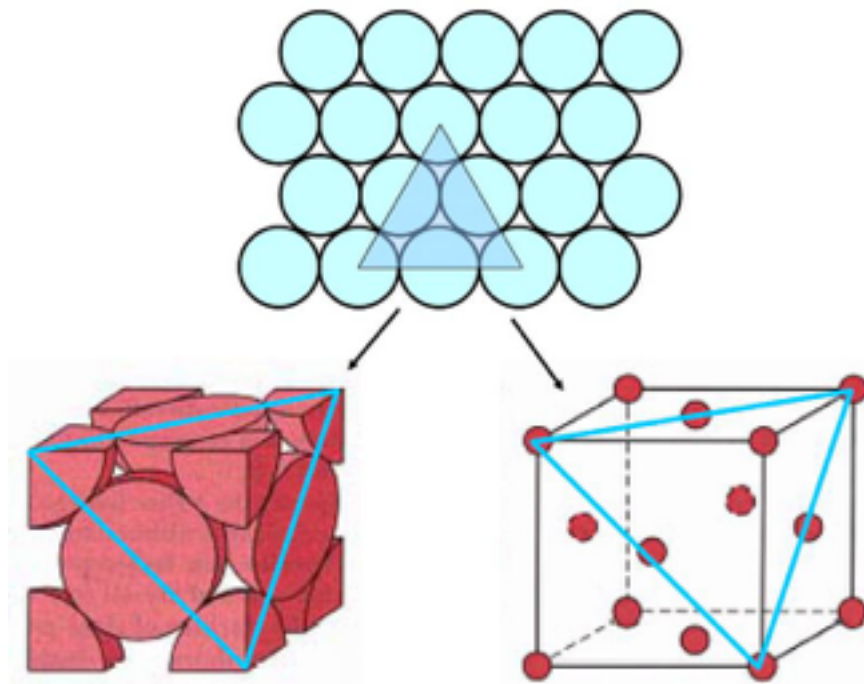
Δηλαδή, μέγιστη δυνατή τιμή: 0.74

Ολοεδρικά κεντρωμένη κυβική δομή (Face-Centered Cubic Lattice, FCC)

Τα γωνιακά άτομα και τα άτομα στις έδρες της μοναδιαίας κυψελίδας είναι ισοδύναμα

Ο κρύσταλλος FCC έχει APF ίσο με 0.74, που είναι η μέγιστη τιμή για ένα σύστημα με ίσες ως προς το μέγεθος σφαίρες

Ο κρύσταλλος FCC μπορεί να παρασταθεί με επίπεδα, των οποίων η πυκνότητα σε άτομα είναι πολύ υψηλή



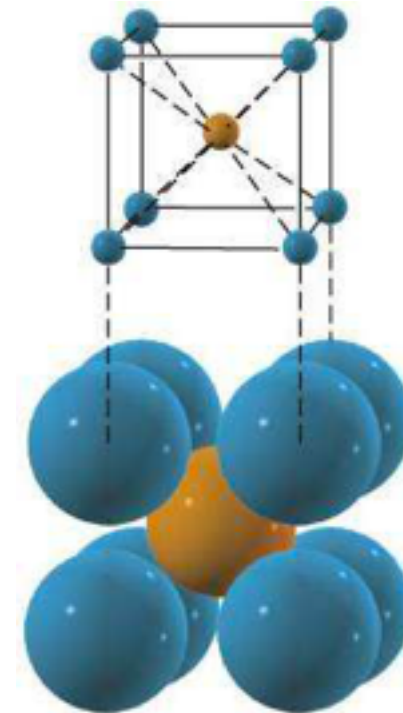
Μεταλλικές κρυσταλλικές δομές

Ενδοκεντρωμένη κυβική δομή (Body - Centered Cubic Lattice)

Η κυψελίδα της δομής αυτής διαφέρει από την απλή κυβική κυψελίδα ως προς το άτομο που έχει στο κέντρο του κύβου.

Ο αριθμός συναρμογής της δομής αυτής είναι το $CN=8$

Δομή BCC παρουσιάζουν πολλά μέταλλα όπως:
Cr, Mo, Ta, W, Li, Nb, K κ.α.



Ενδοκεντρωμένη κυβική δομή (Body - Centered Cubic Lattice)

Οι συμπαγείς σφαίρες αγγίζουν η μία την άλλη κατά μήκος της διαγωνίου του κύβου
⇒ Μήκος της διαγωνίου του κύβου, $a = 4R/\sqrt{3}$

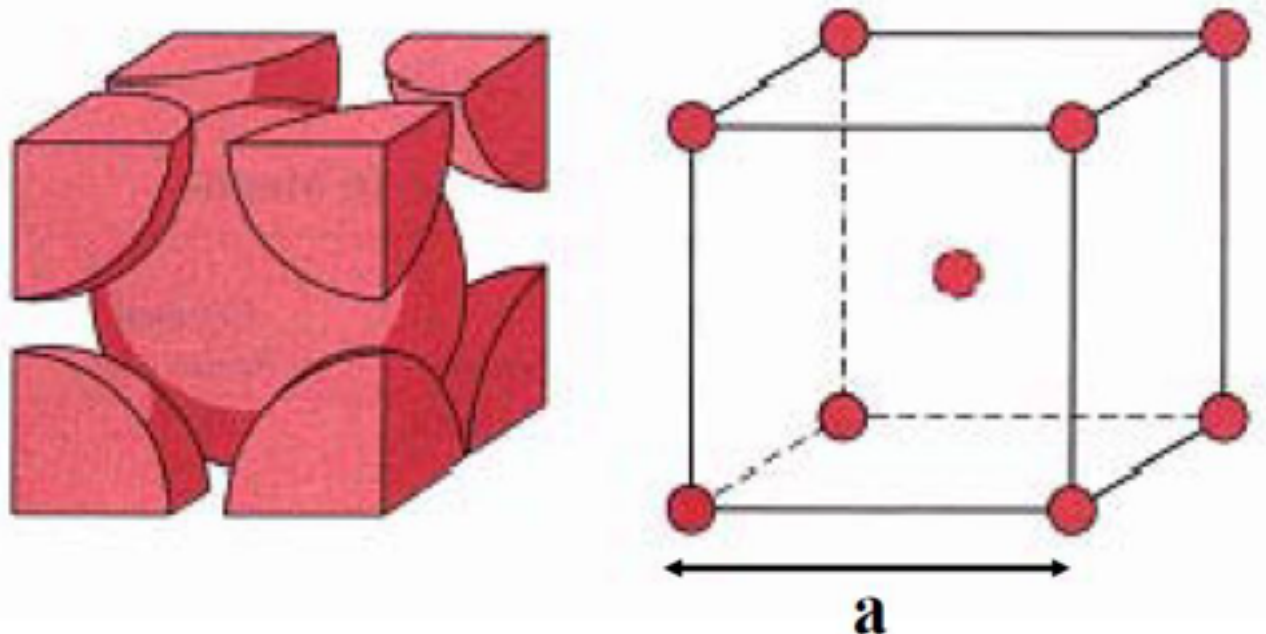
→ Αριθμός συντεταγμένων (coordination number), $CN = 8$

→ Αριθμός ατόμων ανά μοναδιαία κυψελίδα, $n = 2$

Το κεντρικό άτομο που δε μοιράζεται από άλλες μοναδιαίες κυψελίδες: $1 \times 1 = 1$
8 άτομα στις γωνίες που μοιράζονται από οκτώ μοναδιαίες κυψελίδες: $8 \times 1/8 = 1$

→ Παράγοντας Ατομικής κατάληψης (Atomic packing factor), $APF = 0.68$

→ Τα γωνιακά και το κεντρικό άτομο είναι ισοδύναμα

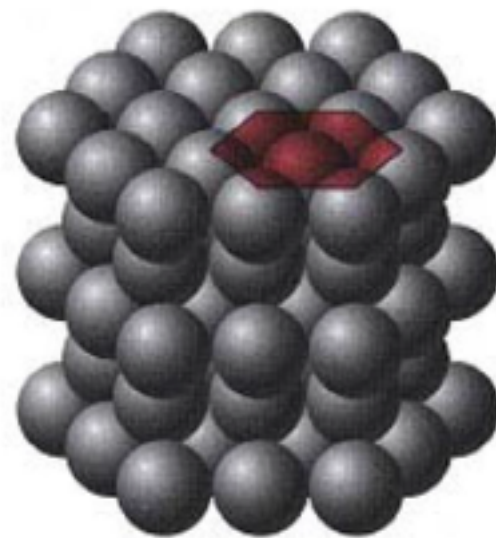
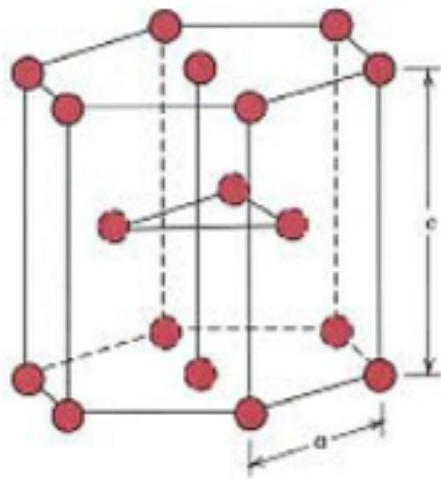


Εξαγωνική δομή HCP (Hexagonal Closed-Packed)

→ HCP είναι η πιο συνήθης δομή των μεταλλικών κρυστάλλων

→ Έξι άτομα, που σχηματίζουν ένα κανονικό εξαγωνο, περιβάλλουν ένα άτομο που βρίσκεται στο κέντρο. Ακόμη, ένα άλλο επίπεδο βρίσκεται στα μισά της μοναδιαίας κυψελίδας (κατά μήκος του άξονα- c), με τρία (3) επιπλέον άτομα που βρίσκονται στα διάκενα των εξαγωνικών (close-packed) επιπέδων

→ Cd, Mg, Zn, Ti έχουν αυτήν την κρυσταλλική δομή



Εξαγωνική δομή HCP (Hexagonal Closed-Packed)

- Η μοναδιαία κυψελίδα έχει 2 πλεγματικές παραμέτρους, a και c . Ο ιδανικός λόγος των μηκών τους είναι $c/a = 1.633$
- **Αριθμός συντεταγμένων, $CN = 12$** (ίδιος, όπως στο FCC)
- **Αριθμός ατόμων ανά μοναδιαία κυψελίδα, $n = 6$.**
 - 3 άτομα στη μεσαία έδρα που δε μοιράζονται από : $3 \times 1 = 3$
 - 12 άτομα στις γωνίες του εξαγώνου που μοιράζονται 6 μοναδιαίες κυψελίδες: $12 \times 1/6 = 2$
 - 2 άτομα στην πάνω και κάτω έδρα του εξαγώνου που μοιράζονται από 2 μοναδιαίες κυψελίδες: $2 \times 1/2 = 1$
- **Παράγοντας Ατομικής κατάληψης, $APF = 0.74$** (ίδιος, όπως στο FCC)
- Όλα τα άτομα είναι ισοδύναμα.

Υπολογισμοί Πυκνότητας κρυσταλλικού υλικού

Αφού ολόκληρος ο κρύσταλλος μπορεί να προκύψει από την επανάληψη της μοναδιαίας κυψελίδας, η θεωρητική πυκνότητα του κρυσταλλικού υλικού θα είναι:

$$\rho = \frac{\text{(άτομα στην μοναδιαία κυψελίδα, } n) \times \text{(μάζα ενός ατόμου, } M)}{\text{(όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας, } V_c)} = nM/V_c$$

→ Άτομα στην μοναδιαία κυψελίδα, $n = 2$ (BCC), 4 (FCC), 6 (HCP)

→ Μάζα ενός ατόμου, $M = \text{Ατομικό βάρος, } A$, σε amu (ή g/mol) δίνεται στον περιοδικό πίνακα.

Για να μετατρέψουμε τη μάζα από amu σε grams, πρέπει να διαιρέσουμε το ατομικό βάρος σε amu με τον αριθμό Avogadro, $N_A = 6.023 \times 10^{23} \text{ atoms/mol}$